

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000200790



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



145

ΑΡΕΤΗ Α. ΛΕΟΝΤΙΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ
ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΤΑ ΣΘΕΝΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004



Αρ. 816.....218.....200.£.,



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ
ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΤΑ ΣΘΕΝΗ**

ΑΡΕΤΗ Α. ΛΕΟΝΤΙΟΥ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, Τομέας Βιομηχανικής
Χημείας και Χημείας Τροφίμων, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής	Φίλιππος Πομώνης
Αναπλ. Καθηγητής	Τιβέριος Βαϊμάκης
Επικ. Καθηγητής	Δημήτριος Πετράκης
Καθηγητής	Νικόλαος Ευμοιρίδης
Καθηγητής	Τριαντάφυλλος Αλμπάνης
Αναπλ. Καθηγητής	Αθανάσιος Λάνταβος
Αναπλ. Καθηγητής	Θωμάς Μπάκας

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004



Αφιερώνεται στη Βάσω



Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Φίλιππο Πομώνη για την επιστημονική καθοδήγηση και συνεχή επίβλεψη της διδακτορικής διατριβής από τον ορισμό του θέματός της μέχρι και την πλήρη διεκπεραίωσή της καθώς επίσης και για την ουσιαστική συμβολή του στην επίτευξη μιας άριστης συνεργασία μεταξύ των μελών ΔΕΠ και του ερευνητικού προσωπικού στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

Σημαντική υπήρξε και η συμβολή των μελών της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής αναπληρωτή καθηγητή κ. Τιβέριου Βαϊμάκη και επίκουρου καθηγητή κ. Δημητρίου Πετρώτη, τους οποίους ευχαριστώ για τη βοήθεια που προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής σε σχετικά με το αντικείμενό τους επιστημονικά πεδία αλλά και για τις υποδείξεις και τις παρατηρήσεις τους κατά την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Αθανάσιο Λάνταβο για τη σημαντικότερη βοήθειά του κατά το σχεδιασμό και την οργάνωση της διατριβής καθώς επίσης και για τη συμμετοχή του στη διεκπεραίωση των πειραμάτων Θερμικής Ανάλυσης και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και τις παρατηρήσεις του κατά την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

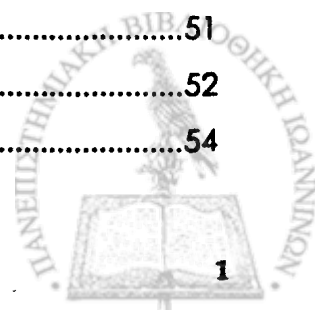
Τις ευχαριστίες μου εκφράζω στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Θωμά Μπάκα για τη λήψη και επεξεργασία των φασμάτων Mössbauer και περίθλασης ακτίνων-Χ αλλά και για τις υποδείξεις του κατά τη διάρκεια πολλών συζητήσεων. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη για τη βοήθεια και τις παρατηρήσεις του στην εφαρμογή της μεθόδου Rietveld. Ευχαριστώ επίσης όλα τα μέλη του Δικτύου Οριζοντίων Εργαστηρίων και Μονάδων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις πειραματικές μετρήσεις των υλικών της διατριβής.

Τέλος, ευχαριστώ όλους εκείνους που συνέβαλαν στη δημιουργία ενός πολύ καλού κλίματος συνεργασίας και με βοήθησαν επιστημονικά και ηθικά κατά την εκπόνηση της διατριβής : Δρ. Βασίλειο Σταθόπουλο, Γεώργιο Κουμουλίδη, Άρη Γιαννακά, Δρ. Βασιλική Μπέλεση, Δρ. Κωνσταντίνα Κολώνια, Δρ. Γεράσιμο Αρματά, Κωνσταντίνο Πανταζή, λέκτορα κ. Λουκία Λουκατζίκου, Αλέξανδρο Κατσουλίδη, Ανδρέα Γιαννακά, Δρ. Στυλιανή Σκλαρή, Παναγιώτα Δραγάνη και Ελευθερία Κωδωνά.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	9
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά περοβσκιτών	9
1.2 Δομή περοβσκιτών	11
1.2.1 Κρυσταλλική δομή.....	11
1.2.2 Μη στοιχειομετρικοί περοβσκίτες.....	14
1.2.2.1 Μη στοιχειομετρικές δομές με πλεόνασμα οξυγόνου.....	15
1.2.2.2 Μη στοιχειομετρικές δομές με κενότητες οξυγόνου	18
1.2.2.3 Μη στοιχειομετρικές δομές με έλλειμμα κατιόντων	20
1.2.3 Φυσικές ιδιότητες περοβσκιτών	21
1.2.3.1 Μαγνητικές ιδιότητες	22
1.2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες	23
1.2.3.3 Οπτικές ιδιότητες.....	25
1.2.4 Προσροφητικές ιδιότητες περοβσκιτών	26
1.2.4.1 Προσρόφηση οξυγόνου.....	26
1.2.4.2 Προσρόφηση των μονοξειδίων άνθρακα και αζώτου	29
1.2.4.3 Προσρόφηση CO ₂ και SO ₂	32
1.2.4.4 Προσρόφηση υδρογονανθράκων	34
1.3 Θερμική σταθερότητα σε αναγωγική ατμόσφαιρα.....	34
1.4 Μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτικών οξειδίων	37
1.5 Ετερογενής κατάλυση.....	41
1.5.1 Αντιδράσεις οξείδωσης	41
1.5.1.1 Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα.....	41
1.5.1.2 Οξείδωση υδρογονανθράκων	45
I. Καύση μεθανίου	46
II. Μερική οξείδωση μεθανίου	48
1.5.2 Αναγωγή οξειδίων του αζώτου NO _x	51
1.5.2.1 Διάσπαση του N ₂ O	51
1.5.2.2 Διάσπαση του NO	52
1.5.2.3 Αναγωγή NO από CO.....	54



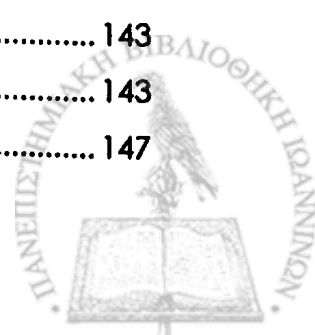
1.5.2.4	Τριοδικοί καταλύτες.....	59
1.6	Συμπεράσματα.....	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 67

2.1	Περιγραφή της μεθόδου παρασκευής	67
2.1.1	Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$	68
2.1.2	Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$	68
2.1.3	Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	69
2.2	Περιγραφή των μεθόδων χαρακτηρισμού των υλικών	71
2.2.1	Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	71
2.2.1.1	Θεωρητικό μέρος	71
2.2.1.2	Πειραματικό μέρος	74
2.2.1.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση πειραμάτων XRD	74
2.2.2	Ανάλυση Rietveld.....	82
2.2.2.1	Θεωρητικό μέρος	82
2.2.2.2	Αποτελέσματα – Συζήτηση ανάλυσης Rietveld.....	83
2.2.3	Φασματοσκοπία Mössbauer	94
2.2.3.1	Θεωρητικό μέρος	94
2.2.3.2	Πειραματικό μέρος	98
2.2.3.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση Φασματοσκοπίας Mössbauer	98
2.2.4	Ιωδομετρική ανάλυση μαγγανίου	106
2.2.5	Ποροσιμετρία αζώτου.....	109
2.2.6	Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση οξυγόνου (O_2/TPD)	111
2.2.6.1	Θεωρητικό μέρος	111
2.2.6.2	Πειραματικό μέρος	112
2.2.6.3	Αποτελέσματα-Συζήτηση των πειραμάτων O_2/TPD	113
2.2.7	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	134
2.2.7.1	Πειραματικό μέρος	136
2.2.7.2	Αποτελέσματα-Συζήτηση χαρακτηρισμού SEM	136

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 143

3.1	Περιγραφή της καταλυτικής μελέτης των υλικών	143
3.2	Αναγωγή του NO από CO	143
3.2.1	Πειραματικό μέρος της αντίδρασης $NO+CO$	147



3.2.2	Αποτελέσματα-Συζήτηση της αντίδρασης $\text{NO}+\text{CO}$	148
3.2.2.1	Καταλυτική δραστικότητα των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$	150
I.	Μηχανισμός της αντίδρασης	154
II.	Διαγράμματα Arrhenius.....	156
III.	Καταλυτική δραστικότητα και κενότητες οξυγόνου.....	159
IV.	Καταλυτική δραστικότητα και κρυσταλλικές φάσεις.....	161
3.2.2.2	Καταλυτική δραστικότητα των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$	162
I.	Μηχανισμός της αντίδρασης	165
II.	Διαγράμματα Arrhenius.....	167
III.	Κινητική της αντίδρασης.....	168
3.2.3	Σύγκριση των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$	174
3.3	Οξείδωση του μεθανίου	177
3.3.1	Πειραματικό μέρος της οξείδωσης του μεθανίου	181
3.3.2	Αποτελέσματα-Συζήτηση της οξείδωσης του μεθανίου.....	184
3.3.2.1	Αντίδραση I ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$).....	184
3.3.2.2	Αντίδραση II ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$)	192
3.3.2.3	Κινητική ανάλυση της οξείδωσης του μεθανίου.....	199
	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	205
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ	211



Εισαγωγή

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο *Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας* του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τμήμα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο *Δίκτυο Οριζόντιων Εργαστηριακών Μονάδων και Κέντρων* του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και στο *Εργαστήριο Mössbauer* του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αντικείμενο της διατριβής αποτελεί η σύνθεση περοβοκιτικών οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου, ο χαρακτηρισμός τους και ο έλεγχος της καταλυτικής τους δραστηρότητας σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.

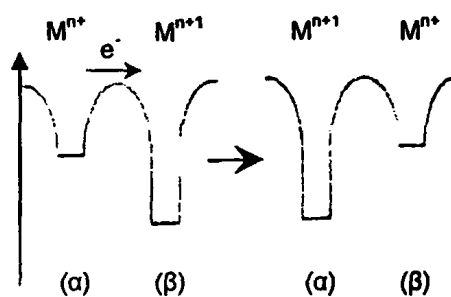
Τα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να σταθεροποιηθούν στην περοβοκιτική δομή ABO_3 όταν πληρούνται αφενός η απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα και αφετέρου κάποιοι γεωμετρικοί περιορισμοί σχετικοί με τις ακτίνες των ιόντων. Τα περοβοκιτικά οξείδια χαρακτηρίζονται συχνά ως "χημικοί χαμαιλέοντες" λόγω της δυνατότητας διαφοροποίησης των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται δε σε πολλές εφαρμογές ως αισθητήρες, αγωγοί και υπεραγωγοί, φωτοκαταλύτες και καταλύτες. Οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες

μεταβάλλονται δραματικά με υποκατάσταση ή εισαγωγή ετεροκατιόντων διαφορετικού σθένους στη δομή τους με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα σύνθεσης ποικίλων διαφορετικών δομών και ελέγχου των ιδιοτήτων αυτών.

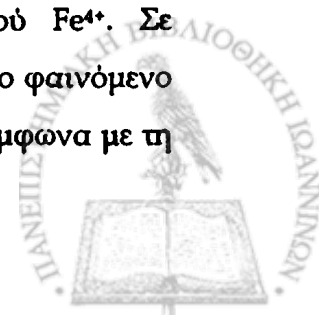
Τα μικτά περοβοκιτικά οξειδία του γενικού τύπου ABO_3 κυριαρχούν μεταξύ των μικτών οξειδίων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στη σύγχρονη χημική τεχνολογία. Η εύκολη σύνθεσή τους με χαμηλό κόστος, σε συνδυασμό με τη θερμική αντοχή τους και την ισχυρή καταλυτική δραστηριότητα, καθιστά τα υλικά αυτά υποψήφιους αντικαταστάτες των ευγενών μετάλλων υποστηριζόμενων σε αδρανή υποστρώματα. Επιπλέον, η δυνατότητα σύνθεσης πολύπλοκων περοβοκιτικών δομών με μερική υποκατάσταση των κατιόντων A και/ή B με ετεροκατιόντα οδηγεί σε συστήματα της μορφής $A_{1-x}C_x^{3+}B_{1-x}B_x^{4+}O_3$ ή $A_{1-x}C_x^{4+}B_{1-x}B_x^{3+}O_3$ με ενδιαφέρουσες μαγνητικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες. Στα συστήματα αυτά η υποκατάσταση του τρισθενούς μεταλλικού κατιόντος της θέσης A με ένα δισθενές ή τετρασθενές ιόν μετάλλου C παρόμοιας ιοντικής ακτίνας, οδηγεί σε μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου στη θέση B. Οι μικτές οξειδωτικές καταστάσεις που δημιουργούνται αλληλομετατρέπονται εύκολα με μικρή προσφορά ενέργειας (Σχήμα 1). Επιπλέον, η εισαγωγή του ιόντος C έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στη δομή με σχηματισμό κενοτήτων οξυγόνου ή κατιόντων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα περοβοκιτικά οξειδία με λανθάνιο στη θέση A και μέταλλο μετάπτωσης στη θέση B, όπως Fe και Mn.

Το σύστημα $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον όσον αφορά την ηλεκτρονική δομή του και τις ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες. Με φασματοσκοπία *Mössbauer* αποκαλύφθηκε ότι σε χαμηλή θερμοκρασία λαμβάνει χώρα μετάβαση από μια παραμαγνητική κατάσταση Fe^{4+} σε μια μικτή κατάσταση Fe^{3+}/Fe^{4+} σύμφωνα με το φαινόμενο μεταφοράς φορτίου $2Fe^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ ή $2Fe^{4+} \leftrightarrow Fe^{4-\lambda} + Fe^{4+\lambda}$, ένα φαινόμενο αρκετά ενδιαφέρον λόγω της σπανιότητας σχηματισμού Fe^{4+} . Σε αντίστοιχες μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου δεν παρατηρείται τέτοιο φαινόμενο λόγω της γρήγορης ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων Fe. Σύμφωνα με τη



Σχήμα 1 Εναλλαγή του χημικού δυναμικού με μεταφορά φορτίου σε μικτές οξειδωτικές καταστάσεις.



συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας, η υποκατάσταση του τρισθενούς La από δισθενές Sr οδηγεί σε αύξηση της μη στοιχειομετρίας ως προς το οξυγόνο ή/και της συγκέντρωσης των ηλεκτρονιακών οπών. Έχει αποδειχτεί ότι τέτοια συστήματα προσροφούν αντιστρεπτά οξυγόνο, το οποίο εκροφούν μετά από θέρμανση σε ατμόσφαιρα He. Το φαινόμενο αυτό συνδέθηκε με την καταλυτική δραστηριότητα των οξειδίων σε αντιδράσεις οξείδωσης και βρέθηκε γραμμική εξάρτηση του εκροφούμενου οξυγόνου από τα υλικά La-Sr-Ce-Fe-O σε σχέση με την καταλυτική δραστηριότητα και το ποσοστό του Fe^{4+} .

Οι περοβοκίτες La-Mn-O έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω των ασυνήθιστων μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, ο περοβοκίτης $LaMnO_3$ παρουσιάζει απότομη αλλαγή στην αγωγιμότητα και τη μαγνητική επιδεκτικότητα σε θερμοκρασία κοντά στους 720 K. Η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί ικανοποιητικά με μερική υποκατάσταση του La από δισθενές μέταλλο. Συγκεκριμένα, στο σύστημα $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ το Mn βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση Mn^{III} για $x = 0$ ενώ αύξηση του x οδηγεί στη δημιουργία ιόντων Mn^{IV} , και σε αύξηση της αγωγιμότητας. Επιπρόσθετα, οι περοβοκίτες $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ έχουν χρησιμοποιηθεί ως καθοδικά υλικά σε κύτταρα καύσης στερεού ηλεκτρολύτη με ZrO_2 . Τα περοβοκίτικα οξείδια του Mn παρουσιάζουν επίσης πολύ αξιόλογη συμπεριφορά σε καταλυτικές εφαρμογές απομάκρυνσης αερίων ρύπων και η δραστηριότητά τους μπορεί να συγκριθεί με αυτή των ευγενών μετάλλων. Οι καταλύτες $LaMO_3$, $La_{1-x}Sr_xMO_3$ ($M = Fe, Co, Mn, Cr$) και $LaMn_{0,99}Pt_{0,01}O_3$ έδειξαν σημαντική δραστηριότητα στην αντίδραση αναγωγής του NO από CO παρά τη μικρή ειδική επιφάνειά τους.

Στην παρούσα διατριβή εξετάζονται τρεις ομάδες περοβοκίτικων υλικών που αποτελούνται από μη υποκατεστημένα και μερικώς υποκατεστημένα με στρόντιο - στη θέση του λανθανίου - μικτά περοβοκίτικα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Οι ομάδες αυτές είναι οι εξής: (i) $La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}$ με $x = 0,00, 0,15, 0,30, 0,40, 0,60, 0,70, 0,80$ και $0,90$, (ii) $La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}$ με $x = 0,00, 0,15, 0,30, 0,40, 0,60, 0,70, 0,80$ και $0,90$ και (iii) τα αντίστοιχα χλωρο-οξειδικά υλικά του σιδήρου $La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ$ με $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$ και $0,8$. Η δομή των υλικών μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X και φασματοσκοπία *Mössbauer* ενώ χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) για τη σύγκριση της υψής των επιφανειών των οξειδικών και χλωρο-οξειδικών δειγμάτων του σιδήρου και των δειγμάτων του μαγγανίου. Η φασματοσκοπία *Mössbauer* έδειξε ότι η βαθμιαία προσθήκη Sr στα

υλικά οδηγεί στο σχηματισμό μικτών οξειδωτικών καταστάσεων του σιδήρου (Fe^{3+}/Fe^{4+}) ενώ ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα και για την οξειδωτική κατάσταση του Mn στα αντίστοιχα υλικά όπως προσδιορίστηκε με ιωδομετρική ανάλυση. Ταυτόχρονα, διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου για όλα τα υλικά τα οποία έδωσαν σημαντικές πληροφορίες για την ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης του οξυγόνου από τα δείγματα και την ισχύ του δεσμού του οξυγόνου με την επιφάνεια. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε (α) για την αντίδραση αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου από μονοξείδιο του άνθρακα, (β) για την καύση του μεθανίου με οξυγόνο και (γ) για την αναγωγή του πρωτοξειδίου του αζώτου με μεθάνιο.

Η διατριβή περιλαμβάνει τρία κεφάλαια. Το πρώτο αποτελεί μια αναδρομή στην σχετική διεθνή βιβλιογραφία ενώ το δεύτερο περιγράφει τη μέθοδο παρασκευής των υλικών καθώς και τα αποτελέσματα των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους. Τέλος, το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών για τις τρεις προαναφερθείσες αντιδράσεις.



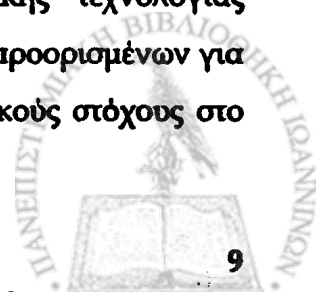
Κεφάλαιο 1°

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά περοβσκιτών

Οι περοβσκιτες αποτελούν μια μεγάλη ομάδα κρυσταλλικών κεραμικών υλικών του γενικού τύπου ABX_3 , όπου τα A, B είναι κατιόντα και το X ανιόν. Οφείλουν την ονομασία τους στο ορυκτό γνωστό ως περοβσκίτη με σύσταση $CaTiO_3$ που περιγράφηκε αρχικά από το γεωλόγο *Gustav Rose* και ονομάστηκε έτσι προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου *Count Leo Alexsevich von Perovski*. Πρόκειται για υλικά με γεωλογικό ενδιαφέρον αφού το 80% του ανώτερου μανδύα της γης αποτελείται από $(Mg,Fe)SiO_3$ ενώ και το κατώτερο τμήμα του μανδύα περιλαμβάνει το ίδιο ή και μεγαλύτερο ποσοστό του συγκεκριμένου περοβσκίτη.

Η πλειοψηφία των καταλυτών της σύγχρονης χημικής τεχνολογίας βασίζονται σε μικτά οξειδία μετάλλων. Η σύνθεση μικτών οξειδίων προορισμένων για πολύπλοκες εφαρμογές αποτελεί έναν από τους κύριους ερευνητικούς στόχους στο



πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης. Για ικανοποιητική απόδοση στις καταλυτικές αντιδράσεις απαιτούνται καταλύτες με κατάλληλες στερεοχημικές, επιφανειακές και μορφολογικές ιδιότητες. Η εκτενής τεχνογνωσία σχετικά με τη χημεία στερεάς κατάστασης μπορεί κάλλιστα να εφαρμοσθεί στην ετερογενή κατάλυση για το σχεδιασμό της μοριακής δομής και την σύνθεση νέων καταλυτών υψηλής αποδοτικότητας και εκλεκτικότητας. Το αποτέλεσμα θα είναι μια εποικοδομητική διασταύρωση της ετερογενούς κατάλυσης και της επιστήμης υλικών χρησιμοποιώντας ως γέφυρες τις φυσικοχημικές μεθόδους χαρακτηρισμού των υλικών, τη χημεία στερεάς κατάστασης και τις διάφορες μεθόδους παρασκευής [1, 2, 3].

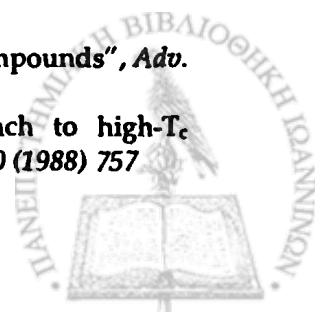
Μεταξύ των μικτών οξειδίων μετάλλων πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα οξείδια περοβοκιτικού τύπου με γενικό τύπο ABO_3 , όπου τα A, B είναι κατιόντα. Εκτός από τα οξείδια που είναι περισσότερα και πιο γνωστά και των οποίων οι ιδιότητες παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην ετερογενή κατάλυση και στη χημεία των επιφανειών, στην περοβοκιτική δομή κρυσταλλώνονται επίσης και κάποια καρβίδια, αλογονίδια, και υδρίδια. Η μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα περοβοκιτικά οξείδια αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι περίπου το 90% των μεταλλικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα είναι δυνατό να συμμετάσχουν στις θέσεις A ή/και B στο σχηματισμό σταθερών περοβοκιτικών δομών (Σχήμα 1.1) σε απλή ή υποκατεστημένη μορφή. Σημαντική αξία δίνει στους περοβοκίτες και η ικανότητά τους να σταθεροποιούν μικτές ή ασυνήθιστες οξειδωτικές καταστάσεις στην κρυσταλλική δομή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανακάλυψη υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες των οξειδίων La-Ba-Cu με μικτά θένη Cu (Cu^{2+} - Cu^{3+}) [4]. Στα παραπάνω χαρακτηριστικά οφείλεται ασφαλώς και ο μεγάλος αριθμός αντιδράσεων όπου οι περοβοκίτες χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Επιπρόσθετα, οι περοβοκίτες, λόγω των επιδεκτικών ελέγχου φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, αποτελούν εξαιρετικά πρότυπα όχι μόνο για καταλυτικές διεργασίες αλλά και για την εδραίωση συσχετισμών μεταξύ της δραστηριότητας και των φυσικοχημικών και επιφανειακών ιδιοτήτων αυτών.

¹ Pena M.A., Fierro J.L.G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chemical Reviews* 101 (2001) 1981

² Mizuno N., Misono M., "Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.* 98 (1988) 199

³ Okuhara T., Mizuno N., Misono M., "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds", *Adv. Catal.* 41 (1996) 113

⁴ Bednorz J.G., Müller K.A., "Perovskite-type oxides - the new approach to high- T_c superconductivity .1. The early work in Ruschlikon", *Angew. Chem. Ed. Engl.* 100 (1988) 757



A X H																			He
A B Li	B Be													X B Al	X B Si	X N P	X O S	X F Cl	Ne
A B Na	A B Mg																		A
A B K	A B Ca	Sc	A B Ti	A B V	A B Cr	A B Mn	A B Fe	A B Co	A B Ni	A B Cu	A B Zn	A B Ga	A B Ge	A B As	A B Se	A B Br		A B Kr	
A B Rb	A B Sr	A B Y	A B Zr	A B Nb	A B Mo	A B Tc	A B Ru	A B Rh	A B Pd	A B Ag	A B Cd	A B In	A B Sn	A B Sb	A B Te	A B I		A B Xe	
A B Cs	A B Ba	A B La	A B Hf	A B Ta	A B W	A B Re	A B Os	A B Ir	A B Pt	A B Au	A B Hg	A B Tl	A B Pb	A B Bi	A B Po	A B At		A B Rn	
A B Fr	A B Ra	A B Ac																	
			A B Ce	A B Pr	A B Nd	A B Pm	A B Sm	A B Eu	A B Gd	A B Tb	A B Dy	A B Ho	A B Er	A B Tm	A B Yb	A B Lu			
			A B Th	A B Pa	A B U	A B Np	A B Pu	A B Am	A B Cm	A B Bk	A B Cf	A B Es	A B Fm	A B Md	A B No	A B Lw			

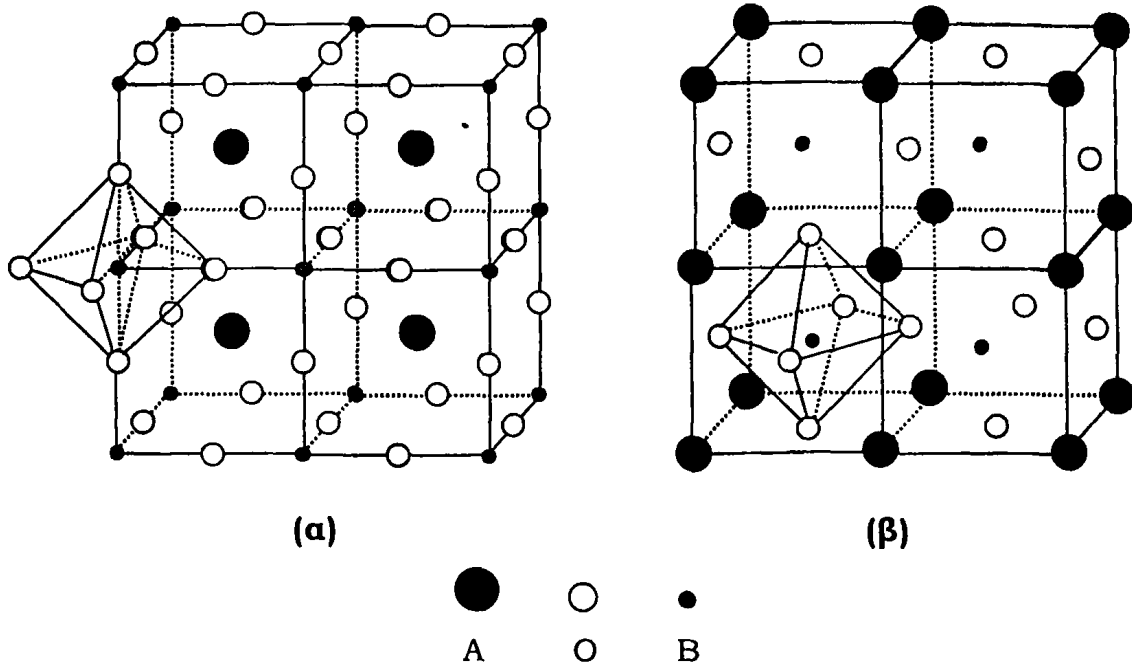
Σχήμα 1.1 Χημικά στοιχεία που σταθεροποιούνται στις θέσεις A, B και X της περοβοκτιτικής δομής. Τονίζονται τα στοιχεία που εμφανίζουν σταθερή δομή και στις δύο θέσεις A, B.

1.2 Δομή περοβοκτιτών

1.2.1 Κρυσταλλική δομή

Η ιδανική περοβοκτιτική δομή είναι κυβική και κρυσταλλώνεται στο σύστημα $Rm\bar{3}m-O_h$ [5]. Στη μοναδιαία κυψελίδα των περοβοκτιτικών οξειδίων ABO_3 , το A είναι το μεγαλύτερο κατίον, δωδεκαεδρικός εντεταγμένο με τα ανιόντα οξυγόνου και το B το μικρότερο κατίον, οκταεδρικός εντεταγμένο. Στο Σχήμα 1.2a απεικονίζεται ο σκελετός της περοβοκτιτικής δομής: η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από ένα κύβο το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το κατίον A ενώ τα κατιόντα B είναι τοποθετημένα στις κορυφές αυτού. Τα ανιόντα O τοποθετημένα στα μέσα των ακμών του κύβου σχηματίζουν οκτάεδρα του τύπου BO_6 . Εναλλακτικά η δομή αυτή μπορεί να απεικονισθεί με το κατίον B να καταλαμβάνει το κέντρο της δομής (Σχήμα 1.2β) και να περιβάλλεται από οχτώ κατιόντα A τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου και από έξι ανιόντα O στα μέσα των πλευρών του κύβου.

⁵ Moser W.R., in "Catalytic Chemistry of Solid State Inorganics", New York Academy of Sciences, New York 1976



Σχήμα 1.2 Ιδανική περοβσκιτική δομή ABO_3 με τα οκτάεδρα BO_6 να περιβάλλουν τα κατιόντα B που είναι τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου (α) ή στο κέντρο του κύβου (β) σχηματίζοντας το τρισδιάστατο κυβικό πλέγμα.

Στην ιδανική αυτή δομή, όπου τα άτομα εφάπτονται το ένα στο άλλο, η απόσταση B-O ισούται με $a/2$ (a είναι η παράμετρος της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας) ενώ η απόσταση A-O ισούται με $a/\sqrt{2}$ και ισχύει η ακόλουθη σχέση για τις ακτίνες των ιόντων A, B και O:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι η περοβσκιτική δομή διατηρείται ακόμα και όταν δεν ικανοποιείται πλήρως η παραπάνω σχέση. Ως μέτρο απόκλισης από την ιδανική δομή ο *Goldschmidt* εισήγαγε τον παράγοντα ανοχής t , οριζόμενο από την ακόλουθη σχέση [6, 7]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad 0,75 \leq t \leq 1,1 \quad (1.2)$$

Για την περίπτωση ιδανικής περοβσκιτικής δομής ο παράγοντας t ισούται με τη μονάδα αλλά η δομή συναντάται επίσης και για διαφορετικές τιμές t ($0,75 < t < 1,1$). Η κυβική δομή εμφανίζεται για τιμές t κοντά στη μονάδα και σε υψηλές

⁶ Muller O., Roy R., in "The Major Ternary Structural Families", Springer, New York, 1974

⁷ Galasso F.S., in "Perovskites and High Tc Superconductors", Wiley, New York, 1990



θερμοκρασίες παρασκευής ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζονται παραμορφωμένες δομές. Η δομή του φυσικού CaTiO_3 αρχικά θεωρήθηκε κυβική αλλά αργότερα αποδείχτηκε πως έχει ορθορομβική συμμετρία [8].

Η απλή περοβκιτική δομή μπορεί να τροποποιηθεί κατάλληλα με την ενσωμάτωση στο πλέγμα δύο ειδών κατιόντων στη θέση B τα οποία έχουν διαφορετικό μέγεθος και φορτίο. Η μοναδιαία κυψελίδα που προκύπτει μπορεί να θεωρηθεί διπλή κατά μήκος των τριών αξόνων σε σχέση με την αρχική ABO_3 . Η υποκατάσταση που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει συχνά ίδια αναλογία κατιόντων στη θέση B και ο γενικός τύπος των περοβκιτικών δομών που προκύπτουν είναι $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ή $\text{AB}_{0.5}\text{B}'_{0.5}\text{O}_3$ όπου A αλκαλικές ή/και σπάνιες γαίες και B, B' μέταλλα μετάπτωσης [9]. Αν τα φορτία των κατιόντων B, B' είναι διαφορετικά, τα άτομα οξυγόνου στο πλέγμα μετακινούνται ελαφρά προς το περισσότερο φορτισμένο κατιόν, ωστόσο η οκταεδρική συμμετρία των B, B' διατηρείται. Τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον σχετικά με την πιθανότητα προσανατολισμού των κατιόντων B και B' σε οκταεδρικές θέσεις ώστε να προκύψουν νέες ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες λόγω της αλληλεπίδρασης B-O-B'. Χαρακτηριστικά παραδείγματα διπλών περοβκιτών με μεταλλικές και μαγνητικές ιδιότητες αποτελούν τα υλικά $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ και $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [10].

Έχουν γίνει γνωστές αποκλίσεις από την ιδανική περοβκιτική δομή με ορθορομβική και ρομβοεδρική συμμετρία, ενώ σπάνια έχουν παρατηρηθεί και χαρακτηριστεί περοβκιτές με τετραγωνική, μονοκλινή ή τρικλινή συμμετρία [11, 12, 13]. Οι παραμορφωμένες αυτές δομές σταθεροποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου αλλά αναδιαμορφώνονται σε κυβική δομή σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μετάβαση λαμβάνει χώρα σε αρκετά στάδια μέσω ενδιάμεσων δομών. Κάθε απόκλιση από την κυβική περοβκιτική δομή πραγματοποιείται είτε με απλή διαστρέβλωση αυτής είτε

⁸ Megaw H.D., *Proc. Phys. Soc.* 58 (1946) 133

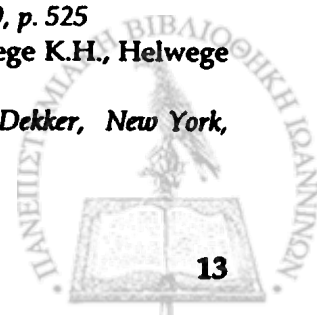
⁹ Anderson M.T., Greenwood K.B., Taylor G.A., Poeppelmeier K.R., "B-Cation arrangements in Double Perovskites", *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 197

¹⁰ Kobayashi K.L., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y., "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure", *Nature* 395 6703 (1998) 677

¹¹ Khattak C.P., Wang F.F.Y., in "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Eds.: Gschneider K.A. Jr., Eyring L., North-Holland Publisher, Amsterdam 1979, p. 525

¹² Goodenough J.B., Longo J.M., *Landolt-Bronstein New Series*, Eds.: Hellwege K.H., Helwege A.M., Springer-Verlag, Berlin, Vol. 4, part a, p. 126

¹³ Goodenough J. B., in "Solid State Chemistry", Eds.: Rao C.N.R., Marcel Dekker, New York, 1974, p. 215



με μεγέθυνση της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας είτε και με συνδυασμό των παραπάνω.

1.2.2 Μη στοιχειομετρικοί περοβσκίτες

Εκτός από την επιλογή κατιόντων με ακτίνες που ικανοποιούν τον παράγοντα ανοχής (εξίσωση 1.2), μία δεύτερη συνθήκη που πρέπει να εκπληρωθεί αφορά την ηλεκτρική ουδετερότητα. Δηλαδή το άθροισμα των φορτίων των κατιόντων A και B πρέπει να ισούται με το συνολικό φορτίο των ανιόντων οξυγόνου στο πλέγμα. Το τελευταίο επιτυγχάνεται με κατάλληλη επιλογή κατιόντων. Έτσι οι περοβσκίτες μπορεί να έχουν τη δομή $A^{+1}B^{+5}O_3$ ή $A^{+2}B^{+4}O_3$ ή περισσότερο συχνά τη δομή $A^{+3}B^{+3}O_3$. Επιπλέον, μια μεγάλη ομάδα περοβσκιτών προκύπτει με μερική υποκατάσταση των κατιόντων στις θέσεις A ή/και B με άλλα κατιόντα παρόμοιας ιοντικής ακτίνας. Στις περισσότερες περιπτώσεις [14, 15] το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μη στοιχειομετρικών περοβσκιτικών δομών, με έλλειμμα A, B κατιόντων ή και ανιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

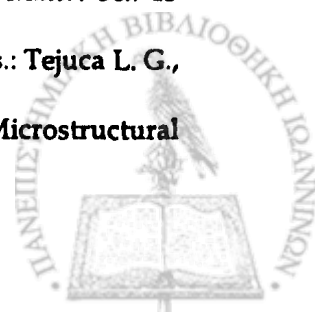
Οι μη στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές σπάνια χαρακτηρίζονται από κενότητες κατιόντων ενώ λίγα παραδείγματα υπάρχουν και για πλεόνασμα οξυγόνου στη δομή. Η έλλειψη στοιχειομετρίας αναφέρεται πιο συχνά σε κενότητες οξυγόνου με πιο γνωστό παράδειγμα τη δομή που παρουσιάζουν οι περοβσκίτες $Ca_2Fe_2O_5$ [16] και $La_2Ni_2O_5$ [17]. Στην πρώτη περίπτωση, εμφανίζονται κενότητες για το ένα έκτο των ανιόντων οξυγόνου. Οι κενότητες αυτές διατάσσονται στα (001) BO_2 επίπεδα της κυβικής δομής ενώ λείπουν τα επίπεδα (110). Στη δεύτερη περίπτωση η μελέτη του συστήματος $LaNiO_{3-y}$ με ηλεκτρονική μικροσκοπία έδειξε ότι σχηματίζονται νέες υπερδομές της ομόλογης σειράς $La_nNi_nO_{3n-1}$ όταν $y = 0,5$ και $0,25$ με διατεταγμένα (n-1) οκταεδρικά στρώματα που εναλλάσσονται με ένα στρώμα όπου το Ni^{2+} υιοθετεί τετραγωνική επίπεδη συμμετρία. Για διαφορετικές τιμές y η μη στοιχειομετρική δομή συνίσταται σε μη διατεταγμένα οκταεδρικά και επίπεδα-τετραγωνικά στρώματα.

¹⁴ Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K., "Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal-oxides of perovskite and related structures", *Indian J. Chem. Sect. A* 23(4) (1984) 265

¹⁵ Smyth D.M., "Defects and order in perovskite-related oxides", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 329

¹⁶ Smyth D.M., in "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides", Eds.: Tejuca L. G., Fierro J.L.G., *Marcel Dekker, New York, 1993, p. 47*

¹⁷ Sayagues M.J., Vallet-Regié M., Caneiro A., Gonzalez-Calbet J.M., "Microstructural characterization of the $LaNiO_{3-y}$ system", *J. Solid State Chem.* 110 (1994) 295



1.2.2.1 Μη στοιχειομετρικές δομές με πλεόνασμα οξυγόνου

Η παρουσία οξυγόνου σε πλεόνασμα σε μη στοιχειομετρικά περοβσκιτικά οξειδια δεν είναι τόσο συνηθισμένο φαινόμενο όσο το έλλειμμα ανιόντων, πιθανότατα επειδή η εισαγωγή οξυγόνου στην περοβσκιτική δομή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Περιορισμένος αριθμός συστημάτων παρουσιάζει πλεόνασμα οξυγόνου και μεταξύ αυτών είναι τα $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}TiO_{3+(\lambda/2)}$, $EuTiO_{3+\lambda}$ και το πολύ καλά χαρακτηρισμένο υλικό $LaMnO_{3+\lambda}$. Οι *Tofield* και *Scott* παρασκεύασαν υλικό σύστασης $LaMnO_{3,12}$ ($\lambda = 0,12$), με πύρωση σε αέρα των αντίστοιχων οξειδίων La και Mn σε θερμοκρασία 1473 K [18]. Με σκέδαση νετρονίων έδειξαν ότι η περίσσεια οξυγόνου στο δείγμα $LaMnO_{3,12}$ καταλαμβάνει κατιονικές κενότητες στις θέσεις A (La) και B (Mn) με μερική απομάκρυνση του La ως La_2O_3 . Η σύνθεση του περοβσκίτη μπορεί να παρασταθεί ως εξής: $La_{0,94}\square_{0,06}Mn_{0,98}\square_{0,02}O_3$ όπου \square είναι οι κενότητες κατιόντων. Και ο *Taguchi* [19] αναφέρει τιμές λ μεταξύ 0,13 και 0,21. Τιμές της παραμέτρου λ για παρόμοια υλικά έχουν δημοσιευθεί και από άλλους ερευνητές [20, 21, 22]. Ο *Kamegashira* έδειξε ότι ο βαθμός της μη-στοιχειομετρίας ως προς το οξυγόνο σε δείγματα $LaMnO_{3+\lambda}$ εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια έψησης αλλά και από τη μερική πίεση του οξυγόνου [22]. Οι *Roosmalen* και *Cordfunke* μελετώντας δείγμα με σύσταση $LaMnO_{3,158}$, έδειξαν με την τεχνική περιθλασης νετρονίων σε συνδυασμό με χημική ανάλυση ότι η ακριβής στοιχειομετρία είναι $La_{0,95}Mn_{0,95}O_3$ με τυχαία κατανεμημένες ισόποσες κενότητες στις θέσεις La και Mn [23]. Χρησιμοποιώντας μια ογκομετρική μέθοδο, οι *Nakamura* και *Ogata* μελέτησαν τη σχέση ανάμεσα στην πίεση ισορροπίας προσρόφησης και εκρόφησης οξυγόνου (P), στο πλεόνασμα οξυγόνου (δ) και στη θερμοκρασία (T) σε πολυκρυσταλλικά υλικά

¹⁸ Tofield B.C., Scott W.R., "Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey - Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron-Diffraction", *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 183

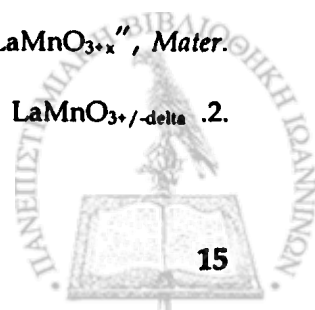
¹⁹ Taguchi H., Sugita A., Nagao M., Tabata K., "Surface characterization of $LaMnO_{3+\delta}$ powder annealed in air", *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 164

²⁰ Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., Cooper A.S., Disalvo F.J., Gallagher P.K., "Perovskite-like $La_{1-x}K_xMnO_3$ and Related Compounds - Solid-State Chemistry and Catalysis of Reduction of NO by CO and H₂", *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 395

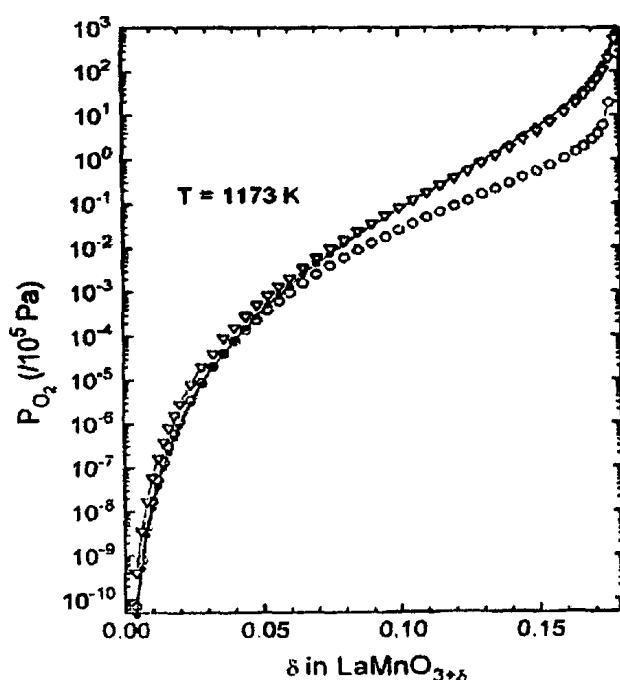
²¹ Vogel E.M., Johnson D.W. Jr., Gallagher P.K., "Oxygen Stoichiometry in $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+y}$ by Thermogravimetry", *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 31

²² Kamegashira N., Miyazaki Y., Yamamoto H., "Oxygen pressures over $LaMnO_{3+x}$ ", *Mater. Chem. Phys.* 11 (1984) 187

²³ Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P., "The defect chemistry of $LaMnO_{3+\delta}$. 2. Structural aspects of $LaMnO_{3+\delta}$ ", *J. Solid State Chem.* 110 (1994) 100



$\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [24]. Από τον υπολογισμό των ισοθέρμων P - δ - T προέκυψε ότι αυτές είναι σχεδόν ίδιες για τα εξής δύο μοντέλα: (α) τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται σε πλεόνασμα δημιουργούν ίσες κενότητες στις θέσεις La και Mn και (β) δημιουργούν κενότητες μόνο στις θέσεις του La ενώ τα κατιόντα La που υπάρχουν σε πλεόνασμα καταλαμβάνουν τις θέσεις του Mn. Ωστόσο μαγνητικές μετρήσεις με τις μεθόδους ZFC (*Zero Field Cooling*) και FC (*Field Cooling*) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έδειξαν ότι επικρατέστερο είναι το πρώτο μοντέλο. Σύγκριση των παραπάνω δύο μοντέλων με εκείνο που προτάθηκε από τον Mizusaki [25], σύμφωνα με το οποίο μόνο ένα ιόν La σε μια σφαίρα επιρροής αποτελούμενη από εννέα κυψελίδες (9 ιόντα La) μπορεί να εισέλθει σε θέση Mn και να σχηματιστεί κενότητα La, απεικονίζεται στο Σχήμα 1.3 με τη μορφή των ισοθέρμων P - δ - T .



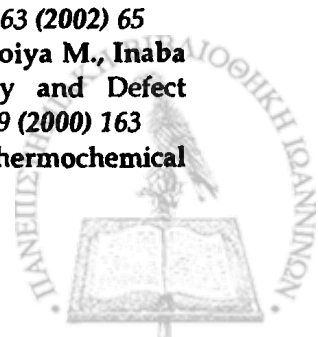
Σχήμα 1.3 Ισόθερμες P - δ - T για τον περοβσκιτή $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ σε θερμοκρασία 1173 K υπολογιζόμενες με βάση το πρώτο μοντέλο (---●---), το δεύτερο μοντέλο (---▽---) και το μοντέλο (---○---) που προτάθηκε από τον Mizusaki (Σχήμα 12, [24]).

Η στοιχειομετρία στα υλικά $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ μπορεί επίσης να τροποποιηθεί με μερική υποκατάσταση των κατιόντων A και B [25, 26]. Ο Mizusaki αναφέρει ότι σε

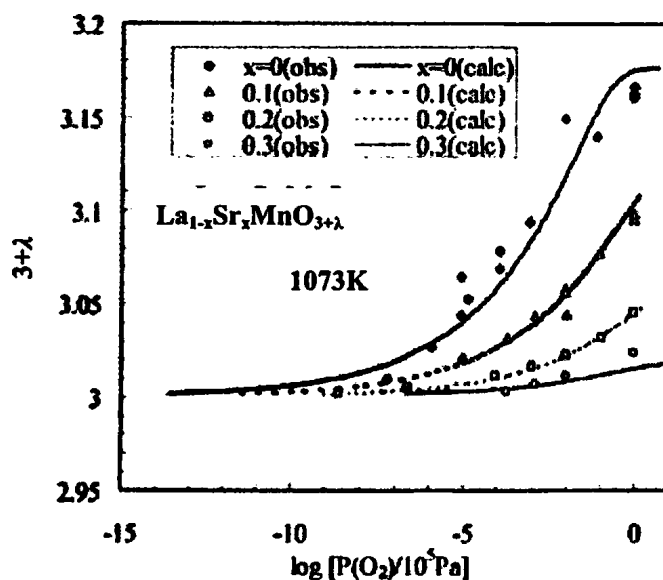
²⁴ Nakamura K., Ogawa K., "Excess oxygen in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ", *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 65

²⁵ Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Doiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T., "Oxygen Nonstoichiometry and Defect Equilibrium in the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ ", *Solid State Ionics* 129 (2000) 163

²⁶ Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T., "Nonstoichiometry and Thermochemical Stability of the Perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\sigma}$ ", *Solid State Ion.* 49 (1991) 111



υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ οι κενότητες κατιόντων κατανέμονται τυχαία στο «υπο-πλέγμα» του οξυγόνου για $\delta > 0,0225$ ενώ για $\delta < 0,0225$ εμφανίζονται συγκεντρωμένα σε περιορισμένες θέσεις. Ο ίδιος σε πρόσφατη δημοσίευση [25] για περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ ($x = 0,0-0,5$) αναφέρει έλλειψη στοιχειομετρίας ως προς το οξυγόνο στην περιοχή 873-1273 K. Για $x \leq 0,4$ το διάγραμμα $(3+\lambda) = f(\log P(\text{O}_2))$, όπου $P(\text{O}_2)$ είναι η μερική πίεση του οξυγόνου, έδειξε δύο περιοχές κορεσμού (Σχήμα 1.4): η πρώτη στο σημείο στοιχειομετρίας ($\lambda = 0,0$) και η δεύτερη σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση $P(\text{O}_2)$.



Σχήμα 1.4 Σύγκριση πειραματικών (*obs*) και θεωρητικών (*calc*) δεδομένων εξάρτησης της στοιχειομετρίας από την P_{O_2} για τον περοβσκίτη $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ σε θερμοκρασία 1073 K (Σχήμα 13, [25]).

Στο διάγραμμα αυτό παριστάνονται υπό μορφή συνεχών γραμμών και τα θεωρητικά δεδομένα σύμφωνα με μοντέλο βασιζόμενο στις εξής παραδοχές: (α) οι κενότητες τρισθενών κατιόντων δεν βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους επειδή προκαλούν ισχυρή ηλεκτρονιακή ανισορροπία και διαστρέβλωση του πλέγματος, (β) η δημιουργία κενοτήτων κατιόντων οδηγεί στο σχηματισμό ενός μη-δεσμικού επιπέδου O_2p από τα ανιόντα οξυγόνου γύρω από τις κενότητες. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η μη-στοιχειομετρική ως προς το οξυγόνο δομή οφείλεται στην τυχαία κατανομή των κενοτήτων οξυγόνου. Λεπτομερής ανάλυση με περίθλαση νετρονίων έδειξε ότι οι κενότητες κατιόντων αντιστοιχούν κυρίως στις θέσεις La.

Ο Wachowski και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν περοβσκίτη με σύσταση $\text{LaFeO}_{3,22}$ [27] ενώ οι Tofield και Scott [18] δεν αναφέρουν έλλειψη στοιχειομετρίας σε υλικά LaFeO_3 . Η ασυμφωνία αυτή θα πρέπει να συσχετίζεται με τη σημαντική διαφορά στην τελική θερμοκρασία έψησης των υλικών αυτών, η οποία ήταν μόλις 500 °C για το δείγμα $\text{LaFeO}_{3,22}$ και 1100 °C για το στοιχειομετρικό υλικό. Η τελευταία παρατήρηση συμφωνεί και με την παρατηρούμενη μείωση του όρου λ όταν αυξάνεται η θερμοκρασία σε υλικά $\text{LaFeO}_{3+\lambda}$ [28]. Σε δημοσίευση των Dann, Currie και άλλων [29] υπολογίστηκε έμμεσα με χρήση Φασματοσκοπίας Mössbauer σε θερμοκρασία 4,2 και 298 K το οξυγόνο δειγμάτων της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0,5$) και βρέθηκε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν σχεδόν στοιχειομετρική δομή ($\delta = \pm 0,04$). Όταν $\delta = 0$ το σύστημα αποτελείται από τρεις κρυσταλλογραφικές περιοχές: ορθορομβική για $0 \leq x \leq 0,2$, ρομβοεδρική για $0,2 \leq x \leq 0,7$ και κυβική για $0,8 \leq x \leq 1,0$.

1.2.2.2 Μη στοιχειομετρικές δομές με κενότητες οξυγόνου

Μια μεγάλη ομάδα πολύπλοκων περοβσκιτικών υλικών, και σχετικών με αυτά υπερδομών που παρουσιάζουν έλλειμμα οξυγόνου, μπορεί να περιγραφεί από το γενικό τύπο $A_mB_mO_{3m-1}$ όπου το m εξαρτάται από το μέγεθος, την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και τον αριθμό ένταξης των κατιόντων A και B [30]. Αν και τα περισσότερα μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης οδηγούν στο σχηματισμό τέτοιων φάσεων, το νικέλιο είναι εκείνο που έχει μελετηθεί λιγότερο λόγω της δυσκολίας του να σταθεροποιηθεί σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις. Η πρώτη αναφορά έγινε από τον Crespin [31] και συνεργάτες του οι οποίοι έδειξαν ότι η φάση $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, όπου το Ni βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση 2+, κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με τετραεδρικά στρώματα να εναλλάσσονται με οκταεδρικά κατά μήκος του

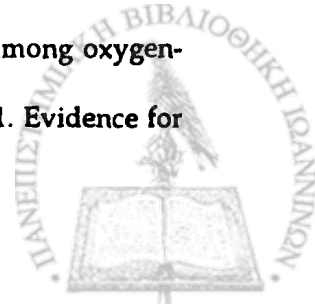
²⁷ Wachowski L., Zielinski S., Burewicz A., "Preparation, Stability and Oxygen Stoichiometry in Perovskite-type Binary Oxides", *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 106 (1981) 217

²⁸ Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., "Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides", *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3

²⁹ Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T., Thomas M.F., Al-Rawwas A.D., "The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0,5$)", *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 134

³⁰ Anderson M.T., Vaughey J.T., Poeppelmeier K.R., "Structural similarities among oxygen-deficient perovskites", *Chem. Mater.* 5 (1993) 151

³¹ Crespin M., Levitz P., Gatineau L., "Reduced forms of LaNiO_3 Perovskite .1. Evidence for new Phases - $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and LaNiO_2 ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79 (1983) 1181



άξονα b. Αργότερα, ο Rao και άλλοι [32] μελετώντας υλικά με κενότητες ανιόντων, περιγράφουν το $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ως μια τετράγωνη κυψελίδα με νέα για την εποχή διάταξη των κενοτήτων οξυγόνου και οκταεδρικός ενταταγμένο Ni^{2+} σε επίπεδη τετραγωνική συμμετρία. Λειπομερής περιγραφή της μικροδομής περοβκιτών LaNiO_{3-y} ($y = 0,50, 0,33, 0,25$ και $0,20$) παρουσιάστηκε από τον *Sayagués* χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής ανάλυσης (HREM) και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) [17].

Το μοντέλο που περιγράφει αποτελεσματικότερα τη δομή του περοβκιτή $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ μπορεί να περιγραφεί ως οκταεδρικά στρώματα που εναλλάσσονται με επίπεδες τετραγωνικές δομές κατά μήκος της κατεύθυνσης $[100]_c$. Ωστόσο η μονοκλινή συμμετρία, σύμφωνα με τον *Crespin* [31], οφείλεται σε κλίση των οκταέδρων. Στο πλέγμα του $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$, οι μη κατειλημμένες θέσεις οξυγόνου βρίσκονται στην κορυφή του οκταέδρου της περοβκιτικής υπερδομής οδηγώντας σε επίπεδη τετραγωνική συμμετρία το 50% του δισθενούς νικελίου. Τέλος, η έλλειψη στοιχειομετρίας ως προς το οξυγόνο για τις δομές $\text{LaNiO}_{2,8}$ και $\text{LaNiO}_{2,67}$ μεταφράζεται σε ανάπτυξη οκταεδρικών και επίπεδων τετραγωνικών στρωμάτων χωρίς τάξη, κατά μήκος του άξονα $[100]_c$. Σύμφωνα με τα μοντέλα που έχουν προταθεί για τις δομές αυτές [17], φαίνεται ότι τα στρώματα με επίπεδη τετραγωνική διάταξη συμπίπτουν για κάθε n ($n =$ περιττός) επίπεδα ενώ για τα μέλη με άρτιο αριθμό, η περιοδικότητα εμφανίζεται σε μεγαλύτερη έκταση αφού τα επίπεδα τετραγωνικά στρώματα συμπίπτουν μόνο για κάθε $2n$ επίπεδα, και επομένως θα απαιτούνται διαφορετικές θερμοδυναμικές συνθήκες για τη σταθεροποίησή τους.

Η περοβκιτική δομή $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ είναι σταθερή για μια ευρεία περιοχή τιμών δ , $0,5 \geq \delta \geq 0,0$ [33] ενώ το σθένος του χαλκού μεταβάλλεται συνεχώς από $3+$ σε $2+$ δημιουργώντας τρεις διακριτές περιοχές: (α) τετραγωνική για $0,2 \geq \delta > 0,0$, (β) τετραγωνική και μονοκλινή για $0,4 \geq \delta \geq 0,2$ και (γ) ορθορομβική για $\delta > 0,4$ [34]. Η σταθεροποίηση του οξειδωμένου ρομβοεδρικού LaCuO_3 μπορεί να επιτευχθεί μόνο σε πολύ υψηλή πίεση οξυγόνου (5 GPa) και θερμοκρασία 1400 °C. Η στοιχειομετρική

³² Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K., Ganguly A.K., Ramanan A., Ganapathi L., "Novel metal oxides prepared by ingenious synthetic routes", *J. Mater. Res.* 1 (1986) 280

³³ Bringley J.F., Scott B. A., La Placa S. J., Boehme R.F., Shaw T.M., McElfresh M.W., Trail S.S., Cox D.E., "Synthesis of the defect perovskite series $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ with copper valence varying from $2+$ to $3+$ ", *Nature* 347 (1990) 263

³⁴ Bringley J.F., Scott B.A., La Placa S.J., McGuire T.R., Mehran F., McElfresh M.W., Cox D.E., "Structure and Properties of the $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ Perovskites", *Phys. Rev B* 47 (1993) 15269

αυτή περοβσκιτική δομή περιέχει χαλκό μόνο σε οξειδωτική κατάσταση $3+$, χάνει οξυγόνο κατά τη θέρμανση σε πίεση περιβάλλοντος και δημιουργεί φάσεις LaCuO_{3-y} ελλειμματικές σε οξυγόνο. Η τετραγωνική, η μονοκλινής και η ορθορομβική δομή LaCuO_{3-y} μπορούν να απομονωθούν ως καθαρές φάσεις με θέρμανση υπό ατμόσφαιρα Ar σε θερμοκρασία 280, 400 και 500 °C αντίστοιχα [35]. Η μη-στοιχειομετρική παρουσία οξυγόνου φαίνεται ότι επιδρά και στην καταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυτών. Αποδείχτηκε ότι η παρουσία πολλών κενοτήτων οξυγόνου στο πλέγμα και η ικανότητα σχηματισμού ενός επιφανειακού κελύφους από πολυέδρα CuO_6 με βάση κατιόντα Cu^{3+} , το οποίο περιέχει πολλά ασταθή ιόντα οξυγόνου, είναι οι συνθήκες εκείνες που οδηγούν σε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση του CO [36].

1.2.2.3 Μη στοιχειομετρικές δομές με έλλειμμα κατιόντων

Πλεόνασμα οξυγόνου μπορεί εύκολα να επιτευχθεί σε περοβσκιτικά οξειδία τα οποία παρουσιάζουν στη δομή τους μη στοιχειομετρία των κατιόντων στις θέσεις A, B. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί [37] ότι στην ένωση CaTiO_3 μπορεί να σταθεροποιηθεί, σε στερεό διάλυμα, πλεόνασμα TiO_2 μέχρι και 1% πιθανότατα λόγω της δημιουργίας κενοτήτων ασβεστίου και οξυγόνου με αποτέλεσμα να ευνοείται η οξείδωση του υλικού [38]. Ενώσεις πλούσιες σε TiO_2 μπορεί να θεωρηθούν στοιχειομετρικές όσον αφορά το οξυγόνο όταν αποτελούνται από μίγμα των στοιχειομετρικών δυαδικών οξειδίων CaO και TiO_2 ή $\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$, αλλά είναι προφανώς μη στοιχειομετρικές ως προς το ασβέστιο.

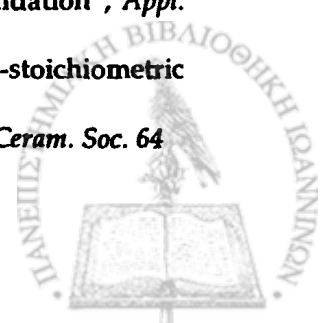
Οι κενότητες κατιόντων στη B θέση δεν ευνοούνται από θερμοδυναμική άποψη εξαιτίας του μεγάλου φορτίου και του μικρού μεγέθους των κατιόντων B. Συνέπεια των παραπάνω αποτελεί το γεγονός ότι η δημιουργία περοβσκιτικών οξειδίων με έλλειμμα κατιόντων στη θέση B δεν είναι σύνηθες φαινόμενο αν και

³⁵ Karppinen M., Yamaguchi H., Suematsu H., Fukunaga O., "Synthesis of Various LaCuO_{3-y} Phases by a High-Pressure Technique and Subsequent Post-annealing Treatments", *Physica C* 264 (1996) 268

³⁶ Falcon H., Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G., "Defect $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.05-0.45$) Perovskites - Bulk and Surface Structures and their Relevance in CO Oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 131

³⁷ Han Y.H., Harmer M.P., Hu Y.H., Smyth D.M., in: "Transport in Non-stoichiometric Compounds", Eds.: Simkovich G., Stubican V.S., Plenum: New York, 1985, p. 73.

³⁸ Sharma R.K., Chan N.H., Smyth D.M., "Solubility of TiO_2 in BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 448



υπάρχουν κάποια παραδείγματα που φανερώνουν τέτοιου είδους μη στοιχειομετρία. Οι αλληλεπιδράσεις B-B που θα μπορούσαν να θεωρηθούν αντισταθμιστικός παράγοντας στην ανάπτυξη μη-στοιχειομετρίας ευνοούνται από εξαγωνική διάταξη των στρωμάτων AO_3 και έχουν πράγματι περιγραφεί περοβσκίτες με κενότητες B κατιόντων που παρουσιάζουν εξαγωνική συμμετρία [14]. Οι κενότητες συνήθως προσανατολίζονται μεταξύ των επιπέδων όπου τα οκτάεδρα BO_6 έχουν κοινή πλευρά, σε συμφωνία με τον κανόνα του *Pauling* για τη διάταξη των πολυέδρων. Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό πολυέδρα που ενώνονται στις κορυφές είναι περισσότερο σταθερά από εκείνα που ενώνονται μέσω πλευρών στους ημι-ιοντικούς κρυστάλλους. Στην ένωση $Ba_5Ta_4O_{15}$ [39] εμφανίζεται μια σειρά πέντε στρωμάτων όπου η οκταεδρική θέση ανάμεσα στα κοινά επίπεδα είναι κενή. Ένας τέτοιος προσανατολισμός οδηγεί σε συγκροτήματα αποτελούμενα από τέσσερα οκτάεδρα που μοιράζονται τις θέσεις δύο απέναντι κορυφών $[Ta_4O_{15}]^{10-}$.

Κενότητες κατιόντων στις A θέσεις εμφανίζονται πιο συχνά σε περοβσκιτικές δομές επειδή η διάταξη BO_3 δημιουργεί ένα σταθερό δίκτυο όπου μπορούν να απουσιάζουν μερικώς τα ογκώδη δωδεκαεδρικούς εντεταγμένα A κατιόντα. Ενδιαφέρον παράδειγμα μιας τέτοιας δομής αποτελεί η ένωση $Cu_{0.5}TaO_3$ η οποία παρουσιάζει ψευδοκυβική περοβσκιτική δομή. Συγκεκριμένα, σχηματίζεται δίκτυο TaO_3 από τα άτομα Ta όπως και στην κυβική δομή, ενώ τα ιόντα Cu διατάσσονται στις A θέσεις. Τρία από αυτά τοποθετούνται στα μέσα των ακμών του κύβου και το τέταρτο στατιστικά διανέμεται μεταξύ των τριών κέντρων συμμετρίας [40].

1.2.3 Φυσικές ιδιότητες περοβσκιτών

Οι περοβσκίτες ABO_3 έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία τριάντα χρόνια με αποτέλεσμα την ανακάλυψη σημαντικών εφαρμογών που βασίζονται στις ιδιότητες αυτών. Από τις φυσικές ιδιότητες ξεχωρίζουν ο φερροηλεκτρισμός ($BaTiO_3$), ο φερρομαγνητισμός ($SrRuO_3$), ο ασθενής φερρομαγνητισμός ($LaFeO_3$), η υπεραγωγιμότητα ($YBa_2Cu_3O_7$), οι μονωτικές έως μεταλλικές ιδιότητες ($LaCoO_3$), ο φθορισμός ($LaAlO_3:Nd$), η εμφάνιση

³⁹ *Fayolle J.P., Raveau B., "Synthesis and Crystallographic characteristics of New Bivalent Europium Tantalates and Niobates, $Ba_5Ta_4O_{15}$ ", Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C, 279 (12) (1974) 521*

⁴⁰ *Lebreton A., Kupriyanov M.F., Shuvayev A.T., Filipyev V.S., Fesenko E.G., "X-ray Structural Studies of $Cu_{0.5}TaO_3$ ", Kristallografiya 21 (5) (1976) 1030*

μαγνητοαντίστασης ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) και οι ιδιότητες μεταφοράς φορτίου που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην παραγωγή θερμοηλεκτρικής ενέργειας σε υψηλή θερμοκρασία (La_2CuO_4) [41].

1.2.3.1 Μαγνητικές ιδιότητες

Στην ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή, κάθε άτομο οξυγόνου διαμοιράζεται σε δύο ιόντα B^{3+} σχηματίζοντας μια γωνία B - O - B ίση με 180° . Μια τέτοια διαμόρφωση ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών κατιόντων B^{3+} . Η αλληλεπίδραση αυτή συνήθως οδηγεί σε αντιπαράλληλη σύζευξη των γειτονικών μαγνητικών ορμών. Όταν τα κατιόντα B^{3+} ανήκουν σε διαφορετικά υποπλέγματα ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) είναι πιθανές άλλες περιπτώσεις αλληλεπίδρασης. Αν το ιόν B' είναι διαμαγνητικό, τα ιόντα B^{3+} ευθυγραμμίζονται αντιφερρομαγνητικά και ο επικρατέστερος μηχανισμός ανταλλαγής πιστεύεται να είναι μιας μεγάλης κλίμακας αλληλεπίδραση της μορφής B - O - B' - O - B μέσω δύο ατόμων οξυγόνου. Η απόσταση B - B' είναι τότε σαφώς μεγαλύτερη από 0,4 nm που αντιστοιχεί στην ιδανική περοβσκιτική δομή [1]. Οι περοβσκίτες LnFeO_3 (Ln = λανθανίδες) είναι εκείνοι που έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών τους ως τεχνολογικά μαγνητικά υλικά σε συσκευές μνήμης [42]. Ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες παρουσιάζουν και τα υλικά LnMnO_3 τα οποία όταν περιέχουν κυρίως Mn^{3+} ή Mn^{4+} εμφανίζουν αντιφερρομαγνητική συμπεριφορά ενώ είναι φερρομαγνητικά όταν $25\% < \text{Mn}^{4+} < 35\%$ [43]. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε υλικά με συνδυασμό $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ ενώ εκείνα με Fe και Cr είναι αντιφερρομαγνητικά [44, 45].

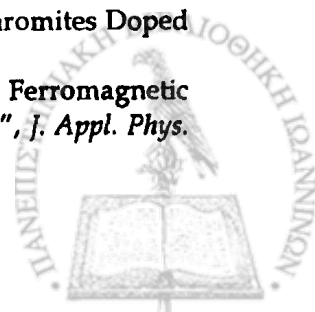
⁴¹ West A.R., in "Basic Solid State Chemistry", Wiley-VCH Chichester, 1996, p.56

⁴² Gschneider K.A. Jr., Eyring L., (Eds.) in: "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland Publishers: Amsterdam, 1979, p. 553

⁴³ de Silva PSIPN., Richards F.M., Cohen L.F., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Thomas K.A., MacManus-Driscoll J.L., "Effects of High Vacancy Concentrations on the Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ ($0.02 \leq x, y \leq 0.13$)", *J. Appl. Phys.* 83 (1) (1998) 394

⁴⁴ Jitaru I., Berger D., Fruth V., Novac A., Stanica N., Rusu F., "Lanthanum Chromites Doped with Divalent Transition Metals", *Ceramics International* 26 (2) (2000) 193

⁴⁵ Kanki T., Tanaka H., Kawai T., "Magnetotransport Properties of Ferromagnetic $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ /antiferromagnetic LaMO_3 (M=Cr, Fe) Perovskite Trilayer Films", *J. Appl. Phys.* 93 (8) (2003) 4718



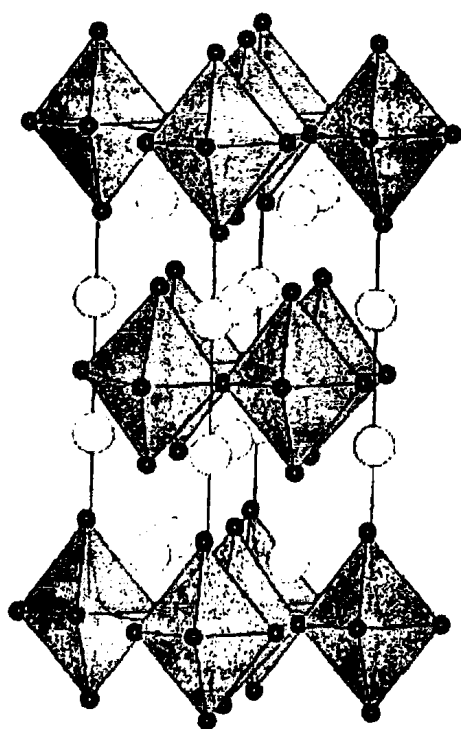
1.2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα περοβοκίτικα υλικά παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Κάποια υλικά εμφανίζουν μεταλλική αγωγιμότητα, άλλα έχουν χρησιμοποιηθεί για τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες ενώ τα περισσότερα είναι ημιαγωγοί. Η ηλεκτρική συμπεριφορά των περοβοκίτων εξαρτάται, όπως και σε άλλες ενώσεις, από τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κυρίως των κατιόντων B, τα οποία είτε μπορεί να συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένες ατομικές θέσεις (e^- πρώτου τύπου) είτε μπορεί να κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλα το στερεό (e^- δεύτερου τύπου). Τα πρώτα πιθανότατα χαρακτηρίζονται από μια αυτενεργή ροπή (*spontaneous moment*) και τότε οι ηλεκτρικές ιδιότητες των περοβοκίτων συνδέονται με τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Οι περοβοκίτες των σπάνιων γαιών με μέταλλα μετάπτωσης παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά [11]. Για παράδειγμα, οι περοβοκίτες LaNiO_3 με Ni^{III} χαμηλού spin καθώς και οι LaTiO_3 εμφανίζουν d-ηλεκτρόνια του δεύτερου τύπου, χαρακτηρίζονται από μεταλλική αγωγιμότητα και είναι παραμαγνητικά υλικά. Άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα ο περοβοκίτης LaCrO_3 της σειράς LnCrO_3 (Ln = λανθανίδες), είναι ημιαγωγοί. Όσον αφορά το υλικό LaMnO_3 παρατηρείται μια απότομη αλλαγή στην αγωγιμότητα και στη μαγνητική επιδεκτικότητα, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, κοντά στους 720 K. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι τα φορτισμένα σωματίδια αντιστοιχούν σε οπές που κινούνται μεταξύ των ηλεκτρονίων πρώτου τύπου. Ακόμα πιο πολύπλοκη είναι η συμπεριφορά των περοβοκίτων LaCoO_3 οι οποίοι είναι ημιαγωγοί μέχρι τη θερμοκρασία των 400 K. Ακολούθως, η αγωγιμότητα αυτών αυξάνεται με ταχύ ρυθμό μέχρι τους 823 K. Στη συνέχεια, μεταξύ 823 και 1200 K παρουσιάζεται μια ευρεία περιοχή μέγιστης τιμής και τέλος εμφανίζεται μεταλλική συμπεριφορά για θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1200 K. Υπαίτια για τη συμπεριφορά αυτή είναι κυρίως η μετάβαση των εξωτερικών ηλεκτρονίων από την κατάσταση πρώτου τύπου σε εκείνη του δεύτερου τύπου.

Η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με βαθμιαία υποκατάσταση των λανθανιδών από διοσθενή ιόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύστημα $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ στο οποίο το μαγγάνιο εμφανίζεται ως Mn^{3+} για $x = 0$ ενώ αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία Mn^{4+} και επομένως την αύξηση της αγωγιμότητας. Στην περιοχή $0,2 < x < 0,4$ το σύστημα είναι φερρομαγνητικό και παρουσιάζει μια μετάβαση από κατάσταση μεταλλικής

αγωγιμότητας σε κατάσταση ημιαγωγού. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για υποκαταστημένους με Sr περοβσκίτες Co [46].

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των περοβσκιτικών υλικών προσέλκυσαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μετά την ανακάλυψη υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες 28 K σε συστήματα La-Ba-Cu-O από τους Bednorz και Müller [47]. Αν και η θερμοκρασία μετάβασης T_c δεν ήταν πολύ μεγαλύτερη από εκείνη σε διμεταλλικούς υπεραγωγούς (23 K) που είχαν μελετηθεί μέχρι τότε, η δημοσίευσή τους αποτέλεσε το έναυσμα για τη μελέτη της υπεραγωγιμότητας σε εντελώς διαφορετικού τύπου υλικά, τα κεραμικά οξειδία και οδήγησε πλήθος ερευνητών να στραφούν στο πεδίο αυτό. Λίγο αργότερα προσδιορίσθηκε ότι υπεύθυνο για την υπεραγωγιμότητα ήταν ένα οξείδιο τύπου K_2NiF_4 , το $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ η δομή του οποίου παριστάνεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5 Κρυσταλλική δομή $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Τα πολύεδρα παριστάνουν το περιβάλλον Cu-O ενώ τα άτομα La, Ba παριστάνονται με τους μεγάλους κύκλους (Σχήμα 12, [48]).

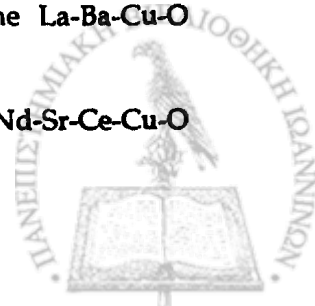
Τα υλικά αυτά με μικτά σθένη του μετάλλου ($Cu^{II} - Cu^{III}$) εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα λόγω κενοτήτων στη δομή τους. Εξαιρεση αποτελεί το υποκατεστημένο με Ce υλικό Nd_2CuO_4 , με T_c κοντά στους 25 K που ανήκει σε διαφορετική δομική κατηγορία και είναι υπεραγωγός λόγω ηλεκτρονίων [49].

⁴⁶ Maignan A., Martin C., Nguyen N., Raveau B., "Magnetoresistance in the Ferromagnetic Metallic Perovskite $SrFe_{1-x}Co_xO_3$ ", *Solid State Sciences* 3 (1-2) (2001) 57

⁴⁷ Bednorz J.G., Müller K.A., "Possible High- T_c Superconductivity in the La-Ba-Cu-O System", *Z. Phys. B: Condens. Matter* 64 (1986) 188

⁴⁸ R.J. Cava, "Oxide superconductors", *J. Amer. Cer. Soc.* 83 (2000) 5

⁴⁹ Akimitsu J., Suzuki S., Watanabe M., Sawa H., "Superconductivity in the Nd-Sr-Ce-Cu-O System", *JPN J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1859



Αντικαθιστώντας στο σύστημα των *Bednorz* και *Müller* το La με το μικρότερο άτομο Y με στόχο τη συρρίκνωση του πλέγματος, οι *Wu* και *Chu* ανακάλυψαν υπεραγωγό $(Y_{0.6}Ba_{0.4})_2CuO_4$ με $T_c = 94$ K (-179° C/-290° F) [50]. Αργότερα αποδείχτηκε ότι η παρουσία σπάνιων γαιών δεν είναι απαραίτητη για την επίτευξη υπεραγωγιμότητας καθώς ανακαλύφθηκε οξειδίο $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ με $T_c = 125$ K (-148° C/-234° F) [51].

Όλα τα παραπάνω υλικά έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, το διοδιάστατο χαρακτήρα της δομής τους ο οποίος έχει αποδειχτεί ότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την ύπαρξη υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες [52].

1.2.3.3 Οπτικές ιδιότητες

Ενώσεις περοβοκιτικής δομής έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρότυπα συστήματα σε φασματοσκοπικές μελέτες στην υπέρυθρη, ορατή και υπεριώδη περιοχή. Συγκεκριμένα, τα περοβοκιτικά οξείδια της μορφής ABO_3 κρίνονται κατάλληλα για τέτοιες μελέτες επειδή ο μαγνητικός προσανατολισμός των μετάλλων μετάπτωσης στη θέση B μπορεί να μελετηθεί σε συνδυασμό με εκείνο των σπάνιων γαιών στη θέση A. Τα φάσματα απορρόφησης των ιόντων της περοβοκιτικής δομής, ή τα αντίστοιχα μετά την ενσωμάτωση ενός άλλου μετάλλου σε μικρή συγκέντρωση στο διαμαγνητικό περοβοκιτικό πλέγμα, μπορούν να μελετηθούν και να συγκριθούν. Στην πρώτη περίπτωση, από το σύστημα λαμβάνεται ένα ευρύ φάσμα με εύρος κορυφών στην περιοχή $0,5-5$ cm^{-1} ενώ στη δεύτερη περίπτωση λαμβάνεται φάσμα με στενές κορυφές εύρους $0,1$ cm^{-1} .

Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων περοβοκιτών ABO_3 με μέταλλο μετάπτωσης στη θέση B το οποίο έχει κενά ή μερικώς συμπληρωμένα d-τροχιακά οδήγησε σε ενδιαφέρουσες πληροφορίες. Έτσι, για τον περοβοκιτή $SrTiO_3$, με ιόν μετάπτωσης που έχει κενά d-τροχιακά (Ti^{4+}), το φάσμα εκπομπής έδειξε φθορισμό ανεξάρτητο από την καθαρότητα του δείγματος με μέγιστο περίπου στα 500 nm, μικρή θερμοκρασία

⁵⁰ Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., "Superconductivity at 93-K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Physical Review Letters* 58 (9) (1987) 908

⁵¹ Liang K., Zhang Y.L., Huang J.Q., Xie S.S., Che G.C., Cheng X.R., "A Series of Crystal Structures of Superconducting Phases in Tl-Ba-Ca-Cu-O system", *Sci. Sin. Ser. A* 32 (1989) 826

⁵² Labbe J., Bok J., "Superconductivity in alkallne-earth-substituted La_2CuO_4 - a Theoretical-Model", *Europhys. Lett.* 3 (1987) 1225

καταστολής (*quenching temperature*) (35 K) και μικρή μετατόπιση Stokes (7000 cm^{-1}) [53].

Εκτενής είναι και η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων περοβοκίτων με χρήση μεταλλοϊόντων με μερικώς συμπληρωμένα d τροχιακά και ιδιαίτερα ιόντων με d^3 διαμόρφωση, π.χ. Cr^{3+} . Η φασματοσκοπία του Cr^{3+} έχει μελετηθεί σε περοβοκίτες MTiO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) και ABO_3 ($A = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, B = \text{Al}, \text{Ga}$). Στα συστήματα αυτά, το ιόν Cr^{3+} μπορεί να εμφανίσει δύο εντελώς διαφορετικούς τύπους εκπομπής: (α) εκπομπή απαγορευμένου spin με στενές γραμμές (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) και (β) εκπομπή επιτρεπόμενου spin με ευρείες γραμμές (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) η οποία παρατηρείται σε ασθενή πεδία. Οι περοβοκίτες τιτανίου με μέταλλα μετάπτωσης παρουσίασαν εξαιρετικό ενδιαφέρον μετά την ανακάλυψη ότι μπορούν να προκαλέσουν φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού [54]. Στάθηκε δυνατή η κατασκευή ηλεκτροδίου SrTiO_3 για το ορατό με υποκατάσταση με μέταλλα μετάπτωσης, όπως π.χ. Cr^{3+} , όπου οι οπτικές μεταπτώσεις οφείλονται σε μεταφορά φορτίου μεταξύ των μετάλλων ($\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{Ti}^{3+}$) [55].

1.2.4 Προσροφητικές ιδιότητες περοβοκίτων

Η ταυτοποίηση της φύσης και της δομής των εκτεθειμένων θέσεων στις περοβοκίτικες επιφάνειες και η πιθανή τους συσχέτιση με τις καταλυτικές αντιδράσεις έχουν μελετηθεί συχνά με διαδικασίες προσρόφησης κατάλληλων μορίων (H_2 , NO , CO , CO_2 , SO_2 και O_2). Οι μελέτες αυτές περιλαμβάνουν συνήθως την ισορροπία και κινητική της προσρόφησης, τη διαδοχική ή ταυτόχρονη προσρόφηση δύο αερίων, τη φασματοσκοπία IR καθώς και τη θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD) των προσροφημένων μορίων από την επιφάνεια.

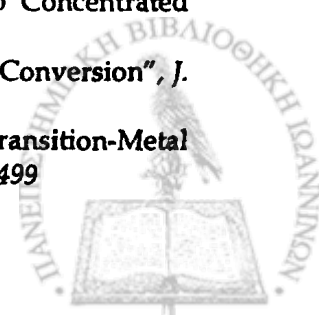
1.2.4.1 Προσρόφηση οξυγόνου

Η προσρόφηση του οξυγόνου σε περοβοκίτικα οξείδια μελετήθηκε κυρίως λόγω της σπουδαιότητας τέτοιων υλικών ως καταλυτών οξειδοαναγωγικών

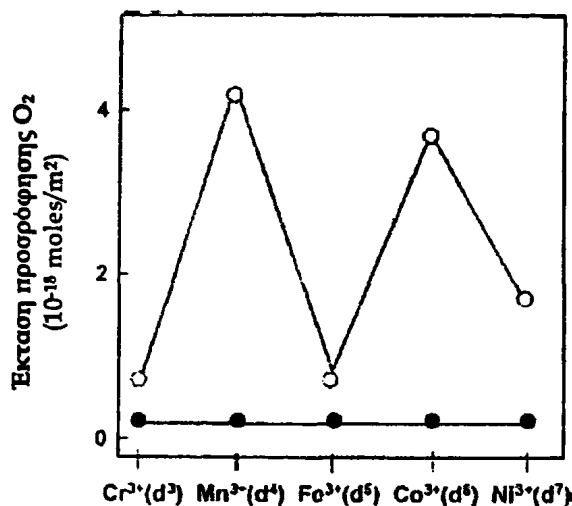
⁵³ Blasse G., "Luminescence of Inorganic Solids - from Isolated Centers to Concentrated Systems", *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 79

⁵⁴ Butler M.A., Ginley D.S., "Principles of Photoelectrochemical, Solar-Energy Conversion", *J. Mater. Sci.* 51 (1980) 1

⁵⁵ Blasse G., de Korte P.H.M., Mackor A., "The coloration of Titanates by Transition-Metal Ions in view of Solar-Energy Applications", *J. Inorg. & Nuclear Chem.* 43 (1981) 1499



αντιδράσεων. Καμπύλες προσρόφησης οξυγόνου σε οξειδία LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) που δημοσιεύτηκαν από τον *Kremenec* [56] έδειξαν μέγιστο για τα δείγματα με Mn και Co (Σχήμα 1.6) γεγονός που συμπίπτει με τα αποτελέσματα του *Iwamoto* [57] για τα αντίστοιχα οξειδία M_2O_3 των μετάλλων μετάπτωσης και επίσης για την καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης αυτής της σειράς των περοβοκίτων.



Σχήμα 1.6 Έκταση της συνολικής (○) και αντιστρεπτικής (●) προσρόφησης οξυγόνου σε καθαρή επιφάνεια LaMO_3 (Σχήμα από [56]).

Σημειώνεται ότι η ποσότητα του οξυγόνου που προσροφάται αντιστρεπτά αντιπροσωπεύει ένα μικρό μόνο τμήμα της συνολικής προσρόφησης σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων ερευνητών [58].

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου σε περοβοκίτες. Οι *Yamazoe* [59] και *Seiyama* [60] παρατήρησαν δύο κορυφές εκρόφησης οξυγόνου από περοβοκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ύστερα από προσρόφηση αυτού σε θερμοκρασία 1023 K. Οι συγγραφείς ονομάζουν την κορυφή που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες κορυφή α-τύπου

⁵⁶ *Kremenec G., Nieto J.M.L., Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "Chemisorption and Catalysis on LaMO_3 Oxides", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 81 (1985) 939*

⁵⁷ *Iwamoto M., Yoda Y., Yamazoe N., Seiyama T., "Study of Metal-Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 4. Oxygen-Adsorption on Various Metal-Oxides", J. Phys. Chem. 72 (1978) 2564*

⁵⁸ *Nakamura T., Misono M., Yoneda Y., "Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 394*

⁵⁹ *Yamazoe N., Teraoka Y., Seiyama T., "TPD and XPS Study on Thermal-Behavior of Absorbed Oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", Chem. Lett. (1981) 1767*

⁶⁰ *Seiyama T., Yamazoe N., Eguchi K., "Characterization and Activity of some Mixed Metal-Oxide Catalysts", Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 24 (1985) 19*

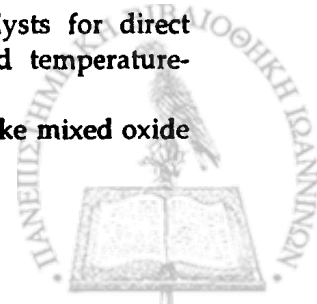
και προτείνουν βάσιμα ότι οφείλεται σε προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του στερεού και σε οξυγόνο που προσροφάται στις κενότητες ανιόντων. Αντίθετα, η κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες ονομάστηκε β -τύπου και αποδίδεται σε οξυγόνο προερχόμενο από το πλέγμα. Οι αλλαγές στην ένταση της κορυφής α -τύπου σε συνάρτηση με την αύξηση του x στα οξειδία $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) ερμηνεύονται με βάση τη μεταβολή της στοιχειομετρίας και τις δημιουργούμενες ατέλειες στη δομή των παραπάνω περοβκιτών [61]. Συγκεκριμένα, για τα υλικά με Fe και Co η υποκατάσταση του La από Sr οδήγησε σε αύξηση του εκροφούμενου α -οξυγόνου (Σχήμα 1.7a). Δεδομένου ότι η υποκατάσταση στην Α-θέση με διοθενές ιόν αναμένεται να δημιουργήσει κενότητες οξυγόνου, τα παραπάνω σημαίνουν ότι η εκρόφηση α -τύπου συνδέεται με τις κενότητες οξυγόνου. Για τα οξειδία του Mn , η μερική υποκατάσταση με $x = 0,2$ οδηγεί σε μείωση και των κενοτήτων κατιόντων και της συγκέντρωσης Mn^{4+} χωρίς το σχηματισμό κενοτήτων οξυγόνου. Επομένως, δεν ευνοείται η εκρόφηση α -τύπου. Όμως για $x = 0,4$, σχηματίζονται κενότητες οξυγόνου και εμφανίζεται μια μικρή κορυφή α -τύπου [60]. Η κορυφή β -τύπου συνδέεται ιδιαίτερα με το κατιόν στη θέση Β αν και επηρεάζεται και από το κατιόν Α. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο Σχήμα 1.7β όπου απεικονίζονται οι κορυφές εκρόφησης για τους μη υποκατεστημένους περοβκιτες LaMO_3 . Οι κορυφές προσρόφησης και εκρόφησης οξυγόνου βρέθηκαν μεγαλύτερες για περοβκιτες που παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης, δηλαδή για περοβκιτες Mn , Co και Ni [56].

Σε μια πρόσφατη δημοσίευση οι *Yokoi* και *Uchida* [62] παρατήρησαν ότι η ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου και η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται η κορυφή α -τύπου σε περοβκιτικά οξειδία LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) παρουσιάζει μια τάση μείωσης καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του μετάλλου μετάπτωσης [62, 63]. Με υπολογιστικά μοντέλα βασισμένα στη μέθοδο των μοριακών τροχιακών προσδιορίστηκε η ισχύς του δεσμού M-O και βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού του μετάλλου. Επομένως η θερμοκρασία εκρόφησης οξυγόνου σε πειράματα TPD εξαρτάται από τη ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση του

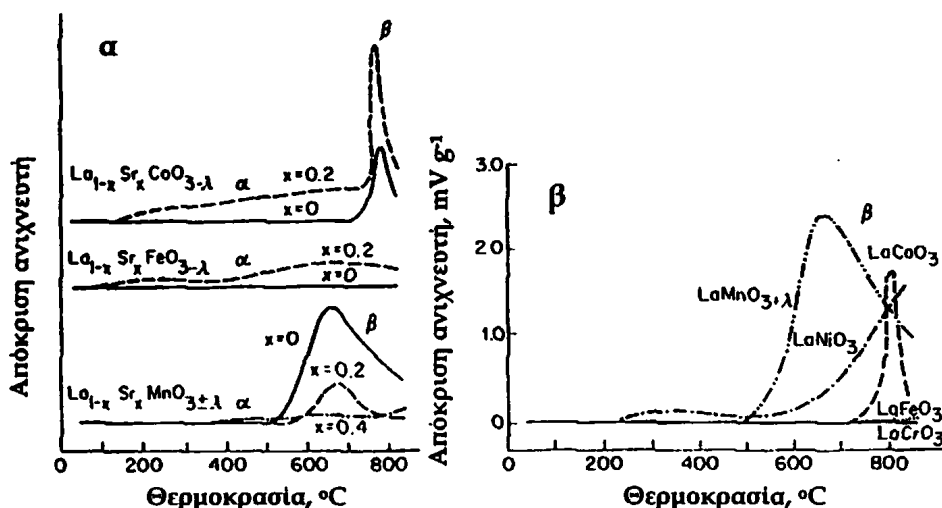
⁶¹ Nitadori T., Misono M., "Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ", *J. Catal.* 93 (1985) 459

⁶² Yokoi Y., Uchida H., "Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO: Correlation between cluster model calculations and temperature-programmed desorption experiments", *Catal. Today* 42 (1998) 167

⁶³ Zhao Z., Yang X., Wu Y., "Comparative study of Nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO", *Appl. Catal. B* 6 (1998) 281



προσροφημένου οξυγόνου με το μέταλλο μετάπτωσης M^{3+} . Η κορυφή εκρόφησης β -τύπου βρέθηκε να συνδέεται περισσότερο με το κατιόν M στη θέση B αν και επηρεάζεται και από την υποκατάσταση στη θέση A .



Σχήμα 1.7 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση οξυγόνου σε (α) περοβσκίτες $La_{1-x}Sr_xMO_{3+\lambda}$ ($M = Co, Fe, Mn$) και (β) $LaMO_3$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). Προσρόφηση οξυγόνου, 800-25 °C, $1,33 \times 10^4$ Pa (Σχήμα από [60]).

Γενικά, η προσρόφηση οξυγόνου σε περοβσκιτικά οξείδια είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Βασικό χαρακτηριστικό αυτής αποτελεί μια μοριακού τύπου κινητική η οποία εμφανίζεται γρήγορη στην αρχή και περισσότερο αργή στη συνέχεια και συνδέεται με το σχηματισμό ιόντων οξυγόνου ($O_2 \rightarrow 2O^{2-}$) [64].

1.2.4.2 Προσρόφηση των μονοξειδίων άνθρακα και αζώτου

Η έκταση της προσρόφησης του CO σε περοβσκίτες $LaBO_3$ ($B =$ μέταλλο μετάπτωσης) σε θερμοκρασία 298 K βρέθηκε ότι εξαρτάται από την ηλεκτρονική διαμόρφωση του κατιόντος B^{3+} και παρουσίασε μέγιστο στην περίπτωση του Fe^{3+} [65]. Γενικά, η προσρόφηση είναι γρήγορη και η κινητική της μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από την εξίσωση του *Elovich* [66] σύμφωνα με την οποία ο ρυθμός προσρόφησης dq/dt δίνεται από τη σχέση

⁶⁴ Au C.T., Chen K.D., Dai H.X., Liu Y.W., Luo J.Z., Ng C.F., "Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO- and BaBr₂-Modified Ho₂O₃ Catalysts", *J. Catal.* 179 (1998) 300

⁶⁵ Tascon J.M.D., Tejuca L.G., Rochester C.H., "Surface Interactions of NO and CO with LaMO₃ oxides", *J. Catal.* 95 (1985) 558

⁶⁶ Petunchi J.O., Nicastro J.L., Lombardo E.A., "Ethylene Hydrogenation over LaCoO₃ Perovskite", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 467

$$dq/dt = \alpha e^{-\alpha q} \quad (1.3)$$

όπου α είναι μια σταθερά εξαρτώμενη από την πίεση και τη θερμοκρασία και a μια δεύτερη σταθερά εξαρτώμενη από το ρυθμό πρόσκρουσης των μορίων και τις θέσεις προσρόφησης ανά μονάδα επιφάνειας. Με ολοκλήρωση της σχέσης (1.3) στα όρια t_0-t και $0-q$ προκύπτει

$$q = (\alpha t_0)^{-1} \ln(t+t_0), \text{ όπου } t_0 = 1/\alpha a \quad (1.4)$$

Διαδοχική προσρόφηση των CO_2 -CO σε περοβσκίτη LaCrO_3 έδειξε ότι και τα δύο αέρια προσροφούνται στα ίδια επιφανειακά κέντρα [67] ενώ προσρόφηση του CO ύστερα από προσρόφηση O_2 αποκάλυψε ότι η έκταση της προσρόφησης στην ισορροπία προσεγγίζει εκείνη που έχει μετρηθεί σε καθαρή επιφάνεια, χωρίς δηλαδή να προηγηθεί προσρόφηση O_2 , και επομένως τα αέρια O_2 και CO προσροφούνται σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια [68]. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το CO αλληλεπιδρά με το επιφανειακό οξυγόνο και τα μεταλλικά ιόντα [69, 70] με μια διαδικασία που ενεργοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς η ποσότητα του προσροφούμενου CO αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης από 298 έως 773 K [66-68].

Η προσρόφηση του NO σε σειρά οξειδίων LaBO_3 στους 25 °C, ήταν μέγιστη για τα οξείδια με $B = \text{Mn}$ και Co ενώ η έκταση της προσρόφησης εμφανίστηκε ανεξάρτητη της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία της προσρόφησης για τους περοβσκίτες LaFeO_3 και LaNiO_3 σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών (273-673 K) [65, 71] γεγονός που αποδεικνύει ότι η φύση της προσρόφησης δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά με τη θερμοκρασία. Για τα οξείδια LaCrO_3 [72], LaMnO_3 [68] και LaRhO_3 [73] η θερμοκρασιακή περιοχή όπου η

⁶⁷ Tascon J.M.D., Gonzaleztejuca L., "Adsorption of CO on the perovskite-type oxide LaCoO_3 ", *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 121 (1980) 63

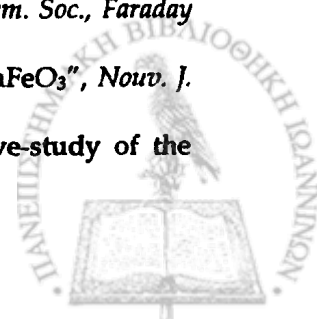
⁶⁸ Pena M.A., Tascon J.M.D., Fierro J.M.D., Tejuca L.G., "A Study of NO and CO interactions with LaMnO_3 ", *J. Colloid Interface Sci.* 119 (1987) 100

⁶⁹ Tejuca L.G., Bell A.T., Fierro, J.L.G., Pena M.A., "Surface Behavior of Reduced LaCoO_3 as Studied by TPD of CO, CO_2 and H-2 Probes and by XPS", *Appl. Surf. Sci.* 31 (1988) 301

⁷⁰ Tejuca L.G., Bell A.T., Fierro, J.L.G., Tascon J.M.D., "Temperature-Programmed Desorption Study of the Interactions of H₂, CO and CO_2 with LaMnO_3 ", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1987) 83 3149

⁷¹ Pena M.A., Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "Surface Interactions of NO with LaFeO_3 ", *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 591

⁷² Olivan A.O.M., Pena M.A., Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "A Comparative-study of the Interactions of NO and CO with LaCrO_3 ", *J. Mol. Catal.* 45 (1988) 355



προσρόφηση του NO παραμένει σχεδόν σταθερή ή αλλάζει σε μέτριο βαθμό (κάτω από 20%) είναι πιο περιορισμένη. Σε όλα τα παραπάνω οξειδία η κάλυψη της επιφάνειας με NO ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με τα απλά οξειδία [74].

Μελέτη του προσροφημένου NO σε περοβοκίτες LaMnO_3 με φασματοσκοπία IR [73] έδειξε κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε δι-νιτρόζιλ- ομάδες, νιτρώδεις και μονοδοντικές ή διδοντικές νιτρικές ομάδες (Πίνακας 1.1). Επομένως, τα μόρια του NO αλληλεπιδρούν είτε μέσω των ιόντων Mn^{3+} (δι-νιτρόζιλ- ομάδες) είτε μέσω των ιόντων O^{2-} (νιτρικές και νιτρώδεις ομάδες) όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1. Παρατηρήθηκε ότι η ένταση των παραπάνω κορυφών αυξανόταν με τη θερμοκρασία αποδεικνύοντας τον ενεργοποιημένο χημειοροφικό χαρακτήρα της προσρόφησης.

Πίνακας 1.1 Κορυφές απορρόφησης IR οξειδίων LaMnO_3 ύστερα από προσρόφηση NO

ΟΜΑΔΑ	ΔΟΜΗ	ΚΟΡΥΦΕΣ IR (cm^{-1})
δι-νιτρόζιλ	$\begin{array}{c} \text{NO} \quad \text{NO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Mn} \end{array}$	1910
Νιτρώδεις	$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1300
Νιτρικές	$\begin{array}{c} \text{NO} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1610, 1485, 1135 και 1045

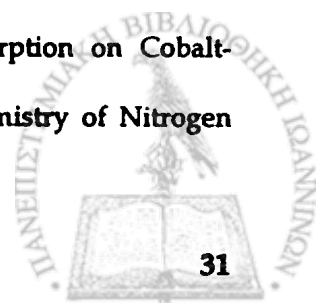
Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για τα οξειδία LaFeO_3 [71] με τη διαφορά ότι παρατηρήθηκε σχηματισμός N_2O σε θερμοκρασία 100 °C γεγονός που υποδηλώνει ότι το NO προσροφάται τόσο σε μοριακή μορφή καθώς και υπό διάσπαση. Στους περοβοκίτες $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{La}_{0,94}\text{Ru}_{0,06}\text{O}_3$ πιστοποιήθηκε με πειράματα TPD εκρόφηση του NO σε θερμοκρασία 150-200 °C, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη προσρόφησης NO μέτριας ισχύος με νιτρόζιλ-ομάδες σε ιόντα μετάλλων χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης [75].

Διαδοχικές προσροφήσεις NO-CO και CO-NO σε οξειδία LaMO_3 σε θερμοκρασία 298 K αποκάλυψαν ανασταλτική επίδραση του NO στην επακόλουθη προσρόφηση του CO, μεγαλύτερη από την αντίστοιχη επίδραση του CO στην

⁷³ Tascon J.M.D., Olivan A.M.O., Tejuca L.G., Bell A.T., "A Study of Reduction and Adsorption on LaRhO_3 ", *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 791

⁷⁴ Yao H.C., Shelef M., "Nitric-oxide and Carbon-monoxide Chemisorption on Cobalt-containing spinels", *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2490

⁷⁵ Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., in "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Eds.: Klimisch R.L., Larson J.G., Plenum, New York, 1975, p. 215



προσρόφηση του NO [65]. Επομένως, φαίνεται ότι το NO προσροφάται ισχυρότερα από το CO στην περοβσκιτική επιφάνεια, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές για περοβσκίτες με άλλα μέταλλα μετάπτωσης [74]. Σε συμφωνία με τα παραπάνω ήταν και τα αποτελέσματα της σύγκρισης των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφηση των NO και CO σε LaCrO_3 τα οποία έδειξαν υψηλότερη ενθαλπία προσρόφησης και χαμηλότερη εντροπία προσρόφησης του NO έναντι του CO [72].

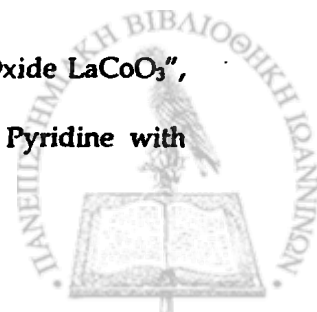
Η σταθερότητα που παρατηρείται γενικά όσον αφορά την ποσότητα του προσροφούμενου NO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και η ισχύς των δεσμών του NO με την περοβσκιτική επιφάνεια, συνηγορούν σε πρώτη προσέγγιση υπέρ της χρήσης του NO για τον προσδιορισμό των μεταλλικών θέσεων και όχι του CO [65, 68, 69, 71, 73]. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα των φασμάτων IR του χημειοροφημένου NO δείχνει ότι δεν υπάρχει αυστηρή προτίμηση για προσρόφηση σε μεταλλικές ή κατιονικές θέσεις και επομένως η παραδοχή της στοιχειομετρίας 1:1 μεταξύ του NO και των θέσεων B^{3+} πιθανώς να μην οδηγεί σε σωστό υπολογισμό της πυκνότητας των επιφανειακών θέσεων των μετάλλων μετάπτωσης [65, 68, 71]. Σαν αποτέλεσμα, σε δεύτερη προσέγγιση, παρόλο που το μόριο του CO εμφανίζει ασθενέστερη αλληλεπίδραση, με τα ιόντα B^{3+} σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με το NO, κρίνεται τελικά καταλληλότερο για τον προσδιορισμό των κατιόντων B^{3+} .

1.2.4.3 Προσρόφηση CO_2 και SO_2

Μελέτη της προσρόφησης CO_2 σε περοβσκίτες LaCrO_3 , LaFeO_3 και LaCoO_3 σε περιοχή θερμοκρασιών από -78 έως 500 °C από τους *Tascon*, *Fierro* και *Tejuca* έδειξε ότι το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας ακολουθεί τη γενική τάση $\text{LaCoO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$ [76, 77]. Τα συστήματα αυτά υπακούουν στο μοντέλο προσρόφησης του *Freundlich* σύμφωνα με το οποίο η ενθαλπία προσρόφησης μειώνεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας. Αποτελέσματα προσρόφησης CO_2 και άλλων μορίων οδήγησαν στη χρησιμοποίηση του ίδιου μοντέλου - ισοθέρμου *Freundlich* για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν ως

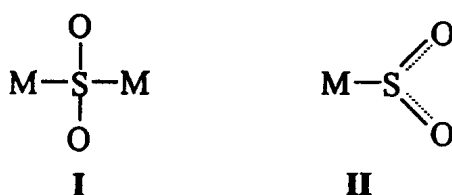
⁷⁶ *Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "Adsorption of CO_2 on the Perovskite-Type Oxide LaCoO_3 ", J.C.S. Faraday I 77 (1981) 591*

⁷⁷ *Fierro J.L.G., Tejuca L.G., "Surface Interactions of Carbon-Dioxide and Pyridine with LaCrO_3 Perovskite-Type Oxide", J. Chem. Technol. Biotechnol. 34A (1984) 29*



καταλύτες [78]. Σε συμφωνία με προηγούμενα πειράματα προσρόφησης O₂ και CO₂ ήταν και τα αποτελέσματα διαδοχικής προσρόφησης O₂-CO₂ και CO₂-O₂ σε LaFeO₃ [79] και LaCoO₃ [76] στους 25 °C όπου παρατηρήθηκε μη ανταγωνιστική και ανταγωνιστική προσρόφηση αντίστοιχα και για τα δύο υλικά. Προηγηθείσα προσρόφηση ισοβουτενίου δεν έδειξε να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την επακόλουθη προσρόφηση CO₂ σε περοβοκίτη LaCoO₃ [80].

Η προσρόφηση SO₂ σε La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ μελετήθηκε από τον *Minming* και τους συνεργάτες του [81] οι οποίοι προσδιόρισαν τη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του υλικού χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι το μόριο του SO₂ δρά σαν δηλητήριο στην οξειδωτική δραστηριότητα του περοβοκίτη. Η προσρόφηση σε μονοστρωματική κάλυψη έδειξε ότι το κρυσταλλικό επίπεδο (110) είναι το συχνότερα εκτεθειμένο. Μελέτη της προσρόφησης SO₂ με φασματοσκοπία IR σε μερικώς υποκατεστημένους με Sr περοβοκίτες La και Co διεξήχθη από τον *Wan* [82]. Το φάσμα IR του στερεού La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}M_xO₃ ύστερα από προσρόφηση-μόλυνση σε 200 °C έδειξε κορυφές σε 1133 και 994 cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε γεφυρωμένη δομή προσροφημένου SO₂ (Σχήμα 1.8, I) ενώ το αντίστοιχο φάσμα IR του στερεού La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ έδειξε κορυφές σε 1294 και 1128 cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε SO₂ προσροφημένου σε μέταλλο (Σχήμα 1.8, II).



Σχήμα 1.8 Σύνδεση του προσροφημένου SO₂ σε La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-x}M_xO₃ (I) και La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ (II).

⁷⁸ Martin M.A., Tascon J.M.D., Fierro J.L.G., Pajares J.A., Tejuca L.G., "The Freundlich Model of Adsorption for Calculation of Specific Surface-Areas", *J. Catal.* 71 (1981) 201

⁷⁹ Martin M.A., Fierro J.L.G., Tejuca L.G., "Surface Interactions between CO₂ and LaFeO₃", *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 127 (1981) 237

⁸⁰ Nieto J.M.L., Tascon J.M.D., Kremenec G., Tejuca L.G., "Oxidation of Isobutene on LaCoO₃", *Z. Phys. Chem. (München)* 153 (1987) 201

⁸¹ Minming H., Hengxiang Y., Qiwu W., Peiyan L., Jinfang Y., *Chihua Xuebao* 4 (1983) 311

⁸² Wan L., Qing H., Wan-Jing Z., Bing-Xiung L., Guang-Lie L., in: "Catalysis and Automotive Pollution Control", Eds.: Crucq A., Frennet A., Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 405

1.2.4.4 Προσρόφηση υδρογονανθράκων

Η προσρόφηση αιθανίου και αιθενίου σε θερμοκρασία $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε ανηγμένο οξείδιο LaNiO_3 μελετήθηκε από τὸν *Crespin* [83] και βρέθηκε ὅτι ενώ η προσρόφηση του C_2H_6 ακολουθεῖ τὸ νόμο του *Henry*, η προσρόφηση του C_2H_4 περιγράφεται ἀπὸ τὴν ἰσόθερμο *Langmuir*. Οἱ *Min* και *Peiyan* ταυτοποίησαν με φασματοσκοπία IR τὴν παρουσία προσροφημένων ομάδων $-\text{C}_2\text{H}_4$ και $-\text{C}_2\text{H}_5$ ὑστερα ἀπὸ προσρόφηση C_2H_6 σε $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [84] ενώ ἄλλη ομάδα ερευνητῶν [85] παρατήρησε σε πειράματα TPD κορυφές C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 και CH_4 ὑστερα ἀπὸ προσρόφηση C_2H_6 και C_2H_4 σε LaCoO_3 στους $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Σε θερμοκρασία μικρότερη ἀπὸ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ἀποκαλύφθηκε ὅτι η προσρόφηση προπενίου και ἰσοβουτενίου σε LaMnO_3 οδηγεῖ σε φυσική προσρόφηση ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες ἀπὸ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, παρατηρήθηκε με IR μια ευρεία κορυφή ἀποδιδόμενη στην παρουσία CO_2 [56]. Η ένταση τῆς κορυφῆς αὐτῆς ἐμφανίστηκε ἐντονότερη στο παραπάνω οξείδιο τὸ ὁποῖο ἔδειξε μεγαλύτερη καταλυτική δραστηκότητα σε ἀντιδράσεις οξείδωσης σε σχέση με τὸ οξείδιο LaCrO_3 για τὸ ὁποῖο η ἀντίστοιχη κορυφή ἦταν ἀσθενέστερη. Διαδοχικές προσροφήσεις τῶν αερίων (α) O_2 - ἰσοβουτένιο και (β) CO_2 -ἰσοβουτένιο σε οξειδία LaMO_3 ἀποδείχτηκε ὅτι οδηγούν σε μη-ανταγωνιστική προσρόφηση και στις δύο περιπτώσεις [56, 80].

1.3 Θερμική σταθερότητα σε ἀναγωγική ἀτμόσφαιρα

Η θερμική σταθερότητα τῶν περοβσκιτῶν ἐξαρτάται ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν κατιόντων στη θέση A ἀλλὰ και στη θέση B. Η ἔκταση τῆς ἀναγωγῆς με H_2 του κοβαλτίου στις ενώσεις LnCoO_3 παρουσίασε τάση αὐξησης στο υλικό EuCoO_3 σε σχέση με τὸ LaCoO_3 , δηλαδή με τὴ μείωση τῆς ἰονικῆς ακτίνης τῶν λανθανιδῶν Ln [86]. Η ἴδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και ἀπὸ ἄλλους ερευνητές σε περοβσκιτες του Gd, Tb και Dy ἀν και τα υλικά παρουσίασαν μικρότερη τάση να ἀναχθῶν [87]. Ὑπολογίστηκε ἐπίσης τὸ ἀθροῖσμα τῶν ἐνεργειῶν τῶν δεσμῶν Ln-O και Co-O και

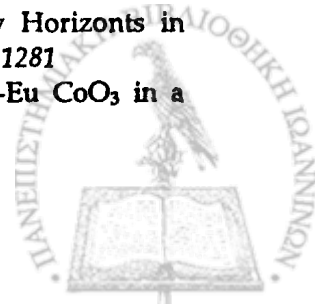
⁸³ *Crespin M., Gatineau L., Fripiat J., Nijs H., Marcos J., Lombardo E., "Ethylene-Hydrogenation over Reduced LaNiO_3 Perovskite", *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 477*

⁸⁴ *Min Y., Peiyan L., *Chihua Xuebao* 7 (1986) 287*

⁸⁵ *Ichimura K., Inoue Y., Kojima I., Miyazaki E., Yasumori I., in: "New Horizons in Catalysis", Eds.: Seiyama T., Tanabe K., Vol. B, Elsevier-Kodansha, Tokyo, 1981, p. 1281*

⁸⁶ *Arakawa T., Ohara N., Shiokawa J., "Reduction of Perovskite Oxide La-Eu CoO_3 in a Hydrogen Atmosphere", *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1824*

⁸⁷ *Futai M., Yonghua C., Hui L., *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 47*



βρέθηκε ότι η αναγωγή πραγματοποιείται ευκολότερα σε δείγματα με μικρότερη ενέργεια δεσμού μετάλλου - οξυγόνου. Αντίθετα, η σταθερότητα των LaFeO_3 και LaRhO_3 σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ήταν μεγαλύτερη από εκείνη των αντίστοιχων περοβκιτών με Y [88].

Μερική υποκατάσταση του κατιόντος στη θέση A από άλλο μέταλλο μικρότερης οξειδωτικής κατάστασης, όπως το Sr ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) μπορεί επίσης να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη σταθερότητα. Με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x αυξάνεται τόσο η συγκέντρωση του ασταθούς κατιόντος Co^{4+} όσο και οι κενότητες οξυγόνου. Σε αυτή την περίπτωση αν η επιφάνεια υποστεί αναγωγή θα ευνοείται η διάχυση του οξυγόνου από το πλέγμα προς την επιφάνεια για την αντιστάθμιση του φορτίου. Επομένως, αύξηση του περιεχόμενου Sr στη δομή ισοδυναμεί με αστάθεια της δομής σε αναγωγική ατμόσφαιρα [89]. Αντιθέτως, η σταθερότητα του $\text{La}_{0,8}\text{Th}_{0,2}\text{CoO}_3$ βρέθηκε μεγαλύτερη από εκείνη του LaCoO_3 όπου μέρος του Co βρίσκεται με τη μορφή Co^{2+} [90].

Η θερμική σταθερότητα των περοβκιτικών οξειδίων εξαρτάται, όπως αναφέρθηκε, και από τη φύση του κατιόντος B. Οι αλλαγές στη δομή των υλικών LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ύστερα από αναγωγή με H_2 σε 1273 K μελετήθηκαν σαν συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου [91]. Συγκεκριμένα, μεταξύ των κρυσταλλικών προϊόντων που σχηματίστηκαν από την αναγωγή ταυτοποιήθηκαν φάσεις La_2MO_4 (M = V, Cr, Fe, Co, Ni) με εξαίρεση τη φάση La_2MnO_4 που είναι ασταθής πάνω από 1200 K [92]. Η σειρά σταθερότητας των δειγμάτων έχει ως εξής: $\text{LaNiO}_3 < \text{LaCoO}_3 < \text{LaMnO}_3 < \text{LaFeO}_3 < \text{LaCrO}_3 \approx \text{LaVO}_3$.

Κρυσταλλικές δομές SrTiO_3 , BaTiO_3 [93] και LaCrO_3 [94] παρουσίασαν μεγάλη σταθερότητα μετά από έκθεση σε αναγωγική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες μέχρι και

⁸⁸ Carreiro L., Qian Y.T., Kershaw R., Dwight K., Wold A., "Stability of Several Iron and Rhodium Ternary Oxides in a Reducing Atmosphere", *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 619

⁸⁹ Iwamoto M., Yoda Y., Yamazoe N., Seiyama T., "Study of Metal-Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 4. Oxygen-Adsorption on Various Metal-Oxides", *J. Phys. Chem.* 72 (1978) 2564

⁹⁰ Marcos J.A., Buitrago R.H., Lombardo E.A., "Surface-Chemistry and Catalytic Activity of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-y}\text{Th}_y\text{CoO}_3$ Perovskite .1. Bulk and Surface Reduction Studies", *J. Catal.* 105 (1987) 95

⁹¹ Nakamura T., Petzow G., Gauckler L., "Stability of the Perovskite Phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in Reducing Atmosphere .1. Experimental", *J. Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 649

⁹² Vogel E.M., Johnson D.W., "Reduction of Alkali Substituted LaMnO_3 ", *Thermochim. Acta* 12 (1975) 49

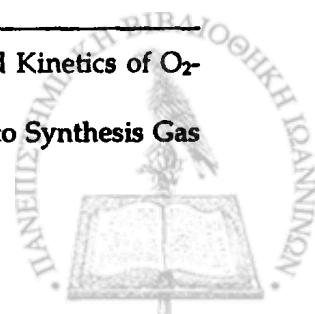
⁹³ Crespin M., Hall W.K., "The Surface - Chemistry of some Perovskite Oxides", *J. Catal.* 69 (1981) 359

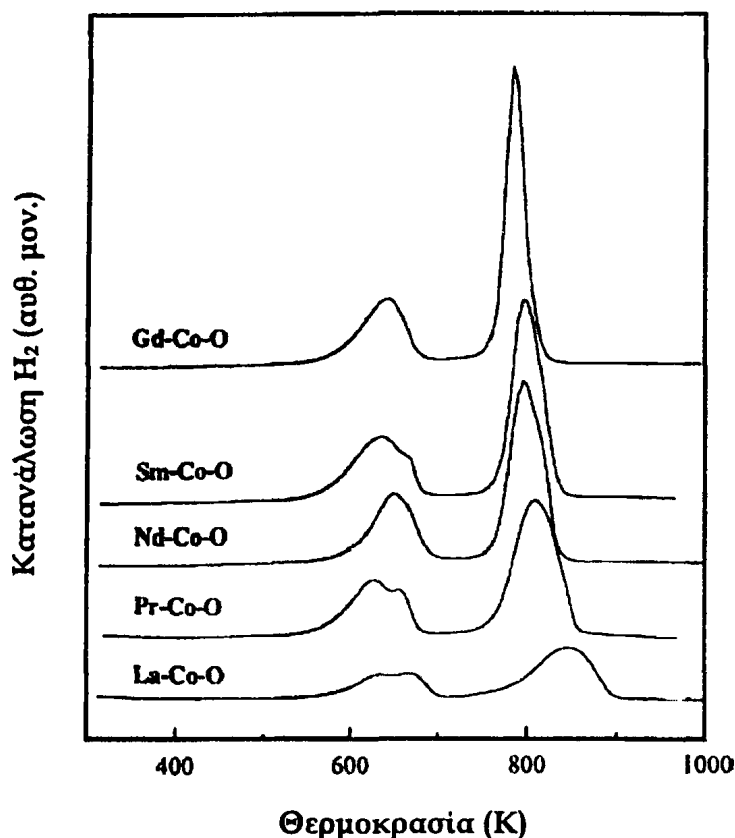
1200 Κ. Άλλοι περοβοκίτες με ιόντα της πρώτης σειράς μετάπτωσης στη δομή τους που υποβλήθηκαν σε λιγότερο ισχυρή κατεργασία υπέστησαν σημαντικές χημικές και δομικές μεταβολές. Για παράδειγμα, η κρυσταλλική δομή του περοβοκίτη LaCoO_3 μεταβλήθηκε ελάχιστα κατά την ποσοτική αναγωγή του Co^{3+} σε Co^{2+} σε ρεύμα H_2 . Ωστόσο, το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του περοβοκίτη όπου το Co^{3+} έχει αναχθεί σε μεταλλικό Co^0 , πιστοποιεί μόνο την παρουσία La_2O_3 γεγονός που σημαίνει ότι μεταλλικό Co^0 παραμένει παγιδευμένο σε υψηλή διασπορά στη φάση La_2O_3 . Το γεγονός αυτό έχει ήδη επιβεβαιωθεί με πόρωση της φάσης αυτής μέχρι τους 1073 Κ σε ατμόσφαιρα He οπότε εμφανίστηκαν κορυφές ανάκλασης του μεταλλικού Co [93]. Σε πρόσφατη δημοσίευση σχετικά με την οξειδωτική - αναγωγική συμπεριφορά των περοβοκίτων LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [95] καταδεικνύεται ότι η αναγωγή του Co λαμβάνει χώρα σε δύο βήματα: (α) $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ σε θερμοκρασία 633 Κ και (β) $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$ σε θερμοκρασία 783-845 Κ εκ των οποίων το δεύτερο βήμα εμφανίζει μέγιστο που αυξάνεται κατά τη μετάβαση από La σε Gd, δηλαδή με την αύξηση του ατομικού αριθμού των λανθανιδίων (Σχήμα 1.9). Επιπλέον, επανοξείδωση των δειγμάτων με οξυγόνο έχει σαν αποτέλεσμα την επαναδημιουργία της περοβοκίτικης δομής. Υπολογίζοντας τον παράγοντα ανοχής *Goldschmidt* (*t*) για τους παραπάνω περοβοκίτες LnCoO_3 βρέθηκε ότι, λαμβάνοντας υπόψη μόνο γεωμετρικούς παράγοντες, το La σχηματίζει την πιο σταθερή περοβοκίτικη δομή, σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα TPD- H_2 .

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι με πειράματα αναγωγής ή οξειδοαναγωγικών κύκλων το μέταλλο της θέσης B παραμένει σε μεγάλο βαθμό σε διασπορά σε πλέγμα οξειδίων Ln_2O_3 . Λαμβάνοντας υπόψη το σημαντικό ρόλο των εν διασπορά μετάλλων στην ετερογενή κατάλυση, τα παραπάνω πειράματα μπορούν να αποτελέσουν ισχυρό βοήθημα στο σχεδιασμό μεθοδολογίας παρασκευής δραστικών καταλυτών.

⁹⁴ Fierro J.L.G., Tejuca L.G., "Surface-Properties of LaCrO_3 - Equilibrium and Kinetics of O_2 -Adsorption", *J. Catal.* (1984) 87 126

⁹⁵ Lago R., Bini G., Pena M.A., Fierro J.L.G., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas using $\text{LnCoO}(3)$ Perovskites as Catalyst Precursors", *J. Catal.* 167 (1997) 198





Σχήμα 1.9 Καμπύλες Θερμοπρογραμματιζόμενης Αναγωγής (TPR-H₂) των πρόδρομων περοβσκιτικών οξειδίων LnCoO₃ (Σχήμα 1, [93]).

1.4 Μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτικών οξειδίων

Ανεξάρτητα από τις εγγενείς ιδιότητες και την τελική χρήση των περοβσκιτικών οξειδίων, η σύνθεση υλικών με καλώς καθορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά αποτελεί σημαντικό βήμα για επιτυχημένες εφαρμογές αυτών και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απόδοσή τους σε καταλυτικές διεργασίες [96, 97]. Για τη σύνθεση των περοβσκιτικών οξειδίων έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλες μέθοδοι ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται τα τελικά υλικά [98]. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται συνήθως φαίνονται στο Σχήμα 1.10. Μεταξύ αυτών κυριαρχεί η

* Tejuca L.G., Fierro J.L.G., (Eds.) in: "Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides", (Chemical Industries), Marcel Dekker, New York, 1993

† Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D., in: "Advances in Catalysis", Eds.: Eley D.D., Pines H., Weisz P.B., Vol. 36, Academic Press, New York, 1989, p. 237

‡ Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R., "Catalysts for Combustion of Methane and lower Alkanes", Applied Catalysis A: General 234 (2002) 1

κεραμική μέθοδος [99] που περιλαμβάνει έψηση ενός αρχικού μίγματος μηχανικά ομογενοποιημένων στερεών συστατικών (οξειδία, υδροξειδία, ανθρακικά, νιτρικά, οξαλικά και οξικά άλατα). Η μέθοδος αυτή εξακολουθεί να χρησιμοποιείται από πολλούς ερευνητές ανά τον κόσμο αν και οι ειδικές επιφάνειες των τελικών υλικών είναι πολύ μικρές. Περισσότερο αποτελεσματική για αύξηση της ειδικής επιφάνειας κρίνεται η *κιτρική μέθοδος* [100, 101, 102, 103] η οποία περιλαμβάνει προσθήκη κιτρικού οξέως στο πρόδρομο μίγμα των νιτρικών αλάτων με στόχο τη συμπλοκοποίηση των μετάλλων και διαδοχικές εκπλύσεις για την απομάκρυνση των CO_3^{2-} και NO_3^- ιόντων. Έτσι απαιτούνται μικρότερες θερμοκρασίες πύρωσης για το σχηματισμό της περοβσκιτικής δομής οδηγώντας σε περισσότερο ομοιογενή υλικά με αυξημένες ειδικές επιφάνειες.

Η *λυοφιλοποίηση* (*freeze drying*) [104, 105, 106] είναι ίσως η φυσική μέθοδος που έχει σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση των πλέον ομογενοποιημένων τελικών οξειδίων, ακόμα και σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει διάλυση των αλάτων σε κατάλληλο διαλύτη, γρήγορη ψύξη του διαλύματος για να επιτευχθεί χημική ομογενοποίηση, ακολουθεί λυοφιλοποίηση του ψυχθέντος διαλύματος και διάσπαση των αλάτων ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα.

Κατά τη μέθοδο της *συγκαταβύθισης* [107, 108] τα κατιόντα που συμμετέχουν στο τελικό μίκτο οξείδιο καταβυθίζονται από το διάλυμα με τη μορφή μιας χημικής

⁹⁹ Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D., "Structure and Reactivity of Perovskite-type Oxides", *Adv. Catal.* 36 (1989) 237

¹⁰⁰ Zhang H.M., Teraoka Y., Yamazoe N., "Preparation of Perovskite-type Oxides with Large Surface-Area by Citrate Process", *Chem. Lett.* (1987) 665

¹⁰¹ Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Catalytic Combustion of Methane on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\lambda}$ ($x = 0.00-1.50$) Perovskites prepared via the Nitrate and Citrate routes", *J.C.S. Faraday Trans.* 88 (1992) 2557

¹⁰² Ponce S., Pena M.A., Fierro J.L.G., "Surface Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Sr-substituted Lanthanum Manganites", *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193

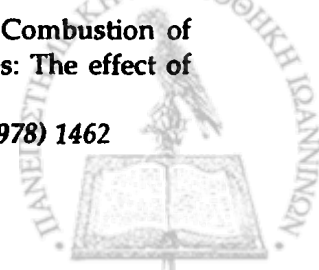
¹⁰³ Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Minelli G., Pettiti I., Porta P., Russo G., Turco M., "AMnO(3) (A=La, Nd, Sm) and $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskites as Combustion Catalysts: Structural, Redox and Catalytic Properties", *Appl. Catal. B* 24 (2000) 243

¹⁰⁴ Kirchnerova J., Klvana D., Vaillancourt J., Chaouki J., "Evaluation of some Cobalt and Nickel-based Perovskites prepared by Freeze-Drying as Combustion Catalysts", *Catal. Lett.* 21 (1993) 77

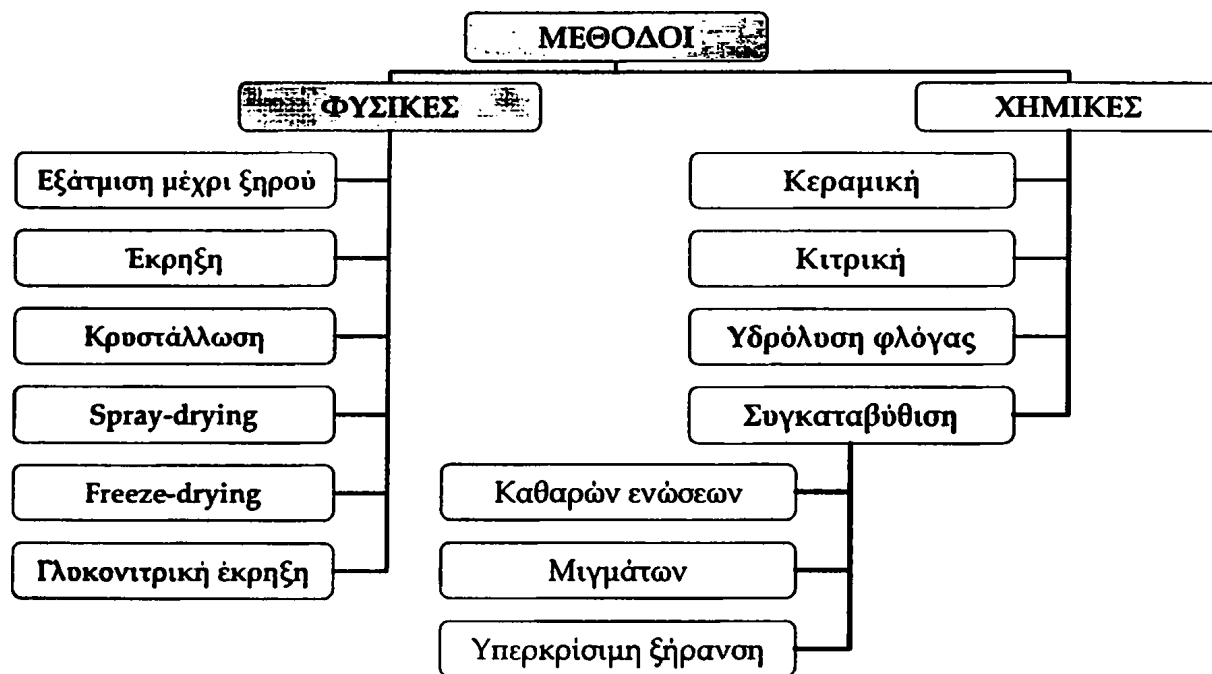
¹⁰⁵ Klvana D., Vaillancourt J., Kirchnerova J., Chaouki J., "Combustion of Methane over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ prepared by Freeze-Drying", *Appl. Catal. A* 109 (1994) 181

¹⁰⁶ Lee Y.N., Sapina F., Martinez E., Folgado J.V., Corberan V., "Catalytic Combustion of Ethane over High Surface Area $\text{Ln}(1-x)\text{K}(x)\text{MnO}(3)$ (Ln = La, Nd) Perovskites: The effect of Potassium Substitution", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 747

¹⁰⁷ Nakamura T., Misono M., Uchijima T., Yoneda Y., *Nippon Kagaku Kaishi* (1978) 1462



ένωσης ή δύο διαφορετικών ενώσεων στην περίπτωση πολύ ετερογενών πρόδρομων ενώσεων. Για τη συγκαταβύθιση έχουν χρησιμοποιηθεί άλατα υδροξειδίων [93], ανθρακικά [109] και οξαλικά άλατα [110]. Κατά την εξάτμιση υπό μορφή νέφους (*spray drying*) [111] χρησιμοποιείται συσκευή που μετατρέπει διαλύματα αλάτων σε νέφος με επακόλουθη ξήρανση αυτού και θέρμανση προς σχηματισμό του τελικού υλικού. Η μέθοδος αυτή συντελεί στην πιο γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη από το πρόδρομο μίγμα των αλάτων



Σχήμα 1.10 Οι συνήθεις μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτών

Η ειδική επιφάνεια των υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο παρασκευής. Οι υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης κατά την εφαρμογή της κεραμικής μεθόδου, οδηγούν σε περοβσκιτες μικρής ειδικής επιφάνειας. Από την άλλη μεριά, η λυοφιλιοποίηση και η κιτρική μέθοδος μπορούν να εφαρμοσθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επομένως να οδηγήσουν σε περοβσκιτικά οξείδια με ειδική

¹⁰⁸ Song K.-S., Xing Cui C.H., Kim S.D., Kang S.-K., "Catalytic Combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xMnO₃ Perovskites", *Catal. Today* 47 (1999) 155

¹⁰⁹ Shen S.-T., Weng H.-S., "Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide over the La_{1-x}Sr_xBO₃ (B = Mn, Fe, Co, Ni) Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 2654

¹¹⁰ Flint S.D., Slade R.C., "Comparison of Calcium-Doped Barium Cerate Solid Electrolytes Prepared by Different Routes", *Solid State Ion.*, 77 (1995) 305

¹¹¹ Imai H., Takami K., Naito M., "Preparation of CoLaO₃ Catalyst Fine Particles by Mist Decomposition Method .2. Effect of Additives for the Increase of Surface-Area", *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1293

επιφάνεια γύρω στα $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο υδρόλυσης φλόγας (*flame hydrolysis*) παρασκευάστηκαν πρόσφατα νανοδομημένα, υψηλής κρυσταλλικότητας και θερμικώς σταθερά περοβσκιτικά οξειδία [112] με μέγεθος σωματιδίων πολύ μικρότερο εκείνου που επιτυγχάνεται με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής. Η μέθοδος περιλαμβάνει διάλυση των οξικών και νιτρικών αλάτων των κατιόντων του τελικού στερεού σε νιτρικό οξύ, προσθήκη κιτρικού οξέως σε μοριακή αναλογία 0,5 : 1 και νεφελωποίηση μέσω ακροφυσίου σε φλόγα $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Η υπολογιζόμενη θερμοκρασία σχηματισμού των οξειδίων ήταν 1600-1800 °C ενώ η διάρκεια παραμονής στη φλόγα ήταν μικρότερη από 0,01 s. Με την παραπάνω μέθοδο παρασκευάστηκαν περοβσκιτικά οξειδία $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ και $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{CoO}_3$ με ειδική επιφάνεια 24,0 και $20,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ αντίστοιχα.

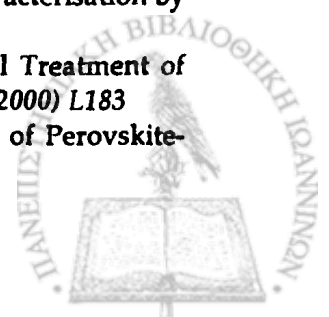
Με συνδυασμό της κιτρικής μεθόδου και της λυοφιλοποίησης παρασκευάστηκαν από τον Song [108] περοβσκιτες $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ με ομοιόμορφη δομή και τιμές ειδικής επιφάνειας $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Η πειραματική πορεία περιλάμβανε προσθήκη περίσσειας κιτρικού οξέως σε διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων για αντικατάσταση όλων των νιτρικών ριζών και εξάτμιση σε θερμοκρασία 823 K που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρών σταγονιδίων τα οποία ξηράνθηκαν στιγμιαία και ακολούθως αποσυντέθηκαν τα συμπλοκοποιημένα μεταλλικά ιόντα. Οι συγγραφείς ισχυρίζονται ότι η νέα μέθοδος είναι απλούστερη και οικονομικότερη σε σχέση με τις δύο αρχικές μεθόδους.

Υδροθερμική κατεργασία περοβσκιτικών οξειδίων LaCoO_3 και LaMnO_3 , που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση ανθρακικών αλάτων, σε θερμοκρασία 398-573 K σε αυτόκλειστα δοχεία που περιείχαν νερό υπό πίεση ή ατμό σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (773-1073 K) υπό ατμοσφαιρική πίεση, οδήγησε σε μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας (16,0 για LaCoO_3 σε 498 K και $4,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ για LaMnO_3 σε 573 K) και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (0,6 και 0,4 μm) συγκριτικά με τα υλικά που δεν υποβλήθηκαν σε παρόμοια κατεργασία (0,9 και $1,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 1,1 και 0,5 μm αντίστοιχα) [113, 114]. Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιεί διάλυμα $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ ως παράγοντα καταβύθισης και υπερκρίσιμη ξήρανση (523 K, 80 atm), δηλαδή ξήρανση

¹¹² Leanza R., Rossetti I., Fabbrini L., Oliva C., Forni L., "Perovskite Catalysts for the Catalytic Flameless Combustion of Methane - Preparation by Flame-Hydrolysis and Characterisation by TPD-TPR-MS and EPR", *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55

¹¹³ Choudhary V.R., Banerjee S., Uphade B.S., "Activation by Hydrothermal Treatment of Low Surface Area ABO(3)-type Perovskite Oxide Catalysts", *Appl. Catal. A* 197 (2000) L183

¹¹⁴ Banerjee S., Choudhary V.R., "A Method for Increasing the Surface Area of Perovskite-Type Oxides", *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* 112 (2000) 535



σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c των διαλυτών, αποδείχτηκε ότι μειώνει τη θερμοκρασία σχηματισμού των περοβοκιτικών οξειδίων και οδήγησε στην παρασκευή περοβοκιτών LaBO_3 και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ με τιμές ειδικής επιφάνειας μέχρι και $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και μέσο μέγεθος σωματιδίων ίσο με 15 nm [115].

Η πρόσφατα αναπτυσσόμενη μέθοδος της *γλυκονιτρικής έκρηξης* [116, 117] για την παρασκευή υποκατεστημένων περοβοκιτών του Cr και του Mn περιλαμβάνει προσθήκη σε στοιχειομετρική αναλογία γλυκίνης σε υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων και θέρμανση για την απομάκρυνση του νερού ενώ περαιτέρω θέρμανση μέχρι τους $180 \text{ }^\circ\text{C}$ προκαλεί αυτοανάφλεξη του παχύρρευστου υγρού. Με γρήγορη καύση σε θερμοκρασία φλόγας ($1100\text{-}1450 \text{ }^\circ\text{C}$) προέκυψαν ομοιογενή υλικά με ειδική επιφάνεια $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ για το χρώμιο και $23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ για το μαγγάνιο, λιγότερα υπολείμματα άνθρακα και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων.

1.5 Ετερογενής κατάλυση

1.5.1 Αντιδράσεις οξείδωσης

1.5.1.1 Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα

Η οξείδωση του CO σε περοβοκιτικά οξείδια έχει διερευνηθεί συστηματικά με στόχο τη συσχέτιση της παρατηρούμενης καταλυτικής δραστηριότητας με την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μετάπτωσης ή την μη-στοιχειομετρική δομή αυτών των ενώσεων [118, 119]. Στη σειρά των περοβοκιτών LnMO_3 (Ln = λανθανίδες) τα ιόντα Ln^{3+} εμφανίζονται σχετικά αδρανή στην κατάλυση ενώ τα δραστικά ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης M^{3+} είναι τοποθετημένα σε σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους ($\sim 0,4 \text{ nm}$), καθιστώντας τα υλικά αυτά εξαιρετικά καταλυτικά μοντέλα

¹¹⁵ Xiulan C., Yuan L., "New methods to prepare ultrafine particles of some perovskite-type oxides", *Chemical Engineering Journal* 78 (2000) 205

¹¹⁶ Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos G.J., "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders", *Mater. Lett.* 10 (1990) 6

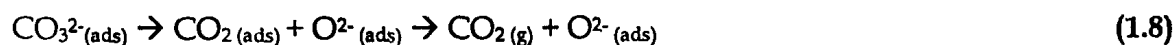
¹¹⁷ Aksay I.A., Han C., Maupin G.D., Martin C.B., Kurosky R.P., Stangle G.C., *US Patent* 5 061 682, 1991

¹¹⁸ Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D., in: "Advances in Catalysis", Eds.: Eley D.D., Pines H., Weisz P.B., Vol. 36, *Academic Press, New York, 1989*, p. 237

¹¹⁹ Balasubramanian M.R., Natesan R., Rajendran P., "Correlation between Catalytic Activities and Physicochemical Properties of Perovskite Oxides", *J. Sci. Ind. Res.* 34 (1984) 500

για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων του CO με O₂ σε ανεξάρτητες επιφανειακές θέσεις.

Η πρώτη μελέτη της οξείδωσης του CO σε περοβοκίτες πραγματοποιήθηκε από τον Parravano [120]. Σε μεταγενέστερες μελέτες παρατηρήθηκε μια ασυνέχεια στην ενέργεια ενεργοποίησης της οξείδωσης του CO με O₂ σε φερροηλεκτρικά υλικά BaTiO₃ κοντά στη θερμοκρασία Curie (T_c=393 K) [121]. Ο ρυθμός αντίδρασης ήταν μικρός στη θερμοκρασιακή περιοχή 373-473 K και υπό σταθερές συνθήκες περιοριστικό παράγοντα αποτέλεσε ο ρυθμός εκρόφησης του CO₂. Τα παραπάνω δύο δεδομένα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η οξείδωση προχωρεί μέσω των επιφανειακών ατελειών. Γενικά, η οξείδωση του CO σε περοβοκίτες προχωρεί σύμφωνα με μια υπερφασική διεργασία [118], στην οποία πιστεύεται ότι παίζει σημαντικό ρόλο η ηλεκτρονιακή δομή κοντά στο επίπεδο Fermi [122]. Για την περοβοκίτικη σειρά LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) τη μεγαλύτερη δραστηριότητα παρουσίασε η ένωση LaCoO₃ [122, 123, 124, 125, 126] ενώ τη μικρότερη η ένωση LaCrO₃ [127]. Με βάση κινητικά και φασματοσκοπικά δεδομένα προτάθηκε από τον Tascon [128] το ακόλουθο κινητικό μοντέλο για την οξείδωση του CO σε περοβοκίτη LaCoO₃:



¹²⁰ Parravano G., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1497

¹²¹ Kawai T., Kunimori K., Kondow T., Onishi T., Tamaru, K., "Studies on mechanism of Reaction between Sulfur and Oxygen on Molybdenum Surface by means of Auger-Electron Spectroscopy - Working State of Catalyst Surface", *Chemistry Letters* 10 (1973) 1101

¹²² Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., "Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-Type Oxides", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3

¹²³ Chan K.S., Ma J., Jaenicke S., Chuah G.K., "Catalytic Carbon-Monoxide Oxidation over Strontium, Cerium and Copper-Substituted Lanthanum Manganates and Cobaltates", *Appl. Catal. A* 107 (1994) 201

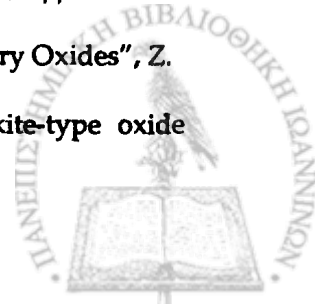
¹²⁴ Tilset B.G., Fjellvag H., Kjekshus A., Slagtern A., Dahl I., "Properties of LaCo_{1-x}Cr_xO₃. 3. Catalytic Activity for CO Oxidation", *Appl. Catal. A* 147 (1996) 189

¹²⁵ Tabata K., Hirano Y., Suzuki E., "XPS Studies on the Oxygen Species of LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+λ}", *Appl. Catal. A* 170 (1998) 245

¹²⁶ Shu J., Kaliaguine S., "Well-Dispersed Perovskite-Type Oxidation Catalysts", *Appl. Catal. B* 16 (1998) L303

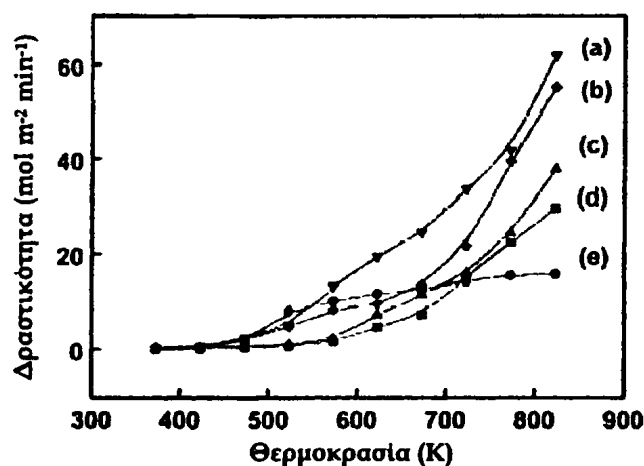
¹²⁷ Wachowski L., "Explosion Method for the Synthesis of Perovskite-Type Binary Oxides", *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 269 (1988) 743

¹²⁸ Tascon J.M.D., Gonzaleztejuca L., "Adsorption of CO on the perovskite-type oxide LaCoO₃", *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 121 (1980) 63



Το καθοριστικό βήμα του παραπάνω μηχανισμού αποτελεί η αντίδραση (1.8). Το οξυγόνο προσροφάται σε μοριακή μορφή στα ιόντα Co^{2+} και στη συνέχεια διίσταται προς ατομικό οξυγόνο (O^{\cdot}) προσροφημένο σε επιφανειακές θέσεις. Επιπρόσθετα, το CO προσροφάται σε επιφανειακές οξειδικές θέσεις δημιουργώντας ασταθείς ομάδες που αλληλεπιδρούν με το προσροφημένο ατομικό οξυγόνο παράγοντας μια ανθρακική δομή η οποία αποσυντίθεται για να δώσει προσροφημένο CO_2 και οξυγόνο.

Η περοβσκιτική σειρά $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0,05-0,45$) αποτελεί χρήσιμο καταλυτικό μοντέλο στο οποίο η συγκέντρωση των κενοτήτων οξυγόνου μπορεί να μεταβληθεί σταδιακά με ρυθμιζόμενη πύρωση σε υψηλές πιέσεις οξυγόνου και σε θερμοκρασία 1073-1273 K [129]. Οι ατελείς αυτές δομές έχουν χαρακτηριστεί με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων περιθλασης νετρονίων με τη μέθοδο *Rietveld* και με Φασματοσκοπία ΧΡS, μελετήθηκαν για την καταλυτική οξείδωση του CO . Η δραστηρότητά τους εκφρασμένη ως τα moles του CO που αντιδρούν ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας και ανά λεπτό παριστάνονται στο Σχήμα 1.11 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



Σχήμα 1.11 Καμπύλες δραστηρότητας για την οξείδωση του CO σε καταλύτες $\text{LnCuO}_{3-\delta}$: (a) $\text{LaCuO}_{2.55}$, (b) $\text{LaCuO}_{2.65}$, (c) $\text{LaCuO}_{2.73}$, (d) $\text{LaCuO}_{2.95}$, και (e) La_2CuO_4 . (Σχήμα 7, [129]).

Αν και όλα τα δείγματα εμφανίζουν συγκρίσιμη δραστηρότητα σε θερμοκρασία 423 K, σε υψηλότερες θερμοκρασίες γίνονται εμφανείς σημαντικές

¹²⁹ Falcon H., Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G., "Defect $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.05-0.45$) perovskites - Bulk and surface structures and their relevance in CO oxidation", *Appl. Catal. B* 26 (2000) 131

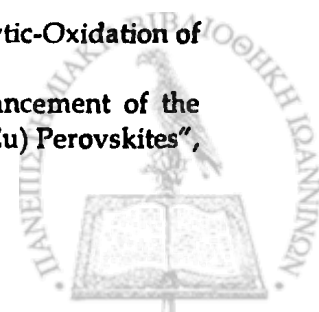
διαφορές. Τη μεγαλύτερη δραστικότητα παρουσιάζει το ορθορομβικό στερεό $\text{LaCuO}_{2,55}$ ενώ το μονοκλινές $\text{LaCuO}_{2,65}$ είναι λιγότερο δραστικό. Τα στερεά $\text{LaCuO}_{2,95}$ και La_2CuO_4 με τετραγωνική κρυσταλλική δομή εμφανίζουν ακόμα μικρότερη δραστικότητα. Η οξειδωση του CO ρυθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις κενότητες οξυγόνου που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή, όπως παρατηρήθηκε και για τα υπεραγώγιμα δείγματα $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,5}$ [58]. Για το λόγο αυτό, ο σχεδόν στοιχειομετρικός περοβοκίτης $\text{LaCuO}_{2,95}$ με 90% Cu^{3+} εμφανίζει μέτρια δραστικότητα, μικρότερη από εκείνη του υλικού $\text{LaCuO}_{2,55}$ με τη μεγαλύτερη στοιχειομετρία που περιέχει στη δομή του μόνο 10% Cu^{3+} . Η θερμική αποσύνθεση σε αναγωγική ατμόσφαιρα των φάσεων $\text{LaCuO}_{2,55}$ σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες των υπόλοιπων φάσεων $\text{LaCuO}_{3,5}$ υποδηλώνει ότι η δραστικότητα εξαρτάται επίσης και από την ευκολία απομάκρυνσης του οξυγόνου από τις επιφανειακές θέσεις ή από το πλέγμα, γεγονός που παρατηρήθηκε και στην περοβοκίτη σειρά των οξειδίων $\text{LaCoO}_{3,5}$ [130].

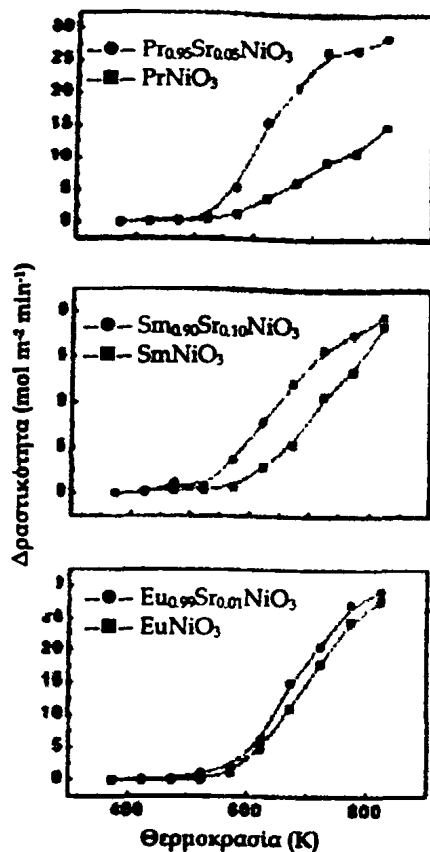
Σημαντική αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας για την οξειδωση του CO παρατηρήθηκε σε περοβοκίτες $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [131] όπου η αυξανόμενη υποκατάσταση σε Sr οδήγησε σε μεγαλύτερη δραστικότητα, κυρίως για το δείγμα $\text{Pr}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ (Σχήμα 1.12) σε σχέση με τα μη-υποκατεστημένα υλικά.

Το γεγονός ότι τα υποκατεστημένα υλικά $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ανάγονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες συγκριτικά με τα μη υποκατεστημένα LnNiO_3 αποδεικνύει ότι η δραστικότητα σχετίζεται με την ευκολία απομάκρυνσης του οξυγόνου. Η θερμοκρασία αναγωγής μειώνεται όταν το θετικό φορτίο του Ni αυξάνεται από την παρουσία κατάλληλου Ln στο πλέγμα. Όσο μεγαλύτερο είναι το κατιόν Ln^{3+} , τόσο ισχυρότερος είναι και ο βασικός του χαρακτήρας και επομένως τόσο μεγαλύτερο θα είναι το πραγματικό σθένος του Ni. Στο δείγμα $\text{Pr}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$, το σθένος του Ni είναι +3,05, ο δεσμός Ni-O έχει μικρότερο μήκος και άρα ανάγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Επομένως, το οξυγόνο του πλέγματος είναι περισσότερο ασταθές και μπορεί να συμμετέχει πιο εύκολα σε εξωτερικές οξειδοαναγωγικές διαδικασίες (Εξισώσεις 1.5-1.8) [131].

¹³⁰ Jiang A., Peng Y., Geo K.W., Zhou P.Y., Yuan H.Q., Deng J.F., "The Catalytic-Oxidation of Co on Superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7,8}$ ", *Catal. Lett.* 3 (1989) 235

¹³¹ Falcon H., Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G., "Large Enhancement of the Catalytic Activity for CO Oxidation on Hole Doped $(\text{Ln},\text{Sr})\text{NiO}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) Perovskites", *Solid State Ion.* 131 (2000) 237





Σχήμα 1.12 Καμπύλες δραστηριότητας για την οξείδωση του CO σε καταλύτες $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) (Σχήμα 6, [131]).

1.5.1.2 Οξείδωση υδρογονανθράκων

Η μελέτη περοβοκιτικών οξειδίων για την οξείδωση υδρογονανθράκων πραγματοποιήθηκε αρχικά από τους Libby και Pedersen [132, 133] ενώ οι εργασίες που ακολούθησαν επικεντρώνονται κυρίως στη συσχέτιση της καταλυτικής δραστηριότητας με την ευκολία που ελευθερώνεται το οξυγόνο από την επιφάνεια του στερεού. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποτελούν η οξείδωση αλκανίων, κυρίως μεθανίου [134, 135, 136, 137] και προπανίου [58, 61], αλκενίων [59], όπως προπυλένιο και

¹³² Libby W.F., "Promising Catalyst for Auto Exhaust", *Science* 171 (1971) 499

¹³³ Pedersen L.A., Libby W.F., "Unseparated Rare-Earth Cobalt Oxides as Auto Exhaust Catalysts", *Science* 176 (1972) 1355

¹³⁴ Milt V.G., Spretz R., Ulla M.A., Lombardo E.A., Fierro J.L.G., "The Nature of Active Sites for the Oxidation of Methane on La-based Perovskites", *Catal. Lett.* 42 (1996) 57

¹³⁵ Stojanovic M., Mims C.A., Houdallal H., Yang Y.L., Jacobson A.J., "Reaction Kinetics of Methane Oxidation over $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Catalysts", *J. Catal.* 166 (1997) 324

¹³⁶ Saracco G., Geobaldo F., Baldi G., "Methane Combustion on Mg-doped LaMnO_3 Perovskite Catalysts", *Appl. Catal. B* 20 (1999) 277

¹³⁷ Baiker A., Marti P.E., Kreuzsch P., Fritsch E., Reller A., "Influence of the A-site Cation in ACoO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Gd}$) Perovskite-Type Oxides on Catalytic Activity for Methane Combustion", *J. Catal.* 146 (1994) 268

ισοβουτένιο [56] και αρωματικών υδρογονανθράκων [138, 139] καθώς και ενώσεων που μπορούν να οξειδωθούν, όπως η μεθανόλη [140] και η βενζυλική αλκοόλη [141].

1. Καύση μεθανίου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα περοβσκιτικά οξείδια στην αντίδραση καύσης του μεθανίου λόγω της ικανοποιητικής σταθερότητας αυτών, τουλάχιστον μέχρι τους 1300 K, και της σημαντικής δραστηριότητας που εμφανίζουν. Συγκεκριμένα, οι υποκατεστημένοι στη θέση A περοβσκιτές $La_{1-x}Sr_xBO_3$ ($B = Mn, Co$ και Fe) με $0 < x < 0,4$ εμφανίζουν δραστηριότητα συγκρίσιμη με εκείνη του καταλύτη Pt/Al_2O_3 [142] ενώ σημαντική δραστηριότητα παρουσίασε η περοβσκιτική σειρά $LaBO_3$ ($B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) που μελετήθηκε από τους *McCarty* και *Wise* [143]. Ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των υλικών αυτών αποτελεί η δυνατότητα μεταβολής των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας ύστερα από υποκατάσταση του ιόντος A που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του δεσμού B-O στη δομή ABO_3 . Συγκεκριμένα, μερική υποκατάσταση στη θέση A μπορεί να επηρεάσει δραστικά την καταλυτική δραστηριότητα λόγω της σταθεροποίησης ασυνήθιστων οξειδωτικών καταστάσεων του ιόντος B και του ταυτόχρονου σχηματισμού δομικών ατελειών. Οι ατέλειες στη δομή είναι υπεύθυνες ως ένα βαθμό όχι μόνο για την καταλυτική δραστηριότητα αλλά και για την κινητικότητα του οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα οφειλόμενη στην έλλειψη στοιχειομετρίας που δημιουργεί η μερική υποκατάσταση [1].

Ο τύπος της υποκατάστασης στην A θέση στα οξείδια $La_{1-x}A'_xBO_3$ ($B = Co, Fe, Ni$) είχε σημαντική επίδραση στην καύση του μεθανίου [144]. Υποκατάσταση με διοθενές ιόν ($A' = Sr, Eu$) οδήγησε σε πτώση της καταλυτικής δραστηριότητας ενώ

¹³⁸ Madhok K.L., "Oxidation of Toluene on Lanthanum Cobaltite Perovskite ($LaCoO_3$) Catalyst", *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 185

¹³⁹ Agarwall D.D., Goswami H.S., "Toluene Oxidation on $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, and $LaCrO_3$ Perovskite Catalysts - A Comparative-Study", *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 441

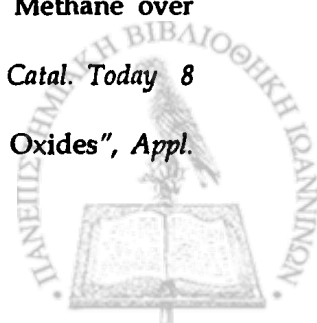
¹⁴⁰ Aghabozorg H.R., Sakakini B.H., Roberts A.J., Vickerman J.C., Flavell W.R., "Catalytic Properties of $SrSn_{1-x}Sb_xO_3$ in Methanol Oxidation", *Catal. Lett.* 39 (1996) 97

¹⁴¹ Sumathi R., Johnson K., Viswanathan B., Varadarajan T.K., "Selective Oxidation and Dehydrogenation of Benzyl Alcohol on $ABBO_3$ ($A=Ba, B=Pb, Ce, Ti$ and $B'=Bi, Cu, Sb$)-type Perovskite Oxides-Temperature Programmed Reduction Studies", *Appl. Catal. A* 172 (1998) 15

¹⁴² Arai H., Yamada T., Eguchi K., Seiyama T., "Catalytic Combustion of Methane over Various Perovskite-Type Oxides", *Appl. Catal.* 26 (1986) 265

¹⁴³ McCarty J.C., Wise H., "Perovskite Catalysts for Methane Combustion", *Catal. Today* 8 (1990) 231

¹⁴⁴ Ferri D., Forni L., "Methane Combustion on some Perovskite-like Mixed Oxides", *Appl. Catal. B* 16 (1998) 119



αντίθετα υποκατάσταση του La με τετρασθενές ιόν ($A' = Ce$) οδήγησε σε αύξηση της δραστηριότητας. Η εξήγηση που δόθηκε από τους *Ferri* και *Forni* συνοψίζεται στα ακόλουθα: Η υποκατάσταση του La με Sr ή Eu προκαλεί αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης του Co και συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός υποκατάστασης τόσο μεγαλύτερη είναι και η συγκέντρωση Co^{4+} . Όμως η αστάθεια του Co^{4+} προκαλεί ελευθέρωση οξυγόνου και επομένως οδηγεί σε δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου. Αντίθετα, η υποκατάσταση του La από Ce οδηγεί σε μερική αναγωγή του Co^{3+} σε Co^{2+} δημιουργώντας πολλές διαθέσιμες ενεργές θέσεις για προσρόφηση οξυγόνου από την αέρια φάση. Σε συμφωνία με τα παραπάνω ήταν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων O_2/TPD που έδειξαν μια μεγάλη κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες αποδιδόμενη σε οξυγόνο πλέγματος και μια μικρή σε χαμηλές θερμοκρασίες αποδιδόμενη σε οξυγόνο που προέρχεται από την αναγωγική διαδικασία και το σχηματισμό κενοτήτων ανιόντων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες επομένως, η καύση του μεθανίου σε τέτοιους καταλύτες είναι μια *υπερφασική* (*suprafacial*) διεργασία [145] στην οποία συμμετέχει είτε οξυγόνο από την αέρια φάση είτε οξυγόνο που προέρχεται από κενότητες οξυγόνου του καταλύτη στις οποίες προσροφάται αντιστρεπτά [123]. Ο ρυθμός καύσης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μηδενικής τάξης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου λόγω της γρήγορης ενσωμάτωσης του αέριου οξυγόνου στο πλέγμα:

$$r_1 = k_1 P_{CH_4} \quad (1.9)$$

όπου k είναι η ειδική σταθερά ταχύτητας και P_{CH_4} η μερική πίεση του CH_4 .

Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες το μεθάνιο αντιδρά με οξυγόνο που προέρχεται από την κυρίως μάζα του καταλύτη (πλέγμα) και η διεργασία χαρακτηρίζεται ως *ενδοφασική* (*interfacial*) [145].

$$r_2 = \frac{K_2 P_{CH_4} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad (1.10)$$

όπου P_{O_2} και K_{O_2} είναι η μερική πίεση και η σταθερά προσρόφησης του οξυγόνου αντίστοιχα.

¹⁴⁵ Fierro J.L.G., "Structure and Composition of Perovskite Surface in relation to Adsorption and Catalytic Properties", *Catal. Today* 8 (1990) 153

Με βάση τα παραπάνω, ο συνολικός ρυθμός της καύσης του μεθανίου σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών μπορεί να παρασταθεί ως το άθροισμα δύο παράλληλων αντιδράσεων:

$$r = \frac{K_2 P_{CH_4} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} + k_1 P_{CH_4} \quad (1.11)$$

Σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί από την απλούστερη σχέση (1.12) αν το ποσοστό κάλυψης σε οξυγόνο είναι πολύ μικρό, δηλαδή αν $1 \gg (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}$

$$r_2 = K_a P_{CH_4} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} \quad (1.12)$$

Η εξίσωση (1.10) μετασχηματίζεται τότε στην ακόλουθη μορφή:

$$r = K_a P_{CH_4} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + k_1 P_{CH_4} \quad (1.13)$$

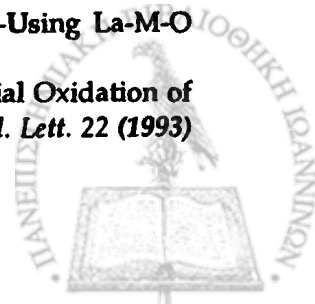
Η συνεισφορά των δύο τύπων οξυγόνου μπορεί να υπολογιστεί χωριστά παριστάνοντας γραφικά τον πειραματικό ρυθμό της αντίδρασης r σαν συνάρτηση του όρου $(P_{O_2})^{1/2}$ [62]. Οι τεταγμένες επί την αρχή ($P_{O_2}^{1/2} = 0$) των ευθειών που προκύπτουν αντιπροσωπεύουν τη συνεισφορά του οξυγόνου πλέγματος, αύξηση της οποίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με την ταυτόχρονη συνεισφορά της υπερφασικής και ενδοφασικής διεργασίας κατά την οξείδωση υδρογονανθράκων σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αντίστοιχα για τα οξειδία των περοβοκιτών [97, 28].

II. Μερική οξείδωση μεθανίου

Αρκετά περοβοκιτικά οξειδία έχουν μελετηθεί ως καταλύτες για τη μερική οξείδωση του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης ($CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$) [95, 146, 147,

¹⁴⁶ Slogtern A., Olsbye U., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas-Using La-M-O Catalysts", *Appl. Catal. A* 110 (1994) 99

¹⁴⁷ Hayakawa T., Andersen A.G., Shimizu M., Suzuki K., Takehira K., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over some Titanates based Perovskite Oxides", *Catal. Lett.* 22 (1993) 307

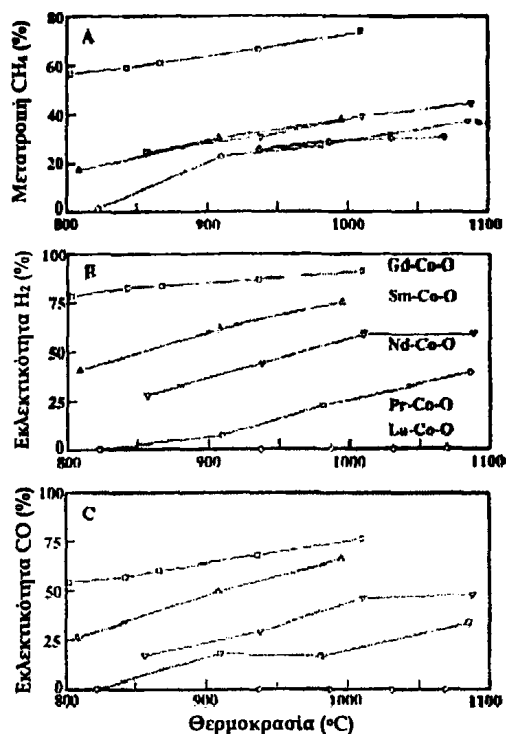


148]. Στην περίπτωση των καταλυτών La-M-O με $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Rh}$ υψηλότερη δραστηριότητα παρουσίασε ο περοβοκίτης LaRhO_3 με 95% μετατροπή και 98% εκλεκτικότητα προς CO ακόμα και ύστερα από 120 ώρες λειτουργίας στους 800 °C ενώ ο καταλύτης LaNiO_3 αδρανοποιήθηκε ύστερα από 17 ώρες λειτουργίας πιθανότατα λόγω σχηματισμού κωκ. Βελτιωμένη ήταν η δραστηριότητα που παρουσίασε το στερεό La-(Ni,Rh)-O σε σχέση με τον καταλύτη La-Ni-O. Ο καταλύτης LaCoO_3 έδωσε σαν προϊόν κυρίως CO_2 τις πρώτες 30 ώρες και στη συνέχεια CO ενώ αδρανοποίηση παρατηρήθηκε τις επόμενες 50 ώρες αντίδρασης [146].

Στη σειρά καταλυτών με γενικό τύπο $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, παρατηρήθηκε υψηλή δραστηριότητα στην καύση του μεθανίου για τα υλικά με $y > 0,1$ σε θερμοκρασία περίπου 873 K ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1073 K) η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ήταν υψηλή για παραγωγή αερίου σύνθεσης [148]. Αύξηση του y οδήγησε σε μεγαλύτερη δραστηριότητα για την καύση του μεθανίου και η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε αέριο σύνθεσης σε θερμοκρασία 1073 K παρουσιάστηκε για τον καταλύτη $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. Σε συνθήκες παραγωγής αερίου σύνθεσης η συνολική αντίδραση προχωρεί μέσω δύο διαδοχικών διαδικασιών: Κάποιες δραστικές θέσεις του καταλύτη καταλύουν την καύση του μεθανίου σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο και κάποιες άλλες καταλύουν τη μετατροπή (reforming) του μεθανίου προς $\text{CO} + \text{H}_2$ με συμμετοχή των προϊόντων H_2O και CO_2 του πρώτου βήματος σε ατμόσφαιρα φτωχή σε οξυγόνο. Τα σωματίδια Ni καθώς και η φάση NiO, η οποία διαχωρίζεται από την περοβοκίτικη δομή κατά την παρασκευή των δειγμάτων, δεν ανάγονται εύκολα σε Ni^0 σε υψηλή θερμοκρασία και ατμόσφαιρα φτωχή σε οξυγόνο. Έτσι το μεταλλικό νικέλιο που σχηματίζεται κατά το δεύτερο βήμα παρουσιάζει μεγάλη δραστηριότητα στην παραγωγή αερίου σύνθεσης.

Η μελέτη της περοβοκίτικης ομάδας LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) για τη μερική οξείδωση του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης έδειξε ότι το σύστημα Gd-Co-O παρουσίασε εξαιρετική δραστηριότητα (Σχήμα 1.13A). Ειδικότερα, σε θερμοκρασία 1009 K, με 73% μετατροπή του CH_4 , η εκλεκτικότητα σε CO και H_2 ήταν 79 και 81% αντίστοιχα [95].

¹⁴⁸ Hayakawa T., Harihara H., Andersen A.G., Suzuki K., Yasuda H., Tsunoda T., Hamakawa S., York A.P.E., Yoon Y.S., Shimizu M., Takehira K., "Sustainable Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ Catalyst prepared in situ for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", *Appl. Catal. A* 149 (1997) 391



Σχήμα 1.13 Καύση μεθανίου (A), Εκλεκτικότητα σε H₂ (B) και Εκλεκτικότητα σε CO (C) σε συστήματα LnCoO₃ που έχουν προ-αναχθεί σε θερμοκρασία 1023K (Σχήμα 6, [95]).

Λιγότερο δραστικοί ήταν οι καταλύτες Nd-Co-O και Sm-Co-O ενώ μόνο ίχνη CO και H₂ παρατηρήθηκαν για το σύστημα La-Co-O στις μελετούμενες συνθήκες αντίδρασης. Τα πειραματικά δεδομένα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι σε σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης η απόδοση σε H₂ και CO ήταν αντιστρόφως ανάλογη της ιονικής ακτίνας των σπάνιων γαιών Ln, για περοβοκίτες με τα ιόντα La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ στη θέση A και τα ιόντα Sm³⁺ και Gd³⁺ στη θέση B. Τη μεγαλύτερη απόδοση σε CO και H₂ εμφάνισε το σύστημα με Gd³⁺ που έχει τη μικρότερη ιονική ακτίνα σε αντίθεση με τον καταλύτη με La³⁺ (το μεγαλύτερο ιόν) για τον οποίο δεν παρατηρήθηκε παραγωγή συνθετικού αερίου.

Η αντίδραση μεθανίου και οξυγόνου σε κύτταρα καύσης στερεού ηλεκτρολύτη διερευνήθηκε από τον Yamada [149] και αναφέρθηκε ότι μπορούν να παραχθούν ταυτόχρονα μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και αέριο σύνθεσης χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα Co σε περοβοκίτη LaGaO₃ που χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης στην κάθοδο του κυττάρου. Συγκεκριμένα, η βέλτιστη σύσταση περοβοκίτη που απέφερε απόδοση σε CO και H₂ 16% και πυκνότητα ισχύος 242 mW cm⁻² ήταν La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O₃ παρά το γεγονός ότι το πάχος του ηλεκτροδίου

¹⁴⁹ Yamada T., Hiei Y., Akbay T., Ishihara T., Takita Y., "Simultaneous Generation of Synthesis Gas and Electric Power by Internal Reforming Fuel Cells utilizing LaGaO₃ based Electrolytes", *Solid State Ion.* 113 (1998) 253



του στερεού ηλεκτρολύτη ήταν μόλις 0,5 mm. Σημειώνεται επίσης ότι η μείωση της ισχύος δεν ήταν σημαντική όταν χρησιμοποιήθηκε αέρας αντί για οξυγόνο υπογραμμίζοντας τη σπουδαιότητα αυτών των κυττάρων καύσης με σκοπό την αναβάθμιση χρήσης του φυσικού αερίου.

Η μετατροπή του μεθανίου μελετήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας CO₂ ως οξειδωτικό (ξηρή μετατροπή) σε περοβοκίτες του νικελίου [150, 151, 152] σύμφωνα με την αντίδραση:



Σημαντική ήταν η δραστηριότητα του LaNiO₃ χωρίς σχηματισμό κωκ ενώ αδρανής εμφανίστηκε ο περοβοκίτης La₂NiO₄. Από τα μέλη της περοβοκίτικης σειράς La_{1-x}Sr_xNiO₃ (x = 0,0 -1,0) εκείνο που παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα ήταν το σύστημα La_{0,9}Sr_{0,1}NiO₃ με σχηματισμό κωκ στην επιφάνεια. Η βελτιωμένη απόδοση των υποκατεστημένων σε σχέση με τα μη-υποκατεστημένα με Sr υλικά πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία διπλών θέσεων στην επιφάνεια: La₂O₃ για προσρόφηση CO₂ και Ni^o για ενεργοποίηση του CH₄.

1.5.2 Αναγωγή οξειδίων του αζώτου NO_x

1.5.2.1 Διάσπαση του N₂O

Η διάσπαση του N₂O λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τα ακόλουθα στοιχειώδη βήματα [153]:



¹⁵⁰ Provendier H., Petit C., Estoumes C., Kiennemann A., "Dry Reforming of Methane. Interest of La-Ni-Fe Solid Solutions compared to LaNiO₃ and LaFeO₃", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 741

¹⁵¹ Nam J.W., Chae H., Lee S.H., Jung H., Lee K.Y., "Methane Dry Reforming over Well-Dispersed Ni Catalyst prepared from Perovskite-Type Mixed Oxides", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 843

¹⁵² Suzuki S., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K., Shishido T., Takehira K., "Sustainable Ni catalysts prepared by SPC method for CO₂ reforming of CH₄", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 783

¹⁵³ Swamy C.S., Christopher J., "Decomposition of N₂O on Perovskite-Related Oxides", *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34 (1992) 409



Ο ρυθμός διάσπασης μειώνεται από το προσροφημένο οξυγόνο, η εκρόφηση του οποίου (αντίδραση 1.19) βρέθηκε να είναι το ρυθμιστικό βήμα της συνολικής αντίδρασης [154]. Επομένως, ο ρυθμός αντίδρασης αναμένεται να εξαρτάται από τις παραμέτρους κυψελίδας του περοβοκίτη επειδή το μήκος και η ενέργεια του δεσμού M-O θα επηρεάζουν και το δεσμό M-O_(ads).

Η καταλυτική διάσπαση του N₂O σε άζωτο και οξυγόνο μελετήθηκε από τον Gunasekaran και τους συνεργάτες του σε υποκατεστημένους περοβοκίτες του γενικού τύπου La_{0,8}Sr_{0,2}MO_{3-δ} (M = Cr, Fe, Mn, Co, Y) [155] εκ των οποίων μέγιστη μετατροπή N₂O 90% σε θερμοκρασία 873K επιτεύχθηκε με το σύστημα του κοβαλτίου (La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-δ}). Η δραστηριότητα του τελευταίου βρέθηκε συγκρίσιμη με εκείνη του υλικού αναφοράς Pd/Al₂O₃ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 773 K. Ωστόσο, προσθήκη οξυγόνου στη ροή τροφοδοσίας (περίπου 4% O₂) είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της διάσπασης του N₂O κατά περίπου 13% στην περίπτωση του περοβοκίτικου υλικού ενώ δεν είχε καμία επίπτωση στην περίπτωση του Pd/Al₂O₃. Συμπληρωματικές μελέτες των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων, της μη-στοιχειομετρίας και της ικανότητας εκρόφησης οξυγόνου στα περοβοκίτικα οξείδια La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Mn, Fe, Co) επιβεβαίωσε τον οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα της αντίδρασης διάσπασης του N₂O [156, 157]. Επιπλέον, το αποτέλεσμα της προσθήκης οξυγόνου στη ροή τροφοδοσίας ήταν να εμποδίσει τη συνολική αντίδραση μετατροπής του N₂O, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες στοιχειώδεις αντιδράσεις (1.15)-(1.19).

1.5.2.2 Διάσπαση του NO

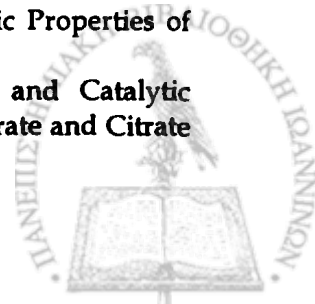
Η διάσπαση του NO σε N₂ και O₂ (2NO → N₂ + O₂) ευνοείται θερμοδυναμικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 1300 K. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η διάσπαση του

¹⁵⁴ Kameswari N., Swamy C.S. in: "Advances in Catalysis Science and Technology", Eds.: Rao T.S.R., Wiley, New York, 1985, p. 259

¹⁵⁵ Gunasekaran N., Rajadurai S., Carberry J.J., "Catalytic Decomposition of Nitrous-Oxide over Perovskite-Type Solid Oxide Solutions and Supported Noble-Metal Catalysts", *Catal. Lett.* 35 (1995) 373

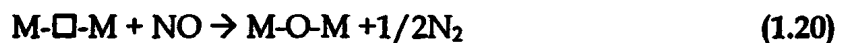
¹⁵⁶ Nakamura T., Misono M., Yoneda Y., "Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed-Oxide Catalysts (La_{1-x}Sr_xCoO₃)", *Chem. Lett.* (1981) 1589

¹⁵⁷ Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Comparative-Study of the Solid-State and Catalytic Properties of La_{2-x}Sr_xNiO_{4-λ} Perovskites (x = 0.00-1.50) Prepared by the Nitrate and Citrate methods", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 87 (1991) 3291

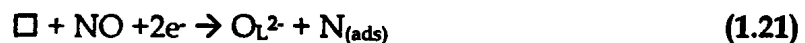


NO περιλαμβάνει την διάσπαση του NO σε άζωτο και οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια το άζωτο εκροφάται από την επιφάνεια ως N₂ ενώ το οξυγόνο συγκρατείται ισχυρά στην επιφάνεια. Επομένως, καταλύτες δραστικοί για την παραπάνω αντίδραση θα πρέπει να έχουν την ικανότητα όχι μόνο να προσροφούν και να διασπούν το NO αλλά και να ευνοούν την εκρόφηση του οξυγόνου. Για το σκοπό αυτό έχει μελετηθεί μεγάλη ποικιλία συστημάτων όπως μέταλλα, απλά και μικτά οξειδία μετάλλων και ζεόλιθοι στους οποίους έχουν προστεθεί διάφορα μέταλλα μέσω ιοντοεναλλαγής [158, 159].

Ικανοποιητική και σχετικά σταθερή για αρκετές ώρες λειτουργίας ήταν η απόδοση αρκετών περοβοκιτικών οξειδίων του Mn, Co, Fe [160] καθώς και των σχετικών υλικών YBa₂Cu₃O_{7-x} [161] σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 750 K για την αντίδραση διάσπασης του NO. Τα αποτελέσματα μπορούν να συνοψιστούν στην παρακάτω ακολουθία αντιδράσεων η οποία περιλαμβάνει χημειορόφηση του NO σε μοριακή μορφή καθώς και υπό διάσπαση [162]:



(\square = κενότητα οξυγόνου)



(O_L = οξυγόνο πλέγματος)



Ο Teraoka και οι συνεργάτες του [163] μελέτησαν την επίδραση της μερικής πίεσης του NO και του O₂ και του χρόνου παραμονής (W/F) στη δραστηριότητα των περοβοκιτών La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ και La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃. Η αντίδραση διάσπασης του NO

¹⁵⁸ Armor J.N., "Catalytic Removal of Nitrogen-Oxides - Where are the opportunities", *Catal. Today* 26 (1995) 99

¹⁵⁹ Iwamoto M., "Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen - Progress in 1994", *Catal. Today* 29 (1996) 29

¹⁶⁰ Teraoka Y., Fukuda H., Kagawa S., "Catalytic Activity of Perovskite-Type Oxides for the Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide", *Chem. Lett.* (1990) 1

¹⁶¹ Shimada H., Miyama S., Kuroda H., "Decomposition of Nitric-Oxide over Y-Ba-Cu-O Mixed-Oxide Catalysts", *Chem. Lett.* (1988) 1797

¹⁶² Happel J., Hnatow M., Bajars L., in: "Base Metal Oxide Catalysts", *Dekker, New York, 1977*, p. 117

¹⁶³ Teraoka Y., Harada T., Kagawa S., "Reaction Mechanism of Direct Decomposition of Nitric Oxide over Co- and Mn-based Perovskite-Type Oxides", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94* (1998) 1887

ήταν πρακτικά πρώτης τάξης ως προς το NO στην περιοχή 0,1-0,5% (κ.δ.) NO ενώ παρατηρήθηκε μείωση της δραστηριότητας παρουσία αέριου οξυγόνου μέχρι 9% (κ.δ.). Η τάξη αντίδρασης βρέθηκε αρνητική και παίρνει τιμές μεταξύ -0,16 και -0,82 ανάλογα με τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής και τον καταλύτη. Ο μηχανισμός που προτάθηκε θεωρεί ότι ένα ζεύγος γειτονικών κενοτήτων οξυγόνου κοντά στην επιφάνεια αποτελεί μια ενεργή θέση. Η αντίδραση των μορίων NO στις ενεργές θέσεις θεωρείται ότι συμβαίνει σε ένα βήμα (κινητική 1ης τάξης). Το NO προσροφάται στην κενότητα μαζί με ένα άτομο οξυγόνου. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα ροή e⁻ από το κατιόν B που βρίσκεται σε θέση γειτονική της κενότητας προς το μόριο NO με αποτέλεσμα τη δημιουργία NO⁻ και την οξειδωση του κατιόντος B (Co³⁺ → Co⁴⁺, Mn³⁺ → Mn⁴⁺, Ni²⁺ → Ni³⁺). Μόλις προσροφηθεί και ένα δεύτερο μόριο NO, ένα μόριο N₂ ελευθερώνεται στην αέρια φάση με την αλληλεπίδραση δύο γειτονικών ομάδων NO⁻ [164]. Η εκρόφηση του οξυγόνου, η οποία ρυθμίζεται αφενός από την ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης και αφετέρου από τη δημιουργία δύο κενοτήτων (□), αντιστοιχεί σε μια διαδικασία στην οποία λαμβάνουν μέρος τέσσερα ηλεκτρόνια ως εξής:



Λόγω της εύκολης μεταβολής των οξειδωτικών καταστάσεων των d-ιόντων B⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ / Bⁿ⁺ (B = Mn, Co, Ni) και της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αντίστοιχων στερεών περοβοσκιτών, η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται ομαλά και δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας.

1.5.2.3 Αναγωγή NO από CO

Τα οξειδία του αζώτου (NO_x) σχηματίζονται σε διεργασίες καύσης όπως για παράδειγμα σε μηχανές εσωτερικής καύσης καθώς και κατά την καύση του άνθρακα σε βιομηχανικά συγκροτήματα, όπως π.χ. σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς. Οι χημικοί μετασχηματισμοί των οξειδίων NO_x στην ατμόσφαιρα παριστάνονται στο Σχήμα 1.14. Το NO οξειδώνεται ταχύτατα προς NO₂ ενώ ρίζες όπως OH* και HO₂ συμβάλλουν περαιτέρω στη μετατροπή του NO₂ προς HNO₂ και HO₂NO₂. Τα οξειδία του αζώτου

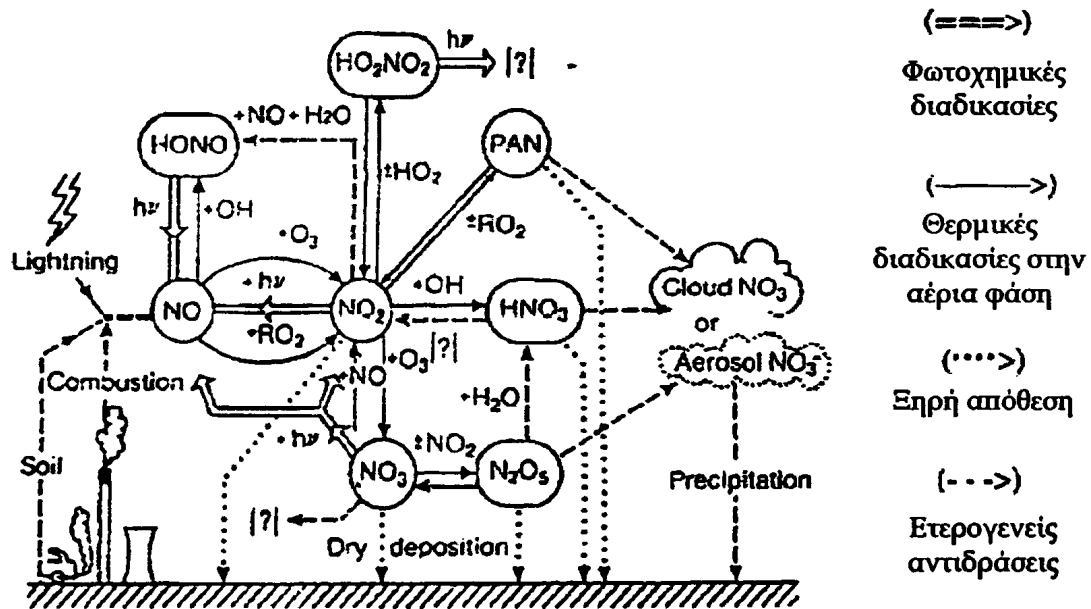
¹⁶⁴ Fierro J.L.G., de la Banda J.F.G., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 28 (1986) 265



συντελούν επίσης στη δημιουργία όξινης βροχής. Με φωτοχημική οξείδωση προκαλούν τη δημιουργία όζοντος μέσω των παρακάτω αντιδράσεων [165]



Το τελικό προϊόν θεωρείται επιβλαβερτικό για αναπνευστικό σύστημα των έμβιων όντων.



Σχήμα 1.14 Χημικοί μετασχηματισμοί των οξειδίων NO_x στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 1, [175]).

Κρίνεται επομένως σημαντική η μείωση της εκπομπής οξειδίων του αζώτου και κυρίως του μονοξειδίου του αζώτου που αποτελεί το 95% της συνολικής ποσότητας NO_x που προέρχονται από κινητές και ακίνητες πηγές ρύπανσης. Σε διεργασίες καύσης υπάρχουν δύο τρόποι για τη μείωση των εκπομπών NO_x : (α) *πρωτογενείς μέθοδοι* όπου τροποποιείται η ίδια η διαδικασία της καύσης, όπως για παράδειγμα η καύση ρευστοποιημένης κλίνης (*FBC, Fluidised Bed Combustion*) αλλά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (1023-1173 K) έτσι ώστε να καταστέλλεται ο σχηματισμός οξειδίων του αζώτου και (β) *δευτερογενείς μέθοδοι* όπου τα αέρια που εκλύονται καθαρίζονται με διάφορες μεθόδους, όπως για παράδειγμα η εκλεκτική

¹⁶⁵ Kondo Y., Kitada T., Koike M., Kawakami S., Makino Y., "Nitric-Oxide and Ozone in the Free Troposphere over the Western Pacific-Ocean", *J. Geophysical Res.*, 98 (1993) 20527

καταλυτική αναγωγή των NO_x με αμμωνία, χρησιμοποιώντας καταλύτες των μετάλλων μετάπτωσης, που οδηγεί σε παραγωγή αζώτου και νερού [166].

Τα περοβοκίτικα οξείδια έχουν θεωρηθεί εξαιρετικοί καταλύτες σε διεργασίες απορρόπησης των καυσαερίων, ιδιαίτερα εκείνοι που περιέχουν La και ένα μέταλλο μετάπτωσης όπως Co ή Mn [167]. Επιπλέον μπορούν να χαρακτηριστούν εν δυνάμει αντικαταστάτες των ευγενών μετάλλων έναντι των οποίων πλεονεκτούν λόγω του μικρού κόστους αυτών και της μεγάλης σταθερότητας ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χρήση CO [168, 169, 170], ή/και H_2 [171], NH_3 [172] και υδρογονανθράκων [173] ως αναγωγικών ήταν οι σημαντικότερες περιπτώσεις που μελετήθηκαν για την καταλυτική αναγωγή του NO. Έχει μελετηθεί επίσης η αναγωγή του NO με C_2H_4 [174] σε περοβοκίτικα οξείδια ABO_3 με Co, Mn, Fe, Cr, Al, Sn και Ti στη θέση B καθώς και η αναγωγή του NO από C_3H_6 [175, 176].

Λόγω της γενικότερης απαίτησης για μείωση της συγκέντρωσης και των δύο ανεπιθύμητων ρύπων NO και CO, ο κύριος όγκος της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με την αναγωγή του NO αναφέρεται στην αντίδραση αναγωγής NO από CO. Από άποψη μηχανισμού, η αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$ φαίνεται να προχωρεί μέσω

¹⁶⁶ Lindstedt A., Stromberg D., Abul Milh M., "High-Temperature Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Carbon-Monoxide and Hydrogen over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ Perovskites (M=Fe, Co) during Reducing and Oxidizing Conditions", *Appl. Catal. A* 116 (1994) 109

¹⁶⁷ Dry M.E., in: "Catalysis, Science and Technology", Eds.: Anderson J.R., Boudart M., Vol. 1, Springer, Berlin, 1981, p. 159

¹⁶⁸ Ökal M., Oukaci R., Marcelin G., Agarwal S.K., "Steady-state Isotopic Transient Kinetic-Analysis (ssitka) Investigation of NO Reduction with CO over Perovskite Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2930

¹⁶⁹ Skoglundh M., Lowendahl L., Jansson K., Dahl L., Nygren M., "Characterization and Catalytic Properties of Perovskites with Nominal Compositions $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ ", *Appl. Catal. B* 3 (1994) 259

¹⁷⁰ Belessi V.C., Trikalitis P.N., Ladavos A.K., Bakas T.V., Pomonis P.J., "Structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ system ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35$) for the $\text{NO}+\text{CO}$ reaction", *Appl. Catal. A* 177 (1999) 53

¹⁷¹ Ferri D., Forni L., Dekkers M.A.P., Nieuwenhuys B.E., "NO reduction by H_2 over perovskite-like mixed oxides", *Appl. Catal. B* 16 (1998) 339

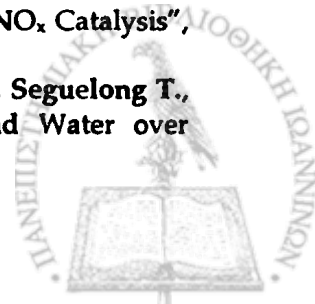
¹⁷² Rosynek M.P., Magnuson D.T., "Preparation and Characterization of Catalytic Lanthanum Oxide", *J. Catal.* 46 (1977) 402

¹⁷³ Bond G.C., Namijo S.N., "An Improved Procedure for Estimating the Metal-Surface Area of Supported Copper-Catalysts", *J. Catal.* 118 (1989) 507

¹⁷⁴ Harada T., Teraoka Y., Kagawa S., "Perovskite-type Oxides as Catalysts for Selective Reduction of Nitric Oxide by Ethylene", *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 505

¹⁷⁵ Fritz A., Pitchon V., "The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis", *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1

¹⁷⁶ Menezo J.C., Inkari S., Bertin T., Barbier J., Davias-Bainier N., Noirot R., Seguelong T., "Catalytic Reduction of NO by Propene in the Presence of Oxygen and Water over $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.39}\text{MnO}_3$ -alumina mixtures", *Appl. Catal. B* 15 (1998) L1



σχηματισμού N_2O και αλάτων του ισοκυανικού οξέως στην επιφάνεια του στερεού [72]. Αν ο μηχανισμός αυτός ισχύει, τότε θα πρέπει να αναπτυχθούν περοβοκίτες που θα ευνοούν την απευθείας οξείδωση του CO. Το τελευταίο πιθανόν να είναι εφικτό με κατάλληλη επιλογή των κατιόντων στα περοβοκίτικα οξείδια, με τροχιακά κατάλληλης ενέργειας και συμμετρία ικανή να ενεργοποιήσει τα μόρια CO για την αντίδραση οξείδωσης και όχι για το σχηματισμό ισοκυανικών ομάδων.

Ομάδες περοβοκίτικων οξειδίων που έχουν μελετηθεί για την καταλυτική τους δραστηριότητα στην αντίδραση $NO+CO$, είναι οι εξής:

- $La_{1-x}FeO_3$ [170]. Το μη υποκατεστημένο οξείδιο $LaFeO_3$ παρουσίασε τη χαμηλότερη δραστηριότητα ενώ τα διαγράμματα *Arrhenius* έδειξαν δύο διακριτές περιοχές δραστηριότητας: η πρώτη σε χαμηλές θερμοκρασίες με μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και η δεύτερη σε υψηλές θερμοκρασίες με μικρή ενέργεια. Ο ρυθμός παραγωγής N_2O παρουσίασε μέγιστο σε $320^\circ C$.
- $LaCoO_3$ [177, 168]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε παραγωγή N_2O ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $360^\circ C$ παραγωγή N_2 .
- $LaMO_3$ και $La_{1-x}Sr_xMO_3$, $M = Fe, Co, Mn, Cr, Ni$) [178, 179]. Στην πρώτη δημοσίευση [178] αναφέρεται ότι η δραστηριότητα εξαρτάται από το B κατιόν και ακολουθεί τη σειρά $Cr < Mn < Fe < Co > Ni$ ενώ η υποκατάσταση με Sr οδηγεί σε μείωσή της. Όμως, τα πειραματικά αποτελέσματα των *Shen* και *Weng* έδειξαν ότι περισσότερο δραστήριος ήταν ο καταλύτης $LaFeO_3$ και η υποκατάσταση με Sr ενίσχυσε τη δραστηριότητα στα συστήματα του Mn, Co, και Ni ενώ την υποβάθμισε στην περίπτωση των υλικών του Fe [179].
- $La_{1-x}Sr_xAl_{1-2y}Cu_yRu_yO_3$ [169]. Οι καταλύτες μελετήθηκαν για τη δραστηριότητά τους στην αναγωγή του NO με δύο μίγματα αντιδρώντων: (α) $NO/CO/C_3H_6/O_2/N_2$ και (β) $NO/CO/N_2$. Η θερμοκρασία όπου επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του NO μειώθηκε από τους 534 σε $333^\circ C$ όταν στους καταλύτες προστέθηκε Sr και Ru. Παρουσία οξυγόνου, η μετατροπή του NO μειώθηκε ραγδαία ενώ απουσία οξυγόνου η μείωση ήταν λιγότερο εμφανής.

¹⁷⁷ Simonot L., Garin F., Maire G., "A comparative study of $LaCoO_3$, Co_3O_4 and a mix of $LaCoO_3-Co_3O_4$. 2. Catalytic properties for the $CO+NO$ reaction", *Appl. Catal. B* 11 (1997) 181

¹⁷⁸ Mizuno N., Tanaka M., Misono M., "Reaction between Carbon-Monoxide and Nitrogen Monoxide over Perovskite-Type Mixed Oxides", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88* (1992) 91

¹⁷⁹ Shen S.T., Weng H.S., "Comparative study of catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over the $La_{1-x}Sr_xBO_3$ (B = Mn, Fe, Co, Ni) catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2654

- $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ [180]. Η μείωση των ζευγών Cu/Ru και η ταυτόχρονη αύξηση του Co οδήγησε σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών στην αντίδραση NO+CO αλλά αύξησε την εκλεκτικότητα σε N_2 και μείωσε εκείνη του N_2O .
- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ [181]. Η κινητική της αντίδρασης NO+CO παρουσίασε μια σχετικά πολύπλοκη συμπεριφορά που διαφοροποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε μικρό ή μεγάλο βαθμό υποκατάστασης x του La από Sr. Η μετατροπή του CO προχωρεί σχεδόν παράλληλα με τη μετατροπή του NO με μικρή όμως υστέρηση ως προς τη μετατροπή του CO που οδηγεί σε παραγωγή N_2O . Η κινητική ανάλυση αποκάλυψε ότι το NO προσροφάται πιο ισχυρά σε δείγματα με έλλειμμα οξυγόνου (μεγάλες τιμές x) και ασθενέστερα σε δείγματα με πλεόνασμα οξυγόνου (μικρές τιμές x) στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλες τιμές x το πλεονάζον οξυγόνο δηλητηριάζει την αντίδραση.
- $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ [182]. Στο σύστημα αυτό μελετήθηκε αναλυτικά ο μηχανισμός της αντίδρασης NO+CO. Το πρώτο βήμα της αντίδρασης περιλαμβάνει, σύμφωνα με τους συγγραφείς, οξείδωση του CO από το οξυγόνο της επιφάνειας του καταλύτη ακολουθούμενη από την προσρόφηση του NO και διάσπαση αυτού στην επιφάνεια. Τέλος, το προσροφημένο N_2 αποδίδει με τρεις παράλληλες πορείες N_2O , N_2 και $\text{NCO}_{(\text{ads})}$. Επομένως, η ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ των NO, CO φαίνεται να λαμβάνει χώρα έμμεσα και περιλαμβάνει επιφανειακή κενότητα οξυγόνου. Σημειώνεται επίσης ότι η υποκατάσταση του La με Ce στην περοβοκιτική δομή οδήγησε σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας λόγω της μικρότερης ευκινησίας του οξυγόνου από το πλέγμα. Η δραστηριότητα επανέρχεται για $x \geq 0,05$ λόγω της παρουσίας φάσης οξειδίου του Ce.
- La_2CuO_4 [183] και $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ [184]. Ένας διαφορετικός μηχανισμός αντίδρασης εμφανίζεται στο σύστημα La_2CuO_4 : η δραστηριότητα αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μέχρι ένα επίπεδο όπου σταθεροποιείται ενώ το στερεό

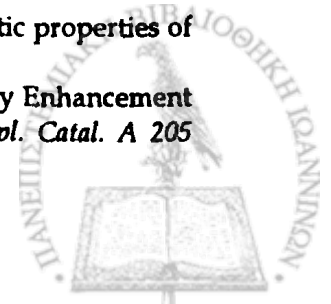
¹⁸⁰ Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygren M., "Synthesis and catalytic properties of perovskite-related phases in the La-Sr-Co-Cu-Ru-O system", *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 97

¹⁸¹ Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Mechanistic aspects of NO+CO reaction on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.00-1.50$) perovskite-type oxides", *Appl. Catal. A* 165 (1997) 73

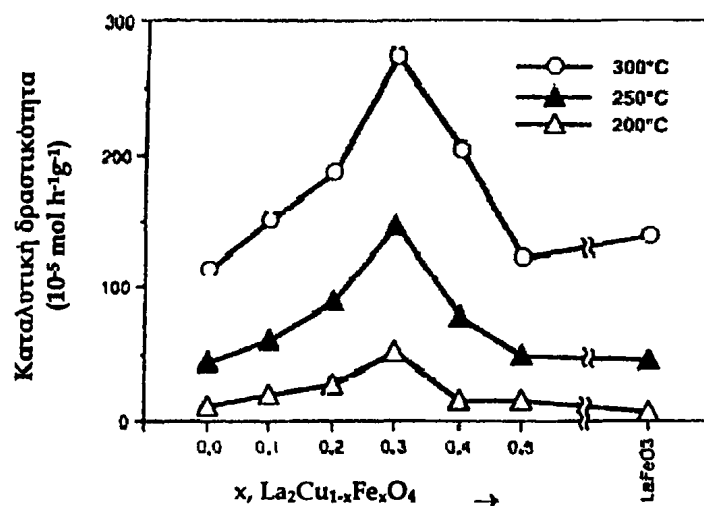
¹⁸² Forni L., Oliva C., Barzetti T., Selli E., Ezerets A.M., Vishniakov A.V., "FT-IR and EPR Spectroscopic Analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ Perovskite-Like Catalysts for NO Reduction by CO", *Appl. Catal. B* 13 (1997) 35

¹⁸³ Peter S.D., Garbowski E., Guilhaume N., Perrichon V., Primet M., "Catalytic properties of La_2CuO_4 in the CO+NO reaction", *Catal. Lett.* 54 (1998) 79

¹⁸⁴ Peter S.D., Garbowski E., Guilhaume N., Perrichon V., Primet M., "Activity Enhancement of mixed Lanthanum-Copper-Iron-Perovskites in the NO+CO Reaction", *Appl. Catal. A* 205 (2001) 147



ανάγεται με το σχηματισμό Cu^0 και La_2O_3 . Στις συνθήκες αυτές οι ανηγμένες θέσεις του χαλκού Cu^0 αποτελούν τις ενεργές θέσεις της αντίδρασης $\text{NO}+\text{CO}$. Οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η αναγωγή αυτή, και η επακόλουθη ενεργοποίηση του καταλύτη, δεν καθορίζονται από τη στοιχειομετρία στο μίγμα των αντιδρώντων επειδή μπορούν να συμβούν επίσης σε οξειδωτικές συνθήκες αντίδρασης όταν το NO είναι σε περίσσεια σε σχέση με το CO [183]. Όσον αφορά τους υποκατεστημένους με Cu περοβοκίτες $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ η καταλυτική δραστηριότητα τριπλασιάστηκε όταν το περιεχόμενο ποσοστό Fe ήταν 30% (Σχήμα 1.15). Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην αυξημένη επιφανειακή συγκέντρωση του μεταλλικού χαλκού που σχηματίζεται στις συνθήκες της αντίδρασης και μπορεί να θεωρηθεί ως το κύριο ενεργό συστατικό των δειγμάτων στην αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$ [184].

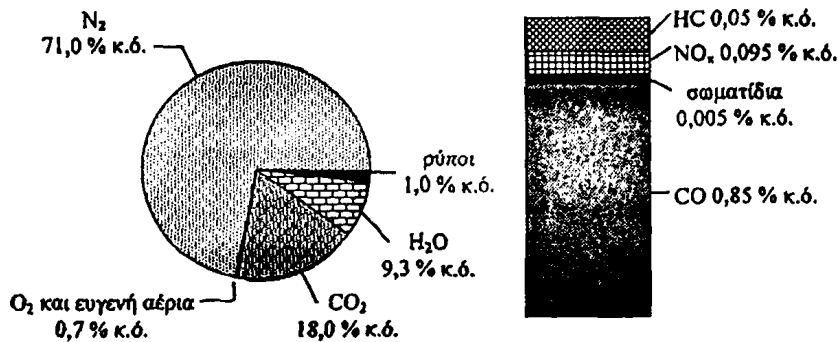


Σχήμα 1.15 Ειδική καταλυτική δραστηριότητα ($\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) στην αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$ (Σχήμα 5, [184]).

1.5.2.4 Τριοδικοί καταλύτες

Η ποσότητα των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων (HC), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x), που αποτελούν και τους σημαντικότερους ρύπους της ατμόσφαιρας, εξαρτάται από την ακριβή σύσταση του καυσίμου και τον τρόπο καύσης αυτού. Μια εικόνα της τάξης μεγέθους αυτών μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 1.16, όπου δίνεται η σύσταση των καυσαερίων που εκπέμπονται από βενζινοκινητήρες εσωτερικής καύσης, όπου η ανάφλεξη του μίγματος καυσίμου-αέρα πραγματοποιείται με σπινθήρα. Τα δεδομένα αυτά, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη παραγωγή και κίνηση οχημάτων στον κόσμο κάθε

χρόνο, οδηγούν σε σημαντική επιβάρυνση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη θέσπιση νομοθετικών διατάξεων για τον περιορισμό εκπομπής των παραπάνω ρύπων [185]. Για παράδειγμα η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε νέα όρια εκπομπών για βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα που κατασκευάστηκαν μετά το 1996. Ορισμένα στοιχεία για τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών στην Ευρωπαϊκή Ένωση περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.2.



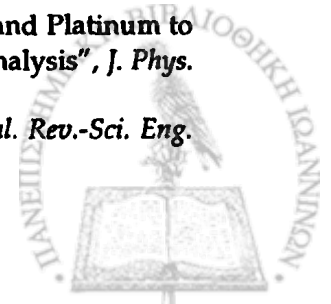
Σχήμα 1.16 Τυπική σύσταση των καυσαερίων που εκπέμπονται από ένα βενζινοκινητήρα [185].

Στα μέσα της δεκαετίας του '70, η τοποθέτηση καταλύτη στην εξάτμιση των αυτοκινήτων αποτέλεσε το έναυσμα μιας νέας εποχής εφαρμογής καταλυτών για τη ρύθμιση των εκπεμπόμενων αερίων από κινητές και ακίνητες πηγές. Ωθηση στο φαινόμενο αυτό έδωσε η ανάπτυξη των τριοδικών καταλυτών (*Three-Way Catalysts*, TWC) για ταυτόχρονη μετατροπή των NO_x, CO και υδρογονανθράκων (HC) [186, 187]. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνται από σωματίδια ευγενών μετάλλων (Pt, Pd ή Rh) σε κεραμικό υπόστρωμα σταθεροποιούμενο με οξειδία του La ή του Ba. Προστίθεται επίσης ανάλογη ποσότητα Ce που δρα αφενός ως δεξαμενή οξυγόνου και αφετέρου για να επιτευχθεί καλή διασπορά της μεταλλικής φάσης. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή δραστηριότητα, σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε δηλητηρίαση από οξειδία του θείου.

¹⁸⁵ Μπουρικός Κ., "Περιβαλλοντική Κατάλυση, Τόμος Ι. Καταλυτικές Διεργασίες Αντιρρύπανσης"

¹⁸⁶ Ward T.R., Alemany P., Hoffmann R., "Adhesion of Rhodium, Palladium, and Platinum to Alumina and the Reduction of NO on the Resulting Surfaces - A Theoretical-Analysis", *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7691

¹⁸⁷ Taylor K.C., "Nitric-Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems", *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35(4) (1993) 457



Ωστόσο, το υψηλό κόστος και η έλλειψη κοιτασμάτων ευγενών μετάλλων θέτουν περιορισμούς στη χρήση τους. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν διάφορα περοβσκιτικά οξειδία ABO_3 τα οποία βρέθηκαν να παρουσιάζουν συγκρίσιμη δραστηριότητα, ως τριοδικοί καταλύτες με τους καταλύτες ευγενών μετάλλων [99, 188].

Γενικά, η εκπομπή CO , HC και NO_x εξαρτάται από το λόγο *αέρα προς καύσιμο* (A/F , air-to-fuel ratio) ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$\frac{A}{F} = \frac{\text{Μάζα αέρα που καταναλώνεται από τη μηχανή}}{\text{Μάζα καυσίμου που καταναλώνεται από τη μηχανή}} \quad (1.27)$$

Έχει υπολογιστεί ότι ο στοιχειομετρικός λόγος είναι περίπου ίσος με 14,6. Αν λόγος είναι μικρότερος από αυτή την τιμή, ο κινητήρας δουλεύει με περίσσεια καυσίμου ενώ στην αντίθετη περίπτωση ο κινητήρας δουλεύει με περίσσεια αέρα. Μέγιστη μετατροπή και για τους τρεις ρύπους επιτυγχάνεται όταν η σύσταση των καυσαερίων διατηρείται σταθερή και περίπου ίση με το στοιχειομετρικό λόγο για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της έκτασης των αναγωγικών και οξειδωτικών αντιδράσεων στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των οχημάτων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής [175]:



Η αντίδραση των NO , CO και C_xH_y πραγματοποιείται ανάλογα με το μίγμα αερίου/καυσίμου [189]. Οποιαδήποτε απόκλιση προς την κατεύθυνση εμπλουτισμού με καύσιμο οδηγεί σε μείωση της μετατροπής του CO και των υδρογονανθράκων λόγω της μη διαθεσιμότητας οξυγόνου ενώ με άλλους καταλύτες οι ίδιες συνθήκες οδηγούν σε μείωση της αναγωγής του NO προς N_2 λόγω της αυξημένης παραγωγής NH_3 σε μεγάλες συγκεντρώσεις CO . Το γεγονός ότι η μετατροπή του NO μειώνεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα δημιουργεί πρόβλημα σε καταλύτες όταν η μηχανή λειτουργεί με πλεόνασμα οξυγόνου, όπως για παράδειγμα στις μηχανές εσωτερικής

¹⁸⁸ Peter S.D., Garbowski E., Perrichon V., Primet M., "NO reduction by CO over aluminate-supported perovskites", *Catal. Lett.* 70 (2000) 27

¹⁸⁹ Howitt C., Pitchon V., Maire G., "Influence of Oxygen on the Performance of a 3-Way Catalyst", *J. Catal.* 154 (1995) 47

καύσης. Η δραστηριότητα αυτών των καταλυτών βελτιώνεται αισθητά με προσθήκη HC στο μίγμα ακόμα και σε πολύ οξειδωτική ατμόσφαιρα.

Πίνακας 1.2 Ανώτατα όρια εκπεμπόμενων ρύπων (g/Km) για βενζινοκίνητα αυτοκίνητα και πρότυπες εκπομπές πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση

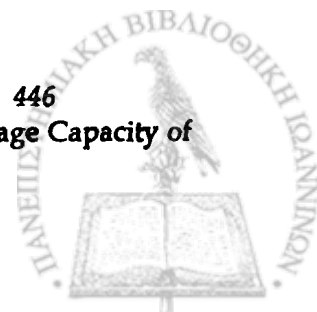
Ρύπος/Έτος	1997	2000	2005
<i>Βενζινοκίνητα αυτοκίνητα</i>			
CO	2,7	2,3	1,0
HC	0,341	0,20	0,10
NO _x	0,252	0,15	0,08
<i>Πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα</i>			
CO	1,06	0,64	0,50
HC + NO _x	0,71	0,56	0,30
NO _x	0,566	0,50	0,25
Σωματίδια	0,08	0,05	0,025

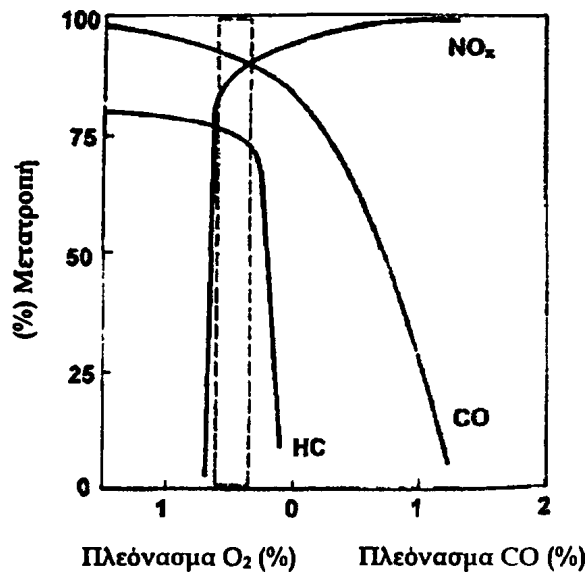
Με ενσωμάτωση ευγενών μετάλλων (Pt, Pd, Rh) στην περοβοκτιτική δομή επιτυγχάνεται σταθεροποίηση του μετάλλου και δεν υπάρχει κίνδυνος τήξης ή αντίδρασης με το στερεό υπόστρωμα με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης του καταλύτη. Η παραπάνω ιδέα εφαρμόστηκε από τον *Sorenson* [190] για την παρασκευή καταλυτών ταυτόχρονης αναγωγής του NO και οξείδωσης του CO και υδρογονανθράκων. Εξαιρετικής δραστηριότητας αποδείχτηκε να είναι ο καταλύτης (La_{0,6}Si_{0,4})(Co_{0,94}Pt_{0,03}Rh_{0,03})O₃ με τον οποίο η καταλυτική αναγωγή του NO_x έφτασε σε ποσοστό 90% παρουσία περίσσειας CO, ενώ ικανοποιητική οξείδωση των HC και του CO παρατηρήθηκε κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία O₂: καύσιμα. Όπως παριστάνεται στο *Σχήμα 1.17*, ο περοβοκίτης αυτός επιτυγχάνει μείωση και των τριών ρύπων σε ποσοστό 80% ή και παραπάνω.

Πρόσφατα μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης μικρής ποσότητας Rh σε περοβοκίτη LaMnO_{3,15} στις καταλυτικές του ιδιότητες. Ο περοβοκίτης που παρασκευάστηκε (LaMn_{0,976}Rh_{0,024}O_{3,15}) παρουσίασε υψηλή δραστηριότητα ως τριοδικός καταλύτης σε μίγμα CO + NO + C₃H₆ [191]. Στον *Πίνακα 1.3* φαίνονται οι θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται 10, 50 και 80% μετατροπή των τριών αέριων ρύπων.

¹⁹⁰ Sorenson S.C., Wronkiewicz J.A., Sis L.B., Wirtz G.P., *Ceram. Bull.* 53 (1974) 446

¹⁹¹ Guilhaume N., Primet M., "Three-way Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity of Perovskite LaMn_{0,976}Rh_{0,024}O_{3+delta}", *J. Catal.* 165 (1997) 197





Σχήμα 1.17 Μετατροπή των NO_x , CO και υδρογονανθράκων σε καταλύτη $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,94}\text{Pt}_{0,03}\text{Rh}_{0,03})\text{O}_3$. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την ισχυρή επίδραση του πλεονάζοντος οξυγόνου στην απομάκρυνση των τριών ρύπων (Σχήμα 12, [1]).

Το ρόδιο αποτελεί σημαντικό συστατικό του καταλύτη για την αναγωγή του NO ενώ τα ιόντα Mn^{3+} ευνοούν την πλήρη οξείδωση του CO και του C_3H_6 . Οι *Guilhaume* και *Prinet* μετέβαλλαν τον παράγοντα στοιχειομετρίας ($s = (2\text{O}_2 + \text{NO}) / (\text{CO} + 9\text{C}_3\text{H}_6)$) από τιμές που αντιστοιχούν σε αναγωγικές συνθήκες ($s = 0,46$) σε τιμές που αντιστοιχούν σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες ($s = 2,18$) με μεγάλο εύρος διακύμανσης του μίγματος τροφοδοσίας. Οι διακυμάνσεις αυτές είχαν ελάχιστη επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα, γεγονός που σημαίνει ότι το πλεονάζον οξυγόνο απομακρύνεται εύκολα και αναπληρώνεται από το οξυγόνο του πλέγματος για να αντισταθμίσει τις μεταβολές στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος: σε θερμοκρασία 673 K, το οξυγόνο αυτό καταναλώνεται από το CO προς παραγωγή CO_2 ενώ το στερεό $\text{La}(\text{Mn}, \text{Ru})\text{O}_{3,15}$ μετασχηματίζεται σε $\text{La}(\text{Mn}, \text{Ru})\text{O}_3$.

Πρόσθετα πειράματα, από την ίδια ερευνητική ομάδα, με παρουσία 10% ατμού στο μίγμα τροφοδοσίας έδειξαν αδρανοποίηση του καταλύτη. Η αδρανοποίηση αυτή εξηγήθηκε με βάση τα ακόλουθα: (α) το νερό προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια του καταλύτη και δηλητηριάζει τις ενεργές θέσεις και (β) το H_2 που παράγεται από τη μετατροπή του νερού δεν προσροφάται πάνω στο οξείδιο και επομένως δεν μπορεί να ευνοήσει την αναγωγή του NO. Το τελευταίο δεν ισχύει για τριοδικούς καταλύτες με ευγενή μέταλλα, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή

δραστικότητα σε αντιδράσεις αυτού του είδους ενώ ταυτόχρονα διατηρούν την ικανότητά τους να προσροφούν υδρογόνο και να ανάγουν το μονοξείδιο του αζώτου.

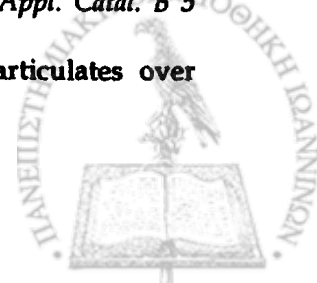
Πίνακας 1.3 Θερμοκρασία (°C) όπου επιτυγχάνεται 10, 20 και 80% μετατροπή των NO, CO και C₃H₆ με καταλύτες LaMnO_{3,15} και (LaMn_{0,976}Rh_{0,024}O_{3,15})

Αέριο	Μετατροπή	LaMnO _{3,15}	(LaMn _{0,976} Rh _{0,024} O _{3,15})
CO	T ₁₀	225	190
	T ₅₀	290	230
	T ₈₀	330	245
NO	T ₁₀	>500	240
	T ₅₀	-	265
	T ₈₀	-	290
C ₃ H ₆	T ₁₀	285	240
	T ₅₀	340	265
	T ₈₀	385	280

Περοβοκίτες με αλκάλια και αλκαλικές γαίες εμφανίζουν επίσης σημαντική καταλυτική δραστηριότητα για την καύση σωματιδίων αιθάλης σε μηχανές εσωτερικής καύσης η οποία μάλιστα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των απλών οξειδίων μετάλλων [192]. Η θερμοκρασία ανάφλεξης μειώνεται περισσότερο από 200 °C παρουσία του περοβοκίτη. Μερική υποκατάσταση στην Α θέση της περοβοκίτικης δομής ABO₃ με κάλιο βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα για την παραπάνω αντίδραση. Χρησιμοποιώντας καταλύτη LaCoO₃, με μερική υποκατάσταση του La με K, Na ή Cs, η δραστηριότητα βελτιώθηκε κατά την ακόλουθη σειρά Cs > K > Na [193]. Η απομάκρυνση της αιθάλης εννοείται επίσης από την παρουσία NO_x στο μίγμα τροφοδοσίας και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στο σημείο της διεπιφάνειας όπου έρχονται σε επαφή η αιθάλη και το NO.

¹⁹² Teraoka Y., Nakano K., Kagawa S., Shangguan W.F., "Simultaneous Removal of Nitrogen-Oxides and Diesel soot Particulates Catalyzed by Perovskite-Type Oxides", *Appl. Catal. B* 5 (1995) L181

¹⁹³ Hong S.S., Yang J.S., Lee G.D., "Catalytic Combustion of Carbon Particulates over Perovskite-Type Oxides", *React. Kinet. Catal. Lett.* 66 (1999) 305



1.6 Σκοπός της διατριβής

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που επιχειρήθηκε στο 1° κεφάλαιο προκύπτει ότι οι απλοί ή υποκατεστημένοι περοβοκίτες εμφανίζουν σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. Ιδιαίτερη δραστικότητα παρουσιάζουν οι περοβοκίτες με γενικό τύπο LaMO_3 , όπου $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ και Fe . Η υποκατάσταση του La^{3+} με ένα δισθενές κατιόν, π.χ. Sr^{2+} , έχει σαν συνέπεια τη δημιουργία μικτών οξειδωτικών καταστάσεων M^{3+}/M^{4+} στο στερεό οι οποίες έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον ως κέντρα καταλυτικής δράσης. Επίσης, σημαντική επίδραση έχει η υποκατάσταση στη Β θέση οπότε προκύπτουν ενώσεις της μορφής $\text{LaM}'_{1-x}\text{M}''_x\text{O}_3$, όπως για παράδειγμα οι περοβοκίτες $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ που παρουσιάζουν ιδιαίτερη δραστικότητα. Τέλος, προσθήκη μικρών ποσοτήτων ευγενών μετάλλων στη δομή, π.χ. Rh ή Pt βελτιώνει ακόμα περισσότερο τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών. Διαφαίνεται ότι συστήματα στα οποία συμβαίνει υποκατάσταση τόσο στην Α θέση με ένα ιόν ίδιας περίπου ιονικής ακτίνας αλλά διαφορετικού σθένους, π.χ. La^{3+} και Sr^{2+} , καθώς και στη Β θέση με ένα κατιόν ίδιας ακτίνας και σθένους και ταυτόχρονα, μικρή προσθήκη ευγενών μετάλλων, οδηγεί σε εξαιρετικά ενδιαφέρουσες και δραστικές δομές στην κατάλυση.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η υποκατάσταση ενός τρισθενούς μετάλλου (La) στην Α- θέση από δισθενές κατιόν (Sr) παρόμοιας ιοντικής ακτίνας, σε περοβοκίτικά οξείδια με σίδηρο ή μαγγάνιο στη θέση Β. Η υποκατάσταση του La από Sr πραγματοποιείται σταδιακά με στόχο την πλήρη μελέτη της επίδρασης της υποκατάστασης στις επιφανειακές και καταλυτικές ιδιότητες των υλικών. Μελετήθηκαν τα συστήματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,00, 0,15, 0,30, 0,40, 0,60, 0,70, 0,80$ και $0,90$) τόσο από άποψη δομικών ιδιοτήτων όσο και από άποψη καταλυτικής δραστικότητας για τις αντιδράσεις αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου από μονοξείδιο του άνθρακα, καύσης του μεθανίου και αναγωγής του πρωτοξειδίου του αζώτου με μεθάνιο.

Επίσης, μελετάται το σύστημα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ ($x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6$ και $0,8$) στο οποίο μέρος του O έχει αντικατασταθεί με Cl . Τέτοια υλικά δεν έχουν μελετηθεί εκτεταμένα και οι σχετικές πληροφορίες είναι σχετικά αλληλοσυγκρουόμενες, κυρίως σε θέματα καταλυτικής δραστικότητας.

Κεφάλαιο 2^ο

Παρασκευή και χαρακτηρισμός υλικών

2.1 Περιγραφή της μεθόδου παρασκευής

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η συνθετική πορεία τριών ομάδων περοβοκτιών του γενικού τύπου ABX_3 , όπου $A = La$ ή La και Sr , $B = Fe$ ή Mn και $X = O$ ή O και Cl . Κάθε ομάδα περιλαμβάνει ένα αρχικό υλικό που περιέχει μόνο La στην A θέση ενώ τα υπόλοιπα έχουν υποστεί μερική υποκατάσταση του La από Sr . Συγκεκριμένα, τα υλικά που παρασκευάστηκαν κατανέμονται στις ακόλουθες τρεις ομάδες:

- (Α) $La_{1-x}Sr_xFeO_{3,5}$ με $x = 0,00, 0,15, 0,30, 0,40, 0,60, 0,70, 0,80$ και $0,90$ (8 δείγματα)
(Β) $La_{1-x}Sr_xMnO_{3,5}$ με $x = 0,00, 0,15, 0,30, 0,40, 0,60, 0,70, 0,80$ και $0,90$ (8 δείγματα) και
(Γ) $La_{1-x}Sr_xFeO_{3,5}Cl_x$ με $x = 0,00, 0,20, 0,40, 0,60$ και $0,80$ (5 δείγματα)

2.1.1 Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

Η γενική μέθοδος παρασκευής της περοβσκιτικής σειράς με Fe στη θέση B της περοβσκιτικής δομής περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα [194]: (α) Ανάμιξη των νιτρικών αλάτων $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Ferak), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) σε κατάλληλες αναλογίες. Στον Πίνακα 2.1 φαίνονται οι ακριβείς ποσότητες των πρόδρομων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή 5 g τελικού υλικού. (β) Θέρμανση του μίγματος των πρόδρομων υλικών σε συνθήκες περιβάλλοντος, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 3 °C/min, μέχρι τους 400 °C, και παραμονή 2 ωρών για να επιτευχθεί διάσπαση και απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων. (γ) Θέρμανση του μίγματος από τους 400 °C στους 900 °C με ρυθμό 2 °C/min και παραμονή τεσσάρων ωρών σε αυτή τη θερμοκρασία. (δ) Ψύξη και λειοτριβήση των δειγμάτων με στόχο την ομογενοποίησή τους και (ε) Τελική έψηση των υλικών στους 1000 °C με αργό ρυθμό 1 °C/min και παραμονή για 4 h. (στ) Ψύξη και τελική λειοτριβήση των δειγμάτων. Η σύσταση των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν καθώς και οι κωδικοί των δειγμάτων, με τους οποίους θα αναφερόμαστε στα αντίστοιχα υλικά στα επόμενα τμήματα της διατριβής, περιλαμβάνονται στον ακόλουθο Πίνακα 2.1.

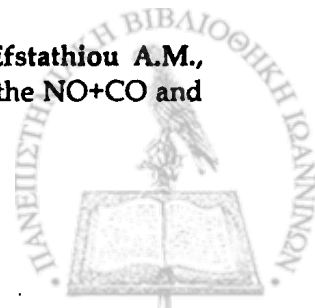
Πίνακας 2.1 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή 5 g περοβσκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

ΥΛΙΚΟ	ΚΩΔΙΚΟΣ	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(\text{g})$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{LaFeO}_{3\pm\delta}$	LSFO1	8,9189	0,0000	8,3213
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO2	7,8293	0,6736	8,5936
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO3	6,6658	1,3929	8,8844
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO4	5,8454	1,9000	9,0894
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO5	4,0855	2,9880	9,5292
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO6	3,1401	3,5724	9,7655
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO7	2,1466	4,1865	10,0137
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	LSFO8	1,1013	4,8327	10,2750

2.1.2 Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

Για τα υλικά της σειράς αυτής ακολουθήθηκε πειραματική πορεία παρασκευής όμοια με εκείνη της προηγούμενης περοβσκιτικής σειράς των οξειδίων με βάση το

¹⁹⁴ Belessi V.C, Costa C.N., Bakas T.V., Anastasiadou T., P.J. Pomonis, Efstathiou A.M., "Catalytic behavior of La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic systems for the NO+CO and NO+CH₄+O₂ (lean-NOx) reactions", *Catalysis Today* 59 (2000) 347



σίδηρο. Παρασκευάστηκαν οχτώ δείγματα με αρχικά αντιδραστήρια $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (*Ferak*) και $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Riedel-de Haën*) σε κατάλληλες αναλογίες που φαίνονται στον Πίνακα 2.2 μαζί με τη σύσταση και τον κωδικό των δειγμάτων.

Πίνακας 2.2 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή 5 g περοβοκτιών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

ΥΛΙΚΟ	ΚΩΔΙΚΟΣ	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(\text{g})$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	LSMO1	8,9525	0,0000	5,1896
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO2	7,8597	0,6763	5,3601
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO3	6,6926	1,3985	5,5421
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO4	5,8694	1,9079	5,6706
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO5	4,1031	3,0008	5,9461
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO6	3,1539	3,5882	6,0942
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO7	2,1563	4,2055	6,2498
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	LSMO8	1,1064	4,8552	6,4136

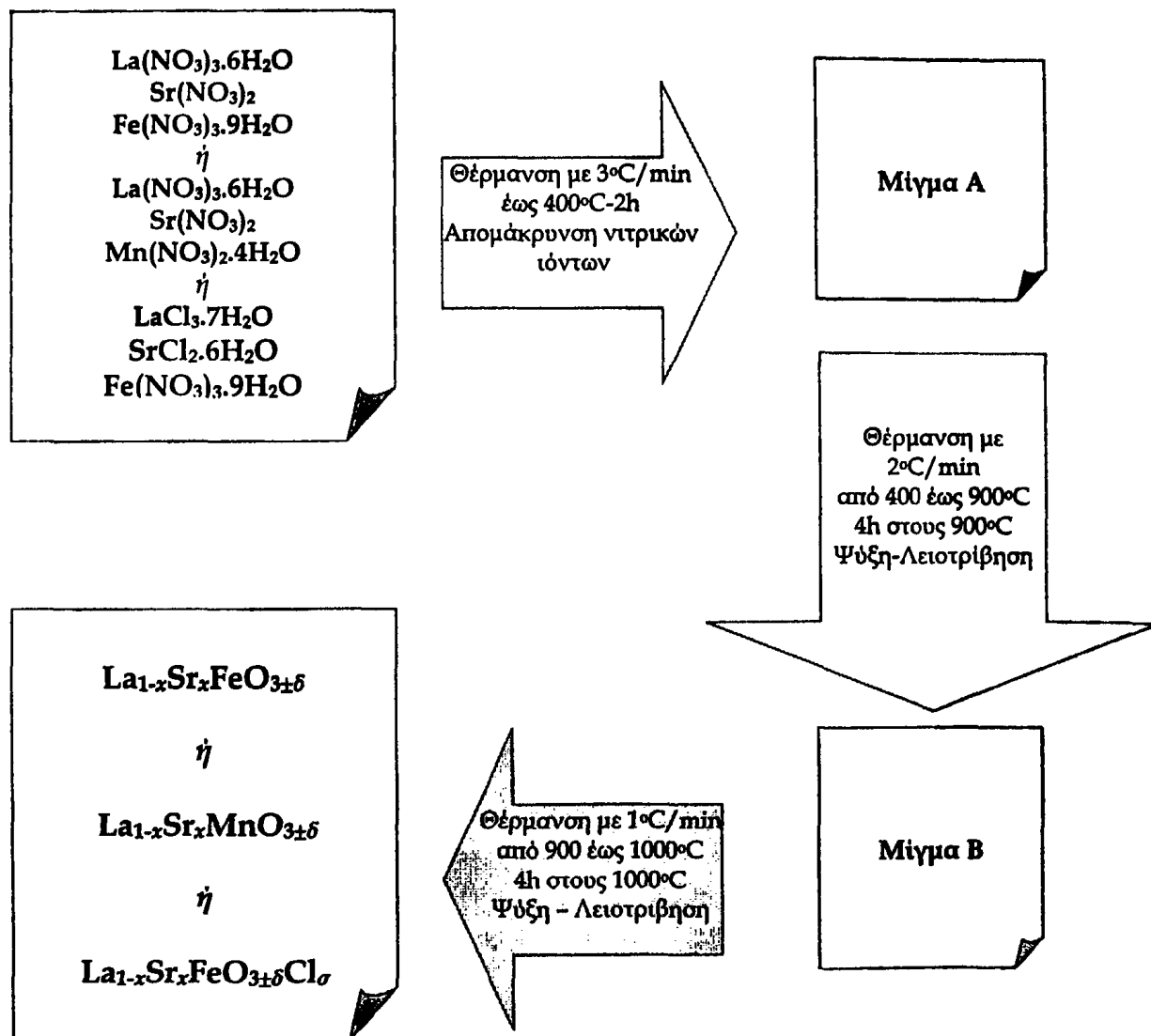
2.1.3 Παρασκευή περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$

Η ιδιαιτερότητα της τρίτης περοβσκιτικής σειράς συνίσταται στην απόπειρα ενσωμάτωσης στην περοβσκιτική δομή ιόντων Cl στη θέση των ιόντων οξυγόνου με στόχο την παρασκευή χλωρο-οξειδικών περοβσκιτών. Χρησιμοποιήθηκε νιτρικό άλας του Fe, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*), ενώ ως πηγή La και Sr χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα χλωριούχα άλατα $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*) και $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*). Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων για παρασκευή 5 g περοβσκιτή φαίνονται στον Πίνακα 2.3. Τα επόμενα βήματα της μεθόδου ήταν όμοια με εκείνα που περιγράφηκαν στην ομάδα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$.

Πίνακας 2.3 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή 5 g περοβσκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$

ΥΛΙΚΟ	ΚΩΔΙΚΟΣ	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{LaFeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$	LSFOC1	5,7116	0,0000	6,2133
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$	LSFOC2	4,8268	0,8663	6,5635
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$	LSFOC3	3,8364	1,8361	6,9556
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$	LSFOC4	2,7201	2,9292	7,3975
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$	LSFOC5	1,4523	4,1705	7,8993

Η μέθοδος παρασκευής, όπως εφαρμόστηκε και στις τρεις ομάδες περοβοκίτων, παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Περιγραφή της μεθόδου παρασκευής των περοβοκίτων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$.

2.2 Περιγραφή των μεθόδων χαρακτηρισμού των υλικών

Για το χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάσθηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- **Περίθλαση ακτίνων-Χ** για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα και προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τη μέθοδο *Rietveld* για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων.
- **Φασματοσκοπία Mössbauer** για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων του σιδήρου στις περοβοκτιτικές ομάδες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$.
- **Ιωδομετρική ανάλυση** για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μαγγανίου στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις στην περοβοκτιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.
- **Ποροσιμετρία αζώτου (Μέθοδος Ενός Σημείου)** για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών.
- **Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Οξυγόνου (O_2 /TPD)** για τη μελέτη της προσρόφησης και εκρόφησης οξυγόνου από τα δείγματα και των τριών περοβοκτιτικών ομάδων.
- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)** για τη μελέτη και σύγκριση της υφής των επιφανειών των οξειδικών, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και χλωρο-οξειδικών, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ δειγμάτων και τη μελέτη των επιφανειών των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

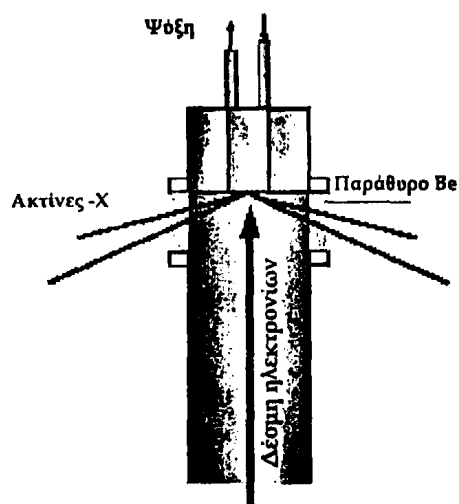
Λεπτομερής αναφορά για την κάθε τεχνική και τα αποτελέσματά της παρατίθενται στη συνέχεια.

2.2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

2.2.1.1 Θεωρητικό μέρος

Οι ακτίνες-Χ (*Röntgen* 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=10^{-10}$ m και παράγονται με τον βομβαρδισμό ενός μετάλλου από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η διαδικασία παραγωγής ακτίνων-Χ παριστάνεται στο Σχήμα 2.2. Η επιβράδυνση της δέσμης κατά τη πρόσκρουση αυτής με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας καλούμενο *Bremsestrahlung* (*Bremse*: επιβράδυνση, *Strahlung*: εκπομπή) στο οποίο κυριαρχούν οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπόντων ηλεκτρονίων

με τα άτομα του μετάλλου κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας. Εάν η ηλεκτρονιακή θέση που πληρώνεται είναι στην Κ στοιβάδα ($n=1$) οι ακτίνες Χ καλούνται Κ-ακτινοβολία. Παρόμοια, για μεταπτώσεις στην L ($n=2$) και Μ ($n=3$) στοιβάδα, έχουμε L και Μ ακτινοβολία αντίστοιχα. Σχηματικά η βασική αρχή εκπομπής ακτίνων-Χ φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



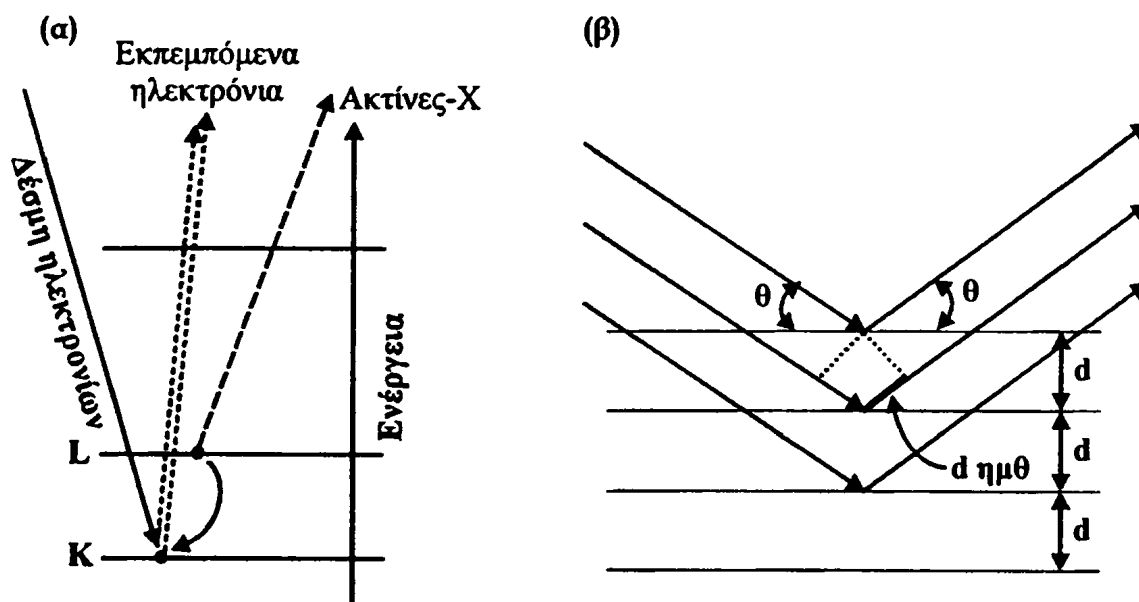
Σχήμα 2.2 Παραγωγή ακτίνων-Χ με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου από δέση ηλεκτρονίων. Το βηρύλλιο είναι διαφανές στις ακτίνες-Χ λόγω του μικρού αριθμού ηλεκτρονίων στα άτομα αυτού και χρησιμοποιείται σαν παράθυρο.

Το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Καθώς η δέση των ακτίνων-Χ προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο στρώμα της κρυσταλλικής επιφάνειας, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο στρώμα κ.ο.κ. και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες-Χ έχουν μία ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δε συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.

Η απαίτηση για συμβολή εκφράστηκε από τον *Bragg* [195] και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή και ως νόμος του *Bragg*:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

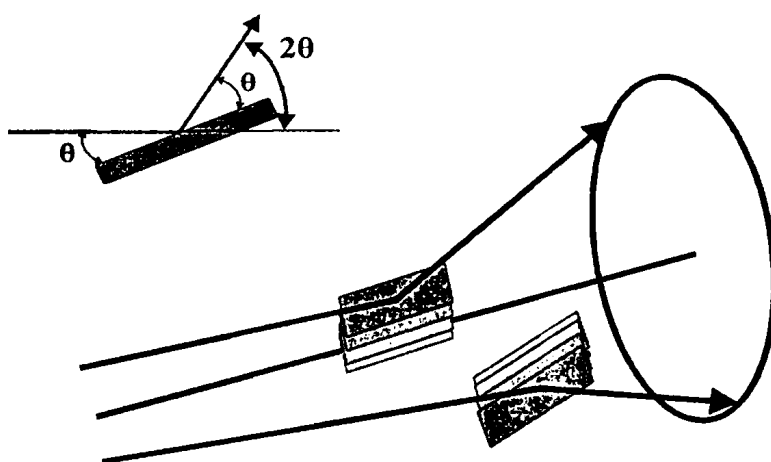
όπου λ - το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d_{hkl} - η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση, θ - η γωνία πρόσπτωσης και n - μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Συνήθως δεν υπάρχουν διαθέσιμοι μεγάλοι κρύσταλλοι ενός υλικού με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται το δείγμα με μορφή σκόνης σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους *Peter Debye* και *Paul Scherrer*. Βασικές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής είναι (α) η χρήση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ και (β) η χρήση δείγματος σωματιδίων με μεγάλο αριθμό κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού το οποίο περιστρέφεται προκειμένου να εξασφαλίζεται η τυχαία διεύθυνση των κρυστάλλων. Έτσι καθώς το περιστρεφόμενο δείγμα ακτινοβολείται, παράγονται κώνοι ανακλώμενων ακτίνων Χ, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση (α) βασικής αρχής εκπομπής ακτίνων-Χ και (β) σκέδαση της δέσμης των ακτίνων-Χ από διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα (νόμος του *Bragg*).

2.2.1.2 Πειραματικό μέρος

Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων υλικών σε μορφή σκόνης για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες-Χ στην περιοχή γωνιών $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε συσκευή Brüker D8 Advance, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Ο έλεγχος του γωνιομέτρου έγινε με πρότυπο δείγμα SiO $_2$. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καρτών ASTM (*American Standards for Testing Materials*).



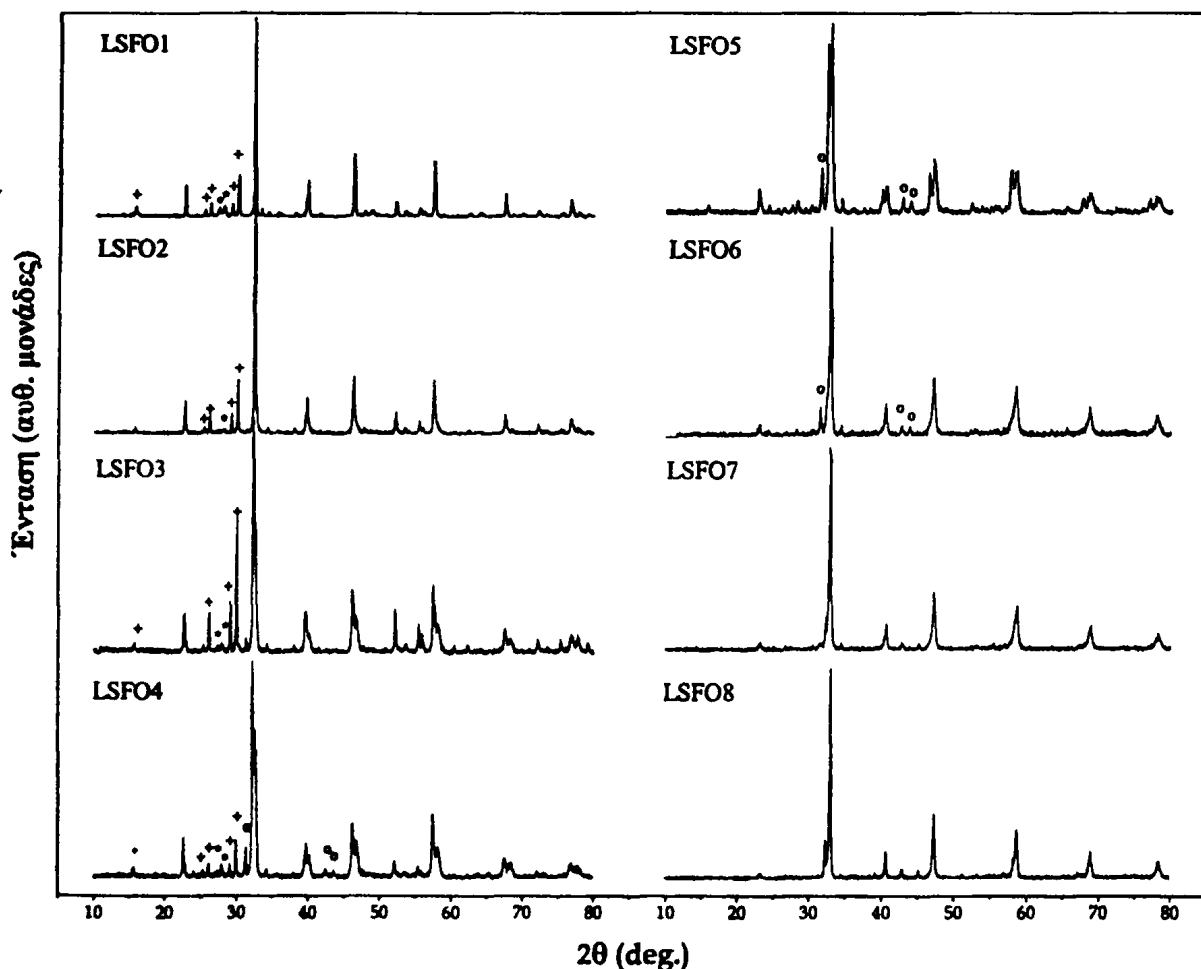
Σχήμα 2.4 Περιθλαση ακτίνων-Χ από κρυσταλλικά επίπεδα (hkl) με τυχαίους προσανατολισμούς, σύμφωνα με τη μέθοδο Debye-Scherrer.

2.2.1.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση πειραμάτων XRD

Τα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων-Χ των περοβοκιτικών υλικών La $_1-x$ Sr $_x$ FeO $_{3\pm\delta}$, La $_1-x$ Sr $_x$ MnO $_{3\pm\delta}$ και La $_1-x$ Sr $_x$ FeO $_{3\pm\delta}$ Cl $_x$ παριστάνονται αντίστοιχα στα Σχήματα 2.5, 2.7 και 2.8 ενώ οι κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 2.4. Αναλυτικά για κάθε ομάδα υλικών αναφέρονται τα ακόλουθα:

(A) La $_1-x$ Sr $_x$ FeO $_{3\pm\delta}$: Σε όλα τα δείγματα της ομάδας αυτής παρατηρήθηκε η παρασκευή μικτών οξειδίων, χωρίς καθαρή περοβοκιτική φάση. Συγκεκριμένα, στο πρώτο δείγμα (για $x = 0,0$) ανιχνεύθηκε ως κύρια φάση η περοβοκιτική φάση LaFeO $_3$ (PDF 74-2203) με ομάδα χώρου συμμετρίας *R3nm* και δευτερεύουσες φάσεις La $_2$ O $_3$ (PDF 83-1344) και La(OH) $_3$ (PDF 36-1481). Για μεγαλύτερους βαθμούς υποκατάστασης, στα δείγματα LSFO2 και LSFO3, ανιχνεύθηκαν οι περοβοκιτικές φάσεις La $_{0,8}$ Sr $_{0,2}$ FeO $_3$ (PDF card 35-

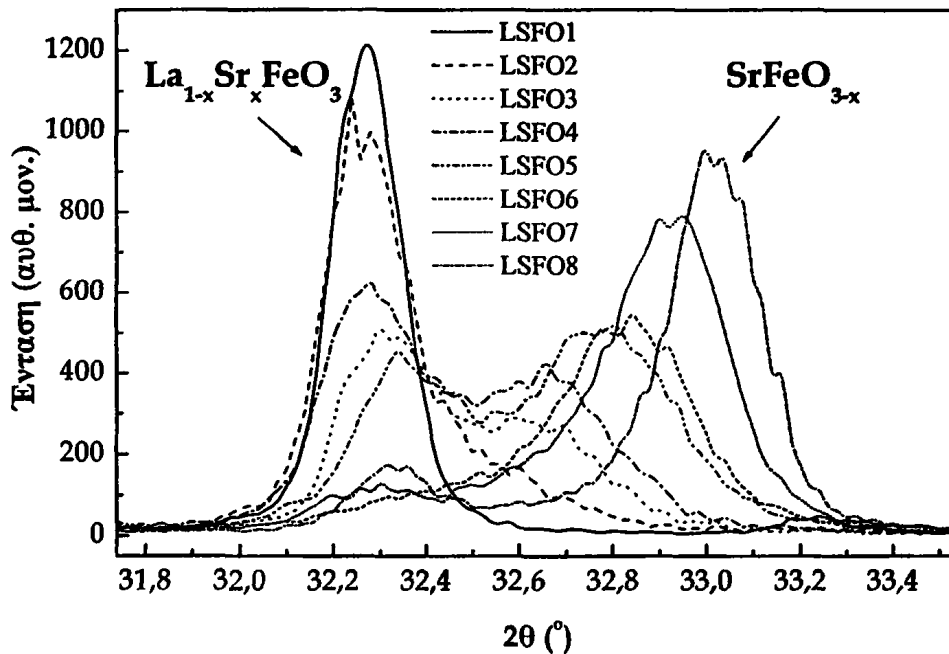
1408) με ομάδα χώρου συμμετρίας $Pbnm$ και $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1960) σε ορθορομβική συμμετρία $Pbnm$ αντίστοιχα καθώς και οι φάσεις La_2O_3 και $\text{La}(\text{OH})_3$. Στο υλικό LSFO4 ανιχνεύθηκε η περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1961) με ομάδα χώρου συμμετρίας $R-3c$, ίχνη της φάσης La_2O_3 και η φάση SrLaFeO_4 με τετραγωνική συμμετρία $I4/mmm$. Επιπλέον, για όλα τα δείγματα με βαθμό υποκατάστασης $x \geq 0,30$ εκτός από την περοβοκιτική φάση αρχίζει να εμφανίζεται και η κρυσταλλική φάση SrFeO_{3-x} (PDF 40-0906) με ομάδα χώρου συμμετρίας $Pb3m$. Στο πέμπτο και έκτο δείγμα της ομάδας (LSFO5 και LSFO6) ανιχνεύτηκαν αντίστοιχα οι φάσεις $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1963) και $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1964) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ καθώς και η φάση SrLaFeO_4 . Τέλος, στα μέλη LSFO7 και LSFO8 της σειράς ανιχνεύθηκαν μόνο οι φάσεις $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$ και SrFeO_{3-x} .



Σχήμα 2.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. La_2O_3 (+), $\text{La}(\text{OH})_3$ (*), SrLaFeO_4 (o).

Στο Σχήμα 2.5 σημειώνονται μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στις φάσεις La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ και SrLaFeO_4 . Οι υπόλοιπες κορυφές αντιστοιχούν στην περοβοκιτική

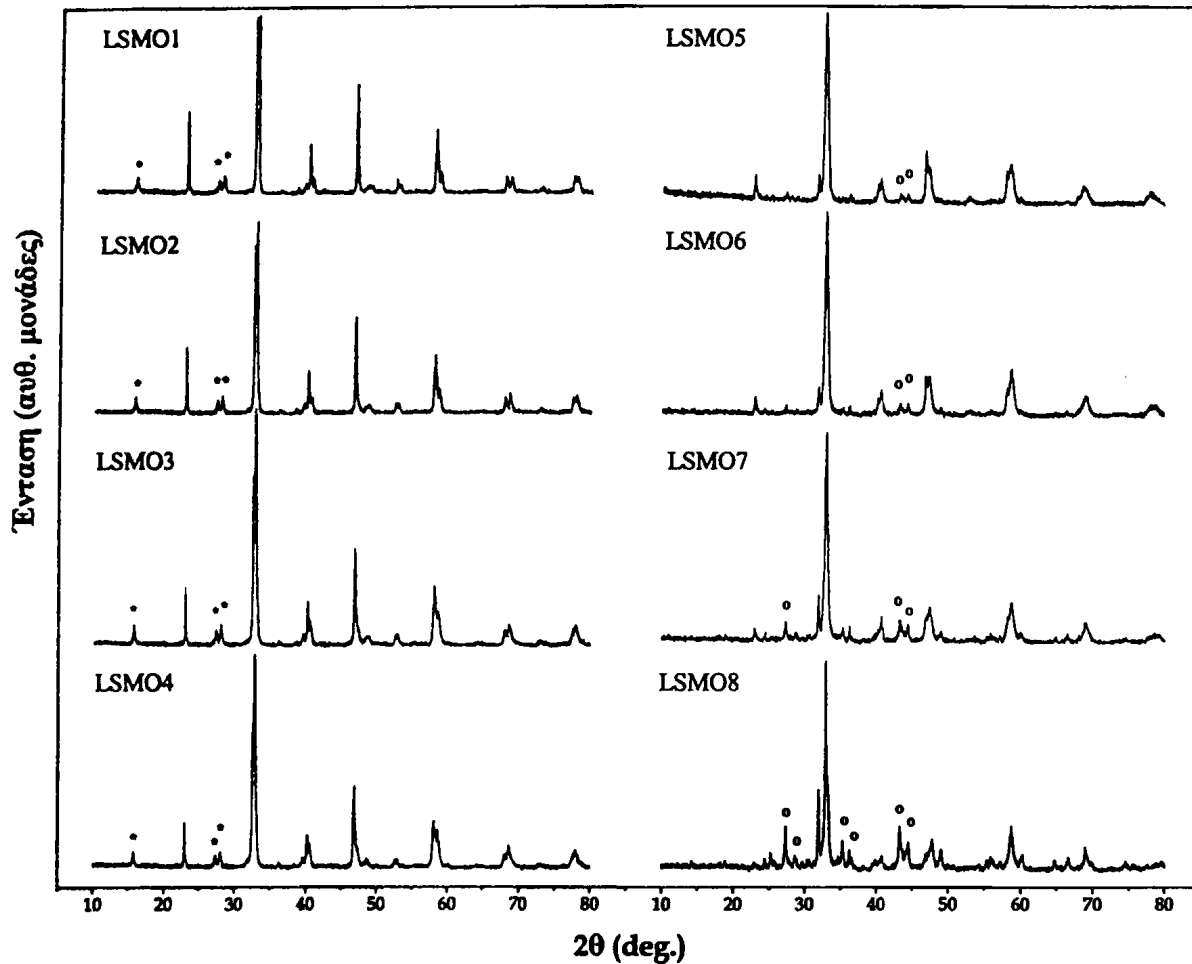
φάση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και τη φάση SrFeO_{3-x} . Ο διαχωρισμός των δύο τελευταίων φάσεων παριστάνεται στο Σχήμα 2.6 που αποτελεί παρουσίαση της κορυφής με τη μεγαλύτερη ένταση ($32,0-33,5^\circ$) της οποίας η μορφή (διχασμός σε δύο επιμέρους κορυφές) παρουσιάζεται σε όλες τις κορυφές της περοβσκιτικής φάσης. Η αριστερή κορυφή ($32,2-32,4^\circ$) αντιστοιχεί στην πλούσια σε La περοβσκιτική φάση ενώ η δεξιά ($32,8-33,0^\circ$) αντιστοιχεί στη φάση SrFeO_{3-x} [196].



Σχήμα 2.6 Κύρια κορυφή των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Διακρίνεται βαθμιαία μετάβαση από τη φάση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (αριστερά) στη φάση SrFeO_{3-x} (δεξιά) καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x .

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x του La από Sr, ελαττώνεται η ένταση της αριστερής κορυφής και αυξάνεται αντίστοιχα η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στη φάση SrFeO_{3-x} , γεγονός που οφείλεται στη μετάβαση του συστήματος από μια κατάσταση πλούσια σε La σε μια κατάσταση πλούσια σε Sr.

¹⁹⁶ Leontiou A.A., Ladavos A.K., Bakas T.V., Vaimakis T.C., Pomonis P.J., "Reverse Uptake of Oxygen from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ Perovskite-type Mixed Oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$)", *Appl. Cat. A* 241 (2003) 143



Σχήμα 2.7 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. $\text{La}(\text{OH})_3$ (*), Sr_2MnO_4 (o).

(B) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$: Τα διαγράμματα XRD (Σχήμα 2.7) δείχνουν ότι δεν έχει σχηματισθεί καθαρή περοβοκιτική φάση. Παρασκευή καθαρής περοβοκιτικής φάσης με τη συμβατική κεραμική μέθοδο έχει παρατηρηθεί σε συστήματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ μόνο για $x < 0,6$ [197, 198, 199]. Στο πρώτο δείγμα LSMO1 ανιχνεύτηκε ως κύρια φάση η περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ (PDF 82-1152) με ομάδα χώρου συμμετρίας $R-3c$ και η φάση $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF 36-1481). Στο πρώτο υποκατεστημένο με Sr δείγμα (LSMO2) ανιχνεύθηκε η περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (PDF 40-1100) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ και η φάση $\text{La}(\text{OH})_3$. Παρόμοια, στα δείγματα με $x = 0,30$ και $0,40$

¹⁹⁷ Nitadori T., Kurihama S., Misono M., "Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3, \text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3, \text{La}_{1-x}\text{Hf}_x\text{MnO}_3$ ", *J. Catal.* 98 (1986) 221

¹⁹⁸ Cherapanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I., "Phase Equilibria in the La-Sr-Mn-O System", *Journal of Solid State Chemistry* 134 (1997) 38

¹⁹⁹ Kikuchi K., Chiba H., Kikuchi M., Syono Y., "Syntheses and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) Perovskite", *Journal of Solid State Chemistry* 146 (1999) 1

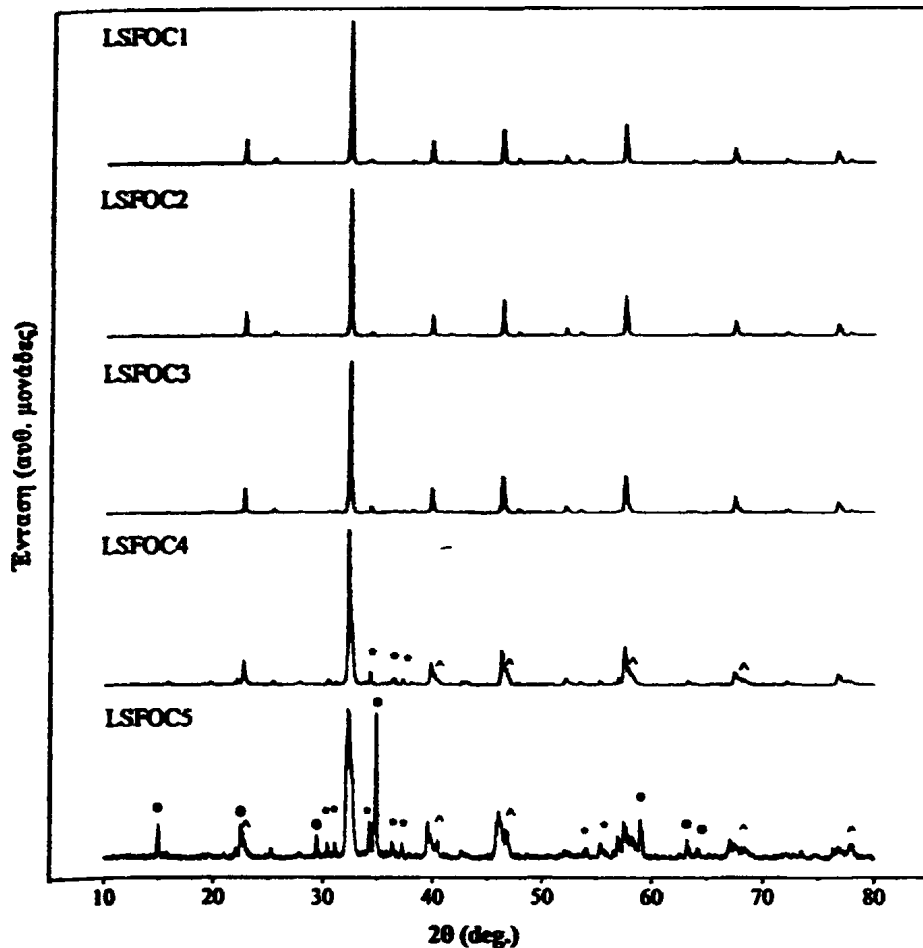
ανιχνεύθηκε η περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PDF 50-717) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ σε συνδυασμό με τη φάση $\text{La}(\text{OH})_3$ και για τα δύο δείγματα και τη φάση Sr_2MnO_4 (PDF 50-794) με τετραγωνική συμμετρία $I4/mmm$ για το δεύτερο μόνο δείγμα. Στο δείγμα LSMO5 ανιχνεύθηκε η φάση $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (PDF 85-641) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ και η φάση Sr_2MnO_4 (PDF 50-794).

Τέλος, στα τρία τελευταία δείγματα της σειράς, τα οποία χαρακτηρίζονται από μειωμένη κρυσταλλικότητα, ανιχνεύθηκαν οι φάσεις SrMnO_3 (PDF 72-0197) με ομάδα χώρου συμμετρίας $P63/mmc$ και LaMnO_3 (PDF 75-0440) με ομάδα χώρου συμμετρίας $Rm3m$ και Sr_2MnO_4 . Στο Σχήμα 2.7 σημειώνονται οι κορυφές των φάσεων $\text{La}(\text{OH})_3$ και Sr_2MnO_4 ενώ οι υπόλοιπες κορυφές αντιστοιχούν σε περοβοκιτικές φάσεις La-Mn-Sr-O.

(Γ) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$: Στο Σχήμα 2.8 παρατηρούμε ότι γενικά, τα δείγματα με μικρή περιεκτικότητα σε Sr εμφανίζουν πολύ καλύτερη κρυσταλλικότητα και σχηματισμό καθαρότερων φάσεων συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Ειδικότερα στα πρώτα τρία δείγματα αυτής της ομάδας (LSFOC1, LSFOC2 και LSFOC3) ανιχνεύθηκαν καθαρές περοβοκιτικές φάσεις χωρίς ίχνη άλλων φάσεων. Όμως, μεγάλη περιεκτικότητα σε Sr ή/και Cl προκαλεί καταστροφή της περοβοκιτικής δομής.

Συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν είναι οι εξής: LSFOC1 - LaFeO_3 (PDF 74-2203) με ομάδα χώρου συμμετρίας $Pbnm$, LSFOC2 - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (PDF 35-1408) με ρομβοεδρική συμμετρία $Pbnm$ και LSFOC3 - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1961) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$. Για τα δείγματα όμως με μεγαλύτερο βαθμό υποκατάστασης ($x \geq 0,6$), εκτός από τις περοβοκιτικές φάσεις παρατηρείται σχηματισμός και δύο νέων κρυσταλλικών φάσεων: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF 72-0739) με εξαγωνική συμμετρία $P63/mmc$ και $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (PDF 45-0398) με τετραγωνική συμμετρία $I4/mmm$. Συγκεκριμένα, στο δείγμα LSFOC4 ανιχνεύθηκε η περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1963) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ ενώ στο τελευταίο δείγμα της σειράς, LSFOC5, εκτός από την περοβοκιτική φάση $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$ (PDF 82-1964) με εξαγωνική συμμετρία $R-3c$ ανιχνεύθηκε και η μοναδική φάση που περιέχει Cl, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (PDF 75-2486) με τετραγωνική συμμετρία $I4/mmm$. Στο Σχήμα 2.8 σημειώνονται οι κορυφές των φάσεων $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ και $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ενώ οι υπόλοιπες κορυφές αντιστοιχούν στις αντίστοιχες περοβοκιτικές φάσεις.





Σχήμα 2.8 Διαγράμματα περιθλάσης ακτίνων-Χ των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-2x}\text{Cl}_x$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (*), $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (o), $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (^).

Συμπερασματικά, μικρή προσθήκη Cl σε δείγματα με μικρή ποσότητα Sr ($x < 0,6$) ενοεί το σχηματισμό καθαρών περοβοκιτικών φάσεων στα χλωρο-οξειδικά στερεά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-2x}\text{Cl}_x$, σε αντίθεση με τα οξειδικά δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-2x}$ όπου σχηματίζονται και άλλες φάσεις ($\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3). Στα ίδια χλωρο-οξειδικά δείγματα για βαθμό υποκατάστασης $x \geq 0,6$ ταυτοποιήθηκε η παρουσία και άλλων φάσεων του Fe με Sr ή του Fe με Sr και Cl. Η σταθεροποίηση καθαρών περοβοκιτικών φάσεων στα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-2x}\text{Cl}_x$ που περιέχουν Cl, σχετίζεται πιθανότατα με τον «παράγοντα ανοχής» t της περοβοκιτικής δομής [200]. Η γεωμετρική αυτή παράμετρος δίνεται, όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, από τη σχέση

²⁰⁰ Goldschmidt V.M., Skr. Nor. Vidensk.-Akad, KI I: Mater.-Naturvidensk. Kl. 1926, No 8

$$t = \frac{r_A + r_X}{1,41 (r_B + r_X)} \quad (2.2)$$

όπου r_A , r_B , r_X η ακτίνα των κατιόντων A, B και του ανιόντος X (O ή Cl) αντίστοιχα.

Πίνακας 2.4 Οι προσδιοριζόμενες με περιθλαση ακτίνων-Χ κρυσταλλικές φάσεις

Δείγμα	Κρυσταλλικές φάσεις	
	Κύριες	Ιχνη
<i>Περοβοκιτική σειρά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3,26}$</i>		
LSFO1	LaFeO ₃	La(OH) ₃ - La ₂ O ₃
LSFO2	La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	La(OH) ₃ - La ₂ O ₃
LSFO3	La _{0,7} Sr _{0,3} FeO ₃ - SrFeO _{3-x}	La(OH) ₃ - La ₂ O ₃
LSFO4	La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃ - SrFeO _{3-x}	La ₂ O ₃ - SrLaFeO ₄
LSFO5	La _{0,4} Sr _{0,6} FeO ₃ -SrFeO _{3-x}	SrLaFeO ₄
LSFO6	La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃ - SrFeO _{3-x}	SrLaFeO ₄
LSFO7	La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃ - SrFeO _{3-x}	
LSFO8	La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃ - SrFeO _{3-x}	
<i>Περοβοκιτική σειρά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3,26}$</i>		
LSMO1	La _{0,9} MnO ₃	La(OH) ₃
LSMO2	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	La(OH) ₃
LSMO3	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	La(OH) ₃
LSMO4	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	La(OH) ₃ - Sr ₂ MnO ₄
LSMO5	La _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	Sr ₂ MnO ₄
LSMO6	SrMnO ₃ & LaMnO ₃	Sr ₂ MnO ₄
LSMO7	SrMnO ₃ & LaMnO ₃	Sr ₂ MnO ₄
LSMO8	SrMnO ₃ & LaMnO ₃	Sr ₂ MnO ₄
<i>Περοβοκιτική σειρά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3,26}Cl_x$</i>		
LSFOC1	LaFeO ₃	
LSFOC2	La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	
LSFOC3	La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	
LSFOC4	La _{0,4} Sr _{0,6} FeO ₃	SrFe ₁₂ O ₁₉ - Sr ₃ Fe ₂ O ₇
LSFOC5	La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	Sr ₃ Fe ₂ O ₅ Cl ₂ - SrFe ₁₂ O ₁₉ - Sr ₃ Fe ₂ O ₇

Με αντικατάσταση των ιοντικών ακτίνων [201] προκύπτουν οι ακόλουθες τιμές t:

$$LaFeO_3: \quad t = 0,84 \quad (2.3)$$

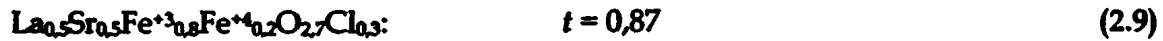
$$LaFeCl_6: \quad t = 0,82 \quad (2.4)$$

$$SrFeO_3: \quad t = 0,95 \quad (2.5)$$

$$SrFeCl_6: \quad t = 0,90 \quad (2.6)$$

$$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe^{+3}_{0,5}Fe^{+4}_{0,5}O_3: \quad t = 0,90 \quad (2.8)$$





Παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση οξυγόνου με χλώριο (σχέσεις 2.3-2.4, και 2.5-2.6) οδηγεί σε μικρότερες τιμές t ενώ η υποκατάσταση La με Sr (2,8-2,9) προκαλεί αύξηση των τιμών t . Είναι γνωστό ότι στην περιοχή $0,75 < t < 0,90$ η περοβκιτική δομή σταθεροποιείται σε ορθορομβικό σύστημα ενώ για $0,90 < t < 1,00$ η δομή είναι ρομβοεδρική ή εξαγωνική [202]. Φαίνεται επομένως ότι η προσθήκη Cl διατηρεί τον παράγοντα ανοχής σε τιμές $t < 0,90$ και ευνοεί το σχηματισμό ορθορομβικής δομής. Επιπλέον, η προσθήκη Cl εξισορροπεί τη δράση του Sr, δηλαδή την τάση αύξησης του t σε τιμές μεγαλύτερες από 0,90 και την αποσταθεροποίηση της ορθορομβικής δομής προς ρομβοεδρική ή εξαγωνική. Τα παραπάνω αποτελούν σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης καθαρής περοβκιτικής φάσης για μικρό βαθμό υποκατάστασης στα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-3x}\text{Cl}_x$.

²⁰² Galasso F.S. in: "Structure Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1969

2.2.2 Ανάλυση Rietveld

2.2.2.1 Θεωρητικό μέρος

Η μέθοδος *Rietveld* [203] χρησιμοποιείται συχνά για την ανάλυση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ ή περίθλασης νετρονίων [204]. Πρόκειται για μια μέθοδο προσαρμογής μεταξύ θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ ή νετρονίων, που κατασκευάζει ένα θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης (μοντέλο), το οποίο περιλαμβάνει δεδομένα για την κρυσταλλική δομή, την επίδραση της οπτικής περίθλασης, συντελεστές του οργάνου μέτρησης καθώς και χαρακτηριστικά του δείγματος (π.χ. μετατόπιση).

Η διαδικασία περιλαμβάνει συνεχόμενους κύκλους προσομοίωσης (*refinement*) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων μέχρι να επιτευχθεί η καλύτερη συμφωνία μεταξύ του συνολικού πειραματικού διαγράμματος και του θεωρητικά υπολογιζόμενου (μοντέλο). Χαρακτηριστικό στοιχείο αποτελεί η ανατροφοδότηση κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης για τον ορθό καταμερισμό της παρατηρούμενης έντασης σε μερικώς αλληλεπικαλυπτόμενες ανεξάρτητες ανακλάσεις *Bragg* με στόχο τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων του θεωρητικού μοντέλου. Γενικά, πρόκειται για μέθοδο βελτιστοποίησης κρυσταλλογραφικών δομών και όχι επίλυσής τους αν και μπορεί να συμβάλλει στα προβλήματα επίλυσής της, με απώτερο στόχο τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της δομής (π.χ. αποστάσεις και γωνίες ατόμων) με μεγάλη ακρίβεια.

Οι παράμετροι του μοντέλου που μπορούν να προσδιοριστούν περιλαμβάνουν παραμέτρους σχετικές με την κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης (π.χ. ομάδα χώρου συμμετρίας, συντελεστής κλίμακας, παράμετροι διαπλάτυνσης κορυφών, συνολικός συντελεστής θερμοκρασίας) και παραμέτρους σχετικές με την οπτική της περίθλασης και τον τρόπο καταγραφής του διαγράμματος (π.χ. υπόβαθρο, προφίλ οργάνου, απορρόφηση, μετατόπιση δείγματος, μετατόπιση γωνίας 2θ). Πολυφασικά συστήματα μπορούν να αναλυθούν ταυτόχρονα και να προσδιοριστούν ποσοτικά οι διάφορες κρυσταλλικές φάσεις χωρίς τη χρήση εσωτερικών προτύπων [205].

²⁰³ Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65

²⁰⁴ Albinati A., Willis B.T.M., "The Rietveld Method in Neutron and X-Ray-Powder Diffraction", *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 361

²⁰⁵ Young R.A., "The Rietveld Method", *Oxford University press*, 1995, p. 6

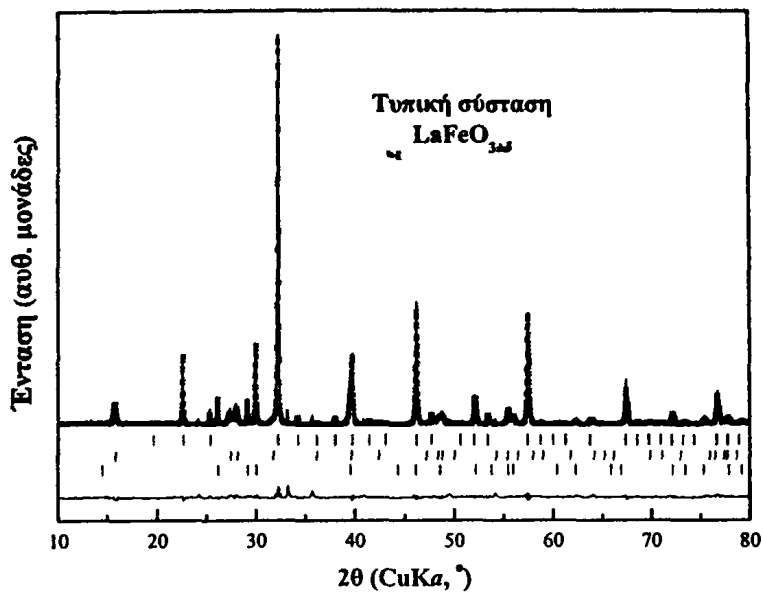


2.2.2.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση ανάλυσης *Rietveld*

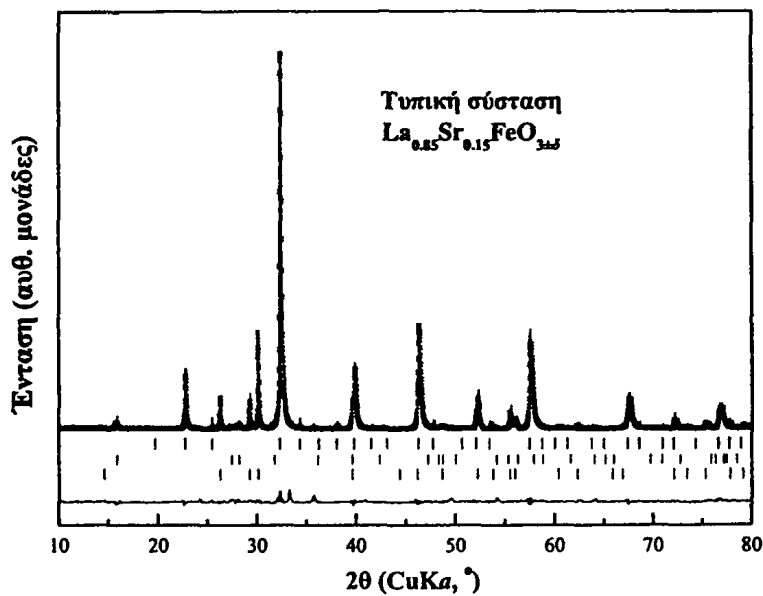
Στα επόμενα Σχήματα 2.9, 2.10 και 2.13 παριστάνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης *Rietveld* για όλα τα δείγματα και των τριών ομάδων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ αντίστοιχα. Εξαιρέση αποτελούν τα υλικά LSMO6, LSMO7 και LSMO8 στα οποία λόγω μικρής κρυσταλλικότητας ήταν αδύνατη η εφαρμογή της μεθόδου. Τα σημεία (+) αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η συνεχής γραμμή στο υπολογιζόμενο με τη μέθοδο *Rietveld* διάγραμμα ενώ τη διαφορά τους παριστάνει η γραμμή στο κάτω μέρος του κάθε σχήματος. Η διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος αποτελεί τον καλύτερο έλεγχο της πορείας προσομοίωσης. Εναλλακτικά, έλεγχος μπορεί να επιτευχθεί συγκρίνοντας τις τιμές του συντελεστή R_{wp} με τις αναμενόμενες τιμές R_E , οι οποίες σημειώνονται στα παραπάνω σχήματα. Οι κατακόρυφες γραμμές εκφράζουν τις ανακλάσεις των κρυσταλλικών φάσεων σε κάθε στερεό με τη σειρά που εμφανίζονται και στον Πίνακα 2.4.

Στους Πίνακες 2.5, 2.6 και 2.7 περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης των δεδομένων XRD με τη μέθοδο *Rietveld*. Παρατηρούμε ότι στη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ η περοβσκιτική φάση βρίσκεται πάντα σε υψηλό ποσοστό (71,1-89,2%) και καμία από τις υπόλοιπες φάσεις $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 και SrLaFeO_4 δεν ξεπερνά το 20%. Για $0 \leq x \leq 0,3$ η περοβσκιτική φάση παρουσιάζει ορθορομβική συμμετρία ενώ για $x \geq 0,4$ εξαγωνική. Οι διαστάσεις της κυψελίδας a , b , c της εξαγωνικής δομής αναφέρονται επίσης στον Πίνακα 2.5 και παρουσιάζουν τάση μείωσης καθώς μεταβαίνουμε από το δείγμα που είναι λιγότερο υποκατεστημένο με Sr προς το περισσότερο υποκατεστημένο. Οι τιμές των παραμέτρων a , c της περοβσκιτικής φάσης με εξαγωνική συμμετρία για τα πέντε τελευταία δείγματα της σειράς παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 2.11a σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης. Η συμπεριφορά αυτή θα συζητηθεί στο υποκεφάλαιο της Φασματοσκοπίας *Mössbauer*. Παρόμοια αποτελέσματα μεταβολής στη συμμετρία των στερεών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, που όμως παρασκευάστηκαν με διαφορετική μέθοδο, παρατήρησαν και άλλοι ερευνητές [206].

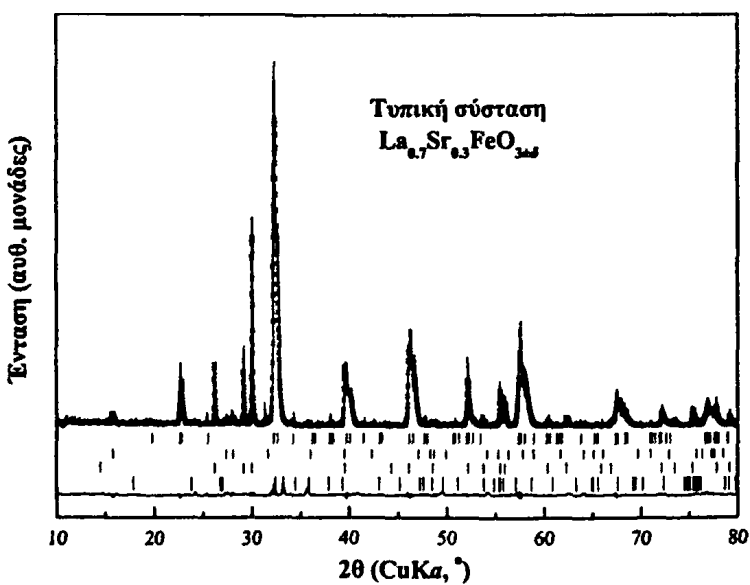
²⁰⁶ Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T., Thomas M.F., Al-Rawwas A.D., "The effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$)", *J. Solid State Chem.* 109 (1994) 134



$R_{wp} = 23,17\%$
 $R_E = 20,98\%$

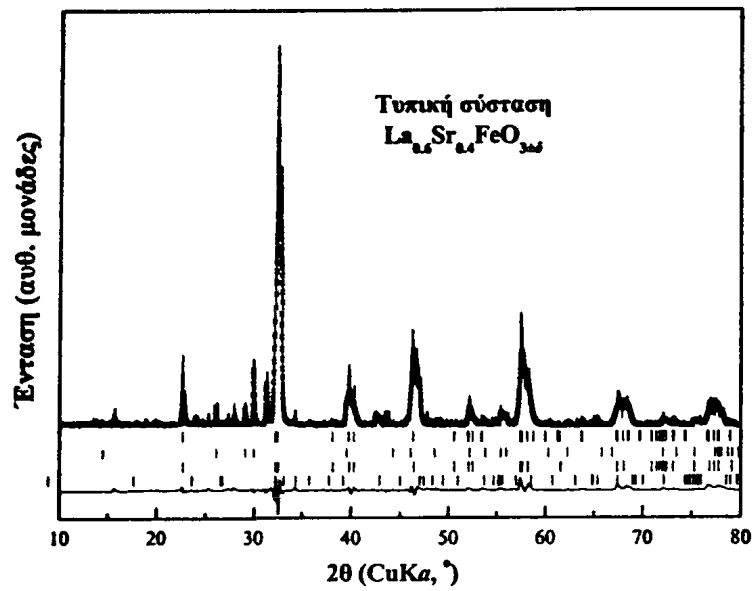


$R_{wp} = 25,97\%$
 $R_E = 21,08\%$



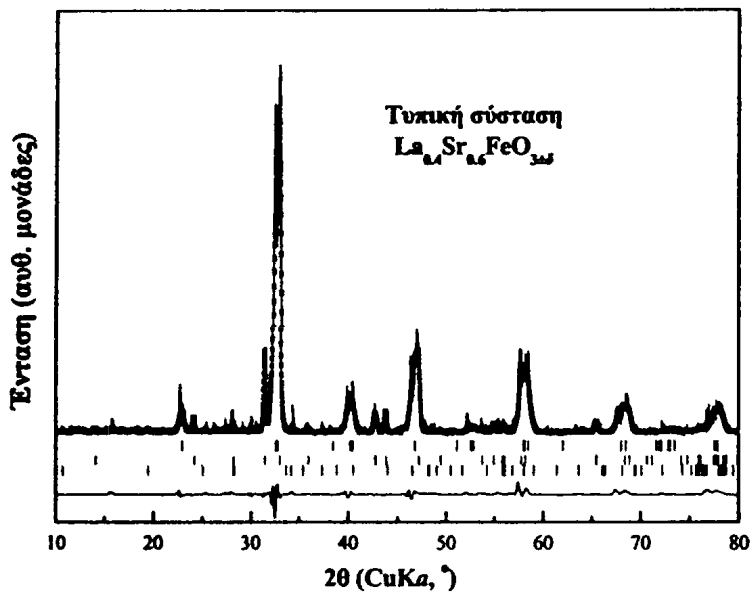
$R_{wp} = 30,31\%$
 $R_E = 22,24\%$

Σχήμα 2.9α Προσομοίωση δεδομένων XRD με τη μέθοδο Rietveld για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.



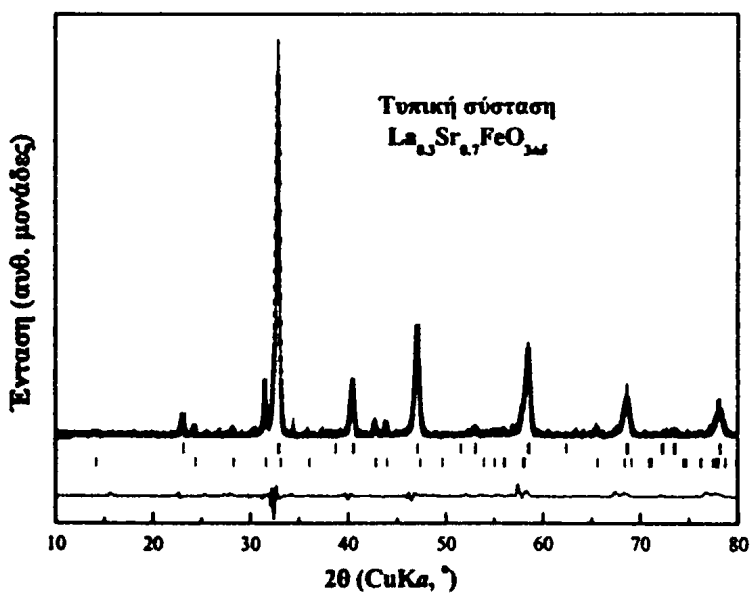
$$R_{wp} = 34,61\%$$

$$R_E = 21,23\%$$



$$R_{wp} = 32,20\%$$

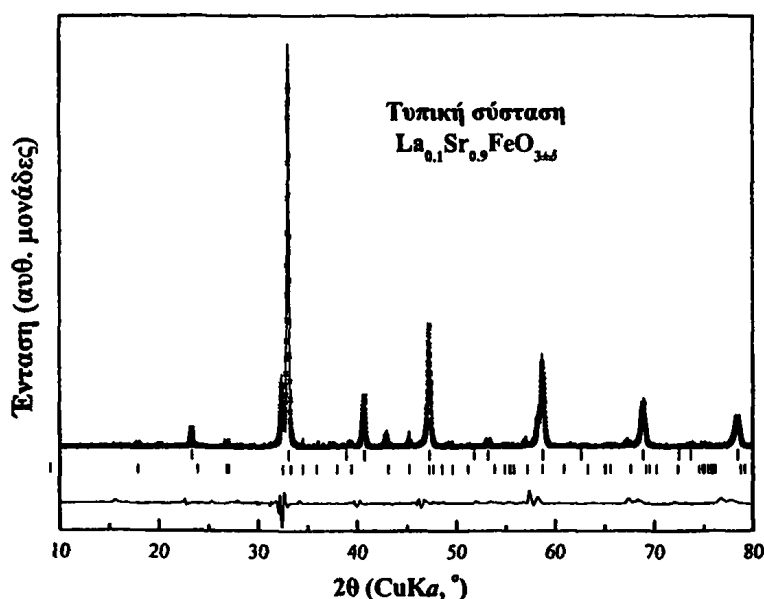
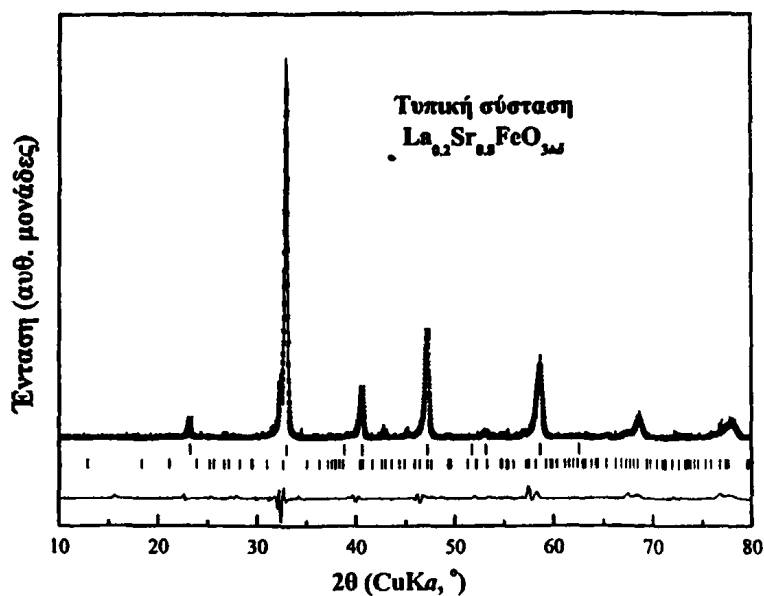
$$R_E = 21,34\%$$



$$R_{wp} = 25,77\%$$

$$R_E = 23,58\%$$

Σχήμα 2.9β Προσομοίωση δεδομένων XRD με τη μέθοδο *Rietveld* για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.66}$

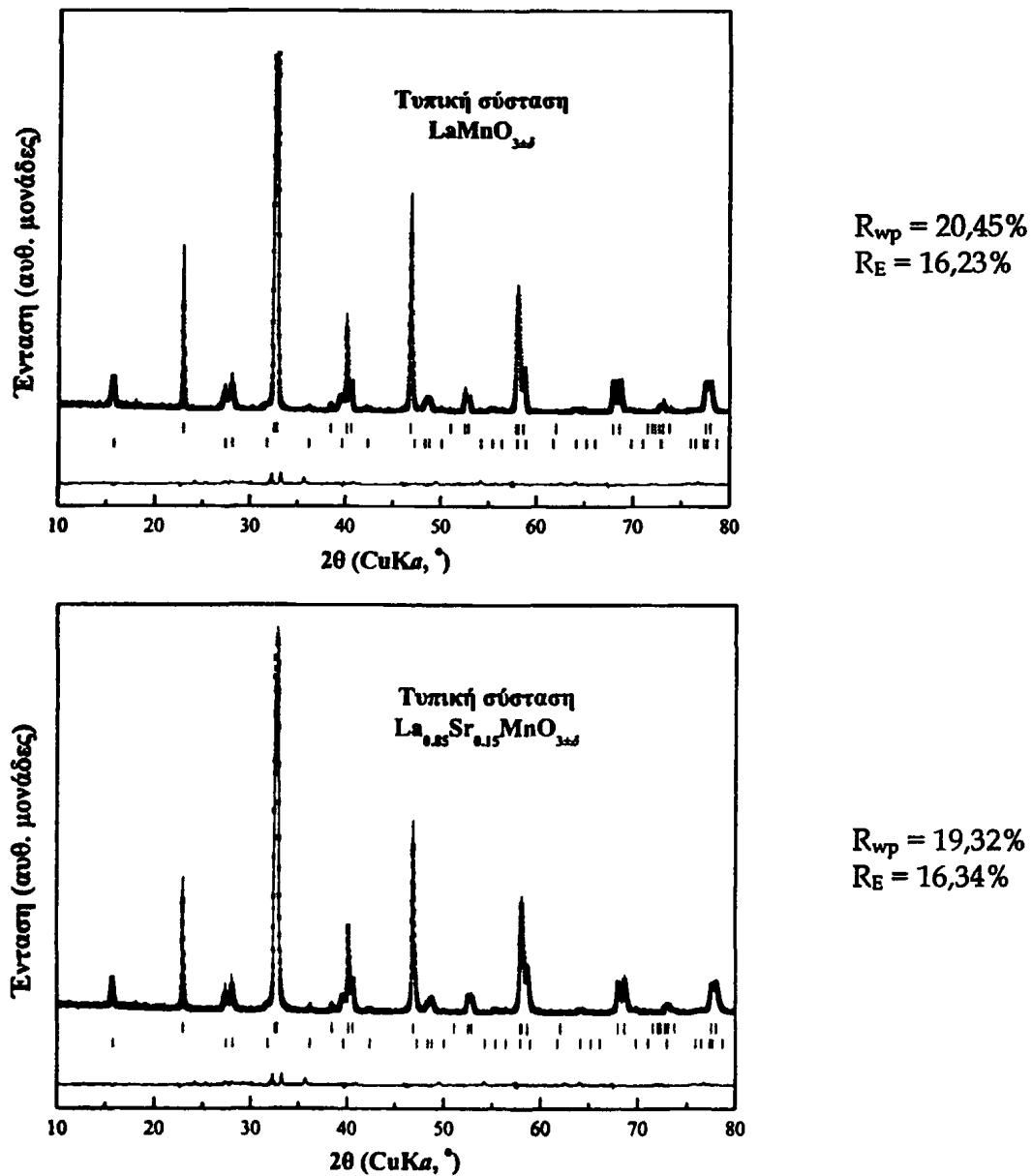


Σχήμα 2.9γ Προσομοίωση δεδομένων XRD με τη μέθοδο Rietveld για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.6}$.

Τα στερεά της περοβοκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3.6}$ (Σχήμα 2.10) με βαθμό υποκατάστασης $x \leq 0,6$ παρουσίασαν υψηλό ποσοστό περοβοκιτικής φάσης (85-89%) με τη φάση $\text{La}(\text{OH})_3$ να περιορίζεται σε 10-13% ενώ για τα δείγματα LSMO3, LSMO4 προσδιορίσθηκε εκτός από την περοβοκιτική φάση 5-15% Sr_2MnO_4 . Στο μη υποκατεστημένο με Sr δείγμα (LSMO1), η περοβοκιτική φάση παρουσιάζει ρομβοεδρική συμμετρία ενώ στα υπόλοιπα εξαγωνική με διαστάσεις κυψελίδας που μειώνονται κατά τη μετάβαση $\text{LSMO2} \rightarrow \text{LSMO3} \rightarrow \text{LSMO4} \rightarrow \text{LSMO5}$. Οι τιμές των παραμέτρων a, c παριστάνονται στο Σχήμα 2.11β σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης x του La από Sr. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις

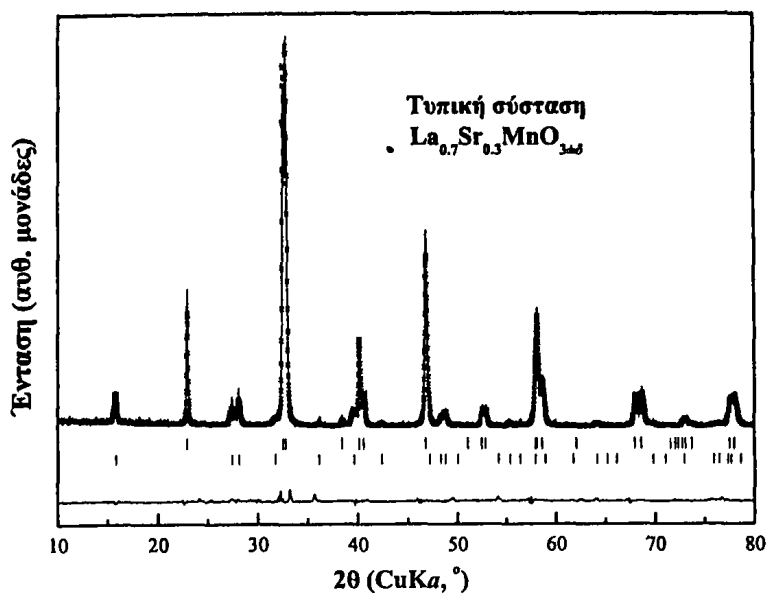


παρατηρήσεις άλλων ερευνητών για παρόμοια υλικά [207] και θα συζητηθούν περαιτέρω σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του ισομετρικού προσδιορισμού του μαγγανίου. Στα δείγματα με $x \leq 0,7$ δεν ήταν δυνατή η εφαρμογή της ανάλυσης *Rietveld*, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

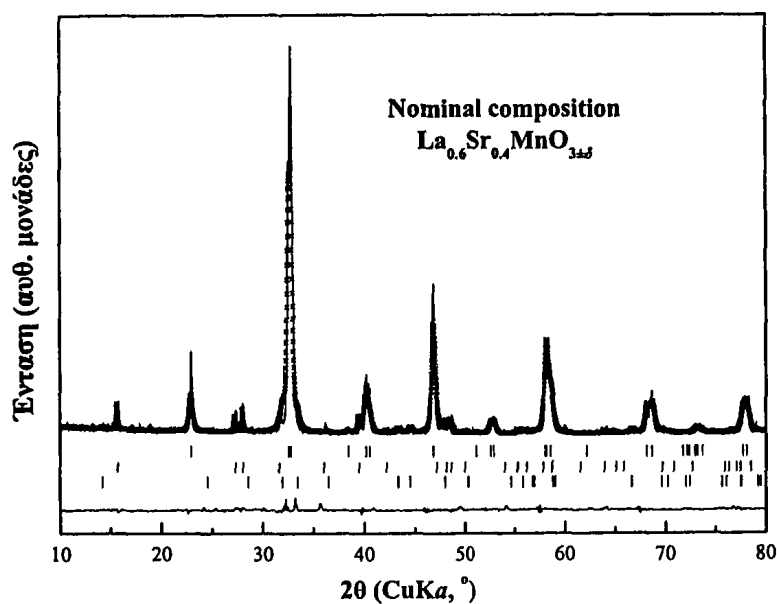


Σχήμα 2.10α Αποτελέσματα της ανάλυσης *Rietveld* για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3.4}$.

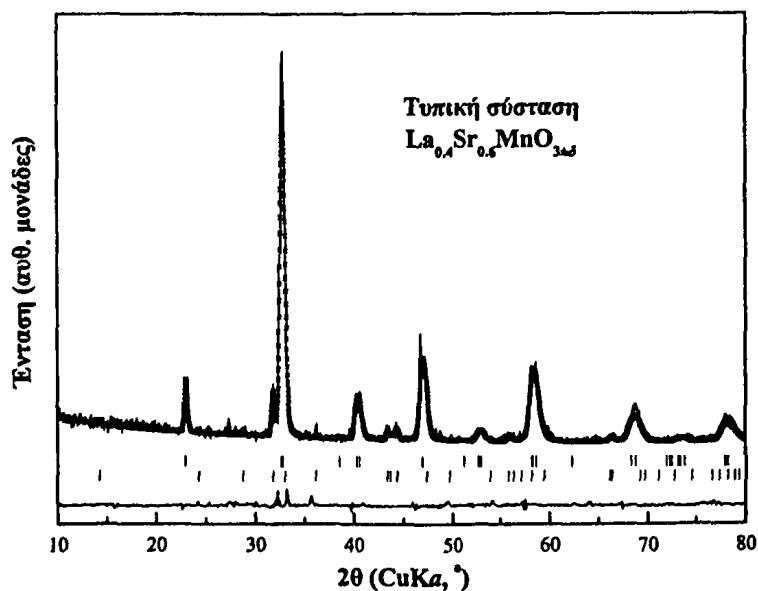
²⁰⁷ Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V., Yanchevskii O.Z., Tovstolytkin A.I., Yanchevskii A.M., "Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3.4}$ ", *Inorganic Materials* 39 (2003) 212



$R_{wp} = 19,98\%$
 $R_E = 16,17\%$

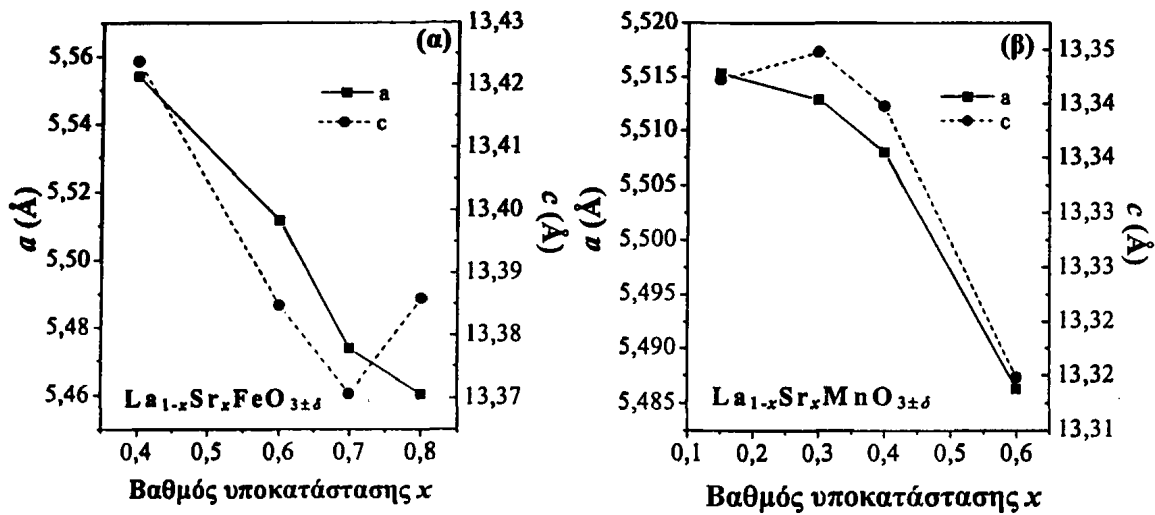


$R_{wp} = 35,92\%$
 $R_E = 16,10\%$



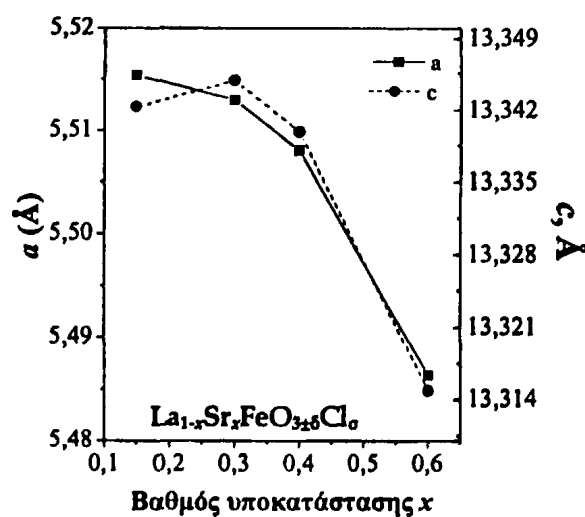
$R_{wp} = 20,60\%$
 $R_E = 14,52\%$

Σχήμα 2.10β Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3.5}$.

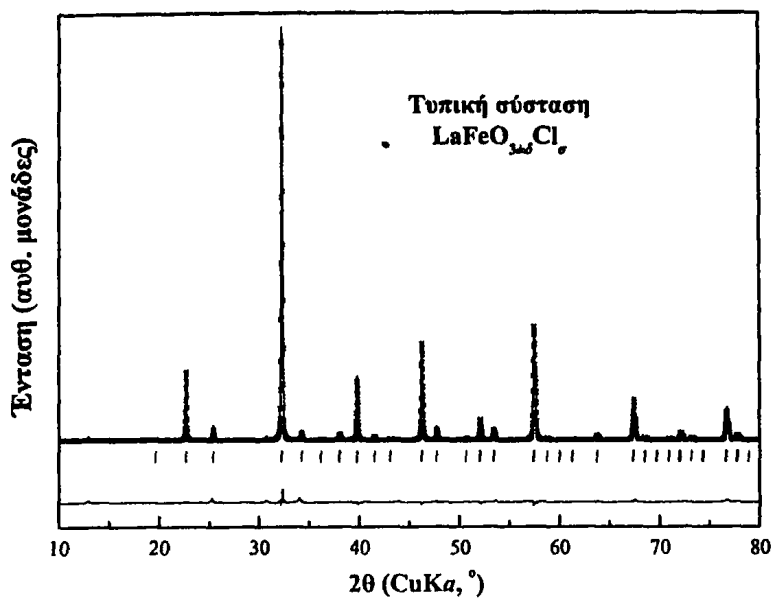


Σχήμα 2.11 Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για τα εξαγωνικά συστήματα (a , c σε Å) των περοβοκιτικών φάσεων των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (α) και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (β) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x .

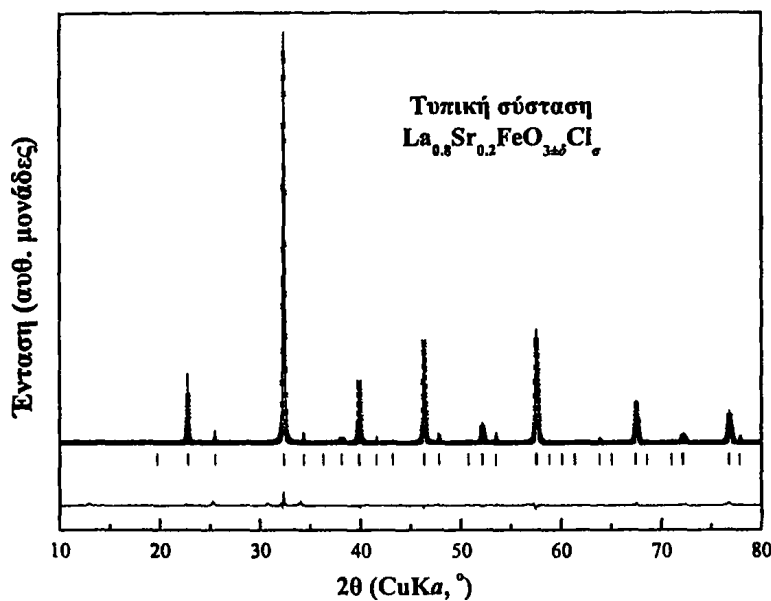
Στην περοβοκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ (Σχήμα 2.13) ποσοποιήθηκε η παρουσία καθαρής περοβοκιτικής φάσης στα τρία πρώτα δείγματα της σειράς με ορθορομβική συμμετρία για το στερεό LSFOC1 και εξαγωνική για τα LSFOC2 και LSFOC3. Οι διαστάσεις της κυψελίδας παρουσιάζουν και εδώ τάση μείωσης σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης του La από Sr και παριστάνονται στο Σχήμα 2.12. Για τα επόμενα δείγματα με βαθμό υποκατάστασης $x \geq 0,6$ εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό η φάση $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ και σε ποσοστό 16-20% η φάση $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Στο τελευταίο όμως δείγμα LSFOC5 η περοβοκιτική φάση αποτελεί μόλις το 43,5% της δομής και η φάση $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ το 35,4%.



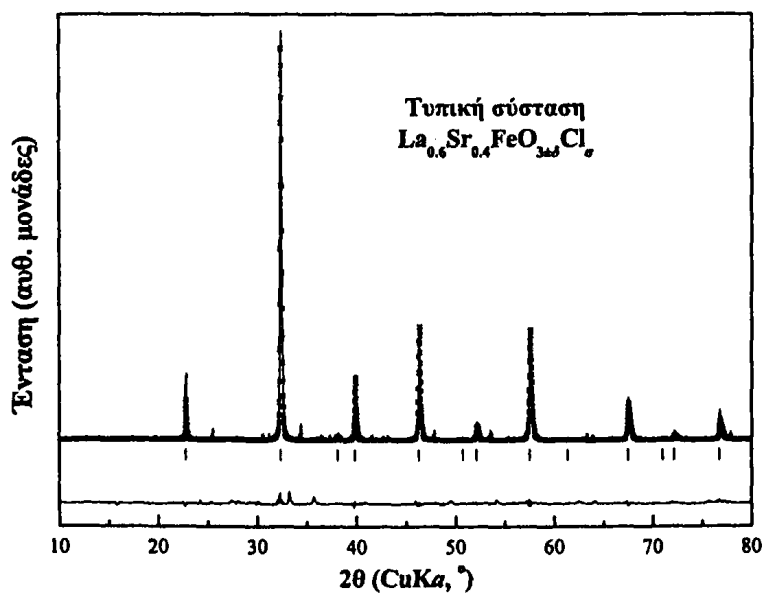
Σχήμα 2.12 Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (a , c σε Å) για τα εξαγωνικά συστήματα (a , c σε Å) των περοβοκιτικών φάσεων των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ σαν συνάρτηση του x .



$R_{wp} = 21,01\%$
 $R_E = 19,47\%$



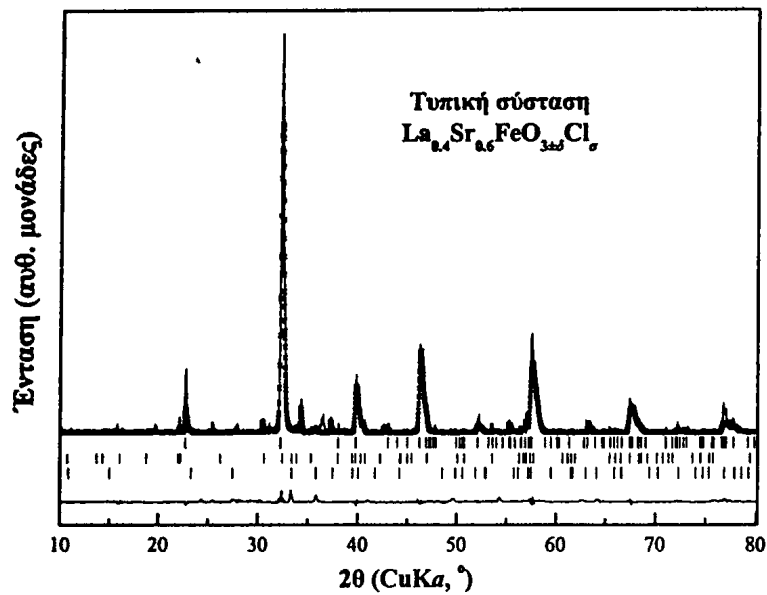
$R_{wp} = 26,84\%$
 $R_E = 19,93\%$



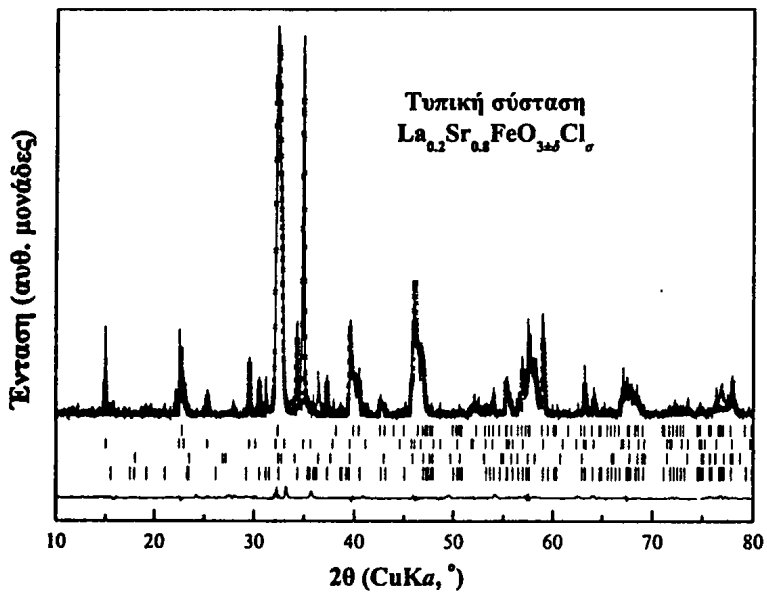
$R_{wp} = 30,22\%$
 $R_E = 20,88\%$

Σχήμα 2.13α Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.5}\text{Cl}_0$.





$R_{wp} = 30,92\%$
 $R_E = 21,84\%$



$R_{wp} = 30,53\%$
 $R_E = 20,95\%$

Σχήμα 2.13β Αποτελέσματα της ανάλυσης *Rietveld* για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}\text{Cl}_\sigma$.

Πίνακας 2.5 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών φάσεων κατά Rietveld για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

Στερεό (Τοπική Σύσταση)	Κρυσταλλικές φάσεις (%)					Διαστάσεις κυψελίδας (Å) του περροβσκίτη			
	Περροβσκίτης	La(OH) ₃	La ₂ O ₃	SrLaFeO ₄	SrFeO _{3-x}	Ομάδα χώρου	a	b	c
LaFeO _{3±δ}	71,1 LaFeO ₃	11,6	17,3	-	-	Ορθορομβικό Pbnm	5,55063	5,55945	7,85071
La _{0,8} Sr _{0,15} FeO _{3±δ}	84,8 La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	2,5	12,7	-	-	Ορθορομβικό Pbnm	5,55086	5,55643	7,85997
La _{0,7} Sr _{0,3} FeO _{3±δ}	78,2 La _{0,7} Sr _{0,3} FeO ₃	2,8	11,1	-	7,9	Ορθορομβικό Pbnm	5,48463	5,55422	7,86441
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3±δ}	73,1 La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	-	6,2	9,6	11,1	Εξαγωνικό R-3c	5,55394	5,55394	13,42375
La _{0,4} Sr _{0,6} FeO _{3±δ}	79,8 La _{0,4} Sr _{0,6} FeO ₃	-	-	13,5	6,7	Εξαγωνικό R-3c	5,51153	5,51153	13,38472
La _{0,3} Sr _{0,7} FeO _{3±δ}	86,1 La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	-	-	8,4	5,5	Εξαγωνικό R-3c	5,47365	5,47365	13,37062
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3±δ}	89,2 La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	-	-	-	10,8	Εξαγωνικό R-3c	5,46023	5,46023	13,38581
La _{0,1} Sr _{0,9} FeO _{3±δ}	78,7 La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	-	-	-	21,3	Εξαγωνικό R-3c	5,45185	5,45185	13,38489

Πίνακας 2.6 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών φάσεων κατά Rietveld για τα υλικά La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}

Στερεό (Γοπηκή Σύνσταση)	Κρυσταλλικές φάσεις (%)		Διαστάσεις κυψελίδας (Å) του περοβσκίτη				
	Περοβσκίτης	La(OH) ₃	Sr ₂ MnO ₄	Ομάδα χώρου	a	b	c
LaMnO _{3±δ}	87,0% La _{0,9} MnO _{3±δ}	13,0%	-	Ρομβοεδρικό R-3c	5,46904	5,46904	5,469040
La _{0,85} Sr _{0,15} MnO _{3±δ}	89,0% La _{0,75} Sr _{0,21} MnO _{3±δ}	11,0%	-	Εξαγωνικό R-3c	5,51530	5,51530	13,34219
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{3±δ}	87,0% La _{0,65} Sr _{0,31} MnO _{3±δ}	13,0%	-	Εξαγωνικό R-3c	5,51288	5,51288	13,34476
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO _{3±δ}	85,0% La _{0,70} Sr _{0,30} MnO _{3±δ}	10,0%	5,0%	Εξαγωνικό R-3c	5,50800	5,50800	13,33977
La _{0,4} Sr _{0,6} MnO _{3±δ}	85,0% La _{0,57} Sr _{0,43} MnO _{3±δ}	-	15,0%	Εξαγωνικό R-3c	5,48632	5,48632	13,31478
La _{0,3} Sr _{0,7} MnO _{3±δ}	Μίγμα SrMnO _{3±δ} / LaMnO _{3±δ}	-	-	υπάρχει			
La _{0,2} Sr _{0,8} MnO _{3±δ}	Μίγμα SrMnO _{3±δ} / LaMnO _{3±δ}	-	-	υπάρχει			
La _{0,1} Sr _{0,9} MnO _{3±δ}	Μίγμα SrMnO _{3±δ} / LaMnO _{3±δ}	-	-	υπάρχει			

* Αδυναμία εφαρμογής της ανάλυσης λόγω μικρής κρυσταλλικότητας των δειγμάτων

Πίνακας 2.7 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών φάσεων κατά Rietveld για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ

Στερεό (Γοπηκή Σύνσταση)	Κρυσταλλικές φάσεις			Διαστάσεις κυψελίδας (Å) του περοβσκίτη				
	Περοβσκίτης	Sr ₃ Fe ₂ O ₅ Cl ₂	SrFe ₁₂ O ₁₉	Sr ₃ Fe ₂ O ₇	Ομάδα χώρου	a	b	c
LaFeO _{3±δ} Cl _δ	100,0 LaFeO ₃	-	-	-	Ορθορομβικό Pbnm	5,46904	5,46904	5,469040
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO _{3±δ} Cl _δ	100,0 La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	-	-	-	Εξαγωνικό R-3c	5,51530	5,51530	13,34219
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3±δ} Cl _δ	100,0 La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	-	-	-	Εξαγωνικό R-3c	5,51288	5,51288	13,34476
La _{0,4} Sr _{0,6} FeO _{3±δ} Cl _δ	82,3 La _{0,4} Sr _{0,6} FeO ₃	-	16,5	1,3	Εξαγωνικό R-3c	5,50800	5,50800	13,33977
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3±δ} Cl _δ	43,5 La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	35,4	19,3	1,9	Εξαγωνικό R-3c	5,48632	5,48632	13,31478

2.2.3 Φασματοσκοπία Mössbauer

2.2.3.1 Θεωρητικό μέρος

Η φασματοσκοπία Mössbauer αποτελεί ένα είδος πυρηνικής φασματοσκοπίας που παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των στερεών με Fe και Sn. Προέρχεται από μεταβάσεις χαμηλών ενεργειακών επιπέδων σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, με απορρόφηση ακτίνων γ . Πηγή των ακτίνων γ είναι πυρήνες ίδιοι με τους πυρήνες του δείγματος που προέρχονται από τη διάσπαση του πυρήνα ενός πρωταρχικού στοιχείου. Στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer σιδήρου το πρωταρχικό στοιχείο είναι το ^{57}Co , το οποίο διασπάται καταρχήν με β διάσπαση (εκπομπή ηλεκτρονίου) σε διεγερμένη κατάσταση του ^{57}Fe , η οποία έχει μικρό χρόνο ημιζωής 99,3 ns. Ο πυρήνας στη συνέχεια με εκπομπή γ -ακτινοβολίας (14,41 keV) δίνει τη βασική κατάσταση του ^{57}Fe .

Η αναγκαία συνθήκη για να συμβεί το φαινόμενο είναι η σύνδεση των ατόμων των πυρήνων που εκπέμπουν και εκείνων που απορροφούν τις ακτίνες γ με πάρα πολλά ($> 10^4$) άλλα άτομα. Η μεγάλη συνεισφορά του φαινομένου του πυρηνικού συντονισμού ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ακτίνων γ) είναι ότι κατέστησε δυνατό να μετρηθούν ενέργειες χαμηλών πυρηνικών σταθμών με ακρίβεια της τάξεως των 10^{-9} eV. Συνεπώς, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που είναι 10^{-8} eV έως 10^{-6} eV μπορούν να μετρηθούν με ακρίβεια μέσω του φαινομένου Mössbauer και να δώσουν χρήσιμες δομικές πληροφορίες για στερεά.

Το φαινόμενο Mössbauer περιγράφεται ως εξής: Έστω ότι ένας ελεύθερος πυρήνας με μάζα M , που αρχικά είναι ακίνητος, βρίσκεται σε μια από δύο δυνατές πυρηνικές ενεργειακές στάθμες που διαφέρουν ενεργειακά κατά E_0 . Η μετάβαση από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη, μπορεί να γίνει με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σύμφωνα με τη σχέση (2.10).

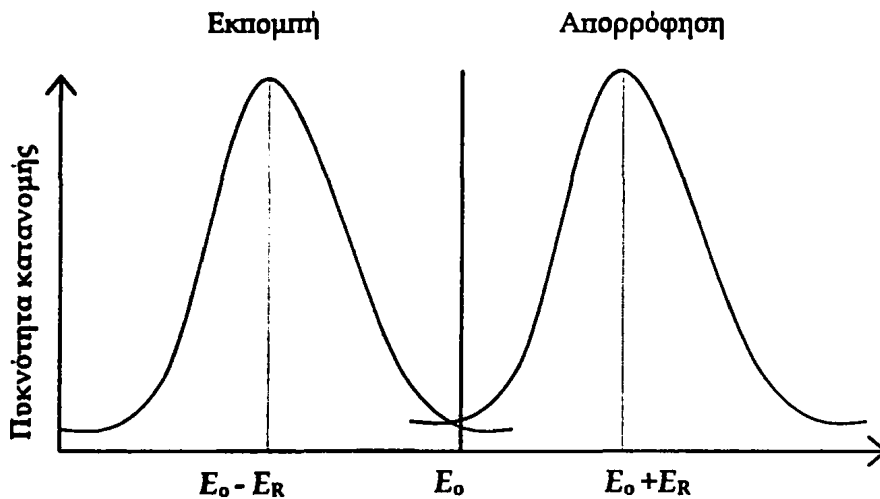
$$E_{\gamma(E)} = E_0 \left(1 - \frac{E_0}{2Mc^2} \right) \quad (2.10)$$

Η διαφορά $E_0 - E_{\gamma(E)} = E_0 / 2Mc^2$ οφείλεται στην ενέργεια ανάκρουσης E_R του πυρήνα. Κατά τη διέγερση ενός όμοιου πυρήνα πρέπει η ενέργεια της ακτίνας γ να είναι:



$$E_{\gamma(E)} = E_0 \left(1 + \frac{E_0}{2Mc^2} \right) = E_0 + E_R \quad (2.11)$$

Επομένως ισχύει $E_{\gamma(E)} < E_0 < E_{\gamma(A)}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι ενεργειακά δυνατός ο συντονισμός εκπομπής και απορρόφησης ακτίνων γ μεταξύ όμοιων και ελεύθερων πυρήνων, γιατί το εύρος των σταθμών αυτών είναι πολύ μικρότερο της ενέργειας ανάκρουσης E_R (Σχήμα 2.14).



Σχήμα 2.14 Εκπομπή και απορρόφηση όμοιων και ελεύθερων πυρήνων.

Όταν τα άτομα των πυρήνων που εκπέμπουν και εκείνων που απορροφούν την ακτινοβολία βρίσκονται μέσα σε κρυσταλλικό υλικό, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα συντονισμού αυτών των πυρήνων. Εάν η ενέργεια ανάκρουσης E_R είναι μικρότερη από την ενέργεια δεσμού των ατόμων στο πλέγμα, τότε οι πυρήνες που ανακρούονται μεταφέρουν την ενέργεια E_R και την ορμή τους σε άτομα του περιβάλλοντος τους, προκαλώντας νέες ταλαντώσεις στο πλέγμα. Η απορρόφηση της ενέργειας αυτής γίνεται κατά κβαντισμένες ποσότητες. Όταν η ενέργεια E_R είναι μικρότερη από το στοιχειώδες κβάντο ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί από το πλέγμα, τότε υπάρχει πιθανότητα εκπομπής ή απορρόφησης με μηδενική ενέργεια ανάκρουσης. Αυτές οι μεταβάσεις που αντιστοιχούν σε μηδενική ενέργεια ανάκρουσης είναι η αιτία εμφάνισης του φαινομένου Mössbauer. Η πιθανότητα να συμβεί εκπομπή ή απορρόφηση χωρίς ανάκρουση αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας μέτρησης στην θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) καθώς και με τη μείωση της ενέργειας των ακτίνων γ .

Οι ακτίνες γ εκπέμπονται από τον κρύσταλλο (πηγή) που αποτελείται από ραδιενεργό πυρήνα και έχει κυβική συμμετρία, χωρίς φαινόμενα αυθόρμητης

μαγνήτισης. Κάθε στιγμή t μετράται η ένταση των ακτινών $I(t)$ που δεν απορροφήθηκαν ως συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής. Σε ορισμένες ταχύτητες v της πηγής η ένταση ή η σχετική απορρόφηση ($\%T$) είναι μικρότερη από άλλες ταχύτητες λόγω του φαινομένου συντονισμού (Σχήμα 2.15στ). Όταν η ταχύτητα της πηγής είναι $v = 0$ (Σχήμα 2.15β) στη γραμμή απορρόφησης (Σχήμα 2.15στ) εμφανίζεται ελάχιστο. Όταν η ταχύτητα είναι $v > 0$ ή $v < 0$ (Σχήμα 2.15γ, δ) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών της πηγής και του δείγματος είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο ενώ όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, Σχήμα 2.15ε) τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και καταγράφεται η βασική γραμμή.

Οι αλληλεπιδράσεις που καταγράφονται κατά το φαινόμενο είναι μεταξύ: (α) των ηλεκτρικών φορτίων που περιβάλλουν τον πυρήνα και του πυρηνικού φορτίου και (β) της πυρηνικής μαγνητικής ροπής και των μαγνητικών πεδίων που δημιουργούν τα ατομικά ηλεκτρόνια στη θέση του πυρήνα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εκφράζονται με τις εξής παραμέτρους του φάσματος:

▪ **Ισομερής ή χημική μετατόπιση - δ**

Η *ισομερής ή χημική μετατόπιση* (δ) είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s- ηλεκτρόνια του ατόμου. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της ενέργειας των πυρηνικών σταθμών. Επειδή ο πυρήνας που απορροφά βρίσκεται συνήθως σε διαφορετικό περιβάλλον από αυτό της πηγής ο συντονισμός δεν θα λαμβάνει χώρα σε ταχύτητα της πηγής ίση με $v = 0$ αλλά $v \neq 0$. Εάν $\delta E(\alpha)$ είναι η ενεργειακή διαφορά βασικής και διεγερμένης κατάστασης του πυρήνα που απορροφά λόγω της προαναφερθείσας αλληλεπίδρασης και $\delta E(\pi)$ είναι η αντίστοιχη διαφορά της πηγής, η ισομερής μετατόπιση είναι μέτρο της διαφοράς:

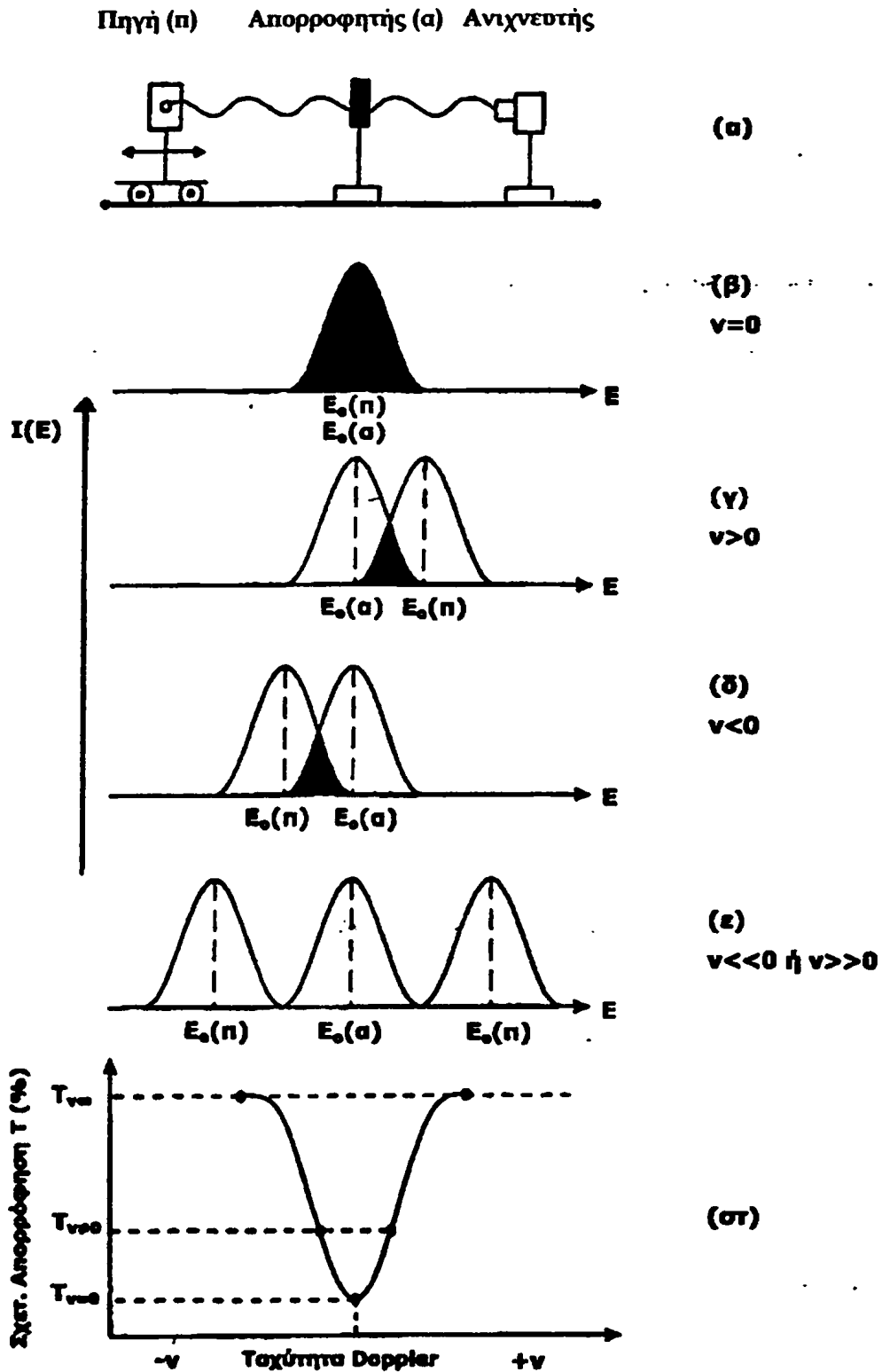
$$\delta = \delta E(\alpha) - \delta E(\pi) \quad (2.12)$$

που εκφράζει τη διαφορά στο χημικό περιβάλλον μεταξύ του πυρήνα της πηγής και αυτού που απορροφά. Συνεπώς η τιμή της ισομερούς μετατόπισης δίνει πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται (π.χ. το σθένος του ατόμου).

▪ **Μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση - πεδίο, H_{eff}**

Η *μαγνητική αλληλεπίδραση* (H) μετράται ως το μαγνητικό πεδίο, H που "αισθάνεται" ο πυρήνας και η τιμή της δίνει πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του στερεού όπου βρίσκεται το άτομο Mössbauer.





Σχήμα 2.15 Σχηματική παράσταση του φασματόμετρου *Mössbauer* (α). Μέγιστη (β), μερική (γ) και (δ), μηδενική (ε) επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορρόφησης. Φασματική γραμμή απορρόφησης συντονισμού (στ).

- **Τετραπολική αλληλεπίδραση - ΔE_q**

Η τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_q) αναφέρεται στο γεγονός ότι η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι πλήρως σφαιρική. Το ποσό της απόκλισης αυτής εκφράζεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή, η οποία εξαρτάται από τη συμμετρία των φορτίων γύρω από τον πυρήνα. Συνεπώς, η τιμή της τετραπολικής αλληλεπίδρασης δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία βρίσκεται ο πυρήνας Mössbauer.

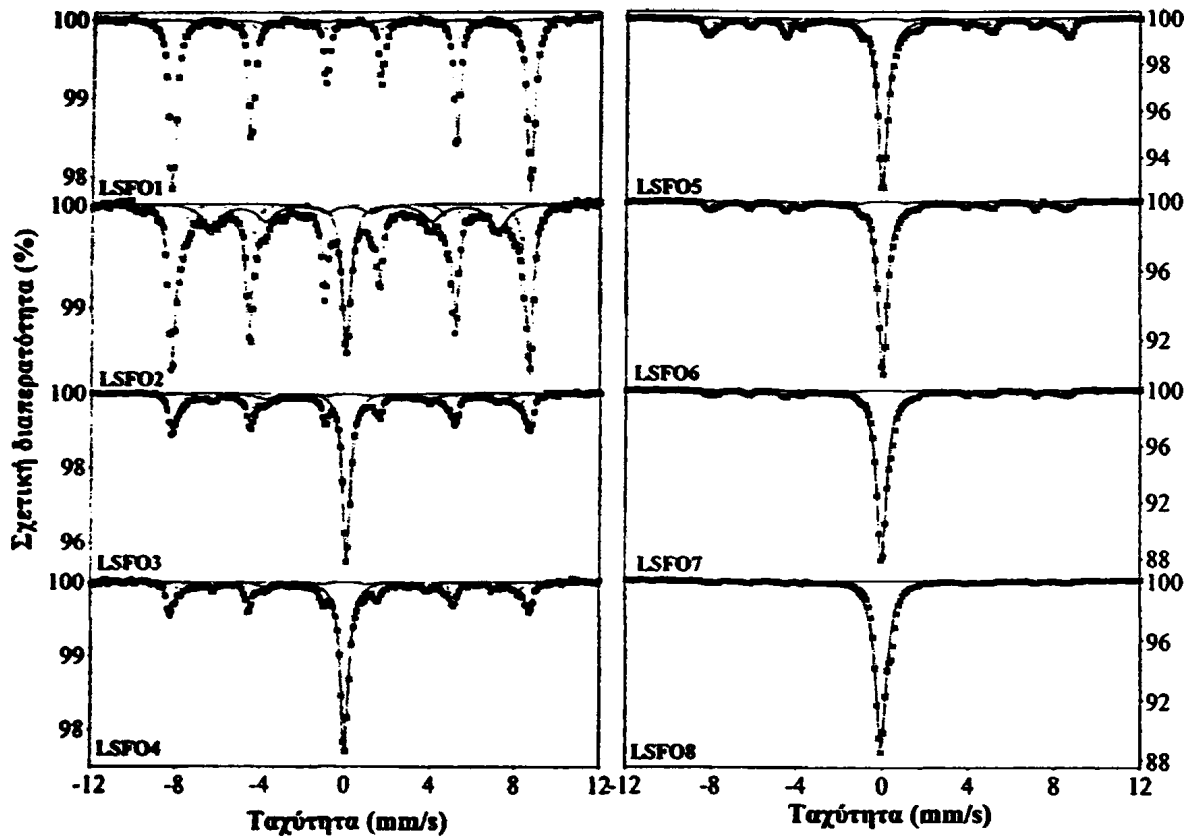
2.2.3.2 Πειραματικό μέρος

Τα υλικά των περοβσκιτικών ομάδων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) και σε 85 K, χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο. Η πηγή που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του πυρήνα αυτού ήταν ο πυρήνας ^{57}Co που αποδιεγείρεται σε ^{57}Fe . Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με μεταλλικό σίδηρο και οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης είναι ως προς $\alpha\text{-Fe}$. Η ανάλυση των φασμάτων Mössbauer πραγματοποιήθηκε με προσομοίωση συνόλου θεωρητικών γραμμών με κατανομές τύπου Lorentz, καθένα από τα οποία έχει χαρακτηριστικές τιμές για τις παραμέτρους δ , ΔE_Q , H_{eff} του φάσματος. Ο συνδυασμός των θεωρητικών αυτών γραμμών θα πρέπει να αναπαράγει το πειραματικό φάσμα.

2.2.3.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση Φασματοσκοπίας Mössbauer

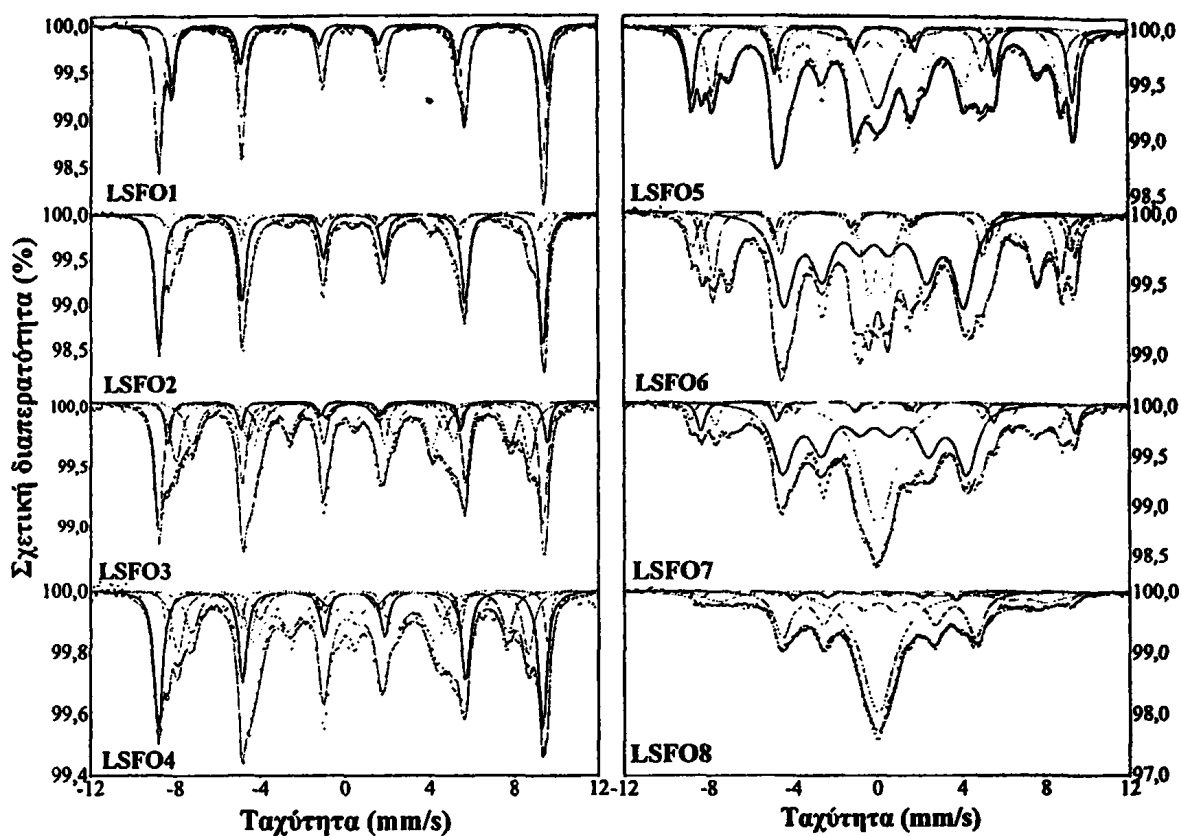
(A) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$: Τα φάσματα των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) φαίνονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 2.16 και τα αντίστοιχα σε θερμοκρασία 85 K στο Σχήμα 2.17. Τα πειραματικά σημεία παριστάνονται με τα σύμβολα (x) ενώ οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν κάθε μία από τις συνιστώσες του φάσματος που προέκυψαν από την προσομοίωση. Στον Πίνακα 2.10 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων (χημική μετατόπιση δ_{Fe} σε mm/s, τετραπολική αλληλεπίδραση ΔE_q σε mm/s, μαγνητική αλληλεπίδραση H_{eff} σε T) που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα καθώς και το ποσοστό συμμετοχής A% της κάθε συνιστώσας στο συνολικό φάσμα σε θερμοκρασία 298 K.





Σχήμα 2.16 Φάσματα Mössbauer των στερεών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ σε θερμοκρασία δωματίου.

Παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά της σειράς, με εξαίρεση το μη υποκατεστημένο με Sr δείγμα, συνίστανται από τέσσερις μαγνητικές συνιστώσες, εκ των οποίων η μία είναι η περοβοκιτική φάση που ονομάζεται γενικά ως $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Αναλυτικά, το στερεό LSFO1 συνίσταται από μία μόνο μαγνητική συνιστώσα, που αντιστοιχεί στην περοβοκιτική φάση LaFeO_3 . Τα υπόλοιπα υλικά της σειράς, με $x \geq 0,15$ (LSFO2-LSFO8) συνίστανται από τέσσερις συνιστώσες σε διαφορετικές αναλογίες. Οι συνιστώσες αυτές αντιστοιχούν στην περοβοκιτική φάση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, στη φάση Fe_2O_3 και σε μια πλούσια σε Sr φάση SrFeO_{3-x} που ταυτοποιήθηκε και με ακτίνες-Χ και παρουσιάζει δύο συνιστώσες λόγω της παρουσίας σε αυτή Fe^{3+} και Fe^{4+} . Τα ποσοστά των εν λόγω φάσεων όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα προσομοίωσης φαίνονται στον Πίνακα 2.10. Η απουσία της φάσης Fe_2O_3 από τα αποτελέσματα της μελέτης με ακτίνες-Χ, ενώ είναι σαφής η παρουσία της με την τεχνική Mössbauer, πιθανόν να οφείλεται στο ότι η τεχνική XRD περιορίζεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια και δεν εντοπίζει τη συγκεκριμένη φάση.



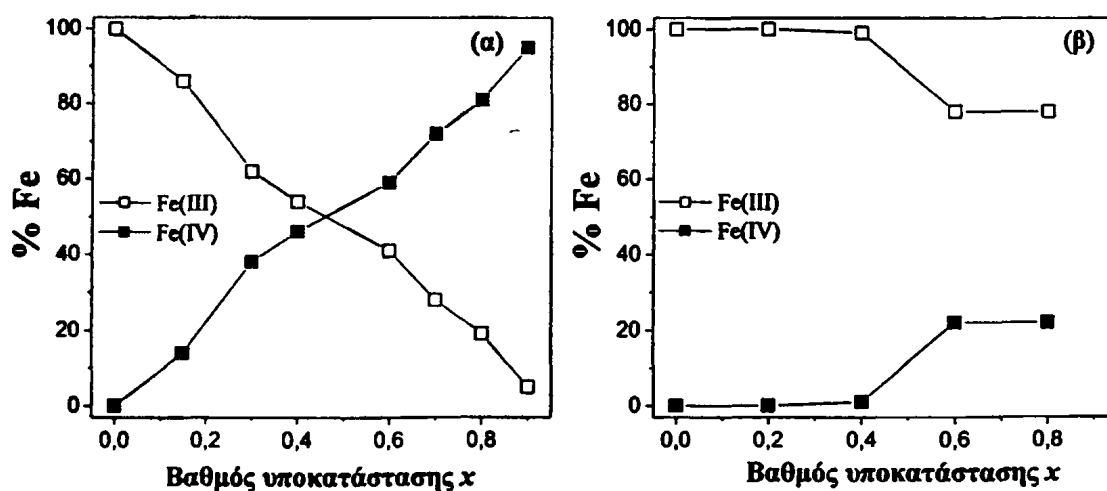
Σχήμα 2.17 Φάσματα Mössbauer των στερεών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ σε θερμοκρασία 85 K.

Οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης δ_{Fe} που προέκυψαν από την ανάλυση είναι χαρακτηριστικές σιδήρου σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} για τις συνιστώσες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (περοβοκιτική φάση) και Fe_2O_3 και σιδήρου σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ για τη συνιστώσα SrFeO_{3-x} . Η εξάδα των κορυφών που εμφανίζεται πιο έντονα στα πρώτα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ αντιστοιχεί σε Fe^{3+} ενώ η χαρακτηριστική κορυφή στο κέντρο αντιστοιχεί σε Fe^{4+} . Παρατηρούμε επομένως ότι τα δείγματα με μικρό βαθμό υποκατάστασης σε Sr περιέχουν κυρίως τρισθενή σίδηρο ενώ τα περισσότερο υποκατεστημένα δείγματα εμφανίζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε Fe^{4+} . Σχηματικά η περιεκτικότητα των υλικών σε Fe^{3+} και Fe^{4+} σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης παριστάνεται στο Σχήμα 2.18a. Καθώς τα ιόντα La^{3+} και Sr^{2+} έχουν περίπου την ίδια ακτίνα (103,2 pm και 118,0 pm αντίστοιχα) και η ακτίνα του Fe^{4+} (58,5 pm) είναι μικρότερη από την ακτίνα του ιόντος Fe^{3+} (64,5 pm), θα περιμέναμε να μειώνεται το μέγεθος της περοβοκιτικής μοναδιαίας κυψελίδας. Πράγματι, όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο της ανάλυσης *Rietveld*, οι διαστάσεις



της κυψελίδας μειώνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr (Σχήμα 2.11a).

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων *Mössbauer* προσδιορίστηκε θεωρητικά το πλεόνασμα ή έλλειμμα οξυγόνου στην περοβοκιτική δομή, όπως εκφράζεται με την παράμετρο δ . Οι τιμές δ είναι κοντά στο μηδέν για όλα τα δείγματα της σειράς. Οι τιμές δ και γ της έκφρασης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ καθώς και ο μέσος αριθμός οξείδωσης του Fe (ΜΑΟ) περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.8.



Σχήμα 2.18 Προσδιοριζόμενες με φασματοσκοπία *Mössbauer* σε θερμοκρασία 298 K τιμές Fe^{3+} και Fe^{4+} στα ολικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (α) και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ (β) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x.

Πίνακας 2.8 Οι τιμές των παραμέτρων γ και δ της έκφρασης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ και ο μέσος αριθμός οξείδωσης του Fe

Στερεό (Γοπική σύσταση)	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3\pm\delta}$			
	$y/\text{Fe(IV)}$	$(1-y)/\text{Fe(III)}$	ΜΑΟ (Fe)	δ
$\text{LaFeO}_{3\pm\delta}$	0,00	1,00	3,00	0,000
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,14	0,86	3,14	-0,005
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,38	0,72	3,38	0,040
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,46	0,54	3,46	0,030
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,59	0,41	3,59	-0,005
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,72	0,28	3,72	0,010
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,81	0,19	3,81	0,005
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3\pm\delta}$	0,95	0,05	3,95	0,025

(B) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}\text{Cl}_\sigma$: Τα φάσματα των υλικών αυτής της σειράς σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) φαίνονται στο Σχήμα 2.20 και τα αντίστοιχα σε 85 K στο Σχήμα 2.21. Τα πειραματικά σημεία παριστάνονται με τα σύμβολα (x) ενώ οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν κάθε μία από τις συνιστώσες του φάσματος που προέκυψαν από την προσομοίωση. Στον Πίνακα 2.11 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα (χημική μετατόπιση δ_{Fe} σε mm/s, τετραπολική αλληλεπίδραση ΔE_q σε mm/s, μαγνητική αλληλεπίδραση H_{eff} σε T) καθώς και το ποσοστό συμμετοχής A% της κάθε συνιστώσας στο συνολικό φάσμα σε θερμοκρασία 298 K.

Το φάσμα που αντιστοιχεί στο πρώτο δείγμα της σειράς (LSFOC1) αποτελείται μόνο από την περοβοκιτική φάση LaFeO_3 κατά 100%, όπως πιστοποιήθηκε και με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ. Για τα δείγματα με $x \geq 0,2$ τα φάσματα αποτελούνται από δύο μαγνητικές συνιστώσες που αντιστοιχούν στην περοβοκιτική φάση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}$ και στη φάση Fe_2O_3 . Και οι δύο συνιστώσες χαρακτηρίζονται από σίδηρο σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} . Παρουσιάζεται επίσης και μια συνιστώσα με τρισθενή σίδηρο που αντιστοιχεί σε κάποια μη ταυτοποιήσιμη φάση του Sr με Fe. Για τα δείγματα με βαθμό υποκατάστασης $x \geq 0,4$ εμφανίζεται και τέταρτη συνιστώσα που αντιστοιχεί στην ίδια φάση, με σίδηρο όμως σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{4+} , όπως διαπιστώνεται από τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης δ_{Fe} . Ποσοτικά, ο σίδηρος εμφανίζεται κυρίως ως Fe^{3+} σε όλα τα δείγματα της σειράς με μικρή αύξηση του Fe^{4+} στα δύο τελευταία δείγματα LSFOC4 και LSFOC5. Σχηματικά η περιεκτικότητα των υλικών σε Fe^{3+} και Fe^{4+} σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης παριστάνεται στο Σχήμα 2.18β. Οι τιμές y της έκφρασης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3+\delta}\text{Cl}_\sigma$ καθώς και ο μέσος αριθμός οξείδωσης (MAO) του Fe περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.9. Για τον υπολογισμό της παραμέτρου δ όμως απαιτείται και η γνώση του περιεχόμενου Cl στη δομή. Στοιχεία για το ποσοστό αυτό θα μας δώσει η ανάλυση EDS (Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας) της τεχνικής SEM, όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

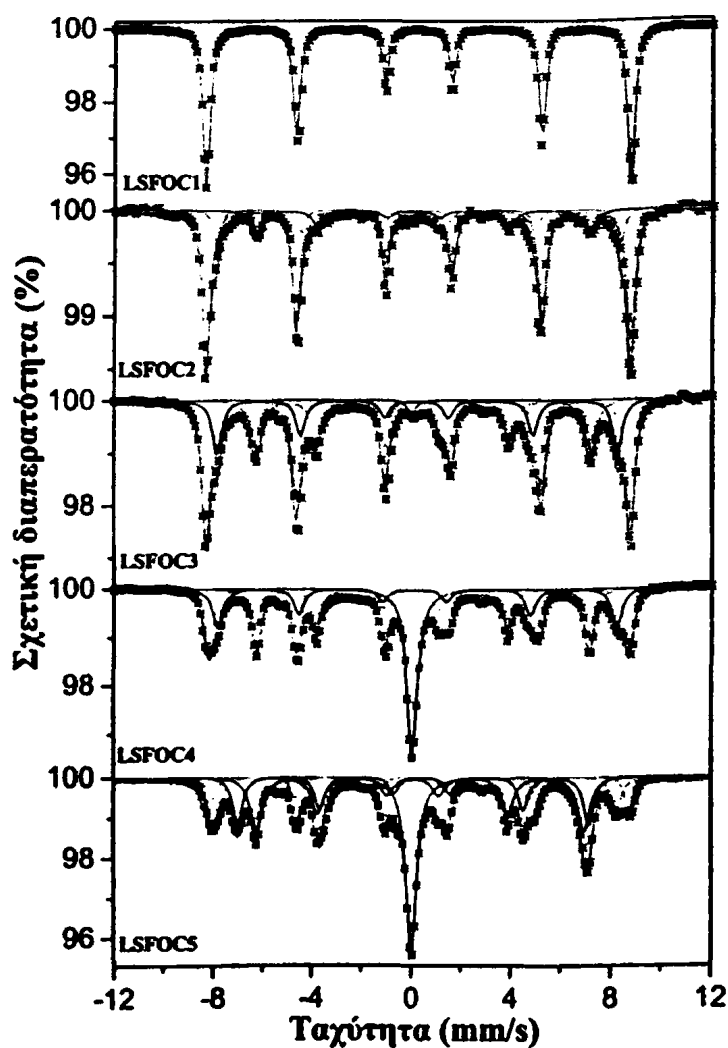
Καθώς η ακτίνα του Fe^{4+} είναι μικρότερη από την ακτίνα του ιόντος Fe^{3+} , θα περιμέναμε να μειώνεται το μέγεθος της περοβοκιτικής μοναδιαίας κυψελίδας κατά τη μετάβαση LSFOC1→LSFOC5. Πράγματι, όπως περιγράφηκε στο Σχήμα 2.12, οι διαστάσεις της κυψελίδας a, c (Å) για τα συστήματα με εξαγωνική συμμετρία,



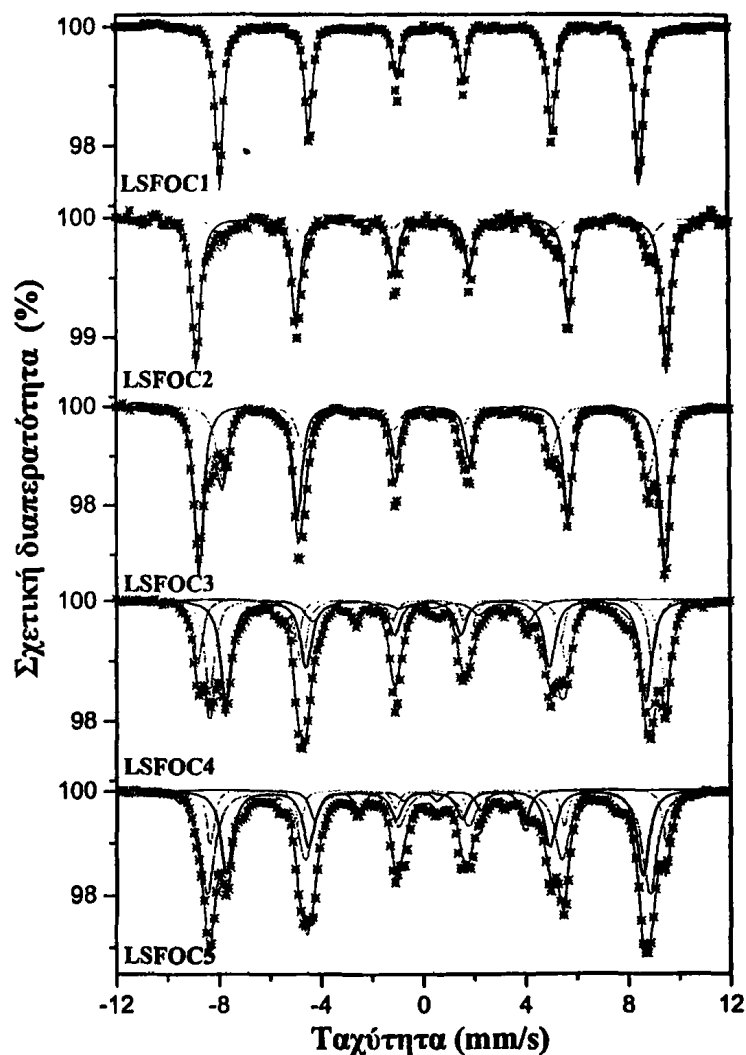
μειώνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr, η μεγαλύτερη δε μείωση παρατηρείται στα δείγματα με το μεγαλύτερο ποσοστό Sr.

Πίνακας 2.9 Οι τιμές της παραμέτρου y της έκφρασης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$ και ο μέσος αριθμός οξείδωσης του Fe

Στερεό (Τοπική σύσταση)	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe(III)}_{1-y}\text{Fe(IV)}_y\text{O}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$		
	$y/\text{Fe(IV)}$	$(1-y)/\text{Fe(III)}$	MAO (Fe)
$\text{LaFeO}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$	0,00	1,00	3,00
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3\text{Cl}_\delta$	0,00	1,00	3,00
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$	0,01	0,99	3,01
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$	0,22	0,78	3,22
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$	0,22	0,78	3,22



Σχήμα 2.19 Φάσματα *Mössbauer* των στερεών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+2\delta}\text{Cl}_\delta$ σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 2.20 Φάσματα Mössbauer των στερεών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}\text{Cl}_\delta$ σε θερμοκρασία 85 K.

Τα φάσματα σε θερμοκρασία 85 K παρουσιάζουν για όλα τα δείγματα πολύπλοκη συμπεριφορά πιθανότατα λόγω της παρουσίας πολλών διαφορετικών φάσεων του σιδήρου με μικτές οξειδωτικές καταστάσεις οι οποίες έχουν περιγραφεί από άλλους ερευνητές [208, 209, 210, 211].

²⁰⁸ Takano M., Kawachi J., Nakanishi N., Takeda Y., "Valence State of the Fe ions In $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$ ", *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 75

²⁰⁹ Morimoto S., Yamanaka T., Tanaka M., "Structure and Electron Density Distribution of CaFeO_3 in the "Charge Disproportionate" State", *Physica B* 67 (1997) 237

²¹⁰ Adler P., "Properties of K_2NiF_4 -type oxides Sr_2FeO_4 ", *J. Solid State Chem.* 108 (1994) 275

²¹¹ Roh K.S., Ryn K.H., Yo C.H., "Nonstoichiometry and Physical Properties of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ system", *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 288

Πίνακας 2.10 Τιμές των παραμέτρων της Φασματοσκοπίας Mössbauer για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} σε θερμοκρασία δωματίου

Στερεό (Τοπική Σύνσταση)	Φάσεις Fe ³⁺												Φάσεις Fe ⁴⁺			
	Fe ³⁺ στη φάση La _{1-x} Sr _x FeO _{3-y}				Fe ³⁺ στη φάση Fe ₂ O ₃				Fe ³⁺ στη φάση SrFeO _{3-x}				Fe ⁴⁺ στη φάση SrFeO _{3-x}			
	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%
LaFeO _{3-y}	52,7	0,37	-0,08	100	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
La _{0,85} Sr _{0,15} FeO _{3-y}	52,6	0,37	-0,06	49	50,1	0,36	-0,00	16	42,3	0,36	0,28	20	0,0	0,08	0,00	14
La _{0,7} Sr _{0,3} FeO _{3-y}	52,5	0,37	-0,08	29	49,7	0,33	-0,05	14	42,0	0,35	0,27	19	0,0	0,15	0,00	38
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3-y}	52,6	0,37	-0,06	26	49,6	0,32	0,03	14	41,4	0,34	0,31	14	0,0	0,11	0,00	46
La _{0,4} Sr _{0,6} FeO _{3-y}	52,5	0,37	-0,04	18	49,6	0,29	0,09	13	41,2	0,32	0,41	10	0,0	0,10	0,00	59
La _{0,3} Sr _{0,7} FeO _{3-y}	52,1	0,38	-0,03	6	49,9	0,30	0,04	13	41,4	0,33	0,44	9	0,0	0,11	0,00	72
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3-y}	52,2	0,38	-0,03	3	50,3	0,30	0,16	10	41,6	0,34	0,44	6	0,0	0,09	0,00	81
La _{0,1} Sr _{0,9} FeO _{3-y}	51,9	0,38	-0,03	1	50,0	0,30	0,25	2	41,4	0,31	0,44	2	0,0	0,06	0,00	95

† Σχετικό σφάλμα ±0,02 mm/s, ‡ Σχετικό σφάλμα ±2 Γ

Πίνακας 2.11 Τιμές των παραμέτρων της Φασματοσκοπίας Mössbauer για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}Cl_z σε θερμοκρασία δωματίου

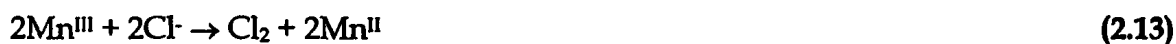
Στερεό (Τοπική Σύνσταση)	Φάσεις Fe ³⁺												Φάσεις Fe ⁴⁺			
	Fe ³⁺ στη φάση La _{1-x} Sr _x FeO _{3-y}				Fe ³⁺ στη φάση Fe ₂ O ₃				Fe ³⁺ σε φάση με Sr				Fe ⁴⁺ σε φάση με Sr			
	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%	H _{eff} [†]	δ _{Fe} [†]	ΔE _q [†]	A%
LaFeO _{3-y} Cl _z	53,0	0,37	-0,07	100	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO _{3-y} Cl _z	52,9	0,37	-0,06	71	50,4	0,35	-0,03	14	41,5	0,35	0,36	15	---	---	---	---
La _{0,8} Sr _{0,2} FeO _{3-y} Cl _z	52,9	0,37	-0,04	49	50,0	0,32	-0,01	23	41,6	0,36	0,37	26	0,0	0,12	0,00	1
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3-y} Cl _z	52,6	0,37	0,03	28	49,8	0,29	0,07	21	41,4	0,36	0,39	29	0,0	0,16	0,00	22
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3-y} Cl _z	52,3	0,38	0,14	13	49,8	0,27	0,12	16	40,9	0,33	0,28	28	0,0	0,13	0,00	22

† Σχετικό σφάλμα ±0,02 mm/s, ‡ Σχετικό σφάλμα ±2 Γ

2.2.4 Ιωδομετρική ανάλυση μαγγανίου

Όπως είναι γνωστό, η υψοκατάσταση του τρισθενούς La από το δισθενές Sr οδηγεί σε μικτές οξειδωτικές καταστάσεις του Mn ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα στο σύστημα. Για τον προσδιορισμό του Mn στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Mn^{3+}/Mn^{4+}) χρησιμοποιήθηκε η ιωδομετρική μέθοδος, όπως περιγράφηκε από τον Vogel [212], σε συνδυασμό με τροποποιήσεις που προτάθηκαν από άλλους ερευνητές [213] για υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,50$), όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια.

Το μαγγάνιο που βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση Mn^{3+} ή Mn^{4+} ανάγεται με περίσσεια υδροχλωρικού οξέως σε Mn^{2+} . Η διαδικασία έχει ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 500 ml προστίθενται 30 ml διαλύματος HCl 0,5N και 25 ml διαλύματος KI 0,16M, και τα δύο σε περίσσεια. Ύστερα από θέρμανση σε θερμοκρασία 50 °C προστέθηκαν ~0,2 g του υλικού. Το στερεό διαλυτοποιείται και παράγεται χλώριο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



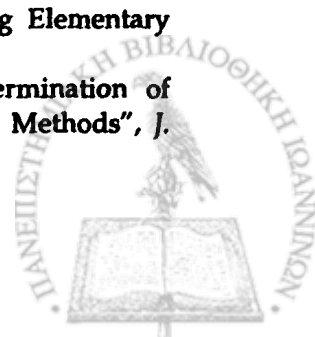
Το παραγόμενο χλώριο αντιδρά με περίσσεια ιωδιούχου καλίου και σχηματίζεται ιώδιο. Ακολουθεί ψύξη του διαλύματος σε σκοτεινό μέρος και στη συνέχεια τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα $Na_2S_2O_3$ 0,02N με δείκτη άμυλο. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον Πίνακα 2.12 ως ισοδύναμα Mn_{ox} ανά 100 g δείγματος. Η συνολική ποσότητα του Mn στα δείγματα (Mn_t σε mol/100 g) υπολογίστηκε από τα δεδομένα της σύνθεσης των περοβοκίτων. Τα ποσοστά του Mn στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Mn^{III} και Mn^{IV}) μπορούν να υπολογιστούν σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.15) και (2.16).

$$Mn_t = n_1 Mn^{III} + n_2 Mn^{IV} \quad (2.15)$$

$$Mn_{ox} = n_1 Mn^{III} + 2n_2 Mn^{IV} \quad (2.16)$$

²¹² Vogel A.I., in "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis" Third ed., Longman, London, 1961, p. 360

²¹³ Krogh Andersen I.G., Krogh Andersen E., Norby P., Scou E., "Determination of Stoichiometry in lanthanum Strontium Manganates (III)(IV) by Wet Chemical Methods", *J. Solid State Chem.* 113 (1994) 326



Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν οι σχέσεις (2.17) και (2.18).

$$\text{Mn}^{\text{III}} = 2 \text{Mn}_i - \text{Mn}_{\text{ox}} \quad (2.17)$$

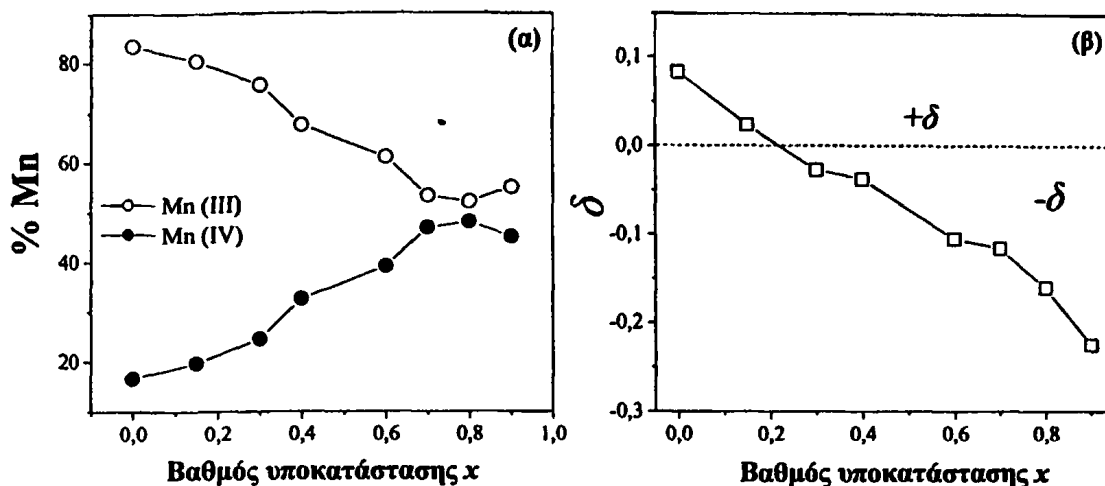
$$\text{Mn}^{\text{IV}} = \text{Mn}_{\text{ox}} - \text{Mn}_i \quad (2.18)$$

Οι τιμές της παραμέτρου y , η οποία εκφράζει το ποσοστό του Mn^{IV} , της δομής $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}(\text{III})\text{Mn}_y(\text{IV})\text{O}_{3\pm\delta}$ περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.12. Παρατηρούμε ότι η αύξηση του βαθμού υποκατάστασης του La από Sr οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές τετρασθενούς Mn, οι οποίες φθάνουν περίπου σε ποσοστό 50%. Σχηματικά η περιεκτικότητα των υλικών σε Mn^{3+} και Mn^{4+} σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης παριστάνεται στο Σχήμα 2.21a. Καθώς τα ιόντα La^{3+} και Sr^{2+} έχουν περίπου την ίδια ακτίνα (La^{3+} : 103,2 pm, Sr^{2+} : 118,0 pm) και η ακτίνα του Mn^{4+} (53,0 pm) είναι μικρότερη από την ακτίνα του ιόντος Mn^{3+} (64,5 pm), θα περιμέναμε να μειώνεται το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Πράγματι, όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο της ανάλυσης *Rietveld*, οι διαστάσεις της κυψελίδας μειώνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr (Σχήμα 2.11β).

- Με βάση την απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα υπολογίστηκαν θεωρητικά και οι τιμές της παραμέτρου δ και βρέθηκε ότι μειώνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr. Αναλυτικότερα, η παράμετρος δ παίρνει θετικές τιμές για τα δύο πρώτα δείγματα ($x < 0,2$) της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και αρνητικές για τα υπόλοιπα έξι (Πίνακας 2.12). Η μετάβαση από μια κατάσταση με πλεόνασμα οξυγόνου στη δομή (θετικές τιμές δ) σε μια κατάσταση με έλλειμμα οξυγόνου (αρνητικές τιμές δ) απεικονίζεται στο Σχήμα 2.21β σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης x .

Πίνακας 2.12 Οι τιμές των παραμέτρων y και δ της έκφρασης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}(\text{III})\text{Mn}_y(\text{IV})\text{O}_{3\pm\delta}$ και ο μέσος αριθμός οξειδωσης του Mn

Στερεό (Γοπική σύσταση)	Mn_i (mol/100g)	Mn_{ox} (eqv/100g)	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}(\text{III})\text{Mn}_y(\text{IV})\text{O}_{3\pm\delta}$			
			$(1-y)/\text{Mn}^{\text{III}}$	y/Mn^{IV}	$\text{MAO}_{(\text{Mn})}$	δ
$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	0,4135	0,4818	0,83	0,17	3,17	0,083
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4271	0,5107	0,80	0,20	3,20	0,023
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4416	0,5499	0,75	0,25	3,25	-0,028
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4518	0,5986	0,68	0,32	3,32	-0,038
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4738	0,6587	0,61	0,39	3,39	-0,105
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4856	0,7131	0,53	0,47	3,47	-0,116
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,4980	0,7368	0,52	0,48	3,48	-0,160
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	0,5110	0,7412	0,55	0,45	3,45	-0,225



Σχήμα 2.21 Προσδιοριζόμενες με ιωδομετρία τιμές Mn^{3+} και Mn^{4+} στα υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ (α) και οι τιμές της παραμέτρου δ (β) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x .

Η παραπάνω συμπεριφορά εξηγείται ως εξής: Στο σύστημα $LaMnO_3$, γνωστό για τον μη στοιχειομετρικό του χαρακτήρα [214], για να μειωθεί η στατική παραμόρφωση *Jahn-Teller*, σχηματίζονται κενότητες κατιόντων συνοδευόμενες από δημιουργία ιόντων Mn^{4+} σε διπλάνες θέσεις και παρουσία οξυγόνου σε πλεόνασμα (θετικές τιμές δ) [215, 216, 217]. Η υποκατάσταση του τρισθενούς μετάλλου (La) στην Α θέση της δομής από δισθενές μέταλλο (Sr) ακολουθείται από τροποποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου στη θέση Β (Mn) οδηγώντας στο σχηματισμό κενοτήτων οξυγόνου και στη μείωση της περισσειας οξυγόνου ($\delta = 0$ ή $\delta < 0$) [218].

Μείωση του δ με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές για περοβοκίτες του μαγγανίου με γενικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ που παρασκευάστηκαν με θέρμανση οξικών αλάτων των μετάλλων [213]. Η μέγιστη τιμή της παραμέτρου δ που υπολογίστηκε ήταν 0,14 για το μη υποκατεστημένο με Sr υλικό, ενώ για $x > 0,3$ ίσχυε πάντα $\delta = 0$. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mn^{4+} (48%) επιτεύχθηκε στο δείγμα $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. Αρνητικές τιμές δ υπολογίστηκαν για

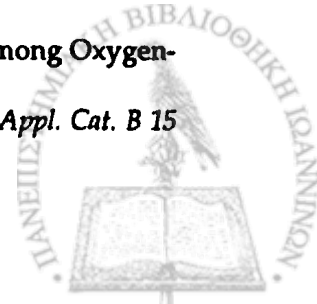
²¹⁴ Tofield B.C., Scott W.R., "Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey - Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron-Diffraction", *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 183

²¹⁵ Kamegashira N., Miyazaki Y., Yamamoto H., "Oxygen Pressures over $LaMnO_{3+x}$ ", *Mater. Chem. Phys.* 11 (1984) 187

²¹⁶ Tejuca L.G., Fierro J.L.G, Tascon J.M.D., "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", *Adv. In Catal.* 36 (1989) 237 Marchetti

²¹⁷ Anderson M.T., Vaughey J.T., Poeppelmeier K.R., "Structural Similarities among Oxygen-Deficient Perovskites", *Chem. Mater.* 5 (1993) 151

²¹⁸ Marchetti L., Forni L., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskites", *Appl. Cat. B* 15 (1998) 179



παρόμοια δείγματα με $x > 0,4$ που θερμάνθηκαν όμως σε ατμόσφαιρα αζώτου. Στα δείγματα αυτά η μέγιστη περιεκτικότητα σε Mn^{4+} ήταν 45%.

2.2.5 Ποροσιμετρία αζώτου

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των περοβοκιτικών υλικών και των τριών ομάδων βασίστηκε στην εφαρμογή στατικής μεθόδου ενός σημείου. Υπολογίστηκε δηλαδή ο όγκος του προσροφηθέντος N_2 στους 77 K, στην επιφάνεια του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε η πειραματική συσκευή Sorpty 1750 της εταιρίας Carlo Erba. Η συσκευή λειτουργεί σε λόγο σχετικών πιέσεων P/P_0 που βρίσκεται στην περιοχή του ευθυγράμμου τμήματος της εξίσωσης BET και αντιστοιχεί σε $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: (α) απαέρωση της επιφάνειας των δειγμάτων σε θερμοκρασία 250 °C για 4 h υπό πίεση 4 mbar. (β) μέτρηση του προσροφούμενου όγκου V σε θερμοκρασία 77 K και υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του δείγματος. Επειδή 1 ml αερίου N_2 περιέχει $N/22400$ μόρια και ένα μόριο προσροφημένου N_2 καταλαμβάνει επιφάνεια $a = 16,2 \text{ \AA}^2$, η προσρόφηση 1ml N_2 καλύπτει επιφάνεια A_0 που υπολογίζεται ως εξής:

$$A_0 = aN/22400 = 4,36 \quad (2.19)$$

Επομένως η επιφάνεια A (m^2) ενός δείγματος μάζας W (g) που προσρόφησε V ml N_2 δίνεται από τη σχέση:

$$A = A_0 V (m^2) = 4,36 V (m^2) \quad (2.20)$$

Και η ειδική επιφάνεια του υλικού S_p είναι αντίστοιχα:

$$S_p = A / W (m^2g^{-1}) \quad (2.21)$$

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας όλων των υλικών ήταν μικρές ($S_p < 5 \text{ m}^2g^{-1}$), όπως αναμενόταν για περοβοκιτικά υλικά που έχουν παρασκευαστεί με την κεραμική μέθοδο και παραθέτονται στον παρακάτω Πίνακα 2.13.

Πίνακας 2.13 Οι υπολογιζόμενες ειδικές επιφάνειες των υλικών S_p σε m^2g^{-1}

LSFO	S_p (m^2/g)	LSMO	S_p (m^2/g)	LSFOC	S_p (m^2/g)
$LaFeO_{3\pm\delta}$	3,1	$LaMnO_{3\pm\delta}$	2,3	$LaFeO_{3\pm\delta}Cl_\delta$	2,8
$La_{0,85}Sr_{0,15}FeO_{3\pm\delta}$	3,4	$La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_{3\pm\delta}$	2,1	$La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3\pm\delta}Cl_\delta$	2,7
$La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3\pm\delta}$	3,3	$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$	2,1	$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3\pm\delta}Cl_\delta$	2,8
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3\pm\delta}$	3,5	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3\pm\delta}$	2,0	$La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3\pm\delta}Cl_\delta$	2,6
$La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3\pm\delta}$	3,1	$La_{0,4}Sr_{0,6}MnO_{3\pm\delta}$	2,2	$La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3\pm\delta}Cl_\delta$	3,1
$La_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3\pm\delta}$	3,2	$La_{0,3}Sr_{0,7}MnO_{3\pm\delta}$	2,0		
$La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3\pm\delta}$	3,4	$La_{0,2}Sr_{0,8}MnO_{3\pm\delta}$	2,1		
$La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_{3\pm\delta}$	3,4	$La_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{3\pm\delta}$	2,0		



2.2.6 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση οξυγόνου (O₂/TPD)

2.2.6.1 Θεωρητικό μέρος

Σύμφωνα με τη μέθοδο εκρόφησης με προγραμματισμένο ρυθμό θερμοκρασίας (*Temperature Programme Desorption, TPD*), ένα καταλυτικό δείγμα στο οποίο έχει ροφηθεί κάποιο αέριο (π.χ. O₂, CO ή NH₃) θερμαίνεται, με σταθερό ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας, υπό ροή αδρανούς αερίου (π.χ. He), και ταυτόχρονα καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αερίου αυτού, ή άλλων αερίων που εκροφούνται. Έτσι προκύπτει ένα προφίλ *TPD* που γενικά αποτελείται από μία ή περισσότερες κορυφές με μέγιστα σε διάφορες θερμοκρασίες, και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ισχύ ρόφησης του προς μελέτη αερίου στην καταλυτική επιφάνεια. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε θέσεις προσρόφησης διαφορετικής ισχύος, και συγκεκριμένα όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εμφάνισης μιας κορυφής τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς προσρόφησης του αερίου στο αντίστοιχο είδος θέσεων.

Για τη μελέτη εκρόφησης του οξυγόνου στα υπό μελέτη δείγματα χρησιμοποιήθηκε σύστημα θερμικής ανάλυσης. Ο όρος θερμική ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μια ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός στερεού ή των προϊόντων της διάσπασης αυτού, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, $\beta = dT/dt$. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η *Θερμοσταθμική Ανάλυση*, η *Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση* και η *Διαφορική Θερμική Ανάλυση* [219].

Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG). Στην τεχνική αυτή παρακολουθείται το βάρος του δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία. Οι καμπύλες TG είναι χαρακτηριστικές για μια συγκεκριμένη ουσία ή για ένα σύστημα ουσιών εξαιτίας της μοναδικής αλληλουχίας των φυσικοχημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Μεταβολές βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ή/και του σχηματισμού διάφορων χημικών δεσμών στις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την έκλυση πτητικών προϊόντων ή την αύξηση βάρους του δείγματος. Τα όρια θερμοκρασίας χρήσης της μεθόδου συνήθως είναι 0-1200 °C.

²⁹ Brown M.E., in "Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications", Eds.: Chapman and Hall, Chapter 1, 1988

Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (*Differential Thermogravimetry, DTG*). Συνήθως χρησιμοποιείται για να διευκρινιστούν καλύτερα τα στάδια απώλειας βάρους ή και για να διαχωριστούν επικαλυπτόμενα στάδια που παρατηρούνται στις καμπύλες TG.

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (*Differential Thermal Analysis, DTA*). Σε αυτή τη μέθοδο μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Κάθε μεταβολή που μπορεί να υφίσταται το δείγμα σε αυτή τη διαδικασία θα έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το δείγμα με μια αντίστοιχη απόκλιση της θερμοκρασίας του από αυτή της ουσίας αναφοράς. Η διαφορά θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του όλου συστήματος δίνει πληροφορίες για την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή και αν αυτή η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

2.2.6.2 Πειραματικό μέρος

Για τη μελέτη της δυνατότητας εκρόφησης οξυγόνου από τα δείγματα και την εξαγωγή πληροφοριών για το είδος του οξυγόνου που εκροφάται, διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου σε σύστημα θερμικής ανάλυσης NETZCH STA 449C για όλα τα δείγματα των τριών περοβοκιτικών ομάδων. Η μελέτη συνίσταται σε ταυτόχρονη καταγραφή της θερμοκρασίας (T), του χρόνου (t), της μεταβολής του βάρους του δείγματος (TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των σταδίων εκρόφησης οξυγόνου χρησιμοποιήθηκαν και οι καμπύλες DTG. Η μάζα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου 60-70 mg και τοποθετήθηκε σε καψάκι από πλατίνα. Ως πρότυπο υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, το οποίο δεν υπόκειται σε καμία θερμική μεταβολή στην περιοχή θερμοκρασιών των πειραμάτων. Η θερμοκρασία των δειγμάτων μετρήθηκε με θερμοστοιχείο Pt - Pt/10%Rh. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

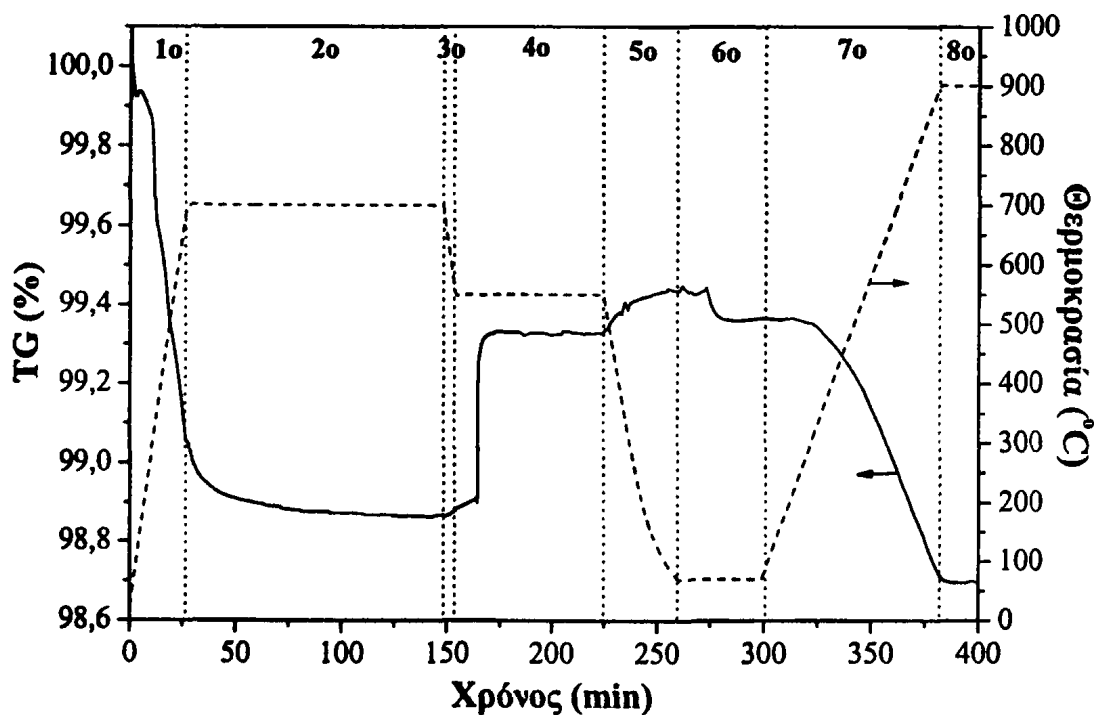
- 1ο Θέρμανση του υλικού υπό ροή He (30 ml/min) στους 700 °C με ρυθμό 25 °C/min
- 2ο Παραμονή για 2 ώρες στους 700 °C υπό ροή He
- 3ο Ψύξη στους 550 °C υπό ροή He (30 ml/min) με ρυθμό 25 °C/min
- 4ο Ρόφηση οξυγόνου στους 550 °C επί μία ώρα (ροή O₂ 30 ml/min)



- 5^ο Ψύξη υπό ροή O₂ ως τους 70 °C με ρυθμό 20 °C/min
- 6^ο Παραμονή του καταλύτη επί 20 λεπτά σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (30 ml/min) και επί 30 min υπό ροή He (30 ml/min) για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου της αέριας φάσης
- 7^ο Θέρμανση του δείγματος με ρυθμό 10 °C/min στους 900 °C υπό ροή He (30 ml/min)
- 8^ο Παραμονή για 30 λεπτά στους 900 °C υπό ροή He

2.2.6.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση των πειραμάτων O₂/TPD

Τα παραπάνω βήματα της πειραματικής διαδικασίας παριστάνονται στο Σχήμα 2.22, το οποίο περιλαμβάνει μια χαρακτηριστική καμπύλη μεταβολής βάρους (TG) και την αντίστοιχη καμπύλη θερμοκρασίας (T) σε συνάρτηση με το χρόνο, όπου απεικονίζονται διαχωριζόμενα με κατακόρυφες γραμμές.



Σχήμα 2.22 Τα οκτώ βήματα της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων O₂/TPD. Παριστάνονται η καμπύλη της θερμοκρασίας (διακεκομμένη γραμμή) και της μεταβολής βάρους του δείγματος (συνεχής γραμμή) σε συνάρτηση με το χρόνο.

Παρατηρούμε ότι κατά το 1^ο βήμα λαμβάνει χώρα μείωση του βάρους του δείγματος λόγω της εκρόφησης προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια των υλικών, όπως νερό, CO₂ και οξυγόνο. Στο 2^ο βήμα η καμπύλη TG παρουσιάζει μικρή μεταβολή

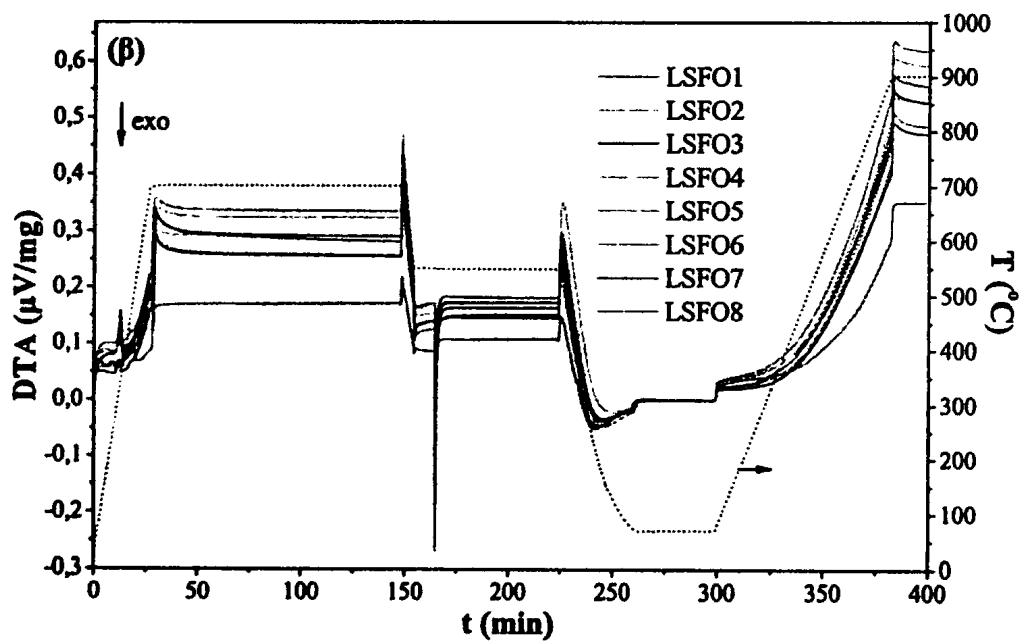
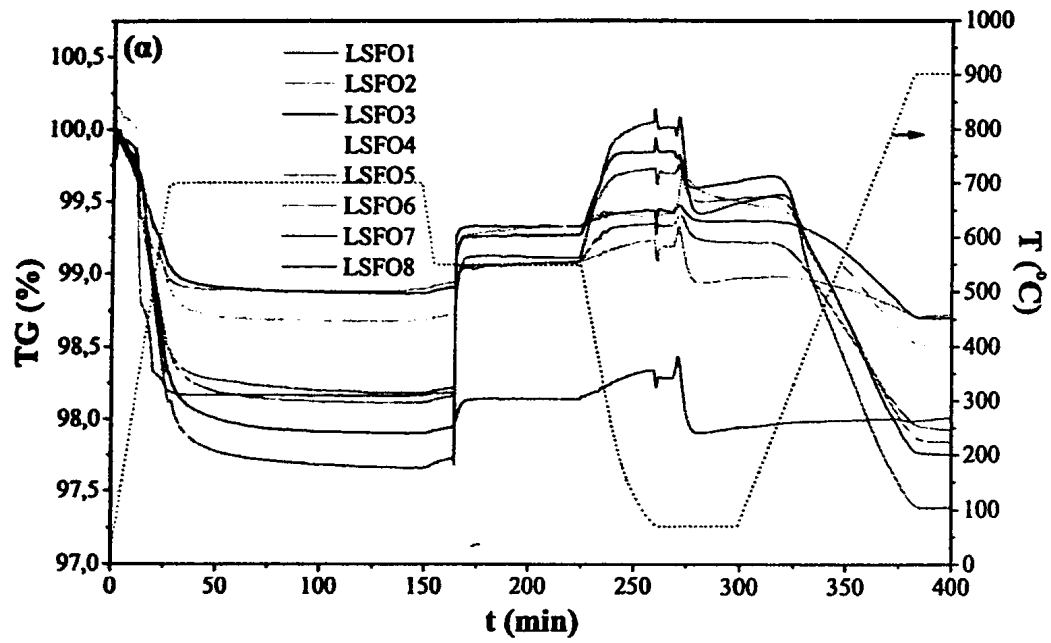
στην αρχή ενώ παραμένει σχεδόν σταθερή στο τέλος του βήματος. Απότομη αύξηση του βάρους του δείγματος παρατηρείται κατά το 4ο βήμα λόγω της προσρόφησης οξυγόνου ενώ μικρότερη αύξηση του βάρους σημειώνεται και κατά το 5ο βήμα λόγω περαιτέρω προσρόφησης οξυγόνου. Στο 6ο βήμα αρχίζει η μείωση του βάρους του δείγματος όταν η ροή οξυγόνου αντικαθίσταται από ροή He, η οποία ολοκληρώνεται κατά το 7ο βήμα και αντιστοιχεί στην εκρόφηση του οξυγόνου από το υλικό.

Οι καμπύλες TG (%) και DTA ($\mu\text{V}/\text{mg}$) σαν συνάρτηση του χρόνου (min) για τα δείγματα των τριών περοβοκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ παριστάνονται στα Σχήματα 2.23, 2.24 και 2.25 αντίστοιχα.

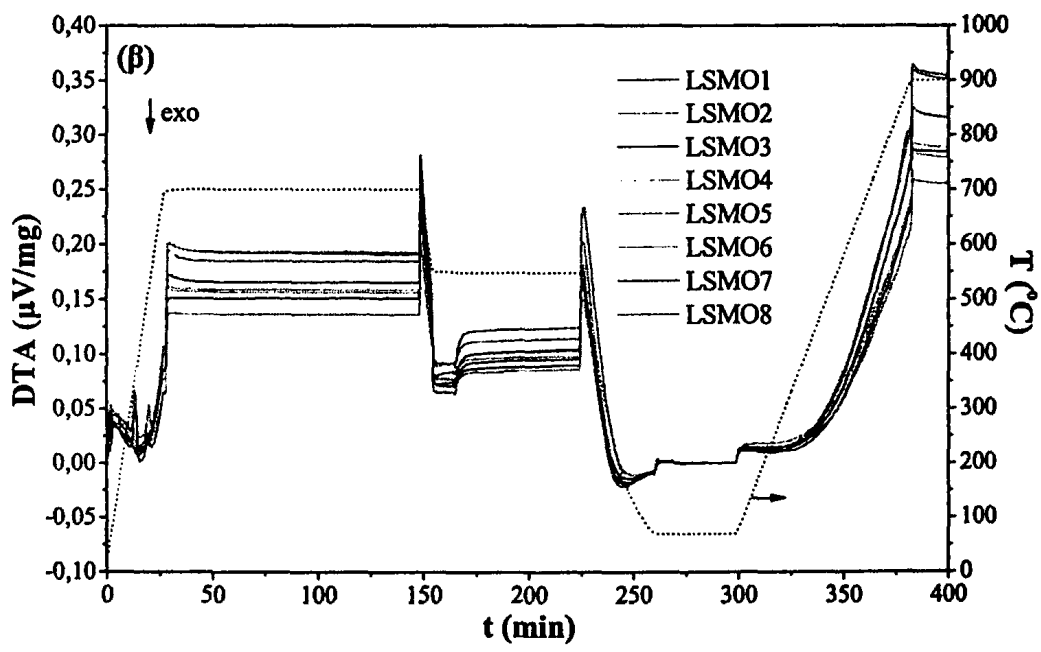
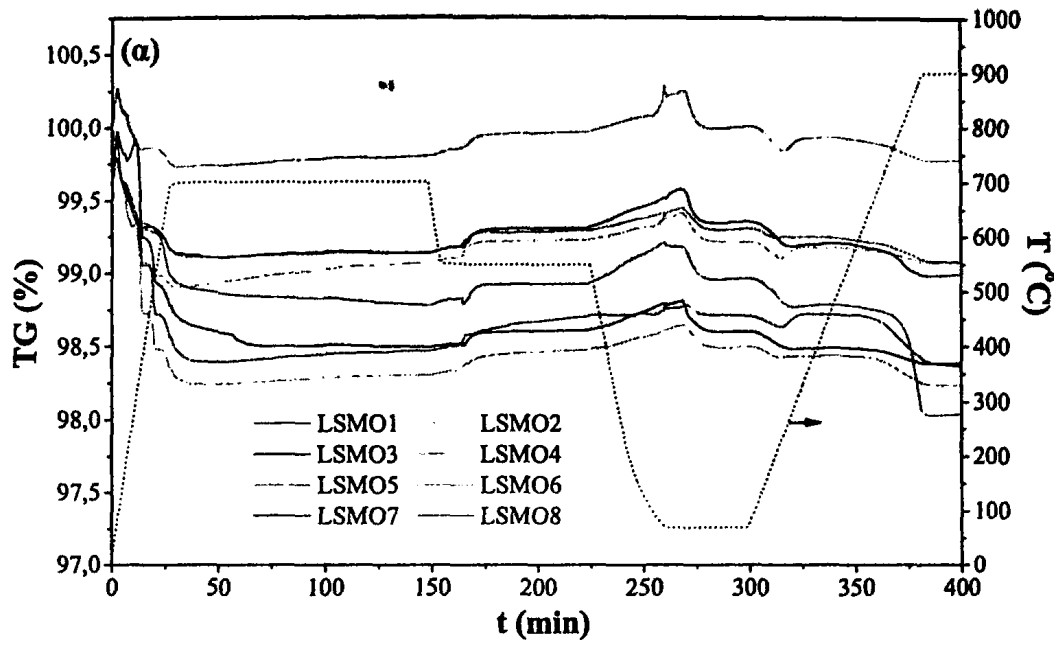
Η ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου, κατά την θέρμανση μέχρι τους 900 °C υπό ροή He, υπολογίστηκε και παρατίθεται στον Πίνακα 2.14 σε μmol ανά g υλικού. Στον ίδιο Πίνακα περιέχονται οι τιμές του προσροφούμενου οξυγόνου ($\mu\text{mol}/\text{g}$) κατά την 1^η προσρόφηση (4ο βήμα) και κατά τη 2^η προσρόφηση (5ο βήμα). Μόνο στα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ η προσρόφηση ολοκληρώθηκε στο 4ο βήμα και δεν παρατηρήθηκε αύξηση του βάρους κατά το 5ο βήμα.

Στη συνέχεια περιγράφονται χωριστά για τα υλικά κάθε περοβοκιτικής σειράς τα ακόλουθα σημεία: (α) η μεταβολή της ποσότητας του εκροφούμενου οξυγόνου σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης του La από Sr, (β) η διαφοροποίηση μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} προσρόφησης όσον αφορά την ποσότητα του οξυγόνου που προσροφάται και την ταχύτητα της προσρόφησης, (γ) η αντιστρεπτή φύση του συνολικού φαινομένου της προσρόφησης-εκρόφησης του οξυγόνου, (δ) η διάκριση του εκροφούμενου οξυγόνου σε οξυγόνο α - και β - τύπου και (ε) η σύνδεση των αποτελεσμάτων με τα συμπεράσματα από τη μελέτη των υλικών με την τεχνική Mössbauer και την ιωδομετρική ανάλυση.



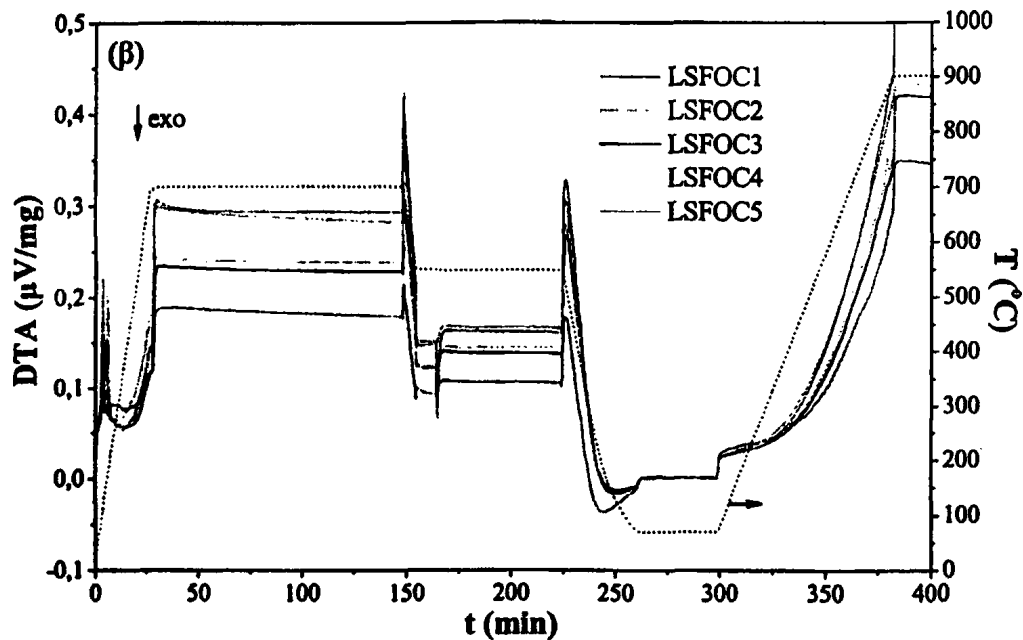
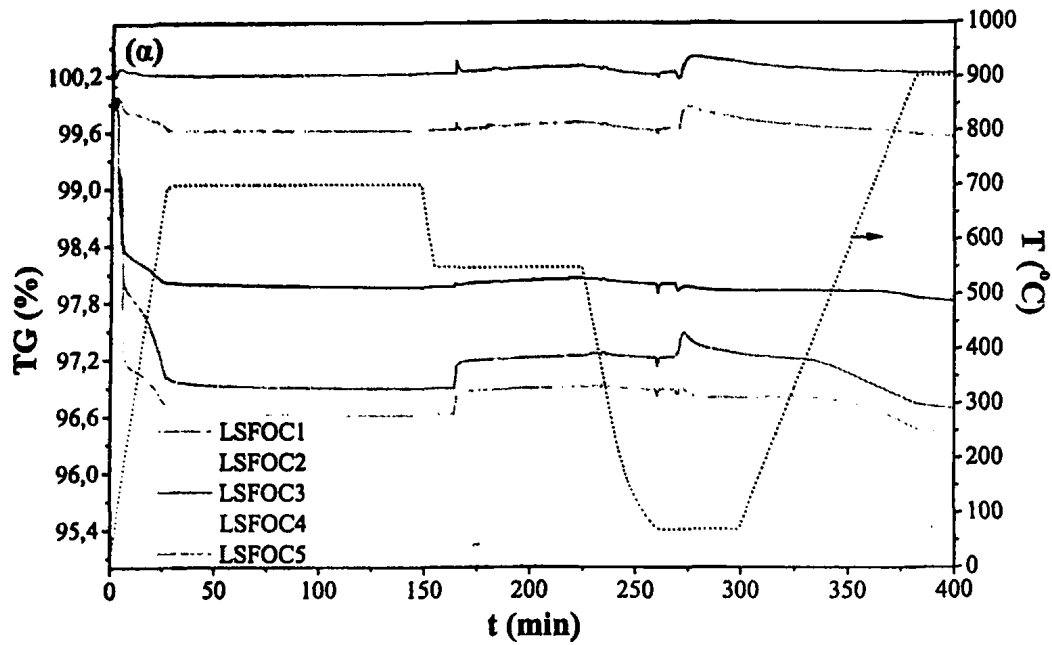


Σχήμα 2.23 Οι καμπόλες TG (α) και DTA (β) των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.



Σχήμα 2.24 Οι καμπύλες TG (α) και DTA (β) των υλικών $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$.





Σχήμα 2.25 Οι καμπύλες TG (α) και DTA (β) των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.5}\text{Cl}_6$.

(A) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.5}$: Το τμήμα των καμπυλών TG που αντιστοιχεί στο 7ο βήμα της πειραματικής διαδικασίας και περιλαμβάνει την εκρόφηση του οξυγόνου παριστάνεται στο Σχήμα 2.26 για όλα τα δείγματα της σειράς. Παρατηρούμε, όπως φαίνεται και από τις τιμές του Πίνακα 2.14, ότι στο μη υποκατεστημένο στερεό LSFO1

δεν εκροφάται οξυγόνο, όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [220]. Η ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα του Sr στα δείγματα. Ειδικότερα, το τελευταίο υλικό αυτής της ομάδας (LSFO8) εκροφά 634,3 $\mu\text{mol/g}$ οξυγόνου, τιμή αρκετά υψηλότερη σε σχέση με παρόμοια περοβσκιτικά υλικά που μελετήθηκαν με πειράματα O_2/TPD . Μια σύγκριση αυτών των τιμών περιλαμβάνεται στον Πίνακα 2.15.

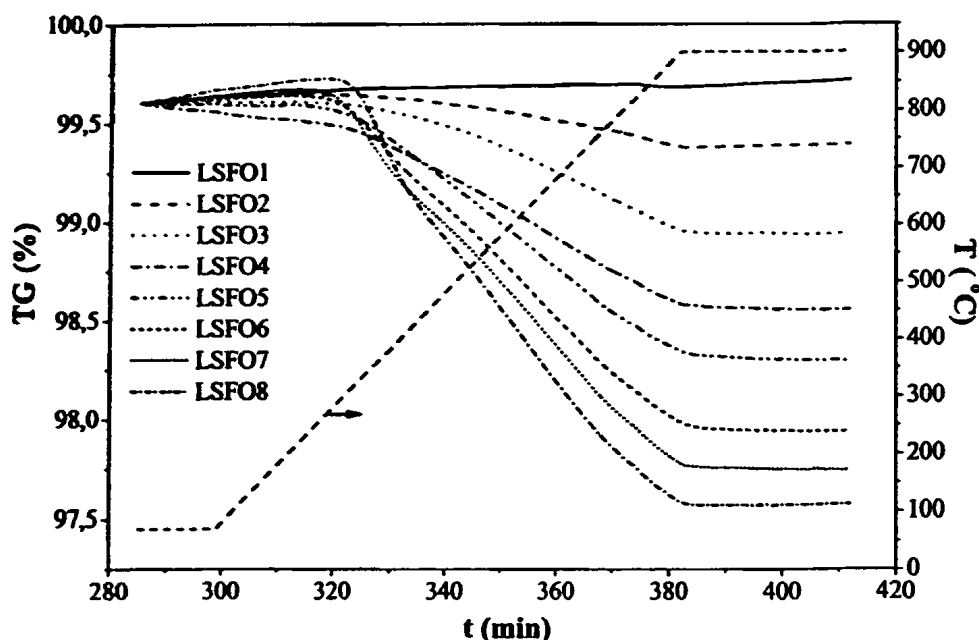
Πίνακας 2.14 Οι τιμές του προσροφούμενου και εκροφούμενου οξυγόνου από τα δείγματα και η διαφορά του προσροφούμενου από το εκροφούμενο οξυγόνο σε μmol ανά γραμμάριο υλικού.

ΔΕΙΓΜΑ	O_2^* 1ης Προσρόφησης	O_2^* 2ης Προσρόφησης	O_2^* Εκρόφησης	O_2^* Διαφορά
LSFO				
LSFO1	0,0	54,0	0,0	-54,0
LSFO2	0,0	42,3	89,2	46,9
LSFO3	108,9	32,0	208,6	67,7
LSFO4	148,1	30,7	314,5	135,7
LSFO5	236,0	78,1	402,3	88,1
LSFO6	313,3	139,4	522,3	69,6
LSFO7	369,8	177,8	586,8	39,3
LSFO8	376,2	233,7	634,3	24,4
LSMO				
LSMO1	65,6	15,6	109,6	28,3
LSMO2	43,8	46,9	62,9	-27,7
LSMO3	28,1	56,3	35,0	-49,4
LSMO4	37,5	50,0	33,0	-54,5
LSMO5	37,5	43,8	50,2	-31,1
LSMO6	37,5	78,1	47,0	-68,6
LSMO7	40,6	78,1	70,1	-48,7
LSMO8	93,8	153,1	234,3	-12,6
LSFOC				
LSFOC1	21,9	—	40,6	18,8
LSFOC2	21,9	—	68,8	46,9
LSFOC3	15,6	—	78,6	63,0
LSFOC4	81,3	—	121,9	40,6
LSFOC5	100,0	—	187,5	87,5

* $\mu\text{mol/g}$

²²⁰ Seiyama T., Yamazoe N., Eguchi K., "Characterization and Activity of some Mixed Metal Oxide Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 19





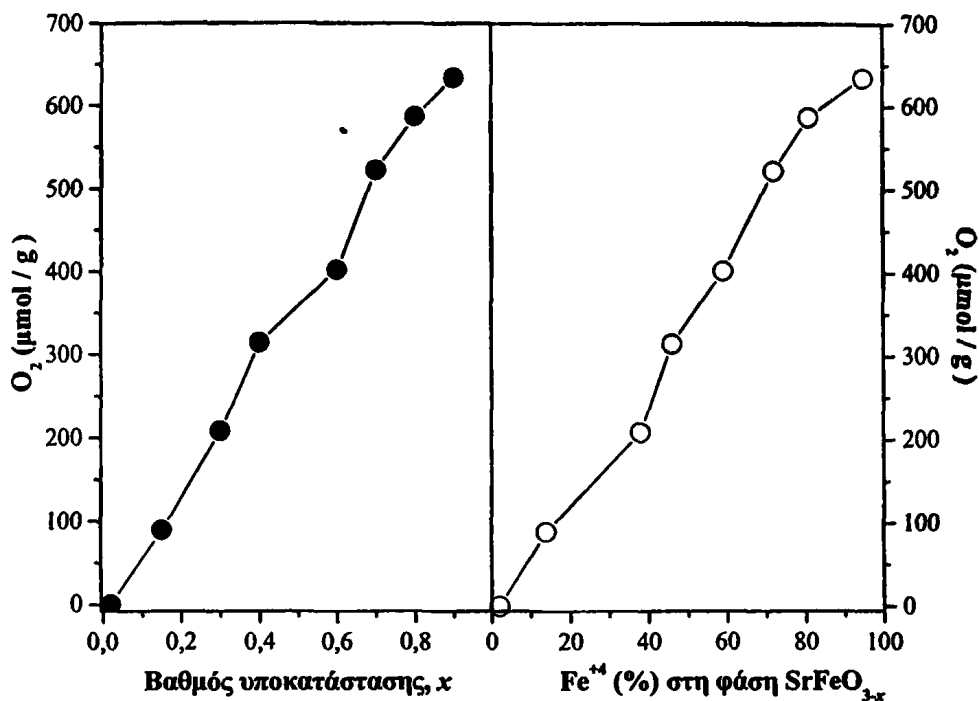
Σχήμα 2.26 Οι καμπόλες TG κατά το βήμα της εκρόφησης του οξυγόνου για τα οχτώ δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-δ}$.

- Πίνακας 2.15 Συγκριτικές τιμές εκροφούμενου οξυγόνου

Υλικό	S_p (m^2/g)	O_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Αναφορά
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$	4,0	236,8	[221]
LaCoO_3	2,2	32,1	[219]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-δ}$	5,2	153,6	[219]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-δ}$	5,7	292,8	[219]
$\text{SrCoO}_{2,5-δ}$	13,4	520,0	[219]
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-δ}$	3,4	634,3	Παρούσα Διατριβή

Η ικανότητα των δειγμάτων να εκροφούν οξυγόνο ενισχύεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr (Πίνακας 2.14) και επομένως καθώς αυξάνεται το ποσοστό του τετρασθενούς Fe στα δείγματα. Στην πραγματικότητα το ποσό του εκροφούμενου οξυγόνου είναι ανάλογο του βαθμού υποκατάστασης x και επίσης ανάλογο του ποσοστού Fe^{4+} (Σχήμα 2.27). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην κρυσταλλική φάση $\text{Sr}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3-x}$ η οποία είναι πλούσια σε οξυγόνο και μπορεί εύκολα να απελευθερώσει ένα τμήμα του με αναγωγή του Fe^{4+} σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} [221].

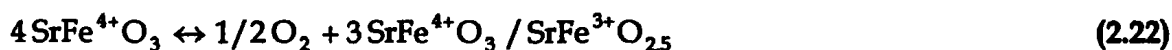
²²¹ Belessi V.C., Costa C.N., Bakas T.V., Anastasiadou T., Pomonis P.J., Efstathiou A.M., "Catalytic Behavior of La-Sr-Ce-Fe-O Mixed Oxidic/Peroovskitic Systems for the $\text{NO}+\text{CO}$ and $\text{NO}+\text{CH}_4+\text{O}_2$ (Lean- NO_x) Reactions", Catalysis Today 59 (2000) 347



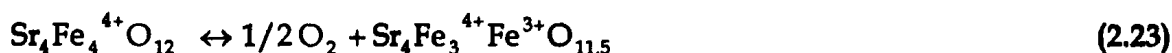
Σχήμα 2.27 Συσχέτιση του εκροφούμενου οξυγόνου με τη σύσταση των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (αριστερά) και με την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε Fe^{4+} σύμφωνα με τη φασματοσκοπία *Mössbauer* σε θερμοκρασία 298 K (δεξιά).

Λειπομερείς υπολογισμοί [196], βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας *Mössbauer* σχετικά με το ποσοστό της φάσης SrFeO_{3-x} στα δείγματα, έδειξαν ότι για κάθε άτομο οξυγόνου που εκροφάται χρειάζονται ακριβώς τέσσερις μονάδες SrFeO_{3-x} . Υπενθυμίζεται ότι η μοναδιαία κυψελίδα των περοβοκιτικών υλικών ABO_3 περιλαμβάνει ακριβώς τέσσερις μονάδες ABO_3 [222].

Επομένως, η εκρόφηση/απελευθέρωση του οξυγόνου και το επόμενο βήμα της επαναπροσρόφησης λαμβάνουν χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:



ή

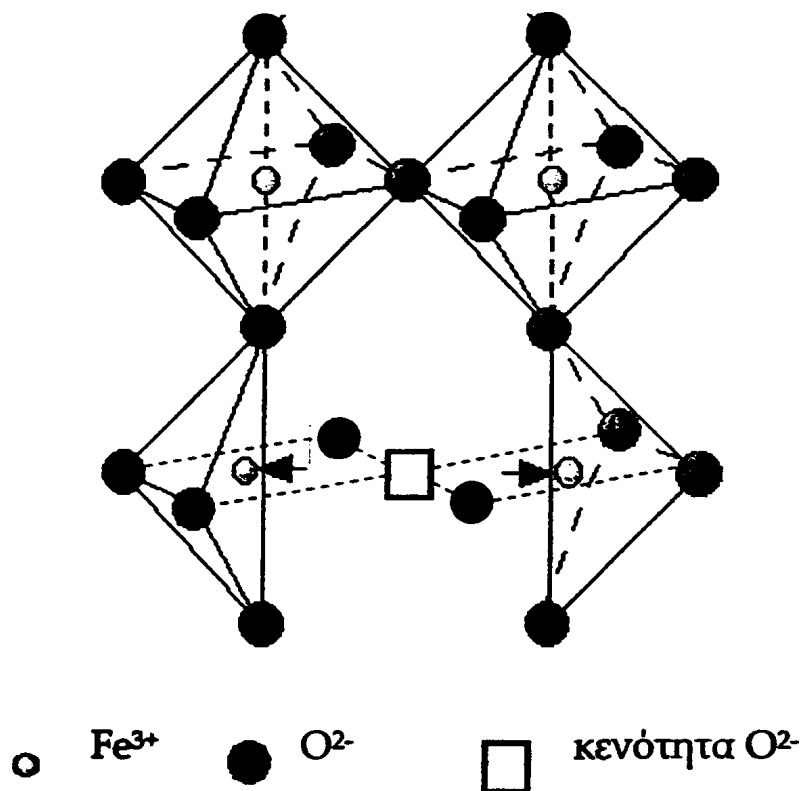


Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να παρασταθεί στο Σχήμα 2.28 με τον εξαεδρικός εντεταγμένο Fe στη θέση του Β-κατιόντος της περοβοκιτικής δομής. Η δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου οδηγεί σε μικρή παραμόρφωση της δομής, όπως

²² F.S. Galasso, in "Structure and Properties of Inorganic Solids", Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Braunschweig, 1970, p. 162 Leontiou

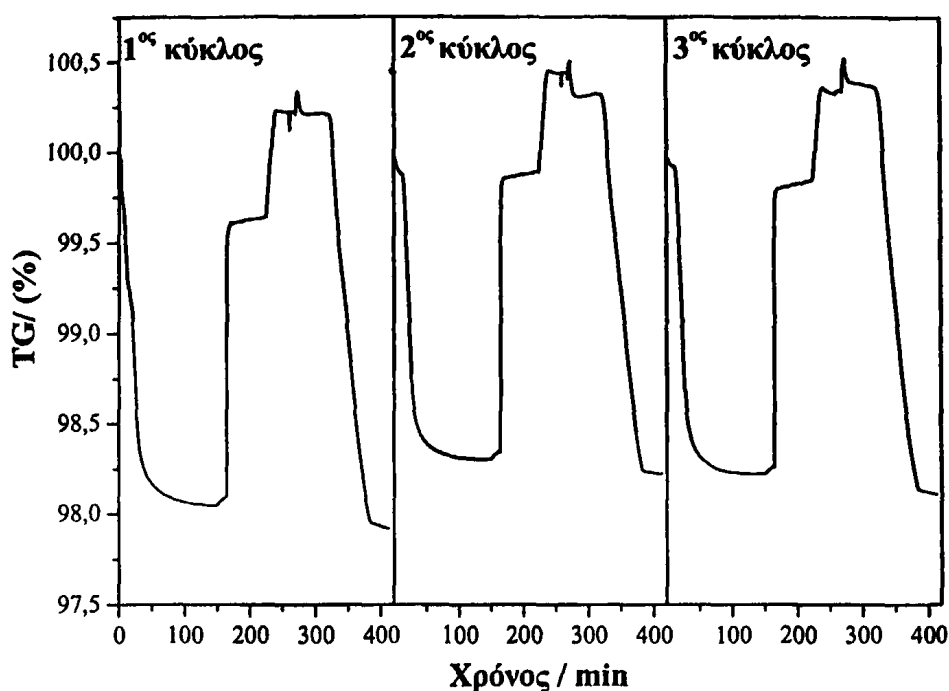


φαίνεται στο Σχήμα 2.28 ενώ το ιόν του Fe στο κέντρο του οκταέδρου κινείται στην αντίθετη κατεύθυνση από την κενότητα χωρίς να καταστραφεί η δομή. Όταν το οξυγόνο επανέρχεται στο σύστημα, το στερεό επανακτά την αρχική του δομή.



Σχήμα 2.28 Σχηματική απεικόνιση των αντιδράσεων (2.22) και (2.23) που παριστάνει την απώλεια ενός ατόμου οξυγόνου από την περοβσκιτική κυψελίδα Sr₄Fe₄O₁₂ (Σχήμα από http://beowulf.lcs.mit.edu/18.337-2002/projects-2002/a_wilson/18.337/proposal.ps).

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις (2.22) και (2.23) είναι *αντιστρεπτές*, όπως πιστοποιήθηκε με επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας προσρόφησης-εκρόφησης και προσδιορισμό του οξυγόνου που εκροφάται σε κάθε κύκλο. Στο Σχήμα 2.29 παριστάνονται τρεις συνεχόμενοι κύκλοι των πειραμάτων TPD που πραγματοποιήθηκαν στο υλικό που εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου (LSFO8). Η διαφορά στην υπολογιζόμενη ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου ήταν μικρότερη από 0,1%.



Σχήμα 2.29 Η αντιστρεπτή φύση των πειραμάτων O_2 /TPD για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Παριστάνονται τρεις κύκλοι της συνολικής πειραματικής διαδικασίας των οχτώ βημάτων.

Όπως αναφέρθηκε, η προσρόφηση του οξυγόνου συντελείται σε δύο στάδια: πρώτον, κατά την παραμονή στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ υπό ροή O_2 (4ο βήμα) και δεύτερον, κατά την ψύξη στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ υπό ροή O_2 (5ο βήμα). Το προσροφούμενο οξυγόνο κατά την 1^η και 2^η προσρόφηση παριστάνεται σε συνάρτηση με το χρόνο στο Σχήμα 2.30. Παρατηρούμε ότι η 1^η προσρόφηση είναι πολύ γρήγορη και ολοκληρώνεται περίπου σε 10-20 s ενώ η 2^η είναι σχετικά αργή και χρειάζεται 15-20 min για να ολοκληρωθεί.

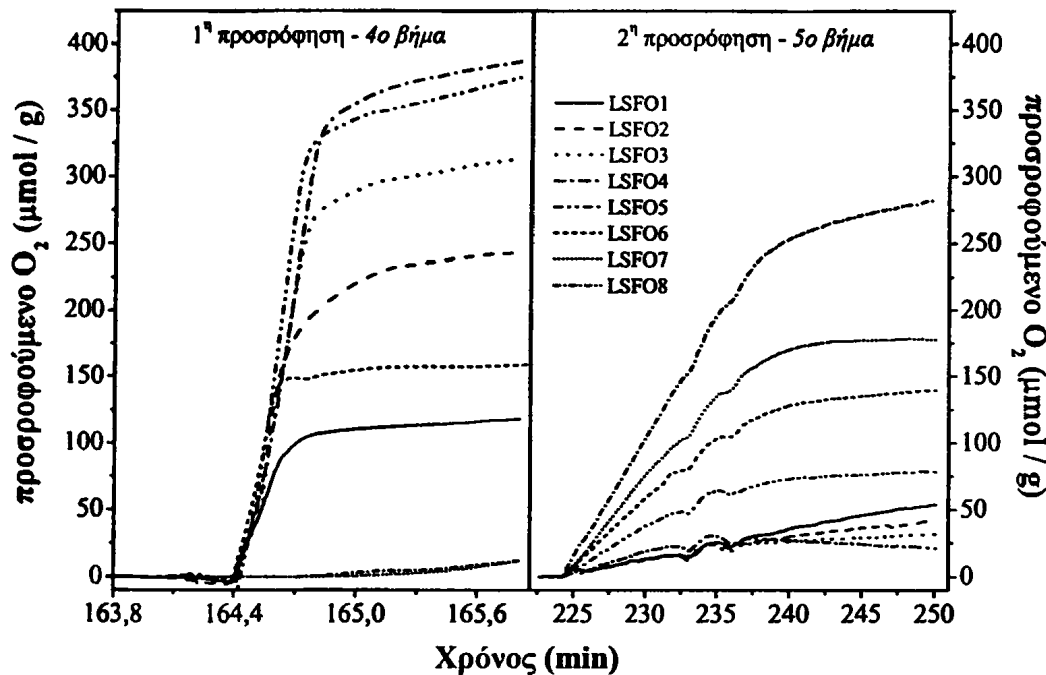
Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του Σχήματος 2.30 που αναφέρονται και στον Πίνακα 2.14, για το προσροφούμενο οξυγόνο κατά τις δύο προσροφήσεις, μπορούμε να πούμε ότι η προσρόφηση ολοκληρώνεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό (50-70%) στο πρώτο στάδιο. Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζουμε τις τιμές της σταθεράς ταχύτητας k σε αντίστροφα δευτερόλεπτα σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\Delta m_{\text{O}_2} / [\text{SrFe}^{4+}\text{O}_{3-x}]}{\Delta t} = k (\text{s}^{-1}) \quad (2.24)$$

όπου Δm_{O_2} είναι το προσροφούμενο O_2 σε mmol ανά mmol στερεού, Δt ο χρόνος διάρκειας του φαινομένου σε s και $[\text{SrFe}^{4+}\text{O}_{3-x}]$ η φάση SrFeO_{3-x} σε mmol ανά mmol



στερεού όπως προσδιορίστηκε με τη Φασματοσκοπία *Mössbauer*. Οι υπολογιζόμενες τιμές φαίνονται στον Πίνακα 2.16.



Σχήμα 2.30 Το προσροφούμενο οξυγόνο σε $\mu\text{mol/g}$ κατά την 1^η (αριστερά) και 2^η (δεξιά) προσρόφηση για τα οχτώ δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$.

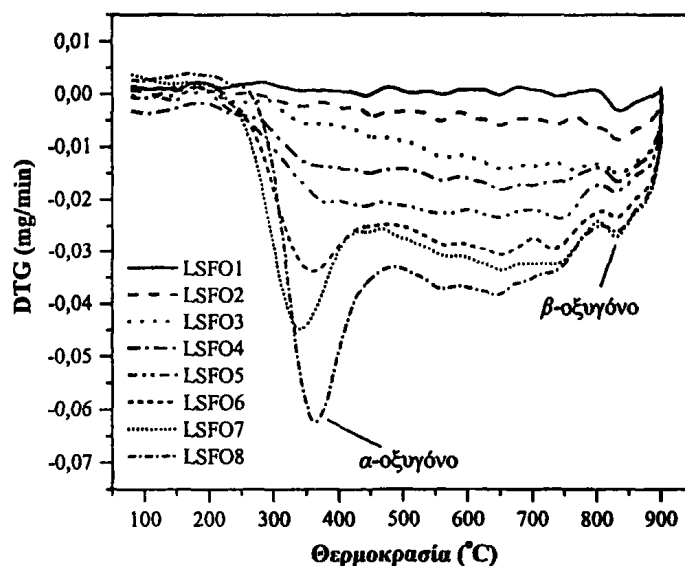
Πίνακας 2.16 Τιμές k (s^{-1}) για την 1^η και 2^η προσρόφηση οξυγόνου σε υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

Τυπική Σύσταση	k (s^{-1})	
	1 ^η προσρόφηση - 40 βήμα	2 ^η προσρόφηση - 50 βήμα
LaFeO_3
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{FeO}_3$...	$3,91 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_3$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_3$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3$	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$

Παρατηρούμε ότι οι τιμές k είναι της τάξης του $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ για την πρώτη προσρόφηση και στην περιοχή $1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ για τη δεύτερη προσρόφηση. Οι μεγαλύτερες τιμές για την 1^η προσρόφηση οφείλονται στο μεγάλο αριθμό των κενωτήτων οξυγόνου που υπάρχει στα δείγματα. Οι κενότητες αυτές πληρούνται κατά

το μεγαλύτερο μέρος τους κατά την 1^η προσρόφηση και για το λόγο αυτό η 2^η προσρόφηση προχωρεί με αργό ρυθμό.

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας στην οποία σημειώνεται ο μέγιστος ρυθμός εκρόφησης οξυγόνου και για τον διαχωρισμό τυχόν σταδίων εκρόφησης, κατασκευάστηκαν και οι καμπύλες της Διαφορικής Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (DTG). Οι καμπύλες αυτές παριστάνονται στο Σχήμα 2.31.



Σχήμα 2.31 Οι καμπύλες της παραγώγου θερμοβαρυτομετρίας (DTG) για την εκρόφηση οξυγόνου των δειγμάτων της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$.

Παρατηρούμε ότι για τα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ με βαθμό υποκατάστασης $x \geq 0,3$, η εκρόφηση πραγματοποιείται κυρίως σε ένα στάδιο σε θερμοκρασία 300-400 °C ενώ διακρίνουμε και μια δεύτερη κορυφή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 800 °C. Για τα πρώτα δείγματα της σειράς ($x < 0,3$) οι κορυφές εκρόφησης είναι αρκετά ευρείες, πιθανότατα λόγω της μικρής ποσότητας του εκροφούμενου οξυγόνου (< 210 $\mu\text{mol/g}$). Φαίνεται ωστόσο ότι και σε αυτά τα δείγματα το οξυγόνο εκροφάται κυρίως κατά το πρώτο στάδιο, σε θερμοκρασία < 400 °C. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x , δηλαδή κατά τη μετάβαση $\text{LSFO1} \rightarrow \text{LSFO8}$, η εκρόφηση αρχίζει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.2.4.1 [59, 60], το οξυγόνο διαχωρίζεται σε δύο τύπους. Εκείνο που εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες χαρακτηρίζεται ως α -οξυγόνο. Η υποκατάσταση του La^{3+} από Sr^{2+} προκαλεί οξείδωση του Fe^{3+} σε Fe^{4+} . Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του Fe^{4+} στα δείγματα τόσο περισσότερο οξυγόνο εκροφάται λόγω της αστάθειας του Fe^{4+} και της τάσης του να αναχθεί σε Fe^{3+} δημιουργώντας

περισσότερες κενότητες οξυγόνου. Το α -οξυγόνο αποδίδεται σε ασθενώς προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του στερεού και σε οξυγόνο που προσροφάται στις κενότητες οξυγόνου που δημιουργούνται κατά την υποκατάσταση του La^{3+} από Sr^{2+} . Το οξυγόνο που εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες ονομάζεται β -οξυγόνο και οφείλεται σε οξυγόνο προερχόμενο από το πλέγμα. Με αυξανόμενο βαθμό υποκατάστασης η ένταση της κορυφής α - αυξάνεται και ταυτόχρονα εμφανίζεται και η κορυφή β -τύπου.

Επιπλέον, παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακα 2.14 για τη διαφορά του προσροφούμενου από το εκροφούμενο οξυγόνο, βλέπουμε ότι για όλα τα δείγματα αυτής της ομάδας, εκτός από το LSFO1, το οξυγόνο που εκροφάται είναι περισσότερο από εκείνο που έχει προσροφηθεί. Με άλλα λόγια, ένα μικρό μέρος από το οξυγόνο που εκροφάται προέρχεται πράγματι από το περοβσκιτικό πλέγμα, εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες, και ποσοτικά μπορεί να εκφραστεί με τις τιμές της διαφοράς του Πίνακα 2.14.

Παρόμοια αποτελέσματα για υλικά με γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3+\delta}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) αναφέρονται και σε άλλες δημοσιεύσεις. Οι *Ferri* και *Forni* αναφέρουν ότι ο περοβσκίτης $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ έδειξε δύο κορυφές εκρόφησης, η πρώτη σε 360 °C και η δεύτερη σε θερμοκρασία 800 °C [223]. Η πρώτη κορυφή αποδόθηκε σε οξυγόνο α -τύπου που είχε προσροφηθεί ασθενώς σε κενότητες ανιόντων οι οποίες δημιουργήθηκαν από την οξείδωση του Fe^{3+} σε Fe^{4+} . Η δεύτερη κορυφή, σε υψηλές θερμοκρασίες, αντιστοιχεί στο ισχυρά δεσμευμένο οξυγόνο του πλέγματος. Σύμφωνα με τον *Misono* και τον *Seiyama* τα φάσματα εκρόφησης των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}$ ήταν ανάλογα με τα αντίστοιχα των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+\delta}$, με δύο κορυφές εκρόφησης [224, 225]. Διαφορές εμφανίζονται μόνο στη θερμοκρασία έναρξης της εκρόφησης. Σε υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ παρατηρήθηκε αύξηση του εκροφούμενου οξυγόνου με αύξηση του x για σταθερή αναλογία κατιόντων στη Β θέση (σταθερή τιμή y) [226]. Και στην περίπτωση αυτή, η αύξηση αποδόθηκε σε αύξηση των κενοτήτων οξυγόνου.

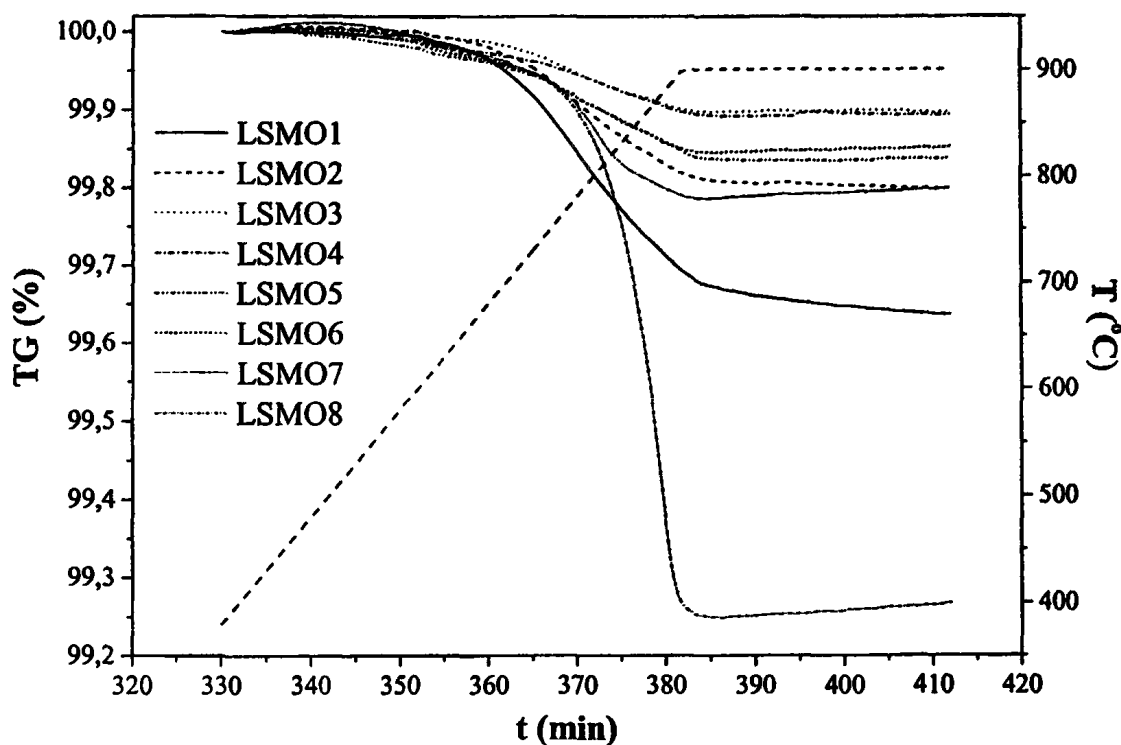
²²³ Ferri D., Forni L., "Methane Combustion on some perovskite-like mixed oxides", *Appl. Cat. B* 16 (1998) 119

²²⁴ Misono M., Nitadori T., in "Adsorption and Catalysis on Oxide Surface", Eds.: Che M., Bond G.C., Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 409

²²⁵ Seiyama T., "Total Oxidation Of Hydrocarbons On Perovskite Oxides", *Catalysis Reviews-Science And Engineering* 34(4) (1992) 281

²²⁶ Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N., "Oxygen Sorption and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-Type Oxides", *J. Catal.* 121 (1990) 432
Marchetti

(B) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$: Οι καμπύλες TG που αντιστοιχούν στο 7ο βήμα των πειραμάτων και περιλαμβάνουν την εκρόφηση του οξυγόνου παριστάνονται στο Σχήμα 2.32 για όλα τα δείγματα της σειράς.



Σχήμα 2.32 Οι καμπύλες TG κατά το βήμα της εκρόφησης του οξυγόνου για τα οχτώ δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Επιπλέον, στο Σχήμα 2.33 παριστάνεται η μεταβολή του εκροφούμενου οξυγόνου σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης του La (αριστερά) καθώς και σαν συνάρτηση του ποσοστού του Mn^{4+} στα δείγματα όπως προσδιορίστηκε με την ιωδομετρία (δεξιά).

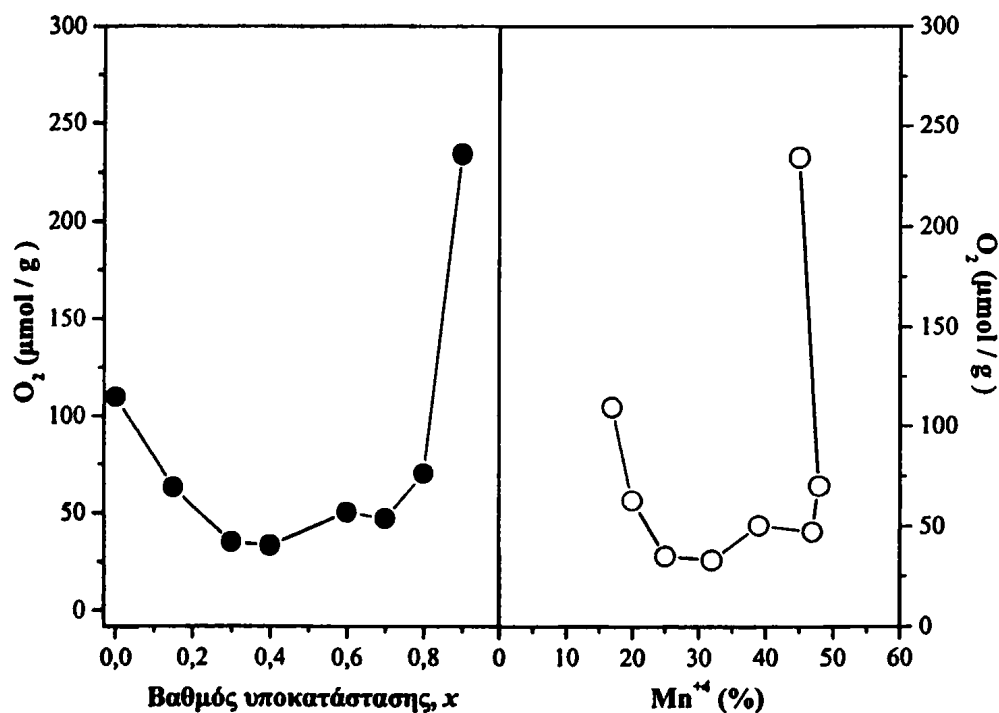
Στο Σχήμα 2.34 πιστοποιείται η αντιστρεπτή φύση του φαινομένου της διαδοχικής προσρόφησης-εκρόφησης οξυγόνου από τα δείγματα με την τριπλή επανάληψη της όλης πειραματικής διαδικασίας στο ίδιο δείγμα. Τα δύο στάδια της προσρόφησης φαίνονται στο Σχήμα 2.35. Οι καμπύλες DTG για το βήμα της εκρόφησης οξυγόνου παριστάνονται στο Σχήμα 2.36 και διαχωρίζουν το εκροφούμενο οξυγόνο σε α - και β - οξυγόνο.

Παρατηρούμε διαφορετική συμπεριφορά των υλικών αυτής της ομάδας σε σχέση με τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη και τις τιμές του

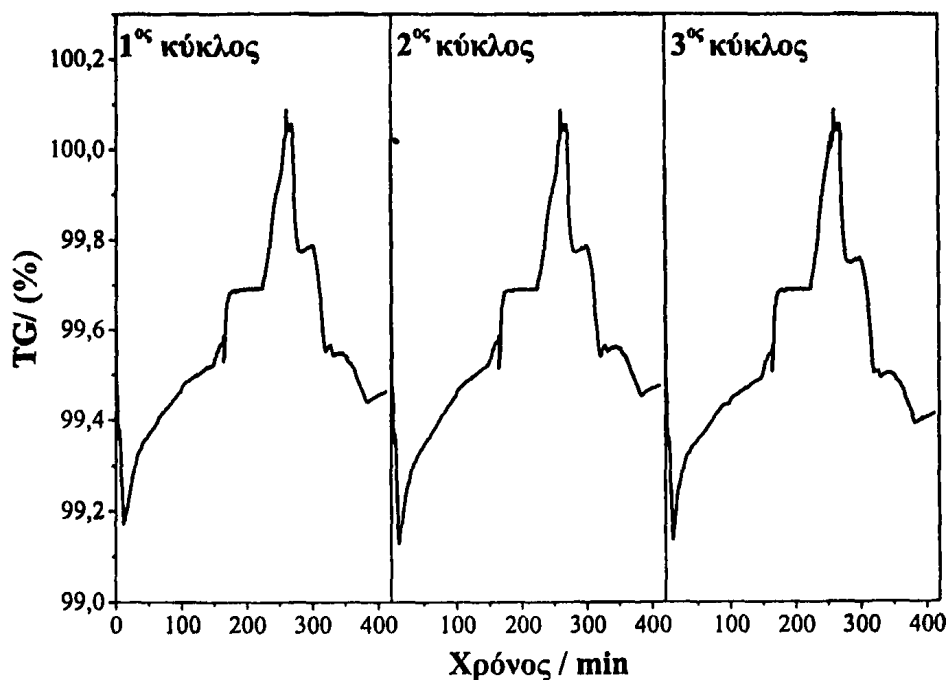


οξυγόνου που εκροφάται (σε μmol ανά γραμμάριο υλικού) και οι οποίες έχουν παρατεθεί στον Πίνακα 2.14, παρατηρούμε τα εξής:

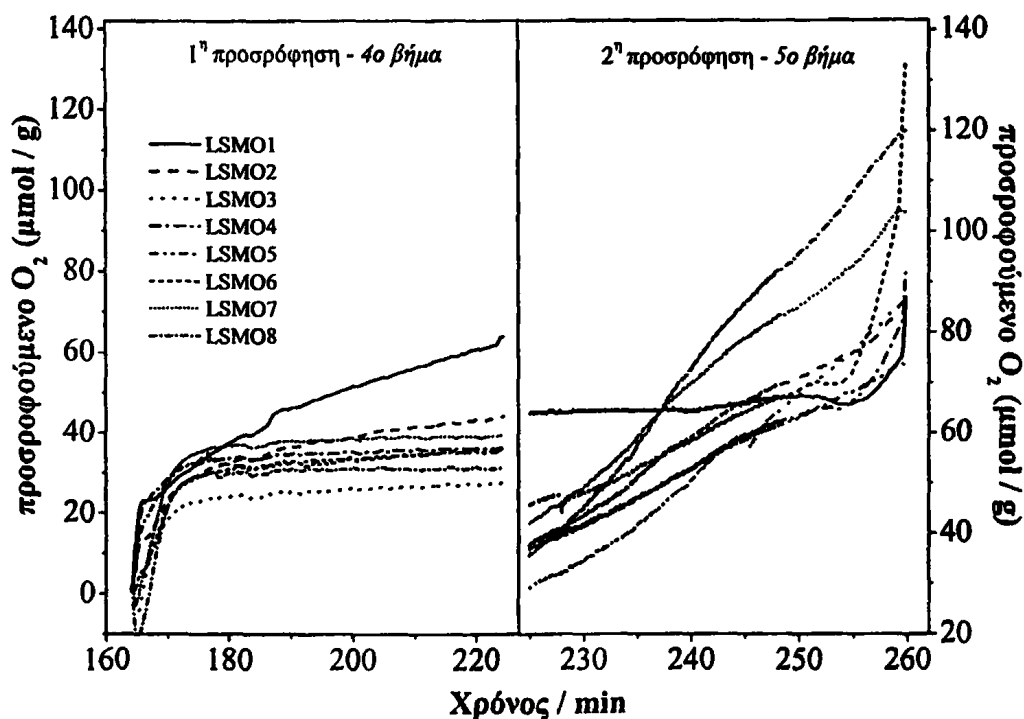
▪ Είναι γνωστό ότι ο περοβοκίτης LaMnO_3 χαρακτηρίζεται από περίσσεια οξυγόνου στη δομή του [214]. Επομένως, θα περιμέναμε μεγάλη κορυφή εκρόφησης οξυγόνου β -τύπου. Πράγματι, σχετικά υψηλή είναι η ποσότητα του οξυγόνου που εκροφά το μη υποκατεστημένο με Sr υλικό LSMO1. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.36 πρόκειται κυρίως για β -οξυγόνο που εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες (750-850 °C) και προέρχεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Η κορυφή που αντιστοιχεί σε οξυγόνο α -τύπου και εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι αισθητά μικρότερη. Και οι *Marchetti* και *Forni* παρατήρησαν σε πειράματα O_2 /TPD μεγάλη κορυφή εκρόφησης β -τύπου από περοβοκίτη LaMnO_3 , αλλά δεν εμφανίστηκε α -κορυφή [226]. Σε παλιότερη δημοσίευση ο *Seiyama* αποδίδει την εμφάνιση β -κορυφής του μη υποκατεστημένου περοβοκίτη στην αναγωγή των τετρασθενών ιόντων του μαγγανίου [220].



Σχήμα 2.33 Συσχέτιση του εκροφούμενου οξυγόνου με τη σύσταση των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (αριστερά) και με την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε Mn^{4+} σύμφωνα με τα αποτελέσματα του ιωδομετρικού προσδιορισμού του Mn (δεξιά).

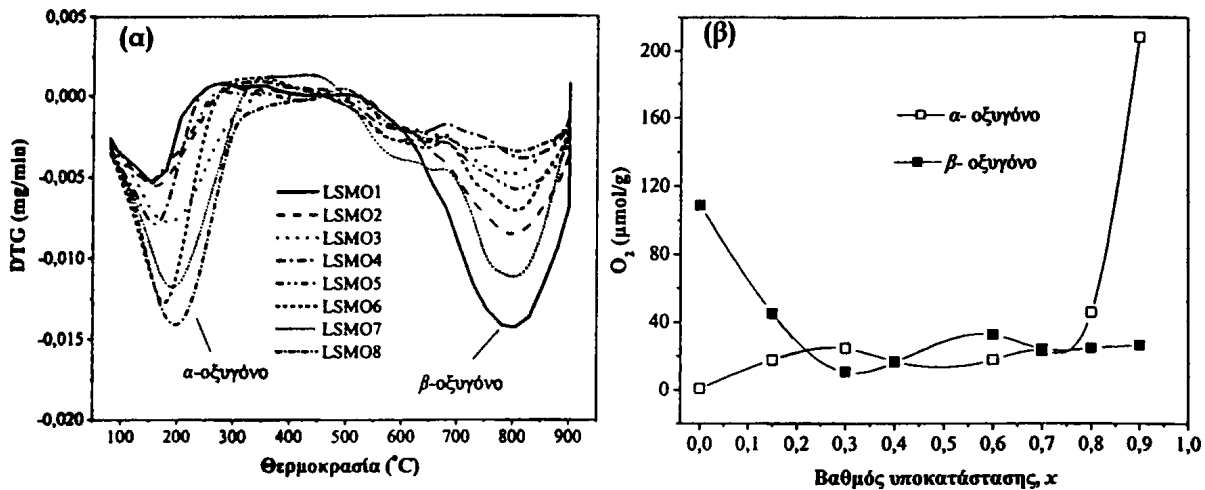


Σχήμα 2.34 Η αντιστρεπτή φύση των πειραμάτων O_2 /TPD στα υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$. Παριστάνονται τρεις διαδοχικοί κύκλοι της συνολικής πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 2.35 Το προσροφούμενο οξυγόνο σε $\mu\text{mol/g}$ κατά την 1η (αριστερά) και 2η (δεξιά) προσρόφιση σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οχτώ δείγματα της σειράς $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$.





Σχήμα 2.36 Οι καμπύλες της παραγώγου θερμοβαρυτομετρίας (DTG) για την εκρόφηση οξυγόνου στα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (α) και η ποσοτική μεταβολή του α- και β-οξυγόνου σε $\mu\text{mol/g}$ σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης x (β).

▪ Αρχικά μικρή προσθήκη Sr στο μη υποκατεστημένο δείγμα LSMO1 προκαλεί αισθητή μείωση του εκροφούμενου οξυγόνου και η κορυφή β-τύπου εμφανίζεται μικρότερη. Η υποκατάσταση αυτή με Sr (15%) δεν οδηγεί σε σημαντική αλλαγή της α-κορυφής. Για ενδιάμεσους βαθμούς υποκατάστασης ($0,3 \leq x \leq 0,7$) η σταδιακή αύξηση του περιεχόμενου Sr στα δείγματα διατηρεί συνολικά το εκροφούμενο οξυγόνο στο ίδιο σχεδόν επίπεδο. Όσον αφορά όμως τα επιμέρους στάδια εκρόφησης, που διαχωρίζονται με τις καμπύλες DTG της εκρόφησης στο Σχήμα 2.36, παρατηρούμε ότι η β-κορυφή μειώνεται και αρχίζει να αυξάνεται η κορυφή α-τύπου. Σημαντική αύξηση σημειώνεται για βαθμό υποκατάστασης $x > 0,8$ οδηγώντας το τελευταίο δείγμα της σειράς σε εκρόφηση διπλάσιας ποσότητας οξυγόνου ($234,3 \mu\text{mol/g}$) σε σχέση με το υλικό LSMO1 ($109,6 \mu\text{mol/g}$). Το οξυγόνο αυτό εκροφάται σχεδόν αποκλειστικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (150-250 °C), είναι δηλαδή οξυγόνο α-τύπου, ενώ δεν παρατηρείται σημαντική β-κορυφή.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τα αντίστοιχα συμπεράσματα άλλων ερευνητών για υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Μικρή προσθήκη Sr (έως 20%) οδηγεί σε μείωση των κενωτήτων κατιόντων και της περίσσειας οξυγόνου και η β-κορυφή εμφανίζεται μικρότερη. Με περαιτέρω υποκατάσταση του La με Sr (40%) δημιουργούνται κενότητες ανιόντων, η β-κορυφή μειώνεται αισθητά και εμφανίζεται κορυφή α-τύπου [220]. Οι ποσότητες του εκροφούμενου α- και β-οξυγόνου

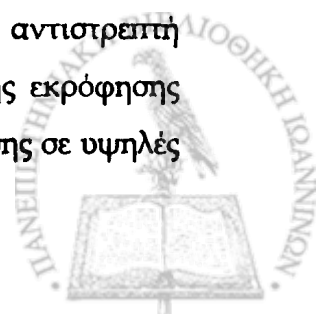
υπολογίστηκαν και στο Σχήμα 2.36β παριστάνεται η σταδιακή μείωση του β- οξυγόνου καθώς και η αύξηση του α-οξυγόνου σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης.

▪ Τα δεδομένα του Σχήματος 2.35 για το προσροφούμενο οξυγόνο κατά τις δύο προσροφήσεις στα στερεά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, δείχνουν ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται στο πρώτο στάδιο κατά ένα ποσοστό ~40% σε ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (10 λεπτά) σε σχέση με τα υλικά του σιδήρου για τα οποία απαιτείται χρόνος 10-20 δευτερολέπτων. Η προσρόφηση ολοκληρώνεται στο δεύτερο στάδιο σε ακόμα περισσότερο χρόνο (20-25 min). Για τα αντίστοιχα δείγματα του Fe, η διεργασία του 2^{ου} σταδίου ολοκληρώνεται σε 15-20 min. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα δείγματα της ομάδας $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ δεν σχηματίζονται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κενότητες ανιόντων παρά μόνο για μεγάλους βαθμούς υποκατάστασης. Δεν υπάρχουν επομένως θέσεις για να προσροφηθεί γρήγορα οξυγόνο από την αέρια φάση και η προσρόφηση προχωρεί με αργό ρυθμό.

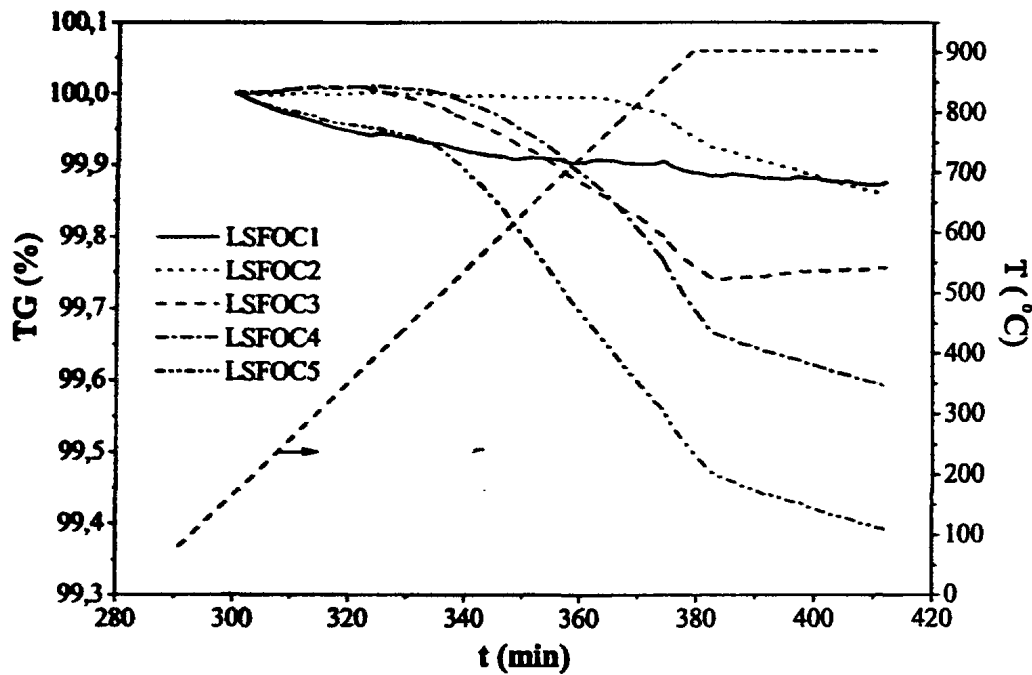
▪ Οι τιμές του εκροφούμενου και προσροφούμενου οξυγόνου για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ στον Πίνακα 2.14 δείχνουν ότι το οξυγόνο που εκροφάται είναι λιγότερο εκείνου που έχει προσροφηθεί κατά το 4ο και 5ο βήμα των πειραμάτων, εκτός από το μη υποκατεστημένο υλικό. Με άλλα λόγια καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x, εκροφάται όλο και λιγότερο ή καθόλου οξυγόνο από το πλέγμα (μειώνεται η β-κορυφή) και το εκροφούμενο οξυγόνο προέρχεται είναι κυρίως α-τύπου. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.

▪ Συγκρίνοντας τα αντίστοιχα υλικά των δύο ομάδων, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση στη Β-θέση της περοβσκιτικής δομής σε βαθμό 100%, δηλαδή η αντικατάσταση του Fe από Mn, οδηγεί σε μικρότερη εκρόφηση οξυγόνου σε όλα τα δείγματα. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγήθηκαν και άλλοι ερευνητές [223]. Εξαιρέση αποτελούν τα μη υποκατεστημένα υλικά LSCO και LSMO λόγω της περίσσειας οξυγόνου στη δομή LaMnO_3 , όπως περιγράφηκε παραπάνω.

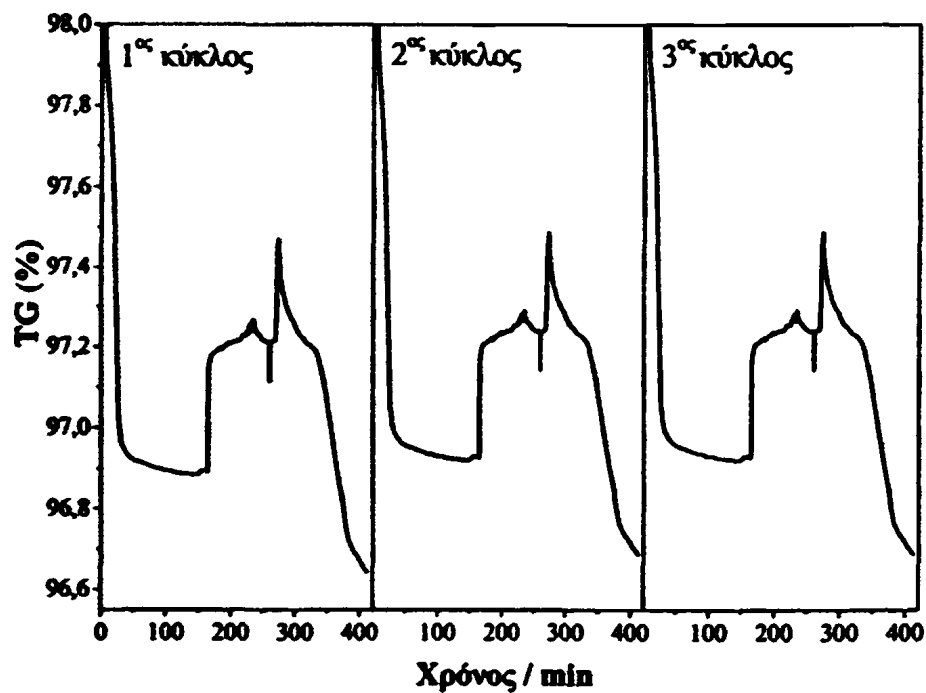
(Γ) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$: Η εκρόφηση του οξυγόνου απεικονίζεται στις καμπύλες TG στο Σχήμα 2.37 για όλα τα δείγματα της σειράς. Από τις καμπύλες αυτές και από τις τιμές στον Πίνακα 2.14, παρατηρούμε ότι γενικά το εκροφούμενο οξυγόνο αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La^{3+} από Sr^{2+} . Τα διαδοχικά βήματα προσρόφησης-εκρόφησης οξυγόνου χαρακτηρίζονται και εδώ από την αντιστρεπτή τους φύση, όπως παριστάνεται στο Σχήμα 2.38. Οι καμπύλες DTG της εκρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.39 και δείχνουν μία μόνο κορυφή εκρόφησης σε υψηλές



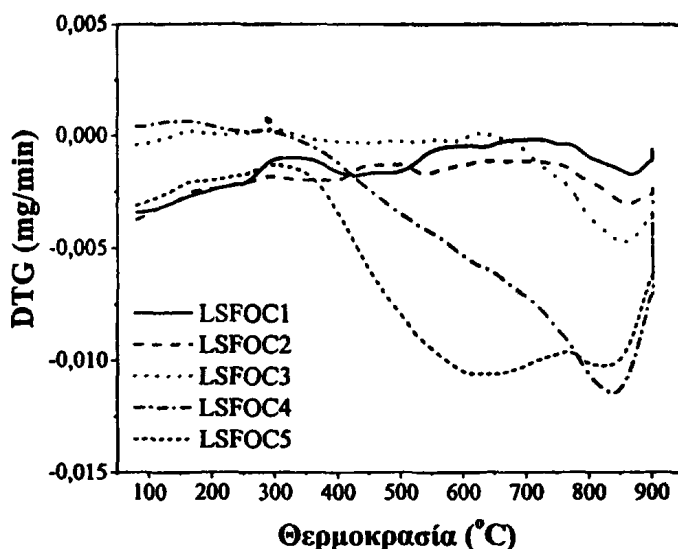
θερμοκρασίες (800 °C - 850 °C) για τα δείγματα με βαθμό υποκατάστασης $x \leq 0,6$ και δύο κορυφές για το υλικό LSFOC5 σε θερμοκρασίες 600 °C και 850 °C αντίστοιχα.



Σχήμα 2.37 Οι καμπύλες TG κατά το βήμα της εκρόφησης του οξυγόνου για τα οχτώ δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}\text{Cl}_z$.



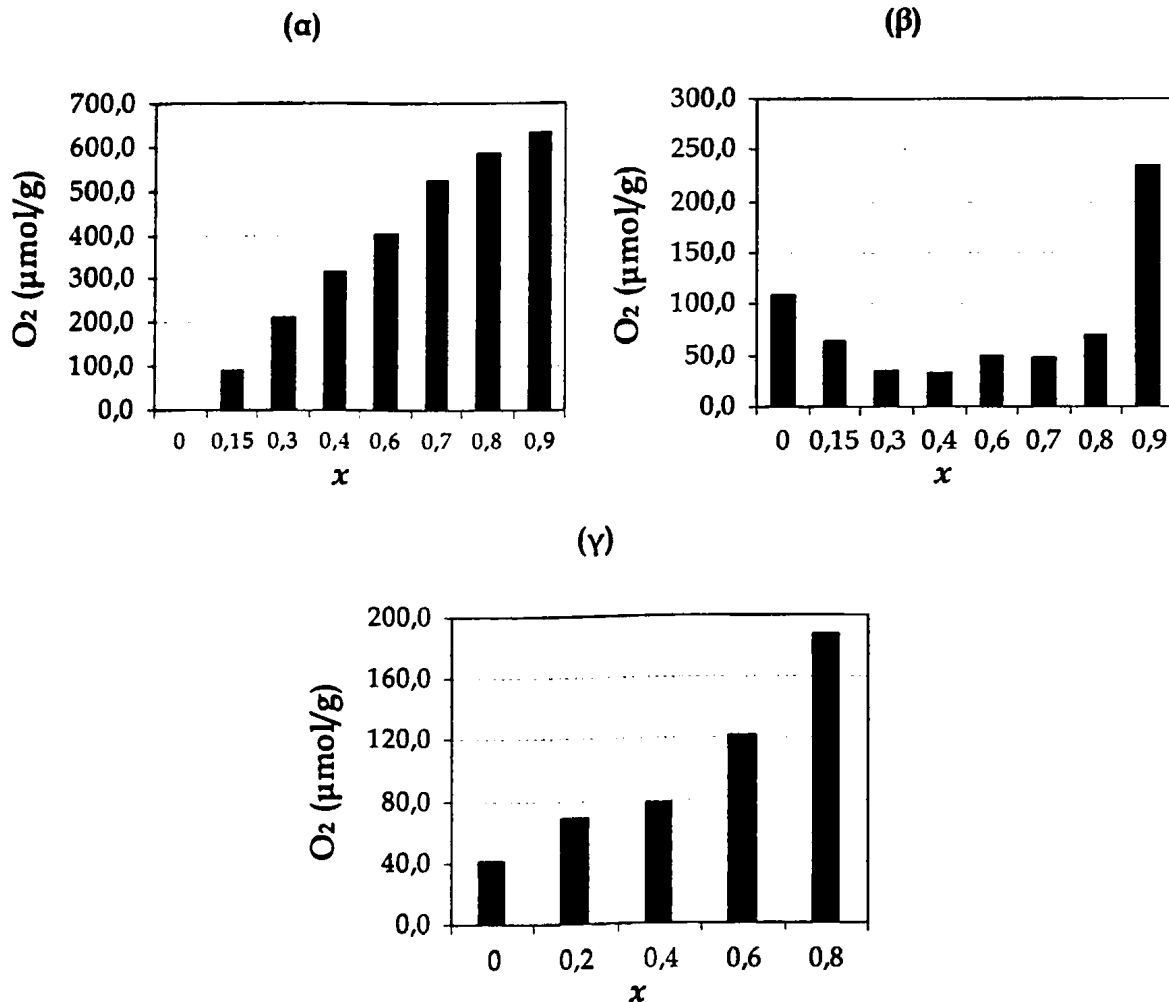
Σχήμα 2.38 Η αντιστρεπτή φύση των πειραμάτων O_2 /TPD. Παριστάνονται τρεις διαδοχικοί κύκλοι της διαδικασίας για υλικό της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}\text{Cl}_z$.



Σχήμα 2.39 Οι καμπύλες της παραγώγου θερμοβαρυτομετρίας (DTG) για τα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}\text{Cl}_\delta$.

Όπως αναφέραμε και στην περίπτωση των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$, η υποκατάσταση με Sr οδηγεί σε αύξηση του περιεχόμενου Fe^{4+} . Στην ομάδα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}\text{Cl}_\delta$ όμως οι τιμές του Fe^{4+} δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές (< 25%) και άρα δεν δημιουργούνται κενότητες οξυγόνου από την αναγωγή του ασταθούς Fe^{4+} σε Fe^{3+} . Γι' αυτό δεν μπορεί να συμβεί εκτεταμένη προσρόφηση οξυγόνου. Η μικρή αυτή προσρόφηση οξυγόνου λαμβάνει χώρα αργά, σε ένα στάδιο, κατά το 4ο βήμα και δεν παρατηρείται παρά ελάχιστη αύξηση του βάρους των δειγμάτων κατά το 5ο βήμα. Τελικά παρατηρούμε μόνο εκρόφηση β-οξυγόνου, δηλαδή οξυγόνου προερχόμενου από το πλέγμα, σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, οι τιμές της διαφοράς στον Πίνακα 2.14 είναι πάντα θετικές και σχετικά υψηλές, γεγονός που επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το εκροφούμενο οξυγόνο προέρχεται κυρίως από το πλέγμα.

Συγκεντρωτικά, στο επόμενο σχήμα (Σχήμα 2.40) παρουσιάζεται η εκρόφηση του οξυγόνου σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης και για τις τρεις ομάδες υλικών.



Σχήμα 2.40 Η εκρόφηση του οξυγόνου σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ (α), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (β) και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ (γ).

Στα υλικά της ομάδας $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x και πρόκειται κατά το μεγαλύτερο μέρος για α - οξυγόνο, όπως αποκαλύπτουν οι καμπύλες της Διαφορικής Θερμοσταθμικής Ανάλυσης για την εκρόφηση. Στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, στο μη υποκατεστημένο με Sr δείγμα και στα δείγματα με μικρό βαθμό υποκατάστασης ($x \leq 0,3$) εκροφάται κυρίως β - οξυγόνο που μειώνεται με την αύξηση του x . Για μεγαλύτερες τιμές του x , η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου αυξάνεται και αποδίδεται σε οξυγόνο α - τύπου. Τέλος, στα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$, παρατηρείται συνεχής αύξηση του εκροφούμενου οξυγόνου κατά τη μετάβαση από το λιγότερο υποκατεστημένο στο περισσότερο υποκατεστημένο με Sr δείγμα. Η εκρόφηση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο σε β - οξυγόνο.

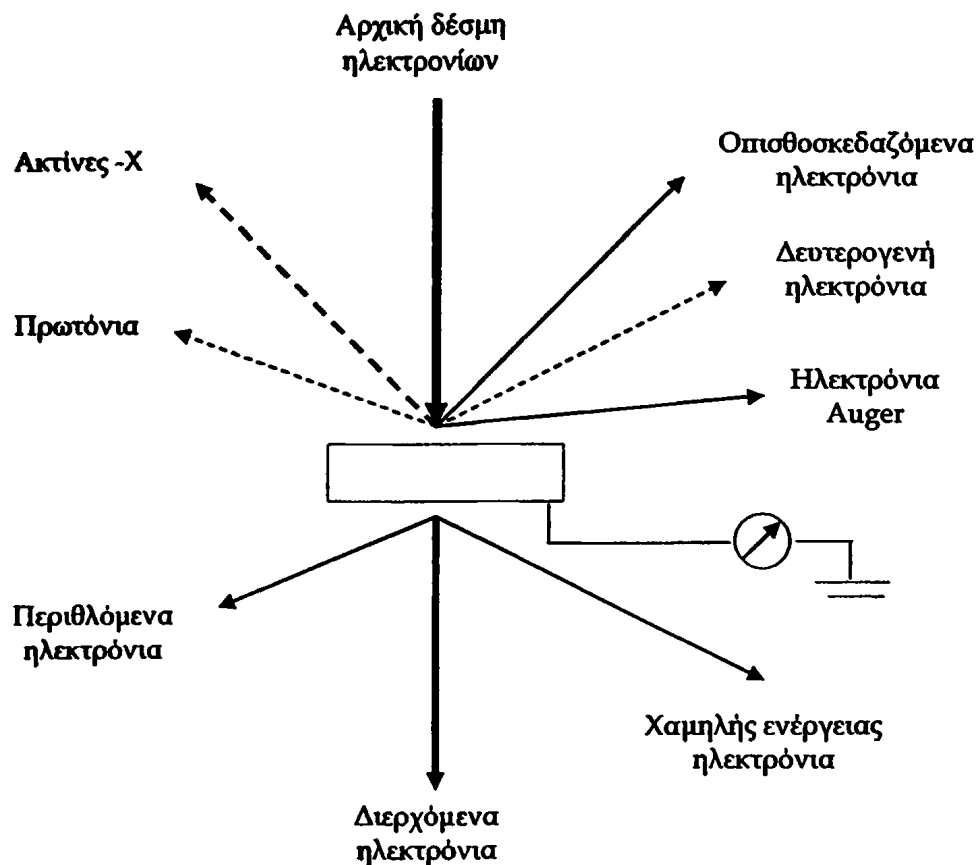
2.2.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) και διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) είναι τεχνικές που εφαρμόζονται για την ταυτοποίηση του μεγέθους και του σχήματος στερεών σωματιδίων καθώς και για τον προσδιορισμό της σύστασης των σωματιδίων από το φάσμα ακτίνων Χ που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το στερεό.

Τα ηλεκτρόνια έχουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος 0,1 – 1 nm (ορατό φως 400 – 700 nm) που αντιστοιχεί σε ατομικές λεπτομέρειες των επιφανειών. Το Σχήμα 2.41 δείχνει τι συμβαίνει όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (100 – 400 keV) χτυπήσει ένα στερεό. Πιο συγκεκριμένα:

- Αν το δείγμα είναι λεπτό, ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων διέρχεται από αυτό χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτά ακριβώς τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται στη μικροσκοπία TEM.
- Ένα άλλο κλάσμα ηλεκτρονίων περιθλάται από κατάλληλα προσανατολισμένα κρυσταλλικά επίπεδα και δίνουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (*diffracted electrons*).
- Κάποια ηλεκτρόνια διεγείρουν χαρακτηριστικές δονήσεις του στερεού, οι οποίες μελετώνται αναλύοντας την απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα πρωτογενή ηλεκτρόνια.
- Ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων συγκρούονται με τα άτομα του στερεού και ανακλώνται προς τα πίσω (*back scattering*). Η οπισθοσκέδαση είναι εντονότερη όσο αυξάνει η μάζα των ατόμων του δείγματος.
- Ένα μέρος των ηλεκτρονίων προκαλεί δημιουργία ακτίνων Χ και δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger.
- Αρκετά ηλεκτρόνια χάνουν διαδοχικά ενέργεια σε διαδοχικές ανακλαστικές συγκρούσεις. Αυτά ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary electrons*). Για πολλά από αυτά η τελευταία απώλεια ενέργειας συμβαίνει στη επιφάνεια, ακριβώς πριν διαφύγουν από το στερεό.
- Τέλος, προκαλείται εκπομπή φωτονίων που κυμαίνονται από το UV ως το IR που δημιουργεί καθοδοφωταύγεια (*cathodoluminescence*) και προκύπτει από ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και θετικών οπών.





Σχήμα 2.41 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία - Η αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και η εκπομπή όλων των ανιχνευόμενων σημάτων.

Με άλλα λόγια, η αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το στερεό παρέχει πλήθος πληροφοριών για τη μορφολογία, την κρυσταλλογραφία και την χημική του σύσταση.

Η τεχνική SEM λειτουργεί με βάση τη σάρωση του δείγματος με μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των ανακλώμενων (*back-scattered*) και των δευτερογενών (*secondary*) ηλεκτρονίων.

Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από τη διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας: Τα μέρη της επιφάνειας που είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά ενώ αν είναι κάθετα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται σκοτεινά. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές ενέργειες (10-50 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Τα οπισθοσκεδαζόμενα (*back-scattered*) ηλεκτρόνια, προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση αυτού καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται.

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η εκπεμπόμενη ακτινοβολία Χ είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της χημικής σύστασης περιοχών του δείγματος ~ 10 nm (100 Å), όση δηλαδή είναι περίπου και η διαχωριστική ικανότητα του SEM (5 nm - 50 Å). Η ευκρίνεια στην τεχνική SEM εξαρτάται περισσότερο από τη φύση του υλικού. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα, το οποίο δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση και η επιφάνεια του υλικού δεν είναι πολύ καθαρή.

Η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Ανάλυσης Διασποράς των ακτίνων-Χ (*Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων-Χ. Η εκπομπή ακτίνων-Χ είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και έτσι είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφανειακής χημικής σύστασης ενός συγκεκριμένου τμήματος του δείγματος διαμέτρου περίπου 10 nm.

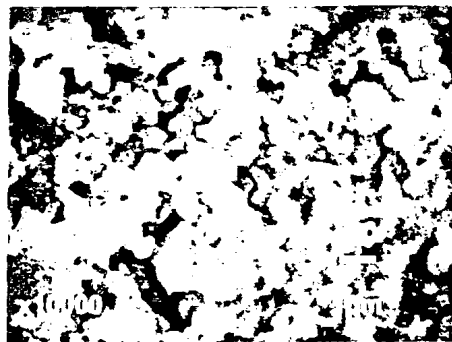
2.2.7.1 Πειραματικό μέρος

Η μορφολογία των υλικών των δύο ομάδων του σιδήρου ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$) καθώς και της ομάδας $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ μελετήθηκε με τη φωτογράφησή τους σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JEOL, JSM-5600) εφοδιασμένο με σύστημα ανάλυσης EDS (Oxford Instruments Microanalysis Group, ISIS 300) για τον ποσοτικό προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών ως προς λανθάνιο, στρόντιο, σίδηρο και χλώριο.

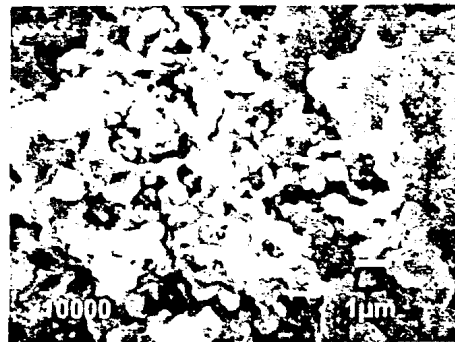
2.2.7.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση χαρακτηρισμού SEM

Οι φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ παρουσιάζονται αντίστοιχα στα Σχήματα 2.42 και 2.43. Γενικά παρατηρούμε ότι τα περισσότερα υλικά χαρακτηρίζονται από σωματίδια διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, συνέπεια της παρουσίας περισσότερων από μία κρυσταλλικών φάσεων, όπως διαπιστώθηκε και με την περίθλαση ακτίνων-Χ. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από 0,5 έως 1,0 μm για τα οξειδικά υλικά του Fe (Σχήμα 2.42) και μικρότερο από 0,1 έως 0,5 μm για τα χλωροοξειδικά υλικά (Σχήμα 2.43).

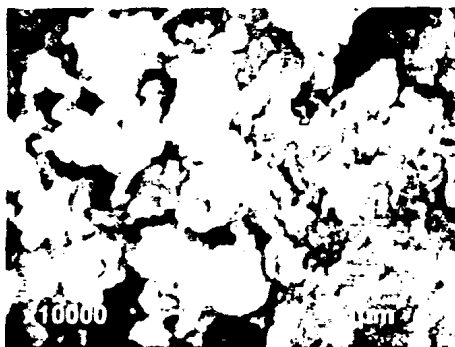




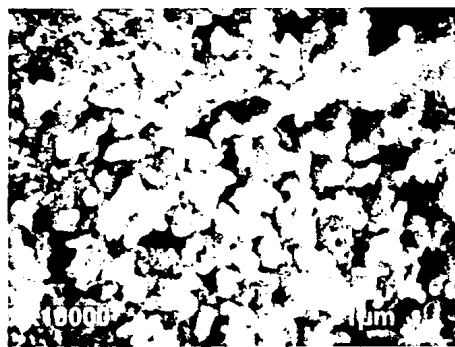
LSFO1



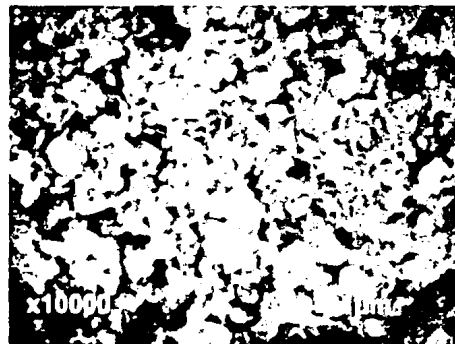
LSFO2



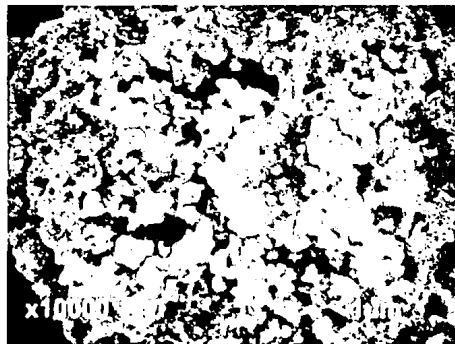
LSFO3



LSFO4



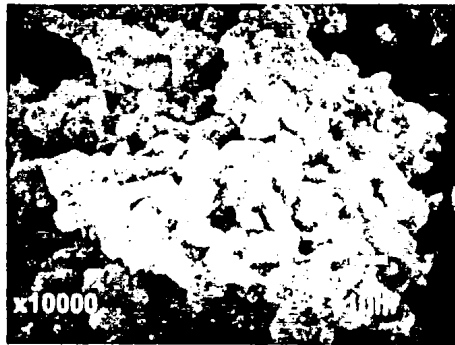
LSFO5



LSFO6

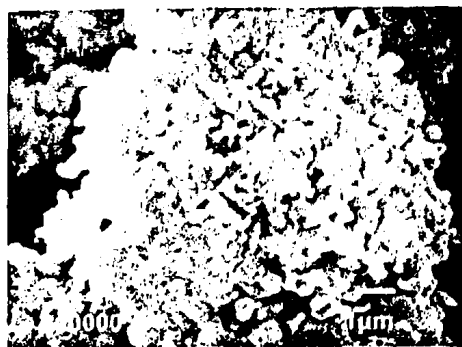


LSFO7

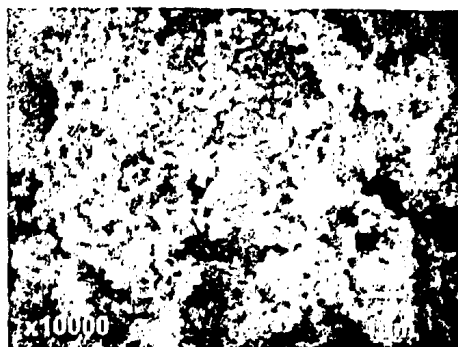


LSFO8

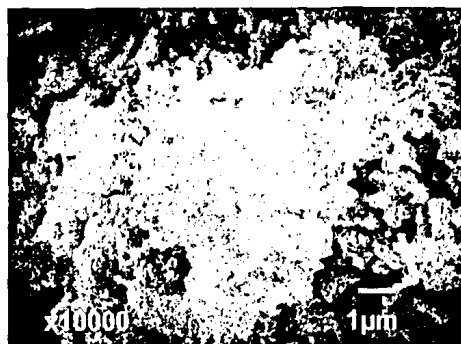
Σχήμα 2.42 Φωτογραφίες SEM των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.



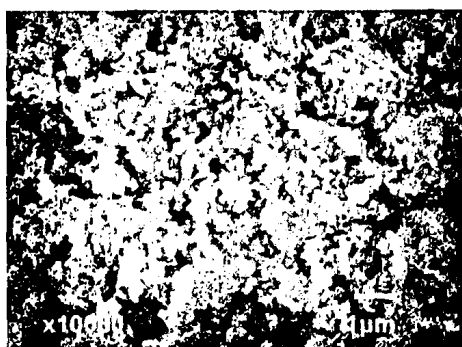
LSFOC1



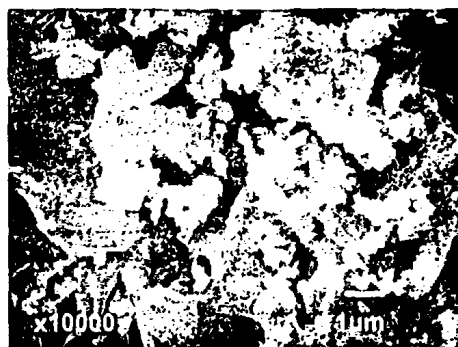
LSFOC2



LSFOC3



LSFOC4



LSFOC5

Σχήμα 2.43 Φωτογραφίες SEM των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}\text{Cl}_\sigma$.

Παρατηρούμε επομένως ότι η προσθήκη χλωρίου στα δείγματα, αφενός όπως έχει ήδη αναφερθεί, δημιουργεί καθαρές περοβοκτικές φάσεις και αφετέρου οδηγεί σε σχηματισμό περισσότερο ομοιόμορφων σωματιδίων με μικρότερο μέγεθος. Εξαιρεση αποτελεί το τελευταίο δείγμα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}\text{Cl}_\sigma$, LSFOC5, για το οποίο παρατηρούνται μεγάλα σωματίδια ακανόνιστου σχήματος. Το τελευταίο οφείλεται στην παρουσία στο υλικό της μη περοβοκτικής φάσης $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ σε αρκετά μεγάλο ποσοστό, όπως έδειξε η ανάλυση *Rietveld*.

Στον Πίνακα 2.17 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τα δείγματα των δύο ομάδων με την ίδια σύσταση ($x = 0,0, 0,4, 0,6$, και $0,8$).

Πίνακας 2.17 Αποτελέσματα ανάλυσης EDS για τα υλικά των ομάδων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ με ταυτόσημη σύσταση. Με έντονα γράμματα παριστάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Τοπική Σύσταση	Ανάλυση EDS (%)					Προσδιοριζόμενη Σύσταση
	<i>La</i>	<i>Sr</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>	<i>Cl</i>	
Υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$						
LaFeO_{3±δ}	22,93	-	17,07	60,00	-	LaFe _{0,74} O _{2,62}
	27,84	-	12,16	60,00	-	LaFe _{0,44} O _{2,16}
	25,39	-	14,62	60,00	-	LaFe_{0,58}O_{2,36}
La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3±δ}	13,65	10,79	17,72	57,84	-	La _{0,6} Sr _{0,47} Fe _{0,78} O _{2,54}
	15,71	4,69	20,54	59,06	-	La _{0,6} Sr _{0,18} Fe _{0,78} O _{2,26}
	14,68	7,74	19,13	58,45	-	La _{0,6} Sr _{0,32} Fe _{0,78} O _{2,39}
La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3±δ}	10,63	11,87	19,87	57,63	-	La _{0,4} Sr _{0,45} Fe _{0,75} O _{2,17}
	13,01	12,35	17,11	57,53	-	La _{0,4} Sr _{0,38} Fe _{0,53} O _{1,77}
	12,70	15,36	15,01	56,93	-	La _{0,4} Sr _{0,48} Fe _{0,47} O _{1,79}
	12,11	13,19	17,33	57,36	-	La _{0,4} Sr _{0,44} Fe _{0,57} O _{1,89}
- La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3±δ}	2,51	18,16	22,96	56,37	-	La _{0,2} Sr _{1,44} Fe _{1,82} O _{4,47}
	2,69	12,21	27,54	57,56	-	La _{0,2} Sr _{0,88} Fe _{2,0} O _{4,18}
	4,87	12,85	24,85	57,43	-	La _{0,2} Sr _{0,55} Fe _{1,05} O _{2,43}
	3,36	14,41	25,12	57,12	-	La _{0,2} Sr _{0,88} Fe _{1,54} O _{3,49}
Υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$						
LaFeO_{3±δ}Cl_δ	14,48	-	21,93	63,39	0,20	La _{1,0} Fe _{1,51} O _{4,38} Cl _{0,014}
	20,38	-	17,12	61,80	0,70	La _{1,0} Fe _{0,84} O _{3,03} Cl _{0,034}
	20,33	-	17,04	62,13	0,51	La _{1,0} Fe _{0,84} O _{3,07} Cl _{0,024}
	18,40	-	18,70	62,44	0,47	La _{1,0} Fe _{1,02} O _{3,41} Cl _{0,026}
La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3±δ}Cl_δ	20,10	2,67	18,95	56,01	2,26	La _{0,6} Sr _{0,08} Fe _{0,57} O _{1,67} Cl _{0,067}
	16,60	2,73	16,84	61,93	1,89	La _{0,6} Sr _{0,10} Fe _{0,61} O _{2,22} Cl _{0,068}
	18,35	2,7	17,90	58,97	2,08	La _{0,6} Sr _{0,09} Fe _{0,59} O _{1,93} Cl _{0,068}
La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3±δ}Cl_δ	19,22	2,89	19,69	56,60	1,59	La _{0,4} Sr _{0,06} Fe _{0,41} O _{1,18} Cl _{0,133}
	13,07	3,14	22,06	60,55	1,19	La _{0,4} Sr _{0,10} Fe _{0,68} O _{1,86} Cl _{0,134}
	15,11	2,57	18,15	62,54	1,63	La _{0,4} Sr _{0,07} Fe _{0,48} O _{4,18} Cl _{0,143}
	15,80	2,87	19,97	59,90	1,47	La _{0,4} Sr _{0,07} Fe _{0,51} O _{1,51} Cl _{0,137}
La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3±δ}Cl_δ	3,59	17,20	14,25	54,73	10,23	La _{0,2} Sr _{0,97} Fe _{0,8} O _{3,07} Cl _{0,574}
	4,85	14,05	14,57	60,56	5,97	La _{0,2} Sr _{0,58} Fe _{0,61} O _{2,52} Cl _{0,248}
	4,83	13,87	16,91	61,31	3,08	La _{0,2} Sr _{0,57} Fe _{0,69} O _{2,50} Cl _{0,126}
	4,42	15,04	15,24	58,87	6,43	La _{0,2} Sr _{0,68} Fe _{0,69} O _{2,66} Cl _{0,291}

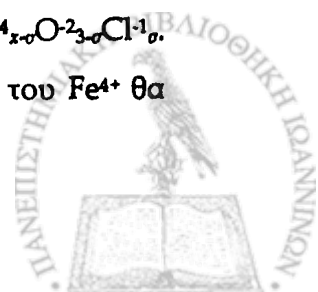
Παρατηρούμε ότι τα οξειδικά υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ εμφανίζουν επιφάνειες περισσότερο εμπλουτισμένες σε σίδηρο σε σχέση με τα υλικά της σειράς $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$ ενώ το Sr είναι πολύ μικρότερο από το αναμενόμενο της τυπικής σύστασης για τα υλικά με χλώριο και βαθμό υποκατάστασης $x < 0,8$. Επομένως, η προσθήκη Cl φαίνεται να μειώνει τη σχετική επιφανειακή συγκέντρωση του Fe και του Sr.

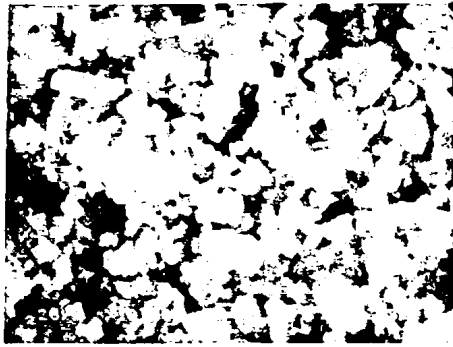
Λαμβάνοντας υπόψη τις προσδιοριζόμενες τιμές Cl, οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης, μπορούμε να δώσουμε μια εικόνα για τις τιμές της παραμέτρου δ συμπληρώνοντας τον Πίνακα 2.9 με τον Πίνακα 2.18. Ωστόσο οι τιμές αυτές δεν αντιπροσωπεύουν παρά μόνο την επιφάνεια των υλικών σε βάθος μόλις 5 nm όσο είναι και η διακριτική ικανότητα του SEM.

Πίνακας 2.18 Οι τιμές των παραμέτρων y και δ της έκφρασης $La_{1-x}Sr_xFe(III)_{1-y}Fe(IV)_yO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$ και ο μέσος αριθμός οξειδωσης του Fe.

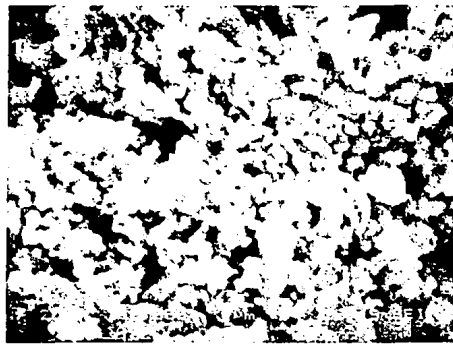
Στερεό (Τυπική σύσταση)	$La_{1-x}Sr_xFe(III)_{1-y}Fe(IV)_yO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$			
	$y/Fe(IV)$	$(1-y)/Fe(III)$	MAO (Fe)	δ
$LaFeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	0,00	1,00	3,00	-0,026
$La_{0,8}Sr_{0,15}FeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	0,00	1,00	3,00	-0,030
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	0,01	0,99	3,01	-0,058
$La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	0,22	0,78	3,22	0,083
$La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$	0,22	0,78	3,22	-0,071

Η προσθήκη Cl⁻ στην περοβσκιτική δομή οδηγεί όπως αναφέρθηκε παραπάνω σε μικρές τιμές Fe⁴⁺ (< 25%) σε σχέση με τα υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής: Η υποκατάσταση των δισθενών ανιόντων O²⁻ από μονοσθενή ανιόντα Cl⁻, οδηγεί σε μικρότερη απαίτηση για θετικά φορτία προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτρική ισορροπία. Για παράδειγμα, στο υλικό $LaFeO_{3-\sigma}Cl_\sigma$ με $\sigma = 1$, το τυπικό σθένος του Fe θα ήταν +2,5, ενώ τα ιόντα O and La διατηρούν τα σθένη -2 και +3 αντίστοιχα. Αντίθετα, στο υλικό $LaFeO_3$ ο Fe εμφανίζει σθένος +3. Παρομοίως, 50% υποκατάσταση του La³⁺ με Sr²⁺ θα οδηγούσε, σε ιδανικές συνθήκες, στο στερεό $La^{+3}_{0,5}Sr^{+2}_{0,5}Fe^{+3}_{0,5}Fe^{+4}_{0,5}O_{3-2}$. Με υποκατάσταση του O²⁻ του πλέγματος κατά 10% από Cl⁻, το θεωρητικό/ ιδανικό στερεό θα είναι $La^{+3}_{0,5}Sr^{+2}_{0,5}Fe^{+3}_{0,8}Fe^{+4}_{0,2}O_{2,7}Cl^{1-}_{0,3}$ και ο γενικός τύπος αυτών των στερεών θα ήταν $La^{+3}_{1-x}Sr^{+2}_xFe^{+3}_{1-x+\sigma}Fe^{+4}_{x-\sigma}O_{2-3-\sigma}Cl^{1-}_\sigma$. Αυτό σημαίνει πως στα χλωρο-οξειδικά υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}Cl_\sigma$ οι τιμές του Fe⁴⁺ θα είναι μικρότερες συγκριτικά με τα υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$.

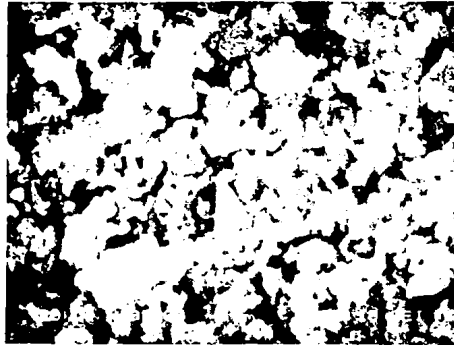




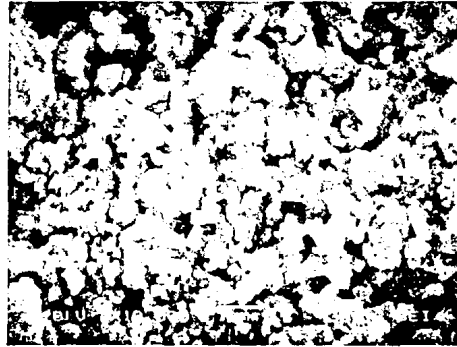
LSMO1



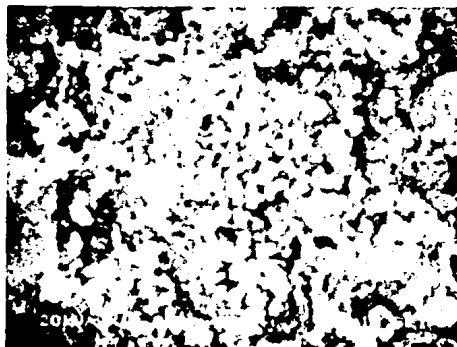
LSMO2



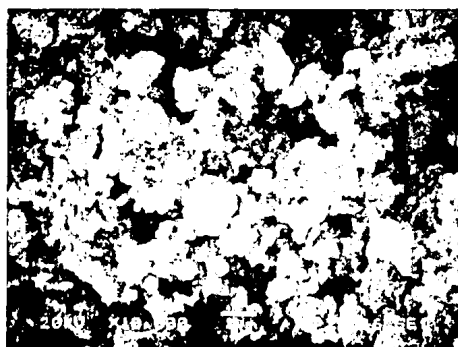
LSMO3



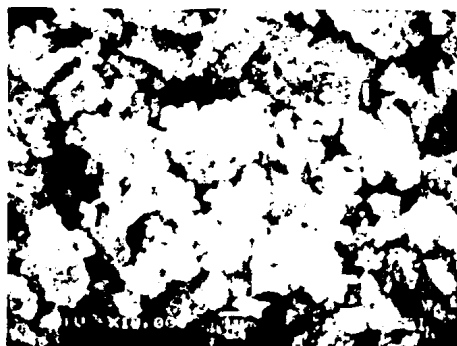
LSMO4



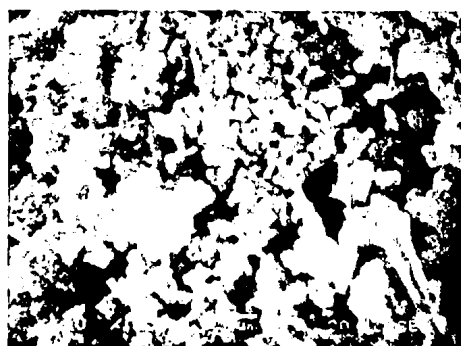
LSMO5



LSMO6



LSMO7



LSMO8

Σχήμα 2.44 Φωτογραφίες SEM των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Επιπλέον, αύξηση του περιεχόμενου Cl (αύξηση του σ) στα δείγματα, καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x , θα οδηγεί σε μικρή αύξηση του % Fe⁴⁺ (αύξηση του $x-\sigma$), όπως ακριβώς παρατηρήθηκε για τα εξεταζόμενα υλικά (Πίνακας 2.19).

Πίνακας 2.19 Οι προσδιοριζόμενες με Φασματοσκοπία Mössbauer τιμές του (%) Fe⁴⁺ και οι τιμές του (%) Cl (Ανάλυση EDS) στα δείγματα La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_σ

Στερεό (Τυπική σύσταση)	Fe ⁴⁺ (%) (Mössbauer)	Cl (%) (EDS)
LaFeO _{3±δ} Cl _σ	0	0,026
La _{0,8} Sr _{0,15} FeO _{3±δ} Cl _σ	0	0,030
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3±δ} Cl _σ	1	0,068
La _{0,4} Sr _{0,6} FeO _{3±δ} Cl _σ	22	0,137
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3±δ} Cl _σ	22	0,291

Οι φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των υλικών La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.44. Παρατηρούμε σαφή διαφοροποίηση στην υφή των πρώτων πέντε υλικών της σειράς συγκριτικά με τα τρία τελευταία δείγματα. Για βαθμό υποκατάστασης $x \leq 0,6$ τα υλικά χαρακτηρίζονται από μικρά και περισσότερο ομοιόμορφα σωματίδια συγκριτικά με εκείνα που παρατηρούνται για $x \geq 0,7$ όπου σχηματίζονται μεγάλα και ανομοιόμορφου σχήματος συναθροίσματα σωματιδίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται οφείλεται στην παρουσία μιας περοβσκιτικής φάσης στα υλικά LSMO1 έως και LSMO5 ενώ στα υπόλοιπα υλικά (LSMO6, LSMO7, LSMO8) υπάρχει, όπως προσδιορίστηκε με ακτίνες -X, μίγμα περοβσκιτικών φάσεων LaMnO₃ και SrMnO₃.

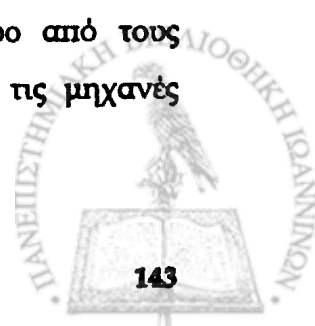


Κεφάλαιο 3^ο**Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας****3.1 Περιγραφή της καταλυτικής μελέτης των υλικών**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών των τριών ομάδων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\delta$ σε τρεις αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος οι οποίες συμβάλλουν στη μείωση μερικών από τους σημαντικότερους ρύπους της ατμόσφαιρας. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής: (α) αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από μονοξείδιο του άνθρακα ($\text{NO} + \text{CO}$), (β) καύση του μεθανίου ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$) και (γ) αναγωγή του πρωτοξειδίου του αζώτου με μεθάνιο ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$).

3.2 Αναγωγή του NO από CO

Τα μονοξείδια του αζώτου και του άνθρακα αποτελούν δύο από τους κυριότερους ρύπους της ατμόσφαιρας και προέρχονται κυρίως από τις μηχανές



εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων [227]. Συνεισφέρουν στην επιβάρυνση διαφόρων παραμέτρων του περιβάλλοντος κατά ~80% το CO και 40-60% το NO.

Τα οξειδία του αζώτου που προκαλούν ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) που θεωρούνται τοξικές ενώσεις. Σχηματίζονται κατά τις αντιδράσεις καύσης σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Το NO οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε NO₂. Η κύρια πηγή σχηματισμού των δύο οξειδίων είναι η αυξημένη χρήση οχημάτων, η οποία είναι υπεύθυνη για το 50% περίπου της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με οξειδία NO_x στην Ευρώπη. Άλλες σημαντικές πηγές μόλυνσης είναι οι πυρηνικοί σταθμοί και οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής λιπασμάτων, τα διυλιστήρια και οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί. Τα οξειδία του αζώτου ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κυρίως με τη μορφή NO, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε NO₂ με O₂ της ατμόσφαιρας. Το NO₂ έχει σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα [228], μπορεί να προκαλέσει άσθμα και να κάνει τον άνθρωπο πιο επιρρεπή σε διάφορες ασθένειες. Παρουσία φωτός αντιδρά με υδρογονάνθρακες παράγοντας φωτοχημικά προϊόντα, όπως το όζον και ενώσεις HC-O_x-NO_x οι οποίες είναι πιο επικίνδυνες από το όζον [229]. Επίσης, το NO καταστρέφει το όζον σχηματίζοντας O₂ και NO₂. Επιπλέον, τα οξειδία NO_x έχουν διάρκεια ζωής περίπου μιας μέρας πριν μετατραπούν με υδρατμούς της ατμόσφαιρας σε νιτρικό οξύ που μεταφέρεται στη συνέχεια μέσω της ατμόσφαιρας είτε απευθείας στο έδαφος ή μέσω της βροχής. Σύμφωνα με αναφορά του Εθνικού Κέντρου Καταγραφής Εκπομπών στην Ατμόσφαιρα (NAEI, *National Atmosphere Emission Inventory*) στην Αγγλία [230], κατά την περίοδο 1970-2001 η εκπομπή του NO στην ατμόσφαιρα μειώθηκε κατά 39% αν και η μείωση αυτή δεν ήταν σταθερή σε όλο το διάστημα. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζονται στοιχεία της παραπάνω έρευνας που αφορούν την εκπομπή των οξειδίων του αζώτου από διάφορες πηγές.

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα άχρωμο και άοσμο τοξικό αέριο που εκλύεται στην ατμόσφαιρα από διεργασίες ατελούς καύσης είτε άνθρακα είτε υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων. Στις αστικές περιοχές της

²²⁷ Taylor K.C., "Nitric-Oxide Catalysis In Automotive Exhaust Systems", *Catalysis Reviews- Science And Engineering*, 35 (4) (1993) 457

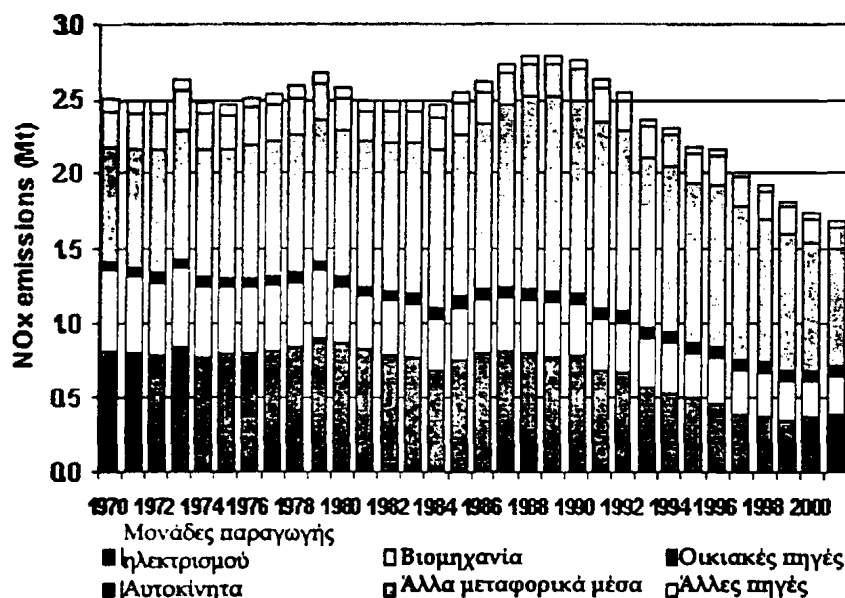
²²⁸ Georgiades Y., Chiron M., Joumard R., "Establishment of Atmospheric-Pollution Standards for Motor Vehicles", *Science of the Total Environment*, 77 (2-3) (1988) 215

²²⁹ Pärulescu V.I., Grange P., Delmon B., "Catalytic removal of NO", *Catalysis Today* 46 (1998) 233

²³⁰ <http://www.naei.org.uk/pollutantdetail.php>



Ευρώπης, το CO παράγεται σχεδόν αποκλειστικά (90%) στις μηχανές των οχημάτων. Στην ατμόσφαιρα μπορεί να παραμείνει για μια περίοδο ενός μήνα περίπου και τελικά οξειδώνεται σε CO₂. Σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη από το κέντρο NAEI στην Αγγλία, κατά την περίοδο 1970-2001 η εκπομπή του CO στην ατμόσφαιρα μειώθηκε κατά 58%. Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζονται στοιχεία της παραπάνω έρευνας που αφορούν την εκπομπή του CO από διάφορες πηγές.



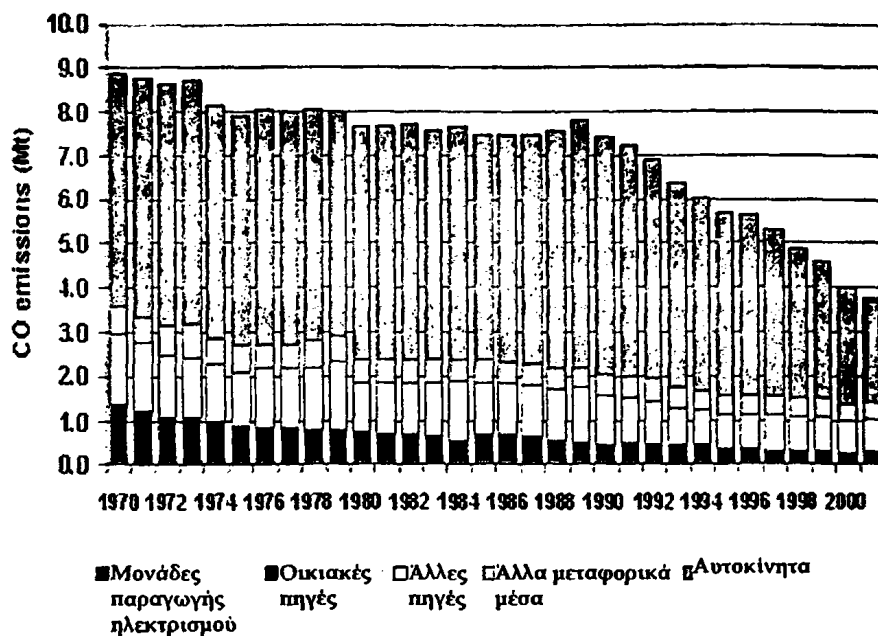
Σχήμα 3.1 Η εκπομπή των οξειδίων NO_x κατά το χρονικό διάστημα 1970-2001 στην Αγγλία (πηγή: NAEI).

Ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας δείχνει ότι ο περισσότερο αποτελεσματικός καταλύτης για τη μείωση των εκπομπών NO_x είναι τα ευγενή μέταλλα και κυρίως το ρόδιο (Rh) και ο λευκόχρυσος (Pt) [231, 232, 233]. Ωστόσο, επειδή πρόκειται για καταλύτες ιδιαίτερα ακριβούς και ευαίσθητους στη δηλητηρίαση από Pb και P, έχουν διεξαχθεί πλήθος ερευνών για την ανάπτυξη ενός οικονομικού καταλύτη, ανθεκτικού σε δηλητηρίαση για την αντικατάσταση του Rh ή/και του Pt.

²³¹ Iizuka T., Lunsford J.H., "The Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide Over Rhodium-Y-Zeolites", *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 391

²³² Pande N.K., Bell A.T., "Effect of Promoting Rh/SiO₂ with TiO₂ on the Reduction of Nitric Oxide", *Appl. Catal.* 20 (1986) 109

²³³ Hardee J.R., Hightower J.W., "Nitric Oxide Reduction by Methane over Rh/Al₂O₃ Catalysts", *J. Catal.* 86 (1984) 137



Σχήμα 3.2 Η εκπομπή του CO κατά το χρονικό διάστημα 1970-2001 στην Αγγλία (πηγή: NAEI)

Αρχικά, οι περοβσκίτες του κοβαλτίου προτάθηκαν ως οικονομικοί καταλύτες, ικανοί να αντικαταστήσουν τα ευγενή μέταλλα στην ηλεκτροκατάλυση [234] και σε διεργασίες επεξεργασίας των εκπεμπόμενων από οχήματα αερίων ρύπων [235]. Ενθαρρυντικά ήταν τα αποτελέσματα για την αναγωγή του NO από CO, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες περοβσκίτες του κοβαλτίου και του μαγγανίου [236], μια αντίδραση με τεράστιο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον λόγω της ταυτόχρονης μείωσης των δύο σημαντικότερων αυτών αερίων ρύπων. Οι περοβσκιτικοί καταλύτες ABX_3 (A, B κατιόντα και X ανιόν) προσέλκυσαν στη συνέχεια το ενδιαφέρον των ερευνητών και μελετήθηκαν σε εξειδικευμένα επιστημονικά πεδία, όπως η βελτίωση των μεθόδων παρασκευής αυτών [237, 238], η μερική υποκατάσταση των A, B κατιόντων για τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας [239], η προσρόφηση οξυγόνου [240] και ο χαρακτηρισμός των επιφανειακών ιδιοτήτων των καταλυτών

²³⁴ Meadocraft D.B., "Low-cost Oxygen Electrode Material", *Nature (London)* 226 (1970) 847

²³⁵ Libby W.F., "Promising Catalysts for Auto-Exhaust", *Science* 171 (1971) 499

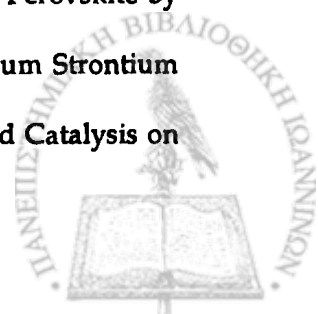
²³⁶ Voorhoeve R.J.H., Remeica J.P., Freeland P.E., Matthias B.T., "Rare-Earth Oxides of Manganese and Cobalt Rival Platinum for the Treatment of Carbon Monoxide in Auto Exhaust", *Science* 177 (1972) 353

²³⁷ Tascon J.M.D., Medioroz S., Tejuca G.L., "Preparation, Characterization and Catalytic Properties of $LaMeO_3$ Oxides", *Z. Phys. Chem. (Munich)* 124 (1981) 109

²³⁸ Chang, C.C., Weng H.S., "An Improvement on the Preparation of La-Sr-Co Perovskite by the Oxalate Method", *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1615

²³⁹ Zhang H.M., Teraoka Y., Yamazoe N., "Preparation of Supported Lanthanum Strontium Manganese Oxide ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$)", *Appl. Catal.* 41 (1988) 137

²⁴⁰ Kremenec G., Nieto J.M.L., Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "Chemisorption and Catalysis on $LaMO_3$ Oxides", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 939



[241]. Γενικά σήμερα η αναγωγή του NO από CO αποτελεί σημαντικότερη καταλυτική αντίδραση ελέγχου αέριων εκπομπών και όπως αναφέρθηκε στο *υποκεφάλαιο 1.5.2.3* για την αντίδραση αυτή έχουν μελετηθεί τόσο καταλύτες απλών και μικτών οξειδίων όσο και περοβοκτιτικών οξειδίων.

3.2.1 Πειραματικό μέρος της αντίδρασης NO+CO

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή της αντίδρασης NO+CO φαίνεται στο *Σχήμα 3.3*. Χρησιμοποιήθηκε αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η θερμοκρασία του συστήματος ρυθμιζόταν με εξωτερικό κυλινδρικό φούρνο συνδεδεμένο με ρυθμιστή SUR BERLIN μέσω ενός θερμοστοιχείου σε επαφή με την κλίνη του καταλύτη ακριβείας ± 1 °C. Η ογκομετρική ροή των αερίων στην κλίνη του καταλύτη ήταν 100 ml/min σε αναλογία NO/CO/He = 2/2/96. Υπό αυτές τις συνθήκες η τιμή της ταχύτητας χώρου χρόνου του αντιδραστήρα αντιστοιχεί σε $GHSV=54000$ h⁻¹. Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Carlo Erba εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη συλλογή των αποτελεσμάτων. Τα προϊόντα της αντίδρασης που ανιχνεύθηκαν ήταν CO₂, N₂O, και N₂. Για τον προσδιορισμό των αερίων NO, CO, N₂, CO₂, N₂O ήταν αναγκαία η χρησιμοποίηση ενός συστήματος δύο στηλών, Porapak Q και Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες (PQ και MS 13X), συνδεδεμένες σε μια εξάπορτη βαλβίδα, εναλλάσσονται χειροκίνητα σε προεπιλεγμένο χρόνο. Συγκεκριμένα στη μια θέση τα αέρια διέρχονται μέσω της στήλης Porapak Q και στην συνέχεια μέσω της στήλης MS 13X. Στην άλλη θέση η στήλη MS 13X απομονώνεται και τα αέρια διέρχονται από τη στήλη Porapak Q. Μια μικροβαλβίδα τοποθετήθηκε για να ισοσταθμίζει την πτώση πίεσης μεταξύ των δύο διαφορετικών διαδρομών του αερίου μίγματος.

Για την ανάλυση του μίγματος των αερίων οι συνθήκες λειτουργίας του αερίου χρωματογράφου ήταν οι εξής: Θερμοκρασία ανιχνευτή 200 °C, θερμοκρασία εισόδου 120 °C, θερμοκρασία στήλης 30 °C, και ροή φέροντος He 30 ml/min. Σε κάθε πείραμα

²⁴¹ Nakamura T., Misono M., Yoneda Y., "Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of La_{1-x}Sr_xCoO₃", *J. Catal.* 83 (1983) 151

χρησιμοποιήθηκαν περίπου 0,200 g καταλύτη, πριν δε αρχίσει η αντίδραση το υλικό παρέμενε επί 1 ώρα υπό ροή 30 ml/min He στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη διαδικασία της ανάλυσης αρχικά το μίγμα των αερίων διέρχεται από τις στήλες Porapak Q και MS 13X συνδεδεμένες σε σειρά και για χρόνο ακριβώς 4 min. Τότε εκλύεται το προϊόν της αντίδρασης N_2 . Στη συνέχεια η βαλβίδα στρέφεται στην άλλη θέση ώστε τα αέρια να διέρχονται μέσω της Porapak Q. Έτσι εγκλωβίζονται στην στήλη MS 13X τα αντιδρώντα. Στα επόμενα 3 min εκλύονται από την Porapak Q τα άλλα δύο προϊόντα της αντίδρασης CO_2 και N_2O . Μετά από συνολικό χρόνο 7 min η βαλβίδα επανέρχεται στην αρχική της θέση και εκλύονται από την MS 13X τα εγκλωβισμένα αέρια (NO και CO). Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν $250\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$, ανάλογα με το υλικό. Μετά από κάθε πείραμα υπολογίστηκε ο βαθμός μετατροπής των αντιδρώντων NO και CO σύμφωνα με τη σχέση

$$X = \frac{(C_{Ai} - C_{Ao})}{C_{Ai}}, A = \text{NO ή CO} \quad (3.1)$$

όπου C_{Ai} - η συγκέντρωση εισόδου και C_{Ao} - η συγκέντρωση εξόδου του αντιδραστήρα. Υπολογίστηκε επίσης ο ρυθμός κατανάλωσης των αντιδρώντων από τη σχέση:

$$R_i = (F_i/w)X_i \quad (3.2)$$

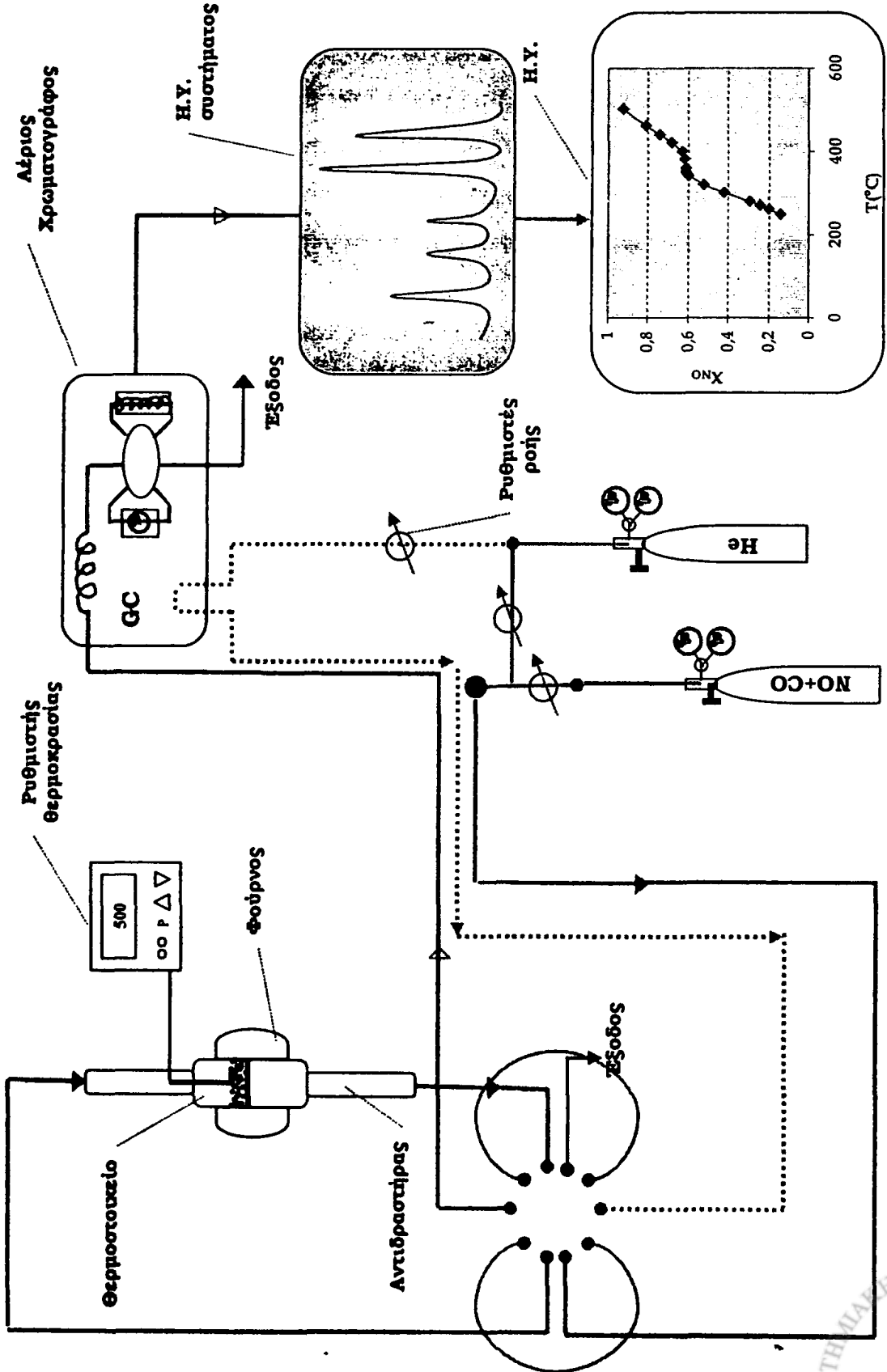
όπου R_i - ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος ($\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}$), F_i - η γραμμομοριακή παροχή του αντιδρώντος i , w - η μάζα του καταλύτη και X_i - ο βαθμός μετατροπής του αντιδρώντος. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν μετά από διόρθωση των πειραματικών δεδομένων με τους αντίστοιχους συντελεστές απόκρισης του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας [242].

3.2.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση της αντίδρασης $\text{NO}+\text{CO}$

Για τη δραστηρότητάς τους στην αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$ μελετήθηκαν οι ομάδες των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ οι οποίες παρουσίασαν σημαντική απόδοση ενώ τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ δεν έδειξαν αξιόλογη δραστηρότητα και δεν θα περιγραφούν περαιτέρω.

²⁴² Dietz W.A., "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses", *J. Gas Chromatography*, February (1967) 68





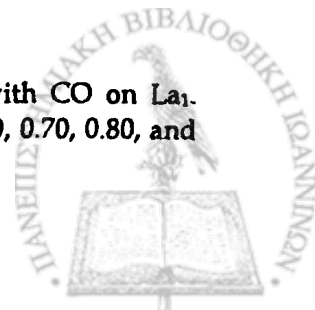
Σχήμα 3.3 Πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της αντίδρασης NO+CO.

3.2.2.1 Καταλυτική δραστηριότητα των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

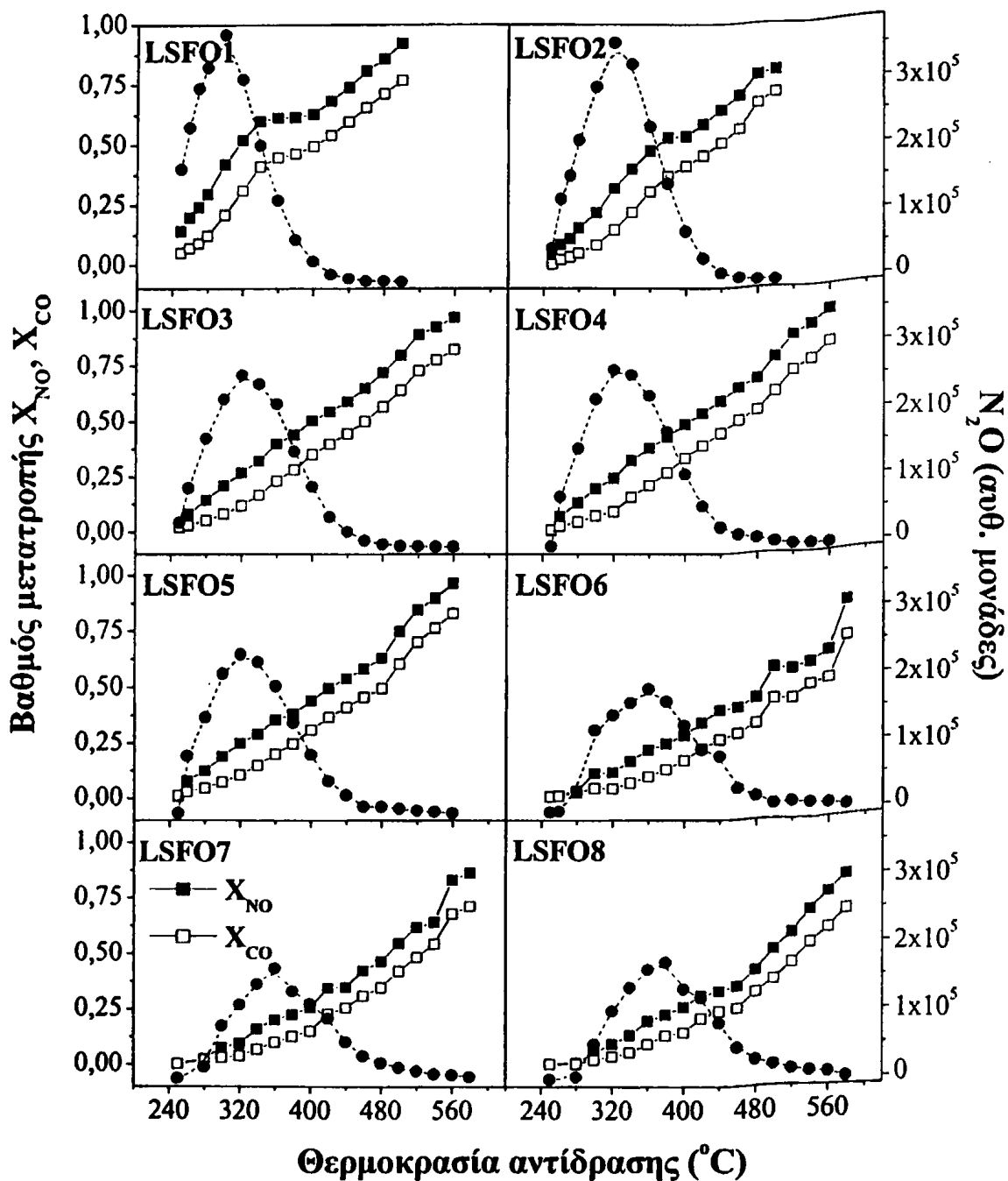
Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του βαθμού μετατροπής των δύο αντιδρώντων NO και CO και ο ρυθμός παραγωγής του N_2O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για όλα τα υλικά [243]. Παρατηρούμε ότι ο βαθμός μετατροπής του NO είναι πάντα μεγαλύτερος από του CO. Όλα τα μέλη της σειράς παρουσιάζουν σημαντική δραστηριότητα στην περιοχή θερμοκρασιών 400-580 °C. Στην περιοχή αυτή η εκλεκτικότητα σε άζωτο είναι πάντα 90-100%, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5 όπου παριστάνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 και N_2O . Αντίθετα η εκλεκτικότητα σε N_2O είναι μεγάλη σε χαμηλές θερμοκρασίες και μηδενίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το τελευταίο παρατηρείται και στο Σχήμα 3.4 όπου φαίνεται να μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής του N_2O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Για την εξακρίβωση της επίδρασης της υποκατάστασης του La από Sr στην καταλυτική δραστηριότητα των υλικών παριστάνεται στο Σχήμα 3.6 η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης των NO και CO σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x για τέσσερις τυχαίες τιμές θερμοκρασίας (300, 360, 420 και 500 °C). Στο ίδιο διάγραμμα παριστάνεται η μεταβολή του εκροφόμενου οξυγόνου σε μmol ανά γραμμάριο υλικού των πειραμάτων O_2/TPD και η μεταβολή του περιεχόμενου Fe^{4+} , όπως προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία *Mössbauer* σε RT, σε συνάρτηση με τη σύσταση των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση του La^{3+} από Sr^{2+} οδηγεί σε συνεχή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών. Με άλλα λόγια, όσο περισσότερο οξυγόνο εκροφούν οι καταλύτες και όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά τους σε Fe^{4+} , τόσο μικρότερη είναι η απόδοσή τους στην αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$. Στον Πίνακα 3.1 παραθέτονται οι τιμές της θερμοκρασίας στις οποίες επιτυγχάνεται βαθμός μετατροπή 50% για τα δύο αντιδρώντα NO και CO. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης απαιτούνται σταδιακά υψηλότερες θερμοκρασίες για μετατροπή 50% του NO και ακόμα υψηλότερες, κατά 25-85 °C, για το CO. Στον ίδιο Πίνακα 3.1 περιλαμβάνονται και οι τιμές της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται μέγιστος ρυθμός παραγωγής N_2O και

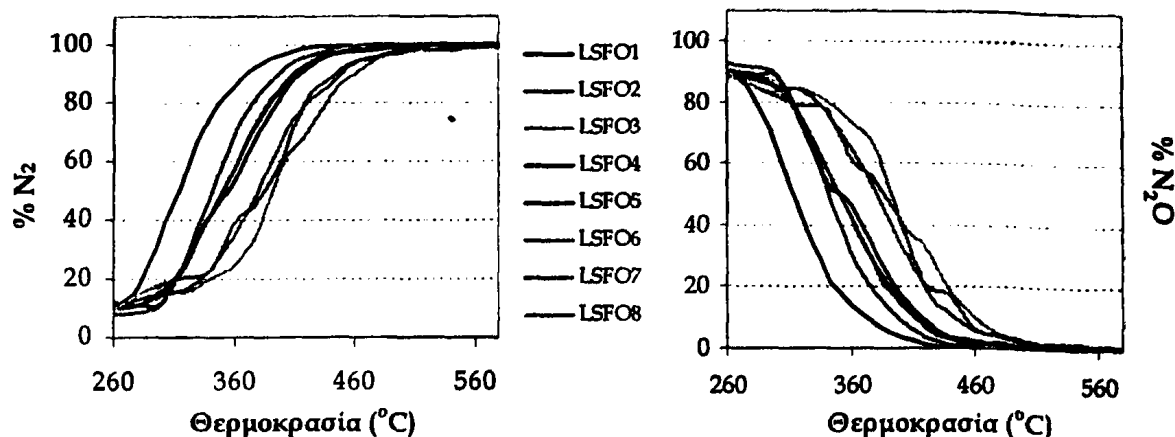
²⁴³ Leontiou A.A., Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80,$ and 0.90)", *Appl. Catal. A* 241 (2003) 133



φαίνεται ότι αύξηση του βαθμού υποκατάστασης με Sr οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία για μέγιστη παραγωγή N_2O .



Σχήμα 3.4 Καμπύλες του βαθμού μετατροπής των αντιδρώντων NO (■) και CO (□) (αριστερά) και ο ρυθμός παραγωγής N_2O (●) σε αυθαίρετες μονάδες (δεξιά) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για τα δείγματα $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.



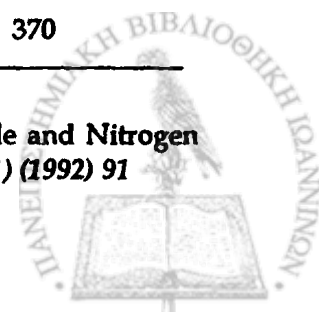
Σχήμα 3.5 Καμπύλες εκλεκτικότητας της αντίδρασης προς N₂ (αριστερά) N₂O (δεξιά) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για τα δείγματα La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}.

Σε δημοσίευση των Mizuno, Tanaka και Misono [244] αναφέρεται ότι η υποκατάσταση του La³⁺ από Sr²⁺ σε περοβσκίτες ABO₃ (A = La, B = Co, Mn, Fe) οδήγησε σε μείωση της δραστηριότητας για την αντίδραση NO+CO. Συγκεκριμένα για τους περοβσκίτες με Fe, η εκλεκτικότητα σε N₂ του καταλύτη LaFeO₃ ήταν 15% σε θερμοκρασία 300 °C και μειώθηκε σε μόλις 8% ύστερα από μικρή υποκατάσταση με Sr για τον καταλύτη La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃. Η μείωση της δραστηριότητας θεωρήθηκε ότι οφείλεται στη μειωμένη τάση για προσφορά ηλεκτρονίων στα μόρια του NO, για το σχηματισμό των ριζών NO⁻, από το κατιόν στη θέση B (Fe, Co ή Mn) λόγω της οξειδωσής του σε B⁴⁺.

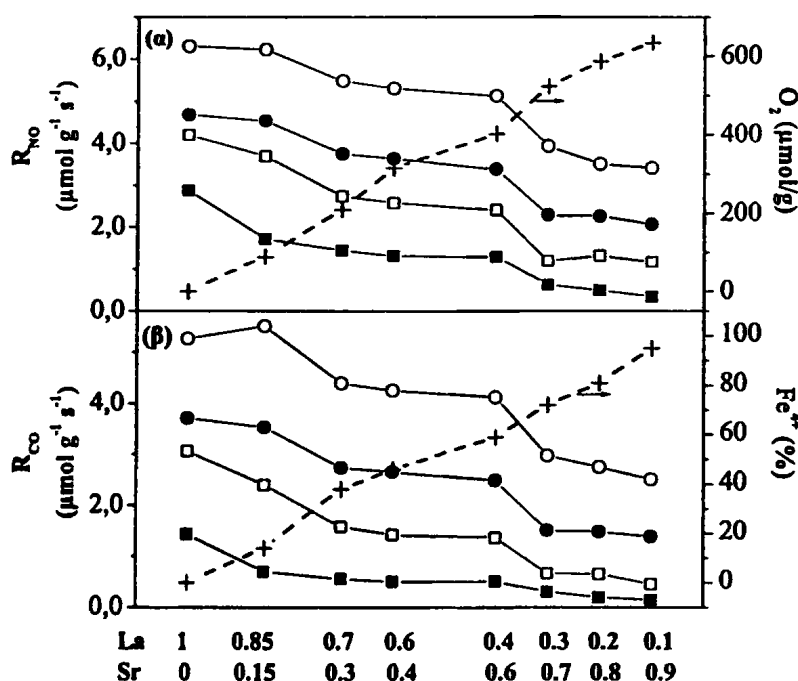
Πίνακας 3.1 Οι τιμές θερμοκρασίας για το μέγιστο ρυθμό παραγωγής N₂O και για βαθμό μετατροπής των NO και CO 50% για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}.

Υλικά	T _{50%} (NO) (°C)	T _{50%} (CO) (°C)	T _{max} N ₂ O (°C)
LaFeO _{3-d}	315	400	295
La _{0,85} Sr _{0,15} FeO _{3-d}	355	415	318
La _{0,7} Sr _{0,3} FeO _{3-d}	400	450	320
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{3-d}	405	460	321
La _{0,4} Sr _{0,6} FeO _{3-d}	420	480	322
La _{0,3} Sr _{0,7} FeO _{3-d}	488	515	356
La _{0,2} Sr _{0,8} FeO _{3-d}	490	525	358
La _{0,1} Sr _{0,9} FeO _{3-d}	495	535	370

²⁴⁴ Mizuno N., Tanaka M., Misono M., "Reaction between Carbon Monoxide and Nitrogen Monoxide over Perovskite-type Mixed Oxides", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 88(1)* (1992) 91



Μείωση της δραστηριότητας των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, για την αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$, με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x , παρατηρήθηκε και από τους ερευνητές *Shen* και *Weng* [245]. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι το μη-υποκατεστημένο υλικό LaFeO_3 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα επειδή περιέχει μικρή ποσότητα της φάσης Fe_2O_3 [246]. Υποκαθιστώντας το La με Sr , η φάση αυτή βαθμιαία εξαφανίζεται και σχηματίζεται η φάση SrFeO_{3-x} η οποία εμφανίζει μικρότερη δραστηριότητα. Επομένως, η υποκατάσταση La^{3+} από Sr^{2+} δεν επηρεάζει θετικά την απόδοση της αντίδρασης.



Σχήμα 3.6 Ο ρυθμός μετατροπής των NO (α) και CO (β) για $\Theta = 300$ (■), 360 (□), 420 (●) και 500 °C (ο) σε συνάρτηση με τη σύσταση των υλικών (αριστερά). Η μεταβολή του εκροφούμενου οξυγόνου (α) στα πειράματα O_2/TPD και του Fe^{4+} (β) της φασματοσκοπίας *Mössbauer* (δεξιά) σε συνάρτηση με τη σύσταση των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$.

²⁴⁵ Shen S.-T., Weng H.-S., "Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide over the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Co, Ni) Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2654

²⁴⁶ Naruse Y., Ogasawara T., Hata T., Kishitaka H., "Properties and Performance of Various Iron Oxide Catalysts for NO Reduction with NH_3 ", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 57

Η κινητική μελέτη της διάσπασης του NO από τον Teraoka [247] σε περοβσκίτες $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ και $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ έδειξε ότι η αντίδραση ήταν πρακτικά πρώτης τάξης ως προς το NO. Το NO προσροφάται μέσω του ατόμου οξυγόνου στις δραστικές θέσεις και ακολουθεί ροή ηλεκτρονίων από το κατιόν στη Β-θέση σχηματίζοντας ομάδες NO^- ενώ λαμβάνει χώρα οξείδωση του Β-κατιόντος ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$). Μόλις προσροφηθεί και δεύτερο μόριο NO, σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση δύο ομάδων NO^- , ένα μόριο N_2 που ελευθερώνεται στην αέρια φάση. Η αύξηση επομένως του βαθμού υποκατάστασης στα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ οδηγεί μεν σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Fe^{4+} αλλά και σε μικρότερη καταλυτική δραστηριότητα (Σχήμα 3.6). Δηλαδή, σε καταλύτες με υψηλά ποσοστά Fe^{4+} δεν ευνοείται η προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη επειδή η προσρόφηση αυτή χρειάζεται Β-κατιόν που να μπορεί να οξειδωθεί (Fe^{3+}) και παρατηρείται έτσι μειωμένη απόδοση του καταλύτη.

Ι. Μηχανισμός της αντίδρασης

Η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ έχει περιγραφεί από τον Voorhoeve [248] ως μια ενδοφασική (*intrafacial*) διεργασία στην οποία συμμετέχει οξυγόνο από το περοβσκιτικό πλέγμα. Η αναγωγή του NO λαμβάνει χώρα μέσω παραγωγής N_2O , η οποία ευνοείται σε ανηγμένες επιφάνειες και καταστέλλεται σε οξειδικές. Η μεγάλη παραγωγή N_2O σχετίζεται με τη μεγάλη κάλυψη της επιφάνειας από NO, ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο προσροφημένου N_2 προς σχηματισμό N_2O . Σε υψηλές θερμοκρασίες το N_2O διασπάται σε N_2 και O_2 [249, 250]. Η αντίδραση αναγωγής του NO από CO περιγράφεται από τα ακόλουθα βήματα [22, 251]:

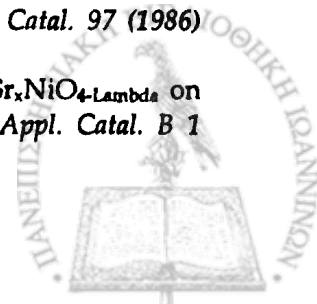
²⁴⁷ Teraoka Y., Harada T., Kagawa S., "Reaction mechanism of direct decomposition of nitric oxide over Co- and Mn-based perovskite-type oxides", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94(13) (1998) 1887

²⁴⁸ Voorhoeve R.J., Remeika J.P., Trimble L.E., "Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-Type Oxides", *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3

²⁴⁹ Hecker W.C., Bell A.T., "Reduction of NO by CO over Silica-Supported Rhodium - Infrared and Kinetic-Studies", *J. Catal.* 84 (1983) 200

²⁵⁰ Daly F.P., Schmitt J.L., Sturm E.A., "Molybdenum-Support Interaction And Its Effect On Nitric-Oxide Chemisorption And Temperature-Programmed Desorption", *J. Catal.* 97 (1986) 248

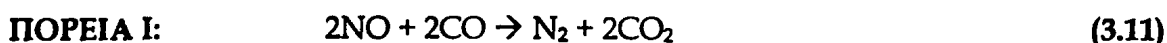
²⁵¹ Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Effects of Substitution in Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\text{Lambda}}$ on their Catalytic Action for the Nitric-Oxide + Carbon-Monoxide Reaction", *Appl. Catal. B* 1 (1992) 101



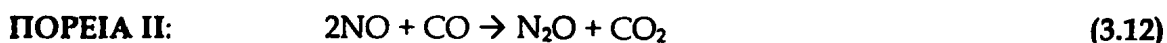


Συγκεκριμένα το NO προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη (3.3) και διασπάται (3.4). Ακολουθεί προσρόφηση του CO (3.5) και οξείδωσή του προς CO₂ (3.6). Το παραγόμενο άζωτο μπορεί να εκροφηθεί σαν μοριακό N₂ (3.7) ή να αντιδράσει με μοριακά προσροφημένο NO προς N₂O (3.8). Το N₂O μπορεί να εκροφηθεί ή να διασπαστεί προς N₂ και O₂ (3.9).

Σύμφωνα με προηγούμενες εκτεταμένες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την αντίδραση NO + CO, διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω μιας από τις παρακάτω πειραματικές πορείες [252, 253, 254, 255]:



Στην πορεία αυτή ο λόγος των αντιδρώντων μορίων NO και CO ισούται με τη μονάδα ενώ τα μοναδικά προϊόντα CO₂ and N₂ σχηματίζονται σε αναλογία 2:1.



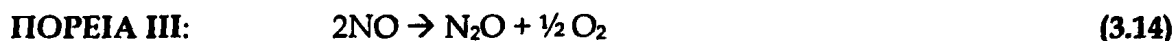
²⁵² Mizuno N., Tanaka M., Misono M., "Reaction between Carbon-Monoxide and Nitrogen Monoxide over Perovskite-Type Mixed Oxides", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 91

²⁵³ Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygren M., "Synthesis and Catalytic Properties Of Perovskite-Related Phases in the La-Sr-Co-Cu-Ru-O System", *J. Mater. Chem.*, 6(1) (1996) 97

²⁵⁴ Shelef M., Nitric-Oxide - Surface-Reactions And Removal From Auto Exhaust, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 11 (1) (1975) 1

²⁵⁵ Ocal M., Oukaci R., Marcelin G., Agarwal S.K., "Steady-State Isotopic Transient Kinetic-Analysis (Ssitka) Investigation of NO Reduction with CO Over Perovskite Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (12) (1994) 2930

Στην πορεία II ο λόγος των αντιδρώντων μορίων NO και CO είναι ίσος με δύο ενώ ο λόγος των προϊόντων με C- (CO_2) προς τα προϊόντα με N- ($\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$) ισούται με τη μονάδα.

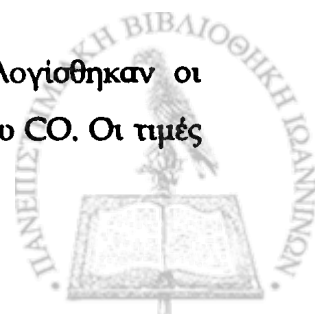


Η πορεία III περιλαμβάνει μόνο μετασχηματισμό του N_2O και μπορεί να λάβει χώρα σε συνδυασμό και με τις δύο παραπάνω πορείες I και II.

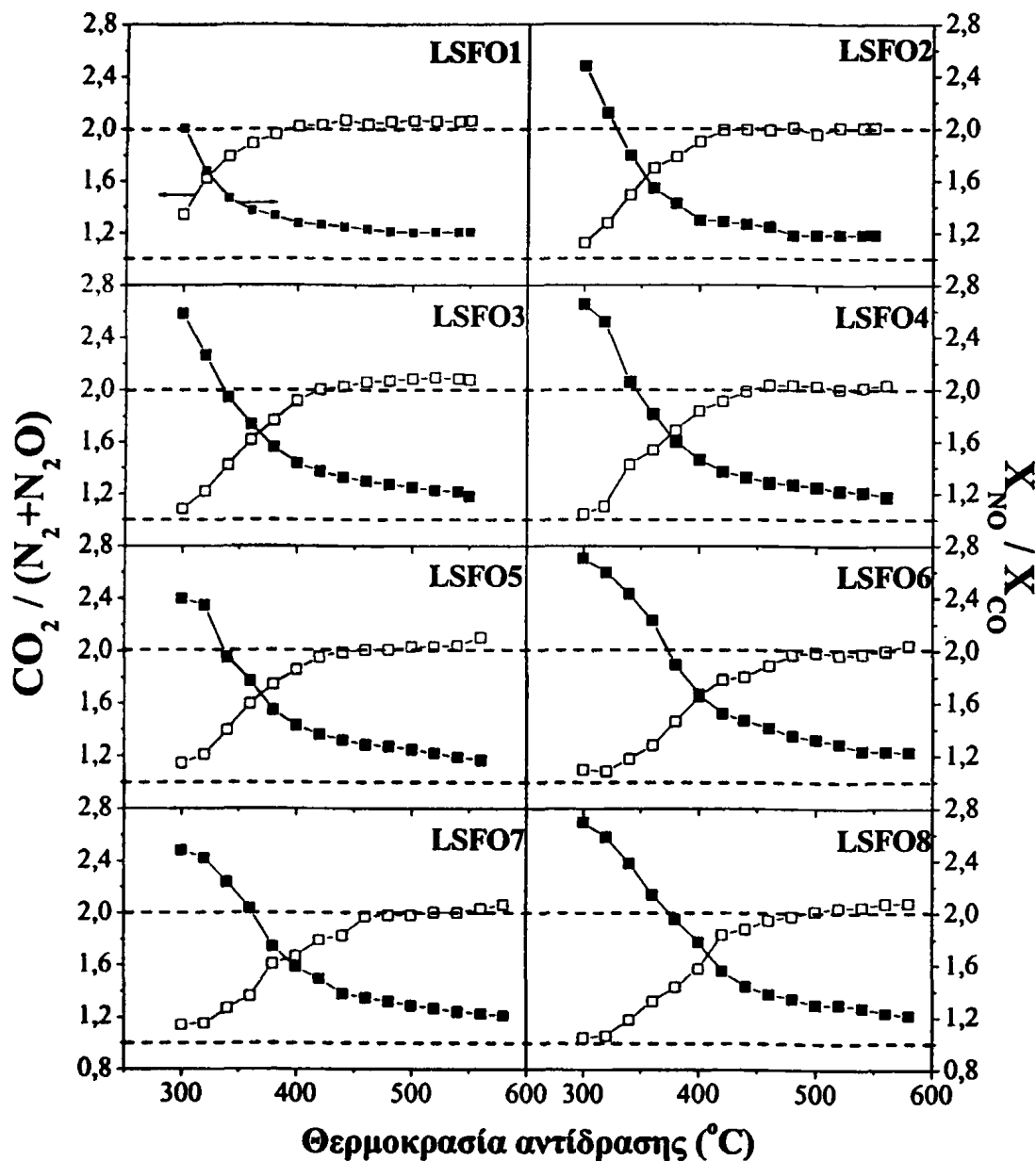
Η συμμετοχή της καθενιάς από τις παραπάνω πορείες στη συνολική αντίδραση με καταλύτες τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ διερευνήθηκε με υπολογισμό αφενός του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ και αφετέρου του λόγου των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$. Στο Σχήμα 3.7 παριστάνονται οι δύο λόγοι σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και για μικρό βαθμό μετατροπής των NO και CO (< 5%), ο λόγος $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή ίσες του 2 και αντίστοιχα, ο λόγος $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα. Η απόκλιση του λόγου $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ από την τιμή 2 οφείλεται πιθανόν σε πειραματικά σφάλματα στον προσδιορισμό τόσο μικρών βαθμών μετατροπής. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C λαμβάνει χώρα μια σταδιακή αλλαγή των τιμών $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}} \approx 2$ και $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}) \approx 1$ προς $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}} \approx 1$ και $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}) \approx 2$. Επομένως, η αντίδραση για όλες τις τιμές του βαθμού υποκατάστασης x , ακολουθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες κυρίως την Πορεία II με σταδιακή μετάβαση μετά τους 350 °C στην Πορεία I, η οποία κυριαρχεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η αυξημένη παραγωγή N_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου υπερισχύει η Πορεία II και η ελαχιστοποίηση αυτής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C. Είναι χαρακτηριστική η εμφάνιση ενός πλατώ στη μεταβολή των βαθμών μετατροπής χ_{NO} , χ_{CO} (Σχήμα 3.4), κυρίως στα υλικά με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα (LSFO1, LSFO2). Η θερμοκρασιακή περιοχή που καλύπτει αυτό το πλατώ είναι ακριβώς εκείνη που αντιστοιχεί στην αλλαγή μηχανισμού της αντίδρασης (350-400 °C).

II. Διαγράμματα Arrhenius

Για να μελετηθεί η κινητική της αντίδρασης NO+CO υπολογίσθηκαν οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για τη μετατροπή του NO και του CO. Οι τιμές



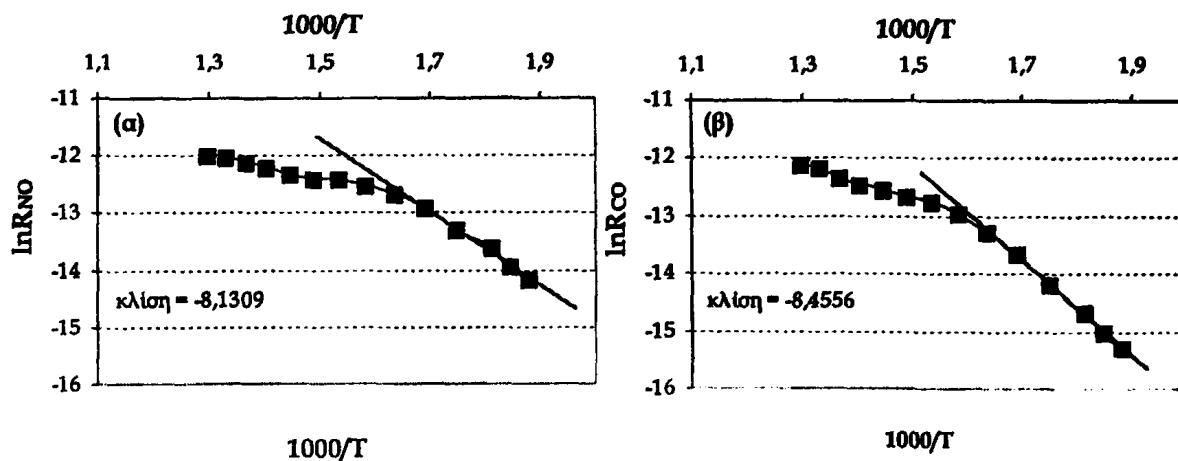
αυτές προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα *Arrhenius* της μορφής $\ln R_{NO} = f(1000/T)$ και $\ln R_{CO} = f(1000/T)$ για την περιοχή θερμοκρασιών 250-300 °C όπου ο βαθμός μετατροπής του NO είναι μικρότερος από 25% και του CO μικρότερος από 15%.



Σχήμα 3.7 Μεταβολή του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων (X_{NO}/X_{CO}) (δεξιά) και του λόγου των προϊόντων $CO_2/(N_2+N_2O)$ (αριστερά) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$.

Στο Σχήμα 3.8 παριστάνονται τα διαγράμματα *Arrhenius* για ένα από τα υλικά της σειράς, τον καταλύτη $La_{0.85}Sr_{0.15}FeO_{3-d}$ ενώ στον Πίνακα 3.2 παραθέτονται οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης για όλα τα υλικά. Από τις τιμές του Πίνακα

3.2 παρατηρούμε ότι οι τιμές E_{app} (CO) είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από τις τιμές E_{app} (NO) γεγονός που συμφωνεί με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα όσον αφορά τη μετατροπή του NO, όπως είδαμε στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.8 Ενδεικτικά διαγράμματα Arrhenius για τη μετατροπή του NO (α) και του CO (β) για τον καταλύτη LSFO2.

Πίνακας 3.2 Τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης E_{app} για την κατανάλωση των NO, CO.

Υλικό	E_{app} (NO) kJ/mol	E_{app} (CO) kJ/mol
$LaFeO_{3\pm\delta}$	63,7	70,2
$La_{0,85}Sr_{0,15}FeO_{3\pm\delta}$	67,6	70,3
$La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3\pm\delta}$	71,9	75,0
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3\pm\delta}$	65,9	68,3
$La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3\pm\delta}$	57,5	60,9
$La_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3\pm\delta}$	82,9	87,6
$La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3\pm\delta}$	75,3	60,3
$La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_{3\pm\delta}$	85,4	71,9

III. Καταλυτική δραστικότητα και κενότητες οξυγόνου

Η μελέτη εκρόφησης οξυγόνου σε περοβσκιτικά υλικά θεωρείται από πολλούς ερευνητές πολύ σημαντική για την ερμηνεία των καταλυτικών τους ιδιοτήτων [256, 257, 258, 259]. Ειδικότερα, η δραστικότητα για την αναγωγή του NO πιστεύεται ότι συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό δομών με έλειμμα οξυγόνου. Μελέτη των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ για τη διάσπαση του NO έδειξε ότι όσο ασθενέστερη είναι η προσρόφηση του οξυγόνου στον καταλύτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητικότητα αυτού και τόσο μεγαλύτερη η δραστικότητα των υλικών [260]. Στην εργασία αυτή τονίζεται ο σημαντικός ρόλος των ανιονικών κενοτήτων στην προσρόφηση και ενεργοποίηση των μορίων NO αλλά και στην κινητικότητα του οξυγόνου του πλέγματος. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης La^{3+} από Sr^{2+} , το οξυγόνο του πλέγματος εκροφάται πιο εύκολα (σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) και αυξάνεται η δραστικότητα των καταλυτών λόγω αυξημένης κινητικότητας του οξυγόνου του πλέγματος. Αντίθετα, η υποκατάσταση του La^{3+} από Ce^{4+} οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας του οξυγόνου του πλέγματος και σε επακόλουθη μείωση της δραστικότητας [261].

Επιπλέον, η καταλυτική δραστικότητα συνδέεται άμεσα με την ικανότητα του συστήματος να σχηματίζει κενότητες οξυγόνου. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται με την ενθαλπία σχηματισμού μιας κενότητας οξυγόνου η οποία συνδέεται με την ενέργεια δεσμού του επιφανειακού οξυγόνου στις A - θέσεις [262]. Η ενέργεια δεσμού του οξυγόνου καθορίζει το πλήθος των κενοτήτων οξυγόνου και επομένως τον αριθμό των ενεργών κέντρων. Υπολογισμός του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού $\Sigma(-$

²⁵⁶ Yamazoe N., Teraoka Y., "Oxidation Catalysis of Perovskites - Relationships to Bulk Structure and Composition (Valency, Defect, etc.)", *Catal. Today* 8 (1990) 175

²⁵⁷ Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygren M., "Synthesis and Catalytic Properties of Perovskite-Related Phases in the La-Sr-Co-Cu-Ru-O System", *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 97

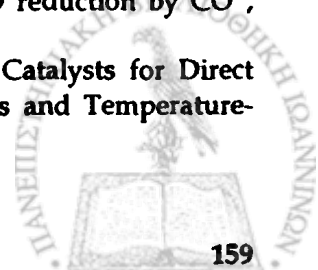
²⁵⁸ Zhang H.-M., Shimizu Y., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N., "Oxygen Sorption and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-Type Oxides", *J. Catal.* 121 (1990) 432

²⁵⁹ Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygren M., "Influence of the Simultaneous Substitution of Cu and Ru in the Perovskite-Type $(\text{La}, \text{Sr})\text{MO}_3$ (M=Al, Mn, Fe, Co) on the Catalytic Activity for CO Oxidation and CO-NO Reactions", *Appl. Cat. A* 194 (2000) 35

²⁶⁰ Zhao Z., Yang X., Wu Y., "Comparative Study of Nickel-based Perovskite-like Mixed Oxide Catalysts for Direct Decomposition of NO", *Appl. Cat. B* 8 (1996) 281

²⁶¹ Forni L., Oliva C., Barzetti T., Selli E., Ezerets A.M., Vishniakov A.V., "FT-IR and EPR Spectroscopic Analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskite-like catalysts for NO reduction by CO", *Appl. Cat. B* 13 (1997) 35

²⁶² Yokoi Y., Uchida H., "Catalytic Activity of Perovskite-type Oxide Catalysts for Direct Decomposition of NO: Correlation between Cluster Model Calculations and Temperature-Programmed Desorption Experiments", *Catal. Today* 42 (1998) 167



ΔH_{M-O}) των δεσμών M-O σε υποκατεστημένους και μη-περοβοκίτες του μαγγανίου έδειξε ότι αύξηση του $\Sigma(-\Delta H_{M-O})$ οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας για την αντίδραση διάσπασης του NO [262].

Για τα υλικά της παρούσας διατριβής, όπως είδαμε στο Σχήμα 3.6a, ισχύουν τα ακόλουθα: το υλικό $LaFeO_3$ που εκροφά τη μικρότερη ποσότητα οξυγόνου (βλ. Πίνακας 2.14), και άρα έχει το μικρότερο αριθμό κενοτήτων οξυγόνου, εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα. Αντίθετα, ο καταλύτης $La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_3$ που εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου και άρα έχει τις περισσότερες κενότητες οξυγόνου, εμφανίζει τη μικρότερη δραστηριότητα για την αντίδραση NO+CO. Οι κενότητες οξυγόνου επομένως δεν αποτελούν ικανή συνθήκη για την αύξηση της δραστηριότητας. Θα διερευνηθεί όμως και η μεταβολή του αθροίσματος της ενέργειας δεσμών του οξυγόνου σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης.

Για τα υλικά της σειράς $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ υπολογίστηκε το άθροισμα των ενθαλπών σχηματισμού $\Sigma(-\Delta H_{M-O})$ των δεσμών M-O (M = La, Sr, Fe), όπου ο όρος $(-\Delta H_{M-O})$ ισούται με $(-\Delta H_f)/n$ για κάθε οξείδιο MO_n . Υπολογίστηκαν δύο τιμές $\Sigma(-\Delta H_{M-O})$, η πρώτη θεωρώντας ότι στο σύστημα υπάρχει μόνο Fe^{3+} και η δεύτερη λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer για τα ποσοστά Fe^{3+} και Fe^{4+} . Υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των δύο αθροισμάτων $\Sigma(-\Delta H_{M-O})$, που θα συμβολίζεται με $d(-\Delta H_{M-O})$, η οποία αντικατοπτρίζει την αυξανόμενη σταθερότητα των δομών που περιέχουν Fe^{4+} . Η διαφορά των ενθαλπών σχηματισμού εκφράζεται επομένως με την εξίσωση

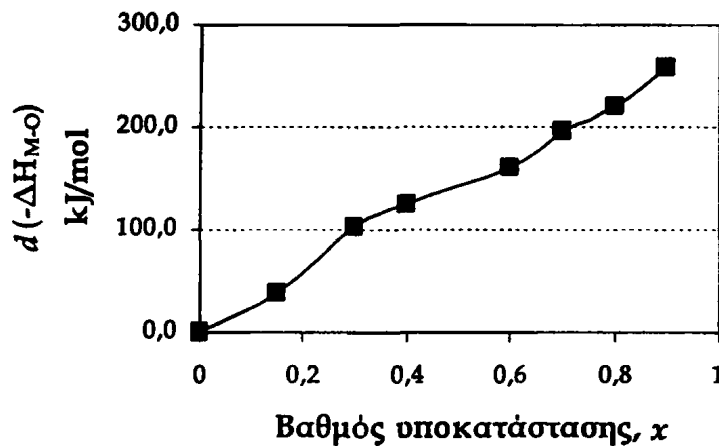
$$d(-\Delta H_{M-O}) = \Sigma(-\Delta H_{M-O})_{La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}} - \Sigma(-\Delta H_{M-O})_{La_{1-x}Sr_xFe(III)_{1-y}Fe(IV)_yO_{3\pm\delta}} \quad (3.11)$$

όπου M = La, Sr, Fe^{3+} , Fe^{4+} . Οι τιμές για τις ενθαλπίες σχηματισμού είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία [263] για τα οξείδια: La_2O_3 ($\Delta_f H^\circ = -1794$ kJ/mol), SrO ($\Delta_f H^\circ = -592$ kJ/mol), Fe_2O_3 ($\Delta_f H^\circ = -824$ kJ/mol), FeO ($\Delta_f H^\circ = -272$ kJ/mol) και Fe_3O_4 ($\Delta_f H^\circ = -1118$ kJ/mol). Η τιμή της ενθαλπίας σχηματισμού του δεσμού $Fe^{4+}-O$ προσδιορίστηκε με βάση τις τιμές για τα άλλα οξείδια του σιδήρου και βρέθηκε $\Delta_f H^\circ = -557$ kJ/mol. Η προσδιοριζόμενη παράμετρος $d(-\Delta H_{M-O})$ αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης (Σχήμα 3.9) και δείχνει τελικά την έκταση της σταθεροποίησης του συστήματος μεταξύ των δύο καταστάσεων $La_{1-x}Sr_xFe^{3+}O_{3\pm\delta}$ και $La_{1-x}Sr_xFe^{3+}_{1-y}Fe^{4+}_yO_{3\pm\delta}$. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του $d(-\Delta H_{M-O})$ τόσο δυσκολότερα τα ενεργά κέντρα Fe^{3+}

²⁶³ Aylward G., Findlay T., in: "SI Chemical Data", 4th edition, 1998, p. 42



($v = 3, 4$) πραγματοποιούν τα απαραίτητα για την καταλυτική διεργασία βήματα προσρόφησης-εκρόφησης σύμφωνα με τον κύκλο $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με αποτελέσματα που έχουν δημοσιευθεί και από άλλους ερευνητές [262] για παρόμοια υλικά. Συνεπώς είναι φανερό ότι η αυξανόμενη ενθαλπία σχηματισμού των κενοτήτων οξυγόνου αντιστοιχεί σε συνεχή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας.



Σχήμα 3.9 Η μεταβολή του όρου $d(-\Delta H_{M-O})$ σε kJ/mol σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x για τους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$.

IV. Καταλυτική δραστηριότητα και κρυσταλλικές φάσεις

Στο Σχήμα 3.6β είδαμε ότι η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του τετρασθενούς σιδήρου στα δείγματα, δηλαδή όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της κρυσταλλικής φάσης $\text{Sr}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3-x}$. Το αυξημένο ποσοστό της φάσης αυτής στα δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε Sr επηρεάζει αρνητικά την αντίδραση αναγωγής του NO από CO, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η μείωση της δραστηριότητας είναι μεγάλη. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι ένα σημαντικό τμήμα των κενοτήτων οξυγόνου της φάσης SrFeO_{3-x} καλύπτεται (δηλητηριάζεται) από CO_2 , του οποίου η παραγωγή είναι αυξημένη σε υψηλές θερμοκρασίες και ο ρυθμός κατανάλωσης του NO μειώνεται. Η επίδραση των κενοτήτων οξυγόνου της φάσης SrFeO_{3-x} στην καταλυτική

δραστηριότητα διαφόρων αντιδράσεων έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές [245, 260, 264].

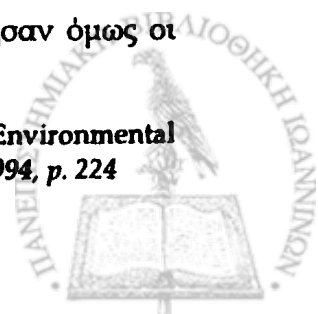
3.2.2.2 Καταλυτική δραστηριότητα των υλικών $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

Οι καταλύτες $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ μελετήθηκαν για τη δραστηριότητά τους στην αντίδραση $NO+CO$ στην περιοχή θερμοκρασιών 220-560 °C. Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του βαθμού μετατροπής των δύο αντιδρώντων NO (X_{NO}) και CO (X_{CO}) καθώς και ο ρυθμός παραγωγής του N_2O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για όλα τα υλικά. Παρατηρούμε ότι και στα υλικά αυτής της ομάδας ο βαθμός μετατροπής του NO είναι πάντα μεγαλύτερος από του CO. Ο ρυθμός παραγωγής N_2O είναι μεγάλος σε χαμηλές θερμοκρασίες και ελαττώνεται για $\Theta > 350-400$ °C. Στο Σχήμα 3.11 παριστάνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 και N_2O . Η εκλεκτικότητα σε N_2O είναι μεγάλη σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ πάνω από την περιοχή 480-500 °C η εκλεκτικότητα σε άζωτο είναι πάντα 95-100%.

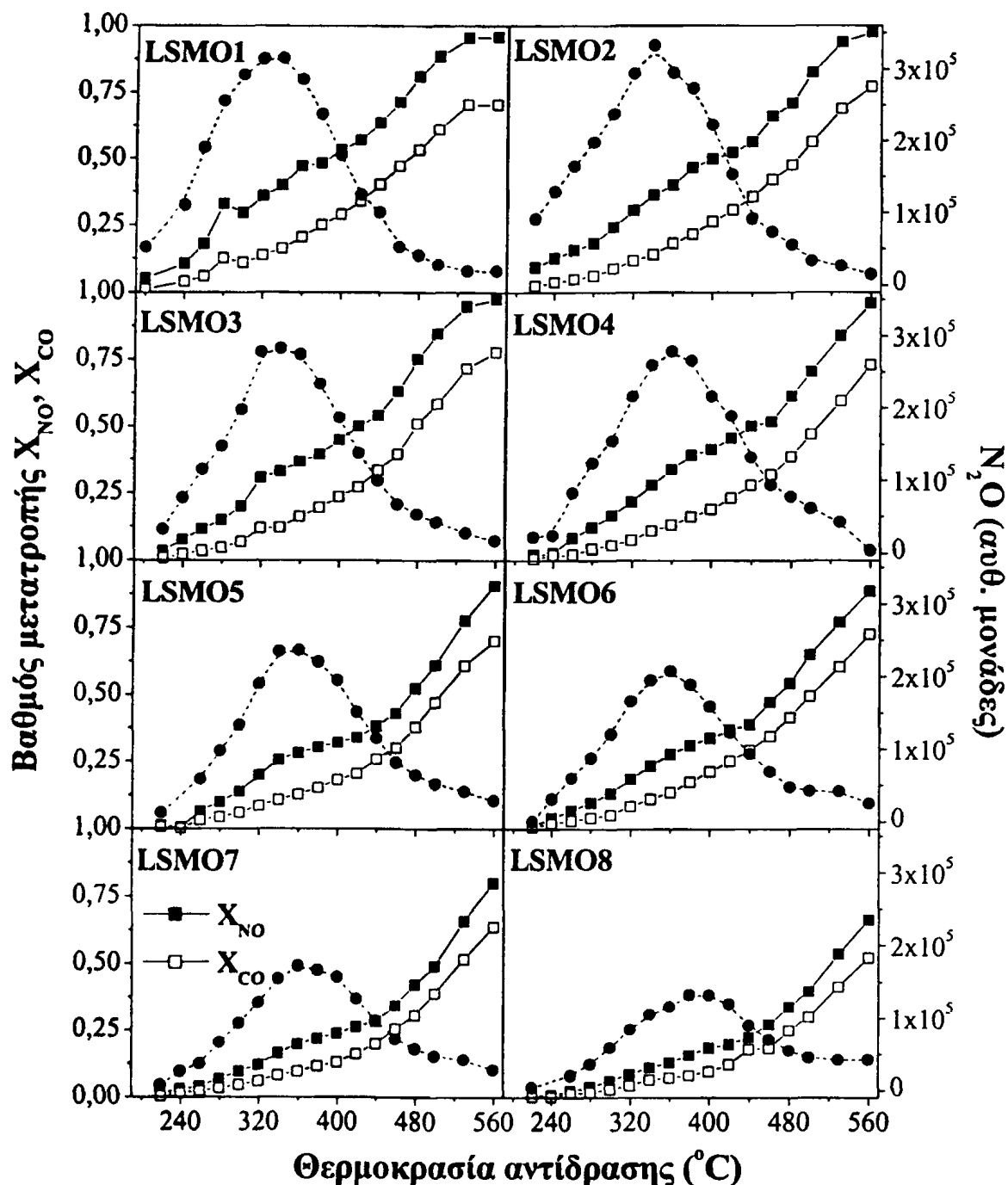
Η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης των NO (R_{NO}) και CO (R_{CO}) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x σε τέσσερις τυπικές θερμοκρασίες της αντίδρασης (300, 360, 420 και 500 °C) παριστάνεται στο Σχήμα 3.12. Παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση του La^{3+} από Sr^{2+} οδηγεί σε συνεχή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών. Στον Πίνακα 3.3 παραθέτονται οι τιμές της θερμοκρασίας στις οποίες επιτυγχάνεται μέγιστος ρυθμός παραγωγής N_2O , καθώς και οι αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας για βαθμό μετατροπή 50% των δύο αντιδρώντων NO και CO. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης απαιτούνται σταδιακά υψηλότερες θερμοκρασίες για μετατροπή 50% του NO και ακόμα υψηλότερες, κατά 23-82 °C, για το CO.

Μείωση της δραστηριότητας με υποκατάσταση του La^{3+} από Sr^{2+} σε περοβοκίτες $LaMnO_3$ αναφέρεται και από άλλους ερευνητές [244] για την αντίδραση $NO+CO$. Συγκεκριμένα ο ρυθμός της αντίδρασης για τους καταλύτες $LaMnO_3$ και $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ βρέθηκε ίσος με $0,6 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-2}$ και $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-2}$ αντίστοιχα ενώ η εκλεκτικότητα σε N_2 μειώθηκε κατά 1% ύστερα από 40% υποκατάσταση με Sr. Ελάχιστη βελτίωση της δραστηριότητας παρατήρησαν όμως οι

²⁶⁴ Agarwal S.K., Jang B.W.-L., Oukaci R., Riley A., Marcelin G., in: "Environmental Catalysis", Eds.: Armon J.N., ACS Symposium S., Amer. Chem. Soc., Chapter 18, 1994, p. 224



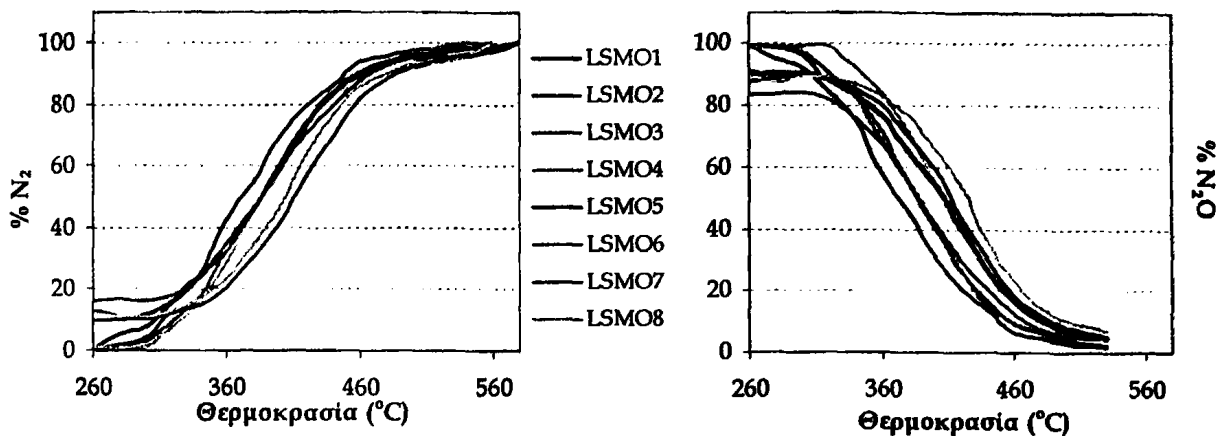
Shen και Weng σε καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ με μέγιστη τιμή για βαθμό υποκατάστασης $x = 0,5$ [245].



Σχήμα 3.10 Καμπύλες του βαθμού μετατροπής των αντιδρώντων NO (—■—) και CO (—□—) (αριστερά) και ο ρυθμός παραγωγής N_2O (—●—) σε αυθαίρετες μονάδες (δεξιά) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για τα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Στο Σχήμα 3.12 παριστάνεται επίσης η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του N_2O σε $\text{mmol g}^{-1}\text{s}^{-1}$ σε συνάρτηση με τη σύσταση των υλικών για θερμοκρασία $\Theta = 300, 360, 420$ και 500 °C. Γενικά παρατηρούμε ότι οι καταλύτες με περισσότερο Sr στη δομή

τους παράγουν λιγότερο N₂O. Ειδικότερα, βλέπουμε ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (300 και 360 °C) παρουσιάζουν συνεχή μείωση ενώ εκείνες σε Θ = 420 και 500 °C παρουσιάζουν διαφορετική τάση. Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή αυτή σημειώνεται η μέγιστη παραγωγή N₂O, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

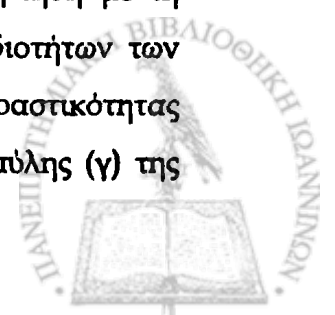


Σχήμα 3.11 Καμπύλες εκλεκτικότητας της αντίδρασης προς N₂ (αριστερά) N₂O (δεξιά) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης για τα δείγματα La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}.

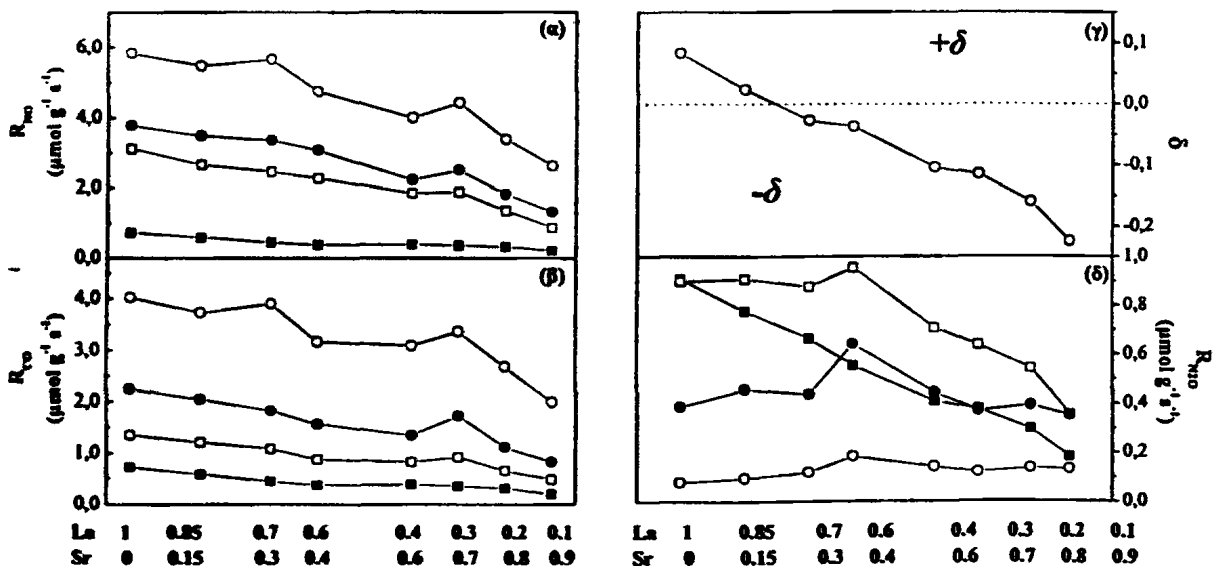
Πίνακας 3.3 Οι τιμές θερμοκρασίας για το μέγιστο ρυθμό παραγωγής N₂O και για βαθμό μετατροπής των NO και CO 50% για τα υλικά La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}

Υλικά	T _{50%} (NO) (°C)	T _{50%} (CO) (°C)	T _{max} N ₂ O (°C)
LaMnO _{3±δ}	390	465	326
La _{0,85} Sr _{0,15} MnO _{3±δ}	398	480	337
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{3±δ}	418	485	339
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO _{3±δ}	439	505	351
La _{0,4} Sr _{0,6} MnO _{3±δ}	469	507	358
La _{0,3} Sr _{0,7} MnO _{3±δ}	475	508	360
La _{0,2} Sr _{0,8} MnO _{3±δ}	502	525	367
La _{0,1} Sr _{0,9} MnO _{3±δ}	522	550	386

Στο Σχήμα 3.12 περιλαμβάνεται και η μεταβολή της παραμέτρου δ, που προσδιορίστηκε με τα πειράματα ιωδομετρίας (υποκεφάλαιο 2.2.4, Σχήμα 2.21β) και εκφράζει την περίσσεια ή το έλλειμμα οξυγόνου στη δομή, σε συνάρτηση με τη σύσταση των καταλυτών (γ). Σημαντικό στοιχείο των καταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών αποτελεί η ομοιότητα μεταξύ των καμπυλών (α, β) μείωσης της δραστηριότητας των καταλυτών με αυξανόμενο βαθμό υποκατάστασης x και της καμπύλης (γ) της



μεταβολής της παραμέτρου δ με αύξηση του x . Μικρή δραστηριότητα παρουσιάζουν οι καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ με μικρές τιμές δ , δηλαδή με έλλειμμα οξυγόνου στη δομή τους (αρνητικές τιμές δ). Αντίθετα, μεγάλη δραστηριότητα παρουσιάζουν τα υλικά με πλεόνασμα οξυγόνου στη δομή τους (θετικές τιμές δ). Πιθανή αιτία του φαινομένου αποτελεί το ότι τα υλικά με έλλειμμα οξυγόνου στη δομή τους κατακρατούν μέρος του οξυγόνου που παράγεται από τη διάσπαση του NO ($\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$) εμποδίζοντας έτσι τα επόμενα βήματα της αντίδρασης που χρειάζονται οξυγόνο για να πραγματοποιηθούν. Επομένως, όσο μικρότερη είναι η τιμή δ τόσο μικρότερη είναι και η δραστηριότητα του καταλύτη.



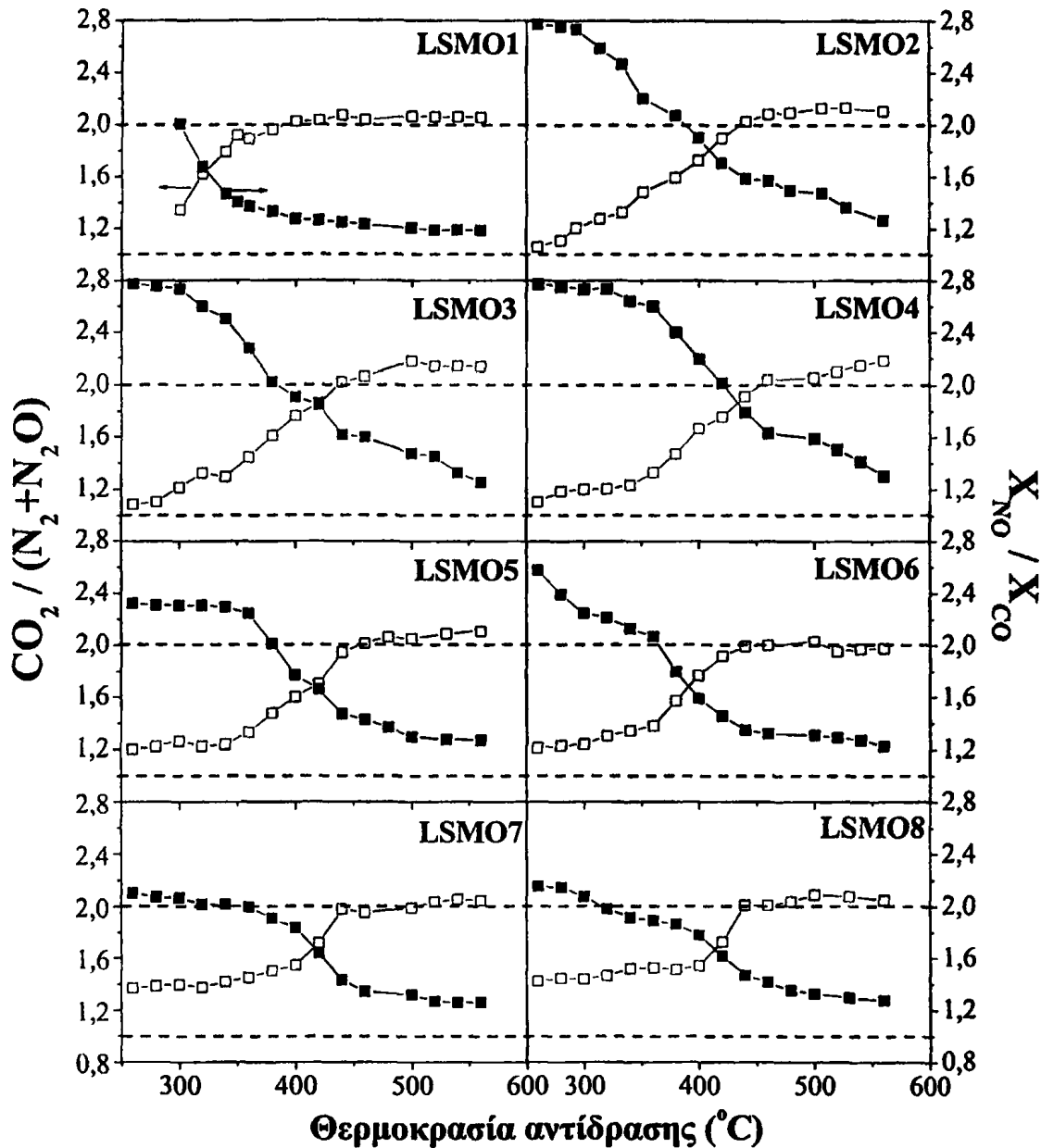
Σχήμα 3.12 Ο ρυθμός μετατροπής των NO (α) και CO (β), ο ρυθμός παραγωγής N_2O (δ) για $\Theta = 300$ (■), 360 (□), 420 (●) και 500 °C (○) και η μεταβολή της παραμέτρου δ (γ) σε συνάρτηση με τη σύσταση των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

1. Μηχανισμός της αντίδρασης

Η μεταβολή του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ και του λόγου των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ παριστάνεται στο Σχήμα 3.13 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Παρατηρούμε ότι ακολουθείται η ίδια συμπεριφορά με τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Δηλαδή:

- Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ο λόγος $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή ίσες του 2 και αντίστοιχα, ο λόγος $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα.

Αρα ακολουθείται η Πορεία II (αντιδράσεις 3.12 και 3.13) ενώ λαμβάνει χώρα και η Πορεία III (αντιδράσεις 3.14 και 3.15) και κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το N_2O .



Σχήμα 3.13 Μεταβολή του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων (X_{NO}/X_{CO}) (δεξιά) και του λόγου των προϊόντων $CO_2/(N_2+N_2O)$ (αριστερά) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$.

- Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C για το μη υποκατεστημένο υλικό και μεγαλύτερες από 400 °C για τα υπόλοιπα υλικά, λαμβάνει χώρα μια σταδιακή αλλαγή του μηχανισμού.



- Σε υψηλές θερμοκρασίες οι λόγοι παίρνουν τιμές ως εξής: $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}} \approx 1$ και $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}) \approx 2$. Κυριαρχεί η Πορεία I (3.11) και παρατηρείται μόνο παραγωγή N_2 .
- Η απόκλιση του λόγου $\chi_{\text{NO}}/\chi_{\text{CO}}$ από την τιμή 2 καθώς και οι μεγαλύτερες της μονάδας τιμές του λόγου $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ οφείλονται πιθανόν σε πειραματικά σφάλματα στον προσδιορισμό τόσο μικρών βαθμών μετατροπής.
- Είναι χαρακτηριστική η εμφάνιση ενός μικρού πλατώ στη μεταβολή των βαθμών μετατροπής χ_{NO} , χ_{CO} (Σχήμα 3.10) στην περιοχή θερμοκρασιών 350-450 °C. Η περιοχή αυτή αντιστοιχεί στην αλλαγή μηχανισμού της αντίδρασης.

II. Διαγράμματα Arrhenius

Οι τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης για τη μετατροπή του NO και του CO καθώς και για την παραγωγή N_2 και N_2O προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα *Arrhenius* της μορφής $\ln R_{\text{NO}} = f(1000/T)$ και $\ln R_{\text{CO}} = f(1000/T)$, για την περιοχή θερμοκρασιών 220-280 °C όπου ο βαθμός μετατροπής του NO είναι μικρότερος από 25% και του CO μικρότερος από 15%. Οι υπολογιζόμενες τιμές παραθέτονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης E_{app} για την κατανάλωση των NO, CO.

Υλικό	E_{app} (NO) kJ/mol	E_{app} (CO) kJ/mol
$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	58,2	61,2
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	46,1	57,1
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	50,9	60,5
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	52,3	57,8
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	43,8	61,8
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	52,8	62,0
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	49,3	77,2
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	51,2	68,0

Παρατηρούμε ότι οι τιμές E_{app} για την κατανάλωση του CO είναι μεγαλύτερες κατά 3-28 kJ/mol σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για το NO, το οποίο εμφανίζει πάντα μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής.

III. Κινητική της αντίδρασης

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, η καταλυτική μετατροπή των NO και CO ακολουθεί την Πορεία II σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καθοριστικό βήμα της αντίδρασης αποτελεί η διάσπαση του NO: $\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$ (αντίδραση 3.4) [265, 266]. Σε υψηλές θερμοκρασίες ακολουθείται η Πορεία I και καθοριστικό βήμα αποτελεί η αντίδραση (3.6): $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2$ [265, 266]. Η ταχύτητα επομένως της αντίδρασης μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο όρους: $R_{\text{low T}}$ και $R_{\text{high T}}$, καθένας από τους οποίους ορίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$R_{\text{low T}} = k_1 \Theta_{\text{NO}} \quad (3.12)$$

$$R_{\text{high T}} = k_2 \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{O}} \quad (3.13)$$

όπου Θ_{NO} , Θ_{CO} , Θ_{O} - το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σε NO, CO και O αντίστοιχα και k_1 , k_2 - οι σταθερές ταχύτητας.

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται με την εξίσωση (3.14)

$$R_{\text{total}} = w_1 \cdot R_{\text{low T}} + w_2 \cdot R_{\text{high T}} \quad (3.14)$$

όπου w_1 , w_2 ($w_1 + w_2 = 1$) - οι συντελεστές βαρύτητας της Πορείας II and I αντίστοιχα που υπολογίζονται με ακρίβεια από το λόγο $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$. Οι τιμές w_1 παραθέτονται στον Πίνακα 3.5 για όλα τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 260-560 °C.

Οι εξισώσεις (3.12) και (3.13) αναλύονται στη συνέχεια ως εξής

$$R_{\text{low T}} = k_1 \Theta_{\text{NO}} = k_1 \frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}} \quad (3.15)$$

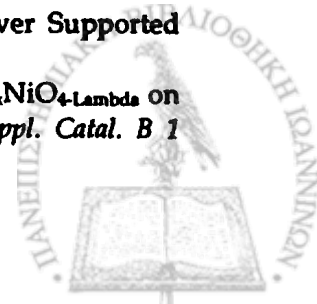
$$R_{\text{high T}} = k_2 \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{O}} = k_2 \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} K_{\text{O}} P_{\text{O}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{O}} P_{\text{O}})^2} \quad (3.16)$$

Με την παραδοχή ότι $K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \ll 1$, η σχέση (3.15) μετασχηματίζεται στην (3.17).

$$R_{\text{low T}} = k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \quad (3.17)$$

²⁶⁵ Cho B.K., Shanks B.H., Bailey J.E., "Kinetics of NO Reduction by CO over Supported Rhodium Catalysts - Isotopic Cycling Experiments", *J. Catal.* 115 (1989) 486

²⁶⁶ Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Effects of Substitution in Perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\text{Lambda}}$ on their Catalytic Action for the Nitric-Oxide + Carbon-Monoxide Reaction", *Appl. Catal. B* 1 (1992) 101



Στην εξίσωση (3.16) ο όρος P_O δεν είναι γνωστός και πρέπει να εκφραστεί σε συνάρτηση με άλλα γνωστά μεγέθη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η διάσπαση του NO_{ads} (αντίδραση 3.4) προχωρεί με αργό ρυθμό και η επιφάνεια καλύπτεται με NO_{ads} και πιθανόν N_2O_{ads} ενώ δεν υπάρχει αρκετό O_{ads} για την οξείδωση του CO που προσροφάται στην επιφάνεια [266]. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η διάσπαση των NO_{ads} και N_2O_{ads} προχωρεί με γρήγορο ρυθμό και η επιφάνεια καλύπτεται κυρίως από O_{ads} , γεγονός που πιστοποιείται από τη μείωση του λόγου X_{NO}/X_{CO} (Σχήμα 3.13) και τη μείωση της παραγωγής N_2O (Σχήμα 3.10). Στην αντίδραση 3.6 ($CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_2$), που καθορίζει την ταχύτητα αντίδρασης, περιοριστικό παράγοντα αποτελεί η επιφανειακή συγκέντρωση σε CO και όχι του οξυγόνου, επειδή η ενθαλπία προσρόφησης του CO σε μέταλλα είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με το οξυγόνο [266]. Αναμένεται επομένως ότι το CO θα εκροφάται πιο γρήγορα και στην εξίσωση 3.13 η ταχύτητα ρυθμίζεται από τη μικρή τιμή θ_{CO} . Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί έτσι σε πιο αργή κατανάλωση του NO και πιο γρήγορη του CO μέχρι οι δύο ρυθμοί να γίνουν ίσοι. Δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες οι όροι R_{lowT} και R_{highT} εξισώνονται και οδηγούμαστε στη σχέση 3.18.

Πίνακας 3.5 Οι τιμές του συντελεστή βαρύτητας w_1 υπολογιζόμενοι από το λόγο $CO_2/(N_2+N_2O)$ για τους καταλύτες $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

$\theta(^{\circ}C)$	Βαθμός υποκατάστασης, x							
	0,0	0,15	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
260	0,99999	0,99979	0,99999	0,99999	0,99999	0,85612	0,98540	1,00000
280	0,71371	0,91369	0,94679	0,47197	0,99999	0,82612	0,97607	1,00000
300	0,79225	0,62526	0,9123	0,47602	0,87156	0,99999	0,95068	0,90756
320	0,68684	0,66367	0,74063	0,49236	0,93896	0,71609	0,99999	0,86562
340	0,59047	0,67422	0,60163	0,44915	0,91546	0,65581	0,90942	0,52865
360	0,50052	0,40454	0,63681	0,37124	0,75749	0,60901	0,95634	0,61393
380	0,26335	0,33325	0,47414	0,28085	0,55665	0,39341	0,74414	0,79826
400	0,22368	0,23274	0,33193	0,18082	0,41077	0,22371	0,67049	0,75511
420	0,07492	0,12246	0,22277	0,14175	0,30877	0,11211	0,40828	0,53149
440	0,07189	0,02854	0,16410	0,08270	0,10912	0,11347	0,09270	0,40072
460	0,01131	0,03893	0,07540	0,02358	0,06096	0,06215	0,08565	0,26740
480	0,01078	0,03992	0,05308	0,03658	0,02823	0,04432	0,08365	0,24427
500	0,09259	0,00222	0,08253	0,04167	0,03714	0,08997	0,20627	0,20509
530	0,10078	0,01879	0,01752	0,01015	0,01209	0,07849	0,12034	0,21520
560	0,01522	0,01221	0,01716	0,07369	0,03817	0,07542	0,02729	0,23765

$$R_{\text{low T}} = R_{\text{high T}} \Rightarrow k_1 \theta_{\text{NO}} = k_2 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} = \theta_{\text{O}} \cdot \frac{k_1 \theta_{\text{NO}}}{k_2 \theta_{\text{CO}}} = \frac{k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} \quad (3.18)$$

Η εξίσωση (3.16) παίρνει τότε τη μορφή:

$$R_{\text{high T}} = k_2 \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \cdot \frac{k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \frac{k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}\right)^2} \quad (3.19)$$

Τελικά, ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται με τη σχέση (3.20)

$$R_{\text{total}} = w_1 \cdot R_{\text{low T}} + w_2 \cdot R_{\text{high T}} \Rightarrow$$

$$R_{\text{total}} = w_1 \cdot (k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}) + w_2 \cdot \left(k_2 \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \cdot \frac{k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \frac{k_1 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}\right)^2} \right) \quad (3.20)$$

όπου: w_1, w_2 - οι συντελεστές βαρύτητας της Πορείας II και I αντίστοιχα, k_1, k_2 - οι σταθερές ταχύτητας, $K_{\text{NO}}, K_{\text{CO}}$ - οι σταθερές προσρόφησης των NO και CO και $P_{\text{NO}}, P_{\text{CO}}$ - οι μερικές πιέσεις των NO και CO.

Με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων ταχύτητας υπολογίστηκαν οι αληθείς ενέργειες ενεργοποίησης (E_1, E_2) και οι ενθαλπίες προσρόφησης των NO, CO ($\lambda_{\text{NO}}, \lambda_{\text{CO}}$) στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 260 και 460 °C [267]. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με κατάλληλο πρόγραμμα σε γλώσσα Fortran 90/95 βασιζόμενο στη μέθοδο "Simplex" και τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων των *Levenberg-Marquardt* [268, 269].

Για την προσομοίωση των δεδομένων, οι παράμετροι k_1, k_2, K_{NO} και K_{CO} εκφράζονται ως εξής:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (3.21)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (3.22)$$

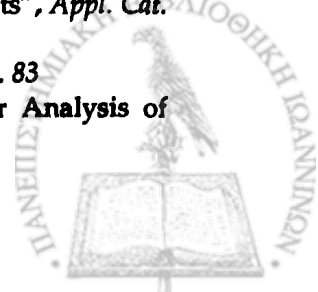
$$K_{\text{NO}} = A_{\text{NO}} \exp(\Delta H_{\text{ads(NO)}}/RT) \quad (3.23)$$

$$K_{\text{CO}} = A_{\text{CO}} \exp(\Delta H_{\text{ads(CO)}}/RT) \quad (3.24)$$

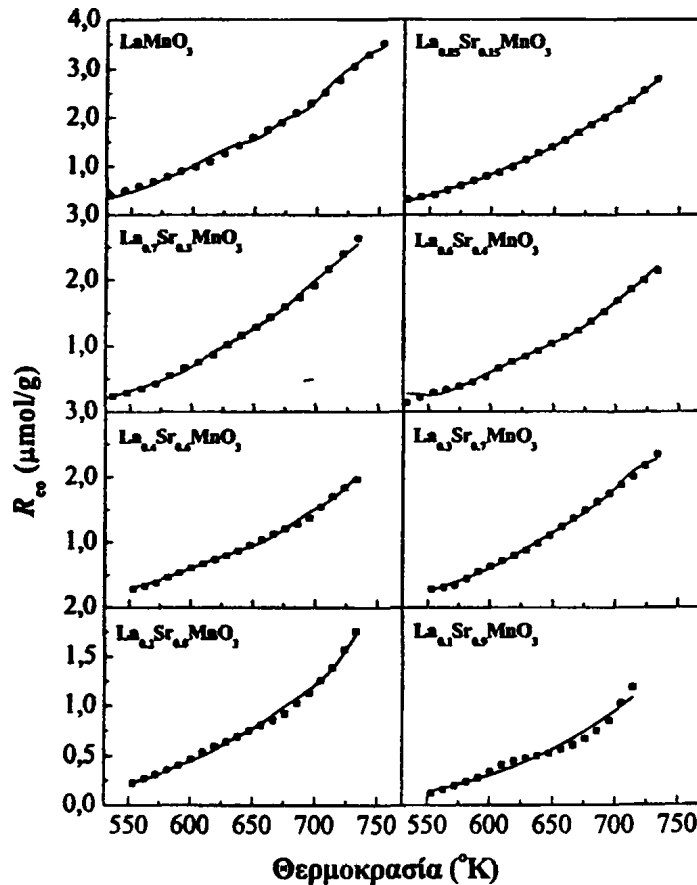
²⁶⁷ Leontiou A.A., Ladavos A.K., Armatas G.S., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., "Kinetics Investigation of NO+CO Reaction on La-Sr-Mn-O Perovskite-type Mixed Catalysts", *Appl. Catal. A* 263 (2004) 227

²⁶⁸ Bard Y., "Non Linear Parameter Estimation", *Academic Press, New York, 1973, p. 83*

²⁶⁹ Cuthbert D., Wood F., Gorman J., "Fitting Equations to Data: Computer Analysis of Multifactor Data", *John Wiley & Sons, New York, 2nd Edn., 1999*



Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στην περιοχή θερμοκρασιών 260-460 °C φαίνονται στο Σχήμα 3.14, όπου τα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και οι γραμμές στην προσομοίωση σύμφωνα με τη σχέση (3.20). Τα αποτελέσματα των υπολογιζόμενων μεγεθών παραθέτονται στον Πίνακα 3.6.



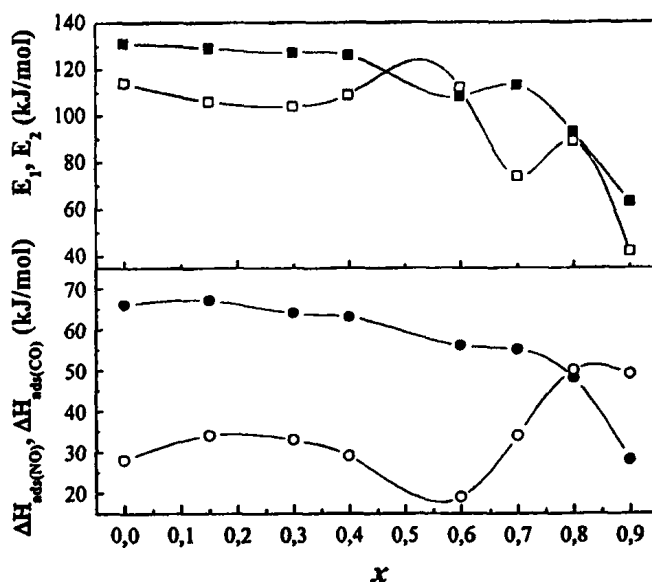
Σχήμα 3.14 Αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με την εξίσωση (3.20) για την περιοχή θερμοκρασιών 260-460 °C.

Πίνακας 3.6 Οι προσδιοριζόμενες τιμές των παραμέτρων A_1 , A_2 , E_1 , E_2 , A_{NO} , A_{CO} , $\Delta H_{ads}(NO)$ και $\Delta H_{ads}(CO)$ με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην περιοχή 260-460 °C. Οι τιμές E_{app} υπολογίστηκαν με διαγράμματα Arrhenius $\ln R_{CO} = f(1000/T)$.

ΥΛΙΚΟ	A_1	A_2	E_1^*	E_2^*	A_{NO}	A_{CO}	$\Delta H_{ads}(NO)^*$	$\Delta H_{ads}(CO)^*$	R_{eq}	$E_{app}(NO)^*$
LSMO1	1,54E4	1,16E9	131	114	3,74E-3	1,70E-6	66	28	0,9951	58
LSMO2	1,09E4	4,65E8	129	106	2,29E-3	3,01E-7	67	34	0,9991	46
LSMO3	1,12E4	4,77E8	127	104	2,37E-3	3,07E-7	64	33	0,9980	51
LSMO4	8,12E3	4,54E8	126	109	1,72E-3	3,74E-7	63	29	0,9981	52
LSMO5	2,24E3	2,81E9	108	112	5,40E-4	1,32E-6	56	19	0,9947	44
LSMO6	3,85E3	2,18E9	113	74	1,08E-3	3,22E-10	55	34	0,9968	53
LSMO7	1,41E3	3,30E10	93	89	1,50E-4	1,14E-3	48	50	0,9956	49
LSMO8	1,17E3	2,99E14	63	42	1,20E-4	4,38E-16	28	49	0,9664	51

* kJ/mol

Οι συντελεστές συσχέτισης (R_{sq}) που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.6 δείχνουν ικανοποιητικό επίπεδο προσομοίωσης. Στον ίδιο Πίνακα περιλαμβάνονται οι προσδιοριζόμενες τιμές των παραμέτρων A_1 , A_2 , A_{NO} , A_{CO} , E_1 , E_2 , $\Delta H_{ads}(NO)$ και $\Delta H_{ads}(CO)$. Οι τιμές E_1 , E_2 , $\Delta H_{ads}(NO)$ και $\Delta H_{ads}(CO)$ παριστάνονται σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x στο Σχήμα 3.15.



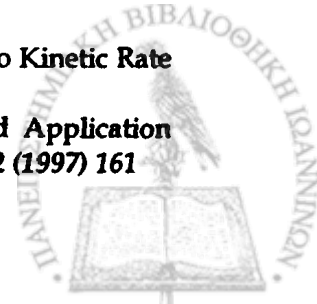
Σχήμα 3.15 Οι προσδιοριζόμενες με την προσομοίωση τιμές των παραμέτρων E_1 (■), E_2 (□), $\Delta H_{ads}(NO)$ (●) and $\Delta H_{ads}(CO)$ (○) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x .

Οι τιμές αυτές μπορούν να συγκριθούν με αντίστοιχες τιμές από προσομοίωση σε καταλυτικά δεδομένα με τριοδικούς καταλύτες Pt-Rh/ Al_2O_3 - CeO_x [270, 271] αφού ανάλογες μελέτες σε μικτά περοβοκτιτικά οξειδία δεν έχουν πραγματοποιηθεί, από όσο γνωρίζουμε. Ο Matthess [270] προσδιόρισε τη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης $2NO + 2CO \rightarrow 2CO_2 + N_2$ σε $E_{app} \approx 86,6$ kJ/mol ενώ για την αντίδραση $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ η αντίστοιχη τιμή είναι $E_{app} \approx 112 - 119$ kJ/mol. Για τις παραπάνω δύο αντιδράσεις ο Koltsakis [271] αναφέρει $E_{app} \approx 70,0$ kJ/mol και $E_{app} \approx 95,0$ kJ/mol αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις τιμές E_1 και E_2 της παρούσας μελέτης.

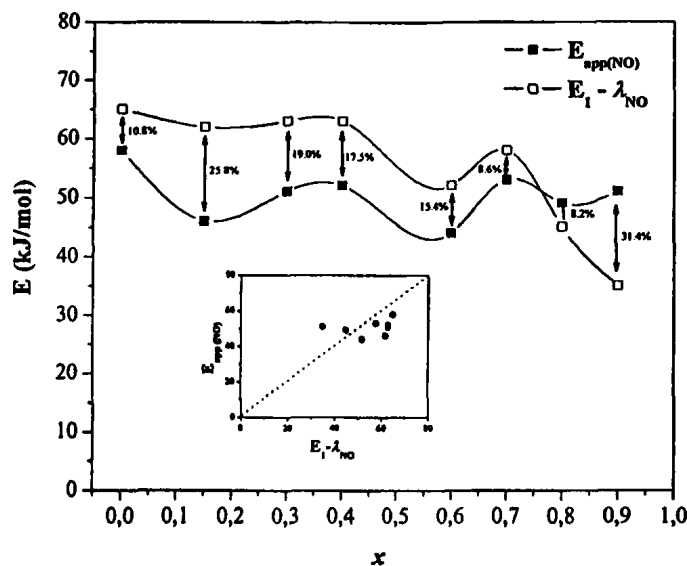
Οι τιμές της προσδιοριζόμενης ενθαλπίας προσρόφησης για το NO, $\Delta H_{ads}(NO)$, είναι 50-60 kJ/mol ενώ οι τιμές $\Delta H_{ads}(CO)$ εμφανίζονται μικρότερες και ίσες με 30-40 kJ/mol. Οι τιμές αυτές αποδεικνύουν ασθενέστερη προσρόφηση του CO στους

²⁷⁰ Matthess N., Schweich D., Martin B., Castagna F., "From Light-Off Curves to Kinetic Rate Expressions for Three-Way Catalysts", *Topics in Catalysis* 16/17 (2001) 19

²⁷¹ Koltsakis G.C., Konstantinidis P.A., Stamatelos A.M., "Development and Application Range of Mathematical Models for 3-Way Catalytic Converters", *Appl. Catal. B* 12 (1997) 161



καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ συγκριτικά με το NO όπως ήταν αναμενόμενο. Από άλλους ερευνητές, η ενθαλπία προσρόφησης του NO βρέθηκε 38 kJ/mol σε LaFeO_3 για κάλυψη της επιφάνειας $\Theta = 0,65$ [272], 117 kJ/mol σε Mn_2O_3 [273], 117 kJ/mol σε La_2O_3 [274] και 69,3 kJ/mol σε Fe_3O_4 [275]. Ωστόσο, δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση λόγω των διαφορών στην πειραματική πορεία και τη δυσκολία προσδιορισμού της κάλυψης της επιφάνειας Θ_{NO} σε κάθε περίπτωση, η οποία επηρεάζει την ενθαλπία προσρόφησης $\Delta H_{\text{ads}}(\text{NO})$.



Σχήμα 3.16 Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης $E_{\text{app}}(\text{NO})$ (■) προσδιοριζόμενη με διαγράμματα *Arrhenius* και η διαφορά $E_1 - \Delta H_{\text{ads}}(\text{NO})$ (□) προσδιοριζόμενη από την προσομοίωση σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης. Στο ένθετο σχήμα οι τιμές E_{app} σε συνάρτηση με τη διαφορά $E_1 - \Delta H_{\text{ads}}(\text{NO})$.

Στο **Σχήμα 3.16** συγκρίνονται οι τιμές $E_{\text{app}}(\text{NO})$ που υπολογίστηκαν με τα διαγράμματα *Arrhenius* με τις τιμές $E_1 - \Delta H_{\text{ads}}(\text{NO})$ που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της προσομοίωσης. Η διαφορά κυμαίνεται στην περιοχή από 8,2 έως 31,4%. Η ικανοποιητική αυτή συμφωνία μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με την εξίσωση (3.20) μπορεί να χρησιμοποιηθεί

²⁷² Pena M.A., Tascon J.M.D., Tejuca L.G., "Surface Interactions of NO with LaFeO_3 ", *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 591

²⁷³ Vannice A., Yamashita T., "Temperature-Programmed Desorption of NO Adsorbed on Mn_2O_3 and Mn_3O_4 ", *Appl. Catal. B* 13 (1997) 141

²⁷⁴ Huang S. -J., Walters A.B., Vannice M.A., "The Adsorption and Reaction of NO, CH_4 and O_2 on La_2O_3 and Sr-Promoted La_2O_3 ", *Appl. Catal. B* 17 (1998) 183

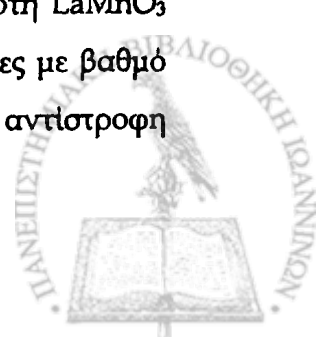
²⁷⁵ Yao H.C., Shelef M., "Nitric-Oxide and Carbon-Monoxide Chemisorption on Cobalt-Containing Spinels", *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2490

για την περιγραφή της ταχύτητας της αντίδρασης και επιπλέον επιτρέπει τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_i ($i = 1, 2$) και της ενθαλπίας προσρόφησης $\Delta H_{ads(j)}$ ($j = NO, CO$) σχετικά εύκολα χωρίς τη χρήση πολύπλοκων πειραματικών μετρήσεων.

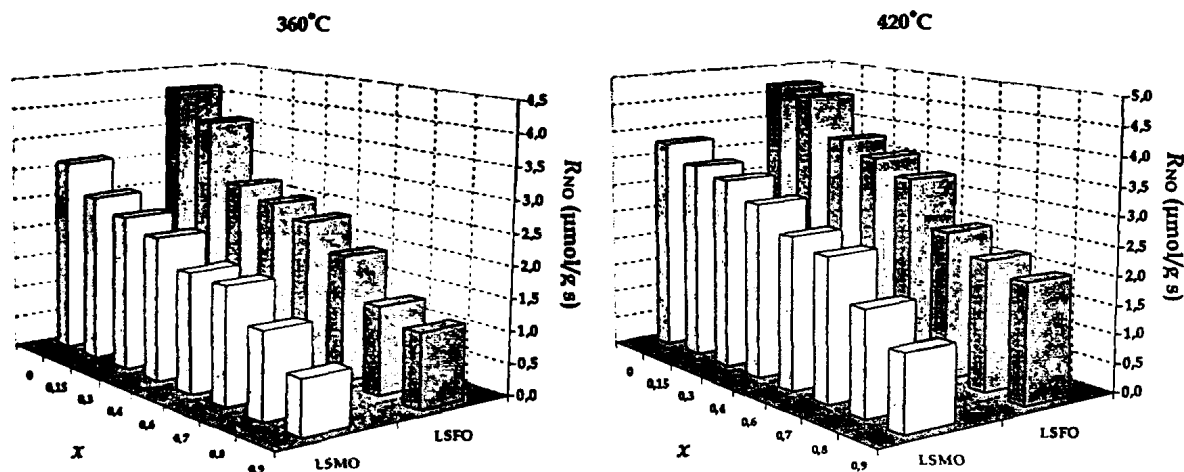
3.2.3 Σύγκριση των καταλυτών $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ και $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

Η δραστηριότητα των καταλυτών των δύο ομάδων σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου ο βαθμός μετατροπής του NO είναι μικρότερος από 20%, είναι περίπου ίδια. Γι' αυτό και δεν παρατηρούμε σημαντικές διαφορές στις τιμές E_{app} όπως υπολογίστηκαν με διαγράμματα *Arrhenius* (Πίνακες 3.2 και 3.4). Συγκρίνοντας τις τιμές της θερμοκρασίας για 50% μετατροπή των NO και CO για τις δύο ομάδες των περοβοκιτικών υλικών που μελετήθηκαν, παρατηρούμε ότι οι τα υλικά $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ (Πίνακας 3.1) καταλύουν την αντίδραση μέχρι και 75 °C χαμηλότερα για το NO και 65 °C χαμηλότερα για το CO σε σχέση με τα υλικά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (Πίνακας 3.3). Επιπλέον, μέγιστος ρυθμός παραγωγής N_2O για τα υλικά του Mn σημειώνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες κατά ~5-30 °C συγκριτικά με τα υλικά του Fe. Στο Σχήμα 3.17 παριστάνεται συγκριτικά η μεταβολή της ταχύτητας μετατροπής του NO (R_{NO}) σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης για τους καταλύτες $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ και $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ σε δύο ενδεικτικές θερμοκρασίες της αντίδρασης (360 και 420 °C). Παρατηρούμε ότι οι τιμές R_{NO} είναι μεγαλύτερες για όλα τα υλικά του σιδήρου σε σχέση με τους καταλύτες του μαγγανίου. Η % διαφορά τους κυμαίνεται μεταξύ 2,1 - 28,1% για $\Theta = 360$ °C και 3,8 - 36,6% για $\Theta = 420$ °C. Ανάλογη είναι και η συμπεριφορά για την ταχύτητα μετατροπής του CO. Επομένως, μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζουν οι περοβοκίτες $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$.

Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές. Σε θερμοκρασία 300 °C υπολογίστηκε ο ρυθμός αντίδρασης για τους καταλύτες $LaFeO_3$ και $LaMnO_3$ και βρέθηκαν αντίστοιχα οι τιμές $R_1 = 14$ $\mu\text{mol}/(\text{min m}^2)$ και $R_2 = 6$ $\mu\text{mol}/(\text{min m}^2)$ [252]. Για την ίδια θερμοκρασία αντίδρασης σημαντική ήταν και η διαφορά στο βαθμό μετατροπής του NO για την αντίδραση $NO+CO$, όπως υπολογίστηκε από τους Shen και Weng [245]. Οι υπολογιζόμενες τιμές ήταν 20% για τον καταλύτη $LaMnO_3$ και 80% για τον καταλύτη $LaFeO_3$. Στην ίδια όμως εργασία, οι καταλύτες με βαθμό υποκατάστασης του La με Sr $x = 0,7$, φαίνεται να εμφανίζουν αντίστροφη



συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, σε $\Theta = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, ο βαθμός μετατροπής του NO για τους καταλύτες $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_3$ βρέθηκε αντίστοιχα 50 και 38%.



Σχήμα 3.17 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της ταχύτητας μετατροπής του NO σε θερμοκρασία 360 και 420 °C για τις δύο ομάδες καταλυτών σε συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης x.

Στον Πίνακα 3.7 παραθέτονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης των υλικών της διατριβής με παρόμοια περοβοκιτικά υλικά από τη διεθνή βιβλιογραφία όσον αφορά την καταλυτική τους δραστηριότητα για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ σε θερμοκρασία $\Theta \leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για τη σύγκριση της δραστηριότητας των περοβοκιτικών υλικών με κάποια ευγενή μέταλλα περιλαμβάνονται στον Πίνακα ο καταλύτης 3% Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

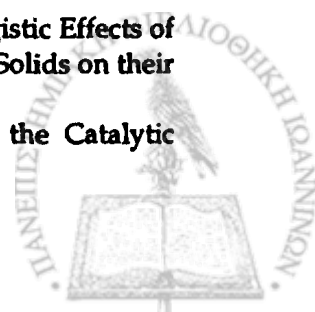
Από τις τιμές του Πίνακα 3.7 βλέπουμε ότι τα μη υποκατεστημένα με Sr υλικά LaFeO_3 και LaMnO_3 της παρούσας διατριβής εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με αντίστοιχα υλικά που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία. Αλλά και υποκατεστημένα υλικά, για παράδειγμα $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$, εμφανίζουν αυξημένη δραστηριότητα. Συγκρίσιμη είναι η δραστηριότητα των καταλυτών και σε σχέση με αυτή του καταλύτη 3% Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα των περοβοκιτικών υλικών σε δηλητηρίαση από θειούχες ενώσεις, επιβεβαιώνει την πεποίθηση πολλών ερευνητών ότι τα περοβοκιτικά οξείδια μπορούν να εξελιχθούν σε ικανοποιητικούς αντικαταστάτες των ευγενών μετάλλων.

Πίνακας 3.7 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων περοβσκιτικών υλικών για την αντίδραση NO+CO σε $\Theta \leq 300$ °C.

Καταλύτης	Συνθήκες	T (°C)	R_{NO}	Αναφορές
LaFeO ₃	NO = 1500 ppm CO = 1500 ppm W = 0,3 g F = 120 ml/min	260	0,20 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[245]
LaFeO ₃	NO = 8% CO = 8% W = 0,05 g	300	2,00 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[252]
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO ₃	NO : CO = 1:1 W = 0,05 g	300	10,0 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	[244]
La _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	NO = 1500 ppm CO = 1500 ppm W = 0,3 g F = 120 ml/min	340	0,20 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[245]
La _{0,3} Sr _{0,7} FeO ₃	NO = 1500 ppm CO = 1500 ppm W = 0,3 g F = 120 ml/min	300	0,8 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[245]
LaMnO ₃	NO = 8% CO = 8% W = 0,05 g	300	0,70 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[252]
La _{0,5} Sr _{0,3} Ce _{0,2} FeO ₃	NO = 2% CO = 2% W = 0,25 g F = 90 ml/min	300	0,90 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[276]
LaMn _{0,6} Cu _{0,4} O ₃	NO = 8% CO = 8% W = 0,05 g	300	2,8 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[277]
La _{0,3} Sr _{0,7} MnO ₃	NO = 1500 ppm CO = 1500 ppm W = 0,3 g F = 120 ml/min	300	0,9 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[245]

²⁷⁶ Belessi V.C., Bakas T.V., Costa C.N., Efstathiou A.M., Pomonis P.J., "Synergistic Effects of Crystal Phases and Mixed Valences in La-Sr-Ce-Fe-O Mixed Oxidic/Perovskitic Solids on their Catalytic activity for the NO+CO Reaction", *Appl. Cat. B* 28 (2000) 13

²⁷⁷ Mizuno N., Fujiwara Y., Misono M., "Pronounced Synergetic Effect in the Catalytic Properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1 (1989) 316



$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	NO : CO = 1:1 W = 0,05 g	300	5,0 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)	[244]
3% Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	NO = 0,5% CO = 1,0% W = 3,0 g F = 5000 ml/min	230	2,2 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[278]
LaFeO_3	NO = 2% CO = 2% W = 0,20g F = 100 ml/min	300	2,9 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[243] Παρούσα Διατριβή
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	NO = 2% CO = 2% W = 0,20 g F = 100 ml/min	300	1,3 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[243] Παρούσα Διατριβή
LaMnO_3	NO = 2% CO = 2% W = 0,20 g F = 100 ml/min	300	2,0 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	[267] Παρούσα Διατριβή

3.3 Οξείδωση του μεθανίου

Το CH_4 αποτελεί μια εξαιρετική πηγή ενέργειας καθώς λόγω του υψηλού λόγου H/C η πλήρης καύση αυτού παράγει πολύ μικρότερη ποσότητα CO_2 σε σχέση με το πετρέλαιο ή τον άνθρακα για την απελευθέρωση ίσων ποσών ενέργειας. Τα φυσικά αποθέματα υπολογίζονται πολλαπλάσια του πετρελαίου ή του άνθρακα, ενώ η ένυδρη μορφή του, που εντοπίζεται υποθαλάσσια ή υπόγεια, είναι τουλάχιστο διπλάσια του συνόλου των φυσικών αποθεμάτων πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου [279, 280]. Η καταλυτική καύση του μεθανίου σταθεροποιεί τις συνθήκες της αντίδρασης και συγκρατεί τη θερμοκρασία της καύσης πολύ κάτω των 1600 °C, αναστέλλοντας την ταυτόχρονη παραγωγή ρυπαντών, όπως οξείδια του αζώτου [281].

²⁷⁸ Oh S.H., Eickel C.C., "Influence of Metal-particle Size and Support on the Catalytic Properties of Supported Rhodium - CO-O₂ and CO-NO Reactions", *J. Catal.* 128 (2) (1991) 526

²⁷⁹ Cunningham W.P., Saigo B.W. (eds.), "Environmental Science: a global concern", 5th Ed., McGraw-Hill, 1999

²⁸⁰ Simpson S., "Climate - Methane fever", *Scientific American* 282(2) (2000) 12

²⁸¹ Lee H.J., Trimm L.D., *Process. Tech.* 42 (1995) 339



Το μεθάνιο αποτελεί όμως και έναν από τους αέριους ρύπους με αρκετά μεγάλη συνεισφορά (περίπου 15%) στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [282, 283] αποτελώντας τον τρίτο σημαντικότερος αέριο ρύπο μετά τους χλωρο-φθοροάνθρακες (CFCs) και το CO₂. Παρά το μικρό χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα (10 έτη) το CH₄ απορροφά σημαντικές ποσότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας έτσι ώστε σε μοριακή βάση να συνεισφέρει 20-30 φορές πιο πολύ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από το CO₂ [284].

Η συγκέντρωση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα υπολογίστηκε σε 750 ppb για την περίοδο 1000-1750 και σε 1750 ppb για το έτος 2000, σημειώθηκε δηλαδή αύξηση $151 \pm 25\%$ [285]. Σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Κλιματικών Αλλαγών (IPCC), η συγκέντρωση του μεθανίου αυξάνεται ανησυχητικά κατά 1% κάθε χρόνο και η εκπομπή του αναμένεται να φτάσει σε 600 Tg το 2010 [286].

Η απευθείας μετατροπή του μεθανίου σε άλλα χρήσιμα προϊόντα αποτελεί ένα από τα πιο ελκυστικά πεδία της ετερογενούς κατάλυσης. Η ενεργοποίηση του μεθανίου, το οποίο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενούς αερίου, είναι δύσκολη λόγω της θερμοδυναμικής του σταθερότητας. Οι ισχυροί τετραεδρικοί δεσμοί C-H (435 kJ/mol) είναι δύσκολο να διασπαστούν και αυτό καθιστά το μεθάνιο περισσότερο αδρανές από όλα σχεδόν τα προϊόντα μετατροπής του.

Για τη μετατροπή του CH₄ σε άλλα χρήσιμα προϊόντα, χρησιμοποιούνται διάφορα οξειδωτικά μόρια, όπως O₂, H₂O, CO₂, CO και N₂O και γενικά έχουν προταθεί τρεις διαφορετικές κατευθύνσεις [287]:

- (α) έμμεση μετατροπή σε αέριο σύνθεσης με H₂O ή CO₂ ή με μερική οξείδωση
- (β) οξειδωτική σύζευξη προς υδρογονάνθρακες C₂ και άμεση μερική οξείδωση προς φορμαλδεΐδη και μεθανόλη

²⁸² Christiansen T.R., Cox P., "Response Of Methane Emission From Arctic Tundra To Climatic-Change - Results From A Model Simulation", *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 47 (1995) 301

²⁸³ Milich L., "The Role of Methane in Global Warming: Where might Mitigation Strategies be focused?", *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* 9 (1999) 179

²⁸⁴ Rodhe H., "A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse-Effect", *Science* 248 (1990) 1217

²⁸⁵ Gitay H., Suarez A., Watson R., Dokken D.J., "Climate Change and Biodiversity", *International Panel on Climate Change, Technical Paper V, April 2002* (<http://www.ipcc.ch/pub/techrep.htm>)

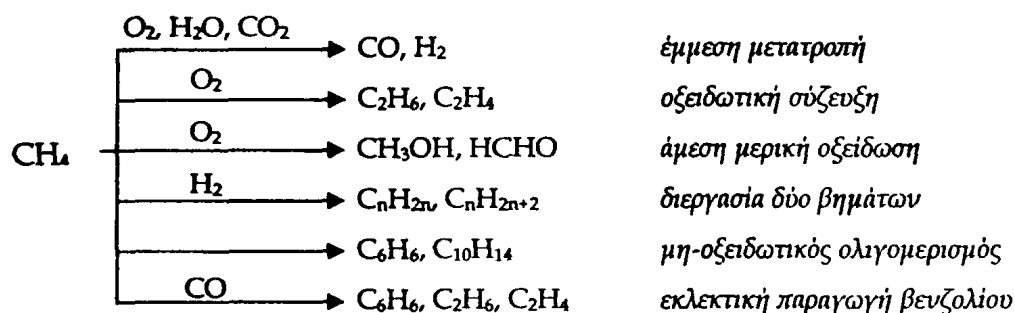
²⁸⁶ International Panel on Climate Change (IPCC), "Emission Scenarios, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", *Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000*

²⁸⁷ Naito S., "Methane Conversion by Various Metal, Metal Oxide and Metal Carbide Catalysts", *Catalysis Surveys from Japan* 4 (2000) 3



(γ) μη-οξειδωτικός ολιγομερισμός του μεθανίου προς ανώτερους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις απαιτούν γενικά υψηλές θερμοκρασίες (900-1000 K) για την ενεργοποίηση του δεσμού C-H του μεθανίου. Οι κύριες πορείες για τη μετατροπή του μεθανίου συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 1. Οι κύριες πορείες της μετατροπής του μεθανίου και τα πιθανά προϊόντα αυτών.

Κατά την πλήρη καύση του μεθανίου ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{\text{C}(298)} = -802,7 \text{ kJ/mol}$), όταν πραγματοποιείται στην αέρια φάση, αναπτύσσονται θερμοκρασίες 1300-2000 °C στις οποίες O_2 και N_2 του αέρα που αποτελούν συστατικά του μίγματος καύσης, αντιδρούν μεταξύ τους ($\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NO}$, $\Delta H_{\text{F}(298)} = 90,25 \text{ kJ/mol}$) παράγοντας μικρά ποσοστά (1000 - 3000 ppm ανάλογα με τις ρυθμίσεις) από ανεπιθύμητα οξείδια του αζώτου (NO_x) [288]. Κατά την καύση μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων αυτές οι ποσότητες καταλήγουν να είναι πολύ σημαντικές. Η πραγματοποίηση της καύσης παρουσία καταλύτη μπορεί να σταθεροποιήσει τη διεργασία σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες με πολύ μικρότερη παραγωγή NO_x .

Όσον αφορά το πρωτοξείδιο του αζώτου N_2O , αυτό θεωρήθηκε στο παρελθόν ως σχετικά αβλαβές αέριο λόγω της μικρής συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα (300 ppb περίπου) και μόλις τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια αναγνωρίστηκε η συνεισφορά του στο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η συμβολή του στην καταστροφή του όζοντος, αφού αποτελεί την κύρια πηγή παραγωγής μονοξειδίου του αζώτου [289]. Επίσης, αποτελεί σημαντικό παράγοντα του φαινομένου του θερμοκηπίου καθώς είναι πολύ σταθερό και η διάρκεια ζωής του στη

²⁸⁸ Farrauto R.J., Bartholomew C.H., "Fundamentals of industrial catalytic processes", Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, 1997

²⁸⁹ De Stefanis A., Donti M., Perez G., Toulinson G.A.A., "Decomposition of Nitrous Oxide on Pillared Clays", *Chemosphere* 41 (2000) 1161

στρατόσφαιρα φτάνει τα 150 χρόνια [290]. Η συμβολή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι 300 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του CO₂ [291] αν και ο όγκος του N₂O που εκλύεται στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρότερος από του CO₂. Το πρωτοξείδιο του αζώτου είναι παραπροϊόν της βιομηχανικής σύνθεσης του αδιπικού οξέως για την παραγωγή του νάιλον και αντιστοιχεί στο 5-8% του συνολικά εκπεμπόμενου N₂O στην ατμόσφαιρα. Επίσης παράγεται κατά τη βιομηχανική παραγωγή του νιτρικού οξέως (4-8% της συνολικής εκπομπής N₂O), από την καύση υδρογονανθράκων (8-25%), την καύση της βιομάζας (10-20%) και τα νιτρικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες (14-45%) [292]. Οι τριοδικόι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα μετατρέπουν σε μια περιοχή θερμοκρασιών, κάτω από αναγωγικές συνθήκες, μέρος του NO σε N₂O αντί για N₂. Οι νέοι εμπορικοί τριοδικόι καταλύτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου δεν παρατηρείται παραγωγή N₂O αλλά με την παλαιώσή τους η δραστηριότητα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όπου εκεί συμβαίνει παραγωγή N₂O [293]. Επιζητείται λοιπόν η ανάπτυξη καταλυτικών διεργασιών που να μειώνουν την παραγωγή του N₂O.

Οι καταλύτες που κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση του N₂O περιλαμβάνουν περοβοκίτες, μικτά οξείδια, μέταλλα υποστηριζόμενα σε πυριτία, υποκατεστημένα οξείδια αλκαλικών γαιών, σπινέλια και ζεόλιθους [294]. Όσον αφορά την αντίδραση του μεθανίου με πρωτοξείδιο του αζώτου, έχουν μελετηθεί για την καταλυτική τους δράση οξείδια MoO_x/SiO₂ [295], V₂O₅/SiO₂ [296], PbO/Al₂O₃ και PbO/TiO₂ [297], M/MgO (M = Li⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) [298], Fe₂O₃ και Co₃O₄ [299].

²⁹⁰ Christoforou S.C., Efthimiadis A.E., Vasalos A.I., "Catalytic Conversion of N₂O to N₂ over metal-based Catalysts in the Presence of Hydrocarbons and Oxygen", *Catal. Letters* 79 (2002) 137

²⁹¹ Oi J., Obuchi A., Ogata A., Bamwenda G.R., Tanaka R., Hibino T., Kushiyama S., "Zn, Al, Rh-mixed Oxides derived from Hydrotalcite-like Compound and their Catalytic Properties for N₂O Decomposition", *Appl. Catal. B* 13 (1997) 197

²⁹² Dandekar A., Vannice M.A., "Decomposition and Reduction of N₂O over Copper Catalysts", *Appl. Catal. B* 22 (1999) 179

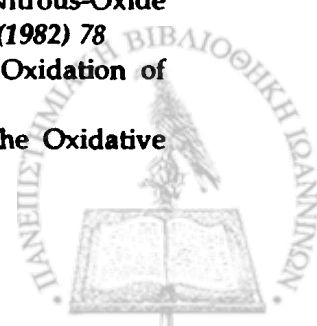
²⁹³ Stegenda S., Dekker N., Bijsterbosch W.J., Kapteijn F., Moullign A.J., Belot G. Roche R., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 353

²⁹⁴ Drago S.R. Jurczyk K., Kob N., "Catalyzed Decomposition of N₂O on Metal Oxide Supports", *Appl. Catal. B* 13 (1997) 69

²⁹⁵ Liu R.-S., Iwamoto M., Lunsford J.H., "Partial Oxidation of Methane by Nitrous-Oxide over Molybdenum Oxide Supported on Silica", *J. Chem. Society-Chem. Commun.* 1 (1982) 78

²⁹⁶ Zhen J.K., Khan M.M., Mak C.H., Lewis K.B., Somorjai G.A., "Partial Oxidation of Methane with Nitrous Oxide over V₂O₅-SiO₂ Catalyst", *J. Catal.* 94 (1985) 501

²⁹⁷ Pajonk G.M., Manzalji T., "Lead oxide-magnesia Aerogel Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane with Nitrous Oxide", *Appl. Catal. A* 108 (1994) 41



Αν και πολλοί ερευνητές μελέτησαν συγκριτικά την οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου σε μη αναγωγικά [300] και αναγωγικά [301] οξειδία ως καταλύτες, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό O₂ ή N₂O, υπάρχουν περιορισμένες αναφορές για οξείδωση του μεθανίου με N₂O σε περοβοκίτικα οξειδία.

3.3.1 Πειραματικό μέρος της οξείδωσης του μεθανίου

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων οξείδωσης του CH₄ με οξειδωτικό O₂ (αντίδραση I) ή N₂O (αντίδραση II), φαίνεται στο Σχήμα 3.18. Χρησιμοποιήθηκε αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας, ο οποίος λειτουργούσε υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν m = 0,250 g. Η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελεγχόταν με θερμοστάτη ακρίβειας ± 1 °C. Οι γραμμές εξόδου του αντιδραστήρα θερμαίνονταν στους 100 °C για αποφυγή συμπύκνωσης του παραγόμενου H₂O.

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Shimadzu GC-15A εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας του οποίου οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: θερμοκρασία του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD 160 °C και θερμοκρασία εισόδου 120 °C. Η ροή του φέροντος He στον χρωματογράφο ήταν 30 ml/min και η θερμοκρασία της στήλης ανάλυσης 40 °C. Τα δείγματα πριν την ανάλυση θερμάνθηκαν στους 600 °C για μισή ώρα υπό ροή He 20 ml/min. Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν 400 -800 °C.

Και για τις δύο αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε μίγμα αντιδρώντων σε στοιχειομετρική αναλογία: Η ογκομετρική ροή μέσω της κλίνης του καταλύτη ήταν 115 ml/min σε (%) αναλογία CH₄/O₂/He = 4,35/8,7/86,95 για την αντίδραση I (3.25) με το He ως αέριο αραίωσης του μίγματος.

²⁹⁸ Cunningham J., Mc Namara D., "Activation of Methane, Oxygen and Nitrous Oxide over Surface-Doped MgO Materials: I. Conversions in N₂O, (N₂O + CH₄) and (O₂ + CH₄) reactants", *Catalysis Today* 6 (1990) 551

²⁹⁹ Muramatsu H., Tokura K., Mori T., Akahori R., Watanabe K., Satsuma A., Hattori T., Murakami Y., "Inhibitory Effect of Oxygen on Catalytic Removal of Nitrous Oxide with Methane", *Energy Conversion and Management* 38 (1997) 1399

³⁰⁰ Yamamoto H., Chu H.Y., Xu M., Shi C., Lunsford J.H., "Oxidative Coupling of Methane over a Li⁺/MgO Catalyst Using N₂O as an Oxidant", *J. Catal.* 142 (1993) 325

³⁰¹ Voskresenskaya E.N., Kurteeva L.I., Pervyshina G.G., Anshits A.G., "Comparison of O₂ and N₂O as Oxidants for the Oxidative Coupling of Methane over Bi-containing Oxide Catalysts", *Catalysis Today* 24 (1995) 277



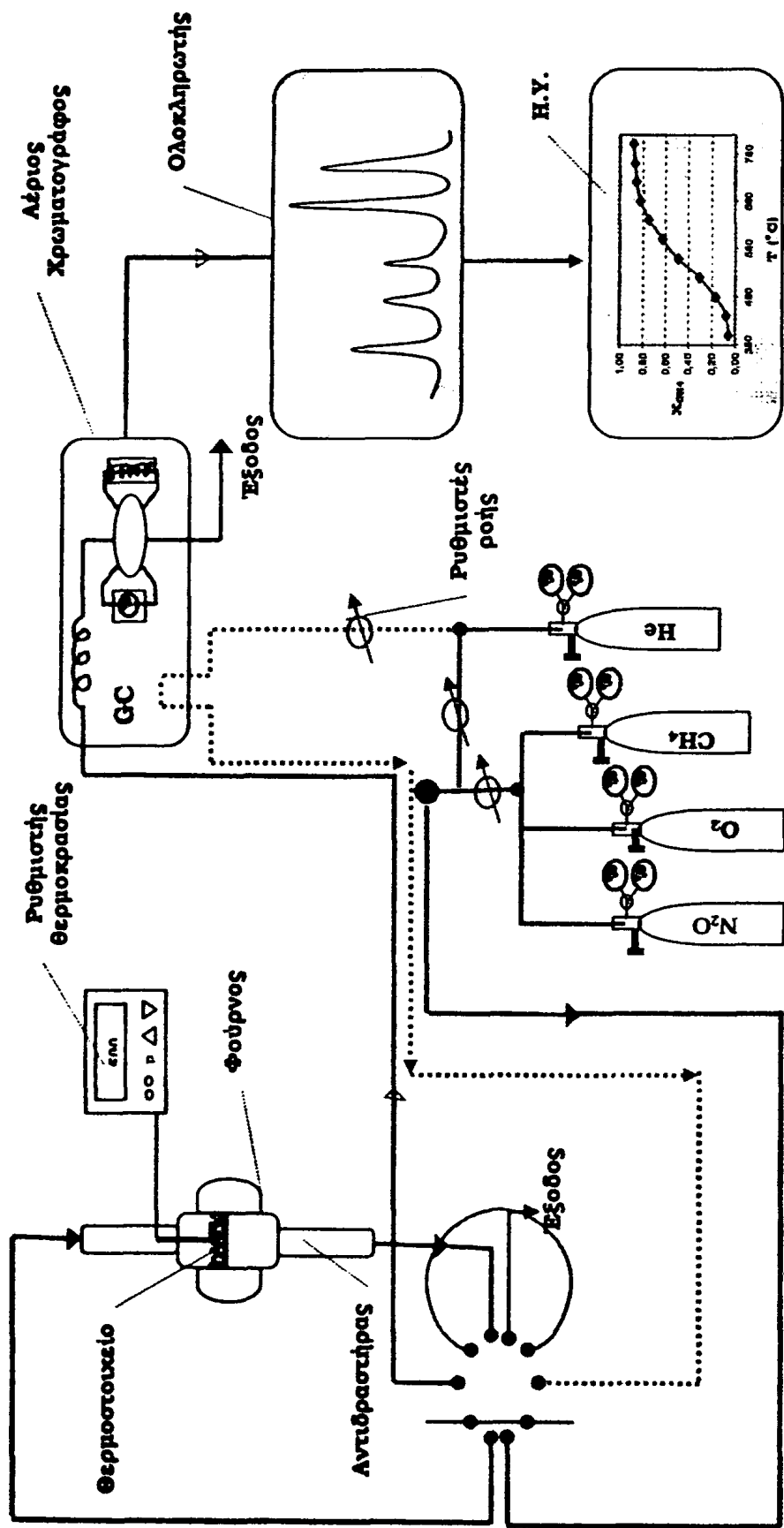
Για την αντίδραση II (3.26) η συνολική ροή ήταν 120 ml/min σε (%) αναλογία $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 5/20/75$.



Για την επιλογή της παραπάνω σύστασης των αντιδρώντων ελήφθησαν υπόψη τα όρια εκρηκτικότητας του μείγματος CH_4 και O_2 που είναι 5% min - 15% max.

Για την οξείδωση του μεθανίου με O_2 το μοναδικό προϊόν που ανιχνεύθηκε ήταν το CO_2 ενώ για την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου με N_2O ως οξειδωτικό ανιχνεύθηκαν N_2 , N_2O και O_2 . Για τον προσδιορισμό των αερίων (CH_4 , O_2 και CO_2) της αντίδρασης με O_2 χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Porapak Q ενώ για τον προσδιορισμό των αερίων (CH_4 , O_2 , N_2 , N_2O και CO_2) της αντίδρασης με N_2O , ήταν αναγκαία η χρησιμοποίηση ενός συστήματος δύο στηλών, των Porapak Q και Molecular Sieve 5A. Οι δύο στήλες (PQ και MS 5A) εναλλάσσονται χειροκίνητα σε προεπιλεγμένο χρόνο. Αρχικά το μίγμα των αερίων διέρχεται από τις δύο στήλες και για χρόνο ακριβώς 3 min, όπου και εκλύεται το οξυγόνο που παράγεται από την αντίδραση. Στη συνέχεια η βαλβίδα στρέφεται στην άλλη θέση ώστε τα αέρια να διέρχονται μόνο μέσω της στήλης PQ. Έτσι, εγκλωβίζονται στη στήλη MS 5A το παραγόμενο αέριο N_2 καθώς και το CH_4 που δεν αντέδρασε. Στα επόμενα 4 min εκλύονται από την PQ το CO_2 παράγεται και το N_2O που δεν αντέδρασε. Μετά από συνολικό χρόνο 7 min η βαλβίδα επανέρχεται στην αρχική της θέση και εκλύονται από τη στήλη MS 5A τα εγκλωβισμένα αέρια (N_2 , CH_4). Για την επιλογή της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε εξάπορτη βαλβίδα που ήταν κατάλληλα συνδεδεμένη με τον αντιδραστήρα και τον χρωματογράφο μέσω της οποίας ήταν δυνατόν να απομονωθεί και να αναλυθεί 1 ml του μείγματος των αερίων πριν και μετά τον αντιδραστήρα.



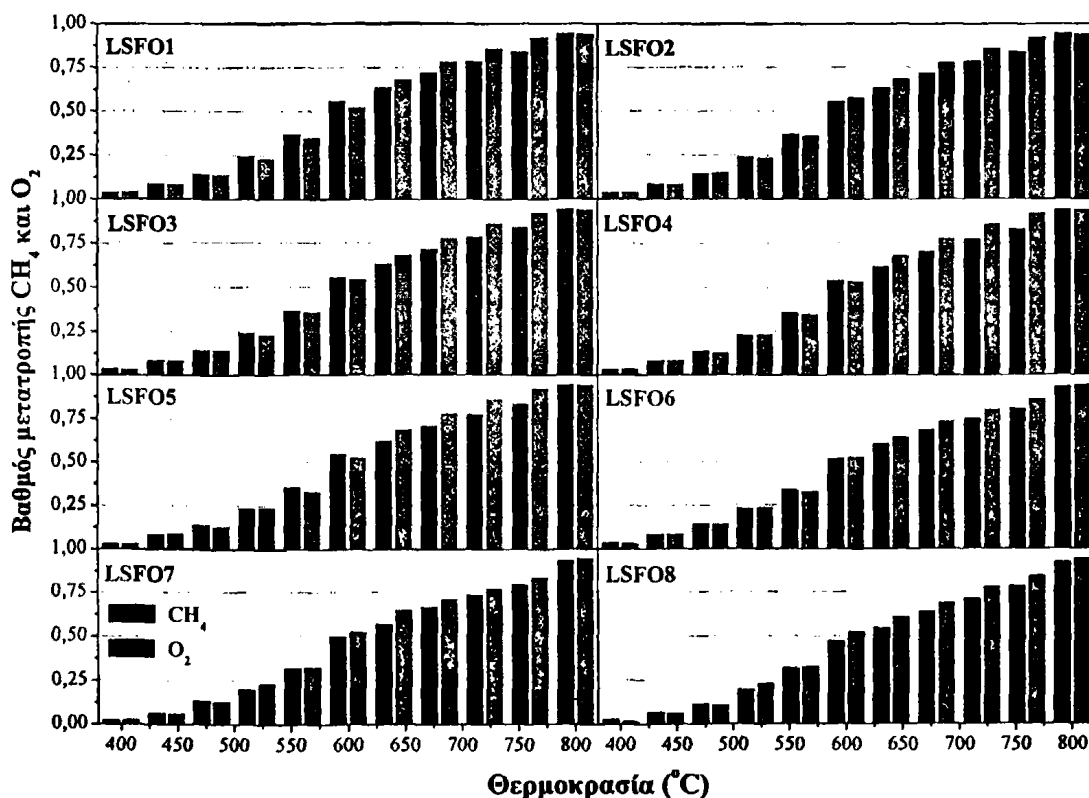


Σχήμα 3.18 Περιγραφή κρουστικού αντιδραστήριου της αντίδρασης καύσης του μεθανίου.

3.3.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση της οξείδωσης του μεθανίου

3.3.2.1 Αντίδραση I ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$)

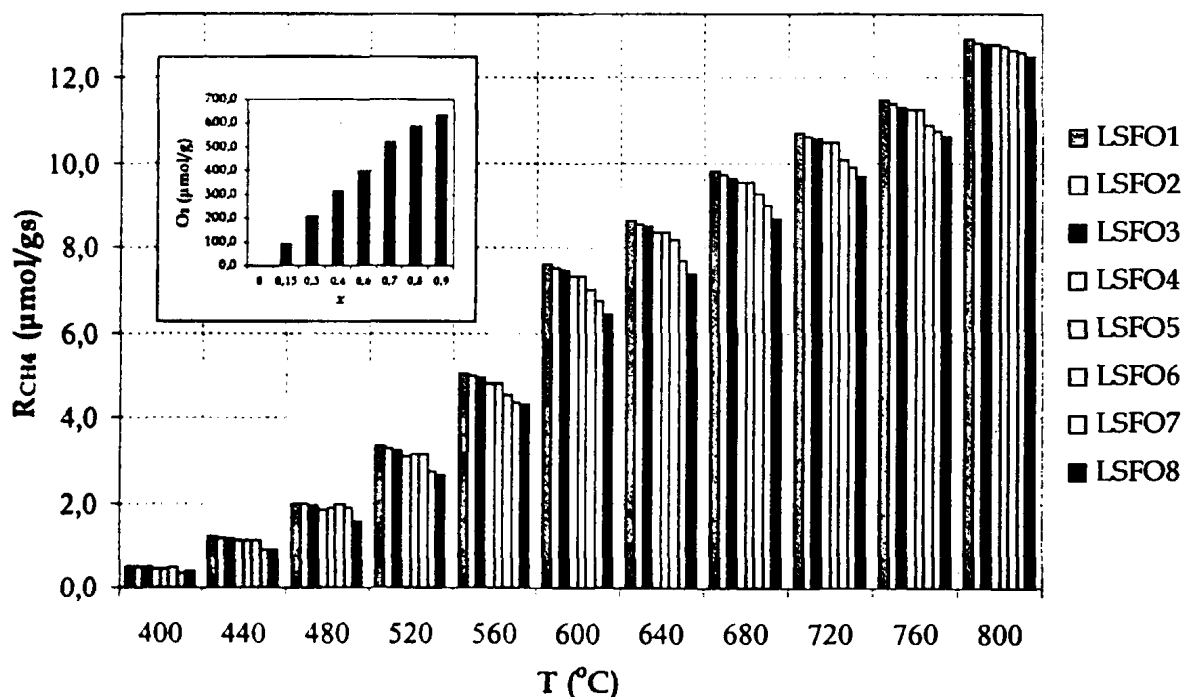
(A) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Στο Σχήμα 3.19 απεικονίζεται η μεταβολή του βαθμού μετατροπής του μεθανίου και του οξυγόνου στην αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου με οξυγόνο ως οξειδωτικό (αντίδραση I) για όλα τα εξεταζόμενα υλικά της σειράς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Παρατηρούμε ότι η καύση του μεθανίου αρχίζει από τους 400 °C για όλα τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και παρατηρείται σημαντική αύξηση σε θερμοκρασία $\Theta > 600$ °C όπου ο βαθμός μετατροπής του CH_4 (χ_{CH_4}) είναι πάντα μεγαλύτερος από 50%. Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($\Theta > 640^\circ\text{C}$) ταυτοποιήθηκε κατά την ανάλυση η παρουσία οξυγόνου. Παρατηρούμε ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες, ο βαθμός μετατροπής του οξυγόνου είναι μεγαλύτερος από τον αντιστοιχο του μεθανίου.



Σχήμα 3.19 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH_4 και του O_2 στην αντίδραση I για τους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



Στο Σχήμα 3.20 παριστάνεται ο ρυθμός καύσης του μεθανίου (εκφρασμένος ως μmol του CH_4 που αντέδρασαν ανά μονάδα μάζας του καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης συγκριτικά για όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε ότι η υποκατάσταση La^{3+} από Sr^{2+} προκαλεί σταδιακή μείωση της δραστηκότητας των καταλυτών. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα των καταλυτών σε Sr^{2+} τόσο μικρότερος είναι ο ρυθμός μετατροπής του μεθανίου σε κάθε θερμοκρασία. Με άλλα λόγια, περισσότερο δραστικός αποδεικνύεται για την αντίδραση I ο μη υποκατεστημένος με Sr καταλύτης LaFeO_3 .



Σχήμα 3.20 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 ($\mu\text{mol}/\text{gs}$) για την αντίδραση I σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του συνολικού εκροφούμενου O_2 ($\mu\text{mol}/\text{gs}$) σαν συνάρτηση του x .

Η πλήρης οξείδωση υδρογονανθράκων προαπαιτεί επιφανειακά προσροφημένο οξυγόνο και η τάση απλών ή μικτών οξειδίων να προσροφούν οξυγόνο κρίνεται ιδιαίτερης σημασίας για τη δραστηκότητα τέτοιων καταλυτών. Αν η αναγωγή του καταλύτη είναι εύκολη, τότε ο καταλύτης θα είναι δραστικός [286, 302]. Το εκροφούμενο οξυγόνο στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ είναι, όπως έχει αναφερθεί, κυρίως

³⁰² Sokolovskii V.D., "Principles of Oxidative Catalysis on Solid Oxides", *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 32 (1990) 1

a- τύπου, δηλαδή επιφανειακά προσροφημένο οξυγόνο από την αέρια φάση ή/και οξυγόνο που έχει προσροφηθεί στις κενότητες. Θα περιμέναμε επομένως αύξηση της δραστηριότητας κατά τη μετάβαση από τον καταλύτη LSFO1, που εκροφά το λιγότερο οξυγόνο, προς τον καταλύτη LSFO8, που εμφανίζει τη μεγαλύτερη εκρόφηση. Ωστόσο, συγκρίνοντας κάθε ομάδα των οχτώ στηλών (σε κάθε τιμή θερμοκρασίας) του διαγράμματος $R_{CH_4} = f(x)$ (Σχήμα 3.20) με το διάγραμμα $O_2 = f(x)$ των πειραμάτων O_2/TPD (Σχήμα 2.39a) το οποίο παρουσιάζεται και στο Σχήμα 3.20, συμπεραίνουμε ότι παρουσιάζουν αντίστροφη συμπεριφορά. Δηλαδή όσο περισσότερο οξυγόνο εκροφάται από τα δείγματα τόσο μικρότερη είναι η καταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζουν.

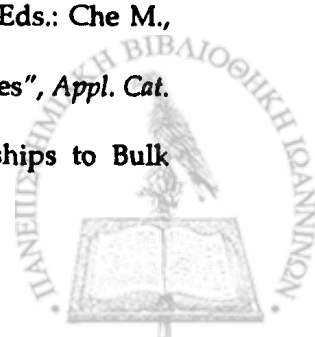
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η δραστηριότητα των καταλυτών $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ και $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ είναι αυξημένη για την αντίδραση καύσης του προπενίου, συγκριτικά με τα μη υποκατεστημένα με Sr υλικά, αλλά μετά από κάποια τιμή x επέρχεται μείωση της δραστηριότητάς τους [303]. Επίσης, ο Ferri αναφέρει ότι η δραστηριότητα των καταλυτών $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ αυξάνεται με αύξηση του x με μέγιστο για $x = 0,2$ [304]. Περαιτέρω, όμως, αύξηση της τιμής του x προκαλεί μείωση της ταχύτητας αντίδρασης παρά το γεγονός ότι η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από τα υλικά αυτά μεταβάλλεται ανάλογα με την τιμή του x . Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι σε δείγματα που εκροφούν μεγάλη ποσότητα οξυγόνου, είναι δύσκολη η επαναοξείδωση της επιφάνειάς τους με αποτέλεσμα τα δείγματα αυτά να εμφανίζονται λιγότερο δραστικά σε αντιδράσεις οξείδωσης [303, 305].

Έναν δεύτερο παράγοντα ρύθμισης της καταλυτικής δραστηριότητας αποτελεί η ικανότητα των καταλυτών να παρέχουν το δραστικό οξυγόνο της επιφάνειάς τους. Η πρώτη κορυφή εκρόφησης οξυγόνου (*a*-οξυγόνο) των πειραμάτων O_2/TPD εμφανίζει, όπως περιγράφηκε στο 2^ο κεφάλαιο, μέγιστο στην περιοχή 300-400°C (Σχήμα 2.31). Καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x , όπως έχει αναφερθεί, η εκρόφηση του *a*-οξυγόνου μετατοπίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Αλλά με αύξηση του x μειώνεται η καταλυτική δραστηριότητα. Δηλαδή, συμπεραίνουμε ότι όσο πιο χαμηλή είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η εκρόφηση του οξυγόνου τόσο

³⁰³ Misono M., Nitadori T., in: "Adsorption and Catalysis on Oxide Surface", Eds.: Che M., Bond G.C., Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 409

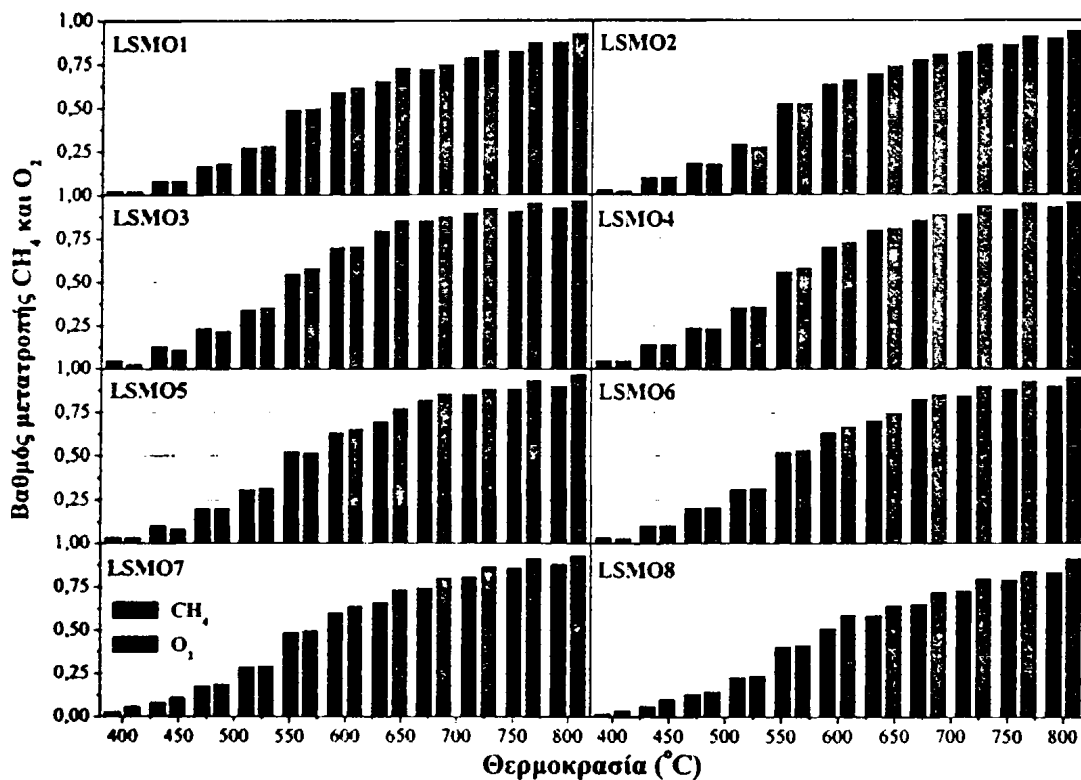
³⁰⁴ Ferri D., Forni L., "Methane Combustion on some Perovskite-like Mixed Oxides", *Appl. Catal. B* 16 (1998) 119

³⁰⁵ Yamazoe N., Teraoka Y., "Oxidation Catalysis of Perovskites - Relationships to Bulk Structure and Composition (Valency, Defect, etc.)", *Catal. Today* 8 (1990) 175



μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα των αντίστοιχων υλικών. Η διαθεσιμότητα του οξυγόνου στην επιφάνεια των καταλυτών επομένως μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης La από Sr και μειώνεται η δραστικότητά τους.

(B) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Στο Σχήμα 3.21 απεικονίζεται η μεταβολή του βαθμού μετατροπής του μεθανίου και του οξυγόνου για όλα τα υλικά της σειράς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης ενώ στο Σχήμα 3.22 παριστάνεται ο ρυθμός καύσης του μεθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης συγκριτικά για όλα τα δείγματα.

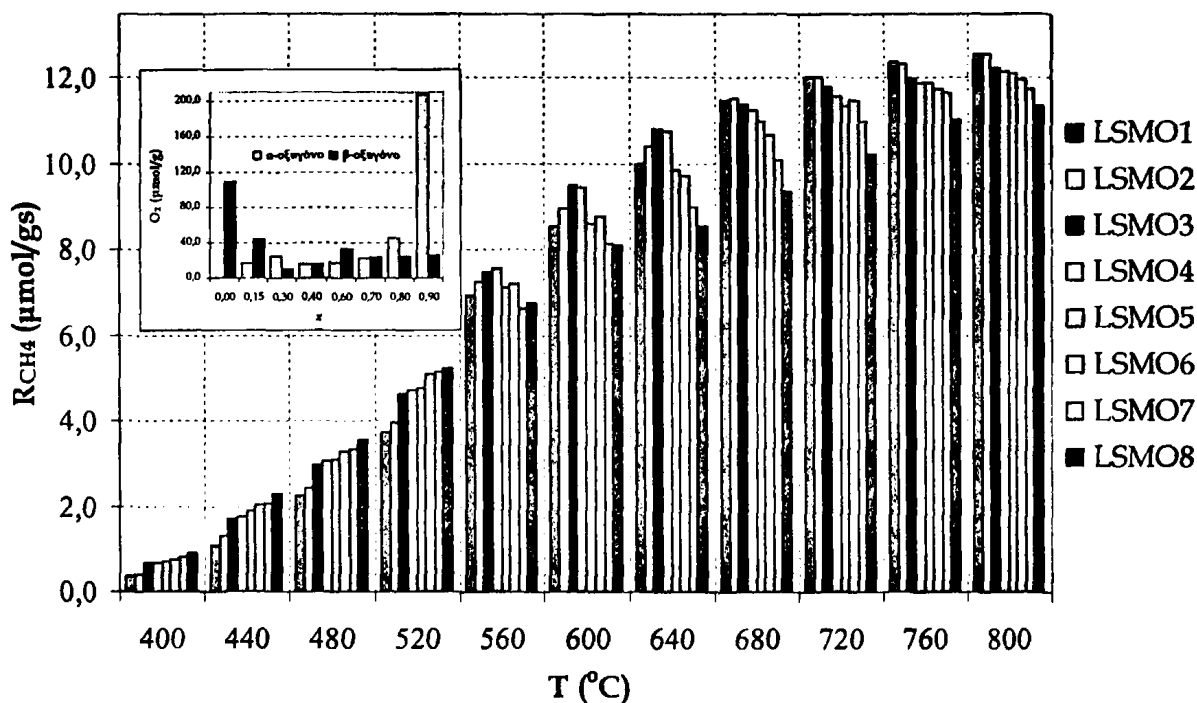


Σχήμα 3.21 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH₄ και του O₂ στην αντίδραση I για τους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Τα υλικά της σειράς αυτής, όπως και τα αντίστοιχα υλικά του Fe, καταλύουν την καύση του μεθανίου ήδη από τους 400 °C και παρατηρείται σημαντική αύξηση σε θερμοκρασία $\Theta > 600$ °C όπου ο βαθμός μετατροπής του CH₄ (χ_{CH_4}) είναι πάντα μεγαλύτερος από 60%. Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($\Theta > 600$ °C) ταυτοποιήθηκε κατά την ανάλυση η παρουσία οξυγόνου, όπως και στην περίπτωση των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Παρατηρούμε ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες, ο βαθμός μετατροπής του οξυγόνου είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του μεθανίου.

Στο Σχήμα 3.22 διακρίνουμε διαφορετική επίδραση της υποκατάστασης σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες η οποία σχετίζεται με τη μεταβολή των δύο τύπων του οξυγόνου, όπως περιγράφηκε στο 2^ο κεφάλαιο. Στο ένθετο παριστάνεται η μεταβολή των δύο τύπων οξυγόνου (α - και β - οξυγόνο) σαν συνάρτηση του x .

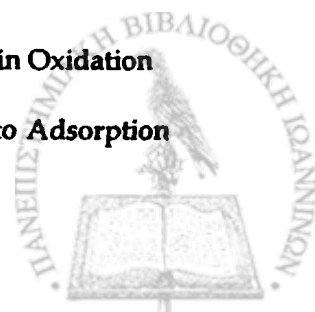
▪ Στην περιοχή $400 < \Theta < 520$ °C η δραστηκότητα των καταλυτών αυξάνεται κατά τη μετάβαση από το δείγμα χωρίς Sr (LSMO1) προς το δείγμα με το περισσότερο Sr (LSMO8). Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση του μεθανίου έχει περιγραφεί ως υπερφασική διεργασία (*superficial*) στην οποία συμμετέχει οξυγόνο ασθενώς προσροφημένο στον καταλύτη (α -οξυγόνο) το οποίο προέρχεται από την αέρια φάση [306, 307]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ποσότητα του α - οξυγόνου αυξάνεται σε αυτή τη σειρά των καταλυτών με αύξηση του βαθμού υποκατάστασης (Σχήμα 2.35β) συμπεραίνουμε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η δραστηκότητα είναι μεγαλύτερη για τους καταλύτες που διαθέτουν περισσότερο α -οξυγόνο.



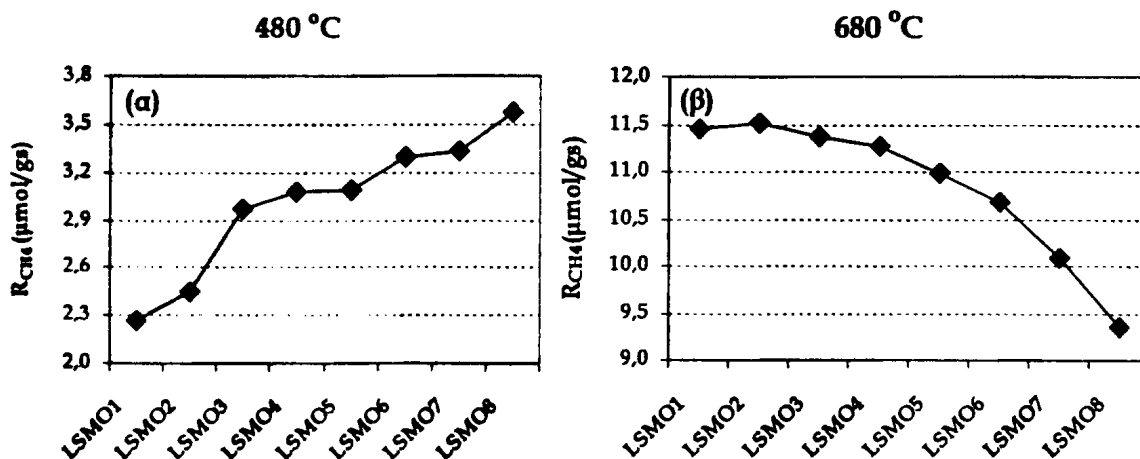
Σχήμα 3.22 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$) για την αντίδραση I σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του εκροφούμενου α - και β - O₂ ($\mu\text{mol/g}$) σαν συνάρτηση του x .

³⁰⁶ Voorhoeve R.J., Remeika J.P., Trimble L.E., "Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-Type Oxides", *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3

³⁰⁷ Fierro J.L.G., "Structure and Composition of Perovskite Surface in Relation to Adsorption and Catalytic Properties", *Catalysis Today* 8 (1990) 153



▪ Για θερμοκρασίες αντίδρασης $\Theta > 600$ °C η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης και περισσότερο δραστηκός εμφανίζεται ο καταλύτης LSMO1. Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών η οξείδωση του μεθανίου έχει περιγραφεί ως *ενδοφασική διεργασία (intrafacial)*, κατά την οποία το μεθάνιο αντιδρά με οξυγόνο προερχόμενο από το ιοντικό πλέγμα του καταλύτη με ταυτόχρονη συνεισφορά του προσροφημένου οξυγόνου [306, 307]. Το β - οξυγόνο ελαττώνεται, όπως περιγράφηκε στο 2^ο κεφάλαιο, κατά τη μετάβαση LSMO1 \rightarrow LSMO8 (Σχήμα 2.36β). Άρα, σε υψηλές θερμοκρασίες που ενεργοποιείται το β - οξυγόνο η δραστηριότητα είναι μεγαλύτερη για τους καταλύτες με μηδενικό ή μικρό βαθμό υποκατάστασης. Στο Σχήμα 3.23 παριστάνεται η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου (R_{CH_4}) σε μια χαμηλή θερμοκρασία (480 °C) και σε μια υψηλή (680 °C) για όλα τα υλικά της σειράς. Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του Sr στα υλικά, δηλαδή κατά την πορεία LSMO1 \rightarrow LSMO8, ενώ στη δεύτερη περίπτωση μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης.



Σχήμα 3.23 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ σε $\mu\text{mol/gs}$ για την αντίδραση I για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ σε θερμοκρασία 480 °C (α) και 680 °C (β).

Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Marchetti και Forni [308] μελετώντας την επίδραση της υποκατάστασης La^{3+} από Sr^{2+} στην καταλυτική δραστηριότητα των περοβκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ για την οξείδωση του μεθανίου, διαπίστωσαν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η δραστηριότητα ακολουθεί τη σειρά $\text{LaMnO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Περισσότερο δραστηκός αποδεικνύεται ο καταλύτης LaMnO_3 που

³⁰⁸ Marchetti L, Forni L, "Catalytic Combustion of Methane over Perovskites", *Appl. Cat. B* 15 (1998) 179

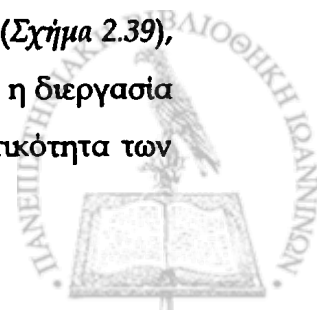
διαθέτει πλεόνασμα οξυγόνου στη δομή του. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες η δραστηριότητα ακολουθεί τη σειρά $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3 > \text{LaMnO}_3$ επειδή ο καταλύτης $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ διαθέτει το περισσότερο α - οξυγόνο ασθενώς προσροφημένο στην επιφάνειά του.

Οι καταλύτες της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ παρουσιάζουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 550 °C αρκετά μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με τους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι τα υλικά του Mn παρουσίασαν αισθητά μεγαλύτερη κορυφή εκρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες (β -οξυγόνο), στα πειράματα O_2/TPD (Σχήμα 2.36). Έτσι, στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών που στην οξειδωση του μεθανίου συμμετέχει οξυγόνο προερχόμενο από το πλέγμα του καταλύτη, η αντίδραση θα ευνοείται σε καταλύτες που διαθέτουν β -οξυγόνο. Για το λόγο αυτό οι καταλύτες των δύο ομάδων παρουσιάζουν συγκρίσιμη δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες με συμμετοχή του α -οξυγόνου που διαθέτουν και οι δύο. Στην περιοχή όμως των υψηλών θερμοκρασιών υπερέχουν οι καταλύτες του Mn γιατί τότε είναι διαθέσιμο το β -οξυγόνο των υλικών αυτών που είναι περιορισμένο για τους καταλύτες του Fe.

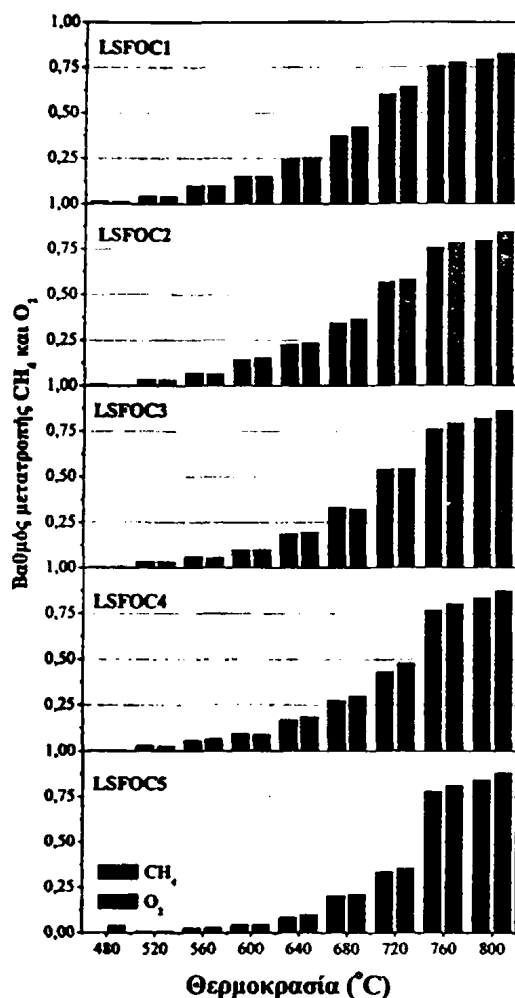
Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των καταλυτών του Mn, η αύξηση της συνολικά εκροφούμενης ποσότητας του οξυγόνου (α - και β - οξυγόνο) δεν φαίνεται να επηρεάζει την αύξηση της δραστηριότητας, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Ο λόγος είναι πιθανότατα οι μικρότερες τιμές εκροφούμενου οξυγόνου (Πίνακας 2.14) στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ συγκριτικά με τα δείγματα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, οι οποίες δεν προκαλούν πρόβλημα στην επαναοξειδωση της επιφάνειας των καταλυτών και δεν παρεμποδίζεται η αντίδραση.

(Γ) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$. Στα Σχήματα 3.24 και 3.25 παριστάνονται η μεταβολή του βαθμού μετατροπής του μεθανίου και του οξυγόνου και ο ρυθμός καύσης του μεθανίου αντίστοιχα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για όλα τα δείγματα. Οι καταλύτες της σειράς αυτής παρουσιάζουν αρκετά μειωμένη δραστηριότητα σε σχέση με τις δύο άλλες ομάδες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση αρχίζει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (~440-480 °C) και παρατηρείται σημαντική αύξηση μόνο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες ($\Theta > 680$ °C).

Τα δείγματα αυτά διαθέτουν, όπως περιγράφηκε στο 2^ο κεφάλαιο (Σχήμα 2.39), κυρίως β -οξυγόνο το οποίο ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η διεργασία της οξειδωσης του μεθανίου είναι ενδοφασική (*intrafacial*). Τότε η δραστηριότητα των



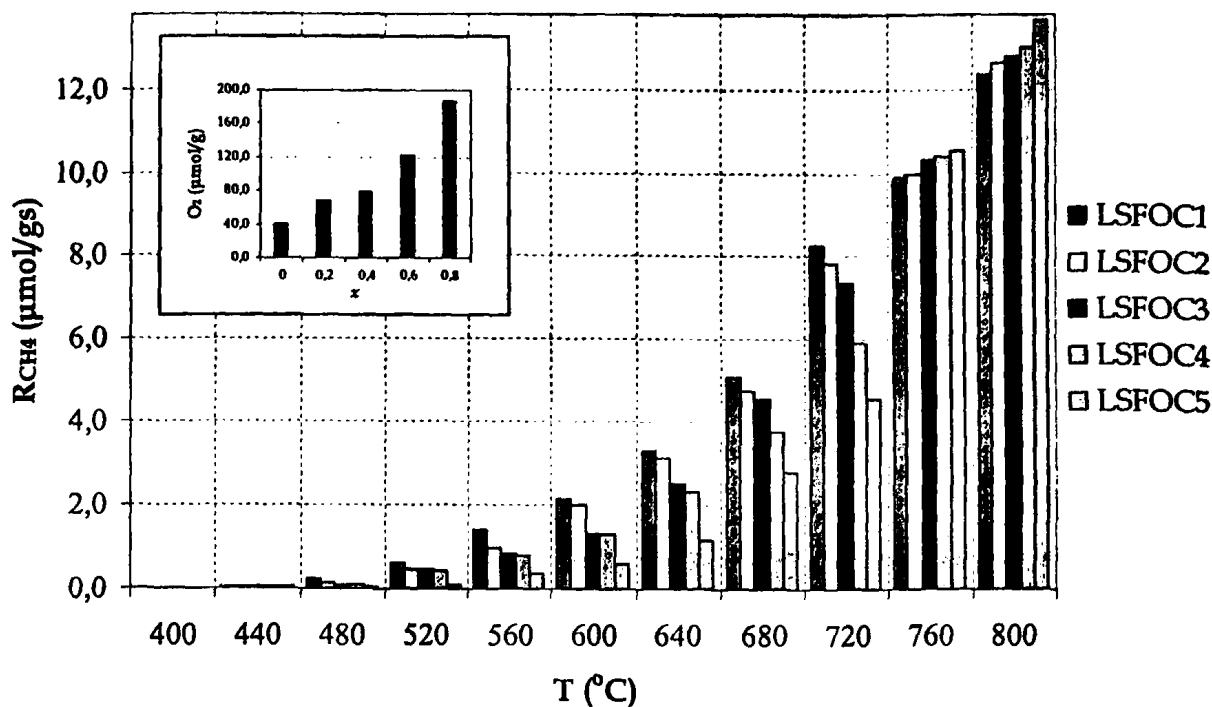
καταλυτών αυτών προσεγγίζει τα επίπεδα δραστηρότητας των δύο άλλων ομάδων. Σε χαμηλές όμως θερμοκρασίες, όπου ακολουθείται ο υπερφασικός μηχανισμός, η δραστηρότητα είναι αρκετά μειωμένη λόγω της απουσίας διαθέσιμου α - οξυγόνου αφού η υποκατάσταση του La από Sr δημιουργεί μικρό αριθμό κενωτήτων ανιόντων όπου θα μπορούσε να προσροφηθεί το οξυγόνο της αέριας φάσης.



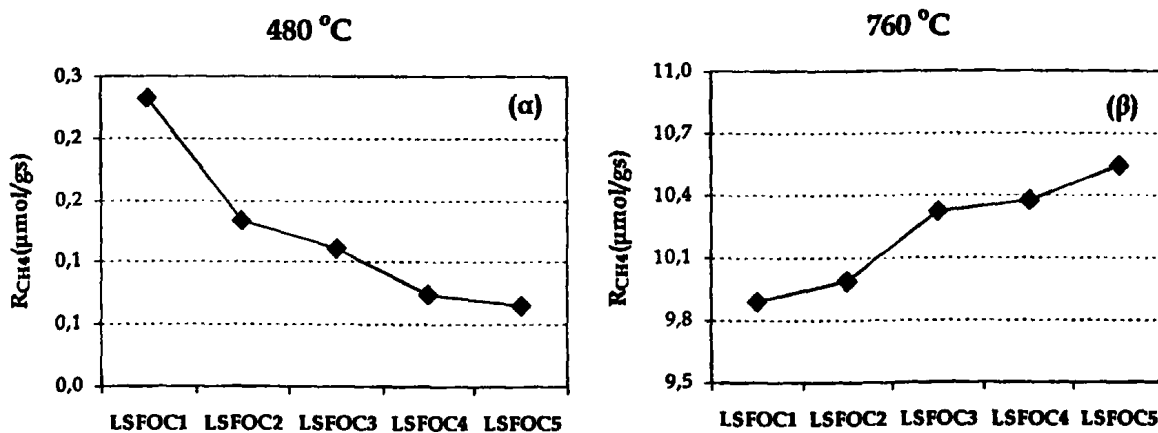
Σχήμα 3.24 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH₄ και του O₂ στην αντίδραση I για τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xFeO_{3-2x}Cl₆ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Η δραστηρότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης ενώ για $\Theta \geq 720$ °C παρατηρείται η αντίστροφη συμπεριφορά. Τότε ενεργοποιείται το β - οξυγόνο και μεγαλύτερη δραστηρότητα εμφανίζει ο καταλύτης που διαθέτει περισσότερο οξυγόνο αυτού του τύπου (LSFOC5). Στο Σχήμα 3.26 παριστάνεται η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου (R_{CH_4}) σε μια χαμηλή θερμοκρασία (480 °C) και σε μια υψηλή (760 °C) για όλα τα υλικά της σειράς. Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση η ταχύτητα της αντίδρασης

μειώνεται με την αύξηση του Sr στα υλικά, δηλαδή κατά την πορεία LSFOC1 → LSFOC5, ενώ στη δεύτερη περίπτωση αυξάνεται.



Σχήμα 3.25 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ (μmol/gs) για την αντίδραση I σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}Cl_δ. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του εκροφόμενου O₂ (μmol/gs) σαν συνάρτηση του x.



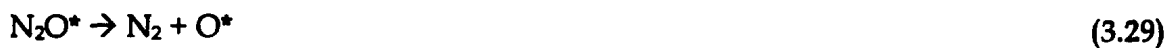
Σχήμα 3.26 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ σε μmol/gs για την αντίδραση I για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}Cl_δ σε θερμοκρασία 480 °C (α) και 760 °C (β).



3.3.2.2 Αντίδραση II ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$)

Η οξείδωση του μεθανίου μελετήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας πρωτοξειδιο του αζώτου ως οξειδωτικό, για τους καταλύτες και των τριών ομάδων.

Η διάσπαση του N_2O ακολουθεί την αντίδραση (3.27) η οποία μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με τα στάδια (3.28) - (3.31) [309].



όπου * - δραστική θέση του στερεού καταλύτη.

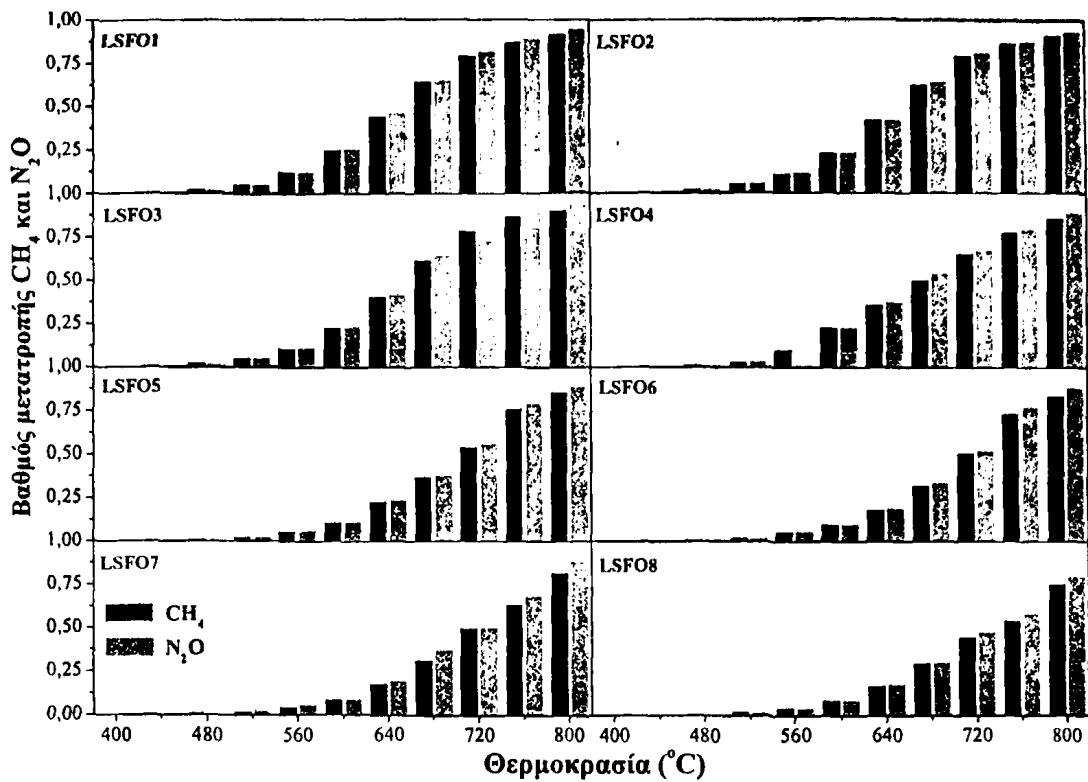
Κατά την οξείδωση του CH_4 με N_2O ταυτοποιήθηκε η παραγωγή CO_2 και N_2 για όλα τα υλικά και μικρή ποσότητα άκαυστου O_2 για τα υλικά των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Δηλαδή το παραγόμενο οξυγόνο από τη διάσπαση του N_2O αντιδρά με το CH_4 σύμφωνα με την αντίδραση:



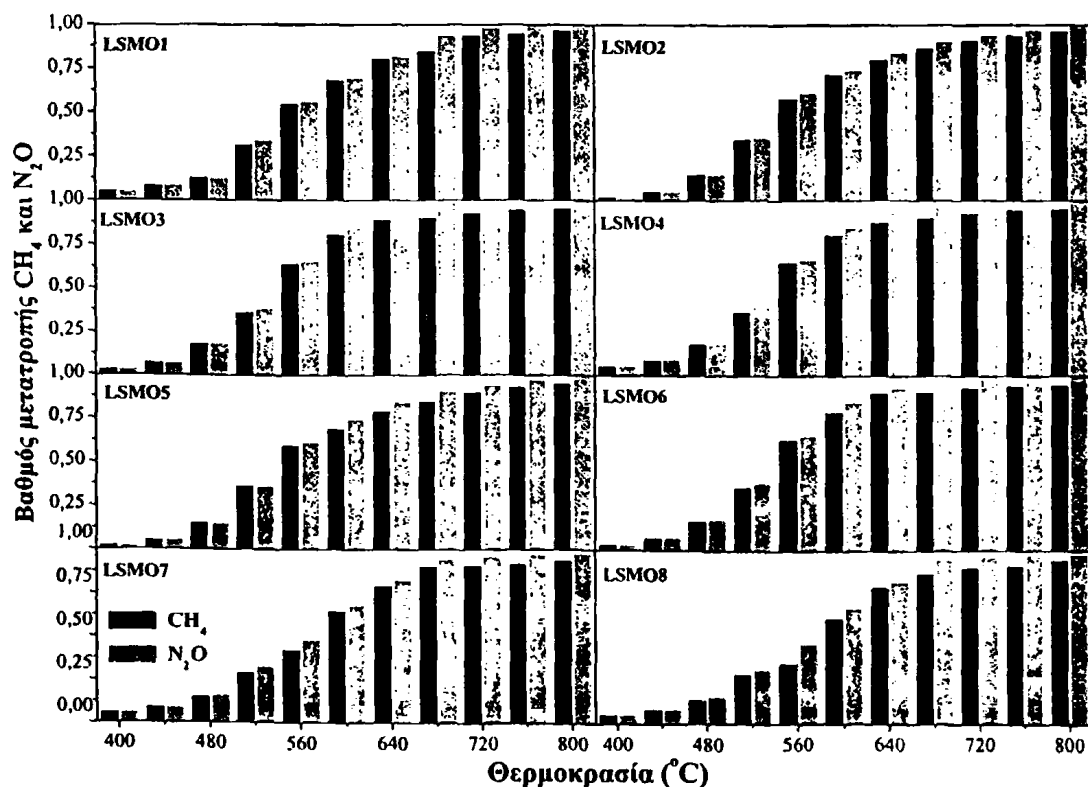
Στα Σχήματα 3.27, 3.28 και 3.29 απεικονίζεται η μεταβολή του βαθμού μετατροπής του CH_4 και του N_2O για τους καταλύτες των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ αντίστοιχα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Η διάσπαση του N_2O μπορεί θεωρητικά να προχωρήσει σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.29) ή (3.31). Το μεθάνιο αντιδρά με το οξυγόνο που παράγεται από τη διάσπαση του N_2O δίνοντας μόνο CO_2 και H_2O . Κατά την ανάλυση παρατηρήθηκε μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες η παρουσία οξυγόνου στα προϊόντα της αντίδρασης για τους καταλύτες των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Για τα υλικά αυτά θα πρέπει ο βαθμός μετατροπής του μεθανίου να είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο του N_2O σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως και φαίνεται στα σχήματα 3.27 και 3.28.

³⁰⁹ Kapteijn F., Rodriguez -Mirasol J., Moulijn J.A., Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide, *Appl. Cat. B* 9 (1996) 25

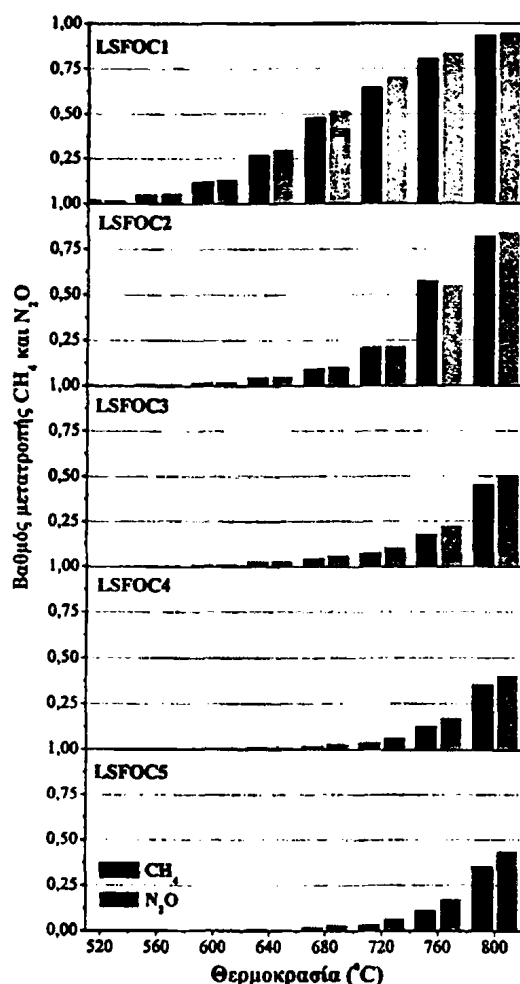


Σχήμα 3.27 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH₄ και του N₂O στην αντίδραση II για τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d} σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



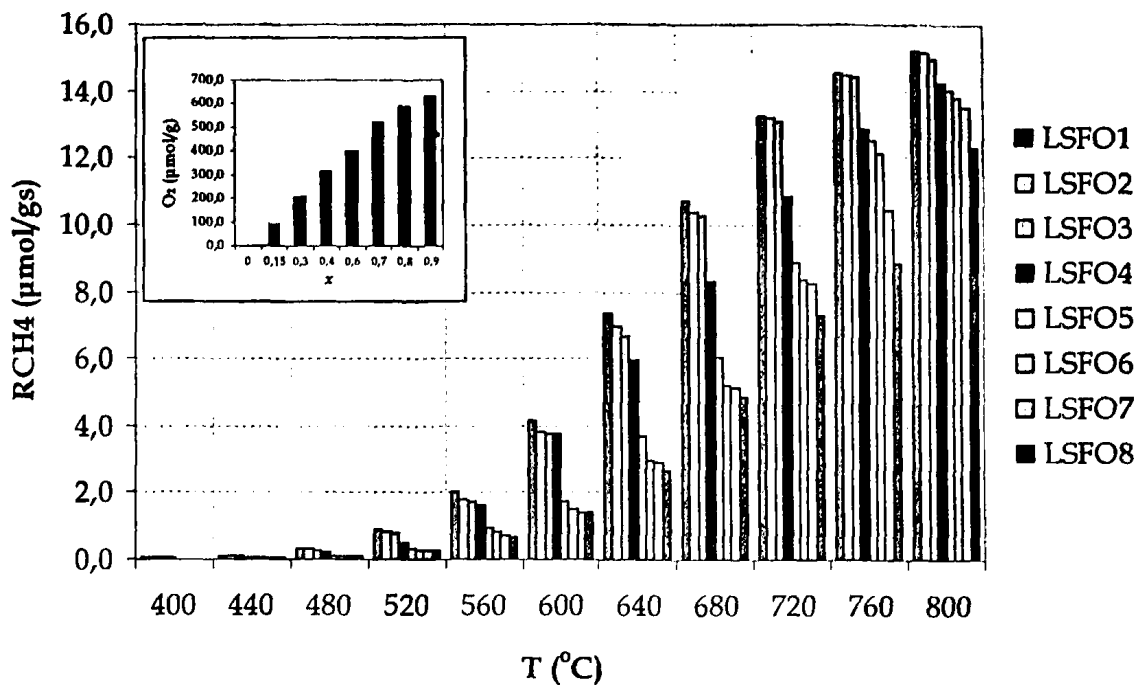
Σχήμα 3.28 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH₄ και του N₂O στην αντίδραση II για τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d} σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



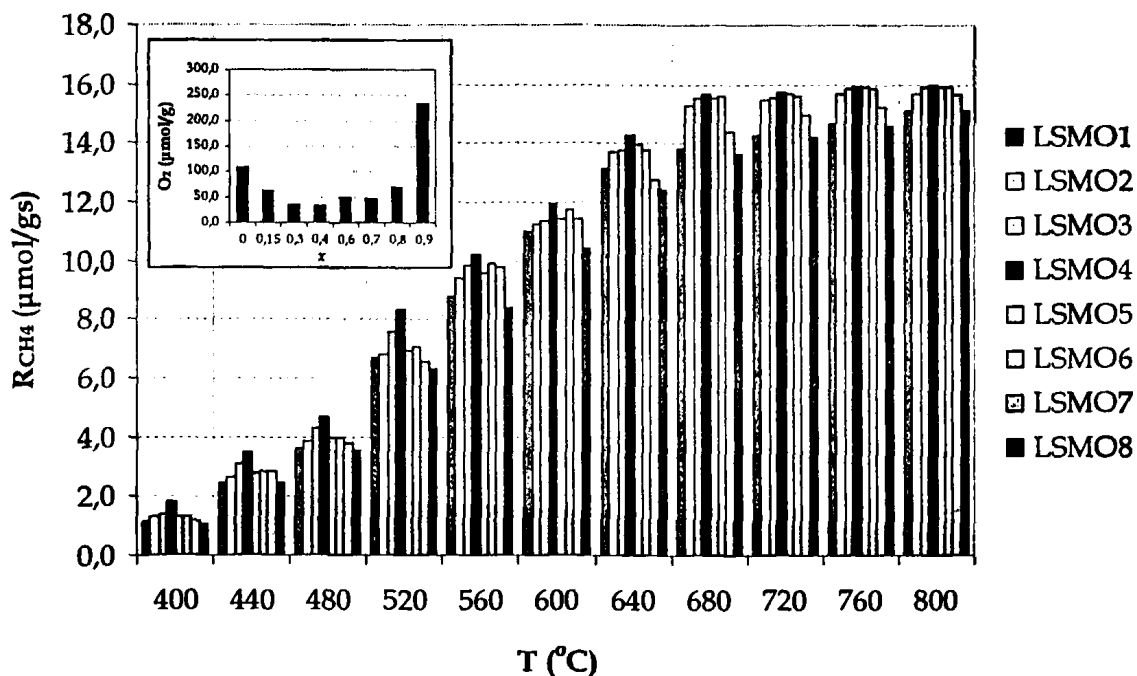


Σχήμα 3.29 Μεταβολή του βαθμών μετατροπής του CH₄ και του N₂O στην αντίδραση II για τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Ο ρυθμός οξειδωσης του μεθανίου για όλα τα υλικά της κάθε σειράς σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης παρουσιάζεται συγκριτικά στα Σχήματα 3.30, 3.31 και 3.32 για τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}, La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} και La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η μεταβολή της δραστηριότητας σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης και η μεταβολή του συνολικού εκροφούμενου οξυγόνου (α - και β -οξυγόνο) σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης παρουσιάζουν αντίστροφη συμπεριφορά. Δηλαδή οι καταλύτες που έχουν την ικανότητα να προσροφήσουν οξυγόνο από την αέρια φάση ή/και να διαθέσουν οξυγόνο από το πλέγμα για την αντίδραση, παρουσιάζουν μειωμένη δραστηριότητα. Η μείωση αυτή είναι περισσότερο σημαντική στην περίπτωση των υλικών La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ.

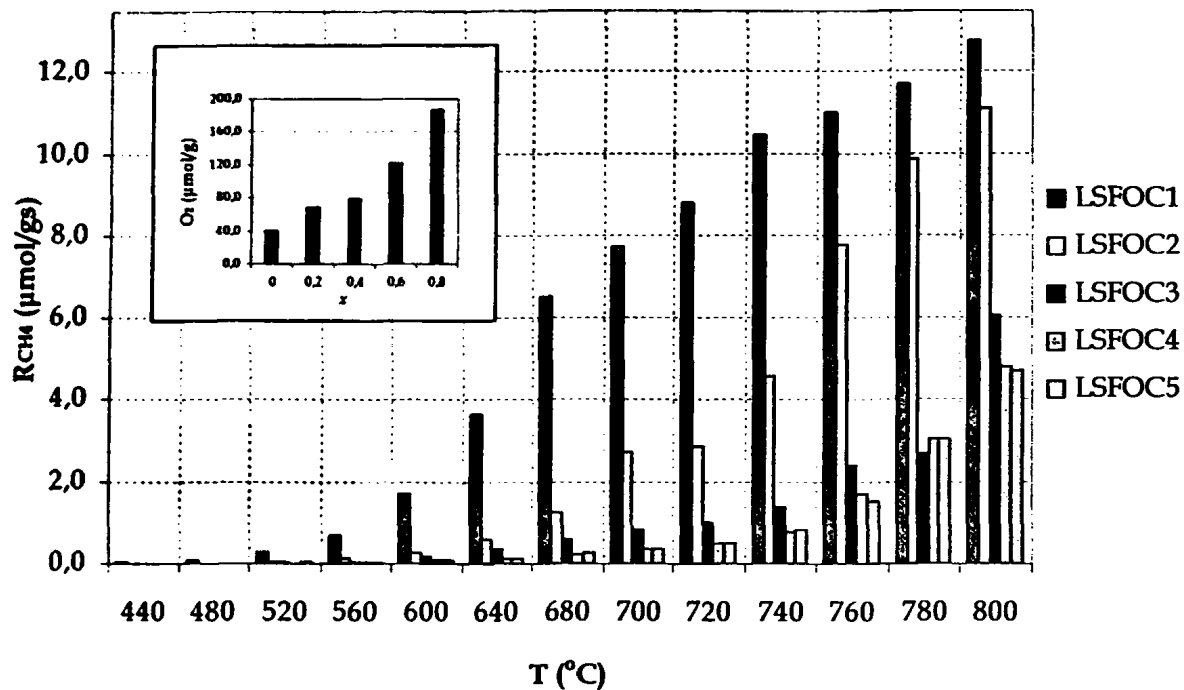


Σχήμα 3.30 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ (μmol/g) για την αντίδραση II σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του εκροφούμενου O₂ (μmol/g) σαν συνάρτηση του x.



Σχήμα 3.31 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ (μmol/g) για την αντίδραση II σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του εκροφούμενου O₂ (μmol/g) σαν συνάρτηση του x.





Σχήμα 3.32 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH₄ (μmol/gs) για την αντίδραση II σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τα υλικά La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}Cl_δ. Στο ένθετο σχήμα η μεταβολή του εκροφούμενου O₂ (μmol/gs) σαν συνάρτηση του x.

Η οξείδωση του μεθανίου και άλλων υδρογονανθράκων, γενικά, λαμβάνει χώρα με ένα μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο το οξυγόνο της επιφάνειας καταναλώνεται από το μεθάνιο και στη συνέχεια αναγεννάται με προσρόφηση από την αέρια φάση σε έναν συνεχή κύκλο [310, 311]. Ο κύκλος αυτός φαίνεται ότι δεν μπορεί να συμβεί για την αντίδραση II όπου το οξυγόνο προέρχεται από τη διάσπαση του N₂O όταν απομακρυνόμαστε από τη στοιχειομετρική δομή του καταλύτη και δημιουργούνται κενότητες ανιόντων. Η αιτία του φαινομένου έγκειται πιθανότατα σε δυσκολία επαναοξείδωσης της επιφάνειας. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης δεν ενεργοποιείται το β-οξυγόνο που θα μπορούσε να οδηγήσει ως ένα βαθμό σε αύξηση της δραστηριότητας. Στην περιοχή όμως αυτή γίνονται όλο και πιο σημαντικοί οι περιορισμοί διάχυσης και επηρεάζεται η πορεία της αντίδρασης.

Στον Πίνακα 3.8 παραθέτονται για σύγκριση δεδομένα από τη βιβλιογραφία για την καταλυτική οξείδωση του μεθανίου με οξυγόνο ή πρωτοξείδιο του αζώτου.

³¹⁰ Tejuca L.G., Fierro J.L., Tascon J.M.D., "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", *Adv. Cat.* 36 (1989) 237

³¹¹ Spinicci R., Delmastro A., Ronchetti S., Tofanari A., "Catalytic Behaviour of Stoichiometric and Non-stoichiometric LaMnO₃ Perovskite towards Methane Combustion", *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 393

Παρατηρούμε ότι η δραστηριότητα των δειγμάτων της παρούσας διατριβής είναι συγκρίσιμη με εκείνη παρόμοιων υλικών της διεθνούς βιβλιογραφίας καθώς και με τον καταλύτη 0,38% Pt/Al₂O₃.

Μειωμένη είναι η δραστηριότητα που εμφανίζουν οι καταλύτες της σειράς La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ}Cl_δ για τους οποίους 50% μετατροπή επιτυγχάνεται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Στο γεγονός αυτό συμβάλλει η πολύ καλή κρυσταλλικότητα των περοβοκιτικών φάσεων που παρουσιάζουν κυρίως τα πρώτα μέλη αυτής της ομάδας καταλυτών. Η απουσία κενοτήτων στη δομή του καταλύτη, απόδειξη της οποίας αποτελεί το γεγονός ότι δεν παρατηρείται εκρόφηση α-οξυγόνου στα πειράματα O₂/TPD (Σχήμα 2.39), δεν ευνοεί τα βήματα προσρόφησης - εκρόφησης οξυγόνου που λαμβάνουν χώρα στις αντιδράσεις οξείδωσης με αποτέλεσμα η δραστηριότητα των καταλυτών αυτών να είναι εμφανώς μικρότερη σε σχέση με τις ομάδες La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ} και La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες η συμμετοχή του β-οξυγόνου δεν είναι ικανή για αύξηση της δραστηριότητας στα επίπεδα των δύο άλλων ομάδων των καταλυτών λόγω της μικρής ποσότητάς του σε σχέση με τους καταλύτες La_{1-x}Sr_xFeO_{3±δ} και La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}.

Πίνακας 3.8 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων υλικών για την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου με O₂ (αντίδραση I) ή με N₂O (αντίδραση II).

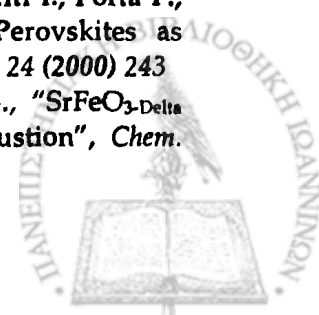
Καταλύτης	Συνθήκες	T _{50%} (°C)	Αναφορές
<i>Αντίδραση I (CH₄ + O₂ → προϊόντα)</i>			
LaMnO ₃	2% CH ₄ σε αέρα sv = 45000-50000 h ⁻¹	579	[312]
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO _{3+δ}	0,5% CH ₄ , 10% O ₂ σε N ₂ , sv = 74000 h ⁻¹ Q = 40 cm ³ /min, m = 200mg	430	[313]
LaMnO ₃	0,4% CH ₄ , 10% O ₂ σε N ₂ sv = 40000 h ⁻¹	510	[314]
SrFeO _{2,74}	N ₂ : CH ₄ : O ₂ = 4: 2: 1 Q = 130 ml/min, W/F _{CH₄} = 2	677	[315]
LaMnO ₃	1,5% CH ₄ , 18% O ₂ σε He Q = 1,2 ml/s	540	[316]

³¹² Arai H., Yamada T., Eguchi K., Seiyama T., *Appl. Cat.* 26 (1986) 265

³¹³ Giacomuzzi R.A.M., Portinari M., Rosetti I., Forni L., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 197

³¹⁴ Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Minelli G., Pettiti I., Porta P., Russo G. and Turco M., "AMnO₃ (A=La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ Perovskites as Combustion Catalysts: Structural, Redox and Catalytic Properties", *Appl Catal. B* 24 (2000) 243

³¹⁵ Falcon H., Barbero J.A., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Fierro J.L.G., "SrFeO_{3-Delta} Perovskite Oxides: Chemical Features and Performance for Methane Combustion", *Chem. Mater.* 14 (2002) 2325



$\text{LaMn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_3$	1,5% CH_4 , 18% O_2 σε He $Q = 1,2 \text{ ml/s}$	490	[316]
LaMnO_3	0,5% CH_4 , 10% αέρας σε N_2 $Q = 40 \text{ N cm}^3/\text{min}$	440	[308]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	3,5% CH_4 , 17% O_2 σε N_2 $sv = 20000 \text{ ml/g}_{\text{cat}} \text{ h}$	585	[317]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3,6}$	2,0% CH_4 , 98,0% αέρας $Q = 100 \text{ ml/min}$	600	[318]
0,38% Pt- Al_2O_3	2% CH_4 , 10% O_2 σε N_2 $W/F = 21,99 \text{ gh mol}^{-1}$	522	[319]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	4,35% CH_4 , 8,7% O_2 σε He $Q = 115 \text{ ml/min}$	540	Παρούσα Διατριβή
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$	4,35% CH_4 , 8,7% O_2 σε He $Q = 115 \text{ ml/min}$	580	Παρούσα Διατριβή
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3,6}\text{Cl}_0$	4,35% CH_4 , 8,7% O_2 σε He $Q = 115 \text{ ml/min}$	700	Παρούσα Διατριβή
<i>Αντίδραση II ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow$ προϊόντα)</i>			
LaFeO_3	5,0% CH_4 , 20,0% O_2 σε He $Q = 120 \text{ ml/min}$	620	Παρούσα Διατριβή
LaMnO_3	5,0% CH_4 , 20,0% O_2 σε He $Q = 120 \text{ ml/min}$	550	Παρούσα Διατριβή
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3,6}\text{Cl}_0$	5,0% CH_4 , 20,0% O_2 σε He $Q = 120 \text{ ml/min}$	730	Παρούσα Διατριβή

3.3.2.3 Κινητική ανάλυση της οξειδωσης του μεθανίου

Η οξειδωση του μεθανίου προχωρεί με έναν οξειδοαναγωγικό μηχανισμό για τον οποίο έχουν προταθεί διάφορα κινητικά μοντέλα [312, 316, 320]. Τα μοντέλα αυτά βασίζονται είτε σε διμοριακή αντίδραση *Langmuir-Hinshelwood* είτε σε διαδικασία τύπου *Mars van Krevelen* ή είναι εντελώς εμπειρικές. Γενικά, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το μεθάνιο ενώ ως προς το οξυγόνο ποικίλει από 0 έως 0,5. Ο ρυθμός

³¹⁶ Saracco G., Geobaldo F., Baldi G., "Methane Combustion on Mg-doped LaMnO_3 Perovskite Catalysts", *Appl. Cat. B* 20 (1999) 277

³¹⁷ Liu Y., Zheng H., Liu J., Zhang T., "Preparation of High Surface Area $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ba, Sr or Ca) ultra-fine Particles used for CH_4 Oxidation", *Chem. Eng. J.* 3995 (2002) 1

³¹⁸ Doshi R., Alcock C.B., Gunasekaran N., Carberry J.J., "Carbon Monoxide and Methane Oxidation Properties of Oxide Solid Solution Catalysts", *J. Catal.* 140 (1993) 557

³¹⁹ Garetto T.F., Apesteguía C.R., "Oxidative Catalytic Removal of Hydrocarbons over Pt/ Al_2O_3 Catalysts", *Catalysis Today* 62 (2000) 189

³²⁰ Ladavos A., Pomonis P., "Catalytic Combustion of Methane on $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\text{Lambda}}$ ($x = 0.00-1.50$) Perovskites Prepared via the Nitrate and Citrate Routes", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88(17)* (1992) 2557

καύσης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μηδενικής τάξης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου λόγω της γρήγορης ενσωμάτωσης του αέριου οξυγόνου στο πλέγμα [123]. Για ένα απλό κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης, η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζεται με τη σχέση:

$$R = k P_{\text{CH}_4} \quad (3.32)$$

όπου k - η σταθερά ταχύτητας και P_{CH_4} - η μερική πίεση του μεθανίου.

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης με N_2O ως οξειδωτικό, με το ίδιο κινητικό μοντέλο, δεχόμεστε αντίδραση μεταξύ N_2O ισχυρά προσροφημένου στην επιφάνεια του καταλύτη και ασθενώς προσροφημένων μορίων μεθανίου.

Η εξίσωση σχεδιασμού του αντιδραστήρα εμβολικής ροής δίνεται από την εξίσωση

$$F dx = R dw \quad (3.33)$$

όπου F - η ροή τροφοδοσίας του CH_4 και w - η μάζα του καταλύτη. Η μερική πίεση του μεθανίου σε συνάρτηση με το βαθμό μετατροπής του μεθανίου υπολογίστηκε για τις δύο αντιδράσεις και δίνεται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{y_{\text{CH}_4}}{y_t} P_t = \frac{1}{23}(1-x) P_t \text{ για την αντίδραση I} \quad (3.34)$$

$$P'_{\text{CH}_4} = \frac{y'_{\text{CH}_4}}{y'_t} P_t = \frac{1-x}{2(10+x)} P_t \text{ για την αντίδραση II} \quad (3.35)$$

όπου $\frac{y_{\text{CH}_4}}{y_t}$ - το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου στην τροφοδοσία, x - ο

βαθμός μετατροπής του μεθανίου και P_t η ολική πίεση (1 atm).

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω σχέσεις στην εξίσωση (3.33) προκύπτει με ολοκλήρωση η σχέση (3.36) για την αντίδραση I και η σχέση (3.37) για την αντίδραση II.

$$\int \frac{1}{1-x} dx = \int \frac{k P_t}{23F} dw \Rightarrow -\ln(1-x) = \frac{P_t}{23F} k w \quad (3.36)$$

$$\int \frac{10+x}{1-x} dx = \int \frac{k P_t}{2F} dw \Rightarrow -11 \ln(1-x) - x = \frac{P_t}{2F} k w \quad (3.37)$$

Αντικαθιστώντας στις παραπάνω σχέσεις και την εξίσωση Arrhenius (3.38)

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.38)$$



όπου $k = k'K$ (k η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και K η σταθερά προσρόφησης του CH_4), E_a - η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ($E_a = E_{\text{true}} - \lambda_{\text{CH}_4}$, όπου E_{true} - η αληθής ενέργεια ενεργοποίησης και λ_{CH_4} η ενθαλπία προσρόφησης του CH_4), T - η θερμοκρασία της αντίδρασης σε Κ και R - η σταθερά των αερίων προκύπτουν τελικά οι σχέσεις (3.39) και (3.40).

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln\left(\frac{P_t}{23F}\right) + \ln w + \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ για την αντίδραση I} \quad (3.39)$$

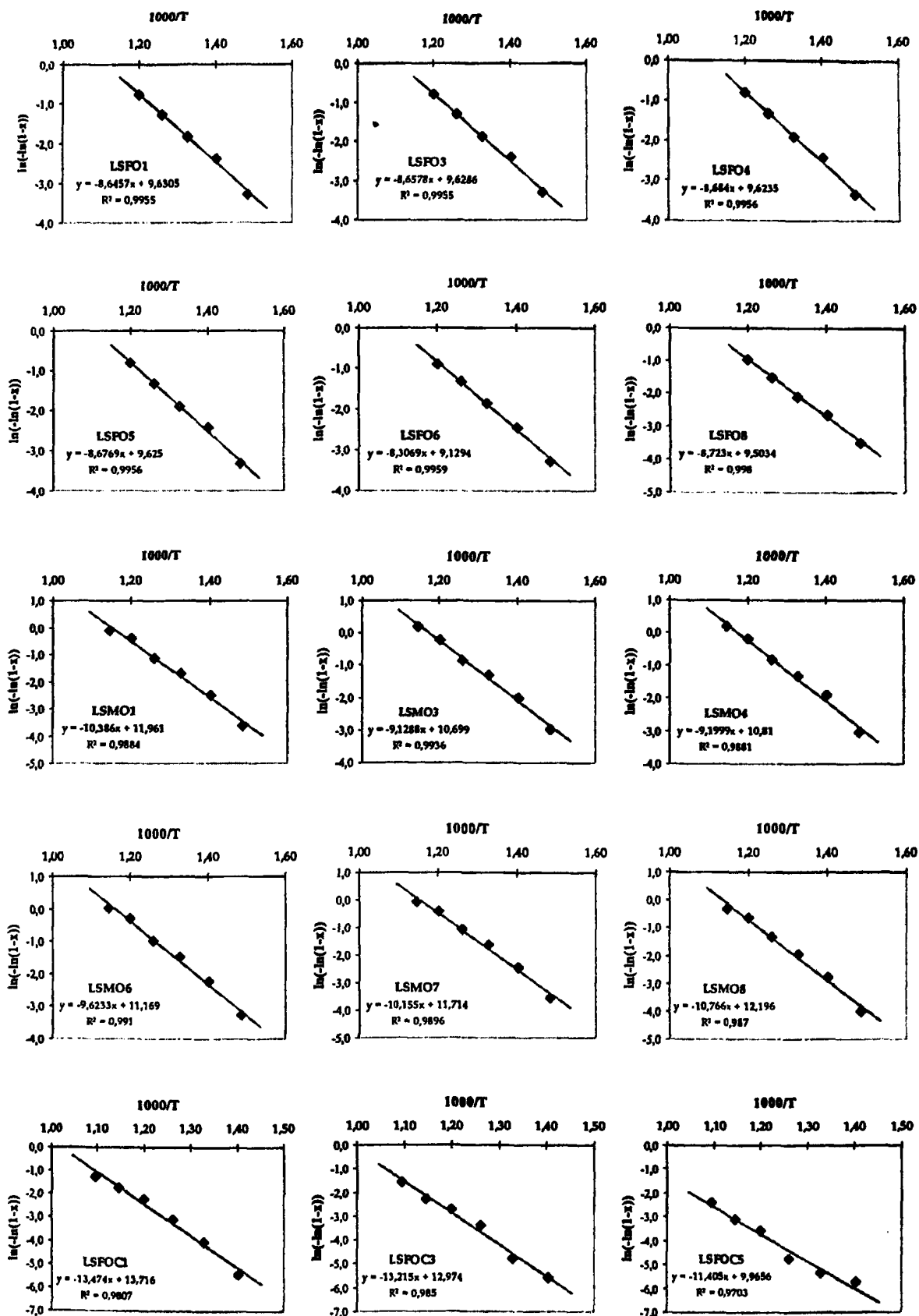
$$\ln[-11\ln(1-x) - x] = \ln\left(\frac{P_t}{2F}\right) + \ln w + \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ για την αντίδραση II} \quad (3.40)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις υπό τη μορφή $\ln[-\ln(1-x)] = f(1000/T)$ για την αντίδραση I και υπό τη μορφή $\ln[-11\ln(1-x) - x] = f(1000/T)$ για την αντίδραση II, για βαθμό μετατροπής του μεθανίου μικρότερο από 40% γιατί πάνω από την τιμή αυτή παρατηρούνται φαινόμενα εξωτερικής διάχυσης, παριστάνονται αντίστοιχα στο Σχήμα 3.33 και στο Σχήμα 3.34 για κάποιους από τους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$. Από την σημειούμενη κλίση των καμπυλών υπολογίστηκαν οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης και παραθέτονται στον Πίνακα 3.9.

Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και από άλλους ερευνητές για παρόμοια δείγματα [315, 321, 322]. Οι τιμές των υπολογιζόμενων φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης E_a για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ είναι μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$. Για την ομάδα των καταλυτών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ οι τιμές E_a είναι εμφανώς υψηλότερες συγκριτικά με τα υλικά των δύο άλλων ομάδων, γεγονός που είναι σε αντιστοιχία με τη μικρότερη δραστηριότητα που παρατηρήθηκε στα υλικά αυτά για την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου.

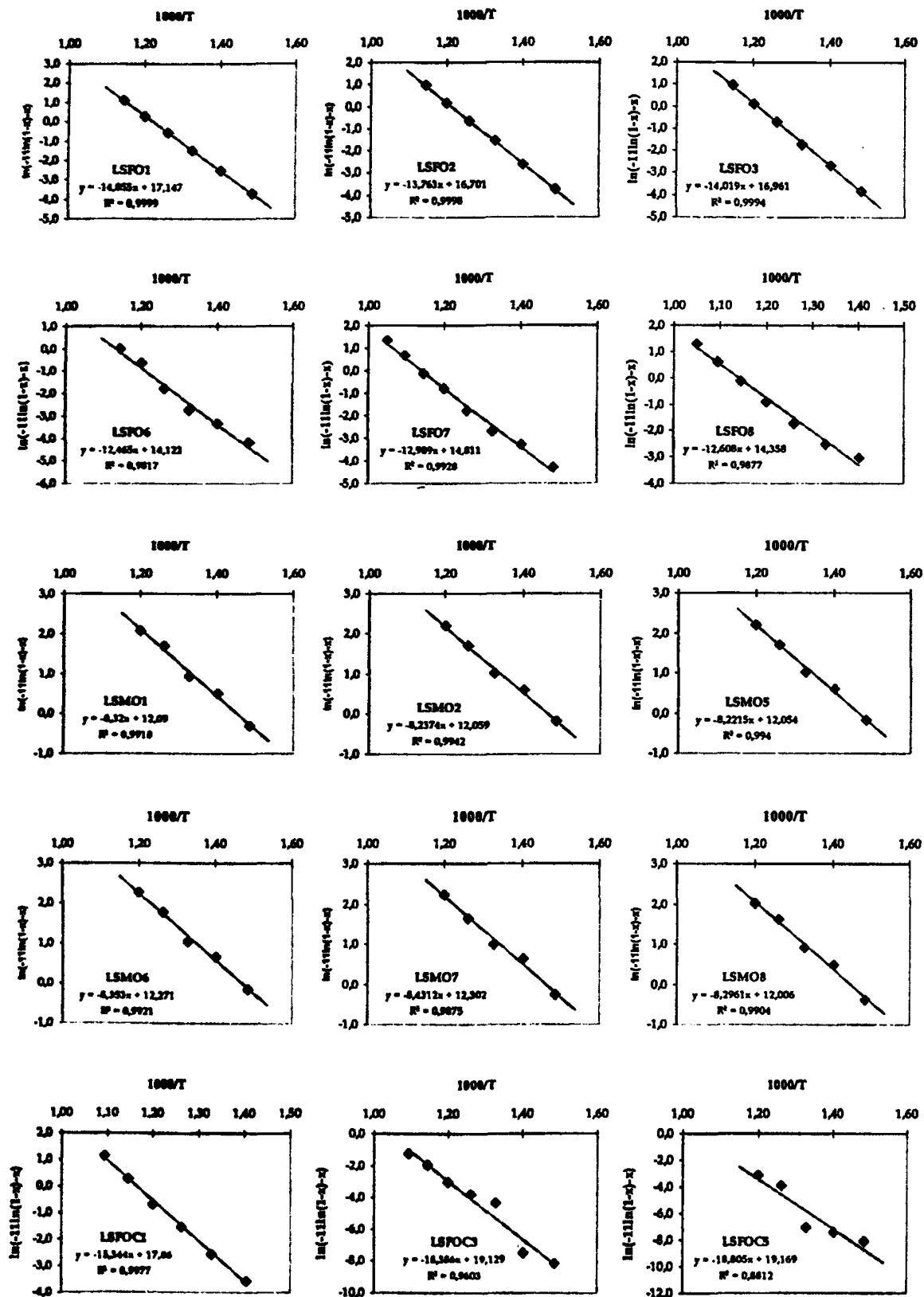
³²¹ Belessi V.C., Ladavos A.K., Pomonis P.J., "Methane Combustion on La-Sr-Ce-Fe-O Mixed Oxides: Bifunctional Synergistic Action of SrFeO_{3-x} and CeO_x Phases", *Appl. Cat. B* 31 (2001) 183

³²² Kivana D., Vaillancourt J., Kirchnerova J., Chaouki J., "Combustion of Methane over $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ Prepared by Freeze-Drying", *Appl. Cat. A* 109 (1994) 181



Σχήμα 3.33 Τυπικά διαγράμματα $\ln(-\ln(1-x))$ σαν συνάρτηση του $1000/T$ για την αντίδραση I. Από την κλίση της καμπύλης υπολογίζεται η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης.





Σχήμα 3.34 Τυπικά διαγράμματα $\ln(-11\ln(1-x)-x)$ σαν συνάρτηση του $1000/T$ για την αντίδραση II. Από την κλίση της καμπύλης υπολογίζεται η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης.

Πίνακας 3.9 Οι υπολογιζόμενες φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για την οξείδωση του μεθανίου.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Ea (kJ/mol)	
	Αντίδραση I	Αντίδραση II
LSFO		
LaFeO _{3±δ}	71,9	116,9
La _{0.85} Sr _{0.15} FeO _{3±δ}	71,9	114,4
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3±δ}	72,0	116,6
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3±δ}	72,2	119,8
La _{0.4} Sr _{0.6} FeO _{3±δ}	72,1	105,1
La _{0.3} Sr _{0.7} FeO _{3±δ}	69,1	103,6
La _{0.2} Sr _{0.8} FeO _{3±δ}	76,0	108,0
La _{0.1} Sr _{0.9} FeO _{3±δ}	72,5	104,8
LSMO		
LaMnO _{3±δ}	86,3	69,2
La _{0.85} Sr _{0.15} MnO _{3±δ}	84,7	68,5
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO _{3±δ}	75,9	67,9
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO _{3±δ}	76,5	62,7
La _{0.4} Sr _{0.6} MnO _{3±δ}	81,3	68,4
La _{0.3} Sr _{0.7} MnO _{3±δ}	80,0	69,4
La _{0.2} Sr _{0.8} MnO _{3±δ}	84,4	70,1
LSFOC		
LaFeO _{3±δ} Cl _σ	112,0	127,6
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3±δ} Cl _σ	120,2	139,5
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3±δ} Cl _σ	109,9	152,9
La _{0.4} Sr _{0.6} FeO _{3±δ} Cl _σ	113,5	138,9
La _{0.2} Sr _{0.8} FeO _{3±δ} Cl _σ	117,5	156,3

Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η συζήτηση σχετικά με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων. Τα επι μέρους, καθώς και τα γενικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον κύκλο των πειραμάτων και αναφέρονται στα χαρακτηριστικά της δομής των υλικών και τις επιφανειακές και καταλυτικές ιδιότητες αυτών συνοψίζονται στα Συμπεράσματα που ακολουθούν.



Γενικά Συμπεράσματα - Προοπτικές

Σκοπό της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η παρασκευή τριών ομάδων περοβοκιτικών οξειδίων, ο χαρακτηρισμός των υλικών και η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς αυτών. Η παρασκευή πραγματοποιήθηκε μέσω αντίδρασης των νιτρικών αλάτων των μετάλλων La, Sr και Fe σε στερεά κατάσταση για την ομάδα με γενικό τύπο $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}$, με νιτρικά άλατα La, Sr και Mn για τη δεύτερη ομάδα $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}$ και με χλωριούχα άλατα La, Sr και νιτρικό σίδηρο για την τρίτη ομάδα με γενικό τύπο $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}Cl_δ$. Η μελέτη των υλικών πραγματοποιήθηκε με *περίθλαση ακτίνων-Χ* και *ανάλυση Rietveld* των αποτελεσμάτων για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων, με *φασματοσκοπία Mössbauer* για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων του Fe και *ιωδομετρική ανάλυση* για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης του Mn. Η επιφανειακή υφή των υλικών μελετήθηκε με *ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)* ενώ πειράματα *θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου* διεξήχθησαν σε σύστημα θερμικής ανάλυσης. Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε σε τρεις αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (*αναγωγή NO από CO, οξείδωση του CH₄ και αναγωγή του N₂O με CH₄*). Τα αποτελέσματα των καταλυτικών

πειραμάτων ερμηνεύτηκαν με βάση τα χαρακτηριστικά της δομής των υλικών και συνδέθηκαν με την ικανότητα προσρόφησης - εκρόφησης οξυγόνου από τα δείγματα.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό και τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών είναι τα ακόλουθα:

Περοβοκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

☞ Σε όλα τα δείγματα της σειράς αυτής παρατηρήθηκαν περοβοκιτικές φάσεις LaFeO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και SrFeO_{3-x} , ενώ ανιχνεύθηκαν και άλλες κρυσταλλικές φάσεις ($\text{La}(\text{OH})_3$ και La_2O_3 για τα υλικά με $x \leq 0,3$ και SrLaFeO_4 για τις τιμές $0,4 \leq x \leq 0,7$). Είναι χαρακτηριστική η μετάβαση από τη φάση LaFeO_3 προς τη φάση SrFeO_{3-x} καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La με Sr. Η ανάλυση *Rietveld* των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η περοβοκιτική φάση παρουσιάζει ορθορομβική συμμετρία για $0 \leq x \leq 0,3$ και εξαγωνική για $x \geq 0,4$ με τις διαστάσεις της κυψελίδας να μειώνονται κατά τη μετάβαση από το λιγότερο προς το περισσότερο υποκατεστημένο με Sr δείγμα.

☞ Η μελέτη των υλικών με φασματοσκοπία *Mössbauer* σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έδειξε ότι στο μη υποκατεστημένο υλικό LSFO1 ο σίδηρος εμφανίζεται μόνο ως τρισθενής, ενώ με βαθμιαία υποκατάσταση του La^{3+} με Sr^{2+} ο σίδηρος υπάρχει σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Fe^{3+} και Fe^{4+}). Το ποσοστό του Fe^{4+} εμπεριέχεται στην κρυσταλλική φάση SrFeO_{3-x} και αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x φθάνοντας σε μέγιστη τιμή 95%.

☞ Τα υλικά εκροφούν και επαναπροσροφούν με τρόπο αντιστρεπτό ποσότητες οξυγόνου οι οποίες αυξάνουν καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης. Η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια: σε χαμηλές θερμοκρασίες (300-400 °C) εκροφάται ασθενώς προσροφημένο στην επιφάνεια οξυγόνο (α -τύπου) ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (800 °C) εκροφάται οξυγόνο προερχόμενο από το κρυσταλλικό πλέγμα του καταλύτη (β -τύπου). Για τα υλικά με $x < 0,8$ το εκροφούμενο οξυγόνο είναι κυρίως α -τύπου.

☞ Στην αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ σημαντική μετατροπή επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες > 400 °C, όπου η εκλεκτικότητα σε N_2 είναι πάντα 90-100%. Η παραγωγή N_2O ελαττώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης La από Sr και η μέγιστη παραγωγή παρατηρείται σε συνεχώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί η πορεία $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες



η αντίδραση προχωρεί κατά κύριο λόγο μέσω της πορείας $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$. Η βαθμιαία μετάβαση από την πρώτη πορεία προς τη δεύτερη παρατηρείται σε $\Theta > 350^\circ C$. Η δραστηριότητα μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου Sr και επομένως με την αύξηση του Fe^{4+} επειδή το σύστημα γίνεται πιο σταθερό (αύξηση του $d(-\Delta H_M^\circ)$) και πραγματοποιείται πιο δύσκολα ο απαραίτητος για τα βήματα προσρόφησης-εκρόφησης κύκλος $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$.

☞ Για την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου, η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La από Sr και επομένως καθώς αυξάνεται το εκροφούμενο οξυγόνο στα δείγματα. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι σε δείγματα που εκροφούν μεγάλη ποσότητα οξυγόνου, είναι δύσκολη η επανασοξείδωση της επιφάνειάς τους με αποτέλεσμα τα δείγματα αυτά να εμφανίζονται λιγότερο δραστικά σε αντιδράσεις οξείδωσης

☞ Στην αντίδραση αναγωγής του N_2O με CH_4 , η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης και άρα με την αύξηση του εκροφούμενου οξυγόνου. Δηλαδή οι καταλύτες που έχουν την ικανότητα να προσροφήσουν οξυγόνο από την αέρια φάση ή/και να διαθέσουν οξυγόνο από το πλέγμα για την αντίδραση, παρουσιάζουν μειωμένη δραστηριότητα λόγω δυσκολίας επανασοξείδωσης της επιφάνειας.

Περοβοκιτική σειρά $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

☞ Στα δείγματα της σειράς αυτής με βαθμό υποκατάστασης $x \leq 0,6$ πιστοποιήθηκε η παρουσία περοβοκιτικής φάσης $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ με ρομβοεδρική συμμετρία για το μη υποκατεστημένο με Sr υλικό και εξαγωνική συμμετρία για τα υπόλοιπα με συνεχώς ελαττούμενες διαστάσεις κυψελίδας καθώς αυξάνεται το x . Ίχνη της φάσης $La(OH)_3$ προσδιορίστηκαν για τα υλικά με $x \leq 0,3$ και μικρό ποσοστό της φάσης Sr_2MnO_4 για τα υλικά με $0,4 \leq x \leq 0,9$. Τα τελευταία τρία υλικά αυτής της σειράς παρουσίασαν μίγμα των περοβοκιτικών φάσεων $LaMnO_3$ και $SrMnO_3$.

☞ Με ιωδομετρία προσδιορίστηκε το ποσοστό του Mn σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Mn^{3+} , Mn^{4+}) και βρέθηκε ότι αύξηση του βαθμού υποκατάστασης x οδηγεί σε αύξηση του % Mn^{4+} στα δείγματα μέχρι την τιμή 50%. Υπολογισμός της παραμέτρου δ που εκφράζει την περίσσεια ή το έλλειμμα οξυγόνου στα δείγματα έδειξε ότι αύξηση του x οδηγεί σε μετάβαση από μια κατάσταση με πλεόνασμα

οξυγόνου στη δομή (θετικές τιμές δ) σε μια κατάσταση με έλλειμμα οξυγόνου (αρνητικές τιμές δ).

☞ Το μη υποκατεστημένο δείγμα LSMO1 εμφανίζει σημαντική ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου β -τύπου. Η υποκατάσταση με Sr οδηγεί σε μείωση του συνολικού εκροφούμενου οξυγόνου και παρατηρείται ελάττωση της β -κορυφής με ταυτόχρονη αύξηση της κορυφής που αντιστοιχεί σε α -οξυγόνο. Όμως για βαθμό υποκατάστασης $x > 0.8$ παρατηρείται εκρόφηση διπλάσιας ποσότητας οξυγόνου σε σχέση με το υλικό LSMO1 που εκροφάται σχεδόν αποκλειστικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (150-250 °C), είναι δηλαδή οξυγόνο α -τύπου, ενώ δεν παρατηρείται σημαντική β -κορυφή.

☞ Τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ στην αντίδραση αναγωγής NO από CO όσον αφορά το μηχανισμό και τη μείωση της δραστηριότητας με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης. Η δραστηριότητά τους όμως είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα υλικά του Fe αλλά συγκρίσιμη με εκείνη αντίστοιχων καταλυτών της διεθνούς βιβλιογραφίας.

☞ Για την κινητική μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης NO+CO πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με κατάλληλη εξίσωση ταχύτητας. Υπολογίστηκαν οι τιμές των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και οι ενθαλπίες προσρόφησης των NO και CO.

☞ Οι καταλύτες παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για την οξείδωση του CH_4 σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Στην περιοχή $400 < \Theta < 520$ °C η δραστηριότητα των καταλυτών αυξάνεται με την αύξηση του x επειδή η διεργασία είναι υπερφασική (*superfacial*) και συμμετέχει α -οξυγόνο που αυξάνεται στα δείγματα με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης. Αντίθετα, για θερμοκρασίες αντίδρασης $\Theta > 600$ °C η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης επειδή η οξείδωση του μεθανίου λαμβάνει χώρα με ενδοφασικό μηχανισμό (*intrafacial*), και συμμετέχει στην αντίδραση β -οξυγόνο, το οποίο ελαττώνεται με αύξηση του x .

☞ Η αντίδραση $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{προϊόντα}$ είχε αρκετά μικρότερη απόδοση σε σχέση με την αντίδραση $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{προϊόντα}$ κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης.



Περοβοκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$

☞ Αντίθετα με τις δύο προηγούμενες ομάδες των περοβοκτιών, εδώ επιτεύχθηκε η σύνθεση *καθαρής περοβοκτικής φάσης* με ρομβοεδρική συμμετρία για το υλικό LSFOCl και εξαγωνική για τα υλικά LSFOC2 και LSFOC3. Οι διαστάσεις της κυψελίδας a , b , c για τα εξαγωνικά συστήματα εμφανίζονται μικρότερες καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης x . Για τα επόμενα δείγματα της σειράς ταυτοποιήθηκαν και άλλες φάσεις ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ και $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$).

☞ Στο μη υποκατεστημένο υλικό, σύμφωνα με τη φασματοσκοπία *Mössbauer*, ο σίδηρος εμφανίζεται μόνο ως Fe^{3+} ενώ με υποκατάσταση του La με Sr εμφανίζονται δύο οξειδωτικές καταστάσεις, όπως και στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Σημαντική όμως διαφορά αποτελεί το ότι η μέγιστη ποσότητα Fe^{4+} που προσδιορίστηκε ήταν μόλις 22%.

☞ Τα πειράματα O_2 /TPD έδειξαν ότι το εκροφούμενο οξυγόνο αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός υποκατάστασης του La^{3+} από Sr^{2+} . Τα διαδοχικά βήματα προσρόφησης-εκρόφησης οξυγόνου χαρακτηρίζονται και εδώ από την αντιστρεπτή τους φύση ενώ παρατηρείται μόνο κορυφή εκρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή τα υλικά αυτής της σειράς εκροφούν μόνο β -οξυγόνο.

☞ Στην οξείδωση του CH_4 οι καταλύτες της σειράς αυτής παρουσιάζουν *μειωμένη δραστηριότητα* σε σχέση με τις δύο άλλες ομάδες. Πιθανή αιτία αποτελεί η παρουσία καθαρών κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα και οι μειωμένες κενότητες που προκαλεί η υποκατάσταση La^{3+} από Sr^{2+} με αποτέλεσμα την απουσία ατελειών στην επιφάνεια του καταλύτη που θα ευνοούσαν τα βήματα προσρόφησης - εκρόφησης οξυγόνου και άρα την απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης. Μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες η δραστηριότητα των καταλυτών αυτών προσεγγίζει τα επίπεδα δραστηριότητας των δύο άλλων ομάδων επειδή τα δείγματα αυτά διαθέτουν β -οξυγόνο. Η δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης ενώ για $\Theta \geq 720^\circ\text{C}$ παρατηρείται η αντίστροφη συμπεριφορά γιατί τότε ενεργοποιείται το β -οξυγόνο και μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζει ο καταλύτης που διαθέτει περισσότερο οξυγόνο αυτού του τύπου.

☞ Στην αντίδραση αναγωγής του N_2O με CH_4 , η δραστηριότητα των καταλυτών μειώνεται με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης και άρα με την αύξηση του εκροφούμενου οξυγόνου. Δηλαδή οι καταλύτες που έχουν την ικανότητα να

προσροφήσουν οξυγόνο από την αέρια φάση ή/και να διαθέσουν οξυγόνο από το πλέγμα για την αντίδραση, παρουσιάζουν μειωμένη δραστικότητα λόγω δυσκολίας επαναοξειδωσης της επιφάνειας.

Μελλοντικές προοπτικές

Ενδιαφέροντα θέματα για περαιτέρω μελέτη που τέθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι τα ακόλουθα:

- ☉ Η σύνθεση υλικών ανάλογης σύστασης με μεθόδους παρασκευής (π.χ. συγκαταβύθιση με $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ και υπερκρίσιμη ξήρανση) που επιτυγχάνουν υψηλή ειδική επιφάνεια των τελικών στερεών ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη δραστικότητα σε καταλυτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- ☉ Η διπλή υποκατάσταση του μετάλλου στην Α θέση (La^{3+}) των περοβοκιτικών οξειδίων LaFeO_3 από Sr^{2+} και Ce^{4+} με στόχο την επίτευξη τριών οξειδωτικών καταστάσεων του Fe (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+}). Η μέθοδος παρασκευής θα πρέπει να τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε να περιλαμβάνει και προσθήκη μεταλλικού Fe, εκτός από τα νιτρικά άλατα των μετάλλων, ως αρχικού αντιδραστηρίου και θέρμανση σε αδρανείς συνθήκες.
- ☉ Η επίδραση της διπλής υποκατάστασης στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών, στην ικανότητα εκρόφησης οξυγόνου και κυρίως στην καταλυτική τους συμπεριφορά σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.
- ☉ Η λεπτομερής διερεύνηση του μηχανισμού προσρόφησης - εκρόφησης οξυγόνου ή/και άλλων μορίων (NO , SO_2 , CO_2) στην επιφάνεια των καταλυτών.
- ☉ Η σταθεροποίηση των περοβοκιτικών οξειδίων σε μονόλιθους και η μελέτη αυτών υπό πραγματικές συνθήκες επεξεργασίας καυσαερίων σε πετρελαιοκινητήρες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση άκαυστων υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου.



Περίληψη στην αγγλική γλώσσα

The subject of the present thesis was the synthesis of three series of perovskite-type mixed oxides, the characterization of the solids and the study of their catalytic behavior. The solids were prepared via solid state reaction of nitrate salts of the metals La, Sr and Fe for the first group of solids with general formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}$, of nitrate salts of the metals La, Sr and Mn for the second group $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ and of chloride salts of La, Sr and iron nitrate for the third group with general formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3+\delta}\text{Cl}_\delta$. The final solids were characterized by *X-Ray Diffraction* and *Rietveld Analysis* for the determination of the crystal phases, by *Mössbauer Spectroscopy* for the quantification of the iron-containing phases and by *Iodometry* for the determination of the oxidation state of Mn in the solids. The textural features of the solids were studied with *Scanning Electron Microscopy (SEM)* while experiments of *Temperature Programmed Desorption of Oxygen* were carried out in a thermal analysis system. The catalytic behavior of the solids was studied in three reactions of environmental interest (*reduction of NO by CO, oxidation of CH₄ and reduction of N₂O by CH₄*). The catalytic experiments results were combined with the structural characteristics of the

solids and were correlated with the ability of the solids to adsorb and desorb oxygen reversibly.

The main conclusions can be summarized as follows:

Group $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$

☞ In all solids of this group the main crystal phases determined were the perovskite phases LaFeO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and SrFeO_{3-x} , while other phases also determined in traces were $(\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 for $x \leq 0,3$ and SrLaFeO_4 for $0,4 \leq x \leq 0,7$). The transition from the rich in La phase LaFeO_3 towards the rich in Sr phase SrFeO_{3-x} is obvious during the increase of substitution of La by Sr. *Rietveld* analysis showed that perovskite phase is orthorhombic in the range $0 \leq x \leq 0,3$ and hexagonal for $x \geq 0,4$ while a , c cell parameters decrease with increasing degree of substitution.

☞ *Mössbauer* Spectroscopy in RT showed that the non-substituted solid LSFO1 contains only Fe^{3+} , while the gradual substitution of La^{3+} by Sr^{2+} leads to a mixed-valence state (Fe^{3+} and Fe^{4+}). Fe^{4+} exists in the crystal phase SrFeO_{3-x} and increases gradually when x increases reaching the maximum value of 95%.

☞ All solids desorb and readsorb reversibly a large amount of oxygen which increases with increasing x . Desorption occurs in two stages: in low T (300-400 °C) the desorbed oxygen corresponds to weakly bonded oxygen to the surface (α -type) while in high T (800 °C) the desorbed oxygen comes from the catalyst bulk (β -type). In the range $0 < x < 0.8$ desorbed oxygen is predominantly of α -type.

☞ In NO+CO reaction high degrees of conversion are reached for temperatures higher than 400 °C, where the selectivity to N_2 is always 90-100%. Production of N_2O decreases with increasing degree of substitution of La by Sr and maximum production is observed in higher temperatures. In low T reaction proceeds mostly according to the route $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$ while in high T it follows route $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$. The transition from the first route to the second one is observed at $T > 350^\circ\text{C}$. The activity declines with increasing Sr content and therefore with increasing Fe^{4+} because the system becomes more stable (increment of $d(-\Delta H_{M^{\circ}O})$) and the active centers Fe^{n+} ($n = 3, 4$) suffer with difficulty the cycle $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ necessary for the adsorption-desorption steps.



☞ In the oxidation of methane, the *activity declines with increasing degree of substitution* of La by Sr and therefore with increasing quantity of desorbed oxygen. This behavior is attributed to the fact that in samples which desorb large quantities of oxygen, their surface cannot be easily reoxidized and as a result these samples appear less active in oxidation reactions.

☞ In the reduction of N_2O by CH_4 , the activity declines when x increases and therefore when desorbed oxygen increases. Thus the catalysts with increased ability to adsorb oxygen from the gas phase or to offer oxygen from the bulk of the solid for the reaction, are less active because of difficulty in reoxidation of their surface.

Group $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

☞ The perovskite phases $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ detected in the samples with degree of substitution $x \leq 0,6$ which were rhombohedral for the non-substituted sample and hexagonal for the rest of the samples with a characteristic decreasing cell parameters with increasing x . Traces of $La(OH)_3$ were also detected in samples with $x \leq 0,3$ while a small percentage of the phase Sr_2MnO_4 was determined in samples with degree of substitution x in the range $0,4 \leq x \leq 0,9$. The last three samples of this series were proved to consist of a mixture of $LaMnO_3$ και $SrMnO_3$.

☞ Iodometry used to determine the oxidation state of Mn (Mn^{3+} , Mn^{4+}) in the samples showed that increase of the degree of substitution x leads to increase of % Mn^{4+} reaching the value of 50% in the last sample of the series. The parameter δ which expresses the oxygen excess or deficiency in the samples $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ was also calculated and it was shown that increase of x results in a transition from a state with oxygen excess (*positive values of δ*) to a deficient in oxygen state (*negative values of δ*).

☞ The non-substituted sample LSMO1 showed an appreciable quantity of desorbed oxygen of β -type. Substitution of La by Sr leads to a decrease of the totally desorbed oxygen while decrease of β -peak and increase of the peak corresponding to α -oxygen are observed. However for samples with $x > 0,8$ desorption of double quantity of oxygen is observed, compared to the sample LSMO1, which is desorbed almost exclusively at low temperatures (150-250 °C) and corresponds to α -type oxygen. For these samples no β -peak was apparent.

☞ The samples $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ show the same trend with the samples $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ in the reaction $\text{NO}+\text{CO}$, as far as the mechanism followed and the decrease of activity with increasing x are concerned. Their activity is however lower compared to the corresponding samples of the first group but comparable to the activity of similar solids in the literature.

☞ A kinetic analysis of the reaction $\text{NO}+\text{CO}$ was carried out by simulating the experimental data with an appropriate rate equation based on two terms, one for low and one for high temperatures. The true activation energies in low and high temperatures as well as the heats of adsorption of NO and CO were estimated.

☞ These catalysts showed a different behavior for the oxidation of methane at low and high temperatures. First, in the range $400 < T < 520$ °C the activity of the catalysts increases when x increases because the reaction is *superficial* and involves α -oxygen which increases with increasing x . On the contrary, for $T > 600$ °C the activity declines when x increases. Then the reaction takes place with an *intrafacial mechanism*, where β -oxygen participates, and this type of oxygen decreases when x increases.

☞ The catalysts of this series showed apparently lower activity for the reaction using N_2O for the oxidation of methane, $\text{CH}_4+\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{products}$, compared to the reaction $\text{CH}_4+\text{O}_2 \rightarrow \text{products}$ especially at low temperatures. The activity of the catalysts decreases for the samples with increases Sr content.

Group $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$

☞ In contrast to the previous two groups of solids, in this group the formation of pure perovskite phases was achieved in the samples LSFOC1, LSFOC2 and LSFOC3. This phase was rhombohedral for the sample LSFOC1 and hexagonal for the LSFOC2 LSFOC3. The cell parameters a , b , c of the hexagonal systems decrease with increasing x . For the other samples of the series having high Sr content, other crystal phases were also detected ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ και $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$).

☞ In non-substituted solid LSFOC1, according to *Mössbauer* spectroscopy, iron only appears as Fe^{3+} while substitution of La by Sr leads to the presence of two states of iron ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$), like in samples $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. However the maximum value of % Fe^{4+} determined in these samples was only 22%.



☞ O_2 /TPD experiments showed that the desorbed oxygen increases when the substitution of La^{3+} by Sr^{2+} increases. The adsorption - desorption steps were reversible as they were in other groups too. Oxygen is only desorbed at high temperatures and so it can be named after as β -oxygen.

☞ In oxidation of CH_4 these catalysts showed *lower activity* compared to the samples $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ and $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$. This can be attributed to the fact that the pure crystal phases in the samples, and the resulted fewer oxygen vacancies created by the substitution of La^{3+} by Sr^{2+} , lead to limited defects on the catalyst surface which would favor the adsorption - desorption steps and therefore the total performance of the catalyst. Only at high temperatures the activity of these catalysts can be compared with that of the catalysts of the first and second group because these samples accomodate β -oxygen. At low temperatures the activity declines with increasing x while for $T \geq 720$ °C the opposite is true and more active is the catalyst possessing more β - oxygen.

- ☞ In the reduction of N_2O with CH_4 , the activity of the catalysts declines when x increases and therefore when desorbed oxygen increases. Thus, catalysts which have the ability to adsorb oxygen from the gas phase and/or to dispose oxygen from the bulk, show low activity because of inability to reoxidize rapidly their surface.