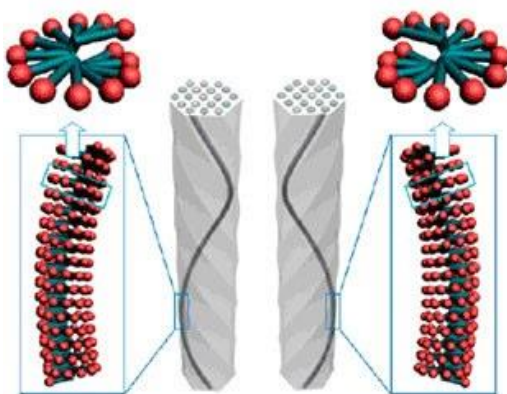




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**



Ελένη Θ. Τσαούση
Χημικός

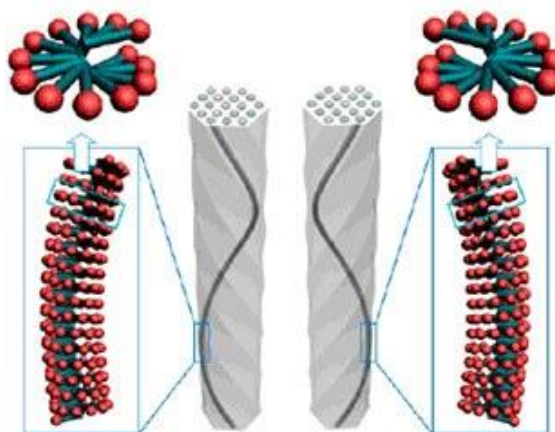
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2015



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**



Ελένη Θ. Τσαούση
Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2015

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής
Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή
των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:781^Α/05-03-2010

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Πομώνης Φίλιππος, Καθηγητής.

Μέλη:

Βαϊμάκης Τιβέριος, Καθηγητής.

Πετράκης Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 837^Α/16-02-2012

Θέμα: «Ανάπτυξη Προηγμένων, Νανοδομημένων Καταλυτικών Υλικών για Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 918^Α/23-10-15

1. Καθηγητής Πομώνης Φίλιππος (Επιβλέπων Καθηγητής).
2. Καθηγητής, Βαϊμάκης Τιβέριος.
3. Αναπληρωτής Καθηγητής, Πετράκης Δημήτριος.
4. Καθηγήτρια, Λεμονίδου Αγγελική.
5. Αναπληρωτής Καθηγητής, Τριανταφυλλίδης Κων/νος.
6. Αναπληρωτής Καθηγητής, Τρικαλίτης Παντελής
- 7.Επίκουρος Καθηγητής, Αρματάς Γεράσιμος.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 20-11-2015

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου

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



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	iv
Abstract.....	vii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1.1 Περοβσκίτες.....	1
1.1.1 Δομή και Ιδιότητες	1
1.1.2 Σύνθεση Περοβσκιτών	3
1.1.2.1 Μέθοδος παρασκευής στερεού-στερεού	5
1.1.2.2 Μέθοδος παρασκευής υγρού-στερεού.....	6
1.2 Οργανωμένα Μεσοπορώδη Υλικά	7
1.2.1 Χρήση πολυηλεκτρολυτών για ανάπτυξη οργανωμένων συστημάτων	13
1.3 Ενσωμάτωση μετάλλων σε οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά	15
1.4 Μέθοδοι παρασκευής σπειροειδούς σίλικας.....	18
1.5 Ετερογενής Κατάλυση	21
1.5.1 Καταλυτικές εφαρμογές περοβσκιτών	22
1.5.2 Καταλυτικές εφαρμογές οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών	22
1.5.3 Καταλυτικές αντιδράσεις απαζώτωσης.....	23
1.6 Σκοπός της διατριβής.....	27
Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	35
2.1 Περιγραφή μεθόδων παρασκευής	35
2.1.1 Σύνθεση υποστηριζόμενων μεσοπορωδών υλικών με περοβσκίτες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης	37
2.1.2 Σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας	40

2.1.3	Σύνθεση υποστηριζόμενων περοβσκίων σε σπειρόμορφη σίλικα	42
2.2	Τεχνικές Χαρακτηρισμού	43
2.2.1	Θεωρητικό Μέρος	43
2.2.1.1	Περίθλαση Ακτίνων Χ	43
2.2.1.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	46
2.2.1.3	Ποροσιμετρία Αζώτου (N ₂)	49
2.2.2	Χαρακτηρισμός Υλικών – Αποτελέσματα - Συζήτηση	52
2.2.2.1	Υποστηριζόμενοι περοβσκίτες που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση	52
2.2.2.2	Σπειρόμορφη σίλικα	68
2.2.2.3	Υποστηριζόμενοι περοβσκίτες σε σπειρόμορφη σίλικα	74
2.2.3	Βασικά Συμπεράσματα- Προοπτικές	86
	Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου	87
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	89
3.1	Καταλυτική μελέτη υλικών	89
3.2	Διάσπαση του Πρωτοξειδίου του Αζώτου (N ₂ O)	90
3.2.1	Κινητική μελέτη της διάσπασης του N ₂ O	100
3.3	Αναγωγή του NO από CO	107
3.3.1	Αποτελέσματα – Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO	107
	Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου	123
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	124
4.1	Συμπεράσματα	124
4.2	Μελλοντικές Προοπτικές	126

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Φ. Ι. Πομώνη. Η εργασία έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ: “Υλικά προηγμένης αρχιτεκτονικής σε meso - κλίμακα για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές NANOMESO”.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Φίλιππο Πομώνη ο οποίος υπέδειξε το θέμα της διδακτορικής διατριβής, καθώς επίσης και για την άριστη συνεργασία καθ’ όλη τη διάρκεια της διατριβής και την ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε από επιστημονικής άποψης.

Επιπλέον, ευχαριστώ τα μέλη της Τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Τιβέριο Βαϊμάκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Πετράκη για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για την άριστη συνεργασία και τις ουσιαστικές συζητήσεις που είχα μαζί τους σε διάφορα επιστημονικά θέματα.

Ε. Θ. Τσαούση

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του προγράμματος ΘΑΛΗΣ και έχει ως αντικείμενο τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας υποστηριζόμενων περοβσκιτικών υλικών σε οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά.

Τόσο οι περοβσκίτες όσο και τα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά είναι δυο κατηγορίες ενώσεων με έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για διάφορους τομείς, της Χημείας, της Φυσικής και της Τεχνολογίας. Ο κύριος λόγος είναι οι ενδιαφέρουσες φυσικές και οι χημικές τους ιδιότητες καθώς επίσης και το ευρύ φάσμα εφαρμογών τους.

Οι περοβσκίτες έχουν το γενικό τύπο ABO_3 , όπου Α και Β είναι μέταλλα τα οποία μπορεί να είναι μονοσθενή, δισθενή, ή ακόμα και τρισθενή και να εμφανίζονται σε διάφορους συνδυασμούς (π.χ $A^{+2}B^{+4}O_3$, $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+3}B^{+3}O_3$), με τον περιορισμό $r_A > 0.09$ nm και $r_B > 0.051$ nm. Οι περοβσκίτες είναι υλικά με αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα και θεωρούνται πιθανοί αντικαταστάτες των δαπανηρών ευγενών μετάλλων σε διάφορα καταλυτικά συστήματα. Εκτός από την καταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζουν, τα περοβσκιτικά στερεά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διηλεκτρικά, ενώ ένα από τα σημαντικά τους πλεονεκτήματα είναι η υπεραγωγιμότητα κάποιων από αυτά που εμφανίζουν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.

Τα μεσοπορώδη υλικά βρίσκονται στο επίκεντρο της ερευνητικής δραστηριότητας κυρίως από τη δεκαετία του '90 και μετά όπου και επιτεύχθηκε από ερευνητές της Mobil για πρώτη φορά η σύνθεση μιας ομάδας οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών, τα γνωστά MCM (Mobil Composition of Matter). Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες διαχωρισμού ή ως υποστρώματα για την ακινητοποίηση ενζύμων ή ομογενών καταλυτών. Επιπλέον, τα μεσοπορώδη υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες ή υποστηρικτικά καταλυτών, καθώς διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια, ενώ το σχετικά μεγάλο μέγεθος πόρων τους επιτρέπει να ενσωματώνουν εύκολα μεγάλα μόρια στη δομή.

Στην παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε αρχικά η σύνθεση δυο ομάδων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών και στη συνέχεια η ενσωμάτωση περοβσκιτών σε αυτά χρησιμοποιώντας τα πρώτα ως υποστηρικτικά. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει ανόργανα μεσοπορώδη υλικά στα οποία έγινε εισαγωγή των περοβσκιτών $x\%$ LaCoO_3 , $x\%$ LaFeO_3 , $x\%$ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ σε ποσοστά $x\% = 10, 20, 30, 50$. Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει αρχικά την επιτυχή σύνθεση σπειροειδούς σίλικας και στη συνέχεια εμποτισμό αυτής με περοβσκίτες που χρησιμοποιήθηκαν και στην πρώτη ομάδα στα ίδια ποσοστά. Σκοπός ήταν η χρήση των υλικών αυτών ως καταλυτών στην αντίδραση της αναγωγής του NO από το CO καθώς και στην καταλυτική διάσπαση του πρωτοξειδίου του αζώτου (N_2O). Επιπλέον, όσον αφορά τη δεύτερη ομάδα υλικών, ένα από τα στοιχεία που τέθηκαν ήταν και η διατήρηση της ελικοειδούς δομής της σίλικας μετά την ενσωμάτωση των περοβσκιτικών οξειδίων.

Η σύνθεση της πρώτης ομάδας υλικών βασίστηκε στη χρήση ενός κατιονικού επιφανειοδραστικού του C_{16}TAB και του πολυακρυλικού οξέος. Το πολυακρυλικό οξύ έχει τη δυνατότητα να συμπλέκεται με τα κατιονικά επιφανειοδραστικά σχηματίζοντας οργανωμένες μεσοδομές. Ως πηγή πυριτίου χρησιμοποιήθηκε το TEOS . Η ενσωμάτωση των περοβσκιτών στη μεσοδομή έγινε με τον εμποτισμό των μετάλλων υπό μορφή νιτρικών αλάτων.

Για τη δεύτερη ομάδα υλικών, αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας χρησιμοποιώντας το κατιονικό επιφανειοδραστικό C_nTAB (C_{16}TAB ή C_{18}TAB), το ανιονικό επιφανειοδραστικό SDS και το συμπολυμερές Pluronic P123 . Ως πηγή πυριτίου χρησιμοποιήθηκε το TMOS . Η προσθήκη των περοβσκιτικών οξειδίων έγινε με εμποτισμό, ενώ ως μέσο συμπλοκοποίησης χρησιμοποιήθηκε το κιτρικό οξύ.

Τα παρασκευασθέντα υλικά χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD) τόσο σε χαμηλές γωνίες, για να προσδιοριστεί ο σχηματισμός της μεσοπορώδους δομής, όσο και σε υψηλές γωνίες για τον εντοπισμό των περοβσκιτικών φάσεων. Η δομή των καταλυτών ελέγχθηκε με ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM). Η ειδική επιφάνεια των στερεών μετρήθηκε με ποροσιμετρία αζώτου,

ενώ ο προσδιορισμός της έγινε τόσο με τη μέθοδο BET όσο και με τη μέθοδο του σημείου - I (I - point).

Η καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριζόμενων περοβσκιτικών οξειδίων μελετήθηκε σε δυο αντιδράσεις. Η πρώτη ήταν η καταλυτική διάσπαση του N_2O και η δεύτερη η οξειδοαναγωγική μετατροπή του μονοξειδίου του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα ($NO+CO$). Και οι δυο αυτές αντιδράσεις παρουσιάζουν έντονο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς τα οξείδια του αζώτου (NO_x) αποτελούν έναν από τους κύριους ρύπους της ατμόσφαιρας.

Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται εκτενώς στη συνέχεια. Η παρούσα διατριβή αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση χρησιμοποιώντας πολυακρυλικό οξύ, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σπειροειδούς σίλικας καθώς και η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υποστηριζόμενων περοβσκιτών σε σπειρόμορφη σίλικα. Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την μελέτη της δραστηρότητας των παραπάνω υλικών ως ετερογενών καταλυτών. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο παρατίθενται τα κυριότερα συμπεράσματα καθώς και οι μελλοντικές προοπτικές.

ABSTRACT

In this thesis two series of mesoporous silica supported perovskites catalysts were synthesized, using two different preparation methods, coprecipitation and impregnation method. The first group includes inorganic mesoporous silicate materials loaded with perovskites with general formula $x\%$ LaCoO_3 , $x\%$ LaFeO_3 , $x\%$ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ and $x = 10, 20, 30$ and 50% where $x = \text{total mol metals} / \text{mol Si}$. The second group is based on a successful synthesis of mesoporous chiral silica impregnated with perovskites and $x = 10, 20, 30$ and 50% . The final aim of this job was to use these materials as catalysts in the reaction of reduction of NO by CO and the catalytic decomposition of nitrous oxide N_2O . Moreover, regarding the second group of materials, our scope was to maintain the chiral structure of the silica after the integration with the perovskite oxides.

The preparation of the first group of materials, took place in one-step procedure and includes CTAB and polyacrylic acid (Pac) as a co-structure directing agents. Pac and CTAB are complexed by zip-type mechanism creating the mesophase, which act as a backbone of the structure. The complexion is based on the ionic interaction between the positively charged polar head of CTAB and the carboxyl anion of Pac. On the external surface of this mesophase hydrolysis of TEOS takes place producing negative charged silica oligomers. On the same time amounts of perovskites are introduced in the mesostructure by their complexion with carboxyl group of Pac.

The synthesis of the second group of materials took place in two steps. Firstly, mesoporous silica synthesized using achiral cationic surfactants C_nTAB (C_{16}TAB or C_{18}TAB), anionic SDS and the copolymer Pluronic P123. As source of silicon was used TMOS. In the second stage, perovskites were loaded on the helical silica by the wet impregnation method. The final solids were calcined at 600°C .

The prepared materials were characterized by X – ray diffraction (XRD) at low angles to determine the formation of the mesoporous structure, but also at high angles to identify the perovskite phase. The morphology of the

catalysts was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The specific surface area of the materials was measured by N₂ porosimetry, and the results were analysed using the BET equation and I-point method.

The catalytic behavior of the supported perovskite oxides was studied for two different reactions. The first is the catalytic decomposition of N₂O and the second the redox conversion of nitric oxide by carbon monoxide (NO+CO). Both those reactions have a strong environmental interest as nitrogen oxides (NO_x) are important pollutants in the atmosphere.

All the above are presented in the following three chapters of this thesis. The first chapter includes a literature review. The second chapter deals with the synthesis and characterization of materials prepared by coprecipitation method using polyacrylic acid, as well as the synthesis and characterization of chiral silica and the synthesis and characterization of supported perovskites on chiral silica. Finally, the third chapter includes the study of the catalytic activity of the prepared catalysts.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

1.1.1 Δομή και ιδιότητες

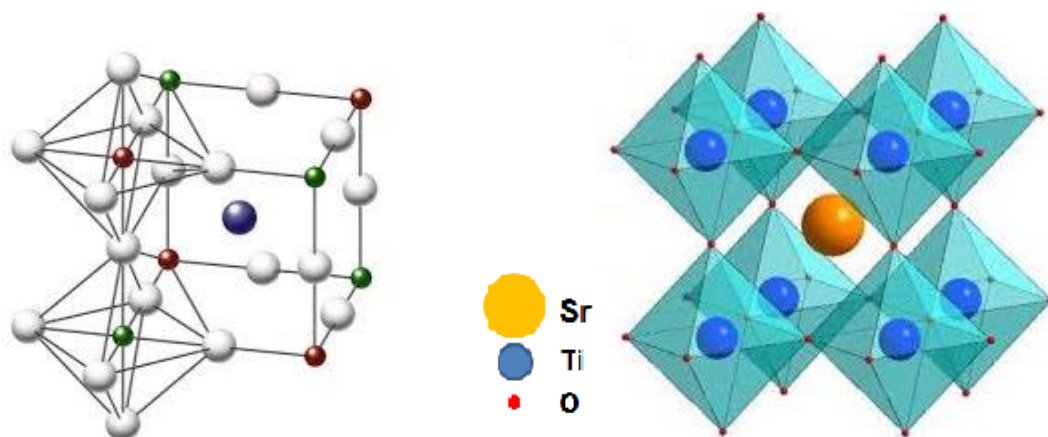
Οι οξειδικοί περοβσκίτες είναι μεικτά μεταλλικά οξείδια με γενικό τύπο ABO_3 , όπου τα A και B αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο κατιόν και ένα μεσαίου μεγέθους κατιόν αντίστοιχα. Ενώσεις τέτοιου τύπου, και συγκεκριμένα η ένωση με σύσταση $CaTiO_3$, αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1839 από το γεωλόγο G.Rose και ονομάστηκαν **περοβσκίτες** προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου Lev Aleksevich von Perovski (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Ο Lev Aleksevich von Perovski.

Τα περοβσκιτικά υλικά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς το υλικό CaSiO_3 αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του γήινου μανδύα [Hazen R., 1988]. Αποτελούν δε αντικείμενο έρευνας από πολλές ερευνητικές ομάδες εξαιτίας των πολλαπλών εφαρμογών τους και της μεγάλης ποικιλίας των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων αυτών μεταξύ των οποίων οι κυριότερες είναι οι μαγνητικές, οι καταλυτικές και οι ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών.

Η ιδανική δομή ενός περοβσκίτη είναι αυτή του κυβικού συστήματος. Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται η δομή ενός ιδανικού περοβσκίτη ABO_3 όπου το A (Sr) είναι το μεγαλύτερο κατιόν με δωδεκαεδρική ένταξη και το B (Ti) είναι ένα μεσαίου μεγέθους κατιόν με οκταεδρική ένταξη ως προς το ανιόν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ιδανικής κυβικής δομής είναι το SrTiO_3 .



Σχήμα 1.1: Αριστερά: Η ιδανική περοβσκιτική δομή για την ένωση SrTiO_3 . Δεξιά: Ένας άλλος τρόπος παρουσίασης της περοβσκιτικής δομής [Bhalla A.S., Ruyan Guo, Rustum Roy, 2000].

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι τα άτομα Ti στη B - θέση είναι τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου και έχουν οκταεδρική συμμετρία ως προς τα οξυγόνα. Τα άτομα Sr στην A - θέση βρίσκονται στο κέντρο του κύβου και εμφανίζουν δωδεκαεδρική συμμετρία. Τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται τοποθετημένα στα μέσα των δώδεκα ακμών του κύβου, σχηματίζοντας οκτάεδρα του τύπου TiO_6 .

Στις ενώσεις ABO_3 , εκτός από γεωμετρικούς περιορισμούς θα πρέπει να ικανοποιείται και η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας, δηλαδή θα πρέπει να ισχύει για τα δυο κατιόντα A^{n+} και B^{m+} : $n+m=6$. Τα κατιόντα A και B

πρέπει να είναι σταθερά σε δωδεκαεδρικό και οκταεδρικό περιβάλλον αντίστοιχα. Για την ιδανική περοβσκιτική δομή πρέπει να ικανοποιείται η ακόλουθη σχέση που συσχετίζει τις ακτίνες των ιόντων A, B και O (βλέπε Σχήμα 1.1).

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

Η ιδανική δομή, όμως, απαντάται σε πολύ λίγες περιπτώσεις ενώ οι περισσότεροι περοβσκίτες εμφανίζουν παραμορφωμένη δομή σε σχέση με την ιδανική. Οι πιο συνηθισμένες παραμορφώσεις είναι η ορθορομβική και η ρομβοεδρική δομή, ενώ πιο σπάνιες είναι η μονοκλινή, η τρικλινή και η τετραγωνική δομή. Το μέτρο της απόκλισης από την ιδανική δομή μπορεί να παρασταθεί από τον «παράγοντα ανοχής t_p », ο οποίος προτάθηκε από τον Goldschmidt [Goldschmidt V.M., 1926] και δίνεται από τη Σχέση 1.2 και προκύπτει φυσικά από τη σχέση 1.1.

$$t_p = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1.2)$$

Τα όρια του μεγέθους της ακτίνας των κατιόντων της δομής ενός περοβσκίτη, τα οποία θα πρέπει να ισχύουν $r_A > 0.09$ nm και $r_B > 0.051$ nm, σχετίζονται φυσικά με τον παράγοντα ανοχής t_p [Devlin H., Harris I., 1984, 23].

Στην περίπτωση της ιδανικής κυβικής δομής ισχύει $t_p = 1$. Στην πραγματικότητα η περοβσκιτική δομή διατηρείται για τιμές $0.75 < t_p < 1$. Για τιμές $t_p > 1$ η επικρατούσα δομή είναι του Ασβεστίτη και του Αραγονίτη ενώ για τιμές μικρότερες $t_p < 0.75$ η δομή σταθεροποιείται σε αυτή του Ιλμενίτη.

1.1.2 Σύνθεση περοβσκιτών

Για την παρασκευή περοβσκιτικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι. Η επιλογή μιας μεθόδου σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από την τελική χρήση των μεικτών οξειδίων δεδομένου ότι η μέθοδος σύνθεσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την υφή του στερεού και τις φυσικοχημικές, επιφανειακές και καταλυτικές ιδιότητες [Tejuc L.G., Fierro J.L.G., Tascon, 1989]. Γενικώς, περοβσκίτες που χρησιμοποιούνται για καταλυτικές εφαρμογές περιέχουν λανθάνιο στην θέση A και ένα μέταλλο μετάπτωσης σε

θέση Β. Για καταλυτικές εφαρμογές σημαντικό ρόλο παίζουν η ειδική επιφάνεια και η κρυσταλλικότητα του δείγματος. Για το λόγο αυτό, κατά τη σύνθεση τέτοιων υλικών σκοπός είναι η επίτευξη κρυσταλλικών υλικών με υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Σε γενικές γραμμές, οι μέθοδοι σύνθεσης των περοβσκιτών μπορούν να ταξινομηθούν σε αντιδράσεις στερεάς φάσης, σε μεθόδους διαλυμάτων και sol-gel και σε υδροθερμικές μεθόδους (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση περοβσκιτών και ενδεικτικές τιμές της ειδικής επιφάνειας S_{BET} .

Μέθοδος	Σύσταση	S_{BET} (m ² /g)	Μέθοδος
Κεραμική μέθοδος [Spinicci R., Marini P., De Rossib S., Faticantib M., Portab, 2001]	LaAMnO ₃ (A=Na, K, Rb)	<3	Αντιδράσεις στερεάς φάσης
Μικροκύματα [Panneerselvam M., Rao K.J., 2003]	LaBO ₃ (B = Cr, Co, Ni)	-	Υδροθερμική
Συγκαταβύθιση [Djaidja A., Libs S., Kiennemann A., Barama A., 2006]	LaMnO ₃	15	Αντιδράσεις στερεάς φάσης και μέθοδος sol- gel
Συμπλοκοποίηση [Taguchi H., Yamada S., Nagao M., Ichikawa Y., Tabata K., 2002]	LaCoO ₃	20	Μέθοδος διαλυμάτων
Υποστηριζόμενοι Περοβσκίτες [Nguyen S.V., Szabo V., Trong-On D., Kaliaguine S., 2002]	LaCoO ₃ /MCM-41	~340	Αντιδράσεις στερεάς φάσης και μέθοδος sol- gel

1.1.2.1 Μέθοδος παρασκευής στερεού-στερεού

Η παλαιότερη μέθοδος που αναπτύχθηκε για τη σύνθεση περοβσκιτών είναι γνωστή ως κεραμική μέθοδος. Κατά την μέθοδο αυτή, αναμιγνύονται είτε οξείδια, είτε ανθρακικά, οξικά, ή οξαλικά άλατα των αντίστοιχων μετάλλων και στη συνέχεια θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες για να ληφθούν μικροκρύσταλλοι των κεραμικών υλικών. Εάν το μείγμα των αρχικών συστατικών διασπαρθεί σε κάποιο υπόστρωμα, ή επιφάνεια, τότε λαμβάνονται υποστηριγμένοι περοβσκίτες. Ως πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου θεωρείται η ευκολία με την οποία μπορούν να παρασκευαστούν τα αντίστοιχα υλικά, ενώ το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής είναι οι υψηλές θερμοκρασίες έψησης ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) προκειμένου να υπερνικηθούν οι περιορισμοί διάχυσης και να αντιδράσουν πλήρως μεταξύ τους τα απλά οξείδια ώστε να παρασκευαστούν ομογενείς περοβσκιτικές ενώσεις. Ωστόσο, οι ειδικές επιφάνειες είναι αρκετά χαμηλές και συνήθως κάτω από $5\text{ m}^2/\text{g}$ [Spinicci R. Marini P., De Rossib S., Faticantib M., Portab., 2001]. Η υψηλή θερμοκρασία που χρησιμοποιείται για την καλή κρυστάλλωση των περοβσκιτών, έχει ως αποτέλεσμα τη σύντηξη των σωματιδίων τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζουν συσσωματώματα μικρότερων σωματιδίων δίνοντας χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Ένα ακόμα μειονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι η έλλειψη ομοιογένειας στην επιφάνεια των στερεών που λαμβάνονται. Για να αντιμετωπιστούν μερικά από τα παραπάνω προβλήματα, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως για παράδειγμα η έψηση των υλικών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με επαναλαμβανόμενες ενδιάμεσες λειοτριβήσεις.

Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης μέσω στερεάς φάσης που αναπτύχθηκε κατά την τελευταία δεκαετία από τον Rao και την ομάδα του είναι αυτή των μικροκυμάτων. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει ως κύριο στάδιο την ακτινοβολή των πρόδρομων υλικών για μερικά λεπτά με μικροκύματα. Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος, από τον Kaliaguine και την ομάδα του η οποία περιλαμβάνει πρόσθετα άλεσης οπότε παράγονται περοβσκίτες με ειδική επιφάνεια $> 100\text{ m}^2/\text{g}$. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την κρυστάλλωση της περοβσκιτικής δομής αντικαθίσταται με μηχανική ενέργεια, διευκολύνοντας έτσι τη σύντηξη των

σωματιδίων. Γενικά, υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας παρατηρούνται, όταν για την παρασκευή της περοβσκιτικής φάσης χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες. Σε περοβσκίτες που έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο της άλεσης η επιφάνεια είναι εμπλουτισμένη σε OH ομάδες που κατά τη θέρμανση αφυδατώνονται ($2\text{M-OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M-O-M}$) σχηματίζοντας δεσμούς M-O-M. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δίνει μεγάλο ποσοστό καταλυτικά ενεργών θέσεων. Ωστόσο, και στην περίπτωση αυτή, εάν απαιτείται έψηση των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, αυτή έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας.

1.1.2.2 Μέθοδος παρασκευής υγρού-στερεού

Δεδομένου ότι η ειδική επιφάνεια είναι μια από τις σημαντικότερες απαιτήσεις για χρήση των περοβσκιτών σε καταλυτικές εφαρμογές, αναπτύσσονται συνεχώς νέες μέθοδοι για την παρασκευή καταλυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η μέθοδος της *συγκатаβύθισης* είναι μια απλή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παρασκευή τέτοιων ενώσεων με μέσο μέγεθος σωματιδίων 80nm χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα υδροξείδια διαφόρων αλάτων που καταβυθίζονται σε αλκαλικό περιβάλλον, συχνά με κάποιο βοηθητικό μέσο συμπλοκοποίησης. Η συγκатаβύθιση μπορεί να επιτευχθεί με δυο τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει τα κατιόντα τα οποία συμμετέχουν στο τελικό μεικτό οξείδιο τα οποία καταβυθίζονται από το διάλυμα με τη μορφή μιας χημικής ένωσης. Στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιείται συγκатаβύθιση δυο διαφορετικών ενώσεων με συμπλοκοποίηση. Το κιτρικό οξύ είναι το πιο κοινό μέσο συμπλοκοποίησης των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα. Στη συνέχεια πύρωση του λαμβανόμενου μίγματος σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί στο σχηματισμό περοβσκιτών.

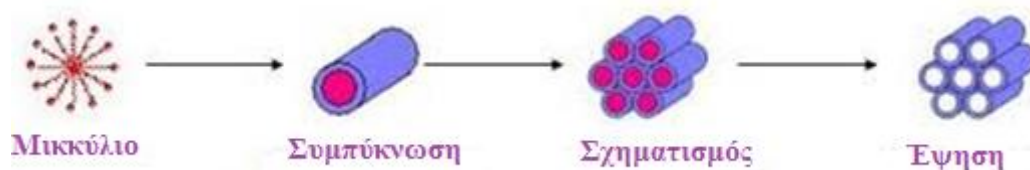
Η μέθοδος *εξάτμισης υπό μορφή νέφους (spray-drying)* είναι μια ακόμα μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση τέτοιων καταλυτών [Kirchnerova J., Klvana D., 1999]. Κατά τη μέθοδο αυτή συμβαίνει μετατροπή του διαλύματος των αλάτων σε νέφος. Ταχεία ξήρανση των σταγονιδίων του νέφους και έψηση οδηγεί στο σχηματισμό του τελικού δείγματος. Πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η καθαρότητα του υλικού, η στενή

κατανομή μεγέθους σωματιδίων και η υψηλή δραστηριότητα. Τέλος, η *λυοφιλοποίηση* (*freeze drying*) είναι μια μέθοδος που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τουλάχιστον την ομογενοποίηση του τελικού προϊόντος, καθώς ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες λαμβάνουμε οξείδιο με τον ίδιο βαθμό ομογενοποίησης με το αρχικό διάλυμα [Tretyakov Y., 1999]. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει διάλυση των αλάτων σ' έναν κατάλληλο διαλύτη, γρήγορη ψύξη του διαλύματος προκειμένου να επιτευχθεί ομογενοποίηση, λυοφιλοποίηση του ψυχθέντος διαλύματος και θερμική διάσπαση των αλάτων για τη λήψη του επιθυμητού προϊόντος. Όμως, σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η τιμή της ειδικής επιφάνειας του τελικού προϊόντος δεν ξεπερνά τα 25 m²/g. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες σύνθεσης περοβσκιτών υποστηριζόμενων σε υποστρώματα με υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Για το σκοπό αυτό, συνήθως, επιλέγεται σίλικα ή αλούμινα ως υπόστρωμα. Το σχετικά αδρανές αυτό υπόστρωμα εμποτίζεται με το διάλυμα των μετάλλων για τη σύνθεση του υποστηριζόμενου περοβσκίτη. Σε αυτές τις περιπτώσεις η διαδικασία σύντηξης των σωματιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες περιορίζεται λόγω προσρόφησης των ιόντων στο υπόστρωμα. Ο Kaliaguine και η ομάδα του πρότειναν την σύνθεση του LaCoO₃ χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα μεσοπορώδη σίλικα MCM-41 [Nguyen S. V., Szabo V., Trong-On D., Kaliaguine, 2002]. Συγκεκριμένα, η τιμή της ειδικής επιφάνειας, με τη μέθοδο BET, για το δείγμα με 47,5% LaCoO₃ μετρήθηκε στα 340 m² g⁻¹. Τέτοιοι υποστηριζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα στην πλήρη οξειδωση του μεθανίου σε σχέση με τους μη υποστηριζόμενους καταλύτες LaCoO₃.

1.2 Οργανωμένα Μεσοπορώδη Υλικά

Σε διάφορες εργασίες, όπως και στην παρούσα, έχει επιδιωχθεί η παρασκευή περοβσκιτών υποστηριζόμενων σε οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά τύπου MCM. Τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια και οργανωμένους μεσοπόρους, το μέγεθος των οποίων μπορεί να κυμαίνεται από 20-500 Å σύμφωνα με την κατάταξή τους κατά IUPAC [Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., 1985]. Η κατανομή όμως των πόρων είναι στενή και ρυθμίζεται κατά τη σύνθεση. Ως επί το πλείστον τα οργανωμένα

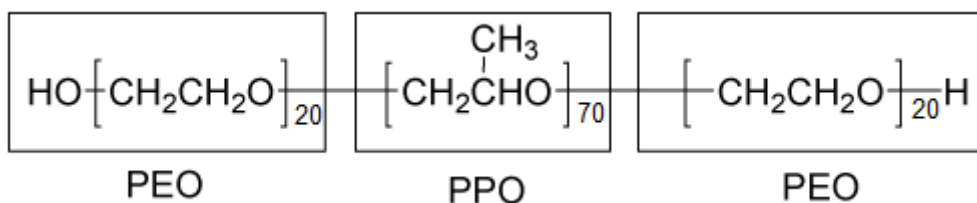
μεσοπορώδη υλικά είναι οξείδια του πυριτίου ή μιγμάτων αργιλίου – πυριτίου. Τέτοια υλικά αναπτύχθηκαν αρχικά στις αρχές της δεκαετίας του '90 στα εργαστήρια της Mobil και έγιναν γνωστά ως MCM (Mobil Composition of Matter). Πρόκειται για οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια [Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., 1992]. Παρόλο που τα MCM αποδείχθηκαν ακατάλληλα για τις βιομηχανικές εφαρμογές που περιλάμβαναν έντονες υδροθερμικές συνθήκες και απαιτήσεις υψηλής επιφανειακής οξύτητας, η σύνθεσή τους αποτέλεσε σταθμό στην επιστήμη των υλικών. Συγκεκριμένα για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν επιφανειοδραστικές ουσίες του τύπου $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3Br^-$ ($n=12-18$) που δημιουργούν οργανωμένα μικκύλια πάνω στα οποία οργανώνεται η ανόργανη φάση συνήθως πυριτική. Η πρωτότυπη αυτή ιδέα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη οργανωμένων υλικών από μερικά νανόμετρα μέχρι μικρόμετρα σύμφωνα με τη διαδικασία του Σχήματος 1.2.



Σχήμα 1.2: Μηχανισμός ανάπτυξης υλικών MCM. Κυλινδρικά μικκύλια οργανώνονται σε εξαγωνική δομή και στην επιφάνεια τους εναποτίθεται η σίλικα. Με έψηση απομακρύνεται το οργανικό εσωτερικό του μικκυλίου και παραμένει η ανόργανη δομή υπό μορφή “σπαγγέτι”.

Στα χρόνια που ακολούθησαν προτάθηκαν διάφορες συνθετικές μεθοδολογίες που είχαν ως σκοπό να βελτιώσουν ή να τροποποιήσουν τις λαμβανόμενες δομές των MCM. Χρησιμοποιήθηκε μία ευρεία ποικιλία επιφανειοδραστικών, τόσο κατιονικά όσο και ανιονικά. Επιπλέον, ευρέως διαθέσιμα μη ιονικά επιφανειοδραστικά αποτελούν συνήθως μια κατάλληλη επιλογή σε τέτοιες εφαρμογές λόγω της βιοδιασπασιμότητάς τους, της χαμηλής τιμής και της μη τοξικότητάς τους. Έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ πιο εύκολο να συντεθεί μεσοπορώδης σίλικα με ένα ευρύ δίκτυο πόρων όταν χρησιμοποιηθούν μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από δυο ή τρία τμήματα πολυμερών, π.χ. το Pluronic

123 (P₁₂₃) (Σχήμα 1.3) το οποίο αποτελείται από δυο αλυσίδες πολυαιθυλενοξειδίου που έχουν ανάμεσά τους μια αλυσίδα πολυπροπυλενοξειδίου (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) [Forster S., Platenberg T., 2002] (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3: Συντακτικός τύπος του Pluronic 123.

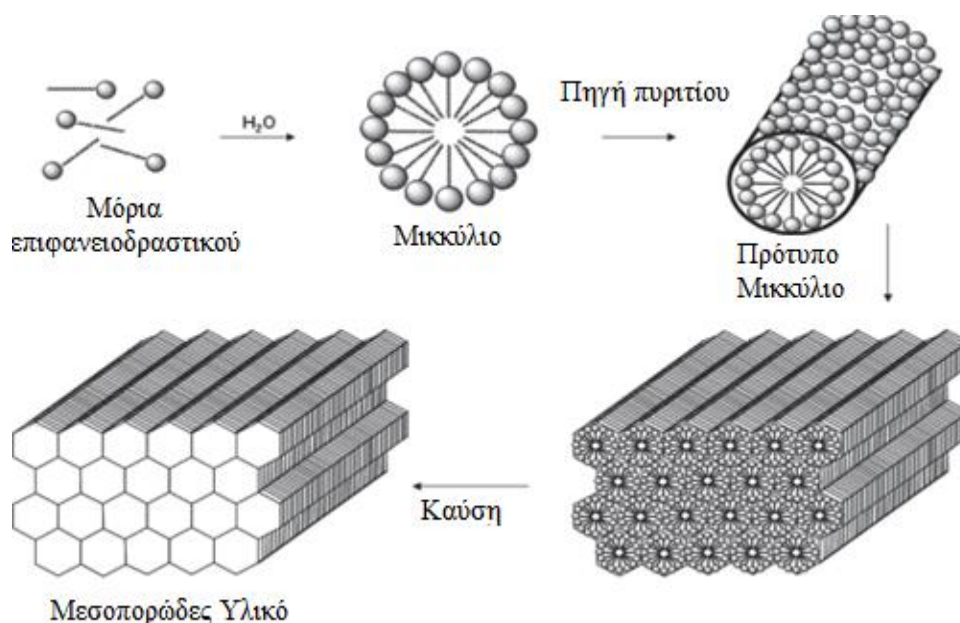
Γενικά, η σύνθεση μεσοποροδών υλικών με τη χρήση μη - ιονικών επιφανειοδραστικών πραγματοποιείται σε όξινες συνθήκες. Ο σχηματισμός της μεσοφάσης μπορεί να ελέγχεται τόσο από το μήκος της οργανικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου (C_nTAB) όσο και από τον παράγοντα g που δίνεται από τη Σχέση 1.3:

$$g = \frac{V}{a_0 l_c} \quad (1.3)$$

όπου V είναι ο όγκος που καταλαμβάνουν οι υδρόφοβες αλυσίδες, a_0 η δραστική επιφάνεια της υδρόφιλης κεφαλής και l_c το μήκος του υδρόφοβου τμήματος. [Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, 72, 1525]. Από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι το g εξαρτάται από την μοριακή γεωμετρία του επιφανειοδραστικού μορίου και το μέγεθος της πολικής ομάδας. Η επίδραση του διαλύτη, η ιοντική ισχύς, το pH, η χρήση συνεπιφανειοδραστικών μορίων και η θερμοκρασία είναι παράγοντες που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις παραμέτρους V , a_0 και l_c [a) Israelachvili J.N., 1991., b) Zhao D., Goldfarb D., 1995, c) Koyano K.A., Tatsumi T., Chem. Commun., 1996, 145., d) Ulagappan N., Rao C.N.R, 1996].

Η σύνθεση των μεσοδομών βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης φάσης (Σχήμα 1.4). Η ανόργανη φάση είναι ένα συνεχές δίκτυο που προκύπτει από αντιδράσεις πολυμερισμού και συμπύκνωσης των πρόδρομων ενώσεων. Αυτή συνήθως αποτελείται από

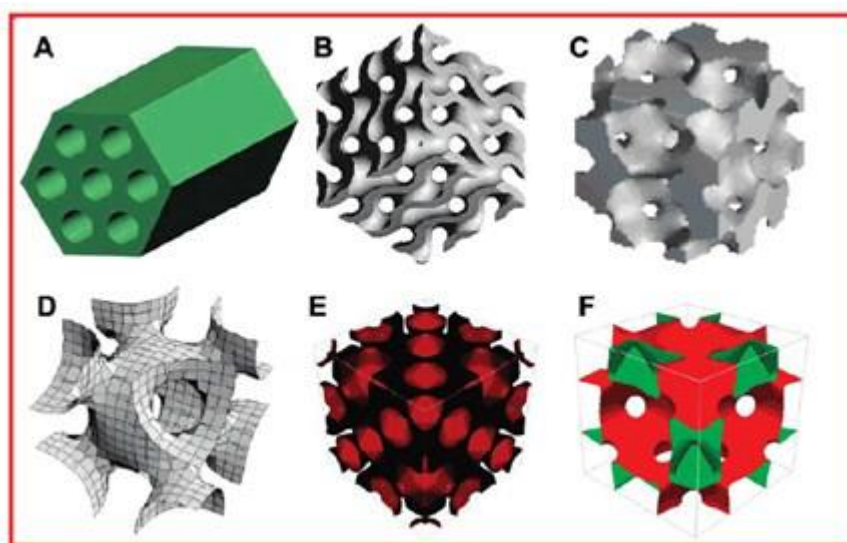
πολυμερισμένη σίλικα (SiO_2) της οποίας ο ρυθμός πολυμερισμού είναι ελεγχόμενος σε αντίθεση με τα οξείδια των περισσότερων μετάλλων. Η απομάκρυνση της οργανικής φάσης πραγματοποιείται συνήθως με καύση ενώ σε λιγότερες περιπτώσεις με εκχύλιση ή ιονανταλλαγή ή με τη χρήση μικροκυμάτων [Wan Y., Zhao D., 2007].



Σχήμα 1.4 Συνθετική πορεία ανάπτυξης μεσοπορωδών υλικών.

Αποτέλεσμα αυτής της τεράστιας ερευνητικής προσπάθειας για τέτοια υλικά ήταν η σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας δομών μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται η 2D - εξαγωνική δομή, MCM-41 [Choi M., Heo, W., Kleitz F., Ryoo, 2003, Kleitz F., Bérubé F., Guillet-Nicolas R., Yang C., Thommes M., 2010] καθώς και η 3D-κυβική δομή MCM-48 [Ravikovitch P.I., Neimark A.V., 2001, Kuras M., Roucou R., Petit C., 2007] (Σχήμα 1.5). Αυτές οι δομές είναι οργανωμένες σε κλίμακα νανομέτρων. Η δομή των πόρων, η διάμετρος αυτών και το πάχος των τοιχωμάτων μπορούν να τροποποιηθούν με μεταβολή μιας ή περισσότερων από τις παραμέτρους σύνθεσης. Μεταβάλλοντας το συμπολυμερές μπορεί να αλλάζει το μέγεθος του πόρου και το πάχος του τοιχώματος [Echchahed B., Kaliaguine S., Alamdari H., 2006]. Αλλαγές στη γεωμετρία του μορίου και στο μήκος δεσμού του πολυμερούς επιτρέπει τη μεταβολή του μεγέθους των πόρων. Ο έλεγχος του μεγέθους των πόρων στα μεσοπορώδη υλικά μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη μεταβολή του χρόνου, της θερμοκρασίας σύνθεσης και της υδροθερμικής

κατεργασίας. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της υδροφοβικότητας του πυρήνα του μικκυλίου λόγω αφυδροξυλίωσης η οποία οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των πόρων και μείωση του πάχους του τοιχώματος [Kirkemboi P., Fodgen A., Alfredson V., 2001]. Αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου και του όγκου των πόρων, ενώ ίδια επίδραση παρατηρείται και με μεγαλύτερη περίοδο υδροθερμικής κατεργασίας [Kim T. W., Ryoo R., Kruk M., Gierszal K.P., Jaroniec M., Kamiya S., Terasaki O., 2004].



Σχήμα 1.5: Διάφορα μοντέλα οργανωμένων μεσοδομών με διαφορετικά δίκτυα πόρων (A) SBA-15, (B) MCM-48, (C) SBA-1, (D) SBA-16, (E) FDU-2, (F) KIT-5.

Η αναλογία μεταξύ της ποσότητας πυριτίου (σίλικα) και του επιφανειοδραστικού μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στη συνδεσιμότητα των πόρων. Αύξηση του ποσοστού του πυριτίου στο λουτρό παρασκευής μειώνει το μέγεθος και τον όγκο των πόρων καθώς και την ειδική επιφάνεια. Η μεταβολή στη συνδεσιμότητα του δικτύου των πόρων σε σχέση με τη μεταβολή της αναλογίας SiO_2 / επιφανειοδραστικό αποδεικνύεται από το σχηματισμό του SBA - 15 όπου η αύξηση του πάχους των τοιχωμάτων των πόρων αυτού συνδέεται με την αύξηση της αναλογίας SiO_2 / επιφανειοδραστικό [Kim T.W., Solovyon L.A., 2006].

Τα υλικά SBA (Santa Barbara) αναπτύχθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Stucky [Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.,

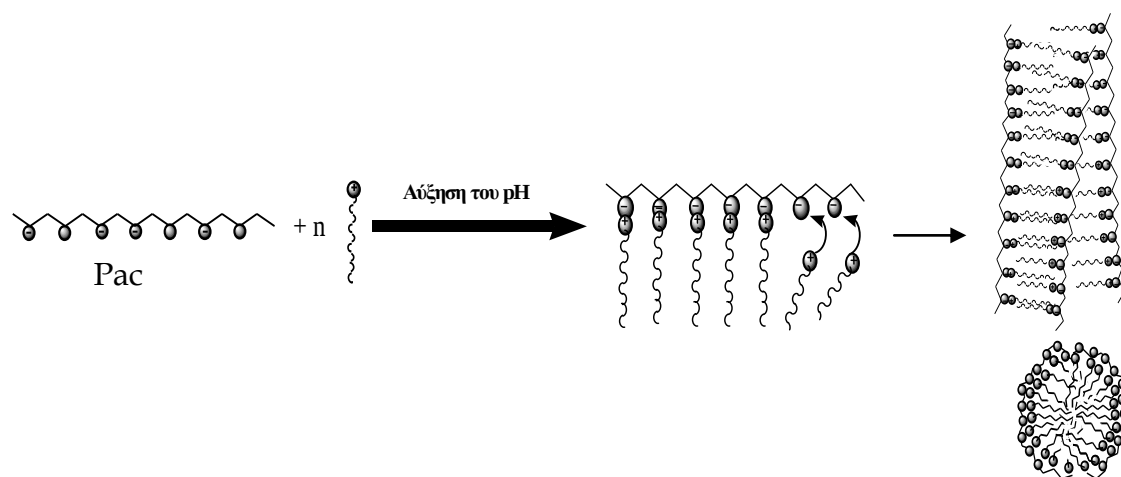
Chmelka B., Stucky G., 1998]. Σε αντίθεση με τα MCM που αναπτύσσονται σε αλκαλικές συνθήκες, τα υλικά SBA παρασκευάζονται σε ισχυρά όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 1$) και χαμηλότερες θερμοκρασίες. Υλικά αυτής της οικογένειας είναι τα SBA - 15 και SBA - 16 που προκύπτουν με τη χρήση των τρι-μπλοκ-συμπολυμερών πολύ(αιθυλενοξειδίου) – πολυ(προπυλενοξειδίου) - πολυ(αιθυλενοξειδίου) όπως τα Pluronic P₁₂₃ (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) και F₁₂₇ (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆), πάντα σε ισχυρά όξινες συνθήκες [Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F. and Stucky G.D., 1998]. Το SBA - 15 παρουσιάζει εξαγωνική συμμετρία δυο διαστάσεων, όπως το MCM - 41 αλλά διαθέτει παχύτερα τοιχώματα πόρων, ενώ το SBA - 16 έχει κυβική συμμετρία (Im3m). Γενικά αυτά τα υλικά εμφανίζουν διάμετρο πόρων αρκετά μεγάλη ($40\text{\AA} < d < 200\text{\AA}$) και υψηλότερη υδροθερμική σταθερότητα σε σύγκριση με αυτή των MCM. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ανόργανο τοίχωμα των πόρων είναι παχύτερο και κυμαίνεται από 30 έως 60 Å, και επιπλέον περιέχει μικροπόρους που συνδέουν τους μεγαλύτερους μεσοπόρους.

Μια άλλη μεγάλη κατηγορία μεσοπορωδών υλικών είναι τα HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), τα οποία παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από την ομάδα του Pinnavaia στο Michigan State University [Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T. J., 1995]. Για τη συνθετική πορεία χρησιμοποιούνται πρωτοταγείς αμίνες οι οποίες δημιουργούν μικκύλια σε μίγματα H₂O – EtOH και σχηματίζουν εξαγωνικές μεσοδομές με την προσθήκη σίλικας. Στην περίπτωση αυτή η αλληλεπίδραση με τα ανόργανα συστατικά γίνεται σε ουδέτερες συνθήκες μέσω δεσμών υδρογόνου [Tanev P.T., Pinnavaia T., 1995]. Η απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού εκτός από καύση μπορεί να γίνει και με εκχύλιση χρησιμοποιώντας αιθανόλη. Τα υλικά HMS είναι πιο σταθερά από τα MCM επειδή το ανόργανο τοίχωμα τους είναι πιο παχύ με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα. Η διαφορά των HMS σε σχέση με τα MCM είναι ότι εμφανίζουν διάμετρο πόρων 20Å - 30Å που δεν είναι κανονικά οργανωμένοι όπως στα υλικά MCM.

1.2.1 Χρήση πολυηλεκτρολυτών για ανάπτυξη οργανωμένων συστημάτων

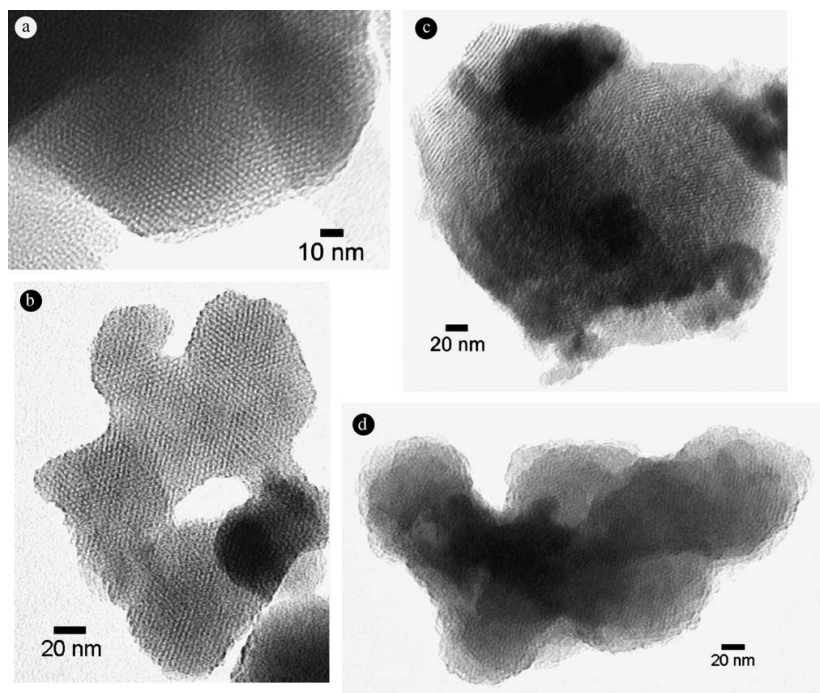
Τα μακρομόρια είναι ιδανικά μόρια για την ανάπτυξη δομών που εμφανίζουν διαφοροποιημένες φυσικές και χημικές ιδιότητες καθώς και σημαντικών βιολογικών λειτουργιών και δομών. Ένα τέτοιο χημικό σύστημα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες είναι τα σύμπλοκα πολυηλεκτρολυτών με επιφανειοδραστικά μόρια. Η δημιουργία αυτών των συμπλόκων σε στοιχειομετρία 1:1, ακολουθεί ένα μηχανισμό υψηλής συνεργιστικότητας, τύπου «φερμουάρ», του οποίου κινητήρια δύναμη είναι τόσο οι ισχυρές ελκτικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, μεταξύ των ιονικών ομάδων του πολυ - ηλεκτρολύτη και των αντίθετα φορτισμένων άκρων του επιφανειοδραστικού, όσο και οι υδροφοβικές δυνάμεις μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων του επιφανειοδραστικού. Θα επικεντρωθούμε στα σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ του ανιονικού πολυ - ακρυλικού οξέος (Pac) και των ευρέως χρησιμοποιούμενων αλκυλ – τριμέθυλ - αμμωνιακών κατιονικών επιφανειοδραστικών (C_n TAB).

Το σύμπλοκο του πολυ - ακρυλικού οξέος ($MW = 250000 \text{ g mol}^{-1}$) / C_{12} TAB, οργανώνεται σε μια εδροκεντρική κυβική (fcc) μεσοδομή που αποτελείται από κυματοειδείς κυλίνδρους [Antonietti M., Conrad J., Thünemann A., 1994]. Η αντικατάσταση του επιφανειοδραστικού C_{12} TAB με το αντίστοιχο C_{16} TAB διαφοροποιεί την διεύθυνση και το σύμπλοκο παρουσιάζει φυλλόμορφη μεσοδομή [Antonietti M., Maskos M., 1996]. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν ανέδειξαν την σημασία του πολυ - ακρυλικού οξέος στην ανάπτυξη των μεσοπορωδών υλικών. Συγκεκριμένα, μια καινοτόμος μέθοδος που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας για τη σύνθεση μεσοπορωδών πυριτικών υλικών βασίζεται στο πολυ - ακρυλικό οξύ και το κατιονικό επιφανειοδραστικό C_n TAB που δρα ως η «ραχοκοκκαλιά» των αναπτυσσόμενων δομών (Σχήμα 1.6) [Pantazis C., Trikalitis P., Pomonis P., Hudson M., 2003].



Σχήμα 1.6. Η αντίδραση σύμπλεξης Pac - C_nTAB και του σχηματισμού μικκυλίων με αύξηση του pH.

Στη συνέχεια, έγινε διεύρυνση της συγκεκριμένης μεθοδολογίας με προσθήκη διαφόρων μετάλλων στην πυριτική δομή και μελέτη της επίδρασης αυτών στη σύσταση και στη μορφολογία του τελικού προϊόντος [Κατσουλίδης Α., Διδακτορική Διατριβή, 2008]. Η παραπάνω μεθοδολογία περιλαμβάνει τη χρήση πολυ - ακρυλικού οξέος (Pac), το οποίο δρα ως άξονας σταθεροποίησης του μικκυλίου. Η σύμπλεξη του ανιονικού πολυ - ηλεκτρολύτη (Pac) με το κατιονικό επιφανειοδραστικό (C_nTAB) οδηγεί σε οργανωμένες οργανικές νανοδομές. Το σύστημα, Pac/C_nTAB/TEOS, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή πυριτικών υλικών, στην ουσία συνδυάζει από τη μια πλευρά το κλασσικό σύστημα C_nTAB/TEOS για την ανάπτυξη οργανωμένων μεσοδομημένων πυριτικών υλικών σε όξινο περιβάλλον και από την άλλη πλευρά αυτό της ανάπτυξης οργανωμένων οργανικών μεσο - υλικών Pac/C_nTAB. Ο συνδυασμός αυτός οδηγεί στον σχηματισμό οργανωμένων τόσο εξαγωνικών όσο και κυβικών δομών, τύπου MCM - 41 και SBA - 1 αντίστοιχα (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.7: Μικροφωτογραφίες TEM ανάπτυξης εξαγωνικών και κυβικών δομών χρησιμοποιώντας το σύστημα Pac/C_nTAB [Pantazis C., Trikalitis P., Pomonis P., Hudson M., 2003].

Σημειώνεται ότι η ανάπτυξη των μεσοπορωδών υλικών έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων, επειδή αυτά βρίσκουν διάφορες εφαρμογές και χρήσεις. Μια ιδιαίτερα σημαντική εφαρμογή αυτών των υλικών είναι οι τεχνολογίες διαχωρισμού (separation technologies) με τη χρήση μεσοπορωδών μεμβρανών οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαδικασίες διαχωρισμού μορίων μεγαλύτερων από εκείνων που διαχωρίζονται με ζεολιθικά μόρια [Hagin J., 1990]. Εκτός από τη χρήση τους ως μεμβράνες, τα μεσοπορώδη υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για ακινητοποίηση ενζύμων ή ομογενών καταλυτών [Lei J., Fan J, Yu C., Zhang L., Jiang S., Tu B., Zhao D., 2004]. Επίσης, τα συγκεκριμένα υλικά, στη δομή των οποίων έχουν ενσωματωθεί διάφορα κατιόντα παρουσιάζουν πολλές δυνατότητες χρήσης σε τεχνολογικές εφαρμογές ως προσροφητικά και καταλύτες [Davis M. E, 2002].

1.3 Ενσωμάτωση μετάλλων σε οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά

Τα μεσοπορώδη υλικά που περιέχουν στη δομή τους μόνο σίλικά δεν παρουσιάζουν καταλυτική δραστηριότητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι

όξινης ομάδας της σίλικας, συνήθως OH^- , έχουν καταστραφεί κατά την καύση του οργανικού μέρους ενώ δεν υπάρχουν στην δομή οξειδοαναγωγικά κέντρα, συνήθως στοιχεία μετάπτωσης. Σε τέτοιου είδους υλικά, για να βελτιωθεί η καταλυτική δραστηριότητα, επιχειρείται ενσωμάτωση ετεροϊόντων στον πυριτικό σκελετό. Η ενσωμάτωση των μετάλλων στον πυριτικό σκελετό γίνεται με δυο βασικές μεθοδολογίες: (i) μέσω των άμεσων μεθόδων ενός βήματος και (ii) μέσω μετασυνθετικών μεθόδων. Έχουν συντεθεί και εξεταστεί ενδελεχώς τέτοια μέταλλο - υποκατεστημένα μεσοπορώδη υλικά με μέταλλα όπως είναι τα Al, B, Cu, Ag, Pt, Ni, Fe, V, Mn, Ce, Ti, κ.α. Τα προκύπτοντα υλικά, διατηρούν σε μεγάλο βαθμό τις χαρακτηριστικές υψηλές ειδικές επιφάνειες αλλά ταυτόχρονα εμφανίζουν και αξιόλογη καταλυτική δράση.

Στις άμεσες μεθόδους ενός βήματος η εισαγωγή του μετάλλου γίνεται ταυτόχρονα με την ανάπτυξη της μεσοδομής. Η πορεία της σύνθεσης αρχίζει με την προσθήκη μιας πρόδρομης ένωσης του μετάλλου, π.χ. νιτρικά άλατα, στο αρχικό μίγμα της σύνθεσης. Στη συνέχεια το κατιόν του μετάλλου υδρολύεται, συμπλέκεται και καταβυθίζεται μαζί με την υπόλοιπη μεσοδομή [Ziolek M., Nowak I., Kilos B., Sobczak I., Decyk P., Trejda M., J. Volta C., 2004]. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο σε δομές MCM και πιο σπάνια σε SBA καθώς η ενσωμάτωση των μετάλλων είναι δύσκολη σε ισχυρά όξινης συνθήκες λόγω διαλυτοποίησης αυτών. Το μέταλλο πρέπει να καταβυθιστεί μαζί με τη σίλικα, ταυτόχρονα με τον σχηματισμό της δομής, επειδή στην περίπτωση είτε πρώιμης καταβύθισης, είτε μη καταβύθισης, το αποτέλεσμα είναι η παρεμπόδιση της ανάπτυξης της δομής στην πρώτη περίπτωση και η μη ενσωμάτωση σε αυτή του μετάλλου στην δεύτερη περίπτωση. Για αυτό σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται προσθήκη ενός συμπλεκτικού αντιδραστηρίου [Groshans-Vieles S., Tihay-Schweyer F., Rabu P., Paillaud J. L., Braunstein P., Lebeau B., Estournes C., Guille J. L., Rueff J. M., 2007].

Στις μετασυνθετικές μεθόδους η πορεία είναι διαφορετική. Απαιτείται πρώτα η παρασκευή της μεσοπορώδους σίλικας και ακολουθεί η εναπόθεση του μετάλλου σε αυτήν με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- i. Πρόσδεση (grafting) των μετάλλων στην εσωτερική επιφάνεια της δομής είτε απ' ευθείας είτε με χρήση κατάλληλα τροποποιημένων σιλανίων στα οποία συμπλέκονται τα μέταλλα [Morey M., Davidson A., Eckert H., Stucky G., 1996]. Η πρόσδεση και στις δυο περιπτώσεις βασίζεται στη δραστικότητα των τελικών ομάδων -Si-OH του δικτύου της σίλικας, που είναι προσανατολισμένες στο εσωτερικό των πόρων, μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης με αλκοξείδια, χλωρίδια ή σύμπλοκα μετάλλων στην πρώτη περίπτωση και με ενώσεις όπως 3-αμινο-προπυλ-τρεθοξυ-σιλάνιο (APTS) στη δεύτερη. Στην περίπτωση των σιλανίων το μέταλλο συμπλέκεται είτε ως ελεύθερο κατιόν είτε με τη μορφή συμπλόκου.
- ii. Ιονανταλλαγή του κατιονικού επιφανειοδραστικού με κατιόντα μετάλλου. Στη συγκεκριμένη μέθοδο το επιφανειοδραστικό ανταλλάσσεται με κατιόντα μετάλλου σε αιθανολικά διαλύματα των μη πυρωμένων μεσοδομημένων υλικών υπό ήπια θέρμανση [Bourlinos A. B, Karakassides M. A., Petridis D., 2000]. Αυτή η διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί πρακτικά για όλα τα μέταλλα.
- iii. Εμποτισμό της μεσοπορώδους σίλικας με υδατικό διάλυμα αλάτων των μετάλλων. Είναι η απλούστερη και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μετασυνθετική μέθοδος [Khodakov A.Y., Zholobenko V., Bechara R., Durand D., 2005]. Το μειονέκτημα του εμποτισμού είναι ότι δεν επιτυγχάνεται καλή διασπορά και στις περισσότερες περιπτώσεις οδηγεί σε φράξιμο των πόρων και μείωση της ειδικής επιφάνειας. Από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους εμποτισμού είναι οι παρακάτω:

Υγρός εμποτισμός - Στη μέθοδο αυτή, το μεσοπορώδες πυριτικό υλικό διασπείρεται υπό μορφή σκόνης σε διαλύτη νερό ή αιθανόλη. Ένα άλλο διάλυμα που περιέχει τα μέταλλα με το διαλύτη προστίθεται αργά υπό ανάδευση στο διάλυμα με το πυριτικό πορώδες στερεό και τα μεταλλικά ιόντα διαχέονται στους πόρους. Αυτό συχνά οδηγεί σε περιορισμένη φόρτωση του προδρόμου διαλύματος εντός των πόρων και γι' αυτό απαιτούνται πολλοί κύκλοι εμποτισμού. Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου συγκαταλέγονται η σχετικά υψηλή διασπορά και ο εύκολος διαχωρισμός υγρού-στερεού καθώς επίσης και η ξήρανση σε ένα στάδιο, ενώ στα μειονεκτήματα συμπεριλαμβάνονται η υψηλή κατανάλωση ενέργειας κατά τη διαδικασία της

ξήρανσης, η χρήση μεγάλων όγκων διαλύτη και η πιθανή συσσωμάτωση μικροτεμαχιδίων του φορέα κατά την απομάκρυνση του διαλύτη [Gallego G.S., Mondragon F., Barrault J., Tatibouet J.M., Batiot-Dupeyrat, 2006].

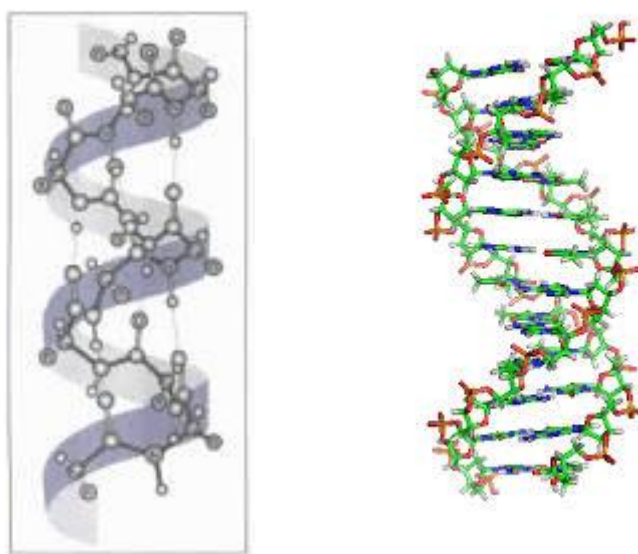
Ξηρός εμποτισμός - Στην περίπτωση αυτή ο όγκος του διαλύματος είναι ίσος με τον όγκο πόρων του φορέα. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική στη βιομηχανία και συμβατή με τις απαιτήσεις της πράσινης χημείας. Τα πλεονεκτήματα της είναι ότι αποφεύγεται η συσσωμάτωση των μικροτεμαχιδίων του φορέα κατά την απομάκρυνση του διαλύτη και η χαμηλή διασπορά. Αντίθετα, μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η αδυναμία εναπόθεσης σχετικά μεγάλης ποσότητας δραστικού στοιχείου και η αδυναμία ρύθμισης των παραμέτρων εμποτισμού, όπως το pH και η ιονική ισχύς του διαλύματος [Pereneguez R., Gonzalaz-delaCruz V. M., Caballero A., 2012].

1.4 Μέθοδοι παρασκευής σπειροειδούς σίλικας

Υλικά οργανωμένα σε μέσο - κλίμακα, γενικά μπορούν να συντεθούν με τη χρήση αμφίφιλων οργανικών μορίων (templates) και ανόργανων ειδών, έχοντας προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών τους σε θέματα κατάλυσης και προσρόφησης. Πολλές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο τη σύνθεση υλικών με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, καθώς επίσης και καθορισμένη μορφολογία. Τα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, απαντώνται σε διάφορες μορφές όπως για παράδειγμα σφαίρες, συσσωματώματα μικρότερων σφαιρικών σωματιδίων, ίνες, κ.τ.λ. Την τελευταία δεκαετία υπάρχει έντονο ενδιαφέρον σχετικά με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό μονοδιάστατων (1D) υλικών υπό μορφή ράβδων [(a) Tenne R., 2003; (b) Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., 2003; (c) Hu J., Odom T.W., Lieber C., 1999 (d) Wang Z.L., 2003]. Πρόσφατα δε το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας έχει προσελκύσει η ανάπτυξη υλικών υπό μορφή νανοέλικας (nanohelix) λόγω της ιδιαιτερότητας που παρουσιάζουν τέτοιες δομές [Zhang H., Wang C., Buck E.C., Wang L., 2003]. Αν και η ελικοειδής δομή απαντάται πολύ συχνά στη φύση όπως για παράδειγμα στην α - έλικα των πρωτεϊνών και την διπλή έλικα του DNA, εντούτοις είναι αρκετά δύσκολο για ανόργανα υλικά να λάβουν την ελικοειδή

δομή (Σχήμα 1.8). Πορώδη υλικά τα οποία παρουσιάζουν χειρόμορφη είναι σημαντικά για βιολογικές μελέτες αλλά και για πιθανές εφαρμογές σε χειρόμορφη κατάλυση.

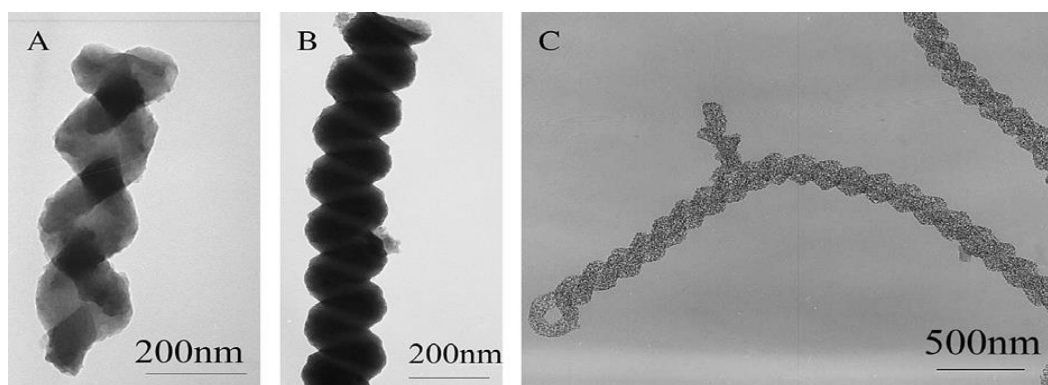
Η θεμελιώδης διεργασία μέσω της οποίας αναπτύσσονται τα διάφορα πολύπλοκα φυσικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένων των νανο - ελίκων, είναι η *αυτό - οργάνωση* (self - assembly) [Mann S., Ozin G.A, Nature, 1996]. Πρόκειται για έναν μηχανισμό κατά τον οποίο απλούστερα και ανεξάρτητα δομικά στοιχεία, μοριακών ή και μακρο - μοριακών διαστάσεων, διευθετούνται αυθόρμητα προς σχηματισμό οργανωμένων συνόλων ή ιεραρχημένων δομών σε πολλαπλές κλίμακες, όπως μικκύλια, μεσοφάσεις, μικροοργανισμούς, κοραλλιογενείς σχηματισμούς κ.τ.λ., χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν επιχειρήσει τη σύνθεση ελικοειδούς σίλικας εντυπωσιακά αποτελέσματα.



Σχήμα 1.8: Ελικοειδής δομή i) πρωτεϊνών – α - έλικα (*αριστερά*) και ii) DNA (*δεξιά*).

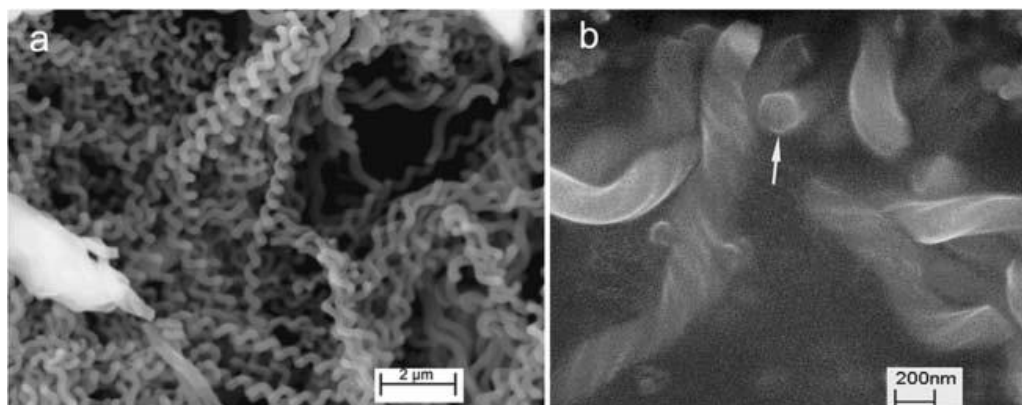
Έτσι ο Ohsuna και η ομάδα του παρασκεύασαν χειρόμορφη σίλικα με εξαγωνική δομή [Ohsuna T., Liu Z., Che S. and Teraski O., 2005] χρησιμοποιώντας χειρόμορφα ανιονικά επιφανειοδραστικά ενώ η λεπτομερής μελέτη της λαμβανόμενης δομής έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

Ο Li και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν μεσοπορώδη ελικοειδή σίλικα (Σχήμα 1.7) σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτίου TEOS (tetraethoxysilane) παρουσία του κατιονικού επιφανειοδραστικού CTAB (cetyltrimethylammoniumbromide) σε όξινες συνθήκες. Ως μέσο οξύνισης χρησιμοποιήθηκε HNO_3 [Li X., Wu Y., Li Y., 2007]. Η ειδική επιφάνεια στη συγκεκριμένη περίπτωση κυμαίνεται από 700-800 m^2/g .



Σχήμα 1.9: Εικόνες TEM ελικοειδούς σίλικας [Li X., Wu Y., Li Y., 2007].

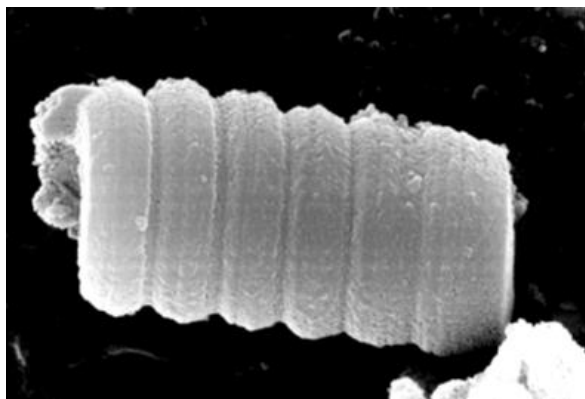
Ο Che και οι συνεργάτες του [Che S., Liu Z., Ohsuna T., Sakamoto K., Terasaki O. and Tatsumi T., 2004] προχώρησαν στη σύνθεση ελικοειδούς σίλικας (Σχήμα 1.10) χρησιμοποιώντας χειρόμορφα ανιονικά επιφανειοδραστικά, TEOS και HCl . Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε στα 1850 m^2/g ενώ το μέγεθος πόρων 1.97 nm.



Σχήμα 1.10: Εικόνες SEM ελικοειδούς σίλικας [Che S., Liu Z., Ohsuna T., Sakamoto K., Terasaki O. and Tatsumi T., 2004].

Μια ακόμα επιτυχημένη ερευνητική προσπάθεια πραγματοποιήθηκε από τον Gao και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο διάλυμα γλυκόζης, το συμπολυμερές P_{123} , υδροχλωρικό οξύ και ως πηγή πυριτίου το

TEOS (Σχήμα 1.11) [Gao F., Dong L., Kong Y., Zhang Y., Wu X., Tao Y., Zhu H., Lü Y., Chen Y., 2008]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο η αυτοοργάνωση μιας πορώδους δομής μπορεί να επιτευχθεί μέσω της συνεργιστικής δράσης των μαλακών υποστρωμάτων (soft templates). Αυτό αποτελεί ένα πλεονέκτημα για την ελεγχόμενη σύνθεση υλικών σε νανοκλίμακα καθώς επίσης και για την σύνθεση μεσοπορωδών υλικών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.



Σχήμα 1.11: Μικροφωτογραφία SEM ελικοειδούς σίλικας.

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκε σπειρόμορφη σίλικα χρησιμοποιώντας τόσο ανιονικά όσο και κατιονικά επιφανειοδραστικά, η οποία εν συνεχεία χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την σύνθεση υποστηριζόμενων περοβσκιτών.

1.5 Ετερογενής Κατάλυση

Η κατάλυση αποτελεί ένα σημαντικότερο πεδίο των φυσικών επιστημών και της τεχνολογίας επειδή παίζει σπουδαίο ρόλο σε πάρα πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, φυσικά συστήματα αλλά και βιολογικές δράσεις. Οι καταλυτικές διεργασίες συνεισφέρουν σημαντικά σε μια σειρά παραγωγικές δραστηριότητες όπως είναι η παραγωγή καυσίμων από αργό πετρέλαιο, η σύνθεση λιπασμάτων, η σύνθεση φαρμακευτικών και άλλων χημικών ουσιών, η τεχνολογία απορρύπανσης κ.α.. Στο επίκεντρο αυτών των διεργασιών βρίσκονται αποτελεσματικοί καταλύτες που συνδυάζουν δραστικότητα, εκλεκτικότητα και αντοχή. Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή καταλυτών πρέπει να επιτυγχάνουν τη ρύθμιση ενός συνόλου παραμέτρων που καθορίζουν την απόδοσή τους. Η υψηλή αναλογία ειδικής

επιφάνειας προς όγκο, η καλή διασπορά των καταλυτικών κέντρων, η αποτελεσματική διάχυση στους πόρους και η θερμική σταθερότητα είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά τα οποία καθιστούν τα μεσοπορώδη υλικά ως ενδιαφέροντα υποστρώματα για εναπόθεση πολυλειτουργικών καταλυτών, όπως οι περοβσκίτες [(a) Shao Y., Wang L., Zhang J., Anpo M., 2005, (b) Ying Y., 2006].

1.5.1 Καταλυτικές εφαρμογές περοβσκιτών

Οι περοβσκίτες άρχισαν να διερευνώνται συστηματικά σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες κυρίως στη δεκαετία του '60. Μεικτά οξειδία μετάλλων μετάπτωσης είναι κατάλληλα σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις όπως είναι για παράδειγμα η καύση, η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, η οξειδωση της αμμωνίας κ.τ.λ. και αυτό γιατί οι συγκεκριμένες ενώσεις παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα [Trimm D.L., 1983].

Γενικά στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορες καταλυτικές εφαρμογές τόσο αμιγών όσο και υποστηριγμένων περοβσκιτών [Baran E.T., 1990]. Όσον αφορά τις υποστηριγμένες δομές σημαντικό ρόλο παίζει το ποσοστό της ενεργής περοβσκιτικής φάσης. Σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της αλληλεπίδρασης της περοβσκιτικής φάσης με αυτή της υποστηριγμένης φάσης του καταλύτη με αποτέλεσμα την τροποποίηση της δραστηριότητας.

1.5.2 Καταλυτικές εφαρμογές οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών

Τα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε καταλυτικές αντιδράσεις λόγω της χαμηλής υδροθερμικής σταθερότητας και της χαμηλής επιφανειακής οξύτητας που παρουσιάζουν. Γι' αυτό το λόγο αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως ως υποστηρικτικά μετάλλων, απλών οξειδίων, καθώς και περοβσκιτών, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα ως υποστηρικτικά καταλυτών σε διάφορες οξειδοαναγωγικές και οξινοβασικές αντιδράσεις [Rolison D.R., 2003].

Στις οξινοβασικές αντιδράσεις τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα όταν η επιφάνειά τους εμπλουτιστεί με κατίοντα όπως το Al^{+3} οπότε αυξάνεται η επιφανειακή πυκνότητα των όξινων θέσεων.

Όσον αφορά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως υποστηρικτικά διαφόρων μετάλλων παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή δραστικότητα και η απόδοσή τους είναι υψηλότερη από αντίστοιχους καταλύτες υποστηριγμένων καταλυτών σε απλή σίλικά [Rolison D.R., 2003]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων καταλυτών είναι υλικά τύπου MCM-41 που περιέχουν στη δομή τους τιτάνιο [Climent M. J., Corma A., Guil-Lopez R., Iborra S., Primo J., 1998] και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε αντιδράσεις οξειδωσης ενώ αντίστοιχα υλικά MCM-41 με καλή διασπορά μετάλλων όπως το νικέλιο ή ο λευκόχρυσος παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή δραστικότητα σε καταλυτικές αντιδράσεις υδρογόνωσης [Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G., Lucke B., 2000].

1.5.3 Καταλυτικές αντιδράσεις απαζώτωσης

Η παρουσία των οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα τόσο ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όσο και φυσικών φαινομένων. Με τον όρο οξείδια του αζώτου συνήθως εννοούμε ένα αέριο μείγμα του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου (NO και NO_2) με γενικό τύπο NO_x . Αυτά παράγονται κυρίως κατά την καύση ορυκτών καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων) που συμβαίνει σε κινητήρες οχημάτων, σε θερμοηλεκτρικά εργοστάσια καθώς και σε συστήματα κεντρικής θέρμανσης και τζάκια. Αποτελούν αέριους τοξικούς ρύπους και βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα κυρίως στα αστικά κέντρα [Κουϊμτζής Θ., Χημεία Περιβάλλοντος, 1997] όπου υπάρχει υψηλή ανθρώπινη δραστηριότητα. Η συγκέντρωσή τους στην φύση κυμαίνεται από 0.2 - 2 ppb για το μονοξείδιο και 0.1 - 4 ppb για το διοξείδιο του αζώτου ενώ σε πόλεις με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα οι συγκεντρώσεις των οξειδίων αυτών είναι πολύ υψηλότερες και η τιμή τους πολλές φορές αγγίζει και τα 500 ppb. Η μελέτη της δράσης των συγκεκριμένων οξειδίων θεωρείται επιτακτική καθώς αποτελούν κύρια συστατικά του φωτοχημικού νέφους, της καταστροφής της οζονόσφαιρας και της όξινης βροχής. Τέλος, τα οξείδια του αζώτου είναι δυνατό να αντιδράσουν με άλλες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις, όπως οι νιτροζαμίνες και τα νιτροαρένια.

Τα οξειδία του αζώτου συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα που συνιστούν τον φωτοχημικό κύκλο.



Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό της φωτοχημικής ομίχλης. Επιπλέον, τα παραγόμενα άτομα οξυγόνου αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο προς σχηματισμό όζοντος, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το μονοξείδιο του αζώτου για παραγωγή διοξειδίου του αζώτου και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.



Επειδή οι παραπάνω αντιδράσεις παράγουν ανεπιθύμητα ή και επιβλαβή προϊόντα κρίνεται σημαντικό να μειωθεί η εκπομπή οξειδίων του αζώτου, και κυρίως του μονοξειδίου του αζώτου που αποτελεί το 95% της συνολικής ποσότητας NO_x που παράγεται από κινητές και ακίνητες πηγές ρύπανσης. Κατά την διαδικασία της καύσης υπάρχουν δύο μέθοδοι για την μείωση των εκπομπών NO_x:

- i) **Οι πρωτογενείς μέθοδοι:** Σε αυτές τις περιπτώσεις γίνεται τροποποίηση της καύσης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (1023 - 1173 K), συχνά με χρήση καταλυτών, έτσι ώστε να καταστέλλεται ο σχηματισμός των οξειδίων του αζώτου.
- ii) **Οι δευτερογενείς μέθοδοι:** Σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιείται καθαρισμός των αερίων που εκλύονται με διάφορες μεθόδους χρησιμοποιώντας κυρίως καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης.

A. Καταλυτική Διάσπαση N₂O

Η διάσπαση του πρωτοξειδίου του αζώτου θεωρείται μια σχετικά απλή αντίδραση η οποία χρησιμοποιείται συχνά ως τεστ της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων στερεών [Kung H.H., "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis" 1989].



Σημειώνεται ότι το N_2O είναι το αέριο που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της αναισθησίας σε χειρουργικές επεμβάσεις.

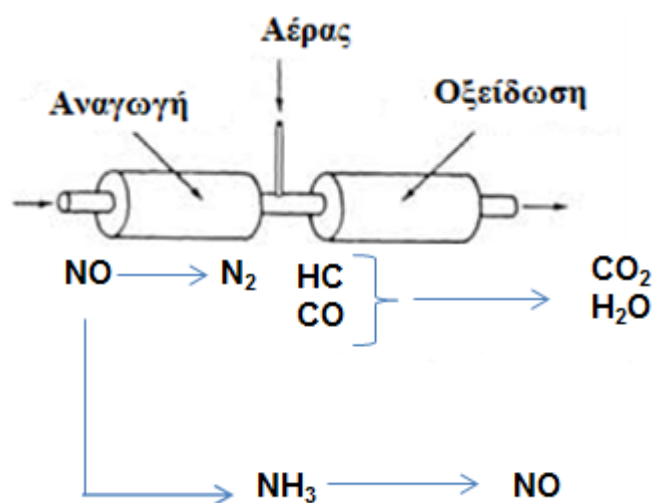
Υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την μελέτη διάσπασης του N_2O καθώς είναι γνωστό ότι ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς η διάρκεια ζωής του στη στρατόσφαιρα ανέρχεται στα 150 περίπου χρόνια [Christoforou S.C., Efthimiadis A.E., Vasalos A.I., 2002]. Ο όγκος του N_2O που εκλύεται από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι βέβαια πολύ μικρότερος του CO_2 αλλά η συμβολή του ανά μονάδα όγκου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι 300 φορές μεγαλύτερη από αυτή του CO_2 [Oi J., Obuchi A., Ogata A., Bamwenda R.C., Tanaka R., Hibino T., Kuthiyama S., 1997]. Γενικά, η σημαντική αύξηση του N_2O στην ατμόσφαιρα οφείλεται στις ανθρώπινες δραστηριότητες [Thiemens M.H. and Trogles W.C., 1991]. Η συνεισφορά του ανθρώπου στην ολική εκπομπή N_2O αντιστοιχεί σε 4.7 – 7 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Το πρωτοξείδιο του αζώτου είναι παραπροϊόν της βιομηχανικής σύνθεσης του αδιπικού οξέος ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) για την παραγωγή του νάιλον (5 – 8% του εκπεμπόμενου N_2O) και της βιομηχανικής παραγωγής του νιτρικού οξέος (4 – 8%).

Η καταλυτική διάσπαση του N_2O είναι ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος για την μείωση αυτού. Από τα ευγενή μέταλλα την υψηλότερη δραστικότητα εμφανίζει το Rh διεσπαρμένο σε αλούμινα, ζεόλιθο ή σέρια [Haber J., Machej T., Janas J., Nattich M., 2004]. Από τα οξείδια της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης δραστικότερο είναι το Co_3O_4 σε μίγματα με CeO_2 καθώς και σπινέλια του Co με Ni και Mg.

B. Αναγωγή του NO από CO

Τη δεκαετία του '90 μελετήθηκε εκτεταμένα η αναγωγή του NO από το CO κυρίως σε περοβσκιτικά υλικά [Guilhaume N., 1997, Barton J., 1990]. Γενικά, οι περοβσκίτες θεωρούνται εφάμιλλοι καταλύτες σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα, τα οποία όμως έχουν υψηλό κόστος. Η αντίδραση αναγωγής του NO από το CO είναι μια τυπική αντίδραση οξειδοαναγωγής με το CO να χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο. Η συγκεκριμένη αντίδραση βρίσκει

εφαρμογές κυρίως στους τριοδικούς καταλύτες των αυτοκινήτων (TWC, Three Way Catalysts) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12.



Σχήμα 1.12: Δράση των τριοδικών καταλυτών για την επεξεργασία CO, NO_x, και HC σε εξάτμιση αυτοκινήτων [Keane M.A., 2003].

Η εκπομπή CO, NO_x, και HC εξαρτάται από το λόγο (A/F) που ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του αέρα (A) ως προς τη μάζα του καυσίμου (F) που καταναλώνεται από τη μηχανή του αυτοκινήτου. Σε στοιχειομετρικές συνθήκες η τιμή αυτού του λόγου ισούται με 14.6. Εάν ο λόγος είναι μικρότερος από αυτή την τιμή τότε ο κινητήρας δουλεύει με περίσσεια καυσίμου ενώ σε αντίθετη περίπτωση λειτουργεί με περίσσεια αέρα. Η μέγιστη καταλυτική αποικοδόμηση των CO₂, NO_x και C_xH_y επιτυγχάνεται στην περίπτωση όπου η σύσταση των καυσαερίων παραμένει σταθερή γύρω στην τιμή 14.6.

Τα περισσότερα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης έχουν δοκιμασθεί στην αντίδραση απαζώτωσης ($2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$) με δραστικότερα αυτά του Cu και του Fe, υποστηριζόμενα συνήθως σε αλούμινα ή σίλικα [Ganger P., Dujardin C., Paul J., Leclercq G., 2005]. Επίσης, υποκατεστημένοι περοβσκίτες αυτών των μετάλλων παρουσιάζουν σημαντική καταλυτική δράση [Zhu J., Zhao Z., Xiao D., Li J., Yang X., Wu X., 2005].

1.6 Σκοπός της διατριβής

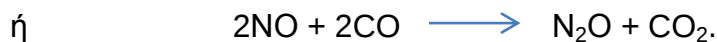
Όπως προκύπτει και από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που επιχειρήθηκε στο κεφάλαιο αυτό, στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η σύνθεση δυο κύριων ομάδων υλικών: Η πρώτη κατηγορία καταλυτών περιλαμβάνει τη σύνθεση περοβσκιτών υποστηριζόμενων σε ανόργανα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας το σύστημα Pac/C_nTAB. Τέτοια υλικά έχουν την γενική μορφή x% LaCoO₃, x% LaFeO₃, x% La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ σε διάφορα ποσοστά φόρτωσης (x% = 10, 20, 30, 50). Η δεύτερη ομάδα υλικών βασίζεται στη σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας χρησιμοποιώντας διάφορα επιφανειοδραστικά, και στη συνέχεια εμποτισμό αυτής με περοβσκίτες x% LaCoO₃, x% LaFeO₃, x% La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ σε ποσοστά x% = 10, 20, 30, 50. Οι παρασκευασθέντες καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων - X (XRD), με ποροσιμετρία αζώτου (N₂), με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

Στους εν λόγω καταλύτες πραγματοποιήθηκε μελέτη της δραστηριότητας αυτών στις παρακάτω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:

(I) Καταλυτική Διάσπαση N₂O.



(II) Αναγωγή του NO από CO.



Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου**A**

- Antonietti M., Conrad J., Thünemann A., *Macromolecules* 1994, 27, 6007.
- Antonietti M., Maskos M., *Macromolecules* 1996, 29, 4199

B

- Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T. J., *Science* 1995, 269, 1242.
- Baran E.T., *Catalysis Today*, 1990, 8, 133.
- Barton J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1990, 55, 1935.
- Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G., Lucke B., *J. Catal.* 2000, 191, 384
- Bhalla A.S. Ruyan Guo, Rustum Roy, 2000

C

- Che S., Liu Z., Ohsuna T., Sakamoto K., Terasaki O. and Tatsumi T., *Nature*, 2004, 429, 281.
- Choi M., Heo W., Kleitz F., Ryoo R., *Chem. Commun.* 2003, 1340.
- Christoforou S.C., Efthimiadis A.E., Vasalos A.I., *Catal. Lett.*, 2002, 79, 137.
- Climent M. J., Corma A., Guil-Lopez R., Iborra S., Primo J., *J. Catal.* 1998, 175, 70.

D

- Davis M. E., “Ordered porous materials for emerging applications”, Nature 417 813 – 827, 2002
- Devlin H.; Harris I., *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1984, 23, 387.
- Djaidja A., Libs S., Kiennemann A., Barama A., *Catal. Today* 2006, 113, 194.

E

- Echchahed B., Kaliaguine S., Alamdari H., *Int. J. Chem. React. Eng.* 2006, 4, A29.

F

- Forster S., Platenberg T., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 688

G

- Gallego G. S., Mondragon F., Barrault I., Tatibouet J.M., Batiot-Dupeyrat C., *Appl. Catal. A* 2006, 311,164.
- Ganger P., Dujardin C., Paul J., Leclercq G., *J. Mol. Catal. A* 2005, 228, 241
- Gao F., Dong L., Kong Y., Zhang Y., Wu X., Tao Y., Zhu H., Lü Y., Chen Y., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 1497-1501.
- Groshans-Vieles S., Tihay-Schweyer F., Rabu P., Paillaud J.L., Braunstein P., Lebeau B., Estournes C., Guille J.L., Rueff J.M., *Microp. Mesop. Mater.*, 2007, 106, 17.

- Guillaume N., Primet M., J. Catal., 1997, 165, 197.

H

- Haber J., Machej T., Janas J., Nattich M., Catal. Today 2004, 90, 15
- Haggin J. Science/Technology, 1990,1.
- Hazen R., Scientific American, 1988, June, 52.
- Hu J., Odom T.W., Lieber C., Acc. Chem. Res. 32, 1999, 435.

I

- Israelachvili J.N., Intermolecular and Surface Force, Academic Press, 1991.
- Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, 72, 1525.

K

- Kim T.W., Ryoo R., Kruk M., Gierszal K.P., Jaroniec M., Kamiya S., Terasaki O., J. Phys. Chem. B 2004, 108, 11480.
- Kim T.W., Solovyov L. A., J. Mater. Chem. 2006, 16, 1445.
- Kipkemboi P., Fodgen A., Alfredson V., Flodstrom K., Langmuir 2001, 17, 5398.
- Kirchnerova J., Klvana D., Solid State Ionics 1999, 123, 307.
- Kleitz F., Bérubé F., Guillet-Nicolas R., Yang C., Thommes M., J. Phys. Chem. C 2010, 114, 9344.
- Koyano K.A., Tatsumi T., Chem. Commun., 1996, 145.

- Kresge C.T., Leonowicz L.E., Roth W.E., Vartuli J.C., Beck J.S., Nature 1992, 359, 710.
- Kung H.H., “Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis” Elsevier 1989, p. 153.
- Kuras M., Roucou R., Petit C., J. Mol. Catal. A 2007, 265, 209.

L

- Lei J., Fan J, Yu C., Zhang L., Jiang S., Tu B., Zhao D., Micr. and Mes. Materials, 2004, 3, 73.
- Li X., Wu Y., Li Y., Inorganica Chimica Acta, 2007, 360, 241.

M

- Mann S., Ozin G.A, Nature, 1996, 382, 313.
- Morey M., Davidson A., Eckert H., Stucky G., Chem. Mater., 1996, 8, 486.

N

- Nguyen S.V., Szabo V., Trong-On D., Kaliaguine S., Microporous Mesoporous. Mater. 2002, 54, 51.
- Nguyen S.V., Szabo V., Trong-On D., Kaliaguine S., Microporous Mesoporous. Mater. 2002, 54, 51.

O

- Ohsuna T., Liu Z., Che S. and Teraski O., Small, 2005, 1, 233. Chem. Solids, 2004, 65, 571.

- Oi J., Obuchi A., Ogata A., Bamwenda R.C., Tanaka R., Hibino T., Kuthiyama S., *Appl. Catal.B: Environ.*, 1997, 13, 197.

P

- Panneerselvam M.; Rao K.J., *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 596.
- Pantazis C., Trikalitis P., Pomonis P., Hudson M., *Microp. Mesop. Mater.* 2003, 66, 37.
- Pereneguez R., Gonzalaz-delaCruz V.M., Caballero A., Holgado J.P., *Appl. Catal. B* 2012, 123,324.
- Peters A., Nouroozi F., Richter D., Lutecki M., Glaser R., *Chem. Cat. Chem* 2012, 3, 598.

R

- Ravikovitch P.I., Neimark A.V., *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6817.
- Rolison D.R., *Science* 2003, 299, 1698.

S

- Shao Y., Wang L., Zhang J., Anpo M., *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 20835
- Sing K. S.W., Everett D. H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., *Pure .Appl.Chem.* 1985, 57, 603.
- Spinicci R., Marini P., De Rossib S., Faticantib M., Portab P., *J. Mol. Catal.* **2001**, 176, 253.

T

- Taguchi H., Yamada S., Nagao M., Ichikawa Y., Tabata K., Materials Research Bulletin 2002, 37, 69.
- Tanev P.T., Pinnavaia T.J., Science 1995, 267, 865.
- Tejuca L.G., Fierro J.L.G. and Tascon J.M.G., Adv.Catal., 1989, **37**, 353.
- Tenne R., Angew. Chem. Int. Edit., 2003, 42, 5124.
- Thiemens M.H. and Trogles W.C., Science, 1991, 251, 932.
- Tretyakov Y. and Shlyakhtin O.A., J. Mater.Chem., 1999, 9, 19.
- Trimm D.L., Appl.Catal., 1983, 7, 249.

U

- Ulagappan N., Rao C.N.R., Chem. Commun., 1996, 1685.

W

- Wan Y., Zhao D., Chem. Rev. 2007, 107, 2821.
- Wang Z.L., Adv. Mater., 2003, 15, 432.

X

- Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., Adv. Mater., 2003, 15, 353.

Υ

- Ying J.Y., *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 1540.

Ζ

- Zhang H., Wang C., Buck E.C., Wang L., *Nano Lett.*, 2003, 3, 577.
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". *Science* 279, 5350, 548–52, 1998.
- Zhao D., Goldfard D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 8, 875.
- Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F. and Stucky G.D., *Science*, 1998, 279, 548.
- Zhu J., Zhao Z., Xiao D., Li J., Yang X., Wu X., *J. Mol. Catal. A* 2005, 238, 35
- Ziolek M., Nowak I., Kilos B., Sobczak I., Decyk P., Trejda M., *J. Volta C., J. Phys.*

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ

- Κατσουλίδης Α., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2008.
- Κουϊμτζής Θ., Χημεία Περιβάλλοντος, 1997, Εκδόσεις Ζήτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

2.1. Περιγραφή μεθόδων παρασκευής

Στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας έχει αναπτυχθεί μια μεθοδολογία σύνθεσης οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών τύπου MCM - 41 και SBA - 1 [(a) Πανταζής Κων/νος, 2005 (b) Pantazis C.C., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., Hudson M.J., 2003, (c) Pantazis C.C., Pomonis P.J., 2003 (d) Pantazis C.C., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., 2003]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη χρήση του πολυακρυλικού οξέος (Pac) που χρησιμοποιείται ως συνκαθοδηγητής της μεσοδομής μέσω της σταδιακής σύμπλεξής του με το κατιονικό επιφανειοδραστικό C_nTAB (n = 12, 14 και 16). Κατά τη σύνθεση το pH στο μείγμα Pac - C_nTAB - TEOS αυξάνεται σταδιακά από ~2 μέχρι ~6 με αποτέλεσμα να προάγεται η ιονική αλληλεπίδραση μεταξύ των αποπρωτονιωμένων καρβοξυλομάδων του Pac και του κατιόντος CTA⁺, ενώ ταυτόχρονα πολυμερίζεται η σίλικά. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή μπορεί να ενσωματωθούν στη μεσοδομή διάφορα κατιόντα μετάλλων χωρίς να υποβαθμισθεί σημαντικά η οργάνωση

της δομής και η θερμική σταθερότητα του τελικού υλικού [Κατσουλίδης Α., Διδακτορική Διατριβή, 2008]. Έτσι προσδίδεται στα υλικά η δυνατότητα χρήσης τους σε ενδιαφέρουσες καταλυτικές διεργασίες [(a) Pantazis C.C., Pomonis P.J., 2003, (b) Pantazis C. C., Trikalitis P.N. and Pomonis P. J., 2005].

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια από πολλές ερευνητικές ομάδες για την παρασκευή σπειροειδούς σίλικας [Lin G.L., Tsai Y.H., Lin H.P., Tang C.Y., and Lin C.Y., 2007]. Στο παρελθόν παρασκευάστηκε, στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, σπειρόμορφη σίλικα χρησιμοποιώντας κατιονικά επιφανειοδραστικά τύπου C_nTAB , το ανιονικό επιφανειοδραστικό SDS και το συμπολυμερές Pluronic 123 [Κωδωνά Κ.Ε, 2008.]. Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια ενσωμάτωσης μετάλλων στην σπειρόμορφη δομή της σίλικας με στόχο την αξιοποίηση των συγκεκριμένων υλικών σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις [Τσαούση Ε., 2009].

Στην παρούσα διατριβή, όπως αναφέραμε, επιχειρήθηκε η σύνθεση και η ενσωμάτωση περοβσκιτών σε πυριτικά υλικά που παρασκευάστηκαν με τη χρήση πολυακρυλικού οξέος αλλά και σε σπειρόμορφη σίλικα. Σκοπός ήταν η μελέτη της επίδρασης των περοβσκιτών στη δομή, τη σύσταση και τη μορφολογία των τελικών υλικών

Έτσι τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν διακρίνονται στις ακόλουθες ομάδες:

A) Σύνθεση υποστηριγμένων μεσοπορωδών υλικών με περοβσκίτες που προκύπτουν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

i) $x\% \text{ LaFeO}_3/\text{SiO}_2$ όπου το x υποδηλώνει την αναλογία ατόμων των μετάλλων (La+Fe) προς το πυρίτιο με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% . Στη συνέχεια τα υλικά αυτά θα συμβολίζονται με τον κωδικό $x\% \text{ LF/OSi}$.

ii) $x\% \text{ LaCoO}_3/\text{SiO}_2$ με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% με κωδικό $x\% \text{ LC/OSi}$.

iii) $x\% \text{ La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3/\text{SiO}_2$ με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% με κωδικό $x\% \text{ LSF/OSi}$.

Β) Σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας χρησιμοποιώντας τα κατιονικά επιφανειοδραστικά $C_{16}TAB$ και $C_{18}TAB$. Τα υλικά αυτά θα συμβολίζονται με τον κωδικό $chSiO_2/C_{16}TAB$ και $chSiO_2/C_{18}TAB$ αντίστοιχα.

Γ) Εμποτισμός της σπειρόμορφης σίλικας με περοβσκίτικα οξείδια:

i) $x \% LaFeO_3/SiO_2$ με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% με κωδικό $chSiO_2-x\% LFO$).

ii) $x \% LaCoO_3/SiO_2$ με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% με κωδικό $chSiO_2-x\% LCO$).

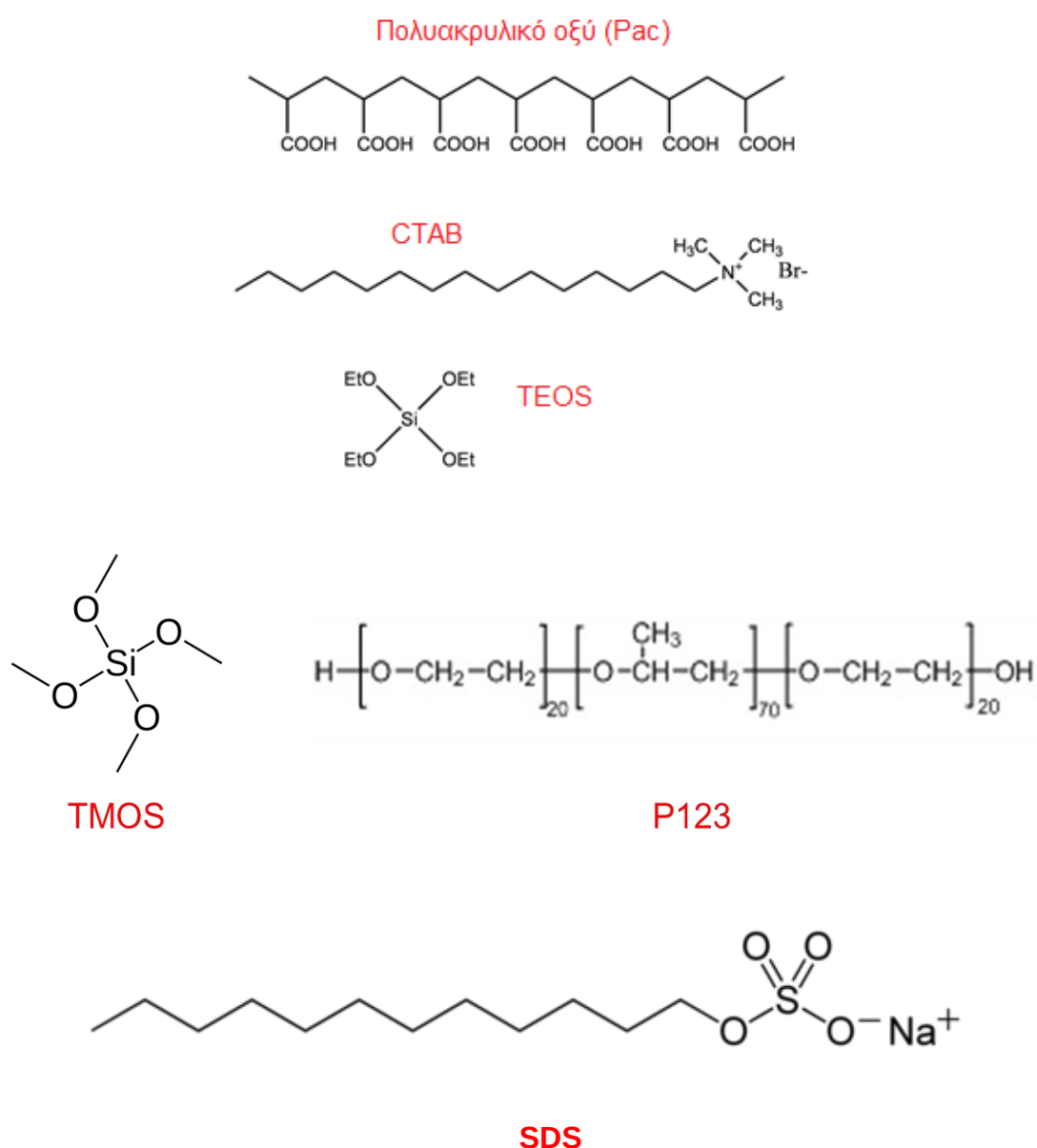
iii) $x \% La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3/SiO_2$ με $x = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% με κωδικό $chSiO_2-x\% LSFO$).

2.1.1. Σύνθεση υποστηριζόμενων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών με περοβσκίτες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

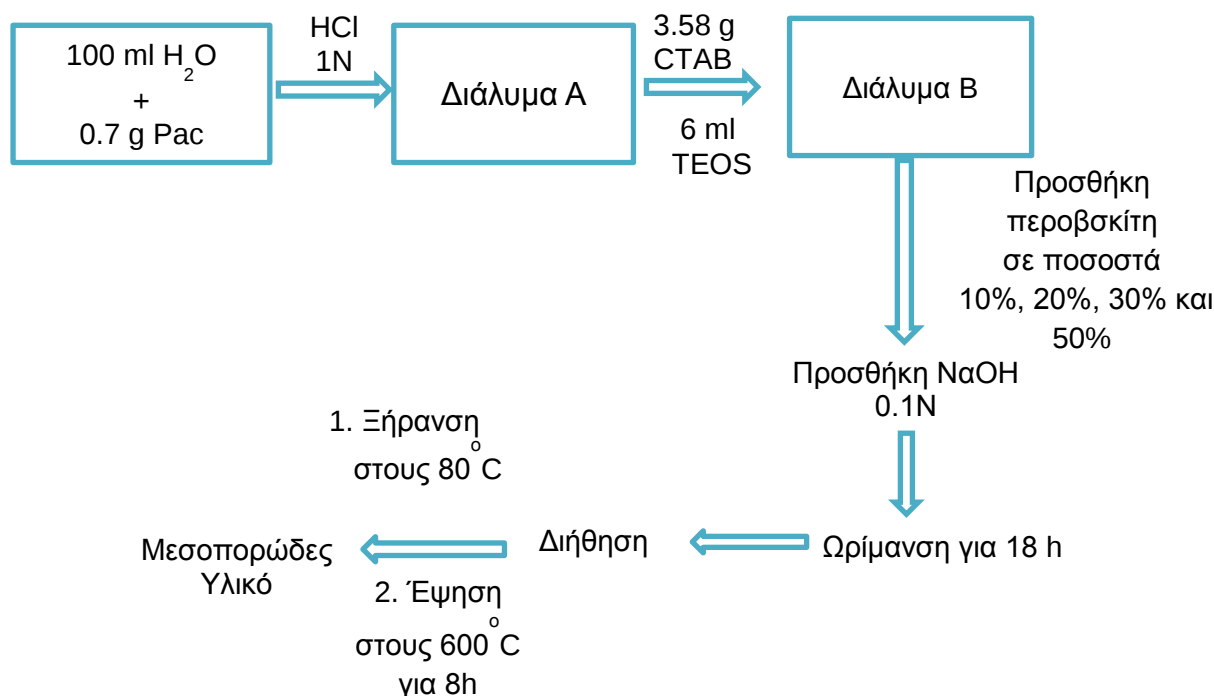
Η παρασκευή των συγκεκριμένων υλικών πραγματοποιήθηκε ως εξής:

Σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη διαλύονται 0.7 g πολυακρυλικού οξέος (Pac , $Mr=(2000 \text{ g/mol})$) σε 100 ml H_2O , υπό συνεχή ανάδευση. Το αρχικό pH του διαλύματος είναι 3.2 και στη συνέχεια προστίθεται HCl 1 N μέχρι το pH να γίνει 1.8. Η προσθήκη οξέος γίνεται ώστε οι καρβοξυλομάδες του πολυακρυλικού να βρίσκονται στη μοριακή τους μορφή ($-COOH$) (Σχήμα 2.1). Στη συνέχεια προστίθεται 3.58 g του κατιονικού επιφανειοδραστικού CTAB (Aldrich 99%) και το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται ελαφρώς μέχρι να γίνει διαυγές. Η ποσότητα του CTAB που χρησιμοποιείται είναι τόση ώστε κάθε μόριο αυτού να αντιστοιχεί σε μια καρβοξυλομάδα του πολυακρυλικού οξέος. Ως πηγή πυριτίου χρησιμοποιούνται 6 ml τετρααιθοξυσιλανίου (TEOS) (Merck, 98%). Για το σχηματισμό της περοβσκίτικής φάσης ABO_3 χρησιμοποιούνται μέταλλα A και B, με τη μορφή νιτρικών αλάτων, σε αναλογία ατόμων $(A+B)/Si = 10\%, 20\%, 30\%$ και 50% όπου A είναι το λανθάνιο και B μέταλλα μετάπτωσης Fe, Co και Sr. Η αναλογία moles του αρχικού μείγματος είναι $Pac / CTAB / 2.7 \text{ TEOS} / 0.3 \text{ ABO}_3 / 560 \text{ H}_2O$. Στο αρχικό διάλυμα προστίθεται στάγδην $NaOH$ 0.1 N με χρήση αυτόματης προχοϊδας μέχρι $pH=5.5$. Το συγκεκριμένο pH επιλέχθηκε με βάση

προηγούμενες μελέτες [Κατσουλίδης Α., Διδακτορική Διατριβή, 2008], καθώς παρατηρήθηκε ότι σε ελαφρώς όξινο pH εμφανίζεται μορφογένεση στα τελικά δείγματα. Τα μείγματα που λαμβάνονται αφήνονται για ωρίμανση 18 h υπό συνεχή ανάδευση. Κατόπιν, τα στερεά συλλέγονται με διήθηση υπό κενό και ακολουθεί έκπλυση με 50 ml H₂O. Τέλος, ακολουθεί ξήρανση στους 80 °C και έψηση στους 600 °C για 8 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min. Η όλη πορεία φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.1: Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υλικών.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σύνθεσης των υποστηριγμένων περοβσκιτών.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 2.1 και χωρίζονται σε επιμέρους ομάδες ανάλογα με τον υποστηριγμένο περοβσκίτη. Με αυτή την κατάταξη προκύπτουν τρεις ομάδες υλικών.

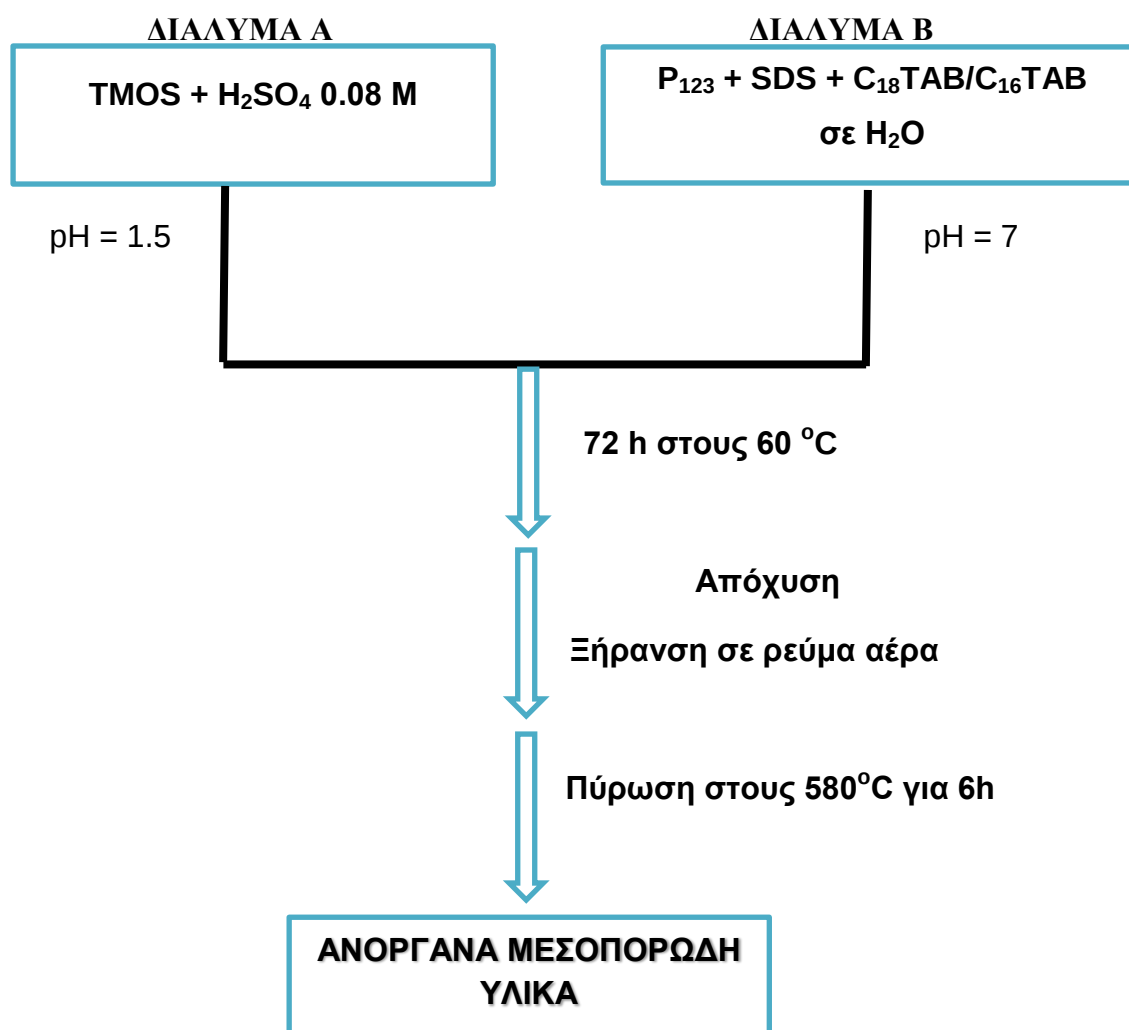
Πίνακας 2.1: Τα χαρακτηριστικά σύνθεσης των υποστηριγμένων πυριτικών δειγμάτων και οι κωδικοί αυτών.

Συστατικά Μεσοδομής	Ποσοστό Περοβσκίτη	Κωδικός Δείγματος
Pac-CTAB-TEOS	10% LaFeO ₃	10% LF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	20% LaFeO ₃	20% LF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	30% LaFeO ₃	30% LF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	50% LaFeO ₃	50% LF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	10% LaCoO ₃	10% LC/OSi
Pac-CTAB-TEOS	20% LaCoO ₃	20% LC/OSi
Pac-CTAB-TEOS	30% LaCoO ₃	30% LC/OSi
Pac-CTAB-TEOS	50% LaCoO ₃	50% LC/OSi
Pac-CTAB-TEOS	10% La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	10% LSF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	20% La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	20% LSF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	30% La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	30% LSF/OSi
Pac-CTAB-TEOS	50% La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	50% LSF/OSi

2.1.2. Σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για την σύνθεση της σπειρόμορφης σίλικας χρησιμοποιήθηκαν τρία επιφανειοδραστικά: (α) το Pluronic 123 το οποίο είναι ένα συμπολυμερές που αποτελείται από 20 ομάδες αιθυλενοξειδίου στα δύο άκρα της αλυσίδας και 70 ομάδες ισοπροπυλοξειδίου στο μέσο αυτής (β) το ανιονικό επιφανειοδραστικό SDS (Sodium – Dodecyl - Sulfate) και (γ) το κατιονικό επιφανειοδραστικό C₁₈TAB ή το C₁₆TAB. Ως πηγή πυριτίου χρησιμοποιείται το TMOS (Tetra – Methylo – Oxy - Silane) (Σχήμα 2.1).

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Παρασκευάζεται ένα διάλυμα Α, όπου σε 270 ml H₂O προστίθενται 30 ml H₂SO₄ 0.08M (0.00024 moles). Στη συνέχεια διαλύονται υπό συνεχή ανάδευση 6.5 ml (0.044 moles) TMOS και το pH του διαλύματος Α γίνεται περίπου 1.5. Στη συνέχεια παρασκευάζεται ένα δεύτερο διάλυμα Β ως εξής: Σε 100 mL ύδατος προστίθεται 1.0 g (0.0025 moles) του κατιονικού επιφανειοδραστικού C₁₈TAB, ή C₁₆TAB, 0.0136 g (0.00047 moles) του ανιονικού επιφανειοδραστικού SDS και 0.01 g (0.000017 moles) του συμπολυμερούς Pluronic P₁₂₃ (EO)₂₀ - (PO)₇₀ - (EO)₂₀, το μείγμα αφήνεται υπό ήπια ανάδευση για περίπου 30 min σε θερμοκρασία 50 °C. Ακολουθεί προσθήκη του διαλύματος Β στο διάλυμα Α. Το τελικό διάλυμα αποκτά pH≈2.5 και αναδεύεται για ≈10 min. Εν συνεχεία, το διάλυμα μεταφέρεται σε ένα αυτόκλειστο δοχείο Teflon το οποίο τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 60 °C για 72 ώρες. Ακολουθεί απόχυση του υπερκείμενου υγρού, ξήρανση σε ρεύμα αέρα και συλλογή του ιζήματος που αποτελεί τη μεσοδομή. Το ίζημα πυρώνεται στους 580 °C για 6 h οπότε προκύπτει το ανόργανο μεσοπορώδες υλικό. Η συνθετική πορεία απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της συνθετικής πορείας για λήψη σπειρόμορφης σίλικας.

Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα δείγματα σπειρόμορφης σίλικας που παρασκευάστηκαν με τους αντίστοιχους κωδικούς τους.

Πίνακας 2.2: Τα δείγματα σπειρόμορφης σίλικας και οι κωδικοί αυτών.

Συστατικά Μεσοδομής	Κωδικός Δείγματος
P123/C ₁₈ TAB/SDS/TMOS	chSiO ₂ /C ₁₈ TAB
P123/C ₁₆ TAB/SDS/TMOS	chSiO ₂ /C ₁₆ TAB

2.1.3. Σύνθεση υποστηριζόμενων περοβσκιτών σε σπειρόμορφη σίλικα.

Για τη μέθοδο σύνθεσης υποστηριζόμενων περοβσκιτών στην σπειρόμορφη σίλικα ακολουθήθηκε ο υγρός εμποτισμός ενώ για τη σύμπλεξη των μεταλλοϊόντων χρησιμοποιήθηκε κιτρικό οξύ.

Ο εμποτισμός της σίλικας έγινε σε ποσοστά 10, 20, 30 και 50% (αναλογία mol) με περοβσκίτες του τύπου LaFeO_3 , LaCoO_3 και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$. Σε μια τυπική σύνθεση, νιτρικά άλατα των μετάλλων διαλύονται σε αιθανολικό διάλυμα κιτρικού οξέος (10 ml) και το διάλυμα που προκύπτει προστίθεται σε ένα δεύτερο διάλυμα το οποίο προέρχεται από τη διασπορά 1 g σπειρόμορφης σίλικας σε 10 ml H_2O . Η μοριακή αναλογία του συνόλου των ιόντων των μετάλλων και του κιτρικού οξέος διατηρήθηκε στο 2:1. Το μείγμα αναδεύεται για 24h σε θερμοκρασία δωματίου, και στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται σε ρεύμα αέρα. Η σκόνη που λαμβάνεται ξηραίνεται περαιτέρω στους 80 °C για 24 ώρες, και τέλος πυρώνεται στους 600 °C για 8 h ώστε να απομακρυνθεί το οργανικό τμήμα. Ο εμποτισμός γίνεται σε δυο στάδια, χρησιμοποιώντας κάθε φορά το μισό της ποσότητας του προδρόμου, για την επίτευξη καλύτερης διασποράς. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 2.3: Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό της σπειρόμορφης σίλικας με περοβσκίτες και οι κωδικοί αυτών.

Συστατικά Μεσοδομής	Ποσοστό Περοβσκίτη	Κωδικός Δείγματος
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	10% LaCoO_3	chSiO ₂ -10% LCO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	20% LaCoO_3	chSiO ₂ -20% LCO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	30% LaCoO_3	chSiO ₂ -30% LCO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	50% LaCoO_3	chSiO ₂ -50% LCO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	10% LaFeO_3	chSiO ₂ -10% LFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	20% LaFeO_3	chSiO ₂ -20% LFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	30% LaFeO_3	chSiO ₂ -30% LFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	50% LaFeO_3	chSiO ₂ -50% LFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	10% $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	chSiO ₂ -10% LSFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	20% $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	chSiO ₂ -20% LSFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	30% $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	chSiO ₂ -30% LSFO
C₁₆TAB-TMOS-SDS-P123	50% $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	chSiO ₂ -50% LSFO

2.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των είναι οι εξής:

- **Περίθλαση Ακτίνων – X (X-ray Diffraction - XRD):** Με την τεχνική αυτή γίνεται η εξακρίβωση κρυσταλλικών φάσεων. Από τα διαγράμματα σε χαμηλές γωνίες ελέγχεται η διευθέτηση των πόρων ενώ από τα διαγράμματα σε υψηλές γωνίες ελέγχεται η ύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων των περοβσκιτών.
- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM):** Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων των υλικών που παρασκευάστηκαν.
- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM):** Χρησιμοποιείται για την μελέτη της διευθέτησης και της μορφολογίας των δειγμάτων.
- **Ποροσιμετρία N₂:** Από τα διαγράμματα των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης N₂ υπολογίζονται τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών όπως η ειδική επιφάνεια (μέθοδος BET και μέθοδος I - Point), ο όγκος των πόρων και η κατανομή μεγέθους πόρων (μέθοδοι HK και BJH).

2.2.1. Θεωρητικό Μέρος

2.2.1.1. Περίθλαση Ακτίνων X

Οι ακτίνες – X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξεως των 10^{-10} m η οποία είναι αποτέλεσμα της πρόσπτωσης δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας πάνω σε μια μεταλλική επιφάνεια. Αντιστοιχούν σε φωτόνια υψηλής ενέργειας ($E = h\nu$), το φάσμα των οποίων παράγεται όταν η δέσμη ηλεκτρονίων με μεγάλη ταχύτητα εξαναγκαστεί να επιβραδυνθεί γρήγορα μετά από πρόσκρουση σε στερεό στόχο. Σε μια τέτοια περίπτωση εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προς όλες τις κατευθύνσεις. Αυτές οι συγκρούσεις παράγουν λευκή ακτινοβολία, ή ακτινοβολία Bremstrahlung

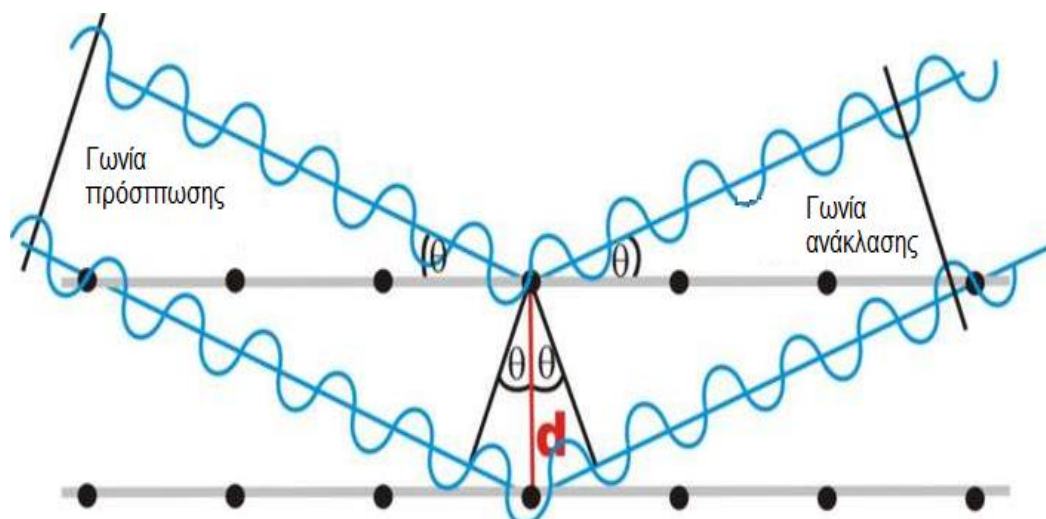
(Bremse – επιβράδυνση, Strahlung - εκπομπή), καθώς αυτή είναι συνεχής με ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Σε κατάλληλες ενέργειες δέσμης ηλεκτρονίων, μαζί με την ακτινοβολία Bremsstrahlung, εμφανίζονται και ορισμένες πολύ στενές κορυφές υψηλής έντασης οι οποίες παράγονται εξαιτίας των συγκρούσεων των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του στόχου. Συγκεκριμένα, λόγω των συγκρούσεων απομακρύνονται ηλεκτρόνια από την εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και οι κενές θέσεις που δημιουργούνται πληρώνονται σχεδόν αμέσως ($10^{-14} - 10^{-6}$ s) από ηλεκτρόνια υψηλότερης στάθμης με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας υπό την μορφή ακτίνων – Χ.

Οι συγκεκριμένες ακτινοβολίες είναι σχεδόν μονοχρωματικές, έχουν δηλαδή συγκεκριμένο μήκος κύματος μεγέθους μερικών Angstrom και χρησιμοποιούνται σε πειράματα περίθλασης ακτίνων – Χ για την μελέτη της περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο.

Εάν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπέσει σε κρυσταλλικό στερεό τότε θα λάβει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης ή της ελαστικής σκέδασης. Οι Bragg και Bragg εξήγησαν με γεωμετρικές αρχές το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων – Χ από κρυσταλλικά στερεά, ανοίγοντας με τον τρόπο αυτό τον δρόμο για την εύρεση της δομής στερεών από σχετικές μετρήσεις. Η γεωμετρική ερμηνεία του φαινομένου παριστάνεται στο Σχήμα 2.4. Τα άτομα είναι διατεταγμένα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα και κατά την πρόσπτωση των ακτίνων Χ οι αντίστοιχες ανακλάσεις ανιχνεύονται μόνο σε συγκεκριμένες γωνίες θ , για δεδομένο μήκος κύματος λ και απόσταση d των κρυσταλλικών επιπέδων. Η μαθηματική έκφραση των παραπάνω αποτελεί τον νόμο των Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (2.1)$$

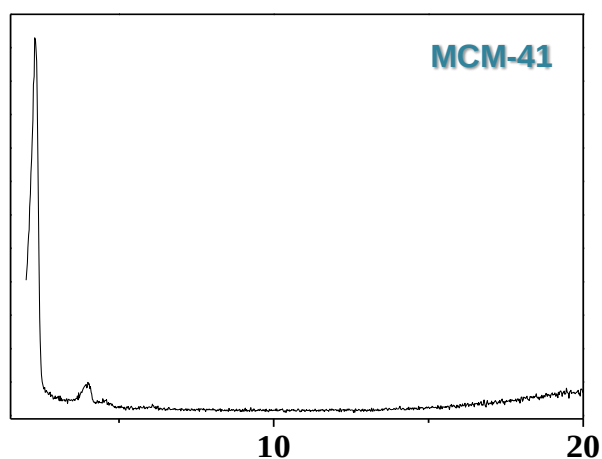
όπου n - η τάξη της ανάκλασης, λ - το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d - η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων και θ - η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας [Atkins P., de Paula J., 2002]. Οι πρώτες μελέτες του Bragg και Bragg πραγματοποιήθηκαν σε κρυστάλλους χλωριούχου νατρίου και καλίου, για τις οποίες πήραν και το βραβείο Nobel.



Σχήμα 2.4: Ανάκλαση ακτίνων - Χ από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα.

Πρακτικά, σήμερα όλα τα κρυσταλλικά στερεά έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά και έχουν δημιουργηθεί τεράστιες βάσεις δεδομένων που διευκολύνουν την ταυτοποίηση κάθε παρασκευαζόμενου νέου υλικού από το αντίστοιχο διάγραμμα.

Όταν ένα στερεό είναι άμορφο τότε δεν εμφανίζονται ανακλάσεις τύπου Bragg. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά της οικογένειας MCM - 41 τα οποία είναι άμορφα σε ατομικό επίπεδο και δεν εμφανίζουν περιοδικότητα. Οι ανακλάσεις όμως που παρατηρούνται σε χαμηλές γωνίες οφείλονται όχι στην περιοδικότητα των κρυσταλλικών επιπέδων αλλά στην περιοδικότητα των καλά διατεταγμένων πόρων του. Ένα τέτοιο διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 2.5 για το υλικό MCM - 41.

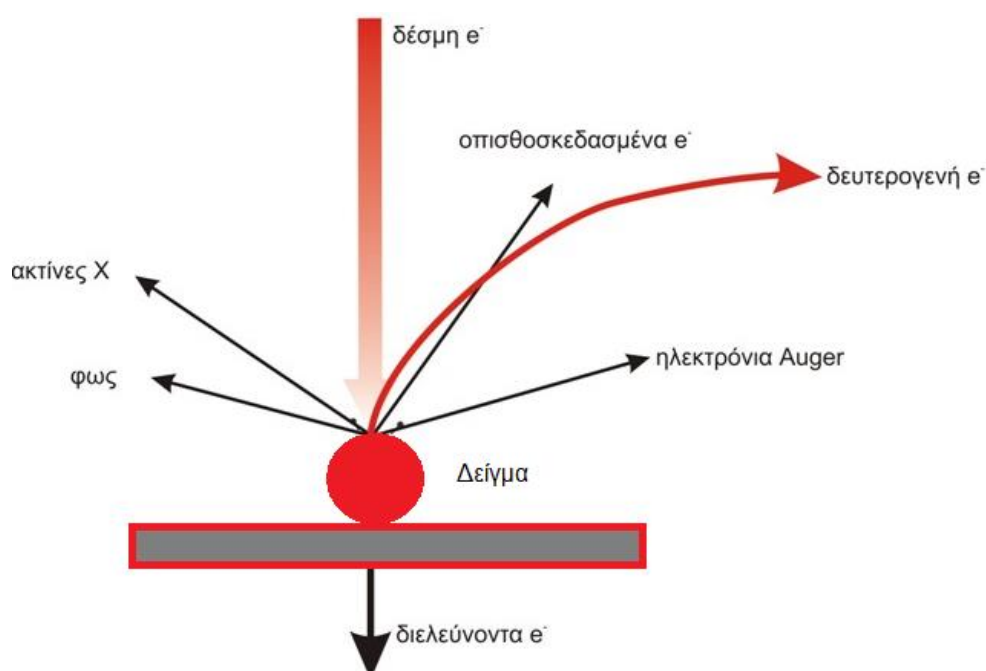


Σχήμα 2.5: Τυπικό διάγραμμα XRD για υλικά τύπου MCM - 41.

Οι μετρήσεις στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση συσκευής XRD Brüker P8 Advance με χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu (KαCu) με μήκος κύματος $\lambda=1.5418\text{\AA}$, στην περιοχή γωνιών 2θ από 0° έως 10° για τον έλεγχο της οργανωμένης μεσοδομής και από 10° έως 90° για την ύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων. Η σάρωση έγινε με βήμα $0.02^\circ/\text{s}$.

2.2.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).

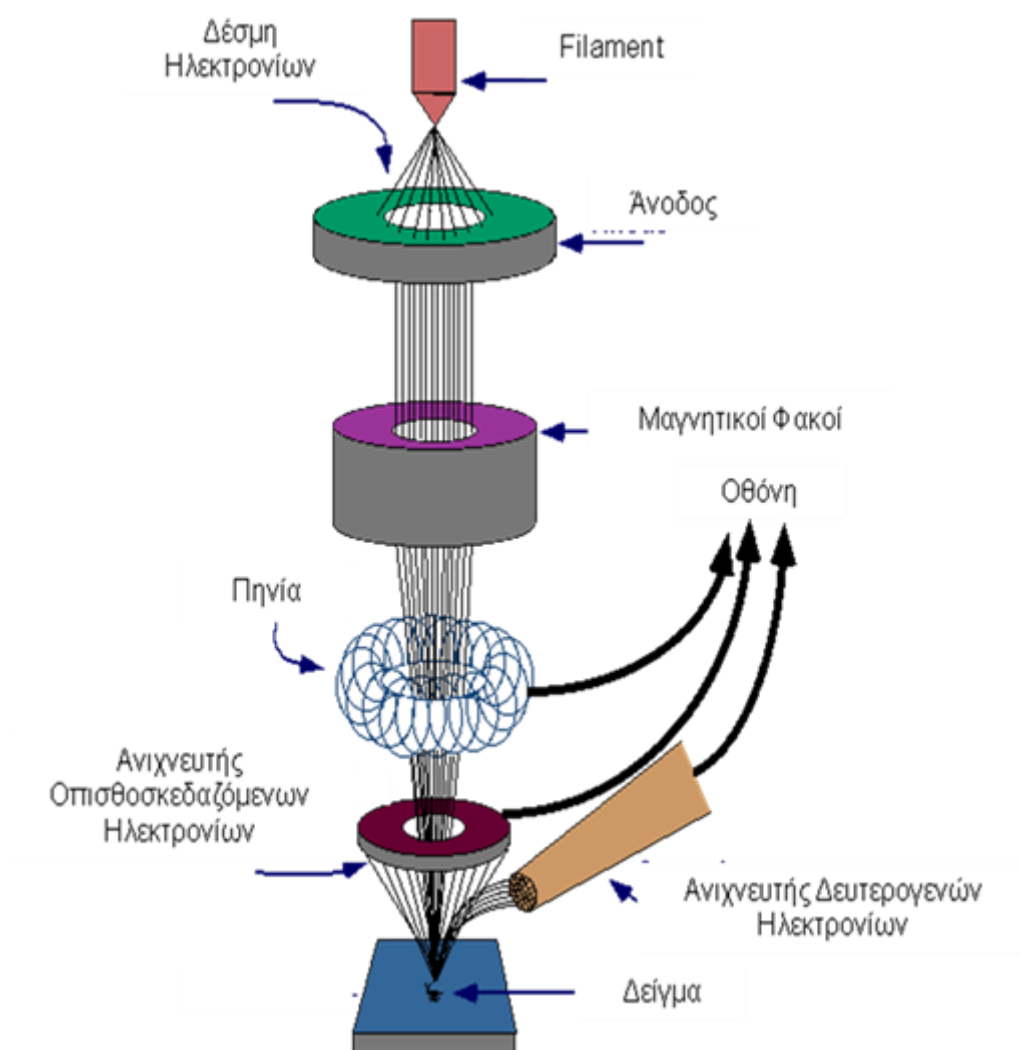
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μια μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό υλικών και κυρίως για τον έλεγχο της υφής των σωματιδίων. Η αρχή αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με την στερεή επιφάνεια του δείγματος και την εκπομπή ηλεκτρονίων απ' αυτήν (Σχήμα 2.6). Η πυκνότητα των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που συλλέγονται μετατρέπεται σε εικόνα, της οποίας η διακριτική ικανότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα οπτικά μικροσκόπια.



Σχήμα 2.6: Αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος κατά την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού 5 - 40 KV και ακολούθως προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού. Από τις ελαστικές κρούσεις παράγονται τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (back scattered electrons) που διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους και τα οποία προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού, ενώ από τις ανελαστικές κρούσεις παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) που έχουν σημαντικά μειωμένη ενέργεια και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Από την ανίχνευση των δυο τύπων ηλεκτρονίων σε ειδικό ανιχνευτή δημιουργούνται οι εικόνες της επιφάνειας του δείγματος που είναι μεγεθυμένες μέχρι και 150.000 φορές.

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση μικροσκοπίου SEM του οίκου JEOL τύπου JSM 5600 στα 20 kV (Σχήμα 2.7). Προηγήθηκε επικάλυψη των δειγμάτων με λεπτό στρώμα χρυσού ώστε να εξασφαλιστεί η αγωγιμότητα αυτών και να βελτιωθεί η ευκρίνεια των λαμβανόμενων εικόνων.



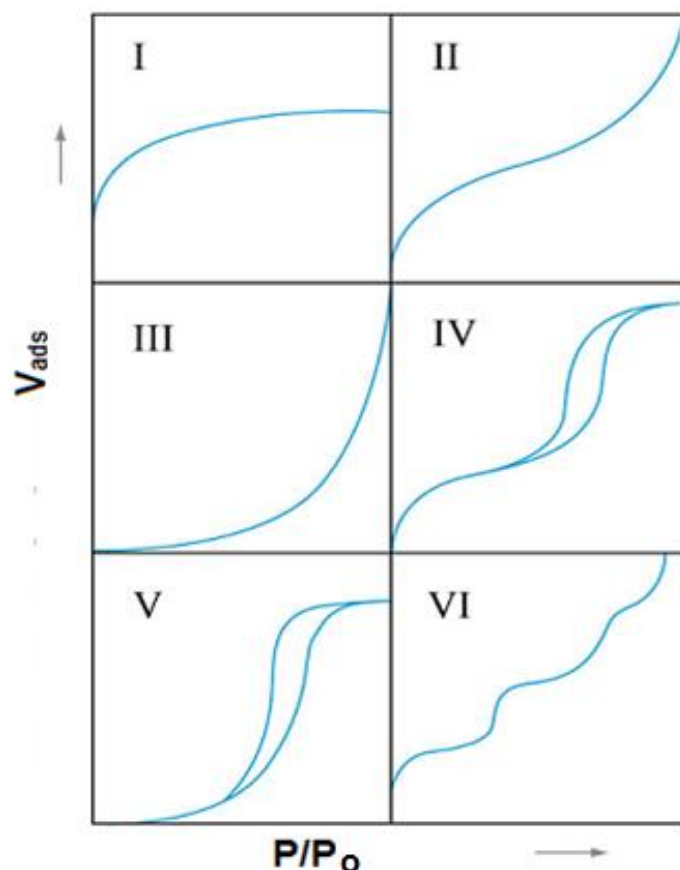
Σχήμα 2.7: Αρχή λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης TEM (Transmission Electron Microscopy), η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μια θερμαινόμενη κάθοδο και επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού ανόδου καθόδου 20 - 400 kV. Ακολούθως η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα που είναι διαμορφωμένο σε πολύ λεπτό φιλμ, έτσι ώστε μέρος των ηλεκτρονίων να το διαπεράσει. Τα ηλεκτρόνια αυτά σχηματίζουν αποτύπωμα του δείγματος που μεγεθύνεται με κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς μέχρι και 500000 φορές. Στην παρούσα διατριβή οι μετρήσεις έγιναν σε μικροσκόπιο JEOL 120CX στα 200 kV.

2.2.1.3 Ποροσιμετρία Αζώτου (N_2)

Η ποροσιμετρία αζώτου είναι από τις πιο διαδομένες μεθόδους για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους διαφόρων στερεών προσροφητικών και καταλυτικών.

Από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης σε 77 K επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, του μεγέθους των πόρων και άλλων μορφολογικών χαρακτηριστικών, όπως το μικροπορώδες την ανισοτροπία και τη συνδεσιμότητα των πόρων. Οι διάφορες ισόθερμες ταξινομούνται κατά IUPAC σε έξι κύριες κατηγορίες, όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.8 [Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T. 1985].



Σχήμα 2.8: Τυπικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC (P - μερική πίεση, P_0 - πίεση κορεσμού υπό δεδομένη θερμοκρασία, V_{ads} - όγκος προσροφημένου N_2).

- Η ισόθερμος της **μορφής I** είναι γνωστή και ως ισόθερμος Langmuir και εμφανίζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά (π.χ. ζεόλιθοι) όπου το μέγεθος των πόρων δεν υπερβαίνει κατά πολύ την διάμετρο των προσροφούμενων μορίων.
- Η ισόθερμος της **μορφής II** απαντάται κυρίως σε μεσοπορώδη ή μακροπορώδη υλικά. Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η συνεχής αύξηση του προσροφούμενου αερίου που παρουσιάζει πέρα από το σημείο που παρατηρείται ο σχηματισμός του μονοστρώματος (V_m).
- Η ισόθερμος της **μορφής III** είναι μια πιο σπάνια μορφή ισόθερμου και παρατηρείται όταν οι ενδομοριακές δυνάμεις του προσροφούμενου είναι πολύ ισχυρότερες από τις αντίστοιχες διαμοριακές που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφούμενου και προσροφητικού για το σχηματισμό μονομοριακού στρώματος.
- Η ισόθερμος της **μορφής IV** είναι η πιο συνηθισμένη μορφή και εμφανίζεται κυρίως σε μεσοπορώδη υλικά και πορώδη στερεά. Αρχικά επιτυγχάνεται ο σχηματισμός του μονοστρώματος αλλά εν συνεχεία με την αύξηση της πίεσης τα μόρια του προσροφούμενου συμπυκνώνονται στους πόρους σχηματίζοντας ένα ή περισσότερα στρώματα.
- Η ισόθερμος της **μορφής V** είναι παρόμοια με την ισόθερμο III, αλλά με τάση κορεσμού σε υψηλές πιέσεις.
- Τέλος, η ισόθερμος της **μορφής VI** χαρακτηρίζεται ως βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση με διαδοχικά βήματα (1^ο στρώμα, 2^ο στρώμα κλπ.) και παρατηρείται κυρίως σε πορώδη υλικά με ομοιόμορφη δομή πόρων.

Το φαινόμενο της επαφής ενός αερίου με την επιφάνεια του προς εξέταση στερεού καλείται φυσική προσρόφηση. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι τύπου Van der Waals της τάξεως των 10 - 50 kJ/ mol.

Οι ισόθερμες τύπου IV και V εμφανίζουν σε πολλές περιπτώσεις βρόγχο υστέρησης στο στάδιο της εκρόφησης. Η αιτία είναι τα φαινόμενα συμπύκνωσης και εξάτμισης στους πόρους του υλικού. Η εξίσωση Kelvin (Σχέση 2.1 και 2.2) περιγράφει την εξάρτηση μεταξύ της μερικής πίεσης (P/P_0)

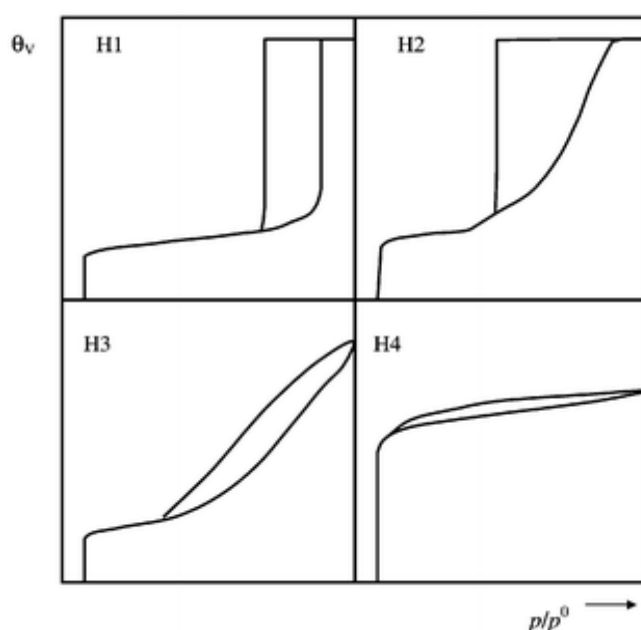
και της ακτίνας (r) του μηνίσκου του συμπυκνωμένου προσροφητικού στους πόρους.

$$\text{Για προσρόφηση : } \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.1)$$

$$\text{Για εκρόφηση : } \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.2)$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του υγρού N_2 , V_L ο μοριακός όγκος του υγρού N_2 και r_m η ακτίνα του υγρού μηνίσκου στον πόρο. Οι παραπάνω σχέσεις υποδηλώνουν ότι οι πόροι ίδιας διαμέτρου V_m θα πληρούνται και θα αδειάζουν σε διαφορετική μερική πίεση (P/P_o).

Οι βρόγχοι υστέρησης ανάλογα με τη μορφή τους ταξινομούνται σε τέσσερις τύπους κατά IUPAC (Σχήμα 2.9) [Gregg S.J., Sing K.S.W., 1982]:



Σχήμα 2.9: Τυπικές μορφές υστέρησης σε ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης (P - μερική πίεση, P_o - πίεση κορεσμού υπό δεδομένη θερμοκρασία).

Τύπος H1 και H2: Συναντώνται κυρίως σε υλικά τα οποία αποτελούνται από συσσωματωμένα ή συμπαγή σφαιρικά σωματίδια με ομοιόμορφο (H1) ή μη (H2) μέγεθος και σχήμα. Η υστέρηση σε αυτές τις περιπτώσεις αποδίδεται

στην ύπαρξη δικτύου πόρων που συνδέονται μεταξύ τους με συγκεκριμένο τρόπο.

Τύπος H3 και H4: Παρατηρούνται συνήθως σε υλικά με πόρους σχήματος σχισμής με ομοιόμορφες διαστάσεις (τύπος H4) η όχι (τύπος H3). Επίσης, εμφανίζονται σε φυλλόμορφα υλικά καθώς και σε υλικά τύπου MCM - 41.

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις ποροσιμετρίας N_2 , πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Autosorb - 1 της Quantachrome. Πριν από κάθε μέτρηση τα πυρωμένα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία απαέρωσης – καθαρισμού της επιφάνειάς τους, η οποία περιελάμβανε θέρμανση στους 180°C , για 24h υπό πίεση 5×10^{-3} mbar. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν σε H/Y όπου και επεξεργάστηκαν με κατάλληλο λογισμικό. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET [Brunauer S., Emmett H.P., Teller E., 1983].

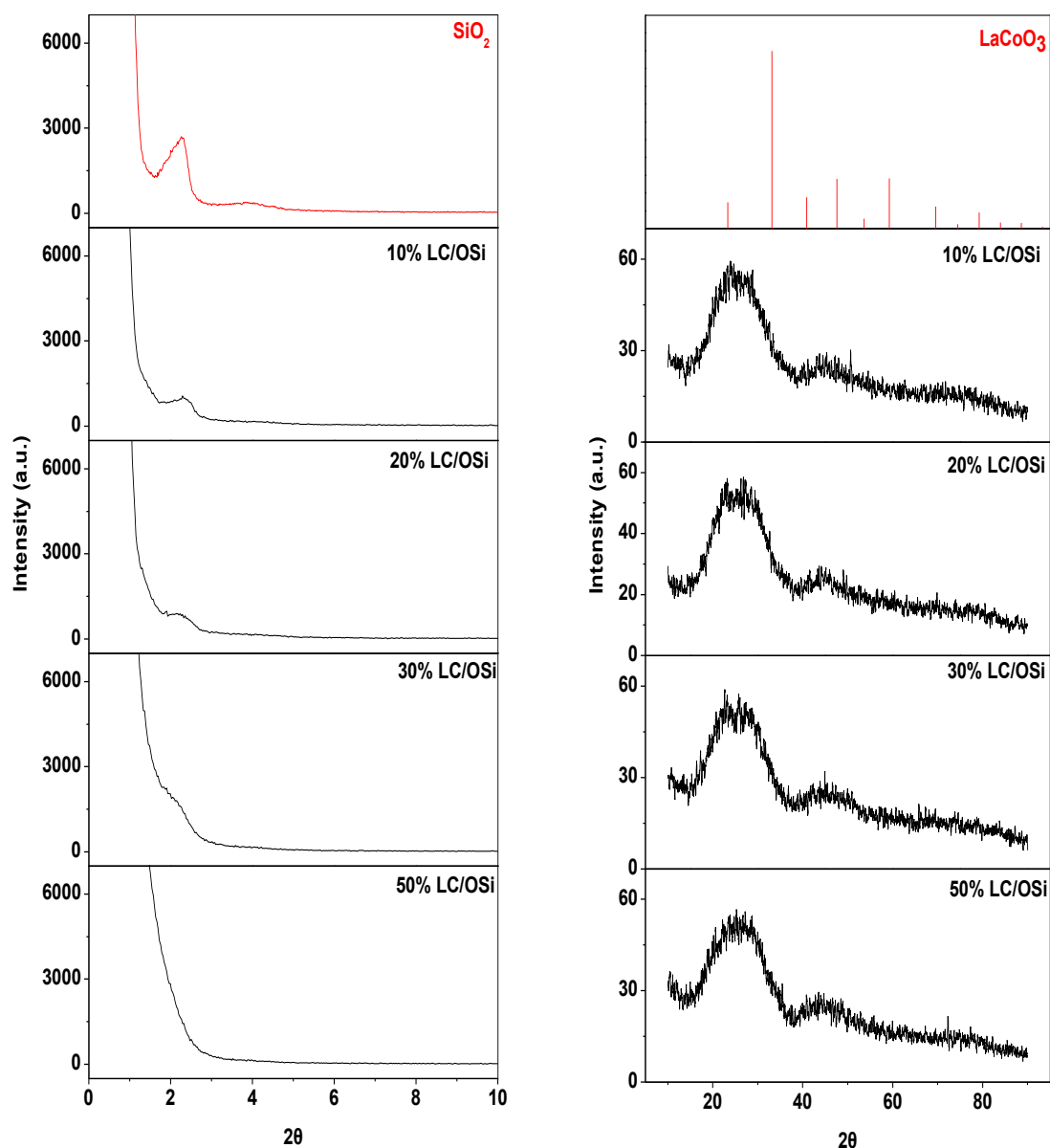
2.2.2. Χαρακτηρισμός Υλικών – Αποτελέσματα - Συζήτηση

2.2.2.1. Υποστηριζόμενοι Περοβσκίτες με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Ακτίνες X (XRD): Στα παρακάτω σχήματα 2.10, 2.11 και 2.12 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των υλικών x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi αντίστοιχα, που παρασκευάστηκαν με χρήση πολυακρυλικού οξέος τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές γωνίες.

Υλικά x% LC/OSi

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αυτών των υλικών (Σχήμα 2.10) παρατηρούμε ότι σε χαμηλές γωνίες εμφανίζεται μια κορυφή σε $2\theta \approx 1.5$ - 2.0 που αντιστοιχεί σε εξαγωνική συμμετρία δύο διαστάσεων (pm6m) όμοια με αυτή των υλικών MCM - 41. Με την αύξηση, όμως, των ποσοστών περοβσκίτη παρατηρείται υποβάθμιση αυτής της δομής με το φαινόμενο να είναι πιο έντονο στο υλικό που έχει προκύψει με προσθήκη περοβσκίτη LaCoO_3 σε ποσοστό 50%. Από τα διαγράμματα σε υψηλές γωνίες παρατηρείται μια κορυφή σε $2\theta=30^\circ$ που αντιστοιχεί σε οξειδίο του πυριτίου ενώ η δομή του περοβσκίτη δεν είναι εμφανής ακόμα και σε ποσοστό 50%

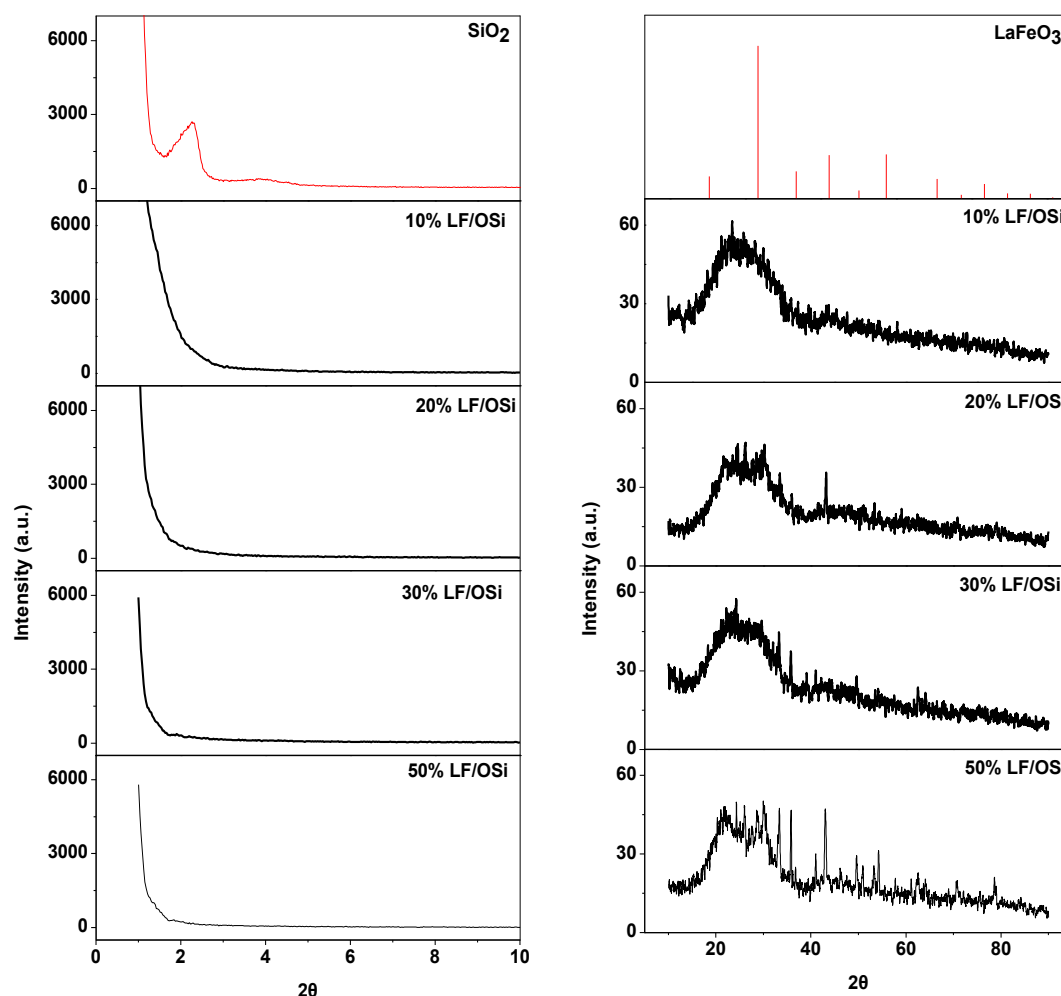


Σχήμα 2.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε χαμηλές και υψηλές γωνίες για τα υλικά $x\%$ LC/OSi που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση.

Υλικά $x\%$ LF/OSi

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 2.11) σε χαμηλές γωνίες παρατηρούμε την απώλεια κορυφής στα $2\theta \approx 1.5 - 2.0^\circ$ η οποία αντιστοιχεί σε οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά ενώ αντίθετα από τα

διαγράμματα σε υψηλές γωνίες παρατηρούμε την ύπαρξη μιας ευρείας κορυφής σε $2\theta = 30^\circ$ η οποία αντιστοιχεί σε οξείδιο του πυριτίου ενώ παράλληλα είναι εμφανής ο σχηματισμός της περοβσκιτικής φάσης, κυρίως στο υλικό που περιέχει 50% LaFeO_3 , σε σύγκριση με τη βάση δεδομένων.

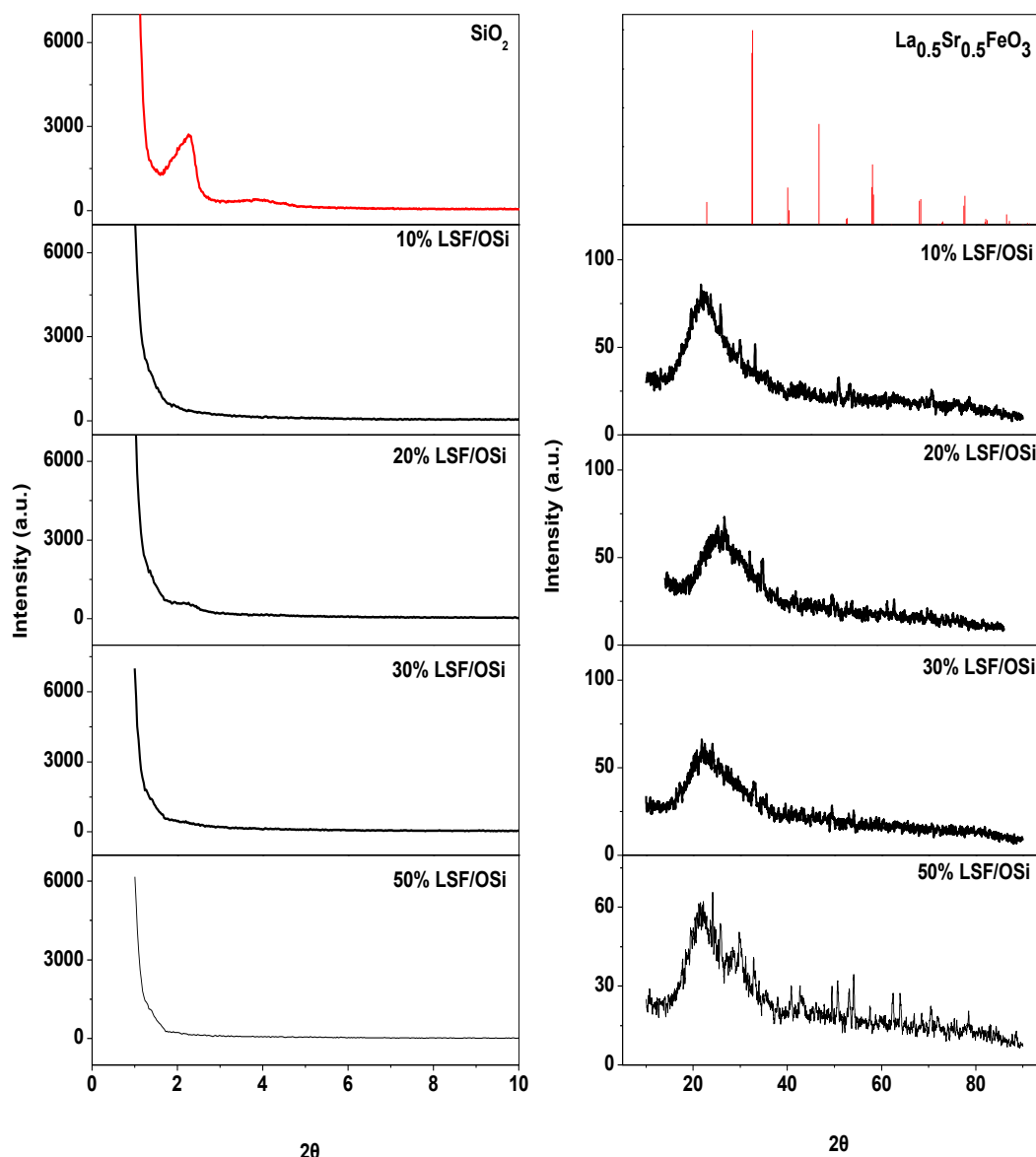


Σχήμα 2.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε χαμηλές και υψηλές γωνίες για τα υλικά x% LF/OSi που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση.

Υλικά x% LSF/OSi

Στο Σχήμα 2.12 για χαμηλές γωνίες δεν παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή των μεσοπορωδών υλικών σε $2\theta \approx 1.5 - 2.0^\circ$, ενώ σε υψηλές γωνίες παρατηρούμε το σχηματισμό της αντίστοιχης περοβσκιτικής φάσης η οποία είναι πιο έντονη όσο αυξάνεται το ποσοστό του περοβσκήτη.

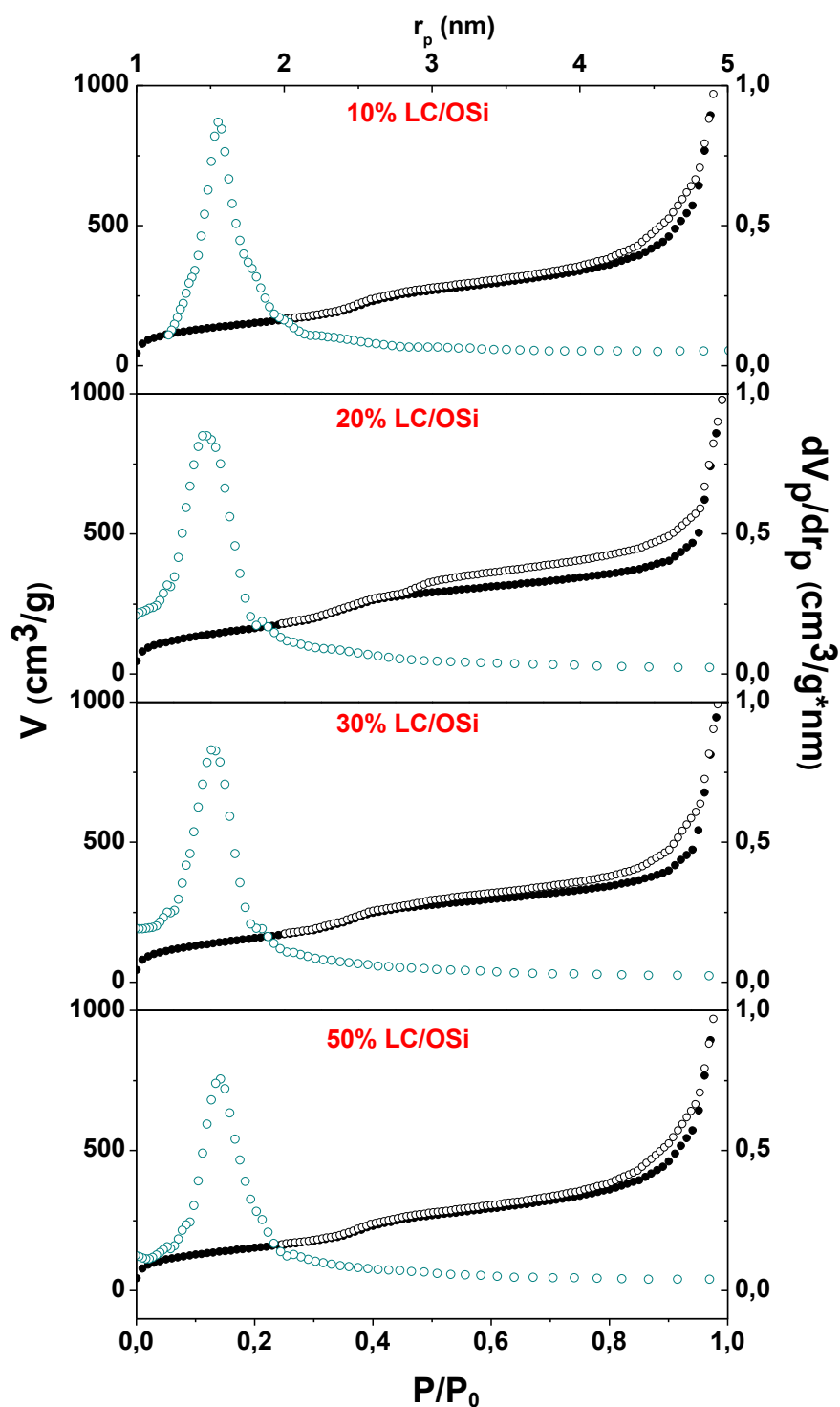
Παρατηρείται, δηλαδή, ότι η δημιουργία της περοβσκιτικής φάσης έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της μεσοπορώδους δομής.



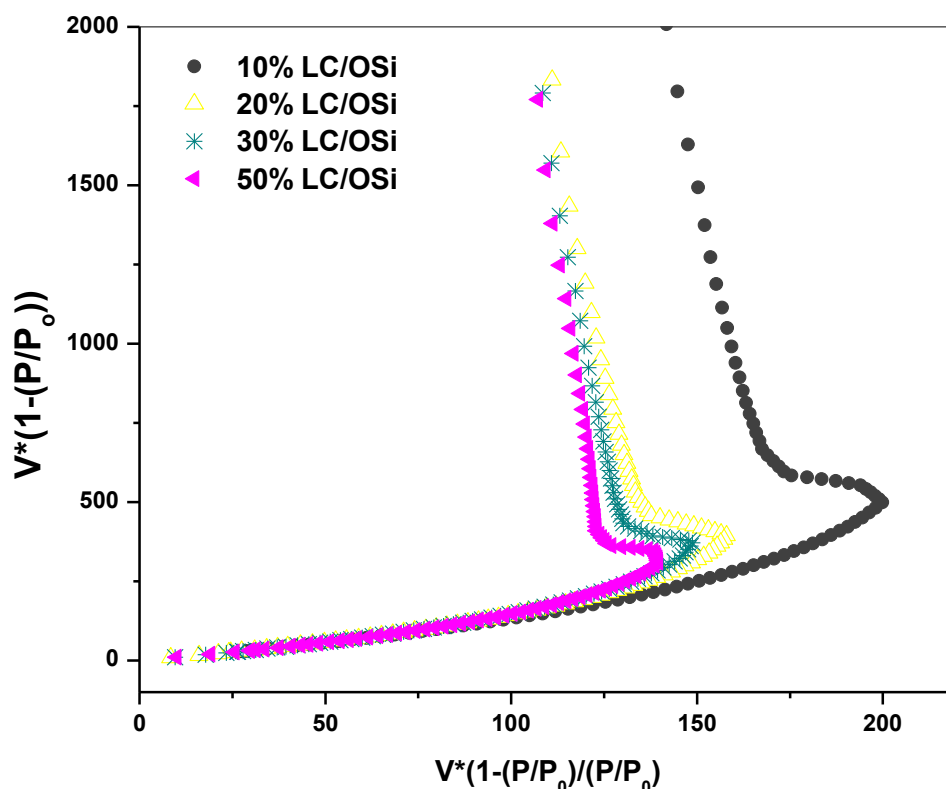
Σχήμα 2.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σε χαμηλές και υψηλές γωνίες για τα υλικά x% LSF/OSi που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

Ποροσιμετρία Αζώτου (N_2): Τα διαγράμματα προσρόφησης-εκρόφησης N_2 καθώς και οι κατανομές πόρων κατά BJH παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.13, 2.15 και 2.17, ενώ τα διαγράμματα I - point για τα υλικά παριστάνονται στα Σχήματα 2.14, 2.16 και 2.18.

Υλικά x% LC/OSi



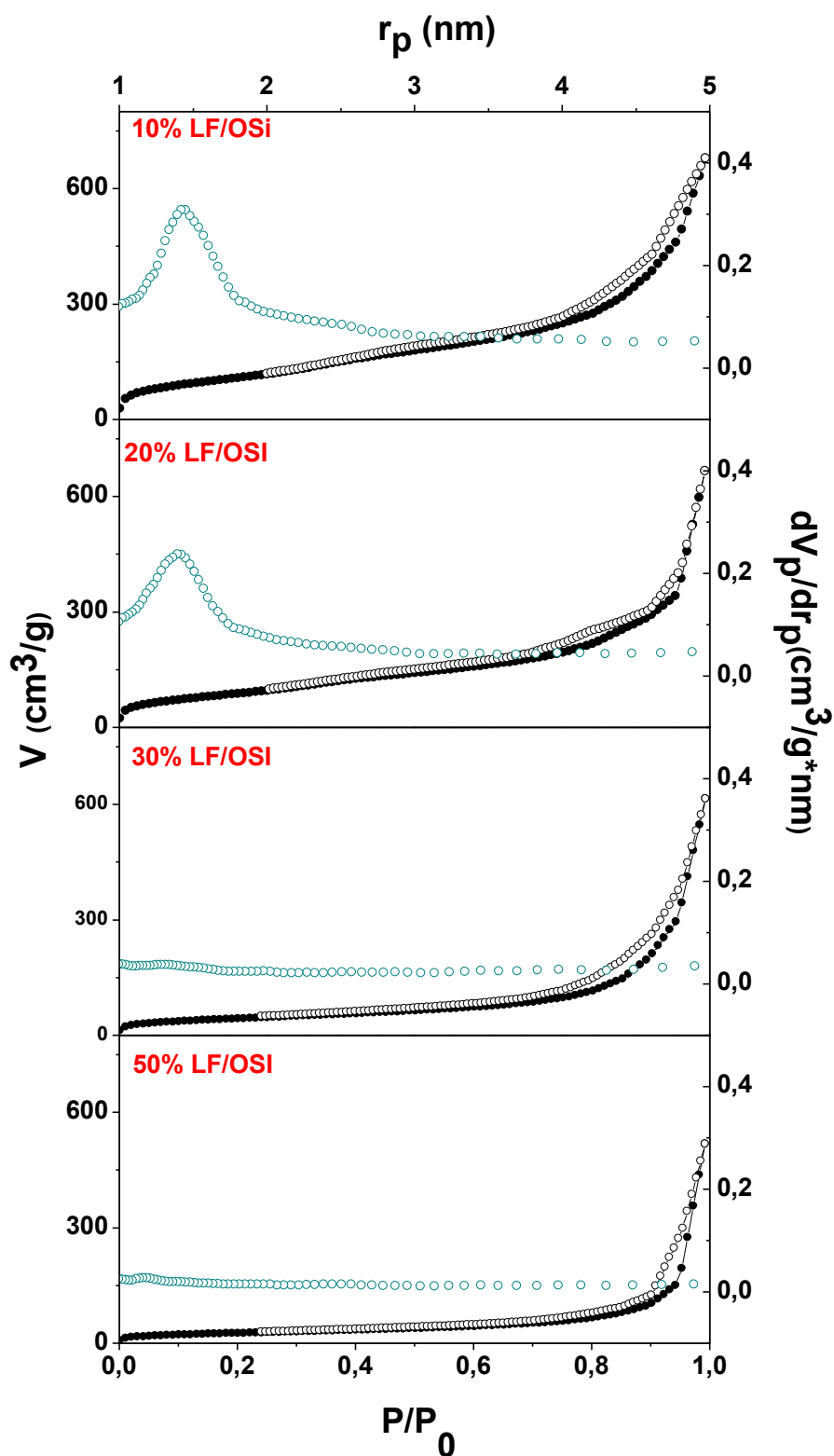
Σχήμα 2.13: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N_2 και οι κατανομές πόρων BJH για τα υλικά x% LC/OSi.



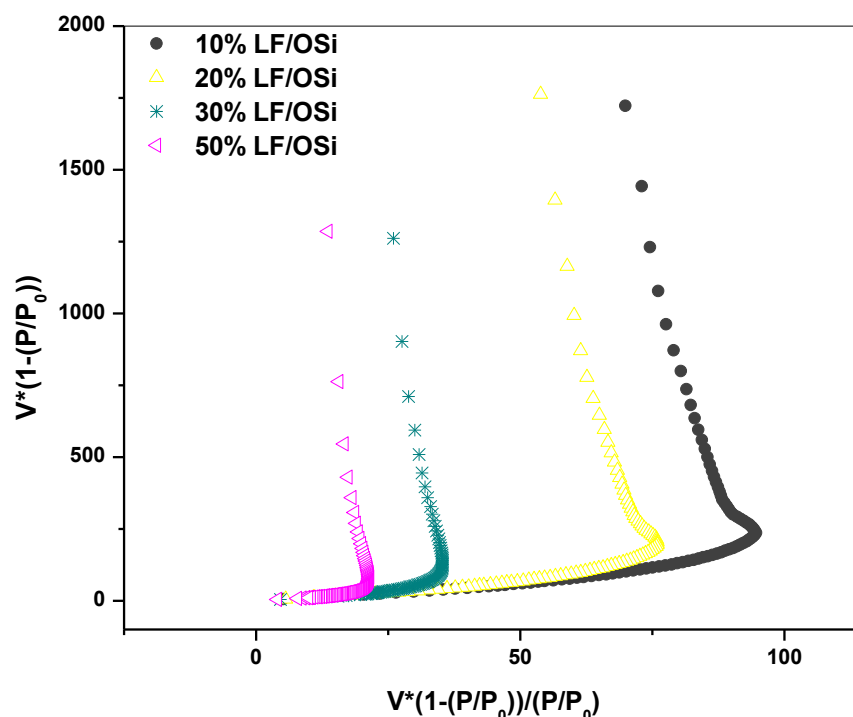
Σχήμα 2.14: Διαγράμματα I - Point για τα υλικά x% LC/OSi.

Στο διάγραμμα 2.13 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων κατά BJH των δειγμάτων σίλικας στα οποία έχουν προστεθεί διάφορα ποσοστά του περοβσκήτη x% LaCoO_3 . Η τετράδα αυτή των υλικών εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά, συγκεκριμένα εμφανίζει το γόνατο σε $P/P_0=0.5$ ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται και ένας μικρός οριζόντιος βρόγχος υστέρησης τύπου H4. Επιπλέον, παρατηρείται σε $P/P_0>0.95$ ένα στάδιο συμπύκνωσης που πιθανώς να οφείλεται σε διασωματιδιακό πορώδες. Στο διάγραμμα 2.14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα I - point των αντίστοιχων υλικών απ' όπου διαπιστώνεται η ύπαρξη δυο σημείων αναστροφής. Η ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε και με τη μέθοδο BET και με την I - point ταυτίζονται. Η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο I - Point υπολογίστηκε από το δεύτερο σημείο αναστροφής που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος.

Υλικά x% LF/OSi



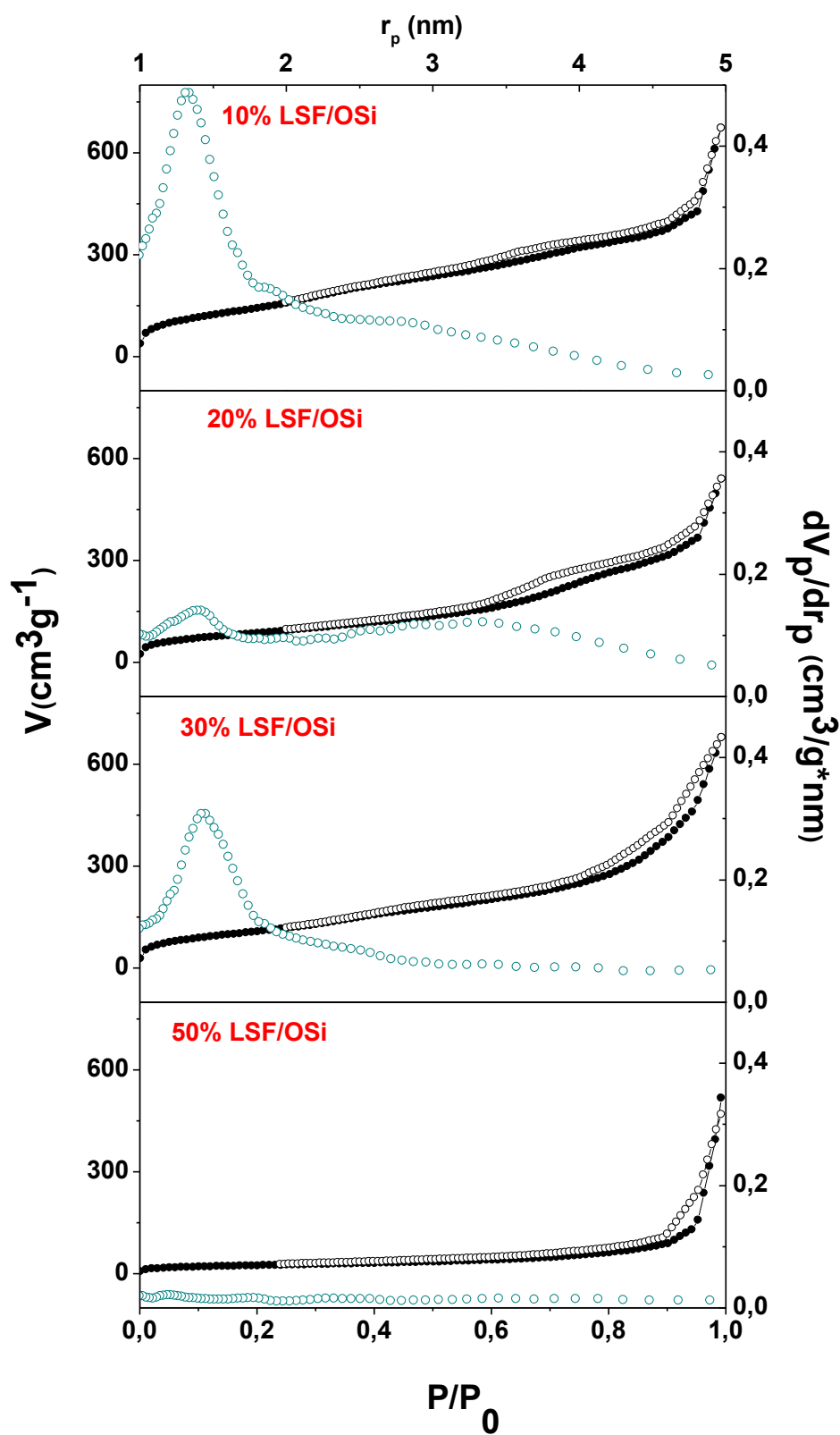
Σχήμα 2.15: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N_2 και οι κατανομές πόρων BJH για τα υλικά x% LF/OSi.



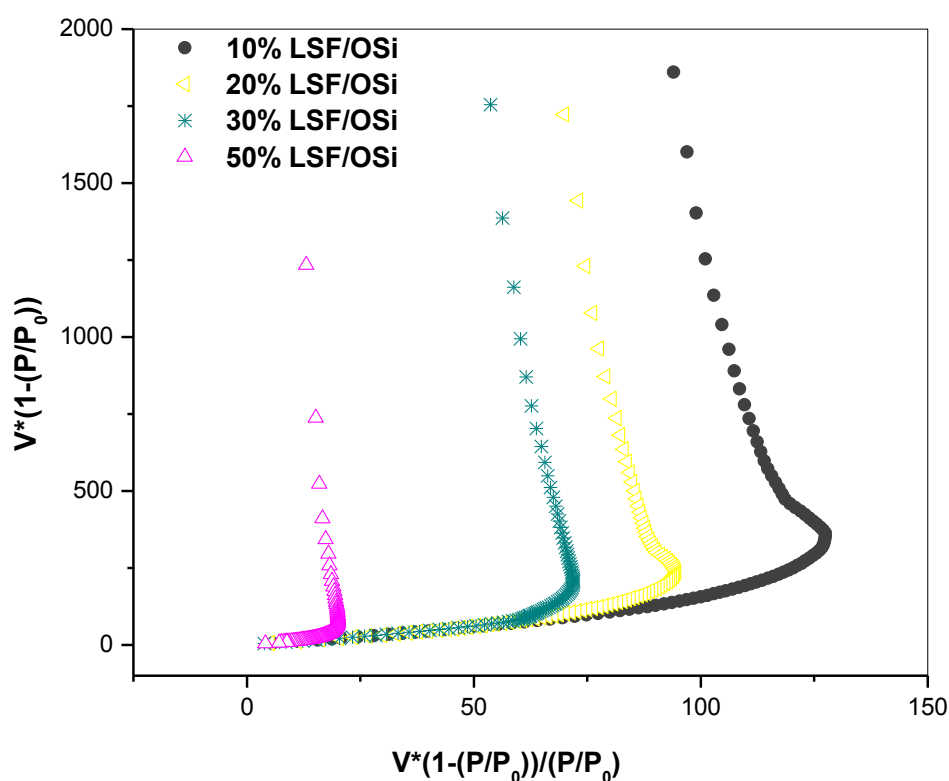
Σχήμα 2.16: Διαγράμματα I - Point για τα υλικά x% LF/OSi.

Στο σχήμα 2.15 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης και οι κατανομές πόρων BJH των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με προσθήκη του περοβσκίτη LaFeO_3 σε ποσοστά 10%, 20%, 30% και 50 % αντίστοιχα. Στη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων παρατηρούμε την απώλεια ύπαρξης του γόνατος σε $P/P^0=0.4 - 0.5$ που είναι χαρακτηριστικό των μεσοπορωδών υλικών, ενώ αντίθετα παρατηρούμε, όπως και στην προηγούμενη ομάδα υλικών, το απότομο βήμα συμπύκνωσης σε $P/P^0>0.95$. Στο σχήμα 2.16 παριστάνονται τα διαγράμματα I - point στα οποία διαπιστώνουμε την ύπαρξη δυο σημείων αναστροφής για τα υλικά 10% LF/OSi και 20% LF/OSi ενώ στα άλλα δυο υλικά της σειράς εμφανίζεται μόνο ένα σημείο αναστροφής. Επίσης, σε αυτή τη σειρά δειγμάτων είναι εμφανής και η μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση του ποσοστού του περοβσκίτη που προστίθεται.

Υλικά x% LSF/OSi



Σχήμα 2.17: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N_2 και οι κατανομές πόρων BJH για τα υλικά x% LSF/OSi.



Σχήμα 2.18: Διαγράμματα I - Point για τα υλικά x% LSF/OSi.

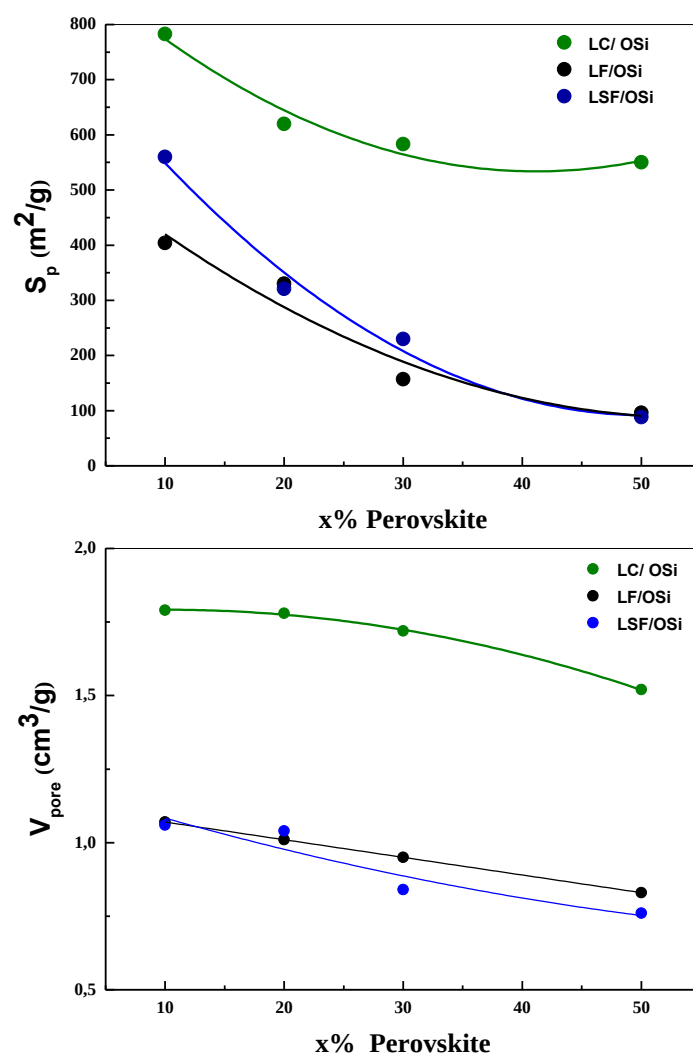
Οι ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης και οι κατανομές πόρων κατά ΒJH για τα υλικά της ομάδας x% LSF/OSi φαίνονται στο Σχήμα 2.17. Όπως παρατηρούμε τα δείγματα αυτά έχουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτά της ομάδας x% LF/OSi. Με την προσθήκη μεγάλων ποσοστών περοβσκίτη παρατηρούμε μεγάλη απώλεια ειδικής επιφάνειας, ενώ από τα διαγράμματα I - Point παρατηρούμε την ύπαρξη δυο σημείων αναστροφής μόνο για τα δυο πρώτα υλικά της σειράς. Στον Πίνακα 2.4 που ακολουθεί βρίσκονται συγκεντρωμένες οι ειδικές επιφάνειες, οι όγκοι των πόρων σε σχετική πίεση $P/P_0 = 0.99$ καθώς και οι τιμές της επικρατέστερης διαμέτρου των πόρων όλων των δειγμάτων.

Πίνακας 2.4: Ειδικές επιφάνειες (m^2/g), ειδικός όγκος πόρων (cm^3/g) σε $P/P^0=0.99$ atm και μέγιστη κατανομή πόρων (D_{max}) των υλικών x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi.

Δείγμα	D_{max} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{HP} (m^2/g)	S_{LP} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
10% LC/OSi	3.10	783	862	760	1.79
20% LC/OSi	2.98	620	688	602	1.78
30% LC/OSi	3.06	583	644	574	1.72
50% LC/OSi	3.12	549	605	535	1.52
10% LF/OSi	2.84	401	411	391	1.07
20% LF/OSi	2.78	330	391	320	1.01
30% LF/OSi	-	157	153	-	0.95
50% LF/OSi	-	94	94	-	0.83
10% LSF/OSi	2.68	530	555	522	1.06
20% LSF/OSi	2.78	323	400	313	1.04
30% LSF/OSi	2.84	250	240	-	0.84
50% LSF/OSi	-	88	88	-	0.76

Οι μεταβολές της ειδικής επιφάνειας με αύξηση της φόρτωσης x% περοβσκίτη στην αρχική sílika φαίνεται στο Σχήμα 2.19 παρατηρούμε ότι με αύξηση του ποσοστού του περοβσκίτη η ειδική επιφάνεια σε όλες τις ομάδες υλικών μειώνεται όπως ήταν αναμενόμενο. Οι μικρότερες τιμές ειδικής επιφάνειας εμφανίζονται στα υλικά που έγινε προσθήκη του περοβσκίτη LaFeO_3 , ενώ οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στους καταλύτες που περιέχουν περοβσκίτη του τύπου LaCoO_3 . Παρόμοια επίδραση παρουσιάζεται και στο όγκο των πόρων, με τις μεγαλύτερες τιμές να

καταγράφονται για τα δείγματα με LaCoO_3 και τις χαμηλότερες στα δείγματα με $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ και LaFeO_3 .

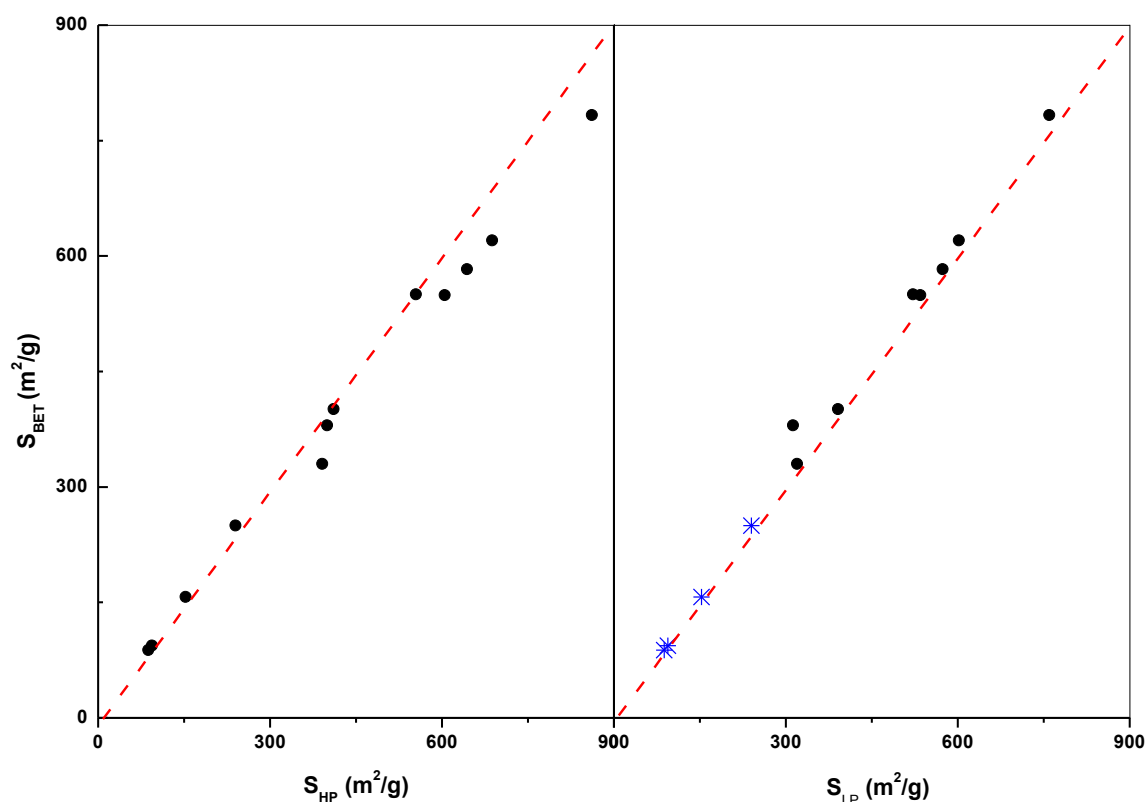


Σχήμα 2.19: Μείωση της ειδικής επιφάνειας ως συνάρτηση της προσθήκης περοβσκίτη των υλικών LC/OSi, LF/OSi και LSF/OSi.

Η ειδική επιφάνεια των παραπάνω υλικών υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET και τη μέθοδο I - Point. Σε μερικά δείγματα παρατηρούνται δυο σημεία αναστροφής ή σημεία I. Εάν υπάρχει ένα και μοναδικό σημείο - I, αυτό αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος και όγκο V_m απ' όπου μπορεί να υπολογισθεί η ειδική επιφάνεια από τη σχέση:

$$S_p \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.356 \cdot V_m \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

Εάν υπάρχουν δυο σημεία αναστροφής, ο σχηματισμός μονομοριακού στρώματος συμβαίνει στο σημείο - I που αντιστοιχεί σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις, ενώ το σημείο - I που βρίσκεται σε μεγαλύτερες μερικές πιέσεις αντιστοιχεί στο σημείο πλήρωσης των μεσοπόρων. Στην παρούσα εργασία ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας και με τις δυο μεθόδους δίνει παρόμοια αποτελέσματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.20.



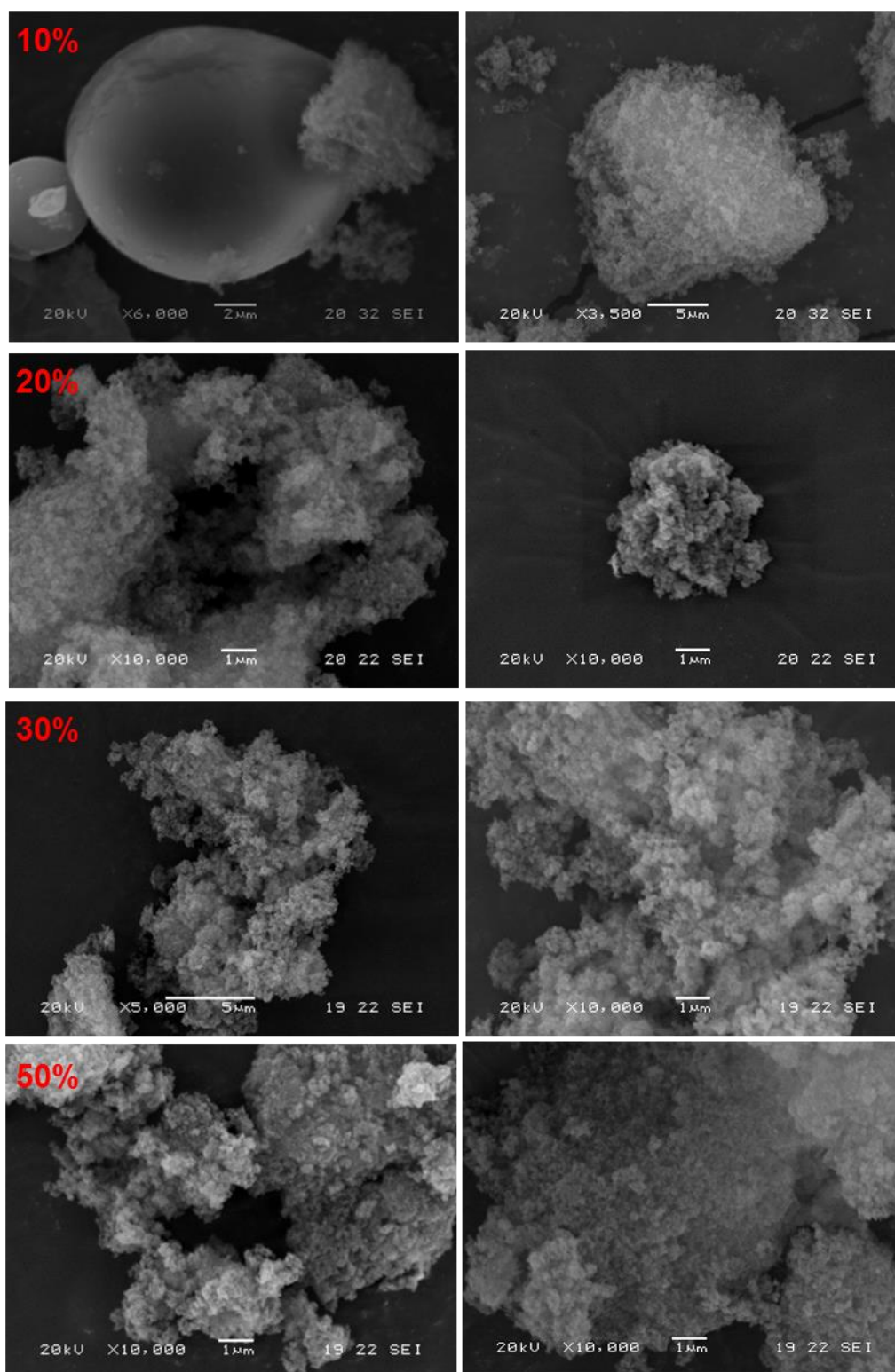
Σχήμα 2.20: Σύγκριση ειδικής επιφάνειας που υπολογίζεται με τη μέθοδο BET και με τη μέθοδο I-Point.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης(SEM): με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε την μορφολογία των υλικών. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων καταλυτών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς παρατηρούνται μορφολογικές διαφορές ανάλογα με το είδος του περοβσκίτη που προστίθεται στην πυριτική δομή.

Υλικά x% LC/OSi

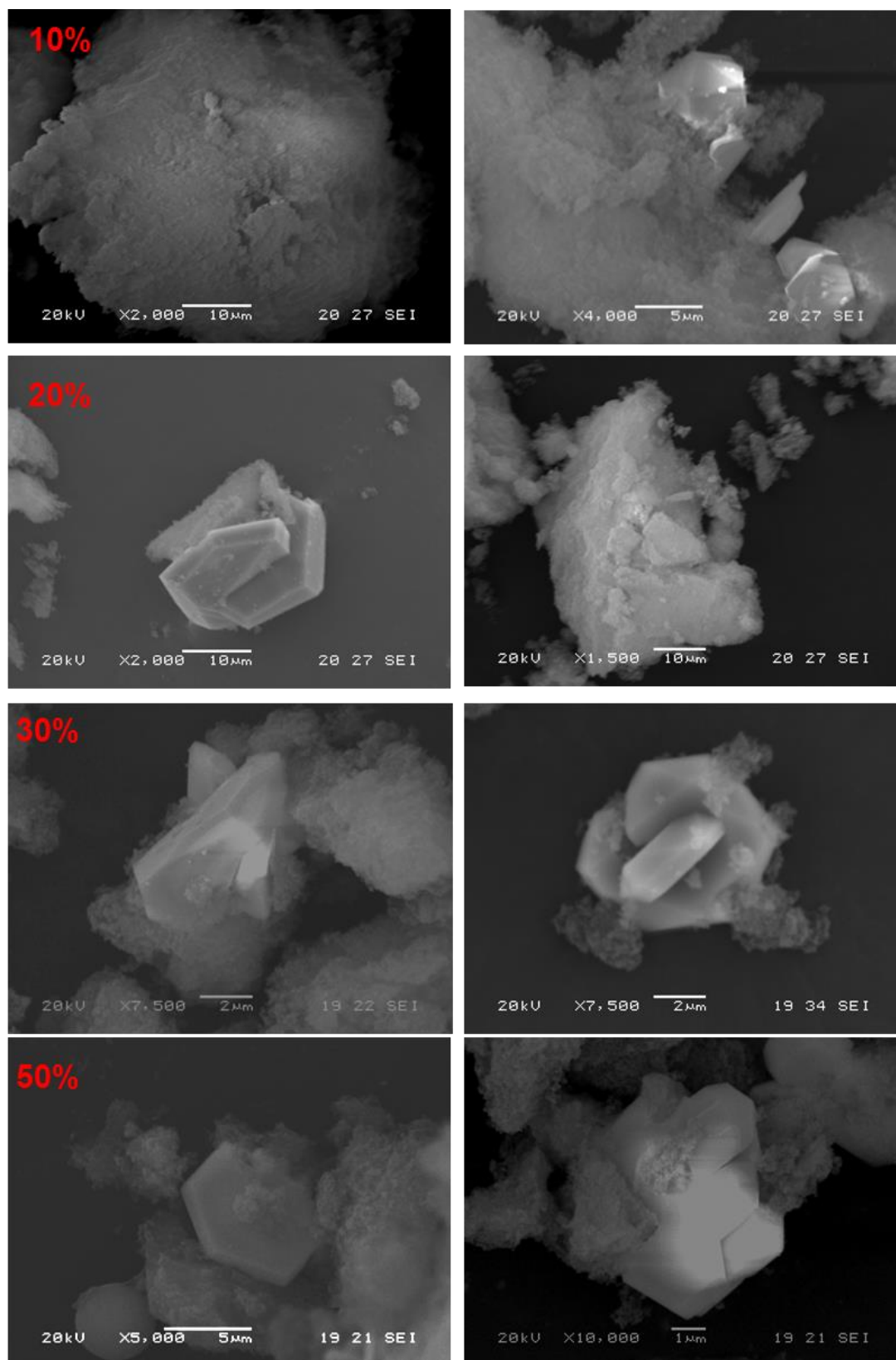
Στο Σχήμα 2.21 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες SEM των δειγμάτων της ομάδας x% LC/OSi. Σε όλα τα δείγματα διακρίνεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων που αποτελούνται από μικρότερα σφαιρικά

σωματίδια. Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων κυμαίνεται περίπου στα 0.01 - 0.1 μm . Επιπλέον, σε μερικά δείγματα, όπως για παράδειγμα, στο δείγμα 10% LC/OSi παρατηρείται και η ύπαρξη μεγαλύτερων σφαιρικών σωματιδίων που αντιστοιχεί σε σωματίδια σίλικας με μέγεθος 10 - 12 μm .



Σχήμα 2.21: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της ομάδας x% LC/OSi.

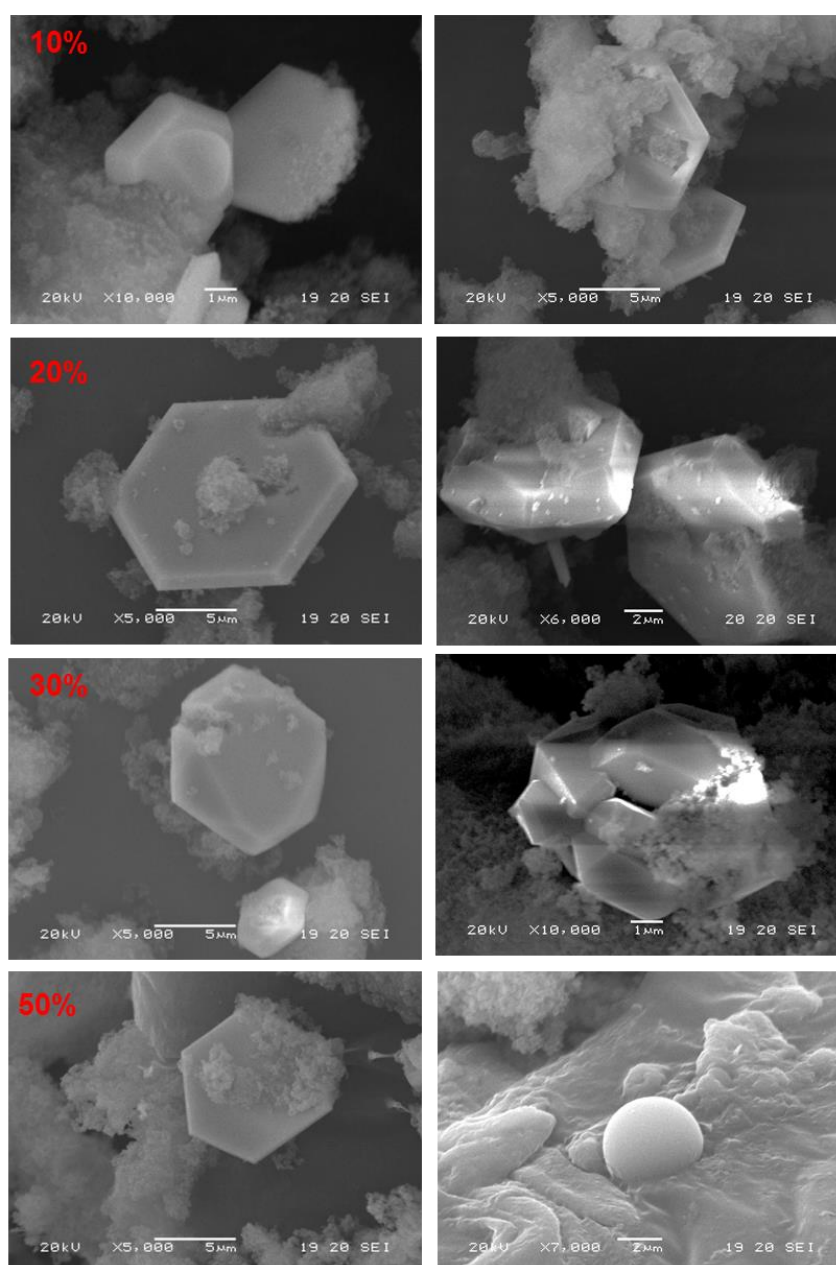
Υλικά x% LF/OSi



Σχήμα 2.22: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της ομάδας x% LF/OSi.

Στο Σχήμα 2.22 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες SEM των υλικών στα οποία έχει γίνει η προσθήκη του περοβσκήτη $x\%$ LaFeO_3 . Παρατηρείται σε όλα τα δείγματα ο σχηματισμός κανονικών εξαγώνων που αντιστοιχεί στη δημιουργία της περοβσκιτικής φάσης. Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων κυμαίνεται στα 10 - 12 μm . Επίσης, σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται άμορφα σωματίδια σίλικας.

Υλικά $x\%$ LF/OSi

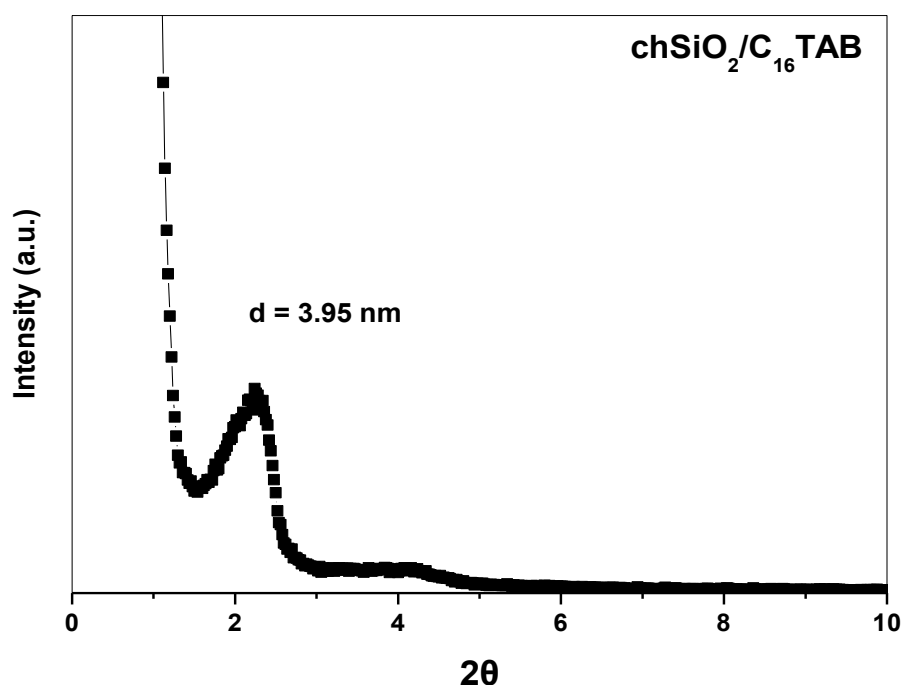


Σχήμα 2.23: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της ομάδας $x\%$ LSF/OSi.

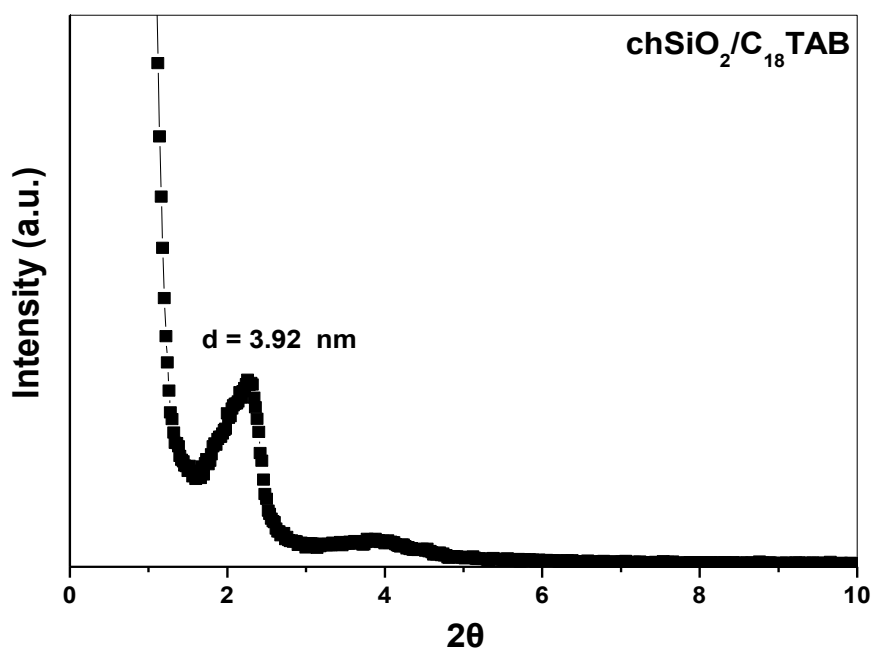
Η δομή των υλικών της κατηγορίας x% LSF/OSi φαίνεται στο Σχήμα 2.23 από το οποίο παρατηρούμε το σχηματισμό των κανονικών εξαγώνων και στα τέσσερα δείγματα και το μέγεθος αυτών κυμαίνεται περίπου στα 10 - 12 μm . Επιπλέον, παρατηρούνται άμορφα σωματίδια σίλικας (10% LSF/OSi και 50% LSF/OSi) καθώς και σφαιρικά σωματίδια σίλικας (π.χ. 50% LSF/OSi) μεγέθους 4 - 5 μm .

2.2.2.2. Υποστηριζόμενοι περοβσκίτες σε σπειρόμορφη σίλικα

Η σπειρόμορφη σίλικα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως παρασκευάστηκε με τη χρήση δυο διαφορετικών κατιονικών επιφανειοδραστικών του C_{16}TAB και του C_{18}TAB . Τα ληφθέντα πυριτικά υλικά $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$ και $\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$ μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες για την εξακρίβωση χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν σε μεσοπορώδεις δομές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 2.24 και 2.25.



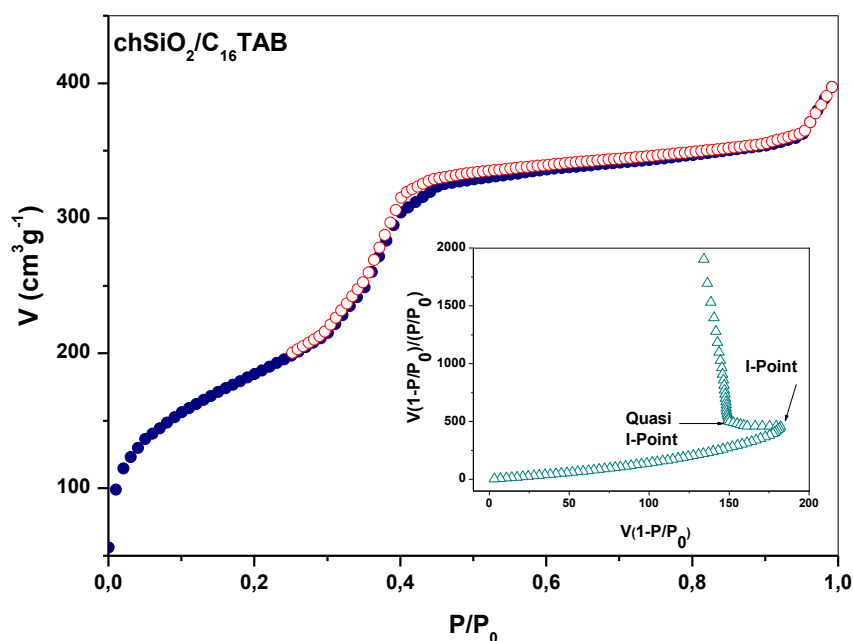
Σχήμα 2.24: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων - X για το δείγμα $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$.



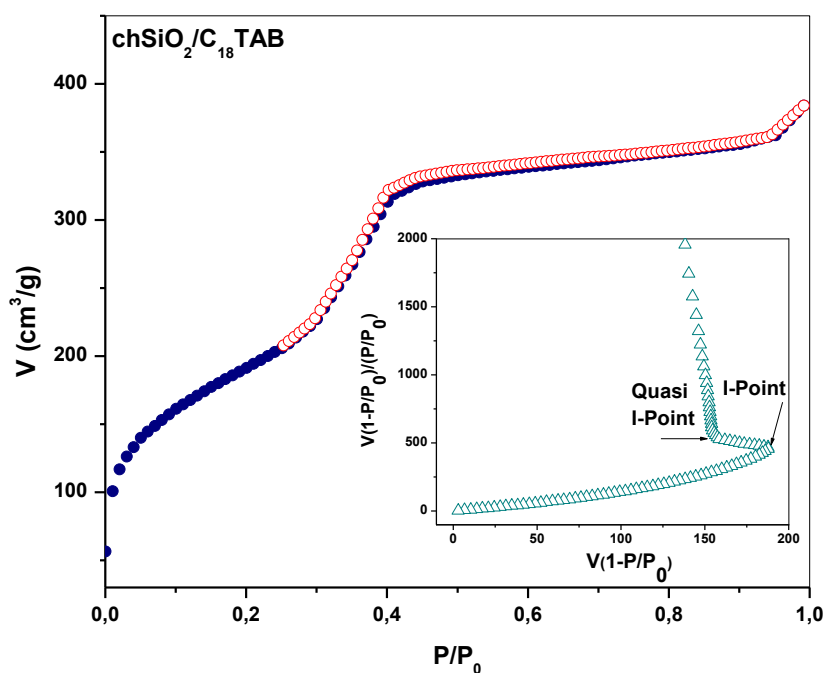
Σχήμα 2.25: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα $\text{ch-SiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$.

Από τα διαγράμματα παρατηρείται η εμφάνιση μιας κορυφής σε $2\theta \approx 1.5 - 2.0^\circ$ που αντιστοιχεί σε εξαγωνική συμμετρία δύο διαστάσεων (pm6m) όμοια με αυτή των υλικών MCM - 41. Έτσι τα συγκεκριμένα υλικά χαρακτηρίζονται ως οργανωμένα μεσοδομημένα υλικά τύπου MCM - 41. Επιπλέον, παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή χαμηλότερης έντασης σε $2\theta = 4^\circ$ η οποία αντιστοιχεί σε καλή οργάνωση των υλικών. Η περιοδικότητα των πόρων, που αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των κέντρων αυτών, κυμαίνεται στην περιοχή των 4.00 nm. Για ένα τυπικό πάχος τοιχώματος των πόρων ≈ 1.00 nm αυτό σημαίνει ότι το άνοιγμα (διάμετρος) των πόρων κυμαίνεται στην περιοχή των 3.00 nm.

Το πορώδες και η ειδική επιφάνεια των σπαιρόμορφων υλικών έγινε με ποροσιμετρία N_2 σε ποροσίμετρο Autosorb - 1 της Quantachrome. Στα Σχήματα 2.26 και 2.27 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης των σπαιρόμορφων πυριτικών υλικών.



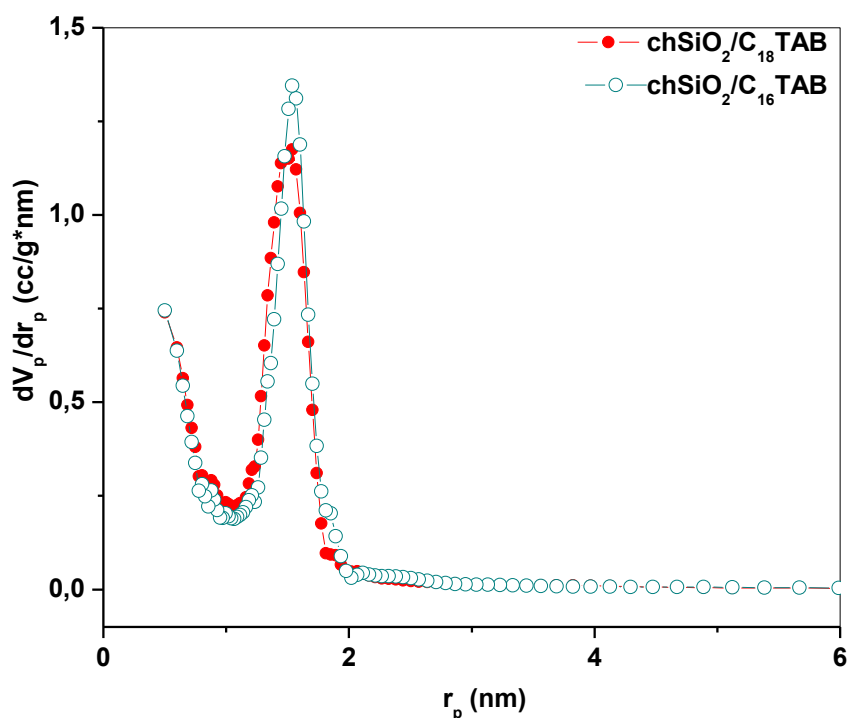
Σχήμα 2.26: Ισόθερμος προσρόφησης - εκρόφησης και διάγραμμα I-Point για τη σπειρόμορφη σίλικα που παρασκευάστηκε με C_{16}TAB .



Σχήμα 2.27: Ισόθερμος προσρόφησης - εκρόφησης και διάγραμμα I - Point για τη σπειρόμορφη σίλικα που παρασκευάστηκε με C_{18}TAB .

Παρατηρείται ότι οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης είναι χαρακτηριστικές οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών. Υπάρχει το χαρακτηριστικό γόνατο σε $P/P_0 \approx 0.4$, ενώ εμφανίζεται ένας μικρός βρόγχος υστέρησης στο υλικό $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$. Επιπλέον, είναι εμφανής η απότομη συμπίκνωση του αζώτου στους μεσοπόρους σε υψηλές πιέσεις.

Οι κατανομές πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο BJH είναι αρκετά στενές και οι τιμές της επικρατέστερης διαμέτρου είναι της τάξης των 3 nm όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.28 και για τα δυο υλικά. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας υπολογιζόμενη με την κλασσική μέθοδο BET για το υλικό $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$ είναι $667 \text{ m}^2/\text{g}$ και για το υλικό $\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$ $703 \text{ m}^2/\text{g}$. Από τα διαγράμματα I - Point παρατηρούμε την ύπαρξη δυο σημείων αναστροφής, ενώ η ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε ταυτίζεται πρακτικά με αυτή που έχει υπολογιστεί με τη μέθοδο BET. Στον Πίνακα 2.5 φαίνονται οι ειδικές επιφάνειες που έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο I - Point και με την μέθοδο BET καθώς και ο όγκος των πόρων σε $P/P_0=0.99$.

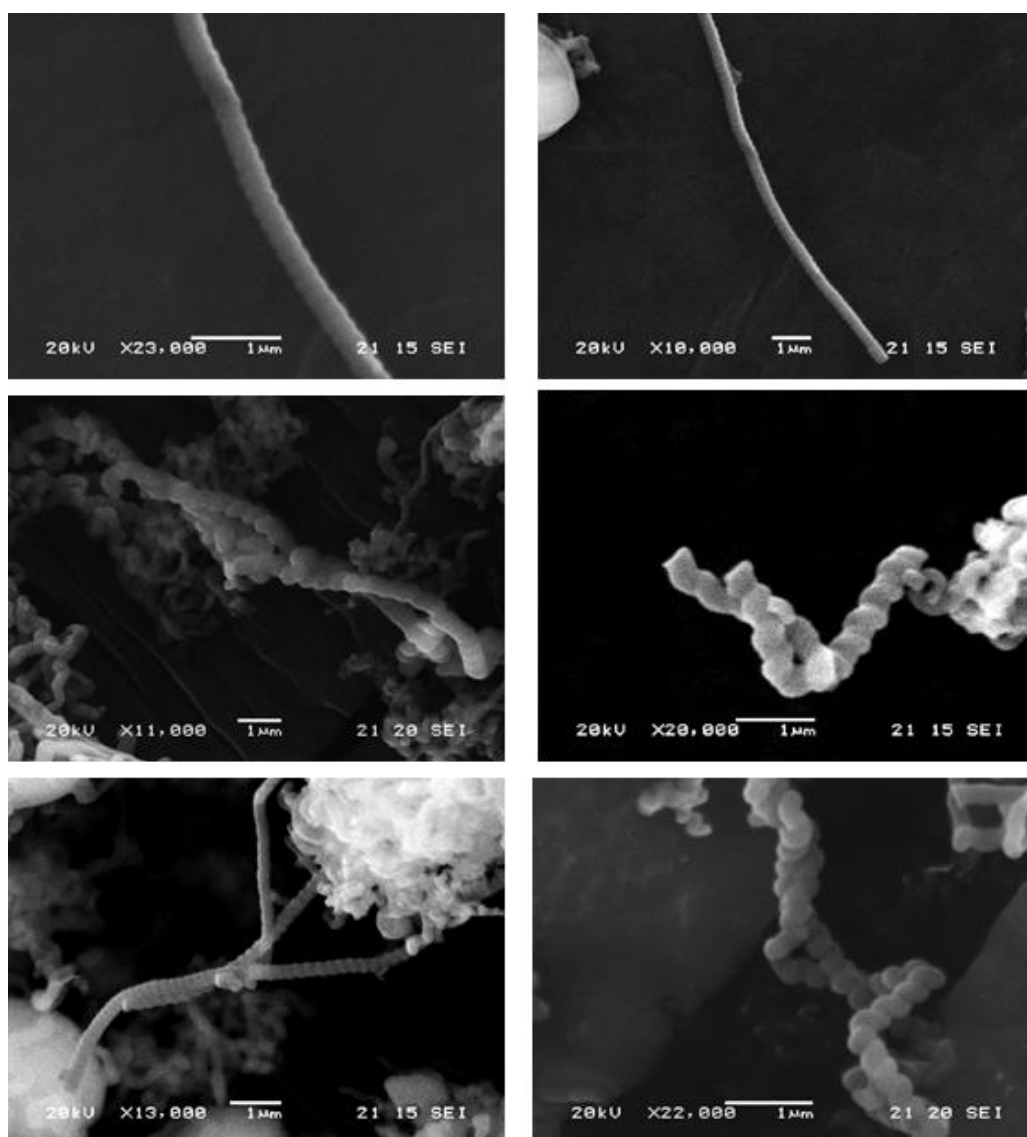


Σχήμα 2.28: Κατανομές πόρων κατά BJH των δυο σπειρόμορφων δειγμάτων σίλικας.

Πίνακας 2.5: Ειδικές επιφάνειες (m^2/g) και ειδικός όγκος πόρων (cm^3/g) σε $P/P_0=0.99$ atm των πυριτικών υλικών που μελετήθηκαν.

Sample	Sp_2 (m^2/g) (BET)	Sp (m^2/g) (Quasi I-point)	Sp_2 (m^2/g) (I-point)	V_p (cc/g)	d_{100} (XRD) (nm)	$D_{\max}$ (BJH) (nm)	Τοίχωμα πόρου (nm)
$\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$	703	700	817	0.62	3.92	3.14	0.38
$\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$	667	661	793	0.62	3.95	3.12	0.42

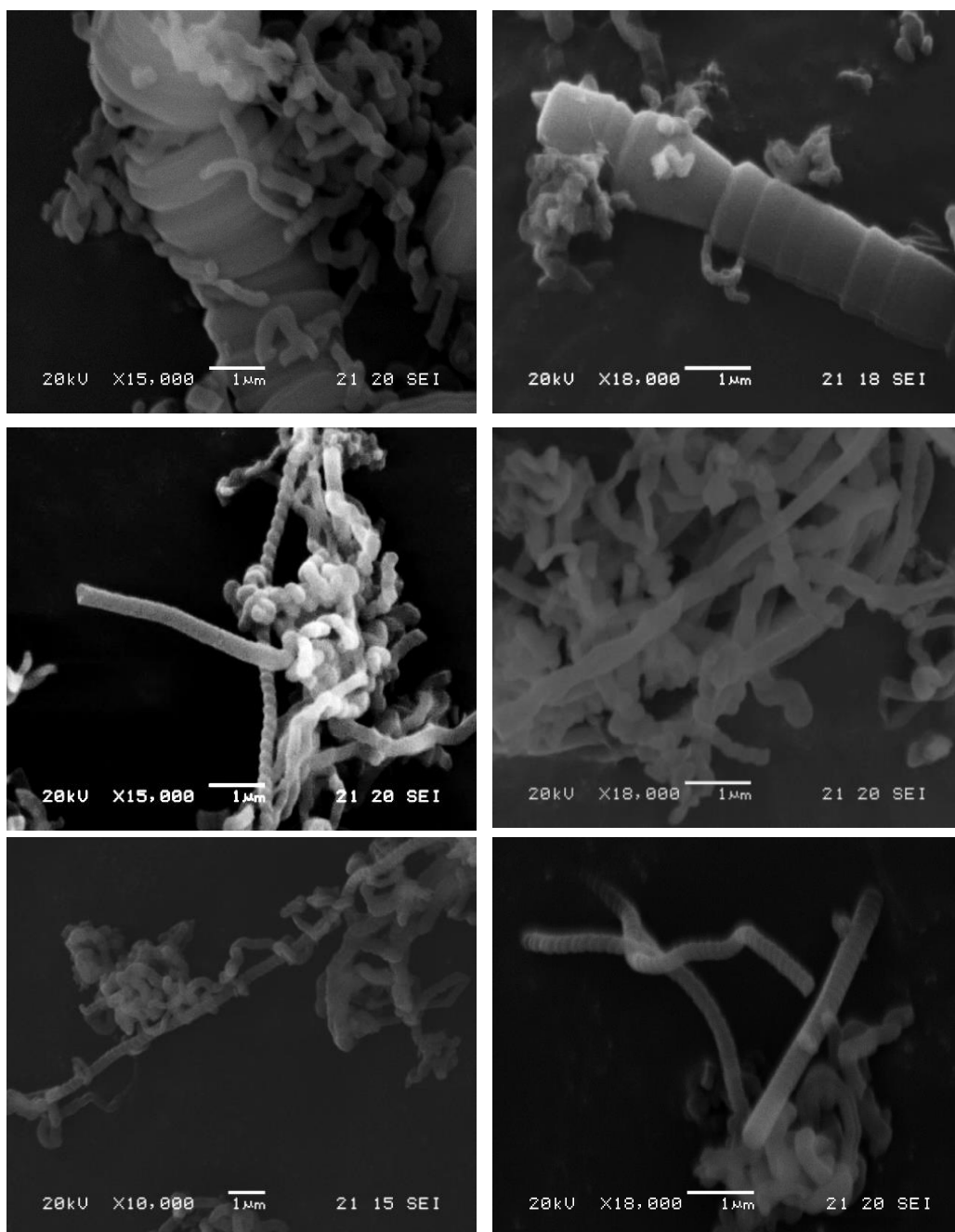
Στις μικροφωτογραφίες SEM που φαίνονται στα Σχήματα 2.29 και 2.30 διακρίνεται ευκρινώς η ελικοειδής μορφολογία των δυο υλικών.



Σχήμα 2.29: Μικροφωτογραφίες SEM του σπειρόμορφου υλικού $\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$.

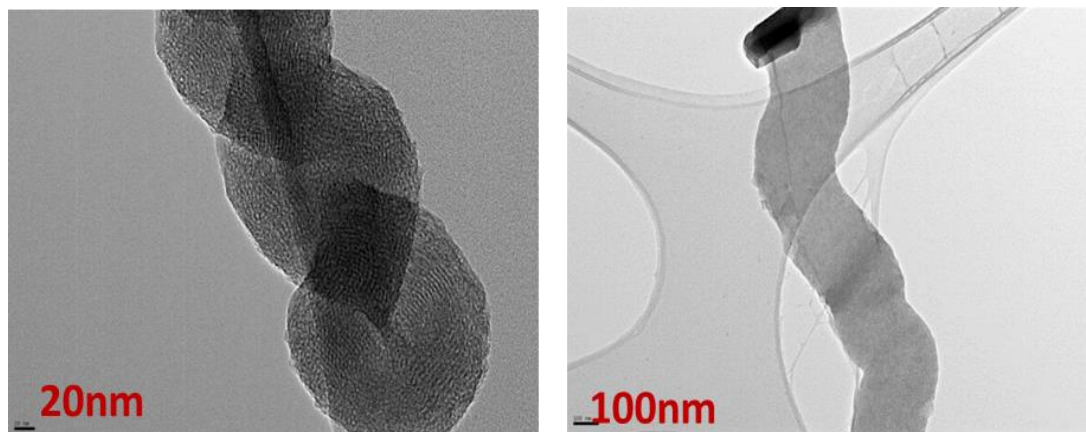
Στην περίπτωση του $\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$ (Σχήμα 2.29) παρατηρούμε δεξιόστροφες και αριστερόστροφες έλικες σε ίση αναλογία σε όλο το δείγμα, καθώς και μονές ή διπλές έλικες. Το πάχος των ελίκων προσδιορίζεται περίπου στα 0.2 μm , ενώ το βήμα της έλικας κυμαίνεται από 0.2 έως 0.5 μm .

Στην περίπτωση του $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$ (Σχήμα 2.30) εμφανίζονται δυο κυρίαρχες δομές, η σπειροειδής δομή καθώς και η δομή τύπου βάζου (vessel structure).

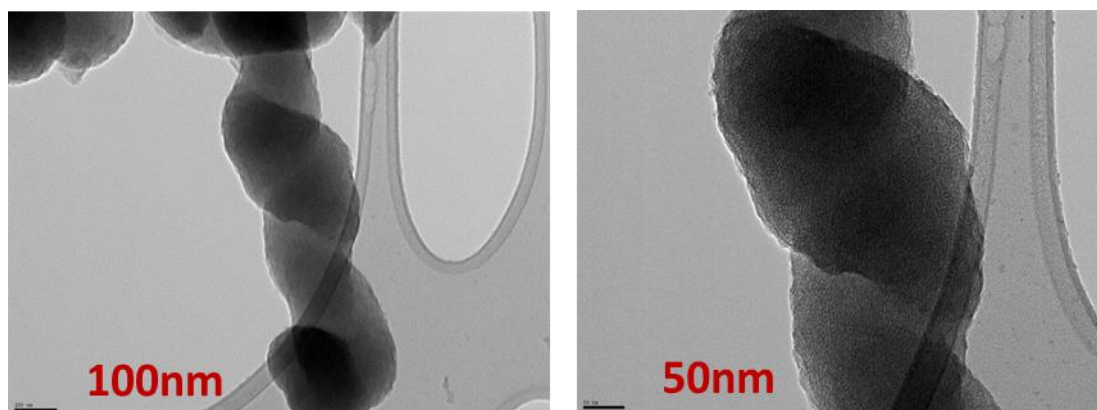


Σχήμα 2.30: Μικροφωτογραφίες SEM του πυριτικού υλικού $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$.

Στις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης TEM (Σχήματα 2.31 και 2.32), παρατηρούμε ότι το πάχος της έλικας και στις δυο περιπτώσεις προσδιορίζεται περίπου στα 150 - 200 nm, ενώ το βήμα της έλικας κυμαίνεται από 200 έως 500 nm, αποτελέσματα που συμφωνούν με τις μετρήσεις από το SEM.



Σχήμα 2.31: Φωτογραφίες TEM της σπειροειδούς σίλικας $\text{chSiO}_2/\text{C}_{18}\text{TAB}$.



Σχήμα 2.32: Φωτογραφίες TEM της σπειροειδούς σίλικας $\text{chSiO}_2/\text{C}_{16}\text{TAB}$.

2.2.2.3 Υποστηριζόμενοι περοβσκίτες σε σπειρόμορφη σίλικα.

Στην κατηγορία αυτή συντέθηκαν τρεις ομάδες υποστηριγμένων περοβσκιτών στην σπειρόμορφη σίλικα με αναλογία $x\%$ LaCoO_3 , $x\%$ LaFeO_3 και $x\%$ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ όπου $x = 10, 20, 30$ και 50% mol (La+M)/ mol Si και M = Co, Fe, Sr+Fe. Η ενσωμάτωση της περοβσκιτικής φάσης στη μεσοπορώδη δομή πραγματοποιήθηκε με εμποτισμό χρησιμοποιώντας ως μέσο σύμπλεξης

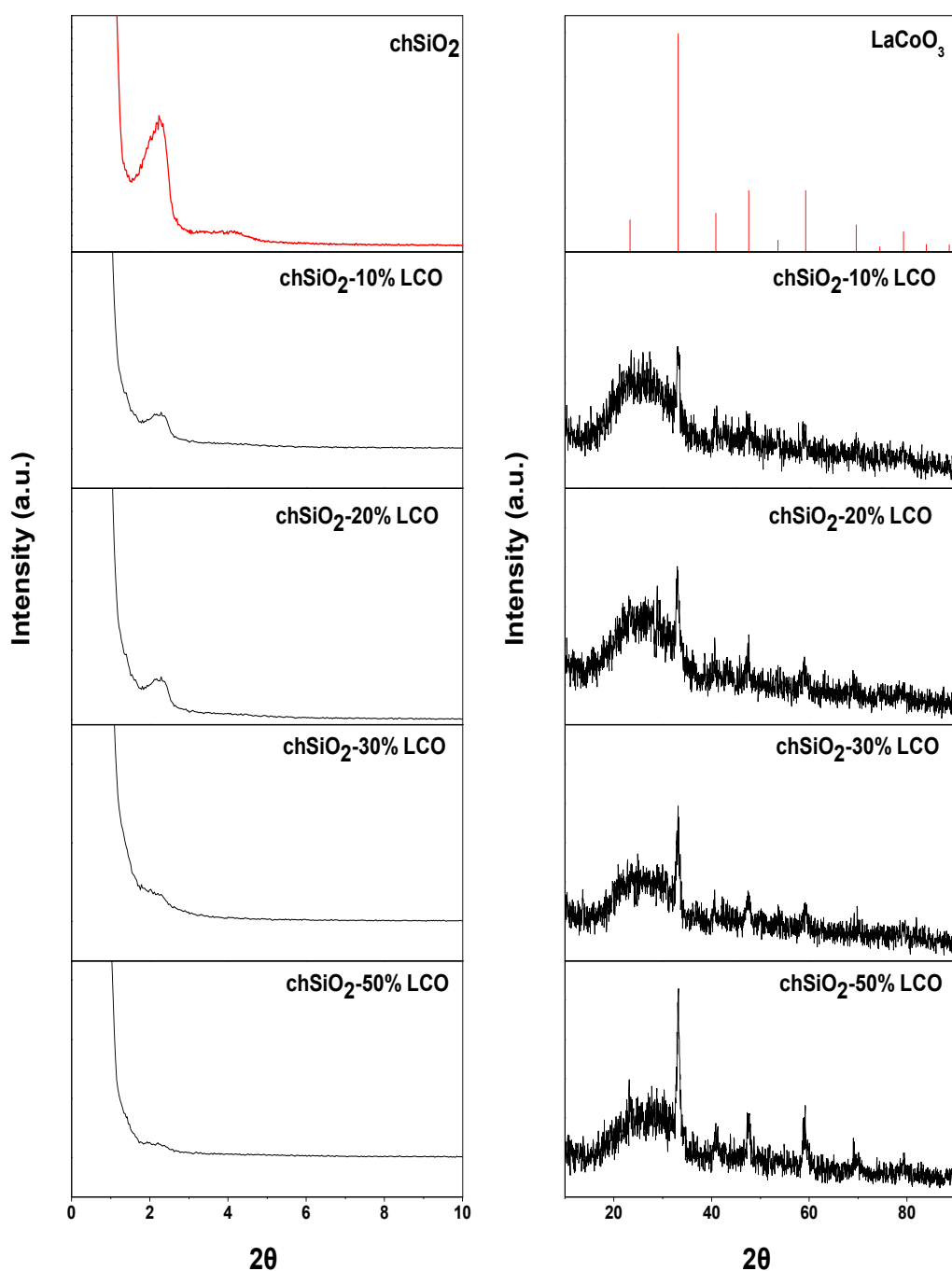
το κιτρικό οξύ. Στον Πίνακα 2.6 φαίνονται τα δώδεκα (12) παρασκευασθέντα υλικά με τα κυριότερα χαρακτηριστικά αυτών.

Πίνακας 2.6: Η ειδική επιφάνεια, η διάμετρος πόρων και ο όγκος πόρων των υλικών $\text{chSiO}_2\text{-x\% LCO}$, $\text{chSiO}_2\text{-x\% LFO}$ και $\text{chSiO}_2\text{-x\% LSFO}$.

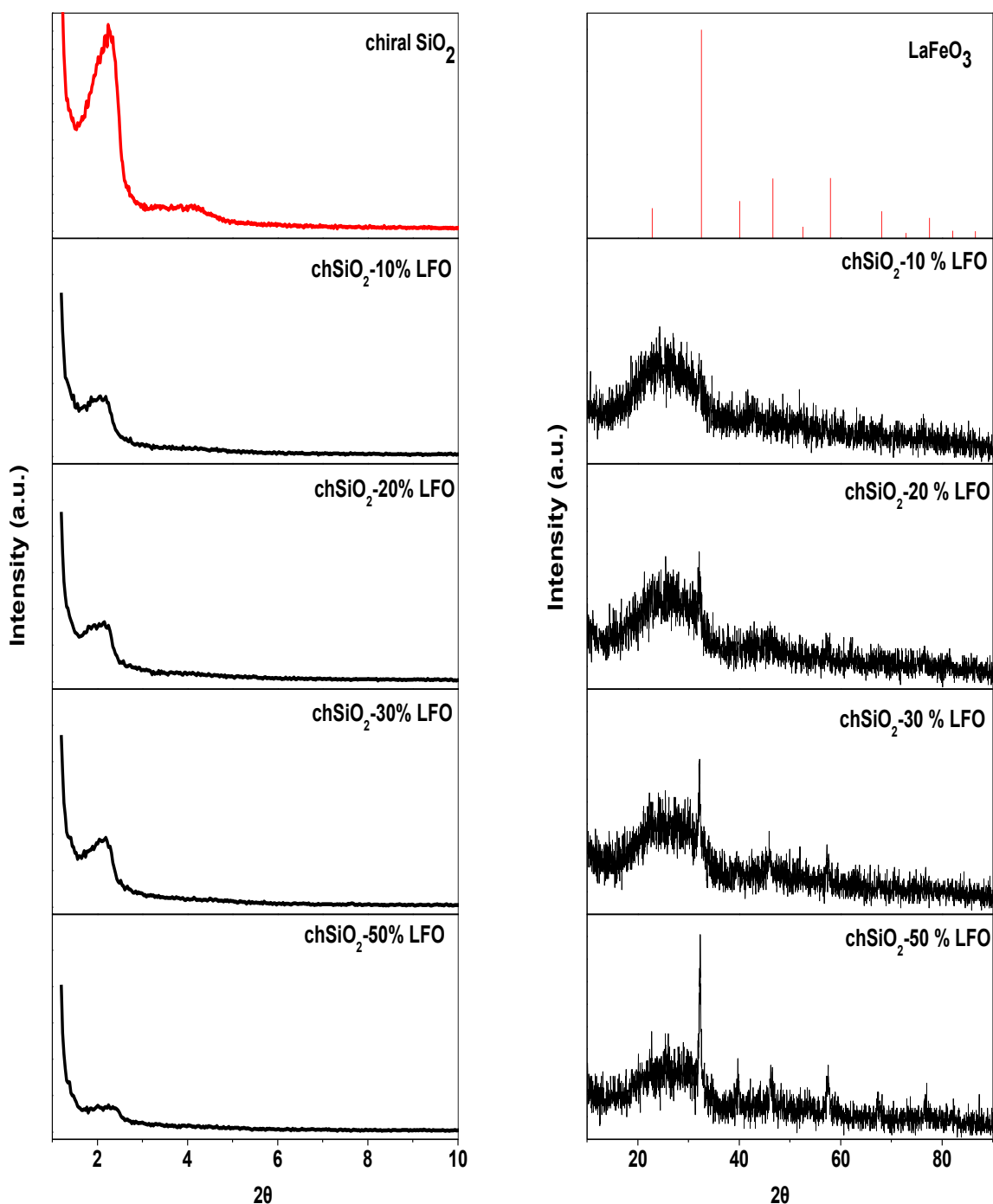
Δείγμα	$D_{\max}$ (nm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{HP} (m^2/g)	S_{LP} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)
chSiO₂-10% LCO	2.36	471	445	381	0.35
chSiO₂-20% LCO	2.32	439	411	357	0.32
chSiO₂-30% LCO	2.27	394	367	315	0.32
chSiO₂-50% LCO	2.26	320	300	260	0.26
chSiO₂-10% LFO	2.56	520	705	549	0.38
chSiO₂-20% LFO	2.55	472	635	492	0.32
chSiO₂-30% LFO	2.55	446	601	475	0.31
chSiO₂-50% LFO	2.54	330	442	367	0.25
chSiO₂-10% LSFO	2.52	419	510	411	0.44
chSiO₂-20% LSFO	2.47	370	496	360	0.37
chSiO₂-30% LSFO	2.42	349	480	352	0.35
chSiO₂-50% LSFO	2.26	300	420	305	0.35

Στα Σχήματα 2.33, 2.34 και 2.35 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD σε χαμηλές και υψηλές γωνίες για τα πυρωμένα δείγματα των ομάδων $\text{chSiO}_2\text{-x\% LCO}$, $\text{chSiO}_2\text{-x\% LFO}$ και $\text{chSiO}_2\text{-x\% LSFO}$. Σε χαμηλές γωνίες, και για τις τρεις ομάδες υλικών, παρατηρείται σταδιακή υποβάθμιση της μεσοπορώδους δομής με την αύξηση του ποσοστού της περοβσκιτικής φάσης. Σε υψηλές γωνίες ο σχηματισμός της περοβσκιτικής φάσης είναι εμφανής ακόμα και σε ποσοστό 10 % όπως στην περίπτωση της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-x\% LCO}$, ενώ

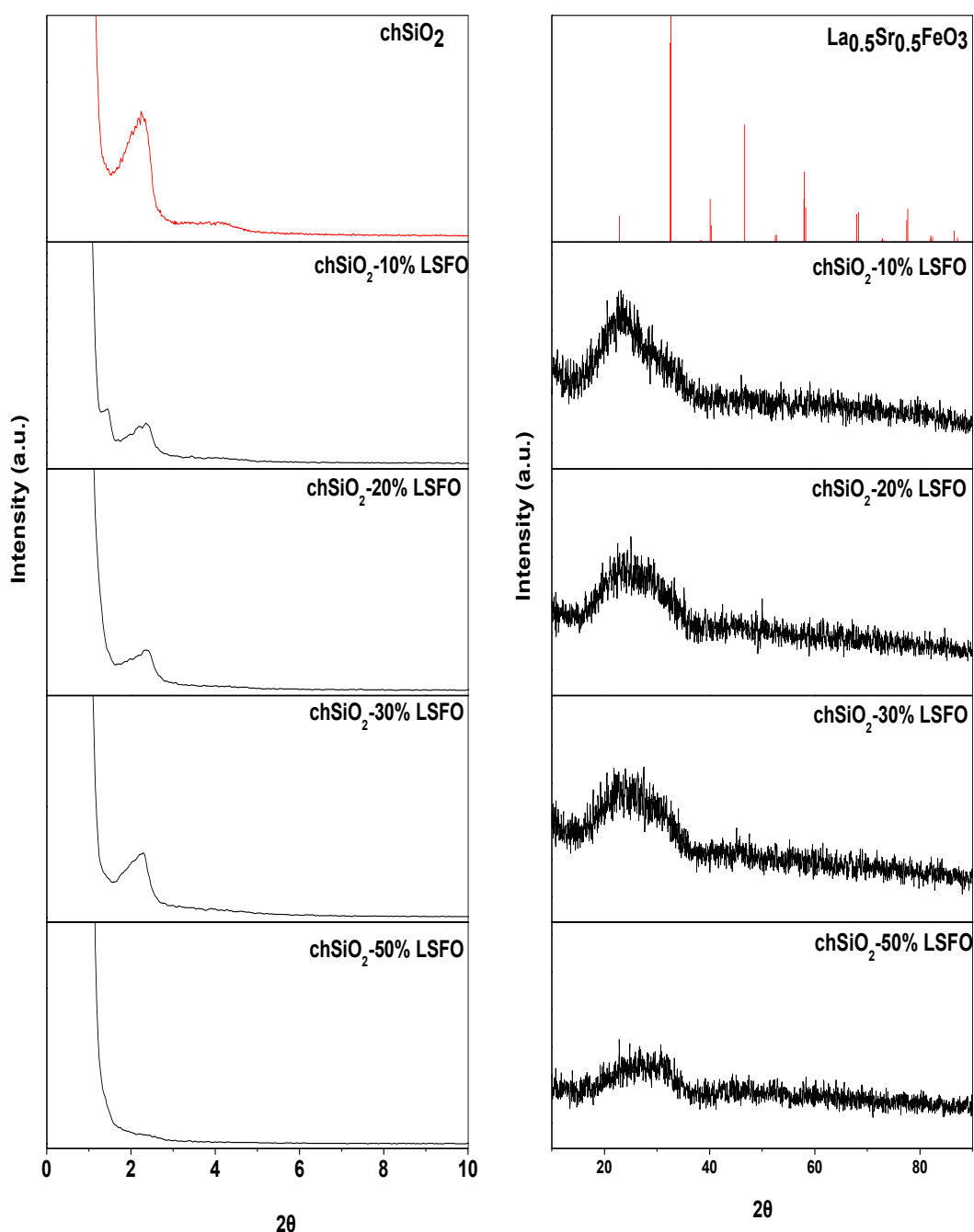
εξαίρεση φαίνεται να αποτελεί η ομάδα $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LSFO όπου η περοβσκιτική δομή δεν είναι εμφανής σε κανένα από τα τέσσερα υλικά.



Σχήμα 2.33: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X σε χαμηλές και υψηλές γωνίες της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LCO.



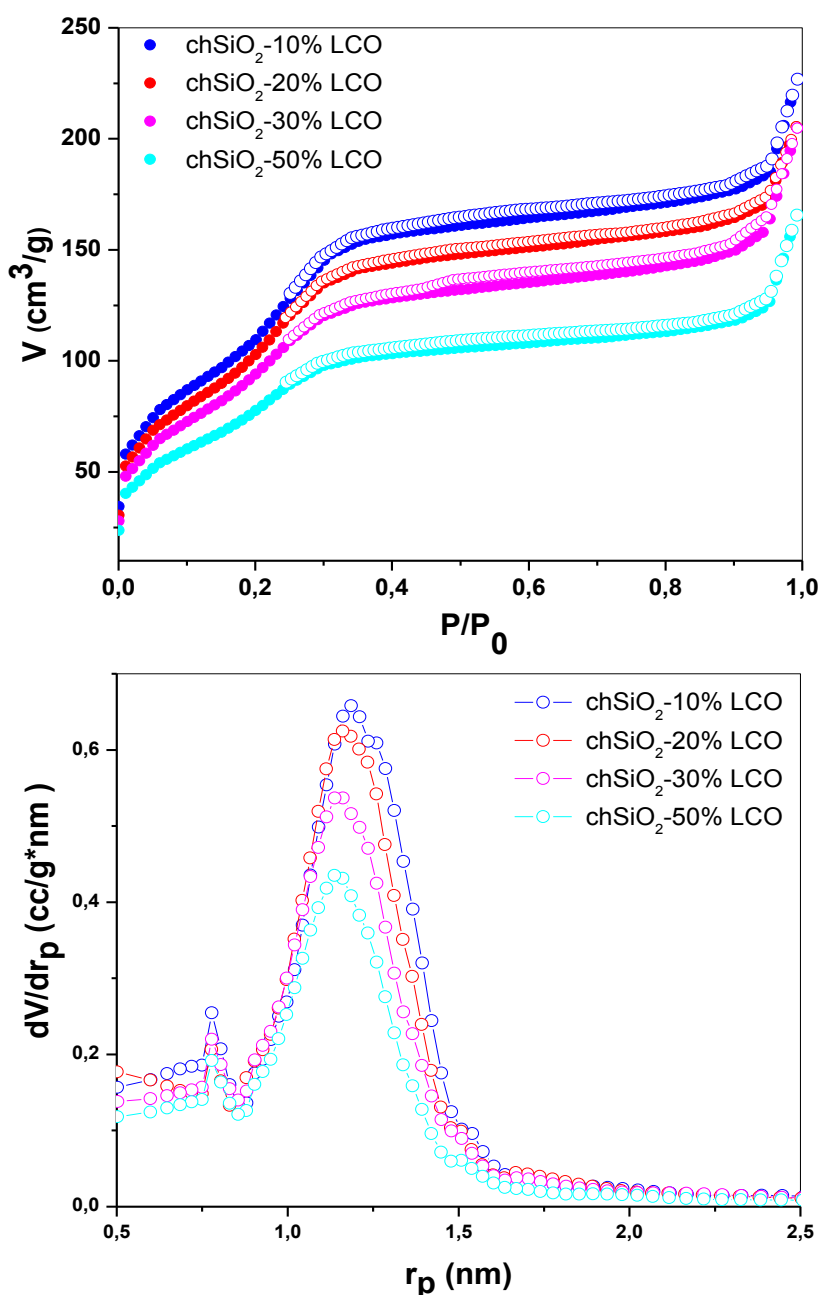
Σχήμα 2.34: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X σε χαμηλές και υψηλές γωνίες της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-}x\% \text{ LFO}$.



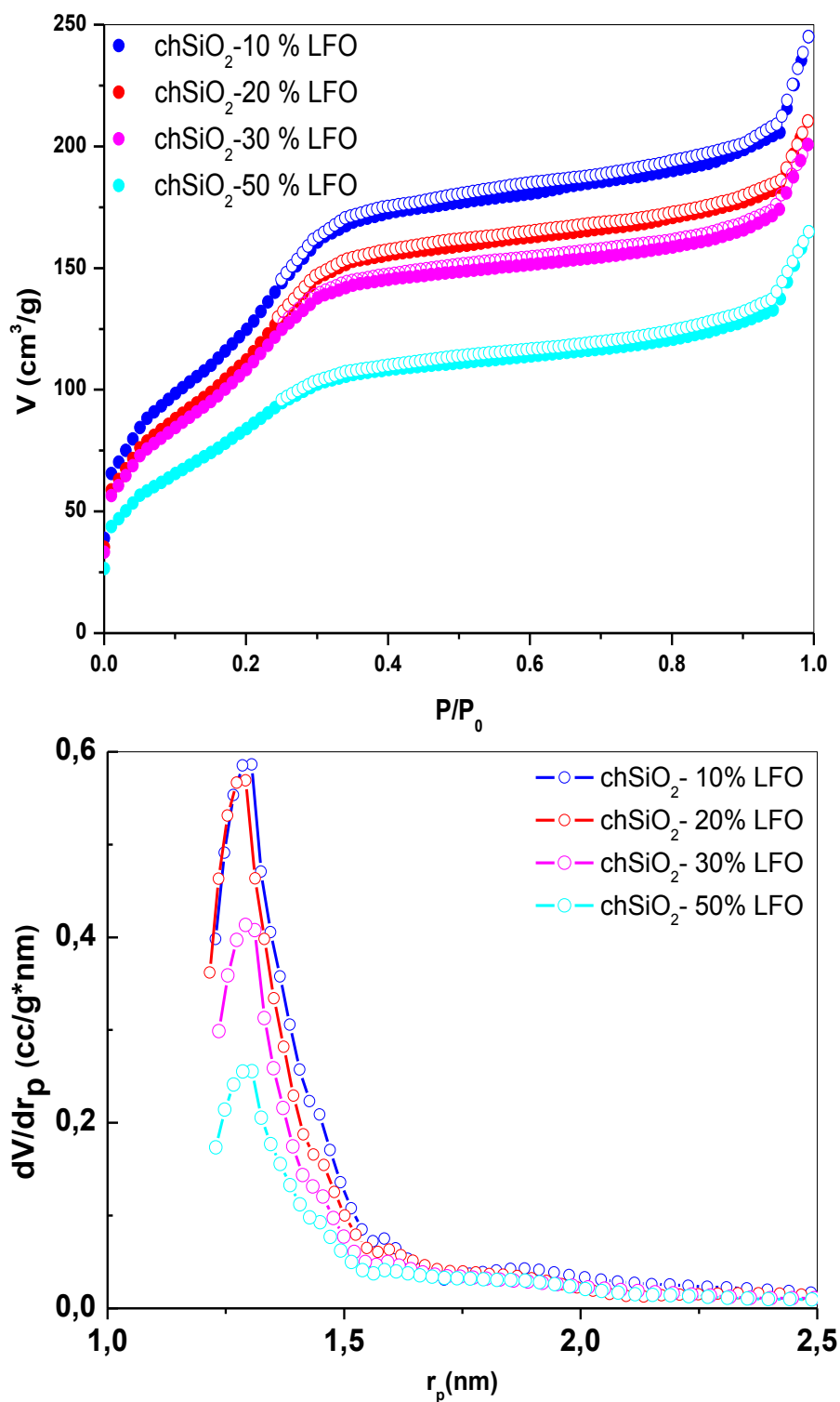
Σχήμα 2.35: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X σε χαμηλές και υψηλές γωνίες της ομάδας chSiO_2 - $x\%$ LSFO.

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N_2 και οι κατανομές πόρων κατά BJH φαίνονται στα Σχήματα 2.36, 2.37 και 2.38 για τα υλικά που περιέχουν τους περοβσκίτες LCO, LFO και LSFO αντίστοιχα, και είναι χαρακτηριστικές μεσοπορωδών υλικών. Το στάδιο συμπύκνωσης του αζώτου δεν είναι τόσο απότομο όσο στα κλασσικά MCM - 41. Το χαρακτηριστικό γόνατο της ισόθερμου παρατηρείται σε $P/P_0=0.4$ για τα δείγματα της ομάδας

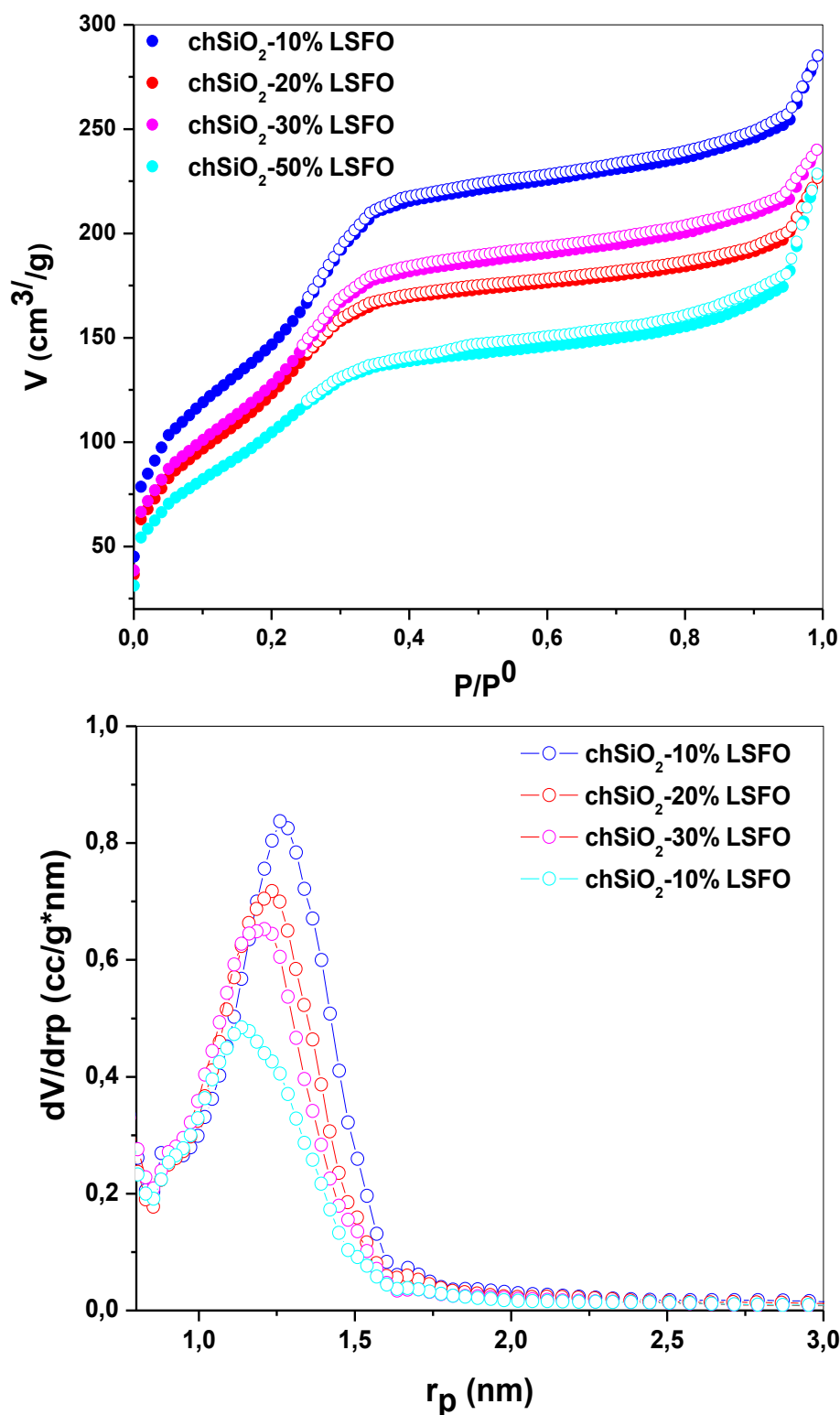
chSiO₂-x% LCO, ενώ στα δείγματα των άλλων δυο ομάδων βρίσκεται ελαφρώς μετατοπισμένο προς την τιμή $P/P_0=0.5$. Από τις κατανομές πόρων παρατηρούμε ότι η προσθήκη των περοβσκιτών οδηγεί σε μείωση της μέγιστης διαμέτρου σε σχέση με την αντίστοιχη που υπολογίστηκε για τη σπειρόμορφη σίλικα. Πιο έντονο είναι το φαινόμενο στην περίπτωση της προσθήκης του περοβσκίτη La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃. Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET και με τη μέθοδο I - Point (Σχήμα 2.39) και οι τιμές αυτών βρίσκονται συγκεντρωμένες στον Πίνακα 2.6.



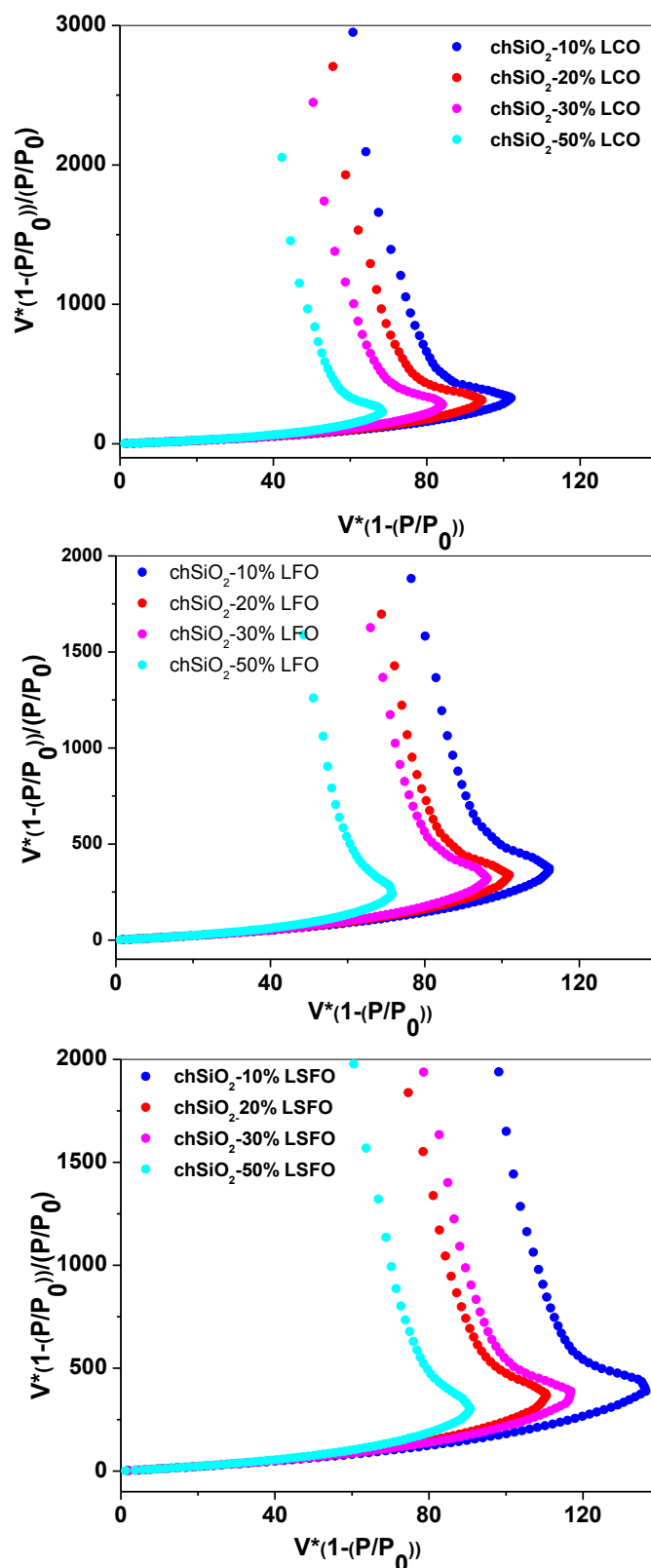
Σχήμα 2.36: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N₂ και κατανομές πόρων κατά BJH για την ομάδα chSiO₂-x% LCO.



Σχήμα 2.37: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N₂ και κατανομές πόρων BJH για την ομάδα chSiO₂-x% LFO.

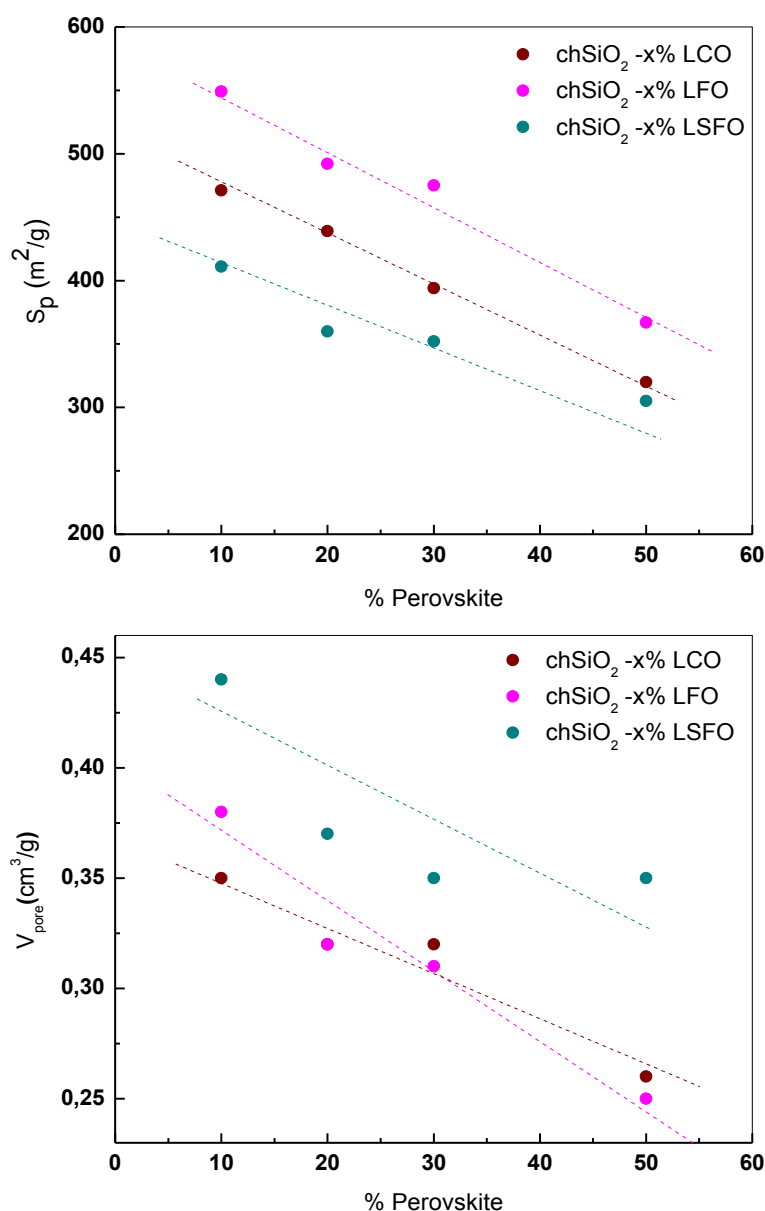


Σχήμα 2.38: Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης N₂ και κατανομές πόρων BJH για την ομάδα chSiO₂-x% LSFO.



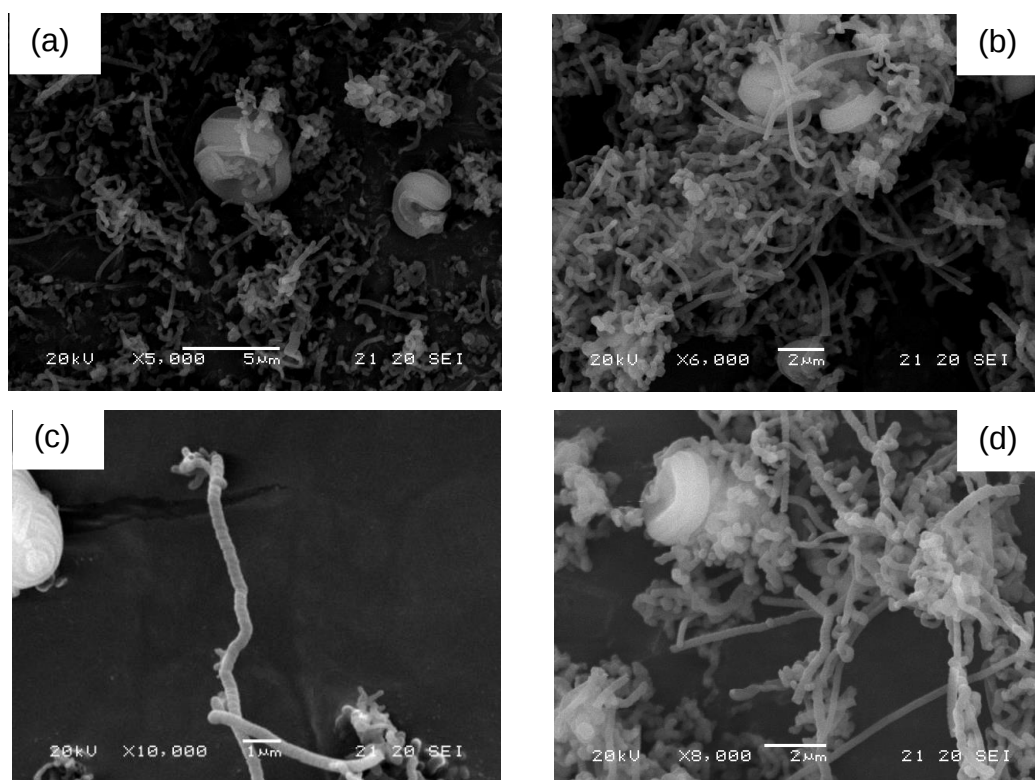
Σχήμα 2.39: Διαγράμματα I - Point για τις τρεις ομάδες υλικών chSiO_2 - $x\%$ LCO, chSiO_2 - $x\%$ LFO και chSiO_2 - $x\%$ LSFO που παρασκευάστηκαν με εμπότισμό.

Παρατηρείται ότι η προσθήκη του περοβσκίτη στη σπειρόμορφη δομή έχει ως αποτέλεσμα την γραμμική μείωση της ειδικής επιφάνειας όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.40. Αυτό δικαιολογείται επειδή με τον εμποτισμό τα σωματίδια των περοβσκιτών επικάθονται στην επιφάνεια της σίλικας και φράσσουν ένα μέρος των πόρων. Μεγαλύτερη μείωση στην ειδική επιφάνεια της σπειρόμορφης σίλικας παρατηρείται με την προσθήκη του περοβσκιτικού οξειδίου LaCoO_3 (Σχήμα 2.40). Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στον όγκο των πόρων.

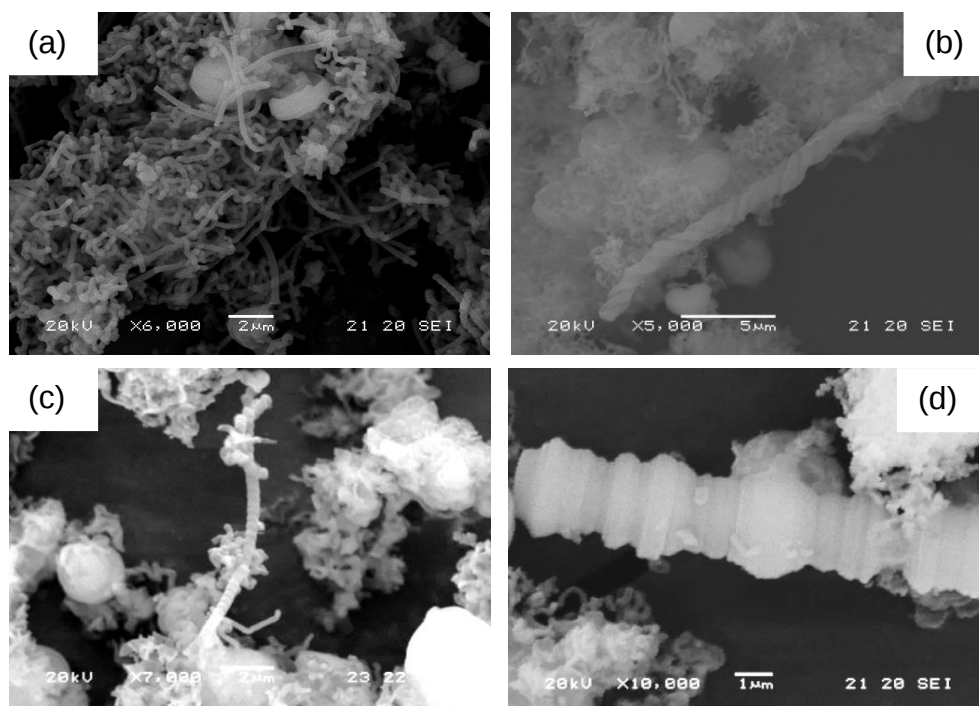


Σχήμα 2.40: Συσχέτιση της μείωσης της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων με ποσοστό προσθήκης περοβσκίτη στα υλικά chSiO_2 -x% LCO, chSiO_2 -x% LFO και chSiO_2 -x% LSFO.

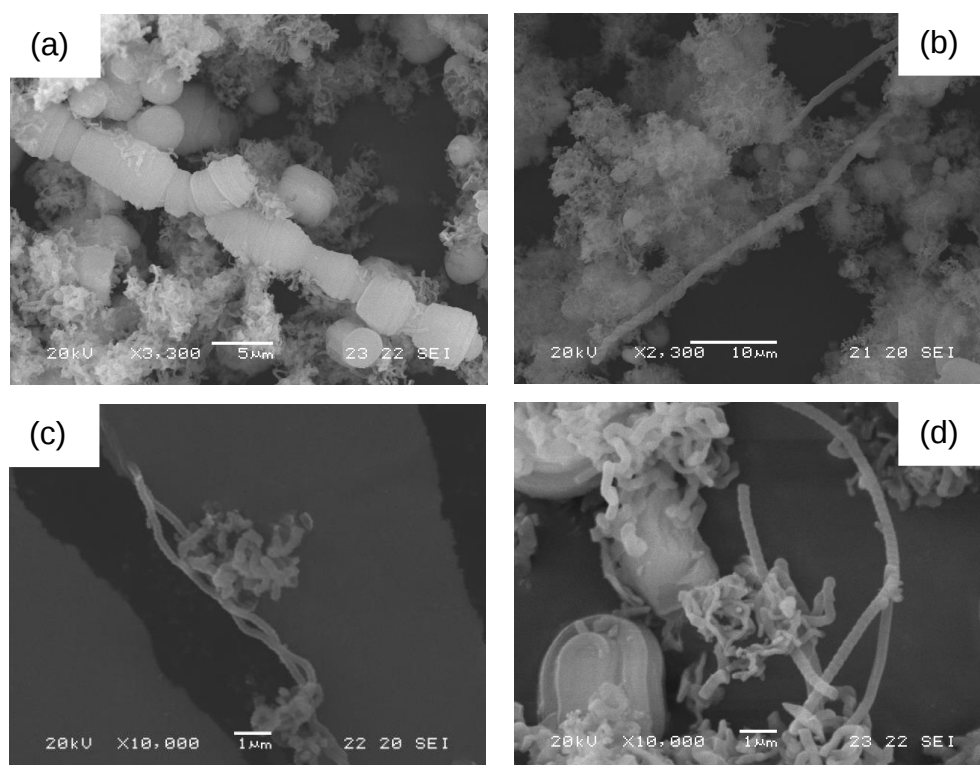
Στα Σχήματα 2.41, 2.42 και 2.43 παρατίθενται μικροφωτογραφίες SEM των ομάδων $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LCO, $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LFO και $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LSFO. Και στις τρεις ομάδες υλικών παρατηρείται η ύπαρξη και των δυο κυρίαρχων δομών, της σπειροειδούς δομής καθώς και της δομής τύπου βάζου, οι οποίες κυριαρχούσαν και στην σίλικα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την σύνθεση των συγκεκριμένων καταλυτών.



Σχήμα 2.41: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της σειράς $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LCO (a) $\text{chSiO}_2\text{-}10\%$ LCO (b) $\text{chSiO}_2\text{-}20\%$ LCO (c) $\text{chSiO}_2\text{-}30\%$ LCO και (d) $\text{chSiO}_2\text{-}50\%$ LCO.



Σχήμα 2.42: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της σειράς $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LFO (a) $\text{chSiO}_2\text{-}10\%$ LFO (b) $\text{chSiO}_2\text{-}20\%$ LFO (c) $\text{chSiO}_2\text{-}30\%$ LFO και (d) $\text{chSiO}_2\text{-}50\%$ LFO.



Σχήμα 2.43: Μικροφωτογραφίες SEM για τα υλικά της σειράς $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LSFO (a) $\text{chSiO}_2\text{-}10\%$ LSFO (b) $\text{chSiO}_2\text{-}20\%$ LSFO (c) $\text{chSiO}_2\text{-}30\%$ LSFO και (d) $\text{chSiO}_2\text{-}50\%$ LSFO.

Γενικά παρατηρούμε ότι τα υλικά που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό της σπειρόμορφης σίλικας με περοβσκίτες διατηρούν την σπειρόμορφη δομή τους, όπως φαίνεται και από τις μικροφωτογραφίες SEM. Συγκεκριμένα για τα υλικά της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-x\%LCO}$ παρατηρείται η διατήρηση της ελικοειδούς διαμόρφωσης σχεδόν σε όλη την επιφάνεια του δείγματος ακόμα και σε ποσοστό φόρτωσης 50%. Στην περίπτωση των υλικών $\text{chSiO}_2\text{-x\% LFO}$ διαπιστώνεται η ύπαρξη της σπειροειδούς δομής και της δομής τύπου βάζου ενώ σε μερικές περιπτώσεις υπάρχει η εμφάνιση και συσσωματωμάτων άμορφης σίλικας (Σχήμα 2.42b). Τέλος, στην περίπτωση που ο εμποτισμός γίνει με περοβσκίτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{- x\% LFO}$.

2.2.3 Βασικά συμπεράσματα – Προοπτικές

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράψαμε τη σύνθεση διαφόρων υποστηριγμένων πυριτικών υλικών με περοβσκίτες εφαρμόζοντας τη μέθοδο της συγκαταβύθισης που βασίζεται στη χρήση συμπλόκων Pac-CTAB. Το δεύτερο σκέλος της παρούσας εργασίας βασίζεται στη σύνθεση σπειρόμορφης σίλικας και στη χρήση αυτής ως υπόστρωμα για την υποστήριξη διαφόρων περοβσκιτικών οξειδίων στην επιφάνειά της.

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν υλικά στα οποία είναι εμφανής ο σχηματισμός της περοβσκιτικής φάσης προκειμένου να βελτιωθούν οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών όπως θα δούμε και στο τρίτο κεφάλαιο. Η ειδική επιφάνεια αυτών των υλικών κυμαίνεται από 90 – 780 m^2/g . Η μείωση της ειδικής επιφάνειας εξαρτάται από το είδος καθώς και από το ποσοστό του περοβσκίτη. Αντίθετα, για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του εμποτισμού η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από 300 έως 550 m^2/g . Ο συνδυασμός της ύπαρξης της περοβσκιτικής φάσης με την σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια βοηθά αποτελεσματικά στην βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων υλικών.

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου**A**

- Atkins P., de Paula J., in “Atkins Physical Chemistry”, Oxford, 7th Ed., 2002, p.772.

B

- Brunauer S., Emmett H.P., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 547.

G

- Gregg S. J., Sing K. S. W., “Adsorption, surface area and porosity”, 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.

L

- Lin G.L., Tsai Y.H., Lin H.P., Tang C.Y., and Lin C.Y., Langmuir 2007, 23, 4115.

P

- Pantazis C. C., Trikalitis P. N., Pomonis P. J., Hudson M. J., Microp. Mesop. Mater. 2003, 66, 37.
- Pantazis C. C., Trikalitis P.N. and Pomonis P. J., J. Phys.Chem. B, 2005, 109, 12574.
- Pantazis C.C., Pomonis P.J., Chem. Mater. 2003, 15, 2299.

S

- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure Appl. Chem. 57: 603-619.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ

- Κατσουλίδης Α., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2008.
- Κωδωνά Κ.Ε., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2008.

Π

- Πανταζής Κ., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2005.

Τ

- Τσαούση Ε., Δίπλωμα Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Ιωάννινα 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ.

3.1 Καταλυτική μελέτη των υλικών

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας των περοβσκιτικών υλικών που έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση (x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi) και των αντίστοιχων περοβσκιτικών υλικών υποστηριζόμενων σε χειρόμορφη σίλικα που έχουν παρασκευαστεί με εμποτισμό (chSiO_2 -x% LCO, chSiO_2 -x% LFO και chSiO_2 -x% LSFO). Οι δυο αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλυτικά τεστ ήταν η διάσπαση του πρωτοξειδίου του αζώτου (N_2O) και η αναγωγή του NO από το CO. Και οι δυο ανήκουν στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [Krylon O., 1970]. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το αντιδρών και αντίστροφα. Τέτοιες αντιδράσεις είναι η υδρογόνωση, η οξείδωση και η αναγωγή. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής εργαστηριακής κλίμακας στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

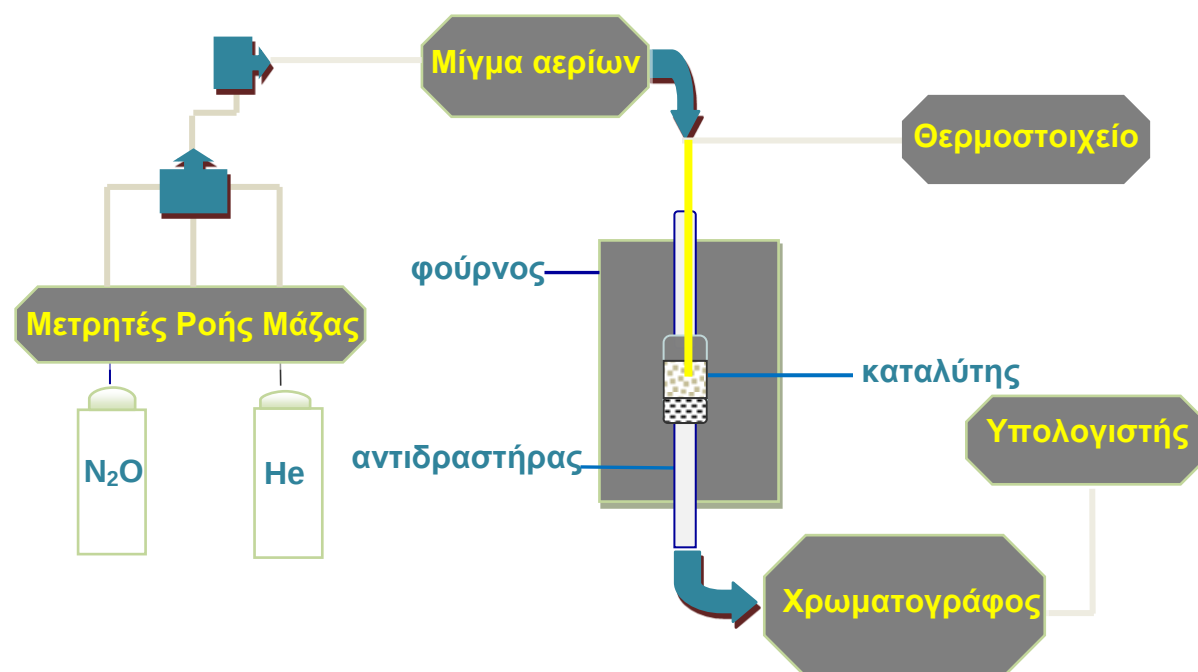
3.2 Διάσπαση του πρωτοξειδίου του Αζώτου (N_2O)

Η μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας των υλικών, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR). Ο αντιδραστήρας θερμαινόταν ομοιόμορφα με εξωτερικό αυλωτό φούρνο και η θερμοκρασία στην κλίνη ελεγχόταν με θερμοζεύγος NiCr/Ni συνδεδεμένο με κατάλληλο θερμοστάτη με ακρίβεια θερμοκρασίας ± 0.1 °C.

Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ≈ 0.200 g και η ογκομετρική ροή μέσω της κλίνης του καταλύτη 80 cc/min. Η επί τοις εκατό αναλογία των αντιδρώντων ήταν 10% N_2O και 90% He.

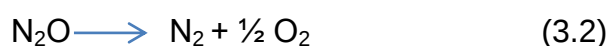
Η ανάλυση αντιδρώντων και προϊόντων γινόταν με αέριο χρωματογράφο Shimadzu – 15A εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και στήλης ανάλυσης Porapak Q. Δείγματα 1 cm^3 από τα προϊόντα και τα αντιδρώντα απομονώνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μέσω κατάλληλης δεκάπορτης βαλβίδας και διοχετεύονται στον χρωματογράφο για ανάλυση. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με κατάλληλο λογισμικό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με τον αέριο χρωματογράφο.

Οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου για την ανάλυση του μίγματος των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων ήταν οι εξής: Θερμοκρασία TCD 160 °C, θερμοκρασία εισόδου 120 °C και θερμοκρασία στήλης ανάλυσης 80 °C. Η περιοχή των θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν από 300 °C έως και 600 °C. Πριν από κάθε αντίδραση ο καταλύτης θερμαινόταν στους 600 °C για 30 min υπό ροή He 20 cc/min για καθαρισμό της επιφάνειας αυτού. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

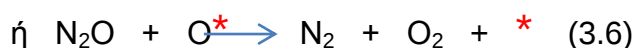


Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της καταλυτικής διάσπασης του N_2O .

Η διάσπαση του πρωτοξειδίου του αζώτου ακολουθεί την γενική αντίδραση:



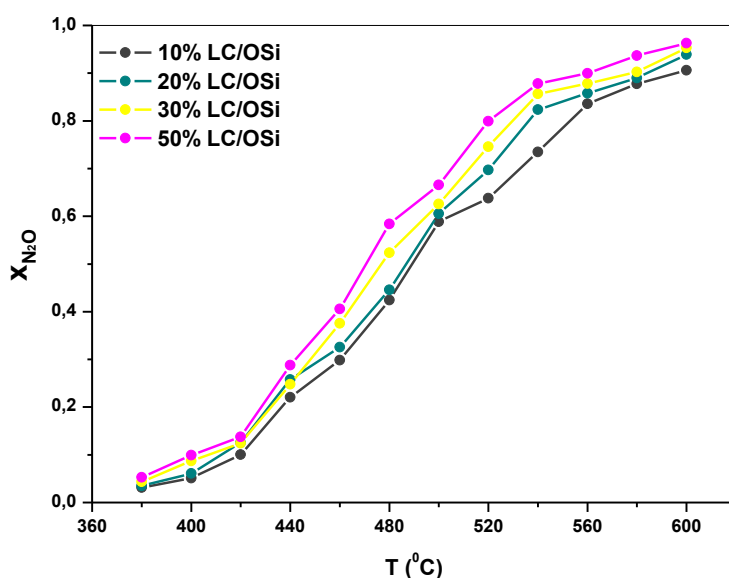
Η αντίδραση αυτή ακολουθεί τα παρακάτω στάδια [Karpeijn F., Rodriguez – Mirasol J., Moulijn A.J., 1996].



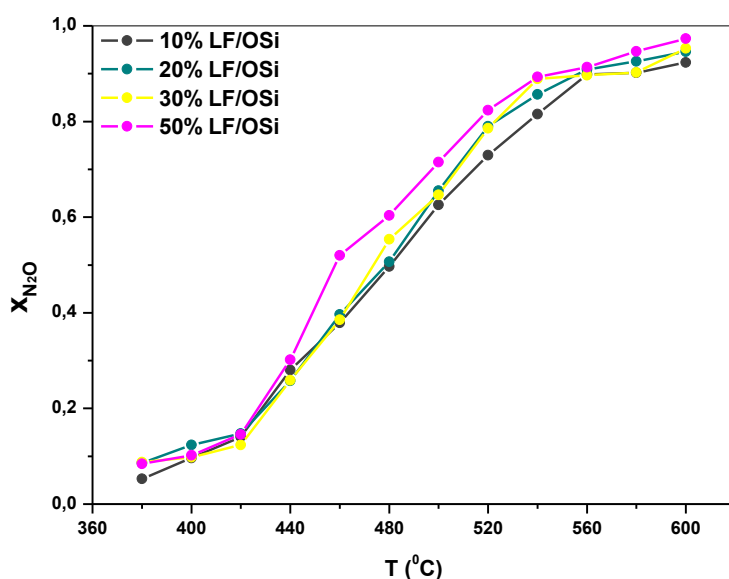
όπου $*$ είναι μια δραστική θέση προσρόφησης στον στερεό καταλύτη.

- Καταλυτική Διάσπαση N_2O για τα υλικά $x\%$ LC/OSi, $x\%$ LF/OSi και $x\%$ LSF/OSi.

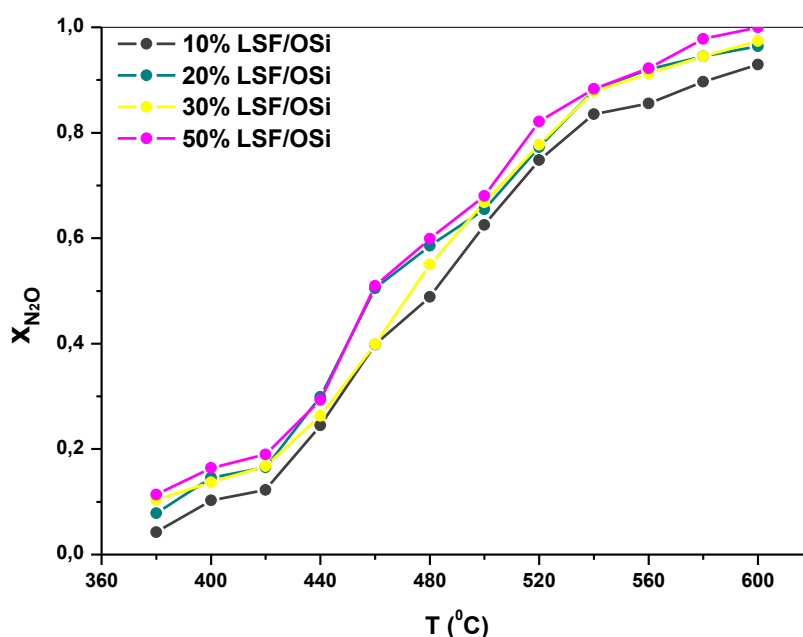
Στα επόμενα Σχήματα 3.2, 3.3 και 3.4 απεικονίζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ του βαθμού διάσπασης του N_2O των καταλυτών που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O (χ_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ LC/OSi.

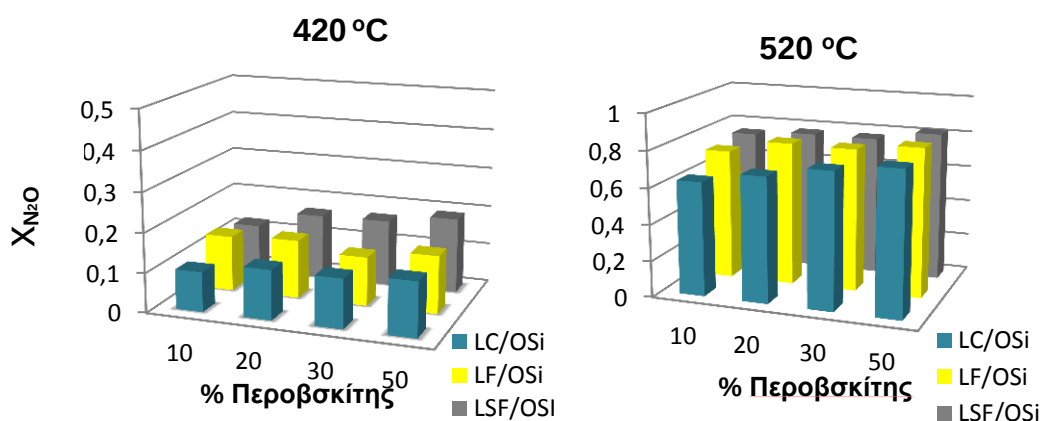


Σχήμα 3.3: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O (χ_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ LF/OSi.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O (X_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά x% LSF/OSi.

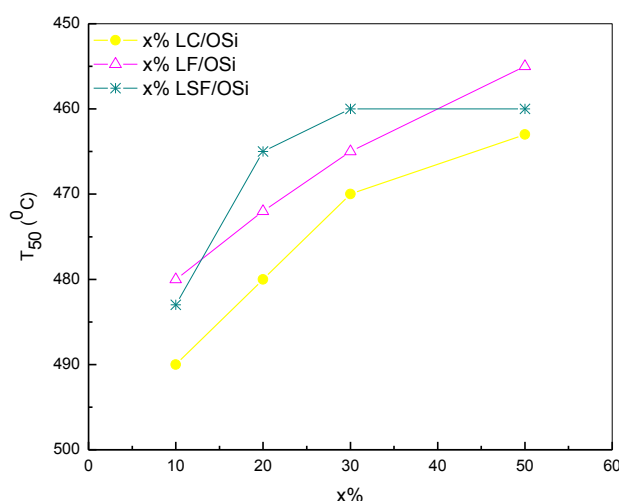
Για την καλύτερη απεικόνιση της καταλυτικής δραστικότητας των υλικών κατασκευάστηκαν τα ραβδογράμματα του βαθμού μετατροπής του N_2O (X_{N_2O}) για δυο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (420 °C και 520 °C) για τις τρεις ομάδες υλικών (x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5 Ραβδογράμματα του βαθμού μετατροπής του N_2O στους 420 °C και στους 520 °C για τις τρεις ομάδες υλικών (x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi) που έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση.

Από τα Σχήματα 3.2, 3.3 και 3.4 παρατηρούμε ότι για τα υλικά και των τριών ομάδων (x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi) η μετατροπή του N₂O ξεκινά από τους 380 °C και ολοκληρώνεται σχεδόν σε ποσοστό 100% στους 600 °C. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα της ομάδας x% LC/OSi από το Σχήμα 3.2 παρατηρούμε ότι η αύξηση της καταλυτικής δραστηκότητας είναι ανάλογη με το ποσοστό φόρτωσης της δομής σε περοβσκίτη. Στο Σχήμα 3.3, απεικονίζεται ο βαθμός μετατροπής του N₂O ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους καταλύτες x% LF/OSi και παρατηρούμε ότι το δείγμα 50% LF/OSi είναι ελαφρώς πιο δραστικό από τα υπόλοιπα αυτής της ομάδας. Παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα για τα υλικά της σειράς x% LSF/OSi. Όλα τα παραπάνω είναι πιο εμφανή και στο Σχήμα 3.5 στο οποίο απεικονίζονται τα ιστογράμματα του βαθμού μετατροπής του N₂O για όλες τις ομάδες υλικών (x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi) σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες (420 °C και 520 °C). Επιπλέον, από το Σχήμα 3.5 παρατηρούμε ότι τα δείγματα της σειράς x% LC/OSi είναι λιγότερο δραστικά σε σχέση με τα υλικά των άλλων δυο ομάδων. Η αντικατάσταση του κοβαλτίου (LC/OSi) από σίδηρο (LF/OSi) στην περοβσκιτική δομή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής δραστηκότητας, ενώ και με την προσθήκη Sr στην περοβσκιτική φάση τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι ακόμα καλύτερα.

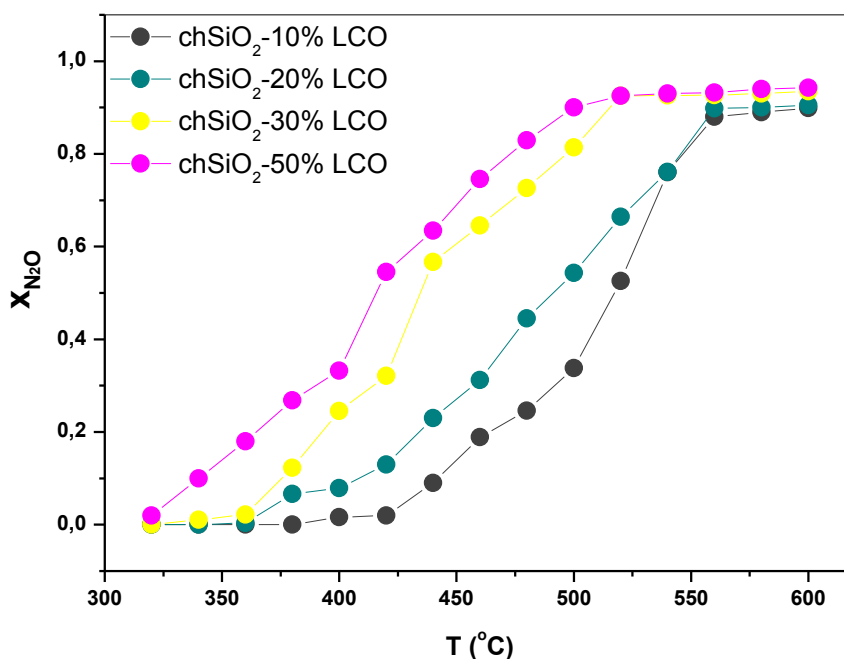
Από τις τιμές της δραστηκότητας των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση είναι δυνατός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας T₅₀, δηλαδή της θερμοκρασίας στην οποία έχει πραγματοποιηθεί η διάσπαση του N₂O κατά το ήμισυ. Τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζονται στο Σχήμα 3.6.



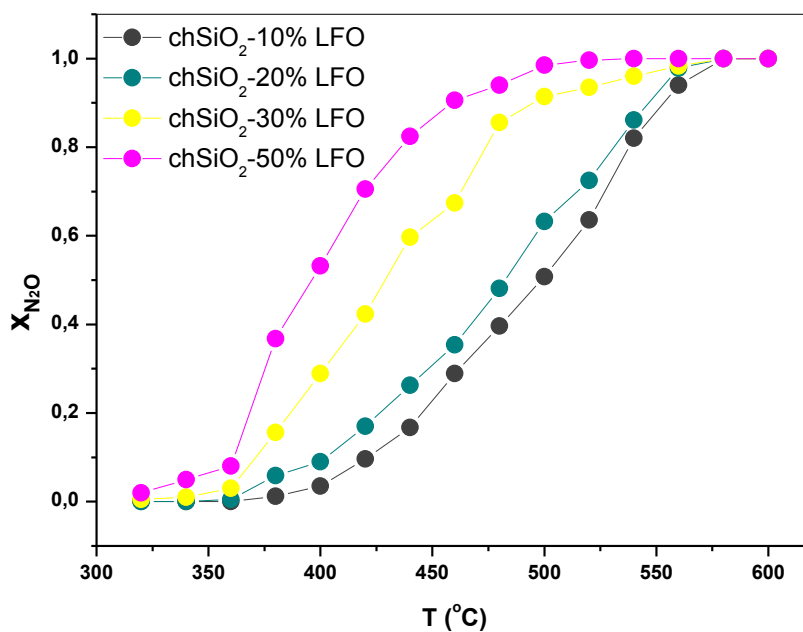
Σχήμα 3.6: Μεταβολή της θερμοκρασίας T₅₀ με τη σύσταση των δειγμάτων σε περοβσκίτη.

- Καταλυτική Διάσπαση N_2O για τα υλικά $chSiO_2$ -x% LCO, $chSiO_2$ -x% LFO και $chSiO_2$ -x% LSFO.

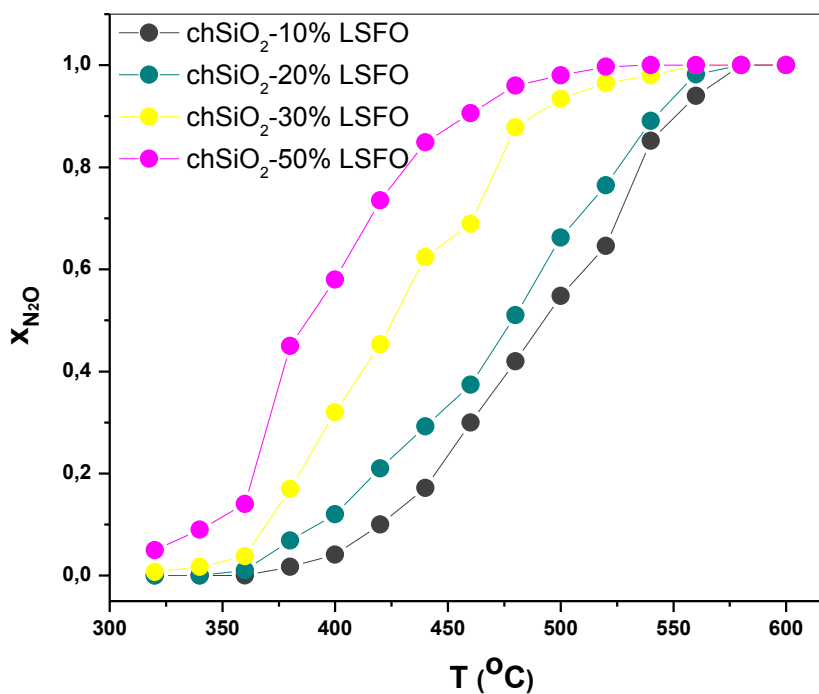
Στα Σχήματα 3.7, 3.8 και 3.8 φαίνονται τα διαγράμματα του βαθμού μετατροπής του πρωτοξειδίου του αζώτου (x_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του εμποτισμού σε σπειρόμορφη σίλικα.



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά x% $chSiO_2$ -LCO.

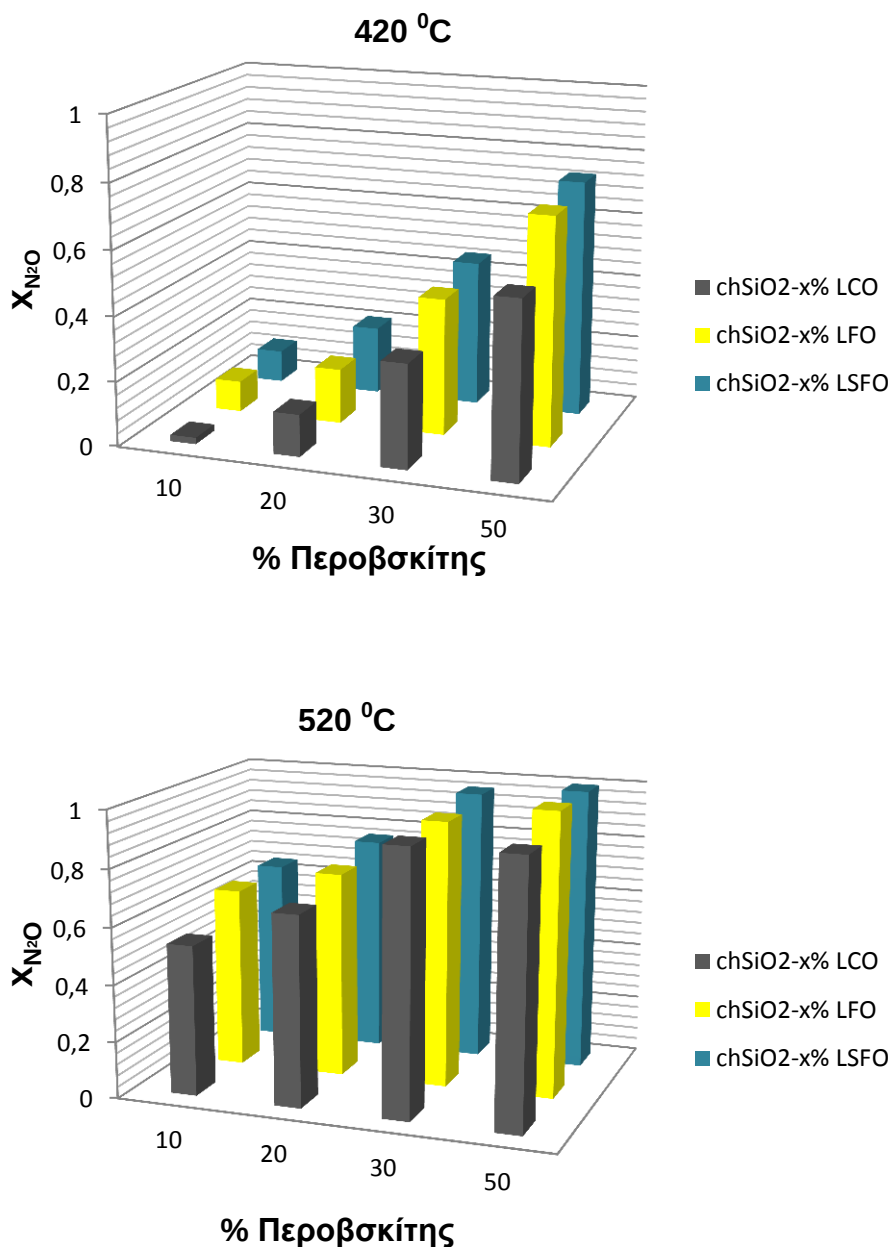


Σχήμα 3.8: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ $chSiO_2$ -LFO.



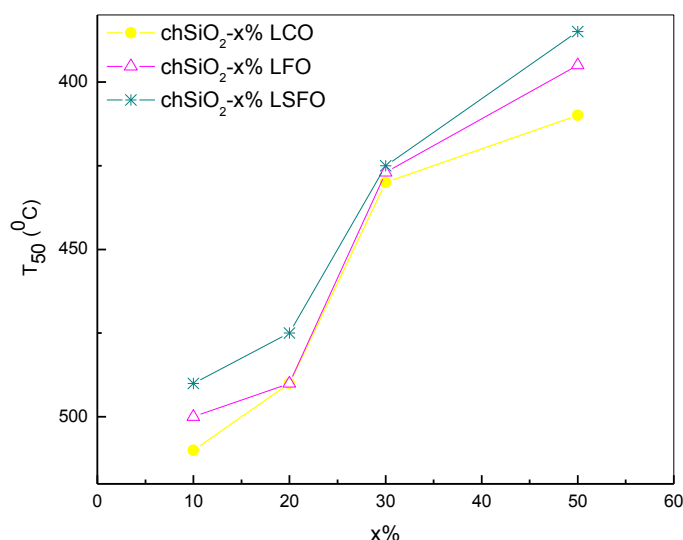
Σχήμα 3.9: Διάγραμμα βαθμού μετατροπής N_2O (X_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ $chSiO_2$ -LSFO.

Στο Σχήμα 3.10 παριστάνονται τα ραβδογράμματα του βαθμού μετατροπής του N_2O (χ_{N_2O}) σε δυο ενδεικτικές θερμοκρασίες (420 °C και 520 °C) για τις τρεις ομάδες υλικών ($chSiO_2$ -x% LCO, $chSiO_2$ -x% LFO και $chSiO_2$ -x% LSFO).



Σχήμα 3.10: Ραβδογράμματα του βαθμού μετατροπής του N_2O στους 420 °C και στους 520 °C για τις τρεις ομάδες υλικών που έχουν παρασκευαστεί με εμπότισμό σε σπειρόμορφη σίλικα.

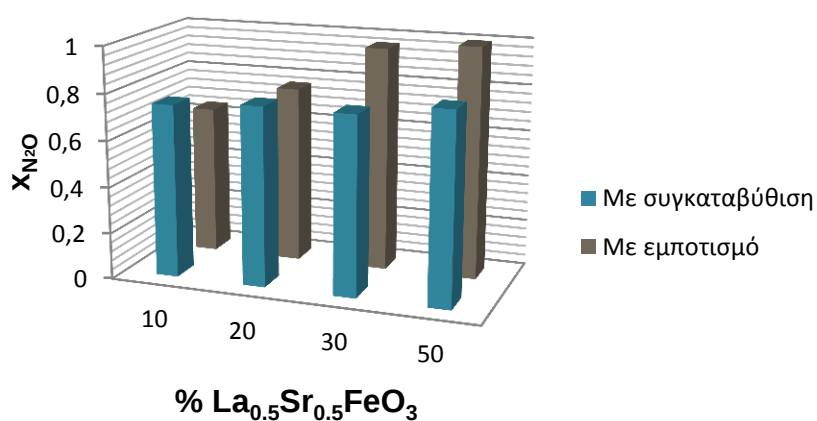
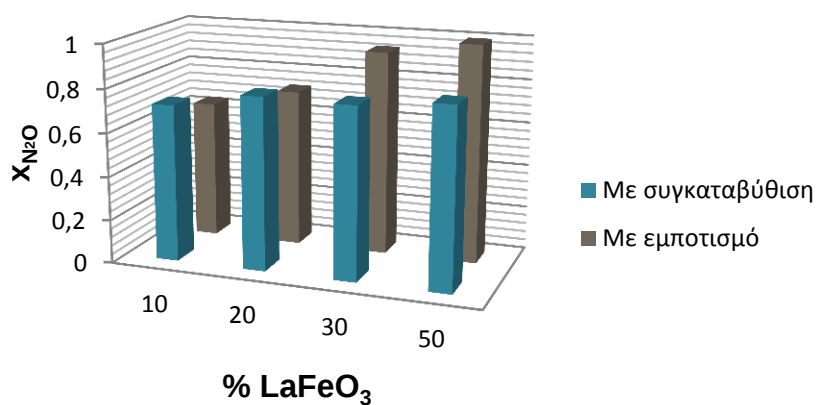
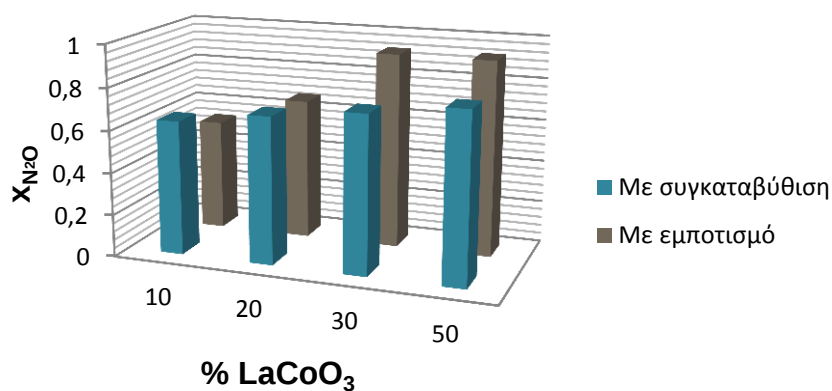
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι τα υλικά των ομάδων $\text{chSiO}_2\text{-x\% LCO}$, $\text{chSiO}_2\text{-x\% LFO}$ και $\text{chSiO}_2\text{-x\% LSFO}$ εμφανίζουν παρόμοια δραστηριότητα. Τα υλικά που παρουσιάζουν την υψηλότερη δραστηριότητα είναι αυτά στα οποία έχει γίνει εμποτισμός με 50% περοβσκίτη. Μεταξύ των τριών ομάδων η $\text{chSiO}_2\text{-x\%LSFO}$ εμφανίζει ελαφρώς αυξημένη δραστηριότητα σε σχέση με τις άλλες δυο. Η μετατροπή του N_2O ξεκινά από τους 300 °C και ολοκληρώνεται στους 600 °C. Όλα τα παραπάνω είναι εμφανή και στα ραβδογράμματα του Σχήματος 3.10 όπου παριστάνεται ο βαθμός μετατροπής του N_2O για όλα τα δείγματα στους 420 °C και στους 520 °C. Από τις τιμές της δραστηριότητας των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία T_{50} . Τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζονται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Μεταβολή της θερμοκρασίας T_{50} με τη σύσταση των δειγμάτων σε περοβσκίτη.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 3.12 γίνεται σύγκριση των δειγμάτων που έχουν συντεθεί με συγκαταβύθιση και των αντίστοιχων που έχουν συντεθεί με εμποτισμό ως προς τη δραστηριότητά τους στην αντίδραση διάσπασης του πρωτοξειδίου του αζώτου. Γίνεται σύγκριση του βαθμού μετατροπής ανά ομάδα υλικών στους 520 °C. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται η σύγκριση των δειγμάτων x% LC/OSi με τα δείγματα $\text{chSiO}_2\text{-x\%LCO}$ τα οποία περιέχουν ίδια ποσοστά φόρτωσης του περοβσκίτη LaCoO_3 , αντίστοιχα των δειγμάτων x% LF/OSi με τα δείγματα $\text{chSiO}_2\text{-x\%LFO}$ (περοβσκιτική φάση LaFeO_3) και τέλος

των υλικών x% LSF/OSi με τα δείγματα chSiO_2 -x%LSFO (περοβσκιτική φάση $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$).



Σχήμα 3.12: Σύγκριση καταλυτικής δραστικότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση και των αντίστοιχων με εμποτισμό σπειρόμορφης σίλικας.

Από τα παραπάνω ιστογράμματα παρατηρούμε ότι και στις τρεις ομάδες υλικών ($x\%$ LC/OSi - $chSiO_2$ - $x\%$ LCO, $x\%$ LF/OSi - $chSiO_2$ - $x\%$ LFO και $x\%$ LSF/OSi - $chSiO_2$ - $x\%$ LSFO) πιο δραστικά είναι τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν με εμποτισμό και αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι με τη μέθοδο του εμποτισμού η περοβσκιτική φάση εναποτίθεται στην εξωτερική επιφάνεια της σπειρόμορφης σίλικας, γεγονός που τα καθιστά και πιο δραστικά ως καταλύτες. Αντίθετα, όταν η σύνθεση των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης οι περοβσκίτες εισχωρούν στη μεσοπορώδη δομή της σίλικας με αποτέλεσμα η καταλυτική τους δραστηκότητα να είναι εμφανώς χαμηλότερη σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά που συντέθηκαν με την μέθοδο του εμποτισμού. Επιπλέον, αυτό το οποίο μπορούμε να επισημάνουμε παρατηρώντας τα ραβδογράμματα του Σχήματος 3.11 είναι ότι η αύξηση της δραστηκότητας των καταλυτών είναι ανάλογη του ποσοστού φόρτωσης σε περοβσκίτη σε όλες τις περιπτώσεις.

3.2.1 Κινητική Μελέτη της Διάσπασης του N_2O

Η ταχύτητα R της αντίδρασης διάσπασης του N_2O περιγράφεται από τη σχέση:

$$R = -\frac{d_{N_2O}}{dt} = k \Theta_{N_2O} \quad (3.7)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας και Θ_{N_2O} το κλάσμα των καταλυτικά δραστικών θέσεων της επιφάνειας που έχει προσροφηθεί το πρωτοξειδίο του αζώτου.

Εάν θεωρήσουμε ότι η προσρόφηση του αντιδρώντος, των προϊόντων και του φέροντος αερίου ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir, το ποσοστό της επιφάνειας που καλύπτεται από το N_2O δίδεται από τη σχέση:

$$\Theta_{N_2O} = \frac{b_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + \sum b_i P_i} = \frac{b_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + b_{He} P_{He} + b_{N_2O} P_{N_2O} + b_{N_2} P_{N_2} + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad (3.8)$$

όπου b_{He} , b_{N_2} , b_{N_2O} και b_{O_2} είναι οι σταθερές προσρόφησης και P_{He} , P_{N_2} , P_{N_2O} , P_{O_2} είναι οι μερικές πιέσεις των αντίστοιχων αερίων. Ο εκθέτης $1/2$ εμφανίζεται στον παρονομαστή της σχέσης 3.8 επειδή το οξυγόνο προσροφάται υπό διάσταση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Γενικώς η προσρόφηση του He και του N₂ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα συνεπώς οι αντίστοιχοι όροι στη σχέση 3.8 μπορούν να παραληφθούν και η σχέση αυτή γράφεται:

$$\Theta_{N_2O} = \frac{b_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} P_{N_2O} + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad (3.9)$$

Η προσρόφηση του οξυγόνου μπορεί να επηρεάσει την κινητική της καταλυτικής διάσπασης του N₂O οπότε ανάλογα με την ποσότητα του οξυγόνου που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη είναι δυνατό να υπάρχουν δυο κινητικά μοντέλα τα οποία, με βάση τις σχέσεις 3.7 και 3.9, εκφράζονται με τις παρακάτω κινητικές εξισώσεις:

(I) Εάν θεωρηθεί ισχυρή η προσρόφηση του οξυγόνου και ασθενής η προσρόφηση του N₂O τότε η σχέση 3.9 λαμβάνει τη μορφή $\Theta_{N_2O} = \frac{b_{N_2O} P_{N_2O}}{b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}$ και η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζεται από τη σχέση:

$$R = k \frac{b_{N_2O} P_{N_2O}}{b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad (3.10)$$

(II) Εάν θεωρηθεί ασθενής η προσρόφηση τόσο του N₂O όσο και του οξυγόνου, η σχέση 3.9 απλοποιείται σε $\Theta_{N_2O} = b_{N_2O} P_{N_2O}$ και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης θα δίνεται από τη σχέση:

$$R = k b_{N_2O} P_{N_2O} \quad (3.11)$$

Εάν η ολική πίεση στον αντιδραστήρα είναι P_i, τότε οι μερικές πιέσεις P_{N₂O} και P_{O₂} θα είναι:

$$P_{N_2O} = Y_{N_2O} P_i \quad (3.12)$$

$$P_{O_2} = Y_{O_2} P_i \quad (3.13)$$

όπου Y_{N₂O} και Y_{O₂} τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα.

Στις χρησιμοποιηθείσες πειραματικές συνθήκες, και για βαθμό μετατροπής του N₂O ίσο με x, ισχύει:

$$Y_{N_2O} = \frac{10(1-x)}{100+\Delta V} = \frac{2(1-x)}{20+x} \quad (3.14)$$

$$Y_{O_2} = \frac{10 \cdot x/2}{100 + \Delta V} = \frac{x}{20 + x} \quad (3.15)$$

όπου ΔV είναι η αύξηση όγκου των αερίων προϊόντων ανά 100 ml αντιδρώντων.

Από τις σχέσεις, λοιπόν, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 και 3.15 προκύπτουν αντίστοιχα οι ακόλουθες τελικές σχέσεις (A) και (B) για την ταχύτητα της αντίδρασης:

$$(A) \quad R = k \frac{b_{N_2O}}{b_{O_2}^{1/2}} P_i \frac{2(1-x)}{[(20+x)x]^{1/2}} \quad (3.16)$$

όταν θεωρηθεί ισχυρή η προσρόφηση του οξυγόνου και ασθενής η προσρόφηση του N_2O :

$$(B) \quad R = k b_{N_2O} P_i \frac{2(1-x)}{20+x} \quad (3.17)$$

όταν θεωρηθεί ασθενής τόσο η προσρόφηση του οξυγόνου όσο και η προσρόφηση του πρωτοξειδίου του αζώτου.

Ο έλεγχος για το ποια από τα παραπάνω μοντέλα ισχύει, μπορεί να γίνει με εφαρμογή των σχέσεων 3.16 και 3.17 στην εξίσωση σχεδιασμού του αντιδραστήρα εμβολικής ροής και έλεγχο της γραμμικότητας των αντίστοιχων γραμμών Arrhenius που προκύπτουν. Η σχέση σχεδιασμού του αντιδραστήρα εμβολικής ροής είναι η εξής:

$$F dx = R dw \quad (3.18)$$

όπου F είναι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα (mol/sec) και w είναι η μάζα του καταλύτη (g).

Αντικαθιστώντας στην σχέση 3.18 τις ταχύτητες της αντίδρασης από τις σχέσεις 3.16 και 3.17 προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$F dx = k P_i \frac{b_{N_2O}}{b_{O_2}^{1/2}} \frac{2(1-x)}{[(20+x)x]^{1/2}} dw \quad (3.19)$$

$$\text{και} \quad F dx = k P_i b_{N_2O} \frac{2(1-x)}{20+x} dw \quad (3.20)$$

Ολοκληρώνοντας τις παραπάνω σχέσεις καταλήγουμε στις σχέσεις:

$$-\sqrt{(20x + x^2)} + 11\ln[2\sqrt{(20x + x^2)} + 20 - 2x] + \sqrt{21} \ln \frac{2\sqrt{21(20x+x^2)} + 22x + 20}{1-x} = k \frac{b_{N_2O}}{b_{O_2}^{0.5}} 2^{\frac{wP_i}{F}} \quad (3.21)$$

και

$$-x - 21 \ln(1 - x) = k b_{N_2O} 2^{\frac{P_i w}{F}} \quad (3.22)$$

Για τη σταθερά k της ταχύτητας της αντίδρασης και τη σταθερά b της προσρόφησης ισχύουν οι σχέσεις:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad b = \frac{k^a}{k^d}, \quad k^a = A^a e^{\frac{-E^a}{RT}}, \quad k^d = A^d e^{\frac{-E^d}{RT}}, \quad \Delta H^a = E^a - E^d, \\ E_A = E_a + \Delta H_{N_2O}^a$$

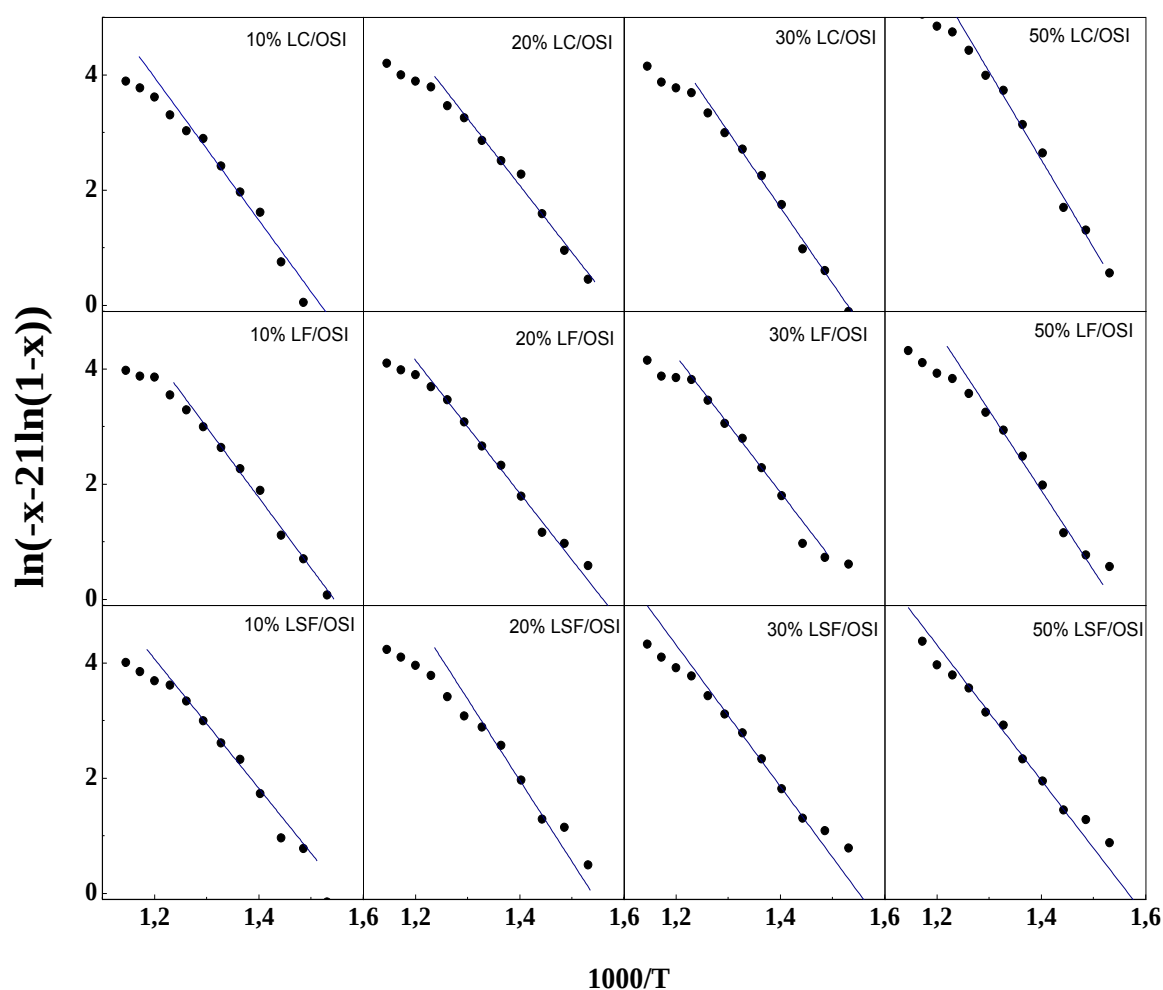
όπου k^a και k^d είναι οι σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης ενώ E^a , A^a και E^d , A^d οι αντίστοιχοι παράμετροι των εκθετικών συναρτήσεων Arrhenius για την προσρόφηση και την εκρόφηση, A ο προεκθετικός όρος της σταθεράς ταχύτητας (εκφράζει εντροπία), ΔH^a η θερμότητα προσρόφησης και E_a , E_A η πραγματική και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Η σχέση 3.21 είναι μάλλον πολύπλοκη και δεν μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.22 και λογαριθμίζοντας καταλήγουμε αντίστοιχα στην τελική έκφραση τύπου Arrhenius:

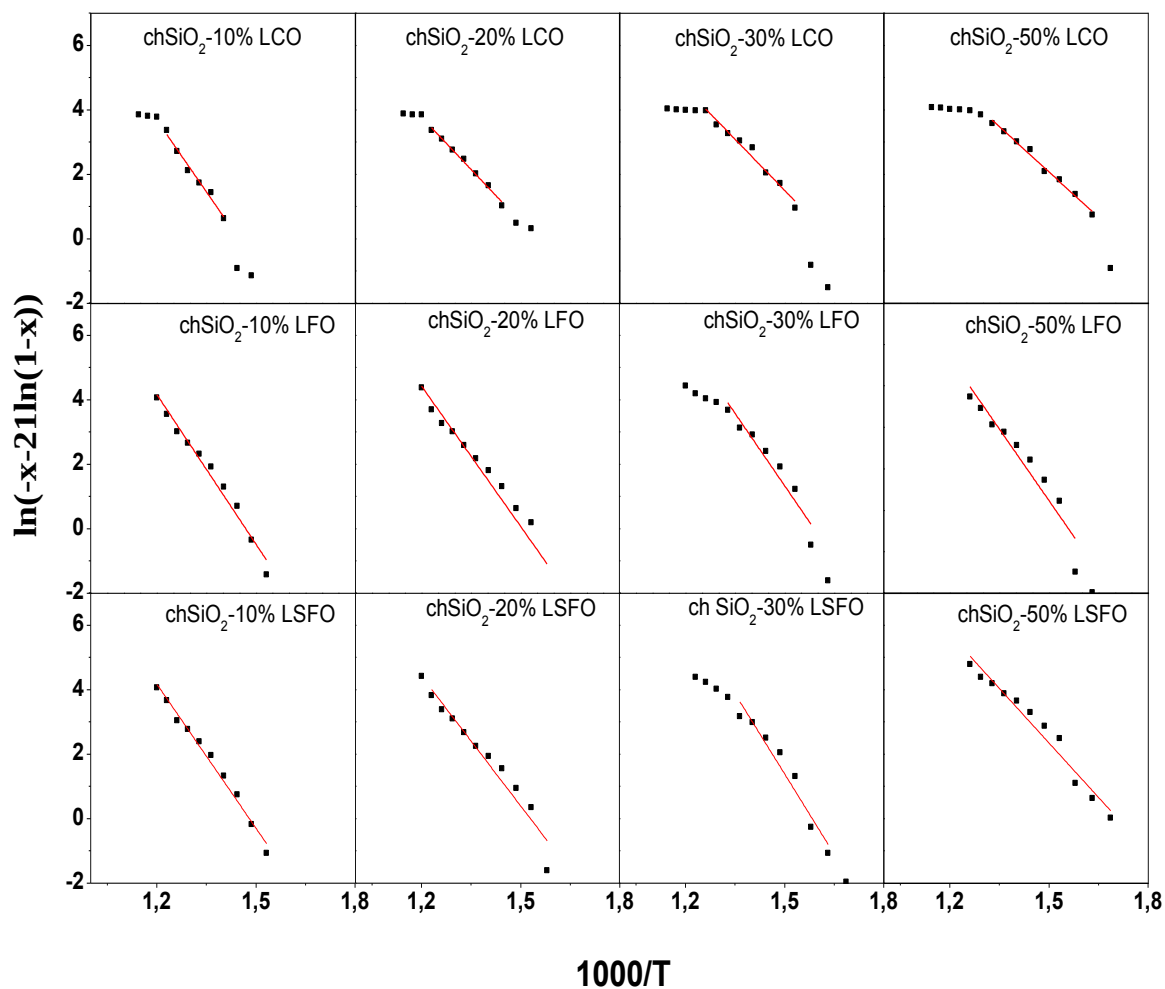
$$\ln[-x - 21 \ln(1 - x)] = \ln \frac{2 A_{N_2O}^a w P_i E_A}{A_{N_2O}^d F RT} \quad (3.23)$$

Στα Σχήματα 3.13 και 3.14 απεικονίζονται τα διαγράμματα Arrhenius των υλικών που συντέθηκαν με συγκαταβύθιση και των αντίστοιχων που συντέθηκαν με εμποτισμό. Σε όλα τα υλικά, και σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται ευθείες γραμμές, πράγμα που σημαίνει ότι στην περιοχή αυτή συμπεραίνουμε ότι η κινητική της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αλλαγή της κλίσης στις ευθείες γραμμές πράγμα

που σημαίνει ότι φαινόμενα εξωτερικής διάχυσης εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα δείγματα, είτε έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση είτε έχουν παρασκευαστεί με εμποτισμό. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα chSiO_2 -10%LFO, chSiO_2 -20%LFO, chSiO_2 -10%LSFO και chSiO_2 -20%LSFO. Από τα διαγράμματα Arrhenius μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης E_A σε kJ/mol από την κλίση της γραφικής παράστασης που ισούται με $-E_A/R$. Οι υπολογισθείσες ενέργειες ενεργοποίησης παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.



Σχήμα 3.13: Διαγράμματα Arrhenius των υλικών που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση της μορφής $\ln[-x-21\ln(1-x)]=(1000/T)$ με βάση τη σχέση 3.23.



Σχήμα 3.14: Διαγράμματα Arrhenius των υλικών που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό της μορφής $\ln[-x-21\ln(1-x)]=(1000/T)$ με βάση τη σχέση 3.23.

Πίνακας 3.1: Ενέργειες Ενεργοποίησης των υλικών που προέρχονται από συγκαταβύθιση και εμποτισμό.

Περοβσκίτης	Αναλογία	Ea (kJ/mol) Συγκαταβύθιση (x% LM/OSi)*	Ea (kJ/mol) Εμποτισμός (chSiO ₂ -x% LMO)*
LaCoO ₃	10%	123	103
	20%	114	96
	30%	112	90
	50%	109	88
LaFeO ₃	10%	115	128
	20%	102	124
	30%	98	120
	50%	96	96
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	10%	117	112
	20%	102	111
	30%	98	94
	50%	93	78

*όπου M=Co, Fe και (Sr+Fe).

Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση κυμαίνονται από 95 - 125 kJ/mol, ενώ για τα αντίστοιχα υλικά που προέκυψαν από εμποτισμό διάφορων περοβσκιτικών δομών σε σπειρόμορφη σίλικα οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται από 78 - 130 kJ/mol. Από τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης που προέκυψαν από τα διαγράμματα Arrhenius παρατηρούμε ότι τα υλικά που εμφανίζουν την χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης είναι και τα πιο δραστικά. Επιπλέον, για τα περισσότερα υλικά που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό παρατηρούμε ότι είναι πιο δραστικά σε σχέση με τα αντίστοιχα που έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση και αυτό πιθανώς να οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο γεγονός ότι η περοβσκιτική φάση, που είναι υπεύθυνη για τη δραστικότητα, βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια της μεσοπορώδους δομής της σίλικας ενώ στην περίπτωση της συγκαταβύθισης έχει εισχωρήσει στο εσωτερικό. Πρέπει να σημειώσουμε ότι οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές καθώς η εξίσωση Arrhenius είναι προσεγγιστική, και μόνο μια καλή

υπολογιστική ανάλυση λαμβάνοντας υπόψη το κατάλληλο κινητικό μοντέλο θα έδινε πιο ακριβείς και έγκυρες τιμές.

3.3 Αναγωγή του NO από το CO

Η αντίδραση του NO από το CO όπως έχει προαναφερθεί εμφανίζει σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, καθώς τα δυο αυτά μονοξειδία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων [Taylor K.C., 1993]. Η δε αμοιβαία εξουδετέρωση αυτών, που αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πλεονέκτημα, μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Όσον αφορά το πειραματικό μέρος, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της διάσπασης του πρωτοξειδίου του αζώτου. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μάζα του καταλύτη ήταν $\approx 200\text{mg}$ και η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελεγχόταν με θερμοστάτη ακριβείας $\pm 1^\circ\text{C}$. Η συνολική ροή των αερίων στην κλίνη ρυθμίστηκε στα 90ml/min σε αναλογία $\text{NO}:\text{CO}:\text{He} = 2:2:96$. Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε σύστημα δυο στηλών Porapak Q και Molecular Sieve 15A. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας του οποίου οι συνθήκες λειτουργίας ήταν ως εξής: Θερμοκρασία ανιχνευτή 200°C , θερμοκρασία στηλών 40°C και θερμοκρασία εισόδου 120°C . Η ροή του φέροντος He στο χρωματογράφο ρυθμίστηκε στα 20ml/min . Τα δείγματα πριν την ανάλυση θερμάνθηκαν στους 600°C για μισή ώρα. Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκαν ήταν από 300°C έως 600°C .

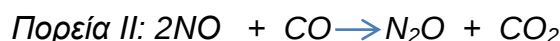
3.3.1 Αποτελέσματα-Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO.

(Α) Υλικά που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση $x\%$ LC/OSi, $x\%$ LF/OSi και $x\%$ LSF/OSi.

$x\%$ LC/OSi

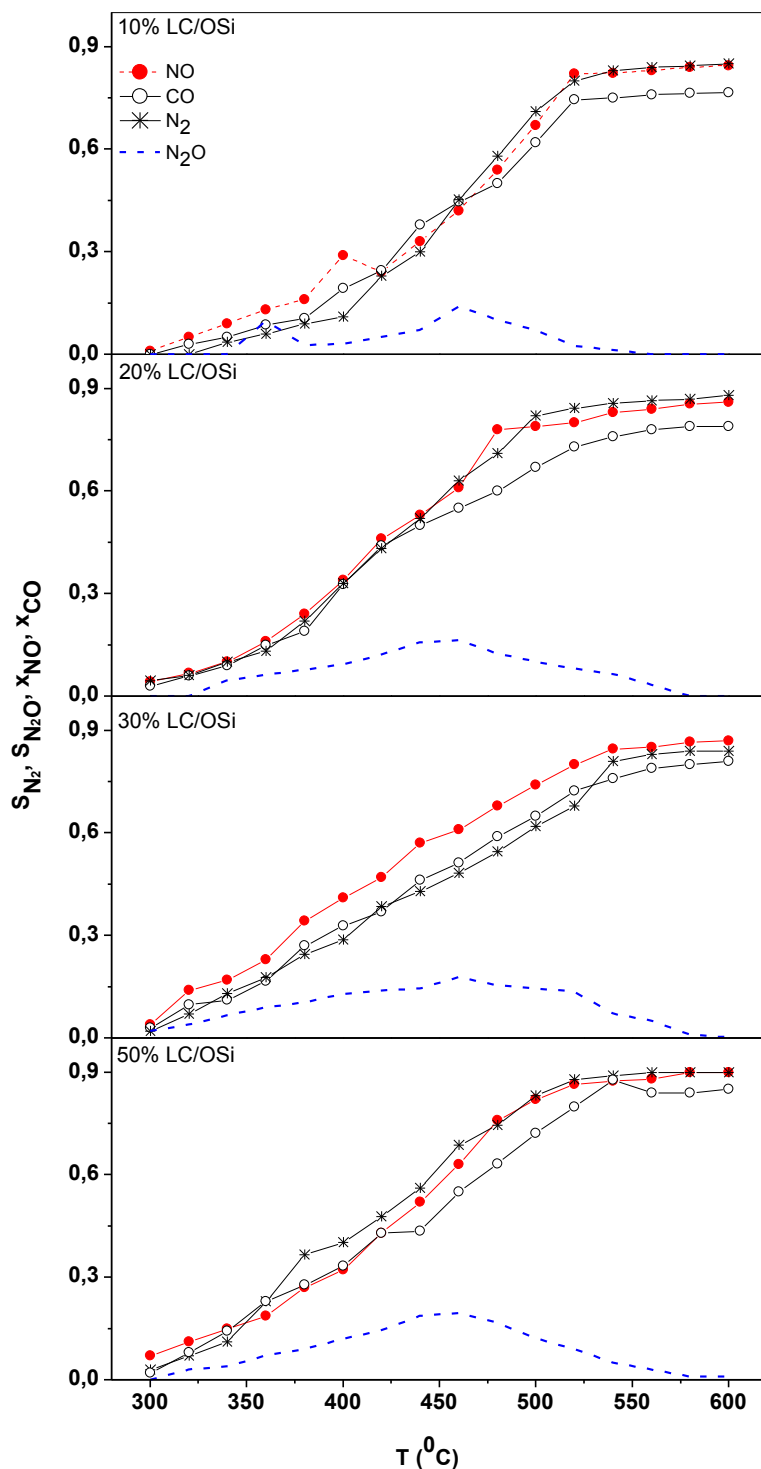
Στο Σχήμα 3.15 απεικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ της αντίδρασης του NO από το CO για τα υλικά 10% LC/OSi, 20% LC/OSi, 30% LC/OSi και 50% LC/OSi. Χαρακτηριστικά παρουσιάζεται ο βαθμός

μετατροπής του NO (x_{NO}) και του CO (x_{CO}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς και η εκλεκτικότητα σε παραγωγή N_2 (S_{N_2}) και η εκλεκτικότητα σε παραγωγή N_2O (S_{N_2O}). Τα δείγματα της σειράς αυτής παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική δραστικότητα στην αντίδραση NO/CO (Σχήμα 3.15). Για όλα τα δείγματα η μετατροπή ξεκινάει από τους 300 °C και ολοκληρώνεται στους 500 °C έως 600 °C. Στην ενδιάμεση θερμοκρασιακή περιοχή (350 - 550 °C) παρατηρείται μικρή παραγωγή N_2O . Συγκεκριμένα, για το δείγμα 10% LC/OSi η μετατροπή του NO ξεκινάει από τους 320 °C και ολοκληρώνεται σε ποσοστό ~85% στους 550 °C, ενώ η μέγιστη παραγωγή N_2O επιτυγχάνεται στους 450 °C σε ποσοστό ~10%. Για τον καταλύτη 20% LC/OSi η μετατροπή του NO ξεκινάει από τους 320 °C και ολοκληρώνεται στους 550 °C περίπου, ενώ η μέγιστη απόδοση σε πρωτοξείδιο του αζώτου επιτυγχάνεται στους 440 °C σε ποσοστό 16%. Ο καταλύτης 30% LC/OSi έχει ίδια σχεδόν απόδοση ως προς την παραγωγή N_2 ενώ το μέγιστο ποσοστό N_2O είναι 18% στους 460 °C. Τέλος για το υλικό 50% LC/OSi η μέγιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται στους 560 °C σε ποσοστό 90% ενώ η παραγωγή πρωτοξειδίου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με το δείγμα 30% LC/OSi. Σύμφωνα με εκτεταμένες μελέτες που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν αυτό συμβαίνει επειδή σε υψηλές θερμοκρασίες γίνεται αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης. Συγκεκριμένα η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω μιας από τις παρακάτω πορείες (I) και (II) [(a) Ladavos A.K. Pomonis P.J., 1997, (b) Ladavos A.K., Pomonis P.J., 1993 (c) Belessi V.C., Bakas T.V., Costa C.N., Efstathiou A. M., Pomonis P.J., 2000 (d) Leontiou A. A., Ladavos A.K., Armatas G.S., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., 2004]:



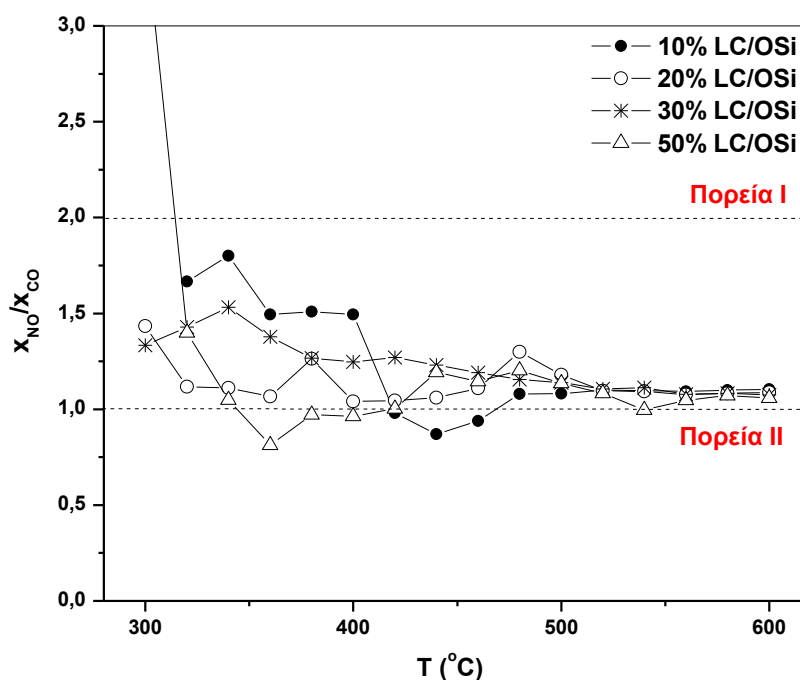
Κατά την πορεία I, ο λόγος των βαθμών μετατροπής του NO και του CO (x_{NO}/x_{CO}) ισούται με τη μονάδα, ενώ ο λόγος των προϊόντων $CO_2/(N_2O+N_2)$ ισούται με δυο $CO_2/(N_2O+N_2)$. Αντίστροφα, κατά την πορεία II, ο λόγος των μετατροπής των δυο αντιδρώντων (x_{NO}/x_{CO}) ισούται με δυο, ενώ ο λόγος των προϊόντων $CO_2/(N_2O+N_2)$ τείνει στη μονάδα. Παρακολουθώντας τη μεταβολή του λόγου αυτού με τη θερμοκρασία είναι δυνατόν να έχουμε μια εκτίμηση για

τη συμμετοχή των δυο παραπάνω αντιδράσεων στην όλη διεργασία. Συνήθως η πορεία II πραγματοποιείται ταχύτερα σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπερισχύει η πορεία I που είναι και η επιθυμητή.



Σχήμα 3.15: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς N_2 και N_2O (S_{N_2} και $S_{\text{N}_2\text{O}}$) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ LC/OSi.

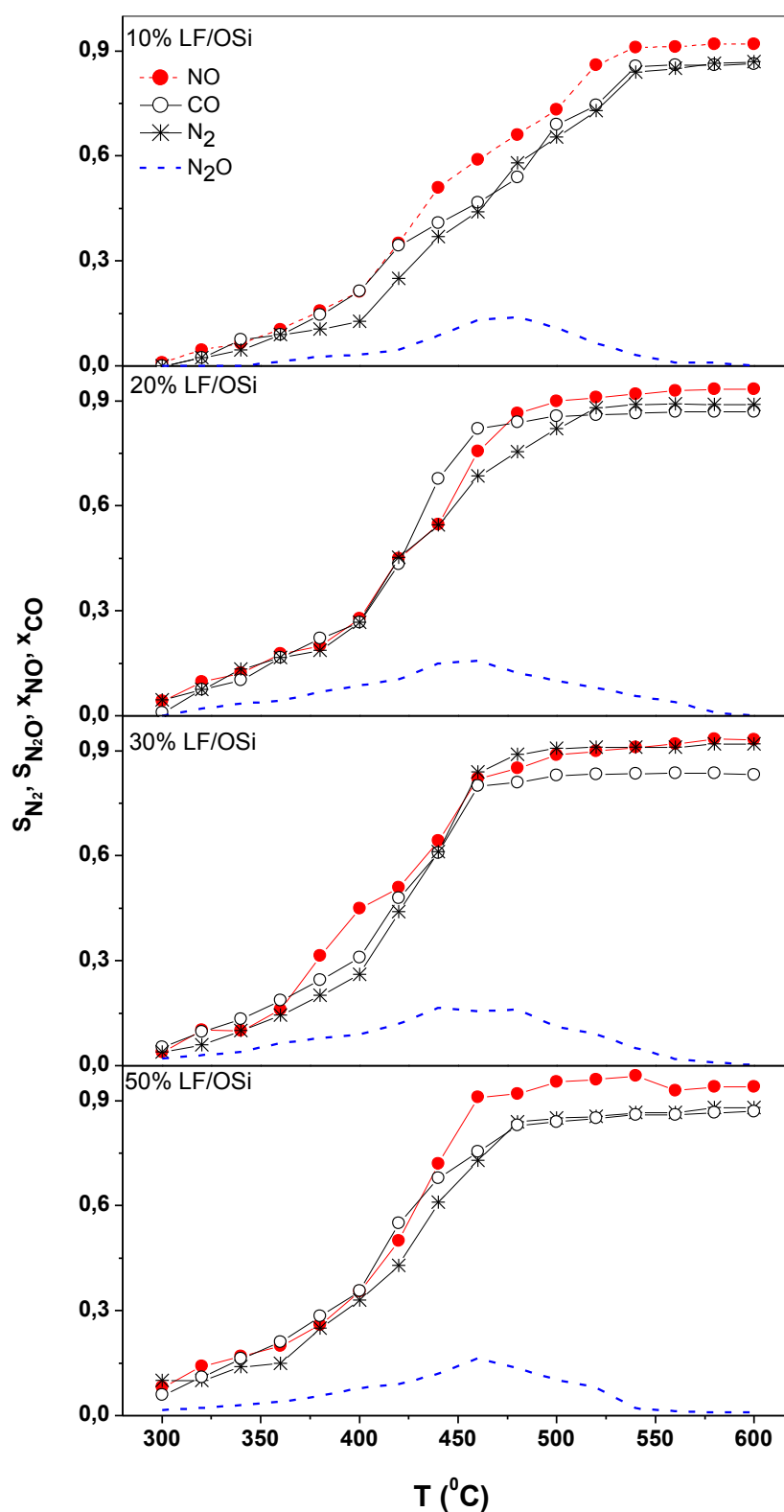
Στο Σχήμα 3.16 απεικονίζεται ο λόγος των βαθμών μετατροπής των δυο αντιδρώντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τα υλικά $\text{chSiO}_2\text{-10\% LCO}$, $\text{chSiO}_2\text{-20\% LCO}$, $\text{chSiO}_2\text{-30\% LCO}$ και $\text{chSiO}_2\text{-50\% LCO}$. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ο λόγος $x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}}$ τείνει στο δυο (Πορεία II), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει στη μονάδα (Πορεία I). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η αυξημένη παραγωγή N_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου υπερισχύει η Πορεία II και η διαφορά των βαθμών μετατροπής των δυο οξειδίων είναι μεγάλη και το μέγιστο της διαφοράς θα αντιστοιχεί σε μέγιστη παραγωγή N_2O . Η παραγωγή του πρωτοξειδίου του αζώτου ελαχιστοποιείται όταν λαμβάνει χώρα η Πορεία I, δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.16: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής $x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα που σημειώνονται.

$x\%$ LF/Si

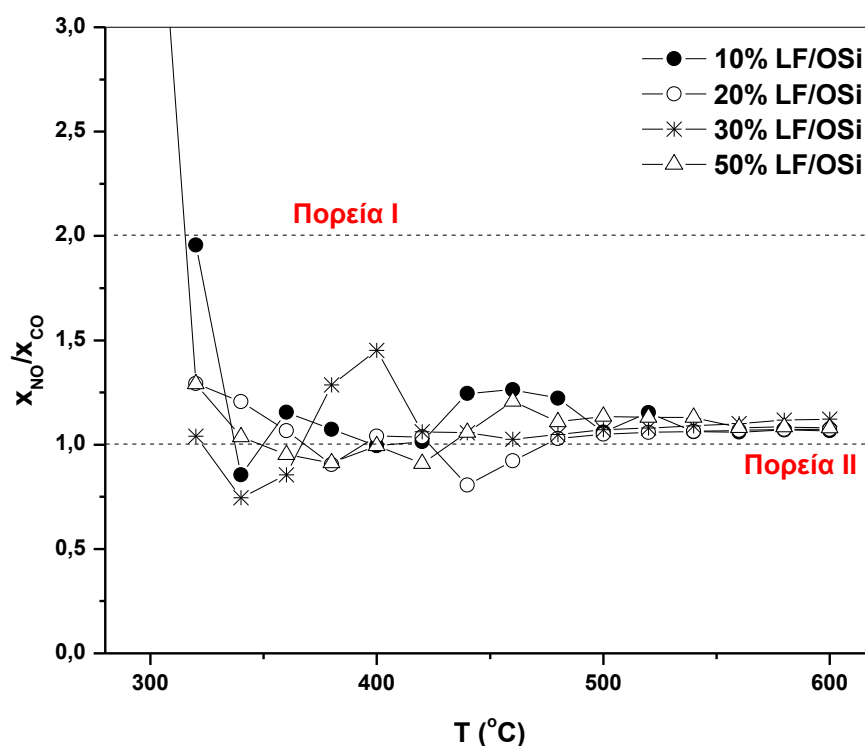
Στο σχήμα 3.17 απεικονίζονται οι βαθμοί μετατροπής του NO και CO (x_{NO} , x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα σε παραγωγή N_2 και N_2O για τα υλικά της ομάδας $x\%$ LF/Si.



Σχήμα 3.17: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς N_2 και N_2O (S_{N_2} και S_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά x% LF/OSi.

Παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά των δειγμάτων είναι παρόμοια με αυτά της ομάδας x% LC/OSi με αυξημένη παραγωγή N_2 σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες υπερισχύει η παραγωγή N_2O . Συγκεκριμένα, το δείγμα 10% LF/OSi εμφανίζει μέγιστη μετατροπή του NO σε ποσοστό 92% στους 580 °C, ενώ στους 460 °C επιτυγχάνεται μέγιστη απόδοση σε N_2O (15%). Για τους καταλύτες 20% LF/OSi και 30% LF/OSi παρατηρείται μέγιστη μετατροπή NO (93%) στους 560 °C ενώ η απόδοση ως προς N_2O κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή (~17%). Τέλος, όσον αφορά τον καταλύτη 50% LF/OSi η μέγιστη μετατροπή του NO επιτυγχάνεται στους 500 °C (97%) ενώ για το N_2O η απόδοση είναι 20% στους 440 °C.

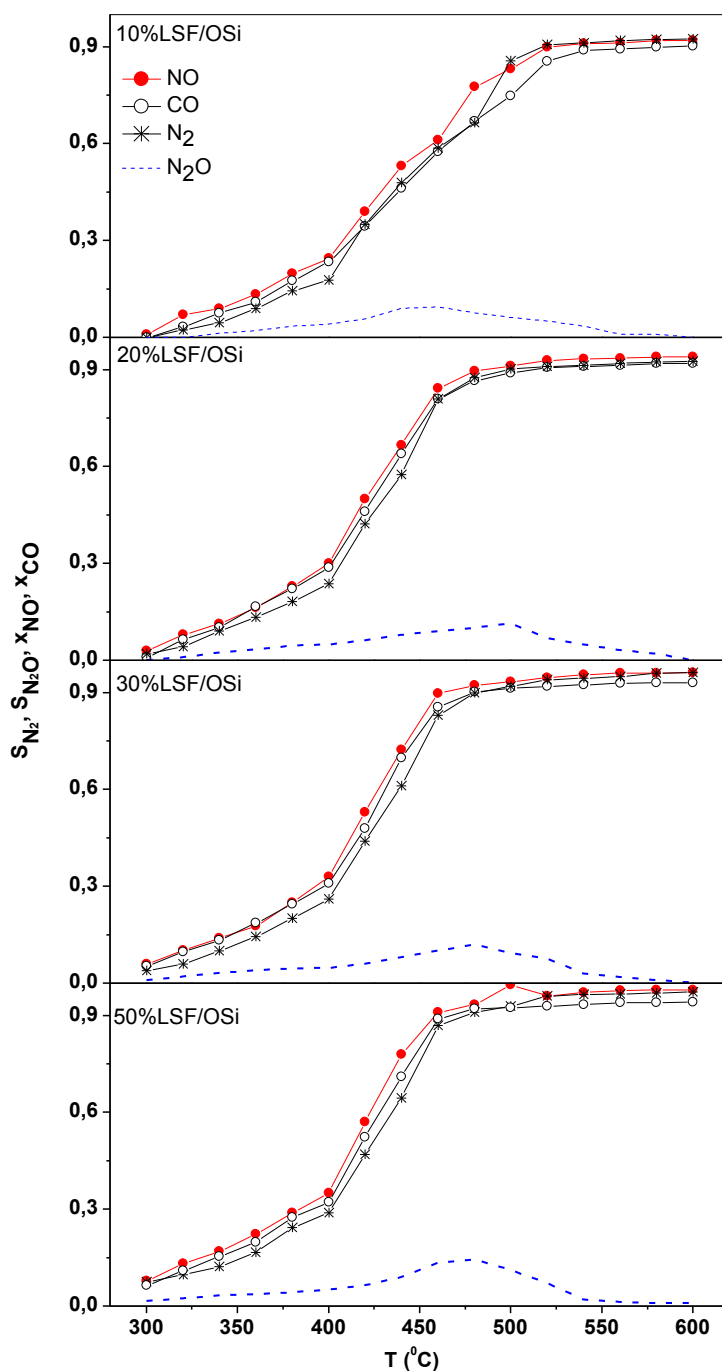
Στο Σχήμα 3.18 φαίνεται ο λόγος των βαθμών μετατροπής των δυο αντιδρώντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι η πορεία I δεν λαμβάνει χώρα γι' αυτό και η εκλεκτικότητα ως προς το N_2O είναι μικρή, ενώ σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών η αντίδραση προχωρά προς παραγωγή N_2 ακολουθώντας την πορεία II.



Σχήμα 3.18: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής x_{NO}/x_{CO} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα x% LF/OSi.

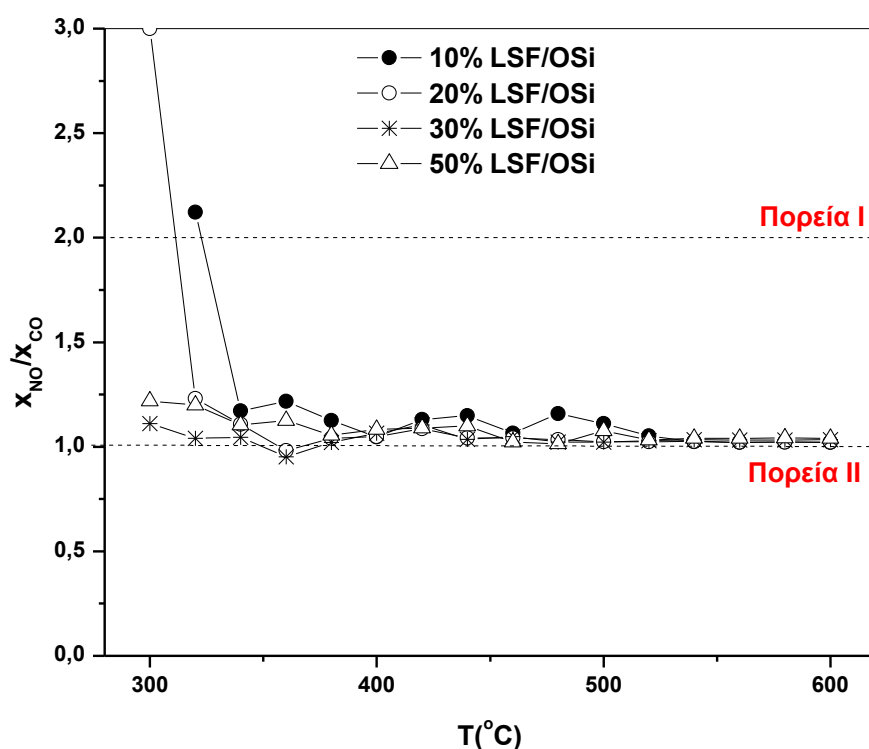
$x\%$ LSF/OSi

Στο Σχήμα 3.19 απεικονίζονται τα προφίλ θερμοκρασιών (βαθμός μετατροπής αντιδρώντων και εκλεκτικότητα προϊόντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας) των δειγμάτων $x\%$ LSF/OSi για την αντίδραση αναγωγής του NO από CO.



Σχήμα 3.19: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα του N_2 και N_2O (S_{N_2} και S_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $x\%$ LSF/OSi.

Για του καταλύτες αυτής της σειράς παρατηρούμε ότι η κατανάλωση τόσο του NO όσο και του CO ουσιαστικά ξεκινάει από τους 300 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 540 °C, ενώ η παραγωγή του N₂O παραμένει σε χαμηλά επίπεδα όπως και στις δυο προηγούμενες ομάδες. Το πιο δραστικό υλικό ως προς την κατανάλωση του NO είναι το δείγμα 50% LSF/OSi του οποίου η μετατροπή είναι σχεδόν ποσοτική (99%) στους 500 °C. Για τα δείγματα 20% LSF/OSi και 30% LSF/OSi η μετατροπή του NO είναι της τάξεως του 95% στους 540 °C ενώ για το δείγμα 10% LSF/OSi η αντίστοιχη μετατροπή είναι 90% στην ίδια θερμοκρασία. Ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν παρουσιάζει κάποια διαφοροποίηση σε σχέση με τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Ο λόγος των αντιδρώντων Σχήμα 3.20 τείνει στο 1 σχεδόν σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή πράγμα που σημαίνει ότι η αντίδραση προχωρά μέσω της πορείας II.



Σχήμα 3.20: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής x_{NO}/x_{CO} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα x% LSF/OSi.

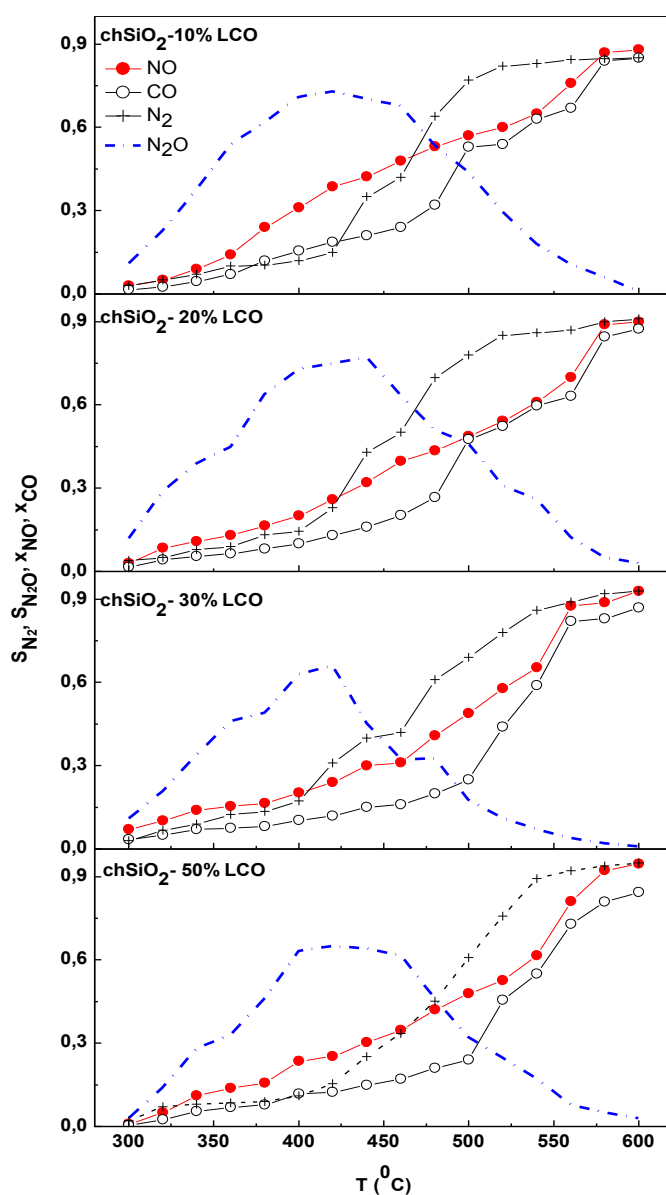
(B) Υλικά που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό σε σπειρόμορφη σίλικα, $chSiO_2-x\%LCO$, $chSiO_2-x\%LFO$ και $chSiO_2-x\%LSFO$.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της αντίδρασης NO/CO των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του εμποτισμού. Η

θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία μελετήθηκαν τα δείγματα είναι ίδια με αυτή στην οποία μελετήθηκαν και τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση, δηλαδή από 300 °C έως 600 °C

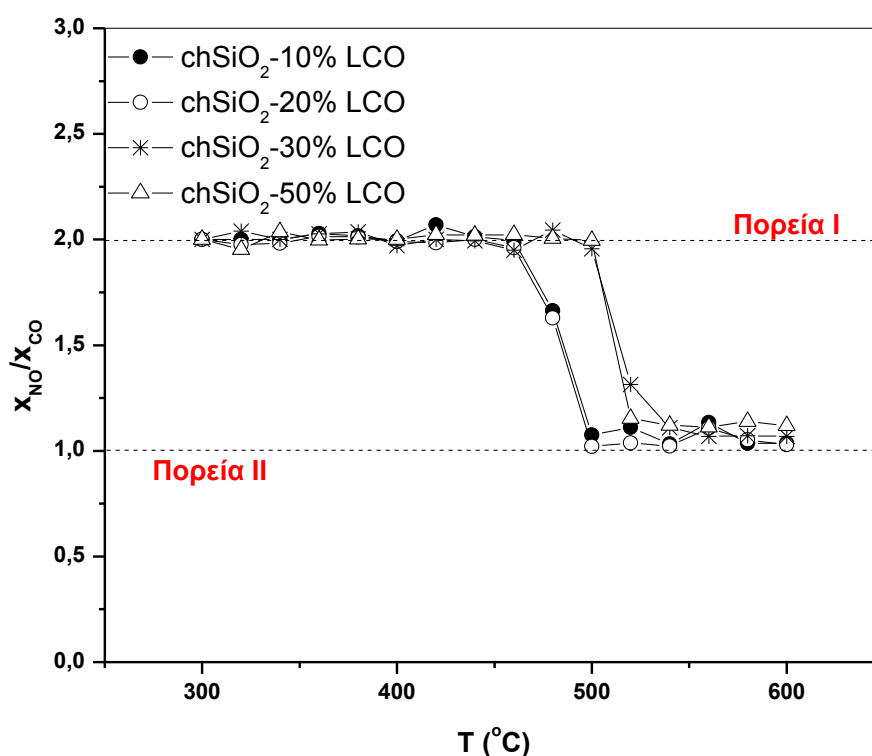
$chSiO_2$ -x% LCO

Στο Σχήμα 3.21 παριστάνονται γραφικά ο βαθμός μετατροπής του NO (x_{NO}) και του CO (x_{CO}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς επίσης και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2}) και N_2O (S_{N_2O}) για τους καταλύτες $chSiO_2$ -x% LCO.



Σχήμα 3.21: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα του N_2 και N_2O (S_{N_2} και S_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $chSiO_2$ -x% LCO.

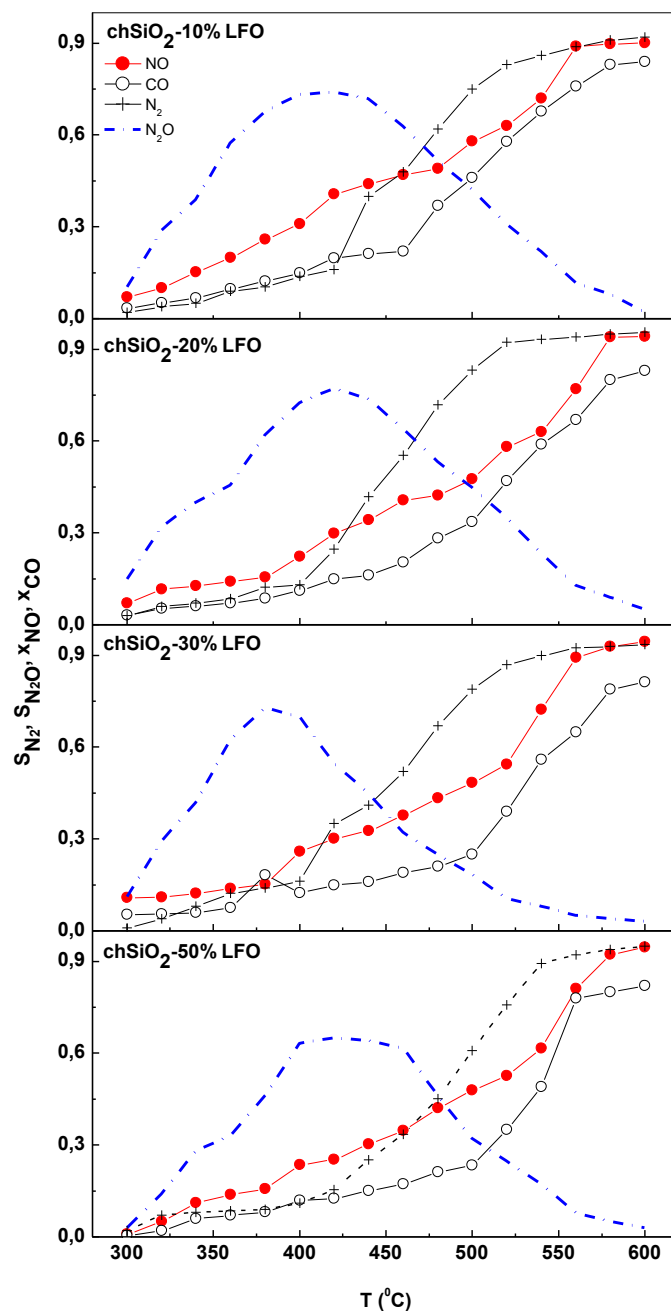
Τα υλικά αυτής της ομάδας εμφανίζονται δραστικά σ' ένα υψηλό θερμοκρασιακό παράθυρο που κυμαίνεται από τους 300 - 600 °C και επιτυγχάνεται ποσοτική μετατροπή του NO σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C. Σε αντίθεση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, τα αντίστοιχα που συντέθηκαν με εμποτισμό παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα σε N₂O. Για το δείγμα chSiO₂-10% LCO η μετατροπή του NO στους 600 °C είναι 88% ενώ η μέγιστη παραγωγή N₂O (73%) επιτυγχάνεται στους 420 °C. Παρόμοια η εικόνα και για τον καταλύτη chSiO₂-20% LCO, η μετατροπή του NO είναι 90% στους 600 °C και το ποσοστό του N₂O είναι 77% στους 420 °C. Για τα άλλα δυο υλικά αυτής της ομάδας (chSiO₂-30% LCO και chSiO₂-50% LCO) επιτυγχάνεται σχεδόν ποσοτική μετατροπή του NO μόνο στους 600 °C. Όσον αφορά το N₂O για τα δυο αυτά υλικά η παραγωγή του κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (65 %) σε θερμοκρασίες από 350 - 420 °C. Γενικά, όμως, και για τα τέσσερα υλικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (300 - 480 °C) επικρατεί η πορεία I που συνεπάγεται την παραγωγή του N₂O, ενώ σ' ένα εύρος θερμοκρασιών περίπου 20 °C γίνεται η αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης ακολουθώντας στη συνέχεια την πορεία II παράγοντας N₂ όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.22.



Σχήμα 3.22: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής $x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα chSiO₂ -x% LCO.

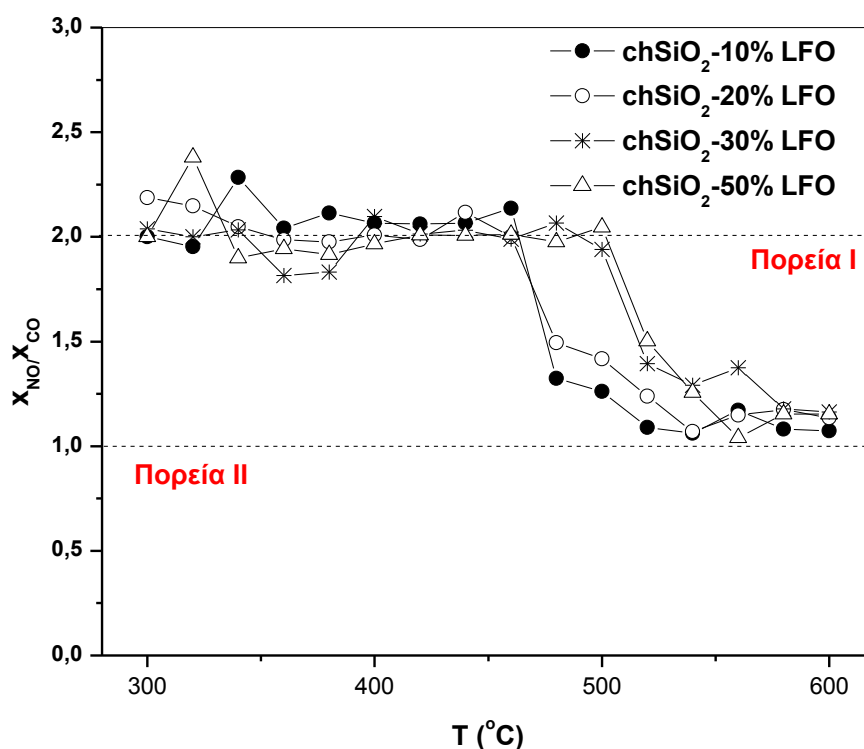
$chSiO_2-x\% LFO$

Στο Σχήμα 3.23 παρατίθενται τα διαγράμματα του βαθμού μετατροπής NO και του CO καθώς και η εκλεκτικότητα των δυο προϊόντων που προκύπτουν για τη συγκεκριμένη αντίδραση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά της ομάδας $chSiO_2-x\% LFO$ που προέκυψαν από τον εμποτισμό της σπειρόμορφης σίλικας.



Σχήμα 3.23: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα του N_2 και N_2O (S_{N_2} και S_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $chSiO_2-x\% LFO$.

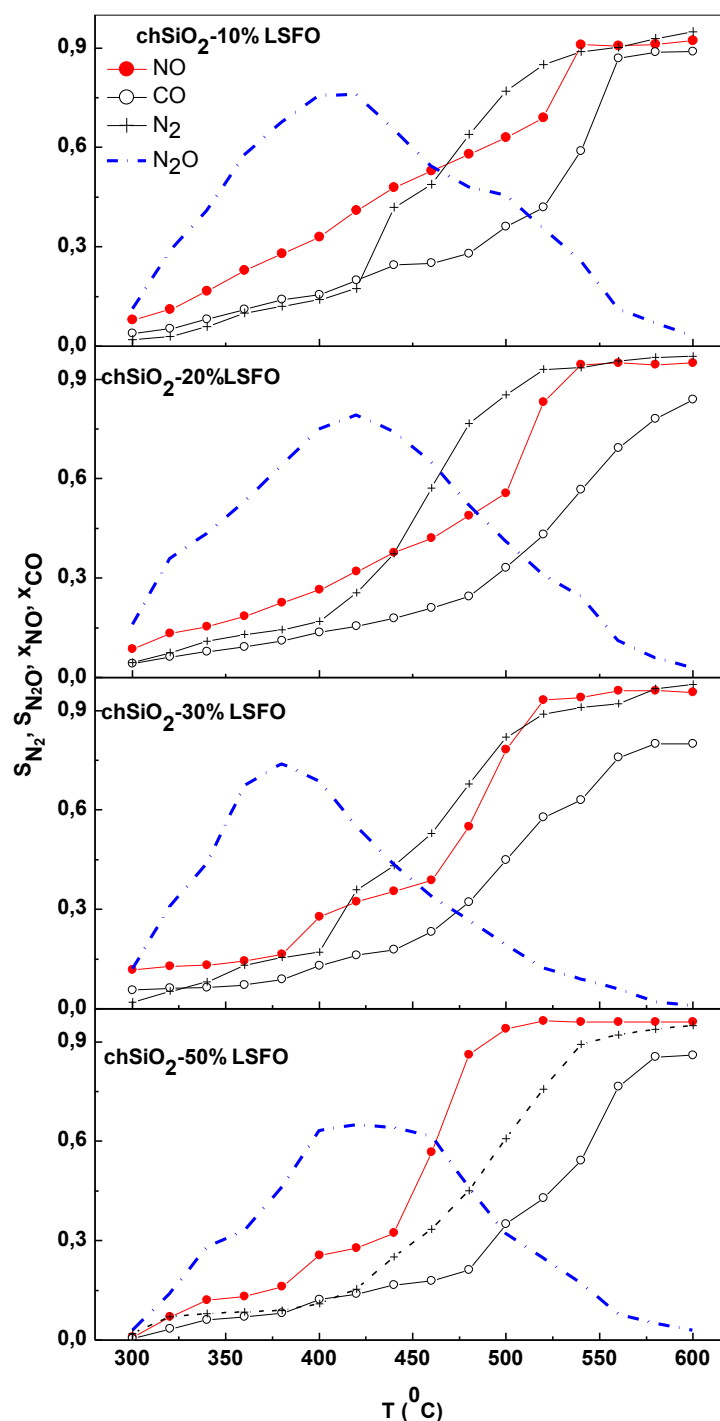
Τα υλικά της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LFO παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζουν κάποια ουσιαστική διαφοροποίηση σε σχέση με τα δείγματα της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LCO. Συγκεκριμένα, για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό του περοβσκίτη LaFeO_3 (10, 20, 30 και 50%) σε σπειρόμορφη σίλικα η πλήρης μετατροπή του NO γίνεται στη θερμοκρασία των 600 °C, ενώ παράλληλα παρατηρείται υψηλή παραγωγή N_2O σ' ένα εύρος θερμοκρασιών από 300 - 420 °C. Στο Σχήμα 3.24 παριστάνεται γραφικά ο λόγος των δυο αντιδρώντων ($x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}}$) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά που σημειώνονται, για να διασαφηνιστεί καλύτερα ποια από τις δυο αντιδράσεις πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τη θερμοκρασία. Έτσι, είναι εμφανές ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται η πορεία I καθώς ο λόγος των αντιδρώντων τείνει στο 2, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες που ο λόγος τείνει στο 1 η αντίδραση λαμβάνει χώρα ακολουθώντας την πορεία II.



Σχήμα 3.24: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής $x_{\text{NO}}/x_{\text{CO}}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα $\text{chSiO}_2\text{-}x\%$ LFO.

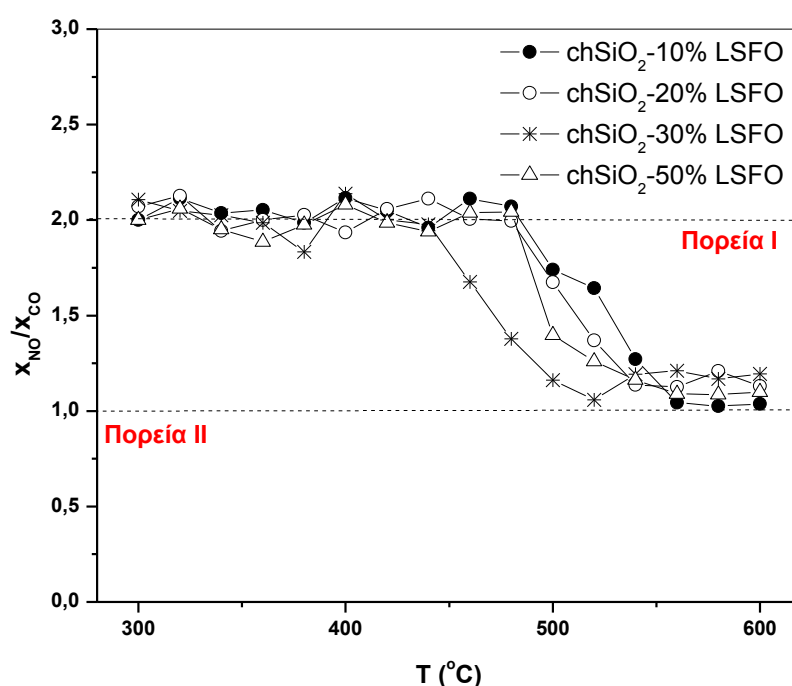
$chSiO_2-x\%$ LSFO

Εν συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα του βαθμού μετατροπής του NO και του CO καθώς και η εκλεκτικότητα του N_2 και του N_2O ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα $chSiO_2-x\%$ LSFO (Σχήμα 3.25).



Σχήμα 3.25: Βαθμός μετατροπής του NO και CO (x_{NO} και x_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα του N_2 και N_2O (S_{N_2} και S_{N_2O}) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα υλικά $chSiO_2-x\%$ LSFO.

Η εκλεκτικότητα του N_2 και του N_2O είναι αυξημένη σε αυτά τα δείγματα σε σχέση με τα αντίστοιχα των άλλων δυο ομάδων που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό. Επίσης, η προσθήκη του στροντίου φαίνεται να βελτιώνει την καταλυτική δραστικότητα των υλικών. Όπως και στα προηγούμενα υλικά παράγεται αυξημένη ποσότητα N_2O σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Η προσθήκη στροντίου έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της καταλυτικής δραστικότητας αυτών σε σχέση με τις προηγούμενες ομάδες καθώς στη συγκεκριμένη περίπτωση η μετατροπή του NO είναι σχεδόν ποσοτική από τους 500 °C. Χαρακτηριστικά, για τον καταλύτη $chSiO_2$ -10% LSFO η μετατροπή του NO είναι 92 % στους 520 °C, και για τους καταλύτες $chSiO_2$ -20% LSFO, $chSiO_2$ -30% LSFO και $chSiO_2$ -50% LSFO είναι περίπου 96 % στους 500 °C. Στο Σχήμα 3.26 παριστάνεται ο λόγος των δυο οξειδίων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου είναι εμφανής η αλλαγή στο μηχανισμό της αντίδρασης στην περιοχή από τους 440 - 500 °C.



Σχήμα 3.26: Ο λόγος των βαθμών μετατροπής x_{NO}/x_{CO} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα $chSiO_2$ -x% LSFO.

Ανακεφαλαιώνοντας, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι, για την αντίδραση διάσπασης του N_2O , όλα τα υλικά παρουσιάζουν ικανοποιητική απόδοση και το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας αυτών βρίσκεται στην περιοχή από 500 – 560 °C. Αυτό, όμως, που αξίζει να σημειώσουμε είναι ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση είναι λιγότερο δραστικά σε σχέση με εκείνα που συντέθηκαν με τη μέθοδο του εμποτισμού σε σπειρόμορφη σίλικα. Πιθανός λόγος αυτής της διαφοροποίησης, είναι η κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας της χειρόμορφης σίλικας με την περοβσκιτική δομή η οποία είναι υπεύθυνη για τη δράση τους ως καταλύτες. Στην περίπτωση της παρασκευής υλικών με συγκαταβύθιση ο περοβσκίτης εισέρχεται στο εσωτερικό της μεσοδομής και συνεπώς να μειώνεται η δραστηριότητά τους καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.

Στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO η μετατροπή ξεκινά από τους 300 °C και ολοκληρώνεται περίπου στους 600 °C. Για τα υλικά που συντέθηκαν με συγκαταβύθιση η παραγωγή του N_2O είναι πολύ μικρή γεγονός που σημαίνει ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα ακολουθώντας την πορεία II η οποία οδηγεί σε παραγωγή N_2 και CO_2 . Αντίθετα, για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του εμποτισμού, παρατηρείται μεγάλη παραγωγή N_2O σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί η πορεία II που οδηγεί στο σχηματισμό N_2 . Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης γίνεται αλλαγή του μηχανισμού της. Τα υλικά x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi παρουσιάζουν παρόμοια δραστηριότητα μεταξύ τους. Τα υλικά $chSiO_2$ -x%LCO, $chSiO_2$ -x%LFO έχουν παρόμοια καταλυτική δραστηριότητα ως προς την μετατροπή του NO, όμως τα δείγματα της ομάδας $chSiO_2$ -x%LSFO παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με εργασίες άλλων ερευνητών όπου διαπίστωσαν ότι η προσθήκη Sr στη δομή $LaFeO_3$ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας καθώς σχηματίζεται η κρυσταλλική φάση $SrFeO_3$ που δρα παρεμποδιστικά για την αντίδραση. Προφανώς, στην παρούσα εργασία, το Sr βελτιώνει τη δραστηριότητα γιατί δεν παρατηρείται ο σχηματισμός της περοβσκιτικής φάσης $SrFeO_3$. Η δραστηριότητα των υποστηριζόμενων περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχες περοβσκιτικές δομές που παρασκευάστηκαν με παρόμοιες

μεθόδους [(a) Belessi V.C., Bakas T.V., Costas C.N., Efstathiou A. M., Pomonis P.J., 2000, (b) Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygram M., 2000, (c) Mulukuta R.S., Shido T., Asakura K., Kogure T., Iwasawa Y., 2002].

Είναι εμφανές, ότι τα καταλυτικά υλικά της ομάδας $\text{chSiO}_2\text{-x\%LSFO}$ είναι δραστικά για την αντίδραση αναγωγής του NO από CO και μπορεί να αποτελέσει τη βάση για σχεδιασμό ενός εφαρμόσιμου καταλύτη σε πραγματικά μίγματα καυσαερίων, όπως για παράδειγμα παρουσία υδρογονανθράκων, οξυγόνου και περίσσειας αζώτου.

.

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου**B**

- Belessi V.C., Bakas T.V., Costas C.N., Efstathiou A. M., Pomonis P.J., *Appl. Catal. B*, 2000, 28, 13.

K

- Krylov O., *Catalysis by non – Metals*, Academic Press, London, 1970.
- Kapteijn F., Rodriguez – Mirasol J., Moulijn A.J., *Appl.Catal.B:Environ.*, 1996, 9, 25.

L

- Ladavos A. K., Pomonis P.J., *App. Cat. A.*, 1997, 165, 73.
- Ladavos A. K., Pomonis P.J., *Catalysis Today*, 1993, 17, 181.
- Leontiou A. A., Ladavos A.K., Armatas G.S., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., *Applied Catalysis A*, 2004, 263, 227-239.
- Leontiou A. A., Ladavos A.K., Pomonis P.J., *Applied Catalysis A*, 2003, 241 (1-2), 133.

M

- Mulukuta R.S., Shido T., Asakura K., Kogure T., Iwasawa Y., *Appl. Catalysis A*, 2002, 228, 305.

S

- Shen S.T., Weng H.S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2654.

T

- Taylor K.C., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1993, 35 (4), 457.
- Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygram M., *Appl. Catalysis A*, 2000, 194, 35.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

4.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η παρασκευή και η καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτικών υλικών υποστηριζόμενων σε σίλικα με αυξημένη ειδική επιφάνεια. Για το λόγο αυτό εφαρμόσθηκαν δυο διαδικασίες: Κατά την πρώτη διαδικασία χρησιμοποιώντας την μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν 12 πυριτικά υλικά που περιέχουν τους περοβσκίτες LaCoO_3 , LaFeO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ σε ποσοστά 10, 20, 30 και 50% αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά συμβολίζονται ως x% LC/OSi, x% LF/OSi και x% LSF/OSi όπου x= ποσοστό περοβσκίτη. Στη δεύτερη διαδικασία παρασκευάστηκε σπειρόμορφη σίλικα η οποία χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τον εμποτισμό των περοβσκιτών, LaCoO_3 , LaFeO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ σε ποσοστά 10, 20, 30 και 50 %. Παρασκευάστηκαν 12 υλικά με κωδικούς chSiO_2 -x% LCO, chSiO_2 -x% LFO και chSiO_2 -x% LSFO, όπου x= ποσοστό περοβσκίτη (10, 20, 30 και 50 %). Ο εμποτισμός των περοβσκιτών έγινε στη μεσοπορώδη δομή ενώ ως μέσο σύμπλεξης στην πορεία αυτή χρησιμοποιήθηκε το κιτρικό οξύ.

Η μελέτη των υλικών που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με *περίθλαση ακτίνων-Χ*, *ποροσιμετρία* N_2 , *ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)* και *Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)*. Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε στην διάσπαση του N_2O και την αναγωγή του NO από το CO όπου αποτελούν τυπικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με έντονο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό και τις καταλυτικές μελέτες των υλικών είναι τα εξής:

- ✓ Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν οργανωμένα πυριτικά υλικά, στα οποία είναι εμφανής και ο σχηματισμός νανოსωματιδίων περοβσκιτικής δομής.
- ✓ Η ειδική επιφάνεια των υποστηριζόμενων υλικών μειώνεται, και η μείωση της είναι ανάλογη του ποσοστού φόρτωσης κάθε φορά.
- ✓ Παρασκευάστηκε σπειρόμορφη σίλικα χρησιμοποιώντας τα κατιονικά επιφανειοδραστικά $C_{16}TAB$ και $C_{18}TAB$.
- ✓ Η σίλικα που παρασκευάστηκε με την χρήση του επιφανειοδραστικού $C_{16}TAB$ παρατηρούνται δυο ειδών δομές: i) Η σπειροειδής δομή (chiral structure) και ii) Η δομή τύπου “βάζου” (vessel structure).
- ✓ Η σπειρόμορφη δομή διατηρείται με την προσθήκη μετάλλων ακόμα και σε ποσοστό 50%.
- ✓ Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών που έχουν παρασκευαστεί με εμποτισμό είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα που έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση.
- ✓ Η καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση διάσπασης του N_2O είναι μεγαλύτερη για τα υλικά που συντέθηκαν με τη μέθοδο του εμποτισμού σε σχέση με τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση.
- ✓ Στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CO , στα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί με συγκαταβύθιση παρατηρείται κυρίως η αντίδραση παραγωγής N_2/CO_2 , ενώ στα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό κυριαρχεί σε χαμηλές θερμοκρασίες η ύπαρξη του N_2O ενώ σε υψηλές η παραγωγή N_2/CO_2 .
- ✓ Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση ο βαθμός μετατροπής του CO είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο του NO , ενώ

στα δείγματα με εμποτισμό ο βαθμός μετατροπής του CO είναι παρόμοιος με τον αντίστοιχο του NO.

4.2 Μελλοντικές Προοπτικές

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από κάθε ερευνητική εργασία δημιουργούν με τη σειρά τους νέα ερωτήματα και θέτουν νέους στόχους στην ανάπτυξη και την εξέλιξη των επιστημών. Έτσι και στην παρούσα διατριβή, οι συνθέσεις των υλικών που πραγματοποιήθηκαν σε γενικές γραμμές απέδωσαν τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα που αφορούσαν τη δομή, το πορώδες των υλικών καθώς και την δράση τους ως καταλύτες σε deNO_x διεργασίες.

Έντονο ενδιαφέρον θα έχει να ερευνηθεί ο μηχανισμός της ανάπτυξης των μεσοφάσεων με ειδικότερες τεχνικές με στόχο τον καλύτερο έλεγχο και τον σχεδιασμό των επιθυμητών υλικών.

Επίσης, σε όλες αυτές τις δομές, μπορεί να εισαχθεί μια μεγαλύτερη ποικιλία περοβσκιτικών υλικών με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε επιπλέον καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις με υψηλό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον όπως για παράδειγμα η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.

Τέλος, σπουδαίας ερευνητικής σημασίας θα είναι και η παρασκευή μη υποστηριγμένων περοβσκιτικών υλικών με υψηλή ειδική επιφάνεια γεγονός που θα τους προσδίδει ακόμα περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτά που ήδη διαθέτουν.