

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000199826



Αρ. εισ.:.....140.....2004...

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΔ
610
ΣΤΑ
8001



158

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΜΙΚΤΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ
ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Ν. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2001



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΑΣ

... με την αγάπη και την καλοσύνη που μου έδειξαν, να
... και την βοήθειά τους, να μπορώ να ολοκληρώσω
... και να είμαι ευχαριστημένος από τον Θεό και τους ανθρώπους
... που με αγαπούν και με στηρίζουν.

**Αφιερώνεται στους αγαπημένους μου γονείς,
Νικόλαο & Βασιλική**

... και την αγάπη που μου έδειξαν, να μπορώ να ολοκληρώσω
... και να είμαι ευχαριστημένος από τον Θεό και τους ανθρώπους
... που με αγαπούν και με στηρίζουν.

... του Νικόλαου & Βασιλικής



Ευχαριστίες

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Φ.Ι. Πομώνη, που υπέδειξε το θέμα της διατριβής, για την ουσιαστική βοήθεια που μου παρέιχε τόσο από επιστημονικής όσο και ηθικής άποψης σε στιγμές κόπωσης, καθώς επίσης και για το άριστο κλίμα συνεργασίας που εξασφάλισε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής Καθηγητή Α. Σδούκο και Επίκουρο Καθηγητή Δ. Πειράκη για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και τις υποδείξεις τους.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω στον Ερευνητή Σ. Νεοφυτίδη του ΕΙΧΗΜΥΘ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στην Πάτρα, για τις συζητήσεις και τις υποδείξεις του στα πειράματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίου (XPS).

- Θα ήθελα να αναγνωρίσω τη σημαντική βοήθεια όλων εκείνων που με το δημοσιευμένο επιστημονικό τους έργο το οποίο μελέτησα, συγκέντρωσα μέρος της δικής τους γνώσης που αποτέλεσε σημαντικό βοήθημα για να εκπονήσω την παρούσα διατριβή. Πρόκειται για το έτοιμο έρεισμα που μας δίνει τη δυνατότητα να προσπαθήσουμε επιστημονικά. Επίσης υπό το ίδιο πρίσμα θα ήθελα να αναγνωρίσω τη σημαντικότερη βοήθεια που μου προσφέρθηκε από τα όλα τα μέλη του Ερευνητικού Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας (ΔΕΠ και ερευνητικό ή εκπαιδευόμενο προσωπικό) μέσα από τις επιστημονικές συζητήσεις και το κλίμα συνεργασίας που έδειξαν και να τους εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Επίσης, νοιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω την κ. Σ. Βαμβέτσου και την κ. Α. Πεπόνη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν όταν πραγματικά την είχα ανάγκη.

Τέλος θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους που σιάθηκαν στο πλευρό μου κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας και άμεσα ή έμμεσα με βοήθησαν.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	5
1.1 Τα πορώδη υλικά και χαρακτηριστικά αυτών.....	5
1.2 Η εξίσωση Kelvin.....	11
1.3 Μεσοπορώδη υλικά.....	15
1.4 Μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων.....	20
1.4.1 Μεσοπορώδη μικτά αργιλοπυριτικά μεταλλοξειδία.....	20
1.4.2 Μεσοπορώδη μεταλλοξειδία.....	26
1.5 Πορώδη οξειδία του μαγγανίου.....	28
1.5.1 Μεσοπορώδη οξεία του μαγγανίου.....	32
1.5.2 Γενική πορεία σύνθεσης πορωδών οξειδίων του μαγγανίου....	37
1.6 Καταλυτικές εφαρμογές οξειδίων του μαγγανίου.....	43
* ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Υλικών.....	49
2.1 Παρασκευή πορωδών οξειδικών υλικών με βάση το μαγγάνιο MnO_y και $A-MnO_x$ (A: Mg, Fe, Al, La, La/Ce, La/Sr, La/Sr/Ce).....	49
2.2 Θερμική ανάλυση πρόδρομων υλικών.....	53
2.2.1 Πειραματικό μέρος θερμικής ανάλυσης.....	55
2.2.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση θερμικής μελέτης των υλικών.....	56
2.3 Πειράματα περίθλασης ακτίνων X σε δείγματα σκόνης.....	61
2.3.1 Πειραματικό μέρος χαρακτηρισμού με περίθλαση ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης.....	63
2.3.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης.....	63
2.4 Μελέτη προσρόφησης αζώτου στους 77K.....	68
2.4.1 Πειραματικό μέρος μελέτης με προσρόφηση αζώτου στους 77K.....	71
2.4.2 Αποτελέσματα μελέτης με προσρόφηση αζώτου στους 77K.....	71
2.5 Μελέτη της επιφανειακής σύστασης των υλικών με	



φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	94
2.5.1 Πειραματικό μέρος μελέτης της επιφάνειας των υλικών με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS).....	99
2.5.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ.....	100
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μελέτη Καταλυτικής Δραστικότητας.....	121
3.1 Καταλυτική καύση CH ₄	125
3.1.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης καύσης CH ₄	126
3.1.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την καταλυτική δραστικότητα των υλικών στην καύση του μεθανίου.....	128
3.2 Αναγωγή του NO από CO.....	135
3.2.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης NO+CO.....	142
3.2.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την καταλυτική δραστικότητα των υλικών αντίδραση NO + CO	144
3.3 Αναγωγή του NO από CH ₄ παρουσία O ₂	151
3.3.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης NO/CH ₄ /O ₂	157
3.3.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την αντίδραση αναγωγής του NO από CH ₄ παρουσία O ₂	160
 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	175
 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ-SUMMARY.....	179
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	183



"Everything is interesting: not everything is important."

"Όλα παρουσιάζουν ενδιαφέρον, δεν είναι όμως όλα σημαντικά"

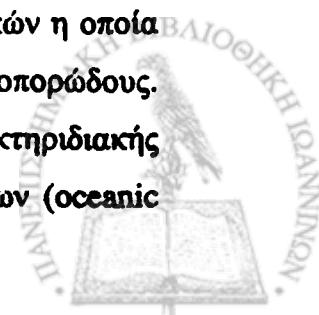
Sir John Meurig Thomas

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής Υψηλών Θερμοκρασιών του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, στην Πάτρα και στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Κύπρου. Αντικείμενο της διατριβής, αποτελεί η σύνθεση πορωδών οξειδίων που περιέχουν κυρίως Μn, ο χαρακτηρισμός τους και ο έλεγχος της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.

Τα οξείδια του μαγγανίου εξαιτίας των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως καθοδικά στοιχεία μπαταριών, ως νέα μαγνητικά υλικά, ως καταλυτικά αλλά και προσροφητικά υλικά.

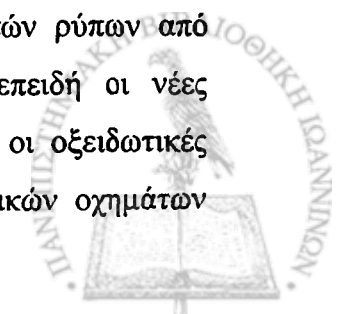
Τα πορώδη οξείδια του μαγγανίου αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία υλικών η οποία στο σύνολό της απαρτίζεται από υλικά φυλλόμορφου ή αυλωτού μικροπορώδους. Πρόκειται για φυσικά απαντώμενα υλικά είτε ως ορυκτά είτε ως βακτηριδιακής προέλευσης αποθέσεις σε θαλάσσια οικοσυστήματα με τη μορφή οξειδίων (oceanic



manganese nodules). Παρατηρήθηκε ότι τα υλικά αυτά έχουν ιονανταλλακτικές ιδιότητες. Με αφορμή την επιστημονική αναζήτηση για υλικά αυξημένης ιονανταλλακτικής ικανότητας τη δεκαετία του '90 τροποποιήθηκαν ή συντέθηκαν και μελετήθηκαν όμοιες ή ανάλογες τέτοιες δομές μικροπορωδών οξειδίων του Μπ. Η ιονανταλλακτική ικανότητα αυτών των υλικών τα καθιστά υποψήφια ανανεώσιμα καθοδικά στοιχεία για μπαταρίες καθώς είναι ικανά να προσροφούν μεγάλες ποσότητες λιθίου.

Παρά την πρόοδο και την εξελιγμένη τεχνογνωσία στη σύνθεση μεσοπορωδών οξειδικών υλικών υπάρχει επιστημονικό κενό στη σύνθεση οξειδίων στοιχείων μετάπτωσης όπως αυτών του Μπ με μεσοπορώδη δομή. Η αναζήτηση για την ανάπτυξη μιας μεθόδου σύνθεσης μεσοπορωδών οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης είναι έντονη αλλά οι επιτυχείς προσπάθειες περιορισμένες.

Η αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα που εμφανίζουν τα οξείδια του Μπ αποδείχτηκε από τα τέλη της δεκαετίας του '60 και τις αρχές του '70. Οι μελέτες εκείνης της εποχής έδωσαν το στίγμα της αυξημένης καταλυτικής δραστηριότητας των οξειδίων του Μπ, συγκρίσιμης με αυτή των εμπορικών καταλυτών υποστηριγμένων ευγενών μετάλλων. Έτσι από τη δεκαετία του '90 έως σήμερα έχει μελετηθεί η συμπεριφορά υλικών της κατηγορίας των αυλωτών ή φυλλόμορφων μικροπορωδών οξειδίων του Μπ σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις εκλεκτικής και ολικής οξειδωσης. Σήμερα οξείδια του Μπ σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία μετάπτωσης έχουν βρει πρακτική εφαρμογή ως καταλύτες οξειδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων επιτυγχάνοντας καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από τα υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα. Με δεδομένες τις διαμορφωμένες κοινωνικές ανάγκες των ανθρώπων αλλά και τις βασικές απαιτήσεις για διασφαλισμένη ποιότητα αέρα στο περιβάλλον των πόλεων, καθώς και της οικουμενικότητας του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, δημιουργούνται νέες απαιτήσεις από τα καταλυτικά υλικά. Σε αυτά τα πλαίσια η ανάγκη για νέους, εκλεκτικούς και δραστικούς καταλύτες έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον για την εύρεση υλικών που θα ελέγχουν αποτελεσματικά τους ρύπους των καυσαερίων αλλά και θα είναι ενεργειακά πιο αποδοτικοί στις καταλυτικές διεργασίες παραγωγής ενέργειας παραμένει αμείωτο. Αυτό συμβαίνει γιατί αφενός τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπών ρύπων από κινητές ή ακίνητες πηγές ρύπανσης κλιμακώνονται, αφετέρου επειδή οι νέες προτάσεις παραγωγής ενέργειας από τα υγρά καύσιμα καθώς και οι οξειδωτικές συνθήκες καύσης με μίγμα πλούσιο σε οξυγόνο σε κινητήρες οδικών οχημάτων



εισάγουν νέες απαιτήσεις επεξεργασίας των καυσαερίων τους. Ταυτόχρονα το προαναφερθέν ενδιαφέρον για νέους καταλύτες συνδέεται με τον κίνδυνο εξάντλησης των φυσικών πόρων των ευγενών μετάλλων που αποτελούν τους αποτελεσματικούς καταλύτες της τρέχουσας αντιρρυπαντικής τεχνολογίας στα βενζινοκίνητα οδικά οχήματα.

Η παραπάνω αναφορά στις ανάγκες για νέους καταλύτες πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των θεμάτων που αφορούν στη παρούσα διατριβή, αλλά φυσικά οι απαιτήσεις των ετερογενών καταλυτών δεν εξαντλούνται στα προαναφερθέντα. Η παρούσα εργασία αγγίζει το πεδίο της αναζήτησης νέων συνθετικών οδών για μεσοπορώδη οξειδία στοιχείων μετάπτωσης καθώς και το πεδίο αναζήτησης νέων καταλυτικών υλικών. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκε με μια νέα μέθοδο μια σειρά μικτών οξειδίων του Mn. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_3O(CH_3COO)_6(py)_3]ClO_4$, είτε ως έχει, είτε παρουσία των στοιχείων Mg, Al, Fe, La, La/Sr, La/Ce και La/Sr/Ce. Τα πρόδρομα υλικά μελετήθηκαν ως προς τη θερμική τους συμπεριφορά με πειράματα θερμικής ανάλυσης (DTA/DTG/TG). Μετά από θέρμανση των υλικών στους $300\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$, πειράματα περίθλασης ακτίνων-X έδειξαν σε μερικά από αυτά μη κρυσταλλική δομή. Στα κρυσταλλικά υλικά το Mn σε χαμηλές θερμοκρασίες συμμετέχει στη δομή ως MnO_2 ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ως Mn_2O_3 . Η επιφάνεια των παρασκευασθέντων υλικών μελετήθηκε με προσρόφηση N_2 στους 77K και έδειξε υλικά υψηλών ειδικών επιφανειών με μεσοπορώδη δομή. Επιπλέον η επιφανειακή σύσταση των υλικών προσδιορίστηκε λεπτομερώς με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) αποδεικνύοντας την παρουσία Mn^{3+} αλλά και την παρουσία όλων των υπολοίπων στοιχείων σε ποσοστά σχετικά χαμηλά με εξαίρεση το Fe και το Ce. Σε όλα τα υλικά προσδιορίστηκε περίσσεια οξυγόνου στην επιφάνεια.

Τα υλικά εξετάστηκαν ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά σε δύο αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, την οξείδωση του CH_4 και την αναγωγή του NO από CO. Στην αντίδραση οξείδωσης του CH_4 τα υλικά αποδείχτηκαν ιδιαίτερα δραστικά ενώ επίσης δραστικά, αλλά με διαφορετική σειρά δραστικότητας, εμφανίστηκαν και στην αντίδραση αλληλομετατροπής $NO+CO$. Είναι χαρακτηριστική η έναρξη μετατροπής του NO ήδη από θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην αντίδραση αυτή παρατηρήθηκε μεταβολή του μηχανισμού αυτής σε κοινή για όλα τα υλικά θερμοκρασιακή περιοχή. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε και αλλαγή της εκλεκτικότητας.



Επιλεγμένα υλικά μελετήθηκαν ως καταλύτες της αντίδρασης αναγωγής του NO από CH₄ παρουσία περίσσειας O₂, το δε μικτό υλικό La-Sr-Ce-MnO_x αποδείχτηκε ιδιαίτερα δραστικό και σταθερό παρουσία υγρασίας πράγμα που αποτελεί πολύ ενδιαφέρον στοιχείο. Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και O₂ για τα υλικά αυτά προκειμένου να εκτιμηθούν τα καταλυτικά αποτελέσματα της αντίδρασης NO/CH₄/O₂.

Όλα όσα συνοπτικά προαναφέρθηκαν αναλύονται στη συνέχεια. Η διατριβή αποτελείται από τρία κεφάλαια. Το πρώτο αποτελεί μια ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας. Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται σε πειραματικά στοιχεία σχετικά με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των υλικών. Το τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στη μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών.



"To understand science it is important to know its history"

*"Για την κατανόηση της Επιστήμης, είναι σημαντική
η γνώση της ιστορίας της"*

Augusta Comte

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

1.1 Τα πορώδη υλικά και χαρακτηριστικά αυτών

Τα πορώδη στερεά βρίσκουν πολλές εφαρμογές ως καταλύτες, υποστηρικτικά καταλυτών, προσροφητικά υλικά και φίλτρα. Σε όλες αυτές τις διεργασίες εκτός από τις χημικές ιδιότητες των υλικών, μεγάλη σημασία έχει η ειδική επιφάνεια, η γεωμετρία του πορώδους και το μέγεθος των πόρων, δεδομένου ότι τα μεγέθη αυτά ρυθμίζουν την διάχυση των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα των καταλυτών, την προσρόφηση αλλά και το στερικό διαχωρισμό των μορίων.

Ένα πορώδες στερεό είναι δυνατό να διαθέτει διάφορες κατηγορίες πόρων, των οποίων η μορφή και το πλήθος εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής του υλικού. Οι πόροι ανάλογα με τις διαστάσεις τους ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC [Gregg, S.J. 1982], ως εξής:

- i. *Μικροπόροι*, με διάμετρο μικρότερη από 2,0 nm, και
- ii. *Μεσοπόροι*, με διάμετρο μεταξύ 2,0 nm και 50,0 nm
- iii. *Μακροπόροι*, με διάμετρο μεγαλύτερη από 50,0 nm

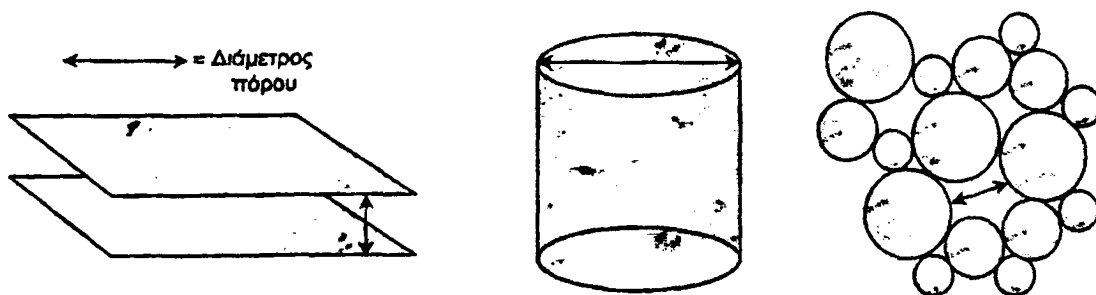


Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις του επικρατέστερου πλήθους πόρων, τα υλικά ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες και χαρακτηρίζονται αντίστοιχα ως:

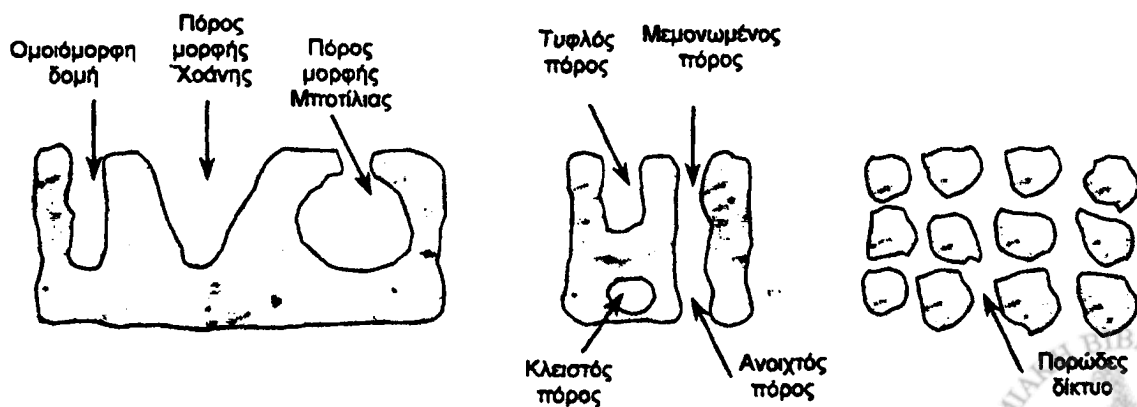
- i. Μικροπορώδη
- ii. Μεσοπορώδη
- iii. Μακροπορώδη

Οι πόροι των στερεών συχνά απεικονίζονται να έχουν τυπικές γεωμετρικές μορφές (σχήμα 1.1) αλλά συνήθως εμφανίζονται με ακανόνιστα σχήματα. (σχήμα 1.2) [Leofanti G. 1998].

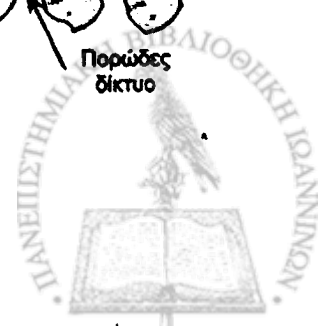
Ιδανικές κυλινδρικές γεωμετρικές δομές, σχισμές και διασωματιδιακά κενά σφαιρικών μονάδων είναι μοντέλα πόρων με τα οποία συχνά προσεγγίζεται η πορώδης υφή των υλικών. Παρόλα αυτά πόροι σχήματος μπουτίλιας και χοάνης απαντώνται επίσης πολύ συχνά σε πραγματικά στερεά. Οι πόροι επίσης είναι δυνατό να είναι κλειστοί, δηλαδή εγκλωβισμένοι από τα τοιχώματα, χωρίς δυνατότητα προσέγγισης, τυφλοί, δηλαδή με μια είσοδο αλλά και ανοιχτοί, δηλαδή με δύο εισόδους. Ο συνδυασμός τους στις περισσότερες περιπτώσεις δημιουργεί ένα πορώδες δίκτυο. Επειδή δε, η πορώδης δομή των υλικών συνήθως είναι πολυσύνθετη αποτελούμενη από πόρους διαφορετικών διαστάσεων, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός και η στατιστική κατανομή του μεγέθους αυτών.



Σχήμα 1.1 Τυπικά ιδανικά μοντέλα πόρων με πρότυπες γεωμετρικές μορφές [Leofanti G. 1998]



Σχήμα 1.2 Τυπικές μορφές πραγματικών πόρων [Leofanti G. 1998]

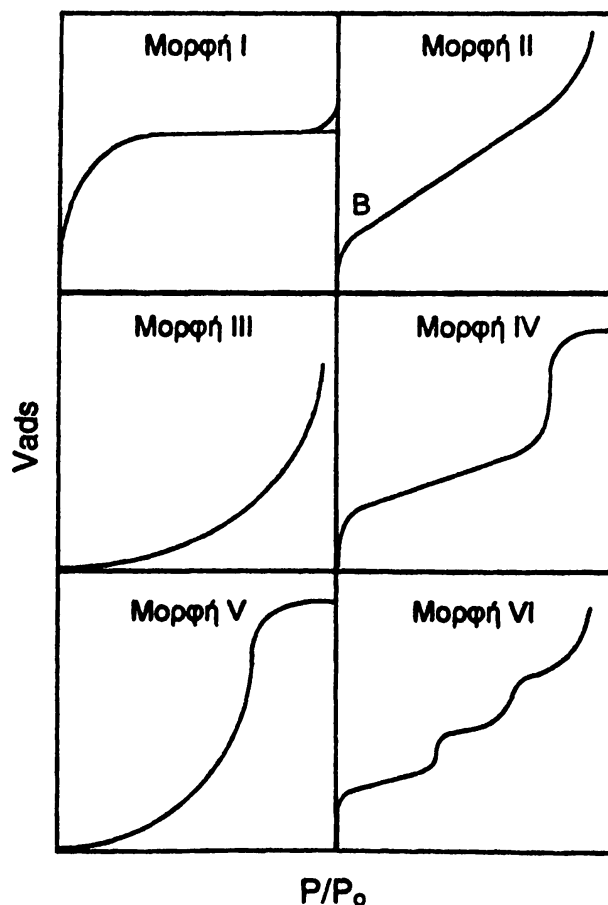


Χαρακτηρισμός πορώδων υλικών με προσρόφηση N_2 - Μορφές ισοθέρμων

Ο προσδιορισμός των μορφολογικών παραμέτρων ενός πορώδους στερεού είναι μεγάλης σημασίας καθώς επιτρέπει αφενός την κατανόηση της ανάπτυξη αυτής της μορφολογίας, άρα και τη δυνατότητα παρέμβασης σ' αυτή, αφετέρου παρέχει τις γνώσεις για την κατανόηση των ιδιοτήτων του στερεού σε επιφανειακά φαινόμενα. Οι πιο σημαντικές τεχνικές που επιτρέπουν τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των στερεών είναι η προσρόφηση αζώτου στους 77K και η ποροσιμετρία υδραργύρου.

Η πρώτη από τις παραπάνω τεχνικές χρησιμοποιείται στη παρούσα διατριβή και είναι η πλέον διαδεδομένη για το χαρακτηρισμό μικροπορώδων και μεσοπορώδων υλικών.

Η ποροσιμετρία Hg χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της πορώδους υφής μακροπορώδων υλικών και δε θα μας απασχολήσει στην παρούσα διατριβή.



Σχήμα 1.3 Τυπικές μορφές ισοθερμών προσρόφησης σύμφωνα με τη κατάταξη IUPAC (P- μερική πίεση, P_0 - πίεση κορεσμού υπό δεδομένη θερμοκρασία, V_{ads} - όγκος προσροφούμενου).



Η προσρόφηση αζώτου στους 77K στηρίζεται στο προσδιορισμό των ισόθερμων καμπύλων προσρόφησης εκρόφησης N_2 οι οποίες εξαρτώνται από τη πορώδη υφή του στερεού. Οι ισόθερμες προσρόφησης έχουν διάφορες μορφές και έχουν ταξινομηθεί κατά IUPAC σε έξι γενικές κατηγορίες οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 1.3 [Gregg, S.J. 1982, Unger K.K. 1988, Rodriguez-Reinoso F. 1991, Roquerol J. 1994,].

Μορφή I: Είναι γνωστή ως ισόθερμος Langmuir και εμφανίζεται σε μικροπορώδη υλικά τα οποία υφίστανται βαθμιαία προσρόφηση στην επιφάνειά τους και σχηματισμό μονομοριακού στρώματος (μονοστρώματος) του προσροφούμενου.

Μορφή II: Συναντάται σε μεσοπορώδη υλικά και παρουσιάζει αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας μετά το σημείο καμπής B (σε $P/P_0=0.1-0.3$) που αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Η αύξηση αυτή οφείλεται σε συμπύκνωση του προσροφούμενου στους πόρους του υλικού.

Μορφή III: Συναντάται ενίοτε, στις περιπτώσεις στις οποίες οι διαμοριακές δυνάμεις στο προσροφούμενο υλικό είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες διαμοριακές δυνάμεις προσροφούμενου-προσροφητικού που απαιτούνται για σχηματισμό μονομοριακού στρώματος.

Μορφή IV: Συνήθης ισόθερμος που αφορά σε μεσοπορώδη υλικά και γενικά πορώδη στερεά. Η προσρόφηση συνεχίζεται πέραν του μονομοριακού στρώματος χωρίς σαφή διαχωρισμό των περιοχών.

Μορφή V: Συναντάται ενίοτε στις περιπτώσεις στις οποίες οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφούμενου-προσροφητικού είναι ασθενείς και τείνει σε κορεσμό σε υψηλές μερικές πιέσεις. Πρόκειται για ισόθερμη παρόμοια της III αλλά με τάση κορεσμού.

Μορφή VI: Μη συνηθισμένη μορφή που παρατηρείται σε ομοιόμορφα μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά (Σιλικαλίτης-Silicalite, MCM, γραφίτης).

Εξισώσεις Ισοθέρμων

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες εξισώσεων οι οποίες περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης [Do D.D. 1998]

Εμπειρικές ισόθερμες προσρόφησης. Η γνωστότερες ισόθερμες από αυτή τη κατηγορία είναι οι ισόθερμες Temkin και Freudlich.



Θεωρητικές ισόθερμες προσρόφησης. Βασίζονται σε θεωρητικές φυσικοχημικές αρχές και έχουν σχέση με την κινητική προσρόφησης-εκρόφησης καθώς και την ισορροπία του φαινομένου σύμφωνα με τις αρχές θερμοδυναμικής. Η γνωστότερη ισόθερμος αυτής της κατηγορίας είναι η ισόθερμος Langmuir.

Πολυστρωματικές ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες αυτές προβλέπουν προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού σε περισσότερα του ενός στρώματα. Στους πίνακες 1.1, 1.2 και 1.3 φαίνεται η αλγεβρική έκφραση των ισόθερμων των τριών παραπάνω κατηγοριών.

Πίνακας 1.1 Εμπειρικές ισόθερμες προσρόφησης

Όνομα ισόθερμου	Μορφή ισόθερμου
Freundlich	$C_{\mu} = KP^{1/n}$
Temkin-Frumkin	$V(P) = C \ln(cP)$
Sips (LF)	$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$
Toth	$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}}$
Unilan	$C_{\mu} = \frac{C_{\mu s}}{2s} \ln \left(\frac{1 + b e^{sP}}{1 + b e^{-sP}} \right)$
Keller Staudt Toth	$C_{\mu} = C_{\mu s} a_m \frac{bP}{[1 + (bP)^a]^{1/a}}$
Dubinin Radushkevich	$V = V_0 \exp \left[- \frac{1}{(\beta E_0)^2} \left(R_0 T \ln \frac{P}{P_0} \right)^2 \right]$
Jovanovich	$C_{\mu} = C_{\mu s} [1 - e^{-bP}]$

C_{μ} - συγκέντρωση προσροφούμενου, $C_{\mu s}$ - συγκέντρωση προσροφημένου για $\theta = 1$, t - παράμετρος της εξίσωσης Toth, s - παράγοντας ετερογένειας της εξίσωσης Unilan, a - σταθερά της εξίσωσης Keller εξαρτώμενη από την πίεση, a_m - σταθερά της εξίσωσης Keller εξαρτώμενη από τη μορφοκλασματική διάσταση (fractal) της επιφάνειας, V - αντίστοιχος υγρός όγκος προσροφημένου, β -, E - σταθερές εξίσωσης DR, c -, C - σταθερές εξίσωσης Temkin-Frumkin



Πίνακας 1.2 Θεωρητικές ισόθερμες προσρόφησης που βασίζονται σε κινητικές-θερμοδυναμικές αρχές

Όνομα ισόθερμου	Μορφή ισόθερμου
Langmuir	$bP = \frac{\theta}{1-\theta}$
Volmer	$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$
Fowler-Guggenheim	$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(-\frac{cw\theta}{RT}\right)$
Hill-deBoer	$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-c\theta)$

θ είναι το κλάσμα της καλυμμένης επιφάνειας. Οι όροι c και w είναι σταθερές.

Πίνακας 1.3 Ισόθερμες προσρόφησης που προβλέπουν πολυστρωματική προσρόφηση

Όνομα ισόθερμου	Μορφή ισόθερμου	Παράμετροι
BET	$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(1-P)[1+(C-1)P]}$	V_m, C
Anderson	$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(1-jP)[1+(C-1)P]}$	V_m, C, j
Anderson	$\frac{V}{V_m} = \frac{CkP}{(1-jkP)[1+(C-1)kP]}$	V_m, C, j, k
Aranovic	$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{\sqrt{(1-P)(1-CP)}}$	V_m, C
Harkins-Jura	$\ln(P) = B - \frac{C}{V^2}$	B, C
FHH	$\ln(P) = -A(V)^{-B}$	A, B
Redhead	$\frac{V}{V_m} = \left[\frac{(2n-1)P}{1-P} \right]^{1/n}$	V_m, n

Υστέρηση προσρόφησης - εκρόφησης

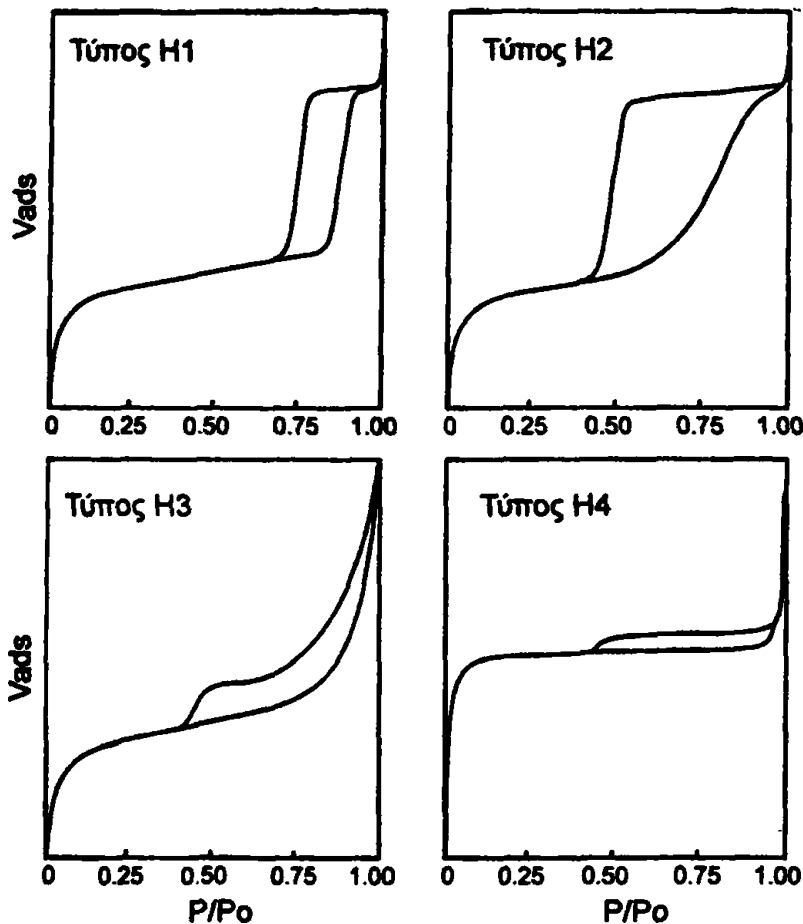
Οι ισόθερμες εκρόφησης παρουσιάζουν συχνά υστέρηση σε σχέση με τις ισόθερμες προσρόφησης. Η δε μορφή του βρόγχου υστέρησης είναι ενδεικτική για το σχήμα των



πόρων. Έτσι οι βρόγχοι υστέρησης ανάλογα με τη μορφή τους έχουν ταξινομηθεί κατά IUPAC σε τέσσερις τύπους (σχήμα 1.4) [Gregg, S.J. 1982].

Τύπος H1 και H2: Παρατηρούνται σε υλικά με πόρους ομοιόμορφου μεγέθους (τύπος H1) ή μη (τύπος H2).

Τύπος H3 και H4: Παρατηρούνται συνήθως σε υλικά με πόρους σχήματος σχισμής (σχήμα 1.1) με ομοιόμορφες διαστάσεις (τύπος H4) ή όχι (τύπος H3).



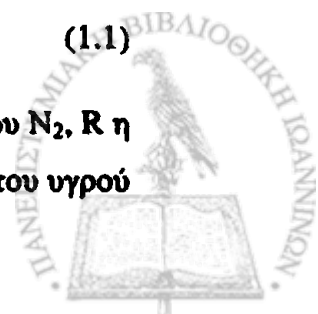
Σχήμα 1.4 Βρόγχοι υστέρησης σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC κατά τη φυσική προσρόφηση σε πορώδη υλικά (P - μερική πίεση, P_o - πίεση κορεσμού υπό δεδομένη θερμοκρασία, V_{ads} - όγκος προσροφημένου αερίου).

1.2 Η εξίσωση Kelvin

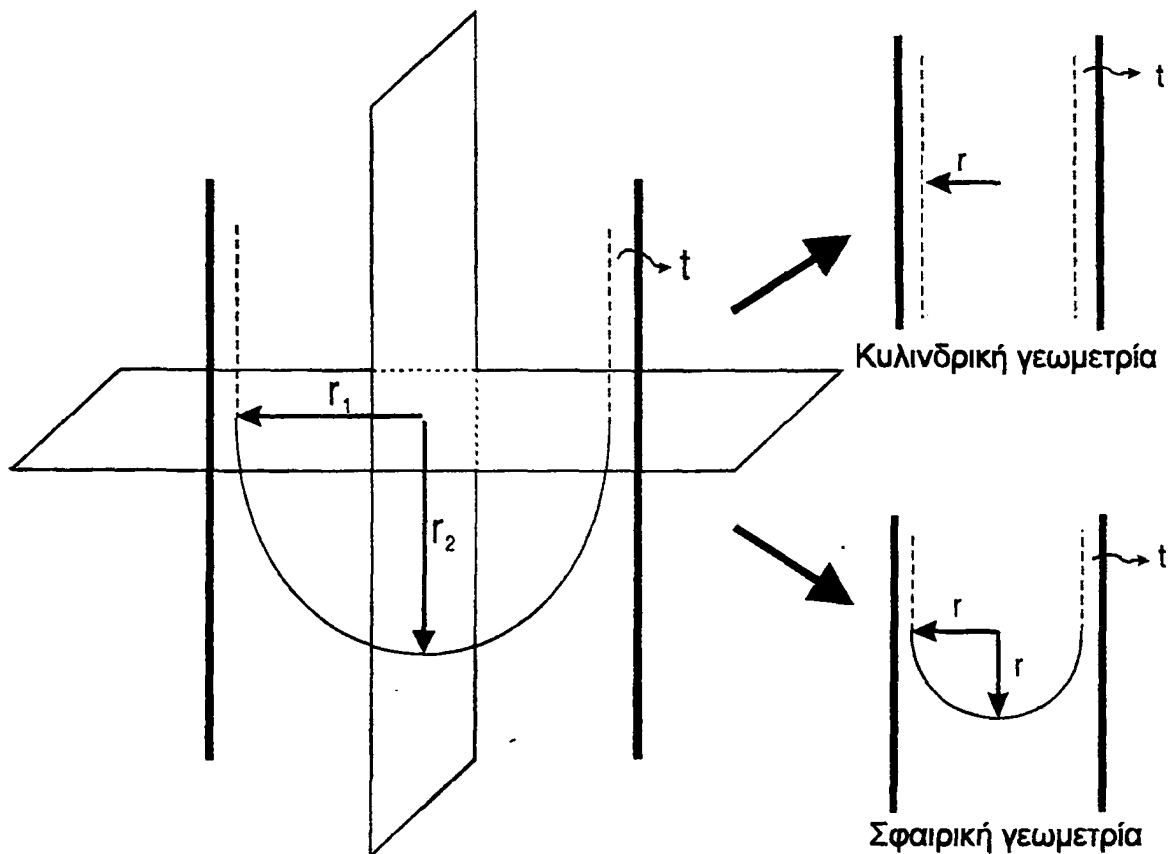
Ο καθορισμός του μεγέθους των μικρο-μεσοπορωδών στερεών με τη χρήση ποροσιμετρίας N_2 σε $T = 77K$, βασίζεται στην εξίσωση Kelvin

$$\ln(P/P_o) = -\frac{\gamma V_l}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.1)$$

όπου γ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού N_2 , V_l είναι ο μοριακός όγκος του N_2 , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία και r_1 , r_2 είναι οι ακτίνες του υγρού



μηνίσκου στον πόρο, καθοριζόμενες από δύο κάθετα μεταξύ τους επίπεδα. Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις γεωμετρίας υγρού μηνίσκου, αυτή της κυλινδρικής και αυτή της σφαιρικής διεπιφάνειας (σχήμα 1.5)



Σχήμα 1.5 Ο μηνίσκος που αναπτύσσεται στον πόρο χαρακτηρίζεται από τις ακτίνες r_1 και r_2 . Για κυλινδρική γεωμετρία του μηνίσκου, $r_2 \rightarrow \infty$, ενώ για ημισφαιρική γεωμετρία $r_1 = r_2 = r$. t είναι το πάχος του παράπλευρου στρώματος.

Κυλινδρική διεπιφάνεια μηνίσκου υγρού-αερίου [Androutsopoulos G., 2000]

Για μια κυλινδρική διεπιφάνεια, $r_2 \rightarrow \infty$ και $r_1 = r$, οπότε η σχέση (1.1) γράφεται

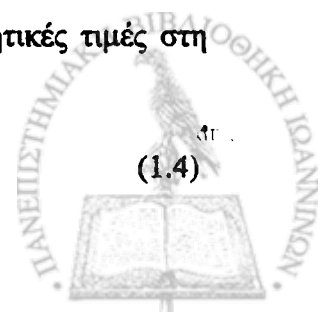
$$\ln(P/P_0) = -\frac{\gamma V_l}{RT r_{Kc}} \quad (1.2)$$

όπου ο όρος r_{Kc} Kelvin σε κυλινδρική γεωμετρία. Θεωρώντας την αντίστοιχη διάμετρο Kelvin $D_{Kc} = 2r_{Kc}$, οπότε προκύπτει

$$D_{Kc} = -\frac{2\gamma V_l}{RT \ln(P/P_0)} \quad (1.3)$$

Αντικατάσταση των όρων γ , V_l , R και T με τις αντίστοιχες αριθμητικές τιμές στη σχέση (1.3), δίδει

$$D_{Kc} = \frac{0.953}{\ln(P_0/P)} \quad (1.4)$$



Σε κάθε πίεση P , ένα παράπλευρο στρώμα αζώτου παραμένει προσροφημένο στην επιφάνεια, το πάχος του οποίου δίδεται από τη σχέση

$$t = -0.35 \left[\frac{5}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/3} = \frac{0.6}{[\ln(P_0/P)]^{1/3}} \quad (1.5)$$

Τότε η ολική διάμετρος του πόρου θα δίδεται από τη σχέση

$$D_C = D_{Kc} + 2t = \frac{0.953}{\ln(P_0/P)} + \frac{1.2}{[\ln(P_0/P)]^{1/3}} \quad (1.6)$$

Ημισφαιρική διεπιφάνεια μηνίσκου υγρού-αερίου [Androutsopoulos G., 2000]

Για τη περίπτωση αυτή $r_1 = r_2$ και η εξίσωση (1.1) λαμβάνει την μορφή

$$\ln(P/P_0) = - \frac{2\gamma V_l}{RT r_{Kh}} \quad (1.7)$$

$$D_{Kh} = \frac{1.906}{\ln(P_0/P)} \quad (1.8)$$

και η αντίστοιχη διάμετρος πόρου κατά Kelvin σε ημισφαιρική γεωμετρία D_{Kh} (h-hemispherical)

$$D_C = D_{Kh} + 2t = \frac{1.906}{\ln(P_0/P)} + \frac{1.2}{[\ln(P_0/P)]^{1/3}} \quad (1.9)$$

Οι εξισώσεις (1.4) και (1.8) αντιπροσωπεύουν δύο ακραίες περιπτώσεις στη γεωμετρία του μηνίσκου και για γωνία διεπαφής $\theta = 0$. Για $\theta \neq 0$

$$D_{Kh} = \frac{1.906}{\ln(P_0/P)} \cos\theta \quad (1.10)$$

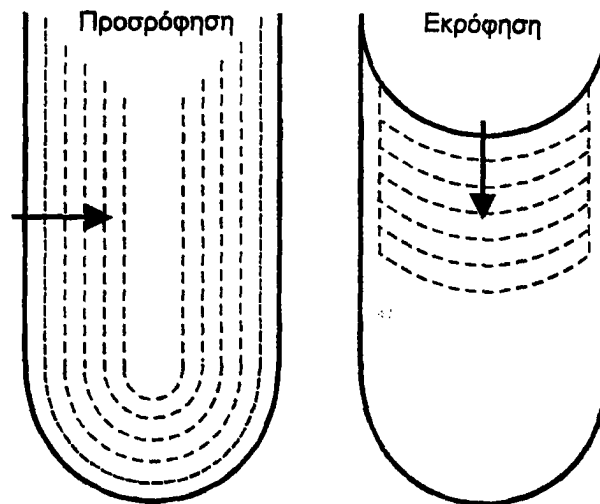
που ισχύει για $60^\circ > \theta \geq 0$ ή $1 \geq \cos\theta \geq 0.5$. Οι δύο ακραίες αυτές περιπτώσεις μπορούν να προκύψουν από τη σχέση 1.11 για $\cos\theta = 0.5$ (τελείως κυλινδρική διεπιφάνεια) ή $\cos\theta = 1$ (τελείως σφαιρική διεπιφάνεια).

Η υστέρηση της εκρόφησης σε σχέση με την προσρόφηση κατά τον Cohen οφείλεται ακριβώς στο ότι υπάρχει διαφορετική γεωμετρία του μηνίσκου κατά την πλήρωση και το άδειασμα του πόρου. Συγκεκριμένα η κυλινδρική γεωμετρία του μηνίσκου επικρατεί κατά τη προσρόφηση, ενώ κατά την εκρόφηση η διεπιφάνεια αποκτά σφαιρική γεωμετρία (σχήμα 1.6)

Τότε για ένα πόρο ίδιας διαμέτρου $D_K = D_p - 2t$, άρα και $D_{Kh} = D_{Kc}$, θα ισχύει σύμφωνα με τη σχέση (1.4) και (1.8)

$$\frac{1.906}{\ln(P_0/P_2)_{Kh}} = \frac{0.953}{\ln(P_0/P_1)_{Kc}} \quad (1.11)$$





Σχήμα 1.6 Η γεωμετρία του μηνίσκου υγρού-αερίου είναι κυλινδρική κατά την προσρόφηση και συμβαίνει ακτινικά στον πόρο. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης, η οποία συμβαίνει αξονικά, η γεωμετρία του μηνίσκου είναι ημισφαιρική

άρα

$$(P_2/P_0)_{\text{κη}} = (P_1/P_0)_{\text{κκ}}^2 \quad (1.12)$$

Η σχέση 1.12 εξηγεί ακριβώς την υστέρηση αφού σύμφωνα με τα προηγούμενα

$$(P_2/P_0)_{\text{εκρόφησης}} = (P_1/P_0)_{\text{προσρόφησης}}^2$$

Έτσι π.χ. για $(P_1/P_0)_{\text{προσρόφησης}} = 0,7$ συνεπάγεται ότι $(P_1/P_0)_{\text{εκρόφησης}} = 0,49$. Φυσικά η μορφή της υστέρησης εξαρτάται και από τα ειδικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων που όπως αναφέραμε στα προηγούμενα (σχήμα 1.2), διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό στα διάφορα υλικά.

Ο ποσοτικός χαρακτηρισμός τόσο της κατανομής του όγκου των πόρων, όσο και της συνεισφοράς του μικρο- και μέσοπορώδους στη δομή των στερεών, μπορεί να προκύψουν από τα πειράματα ποροσιμετρίας N_2 , και χρήσης διαφόρων μεθόδων όπως BET, α_s -plot, t-plot, BJH, Horvath-Kawazoe, και Dubinin-Raduskevich. Οι μέθοδοι αυτές μαζί με τα μεγέθη που προσδιορίζουν συνοψίζονται στον Πίνακα 1.4



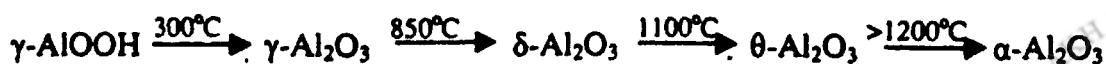
Πίνακας 1.4: Μέθοδοι υπολογισμού μορφολογικών χαρακτηριστικών πορωδών υλικών.

Μέθοδος	Μέγεθος
BET	Ειδική επιφάνεια
B _{JH}	Όγκος μεσοπορώδους, Κατανομή μεσοπόρων
Horvath-Kawazoe	Όγκος μικροπορώδους, Κατανομή μικροπόρων
Dubinin-Raduschkevich	Όγκος μικροπορώδους, Κατανομή μικροπόρων, Όγκος μικροπόρων
t-plot	Ειδική επιφάνεια, Όγκος μικροπορώδους, Όγκος μεσοπορώδους
α _s -plot	Ειδική επιφάνεια, Όγκος μικροπορώδους, Όγκος μεσοπορώδους

1.3 Μεσοπορώδη υλικά

Τα μεσοπορώδη υλικά αποτέλεσαν συνέπεια της αναζήτησης εναλλακτικών υλικών τα οποία θα ήσαν τους γεωμετρικούς - στερικούς περιορισμούς από τους οποίους μετριάζονται οι προσροφητικές και καταλυτικές εφαρμογές των μικροπορωδών ζεολιθικών υλικών. Οι ζεόλιθοι με μέγεθος πόρων 0.4 και 1.0 nm είναι αδύνατο να προσροφήσουν μόρια μεγαλύτερου μεγέθους. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε την αφορμή τόσο ακαδημαϊκής όσο και βιομηχανικής έρευνας για αναζήτηση μεσοπορωδών υλικών τα οποία θα διέθεταν υφή και ιδιότητες ανάλογες με αυτές των ζεόλιθων.

Η σύνθεση μεσοπορωδών Al₂O₃ ήταν ήδη εφικτή σύμφωνα με τη μέθοδο Yoldas από το 1975 [Yoldas B.E. 1975 (i), 1975 (ii), Yoldas B.E. 1980]. Κατά τη μέθοδο αυτή αλκοξείδιο αργιλίου υδρολύεται σε μίγμα οργανικού διαλύτη/H₂O σε σταθερό pH σχηματίζοντας πηκτή (gel). Θερμική κατεργασία της ξηρής πηκτής (xero-gel) που βρίσκεται στη δομή του βοημίτη (γ-AlOOH) καταλήγει βαθμιαία και μέσω διαφόρων δομών αλούμινας σε α-Al₂O₃.



Πρόκειται για υλικά με στενή κατανομή πόρων η οποία με τη θερμική κατεργασία μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές ακτίνας χωρίς να αυξάνει αντίστοιχα το εύρος της.

Μια σημαντική μέθοδος παρασκευής μεσοπορώδους SiO_2 είναι η μέθοδος Shoup [Shoup R.D. 1976, 1972, 1989]. Με τη χρήση ενός αντιδραστηρίου, το οποίο ονομάζεται Ludox και καλύπτεται με τίτλο βιομηχανικής ιδιοκτησίας, είναι εφικτή η παρασκευή μεσοπορώδους σίλικας με μέγεθος πόρων από 10 έως 360 nm κατά βούληση.

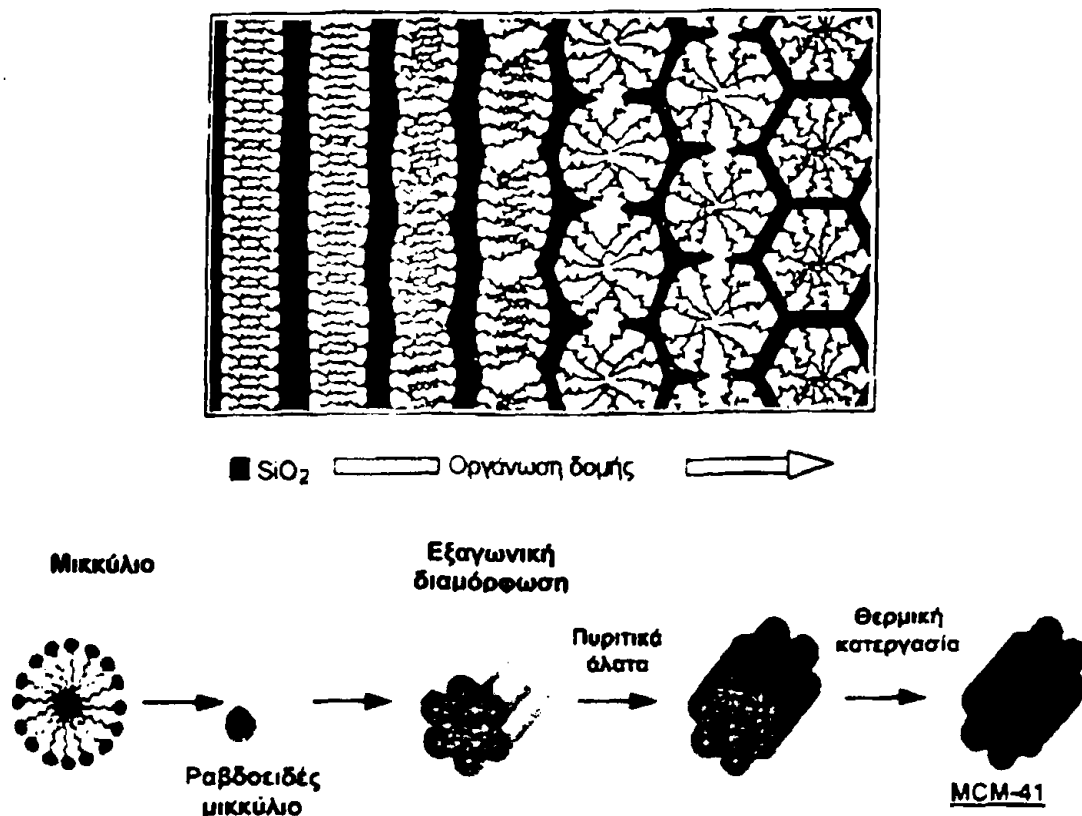
Από τις αρχές τις δεκαετίας του '90 έγιναν επιτυχείς προσπάθειες για τη σύνθεση φωσφορικών αλάτων του αργιλίου με πορώδες στη περιοχή των μεσοπόρων [Campello J.M. 1986, Petrakis D. 1989, 1991, 1996, Keary C. 1992, Marcelin G. 1983]. Η μέθοδος συνίσταται στην καταβύθιση μεσοπορώδους AlPO_4 ή μίγματος $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$ από διάλυμα που περιέχει H_3PO_4 και το νιτρικό άλας του αργιλίου με τη χρήση ενός παράγοντα καταβύθισης (NH_3 , αιθυλενοξείδιο, προπυλενοξείδιο). Η κατανομή των πόρων εξαρτάται από τις συνθήκες καταβύθισης ενώ η διευθέτηση του πορώδους είναι τυχαία.

Μέχρι το 1991 η ερευνητική δραστηριότητα με στόχο την ανάπτυξη υλικών με οργανωμένη μεσοπορώδη δομή ήταν ανεπιτυχής. Τότε η ερευνητική ομάδα της Mobil Oil Research and Development δημοσίευσε μια νέα μέθοδο σύνθεσης για μία σειρά υλικών με το όνομα M41S [Beck J.C. 1991, Beck J.C. 1992, Kresge C.T. 1992]. Ένα από τα υλικά αυτά είχε το όνομα MCM-41 (Mobil Composition of Matter), από το οποίο επικράτησε η ονομασία-χαρακτηρισμός MCM για υλικά αυτής της κατηγορίας. Πρόκειται για πυριτικά και αργιλοπυριτικά υλικά με ομοιόμορφα διευθετημένο πορώδες και μέγεθος μεσοπόρων των οποίων οι διαστάσεις μπορούν να προεπιλεγούν. Κατά αναλογία με τους ζεόλιθους ονομάστηκαν μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα (Mesoporous Molecular Sieves-MS). Μια λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου με βάση τις αντίστοιχες πατέντες της Mobil έχει πραγματοποιηθεί από τον Casci [Casci J.L. 1994].

Η μέθοδος της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων όπως τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα με αλειφατική αλυσίδα π.χ. Χλωριούχο δεκαεξάκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο (CTAC) να συγκροτούν σε διάλυμα μικκύλια (σχήμα 1.7). Σε συγκεκριμένες συνθήκες τα μικκύλια αυτά λαμβάνουν ραβδοειδές σχήμα και είναι οργανωμένα έτσι ώστε το υδρόφιλο φορτισμένο άκρο να βρίσκεται εξωτερικά προς τον διαλύτη ενώ η υδρόφοβη οργανική αλυσίδα προς το κέντρο του μικκυλίου.

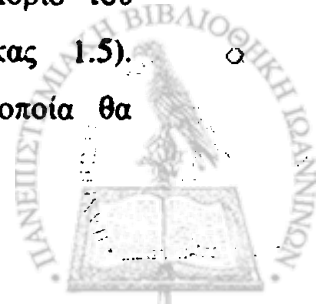
Τα δε επιμέρους ραβδοειδή μικκύλια τακτοποιούνται εξαγωνικά (σχήμα 1.7). Υπό αυτές τις συνθήκες η εισαγωγή κατάλληλης πηγής πυριτίου ή/και αργιλίου αναπτύσσει ανόργανα ολιγομερή των στοιχείων (Γ), τα οποία πολυμερίζονται και συμπυκνώνονται στην πολική επιφάνεια των θετικά φορτισμένων μικκυλίων (S^+). Έτσι δημιουργείται ένα ανόργανο κέλυφος γύρω από τα ραβδοειδή μικκύλια των επιφανειοδραστικών μορίων που αποτελούν το οργανικό του υποστήριγμα. Με οξειδωτική θερμική κατεργασία απομακρύνεται (καίγεται) το οργανικό υποστήριγμα από το εσωτερικό των ράβδων και αφήνοντας πίσω ένα συγκρότημα από ανόργανους σωληνίσκους, με τη διάταξη που είχαν τα μικκύλια και λαμβάνεται το τελικό υλικό, μεσοπορώδες MCM [Beck J.C. 1992].

Η εξαιρετική δυναμική της μεθόδου αυτής συνίσταται στη δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των μεσοπόρων. Το άνοιγμα των πόρων μπορεί να ρυθμιστεί από 1,3 nm



Σχήμα 1.7 Προτεινόμενος μηχανισμός για το σχηματισμό MCM-41 [Monnier A. 1993, Kresge C.T. 1992]

έως 10 nm ανάλογα με το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας στο μόριο του χρησιμοποιούμενου επιφανειοδραστικού αμμωνιακού άλατος (Πίνακας 1.5). Επιπρόσθετα, είναι δυνατή η χρήση άλλων οργανικών μορίων τα οποία θα



τροποποιούν το μέγεθος του υδρόφοβου μέρους των μικκυλίων (π.χ. τριμεθυλοβενζόλιο) τροποποιώντας και τη διάμετρο των πόρων [Beck J.C. 1992].

Αυτή η δυνατότητα ραβδόμορφης αυτοοργάνωσης των τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων με αλειφατική αλυσίδα που δίδουν μικκύλια με διάμετρο στην περιοχή των μεσοπόρων 2,0 ως 50,0 nm) σε υδατικά διαλύματα ήταν γνωστή ήδη από το 1968 και την πρωτοποριακή δουλειά του Luzzati [Luzzati V. 1968]. Η οργάνωση των μικκυλίων εξαρτάται από το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας, τη συγκέντρωση, τη φύση του αντισταθμιστικού ιόντος του επιφανειοδραστικού μορίου και τη θερμοκρασία του διαλύματος.

Η δομή των υλικών MCM, όπως έχει αναφερθεί [Beck J.C. 1992, Vartulli J.C. 1994], μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το μοριακό λόγο λ επιφανειοδραστικό/SiO₂ ως εξής:

- Για $\lambda < 1,0$ λαμβάνεται εξαγωνική δομή (MCM-41)
- Για $\lambda = 1,0-1,5$ λαμβάνεται κυβική δομή (MCM-48)
- Για $\lambda = 1,2-2,0$ λαμβάνονται θερμικά ασταθείς φυλλόμορφες δομές (MCM-50)

Οι τρεις παραπάνω δομές φαίνονται στο σχήμα 1.8 [Vartuli J.C. 1996]. Το θέμα της επίδρασης των διαφόρων παραγόντων στην μορφή των τελικών προϊόντων έχει διερευνηθεί σε πολύ μεγάλη έκταση και σήμερα γνωρίζουμε ότι οι κύριοι παράγοντες επίδρασης στη δομή των MCM είναι:

- (i) Ο λόγος επιφανειοδραστικό/SiO₂ [Beck J.C. 1992, Vartulli J.C. 1994],
- (ii) Η συγκέντρωση επιφανειοδραστικού [Koyano K.A. 1996],
- (iii) Η φύση του επιφανειοδραστικού [Ulagappan N. 1996],
- (iv) Η θερμοκρασία σύνθεσης [Zhao D. 1995],
- (v) Η μορφή της πηγής πυριτίου κλπ. [Huo Q. 1996, Stucky G.D. 1997].

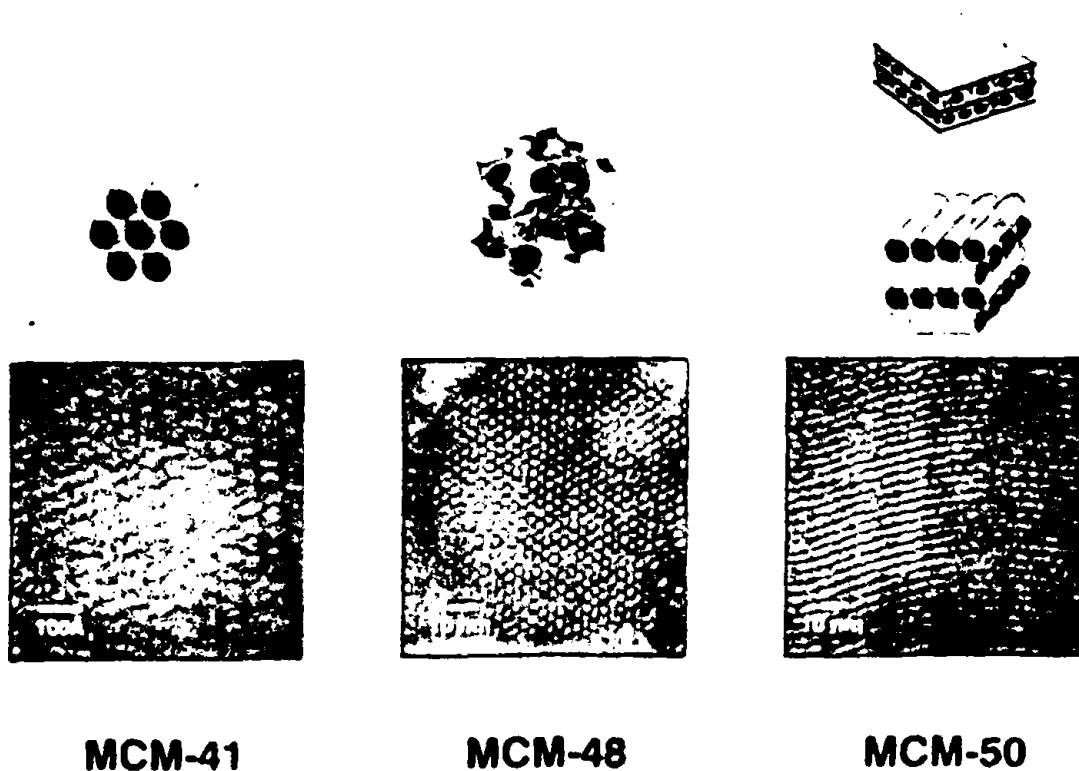
Μεταξύ του ιδιαίτερα μεγάλου όγκου πρόσφατων δημοσιεύσεων που αφορούν στα μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα (MCM) περισσότερες λεπτομέρειες υπάρχουν σε δύο σχετικά πρόσφατα άρθρα ανασκόπησης [Biz S. 1998, Ciesla U. 1999].



Πίνακας 1.5 Επίδραση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας του επιφανειδραστικού στο μέγεθος των πόρων των MCM [Beck J.S. 1992]

$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ v=	Διάμετρος πόρων ‡
Υλικά SiO ₂	
8	27
9	28
10	29
12	29
14	33
16	35
Μικτά υλικά SiO ₂ -Al ₂ O ₃	
12	31
14	34
16	39

‡ όπως προσδιορίστηκε από πειράματα περιθλασης ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες.



Σχήμα 1.8 Προτεινόμενες δομές και οι αντίστοιχες εικόνες από μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM) για τα υλικά MCM-41, MCM- 48 και MCM-50 αντίστοιχα [Varuli J.C. 1996].



1.4 Μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων

Μελετώντας το μηχανισμό σύνθεσης των MCM ο Stucky και συνεργάτες του πρότειναν την αντικατάσταση μερικώς ή ολικώς του Si στη μεσοπορώδη δομή από άλλα στοιχεία [Moppier A. 1993]. Έτσι άρχισε μία έντονη ερευνητική δραστηριότητα προκειμένου να εισαχθούν στην πυριτική δομή των MCM διάφορα ετεροϊόντα τα οποία θα τους προσδίδουν ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες. Τέτοια πορώδη οξείδια μετάλλων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της πληθώρας των εφαρμογών τους σαν καταλύτες, αισθητήρες, προσροφητικά κλπ.

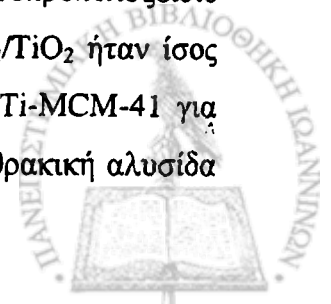
Οι προσπάθειες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. α) Την εισαγωγή σε μικρές ποσότητες ετεροϊόντων στα πυριτικά/αργιλοπυριτικά τοιχώματα, πράγμα που μπορεί να γίνει εφικτό είτε με απευθείας σύνθεση, είτε με ιονανταλλαγή, είτε τέλος με εμποτισμό/επικάθιση των μεταλλικών στοιχείων επί της ήδη οργανωμένης αργιλοπυριτικής δομής. β) Την σύνθεση μεσοπορωδών μεταλλοξειδίων σε καθαρή μορφή.

1.4.1 Μεσοπορώδη μικτά αργιλοπυριτικά μεταλλοξειδία

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται υλικά που έχουν παρασκευαστεί με την εισαγωγή κατιόντων στη μεσοπορώδη αργιλοπυριτική δομή. Στοιχεία όπως τιτάνιο Ti, βανάδιο V και ζirkόνιο Zr, αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων και σχετικά αποτελέσματα αναφέρονται παρακάτω.

Μεσοπορώδη υλικά που περιέχουν Ti

Ο Corma και οι συνεργάτες του το 1994 ανέφεραν τη σύνθεση ενός υλικού αναλόγου του MCM-41 το οποίο περιείχε και τιτάνιο [Corma A. 1994]. Συγκεκριμένα ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ήταν ίσος με 60, η ειδική επιφάνεια του υλικού ήταν $936 \text{ m}^2/\text{g}$, ο ειδικός όγκος πόρων του $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ και η μέση διάμετρος πόρων 2 nm . Τον ίδιο χρόνο [Tanen P.T. 1994] αναφέρεται η σύνθεση μεσοπορώδους SiO_2 , υποκατεστημένου από τιτάνιο με εξαγωνικά διευθετημένους πόρους (ονομάστηκε Ti-HMS) με όξινη υδρόλυση τετρα-αιθυλενοξειδίου του πυριτίου (TEOS) και τετρά-ισοπροπυλοξειδίου του τιτανίου $\text{Ti}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_4$ παρουσία δωδεκυλαμίνης. Ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ήταν ίσος με 100. Παράλληλα η ίδια ομάδα συνέθεσε ένα αντίστοιχο υλικό Ti-MCM-41 για σύγκριση. Παρά το γεγονός ότι η δωδεκυλαμίνη έχει μικρότερη ανθρακική αλυσίδα

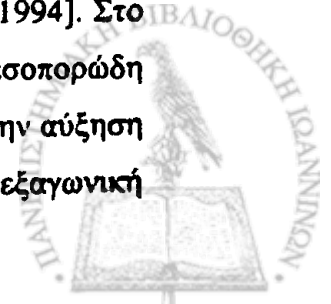


από το τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας CTAB, το υλικό Ti-HMS ανέπτυξε μεγαλύτερους πόρους από το υλικό Ti-MCM-41 (~2.8 nm έναντι 2,4 nm). Το γεγονός αυτό αποδίδεται από τους ερευνητές σε διαφορετική διαμόρφωση των επιφανειοδραστικών μορίων στα πρόδρομα μικκύλια. Επίσης το Ti-HMS εμφάνισε μεσοπορώδες στη περιοχή 10-30 nm που αποδόθηκε σε διασωματιδιακά κενά και ειδικό όγκο πόρων 1,11 cm³/g έναντι των 0.03 cm³/g για το Ti-MCM-41.

O. Reddy και οι συνεργάτες του [Reddy J.S. 1997] ανέφεραν τη σύνθεση υλικών Ti-HMS και Ti-MCM-41 με λόγους SiO₂/TiO₂: 160, 80, 40 και 20 ενώ διερευνήθηκε η καταλυτική τους δραστηριότητα. Σε άλλη μελέτη [Biz S. 1998], με τη χρησιμοποίηση του βρωμιούχου επιφανειοδραστικού [C₁₈H₃₇(CH₃)₂N-C₁₂H₂₄-N(CH₃)₂C₁₈H₃₇]²⁺ το Ti εισήχθη στα τοιχώματα του κυβικού MCM-48 με λόγο Si/Ti 33,3 και 14,3. Η επιβεβαίωση της ένταξης και καλής διασποράς του Ti έγινε με πολλαπλές τεχνικές, (XPS, Raman, UV-vis, photoacoustic-IR) και διαπιστώθηκε ότι το Ti υποκαθιστά το Si. Παρομοίως οι Kouyano και Tatsumi συνέθεσαν το υλικό Ti-MCM-48 με λόγο Si/Ti: 100 και 50 [Kouyano K.A. 1996]. Το υλικό αυτό βρέθηκε πιο δραστικό για στην καταλυτική εποξείδωση του κυκλοδεκανίου από το αντίστοιχο Ti-MCM-41 και το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην τρισδιάστατη δομή του πρώτου. Πιο πρόσφατα σε μια μελέτη, αναφέρθηκε η σύνθεση υλικών Ti-MCM-41 με λόγους Si/Ti: 5 και 10 [Rahiala H. 1999]. Η σύνθεση επιτεύχθηκε με ταυτόχρονη υδρόλυση αλκοξειδίων του Si και του Ti. Πρόκειται για υλικά των οποίων η ειδική επιφάνεια μειώνεται με την αύξηση του Ti (837 m²/g για Si/Ti=5 και 961 m²/g για Si/Ti=10) ενώ αντίστροφα η επιφανειακή οξύτητα αυξάνει (3,316 10¹⁷ οξ.θέσεις/m² για Si/Ti=5 και 0,629 10¹⁷ οξ.θέσεις/m² για Si/Ti=10). Επίσης, ο Ozin και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση υλικού Ti-MCM-41 αλλά ιδιαίτερα μεγάλης περιεκτικότητας σε τιτάνιο (Ti/Si = 2 - 7). Η ειδική επιφάνεια των υλικών αναφέρθηκε της τάξεως των 420 m²/g ενώ ο ειδικός όγκος πόρων 0,3 cm³/g [Khushalani D. 1999].

Μεσοπορώδη υλικά που περιέχουν V

Το 1994 δομή αναφέρθηκε η εισαγωγή βαναδίου στον πυριτικό σκελετό του MCM-41 δια υδροθερμικής κατεργασίας μιας πηκτής με τυπική σύσταση: SiO₂ 0.2VO₂ 0.17Na₂O 0.5C₁₂TMA-Br 30H₂O, στους 100°C για 6 ημέρες [Reddy K.M. 1994]. Στο τελικό υλικό ο λόγος Si/V ήταν ~60. Η εισαγωγή του βαναδίου στα μεσοπορώδη τοιχώματα ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια ⁵¹V-NMR, είχε δε σαν συνέπεια την αύξηση του μεγέθους των πόρων από 2,52 σε 2,58 nm ενώ διατηρήθηκε η εξαγωνική



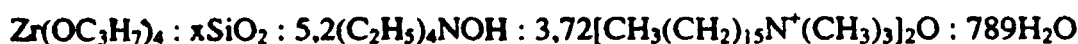
διαμόρφωσή τους. Οι Sayari και Mudrakovski συνέθεσαν υλικά του τύπου V-ZSM-12, V-HMS και V-MCM-41 και ταυτοποίησαν με EPR και NMR τόσο την τετραεδρική ένταξη του βαναδίου σε αυτά όσο και την ευκολία οξειδοαναγωγής του βαναδίου μεταξύ των βαθμίδων +4 και +5 [Sayari A. 1997]. Το 1997 ο Klinowski και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση μιας σειράς βαναδικών MCM-41 με λόγους Si/V από 20 ως και 160 στα οποία επίσης το βανάδιο είναι τετραεδρικά ενταγμένο, ενώ στις διεπιφάνειες των μικκύλιων με τα ανόργανα συστατικά βρισκόταν σε οκταεδρική διάταξη [Park D.H. 1997]. Τέλος με επιφανειακή απόθεση σε κυβικό MCM-48 επιτεύχθηκε η ανάπτυξη βαναδικών [Biz S. 1998]. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, διάλυμα αλκοξειδίου του βαναδίου αφήθηκε να αντιδράσει σε αδρανή ατμόσφαιρα με τα επιφανειακές υδροξυλομάδες (Si-OH) του υποστρώματος. Στο τελικό υλικό διατηρήθηκε η κυβική δομή με ταυτόχρονη μείωση όμως της διαμέτρου των πόρων από 2,57 nm (για Si-MCM-48) σε 2,30 nm για το V-MCM-48 ενώ ο λόγος V/Si=0,12. Υλικά V-MCM-41 με περιεκτικότητα σε βανάδιο από 0,1 έως 10% αναφέρονται από τον Hudson και τους συνεργάτες του [Trens P. 2000]. Πρόκειται για υλικά που παρασκευάστηκαν με εισαγωγή $\text{VO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ως πηγής του βαναδίου στο στάδιο της υδρόλυσης. Όλα τα τελικά υλικά είχαν ειδικές επιφάνειες μεγαλύτερες των $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ και διάμετρο πόρων από 2,5 έως 2,9 nm. Λεπτομερής μελέτη έδειξε τη παρουσία του βαναδίου ως V_2O_5 στο στάδιο της καταβύθισης αλλά και μετά την τετραεδρική ένταξή του στα τοιχώματα του υλικού MCM που έγινε με θερμική κατεργασία.

Μεσοπορώδη υλικά που περιέχουν Zr

Το 1996 [Tuel A. 1996] αναφέρθηκε μη ιονική σύνθεση σειράς υλικών Zr-MCM-41 με λόγους Si/Zr: από 15 έως 1000 με ταυτόχρονη υδρόλυση αλκοξειδίων πυριτίου και ζirkονίου. Αυτά τα υλικά (Zr-MS) παρασκευάστηκαν με την υδρόλυση αλκοολικού διαλύματος αλκοξειδίων του πυριτίου και του ζirkονίου (TEOSi και Zr-iPOX) παρουσία δεκαεξακυλαμίνης. Μετά από συλλογή των πρόδρομων υλικών με διήθηση, απομάκρυνση της αμίνης με εκχύλιση και έψηση στους 500°C για 6h τα υλικά εμφάνισαν ειδική επιφάνεια από $865 \text{ m}^2/\text{g}$ έως $1049 \text{ m}^2/\text{g}$. Ο ειδικός όγκος των πόρων τους βρέθηκε μεταξύ $0,60\text{-}0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ ενώ η μέση ακτίνα πόρων τους μεταξύ 3,30 nm και 3,80 nm.



Από τον Occelli M.L. έχει αναφερθεί επιτυχής παρασκευή υλικών Zr/Si-MCM-41 με θερμική κατεργασία στους 110 °C για 3 ημέρες πηκτών με την παρακάτω μοριακή σύσταση [Occelli M.L. 1997]:



όπου $x \approx 26,0, 13,0, 6,5$ και $3,2$. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν μεσοπορώδη υλικά με ειδικές επιφάνειες, ειδικούς όγκους και μέση διάμετρο πόρων να μειώνονται με την αύξηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (πίνακας 1.3) σε αντιδιαστολή με τα αποτελέσματα του Tuel. Μεσοπορώδη υλικά πυριτίου/ζιρκονίου συντέθηκαν από τη Jones και τους συνεργάτες της [Jones D.J., 1997] με λόγους Si/Zr : 50, 25 και 5 ενώ οι ειδικές επιφάνειες που αναφέρθηκαν ήταν 1302 m²/g, 1386 m²/g και 973 m²/g. Οι δε μέσες διαμέτροι των πόρων τους ήταν 2,8 nm, 2,5 nm και 2,8 nm αντίστοιχα. Στην

Πίνακας 1.6 Αποτελέσματα ειδικών επιφανειών υλικών Zr/Si-MCM-41 (Occelli M.L. 1997)

$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
26,0	1136
13,0	652
6,5	596
3,2	482

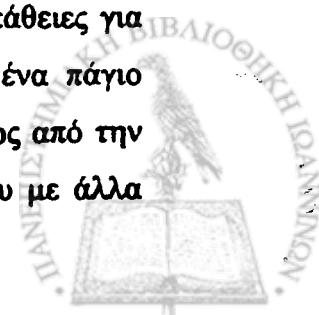
* ΒΕΤ

ίδια μελέτη αναφέρθηκε υλικό με λόγο Si/Zr : 50 (1140 m²/g, 2,8 nm) που συντέθηκε σε όξινες συνθήκες. Μελέτη της επιφανειακής οξύτητας με προσρόφηση πυριδίνης και φασματοσκοπία υπέρυθρου κατέδειξε την ευθέως ανάλογη συσχέτιση της παρουσίας όξινων θέσεων Lewis με το περιεχόμενο του υλικού σε ζιρκόνιο.

Πιο πρόσφατα ο Ozin και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση υλικού Zr-MCM-41 με μεγάλη περιεκτικότητα σε ζιρκόνιο (Zr/Si = 1,5 – 3) αλλά με σχετικά μικρή ειδική επιφάνεια (277 m²/g) [Khushalani D. 1999].

Μεσοπορώδη υλικά που περιέχουν άλλα στοιχεία

Μετά την επίτευξη ελέγχου της υφής των μεσοπορωδών υλικών, όπως αυτή έγινε πραγματικότητα με την σύνθεση υλικών τύπου MCM ξεκίνησαν οι προσπάθειες για τον έλεγχο της καταλυτικής συμπεριφοράς των νέων αυτών υλικών - ένα πάγιο ζήτημα στο χώρο της κατάλυσης. Η προσπάθεια αυτή εκφράστηκε μερικώς από την σύνθεση παραγώγων υλικών τύπου MCM με υποκατάσταση του πυριτίου με άλλα



χημικά στοιχεία, όπως άλλωστε ήδη αναφέρθηκε για τα στοιχεία βανάδιο, τιτάνιο και ζirkόνιο. Έχουν αναφερθεί όμως πολλές προσπάθειες δημιουργίας καταλυτικών κέντρων με άλλα χημικά στοιχεία είτε δια της εισαγωγής τους κατά την αρχική σύνθεση του υλικού, είτε σε δεύτερο στάδιο με την ποικιλότητα (εμποτισμό, σύνθεση συμπλόκων, ιονανταλλαγή κλπ) απόθεση αυτών στην επιφάνεια του προϋπάρχοντος MCM υλικού.

Ακολουθεί μία σύντομη αναφορά σε ενδεικτικές τέτοιες προσπάθειες.

- **Mn**: Από τον Carvalho και συνεργάτες του αναφέρεται η σε ένα στάδιο σύνθεση υλικού Mn-MCM-41 με λόγο Si/Mn = 77 και ειδική επιφάνεια 1523 m²/g [Carvalho W.A. 1997]. Η υποστήριξη μαγγανίου σε MCM-41 προσδίδει στο τελικό υλικό οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και αυξημένη δραστικότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης υδρογονανθράκων όπως διαπιστώνει ο Burch [Burch R. 1996]. Σύνθεση συμπλόκων salen μαγγανίου στα τοιχώματα MCM-41 [Choudary B.M. 2000]. Υποστήριξη μαγγανίου δια της τεχνικής απόθεσης MOCVD (Molecular Organic Chemical Vapour Deposition) [Caps V. 2000]
- **B**: Τροποποιημένα με βόριο μεσοπορώδη MCM έχουν αναφερθεί [Sayari A. 1995(α), 1995(β), Liu S.X. 1996] με πολύ χαμηλή όμως σταθερότητα. Τα υλικά αυτά είναι τόσο ασταθή που επίδραση υγρασίας σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί σε μερική απομάκρυνση του βορίου. Η χρήση ¹¹B-NMR εντόπισε την παρουσία B σε διάφορες μορφές εντός του πλέγματος. Ο Tong On και οι συνεργάτες του μελέτησαν υλικά B-MCM (Si/B: 38, 40, 42, 43 και 56). Η ειδική επιφάνεια των υλικών επηρεάζεται ισχυρά από τη παρουσία του Βορίου (από ~900 m²/g για το τυπικό υλικό σε ~500 m²/g για τα B-MCM υλικά). Οι ερευνητές αυτοί κατέληξαν στα συμπεράσματα ότι αφενός η σταθερότητα αυξάνει σημαντικά με την χρήση σαν αντισταθμιστικών του φορτίου του πλέγματος ιόντων NH₄⁺ ή Na⁺ σε αντιδιαστολή με τα H⁺, αφετέρου είναι σημαντική η επίδραση της πηγής του B (H₃BO₃ ή Na₂B₄O₇) για την υφή του τελικού υλικού με καλύτερη πρώτη ύλη το Na₂B₄O₇ [Tong On, 1996]. Ο Oberhagemann και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση ανάλογων υλικών B-MCM-41 επισημαίνοντας την σημαντική επίδραση των μικροκυμάτων στη μείωση του χρόνου αντίδρασης [Oberhagemann U. 1999].
- **Ga** : Τροποποιημένα μεσοπορώδη υλικά με γάλιο αναφέρθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Klinowski [Cheng C-F., 1996] τα οποία παρασκευάστηκαν με στόχο την ενίσχυση της καταλυτικής δραστικότητας.



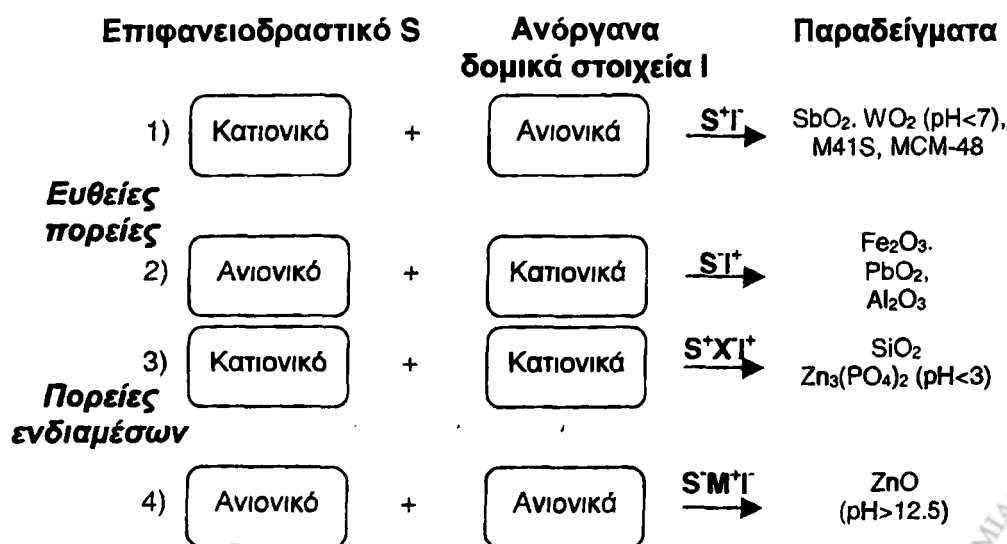
- **Ni-Mo**: Υποστήριξη NiMo σε υλικό MCM-41 και ανάπτυξη ενός δραστικού καταλύτη διάσπασης υδρογονανθράκων αναφέρθηκε από τον Cogna [Cogna A., 1995].
- **Cr**: Υποστήριξη Cr ως Cr₂O₃ σε υλικό MCM-41 και ανάπτυξη ενός καταλύτη για πολυμερισμό ολεφινών και την παραγωγή λιπαντικών ή προσθετων για λιπαντικά αναφέρθηκε από τον Pelgine [Pelgine B.P. 1992]. Από τον Carvalho και συνεργάτες του αναφέρεται η σε ένα στάδιο σύνθεση υλικού Cr-MCM-41 με λόγο Si/Cr = 78 και ειδική επιφάνεια 1192 m²/g [Carvalho W.A. 1997]. Σημειώνουμε επίσης την σε ένα στάδιο σύνθεση Cr-MCM-41 υλικού με λόγο Si/Cr = 40 [Das T.K. 1997] καθώς και τη σύνθεση συμπλόκων salen χρωμίου επί υποστρώματος MCM-41 [Koner S. 1999].
- **Fe**: Ανάπτυξη νανοσωματιδίων Fe₂O₃ εντός υλικών MCM-41 έγινε από τον Abe [Abe T. 1995]. Από τον Carvalho και τους συνεργάτες του αναφέρεται η σε ένα στάδιο σύνθεση υλικού Fe-MCM-41 με λόγο Si/Fe = 56 και ειδική επιφάνεια 1233 m²/g [Carvalho W.A. 1997]. Υποστήριξη 6% Fe με εμποτισμό σε υλικό MCM-41 έγινε από το Wong [Wong S-T 2000]
- **Pt**: Ομοίως η υποστήριξη Pt σε MCM-41 προσδίδει υψηλή δραστηριότητα στο τελικό υλικό σε αντιδράσεις οξειδωσης υδρογονανθράκων [Ryoo R. 1996] αλλά και αντιδράσεις υδρογόνωσης αρωματικών υδρογονανθράκων [Cogna A. 1997]
- **Cs-H₃PW₁₂O₄₀**: Υποστήριξη Καισίου και Πολυβολφραμικού-φωσφορικού οξέος (TPA: 12-tungstophosphoric acid/ H₃PW₁₂O₄₀) σε MCM-41 έγινε από το Choi προσδίδοντας στο τελικό υλικό ισχυρά όξινα χαρακτηριστικά [Choi S. 2000].
- **Co**: Από τον Carvalho και τους συνεργάτες του αναφέρεται η σε ένα στάδιο σύνθεση υλικού Co-MCM-41 με λόγο Si/Co = 44 και ειδική επιφάνεια 1483 m²/g [Carvalho W.A. 1997]. Ο Jentys και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση με εμποτισμό σε υδατικό διάλυμα Co(NO₃)₂ 6H₂O, 1% κ.β. Co-MCM-41. Το υλικό εμφάνισε ειδική επιφάνεια 1010 m²/g [Jentys A. 1996, 1998].
- **Nb**: Οι Ziolk και Nowak αναφέρουν τη σύνθεση σε ένα στάδιο Nb-MCM-41 με λόγο Si/Nb = 16 και 32 [Ziolk M. 1997]. Ο Ozin και συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση υλικού Nb-MCM-41 με μεγάλη περιεκτικότητα σε νιόβιο (Nb/Si = 1,5 - 3) αλλά με σχετικά μικρή ειδική επιφάνεια (180 m²/g) [Khushalani D. 1999].



1.4.2 Μεσοπορώδη μεταλλοξειδία

Το 1993 προτάθηκε η πιθανότητα της αντικατάστασης της πηγής πυριτίου στη συνθετική πορεία σχηματισμού των MCM με μη πυριτικές πηγές αφού το ιονικό μοντέλο (S^+I , I : πυριτικά ολιγομερή ανιόντα, S^+ : κατιονικό επιφανειοδραστικό μόριο) που έχει προταθεί (Σχήμα 3) δεν είναι περιοριστικό [Moppier A. 1993]. Η προϋπόθεση ήταν να πρόκειται για σύστημα ικανό να σχηματίσει ολιγομερή ανιόντα τα οποία ακολούθως να μπορούν να συμπυκνωθούν. Σύντομα τη διαπίστωση αυτή ακολούθησαν εργασίες από την ίδια ομάδα, Stucky και Schüth, στις οποίες αναφέρθηκε αφενός η συγκρότηση μεσοδομών μεταλλοξειδίων πριν την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού, αφετέρου νέα μοντέλα αλληλεπίδρασης επιφανειοδραστικών μορίων και ανόργανων σωματιδίων (Σχήμα 1.8) [Ciesla U. 1994, Huo Q. 1994]. Από αυτές τις μικτές μεσοδομές επιφανειοδραστικού/οξειδίου παρατηρήθηκε εξαγωνική διαμόρφωση στη περίπτωση των WO_2 και SbO_2 ενώ στις περιπτώσεις του μολυβδαινίου, σιδήρου Fe^{2+} και Fe^{3+} , μαγνησίου Mg^{2+} , μαγγανίου Mn^{2+} , κοβαλτίου Co^{2+} , νικελίου Ni^{2+} , ψευδαργύρου Zn^{2+} γαλλίου Ga^{3+} και αργιλίου Al^{3+} παρατηρήθηκαν μόνο φυλλόμορφες διαμορφώσεις. Στην περίπτωση του μολύβδου υπήρξε ταυτόχρονη παρουσία εξαγωνικής και άμορφης διαμόρφωσης. Από όλες τις προηγούμενες δομές η απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού είτε οξειδωτικά (με καύση παρουσία αέρα) είτε με εκχύλιση, από τη σύνθετη μεσοδομή οδηγεί σε κατάρρευση αυτής και τελικά σε μη πορώδη οξειδικά υλικά.

Οι Antonelli και Ying ανέφεραν τη σύνθεση εξαγωνικά διαμορφωμένου μεσοπορώδους TiO_2 [Antonelli D.M. 1995] με υδρόλυση ισοπροπυλενοξειδίου του



Σχήμα 1.8 Συγκρότηση ανόργανων μεσοδομών δια τεσσάρων ιονικών οδών όπως προτάθηκαν από τους Stucky, Schüth και τους συνεργάτες τους [Huo Q. 1994].

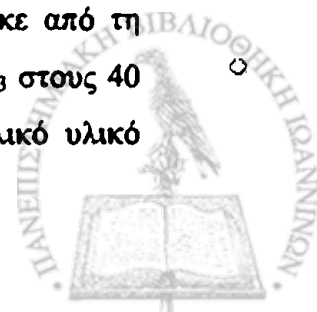


πιτανίου παρουσία του τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος CTAB. Το υλικό αυτό μετά από έψηση στους 350 °C εμφάνισε ειδική επιφάνεια της τάξης των 200 m²/g και διάμετρο πόρων 3.2 nm. Επίσης οι Ulagarran και Rao ανέφεραν την σύνθεση εξαγωνικά διαμορφωμένου οξειδίου του τιτανίου το οποίο όμως κατέρρευσε με την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού οργανικού υποστηρίγματος [Ulagarran N. 1996].

Οι Hudson και Knowles χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που εφάρμοσε ο Schüth και οι συνεργάτες του για την σύνθεση μεσοδομών WO₃ η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως [Ciesla U. 1994], συνέθεσαν μεσοπορώδη ZrO₂ [Knowles J.A. 1995, Hudson M.J. 1996]. Σαν επιφανειοδραστικά χρησιμοποιήθηκαν τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα με ανθρακικές αλυσίδες των 8, 10, 12, 14, 16, 18 ατόμων άνθρακα. Μετά από οξειδωτική θέρμανση στους 450 °C η ειδική επιφάνεια (BET) των υλικών προσδιορίστηκε μεταξύ των 238 – 329 m²/g ενώ ο ειδικός όγκος πόρων μετρήθηκε αντίστοιχα μεταξύ 0.29 – 0.60 cm³/g, ανάλογα με το λόγο Zr : επιφανειοδραστικό.

Ο Rao και οι συνεργάτες του με τη χρήση πρωτοταγών αμινών σε όξινο pH συνέθεσαν φυλλόμορφα και εξαγωνικά διαμορφωμένα μεσοπορώδη SiO₂ και ZrO₂. Μεσοπορώδες ZrO₂ επιτεύχθηκε από μία πηκτή της ακόλουθης τυπικής σύστασης : ZrO₂ : C_nH_{2n+1}NH₂ : 10C₃H₇OH : 12(NH₄)SO₄ : xH₂O με n = 8, 12, 16 [Ulagarran N. 1996]. Πολύ σύντομα ο Schüth και οι συνεργάτες του το 1996 ανέφεραν τη σύνθεση θερμικά σταθερών μεσοπορωδών εξαγωνικά διαμορφωμένων μικτών οξειδικών υλικών του ζirkονίου με σύσταση ZrO₂ / Zr₃(PO₄)₄ / Zr(SO₄)₂ : 45 / 54 / 1 (% κβ). Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών κυμαίνονταν από 230, 320 και 390 m²/g όταν επιφανειοδραστικά μόρια (CH₃)₃NC_nH_{2n+1}⁺ με n = 16, 18 και 20 χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα [Ciesla U. 1996]. Η χρησιμοποίηση θεικού ζirkονίου υπήρξε ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα καθώς εισήγαγε στο υλικό θεικές ομάδες οι οποίες αρχικά αλληλεπιδρούν με τα κατιόντα του επιφανειοδραστικού ενώ στο τελικό υλικό αυξάνουν την επιφανειακή οξύτητα ενώ παράλληλα ενισχύουν την πορώδη υφή.

Οι Antonelli και Ying ανέφεραν τη σύνθεση εξαγωνικά διαμορφωμένου μεσοπορώδους Nb₂O₅ [Antonelli D.M. 1995] με υδρόλυση αιθυλενοξειδίου του νιοβίου [Nb(OEt)₅] παρουσία τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος και γήρανση στους 100-180 °C για επτά ημέρες. Η επιφανειοδραστική ουσία απομακρύνθηκε από τη μικτή δομή με προσεκτική κατεργασία με μίγμα διαλυτών αιθανόλη/HNO₃ στους 40 °C σε pH = 1-2 και τέλος πολλαπλές εκπλύσεις με αιθανόλη. Στο τελικό υλικό μετρήθηκε ειδική επιφάνεια της τάξης των 434 m²/g.



Το 1995 αναφέρεται η συγκρότηση μεσοδομών βαναδίου - φωσφόρου, πριν την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού με θέρμανση στους 500 °C η οποία συνεπάγεται την κατέρρευση της δομής [Abe T. 1995]. Οι Doi και Myiake συγκρότησαν μεσοδομές βαναδίου - φωσφόρου με την παρεμβολή και υποστύλωση με επιφανειοδραστικά μόρια φυλλόμορφου όξινου φωσφορικού βαναδυλίου ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) και θερμική κατεργασία στους 170 °C για 48 ώρες [Doi T. 1996]. Αντίστοιχα, από τους Ulagappan και Rao αναφέρθηκε η συγκρότηση οξειδικών μεσοδομών κασσίτερου, πριν την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού [Ulagappan N. 1996]. Με απομάκρυνση της οργανικών επιφανειοδραστικών μορίων η μεσοδομή κατέρρευσε.

Κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω υλικών των μετάλλων μετάπτωσης είναι η πολύ χαμηλή σταθερότητα της πορώδους υφής τους η οποία καταρρέει με την απομάκρυνση (μέσω καύσης ή εκχύλισης) του οργανικού υποστηρίγματος (επιφανειοδραστικών μορίων) ή με την θερμική κατεργασία αυτών.

1.5 Πορώδη οξειδία του μαγγανίου

Τόσο οι αυλωτές όσο και οι φυλλόμορφες πορώδεις δομές των οξειδίων του μαγγανίου είναι γνωστές και απαρτίζουν μια μεγάλη κατηγορία πορωδών υλικών. Πρόκειται στη συντριπτική πλειοψηφία τους για μικροπορώδη υλικά, πλην μιας περίπτωσης μεσοπορωδών υλικών, η οποία αναφέρθηκε πρόσφατα από την ερευνητική ομάδα του Suib [Tian Z-R. 1997] στα οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Οι Turner και Buseck [Turner S. 1981] πρότειναν την κατάταξη των αυλωτών και των φυλλόμορφων οξειδίων του μαγγανίου στην ομάδα "πυρολουσίτη-ραμσδελλίτη" (pyrolusite-ramsdellite) με $(1 \times n)$ αυλωτή δομή, στην ομάδα "ολλανδίτη-ρομανεχίτη" (hollandite-romanachite) με $(2 \times n)$ αυλωτή δομή και στην ομάδα "τοντοροκίτη" (todorokite), με $(3 \times n)$ αυλωτή δομή αντίστοιχα. Οι δομές αυτές συγκροτούνται από οκταέδρα MnO_6 και οι αριθμοί 1, 2, 3 και n αντιστοιχούν στον αριθμό των οκταέδρων που συνδυάζονται για το σχηματισμό μιας στοιχειώδους δομικής μονάδας μοναδιαίου ανοίγματος πόρου. Η γενική ονομασία τους είναι οκταεδρικά μθριακά κόσκινα OMS. Η διαδοχή τέτοιων δομικών μονάδων (Σχήμα 1.9) δημιουργεί μια αυλωτή δομή που εκτείνεται σε μια διάσταση. Στην περίπτωση που $n = \infty$ η δομή αντιστοιχεί πλέον σε φυλλόμορφη. Στον πίνακα 1.7 και 1.8 παρουσιάζονται πορώδη οξειδικά υλικά του

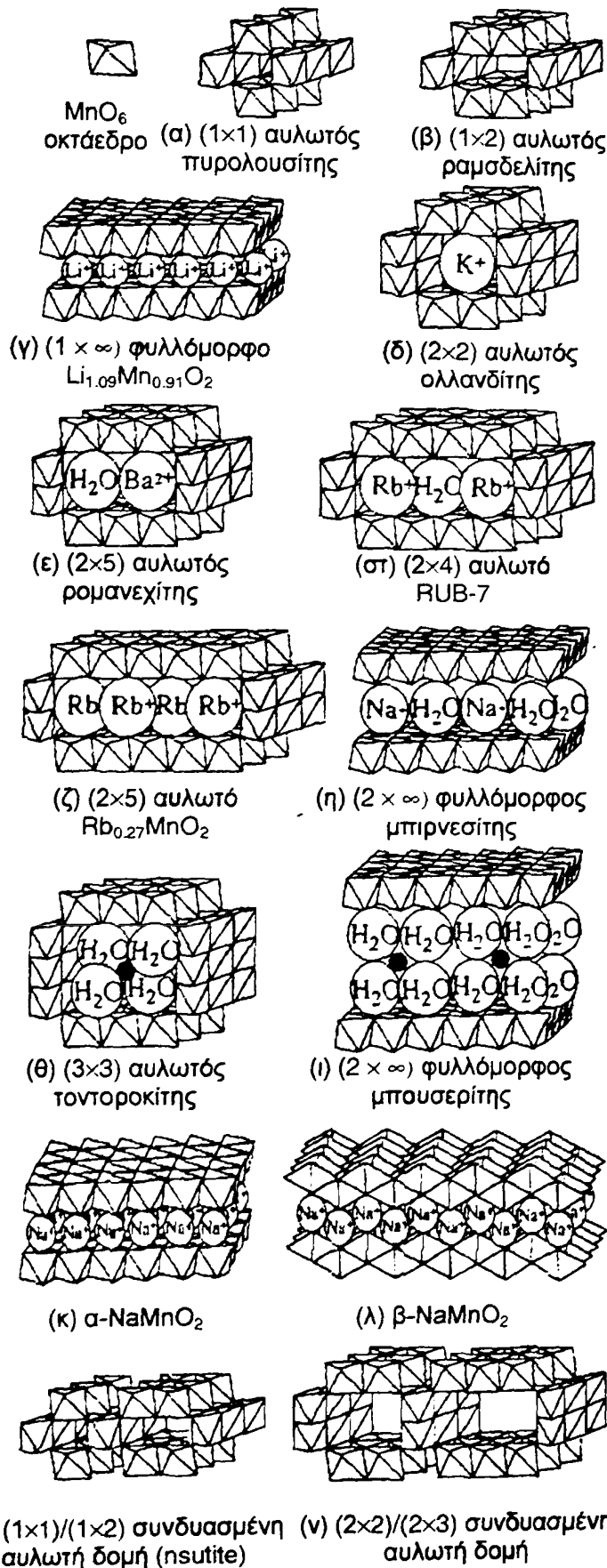
μαγγανίου όπως αυτά έχουν ταξινομηθεί από τους Turner και Buseck [Turner S. 1981], ενώ αντίστοιχα ενδεικτικές δομές παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.9, 1.10 και 1.11.

Ο πυρολουσίτης, ραμσδελλίτης, ολλανδίτης, ρομανεχίτης, και τοντοροκίτης αλλά και το συνθετικό υλικό $Rb_{0.27}MnO_2$ είναι αυλωτά οξειδία "μονοδιάστατης" ανάπτυξης πόρων με δομές (1×1) , (1×2) , (2×2) , (3×3) , και (3×5) αντίστοιχα. Τα οξειδικά υλικά μπιρνεσίτης και μπουσερίτης είναι φυλλόμορφα με διαστρωματική απόσταση 0,7 και 1,0 nm αντίστοιχα. Οι οπές των αυλωτών δομών, όπως του τοντοροκίτη και του ολλανδίτη, αλλά και ο διαστρωματικός χώρος στις φυλλόμορφες δομές, π.χ. του μπιρνεσίτη και του μπουσερίτη, καταλαμβάνονται από ιόντα μετάλλων ή και μόρια ύδατος. Τα ιόντα συγκρατούνται ηλεκτροστατικά αντισταθμίζοντας το ηλεκτρικό φορτίο που αναπτύσσεται από την μερική παρουσία Mn(III) στη δομή η οποία κυριαρχείται από Mn(IV).

Συχνές είναι και πιο ακανόνιστες μονοδιάστατες δομές οι οποίες προκύπτουν από τη συνδυασμένη ανάπτυξη, για παράδειγμα σωλήνων αυλωτού (1×1) πυρολουσίτη και σωλήνων αυλωτού (1×2) ραμσδελίτη για την δημιουργία γ - MnO_2 (nsoutite) [Turner S. 1983] (Σχήμα 1.9) ή φυσικού τοντοροκίτη με σύνθετη δομή $(3 \times 2)/(3 \times 7)$ [Turner S. 1981]. Μια σύνθετη μονοδιάστατη ανάπτυξη πόρων αυλωτής δομής διαθέτει το $Na_{0.44}MnO_2$ [Parant J.-P. 1971]. Η δομή αυτή συγκροτείται από αλληλουχίες οκταέδρων MnO_6 και τετραγωνικών πυραμίδων MnO_5 όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10, με τα ιόντα νατρίου να εντοπίζονται εντός των πόρων. Τα ιόντα νατρίου είναι δυνατό να αντικατασταθούν από αντίστοιχα ιόντα λιθίου προς σχηματισμό του $Li_{0.44}MnO_2$ [Armstrong A.R. 1998]. Ενώ το 1996 αναφέρθηκε με όνομα RUB-7 ένα νέο οξείδιο της κατηγορίας $(2 \times n)$ με μονοδιάστατη ανάπτυξη πόρων, με Rb να φιλοξενείται στους πόρους (σχήμα 1.9(ζ)) [Rziha T. 1996]. Άλλο παράδειγμα οξειδίου αυλωτής δομής, με σύνθετη μονοδιάστατη ανάπτυξη πόρων είναι το $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ [Boullay P. 1997]. Υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία και πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν ότι η δομή συγκροτείται από πόρους ολλανδίτη (2×2) και πυρολουσίτη (1×1) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12.

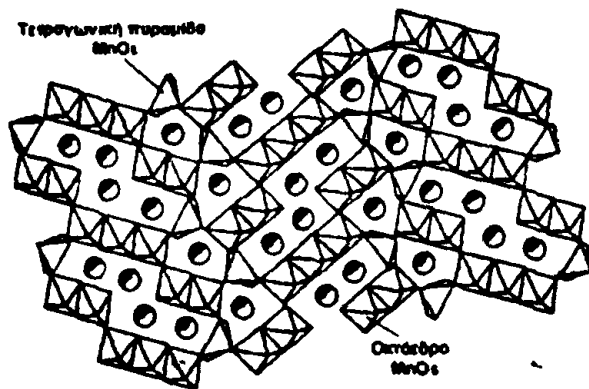
Εκτός από τις μονοδιάστατες $(m \times n)$ δομές έχουν αναφερθεί τρισδιάστατες αυλωτές δομές όπως τα σπινέλια του γενικού τύπου $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, n



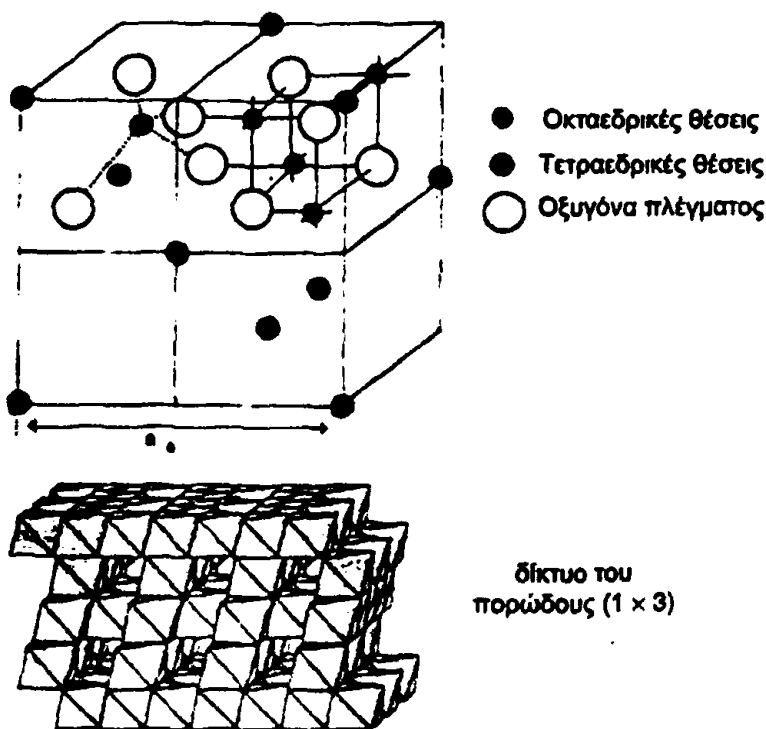


Σχήμα 1.9 Ενδεικτικές δομές πορωδών οξειδικών υλικών του μαγγανίου

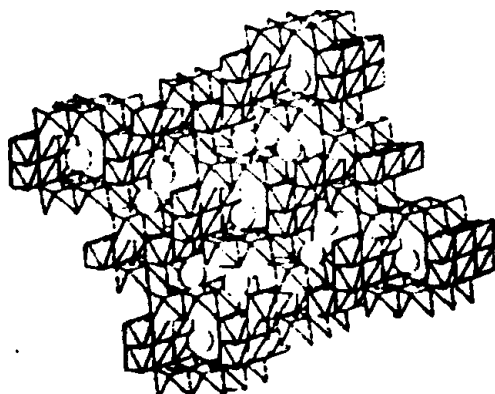




Σχήμα 1.10 Η μονοδιάστατη αυλωτή δομή που διαθέτει το $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (όψη κατά μήκος άξονα c)



Σχήμα 1.11 Κρυσταλλική δομή σπινελίου του γενικού τύπου $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, $n \leq 1+x$) και η τρισδιάστατο δίκτυο του πορώδους του (1 × 3).



Σχήμα 1.12 Σχηματική παράσταση της δομής του $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{4.3}$

$\leq 1+x$) με δομή (1×3) [David W.I.F. 1984]. Το τρισδιάστατο δίκτυο των πόρων δημιουργείται από τις τετραεδρικές και οκταεδρικές κενές θέσεις του κυβικού πλέγματος των οξυγόνων (Σχήμα 1.11).

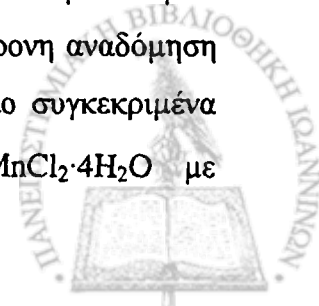
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί δύο τύποι φυλλόμορφων δομών α - NaMnO_2 και β - NaMnO_2 . Από αυτές το πρώτο έχει παρόμοια δομή με τον μπιρνεσίτη με κατιόντα νατρίου στο διαστρωματικό χώρο (Σχήμα 1.9(κ)) [Armstrong A.R. 1996, Parant J.-P. 1971]. Ανάλογη είναι και η παρουσία κατιόντων νατρίου στον διαστρωματικό χώρο των φύλλων του β - NaMnO_2 τα οποία χαρακτηρίζονται από την οδοντωτή εναλλαγή των οκταέδρων MnO_6 (Σχήμα 1.9(λ)) [Parant J.-P. 1971, Reimers J.N. 1993]. Στα υλικά αυτά δε είναι δυνατή η πλήρης υποκατάσταση του Na^+ από Li^+ και σχηματισμός LiMnO_2 [Armstrong A.R. 1996, Reimers J.N. 1993].

Σχετικά πρόσφατα αναφέρθηκε ένα ακόμα φυλλόμορφο οξειδίο του μαγγανίου, $\text{Li}_{1,09}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_2$ [Rossouw M.H. 1993], η δομή του οποίου φαίνεται στο σχήμα 1.9(γ). Πρόκειται για υλικό παρόμοιο του α - LiMnO_2 που περιγράφηκε νωρίτερα, αλλά με διαφορετική διάταξη των ιόντων λιθίου και με διαστρωματική απόσταση 0,475nm.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πρόσφατη αναφορά του Steven Suib και της ερευνητικής του ομάδας, κατά την οποία κατόρθωσαν την αυτοοργάνωση μικροπορωδών οξειδίων του μαγγανίου σε ίνες με μακροσκοπική ελικοειδή μορφή [Giraldo O. 2000]. Το μήκος των ανόργανων αυτών σπειροειδών ινών φτάνει τα 25 εκατοστά με διάμετρο της τάξης των 30μm έως και μερικά χιλιοστά του μέτρου. Πρόκειται για υλικά τα οποία συντέθηκαν σε κολλοειδείς συνθήκες παρουσία υπερμαγγανικού τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος σε μίγμα διαλυτών 2-βουτανόλης/ H_2O και μετά από κατεργασία στους 500 °C εμφανίζουν μικροπόρους μονοδιάστατης ανάπτυξης και συγκρότηση οκταέδρων MnO_6 (2×2) . Τα χαρακτηριστικά αυτά της δομής προσδίδουν στο προϊόν ιδιαίτερα υψηλή αγωγιμότητα κατά μήκος της έλικας. Η σύσταση των μικροπορωδών οξειδικών αυτών ινών του μαγγανίου είναι $\text{K}_{1,86}\text{Mn}_{4,7}^{4+}\text{Mn}_{3,3}^{3+}\text{O}_{14,57}(\text{OH})_{1,43}\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$

1.5.1 Μεσοπορώδη οξειδία του μαγγανίου

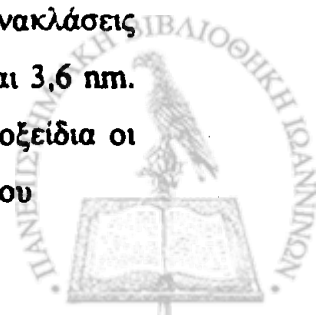
Το 1997 οι Luo και Suib αναφέρουν τη συγκρότηση οργανωμένων μεσοδόμων οξειδίων του μαγγανίου μέσω οξειδωσης ή και αναγωγής με ταυτόχρονη αναδόμηση φυλλόμορφων οξειδίων ανάλογης σύστασης [Luo T. 1997 (i)]. Πιο συγκεκριμένα κατά την οξειδωτική μέθοδο, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με



$(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3OH$ προς καταβύθιση $Mn(OH)_2$ σε μορφή πηκτής το οποίο οξειδώνεται προς MnO_x με την διοχέτευση O_2 . Μετά από ωρίμανση της πηκτής για 20 ώρες, πειράματα περίθλασης ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες, έδειξαν υλικό υψηλής οργάνωσης με διαστρωματική απόσταση των 4,6 nm η οποία εξαρτάται άμεσα από το χρόνο ωρίμανσης της πηκτής. Το υλικό αρχικά αυτοοργανώνεται φυλλόμορφα αλλά όσο ο χρόνος ωρίμανσης αυξάνει, ενισχύεται ο σχηματισμός μεσοδομής, μέχρι το όριο των 20 ωρών. Ωρίμανση πλέον των 36 ωρών μειώνει τη μεσοπορώδη οργάνωση του υλικού υπέρ της εκ νέου φυλλόμορφης πολυστρωματικής διαμόρφωσης αυτού. Δεν αναφέρεται απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού με θερμική κατεργασία ή με άλλο τρόπο ούτε μελέτη προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας και μεγέθους πόρων.

Κατά την αναγωγική μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη για την αναγωγή $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3MnO_4$ παρουσία $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3OH$. Πιο συγκεκριμένα σε 100 ml διαλύματος περιεκτικότητας 30% κ.β. $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3OH$ προστέθηκε λύς 20 g προσφάτως παρασκευασμένου $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3MnO_4$. Ακολούθησε η προσθήκη 100 ml αιθανόλης και η πηκτή που προέκυψε αφήθηκε για 5 ώρες στους 65-85 °C. Μετά από ωρίμανση για 2 ημέρες στους 65 °C το προϊόν αυτοοργανώθηκε σε μεσοδομή και πειράματα XRD σε χαμηλές γωνίες έδωσαν μία μόνο ανάκλαση που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση 5,7 nm σε αντίθεση με τα υλικά της οξειδωτικής μεθόδου. Επίσης το σύστημα φαίνεται να οργανώνεται σε μεσοπορώδη δομή μη αντιστρεπτά με αυτή τη μέθοδο, καθώς μετά από ωρίμανση πέντε ημερών δεν παρατηρείται καμία αλλοίωση της δομής. Αυτή η σταθερότητα δεν παρατηρήθηκε στα υλικά που παρασκευάστηκαν με την οξειδωτική μέθοδο. Δεν αναφέρονται δεδομένα για την ειδική επιφάνεια του υλικού.

Μια τρίτη παρασκευαστική μέθοδος αναφέρεται από τους ίδιους ερευνητές. Σύμφωνα με αυτή 10g $KMnO_4$ διαλύθηκαν σε 150 ml δις αποσταγμένου ύδατος και ακολούθως αναμίχθηκαν με διάλυμα 20 g KOH σε μικτό διαλύτη απόλυτης αιθανόλης (100 ml) και δις αποσταγμένου ύδατος (50 ml). Η καστανόχρωμη πηκτή που σχηματίστηκε αφήθηκε προς ωρίμανση στους 85 °C για 2 ημέρες. Μετά από ενδελεχή έκπλυση η υγρή πηκτή είχε τη δομή μπιρνεσίτη- K^+ . Αφού ιονανταλλάχθηκε προς μπιρνεσίτη- H^+ προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα 10-20% κ.β. διαφόρων τεταρτοταγών αμμωνιακών υδροξειδίων. Πειράματα XRD σε χαμηλές γωνίες έδωσαν δύο ανακλάσεις μπιρνεσίτη- H^+ που αντιστοιχούν σε διαστρωματικές αποστάσεις 7,3 nm και 3,6 nm. Όταν πραγματοποιήθηκε η αντίδραση με τα τεταρτοταγή αμμωνιακά υδροξείδια οι διαστρωματικές αποστάσεις αυξήθηκαν σε μέγεθος ανάλογο του μεγέθους του



Πίνακας 1.7 Κατάταξη αυλωτών και φυλλόμορφων δομών οξειδικών υλικών του μαγγανίου-ομάδες (1 × n) και (2 × n) [Feng Q. 1999]

Ορυκτό ή ένωση	Εμπειρικός τύπος	Σύστημα κρυστάλλωσης	Σταθερές πλέγματος (Å, °)	Χαρακ/τικά δομής
Πυρολουσίτης (pyrolusite)	MnO ₂	Τετραγωνικό (<i>P4₂/mnm2</i>)	a=4.39, c=2.87	(1 × 1) αυλωτή
Ραμσδελλίτης (ramsdellite)	MnO ₂	Ορθορομβικό (<i>Pbnm</i>)	a=4.53, b=9.27, c=2.87	(1 × 2) αυλωτή
Νσουτίτη (nsutite) (γ-MnO ₂)	[Mn ^{II} , Mn ^{III} , Mn ^{IV}](O,OH) ₂	Εξαγωνικό	a=9.65, c=4.43	(1 × 1) (1 × 2) σύνθετη αυλωτή
LiMn ₂ O ₄		Κυβικό (<i>Fd3m</i>)	a=8.25	(1 × 3) αυλωτή
Li _{1,09} Mn _{0,91} O ₂		Εξαγωνικό (<i>R3m</i>)	a=2.85, c=14.26	(1 × ∞) φυλλόμορφη (εύρος:4.75Å)
Βερναδίτης (vernadite) (δ-MnO ₂)	MnO ₂ H ₂ O R ₂ O,RO,R ₂ O ₃ R: Na,Ca,Co,Fe,Mn	Εξαγωνικό	a=2.86, c=4.7	(1 × ∞) φυλλόμορφη (εύρος:4.7Å)
Ομάδα (2 × n)				
Ολλανδίτη (hollandite)	(R) ₂ [Mn ₈]O ₁₆ xH ₂ O R: Ba,K,Na,NH ₄	Τετραγωνικό (<i>I4/m</i>) ή Μονοκλινικό (<i>I2/m</i>)	a=9.96, c=2.86 a=10.03, b=5.76, c=9.90, β=90.42	(2 × 2) αυλωτή
Ρομανεχίτη (romanechite)	(R) ₂ [Mn ₅]O ₁₀ xH ₂ O R: Ba,K,Na	Μονοκλινικό (<i>A2/m</i>)	a=9.84, b=2.88, c=13.85, β=92.30	(2 × 3) αυλωτή
RUB-7	(R) ₂ [Mn ₆]O ₁₂ xH ₂ O R: Rb,K,Na	Μονοκλινικό (<i>C2/m</i>)	A=14.19, b=2.85, c=24.34, β=91.29	(2 × 4) αυλωτή
Rb _{0,27} MnO ₂	(Rb) ₄ [Mn ₇]O ₁₄	Μονοκλινικό (<i>A2/m</i>)	a=15.04, b=2.89, c=14.64, β=92.4	(2 × 5) αυλωτή
Μπιρνεσίτης (birnessite)	Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ 9H ₂ O R _y MnO ₂ xH ₂ O R: μονο/δισθενές μέταλλο	Ορθορομβικό Εξαγωνικό, Μονοκλινικό, Ορθορομβικό ή τρικλινές	a=8.54, b=15.39, c=14.26	(2 × ∞) φυλλόμορφη (εύρος ~7Å)

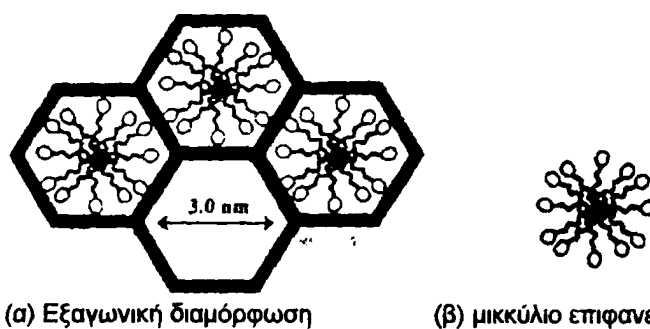


Πίνακας 1.8 Κατάταξη αυλωτών και φυλλόμορφων δομών οξειδικών υλικών του μαγγανίου-ομάδες (3 x η) και λοιπές [Feng Q. 1999]

Ορυκτό ή ένωση	Εμπειρικός τύπος	Σύστημα κρυστάλλωσης	Σταθερές πλέγματος (Å, °)	Χαρακτικά δομής
Τοντοροκίτης (tsudokite)	(R)(Mn ₆)O ₁₆ xH ₂ O R: δισθενές μέταλλο ή Na,K	Μονοκλινικό (P2/m)	A=9.76, b=2.84, c=9.55, β=94.1	(3 x 3) αυλωτή
Μπουσερίτης (busserite)	Na ₂ MnO ₂ xH ₂ O, R ₂ MnO ₂ xH ₂ O R: δισθενές μέταλλο	Εξαγωνικό	a=8.41, c=10.01	(3 x ∞) φυλλόμορφη (εύρος ~10Å)
Λιθοφερίτης (lithiophorite)	[Mn ^{III} ₂ Mn ^{IV} ₄ O ₁₂][Li ₂ Al ₄ (OH) ₁₂]	Μονοκλινικό (C2/m)	a=5.06, b=8.70, c=9.61, β=100.7	φυλλόμορφη (εύρος ~9.5Å)
Λοιπές ομάδες				
Na _{0.44} MnO ₂		Ορθορομβικό (Pbam)	a=9.10, b=26.34, c=2.82	MnO ₆ / MnO ₅ σύνθετη αυλωτή
Li _{0.44} MnO ₂		Ορθορομβικό (Pbam)	a=8.93, b=24.44, c=2.83	MnO ₆ / MnO ₅ σύνθετη αυλωτή
Ba ₆ Mn ₂₄ O ₄₈		Τετραγωνικό (I4/m)	a=18.17, c=2.824	(1 x 1) (2 x 2) σύνθετη αυλωτή
α-NaMnO ₂		Μονοκλινικό (C2/m)	a=5.63, b=2.86, c=5.77, β=112.9	Φυλλόμορφη (εύρος: 5.3Å)
α-LiMnO ₂		Μονοκλινικό (C2/m)	a=5.44, b=2.81, c=5.39, β=116.0	Φυλλόμορφη (εύρος: 4.8Å)
β-NaMnO ₂		Ορθορομβικό (Pbnm)	a=2.85, b=6.31, c=4.77	Φυλλόμορφη (εύρος: 6.31Å)
β-LiMnO ₂		Ορθορομβικό (Pbnm)	a=2.81, b=5.75, c=4.57	Φυλλόμορφη (εύρος: 5.75Å)
MOMS-1	Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄	Εξαγωνικό	a=54, c=∞	Μεσοπορώδες (Διάμετρος ~30Å)
MOMS-2	Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄	Κυβικό (Ia3d)		Μεσοπορώδες

χρησιμοποιηθέντος αμμωνιακού κατιόντος. Οι διαστρωματικές αποστάσεις ήταν ταυτόσημες με αυτές που ανέπτυξε το υλικό που παρασκευάστηκε με την μέθοδο οξείδωσης και αφού αφέθηκε να μεταβεί με ωρίμανση πλέον των 36 ωρών από τη μεσοδομή στη φυλλόμορφη αυτοοργάνωσή του. Όταν όμως ο μπιρνεσίτης- H^+ προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα 40% κ.β. $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ και ακολούθησε αντίδραση με υδροξείδιο του τετραβουτυλαμμώνιου, το αρχικά φυλλόμορφο προϊόν MnO_x , μετά από 2 ημέρες ανάδευσης αυτοοργάνωθηκε σε μεσοπορώδη δομή. Έλεγχος με πειράματα ακτίνων-Χ σε χαμηλές γωνίες έδωσε ταυτόσημα ακτινογραφήματα με το προϊόν που προέκυψε από την μέθοδο οξείδωσης. Η κυρίαρχη ανάκλαση αντιστοιχεί σε απόσταση 4.2 nm μεταξύ των τοιχωμάτων ενώ στην περιοχή 15-20° υπάρχουν πολλαπλές ευρείες ανακλάσεις μικρής έντασης. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις τα υλικά μελετήθηκαν πριν την απομάκρυνση των οργανικών επιφανειοδραστικών μορίων με τη βοήθεια των οποίων αυτοοργανώνεται η φυλλόμορφη σε μεσοπορώδη δομή. Η θερμική συμπεριφορά των υλικών δεν μελετήθηκε, ούτε αναφέρεται η συμπεριφορά και οι ιδιότητες των υλικών μετά την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού από τη μεσοδομή.

Το ίδιο έτος 1997 αναφέρεται η επιτυχής σύνθεση μεσοπορωδών οξειδίων του μαγγανίου με μικτά σθένη από τον Suib, καλούμενα MOMS [Tian Z-R. 1997] με τεχνική ανάλογη αυτής που χρησιμοποιήθηκε σε προσπάθειες σύνθεσης άλλων μεσοπορωδών μεταλλοξειδίων (παράγραφος 1.4). Έτσι ως επιφανειοδραστικό χρησιμοποιήθηκε βρωμιούχο δεκαεξάκυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο (CTAB) το οποίο συγκροτεί μικκύλια διαστάσεων στη περιοχή των μεσοπόρων (σχήμα 1.7, σχήμα 1.13), γύρω από τα οποία οργανώνεται η μεσοπορώδης δομή. Από υδατικό διάλυμα $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ με την προσθήκη NaOH καταβυθίζεται φυλλόμορφο $Mn(OH)_2$ το οποίο αναμιγνύεται υπό ανάδευση για 30 λεπτά στους 75 °C με υδατικό διάλυμα 28 % ή 10



Σχήμα 1.13 Σχηματική παράσταση της εξαγωνικής διαμόρφωσης των μεσοπορωδών οξειδικών υλικών του μαγγανίου (MOMS-1) (α) και του μικκυλίου (β)



% κ.β. σε CTAB για το υλικό MOMS-1 και MOMS-2 αντίστοιχα. Κατά την ανάμιξη με το CTAB το $Mn(OH)_2$ οξειδώθηκε ήπια από $Mn(II)$ προς $Mn(III)$ και $Mn(IV)$. Το σύστημα αφέθηκε υπό θέρμανση για 12 ώρες ώστε τα κυλινδρικά μικκύλια να αλληλεπιδράσουν με τα δομικά σωματίδια του μαγγανίου. Το ίζημα μετά από ενδεδειγμένες εκπλύσεις με ύδωρ ξηράθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τα οργανικά κατιόντα οξειδώθηκαν πλήρως καθώς το MOMS-1 ψήθηκε στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες ενώ το MOMS-2 στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και $600\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 ώρες παρουσία αέρα. Από την μελέτη με ακτίνες X ταυτοποιήθηκε η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων Mn_2O_3 και Mn_3O_4 ενώ τα ακτινογραφήματα παρέμειναν ανάλογα και μετά από έψηση στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Πειράματα ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού έδειξαν για το MOMS-1 τη συγκρότηση της δομής από οκτάεδρα MnO_6 . Σε χαμηλές γωνίες οι ανακλάσεις ακτίνων-X του άψητου υλικού αντιστοιχούν σε αποστάσεις 4.7 nm η κύρια και σε 2.7 nm μία πολύ μικρότερη, ενώ μετά την έψηση και τη λήψη του τελικού MOMS-1 οι ανακλάσεις μετατοπίζονται προς μικρότερες αποστάσεις χωρίς να αναφέρονται τιμές. Για το ίδιο υλικό, υψηλής ανάλυσης μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων (High Resolution Transmission Electron Microscopy) έδειξε εξαγωνική διευθέτηση των πόρων όμοια των υλικών MCM. Αντίστοιχα δεδομένα έδειξαν κυβική δομή για το υλικό MOMS-2. Μελέτη προσρόφησης Ag έδειξε σχετικά χαμηλές ειδικές επιφάνειες $170\text{ m}^2/\text{g}$ και $46\text{ m}^2/\text{g}$ για τα MOMS-1 και MOMS-2 αντίστοιχα. Για το πρώτο η ευρεία κατανομή πόρων του εμφάνισε μέγιστο στα ~ 3.0 nm. Σύμφωνα πάντα με τους συγγραφείς η χαμηλή ειδική επιφάνεια αποδόθηκε στο αυξημένο πάχος των τοιχωμάτων αυτών των υλικών (~ 1.7 nm) όπως υπολογίστηκε από τα πειραματικά δεδομένα (XRD, HRTEM, προσρόφηση N_2).

1.5.2 Γενική πορεία σύνθεσης πορωδών οξειδίων του μαγγανίου

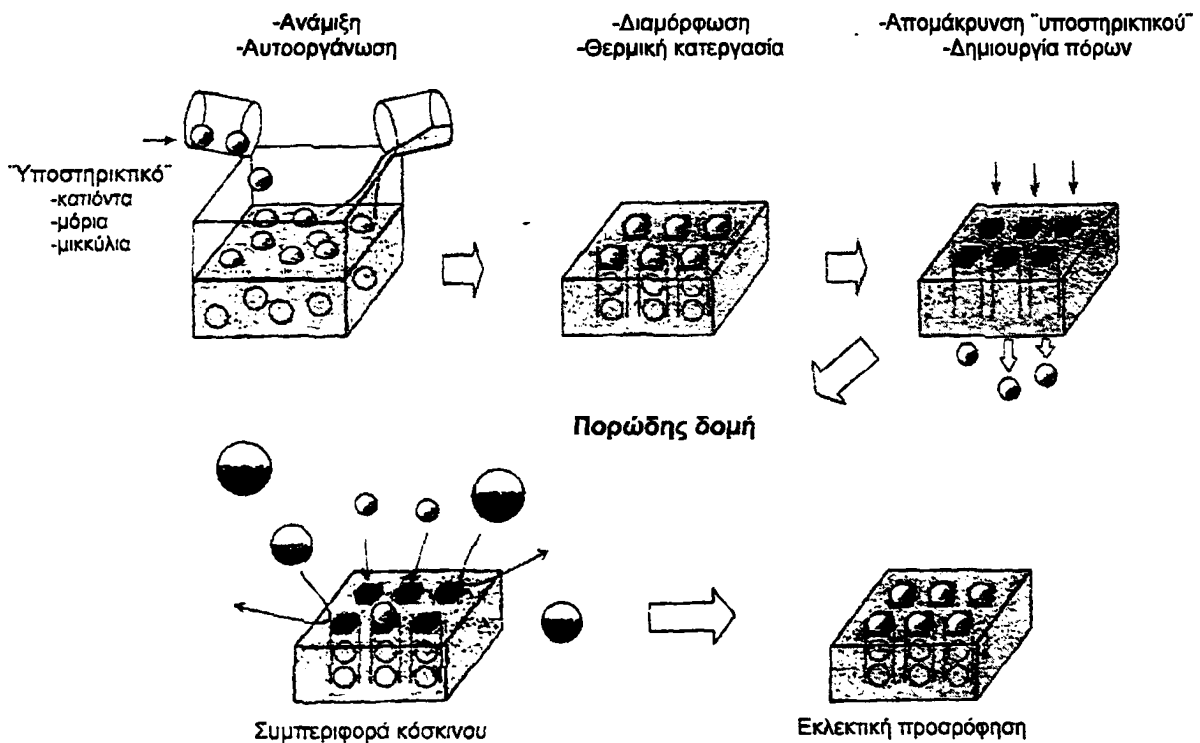
Στην πορεία σύνθεσης πορωδών οξειδίων του μαγγανίου, ως ιοντικών όσο και μοριακών κόσκινων, διακρίνονται δύο στάδια: Στο πρώτο με την βοήθεια ιόντων, μορίων ή μικκυλίων το σύστημα οργανώνεται τακτοποιώντας τις δομικές μονάδες του μαγγανίου και των άλλων πιθανών συστατικών γύρω από αυτά, έτσι ώστε κατά την απομάκρυνση τους στο δεύτερο στάδιο να δημιουργείται η πορώδης δομή, όπως παριστάνεται στο σχήμα 1.14.



Τα δύο αυτά στάδια περιγράφουν μια πληθώρα τεχνικών παρασκευής αυλωτών και φυλλόμορφων οξειδίων του μαγγανίου οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- i) Ξηρές - αντιδράσεις στερεής φάσης και μεθόδους τήγματος αλάτων.
- ii) Υγρές / μικτές ή κολλοειδείς - καταβυθίσεις, sol-gel, υδροθερμικές κατεργασίες συχνά συνδυασμένες με ήπιες χημικές αντιδράσεις.

Η μορφολογία των υλικών εξαρτώνται άμεσα από τη μέθοδο σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, οι ξηρές τεχνικές αποτελούν κατάλληλη επιλογή συμπαγών υλικών ενώ με τις υγρές και κολλοειδείς τεχνικές αναπτύσσονται πορώδεις ή φυλλόμορφες δομές με μεγαλύτερη επιτυχία. Μεταλλικά ιόντα και οργανικά μόρια είναι τα συνήθη



Σχήμα 1.14 Σχηματική παράσταση της γενικής αρχής σύνθεσης πορώδων οξειδίων του μαγγανίου και της προσροφητικής δράσης τους.

"υποστηρικτικά" μέσα γύρω από τα οποία αναπτύσσεται η δομή. Υψηλές συγκεντρώσεις τους ευνοούν την δημιουργία φύλλων ή πόρων με μεγάλο πλάτος. Στον πίνακα 1.9 φαίνονται τυπικά οξείδια του μαγγανίου και τα "υποστηρικτικά" μέσα που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη της δομής τους.



Αντιδράσεις στερεάς φάσης

Σε αυτήν την κατηγορία αντιδράσεων χρησιμοποιούνται ιόντα ως υποστηρικτικά για την ανάπτυξη της πορώδους δομής. Πηγή μαγγανίου αποτελούν ενώσεις όπως $MnCO_3$, MnO_2 , $MnOOH$, $Mn(CH_3COO)_2$ κλπ και ως πηγή κατιόντων, ενώσεις αλκαλίων M (M_2CO_3 , MOH , MNO_3 , $M(CH_3COO)$ κλπ.). Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν σπινέλια του τύπου $Li_xMn_{2-x}O_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, $n \leq 1 + x$) στη θερμοκρασιακή περιοχή των $350 - 900$ °C [Ammóundsen B. 1995, 1996, Masquelier C. 1996].

Πίνακας 1.9 Σύνθεση πορωδών οξειδίων του μαγγανίου με χρήση μέσων "υποστήριξης"

Υλικό	Υποστηρικτικό μέσο	
	Υγρές τεχνικές	Ξηρές ή μικτές τεχνικές
Πυρολουσίτης	H^+	
Ραμοδελίτης	H^+	
Σπινέλιο	Li^+	Li^+ , Mg^{2+}
$A_{0,44}MnO_2$		Na^+
A- $AMnO_2$		Na^+
B- $AMnO_2$		
Ολλανδίτης	K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+	K^+ , Ba^{2+} , Na^+
Ρομανεχίτης	Ba^{2+}	Na^+
RUB-δ	Rb^+ , K^+ , Na^+	
$Rb_{0,27}MnO_2$	Rb^+	
Μπρνεσίτης	Αλκάλια	
$Ba_9Mn_{24}O_{48}$		Ba^{2+}
Μπουσερίτης	Na^+	
Τοντοροκίτης	Mg^{2+} , δισθενές μέταλλο μετάπτωσης	
MOMS	$CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3N^+$, $[CH_2(CH_2)_2]_4N^+$	



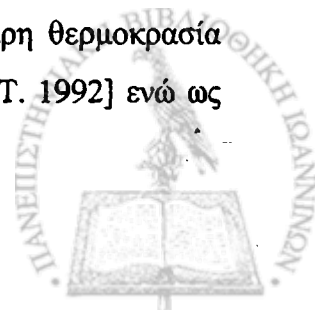
Τεχνικές τήγματος αλάτων

Πρόκειται για μία όχι ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδο η οποία όμως μπορεί να οδηγήσει σε μικροπορώδη οξειδία του μαγγανίου όπως το $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ [Boullay P. 1997]. Το υλικό αυτό παρασκευάστηκε από αντίδραση $BaCO_3$ και MnO_2 σε τηγμένο Bi_2O_3 (1270 °C) ενώ παράλληλα σχηματίστηκε $BaMnO_3$ ως πρόσμιξη. Στην περίπτωση αυτή το Ba^{2+} δρα ως "υποστηρικτικό" ιόν για τη ανάπτυξη της 2×2 πόρων.

Τεχνικές καταβύθισης

Ένας τυπικός τρόπος παρασκευής συνθετικών οξειδίων του μαγγανίου γίνεται μέσω καταβύθισης και παράλληλης, είτε οξειδωσης αλάτων $Mn(II)$, είτε αναγωγής αλάτων MnO_4^- . Τόσο η μέθοδος Giovanoli [Giovanoli R. 1970 (α), 1970(β)] όσο και οι τροποποιήσεις της έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την παρασκευή Μπρνεσίτη. Αρχικά από διάλυμα MnX_2 (X^- : Cl^- , NO_3^- κλπ.) με την επίδραση $NaOH$ καταβυθίζεται $Mn(OH)_2$. Σε δεύτερο στάδιο, το $Mn(II)$ οξειδώνεται προς $Mn(III)$ και $Mn(IV)$ με τη διοχέτευση αέρα, O_2 ή άλλου οξειδωτικού μέσου π.χ. MnO_4^- [Strobel P. 1993 (α) και (β), Luo T. 1997(β)]. Παράλληλα συγκρατείται Na^+ και H_2O στη δομή του μπρνεσίτη νατρίου που λαμβάνεται με τον τρόπο αυτό. Μπρνεσίτη άλλων στοιχείων π.χ. M : Li , K , Rb ή Cs , λαμβάνεται με χρήση διαλυμάτων των αντίστοιχων βάσεων MOH [Strobel P. 1987, 1993(α), 1993(β), Ohzuku T. 1987]. Με την προσθήκη διαλύματος $NaOH$ και H_2O_2 σε διάλυμα MnX_2 επιτυγχάνεται καταβύθιση $Mn(OH)_2$ και ταυτόχρονη οξειδωσή του. Πρόκειται για σύνθεση σε ένα στάδιο από το οποίο και εδώ, όπως παραπάνω, με κατάλληλη επιλογή βάσης MOH (M : Li , K , Rb ή Cs) λαμβάνεται ο αντίστοιχος μπρνεσίτης [Feng Q. 1995, 1997]

Οξειδία ολλανδίτη παρασκευάζονται με απευθείας οξειδωση αλάτων $Mn(II)$ [$MnSO_4$ ή $Mn(NO_3)_2$] ή με αναγωγή $AMnO_4$ σε όξινα υδατικά διαλύματα (1M H_2SO_4) παρουσία K^+ ή NH_4^+ ως "υποστηρικτικά" [$KMnO_4$ ή $KClO_3$] [DeGuzman R.N. 1994]. Ολλανδίτης NH_4^+ λαμβάνεται με τη χρήση $NH_4S_2O_8$ ως οξειδωτικού [Botkovitz P. 1993]. Επίσης είναι δυνατή η σύνθεση ολλανδίτη χωρίς "υποστηρικτικά" ιόντα με αντίδραση $Mn(NO_3)_2$ με $NaMnO_4$ ή $LiMnO_4$ [Feng Q. 1994] αλλά και οξειδωση $MnSO_4$ με O_3 . Στις περιπτώσεις αυτές, είναι απαραίτητη υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης και μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2SO_4 (4M) [Nishimura T. 1992] ενώ ως "υποστηρικτικά" ιόντα πιθανά δρούν τα H_3O^+ .



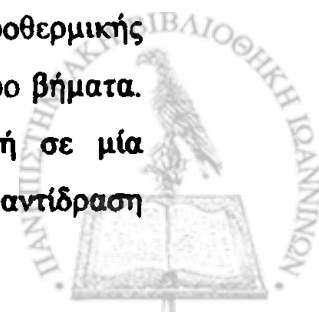
Τα μεσοπορώδη οξειδία του μαγγανίου MOMS παρασκευάστηκαν με οξειδοαναγωγική καταβύθιση με την χρήση μικκυλίων βρωμιούχου δεκαεξακυλτριμεθυλαμμωνίου (CTAB) ως "υποστηρικτικών". Με τη μερική οξειδωσή $Mn(OH)_2$ αέρα παρουσία 28% κ.β. και 10% κ.β. υδατικού διαλύματος CTAB λαμβάνονται μετά από θέρμανση τελικά μεσοπορώδη οξειδία εξαγωνικής και κυβικής αντίστοιχα διαμόρφωσης [Tian Z-R. 1997]. Επίσης η αναγωγή $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3MnO_4$ παρουσία αιθανόλης σε διάλυμα $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3OH$ οδηγεί σε μεσοδομές [Luo T. 1997 (i)].

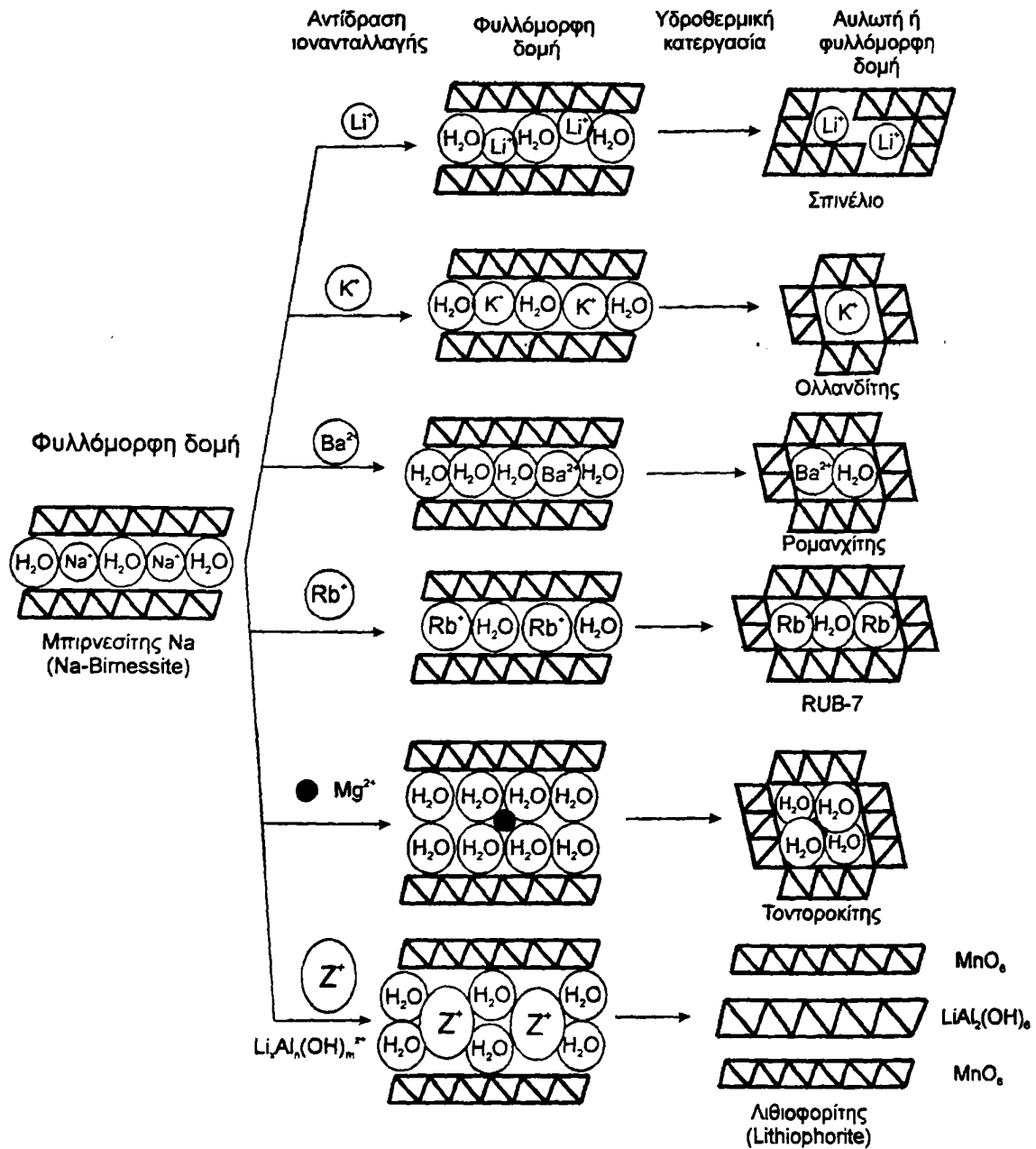
Τεχνικές Sol-Gel

Παρά το γεγονός ότι η πρώτη αναφορά για πηκτική οξειδίων του μαγγανίου γίνεται το 1915 [Witzemann E.J., 1915] μόλις πριν 10 χρόνια υιοθετείται ξανά ως μέθοδος σύνθεσης τέτοιων υλκών. Σπινέλιο $Li_xMn_2O_4$ παρασκευάστηκε με αντίδραση $Mn(CH_3COO)_2$ με $LiOH$ και θέρμανση του ιζήματος στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ [Barboux P. 1991], ενώ $Li_4Mn_5O_{12}$ με την θέρμανση ευτηκτικού μίγματος $LiOAc$ και $Mn(NO_3)_2$ στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ σε O_2 [Takada T. 1995, 1996]. Ο Bach και οι συνεργάτες του ανέφεραν με την αναγωγή αλάτων $AMnO_4$ [$A=Li, Na, K, NH_4, N(CH_3)_4$] από φουμαρικό οξύ ($C_4H_4O_4$) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το σχηματισμό πηκτής η οποία με θερμική κατεργασία λαμβάνεται το τελικό υλικό: σπινέλιο ($600\text{ }^\circ\text{C}$), $LiMnO_2$ ($1000\text{ }^\circ\text{C}$). Ενώ φυλλόμορφες δομές [α - $NaMnO_2$ ($800\text{ }^\circ\text{C}$), β - $NaMnO_2$ ($1100\text{ }^\circ\text{C}$), $KMnO_2$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$)] λαμβάνονται με την θέρμανση γελών $NaMnO_4-C_4H_4O_4$ και $KMnO_4-C_4H_4O_4$ [Bach S. 1990, 1991]. Πηκτική λαμβάνεται κατά την αντίδραση $NaMnO_4$ ή $KMnO_4$ με γλυκόζη υπό έντονη ανάδευση. Θέρμανση της πηκτής $KMnO_4$ -γλυκόζη οδηγεί σε μπιρνεσίτη ή ολλανδίτη ανάλογα με την αναλογία K/Mn [Ching S. 1997(α), 1997(β)].

Υδροθερμικές τεχνικές

Αυλωτά και φυλλόμορφα οξειδία του μαγγανίου παρασκευάζονται είτε με υδροθερμική κατεργασία είτε συνδυασμένη με ήπιες χημικές αντιδράσεις [Feng Q. 1996]. Σπινέλια και μπιρνεσίτης παρασκευάζονται με κατεργασία γ - MnO_2 σε $LiOH$ και $NaOH$ ή KOH αντίστοιχα [Feng Q. 1995, 1997], αλλά και με κατεργασία β - MnO_2 α - Mn_2O_3 σε $NaOH$ [Hirano S. 1984, Morales J. 1990]. Στην περίπτωση υδροθερμικής κατεργασίας συνδυασμένης με ήπιες χημικές αντιδράσεις, διακρίνονται δύο βήματα. Στο πρώτο βήμα αναπτύσσεται το πρόδρομο υλικό με τη εισαγωγή σε μία φυλλόμορφη, ή ανάλογη δομή, των υποστηρικτικών με μια ήπια χημική αντίδραση





Σχήμα 1.15 Τυπικές υδροθερμικές πορείες για σύνθεση πορωδών οξειδίων του μαγγανίου.

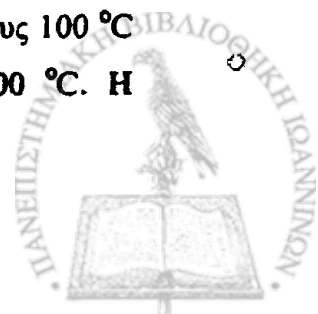
(ιονανταλλαγή). Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται υδροθερμικά η δομική μετατροπή του πρόδρομου υλικού στο τελικό αυλωτό ή ανάλογο υλικό. Πρόκειται για μεθοδολογία γνωστή από το 1950 όταν ο Wadsley ανέφερε ότι ιονανταλλαγμένος με Ba μπιρνεσίτης μετατρέπεται σε ρομανεχίτη με υδροθερμική κατεργασία [Wadsley A.D. 1950] ορμούμενος από την ανάγκη κατανόησης της γεωλογικής δημιουργίας των φυσικών οξειδίων του μαγγανίου. Πρόσφατα η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την σύνθεση ιοντικών και μοριακών κόσκινων του μαγγανίου [Shen Y.F. 1993]. Ο Suib και οι συνεργάτες του μελέτησαν συστηματικά το θέμα της επίδρασης του υποστηρικτικού στην ανάπτυξη του μικροπορώδους με αυτή την συνθετική πορεία.

Έτσι σπινέλια, ολλανδίτης, ρομανεχίτης και τοντοροκίτης λαμβάνονται με τη χρήση Li^+ , K^+ , $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ και $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ως υποστηρικτικών [Feng Q. 1996, 1998]. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή το μέγεθος των αυλωτών καναλιών εξαρτάται από το μέγεθος του υποστηρικτικού. Στο σχήμα 1.15 παρουσιάζονται συνοπτικά αντίστοιχες συνθέσεις. Τα τελικά υλικά με τις ιδιότητες των μοριακών ή ιοντικών κόσκινων λαμβάνονται μετά την κατεργασία τους σε όξινες συνθήκες για την απομάκρυνση των υποστηρικτικών ιόντων από τους πόρους. Πρόκειται είτε για απλές αντιδράσεις ιονταλλαγής είτε για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

1.6 Καταλυτικές εφαρμογές οξειδίων του μαγγανίου

Το 1968 ο Weisz μελέτησε την οξείδωση του CH_4 και του βουτανίου με τη βοήθεια ωκεάνιων οξειδίων μαγγανίου βακτηριδιακής προέλευσης (oceanic manganese nodules) αποτελούμενων κυρίως από μπρνεσσίτη και τοντοροκίτη [Weisz P.B. 1968]. Η δραστηριότητα αυτών των υλικών αποδείχτηκε ανώτερη από ένα τυπικό εμπορικό καταλύτη ($\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$) καθιστώντας έτσι σαφείς τις καλές οξειδωτικές ιδιότητες των οξειδίων του μαγγανίου και επιπρόσθετα τη δυνατότητα εφαρμογής τέτοιων, ή παρόμοιων υλικών, σε καταλυτικές διεργασίες απομάκρυνσης πτητικών οργανικών ενώσεων αλλά και ρύπων από καυσαέρια [Weisz P.B. 1968, Kirk Orthmer Encyclopedia of Chemical Technology]. Σε γενικές γραμμές, πρόκειται για υλικά τα οποία είναι δυνατό να δράσουν καταλυτικά είτε προς την πλήρη είτε την εκλεκτική-μερική οξείδωση.

Συνδυάζοντας τα οξείδια του μαγγανίου με άλλα στοιχεία μετάπτωσης λαμβάνονται δραστικά καταλυτικά υλικά κατάλληλα για την οξείδωση ενός μεγάλου φάσματος πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC - volatile organic compounds). Μάλιστα οι απαιτούμενες θερμοκρασίες είναι κατώτερες από τις αντίστοιχες καταλυτικών υλικών που περιέχουν ευγενή μέταλλα. Ο Suib μελέτησε τη δραστηριότητα τοντοροκίτη (OMS-1) και κρυπτομέλανος (cryptomelane, OMS-2) που είναι οκταεδρικά μοριακά κόσκινα (Octahedral Molecular Sieves-OMS), αλλά και του φυλλόμορφου μπρνεσσίτη (OL-1) για την πλήρη οξείδωση του βενζολίου. Το OMS-2 αποδείχτηκε το δραστικότερο για την πλήρη οξείδωση 0.9% C_6H_6 σε αέρα με ταχύτητα χώρου χρόνου 15000h^{-1} στη θερμοκρασία των $300\text{ }^\circ\text{C}$. Η αντίδραση ξεκινά από τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ με εκλεκτικότητα σε CO 35% η οποία μειώνεται σε ~10% στους $300\text{ }^\circ\text{C}$. Η



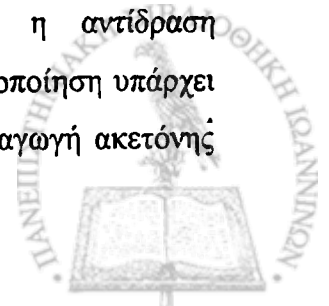
δραστηριότητα αυτή αποδόθηκε στον υδρόφοβο χαρακτήρα του OMS-2 αλλά και στην ευκολία απόδοσης οξυγόνου του πλέγματος [Luo J. 2000].

Από τον Oyama αναφέρθηκε ότι MnO_2 υποστηριγμένο σε Al_2O_3 διασπά το O_3 στους 313K με ρυθμό εξαρτώμενο μόνο από τη συγκέντρωση αυτού. Προτάθηκε επίσης ένας μηχανισμός διάσπασης του όζοντος μέσω ιονικών ενδιάμεσων υπεροξειδικής φύσης [Dhandapani B. 1995].

Ο Suib και οι συνεργάτες του εξέτασαν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα άμορφων οξειδίων του μαγγανίου (AMO) για την μετατροπή 2-προπανόλης σε ακετόνη αλλά και την καταστροφή αλογονομένων υδρογονανθράκων CH_3X (X: Cl, Br, I) [Cao H. 1994, Chen J. 1997, Lin J-C. 1996]. Τα οξείδια αυτά παρασκευάστηκαν με καταβύθιση από διάλυμα $KMnO_4$ με οξαλικό οξύ και από τον Chen [Chen J. 1997] η ειδική τους επιφάνεια αναφέρεται στα $200 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ενώ σύμφωνα με τον Cao [Cao H., 1994], ειδικές επιφάνειες βρέθηκαν από $163 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ έως $349 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ χωρίς άλλα στοιχεία για το πορώδες τους.

Από τον Chen αναφέρεται ότι η μετατροπή της 2-προπανόλης σε ακετόνη επιτυγχάνεται με εκλεκτικότητα 100% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακτινοβολήση στα 425 nm ενώ ο ρυθμός μετατροπής είναι κατά 21 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που επιτυγχάνεται με εμπορικό TiO_2 (Degussa P25) ακόμα και όταν αυτό ακτινοβοληθεί στα 350 nm. Επίσης για τα AMO οι ρυθμοί διάσπασης ανά γραμμάριο και ανά λεπτό των αλογονομένων υδρογονανθράκων CH_3X προς CO , H_2O και X_2 (X: Cl, Br, I) είναι πλέον της μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους του TiO_2 (Degussa P25). Δραστηκότερα εμφανίζονται τα AMO για την διάσπαση του CH_3Br σε σύγκριση με τα CH_3Cl και CH_3I [Chen J. 1997]. Ο Lin είχε προτείνει ότι η οξείδωση του βρωμομεθάνιου οφείλεται τόσο σε φωτοκαταλυτική όσο και σε θερμική διάσπαση, με την πρώτη διεργασία να κυριαρχεί. Επίσης πρότεινε ότι το οξυγόνο για την οξείδωση είναι είτε μοριακό είτε προέρχεται με εκρόφηση από το πλέγμα των AMO [Lin J-C. 1996].

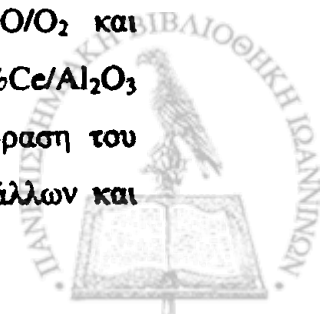
Ο Busca και οι συνεργάτες του αναφέρονται στην καταλυτική οξείδωση της 2-προπανόλης με Mn_3O_4 και υποστηριγμένο MnO_x/TiO_2 σε διάφορες αναλογίες [Gallardo-Amores J-M. 1999]. Η δραστηριότητα των μικτών οξειδίων MnO_x/TiO_2 εμφανίστηκε αισθητά κατώτερη του Mn_3O_4 με το οποίο η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 75-100 °C χαμηλότερες. Διαφοροποίηση υπάρχει και στην εκλεκτικότητα με το Mn_3O_4 έως τους 510 K για την παραγωγή ακετόνης



(85% εκλεκτικότητα), ενώ στα μίκτα οξειδία Mn-Ti αυτή ελαττώνεται σταδιακά υπέρ της παραγωγής προπένιου. Στην πρώτη περίπτωση πάνω από τους 510 K αυξάνει απότομα η εκλεκτικότητα προς CO₂ φτάνοντας το 95% στους 535 K. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται στα υλικά MnO_x/TiO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 550 K έως 625 K με 98% εκλεκτικότητα προς CO₂ [Gallardo-Amores J-M. 1999].

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκε και βρήκε εφαρμογή η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου (SCR – selective catalytic reduction) από αμμωνία, ή υδρογονάνθρακες σαν αντιρρυπαντική τεχνολογία κατά των οξειδίων του αζώτου. Από τον Moulijn μελετήθηκε η δραστηριότητα των οξειδίων MnO₂, Mn₅O₈, Mn₂O₃, Mn₃O₄ και MnO για την εκλεκτική αναγωγή του NO με NH₃, με το MnO₂ δραστικότερο ενώ το Mn₂O₃ καλύτερο σε εκλεκτικότητα προς N₂ [Karetijin F. 1994]. Ο Bliiek αναφέρει την εφαρμογή υποστηριγμένου, μη πορώδους MnO₂/Al₂O₃ (2-15% κ.β.) σε σύγκριση με εμπορικούς καταλύτες V₂O₅/TiO₂ που απαιτούν θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες των 575 K. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα υλικά MnO₂/Al₂O₃ είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (383-575 K) και η απουσία παραγωγής N₂O ως τους 575 K [Kijlstra W.S. 1996]. Από την ίδια ομάδα μελετήθηκε τόσο ο μηχανισμός μετατροπής του NO [Kijlstra W.S. 1996, 1997(α), 1997(β)] όσο και η επίδραση του O₂ στην αντίδραση [Kijlstra W.S. 1997(α), 1997(β)].

Ο Misono επισημαίνει τη σημαντική δραστηριότητα που επιδεικνύουν συνδυασμένα καταλυτικά υλικά που περιέχουν Mn₂O₃ και Ce-ZSM-5 σε μηχανικά μίγματα, στην αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής του NO από υδρογονάνθρακες. Με τη παρουσία του Mn₂O₃ επιτυγχάνεται καλή μετατροπή του NO και υψηλή εκλεκτικότητα προς N₂ κατά την αντίδραση μίγματος NO(1000ppm) / C₃H₆(500ppm) / O₂(2%). Επίσης, η παρουσία 5,7% H₂O στο μίγμα της προηγούμενης αντίδρασης, καταλυόμενης αυτή τη φορά από συνδυασμό Mn₂O₃ με Sn-ZSM-5, προκαλεί αύξηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας προς N₂ [Misono M. 1998]. Επίσης ο McCarty μετά από πειράματα θερμοπρογραμματισμένης αναγωγής και οξείδωσης πρότεινε την εισαγωγή οξειδίων του μαγγανίου (MnO_x) σε καταλυτικά υλικά ευγενών μετάλλων ως βελτιωτικά της αποθηκευτικής τους ικανότητας σε οξυγόνο [Chang, Y-F. 1996]. Τα αποτελέσματα από καταλυτικές μετρήσεις για τις αντιδράσεις NO/CO/O₂ και NO/CH₄/O₂ σε μίγματα 1%Pt-8%Mn/LaAlO₃ (~15 m²g⁻¹) με 1%Pt-10%Ce/Al₂O₃ (141 m²g⁻¹) ή 2%Pd/LaAl₁₁O₁₈ (95 m²g⁻¹) έδειξαν την εξαιρετική επίδραση του μαγγανίου στην καταλυτική δραστηριότητα. Το δε σύστημα ευγενών μετάλλων και



$MnO_x/LaAlO_3$ επιτυγχάνει παράλληλα και την μερική οξείδωση του CH_4 προς CO και H_2 υπό οξειδωτικές συνθήκες. Τα προϊόντα αυτά είναι ιδανικά για την αναγωγή των παραγόμενων NO_x στα καυσαέρια οχημάτων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο φυσικό αέριο [Chang Y-F. 1996].

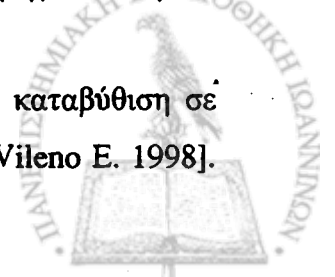
Η διάσπαση του NO , του N_2O και του NO_2 από Mn_2O_3 και Mn_3O_4 μελετήθηκε από τον Vannice [Yamashita T. 1996(α), 1996(β) 1996, 1997]. Το NO διασπάται και στα δύο υλικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε θερμοκρασίες άνω των 773 K με δραστικότερο το Mn_2O_3 [Yamashita T. 1996 (i)]. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε μετά από πειράματα TPD- O_2 στην ιδιότητα του Mn_2O_3 να αποδίδει ευκολότερα οξυγόνο πλέγματος [Yamashita T. 1997]. Μεταξύ των MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , και MnO_2 μόνο το Mn_2O_3 και το Mn_3O_4 ήταν σταθερά στις θερμοκρασίες της αντίδρασης διάσπασης του N_2O . Οι ειδικές επιφάνειες αυτών των οξειδίων μετά από θέρμανση στους 873 K, ήταν για το πρώτο της τάξης των $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και για το δεύτερο $31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Το Mn_2O_3 αποδείχτηκε το δραστικότερο από τα υλικά αυτά στους 623 K [Yamashita T. (ii) 1996].

Από τον Kursina και συνεργάτες του μελετήθηκε ο οξειδωτικός διμερισμός του CH_4 από Mn_2O_3 και Li-Mn-O (μίγμα Mn_2O_3 , $LiMn_2O_4$) προς C_2H_4 και C_2H_6 . Η παρουσία του Li καθιστά το υλικό δραστικότερο [Kursina I.A. 1998].

Η δραστικότητα μικτών οξειδίων $CuO-Mn_2O_3$ στην οξείδωση του H_2 και του CO μελετήθηκε από τον Hahn και συνεργάτες του [Buciuman F.C. 1999]. Πρόκειται για γνωστούς δραστικούς καταλύτες οξείδωσης με δομή οπκαλίτη (horcalite). Το σύστημα επέδειξε συνεργιστική καταλυτική δράση των δύο φάσεων, και το μικτό οξείδιο ήταν δραστικότερο υλικό έναντι των δύο αμιγών φάσεων ή του σπινελίου $CuMn_2O_4$ στο σχηματισμό του οποίου αποδόθηκε η απενεργοποίηση του καταλύτη. Μικτά οξείδια $CuO-MnO_x$ παρασκευασμένα με συγκαταβύθιση αποδείχτηκαν δραστικά στις αντιδράσεις αναγωγής του NO από CO και $NO/CO/O_2$. Πρόκειται για υλικά θερμασμένα στους 300 °C με ειδικές επιφάνειες που κυμαίνονται από $49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ έως $128 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ανάλογα την αναλογία Cu/Mn [Spasova I. 1999].

Το μεσοπορώδες υλικό MOMS-1 μελετήθηκε προς την οξείδωση κυκλοεξανίου και εξανίου με μετατροπή 10,2 και 7,65% αντίστοιχα. Τα προϊόντα στην πρώτη περίπτωση ήταν κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη, ενώ στη δεύτερη μίγμα των τριών ισομερών θέσης της εξανόλης (ισομερή 1-, 2-, 3-) [Tian Z-R. 1997].

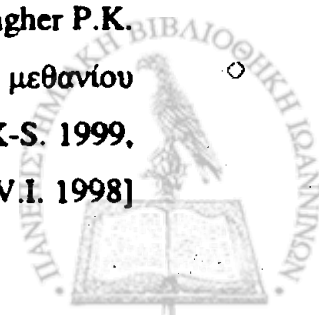
Από την ίδια ερευνητική ομάδα παρασκευάστηκε τοντοροκίτης με καταβύθιση σε πεδίο μικροκυμάτων αλλά και τοντοροκίτης με συμβατική μέθοδο [Vileno E. 1998].



Η καταλυτική δράση των δυο υλικών μελετήθηκε σε δύο αντιδράσεις: στην οξειδωτική καταλυτική μετατροπή του αιθυλοβενζολίου στους 400 °C με στοιχειομετρική ποσότητα ρεύματος 1% O₂ σε He και του βενζολίου στους 300 °C με περίσσεια αέρα. Στην περίπτωση του πρώτου υλικού επιτεύχθηκε 90% μετατροπή του αιθυλοβενζολίου με εκλεκτικότητα 3% προς στυρόλιο και 97% προς CO₂. Αντίθετα ο συμβατικά παρασκευασμένος τοντοροκίτης μετατρέπει μόλις το 15% του αρενίου (αιθυλοβενζολίου) προς στυρόλιο αλλά με εκλεκτικότητα 95% και μόνο 5% προς CO₂. Στη δεύτερη αντίδραση και τα δύο υλικά έδειξαν μετατροπή 84% του βενζολίου σε CO₂ [Vileno E. 1998]. Σε μια άλλη μελέτη, ιονανταλλαγμένα με χαλκό (II) οκταεδρικά μοριακά κόσκινα τοντοροκίτη και κρυπτομέλανος (cgyrtomelane) έδειξαν μετατροπή του ίδιου αρενίου ως 50% από τον ιονανταλλαγμένο με Cu (II) τοντοροκίτη (Cu-OMS-1) και εκλεκτικότητα 16% προς στυρόλιο [Tolentino E-N. 1999]. Τα ίδια πορώδη υλικά (Cu-OMS-1) αποδείχτηκαν δραστικά στην οξείδωση CO από αέρα στους 393 K [Shen Y.F. 1993], ενώ σε άλλη πιο εκτενή μελέτη από την ίδια ομάδα παρατηρήθηκε οξείδωση του CO στη θερμοκρασιακή περιοχή 60-100 °C με μετατροπή 89-99% [Shen Y.F. 1996].

Ο McCarty κατά τη μελέτη LaMnO₃ και La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x: 0,25 και 0,50), μεταξύ άλλων περοβσκιτικών καταλυτών για την καύση του CH₄ χρησιμοποίησε για σύγκριση καταλυτικής δραστηριότητας Mn₂O₃ το οποίο εμφανίστηκε δραστικότερο [McCarty J.G. 1990]. Σε άλλη συγκριτική μελέτη μεταξύ περοβσκιτών LaMnO₃ υποστηριγμένων σε σταθεροποιημένη με La₂O₃ αλουμίνα καθώς και σπινελίων Mn₃O₄ και Mn₃O₄-Al₂O₃ για την ίδια αντίδραση τα αποτελέσματα ήταν ανάλογα. Πιο συγκεκριμένα το υποστηριγμένο υλικό Mn₃O₄-Al₂O₃ ήταν το δραστικότερο με μικρή διαφορά από το καθαρό Mn₃O₄ ενώ τα υποστηριγμένα περοβσκιτικά υλικά επίσης υπολείπονταν με μικρή διαφορά [Agnone S. 1998].

Μια κατηγορία οξειδίων με κύριο στοιχείο το μαγγάνιο είναι και οι περοβσκίτες AMnO₃, A: δισθενές ή τρισθενές κατιόν [Galasso F.S. 1969]. Πρόκειται για μη πορώδη οξείδια τα οποία συγκροτούν όμως μια σημαντική κατηγορία καταλυτικών υλικών με εκτεταμένες εφαρμογές σαν καταλύτες σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην ετερογενή κατάλυση: Οξείδωση προπανίου [Nitadori T. 1986, 1988], οξείδωσης μεθανόλης [Nitadori T. 1988], CO [Chan K.S. 1994, Mizuno N. 1992, Gallagher P.K. 1974, 1975, Voorhoeve R.J.H. 1976], NH₃ [Wu Y. 1989], καύση του μεθανίου [Zwinkels M.F.M. 1993, Saracco G. 1999, Ciambelli P. 1999, 2000, Song K-S. 1999, Oliva C. 1999, Marti P.E. 1994(α), 1994(β)], αναγωγή του NO [Părvulescu V.I. 1998]



από CO [Mizuno N. 1992, Guilhaume N. 1997, Voorhoeve R.J.H. 1975 (α), 1975(β), Shen S-T. 1998], από C₃H₆ [Guilhaume N. 1997], από H₂ [Ferri D. 1998], από H₂ παρουσία O₂ [Costa C.N. 2001], από προπένιο παρουσία O₂ και H₂O [Menezo J.C. 1998], από μίγμα CO και H₂ [Voorhoeve R.J.H. 1973, 1975 (α) και (β).], αναγωγή του N₂O από CO [Mizuno N. 1992], απευθείας διάσπαση NO [Yokoi Y. 1998]. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται επίσης ως κάθοδοι σε στερεού ηλεκτρολύτη κελία καύσης (solid oxide fuel cells) [Yamamoto O. 1987].

Στις περισσότερες από τις παραπάνω περιπτώσεις, εκτός από αυτές στις οποίες δίνεται η ειδική επιφάνεια, τα οξειδικά υλικά του μαγγανίου που χρησιμοποιούνται είναι μη πορώδη με μικρή ειδική επιφάνεια (<10m²g⁻¹). Είναι κατ' επέκταση σημαντικό για τη καταλυτική συμπεριφορά και κατά συνέπεια για την ανάπτυξη αντίστοιχων εφαρμογών, να γίνει δυνατή η σύνθεση αντίστοιχων δομών που να περιέχουν μαγγάνιο με αυξημένες ειδικές επιφάνειες. Ένας από τους σημαντικότερους στόχους αυτής της εργασίας ήταν αυτό το σημείο.



"We are gifted with the power of imagination and by this power we can enlighten the darkness which surrounds the world of senses. Bounded and conditioned by co-operant reason, imagination becomes the mightiest instruments of the physical discoverer"

Έχουμε προικιστεί με τη δύναμη της φαντασίας, με την οποία μπορούμε να φωτίσουμε το σκοτάδι που περιβάλλει τον κόσμο των αισθήσεων. Η φαντασία καθοδηγούμενη από την κριτική σκέψη γίνεται το ισχυρότερο εργαλείο του ερευνητή"

J. Tyndall

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Παρασκευή και χαρακτηρισμός υλικών

2.1 Παρασκευή πορωδών οξειδικών υλικών με βάση το μαγγάνιο MnO_y και $A-MnO_x$ (A: Mg, Fe, Al, La, La/Ce, La/Sr, La/Sr/Ce).

Η γενική πορεία για τη σύνθεση μεσο ή/και μικροπορωδών μικτών οξειδικών στερεών που περιέχουν μαγγάνιο σε συνδυασμό με άλλα κατιόντα περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

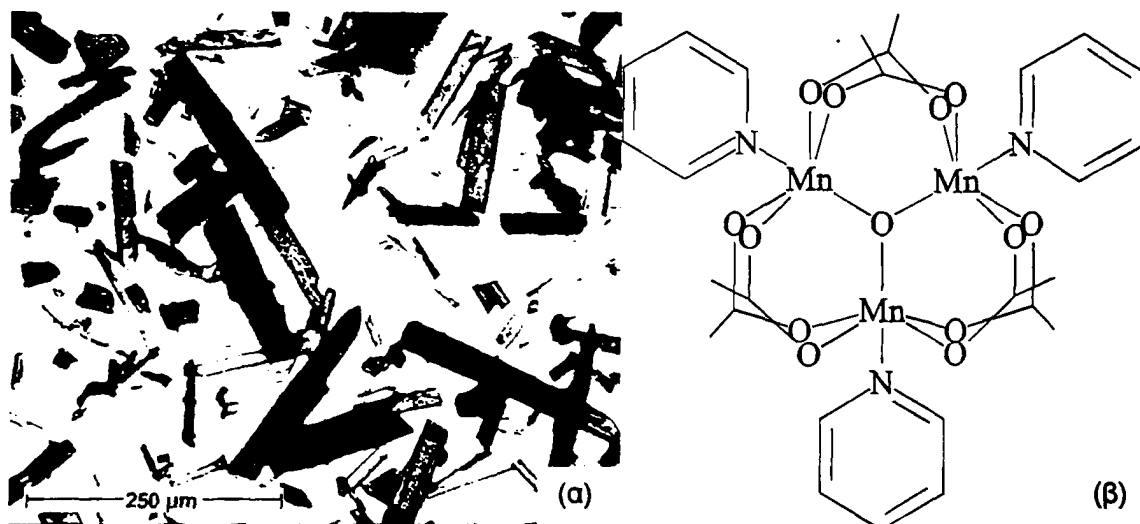
- Σύνθεση του τρυπτηνικού συμπλόκου $[Mn_3O(CH_3COO)_6(py)_3]ClO_4$
- Υδρόλυση του συμπλόκου αυτού σε υδατικά διαλύματα νιτρικών αλάτων που περιέχουν τα αντίστοιχα ετεροκατιόντα A
- Ξήρανση και θερμική κατεργασία των στερεών στους $105\text{ }^\circ\text{C}$ και $500\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα στάδια αυτά παρασκευάστηκαν υλικά με τις ακόλουθες τυπικές αναλογίες MnO_y , $MgMnO_x$, $AlMnO_x$, $FeMnO_x$, Fe_2MnO_x , $LaMnO_x$, $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_x$, $La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_x$, $La_{0.33}Sr_{0.33}Ce_{0.33}MnO_x$.



Σύνθεση συμπλόκου

Το σύμπλοκο παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Vincent J.B. 1987]. Συγκεκριμένα, 2g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.15mmol) διαλύθηκαν σε μίγμα διαλυτών που περιείχε 20ml EtOH, 3ml πυριδίνης και 12ml οξεικού οξέος. Στο διάλυμα προστέθηκε 1.14g (3.15mmol) N-nBu₄MnO₄ (tetra butyl-permanganate) το οποίο παρασκευάστηκε με ανάμιξη διαλυμάτων KMnO₄ και N-nBu₄Br. Προσθήκη 0.69g NaClO₄ προκαλεί την καταβύθιση καστανόχρωμου ιζήματος το οποίο συλλέγεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Έπειτα από ανακρυστάλλωση από ακετόνη λαμβάνονται βελλονοειδής κρύσταλλοι του συμπλόκου (Σχήμα 2.1α) του οποίου το κατιόν φαίνεται στο σχήμα 2.1β [Vincent J.B. 1987]

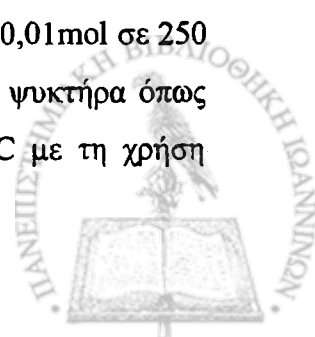


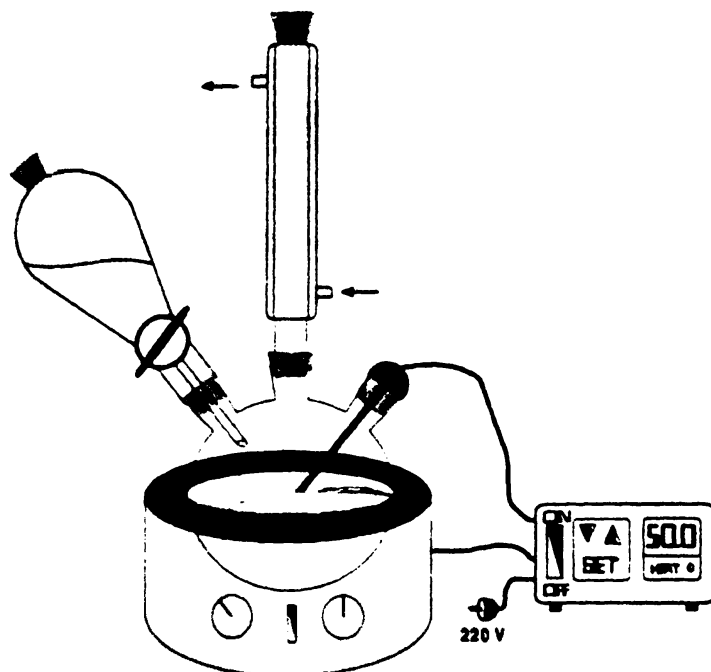
Σχήμα 2.1 α) Κρύσταλλοι του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ (φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο) β) Κατιόν του τριπυρηνικού συμπλόκου.

Υλικό MnO_y

Πρόκειται για το πρώτο υλικό της σειράς που συντέθηκε και για το οποίο διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η υδρόλυση, καθώς και το pH του διαλύματος υδρόλυσης, στις φυσικές ιδιότητες του προϊόντος.

Η διαδικασία της υδρόλυσης του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ έχει ως εξής: Διάλυμα του συμπλόκου 0,01mol σε 250 cm³ ακετόνης τοποθετήθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Το διάλυμα σταθεροποιήθηκε στους 50 °C με τη χρήση





Σχήμα 2.2 Διάταξη υδρόλυσης υπό σταθερή θερμοκρασία.

θερμοστοιχείου ακρίβειας $\pm 0,1$ °C και ακολούθησε προσθήκη 250 cm^3 απεσταγμένου ύδατος με ρυθμό προσθήκης ~ 1 στγ/sec.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας υδρόλυσης στο τελικό υλικό, ακολούθησε η παρασκευή δύο δειγμάτων στα οποία η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της διάταξης του σχήματος 2.2 στους 25 °C και με αντικατάσταση του θερμομανδύα από παγόλουτρο στους ~ 0 °C.

Επίσης προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του pH στο τελικό υλικό, ακολούθησε η παρασκευή δύο δειγμάτων στα οποία η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε στους 50 °C με χρήση αραιού υδατικού διαλύματος αφενός HNO_3 με $\text{pH} = 2,0$, αφετέρου NH_3 με $\text{pH} = 12,0$. Το απεσταγμένο νερό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την υδρόλυση του συμπλόκου στους 50 °C είχε $\text{pH} = 6,13$.

Σε όλες τις περιπτώσεις η στάγδην προσθήκη του ύδατος οδήγησε στην καταβύθιση ιζήματος μαύρου χρώματος το οποίο συλλέχθηκε με διήθηση και μετά από έκπλυση με απεσταγμένο νερό, τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο θερμοστατημένο στους 105 °C, προς ξήρανση για 24 ώρες.

Η Θερμική Ανάλυση (βλέπε παρακάτω) έδειξαν ότι στο πρόδρομο αυτό υλικό ελαττώνεται το βάρος σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 °C ενώ παραμένει σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ακολούθως ποσότητα του πρόδρομου υλικού κάθε δείγματος θερμάνθηκε στους 300 °C, 400 °C και 500 °C για 4 ώρες. Ως τελικό υλικό λαμβάνεται αυτό που θερμάνθηκε στους 500 °C. Η θέρμανση στις χαμηλότερες



θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των υλικών στις θερμοκρασίες αυτές.

Υλικά $A-MnO_x$ ($Mg-MnO_x$, $Al-MnO_x$, $Fe-MnO_x$, $Fe-MnO_x(2)$, $La-MnO_x$, $La-Sr-MnO_x$, $La-Ce-MnO_x$, $La-Sr-Ce-MnO_x$)

Η διαδικασία της υδρόλυσης του τριπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_3O(CH_3COO)_6(pyT)_3]ClO_4$ έχει ως εξής: Διάλυμα του συμπλόκου 0,01 mol σε 250 cm³ ακετόνης τοποθετήθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα (Σχήμα 2.2). Το διάλυμα σταθεροποιήθηκε στους 50 °C με τη χρήση θερμοστοιχείου ακρίβειας $\pm 0,1$ °C και ακολούθησε προσθήκη 250 cm³ υδατικού διαλύματος νιτρικών αλάτων των αντίστοιχων κατιόντων με ρυθμό προσθήκης ~ 1 στγ/sec. Η προσθήκη του διαλύματος οδήγησε στην καταβύθιση ιζήματος το οποίο συλλέχθηκε με διήθηση και μετά από εκπλύσεις με ύδωρ τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο θερμοστατημένο στους 105 °C, προς ξήρανση για 24 ώρες. Στο πίνακα 2.1 φαίνονται τα υλικά που παρασκευάστηκαν με αυτή τη διαδικασία.

Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του διαλύματος οδήγησε στην καταβύθιση ιζήματος το οποίο συλλέχθηκε με διήθηση και μετά από εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο θερμοστατημένο στους 105 °C, προς ξήρανση για 24 ώρες.

Πίνακας 2.1 Υλικά που παρασκευάστηκαν.

Υλικά	Τυπική αναλογία κατιόντων
$Mg-MnO_x$	Mg : Mn = 2
$Al-MnO_x$	Al : Mn = 2
$Fe-MnO_x$	Fe : Mn = 1
$Fe-MnO_x(2)$	Fe : Mn = 2
$La-MnO_x$	La : Mn = 1
$La-Ce-MnO_x$	La : Ce : Mn = 0,5 : 0,5 : 1
$La-Sr-MnO_x$	La : Sr : Mn = 0,5 : 0,5 : 1
$La-Sr-Ce-MnO_x$	La : Ce : Sr : Mn = 0,33 : 0,33 : 0,33 : 1

Θερμικές μελέτες έδειξαν ότι στο πρόδρομο αυτό υλικό ελαττώνεται το βάρος σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 °C ενώ παραμένει σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ακολούθως ποσότητα του πρόδρομου υλικού κάθε δείγματος θερμάνθηκε στους 300 °C, 400 °C και 500 °C για 4 ώρες. Σε κάθε θερμοκρασία

πραγματοποιήθηκε μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των παρασκευασθέντων υλικών τα οποία φαίνονται στον πίνακα 2.1. Στον πίνακα αυτό η τυπική αναλογία των κατιόντων εκτός του Μπ αντιστοιχεί στην χρησιμοποιούμενη ποσότητα ότο λουτρό υδρόλυσης και δεν αντιστοιχεί σε ταυτόσημη στοιχειομετρία του τελικού υλικού.

2.2 Θερμική ανάλυση πρόδρομων υλικών

Ο όρος θερμική ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μια ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός στερεού ή των προϊόντων της διάσπασής αυτού, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, $\beta = dT/dt$.

Μεταξύ του μεγάλου αριθμού τεχνικών θερμικής ανάλυσης οι πιο σημαντικές και συχνά εφαρμοζόμενες είναι:

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

Παρόμοια τεχνική με τη Διαφορική Θερμική Ανάλυση είναι η Διαφορική Θερμιδομετρική Σάρωση (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*). Σε αυτή τη μέθοδο τόσο το δείγμα όσο και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό.

Έτσι στην περίπτωση που στο δείγμα λαμβάνει χώρα μια θερμική μεταβολή, προστίθεται ή αφαιρείται ενέργεια από αυτό ή το υλικό αναφοράς ώστε και τα δύο να εξακολουθήσουν να έχουν την ίδια θερμοκρασία. Αφού η ενέργεια που προστίθεται ή αφαιρείται από το δείγμα είναι ισοδύναμη με την ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται από την εξωτερική τροφοδοσία, η καταγραφή της τελευταίας εκφράζει την θερμιδομετρική μέτρηση της ενέργειας που συνοδεύει τη μεταβολή.

Η Θερμοβαρυτομετρία (*Thermogravimetry, TG*), κατά την οποία παρακολουθείται το



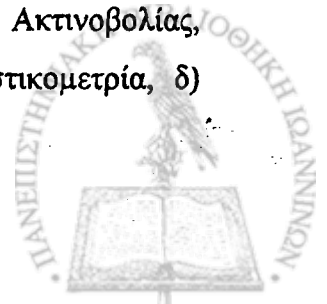
βάρος του δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία. Οι καμπύλες TG είναι χαρακτηριστικές για μια συγκεκριμένη ουσία ή για ένα σύστημα ουσιών εξαιτίας της μοναδικής αλληλουχίας των φυσικοχημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Μεταβολές βάρους μπορεί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

Η *Παράγωγος Θερμοβαρνομετρία (Differential Thermogravimetry, DTG)*, συνήθως χρησιμοποιείται ώστε να διευκρινιστούν καλύτερα τα στάδια απώλειας βάρους ή και για να διαχωριστούν επικαλυπτόμενα στάδια.

Άλλες σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι: Η *Θερμοοπτικομετρία (Thermooptometry)* με την οποία εννοούμε μία ομάδα τεχνικών στις οποίες μελετούνται οι οπτικές ιδιότητες του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως η *Θερμομικροσκοπία (Thermomicroscopy* - άμεση παρατήρηση του δείγματος μέσω μικροσκοπίου), *Θερμοφασματοσκοπία (Thermospectrometry* - με παρατήρηση ακτινοβολίας συγκεκριμένων μηκών κύματος), *Θερμοδιαθλασιμετρία (Thermorefractometry* - παρατήρηση του δείκτη διάθλασης, *Θερμοφωταύγεια (Thermoluminescence* - παρατήρηση του εκπεμπόμενου φωτός).

Μια άλλη ενδιαφέρουσα θερμική μέθοδος είναι η *Θερμοδιαστολομετρία* η οποία ασχολείται με τη διαστολή και τη συστολή ενός στερεού δείγματος, το οποίο επηρεάζεται από αμελητέες δυνάμεις. Μεγάλο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει και η περίπτωση στην οποία μελετάται η διαστολή και η συστολή ενός στερεού στην περίπτωση που επιδρούν στο στερεό ισχυρές δυνάμεις, όπως δυνάμεις διάτμησης ή συμπίεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Εναλλακτικά, μπορεί να ασκηθούν και διατμητικές δυνάμεις ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στη συστολή και τη διαστολή του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όλες αυτές οι τεχνικές ανήκουν στην κατηγορία της *Θερμομηχανικής Ανάλυσης (Thermomechanical Analysis, TMA)* η οποία είναι η πιο ευαίσθητη θερμική αναλυτική τεχνική για την ανίχνευση μεταβολών που αφορούν κινήσεις πολυμερών ή αλυσίδες αυτών.

Πιο σπάνια χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι: α) Ανάλυση Θερμικής Ακτινοβολίας, β) Θερμομαγνητομετρία, γ) Θερμοχημικομετρία και Θερμοακουστικομετρία, δ) Θερμομετρική τιτλοδότηση.



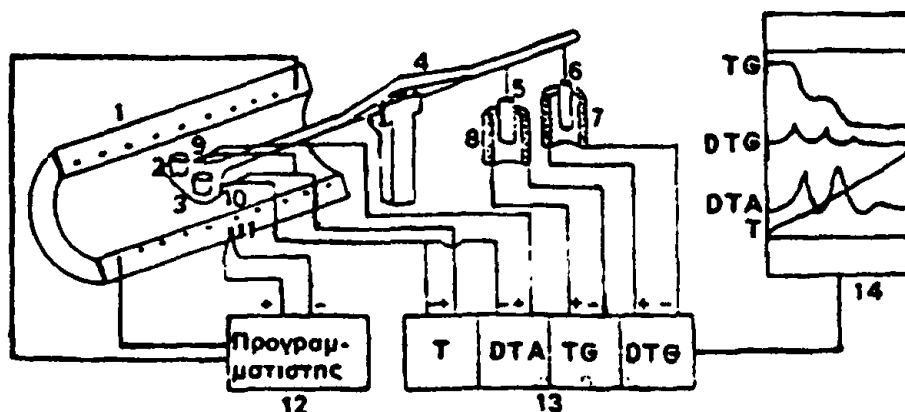
Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης είναι πολλοί από τους οποίους οι σπουδαιότεροι είναι ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης, ο τρόπος μέτρησης της θερμοκρασίας και το είδος των θερμοζεύγων, το σχήμα και το υλικό των χώνευτηρίων αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος, το χρησιμοποιούμενο αδρανές υλικό, η ατμόσφαιρα πάνω από το δείγμα και ο τρόπος προετοιμασίας του δείγματος.

Τα πρόδρομα υλικά τα οποία προέκυψαν μετά την υδρόλυση του τριτυρηνικού συμπλόκου και την ξήρανση στους 105 °C, μελετήθηκαν σε διάταξη θερμικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική τους κατεργασία.

2.2.1 Πειραματικό μέρος θερμικής ανάλυσης

Τα πειράματα θερμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή της Chyo Balance Corporation μοντέλο TRDA₃H με κάρτα συλλογής δεδομένων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, με ταυτόχρονη καταγραφή της θερμοκρασίας (T), του βάρους (θερμικής βαρυτομετρίας-TG), της διαφορικής μεταβολής βάρους (διαφορική βαρυτομετρία-DTG) και της θερμικής ανάλυσης (DTA). Στο σχήμα 2.4 φαίνεται η αρχή λειτουργίας του παραγωγράφου της πειραματικής διάταξης της θερμικής ανάλυσης.

Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 50 mg πρόδρομου υλικού σε καψάκι από πλατίνα. Ως πρότυπο υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε α-Al₂O₃. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ροή αέρα 40 cm³/min με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 °C/min.



Σχήμα 2.3 Αρχή λειτουργίας παραγωγράφου της Chyo Balance Corporation TRDA₃-H με ταυτόχρονη καταγραφή των καμπυλών TA - TG - DTA - DTG. 1-Φούρνος, 2-Δείγμα, 3- Δείγμα αναφοράς, 4-Ζυγός, 5-Ράβδος σιδήρου, 6-Μαγνήτης, 7- και 8- Πηνία, 9-, 10- και 11- Θερμοζεύγη, 12- Θερμοπρογραμματιστής, 13-Ενισχυτής και 14- Σύστημα καταγραφής.

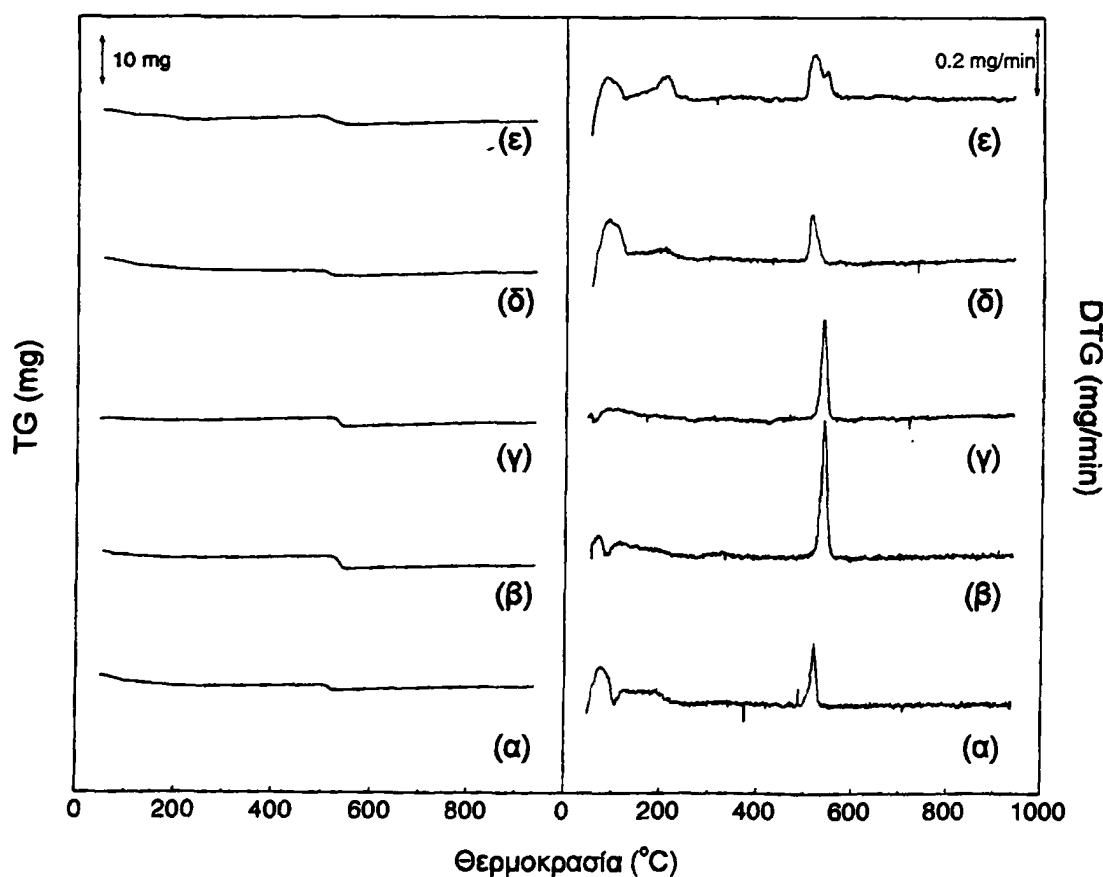


2.2.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση θερμικής μελέτης των υλικών

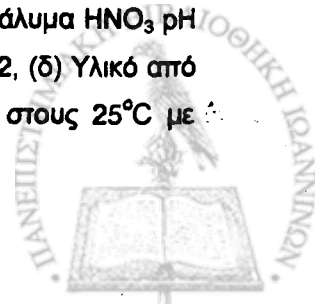
Τα παραγωγογραφήματα που καταγράφηκαν φαίνονται στα σχήματα 2.4, 2.5, 2.6 και 2.7.

Δείγματα πρόδρομων υλικών MnO_y

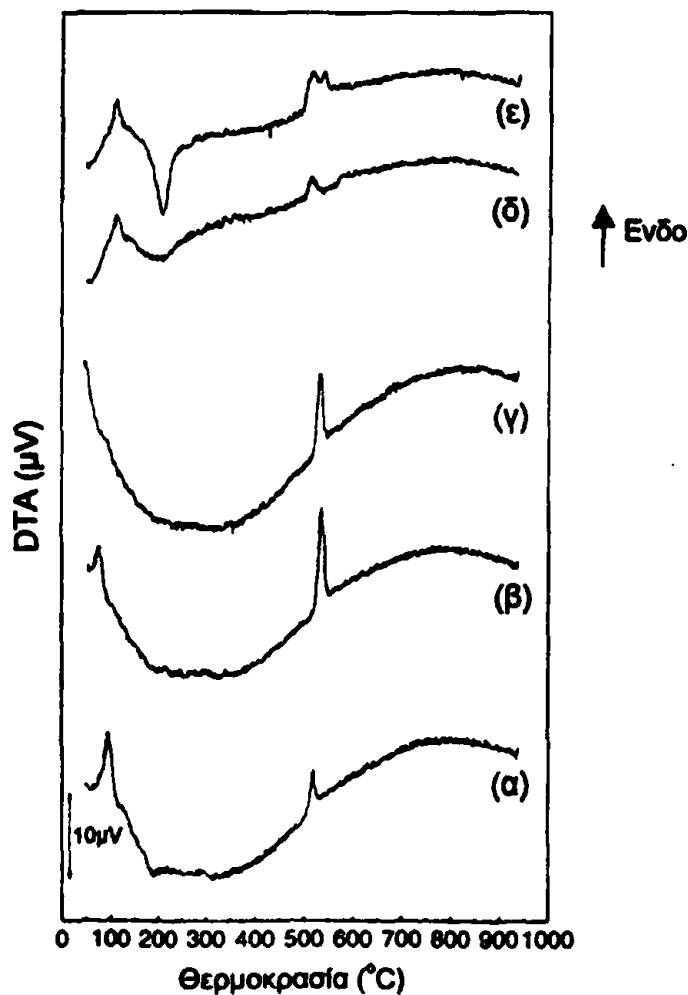
Από τις καμπύλες TG-DTG και DTA, που ελήφθησαν για το πρόδρομο υλικό MnO_y (σχήμα 2.4 και 2.5) το οποίο παρασκευάστηκε με διάφορους τρόπους, παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας μάζας τα οποία συνοδεύονται αντίστοιχα με τρία θερμικά φαινόμενα. Η συνολική απώλεια βάρους σε όλα τα δείγματα είναι περιορισμένη και της τάξης του $\sim 7\%$. Στο πρώτο στάδιο που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C , συμβαίνει απώλεια βάρους των υλικών συνοδευόμενη από ενδόθερμο φαινόμενο. Η απώλεια αυτή αποδίδεται σε απομάκρυνση υγρασίας φυσιοροφημένης από τα υλικά. Στη συνέχεια η καμπύλη TG εμφανίζει μια νέα απώλεια βάρους, όπως επίσης φαίνεται και από τις ευρείες κορυφές στις καμπύλες



Σχήμα 2.4 Θερμογραφήματα θερμικής βαρυτομετρίας (TG) και διαφορικής θερμικής βαρυτομετρίας (DTG) των πρόδρομων υλικών MnO_y . (α) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με απεσταγμένο νερό, (β) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με υδατικό διάλυμα HNO_3 pH = 2, (γ) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με υδατικό διάλυμα NH_3 pH = 12, (δ) Υλικό από υδρόλυση στους 0°C με απεσταγμένο νερό, (ε) Υλικό από υδρόλυση στους 25°C με απεσταγμένο νερό.



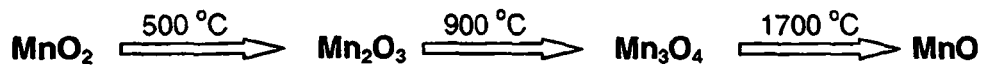
DTG, που αποδίδεται σε ένα νέο φαινόμενο, ηπιότερο, μεταξύ των 100 °C και ~230 °C. Πρόκειται για ασθενές φαινόμενο το οποίο όμως είναι εντονότερο στην περίπτωση του υλικού που παρασκευάστηκε με υδρόλυση στους 25 °C (Σχήμα 2.4ε) και είναι εξώθερμο. Κατά την παρασκευή των υλικών και μετά την υδρολυτική διάσπαση του τριπυρηνικού συμπλόκου ακολουθεί έκπλυση του ιζήματος ώστε να απομακρυνθούν τα προϊόντα της υδρόλυσης (πυριδίνη, CH_3COOH , ClO_4^-). Όλα αυτά τα προϊόντα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Σκορδίλης Κ. 1994], παρουσία αέρα διασπώνται εξώθερμα σε αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών, τα δε ClO_4^- διασπώνται εκρηκτικά. Το φαινόμενο που παρατηρείται στην περίπτωση αυτού του υλικού αποδίδεται στη διάσπαση τέτοιων υπολειμμάτων της υδρόλυσης τα οποία έχουν παραμείνει ροφημένα στο ίζημα και δεν απομακρύνθηκαν κατά την έκπλυση αυτού με απεσταγμένο νερό.



Σχήμα 2.5 Θερμογραφήματα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) των πρόδρομων υλικών MnO_2 . (α) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με απεσταγμένο νερό, (β) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με υδατικό διάλυμα HNO_3 pH = 2, (γ) Υλικό από υδρόλυση στους 50°C με υδατικό διάλυμα NH_3 pH = 12, (δ) Υλικό από υδρόλυση στους 0°C με απεσταγμένο νερό, (ε) Υλικό από υδρόλυση στους 25°C με απεσταγμένο νερό.



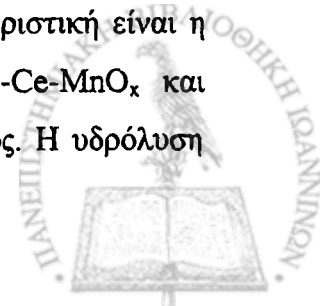
Το τρίτο φαινόμενο παρατηρείται σε όλα τα υλικά με μικρές διακυμάνσεις του στενού θερμοκρασιακού του εύρους. Πρόκειται για μείωση βάρους η οποία πραγματοποιείται ενδόθερμα στους 500 °C – 530 °C. Είναι γνωστό [Paulsen J.M 1999, Stobbe E.R. 1999] ότι παρουσία αέρα πραγματοποιείται η παρακάτω σειρά μετατροπών κατά την σταδιακή αναγωγή του Mn(IV) σε Mn(II):



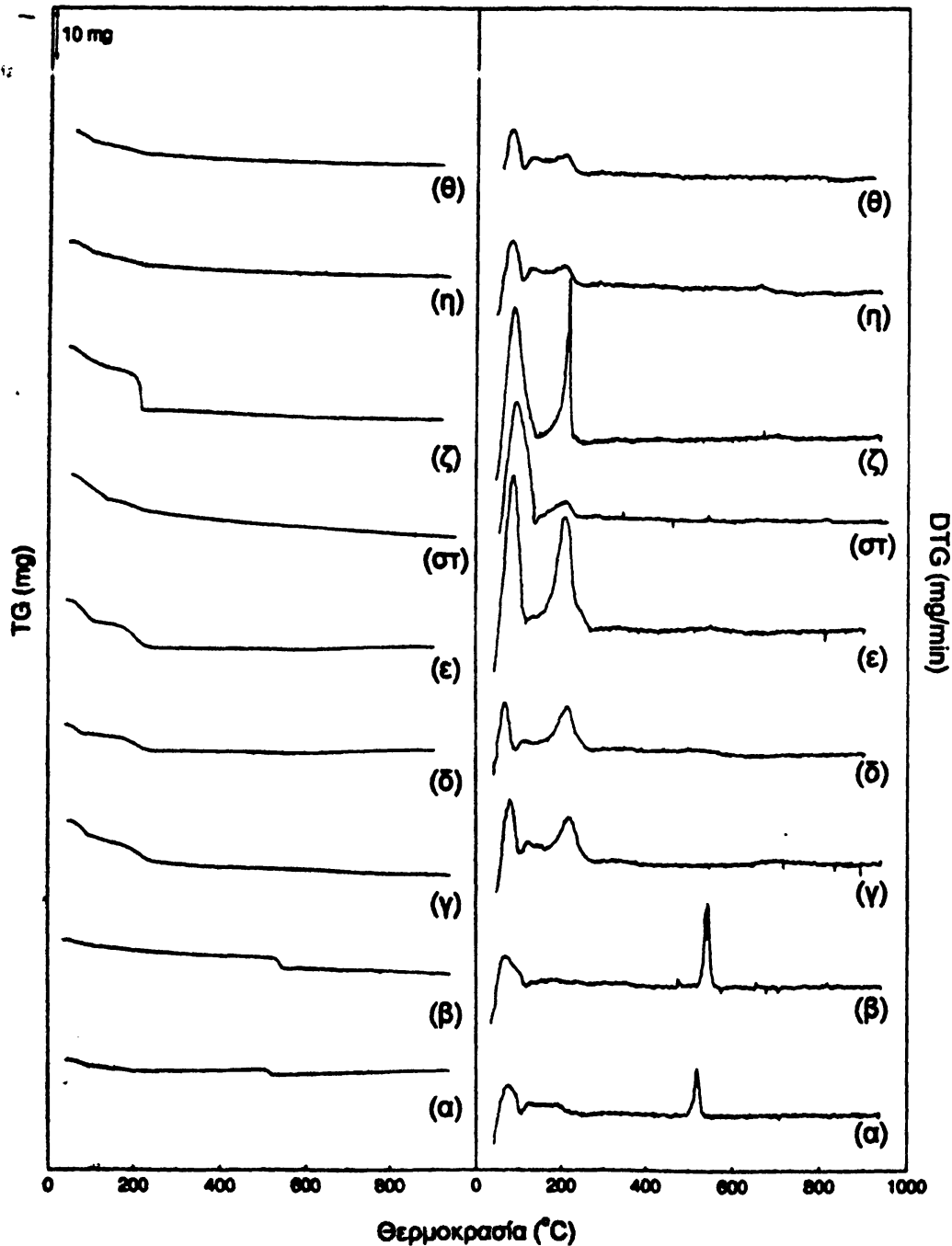
Στο πρώτο στάδιο αυτής της σειράς των αλλαγών φάσης του μαγγανίου πραγματοποιείται απώλεια κατά $\frac{1}{2}\text{O}_2$ mol ανά mol οξειδίου MnO_2 . Αυτή η αναγωγή του $\gamma\text{-MnO}_2$ προς Mn_2O_3 παρατηρείται και στα δεδομένα των ακτίνων X (Πίνακας 2.2, Σχήμα 2.9). Το τρίτο θερμικό φαινόμενο αποδίδεται λοιπόν σε αυτή την αναγωγή του υλικού από MnO_2 σε Mn_2O_3 . Η αντίστοιχη απώλεια μάζας είναι ~9% ενώ στην περίπτωση των πειραμάτων TG φθάνει μόνο το 5-6% γεγονός που οφείλεται στο γεγονός ότι όλη η μάζα του δείγματος δεν έχει τη δομή του MnO_2 αλλά υπάρχουν άλλες φάσεις ή άμορφη δομή.

Δείγματα πρόδρομων υλικών A-MnO_x (Al-MnO_x, La-MnO_x, Fe-MnO_x, Fe-MnO_x(2), Mg-MnO_x, La-Sr-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x)

Οι καμπύλες TG-DTG και DTA, που ελήφθησαν για τα πρόδρομα υλικά A-MnO_x τα οποία παρασκευάστηκαν με υδρόλυση του συμπλόκου παρουσία νιτρικών αλάτων των αντίστοιχων ιόντων, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.1, φαίνονται στα σχήματα 2.6 και 2.7. Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται το υλικό MnO_y που παρασκευάστηκε με υδρόλυση στην ίδια θερμοκρασία (50 °C) (σχήμα 2.6α και 2.7α). Η παρουσία των ιόντων στα υλικά τροποποιεί τη συμπεριφορά τους στα πειράματα θερμικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι μέχρι τους ~230 °C τα υλικά συμπεριφέρονται παρόμοια με το υλικό που περιέχει μόνο Mn (Σχήμα 2.6α και 2.7α). Μέχρι τους 100 °C απομακρύνεται ενδόθερμα από τα υλικά η φυσιοροφημένη υγρασία, ενώ ακολουθεί και ολοκληρώνεται στους ~230 °C η εξώθερμη διάσπαση των υπολειμμάτων της υδρόλυσης. Σε αντίθεση με τα δείγματα που περιέχουν μόνο Mn, σε όλα τα υλικά που περιέχουν και άλλα ιόντα, τόσο η απώλεια μάζας όσο και το θερμικό περιεχόμενο αυτού του σταδίου είναι εντονότερα. Χαρακτηριστική είναι η εκρηκτική διάσπαση που παρατηρείται στο πρόδρομο υλικό La-Ce-MnO_x και αποδίδεται στην μη ικανοποιητική έκπλυση του αντίστοιχου ιζήματος. Η υδρόλυση



του συμπλόκου παρουσία ιόντων οδηγεί σε υλικά που, σε αντίθεση με το δείγμα που περιέχει μόνο Mn, σε θερμοκρασίες άνω των 230 °C δεν εμφανίζουν το χαρακτηριστικό βήμα που αποδόθηκε στη μετατροπή από MnO_2 σε Mn_2O_3 . Το μόνο υλικό που συμπεριφέρεται έτσι είναι το $Mg-MnO_x$.

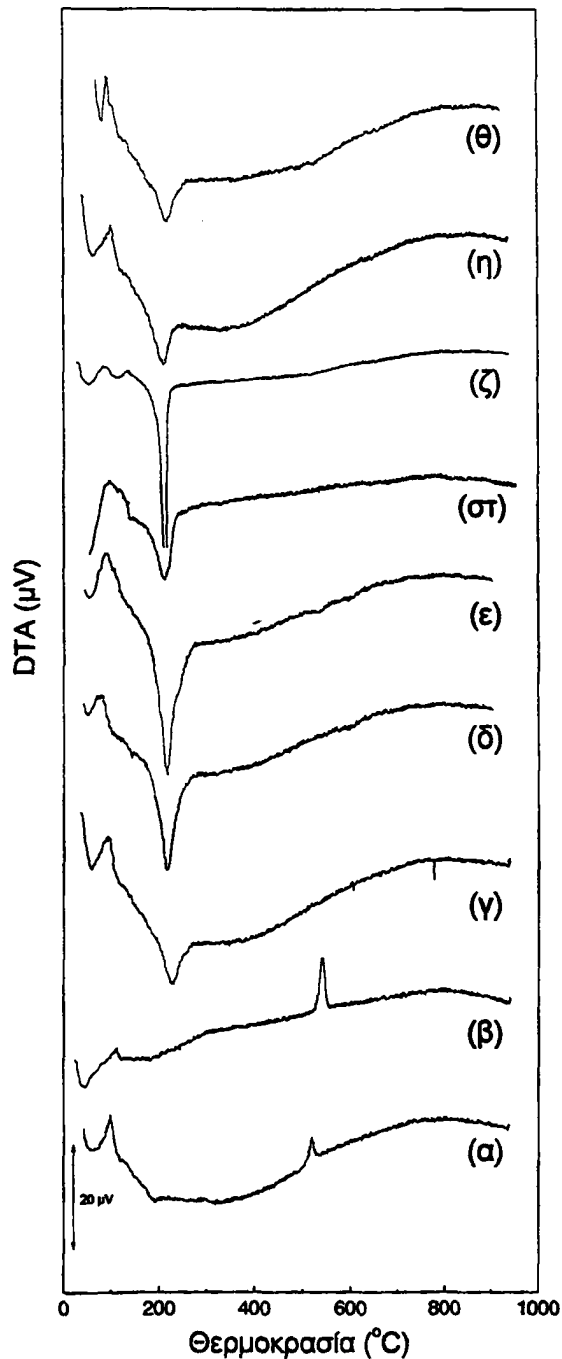


Σχήμα 2.6 Θερμογραφήματα θερμικής βαρυτομετρίας (TG) και διαφορικής θερμικής βαρυτομετρίας (DTG) των πρόδρομων υλικών A-MnO_x. (α) Υλικό MnO_x, από υδρόλυση στους 50°C με απεσταγμένο νερό, (β) Mg-MnO_x, (γ) Al-MnO_x, (δ) Fe-MnO_x, (ε) Fe-MnO_x(2), (στ) La-MnO_x, (ζ) La-Ce-MnO_x, (η) La-Sr-MnO_x, (θ) La-Sr-Ce-MnO_x.



Όλα τα υπόλοιπα δεν εκδηλώνουν κάποια σχετική μεταβολή. Σε όλα όμως τα υλικά παρατηρείται μια πολύ αργή απώλεια μάζας μέχρι τους 900 °C, της τάξης του 3,0-3,5 % και 9 % για το La-MnO_x.

Σε αντίθεση το υλικό Mg-MnO_x εμφανίζει όμοια συμπεριφορά με το υλικό του αμιγούς Mn με την εμφάνιση του ενδόθερμου φαινομένου στους 500 °C.



Σχήμα 2.7 Θερμογραφήματα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) ων πρόδρομων υλικών A-MnO_x. (α) Υλικό MnO_γ, από υδρόλυση στους 50°C με απεσταγμένο νερό, (β) Mg-MnO_x, (γ) Al-MnO_x, (δ) Fe-MnO_x, (ε) Fe-MnO_x(2), (στ) La-MnO_x, (ζ) La-Ce-MnO_x, (η) La-Sr-MnO_x, (θ) La-Sr-Ce-MnO_x.



Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αναγωγή της φάσης MnO_2 σε Mn_2O_3 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ακτίνων-Χ, στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ έχει εξαφανιστεί η φάση του MnO_2 που ανιχνεύεται στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ και $400\text{ }^\circ\text{C}$ και υπάρχει μόνο Mn_2O_3 .

Επισημαίνουμε ότι η ολική απώλεια βάρους για αυτή τη σειρά των υλικών είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στα αμιγή υλικά του Mn (στα οποία η ολική απώλεια μάζας ήταν $\sim 7\%$) και αγγίζει το 27% για το πρόδρομο υλικό $La-Ce-MnO_x$.

Η παρουσία ετεροϊόντων A έχει, λοιπόν, σημαντική επίδραση στη θερμική συμπεριφορά των υλικών αλλά, όπως θα φανεί στη συνέχεια και σε άλλες ιδιότητες τους.

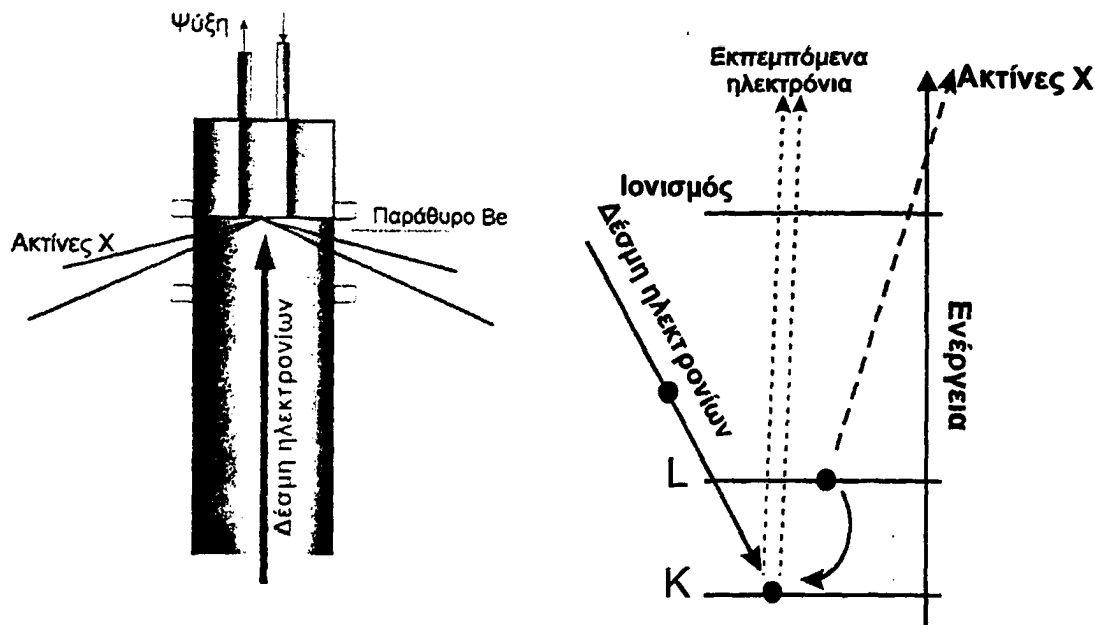
2.3 Πειράματα περίθλασης ακτίνων Χ σε δείγματα σκόνης

Οι ακτίνες-Χ (Röntgen 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \approx 10^{-10}\text{ m}$ και παράγονται με τον βομβαρδισμό ενός μετάλλου από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Σχήμα 2.8). Η επιβράδυνση της δέσμης κατά τη συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας καλούμενο *Bremsstrahlung*¹ στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας. Εάν η ηλεκτρονιακή θέση που πληρώνεται είναι στη K στοιβάδα ($n=1$) οι ακτίνες Χ καλούνται K-ακτινοβολία. Παρόμοια, για μεταπτώσεις στην L ($n=2$) και M ($n=3$) στοιβάδα, έχουμε L και M ακτινοβολία αντίστοιχα (Σχήμα 2.8).

Το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Καθώς η δέσμη των ακτίνων-Χ προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο στρώμα της κρυσταλλικής επιφάνειας, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο στρώμα, ένα μικρότερο μέρος σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο τρίτο στρώμα κ.ο.κ. Τέλος ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από

¹ Στο Γερμανικό *Bremsstrahlung*: επιβράδυνση *Strahlung*: εκπομπή.



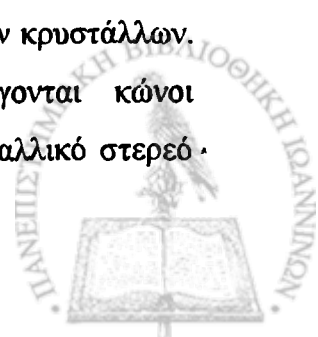


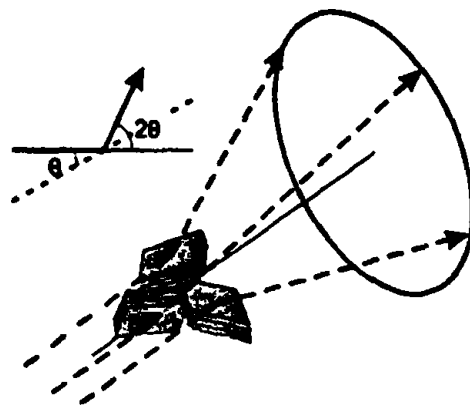
Σχήμα 2.8 Παραγωγή ακτίνων Χ και η βασική αρχή εκπομπής τους

τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες-Χ έχουν μία ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δε συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής. Η απαίτηση για συμβολή εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή και ως νόμος του Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση, θ η γωνία πρόσπτωσης και n μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Συνήθως δεν είναι διαθέσιμοι μεγάλοι κρύσταλλοι ενός υλικού με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται το δείγμα με μορφή σκόνης σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Peter Debye και Paul Scherrer. Βασικές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής είναι (i) η χρήση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ και (ii) η χρήση δείγματος σωματιδίων με μεγάλο αριθμό κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού το οποίο περιστρέφεται προκειμένου να εξασφαλίζεται η τυχαία διεύθυνση των κρυστάλλων. Έτσι καθώς το περιστρεφόμενο δείγμα ακτινοβολείται παράγονται κώνοι ανακλώμενων ακτίνων Χ, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό (Σχήμα 2.9).





Σχήμα 2.θ Περίθλαση ακτίνων Χ από τρεις τυχαία διευθετημένους κρυσταλλίτες κατά τη μέθοδο Debye - Scherrer

2.3.1 Πειραματικό μέρος χαρακτηρισμού με περίθλαση ακτίνων-Χ σε δείγματα σκόνης

Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων υλικών σε μορφή σκόνης για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με ακτίνες-Χ στην περιοχή $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε συσκευή SIEMENS Diffract 500, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Το σύστημα περιλαμβάνει λάμπα PW 2253, γωνιόμετρο PW 1050 και αναλογικό ανιχνευτή PW 1965/50. Ο έλεγχος του γωνιόμετρου έγινε με πρότυπο δείγμα Si. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καρτών ASTM (American Standards for Testing Materials).

2.3.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση πειραμάτων περίθλαση ακτίνων-Χ σε δείγματα σκόνης

Πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν για όλα τα παρασκευασθέντα υλικά που φαίνονται στον πίνακα 2.1. Το υλικό MnO_y παρασκευάστηκε με υδρόλυση του συμπλόκου στους 50°C με απεσταγμένο νερό ενώ τα υπόλοιπα υλικά με υδρόλυση παρουσία κατιόντος/ων Α. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στις περιπτώσεις των κρυσταλλικών υλικών. Τα υλικά Al-MnO_x , La-MnO_x , La-Ce-MnO_x , La-Sr-MnO_x , La-Ce-Sr-MnO_x , παραμένουν άμορφα μετά την έγνηση στους 500°C . Σε αντίθεση τα υλικά MnO_y , Mg-MnO_x , Fe-MnO_x , και $\text{Fe-MnO}_x(2)$, εμφανίζουν κρυσταλλικές ανακλάσεις. Γενικά, το μαγγάνιο στα παραπάνω υλικά συναντάται στους 300°C ως MnO_2 ($\gamma\text{-MnO}_2$ ASTM

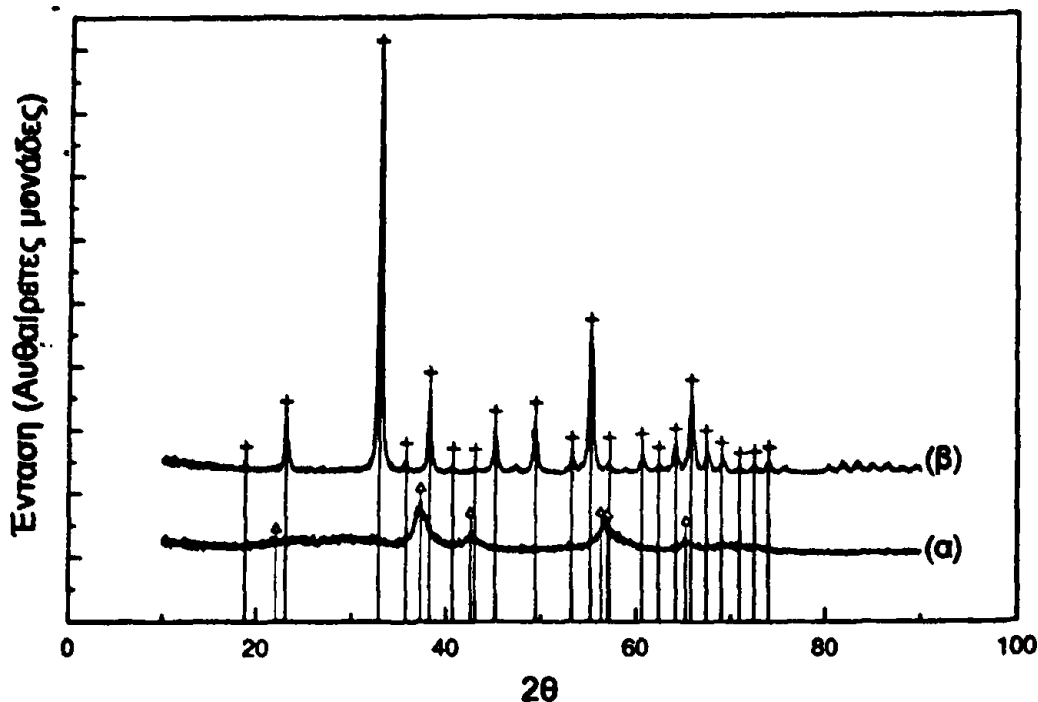


Πίνακας 2.2 Παρασκευασθέντα υλικά και ανιχνευθείσες κρυσταλλικές φάσεις με πειράματα περιθλάσης ακτίνων-Χ σε δείγματα σκόνης.

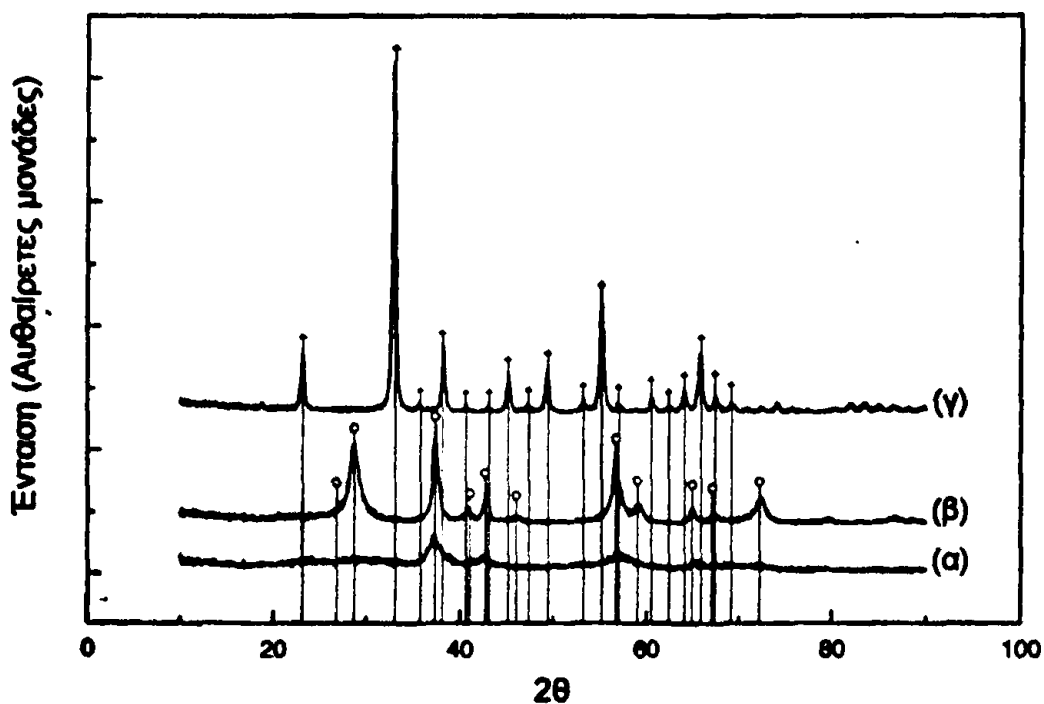
Υλικά	Θερμοκρασία (°C)	Κρυσταλλικές φάσεις
MnO _y	300	γ-MnO ₂
	400	-
	500	Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)
Mg _z MnO _x	300	MnO ₂ (Pyrolusite)
	400	MnO ₂ (Pyrolusite)
	500	Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)
Al-MnO _x	300	Άμορφο
	400	Άμορφο
	500	Άμορφο
Fe-MnO _x	300	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite), α-Mn ₃ O ₄ (Hausmannite) [‡]
	400	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite), α-Mn ₃ O ₄ (Hausmannite) [‡]
	500	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-Fe ₂ O ₃ [‡] (Maghemite), Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)
Fe-MnO _x (2)	300	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite)
	400	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), γ-Fe ₂ O ₃ (Maghemite), Mn ₂ O ₃ (Bixbyite) [‡]
	500	α-Fe ₂ O ₃ (Hematite), Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)
La-MnO _x	300	Άμορφο
	400	Άμορφο
	500	Άμορφο
La-Ce-MnO _x	300	Άμορφο
	400	Άμορφο
	500	Άμορφο
La-Sr-MnO _x	300	Άμορφο
	400	Άμορφο
	500	Άμορφο
La-Ce-Sr-MnO _x	300	Άμορφο
	400	Άμορφο
	500	Άμορφο

[‡] σε ίχνη.



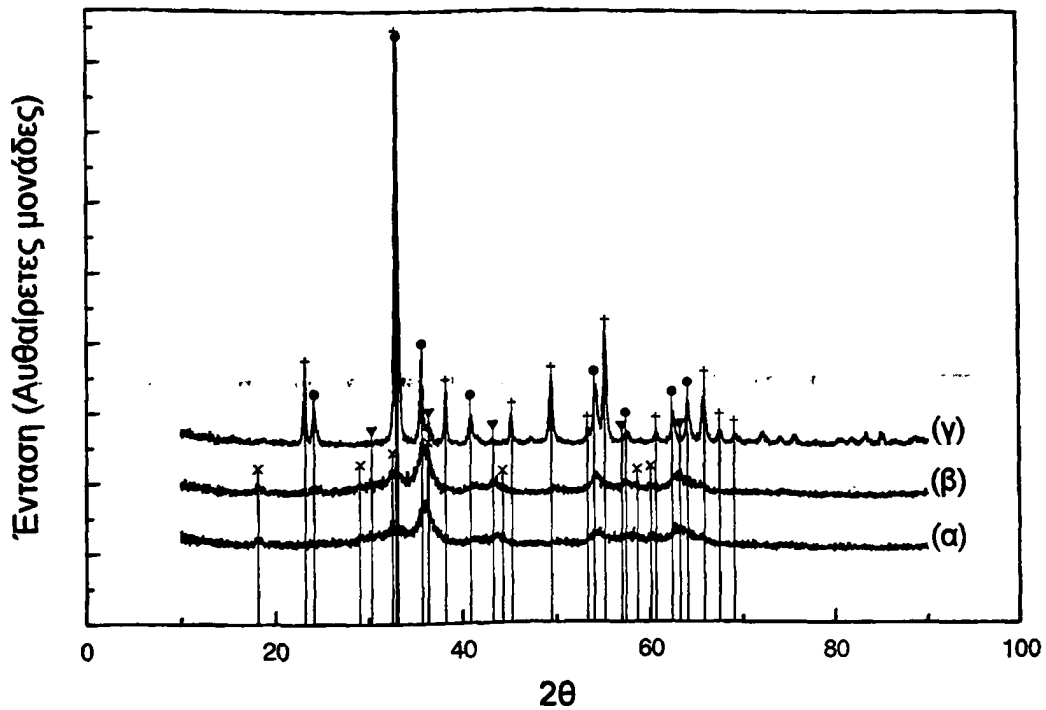


Σχήμα 2.10 Διαγράμματα ακτίνων - X του στερεού MnO_x μετά από έψηση στους $300^\circ C$ (α) και $500^\circ C$ (β). Κρυσταλλικές φάσεις: Mn_2O_3 -Bixbyite (+) και γ - MnO_2 (Δ).

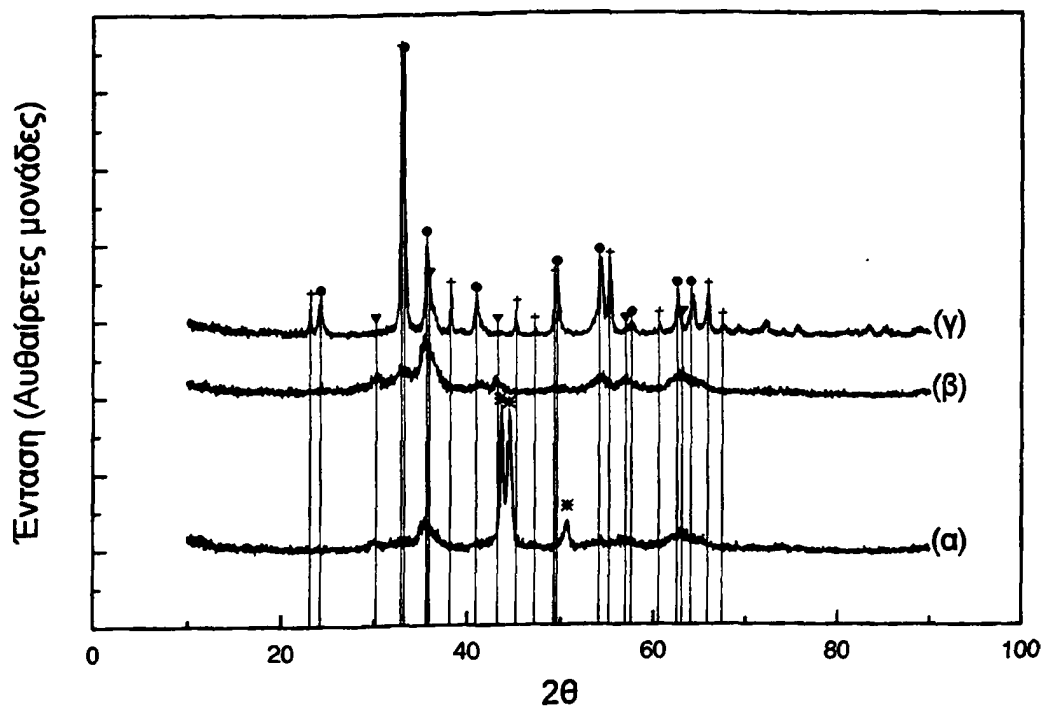


Σχήμα 2.11 Διαγράμματα ακτίνων - X του στερεού $Mg-MnO_x$ μετά από έψηση στους $300^\circ C$ (α), $400^\circ C$ (β) και $500^\circ C$ (β). Κρυσταλλικές φάσεις: Mn_2O_3 -Bixbyite (+) και MnO_2 -Pyrolusite (ο).





Σχήμα 2.12 Διαγράμματα ακτίνων - X του στερεού Fe-MnO_x μετά από έψηση στους 300°C (α), 400°C (β) και 500°C (γ). Κρυσταλλικές φάσεις: Fe_2O_3 -Hematite (•), Fe_2O_3 -Maghemite (▼), Mn_3O_4 -Hausmanite (x), Mn_2O_3 -Bixbyite (+).



Σχήμα 2.13 Διαγράμματα ακτίνων - X του στερεού $\text{Fe-MnO}_x(2)$ μετά από έψηση στους 300°C (α), 400°C (β) και 500°C (γ). Κρυσταλλικές φάσεις: Fe_2O_3 -Hematite (•), Fe_2O_3 -Maghemite (▼), Mn_2O_3 -Bixbyite (+) και οι ανακλάσεις του δειγματοφορέα (*).



14-0644 ή Pyrolusite ASTM 12-0716) ενώ στους 500 °C ως Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442).

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2 ενώ τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ παρουσιάζονται στα σχήματα 2.10, 2.11, 2.12 και 2.13.

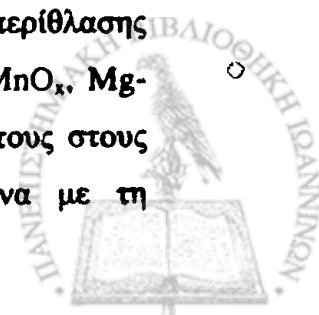
Πιο συγκεκριμένα το υλικό MnO_2 στους 300 °C εμφανίζει ευρείες ανακλάσεις που οφείλονται σε $\gamma-MnO_2$ (ASTM 14-0644). Μετά από θέρμανση στους 500 °C για 4 ώρες το υλικό εμφανίζει οξείες κορυφές που οφείλονται αποκλειστικά Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442) (Σχήμα 2.10).

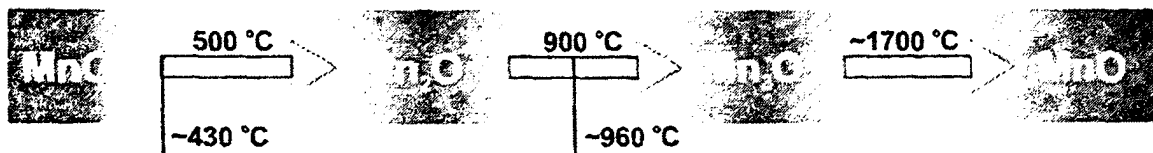
Παρομοίως το υλικό $Mg-MnO_x$ (Σχήμα 2.11) στους 300 °C εμφανίζει ασθενείς και ευρείες ανακλάσεις $\alpha-MnO_2$ (Pyrolusite ASTM 12-0716) οι οποίες ενισχύονται σημαντικά στους 400 °C. Μετά όμως από θέρμανση στους 500 °C για 4 ώρες το υλικό εμφανίζει στενές κορυφές μεγάλης συγκριτικά έντασης, που αντιστοιχούν αποκλειστικά σε Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442).

Το υλικό $Fe-MnO_x$ (Σχήμα 2.12) στους 300 °C εμφανίζει ασθενείς και ευρείες ανακλάσεις $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite ASTM 33-0664) και $\gamma-Fe_2O_3$ (Maghemite ASTM 39-1346) ενώ σε ίχνη εντοπίζεται και η φάση $\alpha-Mn_3O_4$ (Hausmannite ASTM 24-0734). Το υλικό εξακολουθεί να χαρακτηρίζεται από τις ίδιες κρυσταλλικές φάσεις και στους 400 °C, οι ανακλάσεις όμως έχουν τώρα ελαφρά ενισχυθεί. Στους 500 °C το υλικό εμφανίζει διαφορετική δομή καθώς μόνο ίχνη $\gamma-Fe_2O_3$ εντοπίζονται με το σίδηρο να βρίσκεται ως $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite ASTM 33-0664). Το δε μαγγάνιο έχει κρυσταλλωθεί ως Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442) δίνοντας στενές και ισχυρές ανακλάσεις.

Η συμπεριφορά του υλικού $Fe-MnO_x$ (2) (Σχήμα 2.13) είναι παρόμοια και στους 300 °C εμφανίζει ασθενείς και ευρείες ανακλάσεις $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite ASTM 33-0664) και $\gamma-Fe_2O_3$ (Maghemite ASTM 39-1346) χωρίς όμως να εκδηλώνεται κάποια κρυσταλλική ανάκλαση φάσης του Mn. Στους 400 °C οι ανακλάσεις $\alpha-Fe_2O_3$ και $\gamma-Fe_2O_3$ έχουν ελαφρά ενισχυθεί ενώ σε ίχνη πλέον εντοπίζεται και Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442). Στους 500 °C το μαγγάνιο έχει πλέον κρυσταλλωθεί ως Mn_2O_3 (Bixbyite, ASTM 41-1442) δίνοντας στενές και ισχυρές ανακλάσεις. Σ' αυτή τη θερμοκρασία απουσιάζει η φάση $\gamma-Fe_2O_3$ και ο σίδηρος βρίσκεται μόνο ως αιματίτης $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite ASTM 33-0664).

Το Mn, σε όλα τα υλικά που εμφανίστηκαν κρυσταλλικά στα πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ, είτε βρίσκεται οργανωμένο σε κρυστάλλους MnO_2 (Υλικά MnO_x , $Mg-MnO_x$) είτε όχι (Υλικά $Fe-MnO_x$, $Fe-MnO_x(2)$), μετά από τη θέρμανση τους στους 500 °C εμφανίζεται κρυσταλλωμένο ως Mn_2O_3 (Bixbyite). Σύμφωνα με τη





Σχήμα 2.14 Συνήθεις οξειδικές φάσεις του μαγγανίου σε ατμόσφαιρα αέρα και οι θερμοκρασίες αλλαγής δομής [Paulsen J.M 1999, Stobbe E.R. 1999].

βιβλιογραφία [Paulsen J.M 1999, Stobbe E.R. 1999] οι δομές των οξειδίων του Mn σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (π.χ. αέρας) αλλά και οι μετατροπές από τη μία στην άλλη φαίνονται στο σχήμα 2.14.

Στην περιοχή 430-500 °C πραγματοποιείται αναγωγή του Mn^{4+} προς Mn^{3+} και αντίστοιχη αλλαγή δομής από MnO_2 σε Mn_2O_3 . Μια νέα αναγωγή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία ~900-960 °C προς Mn_3O_4 (Mn^{2+} και Mn^{3+}).

Για το λόγο αυτό τα υλικά τα οποία στους 300 °C ή 400 °C περιέχουν το Mn στην οξειδωτική κατάσταση Mn^{4+} (IV), είτε έχουν συγκροτήσει κρυστάλλους ικανούς να δώσουν ανακλάσεις MnO_2 είτε όχι, στη συνέχεια αφού θερμανθούν στους 500 °C για 4 ώρες, υφίστανται αναγωγή προς Mn^{3+} (III) και παρατηρούνται οι ανακλάσεις του Mn_2O_3 (Bixbyite).

2.4 Μελέτη προσρόφησης αζώτου στους 77K

Η φυσική προσρόφηση ενός αερίου σε ένα στερεό μπορεί να δώσει πληροφορίες τόσο για την επιφάνεια του όσο και για την πορώδη υφή του. Το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης λαμβάνει χώρα κατά την επαφή του αερίου με την επιφάνεια του προς μελέτη στερεού. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφούμενου και προσροφητικού είναι τύπου Van der Waals με ενέργειες δεσμών της τάξης των 20-50 kJ/mol.

Το προσροφούμενο αέριο πρέπει να ικανοποιεί μια σειρά βασικών προϋποθέσεων προκειμένου να είναι κατάλληλο για την μελέτη της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους με χρήση πειραματικών ισοθέρμων προσρόφησης και εκρόφησης [Gregg S.J. 1982]. Συγκεκριμένα:

- Η ισόθερμος που προκύπτει πρέπει να διαθέτει ένα σημείο καμπής (περιοχή "γόνατου") σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (σημείο B).
- Το προσροφούμενο αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές ως προς το προσροφητικό.



- Η πίεση κορεσμού P_0 στη θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να είναι αρκετά υψηλή επιτρέποντας ακρίβεια προσδιορισμού της σχετικής πίεσης σε ευρύ πεδίο ($-0.001 < P/P_0 < -0.5$), όχι όμως υψηλότερη των 1-2atm.
- Οι θερμοκρασία μέτρησης πρέπει να επιτυγχάνεται εύκολα χρησιμοποιώντας τα συνήθη ψυκτικά (N_2 σ.ζ. 77K, O_2 σ.ζ. 90K, πάγος σ.τ. 273K κλπ.) ή θερμοστατικά λουτρά (~253-373K).
- Το μόριο του αερίου πρέπει να μην απέχει από την ιδανική γεωμετρική δομή της σφαίρας.

Τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα μόρια στη βιβλιογραφία για τέτοιες μελέτες είναι: Ατ, Κτ, Χε, N_2 , O_2 , CO_2 , C_6H_6 και αλκάνια C1 έως C7 [Gregg S.J. 1982] με επικρατέστερο το άζωτο. Η πιο διαδεδομένη από τις θεωρίες περιγραφής των ισοθέρμων προσρόφησης (υποκεφάλαιο 1.1) και υπολογισμού των ειδικών επιφανειών με χρήση της αντίστοιχης εξίσωσης είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Stephen Brunauer, Paul Emmett και Edward Teller (BET) (Πίνακας 1.3) και περιλαμβάνει δύο στάδια: (i) Εκτίμηση της ποσότητας του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος στην επιφάνεια και (ii) μετατροπή της ποσότητας αυτής σε επιφάνεια κάλυψης με βάση το στοιχειώδες εμβαδόν ενός μορίου του προσροφούμενου αερίου. Στην περίπτωση του αζώτου η χρησιμοποιούμενη τιμή είναι $16,2 \text{ \AA}^2$.

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας η εξίσωση BET μπορεί να γραφεί ως εξής:

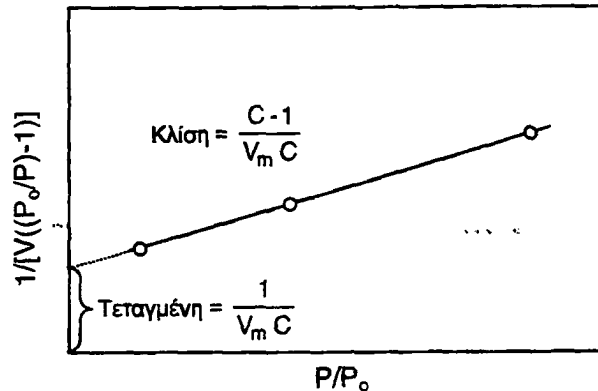
$$\frac{1}{V \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.1)$$

Η γραφική παράσταση του όρου $1/[V((P_0/P)-1)]$ σαν συνάρτηση του P/P_0 δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $(C-1)/V_m C$ και τεταγμένη επί της αρχής των αξόνων $1/V_m C$. Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται ο όγκος V_m του προσροφούμενου αερίου ανά μονάδα μάζας που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Εάν το μέγεθος V_m εκφραστεί σε cm^3/g τότε αυτό αντιστοιχεί σε $V_m N_A / 22400$ μόρια προσροφούμενου. Γνωρίζοντας το στοιχειώδες εμβαδό λ που καλύπτει ένα μόριο του αερίου -για το άζωτο $16,2 \text{ \AA}^2$ - η ειδική επιφάνεια S_p του στερεού υπολογίζεται ως:

$$S_p = \lambda \frac{V_m N_A}{22400} (\text{Å}^2) \quad (2.2)$$



Το ευθύγραμμο τμήμα της εξίσωσης 2.1 βρίσκεται στην περιοχή $0.05 < P/P_0 < 0.30$ και μια τυπική γραφική παράσταση φαίνεται στο σχήμα 2.15.



Σχήμα 2.15 Γραφική παράσταση της εξίσωσης BET για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας στερεού

Στην περίπτωση που το στερεό χαρακτηρίζεται από την παρουσία μικροπόρων τότε δημιουργούνται αρκετές δυσκολίες στον ακριβή υπολογισμό του μονοστρώματος (στάδιο (i) του υπολογισμού επιφάνειας). Αυτό συμβαίνει λόγω των μικρών διαστάσεων των μικροπόρων, στους οποίους κατά τη προσρόφηση του αερίου δε συμβαίνει μόνο σχηματισμός του μονομοριακού στρώματος, αλλά πραγματοποιείται ταυτόχρονα συμπύκνωση ακόμα και σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Έτσι εισάγεται ένας παράγοντας όγκου V' στον υπολογισμό του όγκου του αερίου που αντιστοιχεί στον συμπυκνούμενο όγκο του αερίου επί πλέον του σχηματισμού μονομοριακού στρώματος. Κατά συνέπεια ισχύει:

$$V_m (\text{φαινόμενη}) = V_m (\text{πραγματική}) + V' \quad (2.3)$$

Στην περίπτωση ύπαρξης μικροπορώδους είναι προβληματική η χρήση της εξίσωσης Kelvin η οποία δεν είναι δυνατό να εφαρμοστεί καθώς δεν υφίσταται σχηματισμός μηνίσκου του συμπυκνούμενου στον μικροπόρο αερίου. Επιπλέον οι δυνάμεις που δέχεται το μόριο από τα τοιχώματα είναι ισχυρότερες από αυτές τις φυσικής προσρόφησης αφού υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των δυναμικών πεδίων της επιφάνειας του υλικού εντός των μικροπόρων με διαστάσεις συγκρίσιμες με αυτή του αερίου προσρόφησης.

Έχουν προταθεί διάφοροι μέθοδοι (Παράγραφος 1.2, Πίνακας 1.4) προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό αλλά στο σύνολό τους έχουν γνωρίσει τόσο

αποδοχή όσο και ισχυρή κριτική. Στην παρούσα διατριβή οι επιφάνειες υπολογίστηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης BET, ενώ η παρουσία μικροπορώδους προσδιορίστηκε με την εφαρμογή των ανηγμένων ισόθερων a_s . Για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των πόρων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Barrett, Joyner και Halenda (BJH) που αντιστοιχεί σε εφαρμογή της εξίσωσης Kelvin σε πόρους κυλινδρικού σχήματος.

2.4.1 Πειραματικό μέρος μελέτης με προσρόφηση αζώτου στους 77K

Οι καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης (Σχήμα 2.16-2.24) προσδιορίστηκαν σε συσκευή Fisons Sorptomatic 1900 χρησιμοποιώντας άζωτο σαν προσροφούμενο αέριο σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K). Πριν από κάθε πείραμα οι επιφάνειες των υλικών απαερώθηκαν για 12ώρες στους 200 °C υπό κενό 5×10^{-2} mbar.

2.4.2 Αποτελέσματα μελέτης με προσρόφηση αζώτου στους 77K

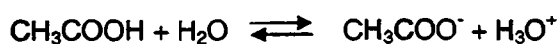
Οι ισόθερες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77K και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους των πόρων φαίνονται στο σχήμα 2.16 για τα υλικά MnO_y και στα σχήματα 2.17 έως 2.24 για τα υλικά A- MnO_x . Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων αλλά και της επικρατέστερης διαμέτρου των πόρων όπως αυτή προσδιορίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου BJH στην ισόθερμο εκρόφησης, συνοψίζονται στους πίνακες 2.3 και 2.4 αντίστοιχα για τις δυο ομάδες υλικών.

Υλικά MnO_y

Το σχήμα 2.16 αφορά στις μετρήσεις που έγιναν για τη μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας στη σειρά των αμιγών υλικών Mn. Υπενθυμίζουμε ότι στη σειρά αυτή διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η υδρόλυση καθώς και το pH του διαλύματος υδρόλυσης στις φυσικές ιδιότητες του προϊόντος. Από τα αποτελέσματα του σχήματος 2.16 και του πίνακα 2.3 φαίνεται ότι, ανεξάρτητα από τις τροποποιήσεις στη μέθοδο υδρόλυσης, λαμβάνονται μεσοπορώδη οξειδικά υλικά του Mn των οποίων όμως ποικίλει η ειδική επιφάνεια, το πορώδες αλλά και η θερμική σταθερότητα. Στους 300 °C τα υλικά έχουν αυξημένες ειδικές επιφάνειες έως 166.8 m²/g. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή εμφανίζεται μία πτώση της ειδικής επιφάνειας που οφείλεται σε κάποιο είδος πυροσυσσωμάτωσης.



Συγκεκριμένα μετά από θέρμανση στους 300 °C τα υλικά που υδρολύθηκαν σε διαφορετικό pH από το υλικό στο οποίο η υδρόλυση έγινε αποκλειστικά με απεσταγμένο νερό (pH = 6,13), εμφανίζουν μειωμένη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερους πόρους. Έτσι το υλικό που παρασκευάστηκε σε pH = 2 διαθέτει ειδική επιφάνεια 119,3 m²/g και ευρεία σχετικά κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στην ακτίνα των 8,5 nm ενώ το υλικό που παρασκευάστηκε σε pH = 12 διαθέτει σχεδόν ίδια χαρακτηριστικά με ειδική επιφάνεια 107,2 m²/g, επίσης ευρείας κατανομής μεγέθους πόρων και μέγιστο στην ακτίνα των 8,5 nm. Μεταξύ τους τα δύο αυτά υλικά δεν διαφέρουν, γεγονός που αποδίδεται στη συμπεριφορά του υδρολύμενου συστήματος. Κατά την υδρολυτική διάσπαση του συμπλόκου ελευθερώνονται αρχικά για κάθε μόριο συμπλόκου 3 μόρια πυριδίνης και 6 μόρια CH₃COOH από τα οποία αλληλεξουδετερώνονται δημιουργώντας το ρυθμιστικό διάλυμα:

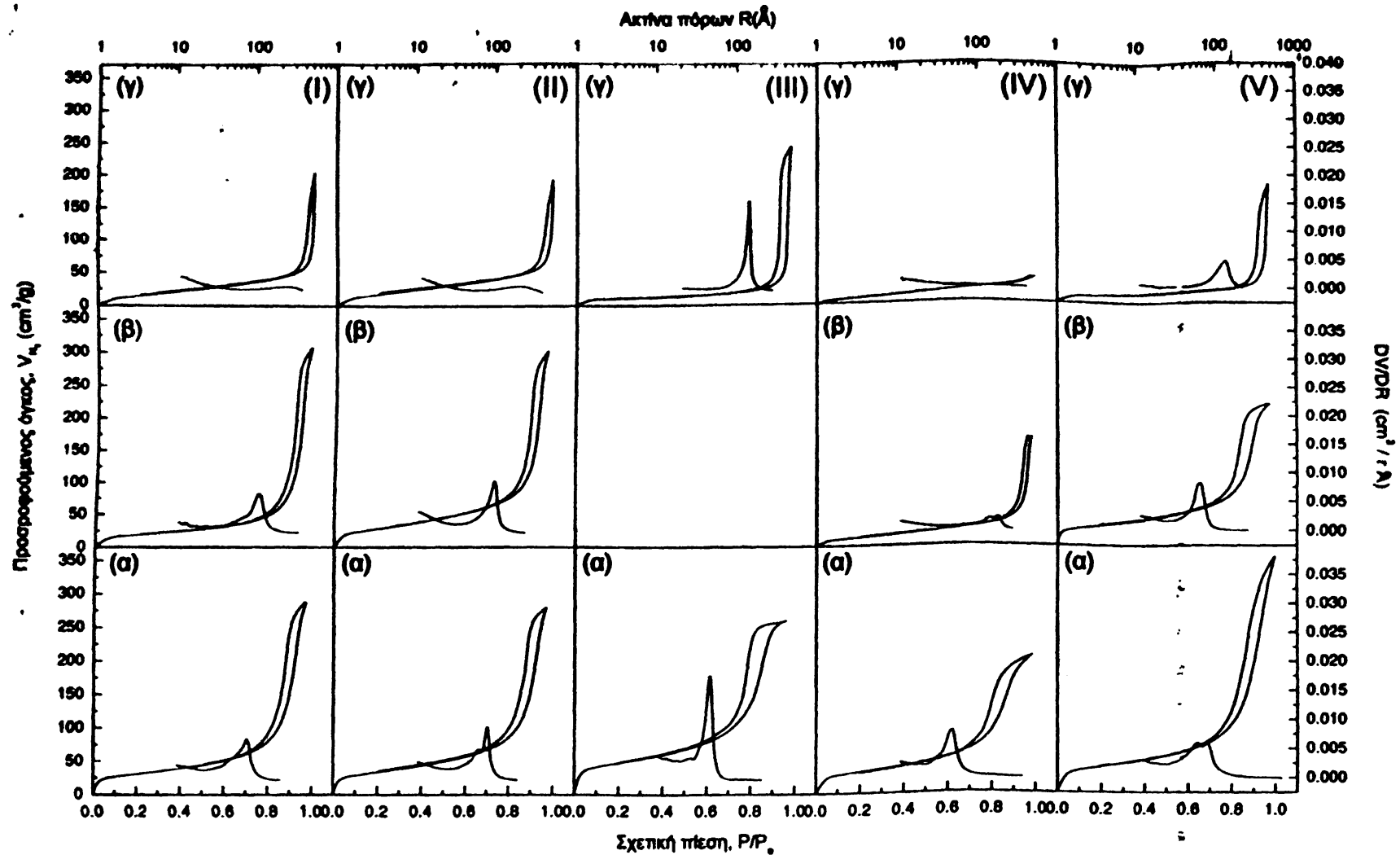


Κατά την υδρόλυση του συμπλόκου σε απεσταγμένο νερό το pH ταχύτατα σταθεροποιείται στην τιμή 4,75 που αντιστοιχεί στο pKa του οξικού οξέος [Zarlaha A. 1998]. Η συγκέντρωση του οξέος (C_{οξ}) είναι αρχικά διπλάσια της αντίστοιχης της βάσης ενώ μετά την εξουδετέρωση οι συγκεντρώσεις οξέος και άλατος είναι ίσες. Έτσι λαμβανοντας υπόψη την εξίσωση Henderson-Hasselbach (Εξίσωση 2.4) που καθορίζει την τιμή pH σε ρυθμιστικά διαλύματα εξηγείται η τιμή 4,75 που είναι ίση με το pKa του CH₃COOH.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{άλατος}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad (2.4)$$

Παρόλα αυτά τα υλικά αυτά διαφέρουν από το υλικό στο οποίο η υδρόλυση έγινε αποκλειστικά με απεσταγμένο νερό. Το υλικό αυτό εμφανίζει ειδική επιφάνεια 166,8 m²/g, πολύ στενότερη κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στην ακτίνα των 4,8 nm. Έτσι η έντονη ρυθμιστική δράση του διαλύματος κατά την υδρόλυση τροποποιεί την υφή του τελικού υλικού. Στην περίπτωση που η υδρόλυση πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας τα χαρακτηριστικά των υλικών επίσης τροποποιούνται χωρίς όμως σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια





Σχήμα 2.16 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για τα αμιγρή υλικά του Mn (MnO_x) μετά από θέρμανσή τους στους 300 °C (α), 400 °C (β) και 500 °C (γ) και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων. (I) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα NH_3 pH = 12, (II) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα HNO_3 pH = 2, (III) υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό, (IV) υδρόλυση στους 25 °C με απεσταγμένο νερό, (V) υδρόλυση στους 0 °C με απεσταγμένο νερό.

Πίνακας 2.3 Αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K στα υλικά MnO_y.

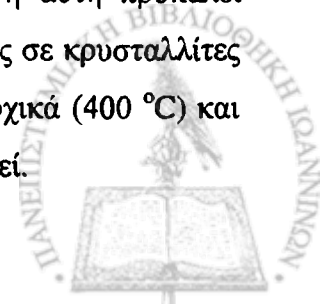
Υλικό MnO _y [†]	Θερμοκρασία (°C)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Επικρατέστερη ακτίνα πόρων (Å)
(I)	300	107.2	0.445	85
	400	67.5	0.475	110
	500	60.6	0.313	-
(II)	300	119.3	0.433	84
	400	104.9	0.464	104
	500	72.3	0.300	201
(III)	300	166.8	0.403	48
	500	36.2	0.379	142
(IV)	300	111.7	0.318	51
	400	47.94	0.252	187
	500	31.3	0.057	-
(V)	300	134.7	0.547	78 & 58
	400	104.2	0.333	63
	500	36.2	0.282	137

[†] (I) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα NH₃ pH = 12, (II) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα HNO₃ pH = 2, (III) υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό, (IV) υδρόλυση στους 25 °C με απεσταγμένο νερό, (V) υδρόλυση στους 0 °C με απεσταγμένο νερό.

του υλικού στο οποίο η υδρόλυση έγινε στους 25 °C είναι 111,7 m²/g με πόρους 5,1 nm ενώ όταν η υδρόλυση έγινε σε παγόλουτρο (0 °C) το υλικό μετά από θέρμανση εμφανίζει ειδική επιφάνεια στους 300 °C είναι 134.7 m²/g και πολύ ευρεία κατανομή πόρων με δύο μέγιστα στα 5,8 και 7,8 nm.

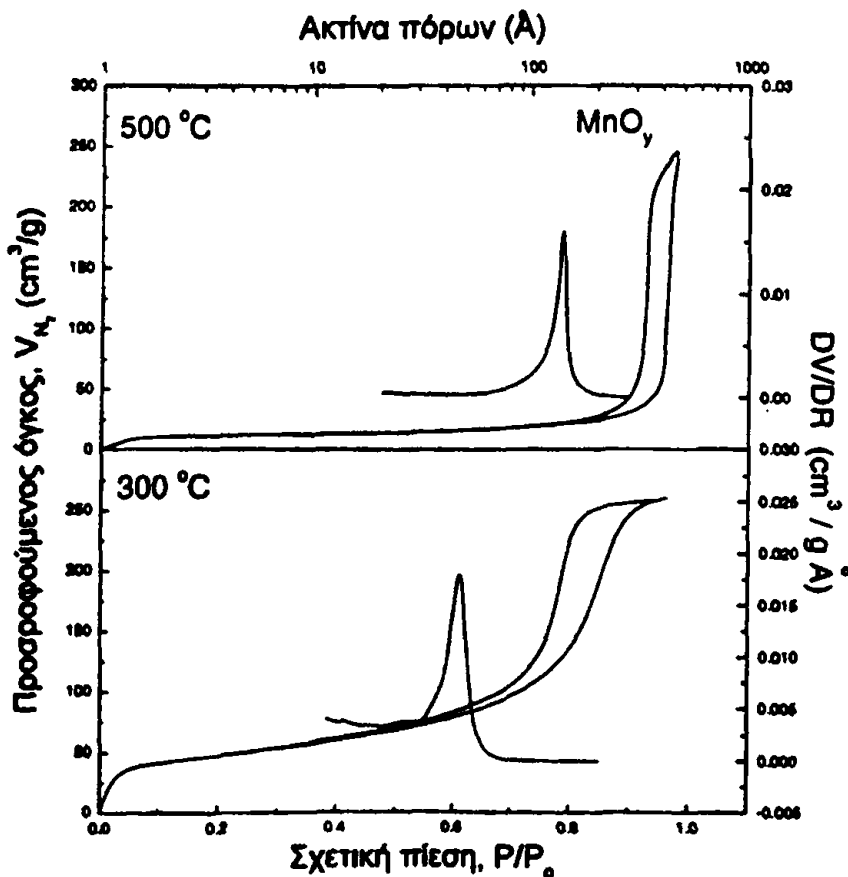
Θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες 400 και 500 °C οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και σε υλικά περιορισμένου πορώδους ή μη πορώδη. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με ανάλογα αποτελέσματα μη πορωδών νανοσωματιδίων τα οποία λαμβάνονταν από υδρόλυση του ίδιου τριπυρηνικού συμπλόκου του Mn σε διαφορετικές όμως συνθήκες [Zarlaha A. 1998, Σκορδίλης Κ. 1999].

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή που υφίστανται όλα τα υλικά από τους 400 °C και άνω, όπως αποδείχτηκε από τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-X που συζητήθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Η αναγωγή αυτή προκαλεί ανασυγκρότηση της υφής των υλικών λόγω της κρυστάλλωσης τους σε κρυσταλλίτες Mn₂O₃ οι οποίοι προκαλούν ευρείες ανακλάσεις στις ακτίνες-X αρχικά (400 °C) και οξείες κορυφές στους 500 °C καθώς πλέον έχουν πυροσυσσωματωθεί.



Τα υλικά που παρασκευάστηκαν με υδρόλυση από διαλύματα HNO_3 και NH_3 ($\text{pH} = 2$ και 12 αντίστοιχα) υπέστησαν τη μικρότερη μείωση στην ειδική τους επιφάνεια κατά τη θέρμανση στους 500°C διατηρώντας 72 και $60\text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα. Οι ειδικές επιφάνειες όλων υλικών αυτής της σειράς είναι αυξημένες σε σχέση με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας γεγονός ενθαρρυντικό για την ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς και κατά συνέπεια για την ανάπτυξη αντίστοιχων εφαρμογών.

Στην περίπτωση πολλών οξειδίων η εισαγωγή ετεροκατιόντων ενισχύει σημαντικά αφενός την πορώδη υφή και ειδική επιφάνεια αυτών όπως Y σε ZrO_2 , P ή/και La σε Al_2O_3 και Ca σε σπινέλια (ZnAl_2O_4), αφετέρου δε, στις καταλυτικές ιδιότητες αυτών. Έτσι στο επόμενο υποκεφάλαιο θα εξετάσουμε την επίδραση ετεροκατιόντων στην πορώδη υφή των οξειδίων του Mn. Η επιλογή θερμοκρασίας υδρόλυσης στους 50°C έγινε διότι σε αυτή τη θερμοκρασία επιτυγχάνεται μέγιστη διαλυτότητα του συμπλόκου και τα αποτελέσματα έδειξαν υλικό με πιο οργανωμένο πορώδες και υψηλότερη ειδική επιφάνεια στους 300°C



Σχήμα 2.17 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για το υλικό MnO_y και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.

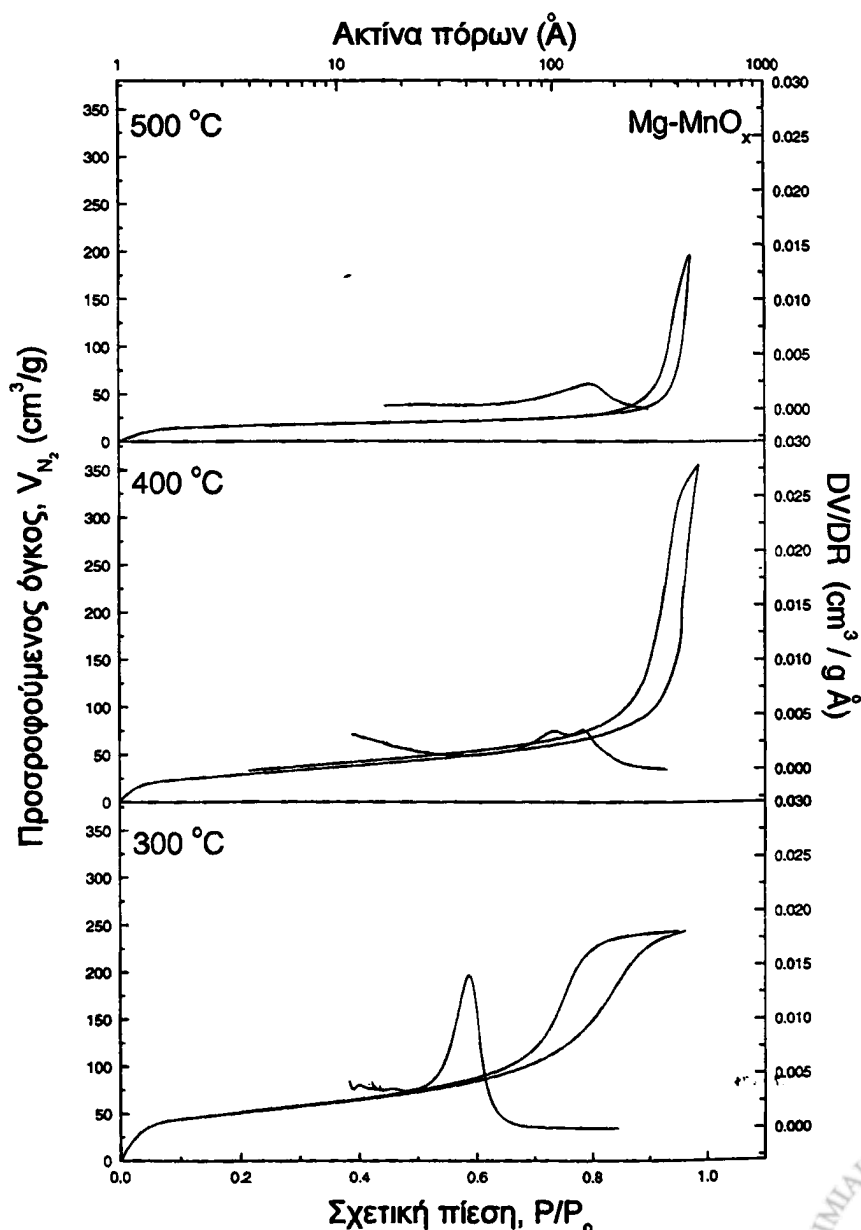


Υλικά $A-MnO_x$ ($Mg-MnO_x$, $Al-MnO_x$, $Fe-MnO_x$, $Fe-MnO_x(2)$, $La-MnO_x$, $La-Sr-MnO_x$, $La-Ce-MnO_x$, $La-Sr-Ce-MnO_x$)

Στο σχήμα 2.17 φαίνεται το αμιγές υλικό του Mn που παρασκευάστηκε με υδρόλυση του συμπλόκου στους 50 °C από απεσταγμένο νερό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το υλικό αυτό βρίσκονται στον πίνακα 2.3 αλλά και στον πίνακα 2.4 για λόγους σύγκρισης με τα υπόλοιπα υλικά ($A-MnO_x$) τα οποία διαφοροποιούνται με την πραγματοποίηση της υδρόλυσης, από υδατικά διαλύματα των αντίστοιχων ιόντων (βλέπε υποκεφάλαιο 2.1).

$Mg-MnO_x$

Πρόκειται για ένα υλικό που μοιάζει με το αμιγές MnO_y τόσο στην ειδική του



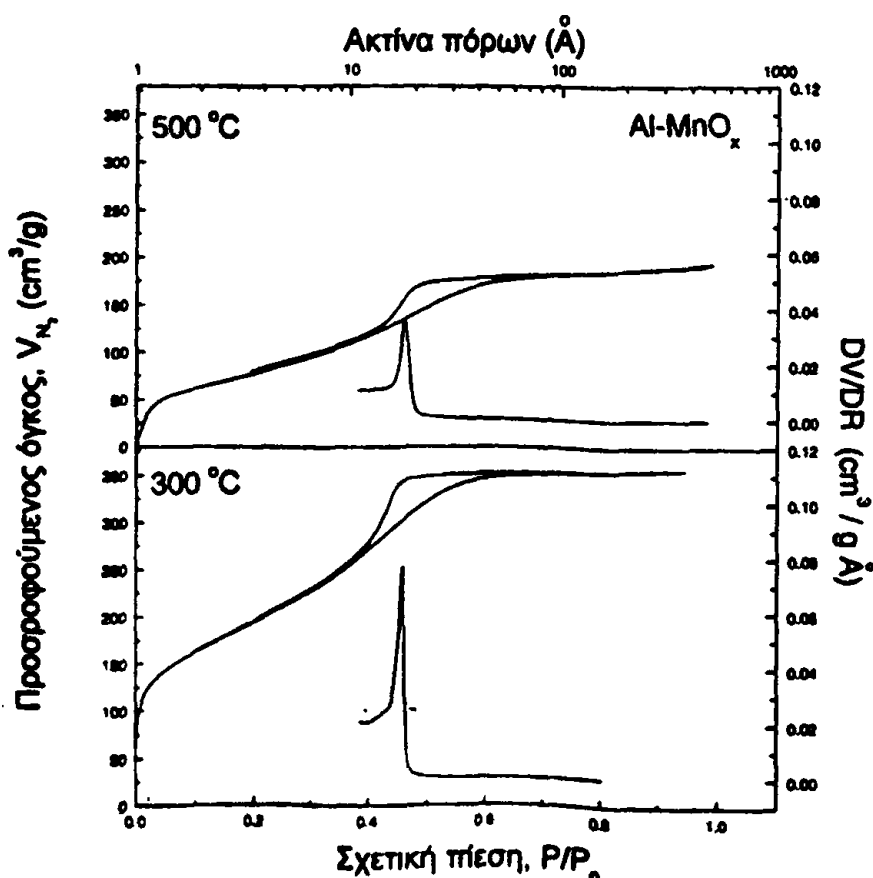
Σχήμα 2.18 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε για το υλικό $Mg-MnO_x$ 77K και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.



επιφάνεια όσο και στο πορώδες του (Σχήμα 2.18, πίνακας 2.4). Συγκεκριμένα στους 300 °C η μεσοπορώδης υφή, η ειδική επιφάνεια αλλά και το μέγιστο της κατανομής μεγέθους πόρων είναι σχεδόν όμοια. Η συμπεριφορά είναι ανάλογη και στους 500 °C με το πορώδες να περιορίζεται αισθητά. Η ομοιότητα στη συμπεριφορά έρχεται σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα από τις ακτίνες-Χ και τη θερμική ανάλυση. Έτσι και στην περίπτωση αυτή κατά τη θερμική αναγωγή των υλικών από MnO_2 προς Mn_2O_3 στην περιοχή 400-500 °C παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας.

Al-MnO_x

Η παρουσία Al κατά την υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου μεταβάλλει δραστικά τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Η ειδική επιφάνεια μετά από θέρμανση στους 300 °C είναι πολύ υψηλή και βρίσκεται στη τιμή των 712 m²/g η οποία είναι η υψηλότερη που έχει αναφερθεί για υλικά αυτής της κατηγορίας. Μετά από θέρμανση στους 500 °C η ειδική επιφάνεια μειώνεται σε 309 m²/g τιμή επίσης αρκετά υψηλή. Και στις δύο περιπτώσεις η μορφή των ισοθέμων δηλώνει την παρουσία οργανωμένου πορώδους με σαφή - ιδιαίτερα στους 300 °C - διαχωρισμό των περιοχών σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος του N₂ και της περιοχής στην οποία λαμβάνει χώρα



Σχήμα 2.19 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77K για το υλικό Al-MnO_x, και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.



συμπύκνωση. Η παρουσία υστέρησης είναι περιορισμένη και οι πόροι αδειάζουν από το προσροφημένο N_2 σε στενή περιοχή μερικών πιέσεων $P/P_0 \sim 0,4$ η οποία προκαλεί την οξεία κορυφή στην κατανομή μεγέθους πόρων στα 1,7 nm. Το μέγεθος αυτό είναι μάλλον πλασματικό. Τέτοιες τιμές στην περιοχή 1,7 - 2,0 nm συχνά οφείλονται στο φαινόμενο "tensile strength" [Gregg S.J. 1982.] το οποίο προκύπτει από τον αξονικό μηχανισμό αδειάσματος των πόρων (βλέπε υποκεφάλαιο 1.2, σχήμα 1.6).

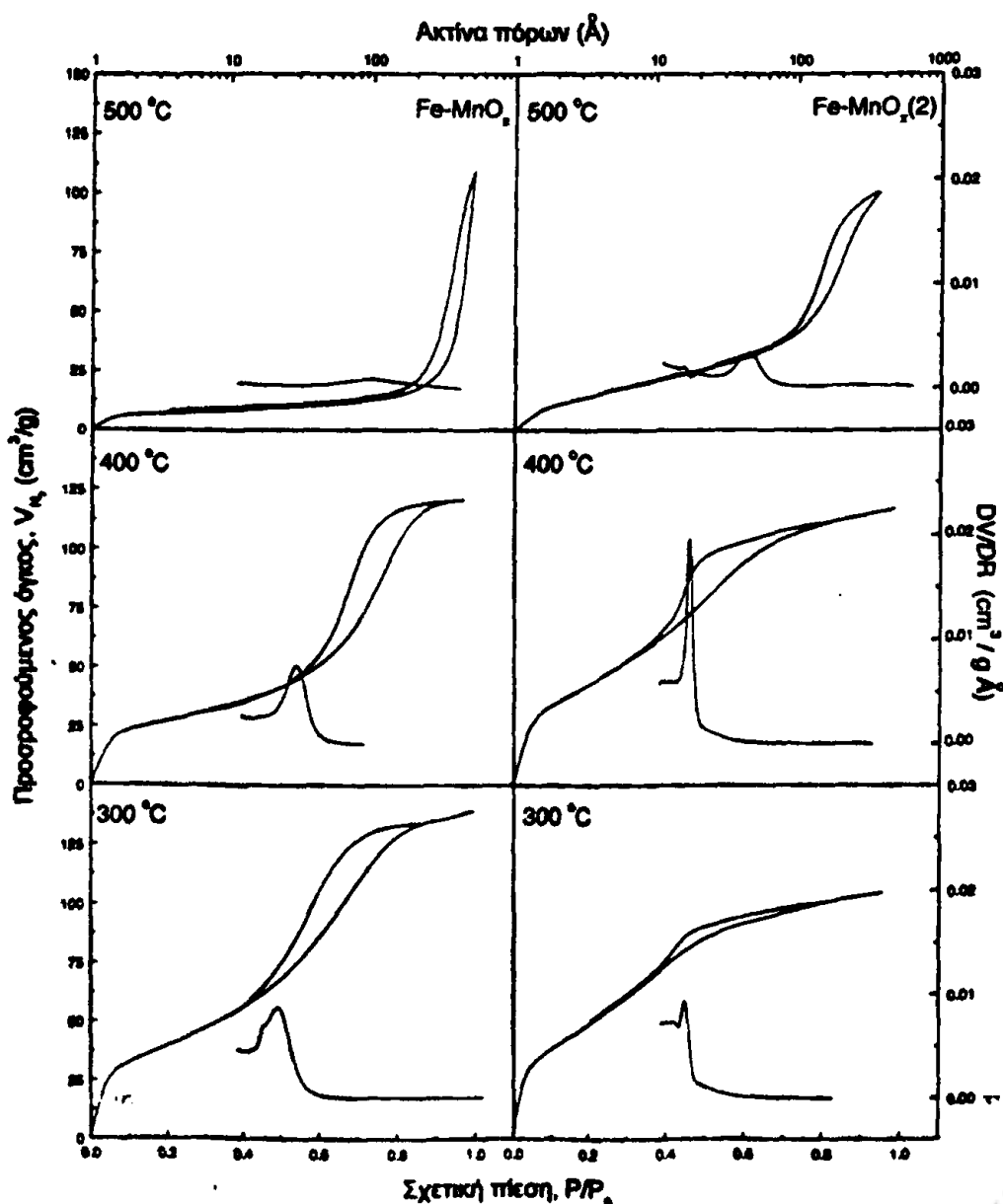
Η παρουσία του Al στο τελικό υλικό επίσης εμποδίζει την πυροσυσσωμάτωση του και την κρυστάλλωση αυτού κατά τρόπο ανάλογο προς τα υλικά MnO_x , $Mg-MnO_x$ ή $Fe-MnO_x$ και $Fe-MnO_x(2)$ δίνοντας σε αυτό πορώδη υφή. Όμως και άλλα υλικά ($La-MnO_x$, $La-Sr-MnO_x$, $La-Ce-MnO_x$, $La-Sr-Ce-MnO_x$) είναι άμορφα στους 500 °C αλλά δεν εμφανίζουν τόσο υψηλή ειδική επιφάνεια όπως αναφέρεται στη συνέχεια. Ο ρόλος του Al^{3+} έγκειται στην ταυτόχρονη υδρόλυση και του ίδιου κατά την υδρόλυση του συμπλόκου. Σε υδατικό περιβάλλον η διάσπαση του συμπλόκου οδηγεί σε $pH = 4,75$ αλλά οι συνθήκες που εφαρμόζονται στην παρούσα διατριβή είναι πιο σύνθετες εξαιτίας της παρουσίας της ακετόνης. Παρόλα αυτά το Al στην περιοχή συγκεντρώσεων H_3O^+ που επιτυγχάνεται κατά τη υδρόλυση στο σύστημα, υδρολύεται και αυτό και βρίσκεται με τη μορφή πολυμερών υδροξυονίων [Kragten J. 1978] όπως τα ιόντα Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$. Τα ιόντα αυτά αλληλεπιδρούν με τα αντίστοιχα ιόντα του Mn ευνοώντας έτσι την ανάπτυξη μιας δομής λιγότερο συμπαγούς, με αυξημένη διασπορά προκαλώντας έτσι, μετά τη θερμική κατεργασία της και την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών, υψηλό πορώδες.

Fe-MnO_x και Fe-MnO_x(2)

Η παρουσία του Fe στα υλικά επιδρά θετικά στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε σχέση με το αμιγές υλικό του Mn στην περίπτωση του υλικού $Fe-MnO_x(2)$ στο οποίο η σύνθεση έγινε με αρχική αναλογία $Fe : Mn = 2$ (Σχήμα 2.20, πίνακας 2.4). Στην περίπτωση του υλικού $Fe-MnO_x$ αφενός η ειδική επιφάνεια εμφανίζεται λίγο μικρότερη αλλά και οι πόροι, στους οποίους κατά πλειοψηφία πραγματοποιείται η συμπύκνωση, είναι μικρότερης ακτίνας. Η θερμική σταθερότητα του πορώδους είναι ανάλογη του αμιγούς υλικού και έτσι στους 500 °C διαθέτει μόλις 24 m^2/g . Η παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας Fe κατά την υδρόλυση τροποποιεί την υφή του υλικού και από τη μορφή των ισοθέρμων προσρόφησης N_2 φαίνεται ότι το υλικό είναι μικροπορώδες με λίγους μεσοπόρους και αυξημένη ειδική επιφάνεια σε σχέση με το προηγούμενο υλικό στην ίδια θερμοκρασία. Επίσης η θερμική σταθερότητα της

πορώδους δομής ενισχύεται με το $\text{Fe-MnO}_x(2)$ στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ να διαθέτει υπερδιπλάσια ειδική επιφάνεια από το Fe-MnO_x .

Ο ρόλος του Fe στην υδρόλυση είναι κατά πολύ διαφορετικός από τον αντίστοιχο του Al. Έτσι όταν ο Fe βρεθεί στην περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων H_3O^+ που επιτυγχάνεται κατά τη υδρόλυση του συμπλόκου, υδρολύεται και καταβυθίζεται ταχέως [Kragten J. 1978]. Επομένως τα ιόντα αυτού, δεν αλληλεπιδρούν με τα αντίστοιχα ιόντα του Mn ευνοώντας έτσι την ανάπτυξη μιας δομής συμπαγούς, ετερογενούς, με όχι ιδιαίτερα υψηλό πορώδες. Για το λόγο αυτό ήδη από τους $300\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρούνται ευρείες ανακλάσεις α- και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στις ακτίνες-X και στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ έχει πλέον αναπτυχθεί δομή μικτών οξειδίων με κρυσταλλίτες Fe_2O_3 και Mn_2O_3 .

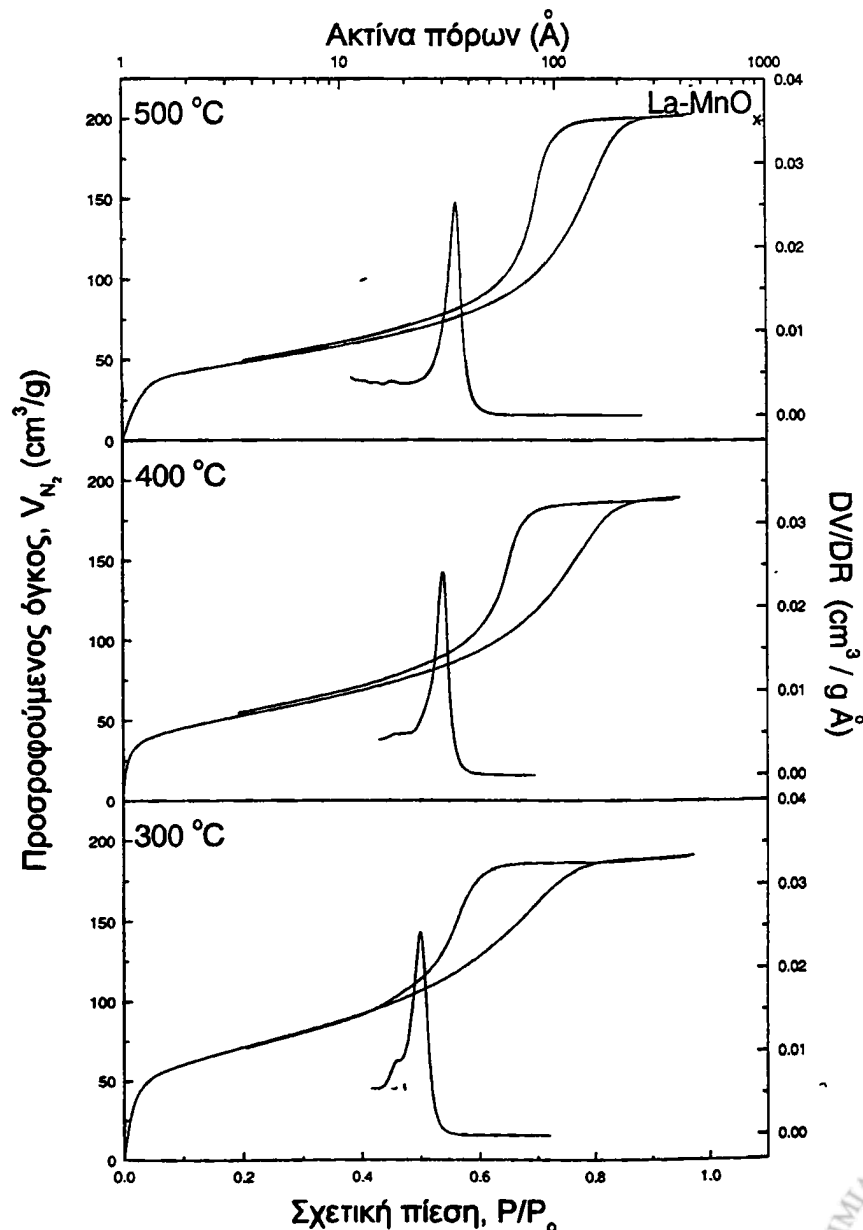


Σχήμα 2.20 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για τα υλικά Fe-MnO_x και $\text{Fe-MnO}_x(2)$ και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.



La-MnO_x

Το La στις συνθήκες συγκέντρωσης H_3O^+ που ρυθμίζονται από την υδρόλυση του συμπλόκου δεν καταβυθίζεται [Kragten J. 1978] αλλά εξακολουθεί να μένει διαλυτό ακόμη και όταν το διάλυμα είναι κορεσμένο με CO_2 το οποίο προκαλεί καταβύθιση του $La_2(CO_3)_3$ σε χαμηλότερα pH. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να ροφάται στα καταβυθιζόμενα είδη του μαγγανίου $MnO_2(OH)_y$. Με τον τρόπο αυτό εισέρχεται στο τελικό υλικό και τροποποιεί τις τελικές του ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (XPS) φαίνεται ότι η παρουσία του La είναι χαμηλή σε σχέση με το Al το οποίο υδρολύεται ταυτόχρονα με το σύμπλοκο. Έτσι το υλικό La-MnO_x στους 300 °C όπως φαίνεται από την μορφή των ισοθέρμων (Σχήμα 2.21,) είναι μεσοπορώδες υλικό και η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε 252 m²/g, ενώ



Σχήμα 2.21 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για το υλικό La-MnO_x και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.



το μέγιστο στην κατανομή μεγέθους πόρων βρίσκεται σε ακτίνα 2,3 nm. Η παρουσία του La εμποδίζει την πυροσυσσώματωση και έτσι η ειδική επιφάνεια διατηρείται υψηλή με μεγαλύτερο ποσοστό μεσοπόρων (Πίνακας 2.4).

Όπως θα φανεί στη συνέχεια η παρουσία του La έχει ανάλογα θετική επίδραση στα υπόλοιπα υλικά, των οποίων είναι συστατικό, ως προς την αντίστασή τους στην πυροσυσσώματωση. Γενικά η παρουσία La ενισχύει σημαντικά την αντοχή της πορώδους δομής των υλικών συγκριτικά με τα αμιγή υλικά του Mn.

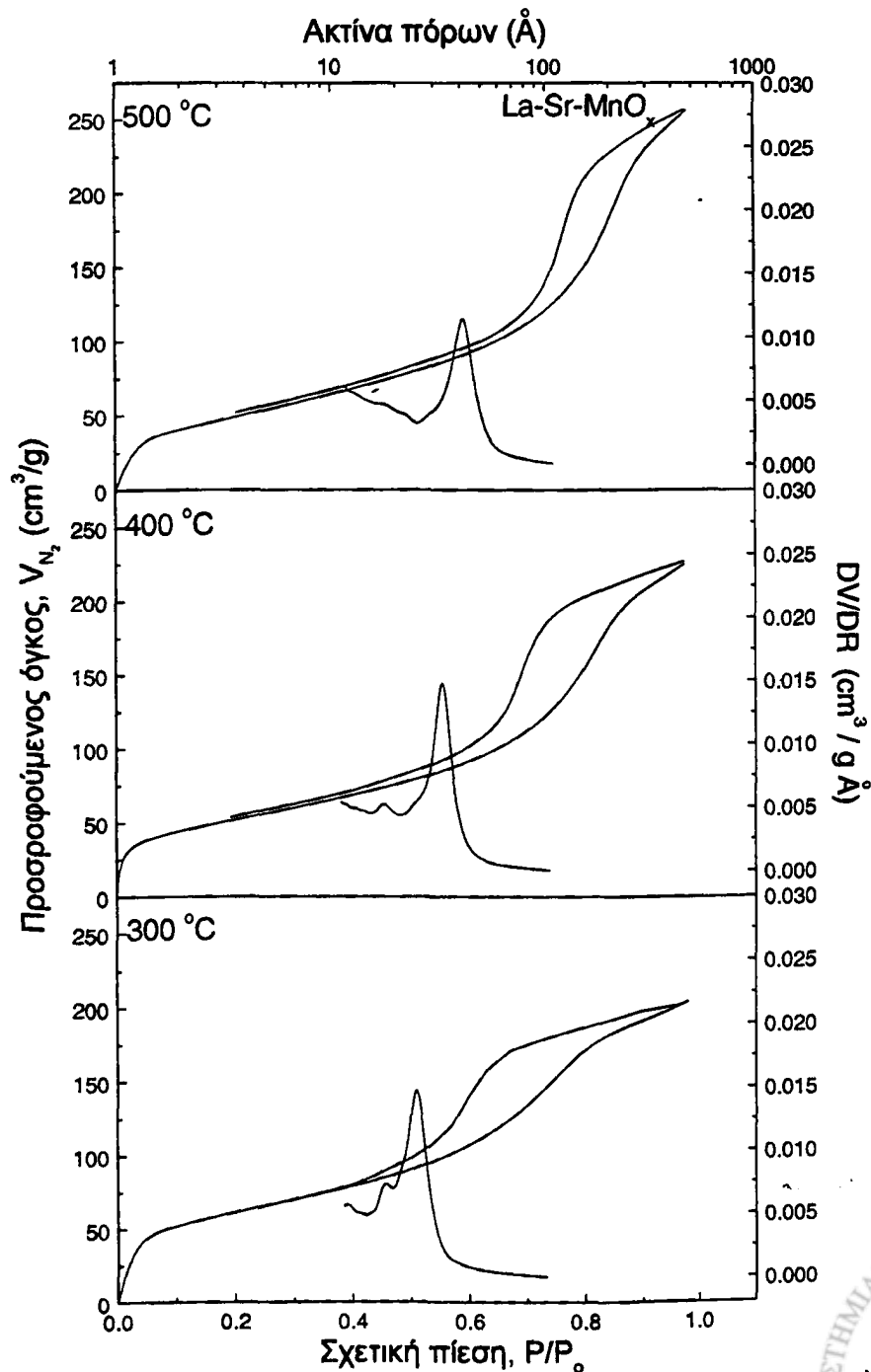
Πίνακας 2.4 Αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K στα υλικά A-MnO_x.

Υλικό	Θερμ/σία (°C)	Ειδ.επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Επικρατέστερη ακτίνα πόρων (Å)
MnO _y [†]	300	166.8	0.403	48
	500	36.2	0.379	142
Mg-MnO _x	300	180,2	0,377	42
	400	105,9	0,550	141 & 98
	500	57,4	0,303	159
Al-MnO _x	300	712,0	0,552	18
	500	309,5	0,300	18
Fe-MnO _x	300	150,1	0.199	22
	400	96,0	0.186	30
	500	24.9	0.169	90
Fe-MnO _x (2)	300	194,9	0,162	-
	400	172,3	0,282	18
	500	62,4	0,101	47
La-MnO _x	300	252,3	0,295	23
	400	187,1	0,293	30
	500	165,8	0,314	35
La-Sr-MnO _x	300	217,3	0,316	24
	400	186,3	0,348	33
	500	186,6	0,396	42
La-Ce-MnO _x	300	217,3	0,316	-
	400	159,3	0,129	-
	500	121,8	0,104	-
La-Sr-Ce-MnO _x	300	210,9	0,137	16
	500	150,5	0,132	-



La-Sr-MnO_x

Η μερική αντικατάσταση του La από Sr στο υδατικό διάλυμα από το οποίο πραγματοποιείται η υδρόλυση του συμπλόκου οδηγεί σε επίσης μεσοπορώδη υλικά η επιφάνεια των οποίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης (Σχήμα 2.22, πίνακας 2.4). Σε σχέση με το υλικό La-MnO_x η ειδική επιφάνεια είναι χαμηλότερη στους 300 °C με πόρους ίδιου μεγέθους αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία η ειδική επιφάνεια του La-Sr-MnO_x διατηρείται σε μεγαλύτερο ποσοστό με πόρους μεγαλύτερου μεγέθους. Είναι χαρακτηριστική η διατήρηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού στους 400 °C και μετά από θέρμανση στους 500 °C.



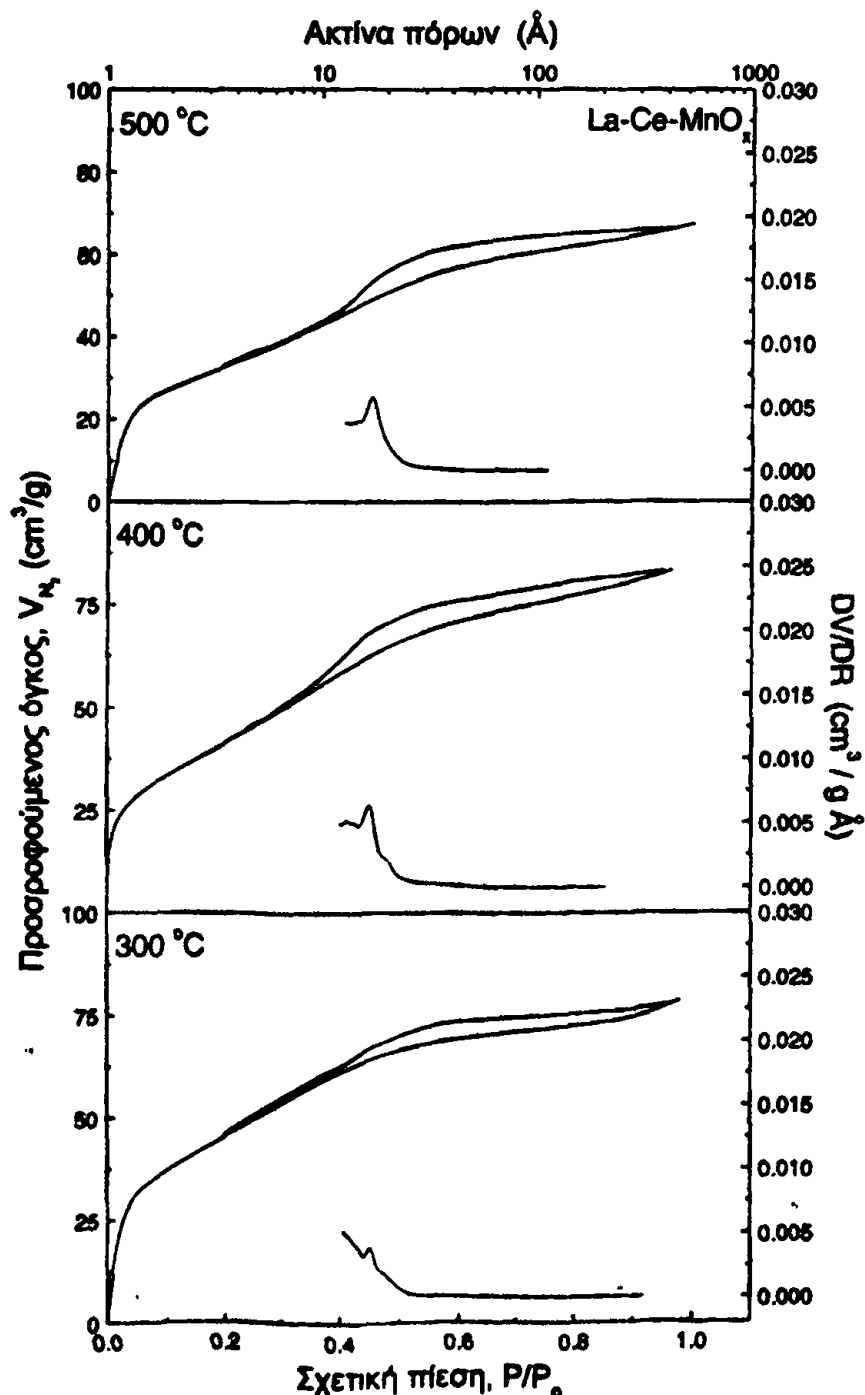
Σχήμα 2.22 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77K για το υλικό La-Sr-MnO_x και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.



Η συμπεριφορά του Sr κατά την υδρόλυση μοιάζει με αυτή του La και δεν αναμένεται καταβύθιση του στις συνθήκες υδρόλυσης. Είναι πιθανή η ρόφηση των εφυδατωμένων ιόντων του στα καταβυθιζόμενα είδη του μαγγανίου $MnO_2(OH)_y$, αλλά σε μικρό ποσοστό. Όπως αναφέρεται στο επόμενο υποκεφάλαιο είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι κατά τη μελέτη της επιφάνειας του υλικού αυτού με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (XPS) δεν ανιχνεύεται σημαντική παρουσία Sr.

La-Ce-MnO_x

Η κατά 50% αντικατάσταση του La από Ce στο υδατικό διάλυμα από το οποίο πραγματοποιείται η υδρόλυση του συμπλόκου αλλάζει την πορώδη υφή των υλικών

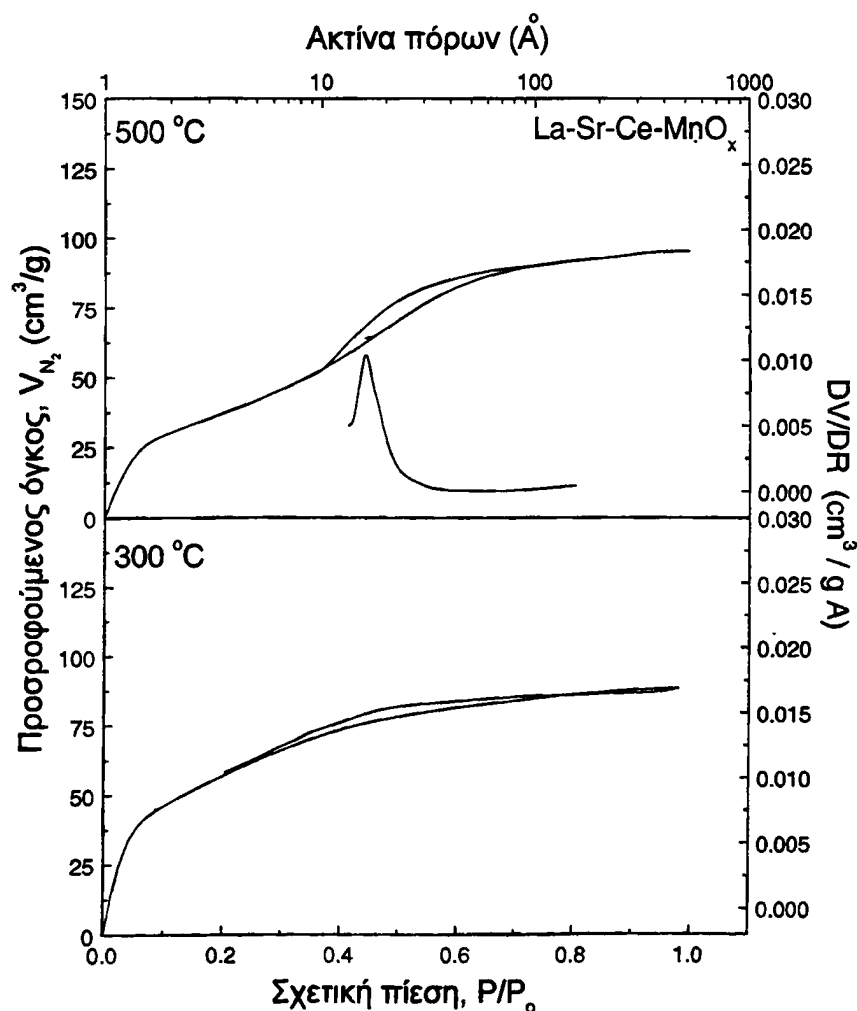


Σχήμα 2.23 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για το υλικό La-Ce-MnO_x, και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.

(Σχήμα 2.22, πίνακας 2.4). Έτσι έχουν αναπτυχθεί και μικροπόροι ταυτόχρονα με την παρουσία μεσοπόρων. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης (Πίνακας 2.4) και σε σχέση με το υλικό La-MnO_x εμφανίζεται μειωμένη.

Η υδρόλυση του Ce^{3+} δεν είναι σημαντική σε $\text{pH} < 6$ αλλά είναι πιθανή κατά τη παρασκευή του υδατικού διαλύματος $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_3$, η οξείδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα προς $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Έτσι η παρουσία του τελικού υλικού στηρίζεται στη ρόφηση των ειδών αυτών στα καταβυθιζόμενα είδη του μαγγανίου $\text{MnO}_2(\text{OH})_y$.

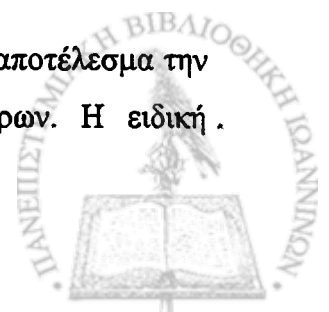
Η παρουσία των στοιχείων La και Ce στο υλικό ευνοεί τη διασπορά του Mn με τέτοιο τρόπο ώστε τα υλικά να καθίστανται ανθεκτικά στη πυροσυσσωμάτωση.



Σχήμα 2.24 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77K για το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x και οι αντίστοιχες κατανομές πόρων.

La-Sr-Ce-MnO_x

Η επιπλέον υποκατάσταση του La από 33% Ce και 33% Sr έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικροπορώδους ταυτόχρονα με την παρουσία μεσοπόρων. Η ειδική



επιφάνεια των δειγμάτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης (Πίνακας 2.4) και σε σχέση με το υλικό La-MnO_x εμφανίζεται μειωμένη.

Η αντοχή των υλικών ως προς τη πυροσυσσωμάτωση είναι σημαντική και αντίστοιχη των προηγούμενων υλικών που περιέχουν La.

Για τη μικροπορώδη υφή των υλικών εξάγονται συμπεράσματα από την μελέτη αυτών με ανηγμένες ισόθερμες α_s , όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

Ανηγμένες ισόθερμοι α_s -plots

Οι ανηγμένες ισόθερμες α_s -plots ορίζονται από τη σχέση:

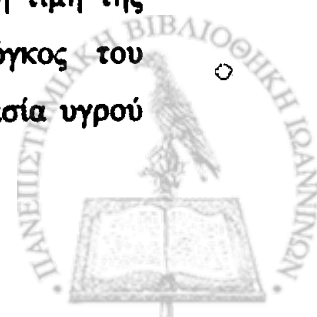
$$\alpha_s = (n/n_s)_{rel} \quad (2.4)$$

όπου n -ποσότητα αζώτου που προσροφάται υπό πίεση P/P_0 και n_s -ποσότητα αζώτου που προσροφήθηκε από το υλικό αναφοράς σε $P/P_0 = s$. Σύμφωνα με τους Gregg και Sing [Gregg S.J. 1982] η μερική πίεση s πρέπει να επιλέγεται ίση με 0,4 διότι, τόσο ο σχηματισμός του μονομοριακού στρώματος του προσροφούμενου αερίου στην επιφάνεια του υλικού, όσο και η συμπύκνωση του προσροφούμενου αερίου στους μικροπόρους, ολοκληρώνεται σε $P/P_0 < 0,4$. Η συμπύκνωση στους μέσο- και μακροπόρους πραγματοποιείται σε $P/P_0 > 0,4$. Από την γραφική παράσταση του όγκου που προσροφήθηκε από το υπό μελέτη υλικό σε διάφορες σχετικές πιέσεις P/P_0 , σαν συνάρτηση του $\alpha_{0,4}$, που αντιστοιχεί σε μερική πίεση $P/P_0 = 0,4$, προκύπτει καμπύλη από τα χαρακτηριστικά της οποίας προκύπτουν πληροφορίες για το πορώδες του υλικού. Στο σχήμα 2.5 φαίνονται τυπικές μορφές ανηγμένων ισοθέρμων α_s και η ερμηνεία τους.

Η περιοχή του ευθύγραμμου τμήματος αντιστοιχεί σε φυσική προσρόφηση και κλίση αυτού δίνει την ειδική επιφάνεια A με τη βοήθεια της εξίσωσης [Gregg S.J. 1982]:

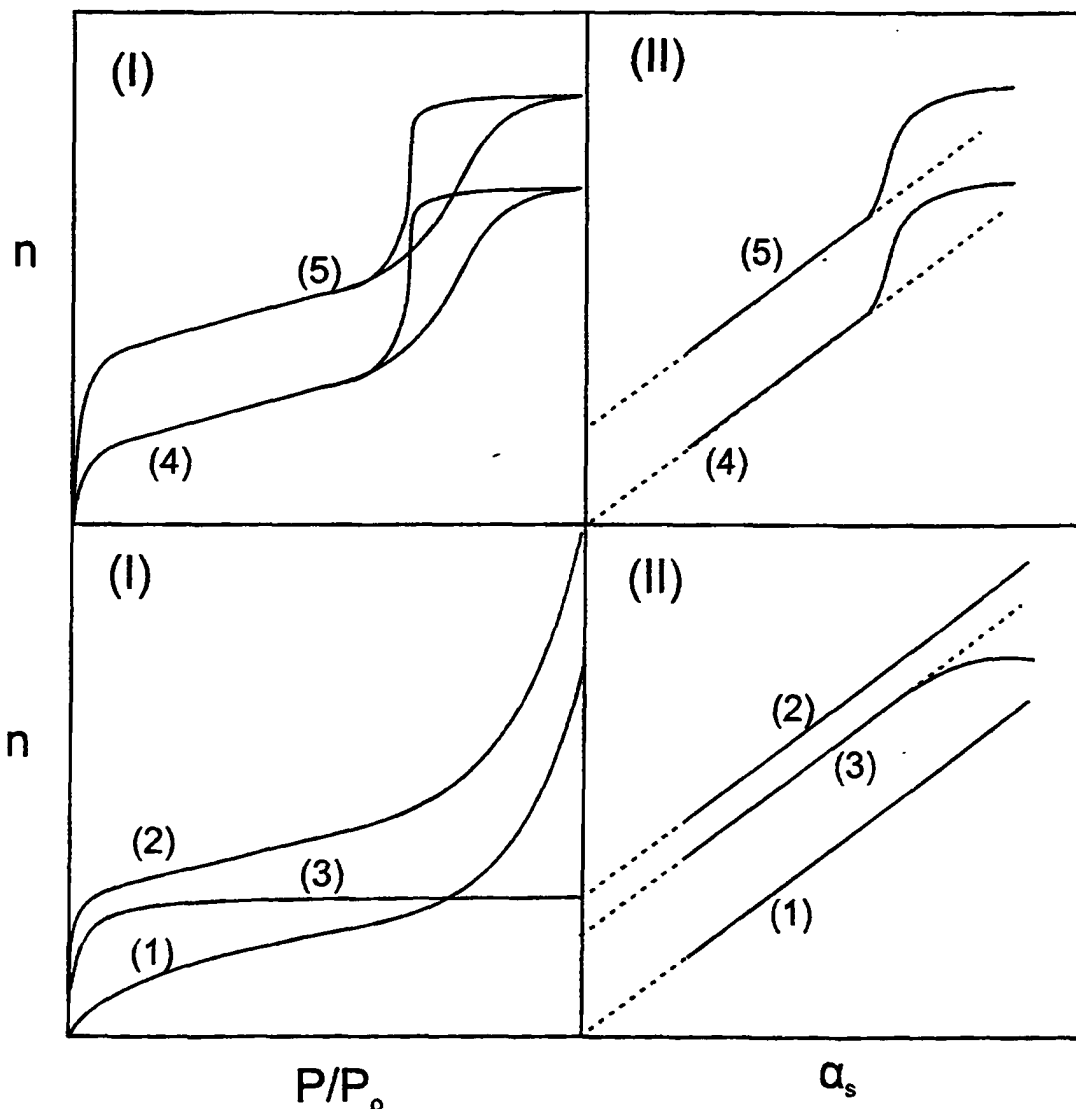
$$A_{\text{υλικού}} = \frac{\text{κλίση υλικού}}{\text{κλίση υλικού αναφοράς}} A_{\text{υλικού αναφοράς}} \quad (2.5)$$

Σε υψηλότερες πιέσεις, που αντιστοιχούν πλέον σε συμπύκνωση στους πόρους, παρατηρούνται αποκλίσεις από την ευθεία: Μεγαλύτερες κλίσεις υποδηλώνουν παρουσία μεσοπόρων ενώ αντίθετα μικρότερες κλίσεις υποδηλώνουν παρουσία μικροπόρων (Σχήμα 2.25). Στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται μετατόπιση της καμπύλης παράλληλα προς στον άξονα του προσροφημένου όγκου και η τιμή της τεταγμένης αντιστοιχεί στον όγκο των μικροπόρων V_{μ} . Εάν ο όγκος του προσροφημένου αερίου αζώτου μετατραπεί σε υγρό όγκο, στη θερμοκρασία υγρού αζώτου, τότε θα ισχύει:



$$\text{Όγκος μικροπόρων} = V_{\mu} = V_{\text{ads(STP)}} 0,001547 \quad (2.6)$$

Για τον υπολογισμό των ανηγμένων ισotherμών α_s απαιτείται η χρήση ενός υλικού όμοιας σύστασης με το υπό μελέτη υλικό, αλλά χωρίς πόρους. Στην παρούσα εργασία σαν υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το υλικό MnO_2 που παρασκευάστηκε με υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου στους 25°C και θέρμανση αυτού στους 500°C . Όπως προέκυψε από τα πειράματα προσρόφησης αζώτου αυτό είναι μη πορώδες και διαθέτει μικρή ειδική επιφάνεια.



Σχήμα 2.25 Επίδραση της ύπαρξης μικροπόρων ή και μεσοπόρων στην ισotherμο προσρόφησης (I) και στα διαγράμματα της αντίστοιχης ανηγμένης ισotherμου α_s (II).

- (I)- ισotherμος για: (1) μη πορώδες προσροφητικό στερεό, (2) το ίδιο στερεό μετά την εισαγωγή μικροπόρων, (3) καθαρά μικροπορώδες στερεό, (4) καθαρά μεσοπορώδες στερεό, (5) το ίδιο στερεό μετά την εισαγωγή μικροπόρων.
- (II)- αντίστοιχες ανηγμένες ισotherμοι α_s για: (1) μη πορώδες προσροφητικό στερεού, (2) ίδιο στερεό μετά την εισαγωγή μικροπόρων, (3) καθαρά μικροπορώδες στερεό, (4) καθαρά μεσοπορώδες στερεό, (5) το ίδιο στερεό μετά την εισαγωγή μικροπόρων.

Στους πίνακες 2.5 και 2.6 παρουσιάζονται οι τιμές της συνολικής ειδικής επιφάνειας, όπως αυτή υπολογίστηκε από την αρχική κλίση των ανηγμένων ισόθερμων ($a_s \leq 1$) οι οποίες φαίνονται στα σχήματα 2.27, 2.28 και 2.29.

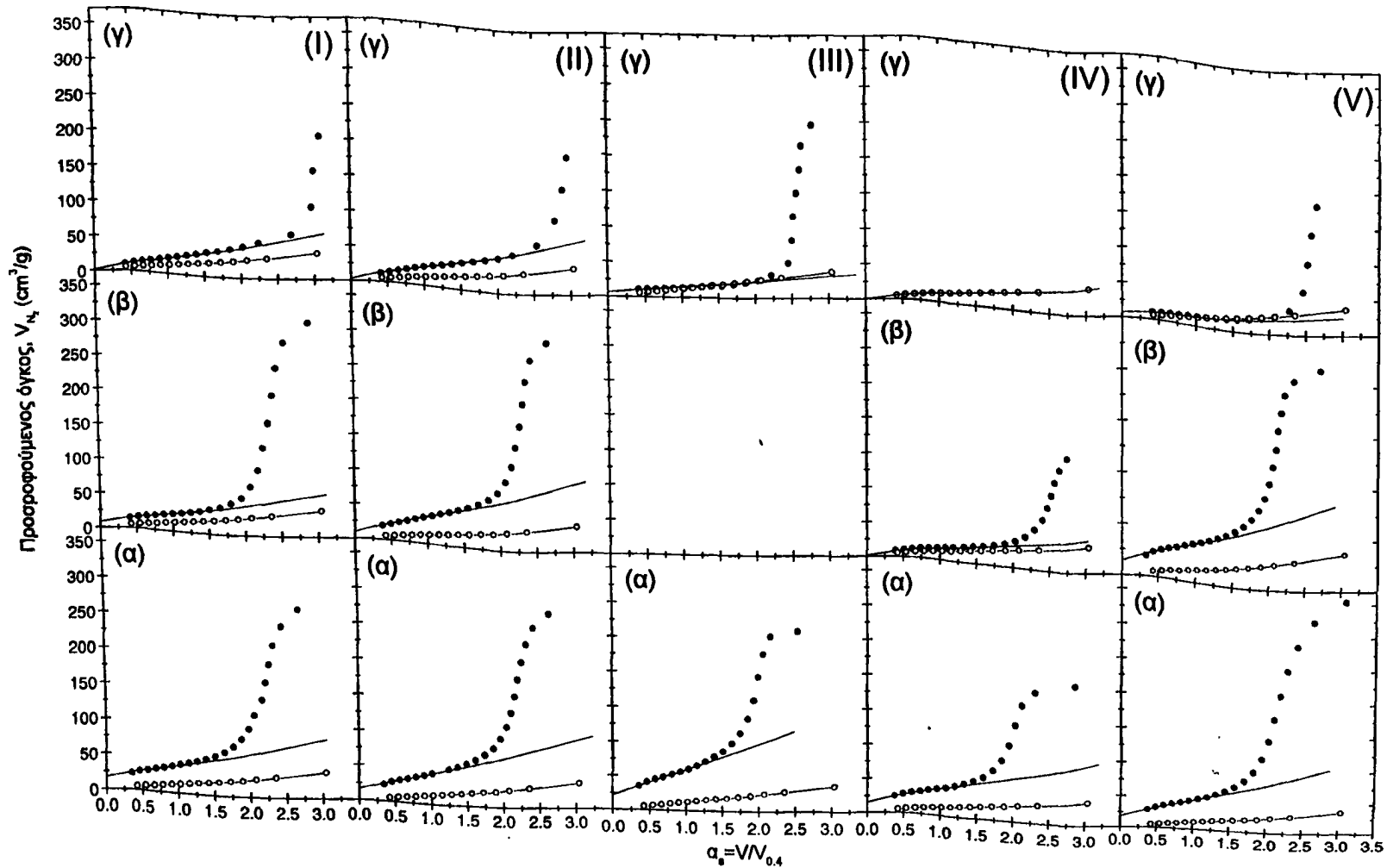
Πρόκειται για μέγεθος ισοδύναμο με αυτό που υπολογίζεται με εφαρμογή της εξίσωσης BET ενώ η διαφορά τους αντιστοιχεί στην ειδική επιφάνεια που οφείλεται αποκλειστικά σε μικροπόρους. Επίσης στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται ο ειδικός όγκος των μικροπόρων που υπολογίστηκε από την τεταγμένη επί της αρχής των αξόνων. Παρόλα αυτά η ακριβής εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας που οφείλεται στους μεσοπόρους δεν είναι εφικτή εξαιτίας του συνυπολογισμού της εξωτερικής επιφάνειας.

Από το σχήμα των ανηγμένων ισόθερμων a_s για τα υλικά MnO_y (Σχήμα 2.26) φαίνεται ότι χαρακτηρίζονται από μεσοπορώδη υφή και περιορισμένη παρουσία μικροπόρων.

Πίνακας 2.5 Υπολογισμένα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων από ισόθερμους προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77K και από τις αντίστοιχες ανηγμένες ισόθερμους a_s για τα υλικά MnO_y .

Υλικό MnO_y ^f	Θερμοκρασία (°C)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g) (συνολική)	Ειδική επιφάνεια a_s (m ² /g) (μεσοπορώδης+εξωτερική επιφάνεια)	Ολικός ειδικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Ειδικός Όγκος μικροπόρων (cm ³ /g)
(I)	300	107,2	63,1(59%)	0,445	0,023
	400	67,5	44,2(66%)	0,475	0,012
	500	60,6	53,6(88%)	0,313	0,002
(II)	300	119,3	75,2(63%)	0,433	0,022
	400	104,9	77,6(74%)	0,464	0,012
	500	72,3	62,3(86%)	0,300	0,003
(III)	300	166,8	93,3(56%)	0,403	0,036
	500	36,2	14,1(39%)	0,379	0,012
(IV)	300	111,7	63,3(57%)	0,318	0,024
	400	47,9	37,7(79%)	0,252	0,004
	500	31,3	31,0(100%)	0,057	0
(V)	300	134,7	76,0(56%)	0,547	0,028
	400	104,2	69,3(66%)	0,333	0,018
	500	36,2	14,9(41%)	0,282	0,012

^f (I) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα NH_3 pH = 12, (II) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα HNO_3 pH = 2, (III) υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό, (IV) υδρόλυση στους 25 °C με απεσταγμένο νερό, (V) υδρόλυση στους 0 °C με απεσταγμένο νερό.



Σχήμα 2.26 Ανηγμένες ισόθερμες προσρόφησης αζώτου a_s (a_s -plots) από τα δεδομένα του σχήματος 2.16 στα αμιγή υλικά του Mn (MnO_x) μετά από θέρμανσή τους στους 300 °C (α), 400 °C (β) και 500 °C (γ). (I) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα NH_3 pH = 12, (II) υδρόλυση στους 50 °C με υδατικό διάλυμα HNO_3 pH = 2, (III) υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό, (IV) υδρόλυση στους 25 °C με απεσταγμένο νερό, (V) υδρόλυση στους 0 °C με απεσταγμένο νερό. (—ο— : η πρότυπη ισόθερμος σύγκρισης).

Για τα υλικά στους 300°C η κλίση της ισόθερμου αυξάνεται σε τιμές $a_s \geq 1$ ($P/P_0 \geq 0,4$) καταδεικνύοντας την παρουσία μεσοπορώδους στο οποίο, όπως υπολογίστηκε από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος, αντιστοιχεί το 56% έως 63% της ειδικής επιφάνειάς (Πίνακας 2.5). Στο ποσοστό αυτό συνυπολογίζεται και η εξωτερική επιφάνεια. Η θέρμανση στους 400 °C μειώνει την παρουσία των μικροπόρων με την κλίση των ισοθέρμων να αποκλίνει προς τα άνω σε πολύ υψηλότερες τιμές a_s ενώ παράλληλα μειώνεται και η ειδική επιφάνεια.

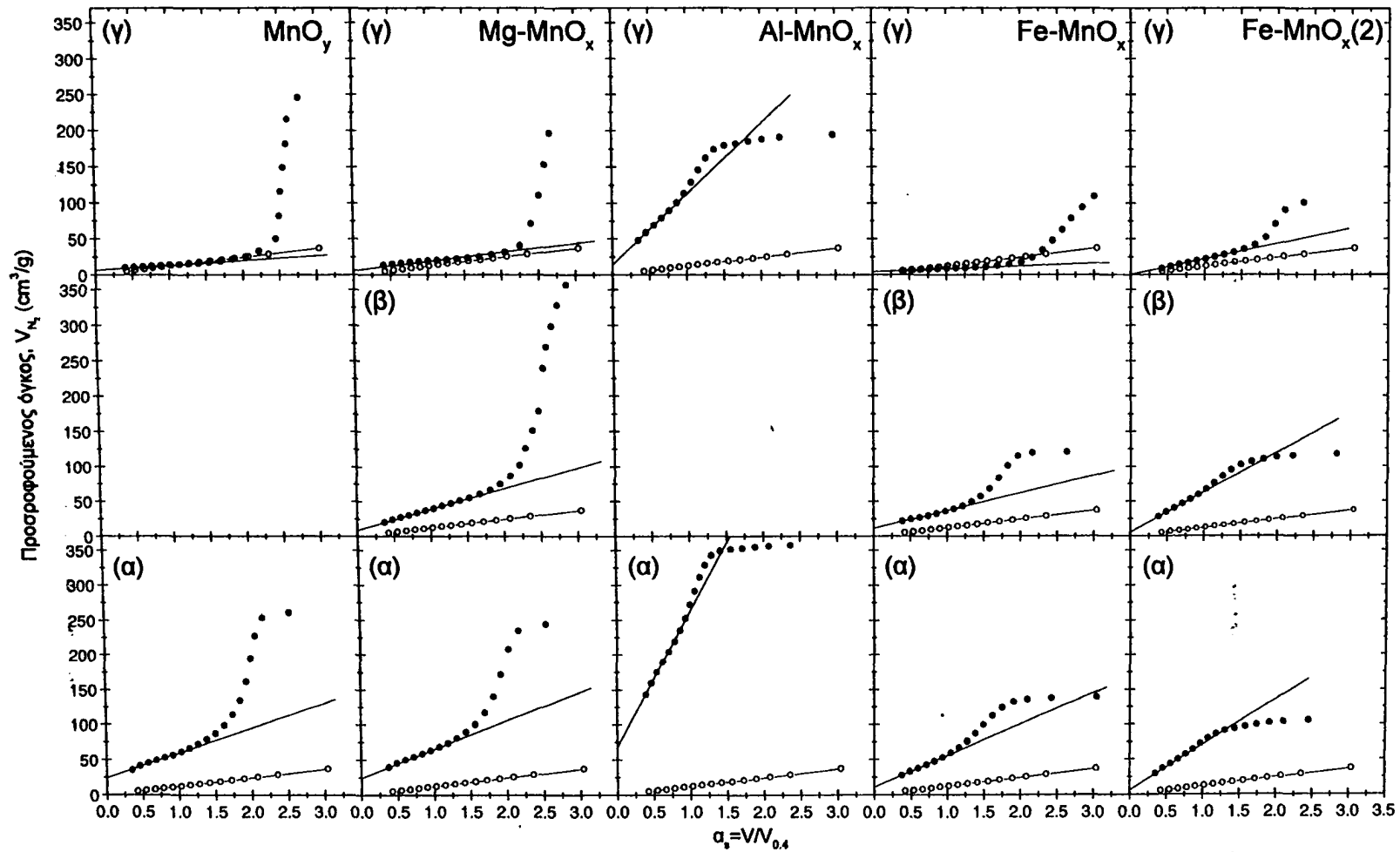
Όπως έχει ήδη επισημανθεί η παρουσία ιόντων κατά την υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου του Μπ αλλάζει τις ιδιότητες των υλικών, διαπίστωση που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ανηγμένων ισοθέρμων. Συγκεκριμένα από τα υλικά αυτά το Mg-MnO_x εμφανίζει συμπεριφορά ανάλογη με το υλικό MnO_y. Για σύγκριση το 57% και το 56% της ολικής επιφάνειας αυτών αντίστοιχα οφείλεται σε μεσοπορώδη ή εξωτερική επιφάνεια (Σχήμα 2.26, Πίνακας 2.5). Η συμπεριφορά σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ανάλογη, με το μικροπορώδες αρχικά να μειώνεται, προκαλώντας αύξηση του μεσοπορώδους χαρακτήρα του υλικού κατά 15%. Στους 500 °C πλέον το πορώδες έχει μειωθεί αισθητά αλλά από το σχήμα της ισόθερμου a_s προκύπτει ότι το υλικό διαθέτει μεσοπορώδη χαρακτήρα. Αντίστοιχη είναι η συμπεριφορά του υλικού Fe-MnO_x με λίγο εντονότερο μεσοπορώδη χαρακτήρα (Σχήμα 2.27, Πίνακας 2.6).

Η κατάσταση αλλάζει όμως σημαντικά στο υλικό Fe-MnO_x(2) όπως φαίνεται από το σχήμα των ισοθέρμων προσρόφησης εκρόφησης N₂ στους 77K (Σχήμα 2.20). Από τις αντίστοιχες ανηγμένες ισόθερμες φαίνεται η απουσία μεσοπόρων. Με την θέρμανση του υλικού σταδιακά αναπτύσσονται μεσοπόροι με το σχήμα των a_s στους 400 °C να είναι χαρακτηριστικό μικτής μικρο- και μεσοπορώδους φύσεως υλικού, ενώ στους 500 °C πλέον η παρουσία μεσοπορώδους υφής είναι εντονότερη (Σχήμα 2.27, Πίνακας 2.6).

Το υλικό Al-MnO_x στους 300 °C με την πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια είναι μόλις κατά 29% μικροπορώδες ενώ θέρμανση στους 500 °C μειώνει το ποσοστό αυτό στο 18% (Σχήμα 2.27, Πίνακας 2.6).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ρόλος του La και η υποκατάστασή του από Sr ή και Ce (Σχήμα 2.27, πίνακας 2.7). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η παρουσία του La εξασφαλίζει υψηλή ειδική επιφάνεια με ικανοποιητικό ποσοστό



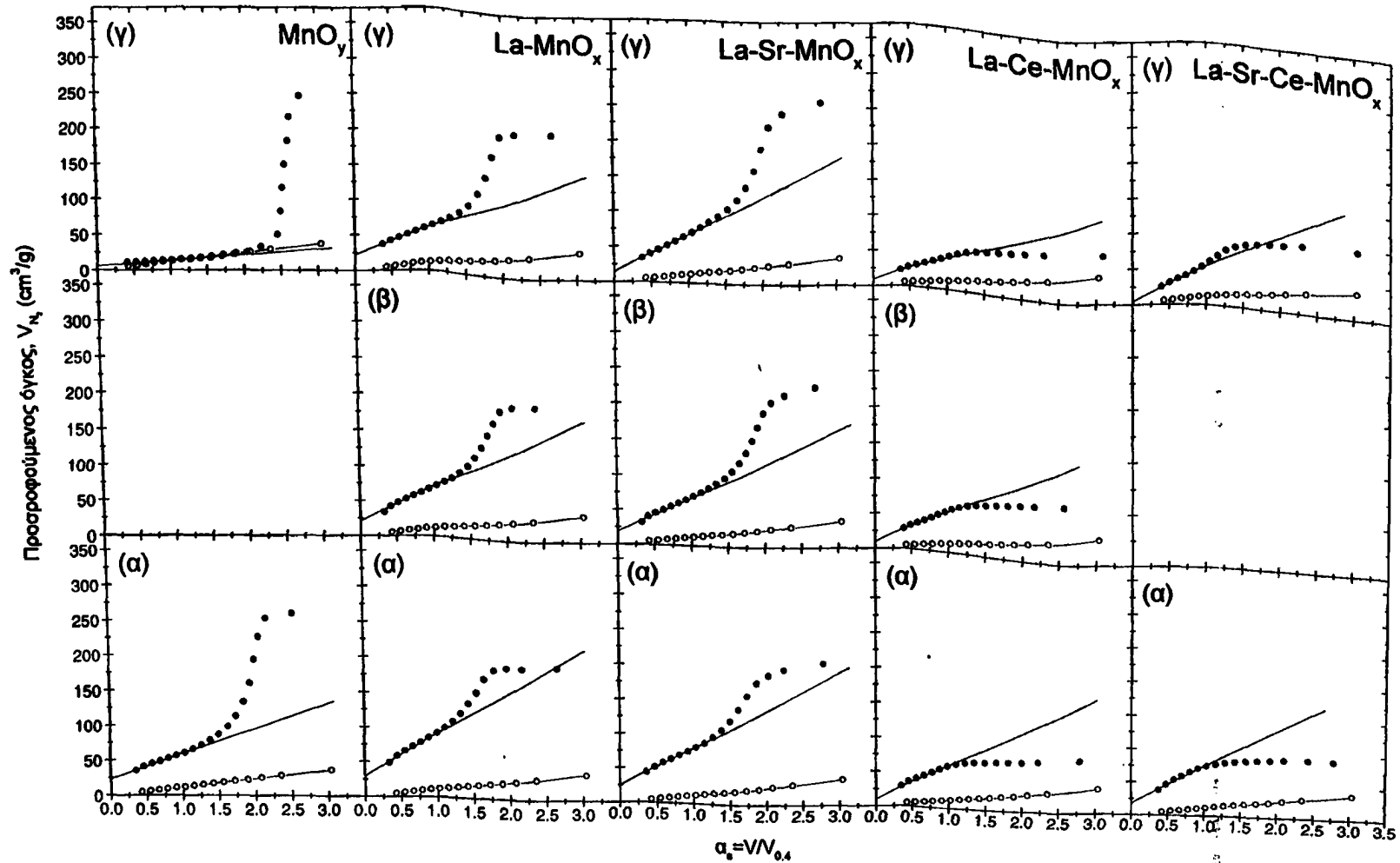


Σχήμα 2.27 Ανηγμένες ισόθερμες προσρόφησης αζώτου α_s (α_s -plots) από τα δεδομένα των σχημάτων 2.17-2.21 υλικά MnO_y (υδρόλυση με απεσταγμένο νερό 50°C), Mg-MnO_x , Al-MnO_x , Fe-MnO_x και $\text{Fe-MnO}_x(2)$ μετά από θέρμανσή τους στους 300°C (α), 400°C (β) και 500°C (γ) (—○—: η πρότυπη ισόθερμος σύγκρισης).

Πίνακας 2.6 Υπολογισμένα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων από ισοθέριους προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K και από τις αντίστοιχες ανηγμένες ισόθερμους α_s για τα υλικά MnO_x, Mg-MnO_x, Al-MnO_x, Fe-MnO_x και Fe-MnO_x(2).

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g) (συνολική)	Ειδική επιφάνεια α _s (m ² /g) (μεσοπορώδης+εξωτερική επιφάνεια)	Ολικός ειδικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Ειδικός Όγκος μικροπόρων (cm ³ /g)
MnO _x [†]	300	168,8	93,3(56%)	0,403	0,036
	500	36,2	14,1(39%)	0,379	0,012
Mg-MnO _x	300	180,2	102,7(57%)	0,377	0,038
	400	105,9	75,0(71%)	0,550	0,014
	500	57,4	26,7(89,3%)	0,303	0,003
Al-MnO _x	300	712,0	506,4(71%)	0,552	0,101
	500	309,5	253,2(82%)	0,300	0,020
Fe-MnO _x	300	150,1	113,6(76%)	0,199	0,016
	400	96,0	60,7(63%)	0,186	0,018
	500	24,9	12,1(48%)	0,169	0,006
Fe-MnO _x (2)	300	194,9	169,1(87%)	0,162	0,009
	400	172,3	145,8(85%)	0,282	0,009
	500	62,4	55,7(100%)	0,101	0,000

[†] υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό



Σχήμα 2.28 Ανηγμένες ισόθερμες προσρόφησης αζώτου α_s (α_s -plots) από τα δεδομένα των σχημάτων 2.17-2.21 υλικά MnO_y (υδρόλυση με απεσταγμένο νερό 50 °C), La-MnO_x , La-Sr-MnO_x , La-Ce-MnO_x και La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανσή τους στους 300 °C (α), 400 °C (β) και 500 °C (γ) (--- : η πρότυπη ισόθερμος σύγκρισης).

Πίνακας 2.7 Υπολογισμένα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων από ισοθέριους προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K και από τις αντίστοιχες ανηγμένες ισοθεριούς α_s για τα υλικά MnO_x, La-MnO_x, La-Sr-MnO_x, La-Ce-MnO_x και La-Sr-Ce-MnO_x.

Υλικό	Θερμότητα (°C)	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g) (συνολική)	Ειδική επιφάνεια α _s (m ² /g) (μεσοπορώδης+εξωτερική επιφάνεια)	Ολικός ειδικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Ειδικός Όγκος μικροπόρων (cm ³ /g)
MnO _x [†]	300	166.8	93,3(56%)	0,403	0,036
	500	36.2	14,1(39%)	0,379	0,012
La-MnO _x	300	252,3	165,6(65%)	0,295	0,044
	400	187,1	128,2(68%)	0,293	0,030
	500	165,8	98,4(59%)	0,314	0,035
La-Sr-MnO _x	300	217,3	140,2(64%)	0,316	0,039
	400	186,3	134,5(72%)	0,348	0,026
	500	186,6	140,8(75%)	0,396	0,020
La-Ce-MnO _x	300	170,0	128,4(59%)	0,122	0,020
	400	159,3	125,3(78%)	0,129	0,014
	500	121,9	90,0(74%)	0,104	0,015
La-Sr-Ce-MnO _x	300	210,9	142,8(68%)	0,137	0,031
	500	150,5	128,1(85%)	0,132	0,008

[†] υδρόλυση στους 50 °C με απεσταγμένο νερό

μεσοπορώδους υφής (59-68%). Η κατά 50% αντικατάσταση του La από Sr κατά την υδρόλυση ενισχύει τη μεσοπορώδη υφή που κυμαίνεται 64%-75% (Σχήμα 2.27, πίνακας 2.7). Αντίθετα η κατά 50% αντικατάσταση του La από Ce κατά την υδρόλυση αλλάζει το σχήμα των ισόθερμων a_s δηλώνοντας την παρουσία μικροπόρων χωρίς την εκτροπή προς μεγαλύτερες κλίσεις που δηλώνουν συμπύκνωση σε μεσοπόρους. Οι μικροπόροι διατηρούνται και μετά από θέρμανση στους 500 °C (Σχήμα 2.27, πίνακας 2.7). Η περαιτέρω μείωση του La και αντικατάσταση αυτού στο λουτρό υδρόλυσης με Sr και Ce σε λόγο 0,33:0,33:0,33 οδηγεί σε μια ενδιάμεση κατάσταση. Το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x στους 300 °C, όπως προκύπτει από το σχήμα της a_s φαίνεται να διαθέτει μικροπορώδες το οποίο υπολογίστηκε 32%. Μετά τη θέρμανση στους 500 °C η μορφή της a_s υποδηλώνει μικτή μικρο- και μεσοπορώδη υφή (Σχήμα 2.27, πίνακας 2.7).

2.5 Μελέτη της επιφανειακής σύστασης των υλικών με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η ανάλυση της επιφάνειας με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ή XPS), γνωστή και σαν φασματοσκοπία ηλεκτρονίων για χημική ανάλυση (ESCA), πραγματοποιείται με την ακτινοβολία του προς ανάλυση δείγματος με μαλακές (soft) ακτίνες-X. Συνήθως χρησιμοποιείται ακτινοβολία MgK α (1253.6 eV) ή AlK α (1486.6 eV).

Τα φωτόνια αυτά έχουν περιορισμένη ικανότητα διείσδυσης 1-10 μ m στο στερεό, η δε αρχική τους ενέργεια ισούται με $E=hn$. Αλληλεπιδρούν δε με τα άτομα της επιφάνειας δια μέσου του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προκαλώντας την εκπομπή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν κινητικές ενέργειες KE οι οποίες δίνονται από την εξίσωση,

$$KE = hn - BE - \Phi_s$$

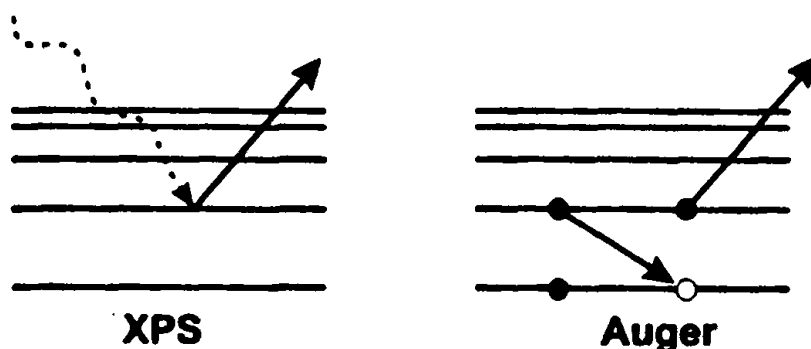
όπου hn είναι η ενέργεια του φωτονίου, BE είναι η ενέργεια δεσμού (binding energy) του αντίστοιχου ατομικού τροχιακού από το οποίο αποσπάστηκε το ηλεκτρόνιο και Φ_s είναι το έργο εξόδου της πειραματικής διάταξης. Η ενέργεια δεσμού μπορεί να θεωρηθεί και σαν ενέργεια ιονισμού από συγκεκριμένο τροχιακό ενός ατόμου.



Υπάρχουν διάφορες ιονικές καταστάσεις που μπορεί να υποπέσει ένα άτομο και επομένως υπάρχει ποικιλία των αντίστοιχων κινητικών ενεργειών των ηλεκτρονίων που αποσπώνται. Επιπρόσθετα, η ποικιλία αυτή διευρύνεται από το γεγονός ότι, για κάθε μία από τις παραπάνω διεργασίες απόσπασης υπάρχει διαφορετική πιθανότητα πραγματοποίησης. Γενικά, οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων των διαφόρων ατόμων ξεκινούν από την ελάχιστη τιμή 0 (μηδέν), που αντιστοιχούν εξ'ορισμού στο επίπεδο Fermi, και αυξάνονται καθώς προχωρούμε στα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων (core level). Είναι χαρακτηριστικό ότι τα p και d τροχιακά διαχωρίζονται κατά τον ιονισμό και οδηγούν έτσι σε στάθμες $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ με λόγο εντάσεων 1 : 2 για τα p επίπεδα, 2 : 3 για τα d επίπεδα και 3 : 4 για τα f.

Εκτός από την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων, κατά τη διάρκεια του φωτοηλεκτρικού φαινομένου λαμβάνει χώρα και η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger λόγω της χαλάρωσης (relaxation) των ιόντων που δημιουργήθηκαν μετά τη φωτοεκπομπή. Η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger λαμβάνει χώρα 10^{-14} s μετά την εκδήλωση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Κατά την εκπομπή ηλεκτρονίων Auger ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας πέφτει σε κενότητα τροχιακού χαμηλότερης ενέργειας ενώ ταυτόχρονα ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο αποσπάται μεταφέροντας την επιπλέον ενέργεια. Το ηλεκτρόνιο Auger έχει κινητική ενέργεια ίση με τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας του αρχικού ιόντος και του διπλά ιονισμένου τελικού ιόντος. Έτσι, γενικά, ο φωτοϊονισμός οδηγεί σε δύο εκπομπές ηλεκτρονίων, ενός φωτοηλεκτρονίου και ενός ηλεκτρονίου Auger. Φυσικά οι ενέργειες των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων δε μπορούν να υπερβούν την ενέργεια των ιόντων που προκαλούν τον ιονισμό. Στο σχήμα 2.29 φαίνεται η διεργασία εκπομπής τόσο φωτοηλεκτρονίων όσο και ηλεκτρονίων Auger.

Οι πιθανότητες αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με την ύλη είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των φωτονίων. Έτσι, ενώ το μέσο μήκος της ελεύθερης διαδρομής των



Σχήμα 2.29 Σχηματική περιγραφή διεργασίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίου και ηλεκτρονίου Auger κατά τη διάρκεια φωτοϊονισμού.



φωτονίων είναι της τάξης του μικρόμετρου αυτή των ηλεκτρονίων είναι της τάξης των μερικών δεκάδων Angstrom. Σαν αποτέλεσμα, ενώ ο ιονισμός πραγματοποιείται μέχρι και μερικά μm κάτω από την επιφάνεια του προς μελέτη υλικού, μόνο τα ηλεκτρόνια που παράγονται μέχρι μερικές δεκάδες Angstrom από αυτή έχουν την δυνατότητα να διαφύγουν χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτά ακριβώς τα ηλεκτρόνια συνιστούν τις κορυφές του φάσματος, ενώ τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας δημιουργούν το υπόβαθρο (background) του φάσματος.

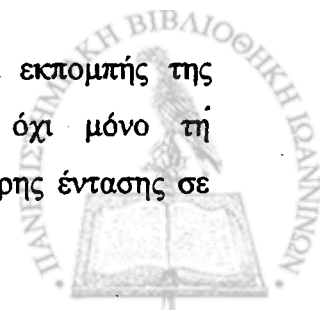
Τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το δείγμα ανιχνεύονται με φασματοφωτόμετρο ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Ο αναλυτής συνήθως λειτουργεί ως παράθυρο ενέργειας, το οποίο δέχεται μόνο τα ηλεκτρόνια που έχουν εύρος κινητικής ενέργειας ίσο με αυτό του παράθυρου, που συχνά αναφέρεται και σαν ενέργεια διόδου (pass energy). Η σάρωση των διαφόρων ενεργειών πραγματοποιείται με εφαρμογή μεταβλητού ηλεκτροστατικού πεδίου σε κατάλληλη διάταξη πριν τον αναλυτή. Τα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται ως διακεκριμένα φαινόμενα τα οποία και καταμετρούνται. Το φάσμα συνήθως παρουσιάζεται με τη μορφή διαγράμματος αριθμού ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της ενέργειας σύνδεσης. Η ενέργεια σύνδεσης υπολογίζεται από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αφαιρώντας το έργο εξόδου της πειραματικής διάταξης. Τα διάφορα είδη των κορυφών που εμφανίζονται σε ένα φάσμα XPS μπορεί να είναι είτε κορυφές σχετικές με την αρχή της μεθόδου και άλλες οι οποίες εξαρτώνται από την ιδιαιτερότητα του δείγματος.

Οι κορυφές μπορεί να ανήκουν στις εξής κατηγορίες:

1. Φωτοηλεκτρονιακές κορυφές. Είναι γραμμές χαρακτηριστικές των στοιχείων που βρίσκονται στο υπό ανάλυση δείγμα. Οι πιο έντονες γραμμές είναι σχετικά συμμετρικές και στενές, αν και στα μέταλλα υπάρχει μεγάλη ασυμμετρία λόγω της σύζευξης των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας.

2. Γραμμές Auger. Υπάρχουν 4 κύριες σειρές γραμμών Auger που παρατηρούνται σε φάσματα XPS οι KLL, LMM, MNN και NOO. Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των κορυφών Auger είναι ανεξάρτητες της ενέργειας της ιονίζουσας ακτινοβολίας και εμφανίζονται σε διάγραμμα ενέργειας σύνδεσης σε διαφορετικές θέσεις ανάλογα με την πηγή ακτίνων-X.

3. Δορυφορικές γραμμές ακτίνων-X (X-ray Satellites). Το φάσμα εκπομπής της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται για τον ιονισμό περιέχει όχι μόνο τη χαρακτηριστική τιμή ενέργειας αλλά και άλλες συνιστώσες μικρότερης έντασης σε



υψηλότερες τιμές ενέργειας φωτονίων. Έτσι για κάθε φωτοηλεκτρονιακή γραμμή υπάρχει μία ομάδα ασθενών κορυφών σε θέσεις μικρότερης δεσμικής ενέργειας με χαρακτηριστικές εντάσεις και θέσεις για κάθε πηγή ακτίνων-Χ.

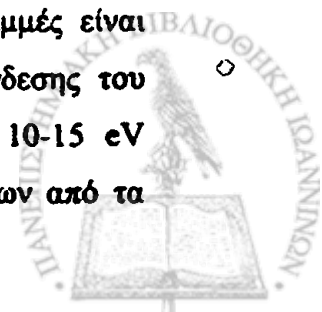
4. *Φαντάσματα ακτίνων-Χ (X-ray Ghosts)*. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατόν να συνυπάρχει ακτινοβολία ιονισμού και από άλλο στοιχείο, διαφορετικό από αυτό της πηγής. Έτσι αυτές μπορεί να οφείλονται σε ακαθαρσίες της πηγής και πιο σπάνια σε ακτινοβολία που παράγεται μέσα στο ίδιο το δείγμα. Οι θέσεις των κορυφών είναι χαρακτηριστικές.

5. *Κορυφές ανατάραξης (Shake-up Lines)*. Οι φωτοηλεκτρονιακές διεργασίες δεν είναι πάντα απλές, οδηγώντας στο σχηματισμό ιόντων σε διεγερμένη κατάσταση. Σε μία τέτοια περίπτωση η κινητική ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτοηλεκτρονίου ελαττώνεται κατά ένα ποσό ενέργειας που ισούται με τη διαφορά ενέργειας της διεγερμένης από τη βασική κατάσταση του μητρικού ιόντος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μίας δορυφορικής κορυφής μερικά eV χαμηλότερα σε κινητική ενέργεια (υψηλότερα σε ενέργεια σύνδεσης) από την κύρια φωτοηλεκτρονιακή κορυφή. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ειδικά σε παραμαγνητικές ενώσεις, η ένταση αυτών των κορυφών μπορεί να πλησιάσει αυτήν της κύριας κορυφής. Είναι δυνατό δε να υπάρξουν πάνω από μία κορυφές ανατάραξης.

6. *Πολλαπλός διαχωρισμός (Multiplet Splitting)*. Η εκπομπή ενός ηλεκτρονίου από τα εσωτερικά τροχιακά ενός ατόμου με μη συζευγμένα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, μπορεί να δημιουργήσει κενότητα με δύο τρόπους. Η σύζευξη του νέου εσώτερου μονήρους ηλεκτρονίου, που δημιουργήθηκε από την εκπομπή ενός s-ηλεκτρονίου, με τα άλλα μονήρη ηλεκτρόνια του ατόμου δημιουργεί ένα ιόν με δύο ενεργειακές στάθμες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον ασύμμετρο διαχωρισμό σε δύο συνιστώσες. Ο διαχωρισμός αυτός είναι συχνός και στον ιονισμό p τροχιακών με πιο πολύπλοκα αποτελέσματα που όμως συχνά καλύπτονται από φαινόμενα διατάραξης.

7. *Γραμμές απώλειας ενέργειας (Energy Loss Lines)*. Σε μερικά υλικά υπάρχει αυξημένη πιθανότητα απώλειας συγκεκριμένης ποσότητας ενέργειας λόγω αλληλεπίδρασης των φωτοηλεκτρονίων και άλλων ηλεκτρονίων της επιφάνειας του δείγματος.

8. *Γραμμές και ζώνες σθένους (Valence Lines and Bands)*. Τέτοιες γραμμές είναι χαμηλής έντασης και βρίσκονται στην περιοχή χαμηλής ενέργειας σύνδεσης του φάσματος, μεταξύ του επιπέδου Fermi και σταθμών που βρίσκονται 10-15 eV υψηλότερα. Οι κορυφές αυτές παράγονται από εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από τα



μοριακά τροχιακά και τις ενεργειακές ζώνες στερεάς κατάστασης.

Οι θέσεις των κορυφών, που μόλις περιγράφηκαν, είναι χαρακτηριστικές των συστατικών του υπό ανάλυση δείγματος και αποτελούν εργαλείο ταυτοποίησης όχι μόνο των στοιχείων που το απαρτίζουν αλλά και της κατάστασης και του περιβάλλοντος που βρίσκονται. Πιο συγκεκριμένα, η θέση των κορυφών είναι συνάρτηση φαινομένων αρχικής και τελικής κατάστασης. Έτσι στα φαινόμενα αρχικής κατάστασης συμπεριλαμβάνεται το διαφορετικό χημικό περιβάλλον, που μπορεί να βρίσκεται ένα άτομο στο μόριο, και η οξειδωτική κατάσταση που βρίσκεται το άτομο αυτό. Αν ηλεκτρόνια μετατοπιστούν από ένα άτομο, όπως π.χ. συμβαίνει με την οξείδωση, τότε κατά τη δημιουργία χημικού δεσμού, αν και η ελκτική δύναμη του πυρήνα προς τα ηλεκτρόνια δεν αλλάζει, η άπωση μέσα στο ίδιο το ηλεκτρονιακό νέφος ελαττώνεται. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων των εσώτερων τροχιακών του ατόμου. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή κατά την αναγωγή, θα παρατηρηθεί μείωση της ενέργειας σύνδεσης. Έτσι μετατοπίσεις κορυφών σε φάσματα XPS δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των συστατικών του δείγματος. Τα φαινόμενα που σχετίζονται με την τελική κατάσταση, δηλαδή την αλληλεπίδραση του φωτοηλεκτρονίου με το νεοσχηματισμένο ιόν, επηρεάζουν επίσης τη θέση και το σχήμα των κορυφών XPS. Σαν αποτέλεσμα κορυφές διατάραξης και πολλαπλού διαχωρισμού σχετίζονται με φαινόμενα τελικής κατάστασης. Βεβαίως στην πράξη η κατάσταση δεν είναι απλή και υπάρχουν περιπτώσεις που οι παραπάνω περιγραφές δεν επαληθεύονται ακριβώς.

Οι εντάσεις των φωτοηλεκτρονιακών κορυφών εξαρτώνται από τις επιφανειακές συγκεντρώσεις των ατόμων από τα οποία προέρχονται. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα μόνο τα φωτοηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια θα φθάσουν στον ανιχνευτή αδιατάρακτα. Τα υπόλοιπα θα συνεισφέρουν στο υπόβαθρο του φάσματος λόγω απωλειών της κινητικής τους ενέργειας από μη ελαστικές συγκρούσεις. Η πιθανότητα Q της απόδρασης χωρίς ανελαστικές συγκρούσεις ελαττώνεται εκθετικά με το βάθος απόδρασης x .

$$Q = \exp [-x / (\lambda \sin\theta)]$$

όπου θ είναι η γωνία της επιφάνειας σε σχέση με τη διεύθυνση συλλογής των ηλεκτρονίων. Η μέση ελεύθερη διαδρομή λ , χωρίς ανελαστικές συγκρούσεις για την



μέθοδο XPS, είναι 10-30 Å. Η τιμή του λ είναι συνάρτηση της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων και έχει κατά καιρούς γίνει προσπάθεια εμπειρικής της έκφρασης με μαθηματικούς τύπους της γενικής μορφής

$$\lambda = \kappa E_k^\rho$$

όπου $\rho = 0,68 - 0,82$ και κ σταθερά.

Στην ποσοτική εκτίμηση των φασμάτων XPS χρησιμοποιούνται συνήθως σχετικές μετρήσεις από το λόγο των εντάσεων I με κάποιο άτομο αναφοράς. Έτσι αποδεικνύεται ότι :

$$\frac{I_x}{I_R} = \frac{n_x S_x}{n_R S_R}$$

όπου S_x , S_R είναι οι συντελεστές ατομικής ευαισθησίας του ατόμου x και αναφοράς R αντίστοιχα. Η χρήση των συντελεστών ευαισθησίας απλοποιεί τη διαδικασία επεξεργασίας, μειώνει όμως την τελική ακρίβεια της μεθόδου.

2.5.1 Πειραματικό μέρος μελέτης της επιφάνειας των υλικών με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Τα πειράματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη αποτελούμενη από θάλαμο υπερυψηλού κενού (8×10^{-10} mbar) με ημισφαιρικό αναλυτή μοντέλο SPECS LH-10 που λειτουργούσε σε σταθερή ενέργεια δόδου φωτοηλεκτρονίων (90 eV) και πηγή ακτίνων-X διπλής ανόδου. Χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική ακτινοβολία AlKα στα 1253,6 eV, ενώ η πηγή λειτουργούσε στα 20kV. Τα δείγματα σε μορφή σκόνης συμπέστηκαν σε υποδοχείς 0.5 cm^2 και πριν από κάθε πείραμα οι επιφάνειες των υλικών καθαρίστηκαν με θέρμανση στους 300 °C υπό κενό έως σταθεροποίησης αυτού 3×10^{-7} mbar.

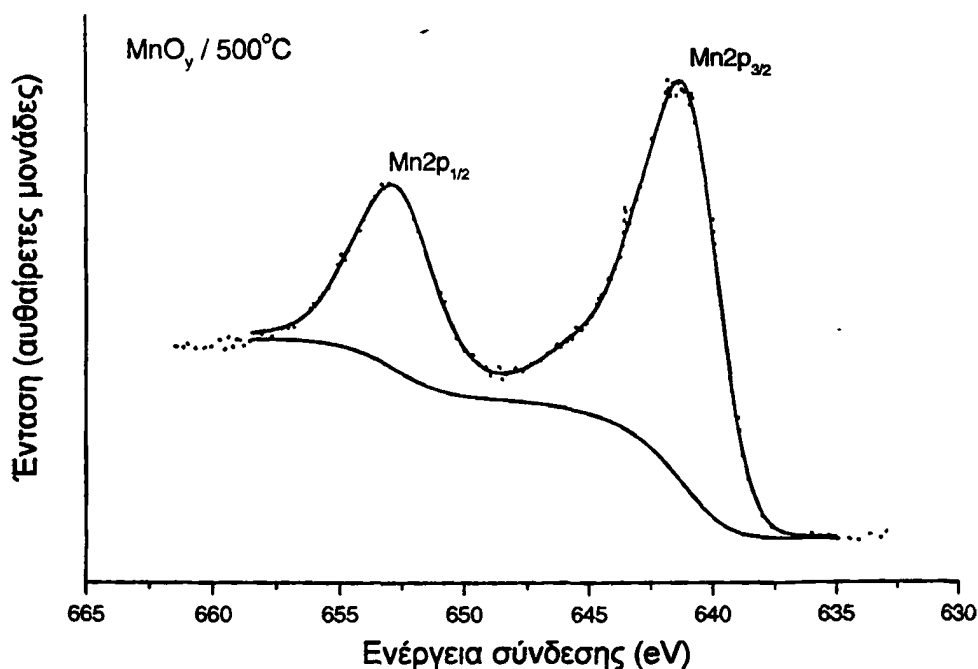
Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, εκτός του μεγάλου εύρους φάσματος, μελετήθηκαν με ακρίβεια σε στενή ενεργειακή περιοχή με βήμα 0.09 eV οι κορυφές Mn2p, O1s, Mg1s, Al2p, Fe2p, La3d, Sr3p, Ce3d ανάλογα με τη σύσταση κάθε υλικού.

Με ολοκλήρωση (επιφάνεια κορυφής) μετά από κατάλληλη αφαίρεση του υπόβαθρου (Shirley background subtraction) υπολογίστηκαν οι επιφάνειες που κανονικοποιήθηκαν σαν συνάρτηση των συντελεστών ατομικής ευαισθησίας. Οι δεσμικές ενέργειες υπολογίστηκαν λαμβάνοντας τη συνιστώσα C-H, C-C της κορυφής C1s του άνθρακα ίση προς 284,6 eV.



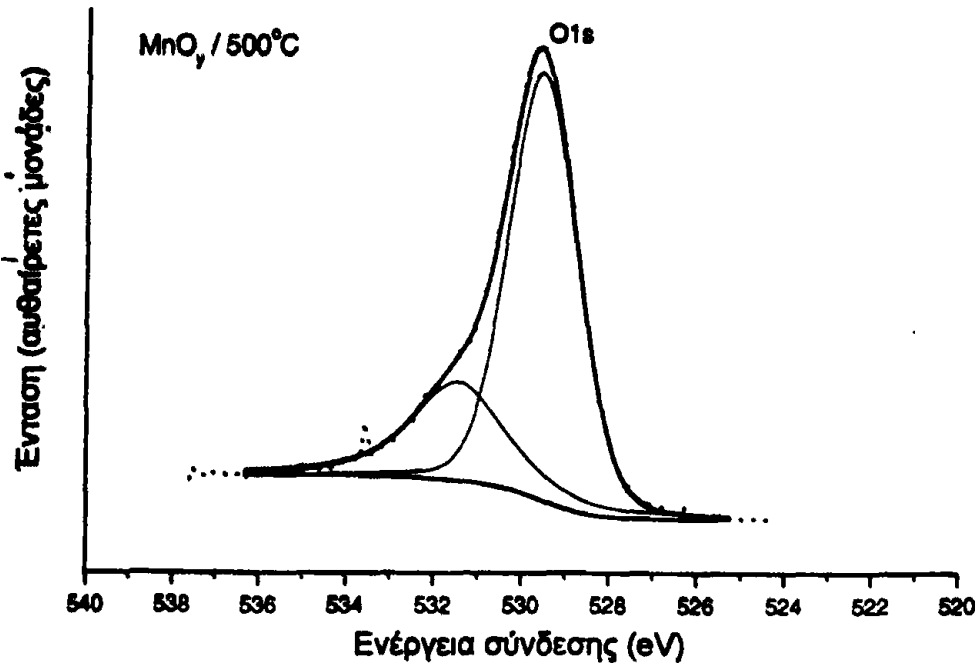
2.5.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 2.8 για όλα τα υλικά MnO_y και $A-MnO_x$. Παρουσιάζονται τόσο οι θέσεις των κορυφών όσο και η ποσοστιαία σύσταση που υπολογίστηκε για κάθε υλικό. Τα φάσματα φωτοηλεκτρονίων (XPS) που καλύπτουν διάφορες ενεργειακές περιοχές φαίνονται στα σχήματα 2.30-2.31 για το MnO_y , στα σχήματα 2.32-2.34 για το $Mg-MnO_x$, στα σχήματα 2.35-2.37 για το $Al-MnO_x$, στα σχήματα 2.38-2.40 για το $Fe-MnO_x$, 2.41-2.43 για το $Fe-MnO_x(2)$, 2.44-2.46 για το $LaMnO_3$, 2.47-2.50 για το $La-Sr-MnO_x$, 2.51-2.54 για το $La-Ce-MnO_x$ και 2.55-2.59 για το $La-Sr-Ce-MnO_x$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 2.8 και των σχημάτων 2.30-2.59 στην επιφάνεια όλων των υλικών ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία παρουσία των οποίων πραγματοποιήθηκε η υδρόλυση του συμπλόκου. Η ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των αποτελεσμάτων σχολιάζεται στη συνέχεια.

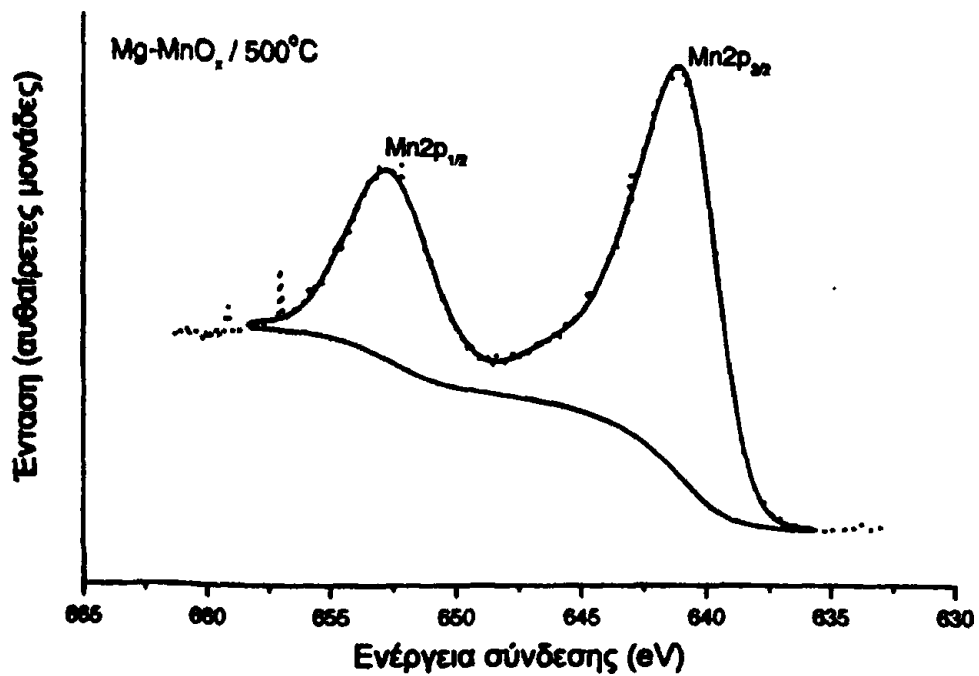


Σχήμα 2.30 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα MnO_y μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p



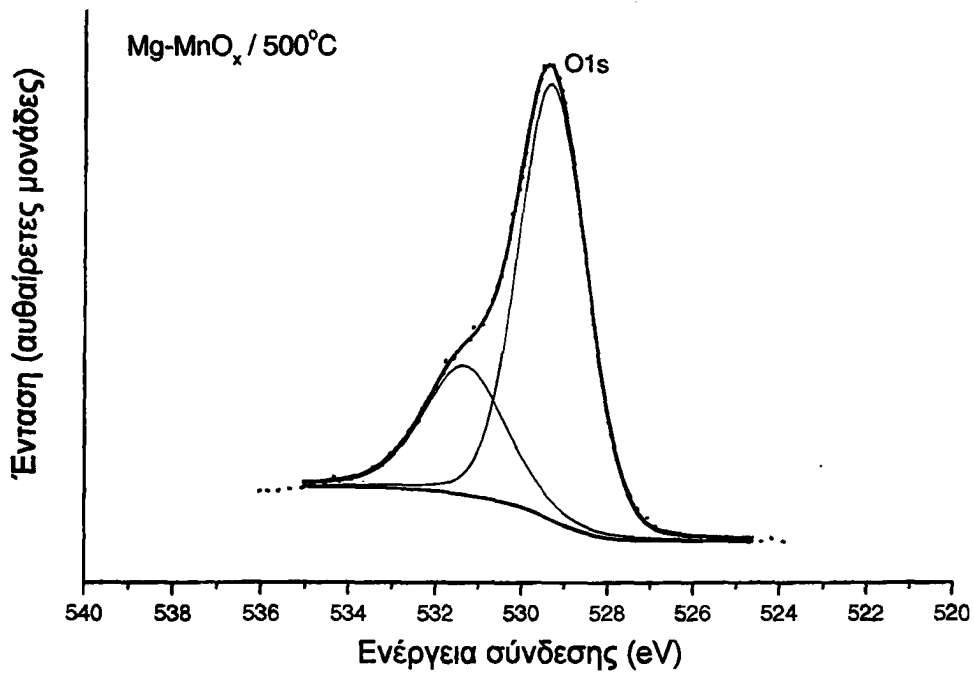


Σχήμα 2.31 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s

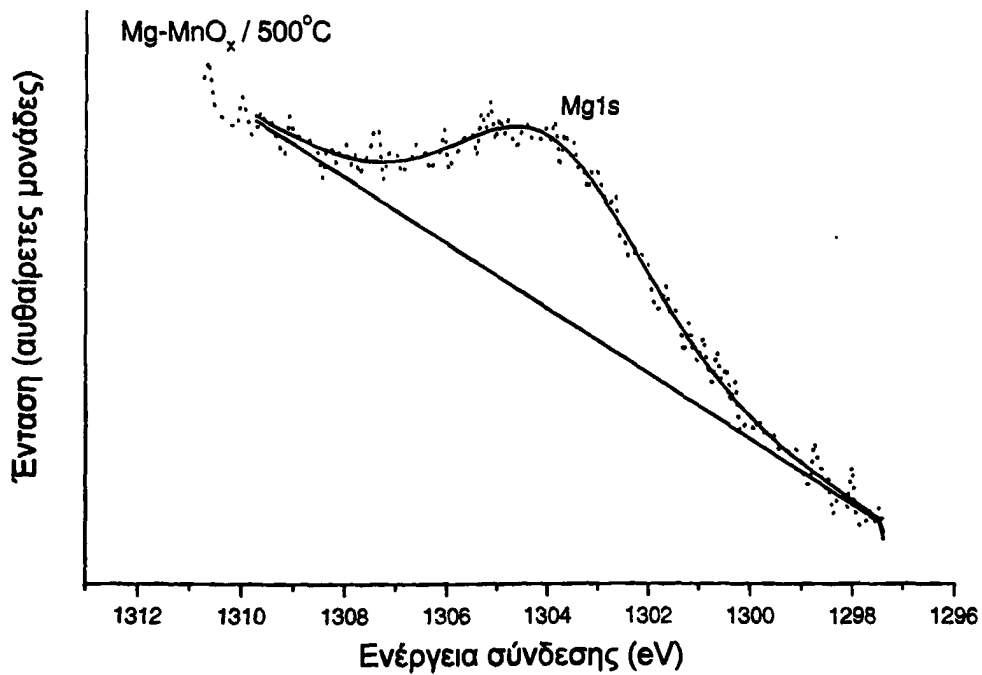


Σχήμα 2.32 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Mg-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p



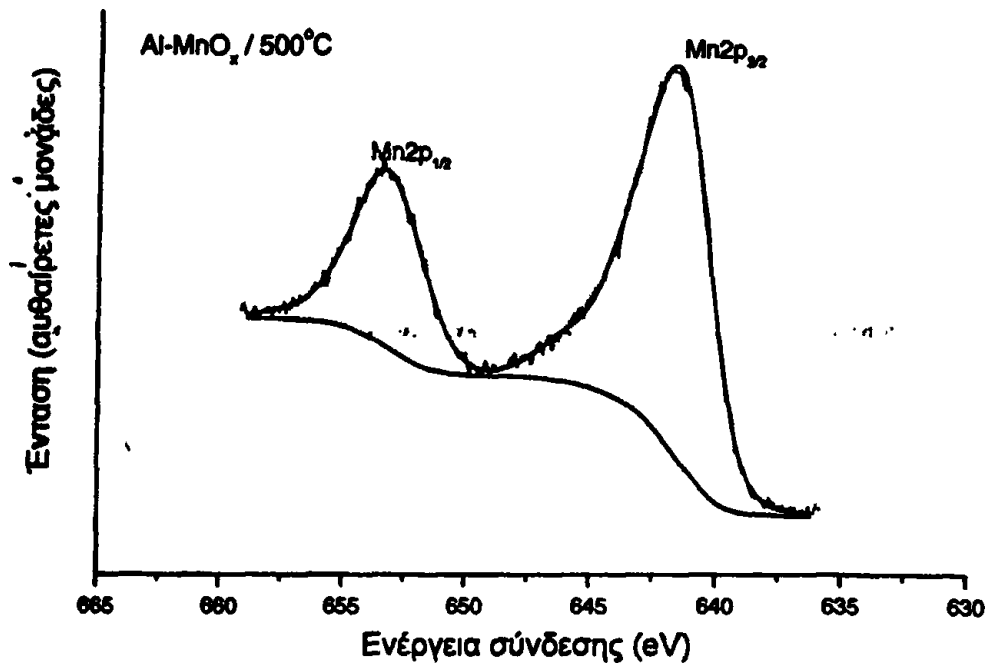


Σχήμα 2.33 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Mg-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s

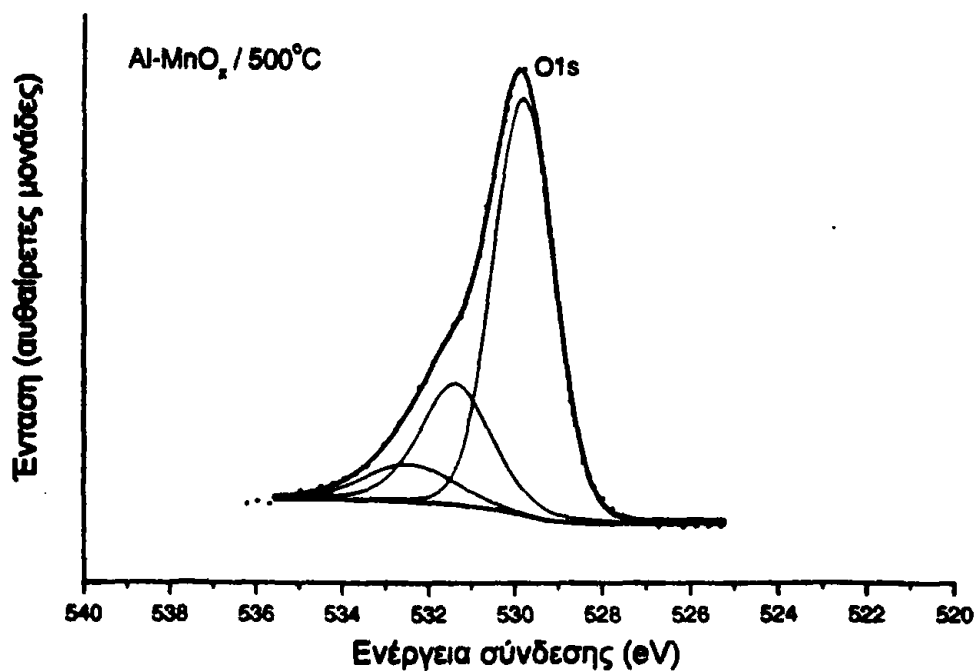


Σχήμα 2.34 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Mg-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mg1s



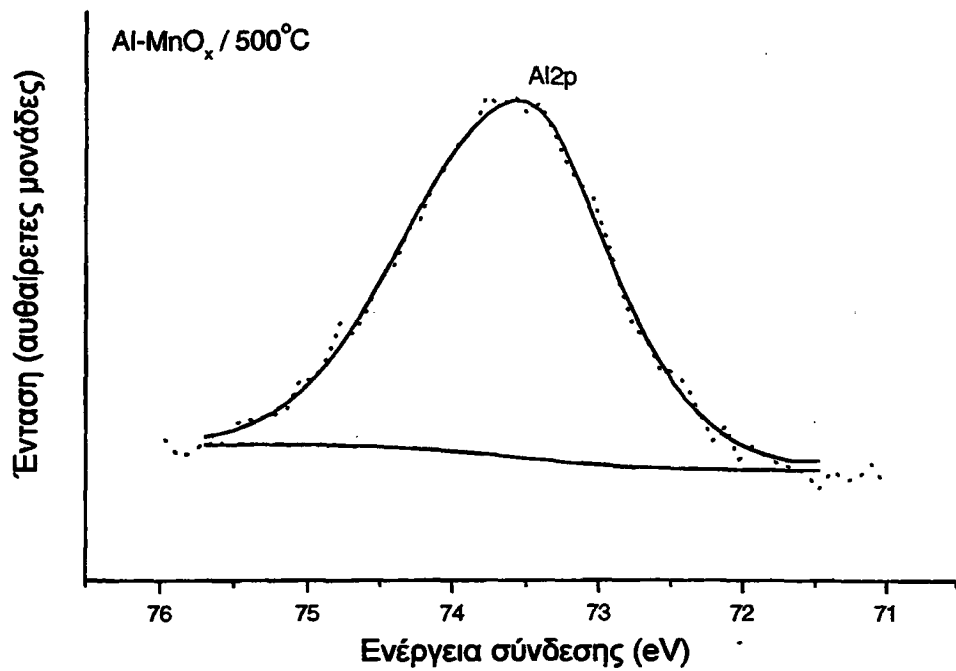


Σχήμα 2.35 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Al-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

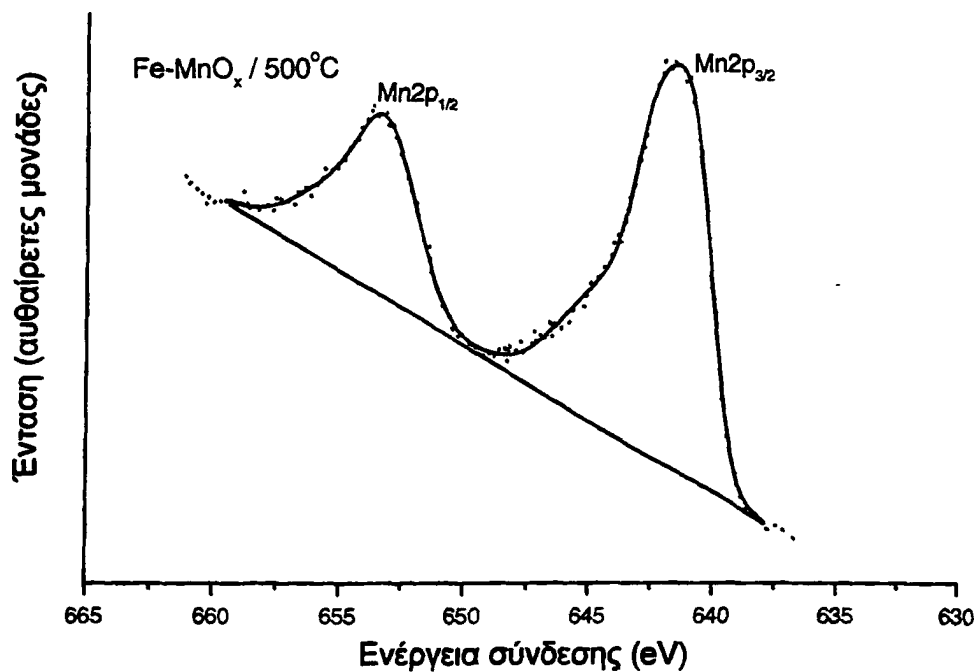


Σχήμα 2.36 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Al-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



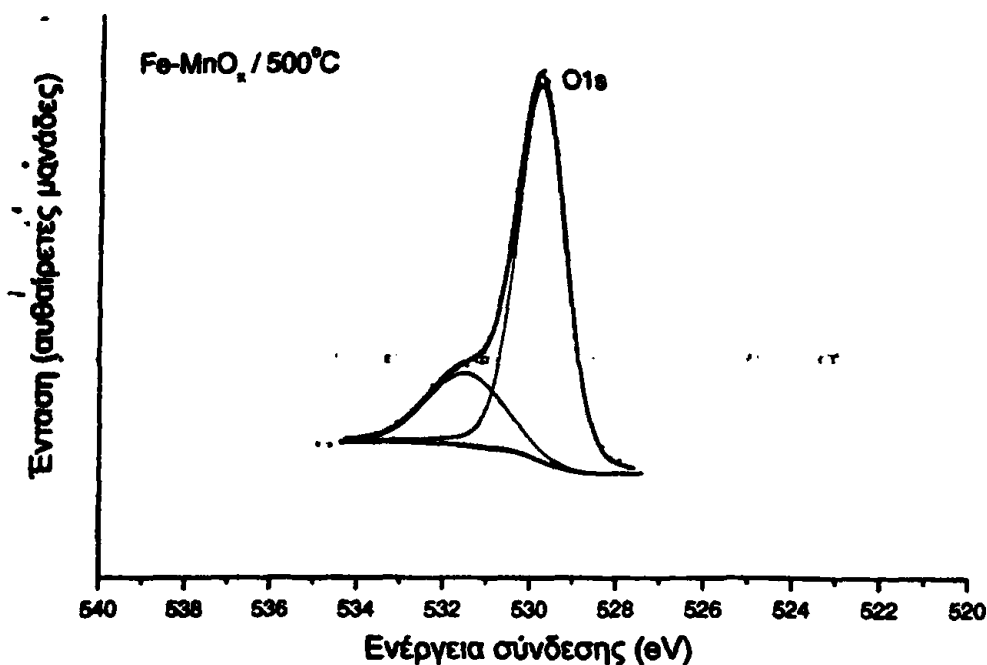


Σχήμα 2.37 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Al-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Al2p

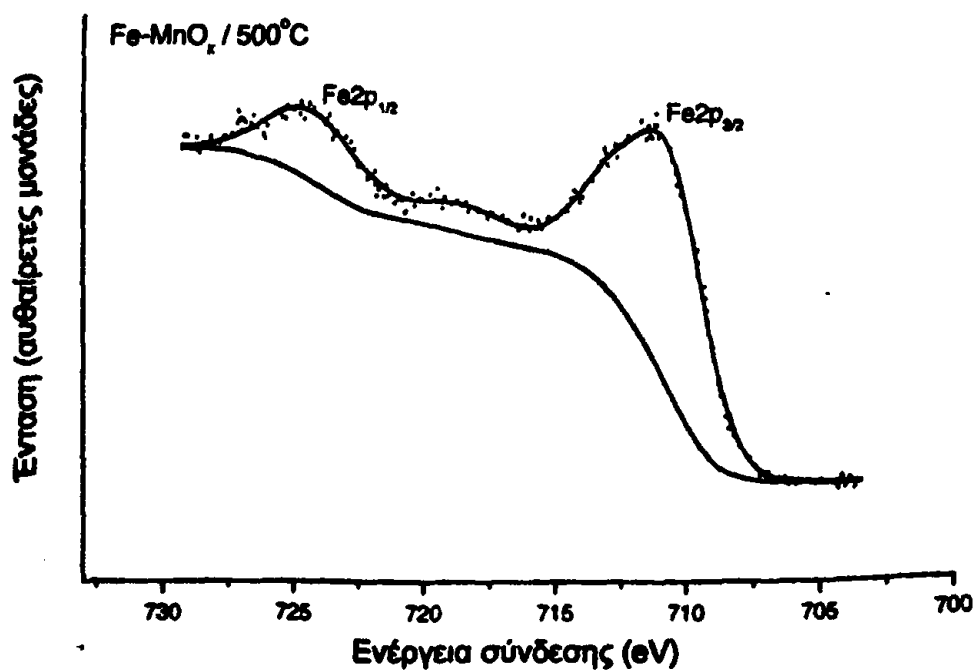


Σχήμα 2.38 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

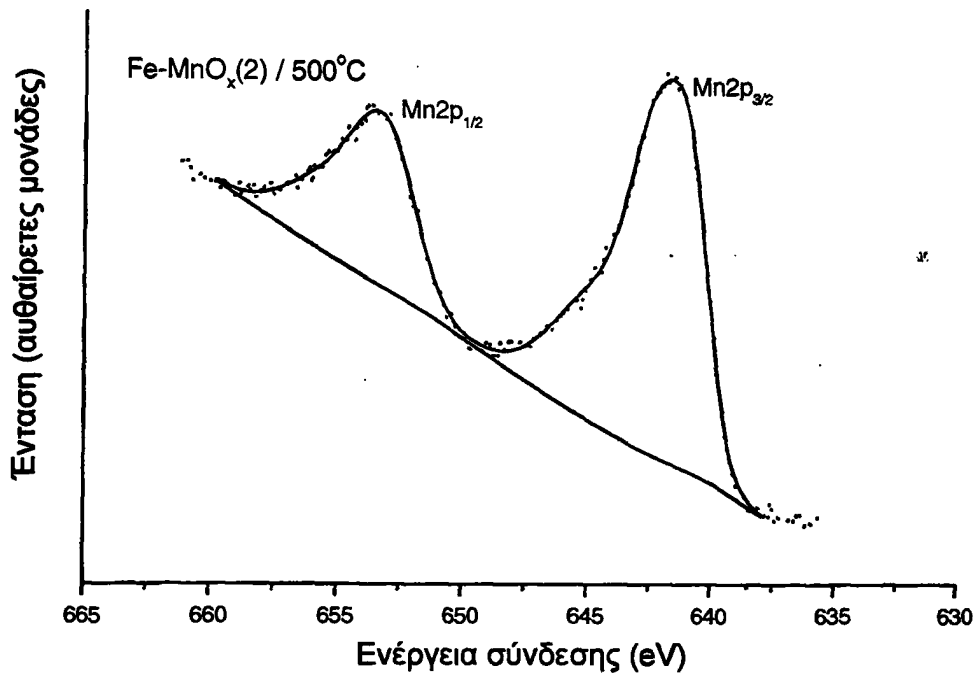




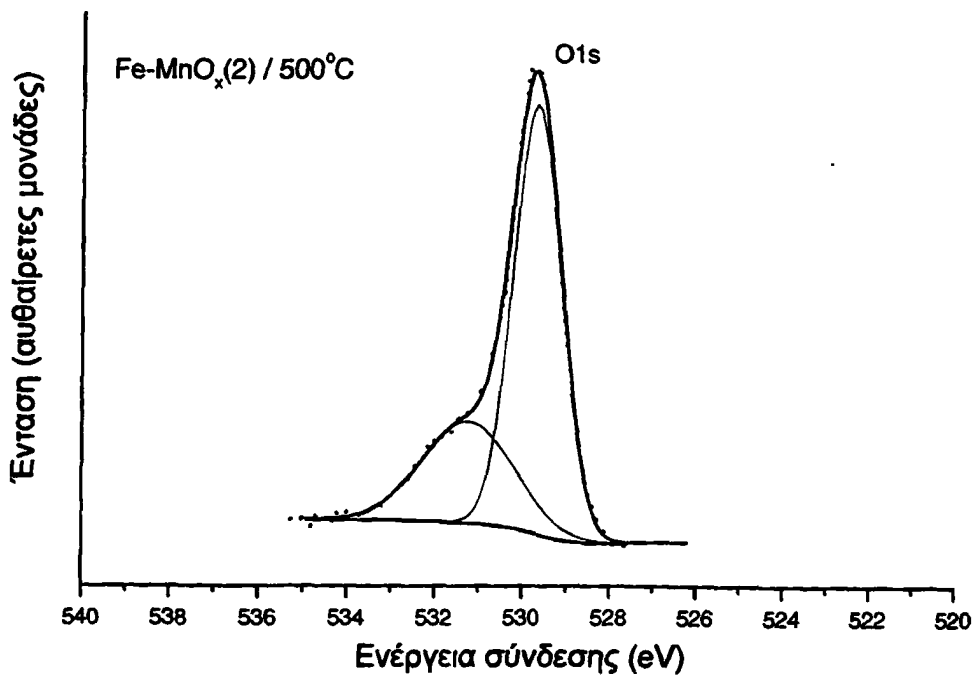
Σχήμα 2.39 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO₂ μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



Σχήμα 2.40 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO₂ μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Fe2p

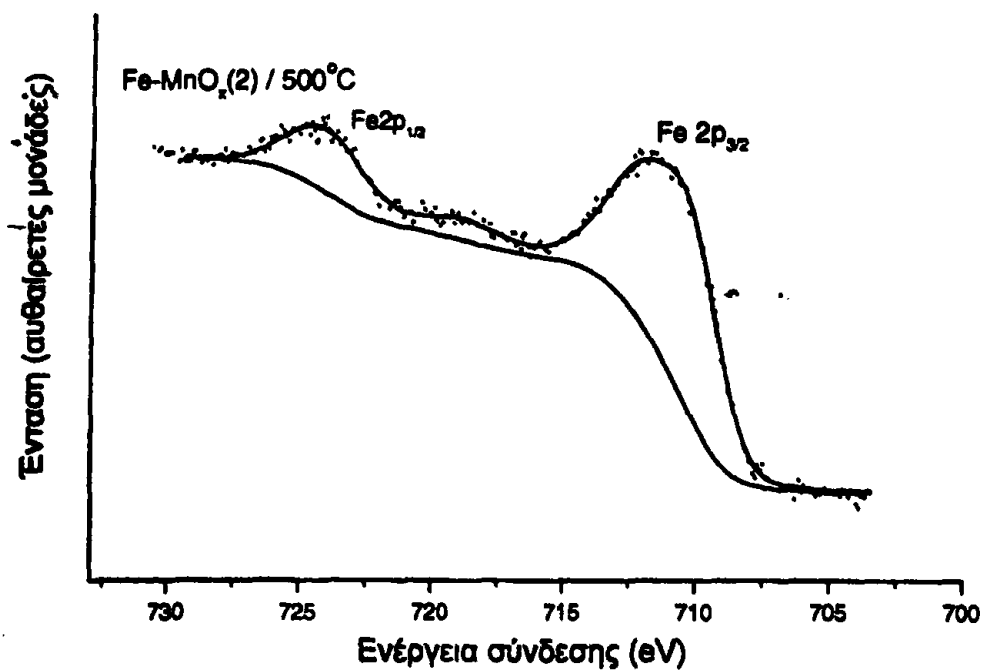


Σχήμα 2.41 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO_x(2) μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

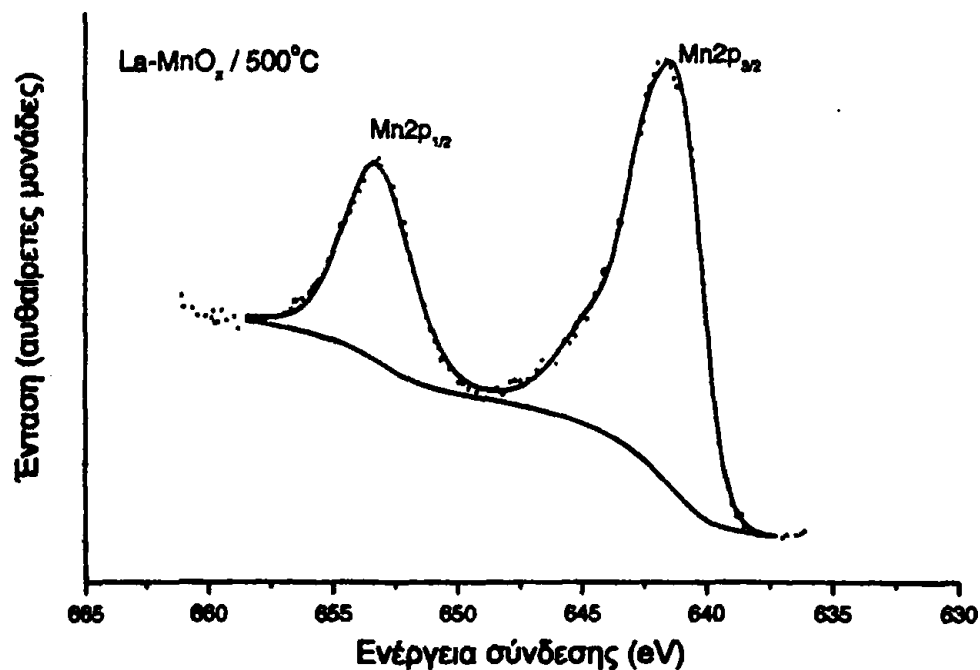


Σχήμα 2.42 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO_x(2) μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



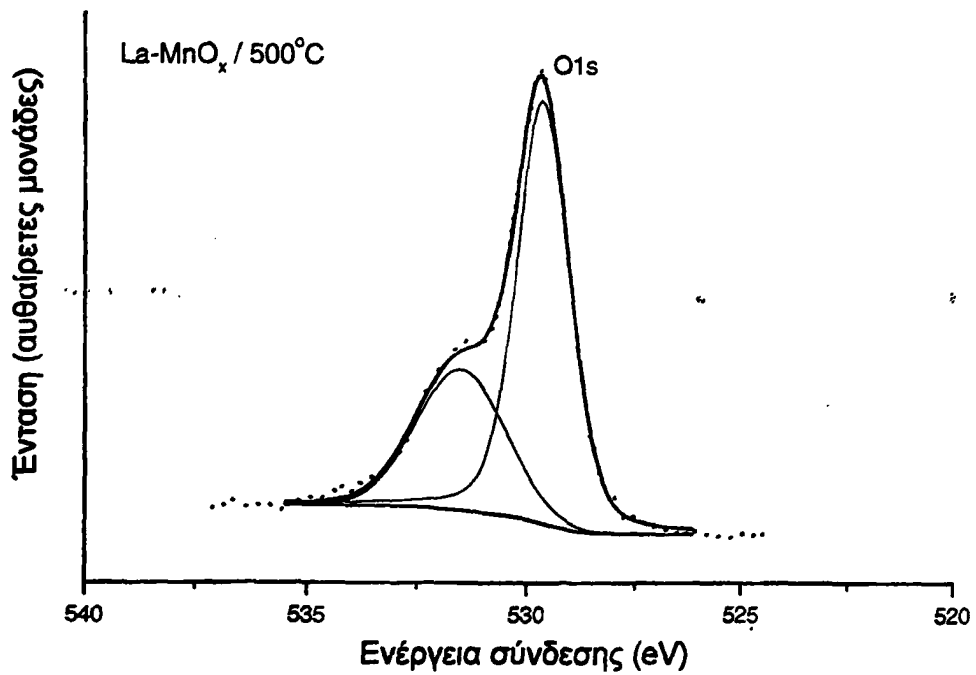


Σχήμα 2.43 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα Fe-MnO_x(2) μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Fe2p

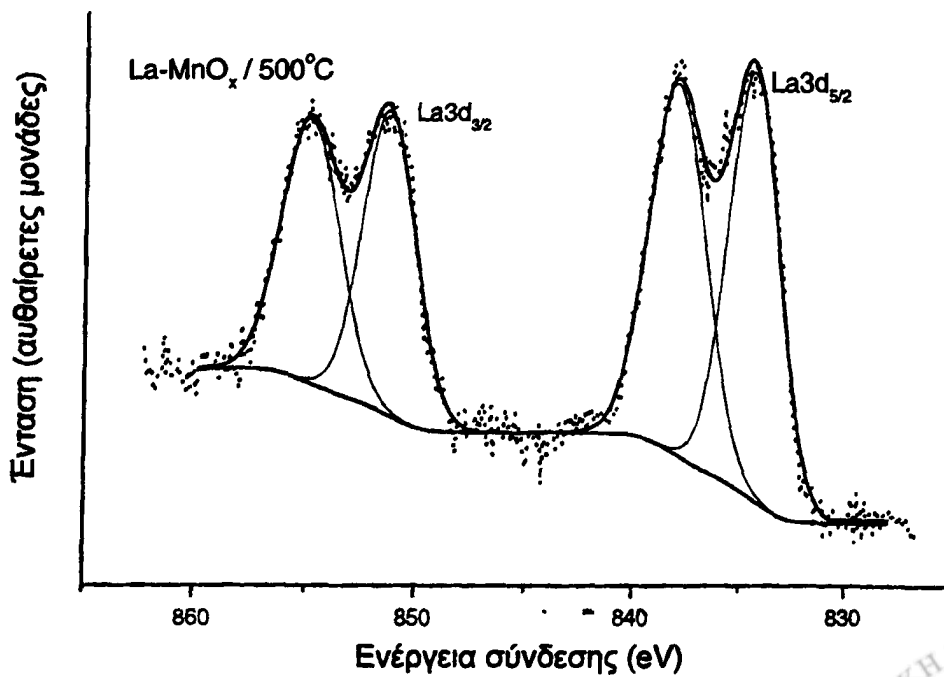


Σχήμα 2.44 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

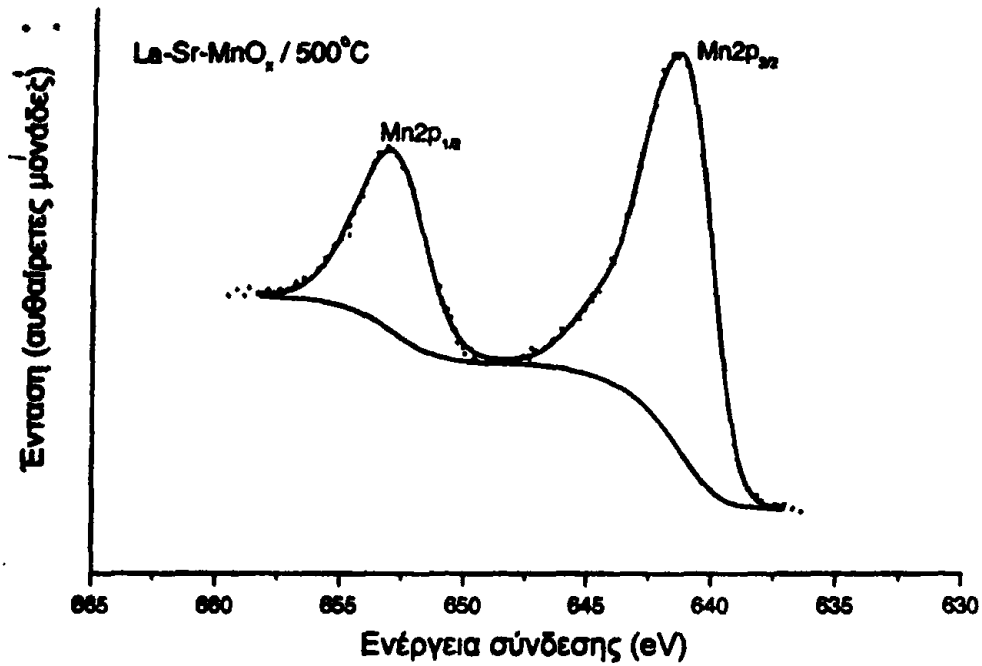




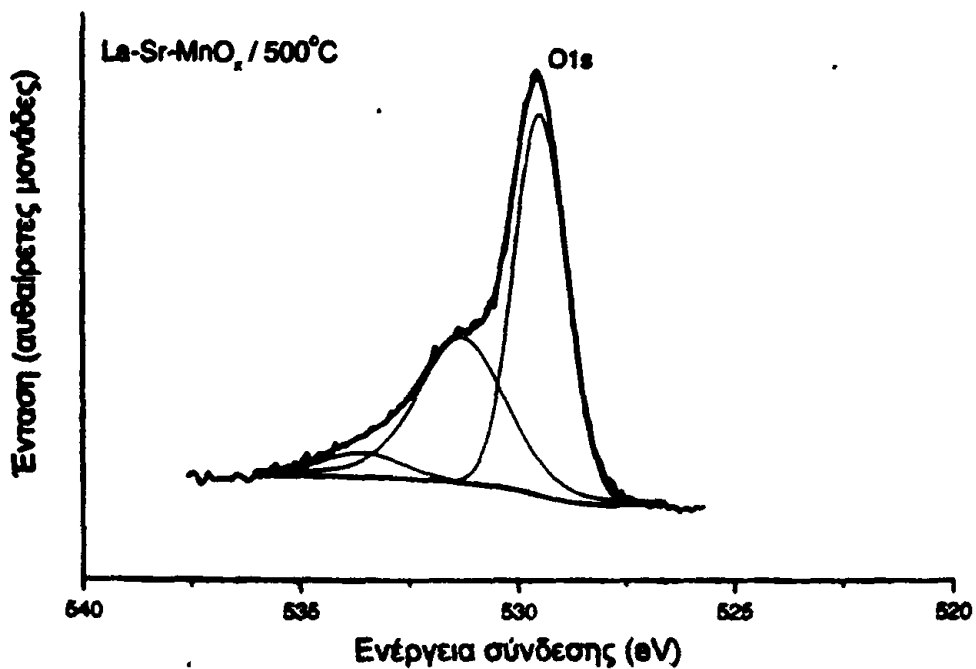
Σχήμα 2.45 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



Σχήμα 2.46 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή La3d

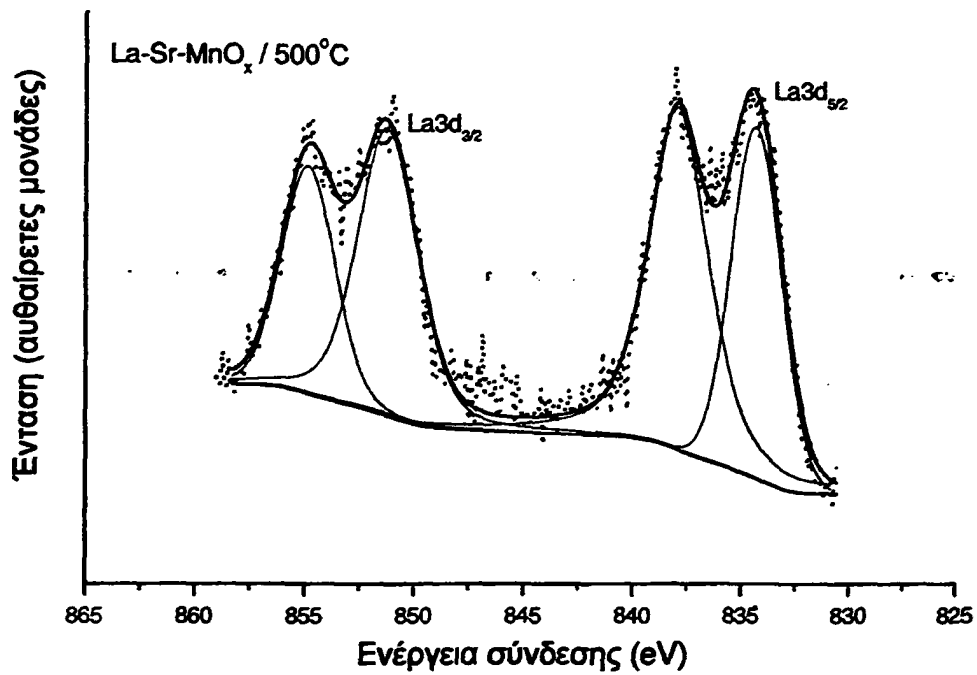


Σχήμα 2.47 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

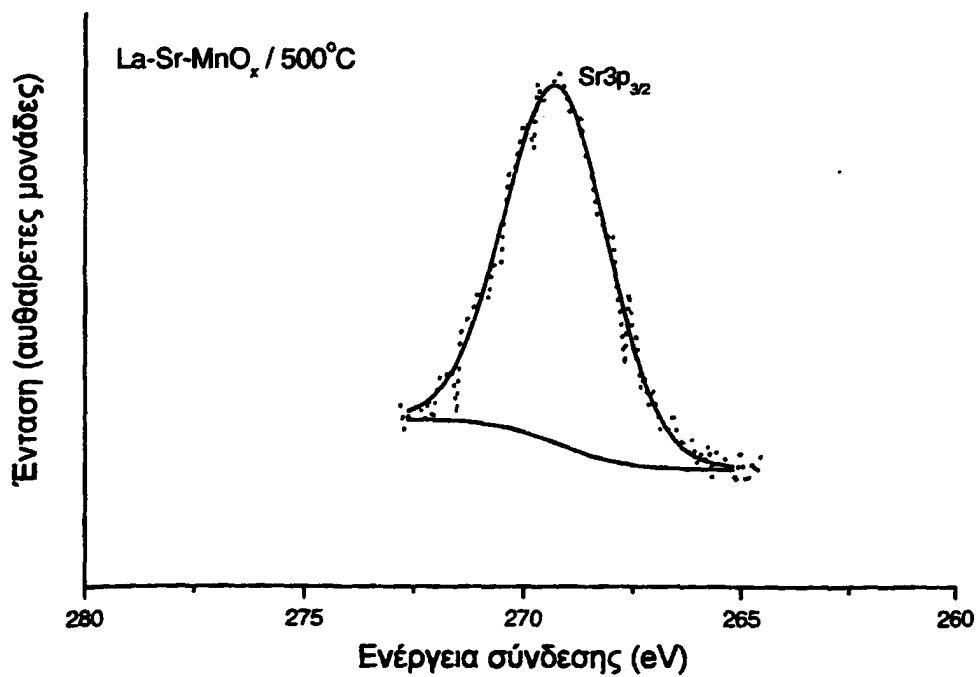


Σχήμα 2.48 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



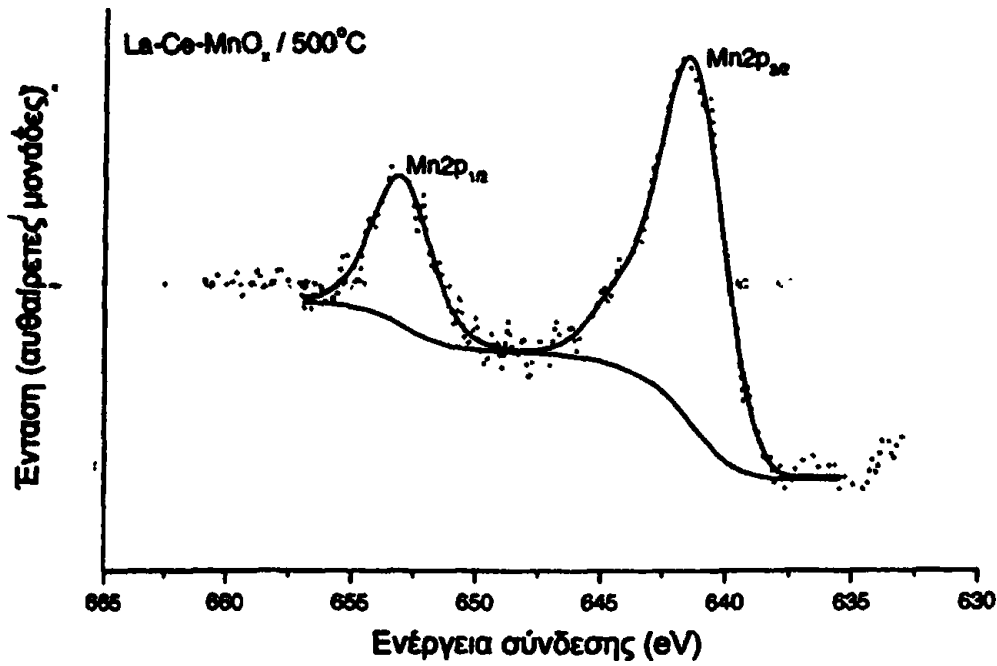


Σχήμα 2.49 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500°C . Κορυφή $\text{La}3d$

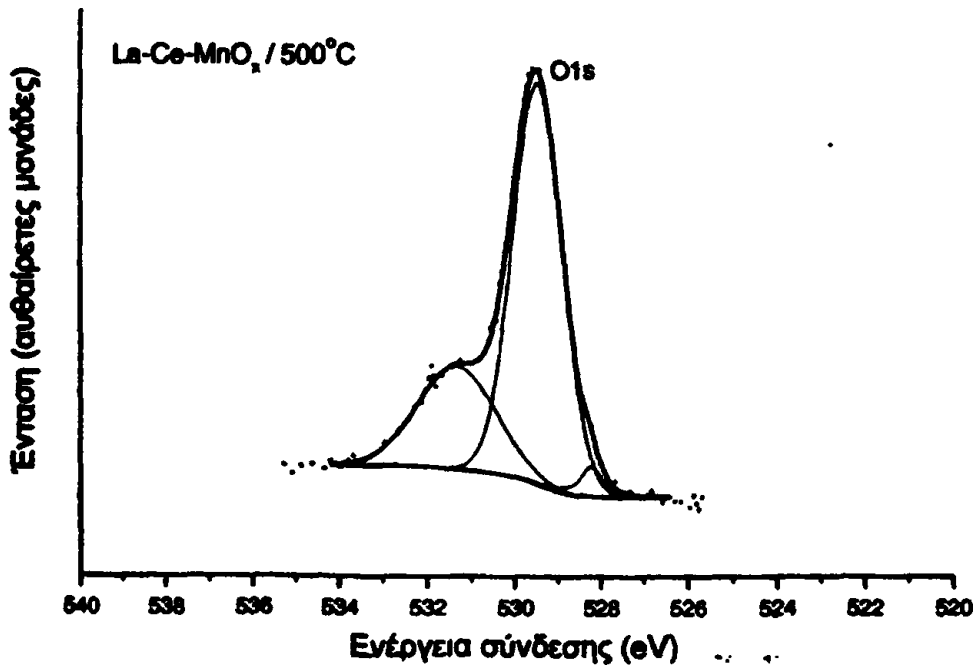


Σχήμα 2.50 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500°C . Κορυφή $\text{Sr}3d_{3/2}$

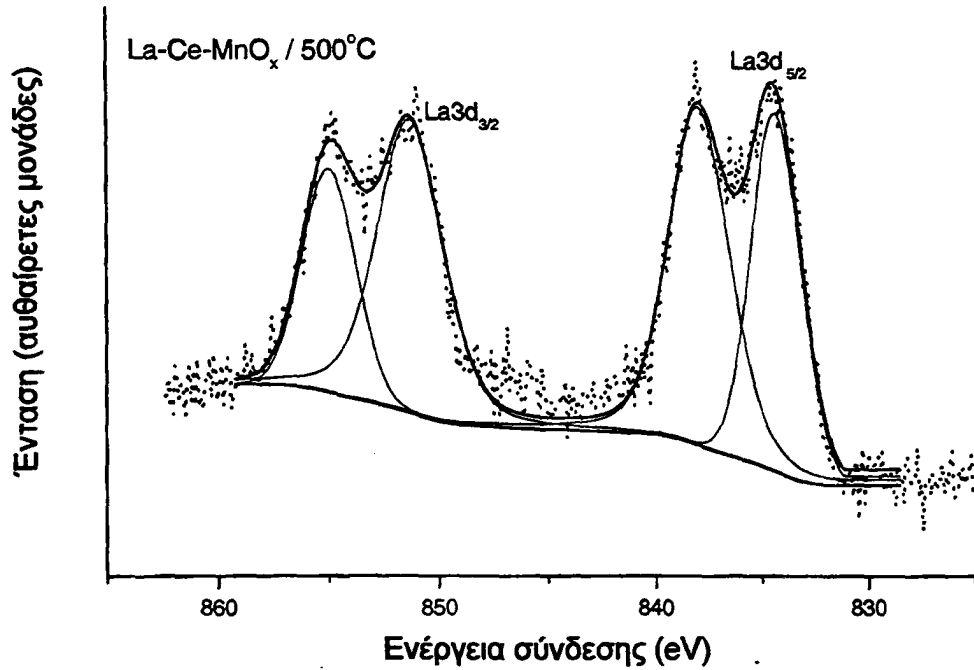




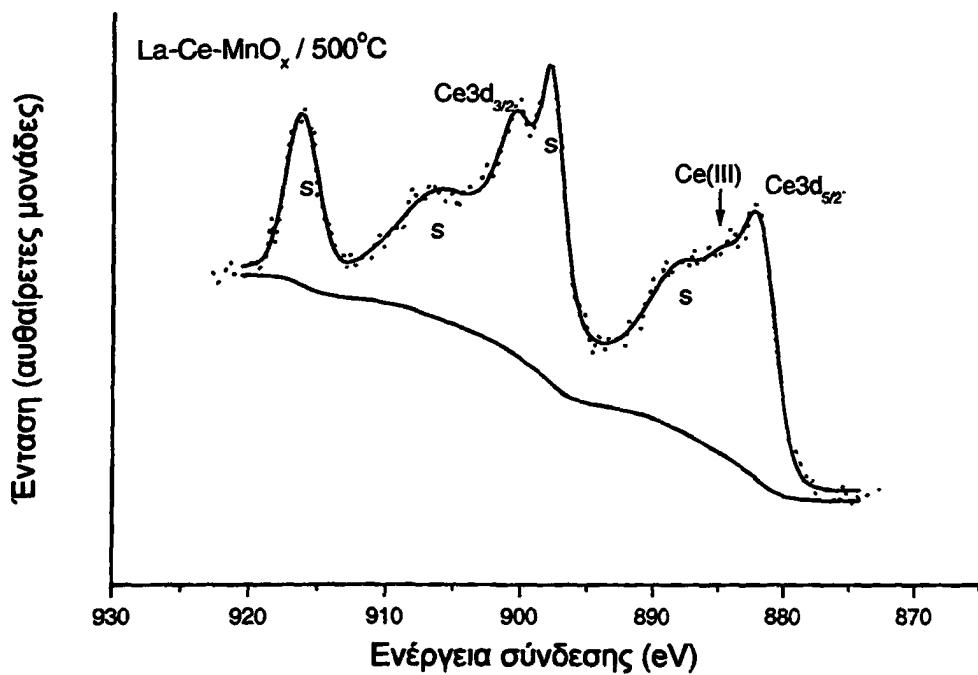
- Σχήμα 2.51 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p



- Σχήμα 2.52 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s

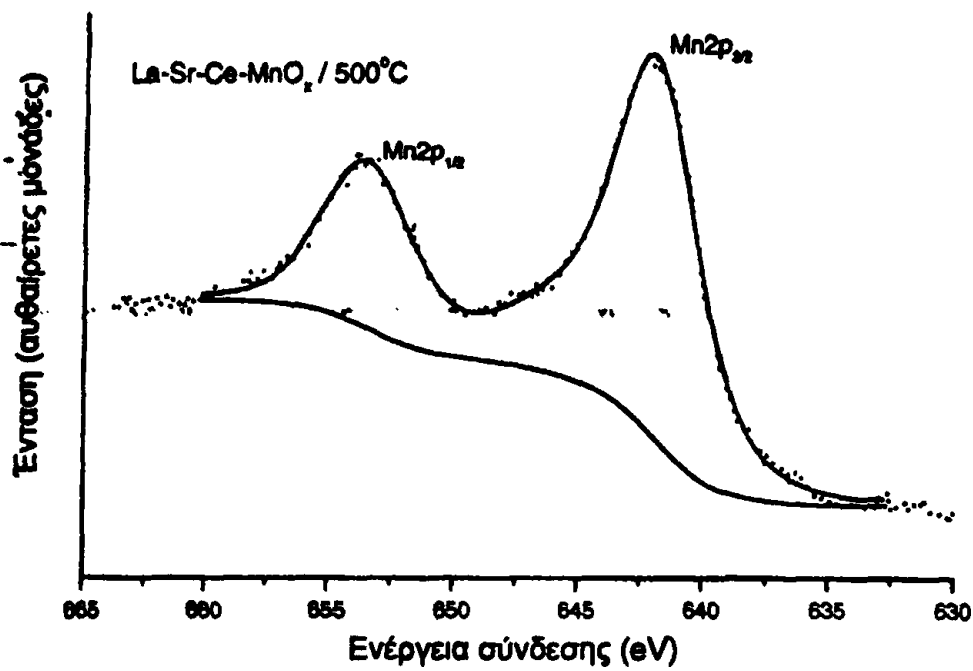


Σχήμα 2.53 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500°C . Κορυφή $\text{La}3d$

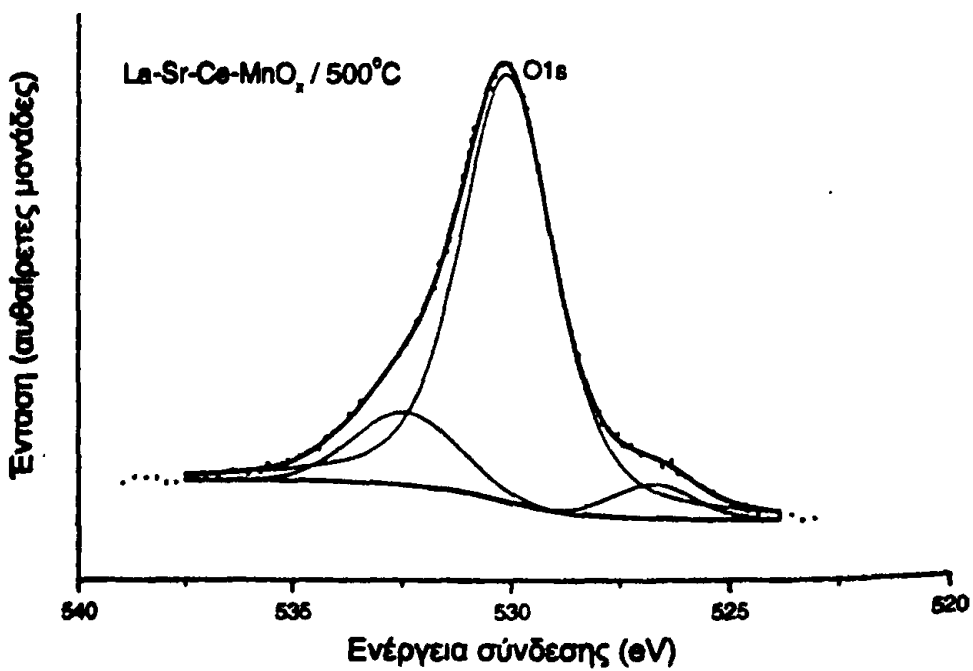


Σχήμα 2.54 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500°C . Κορυφή $\text{Ce}3d_{5/2}$



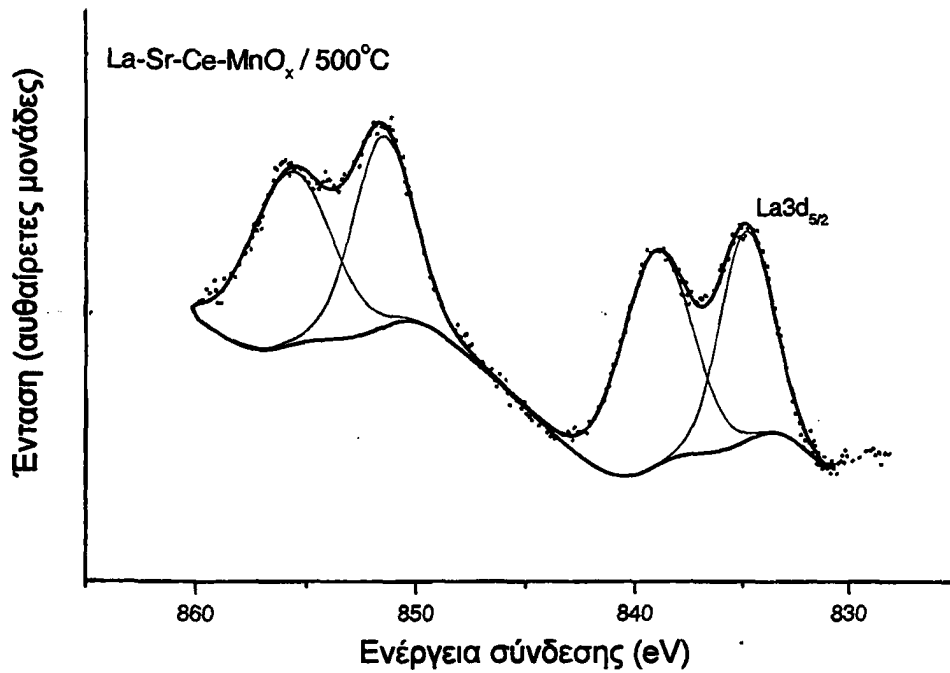


Σχήμα 2.55 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Mn2p

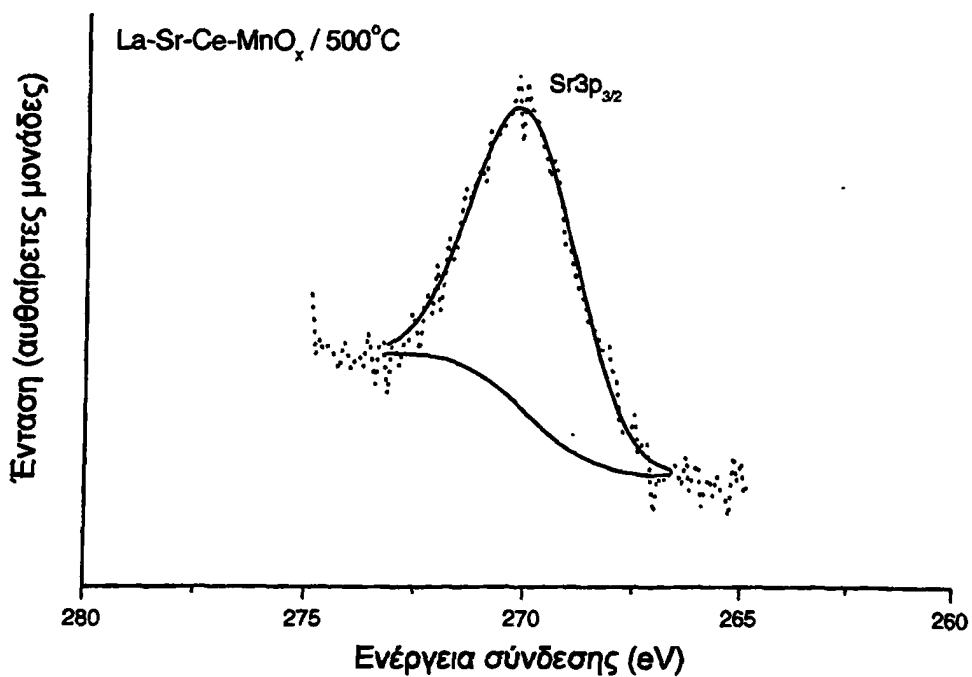


Σχήμα 2.56 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή O1s



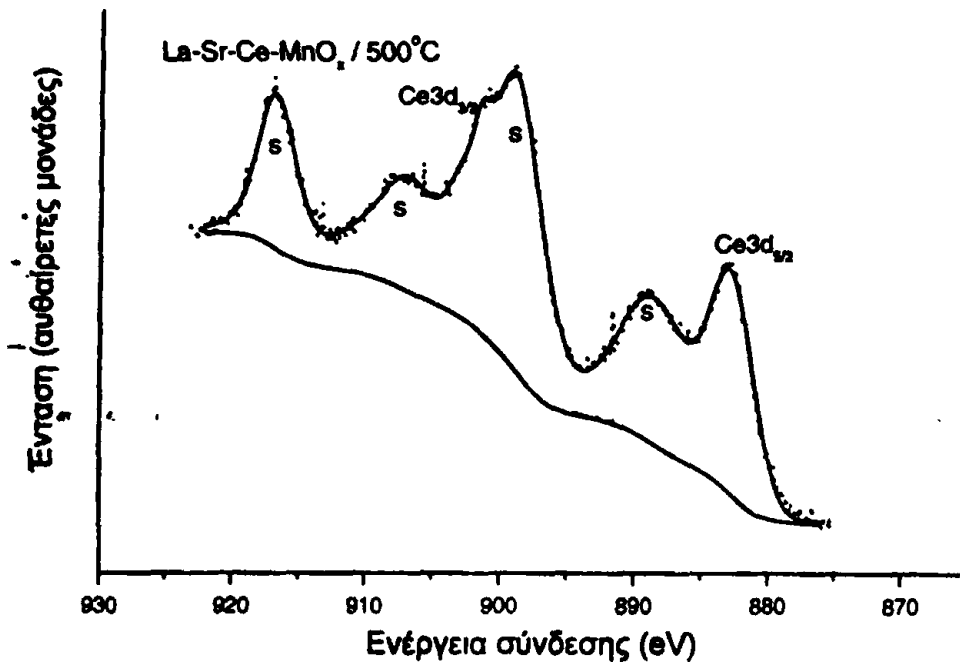


Σχήμα 2.57 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή La3d



Σχήμα 2.58 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500 °C. Κορυφή Sr3d_{3/2}





Σχήμα 2.59 Φάσμα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων στενής ενεργειακής περιοχής από το δείγμα La-Sr-Ce-MnO_x μετά από θέρμανση στους 500°C . Κορυφή $\text{Ce}3d_{5/2}$

Το σχήμα και η θέση της κορυφής του $\text{Mn}2p_{3/2}$ μπορεί να δώσει πληροφορίες για την κατάσταση του Mn. Έτσι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Briggs D.1996, Wagner C.D. 1979], η κορυφή $\text{Mn}2p_{3/2}$ του Mn(III) στο Mn_2O_3 βρίσκεται στα $641,8\text{ eV}$, του Mn(IV) στο MnO_2 βρίσκεται στα $642,4\text{ eV}$ και τέλος του Mn(II) εμφανίζεται στα $640,9\text{ eV}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα σε όλα τα υλικά τόσο το σχήμα όσο και η θέση των κορυφών $\text{Mn}2p$ δηλώνουν την παρουσία Mn(III) ως Mn_2O_3 , γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα πειράματα XRD για τα υλικά MnO_x , Mg-MnO_x , Fe-MnO_x και $\text{Fe-MnO}_x(2)$ (υποκεφάλαιο 2.3). Το σχήμα των κορυφών του $\text{Mn}2p$ δεν είναι όμοιο για όλα τα υλικά και παρουσιάζεται τροποποιημένο, γεγονός που δηλώνει αφενός την πιθανή παρουσία Mn και σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες αφετέρου την αλληλεπίδραση με τις υπόλοιπες οξειδικές φάσεις του υλικού. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία οι σχετικές μετατοπίσεις από την παρουσία Mn σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες ή δομές π.χ. MnO_2 και Mn_3O_4 , δεν είναι ισχυρές [Strohmeier B. 1984, Karpeijn F. 1994, Gaillard F. 1998]. Στην παρούσα κατάσταση οι διαφοροποιήσεις είναι ασθενείς και η εξαγωγή επιπλέον συμπερασμάτων αδύνατη. Αξίζει να σημειωθεί η σχετική μετατόπιση που παρουσιάζει η κορυφή $\text{Mn}2p$ στην περίπτωση του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x κατά $0,4\text{ eV}$ προς μεγαλύτερες ενέργειες δέσμησης. Το γεγονός αυτό



Πίνακας 2.8 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίου XPS

Υλικό	Κορυφή	Ενέργεια σύνδεσης (eV)	% επιφανειακή σύσταση
MnO_y	Mn2p _{3/2}	641,5	Mn ₃₃ O ₆₇
	O1s	529,5	
Mg-MnO_x	Mg1s	1303,9	Mg ₁ Mn ₃₁ O ₆₈
	Mn2p _{3/2}	641,1	
	O1s	529,3	
Al-MnO_x	Al2p	73,6	Al _{6,3} Mn _{19,3} O _{74,3}
	Mn2p _{3/2}	641,7	
	O1s	529,9	
Fe-MnO_x	Fe2p	711,2	Fe _{15,3} Mn _{16,3} O _{68,4}
	Mn2p _{3/2}	641,8	
	O1s	529,7	
Fe-MnO_x(2)	Fe2p	711,5	Fe _{15,7} Mn _{15,2} O _{69,1}
	Mn2p _{3/2}	641,7	
	O1s	529,7	
La-MnO_x	La3d _{5/2}	834,5	La _{3,4} Mn _{23,4} O _{73,2}
	Mn2p _{3/2}	641,8	
	O1s	529,7	
La-Sr-MnO_x	La3d _{5/2}	834,4	La _{2,3} Sr _{1,9} Mn _{22,2} O _{73,6}
	Sr3p _{3/2}	269,0	
	Mn2p _{3/2}	641,7	
	O1s	529,5	
La-Ce-MnO_x	La3d _{5/2}	834,0	La _{1,1} Ce _{22,3} Mn _{13,5} O _{63,1}
	Ce3d _{5/2}	882,2	
	Mn2p _{3/2}	641,7	
	O1s	529,5	
La-Sr-Ce-MnO_x	La3d _{5/2}	834,5	La _{1,7} Sr _{0,4} Ce _{9,9} Mn _{12,6} O _{75,3}
	Sr3p _{3/2}	270,1	
	Ce3d _{5/2}	882,8	
	Mn2p _{3/2}	642,1	
	O1s	530,0	



αποδίδεται στη βιβλιογραφία σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με τις υπόλοιπες οξειδικές φάσεις του υλικού και την αυξημένη διασπορά της φάσης Mn_2O_3 . Η % παρουσία του Mn στα υλικά κυμαίνεται από 33% για το αμιγές MnO_y , έως και 12,6% για το μίκτο $La-Sr-Ce-MnO_x$.

Στην επιφάνεια του υλικού $Mg-MnO_x$ παρατηρείται μόλις 1% $Mg(II)$ ενώ το Al ανέρχεται στο 6,3% για το υλικό $Al-MnO_x$ όπως υπολογίστηκε από την κορυφή $Al2p$ που εμφανίζεται στα 73,6 eV.

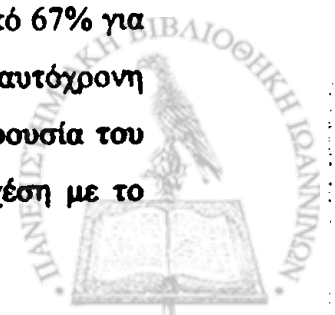
Στα υλικά $Fe-MnO_x$ και $Fe-MnO_x(2)$ ο σίδηρος εμφανίζει την κορυφή $Fe2p$ στα 711,2 και 711,5 eV αντίστοιχα που δηλώνουν την παρουσία του ως $Fe(III)$ ενταγμένο σε Fe_2O_3 . Αποτελέσματα που συμφωνούν με τα δεδομένα των ακτίνων-X (υποκεφάλαιο 2.3). Οι περιεκτικότητες των υλικών σε $Fe(III)$ όπως ανιχνεύθηκαν στα πειράματα XPS είναι 15,3% και 15,7% αντίστοιχα.

Η παρουσία La στα υλικά ανιχνεύτηκε ως La_2O_3 από την κορυφή $La3d$ στα 834,0-834,5 eV. Η παρουσία του $La(III)$ περιορίστηκε σε 3,4% για το υλικό $La-MnO_x$, σε 2,3% για το υλικό $La-Sr-MnO_x$, 1,1% για το υλικό $La-Ce-MnO_x$ και τέλος 1,7% για το υλικό $La-Sr-Ce-MnO_x$.

Επίσης χαμηλή είναι η παρουσία του Sr στα υλικά $La-Sr-MnO_x$ και $La-Sr-Ce-MnO_x$, όπως υπολογίστηκε από τη σχετική επιφάνεια της κορυφής $Sr3p$ σε 1,9% και 0,4% αντίστοιχα.

Σημαντική ποσότητα Ce ανιχνεύεται στα υλικά $La-Ce-MnO_x$ και $La-Sr-Ce-MnO_x$, από την κορυφή $Ce3d_{5/2}$ στα 882,2 eV και 882,8 eV για κάθε υλικό αντίστοιχα. Στην περίπτωση του υλικού $La-Ce-MnO_x$ η παρουσία ώμου στην κορυφή $Ce3d$ δηλώνει την παρουσία $Ce(III)$. Ο ώμος αυτός απουσιάζει πλήρως στην περίπτωση του υλικού $La-Sr-Ce-MnO_x$. Η ενέργεια σύνδεσης του Ce στο υλικό $La-Sr-Ce-MnO_x$ εμφανίζεται μετατοπισμένη κατά περίπου 0,8 eV σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές ~882,0 eV για τη κορυφή $Ce3d$ στο CeO_2 . Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται σε αλληλεπίδραση με τις υπόλοιπες οξειδικές φάσεις του υλικού [Fertandon M. 1999]. Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκεται σε αλληλεπίδραση με την άλλη κύρια οξειδική φάση του υλικού που είναι το Mn_2O_3 , του οποίου επίσης η κορυφή $Mn2p$ παρουσιάζεται μετατοπισμένη κατά περίπου 0,3 eV προς μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης.

Το οξυγόνο ανιχνεύεται στην επιφάνεια των υλικών σε υψηλά ποσοστά, από 67% για το αμιγές υλικό MnO_y , έως και 75,3% για το $La-Sr-Ce-MnO_x$. Η ταυτόχρονη παρουσία και άλλων κατιόντων στα υλικά πλην του Mn ενισχύει την παρουσία του οξυγόνου. Εξαιρέση, με μειωμένη % παρουσία οξυγόνου (63,1%) σε σχέση με το



αμιγές υλικό, αποτελεί το υλικό La-Ce-MnO_x στο οποίο κύρια φάση αποτελεί το CeO₂.

Η θέση της κορυφής O1s δεν μπορεί να αποδοθεί με σαφήνεια σε κάποια οξειδική φάση καθώς οι σχετικές μετατοπίσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι μικρές. Οι περιοχές που εμφανίζεται η κορυφή O1s όταν αυτό συμμετέχει σε διάφορα οξείδια αλληλοεπικαλύπτονται καθιστώντας τις ταυτοποιήσεις επισφαλείς. Γενικά το οξυγόνο εκδηλώνεται ως O²⁻ (κρυσταλλικό) με ενέργειες σύνδεσης 529,5 - 530,3 eV ενώ φωτοηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης (531 - 531,7 eV ή και υψηλότερες) αποδίδονται στο οξυγόνο από επιφανειακά OH⁻ ή CO_xⁿ⁻. Αποσυνέλιξη των κορυφών του O1s αποκάλυψε διαφορετικά είδη οξυγόνου. Ως O_I συμβολίζεται το κρυσταλλικό οξυγόνο και αποδίδεται σε είδη που εμφανίζουν κορυφές σε ενέργειες δέσμευσης μικρότερες των 530,3 eV και ως O_{II} για ενέργειες μεγαλύτερες των 530,3 eV δηλ. το οξυγόνο που αποδίδεται σε OH⁻ ή CO_xⁿ⁻. Στον πίνακα 2.9 φαίνονται οι σχετικές ποσότητες από κάθε είδος για όλη τη σειρά των υλικών. Χαρακτηριστική είναι η εμφάνιση ενός είδους κρυσταλλικού οξυγόνου με την παρουσία του Ce στα υλικά La-Ce-MnO_x και La-Sr-Ce-MnO_x που απουσιάζει από τα υπόλοιπα υλικά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS και θεωρώντας ότι τα υλικά είναι μικτά οξείδια με τα στοιχεία Mn, Mg, Al, La, Sr και Ce να συμμετέχουν στα αντίστοιχα οξείδια Mn₂O₃, MgO, Al₂O₃, La₂O₃, SrO, CeO₂/Ce₂O₃ υπολογίζεται ότι επιφανειακά όλα τα υλικά εμφανίζουν μεγάλη περίσσεια οξυγόνου. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.10

Πίνακας 2.9 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίου XPS για το οξυγόνο (O1s).

Υλικό	O _I (B.E. /eV) [*]	O _{II} (B.E. /eV) [*]	% Σύσταση υλικού
MnO _y	74,8(529,5)	25,2(531,5)	Mn ₃₃ O ₆₇
Mg-MnO _x	72,2(529,3)	27,8(531,3)	Mg ₁ Mn ₃₁ O ₆₈
Al-MnO _x	65,8(529,8)	25,5 (531,3) + 8,7(532,4)	Al _{6,3} Mn _{19,3} O _{74,3}
Fe-MnO _x	77,9(529,8)	22,1(531,5)	Fe _{15,3} Mn _{16,3} O _{68,4}
Fe-MnO _x (2)	68,9(529,7)	31,1(531,3)	Fe _{15,7} Mn _{15,2} O _{69,1}
La-MnO _x	67,3(529,6)	32,7(531,5)	La _{3,4} Mn _{23,4} O _{79,2}
La-Sr-MnO _x	54,9(529,5)	39,6(531,3) + 5,5(533,6)	La _{2,3} Sr _{1,9} Mn _{22,2} O _{73,6}
La-Ce-MnO _x	78,2(529,5)	21,8(531,5)	La _{1,1} Ce _{22,3} Mn _{13,5} O _{63,1}
La-Sr-Ce-MnO _x	4,6(526,7)+82,7(530,1)	12,7(532,4)	La _{1,7} Sr _{0,4} Ce _{9,9} Mn _{12,6} O _{75,3}

* Ενέργεια σύνδεσης

Η συμπεριφορά αυτή έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε εμπορικά οξειδία Mn_2O_3 ή τροποποιημένο με Ba ή K- Mn_2O_3 στα οποία η παρουσία Ba ή K αυξάνει την περίσσεια επιφανειακού οξυγόνου στα υλικά το οποίο φτάνει το 40% [Zaki M.I. 1998]. Σε πείραμα διερεύνησης στο αμιγές υλικό MnO_2 , ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε απουσία θέρμανσης με αποτέλεσμα να προσδιοριστεί επιφανειακή σύσταση με μεγαλύτερη περίσσεια οξυγόνου. Συγκεκριμένα η σύσταση του υλικού ήταν $Mn_{24,2}O_{76,8}$. Δηλαδή περίσσεια οξυγόνου 40,35%. Νέα μέτρηση μετά από καθαρισμό υπό θέρμανση και κενό επανέλαβε την αρχική σύσταση με ακρίβεια $\pm 2\%$. Η συμμετοχή και ο σημαντικός ρόλος του επιφανειακού οξυγόνου στις καταλυτικές εφαρμογές των υλικών έχει επισημανθεί επανειλημμένα στη βιβλιογραφία είτε πρόκειται για αντιδράσεις πλήρους ή μερικής οξείδωσης είτε οξειδοαναγωγής. Δεδομένων των πλούσιων σε οξυγόνο επιφανειών τους τα υλικά αυτά δημιουργούν την αίσθηση ότι θα παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες. Αυτό επαβεβαιώνεται όπως θα φανεί στο κεφάλαιο 3.

Πίνακας 2.10 Υπολογισμένη περίσσεια επιφανειακού οξυγόνου από τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίου XPS για το οξυγόνο (O1s).

Υλικό	% Σύσταση υλικού	Σχετική σύσταση υλικού	Περίσσεια οξυγόνου ως δ ⁻ ή ως (%)
MnO_2	$Mn_{33}O_{67}$	$Mn_2O_{3+\delta}$	1,06 (26)
$Mg-MnO_x$	$Mg_1Mn_{31}O_{68}$	$0,06MgO/Mn_2O_{3+\delta}$	1,32 (30)
$Al-MnO_x$	$Al_{6,3}Mn_{19,3}O_{74,3}$	$0,32Al_2O_3/Mn_2O_{3+\delta}$	3,72 (48)
$Fe-MnO_x$	$Fe_{16,3}Mn_{16,3}O_{68,4}$	$0,94Fe_2O_3/Mn_2O_{3+\delta}$	2,58 (31)
$Fe-MnO_x(2)$	$Fe_{16,7}Mn_{16,2}O_{69,1}$	$1,03Fe_2O_3/Mn_2O_{3+\delta}$	3,00 (33)
$La-MnO_x$	$La_{3,4}Mn_{23,4}O_{73,2}$	$0,14La_2O_3/Mn_2O_{3+\delta}$	2,76 (44)
$La-Sr-MnO_x$	$La_{2,3}Sr_{1,6}Mn_{22,2}O_{73,6}$	$0,10La_2O_3/0,17SrO/Mn_2O_{3+\delta}$	3,15 (47)
$La-Ce-MnO_x$	$La_{1,1}Ce_{22,3}Mn_{13,5}O_{63,1}$	$0,08La_2O_3/1,65Ce_2O_3/Mn_2O_{3+\delta}$	1,16 (12)
$La-Sr-Ce-MnO_x$	$La_{1,7}Sr_{0,4}Ce_{9,9}Mn_{12,6}O_{75,3}$	$0,14La_2O_3/0,06SrO/0,78CeO_2/Mn_2O_{3+\delta}$	5,34 (45)

* Θεωρήθηκε το Ce ως Ce(III) στη δομή Ce_2O_3 . Θεώρηση Ce(IV) οδηγεί σε ελλειμματική δομή οξυγόνου.

‡ Θεωρήθηκε το Ce ως Ce(IV) στη δομή CeO_2 .



Η διαδικασία της παρασκευής και του χαρακτηρισμού υλικών
 περιλαμβάνει την προετοιμασία του δείγματος, την εκτέλεση των
 δοκιμών και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η προετοιμασία
 του δείγματος είναι κρίσιμη για την ακρίβεια των μετρήσεων.
 Οι δοκιμές που πραγματοποιούνται είναι οι δοκιμές αντοχής,
 οι δοκιμές συμπίεσης, οι δοκιμές τριβής και οι δοκιμές
 κόπησης. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με
 τη βοήθεια του υπολογιστή, ο οποίος επιτρέπει την εύκολη
 ανάλυση των δεδομένων και την παραγωγή γραφημάτων.
 Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών είναι απαραίτητα
 για την ανάπτυξη νέων υλικών και την βελτιστοποίηση των
 υφιστάμενων υλικών. Η διαδικασία αυτή απαιτεί υψηλή
 τεχνική γνώση και προσοχή, καθώς οποιαδήποτε αλλαγή
 στην διαδικασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα.
 Η χρήση των κατάλληλων υλικών και των μεθόδων παρασκευής
 είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη των στόχων της
 έρευνας και της ανάπτυξης. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός
 υλικών αποτελούν βασικά στοιχεία της μηχανικής υλικών και
 της επιστήμης των υλικών. Η διαδικασία αυτή είναι συνεχώς
 σε εξέλιξη, καθώς οι τεχνολογίες παρασκευής και ο χαρακτηρισμός
 υλικών αναπτύσσονται συνεχώς. Η χρήση των νέων υλικών
 και των μεθόδων παρασκευής και χαρακτηρισμού υλικών είναι
 απαραίτητη για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που
 αντιμετωπίζει η κοινωνία σήμερα. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός
 υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο, κόπο και
 οικονομικά μέσα. Ωστόσο, η επένδυση σε αυτήν είναι δικαιολογημένη,
 καθώς οδηγεί στην ανάπτυξη νέων υλικών και στην βελτιστοποίηση
 των υφιστάμενων υλικών. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός
 υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί υψηλή τεχνική γνώση
 και προσοχή, καθώς οποιαδήποτε αλλαγή στην διαδικασία μπορεί
 να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα. Η χρήση των κατάλληλων
 υλικών και των μεθόδων παρασκευής είναι ζωτικής σημασίας για
 την επίτευξη των στόχων της έρευνας και της ανάπτυξης. Η
 παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών αποτελούν βασικά στοιχεία
 της μηχανικής υλικών και της επιστήμης των υλικών. Η διαδικασία
 αυτή είναι συνεχώς σε εξέλιξη, καθώς οι τεχνολογίες παρασκευής
 και ο χαρακτηρισμός υλικών αναπτύσσονται συνεχώς. Η χρήση
 των νέων υλικών και των μεθόδων παρασκευής και χαρακτηρισμού
 υλικών είναι απαραίτητη για την αντιμετώπιση των προκλήσεων
 που αντιμετωπίζει η κοινωνία σήμερα. Η παρασκευή και ο
 χαρακτηρισμός υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο,
 κόπο και οικονομικά μέσα. Ωστόσο, η επένδυση σε αυτήν είναι
 δικαιολογημένη, καθώς οδηγεί στην ανάπτυξη νέων υλικών και
 στην βελτιστοποίηση των υφιστάμενων υλικών. Η παρασκευή και
 ο χαρακτηρισμός υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί υψηλή
 τεχνική γνώση και προσοχή, καθώς οποιαδήποτε αλλαγή στην
 διαδικασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα.

Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη νέων υλικών και την βελτιστοποίηση των υφιστάμενων υλικών. Η διαδικασία αυτή απαιτεί υψηλή τεχνική γνώση και προσοχή, καθώς οποιαδήποτε αλλαγή στην διαδικασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα. Η χρήση των κατάλληλων υλικών και των μεθόδων παρασκευής είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη των στόχων της έρευνας και της ανάπτυξης. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών αποτελούν βασικά στοιχεία της μηχανικής υλικών και της επιστήμης των υλικών. Η διαδικασία αυτή είναι συνεχώς σε εξέλιξη, καθώς οι τεχνολογίες παρασκευής και ο χαρακτηρισμός υλικών αναπτύσσονται συνεχώς. Η χρήση των νέων υλικών και των μεθόδων παρασκευής και χαρακτηρισμού υλικών είναι απαραίτητη για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που αντιμετωπίζει η κοινωνία σήμερα. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο, κόπο και οικονομικά μέσα. Ωστόσο, η επένδυση σε αυτήν είναι δικαιολογημένη, καθώς οδηγεί στην ανάπτυξη νέων υλικών και στην βελτιστοποίηση των υφιστάμενων υλικών. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών είναι μια διαδικασία που απαιτεί υψηλή τεχνική γνώση και προσοχή, καθώς οποιαδήποτε αλλαγή στην διαδικασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα.

Α/Α	Υλικό	Μέθοδος Παρασκευής	Μέθοδος Χαρακτηρισμού
1	Αλουμίνιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
2	Χάλκο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
3	Ατσάλι	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
4	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
5	Νικέλιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
6	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
7	Αλουμίνιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
8	Χάλκο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
9	Ατσάλι	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
10	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
11	Νικέλιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
12	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
13	Αλουμίνιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
14	Χάλκο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
15	Ατσάλι	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
16	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
17	Νικέλιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
18	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
19	Αλουμίνιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
20	Χάλκο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
21	Ατσάλι	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
22	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
23	Νικέλιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
24	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
25	Αλουμίνιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
26	Χάλκο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
27	Ατσάλι	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
28	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
29	Νικέλιο	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής
30	Κόβρα	Εκχύση	Δοκιμή Αντοχής



"Chemistry without catalysis would be like a sword without a handle, a light without brilliance, a bell without sound"

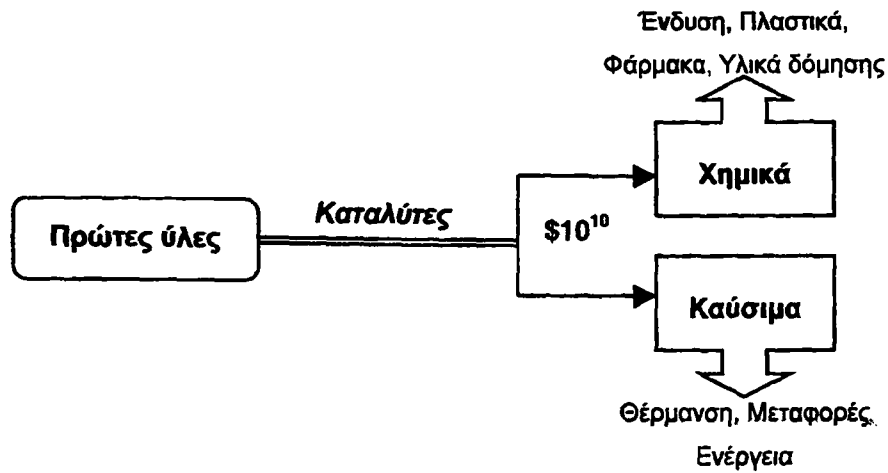
*"Η Χημεία χωρίς κατάλυση θα ήταν σαν ξίφος χωρίς λαβή,
φως χωρίς λάμψη, καμπάνα χωρίς ήχο"*

Alwin Mittasch

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μελέτη καταλυτικής δραστηριότητας

Από το 1835 που ο Berzelius αναφέρθηκε στον όρο κατάλυση (*'catalytic power'*) και ιδιαίτερα τα τελευταία 100 χρόνια η καταλυτική τεχνολογία έχει γνωρίσει εκθετική εξέλιξη και ευρύτητα εφαρμογών. Από τις πρώτες ύλες, με διάφορες καταλυτικές διεργασίες παράγονται πάρα πολλά προϊόντα που ικανοποιούν τις ανάγκες αλλά και τις πολυτέλειες του σύγχρονου κόσμου (Σχήμα 3.1). Περίπου για το 80% των χημικών διεργασιών δαπανώνται $\$10^{10}$ σε καταλύτες, ποσό που μόλις αγγίζει το 1% των εσόδων από την αντίστοιχη παραγωγή. Τα παραπροϊόντα όμως αυτών των διεργασιών εδώ και δεκαετίες άρχισαν να εξαντλούν την αντοχή του περιβάλλοντος και πλέον πνέζουν τις βασικές απαιτήσεις και ανάγκες της ανθρωπότητας για διασφαλισμένη ποιότητα αέρα, νερού και εδάφους. Με αυτά τα δεδομένα η ύφεση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και η ανανέωση των πρώτων υλών αποτελεί ουσιαστικό στόχο τόσο για τη Χημεία και τη Χημική Βιομηχανία όσο και για τη Βιομηχανία γενικότερα [Farrauto R.J. 1997]. Στο 12^ο Παγκόσμιο Συνέδριο





Σχήμα 3.1 Ρόλος καταλυτών στην παγκόσμια αγορά και οικονομία

Κατάλυσης αναφέρθηκαν οι 5 κύριοι στόχοι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, σχετικοί με αυτό τον επιστημονικό τομέα [Iwamoto M. 2000]:

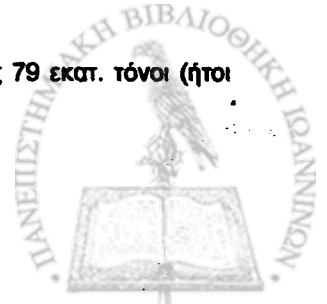
1. Έλεγχος των εκπομπών των ενώσεων που είναι μη φιλικές προς το περιβάλλον και οι οποίες προέρχονται κυρίως από καυσαέρια.
2. Μετατροπή υγρών και στερεών αποβλήτων σε ουσίες φιλικές προς το περιβάλλον.
3. Εκλεκτική σύνθεση εναλλακτικών ουσιών προς αντικατάσταση μη φιλικών ουσιών προς το περιβάλλον (π.χ. CFC)
4. Αντικατάσταση καταλυτών επικίνδυνων περιβαλλοντικά στις ήδη υπάρχουσες διεργασίες.
5. Ανάπτυξη νέων καταλυτών υψηλής εκλεκτικότητας που θα επιτρέπουν την εφαρμογή νέων καταλυτικών τεχνολογιών για την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος χωρίς ταυτόχρονη παραγωγή παραπροϊόντων.

Ήδη από το 1970 με την καλούμενη Clean Air Act στις ΗΠΑ, και στη συνέχεια στην Ιαπωνία και την Ευρώπη με αντίστοιχες ενέργειες, άρχισε η κλιμακούμενη οριοθέτηση των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων από κινητές και ακίνητες πηγές. Εξάλλου η σημασία της πρώτης παρατήρησης του Iwamoto είναι προφανής σύμφωνα με στοιχεία του Τμήματος Ενέργειας των ΗΠΑ [Armor J.N. 1997]:

Εκπέμπεται,

CO₂- Σε παγκόσμιο επίπεδο, 160.000 εκατομμύρια τόνοι από φυσικές και 8.000 εκατ. τόνοι από ανθρωπογενείς πηγές. Απορροφούνται από τη Γη 165.000 εκατ. τόνοι και η ετήσια επιβάρυνση είναι ~3.400 εκατ. τόνοι από τους οποίους 1.350 εκατ. τόνοι οφείλονται στην παραγωγή ενέργειας στις ΗΠΑ.

CO- Σε παγκόσμιο επίπεδο περισσότερο από 107 εκατ. τόνοι από τους οποίους 79 εκατ. τόνοι (ήτοι ~74%) εκπέμπονται στις ΗΠΑ και το 80% αυτών οφείλονται σε οχήματα.



VOC (volatile organic compounds)- Σε επίπεδο ΗΠΑ 79 εκατ. τόνοι από τους οποίους 87% εκπέμπονται από ακίνητες πηγές και οχήματα.

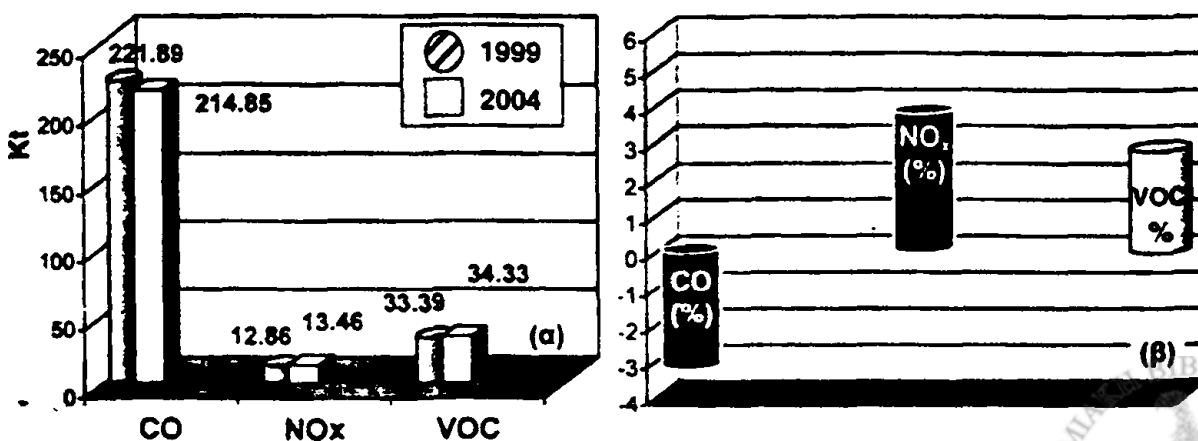
NO_x- Σε παγκόσμιο επίπεδο περισσότερο από 30 εκατ. τόνοι από τους οποίους 21 εκατ. τόνοι (ήτοι ~70%) εκπέμπονται στις ΗΠΑ και το 95% των οποίων οφείλονται σε οχήματα και μονάδες παραγωγής ενέργειας.

SO₂- Σε παγκόσμιο επίπεδο περισσότερο από 42 εκατ. τόνοι από τους οποίους 22 εκατ. τόνοι (ήτοι ~52%) εκπέμπονται στις ΗΠΑ.

CH₄- Σε παγκόσμιο επίπεδο ~160 εκατ. τόνοι από φυσικές πηγές (καλλιέργειες ρυζιού, αναερόβια δράση μικροοργανισμών), 370 εκατ. τόνοι από ανθρωπογενείς πηγές (οχήματα, δυλιστήρια, λιγνιτωρυχεία) από τους οποίους 27 εκατ. τόνοι εκπέμπονται στις ΗΠΑ.

N₂O- Σε παγκόσμιο επίπεδο 11 εκ.τόνοι από φυσικές πηγές, 3 εκ. τόνοι από ανθρωπογενείς πηγές (λιπάσματα, οχήματα) από τους οποίους οι 10 απορροφώνται από τη Γη. Παρά το μικρό θετικό ισοζύγιο αποτελεί σημαντικό ρύπο εξαιτίας των 150 ετών ζωής στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας [Thiemens M.H. 1991].

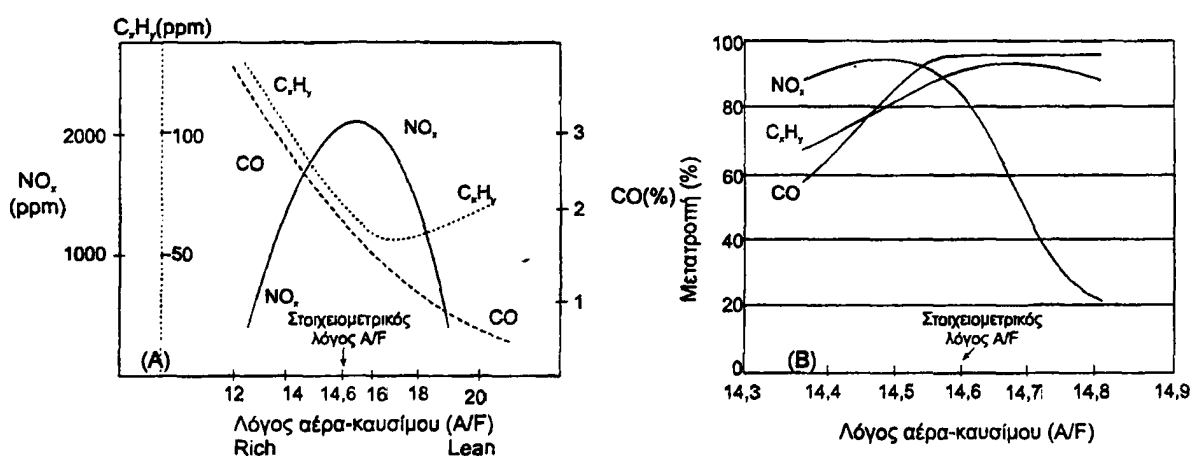
Η συνεισφορά των οχημάτων στην ατμοσφαιρική ρύπανση είναι σημαντική σε παγκόσμιο επίπεδο (Los Angeles-ΗΠΑ, Zabre-Πολωνία, Τεχεράνη-Ιράν, Σαντιάγκο-Χιλή, Mexico City-Μεξικό κλπ) [Farrauto R.J. 1997, Cunningham W.P. 1999]. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι από ένα κινητήρα βενζίνης ή πετρελαίου είναι CO₂, CO, NO_x (NO+NO₂), CH₄ και άκαυστοι υδρογονάνθρακες C_xH_y καθώς και σωματίδια αιθάλης. Στο λεκανοπέδιο της Αθήνας η παρούσα κατάσταση και οι προβλέψεις για το έτος 2004 για τα επίπεδα εκπεμπόμενων ρύπων από τα αυτοκίνητα απεικονίζονται στο σχήμα 3.2. Είναι χαρακτηριστική η αύξηση κατά 4,8% και 2.9% που υπολογίζεται στα NO_x και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC-Volatile Organic Compounds) αντίστοιχα, ενώ το CO θα μειωθεί μόλις κατά 3,2% [ΣΕΑΑ, 1999]. Όμως για το έτος αυτό η ανάθεση στην Ελλάδα της Ολυμπιάδας δεσμεύει την Πολιτεία για μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αθήνα κατά 25%, ποσοστό κατά πολύ μεγαλύτερο των εκτιμημένων μειώσεων.



Σχήμα 3.2 (α) Ετήσιες εκπομπές ρύπων σε χιλιάδες τόνων αυτοκινήτων στην Αθήνα κατά το έτος 1999 και οι εκτιμήσεις για το έτος 2004. (β) Εκτιμήσεις % μεταβολής ετήσιων εκπομπών ρύπων αυτοκινήτων στην Αθήνα για το έτος 2004.

Παράλληλα υπάρχει η ανάγκη για ενεργειακά αποδοτικότερη διάσπαση των υγρών καυσίμων για οικονομία των φυσικών αποθεμάτων αυτών.

Η αντιμετώπιση προβλημάτων αυτού του είδους επιχειρείται με την τροποποίηση της τεχνολογίας των κινητήρων (μετατροπές μεθόδου ανάφλεξης και συνθηκών καύσης που οδηγεί σε αλλαγή λόγου αερίου/καυσίμου), καθώς και με την ανάπτυξη νέων ή βελτιωμένων και πιο αποτελεσματικών καταλυτικών υλικών στους τριοδικούς καταλύτες. Στην περίπτωση αυτή η καύση σε περίσσεια O_2 μειώνει σημαντικά τις εκπομπές CO και C_xH_y αλλά αυξάνονται οι εκπομπές NO_x (Σχήμα 3.3) γεγονός που καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών υλικών για την αναγωγή των NO_x παράλληλα με την οξείδωση των CO και C_xH_y σε οξειδωτικές συνθήκες (lean burn).



Σχήμα 3.3 Παραγωγή καυσαερίων από μηχανή εσωτερικής καύσης (A) και μετατροπές ρύπων (B), σαν συνάρτηση του λόγου αέρα-καυσίμου A/F

Ενθαρρυντική απάντηση στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελεί η εφαρμογή εναλλακτικής τεχνολογίας στις μονάδες παραγωγής ενέργειας και χρήση καυσίμων φιλικότερων προς το περιβάλλον (διατάξεις καύσης H_2 σε κύτταρα στερεού ηλεκτρολύτη, φυσικού αερίου, ηλιακής ενέργειας κ.α.). Η χρήση του φυσικού αερίου καλύπτει σήμερα το 24% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών αλλά δεν έχει βρει εφαρμογή σε οχήματα, παρά το χαμηλό κόστος και τη συγκριτικά φιλικότερη προς το περιβάλλον καύση του. Η καύση του CH_4 ελευθερώνει μόλις το μισό CO_2 από ισοδύναμη ενεργειακά ποσότητα κάρβουνου [Cunningham W.P. 1999]. Δυστυχώς, κατά την εξόρυξη του πετρελαίου κατασπαταλάται καιγόμενο λόγω αδυναμίας αποθήκευσης και μεταφοράς. Ακόμη και όταν εφαρμοστεί η φιλοσοφία της μη δημιουργίας ρύπων, παρά της εκ των υστέρων καταστροφής αυτών, η ανάγκη για

αποτελεσματικούς καταλύτες θα παραμένει. Μόνο ο ρόλος τους στη διεργασία παραγωγής ενέργειας θα έχει αναπροσαρμοστεί.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται και συζητείται η συμπεριφορά των καταλυτικών υλικών που παρασκευάστηκαν ως προς τη δραστηριότητα τους στις αντιδράσεις α) Πλήρης καύση του CH_4 , β) Αναγωγή του NO από CO , η οποία εμφανίζει σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς τα δύο αυτά μονοξειδία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τα καυσαέρια των μηχανών εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων [Farrauto R.J. 1997, Taylor K.C. 1993], γ) Αντίδραση αναγωγής NO από CH_4 παρουσία O_2 , η οποία εμφανίζει σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς προσεγγίζει τη σύσταση των καυσαερίων των μηχανών εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων.

3.1 Καταλυτική καύση CH_4

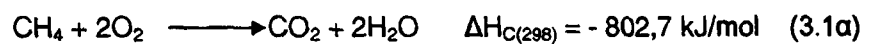
Το CH_4 αποτελεί το κύριο υδρογονάνθρακα που συναντάται στην ατμόσφαιρα με μέση συγκέντρωση 1,7 ppb με διακυμάνσεις $\pm 0,14$ ppb μεταξύ του βορείου και νοτίου ημισφαιρίου και $\pm 0,03$ ppb μεταξύ των εποχών του έτους [Dlugokencky E.J. 1994]. Παρά το μικρό χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα (10 έτη) το CH_4 απορροφά σημαντικές ποσότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας ώστε σε μοριακή βάση συνεισφέρει 20-30 φορές πιο πολύ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από το CO_2 [Rodhe H. 1990]. Σε συνδυασμό δε με τις χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει στην τροπόσφαιρα, καθίσταται ο τρίτος σημαντικότερος αέριος ρύπος με συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου μετά τους CFC και το CO_2 [Milich L. 1999].

Εκτός από ρύπος όμως το CH_4 είναι μια εξαιρετική πηγή ενέργειας καθώς λόγω του υψηλού λόγου H/C η πλήρης καύση αυτού παράγει πολύ μικρότερη ποσότητα CO_2 σε σχέση με το πετρέλαιο ή τον άνθρακα για την απελευθέρωση ίσων ποσών ενέργειας. Τα φυσικά αποθέματα υπολογίζονται πολλαπλάσια του πετρελαίου ή του άνθρακα, ενώ η ένυδρη μορφή του, που εντοπίζεται υποθαλάσσια ή υπόγεια, είναι τουλάχιστο διπλάσια του συνόλου των φυσικών αποθεμάτων πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου [Cunningham W.P. 1999, Simpson S. 2000].

Κατά την παραγωγή ενέργειας από την αντίδραση 3.1α, όταν πραγματοποιείται στην αέρια φάση, αναπτύσσονται θερμοκρασίες 1300-2000 °C στις οποίες O_2 και N_2 του αέρα που αποτελούν συστατικά του μίγματος καύσης, αντιδρούν μεταξύ τους (αντίδραση 3.1β) παράγοντας μικρά ποσοστά (1000 - 3000 ppb ανάλογα με τις



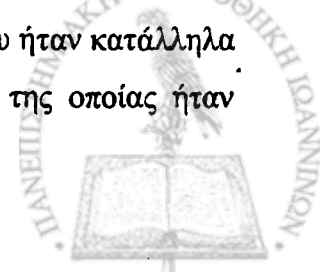
ρυθμίσεις) από ανεπιθύμητα οξείδια του αζώτου (NO_x) [Farrauto R.J. 1997]. Κατά την καύση μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων αυτές οι ποσότητες καταλήγουν να είναι πολύ σημαντικές.



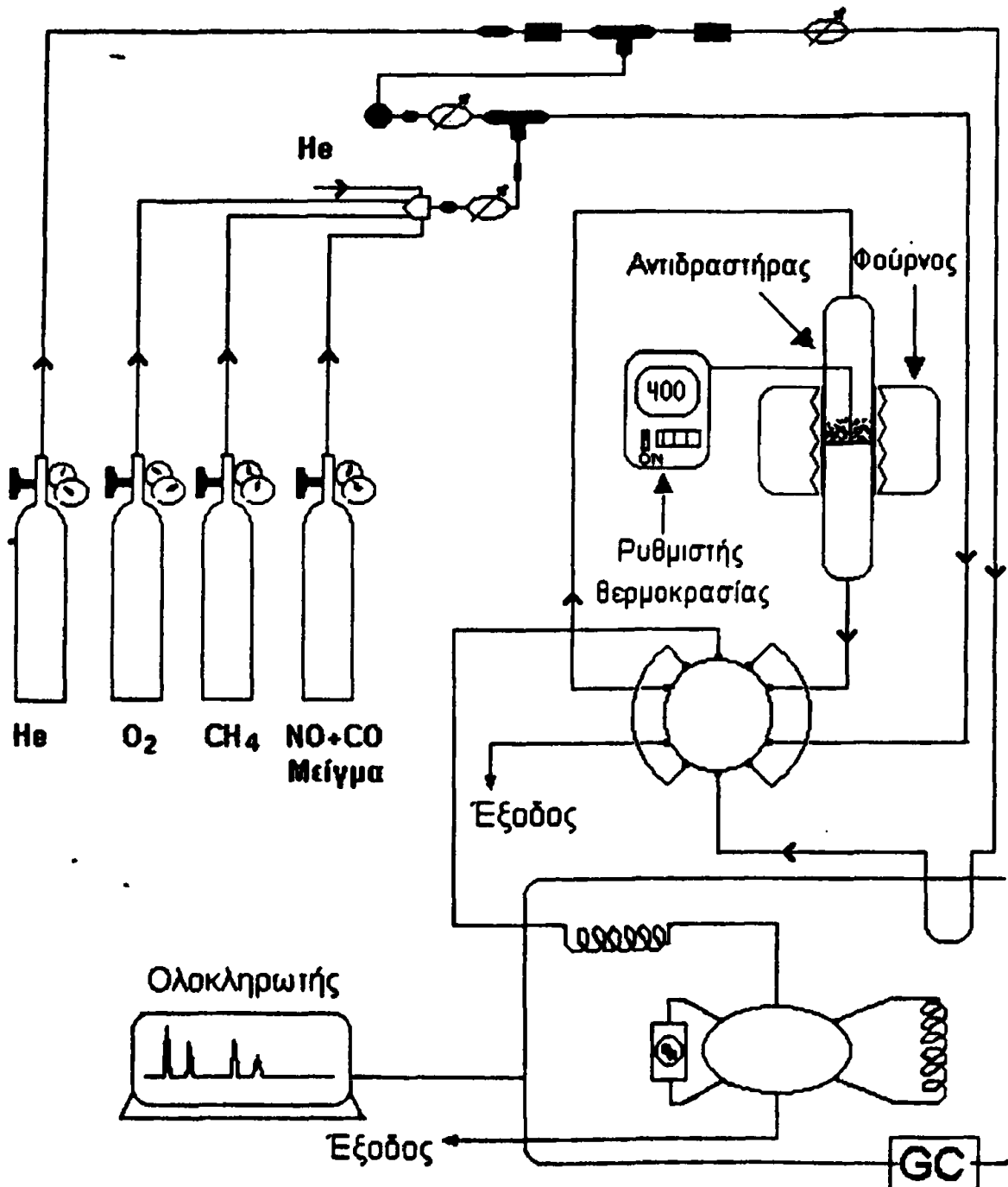
Η πραγματοποίηση της 3.1 παρουσία καταλύτη μπορεί να σταθεροποιήσει τη διεργασία της καύσης σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες με πολύ μικρότερη παραγωγή NO_x .

3.1.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης καύσης CH_4

Τα πειράματα της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών MnO_y , Mg-MnO_x , Al-MnO_x , Fe-MnO_x , $\text{Fe-MnO}_x(2)$, La-MnO_x , La-Sr-MnO_x , La-Ce-MnO_x και La-Sr-Ce-MnO_x για την αντίδραση καύσης του CH_4 πραγματοποιήθηκαν σε πειραματική διάταξη η οποία φαίνεται στο σχήμα 3.3. Η διάταξη περιλαμβάνει αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής, ο οποίος λειτουργεί υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν $m = 0.250 \text{ g}$. Η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελεγχόταν με θερμοστάτη ακρίβειας $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι γραμμές εξόδου του αντιδραστήρα θερμαίνονταν στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ για αποφυγή συμπύκνωσης του παραγόμενου H_2O . Η ογκομετρική ροή μέσω της κλίνης του καταλύτη ήταν $115 \text{ cm}^3/\text{min}$ σε αναλογία $\text{He}/\text{CH}_4/\text{O}_2 = 100/5/10$ με το He ως αέριο αραίωσης του μίγματος. Υπό αυτές τις συνθήκες η ωριαία ταχύτητα χώρου χρόνου του αντιδραστήρα είναι $\text{GHSV} = 74000 \text{ h}^{-1}$. Για την επιλογή της παραπάνω σύστασης των αντιδρώντων ελήφθησαν υπόψη τα όρια εκρηκτικότητας του μείγματος CH_4 και O_2 που είναι 5% min - 15% max. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Shimadzu GC-15A εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας του οποίου οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: θερμοκρασία του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD 220°C και θερμοκρασία εισόδου 200°C . Η ροή του φέροντος He στον χρωματογράφο ήταν $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Τα δείγματα πριν την ανάλυση θερμάνθηκαν στους $500 \text{ }^\circ\text{C}$ για μία ώρα υπό ροή He. Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν $200 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Η στήλη του χρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των προϊόντων και των αντιδρώντων ήταν 60/80 Carboxen-1000, $15' \times 1/8''$ SS. Για την επιλογή της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε 10-πορτη βαλβίδα που ήταν κατάλληλα συνδεδεμένη με τον αντιδραστήρα και τον χρωματογράφο μέσω της οποίας ήταν



δυνατόν. να απομονωθεί και να αναλυθεί 1 cm^3 του μείγματος των αερίων πριν και μετά τον αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.3 Πειραματική διάταξη καταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας εμβολικής ροής, για την καταλυτική καύση του CH₄, συνδεδεμένου με αέριο χρωματογράφο για ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων.

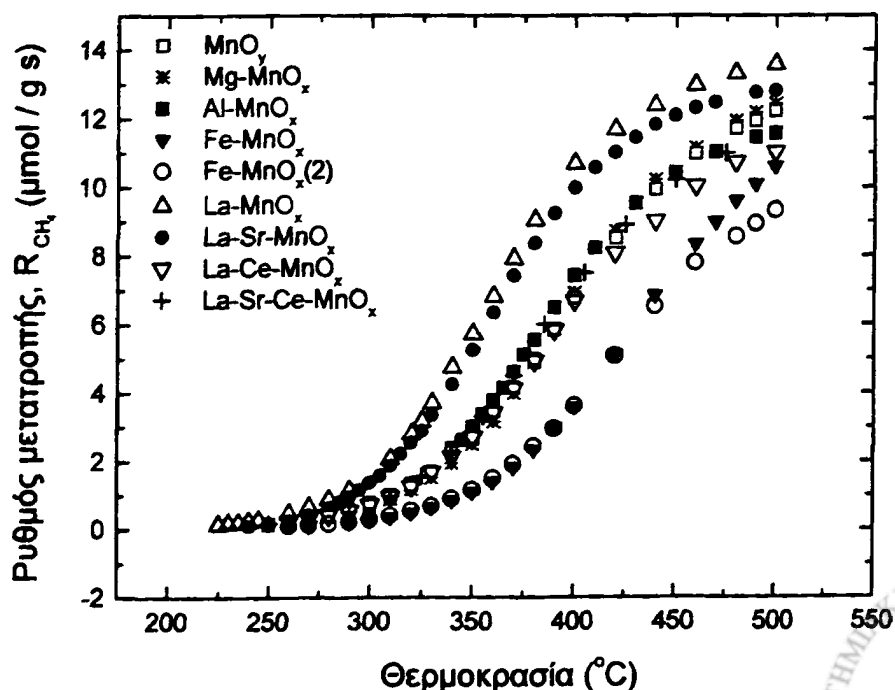


3.1.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την καταλυτική δραστηριότητα των υλικών στην καύση του μεθανίου.

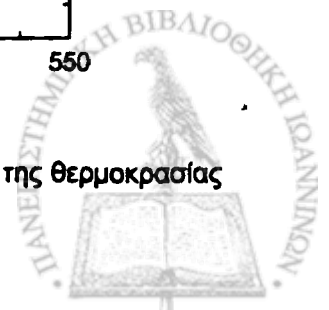
Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μελετήθηκαν τα υλικά MnO_y και $A-MnO_x$ ($Mg-MnO_x$, $Al-MnO_x$, $Fe-MnO_x$, $Fe-MnO_x(2)$, $La-MnO_x$, $La-Sr-MnO_x$, $La-Ce-MnO_x$, $La-Sr-Ce-MnO_x$) που είχαν θερμανθεί στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, η εκλεκτικότητα ως προς CO_2 ήταν 100%. Πρόκειται για ιδιαίτερα δραστικά υλικά των οποίων η δραστηριότητα υπό τις συνθήκες στις οποίες μελετήθηκαν εμφανίζεται μόλις από τους $230\text{ }^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4 ως ρυθμός μετατροπής του CH_4 ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αλλά και στον πίνακα 3.1 ως ρυθμοί μετατροπής σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και θερμοκρασία που επιτυγχάνεται το 50% της μετατροπής.

Τα υλικά MnO_y και $Mg-MnO_x$ εμφανίζουν ταυτόσημη καταλυτική συμπεριφορά με ελάχιστα διαφοροποιημένες κατατομές των βαθμών μετατροπής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το 50% της μετατροπής επιτυγχάνεται στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και $401\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα αλλά και οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι πρακτικά ίσες ($75,08\text{ kJ/mol}$ και $75,84\text{ kJ/mol}$, σχήμα 3.5).

Τα δύο αυτά υλικά διαθέτουν το Mn υπό μορφή κρυσταλλικού $\alpha-Mn_2O_3$ (Κεφάλαιο 2) ενώ η ειδική τους επιφάνεια διαφοροποιείται με το MnO_y να εμφανίζει $36\text{ m}^2/\text{g}$ και $Mg-MnO_x$ $57\text{ m}^2/\text{g}$ η οποία όμως δε φαίνεται να ενισχύει την καταλυτική



Σχήμα 3.4 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

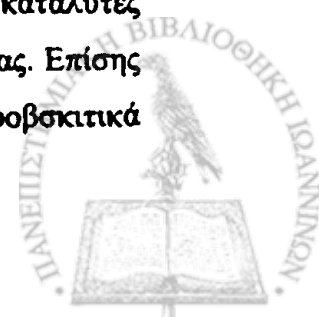


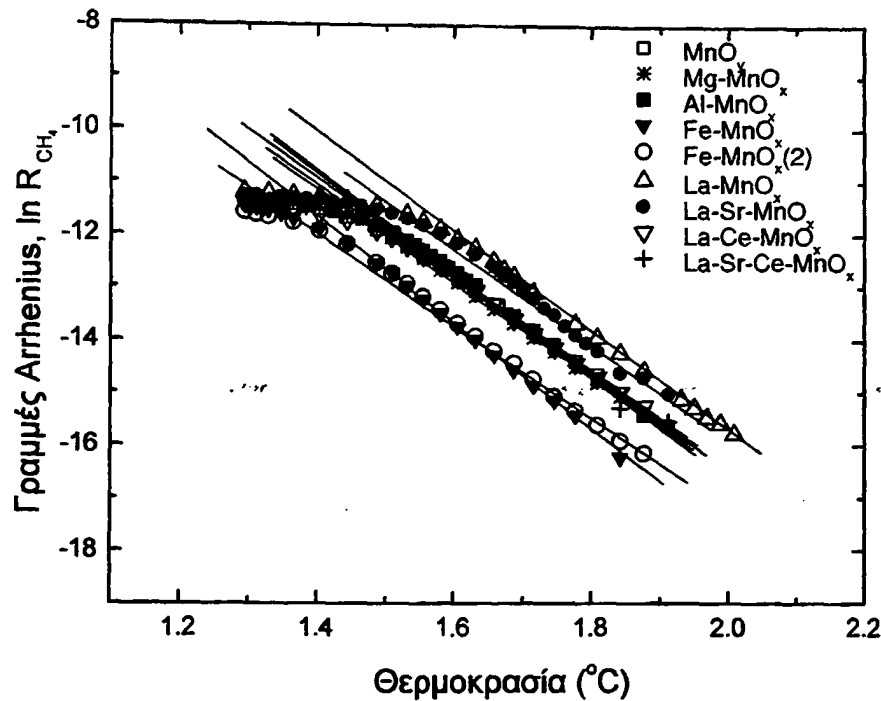
δραστηριότητα στην περίπτωση αυτή. Στο γεγονός αυτό συνάδει με την περίπτωση του υλικού Al-MnO_x, το οποίο δεν είναι κρυσταλλικό και παρά το ότι διαθέτει ιδιαίτερα αυξημένη ειδική επιφάνεια (310 m²/g) η καταλυτική του δραστηριότητα δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά από τα προηγούμενα υλικά. Το ίδιο ισχύει και για το υλικό La-Ce-MnO_x που με ειδική επιφάνεια 122 m²/g δεν είναι δραστικότερο του MnO₂, αλλά αντίθετα η δραστηριότητα του εμφανίζεται μειωμένη (T_{50%} = 404 °C). Από την άλλη πλευρά όμως υλικά με ειδική επιφάνεια 166 m²/g (La-MnO_x) ή και 187 m²/g (La-Sr-MnO_x) είναι αρκετά δραστικότερα. Στον αντίποδα εμφανίζονται τα κρυσταλλικά υλικά Fe-MnO_x και Fe-MnO_x(2) τα οποία είναι τα λιγότερο δραστικά στερεά με ειδικές επιφάνειες 25 m²/g και 62 m²/g αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1 : Υλικά και θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50% μετατροπή του CH₄ (T_{50%}), φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης E_{app} (χ_{CH₄}<12%) και ρυθμοί μετατροπής του CH₄ σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Υλικά	T _{50%} (°C)	E _{app} (kJ/mol)	R _{CH₄} (μmole s ⁻¹ g ⁻¹)				
			280 (°C)	320 (°C)	380 (°C)	420 (°C)	480 (°C)
MnO ₂ [†]	401	75,08	0,44	1,30	4,99	8,52	11,72
Mg-MnO _x	400	75,84	0,37	1,17	4,89	8,71	11,92
Al-MnO _x	394	79,37	0,40	1,35	5,55	8,96	11,26
Fe-MnO _x	441	86,39	0,16	0,47	2,32	5,11	9,59
Fe-MnO _x (2)	445	78,03	0,17	0,54	2,43	5,08	8,56
La-MnO _x	366	76,68	0,88	2,79	9,04	11,67	13,31
La-Sr-MnO _x	367	84,76	0,64	2,52	8,36	11,00	12,49
La-Ce-MnO _x	404	72,75	0,41	1,24	4,91	8,08	10,72
La-Sr-Ce-MnO _x	392	74,11	0,39	1,35	5,34	8,67	11,20

Μετά από την πρώτη αναφορά καταλυτικής καύσης υδρογονανθράκων παρουσία αέρα πάνω σε Pt και Pd, που έγινε το 1817 από τον Humphry Davy και τον νεαρό βοηθό του Michael Faraday, οι καταλύτες που εξακολουθούν να είναι οι πλέον δραστικοί ακόμα και σήμερα είναι αυτοί που περιέχουν αυτά τα ευγενή μέταλλα. Έτσι στον πίνακα 3.2 από τη σύγκριση που πραγματοποιείται μεταξύ του δραστικότερου και λιγότερο δραστικού υλικού της παρούσας διατριβής με καταλύτες ευγενών μετάλλων αναδεικνύεται η αυξημένη δραστηριότητα των υλικών μας. Επίσης συγκρίνονται με ανάλογα οξείδια άμορφα ή κρυσταλλικά καθώς και με περοξοβασικά οξείδια.





Σχήμα 3.5 Διαγράμματα Arrhenius της μορφής $\ln R = f(1000/T)$

Γενικά επισημαίνεται ότι η πλήρης οξείδωση προαπαιτεί επιφανειακά διαθέσιμο οξυγόνο και η τάση απλών ή μικτών οξειδίων να παρέχουν οξυγόνο είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα καταλυτών που περιέχουν τέτοια οξείδια. Εάν η αναγωγή του καταλύτη είναι πολύ εύκολη, τότε ο καταλύτης είναι δραστικός. Αντίθετα, εάν η αναγωγή είναι δύσκολη ο καταλύτης είναι μικρής δραστηριότητας. Ο ρόλος του οξυγόνου κατά την οξείδωση υδρογονανθράκων έχει μελετηθεί από πλήθος ερευνητών [Lee J.H. 1995, Zwinkels M.F.M. 1993, Sokolovskii V.D. 1990, McCarty 1990, Borek G.K. 1982, Arai H. 1986, Arakawa T. 1982.]. Ο Voorhoeve αναφερόμενος σε αντιδράσεις οξείδωσης έκανε τη διάκριση σε *υπερφασικό* (suprafacial) και *ενδοφασικό* (intrafacial) μηχανισμό αντίδρασης [Voorhoeve R.J.H., 1976]. Κατά τον υπερφασικό μηχανισμό, που πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από το προσροφημένο οξυγόνο το οποίο προέρχεται από την αέρια φάση. Ο ενδοφασικός μηχανισμός λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες με ενεργοποίηση του οξυγόνου του ιοντικού πλέγματος του καταλύτη και ταυτόχρονη συνεισφορά του προσροφημένου οξυγόνου.

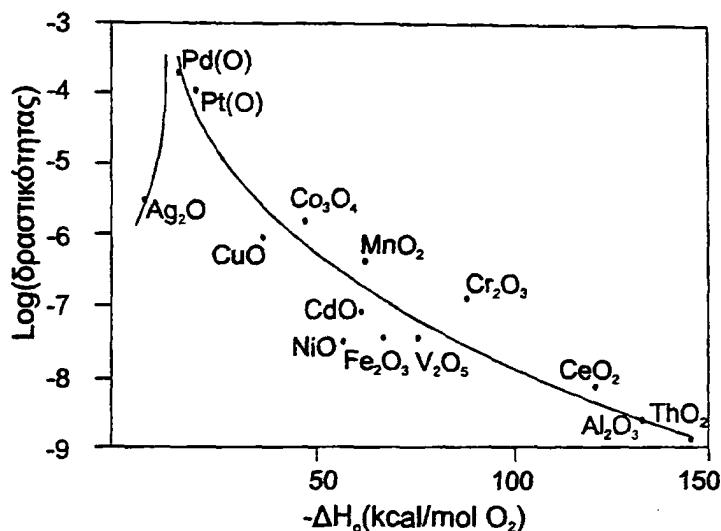


Πίνακας 3.2 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων υλικών για την αντίδραση καύσης CH₄.

Καταλύτες	T _{50%} (°C)	Συνθήκες	Σχετικός λόγος (W/F) [†]	Αναφορά
La-MnO _x	366	4,35%CH ₄ , 8,7%O ₂ σε He, Q=115 cm ³ min ⁻¹ 74000 h ⁻¹ , W/F=20,36 g h mol ⁻¹		Παρούσα εργασία
Fe-MnO _x	441	4,35%CH ₄ , 8,7%O ₂ σε He, Q=115 cm ³ min ⁻¹ 74000 h ⁻¹ , W/F=20,36 g h mol ⁻¹		Παρούσα εργασία
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO _{3+δ}	430	0,5%CH ₄ , 10%O ₂ σε N ₂ , Q=40 cm ³ /min, 0,2g καταλύτη, 74000h ⁻¹ , W/F=407,26 g h mol ⁻¹	20,0	[Giacomuzzi R.A.M.2000]
(La,Ce)MnO _x μικτά οξειδία σε μονόλιθο	560	0,5%CH ₄ , 9%O ₂ σε He, 1,4g καταλύτη 40000h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Isupova L.A. 1999]
LaCr _{0,5} Mg _{0,5} O ₃	553	1,5%CH ₄ , 18%O ₂ σε He, Q=72 cm ³ /min, 1g, W/F=377,10 g h mol ⁻¹	18,5	[Saracco G. 1999]
LaCr _{0,5} Mg _{0,5} O ₃ /MgO	542			
LaMnO ₃	510	0,4% CH ₄ , 10% O ₂ σε N ₂ , 40000 h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Ciambelli P. 2000]
MnO _x (Mn ₂ O ₃ /MnO ₂)	420	1,5% CH ₄ , 18% O ₂ σε N ₂ , 20000h ⁻¹ , W/F=387,71 g h mol ⁻¹	19,0	[Wang X. 2000.(α)]
Fe/Mn=0,1	435			
Co/Mn=0,1	440			
Ni/Mn=0,1	435			
Ce/Mn=0,1	430			[Wang X. 2000.(β)]
La/Mn=0,1	435			
Y/Mn=0,1	420			
Cu/Mn=0,1	435			[Wang X., 2000.(γ)]
Ag/Mn=0,1	420			[Wang X. 2000.(δ)]
Mg/Mn=0,1	450			
Ca/Mn=0,1	450			
Sr/Mn=0,1	430			
Ba/Mn=0,1	410			
Mn ₂ O ₃	480	0,4% CH ₄ , 10% O ₂ (N ₂), 40000 h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Amone 1998]
Mn ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	470			
1%Pt-Al ₂ O ₃	518	2%CH ₄ σε αέρα, 45000-50000 h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Arai H., 1988]
LaMnO ₃	579			
LaCoO ₃	525			
1%Pd-Al ₂ O ₃	445	1,5%CH ₄ , 18% O ₂ (N ₂), 20000 h ⁻¹ , W/F=387,71 g h mol ⁻¹	19,0	[Wang X. 2000.(α)]
(0,3%)Pt(20%)Cr-Al ₂ O ₃	460	1,05%CH ₄ , 21,05%O ₂ , 0,5g καταλύτη, Q=600 cm ³ /min, W/F=32,58 g h mol ⁻¹	1,6	[Sarbak Z. 2000]
PdO-ZrO ₂	360	1%CH ₄ , 4%O ₂ , 0,25g καταλύτη, Q=300 cm ³ /min, W/F=33,81 g h mol ⁻¹	1,7	[Möller C.A. 1997]
Pd-ZrO ₂	320			
(Pd-Zr κράμα 25:75)				
0,26%Pt-Al ₂ O ₃	508	2%CH ₄ , 10%O ₂ (N ₂), W/F=21,99 g h mol ⁻¹	1,1	[Garetto T.F. 2000]
0,38%Pt-Al ₂ O ₃	522			
4,76%Au1,67%Pt-Co ₂ O ₃	296	1%CH ₄ , 5%O ₂ (N ₂) 0,1g καταλύτη 10000h ⁻¹ 30000 h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Miao S. 2001]
337				
1%Pd-ZrO ₂	385	1%CH ₄ σε αέρα, 1g καταλύτη 48000 h ⁻¹	E.Δ. [†]	[Sekizawa K. 2000]
1%Pd-SnO ₂	360			
0,5%Pd-SiO ₂	302	1%CH ₄ , 2%O ₂ (He), 0,2g καταλύτη, Q=50 cm ³ /min, W/F=162,90 g h mol ⁻¹	8,0	[Pecchi G. 1998]

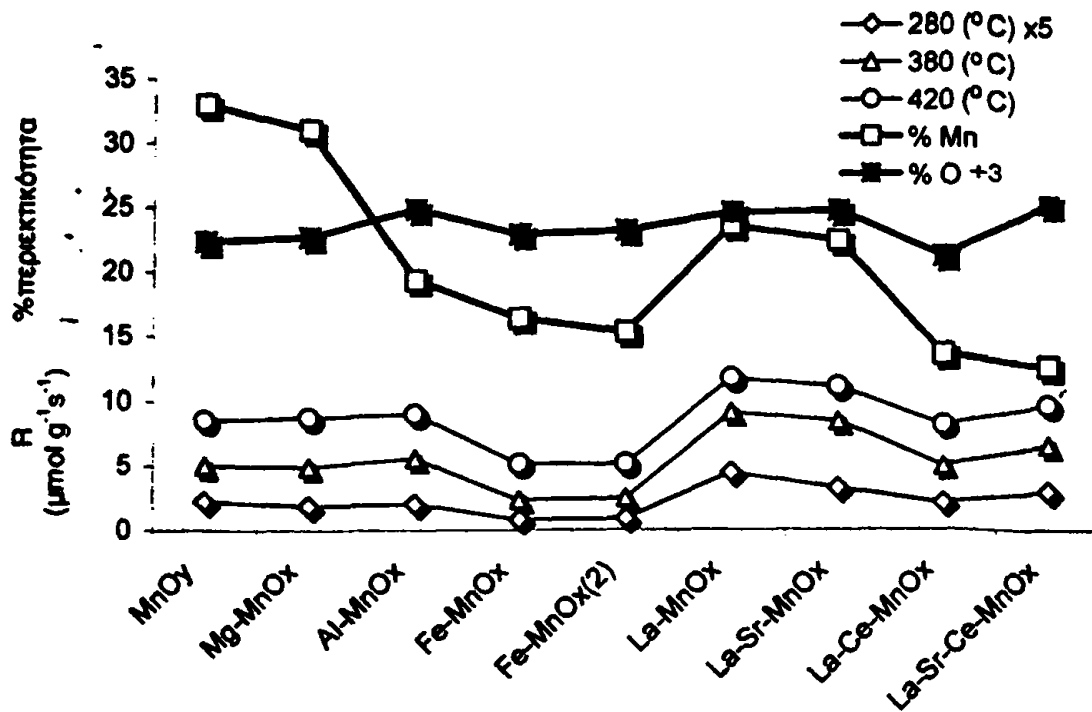
†:λόγος (W/F) Δείκτης αναφοράς/(W/F) Δείκτης παρούσας εργασίας. †:Ελληνική δεδομένα.





Σχήμα 3.6 Απεικόνιση του λογαρίθμου της ταχύτητας οξειδωσης του προπενίου σαν συνάρτηση της ισχύος του δεσμού μετάλλου οξυγόνου $-\Delta H_0$ των οξειδίων [Morooka Y., 1966].

Έτσι η ενεργοποίηση του οξυγόνου της αέριας φάσης στην επιφάνεια των υλικών δηλαδή η μοριακή ρόφηση, η λύση του μορίου (ιοντισμός) και η ένταξη στη δομή του καταλύτη, είναι σημαντική. Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει τη συσχέτιση μεταξύ της ισχύος του δεσμού M-O σε οξείδια M_xO_y , και της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών για διάφορες αντιδράσεις οξειδωσης [Briot P., 1990, 1991, Hicks R.F., 1990 (α), 1990(β), McCarty J.G. 1990, Trimm D.L. 1983, Stein K.C. 1960, Krylov O.V. 1970, Morooka Y. 1966,1967]. Οι Mars και Van Krevelen [Mars P. 1954] πρότειναν ότι η καταλυτική οξειδωση των υδρογονανθράκων λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια: Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του οξειδίου και του υδρογονάνθρακα κατά το οποίο ο υδρογονάνθρακας οξειδώνεται με ταυτόχρονη αναγωγή της επιφάνειας. Ακολουθεί αντίδραση με οξυγόνο (O_2) της ανηγμένης επιφάνειας του οξειδίου ώστε να αποκατασταθεί η αρχική κατάσταση. Τα λιγότερο δραστικά υλικά είναι τα $Fe-MnO_x$ και $Fe-MnO_x(2)$ τα οποία περιέχουν σαν κύριες, τις φάσεις Mn_2O_3 (bixbyite) και $\alpha-Fe_2O_3$ (hematite). Σύμφωνα με τα παραπάνω το Fe_2O_3 δεν αποτελεί δραστικό οξείδιο για αντιδράσεις καύσης υδρογονανθράκων. Είναι χαρακτηριστική η πολύ μικρή ικανότητα ρόφησης οξυγόνου από την αέρια φάση που επισημαίνεται από το Sokolovskii [Sokolovskii V.D. 1990] αλλά και η ισχύς δεσμού του Fe-O η οποία καθιστά μη ευκίνητο το οξυγόνο του πλέγματος. Από τα αποτελέσματα της επιφανειακής σύστασης φαίνεται ότι στην επιφάνεια των μικτών οξειδίων $Fe-MnO_x$ και $Fe-MnO_x(2)$ η παρουσία του Mn είναι μικρή σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υλικά. Σε περιπτώσεις περοξοκινικών οξειδίων η



Σχήμα 3.7 Ρυθμοί μετατροπής R του CH₄ σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης και % επιφανειακή περιεκτικότητα σε Mn και O.

ταυτόχρονη παρουσία Fe₂O₃ δρα συνεργιστικά ενισχύοντας την συνολική δραστηριότητα όπως στην περίπτωση περοβοκιτών LaFeO₃ και SrFeO₃ [Seiyama T. 1985].

Το υλικό Al-MnO_x παρά την εξαιρετικά υψηλή ειδική του επιφάνεια δε χαρακτηρίζεται από ανάλογα αυξημένη δραστηριότητα. Το Al είναι ένα αδρανές στοιχείο σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε αντίθεση με το στοιχείο μετάπτωσης Mn. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS το ποσοστό του επιφανειακού Mn δηλαδή των ενεργών καταλυτικά κέντρων, είναι 19,3. Οι υπόλοιπες επιφανειακές θέσεις που καλύπτονται από Al είναι ανενεργές. Αντίθετα το υλικό La-MnO_x με ειδική επιφάνεια 166 m²/g είναι πολύ δραστικότερο με μεγαλύτερο ποσοστό επιφανειακού Mn και βέβαια με ένα δεύτερο κατιόν το οποίο, αν και λιγότερο δραστικό, συνεισφέρει καταλυτικά.

Όπως φαίνεται τα υλικά που περιέχουν La διαφοροποιούνται από το αμιγές υλικό του Mn. Το υλικό La-MnO_x είναι το πλέον δραστικό υλικό. Στη βιβλιογραφία το La αποτελεί κύριο συστατικό σε πολλά οξείδια με καταλυτικές εφαρμογές και η παρουσία του ενισχύει την δραστηριότητα των υλικών [Nitadori T. 1988]. Κατά την εισαγωγή Sr η δραστηριότητα δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά, αντίθετα παρατηρείται μια μικρή μείωση. Η παρουσία του Ce μειώνει τη δραστηριότητα σημαντικά, γεγονός



που παρατηρήθηκε και από τους Wang και Xie στην περίπτωση μικτών οξειδίων Mn_2O_3 / CeO_2 ($Mn : Ce = 1$) [Wang X. 2000()]. Η ελάττωση στη δραστηριότητα αποδόθηκε στην αυξημένη ισχύ του δεσμού Ce-O (Σχήμα 3.6). Ο Oliva [Oliva C., 1999] κατά τη μελέτη της αντίδρασης καύσης του μεθανίου στα περοβσκιτικά υλικά $La_{1-x}M_xMnO_{3+\lambda}$ με $M = Ce, Eu, Sr$. Διαπιστώθηκε δε η θετική επίδραση των ιόντων Sr^{+2} και Eu^{+2} για την υποκατάσταση του ιόντος La^{+3} , αλλά και την αρνητική επίδραση του ιόντος Ce^{+4} .

Τα παραπάνω συνοψίζονται στο σχήμα 3.7 όπου φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ δραστηριότητας και % επιφανειακής σύστασης σε Mn για όλα τα υλικά στο θερμοκρασιακό φάσμα της καταλυόμενης αντίδρασης αλλά και η συσχέτιση μεταξύ δραστηριότητας και της παρουσίας επιφανειακού οξυγόνου. Φαίνεται ότι ο ρόλος του επιφανειακού οξυγόνου είναι σημαντικός αλλά ακόμη σημαντικότερη είναι η % περιεκτικότητα σε Mn.

Όλα τα υλικά είναι εξαιρετικής δραστηριότητας και ήδη σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν υψηλούς ρυθμούς καύσης του CH_4 . Έτσι η αντίδραση ουσιαστικά ολοκληρώνεται εντός της περιοχής που, κατά τη βιβλιογραφία, επενεργεί ο "υπερφασικός" μηχανισμός, οπότε η δραστηριότητα των καταλυτών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του επιφανειακού οξυγόνου. Για το λόγο αυτό η παρουσία οξειδίων των στοιχείων La, Ce, Fe, τα οποία αναπτύσσουν ισχυρούς δεσμούς με το οξυγόνο, μειώνουν τη διαθεσιμότητα αυτού και περιορίζουν τη δραστηριότητα. Παράλληλα όμως το La ενισχύει σημαντικά την ειδική επιφάνεια αυξάνοντας συνολικά τη δραστηριότητα. Η παρουσία μη ενεργών καταλυτικά στοιχείων για την καύση του CH_4 , όπως το Al ή το Mg με κενά d τροχιακά, επηρεάζουν τη δραστηριότητα έμμεσα μέσω της αύξησης της διασποράς των καταλυτικά ενεργών κέντρων.

Οι τροποποιήσεις στη καταλυτική συμπεριφορά των υλικών κατά την εισαγωγή άλλων στοιχείων στη κύρια δομή του οξειδικού υλικού του Mn αποδίδεται στον υπερφασικό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία και σύμφωνα με τον οποίο η δραστηριότητα των υλικών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του προσροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια των υλικών. Έτσι η τροποποίηση του αμιγούς υλικού με άλλα στοιχεία τροποποιεί τη καταλυτική δραστηριότητα δια των αλλαγών της επιφανειακής σύστασης. Η επίδραση της ειδικής επιφάνειας δεν φαίνεται να αποτελεί τον κυρίαρχο ρυθμιστικό παράγοντα για την δραστηριότητα των υλικών.



Πίνακας 3.3 Σταθερές ισορροπίας K_p και βαθμός διάσπασης α , για τη διάσπαση του NO_2 προς NO και N_2 αντίστοιχα ($p = 1 \text{ atm}$).

T(K)	$\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$		$\text{NO}_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O}_2$	
	K_p	α	K_p	α
298	$7,23 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
400	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
500	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$4,65 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
600	$8,09 \cdot 10^{-2}$	$4,87 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
700	$4,22 \cdot 10^{-1}$	$8,77 \cdot 10^{-1}$	$4,90 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
800	1,47	$9,55 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^{-6}$

Το μερίδιο των τροχοφόρων που διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης στην ετήσια επιβάρυνση του περιβάλλοντος είναι ~80% για το CO και 40-60% για το NO.

Το NO παράγεται κατά την κάυση των καυσίμων στους κινητήρες σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Το NO παρουσία O_2 οξειδώνεται πολύ γρήγορα προς NO_2 (Εξίσωση 3.2). Η ισορροπία άνω των 800 K είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά (Πίνακας 3.3).



Στα καυσαέρια τα NO_x παράγονται α) θερμικά NO_x (thermal NO_x) από την αντίδραση του N_2 με το O_2 σε υψηλές θερμοκρασίες με τον μηχανισμό που πρότεινε ο Zeldovich [Zeldovich Y.B. 1946] μέσω ριζών στο μίγμα καύσης, β) δυναμικά NO_x (prompt NO_x) από την αντίδραση N_2 με τις ρίζες υδρογονανθράκων που προκύπτουν κατά τη διάσπαση του καυσίμου και γ) με την κάυση αζωτούχων οργανικών μορίων που περιέχονται στα καύσιμα. Η συγκριτική συνεισφορά από κάθε πηγή κατά την κάυση άνθρακα φαίνεται στο σχήμα 3.9.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

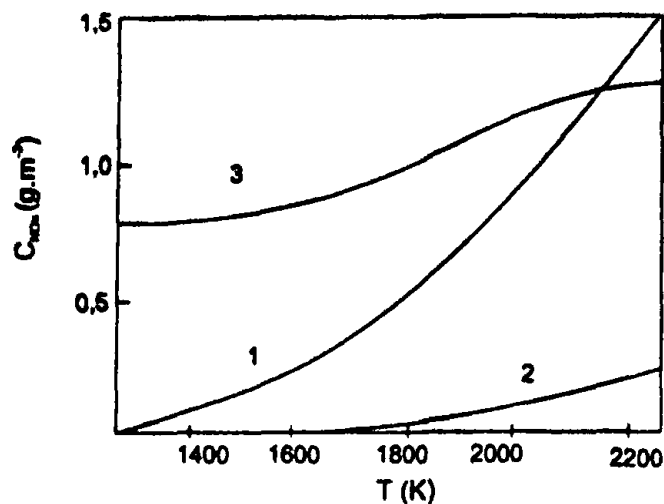


δίνεται από τη σχέση

$$K = \frac{P_{\text{NO}}}{(P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}} = x[(\alpha/(\alpha+\beta)-x/2)^{1/2} (\beta/(\alpha+\beta)-x/2)^{1/2}] \quad (3.4)$$

Όπου x είναι η συγκέντρωση του σχηματισθέντος NO και η αντίδραση υποτίθεται ότι λαμβάνει χώρα σε μίγμα αέρα ($\text{N}_2 : \text{O}_2 = \alpha : \beta$). Από τη γνώση της τιμής του K σε κάθε θερμοκρασία μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές του λόγου $\alpha : \beta$ [Σδούκος Α.Θ. 1985]. Στον πίνακα 3.4 δίνονται αποτελέσματα τέτοιων υπολογισμών. Από τον

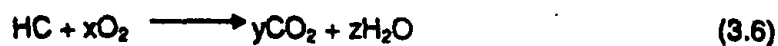




Σχήμα 3.9 Προέλευση οξειδίων του αζώτου NO_x σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά την καύση άνθρακα. (1) Θερμικής προέλευσης, (2) δυναμικά παραγόμενα, (3) προερχόμενα από αζωτούχες ενώσεις καυσίμου.

πίνακα αυτό παρατηρούμε ότι η παραγωγή του NO αυξάνει τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση της ποσότητας O_2 στο μίγμα.

Η μείωση των εκπομπών NO_x και CO στα τροχοφόρα γίνεται με την καταλυτική τεχνολογία που εισήχθη από τους τριοδικούς καταλύτες. Στους τριοδικούς καταλύτες αυτοκινήτων πραγματοποιούνται παράλληλα οι αντιδράσεις καταστροφής των άκαυστων υδρογονανθράκων (HC), CO και NO_x (αντιδράσεις 3.5-3.7):



Η αντίδραση αναγωγής του NO από CO αποτελεί μια βασική αντίδραση ελέγχου καταλυτικών υλικών με αντίστοιχες εφαρμογές.

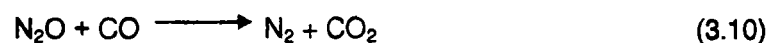
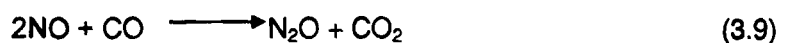
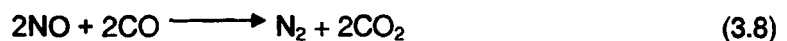
Πίνακας 3.4 Συγκεντρώσεις ισορροπίας NO (ppm) (Σδούκος Α.Θ. 1985).

T (K)	x_{NO} σε $\alpha : \beta = 4$	x_{NO} σε $\alpha : \beta = 40$	$x_1 : x_{40}$
1000	34	13,2	2,56
1400	770	298	2,58
2000	7850	2950	2,66
2000	7850	2950	2,66
3000	45000	15200	2,95
4000	100000	290000	3,45

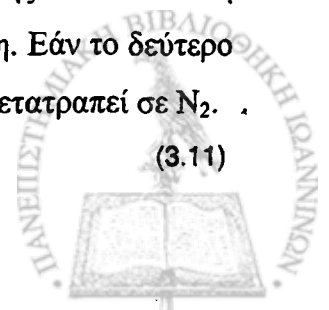
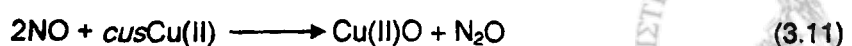


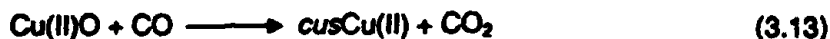
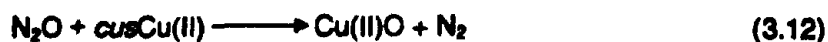
Για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ έχουν μελετηθεί καταλύτες απλών ή μικτών οξειδίων, περοβσκιτικών οξειδίων, υποστηριγμένων ευγενών μετάλλων καθώς και ζεόλιθοι [Pârvulescu 1999]. Θα περιορίσουμε την αναφορά σε καταλυτικά υλικά απλών ή μικτών οξειδίων και περοβσκιτικών οξειδίων στα οποία περιέχεται Mn.

Οι πρώτες μελέτες της αναγωγής NO από CO σε μεταλοξείδια έγιναν αρκετά στα τέλη της δεκαετίας του '60 και στις αρχές της δεκαετίας του '70 [Shelef M. 1968 (α), 1968(β), 1969, Otto K. 1969, 1970, Gandhi H.S. 1972, Klimisch R.L. 1972, Kung M.C. 1985.]. Οι μελέτες της αντίδρασης $\text{NO} + \text{CO}$ σε μικτά ή απλά οξείδια του Mn είναι εξαιρετικά περιορισμένες, αναφέρονται στο MnO [Shelef M. 1968(α)], MnO_2 [Echigoya E. 1974] και το Mn_3O_4 [Alkhazon T.G. 1975]. Οι Shelef και Otto μελετώντας σειρά υποστηριγμένων οξειδίων μετάλλων ~10% κ.β. σε $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ στην αντίδραση μίγματος 2% NO + 1,2% CO κατέληξαν στην ακόλουθη σειρά δραστηριότητας: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_2\text{O} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3(5\% \text{SiO}_2) > \text{MnO} > \text{V}_2\text{O}_5$ [Shelef M. 1968(α)]. Από αυτά, οι καταλύτες υποστηριγμένου Fe_2O_3 και Cr_2O_3 έδειξαν καλύτερη εκλεκτικότητα προς N_2 και CO_2 . Παρόμοια αποτελέσματα για το Fe_2O_3 και Cr_2O_3 αναφέρθηκαν από τους Kobylinski και Taylor [Kobylinski T.P. 1973]. Αργότερα, μικτά οξείδια $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ υποστηριγμένα σε Al_2O_3 (~10% κ.β.) μελετήθηκαν από τον Stegenga [Stegenga S. 1991] ο οποίος αναφέρει, σε συμφωνία με τις αρχικές μελέτες του Shelef, ότι σε χαμηλές μετατροπές του NO παράγεται κυρίως N_2O το οποίο δίνει τη θέση του σε N_2 σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300 °C. Ο Shelef πρότεινε ότι από τις πιθανές αντιδράσεις (3.8-3.10) μεταξύ $\text{NO} + \text{CO}$ το παραγόμενο N_2O δρα ως ενδιάμεσο.



Στην πρώτη προσπάθεια να ερμηνεύσει το μηχανισμό της οξείδωσης του CO από O_2 και NO ο Shelef [Shelef M. 1973] θεώρησε σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.11-3.13, την αναγωγή του NO αρχικά σε N_2O και ακολούθως σε N_2 . Είχε προηγηθεί ρόφηση αυτού σε θέσεις Cu με ακόρεστη σφαίρα ένταξης (*cus: coordinatively unsaturated sites*). Κάθε στάδιο αντιστοιχεί στην οξείδωση μια ανηγμένης θέσης του καταλύτη και έτσι το οξυγόνο του μορίου NO ελευθερώνεται επί του καταλύτη. Εάν το δεύτερο στάδιο είναι βραδύ τότε το N_2O εκροφάται από τον καταλύτη πριν μετατραπεί σε N_2 .





Οι London και Bell [London J.W. 1973(α),1973(β)] μελετώντας τον καταλύτη CuO/SiO_2 πρότειναν ένα μηχανισμό εννέα στοιχειωδών βημάτων:



ή



Οι ίδιοι προτείνουν εναλλακτικούς τρόπους σχηματισμού του N_2O

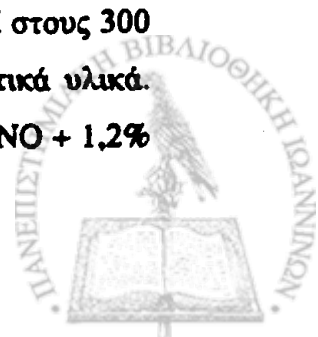


και τον σχηματισμό N_2



Αυτός ο πιο ολοκληρωμένος μηχανισμός περιλαμβάνει την οξειδοαναγωγική δράση της επιφάνειας του καταλύτη από τα ιονικά ζεύγη Zeller Cu(II)/Cu(I) [Zeller C. 1951(α),1951(β),1951(γ),1952]. Επίσης εμφανίζεται το N_2O ως πιθανό ενδιάμεσο. Από τα δύο αντιδρώντα μόνο το NO ροφάται διϊστάμενο (3.15) ενώ σε αυξημένες μερικές πιέσεις CO θα παρεμποδίζεται λόγω της ανταγωνιστικής ρόφησής του σε Cu(I) (3.18).

Πρόσφατα ο Mehandjien μελέτησε μη κρυσταλλικά (άμορφα) μικτά οξείδια CuO-MnO_x , τα οποία έχουν παρασκευαστεί με καταβύθιση και έχουν θερμανθεί στους 300 °C. [Spasova I. 1999, 2000(α), 2000(β)]. Πρόκειται για ιδιαίτερα δραστικά υλικά. Αναφέρεται δραστηριότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μίγμα 1,4% NO + 1,2%



CO (26000 h^{-1}) η οποία αποδίδεται τόσο στη συνεργιστική δράση των φάσεων CuO και MnO_x δια της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (3.28):



όσο και στην ειδική επιφάνεια των υλικών. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι η αναγωγή της επιφάνειας των υλικών που πραγματοποιείται από την αντίδραση του CO με το οξυγόνο της επιφάνειας (O_{επιφ}) προς CO₂ (εξίσωση 3.29) είναι απαραίτητη για την έναρξη της αντίδρασης.



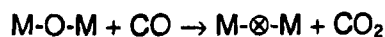
Η ίδια ερευνητική ομάδα πρότεινε από την ότι κατά την αντίδραση η προσρόφηση του CO και του NO γίνεται σε θέσεις Mn και Cu αντίστοιχα κατά τις 3.30 και 3.31 [Spasova I. 2000(β)].



Στον μηχανισμό αυτό βέβαια απουσιάζει η εξήγηση για την παραγωγή N₂O αλλά η θεώρηση των διαφορετικών κέντρων ρόφησης για NO και CO εξηγεί την υψηλή δραστηριότητα.

Εκτενείς μελέτες της αντίδρασης έχουν πραγματοποιηθεί σε περοβσκιτικά οξείδια του Mn. Πρόκειται για ενώσεις της μορφής ABO₃ με το Mn να συναντάται ως B ιόν [Rao C.N.R. 1998.]. Ο Voorhoeve [Voorhoeve R.J.H., 1976] μελετώντας την αναγωγή του NO από CO και H₂ σε περοβσκιτικά υλικά του τύπου (La,K)(Mn,B')O₃ και (La,Pb)(Mn,B')O₃, όπου B' είναι Mn, Ni, Ru ή Rh, αναφέρει αυτή την αντίδραση ως ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδοφασικής καταλυτικής διεργασίας.

Καταρχήν θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα η αναγωγή της επιφάνειας (M-O-M) του καταλύτη από CO ή H₂:



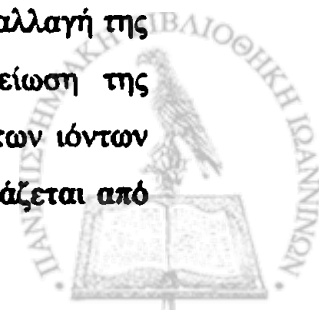
και εν συνεχεία ακολουθεί οξειδωση της ανηγμένης επιφάνειας από NO:



Η αναλογία των μηχανισμών είναι προφανής με κοινή την θεώρηση και συμμετοχή επιφανειακά ενταγμένου οξυγόνου του καταλύτη, το οποίο είτε προέρχεται από ευκίνητο, επιφανειακά ασθενώς ενταγμένο ή *cusO* [Knözinger H., 2000], είτε από οξυγόνο το οποίο διαχέεται από το κρυσταλλικό πλέγμα.

Έχει παρατηρηθεί ότι η ρόφηση του NO σε ανηγμένες επιφάνειες οξειδίων του Mn είναι κατά πολύ ταχύτερη από την αντίστοιχη στην οξειδωμένη κατάσταση της ίδιας επιφάνειας [Shelef M., 1975]. Η επίδραση της αναγωγής του καταλύτη στην ταχύτητα μετατροπής του NO μελετήθηκε αρχικά από τον Bauerle [Bauerle G.L., 1971] και στη συνέχεια από τον Sorenson [Sorenson S.C., 1974] ο οποίος και διατύπωσε την άποψη ότι η δραστηριότητα για την αναγωγή του NO συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό δομών με έλλειμμα οξυγόνου. Ανάλογες είναι και οι παρατηρήσεις άλλων επιστημόνων [Shin S., 1979, Zhao Z., 1996]. Από αυτές τις παρατηρήσεις αναμένεται ότι υλικά που μπορούν εύκολα αν αποδίδουν το οξυγόνο της δομής τους θα είναι δραστικοί καταλύτες για την αναγωγή του NO. Οι περοβσκίτες του μαγγανίου [Voothoeve R.J.H., 1975(β), 1977, Gallagher P.K., 1975] ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό αυτή την απαίτηση. Η σύγκριση των ρυθμών αναγωγής του NO στους καταλύτες LaMnO_3 και $\text{La}_{0.9}\text{Θ}_{0.1}\text{MnO}_3$ έδειξε ότι ο μη στοιχειομετρικός καταλύτης $\text{La}_{0.9}\text{Θ}_{0.1}\text{MnO}_3$ είναι κατά πολύ δραστικότερος από τον στοιχειομετρικό LaMnO_3 [Voothoeve R.J.H., 1975(β)]. Επίσης τα απλά οξείδια του Mn (MnO_x , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) λόγω των έντονων οξειδοαναγωγικών κύκλων μεταξύ των πολλαπλών οξειδωτικών βαθμίδων τους (υποκεφάλαιο 2.3) αλληλεπιδρούν με ευκολία με το O_2 δρώντας ως "αποθήκες οξυγόνου" (OSC-oxygen storage compounds) [Chang Y.F. 1996]. Διαθέτουν επιφανειακό οξυγόνο *cusO* (*cus*: *coordinatively unsaturated sites*) με ακόρεστη σφαίρα ένταξης, αλλά και επιφανειακές κενότητες οξυγόνου [Yamashita T. 1997].

Στα περοβσκιτικά υλικά η ενέργεια δεσμού του επιφανειακού οξυγόνου μπορεί να μεταβάλλεται λόγω της δημιουργίας κενοτήτων La^{+3} οι οποίες προκαλούν αλλαγή της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των οκταέδρων MnO_6 και συνεπώς μείωση της ενέργειας του δεσμού Mn-O με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Mn^{+4} . Η ενέργεια δέσμευσης του οξυγόνου φαίνεται ότι μπορεί να επηρεάζεται από

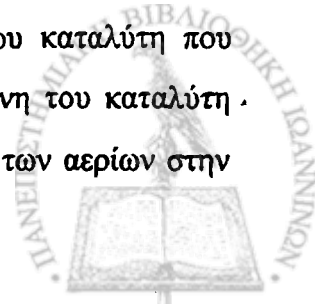


το μέσο σθένος του Mn. Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η σημαντική αύξηση της ταχύτητας αναγωγής του NO οφειλόταν στα ιόντα Mn^{+4} ή στις κενότητες La^{+3} ελέγχθηκε για την αντίδραση $NO + CO + H_2$ ένας μεγάλος αριθμός περοβσκιτικών ενώσεων που περιείχαν σταθερές αναλογίες ιόντων Mn^{+3}/Mn^{+4} αλλά διέφεραν στην ισχύ των δεσμών A-O και A'-O. Οι περοβσκίτες αυτοί ήταν της γενικής μορφής $(A_xA'_{1-x})Mn_{1-y}^{+3}Mn_y^{+4}O_3$, όπου A είναι το La και A' ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα: \otimes , Bi, Pb, Sr, Na, K, Rb, με \otimes' κενότητα κατιόντος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σειρά με την οποία μειώνεται η δραστηριότητα για τους παραπάνω περοβσκίτες είναι η σειρά αύξησης της ενέργειας των δεσμών στην επιφάνεια: $Bi, K > La, \otimes > La, Rb = La, K = La, Na > La, Pb > La, Sr$. Συνεπώς οι κενότητες κατιόντων συνεισφέρουν στην αύξηση του αριθμού των κενοτήτων οξυγόνου στην επιφάνεια και άρα στην ευκολία αναγωγής του NO. Ταυτόχρονα όμως πρέπει να υπάρχει και μια κατάλληλη τιμή για το άθροισμα της ενέργειας δεσμών (A-O) + (A'-O), γιατί μια ένωση με πολύ μεγάλο αριθμό κενοτήτων οξυγόνου μπορεί να εμφανίζει μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα εξαιτίας του μειωμένου ποσοστού κατιόντων στη δομή του καταλύτη [Longo J.M.P., 1969, Voorhoeve R.J.H., 1974]. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι ο διπλά υποκατεστημένος καταλύτης με το γενικό τύπο $(La_{0.85}Bi_{0.08}K_{0.07})MnO_3$ εμφανίζει σημαντική δραστηριότητα για την αντίδραση $NO + CO + H_2$, αλλά μικρή σταθερότητα εξ' αιτίας της παρουσίας στη δομή συστατικών με χαμηλά σημεία τήξεως [Voorhoeve R.J.H, 1975 (α)].

Αντιπροσωπευτικά περοβσκιτικά συστήματα τα οποία έχουν μελετηθεί για την αντίδραση $NO + CO$ είναι: $LaMO_3$ and $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Fe, Co, Mn, Cr, Ni) [Mizuno N., 1992], $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Fe, Co) [Lindstedt A., 1994], $LaMnO_3$ and $LaMn_{0.99}Pt_{0.01}O_3$ [Barton J., 1990], $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) [Shen S-T., 1998], $AMnO_3$ (A: La, Nd, Sm) and $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ [Ciambelli P. 2000].

3.2.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης NO + CO

Η πειραματική διάταξη στην οποία έλαβε χώρα η αντίδραση $NO + CO$ ήταν παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή της αντίδρασης καύσης του μεθανίου (σχήμα 3.3). Χρησιμοποιήθηκε αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μάζα του δείγματος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν $m \cong 0,250$ g και η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελεγχόταν με θερμοστάτη ακριβείας $\pm 0,5$ °C. Η ογκομετρική ροή των αερίων στην



κλίνη του καταλύτη ήταν 100 ml/min σε αναλογία NO/CO/He = 2/2/96 Υπό αυτές τις συνθήκες η τιμή της ταχύτητας χώρου χρόνου του αντιδραστήρα είναι $GHSV \equiv 54000 \text{ h}^{-1}$. Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Carlo Erba εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας και σύστημα δύο στήλων Porapak Q και Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες (PQ και MS 13X) είναι συνδεδεμένες σε μια εξάπορτη βαλβίδα η οποία εναλλάσσει τις ροές σε προεπιλεγμένο χρόνο. Σύγκεκριμένα στη μια θέση τα αέρια διέρχονται μέσω της στήλης Porapak Q και στην συνέχεια μέσω της στήλης MS 13X. Στην άλλη θέση η στήλη MS 13X απομονώνεται και τα αέρια διέρχονται από τη στήλη Porapak Q και μιας μικροβαλβίδας η οποία τοποθετήθηκε για να ισοσταθμίζει την πτώση πίεσης μεταξύ των δύο διαφορετικών διαδρομών του αερίου μίγματος. Για την ανάλυση του μίγματος των αερίων οι συνθήκες λειτουργίας του αερίου χρωματογράφου ήταν οι εξής: Θερμοκρασία ανιχνευτή 200 °C, θερμοκρασία εισόδου 120 °C, θερμοκρασία στήλης 30 °C, και ροή φέροντος He 25 ml/min.

Κατά τη διαδικασία της ανάλυσης αρχικά το μίγμα των αερίων διέρχεται από τις στήλες Porapak Q και MS 13X συνδεδεμένες σε σειρά και για χρόνο ακριβώς 4min. Στη συνέχεια η εξάπορτη βαλβίδα στρέφεται στην άλλη θέση ώστε τα αέρια να διέρχονται μέσω της Porapak Q. Έτσι εγκλωβίζονται στην στήλη MS 13X τα αντιδρώντα καθώς και το O₂ και το N₂. Στα επόμενα 3min εκλύονται από την Porapak Q τα προϊόντα CO₂ και N₂O. Μετά από συνολικό χρόνο 7min η βαλβίδα επανέρχεται στην αρχική της θέση και εκλύονται από την MS 13X τα εγκλωβισμένα αέρια (N₂, O₂, NO και CO). Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση μεταξύ των δύο μονοξειδίων ήταν 30 °C - 480 °C, ανάλογα με το υλικό. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν όπως προαναφέραμε 0,250 g καταλύτη, πριν δε αρχίσει η αντίδραση το υλικό παρέμενε επί 1 ώρα υπό ροή 30 ml/min He στον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία T=480 °C. Τα προϊόντα τίου ανιχνεύθηκαν ήταν CO₂, N₂O, και N₂.

Μετά από κάθε πείραμα υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσης των αντιδρώντων ή παραγωγής των προϊόντων από τη σχέση (3.32):

$$R = \frac{F_i}{w} \times \chi \quad (3.32)$$

Όπου R: ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης (mol·g⁻¹·s⁻¹), F_i: η γραμμομοριακή παροχή του αντιδρώντος i, w η μάζα του καταλύτη και χ ο βαθμός μετατροπής.



3.2.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την καταλυτική δραστηριότητα των υλικών στην αντίδραση NO + CO.

Οι ρυθμοί κατανάλωσης του NO και CO ($\mu\text{mole g}^{-1} \text{s}^{-1}$) υπολογίστηκαν για όλα τα υλικά MnO_y και A- MnO_x (Mg-MnO_x , Al-MnO_x , Fe-MnO_x , $\text{Fe-MnO}_x(2)$, La-MnO_x , La-Sr-MnO_x , La-Ce-MnO_x , La-Sr-Ce-MnO_x) που είχαν θερμανθεί κατά το παρασκευαστικό στάδιο στους 500 °C. Με βάση τους αντίστοιχους βαθμούς μετατροπής ελήφθησαν τα αποτελέσματα που παραθέτονται στον πίνακα 3.5 σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης (120, 200, 280 και 380 °C).

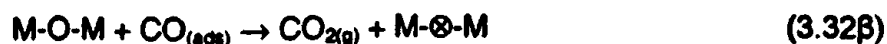
Πίνακας 3.5 Ρυθμοί κατανάλωσης του NO και CO για τα υλικά MnO_y και A- MnO_x (Mg-MnO_x , Al-MnO_x , Fe-MnO_x , $\text{Fe-MnO}_x(2)$, La-MnO_x , La-Sr-MnO_x , La-Ce-MnO_x , La-Sr-Ce-MnO_x) σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Υλικό	$R_{\text{NO}} (\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1})$				$R_{\text{CO}} (\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1})$			
	120 °C	200 °C	280 °C	380 °C	120 °C	200 °C	280 °C	380 °C
Mn_2O_3	-	-	-	2.48	-	-	-	2.04
MnO_y	0.50	2.53	3.85	5.00	0.25	1.33	3.24	5.05
Mg-MnO_x	0.53	2.10	3.61	5.13	0.36	1.75	3.60	5.01
Al-MnO_x	2.70	2.79	3.64	4.40	1.34	1.53	2.69	4.49
Fe-MnO_x	-	1.26	3.05	5.05	-	0.99	3.48	5.06
$\text{Fe-MnO}_x(2)$	-	1.15	3.23	5.16	-	0.58	2.19	5.16
La-MnO_x	1.30	1.23	3.11	3.74	0.65	0.69	1.94	3.54
La-Sr-MnO_x	1.32	1.45	2.94	3.91	0.64	0.74	1.83	3.61
La-Ce-MnO_x	0.41	1.12	2.82	4.14	0.21	0.58	1.78	4.02
La-Sr-Ce-MnO_x	0.79	1.41	3.34	4.25	0.41	0.72	2.09	4.02

Στο σχήμα 3.10 απεικονίζεται η μεταβολή των % βαθμών μετατροπής του NO (X_{NO}) και CO (X_{CO}), καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς N_2 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στο ίδιο σχήμα παραθέτονται για σύγκριση τα αντίστοιχα δεδομένα για το υλικό Mn_2O_3 παρασκευασμένο με την κεραμική μέθοδο, το οποίο εμφανίζει σημαντικά μικρότερη δραστηριότητα. Παρατηρούμε ότι τα υλικά εμφανίζουν μετατροπή του NO ή/και του CO από θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C με εξαίρεση τα υλικά που περιέχουν Fe. Είναι χαρακτηριστικό ότι το υλικό Al-MnO_x εμφανίζει 4 % μετατροπή του NO σε θερμοκρασία 30 °C ενώ το

κρυσταλλικό οξείδιο Mn_2O_3 εμφανίζει δραστηριότητα μόλις μετά από $230\text{ }^\circ\text{C}$ ($260\text{ }^\circ\text{C}$). Σε θερμοκρασίες έως τους $200\text{ }^\circ\text{C}$ παράγεται μόνο N_2O . Προοδευτικά, σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλούς βαθμούς μετατροπής ελαχιστοποιείται η παραγωγή του N_2O , οι βαθμοί μετατροπής των δύο αντιδρώντων είναι περίπου ίσοι και παράγεται μόνο N_2 . Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι κατά την αντίδραση $NO + CO$ σε απλά ή περοβσκιτικά οξείδια το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το N_2O για θερμοκρασίες μικρότερες των $300\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι το N_2 [Shelef M., 1973, Stegenga S. 1991, Mizuno N., 1992, Σκαρίμπας Σ., 1992, Simonot L. 1997]. Οι παρατηρήσεις αυτές συνηγορούν στο γεγονός ότι μεταβάλλεται ο μηχανισμός της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως θα δούμε αναλυτικά στη συνέχεια.

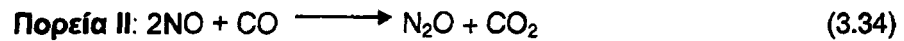
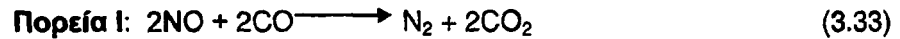
Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2 και επισημαίνεται από διάφορους ερευνητές, κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση $NO + CO$ η συμμετοχή του οξυγόνου της δομής του καταλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο [Voorthoeve R.J.H., 1975(β), 1977, Bauerle G.L., 1971, Sorenson S.C., 1974]. Η συνολική πορεία την οποία πρότεινε ο Voorthoeve βασισμένος στο μηχανισμό Mars-Van Krevelen είναι [Mars P., 1954]:



Συγκεκριμένα το CO προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη (3.32α) και οξειδώνεται προς CO_2 (3.32β) από οξυγόνο της επιφάνειας με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενότητας οξυγόνου \otimes . Ακολουθεί οξείδωση της επιφάνειας από το NO το οποίο ροφάται διϊστάμενο (3.32γ). Το παραγόμενο με τον τρόπο αυτό άζωτο μπορεί να εκροφηθεί σαν μοριακό N_2 ή να αντιδράσει με μοριακά προσροφημένο NO προς N_2O (3.32ε). Το N_2O μπορεί να εκροφηθεί ή να διασπαστεί προς N_2 και O_2 (3.32σ\tau) ή τέλος να οξειδώσει το CO προς CO_2 (3.32ζ).



Σύμφωνα με προηγούμενες εκτεταμένες μελέτες που έχουν διεξαχθεί για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$, διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω μίας από τις παρακάτω αντιδράσεις [Shelef M. 1973, Oh H.S. 1990, Mizuno N. 1992, Λάνταβος Α.Κ. 1992, Σκαρίμπας Σ. 1992, Öcal M. 1994, Teraoka Y. 1996, Τρικαλίτης Π. 1997, Μπέλεση Β. 2000]:

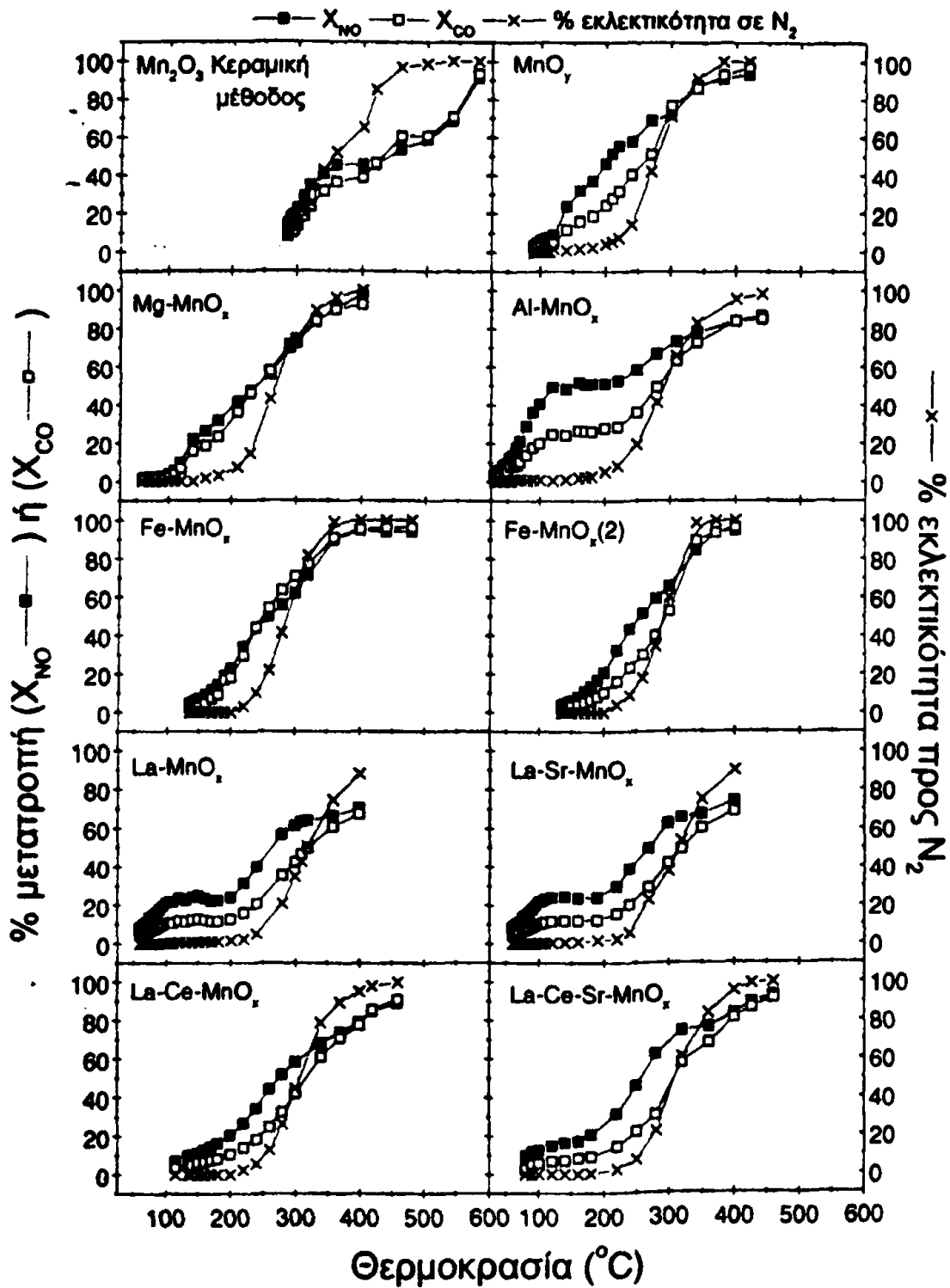


Κατά την πορεία I, ο λόγος των βαθμών μετατροπής του NO και του CO ($X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$) ισούται με τη μονάδα, ενώ ο λόγος των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ ισούται με δύο. Αντίστοιχα, κατά την πορεία II, ο βαθμός μετατροπής του NO γίνεται διπλάσιος του CO ($X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}} = 2$), ενώ ο λόγος των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ ισούται με μονάδα.

Η συμμετοχή των παραπάνω αντιδράσεων στην συνολική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε καταλύομενη από τα υλικά MnO_y και A-MnO_x διερευνήθηκε με τον υπολογισμό του λόγου $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ καθώς και του λόγου των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ οι οποίοι παραστάθηκαν σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (σχήμα 3.11). Ο υπολογισμός των λόγων αυτών έγινε αφού διορθώθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα με τους κατάλληλους συντελεστές απόκρισης του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας [Dietz W.A. 1967].

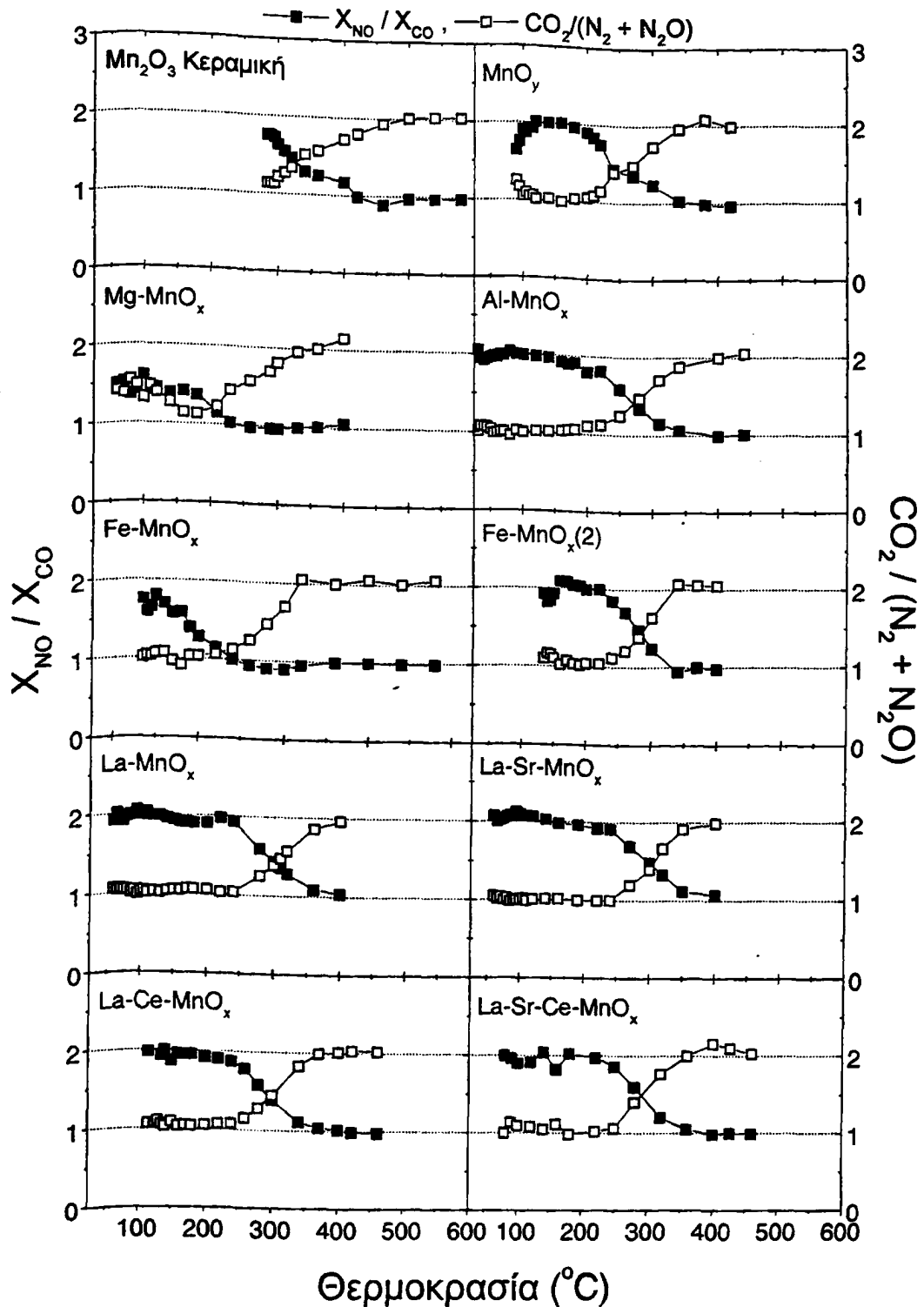
Παρατηρούμε λοιπόν, ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ο λόγος $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ τείνει στην τιμή δύο (Πορεία II), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει στη μονάδα (Πορεία I). Αντίστοιχα, ο λόγος $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Πορεία II), ενώ καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, η τιμή του λόγου αυτού τείνει να λάβει την τιμή δύο (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 δύο οξειδίων $X_{\text{NO}}-X_{\text{CO}}$ είναι μεγάλη. Η διαφορά των βαθμών μετατροπής των δύο οξειδίων $X_{\text{NO}}-X_{\text{CO}}$ ελαχιστοποιείται, όπως και η παραγωγή N_2O , όταν λαμβάνει χώρα η πορεία I, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $300\text{ }^\circ\text{C}$. Η αλλαγή μεταξύ των τιμών των λόγων $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ και $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ πραγματοποιείται ομαλά γεγονός που δηλώνει βαθμιαία μετάβαση από τον ένα μηχανισμό στον άλλο.





Σχήμα 3.10 Μεταβολή του % ποσοστού μετατροπής NO (X_{NO}) και CO (X_{CO}) καθώς και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης προς παραγωγή N_2 .





Σχήμα 3.11 Μεταβολή του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων (X_{NO}/X_{CO}) και του λόγου των προϊόντων $CO_2/(N_2 + N_2O)$, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Αξιοσημείωτη είναι η εμφάνιση ενός πλατώ στη μεταβολή των βαθμών μετατροπής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε ορισμένα υλικά (Al-MnO_x , La-MnO_x , La-Sr-MnO_x). Ανάλογη καταλυτική συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί τόσο σε οξειδία όσο και υποστηρίγματα ευγενή μέταλλα [Λάνταβος Α.Κ. 1992, Σκαρίμπας Σ. 1992, Oh H.S. 1990.]. Σχολιάζοντας την αλλαγή στον μηχανισμό και την αύξηση εκλεκτικότητας προς N_2 ο Vooghoene αναφέρει ότι η μετατροπή του NO ανακόπτεται λόγω δηλητηρίασης της επιφάνειας του καταλύτη από προσροφημένο O_2 [Vooghoene, R.J.H. 1975, 1976]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η δραστηριότητα ανακτάται με την εκρόφιση του O_2 και την διάσπαση πλέον του N_2O προς N_2 και O_2 όπως άλλωστε παρατηρείται με την ραγδαία αύξηση της παραγωγής N_2 (σχήμα 3.9). Δεν αποκλείεται δε η εμφάνιση του πλατώ να οφείλεται στην αλλαγή μηχανισμού της αντίδρασης. Στην θερμοκρασία που υφίσταται το πλατώ παρατηρείται και η έναρξη αλλαγής του μηχανισμού (σχήματα 3.10, 3.11).

Σε χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται ότι η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από την διάσπαση του προσροφημένου NO . Δηλαδή:

$$R_{\text{χαμηλές θερμοκρασίες}} = k_{\text{NO}} \Theta_{\text{NO}}$$

Όπου Θ κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας με NO . Σε υψηλές θερμοκρασίες, που ο λόγος $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ τείνει στη μονάδα, η αντίδραση ελέγχεται από την οξείδωση του CO από το επιφανειακά διαθέσιμο οξυγόνο και ταυτόχρονη αναγωγή της επιφάνειας. Δηλαδή:

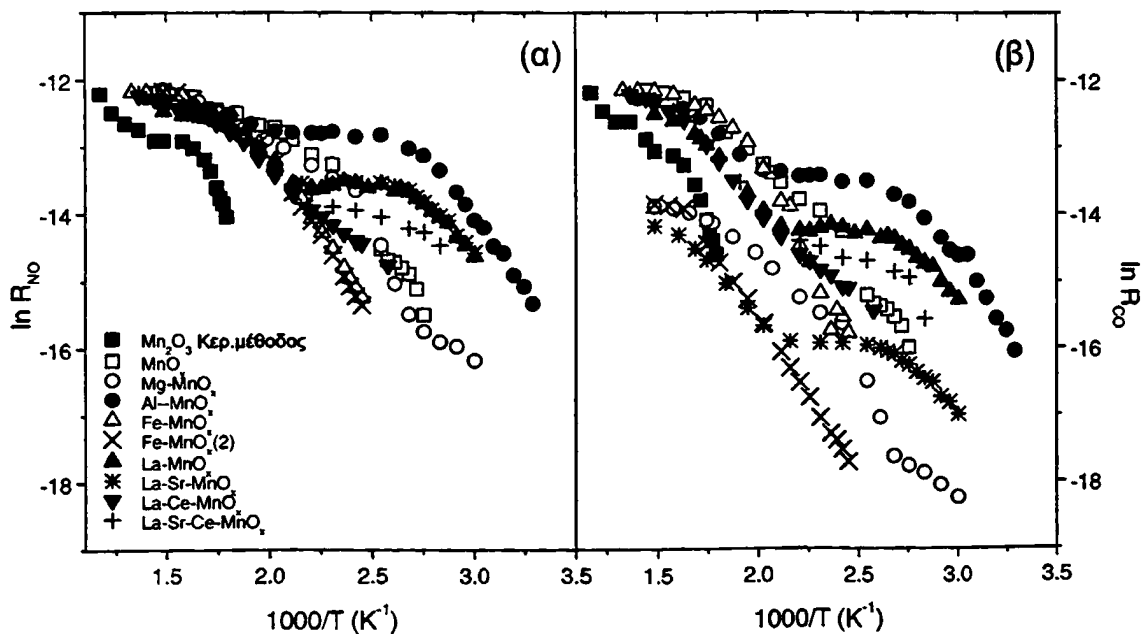
$$R_{\text{υψηλές θερμοκρασίες}} = k_{\text{CO}} \Theta_{\text{CO}} \Theta_0$$

Η προσρόφιση του NO στα οξειδία του Mn ευνοείται σε ανηγμένες επιφάνειες [Shelef M. 1975, Părvulescu V.I. 1999]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οξειδώνεται το CO ανάγοντας την επιφάνεια, γεγονός καθοριστικό για την έναρξη της αντίδρασης αναγωγής του NO όπως έχει επισημανθεί στη βιβλιογραφία [Părvulescu V.I. 1999, Spassova I. 2000] και αποτελεί υπόθεση του προτεινόμενου από τον Vooghoene μηχανισμού (3.31). Σε χαμηλές θερμοκρασίες το προσροφημένο NO (NO_{ads}) δεν δίσταται προκειμένου να οξειδωθεί η επιφάνεια του υλικού και να κλείσει ο οξειδοαναγωγικός κύκλος με την εκ νέου οξείδωση του CO . Έτσι η κάλυψη της επιφάνειας από NO (NO_{ads}) ή/και N_2O ($\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$) είναι υψηλή. Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί διάσπαση του NO_{ads} ή $\text{N}_2\text{O}_{\text{ads}}$. Έτσι δημιουργείται διαθέσιμο οξυγόνο για την οξείδωση του CO .



Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης $\text{NO} + \text{CO}$ υπολογίσθηκαν οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης E_{app} για την μετατροπή του NO , του CO (Σχήμα 3.12) και την παραγωγή N_2O από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius της μορφής $\ln R_{\text{NO}} = f(1000/T)$ και $\ln R_{\text{N}_2\text{O}} = f(1000/T)$; για βαθμούς μετατροπής του NO μικρότερους του 15%. Επίσης ενδεικτικές E_{app} υπολογίσθηκαν ομοίως για την παραγωγή N_2 . Στον πίνακα 3.5 απεικονίζονται οι υπολογισμένες τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης.

Οι τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης για την μετατροπή NO και τη παραγωγή N_2O σε πολλές περιπτώσεις ταυτίζονται καθώς στη θερμοκρασιακή περιοχή που υπολογίσθηκαν το N_2O είναι μοναδικό προϊόν. Κυμαίνονται στην περιοχή 44,0 - 11,5 kJ/mole και στην περίπτωση του N_2 κυμαίνονται 130,8 - 61,2 kJ/mole. Οι μεγάλες τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης για παραγωγή N_2 είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς παραγωγή N_2 είναι αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.12 Διαγράμματα Arrhenius για την μετατροπή του NO (α) και του CO (β)



Πίνακας 3.6 Τιμές των φαινομένων ενεργειών ενεργοποίησης E_{app} για την κατανάλωση NO και παραγωγή N_2O και N_2 .

Υλικό	E_{appNO} (kJ/mol)	E_{appCO} (kJ/mol)	E_{appN_2O} (kJ/mol)	E_{appN_2} (kJ/mol)
Mn_2O_3	88,4	116,1	79,1	165,4
MnO_2	25,4	18,7	24,8	68,7
$Mg-MnO_x$	16,4	15,8	16,4	81,7
$Al-MnO_x$	36,1	40,0	35,7	61,2
$Fe-MnO_x$	44,0	48,9	44,0	130,8
$Fe-MnO_x(2)$	43,1	39,9	43,1	108,3
$La-MnO_x$	25,3	23,4	25,3	93,9
$La-Sr-MnO_x$	24,3	23,3	24,3	85,3
$La-Ce-MnO_x$	18,5	19,0	18,5	111,1
$La-Sr-Ce-MnO_x$	11,5	10,3	11,5	106,2

3.3 Αναγωγή του NO από CH_4 παρουσία O_2 .

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) (European Commission, Green Paper on the Impact of Transport on the Environment) για την περίοδο 1987-2010 θα υπάρξει αύξηση κατά 45% στον στόλο των αυτοκινήτων ιδιωτικής χρήσης και για την περίοδο 1990-2010 αύξηση κατά 42% στη διακίνηση αγαθών με οχήματα και κατά 25% στην καταγραφή χιλιομέτρων των οχημάτων [Murley L. 1998]. Δεδομένης της εξαιρετικά υψηλής συνεισφοράς των οδικών οχημάτων στη ρύπανση της ατμόσφαιρας το 1996 θεσμοθετήθηκε 70% μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων από τα οδικά οχήματα έως το 2010 (Communication, COM(96)248) [Murley L. 1998]. Επίσης το 1996 οι Υπουργοί Περιβάλλοντος των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης υιοθέτησαν το σχέδιο μείωσης της εκπομπής CO_2 και οικονομικότερη λειτουργία των οδικών οχημάτων (COM(95)689). Έτσι, σε συμφωνία με τις αυτοκινητοβιομηχανίες, τα νέα αυτοκίνητα από το 2005 πρέπει να εκπέμπουν κατά 33% λιγότερο CO_2 σε σύγκριση με το 1990 [Murley L. 1998]. Στον πίνακα 3.6 φαίνονται τα όρια όπως έχουν προταθεί από την ΕΕ.

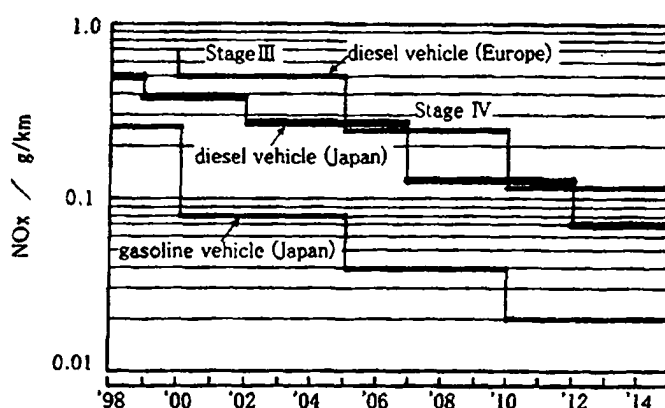


Πίνακας 3.6 Όρια εκπομπών ρύπων οδικών οχημάτων σύμφωνα με την οδηγία της ΕΕ (COM(96)164) [Murley L. 1998].

Ρύποι (g/km)	Βενζινοκινητήρες			Πετρελαιοκινητήρες			
	CO	HC [†]	NO _x	CO	HC [†] /NO _x	NO _x	Σωματίδια
2000	2,3	0,20	0,15	0,64	0,56	0,50	0,05
2005	1,0	0,10	0,08	0,50	0,30	0,25	0,025

† Υδρογονάνθρακες

Βενζινοκινητήρες τροποποιημένης τεχνολογίας (GDI-gasoline direct injection) που λειτουργούν με λόγο αέρα / καυσίμου έως και 30 σε σχέση με 14,7 των συμβατικών, επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις και οικονομία καυσίμου έως 25%. Ανάλογη οικονομική λειτουργία επιτυγχάνεται από τους πετρελαιοκινητήρες που λειτουργούν επίσης σε πλούσια οξειδωτική ατμόσφαιρα. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η αυξημένη παραγωγή NO_x υπό αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, που έρχεται σε αντίθεση με τις απαιτήσεις για χαμηλές εκπομπές από τα οδικά οχήματα και της αδυναμίας αποτελεσματικής δράσης των συμβατικών τριοδικών καταλυτών και καταλυτών οξείδωσης που ήδη χρησιμοποιούνται (Σχήμα 3.11) [Akama H. 1999].



Σχήμα 3.11 Ισχύοντα και προτεινόμενα για το μέλλον ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα εκπομπών NO_x από βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οδικά οχήματα [Akama H. 1999].

Μία καταλυτική μέθοδος καταστροφής των οξειδίων του αζώτου NO_x είναι η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή τους από NH₃ σε καταλύτες V₂O₅/TiO₂ (NH₃-SCR, Selective Catalytic Reduction). Η μέθοδος αυτή έχει βρει εμπορική εφαρμογή σε ακίνητες πηγές παραγωγής ενέργειας, από το 1977 στην Ιαπωνία [Nojiri N. 1995] και 10 χρόνια αργότερα σε ΗΠΑ, Δ. Γερμανία και Αυστρία [Nakajima F. 1991, Baker J. 1991]. Καθώς όμως η χρήση αμμωνίας προϋποθέτει ειδικές συνθήκες αποθήκευσης

και μεταφοράς, είναι αδύνατη η χρησιμοποίησή της στα οδικά οχήματα. Στην πραγματικότητα, η διεργασία NH_3 -SCR ουδέποτε βρήκε εφαρμογή από τις κατασκευαστικές εταιρείες αυτοκινήτων, τόσο λόγω της τοξικότητας της NH_3 αλλά και λόγω της αδυναμίας να εφαρμοστεί μια τέτοια τεχνολογία στα αυτοκίνητα για πρακτικούς λόγους.

Η εφαρμογή σε οδικά οχήματα μιας αντίστοιχης διεργασίας που αφορά στην αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες (HC-SCR) (Σχήμα 3.12, εξίσωση 3.33) είναι πολύ πιο πιθανή.

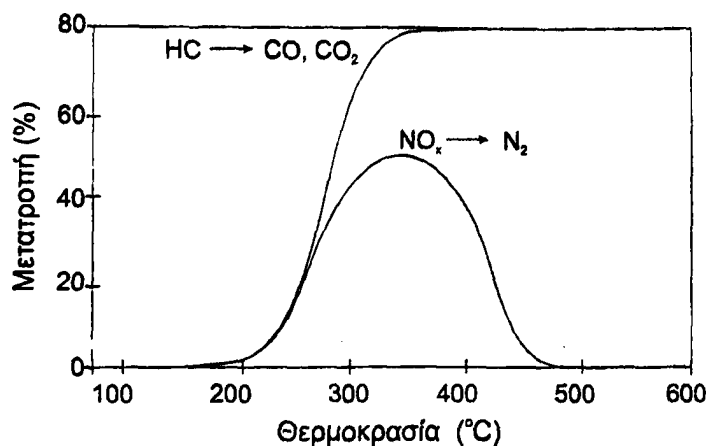


Από θερμοδυναμική άποψη το NO είναι ασταθές σε σχέση με το N_2 και το O_2 και μάλιστα πολύ περισσότερο στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό των τυπικών πετρελαιοκινητήρων εσωτερικής καύσης. Μέχρι σήμερα όμως δεν έχει βρεθεί κατάλληλος καταλύτης που να μπορεί να καταλύει τη διάσπαση του NO σε πραγματικές συνθήκες που ισχύουν σε πρακτικές εφαρμογές. Επίσης η αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες είναι θερμοδυναμικά εφικτή. Γι' αυτό το λόγο οι προσπάθειες στον τομέα αυτό είναι προσανατολισμένες στις καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ NO και υδρογονανθράκων. Το μεγάλο πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι ότι οι απαραίτητοι υδρογονάνθρακες (HC) για την αναγωγή των NO_x αποτελούν συστατικά των καυσαερίων. Για το λόγο αυτό σε βενζινοκινητήρες πλούσιου σε αέρα μίγματος καύσης ή κινητήρες GDI η τεχνολογία HC-SCR έχει ήδη βρει εφαρμογή [Miyoshi N. 1995, Takami A. 1995]. Όχι όμως και στους πετρελαιοκινητήρες στους οποίους επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες καυσαερίων και μικρότεροι λόγοι HC/NO_x στα καυσαέρια εξαιτίας των ακόμα μεγαλύτερων αναλογιών αέρα / καύσιμου.

Η γενική αρχή της μεθόδου αναγωγής NO_x από υδρογονάνθρακες HC, παριστάνεται στο σχήμα 3.12 στο οποίο φαίνεται η μετατροπή του NO σε N_2 και του HC σε CO_x σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η αναγωγή του NO σε N_2 και η οξείδωση του HC σε CO_x αρχίζουν σχεδόν ταυτόχρονα. Η αναγωγή φτάνει σε μέγιστο και ακολούθως ελαττώνεται όταν επικρατεί η οξείδωση του HC από το O_2 μειώνοντας έτσι το ωφέλιμο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Η μετατροπή του HC φτάνει στο 100% κοντά στην περιοχή που η παραγωγή του N_2 εκμηδενίζεται.

Ταυτόχρονες, αλλά ανεξάρτητες, έρευνες των Iwamoto [Iwamoto M. 1990] και Held [Held W. 1990] έδειξαν ότι ιονανταλλαγμένος με Cu ζεόλιθος (Cu-ZSM5) εμφανίζει





Σχήμα 3.12 Γενική αρχή μεθόδου της αναγωγής NO από υδρογονάνθρακες παρουσία O₂.

υψηλή δραστηριότητα στην αναγωγή του NO από αλκάνια ή αλκενία παρουσία περίσσειας O₂. Οι εργασίες αυτές ήταν η απαρχή μιας πληθώρας εργασιών για την αναζήτηση δραστικών καταλυτών. Οι προσπάθειες αυτές έχουν συγκεντρωθεί σε άρθρα ανασκόπησης [Shelef M. 1995, Amiridis M. 1996, Fritz A. 1997, Pârvulescu V.I. 1998,]. Ο Tabata αναφέρει πάνω από 200 τίτλους βιομηχανικής ιδιοκτησίας στο αντικείμενο αυτό [Tabata T. 1994]. Γενικά οι σχετικές εργασίες πραγματοποιούνται την διεργασία HC-SCR σε τρεις γενικές κατηγορίες καταλυτών: α) Ζεόλιθους, β) Ευγενή μέταλλα και γ) Μεταλλοξειδία.

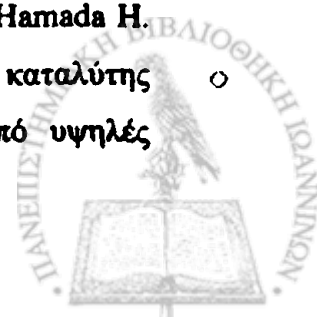
Η κατηγορία των ζεολιθικών καταλυτών έχει συγκεντρώσει μεγάλο αριθμό μελετών που αφορούν την επίδραση της δομής των ζεόλιθων, του ιόντος το οποίο εισήχθη στη δομή, της παρασκευαστικής πορείας, των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή κλπ. Εκτός του Cu-ZSM5 δραστικοί αποδείχτηκαν και ιονανταλλαγμένοι ζεόλιθοι με Co, Ga, Ce, H, Fe κλπ όπως αναφέρονται στο πολύ καλό άρθρο ανασκόπησης του Amiridis και στις αναφορές εντός αυτού [Amiridis M. 1996]. Όμως υπάρχουν βασικά μειονεκτήματα των ζεολιθικών καταλυτικών υλικών, όπως η απενεργοποίηση τους από την υγρασία και το S, που είναι συστατικά των καυσαερίων [Shelef M. 1995, Amiridis M. 1996, Fritz A. 1997, Pârvulescu V.I. 1998].

Αντίστοιχα μεγάλος είναι ο αριθμός των μελετών της διεργασίας HC-SCR σε καταλύτες ευγενών μετάλλων. Έχει αποδειχθεί ότι τα ευγενή μέταλλα είναι ανθεκτικότερα των ζεολιθικών καταλυτών και πιο δραστικά στη διεργασία HC-SCR [Fritz A. 1997, Pârvulescu V.I. 1998]. Παρόλα αυτά η μετατροπή του NO δεν είναι

πλήρως εκλεκτική προς N_2 αλλά παράγονται μεγάλες ποσότητες N_2O . Τα μέταλλα Rh και Pd είναι εκλεκτικότερα προς N_2 από το Pt. Επίσης μειονέκτημα των υλικών αυτών είναι ότι η δραστηριότητά τους είναι ικανοποιητική σε στενή θερμοκρασιακή περιοχή. Όμως ήδη έχουν βρει εφαρμογή τέτοιοι καταλύτες από την Mazda Motors σε βενζινοκινητήρες GDI [Takami A. 1995].

Η κατηγορία των μεταλλοξειδίων περιλαμβάνει απλά, υποστηριγμένα και περοβασκικά οξείδια [Sato S. 1991, Torikai T. 1991, Hosose H. 1991, Bethke K.A. 1994, 1995]. Τα βασικά οξείδια SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO και ZrO_2 εμφανίζουν μικρή ή μηδενική αναγωγική δραστηριότητα προς το NO παρουσία των ακόμη και των πλέον αναγωγικών υδρογονανθράκων (C_2H_4 και C_3H_6). Σε όξινα οξείδια όπως Al_2O_3 , SiO_2 ή σε βασικά οξείδια τα οποία έχουν υποστεί κατεργασία με H_2SO_4 , όπως TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 η δραστηριότητα αυξήθηκε. Αντίστοιχη επεξεργασία σε Al_2O_3 μείωσε την δραστηριότητα [Hamada H. 1991(a)]. Ο Vannice και οι συνεργάτες μελετώντας τα οξείδια La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Tm_2O_3 και Lu_2O_3 αναφέρουν αξιοσημείωτη δραστηριότητα στην αντίδραση $NO/CH_4/O_2$ σε θερμοκρασίες άνω των $500\text{ }^\circ\text{C}$ με το Sr να δρα ενισχυτικά στη δραστηριότητα. Το πλέον δραστικό οξείδιο ήταν το Sr/La_2O_3 [Zhang X. 1995]. Το 1993 ο Teraoka ανέφερε ότι το SnO_2 εμφανίζει δραστηριότητα στην αναγωγή του NO από HC στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσία περίσσειας O_2 σε ξηρές συνθήκες αλλά και στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσία υγρασίας [Teraoka Y. 1993]. Με το μικτό οξείδιο SnO_2-ZrO_2 ασχολήθηκαν πρόσφατα ο Xie και οι συνεργάτες του στην αντίδραση $NO/C_3H_6/O_2$ στην οποία εμφανίστηκε πιο δραστικό από τα επιμέρους οξείδια. Η δραστηριότητά του χαρακτηρίζεται από τους συγγραφείς μέτρια αλλά παραμένει ακόμα και παρουσία 10% H_2O στο μίγμα της αντίδρασης [Ma J. 2000]. Ο Bethke αναφέρει ότι από μια σειρά καταβυθισμένων οξειδίων M-Zr-O (M: Cu, Fe, Mn, Co, Ni) παρουσία C_3H_6 ο πλέον δραστικός καταλύτης είναι το μίγμα $Cu-ZrO_2$ αλλά λιγότερο δραστικός του $Cu-ZSM5$ [Bethke K.A. 1994].

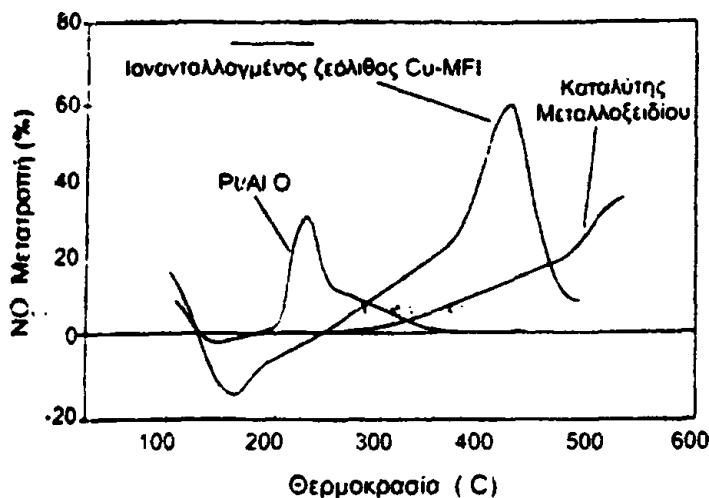
Στην περίπτωση των υποστηριγμένων οξειδίων όπως K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn σε Al_2O_3 , Cu σε SiO_2 , Cu ή Co σε SiO_2 ή Al_2O_3/SiO_2 , Cu σε TiO_2 μόνο στις περιπτώσεις των Cu, Mn και Co υποστηριγμένων σε Al_2O_3 η δραστηριότητα ήταν ενισχυμένη σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά μη υποστηριγμένα οξείδια [Hamada H. 1991(β). Inaba M. 1995]. Ο Kung και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι ο καταλύτης $SnO_2/\gamma-Al_2O_3$ ήταν αποτελεσματικός στην αντίδραση $NO/C_3H_6/O_2$ υπό υψηλές μερικές πιέσεις O_2 και υγρασίας [Kung M.C. 1999, Yezerets A. 2000].



Ο Furukawa και οι συνεργάτες του [Furukawa H., 1991] μελέτησαν τη δραστηριότητα αρκετών περοβσκιτικών οξειδίων όπως των LaAlO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$, $\text{LaAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaAl}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$, CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, CaTiO_3 και $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ για την αντίδραση $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO} + \text{O}_2$. Συγκεκριμένα, μόνο για τους δύο περοβσκιτες LaAlO_3 και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ παρατηρήθηκε μετατροπή του NO της τάξης 14-21 % και μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600 °C. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι δύο αυτοί καταλύτες εμφανίζουν μικρή δραστηριότητα για τη διεργασία καύσης του CH_4 . Οι υπόλοιποι περοβσκιτες που περιέχουν Co, Cu ή Fe αν και είναι δραστηριοί για τη διάσπαση του NO, δεν είναι καθόλου καλοί καταλύτες για την αντίδραση C_3H_6 -SCR. Πιο πρόσφατα ο Menezo και οι συνεργάτες του [Menezo J.C., 1998] διεξήγαγαν καταλυτικά πειράματα με τον περοβσκιτή $\text{La}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{MnO}_3$ για την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, στη θερμοκρασιακή περιοχή 250 – 500 °C επιτυγχάνοντας στους 350 °C μετατροπή του NO προς N_2 της τάξης του 5 %. Σε εργασία του Agarwal [Agarwal S.K., 1994] συνδέεται η αναγωγική χρήση του CH_4 για την αντίδραση $\text{CH}_4 + \text{NO} + \text{O}_2$, όπου παρατηρήθηκε ότι ο περοβσκιτής $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ήταν δραστηριός μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C και επιπλέον πως η παρουσία οξυγόνου στο μείγμα είχε παρεμποδιστική δράση. Πρόσφατα, έχει εξετασθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ για την ίδια αντίδραση [Belessi V.C. 2000]. Το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ στους 400°C παρουσιάζει μετατροπή του NO κατά 26 %, με εκλεκτικότητα προς N_2 93%.

Τα μεταλλοξειδία αποτελούν τα λιγότερο δραστηρικά υλικά συγκριτικά με τις δυο προηγούμενες κατηγορίες [Iwamoto M. 2000] και η παρουσία H_2O δρα επίσης απενεργοποιητικά αλλά σε μικρότερο ποσοστό (Σχήμα 3.13).

Μεταξύ του πλήθους των εργασιών που αναφέρονται στη διεργασία NO/HC/ O_2 , αυτές στις οποίες χρησιμοποιείται μεθάνιο ως αναγωγικό είναι περιορισμένες. Αυτές δε που πραγματεύονται μεταλλοξειδία ακόμη λιγότερες. Το CH_4 είναι ιδιαίτερα δύσκολο μόριο ως προς την ενεργοποίησή του στην αντίδραση NO/HC/ O_2 . Από το πλήθος των μελετών σε ζεόλιθους ο Iwamoto κατέταξε το CH_4 ως μη εκλεκτικό αναγωγικό καθώς παρουσία αυτού ο Cu-ZSM5 ήταν αδρανής ως προς την αναγωγή του NO [Iwamoto M., Hamada H., Catal. Today, 10 (1991) 57.]. Αντίθετα τα μόρια C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 θεωρήθηκαν εκλεκτικά λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας με την οποία προκαλούσαν αναγωγή του NO. Η θέση του αυτή αναθεωρήθηκε καθώς ιονανταλλαγμένοι ζεόλιθοι Ga και Co εμφάνισαν δραστηριότητα με αναγωγικό το



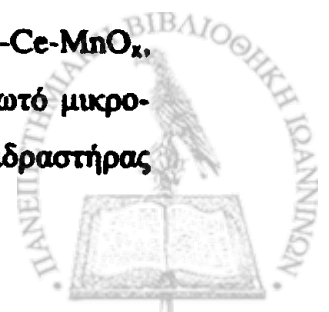
Σχήμα 3.13 Μετατροπή NO_x υπό οξειδωτικές συνθήκες από τυπικούς καταλύτες τριών ειδών. (Πηγή καυσαερίων: πετρελαιοκινητήρας 2000 cm^3 , $\text{HC}/\text{NO}_x = 1$, $\text{GHSV} = 35000 \text{ h}^{-1}$) [Akama H. 1999].

CH_4 . Παρόλα αυτά το CH_4 αποτελεί το λιγότερο αποτελεσματικό υδρογονάνθρακα για την αναγωγή του NO . Γενικά η ικανότητα αναγωγής αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους των μη διακλαδισμένων υδρογονανθράκων [Inui T. 1991]. Η επιλογή του CH_4 ως αναγωγικού του NO έγινε διότι η πιθανή εμφάνιση ικανοποιητικής δραστηριότητας από τα υλικά παρουσία αυτού τα καθιστά υποσχόμενα για αυξημένη δραστηριότητα σε πραγματικές συνθήκες. Επίσης καθώς στους πετρελαιοκινητήρες ο λόγος HC/NO είναι μικρός για πρακτική εφαρμογή της διεργασίας HC-SCR απαιτείται εισαγωγή επιπλέον υδρογονάνθρακα. Το CH_4 αποτελεί κατάλληλη λύση λόγω της φυσικής αφθονίας και της σχετικής αποθηκευτικής ευκολίας. Επιλεγμένα υλικά της παρούσας διατριβής ελέγχθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα στην αντίδραση $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$ ενώ πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης NO και O_2 για την ερμηνεία των καταλυτικών αποτελεσμάτων.

3.3.1 Πειραματικό μέρος αντίδρασης $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$

Καταλυτικά πειράματα.

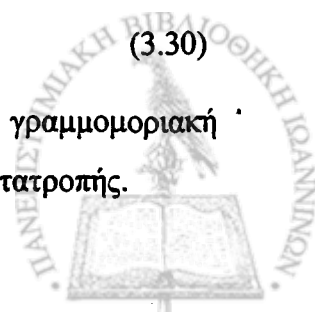
Η αντίδραση $\text{NO}/\text{CH}_4/\text{O}_2$ μελετήθηκε στα υλικά Al-MnO_x , La-MnO_x , La-Ce-MnO_x , La-Sr-Ce-MnO_x . Οι καταλυτικές και δυναμικές μετρήσεις έγιναν σε αυλωτό μικροαντιδραστήρα χαλαζία όγκου 2 cm^3 που φαίνεται στο σχήμα 3.14β. Ο αντιδραστήρας

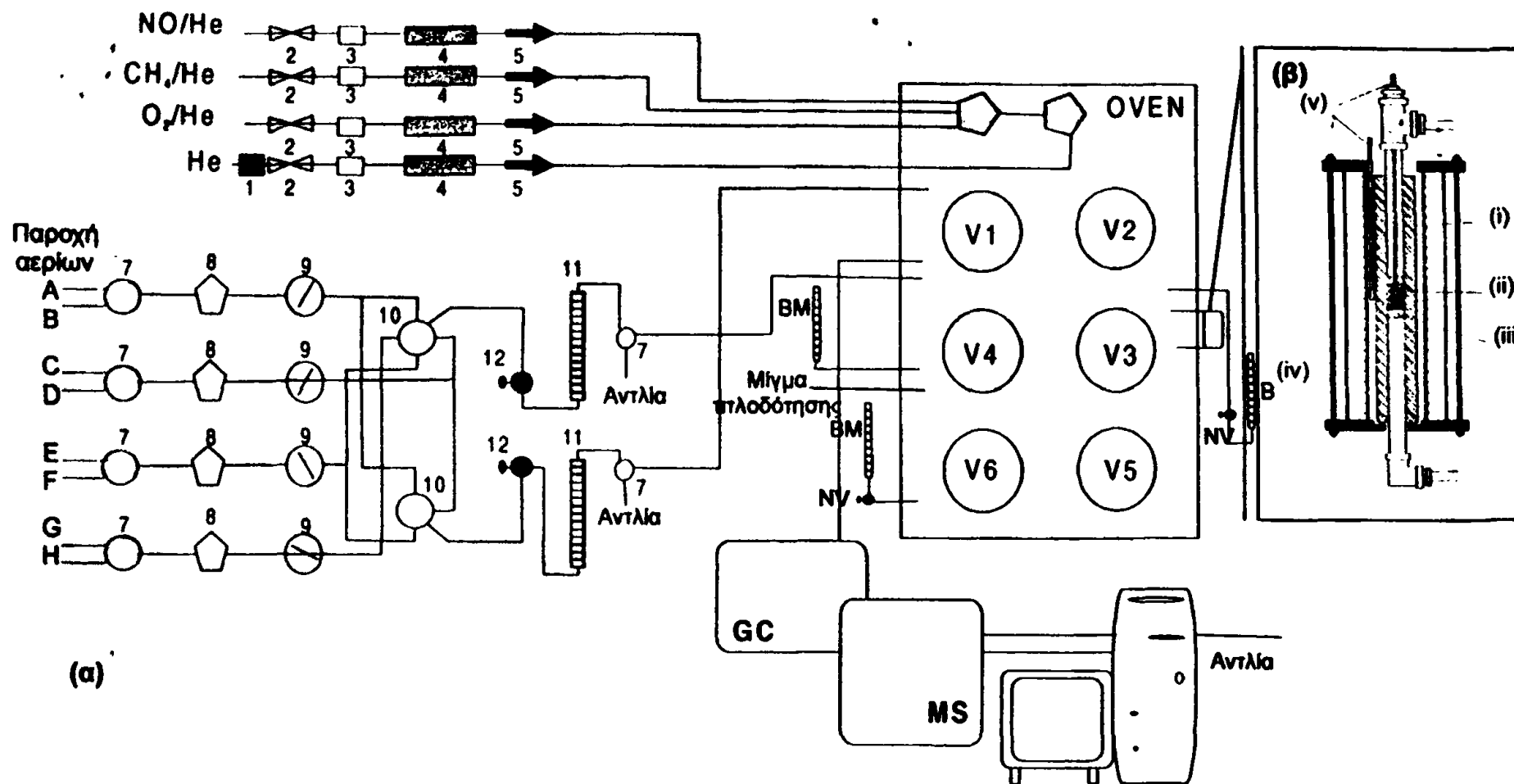


ήταν συνδεδεμένος σε διάταξη ροής αερίων η οποία παριστάνεται στο σχήμα 3.14α. Η ρύθμιση της σύστασης του μίγματος της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με ρυθμιστές μαζικής ροής (MFC-mass flow controllers, MKS Instruments, Model 247C) και η ανάμιξη γινόταν σε θαλάμους ανάμιξης όγκου 3 cm³. Όλες οι γραμμές ήταν θερμοστατημένες στους 120 °C. Η συνεχής παρακολούθηση των δυναμικών αποκρίσεων του αντιδραστήρα γινόταν με *on line* φασματογράφο μάζας (OmnistarBalzers) μέσω συστήματος εισόδου στο θάλαμο κενού του φασματογράφου που αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα μεγάλης απόκρισης. Η ανάλυση του αερίου μίγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα έγινε με σύστημα αερίου χρωματογράφου HP 5890A εφοδιασμένου με στήλες Porapak Q και MS5A συνδυασμένο με τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar Balzers) και ηλεκτρονικό υπολογιστή με κάρτα συλλογής δεδομένων σε πρόγραμμα SVI 050, Balzers. Η τιτλοδότηση των σημάτων έγινε από πρότυπα αέρια δείγματα. Οι μαζικοί αριθμοί (m/z) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 15, 28, 30, 32, 44 και 46 για τα αέρια CH₄, N₂, NO, O₂, CO₂ (ή N₂O) και NO₂, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία της κλίνης καθοριζόταν με τη βοήθεια θερμοζεύγους ακριβείας (τύπου "K") και ρυθμιζόταν με κυλινδρικό φούρνο (Thermcraft Inc.) και θερμοστάτη JUMO dTRON 81 ακριβείας ±1 °C. Στα καταλυτικά πειράματα της αντίδρασης CH₄/NO/O₂, χρησιμοποιήθηκε μίγμα με σύσταση CH₄ = 6700 ppm, NO = 2000ppm, O₂ 5% παρουσία He και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή των 200 °C - 500 °C. Στα πειράματα μελέτης της επίδρασης του νερού στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε 4% H₂O. Η συνολική ογκομετρική ροή στην τροφοδοσία ήταν 30 cm³/min και η ποσότητα του δείγματος στον αντιδραστήρα 0.300 g (GHSV~20000 h⁻¹). Πριν από κάθε πείραμα ο καταλύτης κατεργαζόταν για 2h στους 500°C υπό ροή 5%O₂/He. Ο καταλύτης 1%κβ Rh/Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση και πριν από κάθε πείραμα κατεργαζόταν για 2h στους 400°C υπό ροή 5%O₂/He και ακολούθως στους 300°C υπό ροή 10% H₂/He για άλλες 2h. Η διασπορά του Rh ήταν 65% [Stathopoulos V.N. 2001]. Μετά από κάθε πείραμα υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής των αντιδρώντων ή προϊόντων αντίστοιχα από τη σχέση (3.30):

$$R = \frac{F_i}{w} \times x \quad (3.30)$$

Όπου R: ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης (mol·g⁻¹·s⁻¹), F_i: η γραμμομοριακή παροχή του αντιδρώντος i, w η μάζα του καταλύτη και x ο βαθμός μετατροπής.



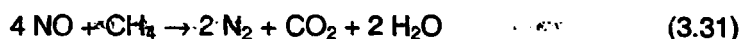


Σχήμα 3.14 α) Διάταξη καταλυτικών πειραμάτων και πειραμάτων θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης 1) παγίδα O_2, H_2O 2) βαλβίδα on/off, 3) φίλτρο 4) ρυθμιστές μαζικής ροής, 5) βαλβίδες, 6) θάλαμος ανάμιξης, 7) βαλβίδα 3 οδών, 8) ρυθμιστής πίεσης, 9) μανόμετρο, 10) βαλβίδα 5 οδών, 11) ροόμετρο, 12) βαλβίδα on/off, BM ροόμετρο (bubble meter), NV βαλβίδα (needle valve), V1,V2,V4,V6 χρωματογραφικές βαλβίδες 4 οδών, V3,V5 χρωματογραφικές βαλβίδες 5 οδών

β) Λεπτομέρεια διάταξης ανδραστήρα (i) Ανδραστήρας, (ii) Καταλυτική κλίνη, (iii) υαλοβάμβακας, (iv) φούρνος, (v) Είσοδος θερμοστοχείου.

3.3.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την αντίδραση αναγωγής του NO από CH₄ παρουσία O₂.

Η αντίδραση NO/CH₄/O₂ μελετήθηκε στα υλικά Al-MnO_x, La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x. Τα μόνα αζωτούχα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν N₂ και NO₂. Έτσι στην παρούσα αντίδραση NO/CH₄/O₂, το CH₄ αντιδρά με το NO και O₂ σύμφωνα με τις παρακάτω ανταγωνιστικές αντιδράσεις:

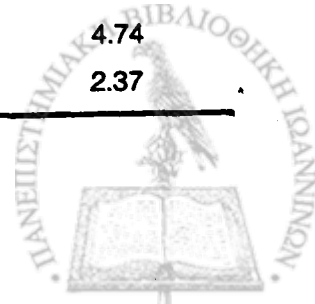


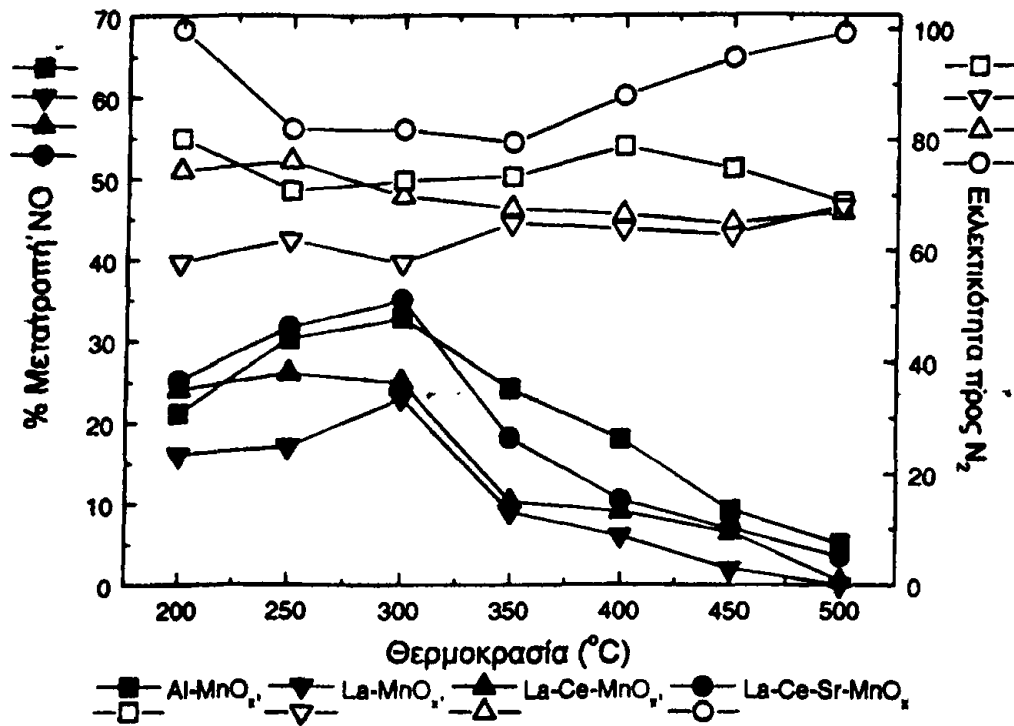
Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών για την αναγωγή του NO από CH₄ παρουσία περίσσειας O₂ παριστάνεται στο σχήμα 3.15, ως θερμοκρασιακή μεταβολή της μετατροπής του NO. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η εκλεκτικότητα της μετατροπής του NO σε N₂. Στον πίνακα 3.7 φαίνονται οι αντίστοιχοι ρυθμοί παραγωγής N₂. Όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν μέγιστη μετατροπή στη θερμοκρασιακή περιοχή 250 °C - 300 °C. Τη μεγαλύτερη μετατροπή εμφανίζει ο καταλύτης La-Ce-Sr-MnO_x στους 300 °C. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει ανώτερη δραστηριότητα σε σχέση με του υπόλοιπους στην περιοχή 200 °C- 300 °C και υψηλότερη εκλεκτικότητα προς N₂ σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή. Σε μεγαλύτερες των 300 °C θερμοκρασίες υπερτερεί σε δραστηριότητα ο καταλύτης Al-MnO_x.

Στο σχήμα 3.16 παριστάνεται η εκλεκτικότητα της μετατροπής του NO προς N₂ καθώς και η αντίστοιχη % μετατροπή του NO (X_{NO}) για τη θερμοκρασία των 300 °C για κάθε υλικό. Ο καταλύτης La-Ce-Sr-MnO_x εμφανίζει τη μεγαλύτερη μετατροπή

Πίνακας 3.7 Ρυθμοί παραγωγής N₂, R_{N₂}.

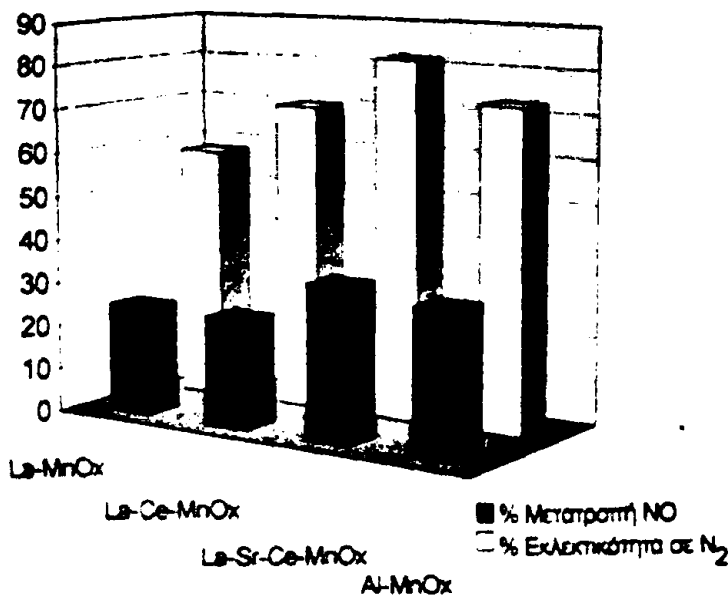
Θερμοκρασία (°C)	La-MnO _x	La-Ce-MnO _x	La-Sr-Ce-MnO _x	Al-MnO _x
	R _{N₂} (μmol s ⁻¹ g ⁻¹) x10 ³			
200	6.33	12.28	17.11	11.54
250	7.19	13.64	17.66	14.59
300	9.10	11.94	19.59	16.29
350	3.99	4.77	9.78	12.08
400	2.62	4.09	6.27	9.67
450	0.86	2.88	4.51	4.74
500	0.05	0.23	2.36	2.37





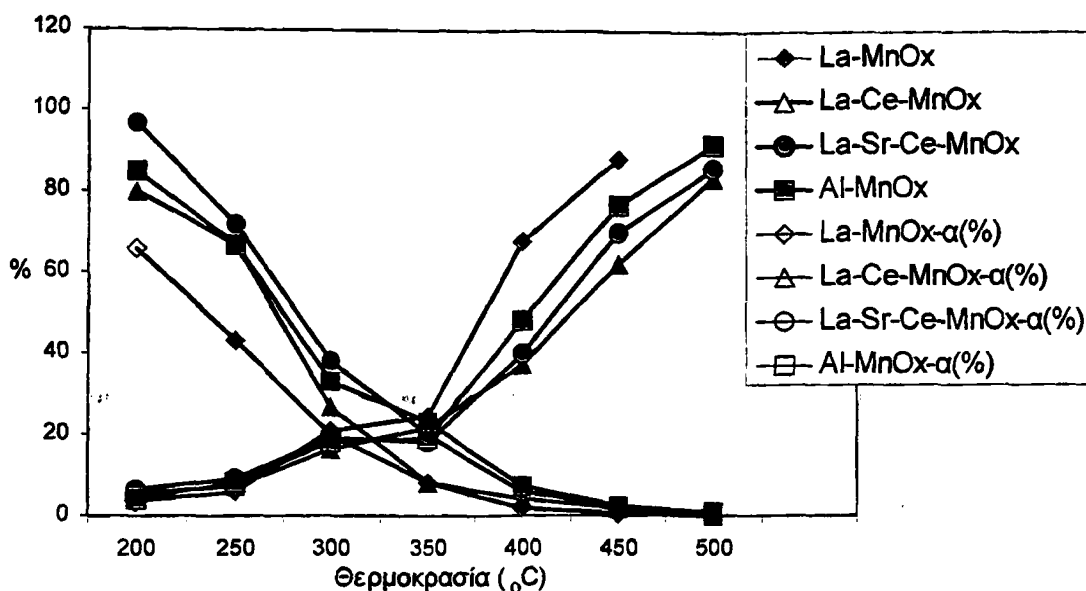
Σχήμα 3.15 Δραστηριότητα και εκλεκτικότητα προς N₂ των καταλυτών Al-MnO_x, La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x, στην αντίδραση NO/CH₄/O₂.

(X_{NO}=35%) αλλά και την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς N₂ (S_{N2}=83%), ενώ ακολουθεί ο καταλύτης Al-MnO_x με X_{NO}=32,3% και S_{N2}=73% και ο La-Ce-MnO_x με S_{N2}=70% και X_{NO}=25%. Ο λιγότερο δραστήριος καταλύτης από αυτούς που εξετάστηκαν ήταν ο La-MnO_x με X_{NO}=23% και S_{N2}=58%.



Σχήμα 3.16 Δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών Al-MnO_x, La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x, στην αντίδραση NO/CH₄/O₂ στους 300 °C.





Σχήμα 3.17 % μετατροπή CH₄ (πλήρη σύμβολα) και % εκλεκτικότητα "α" της οξειδωσης του CH₄ προς την αναγωγή του NO (κενά σύμβολα) για τους καταλύτες La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x και Al-MnO_x, στην αντίδραση NO/CH₄/O₂.

Στο σχήμα 3.17 φαίνεται η θερμοκρασιακή κατατομή της εκλεκτικής οξειδωσης του CH₄ με ταυτόχρονη αναγωγή του NO προς N₂ σύμφωνα με την αντίδραση 3.31. Το μέγεθος αυτό συμβολίζεται "α" και υπολογίστηκε ως:

$$\alpha = \frac{R_{N_2}}{R_{CH_4}} \times 100$$

όπου R_{N_2} , R_{CH_4} - ο ρυθμός παραγωγής ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) N₂ και κατανάλωσης CH₄ αντίστοιχα. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται η ολική % μετατροπή του CH₄ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Από τη διαφορά (100-α) υπολογίζεται το ποσοστό του CH₄ που καταναλώνεται στην αντίδραση 3.33. Όπως φαίνεται σε όλα τα υλικά η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την μετατροπή του CH₄ ενώ παράλληλα μειώνει την εκλεκτικότητα α. Στην θερμοκρασιακή περιοχή των 200 °C -300 °C η εκλεκτικότητα α βρίσκεται σε ικανοποιητικά υψηλά επίπεδα για τα πιο δραστικά υλικά, La-Sr-Ce-MnO_x και Al-MnO_x. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το μεθάνιο οξειδώνεται από το O₂ του μίγματος σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από ότι από το NO. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα υλικά όπως φαίνεται από τις κατατομές της μετατροπής του CH₄ (Σχήμα 3.17) εμφανίζουν παρόμοια οξειδωτική καταλυτική δραστηριότητα προς το CH₄ με αυτή που εκδήλωσαν στα πειράματα καύσης αυτού (Υποκεφάλαιο 3.1, σχήμα 3.4). Σε υψηλές θερμοκρασίες (< 300 °C), όπου το CH₄ μετέχει κυρίως στην αντίδραση καύσης (εξίσωση 3.33), η σειρά δραστηριότητας επαναλαμβάνεται. Το La-MnO_x εμφανίζει την υψηλότερη οξειδωτική δράση

ακολουθούμενο από το La-Sr-Ce-MnO_x και Al-MnO_x ενώ έπεται το La-Ce-MnO_x. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (200 °C - 300 °C), οπότε παίζει σημαντικό ρόλο η οξειδοαναγωγή μεταξύ CH₄ και NO, η κατάσταση είναι διαφορετική. Η σχετική δραστηριότητα των υλικών σχολιάζεται στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης O₂ και NO.

Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου (TPD-O₂), NO (TPD-NO) και CO₂ και NO (TPD-CO₂/NO) στα υλικά Al-MnO_x, La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x.

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO (TPD-NO) και O₂ (TPD-O₂) που πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα υλικά Al-MnO_x, La-MnO_x, La-Ce-MnO_x, La-Sr-Ce-MnO_x διεξήχθησαν στη διάταξη του σχήματος 3.14. Η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν 0.30 g.

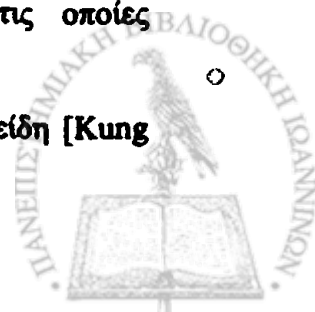
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα TPD περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

TPD-O₂

- i. Θέρμανση των υλικών υπό ροή αέρα στους 500 °C για 2 ώρες.
- ii. Καθαρισμός της επιφάνειας με He στους 500 °C.
- iii. Ρόφηση οξυγόνου (5% O₂ / He) στους 500 °C επί 10 λεπτά.
- iv. Ψύξη υπό ροή O₂ έως θερμοκρασία δωματίου.
- v. Παραμονή του καταλύτη επί 10 λεπτά σε οξειδωτικό περιβάλλον και σε θερμοκρασία δωματίου.
- vi. Ροή He επί 10 min μέσω του αντιδραστήρα για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου της αέριας φάσης από τον αντιδραστήρα, μέσω διαφορετικής σωλήνωσης από αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του κορεσμού του υλικού με οξυγόνο.
- vii. Θέρμανση του δείγματος έως τους 500 °C, με ρυθμό 30 °C/min υπό ροή He 30 cc/min.

Στα σχήματα 3.20α έως και 3.20δ φαίνονται οι αντίστοιχες κατατομές O₂ για όλα τα υλικά ενώ στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ποσότητες που εκροφήθηκαν κατά τα πειράματα καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίστηκε τοπικό μέγιστο της εκροφούμενης ποσότητας.

Το προσροφημένο οξυγόνο σε οξείδια μετάλλων έχει διακριθεί σε τρία είδη [Kung H.H. 1989]:



Τύπου I- που αντιστοιχεί το ασθενέστερα προσροφημένο οξυγόνο και εκροφάται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300 °C. Πρόκειται για μοριακά προσροφημένο οξυγόνο.

Τύπου II- που αφορά σε ατομικά προσροφημένο οξυγόνο το οποίο εκροφάται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600 °C.

Τύπου III- που προέρχεται από οξυγόνο του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο εκροφάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

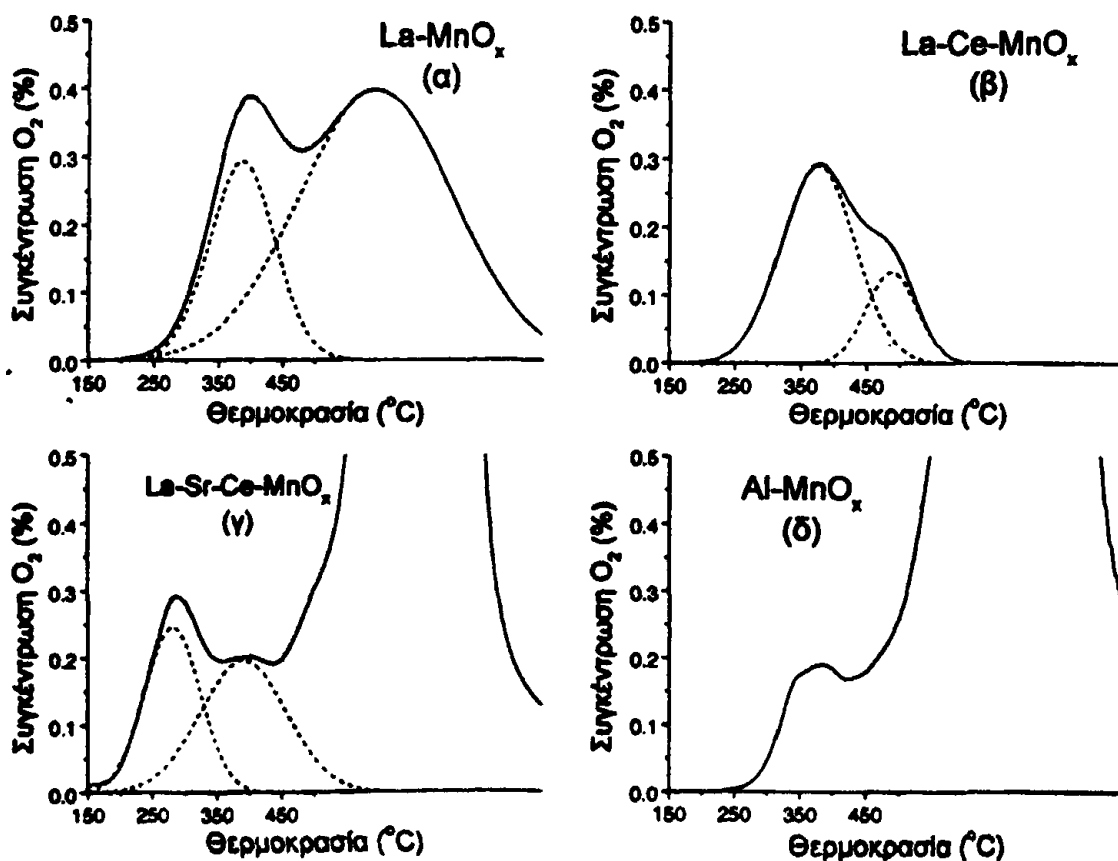
Σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση το εκροφούμενο οξυγόνο στα πειράματα TPD-O₂ αποδίδεται σε τύπου II εκτός του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x το οποίο αποδίδει και τύπου I οξυγόνο στους 288 °C. Σημειώνεται ότι η προγραμματισμένη αύξηση της θερμοκρασίας σταμάτησε στους 500 °C και διατηρήθηκε σταθερή περαιτέρω, οπότε η εκρόφηση πραγματοποιήθηκε ισόθερμα. Οι κορυφές οξυγόνου που παρατηρούνται στα υλικά La-MnO_x (Σχήμα 3.20α), La-Sr-Ce-MnO_x (Σχήμα 3.20γ) και Al-MnO_x (Σχήμα 3.20δ) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500 °C είναι δυνατό να αφορούν επιφανειακό δομικό οξυγόνο βρισκόμενο σε περίσσεια καθώς, όπως έδειξαν τα πειράματα XPS (Υποκεφάλαιο 2.5, πίνακας 2.10), στα υλικά αυτά παρατηρείται η παρουσία περίσσειας επιφανειακού οξυγόνου. Αντίθετα στο υλικό La-Ce-MnO_x που δεν εμφανίζεται ανάλογη περίσσεια επιφανειακού οξυγόνου (Πίνακας 2.10) απουσιάζει πλήρως αυτή η συμπεριφορά από την κατατομή εκρόφησης O₂ (Σχήμα 3.20β). Αξίζει να παρατηρηθεί ότι το φαινόμενο αυτό δεν ανιχνεύθηκε κατά τη θερμική μελέτη των αντίστοιχων πρόδρομων υλικών (Υποκεφάλαιο 2.1) με τις τεχνικές TG/DTG γεγονός που πιθανά οφείλεται στην χαμηλή ευαισθησία των χρησιμοποιηθέντων πειραματικών συνθηκών.

Ανάλογη εκρόφηση οξυγόνου αναφέρεται από τους Yamashita και Vannice [Yamashita T. 1997] σε εμπορικό οξείδιο Mn₂O₃ στο οποίο όμως δεν είχε προηγηθεί

Πίνακας 3.8 Αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης O₂ (T_{m1} - θερμοκρασία μέγιστου κορυφής i)

Υλικό	Ποσότητα O ₂ (μmoles/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _{m4} (°C)
La-MnO _x	128.8	--	400	--	500<
La-Ce-MnO _x	40.3	--	380	490	--
La-Sr-Ce-MnO _x	635.1	288	401	500<	500<
Al-MnO _x	878.7	--	383	--	500<

καθαρισμός. Έπειτα από καθαρισμό με κατεργασία του οξειδίου για 1h στους 400 °C και στη συνέχεια κορεσμό με O₂ η συμπεριφορά επαναλήφθηκε εξασθενημένη περίπου κατά 2-3 φορές. Στην ίδια μελέτη εκτός της εκρόφησης O₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (>500 °C) παρατηρήθηκε επίσης μοναδική ευρεία κορυφή εκροφούμενου O₂ στους 230 °C. Στην περίπτωση των υλικών της παρούσας εργασίας οι κατατομές του εκροφούμενου O₂ εμφανίζονται πολύπλοκες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε αποσυνέλιξη με κατάλληλο πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή. Επίσης όλες οι κορυφές εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες υποδηλώνοντας ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ O₂ και της δομής του υλικού. Όμως το οξυγόνο αυτό είναι διαθέσιμο εντός της θερμοκρασιακής περιοχής στην οποία τα υλικά εμφανίζουν καταλυτική δραστηριότητα (200-500 °C). Η διαθεσιμότητα αυτή παίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις καταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 3.20 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης εκρόφησης O₂ από τα υλικά La-MnO_x (α), La-Ce-MnO_x(β), La-Sr-Ce-MnO_x(γ) και Al-MnO_x(δ).



TPD-NO

Κατά τα πειράματα θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης NO ακολουθήθηκαν τα στάδια (i)-(vii) όπως προαναφέρονται στα αντίστοιχα πειράματα για το O₂ του οποίου όμως η παροχή αντικαταστήθηκε από αντίστοιχη παροχή 0,5% NO / He

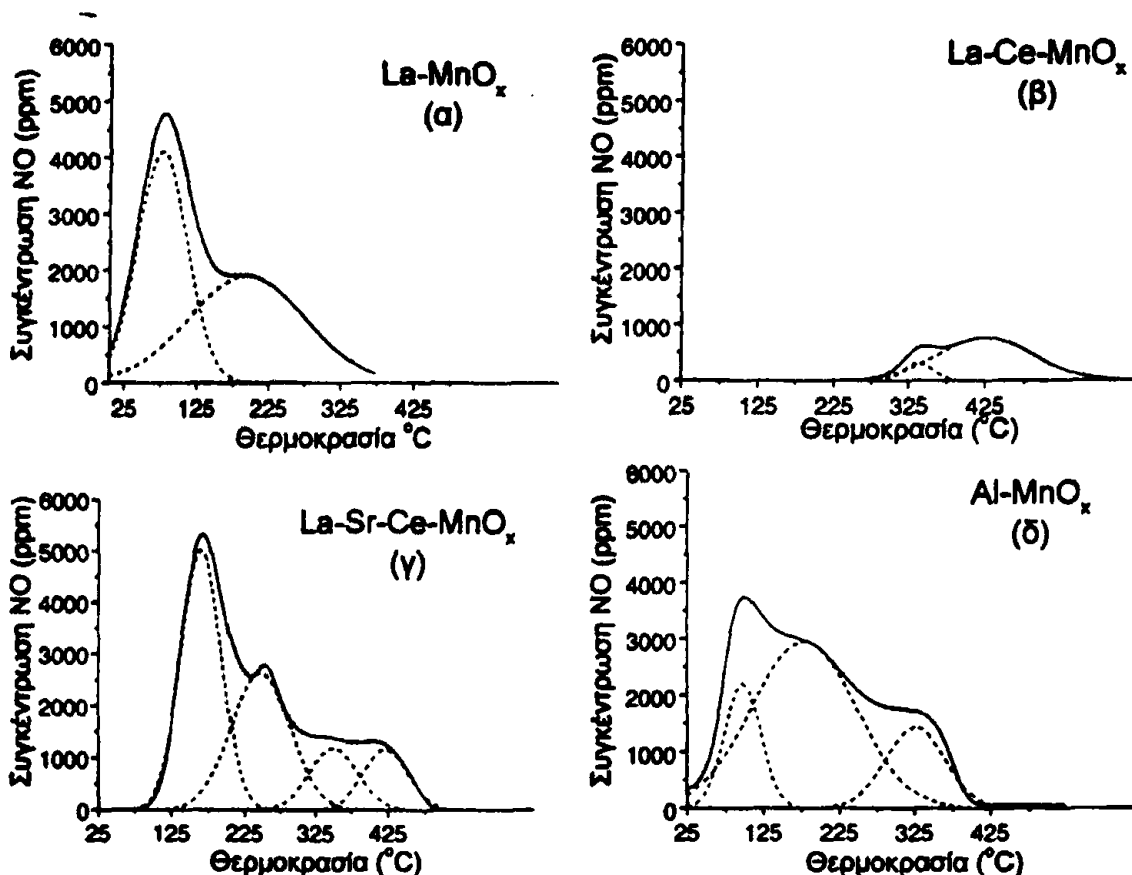
Στα σχήματα 3.21α έως και 3.21δ φαίνονται οι αντίστοιχες κατατομές NO για όλα τα υλικά ενώ στον πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ποσότητες που εκροφήθηκαν κατά τα πειράματα καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίστηκε τοπικό μέγιστο της εκροφούμενης ποσότητας.

Τα υλικά εμφανίζουν διαφορές στη συμπεριφορά τους τόσο ως προς την ποσότητα του NO που πορσοφούν όσο και στο βαθμό όσο και στην ισχύ της αλληλεπίδρασης της επιφάνειάς τους με το μόριο. Συγκεκριμένα στο υλικό La-MnO_x, το οποίο είναι το λιγότερο δραστικό στην αντίδραση, συγκρατεί 37,3 μmol NO/g. Από τη μορφή της κατατομής εκρόφησης διακρίνονται δύο κορυφές στους 83 °C και 195 °C αντίστοιχα. Δηλαδή πρόκειται για δύο είδη ροφημένου NO τα οποία αλληλεπιδρούν ασθενώς με την επιφάνεια. Έτσι πάνω από τους 300 °C η κάλυψη της επιφάνειάς του από NO είναι μηδενική. Αντίθετα το υλικό La-Ce-MnO_x συγκρατεί μικρή ποσότητα NO (10,8 μmol/g) η οποία όμως αλληλεπιδρά ισχυρότερα και διατηρείται ροφημένη σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή της αντίδρασης NO/CH₄/O₂. Επίσης διακρίνονται δύο είδη ροφημένου NO σε θερμοκρασίες 334 °C και 428 °C. Τα υλικά La-Sr-Ce-MnO_x και Al-MnO_x συγκρατούν μεγάλη ποσότητα NO σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εμφανίζεται μετατροπή του NO. Η ποσότητα των 65,4 μmol NO/g για το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x εκροφάται από τέσσερις διαφορετικές θέσεις με αντίστοιχες θερμοκρασίες εμφάνισης 167 °C, 254 °C, 350 °C και 422 °C. και μπορεί να οφείλεται στην παρουσία πολλών φάσεων στην επιφάνεια αυτού (Πίνακας 2.10). Είναι χαρακτηριστικό ότι οι κορυφές στους 334 °C και 428 °C που εμφανίζει το άλλο υλικό που περιέχει Ce (La-Ce-MnO_x) επαναλαμβάνονται και

Πίνακας 3.9 Αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης NO (T_{m1} – θερμοκρασία μέγιστου αύξουσας κορυφής i)

Υλικό	Ποσότητα NO (μmoles/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _{m4} (°C)
La-MnO _x	37.3	83	195	--	--
La-Ce-MnO _x	10.8	--	--	334	428
La-Sr-Ce-MnO _x	65.4	167	254	350	422
Al-MnO _x	105.0	95	180	327	--

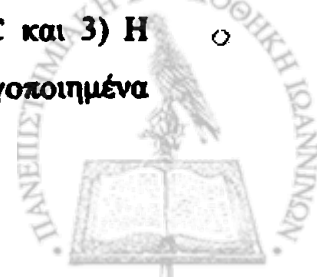
στο La-Sr-Ce-MnO_x στους 350°C και 422°C ενώ πρακτικά απουσιάζουν από τα υπόλοιπα υλικά. Ανάλογη παρουσία κορυφών NO σε υψηλές θερμοκρασίες έχει αποδοθεί σε φάσεις του Ce [Belessi V.C. 2000]. Αντίστοιχα ποσότητα $105 \mu\text{mol NO/g}$ εκκροφάται από τρεις θέσεις ρόφησης για το υλικό Al-MnO_x στους 95°C , 180°C και 327°C .



Σχήμα 3.21 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO από τα υλικά La-MnO_x (α), La-Ce-MnO_x (β), La-Sr-Ce-MnO_x (γ) και Al-MnO_x (δ).

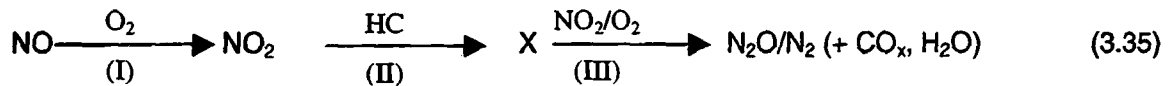
Σχολιασμός καταλυτικής δραστηριότητας στην αντίδραση $\text{NO/CH}_4/\text{O}_2$

Η δραστηριότητα των καταλυτών στην αντίδραση αναγωγής του NO από υδρογονάνθρακες (HC) παρουσία O_2 καθορίζεται από την επιφανειακή οξύτητα των καταλυτών και από την δυνατότητα πραγματοποίησης οξειδοαναγωγικών κύκλων στα ενεργά κέντρα της αντίδρασης [Amiridis M. 1996, και οι εντός αυτού αναφορές]. Σύμφωνα με το Hamada τρεις είναι οι κύριες προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση της αναγωγής του NO από υδρογονάνθρακες (HC) παρουσία O_2 : 1) Η διαθεσιμότητα/ενεργοποίηση του οξυγόνου, 2) Η ενεργοποίηση του HC και 3) Η εκλεκτική οξείδωση του ενεργοποιημένου ενδιάμεσου του HC από ενεργοποιημένα NO_x [Hamada H. 1994, Fritz A. 1997].



Παρά την δομικά πλούσια σε οξυγόνο επιφάνεια των υλικών (αποτελέσματα φασματοσκοπίας XPS, υποκεφάλαιο 2.5) τα υλικά αλληλεπιδρούν σημαντικά με οξυγόνο από την αέρια φάση, όπως φάνηκε από τα πειράματα θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης O₂.

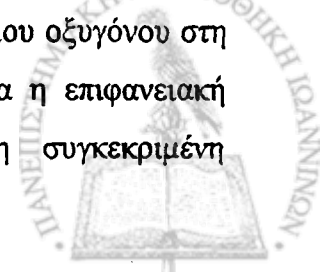
Το επιφανειακό οξυγόνο συμμετέχει ουσιαστικά στην αντίδραση αναγωγής του NO από το CH₄. Ο Misono σε άρθρο ανασκόπησης προτείνει τον εξής γενικό μηχανισμό για την αναγωγή NO από υδρογονάνθρακες (HC) παρουσία O₂ [Misono M. 1998]:



Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει το NO₂ ως ενδιάμεσο (Στάδιο I). Ο εύκολος σχηματισμός του ή παρουσία αυτού στην επιφάνεια του καταλύτη και μέσω της οξειδωσης που προκαλεί στον HC (Στάδιο II), επιταχύνει τη συνολική αντίδραση. Το X είναι αζωτούχο ενδιάμεσο που αποδεικνύει την άμεση συμμετοχή του NO₂, ή αντίστοιχων επιφανειακών ειδών των επιφανειακών ειδών NO_x, στην οξείδωση του HC. Από μελέτες φασματοσκοπίας υπέρυθρου στο ενδιάμεσο X έχουν αποδοθεί δομές που περιέχουν ομάδες -(CNO), οι οποίες διασπώμενες παρέχουν HCN, (CN)₂ και HCNO [Yokohama C. 1993 και 1994, Raidtke F. 1994 και 1995]. Ακολούθως ολοκληρώνεται η οξείδωση του X από NO₂ ή O₂, προς N₂ ή N₂O, CO₂ και H₂O. Τόσο σε Ce-ZSM-5 όσο και Pd/H-ZSM-5 η αντικατάσταση στο μίγμα αντίδρασης του NO από NO₂ προκάλεσε αύξηση της δραστηριότητας και στις δύο περιπτώσεις.

Ο Kijlstra αναφέρει αυξημένη αλληλεπίδραση του NO σε οξειδωμένες επιφάνειες υλικών MnO_x/Al₂O₃, στα οποία παρατήρησε αυξημένους ρυθμούς μετατροπής του NO [Kijlstra W.S. 1997(α)]. Επίσης αναφέρει ότι η παρουσία οξυγόνου στο μίγμα κορεσμού, σε πειράματα ρόφησης NO στις ίδιες επιφάνειες, προκαλεί αύξηση της έντασης των κορυφών των νιτρικών και νιτρωδών που σχηματίζονται. Το γεγονός αυτό χαρακτηρίζεται ισχυρή ένδειξη για την αλληλεπίδραση μεταξύ NO και πορροφημένου O₂. Η απουσία πορροφημένου οξυγόνου ή γενικά διαθέσιμου οξυγόνου ελαττώνει τον επιφανειακό σχηματισμό NO₂, και γενικά των ροφημένων ειδών NO_x, με συνέπεια τη μειωμένη δραστηριότητα.

Στην περίπτωση του La-Sr-Ce-MnO_x η κορυφή στους 288 °C, που απουσιάζει από τα υπόλοιπα υλικά, δηλώνει την ύπαρξη ενός επιπλέον είδους διαθέσιμου οξυγόνου στη θερμοκρασιακή περιοχή της μέγιστης δραστηριότητας. Ταυτόχρονα η επιφανειακή κάλυψη του υλικού από NO είναι επίσης αυξημένη στη συγκεκριμένη



θερμοκρασιακή περιοχή (Πίνακας 3.9). Σε συνδυασμό με τη μηχανιστική θεώρηση του Misono για την αντίδραση $\text{NO}/\text{HC}/\text{O}_2$, αυτό μπορεί να αποτελεί μια πιθανή εξήγηση της αυξημένης δραστηριότητας του La-Sr-Ce-MnO_x .

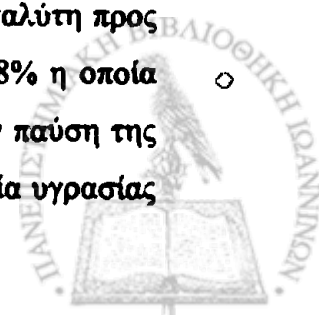
Το Al-MnO_x εμφανίζει δραστηριότητα παραπλήσια με αυτή του La-Sr-Ce-MnO_x ενώ το προσροφημένο στην επιφάνειά του οξυγόνο είναι διαθέσιμο περίπου 100°C υψηλότερα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι πιθανά και κάποιος άλλος παράγοντας που δρα παράλληλα καθορίζει την υψηλότερη δραστηριότητα του La-Sr-Ce-MnO_x στις χαμηλές θερμοκρασίες ($<300^\circ\text{C}$).

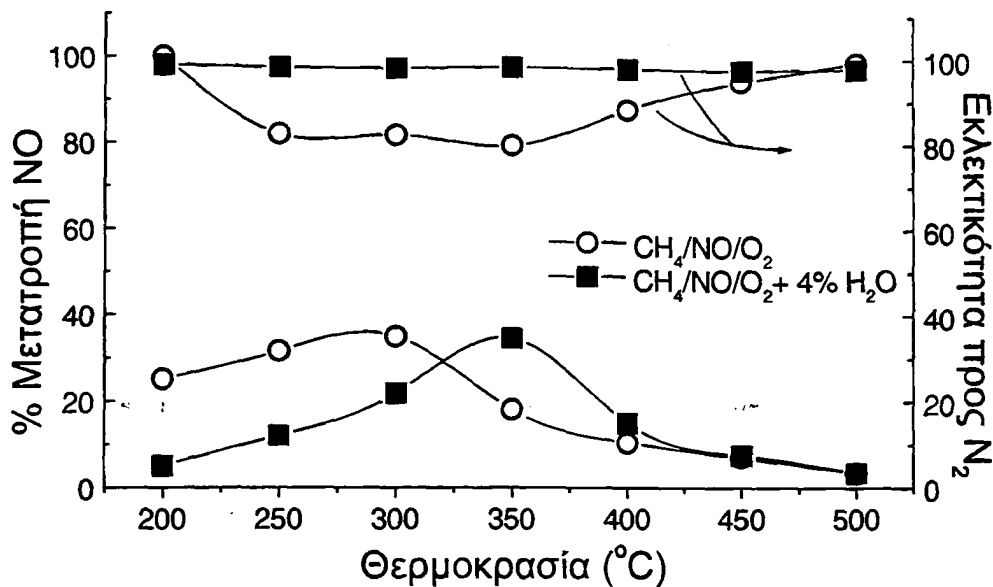
Στις υψηλές θερμοκρασίες ($>300^\circ\text{C}$) το CH_4 οξειδώνεται πλέον εκλεκτικά από το επιφανειακό οξυγόνο (Σχήμα 3.17) ενώ έχει επικρατήσει ο μηχανισμός της οξειδωτικής καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών που αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 3.1.

Από τις σχετικές θέσεις εκρόφησης NO στα συγκρινόμενα υλικά (Σχήμα 3.21) φαίνεται ότι την αποτελεσματικότερη κάλυψη της επιφάνειας εντός των θερμοκρασιακών ορίων της καταλυτικής τους δραστηριότητας διαθέτει το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x . Η κάλυψη αυτή παρέχει μία ένδειξη για την αιτία της αυξημένης δραστηριότητας που παρατηρείται στο υλικό αυτό. Στο γεγονός αυτό συνηγορεί το ότι δεύτερο σε σειρά δραστηριότητας βρίσκεται το υλικό Al-MnO_x , που είναι δεύτερο και σε κάλυψη NO θερμοκρασιακή περιοχή της αντίδρασης ενώ η σειρά διατηρείται τόσο στο La-Ce-MnO_x όσο και στο La-MnO_x .

Καταλυτική σταθερότητα του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x

Ένα από τα σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι πλέον δραστικοί καταλύτες της διεργασίας HC-SCR και εμποδίζει την πρακτική εφαρμογή τους είναι η απενεργοποίηση τους από την παρουσία της υγρασίας η οποία αποτελεί βασικό συστατικό των καυσαερίων. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση της υγρασίας στη δραστηριότητα του πιο δραστικού υλικού (La-Sr-Ce-MnO_x) παρουσία 4% H_2O στο μίγμα της αντίδρασης. Στο σχήμα 3.22 γίνεται η σύγκριση μεταξύ της καταλυτικής δράσης του υλικού απουσία και παρουσία 4% υγρασίας. Η υγρασία προκαλεί μετατόπιση κατά 50°C (300°C σε 350°C) του μέγιστου της μετατροπής του NO η οποία όμως παραμένει 35%. Αντίθετα η εκλεκτικότητα του καταλύτη προς N_2 επηρεάζεται σημαντικά και συγκεκριμένα ενισχύεται φτάνοντας το 98% η οποία παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Με την παύση της παροχής H_2O η δραστηριότητα επανήλθε στα επίπεδα που υπήρχαν απουσία υγρασίας



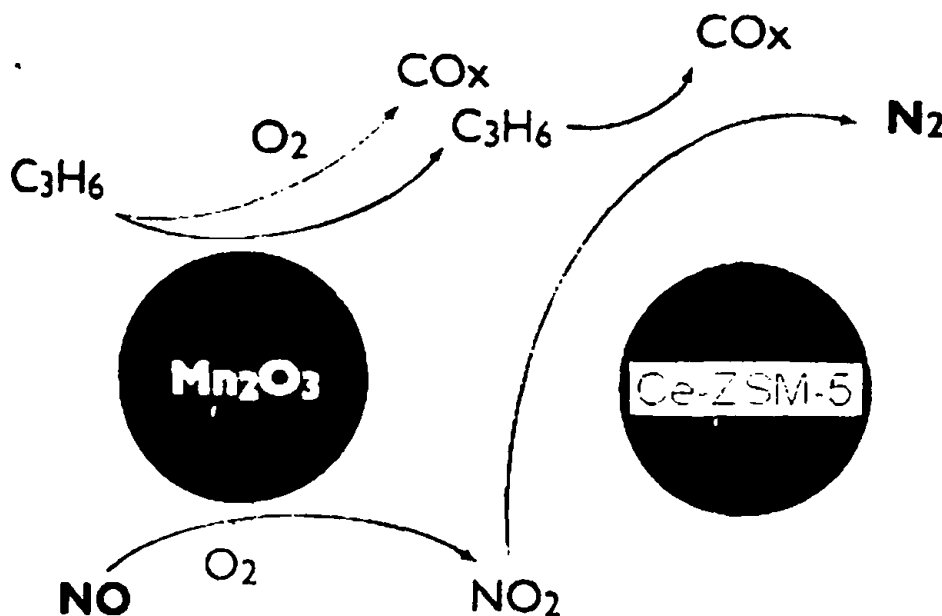


Σχήμα 3.22 Επίδραση της παρουσίας 4% υγρασίας στο μίγμα αντίδρασης στην καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη La-Sr-Ce-MnO_x, στην αντίδραση NO/CH₄/O₂.

υποδηλώνοντας πλήρως αντιστρεπτή επίδραση του νερού. Αντίθετα η παρουσία υγρασίας σε μίγμα NO/C₃H₆/O₂ κατά την αντίδραση στους 300 °C σε Cu-ZSM5 προκαλεί πτώση της μετατροπής του NO από 42% σε ξηρό μίγμα, σε 8% σε υγρό μίγμα περιεκτικότητας 2% H₂O [Misono M. 1998]. Μετά από παρατεταμένη έκθεση σε θερμό και υγρό μίγμα των αντιδρώντων οι ζεολιθικοί κατάλυτες εμφανίζουν μόνιμη απενεργοποίηση μέσω δομικών αλλαγών (μείωση των τετραεδρικά ενταγμένων Al³⁺) [Amiridis M. 1996, και οι εντός αυτού αναφορές]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ανταγωνιστική ρόφηση του NO με το H₂O, και τελικά τη δηλητηρίαση που προκαλεί η προσρόφηση H₂O στις όξινες θέσεις, οι οποίες αποτελούν και ενεργά κέντρα [Li Y. 1993, Amiridis M. 1996].

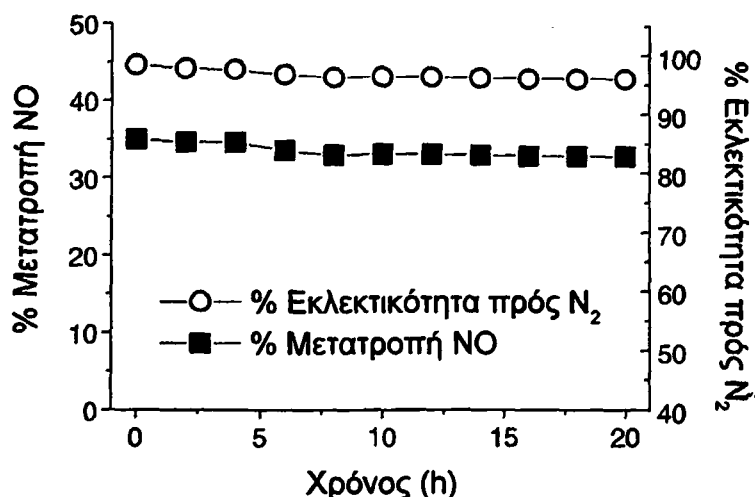
Έχει αποδειχτεί ότι η επίδραση της υγρασίας σε Mn₂O₃ για την οξείδωση NO σε NO₂ (Εξίσωση 3.35, στάδιο I), είναι ασήμαντη. Αντίθετα η παρουσία H₂O επέδρασε αρνητικά στην οξείδωση του HC (Εξίσωση 3.35, στάδιο II/III). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της δραστηριότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η ενδιαφέρουσα αύξηση της εκλεκτικότητας προς N₂ που παρατηρήθηκε στο υλικό La-Sr-Ce-MnO_x έχει επίσης παρατηρηθεί κατά την μελέτη μηχανικών μιγμάτων Mn₂O₃ με καταλύτες ZSM-5 σε πιο υψηλές θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες της αρχικής δραστηριότητας του συστήματος απουσία H₂O [Misono M. 1998]. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν συνεργιστική δράση καταλύοντας αποτελεσματικά διαφορετικά στάδια του μηχανισμού 3.35. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε το μίγμα Mn₂O₃/Sn-ZSM-5 στο οποίο δραστηριότητα και εκλεκτικότητα προς N₂ κατά την αντίδραση NO/C₃H₆/O₂

ενισχύθηκαν σημαντικά σε χαμηλότερες από τις αρχικές θερμοκρασίες (350°C). Φαίνεται ότι το H₂O παίζει σημαντικό ρόλο στο στάδιο III της αντίδρασης 3.35 για το σχηματισμό N₂ στα μηχανικά μίγματα που περιέχουν Mn₂O₃. Είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον το γεγονός ότι ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x. Ο Misono πρότεινε τη χρήση μηχανικών μιγμάτων διαφορετικών καταλυτικών υλικών για να καταλύσουν αποτελεσματικά ολόκληρη τη σειρά αντιδράσεων 3.35. Μεταξύ πολλών συνδυασμών κατέληξε ότι δραστικότερο εξ αυτών είναι το μίγμα Mn₂O₃/Ce-ZSM-5 και πρότεινε το συνεργιστική δράση που απεικονίζεται στο σχήμα 3.23. Το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x διαθέτει επιφανειακά 12,6% Mn και 9,9% Ce ενώ χαρακτηρίζεται από περίσσεια 45% οξυγόνου. Αυτές οι δύο φάσεις είναι πιθανό να συνεργούν ανάλογα με το σχήμα 3.23 εξηγώντας έτσι την αυξημένη δραστηριότητα αυτού. Ανάλογη συνεργιστική δράση μεταξύ Mn-Ce έχει παρατηρηθεί και σε άλλες αντιδράσεις [Chen H. 2001, Imamura S. 1996]. Το ερώτημα είναι γιατί δεν παρατηρείται εξίσου ενισχυμένη δραστηριότητα στο υλικό La-Ce-MnO_x; Το υλικό αυτό διαθέτει επιφανειακά 13,5% Mn και 22,3% Ce ενώ δε χαρακτηρίζεται από περίσσεια οξυγόνου (12%). Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά στην παρουσία επιφανειακού οξυγόνου, του οποίου ο σημαντικός ρόλος έχει επισημανθεί νωρίτερα. Αφετέρου η συνέργια των φάσεων Mn και Ce δεν είναι γραμμική και διέρχεται μέγιστο στην αναλογία ~1:1 μεταξύ των στοιχείων [Chen H. 2001]. Έτσι ενώ στο υλικό La-Sr-Ce-MnO_x ο λόγος Mn:Ce = 1,27 στο La-Ce-MnO_x είναι 0,60.



Σχήμα 3.23 Σχηματική απεικόνιση συνεργιστικού μηχανισμού μεταξύ Mn₂O₃ και Ce-ZSM-5 στην αντίδραση NO/C₃H₆/O₂ [Misono M. 1998].





Σχήμα 3.24 Σταθερότητα παρουσία 4% υγρασίας στο μίγμα αντίδρασης της καταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη La-Sr-Ce-MnO_x, στην αντίδραση NO/CH₄/O₂.

Επίσης στην περίπτωση του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x μελετήθηκε η σταθερότητα της δραστηριότητας του μετά από παραμονή επί 20h σε συνθήκες αντίδρασης (μίγμα CH₄ = 6700 ppm, NO = 2000ppm, O₂ 5%, 4%H₂O παρουσία He στους 350 °C). Παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή του NO σταθεροποιήθηκε στο 33% με εκλεκτικότητα προς N₂ 96% (Σχήμα 3.24). Η παρουσία του νερού δεν απενεργοποιεί τα ενεργά κέντρα, όπως στην περίπτωση του Cu-SZM5 που ευνοείται ο σχηματισμός κρυσταλλίσκων CuO προκαλώντας μόνιμη απενεργοποίηση του καταλύτη ή γενικά απαργιλίωση της επιφάνειας των ζεολιθικών καταλυτών [Amiridis M. 1996].

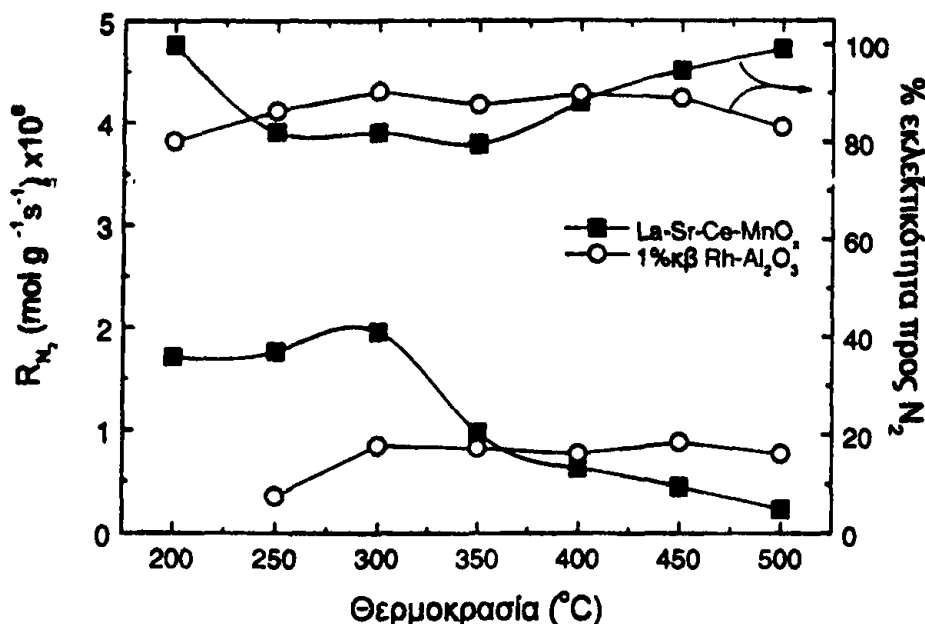
Σύγκριση καταλυτικής δραστηριότητας.

Για μια καλύτερη εκτίμηση της καταλυτικής δράσης του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x πραγματοποιείται μια σύγκριση με έναν τυπικό καταλύτη υποστηριγμένου ευγενούς μετάλλου 1κ.β. % Rh/Al₂O₃ στην περιοχή 200 °C - 500 °C (Σχήμα 3.25) καθώς και με βιβλιογραφικά δεδομένα (πίνακας 3.10).

Ο καταλύτης La-Ce-Sr-MnO_x εμφανίζει το μέγιστο ρυθμό μετατροπής NO, στους 300 °C ενώ ο καταλύτης 1wt % Rh/Al₂O₃ [Stathopoulos V.N. 2001] στους 450 °C. Και στις δύο περιπτώσεις η εκλεκτικότητα προς N₂ βρίσκεται σε υψηλές τιμές άνω του 80%.

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων που αφορούν στην αντίδραση αναγωγής NO από CH₄ παρουσία O₂ σε οξειδία μετάλλων. Κυριαρχούν οι μελέτες σε καταλύτες ζεολίθων και σε υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα. Στον πίνακα 3.10 αναφέρονται αποτελέσματα από τα πιο δραστικά υλικά από αυτές τις κατηγορίες για την αντίδραση NO/CH₄/O₂. Από τη σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων

καθίσταται σαφής η υψηλή δραστηριότητα που εμφανίζει το υλικό La-Sr-Ce-MnO_x. Η παρατηρούμενη δραστηριότητα σε συνδυασμό με τη σταθερότητα παρουσία υγρασίας καθιστούν αυτό πολύ ενδιαφέρον καταλυτικά.



Σχήμα 3.25 Σύγκριση τω ρυθμών παραγωγής N₂ και της εκλεκτικότητας προς N₂ στην αντίδραση CH₄/NO/O₂ μεταξύ καταλυτών 1%Rh/Al₂O₃ και La-Sr-Ce-MnO_x.

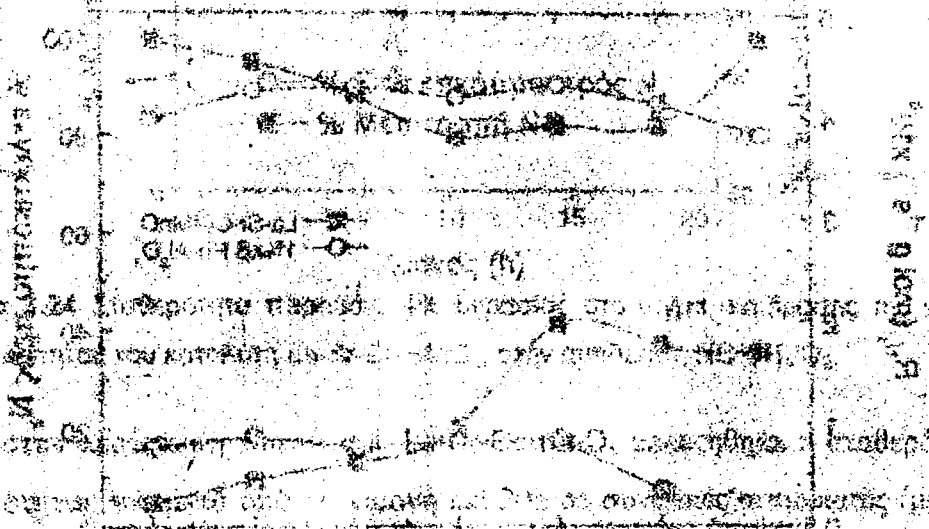
Πίνακας 3.10 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων υλικών για την αντίδραση αναγωγής NO από CH₄ παρουσία O₂.

Καταλύτες	Συνθήκες	T (°C)	R _{N₂} (mol g ⁻¹ s ⁻¹) x 10 ⁶	Αναφορά
La-Sr-Ce-MnO _x	0,2%NO, 0,67%CH ₄ , 5%O ₂ , Q=30 cm ³ min ⁻¹ W=0,3 g 12000 h ⁻¹	300	2,0	Παρούσα εργασία
Co-ZSM-5	1640 ppm NO, 1000 ppm CH ₄ , 4%O ₂ , Q=100 cm ³ /min, W=0,4 g	300	2,2	[Cowan A.D. 1995]
Mn-ZSM-5	0,5% NO, 0,5%CH ₄ , 2%O ₂ , Q=100 cm ³ /min, W=0,2 g, 12000h ⁻¹	400	8,3	[Aylor A.W. 1994]
Ge-H-ZSM-5	1610ppm NO, 1000ppm CH ₄ , 2,5%O ₂ , Q=100 cm ³ min ⁻¹ W=0,1 g 30000 h ⁻¹	350 400	3,6 10,2	[Li Y. 1994]
La _{0,5} Sr _{0,2} Ce _{0,3} FeO ₃	0,5%NO, 0,67%CH ₄ , 5%O ₂ , Q=30 cm ³ min ⁻¹ W=0,5 g	300 400	2,0 2,7	[Belessi V.N. 2000]
La _{0,69} Sr _{0,30} MnO ₃	530ppm C ₃ H ₈ , 1200ppm NO, 5%O ₂ , 10%H ₂ O, Q=168 cm ³ min ⁻¹ W=0,5 g	350	0,74	[Menezes J.C. 1998]
1%Pt-SiO ₂	1000ppm C ₃ H ₈ , 500ppm NO, 5%O ₂ , 10%H ₂ O, Q=200 cm ³ min ⁻¹ W=0,1 g	220 300 400	24,3 (X _{NO} =63%) 11,2 (X _{NO} =30%) 3,0 (X _{NO} =8%)	[Burch R. 1997]
1% Rh-Al ₂ O ₃	0,2%NO, 0,67%CH ₄ , 5%O ₂ , Q=30 cm ³ min ⁻¹ W=0,1 g	300 400	0,85 0,88	Παρούσα εργασία

*Ρυθμός παραγωγής N₂



Η Οδηγία... (faint text describing the study's objectives and methodology)



Εξέταση... (faint text describing the results and discussion of the catalytic activity)

Παράμετρος	Αξία	Μονάδα
Χρόνος	10	min
Ταχύτητα	0.5	cm³/g·h
Τοξικότητα	0.1	g/g
Απόδοση	95	%
Απόδοση	90	%
Απόδοση	85	%
Απόδοση	80	%
Απόδοση	75	%
Απόδοση	70	%
Απόδοση	65	%
Απόδοση	60	%
Απόδοση	55	%
Απόδοση	50	%
Απόδοση	45	%
Απόδοση	40	%
Απόδοση	35	%
Απόδοση	30	%
Απόδοση	25	%
Απόδοση	20	%
Απόδοση	15	%
Απόδοση	10	%
Απόδοση	5	%
Απόδοση	0	%



ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

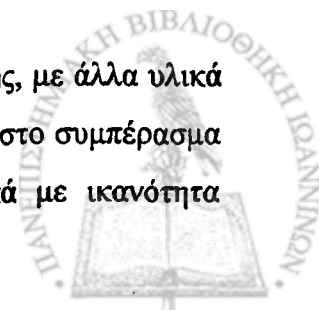
Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτέλεσε αφενός η σύνθεση οξειδίων με κύριο στοιχείο το Mn με αυξημένη ειδική επιφάνεια και μεσοπορώδες, αφετέρου η καταλυτική εφαρμογή και μελέτη αυτών των υλικών σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Σημειώνεται ότι το Mn αποτελεί εξαιρετικό χημικό στοιχείο για οξειδοαναγωγικές καταλυτικές αντιδράσεις

Παρασκευάστηκε μια σειρά υλικών με υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_3O(CH_3COO)_6(pyT)_3]ClO_4$, είτε ως έχει, είτε παρουσία των στοιχείων Mg, Al, Fe, La, La/Sr, La/Ce και La/Sr/Ce. Τα πρόδρομα υλικά μελετήθηκαν με τεχνικές θερμικής ανάλυσης (θερμική βαρυτομετρία-TG, διαφορική μεταβολή βάρους -DTG και θερμική ανάλυση DTA) ενώ τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με ποροσιμετρία N_2 στους 77K, πειράματα περίθλασης ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS). Η καταλυτική δραστηριότητα όλων των υλικών μελετήθηκε εκτενώς στην πλήρη καταλυτική οξείδωση του CH_4 και στην αλληλομετατροπή NO-CO, ενώ τέσσερα επιλεγμένα υλικά μελετήθηκαν αναλυτικά στην αντίδραση αναγωγής του NO από CH_4 παρουσία O_2 με τη βοήθεια πειραμάτων θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης NO και O_2 . Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν στα κεφάλαια 2 και 3 είναι τα εξής:

- Εφαρμόστηκε με επιτυχία μια νέα μέθοδος για την παρασκευή μεσοπορώδων υλικών του μαγγανίου που περιλαμβάνει την υδρόλυση του τριπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_3O(CH_3COO)_6(pyT)_3]ClO_4$. Η μέση διάμετρος των πόρων και η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται ανάλογα με τη σύσταση των υλικών και τη θερμική κατεργασία τους. Αντίστοιχα κυμαίνεται και το ποσοστό μικροπορώδους που περιέχεται στα υλικά και προσδιορίστηκε με τη μέθοδο α_s -plots.
- Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-X μετά από θέρμανση των υλικών στους 300 °C - 500 °C, έδειξαν μη κρυσταλλική δομή στα υλικά που διατηρούσαν υψηλές ειδικές επιφάνειες. Στα κρυσταλλικά υλικά το Mn σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (~300 °C) συμμετέχει στη δομή ως MnO_2 ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (~500 °C) ως Mn_2O_3 . Η παρουσία Mn^{3+} στους 500°C επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα φασματοσκοπίας XPS.



- Η πραγματοποίηση της υδρόλυσης του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$ ως έχει, οδηγεί σε μεσοπορώδη οξειδία του Mn με κρυσταλλική δομή MnO_2 και μικρή θερμική σταθερότητα, με αποτέλεσμα μετά από κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυτά να πυρροσυσσωματώνονται. Η παρουσία άλλων στοιχείων (Al, La, La/Sr, La/Ce και La/Sr/Ce) αυξάνει την ειδική επιφάνεια και βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα των υλικών. Το υλικό που παρασκευάστηκε παρουσία Al (Al-MnO_x) εμφάνισε ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια ($711 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Η θερμοκρασία υδρόλυσης δεν φάνηκε να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ειδικές επιφάνειες των αμιγών υλικών MnO_y αλλά επιτεύχθηκε σαφέστερα καθορισμένο πορώδες όταν η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε στους 50°C . Επίσης το pH του διαλύματος υδρόλυσης δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ειδικές επιφάνειες διότι πιθανά αυτορυθμίζεται από τη στοιχειομετρική παρουσία πυριδίνης και CH_3COOH τα οποία υπάρχουν ως υποκαταστάτες του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$.
- Η επιφανειακή σύσταση των υλικών όπως προσδιορίστηκε λεπτομερώς με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) απέδειξε την παρουσία Mn^{3+} αλλά και την παρουσία όλων των υπολοίπων στοιχείων σε ποσοστά χαμηλά με εξαίρεση το Fe και το Ce. Σε όλα τα υλικά προσδιορίστηκε περίσσεια επιφανειακού οξυγόνου.
- Όπως φάνηκε από τα πειράματα φασματοσκοπίας XPS η παρασκευαστική μέθοδος δεν οδηγεί σε μικτά οξειδία της αρχικής στοιχειομετρίας των διαλυμάτων αλλά η τελική σύσταση εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο στοιχείο.
- Στην αντίδραση οξείδωσης του CH_4 τα υλικά αποδείχτηκαν ιδιαίτερα δραστικά με δραστικότερο το υλικό La-MnO_x γεγονός που αποδόθηκε τόσο στην αυξημένη ειδική επιφάνειά του και στην αυξημένη επιφανειακή παρουσία του Mn. Φάνηκε επίδραση της παρουσίας του Mn στην επιφάνεια των υλικών και της οξειδωτικής καταλυτικής δραστηρότητας αυτών.
- Σύγκριση της δραστηρότητας των υλικών της παρούσας διατριβής, με άλλα υλικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως πολύ δραστικά, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα υλικά της παρούσας μελέτης είναι ιδιαίτερα δραστικά με ικανότητα



ενεργοποίησης του CH_4 σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίστοιχα οι ρυθμοί μετατροπής του CH_4 είναι εξαιρετικά ικανοποιητικοί ενώ οι θερμοκρασίες για 50% μετατροπή ιδιαίτερα χαμηλές.

- Στην αντίδραση αλληλομετατροπής $\text{NO} + \text{CO}$, παρατηρήθηκε δραστηριότητα σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασία δωματίου). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ προχωρεί μέσω της πορείας $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η αντίδραση προχωρεί μέσω της πορείας $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$. Η αλλαγή του μηχανισμού εμφανίζεται σε κοινή θερμοκρασιακή περιοχή για όλα τα υλικά.
- Στην αντίδραση αναγωγής του NO από CH_4 παρουσία περίσσειας O_2 , τα υλικά αποδείχτηκαν δραστικά στη θερμοκρασιακή περιοχή των καυσαερίων πετρελαιοκινητήρων. Το μικτό υλικό La-Sr-Ce-MnO_x αποδείχτηκε ιδιαίτερα δραστικό, εκλεκτικό ως προς την παραγωγή N_2 και σταθερό παρουσία υγρασίας. Η εξαιρετική του καταλυτική δράση αποδόθηκε τόσο στην αλληλεπίδραση του με το NO όσο και στην συνεργιστική δράση μεταξύ των φάσεων Mn_2O_3 και CeO_2 .
- Συγκριτική εκτίμηση της δραστηριότητας του υλικού La-Sr-Ce-MnO_x με βιβλιογραφικά δεδομένα από δραστικά υλικά αλλά και υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με καταλύτη 1% κ.β. $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ απέδειξε την αρχική εκτίμηση της υψηλής δραστηριότητας.

Ενδιαφέροντα θέματα για περαιτέρω μελέτη που τέθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι κατά τη γνώμη μας τα εξής:

- Η λεπτομερής διερεύνηση του μηχανισμού υδρόλυσης του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$ τόσο ως έχει όσο και παρουσία άλλων στοιχείων.
- Η εφαρμογή της μεθόδου με σύμπλοκα ανάλογης δομής άλλων στοιχείων μετάπτωσης (Cr, Fe κλπ) για την παρασκευή μεσοπορωδών οξειδίων και η μελέτη της συνεργιστικής καταλυτικής δράσης αυτών.
- Η σταθεροποίηση τέτοιων πορωδών οξειδίων σε μονόλιθους και η μελέτη αυτών υπό πραγματικές καταλυτικές συνθήκες επεξεργασίας καυσαερίων από



πετρελαιοκινητήρες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση άκαυστων υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου (HC-SCR). Επίσης ανάλογη σταθεροποίηση τους σε φίλτρα σωματιδίων ως οξειδωτικοί παράγοντες της συγκρατούμενη τέφρας.

- ▣ Εξαιτίας της υψηλής οξειδωτικής δραστηότητάς τους θα ήταν ενδιαφέρουσα η μελέτη της δράσης αυτών των υλικών ως καταλύτες οξείδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) ή CO σε συνθήκες περιβάλλοντος για την αντιμετώπιση της ρύπανσης κλειστών χώρων.



The first part of the report deals with the general situation of the country. It is noted that the economy has been in a state of stagnation for some time. The government has taken various measures to stimulate growth, but these have not yet had the desired effect. The second part of the report discusses the social situation. It is noted that there is a high level of unemployment, particularly among the young. The government has introduced various social welfare measures to help the most vulnerable. The third part of the report discusses the political situation. It is noted that the government has a narrow majority in parliament. There is a strong opposition party, and the government's policies are being closely scrutinized. The fourth part of the report discusses the foreign relations of the country. It is noted that the country has a long and friendly relationship with the United Kingdom. The two countries have signed several agreements in recent years, and there is a strong desire for closer cooperation.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ - SUMMARY

The second part of the report deals with the economic situation. It is noted that the country has a high level of inflation, which has led to a significant increase in the cost of living. The government has introduced various measures to control inflation, but these have not yet had the desired effect. The third part of the report discusses the social situation. It is noted that there is a high level of unemployment, particularly among the young. The government has introduced various social welfare measures to help the most vulnerable. The fourth part of the report discusses the political situation. It is noted that the government has a narrow majority in parliament. There is a strong opposition party, and the government's policies are being closely scrutinized. The fifth part of the report discusses the foreign relations of the country. It is noted that the country has a long and friendly relationship with the United Kingdom. The two countries have signed several agreements in recent years, and there is a strong desire for closer cooperation.

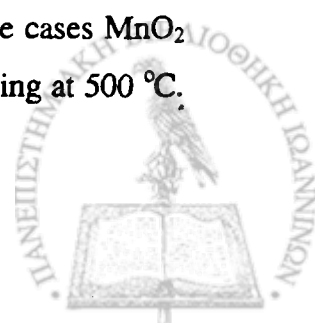


SUMMARY

The subject of investigation of the present study has been the synthesis and characterization of porous manganese based mixed oxides as well as their catalytic properties in heterogeneous reactions of environmental interest.

A group of mesoporous materials was prepared by hydrolysis of the trinuclear complex $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$, by adding dropwise deionized water or aqueous solutions of nitrate salts of the elements: Mg, Al, Fe, La, La/Sr, La/Ce and La/Sr/Ce. The precursors of the materials were studied by thermal analysis (Thermal gravimetry TG, Differential thermal analysis DTA, Differential thermal gravimetry DTG). After calcination at 300 400 and 500 °C the materials were tested by N_2 adsorption at 77K and powder X-rays diffraction. The same materials after heating at 500 °C were examined in catalytic tests and their surface composition was also investigated by X-rays photoelectron spectroscopy (XPS). The following three catalytic reactions were studied: I) CH_4 combustion in a mixture of 4.84% CH_4 , 9.68% O_2 in He with a GHSV=74000 h^{-1} , II) interconversion of 2% NO and 2% CO in a mixture in He with a GHSV=54000 h^{-1} and finally III) a lean de-NO_x reaction in the gas mixture $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{O}_2 = 0.67\%/0.2\%/5\%$ in He with a GHSV=20000 h^{-1} . The latter reaction was studied for four materials. In this reaction the influence of 4% H_2O in the gas mixture was also investigated. Experiments of NO and O_2 temperature programmed desorption were carried out in order to illuminate the factors controlling the activity of these catalysts. The main remarks of the whole study are summarized as following:

- A new method involving the hydrolysis of the $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$ complex for preparing mesoporous and/or microporous manganese based mixed oxides was applied successfully. The composition and the heating treatment influence the specific surface area and the mean pore size of the materials. Correspondingly, as determined by the a_s -plots, the percentage of microporosity varies.
- The XRD studies showed that after heating treatment at 300 °C – 500 °C, the majority of materials are amorphous with high surface area. In some cases MnO_2 was apparent after heating at 300°C while Mn_2O_3 is found after heating at 500 °C. The presence of Mn(III) at 500°C was proved of the XPS studies.



- The gradual dropwise hydrolysis of the complex $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pyr})_3]\text{ClO}_4$ by deionized water results in mesoporous manganese oxides with MnO_2 crystal structure and low thermal stability. The presence of nitrates salts of Al, La, La/Sr, La/Ce and/or La/Sr/Ce increases the specific surface area and improves the thermal stability of the materials. The material prepared in the presence of Al^{3+} ($\bar{\text{Al}}\text{-MnO}_x$) possessed a very high surface area $711 \text{ m}^2/\text{g}$.
- The hydrolysis temperature did not influence significantly the surface features of the materials but the best results obtained at $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Changes in the pH also did not influence significantly the surface features of the materials. As soon as the hydrolysis takes place the solution is buffered by the stoichiometric presence of pyridine and acetic acid that coexist as ligands in the complex coordination sphere. These compounds are readily formed with the addition of H_2O .
- The surface compositions of the materials, as investigated by XPS, proved the presence of Mn^{3+} but also the presence of the rest of the added elements in lower surface concentration. In all cases except those of the hydrolysis in the presence of iron and cerium nitrate salts where the surface was enriched. Also in all materials the surface was enriched in oxygen.
- All the materials proved very reactive for the catalytic combustion of CH_4 and best case was the La- MnO_x catalyst. This fact was attributed to the increased surface area and the surface presence of Mn(III) compared to the rest of the materials. A correlation of the surface presence of Mn(III) and catalytic activity was observed. For this same reaction a comparison between the present materials and catalysts reported in the literature showed that the materials are very active with CH_4 combustion in very low temperature (e.g. Temperature for the 50% of conversion is $366 \text{ }^\circ\text{C}$).
- For the reaction $\text{NO}+\text{CO}$, the conversion of the reactants appears even from room temperature. At low temperatures ($<280 \text{ }^\circ\text{C}$) the reaction proceeds through the route $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$. In higher temperatures the reaction proceeds through the route $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$. The shift of the reaction path occurs within the same temperature region for all the materials.
- For the NO reduction by CH_4 in the presence of excess O_2 , the materials proved active in the temperature region of the diesel engines exhaust gases. The mixed



oxide La-Sr-Ce-MnO_x in particular found very reactive and efficient to convert NO to N₂. This behaviour was even better when H₂O was added to the reaction mixture with selectivity towards N₂ up to 96%. This stability was proved even after 20h test on stream. This excellent catalytic behavior was attributed to the interaction of surface with NO and the possible synergistic effect among the crystal phases of Mn₂O₃ and CeO₂.

- The catalytic superiority of the La-Sr-Ce-MnO_x, especially in comparison with 1% wt. Rh-Al₂O₃ for the same reaction mixture using data from literature, provides further proof for the excellent catalytic activity of these solids.



[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]



oxide $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}_2$ in particular found very sensitive and efficient to reduce NO . This behaviour was even better when H_2O was added to the reaction mixture with selectivity more or less up to 50%. This stability was proved even after 200 h of operation. The excellent catalytic behaviour was attributed to interactions of surface with H_2O and the possible synergistic effect arising from crystalline phase of MnO_2 and CO_2 .

The catalytic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}_2$ specially in comparison with La_2O_3 and MnO_2 in the same conditions are being studied. Literature provides information to the catalytic and redox properties of these oxides.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



- Abe T., Tachibana Y., Uematsu T., Iwamoto I., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1617.
- Abe T., Taguchi A., Iwamoto M., *Chem. Mater.* 7 (1995) 1429.
- Agarwal S.K., Jang ., B.W.-L., Oukaci R., Riley A., Marcellin G., "Environmental Catalysis", Armor J.N. (Ed.), ACS Symposium S., Amer. Chem.Soc., Chapter 18, 1994, p.224.
- Akama H., Matsushita K., *Catal. Surveys Jpn.*, 3 (1999) 139.
- Alkhozov T.G., Gasssa-zadeh G.Z., Osmanov M., Sultanov Y., *Kinet. Katal.* 16 (1975) 1230.
- Αλμπάνης Τ. "Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος" Ιωάννινα 1994.
- Amiridis M., Zhang T., Farrauto R.J., *Appl. Catal. B. Environ.*, 10 (1996) 203.
- Ammoundsen B., D.J. Jones, J. Roziere, G.R. Burns, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2151.
- Ammoundsen B., D.J. Jones, J. Roziere, G.R. Burns, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2799.
- Androutsopoulos G.P., Salmas C.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 3769.
- Antonelli D.M., Ying J.Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1995) 2014.
- Antonelli D.M., Ying J.Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 426.
- Arai H., Yamada T., Eguchi K., Seiyama T., *Appl. Catal.*, 26 (1986) 265.
- Arakawa T., Tsuchi-ya S., and Sjiokawa J., *J. Catal.*, 74 (1982) 317.
- Armor J.N., *Catal. Today*, 38 (1997) 163.
- Armstrong A.R., Bruce P.G., *Nature* 382 (1996) 499.
- Armstrong A.R., Huang H., Jennings R.A., Bruce P.G., *J. Metr. Chem.* 8 (1998) 255.
- Arnone S., Busca G., List L., Millela F., Russo G., Turco M., "27th Symposium International on Combustion", The Combustion Institute, 1998.
- Aylor A.W., Lobree L.J., Reimer J.A., Bell A.T. *J. Catal.*, 170 (1997) 390.
- Bach S., Henry M., Baffier N., Livage J., *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 325.
- Bach S., Pereira-Ramos J.P., Baffier N., Messina R., *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 883.
- Baker J., *Eur. Chem. News*, 57 (1991) 16.
- Βασιλικώτης Γ.Σ. "Χημεία Περιβάλλοντος" University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1989.
- Barboux P., Tarascon J.M., Shokoohi F.K., *J. Solid State Chem.*, 94 (1991) 185.
- Barton J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 55 (1990) 1935.
- Bauerle G.L., Thomas N.T., Nobe K., "Air Pollution Control by Catalysis", Tech.Rep.Univ.of California at Los Angeles, 1971.
- Beck J.C. US Patent 5,057,296 (1991).
- Beck J.C., Vartuli, J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., C.T-W. Chu, Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 10834.
- Belessi V.C., Costas C.N, Bakas T.V., Anastasiadou T., Efstathiou A.M., Pomonis P.J., *Catal. Today*, 59 (2000) 347.
- Bethke K.A., Alt D., Kung M.C., *Catal. Lett.*, 25 (1994) 37.
- Bethke K.A., Kung M.C., Yang B., Slah M., Alt D., Li C., Kung H.H., *Catal. Today* 26 (1995) 169.
- Biz S., Occelli M.L., *Catal. Rev.*, 40 (1998) 329.
- Boraskov G.K., in "Catalysis; Science and Technology", Vol.3, Anderson J.R., Boudart M., (eds.), p.39, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- Bosch H., Jannsen F., *Catal. Today*, 2 (1988) 369.
- Botkovitz P., Deniard P., Tournoux M., Brec R., *J. Power Sources* 43-44 (1993) 657.
- Boullay P., Hervieu M., Raveau B., *J. Solid State Chem.* 132 (1997) 239.
- Briggs D., Seah M.P. (Eds), "Practical surface analysis, 2nd edition. Volume 1, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy", John Wiley & Sons Ltd, 1990, ISBN 0-471-95340-7.
- Briot P., *Appl. Catal.*, 59 (1990) 141.



- Briot P., Primet M., *Appl. Catal.*, 68 (1991) 301.
- Buciuman F.C., Patcas F., Hahn T., *Chem. Eng. Proces.* 38 (1999) 563.
- Burch R., Cruise N., Gleeson D., Tsang S.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996) 951.
- Burch R., Watling T.C., *Catal. Lett.* 43 (1997) 19.
- Campelo J.M., Marinas J.M., Mendioroz S., Pajares J.A., *J. Catal.* 101 (1986) 484.
- Cao H., Suib S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 5334.
- Caps V., Tsang S.C., *Catal. Today* 61 (2000) 19.
- Carvalho W.A., Varaldo P.B., Wallau M., Schuchardt U., *Zeolites*, 18 (1997) 408.
- Casci J.L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 329.
- Chan K.S., Ma J., Jaenicke S., Chuah G.K., Lee J.Y., *Appl. Catal. A: Gener.*, 107 (1994) 201.
- Chang Y-F., McCarty J.G., *Catal. Today*, 30 (1996) 165.
- Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 195.
- Chen J., Lin J-C., Purohit V., Cutlip M.B., Suib S.L., *Catal. Today*, 33 (1997) 205.
- Cheng C-F., He H., Zhou W., Klinowski J., *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 390.
- Ching S., Petrovay D.J., Jorgensen M.L., Suib S.L., *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 883.(α)
- Ching S., Roark J.L., Duan N., Suib S.L., *Chem. Mater.*, 9 (1997) 750.(β)
- Chiron M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 1.
- Choi S., Wang Y., Nie Z., Liu J., Pedem C.H.F., *Catal. Today*, 55 (2000) 117.
- Choudary B.M., Kantam M.L., Bharathi B., Srekanth P., Figueras F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 159 (2000) 417.
- Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Minelli G., Pettiti I., Porta P., Russo G., Turco M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 24 (2000) 243.
- Ciambelli P., Porta P., Tikhov S.F., Sadykov V.A., Isupova L.A., Lisi L., *Catal. Today*, 47 (1999) 199.
- Ciesla U., Demuth D., Leon R., Petroff P., Stucky G.D., Unger K., Schüth F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1387.
- Ciesla U., Schacht S., Stucky G.D., Unger K., Schüth F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 541.
- Ciesla U., Schüth F., *Micropor Mesopor. Mater.*, 27 (1999) 131.
- Corma A., Martinez A., Martinez-Soria V., *J. Catal.*, 169 (1997) 480.
- Corma A., Martinez A., Martinez-Soria V., Monton J.B., *J. Catal.*, 153 (1995) 25.
- Corma A., Navarro M.T., Perez Pariente J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.
- Cowan A.D., Dämpelmann R., Cant N.W. *J. Catal.* 151 (1995) 356.
- Costa C.N., Stathopoulos V.N., Belessi V.C., Efstathiou A.M., *J. Catal.* 197(2) (2001) 350.
- Cunningham W.P., Saigo B.W. (eds.), "Environmental Science: a global concern", 5th Ed., McGraw-Hill, 1999 ISBN 0-07-115681-X.
- David W.I.F., Thackeray M.M., Bruce P.G., *Goodenough Mater. Res. Bull.*, 19 (1984) 99.
- Das T.K., Chaudhari K., Nandan E., Chandwadkar A.J., Sudalai A., Ravindranathan T., Sivasanker S., *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 3631.
- DeGuzman R.N., Shen Y.-F., Neth E.J., Suib S.L., O'Young C.-L., Levine S., Newsam J.M., *Chem. Mater.* 6 (1994) 815.
- Dhandapani B., Oyama S.T., *Chem. Lett.* (1995) 413.
- Dietz W.A., *J. Gas Chromat.*, Feb. (1967) 68.
- Dlugokencky E.J., Steele L.P., Lang P.M., Masarie K.A., *J. Geophys. Res. Atmos.* 9 (1994) 17021.
- Do D.D. "Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics", Imperial College Press, 1998.
- Doi T., Myiake T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 1635.
- Echigoya E., Niiyama H., Ebitani A., *Nippon Kagaku Kaishi*, (1974) 222.



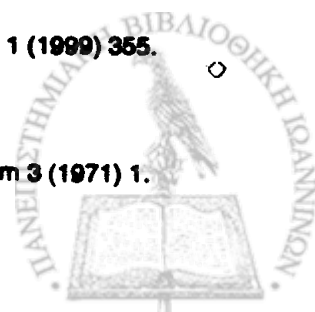
- Farrauto R.J., Bartholomew C.H. "Fundamentals of industrial catalytic processes", Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, 1997, ISBN 0 7514 0406 3.
- Ferrandon M., Camó J., Járás S., Björnbom E., Appl. Catal., A: Gener. 180 (1999) 141.
- Ferri D., Fomi L., Dekkers M.A.P., Nieuwenhuys B.E., Appl. Catal., B: Environ., 16 (1998) 339.
- Feng Q., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K., Chem. Mater. 7 (1995) 1722.
- Feng Q., Kanoh H., Ooi K., J. Mater. Chem., 9 (1999) 319.
- Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N., Chem. Commun. (1996) 1607.
- Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N., J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997) 110.
- Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N., J. Porous Mater. 5 (1998) 153.
- Fritz A., Pitchon V., Appl.Catal., B: Environ., 13 (1997) 1.
- Furukawa H., Harada T., Teraoka Y., Kagawa S., 68th Meeting of Catal.Soc.Jpn. (A), 1991, p.4H215.
- Galasso F.S. 1969 "Structure properties and preparation of perovskite type compounds" Pergamon Press, Oxford, 1969.
- Gallagher P.K., Johnson D.W.Jr., Remeika J.P., Schrey F., Trimble L.E., Vogel E.M., Voorhoeve R.J.H, Mat. Res. Bull., 10 (1975) 529.
- Gallagher P.K., Johnson D.W.Jr., Schrey F., Mater. Res.Bull., 9 (1974) 1345.
- Gallardo-Amores J-M., Armarolli T., Ramis G., Finocchio E., Busca G., Appl. Catal. B: Environ., 22 (1999) 249.
- Gaillard F., Surface Interface Analysis, 26 (1998) 367.
- Gandhi H.S., Shelef M., J. Catal., 24 (1972) 241.
- Garetto T.F., Apestegua C.R., Catal. Today, 62 (2000) 189.
- Giacomuzzi R.A.M., Portinari M., Rosseti I., Fomi L., Stud. Surf. Sci. Catal. 130A (2000) 197.
- Giovanoli R., Stahli E., Feltknecht W., Helv. Chim. Acta 53 (1970) 209.(α)
- Giovanoli R., Stahli E., Feltknecht W., Helv. Chim. Acta 53 (1970) 453.(β)
- Giraldo O., Brock S.L., Marquez M., Suib S.L., Hillhouse H., Tsapatsis M. Nature 405 (2000) 38.
- Gregg S.J., Sing K.S.W., "Adsorption, surface area and porosity", 2nd ed., Academic Press, London, 1982.
- Guilhaume N., Primet M., J. Catal., 165 (1997) 197.
- Hamada H., Catal. Today, 22 (1994) 21.
- Hamada H., Kintaichi Y., Tabata M., Sasaki M., Ito T., Chem. Lett., (1991) 2179.(α)
- Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T., Tabata M., Appl. Catal., 75 (1991) L1.(β)
- Held W., Koenig T., Richter T., Puppe L., SAE paper 900496 (1990).
- Hicks R.F., J.Catal., 122 (1990) 280.(α)
- Hicks R.F., J.Catal., 122 (1990) 285.(β)
- Hosoe H., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., Chem. Lett. (1991) 1859.
- Hudson M.J., Knowles J.A., J. Mater. Chem., 6 (1996) 89.
- Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., P., Gler T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schüth F., Stucky G.D., Nature 368 (1994) 317.
- Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D., Chem. Mater., 8 (1996) 1147.
- Imamura S., Shono M., Okamoto N., Hamada A., Ishida S., Appl. Catal. A: Gener. 142 (1996) 279.
- Inaba M., Kintaichi Y., Hamada H., Proc. 1st Int. Cong. On Environ. Catal. Pisa, 1995 p.327.
- Inui T., Kojo S., Shibata M., Yoshida T., Iwamoto S., Stud. Surf. Sci. Catal., 69 (1991) 355.
- Izupova L.A., Alidina G.A., Snegurenko O.I., Sadykov V.A., Tsybulys S.V., Appl. Catal. B: Environ. 21 (1999) 171.



- Iwamoto M., *Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide*, Tokyo, Japan, 1990, p.17.
- Iwamoto M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 23.
- Jentys A., Pham N.H., Vinek H., Englisch M., Lercher J.A., *Micropor. Mater.* 6 (1996) 13.
- Jentys A., Pham N.H., Vinek H., Englisch M., Lercher J.A., *Catal. Today* 39 (1998) 311.
- Jones D.J., Jimenez- Jimenez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P., Olivera-Pastor P., Rodriguez-Castellon E., Roziere J., *Chem. Commun.*, (1997) 431.
- Kapteijn F., Langeveld D-v.A., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J-M., Wachs I.E., *J. Catal.*, 150 (1994) 94.
- Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J.A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 3 (1994) 173.
- Kragten J., "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solutions", Ellis and Horwood J.Wiley, New York-London, 1978.
- Keary C. Moffat J.B. *J.Coll. Interf. Sci.* 8 (1992) 154.
- Khushalani D., Ozin G.A., Kuperman A., *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1491.
- Kijlstra W.S., Daamen J.C.M.L., Graaf J.M.V.D., Linden B.V.D., Poels E.K., Bliet A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1996) 337.
- Kijlstra W.S., Brands D.S., Poels E.K., Bliet A., *J. Catal.*, 171 (1997) 208. (α)
- Kijlstra W.S., Brands D.S., Smit H.I, Poels E.K., Bliet A., *J. Catal.*, 171 (1997) 219. (β)
- Kirk Orthmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, Plenum Press, New York 1991, Vol.15, pp. 1044-1045.
- Klimisch R.L., Barnes G.J., *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 543.
- Knowles J.A., Hudson M.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2083.
- Knözinger H., *Science*, 287 (2000) 1407.
- Kobylnski T.P., Taylor B.W., *J. Catal.* 31 (1973) 450.
- Koner S., Chaudhari K., Das T.K., Sivasanker S., 150 (1999) 295.
- Koyano K.A., Tatsumi T. *Chem.Comm.* (1996) 145.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli, J.C., Beck J.S., *Nature*, 359 (1992) 710.
- Krylov O.V., "Catalysis by non Metals", Academic Press, N. York, 1970.
- Kung H.H., "Transition Metal Oxides, Surface Chemistry and Catalysis, Elsevier, New York, 1989, p.110.
- Kung M.C., Kung H.H., *Catal. Rev. Sci.Eng.* 27 (1985) 425.
- Kung M.C., Park P.W., Kim D-W., Kung H.H., *J. Catal.*, 181 (1999) 1.
- Kursina I.A., Kurina L.N., Galanov A.I., Galanov S.I., *Catal. Today*, 42 (1998) 263.
- Λάντραβος Α., *Διδακτορική Διατριβή*, 1992, Ιωάννινα.
- Lecloux A., Pirard J.P., *J. Coll. Interf. Sci.* 70 (1979) 265.
- Lee J.H., Trimm D.L., *Fuel Processing Technology*, 42 (1995) 339.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- Li Y., Battavio P.J., Armor J.N., *J. Catal.*, 142 (1993) 561.
- Li Y., Armor J.N., *J. Catal.*, 145 (1994) 1.
- Lin J-C., Chen J., Suib S.L., Cutlip M.B., Freihaut J.D., *J.Catal.*, 161 (1996) 659.
- Lindstedt A., Strömberg D., Abul Milh M., *Appl. Catal. A : Gener.*, 116 (1994) 109.
- Liu S.X., He H., Luan Z., Klinowski J., *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2011.
- London J.W., Bell A.T., *J. Catal.* 31 (1973) 32.(α)
- London J.W., Bell A.T., *J. Catal.* 31 (1973) 96.(β)
- Longo J.M.P., Raccach P.M., Goodenough J.B., *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969) 191.



- Luo T., Suib S., Chem. Commun., (1997) 1031 (α).
- Luo T., Suib S., J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 10403 (β).
- Luo J., Zhang Q., Huang A., Suib S.L., Microp Mesopor. Mater. 35-36 (2000) 209.
- Luzzati V., "Biological Membranes" Chapman D. (ed), Academic Press, San Diego, CA, 1988, p.71
- Ma J., Zhu Y., Wei J., Cai X., Xie Y., Stud. Surf. Sci. Catal. 130A (2000) 617.
- Marcelin G., Vogel R.F., Swift H.E., J. Catal. 83 (1983) 42.
- Mars P., Van Krevelen D.W., Chem.Eng.Sci., 3 Spec. Suppl., (1954) 41.
- Marti P.E., Baiker A., Catal. Lett., 26 (1994) 71 (α).
- Marti P.E., Maciejewski M., Baiker A., Appl. Catal. B: Environ., 4 (1994) 225 (β).
- Masquelier C., Tabuchi M., Ado K., Kanno R., Kobayashi Y., Maki Y., Nakamura O., Goodenough J.B., J. Solid State Chem., 123 (1996) 255.
- McCarty J.G., Wise H., Catal. Today, 8 (1990) 231.
- Menzeo J.C., Inkari S., Bertin T., Barbier J., Davias-Bainier N., Noirot R., Seguelong T., Appl. Catal. B: Environ., 15 (1998) L1.
- Miao S., Youquan Deng Y., Appl. Catal. B: Environ., 31 (2001) L1.
- Milich L., Global Environ. Change, 9 (1999) 179.
- Misono M., CATTECH, June (1998) 53.
- Miyoshi N., Matsumoto S., Kato K., Tanaka T., Harada J., Takahashi N., Yokota K., Suglura M., Kasahara K., SAE paper 950809 (1995).
- Mizuno N., Tanaka M., Misono M., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88 (1992) 91.
- Monnier A., Schöth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R.S., Stucky G.D., Krishnamurti M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M. Chmelka B.F., Science 261 (1993) 1299.
- Morooca Y., Ozaki A., J. Catal., 5 (1966) 116.
- Morooca Y., Moricawa Y., Ozaki A., J. Catal., 7 (1967) 23.
- Morales J., Navas J.J., Tirado J.L. Solid State Ionics 44 (1990) 125.
- Morey M. Davidson A., Eckert H., Stucky, G.D. personal communication
- Μπρέτση Β., Διδακτορική Διατριβή, 2000, Ιωάννινα.
- Müller C.A., Maciejewski M., Koepfel R.A., Baiker A., J. Catal. 166 (1997) 36.
- Murley L.(ed.), "NSCA 1998 Pollution Handbook", National Society for Clean Air and Environmental Protection, 1998, ISBN 0 903474 41 7.
- Nakajima F., Catal. Today, 10 (1991) 1.
- Nishimura T., Umetsu Y., J. Mining Mater. Proc. Inst. Jpn., 108 (1992) 373.
- Nitadori T., Ichiki T., Misono M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 (1988) 621.
- Nitadori T., Kurihara S., Misono M., J. Catal., 98 (1986) 221.
- Nojiri N., Sakai Y., Watanabe Y., Catal. Rev. -Sci. Eng., 31 (1995) 145.
- Oberhagemann U., Jeschke M., Papp H., Micropor. Mesopor. Mater., 33 (1999) 165.
- Öcal M., Oukaci R., Marcelin G., and Agarwal S.K., Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 2930. Oh S.H., Eickel C.C., J.Catal., 112 (1988) 543.
- Ocellli M.L., Biz S., U.S. Patent Pending, 1997.
- Oh S.H., Eickel C.C., J. Catal., 112 (1988) 543.
- Ohzuku T., Fukuda H., Hirai T., Chem. Express., (1987) 543.
- Oliva C., Fomi L., Pasqualin P., D'Ambrosio A., Vishniakov A., Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 355.
- Otto K., Shelef M., J. Catal., 14 (1969) 226.
- Otto K., Shelef M., J. Catal., 18 (1970) 104.
- Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P. J.Solid State Chem 3 (1971) 1.



- Park D.H., C-F. Cheng, He H., Klinowski J., *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 159.
- Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *Catal. Today*, 46 (1998) 233.
- Paulsen J.M., Dahn J.R., *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3065.
- Pelrine B.P., Schmidt K.D., Vartueui J.C., US Patent 5105051 (1992).
- Pecchi G., Reyes P., Concha I., Fierro J. L.G., *J. Catal.* 179 (1998) 309.
- Petrakis D., Pomonis P.J., Sdoukos A.T., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 85 (1989) 3173,
- Petrakis D., Pomonis P.J., Sdoukos A.T., *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 87 (1991) 1439,
- Petrakis D., Hudson M. J., Sdoukos A.T., Pomonis P.J., T.B. Bakas, *J. Mater. Chem.* 5(11) (1995) 1975.
- Rahiala H., Beurroies I., Eklund T., Hakala K., Gougeon R., Trens P., Rosenholm J.B., *J. Catal* 188(1) (1999) 14.
- Raidtke F., Koepfel R.A., Baiker A., *Appl. Catal. A: Gener.*, 107 (1994) L125.
- Raidtke F., Koepfel R.A., Baiker A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 427.
- Rao C.N.R., Raveau B., "Transition metal oxides", Wiley-VCH, 1998.
- Reddy J.S., Dicko A., Sayari A. "Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures" Occelli M., Kessler H. (eds), Marcel Dekker, New York, 1997.
- Reddy K.M., Moudrakovski I., Sayari A., *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1059.
- Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dahn J.R. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3396.
- Rodhe H., *Science*, 248 (1990) 1217.
- Rodriguez-Reinoso F., Roquerol J., Sing K.S.W., Unger K.K. (eds), *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- Roquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K.S.W., Unger K.K. (eds), *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- Rossouw M.H., Liles D.C., Thackeray M.M. *J. Solid State Chem.* 104 (1993) 464.
- Ryoo R., Ko C.H., Kim J.M., Howe R., *Catal. Lett.*, 37 (1996) 29.
- Rziha T., Gies H., Rius J. *Eur. J. Mineral.* 8 (1996) 675.
- Saracco G., Geobaldo F., Baldi G., *Appl. Catal. B: Environ.*, 20 (1999) 277.
- Sarbak Z., Andersson S.L.T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130D (2000) 3777.
- Sato S., Hirabayashi H., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., *Catal. Lett.*, 12 (1991) 193.
- Sayari A., Danumah C., Moudrakovski I., *Chem. Mater.*, 7 (1995) 813. (α)
- Sayari A., Moudrakovski I., Danumah C., Ratcliffe C., Ripmeester J.A., Preston, K.F., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16373. (β)
- Sayari A., Moudrakovski I., "Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures" Occelli M., Kessler H. (eds), Marcel Dekker, New York, 1997.
- ΣΕΑΑ-Σύνδεσμος Εισαγωγέων Αντιπροσώπων Αυτοκινήτων (Λ. Κηφισίας 294, 15232 Χαλάνδρι, Αθήνα, τηλ. 6891400), "Αυτοκίνητο και Περιβάλλον, 21^{ος} Αιώνας", Ένθετο στην εφημερίδα ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ, 1999.
- Seyama T., Yamazoe N., and Eguchi K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 19.
- Sekizawa K., Widjaja H., Maeda S., Ozawa Y., Eguchi K., *Catal. Today* 59 (2000) 69.
- Σδούκος Α.Θ., Πομώνης Φ.Ι., "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία" Ιωάννινα, 1985.
- Shen Y.F., Suib S.L., O'Young C.L., *J. Catal.*, 161 (1996) 115.
- Shen S.-T., Weng H.-S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 2654.
- Shen Y.F., Zenger R.P., Suib S.L., McCurdy L., Potter D.I., O'Young C.L., *Science*, 260 (1993) 511.
- Shelef M., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- Shelef M. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 209.
- Shelef M., *J. Catal.*, 15 (1969) 289.



- Shelef M., Kummer J.T., Chem. Eng. Prog., Symp. Ser., 67 (1972) 115.
- Shelef M., Otto K., J.Catal., 10 (1968) 408. (α)
- Shelef M., Otto K., Gandhi H.S., J. Catal., 12 (1968) 361. (β)
- Shoup R.D. US Patent 3 678 144 (1972).
- Shoup R.D. in "Colloid and Interface Science" Academic Press 1978.
- Shoup R.D. in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics" Makenzie J.D., Ulrich R.D. (eds.), J.Wiley 1989.
- Shin S., Hatakeyama Y., Ogawa K., Shimomura K., Mater. Res. Bull., 14 (1979) 133.
- Simpson S., Scientific American 282(2) 2000 12.
- Σκαρίμπας Σ., Διδακτορική Διατριβή, 1992, Ιωάννινα.
- Σκορδύλης Κ.Σ., Διδακτορική Διατριβή, 1994, Ιωάννινα.
- Sokolovskii V.D., Catal. Rev. -Sc. Eng., 32(1&2) (1990) 1.
- Song K-S., Cui H.X., Kim S.D., Kang S-K., Catal. Today, 47 (1999) 155.
- Sorenson S.C., Wronkiewicz J.A., Sis L.B., Wirtz G.P., Ceram. Bull., 53 (1974) 446.
- Spassova I., Khristova M., Panayotov D., Mehandjiev D., J. Catal., 185 (1999) 43.
- Spassova I., Khristova M., Nyagolova N., Mehandjiev D., Stud. Surf. Sci. Catal., 130B (2000) 1313. (α)
- Spassova I., Mehandjiev D., Reac. Kinet. Catal. Lett., 69(2) (2000) 231. (β)
- Stathopoulos V.N., Costa C.N., Pomonis P.J., Efsthathiou A.M., Topics in Catalysis, (2001) In press.
- Stegenga S., Dekker N., Blijsterbosch J., Kapteijn F., Moulijn J., Belot G., Roche R., Stud. Surf. Sci. Catal., 71 (1991) 353.
- Stein K.C., Ind. Eng. Chem., 52 (1960) 671.
- Stobbe E.R., De Boer B.A., Geus J.W., Catal. Today, 47 (1999) 161.
- Strobel P., Durr J., Tullire M.-H., J.-C. Charenton, J. Mater. Chem., 3 (1993) 453.(α)
- Strobel P., Charenton J.-C., Lenglet M., Rev. Chim. Miner. 24 (1987) 199.
- Strobel P., Mouget C., Mater. Res. Bull., 28 (1993) 93.(β)
- Strohmeler B., J. Phys. Chem., 88 (1984) 4922.
- Stucky G.D., Huo Q., Firouzi A., Chmelka B.F., Schacht S., Voigt-Martin I.G., Schöth F., Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 69.
- Tabata T., Kokitsu M., Okada O., Catal. Today, 22 (1994) 147.
- Takada T., Hayakawa H., Akiba E., J. Solid State Chem., 115 (1995) 420.
- Takada T., Hayakawa H., Kumagai T., Akiba E., J. Solid State Chem., 121 (1996) 79.
- Takami A., Takemoto T., Iwakuni H., Saito F., Komatsu K., SAE paper 950746 (1995).
- Tanev P.T., Chibwe M., Pinnavaia T.J., Nature, 368 (1994) 321.
- Taylor K.C., Catal. Rev.- Sci. Eng., 35(4) (1993) 457.
- Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., Nygren M., J. Mater. Chem., 6(1) (1996) 97.
- Teraoka Y., Harada T., Iwasaki T., Ikeda T., Kagawa S., Chem. Lett. (1993) 773.
- Thiemens M.H., Troglor W.C., Science, 251 (1991) 932.
- Tian Z-R., Tong W., Wang J-Y., Duan N-G., Krishnan V.V., Suib S. Science 276 (1997) 926.
- Tolentino E-N., Tian Z-R., Zhou H., Xia G., Suib S.L., Chem. Mater., 11 (1999) 1733.
- Tong On D., Joshi P.N., Kaliaguine S., J.Phys.Chem., 100 (1996) 6743. .
- Torikai T., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., Catal. Lett., 9 (1991) 91.
- Trens P., Feliu A.M., Dejoz A. Gougeon R.D., Hudson M.J., Harris R.K., Stud. Surf. Sci. Catal. 128 (2000) 279.
- Τρικαλιτης Π. Διδακτορική Διατριβή, 1997, Ιωάννινα.
- Trimm D.L., Appl. Catal., 7 (1983) 249.



- Τσιλιγκίρογλου-Φαχαντίδου Α., "Υγιεινή", University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1991.
- Tuel A., Gontier S., Teissier R., J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1996) 651.
- Turner S., Buseck P.R. Science 304 (1983) 143
- Turner S., Buseck P.R. Science 212 (1981) 1024
- Ulagappan N., Neeraj Battaram Raju V.N., Rao C.N.R., J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1996) 2243.
- Ulagappan N., Rao C.N.R., Chem. Commun., (1996) 1685.
- Unger K.K., Roquerol J., Sing K.S.W., Kral H. (eds), Characterization of Porous Solids, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- Vartuli J.C., Kresge C.T., Roth W.J., McCullen S.B., Beck J.B., Schmitt K.D., Leonowicz M.E., Lutner J.D., Sheppard E.W, in "Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods", Moser W.R. (ed.) ISBN: 0-12-508460-9, Academic Press, 1996.
- Vartulli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., 6 (1994) 2317.
- Vileno E., Ma Y., Zhou H., Suib S.L., Micropor Mesopor. Mater., 20 (1998) 3.
- Vincent J.B., Chang H.R., Folting K., Huffman J.C., Christou G., Hedrikson D.N., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5703.
- Voorhoeve R.J.H, Johnson D.W., Remeica J.P., Gallagher P.K., Science, 195 (1977) 4281.
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., Johnson D.W.Jr, Science, 180 (1973) 62.
- Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., Ann. N.Y. Acad.Sci., 272 (1976) 3.
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., Trimble L.E., Mat. Res. Bull., 9 (1974) 1393.
- Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., "The catalytic chemistry of nitrogen oxides" Klimisch R.L. Larson J.G. (Eds.), Plenum Press, New York 1975 (α).
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., Trimble L.E., Cooper A.S., Disalvo F.J., Gallagher P.K., J. Solid State Chem., 14 (1975) 395 (β).
- Wadsley A.D. Am. Mineral. 35 (1950) 485.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis I.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E. (Ed.) "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin Elmer Corporation Minnesota, 1979.
- Wang X., Xie Y-C., Reac. Kinet. Catal. Lett., 70(1) (2000) 43.(α)
- Wang X., Xie Y-C., Reac. Kinet. Catal. Lett., 71(1) (2000) 3.(β)
- Wang X., Xie Y-C., Reac. Kinet. Catal. Lett., 71(1) (2000) 121.(γ)
- Wang X., Xie Y-C., Reac. Kinet. Catal. Lett., 71(2) (2000) 263.(δ)
- Weisz P.B., J. Catal. 10 (1968) 407.
- Witzemann E.J., J. Am. Chem. Soc., 37 (1915) 1079.
- Wong S-T, Lee J-F., Cheng S., Mou C-Y., Appl. Catal. A: Gener., 198 (2000) 115.
- Wu Y., Yu T., Dou B-S., Wang C-X., Xie X-F., Yu Z-L., Fan S-R., Fan Z-R., Wang L-C., J. Catal., 120 (1989) 88.
- Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., and Noda M., Solid State Ionics, 241 (1987) 22.
- Yamashita T., Vannice M.A., J. Catal., 161 (1996) 254 (α).
- Yamashita T., Vannice M.A., J. Catal., 163 (1996) 158 (β).
- Yamashita T., Vannice M.A., Appl. Catal. B: Environ., 13 (1997) 141.
- Yezerets A., Zheng Y., Park P.W., Kung M.C., Kung H.H., Stud. Surf. Sci. Catal., 130A (2000) 629.
- Yokohama C., Yasuda H., Misono M., Shokubai, 35 (1993) 132.
- Yokohama C., Misono M., J. Catal., 150 (1994) 9.
- Yokoi Y., Uchida H., Catal. Today, 42 (1998) 167.
- Yoldas B.E., Amer. Ceram. Soc. Bull., 54 (1975) 286 (α).
- Yoldas B.E., J. Mater. Sci., 10 (1975) 1856 (β).



- Yoldas B.E., Amer. Ceram. Soc. Bull., 59 (1980) 479.
- Zaki M.I., Hasan M.A., Pasupulety L., Kumar K., New J. Chem. (1998) 875.
- Zarlaha A.D., Koutsoukos P.G., Skordilis C.S., Pomonis P.J., J. Coll. Interf. Sci. 202 (1998) 301.
- Zeldovich Y.B., Acta Physicochem. USSR, 21 (1946) 577.
- Zeller C., Phys. Rev 81 (1951) 440.(a)
- Zeller C., 82 (1951) 403.(β)
- Zeller C., 83 (1951) 299.(γ)
- Zeller C., 85 (1952) 324.
- Zhao D., Goldfarb D., J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1995) 875.
- Zhao Z., Yang X., Wu Y., Appl. Catal. B: Environ., 8 (1996) 281.
- Zhang X., Walters A.B., Vannice A.M. J. Catal., 155 (1995) 290.
- Zlotek M., Nowak I., Zeolites, 18 (1997) 356.
- Zwinkels M.F.M., Järås S.G., Menon P.G., Griffin T.A., Catal.Rev.-Sci.Eng., 35(3) (1993) 319.

