

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

A

122

Διδακτορική Διατριβή

ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΣΙΔΗΡΟ

ΜΠΕΛΕΣΗ Κ. ΒΑΣΙΛΙΚΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2000



*Αφιερώνεται στους γονείς μου
και στη μνήμη της Ελένης Βασταρούχα*



*Αφιερώνεται στους γονείς μου
και στη μνήμη της Ελένης Βασταρούχα*



Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε από τον Οκτώβριο του 1995 έως τον Φεβρουάριο του 2000 στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Φ.Ι. Πομόνη, που υπέδειξε το θέμα της διατριβής, τόσο για την ουσιαστική βοήθεια την οποία μου παρείχε από επιστημονικής άποψης, αλλά επίσης και για το άριστο κλίμα συνεργασίας κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ, επίσης, τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής Επίκουρο Καθηγητή Θ. Μπάκα και Καθηγητή Μ. Κοσμά για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και υποδείξεις τους.

Θα ήθελα μεταξύ άλλων να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Α. Ευσταθίου για τη δίμηνη φιλοξενία του στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης στο Πανεπιστήμιο της Κύπρου, καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, για τις ουσιαστικές συζητήσεις που είχα μαζί τους.

Στους μεταπτυχιακούς ερευνητές κα Μ.-Ε. Μπέλεση και κ. Β. Σταθόπουλο θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου για τις παρατηρήσεις και τη συνεχή ηθική τους συμπαράσταση.

Τέλος, νοιώθω την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την κ. Σ. Βαμβέτσου και τον κ. Σ. Κατσανούλη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν, όταν πραγματικά την είχα ανάγκη.



2.1.1	Παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$	61
2.1.2	Παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	62
2.2	Χαρακτηρισμός των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)	64
2.2.1	Αποτελέσματα – Συζήτηση από τη μελέτη της δομής των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)	65
2.2.2	Αποτελέσματα – Συζήτηση από τη μελέτη της δομής των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)	67
2.3	Μελέτη με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe	71
2.3.1	Αποτελέσματα – Συζήτηση για τη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με βάση τα φάσματα Mössbauer ^{57}Fe	77
2.3.2	Αποτελέσματα – Συζήτηση για τη σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με βάση τα φάσματα Mössbauer ^{57}Fe	81
2.4	Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O_2 , NO , CO_2	91
2.4.1	Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου σε υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	95
2.4.2	Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μονοξειδίου του αζώτου σε υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	104
2.4.3	Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO , CO_2 και αλληλεπίδρασης αυτών στα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.	111
2.4.4	Ταλαντωτική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPD- O_2	122

Κεφάλαιο 3: Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας

3.1	Καταλυτική καύση CH_4	128
3.1.1	Πειραματικό μέρος	128
3.1.2	Αποτελέσματα – Συζήτηση για την καταλυτική δραστηριότητα της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$	130
3.1.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση για την καταλυτική δραστηριότητα της	



περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	134
3.1.4 Κινητική μελέτη της αντίδρασης καύσης του CH_4 από περοβσκιτικά υλικά	151
3.2 Αναγωγή του NO από CO στους περοβσκίτες των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	179
• 3.2.1 Πειραματικό μέρος	180
3.2.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$	181
3.2.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$	189
3.2.4 Επίδραση της συνέργειας των κρυσταλλικών φάσεων στην προώθηση της καταλυτικής δραστηριότητας	211
3.2.5 Σύγκριση της δραστηριότητας των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, για την αντίδραση $\text{NO}+\text{CO}$ με άλλα περοβσκιτικά υλικά	217
Γενικά συμπεράσματα – Προοπτικές	222
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	228



121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

1.1.1. The first part of the document is devoted to the study of the

1.1.2. The second part of the document is devoted to the study of the

1.1.3. The third part of the document is devoted to the study of the

1.1.4. The fourth part of the document is devoted to the study of the

1.1.5. The fifth part of the document is devoted to the study of the

1.1.6. The sixth part of the document is devoted to the study of the

1.1.7. The seventh part of the document is devoted to the study of the

1.1.8. The eighth part of the document is devoted to the study of the

1.1.9. The ninth part of the document is devoted to the study of the

1.1.10. The tenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.11. The eleventh part of the document is devoted to the study of the

1.1.12. The twelfth part of the document is devoted to the study of the

1.1.13. The thirteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.14. The fourteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.15. The fifteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.16. The sixteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.17. The seventeenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.18. The eighteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.19. The nineteenth part of the document is devoted to the study of the

1.1.20. The twentieth part of the document is devoted to the study of the

1.1.21. The twenty-first part of the document is devoted to the study of the

1.1.22. The twenty-second part of the document is devoted to the study of the

1.1.23. The twenty-third part of the document is devoted to the study of the

1.1.24. The twenty-fourth part of the document is devoted to the study of the

1.1.25. The twenty-fifth part of the document is devoted to the study of the

1.1.26. The twenty-sixth part of the document is devoted to the study of the

1.1.27. The twenty-seventh part of the document is devoted to the study of the

1.1.28. The twenty-eighth part of the document is devoted to the study of the

1.1.29. The twenty-ninth part of the document is devoted to the study of the

1.1.30. The thirtieth part of the document is devoted to the study of the

1.1.31. The thirty-first part of the document is devoted to the study of the

1.1.32. The thirty-second part of the document is devoted to the study of the

1.1.33. The thirty-third part of the document is devoted to the study of the

1.1.34. The thirty-fourth part of the document is devoted to the study of the

1.1.35. The thirty-fifth part of the document is devoted to the study of the

121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150

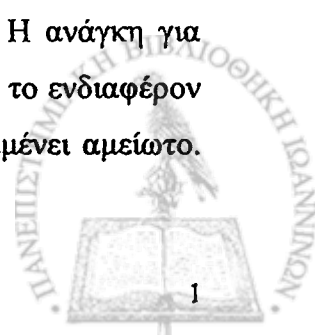


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αντικείμενο της διατριβής είναι η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς περοβσκιτών που περιέχουν σίδηρο.

Τα περοβσκιτικά οξείδια είναι μία μεγάλη κατηγορία υλικών που έχουν βρει ποικίλες εφαρμογές, λόγω των διαφόρων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον λόγω της παρατήρησης υπεραγωγιμότητας σε τέτοιες δομές σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και λόγω της μείωσης της μαγνητοαντίστασης με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ή ακόμη λόγω των φερροηλεκτρικών, πιεζοηλεκτρικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Ως προς τις χημικές τους ιδιότητες προσελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών συνεχώς τα τελευταία τριάντα χρόνια στο χώρο της κατάλυσης και έχουν χαρακτηριστεί ως τα πιο υποσχόμενα υλικά για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων. Η ανάγκη για ανάζητηση και μελέτη νέων καταλυτών έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια και το ενδιαφέρον για την εύρεση νέων υλικών με ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες παραμένει αμείωτο.



Σε αυτό έχει συμβάλλει η πολιτική των κυβερνήσεων των βιομηχανικά ανεπτυγμένων χωρών, που έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους προς τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος με τη θέσπιση νόμων ή την έκδοση οδηγιών, που συντελούν στη μείωση των ορίων των εκπεμπόμενων ρύπων, αλλά και την ορθολογική χρήση της ενέργειας.

Οι κυριότεροι ρύποι, που προέρχονται από κινητές αλλά και στατικές πηγές, είναι τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου και οι υδρογονάνθρακες. Το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί ένα άμεσο δηλητήριο για τους ανθρώπους. Τα οξείδια του αζώτου, που είναι οι πλέον επικίνδυνοι παράγοντες ρύπανσης της ατμόσφαιρας, συμμετέχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα και στην στρατόσφαιρα, παίζοντας σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της φωτοχημικής αιθαλομίχλης. Το NO υπεισέρχεται σε φωτοχημικούς ρύπους που περιλαμβάνουν όζον, φορμαλδεΐδες, οργανικά υπεροξείδια και περόξυ-ακέτυλο-νιτρικές ρίζες, που είναι όλα πολύ δραστικά και επιβαρυντικά για την ατμόσφαιρα των πόλεων. Τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν επίσης σημαντικά στη δημιουργία της όξινης βροχής. Οι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στον αέρα των πόλεων, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και με την ταυτόχρονη ύπαρξη οξειδίων του αζώτου NO_x , προκαλούν το φωτοχημικό νέφος. Υπάρχει λοιπόν ενδιαφέρον για ανάπτυξη στερεών καταλυτών που θα υποκαταστήσουν τα ευγενή μέταλλα σε διαδικασίες απορρύπανσης στις οποίες υπεισέρχονται οξείδια του αζώτου και υδρογονάνθρακες.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τα καταλυτικά συστήματα που εξετάζονται είναι οι περοβσκιτικές σειρές (i) $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ με βαθμό υποκατάστασης $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ και 0.35 και (ii) $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τις τρεις υποομάδες υλικών (iia) $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$ με $y = 0.2, 0.3, 0.5$ (iib) $\text{La}_{1-x}\text{-Sr}_x\text{-Fe-O}$ με $x = 0.2, 0.3, 0.5$ και (iiγ) $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ με $x/y = 0.05/0.15, 0.15/0.05, 0.1/0.2, 0.2/0.1, 0.2/0.3$ και $0.3/0.2$.

Στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ έγινε προσπάθεια σύνθεσης μη στοιχειομετρικών στερεών, η οποία επιτεύχθηκε μόνο για τιμές του $x = 0.05$. Η μελέτη της δομής των υλικών αυτών έγινε με ακτίνες-X και φασματοσκοπία Mössbauer. Τα υλικά εξετάστηκαν ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά για δύο αντιδράσεις με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, την οξείδωση του CH_4 και την αναγωγή του NO από CO.

Στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ έγινε προσπάθεια απλής ή και διπλής υποκατάστασης του ιόντος La^{+3} από τα ιόντα Sr^{+2} ή Ce^{+4} ή Sr^{+2} και Ce^{+4} , αντίστοιχα. Η μελέτη της δομής και αυτών των υλικών έγινε επίσης με ακτίνες-X και φασματοσκοπία Mössbauer. Σύμφωνα με τις πληροφορίες που ελήφθησαν από τα φάσματα Mössbauer, η

παρουσία του Sr^{+2} στα υλικά αυτά οδήγησε στο σχηματισμό ιόντων σιδήρου σε μικτή οξειδωτική κατάσταση $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+5}$. Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης διαφόρων αερίων για ορισμένα από τα περοβσκιτικά υλικά της σειράς αυτής, που έδωσαν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το είδος των ροφημένων ειδών, τον πληθυσμό τους σε διαφορετικές καταστάσεις προσρόφησης, καθώς και την ισχύ του δεσμού τους με την επιφάνεια. Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε για την αντίδραση καύσης του CH_4 καθώς και για αντίστοιχη κινητική μελέτη αυτής. Τέλος, ακολούθησε μελέτη της αναγωγής του NO από CO για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$.

Η διατριβή αποτελείται από δύο μέρη, εκ των οποίων το πρώτο περιέχει ένα μόνο κεφάλαιο που αποτελεί τη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Το δεύτερο μέρος, που αναφέρεται στα πειραματικά στοιχεία, περιλαμβάνει δύο κεφάλαια, το ένα από τα οποία αναφέρεται στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των υλικών και το τελευταίο στη μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Γενικά περί περοβσκιτών

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

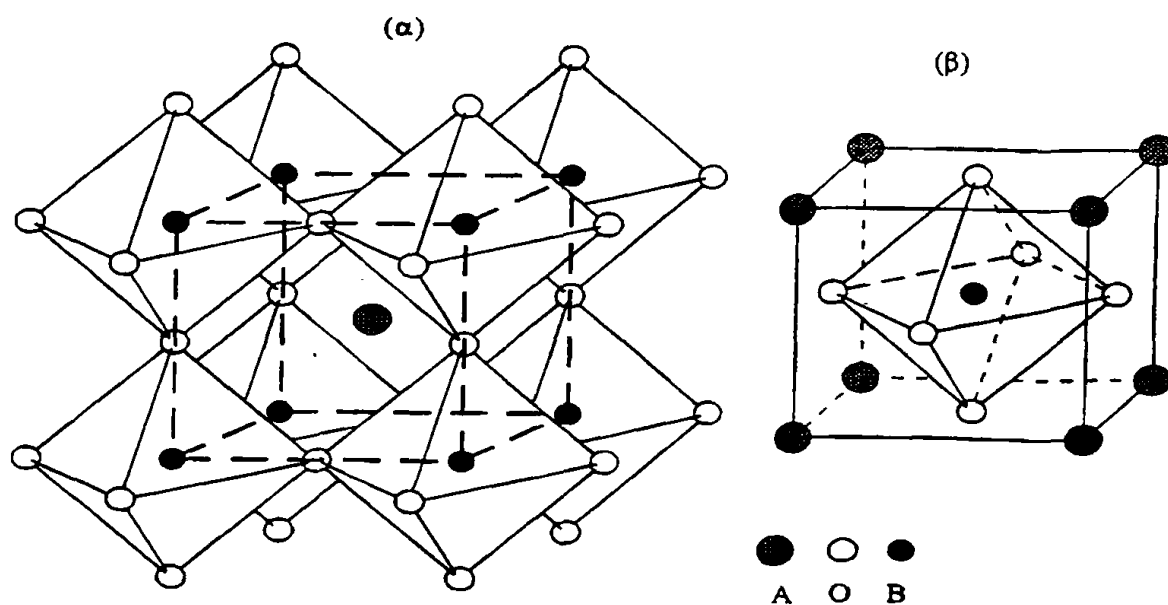
Τα περοβσκιτικά υλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία τριάντα χρόνια με αποτέλεσμα η εκτεταμένη έρευνα αυτών να έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη ενός μεγάλου αριθμού νέων εφαρμογών. Οι εφαρμογές αυτές οφείλονται τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές τους ιδιότητες. Ορισμένες από τις σημαντικότερες εφαρμογές των περοβσκιτών αφορούν τον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης [Libby W.F., 1971], ενώ άλλες αφορούν γενικότερα τον τομέα της επιστήμης των υλικών. Ιδιαίτερη άνθιση παρατηρήθηκε στον τομέα αυτό ύστερα από την ανακάλυψη υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες στα περοβσκιτικά υλικά La-Ba-Cu-O [Bednorz J.G., 1986]. Ακόμη πιο πρόσφατα, ύστερα από την παρατήρηση κολοσσιαίας πτώσης της ηλεκτρικής



αντίστασης με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στα υλικά με το γενικό τύπο $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, όπου Ln = σπάνιες γαίες και $\text{A} = \text{Sr}^{+2}, \text{Ca}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$ ή Pb^{+2} , ξεκίνησε εκτεταμένη μελέτη των υλικών αυτών λόγω των πιθανών τεχνολογικών εφαρμογών τους [vonHelmolt R., 1993]. Το ευρύ φάσμα των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των περοβσκιτών αποδεικνύει ότι εύστοχα τους έχει αποδοθεί ο χαρακτηρισμός “Χημικοί Χαμαιλέοντες” [Reller A., 1989].

1.1.1 Δομή περοβσκιτών

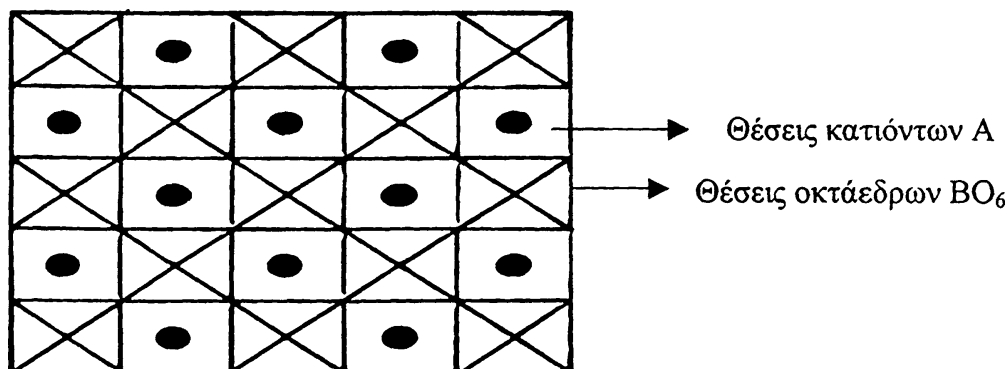
Οι ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται με τον γενικό χημικό τύπο ABX_3 είναι είτε ενώσεις με την δομή του ύμενίτη στις οποίες και τα δύο κατιόντα είναι οκταεδρικώς ενταγμένα με τα ανιόντα X, είτε περοβσκιτικές ενώσεις στις οποίες τα κατιόντα A και B είναι δωδεκαεδρικώς και οκταεδρικώς ενταγμένα αντίστοιχα με τα ανιόντα X. Οι ύμενίτες είναι παράγωγα της δομής του κορουνδίου (A_2X_3), όπου τις θέσεις του ιόντος A καταλαμβάνουν εναλλακτικά τα κατιόντα A και B. Η ιδανική δομή των περοβσκιτών είναι η κυβική και μπορεί να απεικονισθεί σχηματικά με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στα ακόλουθα σχήματα 1.1α και 1.1β.



Σχήμα 1.1 Ιδανική περοβσκιτική δομή ABO_3 με τα κατιόντα A ή B στο κέντρο της δομής (α και β αντίστοιχα).

Στους περοβσκίτες τα ανιόντα X είναι συνήθως άτομα οξυγόνου, αλλά μπορεί να είναι και άλλα στοιχεία όπως αλογόνα. Στο σχήμα 1.1α απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη η οποία αποτελείται από έναν κύβο το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από το κατιόν A, ενώ τα κατιόντα B είναι τοποθετημένα στις κορυφές αυτού. Από το σχήμα αυτό γίνεται εμφανές ότι το κατιόν A είναι δωδεκαεδρικός ενταγμένο ως προς τα ανιόντα O, τα οποία είναι τοποθετημένα στα μέσα των ακμών του κύβου. Στο σχήμα 1.1β απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη όπου το κέντρο της περοβσκιτικής δομής καταλαμβάνεται από το κατιόν B, το οποίο περιβάλλεται από οκτώ κατιόντα A τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου, καθώς και από έξι ανιόντα O, τα οποία βρίσκονται στα μέσα των πλευρών του κύβου σχηματίζοντας οκτάεδρα του τύπου BO_6 . Οι ενδοατομικές αποστάσεις σε μια ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή μπορούν να υπολογιστούν με χρήση απλών κανόνων γεωμετρίας. Λόγω της οκταεδρικής ένταξης του ιόντος B με τα ιόντα οξυγόνου η απόσταση B-O θα ισούται με το ήμισυ της ακμής a μιας κυψελίδας, δηλαδή με: $r_{\text{B-O}} = \frac{a}{2}$. Το ιόν A που βρίσκεται στο κέντρο της κυβικής δομής και είναι δωδεκαεδρικά ενταγμένο με τα ιόντα οξυγόνου θα ισαπέχει από αυτά κατά μία

απόσταση ίση με το ήμισυ της διαγωνίου κάθε κυψελίδας, δηλαδή με: $r_{\text{A-O}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.



Σχήμα 1.2 Κάτοψη κατά μήκος της διεύθυνσης (100) στην δομή του περοβσκίτη που κάνει δυνατή την περιγραφή αυτών των υλικών ως ένα σύνολο σηράγγων τετραγωνικού σχήματος.

Κάθε ιόν οξυγόνου δε έχει δύο ιόντα B ως πιο κοντινούς γείτονες και τέσσερα ιόντα A συνεπίεδα με αυτό. Μία διαφορετική εικόνα της δομής αυτών των υλικών μπορεί να εμφανισθεί από την κάτοψη κατά μήκος της διεύθυνσης (100) που κάνει δυνατή την

περιγραφή αυτών των δομών ως ένα σύνολο σπράγγων τετραγωνικού σχήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2 [West A.R., 1996].

Για τις στοιχειομετρικές περοβσκιτικές ενώσεις εκτός από τους γεωμετρικούς περιορισμούς της δομής, τους οποίους προαναφέραμε, θα πρέπει να ικανοποιείται και η απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα. Υπάρχουν τρεις συνδυασμοί των ιόντων A^{+a} και X^{+x} οι οποίοι ικανοποιούν την απαίτηση $a + x = 6$ και αυτό συνεπάγεται ότι οι περοβσκίτες μπορούν να σχηματίζονται με τη συμμετοχή στη δομή τους πολλών διαφορετικών στοιχείων, όπως στοιχείων μετάπτωσης, αλκαλικών και σπάνιων γαιών. Βέβαια όλοι αυτοί οι πιθανοί συνδυασμοί περιορίζονται από την προαναφερθείσα απαίτηση για σταθεροποίηση των ιόντων A και B σε δωδεκαεδρική και οκταεδρική γεωμετρία αντίστοιχα. Επίσης, σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει και η ηλεκτρονική διαμόρφωση του B ιόντος αν και η επίδραση αυτής στην περοβσκιτική δομή δεν είναι έκδηλη. Ως παράδειγμα ο Goodenough [Goodenough J.B., 1974] έχει αναφέρει ότι εφόσον το Sb^{+5} σχηματίζει γωνίες δεσμών Sb-O-Sb 90° και 130° μάλλον παρά γωνίες 180° , δεν είναι δυνατό να υφίσταται η δομή $KSbO_3$, η οποία πράγματι δεν έχει παρατηρηθεί. Η σταθερότητα επίσης των περοβσκιτών εξαρτάται άμεσα από τα σχετικά μεγέθη των ιόντων A και B για τις ακτίνες των οποίων πρέπει να ισχύει: $R_A > 0.9 \text{ \AA}$ και $R_B > 0.51 \text{ \AA}$.

Ο Goldschmidt [Goldschmidt V.M., 1926] λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς περιορισμούς, προσδιόρισε τα όρια του μεγέθους των ιόντων της δομής του περοβσκίτη εισάγοντας τον παράγοντα ανοχής t . Σε μια ιδεατή περοβσκιτική δομή οι ιονικές ακτίνες των ιόντων A, B, X θα πρέπει να ικανοποιούν την σχέση: $t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$, όπου R_A , R_B και

R_X είναι οι ακτίνες των ιόντων A, B και X, αντίστοιχα και t ο παράγοντας ανοχής. Η τιμή του παράγοντα ανοχής πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.75 έως και περίπου 1.1 ($0.75 < t < 1.1$) προκειμένου να υφίστανται η περοβσκιτική δομή.

Ο παράγοντας ανοχής ισούται με μονάδα ($t = 1$) μόνο στην περίπτωση που η δομή του περοβσκίτη είναι η ιδανική κυβική. Η ιδανική κυβική δομή όμως εμφανίζεται σε ελάχιστες περιπτώσεις και κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως η δομή των περοβσκιτών είναι παραμορφωμένη και συχνά παρουσιάζει μεταπτώσεις (transitions) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η δομή της ένωσης $BaTiO_3$, η οποία είναι κυβική σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120°C , τετραγωνική μεταξύ 5°C και 120°C , ορθορομβική μεταξύ -80°C και 5°C και ρομβοεδρική για θερμοκρασίες μικρότερες των -80°C .



Για τιμές του $t > 1.1$ ο διαθέσιμος χώρος για τα ιόντα B που βρίσκονται στο κέντρο των οκτάεδρων της δομής BO_6 , είναι υπερβολικά μεγάλος. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι αντίστοιχες δομές να είναι ασταθείς και να καταρρέουν.

Μικρές τιμές του t ($t < 0.75$) αντιστοιχούν σε A και B ιόντα παρόμοιου μεγέθους και οδηγούν σε πυκνές δομές, όπως αυτή του ιλμενίτη (π.χ. FeTiO_3).

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

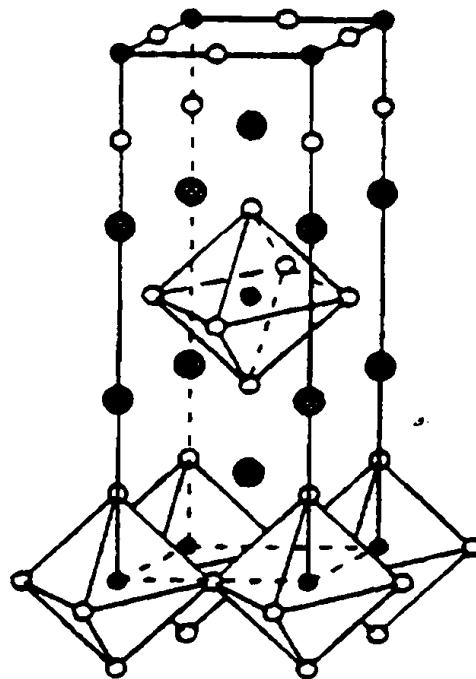
1.1.2 Σχετικές δομές

Εκτός από τις απλές περοβσκιτικές δομές του τύπου ABO_3 , είναι δυνατόν να παρασκευασθούν οι λεγόμενες οικογένειες δομών Ruddlesden – Popper [Ruddlesden S.N., 1969] με το γενικό τύπο $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ή $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$. Οι παραπάνω δομές για $n=1$ είναι σχετικές με αυτές των απλών περοβσκιτών και ισοδομικές με τη δομή του K_2NiF_4 , η οποία είναι χαρακτηριστική φυλλόμορφη περοβσκιτική δομή δύο διαστάσεων και λαμβάνεται ως πρότυπο σχετικών ενώσεων [Ganguly P., 1984]. Οι περισσότερες από τις σχετικές εργασίες που μελετούν τα φυλλόμορφα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, αναφέρονται κυρίως στη μελέτη της δομής, των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τέτοιων ενώσεων [Rao C.N.R., 1998]. Αυτές οι δομές αποτελούνται από πολλαπλά n επίπεδα περοβσκιτικών κυψελίδων ABO_3 και μεταξύ των n διαδοχικών αυτών επιπέδων παρεμβάλλεται ένα επίπεδο AO τύπου NaCl. Ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων εξαρτάται από την ενέργεια σταθεροποίησής τους και από τον παράγοντα ανοχής t και κατά συνέπεια από τον αριθμό υποκαταστατών σε αυτά [Yokokawa H., 1991,1992]. Χαρακτηριστικές ενώσεις της ομόλογης σειράς $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ είναι οι ακόλουθες: La_2NiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Τυπικό παράδειγμα φυλλόμορφης περοβσκιτικής δομής είναι η δομή του La_2NiO_4 ($n=1$) [Ganguly P., 1984], η οποία αποτελείται από ενδιάμεσα στρώματα LaO με δομή NaCl μεταξύ μονάδων LaNiO_3 και απεικονίζεται στο σχήμα 1.3. Ο αριθμός των υποκαταστατών στα A-κατιόντα στις ενώσεις αυτές είναι 9, ενώ στα απλά περοβσκιτικά οξείδια ο αντίστοιχος αριθμός είναι 12. Τέτοιες δομές είναι λιγότερο σταθερές από τις απλές περοβσκιτικές ενώσεις και τα όρια του επιτρεπόμενου μεγέθους των ιόντων A και B έχουν

οριστεί, μέσω του λόγου των ακτίνων αυτών, σύμφωνα με τη σχέση: $1.7 < R_A/R_B < 2.4$ [Shannon R.D., 1976].

Εκτός από τις προαναφερθείσες οικογένειες περοβσκιτών υπάρχουν δύο ακόμη σημαντικές κατηγορίες. Η μία οικογένεια από αυτές έχει τη γενική μορφή $A_nB_nO_{3n+2}$, με $A = \text{Ca, Sr ή Ln}$ και $B = \text{Ti, Nb}$, ενώ την άλλη σημαντική κατηγορία αποτελούν οι φάσεις Aurivillious [Aurivillious B., 1953] στις οποίες τα άτομα βισμούθιου συνδυάζονται κατάλληλα σχηματίζοντας νέες δομές με το γενικό τύπο $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{-2}$ με $A = \text{Ca, Sr, Ba, K, Na, Bi}$ και $B = \text{Ta, Nb, Ti, W, Mo}$ [Raveau B., 1986, Nanot M., 1974].



Σχήμα 1.3 Απεικόνιση της φυλλόμορφης περοβσκιτικής δομής La_2NiO_4 ισοδομικής του K_2NiF_4 .

1.1.3 Στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές

Οι στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές με την γενική μορφή ABO_3 είναι πολυάριθμες και αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία οξειδίων των οποίων η δομή στηρίζεται σε αυτή της ένωσης ReO_3 . Μία συστηματική μελέτη των περοβσκιτών έχει γίνει από τον Galasso [Galasso F.S., 1969] και ταξινομημένοι πίνακες με περοβσκιτικές δομές είναι διαθέσιμοι στη βιβλιογραφία [Goodenough J.B., 1974, Nomura S., 1978]. Οι

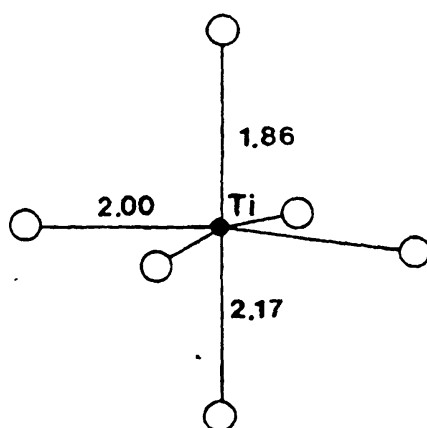
στοιχειομετρικοί περοβσκίτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα σθένη των ιόντων A και B:

(I) $A^{+1}B^{+5}O_3$ (A = Na, Ag, K και σπανιότερα Rb, Tl, Cs, B = Nb, Ta, I),

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

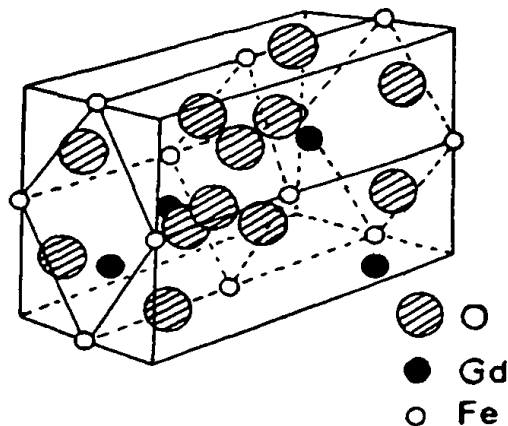
(III) $A^{+3}B^{+3}O_3$ (A = Ln, Bi, Y, B = Fe, Cr, Co, Mn, Ti, V, Al, Sc, Ga, In, Rh)

Πολλά από τα φερροηλεκτρικά οξείδια ανήκουν στις κατηγορίες (I) και (II) και χαρακτηρίζονται από μια μικρή παραμόρφωση της κυβικής κυψελίδας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της ένωσης $BaTiO_3$ (σχήμα 1.4) η οποία έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Η κυψελίδα αυτής της ένωσης σε θερμοκρασία δωματίου είναι τετραγωνική. Επειδή το ιόν Ti είναι σχετικά μικρό για την οκταεδρική θέση προκαλείται μη σύμπτωση του κέντρου των θετικών (κατιόντα) και αρνητικών φορτίων (ανιόντα) στο οκτάεδρο TiO_6 [Jona F., 1962]. Αποτέλεσμα αυτού είναι να επέρχεται εκτροπή κατά 6 % της αρχικής απόστασης Ti-O, προς τις κορυφές του οξυγόνου. Το ιόν Ba^{+2} υπόκειται επίσης εκτροπή κατά την ίδια κατεύθυνση αλλά σε μικρότερο ποσοστό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του αριθμού ένταξης του τιτανίου από έξι σε πέντε (τετραγωνική πυραμίδα) έτσι ώστε να αποκατασταθούν επιτρεπτά μήκη δεσμών Ti-O. Αυτή η “κινητικότητα” του τιτανίου στην οκταεδρική δομή προκαλεί σημαντική πολωσιμότητα, η οποία μπορεί να ανατραπεί παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία φερροηλεκτρισμού.



Σχήμα 1.4 Τετραγωνική δομή του $BaTiO_3$ που δείχνει την παραμόρφωση που υπάρχει στα οκτάεδρα TiO_6 .

Στην τρίτη ομάδα οι περισσότερες ενώσεις εμφανίζουν το ίδιο είδος παραμόρφωσης και είναι ορθορομβικές. Χαρακτηριστικός περοβσκίτης αυτής της ομάδας είναι το GdFeO_3 (σχήμα 1.5). Σε αυτή τη δομή το ιόν Α δεν έχει αριθμό ένταξης δώδεκα αλλά οκτώ.

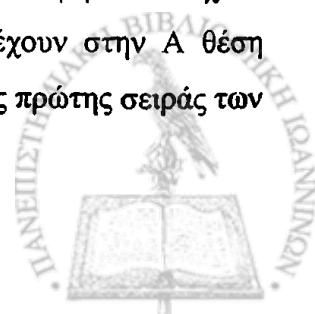


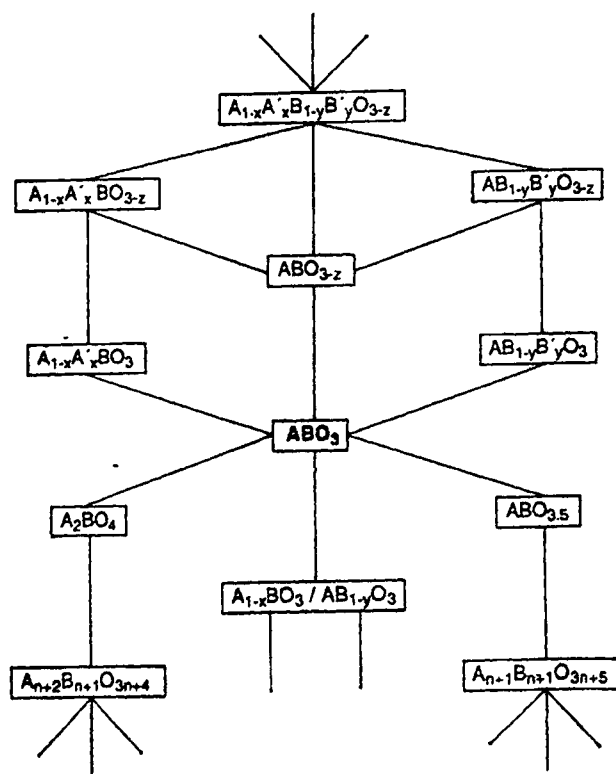
Σχήμα 1.5 Η ορθορομβική δομή του GdFeO_3 , με τα ιόντα του Fe^{+3} σε οκταεδρική γεωμετρία.

1.1.4 Μη στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές

Ένα χαρακτηριστικό φαινόμενο στα περοβσκιτικά υλικά είναι η ικανότητα σταθεροποίησης ασυνήθιστων οξειδωτικών καταστάσεων, όπως π.χ. του Ni^{+3} και του Mn^{+4} στις ενώσεις LaNiO_3 και CaMnO_3 . Επιπλέον όμως υπάρχει και η δυνατότητα σταθεροποίησης μεικτών οξειδωτικών καταστάσεων των ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης όπως π.χ. $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$, $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+3}$, $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$. Αξιοσημείωτη επίσης είναι η ικανότητα των κατιόντων Β να σταθεροποιούνται και σε άλλες συναρμογές εκτός της οκταεδρικής. Αυτά τα χαρακτηριστικά των περοβσκιτών τα καθιστούν υπεύθυνα για τις πολύ ενδιαφέρουσες και μεγάλου φάσματος ιδιότητές τους. Σ' αυτές συμβάλλει και η δυνατότητα σταθεροποίησης μη στοιχειομετρικών καταστάσεων που προκύπτουν, είτε λόγω της παρουσίας κενοτήτων κατιόντων, είτε λόγω της παρουσίας κενοτήτων οξυγόνου στο πλέγμα. Στο σχήμα 1.6 απεικονίζονται μερικές μη στοιχειομετρικές δομές που μπορούν να προκύψουν από τη βασική στοιχειομετρική ένωση ABO_3 [Reller B.A., 1993].

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

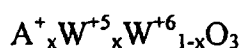




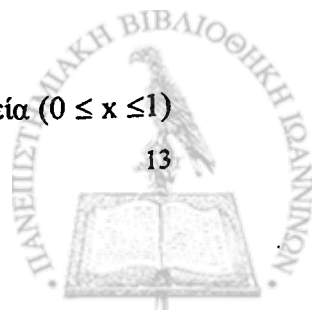
Σχήμα 1.6 Μερικές μη στοιχειομετρικές δομές που είναι δυνατόν να προκύψουν από τη βασική στοιχειομετρική ένωση ABO_3 [Reller B.A., 1993].

- **A. Μη στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές με έλλειμμα κατιόντων**

Οι μη στοιχειομετρικές δομές του τύπου A_xBO_3 δεν είναι πολυάριθμες. Οι κατιονικές κενότητες στην Α-θέση μπορούν να μεταβάλλονται από $x=1$ (στοιχειομετρικοί περοβσκίτες) έως $x=0$ (δομή ReO_3), ανάλογα με τη φύση των ιόντων Α και Β. Η πιο σημαντική οικογένεια είναι της γενικής μορφής A_xWO_3 , η οποία έχει παρασκευαστεί για $A=Li, Na, Ca, Sr, U, Cd, Hf$. Σε αυτά τα οξείδια έχει δοθεί η ονομασία μπρόντζοι (bronzes), επειδή οι φυσικές τους ιδιότητες ήταν παρόμοιες με εκείνες των αντίστοιχων κραμάτων [Chippindale A.M., 1991]. Η εισαγωγή των κατιόντων Α στο σκελετό των οκτάεδρων WO_6 οδηγεί στην εμφάνιση μεικτών οξειδωτικών καταστάσεων του βολφραμίου W^{+6}/W^{+5} . Ο γενικός χημικός τύπος των μπρόντζων για μονοσθενή κατιόντα Α μπορεί να γραφεί πιο σωστά ως εξής :



Η περιοχή της σύστασης στην οικογένεια των υλικών A_xWO_3 είναι ευρεία ($0 \leq x \leq 1$)



για μονοσθενή κατιόντα όπως το Li και το Na, αλλά αρκετά στενή ($0 < x < 0.1$) για τρισθενή και τετρασθενή κατιόντα όπως οι λανθανίδες και το Hf. Η περιοχή δε είναι πολύ στενή ($0 \leq x < 0.05$) για δισθενή κατιόντα. Η φύση της κυψελίδας εξαρτάται από τη φύση του κατιόντος A και επίσης από την τιμή του x. Παρατηρούνται δε διαφορετικοί τύποι παραμόρφωσης της μοναδιαίας κυψελίδας του περοβσκίτη για δισθενή και τετρασθενή κατιόντα A. Ο μοναδικός μπρόντζος (bronze) περοβσκίτης με $x=0$ είναι το ReO_3 που χαρακτηρίζεται από μεταλλικές ιδιότητες. Περιέργως οι περοβσκίτες Na_xReO_3 είναι δύσκολο να συντεθούν και παρασκευάζονται μόνο υπό μεγάλη πίεση, περίπου 65 kbar.

Επιπλέον εκτός από τους μπρόντζους (bronze) περοβσκίτες είναι γνωστά και μη στοιχειομετρικά διηλεκτρικά υλικά της ίδιας γενικής μορφής A_xBO_3 τα οποία είναι ισοδομικά και έχουν ευρεία ομοιογένεια και ομοιότητα στη δομή με τους μπρόντζους (bronze) περοβσκίτες. Τα υλικά αυτά ονομάζονται μπροντζοειδή (bronzoids). Αυτές οι ενώσεις περιέχουν συνήθως λανθανίδες στην A θέση και έχουν τη γενική μορφή $\text{Ln}_x(\text{B}_{3x}\text{W}_{1-3x})\text{O}_3$ με $\text{B}=\text{Ta}, \text{Nb}$. Η συμμετρία των περοβσκιτικών κυψελίδων αυτών των φάσεων εξαρτάται από την τιμή του x. Η ένωση WO_3 αποτελεί το όριο των μπροντζοειδών περοβσκιτών (bronzoid) για $x = 0$. Η ένωση αυτή είναι διαφορετική από την ένωση ReO_3 . Υπάρχουν βέβαια και άλλοι περοβσκίτες με ατέλειες στη δομή που έχουν απομονωθεί όπως π.χ. $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$, $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ και $\text{Hf}_{0.25}\text{NbO}_3$ οι οποίοι χαρακτηρίζονται από στοιχεία B θέσης με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^0 που οδηγούν στην εμφάνιση διηλεκτρικών ιδιοτήτων [Rao C.N.R., 1998].

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί περοβσκίτες με περίσσεια οξυγόνου ή και έλλειμμα κατιόντων, που επιδεικνύουν σημαντική καταλυτική δραστηριότητα. Η πλέον μελετημένη ένωση με περίσσεια οξυγόνου είναι ο περοβσκίτης $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [Anderson M.T., 1993, Rao C.N.R., 1984, Voorhoeve R.J.H., 1975(β), Vogel E.M., 1977, Nakamura T., 1979, Kamegashira N., 1984]. Έρευνες των Tofield και Scott [Tofield B.C., 1974] με την τεχνική σκέδασης νετρονίων έχουν αποδείξει ότι η ύπαρξη του Mn^{+4} και της περίσσειας του οξυγόνου, οφείλεται στην ύπαρξη κατιονικών κενοτήτων στις A(La) και στις B(Mn) θέσεις, ενώ δεν είναι ξεκάθαρο που εντοπίζεται αυτή η περίσσεια οξυγόνου. Οι κενότητες λανθανίου και μαγγανίου βρέθηκε ότι ανέρχονται σε ποσοστό 8% και 2% αντίστοιχα, στην ένωση $\text{LaMnO}_{3.12}$ και αναφέρεται ότι υπάρχει εξάρτηση της στοιχειομετρίας από τις συνθήκες παρασκευής. Ο χημικός τύπος που προτάθηκε από τους παραπάνω ερευνητές για την ένωση $\text{LaMnO}_{3.12}$ είναι $\text{La}_{0.94}^{+3}\text{O}_{0.06}\text{Mn}_{0.745}^{+3}\text{Mn}_{0.235}^{+4}\text{O}_{0.02}\text{O}_3$, όπου $\emptyset$ κενότητες κατιόντων. Χαμηλές θερμοκρασίες έψησης υπό ταυτόχρονη υψηλή πίεση οδηγούν στο

σχηματισμό ενώσεων με μεγάλη απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία. Έτσι η παραπάνω ένωση ύστερα από επεξεργασία στους 600 °C και υπό πίεση οξυγόνου 140 Atm μετατρέπεται στην $\text{LaMnO}_{3.20}$. Έχει γίνει δυνατή επίσης η παρασκευή LaMnO_3 με περισσότερο από 33% Mn^{+4} στη δομή του [Rao C.N.R., 1998].

Σ' αυτό το σημείο υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων που αναφέρουν οι παραπάνω συγγραφείς [Toffield B.C., 1974] και των αντίστοιχων αποτελεσμάτων του Van Roosmalen [Van Roosmalen J.A.M., 1994], για την ένωση $\text{LaMnO}_{3.12}$. Συγκεκριμένα, ο Toffield [Toffield B.C., 1974] αναφέρει ότι στην συγκεκριμένη ένωση ο αριθμός των κενοτήτων του La είναι τριπλάσιος από τον αριθμό των κενοτήτων του Mn, ενώ ο Van Roosmalen διαπίστωσε το αντίθετο [Van Roosmalen J.A.M., 1994].

Περοβσκιτικές ενώσεις με κενότητες στη B θέση δεν υπάρχουν πολλές, επειδή δεν ευνοείται ενεργειακά ο σχηματισμός τους. Ένα παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι η $\text{Ba}_2\text{Ce}_{0.75}^{+4}\text{Sb}^{+5}\text{O}_6$, όπου ανά μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν επτά κενότητες κατιόντων [Thomas J.M., 1997].

Κατά την παρασκευή (900°C/1Atm αέρα) και τη μελέτη με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση οξυγόνου των ενώσεων $\text{LaMnO}_{3.14}$, $\text{PrMnO}_{3.05}$, $\text{NdMnO}_{3.06}$ και $\text{GdMnO}_{3.1}$, παρατηρήθηκε ότι η φύση του λανθανιδίου επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά των ενώσεων [Marti P.E., 1994]. Επίσης, κατά τη μερική υποκατάσταση των ιόντων A ή B από ένα άλλο κατιόν παρατηρήθηκε απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μείωση της τιμής του λ στους περοβσκίτες $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\lambda}$ [Tabata K., 1998] και $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\lambda}$ [Λάνταβος Α., 1992] με αύξηση της τιμής του x. Ο Wachowski [Wachowski L., 1981] αναφέρει την παρασκευή του περοβσκίτη με σύσταση $\text{LaFeO}_{3.22}$ αν και οι Toffield και Scott [Toffield B., 1974] δεν έχουν παρατηρήσει τέτοια κατάσταση μη στοιχειομετρίας στην ένωση LaFeO_3 . Η διαφορετική συμπεριφορά αυτών των ενώσεων μπορεί να σχετίζεται με τη σημαντικά διαφορετική θερμοκρασία έψησης αυτών των υλικών (500°C για την ένωση $\text{LaFeO}_{3.22}$, 1100°C για τη στοιχειομετρική ένωση LaFeO_3). Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα όσα έχουν αναφερθεί για μείωση της τιμής του λ στις ενώσεις $\text{LaFeO}_{3+\lambda}$ με αύξηση της θερμοκρασίας [Voorhoeve R.J.H., 1976].

• B. Μη στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές με κενότητες οξυγόνου

Η πλειοψηφία των φυλλόμορφων περοβσκιτικών ενώσεων είναι δομές με κενότητες



ανιόντων που έχουν τη γενική μορφή $\text{ABO}_{3-\delta}$. Ο σχηματισμός ανιονικών κενοτήτων στη δομή των περοβσκιτών οδηγεί σε νέες μεικτές υπερδομές. Οι κενότητες οξυγόνου μπορεί είτε να κατανέμονται τυχαία στο πλέγμα, είτε να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές θέσεις δημιουργώντας δομές δύο ή και τριών διαστάσεων. Παραδείγματα τέτοιων δομών είναι οι ενώσεις $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [Rao C.N.R., 1985, Vidyasagar K., 1985], $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [Bertaut E.F., 1957, Colville A.A., 1970], και $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ [Battle P.D., 1988, 1989(α), 1989(β), 1990]. Αρκετά διπλά οξείδια, που περιλαμβάνουν μαγγάνιο, χαλκό, κοβάλτιο και σίδηρο εμφανίζουν ανάλογες δομές [Rao C.N.R., 1997, Rao C.N.R., 1984, Anderson M.T., 1993]. Ένα παράδειγμα τέτοιας δομής είναι η ένωση $\text{LaNiO}_{3-\lambda}$ [Vidyasagar, 1985] στην οποία οκτάεδρα της μορφής BO_6 διαχωρίζονται από τετράεδρα BO_4 , καθώς και η ένωση CaMnO_{3-x} η οποία αποτελείται από οκτάεδρα και πυραμίδες του τύπου BO_6 και BO_5 , αντίστοιχα [Reller A., 1984, 1989]. Ο Wachowski [Wachowski L., 1981] χρησιμοποιώντας την παρασκευαστική μέθοδο της έκρηξης αναφέρει την παρασκευή της ένωσης $\text{LaNiO}_{2.98}$ και ο Takahashi [Takahashi J., 1990] προτείνει ότι η χημική σύσταση των ενώσεων που παρασκεύασε μέσω της κιτρικής μεθόδου είναι $\text{LaNiO}_{2.85-2.90}$. Μεταξύ άλλων ερευνητών ο Hansteen [Hansteen O., 1998] αναφέρει το σχηματισμό των ενώσεων $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ με $0.00 \leq \delta \leq 0.50$. Στις δομές με έλλειμμα ανιόντων η ενέργεια σταθεροποίησης των BO_n δεν έχει εξακριβωθεί ότι εξαρτάται από τα κατιόντα B, αν και είναι γνωστό ότι αυτά παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στη σταθεροποίηση των δομών αυτών.

Μεταξύ άλλων ανάλογων μη στοιχειομετρικών ενώσεων που έχουν συντεθεί από διάφορους ερευνητές είναι η ασταθής ένωση $\text{SrVO}_{3-\lambda}$ ($\lambda \leq 0.1$) [Dougier P., 1975, Τρικαλίτης Π., 1997] καθώς και οι ενώσεις $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$ [Demazeau G., 1995, Takeda Y., 1986, Grenier J.C., 1985, Mc Chesney J.B., 1963]. Όσον αφορά τα περοβσκιτικά υλικά $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$ διαπιστώθηκε ότι με μείωση της θερμοκρασίας έψησης από τους 1400°C στους 550°C και αύξηση της πίεσης του οξυγόνου από $2.03 \cdot 10^4$ έως $3.41 \cdot 10^7$ Pa λαμβάνεται η ένωση $\text{SrFeO}_{2.72}$ [Mc Chesney J.B., 1963]. Οι ενώσεις με τη γενική μορφή SrFeO_{3-x} εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου ποσοστού ανιονικών κενοτήτων που εμφανίζουν στη δομή τους και λόγω της σταθεροποίησης των ιόντων του σιδήρου στην ασυνήθιστη οξειδωτική κατάσταση Fe^{+4} . Η συμπεριφορά αυτή, η οποία δεν εμφανίζεται στις αντίστοιχες ενώσεις του La^{+3} , πρέπει να οφείλεται στην ύπαρξη του Sr^{+2} στη δομή. Ο Shin [Shin S., 1979] επίσης αναφέρει ότι παρατήρησε σε υψηλή θερμοκρασία μετάπτωση φάσεως, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής δραστηρότητας στη διάσπαση του NO προς N_2 και O_2 πάνω στον καταλύτη $\text{SrFeO}_{2.5}$.



Επίσης έχει διαπιστωθεί με ακτίνες-X, ότι οι ανακλάσεις της ένωσης BaCeO_3 διευρύνονται και μετατοπίζονται προς μικρότερες γωνίες με την υποκατάσταση του Ce^{+4} από Dy^{+3} [Soderholm L., 1987]. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη συμμετοχή του οξυγόνου του πλέγματος για την ισοστάθμιση του φορτίου που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $\text{BaDy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\lambda}$. Μέσω θερμοβαρυτομετρικών αναλύσεων έχει αποδειχθεί ότι οι περοβσκίτες $\text{Ba}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) χάνουν εύκολα οξυγόνο και οδηγούνται σε μη στοιχειομετρικές ενώσεις [Patil S., 1983]. Η μείωση του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη όταν η θέρμανση των οξειδίων γίνεται στον αέρα παρά σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και αυξάνει με αύξηση της τιμής του x και της θερμοκρασίας. Σε συμφωνία με τα προαναφερόμενα είναι και τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών [Seiyama T., 1992, Yamazoe N., 1981, Nakamura T., 1982, 1983], οι οποίοι διαπίστωσαν ότι το οξυγόνο το οποίο εκροφάται κατά τη διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου (TPD) καθώς και η τιμή του λ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ σε Sr^{+2} .

Μελέτες φωτοηλεκτρονικής φασματομετρίας με ακτίνες-X (XPS) που έχουν γίνει σε υλικά με το γενικό τύπο LaMO_3 ύστερα από θέρμανση αυτών στον αέρα στους 990°C έδειξαν ότι η επιφάνεια είναι μη στοιχειομετρική. Οξειδωμένες εμφανίστηκαν οι επιφάνειες των υλικών με $M=\text{Cr}, \text{Mn}$ ενώ ανηγμένες οι επιφάνειες των υλικών με $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Rh}$ [Fieppo J.L.G., 1987]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία παρατηρήθηκε να είναι πιο έντονη στην επιφάνεια των υλικών από ότι στο σύνολο της μάζας τους. Επίσης παρατηρήθηκε ότι, όσο περισσότερες ανιονικές κενότητες οξυγόνου υπάρχουν στους περοβσκίτες, τόσο πιο εύκολα ανάγονται οι ενώσεις αυτές. Ανάλογα, διαπιστώθηκαν για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ σημαντικές διαφορές μεταξύ της χημικής σύστασης της επιφάνειας και της εσωτερικής σύστασης του υλικού, βάσει των τεχνικών XPS και της φθορισμομετρικής ανάλυσης [Tabata K., 1987]. Αυτή η διαφοροποίηση είναι ιδιαίτερα σημαντική και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν γίνονται συσχετισμοί μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας και της σύστασης του υλικού, η δομή του οποίου στην επιφάνεια είναι πολύ συχνά διαφορετική από το εσωτερικό του.

1.2 Μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτών

Στην σύνθεση περοβσκιτικών υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι που καταλαμβάνουν ένα πολύ μεγάλο εύρος του συνόλου των μεθόδων παρασκευής υλικών. Η επιλογή συγκεκριμένης μεθόδου παρασκευής εξαρτάται κάθε φορά από την χρήση για την οποία προορίζονται τα υλικά αυτά. Δεδομένα από διάφορες μελέτες πάνω σε περοβσκιτικά συστήματα έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η δραστηριότητα ανά μονάδα μάζας αυτών των καταλυτών μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής [Mizuno N., 1989, Voorhoeve R.J.H., 1972,1973, Tascón J.M.D., 1985, Yao Y., 1975]. Στον παρακάτω πίνακα εικονίζονται οι μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτών όπως έχουν ταξινομηθεί από τους Courty και Marcilly [Courty P., 1976] σαν συνάρτηση των φαινομένων στα οποία βασίζονται:

Πίνακας 1.1: Μέθοδοι παρασκευής περοβσκιτών

Αντίδραση	Μέθοδος	
	Φυσική	Χημική
Στερεού-Στερεού	-	Κεραμική
Υγρού-Στερεού	Εξάτμιση μέχρι ξηρού	(α) Καθαρών ενώσεων
	Έκρηξη	(β) Μειγμάτων
	Κρυστάλλωση	Συμπλοκοποίηση
	Spray-drying	
	Λυοφιλοποίηση	

1.2.1 Μέθοδοι παρασκευής στερεού-στερεού

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή κεραμικών υλικών και γι' αυτό το λόγο αναφέρεται γενικότερα ως “κεραμική” μέθοδος. Στις διεργασίες παρασκευής στερεού-στερεού συνήθως χρησιμοποιούνται σαν πρώτες ύλες υδροξείδια, οξείδια, ανθρακικά, οξικά και οξαλικά άλατα των μετάλλων. Απαιτούνται δε υψηλές θερμοκρασίες έψησης που είναι απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να ληφθούν

μονοκρυστάλλοι ή λεπτά στρώματα (thin layers) τέτοιων κεραμικών υλικών. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η ευκολία παρασκευής, ενώ το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες έψησης ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) προκειμένου να υπερνικηθούν οι αποστάσεις διάχυσης και να αντιδράσουν πλήρως μεταξύ τους τα απλά οξείδια ώστε να ληφθούν ομογενείς ενώσεις. Προφανώς οι ειδικές επιφάνειες των υλικών που έχουν συντεθεί με αυτή τη μέθοδο είναι πολύ χαμηλές ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Ένα ακόμη μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η έλλειψη ομοιογένειας της επιφάνειας των λαμβανόμενων στερεών. Συνεπώς αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν η ειδική επιφάνεια και η ομοιογένεια των τελικών στερεών δεν αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους στον τομέα που θα χρησιμοποιηθούν.

Προκειμένου να επιλυθούν μερικά από τα προαναφερθέντα προβλήματα, κατά τη χρήση της μεθόδου αυτής, ακολουθούνται διάφοροι έμμεσοι τρόποι, όπως π.χ. έψηση σε χαμηλή θερμοκρασία αλλά με επαναλαμβανόμενες ενδιάμεσες λειοτριβήσεις κατά την διάρκεια της έψησης, συμπίεση των πρόδρομων ουσιών [Elkechai O., 1997] και έψηση υπό υψηλή πίεση [Park J.-H., 1999, Demazeau G., 1982]. Η τελευταία δε μέθοδος έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματική όταν η έψηση γίνεται υπό υψηλή πίεση οξυγόνου σε ειδικά διαμορφωμένη συσκευή [Demazeau G., 1982], επειδή συντελεί στην σταθεροποίηση υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων των στοιχείων που συμμετέχουν στην περοβσκιτική δομή. Ο ίδιος ερευνητής χρησιμοποίησε τη μέθοδο αυτή προκειμένου να σταθεροποιήσει υψηλού spin οκταεδρικά ενταγμένο Fe^{+4} στην περοβσκιτική ένωση $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ [Demazeau G., 1982]. Στην περοβσκιτική ένωση $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$, που παρασκευάστηκε υπό υψηλή πίεση οξυγόνου, ο σίδηρος είναι στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+5} . Ο ίδιος επίσης αναφέρει τη σταθεροποίηση Fe^{+4} στις ενώσεις CaFeO_3 και SrFeO_3 υπό υψηλή πίεση οξυγόνου. Στην ένωση SrFeO_3 παρατηρείται μετάπτωση της μορφής $\text{Fe}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+5}$, σε θερμοκρασία μικρότερη των 290K.

Η διαπίστωση των προβλημάτων που δημιουργεί η κεραμική μέθοδος έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη άλλων μεθόδων προκειμένου να παρακαμφθούν ορισμένοι περιορισμοί. Ένας από αυτούς σχετίζεται με την μείωση της έκτασης της διάχυσης. Σε ένα πολυκρυσταλλικό μείγμα αντιδρώντων, τα αντιδρώντα σωματίδια είναι της τάξης μεγέθους των 10 μm . Σαν αποτέλεσμα απαιτούνται πορείες διάχυσης των ατόμων σε αποστάσεις περίπου 10.000 μοναδιαίων κυψελλίδων προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης ομογενοποίηση. Χρησιμοποιώντας τις μεθόδους εξάτμισης υπό μορφή νέφους, λυοφιλοποίησης, συγκαταβύθισης, καθώς και άλλες τεχνικές, είναι δυνατόν να περιοριστεί το μέγεθος των

σωματιδίων σε μερικές εκατοντάδες Å και έτσι επιτυγχάνεται μια περισσότερο ομογενής ανάμειξη των αντιδρώντων.

1.2.2 Μέθοδοι παρασκευής υγρού-στερεού

Οι κυριότερες φυσικές μέθοδοι παρασκευής υγρού-στερεού, όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα είναι (i) η εξάτμιση μέχρι ξηρού, (ii) η έκρηξη, (iii) κρυστάλλωση, (iv) η μέθοδος εξάτμισης υπό μορφή νέφους (spray-drying) και (v) η λυοφιλοποίηση.

Η μέθοδος εξάτμισης μέχρι ξηρού έχει τα πιο πολλά κοινά σημεία με την κεραμική μέθοδο, καθώς τα τελικά υλικά που λαμβάνονται με αυτή την μέθοδο έχουν μικρή και ανομοιογενή επιφάνεια λόγω της ανομοιογένειας του μείγματος που προκύπτει από την εξάτμιση μέχρι ξηρού. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή είναι η απλούστερη της παρούσας κατηγορίας. Ο Arai [Arai H., 1986] παρασκεύασε με τη μέθοδο αυτή την περοβσκιτική σειρά υλικών LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) με επιφάνειες από $0.6 \text{ m}^2/\text{g} - 4.8 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ αντίθετα ο Gysling [Gysling H.J., 1987] ανέφερε ότι το υλικό LaRhO_3 που παρασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο παρουσίασε πολύ μεγαλύτερη ομοιογένεια από τον ίδιο περοβσκίτη που παρασκευάστηκε με την κεραμική μέθοδο.

Η μέθοδος της έκρηξης (*combustion synthesis*) είναι μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή της κεραμικής μεθόδου [Merzhanov A.G., 1992]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την ισχυρά εξώθερμη αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων ώστε να παραχθεί φλόγα λόγω της αυθόρμητης αντίδρασης. Προκειμένου να συμβεί η καύση θα πρέπει το αρχικό μείγμα των αντιδρώντων να έχει καλή διασπορά και να περιέχει υψηλό ποσό χημικής ενέργειας. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί μείγμα νιτρικών αλάτων των επιθυμητών μεταλλοϊόντων (οξειδωτικά) μαζί με ένα καύσιμο (π.χ. υδραζίνη, γλυκίνη, ουρία) σε διάλυμα. Στη συνέχεια ακολουθεί εξάτμιση του διαλύματος έως ξηρού και θέρμανση του τελικού προϊόντος ώστε να προκληθεί αυθόρμητη καύση. Το προκύπτον προϊόν αποτελείται από ένα οξειδικό υλικό σε λεπτό διαμερισμό, έτσι ώστε ακόμη και αν το επιθυμητό προϊόν δεν έχει προλάβει να σχηματιστεί, η φύση της λαμβανόμενης ουσίας συντελεί στον πιο εύκολο σχηματισμό του τελικού προϊόντος με επιπλέον θέρμανση. Ο Sekar [Sekar M.M.A., 1993] χρησιμοποίησε πρόδρομες ενώσεις με υδραζίνη, ενώ ο Martínez [Martínez E., 1986] χρησιμοποίησε ως οξειδωτικά μέσα υπεροξείδια. Ο Wachowski [Wachowski L., 1980, 1986] αξιοποίησε τις εκρηκτικές ιδιότητες των νιτρικών αλάτων και οι επιφάνειες των υλικών που ελήφθησαν με αυτή τη μέθοδο παρασκευής ήταν περίπου $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Τέλος, έχουν χρησιμοποιηθεί νιτρικά



και νιτρώδη άλατα προκειμένου να παρασκευασθούν μονοφασικά υλικά τάξης μεγέθους 100 nm [Deloume J.-P., 1999].

Η *κρυστάλλωση* των συμπλόκων από την υγρή φάση είναι μια μέθοδος που αναμένεται να δημιουργεί εξαιρετικά ομογενή μείγματα, αν και έχει σημειωθεί ότι υπάρχει δυσκολία στην παρασκευή συμπλόκων που να περιέχουν την απαιτούμενη στοιχειομετρική αναλογία μεταλλοκατιόντων [Courty P., 1976]. Η κρυστάλλωση οξαλικών συμπλόκων $\text{La}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) αποτελεί μία τυπική εφαρμογή αυτής της διεργασίας [Nag K., 1976(α), 1976(β)]. Πάντως και σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (640 °C για τον Fe και 800 °C για το Co) προκειμένου να παρασκευαστεί ο περοβσκίτης, που έχουν σαν αποτέλεσμα τη σχετική μείωση της επιφάνειας του υλικού.

Η *μέθοδος εξάτμισης υπό μορφή νέφους (spray-drying)* συντελεί στην πιο γρήγορη εξάτμιση του πρόδρομου διαλύματος αλάτων. Κατά την μέθοδο αυτή έχουμε μετατροπή του διαλύματος των αλάτων σε νέφος με τη χρήση ειδικής συσκευής και στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση του νέφους και θέρμανση προς σχηματισμό του τελικού υλικού. Οι τεχνικές αυτές έχουν εφαρμοστεί με διάφορα πρόδρομα αντιδραστήρια που περιλαμβάνουν αέρια, υγρά και στερεά διαλύματα. Εφόσον αυτή η διεργασία προσφέρει βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάφορους τομείς όπως η καθαρότητα των προϊόντων, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και η δραστητικότητα, μπορεί να εφαρμόζεται τόσο για κεραμικά όσο και για ηλεκτρονικά και καταλυτικά υλικά. Αυτή η τεχνική εφαρμόστηκε πρόσφατα προκειμένου να παραχθούν φιλμ μεγάλου σχετικά πάχους από το υλικό $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ τα οποία να καλύπτουν μεγάλες επιφάνειες [Cuomo J.J., 1989]. Οι DeLau [deLau J.M., 1970] και Johnson [Johnson D.W.Jr., 1976] παρασκεύασαν υποκατεστημένους περοβσκίτες LaMnO_3 με επιφάνειες της τάξης 9-17 m^2/g και ο Imai [Imai H., 1984] παρασκεύασε τον καταλύτη LaCoO_3 με επιφάνεια της τάξης των 12 m^2/g με την ίδια μέθοδο. Ο ίδιος ερευνητής κατάφερε να αυξήσει την επιφάνεια του παραπάνω υλικού (50 m^2/g) χρησιμοποιώντας NH_4Cl στο μείγμα της αντίδρασης.

Η *λυοφιλοποίηση (freeze drying)* είναι ίσως η φυσική μέθοδος που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τουλάχιστον την ομογενοποίηση του τελικού οξειδίου, επειδή ακόμη και σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία παίρνουμε το τελικό οξύδιο που έχει τον ίδιο βαθμό ομογενοποίησης με το αρχικό διάλυμα [Tretyakov Y., 1999]. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει (i) διάλυση των αλάτων σε έναν κατάλληλο διαλύτη, συνήθως νερό (ii) γρήγορη ψύξη του διαλύματος προκειμένου να επιτευχθεί χημική ομογενοποίηση (iii) λυοφιλοποίηση του ψυχθέντος διαλύματος ώστε να ληφθούν αφυδατωμένα άλατα χωρίς να

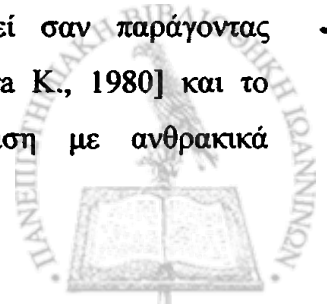
περιλαμβάνεται η υγρή φάση και (iv) διάσπαση των αλάτων ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα.

Οι Johnson [Johnson D.W.Jr., 1976] και Wachowski [Wachowski L., 1980, 1986] παρασκεύασαν με τη μέθοδο αυτή υλικά με επιφάνειες μεγαλύτερες των $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Βέβαια αν ακολουθηθεί η ίδια παρασκευαστική πορεία, αλλά η θερμοκρασία έψησης είναι υψηλή τότε προκύπτουν υλικά της τάξης των $4 \text{ m}^2/\text{g}$ [Tejuca L.G., 1984, Marcos J.A., 1987]. Τα τελευταία δέκα χρόνια υπάρχουν πάνω από εκατό αναφορές που αφορούν το σύνολο των κρυοχημικών μεθόδων σύνθεσης και τα λαμβανόμενα με αυτή τη μέθοδο προϊόντα μπορεί να έχουν τόσο βιομηχανικές εφαρμογές [Amato G., 1997], όσο και εφαρμογές στη σύνθεση νέων υλικών. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο είναι δυνατόν να σταθεροποιήσουμε ασυνήθιστες και ασταθείς δομές, όπως π.χ. είναι η ένωση $\text{Fe}(\text{OH})_3$ η οποία δε μπορούσε να ληφθεί μέσω των κλασσικών παρασκευών στερεάς κατάστασης ώστε να μελετηθεί η κρυσταλλογραφική της δομή [Shinoda K., 1994].

Από τις χημικές μεθόδους παρασκευής των περοβσκιτικών υλικών οι πιο σημαντικές είναι (i) η συγκαταβύθιση και (ii) η συμπλοκοποίηση.

Η **συγκαταβύθιση** είναι η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη χημική μέθοδος διαχωρισμού των πρόδρομων ενώσεων από το αρχικό διάλυμα και σε αυτό το σημείο πρέπει να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση τα κατιόντα τα οποία συμμετέχουν στο τελικό μεικτό οξείδιο καταβυθίζονται από το διάλυμα με τη μορφή μιας χημικής ένωσης. Αυτή η μέθοδος έχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης, επειδή περιορίζεται από τον στοιχειομετρικό λόγο των κατιόντων στο πρόδρομο υλικό αλλά και στο τελικό μεικτό οξείδιο. Με τη μέθοδο αυτή μεταξύ άλλων έχουν παρασκευαστεί περοβσκίτες της μορφής LaCoO_3 (450°C , $37 \text{ m}^2/\text{g}$) και LaFeO_3 (330°C , $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$) χρησιμοποιώντας κυανιούχα σύμπλοκα $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [Gallagher P.K., 1968, 1969, Tascon J.M., 1981, 1982]. Η δεύτερη περίπτωση αναφέρεται στην συγκαταβύθιση τουλάχιστον δύο διαφορετικών ενώσεων. Προφανώς αυτό συμβαίνει στην περίπτωση πολύ ετερογενών πρόδρομων ενώσεων. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν περιορισμοί στην στοιχειομετρία όπως υπάρχουν στην προηγούμενη περίπτωση.

Για τη συγκαταβύθιση έχουν χρησιμοποιηθεί άλατα υδροξειδίων, ανθρακικών και οξαλικών. Στην περίπτωση των υδροξειδίων έχει χρησιμοποιηθεί σαν παράγοντας καταβύθισης το KOH [Gallagher P.K., 1974], το NH_4OH [Ichimura K., 1980] και το υδροξείδιο τετρααιθυλαμμωνίου [Crespin M., 1981]. Καταβύθιση με ανθρακικά



επιτεύχθηκε με $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [Gallagher P.K., 1974, Johnson D.W., 1976,], K_2CO_3 [Shen S.-T., 1998] και $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ [Chengxian W., 1984], ενώ για συγκαταβύθιση με οξαλικά έχει χρησιμοποιηθεί το οξαλικό οξύ [Flind S.D., 1995, Takahashi J., 1990, Wachowski L., 1980, Tascon J.M.D., 1982] και το οξαλικό αμμώνιο [Chen F., 1997, Nag K., 1976]. Ο Flind και οι συνεργάτες του [Flind S.D., 1995] συγκρίνοντας αυτήν την μέθοδο παρασκευής με την κεραμική διαπίστωσαν ότι στην περίπτωση της κεραμικής μεθόδου απαιτείται θερμοκρασία $T \geq 1250^\circ\text{C}$ για την επίτευξη καθαρής περοβσκιτικής φάσης, ενώ με την μέθοδο συγκαταβύθισης απαιτείται $T > 1000^\circ\text{C}$. Μια σημαντική βελτίωση της μεθόδου συγκαταβύθισης με οξαλικά επιτεύχθηκε κατά την παρασκευή της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, όπου μειώθηκαν οι απώλειες σε κοβάλτιο και αυξήθηκε η ομειογένεια της τελικής ένωσης αντικαθιστώντας κατά την έκπλυση των προδρόμων υλικών το νερό με την αιθανόλη [Chang C.C., 1992].

Τέλος η **συμπλοκοποίηση** με τη μορφή ανόργανων ενώσεων είναι μια μέθοδος διαχωρισμού των στερεών πρόδρομων ουσιών από την υγρή φάση, διατηρώντας στο μέγιστο την ομογενοποίηση που υπάρχει στο αρχικό διάλυμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις συμπλεκτικές ιδιότητες των υδροξυοξέων, του EDTA [van Doorn, 1998], ή διπυρηνικών συμπλόκων [Σκαρίμπας Σ., 1991] ή άλλων ετεροπυρηνικών οργανικών συμπλόκων [González A., 1997] και ειδικότερα αυτή του κιτρικού οξέος [Hui L., 1990, Marcilly C., 1970, Courty P., 1973]. Με τη μέθοδο αυτή έχουν συντεθεί πολλοί περοβσκίτες του γενικού τύπου LnMO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}, \text{Sm}$ και $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [Λάνταβος Θ., 1991, Baythoun M.S.G., 1982, Marcilly C., 1970, Courty P., 1973, Tascon J.M.D., 1981] με επιφάνειες που κυμαίνονται από $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (LaCrO_3) έως $55 \text{ m}^2/\text{g}$ (LaVO_3). Στις περιπτώσεις αυτές το στοιχείο μετάπτωσης M έχει επίδραση στη θερμοκρασία διάσπασης των αντίστοιχων κιτρικών συμπλόκων. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι η τελική επιφάνεια αυτών των υλικών εξαρτάται συχνά από το μεταλλοκατιόν M και από την καταλυτική του δραστηριότητα να διασπάσει το οργανικό μέρος των πρόδρομων ενώσεων [Tascon J.M.D., 1981, Delmon B., 1974].

1.3 Εφαρμογές των περοβσκιτικών οξειδίων

Οι περοβσκίτες αποτελούν μία από τις πιο πλούσιες κατηγορίες συστατικών του γήινου μανδύα της γης και κρύβουν πολλά στοιχεία που αφορούν το σχηματισμό της [Hazen R., 1988]. Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών όχι μόνο λόγω του μεγάλου αριθμού των εφαρμογών τους αλλά και λόγω της ποικιλίας αυτών των εφαρμογών. Το γεγονός ότι περίπου το 90 % των μεταλλικών ιόντων του περιοδικού συστήματος μπορούν να σταθεροποιηθούν σε οξείδια περοβσκιτικής δομής καθώς και η δυνατότητα σύνθεσης πολυμεταλλικών περοβσκιτών με το γενικό τύπο $AA'BB'B''O_3$, συνέβαλλαν σε μεγάλο βαθμό στην απόδοση του χαρακτηρισμού “Χημικοί Χαμαιλέοντες” σε αυτά τα υλικά [Reller A., 1989].

Οι περοβσκίτες χάρη στις φυσικές τους ιδιότητες έχουν βρει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές ως μονωτές, ημιαγωγοί, υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και ως πιεζοηλεκτρικά, πυροηλεκτρικά και φερροηλεκτρικά υλικά. Στον πίνακα 1.2 παραθέτονται αντιπροσωπευτικά ορισμένα περοβσκιτικά υλικά και οι αντίστοιχες ιδιότητές τους [West A.R., 1996].

Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ορισμένων περοβσκιτικών υλικών.

Υλικά	Ιδιότητα
$CaTiO_3$	Διηλεκτρικό
$BaTiO_3$	Φερροηλεκτρικό
$Ba_{1-x}La_xTiO_3$	Ημιαγωγός
$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$	Πιεζοηλεκτρικό
$(Y_{1/3}Ba_{2/3})CuO_{3-x}$	Υπεραγωγός
$La_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$	Εμφάνιση μαγνητοαντίστασης

Η εφαρμογή όμως των περοβσκιτών η οποία άνοιξε κυριολεκτικά νέους δρόμους στον τομέα της επιστήμης των υλικών είναι η εμφάνιση υπεραγωγιμότητας σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο βρασμού του αζώτου. Η παρατήρηση υπεραγωγιμότητας από τους Bednorz και Müller [Bednorz J.G., 1986] σε μικτά οξείδια του χαλκού La-Ba-Cu-O πάνω από τους 30 K, επιβραβεύτηκε με την απονομή του βραβείου Nobel 1987 και οδήγησε στην αναγέννηση του ενδιαφέροντος για τη μελέτη των υπεραγώγιμων υλικών [Sleight A.W., 1988, 1991, 1992(α), (β), 1995, Wu M.K., 1987, Rossat J., 1990, Rao C.N.R., 1987]. Μία ακόμη πολύ σημαντική ιδιότητα που παρατηρήθηκε τα τελευταία χρόνια σε περοβσκίτες μαγγανίου της μορφής $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca, Ba, Sr$ ή Pb), αφορά την

κολοσσιαία πτώση της ηλεκτρικής αντίστασης με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης [Livage J., 1992, Papavassiliou G., 1999]. Το νέο αυτό πεδίο παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον τόσο για βασική έρευνα από την πλευρά της φυσικής στερεάς κατάστασης, όσο και για πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως π.χ. ως μαγνητικά μέσα εγγραφής [Rao C.N.R., 1998].

Ένα άλλο πεδίο στο οποίο οι περοβσκίτες επί δεκαετίες ελκύουν έντονα το ενδιαφέρον των ερευνητών είναι η κατάλυση. Ο Paravano [Paravano G.J., 1952, 1953], ήταν ο πρώτος ο οποίος πρότεινε τη χρήση περοβσκιτών σαν καταλύτες. Συγκεκριμένα παρατήρησε ότι υπάρχει άμεση σύνδεση μεταξύ των φερροηλεκτρικών ιδιοτήτων των καταλυτών NaNbO_3 , KNbO_3 , LaFeO_3 και του ρυθμού οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η ραγδαία όμως εξέλιξη της μελέτης των υλικών αυτών σαν καταλύτες επήλθε ύστερα από την απονομή του βραβείου Nobel στον Libby [Libby W.F., 1971] για το σύνολο των ερευνών που αφορούσαν τη μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας περοβσκιτικών υλικών. Συγκεκριμένα ο Libby πρότεινε τη χρήση του περοβσκίτη LaCoO_3 ως πιθανού καταλύτη για την αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων στα συστήματα απομάκρυνσης αέριων ρυπαντών από κινητές και ακίνητες πηγές καύσης. Τα επόμενα χρόνια η αύξηση του ενδιαφέροντος για τη μελέτη αυτών των υλικών ήταν ραγδαία.

Οι καλύτερες ίσως ενδείξεις ή εκφράσεις του ενδιαφέροντος αυτού είναι ο αριθμός των επιστημονικών εργασιών και των ευρεσιτεχνιών, που αφορούν τη μελέτη και τη χρήση των περοβσκιτών στην ετερογενή κατάλυση [Σκαρίμπας Σ., 1992, Τρικαλίτης 1997]. Εκτός από το σημαντικό ρόλο που μπορεί να διαδραματίσουν τα υλικά αυτά ως απορρυπαντές κινητών και ακίνητων πηγών καύσης υπάρχει και ένας ακόμη πολύ σημαντικός τομέας ο οποίος έχει μελετηθεί εκτεταμένα και αφορά τη χρήση των περοβσκιτών ως ηλεκτροδίων σε κύτταρα καύσης [Yamamoto O., 1987, Sakaguchi M., 1990, Yokokawa H., 1992]. Επιπλέον, έχουν διεξαχθεί μελέτες που αφορούν τη χρήση τους ως χημικών αισθητήρων στερεάς κατάστασης κυρίως για την ανίχνευση της μεθανόλης [Arakawa T., 1981, 1982, 1985], αλλά και ως αισθητήρων οξυγόνου [Engler E.M., 1987].

1.3.1 Οι περοβσκίτες ως καταλύτες

Όπως έχει προαναφερθεί οι περοβσκίτες εμφανίζουν μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ιδιαίτερα σημαντικός όμως είναι ο ρόλος τους στην κατάλυση, όπου έχουν προταθεί ως κατάλληλα υλικά σε μια σειρά από ετερογενείς καταλυτικές δράσεις. Η ραγδαία μελέτη αυτών των υλικών άρχισε όταν οι περοβσκίτες προτάθηκαν ως υποκαταστάτες των ευγενών μετάλλων

στην ηλεκτροκατάλυση [Meadowcroft D.B., 1970], αλλά και ως καταλύτες οξείδωσης καυσαερίων από μηχανές εσωτερικής καύσης [Libby W.F., 1971]. Αφορμή για τη μελέτη των περοβσκιτικών υλικών αποτέλεσε η ανάγκη για τον τερματισμό της χρήσης των δαπανηρών ευγενών μετάλλων ως καταλυτών στην καύση των υδρογονανθράκων και η αντικατάστασή τους από άλλα φθηνά και εξίσου αποτελεσματικά υλικά. Σημαντικά πλεονεκτήματα των περοβσκιτών αποτελούν η ικανοποιητική δραστηριότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, η θερμική και θερμοχημική σταθερότητά τους καθώς και η ικανοποιητική ανθεκτικότητά τους στη δηλητηρίαση. Ενώ επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζουν η μη πτητικότητα και το χαμηλό κόστος παρασκευής τους. Στη συνέχεια παραθέτονται βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν τη σταθερότητα των περοβσκιτών.

- Σταθερότητα

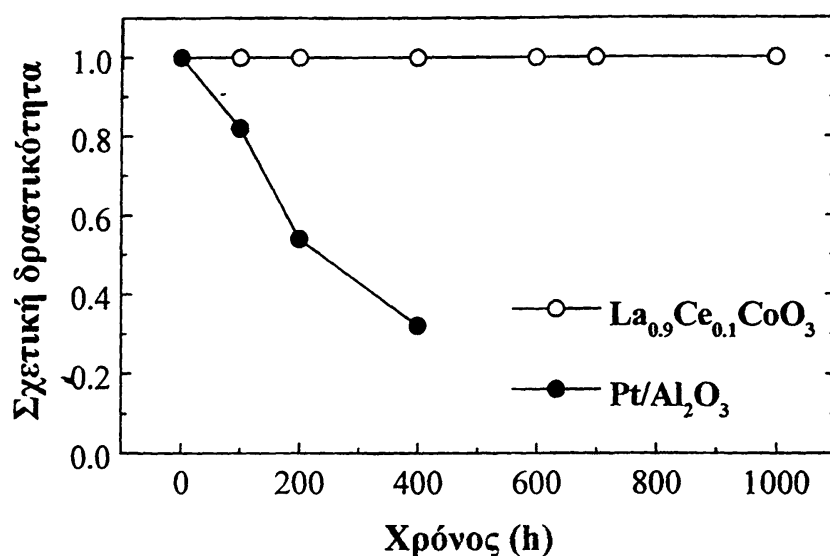
A. Θερμική Σταθερότητα

Ο Tabata [Tabata K., 1986] εξέτασε τη θερμική σταθερότητα του παρασκευασθέντος στους 850°C περοβσκίτη $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ και του εμπορικού καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Η δραστηριότητα του περοβσκίτη $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ δεν άλλαξε καθόλου ούτε ύστερα από 1000 h λειτουργίας, ενώ αντίθετα η δραστηριότητα του εμπορικού καταλύτη 0.5% wt $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ μειώθηκε σημαντικά μέσα σε 400 h, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7 [Matsumoto I., Tabata K., 1986]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα των ενώσεων $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ για την οξείδωση του CO δεν αλλάζει ύστερα από επεξεργασία στον αέρα για 300 h στους 900°C [Lauder A., 1975].

Η εταιρεία Matsushita Housing χρησιμοποίησε το πλεονέκτημα της σημαντικής θερμικής σταθερότητας των περοβσκιτών και ανέπτυξε εμπορικούς καταλύτες για την απομάκρυνση πτητικών ελαίων και δυσάρεστων οσμών που παράγονται κατά τη διαδικασία μαγειρέματος των τροφών από κουζίνες υγραερίου [Tabata K., 1990].

Λεπτομερής μελέτη που αφορά την καταλυτική σταθερότητα των περοβσκιτών μέσω θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου και μέσω της αντίδρασης καύσης του μεθανίου έχει διεξαχθεί από τον McCarty [McCarty J., 1990]. Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι οι περισσότεροι μη υποκατεστημένοι περοβσκίτες εκλύουν οξυγόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C. Όμως στις περιπτώσεις των περοβσκιτών LaCoO_3 και LaMnO_3 παρατηρήθηκε έκλυση οξυγόνου σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η διαφοροποίηση πιστοποιήθηκε ότι οφείλεται στα απλά οξειδία των μετάλλων τα οποία

βρίσκονται ως προσμίξεις στις παραπάνω περοβσκιτικές ενώσεις [Quinlan M.A., 1989, McCarty J., 1990].



Σχήμα 1.7 Μεταβολή της δραστηριότητας των καταλυτικών υλικών Pt/Al₂O₃ και La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ σαν συνάρτηση του χρόνου [Tabata K., 1986].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το υλικό Co₃O₄ εμπλουτισμένο σε LaCoO₃ το οποίο εμφανίζει στα φάσματα εκρόφησης οξυγόνου μία κορυφή στη θερμοκρασιακή περιοχή 730-880 °C, ενώ η κορυφή αυτή απουσιάζει από τα αντίστοιχα φάσματα εκρόφησης του La₂O₃ εμπλουτισμένου σε LaCoO₃. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη διάσπαση του Co₃O₄ σε CoO στους 800 °C στην πρώτη περίπτωση και δείχνει τη σημαντικότητα των μεικτών οξειδίων προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή θερμική σταθερότητα.

Πειράματα που αφορούσαν την αντίδραση καύσης του CH₄ διεξήχθησαν από τους παραπάνω ερευνητές και έδειξαν ότι όλοι οι καταλύτες που ελέγχθησαν παρουσίασαν μείωση της δραστηριότητας ύστερα από 5h αντίδρασης στους 800 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω αξιοσημείωτη μείωση της δραστηριότητας ύστερα από 18 h λειτουργίας στους 1000°C. Η απενεργοποίηση των περοβσκιτικών υλικών φαίνεται ότι είναι το αποτέλεσμα της μείωσης της επιφάνειας αυτών κατά τη λειτουργία του καταλύτη [Quinlan M.A., 1989, McCarty J., 1990]. Τη μεγαλύτερη μείωση της δραστηριότητας κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσίασαν οι καταλύτες LaMnO₃ και La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ενώ οι καταλύτες LaFeO₃, LaCoO₃ και LaNiO₃ που είχαν μικρότερη ειδική

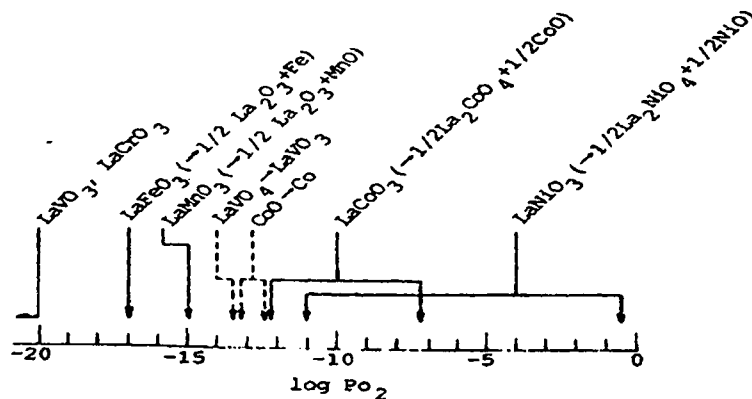
επιφάνεια παρουσίασαν σημαντική σταθερότητα. Όσον αφορά τις περοβσκιτικές ενώσεις στη δομή των οποίων συμμετέχει κάποιο ευγενές μέταλλο, έχει αναφερθεί η περίπτωση διάσπασης του περοβσκίτη BaPtO_3 κατά την καύση CH_4 στους 580°C προς BaO , PtO και Pt [Quinlan M.A., 1989]. Επίσης, σε ανάλογο πείραμα παρατηρήθηκε διάσπαση του καταλύτη LaRuO_3 προς σχηματισμό των αντίστοιχων οξειδίων του Ru , ενώ παράλληλα η πτητικότητα αυτών προκάλεσε σημαντικά προβλήματα. Η εξάτμιση και η πυροσυσσωμάτωση είναι σημαντικά προβλήματα για τη σωστή λειτουργία ενός καταλύτη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C . Γι' αυτό υπάρχει απαίτηση για καταλύτες με μικρή τάση ατμών ή τουλάχιστον για καταλύτες που να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τους θερμοανθεκτικούς φορείς τους.

Η προοπτική για νέες εφαρμογές των καταλυτών καύσης, όπως π.χ. σε αεριοστρόβιλους (gas turbines) που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας, όπου οι συνθήκες λειτουργίας ($1100\text{-}1400^\circ\text{C}$) είναι κατά πολύ υψηλότερες των συνθηκών λειτουργίας σε έναν τυπικό καταλυτικό αντιδραστήρα ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) έχει οδηγήσει στην απαίτηση για υλικά σημαντικής σταθερότητας σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000°C . Τα οξείδια των μετάλλων είναι οι καλύτεροι υποψήφιοι για αυτήν την απαίτηση λόγω των υψηλών σημείων τήξης τους [Prasad R., 1980]. Σημαντικό όμως μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι εμφανίζουν πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασιακή περιοχή που προσεγγίζει τα $2/3$ του σημείου τήξης τους [Quinlan M.A., 1989]. Σημαντική βελτίωση των παραπάνω ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί με χρήση των μεικτών περοβσκιτικών οξειδίων [Coutures J.-P., 1980].

B. Σταθερότητα σε αναγωγική ατμόσφαιρα

Η αναγωγή των καταλυτών προκαλεί συχνά μείωση της καταλυτικής δραστηρότητας σε αντιδράσεις οξείδωσης λόγω πυροσυσσωμάτωσης και/ή διάσπασης και εξαρτάται σημαντικά από το ιόν στη Β θέση. Στο σχήμα 1.8 απεικονίζεται η μερική πίεση οξυγόνου στην οποία οι καταλύτες με το γενικό τύπο LaMO_3 ανάγονται στους 1000°C [Nakamura T., 1979]. Ο Lombardo [Lombardo E.A., 1983] έχει αναφέρει το σχηματισμό σημαντικής ποσότητας Co στην επιφάνεια του LaCoO_3 κατά τη διάρκεια της αναγωγής από H_2 στους 350°C . Η θερμοκρασία στην οποία ανάγονται διάφοροι καταλύτες βρέθηκε πως μεταβάλλεται σημαντικά με μερική υποκατάσταση στην Α-θέση [Marcos J.A., 1987]. Είναι αξιοσημείωτο πάντως το γεγονός ότι ο περοβσκίτης LaCoO_3 υπέστη αναγωγή κατά $3e^-$ /mole στους 500°C (δηλαδή $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}$), αλλά με οξείδωση στους 400°C η δομή επανήλθε

στην αρχική της μορφή [Crespin M., 1981]. Όταν το ίδιο δείγμα θερμάνθηκε υπό ροή He για 5h στους 800°C δεν επιτεύχθηκε επανοξείδωση αλλά επήλθε διαχωρισμός των φάσεων προς La_2O_3 και Co_3O_4 .



Σχήμα 1.8 Αλλαγές που υφίσταται η δομή των περοβσκιτών LaMO_3 σε αναγωγική ατμόσφαιρα στους 1000 °C [Nakamura T., 1979].

Γ. Επίδραση των ενώσεων του θείου

Όσον αφορά την ανθεκτικότητα των περοβσκιτών στη δηλητηρίαση έχει μελετηθεί εκτεταμένα η επίδραση του SO_2 και του μολύβδου στην καταλυτική τους δραστηριότητα. Τα οξείδια των μετάλλων είναι πιο ανθεκτικά στο μόλυβδο από τα ευγενή μέταλλα, αλλά είναι περισσότερο ευαίσθητα στη δηλητηρίαση από το θείο. Η σταθερότητα των απλών περοβσκιτών LaCoO_3 και LaMnO_3 , αλλά και των υποκατεστημένων περοβσκιτών $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ έχει μελετηθεί παρουσία SO_2 και νερού [Yao Y., 1975]. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του νερού προκάλεσε άμεση μείωση στη δραστηριότητα των υλικών αυτών. Επιπλέον, στην ίδια εργασία αναφέρθηκε σημαντική μείωση της δραστηριότητας των περοβσκιτών λόγω της παρουσίας λίγων ppm SO_2 σε θερμοκρασία μικρότερη των 500°C. Εντυπωσιακή όμως είναι η βελτίωση της ανθεκτικότητας του περοβσκίτη $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ στο SO_2 με προσθήκη 100 ppm Pt. Κατά τη μελέτη του υλικού $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ για την αντίδραση οξείδωσης του CO παρουσία 0.15% SO_2 , διαπιστώθηκε ότι η μείωση της δραστηριότητας του υλικού αυτού είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μείωση που υφίστανται τα οξείδια Co_3O_4 και CuO [Katz S., 1975]. Γενικά πάντως η επίδραση του SO_2 μειώνει παρά αυξάνει τη δραστηριότητα των υλικών. Διαπίστώθηκε ακόμη ότι η συνολικά απαιτούμενη ποσότητα SO_2 ικανή για να προκαλέσει μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90 %, σε περοβσκίτες

που περιέχουν λανθάνιο, είναι περίπου ίση με την ποσότητα που απαιτείται για τη δημιουργία ενός μονοστρώματος SO_2 . Ο Tejuca [Tejuca L.G., 1989] πρότεινε ότι το SO_2 δηλητηριάζει την επιφάνεια των περοβσκιτών εξαιτίας της προσρόφησης αυτού πάνω στα κατιόντα μετάπτωσης που καταλαμβάνουν τη Β θέση ή στα ανιόντα οξυγόνου τα οποία είναι υπεύθυνα για την καταλυτική δράση. Επίσης το SO_2 βρέθηκε ότι επιδρά και με τα ιόντα που καταλαμβάνουν την Α θέση, αλλά αυτή η διεργασία δεν προκαλεί την απενεργοποίηση των καταλυτών. Σημαντική σταθερότητα στη δηλητηρίαση των περοβσκιτών έχει αναφερθεί από τον Tascón [Tascón J.M.D., 1985]. Ο Wan [Wan Li., 1993] σε μια εκτεταμένη μελέτη που έχει κάνει σε αυτό το θέμα καταλήγει ότι η δηλητηρίαση των περοβσκιτών από SO_2 δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στη χρήση των περοβσκιτών ως καταλυτών και ότι η παρουσία ευγενών μετάλλων σε περοβσκίτες του κοβαλτίου και του νικελίου οδηγεί σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Πρόσφατα ο Parvulescu [Pârvulescu V.I., 1998,] αναφέρθηκε στην ανώτερη ανθεκτικότητα των περοβσκιτών, έναντι άλλων οξειδίων, από διάφορες ενώσεις όπως το SO_2 .

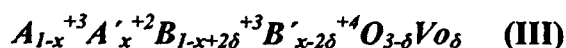
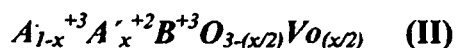
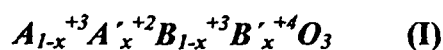


1.4 Μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των περοβσκιτικών οξειδίων

Η μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των περοβσκιτικών οξειδίων ABO_3 αποτελεί μια σημαντική απαίτηση προκειμένου να επιτευχθεί βαθύτερη κατανόηση της καταλυτικής δραστηρότητάς τους για διάφορες αντιδράσεις. Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων είναι οι τεχνικές υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) και κυρίως η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), η οποία δίνει ποιοτικά πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των μεταλλοκατιόντων στην περοβσκιτική δομή καθώς και για τις καταλυτικές ιδιότητες των ενώσεων. Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξεταστεί η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση διαφόρων αερίων όπως του O_2 καθώς και άλλων μορίων που περιέχουν οξυγόνο, όπως το NO , CO και το CO_2 .

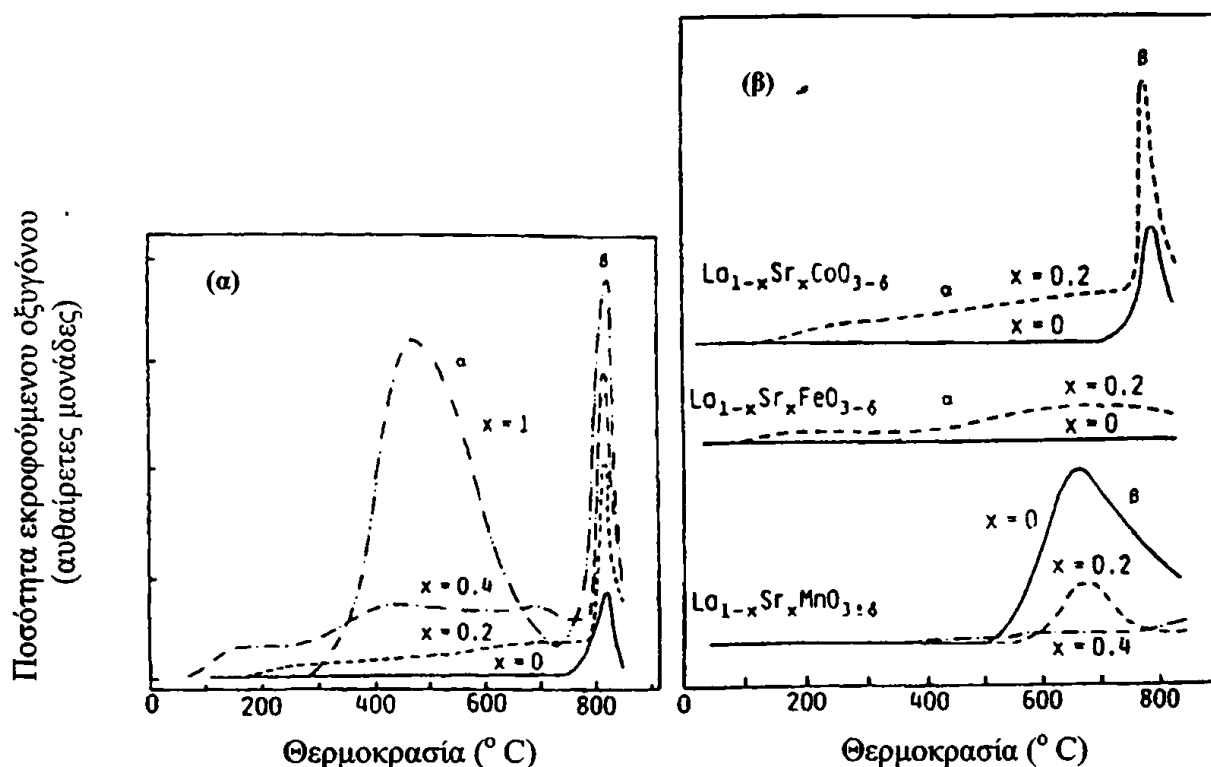
1.4.1 Προσρόφηση-Εκρόφηση οξυγόνου από περοβσκίτες

Η μελέτη της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου στα μεικτά οξείδια έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον ιδιαίτερα σε άμεση συσχέτιση με την πλήρη καύση των υδρογονανθράκων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δραστικοί καταλύτες κατά την πλήρη οξειδωση των υδρογονανθράκων ενεργοποιούν το προσροφημένο οξυγόνο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει σαφές ότι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι περοβσκίτες στις καταλυτικές διεργασίες δεν είναι οι στοιχειομετρικές ενώσεις ABO_3 , αλλά δομές μερικώς υποκατεστημένες στις θέσεις A και/ή B. Μερική υποκατάσταση του ιόντος A^{+3} από ένα δισθενές ιόν A'^{+2} οδηγεί, λόγω της απαίτησης για εξουδετέρωση του φορτίου, είτε (i) στον μερικό σχηματισμό τετρασθενούς κατιόντος B'^{+4} ή θετικών οπών (I), είτε (ii) στο σχηματισμό ανιονικών κενοτήτων (II) ή (iii) ακόμη και στον ταυτόχρονο σχηματισμό ανιονικών κενοτήτων και θετικών οπών (III). Έτσι μπορούν να σχηματιστούν οι δύο ακραίοι χημικοί τύποι (I) και (II) ή ένας συνδυασμός αυτών των δύο (III) που είναι και το πιο πιθανό.



όπου V_O είναι κενότητα οξυγόνου.

Οι Yamazoe [Yamazoe N., 1981] και Ichimura [Ichimura K., 1980] ανέφεραν σχεδόν ταυτόχρονα τα πρώτα αποτελέσματα TPD οξυγόνου από περοβσκίτες και μελέτησαν την επίδραση της μερικής υποκατάστασης του La^{+3} από Sr^{+2} στις προσροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Και οι δύο ερευνητικές ομάδες συμπέραναν ότι το ποσό του εκροφούμενου οξυγόνου από την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ αυξάνεται με την αύξηση του x . Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλες ομάδες επιστημόνων [Seiyama T., 1992, Yamazoe N., 1990, Teraoka Y., 1985]. Εφόσον η υποκατάσταση ενός τρισθενούς ιόντος Α θέσης (La^{+3}) από ένα δισθενές ιόν (Sr^{+2}) είναι γνωστό ότι οδηγεί στο σχηματισμό ανιονικών κενοτήτων, οι ερευνητές συνέδεσαν την κορυφή εκρόφησης του O_2 σε χαμηλή θερμοκρασία με τις κενότητες οξυγόνου, που δημιουργούνται λόγω της μερικής υποκατάστασης των ιόντων στην Α θέση. Σε ανάλογα αποτελέσματα έχει οδηγηθεί και ο Seiyama [Seiyama T., 1992] σε μια πολύ εκτεταμένη έρευνα στον τομέα αυτό. Στο σχήμα 1.9(α) απεικονίζονται τα φάσματα εκρόφησης οξυγόνου για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, ύστερα από προσρόφηση οξυγόνου υπό πίεση 100 Τοπ στους 800°C . Στη συνέχεια ακολούθησε ψύξη του δείγματος, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, από τους 800°C σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όλα τα φάσματα εκρόφησης



Σχήμα 1.9 (α) Φάσματα TPD-O₂ από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ για τιμές του $x = 0, 0.2, 0.4, 1$ και (β) από τα υλικά των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ για τιμές του $x = 0, 0.2, 0.4$ [Seiyama T., 1992]

των υποκατεστημένων στην Α θέση υλικών χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση δύο κορυφών εκρόφησης. Η μία κορυφή, που είναι ευρεία εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες των 800°C) και χαρακτηρίζεται ως α, ενώ η άλλη κορυφή εμφανίζεται περίπου στους 800°C είναι οξεία και χαρακτηρίζεται ως κορυφή β. Για το μη υποκατεστημένο υλικό LaCoO_3 εμφανίζεται μόνο η μικρή κορυφή εκρόφησης β.

Από τα παραπάνω φάσματα γίνεται επιπλέον εμφανές ότι οι εκροφούμενες ποσότητες οξυγόνου από τις κορυφές α και β αυξάνουν με την υποκατάσταση. Οι αντίστοιχες ποσότητες του α και β εκροφούμενου οξυγόνου από τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ παραθέτονται στον πίνακα 1.3. Από τις τιμές των επιφανειακών καλύψεων θ οι οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες από τη μονάδα (εκτός από την περίπτωση του υλικού LaCoO_3), συμπεραίνει κανείς ότι το οξυγόνο που εκροφήθηκε δεν προέρχεται μόνο από την επιφάνεια των υλικών αλλά και από το εσωτερικό αυτών. Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα όταν το La^{+3} υποκαθίσταται και από αλκάλια ή αλκαλικές γαίες. Σε όλες τις περιπτώσεις αντίστοιχων μελετών αναφέρεται αύξηση της εκρόφησης οξυγόνου με υποκατάσταση στην Α θέση [Teraoka Y., 1984, 1985(α), Nitadori T., 1985, 1988]. Επιπλέον, παράλληλες μελέτες των περοβσκιτικών υλικών με την τεχνική XPS (φωτοηλεκτρονική φασματομετρία με ακτίνες-X) έχουν δείξει ότι το εκροφούμενο οξυγόνο προέρχεται από διαφορετικές θέσεις προσρόφησης και ότι το οξυγόνο με την μικρότερη ενέργεια δέσμευσης εκροφάται πιο εύκολα από το οξυγόνο με τη μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης [Seiyama T., 1985, 1992].

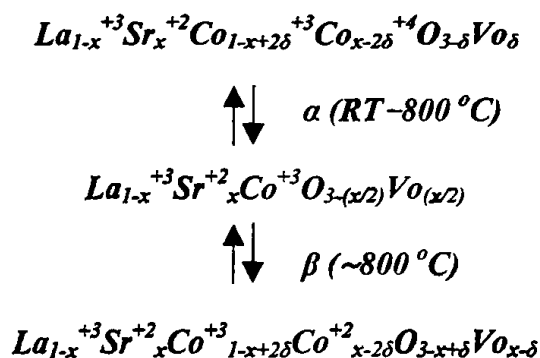
Πίνακας 1.3: Εκροφούμενες ποσότητες οξυγόνου από τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [Seiyama T., 1985, 1992].

Καταλύτες	Επιφάνεια (m^2/g)	Ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου ($\mu\text{mol}/\text{gr}$)	
		α (θ_α)	β (θ_β)
LaCoO_3	2.2	2.7 (0.3)	29.4 (3.4)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$	5.2	81.6 (3.9)	72.0 (3.5)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	5.2	207.3 (9.1)	85.5 (3.8)
$\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$	13.4	348.0 (6.5)	172.0 (3.2)

Τα θ_α και θ_β δηλώνουν τις επιφανειακές καλύψεις σαν αριθμό μονομοριακών στρωμάτων.

Η διαφορετική συμπεριφορά της εκρόφησης οξυγόνου από την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$, που εμφανίζει σε αρκετές περιπτώσεις περίσσεια οξυγόνου σε σχέση με τις

σειρές $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\lambda}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$, που εμφανίζουν μόνιμα έλλειμμα οξυγόνου (σχήμα 1.9β), έχει ερμηνευθεί με βάση τη διαφορετική φύση του μη στοιχειομετρικού χαρακτήρα αυτών των οξειδίων [Seiyama T., 1992]. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτά τα πειράματα ήταν περοβσκίτες του La^{+3} με μεταλλοϊόντα Β θέσης τα 3d στοιχεία μετάπτωσης Co^{+3} , Ni^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} και Mn^{+3} . Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων, όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.9(β), δείχνουν ότι η κορυφή εκρόφησης β σχετίζεται άμεσα με το κατιόν στη Β θέση, αν και επηρεάζεται από την υποκατάσταση στην Α θέση (πίνακας 1.3). Οι κορυφές εκρόφησης β αποδόθηκαν στην αναγωγή των κατιόντων Β θέσης προς ιόντα μικρότερης οξειδωτικής κατάστασης με ταυτόχρονη έκλυση ισοδύναμης ποσότητας οξυγόνου του πλέγματος. Χαρακτηριστικός είναι ο πίνακας 1.4 στον οποίο είναι συγκεντρωμένα τα στοιχεία που αφορούν την περιεκτικότητα των υλικών σε οξυγόνο καθώς και τις οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων του κοβαλτίου μετά την προσρόφηση του οξυγόνου καθώς και μετά την εκρόφηση του α και β οξυγόνου. Τα συνολικά αποτελέσματα μπορούν να συγκεντρωθούν στο παρακάτω σχήμα που περιγράφει την προσρόφηση-εκρόφηση του οξυγόνου:



Σε ανάλογα αποτελέσματα έχει καταλήξει και ο Teraoka [Teraoka Y., 1984] ο οποίος απέδωσε τις κορυφές που εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες και μεγαλύτερες των 800 °C στην αναγωγή του Co^{+4} σε Co^{+3} και του Co^{+3} σε Co^{+2} , αντίστοιχα. Η επίδραση της υποκατάστασης ενός τρισθενούς ιόντος στην Α θέση (La^{+3}) από ένα τετρασθενές ιόν (Ce^{+4}) στην θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση του O_2 έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές για περοβσκίτες σιδήρου και κοβαλτίου [Nitadori T., 1985, Ferri D., 1998]. Η επίδραση της υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} στα αντίστοιχα φάσματα TPD των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (ανιχνεύεται CeO_2) και $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ (αμελητέα η ύπαρξη CeO_2) είναι διαφορετική [Nitadori T., 1985]. Στην περίπτωση της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ η ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του x. Αντίθετα, η εκρόφηση του οξυγόνου για την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ μειώνεται αισθητά με αύξηση της

υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} . Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύθηκε με βάση την αναγωγή του Fe^{+3} σε Fe^{+2} , λόγω της υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} , η οποία περιορίζει την δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου. Η αναγωγή αυτή δικαιολογεί τη μικρότερη ποσότητα του οξυγόνου που εκροφάται με την αύξηση της υποκατάστασης σε Ce^{+4} .

Πίνακας 1.4: Σύσταση του στερεού και οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων του κοβαλτίου στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, μετά την προσρόφηση οξυγόνου και μετά την εκρόφηση α και β οξυγόνου [Seiyama T., 1992].

x	Μετά την προσρόφηση			Μετά την εκρόφηση			Μετά την εκρόφηση		
	α οξυγόνου			α οξυγόνου			β οξυγόνου		
	Co^{+4}	Co^{+3}	Co^{+2}	Co^{+4}	Co^{+3}	Co^{+2}	Co^{+4}	Co^{+3}	Co^{+2}
0	$\text{LaCoO}_{3.000}$			$\text{LaCoO}_{3.000}$			$\text{LaCoO}_{2.987}$		
	0%	100%	0%	0%	100%	0%	0%	97.4%	2.6%
0.2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{2.930}$			$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{2.906}$			$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{2.88}$		
	6%	94%	0%	1.2%	98.8%	0%	0%	96.4%	3.6%
0.4	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.895}$			$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.796}$			$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{2.75}$		
	19%	81%	0%	0%	99.2%	0.8%	0%	90%	10%
1	$\text{SrCoO}_{2.895}$			$\text{SrCoO}_{2.506}$			$\text{SrCoO}_{2.473}$		
	23.6%	76.4%	0%	1.2%	98.8%	0%	0%	94.6%	5.4%

Πάντως στην περίπτωση των περοβσκιτών του κοβαλτίου αναφέρθηκε ότι ο σχηματισμός κενοτήτων στην Α θέση είναι σημαντικός και πως ένα μέρος του Co^{+3} οξειδώνεται σε Co^{+4} . Επίσης, επειδή στον περοβσκίτη $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ανιχνεύεται CeO_2 , υποστηρίζεται ότι μόνο ένα μικρό μέρος του Ce^{+4} εισάγεται στην πραγματικότητα στην Α θέση της ένωσης LaCoO_3 , και στο μεγαλύτερο μέρος των Α θέσεων αναμένεται να υπάρχουν κενότητες κατιόντων. Για την αντίδραση οξείδωσης του προπανίου η δραστηριότητα της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ αυξάνει για μικρές τιμές του x, ενώ στη συνέχεια μειώνεται.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της μερικής υποκατάστασης του ιόντος Co^{+3} από άλλα ιόντα ($\text{B}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), για την ένωση $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ μέσω θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε πως η

υποκατάσταση του Co^{+3} από άλλα B ιόντα, έστω και της ίδιας οξειδωτικής κατάστασης, προκαλεί ένα ισχυρό συνεργιστικό φαινόμενο, επειδή τα B ιόντα είναι συνήθως τα πιο δραστικά από άποψη καταλυτικής δράσης [Zhang H.M., 1989]. Τα αποτελέσματα του ίδιου ερευνητή [Zhang H.M., 1990] για τη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της ένωσης σε Sr^{+2} και επιπλέον λόγω της ανάμιξης του Co^{+3} με το Fe^{+3} το οξυγόνο εκροφάται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία.

Ο Teraoka [Teraoka Y., 1996] μελέτησε την προσρόφηση οξυγόνου στους υποκατεστημένους περοβσκίτες στην A και B θέση $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$. Σε αυτή την περοβσκιτική σειρά η υποκατάσταση του Co^{+3} από ιόντα Cu και Ru οδηγεί σε μικρότερες ποσότητες εκροφούμενου οξυγόνου, που αποδόθηκε από τον συγγραφέα στην πιθανότητα ύπαρξης μικρότερης ποσότητας Co^{+4} σε σχέση με την αρχική ένωση $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$. Επιπλέον, η εκρόφηση οξυγόνου από τα υποκατεστημένα με Cu/Ru υλικά αρχίζει σε υψηλότερη θερμοκρασία, που σημαίνει ότι έχει μειωθεί ο αριθμός των ασθενώς δεσμευμένων οξυγόνων του πλέγματος.

1.4.2 Προσρόφηση μορίων που περιέχουν οξυγόνο (NO , CO , CO_2) σε περοβσκίτες.

A. Προσρόφηση μονοξειδίου του αζώτου σε περοβσκίτες (IR) και εκρόφηση NO (TPD)

Η μελέτη της προσρόφησης NO πάνω σε περοβσκιτικά υλικά μέσω θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Τα πρώτα αποτελέσματα αυτών των μελετών δόθηκαν από τον Voorhoeve [Voorhoeve R.J.H, 1975 (α), Voorhoeve R.J.H, 1975 (β)] ο οποίος μελέτησε τη μοριακή και υπό διάσταση προσρόφηση του NO , και επιπλέον την αλληλεπίδραση του προσροφημένου NO (ισχύ δεσμού, είδη προσροφημένου NO) με την επιφάνεια των καταλυτών. Τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν με TPD- NO ήταν το $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ [Voorhoeve R.J.H, 1975(α)] και $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Ru}_{0.06}\text{O}_3$ [Voorhoeve R.J.H, 1975(β)] τα οποία είχαν προηγουμένως χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την αναγωγή του NO με μείγμα CO-H_2 . Παρατηρήθηκε εκρόφηση του μοριακού NO στη θερμοκρασιακή περιοχή $150\text{-}200^\circ\text{C}$, η οποία σύμφωνα με τους ερευνητές αποδεικνύει την ύπαρξη μετρίως ισχυρά χημικά προσροφημένου NO , με τη μορφή νιτρόζιλ-ομάδας, σε ιόντα μετάλλων χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης. Επίσης, κατά τη μελέτη της προσρόφησης του NO στους 25°C στην περοβσκιτική σειρά με το γενικό τύπο LaMO_3 διαπιστώθηκε ότι η κατατομή που προκύπτει είναι ανάλογη με αυτή για τη

ρόφηση του O_2 και εμφανίζει δύο μέγιστα για τα υλικά με $M=Mn, Co$ [Tascon J.M.D., 1985]. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του NO είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία ρόφησης για περοβσκιτικά υλικά όπως $LaFeO_3$ [Peña M.A., 1985] και $LaNiO_3$ [Tascon J.M.D., 1985] για μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών ($0-400^\circ C$). Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι επιφανειακές θέσεις στις οποίες γίνεται η ρόφηση του NO δεν αλλάζουν ουσιαστικά με τη θερμοκρασία. Για τους περοβσκίτες $LaCrO_3$ [Olivan A.M.O., 1988], $LaMnO_3$ [Peña M.A., 1987] και $LaRhO_3$ [Tascon J.M.D., 1986] βρέθηκε μία πιο στενή περιοχή θερμοκρασιών για την οποία η ρόφηση του NO αλλάζει μέτρια με τη θερμοκρασία. Όσον αφορά τις επιφανειακές καλύψεις είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές των απλών οξειδίων [Otto K., 1974].

Η καταλυτική συμπεριφορά της περοβσκιτικής σειράς $La_{1-x}Sr_xMO_3$ ($B= Mn, Fe, Co, Ni$) μελετήθηκε για την αντίδραση $NO+CO$ με παράλληλη διεξαγωγή πειραμάτων NO -TPD και CO -TPR [Shen S.-T., 1998]. Η περιοχή εκρόφησης του NO διαπιστώθηκε ότι κυμαίνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή $150-600^\circ C$ και για τις τέσσερις κατηγορίες καταλυτών. Επίσης, σημειώθηκε ότι η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου είναι ανάλογη της περιεκτικότητας των ενώσεων σε Sr^{+2} και πως η μικρότερη εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου εμφανίστηκε για τα στερεά με $x=1$. Η εκροφούμενη ποσότητα NO αυξάνεται με την ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε Sr^{+2} από όλα τα εξετασθέντα υλικά και η εκρόφηση έχει ολοκληρωθεί πλήρως στους $600^\circ C$. Ο ίδιος ερευνητής διαπίστωσε ότι, η συνολικά εκροφούμενη ποσότητα NO συνδέεται άμεσα με το λόγο $M/(La+Sr)$ για όλες τις σειρές περοβσκιτών, που ελέγχθηκαν εκτός αυτής του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη τιμή του λόγου $M/(La+Sr)$ εκροφά και τη μεγαλύτερη ποσότητα NO .

B. Προσρόφηση μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα σε περοβσκίτες

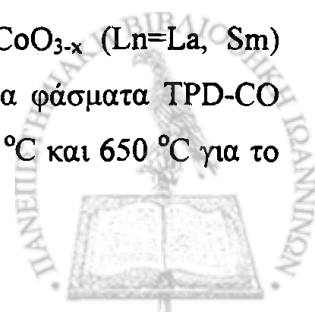
Τα αποτελέσματα που αφορούν μελέτες προσρόφησης του CO και του CO_2 σε περοβσκιτικά υλικά έχουν δείξει ότι αυτά τα δύο μόρια σχηματίζουν παρόμοια προσροφημένα είδη στις επιφάνειες των μεταλλοξειδίων και γι' αυτό το λόγο τα βιβλιογραφικά δεδομένα θα αναφερθούν σε μια ενότητα.

Φασματοσκοπικές μελέτες I.R. έχουν δείξει ότι το CO αλληλεπιδρά τόσο με επιφανειακά μεταλλοϊόντα του τύπου M^{+3} όσο και με ιόντα οξυγόνου O^{2-} σχηματίζοντας γραμμικά και/ή γεφυρωμένα είδη CO , καθώς επίσης και διάφορα είδη ανθρακικών ριζών

[Tejuca L.G., 1984]. Ανάλογη είναι η προκύπτουσα εικόνα ύστερα από προσρόφηση του CO_2 σε περοβσκιτικά υλικά μια και δημιουργούνται μονοδοντικές και/ή διδοντικές ανθρακικές ρίζες [Tejuca L.G., 1984,1989 (α), Cortés Corberan V.L., 1989, Tascón J.M.D., 1981 (α)]. Ο σχηματισμός μονοδοντικών ανθρακικών ριζών ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφησης έχει παρατηρηθεί μετατροπή αυτών των ριζών προς διδοντικές ανθρακικές ρίζες.

Οι Watson και Somorjai [Watson P.R., 1982, Somorjai G.A., 1984] μελέτησαν πρώτοι με τη μέθοδο TPD την προσρόφηση του CO στον περοβσκιτή LaRhO_3 , που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την αντίδραση $\text{CO} + \text{H}_2$. Το CO εκροφήθηκε από τον περοβσκιτή αποδίδοντας μόνο μία αλλά ευρεία κορυφή της οποίας το μέγιστο ήταν στους 220 °C. Παρατηρήθηκε δε αλλαγή στη συμπεριφορά εκρόφησης του CO μεταξύ περοβσκιτών LaRhO_3 που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί και καταλυτών που δεν είχαν χρησιμοποιηθεί. Αυτή η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά εκρόφησης αποδόθηκε στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του Rh στην περοβσκιτική ένωση. Διαπιστώθηκε ότι το CO δεν προσροφάται ισχυρά σε Rh^{+3} , ενώ αντίθετα η προσρόφησης του είναι ισχυρή σε Rh^0 . Εκτεταμένες μελέτες TPD-CO και TPD- CO_2 σε περοβσκιτικά υλικά με το γενικό τύπο LaMO_3 (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) έχουν διεξαχθεί από πολλούς ερευνητές [Tejuca L.G., 1987,1988,1989(α),(β), Cortés Corberan V.L., 1989]. Κατά την εκρόφηση του CO από περοβσκιτικά υλικά παρατηρούνται κορυφές σε διάφορες θερμοκρασίες, ανάλογα με τον αν ο καταλύτης έχει προηγούμενα αναχθεί ή οξειδωθεί και σε ποια θερμοκρασία έχει γίνει η αντίστοιχη διαδικασία. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε μονοδοντικά και διδοντικά ανθρακικά ιόντα. Σε παρόμοια αποτελέσματα έχει καταλήξει ο Tejuca [Tejuca L.G., 1989] που αναφέρει πως ύστερα από προσρόφηση του CO, σε θερμοκρασία δωματίου στην ανηγμένη επιφάνεια του LaNiO_3 , παρατηρούνται κορυφές εκρόφησης στη θερμοκρασιακή περιοχή 90-110 °C, που οφείλονται στα γραμμικά προσροφημένα μόρια CO στα ιόντα Ni^{+2} , καθώς επίσης στην περιοχή 470-660 °C, που οφείλονται στα γεφυρωμένα προσροφημένα μόρια CO στα κέντρα Ni^0 . Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η προσρόφηση του CO οδηγεί στο σχηματισμό κορυφών εκρόφησης CO_2 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 230 °C, οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση του CO με το οξυγόνο του πλέγματος και συνεπώς στον επακόλουθο σχηματισμό και τη διάσπαση των ανθρακικών ριζών που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια των υλικών.

Κατά τη μελέτη της προσρόφησης του CO στα υλικά LnCoO_{3-x} (Ln=La, Sm) εμφανίστηκαν τουλάχιστον δύο διαφορετικές κορυφές εκρόφησης στα φάσματα TPD-CO [Arakawa T., 1989]. Συγκεκριμένα, εμφανίστηκαν κορυφές στους 530 °C και 650 °C για το



υλικό LaCoO_{3-x} ($x=0.77$) και στους $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το υλικό SmCoO_{3-x} ($x=0.51$). Αυτό βέβαια σημαίνει ότι υπάρχουν τουλάχιστον ισάριθμες διαφορετικές θέσεις προσρόφησης του CO. Οι ενέργειες ενεργοποίησης της εκρόφησης του CO υπολογίστηκαν 58 kJ/mol και 74 kJ/mol για τα υλικά LaCoO_{3-x} και SmCoO_{3-x} , αντίστοιχα.

Κατά τη μελέτη του Shen [Shen S.-T., 1998] αποδεικνύεται πως η εκρόφηση του CO από την καταλυτική επιφάνεια αρχίζει σε μικρότερη θερμοκρασία ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$) από αυτή στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής του NO από CO ($T=200-250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M= \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) την οποία μελέτησε ο προαναφερόμενος ερευνητής προέκυψε ότι η περιεκτικότητα των υλικών σε Sr^{+2} επηρεάζει άμεσα την ικανότητα αναγωγής του CO. Πιο συγκεκριμένα υποστηρίζεται ότι η υποκατάσταση του La^{+3} από Sr^{+2} , λόγω της απαίτησης για εξουδετέρωση του φορτίου, οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των ανιονικών κενοτήτων αλλά και των ασταθών ιόντων M^n , διευκολύνοντας έτσι τη διάχυση του οξυγόνου στο πλέγμα. Ως συνέπεια αυτού ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} , ανάγεται σε πιο χαμηλή θερμοκρασία δηλαδή πιο εύκολα και άρα θα είναι πιο δραστικός [Nakamura 1982,1983]. Συμπέρασμα, βέβαια που σημαίνει ότι οι πιο σταθεροί περοβσκίτες είναι και οι λιγότερο δραστικοί. Η τάση όμως των υλικών να ανάγονται πιο εύκολα, ως αποτέλεσμα της ταυτόχρονης αύξησης της περιεκτικότητας σε Sr^{+2} , διαφοροποιείται όταν σχηματίζεται η φάση SrMO_{3-x} . Η εμφάνιση της εξαγωνικής φάσεως SrMO_{3-x} στα υλικά αυτά προκάλεσε σαφή μείωση της δυνατότητας διάχυσης του οξυγόνου του πλέγματος και της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτών, σύμφωνα πάντα με τον Shen και τους συνεργάτες του. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μόνη περοβσκιτική σειρά η οποία εμφανίζει ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά είναι οι περοβσκίτες του σιδήρου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [Shen S.-T., 1998].

Όσον αφορά τη μελέτη της προσρόφησης του CO_2 στην επιφάνεια καταλυτών με το γενικό τύπο LaMO_3 προκύπτουν δύο περιοχές εκρόφησης του CO_2 . Η μία περιοχή εκρόφησης είναι στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών $60-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ η άλλη στην περιοχή θερμοκρασιών $350-670\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Tejuc L.G., 1987,1988,1989(α) και(β), Cortés Corberan V.L., 1989]. Η κορυφή εκρόφησης στην πρώτη περιοχή αποδίδεται σε μονοδοντικά ανθρακικά ιόντα, που είναι τα λιγότερο σταθερά προσροφημένα είδη, ενώ η κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες αποδίδεται σε διδοντικά και/ή γεφυρωμένα ανθρακικά ιόντα, που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από φασματοσκοπικές μελέτες I.R. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν το μέγιστο της έντασής τους για τους καταλύτες LaNiO_3 και LaCoO_3 οι οποίοι έχουν αναχθεί στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, αποδεικνύοντας έτσι την αλληλεπίδραση των διδοντικών και/ή γεφυρωμένων ανθρακικών ριζών με τα

ενδιάμεσης οξειδωτικής κατάστασης ιόντα Ni^{+2} και Co^{+2} . Περαιτέρω αναγωγή αυτών των υλικών σε υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε παρεμπόδιση του σχηματισμού διδοντικών ή γεφυρωμένων ειδών, λόγω του μεγάλου αριθμού ανιονικών κενοτήτων που σχηματίζονται.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ύστερα από προσρόφηση CO_2 στις ανηγμένες επιφάνειες των καταλυτών LaCrO_3 , LaMnO_3 και LaFeO_3 παρατηρούνται εκτός από τις κορυφές CO_2 και άλλες που αντιστοιχούν στο CO . Πάντως, δεν παρατηρείται καμία κορυφή CO ύστερα από προσρόφηση του CO_2 στις ανηγμένες επιφάνειες των LaCoO_3 και LaNiO_3 . Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη δραστικότητα για οξείδωση του CO στους περοβσκίτες LaCoO_3 και LaNiO_3 συγκριτικά με τη δραστικότητα των υπόλοιπων καταλυτών της σειράς LaMO_3 .

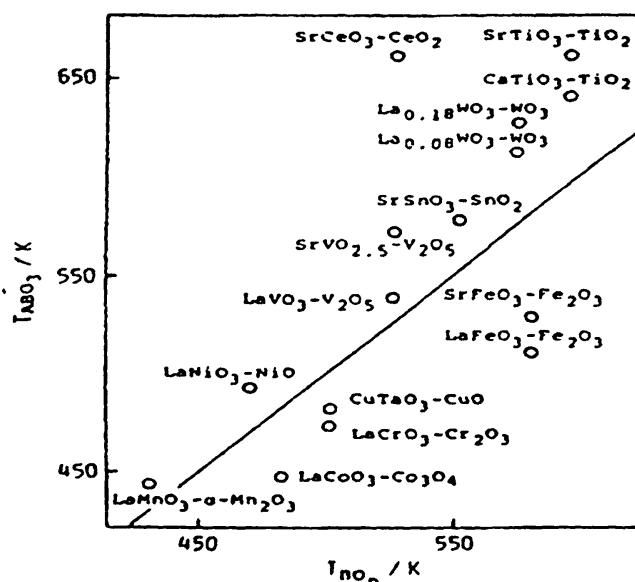


1.5 Καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτών

1.5.1 Οξείδωση Υδρογονανθράκων

- Στοιχειομετρικοί περοβσκίτες ABO_3 και οξείδωση υδρογονανθράκων

Η καταλυτική δραστηριότητα των στοιχειομετρικών περοβσκιτών ABO_3 για την οξείδωση των υδρογονανθράκων έχει αποδειχθεί ότι καθορίζεται άμεσα από το κατιόν στη Β θέση, αλλά σχετίζεται επιπλέον και με τη δραστηριότητα των αντίστοιχων οξειδίων BO_n . Αρκετοί περοβσκίτες όπως οι $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaCrO_3$, $SrFeO_3$ είναι πιο δραστικοί όταν στη δομή τους συνυπάρχουν και τα αντίστοιχα οξείδια της γενικής μορφής BO_n , ενώ άλλοι όχι [Seiyama T., 1985, Teraoka Y., 1984(β), Yamazoe N., 1990]. Στο σχήμα 1.10 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών ABO_3 και BO_n για την οξείδωση του προπενίου.



Σχήμα 1.10 Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας περοβσκιτών της γενικής μορφής ABO_3 και των οξειδίων του τύπου BO_n για την οξείδωση του προπενίου. T είναι η θερμοκρασία για την οποία η ταχύτητα της οξείδωσης του προπενίου έχει την τιμή $10^{-8.5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [Seiyama T., 1985].

Στο παραπάνω σχήμα όσα σημεία εικονίζονται κάτω από τη γραμμή αντιστοιχούν σε μείγματα περοβσκιτών-οξειδίων για τα οποία η δραστηριότητα των οξειδίων BO_n αυξάνεται όταν στη δομή τους συνυπάρχει και η περοβσκιτική δομή ABO_3 . Αντίθετα, η επίδραση αυτή είναι αρνητική για τα μείγματα περοβσκιτών-οξειδίων που βρίσκονται στο επίπεδο πάνω από την ευθεία γραμμή.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην οξείδωση που έχει επισημανθεί από πολλούς ερευνητές είναι η επίδραση του Β κατιόντος. Τα αποτελέσματα σχετικής έρευνας [Nitadori T., 1988] με καταλύτη τον περοβσκίτη LaCoO_3 , για την αντίδραση καύσης του προπανίου έδειξαν ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι δύο φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με τον περοβσκίτη LaFeO_3 , ενώ αλλαγές στην Α θέση οδηγούν σε μεταβολές της δραστηριότητας μόνο κατά μια τάξη μεγέθους. Ο McCarty [McCarty J.G., 1990] επισήμανε τη σημαντική δραστηριότητα του καταλύτη LaFeO_3 έναντι των LaMnO_3 , LaRuO_3 και LaNiO_3 οι οποίοι επέδειξαν μικρότερη δραστηριότητα αλλά και μικρότερη θερμική σταθερότητα για την αντίδραση πλήρους καύσης του μεθανίου. Τα αποτελέσματα που αφορούν τη δραστηριότητα της ένωσης LaNiO_3 για την καύση του μεθανίου ποικίλουν. Η ένωση αυτή έχει αναφερθεί από διάφορους ερευνητές ως πολύ δραστική ένωση [McCarty J.G., 1990, Nakamura T., 1983], ενώ από άλλες ερευνητικές ομάδες ως τόσο αδρανής όσο ο περοβσκίτης LaCrO_3 [Arai H., 1986]. Οι διαφορές αυτές πρέπει να οφείλονται στη μέθοδο παρασκευής η οποία μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την στοιχειομετρία του στερεού και επομένως την καταλυτική τους δράση.

Κατά τη μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των περοβσκιτών LaMO_3 ($M=\text{Co}$, Mn , Fe , Cr , Cu , Ni) για την ίδια αντίδραση, παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης LaCoO_3 έχει συγκρίσιμη δραστηριότητα με τον πολύ καλό καταλύτη $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ για μετατροπές έως 50%, ενώ προέκυψε ότι πολύ σημαντική είναι η δραστηριότητα και των υλικών LaFeO_3 και LaMnO_3 [Arai H., 1986]. Επιπλέον, μελετήθηκε η καύση του προπενίου και του ισοβουτενίου στην περοβσκιτική σειρά LaMO_3 ($M=\text{Cr}$, Mn , Fe , Co , Ni) και διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης για την καύση του ισοβουτενίου είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για την καύση του προπενίου [Kremenec G, 1985]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μεταβολή της ταχύτητας οξείδωσης και των δύο οργανικών ενώσεων καθώς και η κατατομή προσρόφησης του οξυγόνου ως συνάρτηση των χρησιμοποιούμενων μεταλλοϊόντων Μ, εμφανίζει δύο μέγιστα για τις ενώσεις LaMnO_3 και LaCoO_3 και ελάχιστο για τον περοβσκίτη LaFeO_3 . Η τόσο στενή συσχέτιση των αποτελεσμάτων που αφορούν την οξείδωση των δύο διαφορετικών υδρογονανθράκων με την προσρόφηση οξυγόνου σε αυτές συνηγορεί ότι η πορεία της οξείδωσης λαμβάνει χώρα μέσω ενός υπερφασικού μηχανισμού. Σε ανάλογα αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές [Nitadori T., 1988, Iwamoto M., 1978, Seiyama T., 1985], ενώ η ίδια τάση έχει παρατηρηθεί και κατά τη μελέτη της διάσπασης του υποξειδίου του αζώτου [Sazonov L.A., 1974].

Η συμπεριφορά αυτή, που έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές και για άλλες αντιδράσεις, αλλά και για άλλα υλικά όπως σπινέλια [Dowden D.A., 1956, 1961, Boreskov



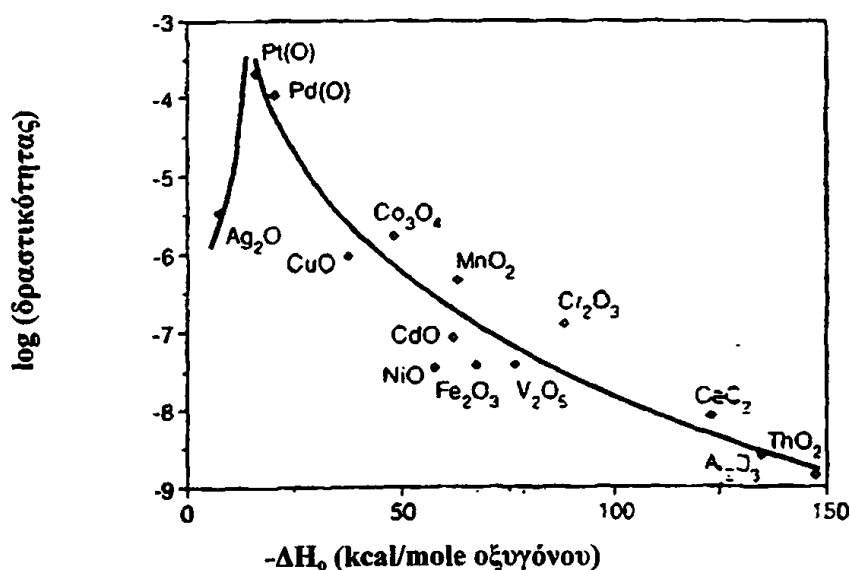
G.K., 1973] έγινε προσπάθεια να εξηγηθεί με βάση τη μεταβολή της ενέργειας σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου, ως αποτέλεσμα της αλλαγής του αριθμού ένταξης των κατιόντων M^{+3} . Οι μεταβολές αυτές στην περίπτωση ασθενούς πεδίου υποκαταστατών είναι μηδέν για δομές d^0 , d^5 και d^{10} , ενώ είναι μέγιστες για δομές d^3 και d^8 . Οι δομές που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου παρουσιάζουν και τη μεγαλύτερη δραστικότητα σε διεργασίες προσρόφησης και κατάλυσης. Βέβαια, οι προβλέψεις της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου δεν έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα λόγω και άλλων παραγόντων που επιδρούν στη δραστικότητα, όπως είναι οι ατέλειες της επιφάνειας [Dowden, D.A., 1961].

Από κινητικές μελέτες της οξειδωσης των υδρογονανθράκων, και ιδιαίτερα για το μεθάνιο, έχει διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες εξαρτάται τόσο από την μερική πίεση του μεθανίου P_{CH_4} όσο και από την μερική πίεση του οξυγόνου P_{O_2} . Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση φαίνεται να ακολουθεί το μηχανισμό Rideal-Eley, κατά τον οποίο προσροφάται οξυγόνο στις ανιονικές κενότητες της επιφάνειας και αντιδρά με το μεθάνιο από την αέρια φάση. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως όπου η κάλυψη της επιφάνειας από το μοριακό οξυγόνο ελαττώνεται και το α οξυγόνο συνεισφέρει λιγότερο στην αντίδραση, το β οξυγόνο γίνεται πιο δραστικό και είναι αυτό πλέον που αντιδρά με τα μόρια των υδρογονανθράκων. Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μία αλλαγή των ενεργών κέντρων από τα α προσροφημένα μόρια οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, στο β οξυγόνο του πλέγματος σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι παρατηρήσεις αυτές έρχονται σε πλήρη συμφωνία με την πρόταση του Voorhoeve για διάκριση των αντιδράσεων οξειδωσης σε υπερφασικές (suprafacial) και ενδοφασικές (intrafacial) [Voorhoeve R.J.H., 1976].

Στον υπερφασικό μηχανισμό αποδίδεται η διεργασία που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και κατά την οποία η καταλυτική δραστικότητα εξαρτάται από το προσροφημένο οξυγόνο το οποίο προέρχεται από την αέρια φάση. Ενδοφασικός ονομάζεται ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες με ενεργοποίηση του οξυγόνου του πλέγματος και ταυτόχρονη συνεισφορά του ασθενώς προσροφημένου οξυγόνου. Τέτοιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υψηλή θερμοκρασία και εξαρτώνται από την ισχύ του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου, αλλά και από τη θερμοδυναμική σταθερότητα του καταλύτη. Από αυτή την άποψη η οξείδωση των υδρογονανθράκων θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα με έναν οξειδοαναγωγικό μηχανισμό. Οι Mars και van Krevelen [Mars P., 1954] πρότειναν ότι η καταλυτική οξείδωση 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, ενώ η επιφάνεια ανάγεται. Στη συνέχεια ακολουθεί αντίδραση της ανηγμένης επιφάνειας του οξειδίου με οξυγόνο (O_2) ώστε να αποκατασταθεί η αρχική κατάσταση.

Η τάση των απλών ή μεικτών οξειδίων να παρέχουν το οξυγόνο του πλέγματος καθώς και ο ρυθμός διάχυσης του οξυγόνου στο στερεό είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα των οξειδικών καταλυτών. Εάν η αναγωγή του καταλύτη είναι πολύ εύκολη, τότε ο καταλύτης είναι δραστικός, αλλά παύει να είναι εκλεκτικός. Αντίθετα, εάν η αναγωγή είναι δύσκολη ο καταλύτης είναι μικρής δραστικότητας. Αυτές οι γενικεύσεις αντικατοπτρίζονται στα λεγόμενα “ηφαιστειοειδή διαγράμματα”, όπου εμφανίζεται ένα ισοζύγιο μεταξύ της ευκολίας να απομακρύνεται οξυγόνο από το στερεό (και της ικανότητας να δεσμεύεται το αέριο οξυγόνο στο πλέγμα) και της δραστικότητας του υλικού. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τα “ηφαιστειοειδή διαγράμματα” προκειμένου να δείξουν την άμεση συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ διαφόρων ενθαλπικών παραμέτρων, όπως είναι η ισχύς του δεσμού M-O των οξειδίων M_xO_y , και της καταλυτικής δραστικότητας των υλικών για διάφορες αντιδράσεις [Briot P., 1990, 1991, Hicks R.F., 1990 (α), (β), McCarty J.G., 1990, Trimm D.L. 1983, Stein K.C., 1960, Krylov O.V., 1970, Morooka Y., 1966, 1967].



Σχήμα 1.11 Απεικόνιση του λογάριθμου της ταχύτητας οξείδωσης του προπενίου ως συνάρτηση της θερμότητας σχηματισμού $-\Delta H_f$ των οξειδίων [Morooka Y., 1966].



Στην περίπτωση περοβσκιτικών οξειδίων έχει αναφερθεί πως η απεικόνιση του ρυθμού μετατροπής του N_2O ως συνάρτηση της ισχύος του δεσμού M-O, για τα υλικά με το γενικό τύπο $MTiO_3$ (M=Mn, M, Ca, Sr και Ba) είναι ένα ηφαιστειοειδές διάγραμμα [Nagasubramanian G., 1978]. Στο σχήμα 1.11 απεικονίζεται ένα τέτοιο χαρακτηριστικό “ηφαιστειοειδές διάγραμμα” που δείχνει τη μεταβολή της ταχύτητας οξείδωσης του προπενίου ως συνάρτηση της θερμότητας σχηματισμού των αντίστοιχων οξειδίων [Murooka Y., 1966].

- **Επίδραση του στοιχείου Α θέσης και οξείδωση των υδρογονανθράκων**

Από μελέτες που έχουν διεξαχθεί για ένα μεγάλο αριθμό περοβσκιτών έχει προκύψει ότι η επίδραση του στοιχείου της Α θέσης (A= La, Pr, Nd, Gd, Sm) στην καταλυτική δραστηριότητα των περοβσκιτών δεν είναι σημαντική. Εξαίρεση αποτελεί η σημαντική μείωση της δραστηριότητας για την καύση του μεθανίου που προκαλείται όταν το ιόν Α θέσης καταλαμβάνεται από το Pr [Baiker A., 1994, Marti P.E., 1994 (α), Nitadori T., 1988]. Επίσης, έχει αναφερθεί από τον Baiker [Baiker A., 1994] ότι ο περοβσκίτης $NdCoO_3$ είναι πιο δραστήσιος από το υλικό $LaCoO_3$ για την καύση του μεθανίου.

- **Επίδραση της υποκατάστασης στην Α θέση και οξείδωση των υδρογονανθράκων.**

Ο Arai [Arai H., 1986] που μελέτησε την καταλυτική δραστηριότητα των περοβσκιτών $La_{1-x}A_xMO_3$ (M=Co, Mn, Fe, Cr, Cu, Ni και A=Sr, Ba, Ca, Ce) για την καύση του CH_4 , παρατήρησε ότι ο καταλύτης $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ έχει συγκρίσιμη δραστηριότητα με τον πολύ καλό εμπορικό καταλύτη Pt/ Al_2O_3 για μετατροπές στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-550 °C, ενώ παρατηρείται σημαντική μείωση της δραστηριότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [Zhang H.M., 1988(α), 1989, Marti P., 1994] για τα υλικά με τη γενική μορφή $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ υποστηριγμένα σε $LaAlO_3$ και για τον περοβσκίτη $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ υποστηριγμένο σε $MgAl_2O_4$. Παρά το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται 50% μετατροπή είναι παρόμοιες για τον Pt και τους προαναφερθέντες περοβσκιτικούς καταλύτες, η θερμοκρασία στην οποία τα ευγενή μέταλλα φτάνουν το 100% της μετατροπής τους είναι κατά 100°C χαμηλότερη συγκριτικά με τους περοβσκίτες.

Η επίδραση του ποσοστού του Ni^{+3} στην περοβσκιτική ένωση $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-x}$ φαίνεται να επηρεάζει θετικά την οξείδωση του μεθανίου [Λάνταβος Α., 1992]. Ο Marchetti [Marchetti L., 1998] παρατήρησε αύξηση της δραστηριότητας για την καύση του μεθανίου με

υποκατάσταση του La^{+3} από Eu^{+2} και μείωση για υποκατάσταση αυτού από Ce^{+4} για την ένωση με το γενικό τύπο $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_3$. Σε πλήρη αντίθεση έρχονται οι παρατηρήσεις του Ferri [Ferri D., 1998] όταν τη θέση του μεταλλοϊόντος κατέχει το κοβάλτιο. Γενικά στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η υποκατάσταση του La^{+3} με Ce^{+4} δεν προκαλεί ιδιαίτερη επίδραση στις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων [Song K.-S., 1999, Nitadori T., 1985].

Υποκατάσταση πάντως των Α ιόντων από Sr^{+2} οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας για την καύση των υδρογονανθράκων, όπως έχει αποδειχτεί σε έναν πολύ μεγάλο αριθμό εργασιών [Arai H. 1986, McCarty J.G. 1990, Zhang H.M. 1988, 1989, 1990, Doshi R., 1993, Ladavos A.K. 1992, Nakamura T. 1983, Marti P.E., 1994(β)]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η καλύτερη σύσταση μεταλλοϊόντων στην Α θέση, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή δραστηριότητα στις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων είναι $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_3$ [Zwinkels M.F.M., 1993].

- **Επίδραση της υποκατάστασης στη Β θέση και οξείδωση των υδρογονανθράκων.**

Η επίδραση της υποκατάστασης στη Β θέση στην οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι σημαντική στη μεταβολή της δραστηριότητας. Ο Nitadori [Nitadori T., 1988] μεταξύ άλλων ερευνητών κατέληξε σε σχετική έρευνα ότι ο καθοριστικός παράγοντας για τη βελτιστοποίηση της δραστηριότητας αυτών των υλικών είναι το κατιόν Β θέσης. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της δραστηριότητας για την οξείδωση του βουτανίου, όταν γίνεται μερική υποκατάσταση του Co^{+3} από Fe^{+3} στην ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [Zhang H.M., 1990]. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί ενώ γνωρίζουμε ότι οι περοβσκίτες που περιέχουν μόνο κοβάλτιο και μόνο σίδηρο στη Β θέση είναι μεταξύ των πιο δραστικών και των λιγότερο δραστικών καταλυτών αντίστοιχα, ο συνδυασμός τους $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ αποτελεί μια πολύ δραστικότερη ένωση. Τα αποτελέσματα όμως για την καύση του μεθανίου δεν δείχνουν να υπάρχει κάποια ανάλογη τάση για τις διάφορες τιμές του y . Βαθμιαία αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας για την αντίδραση καύσης του CH_4 με αύξηση του y παρατηρήθηκε από τον Stojanovic [Stojanovic M., 1997] για την ένωση $\text{LaCr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Επιπλέον με εισαγωγή 10% Ni^{+3} ή Co^{+3} στη Β θέση της ένωσης $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ παρατηρήθηκε αύξηση της διαθεσιμότητας του οξυγόνου και του ρυθμού οξείδωσης του μεθανίου [Baker R.T., 1995]. Η παρασκευή με τη μέθοδο της λυοφιλοποίησης μιας εκτεταμένης σειράς περοβσκιτών έδειξε ότι οι περοβσκίτες $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ και $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ είναι από τους πιο δραστικούς καταλύτες για την καύση του CH_4 [Kirchnerova J., 1993, Klvana D., 1995]. Τέλος, παρασκευάστηκε με

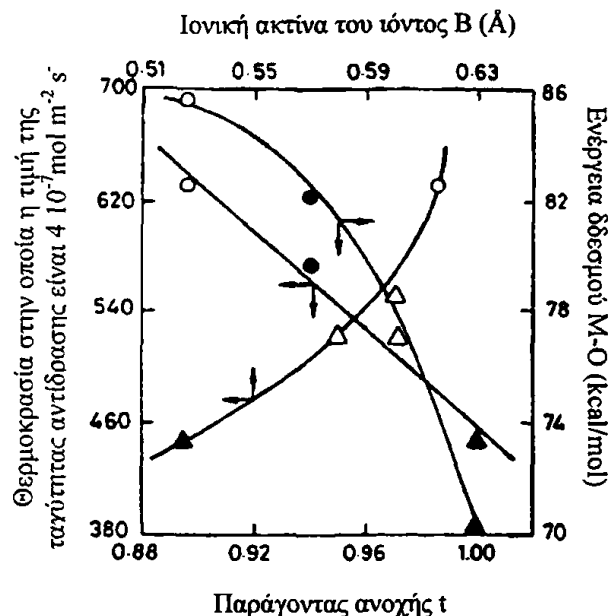
τη μέθοδο sol-gel και μελετήθηκε για την καύση του μεθανίου η σειρά $\text{LaFe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{3-\lambda}$ ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co}$), για την οποία παρατηρήθηκε βελτίωση της δραστηριότητας των υποκατεστημένων υλικών έναντι της “μητρικής” ένωσης LaFeO_3 [Zhong Z., 1997].

1.5.2 Οξείδωση CO

Η οξείδωση του CO σε μέτριες θερμοκρασίες (100-300°C) έχει υποστηριχτεί ότι πραγματοποιείται με τον υπερφασικό μηχανισμό κατά τον οποίο ο καταλύτης προσφέρει τα ατομικά του τροχιακά κατάλληλης συμμετρίας και ενέργειας για να ενεργοποιήσει τα μόρια που αντιδρούν. Οι πρώτες μελέτες που αφορούσαν την οξείδωση του CO από περοβσκίτες πραγματοποιήθηκαν από τον Pattavano [Pattavano G., 1952, 1953]. Στη συνέχεια έγιναν πολλές προσπάθειες συσχέτισης της δραστηριότητας με την ηλεκτρονική κατάσταση του μεταλλοϊόντος μετάπτωσης [Voorhoeve R.J.H., 1977 (β), 1976, Tascon J.M.D., 1980], με τις ατέλειες της περοβσκιτικής δομής [Kawai T., 1973] και με το συντελεστή ανοχής t [Shimizu T., 1980, Arakawa T., 1980, Voorhoeve R.J.H., 1976]. Ο Arakawa [Arakawa T., 1980] έχει αναφερθεί σε αύξηση της δραστηριότητας με ταυτόχρονη αύξηση του t για την περοβσκιτική σειρά $\text{Sm}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Στο σχήμα 1.12 απεικονίζονται αποτελέσματα από μελέτες του Voorhoeve [Voorhoeve R.J.H., 1976] στα οποία συνδέονται η ενέργεια δεσμού των ατόμων οξυγόνου, ο συντελεστής ανοχής t , η ιονική ακτίνα του ιόντος B θέσης και η δραστηριότητα των οξειδίων για την οξείδωση του CO εκφρασμένη ως η θερμοκρασία στην οποία η ταχύτητα της αντίδρασης λαμβάνει την τιμή $4 \times 10^{-7} \text{ mole m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Παρατηρούμε ότι η δραστηριότητα των υλικών μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας των B ιόντων, ενώ αυξάνει γραμμικά όσο αυξάνει ο συντελεστής ανοχής t . Επίσης, η ενέργεια δεσμού M-O μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τον συντελεστή ανοχής. Μια εξήγηση που έχει δοθεί είναι ότι η αύξηση του παράγοντα ανοχής t οδηγεί σε αύξηση των επιφανειακών, ανιονικών κενοτήτων που προκαλούν θετικές μεταβολές στην οξείδωση του CO σε αυτά τα υλικά. Οι προαναφερόμενες συσχετίσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι (α) οι ενεργές θέσεις για την οξείδωση του CO περιλαμβάνουν τους δεσμούς M-O-M [Viswanathan B., 1993] και (β) ότι η ισχύς των δεσμών M-O-M εξαρτάται από το μέγεθος των ιόντων M. Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια δέσμευσης του επιφανειακού οξυγόνου, τόσο ευνοείται η οξείδωση του CO. Αυτό πιθανότατα να υποδηλώνει τη συμμετοχή του επιφανειακού οξυγόνου στην οξείδωση του CO μέσω ενός οξειδοαναγωγικού μηχανισμού.

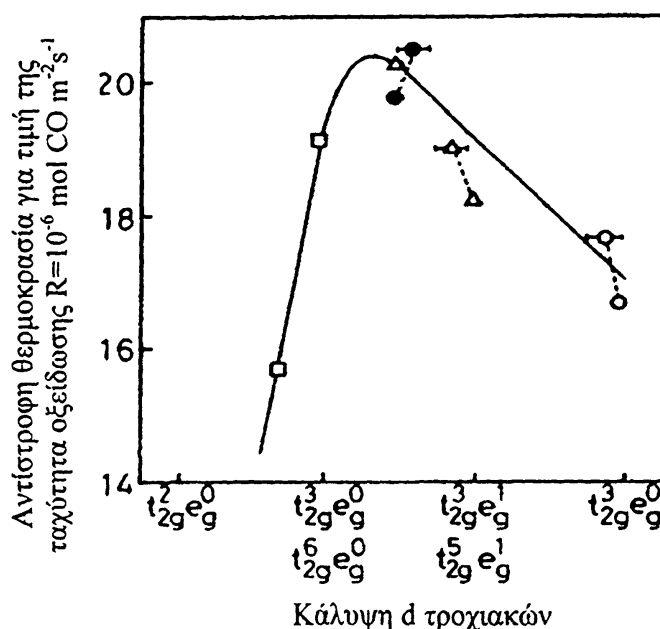


Σχήμα 1.12 Συσχέτιση του συντελεστή ανοχής t και της ιονικής ακτίνας των ιόντων B θέσης με την καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση του CO καθώς και με την ενέργεια δεσμού των ατόμων οξυγόνου για περοβσκίτες με τη γενική μορφή $LaBO_3$, όπου B : (ο) Cr , (•) Fe , (Δ) Mn , ($\blacktriangle$) Co [Voorhoeve R.J.H., 1976].

Σε ανάλογα αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές μελετώντας την οξείδωση του CO από O_2 , υπό ατμοσφαιρική πίεση, σε περοβσκίτες της μορφής $LnMO_3$ ως συνάρτηση της πλήρωσης των t_{2g} και e_g τροχιακών των οκταεδρικά ενταγμένων μεταλλοκατιόντων M [Voorhoeve R.J.H., 1977 (β), 1976, Tascon J.M.D., 1980]. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη δραστηριότητα επιτυγχάνεται στην περίπτωση των περοβσκιτών $LaCoO_3$ και $LaMnO_3$ στους οποίους τα e_g τροχιακά καταλαμβάνονται από ένα έως κανένα ηλεκτρόνιο και τα t_{2g} τροχιακά είναι ημισυμπληρωμένα ή πλήρως συμπληρωμένα (σχήμα.1.13). Στο σχήμα 1.13 απεικονίζεται η μεταβολή της αντίστροφης θερμοκρασίας για ταχύτητα οξείδωσης $R = 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ως συνάρτηση της πλήρωσης των τροχιακών t_{2g} , e_g των οκταεδρικά ενταγμένων M μεταλλοκατιόντων.

Η εξήγηση η οποία δόθηκε για την παραπάνω εξάρτηση αφορά το δεσμό που σχηματίζεται μεταξύ του CO και του μεταλλοϊόντος μετάπτωσης. Κατ' αρχήν θεωρείται ότι ο δεσμός αυτός είναι παρόμοιος με το δεσμό μεταξύ CO και μεταλλικής επιφάνειας. Για το σχηματισμό αυτού του δεσμού παραχωρείται το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημένο μοριακό τροχιακό του CO στο κενό $3d_{z^2}$ τροχιακό του κατιόντος με σχηματισμό σ δεσμού και με ταυτόχρονη επιστροφή ηλεκτρονίων (back donation) του t_{2g} στο αντιδεσμικό π^* -

τροχιακό του CO. Σημειώνεται ότι το d_{z^2} τροχιακό είναι το χαμηλότερο του e_g επιπέδου για τα μεταλλοϊόντα M^{+3} και προκειμένου να είναι μερικώς κατειλημένο θα πρέπει η κάλυψη όλων των e_g να είναι κάτω από ένα. Επειδή, αυτούς τους περιορισμούς δεν τους πληρεί το ιόν Cr^{+3} ο περοβσκίτης $LaCrO_3$ θεωρείται φτωχός ως καταλύτης για την οξείδωση του CO [Viswanathan B., 1985].



Σχήμα 1.13 Απεικόνιση της μεταβολής της αντίστροφης θερμοκρασίας για ταχύτητα οξείδωσης

$R=10^{-6} \text{ mol CO m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ως συνάρτηση της πλήρωσης των τροχιακών t_{2g} και e_g των οκταεδρικά

ενταγμένων μεταλλοκατιόντων M : (o) Fe, (□) Cr, (•) Co, (Δ) Mn [Voorhoeve R.J.H., 1977 (β),

1976. Tascon J.M.D., 1980].

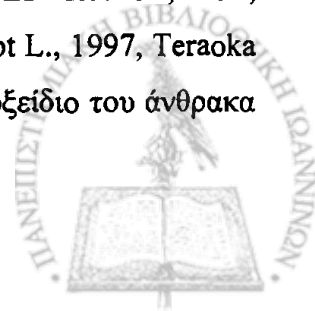
Η κινητική μελέτη της οξείδωσης του CO με καταλύτη $LaCoO_3$ [Tascon J.M.D., 1981] έδειξε ισχυρή παρεμπόδιση από το προϊόν CO_2 και προτάθηκε ότι το ρυθμιστικό βήμα του μηχανισμού της αντίδρασης είναι η επιφανειακή αντίδραση μεταξύ προσροφημένου CO και ατομικά προσροφημένου οξυγόνου. Ο Voorhoeve έχει επίσης αναφέρει ότι η καταλυτική δραστηριότητα επηρεάζεται από τη στοιχειομετρία των υλικών αυτών [Voorhoeve R.J.H., 1977(β), 1976]. Υποκατάσταση του La^{+3} από Sr^{+2} σε περοβσκίτες της σειράς $LaCoO_3$ και $LaCrO_3$ οδήγησε σε μείωση της δραστηριότητας, ενώ ακριβώς το αντίθετο συνέβει με μερική υποκατάσταση του La^{+3} από Ce^{+4} . Σε διαφωνία με τα προαναφερόμενα πειραματικά

στοιχεία είναι τα αποτελέσματα για τη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, όπου παρατηρήθηκε υψηλή δραστηριότητα για τιμές του $x \approx 0.0 - 0.4$ [George S., 1983]. Ο Nakamura [Nakamura T., 1982] κατά τη μελέτη της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, για την οξείδωση του CO , παρατήρησε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης επιτυγχάνει ένα μέγιστο για την τιμή $x = 0.2$ και στη συνέχεια η επιπλέον αύξηση της τιμής του x οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας. Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι ο ρόλος των σπανίων γαιών Ln για μια σειρά περοβσκιτικών οξειδίων της γενικής μορφής LnMO_3 (Ln=La, Pr, Nd, Gd, Ho) είναι μάλλον δευτερεύων και τον καθοριστικό ρόλο στην οξείδωση παίζει η ευκολία διαθεσιμότητας, είτε του προσροφημένου οξυγόνου, είτε του πλέγματος [Viswanathan B., 1984, George S., 1982, Nakamura T., 1982, Arakawa T., 1982, Kawai T., 1973, Parravano G., Parkash O., 1974]. Σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που έχει επισημανθεί οι καταλύτες HoCoO_3 (υψηλού spin $\text{Co}^{+3} t_{2g}^4 e_g^2$) και NdCoO_3 (χαμηλού spin $\text{Co}^{+3} t_{2g}^6 e_g^0$) είναι πολύ πιο δραστικοί από το υλικό LaCoO_3 [Parkash O., 1974].

1.5.3 Αναγωγή του NO

Το μονοξείδιο του αζώτου αποτελεί το 95 % της συνολικής ποσότητας των οξειδίων του αζώτου (NO_x), που προέρχονται από ακίνητες και κινητές πηγές ρύπανσης. Από θερμοδυναμική άποψη το μονοξείδιο του αζώτου είναι ασταθές ($\text{NO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, $\Delta G_o^\circ = -86 \text{ kJ/mol}$). Θεωρητικά θα πρέπει να διασπάται αμέσως μόλις σχηματίζεται, όμως η αντίδραση διάσπασής του παρεμποδίζεται από την υψηλή τιμή της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης (364 kJ/mol) [Glick H., 1957]. Γι' αυτό το λόγο η χρήση ενός καταλύτη είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και να διευκολυνθεί η διάσπαση του NO. Η χρήση του CO ή του H_2 για την καταλυτική αναγωγή του NO ήταν μία από τις πρώτες πιθανότητες που διερευνήθηκαν προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης των NO_x στα καυσαέρια των αυτοκινήτων [Roth J.F., 1961, Baker R.A., 1964, 1965, Klimisch R.L., 1972].

Η καταλυτική αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από διάφορα αναγωγικά μέσα με τη χρήση περοβσκιτικών συστημάτων έχει μελετηθεί εκτεταμένα [Pârvulescu V.I., 1998, Viswanathan B., 1992, Tejuca L.G., 1989]. Τα αναγωγικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι μονοξείδιο του άνθρακα [Öcal M., 1994, Mizuno N., 1989, 1992, Lindstedt A., 1994, Ladavos A.K., 1992, 1997, Barton J., 1990, Skoglundh M., 1994, Simonot L., 1997, Teraoka Y., 1996, Shen S-T., 1998, Belessi V.C., 1999(α),(β), 2000(α),(β)], μονοξείδιο του άνθρακα



και υδρογόνο [Voorhoeve R.J.H., 1976], υδρογόνο [Ferri D., 1998], υδρογονάνθρακες [Menezes J.C., 1998, Agarwal S.K., 1994, Belessi V.C., 1999(β), 2000(α)] και αμμωνία [Kudo T., 1978]. Αν και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η ταυτόχρονη αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες [Shi-Yao L., 1996, Guilhaume N., 1997, Skoglundh M., 1994], ο κύριος όγκος μελέτης που έχει γίνει σε περοβσκιτικά υλικά αφορά την αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα.

Η αντίδραση $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO_2$ είναι μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Στην αντίδραση αυτή και τα δύο αντιδρώντα είναι ανεπιθύμητοι ρύποι. Για την αναγωγή του NO έχουν ελεγχθεί διάφορες κατηγορίες υλικών όπως μεταλλοξείδια, περοβσκίτες, υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα, ζεόλιθοι, κράματα καθώς και νέες κατηγορίες υλικών.

• Α. Αναγωγή NO από CO

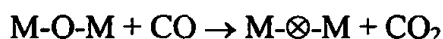
Στη δεκαετία του '90 έχει γίνει ένας πολύ μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων που αναφέρεται στην αναγωγή του NO από CO σε περοβσκιτικά υλικά. Επιπλέον έχουν γίνει προσπάθειες προκειμένου να συνδυαστούν οι καταλυτικές ιδιότητες των περοβσκιτών με αυτές των ευγενών μετάλλων [Guilhaume N., 1997, Barton J., 1990, Voorhoeve R.J.H., 1975 (α), 1977 (β)], που είχαν σαν αποτέλεσμα αφενός μεν τη σταθεροποίηση των ευγενών μετάλλων στην περοβσκιτική δομή και αφετέρου δε την αύξηση της θερμικής τους σταθερότητας. Για τη μελετούμενη αντίδραση το ρουθίνιο έχει δείξει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα μεταξύ των ευγενών μετάλλων, αλλά και τη μικρότερη σταθερότητα. Έχει προταθεί ότι μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της σταθερότητας των ιόντων αυτών με εισαγωγή ιόντων Ru^{+3} και Ru^{+4} στις περοβσκιτικές δομές [Dalla-Betta R.A., 1974, Gandhi H.S., 1974]. Η παρασκευή όμως της περοβσκιτικής σειράς $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-2y}Cu_yRu_yO_3$ και η καταλυτική μελέτη της αντίδρασης $NO + CO$, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η μερική αντικατάσταση του Co^{+3} από Cu/Ru προκαλεί μείωση της δραστηριότητας, που οφείλεται σύμφωνα με τον Teraoka και τους συνεργάτες του, στη μείωση της ποσότητας του ασθενώς δεσμευμένου οξυγόνου [Teraoka Y., 1996].

Στοιχεία από αμερικανική πατέντα [Lauder A., 1975] υποστηρίζουν την δυνατότητα χρήσης των ευγενών μετάλλων αλλά και υποκατεστημένων περοβσκιτών ως ικανούς καταλύτες για την απορρύπανση των καυσαερίων. Παρά την εκτεταμένη μελέτη των

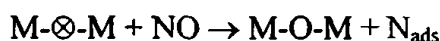
περοβσκιτών οι περισσότερες μελέτες που αφορούν την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ έχουν διεξαχθεί για ευγενή μέταλλα [Araya P., 1997, Banse B.A., 1989, Cho B.K., 1989, 1992, 1991, Novák K.E., 1997, Oh S.H., 1991, Fajardie F., 1998, Granger P., 1998, Hecker W.C., 1983]. Το κυριότερο πρόβλημα με τους περοβσκίτες είναι η αμφισβητήσιμη μακροπρόθεσμη αντοχή τους.

Ο Voorhoeve [Voorhoeve R.J.H., 1976] μελετώντας την αναγωγή του NO από CO και H_2 σε περοβσκιτά υλικά του τύπου $(\text{La}, \text{K})(\text{Mn}, \text{B}')\text{O}_3$ και $(\text{La}, \text{Pb})(\text{Mn}, \text{B}')\text{O}_3$, όπου B' είναι Mn , Ni , Ru ή Rh , κατέταξε 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 H_2 :



και εν συνεχεία ακολουθεί οξείδωση της ανηγμένης επιφάνειας από NO :



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 πως η δραστηρότητα για την αναγωγή του NO συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό δομών με έλλειμμα οξυγόνου. Ανάλογες είναι και οι παρατηρήσεις άλλων επιστημόνων [Shin S., 1979 (α), Zhao Z., 1996]. Από αυτές τις παρατηρήσεις αναμένεται ότι οι περοβσκίτες που μπορούν εύκολα να αποδίδουν το οξυγόνο του πλέγματος θα είναι δραστικοί για την αναγωγή του NO . Οι περοβσκίτες του μαγγανίου [Voorhoeve R.J.H., 1975(β), 1977(α), Gallagher P.K., 1975] ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό αυτή την απαίτηση. Η σύγκριση των ρυθμών αναγωγής του NO στους καταλύτες LaMnO_3 και $\text{La}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{MnO}_3$ έδειξε ότι ο μη στοιχειομετρικός καταλύτης $\text{La}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{MnO}_3$ είναι κατά πολύ δραστικότερος από τον στοιχειομετρικό LaMnO_3 [Voorhoeve R.J.H., 1975(β)]. Σε αυτά τα υλικά η ενέργεια δεσμού του επιφανειακού οξυγόνου μπορεί να μεταβάλλεται λόγω της δημιουργίας κενοτήτων La^{+3} , οι οποίες προκαλούν αλλαγή της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των οκτάεδρων 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 οφείλονταν στα ιόντα Mn^{+4} ή στις κενότητες La^{+3} ελέγχθηκε για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2$ ένας μεγάλος αριθμός περοβσκιτικών ενώσεων που περιείχαν σταθερές αναλογίες ιόντων $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ 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 αυτά όπως φαίνεται και από τον πίνακα 1.5, έδειξαν ότι η σειρά με την οποία μειώνεται η δραστηριότητα για τους παραπάνω περοβσκίτες είναι η σειρά αύξησης της ενέργειας των δεσμών στην επιφάνεια: $Bi, K > La, \otimes > La, Rb \approx La, K \approx La, Na > La, Pb > La, Sr$. Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι 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)].

Πίνακας 1.5: Συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας δέσμευσης του επιφανειακού οξυγόνου και της παραγωγής σε $N_2 + N_2O$, κατά την αντίδραση $NO + CO + H_2$ [Voorhoeve R.J.H., 1974].

A-O	$\Delta(A-O) + \Delta(A'-O)$ (kcal mole ⁻¹)
Bi, K	-25
La, $\otimes$	-34
La, Rb	-41
La, K	-42
La, Na	-42
La, Pb	-47
La, Sr	-54

Ο υπολογισμός του $\Delta(A-O)$ από τη σχέση:

$$\Delta(A-O) = \frac{\Delta H_f - m\Delta H_s - \left(\frac{n}{2}\right)D_o}{12m}$$

όπου ΔH_f , ΔH_s και D_o είναι αντίστοιχα, η ενθαλπία σχηματισμού 1 mol A_mO_n , η ενθαλπία εξαχνωσης του A και η ενέργεια διάσπασης του O_2 .

Στη συνέχεια παραθέτονται αντιπροσωπευτικά περοβσκιτικά συστήματα τα οποία έχουν μελετηθεί για την εξεταζόμενη αντίδραση $NO + CO$: $LaMO_3$ and $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M =

Fe, Co, Mn, Cr, Ni) [Mizuno N., 1992], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Fe, Co}$) [Lindstedt A., 1994], LaMnO_3 and $\text{LaMn}_{0.99}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$ [Barton J., 1990], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ [Skoglundh M., 1994], LaCoO_3 [Simonot L., 1997, Öcal M., 1994], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ [Teraoka Y., 1996], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [Shen S-T., 1998], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ [Ladavos A.K., 1992, 1997], $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ [Belessi V.C., 1999(α)], $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ [Belessi V.C., 1999(β), 2000(α),(β)].

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων που έχουν μελετηθεί για την ίδια αντίδραση είναι οι περοβσκίτες με υπεραγώγιμες ιδιότητες. Η ένωση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_4$ [Mizuno N., 1991], στην οποία το σθένος του χαλκού είναι κοντά στην οξειδωτική κατάσταση +2, είναι πολύ δραστική ένωση, όπως και το υπεραγώγιμο υλικό $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [Mizuno N., 1988] που εμφανίζει σημαντική εκλεκτικότητα ως προς άζωτο ($\approx 95\%$). Οι Tabata [Tabata K., 1988] και Arakawa [Arakawa T., 1989] αναφέρουν πως μια μεγάλη ποσότητα NO προσροφάται αρχικά από την ένωση $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ στους 300°C , ενώ στη συνέχεια ακολουθεί προσρόφηση CO που οδηγεί σε παραγωγή N_2 . Σε μεγαλύτερες δε θερμοκρασίες οδηγούμαστε σε αποκλειστική παραγωγή CO_2 και N_2 . Αξιοσημείωτη είναι επίσης η σημαντική αύξηση της δραστικότητας που επιτυγχάνεται με την επίδραση υδρατμών. Η δραστικότητα αυτών των ενώσεων έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές [Halasz I., 1991, Lin J., 1993].

Ένας σημαντικός δείκτης της καταλληλότητας ενός υλικού είναι η εκλεκτικότητα τους προς N_2 . Υπάρχουν περοβσκίτες που εμφανίζουν υψηλή δραστικότητα για την αναγωγή του NO από CO σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C , αλλά με σχετικά χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 . Για την ένωση La_2CuO_4 η εκλεκτικότητα σε N_2 είναι μικρότερη από 20% , ενώ για τον περοβσκίτη LaMnO_3 φθάνει το 100% [Tejuca L.G., 1989].

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι αν και τα περοβσκιτικά υλικά θεωρούνται από τις πιο υποσχόμενες κατηγορίες περοβσκιτικών υλικών, σε πρόσφατη εργασία έχει αναφερθεί ότι μολονότι η δραστικότητα του περοβσκίτη LaCoO_3 είναι αξιοσημείωτη, το οξειδίο του κοβαλτίου Co_3O_4 είναι καλύτερος καταλύτης για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ [Simonot L., 1997]. Επιπλέον, ύστερα από τη μελέτη οξειδίων και περοβσκιτών έχει αναφερθεί η ακόλουθη σειρά δραστικότητας [Chien M.W., 1975]:

$\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CeO}_2, \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3, \text{CuCo}_2\text{O}_4 > \text{LaCoO}_3, \text{La}_{0.85}\text{Hf}_{0.15}\text{CoO}_3 > \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$



• Β. Αναγωγή του NO από CH₄

Η δυνατότητα χρήσης των υδρογονανθράκων ως αναγωγικών μέσων για την καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου NO_x, που προέρχονται από τα καυσαέρια στατικών και κινητών πηγών καύσης, έχει κερδίσει σημαντικά το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το αυξανόμενο αυτό ενδιαφέρον οφείλεται (i) στην ανάγκη για αντικατάσταση της μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενης τεχνικής της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (SCR) των οξειδίων του αζώτου NO_x με αμμωνία και (ii) στην απαίτηση για μεγαλύτερη οικονομία των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μηχανές εσωτερικής καύσης επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα και χαμηλότερες εκπομπές ρύπων.

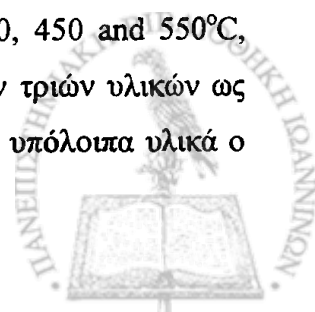
Οι τυπικοί καταλύτες οξείδωσης των ντίζελ μηχανών εσωτερικής καύσης ή οι τριοδικοί καταλύτες στις έντονα οξειδωτικές συνθήκες λειτουργίας των μηχανών "lean burn" επιτυγχάνουν σημαντική μετατροπή του CO και των HC, αλλά αδυνατούν να μετατρέψουν τα οξείδια του αζώτου. Μία μέθοδος αναγωγής των οξειδίων του αζώτου NO_x με καταλυτικές μεθόδους είναι η χρήση της διεργασίας εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής SCR. Καθώς όμως αυτή η διεργασία απαιτεί, είτε αμμωνία, είτε μία ένωση που να προκαλεί *in situ* παραγωγή αμμωνίας (αναγωγικό μέσο), είναι αδύνατη η χρησιμοποίησή της στα οχήματα και ιδιαίτερα δε στα επιβατηγά. Στην πραγματικότητα, η διεργασία NH₃-SCR ουδέποτε βρήκε εφαρμογή από τις κατασκευαστικές εταιρείες αυτοκινήτων, τόσο λόγω της τοξικότητας της NH₃ και των προβλημάτων υγείας που προκαλεί στον άνθρωπο, αλλά και λόγω της αδυναμίας να εφαρμοστεί μια τέτοια τεχνολογία στα αυτοκίνητα για πρακτικούς λόγους. Είναι γεγονός ότι πρακτικά υπάρχει η απαίτηση για μια νέα τεχνολογία που να επιλύει τα προβλήματα και τις ανάγκες που υπάρχουν. Για τους λόγους αυτούς η βιομηχανία αυτοκινήτων έχει ήδη οδηγηθεί αφενός μεν, προς την κατασκευή κινητήρων νέας τεχνολογίας ("lean-burn"), που χάρη στον τρόπο λειτουργίας τους (συνθήκες περίσσειας αέρα) θα οδηγούν στη μειωμένη κατανάλωση καυσίμων και άρα στη μειωμένη εκπομπή ρυπογόνων ενώσεων, αφετέρου δε προς την αναζήτηση κατάλληλων νέων υλικών [Fritz A., 1997, Parvulescu V.I., 1998, Heck R.M., 1995, Lox E.S.J., 1997, Trovarelli A., 1996].

Από θερμοδυναμική άποψη φαίνεται ότι το NO είναι ασταθές σε σχέση με το N₂ και το O₂. Η τάση αυτή ευνοείται από τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο εσωτερικό των τυπικών ντίζελ μηχανών εσωτερικής καύσης, αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί κατάλληλος καταλύτης που να μπορεί να καταλύει την άμεση διάσπαση του NO με την εκπλήρωση των περιοριστικών ορίων (ταχύτητα χώρου και ανθεκτικότητα), που πρέπει να ισχύουν προκειμένου να υπάρχει πρακτική εφαρμογή. Θεωρητικά βέβαια τόσο η απευθείας

αναγωγή του NO, όπως επίσης και η αναγωγή του με υδρογονάνθρακες και αλκοόλες, είναι αντιδράσεις θερμοδυναμικά εφικτές. Γι' αυτό το λόγο οι προσπάθειες στον τομέα αυτό είναι στραμμένες στις καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ NO και υδρογονανθράκων ή/και αλκοολών. Όσον αφορά τα καταλυτικά υλικά έχει αποδειχθεί ότι τα ευγενή μέταλλα και ιδιαίτερα ο Pt είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα για την χρήση τους ως "lean-burn" καταλύτες, με συγκεκριμένη εφαρμογή στους πετρελαιοκινητήρες εσωτερικής καύσεως.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες εργασίες που να αναφέρονται στη μελέτη περοβσκιτικών υλικών για την αναγωγή υδρογονανθράκων και ιδιαίτερα μεθανίου από NO σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο. Οι πιο πολλές εργασίες αφορούν την αναγωγή του NO από προπυλένιο [Fritz A., 1997, Menezo J.C., 1998, Agarwal S.K., 1994, Tabata K., 1990, Furukawa H., 1991]. Ο Furukawa και οι συνεργάτες του [Furukawa H., 1991] μελέτησαν τη δραστικότητα 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, παρατηρήθηκε μόνο για τους δύο περοβσκίτες LaAlO_3 και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 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 δραστικότητα για τη διεργασία καύσης του CH_4 . Οι υπόλοιποι περοβσκίτες που περιέχουν Co, Cu ή Fe αν και είναι δραστικοί 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 περοβσκίτη $\text{La}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{MnO}_3$ 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 περοβσκίτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ήταν δραστικός μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C και επιπλέον πως η παρουσία οξυγόνου στο μείγμα είχε παρεμποδιστική δράση.

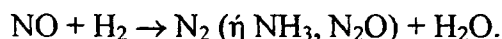
Επιπλέον, έχει εξετασθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ για την ίδια αντίδραση [Belessi V., 1999(β), 2000(α)]. Η μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού παραγωγής του N_2 παρατηρήθηκε για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ στους 400°C και συγκεκριμένα αντιστοιχεί σε βαθμό μετατροπής του NO 26 % και εκλεκτικότητα προς σχηματισμό N_2 93%. Η εκλεκτικότητα προς N_2 του ίδιου υλικού είναι 78%, 88%, 95%, 100% στις θερμοκρασίες 250, 350, 450 and 550°C, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά και των υπολοίπων τριών υλικών ως προς την εκλεκτικότητα είναι ανάλογη. Σημειώνεται ότι σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά ο



καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστικότητα στη θερμοκρασιακή περιοχή των $370\text{--}550^\circ\text{C}$, αλλά μικρότερους ρυθμούς μετατροπής σε θερμοκρασίες μικρότερες των 370°C . Τα υλικά αυτά αποτελούν τα μοναδικά περοβσκιτικά υλικά που έχουν αναφερθεί να εμφανίζουν σημαντική δραστικότητα για την αντίδραση $\text{CH}_4 + \text{NO} + \text{O}_2$ σε χαμηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται στην περιοχή $250\text{--}450^\circ\text{C}$.

- **Αναγωγή του NO από H_2**

Η αναγωγή του NO από H_2 παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον που συνδέεται με την ανάγκη μετατροπής του NO στις μηχανές εσωτερικής καύσης προς N_2 . Ο Shelef [Shelef M., 1974] αναφέρει ότι υπάρχουν τρεις πηγές υδρογόνου: (i) Το μοριακό υδρογόνο (ii) Το υδρογόνο που παράγεται από τους υδρατμούς που υπάρχουν στα καυσαέρια των αυτοκινήτων μέσω των αντιδράσεων $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ και $\text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ και (iii) Το υδρογόνο που προέρχεται από τη θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων κατά την ατελή καύση τους. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνεται στην κατηγορία των μη εκλεκτικών αντιδράσεων, επειδή συνοδεύεται από ταυτόχρονο σχηματισμό NH_3 :



Ο σχηματισμός της NH_3 είναι ένα από τα εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου να βρουν πρακτικές εφαρμογές οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή των ρύπων που βρίσκονται στα καυσαέρια.

Ο Ruwet και οι συνεργάτες του [Ruwet M., 1999] διερεύνησαν την καταλληλότητα ενός μεγάλου αριθμού περοβσκιτών του κοβαλτίου για την αντίδραση NO με H_2 . Μερικοί από τους περοβσκίτες που ελέγχθησαν είναι: $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$, LaCoO_3 , $\text{LaAl}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ και $\text{La}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{CoO}_3$. Σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα με περίσσεια H_2 (4% NO και 12% H_2). Στους 350°C η εκλεκτικότητα προς N_2 ήταν πολύ χαμηλή και δημιουργήθηκε σημαντική ποσότητα N_2O . Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι δεν επιτυγχάνεται ταυτόχρονα και αύξηση της εκλεκτικότητας προς N_2 για όλους τους καταλύτες. Η μετατροπή του NO πάνω στους προαναφερόμενους καταλύτες ήταν 100 % και η παραγόμενη ποσότητα N_2O είχε διασπασθεί πλήρως στους 650°C .

Επίσης, ο Ferri και οι συνεργάτες του [Ferri D., 1998] μελέτησαν για την ίδια αντίδραση τα υλικά $\text{La}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{A}'\text{BO}_{3+\delta}$ ($\text{A}' = \text{Ce}$ ή Eu , $\text{B} = \text{Mn}$ ή Co) και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{BO}_{3+\delta}$ ($\text{B} = \text{Mn}$, Fe , Co και Ni), χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες NO/ H_2 (1/1 και 1/3). Η περίσσεια H_2 οδήγησε σε μεγαλύτερες μετατροπές του NO. Οι καταλύτες $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$

και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ προκάλεσαν την πλήρη μετατροπή του NO στους 300 °C. Ο πρώτος καταλύτης αν και είναι ο πιο δραστικός έχει τη μικρότερη εκλεκτικότητα προς N_2 . Όσον αφορά τη δραστικότητα των υλικών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{BO}_3$ ακολουθούν την εξής σειρά $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Fe}$. Οι πιο εκλεκτικοί καταλύτες ως προς N_2 ήταν οι καταλύτες του μαγγανίου και του σιδήρου, ενώ οι αντίστοιχοι περοβσκίτες κοβαλτίου και νικελίου οδηγούν εκτός από το σχηματισμό N_2 σε παραγωγή N_2O ή NH_3 .

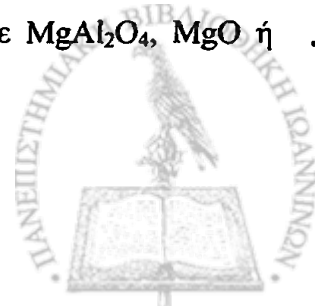
Συμπερασματικά, η ικανότητα ενός καταλύτη να εμφανίζει αυξημένη εκλεκτικότητα προς N_2 εξαρτάται άμεσα από τη φύση του, αλλά είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί μία σαφής συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης των καταλυτών και της εκλεκτικότητας σε N_2 .

• Διάσπαση του NO

Η διάσπαση του NO θα μπορούσε να είναι ίσως η πιο ελκυστική λύση για τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων, επειδή δεν απαιτείται η προσθήκη κανενός αναγωγικού μέσου. Η χρήση των διαφόρων αναγωγικών οδηγεί στο σχηματισμό δευτερευόντων ρύπων, όπως CO , CO_2 , N_2O , NH_3 , καθώς επίσης κυανιούχων και ισοκυανιούχων ενώσεων. Στην περίπτωση απευθείας διάσπασης του NO θα μπορούσε να αποφευχθεί η παραγωγή όλων αυτών των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, εκτός ίσως από την παραγωγή N_2O η οποία είναι πιθανή.

Οι περοβσκίτες αποτελούν μία υποσχόμενη κατηγορία υλικών για την αντίδραση αυτή. Καταλυτικά συστήματα που έχουν εξετασθεί είναι τα $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [Teraoka Y., 1990], $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{B} = \text{Al}, \text{Zr}$) [Yasuda H., 1990], $\text{Sr}_x\text{Cu}_y\text{O}_{2+d}$ και $\text{Ca}_2\text{CuO}_{3+d}$ [Fomi L., 1992]. Εκτός από αυτά τα καταλυτικά συστήματα έχει μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά και άλλων περοβσκιτικών σειρών από διάφορους ερευνητές [Zhao Z., 1996, Shin S., 1979, Shimada H., 1988(α)].

Δυστυχώς οι καταλύτες που έχουν προαναφερθεί εμφανίζουν δραστικότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600 °C και οι αντίστοιχες τιμές δραστικότητας και εκλεκτικότητας είναι μικρότερες από αυτές του ζεολιθικού συστήματος Cu-ZSM-5, που εμφανίζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά [Curtin T., 1997, Valyon J., 1993]. Ανάλογη όμως δραστικότητα με αυτή των περοβσκιτικών συστημάτων φαίνεται ότι εμφανίζουν ευγενή μέταλλα όπως το παλλάδιο Pd υποστηριγμένο σε MgAl_2O_4 , MgO ή $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ [Ogata A., 1993].



ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Υλικών

2.1 Παρασκευή περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή καθώς και ο χαρακτηρισμός αυτών. Πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν οι ακόλουθες περοβσκιτικές σειρές : (i) $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ και 0.35) και (ii) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρεις υποομάδες υλικών οι οποίες είναι (iiα) $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.5$) (iiβ) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.3, 0.5$) και (iiγ) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ($x/y = 0.05/0.15, 0.15/0.05, 0.1/0.2, 0.2/0.1, 0.2/0.3$ και $0.3/0.2$). Συνολικά παρασκευάστηκαν 7 δείγματα από τη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και 12 δείγματα από τη σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, που φαίνονται στους πίνακες 2.1 και 2.2.

2.1.1 Παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$

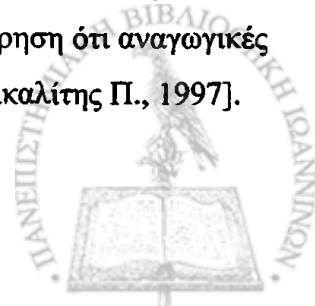
Η παρασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή έγινε με την κεραμική μέθοδο, δηλαδή με αντίδραση των πρώτων υλών σε στερεά κατάσταση. Έτσι η παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, με $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ και 0.35 , έγινε με αντίδραση μεταξύ οξειδίων των μετάλλων που μετέχουν στη δομή [Τρικαλίτης Π., 1997, Elkechai O., 1997, Mahajan A.V., 1992].

Η πορεία σύνθεσης των υλικών ήταν η εξής: Αρχικά ζυγίστηκαν στοιχειομετρικές ποσότητες των άνυδρων οξειδίων La_2O_3 (Aldrich) και Fe_2O_3 (Ventron) σε κατάλληλη διάταξη υπό ρεύμα N_2 ώστε να έχουμε αδρανείς συνθήκες. Στον πίνακα 2.1 φαίνονται οι υπολογισθείσες ποσότητες των οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή 5g τελικού προϊόντος. Στη συνέχεια το μείγμα των οξειδίων αναμειχθηκε για 2 ώρες σε πλανητικό μύλο (Fritsch puluerisette 5) σε δοχείο ZrO_2 . Το στάδιο αυτό κρίθηκε απαραίτητο για την καλύτερη ομογενοποίηση του αρχικού μείγματος. Μετά την επιμελημένη λειοτρίβηση το ομογενοποιημένο μείγμα συλλέχθηκε, μορφοποιήθηκε σε παστίλιες υπό πίεση 6 tn/cm^2 και τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλού κενού (10^{-5} Torr) υπό συνεχή άντληση. Η έψηση των υλικών υπό κενό διήρκεσε συνολικά 12 ώρες στους 1000°C , με ενδιάμεση κονιοποίηση και μορφοποίηση ξανά σε παστίλιες. Μετά το τέλος της συνολικής έψησης ακολούθησε η τελική λειοτρίβηση του μείγματος.

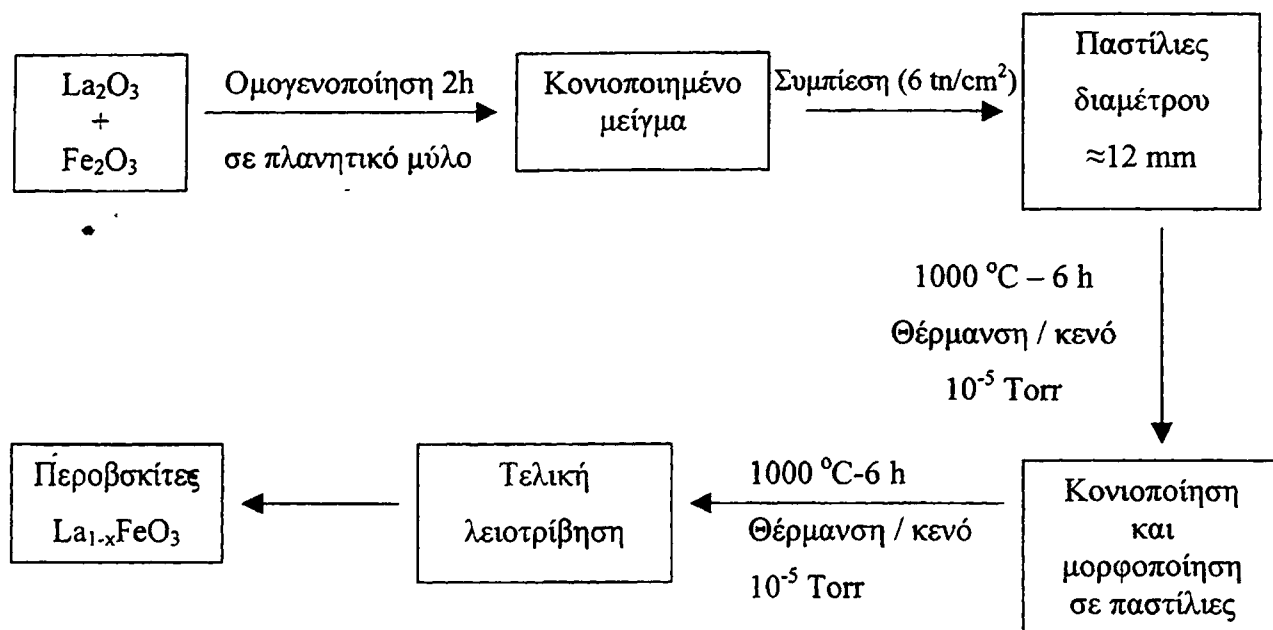
Πίνακας 2.1 Ποσότητες αρχικών υλικών για την παρασκευή 5g περοβσκίτη $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Υλικό	$\text{La}_2\text{O}_3(\text{g})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$
LaFeO_3	3,3555	1,6446
$\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$	3,2816	1,6930
$\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$	3,2032	1,7444
$\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$	3,1200	1,7990
$\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$	3,0313	1,8572
$\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$	2,9367	1,9192
$\text{La}_{0.65}\text{FeO}_3$	2,7273	2,0565

Η διαφοροποίηση αυτής της μεθόδου παρασκευής σε σχέση με άλλες έγκειται στην έψηση των υλικών υπό κενό. Αφορμή αυτής της παρασκευής υπήρξε η παρατήρηση ότι αναγωγικές συνθήκες έψησης οδηγούν στη δημιουργία πολύ δραστικών υλικών [Τρικαλίτης Π., 1997].



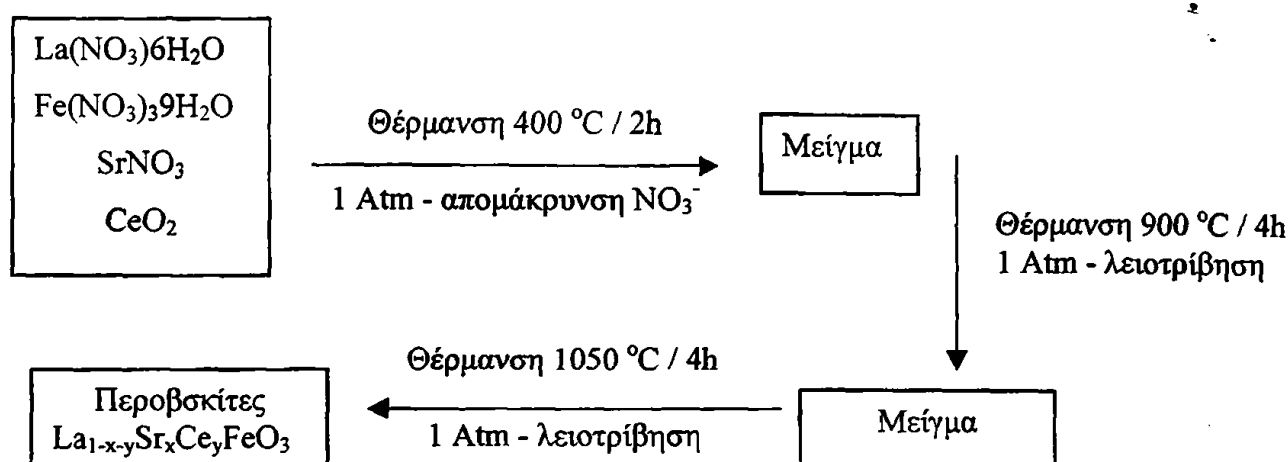
Στο σχήμα 2.1 φαίνεται σχηματικά η διαδικασία παρασκευής των περοβσκιτικών οξειδίων $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 2.1 Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των περοβσκιτικών οξειδίων $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

2.1.2 Παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Για την παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ έγινε ανάμειξη των νιτρικών αλάτων $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), SrNO_3 (Ferak) καθώς και CeO_2 (Aldrich) σε κατάλληλες αναλογίες [Kononiyuk I.F., 1982]. Στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι υπολογισθείσες ποσότητες των πρόδρομων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή 5g τελικού προϊόντος. Το μείγμα των πρόδρομων υλικών θερμάνθηκε στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ επί 2 ώρες σε συνθήκες περιβάλλοντος, προκειμένου να επιτευχθεί διάσπαση των νιτρικών ριζών. Ακολούθησε περαιτέρω θέρμανση του μείγματος για τέσσερις ώρες στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ στον αέρα. Στη συνέχεια αφού το μείγμα ψύχθηκε και λειοτριβήθηκε, υποβλήθηκε σε επιπλέον θέρμανση στον αέρα στους $1050\text{ }^\circ\text{C}$, για τέσσερις ώρες. Μετά το τέλος της συνολικής έψησης ακολούθησε η τελική λειοτριβήση του μείγματος. Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία παρασκευής των υλικών αυτών.



Σχήμα 2.2 Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των περοβσκιτικών οξειδίων $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Πίνακας 2.2 Ποσότητες αρχικών υλικών για την παρασκευή 5g περοβσκίτη.

Υλικά	$\text{La}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_39\text{H}_2\text{O}$	SrNO_3	CeO_2
	(g)	(g)	(g)	(g)
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	7,1281	8,3130	-	0,7083
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	6,2340	8,3089	-	1,0620
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	4,4484	8,3006	-	1,7682
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	7,4500	8,6884	0,9103	-
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	6,6658	8,8844	1,3962	-
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	4,9862	9,3041	2,4369	-
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$	7,2060	8,4038	0,2201	0,5370
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$	7,3668	8,5914	0,6751	0,1830
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	6,3716	8,4922	0,4448	0,7236
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	6,5154	8,6839	0,9098	0,3700
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	4,6490	8,6749	0,9088	1,1088
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	4,7562	8,8749	1,3947	0,7562

Στο ακόλουθο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό της δομής των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X.



2.2 Χαρακτηρισμός των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)

Θεωρητικό μέρος

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα των οποίων τα μήκη κύματος λ είναι περίπου 2 Å, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι οι κρύσταλλοι δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Καθώς η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο στρώμα της κρυσταλλικής επιφάνειας ($n=1$), ένα άλλο μέρος της σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο στρώμα ($n=2$), ένα μικρότερο μέρος σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο τρίτο στρώμα ($n=3$) κ.ο.κ., ενώ ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες-X 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 [Persok R.L., 1980, Kittel C., 1979] 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 ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται είτε σε υλικά υπό την μορφή μονοκρυστάλλων, είτε υπό τη μορφή σκόνης. Βασικές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής είναι (i) μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X και (ii) δείγμα σωματιδίων με μεγάλο αριθμό κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού.

2.2.1 Αποτελέσματα – Συζήτηση από τη μελέτη της δομής των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)

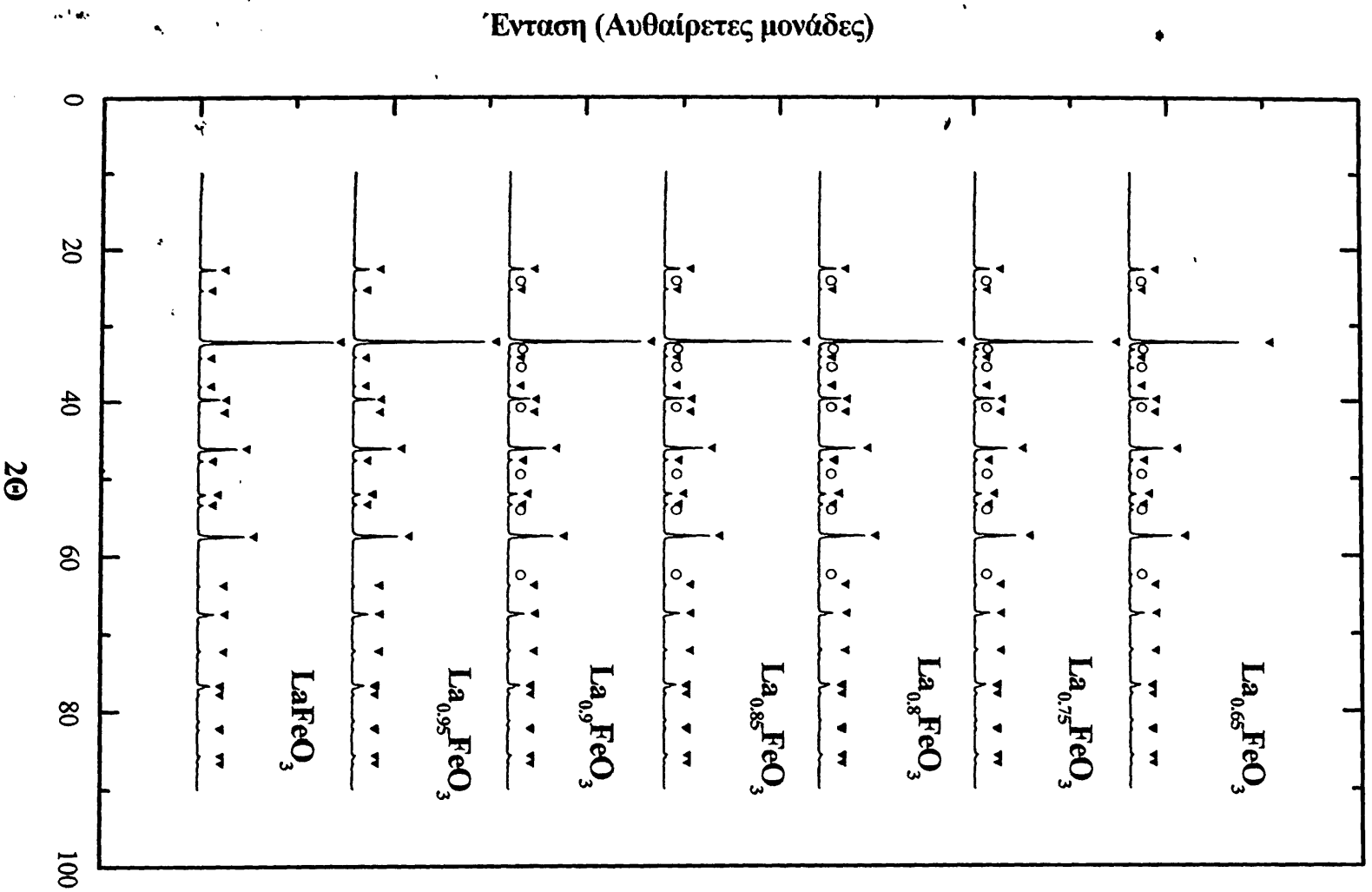
Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων υλικών για την εξακρίβωση των φάσεων έγινε με ακτίνες-X στην περιοχή $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο SIEMENS Diffract 500, με ακτινοβολία CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Τα διαγράμματα των ακτίνων-X των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ απεικονίζονται στο σχήμα 2.3. Η κρυσταλλική δομή αυτών επιβεβαιώθηκε με βάση τις καρτέλλες ASTM (American Society for Testing Materials).

Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκε η ύπαρξη της περοβσκιτικής δομής LaFeO_3 (ASTM Card 15-148), ενώ μόνο στα δείγματα με $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ και 0.35 ανιχνεύθηκε επιπλέον και η φάση του Fe_2O_3 (ASTM Card 84-0311). Η φάση LaFeO_3 εμφανίζει ορθορομβική περοβσκιτική δομή με ομάδα χώρου συμμετρίας Pbnm ισοδομική με τη δομή του GdFeO_3 . Η δομή δε του Fe_2O_3 είναι ρομβοεδρική.

Τα αποτελέσματα που προαναφέρθησαν δίνουν ενδεικτικά μια πρώτη εικόνα ότι το υλικό LaFeO_3 έχει πράγματι παρασκευασθεί. Όσον αφορά το υλικό $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$ θεωρούμε ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία λόγω της απουσίας οποιασδήποτε άλλης φάσης του λανθανίου και του σιδήρου από τα διαγράμματα περίθλασης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σίδηρος και το λανθάνιο συμμετέχουν εξ'ολοκλήρου στην περοβσκιτική δομή $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$. Τα υπόλοιπα υλικά αποτελούν μείγμα της περοβσκιτικής φάσης LaFeO_3 και του οξειδίου Fe_2O_3 . Η επιβεβαίωση των παραπάνω αποτελεσμάτων έγινε με τη φασματοσκοπία Mössbauer. Στον πίνακα 2.3 παραθέτονται οι ανιχνευθείσες φάσεις στη δομή των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει μόνο μία αναφορά σχετικά με την προσπάθεια σύνθεσης υλικών με γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ [Mazza D., 1999]. Συγκεκριμένα, η ερευνητική αυτή ομάδα παρασκεύασε την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-1.5x}$ για διάφορες τιμές του x , χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα υλικά τα νιτρικά άλατα των μετάλλων La^{+3} και Fe^{+3} με ταυτόχρονη προσθήκη γλυκερόλης. Τα υλικά αυτά θερμάνθηκαν στους 600°C για 24h, προκειμένου να έχουν όσο είναι δυνατόν μεγαλύτερες επιφάνειες. Για τρία από τα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-1.5x}$ με $x \leq 0.2$ ανιχνεύθηκε μόνο η φάση LaFeO_3 , ενώ για μεγαλύτερες τιμές του x η μη στοιχειομετρία διαφοροποίησε τη δομή. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται να επιβεβαιώσουν την αδυναμία σύνθεσης μη στοιχειομετρικών περοβσκιτικών υλικών για τιμές του x ($x \geq 0.20$), όπως ήδη έχουμε





Σχήμα 2.3 Διαγράμματα ακτίνων - Χ των στερεών La_{1-x}FeO₃ : LaFeO₃ (▼) και Fe₂O₃ (○).

διαπιστώσει. Επιπλέον, αναφέρθηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα ότι υπό διαφορετικές συνθήκες παρασκευής, δηλαδή με έψηση σε υψηλότερη θερμοκρασία (900 °C), τα τρία υλικά LaFeO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$ δεν είναι πλέον μονοφασικά, αλλά σχηματίζεται εκτός από την περοβσκιτική φάση και η φάση του Fe_2O_3 .

Πίνακας 2.3 Παρασκευασθέντα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και ανιχνευθείσες κρυσταλλικές φάσεις με τη μέθοδο ακτίνων-X.

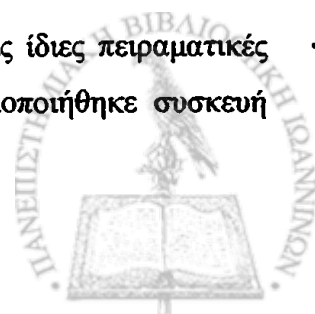
Υλικά	Κρυσταλλικές φάσεις	
LaFeO_3	LaFeO_3	-
$\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	-
$\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	Fe_2O_3
$\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	Fe_2O_3
$\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	Fe_2O_3
$\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	Fe_2O_3
$\text{La}_{0.65}\text{FeO}_3$	LaFeO_3	Fe_2O_3

Μία ακόμη μη στοιχειομετρική περοβσκιτική σειρά της οποίας η παρασκευή επιτεύχθηκε για πολύ μικρές τιμές του x ($x = 0$ και 0.1) είναι η $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$ [Colomer M.T., 1999]. Από τους ερευνητές αυτούς δε γίνεται καμία αναφορά για παρασκευή μη στοιχειομετρικών υλικών για μεγαλύτερες τιμές του x .

Ένα υλικό για το οποίο έχει επιτευχθεί σημαντική απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία είναι το $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$. Η κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης αυτής είναι ορθορομβική για τιμές του λ μικρότερες του 0.020, ενώ για τιμές του λ που κυμαίνονται στην περιοχή $0.020 < \lambda < 0.024$ η γεωμετρία της ένωσης αυτής είναι τετραγωνική [Chen D., 1998]. Επίσης, από τον Abe έχει αναφερθεί η παρασκευή της ίδιας ένωσης με μόνη διαφορά ότι η κρυσταλλική συμμετρία αυτής είχε ταυτοποιηθεί ότι είναι ορθορομβική [Abe M., 1974].

2.2.2 Αποτελέσματα – Συζήτηση από τη μελέτη της δομής των περοβσκιτικών υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με περίθλαση ακτίνων-X (μέθοδος σκόνης)

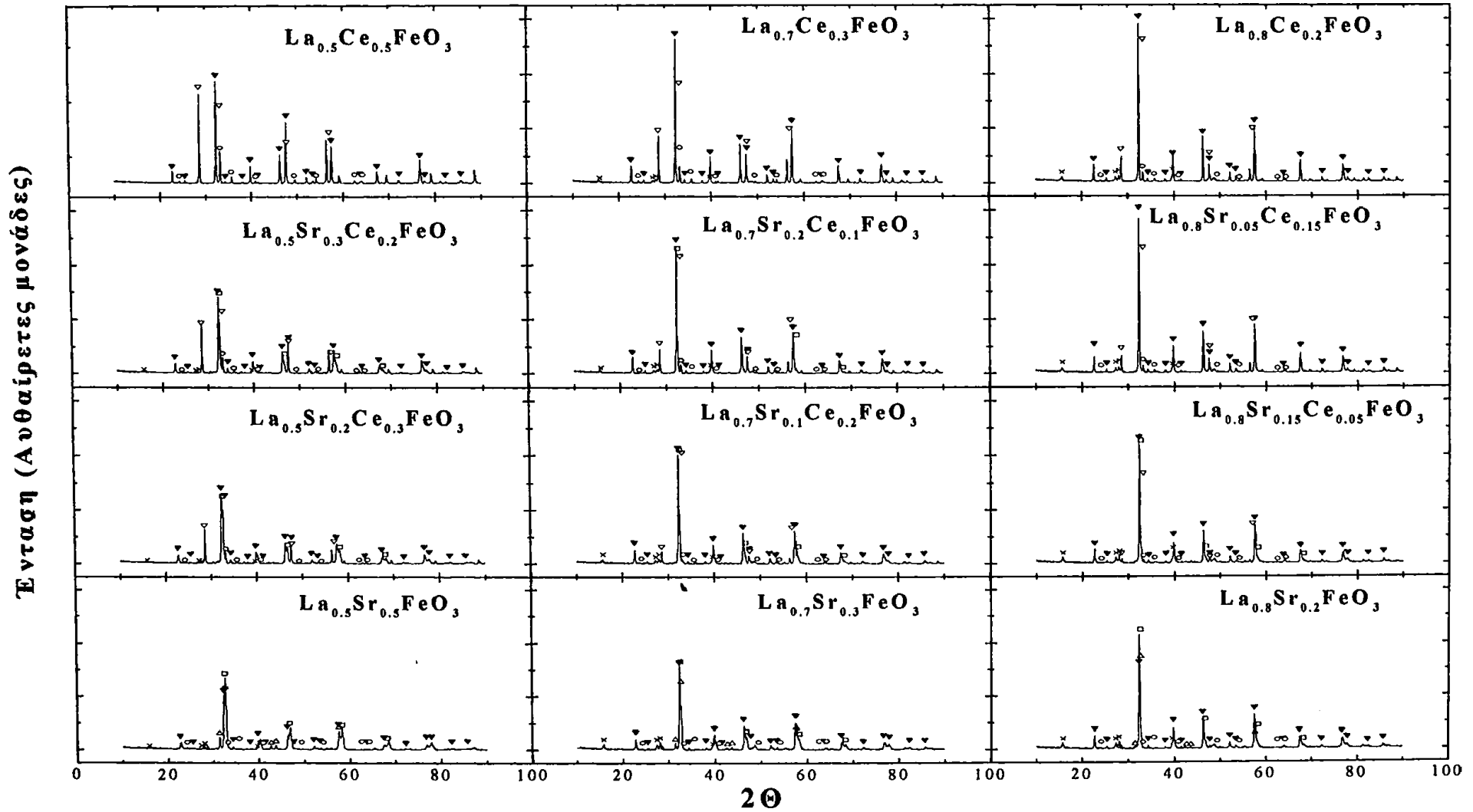
Η μελέτη της δομής των υλικών αυτής της σειράς έγινε με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες όπως και για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή



ακτίνων-X SIEMENS Diffract 500, με ακτινοβολία CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) και η περιοχή σάρωσης ήταν $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Τα διαγράμματα ακτίνων-X των υλικών $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ εικονίζονται στο σχήμα 2.4. Η κρυσταλλική δομή αυτών επιβεβαιώθηκε με βάση τις καρτέλλες ASTM και από τη μελέτη της δομής προέκυψαν τα εξής:

- (i) Στην περοβσκιτική σειρά με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ οι ανιχνευθείσες φάσεις είναι LaFeO_3 , Fe_2O_3 και CeO_2 . Επιπλέον ανιχνεύθησαν ίχνη $\text{La}(\text{OH})_3$ στα υλικά με $y = 0.2$ και $y = 0.3$.
- (ii) Όσον αφορά την περοβσκιτική σειρά με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, εκτός από την περοβσκιτική φάση LaFeO_3 ανιχνεύθηκε η ύπαρξη μιας ακόμη περοβσκιτικής δομής η οποία είναι η SrFeO_{3-x} . Επιπλέον, στα υλικά αυτά διαπιστώθηκε ότι συνυπάρχουν και οι φάσεις SrFeLaO_4 , $\text{La}(\text{OH})_3$ και $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ σε ίχνη. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ευρύτατα ο σχηματισμός της φάσεως SrMO_{3-x} κατά την παρασκευή υλικών με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ [Daturi M., 1997, Shen S.-T., 1998, Nitadori T., 1985, Dann S.E., 1994, Agarwal S.K., 1994].
- (iii) Τέλος στα διπλά υποκατεστημένα υλικά με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και $x+y \geq 0.3$, εκτός από τις περοβσκιτικές φάσεις LaFeO_3 και SrFeO_{3-x} ανιχνεύθησαν και οι φάσεις CeO_2 , Fe_2O_3 , ενώ σε ίχνη συνυπάρχουν οι ενώσεις $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ και $\text{La}(\text{OH})_3$. Το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ αποτελείται από τις φάσεις LaFeO_3 , SrFeO_{3-x} , CeO_2 , ενώ σε ίχνη εμφανίζεται η φάση $\text{La}(\text{OH})_3$. Επιπλέον, όσον αφορά το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ εμφανίζεται σε ίχνη και η φάση $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Στον πίνακα 2.4 παραθέτονται οι ανιχνευθείσες κρυσταλλικές φάσεις των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Η φάση LaFeO_3 εμφανίζει ορθορομβική περοβσκιτική δομή (ASTM Card 15-148) με ομάδα χώρου συμμετρίας Pbnm ισοδομική με τη δομή του GdFeO_3 [Müller O., 1974]. Η περοβσκιτική δομή SrFeO_{3-x} είναι κυβική με ομάδα χώρου συμμετρίας Pb3m (ASTM Card 34-0638). Αξίζει να αναφερθεί ότι η δομή της φάσης SrFeO_{3-x} αλλάζει σημαντικά ανάλογα με τη στοιχειομετρία του οξυγόνου σε αυτή. Έτσι οι ενώσεις $\text{SrFeO}_{2.5}$ (ASTM Card 17-0932) και $\text{SrFeO}_{2.73}$ (ASTM Card 40-0906) έχουν ορθορομβική δομή, οι $\text{SrFeO}_{2.83}$ (ASTM Card 33-0678) και $\text{SrFeO}_{2.86}$ (ASTM Card 39-0954) τετραγωνική και τέλος η ένωση $\text{SrFeO}_{2.97}$ (ASTM Card 40-0905) κυβική δομή. Ο Shin [Shin S., 1978] αναφέρει ότι η ένωση με το γενικό τύπο SrFeO_{3-x} είναι μοναδική στο να υφίσταται με σημαντικό έλλειμμα οξυγόνου. Σημειώνει επίσης ότι η περοβσκιτική δομή κρυσταλλώνεται σε κυβική ή ελαφρώς παραμορφωμένη τετραγωνική δομή, όταν το υλικό παρασκευάζεται με την αντίδραση στερεού-στερεού στον αέρα [Shin S., 1972, McChesney J.B., 1965].



Σχήμα 2.4 Διαγράμματα ακτίνων-X της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$: LaFeO_3 (∇), Fe_2O_3 ($\circ$), CeO_2 (∇), SrFeO_{3-x} ($\square$), SrFeLaO_4 (Δ), $\text{La}(\text{OH})_3$ ($\times$).

Όταν όμως η δομή έχει σημαντικό έλλειμμα οξυγόνου, όπως $\text{SrFeO}_{2.5}$ ή $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (προκύπτει από θέρμανση της ένωσης SrFeO_{3-x} υπό κενό ακολουθούμενη από απότομη ψύξη), τότε η δομή δεν είναι πλέον κυβική αλλά ονομάζεται brownmillerite και έχει τη δομή της ένωσης $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [Gallagher P.K., 1964, Bertaut E.F., 1959]. Ο Wu [Wu Y., 1989] στηριζόμενος σε πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αναφέρει ότι στα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, στα οποία ανιχνεύεται η φάση $\text{SrFeO}_{2.75}$, στην πραγματικότητα συνυπάρχει στο πλέγμα ο σίδηρος σε περιβάλλον τετραεδρικό και τετραγωνικό. Στη μοναδική εργασία που αναφέρεται στην παρασκευή περοβσκιτικών υλικών με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CoO}_3$ δε γίνεται καμία αναφορά για τις πιθανές ανιχνευθείσες φάσεις στη δομή των υλικών αυτών [Maijanen A., 1991].

Πίνακας 2.4: Παρασκευασθέντα υλικά και ανιχνευθείσες κρυσταλλικές φάσεις με περίθλαση ακτίνων-X.

Υλικά	Κρυσταλλικές φάσεις
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{SrFeLaO}_4^* / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{SrFeLaO}_4^* / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{SrFeLaO}_4^* / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$

Οι υπόλοιπες ανιχνευθείσες φάσεις του στροντίου, όπως η φάση SrFeLaO_4 (ASTM Card 29-1305) έχει τετραγωνική δομή με ομάδα χώρου συμμετρίας 14/mmm και τέλος η φάση $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ASTM Card 33-1340) εμφανίζει εξαγωνική δομή με ομάδα χώρου συμμετρίας $P6_3/mmc$. Η δομή δε του CeO_2 είναι κυβική (ASTM Card 81-0792), του $\text{La}(\text{OH})_3$ (ASTM Card 36-1481) και της φάσεως Fe_2O_3 ρομβοεδρική (ASTM Card 84-0311).

Τα παραπάνω αποτελέσματα που αφορούν το σχηματισμό της περοβσκιτικής δομής στις

σειρές $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, αλλά και το σχηματισμό των υπολοίπων φάσεων του σιδήρου επιβεβαιώθηκαν με τη φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe , όπως θα γίνει σαφές στο επόμενο κεφάλαιο. Η χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer ^{57}Fe έδωσε μία λεπτομερή εικόνα για τα ποσοστά των φάσεων που περιέχουν σίδηρο, αλλά και για το περιβάλλον του σιδήρου στις ενώσεις αυτές.

2.3 Μελέτη με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Θεωρητικό μέρος

Το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις ανακαλύφθηκε το 1958 από τον R.L. Mössbauer (Βραβείο Nobel 1961) και οδήγησε στην ανάπτυξη της ομώνυμης φασματοσκοπίας [R.L. Mössbauer, 1958].

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

Το φαινόμενο Mössbauer βασίζεται στις εξής αρχές: Έστω ότι ένας ελεύθερος πυρήνας με μάζα ηρεμίας M_0 βρίσκεται αρχικά ακίνητος, ενώ μπορεί να βρίσκεται σε μία από δύο δυνατές πυρηνικές ενεργειακές στάθμες που απέχουν κατά E_0 . Η μετάβαση από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη, μπορεί να γίνει με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας,

$$E_{\gamma(E)} = E_0 \left\{ 1 - \frac{E_0}{2M_0 c^2} \right\}$$

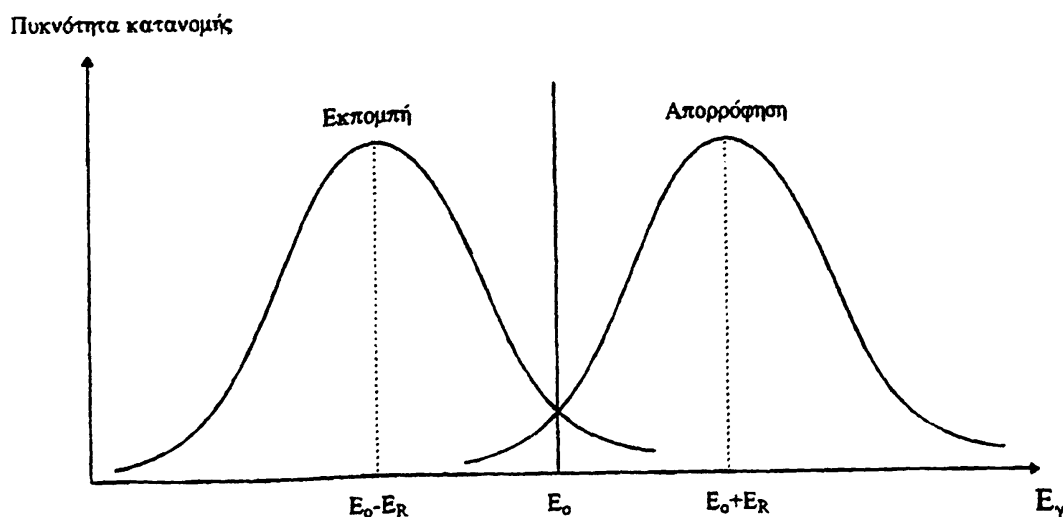


Η διαφορά $E_0 - E_{\gamma(E)} = \frac{E_0^2}{2M_0c^2}$ οφείλεται στην ενέργεια ανακρούσεως E_R του πυρήνα.

Κατά τη διέγερση ενός όμοιου πυρήνα πρέπει η ενέργεια της ακτίνας γ να είναι,

$$E_{\gamma(A)} = E_0 \left\{ 1 + \frac{E_0}{2M_0c^2} \right\} = E_0 + E_R$$

Επομένως ισχύει $E_{\gamma(E)} < E_0 < E_{\gamma(A)}$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι ενεργειακά δυνατός ο συντονισμός εκπομπής και απορροφήσεως ακτίνων- γ μεταξύ "ομοίων" και ελευθέρων πυρήνων, διότι το εύρος Γ των σταθμών αυτών είναι πολύ μικρότερο της ενέργειας ανάκρουσης E_R .



Σχήμα 2.5 Εκπομπή και απορρόφηση ομοίων και ελευθέρων πυρήνων.

Η αδυναμία συντονισμού που περιγράφηκε παραπάνω απεικονίζεται στο σχήμα 2.5.

Εάν θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες των ατόμων που εκπέμπουν και εκείνων που μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία βρίσκονται μέσα σε ένα κρυσταλλικό υλικό, τότε υπάρχει σημαντική πιθανότητα συντονισμού αυτών των πυρήνων. Πράγματι, εάν η ενέργεια ανάκρουσης E_R είναι μικρότερη από την ενέργεια δεσμού των ατόμων στο πλέγμα, τότε οι ανακρούοντες πυρήνες μεταφέρουν όλη την ενέργεια E_R και την ορμή τους σε πάρα πολλά άτομα του περιβάλλοντός τους διεγείροντας έτσι νέες ταλαντώσεις στο πλέγμα. Η απορρόφηση όμως αυτής της ενέργειας γίνεται κατά κβαντισμένες ποσότητες. Όταν η ενέργεια E_R είναι μικρότερη από το στοιχειώδες κβάντο ενέργειας που μπορεί να

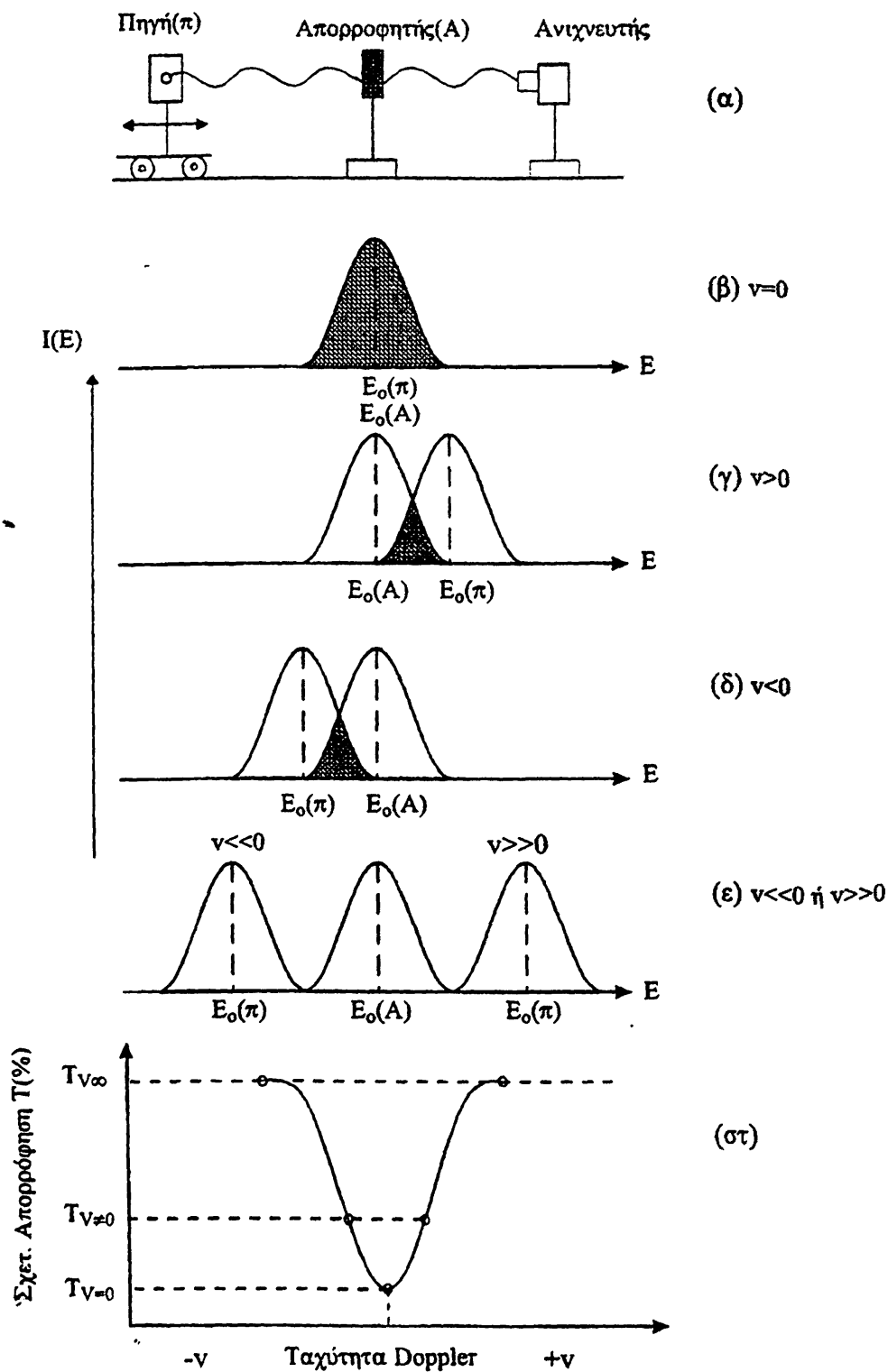
απορροφηθεί από το πλέγμα, τότε υπάρχει σημαντική πιθανότητα να έχουμε εκπομπή ή απορρόφηση με μηδενική ενέργεια ανάκρουσης. Αυτές ακριβώς οι μεταβάσεις που αντιστοιχούν σε μηδενική ενέργεια ανακρούσεως είναι η αιτία της εμφάνισης του φαινομένου Mössbauer. Η πιθανότητα να συμβεί εκπομπή ή απορρόφηση χωρίς ανάκρουση αυξάνει με τη μείωση της ενέργειας των ακτίνων-γ, καθώς και με τη μείωση της θερμοκρασίας της μέτρησης.

Τα παραπάνω αναφέρονται στην περίπτωση ομοίων πυρήνων σε κρυσταλλικό πλέγμα οι οποίοι εκπέμπουν ή απορροφούν. Επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται γενικά σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτό της πηγής, οι πυρηνικές ενεργειακές καταστάσεις του είναι διαφορετικές από αυτές της πηγής λόγω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων. Προκειμένου να καλυφθεί αυτή η διαφορά ενεργειών και να επιτευχθεί ο συντονισμός χρησιμοποιείται το φαινόμενο Doppler. Με το φαινόμενο αυτό η κίνηση της πηγής σε σχέση με τον απορροφητή δίνει στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία ενέργεια :

$$E(v) = E_\gamma \left(1 \pm \frac{v}{c} \right)$$

όπου E_γ είναι η ενέργεια της ακτινοβολίας όταν η ταχύτητα της πηγής είναι μηδέν, v η ταχύτητα της πηγής και c η ταχύτητα του φωτός. Η ταχύτητα με την οποία κινείται η πηγή για την περίπτωση ^{57}Fe είναι στην περιοχή των $\pm 10 \text{ mm/sec}$. Αυτές οι μεταβολές στην ταχύτητα της πηγής επιφέρουν κατάλληλη μεταβολή στην ενέργεια των ακτίνων-γ ώστε να επιτευχθεί συντονισμός.

Στο σχήμα 2.6 περιγράφεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματομέτρου Mössbauer. Η διάταξη που χρησιμοποιείται πειραματικά περιλαμβάνει μία ραδιενεργό πηγή, έναν απορροφητή (δείγμα) και ένα σύστημα καταγραφής της ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία γ εκπέμπεται από την πηγή που περιλαμβάνει ένα μητρικό ραδιενεργό πυρήνα (π.χ. ^{57}Co) του απορροφητή (^{57}Fe). Για να πετύχουμε αυστηρά “μονοχρωματική” ακτινοβολία η πηγή είναι κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας και χωρίς φαινόμενα αυθόρμητης μαγνητίσεως. Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή, που έχει τα άτομα Mössbauer στη βασική τους κατάσταση, μετράται ως συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής. Πειραματικά μετράται κάθε στιγμή t η ένταση $I(t)$ των ακτίνων που δεν απορροφήθηκαν από τον απορροφητή ενώ είχαν ενέργεια $E_\gamma + \Delta E_{(t)}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6(στ), σε ορισμένες ταχύτητες v της πηγής η ένταση ή η σχετική απορρόφηση (T%) είναι μικρότερη από ότι σε άλλες ταχύτητες εξαιτίας του φαινομένου συντονισμού. Συγκεκριμένα όταν η ταχύτητα της πηγής είναι $v=0$ (σχήμα 2.6β) στην γραμμή απορρόφησης (σχήμα 2.6στ) έχουμε την εμφάνιση ελαχίστου. Αντίστοιχα στις περιπτώσεις όπου η ταχύτητα είναι $v>0$ ή $v<0$ (σχήμα



Σχήμα 2.6 (α) Παράσταση του φασματομέτρου Mössbauer, (β) Μέγιστη επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορρόφησης (γ) και (δ) Μερική επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορρόφησης, (ε) Δεν υπάρχει επικάλυψη των φασματικών γραμμών εκπομπής και απορρόφησης και (στ) Φασματική γραμμή απορρόφησης συντονισμού.

2.6γ,δ) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών πηγής και απορροφητή είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο (σχήμα 2.6στ). Τέλος όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, σχήμα 2.6ε) τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και πειραματικά καταγράφεται η βασική γραμμή.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί η μεγάλη συνεισφορά του φαινομένου Mössbauer είναι ότι κατέστησε δυνατό να μετρηθούν με ακρίβεια οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος δίνοντας σπουδαίες πληροφορίες για τη Φυσική της στερεάς κατάστασης.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δημιουργούνται μεταξύ α) των ηλεκτρικών φορτίων που περιβάλλουν τον πυρήνα και του πυρηνικού φορτίου και β) της πυρηνικής μαγνητικής ροπής και των μαγνητικών πεδίων που δημιουργούν τα ατομικά ηλεκτρόνια στη θέση του πυρήνα.

Το αποτέλεσμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων εκφράζεται με τις εξής παραμέτρους:

- α) **Ισομερής ή χημική μετατόπιση (δ)**
- β) **Τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_Q) και**
- γ) **Μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, H).**

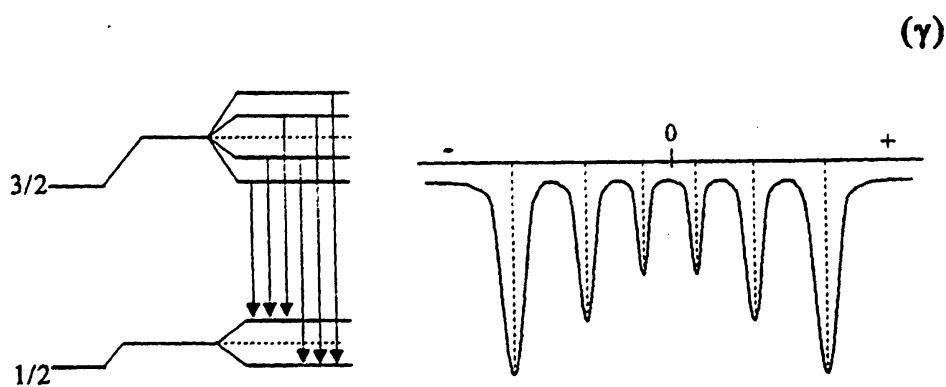
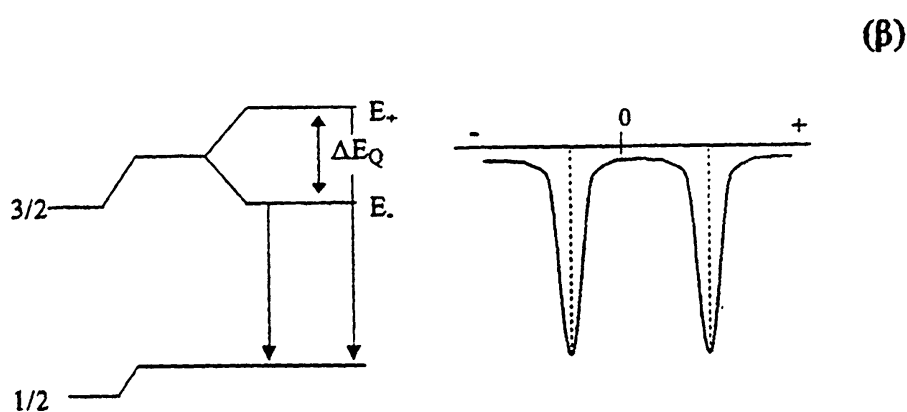
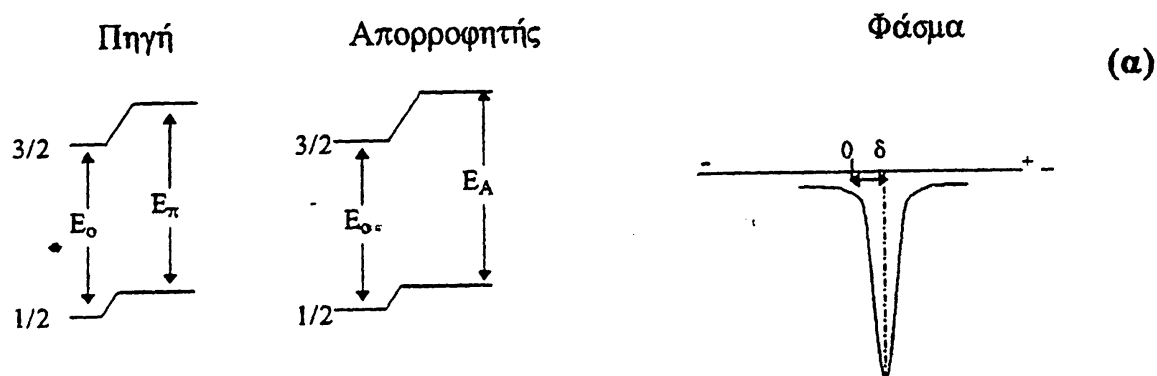
α) Η **ισομερής ή χημική μετατόπιση** είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ενέργειας των πυρηνικών σταθμών. Επομένως, επειδή ο πυρήνας του απορροφητή βρίσκεται συνήθως σε διαφορετικό περιβάλλον από αυτό της πηγής ο συντονισμός δε θα επέρχεται για ταχύτητα της πηγής $v = 0$ αλλά $v \neq 0$. Εάν $\delta E(A)$ είναι η διαφορά των πυρηνικών σταθμών (διηγεμένης και βασικής κατάστασης) του πυρήνα στον απορροφητή λόγω της παραπάνω αλληλεπίδρασης και $\delta E(\pi)$ είναι η αντίστοιχη διαφορά στην πηγή, πειραματικά η ισομερής μετατόπιση είναι ένα μέτρο της διαφοράς,

$$\delta = \delta E(A) - \delta E(\pi)$$

που ουσιαστικά εκφράζει τη διαφορά στα χημικά περιβάλλοντα μεταξύ του πυρήνα της πηγής και του απορροφητή. Επομένως, από την τιμή της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, όπως π.χ. για το σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει.

β) Ο όρος **τετραπολική αλληλεπίδραση** αναφέρεται στο γεγονός ότι σε πολλούς πυρήνες η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι πλήρως σφαιρική. Το ποσό της απόκλισης αυτής εκφράζεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή η οποία εξαρτάται από τη συμμετρία των φορτίων γύρω από τον πυρήνα. Επομένως, από την τιμή της τετραπολικής αλληλεπίδρασης





Σχήμα 2.7 Υπέρλεπτη διάσπαση πυρηνικών σταθμών του ^{57}Fe και τα αντίστοιχα φάσματα Mössbauer. (α) Ισομερής μετατόπιση (β) Ισομερής μετατόπιση και τετραπολική αλληλεπίδραση και (γ) Ισομερής μετατόπιση και μαγνητική αλληλεπίδραση.

εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer.

γ) Η **μαγνητική αλληλεπίδραση** μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο H που “αισθάνεται” ο πυρήνας. Πρόκειται για μια εσωτερική ιδιότητα από την οποία εξάγονται πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer. Στο σχήμα 2.7 φαίνονται οι επιπτώσεις των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν στις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα ^{57}Fe και στα αντίστοιχα φάσματα Mössbauer.

Η ανάλυση των φασμάτων Mössbauer γίνεται με προσομοίωση συνόλου θεωρητικών γραμμών (Lorenz) κάθε ένα από τα οποία έχει μια χαρακτηριστική τριάδα των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν. Ο συνδυασμός των θεωρητικών αυτών γραμμών θα πρέπει να αναπαράγει το πειραματικό αυτό φάσμα. Ο πυρήνας που μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι ο πυρήνας ^{57}Fe και η πηγή που χρησιμοποιείται για τη μελέτη του συγκεκριμένου πυρήνα είναι ο πυρήνας ^{57}Co που αποδιεγείρεται σε ^{57}Fe . Επειδή οι ενεργειακές στάθμες είναι πολύ λεπτές, οι ακτίνες- γ οποιουδήποτε πυρήνα μπορούν να επαναπορροφηθούν μόνο από πυρήνες του ίδιου ισότοπου, διότι κάθε άλλο ισότοπο θα έχει χαρακτηριστικές ενέργειες απορροφήσεως σε διαφορετική περιοχή ενεργειών. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα πειράματα να είναι αυστηρώς περιορισμένα στα ειδικά ισότοπα που χρησιμοποιούνται.

2.3.1 Αποτελέσματα - Συζήτηση για την σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με βάση τα φάσματα Mössbauer ^{57}Fe .

Κατά τη μελέτη του συνόλου των περοβσκιτικών υλικών της παρούσας διατριβής με τη φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe χρησιμοποιήθηκε πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με μεταλλικό σίδηρο και οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης είναι ως προς $\alpha\text{-Fe}$.

Τυπικά φάσματα των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, σε θερμοκρασία δωματίου και με υποκατάσταση $x=0.05$ ($\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$), $x=0.15$ ($\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$) και $x=0.35$ ($\text{La}_{0.65}\text{FeO}_3$), απεικονίζονται στο σχήμα 2.8. Στο σχήμα 2.9 απεικονίζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα των ίδιων υλικών σε θερμοκρασία 20K. Στα σχήματα αυτά με (x) αντιπροσωπεύονται τα πειραματικά σημεία και με συνεχή γραμμή η κάθε μία από τις συνιστώσες του φάσματος που προέκυψαν από την προσομοίωση. Στον πίνακα 2.5 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα σε θερμοκρασία δωματίου.



Τα ληφθέντα σε θερμοκρασία δωματίου φάσματα Mössbauer που απεικονίζονται στο σχήμα 2.8 έχουν όλα το ίδιο φασματικό προφίλ, δηλαδή αποτελούνται από μια εξάδα με τις χαρακτηριστικές παραμέτρους του σιδήρου στην περοβσκιτική φάση LaFeO_3 . Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει καμία ένδειξη δεύτερης μαγνητικής ή παραμαγνητικής συνιστώσας.

Πίνακας 2.5 Τιμές των παραμέτρων των φασμάτων Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

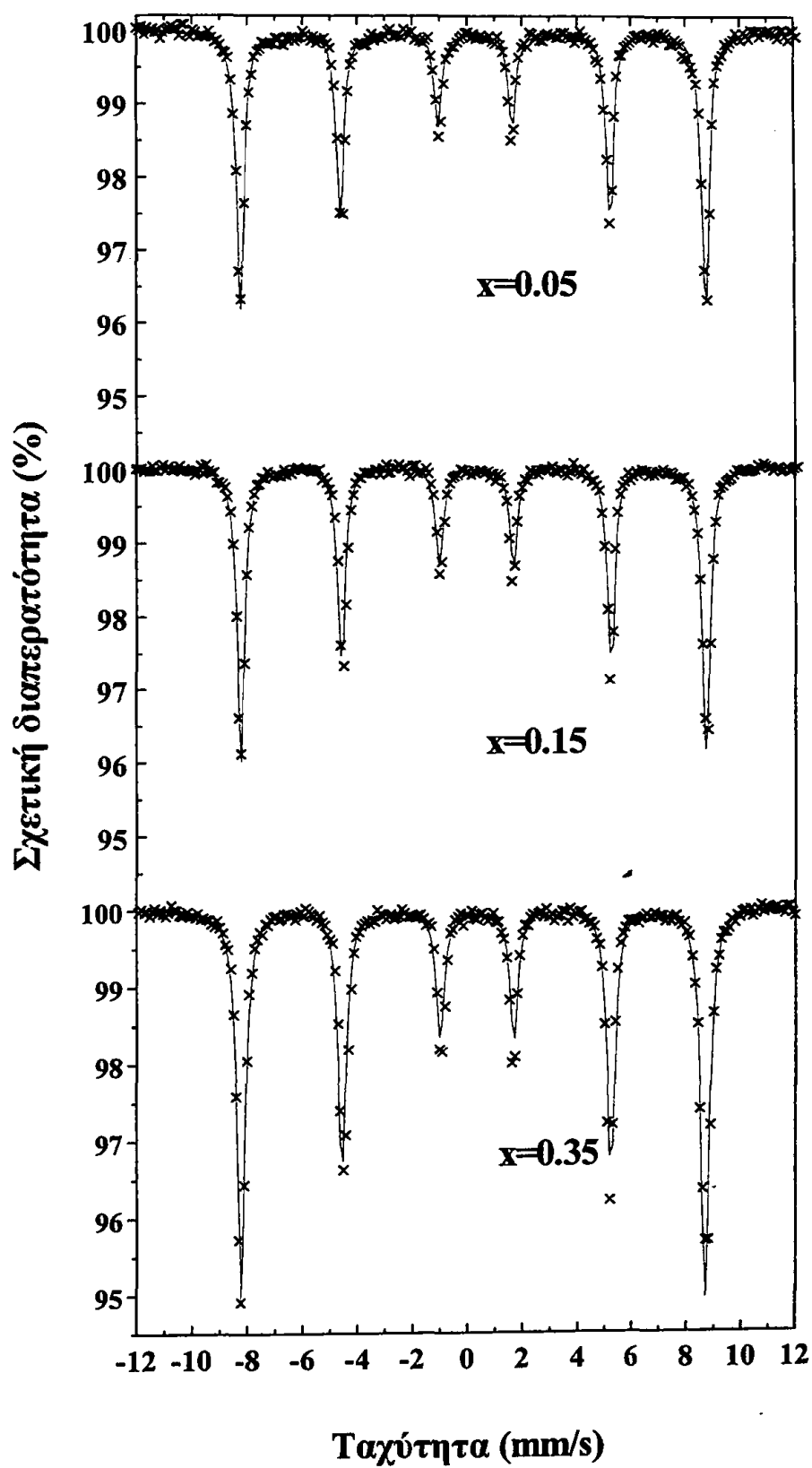
x	$\delta_{\text{Fe}}^{\dagger}$ (mm/s)	$\Delta E_{\text{q}}^{\dagger}$ (mm/s)	$H_{\text{eff}}^{\ddagger}$ (T)	A (%)
0,00	0,27	-0,06	52,8	100
0,05	0,27	-0,06	52,8	100
0,10	0,27	-0,07	52,8	100
0,15	0,27	-0,08	52,7	100
0,20	0,27	-0,08	52,7	100
0,25	0,27	-0,09	52,6	100
0,35	0,27	-0,10	52,6	100

† Σχετικό σφάλμα ± 0.02 mm/s

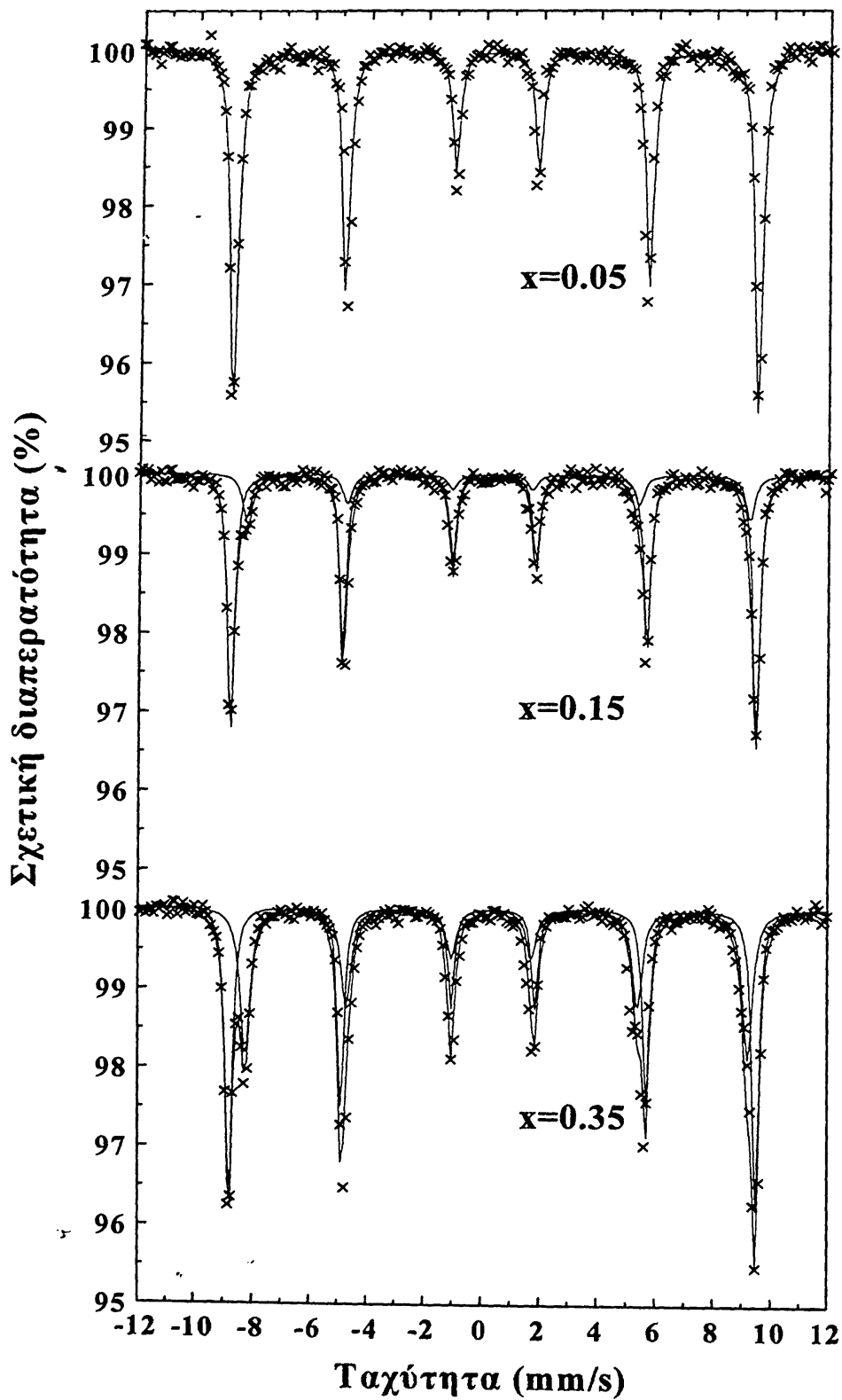
‡ Σχετικό σφάλμα ± 0.5 T

Τα φάσματα των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασία 20 K δίνουν σημαντικές πρόσθετες πληροφορίες για τη δομή των υλικών. Στο σχήμα 2.9 απεικονίζονται ενδεικτικά τα φάσματα των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, με $x=0.05$, 0.15 και 0.35, στη θερμοκρασία των 20 K. Παρατηρούμε ότι τα υλικά με $x>0.1$ συνίστανται από δύο μαγνητικές συνιστώσες, εκ των οποίων η πρώτη αντιστοιχεί στην περοβσκιτική δομή LaFeO_3 και η δεύτερη στη φάση του Fe_2O_3 .

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X. Προκύπτει δηλαδή ότι ενώ τα δείγματα LaFeO_3 και $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$ αποτελούνται μόνο από την περοβσκιτική φάση LaFeO_3 κατά 100%, τα υπόλοιπα δείγματα περιλαμβάνουν επιπλέον και τη φάση Fe_2O_3 . Στον ακόλουθο πίνακα 2.6 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων των φασμάτων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα στους 20 K, όπως προέκυψε από την αντίστοιχη προσομοίωση. Στον ίδιο πίνακα αναφέρεται και το ποσοστό συμμετοχής A της κάθε συνιστώσας στο συνολικό φάσμα.



Σχήμα 2.8 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 2.9 Φάσματα Mössbauer των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασία 20 K.

Πίνακας 2.6: Τιμές των παραμέτρων των φασμάτων Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

x	Συνιστώσα 1				Συνιστώσα 2			
	$\delta_{\text{Fe}}^{\dagger}$ (mm/s)	$\Delta E_{\text{q}}^{\dagger}$ (mm/s)	$H^{\ddagger}$ (T)	A (%)	$\delta_{\text{Fe}}^{\dagger}$ (mm/s)	$\Delta E_{\text{q}}^{\dagger}$ (mm/s)	$H^{\ddagger}$ (T)	A (%)
0,00	0,49	-0,06	56,7	100				
0,05	0,49	-0,06	56,7	100				
0,10	0,49	-0,06	56,7	91	0,44	0,09	53,2	9
0,15	0,48	-0,06	56,6	81	0,51	0,15	54,3	19
0,20	0,49	-0,06	56,6	76	0,54	0,20	54,6	24
0,25	0,49	-0,06	56,7	69	0,55	0,19	54,3	31
0,35	0,49	-0,06	56,7	57	0,52	0,19	54,1	43

[†] Σχετικό σφάλμα ± 0.02 mm/s

[‡] Σχετικό σφάλμα ± 0.5 T

Σημειώνεται επίσης ότι τα προκύπτοντα ποσοστά των φάσεων είναι σε αντιστοιχία με την απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία, βάσει της τυπικής σύστασης $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ των υλικών αυτών. Έτσι π.χ το υλικό $\text{La}_{0,9}\text{FeO}_3$ αποτελείται από 91% περοβσκιτική φάση και 9% Fe_2O_3 .

Όσον αφορά δε τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης δ_{Fe} που προέκυψαν από την ανάλυση είναι χαρακτηριστικές σιδήρου που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} και για τις δύο συνιστώσες (LaFeO_3 και Fe_2O_3). Από τις τιμές της τετραπολικής αλληλεπίδρασης ΔE_{q} οι οποίες τείνουν στο μηδέν συμπεραίνουμε ότι ο Fe^{+3} βρίσκεται σε οκταεδρική συμμετρία, όπως ακριβώς εμφανίζεται σε B-θέσεις της περοβσκιτικής δομής.

Αντίστοιχα, χαρακτηριστικές είναι και οι τιμές της τετραπολικής αλληλεπίδρασης του Fe^{+3} που βρίσκεται στη φάση του Fe_2O_3 . Το περιβάλλον του σιδήρου σε αυτή τη φάση είναι στρεβλωμένα οκτάεδρα. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-X.

2.3.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση για τη σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ με βάση τα φάσματα Mössbauer ^{57}Fe .

(i) Σειρά $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$



Τα φάσματα Mössbauer των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ($y = 0.2, 0.3, 0.5$) σε θερμοκρασία δωματίου και σε θερμοκρασία 20 K απεικονίζονται στα σχήματα 2.10 και 2.11, αντίστοιχα. Στον πίνακα 2.7 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα στους 20 K. Τα φάσματα και των τριών υλικών συνίστανται από δύο μαγνητικές συνιστώσες, εκ των οποίων η πρώτη αντιστοιχεί στη φάση LaFeO_3 , ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί στη φάση Fe_2O_3 . Ο σίδηρος και στις δύο συνιστώσες είναι σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} . Με βάση τις τιμές των παραμέτρων διαπιστώνουμε ότι ο σίδηρος στα υλικά αυτά εμφανίζει ανάλογη συμπεριφορά με αυτή των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

(ii) Σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Τα φάσματα Mössbauer των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2, 0.3, 0.5$) σε θερμοκρασία δωματίου και σε θερμοκρασία 20 K απεικονίζονται στα σχήματα 2.12 και 2.13 αντίστοιχα. Στον συνοπτικό πίνακα 2.7 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα σε θερμοκρασία 20 K. Παρατηρούμε ότι και τα τρία υλικά συνίστανται από τέσσερις μαγνητικές συνιστώσες, εκ των οποίων οι τρεις αντιστοιχούν σε σίδηρο σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} , ενώ η τέταρτη συνιστώσα αντιστοιχεί σε σίδηρο σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{+5} . Η πρώτη συνιστώσα αντιστοιχεί στην περοβσκιτική δομή LaFeO_3 , η δεύτερη στη φάση του Fe_2O_3 , ενώ η τρίτη και τέταρτη μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αντιστοιχούν σε μία φάση πλούσια σε στρόντιο όπως είναι η φάση SrFeO_{3-x} της οποίας την ύπαρξη έχουμε ταυτοποιήσει με ακτίνες-X. Όσον αφορά τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης δ_{Fe} , που αντιστοιχούν στην τέταρτη συνιστώσα είναι αρνητικές και είναι χαρακτηριστικές σιδήρου σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{+5} [Dann S.E., 1994]. Ταυτόχρονα, όπως προέκυψε από την ανάλυση και οι τιμές του πεδίου H είναι πολύ χαμηλές συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των υπόλοιπων συνιστωσών. Όσον αφορά δε τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης δ_{Fe} στις άλλες συνιστώσες είναι χαρακτηριστικές σιδήρου που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} και για τις δύο συνιστώσες (LaFeO_3 και Fe_2O_3). Από τις τιμές της τετραπολικής αλληλεπίδρασης ΔE_q για την πρώτη συνιστώσα και επειδή αυτές τείνουν στο μηδέν συμπεραίνουμε ότι ο Fe^{+3} βρίσκεται σε οκταεδρική συμμετρία, όπως ακριβώς εμφανίζεται σε B-θέσεις περοβσκιτικής δομής. Τα παραπάνω αποτελέσματα, όσον αφορά τουλάχιστον την ύπαρξη των διαφόρων φάσεων, έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-X.

(iii) Σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

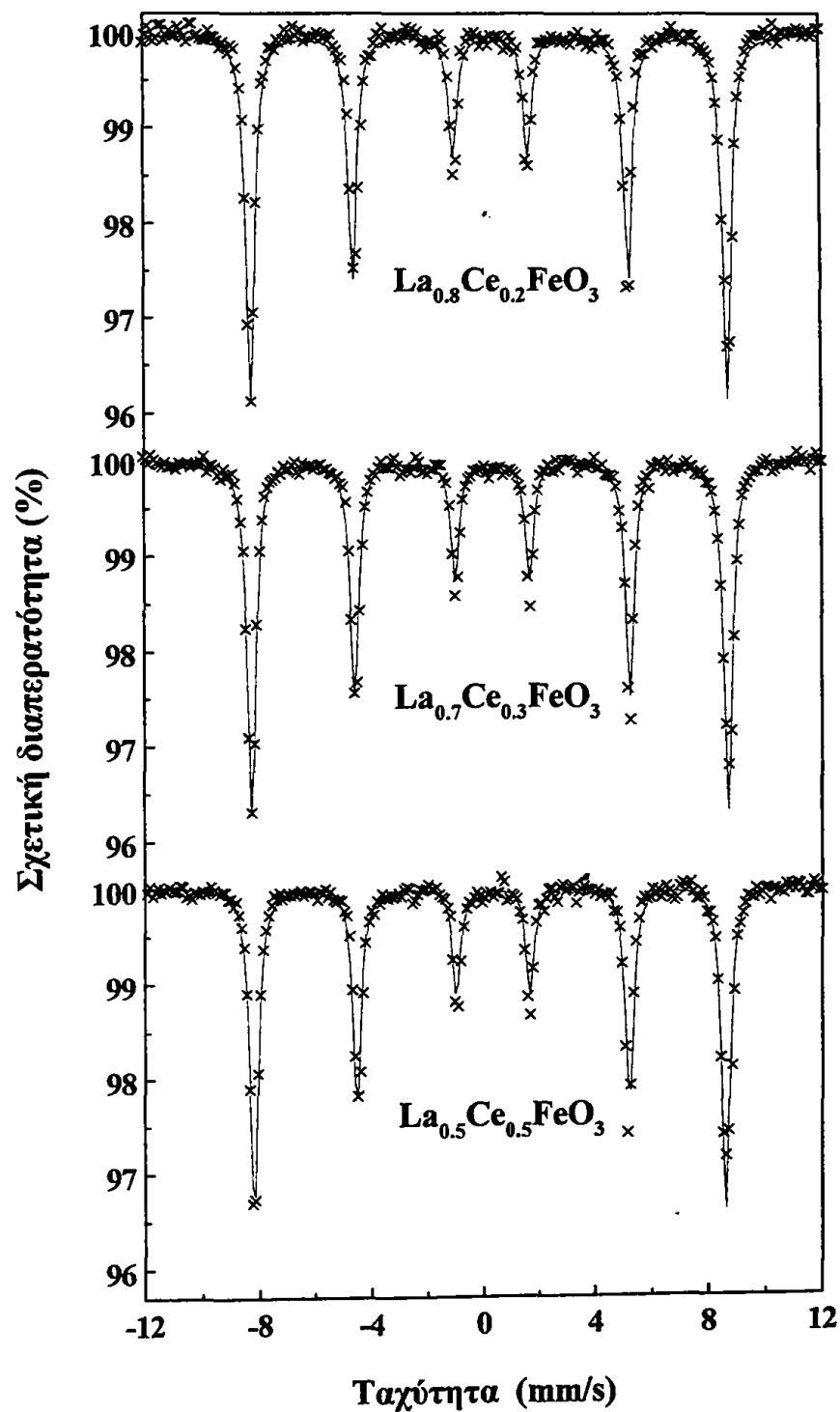
Στο σχήμα 2.14 απεικονίζονται τα φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στο σχήμα 2.15 σε θερμοκρασία 20 K. Τα αποτελέσματα που αφορούν τα υλικά της σειράς αυτής είναι παρόμοια με αυτά που αφορούν τη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$. Εμφανίζονται τέσσερις συνιστώσες του σιδήρου εκ των οποίων οι τρεις αντιστοιχούν σε Fe^{+3} , ενώ η τέταρτη αντιστοιχεί σε Fe^{+5} .

Πίνακας 2.7: Τιμές των παραμέτρων των φασμάτων Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Υλικά	$\text{Fe}^{3+} (\text{LaFeO}_3)$				$\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$				$\text{Fe}^{3+} \leftarrow (\text{SrFeO}_{3-x}) \rightarrow \text{Fe}^{5+}$						
	$\delta_{\text{Fe}}^\dagger$ (mm/s)	$\Delta\text{Eq}^\dagger$ (mm/s)	$\text{H}^\ddagger$ (T)	A (%)	$\delta_{\text{Fe}}^\dagger$ (mm/s)	$\Delta\text{Eq}^\dagger$ (mm/s)	$\text{H}^\ddagger$ (T)	A (%)	$\delta_{\text{Fe}}^\dagger$ (mm/s)	$\Delta\text{Eq}^\dagger$ (mm/s)	$\text{H}^\ddagger$ (T)	A (%)	$\delta_{\text{Fe}}^\dagger$ (mm/s)	$\Delta\text{Eq}^\dagger$ (mm/s)	$\text{H}^\ddagger$ (T)
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	0,50	-0,06	56,9	73	0,55	0,33	54,5	27							
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	0,49	-0,05	57,0	64	0,56	0,32	54,6	36							
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	0,49	-0,08	57,0	46	0,52	0,38	54,6	54							
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	0,49	-0,06	56,9	53	0,45	0,03	53,6	22	0,40	-0,15	49,0	14	-0,03	-0,02	26,7
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	0,49	-0,05	56,8	39	0,44	0,02	53,2	28	0,41	-0,07	47,8	19	-0,02	-0,02	26,6
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	0,48	-0,06	56,5	19	0,44	0,12	52,6	36	0,41	-0,01	46,7	25	-0,03	-0,02	26,6
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$	0,49	-0,06	56,9	65	0,57	0,24	54,5	29					-0,03	-0,03	26,7
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$	0,49	-0,06	56,7	53	0,48	0,13	53,6	37					-0,01	-0,02	27,4
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	0,49	-0,06	56,7	55	0,48	0,13	53,6	33	0,43	0,18	51,2	6	-0,02	-0,02	27,0
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	0,49	-0,06	56,7	53	0,45	0,06	53,7	25	0,43	0,04	50,3	14	-0,03	-0,02	27,1
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	0,48	-0,05	56,8	37	0,44	0,14	53,6	35	0,42	0,08	50,6	18	-0,03	-0,03	27,0
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	0,48	-0,05	56,8	28	0,44	0,14	53,2	39	0,40	0,06	48,4	19	-0,03	-0,03	26,8

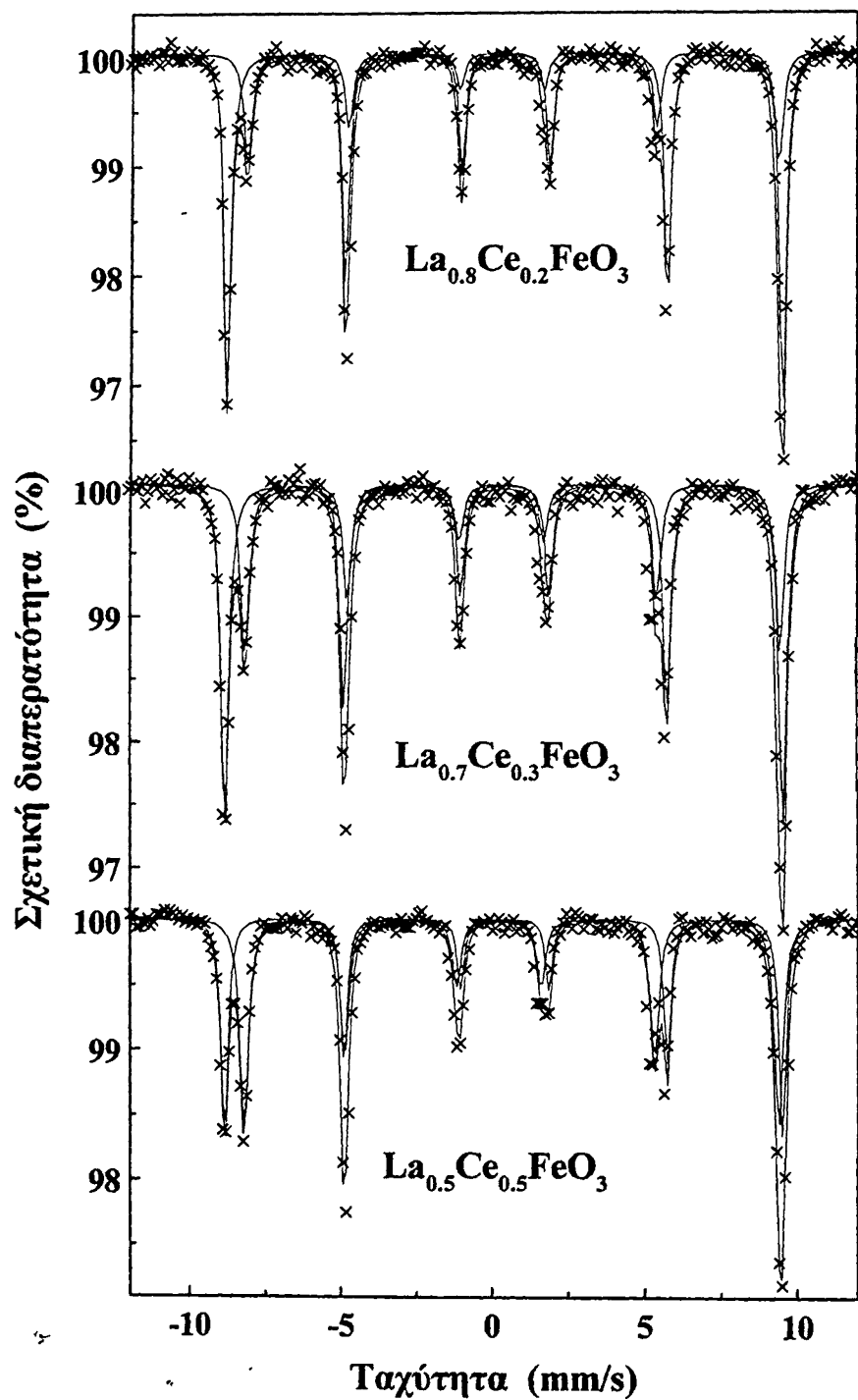
[†] Σχετικό σφάλμα ± 0.02 mm/s

[‡] Σχετικό σφάλμα ± 0.5 T

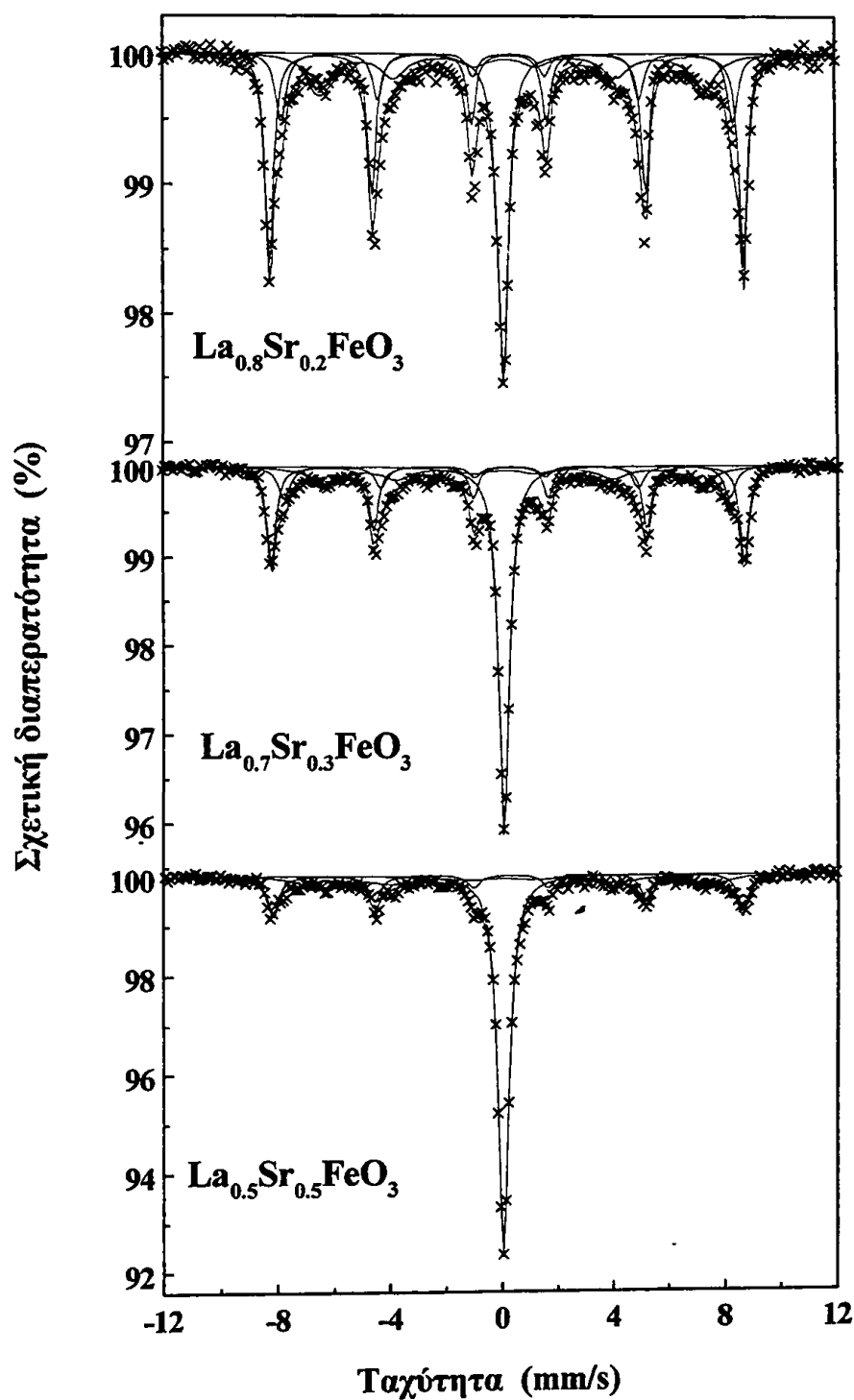


Σχήμα 2.10 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

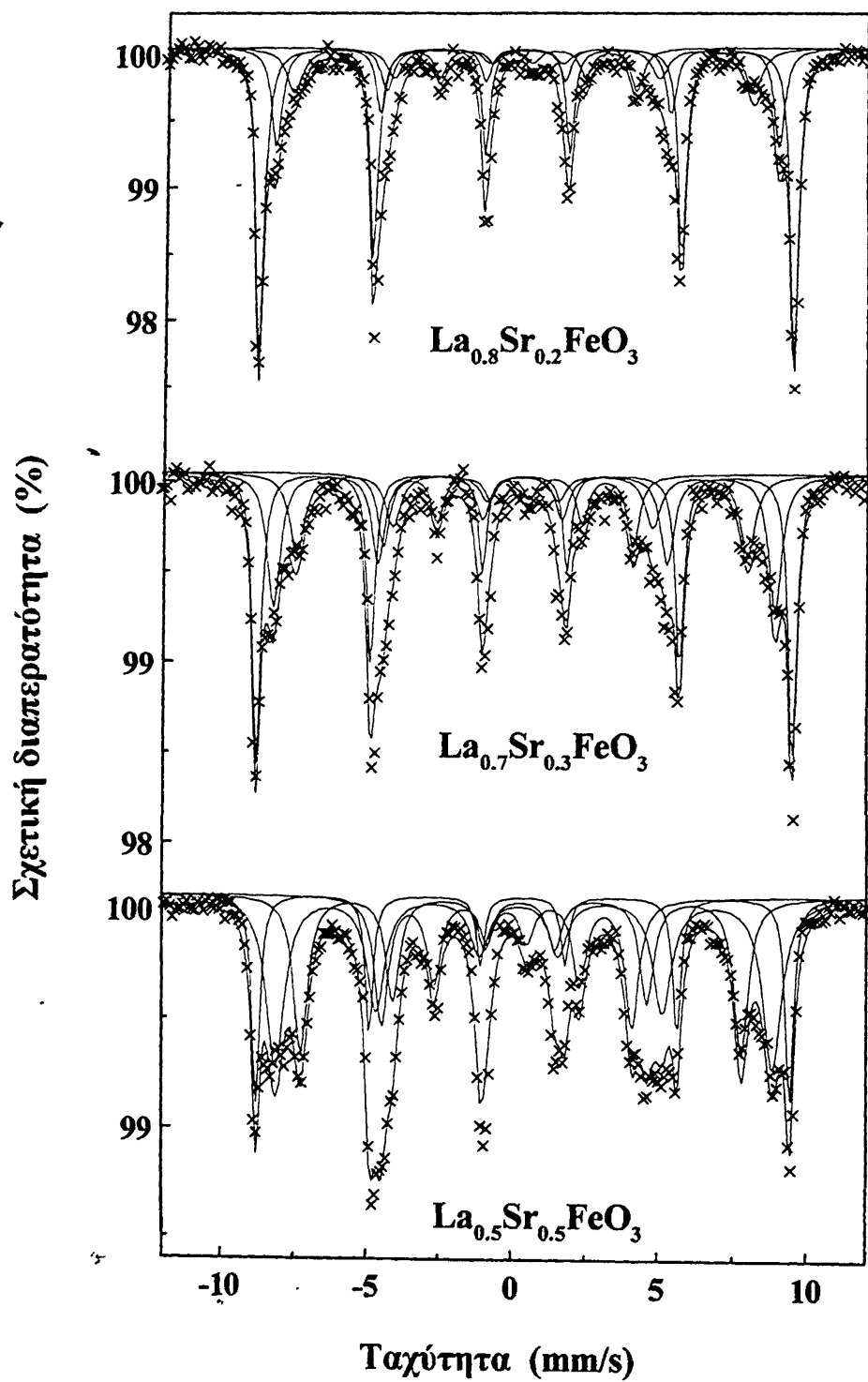




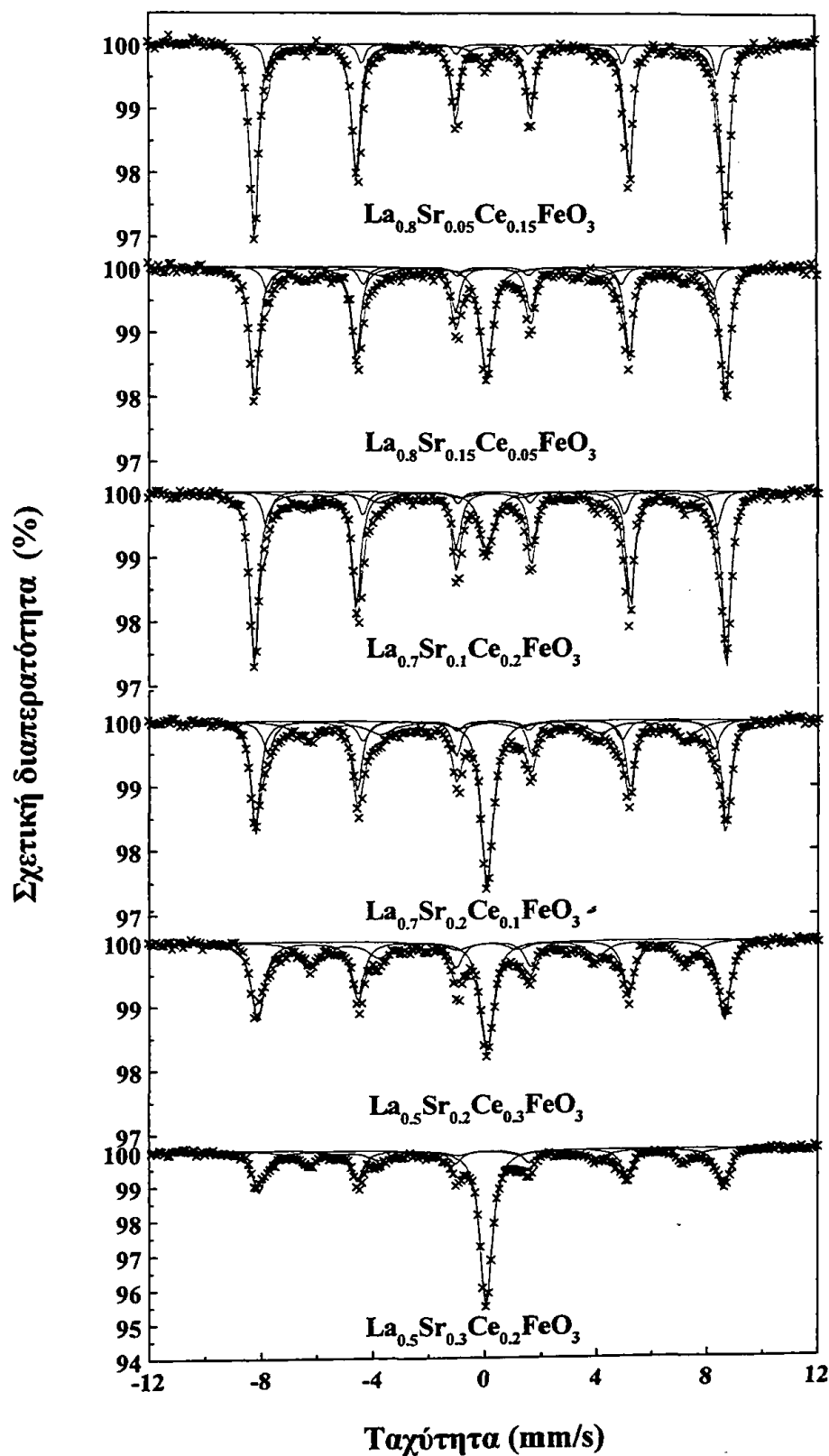
Σχήμα 2.11 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.



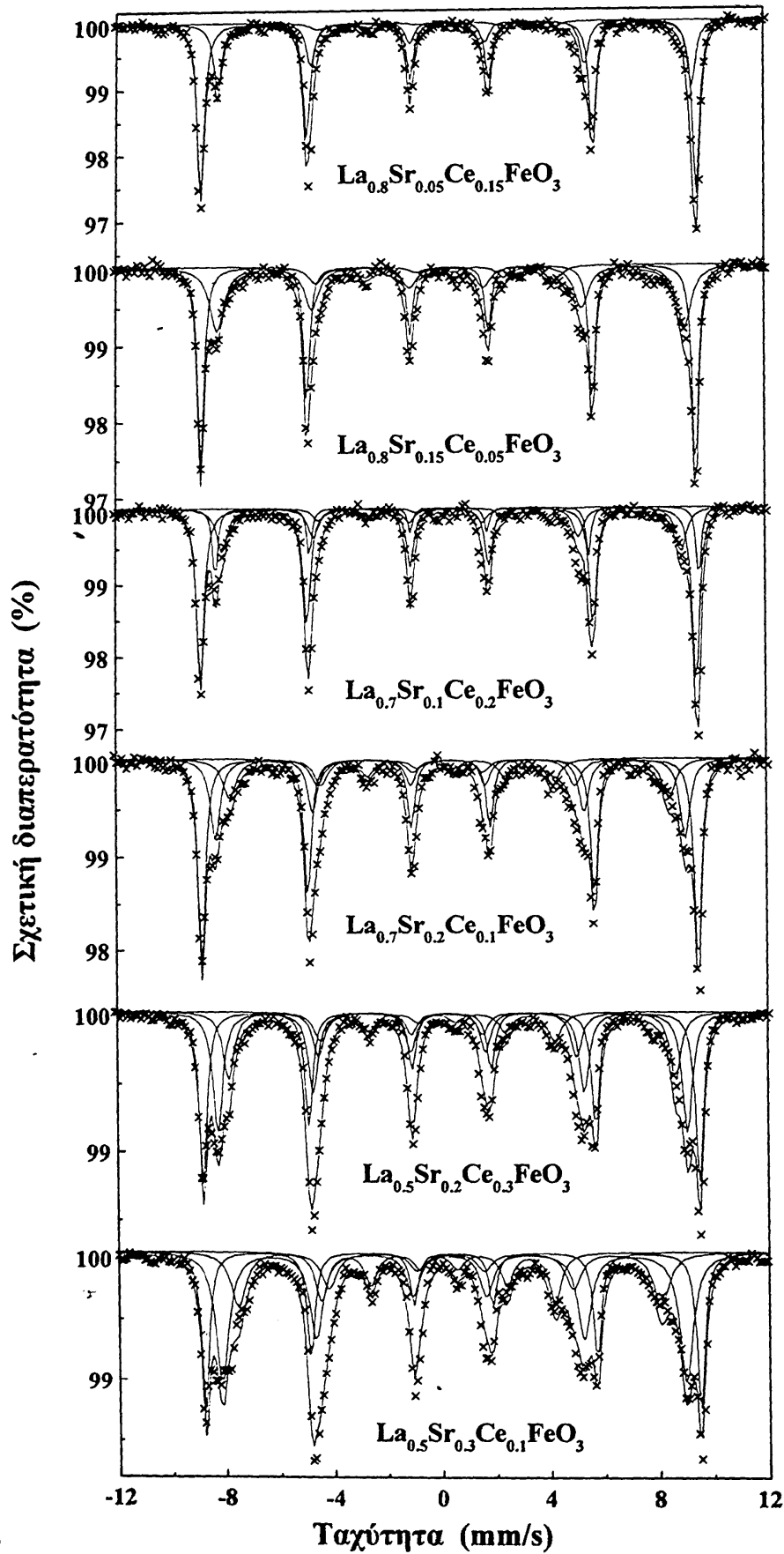
Σχήμα 2.12 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.



Σχήμα 2.13 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.



Σχήμα 2.14 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.



Σχήμα 2.15 Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

2.4 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O_2 , NO , CO_2

Θεωρητικό μέρος

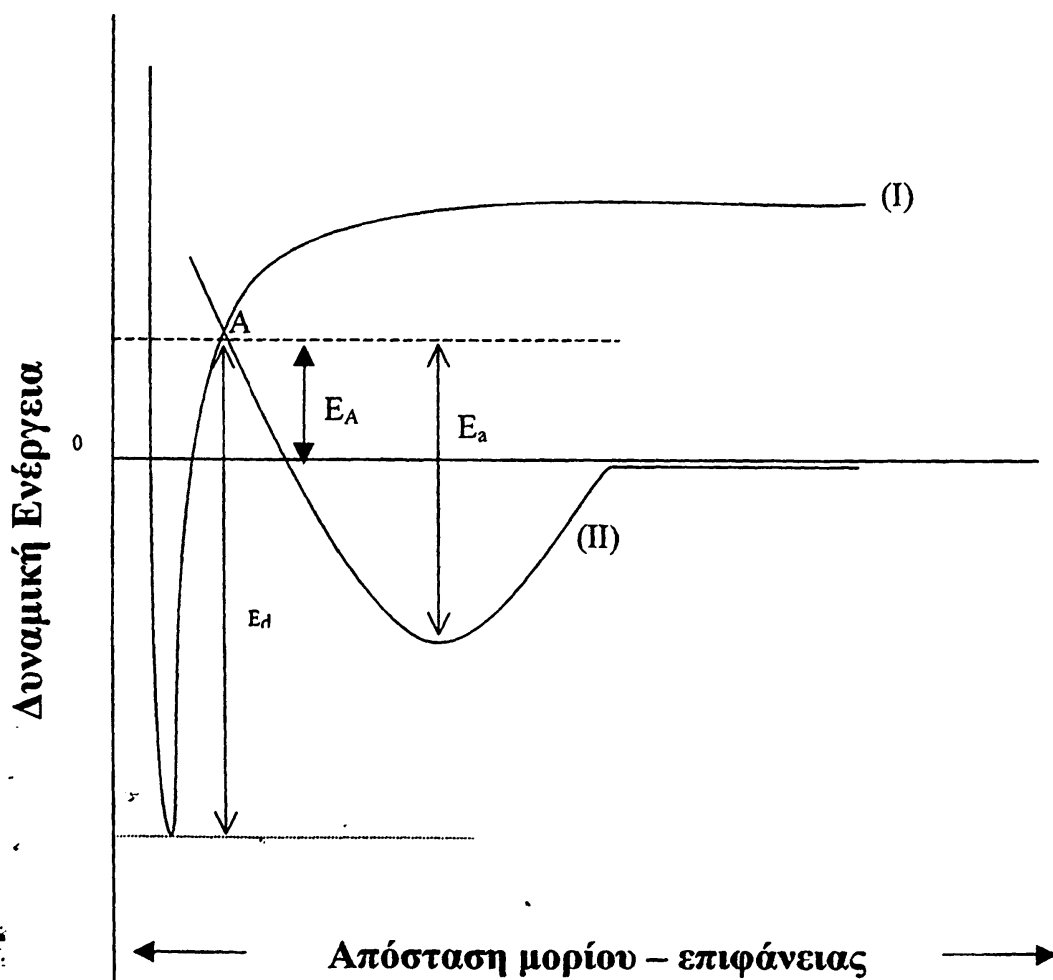
Η χρήση πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (Temperature Programmed Desorption, TPD) είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω των πληροφοριών που λαμβάνονται από τα προκύπτοντα φάσματα για την προσρόφηση αερίων μορίων σε μια στερεή επιφάνεια. Γενικά, η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα υγρού ή αερίου δεσμεύονται πάνω σε μία στερεή επιφάνεια (ή γενικότερα σε οποιαδήποτε επιφάνεια χωρίζει δύο φάσεις). Ακόμα και οι πιο προσεκτικά καθαρισμένες επιφάνειες σε μικροσκοπικό επίπεδο παρουσιάζουν ανωμαλίες με κοιλάδες και κορυφές να εναλλάσσονται σε όλη την έκτασή τους. Οι περιοχές αυτές με τις διάφορες ανωμαλίες είναι ιδιαίτερα επιδεκτικές για προσρόφηση λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής των πεδίων δυνάμεων. Εκεί τα άτομα της επιφάνειας του στερεού προσελκύουν τα άτομα του αερίου ή του υγρού της γύρω περιοχής. Παρόμοια και οι επιφάνειες των καθαρών κρυστάλλων εμφανίζουν μη ομοιόμορφα πεδία δυνάμεων εξαιτίας της διάταξης των ατόμων στον κρύσταλλο. Οι επιφάνειες αυτές περιέχουν ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα που ενισχύουν την προσρόφηση [Smith J.M., 1997].

Η δέσμευση των μορίων σε μία στερεή επιφάνεια μπορεί να οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις, οπότε οι διεργασίες ρόφησης κατατάσσονται σε φυσική και χημική ρόφηση, αντίστοιχα. Η φυσική ρόφηση οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του προσροφημένου σωματιδίου (αερίου ή υγρού) και του στερεού και οι οποίες είναι ασθενείς δυνάμεις της τάξεως 10-40 kJ/mol [Σδούκος Α.Θ., 1992]. Η διεργασία της φυσικής ρόφησης δεν υφίστανται στις θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα καταλυτικές διεργασίες. Αντίθετα, στη χημική ρόφηση οι δεσμοί δημιουργούνται από το χημικό δεσμό μεταξύ αερίου και των επιφανειακών ατόμων των στερεών. Οι πολύ ισχυροί αυτοί δεσμοί είναι της τάξεως των 80-400 kJ/mol. Σαν αποτέλεσμα η χημική ρόφηση είναι αναπόσπαστα συνδεδεμένη με την ετερογενή κατάλυση.

Η διεργασία της ρόφησης ενός μορίου A_2 ή ενός ατόμου A στην επιφάνεια στερεού σώματος M απεικονίζεται συνήθως με τα διαγράμματα Lennard-Jones (σχήμα 2.16), που παριστάνουν τη δυναμική ενέργεια του συστήματος ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας [Σδούκος Α.Θ., 1992]. Οι καμπύλες (I) και (II) απεικονίζουν τη



δυναμική ενέργεια για τη χημική και τη φυσική ρόφηση, αντίστοιχα. Το ελάχιστο της καμπύλης (I) ισούται με την ενθαλπία χημικής προσρόφησης και το ελάχιστο της καμπύλης (II) ισούται με την ενθαλπία φυσικής προσρόφησης. Είναι εμφανές ότι εάν ένα μόριο A_2 είναι ήδη φυσικά προσροφημένο μπορεί να προσροφηθεί χημικά εάν υπερβεί το φράγμα δυναμικού E_A , που καλείται ενέργεια ενεργοποίησης της χημικής προσρόφησης. Εάν το σημείο τομής των δύο καμπυλών (I) και (II) βρίσκεται κάτω από τον οριζόντιο άξονα, τότε η διεργασία της χημικής προσρόφησης είναι μη ενεργοποιημένη. Αν το μόριο A_2 είναι χημικά προσροφημένο για να εκροφηθεί πρέπει να υπερβεί το φράγμα δυναμικού E_d , αυτός είναι και ο λόγος που η εκρόφηση είναι πάντα μία ενεργοποιημένη διεργασία [Thomas J.M., 1997]. Η κινητική της εκρόφησης εξετάζεται με τη μέθοδο θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης κατά την οποία μελετάται η εκρόφηση των ροφημένων ειδών με θέρμανση των στερεών, υπό σταθερό ρυθμό.



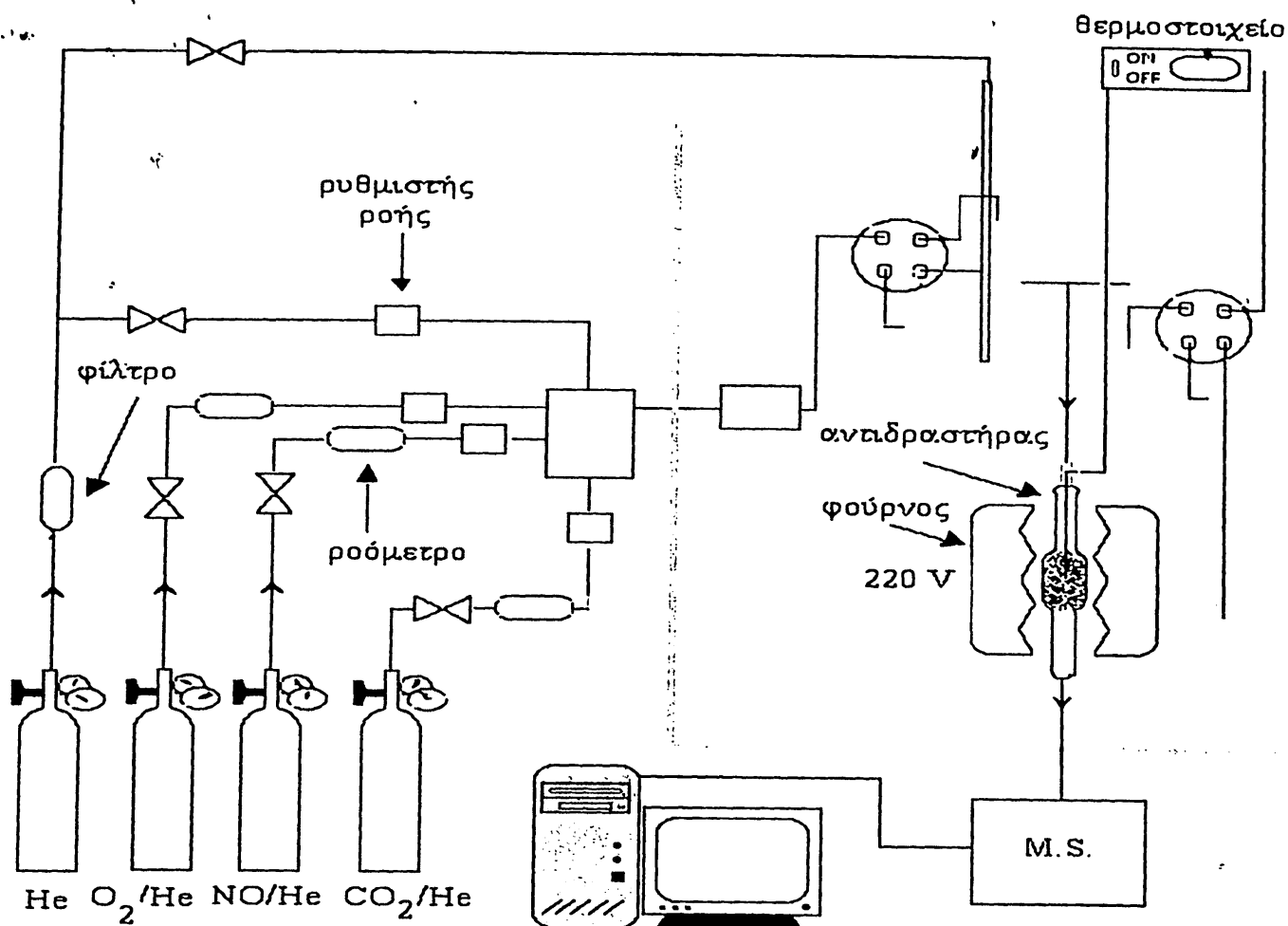
Σχήμα 2.16 Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας που εκφράζει τη μεταβολή της ενέργειας ενός μορίου A_2 κατά τη φυσική (II) και χημική (I) προσρόφηση.

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από τη χρήση αυτής της τεχνικής αφορούν το είδος των ροφημένων ειδών, την κάλυψη σε διαφορετικές καταστάσεις προσρόφησης, καθώς και την ισχύ του δεσμού τους με την επιφάνεια. Μέτρο ένδειξης της ισχύς των δεσμών αυτών αποτελεί η θερμοκρασία T_M , που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής εκρόφησης (E_δ).

Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης έχουν διεξαχθεί σε ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα ροής που φαίνεται στο σχήμα 2.17. Η πειραματική αυτή διάταξη είναι εφοδιασμένη με ρυθμιστές πίεσης, ροόμετρα και βαλβίδες για τη ρύθμιση, τη μέτρηση και τον έλεγχο της παροχής των αερίων. Ο καταλύτης τοποθετήθηκε σε γυάλινο μικροαντιδραστήρα χαλαζία, ο οποίος έχει στο μέσο του μια διεύρυνση για την τοποθέτηση του δείγματος. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο μεγάλης ακρίβειας τύπου-K το οποίο καταλήγει στον καταλύτη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε κυλινδρικό φούρνο που ελέγχεται από ειδικό ρυθμιστή θερμοκρασίας τύπου Juno dTRON 81. Η χημική ανάλυση της σύστασης του αερίου μείγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα έγινε από σύστημα ανάλυσης αποτελούμενο από τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar, Balzers) και υπολογιστή για την καταγραφή και ανάλυση των δεδομένων. Το σύστημα εισόδου στο θάλαμο κενού του φασματογράφου αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα μεγάλης απόκρισης και κατάλληλο σύστημα για την ανάλυση των δεδομένων (SVI 050, Balzers). Μια μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο, μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, στον προθάλαμο του συστήματος κενού του φασματογράφου. Η βαθμονόμηση των σημάτων του φασματογράφου μάζας έγινε με τη χρήση αερίων γνωστής σύστασης. Οι μαζικοί αριθμοί που χρησιμοποιήθηκαν για τα αέρια N_2 , NO , O_2 , N_2O ή CO_2 και NO_2 , κατά τη διάρκεια των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης είναι (m/z) 28, 30, 32, 44 και 46, αντίστοιχα.





Σχήμα 2.17 Πειραματική διάταξη στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (Εργαστήριο ετερογενούς Κατάλυσης-Πανεπιστήμιο Κύπρου).

2.4.1 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου σε υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Για τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου επιλέχθηκαν τα τέσσερα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και συγκεκριμένα τα $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν 0.5 gr και το μήκος της κλίνης ήταν περίπου 1 cm (στερεό και ίνες χαλαζία).

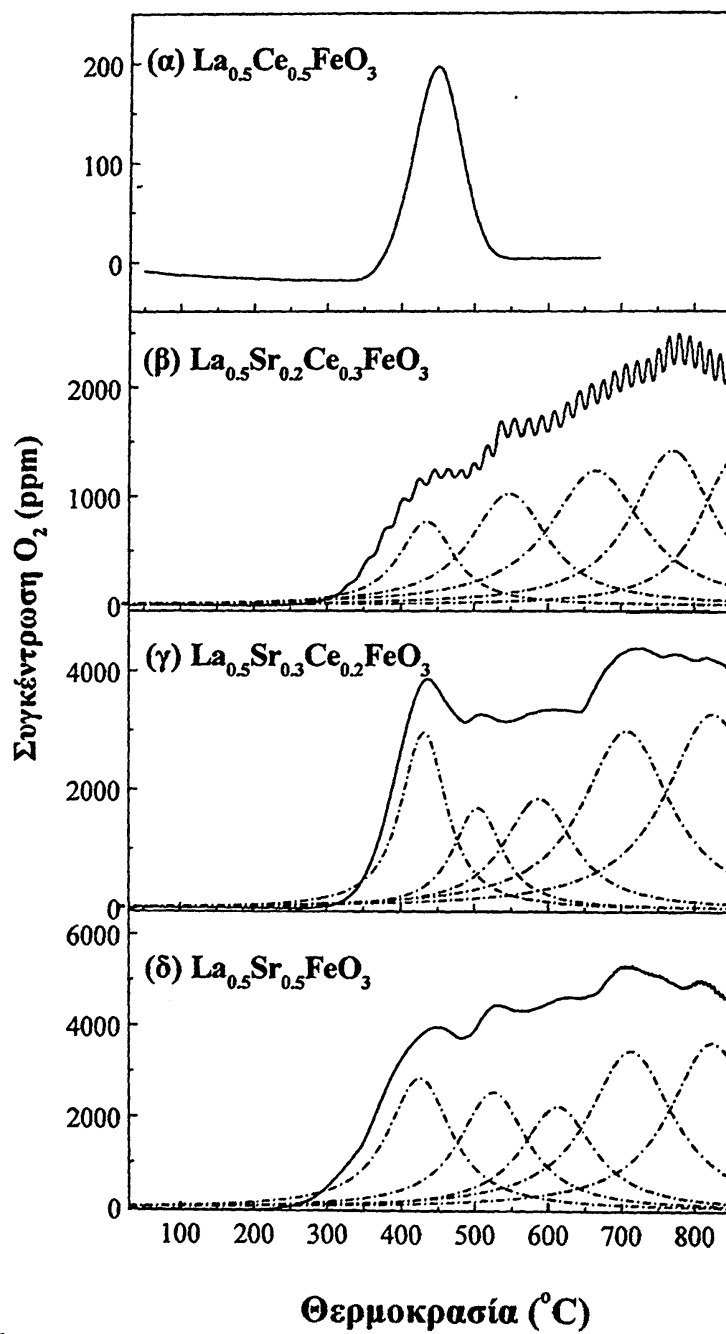
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα TPD περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- (i) Θέρμανση των υλικών υπό ροή αέρα στους 700 °C για 2 ώρες.
- (ii) Καθαρισμός της επιφάνειας με He στους 700 °C.
- (iii) Ρόφηση οξυγόνου (5% O_2 / He) στους 550 °C επί 10 λεπτά.
- (iv) Ψύξη υπό ροή O_2 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 850 °C, με ρυθμό 30 °C/min υπό ροή He 30 cc/min.

Στο σχήμα 2.18 απεικονίζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου και στον πίνακα 2.8 παραθέτονται οι αντίστοιχες εκροφούμενες ποσότητες οξυγόνου (μmoles/g) από τα υλικά που προαναφέρθηκαν. Στις παρενθέσεις αναφέρεται ο αριθμός των μονομοριακών στρωμάτων οξυγόνου. Ο υπολογισμός αυτός έγινε θεωρώντας ότι τα υλικά έχουν επιφάνεια 4 m²/g. Είναι εμφανές ότι όλα τα υλικά εκτός του $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ έχουν κάλυψη πολύ μεγαλύτερη του ενός μονοστρώματος αποδεικνύοντας ότι οι μεγάλες αυτές εκροφούμενες ποσότητες οξυγόνου προέρχονται από το οξυγόνο του πλέγματος το οποίο διαχέεται από το εσωτερικό του κρυστάλλου στην επιφάνεια.

Από τα φάσματα που φαίνονται στο σχήμα 2.18 καθώς και από τα στοιχεία του πίνακα 2.8 προκύπτει ότι, όσο αυξάνει η αντικατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} , παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στον τρόπο προσρόφησης και εκρόφησης του οξυγόνου και πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία συνεχής αύξηση της ροφημένης ποσότητας του οξυγόνου. Στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ εμφανίζεται μόνο μία πολύ μικρή κορυφή εκρόφησης του οξυγόνου (σχήμα





Σχήμα 2.18 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου από τα υλικά της περδβοσκτικής σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

2.18α), ενώ στο υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ παρατηρούνται πέντε κορυφές εκρόφησης (σχήμα 2.18δ). Η συνολική εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από τον καταλύτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ είναι 75 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα οξυγόνου που εκροφάται από το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$. Ένα ιδιαίτερα αξιοσημείωτο αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε αφορά την ταλαντωτική συμπεριφορά στο ρυθμό εκρόφησης οξυγόνου παρουσία Sr^{+2} . Η ταλαντωτική αυτή συμπεριφορά εντείνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C και φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 2.18β για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Επίσης, παρατηρήθηκε ταλαντωτική συμπεριφορά κατά τη διαδικασία εκρόφησης του οξυγόνου για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 650 °C, που φαίνεται αμυδρά στο σχήμα 2.18(δ). Στη συνέχεια θα αναφερθούμε εκτεταμένα πάνω στο φαινόμενο αυτό.

Πίνακας 2.8: Εκροφούμενες ποσότητες O_2 από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ύστερα από πειράματα TPD- O_2 .

Υλικά	Εκροφούμενες ποσότητες O_2 ($\mu\text{mole/g}$)	Εκροφούμενες ποσότητες α οξυγόνου ($\mu\text{mole/g}$)	Εκροφούμενες ποσότητες β οξυγόνου ($\mu\text{mole/g}$)
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	3,2 (0,2) ^a	3,2	-
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	93,0 (5,4) ^a	75	18
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	182,4 (11,2) ^a	119	63
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	236,8 (14,5) ^a	158	79

^a Ο αριθμός στην παρένθεση αντιστοιχεί στον αριθμό των μονομοριακών στρωμάτων οξυγόνου στην επιφάνεια. Για τον υπολογισμό αυτό θεωρήθηκε ότι η ειδική επιφάνεια όλων των εξετασθέντων υλικών είναι 4 m²/gr.

Αποτελέσματα - Συζήτηση των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου στα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο οι μη υποκατεστημένοι περοβσκίτες εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την προσρόφηση και εκρόφηση του οξυγόνου σε σχέση με τα αντίστοιχα υποκατεστημένα υλικά. Εκτεταμένες μελέτες [Marti P.E., 1994(α),



Teraoka Y., 1984(α)] οδήγησαν στη διαπίστωση ότι οι μη υποκατεστημένοι περοβσκίτες με το γενικό τύπο $A\text{FeO}_3$ ($A = \text{La, Nd, Gd, Pr}$) δεν εκροφούν οξυγόνο πριν από τους 1100°C . Ανάλογα, έχει επίσης αναφερθεί ότι το υλικό LaCrO_3 εκροφά οξυγόνο σε θερμοκρασία πολύ μεγαλύτερη των 800°C , το υλικό LaFeO_3 αποδίδει μία μικρή κορυφή εκρόφησης στους 820°C , ενώ το μέγιστο της κορυφή εκρόφησης του περοβσκίτη $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ είναι στους 700°C . Το μόνο περοβσκιτικό υλικό στο οποίο παρατηρείται κορυφή εκρόφησης σε χαμηλή θερμοκρασία (300°C), εκτός από την κορυφή εκρόφησης που αποδίδει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 850°C , είναι το LaNiO_3 [Seiyama T., 1985]. Επίσης έχει αναφερθεί από τον McCarty και τους συνεργάτες του [McCarty J.G., 1990] ότι όταν το υλικό LaMnO_3 είναι μονοφασικό η εκρόφηση οξυγόνου αρχίζει σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 900°C , ενώ όταν στο υλικό αυτό υπάρχει και η φάση Mn_2O_3 τότε η εκρόφηση οξυγόνου αρχίζει σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο κύριος όγκος μελέτης όμως πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου αφορά την επίδραση της μερικής υποκατάστασης του La^{+3} από Sr^{+2} στις επιφανειακές και καταλυτικές ιδιότητες των ενώσεων. Τα σχετικά στερεά που έχουν μελετηθεί με πειράματα TPD- O_2 δίνονται από το γενικό τύπο: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3+\delta}$ με $M = \text{Co, Fe, Mn}$ [Marchetti L., 1998, Ferri D., 1998, Yamazoe N., 1981, Ichimura K., 1980]. Σε αυτές τις μελέτες η εκρόφηση του οξυγόνου έλαβε χώρα ύστερα από προσρόφηση αυτού σε πειραματικές συνθήκες ανάλογες με αυτές που διεξήχθησαν τα παρόντα πειράματα. Όλα τα φάσματα των μερικώς υποκατεστημένων υλικών χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση δύο κορυφών εκρόφησης. Η μία κορυφή από αυτές είναι ευρεία, εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($200\text{-}750^\circ\text{C}$) και οφείλεται στο προσροφημένο οξυγόνο στις ανιονικές κενότητες των υλικών, χαρακτηρίζεται δε ως α κορυφή. Όσον αφορά τη δεύτερη κορυφή είναι οξεία, εμφανίζει μέγιστο περίπου στους 820°C , οφείλεται στο εκροφούμενο οξυγόνο του πλέγματος και χαρακτηρίζεται ως β κορυφή.

Στην περίπτωση των περοβσκιτών του κοβαλτίου η ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου από την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ αυξάνεται βαθμιαία με την αύξηση του x [Marchetti L., 1998, Ferri D., 1998, Seiyama T., 1992, Yamazoe N., 1981, Ichimura K., 1980]. Η τάση αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι η υποκατάσταση ενός τρισθενούς ιόντος A θέσης (La^{+3}) από ένα δισθενές ιόν (Sr^{+2}) οδηγεί, λόγω της απαίτησης για εξουδετέρωση του φορτίου, είτε στο σχηματισμό ανιονικών κενοτήτων, είτε στον μερικό σχηματισμό τετρασθενούς κατιόντος Co^{+4} (ή θετικών οπών) ή ακόμη και στον ταυτόχρονο σχηματισμό ανιονικών κενοτήτων και θετικών οπών. Έχει πάντως αναφερθεί ότι μάλλον ευνοείται ο σχηματισμός ανιονικών κενοτήτων παρά

ο σχηματισμός του Co^{+4} , επειδή αυτό είναι ιδιαίτερα ασταθές [Ferri D., 1998, Yamazoe N., 1990]. Ανάλογες ακριβώς είναι οι διαπιστώσεις για την περίπτωση περοβσκιτών του νικελίου, επειδή η ιονική ακτίνα του Ni^{+4} δεν ευνοεί τη σταθεροποίηση της περοβσκιτικής δομής. Για το μη υποκατεστημένο υλικό LaCoO_3 εμφανίζεται μόνο μία μικρή κορυφή, η β [Teraoka Y., 1985].

Στην περίπτωση όμως περοβσκιτών του μαγγανίου η υποκατάσταση του τρισθενούς ιόντος Α θέσης από ένα δισθενές ιόν οδηγεί στη μείωση της περισσειας οξυγόνου που υπάρχει στις δομές με το γενικό τύπο $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Αποτέλεσμα αυτού είναι όσο αυξάνει η υποκατάσταση σε Sr^{+2} τόσο να μειώνεται η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των κατιονικών κενοτήτων [Ferri D., 1998, Marchetti L., 1998, Seiyama T., 1992, 1985, Tejuca L.G., 1989, Teraoka Y., 1985]. Η συμπεριφορά αυτή είναι διαφορετική από των περοβσκιτών του κοβαλτίου και μαγγανίου και οφείλεται στο γεγονός ότι το ιόν Mn^{+4} σταθεροποιείται στην περοβσκιτική δομή και συγκεκριμένα είναι πιο σταθερό ιόν από το Mn^{+3} , λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller [Ferri D., 1998, Yamazoe N., 1990]. Στην περίπτωση δε περοβσκιτών του Fe [Wu Y., 1989] και του Ni [Yu Z., 1992] παρατηρείται ενδιάμεση συμπεριφορά.

Ο Misono [Misono M., 1985] ο οποίος διεξήγαγε ανάλογα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μελετώντας τις περοβσκιτικές σειρές $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (περιείχε στη δομή του τη φάση SrFeO_{3-x}) και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ οδηγήθηκε στη διαπίστωση ότι το σχήμα των φασμάτων εκρόφησης για τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ήταν ανάλογο. Επισημαίνεται ότι ο αριθμός των κορυφών εκρόφησης ήταν δύο, ενώ η μόνη διαφοροποίηση αφορούσε τη θερμοκρασία στην οποία άρχιζε η εκρόφηση. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με όσα αναφέρουν και άλλοι ερευνητές [Yamazoe N., 1990, Seiyama T., 1992, Nakamura T., 1985, Misono M., 1985]. Οι υποκατεστημένοι περοβσκίτες του κοβαλτίου αρχίζουν την εκρόφηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία (120 °C) σε σχέση με τους περοβσκίτες του σιδήρου (200 °C). Ο Ferri [Ferri D., 1998] διαπίστωσε ότι οι κορυφές εκρόφησης του οξυγόνου που προέκυψαν για τον περοβσκίτη $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ήταν τρεις, με την πρώτη κορυφή να εμφανίζει μέγιστο σε θερμοκρασία 250 °C. Ο ίδιος ερευνητής διαπίστωσε ότι οι περοβσκίτες $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ δίνουν δύο κορυφές εκρόφησης με την πρώτη κορυφή να εμφανίζεται στους 360 και 400 °C, αντίστοιχα. Πράγματι, και για την παρούσα περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ η εκρόφηση του οξυγόνου αρχίζει σε



θερμοκρασίες υψηλότερες των 250 °C, με το πρώτο μέγιστο να εμφανίζεται στους 420-450 °C, ανάλογα με τη σύσταση του υλικού.

Εκτεταμένες μελέτες TPD-O₂ διεξήχθησαν και από τον Zhang [Zhang H.M., 1989], ο οποίος μελέτησε την επίδραση της μερικής υποκατάστασης του ιόντος Co⁺³ στη B θέση μίας περοβσκιτικής σειράς από άλλα ιόντα. Η περοβσκιτική σειρά που μελετήθηκε είχε το γενικό τύπο La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}B_{0.2}O₃ (B=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Τα προκύπτοντα φάσματα ήταν αρκετά πολύπλοκα με πολλές κορυφές εκρόφησης. Το πιο απλό φάσμα προέκυψε για τη μητρική ένωση La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ με δύο κορυφές εκρόφησης την α και τη β. Τα φάσματα όμως των υπολοίπων υλικών που προέκυψαν με υποκατάσταση του ιόντος Co⁺³ κατά 20% από άλλα κατιόντα ήταν αρκετά πολύπλοκα και πολύ διαφορετικά μεταξύ τους. Η περιοχή εκρόφησης οξυγόνου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-O₂ κυμαίνονταν σημαντικά, ανάλογα με τη σύσταση των υλικών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με υποκατάσταση του Co⁺³ από το ιόν Fe⁺³ αυξήθηκε η εκρόφηση του οξυγόνου σε θερμοκρασία μικρότερη των 400 °C.

Το φάσμα TPD-O₂ για τον περοβσκιτή La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O₃ [Zhang H.M., 1989] εμφάνισε πολλές κορυφές εκρόφησης όπως και το φάσμα του υλικού La_{0.5}Sr_{0.3}Ce_{0.2}FeO₃ (σχήμα 2.17γ) της παρούσας περοβσκιτικής σειράς. Παρά την ομοιότητα όμως των δύο αυτών φασμάτων η οξεία β-κορυφή που εμφανίζεται στους 820 °C για το υλικό La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O₃ δεν παρατηρήθηκε για τον περοβσκιτή La_{0.5}Sr_{0.3}Ce_{0.2}FeO₃ ή κάποιο άλλο υλικό της παρούσας σειράς.

Οι κορυφές εκρόφησης των υλικών La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}B_{0.2}O₃ (B=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) που παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 750 °C αποδόθηκαν από την ίδια ερευνητική ομάδα στο προσροφημένο οξυγόνο στις ανιονικές κενότητες των υλικών και αντιστοιχούν στην αναγωγή των ιόντων που βρίσκονται στη B θέση π.χ. Co⁺⁴, Fe⁺⁴, Cu⁺³ προς τα πιο σταθερά ιόντα Co⁺³, Fe⁺³, Cu⁺². Η δε κορυφή β αποδόθηκε στην αναγωγή των ιόντων στη B θέση προς ιόντα χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης όπως Co⁺², Fe⁺² και Cu⁺¹.

Ο ίδιος ερευνητής σε μετέπειτα εργασία του μελέτησε την εκρόφηση οξυγόνου από τα υλικά με το γενικό τύπο La_{1-x}Sr_xCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃ για διάφορες τιμές του x (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) [Zhang H.M., 1990]. Τα φάσματα των υλικών αυτών είναι σύνθετα και η εκρόφηση του α οξυγόνου αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του x, όπως συμβαίνει και για τα υλικά της εξεταζόμενης σειράς (πίνακας 2.8). Επιπλέον η ληφθείσα κορυφή εκρόφησης β, όπως και στην παρούσα περοβσκιτική σειρά La_{0.5}Sr_xCe_yFeO₃, δεν είναι μία οξεία κορυφή. Ένα ακόμη

πολύπλοκο φάσμα έχει αναφερθεί από τον Min με τέσσερις κορυφές εκρόφησης του οξυγόνου από το υλικό $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [Min Y., 1986].

Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί ότι οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούμε στα φάσματα TPD- O_2 οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη φύση του ιόντος στη Β-θέση. Άλλωστε, η σταθερότητα στην αναγωγή που εμφανίζει ο περοβσκίτης του σιδήρου LaFeO_3 έναντι των περοβσκιτών LaCoO_3 , LaNiO_3 και LaMnO_3 είναι δεδομένος όπως έχει διερευνηθεί εκτεταμένα από τον Nakamura [Nakamura T., 1979]. Ο Carreiro [Carreiro L., 1985] αναφέρθηκε στη σημαντική σταθερότητα των περοβσκιτών του σιδήρου συνδέοντάς την άμεσα με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG° . Ο ίδιος ερευνητής σημειώνει ότι η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σχηματισμό του οξειδίου Fe_2O_3 (-170 kcal/mol) είναι πολύ αρνητικότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές άλλων οξειδίων (π.χ. για το οξείδιο Rh_2O_3 είναι - 49 kcal/mol). Σύμφωνα με αυτόν τον ερευνητή η τάση των τιμών του ΔG° για τα οξείδια του τύπου B_2O_3 μεταφέρεται και στα μεικτά οξείδια με το γενικό τύπο LnBO_3 , με αποτέλεσμα ο περοβσκίτης LaFeO_3 να επιδεικνύει σημαντική σταθερότητα.

Όπως συζητήθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η επίδραση της μερικής υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} στις επιφανειακές και καταλυτικές ιδιότητες τέτοιων ενώσεων δεν έχει μελετηθεί στο βαθμό που έχει εξετασθεί η επίδραση της μερικής υποκατάστασης του La^{+3} από Sr^{+2} . Σε μία από αυτές τις εργασίες διαπιστώθηκε ότι, η επίδραση της υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} στα αντίστοιχα φάσματα TPD των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ και $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$, είναι διαφορετική [Nitadori T., 1985]. Στην περίπτωση της ένωσης $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, όπου ανιχνεύεται CeO_2 , υποστηρίζεται ότι μόνο ένα μικρό μέρος του Ce^{+4} εισάγεται στην πραγματικότητα στην Α θέση της ένωσης LaCoO_3 . Η ποσότητα του εκροφούμενου οξυγόνου από τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ αυξάνεται με την αύξηση του x , ενώ επιπλέον παρατηρήθηκε πως είναι σημαντική η εκρόφησή του σε υψηλή θερμοκρασία. Αντίθετα, η εκρόφηση του οξυγόνου από την ένωση $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$, στην οποία είναι αμελητέα η ύπαρξη CeO_2 , μειώνεται ξεκάθαρα με αύξηση της υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4} και δεν παρατηρείται καμία κορυφή εκρόφησης σε υψηλή θερμοκρασία. Η συμπεριφορά αυτή της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ερμηνεύθηκε από τον Nitadori με βάση την αναγωγή του Fe^{+3} σε Fe^{+2} (λόγω της υποκατάστασης του La^{+3} από Ce^{+4}) η οποία περιορίζει την δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου. Η αναγωγή αυτή δικαιολογεί τη μικρότερη ποσότητα οξυγόνου που εκροφάται με την αύξηση της υποκατάστασης σε Ce^{+4} . Ο Ferri [Ferri D., 1998] στηριζόμενος σε δεδομένα ακτίνων-X και φασματοσκοπίας XPS σημειώνει ότι στην



περίπτωση της ένωσης $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$, όπου δεν συμμετέχει στην περοβσκιτική δομή όλη η ποσότητα Ce^{+4} εφόσον ανιχνεύεται CeO_2 , παρόλα αυτά προκαλείται μερική αναγωγή του Co^{+3} σε Co^{+2} . Από μελέτες TPD- O_2 της ένωσης αυτής προέκυψε ότι η εκρόφηση οξυγόνου αρχίζει από τους 70 °C αποδίδοντας τρεις κορυφές εκρόφησης έως τους 650 °C και άλλη μία σε υψηλότερη θερμοκρασία.

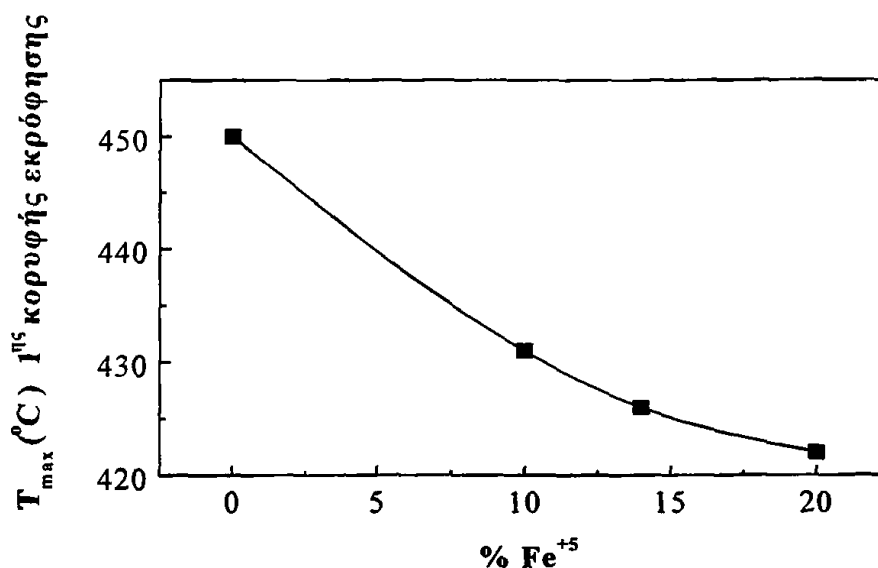
Στα τέσσερα υλικά της παρούσας περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ η εκρόφηση του οξυγόνου ξεκινά σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 250$ °C) και επιπλέον τα φάσματα TPD είναι πολύ πιο πολύπλοκα συγκριτικά με άλλα [Seiyama T., 1985, Yamazoe N., 1981, Teraoka Y., 1985, Zhang H.M., 1989, 1990]. Κατάλληλη αποσυνέλιξη των φασμάτων TPD για τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα φάσματά τους αποτελούνται από τέσσερις κορυφές εκρόφησης στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-750 °C και μία ακόμη κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες η οποία εμφανίζει μέγιστο σε $T_M = 825$ °C. Η ανάλυση που προαναφέρθηκε γίνεται με προσομοίωση συνόλου θεωρητικών γραμμών Gauss που αντιστοιχεί σε κινητική εκρόφησης δεύτερης τάξης και φαίνεται στο σχήμα 2.18. Όσον αφορά πάντως το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ της παρούσας περοβσκιτικής σειράς, για το οποίο σημειώνεται ότι δεν έχει επιτευχθεί υποκατάσταση του La^{+3} από Ce^{+4} , εκτός από την κορυφή εκρόφησης με $T_M = 450$ °C, δεν παρατηρείται καμία άλλη κορυφή εκρόφησης οξυγόνου σε υψηλή θερμοκρασία.

Το μόνο ίσως φάσμα στη βιβλιογραφία στο οποίο υπάρχουν τέσσερις κορυφές εκρόφησης στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-750 °C και μία επιπλέον σε υψηλή θερμοκρασία με μέγιστο περίπου στους 820°C αφορά το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [Wu Y., 1989].

Οι πρώτες τέσσερις κορυφές που εμφανίζονται σε χαμηλή θερμοκρασία (σχήμα 2.18) μπορούμε να πούμε ότι αντιστοιχούν στις α κορυφές εκρόφησης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί εκτεταμένα η μερική υποκατάσταση της Α-θέσης από Sr^{+2} ή Ce^{+4} οδηγεί στο σχηματισμό θετικών οπών και/ή ανιονικών κενοτήτων. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι η μερική υποκατάσταση του La^{+3} από Sr^{+2} έχει οδηγήσει στη μερική οξείδωση του Fe^{+3} σε Fe^{+5} . Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι να αποδίδονται οι α-κορυφές εκρόφησης στην ύπαρξη διαφορετικών ειδών προσροφημένου οξυγόνου O^n καθώς και διαφορετικών ειδών κενοτήτων οξυγόνου. Στο διάγραμμα 2.19 απεικονίζεται η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της πρώτης κορυφής εκρόφησης ως συνάρτηση του ποσοστού του πεντασθενούς σιδήρου που περιέχεται στα υλικά της εξεταζόμενης σειράς. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η



περιεκτικότητα του Fe^{+5} στα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, τόσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η εκρόφηση του οξυγόνου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα όσα έχουμε ήδη αναφέρει.



Σχήμα 2.19 Μεταβολή της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της πρώτης κορυφής εκρόφησης σαν συνάρτηση του ποσοστού του πεντασθενούς σιδήρου ($\% \text{Fe}^{+5}$), που περιέχεται στα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί η β-κορυφή εκρόφησης οξυγόνου εμφανίζεται μόνο για τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ που περιέχουν Sr^{+2} , εμφανίζοντας μέγιστο στην ίδια ακριβώς θερμοκρασιακή περιοχή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία $800^{\circ}\text{C} < T_M < 820^{\circ}\text{C}$. Η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από αυτή την κορυφή αυξάνει σημαντικά όσο αυξάνει και η υποκατάσταση του La^{+3} από το Sr^{+2} (πίνακας 2.8). Αυτό έρχεται σε συμφωνία με πολλά βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν περοβσκιτικά υλικά με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3+\delta}$ με $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$.

Θεωρούμε ότι η β κορυφή εκρόφησης οξυγόνου από τα υλικά που μελετάμε προϋποθέτει διάχυση οξυγόνου από το πλέγμα του υλικού προς την επιφάνεια. Η διεργασία όμως αυτή απαιτεί την προσπέλαση ενός μεγάλου ενεργειακού φράγματος σε σχέση με την αντίστοιχη απαιτούμενη ενέργεια προκειμένου να προκύψουν οι τέσσερις α κορυφές εκρόφησης, που οφείλονται κυρίως σε ροφημένο οξυγόνο στις διάφορες ανιονικές κενότητες στην επιφάνεια του υλικού.



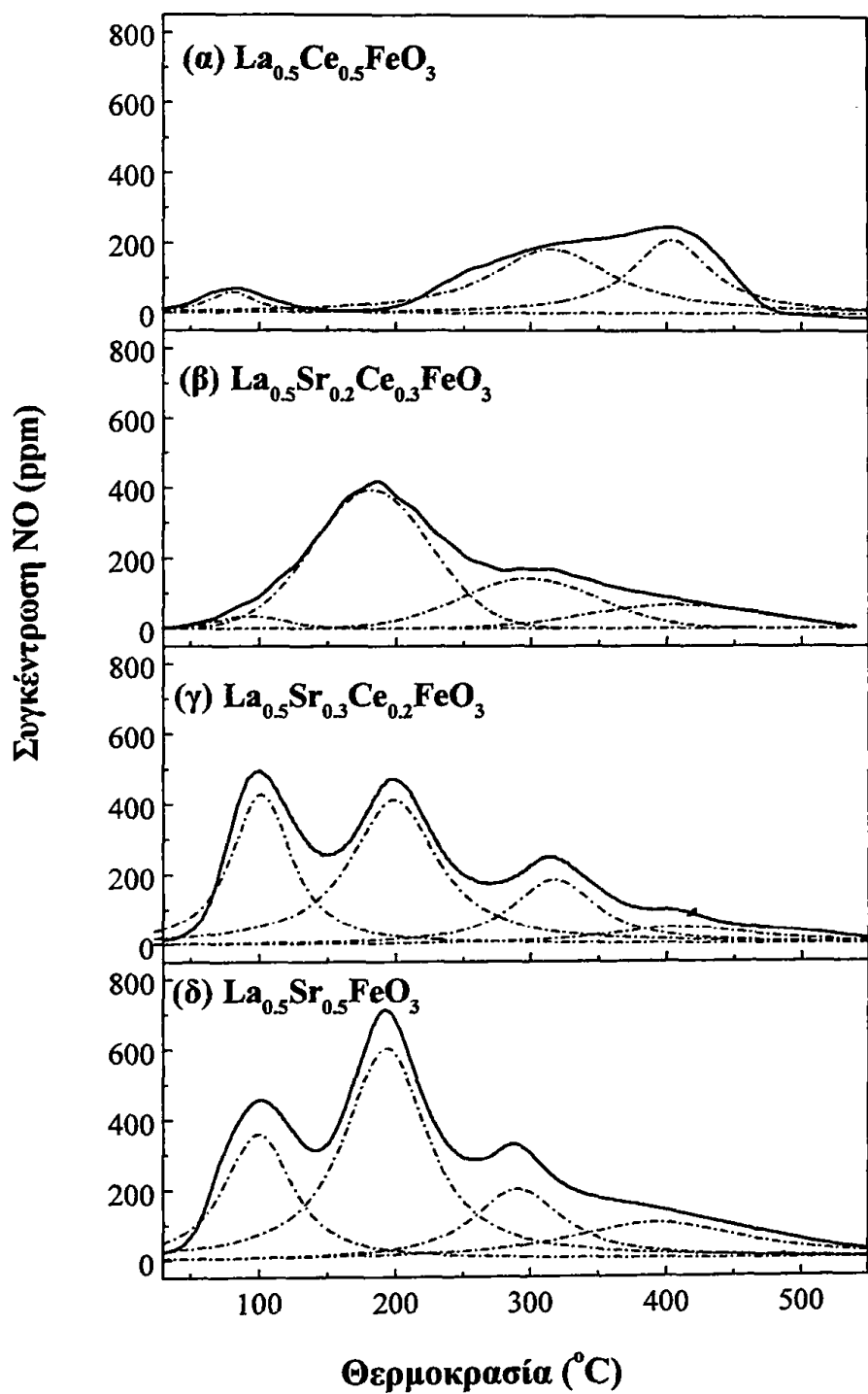
2.4.2 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μονοξειδίου του αζώτου σε υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μονοξειδίου του αζώτου διεξήχθησαν για τα τέσσερα δείγματα της ίδιας σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, ακολουθώντας την πειραματική διεργασία που περιγράφηκε προηγουμένως, με μόνη διαφορά ότι η ρόφηση έγινε με μείγμα μονοξειδίου του αζώτου.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα TPD-NO περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- (i) Θέρμανση των υλικών υπό ροή αέρα στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 ώρες.
- (ii) Καθαρισμός της επιφάνειας με He στους $700\text{ }^\circ\text{C}$.
- (iii) Ρόφηση του NO (0.5% NO / He) στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ επί 10 λεπτά.
- (iv) Ψύξη υπό ροή NO έως θερμοκρασία δωματίου.
- (v) Παραμονή του καταλύτη επί 10 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή NO.
- (vi) Καθαρισμός της επιφάνειας με He επί 5 min.
- (vii) Θέρμανση του δείγματος έως τους $850\text{ }^\circ\text{C}$, με ρυθμό $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ υπό ροή He $30\text{ cc}/\text{min}$.

Στα σχήματα 2.20α-δ απεικονίζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης μονοξειδίου του αζώτου, που προέκυψαν από τη μελέτη των τεσσάρων εξετασθέντων υλικών. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στα σχήματα αυτά η αλληλεπίδραση του NO με τα υλικά παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις. Στην περίπτωση του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ εμφανίζονται τρεις κορυφές εκρόφησης (σχήμα 2.20α), η πρώτη μικρή κορυφή εμφανίζει ένα μέγιστο στους $80\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ οι άλλες δύο δυσδιάκριτες κορυφές εμφανίζουν μέγιστα στους $315\text{ }^\circ\text{C}$ και στους $400\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Από τη σύγκριση των φασμάτων που αντιστοιχούν στα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ (σχήματα 2.20α και β) προκύπτει πως, όσο αυξάνει η υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} η εκρόφηση του NO αυξάνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μικρότερες των $250\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες. Περαιτέρω υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} οδηγεί σε καθολικά διαφορετική συμπεριφορά εκρόφησης του NO. Συγκεκριμένα για τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ παρατηρούνται ξεκάθαρα τρεις κορυφές εκρόφησης και εμφάνιση ενός “ώμου” σε υψηλή θερμοκρασία (σχήματα 2.20γ-δ).



Σχήμα 2.20 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO από τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε τη μικρή διαφοροποίηση της συνολικής εικόνας του φάσματος του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, που προέκυψε από πλήρη υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} , σε σχέση με το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$. Η εκρόφηση δε του NO από τα δύο αυτά υλικά σε χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών 30-250°C έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη εκρόφηση από το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$. Στα σχήματα 2.20α-δ φαίνεται η αποσυνέλιξη των φασμάτων TPD-NO όλων των υλικών της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Η ανάλυση έγινε με προσομοίωση θεωρητικών γραμμών Lorentz, που αντιστοιχούν σε κινητική εκρόφησης του NO πρώτης τάξης. Στον πίνακα 2.9 παραθέτονται οι εκροφούμενες ποσότητες NO ($\mu\text{moles/g}$) από τα τέσσερα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Πίνακας 2.9: Έκροφούμενες ποσότητες NO από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ύστερα από πειράματα TPD-NO.

Υλικά	Εκροφούμενες ποσότητες NO	
	(μmole/g)	
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	3,6 (0,2) ^a	
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	6,0 (0,4) ^a	
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	8,2 (0,6) ^a	
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	9,8 (0,7) ^a	

^a Ο αριθμός στην παρένθεση αντιστοιχεί στον αριθμό των μονομοριακών στρωμάτων NO στην επιφάνεια. Για τον υπολογισμό αυτό θεωρήθηκε ότι η ειδική επιφάνεια όλων των εξετασθέντων υλικών είναι 4 m²/gr.

Αποτελέσματα-Συζήτηση των πειραμάτων TPD-NO στα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Σε περοβσκίτες του τύπου LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) έχουν διεξαχθεί εκτεταμένες φασματοσκοπικές μελέτες IR για το είδος των προσροφημένων μορίων NO [Pena M.A., 1985].

Οι παρατηρούμενες υπέρυθρες δονήσεις στον περοβσκίτη LaFeO_3 έχουν αποδοθεί:

- (i) σε δινιτρόζιλο-ρίζες ($\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$) χημικά προσροφημένες σε δισθενή και τρισθενή ιόντα σιδήρου Fe^{+2} και Fe^{+3} .
- (ii) σε μονονιτρόζιλο-ρίζες (NO^-) προσροφημένες σε δισθενή ιόντα σιδήρου Fe^{+2} και μεταλλικό σίδηρο Fe^0 .
- (iii) σε μονοδοντικές, γεφυρωμένες και διδοντικές νιτρικές ρίζες (NO_3^-) οι οποίες αλληλεπιδρούν με ιόντα σιδήρου και
- (iv) σε προσροφημένα νιτρώδη ιόντα (NO_2^-) γεφυρωμένα με ιόντα La^{+3} .

Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι κατά τη διάρκεια πειραμάτων IR στο υλικό LaFeO_3 διαπιστώθηκε η παραγωγή N_2O σε χαμηλή (100°C) αλλά και σε υψηλή θερμοκρασία (300°C). Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το NO προσροφάται, είτε υπό μοριακή μορφή είτε υπό διάσταση, αντίστοιχα. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το NO προσροφάται αλληλεπιδρώντας με τα κατιόντα αλλά και με τα ανιόντα στην επιφάνεια του περοβσκίτη LaFeO_3 . Παρόμοια όμως είναι και τα αποτελέσματα που προέκυψαν και κατά τη μελέτη της προσρόφησης του NO σε περοβσκίτες LaMnO_3 , αν και δεν παρατηρήθηκε παραγωγή N_2O [Pena M.A., 1987]. Η ταυτόχρονη παρουσία δονήσεων που αντιστοιχούν σε νιτρόζιλο- και νιτρικές ρίζες αποδεικνύει την ταυτόχρονη αλληλεπίδραση του NO με κατιόντα μετάλλων αλλά και ανιόντα οξυγόνου.

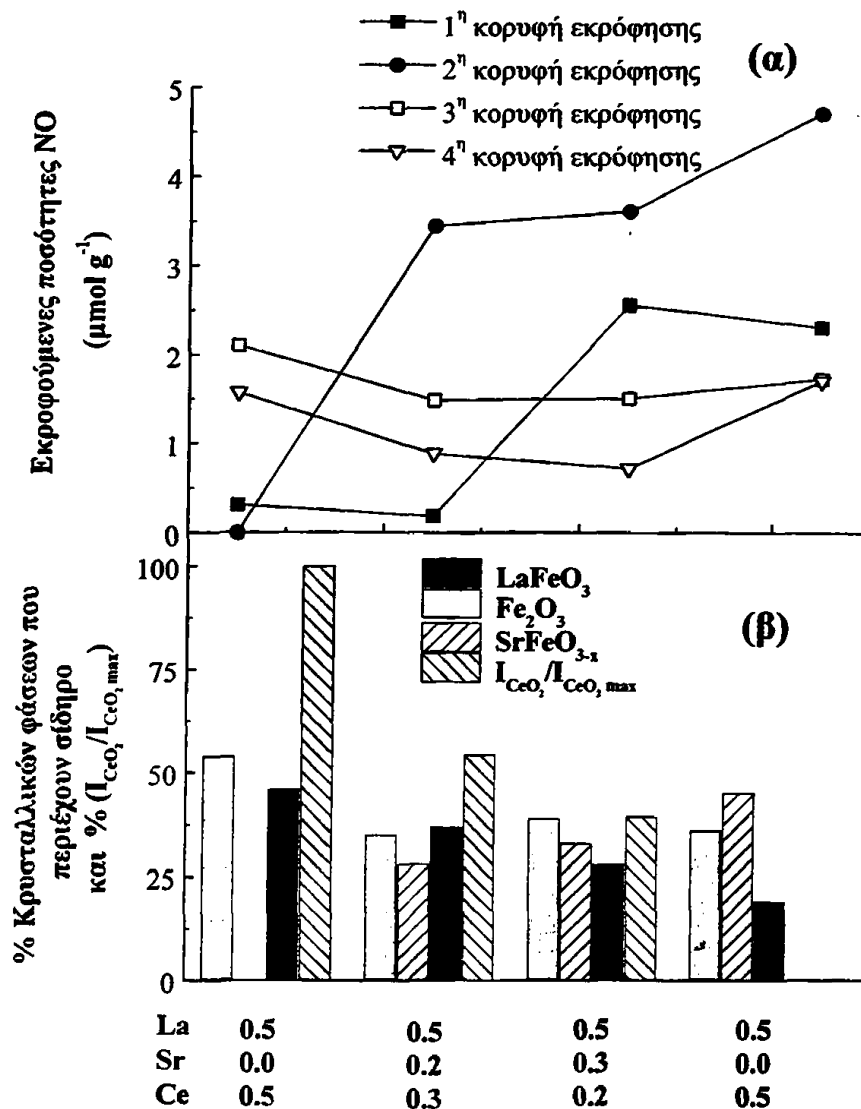
Όπως έχει αναφερθεί και στο πρώτο κεφάλαιο, τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν πειράματα TPD-NO είναι περιορισμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από φασματοσκοπικές μελέτες IR. Ο Voorhoeve μελέτησε τη μοριακή και υπό διάσταση προσρόφηση του NO στους περοβσκίτες $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ [Voorhoeve R.J.H., 1975(α)] και $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Ru}_{0.06}\text{O}_3$ [Voorhoeve R.J.H., 1975(β)]. Συγκεκριμένα, αφού έλαβε χώρα η αντίδραση $\text{NO}/\text{CO}/\text{H}_2$ στα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Ru}_{0.06}\text{O}_3$, ακολούθησε προσρόφηση του NO στους 150°C και τέλος μελέτη με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση αυτού. Η εκρόφηση του μοριακού NO απέδωσε μία κορυφή στη θερμοκρασιακή περιοχή $150-$



200°C, αποδεικνύοντας την παρουσία μέτριας ισχύος χημικά προσροφημένου μοριακού NO, με τη μορφή νιτρόζιλο-ομάδας. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα πάνω σε χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης μεταλλοϊόντα μετάπτωσης.

Στην παρούσα μελέτη παρατηρούμε (σχήματα 2.20 α-δ) ότι τα φάσματα TPD-NO από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ έδωσαν αρκετές κορυφές εκρόφησης, ανάλογα με τη σύσταση του καταλύτη. Για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ εμφανίζονται τρεις κορυφές εκρόφησης με μέγιστα T_M στους 80 °C, 315 °C και στους 400 °C, αντίστοιχα (σχήμα 2.20α). Το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ εμφανίζει μία ευδιάκριτη κορυφή με $T_M \approx 190$ °C και επιπλέον άλλες τρεις δυσδιάκριτες κορυφές με μέγιστα στους 100, 300 και 400 °C (σχήμα 2.β). Επίσης και στην περίπτωση των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ προέκυψαν τέσσερις κορυφές εκρόφησης του NO με $T_M \approx 100, 190, 290$ και 400 °C (σχήμα 2.20 δ). Οι τρεις πρώτες κορυφές είναι ευκρινώς διαχωρισμένες. Η τέταρτη κορυφή των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες μοιάζει σαν “ώμος” και το ίδιο ισχύει για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Στο σχήμα 2.21α απεικονίζονται οι εκροφούμενες ποσότητες NO από τα εξετασθέντα υλικά, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων ως συνάρτηση της σύστασης των υλικών. Στο σχήμα 2.21β απεικονίζονται τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς ο λόγος $\%(I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}})$ σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών. Το μέγεθος $I_{\text{CeO}_{2\text{max}}}$ είναι εκφρασμένο σε αυθαίρετες μονάδες και αντιστοιχεί στο μέγιστο της έντασης του υλικού, με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ce^{+4} , στο διάγραμμα ακτίνων-Χ. Η προσπάθεια συσχέτισης αυτών των κορυφών με τη σύσταση των φάσεων των καταλυτών οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Η πρώτη κορυφή εκρόφησης εμφανίζεται σε όλα τα υλικά με τη διαφορά ότι από τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ (σχήματα 2.20α-β και 2.21) εκροφούνται μικρές ποσότητες NO, ενώ από τους άλλους δύο καταλύτες που έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} και κατά συνέπεια σε SrFeO_{3-x} εκροφούνται πολύ μεγαλύτερες ποσότητες (σχήμα 2.20γ-δ και 2.21). Προτείνεται με βάσει τις παρατηρήσεις αυτές ότι η πρώτη κορυφή εκρόφησης, με $T_M \approx 100$ °C, οφείλεται στην προσρόφηση του NO σε θέσεις που βρίσκονται κυρίως στη φάση SrFeO_{3-x} . Οι πιθανές θέσεις προσρόφησης του NO μπορεί να είναι είτε διάφορα είδη οξυγόνου συνδεδεμένα με κατιονικές ατέλειες, όπως Fe^{+5} ή κενότητες Sr^{+2} , είτε κενότητες οξυγόνου.



Σχήμα 2.21 (α) Εκροφούμενες ποσοτητές NO από τα εξετασθέντα υλικά, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων και (β) ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς και ο λόγος $\%(I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}})$ ως συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.

Η ποσότητα NO που εκροφάται στη δεύτερη κορυφή με $T_M \approx 190$ °C σχετίζεται πολύ καλά με την αυξανόμενη συγκέντρωση του Sr^{+2} στους καταλύτες και κατά συνέπεια σχετίζεται πολύ καλά και με την αυξανόμενη περιεκτικότητα των υλικών στη φάση $SrFeO_{3-x}$ (σχήμα 2.21). Τα αποτελέσματα TPD-NO του Voorhoeve [Voorhoeve R.J.H., 1975] μας οδηγούν στο



συμπέρασμα ότι τα προκύπτοντα προσροφημένα είδη NO πιθανά να οφείλονται στην προσρόφηση νιτρόζιλο-ομάδων σε κατιόντα Sr^{+2} . Από τη σύγκριση των σχημάτων 2.20 και 2.21 φαίνεται να προκύπτει πως οι εκροφούμενες ποσότητες NO από την τρίτη κορυφή εκρόφησης με $T_M \approx 300^\circ\text{C}$ σχετίζονται με την περιεκτικότητα των υλικών στην κρυσταλλική φάση Fe_2O_3 .

Η τέταρτη κορυφή εκρόφησης της οποίας το μέγιστο εμφανίζεται στην υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών και συγκεκριμένα για $T_M \approx 400^\circ\text{C}$ φαίνεται ότι σχετίζεται πολύ καλά με την προσρόφηση του NO στη φάση Fe_2O_3 . Η ένταση του μεγίστου αυτής της κορυφής εκρόφησης μειώνεται σημαντικά με την υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} για $x=0.2$ (υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$) και στη συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερή. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τη μεταβολή της συγκέντρωσης της ποσότητας του Fe_2O_3 για τα υλικά της εξεταζόμενης περοβσκιτικής σειράς (σχήματα 2.20-2.21). Έχει αναφερθεί ότι δεν ανιχνεύεται με IR, NO ύστερα από προσρόφηση αυτού στο οξείδιο Fe_2O_3 [Rochester C.H., 1979], ενώ αντίθετα έχει σημειωθεί ισχυρή απόδειξη εκρόφησης του NO από την επιφάνεια οξειδωμένου Fe_2O_3 [Busca G., 1981]. Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων αυτών έχει αποδοθεί στις σημαντικές διαφορές στις μεθόδους παρασκευής των υλικών, ή ακόμη και στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Βέβαια, για τα εξεταζόμενα υλικά δεν αποκλείεται και η συνεισφορά της προσρόφησης του NO στην περοβσκιτική φάση LaFeO_3 .

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μία μικρή ποσότητα NO προσροφάται και στη φάση CeO_2 . Η επίδραση της προσρόφησης του NO σε CeO_2 έχει μελετηθεί εκτεταμένα από τον Martínez-Arías [Martínez-Arías A., 1995]. Οι κενότητες του πλέγματος του CeO_2 παρέχουν κατάλληλες θέσεις για την προσρόφηση του NO το οποίο με περαιτέρω αντίδραση σχηματίζει N_2O . Φασματοσκοπικές μελέτες IR οδήγησαν στην ανίχνευση των διαφόρων ειδών προσροφημένου NO στο CeO_2 . Οι παρατηρούμενες υπέρυθρες δονήσεις αποδόθηκαν σε μονονιτρόζιλο- ($\text{NO}^\cdot$) και δινιτρόζιλο-ρίζες ($\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$) χημικά προσροφημένες σε ιόντα Ce^{+4} καθώς και στο σχηματισμό προσροφημένων νιτρωδών ιόντων (NO_2^-). Οι δινιτρόζιλο-ρίζες ($\text{N}_2\text{O}_2^{-2}$) οδηγούν σε σχηματισμό N_2O . Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη μελέτη του συστήματος $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, όπου παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του παραχθέντος N_2O είναι πολύ μικρότερη από αυτή του υλικού που περιέχει μόνο CeO_2 [Cataluna R., 1994]. Ένα σύνολο μελετών θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης από τα υλικά $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}+\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}+\text{Rh}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ύστερα από προσρόφηση NO, έδειξε ότι εκροφάται μόνο N_2 και επιπλέον ότι η εκρόφηση αυτή ξεκινά σε πολύ χαμηλότερες

θερμοκρασίες από τα υλικά που περιέχουν CeO_2 [Löf P., 1991]. Σε ανάλογα αποτελέσματα οδηγήθηκαν και άλλοι ερευνητές διαπιστώνοντας το σχηματισμό N_2 ύστερα από προσρόφηση NO στα υλικά $\text{M/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Oh S.H., 1988] και $\text{M/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ [Rao G.R., 1994]. Όσον αφορά την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ η φάση CeO_2 είναι παρούσα στα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$. Από την έως τώρα όμως ανάλυση των δεδομένων προκύπτει ότι η προσρόφηση του NO επηρεάζεται κυρίως από τις φάσεις SrFeO_{3-x} και Fe_2O_3 που προαναφέρθηκαν (σχήμα 2.21).

2.4.3 Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO , CO_2 και αλληλεπίδρασης αυτών στα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

Τα πειράματα στα οποία θα αναφερθούμε στη συνέχεια αφορούν τη μελέτη της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (i) NO , (ii) CO_2 και (iii) αλληλεπίδρασης του NO με προσροφημένο στην επιφάνεια CO_2 ύστερα από προσρόφηση στους 25°C , σε τρία από τα έξι διπλά υποκατεστημένα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

(i) TPD- NO

Η πειραματική διαδικασία που έλαβε χώρα για τη διεξαγωγή του πειράματος αυτού περιλάμβανε τα εξής στάδια:

- (i) Θέρμανση των υλικών υπό ρεύμα αέρα στους 700°C για 2 ώρες, όπως έχει γίνει για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης.
- (ii) Καθαρισμός της επιφάνειας υπό ροή He στην ίδια θερμοκρασία.
- (iii) Ψύξη του υλικού έως θερμοκρασία δωματίου υπό ροή He .
- (iv) Προσρόφηση NO (0.5% NO/He) επί 10 min σε θερμοκρασία δωματίου.
- (v) Καθαρισμός της επιφάνειας με He επί 5 min.
- (vi) Θέρμανση του δείγματος έως τους 800°C , με ρυθμό 30°C/min υπό ροή He 30 cc/min.

Η διαφοροποίηση αυτού του πειράματος NO σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα που αναλύθηκαν στην παράγραφο 2.4.2 έγκειται στη θερμοκρασία στην οποία έγινε η ρόφηση του

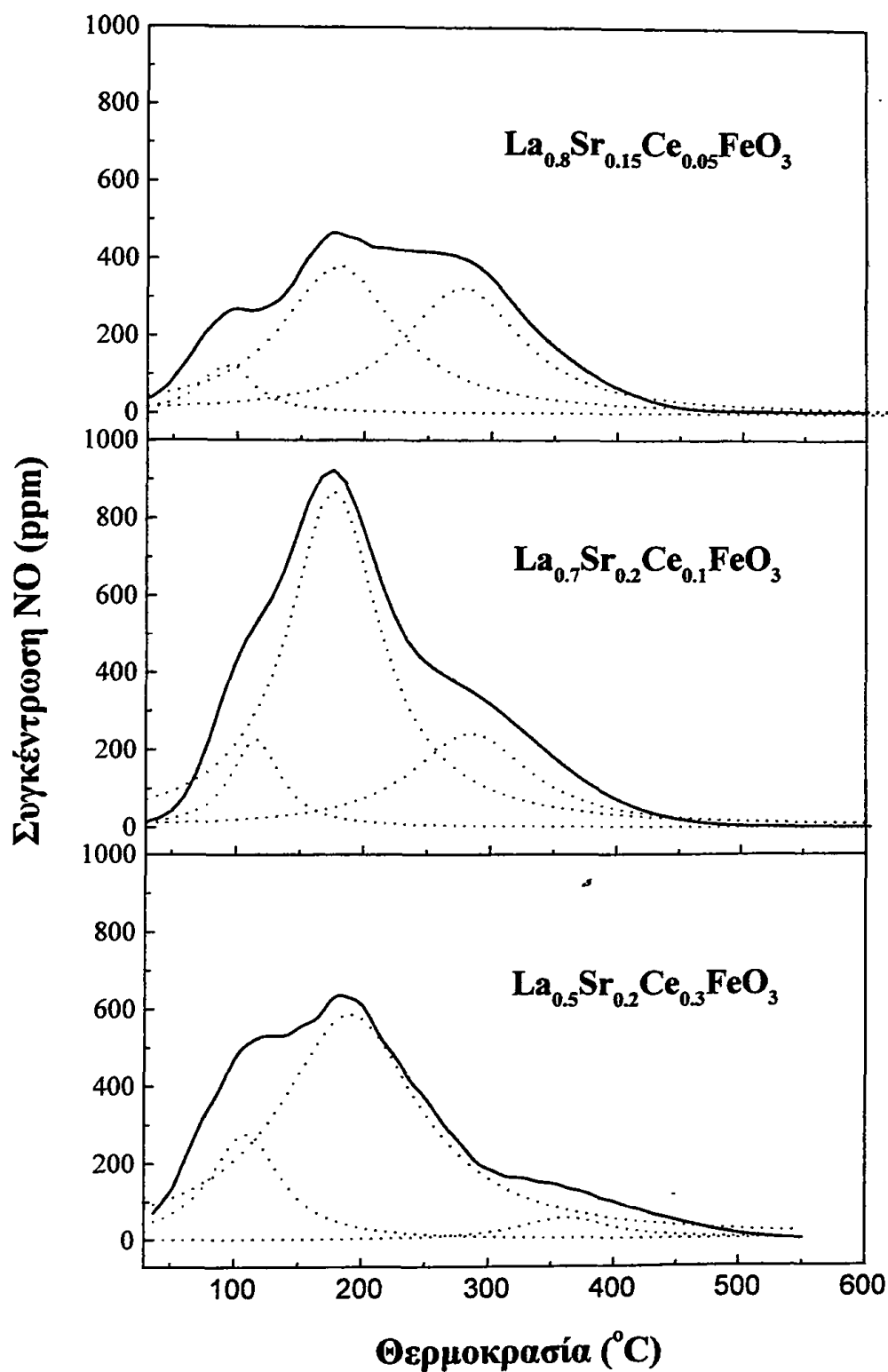


NO. Στο παρόν πείραμα η θερμοκρασία ρόφησης του NO όπως σημειώνεται στο βήμα (iv) γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στο σχήμα 2.22 απεικονίζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του NO για τα τρία υλικά και στον πίνακα 2.10 σημειώνονται οι εκροφούμενες ποσότητες NO υπολογισμένες σε μmol ανά γραμμάριο καταλύτη. Στα φάσματα αυτά έχει γίνει αποσυνέλιξη χρησιμοποιώντας κινητική εκρόφησης 1^{ης} τάξης (Lorentzian) με χρήση κατάλληλου προγράμματος H.Y. Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.22 έχει προκύψει πολύ καλή ανάλυση με τρεις κορυφές εκρόφησης.

Η πρώτη κορυφή εκρόφησης εμφανίζει ένα μέγιστο (T_M) περίπου στους 100 °C ανάλογα με τη σύσταση του καταλύτη και η δεύτερη κορυφή εκρόφησης έχει μέγιστο στους 180 °C. Η τρίτη κορυφή, η οποία δε διαγράφεται ξεκάθαρα όπως οι προηγούμενες, εμφανίζει μέγιστο στους 280 °C για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, ενώ για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ το μέγιστο εμφανίζεται στους 360 °C. Ένα αξιοσημείωτο αποτέλεσμα που παρατηρούμε είναι ότι, όσο αυξάνει η ποσότητα του Sr^{+2} και άρα η υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} , αυξάνει σημαντικά η εκρόφηση του NO σε θερμοκρασία μικρότερη των 250 °C. Σε θερμοκρασίες όμως μεγαλύτερες των 250 °C παρατηρείται η ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά.

Πίνακας 2.10 Εκροφούμενες ποσότητες ($\mu\text{mol/g}$) NO και CO₂ κατά τη διάρκεια πειραμάτων (i) TPD-NO, (ii) TPD-CO₂, αλλά και (iii) μετά την αλληλεπίδραση αυτών με τα εξετασθέντα υλικά, ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών. Στον κάτω μέρος του πίνακα φαίνεται η ποσοστιαία μείωση των ροφημένων ποσοτήτων NO και CO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (i)-(iii) και (ii)-(iii).

Πειράματα	Καταλύτες		
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$
(i)TPD-NO	7,9	12,2	10,5
(ii)TPD-CO ₂	11,5	8,7	9,8
(iii)TPD-(NO + CO ₂)	5,3 (NO)	6,6 (NO)	6,4 (NO)
	6,2 (CO ₂)	7,5 (CO ₂)	4,4 (CO ₂)
% μείωση NO ⁽ⁱ⁾⁻⁽ⁱⁱⁱ⁾	33	46	39
% μείωση CO ₂ ⁽ⁱⁱ⁾⁻⁽ⁱⁱⁱ⁾	35	14	55



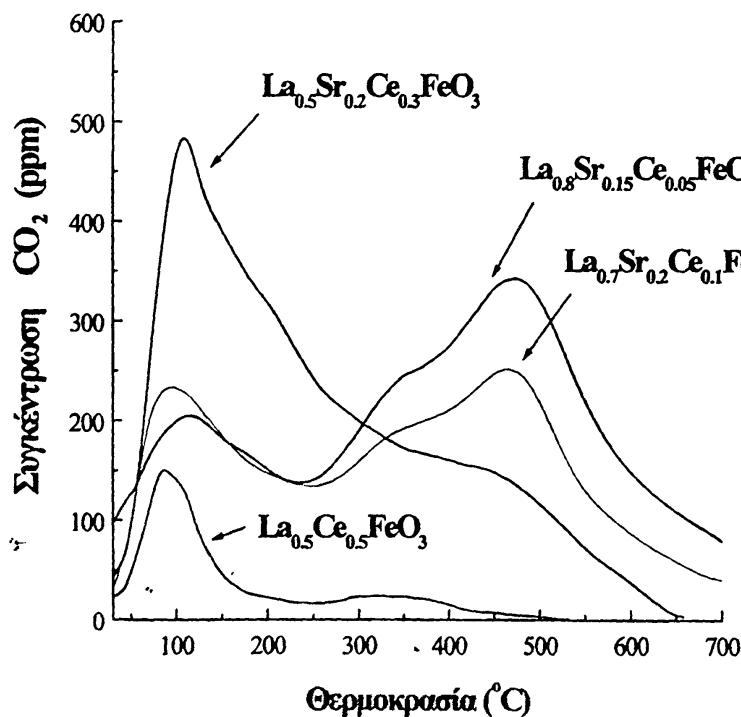
Σχήμα 2.22 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO, ύστερα από μη ενεργοποιημένη ρόφηση από τα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

(ii) TPD-CO₂

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του CO₂ περιλάμβανε τα βήματα (i) έως και (iii) που περιγράφηκαν στο προηγούμενο πείραμα. Η μόνη διαφοροποίηση υπήρξε στο βήμα (iv), επειδή ο κορεσμός έγινε με CO₂ (2 %CO₂/He). Επιπλέον, επισημαίνεται ότι και σε αυτό το πείραμα η προσρόφηση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου.

Το παρόν πείραμα διεξήχθη προκειμένου να μελετηθεί η χημική αλληλεπίδραση του CO₂, που είναι προϊόν της αντίδρασης, με την επιφάνεια των καταλυτών που ήδη εξετάστηκαν για τη χημική προσρόφηση και εκρόφηση του NO (σχήμα 2.22).

Τα προκύπτοντα φάσματα TPD-CO₂ για τα τρία υλικά απεικονίζονται στο σχήμα 2.23. Στο ίδιο σχήμα παραθέτεται επιπλέον το αντίστοιχο φάσμα εκρόφησης για το υλικό La_{0.5}Ce_{0.5}FeO₃ προκειμένου να συμβάλλει στην πιο σωστή ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του CO₂ από το υλικό αυτό περιλάμβανε τα ίδια ακριβώς στάδια όπως και για τα υπόλοιπα υλικά.



Σχήμα 2.23 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO₂, ύστερα από μη ενεργοποιημένη ρόφηση του CO₂ στα υλικά La_{0.8}Sr_{0.15}Ce_{0.05}FeO₃, La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO₃ και La_{0.5}Ce_{0.5}FeO₃.

Όπως προκύπτει από τα φάσματα αυτά και για τα τέσσερα υλικά διαγράφεται ξεκάθαρα μία κορυφή εκρόφησης της οποίας το μέγιστο εμφανίζεται περίπου στους 100 °C. Στην περίπτωση των καταλυτών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ υπάρχει μία δεύτερη κορυφή της οποίας το μέγιστο εμφανίζεται περίπου στους 470 °C. Στην περίπτωση των καταλυτών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, η πρώτη κορυφή εκρόφησης με $T_M \approx 100$ °C είναι πολύ μεγαλύτερη από τη δεύτερη κορυφή, η οποία μοιάζει περισσότερο με “ώμο” παρά με κορυφή. Η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε αντίθεση με αυτά που προκύπτουν για τα άλλα δύο υλικά.

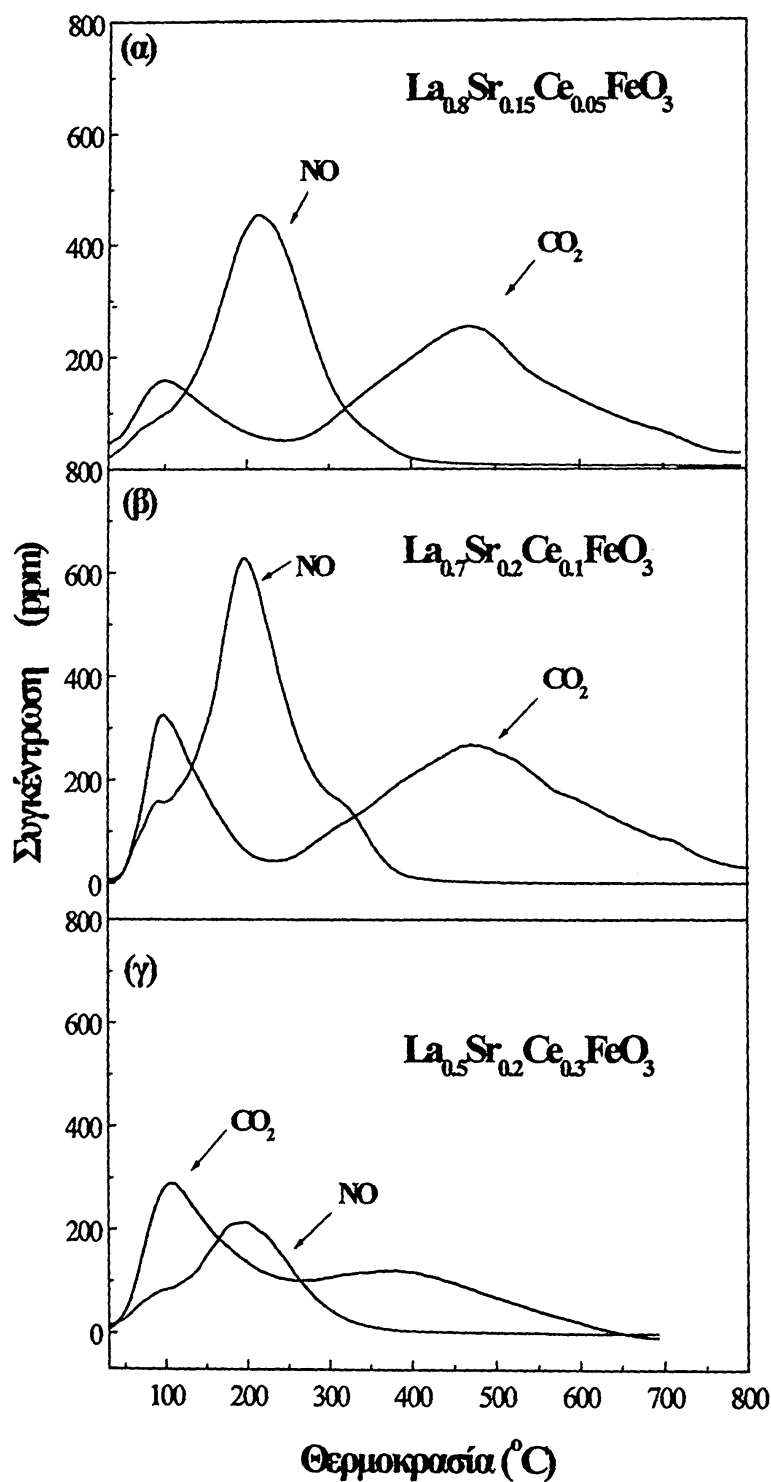
(iii) TPD-NO και CO₂ από την επιφάνεια των καταλυτών στην οποία έχει προσροφηθεί CO₂

Εκτός από τα παραπάνω πειράματα μελετήθηκε επιπλέον και η αλληλεπίδραση του NO με το ήδη προσροφημένο CO₂ στην επιφάνεια των τριών καταλυτών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- (i) Θέρμανση των υλικών υπό ροή αέρα στους 700 °C για 2 ώρες.
- (ii) Καθαρισμός της επιφάνειας με He στην ίδια θερμοκρασία.
- (iii) Ψύξη του υλικού έως θερμοκρασία δωματίου υπό ροή He.
- (iv) Προσρόφηση με ένα μείγμα 2 %CO₂/He σε θερμοκρασία δωματίου επί 10 λεπτά.
- (v) Απομάκρυνση του CO₂ από την αέρια φάση του αντιδραστήρα με ροή He, επί 5 min.
- (vi) Ρόφηση NO (0.5 % NO/He) επί 10 min, σε θερμοκρασία δωματίου.
- (vii) Απομάκρυνση του NO από την αέρια φάση του αντιδραστήρα με ροή He, επί 5 min.
- (viii) Θέρμανση του δείγματος έως τους 800 °C, με ρυθμό 30 °C/min υπό ροή He 30cc/min.

Στο σχήμα 2.24 απεικονίζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης των τριών καταλυτών, που προέκυψαν από το πείραμα TPD-(NO+CO₂) που μόλις περιγράφηκε. Στον πίνακα 2.10 παραθέτονται οι εκροφούμενες ποσότητες NO και CO₂. Μία σύγκριση των φασμάτων TPD-CO₂, όπως αυτά απεικονίζονται στα σχήματα 2.23 και 2.24 αποδεικνύει ότι ποιοτικά το σχήμα των καμπυλών εκρόφησης και των τριών καταλυτών έχει αλλάξει ελάχιστα, αλλά η εκροφούμενη ποσότητα CO₂ από αυτά έχει διαφοροποιηθεί σημαντικά.





Σχήμα 2.24 Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και CO₂ από τα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

Αντίθετα, από τη σύγκριση των φασμάτων TPD- NO όπως αυτά απεικονίζονται στα σχήματα 2.22 και 2.24 παρατηρούμε ότι οι καμπύλες εκρόφησης του NO εμφανίζουν ποιοτικώς σημαντική διαφοροποίηση. Η διαφοροποίηση αυτή αφορά και τους τρεις καταλύτες $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ που μελετήθηκαν και παρατηρείται στη μορφή, στο μέγεθος και τη θέση των κορυφών εκρόφησης του NO.

Αποτελέσματα - Συζήτηση των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και CO₂ στα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

(i) TPD-NO

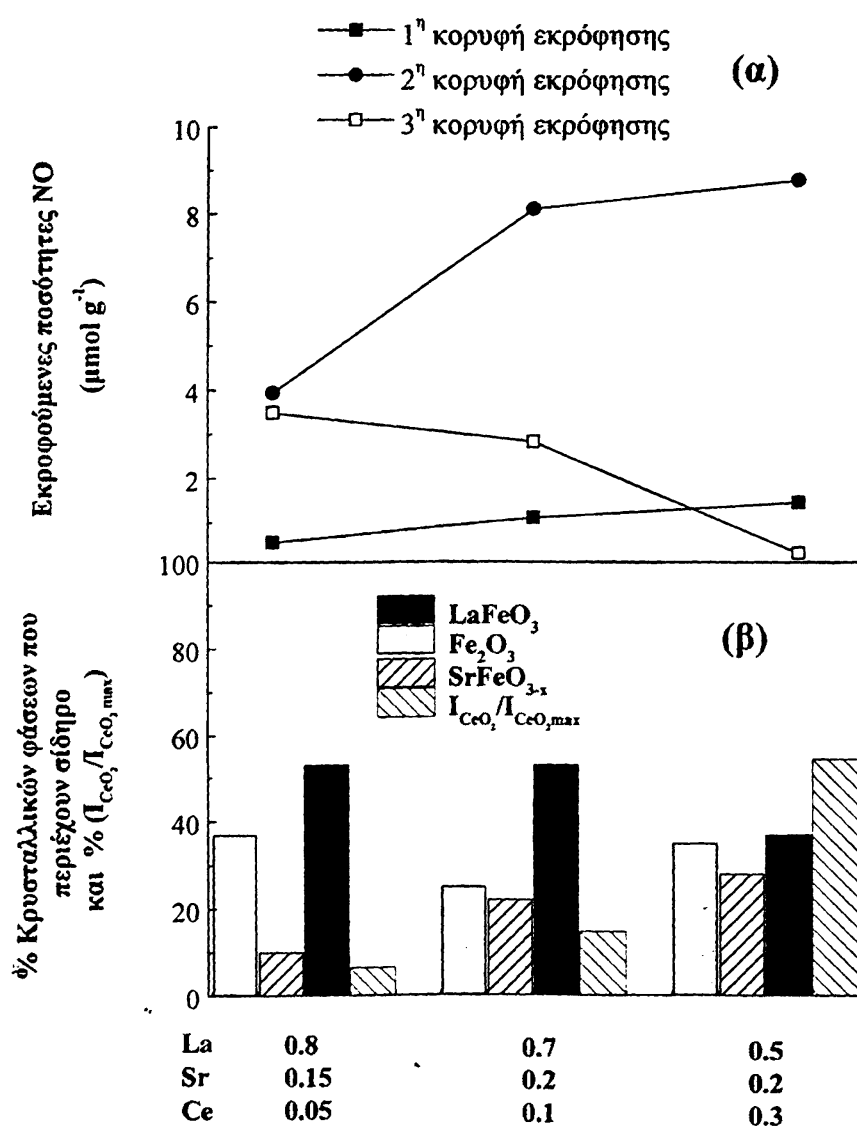
Από τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO στα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ προέκυψαν μετά από αποσυνέλιξη τρεις κορυφές εκρόφησης (σχήμα 2.22). Η ανάλυση των φασμάτων βασίστηκε σε κινητική εκρόφησης πρώτης τάξεως. Ακολούθησε προσπάθεια συσχέτισης των κορυφών εκρόφησης με τα ποσοστά των διαφόρων φάσεων των καταλυτών η οποία στηρίχθηκε στα αποτελέσματα των ακτίνων-X και της φασματοσκοπίας Mössbauer (πίνακες 2.4 και 2.7 και σχήμα 2.4). Στο ακόλουθο σχήμα 2.25α απεικονίζονται οι εκροφούμενες ποσοτητές NO από τα εξετασθέντα υλικά, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων, ως συνάρτηση της σύστασης των υλικών. Στο σχήμα 2.25β απεικονίζονται τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς ο λόγος $\%(I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}})$ σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 2.4.2, η πρώτη κορυφή εκρόφησης που προκύπτει από το φάσμα TPD-NO ύστερα από ρόφηση στους 550 °C, με $T_M \approx 100$ °C, έχει αποδοθεί στην προσρόφηση του NO κυρίως στη φάση SrFeO_{3-x} (σχήμα 2.21). Οι πιθανές θέσεις προσρόφησης του NO μπορεί να είναι είτε διάφορα είδη οξυγόνου συνδεδεμένα με κατιονικές ατέλειες, όπως Fe^{+5} ή κενότητες Sr^{+2} , είτε κενότητες οξυγόνου.

Από τη σύγκριση των σχημάτων 2.20-2.21 και 2.22,2.25 απορρέει ότι και στην παρούσα περίπτωση ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η εκροφούμενη ποσότητα NO αυξάνει και με την περιεκτικότητα των υλικών σε CeO_2 (σχήμα 2.25), γεγονός που δε συμβαδίζει με τα δεδομένα του σχήματος 2.21. Άρα, πραγματική εξάρτηση υπάρχει μόνο με τη φάση SrFeO_{3-x} .



Η δεύτερη κορυφή με $T_M \approx 180$ °C, συνδέεται και αυτή σχετικά καλά με την αυξανόμενη περιεκτικότητα των υλικών σε Sr^{+2} και συνεπώς με την αυξανόμενη περιεκτικότητα της φάσεως $SrFeO_{3-x}$, αλλά και με την περιεκτικότητα των υλικών σε CeO_2 (σχήμα 2.25). Τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία γενικά είναι περιορισμένα. Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα TPD-NO για την περοβσκιτική σειρά $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$), οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εκρόφιση του NO από τη φάση $SrFeO_{3-x}$ λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μικρότερη των 300 °C, που είναι σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα [Shen S.-T.,



Σχήμα 2.25 α) Εκροφούμενες ποσότητες NO από τα εξετασθέντα υλικά, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων (β) ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς και ο λόγος $\% (I_{CeO_2}/I_{CeO_{2,max}})$ ως συνάρτηση της στοιχειομετρίας.

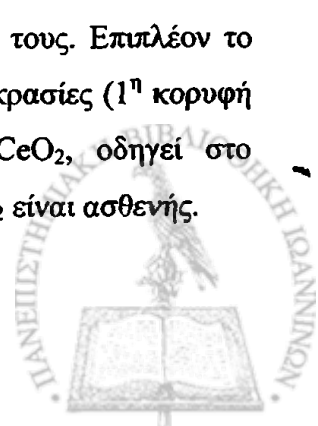
1998]. Η εκροφούμενη ποσότητα NO, που εκλύεται από την τρίτη κορυφή εκρόφησης, εμφανίζει μέγιστο στην ίδια θερμοκρασία ($T_M=280\text{ }^{\circ}\text{C}$) για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, ενώ το T_M για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T_M=360\text{ }^{\circ}\text{C}$). Η τρίτη κορυφή εκρόφησης προφανώς σχετίζεται με το άθροισμα των φάσεων $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ και LaFeO_3 .

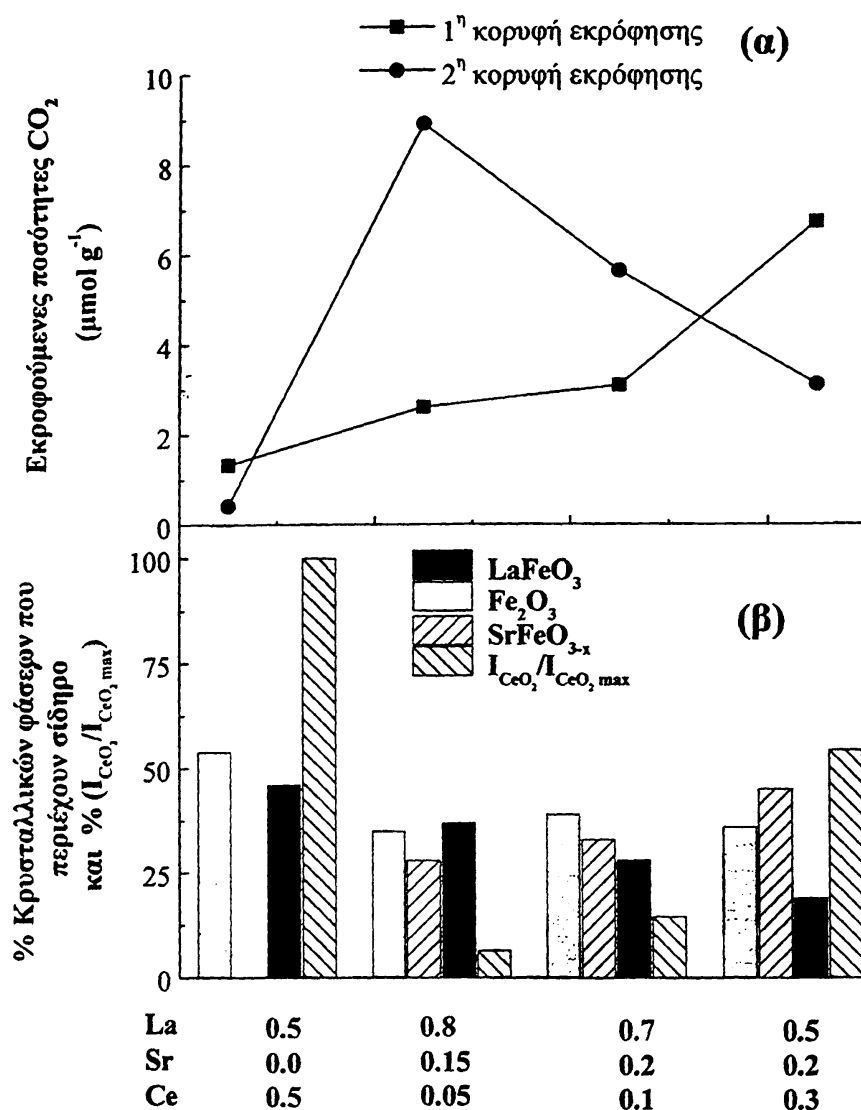
(ii) TPD- CO_2

Τα προκύπτοντα φάσματα TPD- CO_2 των τριών καταλυτών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ έχουν αποδώσει διάφορες κορυφές εκρόφησης (σχήμα 2. 23). Οι κορυφές αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες (i) στις κορυφές που εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες $50\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (ii) στις κορυφές που αντιστοιχούν σε υψηλές περιοχές θερμοκρασιών $350\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με αποτελέσματα που αφορούν τη μελέτη της προσρόφησης του CO_2 στην επιφάνεια καταλυτών με το γενικό τύπο LaMO_3 [Tejucá L.G., 1987,1988,1989(α) και(β), Cortés Corberan V.L., 1989]. Από τις μελέτες αυτές προέκυψε ότι υπάρχουν δύο περιοχές εκρόφησης του CO_2 .

Η μία περιοχή εκρόφησης είναι στη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών $60\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έχει αποδοθεί σε μονοδοντικά ανθρακικά ιόντα που αποτελούν τα λιγότερο σταθερά προσροφημένα είδη. Η άλλη περιοχή θερμοκρασιών έχει εντοπιστεί στους $350\text{-}670\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έχει αποδοθεί σε διδοντικά και/ή γεφυρωμένα ανθρακικά ιόντα, που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τις φασματοσκοπικές μελέτες IR. Οι ίδιοι ερευνητές σημειώνουν την αλληλεπίδραση των διδοντικών και/ή γεφυρωμένων ανθρακικών ριζών με τα ενδιάμεσες οξειδωτικής κατάστασης μεταλλοϊόντα.

Στο σχήμα 2.26 απεικονίζονται οι εκροφούμενες ποσοτητες CO_2 που αντιστοιχούν στις δύο κορυφές εκρόφησης, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων, αλλά και τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς ο λόγος $\%(I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}})$ σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών. Από το σχήμα αυτό γίνεται σαφές ότι οι καταλύτες που περιέχουν μεγάλες ποσότητες CeO_2 , όπως ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, δεν ευνοούν την προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνειά τους. Επιπλέον το γεγονός ότι, η μεγαλύτερη ποσότητα CO_2 εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες (1^η κορυφή εκρόφησης) από τον καταλύτη που περιέχει μεγάλες ποσότητες CeO_2 , οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χημική προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια του CeO_2 είναι ασθενής.





Σχήμα 2.26 α) Εκροφούμενες ποσότητες CO₂ από τα εξετασθέντα υλικά, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την αποσυνέλιξη των φασμάτων και (β) ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο καθώς ο λόγος $\%(I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_2\text{max}})$ σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.

Εάν συγκρίνουμε τις εκλυόμενες ποσότητες CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες από τα τέσσερα υλικά La_{0.5}Ce_{0.5}FeO₃, La_{0.8}Sr_{0.15}Ce_{0.05}FeO₃, La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO₃ παρατηρούμε ότι συνδέονται άμεσα με την υποκατάσταση του Ce⁺⁴ από Sr⁺². Πιο συγκεκριμένα, η εκροφούμενη ποσότητα CO₂ από τα υλικά αυξάνει με την ταυτόχρονη αύξηση της υποκατάστασης του Ce⁺⁴ από Sr⁺² και συνεπώς με την αύξηση της περιεκτικότητας της φάσεως SrFeO_{3-x} (σχήμα 2.26). Έτσι, τα υλικά που περιέχουν και τις δύο φάσεις SrFeO_{3-x} και CeO₂ έχουν περισσότερες ασθενείς θέσεις κατάλληλες για προσρόφηση CO₂, σε σύγκριση με το υλικό La_{0.5}Ce_{0.5}FeO₃.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η επιφάνεια των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, και $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ οι οποίοι εκροφούν τη μεγαλύτερη ποσότητα CO_2 έως τους 400 °C, αναμένεται ότι θα έχουν μία επιφάνεια σχετικά απαλλαγμένη από CO_2 σε υψηλές περιοχές θερμοκρασιών. Αντίθετα, οι άλλοι δύο καταλύτες $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, που περιέχουν μικρότερες ποσότητες φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 από το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ φαίνεται ότι έχουν ισχυρότερες θέσεις προσρόφησης του CO_2 μια και η εκρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, αναμένεται ότι οι επιφάνειες αυτών των καταλυτών πιθανώς υφίστανται δηλητηρίαση από την προσρόφηση του CO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δεδομένα αυτά θα μελετηθούν και θα συνδυαστούν με τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων στο επόμενο κεφάλαιο.

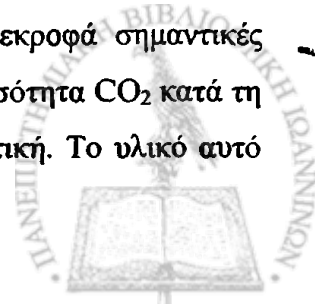
(iii) Αλληλεπίδραση του NO με το προσροφημένο στην επιφάνεια CO_2 .

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα του πίνακα 2.10 και του σχήματος 2.24 παρατηρούμε ότι οι εκροφούμενες ποσότητες NO και CO_2 , από το πείραμα TPD-(NO+ CO_2) είναι σημαντικά μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εκροφούμενες ποσότητες NO και CO_2 , από τα προηγούμενα πειράματα, όπου η ρόφηση κάθε αερίου έλαβε χώρα ξεχωριστά (σχήματα 2.22-2.23 και πίνακας 2.10).

Η ποσοστιαία μείωση ροφημένου NO και CO_2 από το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-NO και TPD-(NO+ CO_2) και TPD- CO_2 και TPD-(NO+ CO_2) αντίστοιχα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (Πίνακας 2.10).

Για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.10, παρατηρείται σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά η μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση εκροφούμενου CO_2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD- CO_2 και TPD-(NO+ CO_2) (σχήματα 2.23 και 2.24). Όσον αφορά όμως την ποσοστιαία μείωση του εκροφούμενου NO από το ίδιο υλικό, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-NO και TPD-(NO+ CO_2) (σχήματα 2.22 και 2.24) είναι συγκρίσιμη με αυτή των υπόλοιπων δύο υλικών (πίνακας 2.10). Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τόσο το CO_2 όσο και το NO τείνουν να προσροφηθούν στις ίδιες θέσεις προσρόφησης στις φάσεις SrFeO_{3-x} και CeO_2 , δημιουργώντας έτσι μία ανταγωνιστική διεργασία χημικής προσρόφησης.

Όσον αφορά το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ έχει προαναφερθεί πως κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD- CO_2 (σχήμα 2.23 και πίνακας 2.10) το υλικό εκροφά σημαντικές ποσότητες CO_2 . Αντίθετα, με τα υπόλοιπα δύο υλικά η εκροφούμενη ποσότητα CO_2 κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-(NO+ CO_2) εξακολουθεί να είναι σημαντική. Το υλικό αυτό



διαπιστώθηκε πως εμφανίζει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση εκροφούμενου NO σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, από τη σύγκριση των πειραμάτων TPD-NO και TPD-(NO+CO₂) (σχήματα 2.22 και 2.24) εξαιτίας του προροφημένου CO₂. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κινητική της διεργασίας ανταλλαγής του NO με το CO₂ είναι διαφορετική σε αυτό το υλικό σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να συνδέεται με το διαφορετικό λόγο των φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO₂ στα υλικά αυτά.

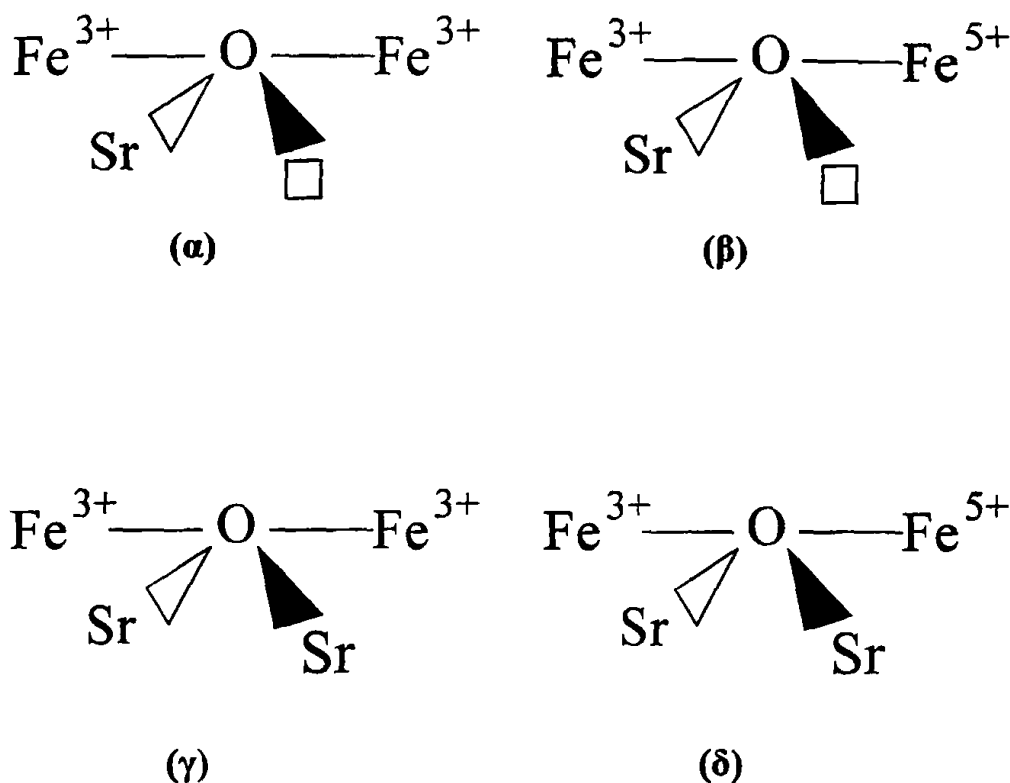
2.4.4 Ταλαντωτική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPD-O₂

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αναφορών σχετικά με παρατηρήσεις, προτεινόμενους μηχανισμούς και μαθηματικά μοντέλα που αφορούν τη μελέτη εμφάνισης ταλαντωτικής συμπεριφοράς σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα [Schüth F., 1993]. Δεν υπάρχει όμως καμία αναφορά σχετικά με παρατήρηση ταλαντωτικής συμπεριφοράς κατά τη διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης κάποιου προροφημένου μορίου από επιφάνειες.

Όπως έχει προαναφερθεί και φαίνεται κυρίως από το σχήμα 2.18β και λιγότερο από το σχήμα 2.18δ, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O₂ από τα υλικά La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO₃ και La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃ παρατηρήθηκε ταλαντωτική συμπεριφορά. Στη δομή των περοβσκιτικών υλικών με τη γενική μορφή ABO_{3-x} τα άτομα οξυγόνου είναι ενταγμένα με διαφορετικούς τρόπους [Rao C.N.R., 1998, Nemudry A., 1998], όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα 2.27. Στο σχήμα αυτό το οξυγόνο απεικονίζεται με τέσσερις διαφορετικούς πιθανούς τρόπους ένταξης στην περοβσκιτική κυβική φάση SrFeO_{3-x}. Ως άμεση συνέπεια αυτού αναμένεται ότι η ενέργεια δέσμευσης του οξυγόνου θα πρέπει να είναι διαφορετική σε κάθε μία από τις πιθανές υποπεριπτώσεις.

Προκειμένου να εκροφηθεί ένα μόριο οξυγόνου απαιτούνται δύο άτομα οξυγόνου τα οποία θα προέρχονται από δύο παρακείμενα συμπλέγματα της επιφάνειας του καταλύτη, όπως αυτά που απεικονίζονται στο σχήμα 2.27. Ο μηχανισμός με τον οποίο πληρούνται οι κενότητες οξυγόνου στα τέσσερα συμπλέγματα του σχήματος αυτού πριν λάβει χώρα η εκρόφηση του μορίου O₂, είναι ο μηχανισμός διάχυσης ιόντων οξυγόνου μέσω της μάζας του υλικού.

Ας θεωρήσουμε ότι η εκρόφηση του οξυγόνου λαμβάνει χώρα είτε (i) μέσω συνδυασμού δύο ατόμων οξυγόνου που προέρχονται από μία μεγάλη ομάδα Α, αποτελούμενη από όμοια είδη επιφανειακών ατόμων οξυγόνου του πλέγματος, είτε (ii) μέσω συνδυασμού δύο ατόμων οξυγόνου, εκ των οποίων το πρώτο προέρχεται από τη μεγάλη



Σχήμα 2.27 Τέσσερις διαφορετικοί πιθανοί τρόποι ένταξης του οξυγόνου στην περοβσκιτική κυβική φάση SrFeO_{3-x} [Belessi V.C., 2000 (α)].

ομάδα Α που προαναφέραμε και το δεύτερο συμβαλλόμενο οξυγόνο προέρχεται από μία άλλη μικρότερη ομάδα Β ομοίων μεταξύ τους ειδών οξυγόνου, αλλά διαφορετικών της πρώτης ομάδας. Αυτές οι δύο διαφορετικές ομάδες ειδών οξυγόνου θα πληρούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του οξυγόνου μέσω διάχυσης του οξυγόνου στο υλικό. Ο ρυθμός όμως διάχυσης του οξυγόνου προς τις δύο αυτές ομάδες θα είναι διαφορετικός.

Πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός διάχυσης του οξυγόνου στο υλικό προς την μικρή ομάδα επιφανειακών κενοτήτων οξυγόνου **B** θα είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου προς την μεγάλη ομάδα **A** επιφανειακών κενοτήτων οξυγόνου. Σε μία συνηθισμένη περίπτωση που δεν εμφανίζεται ταλαντωτική συμπεριφορά η εκρόφηση του οξυγόνου θα οφείλονταν μόνο στο οξυγόνο που προέρχεται από τη μία μεγάλη ομάδα **A**. Πάντως στηριζόμενοι στα όσα έχουμε ήδη αναφέρει, μπορούμε να πούμε ότι κατά τη διάρκεια μίας τέτοιας διεργασίας θα μπορούσε να αυξηθεί ο ρυθμός εκρόφησης



του οξυγόνου, σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, λόγω της συνεισφοράς του δεύτερου είδους **B** των επιφανειακά προσροφημένων ατόμων οξυγόνου.

Εάν, ο ρυθμός εκκένωσης αυτής της μικρής ομάδας οξυγόνου **B** μέσω εκρόφησης είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό πλήρωσής της μέσω διάχυσης στο πλέγμα, τότε ξαφνικά ο ρυθμός εκρόφησης του οξυγόνου θα μειώνεται. Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας θα λαμβάνει χώρα μία ταλαντωτική διεργασία της οποίας το πλάτος και η περίοδος θα εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς διάχυσης του οξυγόνου στο πλέγμα προς τα δύο είδη κενοτήτων οξυγόνου και στη συνέχεια από την εκρόφηση του οξυγόνου από αυτές τις θέσεις.

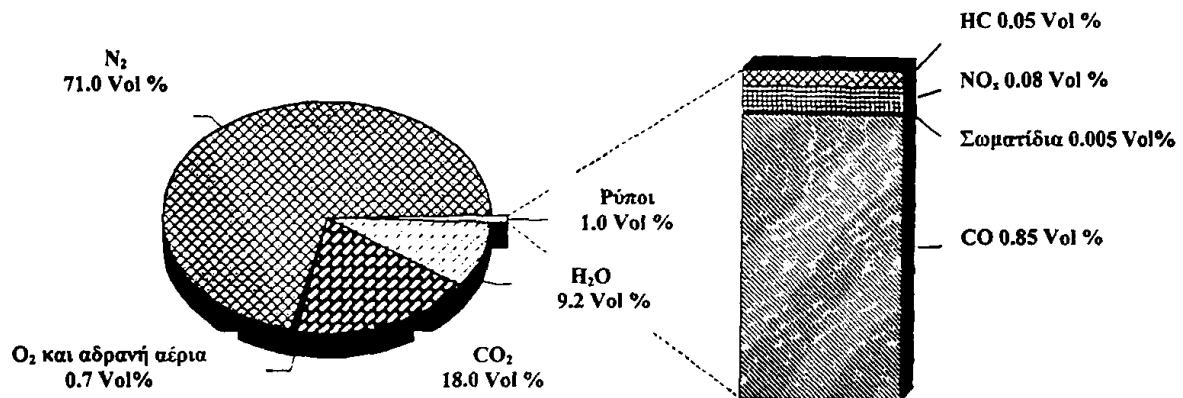
Παρόλο που η διαδικασία που περιγράψαμε φαίνεται αρκετά γενική σημειώνουμε ότι βασίζεται στο περίφημο θεώρημα του Turing [Turing A., 1952] σύμφωνα με το οποίο εάν δύο χημικά είδη διαχέονται με διαφορετικό ρυθμό σε ένα μέσο και ταυτόχρονα αντιδρούν μεταξύ τους, αυτό οδηγεί σε τοπικές αυξομειώσεις της συγκέντρωσης του προϊόντος. Η πρόταση αυτή, που φαίνεται αρχικά αντίθετη με την κοινή λογική, έχει αποδειχθεί πειραματικά μόλις πρόσφατα [Castets V., 1990]. Τέτοιοι μηχανισμοί τύπου Turing θεωρούνται υπεύθυνοι για πλήθος ταλαντωτικών φαινομένων σε χημικά ή βιοχημικά συστήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε την καταλυτική δραστηρότητα των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Ο έλεγχος της καταλυτικής δραστηρότητας πραγματοποιήθηκε για τις αντιδράσεις: (i) καύση του CH_4 και (ii) αναγωγή του NO από CO . Σημειώνεται ότι και οι δύο αυτές αντιδράσεις εμφανίζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον επειδή συμβάλλουν στη μείωση μερικών από τους σημαντικότερους ρύπους που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα.

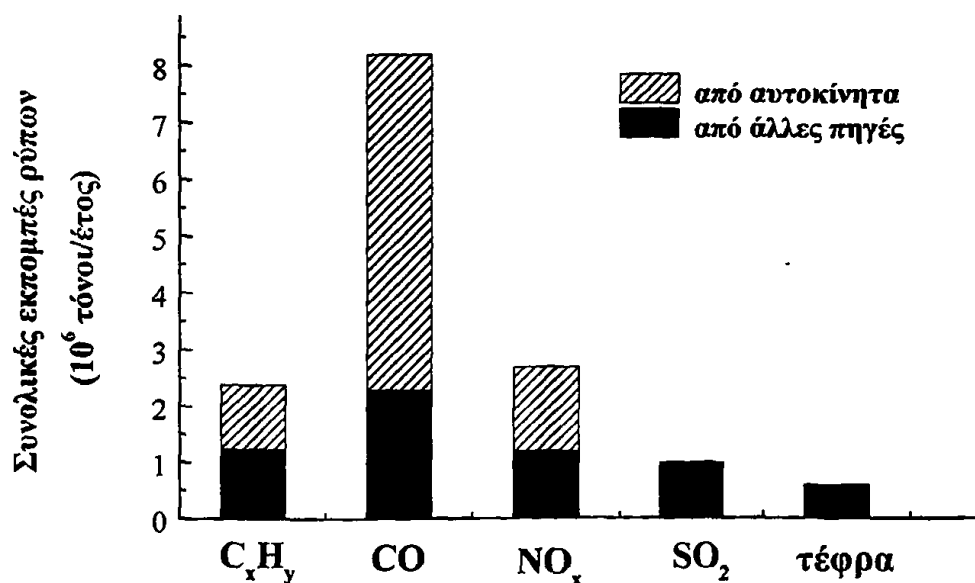
Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά 40 m^3 αέρα, που δεν πρέπει να περιέχει τοξικές ή επιβλαβείς ουσίες. Οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν την έκταση της ρύπανσης στην ατμόσφαιρα των πόλεων, στις οποίες η ρύπανση είναι πιο έντονη, είναι: (α) το CO και το CO_2 , (β) τα οξείδια του αζώτου NO_x , (γ) οξείδια του θείου SO_x (δ) υδρογονάνθρακες C_xH_y και (ε) τα αιωρούμενα σωματίδια. Από τους ρυπαντές αυτούς το μεγαλύτερο ποσοστό έχει φυσική προέλευση και μόνο ένα μικρό κλάσμα προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες [Σδούκος Α., 1985]. Το πρόβλημα όμως δημιουργείται από το γεγονός ότι οι ανθρωπογενείς ρύποι είναι συγκεντρωμένοι στο βόρειο ημισφαίριο και μάλιστα σε

γεωγραφικό πλάτος 30–60°, όπου βρίσκονται οι αναπτυγμένες τεχνολογικές περιοχές. Ένα σημαντικό ποσοστό αερίων ρύπων προέρχεται από τα αυτοκίνητα που είναι κινητές πηγές ρύπων. Στο σχήμα 3.1 απεικονίζεται η τυπική σύσταση των καυσαερίων που προέρχονται από βενζινοκίνητα οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης.



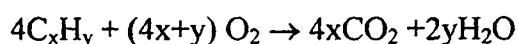
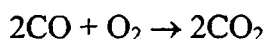
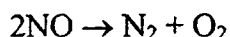
Σχήμα 3.1 Τυπική σύσταση των καυσαερίων, που προέρχονται από βενζινοκίνητα οχήματα με μηχανές εσωτερικής καύσης [Lox E.S.J. 1997].

Η μόλυνση του περιβάλλοντος εντείνεται όμως και από τους ρύπους οι οποίοι προέρχονται από στατικές πηγές, όπως θερμοηλεκτρικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού,



Σχήμα 3.2 Συνολικές εκπομπές υδρογονανθράκων (C_xH_y), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NO_x), διοξειδίου του θείου (SO₂) και τέφρας, που προέρχονται από κινητές και ακίνητες πηγές καύσης. Τα στοιχεία αναφέρονται στη Γερμανία και αφορούν το έτος 1989.

κεντρικής θέρμανσης κ.λ.π.. Στο σχήμα 3.2 απεικονίζονται οι συνολικές εκπομπές υδρογονανθράκων (C_xH_y), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NO_x), διοξειδίου του θείου (SO_2) και τέφρας από κινητές και ακίνητες πηγές καύσης για την Ομοσπονδιακή Δημοκρατία της Γερμανίας και αναφέρονται στο έτος 1989 [Lox E.S.J. 1997]. Ανάλογη είναι η κατάσταση και σε άλλες χώρες. Ακριβώς για να αντιμετωπισθούν τέτοια προβλήματα έχουν αναπτυχθεί οι τριοδικοί καταλύτες των αυτοκινήτων (three way catalysts) στους οποίους συμβαίνουν ταυτόχρονα οι αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν παράλληλα. Υπάρχει όμως το περιθώριο οι δύο πρώτες να προχωρήσουν σαν μία αντίδραση αλληλομετατροπής: $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$.

Το θέμα αυτό θα εξετασθεί στο υποκεφάλαιο 3.2, προηγουμένως όμως θα εξετάσουμε την καταλυτική καύση του CH_4 , επειδή η αντίδραση αυτή είναι εξαιρετικά εξώθερμη και το μεθάνιο βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο φυσικό αέριο, το οποίο χρησιμοποιείται σαν πηγή ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα.

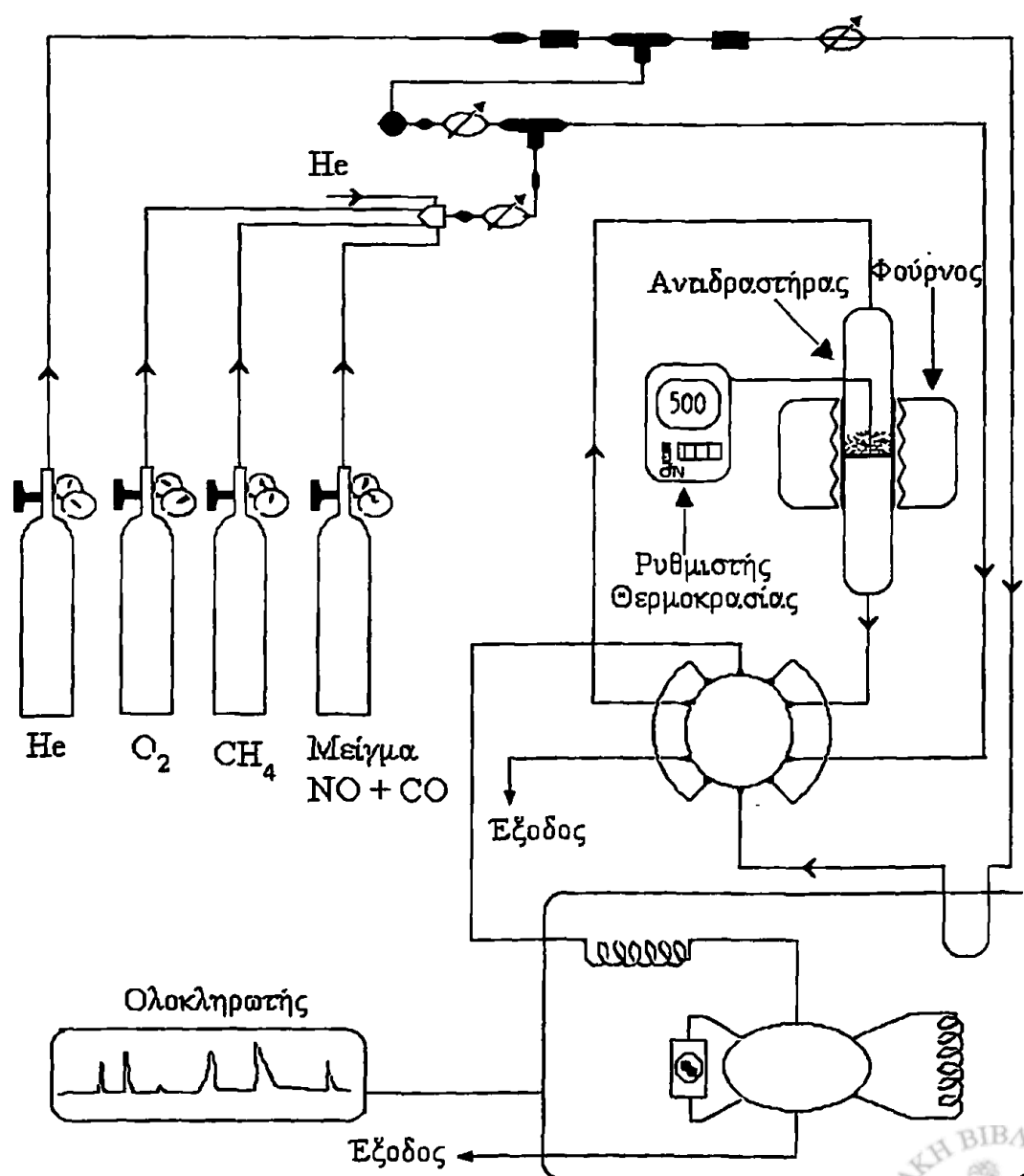
3.1 Καταλυτική καύση CH_4

3.1.1 Πειραματικό μέρος

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα της καταλυτικής δραστηρότητας των περοβσκιτών $La_{1-x}FeO_3$ και $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$ 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 $m \cong 0.250$ g. Η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελέγχονταν με θερμοστάτη Sur Berlin ακρίβειας ± 1 °C. Οι γραμμές εξόδου του αντιδραστήρα θερμαίνονταν στους 100 °C για αποφυγή συμπύκνωσης του παραγόμενου H_2O . Η συνολική ροή μέσω της κλίνης του καταλύτη ήταν 115 ml/min σε αναλογία $He/CH_4/O_2 = 100/5/10$. Υπό αυτές τις συνθήκες η ταχύτητα χώρου χρόνου του αντιδραστήρα είναι $GHSV = 70000h^{-1}$. 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 ανιχνευτή TCD 220°C και θερμοκρασία εισόδου 200°C. Η ροή του φέροντος He στον χρωματογράφο ήταν 30 ml/min. Τα δείγματα πριν την ανάλυση θερμάνθηκαν στους 500 °C για μία ώρα με ροή He. Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν 440–740°C. Η στήλη του χρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των προϊόντων και των αντιδρώντων ήταν 60/80 Carboxen-1000, 15' x 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 cm³ του μείγματος των αερίων πριν και μετά τον αντιδραστήρα.



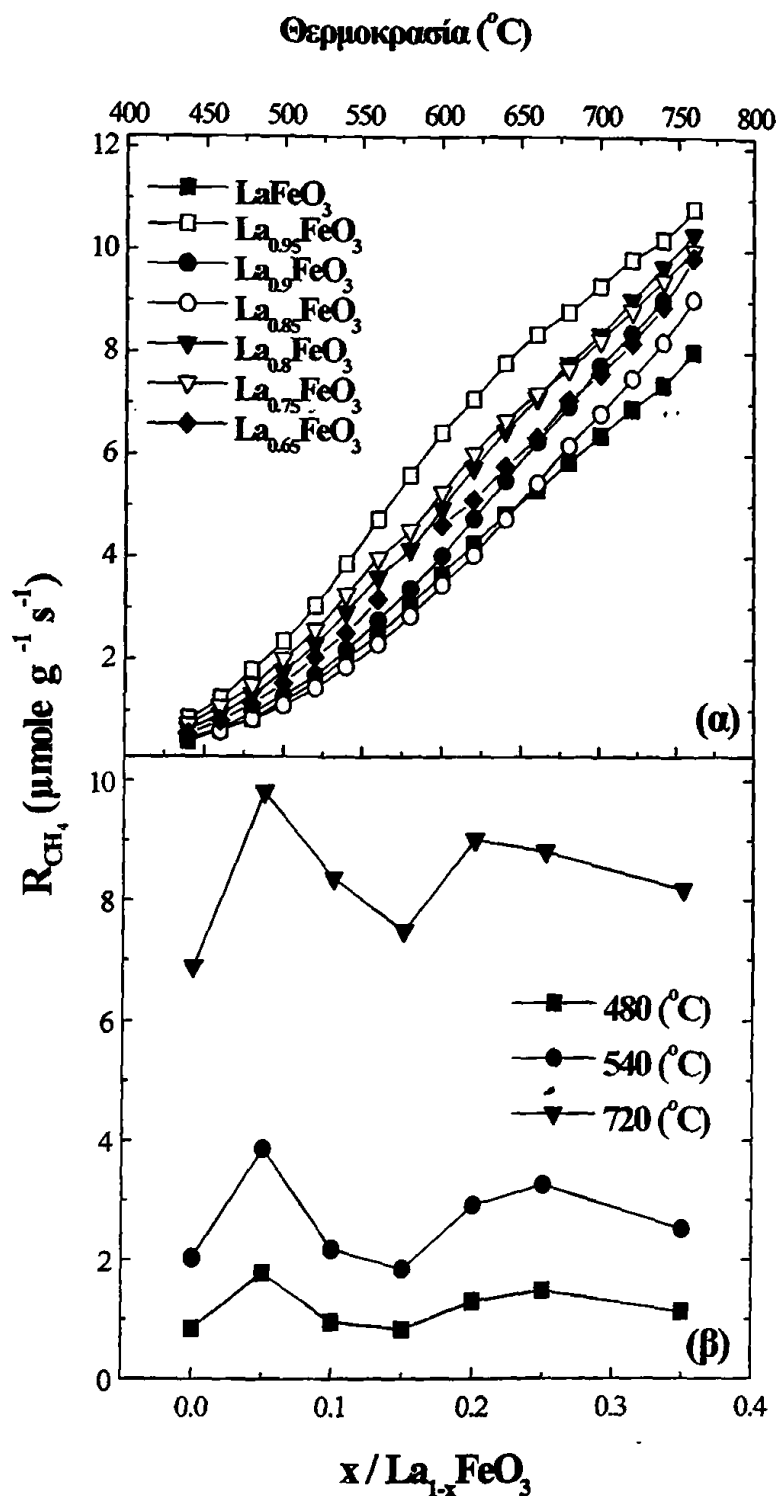
Σχήμα 3.3 Πειραματική διάταξη καταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας εμβολικής ροής, για την καταλυτική καύση του CH₄, συνδεδεμένου με αέριο χρωματογράφο για ανάλυση αντιδρώντων-προϊόντων.

3.1.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την καταλυτική δραστηριότητα της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ εμφανίζουν ικανοποιητική δραστηριότητα για την αντίδραση καύσης του CH_4 . Ο υπολογισμός του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου βασίσθηκε στο βαθμό μετατροπής του μεθανίου και εκφράζεται ως moles CH_4 που αντέδρασαν ανά μονάδα χρόνου και μάζας του καταλύτη. Στο σχήμα 3.4α απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού καύσης του μεθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, για όλα τα δείγματα της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$. Στο σχήμα 3.4β απεικονίζεται ο ρυθμός καύσης του CH_4 στους 480, 540 και 720 °C, σαν συνάρτηση του βαθμού απομάκρυνσης από τη στοιχειομετρία της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

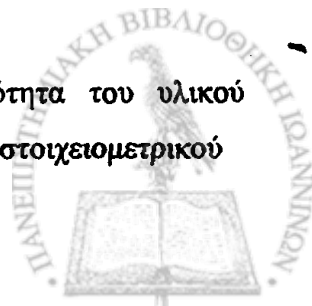
Παρατηρούμε ότι η καύση του CH_4 αρχίζει από τους 440 °C για όλα τα εξετασθέντα υλικά και αυξάνεται σημαντικά στη θερμοκρασιακή περιοχή 600 – 740 °C. Παρατηρούμε ότι το πιο δραστικό υλικό σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση, είναι ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$. Αντίθετα, το λιγότερο δραστικό υλικό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 660 °C, είναι ο στοιχειομετρικός περοβσκίτης LaFeO_3 , ενώ σε θερμοκρασία μικρότερη των 660 °C, το λιγότερο δραστικό υλικό είναι ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$. Πάντως όλα τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με $x \geq 0.05$ είναι πιο δραστικά από το μη υποκατεστημένο υλικό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι διαφοροποιήσεις που αφορούν τη δραστηριότητα των υλικών δεν είναι πολύ σημαντικές, καθώς όμως αυξάνει η θερμοκρασία αντίδρασης οι διαφοροποιήσεις αυτές εντείνονται. Στον πίνακα 3.1 παραθέτονται δεδομένα που αφορούν τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται το 50 % της μετατροπής του μεθανίου ($T_{50\%}$), αλλά και οι τιμές του ρυθμού αντίδρασης του CH_4 , σε τυπικές θερμοκρασίες της αντίδρασης. Σημειώνουμε ότι σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών η εκλεκτικότητα των υλικών προς CO_2 είναι 100 %.

Έχει διαπιστωθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα ορισμένων περοβσκιτών για την αντίδραση καύσης υδρογονανθράκων όπως το προπένιο είναι αυξημένη, όταν στη δομή τους συνυπάρχουν και τα αντίστοιχα οξείδια των μετάλλων (σχήμα 1.10). Ο περοβσκίτης LaFeO_3 είναι ένας από τους περοβσκίτες για τους οποίους η ταυτόχρονη παρουσία στη δομή και του αντίστοιχου οξειδίου του μεταλλοϊόντος λειτουργεί θετικά [Seiyama T., 1985]. Η δραστηριότητα των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με $x \geq 0.1$, είναι πιθανό να οφείλεται, σύμφωνα με τα όσα προαναφέρθηκαν και στη συνύπαρξη του οξειδίου Fe_2O_3 με την



Σχήμα 3.4 (α) Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (β) Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 σαν συνάρτηση του x για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, στους 480, 540 και 720 °C.

περοβσκιτική φάση LaFeO_3 . Όσον αφορά τη σημαντική δραστηριότητα του υλικού $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$, στο οποίο ανιχνεύεται μόνο η περοβσκιτική φάση, έναντι του στοιχειομετρικού



περοβσκήτη LaFeO_3 , μπορεί να αποδοθεί σε πραγματική επίτευξη απομάκρυνσης από τη στοιχειομετρία η οποία συνοδεύεται με τη δημιουργία κατιονικών και ανιονικών κενотήτων.

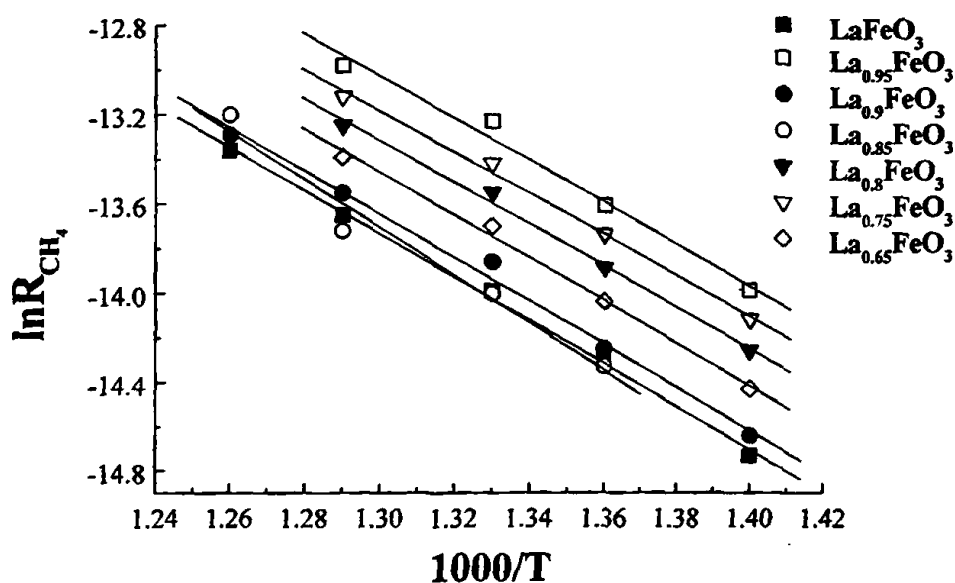
Πίνακας 3.1 : Καταλύτες, θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50% μετατροπή του CH_4 ($T_{50\%}$), φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης E_{app} ($x_{\text{CH}_4} < 15\%$) και ρυθμοί μετατροπής του CH_4 σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Υλικά	$T_{50\%}$ (°C)	E_{app} (kJ/mol)	R_{CH_4} ($\mu\text{mole s}^{-1} \text{g}^{-1}$)				
			480 (°C)	520 (°C)	580 (°C)	620 (°C)	680 (°C)
LaFeO_3	724	80,54	0,84	1,57	3,06	4,25	5,84
$\text{La}_{0,95}\text{FeO}_3$	627	78,34	1,78	3,04	5,60	7,08	8,78
$\text{La}_{0,9}\text{FeO}_3$	687	80,69	0,96	1,69	3,37	4,75	6,94
$\text{La}_{0,85}\text{FeO}_3$	709	89,02	0,83	1,44	2,85	4,04	6,17
$\text{La}_{0,8}\text{FeO}_3$	668	77,58	1,30	2,29	4,15	5,74	7,78
$\text{La}_{0,75}\text{FeO}_3$	644	76,49	1,48	2,57	4,52	6,01	7,67
$\text{La}_{0,65}\text{FeO}_3$	691	79,69	1,12	2,04	4,05	5,11	7,06

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μόνο μία αναφορά και μάλιστα πολύ πρόσφατη που αφορά την προσπάθεια παρασκευής περοβσκιτικών υλικών του τύπου $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ [Mazza D., 1999]. Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυτών ελέγχθηκε για την αντίδραση καύσης του CH_4 . Η απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία επιτεύχθηκε μόνο για μερικές τιμές του x , όπως ανάλογα ισχύει και για τα υλικά της παρούσας διατριβής, και συγκεκριμένα για $x \leq 0.2$. Τα υλικά αυτά αναφέρεται ότι εμφανίζουν σημαντική καταλυτική δραστηριότητα για την καύση του CH_4 . Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σημαντικοί βαθμοί μετατροπής των υλικών αποδίδονται στην αυξημένη επιφάνειά τους ($52 \text{ m}^2/\text{g}$ για το υλικό $\text{La}_{0,9}\text{FeO}_3$ και $56 \text{ m}^2/\text{g}$ για το υλικό $\text{La}_{0,8}\text{FeO}_3$), και πιθανώς στις αυξημένες ατέλειες της δομής τους. Η ερευνητική αυτή ομάδα διαπίστωσε ότι η σειρά δραστηριότητας των υλικών LaFeO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0,8}\text{FeO}_3$ είναι: $\text{La}_{0,9}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{FeO}_3 > \text{LaFeO}_3$. Η μειωμένη δραστηριότητα του υλικού $\text{La}_{0,8}\text{FeO}_3$ αποδόθηκε στο αυξημένο ποσοστό εκτεθειμένων στην επιφάνεια μη περοβσκιτικών κρυσταλλίσκων. Τα αποτελέσματα όμως αυτά είναι σε ποιοτική συμφωνία με τα όσα έχουμε παρατηρήσει για τα υλικά της παρούσας μελέτης. Όπως αναφέρθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ έχουν επιφάνεια μικρότερη από $4 \text{ m}^2/\text{g}$ και για αυτό το λόγο η δραστηριότητά τους υστερεί σημαντικά.

Ο Mc Carty [McCarty J.G., 1990] ο οποίος μελέτησε την καύση του μεθανίου για περοβσκίτες της μορφής LaMO_3 με $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$ αναφέρει ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την καύση του μεθανίου για το υλικό LaFeO_3 είναι της τάξης των 75 kJ/mol ($x_{\text{CH}_4} < 15\%$). Ο ίδιος επίσης συσχέτισε τις τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης με τη συμμετοχή του οξυγόνου του πλέγματος στις αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης του CH_4 και κατά συνέπεια με τη διάχυση αυτού στις περοβσκιτικές δομές. Κατέληξε σε αυτά τα αποτελέσματα στηριζόμενος σε μελέτες [Ishigaki T., 1984 (α), (β)] που αφορούσαν τη διάχυση ανιονικών κενοτήτων σε περοβσκιτικά οξείδια της μορφής LaFeO_3 , LaCoO_3 αλλά και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης αυτών. Οι υπολογισθείσες φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης που αφορούν την μετακίνηση των κενοτήτων που υπάρχουν στα περοβσκιτικά οξείδια LaFeO_3 , LaCoO_3 και $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ είναι 74 kJ/mol , 75 kJ/mol και 99 kJ/mol , αντίστοιχα.

Στο σχήμα 3.5 απεικονίζεται το διάγραμμα Arrhenius της μορφής $\ln R = f(1000/T)$ για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, από το οποίο υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης E_{app} για την αντίδραση καύσης του μεθανίου. Οι υπολογισθείσες τιμές κυμαίνονται στην περιοχή των $76\text{-}89 \text{ kJ/mol}$ και παραθέτονται στον πίνακα 3.1 επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που ήδη προαναφέρθηκαν. Με άλλα λόγια το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα στην όλη διαδικασία φαίνεται ότι είναι η διάχυση του οξυγόνου



Σχήμα 3.5 Διάγραμμα Arrhenius της μορφής $\ln R = f(1000/T)$ για τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

μέσω του πλέγματος του καταλύτη προς την επιφάνεια του στερεού, οπότε πλέον αντιδρά γρήγορα με το μεθάνιο.

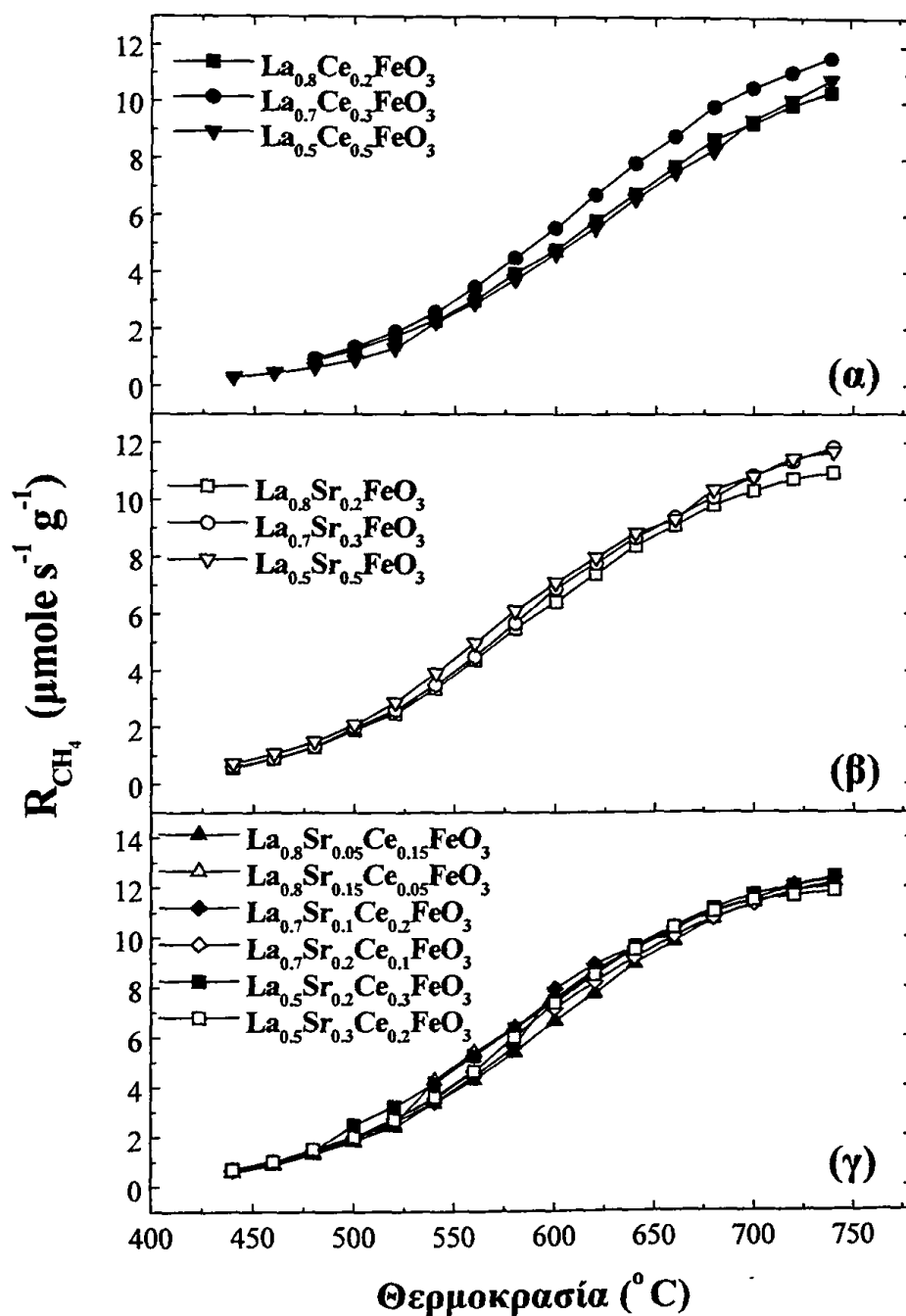
Το γεγονός λοιπόν ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των τιμών, αφενός μεν της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίδραση καύσης του μεθανίου και αφετέρου δε της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης για τη διάχυση του οξυγόνου του πλέγματος, όπως αυτές υπάρχουν στη βιβλιογραφία, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ανιονικές κενότητες των περοβσκιτών παίζουν σημαντικό ρόλο στην κινητική τέτοιων αντιδράσεων.

Σε μία πρόσφατη εργασία μελετήθηκαν για την ίδια αντίδραση τα περοβσκιτικά υλικά LaMnO_3 , NdMnO_3 και SmMnO_3 [Ciampelli P., 2000]. Το υλικό NdMnO_3 εμφανίζεται ως το λιγότερο δραστικό υλικό σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Το υλικό LaMnO_3 είναι λιγότερο δραστικό από το SmMnO_3 έως τους 500 °C, ενώ το αντίθετο λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Από τις τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν η μεγαλύτερη τιμή αντιστοιχεί στον περοβσκίτη LaMnO_3 (103 kJ/mol), ενώ τα άλλα δύο υλικά SmMnO_3 (75 kJ/mol) και NdMnO_3 (84 kJ/mol) εμφανίζουν μικρότερες τιμές. Οι μικρότερες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης για τα υλικά αυτά αποδόθηκαν στην ευκολότερη αναγωγή τους, σε σχέση με το υλικό LaMnO_3 σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR). Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [Futai M., 1986].

3.1.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση για την καταλυτική δραστικότητα της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Στα σχήματα 3.6 α,β,γ απεικονίζεται ο ρυθμός μετατροπής του CH_4 σε ($\mu\text{mole g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, για όλα τα υλικά των σειρών $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, αντίστοιχα. Επίσης στον πίνακα 3.2 παραθέτονται οι ρυθμοί κατανάλωσης του CH_4 για όλα τα υλικά σε διάφορες θερμοκρασίες (480, 520, 580, 620 και 680 °C), ενώ στον πίνακα 3.3 φαίνονται οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης καθώς και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες που απαιτούνται για 50% μετατροπή του CH_4 .

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των υλικών της κάθε κατηγορίας καταλυτών. Πιο αναλυτικά όσον αφορά τη σειρά $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ το πιο δραστικό υλικό είναι το $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, ενώ τα άλλα δύο υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και



Σχήμα 3.6 (α) Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα περοβσκιτικά υλικά $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, (β) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και (γ) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Πίνακας 3.2: Ρυθμοί κατανάλωσης του CH₄ για όλα τα υλικά των σειρών La_{1-y}Ce_yFeO₃, La_{1-x}Sr_xFeO₃ και La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO₃ σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

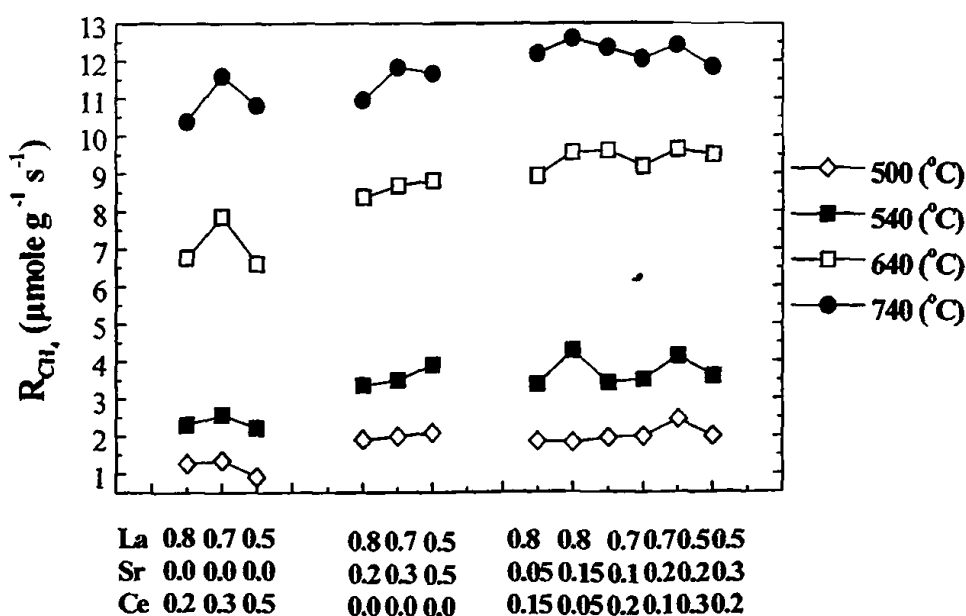
Υλικά	R _{CH4} (μmole s ⁻¹ g ⁻¹)				
	480 °C	520 °C	580 °C	620 °C	680 °C
La _{0.8} Ce _{0.2} FeO ₃	0,89	1,76	3,95	5,80	8,70
La _{0.7} Ce _{0.3} FeO ₃	0,95	1,89	4,50	6,74	9,84
La _{0.5} Ce _{0.5} FeO ₃	0,65	1,31	3,73	5,56	8,30
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	1,30	2,49	5,48	7,41	9,81
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO ₃	1,33	2,60	5,58	7,78	10,09
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	1,50	2,87	6,11	7,97	10,34
La _{0.8} Sr _{0.05} Ce _{0.15} FeO ₃	1,37	2,40	5,40	7,75	10,72
La _{0.8} Sr _{0.15} Ce _{0.05} FeO ₃	1,31	2,48	6,38	8,65	11,04
La _{0.7} Sr _{0.1} Ce _{0.2} FeO ₃	1,41	2,65	5,65	8,92	10,98
La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	1,46	2,72	5,69	8,21	10,76
La _{0.5} Sr _{0.2} Ce _{0.3} FeO ₃	1,64	3,22	6,34	8,54	11,15
La _{0.5} Sr _{0.3} Ce _{0.2} FeO ₃	1,50	2,70	6,01	8,51	11,03

Πίνακας 3. 3: Θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50 % μετατροπή του CH₄ (T_{50%}) και φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης E_{app} (x_{CH4} < 15%).

Υλικά	T _{50%} (°C)	E _{app} (kJ/mol)
La _{0.8} Ce _{0.2} FeO ₃	641	78,2
La _{0.7} Ce _{0.3} FeO ₃	621	83,7
La _{0.5} Ce _{0.5} FeO ₃	665	88,1
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	608	88,2
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO ₃	598	86,8
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	595	81,1
La _{0.8} Sr _{0.05} Ce _{0.15} FeO ₃	603	81,6
La _{0.8} Sr _{0.15} Ce _{0.05} FeO ₃	609	85,6
La _{0.7} Sr _{0.1} Ce _{0.2} FeO ₃	590	69,4
La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	595	84,7
La _{0.5} Sr _{0.2} Ce _{0.3} FeO ₃	589	96,4
La _{0.5} Sr _{0.3} Ce _{0.2} FeO ₃	591	83,2

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ είναι συγκρίσιμης δραστηριότητας. Η θερμοκρασία δε στην οποία επιτυγχάνεται το 50% της μετατροπής του μεθανίου ($T_{50\%}$) κυμαίνεται στην περιοχή των $620\text{--}665\text{ }^\circ\text{C}$ (Πίνακας 3.3). Στη σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ το λιγότερο δραστικό υλικό σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή είναι το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ και η $T_{50\%}$ κυμαίνεται στους $595\text{--}610\text{ }^\circ\text{C}$. Τα πιο δραστικά υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ είναι τα $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, ενώ το λιγότερο δραστικό είναι το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$. Το $T_{50\%}$ για αυτή την κατηγορία υλικών κυμαίνεται μεταξύ $590\text{--}610\text{ }^\circ\text{C}$.

Προκειμένου να αποκτήσουμε μία πιο σαφή εικόνα για τις διαφοροποιήσεις, μεταξύ της δραστηριότητας των υλικών, απεικονίζεται στο σχήμα 3.7 η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 ($\mu\text{mole g}^{-1} \text{s}^{-1}$) για μερικές τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης $500, 540, 640$ και $740\text{ }^\circ\text{C}$, ως συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.



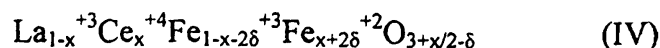
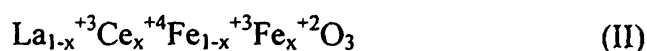
Σχήμα 3.7 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών για τέσσερις τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης $500, 540, 640$ και $740\text{ }^\circ\text{C}$.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε χωριστά την καταλυτική συμπεριφορά των περοβσκιτικών υλικών με τους γενικούς τύπους (i) $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, (ii) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και (iii) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ προκειμένου να αποκτήσουμε μία πιο σαφή εικόνα για τις αιτίες που επηρεάζουν τη δραστηριότητά τους.

$La_{1-y}Ce_yFeO_3$

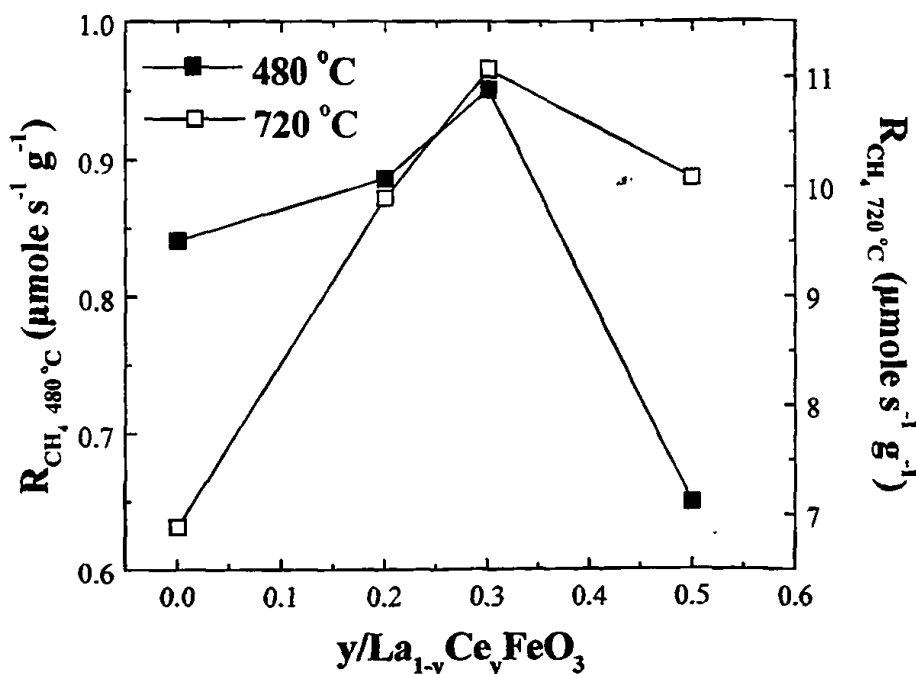
Από το σχήμα 3.7 είναι εμφανές ότι τα υλικά της σειράς $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ είναι τα λιγότερο δραστικά σε σχέση με τα υπόλοιπα, τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή θερμοκρασία. Η δραστικότητά τους τείνει να γίνει συγκρίσιμη με αυτή των υλικών της σειράς $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ μόνο σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ($T > 740^\circ C$), όπως φαίνεται από το σχήμα 3.7. Ο ρυθμός μετατροπής του μεθανίου παρουσιάζει μέγιστο για το υλικό με $y = 0.3$ και η τάση αυτή συμπίπτει και με την $T_{50\%}$, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 50% μετατροπή του CH_4 (πίνακας 3.3).

Στο σχήμα 3.8 απεικονίζεται η μεταβολή της δραστικότητας των υλικών $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ ($y \geq 0$) σαν συνάρτηση του αριθμού y για δύο τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης 480 και 720 °C. Παρατηρούμε ότι η δραστικότητα τείνει να αυξηθεί έως $y \leq 0.3$, ενώ περαιτέρω αύξηση της τιμής αυτής ($y > 0.3$) οδηγεί σε σημαντική μείωση της δραστικότητας του υλικού $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$. Σημειώνουμε επιπλέον, ότι όλα τα υλικά της σειράς αυτής είναι πιο δραστικά από το μη υποκατεστημένο υλικό $LaFeO_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες το υλικό $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ είναι λιγότερο δραστικό από τον περοβσκίτη $LaFeO_3$. Η μικρή δραστικότητα των υλικών $La_{1-y}Ce_yFeO_3$ έναντι των υλικών που περιέχουν Sr^{+2} αποδίδεται στο μειωμένο αριθμό ανιονικών κενοτήτων που υπάρχουν σε αυτά, λόγω της υποκατάστασης του ιόντος La^{+3} με ένα ιόν μεγαλύτερης οξειδωτικής κατάστασης Ce^{+4} (σχήματα I-IV). Ο μειωμένος αριθμός ανιονικών κενοτήτων οδηγεί σε πολύ μικρή διαθεσιμότητα του προσροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια των υλικών αυτών και άρα σε μειωμένο ρυθμό καύσης του CH_4 [Oliva C., 1999, Shong K.S., 1999, Ferri D., 1998, Marchetti L., 1998, Nitadori T., 1985, Teraoka Y., 1985]. Η απότομη μείωση της δραστικότητας που παρατηρήθηκε για το υλικό $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός της αυξημένης υποκατάστασης του ιόντος La^{+3} από το ιόν Ce^{+4} ($y=0.5$), η οποία οδηγεί σε σημαντική μείωση του αριθμού των ανιονικών κενοτήτων και άρα του προσροφημένου οξυγόνου που είναι δραστικό για την αντίδραση καύσης, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας του υλικού (σχήματα 2.18 και πίνακας 2.8).



Ο Oliva [Oliva C., 1999] κατά τη μελέτη της αντίδρασης καύσης του μεθανίου στα περοβσκιτικά υλικά $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ με $\text{M} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Sr}$, διαπίστωσε τη 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} . Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε 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.

Γενικότερα στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών με τη γενική μορφή $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MO}_3$ δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αντίδραση της καύσης των υδρογονανθράκων, σε σχέση με τη δραστηριότητα των υποκατεστημένων στην Α θέση από Sr^{+2} περοβσκιτικών υλικών. Επιπλέον, η δραστηριότητα για τα υποκατεστημένα στην Α-θέση στερεά επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του ιόντος στη Β θέση [Song K-S., 1999, Nitadori T. 1985, Marchetti L., 1998, Nitadori T., 1985].



Σχήμα 3.8 Μεταβολή της δραστηριότητας των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ σαν συνάρτηση του αριθμού y , για δύο τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης 480 και 720 °C.

Αντίθετα με τα όσα έχουν αναφερθεί ο Ferri [Ferri D., 1998] σημειώνει ότι για τα υλικά με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ η υποκατάσταση του ιόντος στην Α θέση από ένα

δισθενές (Sr^{+2} , Eu^{+2}) ή από ένα τετρασθενές ιόν (Ce^{+4}) οδηγεί αντίστοιχα σε μείωση και αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας. Το πιο δραστικό υλικό από τη σειρά περοβσκιτών που παρασκεύασε και μελέτησε ο παραπάνω ερευνητής ήταν το $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$. Βέβαια, σε αυτές τις διαφοροποιήσεις πάντα παίζουν σημαντικό ρόλο η μέθοδος παρασκευής των υλικών, η επιφάνειά τους και το ιόν στη Β θέση.

Ο Nitadori [Nitadori T., 1985] ανέφερε ότι αν και η επίδραση του ιόντος Ce^{+4} είναι εντελώς διαφορετική στην εκρόφηση οξυγόνου από τα υλικά $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{CoO}_3$, η καταλυτική συμπεριφορά αυτών για την αντίδραση καύσης του προπανίου είναι ανάλογη. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου κατά τη διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αυξάνει με ταυτόχρονη αύξηση της τιμής του y για τα υλικά του κοβαλτίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τα υλικά της σειράς του σιδήρου. Παρόλα αυτά η σειρά δραστηριότητας των υλικών του σιδήρου είναι $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3 > \text{LaFeO}_3 \cong \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και ακριβώς ανάλογη είναι και για τα υλικά του κοβαλτίου. Σε πρόσφατη μελέτη που έγινε για μια σειρά περοβσκιτικών υλικών διαπιστώθηκε ότι μεταξύ περοβσκιτών μαγγανίου και σιδήρου που είναι υποκατεστημένοι στην Α θέση από Ce^{+4} , πιο δραστικοί είναι οι περοβσκίτες του μαγγανίου και λιγότερο οι αντίστοιχοι του σιδήρου [Ciambelli P., 1999].

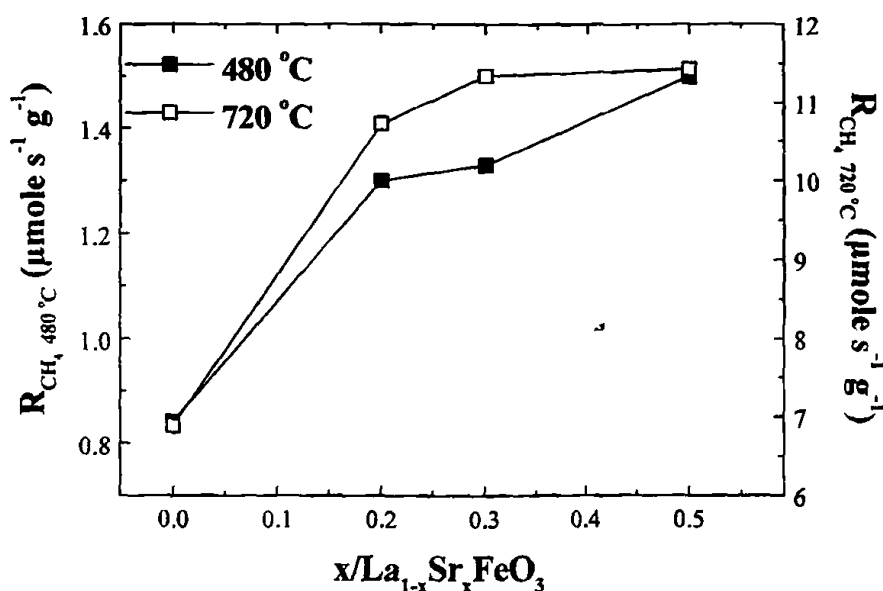
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Από το σχήμα 3.7 προέκυψε η πληροφορία ότι τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ είναι δραστικότερα από τα υλικά $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Επιπλέον, τα υλικά αυτά είναι λιγότερο δραστικά σε υψηλές θερμοκρασίες, από τα διπλά υποκατεστημένα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι συγκρίσιμης δραστηριότητας με αυτά.

Η ανωτερότητα δε της δραστηριότητάς τους έναντι των υλικών με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ έχει επισημανθεί εκτεταμένα και στη βιβλιογραφία. Κατά τη μελέτη της καταλυτικής οξειδωσης του C_3H_8 και CH_4 σε υποκατεστημένους περοβσκίτες στην Α θέση του τύπου $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MO}_3$, όπου $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$ και $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$, παρατηρήθηκε ότι το ιόν Sr^{+2} μπορεί να προκαλέσει τη μεγαλύτερη αύξηση της δραστηριότητας [Nakamura T., 1980].

Στο σχήμα 3.9 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου (στους 480 και 720 °C) σαν συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασης x των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \geq 0.0$). Από τα σχήματα 3.7, 3.9 καθώς και από τα δεδομένα του

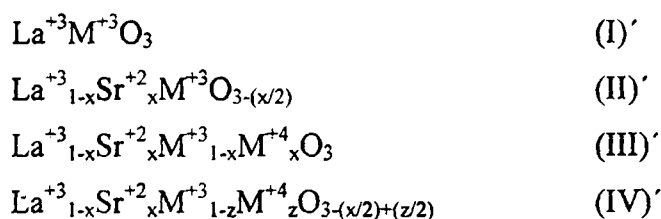
πίνακα 3.2 παρατηρούμε πως όσο μεγαλύτερο είναι το x , δηλαδή η περιεκτικότητα των υλικών σε Sr^{+2} τόσο μεγαλύτερος είναι και ο ρυθμός μετατροπής του μεθανίου σε κάθε θερμοκρασία. Η συμπεριφορά αυτή είναι διαφορετική σε σύγκριση με αυτή των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ στα οποία έχουμε ήδη αναφερθεί (σχήμα 3.8). Ο λιγότερο δραστήιος περοβσκίτης σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών που ελέγχθηκαν είναι ο περοβσκίτης LaFeO_3 . Η θετική επίδραση της υποκατάστασης του La^{+3} από το ιόν Sr^{+2} είναι πιθανό να οφείλεται, είτε (i) στον αυξημένο αριθμό ανιονικών κενοτήτων των υλικών αυτών που δημιουργείται από την υποκατάσταση του La^{+3} με Sr^{+2} , είτε (ii) στην ύπαρξη μικτής οξειδωτικής κατάστασης ιόντων του σιδήρου, Fe^{3+} και Fe^{5+} , που συνυπάρχουν στην κρυσταλλική φάση SrFeO_{3-x} , όπως προσδιορίστηκε με τη φασματοσκοπία Mössbauer (κεφάλαιο 2), είτε ακόμη (iii) στο συνδυασμό αυτών των δύο παραμέτρων.



Σχήμα 3.9 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 συναρτήσει του αριθμού x των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, για δύο τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης 480 και 720 °C.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται εκτεταμένα ότι, η υποκατάσταση του ιόντος La^{3+} από Sr^{2+} προκαλεί σημαντική αύξηση της δραστηριότητας των υλικών σε αντιδράσεις οξείδωσης [Ferri D., 1998, Marchetti L., 1998, Kirchnerova J., 1993, Ladavos A.K. 1992, McCarty J.G. 1990, Arai H. 1986]. Η επίδραση αυτή αποδίδεται, είτε στον αυξημένο αριθμό ανιονικών κενοτήτων και άρα στην ποσότητα προσροφημένου οξυγόνου που είναι διαθέσιμη στην επιφάνεια του υλικού αυτού, είτε στη δημιουργία μικτού σθένους στο ιόν B

λόγω της υποκατάστασης, είτε στην ταυτόχρονη δράση αυτών των παραγόντων (σχήματα I'-IV') [Ferri D., 1998, Marchetti L., 1998, Ladavos A.K. 1992, Wu Y., 1989, Arai H. 1986].



Σε μία πρόσφατη εργασία παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα των υλικών της σειράς $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) είναι συγκρίσιμη. Παρατηρείται όμως μία μικρή αύξηση στη δραστηριότητα των υποκατεστημένων υλικών με ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε Sr^{+2} . Αντίθετα, διαπιστώθηκε πως όλα τα υποκατεστημένα υλικά είναι λιγότερο δραστικά από το υλικό SmMnO_3 [Ciampelli P., 2000]. Η δραστηριότητα έχει επιπλέον συνδεθεί με το γεγονός ότι οι περισσότεροι από αυτούς τους περοβσκίτες είναι καλοί ιονικοί (O^{2-}) και ηλεκτρονικοί (e^-) αγωγοί [Klvana D., 1997, Ling T.-R., 1995, Kirchnerova J., 1993, Zhang H.M., 1989, 1990, Teraoka Y., 1991, Nakamura T., 1980].

Προκειμένου να έχουμε μια πιο σαφή εικόνα για τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα απεικονίστηκε στο σχήμα 3.10α η μεταβολή της δραστηριότητας των υλικών σαν συνάρτηση του αριθμού των ζευγών $\text{Fe}^{+3}\text{-O-Fe}^{+5}$, που υπάρχουν στη φάση SrFeO_{3-x} , σε δύο τυπικές θερμοκρασίες $T = 540$ και 640°C . Στο σχήμα 3.10β απεικονίζεται η μεταβολή του ίδιου μεγέθους σαν συνάρτηση όμως του ποσοστού της φάσης SrFeO_{3-x} στις ίδιες θερμοκρασίες αντίδρασης. Ο αριθμός των ζευγών $\text{Fe}^{+3}\text{-O-Fe}^{+5}$ και το ποσοστό της φάσης SrFeO_{3-x} υπολογίστηκαν βάσει των δεδομένων από τα φάσματα Mössbauer των υλικών (πίνακας 2. 7).

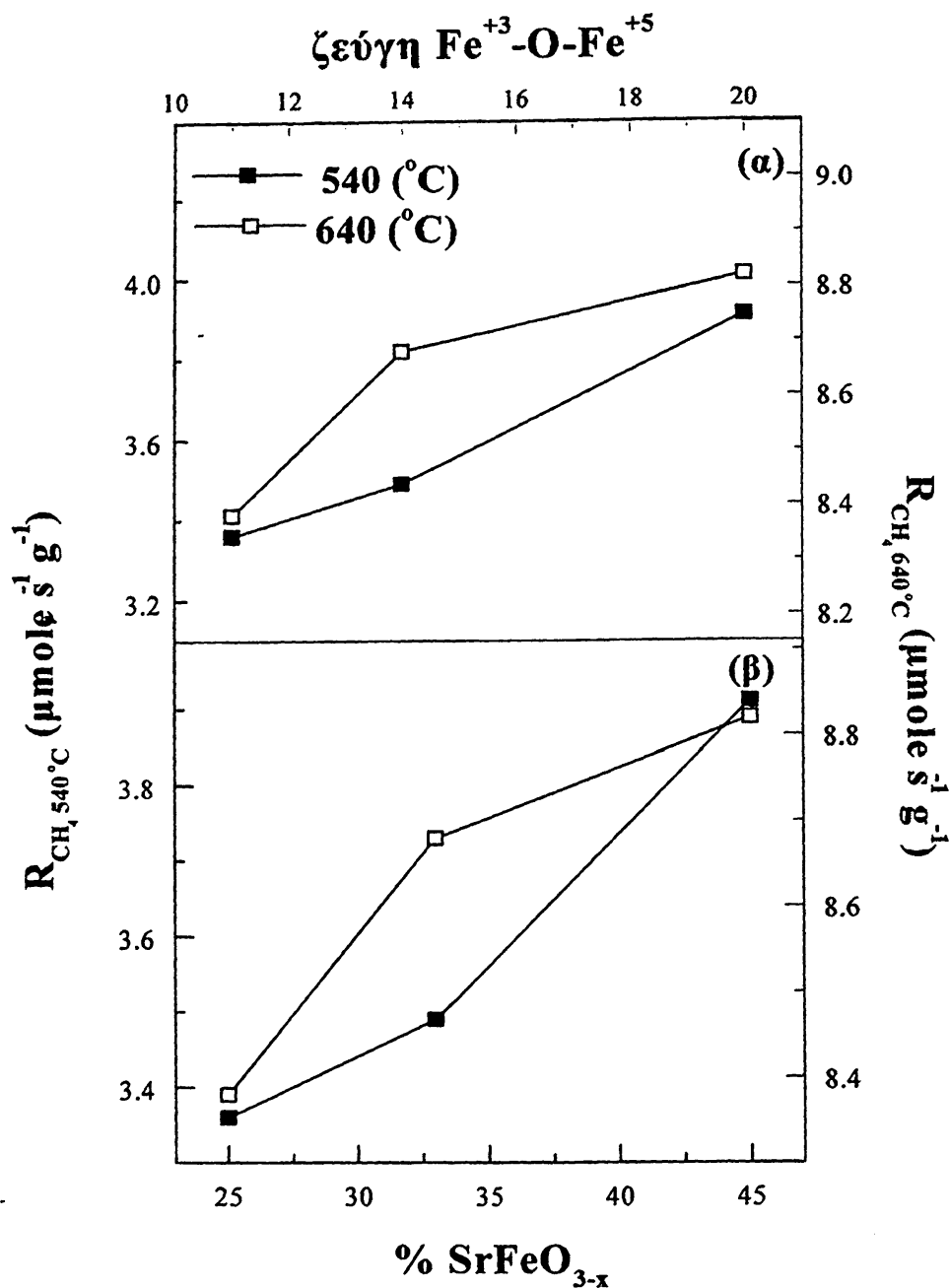
Παρατηρούμε και από τα δύο σχήματα ότι προκύπτει η ίδια εικόνα, δηλαδή η δραστηριότητα των υλικών μεταβάλλεται ανάλογα με την αύξηση της περιεκτικότητας τόσο των ζευγών $\text{Fe}^{+3}\text{-O-Fe}^{+5}$ όσο και του ποσοστού της φάσης SrFeO_{3-x} . Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με όσα έχουν αναφερθεί [Oliva C., 1999] για τη συνεισφορά στη μελέτη της αντίδρασης καύσης του μεθανίου των ζευγών $\text{Mn}^{+3}\text{-O-Mn}^{+4}$ αλλά και των ανιονικών κενωτήτων, που περιέχονται στους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ και $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$. Κατά τη μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O σε περοβσκίτικα υλικά $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [Ladavos A.K., 1991], διατυπώθηκε επίσης η άποψη ότι είναι πιθανό τα ζεύγη αυτής της μορφής $\text{Ni}^{+2}\text{-O-Ni}^{+3}$ να ευνοούν φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης τα οποία διευκολύνονται από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ιόν στο άλλο. Κατά τη διεξαγωγή καταλυτικών

πειραμάτων για την αντίδραση καύσης του μεθανίου που αφορούν τη μελέτη της ίδιας περοβσκιτικής σειράς [Ladavos A.K., 1992(β)] παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός μετατροπής του μεθανίου αυξάνει με την υποκατάσταση για τιμές του $x = 0.75-1.00$, ενώ περαιτέρω υποκατάσταση οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας. Στην ίδια εργασία διαπιστώθηκε ότι ρυθμός μετατροπής του μεθανίου μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα των υλικών σε Ni^{+3} . Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση του ιόντος του νικελίου, $Ni^{+3} (t_{2g})^6(e_g)^1$, είναι πιο δραστική από το ιόν μικρότερης οξειδωτικής κατάστασης $Ni^{+2} (t_{2g})^6(e_g)^2$, για την αντίδραση αυτή. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι στις υπερφασικές διεργασίες το μέγιστο της δραστηριότητας επιτυγχάνεται όταν τα e_g τροχιακά είναι κενά ή καταλαμβάνονται από ένα ηλεκτρόνιο και παράλληλα τα t_{2g} τροχιακά είναι πλήρως καλυμμένα ή ημι-συμπληρωμένα [Voorhoeve R.J.H., 1976, Tascón J.M.D., 1980]. Στην περίπτωση των υλικών που μελετούμε το ιόν $Fe^{+5} (t_{2g})^3(e_g)^0$ πληρεί τις προϋποθέσεις αυτές, εφόσον τα t_{2g} τροχιακά είναι ημι-συμπληρωμένα και τα e_g κενά.

Από το σχήμα 3.10β παρατηρούμε, όπως ήδη αναφέρθηκε, ότι και η αύξηση του ποσοστού της φάσεως $SrFeO_{3-x}$, επομένως και των ανιονικών κενοτήτων που υπάρχουν στα υλικά, συνοδεύεται από ανάλογη αύξηση της δραστηριότητας. Σημειώνουμε ότι η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από το υλικό $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ είναι 126 $\mu mole/g$, ενώ από το υλικό $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ 236.8 $\mu mole/g$ (πίνακας 2.8). Ο σημαντικός ρόλος της περοβσκιτικής δομής $SrFeO_{3-x}$ σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες έχει μελετηθεί εκτεταμένα [Shen .T., 1998, Agarwal S.K., 1994, Wu Y., 1989].

Θεωρούμε ότι η ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού μετατροπής του CH_4 (i) με την περιεκτικότητα των υλικών στα ζεύγη $Fe^{+3}-O-Fe^{+5}$ και (ii) με την αύξηση της περιεκτικότητας στη φάση $SrFeO_{3-x}$, και άρα τη διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου, δεν αποτελούν δύο παράλληλα και ανεξάρτητα φαινόμενα, αλλά δύο αλληλένδετα φαινόμενα. Γνωρίζουμε ότι στη φάση $SrFeO_{3-x}$ στην οποία συμμετέχει το ιόν Fe^{+5} υπάρχει και η δυνατότητα σταθεροποίησης πολλών ανιονικών κενοτήτων. Ο αυξανόμενος αριθμός ιόντων Fe^{+5} και κατά συνέπεια ζευγών $Fe^{+3}-O-Fe^{+5}$ με την ταυτόχρονη αύξηση του x είναι αποτέλεσμα της υποκατάστασης του La^{+3} από Sr^{+2} και της απαίτησης για ηλεκτρική ουδετερότητα.

Σε χαμηλή θερμοκρασία, η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων Fe^{+5} και ζευγών $Fe^{+3}-O-Fe^{+5}$ διευκολύνουν τη συμμετοχή του επιφανειακού οξυγόνου στην καύση του CH_4 , λόγω της ευκολίας αναγωγής των ιόντων Fe^{+5} προς ιόντα Fe^{+3} . Όσο πιο πολλά ζεύγη $Fe^{+3}-O-Fe^{+5}$ υπάρχουν τόσο θα ευνοείται η κινητικότητα του οξυγόνου που συμμετέχει στην καταλυτική



Σχήμα 3.10 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 στα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ σε δύο τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης 540 και 640 °C σαν συνάρτηση (α) του αριθμού των ζευγών $\text{Fe}^{+3}-\text{O}-\text{Fe}^{+5}$ και (β) του ποσοστού της φάσης SrFeO_{3-x} .

διεργασία (σχήματα 2.18 και 2.19) [Oliva C., 1999, Marchetti L., 1998, Ferri D., 1998, Yamazoe N., 1990, Tabata K., 1987]. Ταυτόχρονα, λόγω της μείωσης των ιόντων Fe^{+5} το σύστημα θα οδηγείται σε ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των ζευγών $\text{Fe}^{+3}-\text{O}-\text{Fe}^{+3}$.

Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα που υποστηρίχθηκαν από τον Oliva [Oliva C., 1999] σε πρόσφατη εργασία. Σε υψηλή θερμοκρασία, η οξείδωση του CH_4 λαμβάνει χώρα μέσω του οξυγόνου που προέρχεται από το πλέγμα, ενώ παράλληλα το οξυγόνο από την αέρια φάση αντικαθιστά το εκλυόμενο οξυγόνο από το πλέγμα, μέσω ενός οξειδοαναγωγικού μηχανισμού τύπου Mars-Van Krevelen (ενδοφασικός μηχανισμός). Αυτό το οξυγόνο ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και η περιοχή θερμοκρασιών διαφοροποιείται ανάλογα με τη σύσταση του υλικού.

Σχετικά με το σημείο αυτό ο Ferri [Ferri D., 1998] σημειώνει για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ με $x=0.0, 0.2$ και 0.4 , ότι η σειρά δραστηριότητας είναι $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$. Δηλαδή, η δραστηριότητα των υλικών αυξάνει με την αύξηση του x , με μέγιστο για $x = 0.2$. Περαιτέρω αύξηση της τιμής του x προκαλεί μείωση της ταχύτητας αντίδρασης παρά το γεγονός ότι η εκροούμενη ποσότητα οξυγόνου από τα υλικά αυτά μεταβάλλεται ανάλογα με την τιμή του x . Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι η μεγάλη έκλυση οξυγόνου από τον περοβσκίτη ($x=0.4$) συνοδεύεται από δύσκολη επαναοξείδωση της επιφάνειάς του με αποτέλεσμα το υλικό αυτό να είναι λιγότερο δραστικό από τα υπόλοιπα [Ferri D., 1998, Yamazoe N., 1990]. Ανάλογα, ο Misono [Misono M., 1985] παρατήρησε ότι η δραστηριότητα των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [Nakamura T., 1983], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ είναι αυξημένη για την αντίδραση καύσης του προπανίου, σε σχέση με τη δραστηριότητα των αντίστοιχων μη υποκατεστημένων υλικών, αλλά μετά από κάποια τιμή του x επέρχεται μείωση της δραστηριότητας τους. Αντίθετα, όμως με τα όσα προαναφέρθηκαν, οι Tabata [Tabata K., 1987] και Wu [Wu Y., 1992] αναφέρουν αύξηση της δραστηριότητας με συνεχή αύξηση του x , όπως και στην περίπτωση των υλικών της παρούσας μελέτης. Είναι όμως πιθανό ότι υλικά σαν τα παρόντα αλλά με μεγαλύτερη απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία να εμφανίζουν μείωση στη δραστηριότητα, λόγω ακριβώς αδυναμίας επανοξείδωσης της επιφάνειάς τους. Θεωρούμε λοιπόν ότι η αυξημένη διαθεσιμότητα οξυγόνου στα υποκατεστημένα υλικά συνεισφέρει μεν σημαντικά στην αύξηση της δραστηριότητας, δεν αποτελεί όμως τον μοναδικό παράγοντα που ρυθμίζει την καταλυτική δραστηριότητα.

$\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Οι καταλύτες της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικοί από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε σχέση όμως με τους καταλύτες της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ είναι συγκρίσιμης δραστηριότητας σε χαμηλές

θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι εμφανής η σημαντικότερη καταλυτική δραστηριότητα των διπλά υποκατεστημένων περοβσκιτικών υλικών (σχήμα 3.7). Επιπλέον, τα περοβσκιτικά υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ εμφανίζουν μεταξύ τους διαφοροποιημένη δραστηριότητα σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με την ποσότητα Ce^{+4} και Sr^{+2} που περιέχουν.

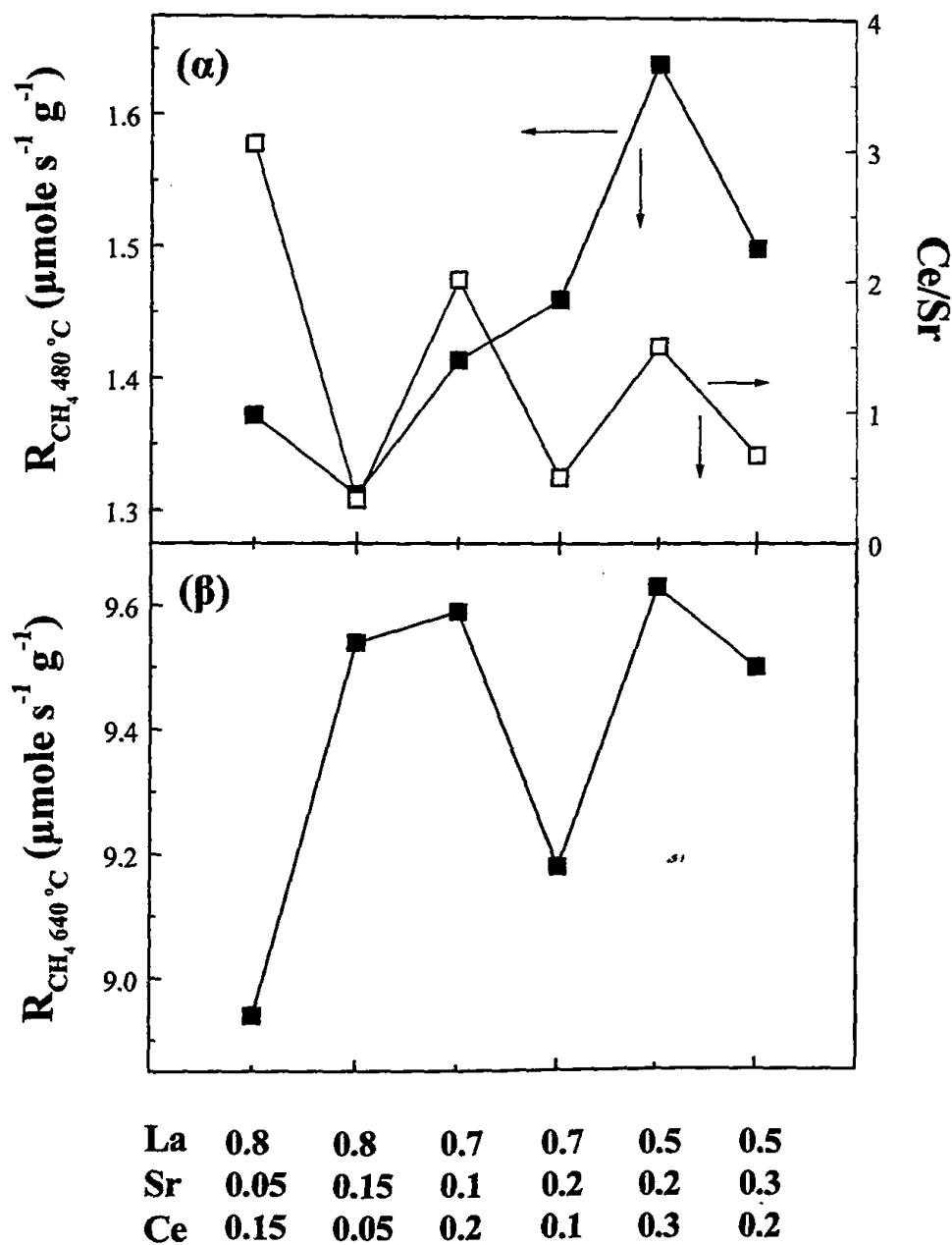
Πιο συγκεκριμένα, σε *χαμηλές θερμοκρασίες* μεταξύ δύο υλικών με την ίδια περιεκτικότητα σε La^{3+} το πιο δραστικό υλικό είναι εκείνο με την μικρότερη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} π.χ. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($T \leq 520^\circ\text{C}$) και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, εκτός από την περίπτωση των υλικών $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, για τα οποία ισχύει ότι $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3 < \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($T \leq 580^\circ\text{C}$), δηλαδή πιο δραστικό είναι εκείνο με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} .

Σε *υψηλότερες* περιοχές θερμοκρασιών, μεταξύ δύο υλικών με την ίδια περιεκτικότητα σε La^{3+} το πιο δραστικό υλικό είναι εκείνο με την μικρότερη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} , δηλαδή $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($T > 580^\circ\text{C}$) και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, εκτός από την περίπτωση των υλικών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$, όπου $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ($T > 520^\circ\text{C}$).

Επιπλέον, σημειώνουμε ότι όσον αφορά τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικός από τον $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, σε όλες τις περιοχές θερμοκρασιών. Αντίθετα, τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, όπως ήδη έχει διαπιστωθεί έχουν διαφορετική συμπεριφορά σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες.

Η καταλυτική συμπεριφορά των διπλά υποκατεστημένων υλικών είναι σαφώς πιο πολύπλοκη και ίσως απρόβλεπτη, σε σχέση με αυτή των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$, λόγω της διπλής υποκατάστασης του ιόντος στην Α θέση. Στο σχήμα 3.11 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 στους 480°C (σχήμα 3.11α) και στους 640°C (σχήμα 3.11β) καθώς και του λόγου Ce/Sr , σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η καταλυτική δραστηριότητα δεν ακολουθεί τη μεταβολή του λόγου Ce/Sr , όπως άλλωστε περιγράφηκε προηγούμενα. Πάντως, φαίνεται να υπάρχει θετική επίδραση του Ce^{+4} στην καταλυτική δραστηριότητα.

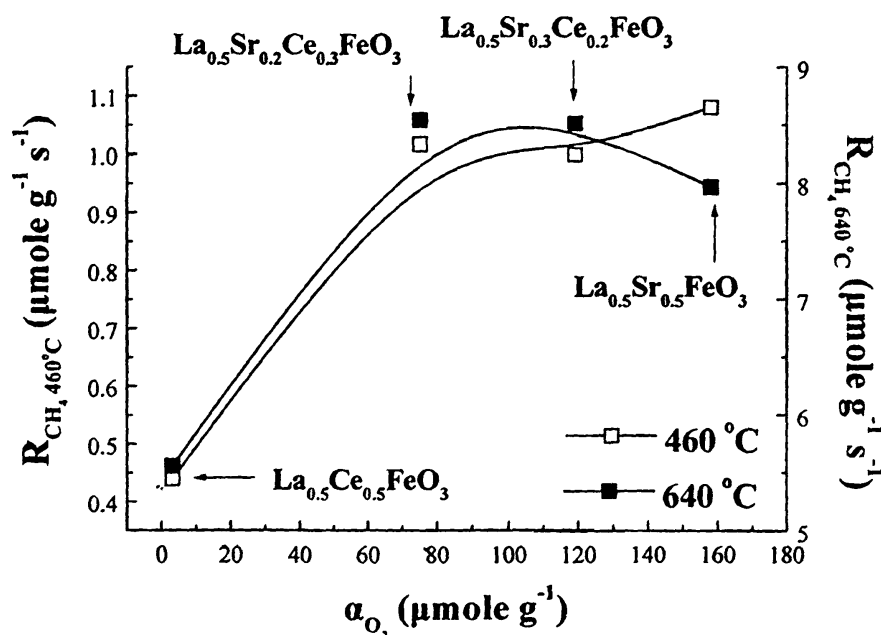
Προκειμένου να αποκτήσουμε μία γενικότερη εικόνα της μεταβολής της δραστηριότητας των υλικών απεικονίσθηκε στο σχήμα 3.12 η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου σε χαμηλή θερμοκρασία ($T < 750^\circ\text{C}$), δηλαδή το α οξυγόνο, από τα υλικά



Σχήμα 3.11 (α) Απεικόνιση του ρυθμού μετατροπής του CH_4 στους $640^\circ C$ και (β) στους $480^\circ C$ και του λόγου Ce/Sr σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, για τα οποία υπάρχουν στοιχεία, σαν συνάρτηση του ρυθμού μετατροπής του μεθανίου σε δύο τυπικές θερμοκρασίες 460 και 640 °C. Η ποσότητα του α οξυγόνου υπολογίστηκε από κατάλληλη ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων TPD- O_2 , που περιγράφηκαν στο δεύτερο κεφάλαιο και δεν αφορά τη συνολικά εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από τα υλικά (πίνακας 2.8).

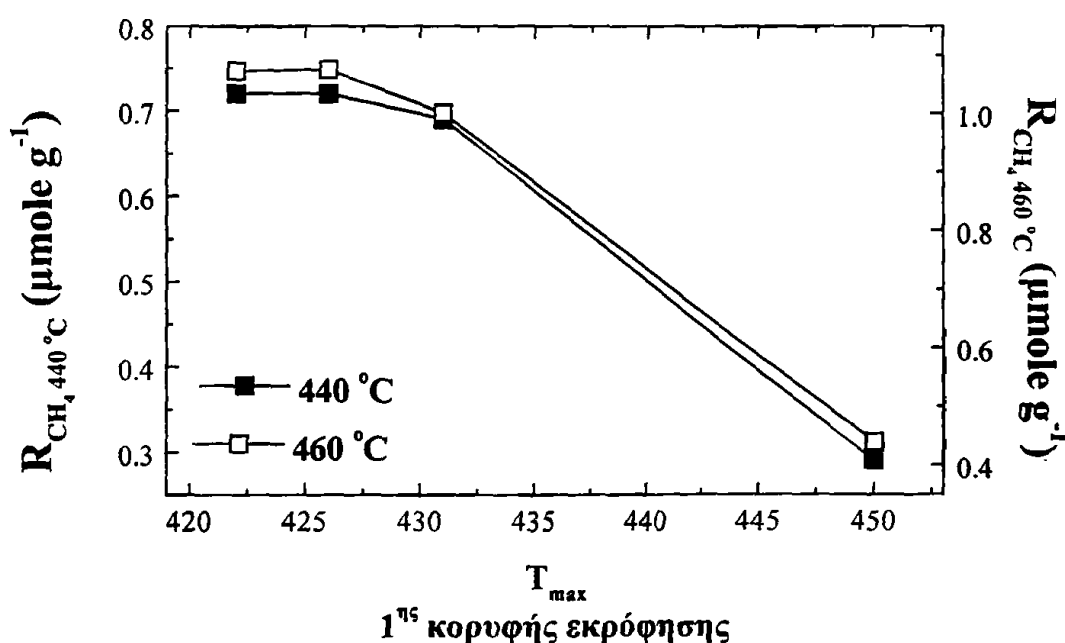
Υπάρχει μία τάση αύξησης της δραστηρότητας των υλικών σε χαμηλή θερμοκρασία (440 °C < T < 460 °C) με ταυτόχρονη αύξηση της εκροφούμενης ποσότητας του α οξυγόνου από τα υλικά. Αν και οι διαφοροποιήσεις της δραστηρότητας μεταξύ των υλικών σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μικρές, παρατηρούμε ότι το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ που εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου, είναι το πιο δραστικό υλικό σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ που εκροφά τη μικρότερη ποσότητα είναι σαφές ότι είναι πολύ λιγότερο δραστικός έναντι των υπολοίπων υλικών και τέλος τα διπλά υποκατεστημένα υλικά έχουν σημαντική δραστηρότητα η οποία είναι μικρότερη του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ και μεγαλύτερη του $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με τα δεδομένα τα οποία έχουν ήδη αναφερθεί έως τώρα (σχήματα (I)-(IV) και (I)'-(IV)'). Στην περιοχή θερμοκρασιών $T \geq 480$ °C τα διπλά υποκατεστημένα υλικά είναι τα πιο δραστικά, ενώ τα ακολουθεί σε δραστηρότητα ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.12 Μεταβολή της εκροφούμενης ποσότητας οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (α οξυγόνο) συναρτήσει του ρυθμού μετατροπής του CH_4 στους 460 και 640 °C.

Σε αυτή την περιοχή το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$, που εκροφά τη μικρότερη ποσότητα α-οξυγόνου, εξακολουθεί να είναι το λιγότερο δραστικό. Είναι πολύ πιθανό να επέρχεται μείωση της δραστηριότητας του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ εξαιτίας της δυσκολίας επαναοξειδωσής του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λόγω της εξαιρετικά μεγάλης ποσότητας οξυγόνου που εκροφάται από τη δομή του [Fertì D., 1998, Yamazoe N., 1990].

Στο σχήμα 3.13 απεικονίζεται η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της πρώτης κορυφής εκρόφησης του α οξυγόνου ($T_{\max}$) για τα τέσσερα περοβσκιτικά υλικά σαν συνάρτηση του ρυθμού μετατροπής του CH_4 σε δύο τυπικές θερμοκρασίες 440 και 460 °C,



Σχήμα 3.13 Μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του CH_4 στους 440 και 460 °C σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της πρώτης κορυφής εκρόφησης του α οξυγόνου, για τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή εκρόφησης του οξυγόνου από τα φάσματα TPD- O_2 εμφανίζει μέγιστο $T_{\max}$ περίπου στους 420–450 °C ανάλογα με τη σύσταση του καταλύτη και οφείλεται στο ροφημένο οξυγόνο στις κενότητες της επιφάνειας των υλικών (σχήμα 2.18). Το προσροφημένο οξυγόνο στις ανιονικές κενότητες, δηλαδή το α οξυγόνο, που εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες αντανakλά τη φύση των ατελειών της δομής, που δημιουργούνται κατά την μερική υποκατάσταση του Α ιόντος. Παρατηρούμε ότι, όσο πιο χαμηλή είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η εκρόφηση του οξυγόνου τόσο πιο δραστικά είναι και τα αντίστοιχα υλικά. Η εξήγηση σχετίζεται με την ικανότητα των καταλυτών να παρέχουν το δραστικό οξυγόνο της επιφάνειάς τους. Η οξειδωτική ισχύς των υλικών φαίνεται ότι αυξάνει

με την ταυτόχρονη αύξηση της κινητικότητας του οξυγόνου και τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη των υλικών $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ για την ίδια αντίδραση σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών [Marchetti L., 1998].

Από όσα έχουν ήδη αναφερθεί φαίνεται ότι η ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου καθορίζεται κύρια από την υποκατάσταση του A ιόντος. Στον πίνακα 3.4 παραθέτεται η ποσότητα των εκροφούμενων ατόμων οξυγόνου ανά άτομο Sr (O/Sr), που υπολογίστηκαν τόσο από την ποσότητα του α οξυγόνου (2^η στήλη) αλλά και από τη συνολική ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου (3^η στήλη).

Πίνακας 3.4: Ποσότητες εκροφούμενου οξυγόνου ανά άτομο Sr (O/Sr), για το α οξυγόνο και τη συνολική ποσότητα εκροφούμενου οξυγόνου από τα υλικά.

Υλικά	O/Sr (α οξυγόνο)	O/Sr (συνολικό οξυγόνο)
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$	-	-
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	0.17	0.21
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	0.18	0.28
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	0.14	0.20

Αν η ποσότητα του α οξυγόνου συνδέεται με τις κενότητες οξυγόνου που υπάρχουν στο στερεό και προκύπτουν από τη μερική υποκατάσταση του La^{+3} από Sr^{+2} , τότε ο λόγος των εκροφούμενων ατόμων οξυγόνου ανά άτομο Sr^{+2} , θα πρέπει να λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 0.5. Πράγματι η τιμή του λόγου O/Sr κυμαίνεται μεταξύ 0 και 0.2 όταν υπολογίζεται με βάση το α οξυγόνο και μεταξύ 0 και 0.3 όταν υπολογίζεται βάσει του συνολικού οξυγόνου που εκλύεται. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με ανάλογα βιβλιογραφικά δεδομένα [Chan K.S., 1994, Zhang H.M., 1990]. Συγκεκριμένα, οι αντίστοιχες τιμές του λόγου (O/Sr) που δίνονται από τον Chan [Chan K.S., 1994] για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ είναι μεταξύ 0 και 0.3. Ο Zhang [Zhang H.M., 1990] αναφέρει ότι ο αντίστοιχος λόγος (O/Sr) για την σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ κυμαίνεται μεταξύ 0 και 0.4. Σημειώνουμε όμως ότι οι εκροφούμενες ποσότητες οξυγόνου από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ είναι έως και τριπλάσιες από τις αντίστοιχες εκροφούμενες ποσότητες από τα υλικά της παρούσας μελέτης.

3.1.4 Κινητική μελέτη της αντίδρασης καύσης του CH₄ από περοβσκιτικά υλικά

Στη συνέχεια προχωρήσαμε σε κινητική μελέτη της αντίδρασης καύσης του CH₄ για ορισμένα από τα περοβσκιτικά υλικά. Σημειώνεται ότι οι μη αντιστρεπτές διμοριακές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με δύο μηχανισμούς οι οποίοι είναι οι Rideal-Eley (R.-E.) και Langmuir-Hinshelwood (L.-H.). Όταν μια αντίδραση λαμβάνει χώρα με τον πρώτο μηχανισμό το ένα αντιδρόν προσροφάται στην επιφάνεια και το άλλο αντιδρά από την αέρια φάση με το ήδη προσροφημένο μόριο, ενώ με βάση το δεύτερο μηχανισμό τα αντιδρώντα προσροφούνται επιφανειακά σε γειτονικές θέσεις και αντιδρούν μεταξύ τους. Και στις δύο περιπτώσεις η συνολική στοιχειομετρική αντίδραση είναι:



(i) Για την περίπτωση που ισχύει ο μηχανισμός Rideal-Eley θεωρείται ότι το ένα αντιδρόν (A) βρίσκεται με την επιφάνεια (S) σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας και στη συνέχεια το άλλο αντιδρόν (B) αντιδρά με το ήδη προσροφημένο μόριο

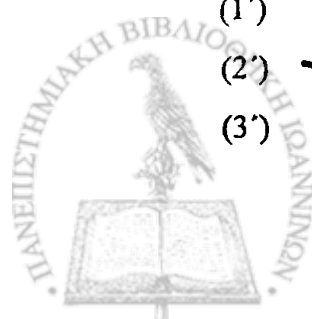


Έτσι η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι ανάλογη της κάλυψης της επιφάνειας από το A και της μερικής πίεσης του B

$$R = k\theta_A P_B \rightarrow R = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad (3-1)$$

όπου θ_A είναι το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το A, K_A η σταθερά ισορροπίας για το A και k η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή η ταχύτητα της αντίδρασης ως συνάρτηση της μερικής πίεσης P τείνει ασύμπτωτα προς μια μέγιστη τιμή. Για μερική πίεση P_B σταθερή και χαμηλές τιμές μερικών πιέσεων P_A ($K_A P_A \ll 1$) ο ρυθμός μετατροπής του A είναι πρώτης τάξεως ως προς τη μερική πίεση P_A , δηλαδή $R \sim P_A^1$, ενώ για υψηλές τιμές P_A (ή K_A) ($K_A P_A \gg 1$) θα είναι μηδενικής τάξεως ως προς τη μερική πίεση P_A , δηλαδή $R \sim P_A^0$. Αν η P_A είναι σταθερή, τότε η σχέση (3-1) μετατρέπεται σε $R = k' P_B$ που προβλέπει πρώτης τάξης αντίδραση ως προς το B.

(ii) Για την περίπτωση που ισχύει ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood η προσρόφηση των A και B στην επιφάνεια (S) είναι μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας (στάδια 1' και 2'):



Η έκφραση της ταχύτητας για την αντίδραση (3') είναι η ακόλουθη :

$$R = R_3 = k_3 \theta_A \theta_B \rightarrow R = \frac{k_3 K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (3-2)$$

όπου θ_A και θ_B είναι τα κλάσματα της επιφάνειας που καλύπτονται από τα A, B αντίστοιχα, K_A , K_B οι σταθερές ισορροπίας για τα A, B και k_3 η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή αν μια από τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων παραμένει σταθερή και η άλλη αυξάνεται, η ταχύτητα θα διέρχεται από ένα μέγιστο και κατόπιν θα μειώνεται. Η μείωση της ταχύτητας αντίδρασης σε υψηλές τιμές μερικών πιέσεων οφείλεται στο ότι τα μόρια που βρίσκονται σε περίσσεια προσροφούνται στην επιφάνεια και εκτοπίζουν τα μόρια που βρίσκονται σε αυτήν σε μικρότερη αναλογία.

Η αντίδραση (3') δεν προϋποθέτει κανενός είδους διαφοροποίηση των θέσεων της επιφάνειας για την προσρόφηση των A και B. Αν όμως τα A και B δεν προσροφούνται στις ίδιες θέσεις, αλλά σε διαφορετικές τότε θα ισχύει:

$$R = R_4 = k_4 \theta_A \theta_B = k_4 \left(\frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \right) \left(\frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B} \right) \quad (3-2')$$

Σε αυτή την περίπτωση εάν κάποια από τις τιμές P_A ή P_B αυξάνεται, ενώ η άλλη παραμένει σταθερή η τιμή του R τείνει ασύμπτωτα προς μια μέγιστη τιμή.

Προκειμένου να γίνει κινητική μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης καύσης του CH_4 χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών μεταβάλλονταν η μερική πίεση των αντιδρώντων CH_4 και O_2 για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.5.

Στη συνέχεια ακολούθησε προσαρμογή συνάρτησης καμπύλης και για τα τρία υλικά, που απεικονίζεται στα διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$, προκειμένου να διαπιστωθεί η κινητική που περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει. Η προσαρμογή έγινε με τη μέθοδο μαθηματικής ανάλυσης Simplex [Κατσούλου Γ., 1993, Χούστης Η.Ν., 1982, Bard Y., 1974, Cuthbert D., 1971]. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, η βελτιστοποίηση των παραμέτρων (k , K_A , K_B) του θεωρητικού μοντέλου εκτελείται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους, έως ότου επιτευχθεί η καλύτερη προσαρμογή μεταξύ του πειραματικού διαγράμματος και του θεωρητικού μοντέλου. Στη μέθοδο αυτή υπάρχει η δυνατότητα ανατροφοδότησης σε κάθε κύκλο των δεδομένων του μοντέλου με βελτιωμένα δεδομένα, όπως αυτά προκύπτουν από την προσαρμογή. Το μέγεθος το οποίο ελαχιστοποιείται κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης είναι το άθροισμα των τετραγωνικών σφαλμάτων (Q_y), που εκφράζει το βαθμό παλινδρόμησης της θεωρητικής καμπύλης με τα

Πίνακας 3.5: Ζεύγη μερικών πιέσεων CH_4 και O_2 για τα οποία ελέγχθησαν οι καταλύτες $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.

$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_{CH_4} (Atm)	0.017	0.026	0.035	0.043	0.052	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
P_{O_2} (Atm)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.017	0.035	0.052	0.070	0.087	0.104
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	19	10	
και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$											
P_{CH_4} (Atm)	0.017	0.026	0.035	0.043	0.052	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	
P_{O_2} (Atm)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.035	0.052	0.070	0.087	0.104	

πειραματικά σημεία και δίνεται από τη σχέση:

$$Q_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

όπου $w_i = 1$, y_i = πειραματική τιμή και y_{ci} = θεωρητική τιμή

Η προσομοίωση που προκύπτει εξαρτάται άμεσα από την καταλληλότητα του μοντέλου που εξετάζεται. Αρχικά εξετάστηκαν τα δύο μοντέλα που περιγράφονται από τις εξισώσεις (3-3) και (3-4):

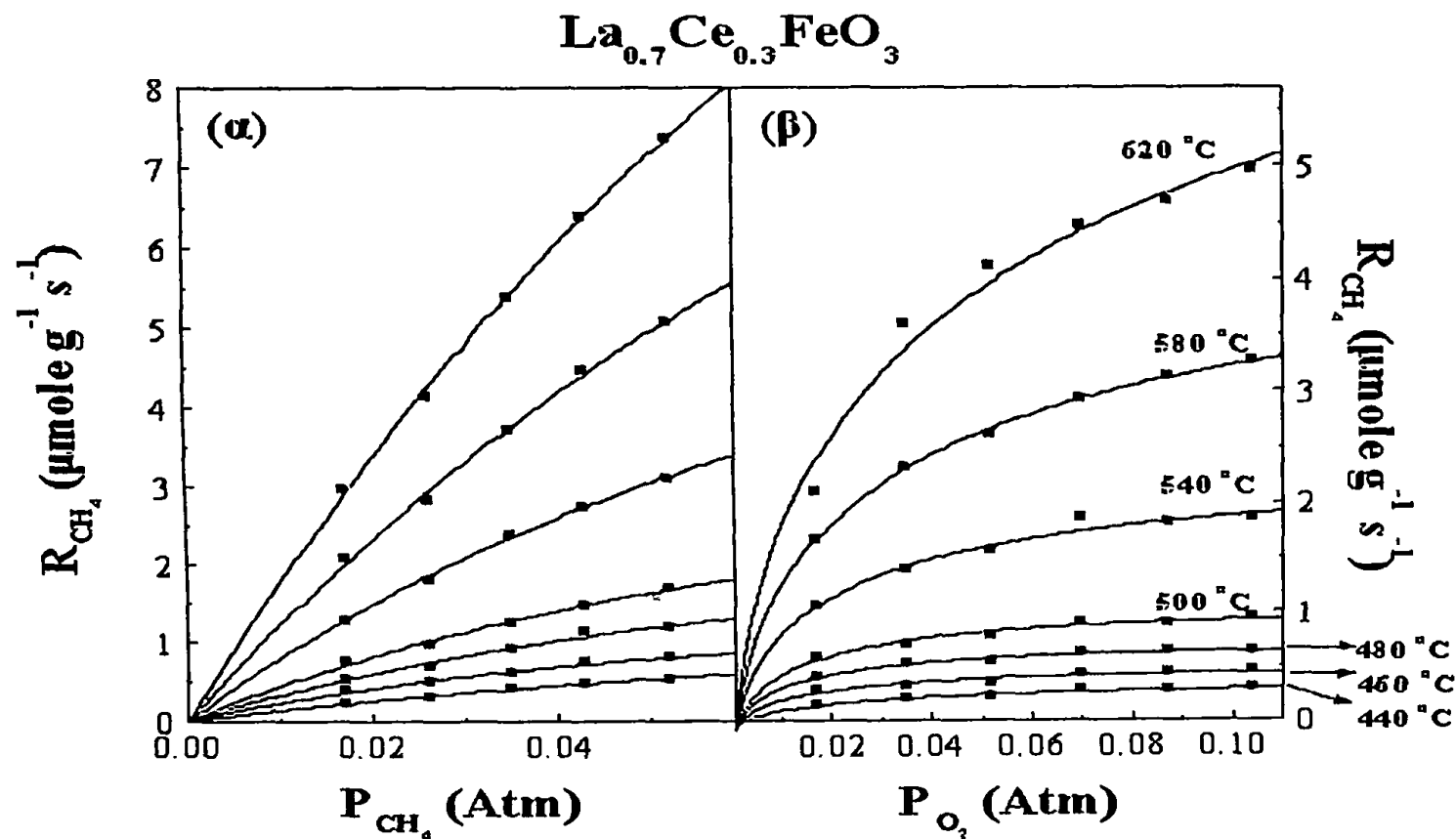
$$R = \frac{k(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} P_{CH_4}}{1 + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \quad (3-3)$$

και

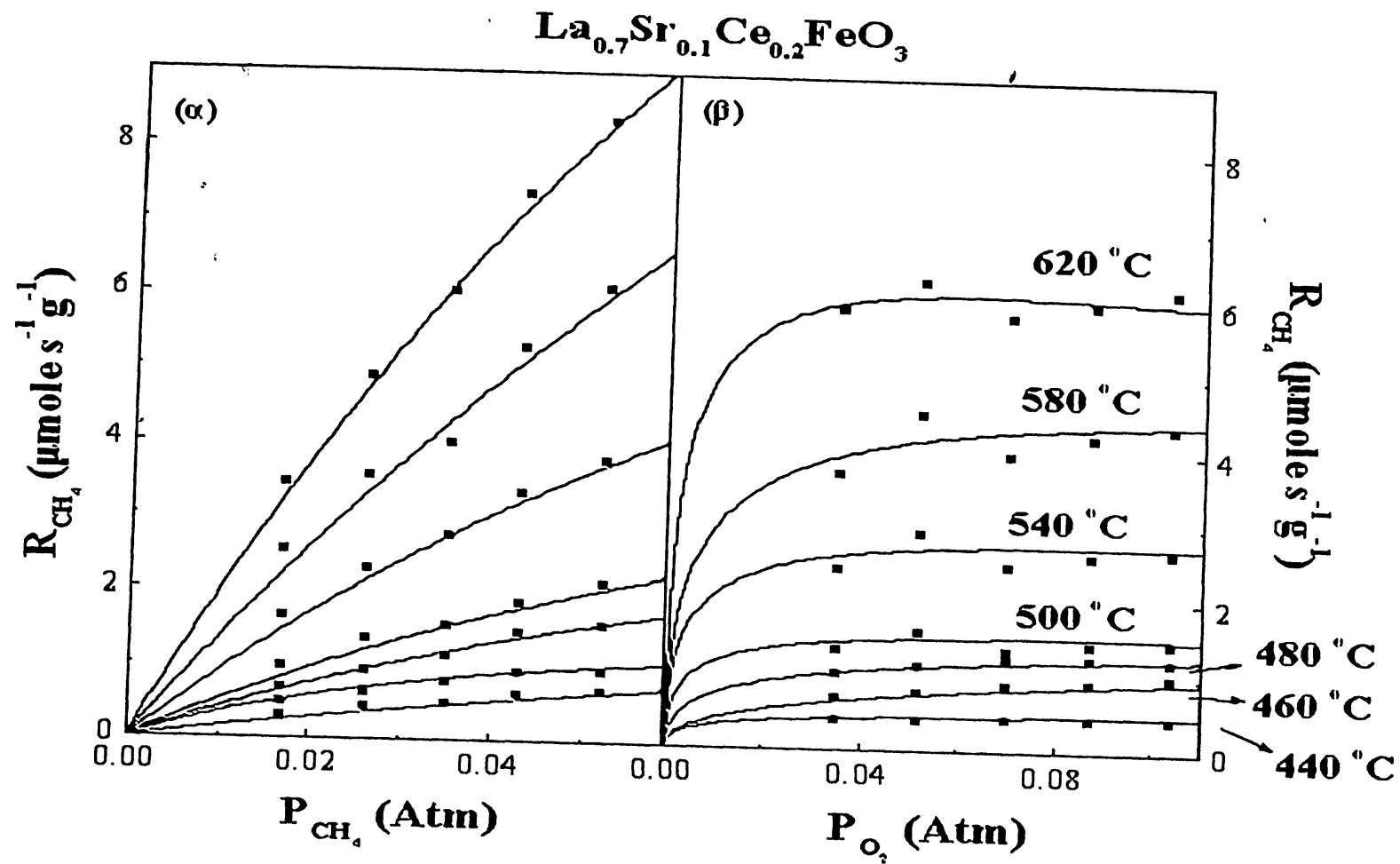
$$R = \frac{kK_{CH_4} P_{CH_4} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2})^2} \quad (3-4)$$

Οι εξισώσεις (3-3) και (3-4) περιγράφουν κινητική Rideal-Eley και Langmuir-Hinshelwood αντίστοιχα. Στις εξισώσεις αυτές, το k αναφέρεται στη διάσπαση του δεσμού C-H στο μεθάνιο. Τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα τρία περοβοσκιτικά υλικά $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ και $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$, περιγράφονται πολύ καλά από την εξίσωση (3-4) που αντιστοιχεί σε κινητική Langmuir-Hinshelwood. Αντίθετα, για την κινητική Rideal-Eley η προσαρμογή του μοντέλου δεν ήταν ικανοποιητική. Στα σχήματα 3.14-3.16 απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις του ρυθμού μετατροπής CH_4 ως συνάρτηση της P_{CH_4} , όταν η P_{O_2} είναι σταθερή και του ρυθμού μετατροπής CH_4 συναρτήσει της P_{O_2} , όταν η P_{CH_4} είναι σταθερή, σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης 440, 460, 480, 500, 540, 580 και 620 °C.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα εάν ίσχυε ο μηχανισμός Rideal-Eley, ο ρυθμός της αντίδρασης θα έπρεπε να περιγράφεται από τη σχέση (3-3). Η σχέση αυτή προϋποθέτει πρόσρόφηση του οξυγόνου υπό διάσταση στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια αντίδραση αυτού με το μεθάνιο από την αέρια φάση. Η κινητική αυτή όμως δεν ισχύει επειδή σε μία τέτοια περίπτωση η γραφική παράσταση $R_{CH_4} = f(P_{CH_4})$ έπρεπε να είναι ευθεία γραμμή, η οποία να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Αυτό όμως δε συμβαίνει όπως φαίνεται σαφώς στα σχήματα 3.14α-3.16α και επιπλέον η προσαρμογή της καμπύλης με αυτό το μοντέλο δεν ήταν ικανοποιητική. Συγκεκριμένα, οι τιμές του αθροίσματος του τετραγωνικού σφάλματος Q δεν είναι ικανοποιητικές για την κινητική Rideal-Eley.

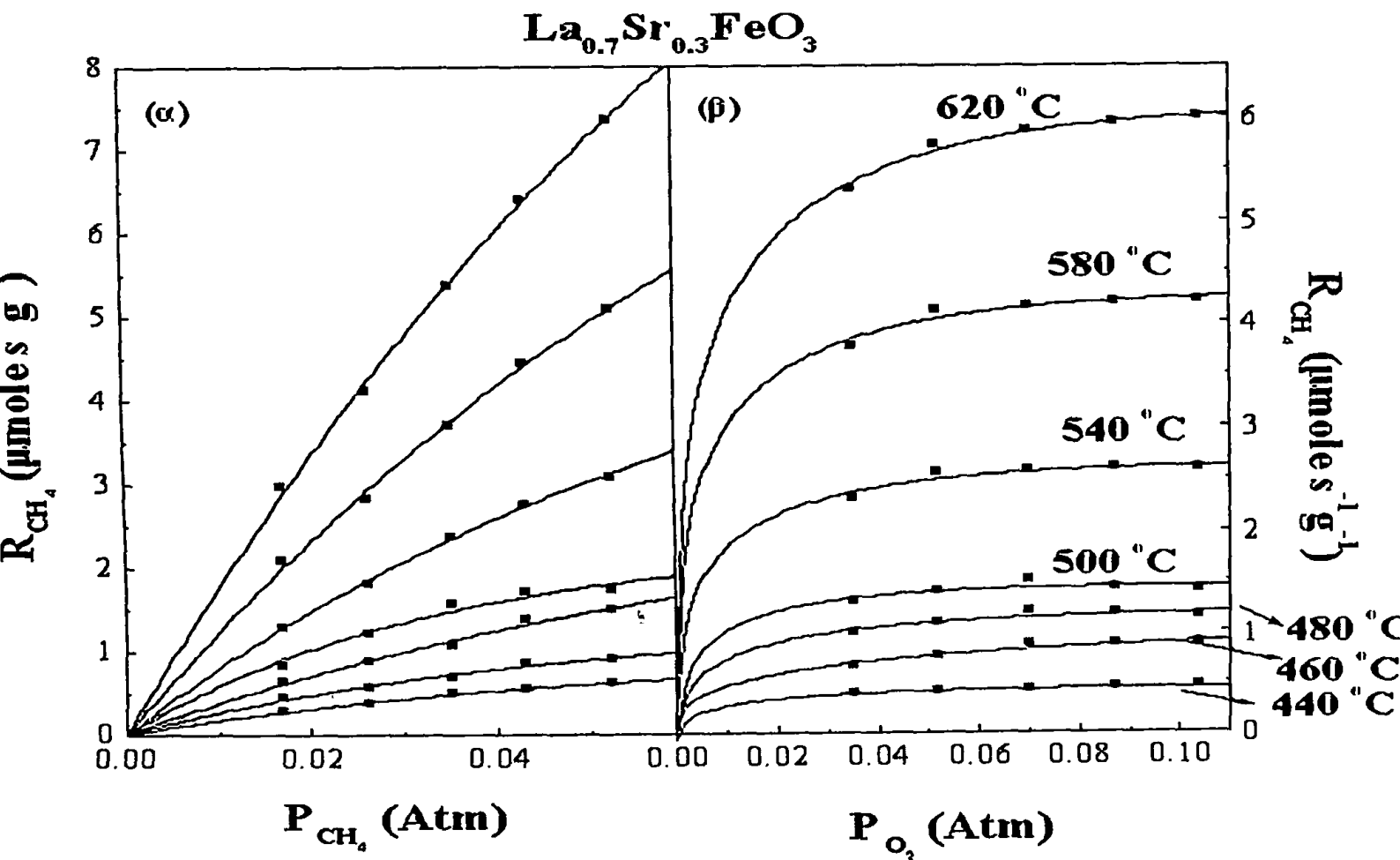


Σχήμα 3.14 Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, όπως προέκυψε μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-4).



Σχήμα 3.15: Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, όπως προέκυψε μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-4).

Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας



6 Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-4).



Αντίθετα, στα ίδια αυτά σχήματα φαίνεται ότι υπάρχει εξάρτηση της κλίσης $\Delta R_{CH_4}/\Delta P_{CH_4}$ από τη μερική πίεση του CH_4 . Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί και σε συνδυασμό με την πολύ ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood (σχήματα 3.14-3.16) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το μοντέλο αυτό (σχέση 3-4).

Ο μηχανισμός L.-H. αντιστοιχεί στην αντίδραση μεταξύ του προσροφημένου οξυγόνου υπό διάσταση με το επίσης προσροφημένο μεθάνιο. Επιπλέον, προϋποθέτει ότι τα προϊόντα CO_2 και H_2O δεν καλύπτουν μεγάλο τμήμα της επιφάνειας, είτε λόγω ασθενούς προσρόφησης αυτών, είτε λόγω μικρής μερικής πίεσης, πράγμα που ισχύει για μικρές σχετικά μετατροπές. Παρόμοια κινητική μελέτη στη βιβλιογραφία αναφέρεται από τον Arai για την καύση του CH_4 σε Pt/Al_2O_3 [Arai H., 1986]. Αντίθετα, σε μία πρόσφατη εργασία [Saracco G., 1999] εφαρμόστηκε κινητική Rideal-Eley για την καύση του CH_4 σε περοβσκιτικά υλικά $LaMnO_3$ και $LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$.

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε δίνει ταυτόχρονα και τις αντίστοιχες τιμές των σταθερών. Στον πίνακα 3.6 παραθέτονται οι υπολογισθείσες τιμές των σταθερών ισορροπίας K_{O_2} , K_{CH_4} καθώς και η σταθερά ταχύτητας k σε διάφορες θερμοκρασίες για τα τρία υλικά. Επιπλέον, έγιναν τα διαγράμματα της μορφής $k = f(T)$, $K_{CH_4} = f(T)$ και $K_{O_2} = f(T)$, που εικονίζονται στα σχήματα 3.17-3.19. Επίσης, στα σχήματα 3.20-3.22 απεικονίζονται τα διαγράμματα $\ln k = f(1000/T)$, $\ln K_{CH_4} = f(1000/T)$ και $\ln K_{O_2} = f(1000/T)$ για τα τρία υλικά. Από το διάγραμμα 3.20 είναι δυνατός ο υπολογισμός των τιμών της αληθούς ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Οι τιμές αυτές για την αντίδραση οξείδωσης του CH_4 στα υλικά $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ και $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ είναι 111 kJ/mol, 70 kJ/mol και 80 kJ/mol, αντίστοιχα και είναι σε συμφωνία με τη σειρά δραστηρότητας των καταλυτών. Το λιγότερο δραστικό από τα τρία υλικά για την αντίδραση καύσης του CH_4 είναι το υλικό $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$, που έχει και τη μεγαλύτερη τιμή αληθούς ενέργειας ενεργοποίησης. Για τα υλικά $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ και $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ που είναι πιο δραστικά οι τιμές των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης είναι μικρότερες κατά 40 και 30 kJ/mol αντίστοιχα. Επιπλέον, για τα δύο αυτά υλικά $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ και $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$, που έχουν μικρές διαφορές μεταξύ τους ως προς τη δραστηρότητά τους, οι τιμές των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης διαφέρουν μόνο κατά 10 kJ/mol.

Πίνακας 3.6: Υπολογισθείσες τιμές K_{O_2} , K_{CH_4} και k από την προσαρμογή καμπύλης με το μοντέλο τύπου Langmuir-Hinshelwood.

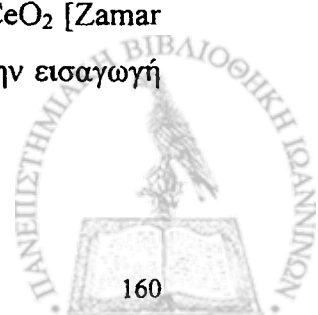
Υλικό	T(°C)	K_{O_2}	K_{CH_4}	$k(10^{-6})$
La_{0.7}Ce_{0.3}FeO₃	440	3,6	5,3	12,4
	460	8,2	9,6	10,8
	480	9,1	8,1	17,7
	500	7,2	7,0	27,9
	540	4,4	5,8	64,3
	580	2,4	4,1	152,7
	620	1,4	3,8	273,2
La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.3}FeO₃	440	9,1	4,2	15,0
	460	1,3	11,0	20,0
	480	6,1	6,3	28,6
	500	18,9	7,4	29,5
	540	17,0	6,3	60,7
	580	9,4	3,9	147,5
	620	24,4	6,8	126,2
La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃	440	10,4	9,8	7,9
	460	1,7	8,0	19,8
	480	7,0	6,1	27,8
	500	21,9	17,4	15,9
	540	11,0	7,0	49,5
	580	10,1	5,4	96,6
	620	8,9	5,0	150,0

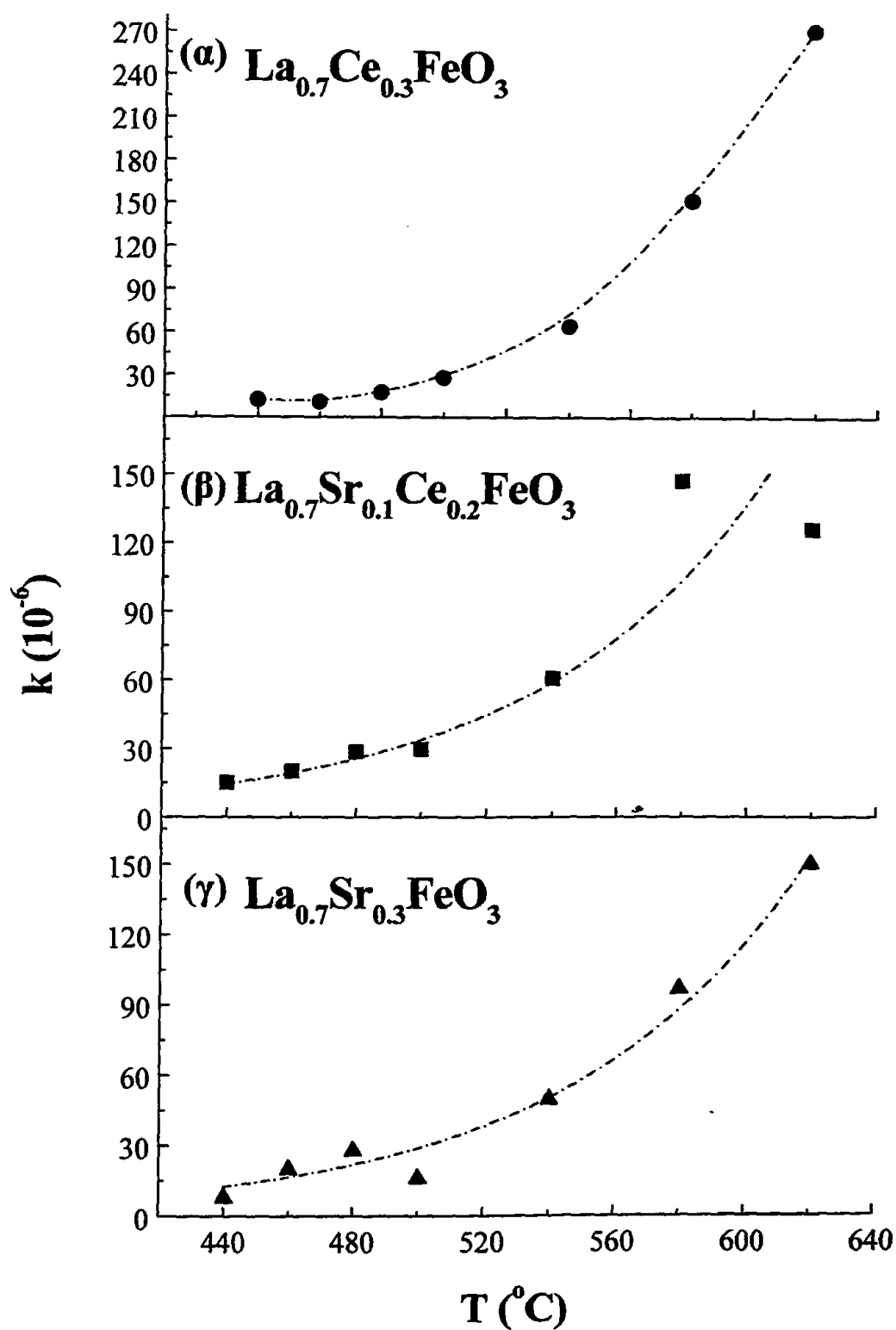
Από το διάγραμμα $\ln K_{CH_4} = f(1000/T)$ (σχήμα 3.21) υπολογίστηκε το μέγεθος ΔH_{CH_4} και οι τιμές που προέκυψαν είναι -32 kJ/mol, -36 kJ/mol και -18 kJ/mol για τα υλικά La_{0.7}Ce_{0.3}FeO₃, La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO₃ και La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃. Όσον αφορά τις τιμές ΔH_{O_2} (σχήμα 3.22) δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός τους από τα διαγράμματα της μορφής $\ln K_{O_2} = f(1000/T)$, επειδή δεν προκύπτει γραμμική μεταβολή των τιμών της σταθεράς ισορροπίας K_{O_2} με τη θερμοκρασία. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν οφείλεται αφενός μεν στο γεγονός ότι η ενθαλπία προσρόφησης μεταβάλλεται με την κάλυψη θ της επιφάνειας και αφετέρου

δε στη μεγάλη ετερογένεια της επιφάνειας [Peña M.A., 1985]. Το μόνο ίσως υλικό από το οποίο θα μπορούσε να προκύψει μία τιμή για το ΔH_{O_2} είναι το υλικό $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$ (σχήμα 3.22α). Η τιμή ΔH_{O_2} που υπολογίζεται είναι περίπου ίση με -76 kJ/mol .

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες προσρόφησης απλών υδρογονανθράκων και ιδιαίτερα του CH_4 στην επιφάνεια του CeO_2 [Li C., 1992(α)-(β), 1993]. Έχει προταθεί με βάση μετρήσεις IR ότι η προσρόφηση του CH_4 λαμβάνει χώρα σε δύο διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του CeO_2 , που αντιστοιχούν σε δύο είδη οξυγόνου [Li C., 1992(α)]. Το ένα είδος είναι το οξυγόνο του πλέγματος και το άλλο είδος είναι επιφανειακό ακόρεστα ενταγμένο οξυγόνο, που μπορεί να δημιουργηθεί από απαέρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Από τους ίδιους ερευνητές αναφέρεται πως η μεγάλη ηλεκτρονιακή έλξη των ακόρεστα ενταγμένων ατόμων οξυγόνου προκαλεί ισχυρή αλληλεπίδραση με το CH_4 αλλά και άλλους υδρογονάνθρακες, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην ενεργοποίηση του δεσμού C-H σε χαμηλή θερμοκρασία ακόμη και απουσία αέριου οξυγόνου. Ταυτόχρονα σχηματίζονται ενδιάμεσες ενώσεις οι οποίες σε υψηλή θερμοκρασία εκροφούνται ως CO_2 και H_2O [Li C., 1993]. Η προσρόφηση του CH_4 παρεμποδίζεται ισχυρά αν το CeO_2 υπόκειται σε αναγωγική επεξεργασία, λόγω της έλλειψης διαθέσιμων επιφανειακά ακόρεστα ενταγμένων ατόμων οξυγόνου, αλλά και επιφανειακών ατόμων οξυγόνου. Επιπλέον, έχει επισημανθεί η σημασία της παρουσίας όξινο-βασικών θέσεων για την προσρόφηση και αντίδραση υδρογονανθράκων στην επιφάνεια του CeO_2 [Choudhary V.R., 1991]. Τα οξινοβασικά ζεύγη πιστεύεται ότι συμμετέχουν στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από υδρογονάνθρακες και ακόμη πως όταν ένα οξινο-βασικό ζεύγος έχει αρκετή ισχύ μπορεί να προκαλέσει τη διάσπαση του δεσμού C-H προκαλώντας το σχηματισμό των ιόντων H^+ και CH_3^- [Finocchio E., 1995]

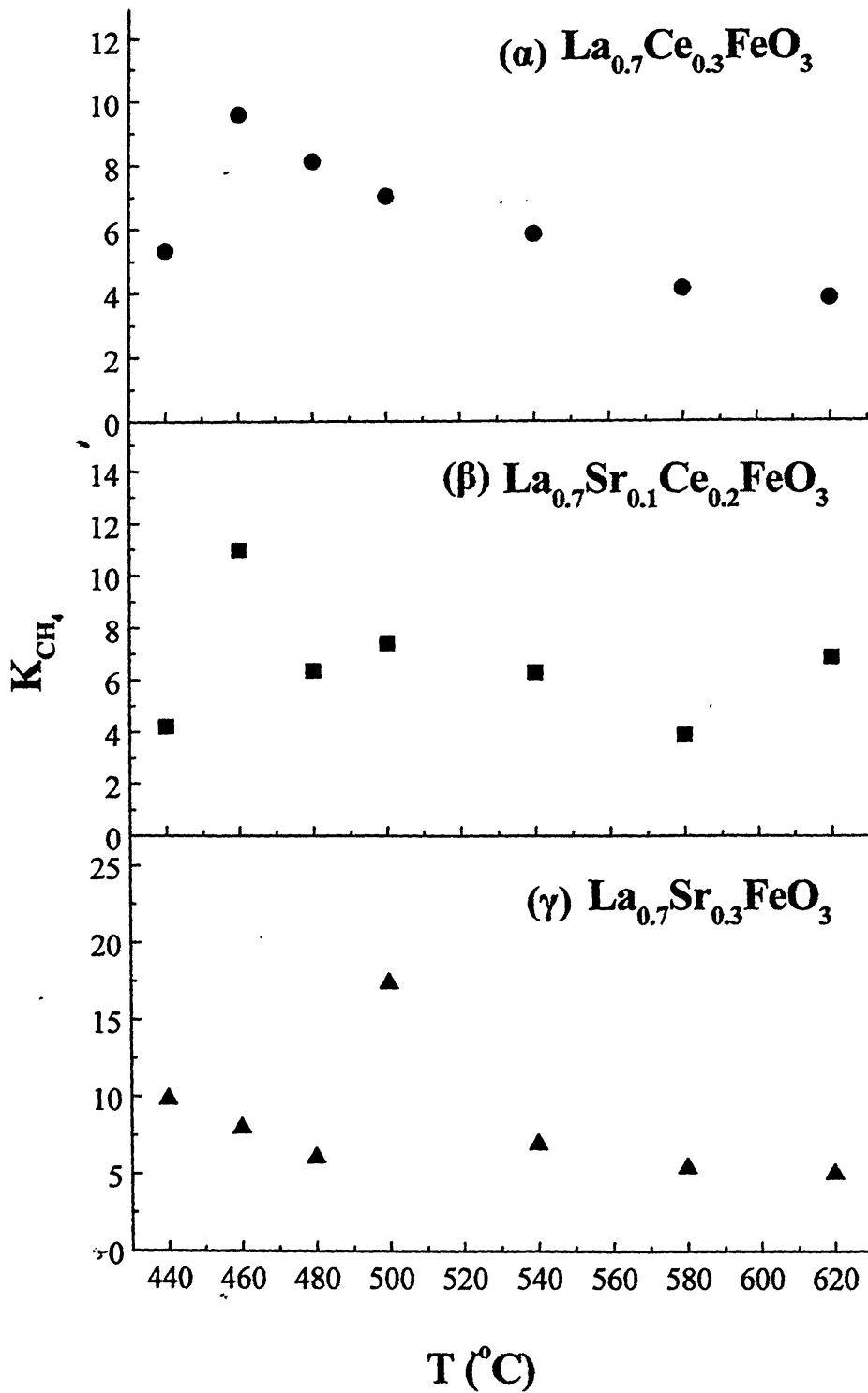
Το καθοριστικό σημείο για την αντίδραση καύσης του CH_4 είναι η διάσπαση του δεσμού C-H στο μόριο του CH_4 , η οποία απαιτεί την κατανάλωση σημαντικής ποσότητας ενέργειας ($E_{diss}=435 \text{ kJ/mol}$ στους 500°C). Η σχάση του δεσμού C-H ευνοείται σε ισχυρά βασικό περιβάλλον, αλλά η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα και σε ισχυρά όξινα μέσα. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί διαφοροποίηση στη δραστηριότητα μεταξύ CeO_2 και διαφόρων μειγμάτων βασικών οξειδίων CeO_2-MO_2 . Η αυξημένη δραστηριότητα των συστημάτων CeO_2-MO_2 , όπου ($M = Zr, Hf$), αποδίδεται στον ευκολότερο σχηματισμό κενωτήτων οξυγόνου και ανηγμένου CeO_2 στα συστήματα αυτά σε σχέση με το σύστημα CeO_2 [Zamar F., 1995] ή στις αυξημένες οξινο-βασικές ιδιότητες που δημιουργούνται από την εισαγωγή SrO ή La_2O_3 στο πλέγμα του CeO_2 [Liu W., 1995(β)].



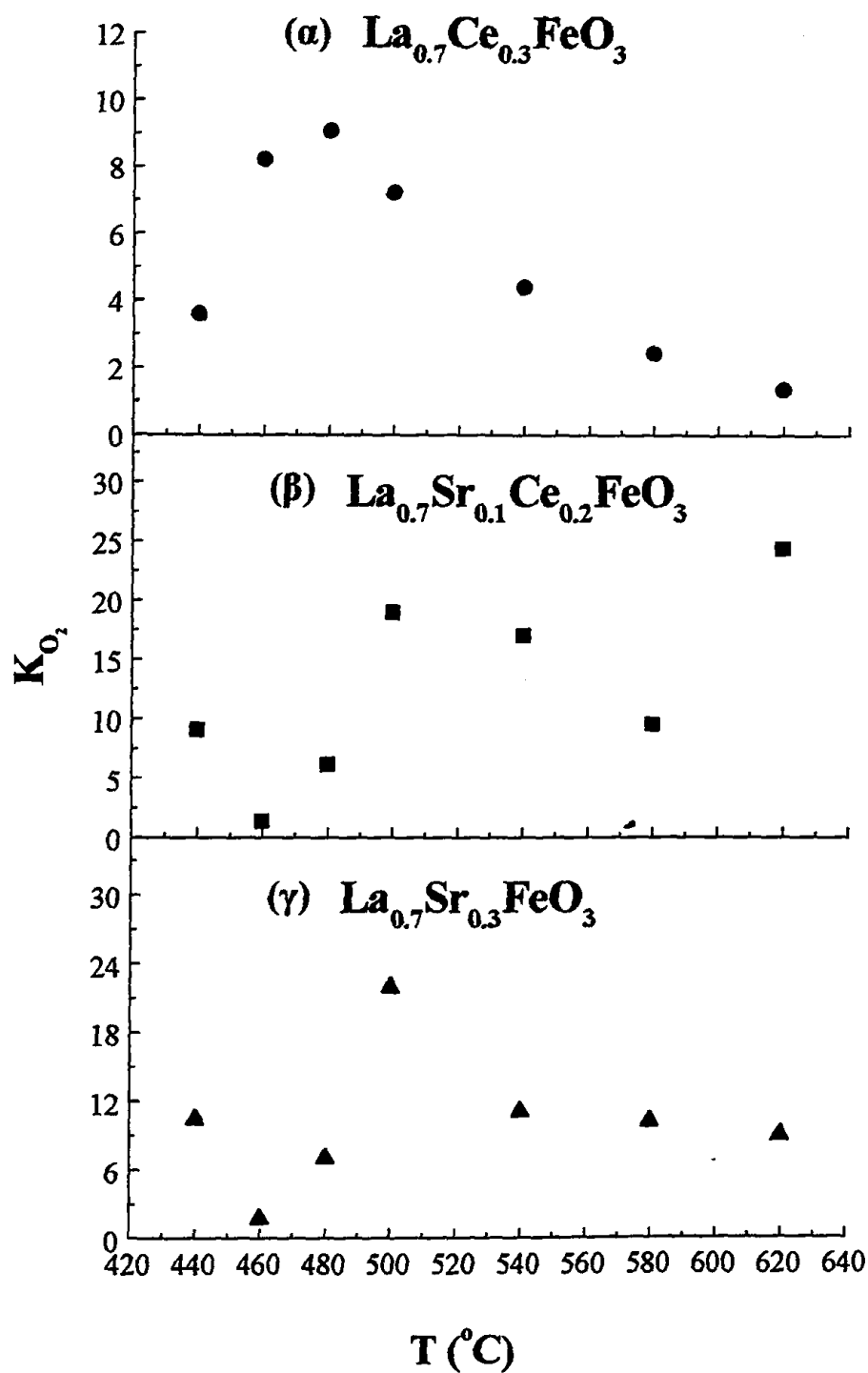


Σχήμα 3.17 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς k , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

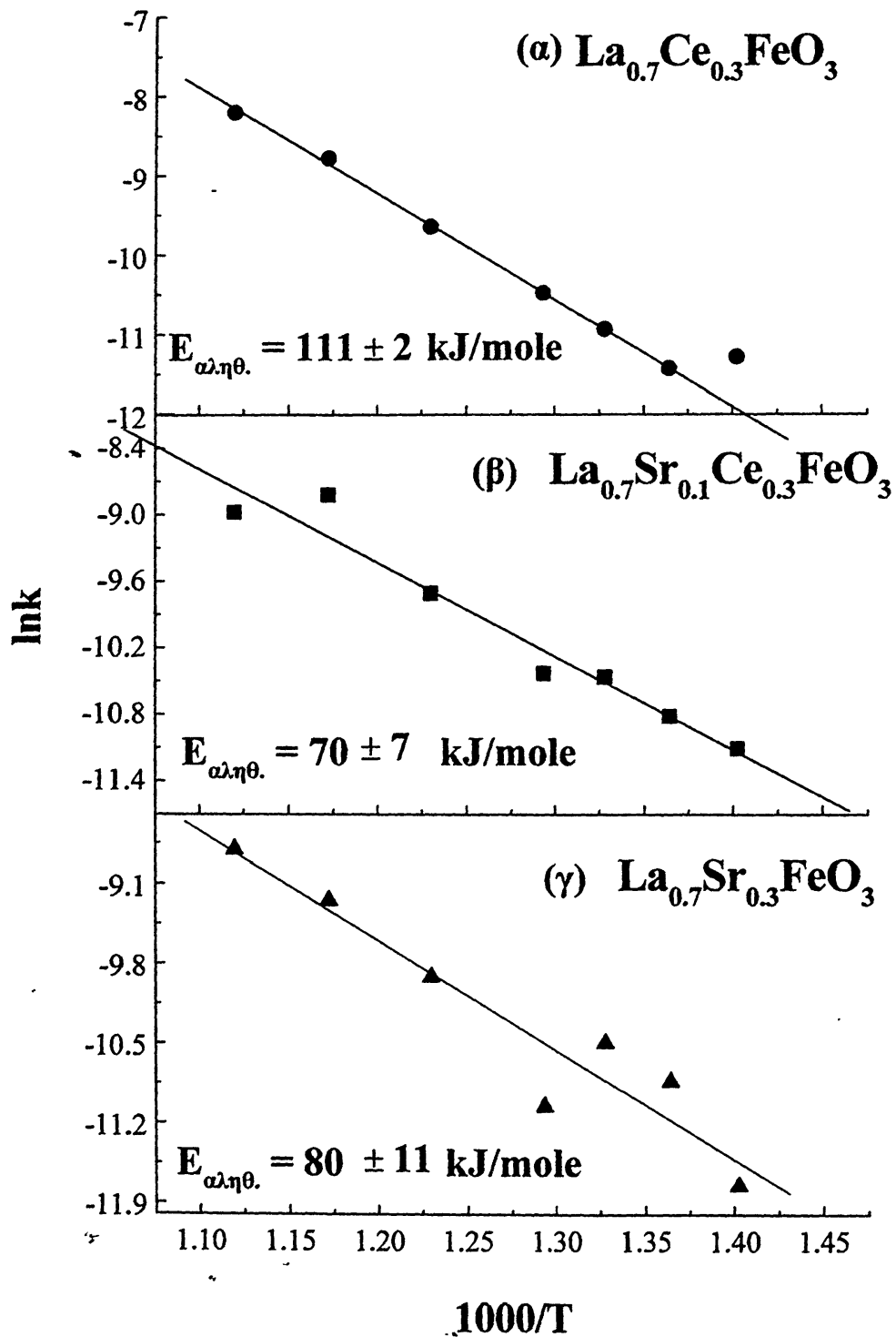




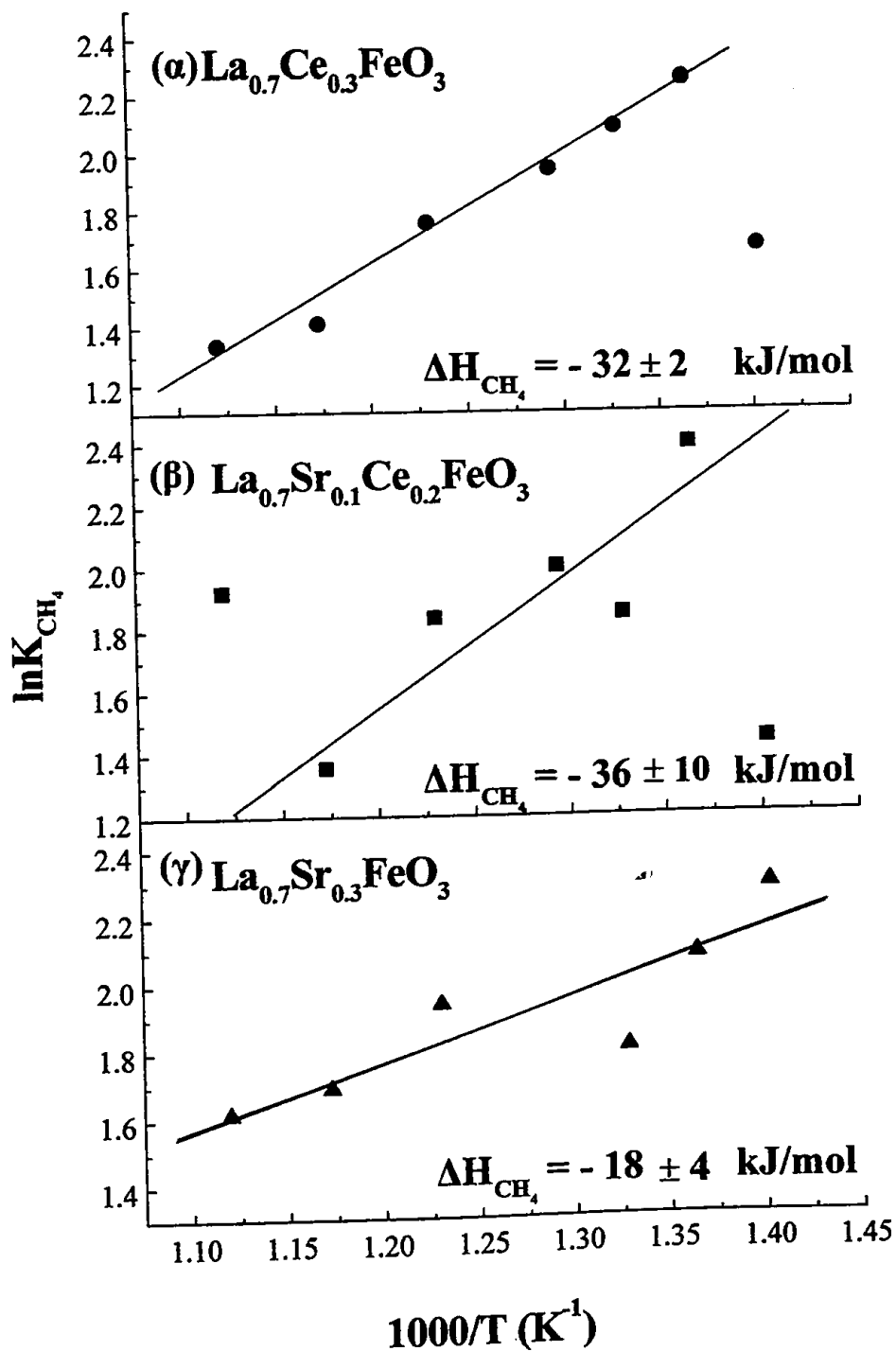
Σχήμα 3.18 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς K_{CH_4} , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.19 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς K_{O_2} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

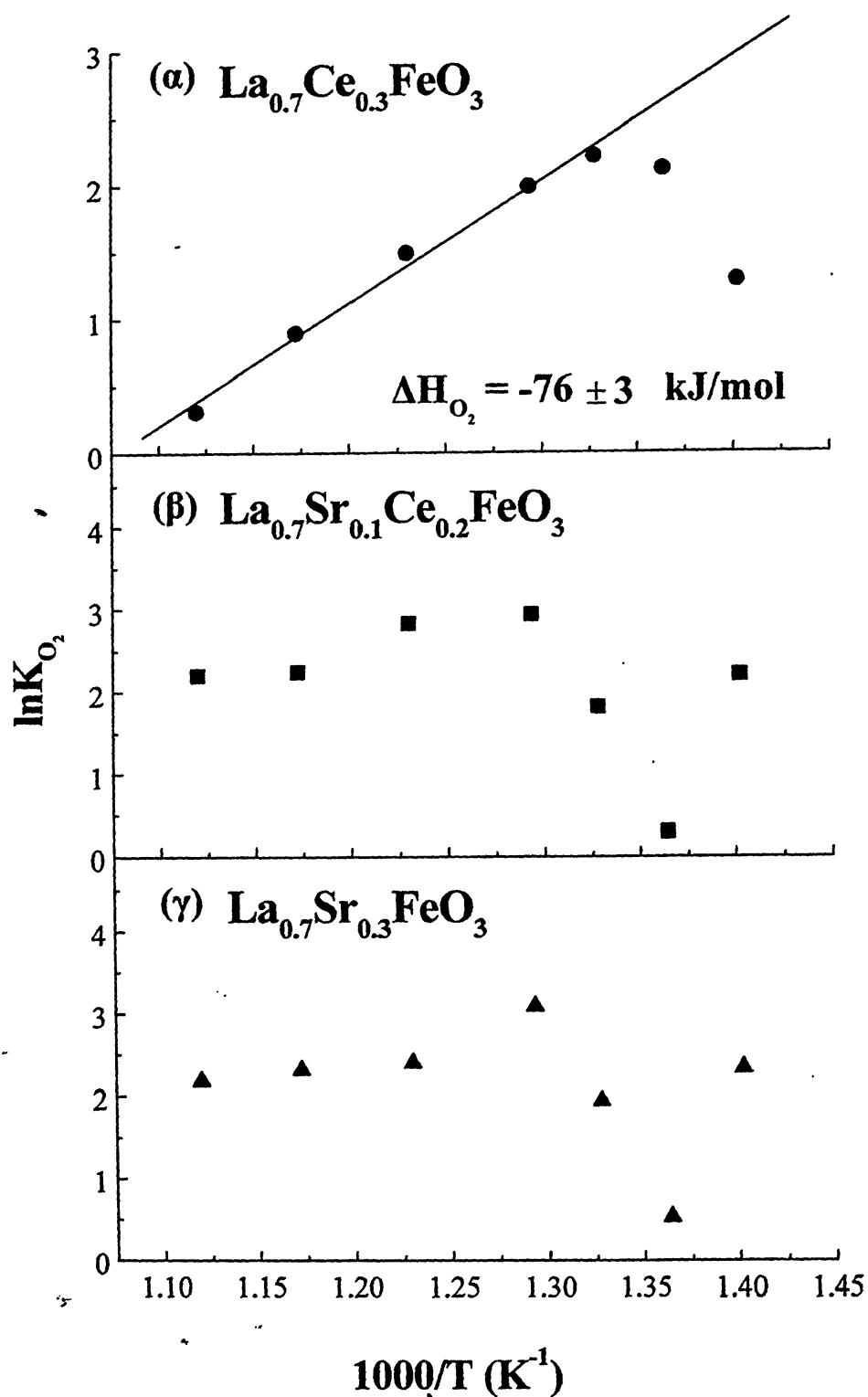


Σχήμα 3.20 Διαγράμματα της μορφής $\ln k = f(1000/T)$ για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.21 Διαγράμματα της μορφής $\ln K_{\text{CH}_4} = f(1000/T)$ για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.





Σχήμα 3.22 Διαγράμματα της μορφής $\ln K_{\text{O}_2} = f(1000/T)$, αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$,

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

Για να μελετήσουμε λοιπόν και την περίπτωση όπου, το CH_4 και το οξυγόνο προσροφούνται σε διαφορετικές θέσεις και στη συνέχεια τα δύο προσροφημένα σωματίδια αντιδρούν μεταξύ τους, εξετάστηκε ένα ακόμη μοντέλο που περιγράφεται από την εξίσωση (3-2') η οποία για την συγκεκριμένη περίπτωση παίρνει τη μορφή (3-5).

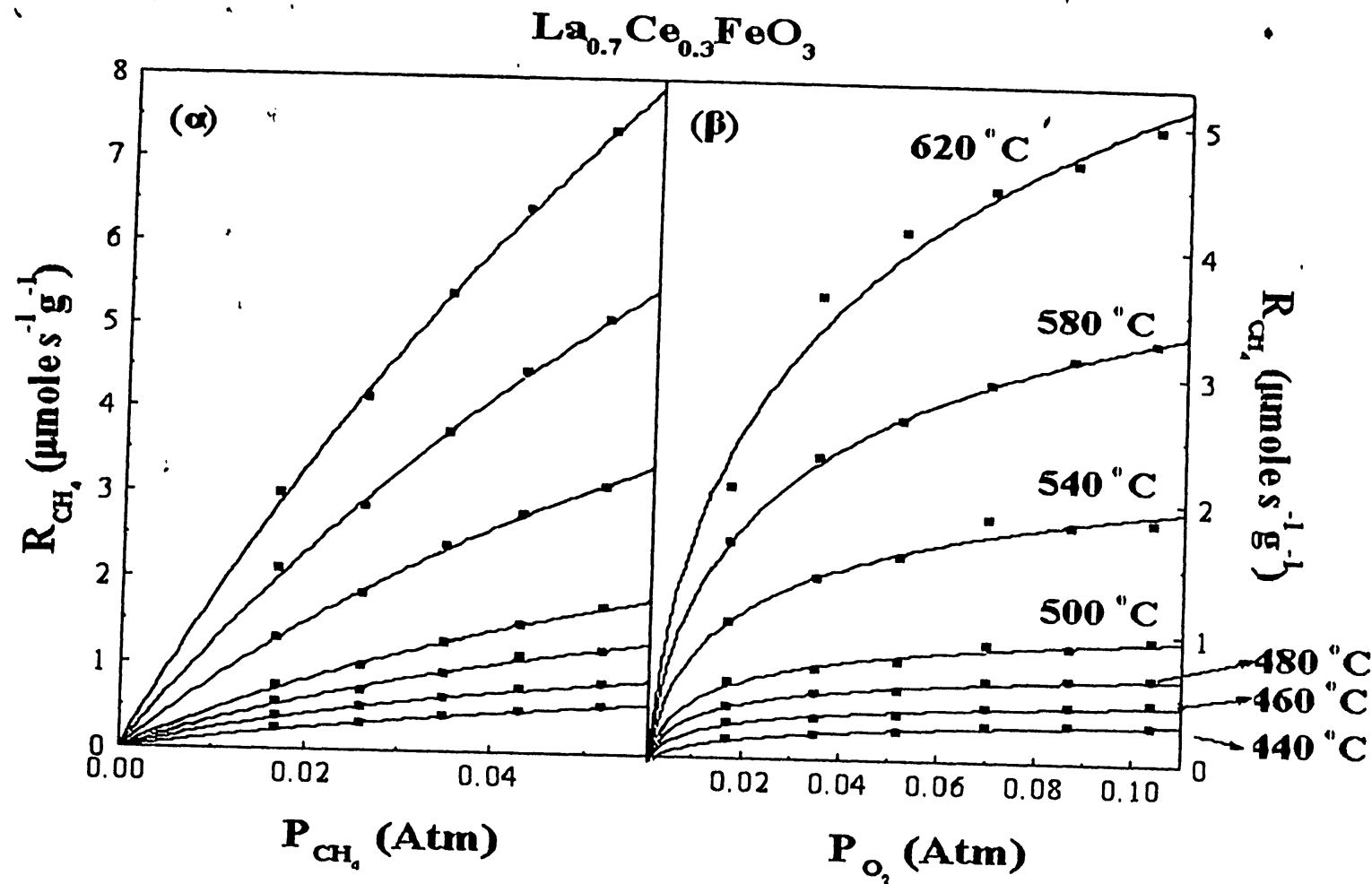
$$R = k \left(\frac{K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}} \right) \left(\frac{(K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{1 + (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}} \right) \quad (3-5)$$

Ο μηχανισμός αυτός προϋποθέτει αντίδραση μεταξύ του προσροφημένου οξυγόνου υπό διάσταση στην επιφάνεια με το επίσης προσροφημένο μεθάνιο, τα οποία όμως είναι προσροφημένα σε διαφορετικές θέσεις. Επιπλέον, προϋποθέτει ότι τα προϊόντα CO_2 και H_2O δεν καλύπτουν μεγάλο τμήμα της επιφάνειας. Η προσαρμογή του μοντέλου αυτού στα πειραματικά αποτελέσματα είναι πολύ ικανοποιητική, όπως φαίνεται στα σχήματα 3.23-3.25 για τα τρία υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

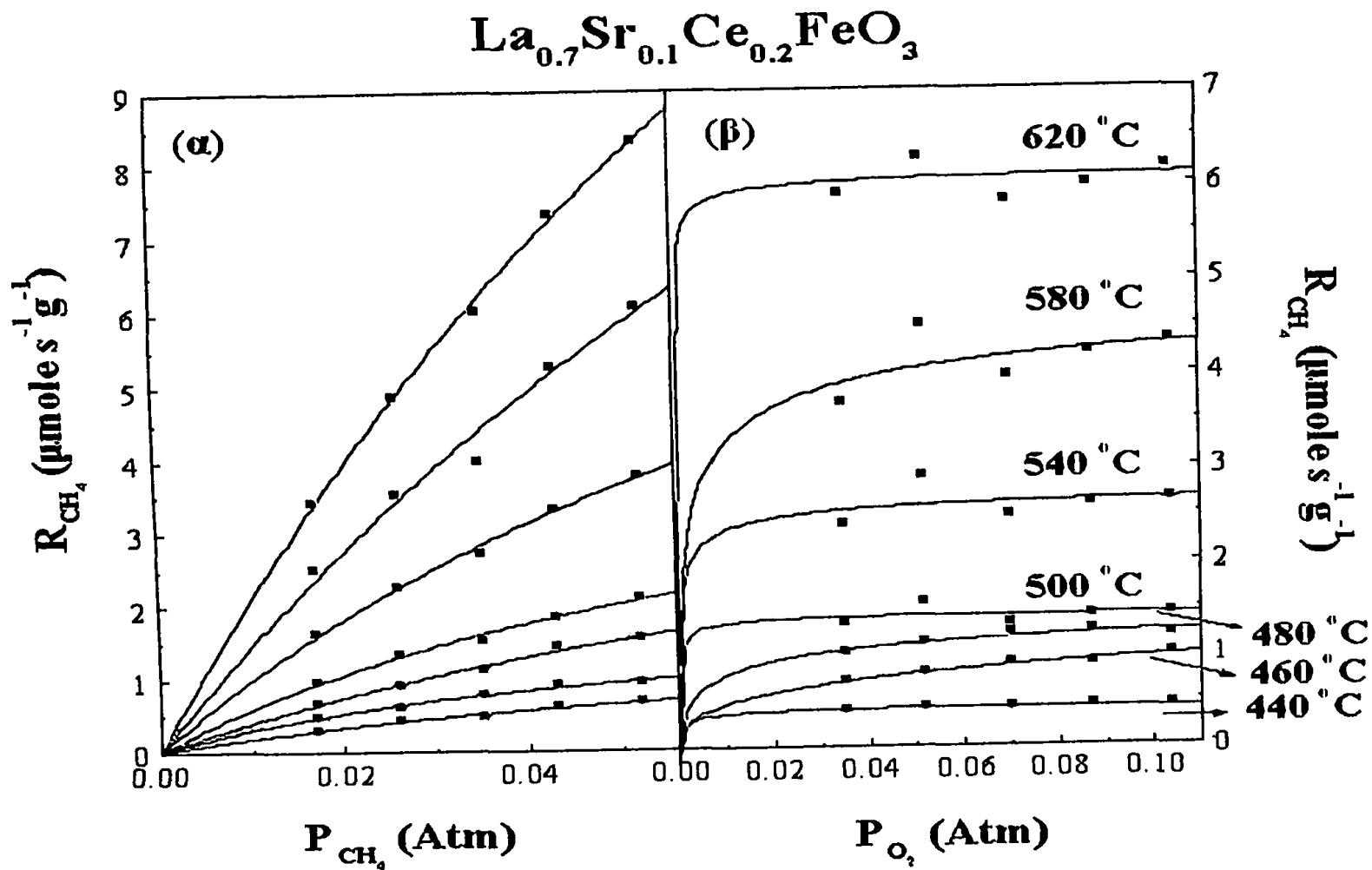
Στα σχήματα 3.26-3.28 απεικονίζονται τα διαγράμματα της μορφής $k = f(T)$, $K_{\text{CH}_4} = f(T)$ και $K_{\text{O}_2} = f(T)$, για τα τρία υλικά. Επίσης, στα σχήματα 3.29-3.31 απεικονίζονται τα διαγράμματα $\ln k = f(1000/T)$, $\ln K_{\text{CH}_4} = f(1000/T)$ και $\ln K_{\text{O}_2} = f(1000/T)$ για τα τρία υλικά. Από το διάγραμμα 3.29 υπολογίστηκαν οι τιμές της αληθούς ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Οι τιμές των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης για την αντίδραση οξειδωσης του CH_4 για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ είναι 110 kJ/mol, 74 kJ/mol και 80 kJ/mol, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά με τις αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο μοντέλο (σχήμα 3.20).

Από το διάγραμμα $\ln K_{\text{CH}_4} = f(1000/T)$ (σχήμα 3.30) υπολογίστηκε το μέγεθος ΔH_{CH_4} και οι τιμές που προέκυψαν είναι -25 kJ/mol, -23 kJ/mol και -24 kJ/mol για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$. Οι τιμές αυτές δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με αυτές που υπολογίστηκαν βάσει του προηγούμενου μοντέλου. Όσον αφορά τις τιμές ΔH_{O_2} δεν είναι εύκολος ο υπολογισμός των τιμών αυτών. Η μόνη τιμή ΔH_{O_2} η οποία υπολογίστηκε είναι για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και η προκύπτουσα τιμή είναι $\Delta H_{\text{O}_2} = -104$ kJ/mol. Η τιμή αυτή είναι περίπου 30 kJ/mol μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίστηκε με βάση το προηγούμενο μοντέλο.

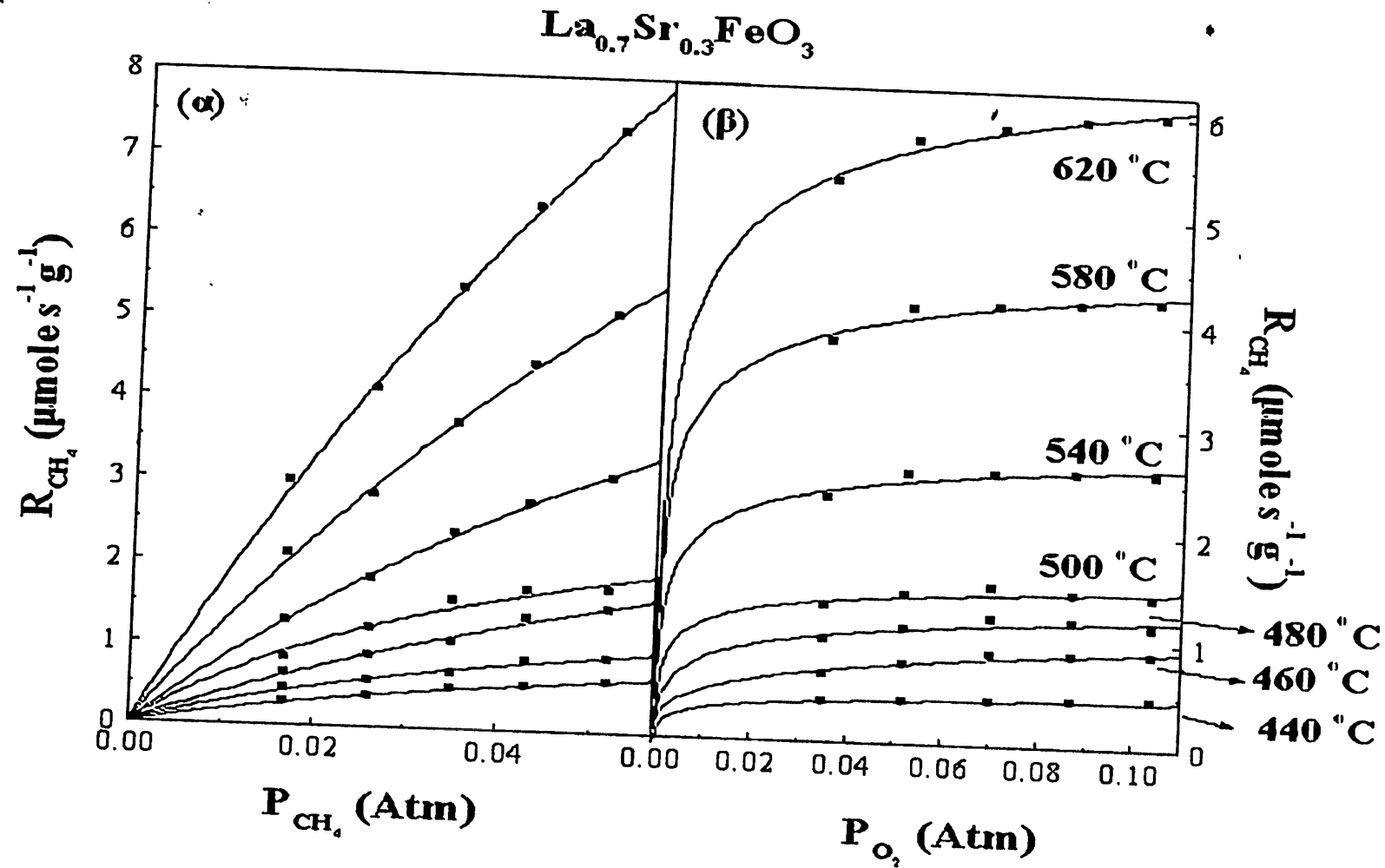




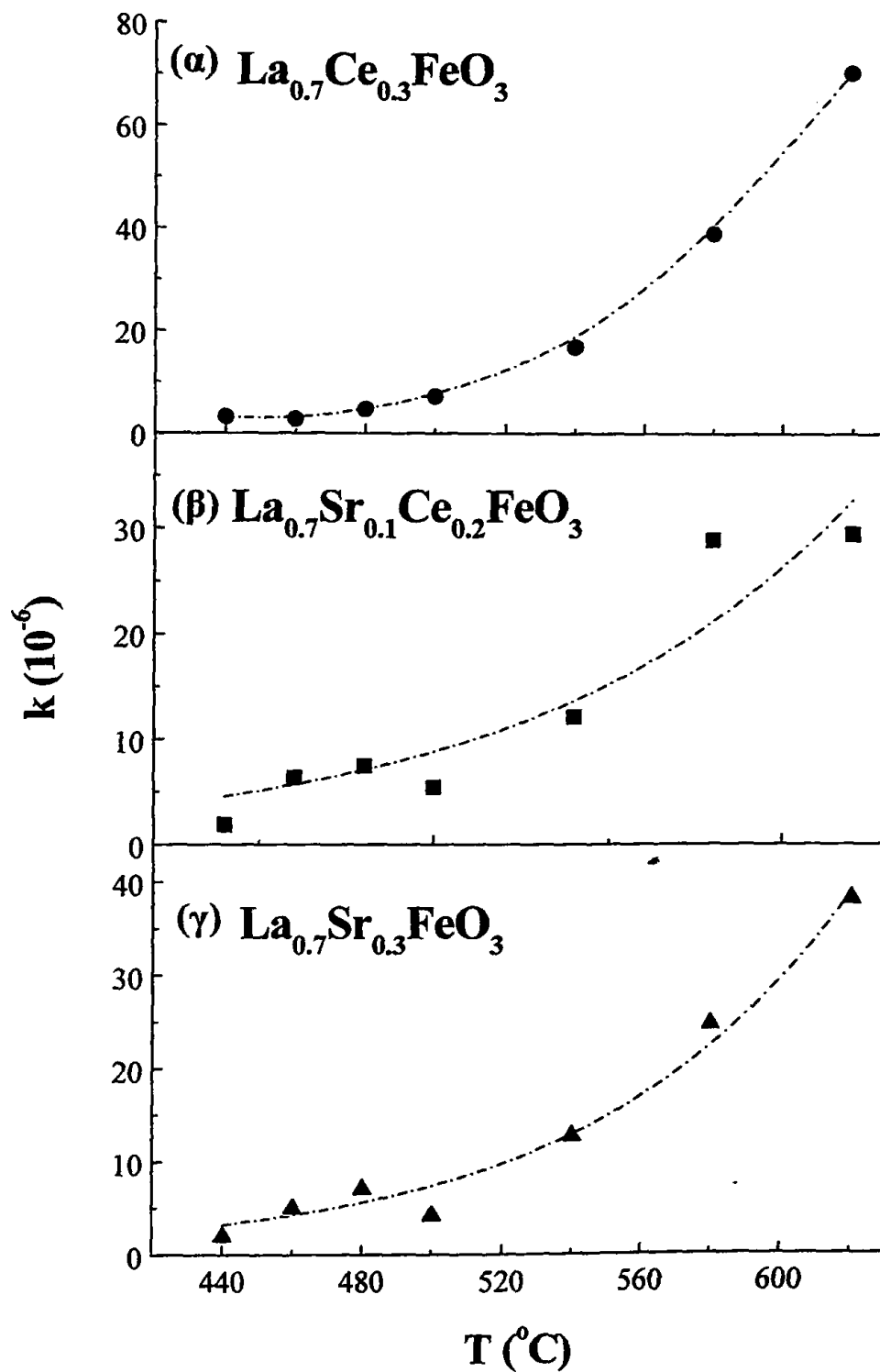
Σχήμα 3.23 Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, όπως προέκυψε μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-5).



Σχήμα 3.24: Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$, όπως προέκυψε μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-5).

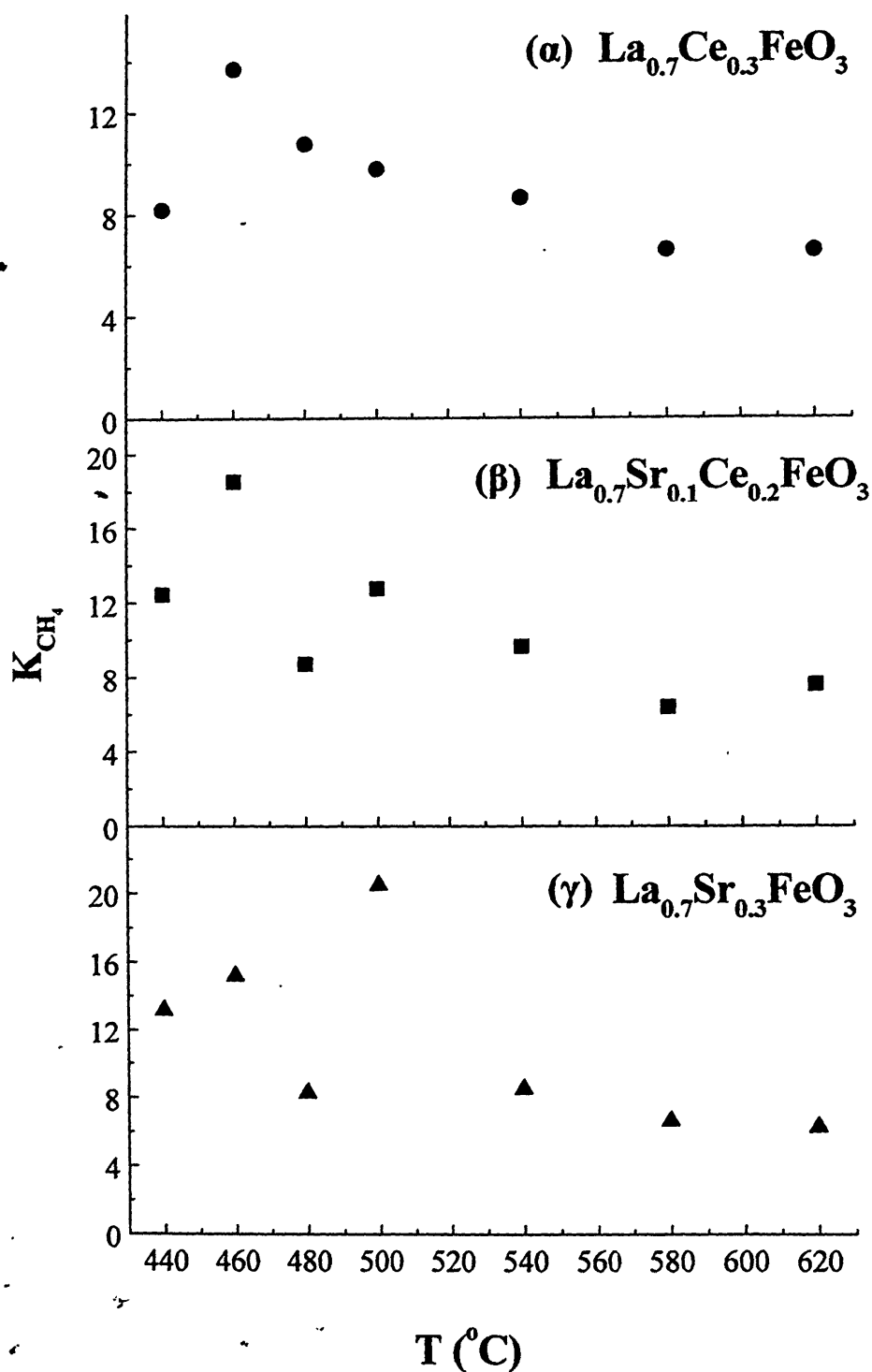


Σχήμα 3.25 Διαγράμματα της μορφής $R = f(P_{\text{CH}_4})$ και $R = f(P_{\text{O}_2})$ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$, όπως προέκυψε μετά από προσαρμογή της συνάρτησης που δίνεται από την εξίσωση (3-5).

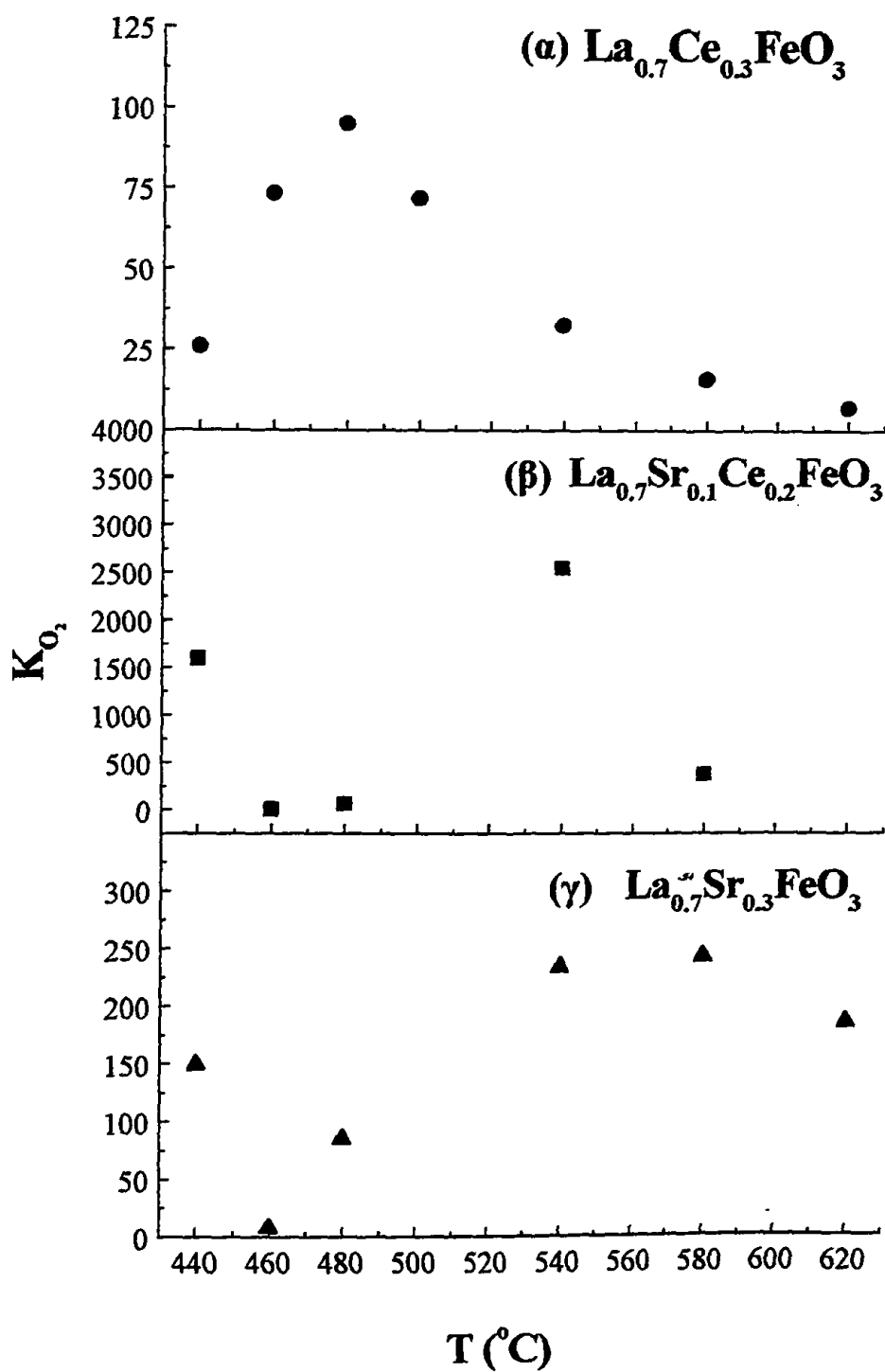


Σχήμα 3.26 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς k , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

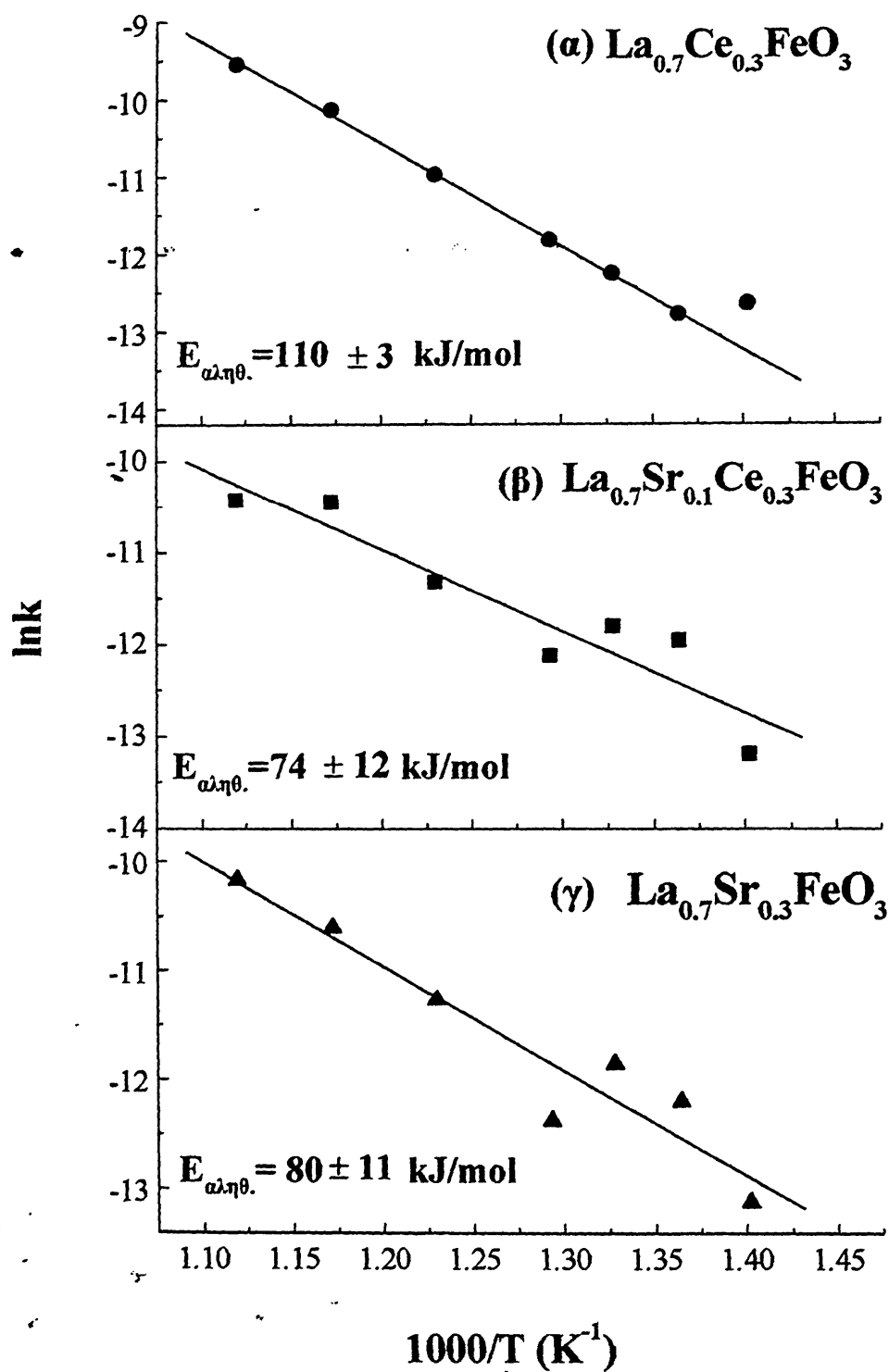




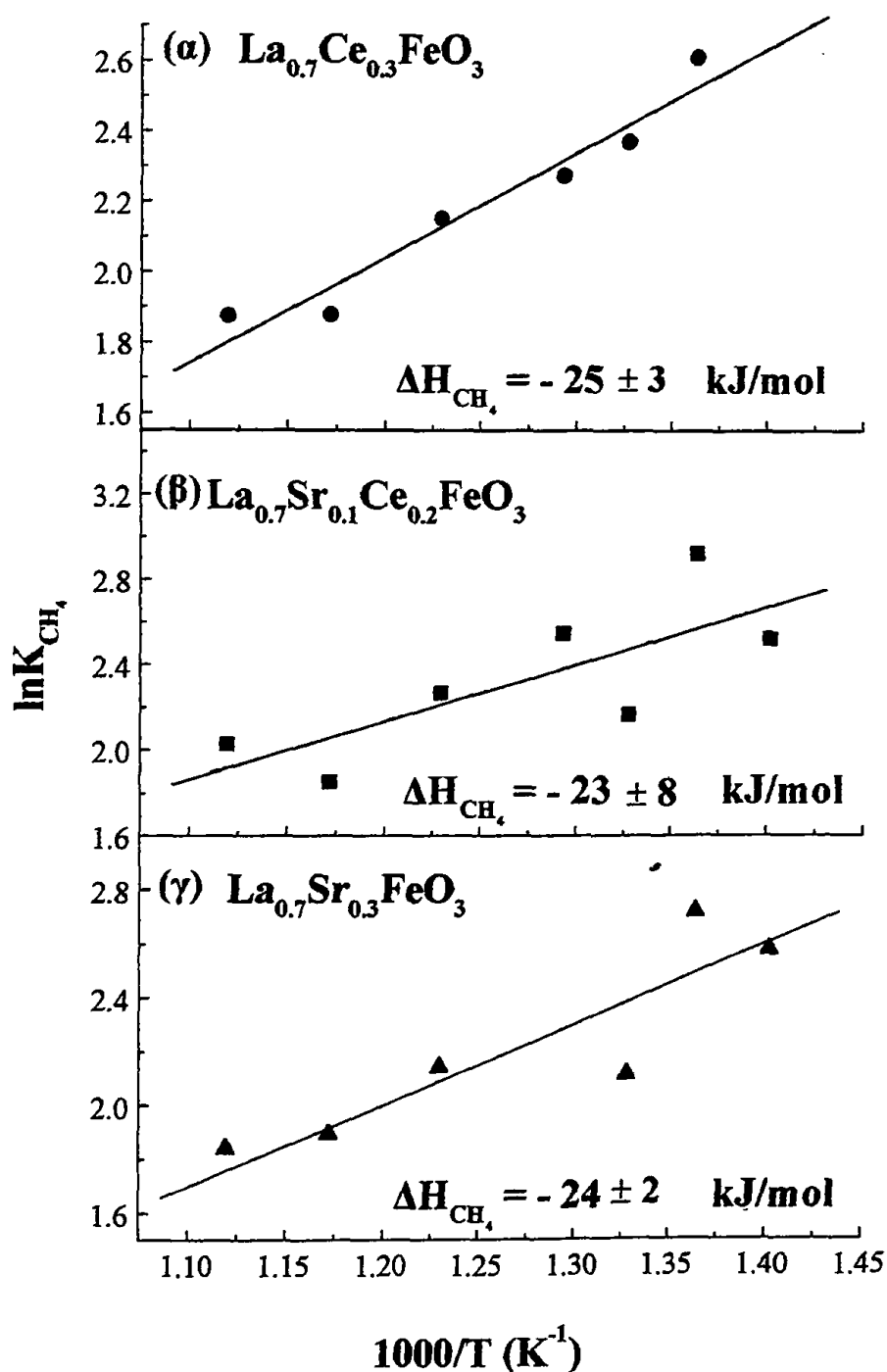
Σχήμα 3.27 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς K_{CH_4} , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.



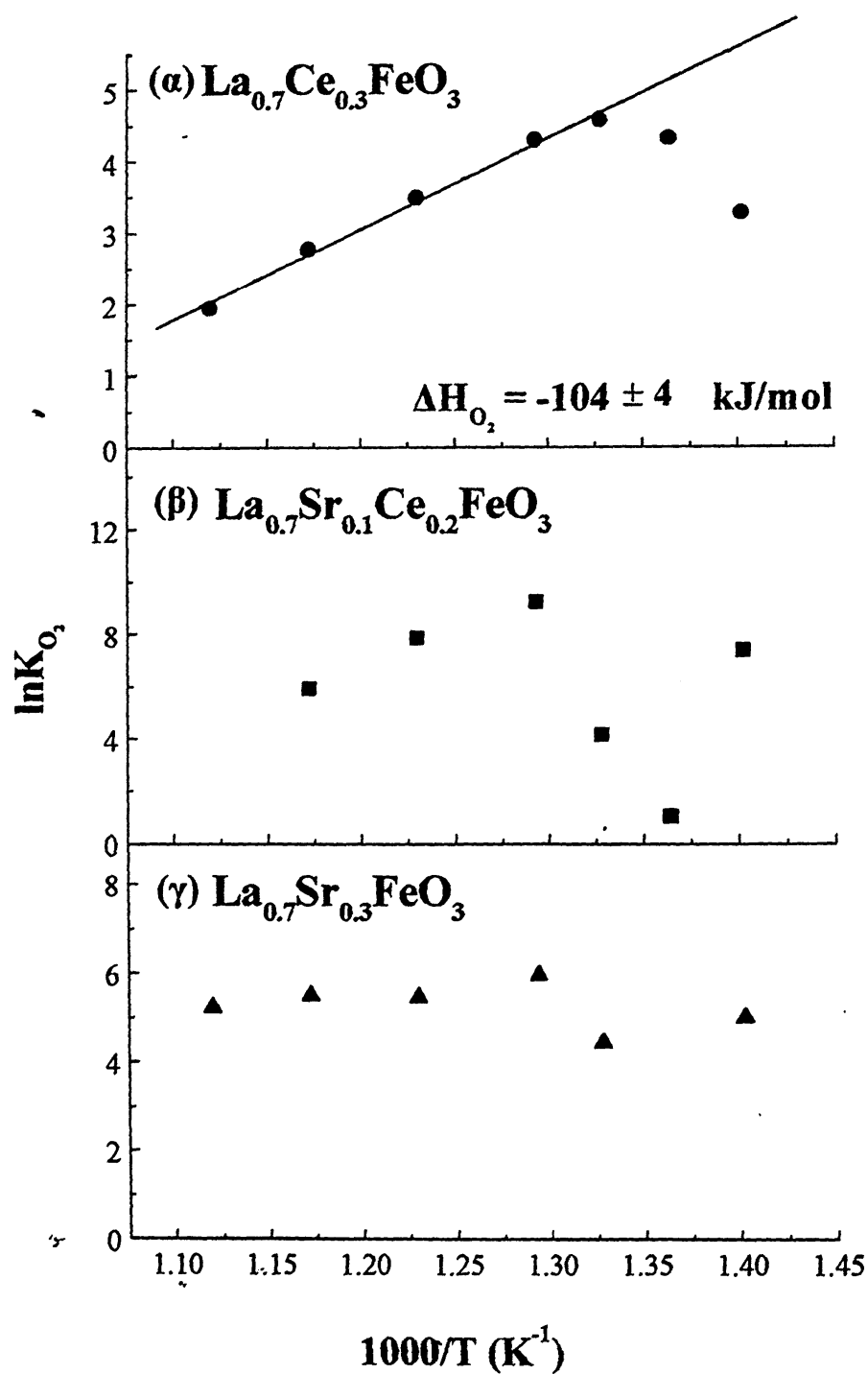
Σχήμα 3.28 Μεταβολή των τιμών της σταθεράς, K_{O_2} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.29 Διαγράμματα της μορφής $\ln k = f(1000/T)$, αντίδρασης για τα υλικά $La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$ και $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$.



Σχήμα 3.30 Διαγράμματα της μορφής $\ln K_{\text{CH}_4} = f(1000/T)$, αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.31 Διαγράμματα της μορφής $\ln K_{\text{O}_2} = f(1000/T)$, αντίδρασης για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με σχετική μελέτη του Kremenec [Kremenec G., 1985]. Πιο συγκεκριμένα κατά τη μελέτη της προσρόφησης ισοβουτενίου και O_2 σε περοβσκίτες με το γενικό τύπο $LaMO_3$ ($M=Mn, Cr, Fe, Co, Ni$) διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ελάχιστο στην προσρόφηση του O_2 στην επιφάνεια του περοβσκίτη $LaFeO_3$, ενώ αντίθετα παρατηρείται μέγιστο για την προσρόφηση του ισοβουτενίου. Ταυτόχρονα, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του ισοβουτενίου και του οξυγόνου στην επιφάνεια των υλικών $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ και $LaCoO_3$ δεν είναι ανταγωνιστική, αλλά οι θέσεις ρόφησης των δύο αυτών μορίων είναι διαφορετικές. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε ότι είναι πιο έντονο στα υλικά $LaFeO_3$ και $LaCoO_3$.

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα 3.7 παραθέτονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει για τις τιμές των $E_{\text{φαιν.}}$, $E_{\text{αληθ.}}$, ΔH_{O_2} , ΔH_{CH_4} , από την έως τώρα ανάλυση των αποτελεσμάτων με τις δύο εξισώσεις (3-4) και (3-5).

Πίνακας 3.7: Υπολογισθείσες τιμές $E_{\text{φαιν.}}$ και $E_{\text{αληθ.}}$, ΔH_{O_2} , ΔH_{CH_4} , όπως αυτές προέκυψαν από τη φαινόμενη κινητική και την προσαρμογή καμπύλης με τα δύο μοντέλα τύπου Langmuir-Hinshelwood.

Υλικά	Κινητικό μοντέλο $R = \frac{kK_{CH_4}P_{CH_4}(K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}}{(1 + K_{CH_4}P_{CH_4} + (K_{O_2}P_{O_2})^{1/2})^2}$	Κινητικό μοντέλο $R = k \left(\frac{K_{CH_4}P_{CH_4}}{1 + K_{CH_4}P_{CH_4}} \right) \left(\frac{(K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2}P_{O_2})^{1/2}} \right)$	Φαινόμενη κινητική
$La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$	$E_{\text{αληθ.}} = 111 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{αληθ.}} = 110 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{φαιν.}} = 84 \text{ kJ/mol}$
	$\Delta H_{CH_4} = -32 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{CH_4} = -25 \text{ kJ/mol}$	
	$\Delta H_{O_2} = -76 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{O_2} = -104 \text{ kJ/mol}$	
$La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$	$E_{\text{αληθ.}} = 70 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{αληθ.}} = 74 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{φαιν.}} = 69 \text{ kJ/mol}$
	$\Delta H_{CH_4} = -36 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{CH_4} = -23 \text{ kJ/mol}$	
	$\Delta H_{O_2} = ; \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{O_2} = ; \text{ kJ/mol}$	
$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	$E_{\text{αληθ.}} = 80 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{αληθ.}} = 80 \text{ kJ/mol}$	$E_{\text{φαιν.}} = 87 \text{ kJ/mol}$
	$\Delta H_{CH_4} = -18 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{CH_4} = -24 \text{ kJ/mol}$	
	$\Delta H_{O_2} = ; \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_{O_2} = ; \text{ kJ/mol}$	

Από τα στοιχεία του πίνακα 3.7 είναι φανερό ότι οι υπολογισθείσες τιμές των $E_{\text{αληθ.}}$ είναι ταυτόσημες για τα δύο μοντέλα L.-H., σύμφωνα με τα οποία οι θέσεις προσρόφησης των μορίων O_2 και CH_4 , είτε είναι ταυτόσημες είτε διαφέρουν. Όσον αφορά τις τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης $E_{\text{φαιν.}}$ και των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης $E_{\text{αληθ.}}$, που υπολογίστηκαν από τη φαινόμενη κινητική και την κινητική L.-H. αντίστοιχα,

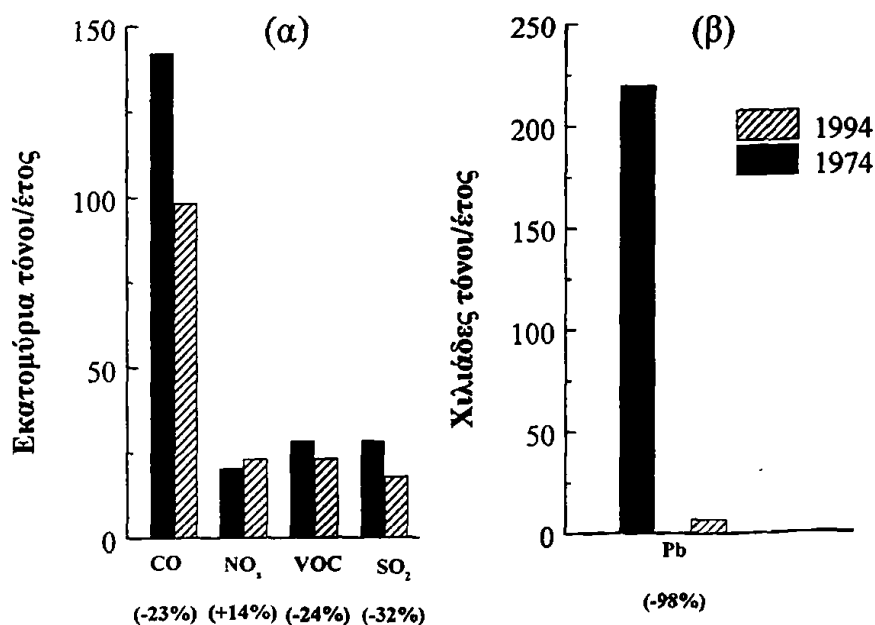
διαφοροποιούνται για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, ενώ οι τιμές αυτές είναι στην ίδια περιοχή για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$. Οι υπολογισθείσες τιμές δε των θερμοτήτων προσρόφησης για το CH_4 κυμαίνονται για όλα τα υλικά στην περιοχή των $-18 - -36 \text{ kJ/mol}$, που αντιστοιχούν σε ασθενή προσρόφηση, όπως αναμένονταν.

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης για το O_2 κατέσται δυνατός μόνο για το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και οι υπολογισθείσες τιμές από τα δύο μοντέλα κυμαίνονται στην περιοχή των $-76 - -104 \text{ kJ/mol}$. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε ισχυρή προσρόφηση, όπως ήταν αναμενόμενο. Για τα άλλα δύο υλικά δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός των τιμών των θερμοτήτων προσρόφησης του οξυγόνου πιθανά λόγω διαφοροποίησης των θέσεων προσρόφησης αυτού.

Το σημαντικό σημείο που προκύπτει από αυτή την κινητική μελέτη είναι αφενός μεν ο υπολογισμός των τιμών των αληθών ενεργειών ενεργοποίησης $E_{\text{αληθ}}$ και αφετέρου δε ο υπολογισμός των θερμοτήτων προσρόφησης του μεθανίου ΔH_{CH_4} , για τις οποίες από όσο γνωρίζουμε δεν υπάρχουν στοιχεία στη βιβλιογραφία.

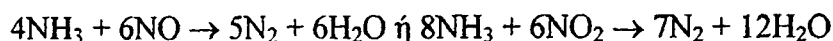
3.2 Αναγωγή του NO από CO στους περοβσκίτες των σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Η αντίδραση αναγωγής του NO από CO όπως έχει ήδη προαναφερθεί εμφανίζει σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Τα δύο αυτά μονοξείδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τα καυσαέρια των μηχανών εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων [Taylor K.C., 1993]. Τα οξείδια του αζώτου που προκαλούν ρύπανση στην ατμόσφαιρα είναι το μονοξείδιο NO και το διοξείδιο NO_2 , τα οποία θεωρούνται τοξικές ενώσεις. Σύμφωνα με έρευνα που έχει διεξαχθεί στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής από το Γραφείο Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency) κατά την χρονική περίοδο 1970-1994 επιτεύχθηκαν σημαντικές μειώσεις στις εκπομπές ρύπων, παρά το γεγονός της αύξησης του πληθυσμού και της βελτίωσης της οικονομίας που συνεπάγεται αυξημένη κατανάλωση ενέργειας [Vernegaard L., 1999]. Στα σχήματα 3.32(α) και (β) συνοψίζονται στοιχεία από την έρευνα αυτή, που αφορούν τις εκπομπές των ρύπων CO, NO_x , VOC, SO_2 και Pb καθώς και τις μειώσεις αυτών μεταξύ 1974 και 1994 [Vernegaard L., 1999].



Σχήμα 3.32 Εκπομπές και μειώσεις των ρύπων CO, NO_x , VOC, SO_2 (α) και Pb(β) για τα έτη 1974-1994 [Vernegaard L., 1999].

Το αξιοσημείωτο στοιχείο που προκύπτει από το διάγραμμα αυτό είναι ότι αν και έχει επιτευχθεί μείωση της τάξης του 23% για το CO, 24% για πτητικές οργανικές ενώσεις, 32% για το SO₂ και 98% για το Pb, οι εκπομπές των NO_x έχουν αυξηθεί κατά 14% από το 1974. Επομένως, το πρόβλημα μείωσης των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου παραμένει σημαντικό. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί είτε με διάσπαση προς N₂ και O₂, είτε με αλληλομετατροπή τους με ένα άλλο αναγωγικό όπως NH₃, H₂ ή CO. Στην πρώτη περίπτωση η επιδιωκόμενη αντίδραση είναι:



Το μειονέκτημα όμως της διαρροής NH₃ στο περιβάλλον αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα. Η αλληλομετατροπή $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι απαιτείται η χρήση H₂ με τα σχετικά προβλήματα αποθήκευσης. Αντίθετα, η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{προϊόντα}$, έχει το πλεονέκτημα ότι και τα δύο αντιδρώντα υπάρχουν στα καυσαέρια. Θα μελετήσουμε την αντίδραση αυτή στα καταλυτικά υλικά La_{1-x}FeO₃ και La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO₃.

3.2.1 Πειραματικό μέρος

Πειραματική διάταξη

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). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν $m \cong 0.250 \text{ g}$ και η θερμοκρασία στην κλίνη του καταλύτη ελέγχεται με θερμοστάτη ακρίβειας $\pm 1^\circ\text{C}$. Η συνολική ροή αερίων στην κλίνη του καταλύτη ήταν 90 ml/min σε αναλογία NO/CO/He = 2/2/96 και υπό αυτές τις συνθήκες η τιμή της ταχύτητας χώρου χρόνου του αντιδραστήρα είναι $\text{GHSV} \cong 54000 \text{ h}^{-1}$. Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε σύστημα δύο στηλών Porapac Q και Molecular Sieve 13X. Η διαδικασία που ακολούθηθηκε για τη χρήση των δύο στηλών προκειμένου να γίνει ταυτόχρονη ανάλυση όλων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης έχει περιγραφεί αναλυτικά από άλλους ερευνητές [Λάνταβος Θ., 1992, Σκαρίμπας Σ., 1992]. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Carlo Erba εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας του οποίου οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: θερμοκρασία ανιχνευτή 200 °C, θερμοκρασία στηλών 25 °C και θερμοκρασία εισόδου 120 °C. Η ροή του φέροντος

He στον χρωματογράφο ήταν 20 ml/min. Τα δείγματα πριν την ανάλυση θερμάνθηκαν στους 300 °C για μία ώρα υπό ροή He. Η περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε η αντίδραση ήταν 280 °C – 500 °C.

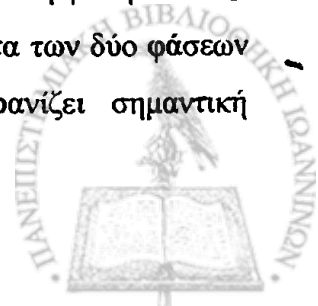
3.2.2 Αποτελέσματα–Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$

Οι ολοκληρωτικοί ρυθμοί κατανάλωσης του NO και CO ($\mu\text{mole g}^{-1} \text{s}^{-1}$) υπολογίστηκαν για όλα τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, με βάση τους αντίστοιχους βαθμούς μετατροπής και παραθέτονται στον πίνακα 3.8 σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Πίνακας 3.8: Ρυθμοί κατανάλωσης του NO και CO για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ σε τυπικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

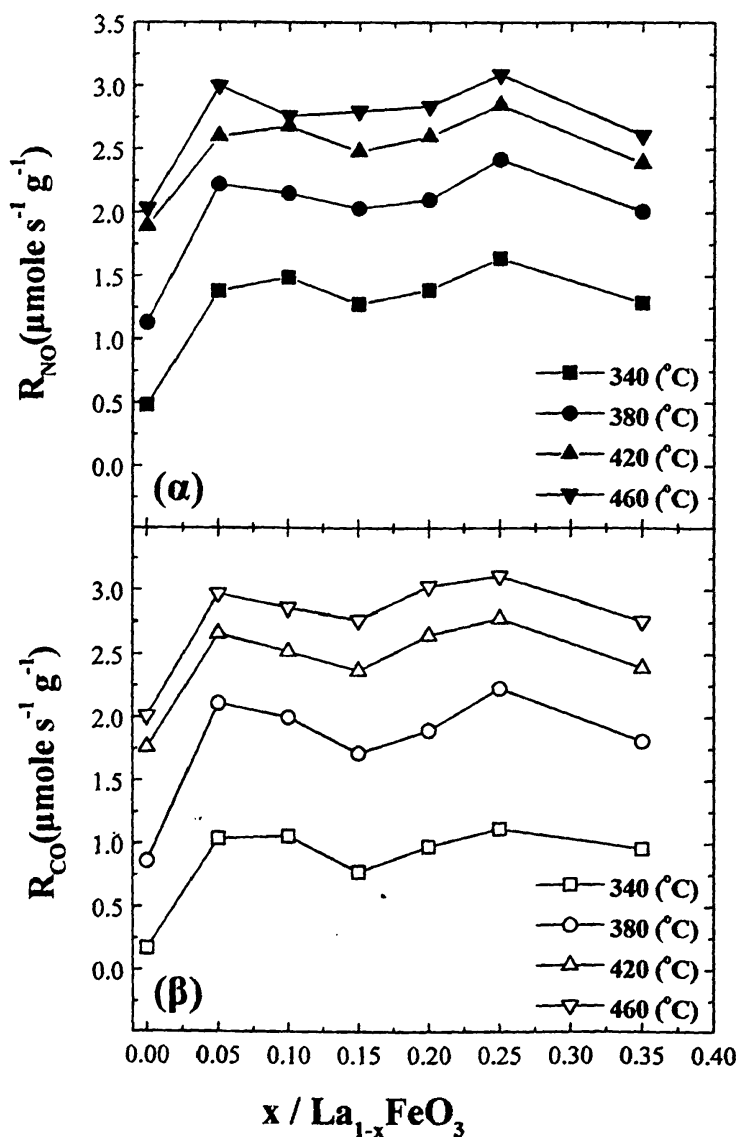
Υλικά	$R_{\text{NO}} (\mu\text{mole s}^{-1} \text{g}^{-1})$					$R_{\text{CO}} (\mu\text{mole s}^{-1} \text{g}^{-1})$				
	340 °C	380 °C	420 °C	460 °C	500 °C	340 °C	380 °C	420 °C	460 °C	500 °C
LaFeO_3	0.48	1.13	1.89	2.03	2.28	0.17	0.86	1.76	2.01	2.26
$\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$	1.38	2.22	2.60	3.00	3.34	1.04	2.11	2.66	2.97	3.40
$\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$	1.49	2.15	2.68	2.76	3.20	1.06	2.00	2.52	2.86	3.34
$\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$	1.28	2.03	2.48	2.80	3.24	0.78	1.72	2.37	2.77	3.30
$\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$	1.39	2.10	2.60	2.84	3.27	0.98	1.90	2.65	3.03	3.51
$\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$	1.64	2.42	2.85	3.09	3.48	1.12	2.23	2.78	3.11	3.58
$\text{La}_{0.65}\text{FeO}_3$	1.29	2.01	2.39	2.61	3.02	0.96	1.81	2.39	2.76	3.34

Στο σχήμα 3.33 απεικονίζονται οι ρυθμοί κατανάλωσης των NO και CO ως συνάρτηση του x για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (340, 380, 420 και 460 °C). Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του NO μεταβάλλεται παράλληλα με το ρυθμό κατανάλωσης του CO. Το λιγότερο δραστικό υλικό εμφανίζεται να είναι ο περοβσκιτικός LaFeO_3 , αλλά μικρή απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία ($x = 0.05$) οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας. Υπενθυμίζουμε ότι το υλικό $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$ ήταν το μόνο μη στοιχειομετρικό υλικό στο οποίο η μόνη ανιχνευθείσα φάση τόσο με βάση τη φασματοσκοπία Mössbauer όσο και με βάση τα δεδομένα των ακτίνων-X, είναι η περοβσκιτική φάση LaFeO_3 . Τα υπόλοιπα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ με $0.05 < x \leq 0.35$ είναι μείγματα των δύο φάσεων LaFeO_3 και Fe_2O_3 . Η δραστηριότητα αυτών των υλικών δεν εμφανίζει σημαντική



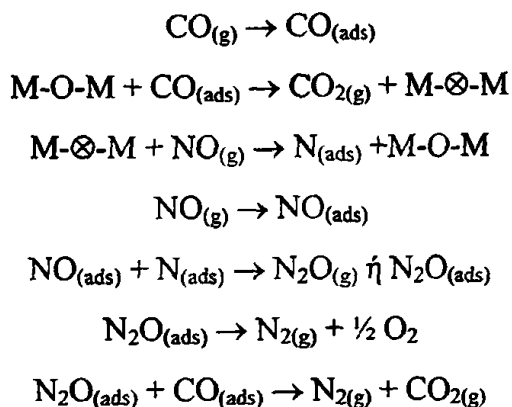
διαφοροποίηση, φαίνεται όμως ότι υπάρχουν δύο τοπικά μέγιστα για τα υλικά $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$. Η μεταβολή της δραστηριότητας των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ δεν φαίνεται να συνδέεται με την ποσοστιαία σύσταση των φάσεων LaFeO_3 και Fe_2O_3 . Ίσως αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υλικά με $0.05 \leq x$ έχουν ανάλογη εξωτερική σύσταση [Belessi V.C., 1999(a)]. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η δραστηριότητα των υλικών αυτών είναι σημαντική σε σχέση με τη δραστηριότητα αντίστοιχων περοβσκιτικών ενώσεων του σιδήρου. Σε αυτή την αυξημένη δραστηριότητα έχει συντελέσει σημαντικά η έψηση των υλικών υπό κενό [Τρικάλιτης Π., 1997]. Αντίθετα, εάν η παρασκευή των υλικών αυτών διεξαχθεί υπό ατμόσφαιρα αέρα τα υλικά αυτά εμφανίζουν μικρότερη δραστηριότητα.

Η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ είναι μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, ή όπως αλλιώς έχει χαρακτηριστεί, μία ενδοφασική διεργασία στην οποία η συμμετοχή του οξυγόνου του



Σχήμα 3.33 Μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης NO και CO συναρτήσει του x για τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

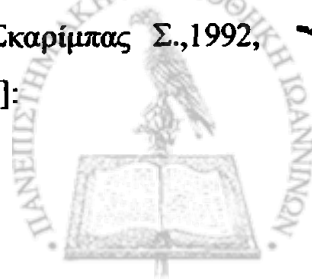
πλέγματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο [Voorhoeve R.J.H., 1975(β), 1977(α), Bauerle G.L., 1971, Sorenson S.C., 1974]. Η συνολική πορεία την οποία πρότεινε ο Voorhoeve βασιζόμενος στο μηχανισμό Mars-Van Krevelen είναι [Mars P., 1954]:

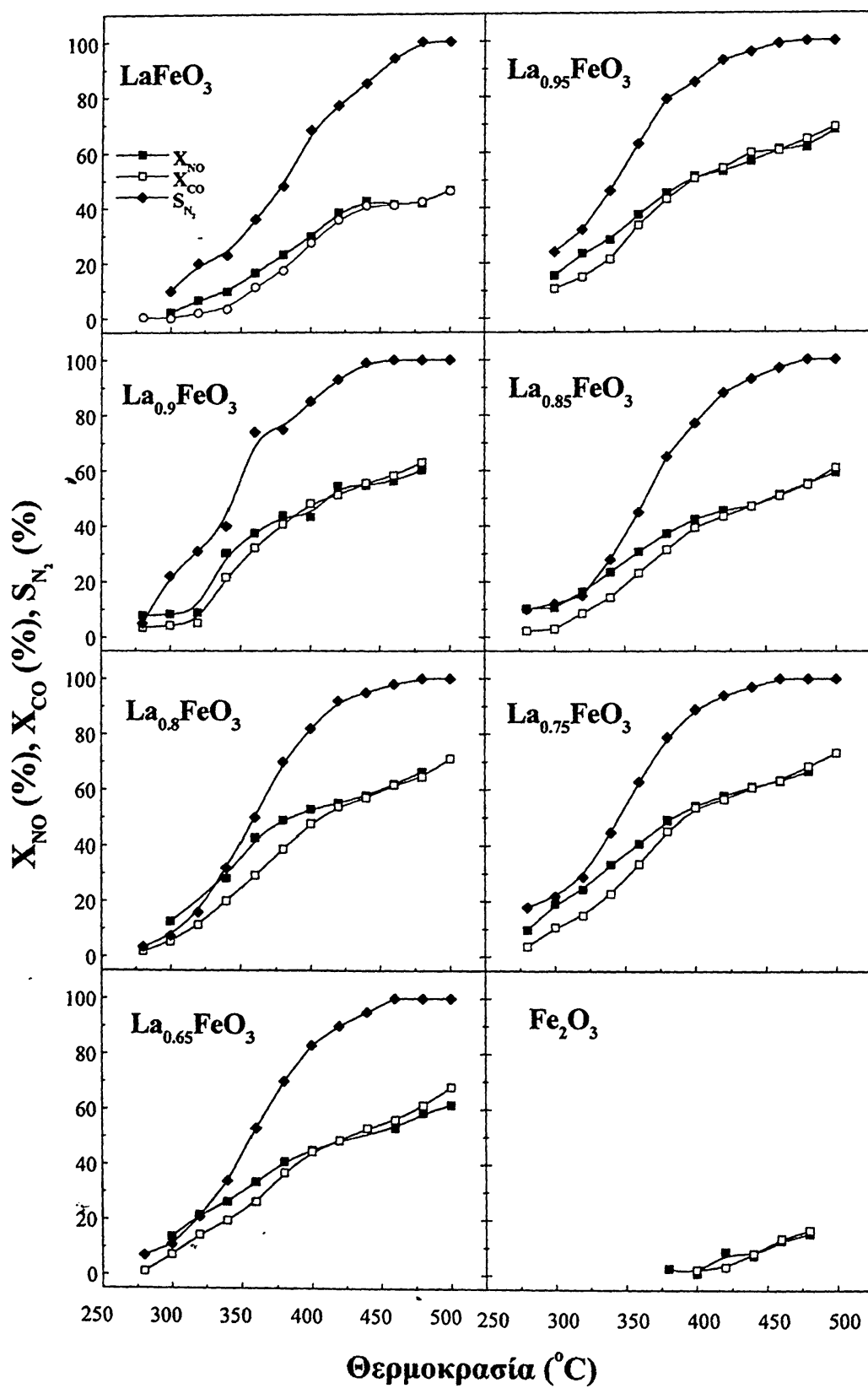


Η ατμόσφαιρα θέρμανσης των υλικών επηρεάζει άμεσα τη στοιχειομετρία τους και άρα τις επιφανειακές και καταλυτικές τους ιδιότητες. Η έψηση των υλικών σε αναγωγική ατμόσφαιρα ή σε μειωμένη πίεση οξυγόνου έχει σαν πιθανό αποτέλεσμα τη δημιουργία ασθενώς δεσμευμένων ατόμων οξυγόνου ή ανιονικών κενοτήτων που με βάση το μηχανισμό των Mars-Van Krevelen συντελούν στην αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα.

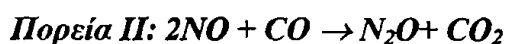
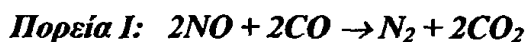
Στο σχήμα 3.34 απεικονίζεται η μεταβολή των βαθμών μετατροπής του NO (%X_{NO}) και CO (%X_{CO}) καθώς και η εκλεκτικότητα των υλικών προς N₂ (%S_{N2}) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στο ίδιο σχήμα παραθέτονται για σύγκριση τα αντίστοιχα δεδομένα για το υλικό Fe₂O₃, το οποίο όπως παρατηρούμε δεν εμφανίζει σημαντική δραστηριότητα. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές περιοχές θερμοκρασιών (280 °C ≤ T ≤ 420 °C) ο βαθμός μετατροπής του NO είναι μεγαλύτερος από τον βαθμό μετατροπής του CO, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται σημαντική παραγωγή N₂O. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειώσουμε πως στη βιβλιογραφία κατά κύριο λόγο αναφέρεται ότι κατά την αντίδραση NO + CO σε μη υποκατεστημένες δομές περοβοσκιτών το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το N₂O για θερμοκρασίες μικρότερες των 350 °C [Mizuno N., 1992, Σκαρίμπας Σ., 1992, Simonot L., 1997]. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούμε ότι οι βαθμοί μετατροπής των δύο αντιδρώντων NO και CO σχεδόν εξισώνονται. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις συνηγορούν στο γεγονός ότι συμβαίνει αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως θα δούμε αναλυτικά στη συνέχεια.

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





Σχήμα 3.34 Μεταβολή των βαθμών μετατροπής NO ($\%X_{NO}$) και CO ($\%X_{CO}$) καθώς και της εκλεκτικότητας προς παραγωγή N_2 ($\%S_{N_2}$).

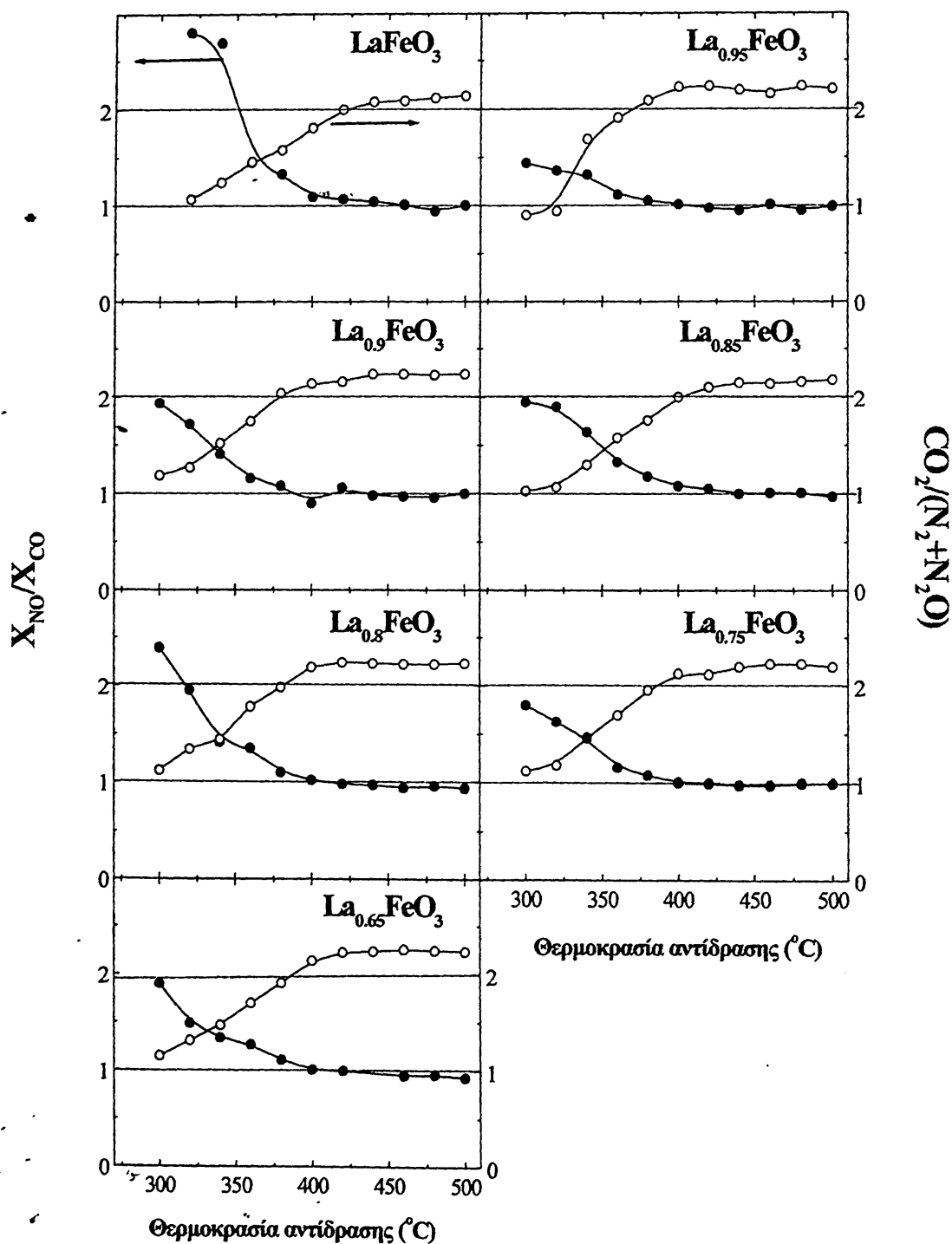


Κατά την πορεία I, ο λόγος των βαθμών μετατροπής του NO και του CO ($X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$) ισούται με τη μονάδα, ενώ ο λόγος των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ ισούται με δύο. Αντίστοιχα, κατά την πορεία II, ο λόγος των βαθμών μετατροπής των δύο αντιδρώντων ($X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$) ισούται με δύο, ενώ ο λόγος των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις δύο παραπάνω πορείες. Στο σχήμα 3.35 απεικονίζονται ο λόγος των βαθμών μετατροπής των δύο οξειδίων $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ καθώς και ο λόγος των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης. Ο υπολογισμός των λόγων αυτών έγινε αφού διορθώθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα με τους κατάλληλους συντελεστές απόκρισης του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας [Dietz W.A., 1967].

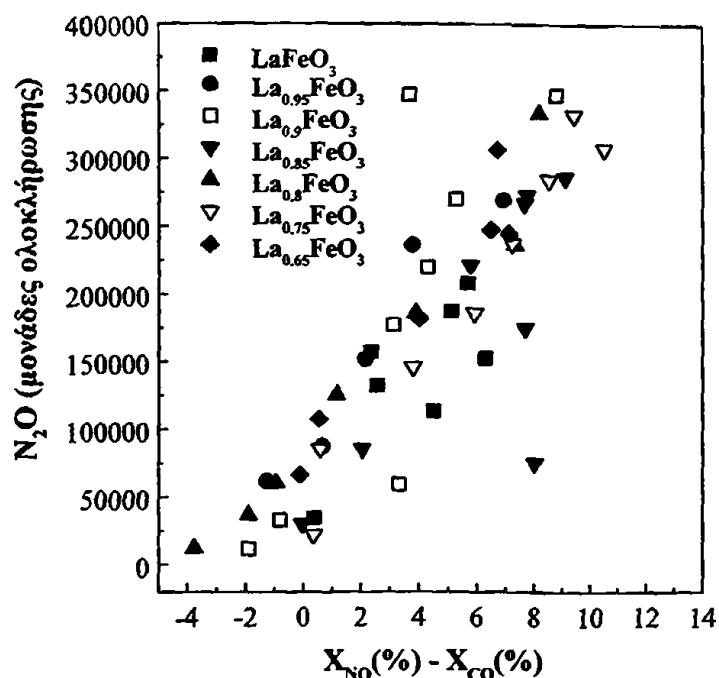
Παρατηρούμε λοιπόν, ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ο λόγος $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ τείνει στον αριθμό δύο (Πορεία II), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει στη μονάδα (Πορεία I). Αντίστοιχα, ο λόγος $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Πορεία 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 και το μέγιστο της διαφοράς θα αντιστοιχεί σε μέγιστη παραγωγή N_2O . Η παραγωγή N_2O προφανώς θα ελαχιστοποιείται όταν λαμβάνει χώρα η πορεία I, δηλαδή σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 450 °C. Τα όσα προαναφέρθηκαν απεικονίζονται στο σχήμα 3.36 στο οποίο παριστάνεται η μεταβολή της παραγωγής του N_2O ως συνάρτηση της διαφοράς $X_{\text{NO}} - X_{\text{CO}}$.

Λαμβάνοντας υπόψη συνολικά την ανάλυση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα σχήματα 3.34-3.36 προκύπτει ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C, όπου η πορεία I κυριαρχεί, ο λόγος $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ τείνει στην μονάδα. Από την άλλη πλευρά, η πειραματική τιμή του λόγου των προϊόντων $\text{CO}_2/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$ τείνει στο δύο σύμφωνα με τα όσα έχουν ήδη αναφερθεί. Παρατηρείται όμως μία μικρή απόκλιση της τάξης του 5-8 % των πειραματικών τιμών του λόγου αυτού προς μεγαλύτερες τιμές από τις θεωρητικές, που μάλλον οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα μέτρησης των συγκεντρώσεων των προϊόντων της αντίδρασης CO_2 , N_2 , N_2O .





Σχήμα 3.35 Μεταβολή του λόγου των βαθμών μετατροπής των αντιδρώντων (X_{NO}/X_{CO}) και του λόγου των προϊόντων $CO_2/(N_2 + N_2O)$, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.



Σχήμα 3.36 Μεταβολή της παραγόμενης ποσότητας N_2O συναρτήσει της διαφοράς των βαθμών μετατροπής του NO και CO $X_{NO}(\%) - X_{CO}(\%)$.

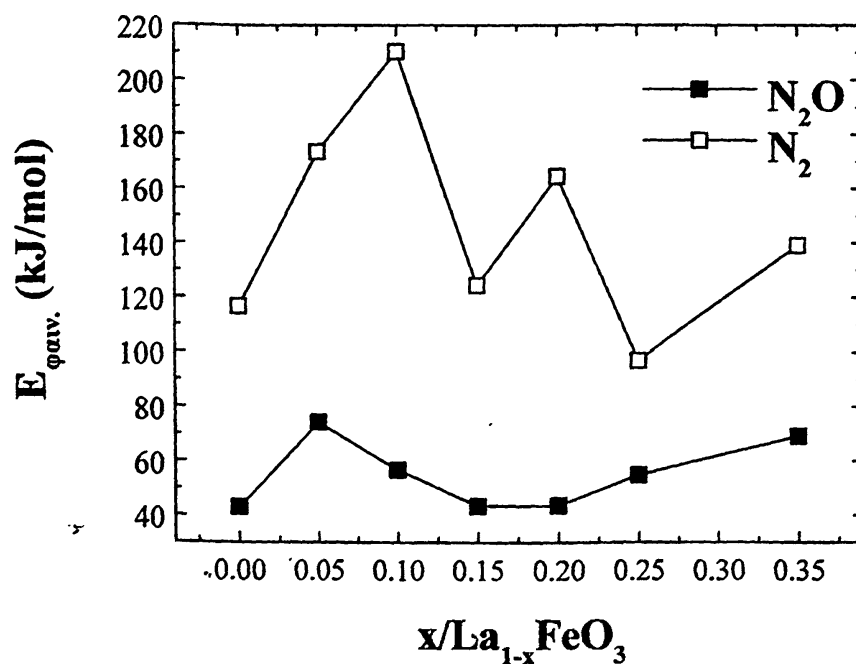
Συνοψίζοντας αναφέρουμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης έχουμε αλλαγή του μηχανισμού από την πορεία II στην πορεία I. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει σε περοβσκιτικά υλικά για την ίδια αντίδραση [Λάνταβος Α.Κ., 1992, Σκαρίμπας Σ., 1992, Τρικαλίτης Π., 1997, Öcal M., 1994, Mizuno N., 1992, Teraoka Y., 1996].

Προκειμένου να μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης $NO + CO$ υπολογίσθηκαν οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2 και N_2O . Οι τιμές αυτές υπολογίσθηκαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius της μορφής $\ln R_{N_2} = f(1000/T)$ και $\ln R_{N_2O} = f(1000/T)$, για τη θερμοκρασιακή περιοχή 280-340 °C, όπου ο βαθμός μετατροπής του NO είναι μικρότερος του 25%. Στον πίνακα 3.9 απεικονίζονται οι υπολογισθείσες τιμές των φαινομένων ενεργειών ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2 και N_2O . Οι τιμές των φαινομένων ενεργειών ενεργοποίησης για παραγωγή N_2 και N_2O κυμαίνονται στην περιοχή 96-210 kJ/mole και 43-74 kJ/mole, αντίστοιχα. 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 μικρή σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 3.34).

Πίνακας 3.9: Τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης $E_{\text{φαιν.}}$ για την παραγωγή N_2 και N_2O .

Υλικά	$E_{\text{φαιν. N}_2}$ (kJ/mol)	$E_{\text{φαιν. N}_2\text{O}}$ (kJ/mol)
LaFeO_3	116.7	43.0
$\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$	173.6	74.3
$\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$	210.4	56.7
$\text{La}_{0.85}\text{FeO}_3$	124.4	43.4
$\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$	164.6	43.6
$\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$	96.8	54.7
$\text{La}_{0.65}\text{FeO}_3$	139.1	69.1

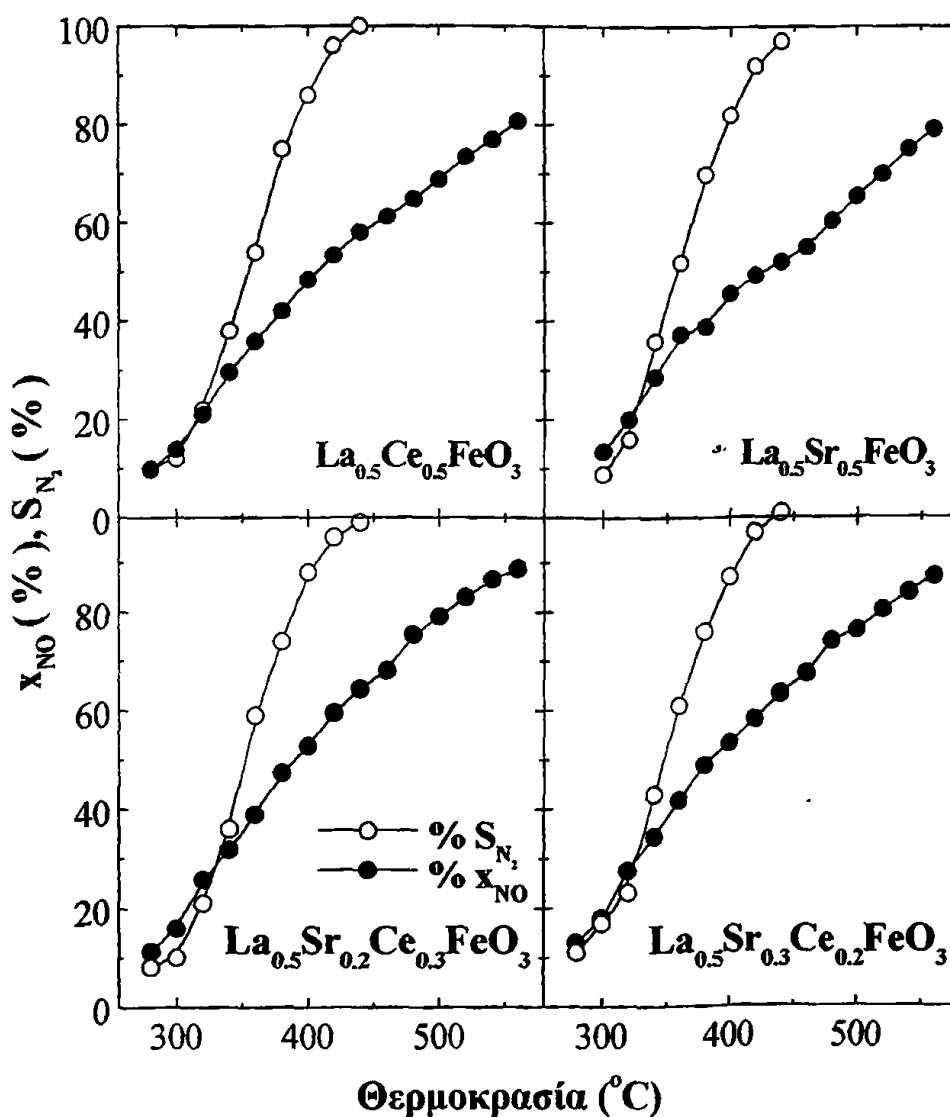
Στο σχήμα 3.37 απεικονίζεται η μεταβολή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης $E_{\text{φαιν.}}$ για παραγωγή N_2 και N_2O , σαν συνάρτηση του x για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.37 Μεταβολή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης $E_{\text{φαιν.}}$ για παραγωγή N_2 και N_2O ως συνάρτηση του x για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$.

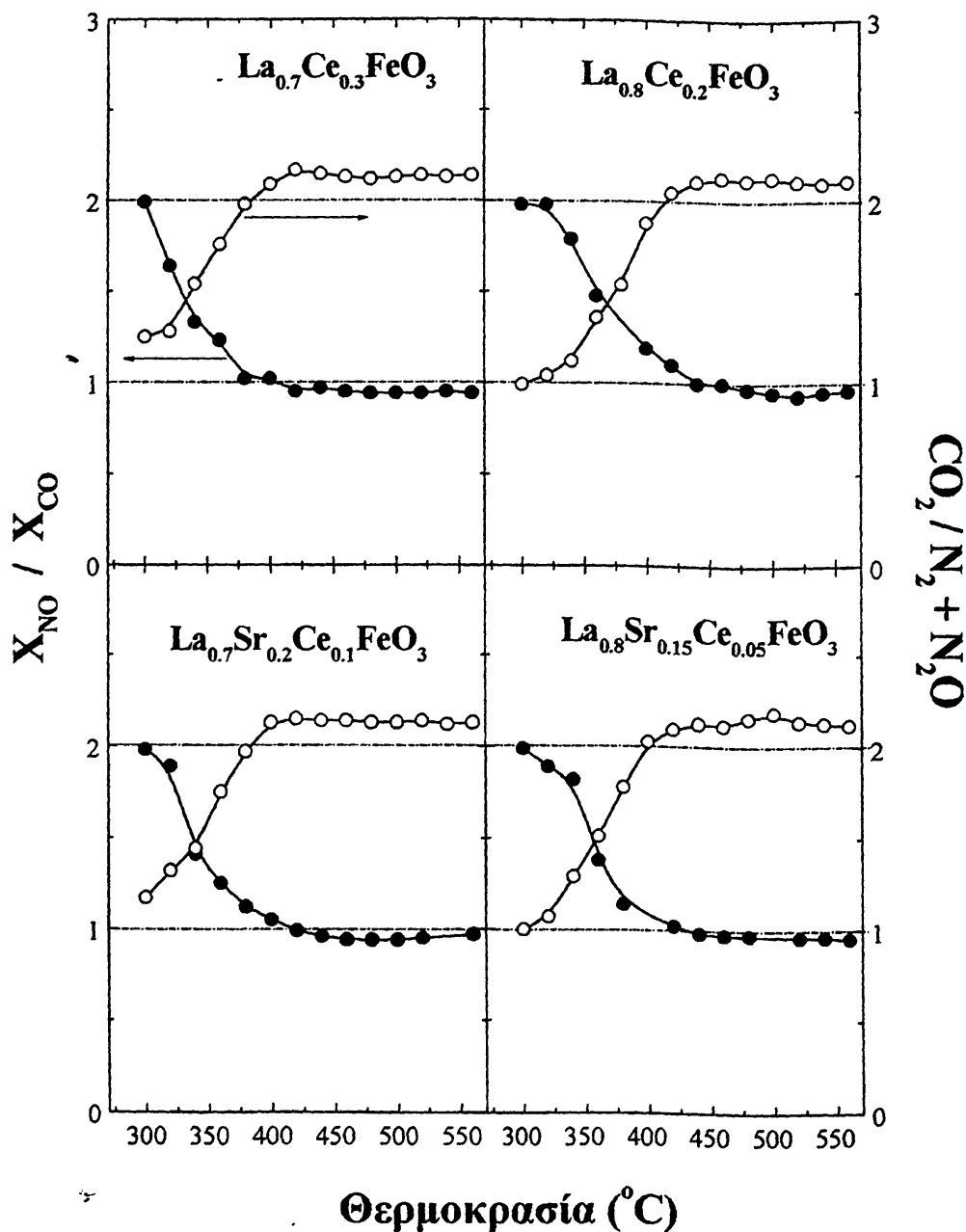
3.2.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση για την αναγωγή του NO από CO στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$

Τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ εμφανίζουν σημαντική μετατροπή των NO και CO αλλά και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Η μεταβολή όμως τόσο των βαθμών μετατροπής του NO (X_{NO}), CO (X_{CO}), όσο και της εκλεκτικότητας προς N_2 (S_{N_2}) δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις για τα δώδεκα υλικά της εξεταζόμενης περοβσκιτικής σειράς. Για το λόγο αυτό στο ακόλουθο σχήμα 3.38 απεικονίζεται η



Σχήμα 3.38 Μεταβολή του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για ορισμένα από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

μεταβολή του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και η εκλεκτικότητα των υλικών προς άζωτο (S_{N_2}) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για μερικά από τα εξετασθέντα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$.



Σχήμα 3.39 Μεταβολή των λόγων X_{NO}/X_{CO} και $CO_2/(N_2 + N_2O)$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για ορισμένα από τα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$.

Στις συνθήκες του πειράματος η μετατροπή του NO από το CO αρχίζει από τους 300 °C για όλα τα εξετασθέντα υλικά. Η δραστηκότητά τους όμως είναι σημαντική στη θερμοκρασιακή

περιοχή 350 – 550 °C. Όπως και για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ σαν προϊόν της αντίδρασης εκτός από N_2 ανιχνεύθηκε και N_2O , η παραγωγή του οποίου αρχίζει σε χαμηλές θερμοκρασίες και το μέγιστο της παραγωγής του επιτυγχάνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 320–360 °C, ανάλογα με τη σύσταση του υλικού. Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 100 % σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 420 °C, ανάλογα με τη σύσταση των καταλυτών.

Για τη λεπτομερέστερη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης απεικονίζεται στο σχήμα 3.39 η μεταβολή των λόγων $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ και $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για ορισμένα από τα υλικά. Η συμπεριφορά όλων των υπολοίπων υλικών είναι ανάλογη. Παρατηρούμε ότι η μετατροπή του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ελαφρά μεγαλύτερη από τη μετατροπή του CO, ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C οι βαθμοί μετατροπής των δύο οξειδίων είτε εξισώνονται, είτε ο βαθμός μετατροπής του CO είναι μεγαλύτερος από τον βαθμό μετατροπής του NO. Δηλαδή, σε χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή του λόγου $X_{\text{NO}}/X_{\text{CO}}$ τείνει στην τιμή δύο, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει στη μονάδα. Από την άλλη πλευρά ο λόγος $\text{CO}_2/(\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O})$ τείνει στη μονάδα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, η τιμή του λόγου αυτού τείνει στην τιμή δύο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που περιγράφησαν για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$, αλλά και με όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με ανάλογα περοβσκιτικά υλικά [Oh H.S., 1990, Λάνταβος Α.Κ., 1992, Σκαρίμπας Σ., 1992, Τρικαλίτης Π., 1997, Öcal M., 1994, Mizuno N., 1992, Teraoka Y., 1996].

Είναι σαφές λοιπόν ότι υπάρχουν δύο περιοχές θερμοκρασιών στις οποίες ο μηχανισμός της αντίδρασης διαφοροποιείται για τα υλικά αυτά. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούν σε χαμηλές ($T < 440$ °C) και υψηλές θερμοκρασίες ($T > 440$ °C). Με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και τη μετάβαση από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών επέρχεται ταυτόχρονα αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης από την πορεία II στην πορεία I. Συνοψίζοντας μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

Σε χαμηλές θερμοκρασίες :

- (i) Ο βαθμός μετατροπής του NO (X_{NO}) είναι μεγαλύτερος από τον βαθμό μετατροπής του CO (X_{CO}) και κυριαρχεί η πορεία II.
- (ii) Παρατηρείται σημαντική παραγωγή N_2O , που φθάνει σε μέγιστο όταν η διαφορά $X_{\text{NO}} - X_{\text{CO}}$ μεγιστοποιείται και κατόπιν ελαχιστοποιείται στο σημείο όπου η αντίδραση ακολουθεί πλέον την πορεία I ($T \approx 450$ °C).



- (iii) Οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2 ($E_{\text{φαιν.}N_2}$) είναι πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2O ($E_{\text{φαιν.}N_2O}$) για όλα τα υλικά της σειράς αυτής. Στον πίνακα 3.10 παραθέτονται οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2O και N_2 για όλα τα υλικά της περοβσκιτικής σειράς $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα Arrhenius της μορφής $\ln R_{N_2O} = f(1000/T)$ και $\ln R_{N_2} = f(1000/T)$, όπου R ($\mu\text{mole g}^{-1} \text{s}^{-1}$) είναι ο ρυθμός για την παραγωγή N_2O και N_2 , σε θερμοκρασίες αντίδρασης 280 – 340 °C. Οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης για την παραγωγή N_2 και N_2O κυμαίνονται στην περιοχή 110–165 kJ/mol και 20-60 kJ/mol, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα σε N_2 είναι πολύ μικρή.

Σε υψηλές θερμοκρασίες :

- (i) Ο βαθμός μετατροπής του NO σχεδόν εξισώνεται με το βαθμό μετατροπής του CO και κυριαρχεί η πορεία I.
- (ii) Δεν παρατηρείται παραγωγή N_2O .

Πίνακας 3.10: Τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης $E_{\text{φαιν.}}$ για την παραγωγή N_2 και N_2O .

Υλικά	$E_{\text{φαιν.}N_2}$ (kJ/mol)	$E_{\text{φαιν.}N_2O}$ (kJ/mol)
$La_{0.8}Ce_{0.2}FeO_3$	108.5	32.9
$La_{0.7}Ce_{0.3}FeO_3$	135.6	28.0
$La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$	125.9	41.2
$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	145.1	23.2
$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	141.6	41.9
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	161.0	49.7
$La_{0.8}Sr_{0.05}Ce_{0.15}FeO_3$	128.5	44.6
$La_{0.8}Sr_{0.15}Ce_{0.05}FeO_3$	138.1	53.9
$La_{0.7}Sr_{0.1}Ce_{0.2}FeO_3$	135.0	51.4
$La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$	136.5	18.3
$La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO_3$	134.4	62.5
$La_{0.5}Sr_{0.3}Ce_{0.2}FeO_3$	109.2	38.6

Στο σχήμα 3.40 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO (R_{NO}) όλων των υλικών της σειράς $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας των υλικών σε Sr^{+2} και Ce^{+4} για δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 340 και 460 °C. Στο ίδιο σχήμα παραθέτονται τα δεδομένα για το υλικό $LaFeO_3$, που όπως φαίνεται είναι και το λιγότερο δραστικό υλικό. Στο διάγραμμα αυτό δεν παραθέτονται τα δεδομένα που αφορούν τη δραστικότητα των οξειδίων CeO_2 και Fe_2O_3 , επειδή παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερη δραστικότητα. Τα δώδεκα υλικά με το γενικό τύπο $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$ εμφανίζονται τουλάχιστον δύο φορές πιο δραστικά σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($T = 340$ °C) από τον μη υποκατεστημένο περοβσκίτη $LaFeO_3$ και πλέον του 50% δραστικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($T = 460$ °C).

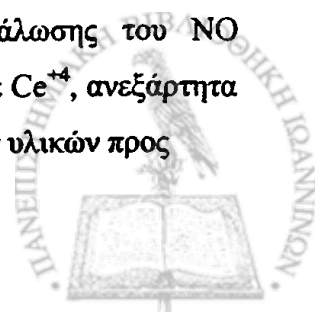
Στη συζήτηση που ακολουθεί διερευνάται η πιθανή συσχέτιση της μεταβολής του ρυθμού κατανάλωσης του NO με τη σύσταση των περοβσκιτικών σειρών $La_{1-y}Ce_yFeO_3$, $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ και $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$.

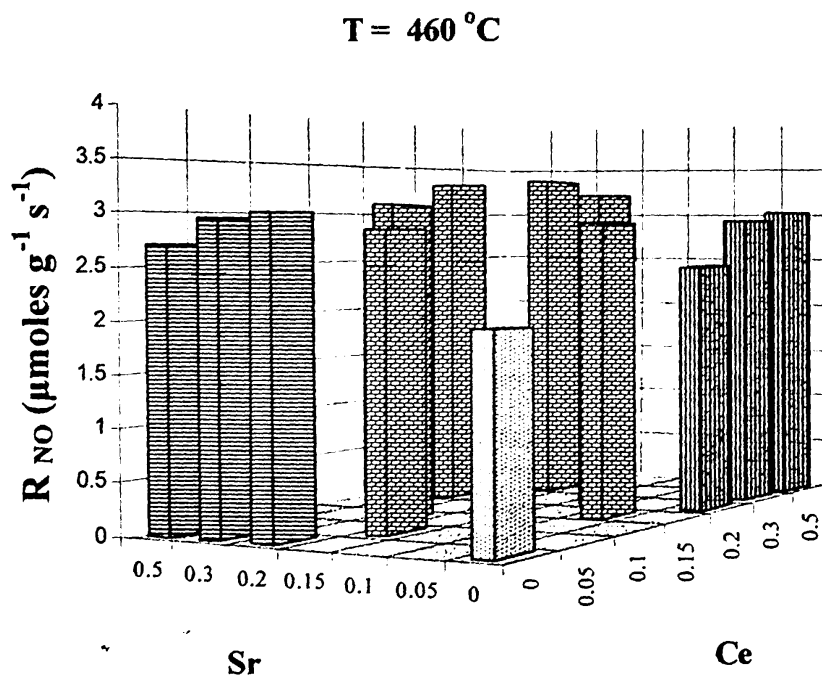
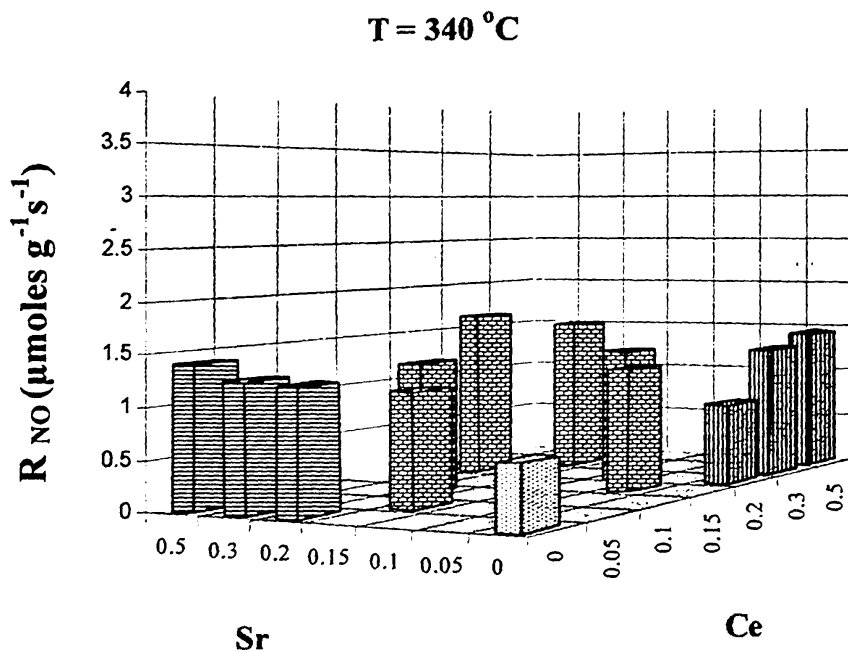
$La_{1-y}Ce_yFeO_3$

Στο σχήμα 3.40 παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των υλικών με το γενικό τύπο $La_{1-y}Ce_yFeO_3$, ο ρυθμός της κατανάλωσης του NO αυξάνει με την αύξηση της υποκατάστασης των υλικών σε Ce^{+4} , τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο σχήμα 3.41(α) απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης NO στα υλικά της σειράς $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$ που περιέχουν Ce^{+4} στους 340 °C και 460 °C και στο σχήμα 3.41(β) η μεταβολή του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}}$, σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών. Το μέγεθος $I_{CeO_{2max}}$ αντιστοιχεί στο μέγιστο της έντασης (αυθαίρετες μονάδες) του υλικού με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ce^{+4} ($La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$) στο διάγραμμα ακτίνων-X. Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει η τιμή του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}}$, τόσο αυξάνει και ο ρυθμός κατανάλωσης του NO για τα υλικά της σειράς $La_{1-y}Ce_yFeO_3$.

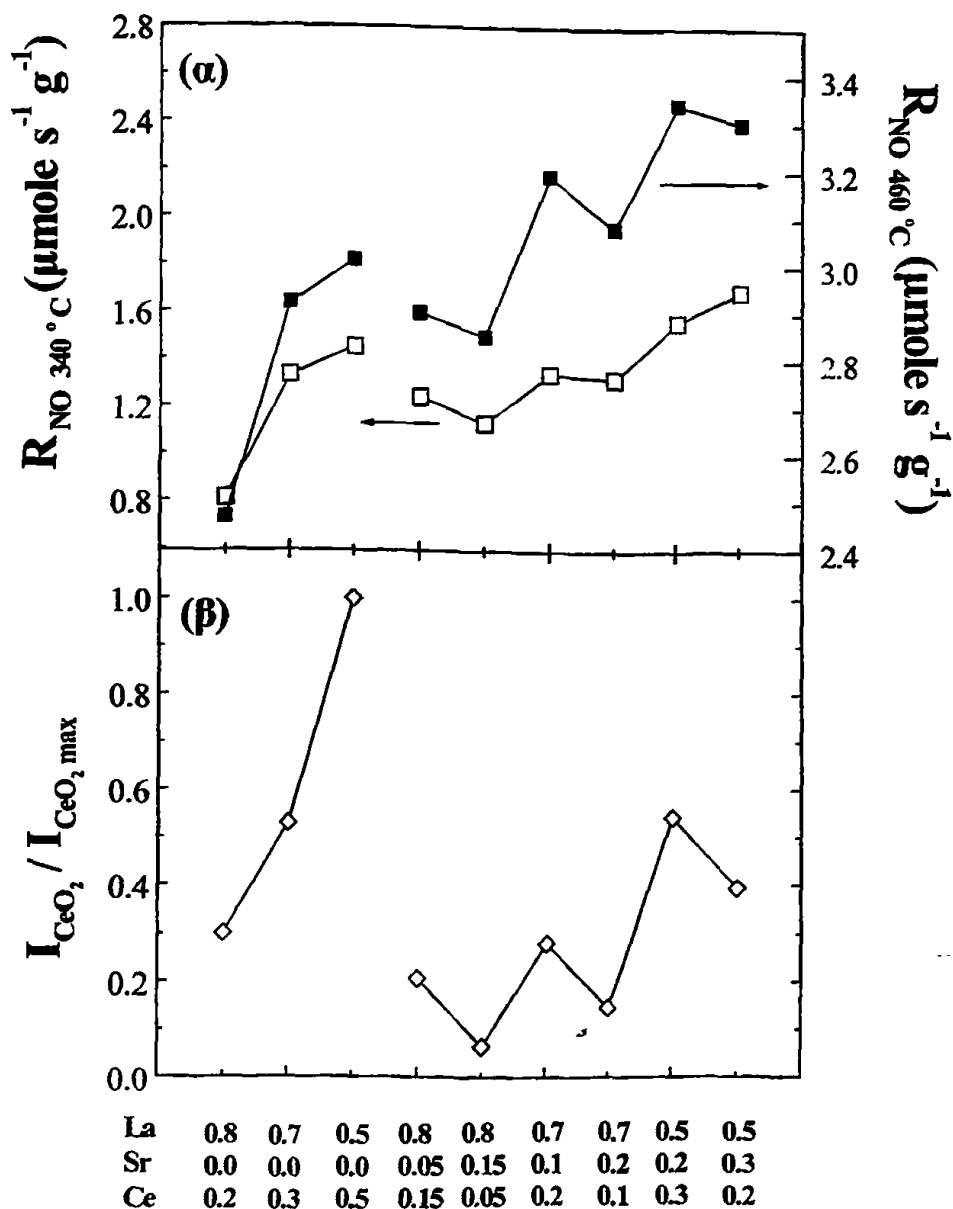
Στα σχήματα 3.42(α)-(γ) απεικονίζονται αντίστοιχα, η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης NO στους 340 και 460°C, η εκλεκτικότητα ως προς N_2 στις ίδιες θερμοκρασίες και η μεταβολή των ποσοστών των φάσεων που περιέχουν σίδηρο, δηλαδή των $LaFeO_3$, Fe_2O_3 και του ποσοστού του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}}$, ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.

Από το σχήμα 3.42(α) παρατηρούμε ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του NO μεταβάλλεται ανάλογα με την αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε Ce^{+4} , ανεξάρτητα της θερμοκρασίας. Ανάλογα, όμως μεταβάλλεται και η εκλεκτικότητα των υλικών προς



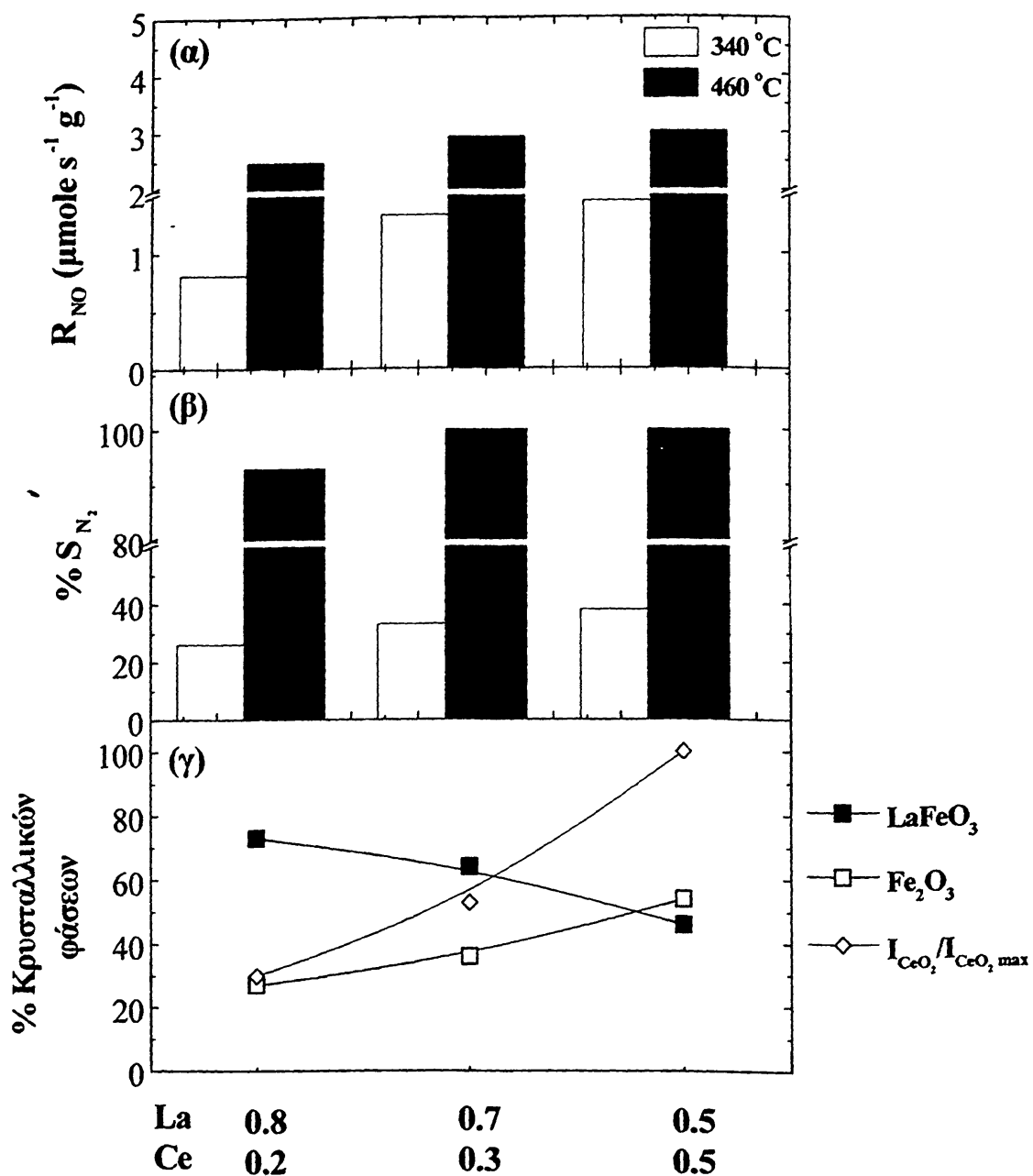


Σχήμα 3.40 Μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO (R_{NO}) ως συνάρτηση της περιεκτικότητας των υλικών σε Sr^{+2} και Ce^{+4} σε δύο θερμοκρασίες αντίδρασης 340 και 460 °C, για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.41 (α) Μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης NO στα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ που περιέχουν Ce^{+4} στους 340 °C και 460 °C, και (β) Μεταβολή του λόγου $I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_2\text{max}}$ σαν συνάρτηση της σύστασης των υλικών.

παραγωγή N_2 , τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 3.42β). Στους 340 °C η εκλεκτικότητα των υλικών προς N_2 κυμαίνεται μεταξύ 25-35%, ενώ στους 460 °C έχει ξεπεράσει το 90 %. Από το σχήμα 3.42γ είναι εμφανές ότι η περιεκτικότητα των υλικών σε CeO_2 και Fe_2O_3 αυξάνει με την ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε Ce^{+4} , ενώ ταυτόχρονα η περιεκτικότητα των υλικών σε LaFeO_3 μειώνεται. Είναι σαφής η θετική



Σχήμα 3.42 (α) Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 340 και 460 °C (β) Εκλεκτικότητα των υλικών προς N_2 στους 340 και 460°C και (γ) Μεταβολή των ποσοστών των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο και του ποσοστού του λόγου $I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_2, \text{max}}$, σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.

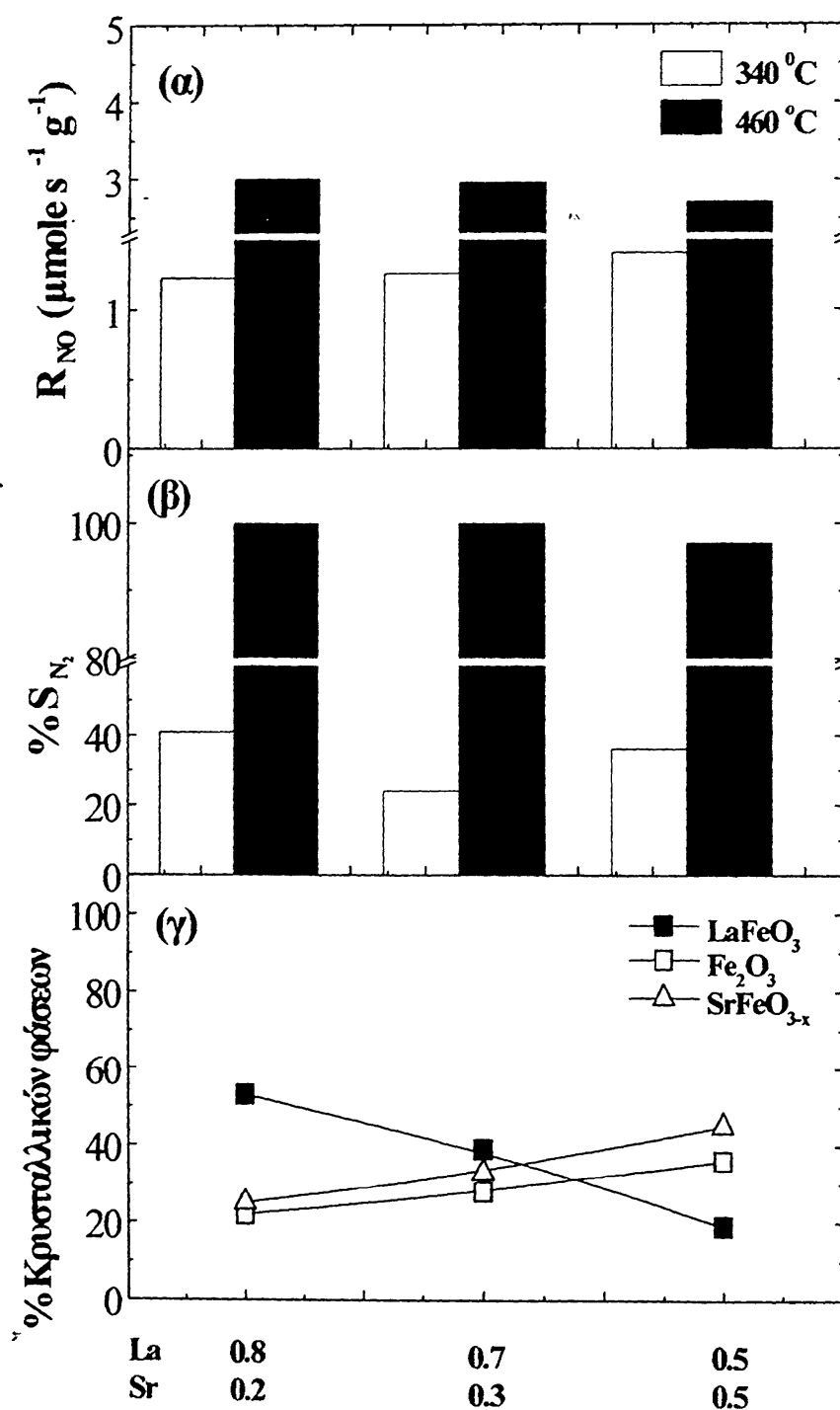
επίδραση των φάσεων CeO_2 ή και Fe_2O_3 στην δραστηριότητα και εκλεκτικότητα της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Από τα σχήματα 3.40 και 3.43α, όπου απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO στους 340 και 460 °C παρατηρούμε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (340 °C), όσο αυξάνει η περιεκτικότητα των υλικών σε Sr^{+2} , τόσο αυξάνει και ο ρυθμός κατανάλωσης του NO , ενώ αντίθετα σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (460 °C) ακολουθείται η αντίστροφη πορεία. Από το σχήμα 3.43β όπου απεικονίζεται η εκλεκτικότητα των υλικών προς N_2 , προκύπτει ότι αυτή κυμαίνεται μεταξύ 25-40 % στους 340 °C, ενώ στους 460 °C είναι σχεδόν 100 % και για τα τρία υλικά. Από το σχήμα 3.43γ προκύπτει πως, ταυτόχρονα με την αύξηση της περιεκτικότητας των ενώσεων σε Sr^{+2} αυξάνει και το ποσοστό των φάσεων Fe_2O_3 και SrFeO_{3-x} , ενώ μειώνεται το ποσοστό της φάσης LaFeO_3 .

Φαίνεται λοιπόν ότι η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ελέγχεται θετικά σε χαμηλές θερμοκρασίες από την περιεκτικότητα της φάσεως SrFeO_{3-x} και άρα από τη συγκέντρωση των κενοτήτων οξυγόνου που βρίσκονται σε αυτή. Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες (460 °C) προκύπτει πως το αυξημένο ποσοστό της ίδιας φάσης επηρεάζει αρνητικά το ρυθμό κατανάλωσης του NO . Ένας σημαντικός παράγοντας στον οποίο πιθανά οφείλεται η μεταβολή της καταλυτικής συμπεριφοράς, είναι η συγκέντρωση του προϊόντος CO_2 της αντίδρασης $\text{NO} + \text{CO}$. Σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο βαθμός μετατροπής του CO είναι αυξημένος και επιπλέον είναι μεγαλύτερος και από το βαθμό μετατροπής του NO έχουμε σημαντική παραγωγή CO_2 . Ένας σημαντικός αριθμός κενοτήτων οξυγόνου πιθανά καλύπτεται από CO_2 (δηλητηριάζεται) και έτσι ο ρυθμός της κατανάλωσης του NO μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα του ποσοστού της φάσεως SrFeO_{3-x} . Η επίδραση των κενοτήτων οξυγόνου της φάσεως SrFeO_{3-x} στην καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων αντιδράσεων έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές [Agarwal S.K., 1994, Shen S.-T., 1998, Zhao Z., 1996].





Σχήμα 3.43 (α) Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 340 και 460 °C, (β) Εκλεκτικότητα των υλικών προς N_2 στους 340 και 460 °C και (γ) Μεταβολή των ποσοστών των κρυσταλλικών φάσεων σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.

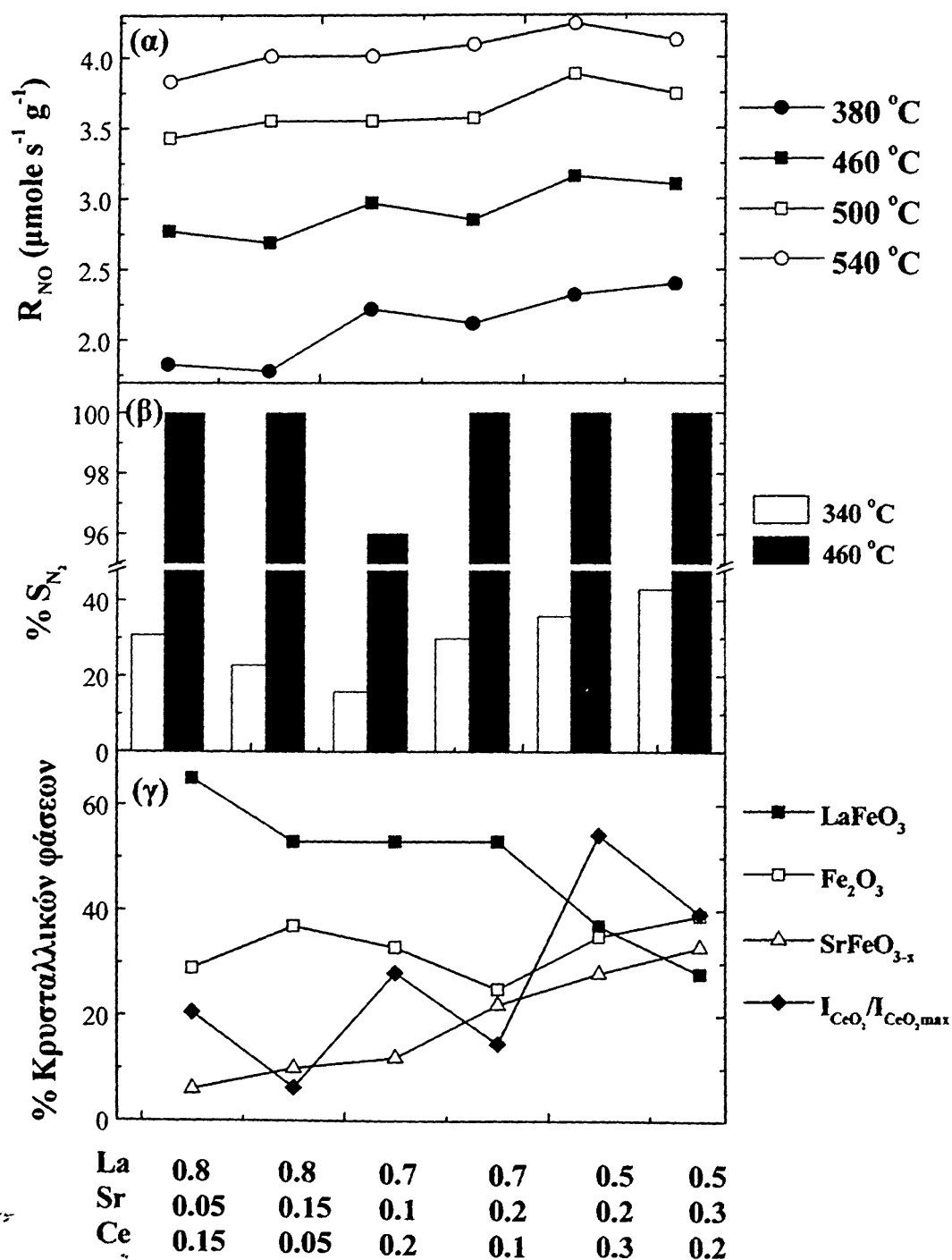
$La_{1-x}Sr_xCe_yFeO_3$

Στα σχήματα 3.44α,β,γ, απεικονίζονται αντίστοιχα, η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO στους 380, 460, 500 και 540 °C, η εκλεκτικότητα τους ως προς N₂ και τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών, σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των έξι διπλά υποκατεστημένων υλικών. Από το σχήμα 3.44γ παρατηρούμε ότι η κρυσταλλική φάση της οποίας το ποσοστό δε μεταβάλλεται σημαντικά (30%-40%) σαν συνάρτηση της σύστασης των υλικών είναι το Fe₂O₃. Επιπλέον, από το ίδιο σχήμα φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των υλικών σε LaFeO₃ μειώνεται, ενώ αντίθετα το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης SrFeO_{3-x} και η τιμή του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}}$ αυξάνουν σαν συνάρτηση της σύστασης των υλικών.

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνει το άθροισμα $(x+y)=(Sr+Ce)$, αυξάνει ανάλογα και η καταλυτική δραστηριότητα των περοβσκιτών, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η σειρά δραστηριότητας των υλικών είναι η ακόλουθη (σχήματα 3.40 και 3.44α): $La_{0.5}Sr_xCe_yFeO_3 > La_{0.7}Sr_xCe_yFeO_3 > La_{0.8}Sr_xCe_yFeO_3$ και φαίνεται να ακολουθεί τη μεταβολή του ποσοστού SrFeO_{3-x}. Επιπλέον, μεταξύ δύο διπλά υποκατεστημένων υλικών που έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε La⁺³, αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα θα εμφανίζει ($T \leq 460$ °C) εκείνο το υλικό που έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ce⁺⁴ σε σύγκριση με την αντίστοιχη περιεκτικότητά του σε Sr⁺². Αυτή η τάση φαίνεται ότι συνδέεται άμεσα με την αυξημένη περιεκτικότητα των υλικών σε CeO₂, όπως προκύπτει από τη μεταβολή του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_{2max}}$. Είναι σαφές ότι η συσχέτιση της δραστηριότητας των υλικών αυτών με την περιεκτικότητά τους σε μία φάση δεν είναι δυνατή. Φαίνεται όμως όπως έχουμε ήδη δει και θα δούμε και αναλυτικότερα στην παράγραφο 3.2.4 ότι η δραστηριότητα των υλικών αυτών σχετίζεται κυρίως με την συνδυασμένη δράση των φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO₂.

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά αυτών επιλέχθηκαν οι ακόλουθοι τρεις διπλά υποκατεστημένοι περοβσκίτες $La_{0.8}Sr_{0.15}Ce_{0.05}FeO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ και $La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO_3$ για περαιτέρω μελέτη. Όπως είδαμε και στο δεύτερο κεφάλαιο σε αυτά τα υλικά έχουν διεξαχθεί εκτεταμένα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O₂, NO, CO₂ και αλληλεπίδρασης του NO με το CO₂ (σχήματα 2.18, 2.20 και 2.22-2.24). Στο σχήμα 3.45α απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO για τα υλικά αυτά στις θερμοκρασίες 340 και 460 °C, ενώ στο σχήμα 3.45β απεικονίζονται τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.





Σχήμα 3.44 (α) Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 380, 460, 500 και 540 °C, (β)

Εκλεκτικότητα των υλικών προς N_2 στους 340 και 460 °C και (γ) Μεταβολή των ποσοστών

των κρυσταλλικών φάσεων σαν συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.

Παρατηρούμε ότι η σειρά δραστηριότητας των τριών αυτών υλικών τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες είναι:

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$. Δηλαδή, τη μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού κατανάλωσης του NO έχει το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Η σειρά δραστηριότητας ακολουθεί τη σειρά αύξησης των ποσοστών των φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 , όπως προκύπτει από το σχήμα 3.45β.

Στο σχήμα 3.45γ απεικονίζεται η μεταβολή του αριθμού TOF (s^{-1}) ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών. Ο ρυθμός κατανάλωσης του NO εκφράζει τη μετρήσιμη δραστηριότητα που οφείλεται στο σύνολο των κρυσταλλικών φάσεων οι οποίες καταλύουν την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$. Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντικό στα μικτά περοβσκίτικα καταλυτικά συστήματα να δοθεί βαρύτητα στη δραστηριότητα των θέσεων και να συσχετιστεί αυτή με την περιεκτικότητα και το είδος των κρυσταλλικών φάσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό της δραστηριότητας των θέσεων των υλικών και την απεικόνιση της μεταβολής του αριθμού TOF (s^{-1}) που τις εκφράζει, ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών. Ο αριθμός TOF βασίζεται στον αριθμό των δραστικών θέσεων και αποτελεί τον πιο θεμελιώδη ορισμό του ρυθμού μετατροπής, εφόσον εκφράζει τη συχνότητα με την οποία τα μόρια αντιδρούν σε μια δραστική θέση [Farrauto R.J., 1997]. Ο υπολογισμός του TOF έγινε στους 300 °C και υπολογίστηκε θεωρώντας ότι οι θέσεις προσρόφησης του NO είναι οι πιο σημαντικές θέσεις για την καταλυτική διεργασία [Voorthoeve R.J.H, 1975 (α), 1977(β)]. Ο υπολογισμός του TOF_{NO} (s^{-1}) έγινε με βάση τη σχέση:

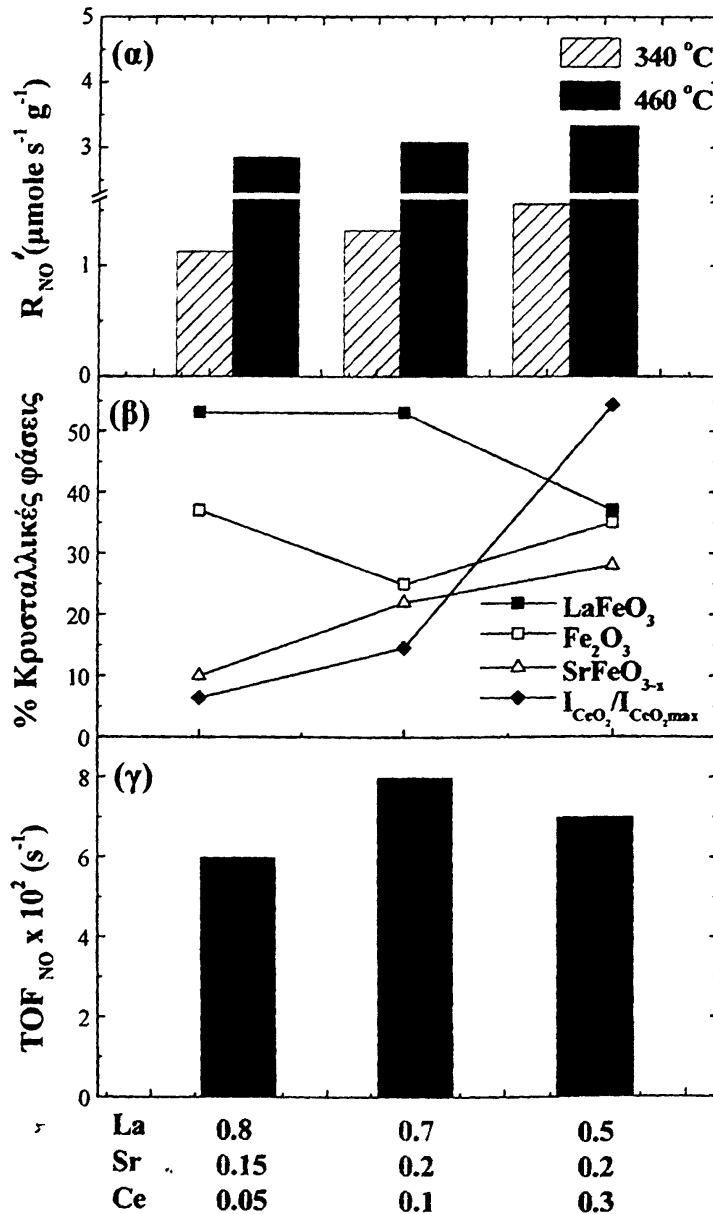
$$\text{TOF}_{\text{NO}} = R_{\text{NO}} (\mu\text{mole s}^{-1} \text{g}^{-1}) / \text{αριθμό ροφημένων μορίων NO} (\mu\text{mole g}^{-1})$$

Είναι εμφανές ότι οι αριθμοί TOF (300 °C) δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις για τα τρία υλικά, αλλά ο καταλύτης $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ έχει το μεγαλύτερο αριθμό TOF σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες (σχήμα 3.45γ).

Η εξήγηση στο ερώτημα, γιατί ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ εμφανίζει το μεγαλύτερο αριθμό TOF σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες, πηγάζει από τις πληροφορίες που υπάρχουν στον πίνακα 2.10 και στα σχήματα 2.23-2.24. Φαίνεται σαφώς ότι το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ προσροφά συγκρίσιμες ποσότητες NO με τον καταλύτη $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$, αλλά κατά την αλληλεπίδραση του NO με προ-ροφημένο CO_2 ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ απομακρύνει πιο εύκολα το CO_2 από τις κατειλημμένες από αυτό επιφανειακές θέσεις, με αποτέλεσμα η κάλυψη του NO να αναμένεται μικρότερη στον καταλύτη $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ από ότι στον καταλύτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Επομένως, κάτω

από τις πειραματικές συνθήκες που λαμβάνει χώρα η αντίδραση το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ θα έχει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα θέσεων σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά.

Από τα αποτελέσματα TPD- CO_2 (σχήματα 2.23 και 2.26) είχαμε διαπιστώσει ότι ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα CO_2 έως τους 400°C , με αποτέλεσμα η επιφάνειά του να είναι απαλλαγμένη από πιθανά προσροφημένο CO_2 στις

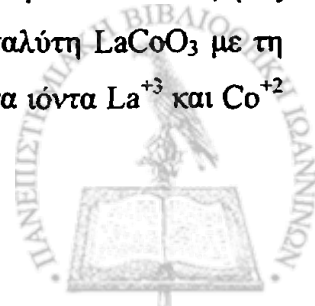


Σχήμα 3.45 (α) Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 340 και 460°C (β) Μεταβολή των ποσοστών των κρυσταλλικών φάσεων και (γ) Τιμές του ρυθμού TOF_{NO} στους 300°C για τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$ συναρτήσει της σύστασης των καταλυτών.

θερμοκρασίες που ουσιαστικά λαμβάνει χώρα η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$. Με βάση αυτά τα δεδομένα εξηγείται γιατί ο καταλύτης αυτός εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού κατανάλωσης του NO (R_{NO}). Παρόλα αυτά αν και ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ έχει τη μεγαλύτερη τιμή R_{NO} δεν έχει και τη μεγαλύτερη τιμή TOF, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Φαίνεται ότι υπάρχει ένα ισχυρό φαινόμενο συνέργειας μεταξύ των φάσεων CeO_2 και SrFeO_{3-x} που οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας των υλικών και στο οποίο θα αναφερθούμε εκτενέστερα στη συνέχεια. Ως συνεργιστικό φαινόμενο όμως μπορεί να θεωρηθεί και η προσρόφηση του NO σε επιφανειακή θέση μίας φάσεως όπως π.χ. η SrFeO_{3-x} και στη συνέχεια η μεταπήδησή του NO σε μια άλλη πιο δραστική θέση που βρίσκεται στην επιφάνεια μιας άλλης φάσεως όπως π.χ. το CeO_2 , όπου τελικά να αντιδρά. Μία τέτοια διεργασία που προκαλεί αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του NO ανά γραμμάριο καταλύτη δεν μπορεί να ερμηνευθεί ή να προβλεφθεί από τον αριθμό TOF. Ο αριθμός TOF εκτιμά τον αριθμό των θέσεων στις οποίες ροφάται χημικά το NO . Ο αριθμός των θέσεων αυτών όμως μπορεί να είναι διαφορετικός από τον αριθμό των πραγματικά δραστικών καταλυτικών θέσεων που συνδέονται με το συνεργιστικό φαινόμενο και αποτελούν τις πραγματικές δραστικές θέσεις για την καταλυτική διεργασία. Οι άλλοι δύο καταλύτες $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, οι οποίοι έχουν μικρότερα ποσοστά των φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 , έχει διαπιστωθεί ότι συγκρατούν πιο ισχυρά το CO_2 εφόσον αυτό εκροφάται κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 2.23 και 2.26). Επομένως η επιφάνεια των δύο αυτών υλικών πιθανώς θα είναι δηλητηριασμένη από το CO_2 στη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ και άρα αυτοί οι καταλύτες θα είναι λιγότερο δραστικοί σε σύγκριση με τον περοβσκίτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

Ανάλογα πειράματα που έχουν διεξαχθεί από τον Ōcal [Ōcal M., 1994] στον περοβσκίτη LaCoO_3 οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η εκρόφηση του CO_2 από την επιφάνεια των υλικών είναι μία αργή διαδικασία και ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η εκρόφηση του προϊόντος αυτού αποτελεί ένα ρυθμιστικό βήμα για τη συνολική αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$. Επιπλέον σημειώθηκε πως ο ρυθμός παραγωγής ανθρακικών ιόντων από προσροφημένο CO_2 ήταν σημαντικός και πως τα προκύπτοντα ιόντα είναι πολύ σταθερά. Ο ίδιος ερευνητής εξηγεί πως η αιτία για την υψηλή συγκέντρωση του CO_2 είναι η αργή διάσπαση των ανθρακικών ριζών συγκριτικά με το ρυθμό οξειδωσης του CO σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμοια ο Tejuca [Tejuca L.G., 1989] είχε οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι σε υψηλές θερμοκρασίες (500°C) το CO_2 προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη LaCoO_3 με τη μορφή γεφυρωμένων ανθρακικών ιόντων τα οποία αλληλεπιδρούν με τα ιόντα La^{+3} και Co^{+2}



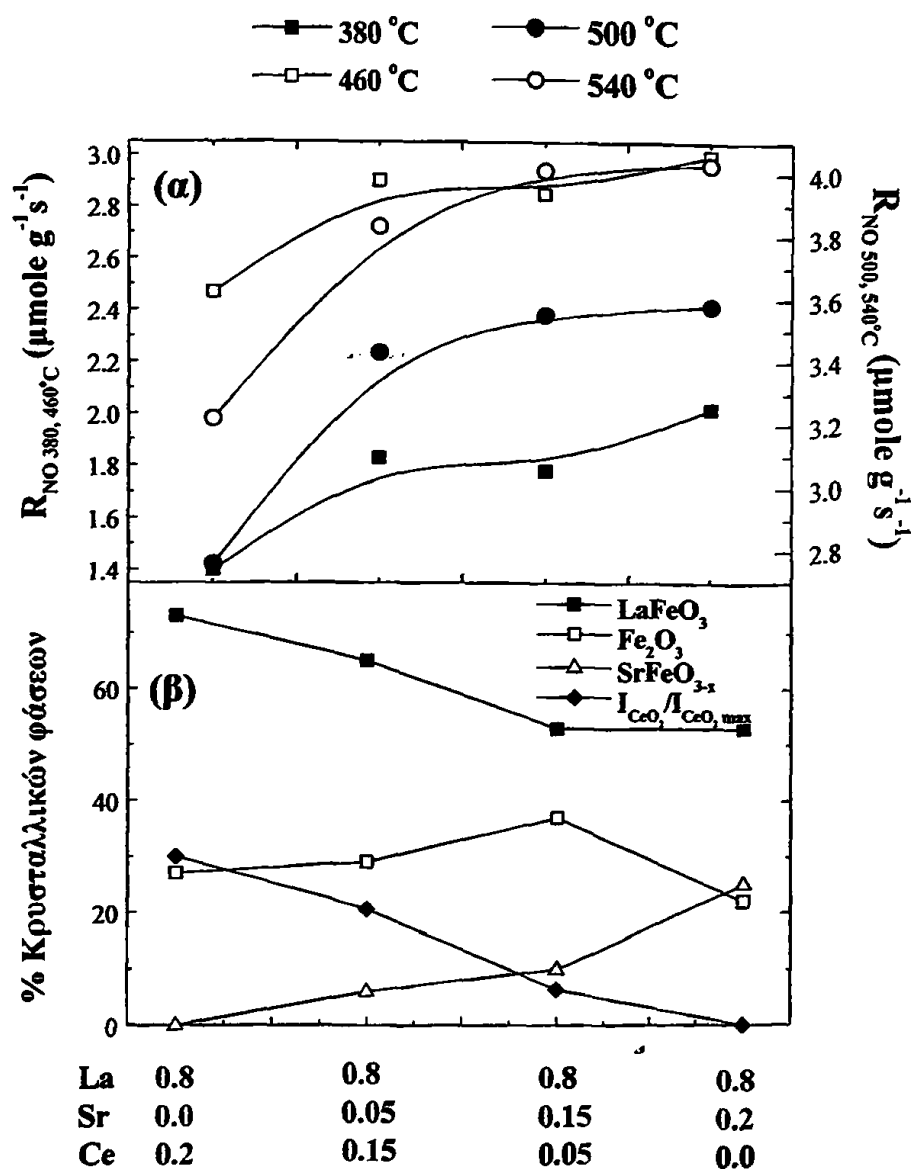
του καταλύτη. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι τα ανθρακικά ιόντα δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια των περοβσκιτικών υλικών έως τους 600 °C [Peña M.A., 1987].

Από το σχήμα 3.40 έχει γίνει σαφές ότι τα διπλά υποκατεστημένα υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικά από τους απλά υποκατεστημένους καταλύτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Στα σχήματα 3.46α-3.48α απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού μετατροπής του NO σε διάφορες θερμοκρασίες ως συνάρτηση της σύστασης των υλικών των σειρών $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Συγκεκριμένα από τα σχήματα 3.47α και 3.48α παρατηρούμε ότι οι διπλά υποκατεστημένοι περοβσκιτές είναι πιο δραστικοί από τους αντίστοιχους απλά υποκατεστημένους καταλύτες, σε κάθε περιοχή θερμοκρασιών. Έτσι οι καταλύτες $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικοί από τους καταλύτες $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ (σχήμα 3.48α), και ανάλογα τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικά από τους καταλύτες $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ (σχήμα 3.47β).

Υπάρχει μόνο μία εξαίρεση στη σειρά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$, όπου το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ είναι πιο δραστικό από τα διπλά υποκατεστημένα υλικά $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_3$, και τα τρία όμως αυτά υλικά είναι πιο δραστικά από το υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ (σχήμα 3.46α). Από τη σύγκριση των σχημάτων 3.46α και 3.46β παρατηρούμε ότι η μόνη φάση που μπορεί να συνεισφέρει στην αύξηση της δραστικότητας είναι η SrFeO_{3-x} , επειδή τα ποσοστά όλων των υπολοίπων φάσεων μειώνονται σαν συνάρτηση της στοιχειομετρίας των υλικών.

Όσον αφορά τη σύγκριση των υλικών των δύο σειρών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ προκύπτουν για αυτά ανάλογες παρατηρήσεις: Καταρχήν, η τιμή του λόγου $I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}}$ και η περιεκτικότητα των υλικών σε LaFeO_3 μειώνονται, η περιεκτικότητα σε SrFeO_{3-x} αυξάνει, ενώ η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 πρακτικά είναι σταθερή. Πάντως στην περίπτωση των υλικών $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ το λιγότερο δραστικό υλικό είναι το $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, ενώ στην περίπτωση των υλικών $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ το λιγότερο δραστικό υλικό είναι το $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$.

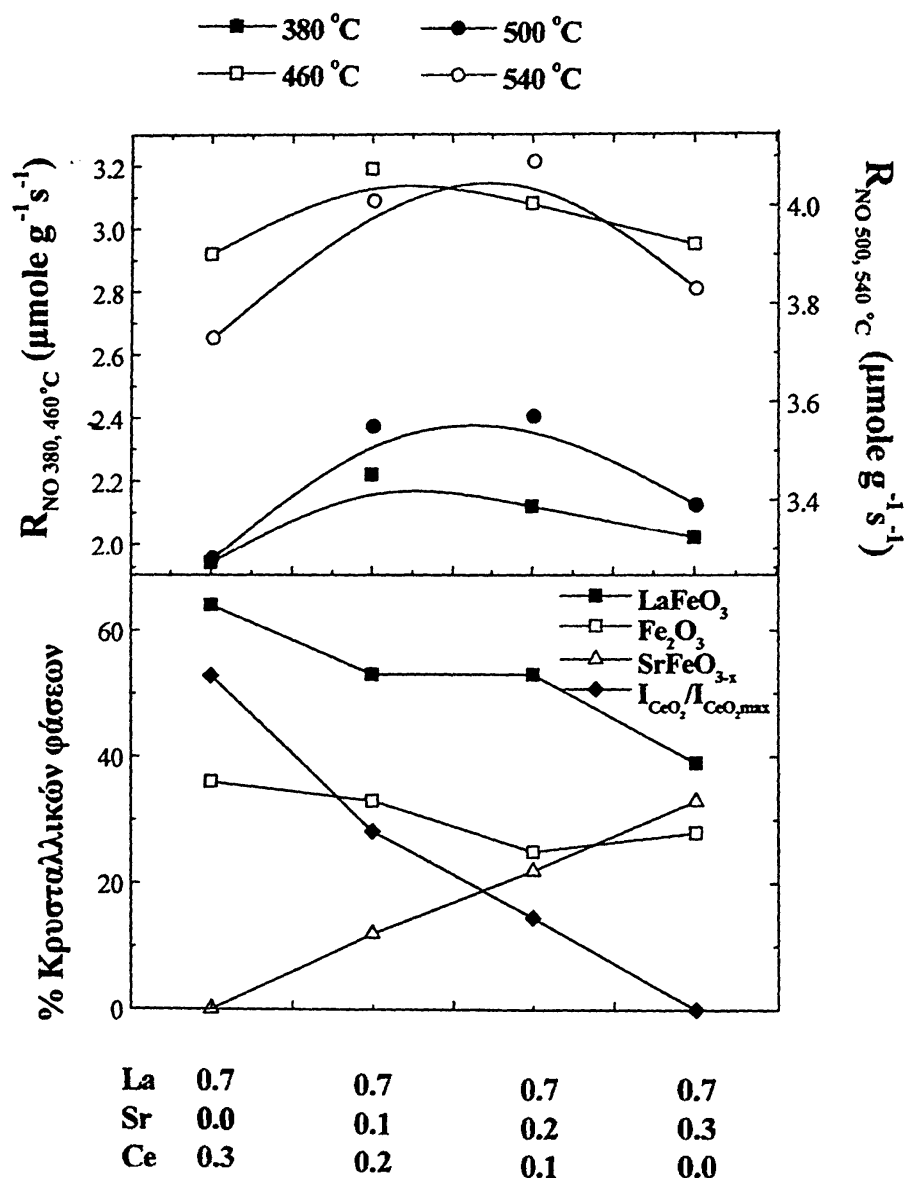
Στα σχήματα 3.48β και 3.48γ απεικονίζονται η μεταβολή του TOF_{NO} (s^{-1}) σε θερμοκρασία 300 °C (όπου $X_{\text{NO}} < 25\%$), καθώς και τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών, αντίστοιχα. Η σύγκριση των αριθμών TOF των τεσσάρων υλικών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μία μονότονη μείωση της τιμής τους καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα των υλικών σε Sr^{+2} και ανάλογα μία αντίστοιχη αύξηση καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ce^{+4} .



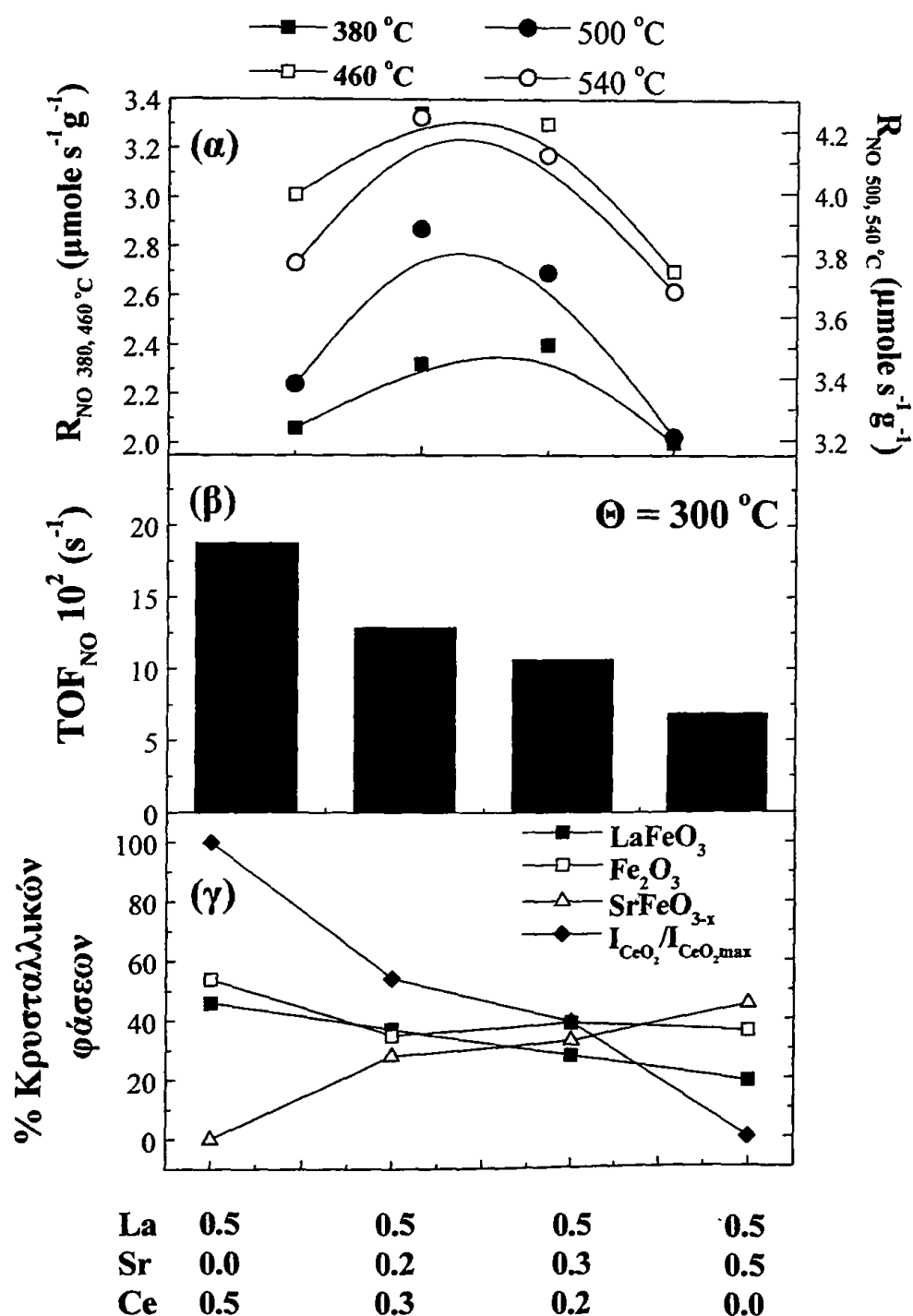
Σχήμα 3.46 Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 380, 440, 500 και 540 °C, για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι υπάρχει μία πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της τιμής TOF και των αντίστοιχων ποσοστών των φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 . Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε Sr^{+2} συνοδεύεται (i) από μείωση της φάσεως LaFeO_3 και αύξηση της φάσεως SrFeO_{3-x} και (ii) από ταυτόχρονη μείωση της τιμής του TOF. Ο καταλύτης $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ έχει τη μεγαλύτερη τιμή του αριθμού TOF και επιπλέον τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στις φάσεις LaFeO_3 , Fe_2O_3 και CeO_2 , σε σχέση με τα υπόλοιπα

υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$. Η τιμή του TOF για το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ είναι διπλάσια από την αντίστοιχη του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$.

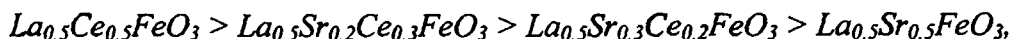


Σχήμα 3.47 Ρυθμός κατανάλωσης του NO στους 380, 440, 500 και 540 °C, για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$.



Σχήμα 3.48 (α) Μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO σε διάφορες θερμοκρασίες, (β) Τιμές TOF (s^{-1}) στους 300 °C και (γ) Μεταβολή των ποσοστών των κρυσταλλικών φάσεων ως συνάρτηση της σύστασης των καταλυτών.

Συνολικά, η σειρά δραστηριότητας των υλικών με βάση τον αριθμό TOF είναι:

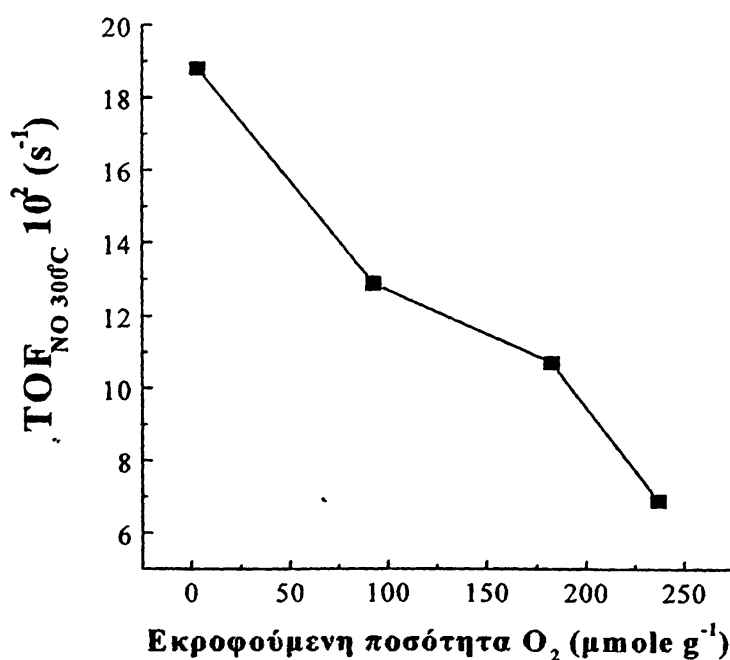


ενώ, με βάση το ρυθμό κατανάλωσης του NO ανά γραμμάριο καταλύτη είναι:



Είναι σαφές ότι η εικόνα που λαμβάνουμε με βάση τον αριθμό TOF είναι εντελώς διαφορετική σε σχέση με αυτή που περιγράφηκε προηγούμενα βάσει της σύγκρισης των τιμών του ρυθμού κατανάλωσης του NO (R_{NO}). Προτείνουμε ότι, ο αυξημένος ρυθμός κατανάλωσης NO των υλικών με αυξημένη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} ή αυξημένη υποκατάσταση του Ce^{+4} από Sr^{+2} , οδηγεί σε έναν αυξημένο αριθμό εκτεθειμένων δραστικών θέσεων ανά γραμμάριο καταλύτη, σε σχέση με τις αντίστοιχες θέσεις που υπάρχουν στον περοβσκίτη $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$. Πάντως η δραστηριότητα των θέσεων που υπάρχουν στη φάση $SrFeO_{3-x}$ φαίνεται να είναι μικρότερη από τη δραστηριότητα των αντίστοιχων θέσεων, που βρίσκονται στις κρυσταλλικές φάσεις της ένωσης $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$. Με βάσει τα δεδομένα αυτά αναμένεται ότι η επίτευξη της αύξησης της επιφάνειας των δραστικών θέσεων του υλικού $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ θα μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερες μετατροπές του NO σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά της περοβσκιτικής σειράς.

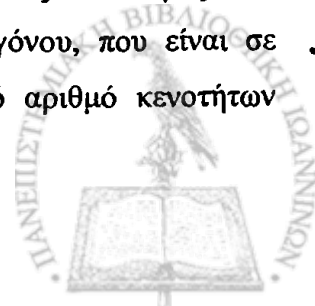
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPD οξυγόνου που αφορούν την περοβσκιτική σειρά $La_{0.5}Sr_xCe_yFeO_3$ και τα οποία παρατέθηκαν στο δεύτερο κεφάλαιο έδωσαν μία



Σχήμα 3.49 Μεταβολή του αριθμού TOF_{NO} (s^{-1}) στους $300^\circ C$, συναρτήσει της εκροφούμενης ποσότητας οξυγόνου για τα υλικά της σειράς $La_{0.5}Sr_xCe_yFeO_3$.

επιπλέον πληροφορία. Το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ έχει τη μικρότερη συγκέντρωση κενοτήτων οξυγόνου εν'σγκρίσει με τα υπόλοιπα υλικά της σειράς αυτής. Επίσης, η χημικά προσροφημένη ποσότητα του οξυγόνου σε αυτό το υλικό είναι τουλάχιστον εξήντα φορές μικρότερη από την αντίστοιχη ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον περοβσκίτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων του σχήματος 3.48β και του πίνακα 2.8 οδηγεί στην παρατήρηση ότι, όσο αυξάνει η εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από τα υλικά αυξάνει και η εκροφούμενη ποσότητα NO , ενώ παράλληλα μειώνεται η υπολογισθείσα τιμή TOF αυτών όπως φαίνεται στο σχήμα 3.49. Δηλαδή, το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$ που εκροφά τη μικρότερη ποσότητα οξυγόνου και άρα έχει τις λιγότερες κενότητες οξυγόνου, εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα θέσεων για την αντίδραση του NO . Αντίθετα, το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ που εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου και άρα έχει το μεγαλύτερο αριθμό ανιονικών κενοτήτων, είναι το λιγότερο δραστικό υλικό για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ (σχήμα 3.48α). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη σημασία των κενοτήτων οξυγόνου στη δραστηριότητα των υλικών για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$.

Η άποψη πως η δραστηριότητα για την αναγωγή του NO συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό δομών με έλλειμμα οξυγόνου έχει προταθεί από διάφορους ερευνητές [Shen S.-T., 1998, Nitadori T., 1985, Shin S., 1979(α), Sorenson S.C., 1974, Zhao Z., 1996, Voorhoeve R.J.H., 1975(β), 1977(α), Gallagher P.K., 1975, Teraoka Y., 1996]. Από παρατηρήσεις των παραπάνω ερευνητών αναμένεται ότι οι περοβσκίτες που μπορούν εύκολα να αποδίδουν το οξυγόνο του πλέγματος θα είναι δραστικοί για την αναγωγή και τη διάσπαση του NO . Η αναγκαιότητα της παρουσίας ανιονικών κενοτήτων, ως ενός παράγοντα απαραίτητου προκειμένου να είναι δραστικά τα οξείδια για τη διάσπαση του NO , έχει σημειωθεί και κατά τη μελέτη των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ [Zhao Z., 1996]. Στη μελέτη αυτή τονίζεται ο σημαντικός ρόλος των ανιονικών κενοτήτων στην προσρόφηση και την ενεργοποίηση των μορίων NO αλλά και στην κινητικότητα του οξυγόνου του πλέγματος. Συγκρίνοντας τη θερμοκρασία εκρόφησης του οξυγόνου β-θέσης παρατηρήθηκε ότι, από τα υποκατεστημένα υλικά το οξυγόνο του πλέγματος εκροφάται ευκολότερα (δηλαδή σε χαμηλότερη θερμοκρασία) και κατέληξε στην ακόλουθη σειρά: $\Theta_{\text{exp. LaSrNiO}_4} \leq \Theta_{\text{exp. LaNiO}_3} \leq \Theta_{\text{exp. La}_2\text{NiO}_4}$, η οποία εκφράζει ταυτόχρονα και τη σειρά μεταβολής της κινητικότητας του οξυγόνου του πλέγματος. Από τα πειράματα TPD- NO που διεξήχθησαν στα υλικά αυτά διαπιστώθηκε ότι σημαντικές ποσότητες NO εκροφούνται μόνο από τα υλικά εκείνα που έχουν κενότητες οξυγόνου, που είναι σε συμφωνία με τα δικά μας αποτελέσματα. Τα υλικά με σημαντικό αριθμό κενοτήτων



οξυγόνου είναι εκείνα στα οποία το La^{+3} είναι υποκατεστημένο από Sr^{+2} π.χ. LaSrNiO_4 και $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{NiO}_3$. Αντίθετα, οι εκροφούμενες ποσότητες NO από τα μη υποκατεστημένα υλικά LaNiO_3 και La_2NiO_4 είναι αμελητέες.

Η αντίστοιχη σειρά εκροφούμενων ποσοτήτων NO για τα υλικά αυτά είναι :

$\text{LaSrNiO}_4 \geq \text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{NiO}_3 \geq \text{LaNiO}_3 \geq \text{La}_2\text{NiO}_4$ και ταυτίζεται με τη σειρά δραστηριότητας των υλικών για τη διάσπαση του NO. Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα αυτής της εργασίας καταλήγουμε ότι, όσο ασθενέστερη είναι η προσρόφηση του οξυγόνου στον καταλύτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητικότητα του οξυγόνου και τόσο μεγαλύτερη η δραστηριότητα των υλικών. Ο ίδιος ερευνητής τονίζει ότι προκειμένου τα υλικά να εμφανίζουν σημαντική δραστηριότητα απαιτούνται μεταλλοϊόντα μετάπτωσης χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης αλλά και ανιονικές κενότητες.

Είναι σαφές ότι και για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ η προσρόφηση του NO συνδέεται ανάλογα με τον αριθμό των ανιονικών κενοτήτων. Στην παρούσα όμως περίπτωση τα πιο δραστικά υλικά για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ είναι τα διπλά υποκατεστημένα τα οποία έχουν έναν ενδιάμεσο αριθμό ανιονικών κενοτήτων. Το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ που έχει τις περισσότερες ανιονικές κενότητες διαπιστώθηκε πως έχει τις λιγότερο δραστικές θέσεις.

Τα αποτελέσματα μιας εκτεταμένης μελέτης περοβσκιτών της γενικής μορφής $(\text{A}_x\text{A}'_{1-x})\text{Mn}_{1-y}^{+3}\text{Mn}_y^{+4}\text{O}_3$, όπου A είναι το La και A' ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα Bi , Pb , Sr , Na , K , Rb ($\otimes$ κενότητα κατιόντος) έδειξαν ότι η σειρά με την οποία μειώνεται η δραστηριότητα για τους παραπάνω περοβσκίτες είναι η σειρά αύξησης της ενέργειας των δεσμών στην επιφάνεια. Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι οι κενότητες κατιόντων συνεισφέρουν στην αύξηση του αριθμού των κενοτήτων οξυγόνου στην επιφάνεια και άρα στην ευκολία αναγωγής του NO. Ταυτόχρονα όμως θα πρέπει να υπάρχει και μια κατάλληλη τιμή για το άθροισμα της ενέργειας δεσμών $(\text{A}-\text{O}) + (\text{A}'-\text{O})$, γιατί μια ένωση με πολύ μεγάλο αριθμό κενοτήτων οξυγόνου μπορεί να εμφανίζει μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα εξαιτίας της απουσίας κατιόντων στη δομή του καταλύτη [Longo J.M.P., 1969, Voorhoeve R.J.H., 1974].

Ως παράδειγμα θα αναφέρουμε την ένωση $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ [Longo J.M.P., 1969] στην οποία περιέχεται 0.5 με 1.0 κενότητα οξυγόνου ανά κρυσταλλική κυψελίδα και τα άτομα οξυγόνου είναι ενταγμένα μόνο με τα ιόντα Pb^{+2} . Η ένωση αυτή έχει ασήμαντη δραστηριότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο περοβσκίτη του ρουθηνίου [Voorhoeve R.J.H., 1974]. Επίσης, κατά τη μελέτη της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ για την αντίδραση

$\text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ Voorthoeve κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, η υπό διάσταση προσρόφηση του NO απαιτεί την ύπαρξη κενοτήτων οξυγόνου παρακείμενων όμως σε ιόντα μετάπτωσης που να δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, όπως το ιόν Mn^{+3} . Ακριβώς το ίδιο έχουν υποστηρίξει οι Shin [Shin S., 1979], Zhao [Zhao Z., 1996], Yokoi [Yokoi Y., 1998] για διάφορα περοβσκιτικά υλικά.

Πιθανά λοιπόν η μειωμένη δραστηριότητα του υλικού $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, βάσει των όσων αναφέρθηκαν, να οφείλεται στην απουσία κατιόντων στην περοβσκιτική δομή SrFeO_{3-x} , την οποία δεν μπορούν να αντισταθμίσουν οι πολλές ανιονικές κενότητες. Η παρατήρηση ότι τα διπλά υποκατεστημένα υλικά εμφανίζουν αυξημένη δραστηριότητα έναντι των απλά υποκατεστημένων υλικών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

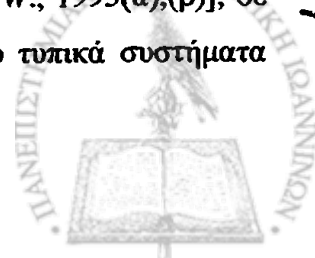
3.2.4 Επίδραση της συνέργειας των κρυσταλλικών φάσεων στην προώθηση της καταλυτικής δραστηριότητας

Από τα όσα έχουν ήδη αναφερθεί προκύπτει ότι υπάρχουν δύο απαιτήσεις προκειμένου να είναι δραστικοί οι καταλύτες με το γενικό τύπο $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$:

- Η πρώτη απαίτηση αφορά την ύπαρξη της κρυσταλλικής φάσης CeO_2 στα υλικά.
- Η δεύτερη αφορά την ύπαρξη ενός μεταλλοϊόντος μετάπτωσης, που να μην σταθεροποιείται όμως σε μία οξειδωτική κατάσταση, αλλά να είναι δυνατή η μετάπτωση μεταξύ δύο ή περισσότερων οξειδωτικών καταστάσεων. Στην περίπτωση των υλικών που μελετούμε το ιόν που εκπληρώνει τη δεύτερη απαίτηση είναι ο σίδηρος.

Ο περοβσκιτής LaFeO_3 δεν είναι ένα σύστημα που εκπληρώνει τη δεύτερη από τις παραπάνω προϋποθέσεις, επειδή το ιόν του σιδήρου είναι σταθεροποιημένο στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} . Γι' αυτό το λόγο άλλωστε η αύξηση του ποσοστού της φάσεως LaFeO_3 στα υλικά δεν προκαλεί και αύξηση της δραστηριότητάς τους. Το ίδιο ισχύει και για τη φάση του Fe_2O_3 . Η κρυσταλλική φάση όμως της οποίας η επίδραση είναι χωρίς καμία αμφιβολία σημαντική είναι η SrFeO_{3-x} . Η συνύπαρξη των φάσεων CeO_2 και SrFeO_{3-x} στα υλικά είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, που οδηγεί στην αύξηση της δραστηριότητάς τους.

Ένα παρόμοιο σύστημα το οποίο έχει μελετηθεί εκτεταμένα για την αντίδραση οξείδωσης του CO με O_2 [Liu W., 1995(α),(β)] καθώς και για τη σύνθεση της μεθανόλης [Shaw E.A., 1990] είναι το CuO/CeO_2 . Παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα του καταλύτη CuO/CeO_2 είναι αυξημένη για την αντίδραση οξείδωσης του CO [Liu W., 1995(α),(β)], σε σχέση με τη δραστηριότητα που έχει επιτευχθεί σε άλλα περισσότερο τυπικά συστήματα



όπως το μη υποστηριγμένο οξειδίο του χαλκού [Liu W., 1995(α),(β), Luo M.-F., 1997] και το $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Martínez-Arias A., 1998(α), Park P.W., 1998]. Το μοντέλο για την εξήγηση αυτών των αποτελεσμάτων βασίστηκε στη συνεργιστική επίδραση των δύο οξειδίων, CuO και CeO_2 , κατά την οποία τα ιόντα Cu^+ σταθεροποιούνται μέσω αλληλεπιδράσεων των δύο οξειδίων παρέχοντας ταυτόχρονα επιφανειακές θέσεις κατάλληλες για την προσρόφηση του CO , ενώ ταυτόχρονα το CeO_2 δρα ως πηγή οξυγόνου [Liu W., 1995(α),(β)]. Ο Martínez-Arias [Martínez-Arias A., 1998(α)] κατά τη μελέτη της οξείδωσης του CO στον καταλύτη $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρατήρησε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας την οποία απέδωσε στην επαφή μεταξύ του χαλκού και των σχετικά μεγάλων κρυστάλλων CeO_2 που υπάρχουν στα υλικά. Μελέτες FTIR έδειξαν ότι δημιουργείται εύκολα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες μεταλλικός χαλκός κατά την επαφή της επιφάνειας με το CO [Martínez-Arias A., 1998(β)]. Η ευκολότερη αναγωγή του χαλκού που επιτυγχάνεται κατά την αλληλεπίδραση του CuO με το CeO_2 θα ευνοεί την καταλυτική οξείδωση του CO , όχι μόνο επειδή τα ιόντα του χαλκού Cu^{+1} είναι καταλυτικά πιο δραστικά [Jernigan G.G., 1994], αλλά και επειδή ενεργοποιούνται οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος.

Στην πιο πρόσφατη δε εργασία που αφορά τα ίδια υλικά, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη διερεύνηση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς που λαμβάνει χώρα κατά την αντίδραση $\text{CO} + \text{O}_2$ στο καταλυτικό σύστημα Cu/CeO_2 [Martínez-Arias A., 1999]. Με φασματοσκοπικές μελέτες FTIR και EPR διαπιστώθηκε ότι η αρχική οξειδωτική κατάσταση του ιόντος του χαλκού είναι Cu^{+2} και ότι υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη τέτοιων ιόντων υπό καλή διασπορά στο υπόστρωμα CeO_2 . Η αναγωγή των ιόντων Cu^{+2} και του CeO_2 λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία προσρόφησης του CO . Τα ιόντα Cu^{+2} μπορούν να αναχθούν ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Όμως μετά την αναγωγή αυτών με CO σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200°C παρατηρήθηκε πως η προσροφητική ικανότητα του χαλκού είναι πλέον πολύ περιορισμένη. Στη συμπεριφορά αυτή συνεισφέρει κατά πολύ η ηλεκτρονιακή επίδραση μεταξύ της ανηγμένης επιφάνειας του CeO_2 και των μικρών μεταλλικών σωματιδίων χαλκού κατά την οποία έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το Ce^{+3} προς το μεταλλικό χαλκό Cu^0 . Η αναγωγή του CeO_2 από CO λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 25°C και σε αυτή συνεισφέρει έντονα ο χαλκός του οποίου ο κύριος ρόλος στο καταλυτικό σύστημα Cu/CeO_2 είναι η σημαντική αναγωγή των ιόντων σερίου. Η διεργασία αναγωγής του συστήματος Cu/CeO_2 οδηγεί στο σχηματισμό περιοχών οι οποίες είναι είτε απαλλαγμένες από ανθρακικά ιόντα, είτε όχι. Οι απαλλαγμένες περιοχές είναι εξαιρετικά δραστικές. Αξίζει να επισημανθεί ότι σε ήπιες οξειδωτικές συνθήκες, συμβαίνει σημαντική επανοξείδωση τόσο του Cu όσο και του CeO_2 .

Προτείνουμε ότι ένας ανάλογος μηχανισμός είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα και στην παρούσα περίπτωση μεταξύ των δραστικών θέσεων των φάσεων CeO_2 και SrFeO_{3-x} . Στο υπό μελέτη σύστημα υπάρχει μία ιδιαιτερότητα στη φάση SrFeO_{3-x} , επειδή συνυπάρχει το ιόν του σιδήρου σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{+3} και Fe^{+5} και ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα μετακίνηση φορτίου. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι, η επιβολή οποιαδήποτε τυχαίας τοπικής διατάραξης της ηλεκτρονιακής επιφανειακής πυκνότητας που συμβαίνει π.χ. λόγω προσρόφησης θα αυτορυθμίζεται σχετικά εύκολα, εφόσον το στερεό με μία αυτό-αποσβέσουσα διεργασία θα εξομαλύνει τη διατάραξη αυτή μετακινώντας την περίσσεια του φορτίου μέσω της μάζας του σε μία άλλη περιοχή. Εάν θεωρήσουμε ότι ένας κρύσταλλος της μορφής $\text{Sr}(\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+5})\text{O}_{3-x}$ έχει μία ελεύθερη θέση για προσρόφηση και ότι η θέση αυτή είναι σε ηλεκτρική επαφή με κάποια άλλη θέση της επιφάνειας ενός κρυστάλλου CeO_2 , τότε το σύστημα θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ένα μικρο-ηλεκτροκύτταρο. Η λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος μπορεί να λαμβάνει χώρα ως εξής:

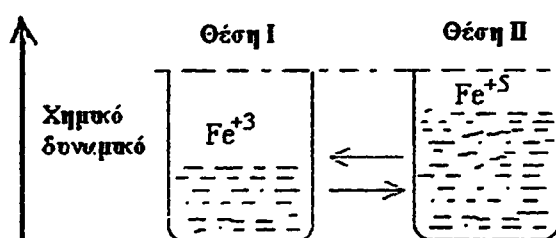
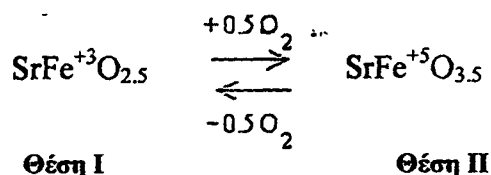
Αρχικά, η διαθέσιμη επιφάνεια προσροφά ένα σωματίδιο i και αποκτά φορτίο δ^+ (ή δ^-). Στη συνέχεια δημιουργείται ένα άλλο ίσο και αντίθετο φορτίο δ^- (ή δ^+) στην άλλη άκρη του κρυστάλλου αυτού η οποία όμως βρίσκεται σε επαφή με τη φάση CeO_2 . Εάν αυτή η επαφή είναι αρκετά στενή και το ηλεκτροχημικό δυναμικό που αναπτύσσεται μέσω της προσρόφησης είναι σημαντικό, τότε το ανηγμένο (δ^-) ή το οξειδωμένο (δ^+) μέρος του κρυστάλλου $\text{Sr}(\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+5})\text{O}_{3-x}$ θα οξειδώνεται ή θα ανάγεται αντίστοιχα, μέσω του κρυστάλλου CeO_2 με τον οποίο βρίσκεται σε επαφή. Με αυτόν τον τρόπο θα προκαλείται μετακίνηση φορτίου στην άλλη πλευρά του περοβσκιτικού κρυστάλλου $\text{Sr}(\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+5})\text{O}_{3-x}$ και εκρόφηση των προσροφημένων ειδών. Ταυτόχρονα το CeO_2 θα υφίστανται οξειδοαναγωγικούς κύκλους, αλλά με αντίστροφο δυναμικό.

Η όλη διαδικασία που βασίζεται στη γειτνίαση των δύο φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 θα μπορούσε να παρασταθεί με τα βήματα που φαίνονται στο μηχανισμό που ακολουθεί.



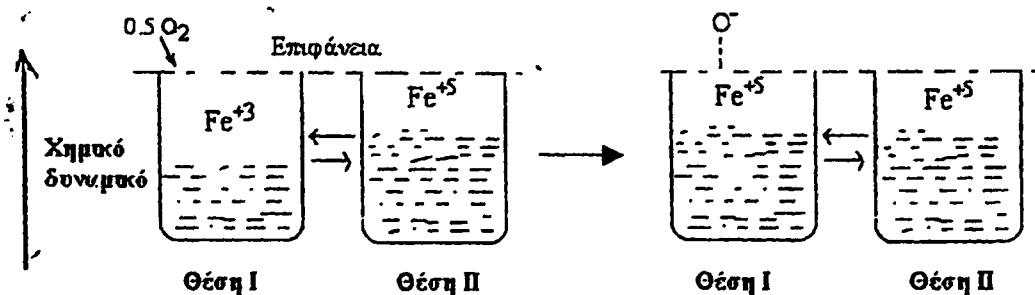
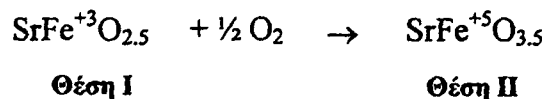
A. Αρχική κατάσταση

Ένας κρυσταλλίτης SrFeO_{3-x} περιέχει σίδηρο που για $x=0$ αντιστοιχεί σε Fe^{+4} . Στην πραγματικότητα όμως λαμβάνει χώρα μία ταχύτατη αλληλο-μετάθεση φορτίου μεταξύ των κέντρων σιδήρου με φαινομενική μετάθεση ενός ατόμου οξυγόνου από την μία στην άλλη θέση σύμφωνα με την αντίδραση



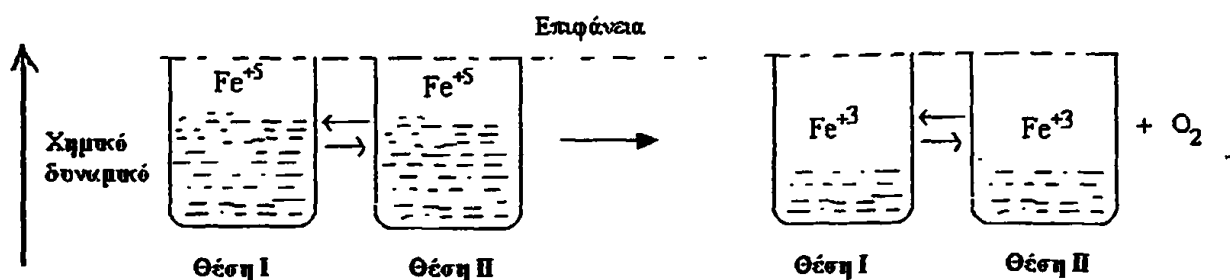
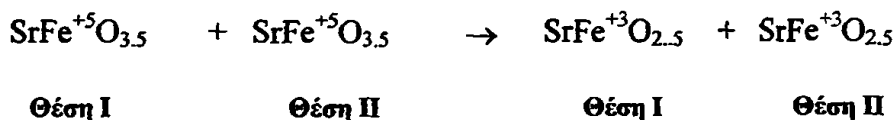
B. Βήμα προσρόφησης (εξωτερική οξείδωση του SrFeO_{3-x}).

Ένα ηλεκτρωνητικό μόριο π.χ. ένα άτομο οξυγόνου, προσροφάται στη θέση I που στιγμιαία είχε πλεόνασμα φορτίου, με ταυτόχρονη μεταφορά του φορτίου αυτού στο οξυγόνο υπό μορφή O^- . Η θέση αυτή πλέον οξειδώνεται.



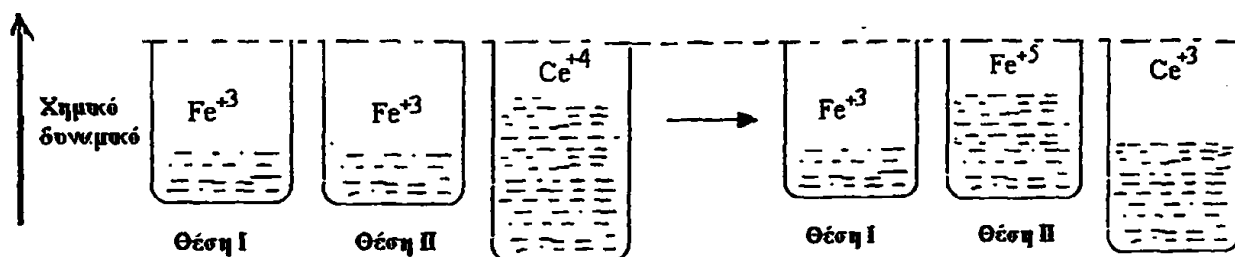
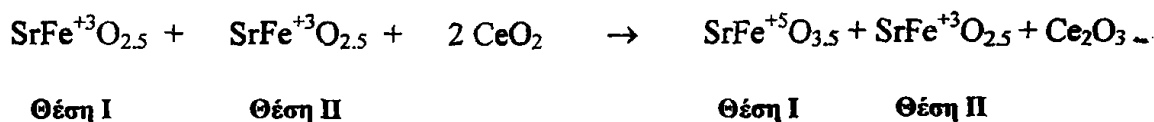
Γ. Βήμα εκρόφησης (εσωτερική αναγωγή του SrFeO_{3-x}).

Οι δύο διπλανές θέσεις (I) και (II) βρίσκονται πλέον σε οξειδωτική κατάσταση +5 με περίσσεια οξυγόνου το οποίο εκροφάται στην αέρια φάση με ταυτόχρονη αναγωγή του σιδήρου σε οξειδωτική κατάσταση +3.



Δ. Βήμα εσωτερικής οξείδωσης (μεταφορά φορτίων από $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{SrFeO}_{3-x}$).

Το ζεύγος των δύο ανηγμένων διπλανών θέσεων I και II με τον σίδηρο στην οξειδωτική κατάσταση +3 είναι ασταθές και τείνει να οξειδωθεί με οξυγόνο που προέρχεται από ένα διπλανό κρυσταλλίσκο CeO_2 ο οποίος ανάγεται προς Ce_2O_3 .

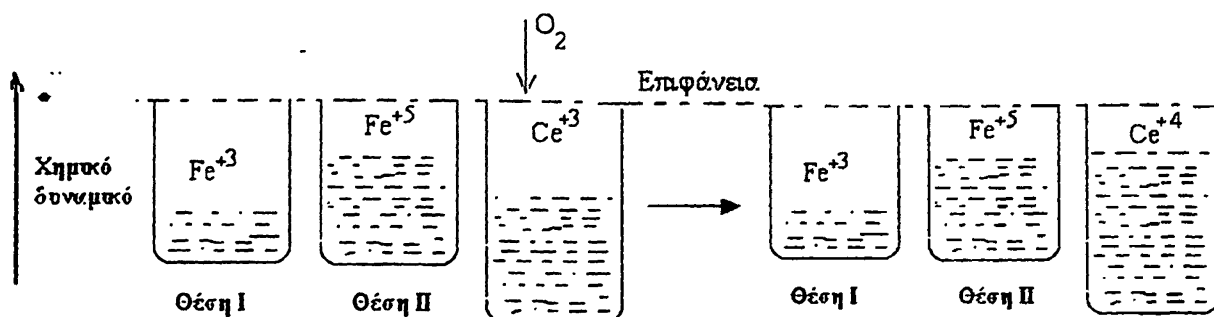
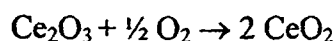


Στο σημείο αυτό οι θέσεις I και II έχουν επανέλθει στην αρχική τους κατάσταση. Απομένει η επαναφορά της ανηγμένης θέσης που αντιστοιχεί στο Ce^{+3} στην αρχική κατάσταση Ce^{+4} .

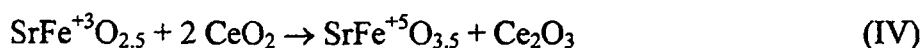
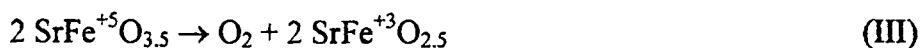
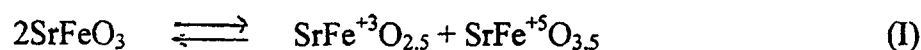


E. Βήμα εξωτερικής οξείδωσης του $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$.

Η ανηγμένη θέση/φάση Ce_2O_3 οξειδώνεται με οξυγόνο προς CeO_2 .



Στο σημείο αυτό το σύστημα έχει επανέλθει στην αρχική του κατάσταση και μπορεί να αρχίσει η ακολουθία των βημάτων $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow E$. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις μπορούν να γραφούν ως εξής:



Είναι πιθανό ότι το βήμα (IV) που περιλαμβάνει μεταφορά φορτίων μεταξύ των δύο φάσεων $SrFeO_{3-x}$ και CeO_2 να είναι το καθοριστικό της όλης διαδικασίας.

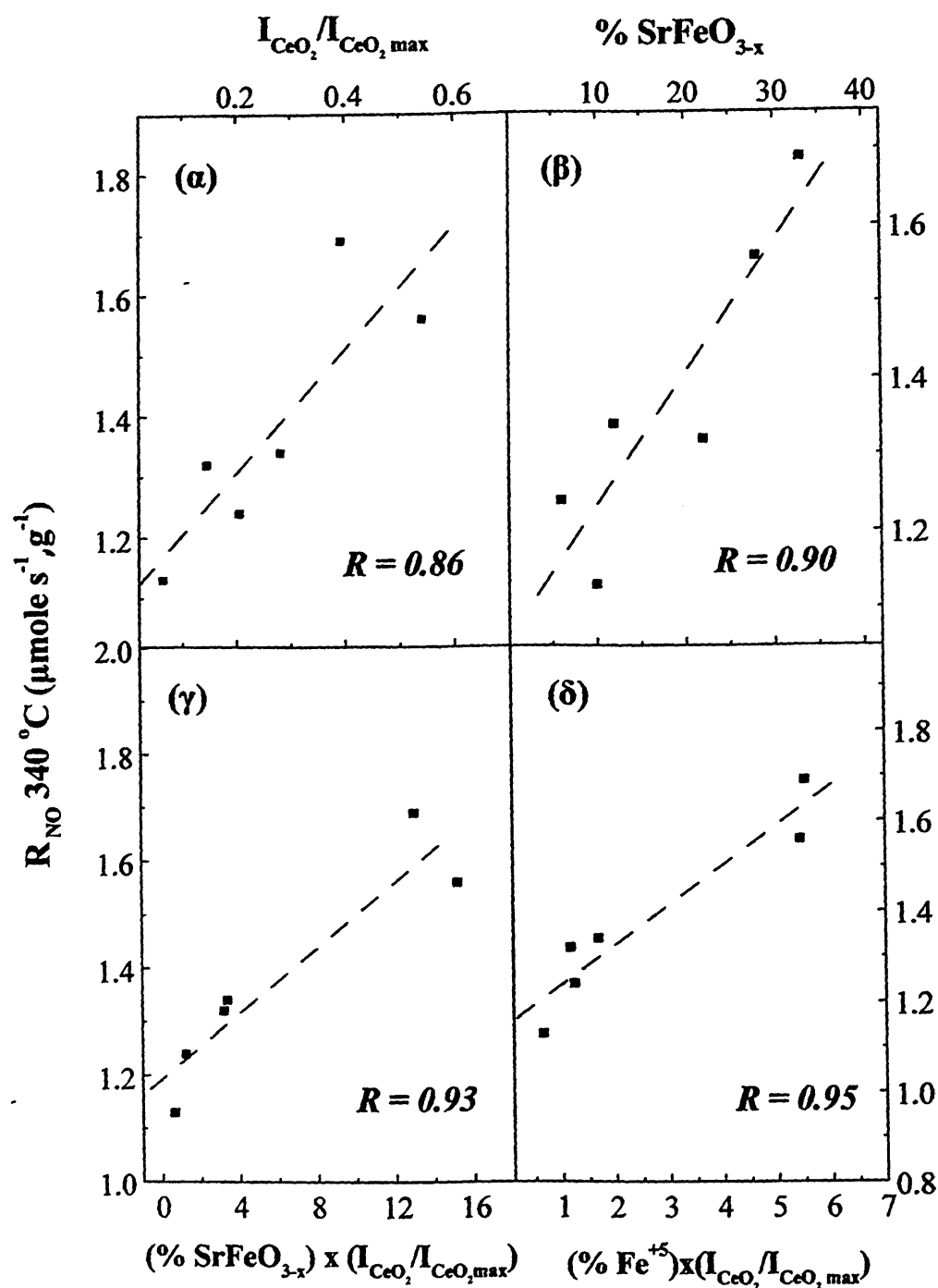
Ένας τέτοιος μηχανισμός θα μπορούσε να εξηγήσει την θετική επίδραση του CeO_2 στην καταλυτική δραστηριότητα των εξετασθέντων υλικών. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η αναγωγή και/ή η οξείδωση του συστήματος $SrFeO_{3-x}/CeO_2$ θα μπορούσε να εντοπίζεται και να μην εκτείνεται σε ολόκληρη την επιφάνεια των υλικών. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν αξιοσημείωτο ενδιαφέρον επειδή είναι δυνατό να εμφανίζουν εύκολα οξειδοαναγωγικούς κύκλους συνεργιστικής διεργασίας. Βέβαια, τα όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα δεν σημαίνουν ότι το υλικό $SrFeO_{3-x}$ δεν είναι δραστικό από μόνο του, αλλά ότι η δραστικότητά του αυξάνεται με την παρουσία της κρυσταλλικής φάσεως CeO_2 .

Η άποψη αυτή ενισχύεται από τα αποτελέσματα του διαγράμματος 3.50. Στα σχήματα 3.50α-δ απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO στους 340 °C ως συνάρτηση του λόγου $I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}}$, του ποσοστού της φάσεως SrFeO_{3-x} και των γινομένων $(\% \text{SrFeO}_{3-x}) \times (I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}})$ και $(\% \text{Fe}^{+5}) \times (I_{\text{CeO}_2}/I_{\text{CeO}_{2\text{max}}})$, αντίστοιχα. Οι προκύπτοντες συντελεστές συσχέτισης R είναι 0.86, 0.90, 0.93 και 0.95, αντίστοιχα. Είναι προφανής η βελτίωση των συντελεστών συσχέτισης στα δύο τελευταία διαγράμματα, τα οποία δείχνουν τη συνδυασμένη επίδραση των δύο φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 στον ρυθμό κατανάλωσης του NO, σε σχέση με την επίδραση των μεμονωμένων αυτών φάσεων στα υλικά.

3.2.5 Σύγκριση της δραστηριότητας των υλικών των περοβσκιτικών σειρών $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$ με άλλα περοβσκιτικά υλικά.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων που αφορά την αποτελεσματικότητα διαφόρων καταλυτών για την αντίδραση $\text{NO} + \text{CO}$. Γενικά, θεωρείται ότι τα περοβσκιτικά υλικά είναι καλοί καταλύτες, επειδή είναι δραστικοί σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (200–450 °C), εμφανίζουν ικανοποιητική σταθερότητα στη δηλητηρίαση από θειούχες ενώσεις και θερμοκρασιακή σταθερότητα. Από την άλλη πλευρά, τα ευγενή μέταλλα θεωρούνται καλύτεροι καταλύτες από τα περοβσκιτικά οξείδια για την εξεταζόμενη αντίδραση. Στον ακόλουθο πίνακα υπάρχουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη σύγκριση των υλικών της παρούσας διατριβής με διάφορα υλικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και εμφανίζουν σημαντική δραστηριότητα στη θερμοκρασιακή περιοχή 200–450 °C. Επιπλέον, στον ίδιο πίνακα παραθέτονται ανάλογα δεδομένα και για τον καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ προκειμένου να συγκριθεί η δραστηριότητα των περοβσκιτικών συστημάτων με αυτή ενός ευγενούς μετάλλου. Τα υλικά που επιλέχθηκαν προκειμένου να συγκριθούν με άλλα υλικά είναι τα: $\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$. Η παρατήρηση και η σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων οδηγεί στα εξής συμπεράσματα :

- (i) Ο ρυθμός κατανάλωσης του NO στους καταλύτες $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.75}\text{FeO}_3$ είναι αρκετά ικανοποιητικός και επιπλέον είναι μεταξύ των υψηλότερων τιμών που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία.
- (ii) Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ εμφανίζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ανά θέση (TOF) μεταξύ όλων των περοβσκιτών που αναφέρονται στον πίνακα 3.11, ενώ είναι συγκρίσιμη με αυτή του καταλύτη $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό και δίνει το κίνητρο



Σχήμα 3.50 Μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης του NO στους 340 °C, ως συνάρτηση (α) του λόγου $I_{CeO_2}/I_{CeO_2, max}$, (β) του ποσοστού της φάσεως $SrFeO_{3-x}$, (γ) του γινομένου $(\%SrFeO_{3-x}) \times (I_{CeO_2}/I_{CeO_2, max})$ και (δ) του γινομένου $(\%Fe^{+5}) \times (I_{CeO_2}/I_{CeO_2, max})$. R είναι ο αντίστοιχος συντελεστής συσχέτισης.

για την παρασκευή νέων περοβσκιτικών υλικών ανάλογης σύστασης αλλά μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, ώστε να οδηγηθούμε σε μεγαλύτερους ρυθμούς κατανάλωσης του NO ανά γραμμάριο καταλύτη. Υπενθυμίζουμε ότι τα υλικά που παραθέτονται σε αυτόν τον πίνακα είναι από τα δραστικότερα που υπάρχουν στη σχετική βιβλιογραφία.



Πίνακας 3.11: Σύγκριση της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων περοβσκιτικών υλικών για την αντίδραση NO + CO σε χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών 200 – 450 °C.

Καταλύτες	Πειραματικές συνθήκες	T(°C)	$R_{NO}10^6$ (mole/sg _{κατ})	TOF_{NO} (s ⁻¹) 10 ³ $X_{NO} < 20 \%$	Αναφορές
1 La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	NO = 5000 ppm, CO = 4000 ppm SV = 50000 cc h ⁻¹ g ⁻¹	340	1.42		Agarwal S.K., 1994
2 LaFeO ₃	NO = 1500 ppm, CO = 1500ppm	260	0.20	0.158 ^a (230 °C)	Shen S.-T., 1998
La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	W = 0.3 g, F = 120 cc/min	340	0.20	0.254 ^a (300 °C)	
3 LaMnO ₃	2% NO, 2% CO	350	0.69		Bartoň J., 1990
LaMn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃	W/F = 4 g h mole ⁻¹ , W = 1 g	260	0.69		
4 Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _y	8 % NO, 8 % CO, W = 50 mg	300	1.50		Mizuno N., 1991
YBa ₂ Cu ₃ O _y		300	1.20		
5 LaMn _{0.6} Cu _{0.4} O ₃	8 % NO, 8 % CO, W = 50 mg	300	2.8		Mizuno N., 1989
6 La ₂ CuO ₄ /ZrO ₂	8 % NO, 8 % CO, W = 50 mg	200	1.67	18 ^b (200 °C)	Mizuno N., 1991
7 La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	0.5% NO, 0.5% CO	400	0.26		Teraoka Y., 1996
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.9} Cu _{0.05} Ru _{0.05} O ₃	W = 0.2 g, F = 30 cc/min	440	0.26		
8 LaCoO ₃	8 % NO, 8 % CO, W = 50 mg	300	1.24		Mizuno N., 1992
LaFeO ₃		300	2.00		
LaMnO ₃		300	0.70		
9 La _{0.5} Sr _{0.3} Ce _{0.2} FeO ₃	2% NO, 2% CO; F = 90 cc/min	300	0.90	107 ^a (300 °C)	Belessi V.C., 1999(β), 2000(α)
La _{0.5} Sr _{0.2} Ce _{0.3} FeO ₃	W = 0.25 g, GHSV = 54000 h ⁻¹	300	0.80	129 ^a (300 °C)	
10 La _{0.75} FeO ₃	2% NO, 2% CO, F = 90 cc/min W = 0.25 g, GHSV = 54000 h ⁻¹	300	0.94		Belessi V.C., 1999(α)
11 3 wt % Rh/α-Al ₂ O ₃	0.5 % NO, 1 % CO F = 5000 cc/min, W = 3 g	230	2.2	79.0 ^γ (230 °C)	Oh S.H., 1991

^a βασισμένο στη χημική προσρόφηση του NO (mol/g_{cat})

^b (παραγόμενα moles N₂)/(άτομα Cu⁺² sec)⁻¹

^γ βασισμένο στα επιφανειακά εκτεθειμένα άτομα Rh

5-00 + 0.07 probability for six variable independent variables was 0.9947. The six variables were:

Item	Quantity	Unit Price	Total Price	Remarks
1. Cement	1000	1.50	1500.00	For concrete work
2. Sand	2000	0.75	1500.00	For concrete work
3. Gravel	1500	1.00	1500.00	For concrete work
4. Water	1000	0.50	500.00	For concrete work
5. Labor	1000	2.00	2000.00	For concrete work
6. Transport	1000	1.00	1000.00	For concrete work
7. Miscellaneous	1000	0.50	500.00	For concrete work
Total			10000.00	

[illegible]

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ



Γενικά Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διατριβής υπήρξε η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός περοβσκιτών που περιέχουν σίδηρο, καθώς επίσης η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς αυτών και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων με βάση τα χαρακτηριστικά των δομών τους.

Οι περοβσκιτικές σειρές οι οποίες παρασκευάστηκαν είναι (i) $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ (επτά δείγματα) και (ii) $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ (12 δείγματα), η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τις τρεις υποομάδες υλικών (iia) $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$ (3 δείγματα), (iiβ) $\text{La}_{1-x}\text{-Sr}_x\text{-Fe-O}$ (3 δείγματα) και (iiγ) $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ (6 δείγματα).

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των υλικών είναι τα εξής:

Περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$

- Στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ έγινε σύνθεση μη στοιχειομετρικών στερεών μέσω αντίδρασης των οξειδίων των μεταλλοιδόντων σε στερεά κατάσταση. Η μελέτη της δομής αυτών των υλικών με ακτίνες-X και φασματοσκοπία Mössbauer οδήγησε στο συμπέρασμα ότι για τα υλικά με $x=0.0$ και 0.05 ανιχνεύεται μόνο η περοβσκιτική φάση, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά ανιχνεύθηκε επιπλέον και η φάση του Fe_2O_3 . Τα προκύπτοντα ποσοστά των φάσεων είναι σε αντιστοιχία με την απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία, βάσει της τυπικής σύστασης $\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ των υλικών. Σε όλα τα υλικά το ιόν του σιδήρου ανιχνεύεται στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} .
- Η καταλυτική δραστηριότητα των υλικών εξετάστηκε για δύο αντιδράσεις, την οξείδωση του CH_4 και την αναγωγή του NO από CO .
- Για την αντίδραση οξείδωσης του CH_4 διαπιστώθηκε ότι το πιο δραστικό υλικό είναι ο μη στοιχειομετρικός περοβσκίτης $\text{La}_{0.95}\text{FeO}_3$. Αντίθετα, το λιγότερο δραστικό υλικό είναι ο περοβσκίτης LaFeO_3 .
- Για την αντίδραση αναγωγής του NO από CO παρατηρήθηκε ότι το λιγότερο δραστικό υλικό είναι ο περοβσκίτης LaFeO_3 , ενώ μικρή απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία ($x=0.05$) οδηγεί σε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας. Η δραστηριότητα των υλικών

$\text{La}_{1-x}\text{-Fe-O}$ δεν εμφανίζει σημαντική διαφοροποίηση. Η μεταβολή της δραστηριότητας των υλικών της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ δεν συνδέεται με την ποσοστιαία σύσταση των φάσεων LaFeO_3 και Fe_2O_3 . 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 $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$.

Περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$

- Στην περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ έγινε προσπάθεια απλής ή και διπλής υποκατάστασης του ιόντος La^{+3} από τα ιόντα Sr^{+2} ή Ce^{+4} ή Sr^{+2} και Ce^{+4} , αντίστοιχα. Η μελέτη της δομής των υλικών αυτών έγινε με ακτίνες-X και φασματοσκοπία Mössbauer.
- Τα υλικά αυτά είναι στο σύνολό τους μείγματα διαφόρων φάσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τις πληροφορίες που ελήφθησαν από τα φάσματα Mössbauer, η παρουσία του Sr^{+2} στα υλικά αυτά οδήγησε στη σταθεροποίηση του ιόντος σιδήρου στην “ασυνήθιστη οξειδωτική κατάσταση Fe^{+5} και στο σχηματισμό ιόντων σιδήρου σε μικτή οξειδωτική κατάσταση $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+5}$ ”. Οι οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{+5} εμφανίζονται σε φάσεις πλούσιες σε στρόντιο, όπως είναι η φάση SrFeO_{3-x} . Στα υλικά $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$ το ιόν του σιδήρου ανιχνεύθηκε μόνο στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{+3} .
- Για ορισμένα από τα υλικά της σειράς αυτής διεξήχθησαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O_2 , NO , CO_2 . Στα πειράματα TPD- O_2 παρατηρήθηκε αύξηση της εκροφούμενης ποσότητας οξυγόνου από τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-FeO}$ ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3 > \text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$), που συνδέεται με την αυξημένη περιεκτικότητα σε Sr^{+2} . Είναι αξιοσημείωτο ότι η συνολική εκροφούμενη ποσότητα οξυγόνου από τον καταλύτη $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ είναι 75 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα οξυγόνου που εκροφάται από το υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{FeO}_3$. Οι αντίστοιχες εκροφούμενες ποσότητες NO από τα ίδια υλικά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD- NO , παρατηρήθηκε ότι αυξάνουν σε μικρότερο βαθμό με ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε Sr^{+2} .



- Ένα ιδιαίτερα αξιοσημείωτο αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε αφορά την ταλαντωτική συμπεριφορά στο ρυθμό εκρόφησης οξυγόνου παρουσία Sr^{+2} από τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$. Η συμπεριφορά αυτή, η οποία σημειωτέον παρατηρείται για πρώτη φορά, αποδόθηκε στο γεγονός ότι ο ρυθμός εκρόφησης του οξυγόνου ελέγχεται από δύο διαφορετικά είδη οξυγόνου του πλέγματος που διαχέονται με διαφορετική ταχύτητα προς την επιφανειακή θέση εκρόφησης.
- Από πειράματα TPD- CO_2 που διεξήχθησαν για ορισμένα υλικά της ίδιας σειράς διαπιστώθηκε ότι, οι καταλύτες που περιέχουν μεγάλες ποσότητες CeO_2 , δεν ευνοούν την προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνειά τους και ότι η χημική προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια τους είναι ασθενής. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η προσροφημένη ποσότητα CO_2 από τα υλικά αυξάνει με την ταυτόχρονη αύξηση της υποκατάστασης του Ce^{+4} από Sr^{+2} .
- Τα υλικά της σειράς αυτής εξετάστηκαν επίσης ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά για την αναγωγή του NO από CO και την οξείδωση του CH_4 . Για την τελευταία αντίδραση έγινε και αντίστοιχη κινητική μελέτη της.
- Για την αντίδραση καύσης του CH_4 διαπιστώθηκε ότι τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$ είναι τα λιγότερο δραστικά σε σχέση με τα υπόλοιπα, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x}\text{-Sr}_x\text{-Fe-O}$ είναι δραστικότερα από τα υλικά $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$, αλλά λιγότερο δραστικά από τα διπλά υποκατεστημένα υλικά της σειράς $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$, που είναι πιο δραστικοί καταλύτες, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Ακολούθησε κινητική μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης καύσης του CH_4 για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$, για διάφορες τιμές μερικών πιέσεων οξυγόνου και μεθανίου. Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων έγινε με κατάλληλη συνάρτηση καμπύλης, προκειμένου να διαπιστωθεί η κινητική που περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει. Τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα τρία περοβσκιτικά υλικά περιγράφονται πολύ καλά από την εξίσωση που αντιστοιχεί σε κινητική Langmuir-Hinshelwood, σύμφωνα με την οποία τόσο το οξυγόνο όσο και το μεθάνιο προσροφούνται στην επιφάνεια των στερεών. Από

τα αποτελέσματα αυτά υπολογίστηκαν οι τιμές των εγγενών αληθών ενεργειών ενεργοποίησης καθώς και οι ενθαλπίες προσρόφησης του μεθανίου στην επιφάνεια των υλικών. Αντίθετα, για την κινητική Rideal-Eley η προσαρμογή του μοντέλου δεν ήταν ικανοποιητική.

- Από τη μελέτη της αναγωγής του NO από CO διαπιστώθηκε ότι τα υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ εμφανίζουν σημαντική αλληλομετατροπή των NO και CO αλλά και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Μεταξύ δύο διπλά υποκατεστημένων υλικών που έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε La^{+3} , αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα εμφανίζουν εκείνα τα υλικά που έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ce^{+4} σε σύγκριση με την αντίστοιχη περιεκτικότητά του σε Sr^{+2} .
- Τα υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ είναι πιο δραστικά από τα υλικά $\text{La}_{1-x}\text{-Sr}_x\text{-Fe-O}$ και $\text{La}_{1-y}\text{-Ce}_y\text{FeO}$. Η μεγαλύτερη δραστηριότητα των υλικών $\text{La}_{1-x-y}\text{-Sr}_x\text{-Ce}_y\text{-Fe-O}$ έναντι των υπολοίπων αποδόθηκε σε ένα μηχανισμό κύκλων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνει χώρα μεταξύ των δραστικών θέσεων των φάσεων CeO_2 και SrFeO_{3-x} .
- Σύγκριση της δραστηριότητας των υλικών της παρούσας διατριβής, με άλλα υλικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως πολύ δραστικά υλικά, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του NO είναι αρκετά ικανοποιητικός και μεταξύ των υψηλότερων τιμών που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, τα υλικά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ εμφανίζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ανά θέση (TOF) μεταξύ όλων των περοβσκιτών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ οι τιμές TOF είναι συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρούνται στον καταλύτη $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$.

Προοπτικές

Οι προοπτικές για περαιτέρω ανάλυση των θεμάτων που τέθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι κατά τη γνώμη μας οι εξής:

- Με στόχο την κατανόηση των επιφανειακών καταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών που παρασκευάστηκαν θα ήταν ενδιαφέρουσα η περαιτέρω μελέτη τους με μεθόδους TPD-



CO, TPD-NO και ακολούθως μετρήσεις FTIR. Επίσης, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη τους και με την τεχνική XPS για προσδιορισμό της ακριβούς επιφανειακής σύστασης.

- Ενδιαφέρον επίσης εμφανίζει η μελέτη της καταλυτικής δράσης των υλικών αυτών και για άλλες καταλυτικές αντιδράσεις εκτός της οξείδωσης του CH₄ και της αναγωγής του NO από CO. Ως παράδειγμα αναφέρουμε την αντίδραση αναγωγής του NO από CH₄ ή H₂ σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο ή ακόμη την αντίδραση μερικής οξείδωσης υδρογονανθράκων.
- Είναι πολύ σημαντικό επίσης να παρασκευαστούν περοβσκιτικά υλικά ανάλογης σύστασης αλλά μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, ώστε να οδηγηθούμε σε μεγαλύτερους ρυθμούς κατανάλωσης του NO.
- Τέλος, μεγάλο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η σε βάθος μελέτη της ταλαντωτικής συμπεριφοράς της εκρόφησης του οξυγόνου ή άλλων μορίων από την επιφάνεια περοβσκιτικών οξειδίων.

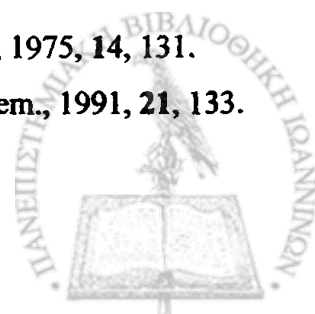
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



Βιβλιογραφία

- Abe M., and Uchino K., *Mater.Res.Bull.*, 1974, **9**, 147.
- Agarwal S.K., Jang ., B.W.-L., Oukaci R., Riley A., and Marcelin G., in "Environmental Catalysis", Armor J.N. (Ed.), ACS Symposium S., Amer. Chem.Soc., Chapter 18, 1994, p.224. Armor J.N., Eds., ACS Symposium S., Amer.Chem.Soc., Chapter 18, 1994, 224.
- Amato G., Brunetto N., and Parisini A., *Thin Solid Films*, 1997, **297**, 73.
- Andersen H.C., Green W.J., and Steele D.R., *Ind.Eng.Chem.*, 1961, **53**, 199.
- Anderson M.T., Vaughey J.T., and Poeppelmeier K.R., *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 151.
- Arai H., Yamada T., Eguchi K., and Seiyama T., *Appl.Catal.*, 1986, **26**, 265.
- Arakawa T., Tsuchi-ya S., and Sjiokawa J., *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, 97.
- Arakawa T., Tsuchi-ya S., and Sjiokawa J., *J. Catal.*, 1982, **74**, 317.
- Arakawa T., Ohara N., Kurachi H., and Shiokawa J., *J.Colloid.Interface Sci.*, 1985, **108**, 407.
- Arakawa T., Takada K., Tsunemine Y., and Shiokawa J., *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**, 395.
- Araya P., and Cortés J., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93(4)**, 639.
- Armor J.N., *Appl.Catal., B: Envir.*, 1992, **1**, 221.
- Aurivillious B., *Ark.Kemi*, 1950, **2**, 519.
- Aurivillious B., *Ark.Kemi*, 1953, **5**, 39.
- Baiker A., Marti P.E., Keusch P., Fritsch P., and Reller A., *J. Catal.*, 1994, **146**, 268.
- Baker R.A., Doerr R.C., *J.Air Pollut. Control. Assoc.*, 1964, **14**, 409.
- Baker R.A., Doerr R.C., *Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev.*, 1965, **4**, 188.
- Baker R.T., and Metcalfe I.S., *Appl.Catal. A: General*, 1995, **126**, 319.
- Banse B.A., Wickham D.T., and Koel B.E., *J.Catal.*, 1989, **119**, 238.
- Bard Y., "Non linear Parameter Estimation", N.York, 1974.
- Barton J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1990, **55**, 1935.
- Battle P.D., Gibb T.C., and Nixon S., *J.Solid State Chem.*, 1988, **77**, 124.
- Battle P.D., Gibb T.C., and Nixon S., *J.Solid State Chem.*, 1989, **79**, 86 (α).
- Battle P.D., Gibb T.C.; and Nixon S., *J.Solid State Chem.*, 1989, **79**, 75 (β).
- Battle P.D., Gibb T.C., and Lightfoot P., *J.Solid State Chem.*, 1990, **84**, 237.
- Bäuerle G.L., Thomas N.T., and Nobe K., "Air Pollution Control by Catalysis", *Tech.Rep.Univ.of California at Los Angeles*, 1971.
- Baythoun .M.S.G., and Sale F.R., *J. Mater. Science*, 1982, **17**, 2757.
- Bednorz J.G., and Müller K.A., *Z. Phys.*, 1986, **64**, 189.

- Belessi V.C., Trikalitis P.N., Ladavos A.K., Bakas T.V., and Pomonis P.J., Appl. Catal. A : 1999, **177**, 53.(α)
- Belessi V.C., Costas C.N, Bakas T.V., Anastasiadou T., Efstathiou A.M., and Pomonis P.J., "4th European Congress on Catalysis", Rimini, Italy, September, 1999, 98.(β)
- Belessi V.C., Costas C.N, Bakas T.V., Anastasiadou T., Pomonis P.J., and Efstathiou A.M., Catal.Today, 2000, **59**, 347 (α).
- Belessi V.C., Bakas T.V., Costas C.N, Efstathiou A.M., and Pomonis P.J., Appl.Catal., B 2000, **28**, 13 (β).
- Bertaut E.F., Blum P., and Sagnieres A., C.R.Acad.Sci. (Paris) 1957, **244**, 2944.
- Bertaut E.F., Blum P., and Sagnieres A., Acta Cryst., 1959, **12**, 149.
- Borescov G.K., 5th Catal.Proc.Int.Congr., Miami, Florida, 1972, **2**, 981.
- Bosch H., Janssen F., Kirkhof F., Oldenzil J., Ommen J., and Ross J., Appl. Catal., 1986, **25**, 239.
- Busca G., Lorenzelli V., J.Catal., 1981, **72**, 303.
- Briot P., Appl. Catal., 1990, **59**, 141.
- Briot P., and Primet M., Appl. Catal., 1991, **68**, 301.
- Calvo C., Ng N.N., and Chamberland B.L., Inorg..Chem., 1978, **17**, 699.
- Carreiro L., Qian Y.-T., Kershaw R., Dwight K., and Wold A., Mater.Res.Bull., 1985, **20**, 619.
- Castets V., Dulos E., Boissonade J., and De Kepper P., Phys. Rev. Lett., 1990, **64**, 2953.
- Cataluna R., Arcoya A., Seoanne X.L., Martinez-Arias A., Coronado J.M., Conesa J.C., Soria J., and Petrov L.A., Proc.III Int.Symp., CAPoC 3, 1994, 89.
- Cava R.J., Krajewski J.J., Peck W.F., Batlogg B., Rupp L.W., Fleming R.M., James A.C., and Marsh P., 1989, **338**, 328.
- Chan K.S., Ma J., Jaenicke S., Chuah G.K., and Lee J.Y., Appl.Catal A., 1994, **107**, 201.
- Chang C.C., Weng H.S., Ind. Eng.Chem. Res., 1992, **31**, 1615.
- Chen D., and Xu R., Mater.Resear.Bull., 1998, **33(3)**, 409.
- Chen F., Wang. P., Toft Sørensen O., Meng G., and Peng D., J. Mater. Chem., 1997, **7(8)**, 1533.
- Chengxian W., Bosheng D., Shurong F., Zuolong Y., Xiaofan X., and Yue W., Sci.Sin.(Engl.Ed.), 1984, **27B**, 778.
- Chien M.W., Pearson I.M., and Nobe K., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1975, **14**, 131.
- Chippindale A.M., Dickens P.G., and Powell A.V., Prog.Solid State Chem., 1991, **21**, 133.
- Cho B.K., Shanks B.H., and Bailey J.E., J. Catal., 1989, **113**, 486.



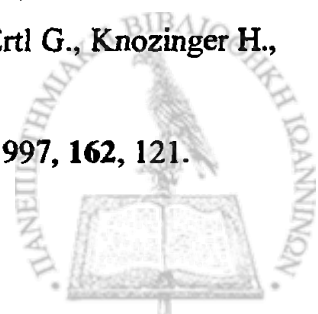
- Cho B.K., J. Catal., 1991, **131**, 74.
- Cho B.K., J. Catal., 1992, **138**, 255.
- Choudhary V.R., and Rane V.H., J. Catal., 1991, **130**, 411.
- Ciambelli P., Palma V., Tikhov S.F., Sadykov V.A., Isupova L.A., and Lisi L., Catal.Today, 1999, **47**, 199.
- Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Faticanti M., Lisi L., Minelli G., Pettiti I., Porta P., Russo G., and Turco M., Appl. Catal. B, 2000, **24**, 243.
- Colomer M.T., Fumo D.A., Jurado J.R., and Segadaes A.M., J.Mater. Chem., 1999, **9**, 2505.
- Colville A.A., Acta Crystallogr., 1970, **B26**, 1469.
- Cortés Corberan V., Tejuca L.G., and Bell A.T., J. Mater. Sci., 1989, **24**, 4437.
- Courty P., Allot H., Marcilly C., and Delmon B., Powder.Technol, 1973, **7**, 21.
- Courty P., and Marcilly C., in "Preparation of Catalysts, I" (Delmon B., Jacobs P.A., and Poncelet G., eds) Elsevier, Amsterdam, 1976, 119.
- Coutures J.-P., High Temp.Sci., 1980, **13**, 331.
- Crespin M., and Hall W.K., J.Catal., 1981, **69**, 359.
- Cuomo J.J., Guarnieri C., Richard M., Shivashankar S.A., Roy R.A., Yee D.S., and Rosenberg R., Adv.Ceram.Mater., 1989, **2(3B)**, 422.
- Curtin T., Grange P., Delmon B., Catal.Today 1997, **36**, 57.
- Cuthbent D., Wood F., Gorman J., "Fitting Equations to Data" N.York, 1971.
- Dalla-Betta R.A., Gandhi H.S., Kummer J.T., Shelef M., US Patent 3853 069, 1974.
- Dann S.E., Currie D.B., and Weller M.T., J.Sol.St.Chem., 1994, **109**, 134.
- Daturi M., Busca G., Groppi G., and Forzatti P., Appl.Catal. B: Environmental, 1997, **12**, 325.
- De Lau J.M.M., Am.Ceram.Soc.Bull., 1970, **49**, 572.
- Delmon B., and Droguest J., "Fine Particles", Eds. Kuhn W.E., Ehretsmann J., Electrochem. Soc.Princeton, N.Jersey, 1974, 242.
- Deloume J.-P., Scharff J.-P., Marote P., Durand B., and Abou-Jalil A., 1999, **9**, 107.
- Demazeau G., Buffat B., Pouchard M., and Hagenmuller P., J.Solid State Chem., 1982, **45**, 881.
- Demazeau G., Fabritchnyi P., Fournes L., Darracq S., Presniakov I.A., Pokholok K.V., Gorkov V.P., and Etourneau J., 1995, **5(4)**, 553.
- Demazeau G., Pouchard M., and Hagenmuller P., J.Solid State Chem., 1974, **9**, 202.
- Dietz W.A., J.Gas Chromat., Feb., 1967, 68.
- Doshi R., Alcock C.B., Gunasekaran N., and Carberry J.J., J. Catal., 1993, **140**, 557.

- Dougier P., Fan J.C.C., and Goodenough J.B., *Solid State Chem.*, 1975, **14**, 247.
- Dowden D.A., and Wells D., 2nd Actes. Congr. Int. Catal., 2nd Paris, 1961, **2**, 1499.
- Dowden D.A., Mackenzie N., and Trapnell B.M.W., *Prod. R. Soc., London, Ser., A*, 1956, **237**, 245.
- Elkechai O., Marchet P., Thomas P., Manier M., and Mercurio J-P., 1997, **7(1)**, 91.
- Engler E.M., *CHEMTECH*, 1987, **17**, 542.
- Eto J., Eur. Patent application 600/7-85-040, 1985.
- Fajardie F., Tempère J-F., Manoli J-M., Touret O., Blanchard G., and G. Djéga-Mariadassou, *J.Catal.*, 1998, **179**, 469.
- Farrauto R.J., and Bartholomew C.H., "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Blackie Academic and Professional (Chapman and Hall), London, 1997.
- Ferri D., and Forni D., *Appl.Catal.B: Envir.*, 1998, **16**, 119.
- Fierro J.L.G., and Tejuka L.G., *Appl.Surf.Sci.* 1987, **27**, 453.
- Finocchio E., Busca G., Lorenzelli V., and Willey R.J., *J.Catal.*, 1995, **151**, 204.
- Flint S.D., and Slade R.C., *Solid St. Ion.*, 1995, **77**, 305.
- Forni L., Oliva C., Vatti F.P., Sinitsina N.A., Sorochkin S.V., Moevard A.V., Vishniakov A.V., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1992, **88**, 1041.
- Fritz A., Pitchon V., *Appl.Catal., B: Environmental*, 1997, **13**, 1.
- Furukawa H., Harada T., Teraoka Y., and Kagawa S., 68th Meeting of Catal.Soc.Jpn. (A), 1991, 4H215.
- Futai M., Yonghua C., Louhui, *React. Kinet.Catal.Lett.*, 1986, **31**, 47.
- Gallagher P.K., McChesney J.B., and Buchanan D.N.E., *J.Chem.Phys.*, 1964, **41**, 2429.
- Gallagher P.K., and Schrey F., "Thermal Analysis" (Schwenker R.F., and Garn P.D., Eds) Academic Press, N.York, 1969, Vol.2, 929.
- Gallagher P.K., Johnson D.W.Jr., and Schrey F., *Mater. Res.Bull.*, 1974, **9**, 1345.
- Gallagher P.K., Johnson D.W.Jr., Remeika J.P., Schrey F., Trimble L.E., Vogel E.M., and Voorhoeve R.J.H, *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, 529.
- Gallagher P.K., *Mater. Res.Bull.*, 1968, **3**, 225.
- Gallasso F.S., "Structure Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1969.
- Gandhi H.S., Kummer J.T., Shelef M., US Patent 3 853 069, 1974.
- Ganguly P., and Rao C.N.R., *J.Solid State Chem.*, 1984, **53**, 193.
- George S. and Viswanathan B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1983, **22**, 411.
- Glick H., Klien J.J., and Squire W., *J.Chem.Phys.*, 1957, **27**, 850.



- Goldschmidt V.M., Skr.Nor. Videnk.-Akad., K.L.1:Mat.-Naturvidensk.Kl. 1926, No.8.
- González A., Martínez Tamayo E., Beltrán Porter A., and Cortés Corberán, Catal.Today, 1997, **33**, 361.
- Goodenough J.B., "Solid State Chemistry" (C.N. Rao, ed.) Marcel Dekker, N.York, 1974.
- Grenier J.C., Ea N., Pouchard M., and Hagenmuller P., J. Solid State Chem., 1985, **58**, 243.
- Guilhaume N., and Primet M., J. Catal., 1997, **165**, 197.
- Gysling H.J., Monnier J.R., and Apai G., J.Catal., 1987, **103**, 407.
- Hálasz I., Brenner A., Shelef M., K.Y.S. Ng., Catal. Lett., 1991, **11**, 327.
- Hansteen O.H, Fjellvång H., and Hauback B.C., J.Mater.Chem., 1998, **8(9)**, 2081.
- Happel J., Hnatow M., and Bajars L., "Base Metal Oxide Catalysts", Marcel Dekker, N.York, 1977, 117.
- Hazen R., Scientific American, 1988, **258**, 75.
- Heck R.M., and Farrauto R.J., "Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, N.York, 1995.
- Hench L.L., and West J.K., Chem. Rev., 1990, **90**, 33.
- Hicks R.F., J.Catal., 1990, **122**, 280.
- Hicks R.F., J.Catal., 1990, **122**, 295.
- Hui L., Futai M., and Yonghua C., React. Kinet. Catal. Lett., 1990, **42(1)**, 151.
- Ichimura K., Inoue Y., and Yasumori I., Bull.Chem.Soc.Jpn., 1980, **53**, 3044.
- Imai H. and Orito H., Nippon Kagaku Kaishi, 1984, 851.
- Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J., Fueki K., and Tamura H., J.Solid State Chem., 1984, **54**, 100. (α)
- Ishigaki T., Yamauchi S., Mizusaki J., Fueki K., Naito H., and Adachi T., J.Solid State Chem., 1984, **55**, 50. (β)
- Iwamoto M., Yoda Y., Yamazoe N., and Seiyama T., J. Phys. Chem., 1978, **82**, 2564.
- Jernigan G.G., and Somorjai G.A., J. Catal., 1994, **147**, 567.
- Johnson D.W.Jr., Gallagher P.K., Schrey F., and Rhodes W.W., Am.Ceram.Soc.Bull., 1976, **55**, 520.
- Jona F., and Shirane G., "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, N.York, 1962.
- Kamegashira N., Miyazaki Y., and Yamamoto H., Mater. Chem.Phys., 1984, **11**, 187.
- Κατσούλου Γ., "Υπολογιστική Χημεία" Θεσσαλονίκη, Τόμος II, 1993.
- Katz S., Croat J.J., and Laukois J.V., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1975, **14**, 274.
- Kawai T., Kunimoki K., Kondow T., Onishi T., and Tamaru K., Z. Phys. Chem. (Wiesbaden), 1973, **86**, 268.

- Kirchnerova J., Klvana D., Vaillancourt J., and Chaouki J., *Catal. Lett.*, 1993, **21**, 77.
- Kittel C., “Φυσική στερεάς κατάστασης”, 5^η έκδοση, Εκδ. Πνευματικός Γ., Αθήνα, 1979.
- Klimisch R.L., Barnes G.L., *Environ.Sci.Technol.*, 1972, **6**, 543.
- Klvana D., Vaillancourt J., Kirchnerova J., and Chaouki J., 1994, **109**, 181.
- Klvana D., Delval J., Kirchnerova J., and Chaouki J., *Appl.Catal. A.*, 1997, **165**, 171.
- Krylov O.V., “Catalysis by non Metals”, Academic Press, N. York, 1970.
- Kononyouk I.F., Surmach N.G., and Makhnach L.V., *Neorg.Materialy*, 1982, **18**, 1222.
- Kudo T., Gejo T., and Yoshida K., *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 185.
- Kugler E.L., Kadet A.B., and Gryder J.W., *J.Catal.*, 1976, **41**, 72.
- Kyte W.S., Bettelheim J., and Cooper J.R.P., *Inst. Chem. Eng.Symp.Ser.*, 1982, No 78.
- Λάνταβος Α., Διδακτορική Διατριβή, 1992, Ιωάννινα.
- Ladavos A.K., and Pomonis P.J., *Appl. Catal. A* 165 (1997) 73.
- Ladavos A.K., and Pomonis P.J., *Appl. Catal. B* :1992, **1**, 101.(α)
- Ladavos A.K., and Pomonis P.J., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2559.(β)
- Ladavos A.K., and Pomonis P.J., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1991, **87(19)**, 3291.
- Lauder A., U.S. Patent, 3, 897, 3677 1975, E.I. du Pont Petroleum Laboratory Report PLMR 6-75.
- Li C., and Xin Q., *J.Phys.Chem.*, 1992, **96**, 7714(α).
- Li C., Xin Q., Guo X., and Onishi T., *Catal.Lett.*, 1992, **12**, 297(β).
- Li C., Xin Q., Guo X., and Onishi T., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 1993, **75**, 1955.
- Li Y., and Hall W.K., *J.Phys.Chem.*, 1990, **94**, 6145.
- Libby W.F., *Science*, 1971, **171**, 499.
- Lin J., Wee A.T.S., Tan K.L., Neoh K.G., Teo W.K., *Inorg.Chem.*, 1993, **32**, 5522.
- Lindstedt A., Strömberg D., and Abul Milh M., *Appl. Catal. A* : 1994, **116**, 109.
- Ling T.-R., Chen Z.-B., and Lee M.-D., *Catal.Today*, 1995, **26**, 79.
- Livage J., Henry M., and Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.*, 1992, **77**, 153.
- Liu W., Sarofim A.F., and Flytzani-Stephanopoulos M., *Chem.Eng.Sci.*, 1995, **49**, 4871(α).
- Liu W., and Flytzani-Stephanopoulos M., *J.Catal.*, 1995, **153**, 304 (β).
- Löf P., Kasemo B., Andersson S., and Frestad A., *J.Catal.*, 1991, **130**, 181.
- Lombardo E.A., Tanaka K., and Toyoshima I., *J.Catal.*, 1983, **80**, 340.
- Longo J.M.P., Racciah P.M., and Goodenough J.B., *Mat. Res. Bull.*, 1969, **4**, 191.
- Lox E.S.J., and Engler B.H., “Handbook of Heterogeneous Catalysis” Ertl G., Knozinger H., and Weitkamp J., Eds., VCH, Weinheim, 1997, **4**, 1559.
- Luo M.-F., Zhong Y.-J., Yuan X.-X., and Zheng X.-M., *Appl.Catal.A*, 1997, **162**, 121.



- Mahajan A.V., Johnston D.C., Torgeson D.R., Borsa F., *Phys.Rev. B.*, 1992, **46**, 10973.
- Maijanen A., Niinistö L., and Tolonen O., *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, 1991, **28**, 437.
- Marchetti L., and Forni L., *Appl. Catal., B: Environmental*, 1998, **15**, 179.
- Marcilly C., Courty P., and Delmon B., *J. Amer.Ceram.Soc.*, 1970, **53**, 56.
- Marcos J.A., Buitrago R.H., and Lombardo E.A., *J.Catal.*, 1987, **105**, 95.
- Markvart M., Pour P., *J. Catal.*, 1967, **7**, 279.
- Mars P., and van Krevelen D.W., *Chem.Eng.Sci.*, 3 Spec. Suppl., (1954) 41.
- Marti P.E., and Baiker A., *Catal. Lett.*, 1994, **26**, 71.(α)
- Marti P.E., Maciejewski M., and Baiker A., *Appl. Catal. B: Envir*, 1994, **4**, 225.(β)
- Martínez-Arias A., Fernández-García M., Soria J., and Conesa J.C., *J. Catal.*, 1999, **182**, 367.
- Martínez-Arias A., Soria J., Cataluña R., Conesa J.C., and Cortés Corberán V., *Stud.Surf. Sci.Catal.*, 1998, **116**, 591.(α)
- Martínez-Arias A., Cataluña R., Conesa J.C., and Soria J., *J.Phys.Chem.B*, 1998, **102**, 809.(β)
- Martínez-Arias A., Soria J., Conesa J.C., Seoanne X.L., Arcoya A., and Cataluña R., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1995, **91**, 1679.
- Martínez E., Sánchez V.E., Beltrán -Porter A., and Beltrán-Porter D., *Mater.Res.Bull.*, 1986, **21**, 511.
- Matsumoto I., Tabata K., Kohiki S., Fujii H., Mizuno N., and Misono M., *Annual Meeting of Chem. Soc.Jpn.*, Kyoto, 1C33, April, 1986.
- Mazza D., Ronchetti S., and Spinicci R., "4th European Congress on Catalysts", Rimini, Italy, September, 1999, 860.
- McCarty J.G., and Wise H., *Catal. Today*, 1990, **8**, 231.
- McChesney J.B., Sherwood R.C., and Potter J.F., 1965, **43**, 1907.
- Meadowcroft D.B., *Nature*, 1970, **226**, 847.
- Menezo J.C., Inkari S., Bertin T., Barbier J., Davias-Bainier N., Noirot R., and Seguelong T., *Appl. Catal. B*: 1998, **15**, L1-L4.
- Merzhanov A.G., "Chemistry of Advanced Materials" (IUPAC 21st Century Monograph series, C.N.R. Rao, Ed.) Blackwell, Oxford, 1992.
- Min Y., and Pei-Yan L., *Chinua Xuebao*, 1986, **7**, 287.
- Misono M., and Nitadori T., "Adsorption and Catalysis on Oxide Surface", Eds. Che M., and Bond G.C., Elsevier, Amsterdam, 1985, 409.
- Mizuno N., Fujiwara Y., and Misono M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1**, 1989, 316.

- Mizuno N., Tanaka M., and Misono M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, **88**, 91.
- Mizuno N., Toyama H., Tanaka M., Yamato M., Misono M., *Bull.Chem. Soc.Jpn.*, 1991, **64**, 1383.
- Mizuno N., Yamato M., Misono M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 887.
- Morooca Y., and Ozaki A., *J. Catal.*, 1966, **5**, 116.
- Morooca Y., Moricawa Y., and Ozaki A., *J. Catal.*, 1967, **7**, 23.
- Mössbauer R.L., *Z. Physik*, 1958, **151**, 124.
- Müller O., and Roy Y., "The Major Ternary Structural families" Springer, Berlin-Heidelberg-N.York, 1974.
- Nag K., and Roy A., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1976, **38**, 1983.(α)
- Nag K., and Roy A., *Thermochim.Acta*, 1976, **17**, 247. (β)
- Nagasubramanian G., Viswanathan B., and Sastri M.V.C., *Indian J.Chem.*, 1978, **16A**, 642.
- Nakamura T., Petzow G., and Gauckler L.J., *Mater. Res. Bull.*, 1979, **14**, 649.
- Nakamura T., Misono M., Uchijima T., and Yoneda Y., *Nipon Kagaku Kaishi*, 1980, 1679.
- Nakamura T., Misono M., and Yoneda Y., *Bull.Chem. Soc.Jpn.*, 1982, **55**, 394.
- Nakamura T., Misono M., and Yoneda Y., *J.Catal.*, 1983, **83**, 151.
- Nanot M., Queyoux F., Gilles J.C., Carpy A., and Galy J., *J.Solid St. Chem.*, 1974, **11**, 272.
- Nemudry A., Weiss M., Gainutdinov I., Boldyrev V., and Schöllhorn R., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2403.
- Nitadori T., and Misono M., *J.Catal.*, 1985, **93**, 459.
- Nitadori T., Ichiki T., and Misono M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 621.
- Nomura S., *Landolt-Börnstein Tabellen, New Series, III/12a*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- Öcal M., Oukaci R., Marcelin G., and Agarwal S.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**, 2930.
- Ogata A., Obuchi A., Mizuno K., Ohi A., Ohutchi H., *J.Catal.*, 1993, **144**, 452.
- Oh S.H., and Eickel C.C., *J.Catal.*, 1988, **112**, 543.
- Oliva C., Forni L., Pasqualin P., D'Ambrosio A., and Vishniakov A.V., *Phys.Chem.Chem. Phys.*, 1999, **1**, 355.
- Olivan A.M.O., Pena M.A., Tascón J.M.D., and Tejuca L.G., *J.Mol.Catal.*, **45**, 1988, 355.
- Otto K., and Shelef M., *J.Catal.*, 1974, **18**, 184.
- Papavassiliou G., Fardis M., Belessi M., Pissas M., Panagiotopoulos I., Kallias G., Niarchos D., Dimitropoulos C., and Dolinsek J., *Physical Review B*, 1999, **59** (9), .
- Park P.W., and Ledford J.S., *Catal.Lett.*, 1998, **50**, 41.
- Park J.-H., Woodward P.M., Parise J.B., Reeder R.J., Lubomirsky I., and Stafsudd O., 1999, **11**, 177.



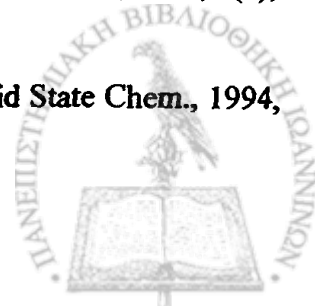
- Parkash O., Ganguly P., Rao G.R., and Rao C.N.R., *Mat.Res.Bull.*, 1974, **9**, 1173.
- Parravano G., *J.Chem.Phys.*, 1952, **20**, 342.
- Parravano G.J., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1953, **75**, 1497.
- Părvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *Catal. Today*, 1998, **46**, 233.
- Patil S.B., Bandyopadhyay A., Chakrabarty D.K., and Keer H.V., *Thermochim. Acta*, 1983, **61**, 269.
- Peña M.A., Tascón J.M.D., and Tejuca L.G., *Nouv.J.Chim.*, 1985, **9**, 591.
- Peña M.A., Tascón J.M.D., Fierro J.L.G., and Tejuca L.G., *J.Coll., Interf. Sci.*, 1987, **119**, 100.
- Pereira C.J., and Phumlee K.W., *Catal.Today*, 1992, **13**, 23.
- Pfefferle L.D., Pfefferle W.C., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 1987, **29**, 219.
- Pooke D.M., Buckley R.G., Presland R., and Tallon J.L., *Phys.Rev.B.*, 1990, **41**, 6616.
- Prasad R., Kennedy L.A., and Ruckenstein E., *Comb. Sci. Techn.*, 1980, **22**, 271.
- Quinlan M.A., Wise R., and McCarty J.G., SRI International, Menlo Park, CA, GRI-89/0141, 1989.
- Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., and Vidyasagar K., *Indian J.Chem.*, 1984, **23A**, 265.
- Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K., Ganguli A.K., Ramanan A., and Ganapathi L., *J.Mater.Res.*, 1985, **1**, 280.
- Rao C.N.R., Ganguly P., Sreedhar K., Ran R.A.M., and Sarode P.R., *Mater.Res.Bull.*, 1987, **22**, 849.
- Rao C.N.R., and Gopalakrishnan J. "New Directions in Solid State Chemistry" Cambridge University Press, N. York, 1997 (Second Edition).
- Rao C.N.R., Raveau B., "Transition Metal Oxides" Wiley-VCH, N.York, 1998 (Second Edition).
- Rao G.R., Kašpar J., Monte R.Di., Meriani S., Trovarelli A., and Graziani, *J.Catal.*, 1994, **151**, 168.
- Raveau B., *Proc.Indian Natl.Sci.Acad.*, 1986, **52A**, 67.
- Rausser R., and Kemmler-Sack S., *J.Solid St.Chem.*, 1980, **33**, 135.
- Reller A., and Williams T.B., *Chem.in Brit.*, 1989, **25**, 1227.
- Reller A., Jefferson D.A., Uppal M.K., and Thomas J.M., *Proc.R.Soc.A*, 1984, **394**, 223.
- Reller A., *Philosophical Magazine A.*, 1993, **68(4)**, 641.
- Rochester C.H., Topham S.A., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 1979, **75**, 1259.
- Rossat J., "International Seminar of High Temperature Superconductivity" Dubna, 1990, **21**, 73.

- Roth J.F., Doerr R.C., Ind.Eng.Chem., 1961, **53**, 293.
- Ruddlesden S.N., and Popper P., Acta Crystallogr., 1969, **11**, 178.
- Ruwet M., Grange P., Delmon B., unpublished results 1999.
- Saracco G., Scibilia G., Iannibello A., and Baldi G., Appl.Catal. B Environ., 1996, **8**, 229.
- Saracco G., Geobaldo F., and Baldi G., Appl.Catal. B Environ., 1999, **20**, 277.
- Sakaguchi M., Uematsu S., and Sakata A., Electrochimica Acta, 1990, **124**, 41.
- Sazonov L.A., Moskvina Z.V., and Artamonov E.V., Kinet. Catal., 1974, **15**, 100.
- Schüth F., Henry B.E., and Schmidt L.D., Adv. Catal., 1993, **39**, 51.
- Σδούκος Α.Θ., και Πομώνης Φ.Ι., "Χημικές διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας", Ιωάννινα, 1992, 147.
- Σδούκος Α.Θ., και Πομώνης Φ.Ι., "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία", Ιωάννινα, 1985.
- Seiyama T., Yamazoe N., and Eguchi K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, **24**, 19.
- Seiyama T., Catal.Rev.-Sci.Eng., 1992, **34(4)**, 281.
- Sekar M.M.A., and Patil K.C., Mater. Res. Bull., 1993, **28**, 485.
- Shannon J., and Katz L., Acta Crystallogr., 1970, **B26**, 102.
- Shaw E.A., Rayment T., Walker A.P., and Lambert R.M., Appl.Catal., 1990, **67**, 151.
- Shelef M., and Gandhi H.S., Ind.Eng.Chem.Prod.Res., 1974, **13**, 80.
- Shelef M., and Kummer J.T., Chem.Eng.Prog., 1971, **67**, 74.
- Shen S.-T., and Weng H.-S., Ind. Eng.Chem. Res., 1998, **37**, 2654.
- Shimada H., Hyoomen Kagaku, 1988, **9**, 489.
- Shimada H., Miyama S., Kuroda H., Chem.Lett., 1988, 1797 (α).
- Shimizu T., Chem. Lett., 1980, 1.
- Shin S., Doctor Thesis, Osaka University, 1972.
- Shin S., Arakawa H., Hatakeyama Y., Ogawa K., and Shimomura K., Mater.Res.Bull., 1979, **14**, 633.(β)
- Shin S., Yonemura M., and Ikawa H., Mater.Res.Bull., 1978, **13**, 1017.
- Shin S., Hatakeyama Y., Ogawa K., and Shimomura K., Mater.Res.Bull., 1979, **14**, 133.(α)
- Shinoda K., Matsubara E., Muramatsu A., and Waseda Y., Mater.Trans.,JIM, 1994, **35**, 394.
- Shi-Yao L., and Bei -Lu L., React. Kinet. Catal. Lett., 1996, **57**, 183.
- Shoderholm L., Morss L.R., and Mohar M.F., J.Less-Common Metals, 1987, **127**, 131.
- Simonot L., Garin F., and Maire G., Appl. Catal. B : 1997, **11**, 181.
- Skaribas S.P., Pomonis P.J., and Sdoukos A.T., J. Mater. Chem., 1991, **1(5)**, 781.
- Σκαρίμπας Σ.Π., Διδακτορική Διατριβή, 1992, Ιωάννινα.



- Skoglundh M., Löwendahl L., Jansson K., Dahl L., and Nygren M., Appl.Catal. B :1994, **3**, 259.
- Sleight A.W., "Chemistry of Superconductor Materials, Preparation, Chemistry, Characterization, and Theory", Vanderah T., Ed., Noyes Publications: Park Ridge, N.Jersey, 1992, 714. (α)
- Sleight A.W., "Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials", Pergamon, N. York, 1992, 423. (β)
- Sleight A.W., "Materials Chemistry", Advances in Chemistry Series, Interrante L.V., Caspar L.A., and Ellis A.B., Eds., American Chemical Society (Washington, D.C.), 1995, **245**, 471.
- Sleight A.W., Phys. Today, 1991, **44**, 24.
- Sleight A.W., Science (Washington, D.C.) 1988, **545**, 1519.
- Smith J.M., "Μηχανική Χημικών Διεργασιών" 3rd Edit., μετ. Τσιακάρας Π.Ε., εκδ. Τζιόλας Α., Θεσσαλονίκη, 1997.
- Soderholm L., Morss L.R., and Mohar M.F., Less Common Metals, 1987, **127**, 131.
- Somorjai G.A., Chem. Soc. Rev., 1984, **13**, 321.
- Song K.-S., Cui H.X., Kim S.D., and Kang S.-K., Catal. Today, 1999, **47**, 155.
- Sorenson S.C., Wronkiewicz J.A., Sis L.B., and Wirtz G.P., Ceram. Bull., 1974, **53**, 446.
- Stein K.C., Ind. Eng. Chem., 1960, **52**, 671.
- Stojanovic M., Mims C.A., Moudallal H., Yang Y.L., and Jacobson A.J., J.Catal., 1997, **166**, 324.
- Tabata K., and Misono M., Catal.Today, 1990, **8**, 249.
- Tabata K., and Nishino A., Kagaku Kogaku, 1986, **50**, 618.
- Tabata K., Hirano Y., and Suzuki E., 1998, **170**, 245.
- Tabata K., Matsumoto I., and Kohiki S., J.Mater.Sci., 1987, **22**, 1882.
- Takahashi J., Toyoda T., Ito T., and Takatsu M., J. Mater. Science, 1990, **25**, 1557.
- Takeda Y., Kanno K., Kakada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., and Bando Y., 1986, **63**, 237.
- Tascón J.M.D., and Tejuca L.G., React. Kinet. Catal. Lett., 1980, **15**, 185.
- Tascón J.M.D., and Tejuca L.G., J.Chem.Soc.Faraday Trans., I, 1981, **7**, 591. (α)
- Tascón J.M.D., Mendioroz S., and Tejuca L.G., Z.Phys.Chem. (Wiesbaden), 1981, **124**, 109.
- Tascón J.M.D., and Tejuca L.G., Z.Phys.Chem. (Wiesbaden), 1982, **130**, 219.
- Tascón J.M.D., Tejuca L.G., Rochester C.H., J. Catal., 1985, **95**, 558.
- Tascón J.M.D., Olivan A.M.O., Tejuca L.G., and Bell A.T., J.Phys.Chem., 1986, **90**, 791.
- Taylor K.C., Catal. Rev.- Sci. Eng., 1993, **35(4)**, 457.

- Tejuca L.G., and Fierro J.L.G., *Thermochim. Acta*, 1989, **147**, 361. (β)
- Tejuca L.G., Bell A.T., and Cortés Corberan V.L., *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **37**, 353. (α)
- Tejuca L.G., Bell A.T., Fierro J.L.G., and Peña M.A., *Appl. Surf. Sci.*, 1988, **31**, 301.
- Tejuca L.G., Bell A.T., Fierro J.L.G., and Tascon J.M.D., *J.Chem.Soc.Faraday I*, 1987, **83**, 3149.
- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., and Tascon J.M.D., *Adv.Catal.*, 1989, **35**, 237.(β)
- Tejuca L.G., Rochester C.H., Fierro J.L.G., and Tascón J.M.D., *J.Chem.Soc.Faraday I*, 1984, **80**, 1089.
- Teraoka Y., Yosimatsu M., Yamazoe N., and Seiyama T., *Chem. Lett.*, 1984, 893. (α)
- Teraoka Y., Tanoue Y., Yamazoe N., and Seiyama T., *Eng. Sci. Rep. Kyushu Univ.*, 1984, **6**, 9. (β)
- Teraoka Y., Zhang H.M., and Yamazoe N., *Chem. Lett.*, 1985, 1367. (α)
- Teraoka Y., Furukawa S., Yamazoe N., and Seiyama T., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1985, 1529.(β)
- Teraoka Y., Zhang H.M., and Yamazoe N., in M.J. Philips and M.Ternar (Eds), *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, Canada, The Chemical Institute of Canada, Canada, 1988, 1984.
- Teraoka Y., Fukuda H., Kagawa S., and Yamazoe N., *Chem. Lett.*, 1989, **31**, 389.
- Teraoka Y., Fukuda H., and Kagawa S., *Chem. Lett.*, 1990, **1**.
- Teraoka Y., Nobunaga T., Okamoto K., Miura N., and Yamazoe N., *Solid State Ion.*, 1991, **48**, 207.
- Teraoka Y., Nii H., Kagawa S., Jansson K., and Nygren M., *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**(1), 97.
- Thomas J.M., and Thomas W.J., "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis" VCH, Weinheim, 1997.
- Toffield B.C., and Scott W.R., *J. Solid state Chem.*, 1974, **10**, 183.
- Tretyakov Y., and Shlyakhtin O.A., *J.Mater.Chem.*, 1999, **9**, 19.
- Τρικαλίτης Π.Ν., Διδακτορική Διατριβή, 1997, Ιωάννινα.
- Trimm D.L., *Appl. Catal.*, 1983, **7**, 249.
- Trovarelli A., *Catal.Rev.-Sci. Eng.*, 1996, **35**, 439.
- Turing A.M., *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1952, **B237**, 37.
- Valyon J., Hall W.K., *J.Phys.Chem.*, 1993, **97**, 1204.
- Van Doorn R.H.E., Kruidhof H., Nijmeijer A., Winnubst L., and Burggraaf A. J., 1998, **8**(9), 2109.
- Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P., and Helmholtz R.B., *J.Solid State Chem.*, 1994, **110**, 100.



- Vernegaard L., "Environmental Science", 5th Edit., Eds. Cunningham W.P., and Saigo B.W., Chapter 18, 1999, 383.
- Vidyasagar K., Reller A., Gopalakrishnan J., and Rao C.N.R., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 7, 1985.
- Viswanathan B., and George S., React. Ind. J. Tech., 1984, **22**, 348.
- Viswanathan B., and George S., React. Kinet. Catal. Lett., 1985, **27**, 321.
- Viswanathan B., Catal. Rev.-Sci. and Eng., 1992, **34** (4), 337.
- Vogel E.M., Johnson D.W.Jr., and Gallagher P.K., J.Amer.Ceram.Soc., 1977, **60**, 31.
- Von Helmolt R., Holzapfel B., Schultz L., and Sammer K., Phys.Rev.Lett., 1993, **71**, 2331.
- Voorhoeve R.J.H., "Advanced Materials in Catalysis", Eds. Burton J.J., and Garden R.L., Academic Press, N.York, 1977.(β)
- Voorhoeve R.J.H, Johnson D.W., Remeica J.P., and Gallagher P.K., Science, 1973, **180**, 62.
- Voorhoeve R.J.H, Johnson D.W., Remeica J.P., and Gallagher P.K., Science, 1977, **195**, 4281.(α)
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., and Trimble L.E., "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides" (Klimisch R.L., and Larson J.G., Eds.), Plenum Press, N.York, 1975, 215. (α)
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., and Trimble L.E., Mat. Res. Bull., 1974, **9**, 1393.
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., Freeland P.E., Matthias B.T., Science, 1972, **177**, 353.
- Voorhoeve R.J.H, Remeica J.P., Trimble L.E., Cooper A.S., Disalvo F.J., and Gallagher P.K., J. Solid State Chem., 1975, **14**, 395. (β)
- Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., and Trimble L.E., Ann.N.Y.Acad.Sci., 1976, 272,2.
- Whachowski L., Zieliński S., and Burewicz A., Acta Chim. Acad.Sci.Hung., 1980, **104(2)**, 141.
- Wachowski L., Zieliński S., and Burewicz A., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 1981, **106**, 217.
- Whachowski L., Surf.Coat.Techn., 1986, **29**, 303.
- Wan Li., "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides" (Tejuca L.G., and Fierro J.L.G, Eds) Marcel Dekker, N.York, 1993, 145.
- Watson P.R., and Somorjai G.A., J.Catal., 1982, **74**, 282.
- West A.R., "Basic Solid State Chemistry" Wiley-VCH, Chichester, 1996, 56.
- Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.L., Wang Y.Q., and Chu C.W., Phys.Rev.Lett., 1987, **58**, 908.
- Wu Y., Yu T., Bo-Sheng, Dou, Wang C.-X., Xie X.-F., Yu Z.-L., Fan S.-R., Fan Z.-R., and Wang L.-C., J.Catal., 1989, **120**, 88.

- Χούστης Η.Ν., "Αριθμητικές Μέθοδοι, Προγραμματισμός και Ανάλυση" Θεσσαλονίκη, 1982.
- Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., and Noda M., Solid State Ionics, 1987, **241**, 22.
- Yamazoe N., and Teraoka Y., Catal.Today, 1990, **8**, 175.
- Yamazoe N., Teraoka Y., and Seiyama T., Chem. Lett., 1981, 1767.
- Yamazoe N., Furukawa Y., Teraoka Y., and Seiyama T., Chem. Lett., 1982, 2019.
- Yao Y.C., and Shelef M., J.Catal., 1973, **31**, 377.
- Yao Y.C., J.Catal., 1975, **36**, 266.
- Yasuda H., Mizuno N., and Misono M., J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1990, 1094.
- Yokoi Y., Catal. Today, 1998, **42**, 167.
- Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., and Dokiya M., J. Solid State Ionics, 1991, **94**, 106.
- Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., and Dokiya M., Solid State Ionics, 1992, **52**, 43.
- Zamar F., Trovarelli A., de Leitenburg, Dolcetti G., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1995, 965.
- Zhang H.M., Teraoka Y., and Yamazoe N., J. Surf.Sci.Soc.Jpn. (Hyomen Kagaku), 1987, **8**, 23.
- Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka Y., Miura N., and Yamazoe N., J. Catal., 1990, **121**, 432.
- Zhang H.M., Teraoka Y., and Yamazoe N., J. Mat. Sci. Lett., 1989, **8**, 995.
- Zhang H.M., Teraoka Y., and Yamazoe N., Nippon Kagaku Kaishi 1988, 272.
- Zhao Z., Yang X., Wu Y., Appl.Catal.B: Envir., 1996, **8**, 281.
- Zhong Z., Chen K., Ji Y., and Yan Q., Appl. Catal. A: General, 1997, **156**, 29.
- Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., and Menon P.G., Catal.Rev.-Sci.Eng., 1993, **35(3)**, 319.

