



Πολυτεχνείο Κρήτης

**Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και
Διοίκησης**

**Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών
συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού
ενδιαφέροντος - μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu)
υποστηριγμένα σε οξείδιο του δημητρίου (CeO_2)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΠΥΡΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΝΗ

Επιβλέπων : Μιχαήλ Κονσολάκης,
Επίκουρος Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Χανιά, Ιούλιος 2015

“Intentionally Blank”



Πολυτεχνείο Κρήτης

**Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και
Διοίκησης**

**Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών
συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού
ενδιαφέροντος - μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu)
υποστηριγμένα σε οξείδιο του δημητρίου (CeO_2)**

Εγκρίθηκε από τους:

Κονσολάκης Μιχάλης (Επιβλέπων)

Επίκουρος Καθηγητής
Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Παραγωγής
& Διοίκησης

Αντωνιάδης Αριστομένης

Καθηγητής
Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Παραγωγής
& Διοίκησης

Παπαευθυμίου Σπύρος

Επίκουρος Καθηγητής
Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Παραγωγής
& Διοίκησης

Χανιά, Ιούλιος 2015

“Intentionally Blank”

στους γονείς μου

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	2
Ευχαριστίες	3
Κεφάλαιο 1: Ετερογενής Κατάλυση - Αρχές & Εφαρμογές.....	4
1.1 Εισαγωγή	4
1.2 Τύποι κατάλυσης.....	8
1.3 Μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης - Ο καταλυτικός κύκλος	10
1.4 Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας	13
1.5 Καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα	15
1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα της καταλυτικής επιφάνειας	18
1.7 Απενεργοποίηση Καταλυτών.....	24
1.8 Τύποι και ιδιότητες καταλυτών	30
1.9 Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη	34
Κεφάλαιο 2: Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο οξείδιο του δημητρίου-Ιδιότητες και εφαρμογές.....	35
2.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου.....	35
2.2 Εφαρμογές του οξειδίου του δημητρίου στην κατάλυση.....	38
2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης.....	43
2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε δημήτρια.....	46
Κεφάλαιο 3 :Επιφανειακή ανάλυση υλικών - Η τεχνική XPS.....	51
3.1 Επιφάνειες στερεών	51
3.2 Επιφανειακή ευαισθησία	55
3.3 Φασματοσκοπικές τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης.....	58
3.4 Η τεχνική XPS.....	59
Κεφάλαιο 4 : Φασματοσκοπική ανάλυση XPS καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO ₂	73
4.1 Σύνθεση καταλυτών.....	73
4.2 Πειραματικό μέρος	74
4.3 Μελέτες χαρακτηρισμού	76
Συμπεράσματα	101
Βιβλιογραφία	103

Περίληψη

Η μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών υλικών αποτελεί τις τελευταίες δεκαετίες τομέα αιχμής της Επιστήμης Υλικών. Ο λόγος έγκειται στην προσπάθεια κατανόησης των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες στερεών υλικών, τα οποία βρίσκουν εφαρμογές σε ερευνητικούς τομείς όπως η κατάλυση, η μικροηλεκτρονική, κ.α.

Ειδικότερα για την περιοχή της ετερογενούς κατάλυσης είναι θεμελιώδους σημασίας η κατανόηση της επιφανειακής χημείας των υλικών, η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την καταλυτική δραστηριότητα. Η σε βάθος κατανόηση της επιφανειακής δομής των καταλυτικών υλικών, αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση προκειμένου να προβούμε στην βελτιστοποίηση ή στην εκ νέου ανάπτυξη προηγμένων καταλυτικών συστημάτων.

Μια σημαντική κατηγορία καταλυτικών υλικών είναι τα μέταλλα μετάπτωσης. Επιπλέον, η χρησιμοποίηση φορέων με εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, όπως το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες της ενεργούς φάσης διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου φορέα και ως εκ τούτου την μετέπειτα καταλυτική τους δραστηριότητα. Καθίσταται επομένως απαραίτητη η επιφανειακή ανάλυση των υλικών αυτών προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση τόσο της φύσης του μετάλλου όσο και των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα στην επιφανειακή χημεία των υλικών.

Προς την κατεύθυνση αυτή στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται διαμέσου επιφανειακά ευαίσθητων τεχνικών, όπως είναι η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων XPS, η επιφανειακή συμπεριφορά (χημική σύσταση και οξειδωτική κατάσταση) τεσσάρων μετάλλων μετάπτωσης ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) υποστηριγμένα σε φορέα CeO_2 .

Στην εργασία αρχικά περιγράφονται οι βασικές αρχές και εφαρμογές του φαινομένου της ετερογενούς κατάλυσης. Στην συνέχεια γίνεται μια ανασκόπηση των καταλυτικών συστημάτων που βασίζονται στα μέταλλα μετάπτωσης και σε οξείδια βασισμένα στο Δημήτριο, καθώς και του εύρους των εφαρμογών του. Ακολουθεί η περιγραφή των βασικών αρχών και εφαρμογών της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Στο κυρίως μέρος της εργασίας παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προς μελέτη καταλυτών, διαμέσου της τεχνικής XPS. Τα εν λόγω πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Επιφανειακού Χαρακτηρισμού, του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΗΜ), που εδρεύει στην Πάτρα. Το τελευταίο μέρος της εργασίας αφορά στην παράθεση καταλυτικών εφαρμογών των υλικών που μελετήθηκαν, προς επίρρωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν.

Abstract

In the last decades, the study of surface properties of solid materials consists a peak field of Material Science. The reason lies in the attempt to understand phenomena that take place on solid material surfaces, which find application in research fields such as catalysis, microelectronics, etc.

Especially for the area of heterogeneous catalysis is fundamental to understand the surface chemistry of materials, which largely determines the catalytic activity. The deep understanding of the surface structure of the catalyst's material, is a necessary condition in order to optimize or redevelop advanced catalytic systems.

An important category of catalytic materials are transition metals. Furthermore, the use of supports with excellent redox properties, such as cerium oxide (CeO_2), is expected to significantly affect the properties of the active phase through metal-support interactions and consequently its catalytic reactivity. It is thus necessary to analyze the surface of these materials in order to determine the impact of both the nature of the metal and the metal-support interactions in the surface chemistry of materials.

Keeping that in mind, in this thesis are reviewed through surface sensitive techniques such as photoelectron spectroscopy XPS, the surface behavior (chemical composition and oxidation state) of four transition metals (Fe, Co, Ni, Cu) supported on CeO_2 . This thesis first describes the basic principles and applications of the phenomenon of heterogeneous catalysis. Then, follows a review of catalytic systems based on transition metals and CeO_2 and their applications in heterogeneous catalysis. The principles and applications of X-ray photoelectron spectroscopy (X ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) are next provided. In the main part of this thesis, the results of the catalytic characterization studies (XPS) of transition metals/ CeO_2 catalysts are interpreted. XPS studies were carried out in the laboratory of Surface Characterization at Institute of Chemical Engineering Sciences, Patras, Greece. The last part of the thesis concerns the presentation of catalytic applications of materials studied to support the conclusions drawn.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Μιχάλη Κονσολάκη που μου έδωσε κίνητρο για να ασχοληθώ με τον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, όπου με την πολύτιμη βοήθειά του με καθοδήγησε σωστά κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, και για την όλη του επίβλεψη πάνω στο θέμα και τις υποδείξεις του.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την στήριξη που μου προσέφεραν όλα τα χρόνια της φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης, οι οποίοι με την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόησή τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου αυτής αλλά και σε κάθε προσπάθεια στην ζωή μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τους στενούς μου φίλους για την υποστήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια καθώς και μια προσωπική ευχαριστία προς την Πηνελόπη Σκλάβου η οποία με ενέπνευσε από μικρή ηλικία και αποτέλεσε την αιτία να ασχοληθώ με την επιστήμη του μηχανικού.

Σπυροπούλου Ελένη

Χανιά, Ιούλιος 2015

Κεφάλαιο Ι: Ετερογενής Κατάλυση - Αρχές & Εφαρμογές

1.1 Εισαγωγή

Η κατάλυση αποτελεί ένα φαινόμενο τεράστιας σημασίας για την σύγχρονη βιομηχανική οικονομία καθώς και σημαντική πηγή βελτίωσης του βιοτικού μας επιπέδου κυρίως εξαιτίας της συμβολής της στην προστασία του περιβάλλοντος.

Το ποσοστό των βιομηχανικών διεργασιών στις χημικές, πετροχημικές, βιοχημικές βιομηχανίες όπως επίσης και στην παραγωγή πολυμερών και στην προστασία του περιβάλλοντος που λαμβάνουν χώρα από το 1980 και χρησιμοποιούν καταλύτες ξεπερνά το 80%. Επιπλέον, υπάρχουν περισσότερες από 15 διεθνείς εταιρίες που εξειδικεύονται στην παραγωγή διαφόρων τύπων καταλυτών που βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους [1]. Σύμφωνα με έρευνα της Freedonia Group η παγκόσμια ζήτηση σε καταλύτες αναμένεται να ξεπεράσει τα 17 δισεκατομμύρια δολάρια σημειώνοντας 6% αύξηση σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του 2009 (πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια απαίτηση σε καταλύτες σε εκατομμύρια δολάρια [2]

				% ετήσια αύξηση	
	2004	2009	2014	2004-2009	2009-2014
Ζήτηση καταλυτών	9470	12830	17200	6.3	6.0
Βόρεια Αμερική	3330	4255	5180	5.0	4.0
Δυτική Ευρώπη	2500	3075	3895	4.2	4.8
Ασία/Ειρηνικός	2405	3640	5360	8.6	8.0
Άλλες περιοχές	1235	1860	2765	8.5	8.3

Παρ' όλο που η εκτεταμένη χρήση της από την ανθρωπότητα ξεκίνησε μόλις αυτόν τον αιώνα, η κατάλυση δεν αποτελεί νέο φαινόμενο. Ορισμένες καταλυτικές αντιδράσεις, όπως η παραγωγή αλκοολούχων ποτών με ζύμωση ή η κατασκευή ξυδιού από οξείδωση της αιθανόλης ξεκίνησαν να εφαρμόζονται από τον άνθρωπο πολλούς αιώνες πριν. Η παραγωγή σαπουνιού με υδρόλυση του λίπους και η παραγωγή διαιθυλαιθέρα με αφυδάτωση αιθανόλης είναι κάποιες από τις καταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν τον 16ο και 17ο αιώνα. Παρ' όλα αυτά, δεν ήταν μέχρι αργότερα το 1835 όταν χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο όρος κατάλυση από τον σουηδό χημικό Berzelius για την περιγραφή του φαινομένου αυτού. Την ίδια εποχή, ο Mitscherlich μελέτησε καταλυτικές αντιδράσεις οι οποίες επιταχύνονται από στερεά και εισήγαγε τον όρο κατάλυση επαφής. Αργότερα, το 1895, ο Ostwald, το έργο του οποίου αναγνωρίστηκε το 1909 κερδίζοντας το Νόμπελ Χημείας, ορίζει ως κατάλυση την επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων με την παρουσία ξένων ουσιών οι οποίες δεν καταναλώνονται.

Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα άρχισε να παρατηρείται ραγδαία αύξηση της εφαρμογής του φαινομένου της κατάλυσης και της ανάπτυξης καταλυτικών διεργασιών με μεγάλη σημασία για την βιομηχανία. Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένες από αυτές [1,3].

Πίνακας 1.2: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών βιομηχανικού ενδιαφέροντος κατά τα τέλη του 19^{ου} αιώνα [1,3]

Αντίδραση	Καταλύτης
$2\text{HCl} + (\frac{1}{2})\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (Deacon ~1860)	χαλκός
$\text{SO}_2 + (\frac{1}{2})\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (Phillips-1875)	λευκόχρυσος
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (Mond 1888)	νικέλιο
$2\text{NH}_3 + (5/2)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Ostwald 1901)	φύλλα λευκοχρύσου
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (Sabatier-1902)	λευκόχρυσος
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (Haber~1914)	προωθημένος σίδηρος

Εξέχουσας βιομηχανικής σημασίας αποτελεί η σύνθεση αμμωνίας με χρήση καταλύτη οσμίου μέσω της **διαδικασίας Haber**, διεργασία η οποία πραγματοποιήθηκε το 1913 στην Γερμανία με την παραγωγή να αγγίζει τους 20 τόνους/ημέρα μέσα στον επόμενο χρόνο [5]. Σήμερα, η τεχνολογία αυτή, εφαρμόζεται παγκοσμίως με κάποιες τροποποιήσεις κυρίως όσον αφορά την χρήση σιδήρου ως καταλύτη [3]. Τις χρονιές 1918 και 1932, οι Fritz Haber –Carl Bosch και Irving Langmuir λαμβάνουν το βραβείο Νόμπελ για τις εργασίες τους πάνω στον εν λόγω τομέα [4]. Αργότερα, κατά την διάρκεια καθώς και μετά το τέλος του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου (μέχρι το 1970), πολλές καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε βιομηχανική κλίμακα ορισμένες από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 1.3.

Όσο προχωράμε στην πιο σύγχρονη εποχή, ο τομέας της κατάλυσης συνεχίζει να προσελκύει την προσοχή των επιστημόνων καθώς είναι πλέον αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης διαβίωσης. Από την χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή καυσίμων και πολυμερών μέχρι την τροποποίηση τροφίμων και των έλεγχω των καυσαερίων, οι καταλύτες βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας και της οικονομίας και αποτελούν ένα αντικείμενο άξιο μελέτης και περεταίρω κατανόησης.

Πίνακας 1.2: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών βιομηχανικής κλίμακας περιόδου 1939-1970

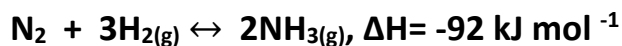
Έτος εμπορευμα- τοποίησης	Διαδικασία	[1,3]	
		Καταλύτης	Προϊόντα
1939 – 1945	αφυδρογόνωση	$Pt - Al_2O_3$	τολουόλιο από μεθυλκυκλο- εξάνιο
	αφυδρογόνωση	$Cr_2O_3 - Al_2O_3$	βουταδιένιο από η-βουτάνιο
	Ισομερισμός αλκανίου	$AlCl_3$	i-C7 - C8 από η-αλκάνια
1946 – 1960	Οξείδωση αρωματικών	V_2O_5	Φθαλκικός ανυδρίτης από ναφθαλίνη και ο-ξυλόλιο
	υδρογονοπυρόλυση	Ni - αργιλοπυρίτιο	καύσιμα από κλάσματα πε- τρελαίου υψηλού σημείου ζέσεως
	πολυμερισμός (Ziegler - Natta)	$TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$	πολυαιθυλένιο από αιθυλέ- νιο
	αφυδρογόνωση	$Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - KOH$	στυρόλιο από αιθυλοβενζό- λιο
	οξείδωση (διαδικασία Wacker)	$PdCl_2 - CuCl_2$	ακεταλδεΐδη από αιθυλένιο
	αναμόρφωση με ατμό	$Ni - \alpha-Al_2O_3$	Co, (CO ₂), και H ₂ από μεθά- νιο
1961 – 1970	αμμοξείδωση	Bi φωσφομολυβδαί- νιο	ακρυλονιτρίλιο από προπέ- νιο
	υγρή καταλυτική πυρό- λυση	Ζεόλιθο H ⁺ αργιλο- πυριτικά	Καύσιμα από κλάσματα με υψηλό σημείο βρασμού
	αναμόρφωση	Διμεταλλικοί κατα- λύτες (Pt, Sn, Re, Ir)	βενζίνη
	Σύνθεση μεθανόλης χα- μηλής πίεσης	$Cu - ZnO - Al_2O_3$	μεθανόλη χαμηλής πίεσης
	ισομερισμός	ένζυμα ακινητοποιη- μένα από SiO ₂	μεθανόλη από CO, H ₂ , CO ₂
	απόσταγμα αποκήρω- σης	ZSM-5, μορντενίτες	φρουκτόζη από γλυκόζη (πα- ραγωγή αναψυκτικών)
	υδροδιύλιση	$Ni^{-}, CO^{-} MoSx$	Απομάκρυνση η-αλκανίων από βενζίνη
			Υδροαποθείο, υδροηλε- κτρική απονιτροποίηση

1.2 Τύποι κατάλυσης

Η κατάλυση είναι μια διαδικασία κατά την οποία οι χημικές αντιδράσεις επιταχύνονται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ξένων ουσιών που ονομάζονται καταλύτες. Οι καταλύτες αυτοί αυξάνουν τον ρυθμό πραγματοποίησης της αντίδρασης **χωρίς** να επηρεάζουν την θερμοδυναμική ισορροπία. Οι περισσότεροι καταλύτες είναι στερεά ή υγρά, αλλά μπορεί επίσης να είναι και αέρια.

Η **ετερογενής κατάλυση** διακρίνεται από την ομογενή από την φάση που βρίσκονται τα αντιδρώντα και ο καταλύτης. Στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση από τον καταλύτη, ενώ στην **ομογενή** αντιδρώντα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση. Η πιο συνηθισμένη κατάσταση για την ετερογενή κατάλυση είναι τα αντιδρώντα να βρίσκονται στην αέρια φάση ενώ ο καταλύτης στην στερεή. Χαρακτηριστικοί ετερογενείς καταλύτες είναι ανόργανα στερεά όπως μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια, και μεταλλικά άλατα, αλλά μπορούν επίσης να είναι και οργανικά υλικά όπως οργανικά υδροϋπεροξείδια, εναλλάκτες ιόντων και ένζυμα. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ενός ετερογενούς καταλύτη είναι η σχετική ευκολία διαχωρισμού του καταλύτη από την ροή των προϊόντων, γεγονός που συνεισφέρει στην συνεχή πραγματοποίηση χημικών διαδικασιών. Επιπλέον οι ετερογενείς καταλύτες είναι πιο ανθεκτικοί σε ακραίες συνθήκες σε σχέση με τους ανάλογους ομογενείς [6].

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης είναι η σύνθεση αμμωνίας με την **μέθοδο Haber-Bosch** με καταλύτη οξείδια του σιδήρου σε αλούμινα (εξίσωση 1.1).



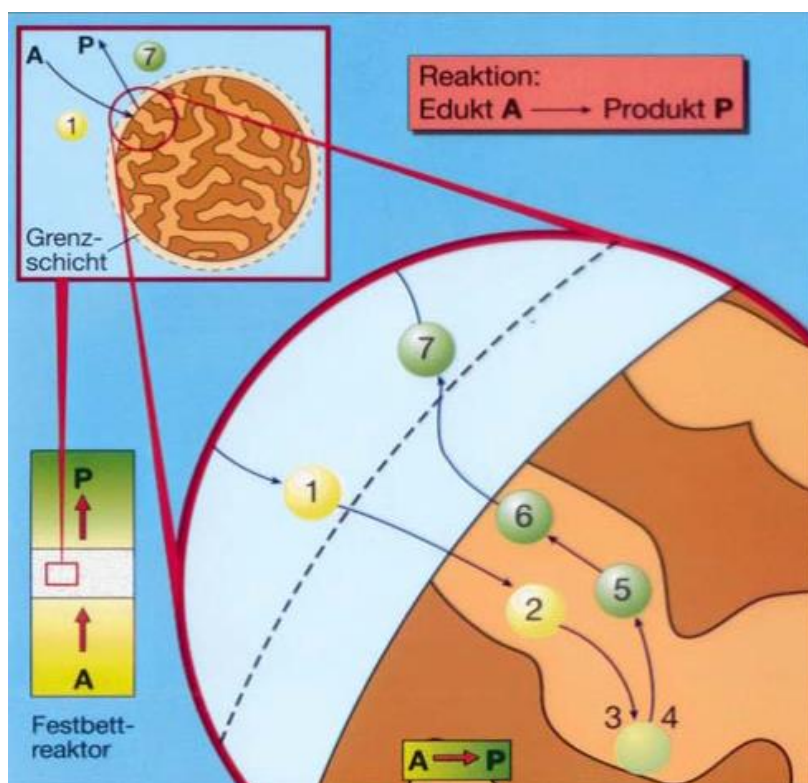
Εξίσωση 1.1: σύνθεση αμμωνίας με την μέθοδο Haber-Bosch

Ο Carl Bosch εμπορευματοποίησε τη διαδικασία σύνθεσης της αμμωνίας και την ανήγαγε σε βιομηχανικό επίπεδο. Σήμερα, η διεργασία Haber είναι υπεύθυνη για την παραγωγή 454 εκατομμυρίων τόνων λιπασμάτων αζώτου ανά έτος, ως επί το πλείστον με τη μορφή της άνυδρης αμμωνίας, νιτρικού αμμωνίου και ουρίας. Σε συνδυασμό με τα φυτοφάρμακα, τα λιπάσματα αυτά έχουν **τετραπλασιάσει** την παραγωγικότητα της γεωργικής γης [7]. Εκτιμάται ότι αυτή η κατακόρυφη αύξηση της ικανότητας των ανθρώπων να παράγουν γεωργικά προϊόντα, είχε ως αποτέλεσμα την εκτίναξη του πληθυσμού της γης από τα 1,6 δισεκατομμύρια το 1900 στα 7 δισεκατομμύρια σήμερα [8].

Ι.3 Μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης - Ο καταλυτικός κύκλος

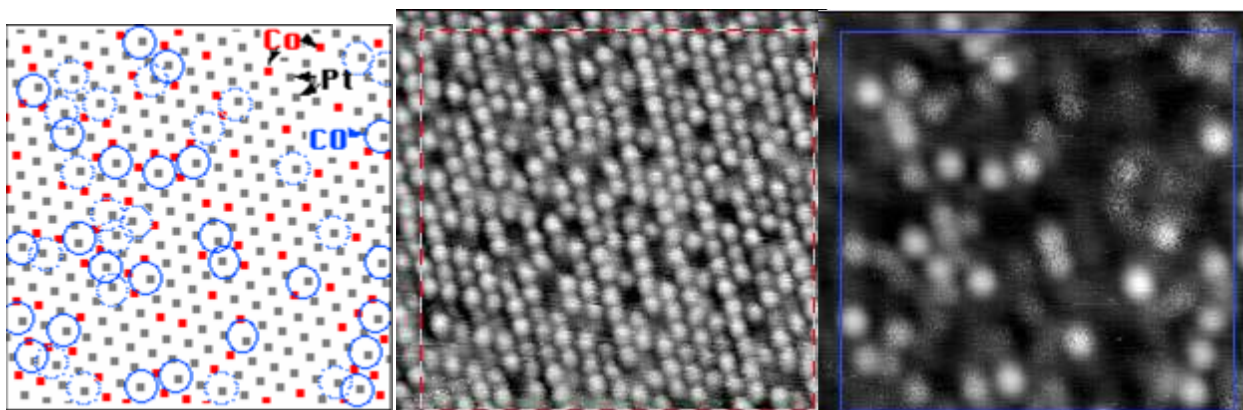
Κατά την διαδικασία της ετερογενούς κατάλυσης ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Μεταφορά αντιδρώντων από την ρευστή φάση στο διαμετωπικό χώρο στερεού-ρευστού (εξωτερική μεταφορά)
2. Μεταφορά αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων (εσωτερική μεταφορά)
3. Ρόφηση αντιδρώντων σε ενεργά καταλυτικά κέντρα
4. Επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ ροφημένων ειδών
5. Εκρόφηση ροφημένων προϊόντων
6. Μεταφορά προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
7. Μεταφορά προϊόντων από το διαμετωπικό χώρο στερεού-ρευστού στη ρευστή φάση [9].



Εικόνα 1.1 : Επιμέρους βήματα ετερογενών καταλυτικών δράσεων: (1) Εξωτερική μεταφορά, (2) Εσωτερική μεταφορά, (3) Ρόφηση προϊόντων, (4) Επιφανειακές αντιδράσεις, (5) Εκρόφηση προϊόντων, (6) Μεταφορά προϊόντων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη, (7) Μεταφορά προϊόντων στην ρευστή φάση [9]

Πιο συγκεκριμένα, ο όρος **ρόφηση** αναφέρεται στην διαδικασία συγκράτησης πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα συστατικά του μίγματος. Η συγκράτηση αυτή πραγματοποιείται πάνω σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη οι οποίες ονομάζονται **ενεργά κέντρα**. Στα ενεργά κέντρα αυτά σχηματίζονται ισχυροί χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του καταλύτη και τα μόρια των αντιδρώντων, ενώ η ενέργεια χημορρόφησης είναι υψηλή μεταξύ 10 και 100 Kcal/mol. Αυτό έχει ως πιθανό αποτέλεσμα τη διάσπαση των μορίων και την δημιουργία νέων ενδιάμεσων προϊόντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην συνέχεια πραγματοποιείται μια σειρά αντιδράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων που έχουν δημιουργηθεί με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των τελικών επιθυμητών χημικών προϊόντων [9,10] .



Εικόνα 1.2: Ρόφηση CO σε καταλύτη λευκόχρυσου [9]

Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να παρουσιαστεί και μέσω του παραδείγματος της οξείδωσης του CO σε μεταλλική επιφάνεια (εξίσωση 1.2). Η αντίδραση αυτή είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας καθώς είναι μια από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα του αυτοκινήτου και μετατρέπουν επικίνδυνους ρύπους σε φιλικότερα για το περιβάλλον αέρια.

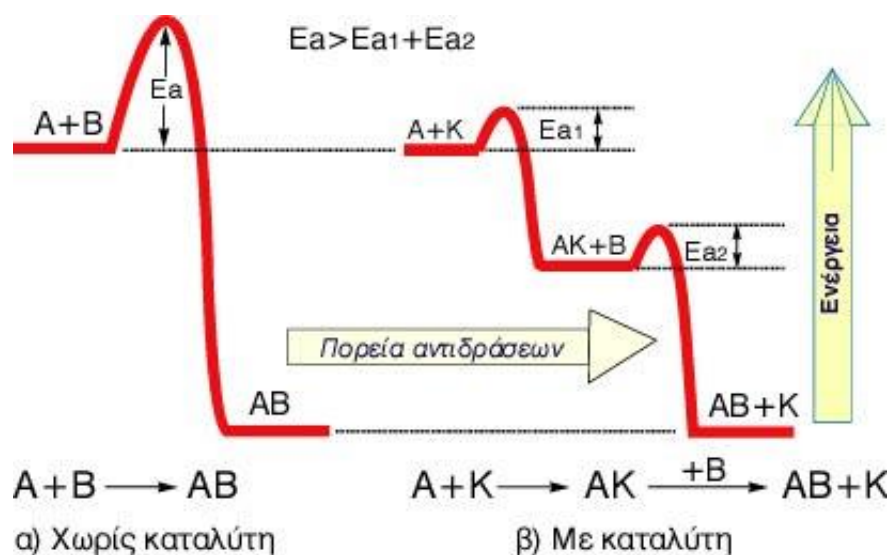


Εξίσωση 1.2: οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι η ρόφηση των μορίων του μονοξειδίου του άνθρακα στην μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη. Στην συνέχεια πραγματοποιείται επιφανειακή διάχυση και τα μόρια διασπώνται σε άτομα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το O_2 διασπάται ενώ το CO όχι, γεγονός που οφείλεται στην ισχυρή εσωτερική δύναμη του δεσμού $C-O$. Το επόμενο βήμα είναι η επιφανειακή αντίδραση όπου τα άτομα του οξυγόνου αντιδρούν με το μονοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζεται το ροφημένο προϊόν CO_2 . Τέλος τα ενεργά κέντρα του καταλύτη απελευθερώνονται και το τελικό προϊόν αποδεσμεύεται [3].

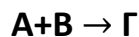
Ι.4 Αναπαράσταση καταλυτικής διεργασίας

Η ικανότητα του καταλύτη να αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης αποδίδεται στο γεγονός ότι προσφέρει μια ενδιάμεση διαδρομή στην αντίδραση, μέσω της οποίας τα αντιδρώντα οδηγούνται γρηγορότερα στα επιθυμητά προϊόντα. Η ενδιάμεση αυτή διαδρομή είναι μια σειρά ενδιάμεσων αντιδράσεων οι οποίες καταλήγουν στον σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Άξιο προσοχής είναι ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την επιτέλεση των ενδιάμεσων αντιδράσεων είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης μια αντίδρασης που πραγματοποιείται χωρίς καταλύτη, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1.



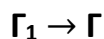
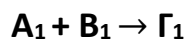
Σχήμα 1.1 : Ενέργεια ενεργοποίησης σε αντιδράσεις α) χωρίς καταλύτη, β) με καταλύτη [11]

Για την μελέτη του μηχανισμού των καταλυτικών αντιδράσεων θεωρούμε την αντίδραση :



Εξίσωση 1.3: Χημική αντίδραση απουσία καταλύτη

Η παραπάνω αντίδραση απουσία καταλύτη πραγματοποιείται με πολύ μικρή ταχύτητα και σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Η προσθήκη καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενδιάμεσων αντιδράσεων οι οποίες παράγουν κάποια ενδιάμεσα προϊόντα όπως τα A_1 , B_1 και Γ_1 . Τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα με την σειρά τους αντιδρούν μεταξύ τους και ως αποτέλεσμα έχουμε την παραγωγή του τελικού επιθυμητού προϊόντος. Ενδεικτικά :



Εξισώσεις 1.4: Ενδιάμεσες αντιδράσεις μετά την προσθήκη καταλύτη

Η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για το εναλλακτικό καταλυτικό μονοπάτι της αντίδρασης είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή μιας μη καταλυτικής αντίδρασης με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική αύξηση στο ρυθμό πραγματοποίησης της αντίδρασης [10].

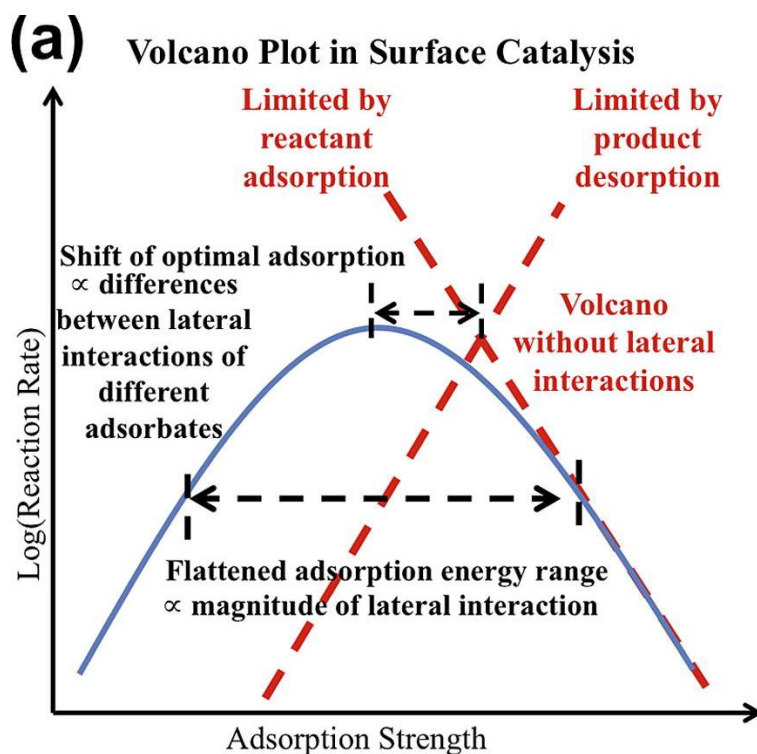
1.5 Καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα

Το πιο σημαντικό στοιχείο ενός καταλύτη είναι το πόσο καλά μπορεί να μετατρέπει τα αντιδρώντα σε προϊόντα και αυτό μετριέται με την βοήθεια δύο παραμέτρων : της καταλυτικής **ενεργότητας** και **εκλεκτικότητας**.

Η **καταλυτική ενεργότητα** για μια συγκεκριμένη αντίδραση μετριέται σε όρους ρυθμού αντίδρασης, συγκρίνοντας το προϊόν που παράγεται με αυτό που λαμβάνεται από έναν καταλύτη αναφοράς υπό συγκεκριμένες συνθήκες ή συγκρίνοντας τις ταχύτητες του διαστήματος που χρειάζεται για να επιτευχθεί η ίδια μετατροπή και στα δύο .

Η καταλυτική ενεργότητα μπορεί να αποδοθεί γραφικά σε σχέση με μια ιδιότητα του καταλύτη μέσω γραφημάτων που βασίζονται στην αρχή Sabatier (σχήμα 1.2). Σύμφωνα με την αρχή αυτή, η ρόφηση των αντιδρώντων από τον καταλύτη δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ ισχυρή ούτε πολύ ασθενής. Αν η αλληλεπίδραση είναι πολύ ασθενής, τα αντιδρώντα θα αποτύχουν να συνδεθούν με τον καταλύτη και καμία αντίδραση δεν θα πραγματοποιηθεί. Από την άλλη πλευρά, αν η αλληλεπίδραση είναι πολύ ισχυρή, ο καταλύτης μπορεί να μπλοκαριστεί από τα αντιδρώντα ή το προϊόν να αποτύχει να εκροφηθεί [20].

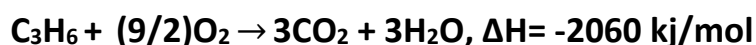
Τα γραφήματα αυτά ονομάζονται **volcano plots** εξαιτίας της τριγωνικής τους απεικόνισης και είναι εκφράσεις του ρυθμού αντιδράσεως και άλλων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του καταλύτη, όπως της θερμότητας ροφήσεως ή της θέσεως ενός μεταλλικού καταλύτη στην σειρά μετάπτωσης. Από την αναπαράστασή τους διαφαίνεται η ποικιλομορφία που υπάρχει από άποψης ενεργότητας ανάμεσα στους διάφορους τύπους καταλύτη.



Σχήμα 1.2 :Απεικόνιση γραφήματος τύπου volcano plot [21]

Η **εκλεκτικότητα** ενός καταλύτη αναφέρεται στην ικανότητά του να ευνοεί την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος όταν κατά την καταλυτική αντίδραση σχηματίζονται πολλά διαφορετικά προϊόντα στα διάφορα στάδια της. Στόχος των επιστημόνων είναι να σχεδιάσουν το κατάλληλο καταλυτικό σύστημα προκειμένου να βελτιστοποιήσουν την αντίδραση για την παραγωγή μεγαλύτερου ποσοστού από το επιθυμητό προϊόν.

Για παράδειγμα, κατά την οξείδωση του προπυλενίου παρατηρούμε ότι θερμοδυναμικά ευνοείται η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με την προπενάλη που είναι και το επιθυμητό προϊόν.



Εξισώσεις 1.5 : οξείδωση του προπυλενίου

Για να αποτρέψουμε αυτό το αποτέλεσμα κατά την καταλυτική διεργασία πρέπει να επιλέξουμε πολύ προσεκτικά τον κατάλληλο καταλύτη ο οποίος θα ευνοεί την πρώτη αντίδραση έναντι της δεύτερης.

Είναι απίθανο να επιτύχουμε 100% επιλεκτικότητα ως προς την προπενάλη, παρ' όλα αυτά οι σύγχρονοι καταλύτες καταφέρνουν να έχουν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα όσον αφορά την συγκεκριμένη διεργασία με ποσοστό άνω του 95% [12,4]. Στο συγκεκριμένο σύστημα αντιδράσεων η εκλεκτικότητα ως προς την προπενάλη μπορεί να απεικονιστεί μαθηματικά ως το ρυθμό παραγωγής προπενάλης δια του αθροίσματος των ρυθμών παραγωγής C_3H_4O και CO_2 ως εξής :

$$S_{(C_3H_4O)} = \frac{r_{C_3H_4O}}{r_{C_3H_4O} + r_{CO_2}} * 100$$

Εξίσωση 1.6: Μαθηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς την προπενάλη

1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα της καταλυτικής επιφάνειας

Η **δραστικότητα** ενός καταλύτη μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί μέσω διαδικασιών που επηρεάζουν τις ιδιότητες της επιφάνειάς του. Υπό θερμοδυναμικούς όρους, αυτό μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας ή μειώνοντας την ενέργεια επιφανείας (surface energy) και υπό μικροσκοπικούς όρους επηρεάζοντας την φύση των επιμέρους σημείων της επιφάνειας που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων.

Προτού επικεντρωθούμε στις διαδικασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια του καταλύτη είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το μέγεθος των ενεργών σωματιδίων του καταλύτη επηρεάζει την ενεργότητα του. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια έχουν συνήθως μεγαλύτερη ενέργεια επιφανείας και επομένως είναι πιο δραστικά. Για πολύ μικρά σωματίδια, διαμέτρου μικρότερης των 3nm, η μεταφορά φορτίου από και προς τον φορέα μπορεί να επηρεάσει την κατάλυση θετικά ή αρνητικά αυξάνοντας ή μειώνοντας αντίστοιχα την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος αναλόγως τη φύση της αντίδρασης. Παρ' όλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητο να έχουμε σημεία λιγότερα δραστικά πάνω στον καταλύτη είτε για να αποφευχθεί το φαινόμενο της αυτό-δηλητηρίασης από πολύ ισχυρά ροφημένα αντιδρώντα ή για να ευνοηθεί η εκλεκτικότητα σε ορισμένες αντιδράσεις [3].

Σε αυτό το σημείο, θα αναλύσουμε ορισμένους παράγοντες που ευνοούν την απόδοση του καταλύτη όπως η χρήση προωθητών, η κραμμάτωση του καταλυτικού υλικού και η επίδραση του φορέα του καταλύτη.

1.6.1 Προωθητές

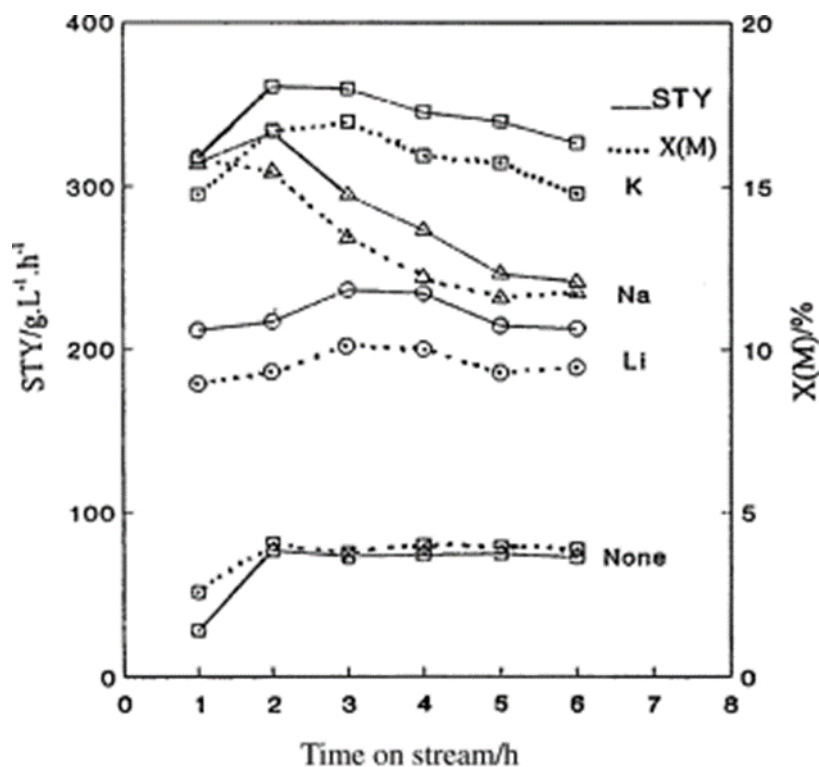
Οι προωθητές είναι ουσίες οι οποίες όταν προστεθούν σε μικρή ποσότητα στον καταλύτη έρχονται σε άμεση επαφή και αλληλεπίδραση με την ενεργό του φάση και βελτιώνουν τις ιδιότητες του χωρίς να επηρεάσουν το τελικό προϊόν. Οι ιδιότητες που επηρεάζονται είναι οι εξής :

A) Ενίσχυση της ενεργότητας. Η χρησιμοποίηση ενός αλκαλικού μετάλλου ως προωθητή μπορεί να αυξήσει άμεσα τον ρυθμό της αντίδρασης.

B) Ενίσχυση της εκλεκτικότητας. Ένας προωθητής μπορεί να αλλάξει την πορεία μιας αντίδρασης με σκοπό την επιλεκτική παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος.

Γ) Αύξηση του χρόνου ζωής. Η χρήση προωθητή βοηθάει τον καταλύτη να λειτουργεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς να παρατηρείται μείωση στην απόδοσή του [3].

Στο παρακάτω γράφημα (σχήμα 1.3) βλέπουμε την επίδραση τριών διαφορετικών προωθητών (των αλκαλικών μετάλλων K, Na, Li) στην αύξηση του χρόνου ζωής του καταλύτη $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ για την αντίδραση σύνθεσης DMC (dimethyl carbonate). Παρατηρούμε ότι η μικρότερη διάρκεια ζωής είναι αυτή του καταλύτη χωρίς χρήση προωθητή, ενώ η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής είναι αποτέλεσμα της προσθήκης προωθητή K [12].



Σχήμα 1.3 : Επίδραση προωθητών (K,Na,Li) στον χρόνο ζωής του καταλύτη $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ [12]

Οι προωθητές είναι ηλεκτροθετικά στοιχεία, συχνά θετικά ιόντα. Τα αλκαλικά μέταλλα αποτελούν δημοφιλή επιλογή προωθητών και αυτό γιατί τα συστατικά τους έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια σε σχέση με αυτή των μετάλλων με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Αντιδράσεις μεγάλης βιομηχανικής σημασίας που χρησιμοποιούν προωθητές παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 : Αντιδράσεις με χρήση προωθητών μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος

Αντίδραση	Καταλύτης/προωθητής
Οξείδωση SO_2	Οξείδιο V/K
Σύνθεση αμμωνίας (Fischer-Tropsch)	Fe/K
Μεθανίωση-αναμόρφωση αιθανόλης	Ni/K
Εποξειδίωση αιθυλενίου	AG/K,Cs

1.6.2 Κραμμάτωση

Ως **κραμμάτωση** ενός καταλύτη μετάλλου ή οξειδίου ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία ένας καταλύτης αναμιγνύεται με έναν άλλο προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του.

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στην καταλυτική αντιμετώπιση των καυσαερίων των αυτοκινήτων, όπου ιδιαίτερα δημοφιλής είναι η χρήση καταλυτών λευκόχρυσου-ροδίου. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, στην οξείδωση των υδρογονανθράκων και στην αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου. Κάθε συστατικό του κράματος παίζει συγκεκριμένο ρόλο στην τριοδική κατάλυση: η πλατίνα είναι το πιο ενεργό συστατικό στην οξείδωση των υδρογονανθράκων και είναι επίσης ενεργό σε όλες τις άλλες αντιδράσεις οξείδωσης, το ρόδιο βελτιώνει την ικανότητα του καταλύτη για διάσπαση του NO και την εκλεκτικότητα όσον αφορά το N_2 και μειώνει την αυτό-δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα. Οι καταλύτες αυτοί συμπληρώνονται με πρόσθετα όπως το οξείδιο του δημητρίου το οποίο δρα ως θέση αποθήκευσης/έκλυσης του οξυγόνου και ως υποκινητής της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα [13].

Η κραμμάτωση μπορεί να επηρεάσει με ποικίλους τρόπους έναν καταλύτη ανάλογα την φύση του καταλύτη αυτού. Για παράδειγμα, η τοποθέτηση ενός αδρανούς μετάλλου όπως το Au πάνω σε ένα ενεργό μέταλλο σαν το Pt έχει ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων γεγονός και μπορεί να έχει παρενέργειες στην ενεργότητα του καταλύτη στην περίπτωση που η αντίδραση απαιτεί μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων για να διευκολυνθεί.

Εν αντιθέσει, η κραμμάτωση με μέταλλα d δεσμού αυξάνει την ενεργότητα, καθώς η διαδικασία αυτή επηρεάζει την ηλεκτρονιακή δομή ενός μετάλλου η οποία σχετίζεται άμεσα με την καταλυτική του ενεργότητα. Η αλλαγή αυτή της ηλεκτρονιακής δομής του μετάλλου επηρεάζει την σταθερότητα των επιφανειακών κέντρων αλλάζοντας το κινητικό μονοπάτι και την εκλεκτικότητα της καταλυτικής αντίδρασης [3].

1.6.3 Φορέας

Οι **φορείς** είναι οξείδια με υψηλή ειδική επιφάνεια τα οποία χρησιμοποιούνται στις καταλυτικές διεργασίες ως υπόστρωμα πάνω στο οποίο διασπείρεται η καταλυτικώς δραστική ουσία με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής ειδικής επιφάνειας και υψηλής μηχανικής αντοχής [14]. Η δράση αυτή των φορέων διευκολύνει τον σχηματισμό εξαιρετικά μικρών μεταλλικών σωματιδίων τα οποία έχουν έναν εξαιρετικά μεγάλο αριθμό ατόμων στην επιφάνειά τους. Η συμβολή αυτή των φορέων στην διασπορά της ενεργής φάσης του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του κόστους της κατάλυσης, όπως στην περίπτωση της τριοδικής κατάλυσης των καυσαερίων του αυτοκινήτου όπου τα καταλυτικά μέταλλά που χρησιμοποιούνται (ρόδιο-πλατίνα-παλλάδιο) έχουν υψηλό κόστος [16].

Άλλες ιδιότητες που μπορεί να έχουν ορισμένοι φορείς πέρα από την βασική τους λειτουργία είναι οι εξής :

- Μπορεί να είναι εξαιρετικά πορώδη υλικά αυξάνοντας έτσι την διασπορά της ενεργούς φάσης και κατ' επέκταση την απόδοση της καταλυτικής επιφανείας.
- Μπορούν να αυξήσουν την σταθερότητα κρατώντας τους καταλυτικούς κρυστάλλους σε ικανή απόσταση μεταξύ τους, προλαμβάνοντας έτσι την συσσωμάτωσή τους.
- Η αύξηση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ευαισθησίας στα δηλητήρια.
- Η θερμική χωρητικότητα του φορέα είναι συνήθως ικανή να διαχέει την θερμότητα και να προλαμβάνει τοπικές υπερθερμάνσεις, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε πυροσυσσωμάτωση [19].

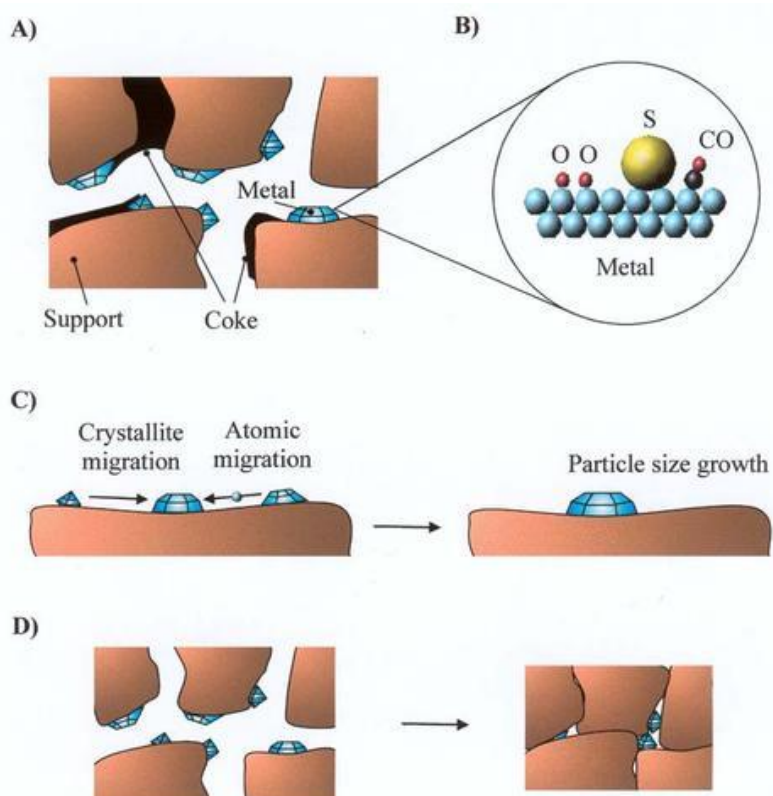
Οι ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ως φορείς μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Χαμηλής επιφάνειας, μη πορώδη, με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων, 0-1 m³/g. Χρησιμοποιούνται αποκλειστικά με πολύ ενεργούς καταλύτες. Παραδείγματα : τριμμένο γυαλί, fiberglass, μουλίτης, καρβίδιο του πυριτίου.
- Χαμηλής επιφάνειας, πορώδη, με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων, 0,1 m³/g - μεγάλο μέγεθος πόρων. Πορώδες 20-65%. Χρησιμοποιούνται όταν η μικρή επιφάνεια είναι επαρκής και απαιτείται μηχανική ισχύς. Παραδείγματα : αλούμινα, ελαφρόπετρα, μονοξείδιο του μαγνησίου, πορώδη και πυροσυσσωματωμένα μέταλλα.
- Υψηλής επιφάνειας, μη πορώδη, με μικρό μέγεθος σωματιδίων 0,1-10 μ, 2-20 m³/g. Παραδείγματα : αμίαντος και χρωστικές όπως μαύρος άνθρακας, καολίνη, οξείδιο του σιδήρου, οξείδιο του τιτανίου και οξείδιο του ψευδαργύρου.
- Υψηλής επιφάνειας, πορώδη, με μικρό μέγεθος σωματιδίων- μικρό μέγεθος πόρων. Πορώδες 20-65%, 50-1000 m³/g. Χρησιμοποιούνται προκειμένου να εξασφαλίσουν μεγαλύτερη ενεργότητα από τον καταλύτη. Παραδείγματα : ενεργοποιημένοι άνθρακες, ξηρά πηκτώματα, μπεντονίτης, βωξίτης, σκελετική αλούμινα και μαγνησία [19].

Ι.7 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Η δραστικότητα της καταλυτικής επιφάνειας μειώνεται κατά το φαινόμενο της καταλυτικής απενεργοποίησης. Η **καταλυτική απενεργοποίηση** είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο κατά το οποίο η καταλυτική ενεργότητα ή/και εκλεκτικότητα φθίνει με την πάροδο του χρόνου. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί μεγάλο πρόβλημα στις καταλυτικές διεργασίες της βιομηχανίας και είναι υπαίτιο για την απώλεια δισεκατομμυρίων δολαρίων τον χρόνο εξαιτίας του κόστους αντικατάστασης του καταλύτη και της διακοπής των διεργασιών της βιομηχανίας μέχρι την αντικατάστασή του. Η χρονική κλίμακα στην οποία επέρχεται η απενεργοποίηση ποικίλει και εξαρτάται από την φύση του εκάστοτε καταλύτη. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των καταλυτών πυρόλυσης, η θνησιμότητα του καταλύτη μπορεί να είναι της τάξης των δευτερολέπτων, ενώ στην σύνθεση της αμμωνίας ο καταλύτης σιδήρου μπορεί να διαρκέσει για 5-10 χρόνια [17].

Οι τρεις πιο κοινές αιτίες της απενεργοποίησης ενός καταλύτη είναι η απόφραξη, η δηλητηρίαση, η θερμική αποικοδόμηση και η πυροσυσσωμάτωση και αναλύονται παρακάτω.



Εικόνα 1.3 : Μηχανισμοί απενεργοποίησης: Α) σχηματισμός κωκ, Β) δηλητηρίαση, Γ) Πυροσυσσωμάτωση των δραστικών μεταλλικών σωματιδίων, Δ) πυροσυσσωμάτωση και μεταβάσεις φάσης στερεού-στερεού και ενθυλάκωση των ενεργών σωματιδίων μετάλλου [22]

1.7.1 Δηλητηρίαση (Poisoning)

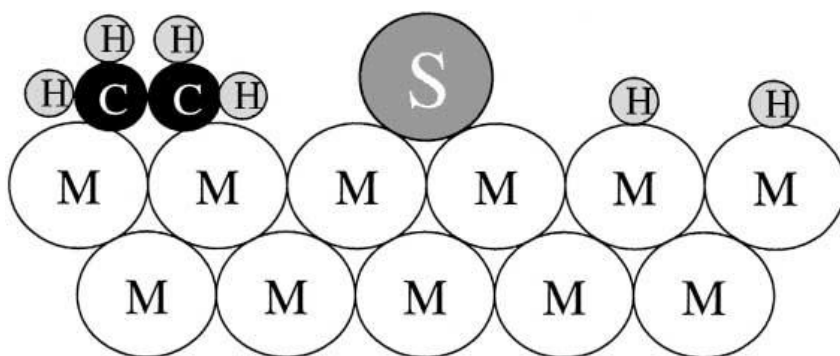
Η καταλυτική δηλητηρίαση είναι η διαδικασία κατά την οποία αντιδρώντα, προϊόντα ή ακαθαρσίες υφίστανται ισχυρή χημορόφηση σε σημεία τα οποία προορίζονται για κατάλυση. Επιπλέον, τα ροφημένα δηλητήρια εκτός από την αποκλεισμό των θέσεων ρόφησης μπορούν να επηρεάσουν και την ηλεκτρονική ή γεωμετρική δομή της καταλυτικής επιφανείας.

Το εάν ένα στοιχείο δράσει ως δηλητήριο εξαρτάται από την ικανότητα ρόφησης του σε σχέση με τα άλλα στοιχεία που ανταγωνίζονται για τις καταλυτικές θέσεις. Για παράδειγμα, το οξυγόνο μπορεί να είναι ένα από τα αντιδρώντα στη μερική οξείδωση του αιθυλενίου σε οξείδιο του αιθυλενίου σε καταλύτη αργύρου και δηλητήριο στην υδρογόνωση του αιθυλενίου σε καταλύτη νικελίου. Τα δηλητήρια είναι, κυρίως, στοιχεία όπως τα Cl, S, P και C. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται παραδείγματα δηλητηρίων για επιλεγμένους καταλύτες σε κάποιες αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις.

Πίνακας 1.4 : παραδείγματα δηλητηρίων για επιλεγμένους καταλύτες σε αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις

Καταλύτης	Αντίδραση	Δηλητήρια
Πυρίτια-αλούμινα, ζεόλιθοι	πυρόλυση	Οργανικές βάσεις, υδρογονάνθρακες βαρέα μέταλλα
Νικέλιο, πλατίνα, παλλάδιο	Υδρογόνωση, αφυδρογόνωση	Ενώσεις S, P, As, Zn, Hg, αλογονίδια, Pb, NH ₃ , C ₂ H ₂
Νικέλιο	Αναμόρφωση του μεθανίου, νάφθα	H ₂ S, As
Σίδηρο, ρουθίνιο	σύνθεση αμμωνίας	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , H ₂ O
Κοβάλτιο, σίδηρο	Σύνθεση Fischer-Tropsch	H ₂ S, COS, NH ₃ , μεταλλικά καρβονύλια
Ευγενή μέταλλα σε ζεόλιθους	Υδρογονοπυρόλυση	NH ₃ , S, Se, Te, P
Ασήμι	Οξείδωση αιθυλενίου σε αιθυλενοξείδιο	C ₂ H ₂
Οξείδιο του βαναδίου	Οξείδωση εκλεκτική καταλυτική αναγωγή	As, Fe, K, Na από αιωρήματα τέφρας
Πλατίνα, παλλάδιο	Οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων	Pb, P, Zn, SO ₂ , Fe
Κοβάλτιο	Υδρογονοεπεξεργασία υπολείμματος	Ασφαλτένια, N-ενώσεις, Ni, V

Ο μηχανισμός με τον οποίο δρουν αυτά τα δηλητήρια μπορεί να επεξηγηθεί μέσω του μοντέλου δηλητηρίασης θείου κατά την διαδικασία υδρογόνωσης του αιθυλενίου σε μια μεταλλική επιφάνεια (εικόνα 1.4). Αρχικά, ένα ισχυρά προσροφημένο άτομο θείου μπλοκάρει τουλάχιστον τρεις-τέσσερις θέσεις ρόφησης/αντίδρασης και τρεις-τέσσερις θέσεις της μεταλλικής επιφάνειας. Στην συνέχεια, λόγω των ισχυρών χημικών του δεσμών, τροποποιεί ηλεκτρονικά τα γειτονικά του μεταλλικά άτομα μεταλλάσσοντας με αυτόν τον τρόπο την ικανότητα ρόφησης τους ή/και διασπώντας τα αντιδρώντα μόρια (σε αυτή την περίπτωση τα μόρια H_2 και αιθυλενίου). Επιπλέον, είναι πιθανόν, το ισχυρά προσροφημένο δηλητήριο να αναδιαμορφώσει την επιφάνεια προκαλώντας δραματικές αλλαγές στις ιδιότητες της κατάλυσης. Ακόμα, μπλοκάρει την αλληλεπίδραση των προσροφημένων αντιδρώντων σωμάτων μεταξύ τους και τελικά αποτρέπει ή επιβραδύνει την επιφανειακή διάχυση τους [3,17].



Εικόνα 1.4 : Μοντέλο δηλητηρίασης θείου κατά την διαδικασία υδρογόνωσης του αιθυλενίου σε μεταλλική επιφάνεια [17]

Ι.7.2 Θερμική αποικοδόμηση-Πυροσυσσωμάτωση (sintering)

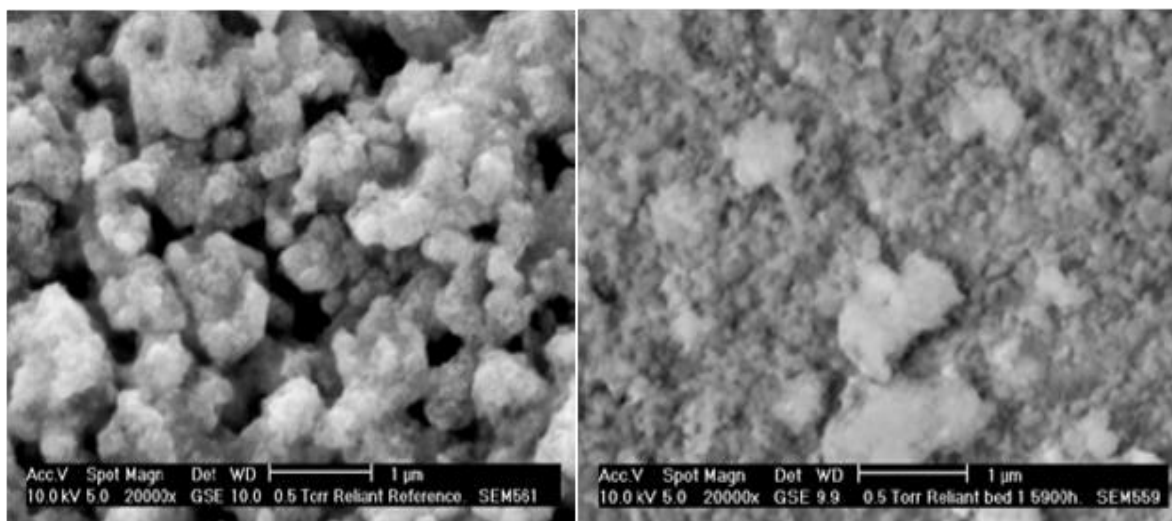
Για να είναι ένας καταλύτης αποτελεσματικός, θα πρέπει να διαθέτει μια αποτελεσματική διεπαφή με τα αντιδρώντα. Για τον λόγο αυτό οι ετερογενείς καταλύτες πρέπει να έχουν υψηλή επιφάνεια. Οι μεγάλες, όμως, επιφάνειες είναι θερμοδυναμικά ασταθείς, έτσι δοθέντος των κατάλληλων συνθηκών, οι καταλύτες αναδιατάσσονται προκειμένου να σχηματίσουν τα πιο ευνοϊκά χαμηλής επιφανείας συσσωματώματα. Αυτή η συσσωμάτωση των καταλυτών είναι γνωστή ως πυροσυσσωμάτωση, η οποία προκαλεί μείωση της διαθεσιμότητας των δραστικών θέσεων επί ενός καταλύτη [18].

1.7.3 Ρύπανση (fouling)

Η καταλυτική απόφραξη είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα ανεπιθύμητο υλικό επικαθεται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Η πιο γνωστή μορφή της απόφραξης των καταλυτών είναι ο σχηματισμός κωκ, χωρίς να θεωρούμε ασυνήθιστους άλλους παράγοντες όπως την εναπόθεση σκουριάς στο καταλυτικό σύστημα .

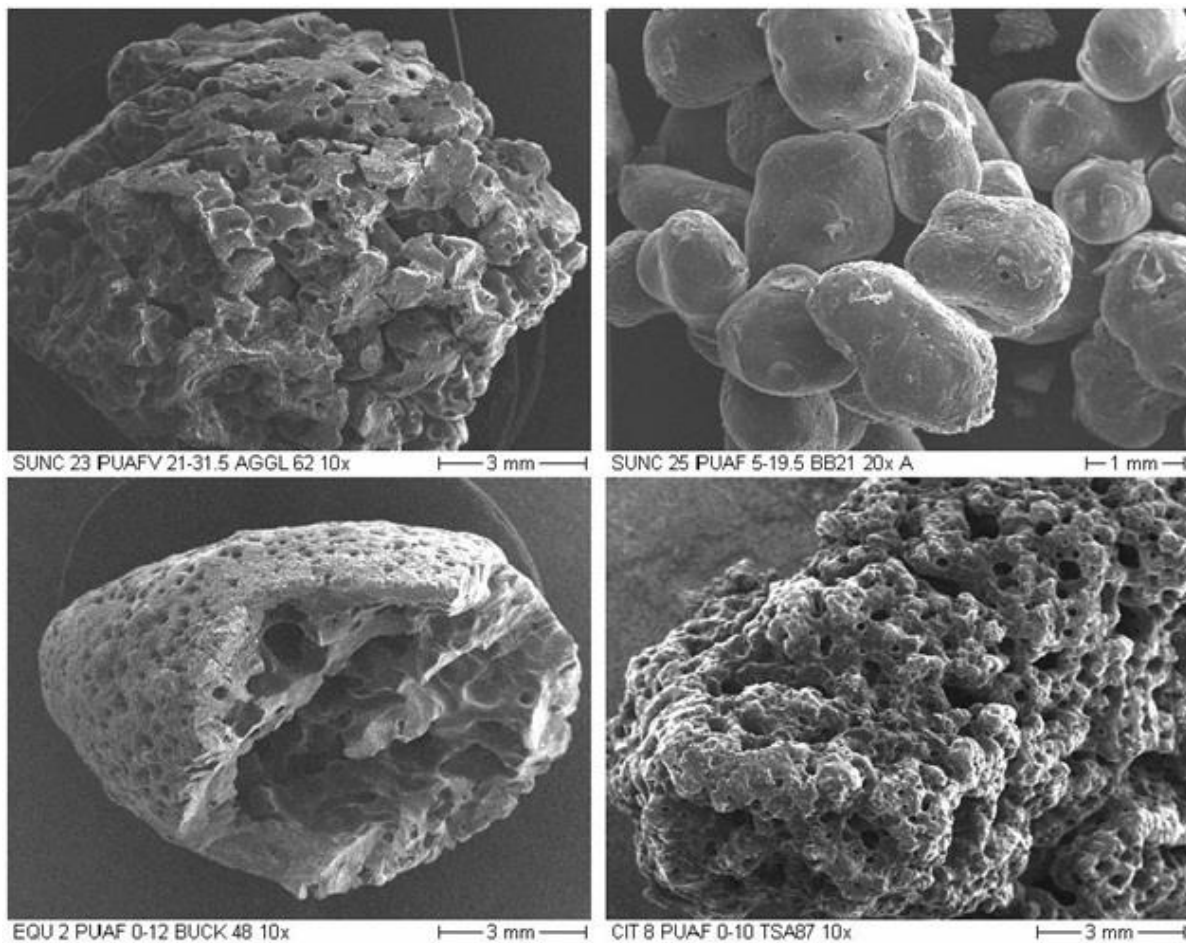
Το μεγαλύτερο μέρος του σχηματισμού κωκ προκύπτει ως αποτέλεσμα ανθρακούχων υπολειμμάτων τα οποία καλύπτουν τις δραστικές θέσεις της επιφάνειας ενός ετερογενούς καταλύτη, μειώνοντας το εμβαδόν της. Με λιγότερη εκτεθειμένη επιφάνεια, ένας καταλύτης είναι λιγότερο αποτελεσματικός. Η διαδικασία σχηματισμού του κωκ επίσης περιλαμβάνει την ρόφηση διαφόρων ειδών άνθρακα ή υδρογονανθράκων τα οποία μπορούν να δράσουν ως καταλυτικά δηλητήρια και να οδηγήσουν σε καταλυτική απενεργοποίηση [18].

Η μελέτη τρόπων μείωσης ή και αφαίρεσης του κωκ είναι αναγκαία γιατί μπορεί να αυξήσει σημαντικά την διάρκεια ζωής του καταλύτη και συνεπαγωγικά να αυξήσει τα κέρδη εκμετάλλευσης του αλλά και να μειώσει τις περιβαλλοντικές συνέπειες της απόρριψης των απενεργοποιημένων καταλυτών.



Εικόνα 1.5: Μεταλλικός καταλύτης πριν (αριστερά) και μετά την δηλητηρίαση από άνθρακα (δεξιά) [18]

Στην παρακάτω εικόνα 1.6 παρουσιάζονται διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει η κατάλυτική απενεργοποίηση από κωκ. Η εικόνα πάνω δεξιά απεικονίζει την περιβάλλουσα δηλητηρίαση ενός σφαιρικού καταλύτη πελίτη. Οι εικόνες στην κορυφή αριστερά και κάτω δεξιά απεικονίζουν την γενική δηλητηρίαση ενός μεταλλικού καταλύτη και η εικόνα κάτω αριστερά απεικονίζει την ρύπανση η οποία λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό ενός καταλύτη.



Εικόνα 1.6: Κατάλυτική απενεργοποίηση από κωκ. Α) γενική δηλητηρίαση μεταλλικού καταλύτη, Β) περιβάλλουσα δηλητηρίαση σφαιρικού καταλύτη πελίτη, Γ) δηλητηρίαση στο εσωτερικό καταλύτη, Δ) γενική δηλητηρίαση μεταλλικού καταλύτη [23]

Ι.8 Τύποι και ιδιότητες καταλυτών

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως στην παρούσα διπλωματική, ο καταλύτης είναι μια ουσία η οποία μπορεί να αυξήσει τον ρυθμό μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται στην πορεία διατηρώντας την αρχική τους μάζα και την χημική τους σύσταση. Οι καταλύτες αποτελούνται συνήθως από δύο μέρη:

- Τον **φορέα**, ο οποίος είναι ένα πορώδες υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια (πχ Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 κ.α) πάνω στο οποίο βρίσκεται διεσπαρμένο το ενεργό μέταλλο. Οι φορείς συναντώνται σε διάφορες μορφές όπως σκόνη, πελέτες, κλπ.
- Την **καταλυτικά ενεργό φάση** πάνω στην οποία επιτελείται η ρόφηση των αντιδρώντων και οι επιφανειακές αντιδράσεις που οδηγούν τελικά στην παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων. Η ενεργός φάση είναι συνήθως μέταλλο μετάπτωσης όπως τα Fe, Co, Ni, Pt, κ.α. [10].

Οι διάφοροι τύποι των καταλυτών παρουσιάζουν μεγάλο εύρος και μπορεί να περιλαμβάνουν από στερεά υλικά έως βιολογικά ένζυμα και από μόρια αέριας φάσης έως υγρά σώματα. Οι διάφοροι αυτοί τύποι θα έχουν διαφορετικό αποτέλεσμα ως προς το προϊόν και την απόδοση της αντίδρασης στην οποία θα χρησιμοποιηθούν. Σήμερα, γνωρίζουμε ως έναν βαθμό ποια κατηγορία καταλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα συγκεκριμένο σκοπό. Παρ' όλα αυτά, διαφοροποιήσεις ανάμεσα στους καταλύτες κάθε κατηγορίας υπάρχουν και μπορεί να έχουν αντίκτυπο στην εκλεκτικότητα, την ενεργότητα, τον χρόνο ζωής του καταλύτη και το κόστος.

Για να κριθεί πιο εμπεριστατωμένα η καταλληλότητα κάθε καταλύτη για την συγκεκριμένη εφαρμογή που χρησιμοποιείται θα αναφερθούν δύο κατηγοριοποιήσεις: α) με βάση τους καταλύτες και τις αντιδράσεις που επηρεάζουν και β) με βάση τους τύπους των χημικών αντιδράσεων και των καταλυτών που μπορούν να τις επηρεάσουν.

α) Τύποι καταλυτών

- **Ισχυρά οξέα :** έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν πρωτόνια με ένα αντιδρών. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα κοινά οξέα αλογονίδια αργιλίου και τριφθοριούχο βόριο αλλά και τα διοξείδιο πυριτίου-οξείδιο του αργιλίου, γ-αλουμίνα, διοξείδιο του πυριτίου-μαγνησία, διοξείδιο πυριτίου-ζιρκόνια και σχετικές ενώσεις. Τα ενδιάμεσα χημικά είδη, περιλαμβάνουν ένα σύμπλεγμα καρβονίου- ιόντος το οποίο δημιουργείτε από την μεταφορά ενός πρωτονίου από τον καταλύτη σε ένα ζεύγος ελεύθερων ηλεκτρονίων στο οργανικό αντιδρών. Αναλόγως την περίπτωση, αυτό το σύμπλεγμα μπορεί να αντιδράσει και να επιτύχει αντιδράσεις όπως αλκυλίωση, πυρόλυση, κυκλοποίηση, μεταφορά υδρογόνου, ισομερισμό, πολυμερισμό, κ.α.
- **Βασικοί καταλύτες:** περιλαμβάνουν την μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα αντιδρών στον καταλύτη. Για παράδειγμα ο πολυμερισμός της βουταδεΐνης από νάτριο και νατραμίδιο.
- **Οξείδια μετάλλου, θειούχα και υδρίδια:** αποτελούν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ καταλυτών με βάση οξέα και καταλυτών με βάση μέταλλα. Εξαιτίας της φύσης τους αυτής, καταλύουν αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης και άλλες αντιδράσεις που καταλύονται από οξέα όπως η πυρόλυση και ο ισομερισμός. Η ενεργότητα της οξείδωσης των οξειδίων σχετίζεται με την παρουσία δύο καταστάσεων σθένους οι οποίες επιτρέπουν στο οξυγόνο να ελευθερώνεται και να επαναποροφάται εναλλάξ.
- **Μέταλλα :** αποτελούν υλικά πολύ μεγάλης επιφανειακής ενέργειας και για τον λόγο αυτό είναι πολύ ενεργά στις καταλυτικές αντιδράσεις όπου και χρησιμοποιούνται. Τα πιο δημοφιλή μέταλλα στην βιομηχανία της κατάλυσης ανήκουν στην ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα, δηλαδή είναι στοιχεία μετάπτωσης έχοντας συμπληρωμένα ή σχεδόν συμπληρωμένα τα 3d, 4d και 5d ηλεκτρονιακά τροχιακά. Μέταλλα μεγάλης καταλυτικής ενεργότητας είναι συνήθως τα μέταλλα μετάπτωσης και τα ευγενή μέταλλα. Τα μέταλλα έχουν την ιδιότητα να χημοροφούν υδρογόνο καθώς και οξυγόνο και συνεπώς είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης και οξείδωσης. Εξαιτίας του ότι είναι καλοί αγωγοί, η χημορρόφηση αντιδρώντων στην επιφάνειά τους περιλαμβάνει εναλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του αντιδρώντος.



Εικόνα 1.7 : διάφοροι τύποι καταλυτών [24]

β) Τύποι αντιδράσεων

- **Αλογόνωση και αφαλογόνωση:** στις αντιδράσεις αυτές, συμμετέχουν αποτελεσματικοί καταλύτες οι οποίοι μπορούν να βρίσκονται σε παραπάνω από μια κατάσταση σθένους και έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν αλογόνα ελεύθερα. Καταλύτες αντιδράσεων αέριας φάσης αυτού του τύπου είναι τα αλογονίδια ασημιού. Ο πιο κοινός από τους καταλύτες αντιδράσεων υγρής φάσης είναι ο χλωριούχος σίδηρος.
- **Υδρογόνωση και αφυδάτωση:** Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε αυτή την κατηγορία έχουν πολύ καλή σχέση με το νερό. Η αλουμίνα είναι ένας από τους πιο βασικούς αλλά χρησιμοποιούνται και άλλοι καταλύτες όπως το οξείδιο του φωσφόρου ή τα όξινα άλατά του σε φορείς, διοξειδίου του πυριτίου-αλουμίνας και διοξειδίου του πυριτίου με τάνταλα, ζirkονία ή αφνία.
- **Υδρογόνωση και αφυδρογόνωση:** Οι καταλύτες αυτής της κατηγορίας σχηματίζουν ασταθή υδρίδια. Συμβατοί καταλύτες είναι τα μέταλλα μετάπτωσης και γειτονικά μέταλλα όπως τα, Ni, Fe, C όπως και τα οξείδιά τους. Στον τομέα αυτό ανήκουν αντιδράσεις όπως η σύνθεση αμμωνίας και μεθανόλης, η αντίδραση Fischer-Tropsch και η παραγωγή αλκοολών, αλδεϋδών, καϊτονών, αμινών και εδωδιμων ελαίων.
- **Ανταλλαγή ισότοπων :** Για την μεταφορά ισότοπων υδρογόνου είναι αποτελεσματικοί οι καταλύτες Ni, Fe, Pt και ποικιλία οξειδίων συμπεριλαμβανομένων των ZnO , $SiO_2-Al_2O_3$ και Cr_2O_3 .

- **Οξειδωση** : Σε αυτή την κατηγορία οι καταλύτες έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν οξυγόνο εξαιτίας του ότι υπάρχουν σε διάφορες καταστάσεις οξειδωσης. Τα παρακάτω μέταλλα και τα οξειδιά τους είναι αποτελεσματικά για τις αντιδράσεις αυτές : Pt, Ag, Cu, Ni, Mn [19,3].

Η χημική σύσταση δεν είναι ο μόνος παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες του καταλύτη. Σε πολλές περιπτώσεις, τα φυσικά χαρακτηριστικά του καταλύτη όπως η κρυσταλλική δομή, το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος των πόρων και η κατανομή τους και το μέγεθος των κόκκων επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα.

Η μεγάλη επιφάνεια είναι συνήθως επιθυμητή γιατί συνεπάγεται μεγαλύτερη ενεργότητα ανά μονάδα όγκου ή μάζας του καταλύτη. Για τον λόγο αυτό οι περισσότεροι καταλύτες έχουν πορώδη μορφή με επιφάνειες μεταξύ 10 και 1000 m²/g. Παρ' όλα αυτά, όμως, η πορώδης δομή του καταλύτη και η κατανομή μεγέθους των πόρων του μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αντιστάσεις στην διάχυση μάζας και την μεταφορά θερμότητας μέσα στο στερεό επηρεάζοντας αρνητικά τον ρυθμό της αντίδρασης και την εκλεκτικότητα [9].

Τα διάφορα είδη πόρων των καταλυτών συνοψίζονται σε 3 κατηγορίες:

- Μακροπόροι- πόροι διαμέτρου > 100 nm
- Μέσοπόροι- πόροι διαμέτρου >2 nm και <100 nm
- Μικροπόροι -πόροι διαμέτρου <2 nm

Οι πόροι που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία είναι απαραίτητοι στους καταλύτες για την επαρκή διείσδυση των ρευστών σε ορισμένα στάδια του καταλύτη (π.χ. αρχικής αφύγρανση) και για την επαρκή ροή των αντιδρώντων στους μικρότερους πόρους.

Σε πολλές περιπτώσεις το σχήμα του καταλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του υλικού. Η πιο απλή μορφή είναι αυτή της σκόνης η οποία προτιμάται σε μικρούς αντιδραστήρες και έχει την ιδιότητα να χρησιμοποιείται άμεσα και από τα στάδια της προετοιμασίας ακόμα. Παρ' όλα αυτά, η σκόνη αυτή είναι σχεδόν άχρηστη όταν αναφερόμαστε σε αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας γιατί υπάρχει ο κίνδυνος έκφραξης του αντιδραστήρα εξαιτίας τις πολύ λεπτής φύσης της σκόνης αυτής. Στους αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας είναι καθοριστικής σημασίας ο καταλύτης να είναι σε μια μορφή που μπορεί να επιτρέψει την ροή το αερίου με χαμηλή πτώση πίεσεως και να μην μπλοκάρει τον αντιδραστήρα. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να επιτευχθούν με την χρήση κατάλληλα διαμορφωμένων καταλυτών, όπως υπό την μορφή πελετών, μονολίθων, κλπ (Εικόνα 1.7) [3].

Ι.9 Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη

Η εύρεση του σωστού καταλύτη για την συμμετοχή του σε οποιαδήποτε αντίδραση είναι μια δύσκολη επιλογή που καθορίζεται από πολλούς παράγοντες. Πρώτα απ' όλα, είναι πολύ βασικό ο καταλύτης να είναι **σωστά προετοιμασμένος** για την αντίδραση και αυτό μεταφράζεται στην επιλογή της σωστής ενεργούς φάσης για την αυξημένη απόδοση του προϊόντος ανά μονάδα χρόνου. Για να επιτευχθεί αυτό, συνήθως είναι απαραίτητη μεγάλη επιφάνεια καταλύτη αν και σε ορισμένες αντιδράσεις προτιμούνται μικρότερες επιφάνειες για να αποφευχθούν επιπλέον αντιδράσεις με τα ενδιάμεσα προϊόντα.

Επιπλέον η **αντοχή** του καταλύτη στον χρόνο είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας από άποψης μείωσης του κόστους. Οι παράγοντες που οδηγούν στην έμμεση απενεργοποίηση του καταλύτη όπως η πυροσυσωμάτωση, η δηλητηρίαση και η τριβή μπορούν να μειωθούν ή και να εξαλειφθούν με τον σωστό σχεδιασμό και την σωστή προετοιμασία του καταλυτικού συστήματος.

Μεγάλης σημασίας είναι και η **περιβαλλοντική συμπεριφορά** του καταλύτη. Για να είναι περιβαλλοντολογικά συμβατός ένας καταλύτης θα πρέπει να :

- Είναι ανακυκλώσιμος ή χαμηλής τοξικότητας σε περίπτωση που θα πρέπει να απορριφθεί μετά την χρήση.
- Μην απελευθερώνει τοξικά υλικά κατά την χρήση του στο περιβάλλον.

Τέλος ένας καταλύτης αποτυγχάνει αν **το κόστος παραγωγής** του είναι μεγαλύτερο από την τιμή πωλήσεως του τελικού προϊόντος [3].

Κεφάλαιο 2: Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο οξείδιο του δημητρίου-Ιδιότητες και εφαρμογές

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται καταλυτικά συστήματα που αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης (**Fe, Co, Ni, Cu**) υποστηριγμένα σε οξείδιο του Δημητρίου (**CeO₂**). Αρχικά σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τις ιδιότητες και τις χρήσεις του οξειδίου του δημητρίου στην κατάλυση και στην συνέχεια θα αναλυθούν τα καταλυτικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης – δημητρίας. Τέλος, θα παρουσιαστούν παραδείγματα των ευρέων εφαρμογών τέτοιων καταλυτικών συστημάτων.

2.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου

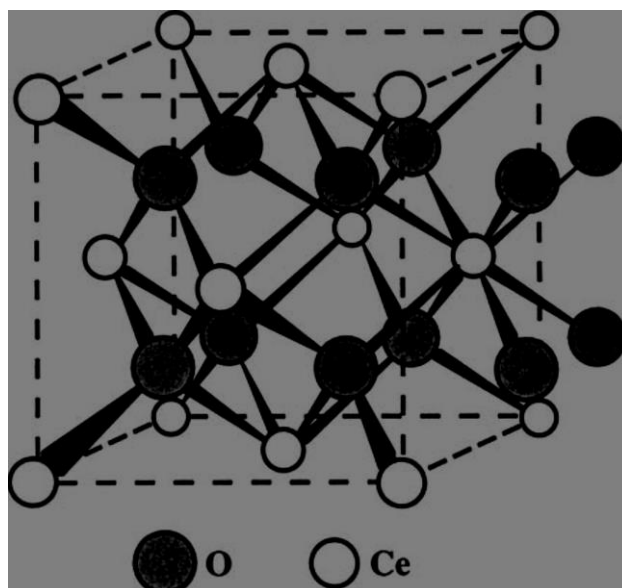
Το οξείδιο του δημητρίου με χημικό τύπο CeO₂ είναι ένα οξείδιο που προέρχεται από το δημήτριο (Ce), στοιχείο που ανήκει στις σπάνιες γαίες ή <λανθανίδες> του περιοδικού πίνακα και συναντάται σε μορφή σκόνης με ωχρό κίτρινο-άσπρο χρώμα. Το κονιοποιημένο CeO₂ είναι ελαφρώς υγροσκοπικό, δηλαδή έχει την ιδιότητα να προσελκύει και να δεσμεύει μόρια νερού από το περιβάλλον του, και μπορεί επίσης να απορροφά μικρές ποσότητες CO₂ από την ατμόσφαιρα [25, 26].

Πίνακας 2.1: Γενικές Ιδιότητες CeO₂ σε συνθήκες 25 °C, 100 kPa [25]

μοριακή μάζα	172.115 g/mol
πυκνότητα	7.215 g/cm ³
Σημείο τήξεως	2,400 °C
Σημείο βρασμού	3,500 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Κρυσταλλική δομή	Κυβική (φθορίτη)

Η χρήση των οξειδίων των σπάνιων γαιών στην κατάλυση για την βελτίωση ιδιοτήτων όπως η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα και η θερμική σταθερότητα των καταλυτών αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος και μελέτης στον τομέα της κατάλυσης. Ειδικά η χρήση του οξειδίου του δημητρίου ως καταλύτη ή ως φορέα είναι εξαιρετικής σημασίας στην βιομηχανική κατάλυση εξαιτίας του ρόλου του σε καταλυτικές διαδικασίες μεγάλης οικονομικής και εμπορικής σπουδαιότητας όπως είναι η τριοδική κατάλυση για την μείωση των επικίνδυνων για το περιβάλλον ρύπων των οχημάτων και η καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου για την παραγωγή καυσίμων [27].

Η δημήτρια έχει την δομή του φθορίτη (CaF), όπου η μοναδιαία κυψελίδα ανήκει στην Fm-3m κρυσταλλική ομάδα και κάθε κατιόν περιστοιχίζεται από οχτώ άτομα οξυγόνου. Η μοναδιαία κυψελίδα αυτή χαρακτηρίζεται από τον τύπο Ce_4O_8 και άτομα οξυγόνου συμπληρώνουν τις τετραεδρικές θέσεις γύρω από το δημήτριο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.1 [29].



Εικόνα 2.1 : Η δομή φθορίτη του CeO_2 [28]

Όταν το οξείδιο του δημητρίου κατεργάζεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει μη στοιχειομετρικά και ανεπαρκή σε οξυγόνο οξείδια CeO_{2-x} ($0 < x \leq 0.5$). Ακόμα και μετά την απώλεια σημαντικών ποσοτήτων οξυγόνου από το κρυσταλλικό του πλέγμα και την δημιουργία πολλών κενών θέσεων οξυγόνου, το CeO_2 διατηρεί την φθοριτική κρυσταλλική του δομή και τα υποοξείδια επανοξειδώνονται εύκολα κατά την έκθεσή τους σε οξειδωτικό περιβάλλον [28].

Η ικανότητα του να μεταβαίνει με ευκολία από την +4 στην +3 οξειδωτική κατάσταση και αντίστροφα, με αποτέλεσμα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες, αντίστοιχα, το καθιστά ένα εξαιρετικά σημαντικό στοιχείο κατά την τριοδική κατάλυση .

Εκτός από την τριοδική κατάλυση (TWC) για την μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα των NOx και των υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των οχημάτων, η οποία είναι και η πιο σημαντική και ευρύτερης κλίμακας χρήση του, το CeO₂ βρίσκει εφαρμογή σε ένα μεγάλο φάσμα πεδίων στην κατάλυση. Συγκεκριμένα, το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελίδων καυσίμου, ως πρόσθετο σε καταλυτικές διεργασίες καύσης και για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από υγρά λύματα [27]. Επιπλέον, εμφανίζει σημαντικό ρόλο σε καταλυτικές διαδικασίες όπως η αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου και η καταλυτική πυρόλυση κατά την οποία τα υψηλού σημείου ζέσεως και μεγάλου μοριακού βάρους κλάσματα υδροξυλίων του πετρελαίου μετατρέπονται σε μεγαλύτερης αξίας προϊόντα, όπως η βενζίνη και η κηροζίνη [30].

2.2 Εφαρμογές του οξειδίου του δημητρίου στην κατάλυση

A) Επεξεργασία αέριων ρύπων

Για την αντιμετώπιση των αέριων ρύπων, είτε αυτές προέρχονται από σταθερές είτε από κινητές πηγές, το CeO_2 σπάνια χρησιμοποιείται από μόνο του ως καταλύτης. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων λειτουργεί ως προωθητής ή ως συν-καταλύτης αναλόγως την εφαρμογή.

Ένας λόγος για τον οποίο το οξείδιο του δημητρίου δεν χρησιμοποιείται ως φορέας ή ως ανεξάρτητος καταλύτης στις συγκεκριμένες διεργασίες είναι το αυξημένο του κόστος σε σχέση με τις εναλλακτικές επιλογές οξειδίων όπως το Al_2O_3 και το SiO_2 . Ο πιο βασικός, όμως, λόγος είναι η χαμηλή σταθερότητα της υφής του η οποία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των συγκεκριμένων αντιδράσεων καθώς παρατηρείται σημαντική μείωση της ειδικής του επιφανείας στους 1000-1100 K [31].

Παρ' όλα αυτά, η ιδιότητα αυτή μπορεί να προσδοθεί στο οξείδιο του δημητρίου χωρίς να επηρεαστεί η οξειδοαναγωγική του ικανότητα και τα υψηλής κινητικότητας οξυγόνα του, μέσω της ανάμιξής του με άλλα οξείδια ή της επίστρωσής του σε θερμικά σταθερό φορέα [27]. Τέτοιες τροποποιήσεις βρίσκουν εφαρμογή σε καταλυτικές διεργασίες όπως η απομάκρυνση των SO_x και NO_x από σταθερές και κινητές πηγές, οι οποίες θα αναλυθούν στην συνέχεια.

- **Απομάκρυνση SO_x και NO_x προερχόμενων από σταθερές πηγές**

Οι αέριες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου έχουν τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και για τον λόγο αυτό είναι αναγκαίο να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην ανεύρεση τρόπων απομάκρυνσής τους από τα απαέρια. Η κύρια πηγή των εκπομπών αυτών είναι η χρήση ορυκτών καυσίμων ενώ η αμέσως επόμενη στατική πηγή η οποία συμβάλει 5-10% επί των συνολικών εκπομπών είναι τα διυλιστήρια πετρελαίου και ειδικά οι μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking units). Τα οξείδια αυτά προέρχονται από το θείο που είναι εναποτιθέμενο στον καταλύτη και ο οποίος οξειδώνεται σε SO_2 και SO_3 κατά την διαδικασία FCC [28].

Η εξάλειψη των SO_x μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη στον καταλύτη της διεργασίας κατάλληλης ουσίας ρόφησης/μείωσης των SO_x μετατρέποντας τα σε H_2S . Ο καταλύτης για τον σκοπό αυτό θα πρέπει να ακολουθήσει τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η οξείδωση του SO_2 προς SO_3 , στην συνέχεια το SO_3 χημοροφάται και αποθηκεύεται ως θειικό άλας και τέλος το θειικό άλας απελευθερώνεται ως H_2S στον αντιδραστήρα της FCC μονάδας.

Για να επιτευχθούν βέλτιστα τα προηγούμενα βήματα, είναι απαραίτητη η χρήση ενός καταλύτη ο οποίος θα πρέπει να διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά :

1. **βασικά κέντρα** για την ρόφηση των SO_2/SO_3 .
2. **ενεργά κέντρα** για την οξείδωση του SO_2 σε SO_3 .
3. **οξειδοαναγωγικές ιδιότητες** για την αναγωγική των θειικών σε H_2S υπό αναγωγική ατμόσφαιρα.

Το CeO_2 διαθέτει επαρκή οξειδωτική δραστηριότητα για να προωθήσει την οξείδωση του SO_2 σε SO_3 και τα βασικά του κέντρα επιτρέπουν την ρόφηση των SO_2/SO_3 με την δημιουργία θειικών αλάτων. Τέλος, διευκολύνει την διάσπαση των θειικών σε H_2S κάτω από αναγωγική ατμόσφαιρα.

Εκτός από την μείωση των SO_x , το οξείδιο του δημητρίου, υπό τις ίδιες συνθήκες μπορεί να συνεισφέρει στην εξάλειψη των NO_x προσφέροντας κενές θέσεις οξυγόνου για την μετατροπή του NO σε N_2 [27].

- **Διαχείριση ρύπων CO, NO, HC από κινητές πηγές**

Άλλη μια εφαρμογή της δημητριας στην βιομηχανική κατάλυση είναι η χρήση της στην τριοδική κατάλυση (TWC) για την διαχείριση των επικίνδυνων για το περιβάλλον αερίων (CO , NO , HC) που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων. Ο τριοδικός καταλύτης χρησιμοποιεί ένα κεραμικό ή μεταλλικό υπόστρωμα επικαλυμμένο με μια δραστική ουσία η οποία ενσωματώνει αλουμίνια, CeO_2 και άλλα οξείδια και συνδυασμούς πολύτιμων μετάλλων (πλατίνα, παλλάδιο, ρόδιο). Ο καταλύτης αυτός μπορεί να οξειδώσει το CO και HC σε CO_2 και νερό ενώ ταυτόχρονα ανάγει τα NO_x σε άζωτο [32].

Το CeO_2 κατέχει σημαντικό ρόλο στην τριοδική κατάλυση ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα των ευγενών μετάλλων κάτω από οξειδοαναγωγικές συνθήκες και δρώντας συνεργατικά με τα ευγενή μέταλλα του καταλύτη για την δημιουργία ενεργών κέντρων στην διεπιφάνεια $\text{M}-\text{CeO}_2$ τα οποία θα προωθήσουν ταυτόχρονα την οξείδωση του CO και την αναγωγή του NO . Η ικανότητα του οξειδίου του δημητρίου να παρέχει κενές θέσεις οξυγόνου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διαδικασία αυτή.

Στο δυναμικό περιβάλλον της τριοδικής κατάλυσης όπου ο λόγος αέρα/καυσίμου αλλάζει με γρήγορους ρυθμούς, ο καταλύτης εκτίθεται σε συνεχώς μεταβαλλόμενες συνθήκες όπου γίνονται εναλλάξ μεταβάσεις μεταξύ της πλούσιας στοιχειομετρίας (έλλειψη οξυγόνου) και της φτωχής στοιχειομετρίας (περίσσεια οξυγόνου).

Σε αυτή την κατάσταση, το CeO_2 έχει την ικανότητα να προσφέρει οξυγόνο για την αναγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων κατά το φτωχό σε οξυγόνο στάδιο του κύκλου, ενώ απορρόφα και αποθηκεύει οξυγόνο κατά το πλούσιο σε οξυγόνο στάδιο του κύκλου.

Εκτός από τον ρόλο του CeO_2 στην παροχή και απομάκρυνση οξυγόνου στην τριοδική κατάλυση, μεγάλης σημασίας είναι και η αλληλεπίδρασή του με τα ευγενή μέταλλα Pt , Pd και Rh . Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της διασποράς των μετάλλων αυτών, την αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής οξυγόνου μεταξύ των αντιδρώντων στην αέρια φάση και την ενίσχυση της δραστηριότητας της καταλυτικής επιφάνειας.

Επιπλέον, η δημήτρια συμμετέχει στην ενίσχυση της ενεργότητας ως προς την αντίδραση μεταξύ μονοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών (H_2O) για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, γνωστή και ως Water-Gas Shift Reaction WGSR, και στην αντίδραση αναμόρφωσης ατμού, δύο αντιδράσεις μεγάλης σημασίας για την τριοδική κατάλυση.

Τέλος, το CeO_2 χρησιμοποιείται και για τον έλεγχο των αέριων, υγρών και στερεών εκπομπών των μηχανών Diesel. Η παρουσία ενώσεων δημητρίου σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στο καύσιμο έχει ως αποτέλεσμα την δραστική μείωση της θερμοκρασίας των αποθέσεων αιθάλης στο φίλτρο. Η μείωση αυτή επιτυγχάνεται μέσω της στενής επαφής λεπτών διεσπαρμένων σωματίδιων CeO_2 με τα σωματίδια της αιθάλης. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως επικαλύψεις στο φίλτρο της εξάτμισης με τα ίδια αποτελέσματα [27, 28].

Β) Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Μια ακόμα περιβαλλοντική εφαρμογή της δημήτριας είναι η καταλυτική υγρή οξείδωση η οποία λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον υγρής φάσης υπό υψηλή πίεση και υψηλές θερμοκρασίες για την οξείδωση οργανικών ενώσεων.

Οι φορείς οξειδίου του δημητρίου και τα μίγματα οξειδίων βασισμένα στο CeO_2 είναι αποτελεσματικοί καταλύτες στην υγρή οξείδωση οργανικών ρύπων κατά την διαχείριση των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και για την χαμηλής θερμοκρασίας καύση λιπών [33,35]. Αυτό οφείλεται στον ενεργό τους ρόλο στην οξείδωση της αμμωνίας και των χαμηλότερων καρβοξυλικών οξέων. Η αμμωνία είναι μια εκ των ρύπων που είναι υπεύθυνη για τον ευτροφισμό του συστήματος λήψης νερού, δηλαδή την υπέρμετρη αύξηση του πληθυσμού των βακτηριδίων και των άλγεων με δραματικές επιπτώσεις στην χλωρίδα και την πανίδα των υδάτων. Κατά την υγρή οξείδωση είναι απαραίτητη η περεταίρω επεξεργασία για την αφαίρεση της αμμωνίας ακόμα και μετά την αφαίρεση του ανθρακούχου τμήματος του οργανικού ρύπου λόγω του ότι τα μόρια του αζώτου που περιέχονται σε διάφορες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε αμμωνία κατά την διάρκεια της διεργασίας.

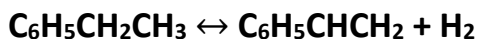
Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν τα υλικά βασισμένα σε δημήτρια αποτελεσματικά συστήματα για την διαχείριση των υγρών αποβλήτων είναι τα εξής :

1. Σταθερότητα υπό συνθήκες αντίδρασης
2. Χαμηλή έκπλυση καταλύτη
3. βελτιωμένες ιδιότητες υφής και οξειδοαναγωγής σε χαμηλές θερμοκρασίες [27].

Γ) Αφυδρογόνωση αιθυλοβενζολίου σε στυρένιο

Η αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου (EBDH) είναι υπεύθυνη για ποσοστό μεγαλύτερο από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής στυρολίου. Το υπόλοιπο ποσοστό προέρχεται από το υποπροϊόν της εποξείδωσης του προπυλενίου με το υδρουπεροξείδιο του αιθυλενίου.

Η αντιστρεπτή μετατροπή του αιθυλοβενζολίου σε στυρένιο και υδρογόνο είναι εξαιρετικά ενδοθερμική ($\Delta H=124.9 \text{ kJ/mol}$) και ευνοείται από χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες (στα 1050 K και πίεση 1 bar η ισορροπία μετατροπής είναι 90%) [35].



Εξίσωση 1.9: μετατροπή αιθυλοβενζολίου σε στυρένιο

Στη βιομηχανία, η αντίδραση πραγματοποιείται σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου προωθημένο με κάλιο σε θερμοκρασίες κυμαινόμενες 820-923 K και πιέσεις έως 2 atm, με εκλεκτικότητα περίπου 90% σε στυρόλιο. Για το καταλυτικό σύστημα K-Fe, μια σταθερή κατάσταση επιτυγχάνεται μετά τις 20 πρώτες ώρες της αντίδρασης όπου η μετατροπή του αιθυλοβενζολίου αυξάνεται σταδιακά γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την διαμόρφωση ενεργών φάσεων.

Για την αύξηση της ενεργότητας των καταλυτών βασισμένων στο σύστημα K-Fe έχει αποδειχτεί ότι το οξείδιο του δημητρίου είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό σε σύγκριση με τις άλλες προσμίξεις [36]. Το οξείδιο του δημητρίου προστίθεται σε ποσοστά που κυμαίνονται από 5 έως 60% κ.β. ως ανθρακικό άλας, οξείδιο, νιτρικό άλας και υδροξείδιο, μαζί με άλλους προωθητές όπως οι NiO, CuO, CaO, MoO₃, Bi₂O₃, TiO₂ [37].

Στη μη οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου σε καταλύτες σιδήρου η αφαίρεση υδρογόνου για τον σχηματισμό ενός προσροφημένου π-συμπλόκου μπορεί να θεωρηθεί ως ένας συνδυασμός μιας αντίδρασης οξέος βάσεως και μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης :



Εξισώσεις 1.10: αντίδραση οξέος- βάσεως- οξειδοαναγωγική αντίδραση

Η αντίδραση οξέος- βάσεως λαμβάνει χώρα μέσω του πλεγματικού O²⁻. Σε αυτόν τον μηχανισμό, το ανηγμένο κατιόν Fe(II) μπορεί να επανοξειδώνεται από τη μετανάστευση του πλέγματος του οξυγόνου από το οξείδιο του δημητρίου (IV) που με τη σειρά του επανοξειδώνεται από το νερό .

Η συμβολή του CeO₂ στην διαδικασία της αφυδρογόνωσης του αιθυλοβενζολίου αφορά την ενίσχυση της σταθερότητας των ενεργών κέντρων εμποδίζοντας την αναγωγή του Fe₃⁺ σε Fe₃O₄ και βελτιώνοντας την ενεργότητά τους πολώνοντας τον δεσμό Fe-O. Επιπλέον, το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να διαδραματίσει ενεργό ρόλο στον κύκλο οξειδοαναγωγής που συμμετέχει στην αφυδρογόνωτική διαδικασία μέσω του αναγωγικού ζεύγους Ce³⁺/ Ce⁴⁺ [27].

2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης

- Μέταλλα μετάπτωσης

Μέταλλα μετάπτωσης ονομάζονται όλα τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των κύριων ομάδων II και III και ανήκουν στον d τομέα του Περιοδικού πίνακα. Τα μέταλλα αυτά, διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στοιβάδες.

Για στοιχεία που δεν έχουν σταθερά ισότοπα, ο μαζικός αριθμός του ισότοπου με το μεγαλύτερο χρόνο υποδιπλασιασμού βρίσκεται σε παρενθέσεις.

Περιοδικός Πίνακας Πνευματικά δικαιώματα σχεδιασμού και διεξαγωγής © 1997 Michael Davah. Table.com Τελευταία ενημέρωση 22 Μαΐ 2015

Εικόνα 2.2: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων [54]

Τα 24 Στοιχεία Μετάπτωσης κατατάσσονται ανά οκτώ στις τρεις ακόλουθες κύριες σειρές :

1η Κύρια σειρά : Τιτάνιο, Βανάδιο, Χρώμιο, Μαγγάνιο, Σίδηρος, Κοβάλτιο, Νικέλιο και Χαλκός.

2η Κύρια σειρά : Ζιρκόνιο, Νιόβιο, Μολυβδένιο, Τεχνητίο, Ρουθήνιο, Ρόδιο, Παλλάδιο και Άργυρος.

3η Κύρια σειρά : Άφνιο, Ταντάλιο, Βολφράμιο, Ρήνιο, Όσμιο, Ιρίδιο, Λευκόχρυσος και Χρυσός.

Τα στοιχεία μετάπτωσης έχουν πολλές κοινές ιδιότητες γεγονός που οφείλεται στο ότι κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική στιβάδα, ενώ η εξωτερική στιβάδα σε όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με 2 ηλεκτρόνια.

Οι κοινές ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης συνοψίζονται ως εξής:

- έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης (παρουσιάζουν δύο ή περισσότερες οξειδωτικές καταστάσεις)
- είναι παραμαγνητικά (έλκονται από το μαγνητικό πεδίο διότι διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια)
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις [38].

Επιπλέον διαθέτουν όλες τις χαρακτηριστικές μεταλλικές ιδιότητες : είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, είναι σκληρά και ανθεκτικά και έχουν υψηλά σημεία τήξης και βρασμού.

Καταλυτικές ιδιότητες

Τα μέταλλα μεταπτώσεως και οι ενώσεις τους είναι γνωστά για την ομογενή και την ετερογενή καταλυτική τους δράση σε ποικίλες βιομηχανικές διεργασίες. Αυτή η δράση συγκεντρώνεται ως επί το πλείστον στις βιομηχανίες πετρελαίου και πολυμερών (πλαστικά, ίνες), στις οποίες τα οργανικά μόρια ισομερίζονται, δομούνται από απλά μόρια, οξειδώνονται, υδρογονώνονται, ή οδηγούνται σε πολυμερισμό. Αυτή η δραστηριότητα αποδίδεται στην ικανότητα τους να υφίστανται σε πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης και να σχηματίζουν σύμπλοκα. Η χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης που επιτρέπουν τον πολυμερισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις αύξησαν κατακόρυφα την παραγωγή του πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, τα οποία παλαιότερα κατασκευάζονταν μέσω μιας μεθόδου που απαιτούσε συνθήκες πίεσης περίπου γύρω στις 1000 ατμόσφαιρες.

Ένα παράδειγμα βιομηχανικού καταλύτη που ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης είναι αυτό του χρωμίου σε μορφή οξειδίου υποστηριγμένου σε αλούμινα για τη μετατροπή κορεσμένων υδρογονανθράκων σε χρήσιμες ολεφίνες (ακόρεστες οργανικές ενώσεις), κυρίως ν-βουτάνιο προς βουτυλένιο και βουταδιένιο.

Ακόμα ένα παράδειγμα αποτελούν οι καταλύτες που περιέχουν σίδηρο και χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες με πιο αξιοσημείωτη την παραγωγή αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο όπως και οι καταλύτες μολυβδαινίου σε μείγματα οξειδίου του μολυβδαινίου-τριοξείδιο αργιλίου ή σε μείγματα οξειδίου του κοβαλτίου-τριοξειδίου του αργιλίου-οξειδίου του μολυβδαινίου για την παραγωγή αερίων και υγρών αποθεώσεως, την απομάκρυνση του μολύβδου, του νικελίου και του βαναδίου από τα αποθέματα ζωοτροφών και την τροποποίηση κλασμάτων πετρελαίου για την αύξηση του αριθμού οκτανίων.

Επιπλέον, ο χαλκός αποτελεί συστατικό καταλυτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εκλεκτική υδρογόνωση ομάδων καρβονυλίων. Λίπη και έλαια μπορούν επίσης να υδρογονωθούν προς αλκοόλες χρησιμοποιώντας καταλύτες χαλκού. Το οξείδιο του αργύρου σε ανενεργή πυρίμαχη υποστήριξη καταλύει την αντίδραση οξείδωσης του αιθυλενίου σε οξείδιο του αιθυλενίου και η μεταλλική πλατίνα χρησιμοποιείται για την καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων πετρελαίου για τη βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης.

Τέλος, διάφοροι τύποι καταλυτών νικελίου μπορούν να υδρογονώσουν (σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου) μονοξείδιο του άνθρακα, θείο, αλογόνο, και ενώσεις του αρσενικού ή του μολύβδου [38].

2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε δημητρία

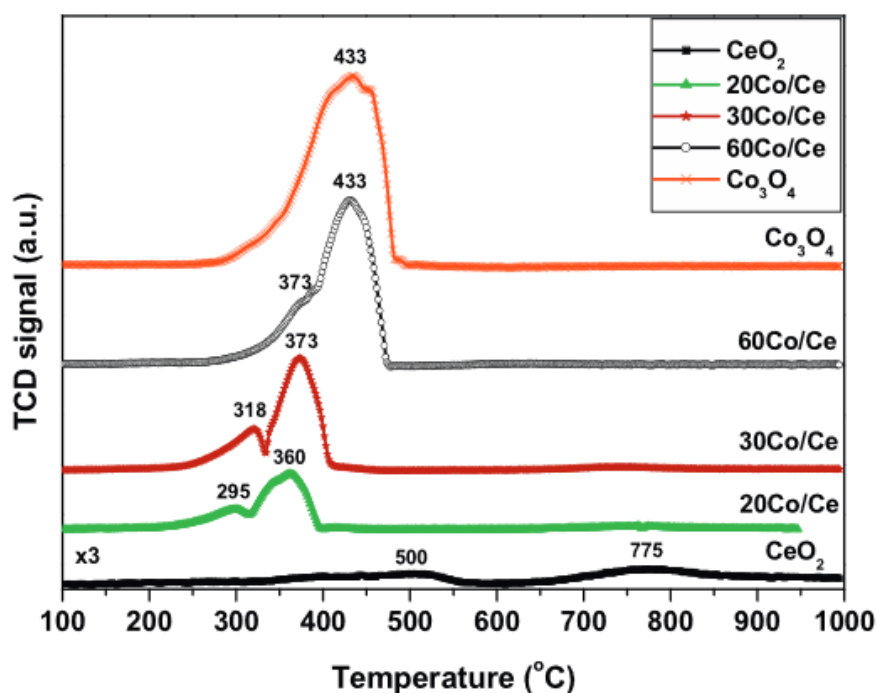
Οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) έχουν λάβει πρόσφατα μεγάλη προσοχή τόσο στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης όσο και στον τομέα της ηλεκτροκατάλυσης, γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες και στο χαμηλό τους κόστος σε σχέση με τους καταλύτες που είναι βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα [39,40,41]. Ο συνδυασμός οξειδίου του δημητρίου με μέταλλα μεταπτώσεως, οδηγεί σε υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες οξειδοαναγωγής και επιφανειακής κινητικότητας οξυγόνου, η οποία αντικατοπτρίζεται στη συνέχεια στην καταλυτική τους ενεργότητα [20]. Στην παρούσα εργασία θα δοθεί βάση στα καταλυτικά συστήματα των μετάλλων μετάπτωσης Fe, Co, Ni, Cu υποστηριγμένων σε οξείδιο του δημητρίου.

A) Καταλυτικά συστήματα κοβαλτίου-δημητρίας

Τα καταλυτικά συστήματα Co/ CeO_2 εμφανίζονται σε διάφορες εφαρμογές της ετερογενούς κατάλυσης όπως στην οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), στην χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση του CO, στην οξείδωση αιθάλης, υδρογονανθράκων (HC) και μονοξειδίου του αζώτου (NO), στην εκλεκτική οξείδωση του CO παρουσία περίσσειας H_2 (PROX), στην αναμόρφωση ατμού αιθανόλης και ισο-οκτανίου και στην σύνθεση αμμωνίας, μεταξύ άλλων.

Μια ακόμα σημαντική χρήση των καταλυτικών συστημάτων κοβαλτίου-δημητρίας εμφανίζεται στον τομέα των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) ως εναλλακτικές λύσεις για τις καθιερωμένες ανόδους Ni/YSZ. Τα οξείδια Co-Ce αποτελούν συμβατές ανόδους σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFCs, άμεσης τροφοδοσίας υδρογόνου εξαιτίας του ενδιαφέροντος συνδυασμού ηλεκτρονικής αγωγιμότητας και ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας που προσφέρουν [43].

Η σύνθεση και οι συνθήκες προεπεξεργασίας των οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τοπική επιφανειακή χημεία των οξειδίων αυτών. Πρόσφατες έρευνες, με χρήση διαφόρων συμπληρωματικών τεχνικών, έδειξαν ότι τα μικτά οξείδια Co/CeO_2 παρουσιάζουν βελτιωμένη αναγωγικότητα σε σύγκριση με τα απλά οξείδια ακολουθώντας τη σειρά: $20\text{CoCe} > 30\text{CoCe} > 60\text{CoCe} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CeO}_2$. Η ευνοϊκή αυτή για τα μικτά οξείδια κατάσταση οφείλεται στον σχηματισμό περισσότερων θέσεων οξυγόνου στα μικτά οξείδια σε σύγκριση με τα απλά οξείδια. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4, η αναγωγή όλων των μικτών οξειδίων συμβαίνει σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με εκείνη που απαιτείται για τα καθαρά οξείδια. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η αναγωγική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων εξαρτάται ισχυρά από την περιεκτικότητα σε κοβάλτιο.



Σχήμα 2.1 : Προφίλ θερμοκρασιακής αναγωγής απλών και μεικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--CeO}_2$ [55]

B) Καταλυτικά συστήματα χαλκού-δημητρίας

Οι καταλύτες βασισμένοι σε χαλκό έχουν συγκεντρώσει πρόσφατα σημαντικά την προσοχή όχι μόνο εξαιτίας της καταλυτικής τους απόδοσης αλλά και εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους. Οι καταλύτες αυτοί έχουν δείξει μεγάλες δυνατότητες στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης ως μια εναλλακτική λύση έναντι των καταλυτών βασισμένων σε ευγενή μέταλλα.

Κάποια παραδείγματα αποτελούν ο $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ο κύριος καταλύτης που χρησιμοποιείται στην αναμόρφωση με ατμό μεθανόλης, ο CuO/CeO_2 , καταλύτης για την εκλεκτική οξείδωση του CO [46] και ο $\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, που χρησιμοποιείται στην σύνθεση της N-μεθυλοπιπεραζίνης [47]. Επιπρόσθετα, οι καταλύτες βασισμένοι στον χαλκό είναι πολλά υποσχόμενοι για εφαρμογές όπως η οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) [48], η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου [49], η απομάκρυνση των NO_x [51] και η χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση του CO [52].

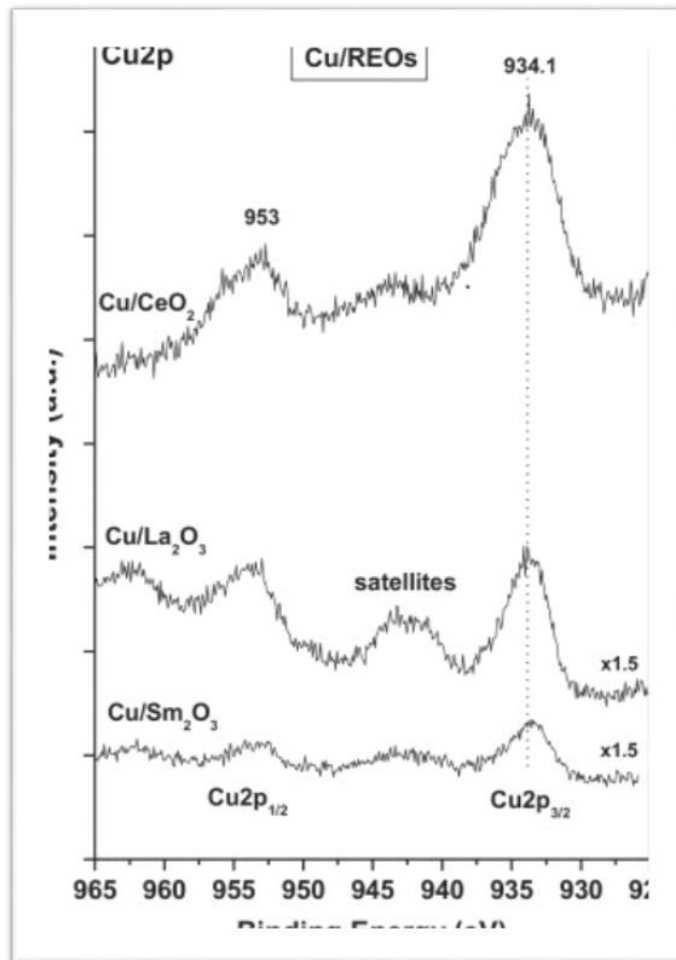
Επιπλέον, υπάρχουν σε εξέλιξη προσπάθειες για αντικατάσταση των πολύτιμων μετάλλων στην κατάλυση και το CuO έχει αναγνωριστεί από πολλές ερευνητικές εργασίες ως ένας εν δυνάμει υποκαταστάτης για το σκοπό αυτό.

Όσον αφορά τους φορείς στήριξης, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά όπως ζεόλιθοι, αλουμίνα, τιτάνια, οξείδιο του δημητρίου και περοβοσκίτες. Μεταξύ αυτών, τα οξείδια βασισμένα σε δημήτριο ξεχωρίζουν εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες αποδίδονται κυρίως στην υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης -απελευθέρωσης οξυγόνου μέσω των $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ κύκλων οξειδοαναγωγής [49]. Οι αλληλεπιδράσεις χαλκού-δημητρίας δρούν συνεργατικά γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη αναγωγικότητα και καταλυτική απόδοση [39].

Στο σημείο αυτό σκόπιμο είναι να παρατεθούν ορισμένα συμπεράσματα πρόσφατης μελέτης [39] όπου εξετάστηκαν τρεις σειρές καταλυτών, Cu/REOs , $\text{Cu}/\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$ και $\text{Cu}-\text{Co}/\text{CeO}_2$, με σκοπό την απόκτηση γνώσης σχετικά με την επίδραση της ενεργού φάσης και του φορέα στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών βασισμένων σε χαλκό.

Στα καταλυτικά συστήματα χαλκού-σπάνιων γαίων (CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3) αποδείχτηκε ότι ο χαλκός κρυσταλλώνεται σε μονοκλινή δομή ενώ οι σπάνιες γαίες κρυσταλλώνονται ως επί το πλείστον σε κυβική δομή ως καθαρά οξείδια. Επιπλέον, ανάμεσά στις σπάνιες γαίες οι καταλύτες Cu/CeO_2 κατέχουν την υψηλότερη αναγωγική ικανότητα ενώ δεν έχει προκληθεί καμία τροποποίηση στην οξειδωτική κατάσταση (Cu^{2+}) του χαλκού από τους διαφορετικούς φορείς οξειδίων (σχήμα 2.2).

Επιπλέον, αναφέρεται ότι οι ιδιότητες της επιφάνειας και της δομής των καταλυτών βασισμένων σε χαλκό μπορεί να ρυθμιστεί αποτελεσματικά με την υιοθέτηση είτε της διμεταλλικής προσέγγισης είτε αυτής του ντοπαρισμένου φορέα.



Σχήμα 2.5 : φάσμα XPS καταλυτών χαλκού υποστηριγμένου σε σπάνιες γαίες [39]

Γ) Χρήση καταλυτικών συστημάτων μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένα σε CeO_2 για τη καύση της αιθάλης

Το διοξείδιο του δημητρίου αποτελεί ένα εξαιρετικό καταλυτικό υλικό για την διαδικασία της καύσης της αιθάλης εξαιτίας της αξιολογής του χωρητικότητας αποθήκευσης οξυγόνου και των οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων. Παρ' όλα αυτά, η καύση της αιθάλης με χρήση δημητρίας γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή των καυσαερίων Diesel ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του CeO_2 σε σημαντικό βαθμό εξαιτίας της πυροσυσωμάτωσης των μορίων.

Η ενσωμάτωση των μετάλλων μεταπτώσεως (Cr, Mn, Fe, Co, Νί και Cu) στο πλέγμα του CeO_2 μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες, με αποτέλεσμα την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση της αιθάλης [53].

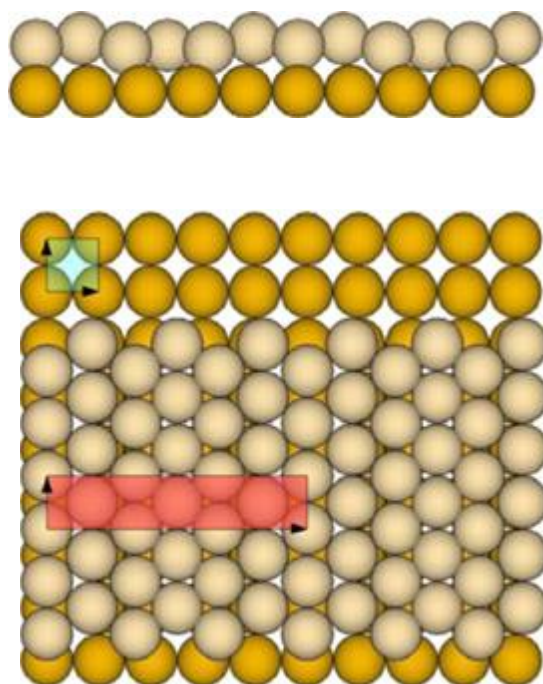
Κεφάλαιο 3 : Επιφανειακή ανάλυση υλικών - Η τεχνική XPS

3.1 Επιφάνειες στερεών

Με τον όρο **επιφάνεια** αναφερόμαστε στο πρώτο ή στα πρώτα λίγα ατομικά στρώματα του στερεού, κάθε ένα από τα οποία έχει πάχος μερικά δέκατα του νανομέτρου και αποτελούν τον όγκο του στερεού ο οποίος χρησιμοποιείται ως δείγμα σε μια συγκεκριμένη τεχνική επιφανειακής ανάλυσης). Οι σύγχρονες επιφανειακές τεχνικές, εφαρμόζονται σε βάθος 0-5nm από την εξωτερική επιφάνεια.

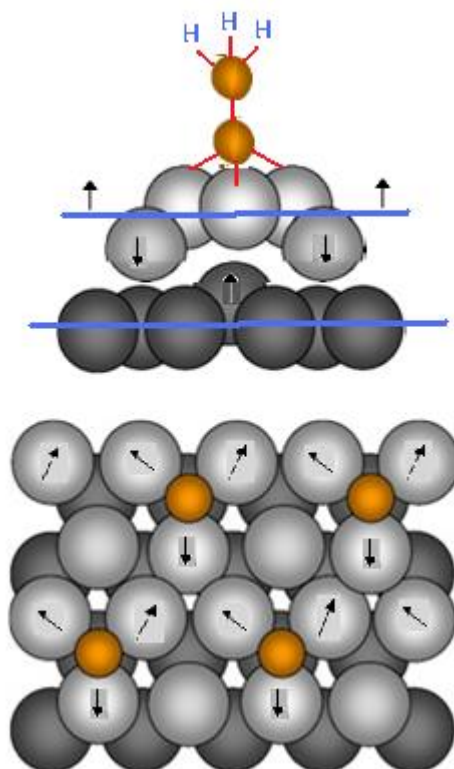
Οι επιφανειακές αυτές περιοχές του στερεού οι οποίες έρχονται σε επαφή με την υγρή ή αέρια φάση διαφοροποιούνται από το εσωτερικό του σε όρους χημικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων εξαιτίας των ακόρεστων δεσμών της επιφάνειας, αφού στην περιοχή αυτή σταματάει η περιοδικότητα που υπάρχει στο εσωτερικό του υλικού. Σε πολλές περιπτώσεις, η επιφανειακή δομή είναι εντελώς διαφορετική από την δομή στο εσωτερικό του στερεού (bulk) εξαιτίας των μαζικών ανακατατάξεων που ενεργοποιούνται από την χημορρόφηση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια και από θερμικά αίτια. Για παράδειγμα, στην εικόνα 3.1.Α παρατηρούμε την εικόνα της δομής ενός κρυστάλλου Pt(100) που έχει ληφθεί με την επιφανειακή τεχνική περίθλασης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (low energy electron diffraction -LEED). Το επιφανειακό στρώμα έχει την μορφή εξαγωνικών στοιβών (μονάδα 5x1 κυττάρων που υποδεικνύεται από το κόκκινο τετράγωνο). Το δεύτερο στρώμα διατηρεί την τετραγωνική μορφή κυτταρικών μονάδων του κύριου όγκου που υποδεικνύεται από το μπλε τετράγωνο [65]. Η χημορρόφηση μπορεί να οδηγήσει όχι μόνο σε αναδιάρθρωση των προσροφημένων υλικών αλλά επίσης σε σημαντική ανακατασκευή της επιφάνειας ενός μονοκρυστάλλου, όπως και στην περίπτωση της αναδιάρθρωσης του Rh(111). Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.1.Β, τα κόκκινα βέλη δείχνουν την επέκταση των ατόμων του μετάλλου γύρω από τις θέσεις προσρόφησης και την διόγκωση των ατόμων του μετάλλου στο δεύτερο στρώμα κάτω από τις θέσεις προσρόφησης [66].

Α Πλάγια όψη



Πρόσοψη

Β Πλάγια όψη

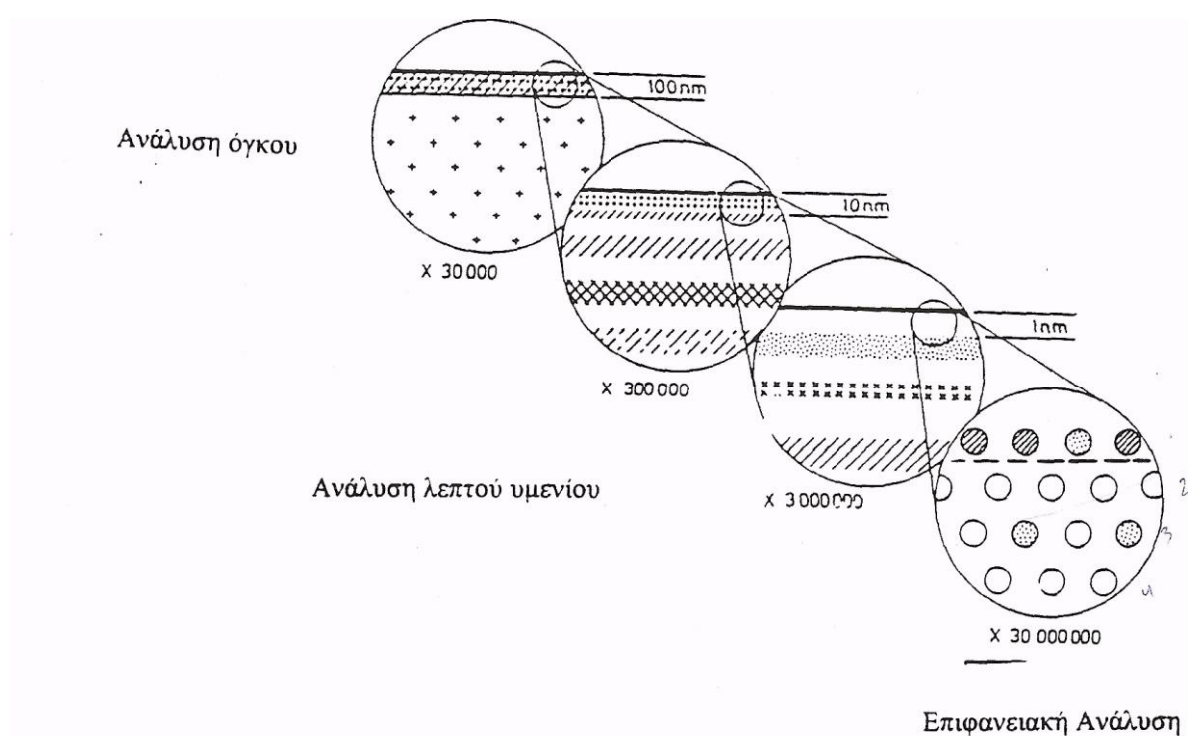


Πρόσοψη

Σχήμα 3.1: Α) Αναδιαμορφωμένο Pt (100), Β) Αναδιάρθρωση Rh (111) [65]

Η επιφάνεια, εκτός από το ανώτατο στρώμα των ατόμων ή μορίων ενός στερεού αποτελείται και από μια **μεταβατική περιοχή** όπου οι ιδιότητές της μεταβάλλονται συνεχώς καθώς κινούμαστε από το εξωτερικό στρώμα προς το κυρίως μέρος του στερεού (εικόνα 3.2). Η ανάλυση που εφαρμόζεται μετά τα 100 nm αποτελεί την ανάλυση όγκου του κυρίως στερεού. Με τον όρο **διεπιφάνεια** αναφερόμαστε στα λίγα πρώτα στρώματα εκατέρωθεν του επιπέδου που χωρίζει τις δύο στερεές φάσεις. Η επιφάνεια ενός στερεού μπορεί να θεωρηθεί και ως η διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού και της αέριας φάσης.

Η επιφανειακή ανάλυση των υλικών είναι μεγάλης σημασίας διότι μας επιτρέπει να συλλέξουμε πληροφορίες για την χημική σύσταση, τη δομή, την μορφολογία και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του προς μελέτη υλικού. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές σύγχρονες τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στην κατανόηση φαινομένων που εφαρμόζονται σε ερευνητικούς τομείς όπως η κατάλυση, η μεταλλουργία και η μικροηλεκτρονική. Συγκεκριμένα στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης είναι αναγκαία η επιφανειακή ανάλυση των υλικών για την κατανόηση του φαινομένου της ρόφησης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του προς μελέτη στερεού.



Εικόνα 3.2 : Περιοχές βάθους ανάλυσης σε ένα στερεό [68]

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να αναφερθούμε στην αναγκαιότητα εφαρμογής **υπερυψηλού κενού** για την μελέτη επιφανειών. Η αναγκαιότητα αυτή προκύπτει εξ αιτίας της μόλυνσης της επιφάνειας λόγω προσρόφησης συστατικών της ατμόσφαιρας όπως νερό, οξυγόνο, υδρογονάνθρακες και διοξείδιο του άνθρακα. Για την αντιμετώπιση της προσρόφησης των στοιχείων αυτών, εκτός από την χρήση κενού, η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να καθαρίζεται συχνά με χρήση υψηλής θερμοκρασίας, βομβαρδισμό του με δέσμη ιόντων αδρανών αερίων και επεξεργασία του σε αναγωγική ατμόσφαιρα για απομάκρυνση οξειδίων [56]. Το δείγμα μπορεί να μελετηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος (ατμοσφαιρική πίεση) μόνο στην περίπτωση που γίνεται χρήση φωτονίων με μήκος κύματος μικρότερο από 200 nm. Διαφορετικά, το δείγμα, η πηγή παραγωγής ακτινοβολίας και ο ανιχνευτής πρέπει να τοποθετηθούν σε σύστημα υπερυψηλού κενού (ultra high vacuum, UHV), δηλαδή πίεση μικρότερη από 10^{-9} mbar [59].

3.2 Επιφανειακή ευαισθησία

Η **επιφανειακή ευαισθησία** αναφέρεται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένες τεχνικές να ανιχνεύουν σωματίδια τα οποία προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Οι πληροφορίες που θα συλλεχθούν από τα σωματίδια αυτά αντικατοπτρίζουν την κατάσταση που επικρατεί στην επιφάνεια (επιφανειακή ανάλυση).

Μέσα από τις τεχνικές αυτές, στις οποίες θα αναφερθούμε αργότερα, μετράται η κινητική ενέργεια την οποία είχαν τα ηλεκτρόνια όταν βρίσκονταν ακόμα μέσα στο στερεό. Η επιφανειακή ευαισθησία των τεχνικών αυτών εξαρτάται από την πιθανότητα που έχει ένα ηλεκτρόνιο να καταλήξει στον αναλυτή χωρίς να χάσει ενέργεια με τυχαίο τρόπο. Η απόσταση που διανύουν τα ηλεκτρόνια αντιστοιχεί στην απόσταση από το άτομο από όπου εκπέμπεται μέχρι την επιφάνεια του στερεού. Οι συγκρούσεις στην αέρια φάση θεωρούνται αμελητέες.

Επιπλέον οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν τα ηλεκτρόνια χωρίς απώλειες ενέργειας καθώς αυτά είναι που σχηματίζουν φωτοκορυφές στα φάσματα που λαμβάνονται σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν χάσει ενέργεια και δημιουργούν θόρυβο στα φάσματα [60].

Η διαδικασία κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να χάσει ενέργεια με τυχαίο τρόπο καθώς κινείται μέσα σε ένα στερεό ονομάζεται **μη ελαστική σκέδαση**. Ως μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή λ (Inelastic Mean Free Path-IMFP) του ηλεκτρονίου μέσα σε ένα στερεό χαρακτηρίζεται το μέγεθος το οποίο αντιστοιχεί στην μέση απόσταση που μπορεί να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο συγκεκριμένης ενέργειας μεταξύ δύο ανελαστικών σκεδάσεων και εξαρτάται από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και από το είδος του στερεού.

Η **πιθανότητα $P(d)$** να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο με κινητική ενέργεια E απόσταση d μέσα σε ένα στερεό χωρίς απώλεια ενέργειας αποτυπώνεται ως εξής :

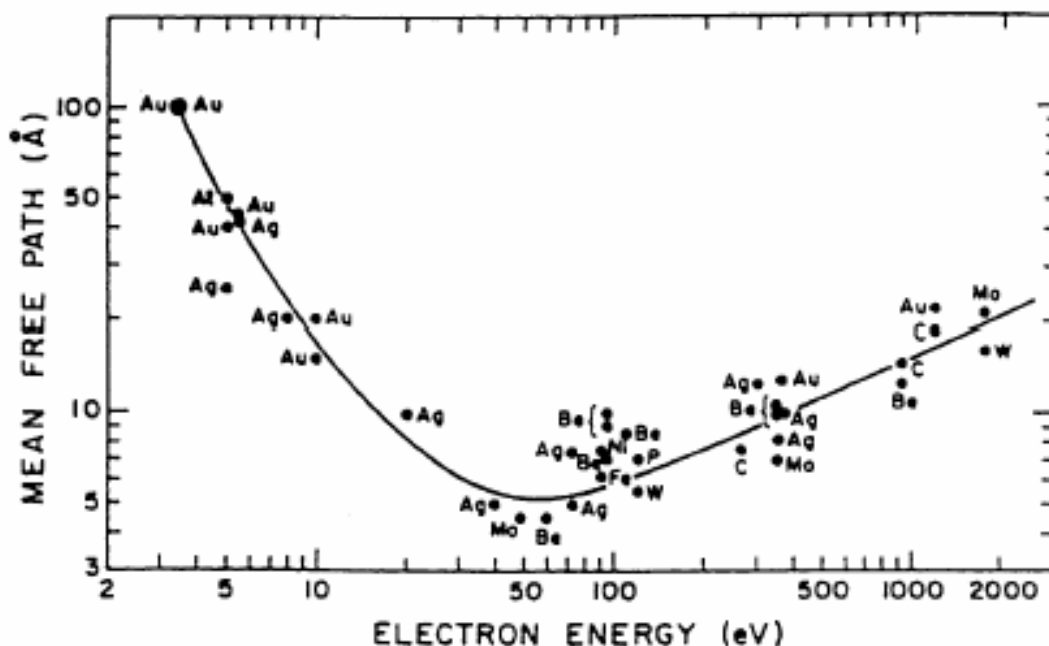
$$P(d)=\exp[-d/\lambda(E)]$$

Εξίσωση 3.1: πιθανότητα $P(d)$ να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο με κινητική ενέργεια E απόσταση d μέσα σε ένα στερεό χωρίς απώλεια ενέργειας

Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η απόσταση που μπορεί να διανύσει ένα ηλεκτρόνιο χωρίς απώλειες ενέργειας είναι μικρότερη από :

- 1 nm (10 Å) για ενέργειες ηλεκτρονίων $15 < E_{\text{ev}} < 350$
- 2 nm (20 Å) για ενέργειες ηλεκτρονίων $10 < E_{\text{ev}} < 1400$ [60]

, όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Γενικευμένη καμπύλη εξάρτησης της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής λ από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μέσα σε στερεά [67]

Παρατηρούμε ότι η IMFP των ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας αντιστοιχεί μόνο στα πρώτα ατομικά στρώματα (επιφανειακή ανάλυση) και για αυτό τα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας είναι αυτά που αποτελούν την βάση ανάλυσης των φασματοσκοπικών ευαίσθητων τεχνικών.

Με χρήση του λ μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε το βάθος ανάλυσης της τεχνικής XPS μέσω του νόμου του Beer:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda(E) \cos\theta)$$

Εξίσωση 3.2: Νόμος του Beer

Όπου :

- **I**ο ένα σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το βάθος d του δείγματος προς την κατεύθυνση του αναλυτή
- **I** ένα σήμα ανάλογο προς το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που συλλέγονται τελικά από τον αναλυτή
- **θ** η γωνία που σχηματίζει ο αναλυτής με την κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος.

Από την σχέση αυτή συνεπάγεται ότι ο βαθμός επιφανειακής ευαισθησίας μπορεί να ενισχυθεί όσο μεγαλώνει η γωνία θ , όταν δηλαδή η ανίχνευση γίνεται πιο λοξά σε σχέση με την επιφάνεια. Η μέθοδος αυτή για την αύξηση της επιφανειακής ευαισθησίας είναι γενική και δεν εξαρτάται από την κινητική ενέργεια των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων. Αντίθετα, αν θέλει κανείς να μεγιστοποιήσει την επιφανειακή ευαισθησία διατηρώντας το λ κοντά στο ελάχιστο της καμπύλης του σχήματος 3.1, θα πρέπει να εξασφαλίζει κάθε φορά ότι οι συνθήκες του πειράματος είναι τέτοιες ώστε τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη τεχνική να έχουν την κατάλληλη κινητική ενέργεια [68].

3.3 Φασματοσκοπικές τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την ανάλυση επιφανειών παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία και παρέχουν ποιοτικές και ποσοτικές χημικές πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση του επιφανειακού στρώματος ενός στερεού με πάχος από μερικά nm έως μερικές δεκάδες nm. Η αρχή πάνω στην οποία βασίζονται οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές είναι η ανάλυση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μετά από διέγερση της επιφάνειας από ηλεκτρόνια ή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Μια πρώτη διάκριση των τεχνικών αυτών μπορεί να γίνει βάσει της διεγείρουσας ακτινοβολίας σε :

- **Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ή XPS)** όπου γίνεται διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών επιπέδων του στερεού με μαλακές ακτίνες X (200-2000 eV)
- **Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ή UPS)**, όπου γίνεται διέγερση των εξωτερικών ενεργειακών επιπέδων με ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας (10-45 eV)

Έπειτα από την αλληλεπίδρασή της ακτινοβολίας με το στερεό τα ηλεκτρόνια προκαλούν ιονισμό του μετάλλου δημιουργώντας μια ασταθή κατάσταση με εσωτερικές αναταράξεις στα ενεργειακά επίπεδα του στερεού. Σε αυτές τις δευτερεύουσες διεργασίες βασίζονται οι ακόλουθες τεχνικές :

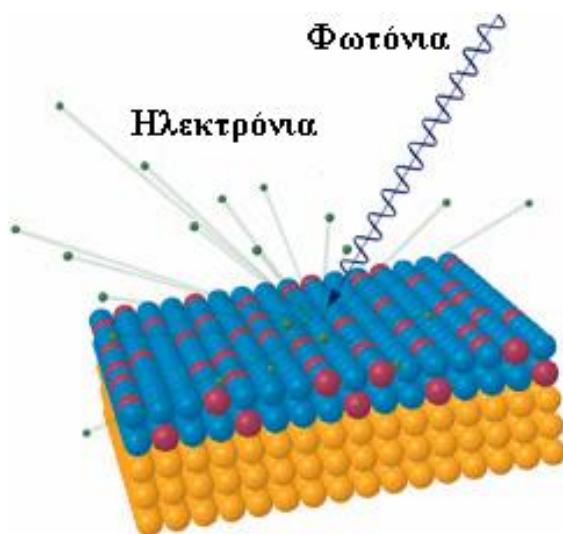
- **Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy ή AES)**, όπου γίνεται αποδιέγερση του στερεού με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger.
- **Φασματοσκοπία φθορισμού από ακτίνες X (X-ray Fluorence Spectroscopy ή XRF)**, όπου γίνεται αποδιέγερση του στερεού, μετά το ν αρχικό ιονισμό του με χρήση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.

Τέλος, μια ακόμα τεχνική είναι η **περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low Energy Electron Diffraction ή LEED)** η οποία εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της γεωμετρικής διάταξης των ατόμων στις επιφάνειες των στερεών.

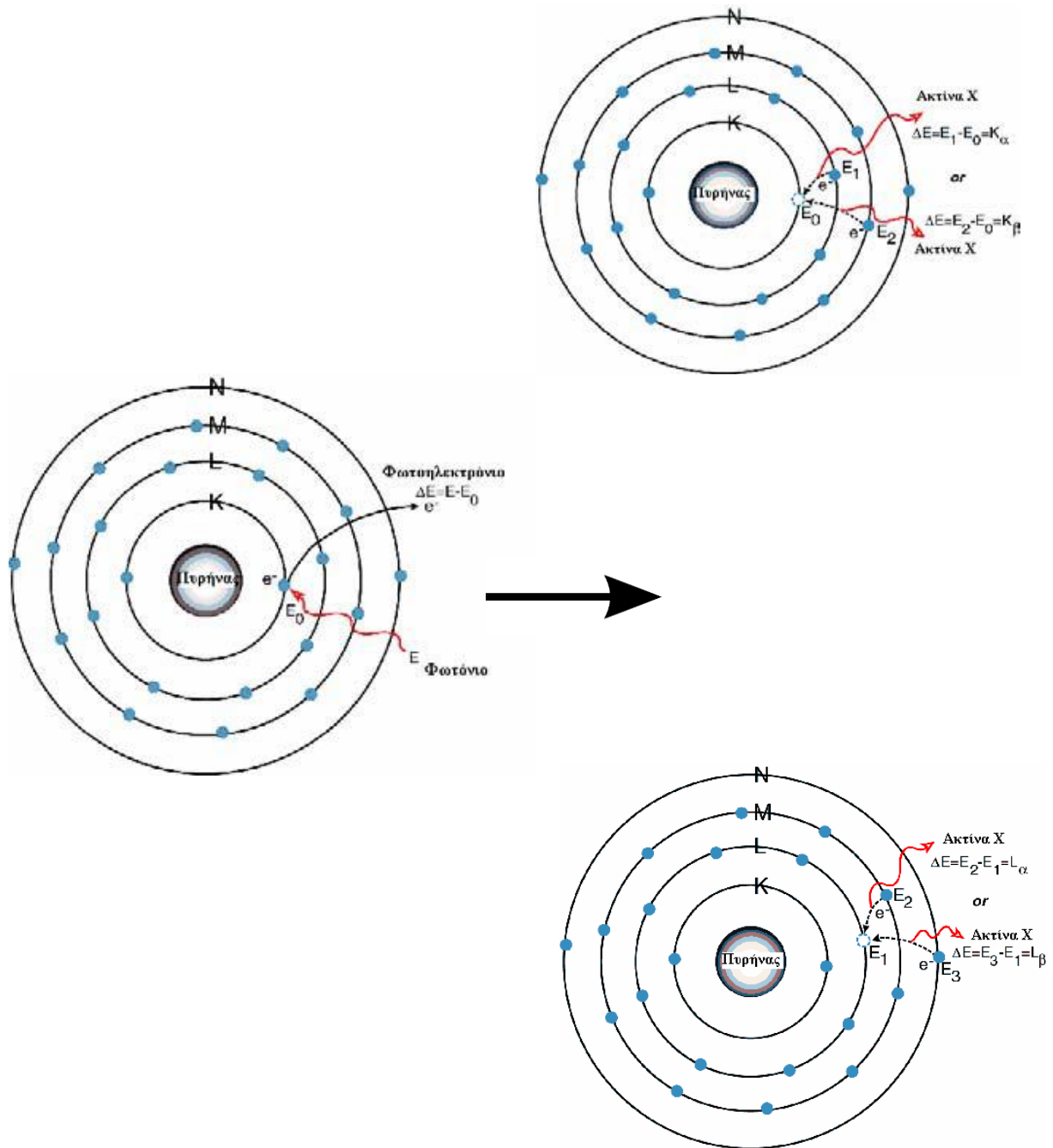
3.4 Η τεχνική XPS

3.4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS), τεχνική η οποία βασίζεται στις αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, όταν σε ένα υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπονται ηλεκτρόνια (εικόνα 3.3). Τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού μεταφέροντας την ενέργειά τους, $E_f = h\nu$ και διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο από μια κατειλημμένη στάθμη σε μια μη-κατειλημμένη κατάσταση. Εάν η ενέργεια διέγερσης, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο άτομο, τότε το ηλεκτρόνιο θα διαφύγει από το σύστημα με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.4 .



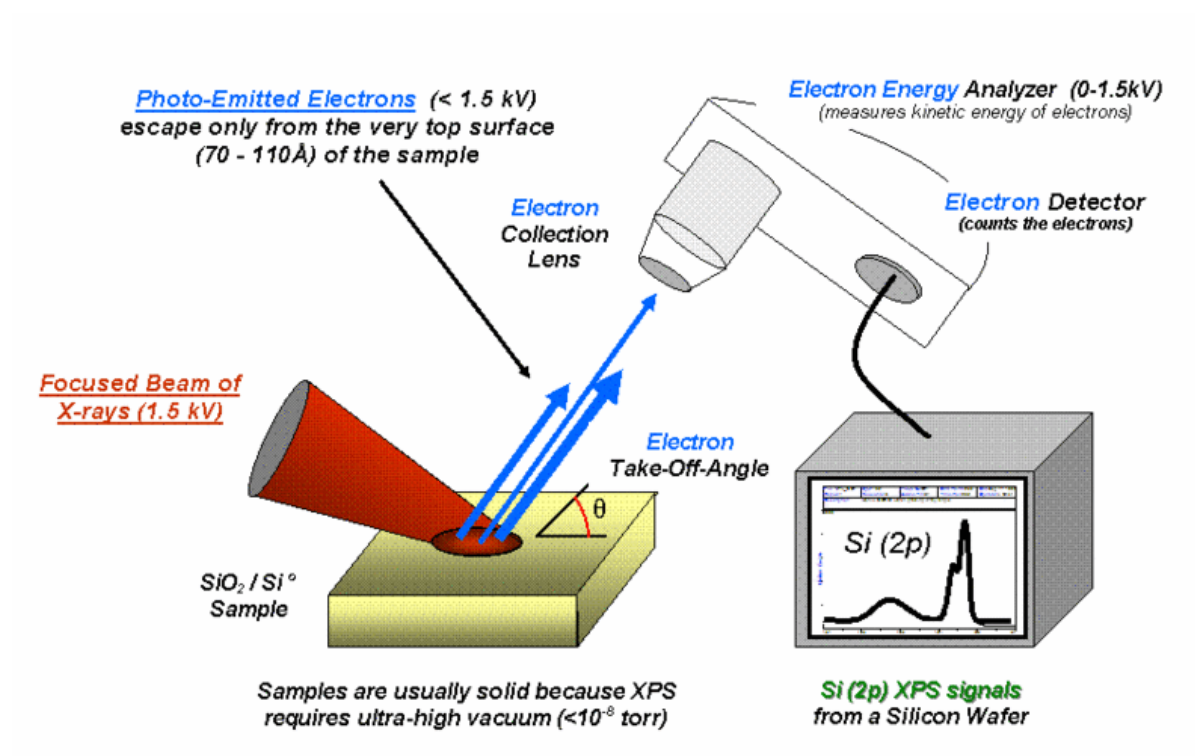
Εικόνα 3.3 : Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [69]



Εικόνα 3.4 : Σχηματική απεικόνιση εκπομπής ενός φωτοηλεκτρονίου από εσωτερικό τροχιακό του ατόμου [69]

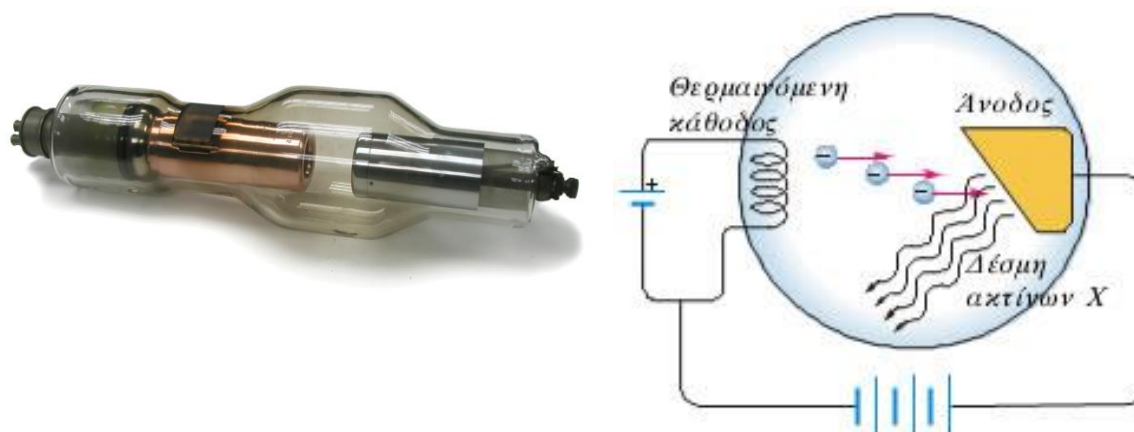
Η τεχνική XPS αναπτύχθηκε από τον σουηδό φυσικό K. Siegbahn, του οποίου του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel το 1981 για την εργασία του αυτή. Η τεχνική XPS παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες για τα στοιχεία που υπάρχουν στην επιφάνεια των στερεών με βάθος ανάλυσης που κυμαίνεται από 1 έως 10 nm. Επιπλέον, από την τεχνική αυτή προσλαμβάνουμε χρήσιμες πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων αλλά και για το χημικό τους περιβάλλον [60]. Μια ενδεικτική πειραματική διάταξη για εφαρμογή της XPS φαίνεται στην εικόνα 3.5 και αποτελείται από τα εξής μέρη :

1. **μια πηγή ακτινών X**
2. **το προς μελέτη δείγμα** το οποίο βρίσκεται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού για να μην υπάρχουν απώλειες ενέργειας στα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια όταν έρχονται σε επαφή με την αέρια φάση
3. **τον ενεργειακό αναλυτή των ηλεκτρονίων** όπου γίνεται ο διαχωρισμός των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια
4. **τον ανιχνευτή** ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα που εξαρτάται από τον αριθμό των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής τους ενέργειας
5. **ένα υπολογιστικό σύστημα** για τη καταγραφή του αριθμού των ηλεκτρονίων (ένταση) ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας ή της ενέργειας σύνδεσής τους (φάσματα).



Εικόνα 3.5 : Σχηματική περιγραφή της βασικής αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας ακτίνων Χ [57]

Κατά την διεργασία αυτή, οι συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες εργαστηριακές πηγές ακτίνων Χ είναι οι σωλήνες ακτίνων Χ (εικόνα 3.6). Το νήμα που αποτελεί την κάθοδο είναι συνήθως από βολφράμιο και η άνοδος είναι κατασκευασμένη από μαγνήσιο (MgKα με ενέργεια $h\nu = 1253,6$ eV) ή από αλουμίνιο (AlKα με ενέργεια $h\nu = 1486,6$ eV). Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα της ανόδου προκαλεί τη δημιουργία ενός συνεχούς φάσματος ακτίνων Χ αλλά και χαρακτηριστικών γραμμών οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη ενέργεια για κάθε στοιχείο της ανόδου.

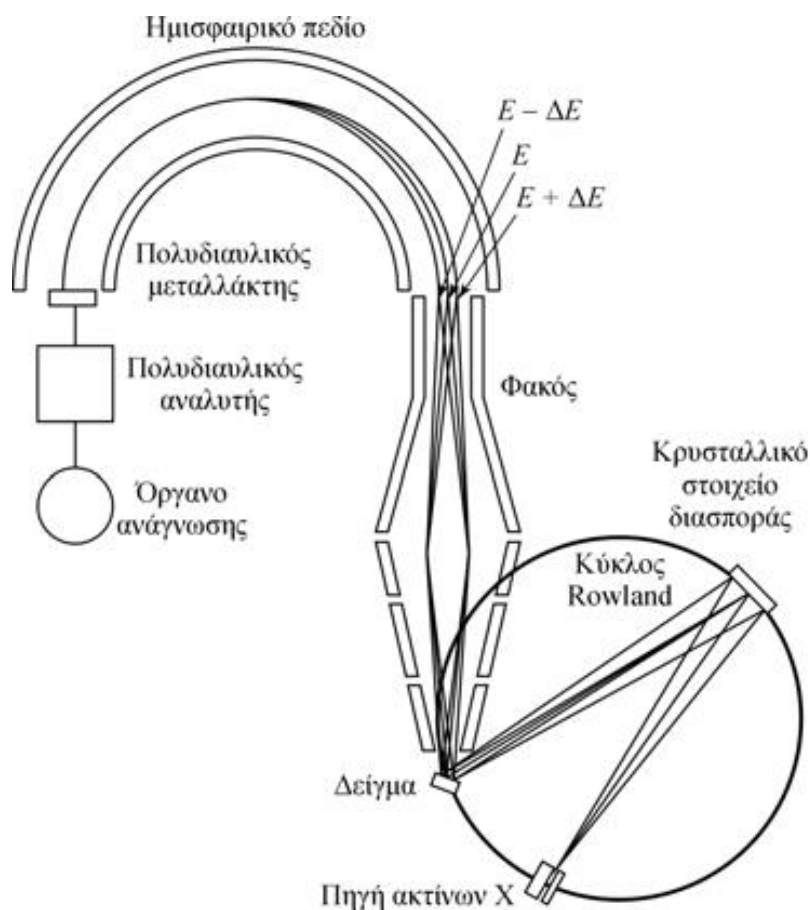


Εικόνα 3.6 : σωλήνας ακτίνων X και σχηματικό διάγραμμα της πηγής των ακτίνων X [59,71]

Η ακτινοβολία που παράγεται, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό ανάλυση δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από αυτό με χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες μέσα στο στερεό. Αν η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων τότε εκπέμπονται φωτοηλεκτρόνια με χαρακτηριστική ενέργεια ίση με $KE = h\nu - BE$ (BE : binding energy-ενέργεια σύνδεσης) η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0-1400 eV. Τα ηλεκτρόνια με αυτές τις χαμηλές κινητικές ενέργειες έχουν πολύ μικρή μέση ελεύθερη διαδρομή (σχήμα 3.1) με αποτέλεσμα τα μόνα ηλεκτρόνια που μπορούν να εξαχθούν χωρίς απώλειες ενέργειας να είναι αυτά που προέρχονται από τα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού. Για το λόγο αυτό η τεχνική XPS χαρακτηρίζεται ως επιφανειακή [70].

3.4.2 Ανάλυση εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων

Τα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια που δεν έχουν υποστεί απώλεια ενέργειας λόγω μη ελαστικών σκεδάσεων φτάνουν στον **αναλυτή ηλεκτρονίων** (electron energy analyzer), όπου συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια. Οι περισσότεροι αναλυτές είναι ηλεκτροστατικού τύπου και ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι είναι ο κυλινδρικός αναλυτής (Cylindrical Mirror Analyser, CMA) και ο ομοκεντρικός ημισφαιρικός αναλυτής (Concentric Hemispherical Analyser, CHA) [56]. Ο ημισφαιρικός αναλυτής ο οποίος φαίνεται και στην εικόνα 3.7, αποτελείται από δύο ημισφαίρια κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα, ένα εσωτερικό και ένα εξωτερικό, ομοκεντρικά τοποθετημένα με ακτίνες R_1 και R_2 αντίστοιχα.



Εικόνα 3.7 : ομοκεντρικός ημισφαιρικός αναλυτής (Concentric Hemispherical Analyser, CHA) [69]

Ανάμεσα στις δύο επιφάνειες του αναλυτή εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού ΔV ώστε η εξωτερική σφαίρα να φορτίζεται αρνητικά και η εσωτερική θετικά. Για να πάρουμε το φάσμα σε όλο το εύρος των κινητικών ενεργειών είναι απαραίτητο να σαρώσουμε ένα μεγάλο φάσμα διαφορών δυναμικού στο πεδίο που βρίσκεται ακριβώς πριν την είσοδο των ηλεκτρονίων στον αναλυτή (επιβραδυντικό πεδίο), διαφορετικά στον αναλυτή θα εισέλθουν μόνο τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε ενέργεια eV_0 (pass energy).

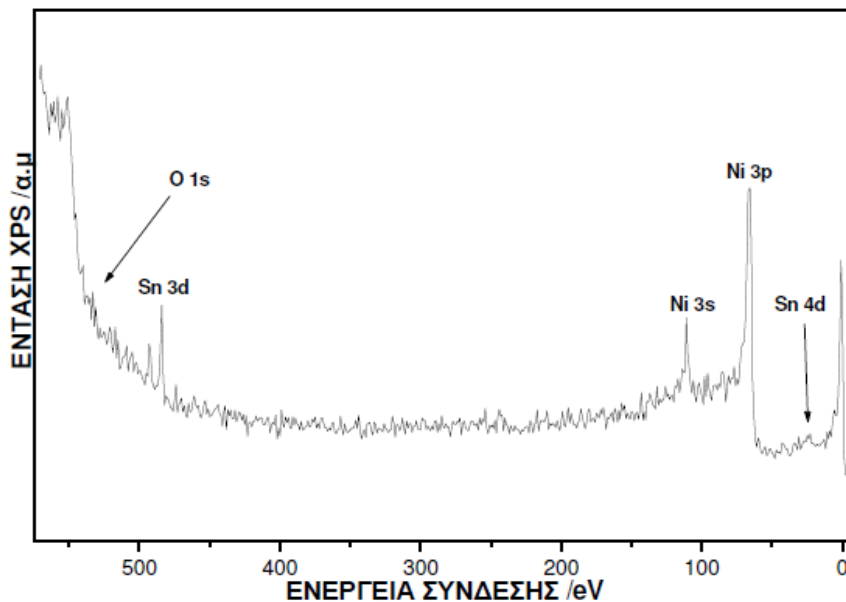
Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στον αναλυτή, εστιάζονται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων (electron detector), ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια. Κατόπιν, το σήμα ενισχύεται, πολλαπλασιάζεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται στην οθόνη υπολογιστή με τη μορφή φάσματος διακριτών **φωτοκορυφών** οι οποίες απεικονίζουν τον αριθμό των φωτοηλεκτρονίων ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας [57] .

Η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων όπως έχει προαναφερθεί προκύπτει από την σχέση $KE=h\nu-BE$ η οποία συνδέει την μετρούμενη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων με την ενέργεια σύνδεσης. Αν συνυπολογίσουμε και το γεγονός ότι σε κάθε χημικό στοιχείο αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη κινητική ενέργεια για κάθε εσωτερική στιβάδα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα φωτοκορυφών με κινητικές ενέργειες οι οποίες καθορίζονται από την ενέργεια σύνδεσης και την ενέργεια εισερχόμενης ακτινοβολίας. Επομένως μέσω της τεχνικής XPS μπορούν να ανιχνευθούν όλα τα στοιχεία καθώς κάθε στοιχείο παρουσιάζει το δικό του φάσμα με εξαίρεση το υδρογόνο και το ήλιο τα οποία παρουσιάζουν αμελητέας έντασης φωτοκορυφές .

Μέσω της XPS μπορούμε να λάβουμε τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες. Οι φωτοκορυφές του φάσματος που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες κινητικές ενέργειες φανερώνουν την ύπαρξη ενός συγκεκριμένου στοιχείου (**ποιοτική ανάλυση**) και η ένταση των κορυφών αυτών, δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε χαρακτηριστική ενέργεια συνδέεται με την συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα (**ποσοτική ανάλυση**).

3.4.3 Χαρακτηριστικά στοιχεία του φάσματος XPS

Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται ένα φάσμα που πάρθηκε κατά την μελέτη με φασματοσκοπία XPS με ακτινοβολία 610 eV ενός δείγματος μονοκρυστάλλου Ni(111) ύστερα από απόθεση ποσότητας Sn. Ο κατακόρυφος άξονας αντιστοιχεί στην ένταση του σήματος η οποία είναι ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων ενώ ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης (BE) των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων .

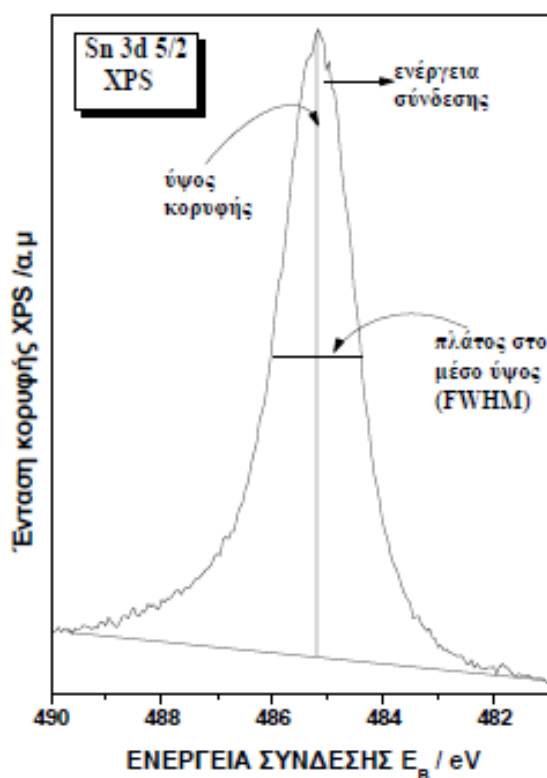


Σχήμα 3.2: Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης από μονοκρύσταλλο Ni(111) [67]

Από την ανάλυση του φάσματος βρίσκουμε ότι η ενέργεια σύνδεσης των φωτοκορυφών αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες **3p** και **3s του Νικελίου**. Προχωρώντας βλέπουμε άλλες δύο κορυφές όπου πάλι με βάση την ενέργεια σύνδεσης αντιστοιχούν στην ενεργειακή στάθμη **3d του Κασσιτέρου** και η άλλη στην ενεργειακή στάθμη **1s του Ο**. Έτσι συμπεραίνουμε ότι στην μελετώμενη επιφάνεια υπάρχουν προσμίξεις Ο. Οι τελευταίες κορυφές οι οποίες είναι πιο πλατιές και βρίσκονται πάνω από ένα ισχυρό υπόβαθρο είναι οι **κορυφές Auger**, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο [67].

3.4.4 Χαρακτηριστικά φωτοκορυφών

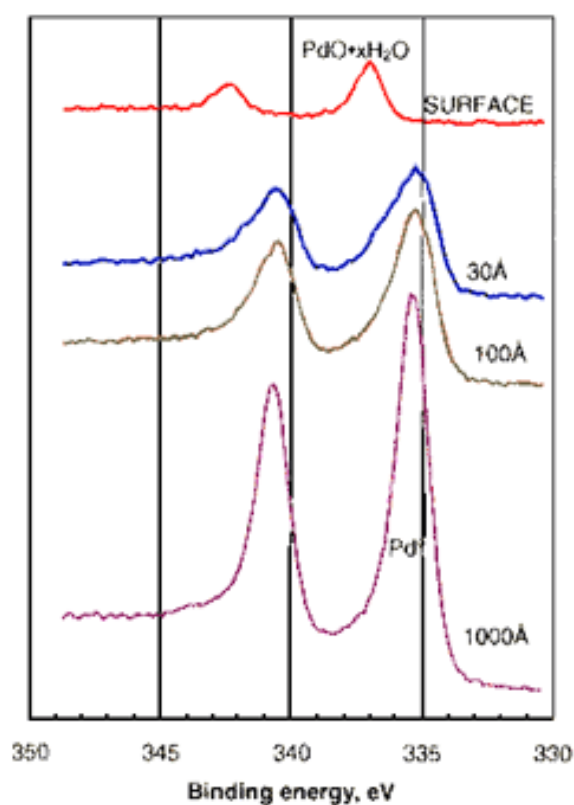
Στο σχήμα 3.3 αναπαρίσταται με λεπτομέρεια η φωτοκορυφή Sn5/2 από δείγμα Sn/Ni(111). Τα χαρακτηριστικά της φωτοκορυφής είναι η ενέργεια σύνδεσης για την μέγιστη τιμή της έντασης της φωτοκορυφής, το ύψος, το πλάτος, το πλάτος στο μέσο του ύψους (FWHM) και το εμβαδόν. Από το ύψος ή από το εμβαδόν παίρνουμε τις απαραίτητες πληροφορίες για την ποσοτική ανάλυση καθώς το εμβαδόν είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων, άρα ανάλογο του αριθμού των ατόμων στη μικρή περιοχή του δείγματος που ανιχνεύει η τεχνική. Από την ενέργεια σύνδεσης παίρνουμε πληροφορίες για τη χημική κατάσταση του ατόμου, ενώ ποιοτικές πληροφορίες παίρνουμε και από το πλάτος.



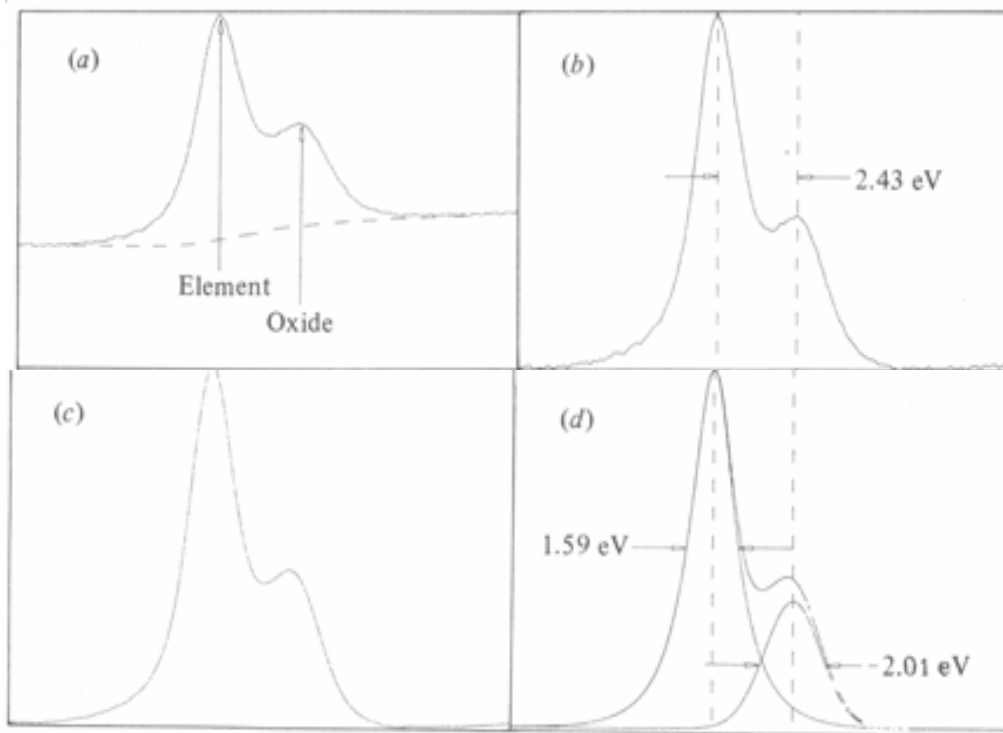
Σχήμα 3.3 : Κορυφή XPS του C1s και τα κύρια χαρακτηριστικά της [58]

3.4.5 Χημικές μετατοπίσεις

Η τεχνική XPS σε σχέση με άλλες ανταγωνιστικές τεχνικές είναι σε θέση να μας προσφέρει πληροφορίες για την **κατάσταση οξείδωσης** και για το **χημικό περιβάλλον** του ατόμου. Μεταβολές είτε στην οξειδωτική κατάσταση του ατόμου, είτε στο χημικό του περιβάλλον προκαλούν μικρές μετατοπίσεις στην ενέργεια σύνδεσης και ως εκ τούτου στην θέση των κορυφών στα φάσματα, οι οποίες ονομάζονται χημικές μετατοπίσεις (σχήμα 3.4-σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.4 : Μελέτη του μηχανισμού οξείδωσης Pd σε οδοντιατρικά κράματα με φασματοσκοπία XPS. Τα φάσματα έχουν καταγραφεί στην επιφάνεια και σε βάθος 30Å, 100Å και 1000Å [71].



Σχήμα 3.5 : (α) Φάσμα XPS από οξειδωμένη επιφάνεια δείγματος Ge. Το υπόβαθρο (διακεκομμένη γραμμή) οφείλεται σε δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μετά την αφαίρεση του υποβάθρου (b), την ομαλοποίηση (smoothing) του φάματος (c) και την προσομείωση προκύπτει το φάσμα που φαίνεται στο (d) όπου είναι εμφανείς οι γραμμές που οφείλονται στο καθαρό (1217,9eV) και το οξειδωμένο (1220.3 eV) Ge. Από τον λόγο των εμβαδών κάτω από τις δύο κορυφές προκύπτει ότι το 72% του Ge βρίσκεται σε μεταλλική κατάσταση ενώ το 28% είναι οξειδωμένο [71]

3.4.6 Ποσοτική ανάλυση με την τεχνική XPS

Με την τεχνική XPS μπορεί κανείς να υπολογίσει τη συμμετοχή διαφόρων χημικών στοιχείων που απαρτίζουν τα πρώτα ατομικά στρώματα της επιφάνειας ενός στερεού, συγκρίνοντας τα εμβαδά (ή τις εντάσεις) των αντιστοίχων φωτοκορυφών τους. Πραγματοποιείται έτσι ένας χαρακτηρισμός της επιφάνειας ενός υλικού σχετικά με το τι στοιχεία την απαρτίζουν και σε τι αναλογίες μεταξύ τους.

Για ένα στερεό που είναι ομογενές σε βάθος αρκετών ατομικών στρωμάτων, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται ανά δευτερόλεπτο από ένα τροχιακό είναι :

$$I = n f \sigma \phi n A T \lambda$$

Εξίσωση 3.4 : αριθμός ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται ανά δευτερόλεπτο από ένα τροχιακό

Όπου :

n : άτομα /cm²

f : ροή φωτονίων (hν)/cm².sec

σ : ενεργός διατομή για φωτοιονισμό, cm²

ϕ : γωνιακή ασυμμετρία του εκπεμπόμενου σήματος

n : αποτελεσματικότητα παραγωγής φωτοηλεκτρονίων

A : περιοχή ανάλυσης, cm²

T : αποτελεσματικότητα ανίχνευσης των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων

λ : μέση ελεύθερη διαδρομή, cm

Για μια δοσμένη φωτοηλεκτρική εκπομπή από ένα άτομο μπορούμε να ορίσουμε τον παράγοντα ατομικής ευαισθησίας S ως :

$$S = \sigma \phi n A T \lambda$$

Εξίσωση 3.5 : παράγοντας ατομικής ευαισθησίας S

Έτσι για ένα στερεό που αποτελείται από τα στοιχεία A και B με εντάσεις I_A και I_B αντίστοιχα ισχύει :

$$n_A/n_B = (I_A / S_A) / (I_B / S_B)$$

Εξίσωση 3.6: λόγος αποτελεσματικότητα παραγωγής φωτοηλεκτρονίων

Για να καθορίσουμε την ατομική συγκέντρωση ενός στοιχείου σε μια επιφάνεια, πρέπει να είναι διαθέσιμη η ένταση της φωτοκορυφής που αντιστοιχεί στο στοιχείο αυτό. Η ατομική συγκέντρωση C_A ενός στοιχείου A δίνεται από την σχέση :

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum (I_n / S_n)}$$

Εξίσωση 3.7: ατομική συγκέντρωση C_A

Όπου :

I_n : η μετρούμενη ένταση για το στοιχείο n

S_n : παράγοντας ατομικής ευαισθησίας [60]

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό, σκόπιμο είναι να αναφερθούμε στα κυριότερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XPS τα οποία είναι και τα εξής :

- προσδιορισμός της <<ταυτότητας>> όλων των στοιχείων πλην του υδρογόνου και του ήλιου σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1% κ.β
- προσδιορισμός της χημικής σύστασης (ποσοτική ανάλυση) δείγματος
- πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων αλλά και για το χημικό τους περιβάλλον
- μη καταστρεπτική τεχνική
- επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική

Κεφάλαιο 4 : Φασματοσκοπική ανάλυση XPS καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO_2

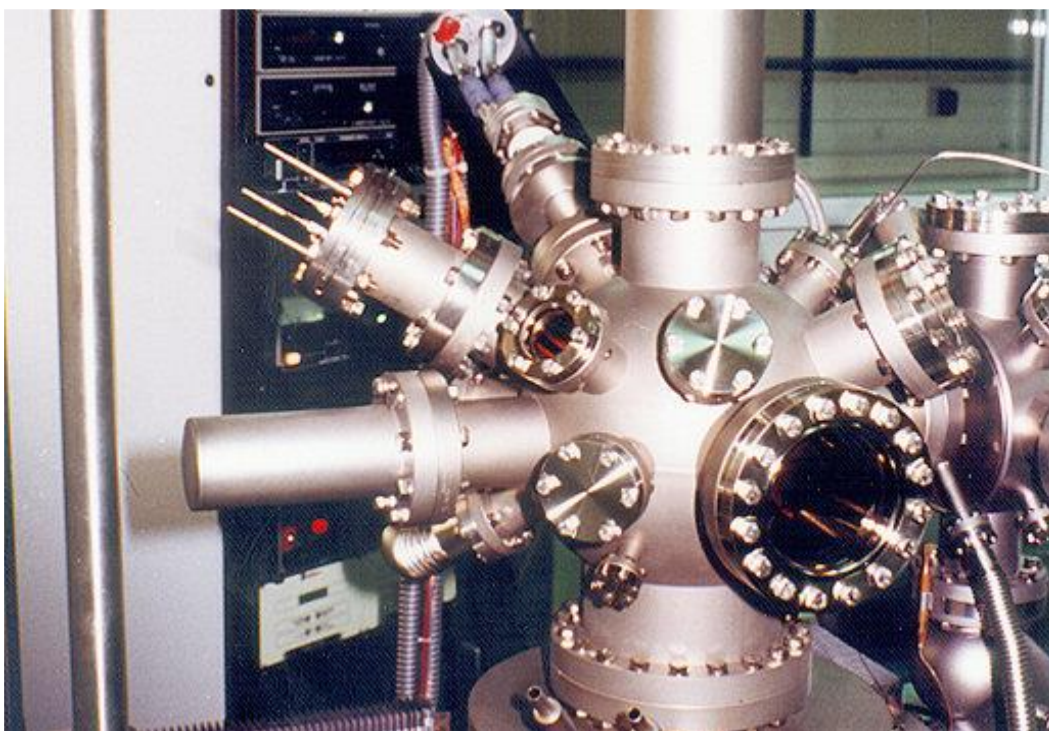
Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO_2 και των πειραμάτων φωτοεκπομπής τα οποία λάβανε χώρα στο εργαστήριο του **Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής Πάτρας** (ΙΕΧΜΗ) και στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπική ανάλυσης των προς μελέτη καταλυτών .

4.1 Σύνθεση καταλυτών

Προκειμένου να μελετηθούν οι καταλυτικές τους ιδιότητες, παρασκευάστηκαν, στο εργαστήριο, με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού καταλύτες διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) εναποτεθειμένοι σε καθαρή CeO_2 . Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλυτικά συστήματα της μορφής M/CeO_2 (M: Fe, Co, Ni, Cu) με φόρτιση σε μέταλλο από 0 έως 30% κ.β. Ως πρόδρομες ενώσεις για όλα τα συστατικά χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα (Sigma Aldrich). Αρχικά η κατάλληλη ποσότητα του πρόδρομου άλατος της CeO_2 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), αραιώθηκε σε συγκεκριμένη ποσότητα (25-30 ml) διπλά απεσταγμένου νερού και στη συνέχεια όλο το περιεχόμενο θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τα δείγματα που προέκυψαν ξηράθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός των υγρών υδατικών διαλυμάτων των διαφόρων μετάλλων (Fe, Co, Ni, Cu, Sigma Aldrich) στα πυρωμένα υποστρώματα, σε κατάλληλες κάθε φορά συγκεντρώσεις, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές φορτίσεις σε Co (0-30 wt%). Στη συνέχεια, τα τελικά εναιωρήματα, θερμάνθηκαν με ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν εκ νέου για 16 h στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h.

4.2 Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα φωτοεκπομπής διεξήχθησαν σε ένα σύστημα υπερυψηλού κενού (ultrahigh vacuum - UHV, σχήμα 4.1), το οποίο αποτελείται από μια μονάδα γρήγορης εισροής δείγματος, έναν θάλαμο προετοιμασίας του δείγματος και έναν θάλαμο ανάλυσης. Η πίεση βάσης και στους δύο θαλάμους ήταν 1×10^{-9} mbar. Σε όλες τις μετρήσεις XPS, χρησιμοποιήθηκε μη μονοχρωματική ακτινοβολία χαρακτηριστικής γραμμής Al Kα με ενέργεια 1486.6 eV και ένας αναλυτής με ενέργεια διέλευσης 97 eV, δίνοντας ένα πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (full width at half maximum-FWHM) των 1.7 eV για την Au 4f_{7/2} κορυφή. Τα φάσματα XPS των εσωτερικών επιπέδων αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας μια ρουτίνα προσαρμογής, με την οποία κάθε φάσμα μπορεί να αποσυντεθεί σε μεμονωμένες μικτές Gaussian-Lorentzian κορυφές μετά την αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η βαθμονόμηση της κλίμακας κινητικής ενέργειας του αναλύτη έγινε σύμφωνα με το ASTM-E 902 - 88. Η κλίμακα της ενέργειας σύνδεσης (binding energy- BE) βαθμονομήθηκε βάσει της κύριας κορυφής C1s με ενέργεια 284,8 eV. Τα δείγματα, σε μορφή σκόνης, συμπιέστηκαν σε σφαιρίδια με πάχος 1 mm και διάμετρο 1 εκατοστό πριν να εισαχθούν στο υπερυψηλό κενό.



Εικόνα 4.1 : εξοπλισμός εργαστηρίου Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής -σύστημα υπερυψηλού κενού αποτελούμενο από διάταξη ταχείας εισαγωγής δειγμάτων, θάλαμο προετοιμασίας με κανόνι Ar⁺ και θάλαμο ανάλυσης εξοπλισμένο με: XPS, UPS, AUGER, TDS, EELS και Kelvin Probe για μετρήσεις έργου εξόδου [72]

Τα χαρακτηριστικά του παραπάνω συστήματος συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα :

Πίνακας 4.1 : χαρακτηριστικά συστήματος υπερυψηλού κενού [72]

Μοντέλο	SPECS LHS-10UHV
Θάλαμος ανάλυσης	<ul style="list-style-type: none"> • Ημισφαιρικός αναλυτής ηλεκτρονίων προδιαγραφών (LHS/EA10) • Πηγή ακτινών Χ, διπλής ανόδου Mg/Al [MgKα (1253.6eV) και AlKα (1486.3eV)] • Όπλο ηλεκτρονίων προδιαγραφών EQ 22/35. Ενέργειες ηλεκτρονίων : 0.02-5 KeV • Διαχειριστής δείγματος με 3 θέσεις, η μία από τις οποίες μπορεί να θερμαίνεται 900°C
Περιοχή ανάλυσης	10x12 mm ²
Βάθος ανάλυσης	0-150 Å

4.3 Μελέτες χαρακτηρισμού

4.3.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής-ανάλυση BET

Στον πίνακα 4.2, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά υφής όλων των καταλυτών, από άποψη ειδικής επιφάνειας (συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους καταλύτη) BET, όγκου των πόρων και μέσης διαμέτρου των πόρων. Παρατηρούμε, ότι η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης στο υπόστρωμα της δημητρίας, έχει ως αποτέλεσμα μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, η οποία μείωση, σε γενικές γραμμές, επιδεινώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μέταλλο. Την μικρότερη ειδική επιφάνεια εμφανίζει το δείγμα Co/CeO_2 με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 20% κ.β., ενώ την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια το δείγμα CeO_2 . Ωστόσο, η αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο (Co) των δειγμάτων δεν είναι ο μόνος παράγοντας που οδηγεί στη μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών των Co_3O_4 και CeO_2 φάσεων που εμφανίζονται στους καταλύτες Co/CeO_2 , όπως προκύπτει από την ανάλυση XRD. Συγκεκριμένα, το μέγεθος του Co_3O_4 κρυσταλλίτη, είναι περίπου 3 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του CeO_2 , υποδεικνύοντας διαχωρισμό των ειδών του Co πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, όσο προστίθεται επιπλέον ποσότητα Co, αναμένεται αντίστοιχα σημαντική μείωση της καθαρής δημητρίας ($71.5 \text{ m}^2/\text{g}$) λόγω της έμφραξης-φραγής των πόρων της δημητρίας. Ωστόσο, η μείωση αυτή, δε θα μπορούσε να είναι μονότονη, δεδομένου ότι το μεγάλο μέγεθος των Co_3O_4 κρυσταλλιτών, παρεμποδίζει τη διασπορά των ειδών του Co και κατά συνέπεια, οποιαδήποτε περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu στους καταλύτες Cu/CeO_2 , λόγω του μεγάλου μεγέθους του CuO , σε σύγκριση με τα σωματίδια του CeO_2 [79].

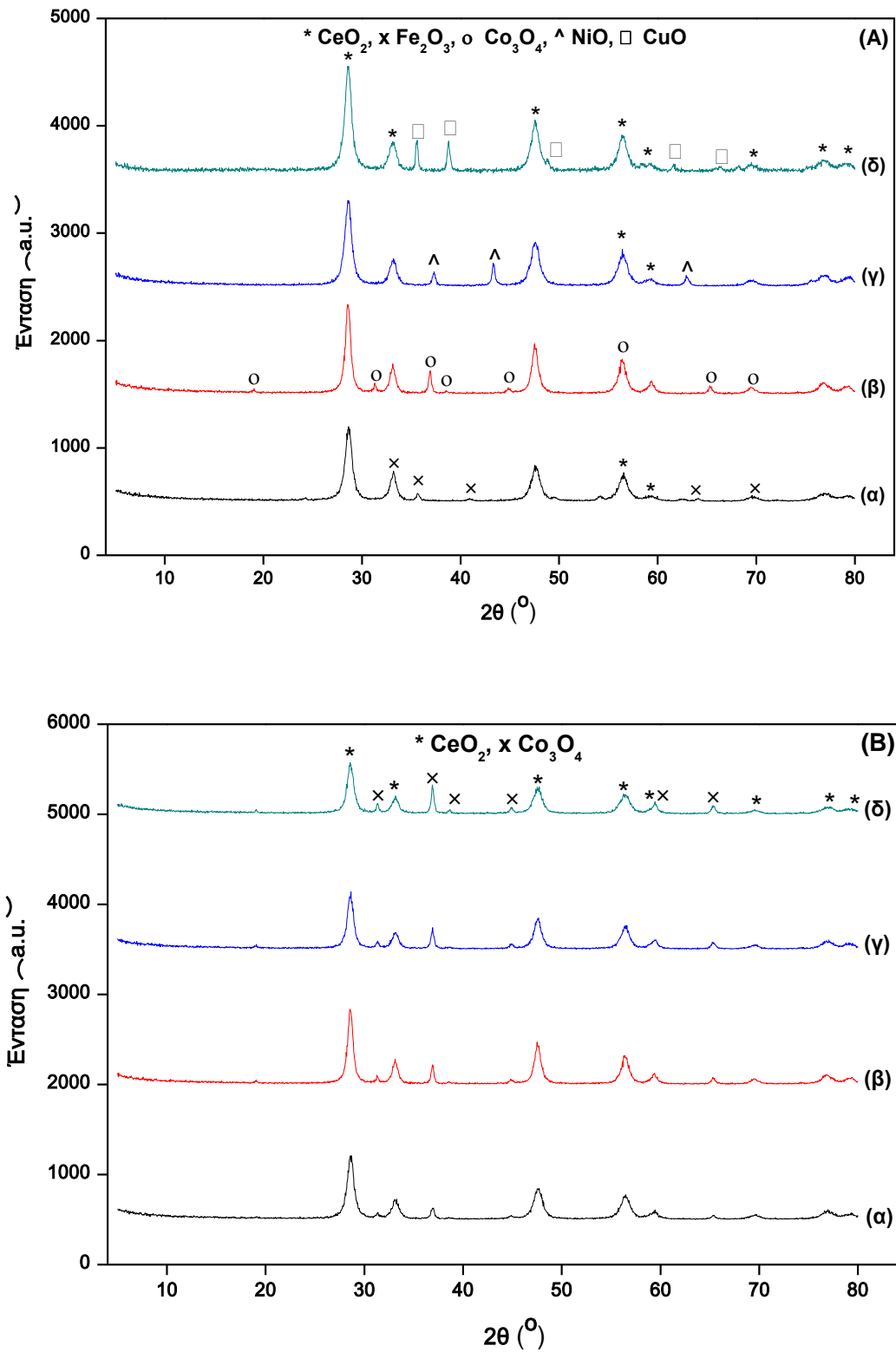
Όσον αφορά τους καταλύτες M/CeO₂ με σταθερή φόρτιση σε μέταλλο (20% κ.β.), οι καταλύτες που βασίζονται σε Νί και Fe, κατέχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET (~ 57 m²/g), ενώ οι καταλύτες Cu και Co, παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας, 44.6 και 33.4 m²/g, αντίστοιχα. Αυτές οι διαφορές στα χαρακτηριστικά υφής, θα μπορούσαν να συσχετιστούν με το διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλινών των οξειδίων των μετάλλων που σχηματίζονται σε κάθε περίπτωση, στοιχείων που προκύπτουν από την ανάλυση XRD που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2: Μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu)

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CeO ₂	71.5	0.27	15.4
15% κ.β. Co/CeO ₂	64.2	0.28	17.77
20% κ.β. Co/CeO ₂	33.4	0.13	15.99
25% κ.β. Co/CeO ₂	42.2	0.19	18.21
30% κ.β. Co/CeO ₂	44.9	0.21	18.73
20% κ.β. Ni/CeO ₂	57.6	0.54	37.72
20% κ.β. Cu/CeO ₂	44.6	0.15	13.11
20% κ.β. Fe/CeO ₂	57.0	0.26	18.27

4.3 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής- ανάλυση XRD

Το Σχήμα 4.1, απεικονίζει τα φάσματα XRD των καταλυτών που παρασκευάστηκαν και πυρώθηκαν στους 600 ° C. Ο Πίνακας 4.3, παρουσιάζει τις φάσεις που εντοπίστηκαν για κάθε δείγμα και τα κατά προσέγγιση μεγέθη των κρυσταλλιτών που προέρχονται από την ανάλυση Scherrer. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.A, όλα τα μέταλλα κρυσταλλώνονται στη μορφή των αντίστοιχων οξειδίων π.χ. ο Σίδηρος κρυσταλλώνεται ως Fe_2O_3 , το κοβάλτιο ως Co_3O_4 , το νικέλιο ως Ni , και ο χαλκός ως CuO . Από την άλλη μεριά, η ανάλυση των δεδομένων με τη μέθοδο Scherrer για το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, έδειξε ότι οι ενεργές φάσεις ακολούθησαν την εξής σειρά: $\text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$. Όσον αφορά τους κρυσταλλίτες του CeO_2 , το μέγεθός τους αυξάνεται με μείωση του αντίστοιχου μεγέθους της ενεργού φάσης. Το Σχήμα 4.1.B, δείχνει τα φάσματα XRD των καταλυτών Co/CeO_2 , για διαφορετική φόρτιση σε Co (15 - 30% κ.β.). Σε κάθε περίπτωση, το μέταλλο (Co) παρουσιάζεται με τη μορφή του οξειδίου (Co_3O_4), ανεξάρτητα από το ποσοστό του Co, ενώ για τον καταλύτη 30% κ.β. Co/CeO_2 , οι σχετικές κορυφές εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ένταση.



Σχήμα 4.1: (Α) Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ σε σκόνη Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) σε υπόστρωμα CeO₂ (Β) Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ των καταλυτών Co/CeO₂ με φόρτιση 15 (α), 20 (β), 25 (γ) και (δ) 30 %κ.β. Co.

Πίνακας 4.3: XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών x% κ.β. Co/CeO₂ (x = 15, 20, 25, 30) και 20% κ.β. M/CeO₂ (M: Fe, Ni, Co, Cu).

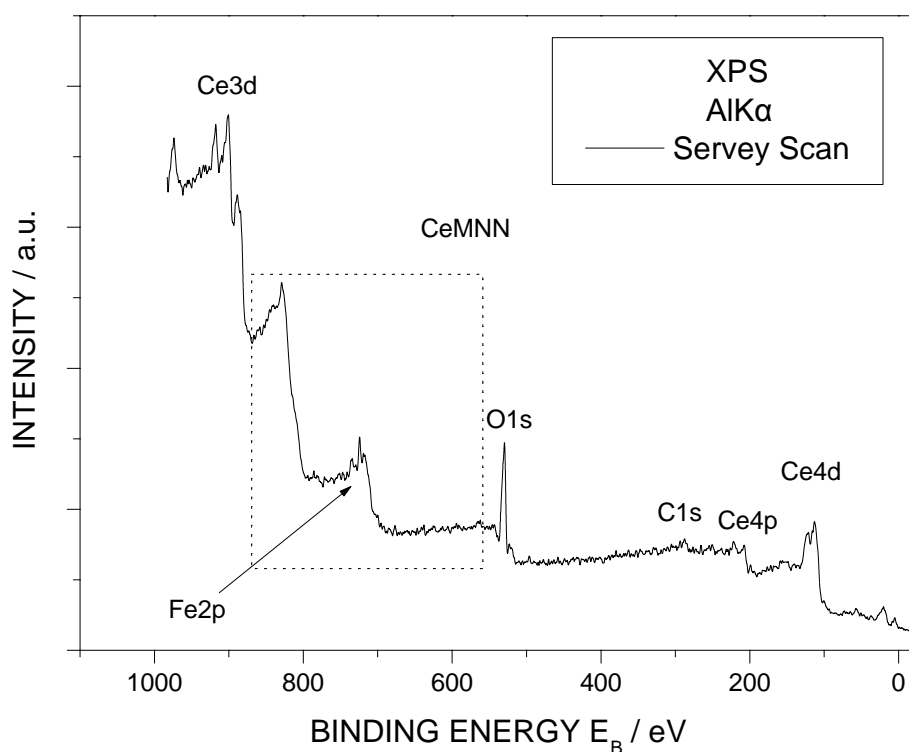
Δείγματα	Φάση	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)
15% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	11.50
	Co ₃ O ₄	30.81
20% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	10.21
	Co ₃ O ₄	37.66
25% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	13.56
	Co ₃ O ₄	32.28
30% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	10.37
	Co ₃ O ₄	37.67
20% κ.β. Fe/CeO ₂	CeO ₂	10.65
	Fe ₂ O ₃	34.12
20% κ.β. Ni/CeO ₂	CeO ₂	11.16
	NiO	23.18
20% κ.β. Cu/CeO ₂	CeO ₂	9.32
	CuO	43.49

4.4 Επιφανειακός χαρακτηρισμός- ανάλυση XPS

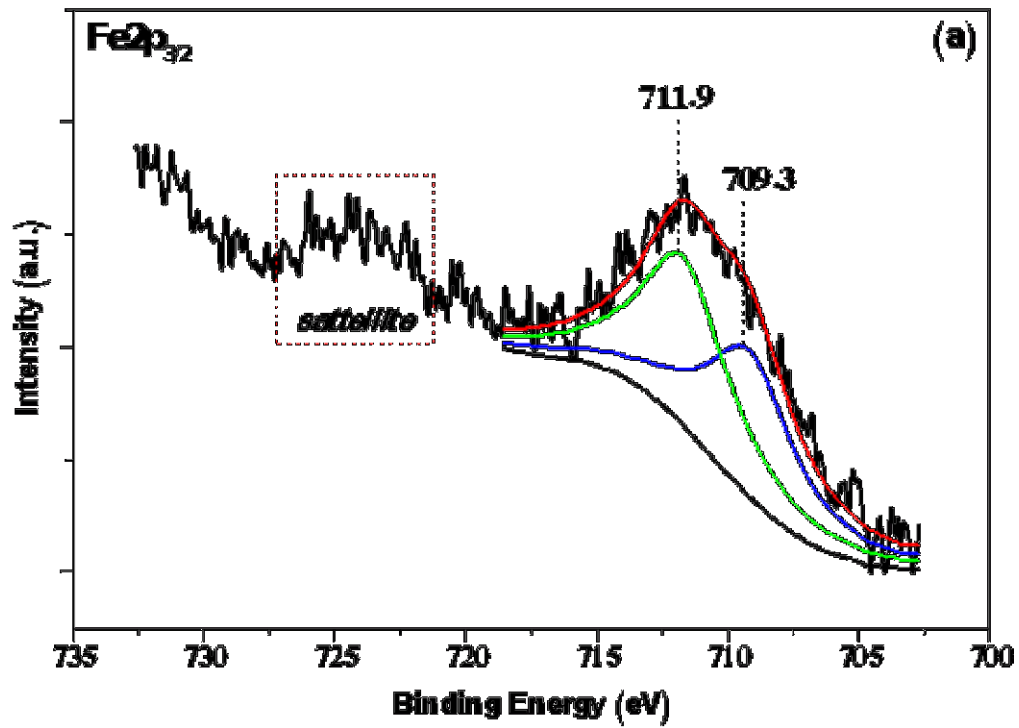
Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XPS προκειμένου να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με τις στοιχειώδεις χημικές καταστάσεις και τη σύνθεση της επιφάνειας των προς μελέτη καταλυτικών συστημάτων. Παρακάτω, παρατίθενται τα φάσματα και η ανάλυσή τους για τα δείγματα M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu).

Δείγμα 1ο : 20% κ.β. Fe/CeO₂

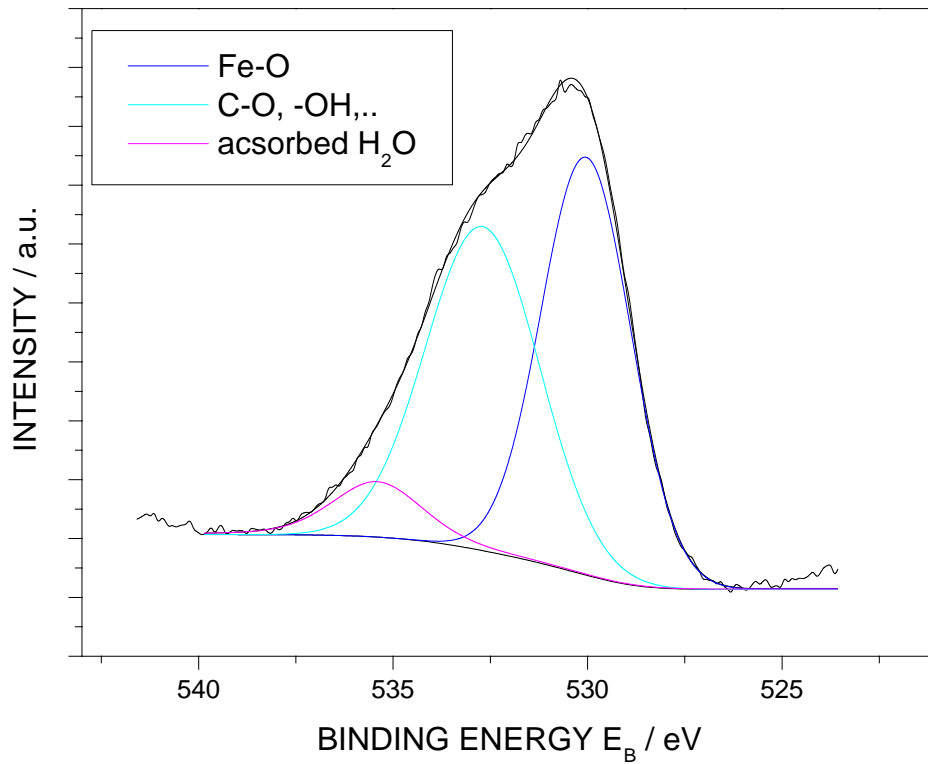
Εκτός από την γενική σάρωση του δείγματος, καταγράφηκαν με λεπτομέρεια οι κορυφές O1s και Fe2p. Στα παρακάτω σχήματα, οι κατακόρυφοι άξονες αντιστοιχούν στην ένταση του σήματος η οποία είναι ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων, ενώ οι οριζόντιοι άξονες αντιστοιχούν στην ενέργεια σύνδεσης (binding energy) των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων.



Σχήμα 4.2: Γενική σάρωση 20% κ.β. Fe/CeO₂



Σχήμα 4.3: XPS φάσμα $\text{Fe}2p_{3/2}$ κορυφής του δείγματος 20% κ.β. Fe/CeO_2



Σχήμα 4.4 : XPS φάσμα $\text{O}1s$ κορυφής του δείγματος 20% κ.β. Fe/CeO_2

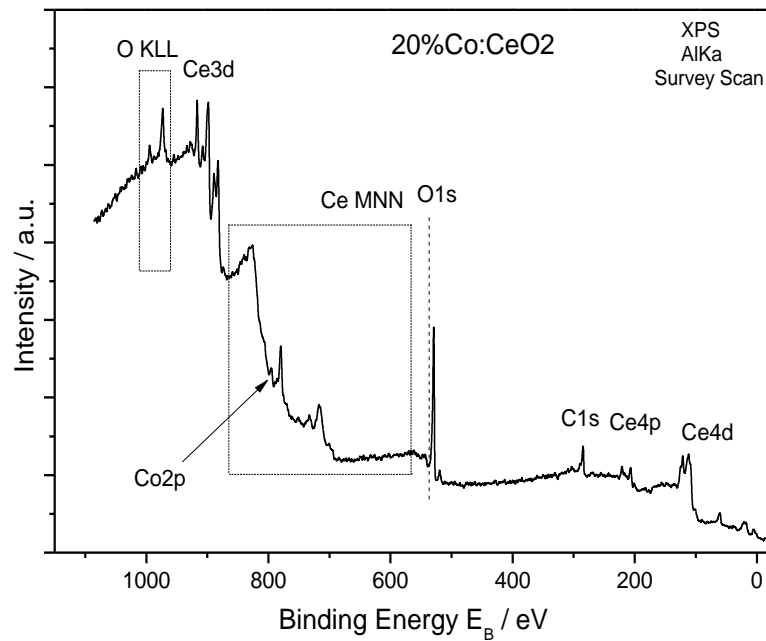
Στο σχήμα σχήμα 4.3, παρατηρούμε ότι εμφανίζονται φωτοκορυφές στην περιοχή 709-713 eV και δορυφορικές κορυφές στην περιοχή 725 eV. Οι τελευταίες εμφανίζονται λόγω του ότι οι τυπικές πηγές ακτίνων X εκπέμπουν κάποιες επιπλέον ελαφρώς υψηλότερης ενέργειας φωτονίων ακτίνες X συγκριτικά με την κύρια γραμμή Al-Kα. Αυτές οι δορυφορικές εκπομπές είναι <φαντάσματα> των κύριων 2p κορυφών και είναι αποτέλεσμα ιονισμού από αυτές τις πρόσθετες ακτίνες X.

Οι κύριες κορυφές της περιοχής 709-713 eV μπορούν να αποσυνελιχθούν, λαμβάνοντας υπ' όψιν την συνεισφορά των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} στις περιοχές 709-711 eV και 711-713 eV, αντίστοιχα. Η παρουσία μιας ορισμένης ποσότητας ιόντων Fe^{2+} υποδηλώνει την συνύπαρξη των φάσεων Fe_3O_4 και Fe_2O_3 .

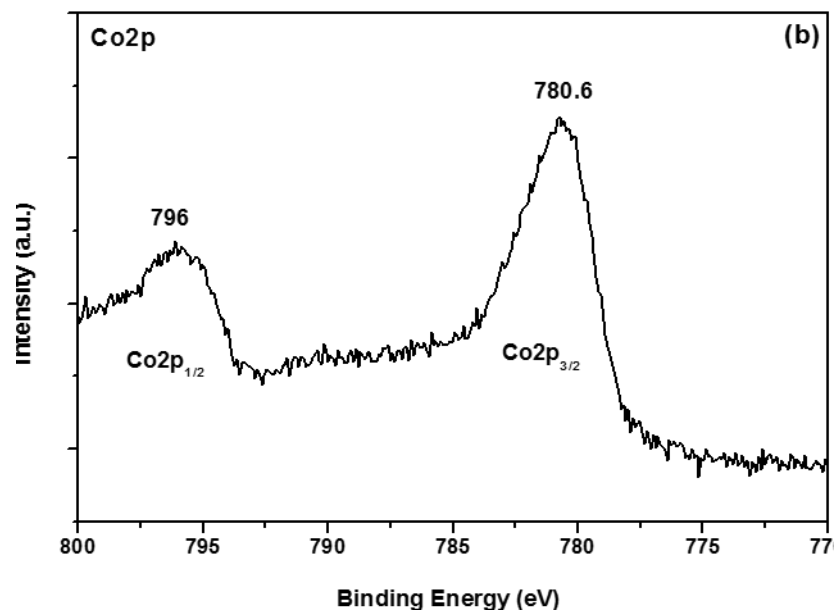
Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγει και το άρθρο ([73]) που αφορά την επίδραση των επιφανειακών ειδών καλίου στην οξειδωτική ικανότητα της αιθάλης σε καταλύτες Fe-K / Al_2O_3 παρουσία οξειδίων αζώτου. Στην μελέτη αυτή αναφέρεται επίσης, ότι οι κορυφές στην περιοχή 709-713 eV σε συνδυασμό με μια δορυφορική κορυφή στην περιοχή 725 eV, είναι συνήθεις στις καταστάσεις Fe 2p_{3/2} και Fe 2p_{1/2} του μαγνητίτη (Fe_3O_4). Ανάλυση XPS για την περιοχή Fe 2p του καταλύτη FeK έδειξε την παρουσία ιόντων Fe^{2+} σε ποσοστό 19.0 % και ιόντων Fe^{3+} σε ποσοστό 81.0 % με τον λόγο $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ να ισούται με 4.3 για θερμοκρασία 450° C. Στους 650° C ο αντίστοιχος λόγος είναι 6,5. Η αναλογία $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ είναι συνεχώς μεγαλύτερη από 2 (την αναμενόμενη τιμή για μαγνητίτη) γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία Fe_2O_3 στην επιφάνεια των καταλυτών FeK.

Δείγμα 2ο : 20% κ.β. Co/CeO_2

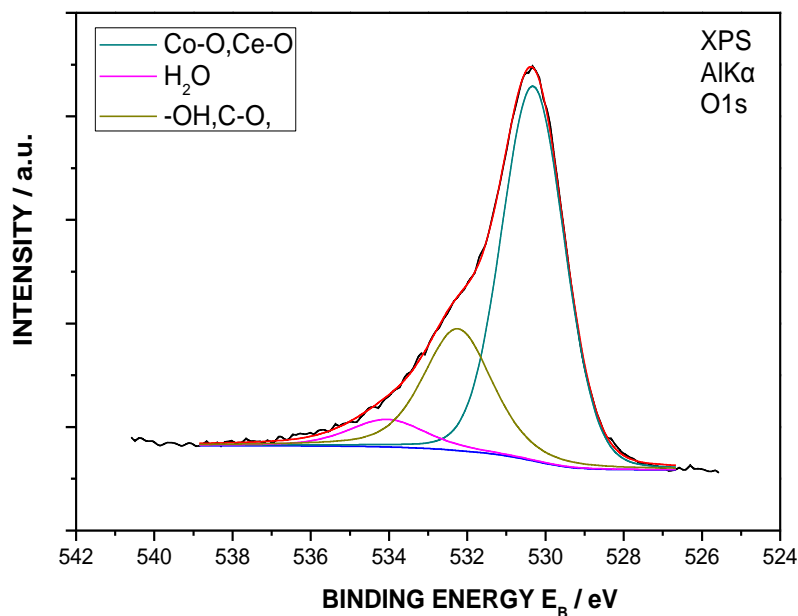
Εκτός από την γενική σάρωση του δείγματος, καταγράφηκαν με λεπτομέρεια οι κορυφές: $\text{O}1s$ και $\text{Co}2p$.



Σχήμα 4.5: Γενική σάρωση 20% κ.β. Co/CeO_2



Σχήμα 4.6 : XPS φάσμα $\text{Co}2p$ κορυφής του δείγματος 20% κ.β. Co/CeO_2

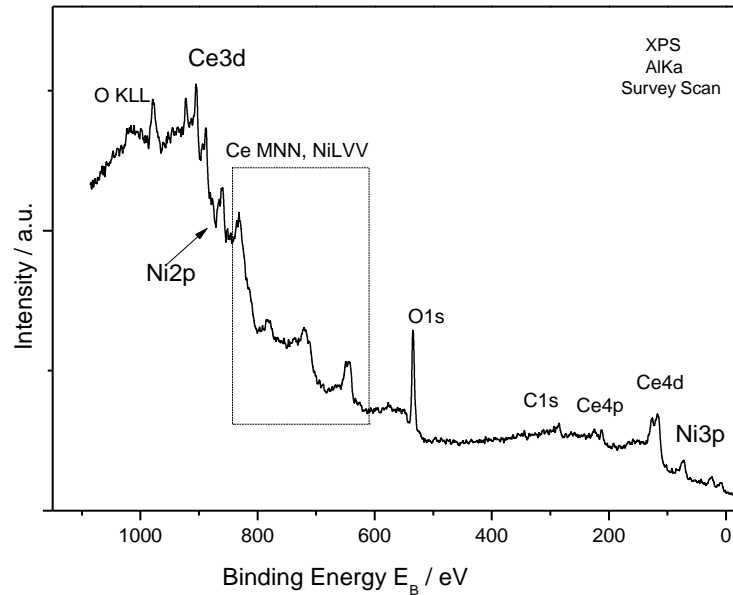


Σχήμα 4.7 : XPS φάσμα O1s κορυφής του δείγματος 20% κ.β. **Co/CeO₂**

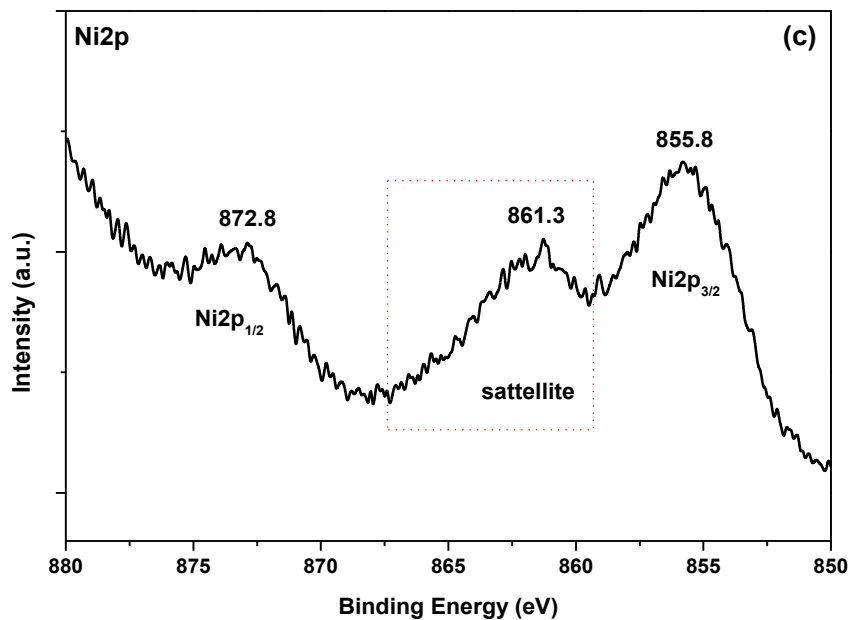
Στο σχήμα 4.6, παρατηρούμε ότι το φάσμα Co2p του δείγματος 20% κ.β. *Co/CeO₂* χαρακτηρίζεται από μια κύρια κορυφή στην περιοχή 780.6 eV την οποία συνοδεύει μια χαμηλότερης εντάσεως δορυφορική. Όπως προκύπτει και από την ανάλυση XPS του αντίστοιχου φάσματος στο άρθρο “Επιφανειακή/δομική τροποποίηση καταλυτών χαλκού διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα ή/και μετάλλου-μετάλλου”, τα παραπάνω χαρακτηριστικά υποδηλώνουν τον σχηματισμό ιόντων Co³⁺ σε φάση παρόμοια με το Co₃O₄. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας, η διάκριση μεταξύ των ιόντων Co²⁺ και Co³⁺ μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία ή την απουσία δορυφόρων. Πιο συγκεκριμένα, τα ιόντα Co³⁺ τα οποία βρίσκονται σε χαμηλή κατάσταση spin και συνεπώς δεν συμβαίνει καμία μεταφορά ενέργειας σε ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, οδηγούν στην απουσία δορυφορικών κορυφών [75, 76, 77].

Δείγμα 3ο : 20% κ.β. Ni/CeO₂

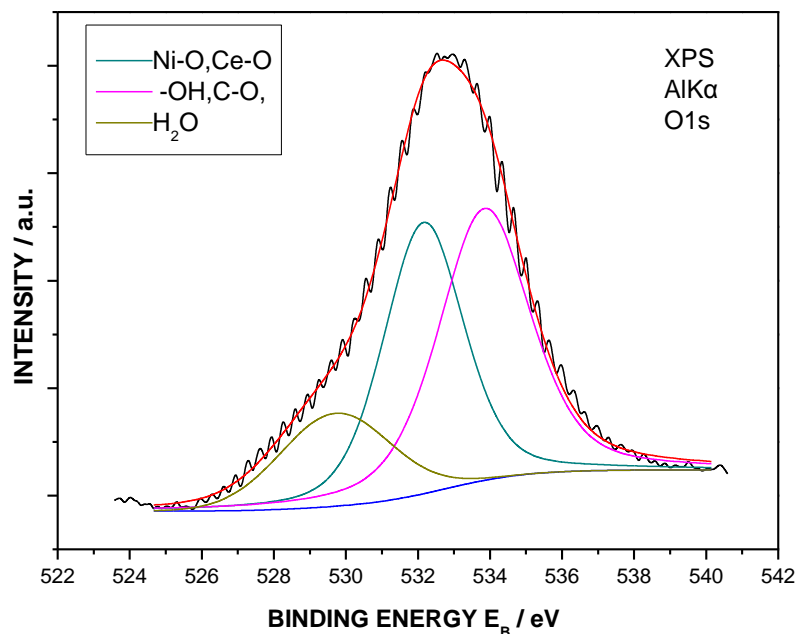
Εκτός από την γενική σάρωση του δείγματος, καταγράφηκαν με λεπτομέρεια οι κορυφές O1s και Ni2p.



Σχήμα 4.8: Γενική σάρωση 20% κ.β. Ni/CeO₂



Σχήμα 4.9: XPS φάσμα Ni2p κορυφής του δείγματος 20% κ.β. Ni/CeO₂

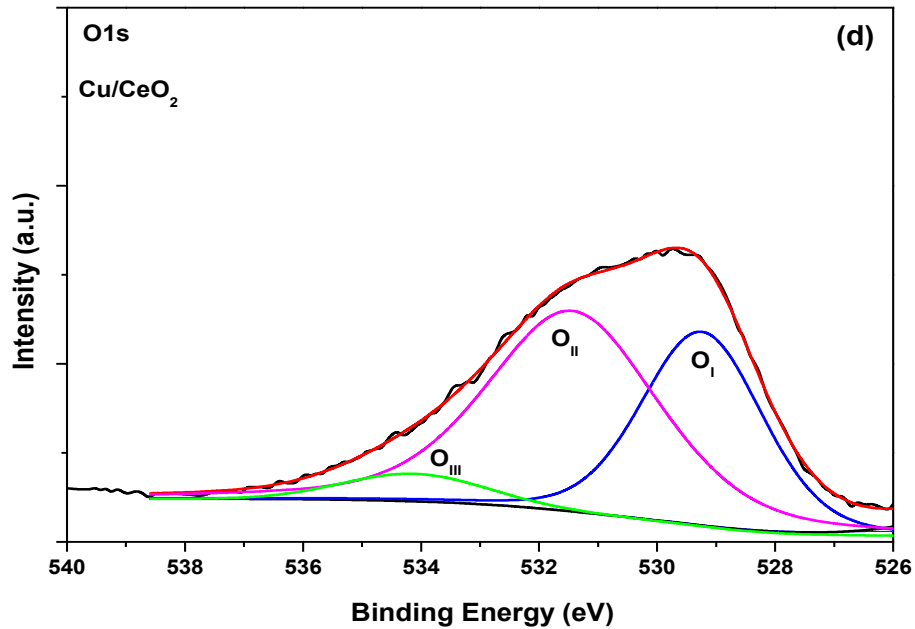


Σχήμα 4.10 : XPS φάσμα O1s κορυφής του δείγματος 20% κ.β. **Ni/CeO₂**

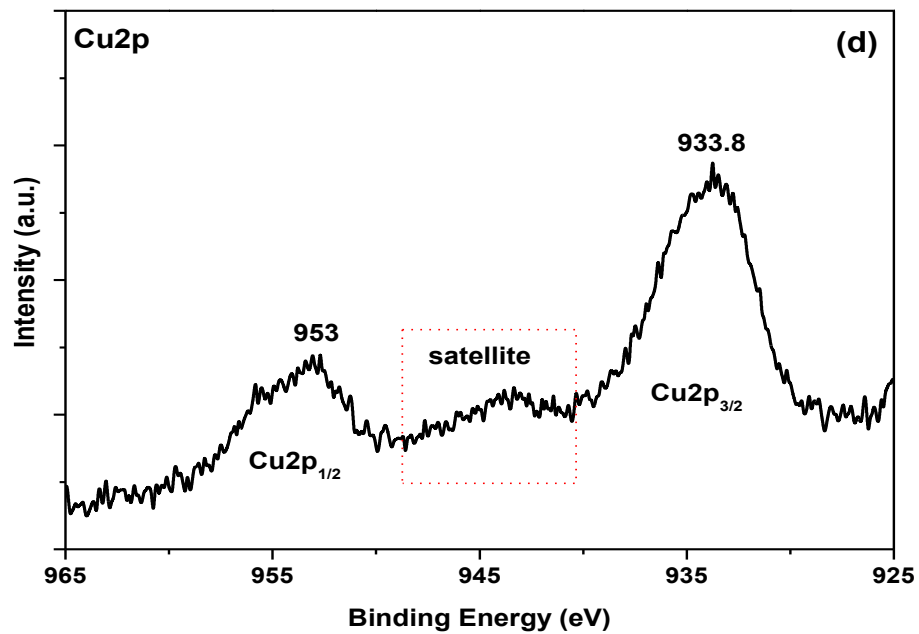
Στο σχήμα 4.10, παρατηρούμε ότι στο φάσμα Ni2p, η κορυφή στα 855,8 eV, μαζί με την δορυφορική κορυφή στην περιοχή 861.3 eV, αποκαλύπτει την παρουσία οξειδωμένων ειδών Ni (Ni²⁺). Σε αντίστοιχη έρευνα, όπου μελετήθηκαν διάφοροι καταλύτες Ni/CeO₂ με περιεκτικότητα 1.8-46.1% κ.β σε νικέλιο και ενισχυμένοι με μικρή ποσότητα χλωρίου [77] για την επιλεκτική μεθανίωση του CO σε περιβάλλον αερίου υδρογόνου, παρατηρήθηκε η εμφάνιση κύριας κορυφής στο φάσμα Ni2p για το NiO με BE=855 eV και ώμο στην περιοχή BE = 853.5 eV κατά την αύξηση του ποσοστού νικελίου σε 1.8-46.1% κ.β, ο οποίος αποδίδεται στο μεταλλικό νικέλιο.

Δείγμα 4ο : 20% κ.β. Cu/CeO₂

Για το δείγμα αυτό, καταγράφηκαν με λεπτομέρεια οι κορυφές : O1s και Cu2p.



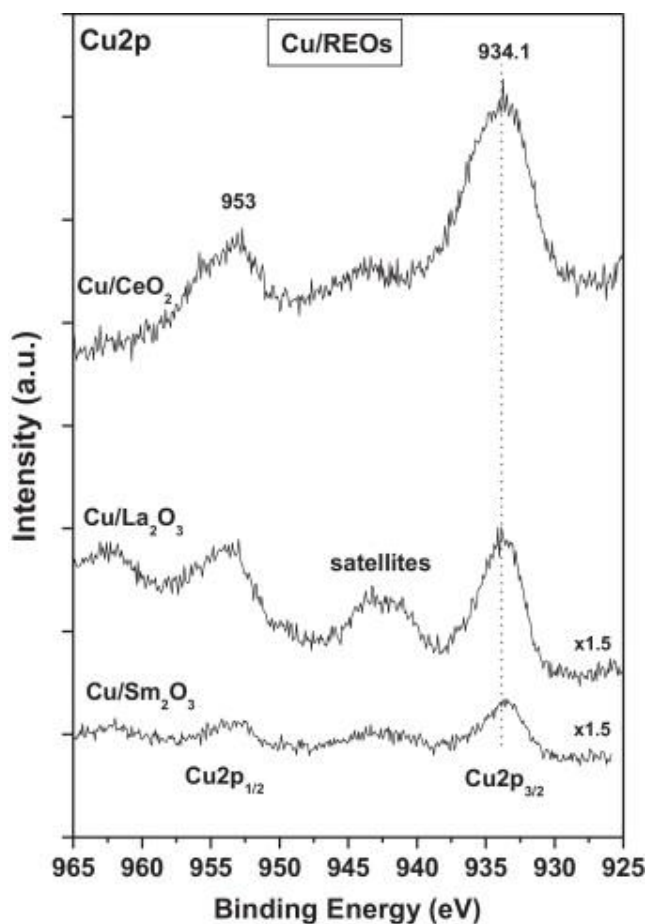
Σχήμα 4.11 : XPS φάσμα O1s κορυφής του δείγματος Cu(20%)w.t /CeO₂



Σχήμα 4.12: XPS φάσμα Cu2p κορυφής του δείγματος 20% κ.β. Ni/CeO₂

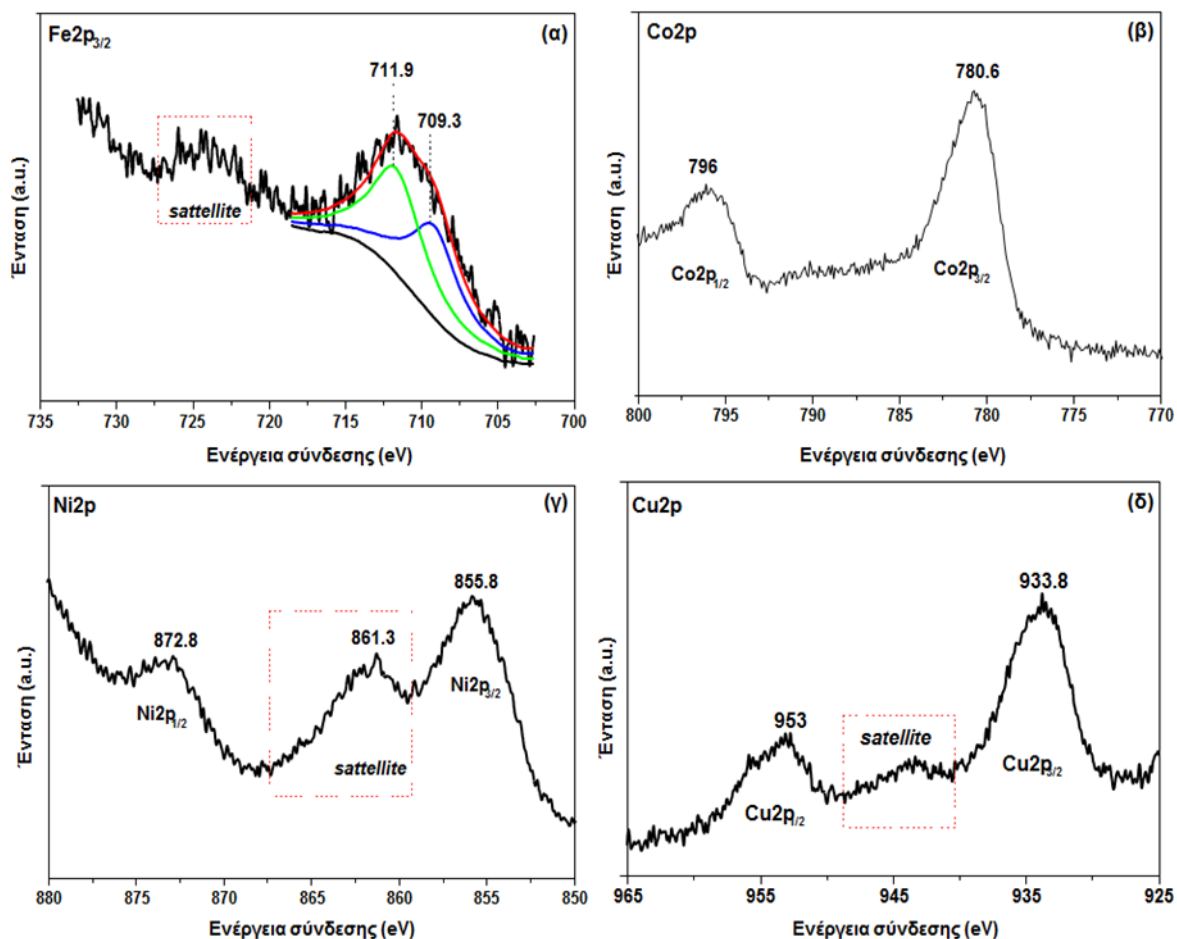
Στο σχήμα 4.12, παρατηρούμε ότι το φάσμα του δείγματος Cu/CeO₂ χαρακτηρίζεται από τις κορυφές Cu 2p_{3/2} στην περιοχή 933.8 eV και δορυφορικές κορυφές στην περιοχή 944.0 eV, γεγονός που αποτελεί τυπικό χαρακτηριστικών των ιόντων Cu²⁺ σε φάση παρόμοια της CuO.

Σε αντίστοιχη έρευνα [74] όπου μεταξύ άλλων μελετούνται καταλύτες χαλκού υποστηριγμένοι σε σπάνιες γαίες (CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃), όλα τα φάσματα των δειγμάτων Cu/REOs (σχήμα 4.13) χαρακτηρίζονται από δύο κύριες αιχμές: Cu2p_{1/2} στην περιοχή 953 eV και Cu2p_{3/2} στην περιοχή 934,1 eV, συμπεριλαμβανομένων και δορυφορικών κορυφών με ενέργεια 944,0 eV και συνάγεται ότι τα είδη Cu απαντώνται κυρίως σαν CuO (Cu²⁺) είδη, ανεξάρτητα από το φορέα υποστήριξης (CeO₂, Sm₂O₃, La₂O₃).



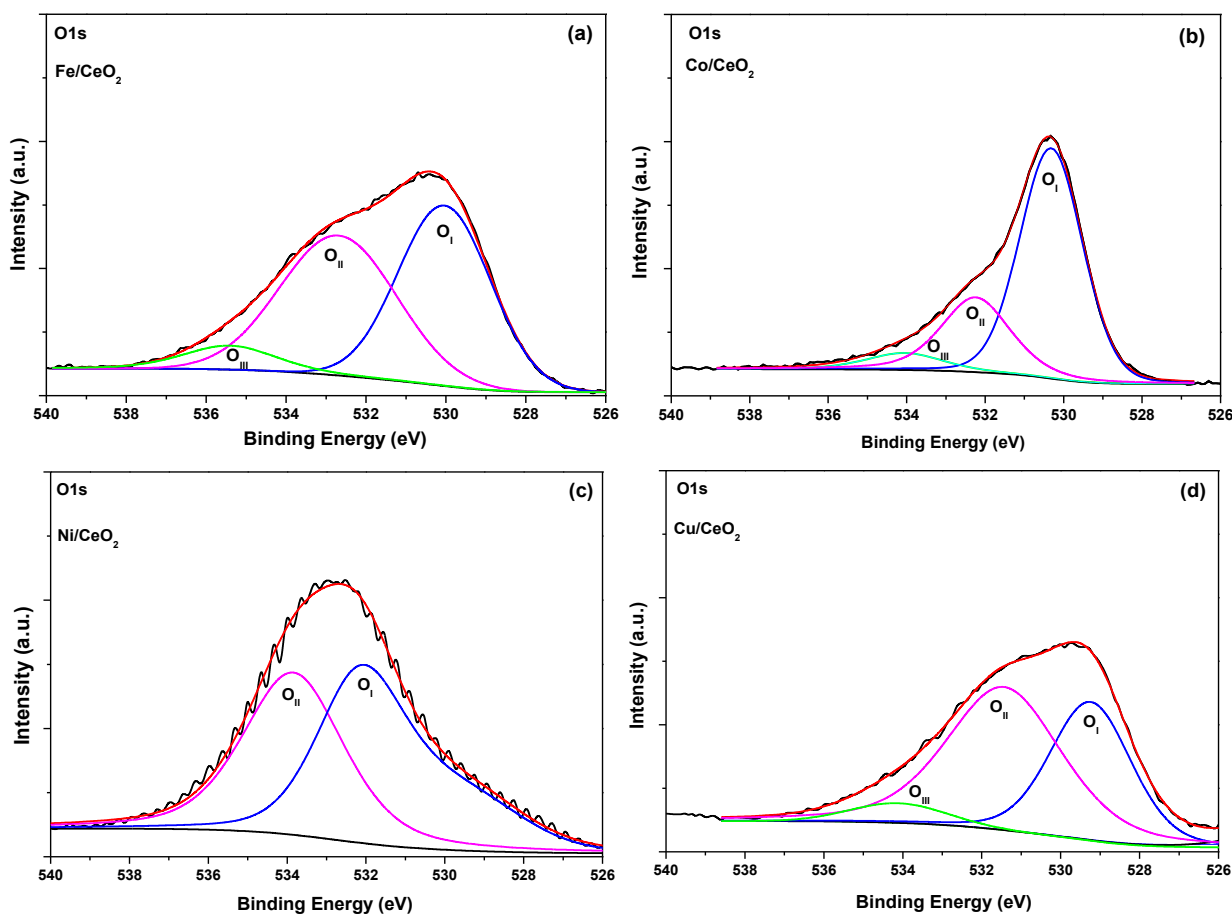
Σχήμα 4.13 : φάσμα XPS Cu2p για καταλύτες Cu/REOs (CeO₂, Sm₂O₃, La₂O₃) [74]

Το Σχήμα 4.14, απεικονίζει συγκεντρωτικά τα φάσματα XPS στην περιοχή 2p των δειγμάτων που αναλύθηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4.14: Φάσματα της περιοχής 2p των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) Cu και (δ) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Στο παρακάτω σχήμα 4.15, απεικονίζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα XPS που αφορούν τις κορυφές O1s των δειγμάτων M/CeO₂ (M=Fe,Co,Ni,Cu) και έχουν αποσυνελιχθεί σε τρία διαφορετικά είδη οξυγόνου. Η χαμηλής ενέργειας σύνδεσης κορυφή (O_I) στα ~529 eV μπορεί να αποδοθεί σε πλεγματοεικό O, η ενδιάμεση κορυφή (O_{II}) στα ~531 eV, σε επιφανειακό O, ομάδες υδροξυλίων OH, και κενές θέσεις O, ενώ η υψηλής ενεργειας ζώνη (O_{III}) στα ~ 534 eV σε προσροφημένο νερό. Από την μελέτη αυτή προκύπτει ότι οι κορυφές O1s μπορούν να απεικονιστούν λαμβάνοντας υπόψη ένα μείγμα Lorentzian και Gaussian καμπυλών όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.15 για τους καταλύτες που μελετώνται στην παρούσα εργασία.



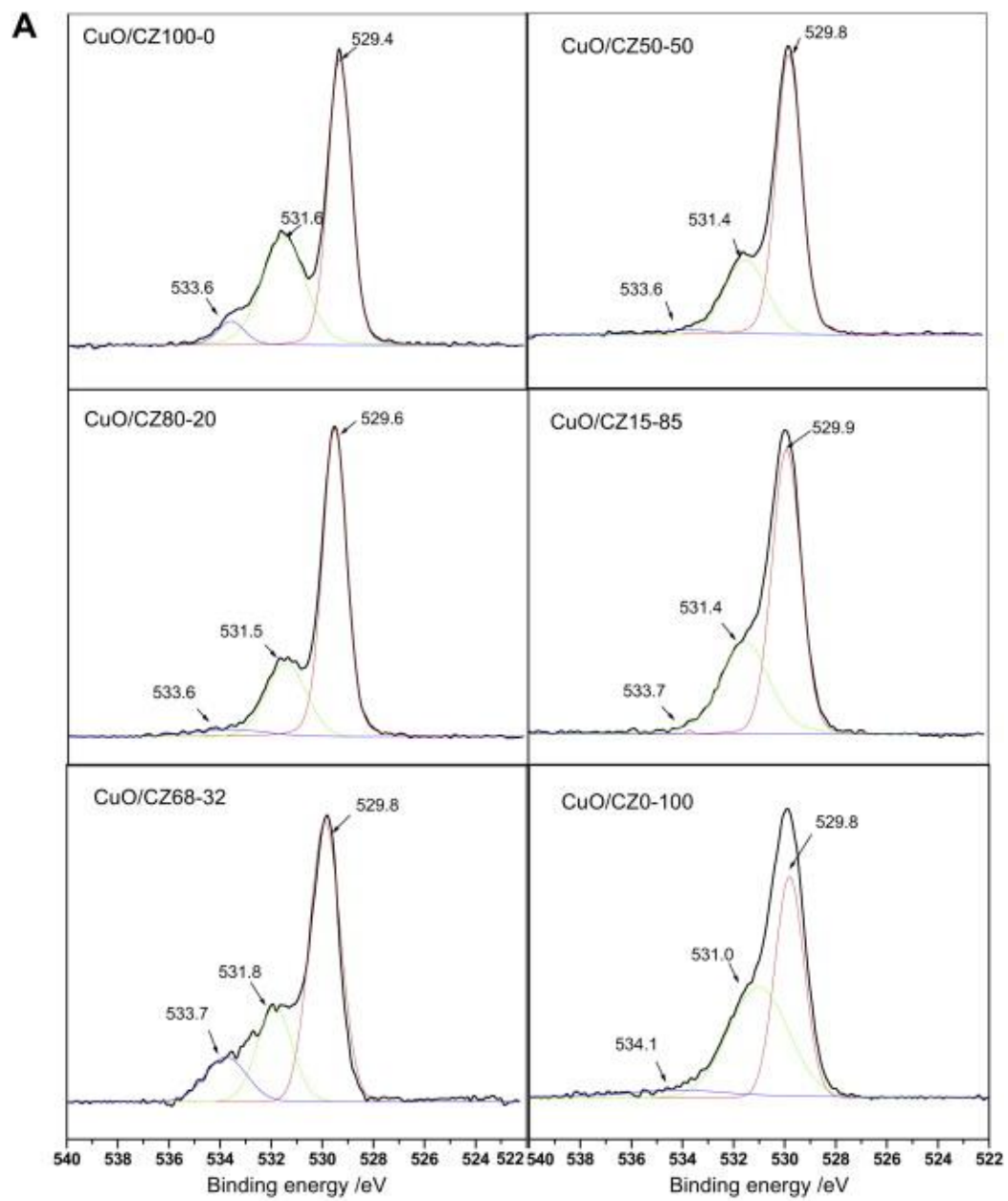
Σχήμα 4.15 : XPS φάσμα O1s κορυφής των καταλυτών Fe (α), Co(β), Ni (γ) Cu και (δ) υποστηριγμένων σε CeO₂.

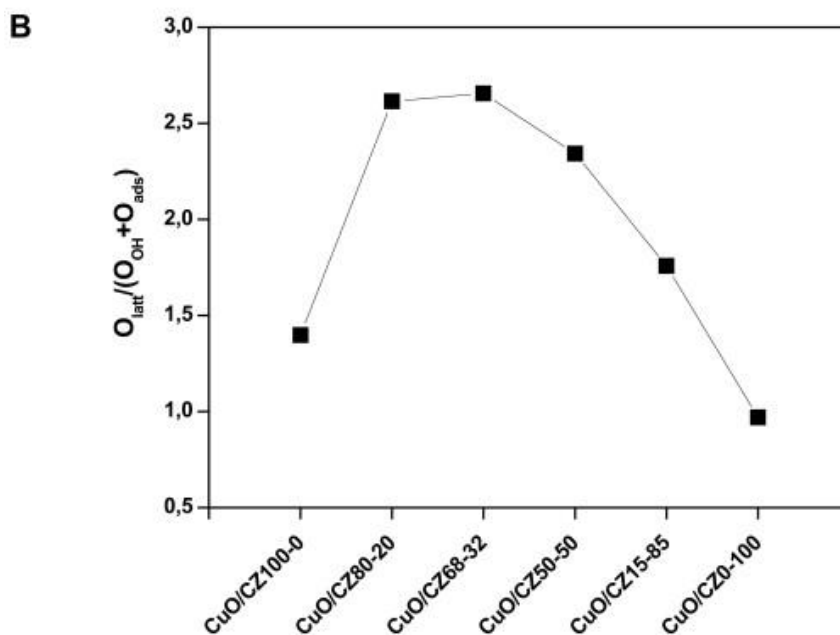
Οι σχετικές ποσότητες των ειδών O_I, O_{II} και O_{III} των προς μελέτη δειγμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.4 : ποσοστό επιφανειακών ειδών οξυγόνου σε καταλύτες M/CeO₂

Δείγμα	%		
	O _I	O _{II}	O _{III}
Fe/CeO ₂	48	45	7
Co/CeO ₂	70	24	6
Ni/CeO ₂	58	42	0
Cu/CeO ₂	38	55	7

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να αναφερθούμε σε μια μελέτη [78], η οποία αφορά την επιλεκτική οξείδωση του CO σε ρεύματα υδρογόνου παρουσία έξι δειγμάτων καταλυτών CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ με (x=1, 0.8, 0.68, 0.5, 0.15, 0). Στο σχήμα 4.16, παρουσιάζεται το φάσμα XPS των κορυφών O1s για τα διαφορετικά δείγματα καταλυτών, αφού έχουν αποσυνελιχθεί σε τρία διαφορετικά είδη οξυγόνου. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μελέτη, η κύρια κορυφή με ενέργεια σύνδεσης μεταξύ 529,4 - 529,9 eV αντιστοιχεί στο πλεγματικό οξυγόνο των οξειδίων του δημητρίου, ζirkονίου και χαλκού (ιόντα O²⁻). Επιπλέον, διαφαίνονται δύο ακόμα κορυφές υψηλότερης ενέργειας οι οποίες αποδίδονται σε προσροφημένο οξυγόνο και ασθενώς συνδεδεμένα είδη οξυγόνου όπως είναι τα ανθρακικά (531.0–531.9 eV) και σε επιφανειακό οξυγόνο ειδών υδροξυλίου (περίπου 533.6–534.1 eV) αντίστοιχα. Η αναλογία μεταξύ του πλεγματικού οξυγόνου και του αθροίσματος του οξυγόνου αλλάζει αναλόγως την σύνθεση του φορέα.





Σχήμα 4.16: (Α) XPS φάσμα O1s κορυφής για τα δείγματα CuO/CZ X-Y, (Β) πλέγμα οξυγόνου με προσροφημένο οξυγόνο για όλους τους καταλύτες CuO / CZ XY [78]

Είναι προφανές ότι η αναλογία μεταξύ του πλεγματικού οξυγόνου και του αθροίσματος των ειδών επιφανειακού οξυγόνου αλλάζει κυρίως με τον τύπο μετάλλου. Το τελευταίο συνεπάγεται τον καιρίο ρόλο της οντότητας των μετάλλων (M) στη συνολική συγκέντρωση των πλεγματικών ειδών οξυγόνου στους καταλύτες M/CeO₂.

Οι καταλύτες Co/CeO₂ κατέχουν μακράν το υψηλότερο ποσό ειδών OI με ποσοστό που αγγίζει το 70% και το οποίο σχετίζεται με το πλεγματικό οξυγόνο στα οξείδια του δημητρίου και τα οξείδια του κοβαλτίου. Αυτές οι διαφορές στο πλέγμα οξυγόνου αναμένεται να επηρεάσουν κυρίως τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, και κατά συνέπεια την δραστηριότητα του καταλύτη.

Η σύνθεση της επιφάνειας των δειγμάτων M/CeO₂ που λαμβάνονται με την ανάλυση XPS, μαζί με τις ατομικές συγκεντρώσεις του κυρίως μέρους του στερεού (bulk), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5. Η σύγκριση μεταξύ των τιμών XPS και των ονομαστικών τιμών των μετάλλων μεταπτώσεως (Fe, Co, Ni, Cu) αποκαλύπτει μια μείωση στα μεταλλικά επιφανειακά είδη για όλα τα δείγματα.

Αυτό το εύρημα μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο υψηλό ποσοστό μετάλλου (20% κ.β.), καθώς και στην συσσωμάτωση των σωματιδίων μετάλλου κατά την πύρωση. Όσον αφορά την ατομική συγκέντρωση (%) των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, όλοι οι καταλύτες επιδεικνύουν μεγαλύτερη επιφανειακή αναλογία σε σύγκριση με την ονομαστική αναλογία του οξυγόνου. Επιπλέον, είναι ενδιαφέρον να διατυπωθεί ότι το δείγμα Co/CeO₂ διαθέτει την υψηλότερη συγκέντρωση σε επιφανειακά είδη οξυγόνου.

Πίνακας 4.5 : Επιφανειακές (XPS) και ονομαστικές (bulk) ατομικές συγκεντρώσεις (%) καταλυτών M/CeO₂.

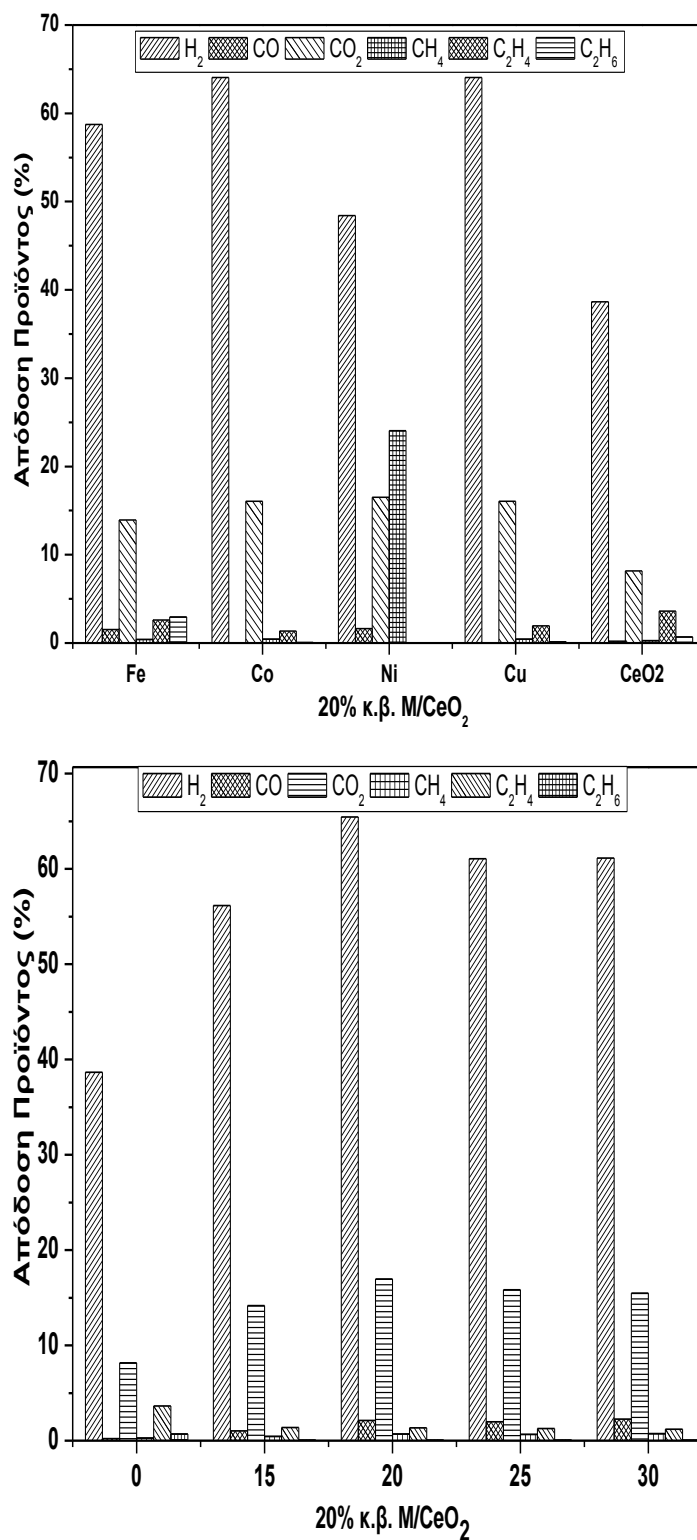
Δείγματα	XPS ^a			Bulk ^b		
	M	Ce	O	M	Ce	O
Fe/CeO ₂	7.69	29.58	62.72	20.43	26.52	53.04
Co/CeO ₂	10.97	25.51	63.52	19.57	26.81	53.62
Ni/CeO ₂	15.22	23.42	61.36	19.64	26.79	53.57
Cu/CeO ₂	8.16	34.01	57.83	18.41	27.19	54.40

a Οι ατομικές συγκεντρώσεις έχουν υπολογιστεί από το φάσμα XPS.

b Οι ατομικές συγκεντρώσεις έχουν υπολογιστεί από την ονομαστική σύνθεση του καταλύτη.

Προς επίρρωση των συμπερασμάτων που προηγήθηκαν, ακολουθεί αναφορά σε μελέτη που εξετάζει την παραγωγή υδρογόνου από ατμο-αναμόρφωση αιθανόλης σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένους σε CeO_2 [80]. Στη μελέτη αυτή, ερευνήθηκαν διάφοροι παράμετροι που αφορούν την επίδραση της φύσης του μετάλλου (20% κ.β. M/CeO_2 , M : Fe, Co, Ni, Cu) καθώς και της φόρτισης σε μέταλλο (15-30% κ.β.) στην καταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα προς παραγωγή H_2 . Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής καταδεικνύουν ότι ο καταλύτης Co/CeO_2 με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 20% κ.β. εμφανίζει τη βέλτιστη συμπεριφορά αναμόρφωσης, από άποψη απόδοσης προς παραγωγή H_2 , καθώς επίσης και σταθερότητας σε πειράματα μακράς διάρκειας.

Στο Σχήμα 4.17.Α που ακολουθεί, απεικονίζεται συγκριτικά η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην απόδοση προς H_2 στη θερμοκρασία των 400°C , η οποία λαμβάνεται ως βάση σύγκρισης. Η απόδοση για κάθε προϊόν, i , υπολογίστηκε από το γινόμενο της μετατροπής της $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ επί την εκλεκτικότητα, S_i , ενώ ως S_i ορίστηκε ο λόγος του ρυθμού σχηματισμού του προϊόντος i , προς το άθροισμα των ρυθμών παραγωγής όλων των προϊόντων. Από το σχήμα διαφαίνεται ξεκάθαρα ότι όλοι οι υποστηριγμένοι καταλύτες παρουσιάζουν αναβαθμισμένη απόδοση σε σχέση με την καθαρή CeO_2 . Την υψηλότερη απόδοση προς παραγωγή H_2 κατέδειξαν οι καταλύτες Co και Cu, με ποσοστό που κυμάνθηκε στο 64%, ενώ οι καταλύτες Fe και Ni σημείωσαν χαμηλότερες αποδόσεις, της τάξης του 58 και 48%, αντίστοιχα. Επιπλέον, ένα ακόμα στοιχείο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η υψηλή απόδοση προς CH_4 (24%), των καταλυτών Ni/CeO_2 , σε σύγκριση με όλους τους υπόλοιπους M/CeO_2 καταλύτες ($\sim 0.4\%$).

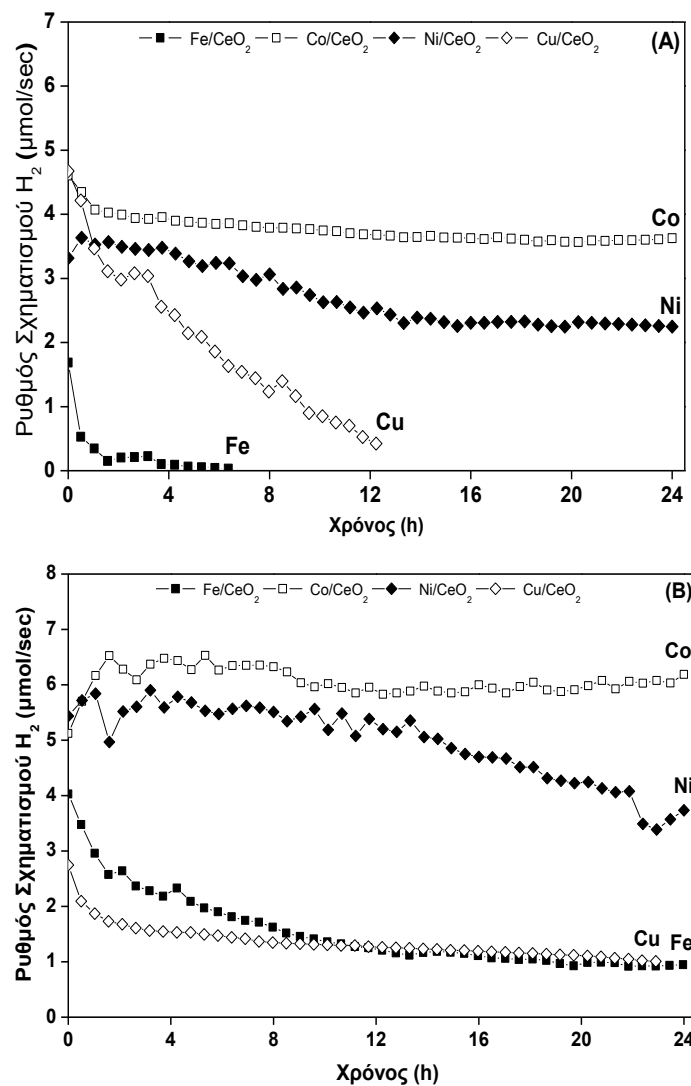


Σχήμα 4.17 : Α) Επίδραση της φύσης και Β) της φόρτισης του μετάλλου στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400°C. Συνθήκες αντίδρασης: PEtOH=12 kPa, PH₂O=2 kPa, mcat=250 mg, FT=150 cm³/min [80]

Επιπλέον, όσον αφορά την επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400 °C, εξετάστηκαν δείγματα με διάφορα ποσοστά σε Co (0 %-30%). Από το Σχήμα 4.17.B, γίνεται φανερό ότι, η βέλτιστη απόδοση προς παραγωγή H_2 προέκυψε για ποσοστό φόρτισης 20% με τα ποσοστά 25% και 30% να ακολουθούν παρουσιάζοντας χαμηλότερη απόδοση. Ακόμα είναι άξιο αναφοράς, ότι στην περίπτωση απουσίας μετάλλου (καθαρή CeO_2) οι αποδόσεις των προϊόντων αναμόρφωσης (CO και H_2) είναι αρκετά χαμηλότερες σε σύγκριση με τους υποστηριγμένους καταλύτες Co/CeO_2 , εν αντιθέσει με τις αποδόσεις προς C_2H_4 και C_2H_6 συστατικών, οι οποίες βρέθηκαν μεγαλύτερες. Η ευεργετική επίδραση της προσθήκης Co στο φορέα CeO_2 πρέπει να αποδοθεί στη βελτίωση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων και της κινητικότητας του οξυγόνου των καταλυτών, η οποία με τη σειρά της αναμένεται να συμβάλλει στην προώθηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης καθώς και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα.

Σε επόμενο στάδιο, οι δοκιμές σταθερότητας που διεξήχθησαν, κατέδειξαν την εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO_2 κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (400 και 600 °C) και κάτω από τυπικές συνθήκες αντίδρασης ($P_{EtOH}=2$ kPa και $P_{H_2O}=12$ kPa). Εν αντιθέσει με τους καταλύτες Co/CeO_2 , οι καταλύτες που βασίζονται σε Ni , Cu και Fe παρουσίασαν μια υποβαθμισμένη συμπεριφορά σταθερότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ακολουθώντας τη σειρά $Co > Ni > Cu > Fe$.

Από το σχήμα 4.18.A, παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του καταλύτη Ni/CeO_2 και σε χαμηλές θερμοκρασίες (400°C), ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια των πρώτων 13 ωρών, ενώ στη συνέχεια διατηρείται σταθερός. Μία περισσότερο ταχεία απενεργοποίηση επιτυγχάνεται με τους καταλύτες που βασίζονται στο Cu και Fe , οι οποίοι απενεργοποιήθηκαν μετά από περίπου 12 και 4 ώρες αντίστοιχα. Στο σχήμα 4.18.B, καταγράφεται παρόμοια συμπεριφορά και στους 600°C, με την απενεργοποίηση να εμφανίζεται περισσότερο ήπια για την συγκεκριμένη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.18 : Πειραματικά αποτελέσματα σταθερότητας κατά την αναμόρφωση της C_2H_5OH με H_2O , για τους M/CeO_2 (M : Fe, Co, Ni, Cu) καταλύτες στους 400 °C (A) και 600 °C (B). Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}=12$ kPa, $P_{H_2O}=2$ kPa, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min [80].

Η εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί, κυρίως, στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου - υποστρώματος, οι οποίες οδηγούν, σε μία επόμενη φάση, σε υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, σε σχέση με το πλεγματικό οξυγόνο στα οξείδια του δημητρίου και του κοβαλτίου. Πράγματι, όπως και προέκυψε από την επιφανειακή ανάλυση των δειγμάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική το δείγμα Co/CeO₂ εμφάνισε το υψηλότερο ποσό ειδών O_i με ποσοστό που άγγιξε το 70%, ενώ τα δείγματα Ni/CeO₂, Fe/CeO₂, Cu/CeO₂ ακολούθησαν με ποσοστά 58%, 48% και 38% , αντίστοιχα.

Ο βασικός ρόλος της διαθεσιμότητας οξυγόνου τόσο ως προς απόδοση προς H₂ όσο και τη σταθερότητα των καταλυτών που βασίζονται σε Co έγκειται στο γεγονός ότι η αντίδραση αερίου - στερεού μεταξύ των προσροφημένων ειδών υδρογονάνθρακα (C_nH_m) και του πλεγματικού οξυγόνου πλέγματος (O_x), θα μπορούσε να συμβάλλει σημαντικά στην προώθηση (promote) της αεριοποίησής τους:



Εξίσωση 7.1 : αντίδραση C_nH_m και πλεγματικού οξυγόνου

και σε λιγότερο βαθμό στην αποσύνθεσή τους σε άνθρακα :



Εξίσωση 7.2 : αποσύνθεση C_nH_m σε άνθρακα

Επομένως, συμπεραίνουμε ότι οι διαφορές στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση καταλυτών επηρεάζουν τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αερίου-στερεού μεταξύ αέριων υδρογονανθράκων και ιόντων του πλέγματος του οξυγόνου και συνεπαγωγικά την δραστηριότητα του καταλύτη.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν καταλυτικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO_2 ως προς τα χαρακτηριστικά υφής, δομής και επιφανείας τους με έμφαση στον επιφανειακό χαρακτηρισμό μέσω της τεχνικής XPS. Αρχικά, προηγήθηκε η μελέτη χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET) από την οποία προέκυψε ότι η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης στο υπόστρωμα της δημητριάς, έχει ως αποτέλεσμα μείωση της ειδικής επιφανείας BET, με το δείγμα 20% κ.β. Co/ CeO_2 να παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή ειδικής επιφανείας, γεγονός που επηρεάζεται και από το διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 και CeO_2 .

Στην συνέχεια, από τα αντίστοιχα φάσματα XRD διαπιστώθηκε ότι όλα τα προς μελέτη μέταλλα κρυσταλλώνονται στην μορφή των αντίστοιχων οξειδίων τους. Όσον αφορά το μέγεθος των κρυσταλλιτών οι ενεργές φάσεις ακολούθησαν την σειρά : $\text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{NiO}$. Συγκεκριμένα για το δείγμα Co/ CeO_2 , το μέταλλο παρουσιάζεται με την μορφή οξειδίου, ανεξάρτητα της φόρτισης σε Co, ενώ για τιμή της φόρτισης σε Co ίση με 30% κ.β. οι σχετικές κορυφές εμφανίζουν την μεγαλύτερη ένταση.

Σε επόμενο στάδιο, ακολούθησε επιφανειακή ανάλυση με την χρήση της τεχνικής XPS, όπου παρουσιάστηκε αναλυτικά η μορφή των φασμάτων XPS στην περιοχή 2p των δειγμάτων καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα των κορυφών O1s τα οποία και είχαν αποσυνελιχθεί σε τρία διαφορετικά είδη επιφανειακού οξυγόνου (OI, OII, OIII). Παρατηρήθηκε ότι η αναλογία μεταξύ του πλεγματικού οξυγόνου και του αθροίσματος των ειδών επιφανειακού οξυγόνου αλλάζει κυρίως με τον τύπο του μετάλλου, με τους καταλύτες Co/ CeO_2 να κατέχουν το υψηλότερο ποσοστό ειδών OI με το ποσοστό αυτό να αγγίζει το 70%. Όσον αφορά της σύνθεση της επιφανείας των δειγμάτων Fe, Co, Ni, Cu/ CeO_2 που λήφθηκαν με την ανάλυση XPS (για ποσοστό φόρτισης ίσο με 20%) έγινε φανερό μια μείωση στα μεταλλικά επιφανειακά είδη για όλα τα δείγματα σε σχέση με τις ονομαστικές τους τιμές, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό ποσοστό μετάλλου και στην συσσωμάτωση των σωματιδίων μετάλλου κατά την πύρωση. Επιπλέον, σημειώθηκε ότι όλοι οι καταλύτες επέδειξαν μεγαλύτερη επιφανειακή αναλογία σε σχέση με την ονομαστική αναλογία του οξυγόνου με το δείγμα Co/ CeO_2 να διαθέτει την υψηλότερη συγκέντρωση σε επιφανειακά είδη οξυγόνου.

Λαμβάνοντας υπ' όψη όλα τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα Co/CeO_2 κατέχει το υψηλότερο ποσοστό πλεγματικού οξυγόνου και επιφανειακών ειδών οξυγόνου γεγονός που συμβάλλει στη βελτίωση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων και της κινητικότητας του οξυγόνου του καταλύτη. Τα παραπάνω δικαιολογούν την ανωτερότητα των καταλυτών Co, έναντι των άλλων μετάλλων που μελετήθηκαν (Fe, Ni, Cu) κατά την αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης ισο-οκταντίου, όπως παρουσιάστηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4. Επιπλέον οι καταλύτες Co εμφανίζουν εξαιρετική σταθερότητα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ευεργετική επίδραση του επιφανειακού οξυγόνου στη μη-εναπόθεση ειδών άνθρακα.

Βιβλιογραφία

- [1] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts"
- [2] The Freedonia Group, "World catalysts-Industry market research"
- [3] Michael Bowker, "The basics and applications of heterogeneous catalysis"
- [4] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry
- [5] Philip & Phyllis Morris, "From Fertile Minds (review)"
- [6] Caltech library, "Heterogeneous catalysis"
- [7] Smil, Vaclav, "Nitrogen cycle and world food production"
- [8] Smil, Vaclav, "Detonator of the population explosion"
- [9] Ξενοφών Ε. Βερύκιος, "Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων"
- [10] Μιχαήλ Ι. Κονσολάκης, "Γενική χημεία-θεωρία και εφαρμογές"
- [11] C.T. Au, H. Kung, J.M. Lopez Nieto, S.H. Moon, W. Ueda, J.S.J., "Applied Catalysis A: General"
- [12] Πολυχρόνης Καραγκοζίδης, "Χημική Κινητική"
- [13] Vladimir Ponec, "Alloy catalysts: the concepts"
- [14] Όλγα Μπερεκετίδου, Δημήτριος Αβραάμ, Μαρία Γούλα, Ευστάθιος Κικκινίδης, "Μοντελοποίηση της διαδικασίας εμποτισμού κυλινδρικών τεμαχιδίων για την παρασκευή καταλυτικών συστημάτων"
- [15] Professor G. C. Bond, "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis"
- [16] C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, X.E. Verykios, "Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄)"
- [17] Calvin H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation"
- [18] Trimm. D.L., "The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts, Applied Catalysis A: General"

- [19] Stanley M. Walas, "Reaction kinetics for chemical engineers "
- [20] Gadi Rothenberg, "Catalysis: Concepts and Green Applications"
- [21] Liang Qi and Ju Li, "Journal of Catalysis "
- [22] Oulun Yliopisto, "Deactivation Correlations of pd/rh Three-way catalysts designed for euro Iv emission limits effect of ageing atmosphere, temperature and time"
- [23] Bartholomew, " Mechanisms of catalyst deactivation"
- [24] Dr. Sanna Airaksinen, " Preparation of solid catalysts"
- [25] Ball, Philip, "The Ingredients: A Guided Tour of the Elements"
- [26] Robert David Green, " Carbon dioxide reduction on gadolinium-doped ceria cathodes"
- [27] Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Marta Boaro, Giuliano Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis"
- [28] Alessandro trovarelli, "Catalysis Reviews: Science and Engineering"
- [29] Αγαθάγγελος Κ. Ιωσηφίδης , "Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική συμπεριφορά να-νοδομημένων υλικών CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - SiO_2 , CeO_2 - Al_2O_3 "
- [30] James. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum "
- [31] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abournadasse, O. Touret, G. Blanchard, "Appl. Catal. A"
- [32] <http://www.aecc.be>- associaton for emission control by catalyst
- [33] Z. Y. Ding, S. N. V. K. Aki, and M. A. Abraham, "Environ. Sci. Technol., 29,2748 "
- [34] S. Imamura, M. Ando," Ind. Eng. Chem. Res., "
- [35] D.H. James, W.M. Castor, "Ullman's Encycl. Ind. Chem., 5th ed., vol. 25"
- [36] T. Hirano, "Appl. Catal. 28 (1986) 119"
- [37] A. Murakamy, H. Unei, M. Teranishi, M. Ohta," US Patent 5 190 906 (1993)"
- [38] "Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Larousse Britannica"
- [39] M. Konsolakis, Z. Ioakeimidis, " Surface/structure functionalization of copper-based catalysts by metal-support and/or metal-metal interactions"
- [40] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, "Catalytic removal of toluene over Co_3O_4 - CeO_2 mixed oxide catalysts: comparison with Pt/Al_2O_3 "
- [41] D. Lin, Y. Xiaojiang, C. Yi, " Interactions among supported copper-based catalyst components and their effects on performance: a review"
- [42] Michalis Konsolakis, Michalis Sgourakis, Sónia A.C. Carabineiro , "Surface and redox properties of cobalt-ceria binary oxides: On the effect of Co content and pretreatment conditions "

- [43] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs
- [44] R.J. Gorte J.M. Vohs , "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons "
- [45] Jones S D, Hagelin-Weaver H E. , "Steam reforming of methanol over CeO₂- and ZrO₂-promoted Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle Al₂O₃ "
- [46] Jobbágy M, Marino F, Schönbrod B, Baronetti G, Laborde M., "Synthesis of copper-promoted CeO₂ catalysts"
- [47] Guo, S., Li, D., Tang, J , "A composite grid method of dynamical contact problem in hydraulic structure "
- [48] Hu C., Zhu, Q., Jiang, Z., Zhang, Y., Wang, Y. "Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs'
- [49] Li, Y. , Xu, G., Qu, J., Tang, C., Wu, G., Zhan, W., "Synthesis and magnetostriction of (Ce_xTb_{1-x})_{0.5}Pr_{0.5}Fe₂ compounds"
- [50] Brands, D.S., Poels, E.K. , Blik, A., "Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO₂ catalysts"
- [51] Parthasarathi Bera , K. R. Priolkar , P. R. Sarode , M. S. Hegde , S. Emura , R. Kumashiro , and N. P. Lalla , "Structural Investigation of Combustion Synthesized Cu/CeO₂ Catalysts by EXAFS and Other Physical Techniques: Formation of a Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} Solid Solution"
- [52] Qi, L., Yu, Q., Dai, Y., Tang, C., Liu, L., Zhang, H., Gao, F., Dong, L., "Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation"
- [53] SHENG Yeqin, ZHOU Ying, LU Hanfeng *, ZHANG Zekai, CHEN Yinfei, "Soot combustion performance and H₂-TPR study on ceria-based mixed oxides"
- [54] Dayah, M., "Dynamic Periodic Table"
- [55] Michalis Konsolakis, Michalis Sgourakis, Sónia A.C. Carabineiro, "Surface and redox properties of cobalt–ceria binary oxides: On the effect of Co content and pretreatment conditions "
- [56] Σκρέτας Νικόλαος, "Μελέτη του διμεταλλικού συστήματος Sn/Ni(111) με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές"
- [57] Σκουλατάκης Γεώργιος , "Μελέτη διεπιφανειών οξειδίων με ανόργανα και οργανικά υποστρώματα"
- [58] Μιχαλόπουλος Νικόλαος , "Μελέτη και χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X- XPS "
- [59] Σταύρος-Γεώργιος Καράκαλος, "Μελέτη Πρότυπων καταλυτικών συστημάτων με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές"

- [60] Μιχαήλ Κονσολάκης, "Σύγχρονες τεχνικές επιφανειακής και δομικής ανάλυσης"
- [61] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, "Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης"
- [62] Ι.Α. Στράτη, Δ.Γ. Θεμελή, Γ.Α. Ζαχαριάδη, Α.Ν. Ανθεμίδα, Α.Σ. Οικονόμου, "Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ"
- [63] Gabor A. Somorjai¹ and Yimin Li, "Impact of surface chemistry"
- [64] Dr. Roger M. Nix, "An Introduction to Surface Chemistry"
- [65] Van Hove MA, "The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold. 1. Experimental-observations and possible structural models"
- [66] Lang E, "Leed intensity analysis of the (1×5) reconstruction of Ir(100) "
- [67] Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li Y. Yang, "Appl. Phys. Let. 95"
- [68] Σ. Κέννου, "Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών"
- [69] <https://www.orau.org/ptp/collection/xraytubescoolidge/xraytubescoolidge.htm>
- [70] <http://ebooks.edu.gr/>
- [71] Ελένη Κ Παλούρα, "Φυσική επιφανειών και εφαρμογές"
- [72] www.iceht.forth.gr
- [73] M.E. Gálvez, "Influence of the surface potassium species in Fe–K/Al₂O₃ catalysts on the soot oxidation activity in the presence of NoxM"
- [74] Michalis Konsolakis, Zisis Ioakeimidis, "Surface/structure functionalization of copper-based catalysts by metal-support and/or metal–metal interactions"
- [75] Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró "Co/ZrO₂, Co/CeO₂ and MnCoCe structured catalysts for COPrOx"
- [76] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, "Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄–CeO₂ interaction and catalytic activity "
- [77] M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikova, R.V. Gulyaeva, Yu.I. Amosova, A.I. Boronina, V.A. Sobyagina, "Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas"
- [78] J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility"
- [79] Gamarra D, Munuera G, Hungria AB, Fernández-García M, Conesa JC, Midgley PA, Wang XQ, Hanson JC, Rodríguez JA, Martínez-Arias A. "Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts."

[80] Ζ.Σ. Ιωακειμίδης, Μ. Ουζουνίδου, Κ. Αθανασίου, Γ.Ε. Μαρνέλλος, Μ. Κονσολάκης " Παραγωγή H_2 από ατμο-αναμόρφωση αιθανόλης σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένους σε CeO_2 "