

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και
αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον
ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt.**

ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ Μηχ. Ορυκτών Πόρων

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: **ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ**

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2009



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΜΕΛΕΤΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ, ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ
ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟ Pt.**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ**

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Αθηνά Τσετσέκου, Επιβλέπουσα, Επ. Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Χρήστος Παναγόπουλος, Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Ηλιάννα Χαλικιά, Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις 22-12-2009

Αθηνά Τσετσέκου, Επ. Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Χρήστος Παναγόπουλος, Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Ηλιάννα Χαλικιά, Καθ. (Μ.Μ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Παναγιώτης Νικολόπουλος, Καθ. (Σ.Χ.Μ.) Π.Π.

Ιωάννης Γεντεκάκης, Καθ. (Γ.Τ.) Π.Κ.

Χρήστος Φτίκος, Καθ. (Σ.Χ.Μ.) Ε.Μ.Π.

Μιχαήλ Κονσολάκης, Λεκτ. (Γ.Τ.) Π.Κ.

**ΑΘΗΝΑ
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2009**



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΤΑΜΕΙΟ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μέρος της υλοποίησης του φυσικού αντικειμένου του Προγράμματος Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) – 2003 με κωδικό 03ΕΔ606, το οποίο συγχρηματοδοτείται από Εθνικούς και Κοινοτικούς πόρους. Το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο συμμετέχει με ποσοστό 75% ενώ το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας με ποσοστό 25%.

Τίτλος έργου: «Ανάπτυξη καινοτόμων, εξαιρετικά ενεργών, εκλεκτικών και οικονομικά ανακυκλώσιμων καταλυτών για τον έλεγχο εκπομπών αυτοκινήτων»

Ανάδοχος: Πολυτεχνείο Κρήτης



This dissertation is part of the 03ED606 research project, implemented within the framework of the «Reinforcement Program of Human Research Manpower» (PENED) and co-financed by National and Community funds (75% from E.U. – European Social Fund and 25% from the Greek Ministry of Development – General Secretariat of Research and Technology).

Στα πλαίσια του εν λόγω ερευνητικού προγράμματος, ΠΕΝΕΔ 2003 κωδικός έργου 03ΕΔ606, εκπονήθηκαν οι κάτωθι δύο διδακτορικές διατριβές:

(1) «Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις De-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων»

υπό της **Βασιλικής Ματσούκα**.

Επιβλέπων διατριβής: Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης.

Τόπος εκπόνησης διατριβής: Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

(2) «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας και αντοχής καταλυτικών μετατροπέων με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt»

υπό της **Αγγελικής Παπαβασιλείου**.

Επιβλέπων διατριβής: Επίκουρος Καθηγήτρια Αθηνά Τσετσέκου.

Τόπος εκπόνησης διατριβής: Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Λόγω των συγκεκριμένων πρακτικών και επιστημονικών στόχων του εν λόγω ερευνητικού έργου (03ΕΔ606), οι εκπονηθείσες στα πλαίσιά του διδακτορικές διατριβές είναι κατ' ανάγκην αλληλένδετες και συμπληρωματικές αλλά και με σαφώς διακριτό φυσικό αντικείμενο/περιεχόμενο. Εξ αιτίας της συμπληρωματικότητας των διατριβών, σε κάθε μια από αυτές κρίθηκε σκόπιμη η παράθεση και παρουσίαση κάποιων αποτελεσμάτων της άλλης σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση, με σκοπό την επιστημονική τεκμηρίωση των επιστημονικών συμπερασμάτων αλλά και την επίδειξη της επίτευξης των συγκρινόντων στόχων των διατριβών. Ωστόσο, για να παραμείνει σαφές και αναλλοίωτο, πέραν πάσης αμφιβολίας, το χαρακτηριστικό της διακριτότητας του περιεχομένου και του υλοποιημένου φυσικού αντικείμενου των δυο διατριβών, στα σημεία εκείνα του περιεχομένου της κάθε μίας όπου φιλοξενούνται αποτελέσματα της άλλης, τονίζεται με σαφήνεια η πηγή προέλευσης των αποτελεσμάτων και γίνεται η σχετική παραπομπή (αναφορά).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου Επικ. Καθ. κα. Α. Τσετσέκου για την υποστήριξη και την επίβλεψη της Διδακτορικής μου Διατριβής. Η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια, με βοήθησαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της Διατριβής, καθώς και στην εξέλιξή μου ως άνθρωπο και ως επιστήμονα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Χ. Ν. Παναγόπουλο και την Καθηγήτρια κα. Η. Χαλικιά, μέλη της Τριμελούς μου Συμβουλευτικής Επιτροπής, για την αगाστή συνεργασία μας κατά την εκπόνηση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής μου Επιτροπής: Καθ. κ. Π. Νικολόπουλο (Σ.Χ.Μ., Π.Π.), Καθ. κ. Χ. Φτίκο (Σ.Χ.Μ., Ε.Μ.Π.), Καθ. κ. Ι. Β. Γεντεκάκη (Γ.Τ., Π.Κ.) και Λέκτορα κ. Μ. Κονσολάκη (Γ.Τ., Π.Κ.) για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερώς τον Λέκτορα κ. Μ. Κονσολάκη και την Υ.Δ. κα. Β. Ματσούκα για τη σημαντική τους συμβολή στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής και την άριστη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια στα πλαίσια του προγράμματος "ΠΕΝΕΔ 2003".

Τον κ. Νικόλαο Μπούκο, Κύριο Ερευνητή στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Δημοκρίτου, για την συνεισφορά του στην παρούσα διδακτορική διατριβή με την πραγματοποίηση ενδεδειγμένων μελετών Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης, TEM.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθ. κ. Μ. Τσέζο, την Επικ. Καθ. κα. Ε. Ρεμουντάκη, τον ΙΔΑΧ κ. Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν και την Υ.Δ. Π. Κούση για την εκπόνηση των πειραμάτων φασματοσκοπίας πλάσματος (ICP).

Τον Καθ. Ι. Πασπαλιάρη για τη παραχώρηση των οργάνων φυσικής ρόφησης αζώτου (BET) και διαφορικής θερμικής-θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (TG/DTA).

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. R. Gonzalez-McQuire και τον Π. Σκαρβέλη, τους ΙΔΑΧ-ΕΤΕΠ: κα. Α. Κρητικάκη, κ. Α. Πέπα, κα. Κ. Θωμά, κα. Η. Ντούνη, κ. Π. Τσακιρίδη, κ. Ι. Χαρλαμπίτα, τους συνάδελφους Υποψήφιους Διδάκτορες Χ. Ζωγραφίδη, Α. Κρέστου, Ε. Ρούσση, Δ. Λάγαρη καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την συμπαράσταση και το ενδιαφέρον τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την κατανόησή τους, την πολύτιμη ηθική και υλική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια που έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

*Αφιερωμένο στους λατρεμένους μου γονείς
Αναστάσιο και Δέσποινα Παπαβασιλείου*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει συστηματική μελέτη για την ανάπτυξη τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC) που να επιδεικνύει εξαιρετικές καταλυτικές αποδόσεις και ικανοποιητική θερμική σταθερότητα σε συνδυασμό με μικρό οικονομικό κόστος. Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας που παρασκευάζεται αποτελείται από ένα μόνο ευγενές μέταλλο (Pt) σε χαμηλή φόρτιση (0.5 % κ.β.) υποστηριγμένο σε φορέα γ-αλούμινας. Στα τρία κεφάλαια της Διδακτορικής Διατριβής εξετάζονται διάφοροι παράμετροι με στόχο την ενίσχυση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα έτσι ώστε να καταστεί ανταγωνιστικός των αντίστοιχων εμπορικών.

Για την παρασκευή ενός τέτοιου συστήματος στο πρώτο κεφάλαιο διερευνάται η βέλτιστη μεθοδολογία σύνθεσης που να οδηγεί σε υλικό υψηλής ενεργότητας και θερμικής αντοχής. Η σύνθεση της καταλυτικής επίστρωσης που επιλέγεται είναι: 0.5 % Pt ως καταλυτικά ενεργή φάση και μεικτός φορέας αποτελούμενος από 80 % γ- Al_2O_3 ως κύριο υποστηρικτικό υλικό ενισχυμένο με το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών (οξείδια δημητρίου, ζirkονίου και λανθανίου) κατά 20 %. Εξετάζονται τρεις διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης: αυτές της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, της διαδοχικής συγκαταβύθισης και του υγρού εμποτισμού, καθώς και διαφορετικές πρώτες ύλες τόσο της γ-αλούμινας όσο και των οξειδίων προωθητών. Μετά την παρασκευή των διαφορετικών καταλυτικών φορέων ακολουθεί η επίστρωσή τους μέσω εμβάπτισης σε κορδιερίτικα μονολιθικά υποστρώματα για την ανάκτηση των καταλυτικών αποδόσεων κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Προκειμένου να διερευνηθεί η θερμική σταθερότητα των παραχθέντων υλικών λαμβάνουν χώρα δύο θερμικές κατεργασίες: στους 600 °C για 2 ώρες και στους 900 °C για 5 ώρες παρουσία στατικού αέρα. Ακολουθεί ενδελεχής μελέτη με τη βοήθεια των τεχνικών περίθλασης ακτίνων – X (XRD), φυσικής ρόφησης αζώτου N_2 , ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM), με στόχο τον διεξοδικό χαρακτηρισμό των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων και την συσχέτιση της καταλυτικής τους ενεργότητας με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το πιο καταλυτικά ενεργό υλικό ακόμα και μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C παρασκευάζεται με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Η ανωτερότητα της

μεθόδου αυτής αποδίδεται στη δημιουργία ομοιογενούς υλικού, με το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών να εμφανίζεται υψηλά διασπαρμένο στην επιφάνεια της γ-αλούμινας εξασφαλίζοντας μεγαλύτερο αριθμό διεπιφανειών μεταξύ ευγενούς μετάλλου – οξειδίων προωθητών που συντελούν στην αποφυγή φαινομένων συσσωμάτωσης του ευγενούς μετάλλου καθώς και στην αύξηση των καταλυτικά ενεργών κέντρων. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι η χρήση των δύο διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων του δημητρίου δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές ούτε στα δομικά – μορφολογικά χαρακτηριστικά του φορέα αλλά ούτε και στις καταλυτικές ιδιότητες. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται διατήρηση της κυβικής συμμετρίας του στερεού διαλύματος $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ με αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη παρουσία των σωματιδίων της γ-αλούμινας που λειτουργούν ως εμπόδια διάχυσης και αποτρέπουν τα ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών όπως είναι η μεγέθυνση κρυσταλλιτών με επακόλουθο να αποτρέπεται και ο ανεπιθύμητος διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος.

Στο δεύτερο κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση της χημικής σύστασης του καταλυτικού φορέα στην επίτευξη υψηλών αποδόσεων και στη διατήρηση της θερμικής σταθερότητας του υλικού. Αρχικά αποδεικνύεται η ευεργετική δράση του μεικτού φορέα με παρασκευή και σύγκριση των ακόλουθων φορέων: καθαρής γ-αλούμινας, στερεού διαλύματος οξειδίων $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και φορέα 80 % $\gamma-Al_2O_3$ με 20 % $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$, ως προς τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες κατεργασίας. Εν συνεχεία παρασκευάζεται μία σειρά καταλυτικών δειγμάτων μεικτού φορέα διαφορετικής σύνθεσης με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης προκειμένου να επιλεγεί ο καταλληλότερος συνδυασμός και η αναλογία των οξειδίων προωθητών ($Ce_xZr_yLa_zO_8$). Τα παραχθέντα υλικά υπόκεινται και πάλι σε δύο θερμικές κατεργασίες 600 °C και 900 °C, για 2 και 5 ώρες αντίστοιχα παρουσία στατικού ατμοσφαιρικού αέρα. Για την ερμηνεία της τριοδικής καταλυτικής συμπεριφοράς πραγματοποιείται εκτενής ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων με τις τεχνικές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), περίθλασης ακτίνων – X (XRD), φυσικής ρόφησης αζώτου N_2 , καθώς και με τη χρήση της θερμοβαρυσμετρικής μεθόδου (TG) για τον προσδιορισμό της ικανότητας αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC). Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, αποδεικνύεται πως το δείγμα που έχει τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ επιδεικνύει την ανώτερη καταλυτική

ενεργότητα κυρίως όσον αφορά στην μετατροπή των οξειδίων του αζώτου, NO_x, και μετά τις δύο θερμικές κατεργασίες. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται κυρίως στην προώθηση της οξειδοαναγωγικής ικανότητας του CeO₂ με την προσθήκη Zr⁴⁺ και εν μέρει στη θετική δράση του La³⁺ που συνίσταται στην εισαγωγή επιπλέον επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου και στον έντονα βασικό του χαρακτήρα. Αντίθετα, η αύξηση του αριθμού των διεπιφανειών ευγενούς μετάλλου – οξειδίων CeO₂ που προκύπτει από την προώθηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου αποδεικνύεται παράμετρος μικρότερης σημασίας. Τέλος, η επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του καταλυτικού φορέα αποκαλύπτεται μετά από θερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1000 °C), με την ενσωμάτωση των κατιόντων Zr⁴⁺ να συντελούν κυρίως στην σταθεροποίηση του οξειδίου του δημητρίου ενώ εκείνη των κατιόντων La³⁺ να συνεισφέρει στην θερμική ενίσχυση του φορέα της γ-αλούμινας.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο, ως τελική προσπάθεια ενίσχυσης των καταλυτικών ιδιοτήτων του μονομεταλλικού τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα εξετάζεται η προσθήκη ηλεκτροθετικών προωθητών, όπως είναι τα αλκάλια. Ως ηλεκτροθετικός προωθητής χρησιμοποιείται το νάτριο, που προστίθεται σε δύο καταλυτικά συστήματα διαφορετικής σύστασης. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονται δείγματα με διαφορετική φόρτιση σε ηλεκτροθετική ενίσχυση με στόχο την διερεύνηση της επίδρασης της περιεκτικότητας σε αλκάλιο στην απόδοση του TWC, καθώς και ένα καταλυτικό σύστημα αναφοράς χωρίς την προσθήκη στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών. Τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα συστήματα μελετώνται ως προς τα δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά μετά από δυο θερμικές κατεργασίες στους 600 °C και 900 °C και συσχετίζονται με την καταλυτική ενεργότητα. Όπως αποδεικνύεται, οι φάσεις με τις οποίες εμφανίζεται ο ηλεκτροθετικός προωθητής στους 600 °C είναι τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα τα οποία στην αυξημένη θερμοκρασία των 900 °C αποσυντίθενται προς σχηματισμό των φάσεων β/β' -αλούμινας. Όσον αφορά στην καταλυτική συμπεριφορά, η ηλεκτροθετική ενίσχυση συντελεί στην δημιουργία εξαιρετικά ενεργού καταλυτικού συστήματος με αποδόσεις ανώτερες και από εκείνες εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη (Pt/Rh) με 4.5 φορές υψηλότερη φόρτιση σε ευγενές μέταλλο. Συγκεκριμένα, το καταλυτικό σύστημα με την υψηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο εμφανίζει θεαματική θερμική σταθερότητα μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C με διατήρηση των τιμών μετατροπής των ρύπων κοντά στο 100 %. Η ενίσχυση της

καταλυτικής ενεργότητας των δειγμάτων με τη προσθήκη του αλκαλίου αποδίδεται στη μεταβολή των δεσμών χημειορόφησης των αντιδρώντων μορίων με τη μεταλλική επιφάνεια. Η ενσωμάτωση του αλκαλίου στο φορέα της αλούμινας προς σχηματισμό των φάσεων β/β''-αλούμινας αποδεικνύεται κύρια αιτία για την αυξημένη θερμική σταθερότητα καθώς με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η στενή επαφή και άρα η διατήρηση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του ευγενούς μετάλλου και του αλκαλίου. Τέλος, ιδιαίτερα ενθαρρυντικό αποτέλεσμα αποτελεί η μη εξάρτιση των καταλυτικών αποδόσεων από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του φορέα, αφού έντονα υποβαθμισμένη πορώδης δομή και πολύ μικρές τιμές ειδικής επιφάνειας συνδυάζονται με θεαματικές αποδόσεις. Το γεγονός αυτό καθιστά τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα πολλά υποσχόμενα υλικά στο χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας αφού η μείωση της ειδικής επιφάνειας θεωρείται ένας από τους βασικότερους παράγοντες θερμικής απενεργοποίησης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων.

Abstract

The present study involves a thorough investigation on the development of a highly active, thermally stable and cost-effective three-way catalytic converter (TWC). The aim of this work was to enhance physicochemical and catalytic properties of a monometallic Pt/ γ -Al₂O₃ TWC with very low noble metal loading (0.5 % wt.) so as to yield it competitive against commercial TWCs. This was realized by employing an adequate synthesis route, a composite and highly active supporting material and additives such as electropositive promoters.

As a start, a composite TWC washcoat consisting of 80 wt % of γ -alumina as the main supporting material promoted with 20 wt % of ceria based solid solution was prepared and the effect of different synthesis routes was investigated. More precisely two coprecipitation methods: simultaneous and sequential; and the impregnation method employing two different γ -alumina powders: one commercial γ -alumina nanopowder and one produced from precipitation of aluminium nitrate were examined. Furthermore simultaneous coprecipitation was studied by using two different cerium precursors: cerium (III) nitrate and ammonium cerium (IV) nitrate. One precious metal, Pt, at low loading (0.5 wt %) was added to the above washcoat materials through a wet-impregnation technique. The as produced catalysts were loaded on cordierite monoliths (TWCs form) *via* dip coating so as to acquire catalytic activity measurements under simulated exhaust conditions at the stoichiometric point. Physicochemical and catalytic properties of the washcoats were examined after calcination at 600 °C for 2 h and thermal aging at 900 °C for 5 h in air. X-ray diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller physical adsorption (BET) scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were applied for the correlation of the samples' catalytic behavior with their microstructure and morphological characteristics. Among the synthesis routes examined simultaneous coprecipitation yielded materials with superior structural and thermal stability, and catalytic activity properties. TWCs prepared through this route exhibit the optimum catalytic performance, after both thermal treatments, providing the maximum NO, CO and C₃H₆ conversions and the lowest light-off temperatures. The key factor for this optimum behavior is the higher degree of washcoat homogeneity which inhibits Pt sintering, thus leading to increased noble metal–solid solution

interfacial sites. The use of different cerium precursor materials did not have a strong impact on washcoat structural properties or on catalytic performance upon thermal aging. In fact, in both cases no phase segregation of ceria based solid solution was observed in the entire temperature range investigated. This behavior is attributed to the presence of alumina in the washcoat which acts as a diffusion barrier inhibiting solid solution grain growth that could lead to the undesirable phase segregation.

Over a second stage, a systematic study was carried out in order to elucidate the influence of different oxide promoters on catalytic activity and thermal durability as well as to correlate important physicochemical properties of promoted catalysts with their three-way catalytic performance. For this purpose, catalytic powders with different ceria based solid solutions, $Ce_xZr_yLa_zO_\delta$, were produced and properties such as microstructure, pore structure characteristics, oxygen storage capacity and noble metal dispersion in the fresh state and upon thermal aging at 900 °C in an oxidative atmosphere were evaluated. Further, cordierite monoliths were coated with the as developed powders in order to attain catalytic activity measurements under simulated exhaust conditions at the stoichiometric point. It was found that doping ceria with Zr^{4+} and/or La^{3+} cations leads to enhanced catalytic performance at the fresh state and significant stability after thermal aging. The highest activity especially in NO conversion and thermal durability was demonstrated by Pt/ACZL catalyst containing $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ solid solution. Correlation of the catalytic performance with physicochemical properties of the examined catalytic samples revealed that enhanced reducibility of ceria based solid solution was a much more essential parameter than the number of metal-support interfacial sites originating from the increased noble metal dispersion. Great differences among the as developed samples in terms of structural and morphological characteristics were displayed by elevating the calcination temperature at 1100 °C demonstrating the beneficial effect of mainly Zr doping on ceria's stabilization and of La doping on alumina's stabilization.

After concluding on the optimum synthesis procedure and washcoat composition, a final effort to improve the catalytic behavior of the monometallic TWC involved alkali addition. For this reason, catalytic samples consisting of γ -alumina supports modified by two ceria based solid solutions and sodium serving as electropositive promoter, were prepared. In order to evaluate thermal durability, samples were subjected to heat treatment at the elevated temperature of 900 °C in an oxidative atmosphere and activity measurements were acquired. Catalysts with different

sodium content were produced together with a reference sample with no oxide modifiers, in order to consider several issues such as optimal alkali loading, location of electropositive promoter before and after thermal treatment at an elevated temperature, synergetic effect between alkali promoter and rare earth modifiers, and finally the potential practical application of the as developed catalytic samples by comparing them with a commercial bimetallic Pt/Rh TWC with significantly higher noble metal loading. An extensive structural and textural investigation (TG/DTA, XRD, N₂ adsorption, SEM, TEM analyses) was performed and correlated with catalytic activity. Electrochemical promotion resulted in remarkable improvement of catalytic properties at the fresh state along with extraordinary thermal stability. The pronounced effect of alkali addition was further elucidated by comparing the as prepared catalytic samples to the commercial bimetallic TWC. As revealed, the sample with the maximum alkali content (15 % wt) exhibited ~100 % conversion of all pollutants even after aging, whereas the activity of the commercial TWC varied between 63 – 85 %. The principal effect of sodium at the fresh state is mainly attributed to the modification of noble metal's chemisorptive properties; whereas the remarkable thermal durability can be rationalized *via* the *in situ* formation of a solid electrolyte (β'' -alumina) which can act as Na⁺ ion conductor and therefore modify the surface and catalytic properties of metal sites interfaced with the β'' -alumina crystals. Finally, a very promising feature of these materials proved to be the independence of the catalytic behavior with respect to surface area, since degradation of textural characteristics is one of the major causes of TWCs deactivation.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - 1 -

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	- 1 -
1.1 Ιστορική αναδρομή για τους καταλυτικούς μετατροπείς	- 1 -
1.2 Νομοθεσία και όρια εκπομπής ρύπων	- 3 -
1.3 Εκπομπές βενζινοκινητήρων και κύριοι ρύποι	- 5 -
1.4 Καταλυτικός Μετατροπέας	- 7 -
1.5 Δομή των TWCs	- 9 -
1.5.1 Υπόστρωμα TWCs	- 10 -
1.5.2 Καταλυτικός φορέας ή επίστρωση	- 13 -
1.5.3 Καταλυτικά ενεργές φάσεις	- 15 -
1.5.4 Αισθητήρας λ – Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων	- 17 -
1.6 Απενεργοποίηση	- 19 -
1.6.1 Θερμική Απενεργοποίηση	- 20 -
1.6.2 Χημική δηλητηρίαση	- 23 -
1.7 Μελλοντικές τάσεις έρευνας	- 24 -
1.8 Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής	- 27 -
Βιβλιογραφία	- 29 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - 32 -

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ Pt/γ-Al₂O₃ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ ΤΑ ΜΕΙΚΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Ce – Zr – La.	- 32 -
2.1 Εισαγωγή	- 32 -
2.2 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής	- 36 -
2.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση	- 43 -
2.3.1 Διερεύνηση καταλυτικού συστήματος θερμικά κατεργασμένου στους 600°C	- 43 -
2.3.1.1 Μελέτη της μικροδομής και μορφολογίας του καταλυτικού φορέα	- 43 -
2.3.1.1.1 Αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X (XRD)	- 43 -
2.3.1.1.2 Μελέτη πορώδους δομής με φυσική ρόφηση αζώτου, N ₂	- 46 -
2.3.1.1.3 Μελέτη μορφολογίας της κεραμικής επικάλυψης με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)	- 50 -
2.3.1.1.4 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)	- 51 -
2.3.1.1.5 Μέτρηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου την τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης, DRIFTS	- 59 -
2.3.1.2 Μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο	- 663 -
2.3.2 Διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του καταλυτικού συστήματος	- 67 -
2.3.2.1 Μεταβολή της μικροδομής και μορφολογίας του καταλυτικού φορέα μετά από θερμική γήρανση	- 67 -
2.3.2.1.1 Αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X (XRD)	- 67 -
2.3.2.1.2 Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας και πορώδους δομής των καταλυτικών δειγμάτων μετά την θερμική γήρανση	- 68 -

2.3.2.1.3 Εξέλιξη της κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας των δειγμάτων μετά την θερμική γήρανση μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)	- 773 -
2.3.2.1.4 Μέτρηση διασποράς του ευγενούς μετάλλου	- 77 -
2.3.2.2 Επίδραση θερμικής γήρανσης στην καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο	- 78 -
2.3.3 Ερμηνεία των καταλυτικών αποδόσεων των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών με βάση τις μεταβολές στην μικροδομή και μορφολογία τους	- 81 -
2.4 Συμπεράσματα	- 87 -
Βιβλιογραφία	- 89 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - 93 -

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Ce-Zr-La ΣΤΑ ΔΟΜΙΚΑ – ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ Pt/γ-Al₂O₃ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ.	- 93 -
3.1 Εισαγωγή	- 93 -
3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο	- 96 -
3.2.1 Οξειδίο του δημητρίου, CeO ₂	- 96 -
3.2.1.1 Δομή του CeO ₂	- 96 -
3.2.1.2 Ανάλυση ατελειών δομής	- 97 -
3.2.1.3 Ικανότητα αποθήκευσης – απελευθέρωσης οξυγόνου	- 99 -
3.2.2 Μεικτά οξείδια CeO ₂ - ZrO ₂	- 103 -
3.2.2.1 Διάγραμμα φάσης των οξειδίων CeO ₂ - ZrO ₂	- 103 -
3.2.2.2 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των οξειδίων CeO ₂ - ZrO ₂	- 105 -
3.2.3 Προσθήκη κατιόντων χαμηλότερου σθένους	- 109 -
3.3 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής	- 117 -
3.4 Αποτελέσματα – Συζήτηση	- 119 -
3.4.1 Θερμική σταθερότητα του μεικτού καταλυτικού φορέα	- 119 -
3.4.1.1 Μελέτη περίθλασης ακτίνων – X	- 119 -
3.4.1.2 Ποροσιμετρία αζώτου, N ₂	- 126 -
3.4.2 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στην θερμική σταθερότητα του φορέα και του στερεού διαλύματος οξειδίων	- 132 -
3.4.2.1 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης – Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)	- 132 -
3.4.2.2 Μελέτη περίθλασης ακτίνων – X	- 134 -
3.4.2.3 Ποροσιμετρία αζώτου, N ₂	- 148 -
3.4.2.4 Επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στην διασπορά του ευγενούς μετάλλου	- 157 -
3.4.2.5 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στην ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου	- 161 -
3.4.2.6 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στις καταλυτικές αποδόσεις κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο	- 165 -
3.5 Συμπεράσματα	- 174 -
Βιβλιογραφία	- 177 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - 184 -

ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ ΜΕ Na – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	- 184 -
4.1 Εισαγωγή	- 184 -
4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο	- 189 -
4.2.1 Μηχανισμοί δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών	- 189 -

4.3 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής	- 198 -
4.4 Αποτελέσματα	- 202 -
4.4.1 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης	- 202 -
4.4.2 Κρυσταλλογραφική μελέτη του υλικού με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων –X	- 204 -
4.4.3 Μελέτη πορώδους δομής των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων με την τεχνική της φυσικής ρόφησης αζώτου.	- 214 -
4.4.4 Μελέτη της μορφολογίας των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM	- 224 -
4.4.5 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και χημικής σύστασης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)	- 231 -
4.4.6 Προσδιορισμός της διασποράς των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων με την μέθοδο DRIFTS	- 237 -
4.4.7 Επίδραση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στην καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο	- 240 -
4.3.8 Συζήτηση των αποτελεσμάτων. Τρόπος επίδρασης του ηλεκτροθετικού προωθητή στην καταλυτική απόδοση και στην θερμική σταθερότητα του συστήματος.	- 246 -
4.4 Συμπεράσματα	- 254 -
Βιβλιογραφία	- 256 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - 261 -

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	- 261 -
5.1 Συμπεράσματα	- 261 -
5.1.1 Βελτιστοποίηση του τρόπου σύνθεσης Pt/γ-Al ₂ O ₃ Τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα τροποποιημένου με τα μεικτά οξείδια των μετάλλων Ce – Zr – La.	- 261 -
5.1.2 Επίδραση των μεικτών οξειδίων των μετάλλων Ce – Zr – La στα δομικά – μορφολογικά χαρακτηριστικά και στην καταλυτική απόδοση του Pt/γ-Al ₂ O ₃ τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.	- 262 -
5.1.3 Μελέτη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων με Na – Επίδραση του αλκαλίου στην θερμική σταθερότητα του συστήματος.	- 264 -
5.1.4 Σύνοψη των αποτελεσμάτων	- 265 -
5.2 Μελλοντικές Προτάσεις	- 266 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή για τους καταλυτικούς μετατροπείς

Από τις αρχές της δεκαετίας του 40 σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα σχετιζόμενα με την ατμοσφαιρική ρύπανση άρχισαν να γίνονται αισθητά, ιδιαίτερα σε πολιτείες της Αμερικής όπως η Καλιφόρνια και ειδικότερα σε μεγαλουπόλεις όπως το Λος Άντζελες [1-6]. Το 1950 στο Λος Άντζελες η εμφάνιση του φωτοχημικού νέφους αποδόθηκε στην εκτεταμένη χρήση του αυτοκινήτου και συγκεκριμένα στους εκπεμπόμενους ρύπους όπως οι υδρογονάνθρακες και τα οξείδια του αζώτου. Ασκοούμενες πολιτικές πιέσεις από περιβαλλοντικές ομάδες οδήγησε στην ψήφιση του νόμου Clean Air Act το 1970 [1-6]. Ο νόμος αυτός περιελάμβανε την εφαρμογή προγράμματος με στόχο την μείωση των ρύπων κατά 90 % [2]. Στην προσπάθεια τήρησης των επιβαλλόμενων μέτρων πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις στην τεχνολογία των κινητήρων αυτοκινήτου όπως η ρύθμιση των συνθηκών σε πιο φτωχές σε καύσιμα, επιβράδυνση της ανάφλεξης, επανακυκλοφορία των αερίων εκπομπών, κ.ά.. Οι νέες αυτές ρυθμίσεις όμως είχαν αρκετές αρνητικές επιδράσεις στην ποιότητα οδήγησης, στην απόδοση και στην οικονομία των καυσίμων [3]. Η μοναδική λύση βασιζόταν στην ανάπτυξη τεχνολογίας αντιρύπανσης που έγκειται στην επεξεργασία και τον έλεγχο των εκπεμπόμενων ρύπων και δεν λειτουργεί ανασταλτικά στην απόδοση του αυτοκινήτου. Ήδη αρκετές αυτοκινητοβιομηχανίες και ερευνητικά ιδρύματα είχαν στρέψει το ενδιαφέρον προς αυτή την κατεύθυνση.

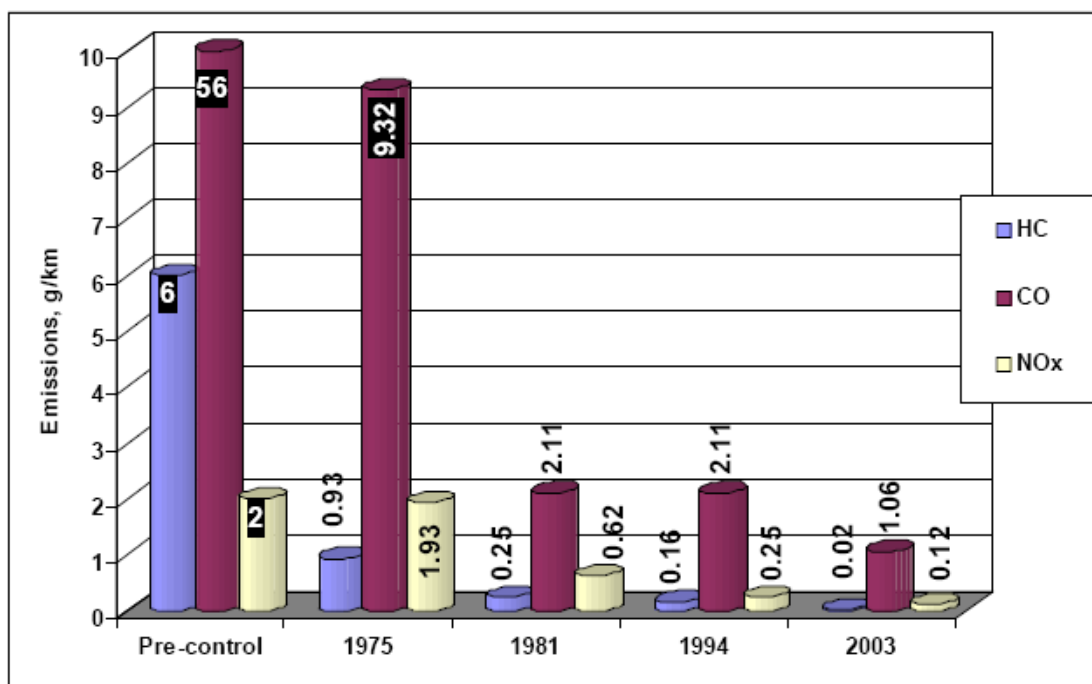
Η ανάγκη για την ικανοποίηση των ορίων εκπομπής που τέθηκαν το 1975 δεν ήταν δυνατόν να καλυφθεί από περαιτέρω βελτιστοποιήσεις των κινητήρων αυτοκινήτου με αποτέλεσμα την εφαρμογή των καταλυτικών μετατροπέων, με την προϋπόθεση όμως της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης [3]. Στην αρχή ως καταλυτικά

ενεργές φάσεις χρησιμοποιήθηκαν τα μέταλλα Ni, Co, Cu και Fe που είχαν ως βασικό πλεονέκτημα το μικρό τους κόστος. Ωστόσο οι καταλύτες αυτοί παρουσίαζαν προβλήματα δηλητηρίασης από θειούχες ενώσεις και υπολείμματα μολύβδου στα καύσιμα, με επακόλουθο την αντικατάστασή τους από ευγενή μέταλλα [2].

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 70 για την τήρηση των ορίων των αέριων εκπομπών εφαρμόζονταν οι επονομαζόμενοι οξειδωτικοί καταλυτικοί μετατροπείς ή αλλιώς δυαδικοί αφού ήταν υπεύθυνοι για τη μετατροπή (οξείδωση) του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων [2-5]. Η πρώτη γενιά των δυαδικών καταλυτικών μετατροπέων αποτελούνταν από τα ευγενή μέταλλα Pt και Pd υποστηριγμένα σε φορέα αλούμινας (Al_2O_3) [2]. Ο έλεγχος των οξειδίων του αζώτου (NO_x) επιτυγχάνονταν μέσω της επανακυκλοφορίας των αερίων εκπομπών (EGR) [6]. Ωστόσο, οι ολοένα και πιο αυστηρές νομοθεσίες για τα όρια εκπομπής των αυτοκινήτων που θεσπίστηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής το 1977 – 1981 οδήγησαν στην ανάπτυξη και την εφαρμογή των επονομαζόμενων καταλυτών διπλής κλίνης [2-6]. Η διάταξη των καταλυτικών αυτών συστημάτων έγκειται στην τοποθέτηση δυο καταλυτικών μετατροπέων σε σειρά, ενός αναγωγικού αποτελούμενου από Pt/Rh για την απομάκρυνση των NO_x και εν συνεχεία ενός οξειδωτικού εξοπλισμένου με μία επιπλέον αντλία αέρα για την προώθηση των οξειδωτικών αντιδράσεων [2-6]. Για τη σωστή λειτουργία των καταλυτών διπλής κλίνης το σύστημα ρυθμιζόταν έτσι ώστε να επικρατούν πλούσιες σε καύσιμα συνθήκες για την προώθηση της αναγωγής των NO_x στον πρώτο καταλύτη ενώ με εισαγωγή αέρα στον δεύτερο καταλύτη επιτυγχανόταν η οξείδωση των CO και HCs. Βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών αποτελούσε η ανάγκη για υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς N_2 δεδομένου ότι η πιθανή δημιουργία αμμωνίας, NH_3 , κατά την αναγωγή των NO_x θα μπορούσε να οδηγήσει στον επανασχηματισμό NO_x κατά την διέλευσή της από τον δεύτερο οξειδωτικό καταλυτικό μετατροπέα [2-6]. Από το 1979 καθιερώθηκε μία νέα γενιά καταλυτικών μετατροπέων μίας κλίνης που επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη μετατροπή όλων των ρύπων, γνωστοί με την ονομασία τριωδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs) [2-6]. Η εισαγωγή τους στην αγορά ήταν αποτέλεσμα της ανάπτυξης αισθητήρων οξυγόνου που εξασφάλισαν την ρύθμιση και την διατήρηση των συνθηκών κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό τον ταυτόχρονο έλεγχο όλων των εκπομπών [2].

1.2 Νομοθεσία και όρια εκπομπής ρύπων

Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στις αστικές περιοχές έχει υποβαθμιστεί σημαντικά από τις εκπομπές των μηχανών εσωτερικής καύσης και από τις ιδιαίτερα επιβλαβείς ουσίες (δευτερογενείς ρύποι) που προκύπτουν μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων [7]. Οι κύριοι ρύποι που εκπέμπονται από την χρήση των αυτοκινήτων συνίστανται στους υδρογονάνθρακες (HCs), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x) [7-8]. Η προσπάθεια ελέγχου των εκπομπών αυτοκινήτου έχει ξεκινήσει πάνω από τριάντα χρόνια και οι ολοένα και πιο αυστηρές επιβαλλόμενες νομοθεσίες οδήγησαν σε σημαντικές βελτιώσεις της ποιότητας του αέρα. Παγκοσμίως οι κύριες ρυθμιστικές Επιτροπές που ασχολούνται με την λήψη μέτρων και την επιβολή ορίων εκπομπών είναι τρεις και εδρεύουν στην Αμερική, την Ευρώπη και την Ιαπωνία [7]. Στην Αμερική έχουν ιδρυθεί δυο οργανισμοί υπεύθυνοι για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από την εκτεταμένη χρήση αυτοκινήτων η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) και το CARB (California Air Resources Board) [7-8]. Στην εικόνα 1.1 παρουσιάζονται τα όρια εκπομπής των ρύπων που επέβαλαν οι θεσπιζόμενες ομοσπονδιακές νομοθεσίες από το 1975 μέχρι το 2003 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.



Εικόνα 1.1: Όρια εκπομπής ρύπων στις Ηνωμένες Πολιτείες [9].

Αντίθετα η Ευρώπη καθυστέρησε σημαντικά για την θέσπιση αυστηρών νομοθεσιών που θα καθιστούσαν αναγκαία την χρήση καταλυτικών μετατροπέων στα αυτοκίνητα. Ενδεικτικό είναι το γεγονός πως ενώ η πρώτη εμφάνιση των καταλυτικών μετατροπέων στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία πραγματοποιήθηκε περίπου το 1974, η Ευρώπη άρχισε να εμπλέκεται στην παραγωγή και τη χρήση τους μόλις το 1984. Στην Ελλάδα τα πρώτα καταλυτικά αυτοκίνητα άρχισαν να παρουσιάζονται το 1987 [10]. Στις αρχές της δεκαετίας του 90 η Ευρωπαϊκή Ένωση με συνεχή νομοσχέδια επέβαλε πιο σκληρά μέτρα για τον έλεγχο των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των υδρογονανθράκων (HCs), των οξειδίων του αζώτου (NOx) και των αιωρούμενων σωματιδίων (PM), που διέφεραν ωστόσο ανάλογα με τον τύπο κινητήρα, βενζινοκινητήρες (Petrol) ή μηχανές diesel (Diesel). Τα μέτρα για τα όρια εκπομπών που λαμβάνονται τόσο για τα ελαφριά (βάρους κάτω από 3.5 τόνους) όσο και για τα βαριά αυτοκίνητα από την Ε.Ε. ονομάζονται ως Euro συνοδευόμενα από τους αριθμούς 1 έως 5 για τα ελαφριά οχήματα και Euro συνοδευόμενα από Αραβικούς αριθμούς για τα βαριά [11-12]. Στον πίνακα 1.1 αναγράφονται τα Ευρωπαϊκά όρια των εκπομπών για τα ελαφριά επιβατικά βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα.

Πίνακας 1.1: Όρια εκπομπής επιβατικών αυτοκινήτων επιβαλλόμενα από την Ε.Ε [2, 12-14].

Στάδιο	Ημερομηνία Εφαρμογής	CO (g/km)		HC (g/km)		NO _x (g/km)		PM (g/km)	
		Diesel	Petrol	Diesel	Petrol	Diesel	Petrol	Diesel	Petrol
Euro 1	1992	2.72	2.72	0.97 (HC+NO _x)	0.97 (HC+NO _x)	0.97 (HC+NO _x)	0.97 (HC+NO _x)	0.14	-
Euro 2	1996	1	2.2	0.7 (HC+NO _x)	0.5 (HC+NO _x)	0.7 (HC+NO _x)	0.5 (HC+NO _x)	0.08	-
Euro 3	2000	0.64	2.3	0.06	0.2	0.5	0.15	0.05	-
Euro 4	2005	0.5	1	0.05	0.1	0.25	0.08	0.025	-
Euro 5	2009	0.5	1	0.05	0.1	0.18	0.06	0.005	-
Euro 6	2014	0.5	1	0.08	0.1	0.08	0.06	0.005	-

1.3 Εκπομπές βενζινοκινητήρων και κύριοι ρύποι

Παραπάνω από το 60 % της ρύπανσης που εκπέμπει ένα αυτοκίνητο στο περιβάλλον προέρχεται από την εξάτμιση [10]. Στον παρακάτω πίνακα 1.2 αναγράφεται η μέση σύνθεση των αερίων εκπομπών των μηχανών εσωτερικής καύσης (βενζινοκινητήρες) η οποία εξαρτάται από την ποιότητα των καυσίμων, τον τύπο του κινητήρα, τον τρόπο οδήγησης, την θερμοκρασία και την αναλογία αερίου καυσίμου [15]. Όπως διαπιστώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό των εκπομπών συνίσταται από άζωτο, υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), που αποτελούν συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα. Ωστόσο, διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα και ένα ικανό ποσοστό επιβλαβών αερίων (~3%) [16-18].

Πίνακας 1. 2: Μέση σύσταση εκπομπών μηχανών εσωτερικής καύσης

Εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης	Περιεκτικότητα % κ.ό.
N ₂	74
CO ₂	12
H ₂ O	10
CO	2
NO _x	0.5
CH _x	0.1
SO ₂	0.006% (60 ppm)
H ₂	0.4
Pb, P, Si	ίχνη
O ₂	1

Από τους ρύπους που θα εξέλθουν από τους βενζινοκινητήρες αυτοκινήτων, αυτοί που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή λόγω των εξαιρετικά επιβλαβών τους επιπτώσεων στον άνθρωπο και το περιβάλλον, είναι οι ακόλουθοι:

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Παράγεται κατά την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στις μηχανές εσωτερικής καύσης [19]. Αυτή η ατελής καύση συμβαίνει όταν υπάρχει ανεπαρκής ποσότητα οξυγόνου ή χρόνου για την πλήρη μετατροπή των υδρογονανθράκων και ανθράκων σε CO₂. Οι βενζινοκινητήρες βασίζονται στην σχεδόν στιγμιαία καύση υπό μορφή έκρηξης ενός μίγματος καυσίμου με αέρα (spark ignition). Το CO αποτελεί έναν από τους μαζικότερα παραγόμενους ρύπους με το 71% να προέρχεται από τις εκπομπές αυτοκινήτων, ενώ κάποιο μικρότερο ποσοστό συνεισφέρουν και οι μονάδες θέρμανσης, οι βιομηχανικές κατεργασίες και η καύση στερεών αποβλήτων. Είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό και αναφλέξιμο [10]. Είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις και μπορεί να προκαλέσει ζαλάδες, πονοκεφάλους, αναπνευστικά προβλήματα, ατονία, αναισθησία και τελικά θάνατο. Η θανατηφόρα δράση του CO σχετίζεται με τη δημιουργία καρβοξυ-αιμοσφαιρίνης που έχει ως συνέπεια την παρεμπόδιση της μεταφοράς οξυγόνου στους ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού και προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στα διάφορα λειτουργικά όργανα και κυρίως στον εγκέφαλο [10, 16].

Οι υδρογονάνθρακες (HCs). Η κατηγορία των ατμοσφαιρικών ρύπων γνωστή ως υδρογονάνθρακες περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που αποτελούνται από υδρογόνο και άνθρακα, εκτός από τα οξείδια του άνθρακα, τα καρβίδια και τα ανθρακικά άλατα. Σχηματίζονται κατά τις ατελείς καύσεις των πτητικών καυσίμων [19]. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες το μεθάνιο και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs, Volatile Organic Compounds). Στην τελευταία κατηγορία αυτή ανήκουν και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) όπως το βενζόλιο. Οι υδρογονάνθρακες συμμετέχουν στη φωτοχημική ρύπανση, αφού με τη βοήθειά τους σχηματίζεται όζον, φορμαλδεϋδη, ακρολεΐνη και άλλα φωτοχημικά οξειδωτικά. Οι ουσίες αυτές είναι τοξικές, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες με σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου [10].

Οξείδια του αζώτου (NO_x). Τα NO_x συνίσταται από τα οξείδια NO και NO₂, με το πρώτο να αποτελεί το 95 % των NO_x. Προέρχεται από την αντίδραση του αζώτου και του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1200 °C) και πιέσεις [19-20]. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) είναι οι ρύποι που με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ευθύνονται για την φωτοχημική ρύπανση. Το NO₂ μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ (HNO₃) συμμετέχοντας στη δημιουργία του

φαινομένου της όξινης βροχής. Το NO₂ έχει έντονη μυρωδιά και κοκκινο-καφέ χρώμα και αποτελεί μια από τις πιο επικίνδυνες και τοξικές ουσίες. Ερεθίζει τα μάτια, τη μύτη, καταστρέφει τους βρόγχους και τις πνευμονικές κυψελίδες [10, 16, 20].

Εκτός από τους τρεις κύριους ρύπους που αναφέρθηκαν παραπάνω ιδιαίτερα επιβλαβής είναι και η δράση των ακόλουθων: του υποξειδίου του αζώτου (N₂O) που αποτελεί ισχυρό αέριο θερμοκηπίου και συμβάλλει στην καταστροφή του όζοντος, του διοξειδίου του θείου (SO₂) που συντελεί στη δημιουργία της όξινης βροχής, των στερεών σωματιδίων ή αιθάλης που εκπέμπονται σε μεγαλύτερο ποσοστό από τις μηχανές Diesel και των ενώσεων του μολύβδου [10, 20-21].

Τα αιωρούμενα σωματίδια. Είναι μικρά τεμάχια ύλης σε στερεή ή υγρή φάση, που μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ανάλογα με την προέλευση τους μπορούν να παρουσιάζουν ανομοιογένεια στη μορφή, μέγεθος και χημική σύσταση. Όσον πιο μικρά είναι τα σωματίδια, τόσο πιο πολύ αυξάνει η πιθανότητα εισχώρησής τους στην αναπνευστική περιοχή των πνευμόνων, όπου εναποτίθενται κυρίως στις κυψελίδες των πνευμόνων και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των ανθρώπων. Ο τρόπος σχηματισμού τους έγκειται κατά τη λειτουργία των αυτοκινήτων στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης όπου σχηματίζονται μεγάλα σταγονίδια καυσίμου, λόγω ατελούς καύσης ή ψύξης άκαυστων υδρογονανθράκων, τα οποία είναι δύσκολο να εξατμιστούν με αποτέλεσμα κατά την καύση να μετατρέπονται σε στερεά λεπτόκοκκα σωματίδια με χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Τα σωματίδια αυτά είναι γνωστά ως αιθάλη [10].

Ενώσεις μολύβδου. Ποσότητες μολύβδου εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα μέσω των καυσαερίων αυτοκινήτου ιδιαίτερα αυτών της παλαιάς τεχνολογίας εξαιτίας της προσθήκης του μολύβδου στην βενζίνη (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος, Pb(C₂H₅)₄) ως αντικροτικό μέσο. Δύο είναι οι τρόποι εισόδου του μολύβδου στον ανθρώπινο οργανισμό: μέσω εισπνοής και μέσω κατανάλωσης τροφής ή νερού. Είναι τοξικός και προσβάλλει κυρίως το κεντρικό νευρικό σύστημα και το αιμοποιητικό [10].

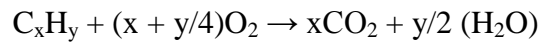
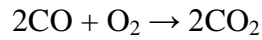
1.4 Καταλυτικός Μετατροπέας

Ο καταλυτικός μετατροπέας είναι μία συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων. Η λειτουργία του βασίζεται στη

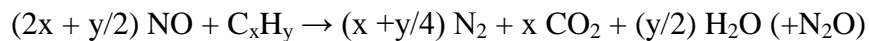
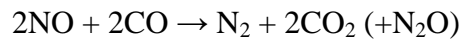
μετατροπή των βασικών ρύπων (CO, C_xH_y και NO_x) προς τα αδρανή προϊόντα τους CO₂, N₂ και H₂O [5, 10].

Οι κυριότερες αντιδράσεις μετατροπής των ρύπων που επιτελούνται σε ένα καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες:

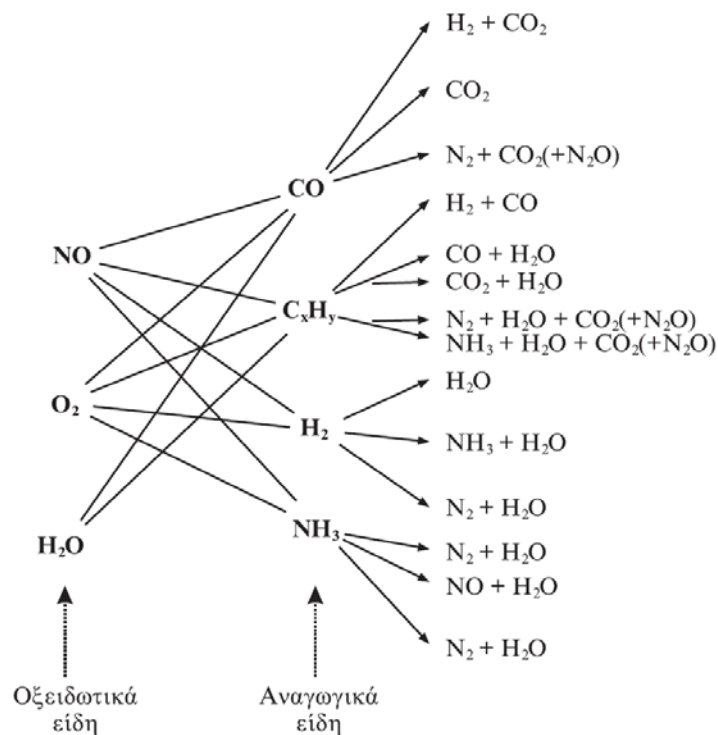
Χημικές αντιδράσεις οξείδωσης :



Χημικές αντιδράσεις αναγωγής :



Αν και οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν τις κυριότερες που λαμβάνουν χώρα στον μετατροπέα δεν είναι και οι μοναδικές. Μία πληρέστερη εικόνα δίνεται στο παρακάτω σχήμα [6, 10].



Εικόνα 1.2: Πιθανές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα [10].

Η λειτουργικότητα των καταλυτικών μετατροπέων συνήθως παρουσιάζεται σε διαγράμματα θερμοκρασίας έναυσης (Light – off Temperature), που απεικονίζουν την μετατροπή των ρύπων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Θερμοκρασία έναυσης

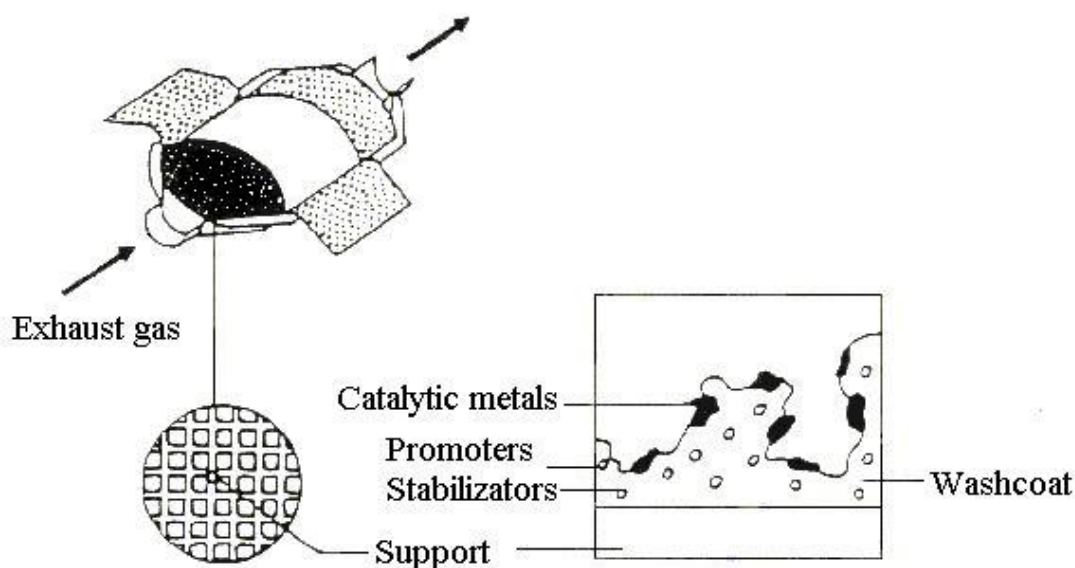
ονομάζεται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50 % μετατροπή του ρύπου. Είναι προφανές ότι όσο καλύτερος είναι ένας καταλυτικός μετατροπέας, τόσο χαμηλότερη θα είναι η τιμή των θερμοκρασιών έναυσης που επιτυγχάνει [10].

1.5 Δομή των TWCs

Τα τμήματα που απαρτίζουν έναν τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα είναι τα ακόλουθα [10, 22]:

- i) Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα
- ii) Υπόστρωμα (συνήθως κεραμικός μονόλιθος)
- iii) Φορέας ή επίστρωση
- iv) Καταλυτικά ενεργές φάσεις (π.χ. ευγενή μέταλλα)
- v) Αισθητήρας λάμδα (λ)

Στην εικόνα 1.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διάταξη των διαφορετικών τμημάτων ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα, ενώ στον πίνακα 1.3 αναγράφονται τα χαρακτηριστικά κατασκευής και οι συνθήκες λειτουργίας του TWC.



Εικόνα 1.3: Τυπική διάταξη ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [23].

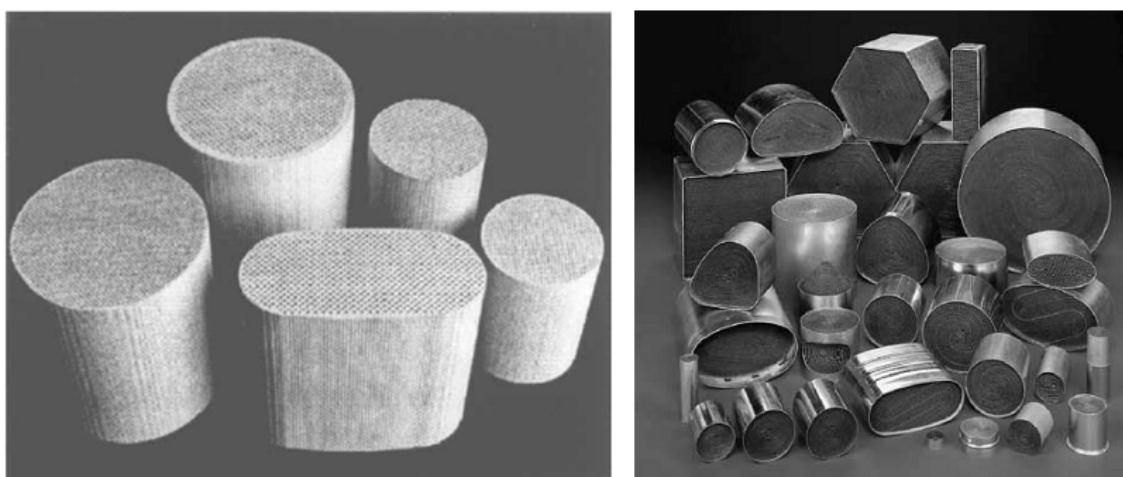
Πίνακας 1.3: Χαρακτηριστικά κατασκευής και συνθήκες λειτουργίας του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [10, 16].

Σύνθεση καταλυτικού μετατροπέα		
Υπόστρωμα	Κανάλια κυψελοειδούς κορδιερίτικού μονόλιθου	300, 400 κανάλια/in ²
	Πάχος τοιχωμάτων	0.15 mm
Φορέας ή επίστρωση	Αλούμινα + πρόσθετα οξείδια του Ce, La, Ba κ.ά.	20 % κ.β. (επί του συνολικού βάρους του TWC)
Καταλυτικά ενεργή φάση	Ευγενή μέταλλα (Pt, Pd και Rh)	1 – 2 % κ.β.
Συνθήκες λειτουργίας		
Θερμοκρασία	300 – 900 °C	
Χρόνος χώρου αντιδραστήρα (Gas Hourly Space Velocity, GHSV)	100,000 – 200,000 hr ⁻¹	
Αναλογία όγκου καταλυτικού μετατροπέα προς όγκο κινητήρα	0.8 – 1.5	
Μετατροπή ρύπων	Σε $\lambda = 0.99 \pm 0.06$: HC _s > 80 %, CO & NO > 70 %	

1.5.1 Υπόστρωμα TWCs

Ως καταλυτικά υποστρώματα των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων χρησιμοποιούνται κατά βάση οι μονολιθικές δομές. Ο όρος μονόλιθος έχει Ελληνική προέλευση και αναφέρεται σε σωρούς καταλύτη που αποτελούν ένα σώμα, μία μονάδα [18, 24]. Τα μονολιθικά υποστρώματα αποτελούνται από διασυνδεδεμένα επαναλαμβανόμενα κελιά ή κανάλια και το υλικό τους μπορεί να είναι είτε κεραμικό είτε μεταλλικό. Ένα από τα πιο βασικά τους φυσικά χαρακτηριστικά αποτελεί το

μέγεθος των καναλιών μέσα από τα οποία θα διέλθουν τα αέρια αντιδρώντα. Ο αριθμός των καναλιών, η διάμετρος τους και το πάχος των τοιχωμάτων καθορίζουν την πυκνότητα των καναλιών που εκφράζεται ως κανάλια ανά τετραγωνική ίντσα (cell/in^2) και επιτρέπει τον υπολογισμό της γεωμετρικής επιφάνειας δηλαδή το σύνολο της επιφάνειας των τοιχωμάτων των καναλιών πάνω στα οποία θα αποτεθεί η καταλυτική επίστρωση [25-26]. Ένα από τα πιο βασικά πλεονεκτήματα των δομών αυτών αποτελεί η μεγάλη ανοιχτή μετωπική επιφάνεια γνωστή ως OFA (Open Frontal Area) που επιφέρει μικρή αντίσταση στη ροή, χαμηλή πτώση πίεσης και άρα μικρή απώλεια ενέργειας. Ιδιότητες όπως η μεγάλη γεωμετρική τους επιφάνεια, το μικρό τους βάρος και η συνεκτικότητά τους τα καθιέρωσε ως καταλυτικά υποστρώματα έναντι των μορφοποιημένων σωματιδίων (pellets, beads) που χρησιμοποιούνταν έως το 1980. Το μικρό τους βάρος διευκολύνει τη θέρμανση του καταλυτικού συστήματος με αποτέλεσμα την προώθηση των αντιδράσεων μετατροπής σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα από την στιγμή εκκίνησης της λειτουργίας του κινητήρα. Η υψηλή γεωμετρική τους επιφάνεια ευνοεί τις υψηλές μετατροπές των ρύπων όταν ο ρυθμός των αντιδράσεων ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό, που επικρατούν κατά την λειτουργία ενός ζεσταμένου αυτοκινήτου. Η ανοιχτή τους δομή επιτρέπει τη χρήση τους σε περιβάλλοντα όπου περιέχονται αιωρούμενα σωματίδια, όπως για τον έλεγχο εκπομπών κινητήρων diesel. Τέλος λόγω της ενιαίας δομής τους επιδεικνύουν μεγάλη αντοχή σε τριβή και μηχανικές δονήσεις [25-26].



Εικόνα 1.4: Τυπικές μονολιθικές δομές που χρησιμοποιούνται στους TWCs. Δεξιά κεραμικοί και αριστερά μεταλλικοί μονόλιθοι [26, 28].

Πίνακας 1.4: Ιδιότητες κεραμικών και μεταλλικών μονολιθικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται στους TWCs [2].

Ιδιότητες	Κεραμικός μονόλιθος	Μεταλλικός μονόλιθος
Πάχος τοιχωμάτων (mm)	0.15	0.04
Πυκνότητα καναλιών (in ⁻²)	400	400
Ανοιχτή μετωπική επιφάνεια (Open Frontal Area, OFA) (%)	76	92
Ειδική Επιφάνεια (m ² Γ ⁻¹)	2.8	3.2
Ειδικό Βάρος (g Γ ⁻¹)	410	620
Θερμική αγωγιμότητα (cal s ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹)	3 x 10 ⁻³	4 x 10 ⁻²
Θερμοχωρητικότητα (kJ kg ⁻¹ K)	0.5	1.05
Πυκνότητα (kg Γ ⁻¹)	2.2 – 2.7	7.4
Συντελεστής θερμικής διαστολής (K ⁻¹)	0.7 x 10 ⁻⁶	0 – 15
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	1200 – 1300	1500

Ο πιο συνηθισμένος κεραμικός μονόλιθος που χρησιμοποιείται είναι ο κορδιερίτης, 2MgO–Al₂O₃–5SiO₂, που αποτελείται από κρυσταλλική μαγνησιούχα πυριτική αλούμινα εξαγωνικής δομής (14% MgO, 35% Al₂O₃ and 51% SiO₂), υλικό που παρουσιάζει υψηλή μηχανική σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης (1465 °C), και εξαιρετική αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής) [15, 25-27]. Επιπλέον χαρακτηριστικά του κορδιερίτη αποτελούν το υψηλό πορώδες που ευνοεί την πρόσφυση της καταλυτικής επίστρωσης καθώς και η συμβατότητά του με την κεραμική επικάλυψη [26-27].

Η εφαρμογή μεταλλικών μονόλιθων στους TWCs ξεκίνησε το 1990. Τα κυριότερα τους πλεονεκτήματα έναντι των κεραμικών μονόλιθων συνίστανται στη χαμηλότερη πτώση πίεσης και στο μικρότερο βάρος λόγω των λεπτότερων τοιχωμάτων των καναλιών τους, στη μεγαλύτερη ανοιχτή μετωπική τους επιφάνεια

που προσεγγίζει το 90 % και παρέχει μεγαλύτερη γεωμετρική επιφάνεια και λιγότερη αντίσταση στην ροή των αερίων καθώς και στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα που σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοχωρητικότητα διευκολύνουν τη γρήγορη θέρμανση του συστήματος με αποτέλεσμα τη μείωση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται για να αναπτύξει ο TWC τη θερμοκρασία έναυσης [2, 15, 25-26]. Βασικό μειονέκτημα αποτελεί το κόστος τους σε σύγκριση με το κορδιερίτικο μονόλιθο. Προκειμένου να αντέξουν το ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον των εκπομπών του αυτοκινήτου συνήθως παρασκευάζονται από φερίτικο χάλυβα με προσμίξεις χρωμίου και αλουμινίου, που αυτομάτως αυξάνει το συνολικό τους κόστος [2, 25]. Επιπλέον μειονέκτημα που παρουσιάζουν αφορά στην απόθεση της κεραμικής καταλυτικής επικάλυψης. Η επίστρωση του καταλυτικού φορέα δεν μπορεί να επιτευχθεί με την απευθείας εμβάπτιση του υποστρώματος σε κεραμικό αιώρημα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του κορδιερίτικού μονόλιθου. Αντίθετα για τα μεταλλικά υποστρώματα (τα οποία συνήθως περιέχουν μικρά ποσοστά Al) προκειμένου να βελτιωθεί η πρόσφυση της κεραμικής επικάλυψης κρίνεται αναγκαία θερμική προεπεξεργασία που θα οδηγήσει στην δημιουργία λεπτού στρώματος οξειδίου [15]. Στον πίνακα 1.4 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά κεραμικών και μεταλλικών μονόλιθων που χρησιμοποιούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Στην εικόνα 1.4 παρατηρούνται τυπικοί κεραμικοί και μεταλλικοί μονόλιθοι.

1.5.2 Καταλυτικός φορέας ή επίστρωση

Το κεραμικό υπόστρωμα, με πιο συχνά χρησιμοποιούμενο στην αυτοκινητοβιομηχανία τον κυψελοειδή κεραμικό μονόλιθο, παρουσιάζει ως βασικό μειονέκτημα χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας ($0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) με αποτέλεσμα να μην μπορεί να επιτευχθεί υψηλή διασπορά των καταλυτικά ενεργών φάσεων στην επιφάνεια του. Για το λόγο αυτό τα καταλυτικά ενεργά συστατικά αποτίθενται στα εσωτερικά τοιχώματα του μονόλιθου μέσω ενός καλά διεσπαρμένου υλικού υψηλής ειδικής επιφάνειας (washcoat) [15, 19]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η αλούμινα που επιδεικνύει υψηλή ειδική επιφάνεια και θερμική σταθερότητα, διατήρηση δηλαδή των εξαιρετικών ιδιοτήτων της σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος από τους 600 μέχρι τους 1000 °C. Χαρακτηριστικά όπως το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η καταλυτική ενεργότητα την καθιστούν απαραίτητο καταλυτικό συστατικό σε αρκετές χημικές διεργασίες [29].

Συνήθως ως καταλυτική επίστρωση στους TWCs προτιμάται η γ-αλούμινα λόγω των υψηλότερων τιμών ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει έναντι των υπολοίπων μετασταθών φάσεων όπως είναι οι δ- και θ-αλούμινα. Ωστόσο σε αυξημένες θερμοκρασίες κοντά στους 1000 °C ο μετασχηματισμός στη θερμοδυναμικά σταθερή α-αλούμινα είναι αναπόφευκτος [29]. Ο μετασχηματισμός σε α-αλούμινα είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητος δεδομένου των χαμηλών τιμών της ειδικής επιφάνειας που την χαρακτηρίζουν, οι οποίες κυμαίνονται κάτω από 10 m²/g. Η σταθεροποίηση της γ-αλούμινας επιτυγχάνεται με την προσθήκη οξειδίων όπως αυτά του Ba, La, Zr, Ce κ.ά., με τα δυο πρώτα να αποτελούν τους συνήθεις σταθεροποιητές [15, 18, 22].

Εκτός από την γ-αλούμινα και τα οξείδια σταθεροποιητές επιπλέον απαραίτητο συστατικό της επίστρωσης των TWCs αποτελούν τα οξείδια προωθητές με βάση το Ce. Η ευεργετική δράση των οξειδίων του Ce συνοψίζεται ως εξής:

- Προωθούν την διασπορά του ευγενούς μετάλλου
- Ενισχύουν την θερμική σταθερότητα του φορέα της αλούμινας
- Προωθούν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό (Steam Reforming) και μετατόπισης του CO με ατμό (Water Gas Shift)
- Ενισχύουν την καταλυτική ενεργότητα στις διεπιφάνειες ευγενούς μετάλλου – φορέα
- Ευνοούν την οξείδωση του CO μέσω του κρυσταλλικού οξυγόνου
- Αποθηκεύουν και απελευθερώνουν οξυγόνο ανάλογα αν το περιβάλλον είναι φτωχό ή πλούσιο σε καύσιμο.

Η τελευταία ιδιότητα γνωστή και ως ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου κατέχει και τη μεγαλύτερη σημασία από τεχνολογικής άποψης, δεδομένου ότι επιτρέπει τη διατήρηση της αναλογίας αερίου / καυσίμου κοντά στην στοιχειομετρική τιμή όπου επιτυγχάνονται οι υψηλότερες μετατροπές όλων των ρύπων [15, 22].

Οι μέθοδοι παρασκευής που προτιμούνται είναι οι υγρές χημικές μέθοδοι όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol – gel). Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης ευδιάλυτα σύμπλοκα που περιέχουν τα επιθυμητά οξείδια μετάλλων, διαλύονται σε κοινό διαλύτη και εν συνεχεία καταβυθίζονται με τη χρήση κατάλληλου αντιδραστηρίου. Ως κροκιδωτικά χρησιμοποιούνται βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος [30]. Η σύνθεση με τη μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης βασίζεται στην υδρόλυση πρόδρομων υλικών (οργανικών ή ανόργανων), που περιέχουν τα επιθυμητά στοιχεία (μέταλλα ή

αμέταλλα), από αλκοολικά ή υδατικά διαλύματα και στη συμπύκνωση – πολυμερισμό που οδηγεί στη δημιουργία ενός μεγαλομορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης και οδηγεί στην δημιουργία ενός πηκτώματος (gel), δηλαδή ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση. Από το πήκτωμα αυτό απομακρύνεται η υγρασία και ο διαλύτης κατά την διάρκεια της ξήρασης κι εν συνεχεία ακολουθεί θερμική κατεργασία του υλικού [31]. Οι δύο αυτές μέθοδοι επιτρέπουν τη σύνθεση εξαιρετικά ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας, την εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση άλλων συστατικών όπως προωθητές ή σταθεροποιητές, τη ρύθμιση της δομής των πόρων των προϊόντων κ.α. [32]. Σκόνες που παράγονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης στη συνέχεια μετατρέπονται σε αιωρήματα για την εμβάπτιση (dip coating) των κεραμικών μονόλιθων. Διαφορετικά με την μέθοδο sol – gel ο εμποτισμός των καταλυτικών υποστρωμάτων μπορεί να γίνει κατευθείαν από το διάλυμα και κατόπιν με ξήραση και θερμική κατεργασία να σχηματιστεί η επικάλυψη στα τοιχώματα του μονόλιθου.

1.5.3 Καταλυτικά ενεργές φάσεις

Όσον αφορά στην καταλυτικά ενεργό φάση αρχικά το ενδιαφέρον είχε εστιαστεί σε μη ευγενή μέταλλα για οικονομικούς κυρίως λόγους. Γρήγορα όμως έγιναν αντιληπτά τα μειονεκτήματα μετάλλων όπως Ni, Cu, Co, Mn, και Cu/Cr, που συνίστανται στη μειωμένη καταλυτική ενεργότητα, ανθεκτικότητα και αντίσταση σε δηλητηρίαση. Για το λόγο αυτό, οι ερευνητικές προσπάθειες στράφηκαν προς τα ευγενή μέταλλα που παρουσιάζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα, αντοχή στην δηλητηρίαση (π.χ. από θειούχες ενώσεις) και διάβρωση, υψηλά σημεία τήξης και χημική αδράνεια με τα συστατικά του φορέα [5, 21, 33-34]. Από την ομάδα των ευγενών μετάλλων αυτά που προτιμούνται είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh), σε αντίθεση με το ιρίδιο (Ir) και το ρουθίνιο (Ru) τα οποία αποφεύγονται λόγω της τάσης που επιδεικνύουν για τη δημιουργία πτητικών οξειδίων με αποτέλεσμα τον κίνδυνο απομάκρυνσής τους από τον καταλυτικό μετατροπέα [33]. Η επιμέρους συνεισφορά των μετάλλων Pt, Pd και Rh στις αντιδράσεις καταστροφής των ρύπων που πρέπει να επιτελέσει ο καταλυτικός μετατροπέας είναι η ακόλουθη:

- Λευκόχρυσος (Pt)

Αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για την μετατροπή (οξειδωση) του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των υδρογονανθράκων (HCs), αλλά εμφανίζει αμελητέα δραστηριότητα και πολύ χαμηλή N_2/N_2O εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO_x . Είναι πολύ ανθεκτικότερος των άλλων δύο μετάλλων σε δηλητηρίαση από διάφορες προσμίξεις που περιέχουν τα καυσαέρια [10].

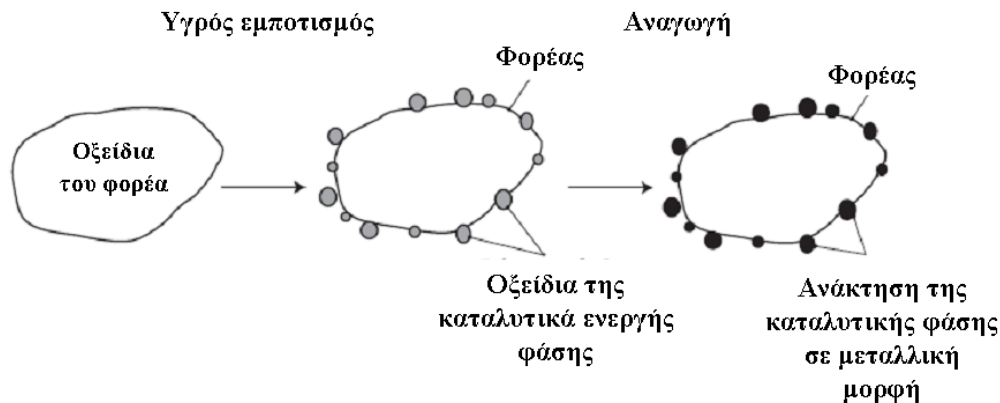
- Παλλάδιο (Pd)

Είναι πολύ καλός καταλύτης οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και ακόμα καλύτερος για την οξειδωση των υδρογονανθράκων (HCs). Η αναγωγική του δράση δεν είναι τόσο υποβαθμισμένη όπως του λευκόχρυσου, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου ελέγχεται από την θερμοκρασία και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων. Το Pd είναι το πιο φθινό από τα άλλα ευγενή μέταλλα με επακόλουθο το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του να είναι υψηλό. Ωστόσο βασικό μειονέκτημα είναι ότι παρουσιάζει μεγάλη τάση για δηλητηρίαση από ενώσεις του θείου και του μολύβδου [10, 33].

- Ρόδιο (Rh)

Αποτελεί το συστατικό κλειδί για την διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής διασπαστικής ρόφησης του NO , εμφανίζοντας έτσι ισχυρή δραστηριότητα και N_2/N_2O -εκλεκτικότητα που προσεγγίζει το 100 %. Ωστόσο είναι πολύ σπανιότερο (περίπου 1:15) των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με αποτέλεσμα να έχει και αυξημένο κόστος. Ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας που το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, $Rh:Pt = 1:5$, από αυτά που υποδεικνύει η φύση $\sim 1:15$. Επομένως γίνεται αντιληπτή η αναγκαιότητα για μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα με διατήρηση όμως της αυξημένης απόδοσης [10, 35].

Τη συνήθη μέθοδο προσθήκης του ευγενούς μετάλλου σε καταλυτικά συστήματα αποτελεί η μέθοδος του υγρού εμποτισμού που συνίσταται σε εμποτισμό κεραμικής σκόνης του φορέα σε υδατικό διάλυμα που περιέχει πρόδρομη ένωση του μετάλλου, συνήθως άλας αυτού. Μετά τη δημιουργία του αιωρήματος ακολουθεί ξήρανση, θερμική κατεργασία σε αέρα για τη διάσπαση του άλατος του ευγενούς μετάλλου και την δημιουργία οξειδίου και τέλος αναγωγική κατεργασία σε ατμόσφαιρα H_2 , N_2 ή Ar για την ανάκτηση της ενεργού φάσης σε μεταλλική μορφή [32]. Τα παραπάνω στάδια παρουσιάζονται στην εικόνα 1.5.



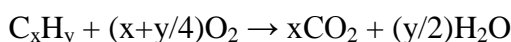
Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων που ακολουθούνται κατά την προσθήκη του ευγενούς μετάλλου [32].

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται και στην επιλογή της φύσης του καταλυτικού φορέα πάνω στον οποίο θα διασπαρθεί η καταλυτικά ενεργή φάση [15]. Εγγύριες μελέτες που διεξήχθησαν στο Πανεπιστήμιο της Πάτρας [10, 36-38] αποκάλυψαν την ύπαρξη βέλτιστων συνδυασμών μεταξύ ευγενούς μετάλλου – καταλυτικού φορέα που είναι οι ακόλουθοι: Pt σε φορέα Al_2O_3 , Rh σε φορέα TiO_2 ντοπαρισμένο με 4 % WO_3 και Pd σε φορέα ZrO_2 ντοπαρισμένο με 8 % Y_2O_3 (YSZ). Η επίδραση του φορέα στην εκλεκτικότητα και την ενεργότητα των ευγενών μετάλλων βασίζεται σε ηλεκτρονιακού τύπου αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου – φορέα γνωστές ως Metal – Support Interactions (MSI).

1.5.4 Αισθητήρας λ – Ρύθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων

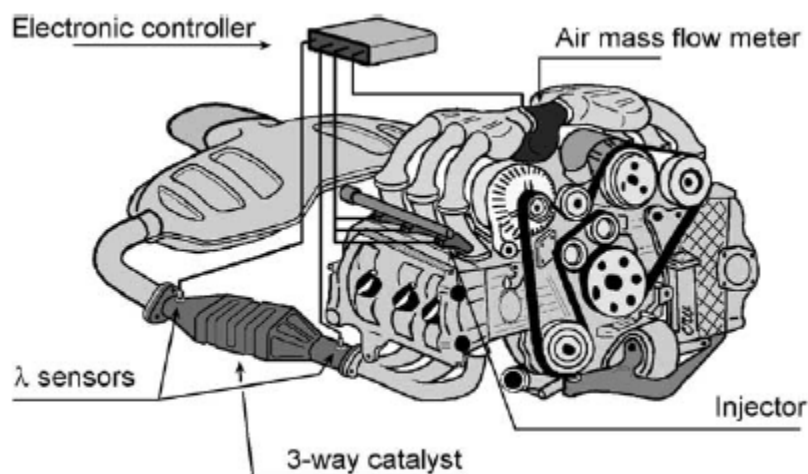
Η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα στο αυτοκίνητο συνοδεύεται από ένα ειδικό κλειστό σύστημα ελέγχου που απαρτίζεται από τον αισθητήρα λ και ένα ηλεκτρονικό σύστημα με το οποίο γίνεται συνεχής ρύθμιση του λόγου αέρα / καυσίμου στον κινητήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή καύση στον κινητήρα σε συνδυασμό με τη βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα. Η τοποθέτηση του αισθητήρα λ , ο οποίος έγκειται σε ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρα οξυγόνου που ελέγχει συνεχώς την συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια, και του ηλεκτρονικού συστήματος παρουσιάζονται στην εικόνα 1.6 [15]. Το σύστημα διατηρεί στον κινητήρα την ανάμιξη αέρα / καυσίμου σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα / καυσίμου υπολογίζεται με βάση

την αντίδραση της τέλει καύσης ενός υδρογονάνθρακα C_xH_y , που υποθέτουμε ότι αντιπροσωπεύει όλο το καύσιμο:



$$(A\acute{\epsilon}ρας / Καύσιμο)_{στοιχ.} = (A/F)_{στοιχ.} = \frac{28.9(100/21)(x + y/4)}{12x + y} = 34.41 \frac{4(x/y) + 1}{12(x/y) + 1}$$

Ο λόγος x/y αντιστοιχεί στην μέση αναλογία αριθμού ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο καύσιμο. Για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην πράξη, ο στοιχειομετρικός λόγος A/F είναι περίπου ίσος με 14.7 (δηλαδή μεταξύ των μοριακών τύπων C_7H_{13} και C_7H_{14}) [10].



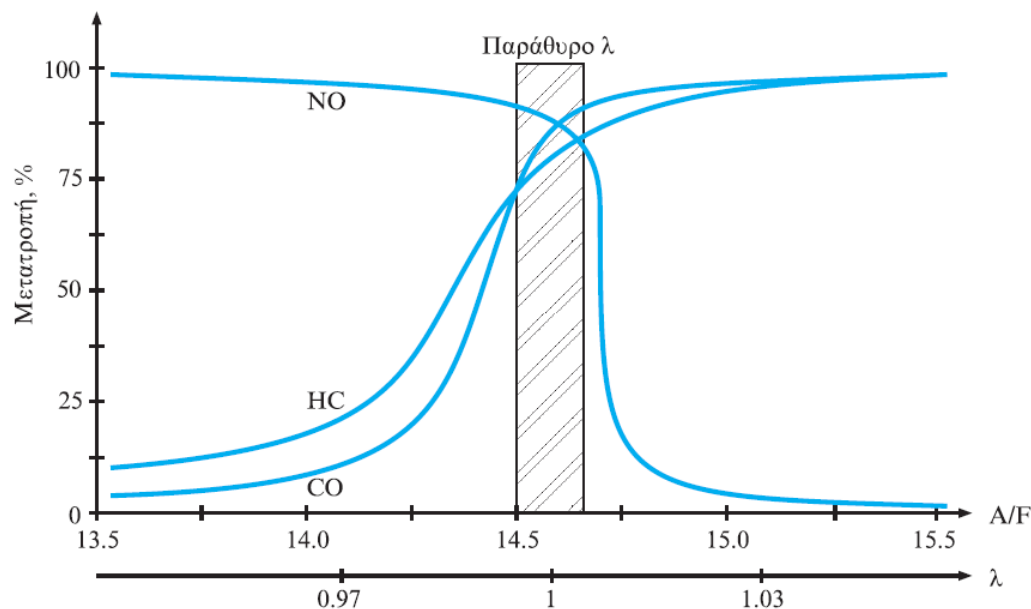
Εικόνα 1.6: Τοποθέτηση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα/κινητήρα/αισθητήρα λ [15].

Το πηλίκο της πραγματικής προς την στοιχειομετρική αναλογία αέρα – καυσίμου ονομάζεται δείκτης λ ή λόγος ισοδυναμίας λ και ορίζεται ως εξής:

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{στοιχ.}}$$

Για $\lambda > 1$ το μίγμα χαρακτηρίζεται φτωχό σε καύσιμο, ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο. Από τον μετατροπέα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO και των υδρογονανθράκων σε συνθήκες περίσσειας αέρα δηλαδή για $\lambda > 1$, ενώ αντίθετα οι συνθήκες αυτές δεν ευνοούν τις αναγωγικές αντιδράσεις λόγω της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς του οξυγόνου ως προς το NO. Η απομάκρυνση των NO_x ευνοείται σε $\lambda < 1$ (αναγωγικές συνθήκες). Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπέες αυτορυθμίζονται ώστε να

λειτουργούν σε μία περιοχή του λ , κοντά στην τιμή 1, με μία ελαφρά διάθεση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ($\lambda < 1$). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο λ (Lambda window) και παρουσιάζεται στην εικόνα 1.7 [10].



Εικόνα 1.7: Απόδοση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων συναρτήσει του λόγου αέρα / καυσίμου (A/F). Παράθυρο λ [10].

Ο αισθητήρας λ που είναι εγκατεστημένος στην είσοδο του καταλυτικού μετατροπέα ανιχνεύει το O_2 και κάθε απόκλιση από την στοιχειομετρική αναλογία ($\lambda=1$) ενεργοποιεί αυτόματα μία μεταβολή στην ανάμιξη αέρα – καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα για τη σχετική διόρθωση [10].

1.6 Απενεργοποίηση

Ένα από τα ζωτικότερης σημασίας προβλήματα των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων αποτελεί η υποβάθμιση της λειτουργικότητας τους (απόδοσης και εκλεκτικότητας) με τον χρόνο. Το φαινόμενο αυτό καλείται απενεργοποίηση και ουσιαστικά αναφέρεται στην απώλεια (καταστροφή) των καταλυτικά ενεργών φάσεων του συστήματος. Η απενεργοποίηση αποτελεί μία πολύπλοκη διεργασία φυσικοχημικής φύσης και οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται κατηγοριοποιούνται ως εξής: (i) δηλητηρίαση, (ii) εναπόθεση άνθρακα, (iii) συσσωμάτωση, (iv) εξάτμιση και μεταφορά, (v) αντιδράσεις στερεάς – στερεάς και

αέριας – στερεάς κατάστασης και (vi) τριβή – φθορά. Όπως διαπιστώνεται οι μηχανισμοί (i), (iv) και (v) είναι χημικής φύσεως και οι μηχανισμοί (ii) και (vi) μηχανικής. Επομένως τα αίτια της απενεργοποίησης των TWCs συνοψίζονται σε τρεις ομάδες: χημικά, θερμικά και μηχανικά [15, 22, 39-42]. Σύντομη περιγραφή των μηχανισμών απενεργοποίησης αναγράφεται στον πίνακα 1.5, ενώ στην εικόνα 1.8 παρατηρούνται οι κύριοι μηχανισμοί. Στις επόμενες δύο υπο-ενότητες θα αναλυθούν οι μηχανισμοί της θερμικής απενεργοποίησης και χημικής δηλητηρίασης.

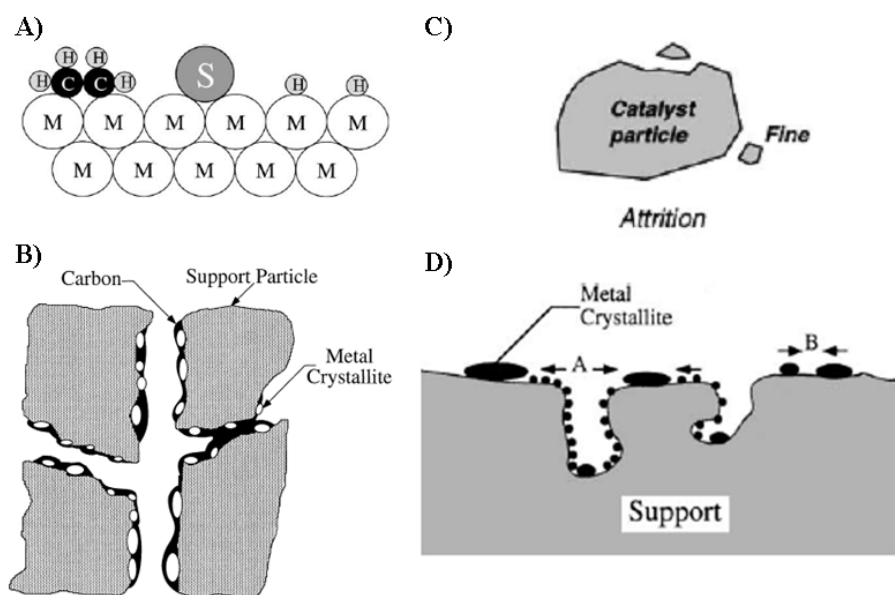
Πίνακας 1.5: Μηχανισμοί Απενεργοποίησης [39].

Μηχανισμός Απενεργοποίησης	Φύση	Σύντομη περιγραφή/ορισμός
Δηλητηρίαση	Χημική	Ισχυρή χημορρόφιση ενώσεων στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, φράξιμο των καταλυτικά ενεργών κέντρων
Εναπόθεση άνθρακα	Μηχανική	Φυσική εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια και στους πόρους / κενά του φορέα
Συσσωμάτωση	Θερμική	Απώλεια της καταλυτικής επιφάνειας, της ειδικής επιφάνειας του φορέα και αντιδράσεις μεταξύ ενεργής φάσης - φορέα
Εξάτμιση και μεταφορά	Χημική	Αντίδραση αερίου με την καταλυτικά ενεργή φάση προς σχηματισμό πτητικών συστατικών
Αντιδράσεις στερεάς – στερεάς και αέριας – στερεάς κατάστασης	Χημική	Αντίδραση του ρευστού, του φορέα και των προωθητών με την ενεργή φάση προς σχηματισμό ανενεργών συστατικών
Τριβή – Φθορά	Μηχανική	Απώλεια του καταλυτικού υλικού λόγω απόξεσης

1.6.1 Θερμική Απενεργοποίηση

Η θερμική γήρανση των TWCs αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής δεδομένης της ανάγκης για την επέκταση ζωής των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων καθώς και για την επίτευξη υψηλών μετατροπών των ρύπων κατά τα πρώτα στάδια εκκίνησης του κινητήρα (cold start emissions) που έχει

οδηγήσει στη διερεύνηση για την τοποθέτηση των TWCs πιο κοντά στο θάλαμο καύσης. Η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία παρατηρείται η θερμική υποβάθμιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών ξεκινάει από τους 800 – 900 °C ή ακόμα και από χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται [15, 22, 39-42]. Αποτελεί μία φυσική διεργασία που οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλυτικού συστήματος λόγω απώλειας της καταλυτικής επιφάνειας μέσω φαινομένων μεγέθυνσης των κρυσταλλιτών της καταλυτικά ενεργής φάσης, απώλειας της ειδικής επιφάνειας του φορέα λόγω εξάλειψης της πορώδους δομής και χημικών μετασχηματισμών των καταλυτικών φάσεων σε καταλυτικά ανενεργές. Οι δυο πρώτες διεργασίες αναφέρονται ως συσσωμάτωση ενώ η τελευταία ως μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης που λαμβάνουν χώρα σε αρκετά αυξημένες θερμοκρασίες. Τα φαινόμενα συσσωμάτωσης παρατηρούνται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (> 500 °C) και επιταχύνονται παρουσία υδρατμών [39-42].



Εικόνα 1.8: Μηχανισμοί Απενεργοποίησης. (A) χημική δηλητηρίαση, (B) εναπόθεση άνθρακα, (C) απόξεση και (D) συσσωμάτωση καταλυτικά ενεργής φάσης μέσω μετανάστευσης κρυσταλλιτών B και ατομικής μετανάστευσης A (migration) [39, 42].

Τρεις είναι οι κύριοι μηχανισμοί που προωθούν την μεγέθυνση κρυσταλλιτών των μετάλλων: (1) διάχυση των κρυστάλλων, (2) ατομική διάχυση και σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (3) μεταφορά ατμών (vapor transport). Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί παρουσιάζονται στην εικόνα 1.8D. Η διάχυση των κρυσταλλιτών

περιλαμβάνει μετακίνηση των κρυστάλλων στην επιφάνεια του φορέα και εν συνεχεία σύγκρουση και συσσωμάτωση. Η ατομική διάχυση αναφέρεται στην απόσπαση ατόμων των μετάλλων από τους κρυσταλλίτες, μεταφορά τους διαμέσου της καταλυτικής επιφάνειας ή της αέριας φάσης και σύλληψη των ατόμων μέσω σύγκρουσης τους με άλλο κρυσταλλίτη μετάλλου, μεγαλύτερου μεγέθους. Καθώς οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος κρυσταλλίτες είναι πιο σταθεροί το αποτέλεσμα είναι η εξάλειψη των μικρότερων σε μέγεθος κρυσταλλιτών και η αύξηση των πρώτων [39-40, 42].

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τους ρυθμούς συσσωμάτωσης της καταλυτικά ενεργής φάσης είναι η θερμοκρασία, ο τύπος, η διασπορά και η φόρτιση του μετάλλου, οι προωθητές ή ακαθαρσίες καθώς και χαρακτηριστικά του φορέα όπως η ειδική επιφάνεια, η υφή και η πορώδης δομή. Ο ρυθμός συσσωμάτωσης αυξάνει εκθετικά με την θερμοκρασία, ενώ η οξειδωτική ατμόσφαιρα και η παρουσία υδρατμών ευνοούν την γρήγορη συσσωμάτωση των μετάλλων σε αντίθεση με την αναγωγική ή αδρανή ατμόσφαιρα. Σε αναγωγική ατμόσφαιρα η σταθερότητα των κρυσταλλιτών των μετάλλων μειώνεται κατά τρόπο ανάλογο με τη μείωση του σημείου τήξεως, σύμφωνα με τη σειρά: $Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag$, ενώ σε οξειδωτική ατμόσφαιρα η σταθερότητα των κρυσταλλιτών των μετάλλων εξαρτάται από την πτητικότητα των οξειδίων των μετάλλων και τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου – φορέα. Η τάση που παρατηρείται σε αυτή την περίπτωση είναι: $Rh > Pt > Ir > Ru$. Προωθητές ή ακαθαρσίες μπορούν είτε να αυξήσουν είτε να μειώσουν την κινητικότητα των ατόμων των μετάλλων στο καταλυτικό φορέα. Κατά ανάλογο τρόπο επιφανειακές ατέλειες ή πόροι λειτουργούν ανασταλτικά στην μετακίνηση των σωματιδίων των μετάλλων [39-40].

Όσον αφορά στη συσσωμάτωση του καταλυτικού φορέα, στην περίπτωση που αυτός απαρτίζεται από ένα μόνο οξείδιο, λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες: (1) επιφανειακή διάχυση, (2) διάχυση μέσω στερεάς κατάστασης, (3) εξάτμιση / συμπύκνωση πτητικών ατόμων ή μορίων, (4) διάχυση στα όρια των κόκκων και (5) μετασχηματισμοί φάσης. Ο ρυθμός και ο βαθμός συσσωμάτωσης του φορέα εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων όπως από το περιβάλλον, το αρχικό μέγεθος κρυσταλλιτών, την κατανομή μεγέθους και την ύπαρξη συστατικών προσθήκης που μπορούν να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν τη συσσωμάτωση. Σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες οι πιο θερμικά σταθεροί φορείς είναι αυτοί της γ-αλούμινας και της πυριτίας. Συστατικά προσθήκης ή ακαθαρσίες επιδρούν στις θερμικές ιδιότητες του

φορέα είτε καταλαμβάνοντας θέσεις ατελειών είτε μέσω σχηματισμού νέων φάσεων. Οι υδρατμοί επιταχύνουν τη συσσωμάτωση του καταλυτικού φορέα λόγω σχηματισμού ιδιαίτερα ευκίνητων επιφανειακών ομάδων υδροξυλίων που εξατμίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες [39, 43]. Εκτός από την απώλεια της ειδικής επιφάνειας, η συσσωμάτωση του φορέα μπορεί να οδηγήσει σε εξάλειψη της πορώδους δομής (κλείσιμο των πόρων) εγκλωβίζοντας την καταλυτικά ενεργή φάση καθιστώντας τη μη προσβάσιμη στα αέρια αντιδρώντα [39-40, 42].

Οι μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης αποτελούν μία ακραία διεργασία απενεργοποίησης που λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι διεργασίες αυτές αφορούν είτε στα οξειδία του καταλυτικού φορέα είτε συμβαίνουν μεταξύ μετάλλου – φορέα. Στην πρώτη περίπτωση μετασχηματισμοί φάσης των οξειδίων του φορέα όπως της γ -αλούμινας μπορούν να οδηγήσουν σε δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας. Στην δεύτερη περίπτωση παρατηρείται ενσωμάτωση του μετάλλου στον φορέα όπως π.χ. του Rh σε φορέα Al_2O_3 προς σχηματισμό της ανενεργής φάσης $Rh_2Al_2O_4$ (σε φτωχές σε καύσιμα συνθήκες και σε υψηλή θερμοκρασία) [40].

1.6.2 Χημική δηλητηρίαση

Η χημική δηλητηρίαση ορίζεται ως η απενεργοποίηση του καταλυτικού συστήματος λόγω της ισχυρής ρόφησης ακαθαρσιών που υπάρχουν στα καυσαέρια στις καταλυτικά ενεργές θέσεις. Οι μηχανισμοί δράσης της δηλητηρίασης περιλαμβάνουν φυσικό φράξιμο των καταλυτικά ενεργών κέντρων, μεταβολή των προσροφητικών ιδιοτήτων του μετάλλου μέσω ηλεκτρονιακής τροποποίησης, μετατροπές στην δομή (reconstruction), παρεμπόδιση ή καθυστέρηση της επιφανειακής διάχυσης των προσροφημένων αντιδρώντων (βλ. εικόνα 1.8Α) [39-40]. Συνήθως γίνεται διαχωρισμός μεταξύ των ουσιών που δρουν ως δηλητήρια και ως αναστολείς (inhibitors). Τα δηλητήρια αλληλεπιδρούν με τα καταλυτικά ενεργά κέντρα κατά τρόπο ισχυρό και μη αντιστρεπτό, ενώ οι αναστολείς προσροφούνται ασθενώς και αντιστρεπτά στην καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον τα δηλητήρια διακρίνονται σε εκλεκτικά, αντι-εκλεκτικά και μη εκλεκτικά. Η εκλεκτική δηλητηρίαση περιλαμβάνει εκλεκτική ρόφηση του δηλητηρίου στις πιο ισχυρά ενεργές θέσεις. Εάν οι λιγότερο καταλυτικά ενεργές θέσεις είναι αυτές που προσβάλλονται από τα δηλητήρια τότε η δηλητηρίαση είναι αντι-εκλεκτική. Τέλος μη εκλεκτική δηλητηρίαση υφίστανται όταν η χημορόφηση του δηλητηρίου γίνεται με

ομοιόμορφο τρόπο στην καταλυτική επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή η απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ροφημένου δηλητηρίου [39-40, 42].

Τα στοιχεία που υπάρχουν στα καύσιμα και λειτουργούν ως δηλητήρια για τα ευγενή μέταλλα είναι ο φωσφόρος (P), ο μόλυβδος (Pb), το θείο (S) και το μαγγάνιο (Mn). Ο φωσφόρος περιέχεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα περίπου (0.002 – 0.1 mg/l), αλλά παράγεται και από την κατανάλωση των λαδιών της μηχανής όπου βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες (1.2 g/l). Η αμόλυβδη βενζίνη περιέχει μόλυβδο σε μικρές ποσότητες (περίπου 1 mg/l), ενώ τα καυσαέρια περιέχουν περίπου 20 ppm θείο με τη μορφή SO₂. Το μαγγάνιο είναι πρόσθετο της βενζίνης με σκοπό τη βελτίωση των αντικροτικών (anti-knock) ιδιοτήτων της. Δεδομένου ότι η αναγέννηση των δηλητηριασμένων καταλυτών είναι σχεδόν αδύνατη, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την αποφυγή της δηλητηρίασης είναι η μείωση των παραπάνω στοιχείων στα καύσιμα [7, 10].

1.7 Μελλοντικές τάσεις έρευνας

Οι νομοθεσίες που επιβάλλονται για τον έλεγχο και την καταστολή των ρύπων από τις μηχανές εσωτερικής καύσης συνεχώς αλλάζουν θέτοντας ολοένα και πιο αυστηρά μέτρα για τα όρια εκπομπών. Προκειμένου να ανταποκριθούν οι αυτοκινητοβιομηχανίες στις αυξημένες απαιτήσεις προβαίνουν σε συνεχείς βελτιστοποιήσεις όσον αφορά στα καταλυτικά συστήματα, στο σύστημα ελέγχου για την ρύθμιση της τροφοδοσίας και στην ποιότητα των καυσίμων [2]. Οι ερευνητικές τάσεις που επικρατούν τα τελευταία χρόνια στον χώρο της κατάλυσης στοχεύουν στα εξής βασικά σημεία:

Η σύγχρονη τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση των ρύπων HC, CO και NO_x σε στοιχειομετρικές συνθήκες και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Για την επίτευξη περαιτέρω ελάττωσης των επιβλαβών εκπομπών ώστε να ανταποκρίνονται στους αυστηρούς κανονισμούς καθίσταται αναγκαία η αντιμετώπιση του προβλήματος της ψυχρής εκκίνησης (cold start emissions) [2, 4, 5, 16-17, 21, 44]. Πλέον το 90 % του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και το 60 – 80 % των υδρογονανθράκων (HCs) εκπέμπονται κατά τα πρώτα στάδια λειτουργίας του κινητήρα [15, 17, 44]. Κατά συνέπεια κρίνεται επιτακτική η αντιμετώπιση του προβλήματος και προς την

κατεύθυνση αυτή έχουν αναπτυχθεί και διερευνώνται οι τεχνολογίες που περιγράφονται στη συνέχεια.

Αρχικά, εφαρμόστηκαν διατάξεις που παράλληλα με τον TWC περιελάμβαναν και δεύτερο μονόλιθο με υλικό που δρα ως παγίδα υδρογονανθράκων (Hydrocarbon Traps) [2, 7, 17, 22, 28, 44]. Τα συστήματα αυτά, που συνήθως αποτελούνται από ζεόλιθους, παγιδεύουν τις ενώσεις των υδρογονανθράκων κατά τα στάδια της ψυχρής εκκίνησης του κινητήρα και τα εκροφούν όταν ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας έχει αναπτύξει θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία έναυσης. Εναλλακτικός τρόπος για την βελτίωση της light – off συμπεριφοράς των TWCs έγκειται στην παροχή επιπλέον θερμότητας στην καταλυτική επιφάνεια μέσω ηλεκτρικού ρεύματος. Τα συστήματα αυτά ονομάζονται ηλεκτρικά θερμαινόμενοι καταλύτες (Electrically Heated Catalysts) και χρησιμοποιούν μεταλλικό μονόλιθο ως υπόστρωμα. Ωστόσο, παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα που συνίστανται σε οικονομικής φύσεως περιορισμούς λόγω της αυξημένης ισχύος (γύρω στα 5 – 1.5 kW) που απαιτείται. Στην ίδια ιδέα βασίζονται και οι διατάξεις Burner-Assisted Warm-Up με μοναδική διαφορά ότι η θερμότητα προέρχεται από την καύση ποσότητας καυσίμου σε ξεχωριστό θάλαμο κοντά στην εξάτμιση. Και σε αυτήν την περίπτωση όμως επικρατούν προβλήματα που αφορούν στην δημιουργία πιο προηγμένου συστήματος ελέγχου [2, 7, 17, 22, 44]. Πλέον όλο το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη εξελιγμένων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων με ενισχυμένη θερμική σταθερότητα που επιτρέπει την τοποθέτησή τους κοντά στον θάλαμο καύσης, ελαχιστοποιώντας έτσι τον απαιτούμενο χρόνο για την θέρμανσή τους. Οι TWCs χαρακτηρίζονται από θερμοκρασίες έναυσης γύρω στους 250 – 300 °C γεγονός που συνεπάγεται ότι ένας τυπικός τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας που τοποθετείται κάτω από το δάπεδο του αυτοκινήτου (under-floor catalyst) θα θερμανθεί πάνω από τη θερμοκρασία έναυσης σε χρονικό διάστημα 90–120 s. Αντίθετα η τοποθέτηση του TWC κοντά στον κινητήρα (Close-Coupled Catalyst, CCC) ευνοεί την θέρμανση του συστήματος σε πολύ μικρούς χρόνους της τάξης 10–20 s. Ωστόσο βασική προδιαγραφή των υλικών που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω διατάξεις αποτελεί η εξαιρετική θερμική αντοχή δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργεί ο καταλύτης ξεπερνούν τους 800 °C [15, 17, 22, 44].

Εκτός από την αντιμετώπιση του προβλήματος της ψυχρής εκκίνησης ιδιαίτερο ενδιαφέρον εστιάζεται και σε άλλους τομείς ενίσχυσης της λειτουργικότητας του καταλυτικού συστήματος όπως στην ανάπτυξη συστημάτων με αυξημένη ικανότητα

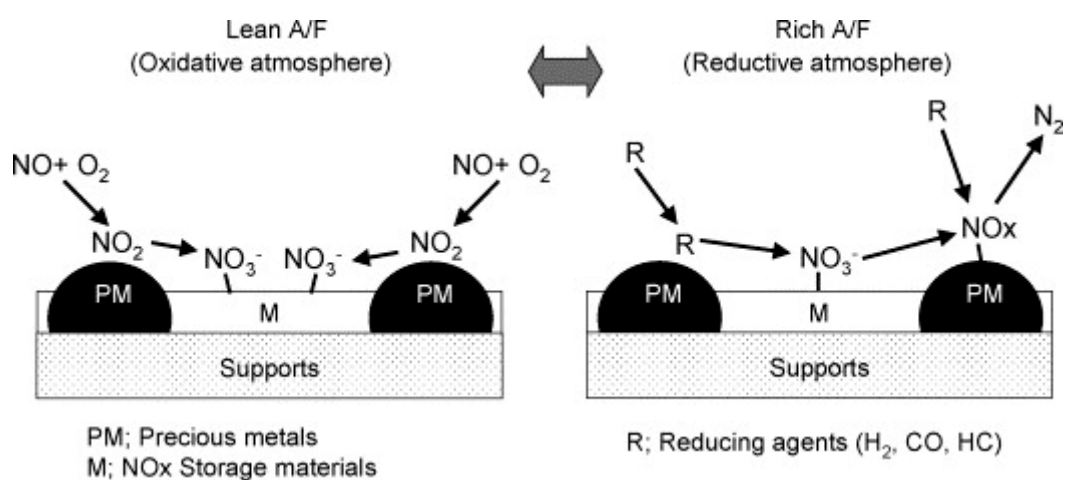
αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) [15, 44-45]. Όπως προαναφέρθηκε οι μέγιστες τιμές μετατροπής των ρύπων επιτυγχάνονται σε στοιχειομετρικές συνθήκες αερίου / καυσίμου (αναλογία αερίου / καυσίμου = 14.7). Η ικανότητα του καταλυτικού υλικού να απορροφά οξυγόνο σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμα (αναλογία αερίου / καυσίμου > 14.6) και να απελευθερώνει οξυγόνο κάτω από συνθήκες πλούσιες σε καύσιμα (αναλογία αερίου / καυσίμου < 14.6) έχει ως αποτέλεσμα την διεύρυνση του παραθύρου λ και άρα την διατήρηση των υψηλών αποδόσεων κάτω από τις δυναμικές συνθήκες λειτουργίας των TWCs.

Τα τελευταία χρόνια ως καταλυτικά ενεργή φάση στους TWCs χρησιμοποιούνται κυρίως τα ευγενή μέταλλα τα οποία υπερτερούν έναντι των υπολοίπων υλικών διότι συνδυάζουν την υψηλή τους δραστηριότητα με την αντοχή σε δηλητηρίαση, διάβρωση και υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση τους σε συνδυασμό με τη περιορισμένη διαθεσιμότητάς τους έχει εκτοξεύσει στα ύψη το κόστος τους. Από το 1980 μέχρι το 2000 παγκοσμίως καταναλώθηκαν περίπου 2,000 τόνοι (900 t Pd, 900 t Pt και 200 t Rh) μόνο στον τομέα της παρασκευής τριοδικών καταλυτικών μετατροπών την στιγμή που η συνολική παραγωγή των ευγενών μετάλλων έφτανε τους 5,600 τόνους [7, 16, 45]. Επιπλέον με βάση τις παραπάνω τιμές συμπεραίνεται πως η ζήτηση σε Rh υπερβαίνει κατά πολύ τη διαθεσιμότητά του στη φύση, που απαντάται με αναλογία 1:15 ως προς τα άλλα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd). Επομένως χρήζεται αναγκαία για οικονομικής φύσεως λόγους η ολική αντικατάσταση του Rh και η ελάττωση του φορτίου των υπολοίπων ευγενών μετάλλων στους TWCs [7].

Ωστόσο, δεδομένου της εξαιρετικής ενεργότητας του Rh για την αναγωγή των NO_x η αντικατάστασή του επιβάλλει παράλληλα και την ενίσχυση των υπολοίπων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με κατάλληλες ενώσεις ή στοιχεία έτσι ώστε να εξασφαλίζονται ικανοποιητικές τιμές μετατροπής των NO_x . Ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα προκύπτουν με την χρήση αλκαλίων ως προωθητές των μετάλλων Pt και Pd που όπως έχει αποδειχτεί επιφέρουν θεαματική βελτίωση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας των μετάλλων στις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα, CO , και τους υδρογονάνθρακες, C_xH_y [10].

Τέλος η ανάγκη για μείωση της κατανάλωσης των καυσίμων και για την καταστολή των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) λόγω της έντονης συμβολής του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου έστρεψε το ενδιαφέρον στην

εφαρμογή κινητήρων Lean – burn [2, 4, 17, 21, 33, 46-49]. Οι κινητήρες αυτοί συνίστανται σε τροποποιημένες μηχανές εσωτερικής καύσης που διαθέτουν καλά σχεδιασμένη και ελεγχόμενη ανάφλεξη του καυσίμου σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο, δηλαδή σε περίσσεια οξυγόνου. Οι κινητήρες αυτοί έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση ανά ποσότητα χρησιμοποιούμενης βενζίνης και μειωμένη εκπομπή CO και άκαυστων υδρογονανθράκων, ωστόσο τα επίπεδα των εκπεμπόμενων NO_x εμφανίζονται αρκετά υψηλά [10]. Λύση στο παραπάνω πρόβλημα αποτελούν καταλύτες που ευνοούν την εκλεκτική αναγωγή των NO_x από τους υδρογονάνθρακες [28, 46] καθώς και υλικά που δρουν ως παγίδες NO_x [4, 28, 46-49]. Η λειτουργία των τελευταίων όπως αποκαλύπτεται και στην εικόνα 1.9 έγκειται στην αποθήκευση του NO_x κάτω από συνθήκες περίσσειας οξυγόνου με την μορφή νιτρικών αλάτων (NO₃⁻). Συνήθως τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως παγίδες είναι άλατα αλκαλικών γαίων όπως Ba ή Sr. Κατά περιοδικά διαστήματα και για μικρή χρονική διάρκεια η μηχανή λειτουργεί σε πλούσιες σε καύσιμα συνθήκες προκειμένου να καταστεί δυνατή η αναγωγή του αποθηκευμένου NO_x σε N₂ και παράλληλα η αναγέννηση του αρχικού άλατος Ba ή Sr [47-49].



Εικόνα 1.9: Τρόπος δράσης καταλυτών που αποτελούν παγίδες NO_x [50].

1.8 Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Η ολοένα αυξανόμενη απελευθέρωση επιβλαβών εκπομπών από τη συνεχή χρήση των αυτοκινήτων καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη και την εφαρμογή καταλυτικών συστημάτων για τον έλεγχο και την καταστολή των επιζήμιων για την υγεία και για

το περιβάλλον αερίων. Μέχρι σήμερα στην τεχνολογία των αυτοκινήτων χρησιμοποιούνται κυρίως οι τριοδικά καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs). Ωστόσο οι συνεχείς νομοθεσίες που αποσκοπούν στη δραστική μείωση των ρύπων με ολοένα και πιο αυστηρά μέτρα για τα όρια εκπομπής των αυτοκινήτων έχουν στρέψει τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων που θα επιδεικνύουν αυξημένη ενεργότητα. Προς την κατεύθυνση αυτή κινείται και η παρούσα διδακτορική διατριβή που στοχεύει στη δημιουργία καινοτομικού καταλυτικού υλικού που θα υπερέχει των εμπορικών TWCs. Τα κύρια χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του καταλυτικού αυτού συστήματος συνίστανται σε:

- Χρήση ενός μόνο ευγενούς μετάλλου (Pt) ως καταλυτικά ενεργή φάση και παράλληλα σημαντική ελάττωση του φορτίου του στο καταλυτικό σύστημα (0.5 % κ.β.) εξασφαλίζοντας μείωση του κόστους παρασκευής. Επιπλέον η αποφυγή προσθήκης δεύτερης καταλυτικά ενεργής φάσης που πιθανών να συνίστανται σε Pd ή Rh συντελεί στη δημιουργία καταλυτικού συστήματος εύκολα ανακυκλώσιμου ελαχιστοποιώντας ακόμη περισσότερο το συνολικό κόστος.
- Αύξηση της ενεργότητας του ευγενούς μετάλλου με τη παρασκευή και τη εφαρμογή μεικτού φορέα ιδιαίτερα ενεργού που αποτελείται από γ-αλούμινα και στερεό διάλυμα οξειδίων προωθητών, $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_8$. Η χρήση ιδιαίτερα καταλυτικά ενεργού φορέα συμβάλει και στη δυνατότητα μείωσης της ποσότητας του ευγενούς μετάλλου.
- Βελτίωση της απόδοσης και της εκλεκτικότητας για τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO_x) με την προσθήκη ενισχυτών όπως το Na.
- Ενίσχυση της ανθεκτικότητας και αντοχής του καταλυτικού συστήματος για την εξασφάλιση ικανοποιητικών μετατροπών σε αυξημένες θερμοκρασίες και την πρόεκταση της διάρκειας λειτουργίας του.

Στην προσπάθεια για την παραγωγή ενός τέτοιου καταλυτικού συστήματος που υπερέχει από οικονομικής αλλά και πρακτικής (καταλυτική απόδοση) πλευράς των εμπορικών τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων παρασκευάστηκαν και συγκρίθηκαν πλήθος καταλυτικά δείγματα διαφορετικής σύστασης (αναλογία και είδος οξειδίων προωθητών), τρόπου παρασκευής και φόρτισης με τον ηλεκτροθετικό ενισχυτή.

Βιβλιογραφία

- 1) http://www.dieselnet.com/tech/cat_top.html
- 2) M. V. Twigg, A. J. J. Wilkins, Structured Catalysts and Reactors; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; 2006 by Taylor & Francis Group, LLC; pp. 110-146.
- 3) S. T. Gulati, Structured Catalysts and Reactors; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; 2006 by Taylor & Francis Group, LLC; pp. 21-70.
- 4) M. V. Twigg, Catal. Today 117 (2006) 407–418.
- 5) M. V. Twigg, Appl. Catal. B: Environm. 70 (2007) 2–15.
- 6) J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, Handbook on the physics and chemistry of rare earths; K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring; Ed.; Elsevier Science B. V.; 2000; Vol.29, Chapter 184, p.p. 159-267.
- 7) N. R. Collins, M. V. Twigg, Top. Catal. 42–43 (2007) 323-332.
- 8) D. Gerard, L.B. Lave, Technological Forecasting & Social Change 72 (2005) 761–778.
- 9) Matti Härkönen Ecocat Oy, Helsinki-NANO Seminar Innopoli, Espoo 03.02.2005 matti.harkonen@ecocat.com
- 10) Ι. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Πανεπιστήμιο Πάτρας, 1999.
- 11) A. Friedrich, M. Tappe, R. K. W. Wurzel, J. European Public Policy 7:4 (2000) 593-612.
- 12) <http://ec.europa.eu>
- 13) <http://www.airclime.org>
- 14) P. Greening, Top. Catal. 16-17 (2001) 5-13.
- 15) J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Catal. Today 77 (2003) 419–449.
- 16) S. Syarahan, Role of Catalysis in Environmental Pollution Control & Industries.
- 17) R. M. Heck, R. J. Farrauto, Appl.Catal. A: General 221 (2001) 443–457.
- 18) M. A. Keane, J. Mater. Sci. 38 (2003) 4661 – 4675.
- 19) A. G. Ersson, S. G. Jaras, Structured Catalysts and Reactors; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; 2006 by Taylor & Francis Group, LLC; pp. 215-241.
- 20) A. Fritz, V. Pitchon, Appl. Catal. B: Environm. 13 (1997) 1-25.
- 21) M. Shelef, R.W. McCabe, Catal. Today 62 (2000) 35–50

- 22) G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 23, pp. 1-39, 1997.
- 23) U. Lassi, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Oulu, Φιλανδία, 2003.
- 24) A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; Taylor & Francis Group, LLC, 2006; pp. 1-17.
- 25) R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149–156.
- 26) J. L. Williams, *Catal. Today* 69 (2001) 3–9.
- 27) I. M. Lachman, J. L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317–329.
- 28) M. V. Twigg, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2005 363, 1013-1033.
- 29) H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, K. Sohlberg, *Physical Review Letters* 89 (2002) 235501/1-235501/4.
- 30) Δ. Ι. Παντελής, «Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά, δομή – ιδιότητες – τεχνολογία – εφαρμογές», Εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996.
- 31) Ε. Τσιουτσιουλικλή, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004.
- 32) C. Laurent, *Nanomaterials and Nanochemistry*; C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani; Editions Belin, France, 2006; pp. 429-439.
- 33) H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* 216 (2003) 433–442.
- 34) W. Wrzesniok-Roszbach, LBMA Precious Metals Conference 2006, Montreux, Platinum Group Metals: Rare Metals for a Wide Variety of Industrial Uses.
- 35) PLATINUM-GROUP METALS by H. E. Hilliard, U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK, 58 (1999) 1-5.
- 36) I. V. Yentekakis, C. Pliagos, V. G. Papadakis, X. E. Verykios, C. G. Vayenas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 96 (1995) 375.
- 37) C. Pliagos, I. V. Yentekakis, V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environm.* 14 (1997) 161.
- 38) V. G. Papadakis, C. Pliagos, I. V. Yentekakis, X. E. Verykios, C. G. Vayenas, *Catal. Today* 29 (1996) 71.
- 39) C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 17–60.
- 40) P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.
- 41) U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R.L. Keiski, *Appl. Catal. A: General* 263 (2004) 241–248.
- 42) J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 3–16.

- 43) M. F. L. Johnson, *J. Catal.* 123 (1990) 245-259.
- 44) R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* 51 (1999) 351-360.
- 45) F. Nakajima, *Catal. Today* 10 (1991) 1–20.
- 46) M. V. Twigg, *Appl. Earth Sci. (Trans. Inst. Min. Metall. B)* September 2005 Vol. 114.
- 47) S. Matsumoto, *Catal. Today* 29 (1996) 43.
- 48) M. Bowker, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2204–2211.
- 49) R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* 55 (2000) 179–187.
- 50) N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B: Environm.* 72 (2007) 187–195.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ Pt/ γ -Al₂O₃ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΕ ΤΑ ΜΕΙΚΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Ce – Zr – La.

2.1 Εισαγωγή

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς (TWCs) χρησιμοποιούνται με επιτυχία στις μέρες μας για τον έλεγχο των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογονανθράκων (C_xH_y), που προέρχονται από κινητές πηγές, όπως κινητήρες αυτοκινήτων [1-2]. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια λόγω της επιβαρυνμένης ατμοσφαιρικής ρύπανσης επιβάλλονται ολοένα και πιο αυστηρές νομοθεσίες όσον αφορά στον έλεγχο εκπομπών αυτοκινήτου. Προς την κατεύθυνση αυτή, για την επίτευξη δηλαδή υψηλότερων μετατροπών, εξετάζεται η δυνατότητα τοποθέτησης των TWCs κοντά στο θάλαμο καύσης όπου οι θερμοκρασίες των εκπεμπόμενων ρύπων είναι αρκετά υψηλές. Έκθεση σε αυξημένες θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 800 °C μπορεί να επιφέρει απενεργοποίηση των καταλυτικών υλικών κυρίως λόγω μείωσης της ειδικής επιφάνειας του φορέα με επακόλουθη συσσωμάτωση της ενεργούς φάσεως. Βασική απαίτηση πλέον στην αυτοκινητοβιομηχανία αποτελεί η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών τα οποία θα εμφανίζουν υψηλή καταλυτική απόδοση και θερμική σταθερότητα ακόμα και κάτω από αυτές τις ακραίες συνθήκες λειτουργίας.

Το οξείδιο του δημητρίου, αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οξείδιο στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων [3-

7], οι οποίες όμως είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ειδική του επιφάνεια με αναπόφευκτο επακόλουθο αύξηση της θερμοκρασίας να υποβαθμίζει σημαντικά την δράση του. Αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος αποτέλεσε η μερική αντικατάσταση ιόντων δημητρίου από κατιόντα όπως La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} κ.ά. [8-16]. Πλέον ως ο πιο αποτελεσματικός τρόπος θερμικής σταθεροποίησης του οξειδίου του δημητρίου θεωρείται η προσθήκη Zr^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 [17-22].

Εκτός από τα κατάλληλα υλικά ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται και στην μέθοδο παρασκευής που επιλέγεται, αφού καθορίζει πλήθος ιδιοτήτων των παραχθέντων οξειδίων όπως είναι η κρυσταλλική δομή, η κοκκομετρία, η ειδική επιφάνεια, η ομοιογένεια, η ικανότητα αποθήκευσης / απελευθέρωσης οξυγόνου κ.ά. [23-25]. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι η μέθοδος παρασκευής επιδρά άμεσα στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος καθώς και στη θερμική του σταθερότητα [26-28]. Όλα αυτά τα χρόνια έχουν μελετηθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης όπως η καύση οξειδίων σε υψηλή θερμοκρασία, πυρόλυση με φλογοψεκασμό, μικρογαλακτωματοποίηση, λειοτρίβηση μείγματος οξειδίων, υδροθερμικές μέθοδοι, μέθοδος διάλυσης – ζελατινοποίησης, υγρός εμποτισμός οξειδίων ή νιτρικών αλάτων των μετάλλων, συγκαταβύθιση, κ.ά. [29-37]. Ερευνητές της Toyota [22, 38-39] απέδειξαν ότι βελτιωμένη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και επομένως ενεργότητα ακόμα και μετά από θερμική γήρανση επιδεικνύουν τα καταλυτικά συστήματα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ στα οποία η μέθοδος παρασκευής που εφαρμόζεται οδηγεί σε υλικό αυξημένης ομοιογένειας εξασφαλίζοντας την πλήρη ενσωμάτωση των κατιόντων προσθήκης όπως αυτό του Zr στο μητρικό πλέγμα. Κατά κύριο λόγο προτιμούνται οι υγρές χημικές μέθοδοι διότι επιτρέπουν την εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση συστατικών προσθήκης στο μητρικό πλέγμα του CeO_2 καθώς και την σύνθεση εξαιρετικά ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας. Η Di Monte [40] αναφέρει στην εργασία της την σπουδαιότητα της επιλογής του τρόπου σύνθεσης, αφού καταλυτικά συστήματα της ίδιας σύστασης παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τη μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής που επιλέγονται. Σύμφωνα με τον Kozlov [28], η μέθοδος παρασκευής του στερεού διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ καθορίζει τον βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ των οξειδίων του Ce και Zr , παρέχοντας υλικά με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες μετά από θερμική κατεργασία. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από την εργασία της Hori [26], που επισημαίνει την ανωτερότητα της μεθόδου της συγκαταβύθισης έναντι της πύρωσης μίγματος οξεικών αλάτων για την δημιουργία ομοιογενούς στερεού

διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ που επιδεικνύει αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης / απελευθέρωσης οξυγόνου ακόμα και μετά από γήρανση στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Τελευταίας τεχνολογίας καταλυτικά συστήματα αποτελούν οι σύνθετοι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούμενοι από φορέα γ -αλούμινας τροποποιημένο με μικτά οξειδία του τύπου $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{La}_z\text{O}_8$ [19-20, 22, 39-49]. Με τη χρήση σύνθετου φορέα αυξάνεται η θερμική αντίσταση του συστήματος αφού τα σωματίδια της αλούμινας παρεμποδίζουν την μεγέθυνση των κρυσταλλιτών του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών και αντιστοίχως τα οξειδία καθυστερούν τα φαινόμενα συσσωμάτωσης της γ -αλούμινας και τους μετασχηματισμούς φάσης κ.ά. [22, 39, 42-44, 48]. Και σε αυτή την περίπτωση οι ιδιότητες του σύνθετου φορέα εξαρτώνται άμεσα από την μέθοδο σύνθεσής του. Μέχρι σήμερα η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ήταν αυτή του υγρού εμποτισμού σκόνης εμπορικής αλούμινας σε υδατικό διάλυμα νιτρικών αλάτων ή οξειδίων των μετάλλων Ce, Zr, La [44-47]. Η μέθοδος της συγκαταβύθισης που μελετάται εκτενώς στην παρούσα διδακτορική διατριβή, εφαρμόζεται κυρίως για την δημιουργία του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών με την αλούμινα να προστίθεται με τη μορφή σκόνης χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους ανάμειξης [27, 45], όπως η υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση κ.ά.. Πολύ πρόσφατα αναφέρθηκαν τα θετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάμειξη των συστατικών σύνθετου φορέα σε μοριακό επίπεδο με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Οι Morikawa et al. [48] και Adamopoulos et al. [49] διερεύνησαν την παρασκευή σύνθετου φορέα αλούμινας και μεικτών οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ σε αρκετά υψηλά ποσοστά (50-80 wt%), με την μέθοδο της συγκαταβύθισης και συμφώνησαν ότι με τη μέθοδο αυτή προκύπτει καταλυτικός φορέας με βελτιωμένες ιδιότητες, συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αυξημένη ικανότητα απελευθέρωσης οξυγόνου ακόμη μετά από θερμική γήρανση. Εντούτοις μέχρι σήμερα ελάχιστη παραμένει η διερεύνηση που αφορά στην άμεση συσχέτιση των ιδιοτήτων φορέα παρασκευασμένου με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, που περιέχει μικρές ποσότητες οξειδίων προωθητών, με τις καταλυτικές του αποδόσεις.

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο περιλαμβάνει συστηματική μελέτη για τη διερεύνηση του καταλληλότερου τρόπου σύνθεσης καταλυτικού συστήματος αποτελούμενου από φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ενισχυμένου με τα μικτά οξειδία των μετάλλων Ce, Zr, La και Pt ως ενεργό φάση. Ο βέλτιστος τρόπος σύνθεσης πρέπει να οδηγεί στην παρασκευή υλικού που θα επιδεικνύει υψηλές τιμές καταλυτικής ενεργότητας σε συνδυασμό με ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, διατήρηση δηλαδή της υψηλής καταλυτικής

απόδοσης σε αυξημένες θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό παρασκευάζεται μία σειρά καταλυτών με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής και πρόδρομα υλικά, διατηρώντας σταθερή τη σύνθεση του καταλύτη και τον τρόπο προσθήκης του ευγενούς μετάλλου με τη μέθοδο του υγρού – εμποτισμού. Εν συνεχεία τα παραχθέντα καταλυτικά υλικά χρησιμοποιούνται ως επίστρωμα σε κεραμικά κυψελοειδή μονολιθικά δοκίμια, των οποίων η καταλυτική απόδοση αξιολογείται κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C για 2 ώρες και μετά από γήρανση στους 900 °C για 5 ώρες. Με τη βοήθεια των τεχνικών, περίθλασης ακτίνων – X (XRD), φυσικής ρόφησης αζώτου N₂, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), μελετάται η επίδραση του τρόπου σύνθεσης (μέθοδος και πρόδρομα υλικά) σε σημαντικά χαρακτηριστικά του υλικού που επηρεάζουν τόσο την ενεργότητα όσο και την θερμική σταθερότητα του όπως: i) η ομοιόμορφη διασπορά των οξειδίων προωθητών στον φορέα της αλούμινας, ii) η δημιουργία και διατήρηση στερεού διαλύματος κυβικής συμμετρίας μεταξύ των οξειδίων προωθητών Ce–Zr–La, για την εξασφάλιση υψηλών καταλυτικών αποδόσεων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, iii) η κοκκομετρία του υλικού (όσο πιο νανοκρυσταλλικό είναι το υλικό τόσο μεγαλύτερη η ειδική επιφάνεια και άρα η ενεργότητα που επιδεικνύει) και iv) η διασπορά του ευγενούς μετάλλου.

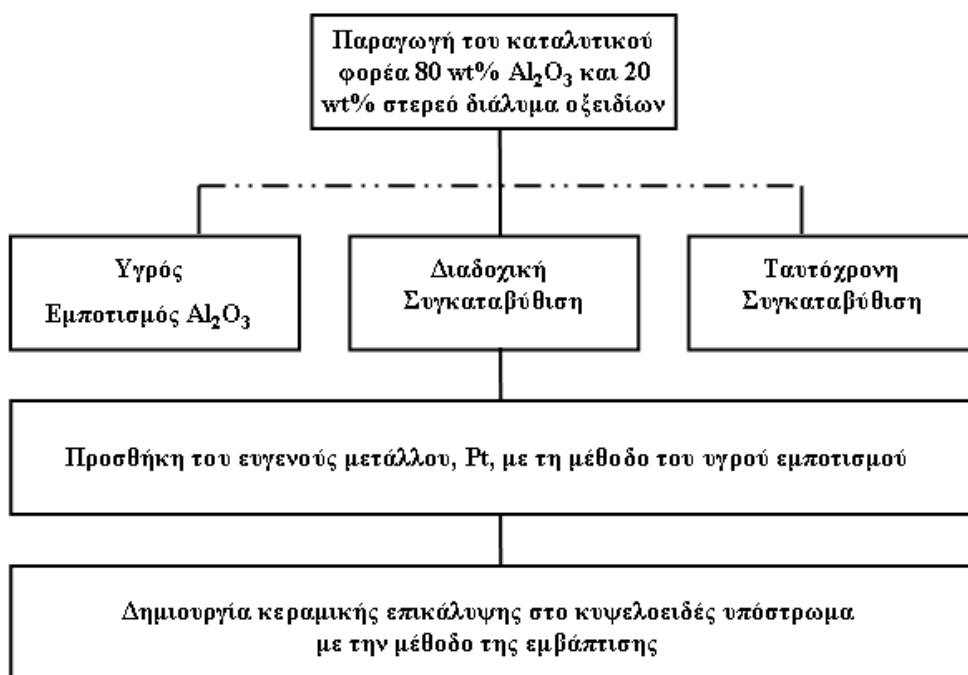
2.2 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής

Το καταλυτικό σύστημα της παρούσας μελέτης συνίσταται από τον καταλυτικό φορέα ο οποίος αποτελείται από 80 % κ.β. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ως κύριο υποστηρικτικό υλικό ενισχυμένο με το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών, $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, σε περιεκτικότητα 20 % κ.β.. Ως ενεργός φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 % κ.β.). Για την παρασκευή του σύνθετου αυτού καταλυτικού φορέα εφαρμόζονται τρεις μέθοδοι και διαφορετικά πρόδρομα υλικά. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων διαφορετικού τρόπου σύνθεσης.

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση την μέθοδο παρασκευής και τα πρόδρομα υλικά

Δείγμα	Μέθοδος Παρασκευής	Πρόδρομη ένωση Ce	Πρόδρομη ένωση Al
C₁	Ταυτόχρονη Συγκαταβύθιση	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
C₂	Ταυτόχρονη Συγκαταβύθιση	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
SC₁	Διαδοχική Συγκαταβύθιση	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Imp₁	Υγρός Εμποτισμός	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Εμπορική σκόνη
Imp₂	Υγρός Εμποτισμός	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Σκόνη από την καταβύθιση του $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία του καταλυτικού συστήματος περιγράφεται συνοπτικά στην παρακάτω εικόνα και περιλαμβάνει αρχικά την παρασκευή νανο-υλικού ως καταλυτικό φορέα με τρεις διαφορετικές μεθόδους: του υγρού εμποτισμού, της διαδοχικής και της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Εν συνεχεία πραγματοποιείται η ενσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου στον φορέα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού ενώ σε τελικό στάδιο το καταλυτικό επίστρωμα εναποτίθεται σε κυψελοειδές κορδιερίτικο υπόστρωμα με την μέθοδο της εμβάπτισης. Μετά από κάθε στάδιο παρασκευής ακολουθεί ξήρανση και έψηση του παραχθέντος υλικού.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγικής διαδικασίας

Συγκαταβύθιση

Ως πρόδρομα υλικά στη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιούνται τα νιτρικά άλατα των μετάλλων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ποσότητα από κάθε άλας προστίθεται σε 100 mL απιονισμένου νερού προκειμένου να παραχθεί το αντίστοιχο διάλυμα. Οι ποσότητες που προστίθενται είναι τέτοιες ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή μοριακή αναλογία του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ καθώς και η κατά βάρος αναλογία μεταξύ της αλούμινας και του στερεού διαλύματος των οξειδίων. Μετά την πλήρη διάλυση των νιτρικών αλάτων στο νερό ακολουθεί ανάμειξή τους και προσθήκη υδροξειδίου του αμμωνίου NH_4OH (13,4M), που χρησιμοποιείται ως μέσο εξουδετέρωσης, υπό ισχυρή ανάδευση μέχρις ότου να σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος στην τιμή 10. Το σχηματιζόμενο ίζημα διηθείται υπό κενό με αντλία νερού και ξεπλένεται με διάλυμα απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του αμμωνίου που έχει τιμή pH 10. Ο ρόλος του σταδίου του πλυσίματος του ιζήματος έγκειται στην απομάκρυνση νιτρίδιων του Ce, Zr, La που πιθανόν να μην έχουν καταβυθιστεί αλλά παγιδευτεί στα σχηματιζόμενα ιζήματα. Όλη η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος πραγματοποιείται ξήρανση του ιζήματος στους 110 °C

για 12 ώρες και θερμική κατεργασία στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2 ώρες με την οποία λαμβάνονται και τα επιθυμητά οξείδια.

Ταυτόχρονη Συγκαταβύθιση

Στην ταυτόχρονη συγκαταβύθιση τα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων αναμειγνύονται ταυτόχρονα και η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο. Στην περίπτωση της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης χρησιμοποιούνται δυο διαφορετικά νιτρικά άλατα του Ce: Ce(NO₃)₃·6H₂O (cerium (III) nitrate) και (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (ammonium cerium (IV) nitrate, Alfa Aesar, 99.5%).

Διαδοχική Συγκαταβύθιση

Η διαδοχική συγκαταβύθιση περιλαμβάνει δυο στάδια. Σε πρώτο στάδιο καταβυθίζεται το Al, με την μορφή υδροξειδίου, με προσθήκη NH₄OH στο διάλυμα έως ότου σταθεροποιηθεί το pH στην τιμή 10 και σε δεύτερο στάδιο προστίθενται τα διαλύματα των νιτρικών αλάτων των μετάλλων προωθητών, Ce, Zr, La που καταβυθίζονται πάλι με τη χρήση NH₄OH με την όλη διαδικασία να συνεχίζεται μέχρι την σταθεροποίηση του pH στην τιμή 10. Με τον τρόπο αυτό τα προϊόντα καταβύθισης του Al λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης για την καταβύθιση των μετάλλων Ce, Zr, και La (seed coprecipitation).

Φασματοσκοπία πλάσματος ICP

Για την διερεύνηση της τιμής του pH στην οποία επιτυγχάνεται πλήρης συγκαταβύθιση των μετάλλων Ce, Zr και La και για την επιβεβαίωση της χημικής σύνθεσης των παραχθέντων διαφορετικών καταλυτικών φορέων, διεξήχθησαν μετρήσεις φασματοσκοπίας πλάσματος (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP).

Όσον αφορά την εύρεση της τιμής του pH η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την διάλυση των στερεών νιτρικών αλάτων σε επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού και εν συνεχεία προσθήκη NH₄OH (13.4M) για την καταβύθισή τους. Με αύξηση της τιμής του pH ανά μονάδα συλλέγεται ποσότητα διαλύματος η οποία και διηθείται. Ακολουθεί ανάλυση του διηθημένου διαλύματος με φασματοσκοπία πλάσματος, ICP, προκειμένου να προσδιοριστεί το εν διάλυσει ποσοστό του καθενός μετάλλου. Η όλη διαδικασία συνεχίζεται έως ότου προσδιοριστεί το pH στο οποίο καταβυθίζονται πλήρως όλα τα μέταλλα.

Πίνακας 2.2: Προσδιορισμός του pH καταβύθισης των μετάλλων Ce, Zr και La

pH	%Ce καταβύθιση	% Zr καταβύθιση	% La καταβύθιση
3,00	52,552	57,418	14,449
4,5	54,984	99,841	57,918
5,00	63,317	99,860	60,570
6,00	73,684	99,904	68,360
7,00	99,220	100,000	97,120
8,00	100,000	100,000	99,511
9,00	100,000	100,000	99,466
10,00	100,000	100,000	99,447

Όπως παρατηρείται στον παραπάνω πίνακα στην περίπτωση της συγκαταβύθισης των μετάλλων Ce, Zr και La, η καταβύθιση όλης της ποσότητας των μετάλλων είναι σχεδόν πλήρης σε $\text{pH} \ll 10$. Πιο συγκεκριμένα το Zr καταβυθίζεται σε τιμή $\text{pH} \approx 4,5$, ενώ Ce και La σε $\text{pH} \approx 7,0 - 7,5$. Ωστόσο, κατά την διάρκεια της συγκαταβύθισης επιλέχτηκε το pH να διατηρείται σε πολύ υψηλή τιμή ($\text{pH} \approx 10$), ώστε να επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων και μικρού μεγέθους πυρήνων, οι οποίοι, εν συνεχεία, οδηγούν στο σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων [50]. Επομένως για την δημιουργία φορέα οξειδίων μεγάλης ειδικής επιφάνειας επιλέγεται και υψηλή τιμή για το pH της αντίδρασης.

Μετρήσεις ICP πραγματοποιήθηκαν όμως και μετά την παραγωγή όλων των δειγμάτων προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι επιτεύχθηκε η επιθυμητή αναλογία μεταξύ φορέα γ-αλούμινας και οξειδίων προωθητών καθώς και ο λόγος μεταξύ των μετάλλων, Ce, Zr και La του στερεού διαλύματος. Για το σκοπό αυτό συγκεντρώνονται ποσότητες διαλύματος περίπου 10 ml μετά τη διήθηση και το πλύσιμο του κάθε ιζήματος, και αναλύονται με τη μέθοδο φασματοσκοπίας πλάσματος, ICP. Οι ποσότητες που ανιχνεύονται είναι αμελητέες, γεγονός που

επιβεβαιώνει την θεωρητική χημική σύσταση 20 % κ.β. $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ / 80 % κ.β. γ-αλούμινα.

Μέθοδος του υγρού – εμποτισμού

Στην μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκαν δυο σκόνες γ-αλούμινας: μία εμπορική (Aldrich–5016A–150 mesh, 58 Å, 155 m²/g) και μία παρασκευασμένη με τη μέθοδο της καταβύθισης χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση ένυδρο νιτρικό άλας $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Και στις δυο περιπτώσεις η μέθοδος περιλαμβάνει εμποτισμό της σκόνης γ- Al_2O_3 σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν τα νιτρικά άλατα των μετάλλων Ce, Zr, La. Η ποσότητα απιονισμένου νερού κυμαίνεται στα 60 με 80 mL, παράλληλα εφαρμόζεται ήπια θέρμανση (γύρω στους 80 °C) και ισχυρή ανάδευση. Η όλη διαδικασία διαρκεί γύρω στις 5 με 6 ώρες μέχρι να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού και να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές υλικό με την μορφή πάστας. Εν συνεχεία ακολουθεί ξήρανση και θερμική κατεργασία του υλικού στις ίδιες ακριβώς συνθήκες που εφαρμόστηκαν και στην περίπτωση της συγκαταβύθισης.

Προσθήκη του ευγενούς μετάλλου, Pt

Για την προσθήκη του ευγενούς μετάλλου στο καταλυτικό σύστημα ακολουθεί εμποτισμός της σκόνης των οξειδίων του φορέα σε υδατικό διάλυμα $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (Aldrich 3.4 % κ.β. σε αραιό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου) κατάλληλης συγκέντρωσης έτσι ώστε να προκύψει η επιθυμητή φόρτιση σε ευγενές μέταλλο 0.5 % κ.β.. Τα αιωρήματα που δημιουργούνται αναδεύονται έντονα με εφαρμογή ήπιας θερμοκρασίας γύρω στους 80 °C, με τη διαδικασία να συνεχίζεται έως ότου απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση του καταλυτικού υλικού στους 110 °C για 12 ώρες και στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2 ώρες, αντίστοιχα, για την εξασφάλιση της απομάκρυνσης (διάσπασης) της πρόδρομης ένωσης του ευγενούς μετάλλου.

Παραγωγή κεραμικής επικάλυψης με την μέθοδο της εμβάπτισης

Κατά την παραγωγή των κεραμικών επιστρώσεων το καταλυτικό σύστημα – καταλυτικός φορέας και ευγενές μέταλλο – που παρασκευάστηκε με τους παραπάνω τρόπους επιστρώνεται στο κορδιερίτικο υπόστρωμα (Corning, USA) με πυκνότητα καναλιών 400cells/in² και με διαστάσεις 10mm πάχος – 22mm διάμετρο. Η

παραχθείσα σκόνη διασπείρεται σε υγρή φάση συγκεκριμένα σε απιονισμένο νερό για την δημιουργία κεραμικού αιωρήματος (πολφού). Το ποσοστό των στερών στον πολφό είναι 15 % κ.β και για τη διατήρηση της σταθερότητας του πολφού δηλαδή την αποφυγή συσσωματωμάτων μεταξύ των κόκκων της σκόνης προστίθεται ποσότητα διασπορέα αμμωνιακού άλατος του πολυμεθακρυλικού οξέος (NH₄-PMA – με την εμπορική ονομασία Darvan C, R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT, USA) 2.25 % κ.β. επί της σκόνης [51-52]. Τα συστατικά του πολφού αρχικά αναμιγνύονται με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα και εν συνεχεία για την ομογενοποίηση του πολφού και το σπάσιμο των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τις θερμικές κατεργασίες, ακολουθεί υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση (ball milling) για 24 ώρες. Ως αλεστικό μέσο χρησιμοποιούνται σφαίρες Al₂O₃ διαφορετικής διαμέτρου (1-5 mm) και πλαστικό δοχείο για την αποφυγή μόλυνσης του υλικού. Το επιθυμητό φορτίο της επικάλυψης που είναι το 20 % κ.β. επί του καταλυτικού συστήματος επιτυγχάνεται μετά από 5 με 6 διαδοχικούς εμποτισμούς. Κατά την διαδικασία της εμφάνισης το κορδιερίτικο υπόστρωμα βυθίζεται στον πολφό για περίπου 1 min και η περίσσεια του πολφού απομακρύνεται από τα κανάλια του υποστρώματος με ροή πεπιεσμένου αέρα. Ακολουθεί ξήρανση, ζύγιση και στην συνέχεια δεύτερος εμποτισμός. Μετά το τέλος των εμποτισμών τα δείγματα θερμαίνονται στους 600 °C για 2 ώρες.

Ανάκτηση των καταλυτικών αποδόσεων

Η καταλυτική αξιολόγηση των μονολιθικών δοκιμίων πραγματοποιήθηκε κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο με ρεύμα τροφοδοσίας που είχε την εξής σύσταση: 0.1 % NO, 0.7 % CO, 0.1067 % C₃H₆, 0.78 % O₂. Η ροή των αερίων ήταν της τάξης των 3200 cm³/min και αντιστοιχεί σε πολύ υψηλές ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα (GHSV=50000 hr⁻¹). Πριν την ανάκτηση των μετρήσεων καταλυτικής ενεργότητας τα εξεταζόμενα μονολιθικά δοκίμια υπόκεινται σε αναγωγή με 20 % H₂/He στους 400 °C για 1 h και στη συνέχεια προεπεξεργασία σε συνθήκες αντίδρασης για 1 ημέρα στους 500 °C. Σκοπό της προεπεξεργασίας αυτής αποτελεί η ανάκτηση μεταλλικού καταλύτη αλλά και η διασφάλιση της σταθερής λειτουργίας των υπό εξέταση δοκιμίων, αντίστοιχα. Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Shimatzu-14B) καθώς και αναλυτής οξειδίων του αζώτου (chemiluminescence NO_x analyzer, Thermoenvironmental Instruments 42C). Οι μετρήσεις των καταλυτικών αποδόσεων των παραχθέντων δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν εργαστήριο

Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια της δεύτερης διδακτορικής διατριβής της κα. Βασιλικής Ματσούκα που χρηματοδότησε το έργο ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 [53].

Θερμικές κατεργασίες – Θερμική γήρανση

Ο πολφός που παραμένει μετά το πέρας των διαδοχικών εμποτισμών ξηραίνεται και θερμαίνεται στις ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως και οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών με την βοήθεια των τεχνικών περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM), φυσικής ρόφησης αζώτου, N₂ και υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS). Δύο θερμικές κατεργασίες εφαρμόζονται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς και στα δείγματα καταλυτικής σκόνης, με τη πρώτη να διεξάγεται στους 600 °C παρουσία στατικού αέρα για 2 ώρες με ρυθμό 2 °C/min: τα δείγματα αυτά (μονόλιθοι και σκόνη) θα αναφέρονται στο εξής ως φρέσκα. Ενώ προκειμένου να πραγματοποιηθεί αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων ακολουθεί θερμική γήρανση των δειγμάτων στους 900 °C παρουσία στατικού αέρα για 5 ώρες με τον ίδιο ρυθμό: τα δείγματα που έχουν υποστεί την κατεργασία αυτή θα αναφέρονται στο εξής ως γηρασμένα.

2.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

2.3.1 Διερεύνηση καταλυτικού συστήματος θερμικά κατεργασμένου στους 600°C

2.3.1.1 Μελέτη της μικροδομής και μορφολογίας του καταλυτικού φορέα

2.3.1.1.1 Αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X (XRD)

Η ανάλυση των δειγμάτων με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων – X, XRD, στοχεύει στην εξέταση των κρυσταλλικών φάσεων του σύνθετου καταλυτικού φορέα αλλά κυρίως στην διερεύνηση της δημιουργίας ομογενούς στερεού διαλύματος μεταξύ των οξειδίων προωθητών $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$, ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης που εφαρμόζεται. Όπως επισημάνθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου πλήρης ενσωμάτωση του Zr στην κρυσταλλική δομή του CeO_2 οδηγεί σε στερεό διάλυμα με εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες. Η πλήρης αυτή ενσωμάτωση και άρα ο σχηματισμός στερεού διαλύματος κυβικής συμμετρίας αποτελεί βασική απαίτηση στην αυτοκινητοβιομηχανία και αντικείμενο διερεύνησης της συγκεκριμένης υπο-ενότητας.

Αρχικά θα πρέπει να γίνει μία σύντομη αναφορά στο διάγραμμα φάσης των οξειδίων του δημητρίου και του ζirkονίου, CeO_2 - ZrO_2 (βλ. κεφ. 3). Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό για υψηλή (>80 mol %) και χαμηλή (<10 mol %) περιεκτικότητα σε CeO_2 έχουν αναφερθεί η κυβική (c) και η μονοκλινής (m) συμμετρία αντίστοιχα, ενώ στην ενδιάμεση περιοχή παρατηρείται ένας αριθμός σταθερών και ασταθών φάσεων τετραγωνικής συμμετρίας, t , t' , t'' (βλ. κεφάλαιο 3).

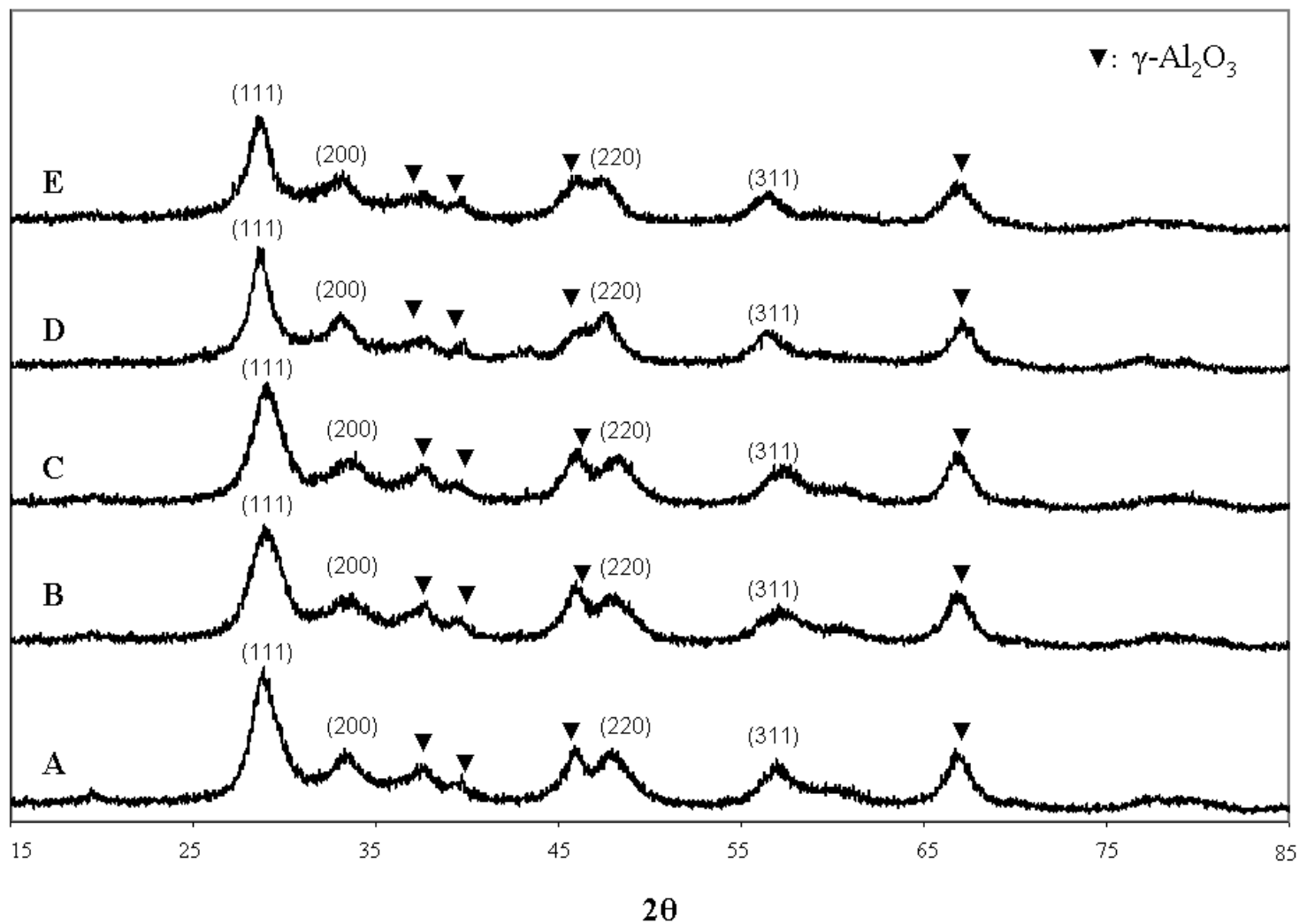
Για την ανάκτηση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων – X (XRD) χρησιμοποιείται η συσκευή Siemens D5000 ακτινοβολίας K_{α} χαλκού (μέσο μήκος κύματος = 1.54056Å). Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την λήψη των διαγραμμάτων περίθλασης ήταν: τάση = 40 kV, ένταση ρεύματος = 30 mA, βήμα = 0.02 ° με χρόνο σάρωσης 13s και γωνίες σάρωσης $2\theta = 15^\circ$ έως 100° .

Στην εικόνα 2.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X των καταλυτικών δειγμάτων στα οποία διακρίνονται κορυφές χαμηλής έντασης που ανήκουν στις ακόλουθες κρυσταλλικές φάσεις: (i) γ - Al_2O_3 και (ii) μία φάση κυβικής συμμετρίας με ανακλάσεις χαρακτηριστικές της δομής του CeO_2 , που αντιστοιχούν στα (111), (200), (220) και (311) κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Η ανίχνευση της κυβικής φάσης χωρίς την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών των οξειδίων του Zr και του La αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού του στερεού διαλύματος μεταξύ των

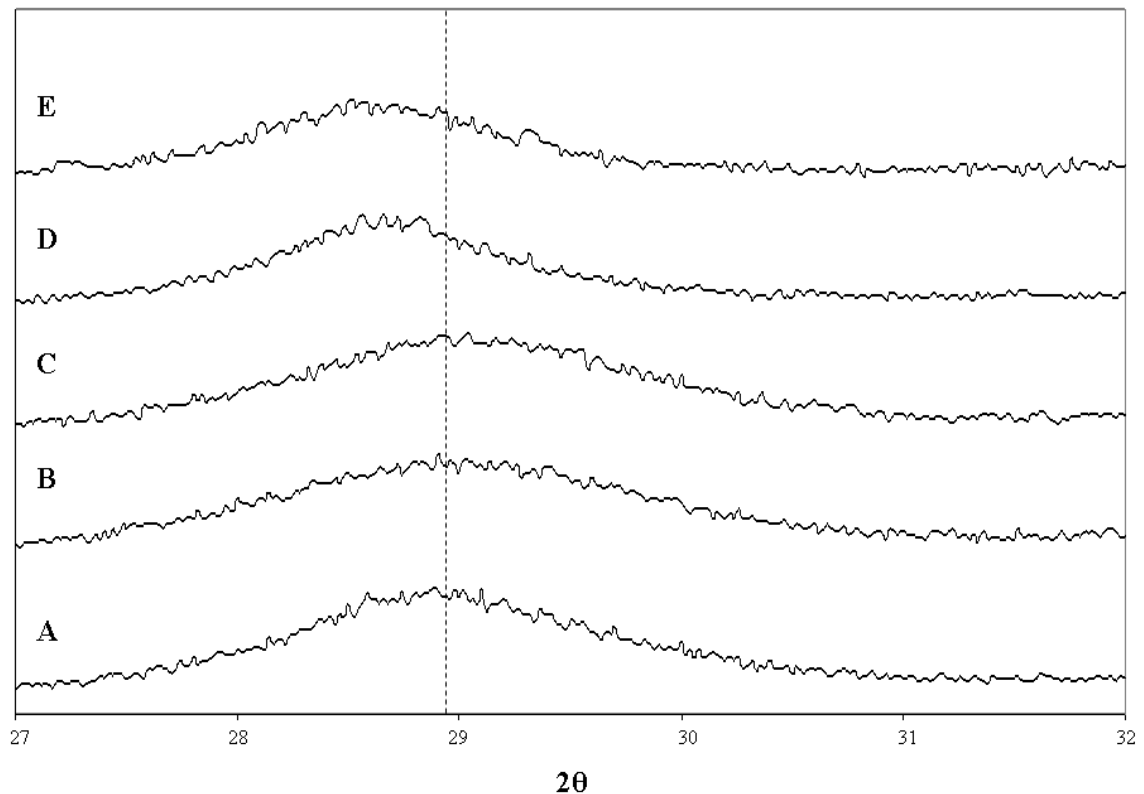
οξειδίων προωθητών. Αντίθετα δεν παρατηρούνται κορυφές μεταλλικού Pt λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε ευγενές μέταλλο 0.5 wt % και της υψηλής διασποράς (βλ. ενότητα 2.3.1.1.5). Η χαμηλή ένταση και η διεύρυνση των κορυφών αποδίδεται στην νανοκρυσταλλική φύση των σωματιδίων του στερεού διαλύματος. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί η ενσωμάτωση του Zr στο πλέγμα του CeO₂ προκάλεσε μετατόπιση των κορυφών του CeO₂ σε μεγαλύτερες 2θ γωνίες. Οι κορυφές του καθαρού CeO₂ ανιχνεύονται σε γωνίες 2θ = 28.6 °, 33.1 °, 47.5 ° και 56.4 ° (JCPDS No 34-0394). Η παραπάνω διαπίστωση εξηγείται με βάση την διαφορά στις ιοντικές ακτίνες των κατιόντων, με την ιοντική ακτίνα του Zr⁴⁺ (0.84 Å) να είναι μικρότερη αυτής του Ce⁴⁺ (0.97 Å). Επομένως ενσωμάτωση του Zr στο πλέγμα του CeO₂ θα προκαλέσει μείωση της κρυσταλλικής σταθεράς και άρα μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερες 2θ γωνίες.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα περίθλασης των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων δεν παρατηρείται ο ίδιος βαθμός μετατόπισης των κορυφών του CeO₂. Συγκεκριμένα όσον αφορά στην κύρια κορυφή του CeO₂ που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους συγκαταβύθισης παρατηρούνται μετατοπίσεις σε γωνίες 2θ = 28.97 °, 29.02 ° και 28.99 ° για τα δείγματα C₁, SC₁ και C₂ αντίστοιχα (εικόνα 2.3). Αντίθετα για τα δείγματα Imp₁ και Imp₂ που προέκυψαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού διακρίνονται μικρότερες μετατοπίσεις σε γωνίες 2θ = 28.67 °.

Από τα παραπάνω διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X δεν μπορούν να προκύψουν σαφή συμπεράσματα όσον αφορά στη δημιουργία ενός ομογενούς στερεού διαλύματος κυβικής συμμετρίας λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών που οφείλεται στις νανο-διαστάσεις των σωματιδίων του φορέα και στη χαμηλή θερμοκρασία έψησης, 600 °C. Είναι επομένως πιθανή η ύπαρξη μη ενσωματωμένης ZrO₂ υψηλά διεσπαρμένης στον φορέα της αλούμινας που λόγω της νανο-σωματιδιακής φύσης της να μην μπορεί να ανιχνευτεί μέσω της περίθλασης ακτίνων – X. Εντούτοις με βάση τις διαφορετικές τιμές των γωνιών μετατόπισης της κύριας κορυφής του CeO₂ μπορεί να διαπιστωθεί ότι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού δεν οδηγεί στην πλήρη ενσωμάτωση των κατιόντων προσθήκης στο πλέγμα του CeO₂.



Εικόνα 2.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για τα δείγματα: C₁ (A), C₂ (B), SC₁ (C), Imp₁ (D) και Imp₂ (E), μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C για 2 ώρες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311).



Εικόνα 2.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για τα δείγματα: C₁ (A), C₂ (B), SC₁ (C), Imp₁ (D) και Imp₂ (E) σε εύρος γωνιών 27-32°.

2.3.1.1.2 Μελέτη πορώδους δομής με φυσική ρόφηση αζώτου, N₂

Η μελέτη της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής των καταλυτικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φυσικής ρόφησης αζώτου, N₂ σε θερμοκρασία -196 °C, με την χρήση της συσκευής Quantachrome Nova 1200. Πριν την ανάκτηση των μετρήσεων προηγήθηκε απαέρωση των δειγμάτων για 1 h στους 250 °C.

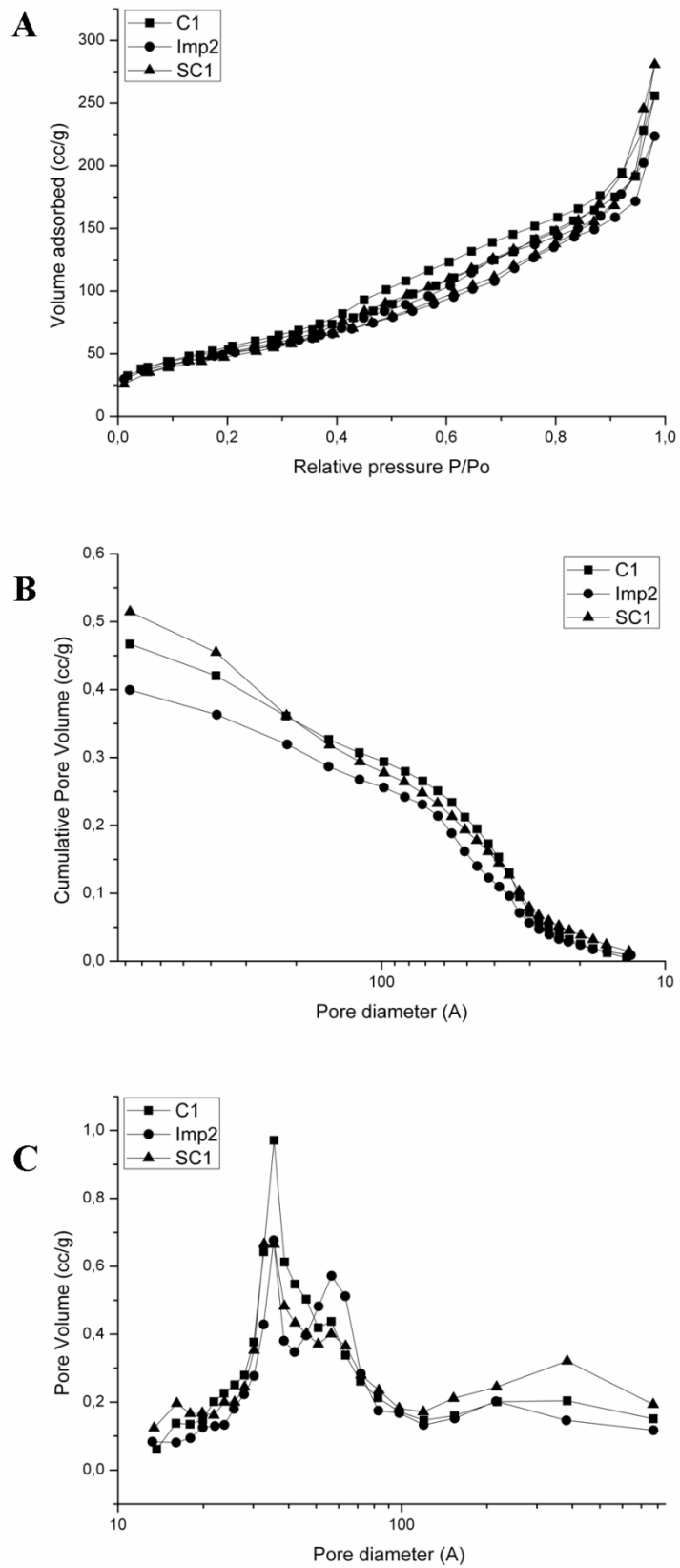
Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και τα χαρακτηριστικά των πόρων (συνολικός όγκος και μέση διάμετρος πόρων) των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 2.3. Τα δείγματα της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης C₁ και C₂ παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας (specific surface area, SSA) γύρω στα 200 m²/g. Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού με τη χρήση σκόνης γ-αλουμίνας από την καταβύθιση του Al(NO₃)₃·9H₂O παρέχει υλικό πολύ υψηλής

ειδικής επιφάνειας ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), ενώ αντίθετα χρήση εμπορικής σκόνης οδηγεί σε υλικό με τη χαμηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας ($125 \text{ m}^2/\text{g}$). Αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο δειγμάτων οφείλεται στις διαφορετικές αρχικές τιμές ειδικής επιφάνειας των δύο κόνεων: $155 \text{ m}^2/\text{g}$ για την εμπορική σκόνη και $207 \text{ m}^2/\text{g}$ για αυτήν που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Είναι εμφανές ότι το δεύτερο στάδιο έψησης που απαιτείται για την παρασκευή του σύνθετου καταλυτικού φορέα, στην περίπτωση των δειγμάτων του υγρού εμποτισμού, επιφέρει περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας. Εντούτοις ενώ το στάδιο αυτό δεν περιλαμβάνεται στην περίπτωση της διαδοχικής συγκαταβύθισης το δείγμα SC_1 που παρασκευάστηκε με την μέθοδο αυτή παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή SSA από το δείγμα Imp_2 . Αυτή η παρατήρηση εξηγείται στην επόμενη ενότητα όπου ανάλυση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης αποκαλύπτει ακανόνιστη μεγέθυνση κρυσταλλιτών γ-αλούμινας στην περίπτωση του SC_1 δείγματος.

Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα καταλυτικά δείγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 2.4A. Όλες οι ισόθερμες είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC, χαρακτηριστικές των μεσο-ποροδών στερεών με ανοιχτό κύκλωμα πόρων. Στις εικόνες 2.4B-C παρατηρείται η αθροιστική (CPSD) και διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) αντίστοιχα. Οι τιμές της μέσης διαμέτρου των πόρων και του συνολικού όγκου δίνονται στον πίνακα 2.3. Από την παρατήρηση της εικόνας 2.4C διαπιστώνεται πως όλοι οι τρόποι σύνθεσης παρέχουν υλικά παρόμοιας πορώδους δομής με διπλή κατανομή μεγέθους πόρων, η οποία χαρακτηρίζεται από μία κύρια κορυφή στα 35 \AA με μία μικρότερη («ώμος») στα 5 \AA και μία δεύτερη γύρω στα 0.04 \mu m . Στην περίπτωση του δείγματος της διαδοχικής συγκαταβύθισης SC_1 παρατηρείται διαφοροποίηση της πορώδους δομής, με αύξηση του συνολικού όγκου των πόρων μεγέθους 0.04 \mu m (εικόνες 2.4B-C). Οι διαφορές στις τιμές ειδικής επιφάνειας αλλά και στην κατανομή μεγέθους των πόρων που εντοπίζονται στο δείγμα SC_1 δικαιολογούνται από την ύπαρξη κρυσταλλιτών αλούμινας μεγάλου μεγέθους περίπου 0.5 \mu m , όπως θα αποδειχτεί με την ανάλυση μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης.

Πίνακας 2.3: Τιμές ειδικής επιφάνειας και χαρακτηριστικά των πόρων για τα καταλυτικά δείγματα παρασκευασμένα με διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης.

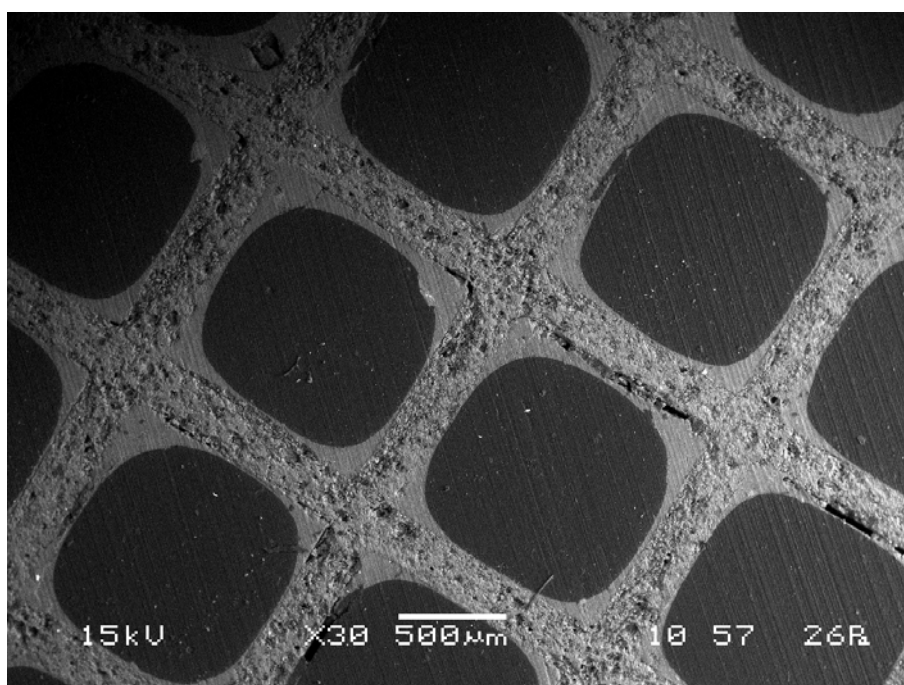
Δείγματα	N₂ BET ειδική επιφάνεια (m²/g)	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
C₁	195	0.4	81
C₂	200	0.34	68
SC₁	175	0.43	99
Imp₁	126	0.25	76
Imp₂	180	0.35	77
Εμπορική σκόνη γ-αλούμινας	155	—	—
Σκόνη γ-αλούμινας από καταβύθιση	207	—	—



Εικόνα 2.4: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων των δειγμάτων: C₁ (■), Imp₂ (●), SC₁ (▲).

2.3.1.1.3 Μελέτη μορφολογίας της κεραμικής επικάλυψης με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Για την εξέταση της μορφολογίας και της ποιότητας της καταλυτικής επικάλυψης στους κορδιεριτικούς μονόλιθους ακολούθησε κοπή των καταλυτικών δειγμάτων κατά τον κατακόρυφο άξονα μετά τον εγκιβωτισμό τους σε ρητίνη προκειμένου να αποφευχθεί η αποκόλληση τμημάτων της επικάλυψης λόγω μηχανικής καταπόνησης. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM, και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV. Η εικόνα 2.5 αποτελεί αντιπροσωπευτική εικόνα εγκάρσιας τομής των επιστρωμένων μονολίθων και αποδεικνύει την ομοιόμορφη απόθεση της σκόνης του καταλυτικού φορέα στα τοιχώματα των καναλιών του κορδιερίτη, με πάχος που κυμαίνεται στα 25 μm και αυξάνεται σε 185 μm στις γωνίες των καναλιών. Η εξέταση των μονολιθικών δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης γίνεται για τον εντοπισμό ανομοιογενειών όπως φραγμένα κανάλια ή αποκόλληση τμημάτων επικάλυψης, που θα μπορούσαν να μεταβάλλουν την καταλυτική απόδοση και να οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα.



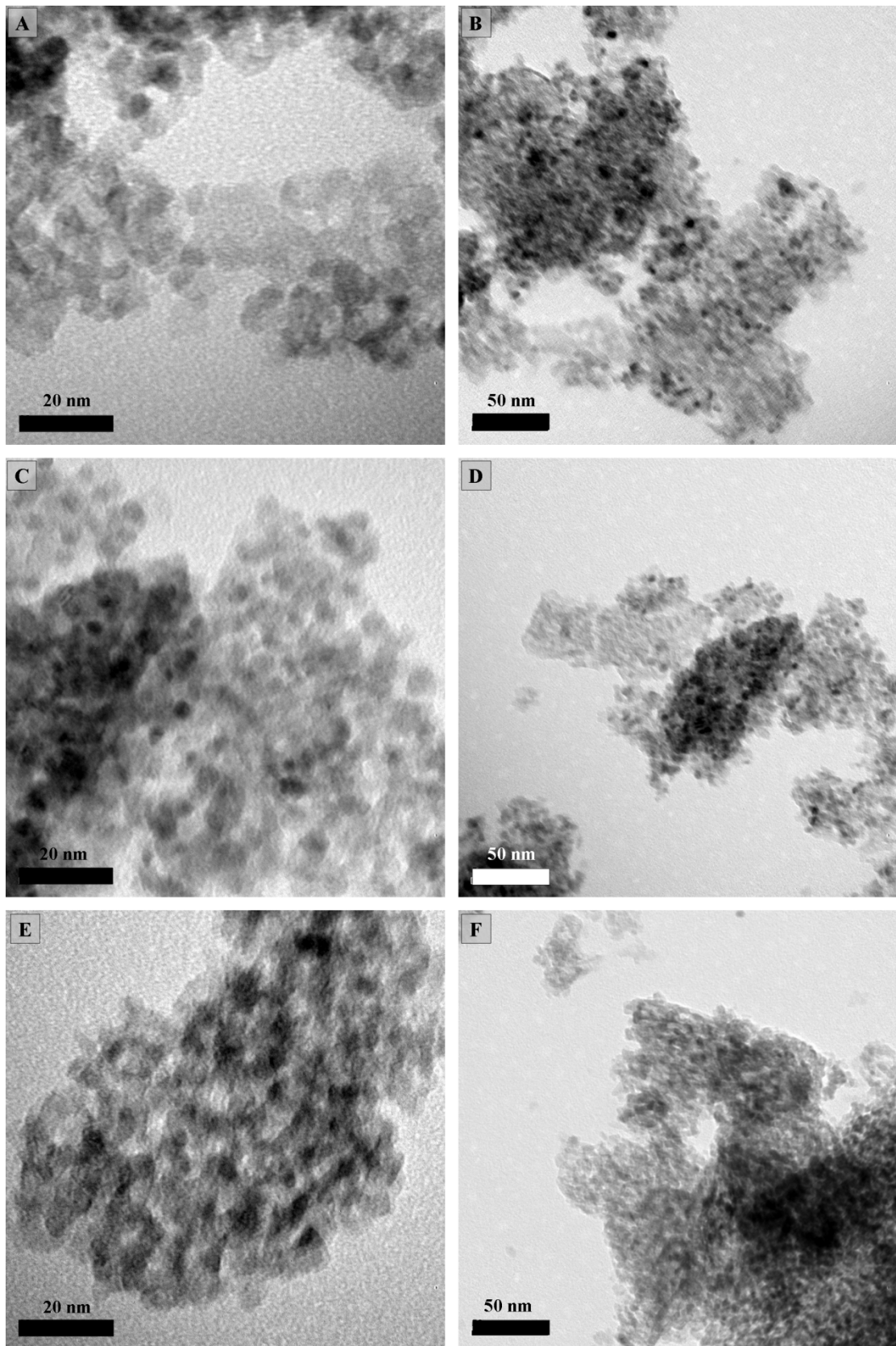
Εικόνα 2.5: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που παρουσιάζει την κάθετη διατομή καταλυτικού μονόλιθου.

2.3.1.1.4 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

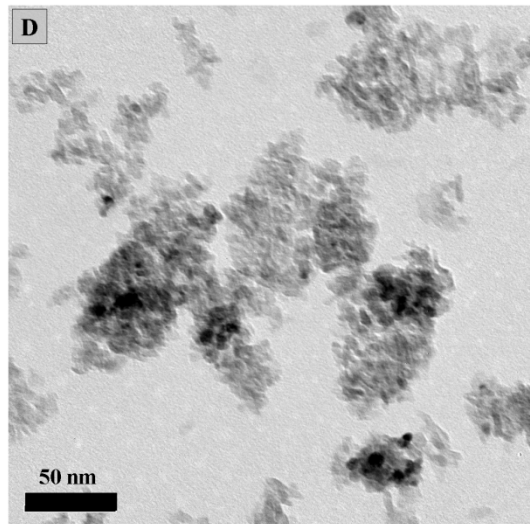
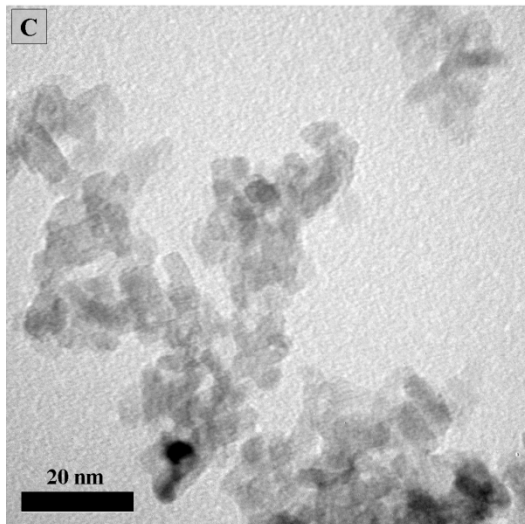
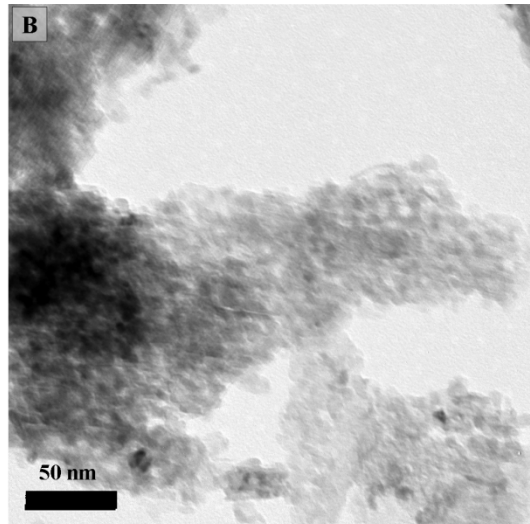
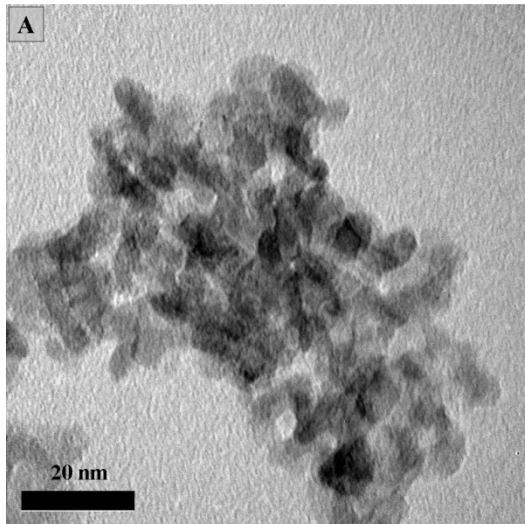
Η ανάλυση της μικροδομής, της χημικής σύστασης και της μορφολογίας των καταλυτικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή FEI CM20 TEM εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων – X (EDAX) που φέρει αναλυτή με υπέρλεπτο παράθυρο και ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για στοιχειακή χαρτογράφηση. Το εύρος της περιοχής που καλύπτει η σημειακή ανάλυση κυμαίνονταν μεταξύ 20 –50 nm. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση εικόνων TEM περιλάμβανε την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας σκόνης του καταλυτικού φορέα σε περίπου 5 mL αιθανόλης και χρήση λουτρού υπερήχων για την καλύτερη διασπορά της. Μία σταγόνα αυτού του διαλύματος αποτέθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα αποτελούμενο από πλέγμα χαλκού με επίστρωση άνθρακα.

Από την εξέταση των εικόνων TEM διαπιστώνεται πως η μορφολογία των καταλυτικών δειγμάτων εμφανίζει δυο περιοχές: μία αποτελούμενη από νανοκρυσταλλικά σωματίδια αλούμινας και οξειδίων προωθητών και μία από φυλλοειδείς σχηματισμούς αυξημένου μεγέθους της τάξης των 0.5 μm . Οι εικόνες 2.6 και 2.7 παρουσιάζουν τις περιοχές των νανοσωματιδίων του καταλυτικού φορέα για όλα τα δείγματα. Οι εικόνες 2.6A-F αποτελούν αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες TEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της συγκαταβύθισης και αποκαλύπτουν ομοιογενές υλικό σφαιρικών σωματιδίων μεγέθους της τάξης των 2 – 3 nm. Αντίστοιχα οι εικόνες 2.7A-D φανερώνουν τη μορφολογία των δειγμάτων του υγρού εμποτισμού, σύμφωνα με τις οποίες παρατηρείται και πάλι ομοιογενές υλικό μόνο που σε αυτήν την περίπτωση τα σωματίδια κατέχουν ένα πιο ακανόνιστο ραβδοειδές σχήμα με διαμέτρους γύρω στα 4 – 5 nm.

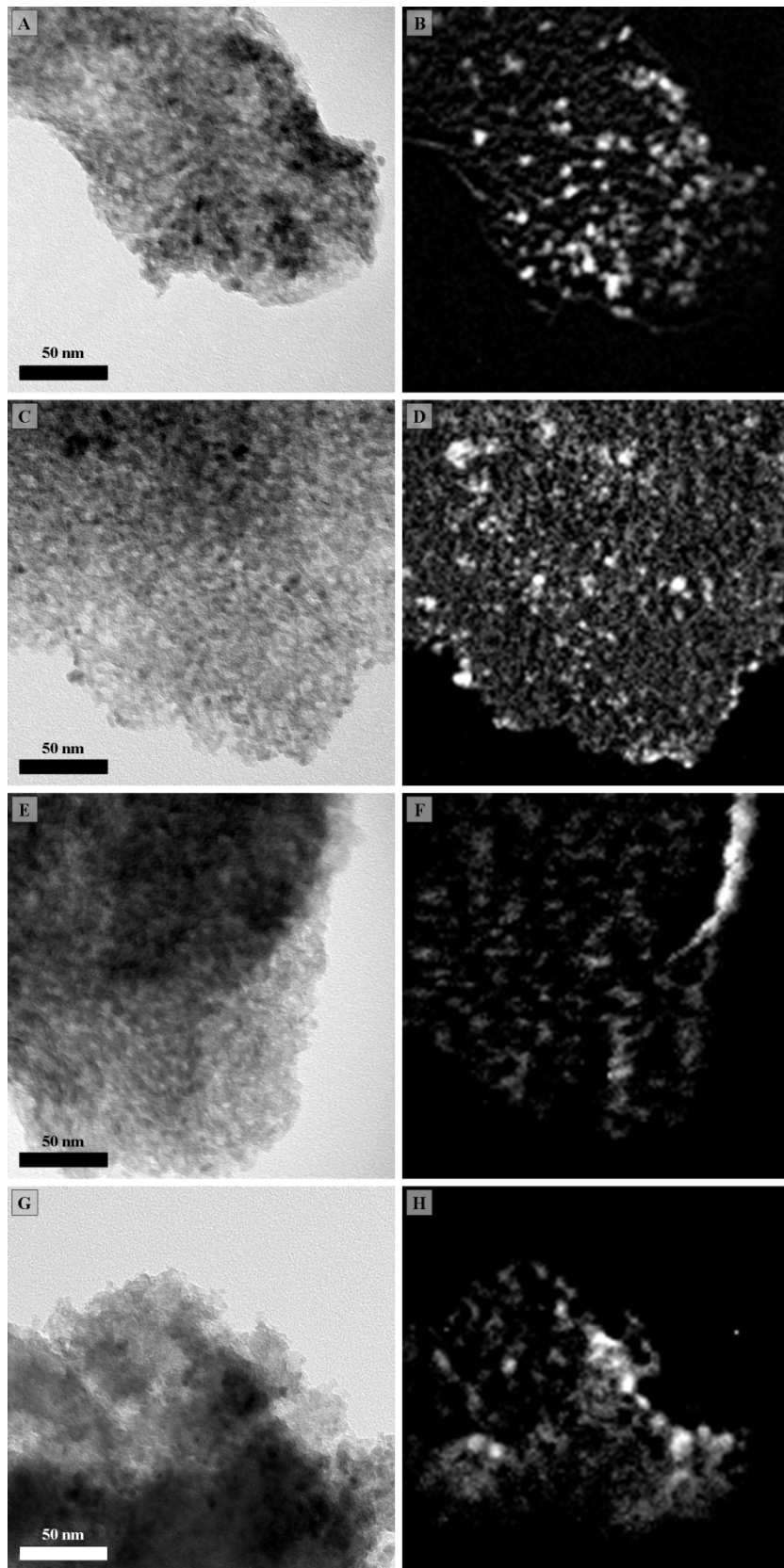
Προκειμένου να εξεταστεί η ομοιογένεια των καταλυτικών δειγμάτων, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής, ανακτήθηκαν χάρτες κατανομής Ce σε πλήθος περιοχών κάθε δείγματος (εικόνα 2.8). Για τον καταλυτικό φορέα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης οι χάρτες κατανομής του Ce φανερώνουν ομοιογενή διασπορά του Ce στο φορέα της αλούμινας (εικόνα 2.8A-B).



Εικόνα 2.6: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τα δείγματα: C₁ (A-B), C₂ (C-D), SC₁ (E-F) με διαφορετικές μεγεθύνσεις.



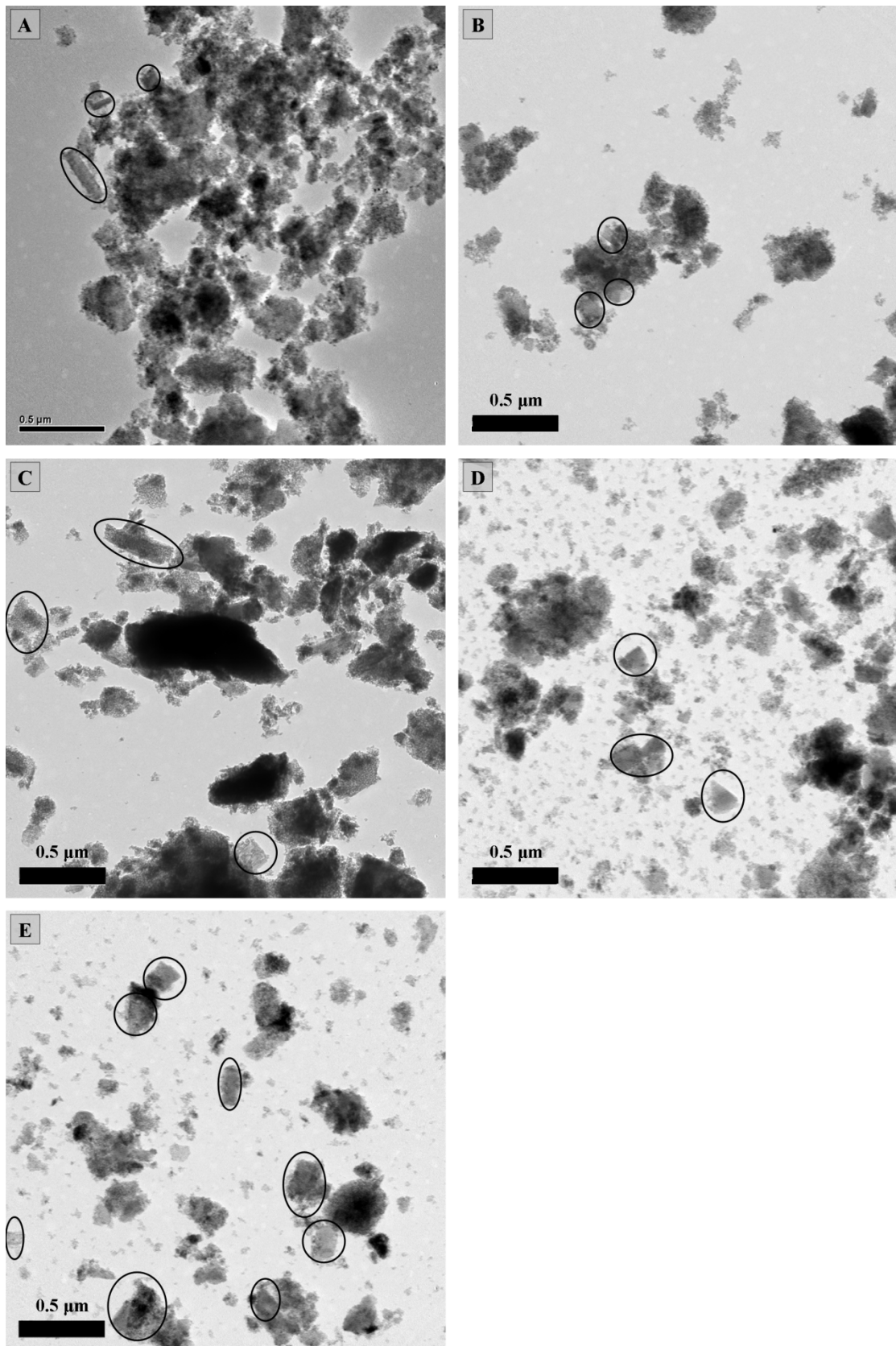
Εικόνα 2.7: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τα δείγματα: Imp_1 (A-B) και Imp_2 (C-D) με διαφορετικές μεγεθύνσεις.



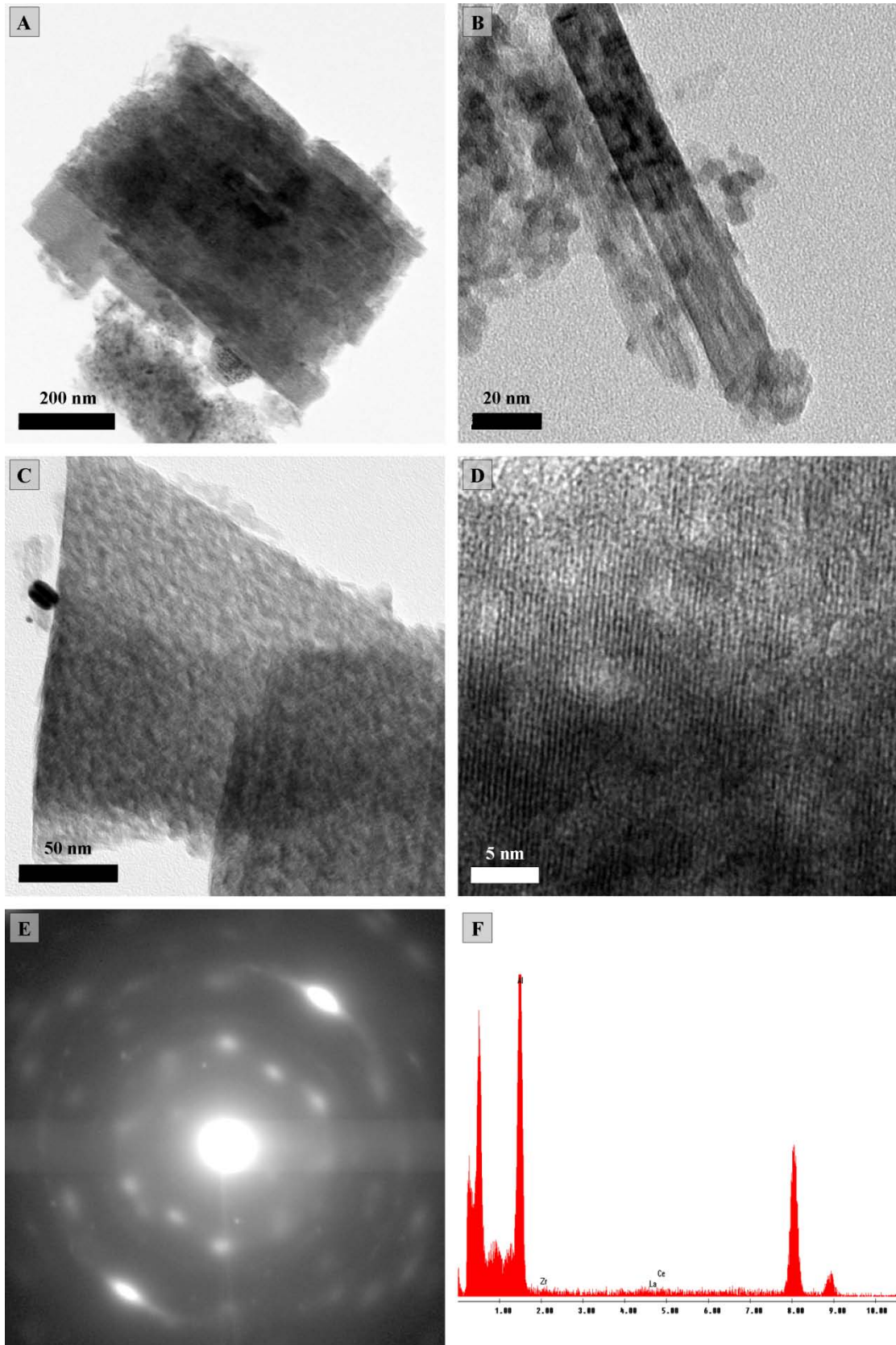
Εικόνα 2.8: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης με τις αντίστοιχους χάρτες κατανομής Ce για τις ίδιες περιοχές για τα δείγματα: C₁ (A-B), SC₁ (C-F), Imp₁ (G-H).

Αντίθετα στην περίπτωση του καταλυτικού φορέα SC₁ της διαδοχικής συγκαταβύθισης ανάλυση με χάρτες κατανομής του Ce αποκαλύπτει έλλειψη ομοιογένειας αφού ορισμένες περιοχές επιδεικνύουν καλή διασπορά του Ce (εικόνα 2.8C-D) ενώ σε άλλες εντοπίζεται ελάχιστη ποσότητα Ce (εικόνα 2.8E-F). Τέλος στα δείγματα του υγρού εμποτισμού ανιχνεύεται σε όλες τις περιοχές ποσότητα Ce χωρίς όμως να παρουσιάζει ικανοποιητική διασπορά (εικόνα 2.8G-H).

Περαιτέρω αξιολόγηση των μεθόδων σύνθεσης και των διαφορετικών πρόδρομων υλικών για την παραγωγή ομοιογενούς καταλυτικού φορέα επιτεύχθηκε με μετρήσεις χημικής ανάλυσης, EDS. Η ανάλυση αυτή αποβλέπει στον εντοπισμό ανομοιογενειών σύνθεσης δηλαδή περιοχών πλούσιων σε ZrO₂ ή CeO₂, που μπορούν να οδηγήσουν και να επιταχύνουν τον ανεπιθύμητο διαχωρισμό του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών σε αυξημένες θερμοκρασίες. Σε κάθε δείγμα ανακτηθήκαν μετρήσεις EDS σε 20 διαφορετικές περιοχές και η μέση τιμή αυτών αναγράφεται στον πίνακα 2.4. Η τυπική απόκλιση για τις μετρήσεις αυτές κυμαίνεται γύρω στο 10 %. Με βάση τον πίνακα 2.4 προκύπτει ότι για τα δείγματα Imp₁ και Imp₂ του υγρού εμποτισμού η αναλογία Zr είναι κατά πολύ μικρότερη της αρχικής ποσότητας (<<50 %). Αντίθετα στην περίπτωση των δειγμάτων C₁, C₂ και SC₁ της συγκαταβύθισης οι τιμές Zr που ανιχνεύονται είναι ικανοποιητικές, κοντά στην τιμή του αρχικού φορτίου του Zr, με το δείγμα C₂ να επιδεικνύει ατομική αναλογία μεταξύ των στοιχείων Ce, Zr, La περίπου ίδια με την θεωρητική Ce:Zr:La = 0.4:0.5:0.1. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται πως η μέθοδος του υγρού εμποτισμού δεν εξασφαλίζει πλήρη ενσωμάτωση του Zr στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO₂, ενώ και οι δυο μέθοδοι συγκαταβύθισης οδηγούν όπως αποδεικνύεται στην επίτευξη ομοιογενούς στερεού διαλύματος οξειδίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μεγαλύτερος βαθμός ενσωμάτωσης του Zr στο πλέγμα του CeO₂ παρατηρείται για το δείγμα C₂ όπου χρησιμοποιείται νιτρικό άλας του τετρασθενούς δημητρίου ως πρόδρομη ένωση του Ce, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Διαπιστώνεται επομένως πως η παρουσία του τετρασθενούς δημητρίου, Ce(IV), ευνοεί τον σχηματισμό στερεού διαλύματος μεταξύ των οξειδίων ZrO₂ – CeO₂. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους εξής παράγοντες: σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [27] η συγκαταβύθιση διαλυμένων αλάτων των Ce³⁺ και Zr⁴⁺ μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιογένειες που οφείλονται στις διαφορετικές ταχύτητες καταβύθισης των ιόντων Ce³⁺ και Zr⁴⁺, λόγω της σημαντικής διαφοράς των γινομένων διαλυτότητας που παρατηρείται μεταξύ των Ce(OH)₃ (1.5 x 10⁻²⁰) και Zr(OH)₄ (2 x 10⁻⁴⁸). Αντίθετα το γινόμενο διαλυτότητας του Ce(OH)₄ (4 x 10⁻⁵¹) δεν



Εικόνα 2.9: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τα δείγματα: C₁ (A), C₂ (B), SC₁ (C), Imp₁ (D) και Imp₂ (E) σε μικρές μεγεθύνσεις, με τους κύκλους να επιδεικνύουν τους φυλλοειδείς σχηματισμούς.



Εικόνα 2.10: (A-C) Εικόνες TEM διαφορετικών φυλλοειδών σχηματισμών, (D) Εικόνα HREM υψηλής ανάλυσης, (E) διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων, (SAED) και (F) χημική ανάλυση EDS για τον φυλλοειδή σχηματισμό της εικόνας (C).

διαφέρει σημαντικά από αυτό του $Zr(OH)_4$. Επιπλέον λόγος αποτελεί σύμφωνα με τους Hori [26] και Letichevsky [54], η παρουσία του Ce(IV) στο διάλυμα με την μορφή ανιονικού συμπλόκου $Ce(NO_3)_6^{2-}$, σε αντίθεση με το Ce(III) το οποίο εμφανίζεται με την μορφή υδρολυμένου κατιόντος, γεγονός που ευνοεί την επαφή του με το κατιονικό ιόν ζirkονυλίου (ZrO^{2+}) μέσω ηλεκτροστατικού μηχανισμού. Οι παραπάνω παράγοντες σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το τετρασθενές Ce(IV) επιδεικνύει το ίδιο σθένος με το κατιόν του Zr, διευκολύνουν την ενσωμάτωση του Zr στο πλέγμα του CeO_2 κατά το στάδιο της συγκαταβύθισης.

Πίνακας 2.4: Μέση τιμή της περιεκτικότητας των ατόμων Ce, Zr, La και Al από την ανάλυση EDS

Δείγματα	Ce-Zr-La-Al (%)			
	Ce	Zr	La	Al
C₁	3.2	2.6	1.0	93.2
C₂	1.9	2.4	0.4	95.3
SC₁	10.7	5.3	2.8	81.2
Imp₁	9.0	1.7	1.3	88.0
Imp₂	8.9	1.0	1.0	89.1

Οι φυλλοειδείς σχηματισμοί που παρατηρήθηκαν στα καταλυτικά δείγματα είναι της τάξης μεγέθους των 0.1 με 0.5 μm και παρουσιάζονται στην εικόνα 2.10. Οι φυλλοειδείς αυτοί σχηματισμοί διακρίνονται σε πολύ μικρό βαθμό στα δείγματα της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (εικόνες 2.9A-B), σε μεγαλύτερο βαθμό στα δείγματα του υγρού εμποτισμού (εικόνες 2.9C-D), ενώ στην περίπτωση του δείγματος που παρασκευάστηκε με διαδοχική συγκαταβύθιση αποτελούν το 50 με 60 % του υλικού (εικόνα 2.9E), γεγονός που εξηγεί τα αποτελέσματα της φυσικής ρόφησης αζώτου δηλαδή τις χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας και το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Χημική ανάλυση, EDS, φανέρωσε ότι οι σχηματισμοί αυτοί είναι περιοχές αλούμινας με πολύ μικρό ποσοστό στερεού διαλύματος οξειδίων (εικόνα 2.10F). Εικόνες υψηλής ανάλυσης, HREM, (εικόνα 2.10D) φανερώνουν υλικό πλήρως προσανατολισμένο, με κρυσταλλογραφικά επίπεδα μίας κατεύθυνσης (111), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι φυλλοειδείς αυτοί σχηματισμοί αντιστοιχούν σε

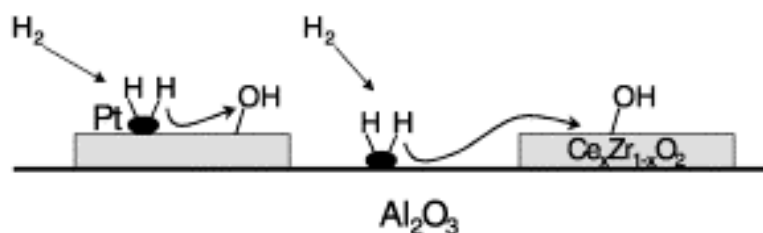
μονοκρυστάλλους αλούμινας. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων, SAED, (εικόνα 2.10E) στα οποία στίγματα που αντιστοιχούν σε μονοκρυσταλλικό υλικό (αλούμινα) και ασθενείς δακτύλιοι που αντιστοιχούν σε πολυκρυσταλλικό υλικό (στερεό διάλυμα) φανερώνουν την ύπαρξη δύο φάσεων.

2.3.1.1.5 Μέτρηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου με την τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης, DRIFTS

Η διασπορά του ευγενούς μετάλλου αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό των καταλυτικών συστημάτων, ορίζεται ως το κλάσμα των επιφανειακών ατόμων των μετάλλων προς τα συνολικά άτομα και εκφράζει το σύνολο των ενεργών κέντρων πάνω στα οποία λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις. Πολλές τεχνικές έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό της διασποράς όπως η απευθείας παρατήρηση των μεταλλικών σωματιδίων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης [55-58] ή ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων – X [59]. Ως οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι για την μέτρηση της διασποράς των ευγενών μετάλλων θεωρούνται οι χημικές μέθοδοι. Οι χημικές μέθοδοι βασίζονται στην εκλεκτική χημορρόφηση ενός επιλεγμένου αερίου, όπως το H₂ και το CO, στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου (μονοστρωματική κάλυψη) [60-61] και οδηγούν στον απευθείας προσδιορισμό του αριθμού των επιφανειακών ατόμων των ευγενών μετάλλων δεδομένου ότι η στοιχειομετρία της χημορρόφησης είναι γνωστή – συνήθως θεωρείται ότι ένα άτομο H ροφάται από ένα άτομο M, δηλαδή ισχύει η αναλογία H(CO)/M = 1, όπου M: το ευγενές μέταλλο [60-61]. Η ευρεία χρήση των μεθόδων αυτών οφείλεται στην απλότητα και την αποτελεσματικότητά τους. Σημαντικό όμως πρόβλημα αποτελεί η χρήση καταλυτικού φορέα ικανού να προσροφήσει μεγάλες ποσότητες αερίου [61-63].

Το φαινόμενο της μεταφοράς και προσρόφησης σημαντικών ποσοτήτων αερίου στον φορέα που ευνοείται από την παρουσία των ευγενών μετάλλων είναι γνωστό ως φαινόμενο spillover (χημορρόφηση H₂ από το ευγενές μέταλλο και διάχυση ατομικού υδρογόνου στον φορέα) και παρατηρείται κατά κύριο λόγο σε φορείς που περιέχουν αναγωγίμα οξειδία μετάλλων όπως TiO₂, CeO₂, κ.ά. [62, 64-68]. Στην παρακάτω

εικόνα 2.11 παρατηρείται το φαινόμενο spillover σε καταλυτικό σύστημα Pt/Al₂O₃/Ce_xZr_{1-x}O₂.



Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου spillover σε καταλυτικό σύστημα Ce_xZr_{1-x}O₂/γ-Al₂O₃/Pt. Χημορρόφηση του H₂ (διασπαστική ρόφηση του H₂) στο ευγενές μέταλλο, Pt, μεταφορά και ρόφηση του H από τον φορέα Ce_xZr_{1-x}O₂ [67].

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση χημορρόφησης H₂ οι φορείς που περιέχουν CeO₂ αλλοιώνουν την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των ευγενών μετάλλων [64-68], ενώ κατά την χημορρόφηση CO, το CO προσροφάται στον φορέα CeO₂ και αντιδρά με άτομα οξυγόνου του κρυσταλλικού του πλέγματος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό είτε CO₂ είτε ανθρακικών, CO₃⁻² [69]. Αποτέλεσμα της συμμετοχής αυτής του φορέα στην προσρόφηση των αερίων είναι και στις δυο περιπτώσεις να προκύπτουν τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου πολύ υψηλότερες της πραγματικής [69].

Προβλήματα παρουσιάζονται και κατά την εκτίμηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης όταν χρησιμοποιείται φορέας CeO₂ μεγάλης ειδικής επιφάνειας με χαμηλό φορτίο ευγενούς μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή η διάκριση των σωματιδίων φορέα και ευγενούς μετάλλου δεν είναι δυνατή λόγω της χαμηλής αντίθεσής τους εξαιτίας του παρόμοιου ατομικού αριθμού [63].

Προκειμένου να ξεπεραστούν όλες οι προαναφερθείσες δυσκολίες για τον προσδιορισμό της διασποράς του ευγενούς μετάλλου, Pt, που προκύπτουν τόσο με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης όσο και με τις κλασσικές μεθόδους χημορρόφησης CO- ή H₂- σε καταλυτικό φορέα που περιέχει οξείδιο του δημητρίου, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια της δεύτερης διδακτορικής διατριβής της κα. Βασιλικής Ματσούκα που χρηματοδότησε το έργο ΠΕΝΕΔ 03ΕΔ606 μία καινούργια μέθοδος για τη μέτρηση των τιμών διασποράς στο Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}/γ-Al₂O₃/Pt καταλυτικό

σύστημα [53]. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην χημορρόφηση του CO αλλά βασική διαφορά της από τις κλασσικές μεθόδους αποτελεί η απευθείας μέτρηση του ποσού του αερίου CO που προσροφάται στο Pt μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης, DRIFTS.

Για την λήψη φασμάτων χρησιμοποιείται το φασματόμετρο Excalibur FTS 3000, εφοδιασμένο με ανιχνευτή MCT και ένα κελί υπέρυθρου (Specac, Environmental Chamber DRIFT model). Τα φάσματα λαμβάνονται με ανάλυση 2 cm^{-1} σε 64 σαρώσεις. Κατά τη διάρκεια λήψεως φασμάτων διοχετεύεται ξηρός αέρας απαλλαγμένος από CO₂ στο φασματόμετρο μέσω ενός συστήματος καθαρισμού αέρα (CO₂-PUR model, Claind Italy). Το δείγμα (~ 80 mg) τοποθετείται στο κελί και η επιφάνεια του ομαλοποιείται έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Πριν την χημορρόφηση CO σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη προεπεξεργασία των δειγμάτων: (i) θέρμανση στους 400 °C με ροή He, (ii) αναγωγή με 20 % H₂/He στους 400 °C για 1 ώρα, (iii) καθαρισμός των σωληνώσεων με ροή He στους 400 °C για 30 min, (iv) ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με ροή He, (iv) ανάκτηση φάσματος του υποβάθρου με ροή He. Μετά την παραπάνω κατεργασία εισάγεται αέριο CO στα αναγόμενα δείγματα και καταγράφονται φάσματα μέχρι να διαπιστωθεί ότι επικρατούν συνθήκες μόνιμης κατάστασης, δηλαδή κορεσμός των επιφανειακών ατόμων Pt με CO. Τότε το αέριο απομακρύνεται και λαμβάνονται τα φάσματα που θα οδηγήσουν στην μέτρηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου, Pt [53].

Ανακτώνται φάσματα FTIR σε θερμοκρασία δωματίου μετά από ρόφηση CO και ροή He τόσο για τους φρέσκους καταλύτες που εξετάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο όσο και για μία σειρά καταλυτών 0.5 wt % Pt/Al₂O₃ οι οποίοι έχουν υποβληθεί σε διαφορετικές θερμικές κατεργασίες για την ανάκτηση διαφορετικών τιμών διασποράς [53, 70] και θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης. Από την ανάλυση της περιοχής συχνοτήτων δόνησης του δεσμού του CO παρατηρούνται κορυφές στους κυματαριθμούς 2077, 2065 και 1828 cm⁻¹. Οι δυο πρώτες κορυφές αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO σε επιφανειακούς κρυσταλλίτες Pt, (ανηγμένες θέσεις Pt⁰), ενώ η τελευταία κορυφή αποδίδεται σε CO δεσμευμένο από δύο επιφανειακά άτομα Pt (γεφυρωτά ροφημένες ενώσεις, Pt₂CO) [61, 70]. Η τελευταία αυτή κορυφή είναι κατά πολύ μικρότερη των άλλων δύο με αποτέλεσμα να θεωρείται ότι η δόνηση σε κυματαριθμό 1828 cm⁻¹ συνεισφέρει ελάχιστα στην συνολική ρόφηση [61, 71]. Επομένως ο αριθμός των ατόμων του

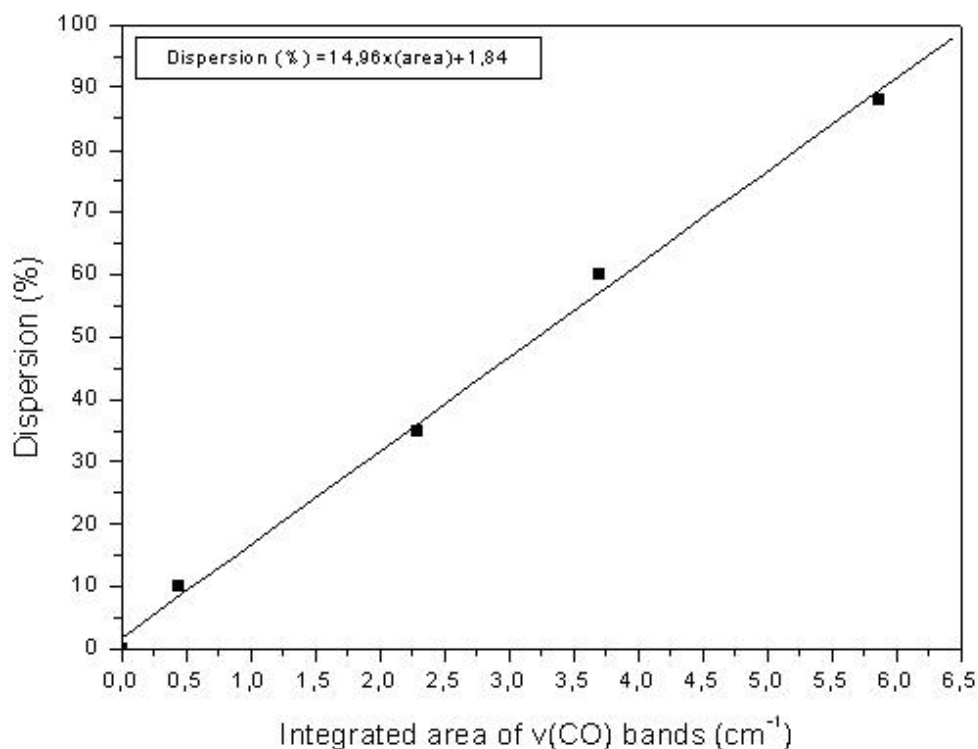
επιφανειακού ευγενούς μετάλλου Pt θεωρείται ανάλογος του ποσού του CO που είναι γραμμικά ροφημένο στο Pt. Σύμφωνα με τους ερευνητές Perrichon [61] και Fan [71] με ολοκλήρωση της περιοχής που αντιστοιχεί στις κορυφές σε 2077 και 2065 cm^{-1} προκύπτουν οι τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου.

Στη μέθοδο που περιγράφεται για τον προσδιορισμό της διασποράς του μετάλλου στα $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ καταλυτικά συστήματα, δημιουργείται μία καμπύλη βαθμονόμησης από το σχεδιασμό του διαγράμματος των γνωστών τιμών διασποράς των καταλυτών 0.5 wt % Pt/ Al_2O_3 συναρτήσει των ολοκληρωμένων περιοχών των κορυφών του γραμμικά ροφημένου CO στα επιφανειακά άτομα Pt από τα αντίστοιχα φάσματα FTIR των δειγμάτων αυτών. Η καμπύλη αυτή είναι γραμμική και παρουσιάζεται στην εικόνα 2.12. Οι τιμές διασποράς των δειγμάτων αναφοράς 0.5 wt % Pt/ Al_2O_3 έχουν ήδη μετρηθεί με χημορόφηση H_2 . Με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης και των ολοκληρωμένων περιοχών των κορυφών σε 2077 και 2065 cm^{-1} από τα αντίστοιχα φάσματα προκύπτουν οι τιμές διασποράς για τα φρέσκα καταλυτικά δείγματα που εξετάζονται στο κεφάλαιο αυτό (Πίνακας 2.5).

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου που αναγράφεται στον Πίνακα 2.5 υπολογίζεται από τον τύπο $d = 1.38/D$ [72], θεωρώντας την επιφανειακή ατομική πυκνότητα του Pt ίση με 1.53×10^{19} atoms/ m^2 . Με βάση τις τιμές που συνοψίζονται στον πίνακα, για όλα τα δείγματα παρατηρούνται υψηλές τιμές διασποράς και μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών αντίστοιχα. Όπως διαπιστώνεται οι διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής δεν επιδρούν σημαντικά στην διασπορά του ευγενούς μετάλλου.

Πίνακας 2.5: Τιμές διασποράς Pt για τα φρέσκα καταλυτικά δείγματα [53]

Δείγματα	Ολοκληρωμένη περιοχή CO (cm^{-1})	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
C₁	3.34	52	2.7
C₂	4.10	63	2.2
Imp₁	3.11	48	2.9
Imp₂	3.76	58	2.4
SC₁	3.15	49	2.8



Εικόνα 2.12: Διάγραμμα βαθμονόμησης για την εκτίμηση των τιμών διασποράς του Pt των δειγμάτων μέσω της ολοκληρωμένης περιοχής της κορυφής του γραμμικά ροφημένου CO [53].

2.3.1.2 Μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

Στην εικόνα 2.13 παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων NO, CO και C₃H₆ – οξείδωση των CO και C₃H₆ και αναγωγή του NO – καθώς και οι τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο λειτουργίας (S=1), για τα φρέσκα καταλυτικά δείγματα [53].

Ο στοιχειομετρικός αριθμός, S, αναφέρεται στο αέριο μείγμα του ρεύματος τροφοδοσίας που προσομοιάζει τα καυσαέρια των κινητήρων αυτοκινήτου και ορίζεται ως εξής:

$$S = \frac{2|O_2| + |NO|}{|CO| + 9|C_3H_6|}$$

Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης εμφανίζονται στην εικόνα 2.14. Ως θερμοκρασία έναυσης ορίζεται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο 50 % της μετατροπής του κάθε ρύπου και συμβολίζεται ως T₅₀.

Οι τιμές των μετατροπών των ρύπων καθώς και της εκλεκτικότητας ως προς το στοιχειομετρικό άζωτο υπολογίζονται με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$\text{Μετατροπή (\%)} = \frac{[\text{αντιδρών}]_{in} - [\text{αντιδρών}]_{out}}{[\text{αντιδρών}]_{in}} \times 100$$

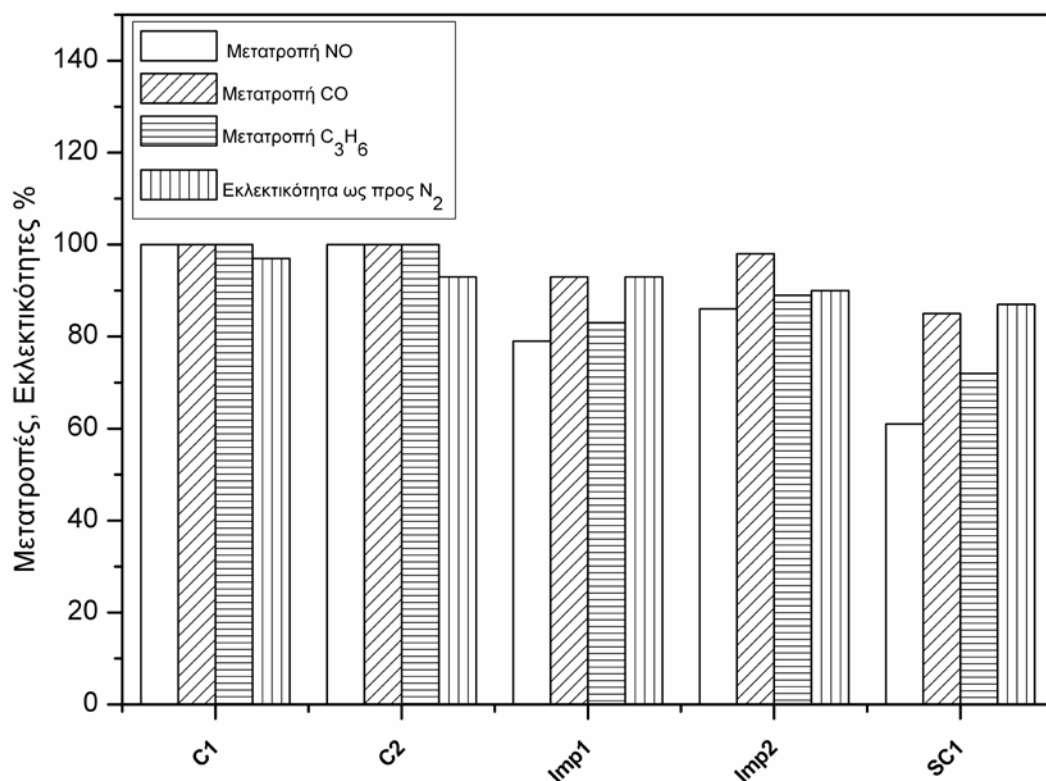
και

$$S_{N_2} (\%) = \frac{[N_2]_{out}}{[N_2]_{out} + [N_2O]_{out}} \times 100$$

Όπου ο όρος [αντιδρών] αναφέρεται στην συγκέντρωση των ρύπων CO, C₃H₆ και NO, στην είσοδο (_{in}) και στην έξοδο (_{out}) του αντιδραστήρα. Η εκλεκτικότητα ως προς το στοιχειομετρικό άζωτο υπολογίζεται σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, δεδομένου ότι τα μοναδικά προϊόντα του NO που ανιχνεύονται είναι το στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, και το υποξείδιο του αζώτου, N₂O.

Πίνακας 2.6: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης και της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων κάτω από κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T₅₀: θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή, X₅₀₀: μετατροπή στους 500°C) [53]

Δείγματα	NO μετατροπή		CO μετατροπή		C ₃ H ₆ μετατροπή	
	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)
C₁	370	100	343	100	367	100
C₂	372	100	331	100	363	100
SC₁	432	61	365	85	404	72
Imp₁	390	79	355	93	378	83
Imp₂	378	86	344	98	367	89

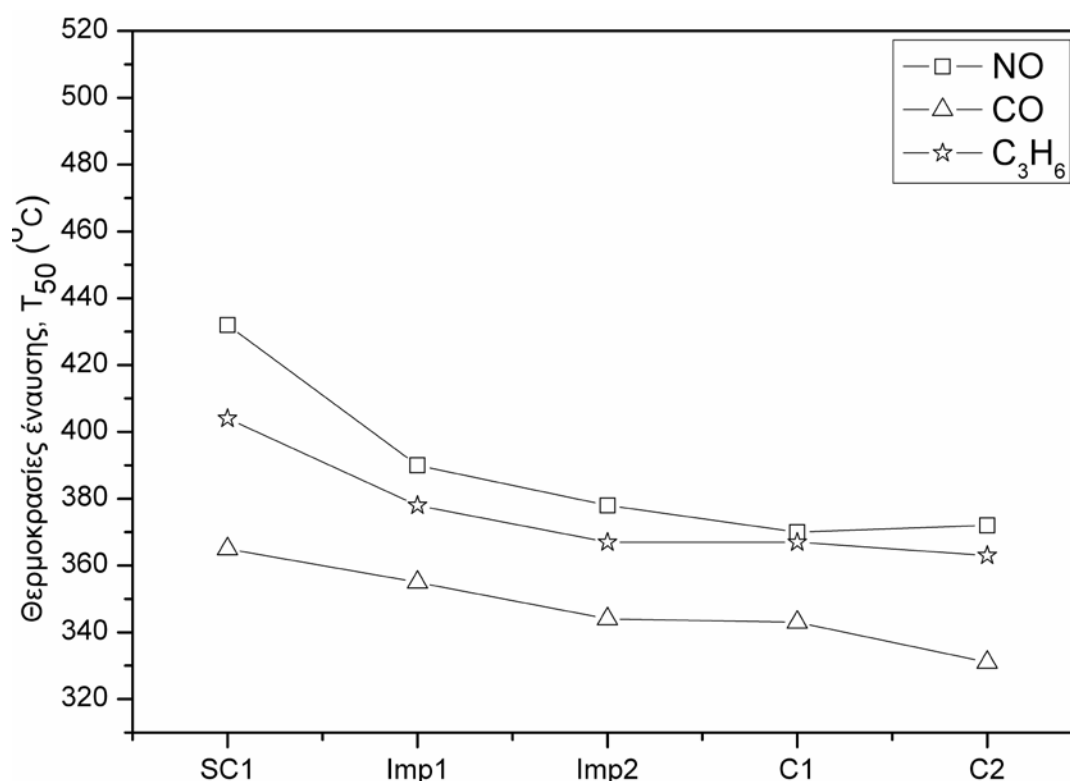


Εικόνα 2.13: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO και C₃H₆, σε θερμοκρασία 500 °C για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C [53].

Από την μελέτη των διαγραμμάτων και των στοιχείων που αναγράφονται στον πίνακα 2.6, προκύπτει ότι τα καταλυτικά δείγματα επιδεικνύουν διαφορές τόσο στις τιμές της θερμοκρασίας έναυσης, T_{50} , όσο και στη μέγιστη μετατροπή των ρύπων που επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 500 °C (X_{500}). Συγκεκριμένα, οι καταλυτικοί μετατροπείς το επίστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τις μεθόδους της ταυτόχρονης συγκαταβίθισης (δείγματα C₁ και C₂) παρουσιάζουν την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, επιδεικνύοντας 100 % μετατροπή και για τους τρεις ρύπους (NO, CO και C₃H₆). Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού παρέχει δείγματα (Imp₁ και Imp₂) με υποβαθμισμένη ενεργότητα, ενώ η χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά παρατηρείται για το δείγμα που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της διαδοχικής συγκαταβύθισης (SC₁).

Η ίδια τάση παρατηρείται και από την μελέτη της εικόνας 2.14 όπου παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες έναυσης και των τριών ρύπων, με τα δείγματα C₁ και C₂ να εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης, έως και 60 °C χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές που επιδεικνύουν τα δείγματα των υπολοίπων

μεθόδων σύνθεσης. Ακολουθούν τα δείγματα του υγρού εμποτισμού Imp₁ και Imp₂, με το τελευταίο να επιδεικνύει ελαφρώς ανώτερη συμπεριφορά, με τιμές T₅₀ ελάχιστα χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του δείγματος Imp₁. Οι υψηλότερες τιμές της θερμοκρασίας έναυσης παρατηρούνται για το δείγμα SC₁ το οποίο παρουσίαζε και τις χαμηλότερες τιμές μετατροπών.



Εικόνα 2.14: Τιμές θερμοκρασιών έναυσης των ρύπων NO, CO και C₃H₆, για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C [53].

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για την εκλεκτικότητα ως προς το στοιχειομετρικό άζωτο, N₂ (εικόνα 2.13). Τα δείγματα C₁ και C₂, επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας που κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα (87–97 %) για το θερμοκρασιακό εύρος (350–500 °C) και στους 500 °C ανέρχονται στο 97 και 93 %, αντίστοιχα. Ενδιάμεσες τιμές παρατηρούνται για τα δείγματα Imp₁ και Imp₂ (65–90 %) με τιμές της τάξης του 93 και 90 % στους 500 °C. Αντίθετα το καταλυτικό δείγμα SC₁, παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας (55–85 %) που στους 500 °C προσεγγίζουν το 85 %.

2.3.2 Διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του καταλυτικού συστήματος

2.3.2.1 Μεταβολή της μικροδομής και μορφολογίας του καταλυτικού φορέα μετά από θερμική γήρανση

2.3.2.1.1 Αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X (XRD)

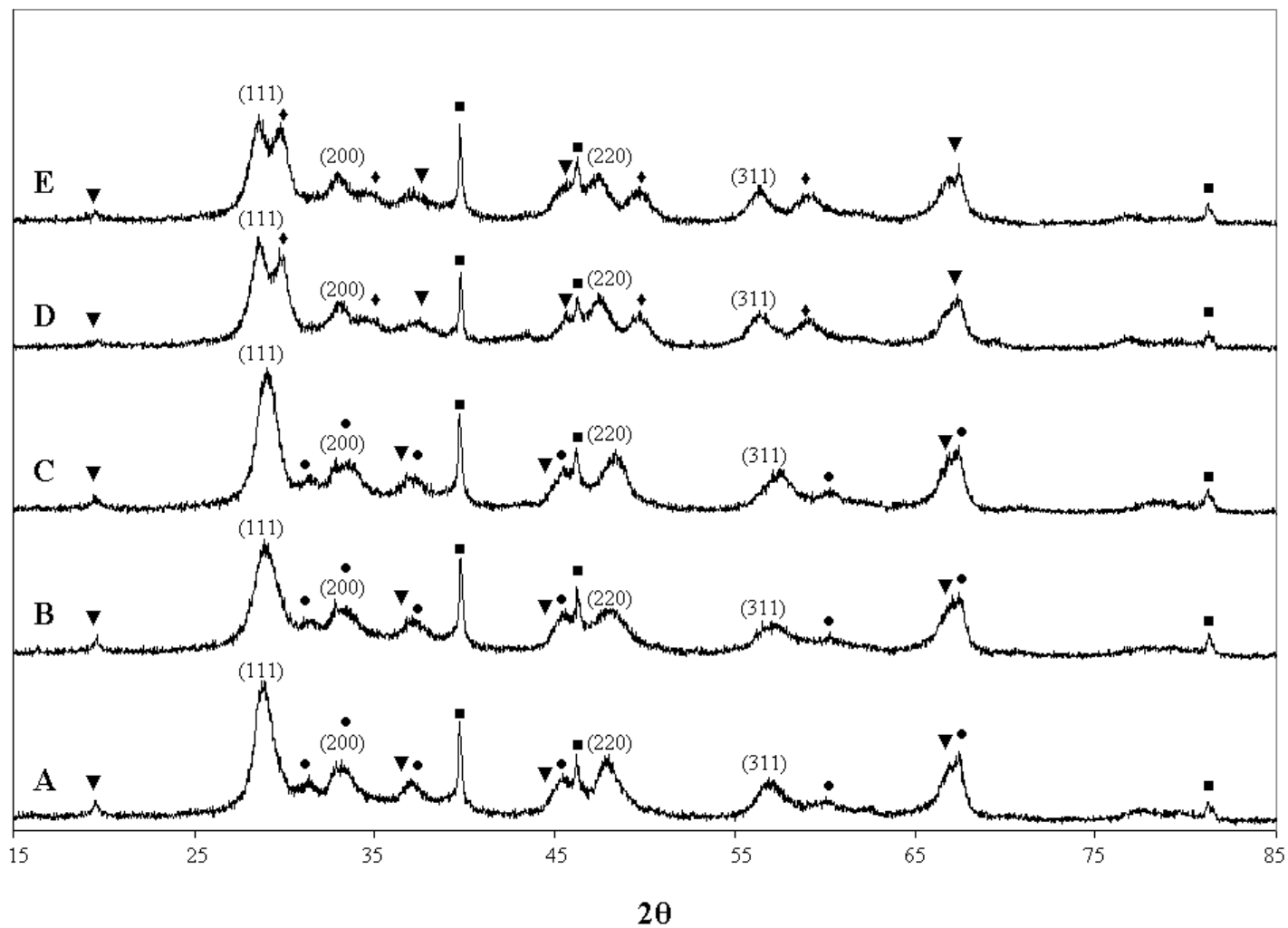
Με τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων – X, XRD, των γηρασμένων δειγμάτων, διερευνώνται οι μεταβολές της κρυσταλλικής δομής με αύξηση της θερμοκρασίας. Όσον αφορά στο στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών είναι γνωστό ότι τυχόν ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά το στάδιο παρασκευής μπορούν να οδηγήσουν στον ανεπιθύμητο διαχωρισμό του στερεού διαλύματος με αύξηση της θερμοκρασίας στους 900 °C που έχει ως επακόλουθο την υποβάθμιση των καταλυτικών ιδιοτήτων του [25-26, 40, 73-76]. Εκτός από την μελέτη της διατήρησης της κυβικής δομής του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών ιδιαίτερα σημαντική είναι και η διερεύνηση του μετασχηματισμού των μετασταθών φάσεων της αλούμινας όπως γ -, δ -, θ - Al_2O_3 στη σταθερή και ανεπιθύμητη φάση της α - Al_2O_3 λόγω της δραστηκής μείωσης της ειδικής επιφάνειας που επιφέρει.

Στην εικόνα 2.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X των γηρασμένων καταλυτικών δειγμάτων. Στην περίπτωση των δειγμάτων C_1 , C_2 και SC_1 που προκύπτουν από τις μεθόδους συγκαταβύθισης ανιχνεύονται οι εξής κρυσταλλικές φάσεις (εικόνα 2.15A-C): γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , Pt^0 και μία φάση κυβικής συμμετρίας σύμφωνη με τις χαρακτηριστικές κορυφές του CeO_2 που αντιστοιχεί στο στερεό διάλυμα οξειδίων CeO_2 – ZrO_2 . Η απουσία επιπλέον κορυφών μη συμβατών με την κυβική συμμετρία –τετραγωνικής, t , συμμετρίας που αντιστοιχεί σε πλούσια σε ZrO_2 φάση– καθώς και η διατήρηση του συμμετρικού σχήματος των κορυφών [76] οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσης του στερεού διαλύματος CeO_2 – ZrO_2 με θερμική κατεργασία και συνεπώς ότι με τη μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων αυτών επιτυγχάνεται ομοιογένεια φάσης. Επιπλέον δεν παρατηρείται έντονη κρυστάλλωση του υλικού, αφού δεν διαπιστώνεται ιδιαίτερη αύξηση της έντασης αλλά ούτε και όξυνση των κορυφών, εντούτοις ανιχνεύονται ορισμένες κορυφές της δ -αλούμινας επιβεβαιώνοντας την έναρξη του μετασχηματισμού της γ - Al_2O_3 σε δ - Al_2O_3 . Στην περίπτωση των δειγμάτων Imp_1 και Imp_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (εικόνα 2.15D-E) ανιχνεύονται οι εξής κρυσταλλικές φάσεις: γ - Al_2O_3 , η κυβική

φάση που αντιστοιχεί στο στερεό διάλυμα οξειδίων, Pt^0 και η τετραγωνική φάση του ZrO_2 με κορυφές σε γωνίες $2\theta = 29.9^\circ$, $2\theta = 34.8^\circ$, $2\theta = 49.9^\circ$ and $2\theta = 59.5^\circ$. Ο εντοπισμός της τετραγωνικής φάσης επιβεβαιώνει την μέχρι τώρα διαπίστωση, ότι με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού δεν επιτυγχάνεται η πλήρης ενσωμάτωση του Zr στο πλέγμα του CeO_2 . Επιπλέον, ο διαχωρισμός του στερεού διαλύματος που παρατηρείται οδηγεί στην δημιουργία δύο φάσεων μίας πλούσιας σε Ce και μίας πλούσιας σε Zr . Αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση του αριθμού των σωματιδίων των οξειδίων προωθητών που παρεμβάλλονται μεταξύ των σωματιδίων της αλούμινας, τα οποία λειτουργούν ως εμπόδια διάχυσης με επακόλουθο την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του φορέα της αλούμινας αφού δεν παρατηρείται μετασχηματισμός της $\gamma-Al_2O_3$ σε $\delta-Al_2O_3$. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι με αύξηση της θερμοκρασίας στους $900^\circ C$ για 5 ώρες αποκαλύπτονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του μεταλλικού Pt^0 (JCPDS No 87-0646), σε όλα τα καταλυτικά δείγματα λόγω μεγέθυνσης κρυσταλλιτών όπως θα αποδειχτεί και στις παρακάτω ενότητες.

2.3.2.1.2 Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας και πορώδους δομής των καταλυτικών δειγμάτων μετά τη θερμική γήρανση

Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των γηρασμένων καταλυτικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.7. Από τα δεδομένα του πίνακα προκύπτει ότι το ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας μετά από θερμική γήρανση στους $900^\circ C$ που παρατηρήθηκε για όλα τα δείγματα κυμαινόταν σε εύρος 41 με 51 %, με τα δείγματα της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης να επιδεικνύουν το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας 51 %. Μεταξύ των δειγμάτων C_1 , SC_1 και Imp_1 που παρασκευάστηκαν με διαφορετική μέθοδο αλλά ίδιες πρόδρομες ενώσεις το δείγμα του υγρού εμποτισμού κατέχει την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας μετά την γήρανση. Ενώ μεταξύ των δειγμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά πρόδρομα υλικά το δείγμα C_2 , της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης με πρόδρομη ένωση του δημητρίου, το άλας $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, παρουσιάζει τη μικρότερη απώλεια και την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας.

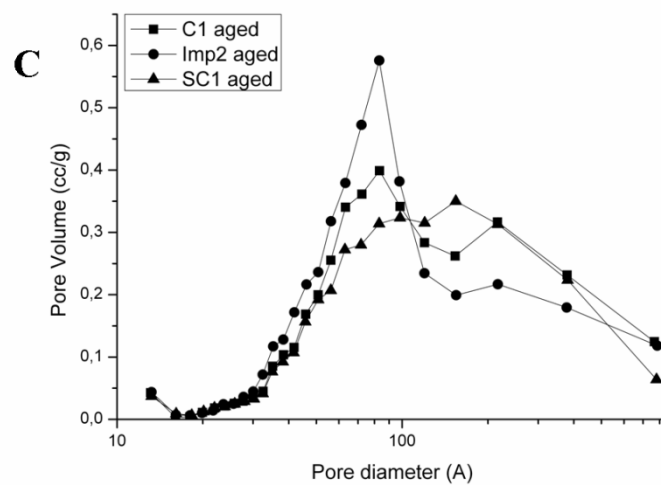
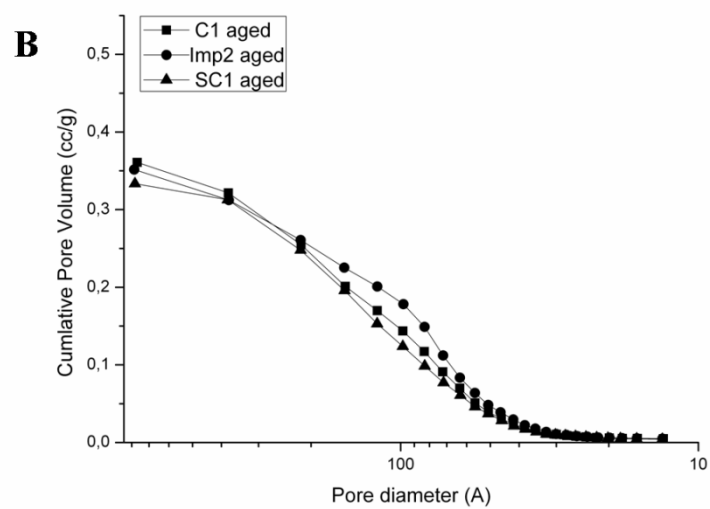
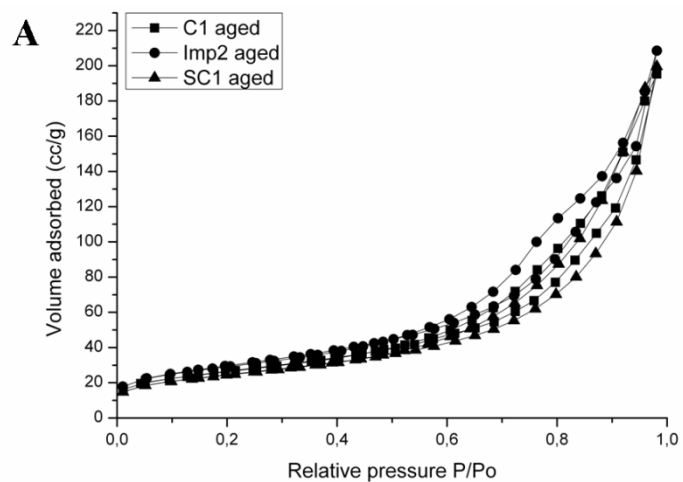


Εικόνα 2.15: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για τα δείγματα: C₁ (A), C₂ (B), SC₁ (C), Imp₁ (D) και Imp₂ (E), μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C για 5 ώρες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: ▼ γ -Al₂O₃, ● δ -Al₂O₃, ■ Pt⁰, ◆ ZrO₂.

Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης του αζώτου σε θερμοκρασία 77 K για τα γηρασμένα καταλυτικά δείγματα παρουσιάζονται στην εικόνα 2.16Α. Όπως διαπιστώνεται η θερμική γήρανση στους 900 °C τροποποιεί το σχήμα της ισόθερμης καμπύλης που οφείλεται σε αντίστοιχες μεταβολές της πορώδους δομής, πλέον δεν παρατηρείται ισόθερμη τύπου IV αλλά και σε αυτήν την περίπτωση διατηρείται ο βρόχος υστέρησης. Στις εικόνες 2.16B-C παρατηρούνται η αθροιστική (CPSD) και η διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων (dV-dlogD). Μετά τη θερμική γήρανση σημειώνεται μείωση του συνολικού όγκου των πόρων και αύξηση της διαμέτρου τους. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων και στη μεγέθυνση των κρυσταλλιτών που οδηγούν στην εξάλειψη των μικρότερων πόρων και στη δημιουργία άλλων μεγαλύτερου μεγέθους. Η πιο σημαντική μείωση του όγκου των πόρων εντοπίζεται στα δείγματα C₁ και SC₁ που παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας ειδικής επιφάνειας (πίνακας 2.7). Από την μελέτη των εικόνων 2.16B-C, συγκρίνοντας την κατανομή μεγέθους πόρων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης προκύπτει ότι το δείγμα του υγρού εμποτισμού παρουσιάζει πόρους με τη μικρότερη διάμετρο. Οι μικρότερου μεγέθους πόροι και οι υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει το δείγμα Imp₁ του υγρού εμποτισμού αποδίδεται στη θερμική σταθεροποίηση του φορέα της αλούμινας από τον διαχωρισμό του στερεού διαλύματος. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η διπλή κατανομή μεγέθους πόρων που παρατηρούνταν στα φρέσκα δείγματα, μετά τη θερμική γήρανση εμφανίζει μικρότερο (πιο στενό) εύρος.

Πίνακας 2.7: Δομικά χαρακτηριστικά των πόρων και τιμές ειδικής επιφάνειας των γηρασμένων δειγμάτων

Δείγματα	S_{BET} (m²/g)	Ποσοστό απώλειας ειδικής επιφάνειας ΔS_{BET} %	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
C₁	95	51	0.33	141
C₂	111	44,5	0.33	120
SC₁	88	50	0.31	140
Imp₁	75	41	0.22	115
Imp₂	107	41	0.32	121

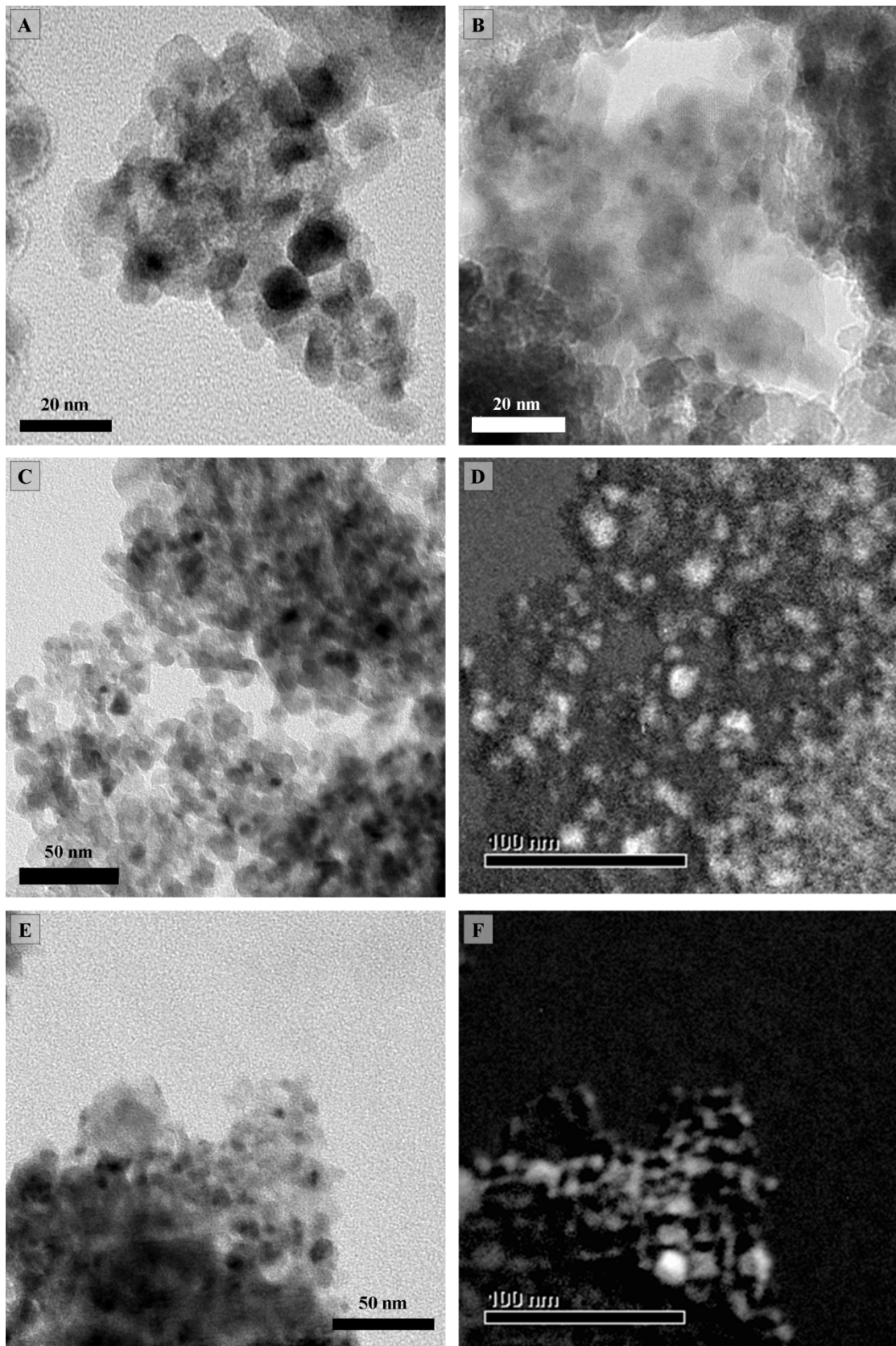


Εικόνα 2.16: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης και (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων των γηρασμένων δειγμάτων: C₁ (■), Imp₂ (●), SC₁ (▲).

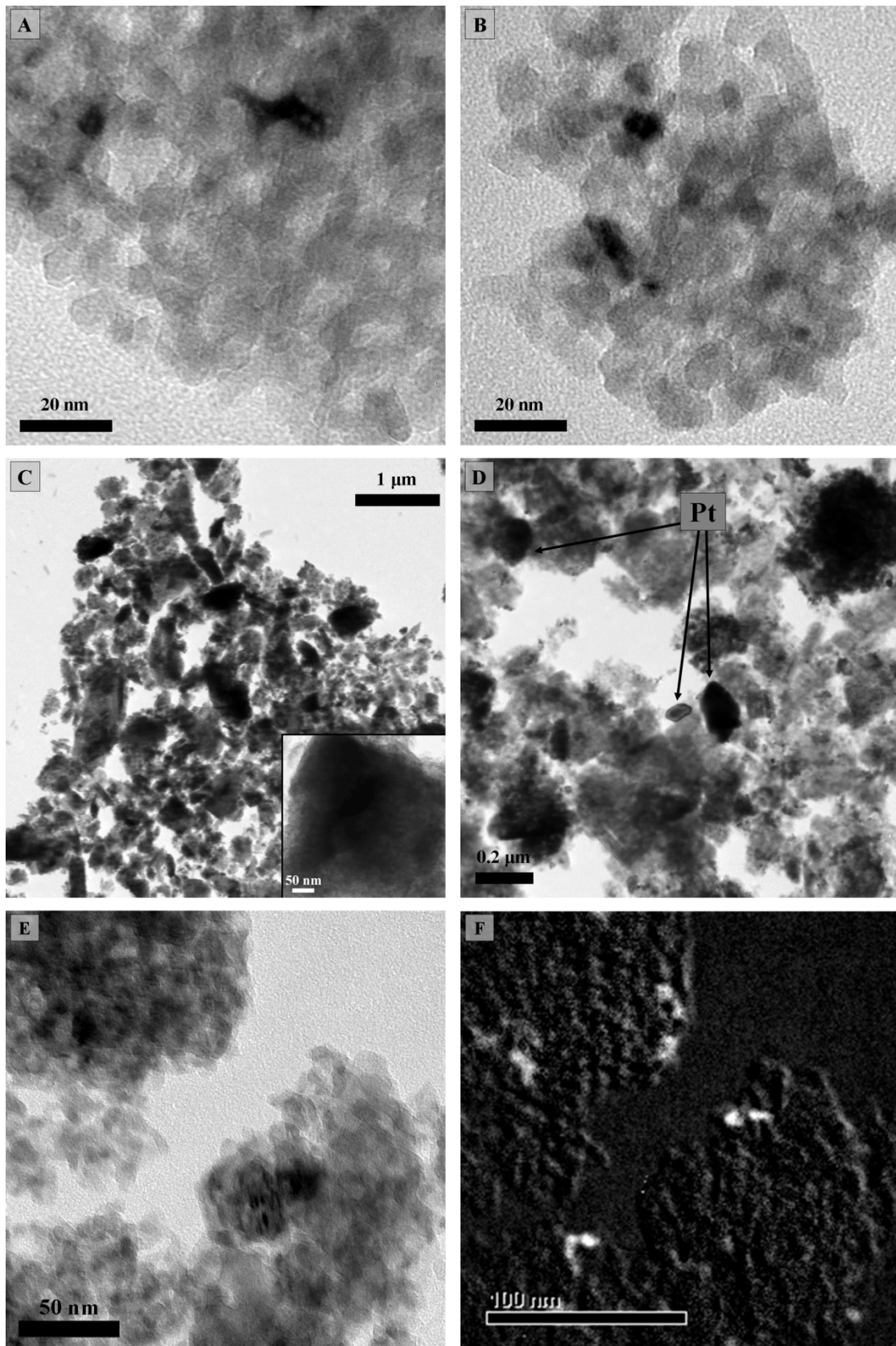
2.3.2.1.3 Εξέλιξη της κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας των δειγμάτων μετά την θερμική γήρανση μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

Η εξέταση όλων των καταλυτικών δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM, αποκαλύπτει την διατήρηση της νανοσωματιδιακής φύσης του καταλυτικού φορέα – δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση του μεγέθους των κόκκων των οξειδίων του φορέα – ακόμα και μετά από θερμική γήρανση. Και σε αυτήν την περίπτωση εντοπίζονται φυλλοειδείς σχηματισμοί αλούμινας της τάξης των 0.1 με 0.5 μm , χωρίς όμως να σημειώνεται αύξηση του αριθμού ή του μεγέθους τους. Στις εικόνες 2.17A-B παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες TEM των δειγμάτων του καταλυτικού φορέα με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης (C_1 , C_2), οι οποίες φανερώνουν ομοιογενές υλικό με σφαιρικά σωματίδια της τάξης των 5–6 nm. Στις εικόνες 2.17C-D και 2.17E-F παρουσιάζονται περιοχές στις οποίες ανακτήθηκαν χάρτες κατανομής Ce και αποδεικνύουν την ομοιογενή διασπορά του στερεού διαλύματος στον φορέα της αλούμινας. Επίσης παρά την υψηλή θερμοκρασία των 900 °C δεν παρατηρούνται ευδιάκριτοι κρύσταλλοι Pt που να υποδηλώνουν φαινόμενα μεγέθυνσης κρυσταλλιτών και η ύπαρξη του ευγενούς μετάλλου επιβεβαιώνεται μόνο με χημικές αναλύσεις EDS.

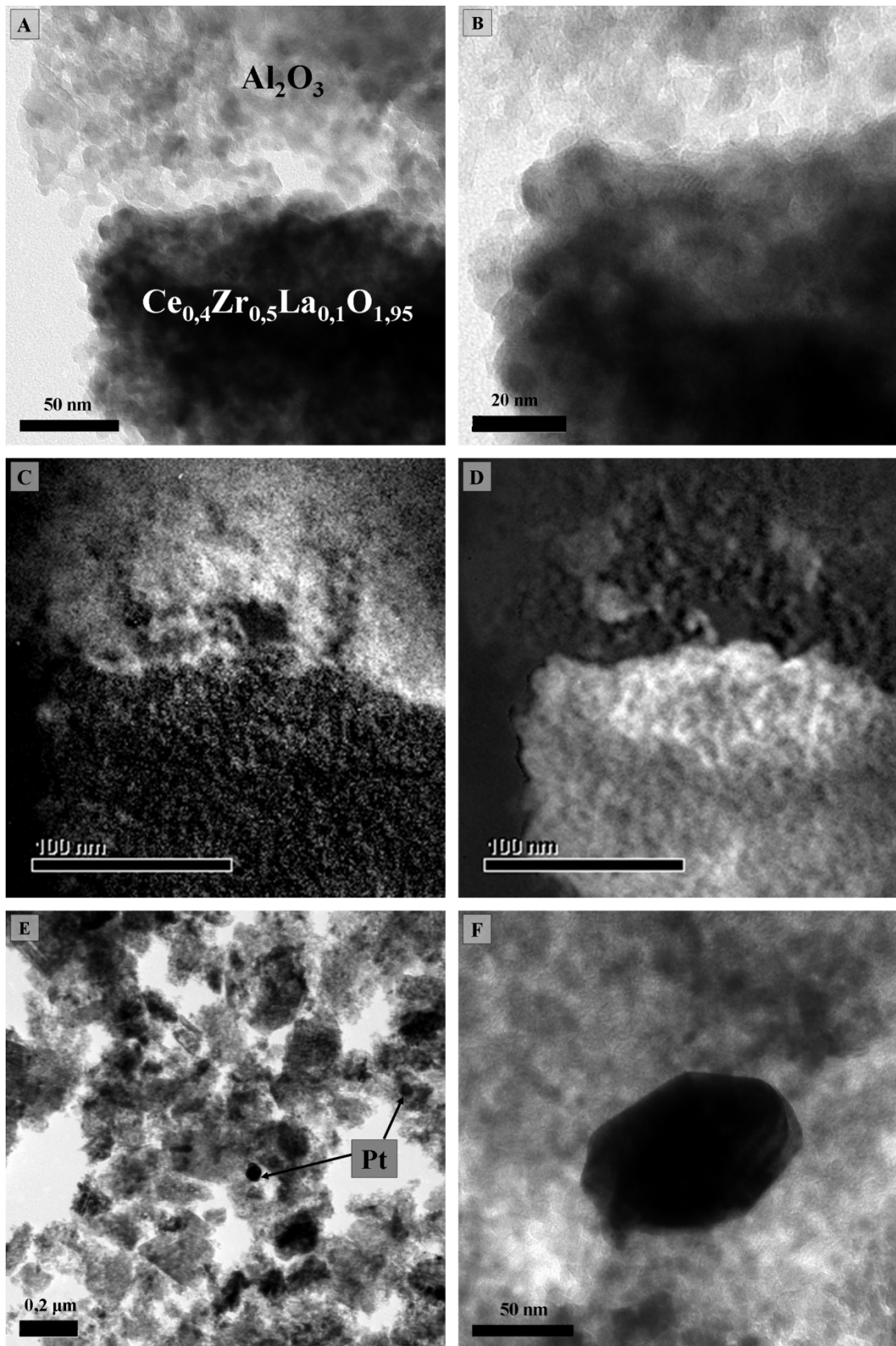
Η μορφολογία των δειγμάτων Imp_1 και Imp_2 που προέκυψαν με τις μεθόδους του υγρού εμποτισμού (Imp_1 , Imp_2) αποκαλύπτεται στις εικόνες 2.18A-B. Σύμφωνα με τις εικόνες αυτές τα σωματίδια του καταλυτικού φορέα παρουσιάζουν πιο πεπλατυσμένο σχήμα με διαμέτρους 7-8 nm. Η ανάλυση του φορέα με φωτογραφίες TEM αποκάλυψε την παρουσία μεμονωμένων σκούρων περιοχών (Εικόνα 2.18C), οι οποίες μετά από χημική ανάλυση EDS βρέθηκε ότι είναι περιοχές πλούσιες σε ZrO_2 . Η εμφάνιση των περιοχών αυτών ήταν αναμενόμενη με βάση τα αποτελέσματα του XRD που αποκαλύπτουν το διαχωρισμό του στερεού διαλύματος των οξειδίων CeO_2 – ZrO_2 . Περαιτέρω ανάλυση του υλικού με χάρτες κατανομής Ce (εικόνα 2.18E-F) φανερώνει φτωχή διασπορά του στερεού διαλύματος στον φορέα της αλούμινας. Τέλος μετά από εκτενή παρατήρηση του φορέα εντοπίστηκαν μεγεθυμένοι κρύσταλλοι Pt (εικόνα 2.18D) της τάξης των 60 – 100 nm υποδηλώνοντας σημαντική μείωση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου με αύξηση της θερμοκρασίας. Περαιτέρω μελέτη της περιοχής γύρω από τους μεγεθυμένους κρυστάλλους με χάρτες



Εικόνα 2.17: (A)-(B) εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τα δείγματα C₁ και C₂, αντίστοιχα. (C)-(D) και (E)-(F) εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης με τους αντίστοιχους χάρτες κατανομής Ce για τις ίδιες περιοχές για τα δείγματα C₁ και C₂, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.18: (A)-(B) εικόνες TEM για τα δείγματα Ipr_1 και Ipr_2 , αντίστοιχα. (C)-(D) εικόνες TEM μικρής μεγέθυνσης όπου διακρίνονται περιοχές πλούσιες σε ZrO_2 και μεγάλοι κρύσταλλοι Pt αντίστοιχα. (E)-(F): εικόνα TEM με χάρτη κατανομής Ce.



Εικόνα 2.19: (A)-(B) εικόνες TEM για το δείγμα SC₁ σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. (C)-(D) χάρτες κατανομής Al και Ce. (E)-(F) εικόνες TEM όπου διακρίνονται μεγεθυμένοι κρύσταλλοι Pt.

κατανομής Ce, αποκαλύπτει την παρουσία σωματιδίων γ-αλούμινας με ελάχιστη ποσότητα στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών.

Η μέθοδος της διαδοχικής συγκαταβύθισης παρέχει καταλυτικό φορέα (SC_1) με σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου της τάξης των 6 nm (εικόνες 2.19A-B). Εξέταση του υλικού με χάρτες κατανομής Ce, φανερώνει έλλειψη ομοιογένειας αφού αντί για ομοιόμορφη διασπορά αποκαλύπτονται απομονωμένες περιοχές σωματιδίων του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών στον φορέα της αλούμινας (εικόνες 2.19C-D). Και σε αυτήν την περίπτωση, οι κρύσταλλοι του ευγενούς μετάλλου Pt είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτοι όπως φαίνεται στις εικόνες 2.19E-F όπου παρατηρούνται σε διαφορετικές μεγεθύνσεις κρύσταλλοι της τάξης των 55-100 nm.

2.3.2.1.4 Μέτρηση διασποράς του ευγενούς μετάλλου

Στην περίπτωση των θερμικά γηρασμένων δειγμάτων, παρά την δημιουργία ευδιάκριτων πλέον κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου Pt λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, η μέτρηση της διασποράς του Pt δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης. Αιτία αποτελεί η ανομοιογενής κατανομή μεγέθους του Pt εξαιτίας της σύνθετης φύσης του καταλυτικού φορέα (σωματίδια αλούμινας και στερεού διαλύματος οξειδίων με βάση το CeO_2) [59]. Όπως ήδη έχει αποδειχτεί στην παραπάνω ενότητα, μεγάλοι σε μέγεθος κρύσταλλοι Pt εντοπίζονται κυρίως σε περιοχές όπου επικρατούν σωματίδια $\gamma-Al_2O_3$. Επομένως η ανάλυση TEM στην παρούσα εργασία χρησιμεύει μόνο για μία γενική εκτίμηση της μεγέθυνσης κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου και όχι για τον ακριβή προσδιορισμό της διασποράς του.

Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζεται η μέθοδος χημορρόφησης CO με υπέρυθρη φασματοσκοπία που περιγράφηκε στην ενότητα 2.3.1.2.5. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8 [53]. Συγκρίνοντας τις παρακάτω τιμές με αυτές του πίνακα 2.5 είναι φανερό ότι η θερμική γήρανση έχει προκαλέσει σημαντική μείωση της διασποράς – 60 % για τα δείγματα της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και 75 με 85 % για τα υπόλοιπα δείγματα – και αντίστοιχα αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt. Επιπλέον, με τη θερμική κατεργασία στους 900 °C φανερώνεται η σημαντική επίδραση του τρόπου σύνθεσης στις ιδιότητες του ευγενούς μετάλλου. Συγκεκριμένα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης επιδεικνύουν διπλάσιες και τριπλάσιες τιμές

διασποράς από τα δείγματα που προέκυψαν με τις μεθόδους του υγρού εμποτισμού και της διαδοχικής συγκαταβύθισης, αντίστοιχα.

Πίνακας 2.8: Τιμές διασποράς Pt για τα θερμικά γηρασμένα καταλυτικά δείγματα [53]

Δείγματα	Ολοκληρωμένη περιοχή CO (cm ⁻¹)	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Απώλεια διασποράς %
C ₁	1.13	19	7.4	63
C ₂	1.50	24	5.8	62
Imp ₁	0.68	12	11.5	75
Imp ₂	0.57	10	13.8	83
SC ₁	0.33	7	19.7	86

2.3.2.2 Επίδραση θερμικής γήρανσης στην καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

Η εικόνα 2.20 παρουσιάζει την καταλυτική απόδοση των θερμικά γηρασμένων δειγμάτων όσον αφορά στις μετατροπές των ρύπων, NO, CO και C₃H₆, και τις τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο λειτουργίας. Οι τιμές των θερμοκρασιών έναυσης, T₅₀, καθώς και των μετατροπών που έχουν επιτευχθεί μέχρι τους 500 °C (X₅₀₀), αναγράφονται στον πίνακα 2.9 και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές των καταλυτικών δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί γήρανση αλλά θερμική κατεργασία στους 600 °C (φρέσκα) [53].

Από τη μελέτη της εικόνας 2.20 και τα στοιχεία του πίνακα 2.9 είναι εμφανές ότι η θερμική κατεργασία στους 900 °C για 5 ώρες προκαλεί έντονη υποβάθμιση της τριοδικής καταλυτικής συμπεριφοράς όλων των δειγμάτων, αφού πλέον δεν παρατηρείται από κανένα δείγμα 100 % μετατροπή, ενώ οι τιμές των θερμοκρασιών έναυσης έχουν αυξηθεί πάνω από 100 °C. Εντούτοις εντοπίζονται σημαντικές διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά των θερμικά γηρασμένων καταλυτών ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής που εφαρμόζεται. Πιο αναλυτικά τα δείγματα C₁ και C₂, τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης επιδεικνύουν ανώτερη καταλυτική απόδοση συγκριτικά με τα δείγματα που

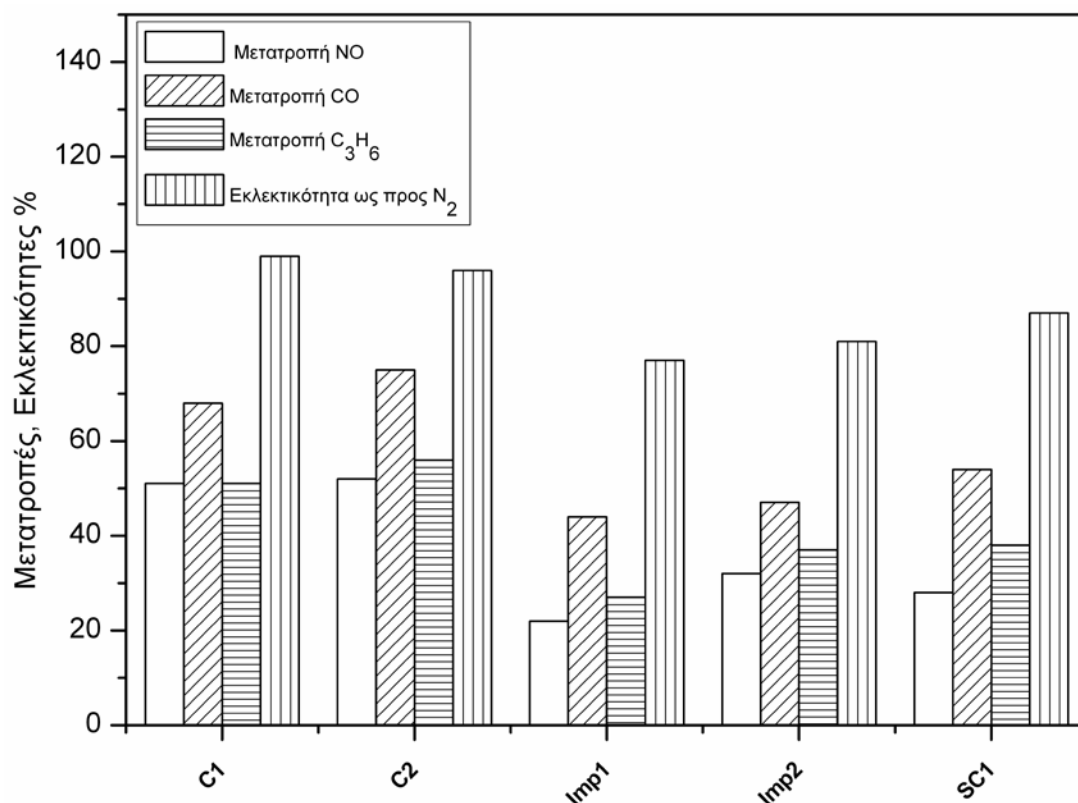
προέκυψαν από τις μεθόδους του υγρού εμποτισμού (Imp_1 και Imp_2) και της διαδοχικής συγκαταβύθισης (SC_1). Συγκεκριμένα τα δείγματα C_1 και C_2 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης, κατά $70\text{ }^\circ\text{C}$ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των υπολοίπων δειγμάτων, και τις υψηλότερες μετατροπές στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, 20 με 30 εκατοστιαίες μονάδες υψηλότερες από τις αντίστοιχες των υπολοίπων δειγμάτων, για όλους τους ρύπους. Είναι εμφανές ότι η διαδικασία γήρανσης έχει επηρεάσει εκτενώς τα δείγματα Imp_1 , Imp_2 και SC_1 , αφού οι θερμοκρασίες έναυσης είναι αρκετά υψηλές, κυμαίνονται στο εύρος των 490 με $540\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ δεν παρατηρείται 50% μετατροπή ιδιαίτερα για τους ρύπους, NO και C_3H_6 , σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάζεται από τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ μέχρι τους $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 2.9: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης και της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs των γηρασμένων καταλυτικών δειγμάτων κάτω από κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή, X_{500} : μετατροπή στους 500°C) [53].

Δείγματα	NO μετατροπή				CO μετατροπή				C ₃ H ₆ μετατροπή			
	Φρέσκα		Γηρασμένα		Φρέσκα		Γηρασμένα		Φρέσκα		Γηρασμένα	
	T ₅₀	X ₅₀₀	T ₅₀	X ₅₀₀	T ₅₀	X ₅₀₀	T ₅₀	X ₅₀₀	T ₅₀	X ₅₀₀	T ₅₀	X ₅₀₀
C₁	370	100	498	51	343	100	453	68	367	100	499	51
C₂	372	100	496	52	331	100	445	75	363	100	486	56
SC₁	432	61	-	28	365	85	487	54	404	72	544	38
Imp₁	390	79	-	22	355	93	518	44	378	83	-	27
Imp₂	378	86	-	32	344	98	508	47	367	89	541	37

Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν και για την εκλεκτικότητα των καταλυτικών δειγμάτων ως προς το στοιχειομετρικό άζωτο, N_2 . Τα δείγματα C_1 και C_2 , επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας οι οποίες κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα ($86\text{--}100\%$) στο θερμοκρασιακό εύρος ($450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$) και

προσεγγίζουν το 100 % στους 500 °C (εικόνα 2.15). Αντίθετα τα καταλυτικά δείγματα Imp₁ και Imp₂, παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας (70–85 %) που ανέρχονται στο 77 και 81 % αντίστοιχα στους 500 °C, ενώ ενδιάμεσες τιμές παρατηρούνται για το δείγμα SC₁ (86–95 %) με τιμές της τάξης του 87 % στους 500 °C.



Εικόνα 2.20: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO και C₃H₆, σε θερμοκρασία 500 °C για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C [53].

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις των “φρέσκων” και των “ξηρασμένων” καταλυτικών δειγμάτων (πίνακας 2.9) αποδεικνύεται πως ο μικρότερος βαθμός θερμικής απενεργοποίησης αντιστοιχεί στα δείγματα της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Επομένως σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα η ταυτόχρονη συγκαταβύθιση παρέχει καταλύτες με τις υψηλότερες αποδόσεις πριν τη γήρανση καθώς και με αυξημένη θερμική σταθερότητα.

2.3.3 Ερμηνεία των καταλυτικών αποδόσεων των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων με βάση τις μεταβολές στην μικροδομή και μορφολογία τους

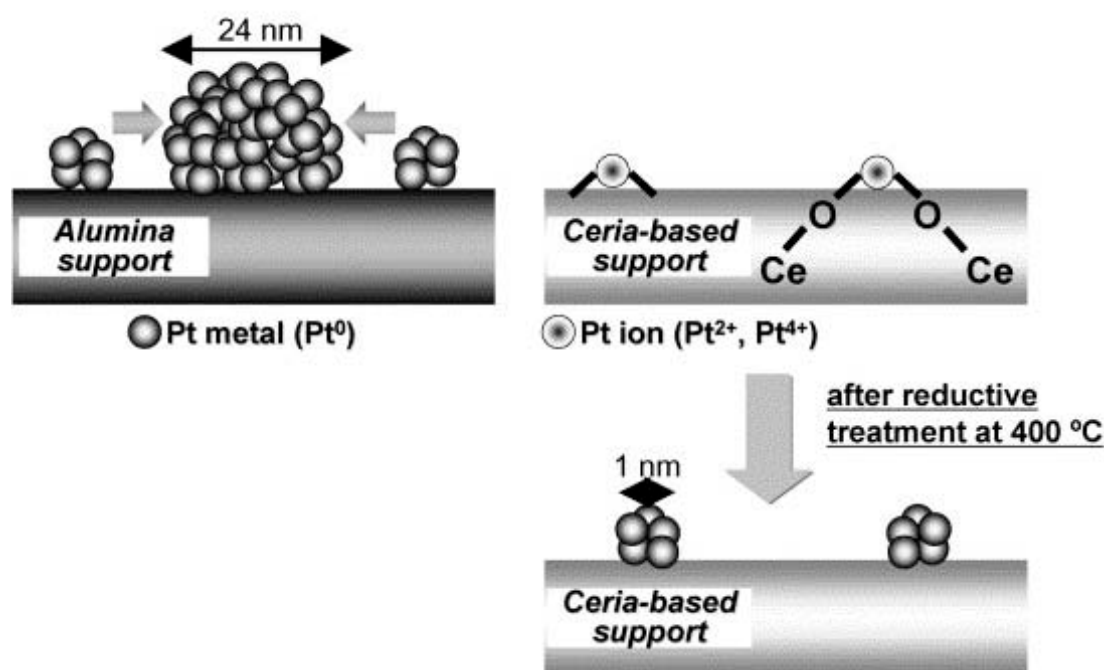
Όλες οι μέθοδοι σύνθεσης – ταυτόχρονη συγκαταβύθιση, διαδοχική συγκαταβύθιση και υγρός εμποτισμός – καθώς και τα διαφορετικά πρόδρομα υλικά που εξετάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, οδηγούν στην παρασκευή καταλυτικών υλικών με συναφή δομικά χαρακτηριστικά, αφού επιδεικνύουν παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας, διασποράς του ευγενούς μετάλλου, και υψηλή καταλυτική ενεργότητα όταν υφίστανται θερμική κατεργασία στους 600 °C. Ωστόσο θερμική γήρανση των δειγμάτων αυτών στους 900 °C επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες με επακόλουθη καταστολή της καταλυτικής τους απόδοσης. Απώλεια της υψηλής ειδικής επιφάνειας των παραχθέντων καταλυτικών φορέων με αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνει την διάχυση και την συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου, Pt. Απόδειξη των φαινομένων αυτών αποτελούν οι χαρακτηριστικές κορυφές του Pt⁰ που αποκαλύπτονται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X καθώς και η δραστική μείωση των τιμών διασποράς όπως αυτές προσδιορίζονται με τη μέθοδο της χημορρόφησης αερίου CO συνοδευόμενη από την τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, DRIFTS. Αυτή η ανεπιθύμητη μεγέθυνση κρυσταλλιτών περιορίζει την επαφή των αερίων αντιδρώντων με τις καταλυτικά ενεργές θέσεις (Pt⁰) υποβαθμίζοντας σημαντικά την καταλυτική απόδοση με τον βαθμό απενεργοποίησης όμως των καταλυτικών δειγμάτων να εξαρτάται άμεσα από τον τρόπο σύνθεσης που επιλέγεται.

Με συσχέτιση των αποτελεσμάτων της καταλυτικής απόδοσης με τις μετρήσεις της φυσικής ρόφησης αζώτου N₂, διαπιστώνεται ότι οι διαφορές που εντοπίζονται στην καταλυτική ενεργότητα δεν μπορούν να ερμηνευτούν με βάση τις διαφορές που παρατηρούνται στις τιμές ειδικής επιφάνειας και στην κατανομή μεγέθους των πόρων μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων. Ισχυρή απόδειξη αυτής της διαπίστωσης αποτελεί το γεγονός πως τα δείγματα C₂ και Imp₂, ενώ επιδεικνύουν τα ίδια χαρακτηριστικά πορώδους δομής και παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας, παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση στις καταλυτικές τους αποδόσεις. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η χημική σύσταση των καταλυτικών δειγμάτων είναι η ίδια, οι διαφορές στην καταλυτική συμπεριφορά θα πρέπει να αποδοθούν σε άλλους παράγοντες που επηρεάζονται άμεσα από τον τρόπο σύνθεσης όπως είναι η μεγέθυνση των

κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου Pt, η ομοιογένεια φάσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών και η ομοιόμορφη διασπορά τους στην επιφάνεια της αλούμινας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τεχνικών XRD, BET, TEM και DRIFTS σε συνδυασμό με τις μετρήσεις της καταλυτικής απόδοσης, προκύπτει ότι από τις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης που εφαρμόζονται, αυτή της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα αφού παρέχει υλικό ανώτερης καταλυτικής συμπεριφοράς μετά από κατεργασία στους 600 °C και αυξημένης θερμικής σταθερότητας μετά από γήρανση στους 900 °C. Όπως διαπιστώθηκε από την εκτενή έρευνα του συγκεκριμένου κεφαλαίου η ευεργετική δράση ενός σύνθετου καταλυτικού φορέα, με τα σωματίδια των οξειδίων προωθητών να λειτουργούν ως εμπόδια διάχυσης μεταξύ των σωματιδίων της γ-αλούμινας και αντίστροφα [22, 39, 48], εξαρτάται άμεσα από τον τρόπο προσθήκης και ανάμειξης των συστατικών του φορέα. Επομένως συγκαταβύθιση όλων των συστατικών αυτών από τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα σε ένα μόνο στάδιο, παρέχει καταλυτικό υλικό αυξημένης ομοιογένειας με τις δύο φάσεις του υλικού ομοιόμορφα αναμειγμένες, όπως αποδείχτηκε με αναλύσεις TEM και χάρτες κατανομής Ce. Επιπλέον η μέθοδος της συγκαταβύθισης ευνοεί την ενσωμάτωση των κατιόντων προσθήκης, Zr^{4+} και La^{3+} , στο μητρικό πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου με αποτέλεσμα την δημιουργία ομοιογενούς στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών. Επακόλουθο των δομικών και μορφολογικών αυτών ιδιοτήτων του φορέα αποτελεί η μείωση των ανεπιθύμητων φαινομένων συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης κρυσταλλιτών τόσο του φορέα – διατήρηση της υψηλής διασποράς και της κυβικής συμμετρίας του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών – όσο και του ευγενούς μετάλλου, Pt, μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C. Περαιτέρω εξέταση της επιφάνειας του φορέα μέσω φωτογραφιών TEM και φασματοσκοπίας DRIFTS, επιβεβαιώνει ότι το ευγενές μέταλλο με αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιδεικνύει έντονη κρυστάλλωση, αφού μεγεθυμένοι κρύσταλλοι Pt δεν είναι δυνατόν να ξεχωρίσουν οπτικά από τα υπόλοιπα συστατικά του φορέα, ενώ οι τιμές διασποράς κυμαίνονται σε ικανοποιητικά επίπεδα μεταξύ 19 και 24 %. Ιδιαίτερης σημασίας είναι το γεγονός ότι το θερμικά γηρασμένο δείγμα C₁, της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, ενώ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές διασποράς του Pt από τα αντίστοιχα δείγματα του υγρού εμποτισμού Imp₁ και Imp₂, παράλληλα υφίσταται την μεγαλύτερη απώλεια ειδικής επιφάνειας. Τα αντιφατικά αυτά αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευτούν με βάση την εργασία των Nagai et al

[59], οι οποίοι μελέτησαν τον μηχανισμό παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης του Pt για τα καταλυτικά συστήματα Pt/Al₂O₃ και Pt/μεικτά οξείδια CeO₂ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μεγέθυνση κρυσταλλιτών του Pt πραγματοποιείται μέσω του μοντέλου μοριακής διάχυσης (molecular migration model) [77-79].



Εικόνα 2.21: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού παρεμπόδισης των φαινομένων συσσωμάτωσης του Pt μετά από έψηση στους 800 °C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, για τα καταλυτικά συστήματα Pt/Al₂O₃ και Pt/CZY. Στην περίπτωση του συστήματος Pt/Al₂O₃ λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου – φορέα, τα σωματίδια Pt διαχέονται εύκολα στην επιφάνεια της αλούμινας σύμφωνα με το μοντέλο μοριακής διάχυσης και υφίστανται σημαντική συσσωμάτωση. Αντίθετα στο καταλυτικό σύστημα Pt/CZY το ευγενές μέταλλο αλληλεπιδρά έντονα με τον φορέα CZY ο οποίος σταθεροποιεί το ευγενές μέταλλο σε υψηλά οξειδωμένη κατάσταση. Ο σχηματισμός του δεσμού Pt – O – Ce λειτουργεί σαν άγκυρα αποτρέποντας τα ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης του Pt. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες τα υψηλά διεσπαρμένα οξείδια του ευγενούς μετάλλου είναι ιδιαίτερα σταθερά λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας του δεσμού Pt – O – Ce έναντι αυτής του δεσμού Pt – Pt των μεγάλων σε μέγεθος κρυσταλλιτών Pt. Κατά την διάρκεια όμως των καταλυτικών αντιδράσεων κάτω από στοιχειομετρικές ή αναγωγικές συνθήκες ο δεσμός Pt – O – Ce σπάει εύκολα με αποτέλεσμα την δημιουργία υψηλά διεσπαρμένων μεταλλικών σωματιδίων στον φορέα CZY [59].

Σύμφωνα με την έρευνά τους ο μηχανισμός αυτός στο καταλυτικό σύστημα Pt/CZY παρεμποδίζεται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου – φορέα με αποτέλεσμα την δημιουργία του δεσμού Pt–O–Ce που λειτουργεί σαν άγκυρα, συγκρατώντας τα σωματίδια του ευγενούς μετάλλου Pt και αποτρέποντας φαινόμενα έψησης όπως μεγέθυνση κρυσταλλιτών κ.ά.. Αντίστοιχα και στην περίπτωση των δειγμάτων της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης υψηλή διασπορά του στερεού διαλύματος οξειδίων εξασφαλίζει και υψηλή διασπορά του Pt εμποδίζοντας την συσσωμάτωση του. Στην εικόνα 2.21 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού παρεμπόδισης της συσσωμάτωσης του ευγενούς μετάλλου. Συνεπώς, αυξημένη ομοιογένεια των συστατικών του φορέα με επακόλουθη υψηλή διασπορά του ευγενούς μετάλλου έχουν ως αποτέλεσμα ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά στους 900 °C, με υψηλές μετατροπές των αέριων ρύπων – διπλάσιες από αυτές των υπολοίπων δειγμάτων – σημαντικές διαφορές στις τιμές των *light-off* θερμοκρασιών – μέχρι και 70 °C χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των υπολοίπων δειγμάτων – και βέλτιστη εκλεκτικότητα ως προς N₂ με τιμές που κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα της τάξης 80 – 100 %. Όπως συμπεραίνεται από την παραπάνω ανάλυση παράγοντας κλειδί για την ανωτερότητα της μεθόδου της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης αποδεικνύεται η χρήση του υδατο-διαλυμένου άλατος Al(NO₃)₃·9H₂O έναντι σκόνης αλούμινας, που επιτρέπει την ανάμιξη των συστατικών του φορέα σε μοριακό επίπεδο αυξάνοντας την ομοιογένεια του συστήματος.

Αντίθετα με τα δείγματα C₁ και C₂ της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης ιδιαίτερα υποβαθμισμένες παρουσιάζονται οι καταλυτικές αποδόσεις των δειγμάτων που παρασκευαστήκαν με τις μεθόδους του υγρού εμποτισμού, Imp₁, Imp₂, και της διαδοχικής συγκαταβύθισης, SC₁, μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C. Τα δείγματα Imp₁, Imp₂ και SC₁ επιδεικνύουν παρόμοιες και αρκετά χαμηλές τιμές μετατροπής των ρύπων – κάτω από 50 % – και υψηλές *light-off* θερμοκρασίες. Στην περίπτωση της διαδοχικής συγκαταβύθισης βασικό μειονέκτημα αποτελεί η έλλειψη ομοιογενούς διασποράς των οξειδίων προωθητών στην επιφάνεια της γ-αλούμινας που γίνεται πιο εμφανής με αύξηση της θερμοκρασίας. Η καταβύθιση των οξειδίων του στερεού διαλύματος σε δεύτερο στάδιο χρησιμοποιώντας ως πυρήνες κρυστάλλωσης τα ήδη σχηματιζόμενα υδροξείδια του Al οδηγεί σε ανομοιόμορφη ανάμιξη των συστατικών του φορέα. Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, με φωτογραφίες και χάρτες κατανομής Ce, μαρτυρούν την ανομοιογένεια του φορέα με την ανίχνευση αυξημένου αριθμού φυλλοειδών

σχηματισμών γ-αλούμινας στην περίπτωση των φρέσκων δειγμάτων και με τον εντοπισμό απομονωμένων περιοχών αλούμινας και στερεού διαλύματος με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ανομοιόμορφη αυτή διασπορά των οξειδίων προωθητών εκτός από την μειωμένη θερμική σταθερότητα του φορέα οδηγεί και σε υποβάθμιση των καταλυτικών ιδιοτήτων. Επομένως οι χαμηλές τιμές καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρούνται για το φρέσκο δείγμα SC₁ αποδίδονται στη μείωση της επαφής ευγενούς μετάλλου – στερεού διαλύματος οξειδίου και άρα του αριθμού των διεπιφανειών τους, που αποτελούν λόγω των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου – φορέα και τις πιο καταλυτικά ενεργές θέσεις [45, 48, 80-81]. Η φτωχή αυτή διασπορά των οξειδίων προωθητών στον φορέα της αλούμινας με θερμική γήρανση οδηγεί σε υψηλό ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας, έντονη συσσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου και άρα περαιτέρω μείωση του αριθμού των διεπιφανειών Pt-CeO₂ με τελικό επακόλουθο την δραστική μείωση της καταλυτικής απόδοσης.

Όσον αφορά στα δείγματα του υγρού εμποτισμού ενώ μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C επιδεικνύουν ικανοποιητικές καταλυτικές αποδόσεις, με θερμική γήρανση στους 900 °C για 5 ώρες παρουσιάζουν σημαντική υποβάθμιση της ενεργότητας τους κατά 70 %, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις (NO μετατροπή) σχεδόν πλήρη απενεργοποίηση. Η καταλυτική αυτή συμπεριφορά αποδίδεται και σε αυτή την περίπτωση στην φτωχή διασπορά των οξειδίων προωθητών και στη μειωμένη διασπορά του ευγενούς μετάλλου (οι τιμές διασποράς κυμαίνονται μεταξύ 10–12 %). Μεγεθυμένοι κρύσταλλοι έως και 100 nm ανιχνεύονται από φωτογραφίες TEM επιβεβαιώνοντας τα φαινόμενα έντονης συσσωμάτωσης. Επιπλέον παράγοντας όμως που συμβάλλει στην υποβάθμιση των καταλυτικών ιδιοτήτων είναι ο διαχωρισμός του Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95} στερεού διαλύματος. Είναι γνωστό ότι η καταλυτική δράση του στερεού διαλύματος οξειδίων είναι στενά συνδεδεμένη με την ικανότητα αναγωγής και άρα με την διατήρηση της κυβικής δομής. Διαχωρισμός φάσης συνεπάγεται τον σχηματισμό δύο φάσεων: μίας κυβικής πλούσιας σε Ce και μίας τετραγωνικής πλούσιας σε Zr. Η πλούσια σε Ce φάση παρουσιάζει φτωχή θερμική σταθερότητα και άρα απώλεια των εξαιρετικών ιδιοτήτων της με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η πλούσια σε Zr φάση επιδεικνύει χαμηλές τιμές ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου (OSC) και υποβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες λόγω της δυσκολίας αναγωγής της αφού κρυσταλλώνεται στην τετραγωνική δομή [25-26, 40, 73-76]. Χαρακτηριστικές κορυφές τετραγωνικής συμμετρίας στα διαγράμματα

περίθλασης ακτίνων – X, αλλά και περιοχές πλούσιες σε ZrO_2 που εντοπίστηκαν στον φορέα της γ -αλούμινας με φωτογραφίες TEM και χημικές αναλύσεις EDS, επιβεβαιώνουν τον ανεπιθύμητο αυτό διαχωρισμό φάσης. Εμφάνιση τετραγωνικής συμμετρίας με αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται δημιουργία ανομοιογενούς στερεού διαλύματος κατά το αρχικό στάδιο της παρασκευής. Εντούτοις ο διαχωρισμός αυτός αυξάνει τον αριθμό των οξειδίων προωθητών που παρεμβάλλονται μεταξύ των σωματιδίων της γ -αλούμινας με αποτέλεσμα να εμποδίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό η μεταξύ τους επαφή καθυστερώντας τα φαινόμενα διάχυσης και τους μετασχηματισμούς φάσης και άρα αυξάνοντας την θερμική σταθερότητα του φορέα της αλούμινας. Απόδειξη του γεγονότος αυτού είναι το μικρότερο ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας που παρατηρήθηκε για τα δείγματα Imp_1 και Imp_2 , καθώς και η απουσία κορυφών $\delta-Al_2O_3$ που να φανερώνει τον μετασχηματισμό της γ -αλούμινας.

Τέλος η χρήση διαφορετικών πρόδρομων υλικών δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές ούτε στα δομικά – μορφολογικά χαρακτηριστικά του φορέα αλλά ούτε και στις καταλυτικές ιδιότητες. Στην περίπτωση του δείγματος C_2 με τη διαφορετική πρόδρομη ένωση του δημητρίου, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, αποδείχτηκε με μετρήσεις χημικής ανάλυσης EDS που διεξήχθησαν σε αρκετές περιοχές του υλικού ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης του Zr στο κρυσταλλικό πλέγμα του Ce, λόγω του τετρασθενούς Ce(IV). Αυτό θα είχε ως επακόλουθο τη διατήρηση της κυβικής συμμετρίας του στερεού διαλύματος $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ με αύξηση της θερμοκρασίας. Η αποφυγή όμως του διαχωρισμού του στερεού διαλύματος παρατηρείται και στην περίπτωση της χρήσης του $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ως πρόδρομη ένωση του δημητρίου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην παρουσία των σωματιδίων της γ -αλούμινας. Είναι γνωστό ότι η σταθερότητα μετασταθών φάσεων υψηλής ειδικής επιφάνειας εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες με έναν από αυτούς να είναι και μέγεθος των σωματιδίων. Σύμφωνα με τους Colon [82], υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος (< 20 nm) του μετασταθούς $Ce_xZr_{1-x}O_2$ στερεού διαλύματος οξειδίων – που επιδεικνύει την t'' συμμετρία για υψηλές περιεκτικότητες Zr, $x = 0.5 - 0.68$ – το οποίο όταν ξεπεραστεί λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσης στα θερμοδυναμικά σταθερά προϊόντα $t-Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ και $c-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. Η προσθήκη σωματιδίων αλούμινας εμποδίζει την διάχυση μεταξύ των σωματιδίων του στερεού διαλύματος και άρα την μεγέθυνση κρυσταλλιτών με επακόλουθο να αποτρέπει τον ανεπιθύμητο διαχωρισμό φάσης του στερεού διαλύματος.

2.4 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση διαφορετικών μεθόδων παρασκευής και πρόδρομων υλικών στην καταλυτική συμπεριφορά συστήματος αποτελούμενου από φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ τροποποιημένο με το στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ των οξειδίων προωθητών και ευγενές μέταλλο Pt, σε χαμηλή φόρτιση 0.5 wt. %. Στόχος αποτελεί η εύρεση του καταλληλότερου τρόπου σύνθεσης που θα οδηγήσει στην παραγωγή υλικού με υψηλή ενεργότητα και αυξημένη θερμική σταθερότητα. Για τον λόγο αυτό ανακτώνται μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο, μετά από θερμική κατεργασία των παραχθέντων δειγμάτων στους 600 °C για 2 ώρες και μετά από γήρανση στους 900 °C για 5 ώρες, σε στατικό αέρα. Εκτενής μελέτη των ιδιοτήτων του καταλυτικού φορέα με τη χρήση των τεχνικών XRD, BET, SEM, TEM και DRIFTS αποδεικνύει τα παρακάτω:

- Η μέθοδος παρασκευής που εφαρμόζεται επιδρά άμεσα στα δομικά, μορφολογικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά του υλικού με επακόλουθο να καθορίζει και την θερμική του σταθερότητα.
- Μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων που εξετάστηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην ενεργότητα και την θερμική σταθερότητα επιδεικνύει η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης.
- Η ομοιογενής διασπορά των οξειδίων προωθητών στην επιφάνεια του φορέα γ -αλούμινας αποδεικνύεται παράγοντας κλειδί για την βέλτιστη καταλυτική απόδοση. Ενισχύει την θερμική σταθερότητα του υλικού παρεμποδίζοντας ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης τόσο του φορέα όσο και του ευγενούς μετάλλου και επιπλέον συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού των διεπιφανειών μετάλλου – στερεού διαλύματος οξειδίων προωθητών, οι οποίες και αποτελούν τις πιο ενεργές θέσεις για την κατάλυση των αερίων ρύπων λόγω των ισχυρών ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα.
- Η διατήρηση υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας ακόμα και μετά από θερμική γήρανση δεν επιδρά στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος. Με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας, που εντούτοις συνοδεύεται από δραστική υποβάθμιση της καταλυτικής απόδοσης.

- Δημιουργία και διατήρηση στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών κυβικής συμμετρίας επιτυγχάνεται μόνο από τις μεθόδους συγκαταβύθισης.
- Χρήση διαφορετικών πρόδρομων υλικών δεν επιφέρει σημαντικές διαφορές στην ενεργότητα των δειγμάτων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην χρήση του φορέα της γ-αλούμινας που λειτουργεί ως εμπόδιο διάχυσης και αποτρέπει τα ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών όπως είναι η μεγέθυνση κρυσταλλιτών.

Βιβλιογραφία

- 1) J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 221-256.
- 2) M. Shelef, G. W. Graham, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 433-457.
- 3) A. Törnroona, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell, E. Jobson, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 131.
- 4) A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Chemtech* 27 (1997) 32.
- 5) A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353-367.
- 6) S. H. Oh, *J. Catal.* 124 (1990) 477-487.
- 7) B. Harrison, A. F. Diwell, C. Hallett, *Platinum Metals Rev.*, 1988, 32, (2), 73-83
- 8) M. O'Connell, M. A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387-393.
- 9) M. L. Trudeau, A. Tschöpe, J. Y. Ying, *Surface and Interface Analysis*, 23 (1995) 219-226.
- 10) S. Bernal, G. Blanco, G. Gifredo, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado, J. M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Alloys Comp.* 250 (1997) 449-454.
- 11) B. K. Cho, *J. Catal.* 131 (1991) 74-87.
- 12) F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1283-1292.
- 13) M. Y. Sinev, G. W. Graham, L. P. Haach, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1960-1971.
- 14) J. Guo, D. Wu, L. Zhang, M. Gong, M. Zhao, Y. Chen, *J. Alloys Comp.* 460 (2008) 485-490.
- 15) X. Wu, X. Wu, Q. Liang, J. Fan, D. Weng, Z. Xie, S. Wei, *Solid State Sciences* 9 (2007) 636-643.
- 16) T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, N. Imanaka, *Catal. Today* 117 (2006) 187-192.
- 17) A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 584-591.
- 18) H. Vidal, J. Kašpar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B: Environm.* 30 (2001) 75-85.
- 19) M. Ozawa, *J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 886-890.
- 20) M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73-75.

- 21) T. Masui, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys Comp.* 303–304 (2000) 49–55.
- 22) H. Shinjoh, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1061-1064.
- 23) H. - W. Jen, G. W. Graham, W. Chun, R. W. McCabe, J. - P. Cuif, S. E. Deutsch, O. Touret, *Catal. Today* 50 (1999) 309-328.
- 24) J. M. Dean, W. Chun, H. - W. Jen, D. A. Benson, R. W. McCabe, G. W. Graham, *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 379–386.
- 25) X. Wu, J. Fan, R. Ran, J. Yang, D. Weng, *J. Alloys Comp.* 395 (2005) 135–140.
- 26) C. E. Hori, H. Permana, K. Y. S. Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 105-117.
- 27) Y. Guo, Lu G., Zhang Z., Zhang S., Qi Y., Liu Y., *Catal. Today* 126 (2007) 296–302.
- 28) A. I. Kozlov, H. K. Do, A. Yezerets, P. Andersen, H. H. Kung, M. C. Kung, *J. Catal.* 209 (2002) 417-426.
- 29) S. Rossignol, F. Gerard, D. Duprez, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1615–1620.
- 30) P. Singh, M. S. Hegde, *J. Solid State Chemistry* 181 (2008) 3248–3256
- 31) R. Si, Y. – W. Zhang, S. – J. Li, B. – X. Lin, C. – H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (33), 12481-12488.
- 32) Y. He, B. Yang, G. Cheng, *Materials Letters* 57 (2003) 1880–1884.
- 33) A. Hadi, I. I. Yaacob, *Materials Letters* 61 (2007) 93–96.
- 34) A. Mukherjee, D. Harrison, E. J. Podhala, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) D5.
- 35) D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
- 36) A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss, *J. Catal.* 169 (1997) 490–502.
- 37) H. Schulz, W. J. Stark, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis and A. Baiker, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2979–2984.
- 38) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Top. Catal.* 47 (2008) 137–147.
- 39) S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183-190.
- 40) R. Di Monte, J. Kašpar, *Catal. Today* 100 (2005) 27-35.
- 41) M. Ozawa, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1090-1095.
- 42) P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle, *Appl. Catal.* 34 (1987) 225-238.

- 43) T. Kanazawa, *Catal. Today* 96 (2004) 171–177.
- 44) R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Rumori, G. Gubitosa, M. Graziani, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 157-167.
- 45) P. P. Silva, F. A. Silva, H. P. Souza, A. G. Lobo, L. V. Mattos, F. Noronha, C. E. Hori, *Catal. Today* 101 (2005) 31-37.
- 46) S. Suhonen, M. Valden, M. Hietikko, R. Laitinen, A. Savimäki, M. Härkönen, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 151-160.
- 47) M. Ozawa, M. Hattori, T. Yamaguchi, *J. Alloys Comp.* 451 (2008) 621–623.
- 48) A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda, H. Shinjo, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 210-221.
- 49) O. Adamopoulos, E. Björkman, Y. Zhang, M. Muhammed, T. Bog, L. Mussmann, E. Lox, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 677-689.
- 50) Σ. Αγατζίνη, Σημειώσεις μαθήματος Υδρομεταλλουργίας.
- 51) C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815-824.
- 52) C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 825-834.
- 53) Β. Ματσούκα, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2009).
- 54) S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. De Avillez, M. I. P. Da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 203-210.
- 55) S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. M. Pintado, J. M. Rodriguez-Iquierdo, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4118.
- 56) J. M. Gatica, R. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kašpar, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4667.
- 57) J. M. Gatica, R. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, J. Kašpar, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 1191–1199.
- 58) H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, *J. Catal.* 59 (1979) 365-374.
- 59) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103–109.
- 60) E. C. Akubuiro, X. E. Verykios, *J. Catal.* 103 (1987) 320-333.
- 61) V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 1–8.
- 62) P. Pantu, G. R. Gavalas, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 253–260.
- 63) M. Primet, M. El Azhar, R. Frety, M. Guenin, *Appl. Catal.* 59 (1990) 153-163.
- 64) F. C. Gennari, C. Neyertz, G. Meyer, P. Fornasiero, M. Graziani, *J. Alloys Comp.* 404–406 (2005) 317–322.

- 65) K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6609–6611.
- 66) S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J. M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
- 67) P. Fornasiero, J. Kašpar, T. Montini, M. Graziani, V. Dal Santo, R. Psaro, S. Recchia, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 204–205 (2003) 683–691.
- 68) N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J.M. Gatica, S. Bernal, *J. Catal.* 200 (2001) 181–193.
- 69) T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A* 293 (2005) 91–96.
- 70) M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103–113.
- 71) J. Fan, X. Wu, L. Yang, D. Weng, *Catal. Today* 126 (2007) 303–312.
- 72) N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117.
- 73) J. Kašpar, P. Fornasiero, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 19–29.
- 74) K. Kenevey, F. Valdivieso, M. Soustelle, M. Pijolat, *Appl. Catal. B: Environm.* 29 (2001) 93–101.
- 75) M. H. Yao, R. J. Baird, F. W. Kunz, T. E. Hoost, *J. Catal.* 166 (1997) 67–74.
- 76) J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Inorg. Chim. Acta* 349 (2003) 217–226.
- 77) R. M. J. Fiedorow, S. E. Wanke, *J. Catal.* 43 (1976) 34–42.
- 78) R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar, S. E. Wanke, *J. Catal.* 51 (1978) 193–202.
- 79) P. C. Flynn, S. E. Wanke, *J. Catal.* 34 (1974) 390–399.
- 80) A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *J. Catal.* 221 (2004) 148–161.
- 81) A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B: Environm.* 38 (2002) 151–158.
- 82) G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolat, R. T. Baker, J. J. Calvino, S. Bernal, *Catal. Today* 50 (1999) 271.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ Ce–Zr–La ΣΤΑ ΔΟΜΙΚΑ – ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ Pt/ γ -Al₂O₃ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ.

3.1 Εισαγωγή

Από τις αρχές της δεκαετίας του 80 το οξείδιο του δημητρίου άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία ως βασικό συστατικό των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων TWCs για τον έλεγχο των αερίων εκπομπών κινητήρων αυτοκινήτου [1-2]. Πλέον η χρήση του στους TWCs αποτελεί την πιο σημαντική εφαρμογή όλων των σπάνιων γαιών [1-2]. Οι αλληλεπιδράσεις του με τα ευγενή μέταλλα με επακόλουθο την προώθηση της διασποράς τους και την ενίσχυση της καταλυτικής δράσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα, η προώθηση της αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό και αναμόρφωσης με ατμό, η απομάκρυνση του CO μέσω της οξειδωσης του από οξυγόνο του κρυσταλλικού του πλέγματος, η θερμική σταθεροποίηση του φορέα της αλούμινας αλλά κυρίως η ικανότητά του να αποθηκεύει και να απελευθερώνει οξυγόνο κάτω από φτωχές και πλούσιες σε καύσιμα συνθήκες λειτουργώντας σαν “αποθήκη” οξυγόνου το καθιστούν αναπόσπαστο κομμάτι των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων [1-11]. Η τελευταία ιδιότητα του CeO₂ του επιτρέπει να διατηρεί σταθερή την αναλογία αερίου/καυσίμου κοντά στην στοιχειομετρική τιμή στην οποία όπως έχει προαναφερθεί (βλ. κεφ. 1) επιτυγχάνεται η μέγιστη μετατροπή όλων των αερίων ρύπων ταυτόχρονα, CO, C_xH_y και NO_x [1-5].

Ένα από τα βασικά προβλήματα των TWCs αποτελεί το γεγονός ότι ικανοποιητικές μετατροπές των ρύπων επιτυγχάνονται σε σχετικά αυξημένες θερμοκρασίες της τάξης των $>600\text{ K}$ [1-2]. Ως αποτέλεσμα κατά τα πρώτα στάδια λειτουργίας του κινητήρα (cold start emissions) οι εκπομπές των ρύπων και ιδιαίτερα των υδρογονανθράκων είναι αρκετά υψηλές. Η πρόκληση της αντιμετώπισης του προβλήματος των ‘ψυχρών’ εκπομπών σε συνδυασμό με τα ολοένα και πιο αυστηρά μέτρα για τον έλεγχο εκπομπών των μέσων μεταφοράς καθιστούν αναγκαία την δημιουργία διατάξεων που τοποθετούν τον καταλυτικό μετατροπέα πιο κοντά στο θάλαμο καύσης όπου επικρατούν θερμοκρασίες άνω των $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η αντοχή των TWCs σε υψηλές θερμοκρασίες ωστόσο αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση στην αυτοκινητοβιομηχανία ανεξάρτητα από το σημείο τοποθέτησής τους στο αυτοκίνητο, για την αύξηση της διάρκειας λειτουργίας τους.

Επομένως τα υλικά που θα αποτελούν πλέον τα συστατικά των καταλυτικών φορέων θα πρέπει να επιδεικνύουν αυξημένη θερμική σταθερότητα. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες των Shi et al [11] και Yao and Yao [5] η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του CeO_2 εξαρτάται άμεσα από την κοκκομετρία και την ειδική του επιφάνεια με συνέπεια αύξηση της θερμοκρασίας να προκαλεί φαινόμενα μεγέθυνσης κρυσταλλιτών και άρα δραστική μείωση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του CeO_2 . Η συσσωμάτωση του CeO_2 κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες διευκολύνει και την αντίστοιχη συσσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου [1, 5-6, 12] οδηγώντας σε θερμική απενεργοποίηση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Η προσθήκη ζirkονίου Zr^{4+} , στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό τρόπο ενίσχυσης της θερμικής σταθερότητας του τελευταίου [1-4]. Αναφέρεται εκτενώς στην βιβλιογραφία ότι το στερεό διάλυμα που προκύπτει από την ενσωμάτωση του Zr^{4+} στην κρυσταλλική δομή του CeO_2 παρουσιάζει ανώτερες ιδιότητες από αυτές του καθαρού οξειδίου του δημητρίου, όπως ενισχυμένη ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC), βελτιωμένη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, αυξημένη αντίσταση στην θερμική γήρανση και καταλυτική δράση σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας [13-19].

Ενσωμάτωση τρισθενών κατιόντων σπάνιων γαιών στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου εισάγει κενές θέσεις οξυγόνου και οδηγεί στη δημιουργία του μεικτού οξειδίου $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, που παρουσιάζει αύξηση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς με εμφάνιση χαμηλών

θερμοκρασιών έναυσης [20-24]. Πρόσφατα έχει βρεθεί ότι προσθήκη μικρής ποσότητας τρισθενών κατιόντων μεγάλης ιοντικής ακτίνας στο πλέγμα του στερεού διαλύματος οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, αυξάνει τη θερμική σταθερότητα του συστήματος με μείωση της κοκκομετρίας και σταθεροποίηση της κυβικής δομής ακόμη και μετά από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία [18, 25-26]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Vidmar et al [27] και He et al [28] προσθήκη τρισθενών κατιόντων στην δομή του στερεού διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων [29-31].

Ο πιο πρόσφατος τρόπος ενίσχυσης της θερμικής σταθερότητας του στερεού διαλύματος οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ αποτελεί η προσθήκη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [32-33]. Ο φορέας της αλούμινας διατηρεί τα παραπάνω οξείδια υψηλά διεσπαρμένα ακόμα και όταν εφαρμόζονται αυξημένες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγονται φαινόμενα συσσωμάτωσης όπως μεγέθυνση κρυσταλλιτών που μπορούν να οδηγήσουν στον ανεπιθύμητο διαχωρισμό του στερεού διαλύματος.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο διερευνάται η θετική δράση του μεικτού φορέα αλούμινας – στερεού διαλύματος οξειδίων προωθητών καθώς και η επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών των μετάλλων Ce-Zr-La σε $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. Στόχος αποτελεί η εύρεση του καταλληλότερου συνδυασμού και της αναλογίας των παραπάνω οξειδίων για την προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας, τη μείωση των θερμοκρασιών έναυσης και την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του καταλυτικού συστήματος $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάζεται μία σειρά καταλυτικών δειγμάτων διαφορετικής σύνθεσης με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης διατηρώντας σταθερό τον τρόπο προσθήκης και το ποσοστό του ευγενούς μετάλλου, Pt. Τα διαφορετικά αυτά υλικά επιστρώνονται σε κυψελοειδείς κορδιεριτικούς μονόλιθους και ακολουθούν θερμικές κατεργασίες στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 ώρες και στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ για 5 ώρες για τη μέτρηση της καταλυτικής τους απόδοσης και την εκτίμηση της θερμικής τους σταθερότητας, αντίστοιχα. Η επίδραση των διαφορετικών οξειδίων προωθητών στη μορφολογία και στη θερμική σταθερότητα του φορέα της γ -αλούμινας καθώς και του ευγενούς μετάλλου πραγματοποιείται με τη βοήθεια των τεχνικών περίθλασης ακτίνων -X (XRD), θερμικών μεθόδων ανάλυσης (DTA – TG), φυσικής ρόφησης αζώτου και υπέρυθρης φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS).

3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

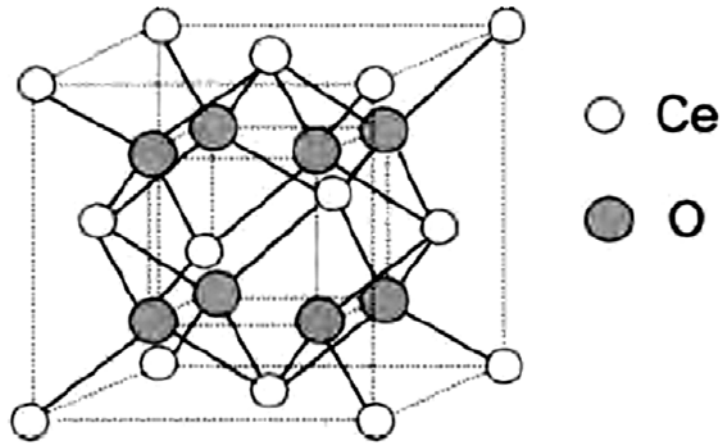
3.2.1 Οξείδιο του δημητρίου, CeO₂

3.2.1.1 Δομή του CeO₂

Το Ce με την ηλεκτρονική διάταξη $4f^2 5d^0 6s^2$ εμφανίζεται με δυο οξειδωμένες μορφές +3 και +4 και σχηματίζει ενδιάμεσα οξείδια των οποίων η σύνθεση κυμαίνεται μεταξύ Ce₂O₃-CeO₂. Σύμφωνα με θερμοδυναμικά στοιχεία το μέταλλο του Ce είναι ασταθές παρουσία οξυγόνου και σχηματίζει εύκολα τα οξείδια Ce₂O₃ και CeO₂. Η τελική στοιχειομετρία του οξειδίου του δημητρίου εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία και την πίεση του οξυγόνου [34].

Το οξείδιο του δημητρίου CeO₂ ανήκει στην κατηγορία των οξειδίων με δομή φθορίτη (δομή του φθοριούχου ασβεστίου CaF₂), κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο (fcc) σύστημα με σταθερά πλέγματος $a = 0.541$ nm. Στο σύστημα αυτό τα κατιόντα Ce⁴⁺ τοποθετούνται στις fcc θέσεις μίας στοιχειώδους κυβικής κυψελίδας. Η διάταξη των ατόμων είναι η εξής: κάθε κατιόν Ce⁴⁺ περιβάλλεται από οκτώ ιόντα οξυγόνου που σχηματίζουν τις κορυφές ενός κύβου και κάθε ανιόν οξυγόνου O²⁻ περιβάλλεται από τέσσερα κατιόντα που σχηματίζουν ένα τετράεδρο. Προεκτείνοντας τη δομή αυτή με επιπλέον κύβους ιόντων οξυγόνου σε κάθε γωνία αποκαλύπτεται η οκταπλή κυβική διάταξη των κατιόντων Ce⁴⁺ τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο κάθε κύβου. Η δομή παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1 όπου σύμφωνα με την διάταξη αυτή τα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τα κενά του πλέγματος που έχουν τετραεδρική μορφή, αφήνοντας κενές τις οκταεδρικές θέσεις. Η ύπαρξη οκταεδρικών κενών θέσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική κυρίως όσον αφορά στη κίνηση των ιόντων στη δομή του CeO₂ [2, 34-36]. Η πολύ ‘ανοιχτή’ αυτή κρυσταλλική δομή του φθορίτη προσδίδει στο οξείδιο του δημητρίου υψηλή αντοχή σε πληθώρα ατομικών διαταραχών που προκαλούνται είτε κάτω από αναγωγικές συνθήκες είτε με αντικατάσταση του κατιόντος του δημητρίου από ξένο κατιόν (doping) [37].

Όπως και τα υπόλοιπα οξείδια που κρυσταλλώνονται στην δομή του φθορίτη έτσι και το οξείδιο του δημητρίου χαρακτηρίζεται από ισχυρό ιοντικό δεσμό με αποτέλεσμα να παρουσιάζει και αρκετά υψηλό σημείο τήξης (γύρω στους 2750 K) [35, 38].



Εικόνα 3.1: Κυβική δομή του οξειδίου του δημητρίου, CeO₂ [2].

3.2.1.2 Ανάλυση ατελειών δομής

Οι ατέλειες στη δομή της δημητριάς διακρίνονται ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους σε ενδογενείς και εξωγενείς. Οι ενδογενείς ατέλειες οφείλονται είτε σε θερμική διαταραχή, είτε σε αντιδράσεις μεταξύ του στερεού και της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας (όπως π.χ. κατά τις οξειδοαναγωγικές διαδικασίες), ενώ οι εξωτερικές οφείλονται είτε στη μη χημική καθαρότητα του CeO₂ (ύπαρξη προσμίξεων) είτε στην εισαγωγή ξένων κατιόντων διαφορετικού σθένους (dopants) [34]. Υπάρχουν τρεις δυνατοί μηχανισμοί δημιουργίας ενδογενών ατελειών που οφείλονται σε θερμική διαταραχή χωρίς να περιλαμβάνεται ανταλλαγή με την αέρια φάση. Αυτές οι ατέλειες ανήκουν στην κατηγορία Frenkel-Schottky και περιγράφονται με τις παρακάτω σχέσεις σύμφωνα με τους συμβολισμούς Vink – Vink (notation):



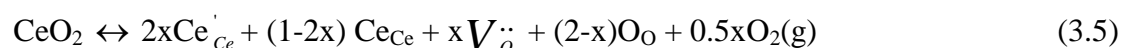
(3.2)



Όπου O_O και Ce_{Ce} αντιστοιχούν στα άτομα οξυγόνου και δημητρίου στις αντίστοιχες πλεγματικές τους θέσεις, $V_O^{\bullet\bullet}$ και $V_{Ce}^{\prime\prime\prime}$ σε κενές θέσεις οξυγόνου και δημητρίου και $Ce_i^{\prime\prime\prime}$ και $O_i^{\prime\prime}$ σε ιόντα δημητρίου και οξυγόνου που έχουν μετακινηθεί σε παραπλεγματικές θέσεις. Το πραγματικό φορτίο (effective charge), που εκφράζεται σε σχέση με το κανονικό φορτίο συγκεκριμένης θέσης του μητρικού πλέγματος, συμβολίζεται με τελεία και κάθετη παύλα που αντιστοιχούν σε θετικό και αρνητικό φορτίο, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, ο όρος $V_O^{\bullet\bullet}$ υποδηλώνει μία διπλά θετικά φορτισμένη κενή θέση οξυγόνου, ενώ ο όρος $O_i^{\prime\prime}$ ένα διπλά αρνητικά φορτισμένο παραπλεγματικό ιόν οξυγόνου [34].

Συγκρίνοντας τις διαφορετικές τιμές των ενεργειών ΔE των παραπάνω μηχανισμών γίνεται φανερό ότι η κατηγορία ατελειών που κυριαρχεί είναι αυτή του ανιονικού τύπου Frenkel που οδηγεί στην δημιουργία ζεύγους ανιονικού πλεγματικού κενού – παραπλεγματικού ανιόντος, συγκεκριμένα οξυγόνου [34].

Συνήθως οι ατέλειες τέτοιου τύπου είναι χαμηλής συγκέντρωσης και δεν προκαλούν σημαντική απόκλιση από την στοιχειομετρία. Στην περίπτωση όμως της δημητρίας, υψηλή συγκέντρωση ατελειών μπορεί να δημιουργηθεί με έκθεση σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Κατά την αναγωγή η δημητρία παρουσιάζει περίσσεια κατιόντων σε σχέση με το περιεχόμενο των ανιόντων δηλαδή ο λόγος κατιόντος/ανιόντος είναι μεγαλύτερος του 0.5. Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους το CeO_2 μπορεί να διευθετήσει την μεταβολή αυτή στη σύνθεσή του [34]. Ο πρώτος περιλαμβάνει την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου όπως φαίνεται στις παρακάτω σχέσεις:



Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση όταν x moles ατομικού οξυγόνου απομακρύνονται από την κρυσταλλική δομή αφήνουν x ανιονικές κενές θέσεις $V_O^{\bullet\bullet}$ και $2-x$ moles ανιόντων O^{2-} στις αρχικές τους θέσεις. Από την πλευρά των κατιόντων δημιουργούνται $2x$ moles Ce^{3+} (ο συμβολισμός Ce'_{Ce} χρησιμοποιείται λόγω του ότι το

Ce^{3+} έχει ένα λιγότερο θετικό φορτίο συγκρινόμενο με την τέλεια δομή), αφήνοντας $1-2x$ moles Ce^{4+} .

Τα παραπλεγματικά κατιόντα δημητρίου παρέχουν έναν εναλλακτικό (δεύτερο) τρόπο για να δημιουργήσουν θετικά φορτισμένες ατέλειες. Τα παραπλεγματικά αυτά κατιόντα μπορούν να σχηματιστούν με μεταφορά κατιόντων Ce από την επιφάνεια σε παραπλεγματική θέση και από την απομάκρυνση δύο ανιόντων στην αέρια φάση για κάθε παραπλεγματικό κατιόν Ce που δημιουργείται. Η όλη διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω σχέσεις:



Ο προσδιορισμός της φύσης των ατελειών στην δημητρία αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών και μετά από πλήθος επιστημονικών εργασιών προέκυψε ότι οι κυριότερες ατέλειες στην περίπτωση της δημητρίας ατελούς σε οξυγόνο CeO_{2-x} είναι οι ανιονικές κενές θέσεις [34]. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνεται από αποτελέσματα τεχνικών ανάλυσης όπως περίθλαση νετρονίων, ακτίνων – X σε συνδυασμό με υπολογισμούς των κρυσταλλικών παραμέτρων και με μετρήσεις διαστολομετρίας. Η σπουδαιότητα των κενών αυτών θέσεων οξυγόνου έγκειται στο ότι αποτελούν ενεργές θέσεις για την μετατροπή των ρύπων καθώς και διευκολύνουν την διάχυση (migration) των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού [34-36, 39-40].

3.2.1.3 Ικανότητα αποθήκευσης – απελευθέρωσης οξυγόνου

Η ικανότητα ορισμένων μετάλλων να προάγουν τις μετατροπές των βασικών ρύπων κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες τροφοδοσίας καυσαερίων, όταν δηλαδή επικρατούν διακυμάνσεις μεταξύ αναγωγικής και οξειδωτικής ατμόσφαιρας παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τους Gandhi et al. το 1976. Η καταλυτική προώθηση που επιδεικνύουν τα οξειδία των μετάλλων αυτών, όπως CeO_2 και NiO , αποδόθηκε στην ικανότητά τους να απελευθερώνουν και απορροφούν οξυγόνο κάτω από

συνθήκες πλούσιες και φτωχές σε καύσιμα αντίστοιχα, και να διατηρούν την αναλογία αερίου – καυσίμου στο στοιχειομετρικό σημείο ($A/F=14.7$) όπου επιτυγχάνονται οι υψηλότεροι ρυθμοί μετατροπής όλων των ρύπων [1-4, 41].

Για την ακρίβεια σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της τροφοδοσίας καυσίμων, που ενεργοποιείται από τον αισθητήρα οξυγόνου γνωστό ως αισθητήρα λ , παρουσιάζει μία γρήγορη κυμαινόμενη απόκριση στις διακυμάνσεις αερίου/καυσίμου (A/F) με συχνότητα γύρω στα 1-4 Hz. Μετέπειτα μελέτες απέδειξαν ότι τέτοιες περιοδικές ταλαντώσεις γύρω από το στοιχειομετρικό σημείο πραγματοποιούνται κάτω από συνθήκες λειτουργίας του αυτοκινήτου με σταθερή ταχύτητα. Κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης ταχύτητας, με συνεχείς κύκλους επιτάχυνσης και επιβράδυνσης όπως συμβαίνει κατά την οδήγηση σε μεγάλα αστικά κέντρα, η απόκλιση από το στοιχειομετρικό σημείο και η αντίστοιχη μετάβαση σε αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική με χρόνους υστέρησης πολύ μεγαλύτερους του 1 s [2].

Πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε προς αυτήν την κατεύθυνση από ερευνητές της TOYOTA ήταν ο χαλκός και τα οξείδια του. Παρατηρήθηκε ότι κάτω από συνθήκες πλούσιες σε καύσιμα, το οξείδιο του χαλκού αντιδρά με τους υδρογονάνθρακες (HCs) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεταλλικού χαλκού, νερού (H_2O) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Αντίθετα σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμα, αντιδρά με το οξυγόνο και σχηματίζει διάφορα οξείδια [4]. Σημαντικό μειονέκτημα του χαλκού και των οξειδίων του που καθιστά αδύνατη την πρακτική εφαρμογή τους αποτελεί η μεγάλη μεταβολή όγκου (περίπου 44 %) που υφίστανται κατά την διαδικασία αναγωγής και οξείδωσης η οποία μπορεί να οδηγήσει σε θραύση του υλικού.

Πλέον ως ο πιο αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης των διακυμάνσεων της αναλογίας αερίου / καυσίμου θεωρείται η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου. Το οξείδιο του δημητρίου διαθέτει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) για αυτό και έχει επικρατήσει ως πρόσθετο στους καταλυτικούς μετατροπείς για την ρύθμιση της μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης οξυγόνου καθιστώντας έτσι αποτελεσματική την καταλυτική λειτουργία [1-4]. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες το ιόν του δημητρίου έχει σθένος $4+$, ενώ κάτω από αναγωγικές συνθήκες $3+$. Επιπλέον το οξείδιο του δημητρίου διατηρεί την ίδια κρυσταλλική δομή (κυβική δομή) κατά την διαδικασία αποθήκευσης και

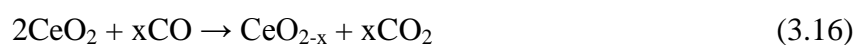
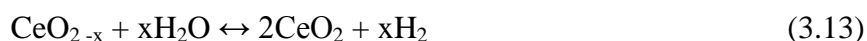
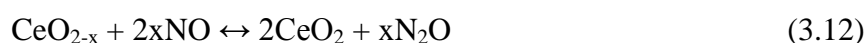
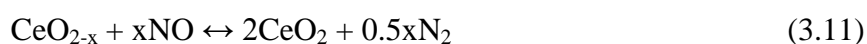
απελευθέρωσης οξυγόνου, ενώ η μεταβολή του όγκου που παρατηρείται κατά την οξειδοαναγωγική διαδικασία είναι επίσης πολύ μικρή [4].

Πιο αναλυτικά η ικανότητα αποθήκευσης – απελευθέρωσης οξυγόνου του οξειδίου του δημητρίου οφείλεται στην ικανότητά του να υφίσταται γρήγορους κύκλους αναγωγής / οξείδωσης σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



απελευθερώνοντας με αυτόν τον τρόπο O_2 για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα CO και των υδρογονανθράκων HCs κάτω από συνθήκες πλούσιες σε καύσιμα (rich fuel) και δεσμεύοντας O_2 για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου NO_x κάτω από συνθήκες φτωχές σε καύσιμα (lean fuel) δηλαδή σε περίσσεια O_2 [1-4, 41].

Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της παρουσίας αρκετών αναγωγικών και οξειδωτικών μέσων που υπάρχουν στο ρεύμα των καυσαερίων, εκτός από τις αντιδράσεις (1)–(2) και άλλες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συμβάλλουν στην ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις οι (3.11) – (3.14) αφορούν στην αποθήκευση οξυγόνου, ενώ οι (3.15) – (3.17) στην απελευθέρωση.

Σύμφωνα με έρευνες πλήθους επιστημόνων η ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι: η υψηλή ειδική επιφάνεια του CeO_2 (όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια τόσο περισσότερες και οι επιφανειακές κενές θέσεις οξυγόνου), η κινητικότητα του κρυσταλλικού οξυγόνου, η θερμοκρασία λειτουργίας των TWCs, η φύση και η συγκέντρωση του αναγωγικού μέσου, η παρουσία ευγενούς μετάλλου κ.ά. [2-5, 11, 41].

Διακρίνονται δυο τύποι της ικανότητας απελευθέρωσης και αποθήκευσης οξυγόνου (OSC):

(i) Ολική (Ultimate OSC): ορίζεται ως η ολική ποσότητα οξυγόνου που απορροφάται κατά τη μετάβαση από αναγωγική σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και αναφέρεται στην ποσότητα οξυγόνου που είναι θερμοδυναμικά διαθέσιμη. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό της ολικής OSC είναι οι τεχνικές θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής, TPR, και οξείδωσης, TPO, και η θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης, TG [2-4, 41-45].

(ii) Δυναμική (Dynamic OSC): ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που είναι κινητικά διαθέσιμη κάτω από δυναμικές συνθήκες εναλλαγής της τροφοδοσίας από αναγωγική σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Η μέτρηση της δυναμικής OSC προσομοιώνει καλύτερα τις διακυμάνσεις του ρεύματος τροφοδοσίας κατά τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας των TWCs. Οι συνήθεις μέθοδοι μέτρησης της DOSC είναι η διοχέτευση παλμών οξειδωτικού και αναγωγικού μέσου με συχνότητα εναλλαγής γύρω στο 1 Hz [44-48] και η τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής οξυγόνου [49-51]. Η επιπλέον πληροφορία που παρέχει ο προσδιορισμός της DOSC εκτός από την ποσότητα του οξυγόνου που αποθηκεύεται και απελευθερώνεται κάτω από τις δυναμικές συνθήκες αφορά στους ρυθμούς οξείδωσης και αναγωγής του CeO_2 [3].

Είναι γνωστό ότι η οξείδωση της δημητρίας αποτελεί μία γρήγορη εξώθερμη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και εξαρτάται από την ποσότητα του οξειδωτικού μέσου. Αντίθετα, η αναγωγή χαρακτηρίζεται από πιο αργό ρυθμό που καθορίζεται από την ικανότητα διάχυσης στο εσωτερικό (bulk) και εξαρτάται έντονα από τη φύση του αναγωγικού μέσου και την μορφολογία του CeO_2 [3].

3.2.2 Μεικτά οξείδια $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$

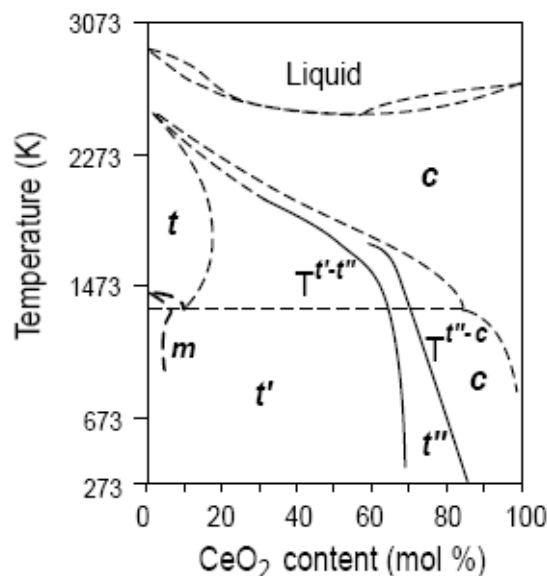
3.2.2.1 Διάγραμμα φάσης των οξειδίων $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$

Για την κατανόηση των ιδιοτήτων του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ είναι απαραίτητη η μελέτη του διαγράμματος φάσης για το διμερές σύστημα $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης που παρουσιάζεται στην εικόνα 3.2, το CeO_2 κρυσταλλώνεται στην κυβική (fluorite) δομή και το ZrO_2 στην μονοκλινή για θερμοκρασίες κάτω των 1473 K, ενώ με άνοδο της θερμοκρασίας θερμοδυναμικά σταθερή γίνεται η τετραγωνική φάση του ZrO_2 [1, 18, 26, 52-53]. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.1 σε θερμοκρασίες μέχρι τους 1273 K διακρίνονται περιοχές μονοκλινούς και κυβικής συμμετρίας για περιεκτικότητες σε CeO_2 μικρότερες του 10 % mol και μεγαλύτερες του 80 % mol, αντίστοιχα. Στην ενδιάμεση περιοχή παρατηρείται ένας αριθμός σταθερών και μετασταθών φάσεων τετραγωνικής συμμετρίας, t , t' και t'' . Από τις φάσεις αυτές η τετραγωνική φάση, t , είναι σταθερή και παρουσιάζει αναλογία κρυσταλλικών παραμέτρων (c/a) ίση με 1.4, ενώ οι t' και t'' είναι μετασταθείς φάσεις με αναλογίες 1.01 και 1 αντίστοιχα. Η t'' φάση αποτελεί μία ενδιάμεση φάση μεταξύ της t' και της κυβικής c, δεν επιδεικνύει τετραγωνικότητα και η διαφορά της από την κυβική έγκειται στην διαφορετική τοποθέτηση των ιόντων οξυγόνου, που παρουσιάζονται ελαφρώς μετατοπισμένα από τις ιδανικές θέσεις της δομής του φθορίτη. Επομένως λόγω του ότι οι φάσεις c και t'' επιδεικνύουν την ίδια κατανομή κατιόντων, παρουσιάζουν και παρόμοια διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X με αποτέλεσμα η t'' φάση να αναφέρεται ως κυβική και να συγκαταλέγεται στην Fm3m ομάδα χώρου [1, 18, 26, 52-53]. Η διάκριση μεταξύ των δύο παραπάνω φάσεων είναι δυνατή μόνο με την χρήση της τεχνικής της φασματοσκοπίας Raman που μπορεί να ανιχνεύσει την τετραγωνική παραμόρφωση της δομής των ιόντων οξυγόνου. Για την κυβική φάση του καθαρού CeO_2 με την φασματοσκοπία Raman ανιχνεύεται μία μόνο κορυφή σε κυματαριθμό 464 cm^{-1} , ενώ για τις τετραγωνικές φάσεις t , t' και t'' διακρίνονται έξι κορυφές στην περιοχή κυματαριθμών 131, 247, 307, 464, 596, και 626 cm^{-1} [1, 26, 54].

Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση των κρυσταλλικών φάσεων που εντοπίζονται στο διάγραμμα φάσης για το διμερές σύστημα $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ [26].

Κρυσταλλική φάση	Εύρος περιεκτικότητας σε CeO_2 (mol %)	Τετραγωνικότητα (c/a)	Ομάδα χώρου
Μονοκλινης (m)	0 – 10	-	$P2_1/c$
Τετραγωνική (t)	10 – 30	> 1	$P4_2/nmc$
Τετραγωνική (t')	30 – 65	> 1	$P4_2/nmc$
Τετραγωνική (t'')	65 – 80	1	$P4_2/nmc$
Κυβική (c)	80 – 100	1	$Fm\bar{3}m$

Ωστόσο τα όρια των περιοχών των μετασταθών φάσεων έχουν αποτελέσει σημείο διαμάχης μεταξύ πλήθους ερευνητών. Στον πίνακα 3.1 αναγράφονται οι περιοχές περιεκτικότητας σε CeO_2 στις οποίες παρατηρούνται οι μετασταθείς φάσεις σύμφωνα με τους Yashima et al [53], ωστόσο τα όρια των περιοχών αυτών διαφοροποιούνται ανάλογα με τον κάθε ερευνητή. Αιτία των διαφορετικών αποτελεσμάτων που έχουν κατά καιρούς αναφερθεί αποτελεί ότι ο βαθμός και το είδος παραμόρφωσης που επιδεικνύουν οι μετασταθείς τετραγωνικές φάσεις από την ιδανική δομή του φθορίτη εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών, κατά τρόπο ανάλογο όπως ισχύει και στην περίπτωση του καθαρού ZrO_2 [1, 26].



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα φάσης των οξειδίων $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ [26].

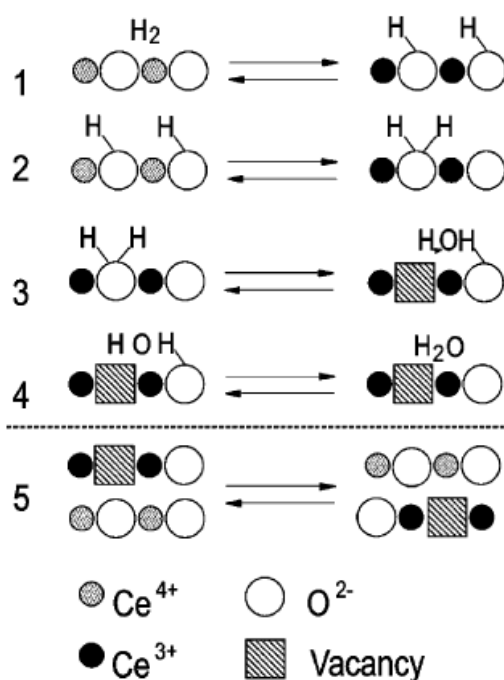
Είναι γνωστό ότι σε θερμοκρασία δωματίου η ζirkονία κρυσταλλώνεται στην μονοκλινή συμμετρία που είναι και η θερμοδυναμικά σταθερή φάση, εντούτοις δεδομένου ότι η μέθοδος σύνθεσης που θα εφαρμοστεί για την παρασκευή του ZrO_2 μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία λεπτοκρυσταλλικού υλικού, το οξείδιο του ζirkονίου μπορεί να σταθεροποιηθεί στην τετραγωνική ή ακόμα και στην κυβική δομή. Υπάρχει επομένως ένα κρίσιμο μέγεθος κρυσταλλιτών κάτω από το οποίο επικρατεί η τετραγωνική δομή έναντι της μονοκλινούς. Το φαινόμενο αυτό, του σχηματισμού της μη θερμοδυναμικά σταθερής τετραγωνικής φάσης έχει αποδοθεί σε πλήθος παραγόντων όπως στην επιφανειακή ενέργεια, στις τάσεις που αναπτύσσονται στα όρια των κόκκων, στη δομική ομοιότητα/τοποτακτική κρυστάλλωση του τετραγωνικού οξειδίου του ζirkονίου, $t-ZrO_2$, από την άμορφη φάση [1, 26].

3.2.2.2 Οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των οξειδίων $CeO_2 - ZrO_2$

Η υψηλή θερμική σταθερότητα αποτελεί μία από τις βασικές απαιτήσεις για τους φορείς που περιέχουν CeO_2 . Στην περίπτωση του καθαρού οξειδίου του δημητρίου η διαδικασία αναγωγής / οξείδωσης καθώς και η ικανότητα αποθήκευσης / απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC) εξαρτώνται κατά πολύ από την ειδική επιφάνεια του υλικού. Θερμική γήρανση μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση της υψηλής ειδικής επιφάνειας του CeO_2 με επακόλουθο την υποβάθμιση των εξαιρετικών του ιδιοτήτων και συνεπώς της καταλυτικής απόδοσης του συστήματος [1-2, 14, 19, 41, 55]. Η δημιουργία στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ με την ενσωμάτωση ZrO_2 στο πλέγμα του CeO_2 προάγει την ικανότητα αναγωγής του Ce^{4+} , η αναγωγή σε αυτή την περίπτωση γίνεται ταυτόχρονα στην επιφάνεια και στο εσωτερικό (κύρια μάζα του υλικού) σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες [1-2, 14, 19, 41, 54-55]. Αποτέλεσμα της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς του στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ είναι η διατήρηση υψηλών τιμών της ικανότητας αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου, OSC, ακόμα και για χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, γεγονός που αποτελεί επαναστατική πρόοδο για την λειτουργία των TWCs καταλυτών [54-55].

Τα διαγράμματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής, TPR, με H_2 αποτελούν απλή και χρήσιμη μέθοδο για την ανάκτηση πληροφοριών όσον αφορά στα βήματα που περιλαμβάνονται στη διαδικασία αναγωγής. Η διαφορετική συμπεριφορά κατά την αναγωγή του στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ σε σχέση με το καθαρό CeO_2

γίνεται εμφανής με τη μελέτη αυτών των διαγραμμάτων. Η αναγωγή του καθαρού CeO_2 περιλαμβάνει αρχικά την επιφανειακή αναγωγή του σε χαμηλές θερμοκρασίες και εν συνεχεία την αναγωγή της κύριας μάζας (αναγωγή στο εσωτερικό) σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός της διαδικασίας της αναγωγής, που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα 3.3, αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα: 1) διάσπαση του προσροφημένου υδρογόνου και δημιουργία ομάδων OH, 2) σχηματισμός ανιονικών κενών θέσεων και αναγωγή των ιόντων Ce^{4+} , 3) δημιουργία H_2O στην επιφάνεια από τον ανασυνδυασμό των $-\text{H}$ και $-\text{OH}$, με παράλληλη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου 4) εκρρόφιση H_2O και 5) διάχυση κρυσταλλικού οξυγόνου από το εσωτερικό στην επιφάνεια [2, 19, 41]. Αποτέλεσμα της σταδιακής αυτής αναγωγής του καθαρού CeO_2 είναι η εμφάνιση δυο κορυφών στα διαγράμματα TPR.



Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής του CeO_2 [41].

Αντίθετα στα στερεά διαλύματα $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ παρατηρείται μία μόνο κορυφή, σε χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνη της δεύτερης κορυφής του καθαρού CeO_2 , λόγω αλληλοεπικάλυψης των κορυφών αναγωγής στην επιφάνεια και στο εσωτερικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προώθηση της αναγωγής στο εσωτερικό σε σχέση με την περίπτωση του καθαρού CeO_2 . Η παρουσία επομένως του Zr^{4+} τροποποιεί τα

διαγράμματα TPR με μείωση της θερμοκρασίας αναγωγής και αύξηση του συνολικού ποσού του CeO_2 που ανάγεται.

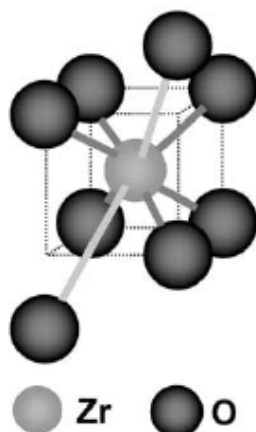
Εκτενής χαρακτηρισμός του στερεού διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ με την βοήθεια των τεχνικών XRD, Raman και EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) αποκάλυψε τις παρακάτω δομικές μεταβολές με ενσωμάτωση του κατιόντος Zr^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 που σχετίζονται με τις βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του στερεού διαλύματος [1]:

1. Μείωση της κρυσταλλικής παραμέτρου που οφείλεται στην μικρότερου μεγέθους ιοντική ακτίνα του Zr^{4+} (0.84 Å) σε σύγκριση με εκείνη του κατιόντος Ce^{4+} (0.97 Å).
2. Αύξηση των δομικών ατελειών με αύξηση της ποσότητας του Zr^{4+} .
3. Ελάττωση της απόστασης του δεσμού Ce-O ως αποτέλεσμα της μείωσης του όγκου από την εισαγωγή του ιόντος του Zr^{4+} .
4. Μείωση του αριθμού των ιόντων οξυγόνου που περιβάλλουν το κατιόν του Zr^{4+} στο στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ από 8 σε 6.
5. Αύξηση της διαμέτρου των καναλιών για την διάχυση των ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό (κύρια μάζα) του στερεού διαλύματος [55].

Αρχικά, η θετική επίδραση της ενσωμάτωσης του μικρότερης ιοντικής ακτίνας Zr^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 , στην αναγωγή του Ce^{4+} αποδίδεται στην απελευθέρωση των τάσεων που δημιουργούνται κατά την μετάβαση $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Με αναγωγή του Ce^{4+} προκαλείται διόγκωση του πλέγματος δεδομένης της διαφοράς μεταξύ των ιοντικών ακτίνων των Ce^{4+} (0.97 Å) και Ce^{3+} (1.14 Å). Ως επακόλουθο των τάσεων που αναπτύσσονται είναι ο περιορισμός του βαθμού αναγωγής. Παρουσία των κατιόντων Zr^{4+} προκαλεί μείωση του όγκου του πλέγματος εξουδετερώνοντας με τον τρόπο αυτό τις τάσεις που προκαλούνται από την δημιουργία των ιόντων Ce^{3+} [4, 56].

Ωστόσο, σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές η κύρια αιτία της προώθησης της αναγωγής με την δημιουργία του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ βασίζεται στην τροποποίηση που υφίσταται η κατανομή των ιόντων οξυγόνου με την ενσωμάτωση του ZrO_2 στο πλέγμα του CeO_2 [2, 18-19, 57-59]. Στην περίπτωση της τετραγωνικής συμμετρίας (*t* φάση) οι δεσμοί Zr – O διακρίνονται σε τέσσερις μικρού μήκους και σε τέσσερις μεγαλύτερου μήκους. Αντίθετα στην *t'* φάση κάποια από τα ιόντα O^{2-} που βρίσκονται τοποθετημένα γύρω από το κατιόν του Zr^{4+} διατηρούν τις τυπικές αποστάσεις Zr – O, ενώ δύο από αυτά απομακρύνονται σε αποστάσεις μεγαλύτερες από 2.6 Å [18-19, 57-59]. Επομένως η μείωση του αριθμού συνδιάταξης του Zr από 8 σε 6 οφείλεται στη δομική αυτή αταξία που καθιστά αδύνατη την ανίχνευση των δύο

αυτών ιόντων οξυγόνου με την τεχνική EXAFS. Τα ιόντα αυτά O^{2-} είναι ασταθή και υπεύθυνα για την βελτίωση της αναγωγής στο εσωτερικό των στερεών διαλυμάτων (ενεργά οξυγόνα) [14, 57-59]. Στην εικόνα 3.4 παρατηρείται η κεντροσυμμετρική διευθέτηση των ιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του Zr^{4+} .

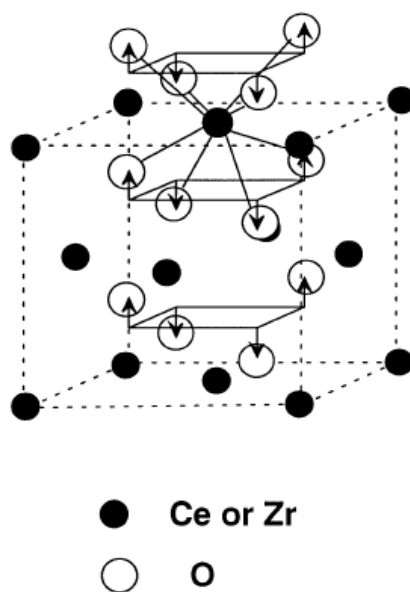


Εικόνα 3.4: Τοποθέτηση των ιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του Zr^{4+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [56].

Πιο συγκεκριμένα, οι Fornasiero et al [54] απέδωσαν την εξαιρετική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ στη δημιουργία της t' κρυσταλλικής φάσης που συνεπάγεται την τετραγωνική παραμόρφωση της δομής των ιόντων οξυγόνου του CeO_2 . Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.5 τετραγωνική παραμόρφωση της δομής θα έχει ως επακόλουθο οι δεσμοί οξυγόνου – μετάλλου είτε να μικραίνουν είτε να επιμηκύνονται. Με επιμήκυνση των δεσμών οξυγόνου – μετάλλου θα επέλθει μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου προς τις οκταεδρικές θέσεις. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς ο ενεργειακά ευνοϊκός δρόμος για την μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου στη δομή του φθορίτη περιλαμβάνει τις οκταεδρικές θέσεις. Επομένως εκτόπιση των ανιόντων οξυγόνου προς τις θέσεις αυτές συνεπάγεται ελάττωση του ενεργειακού φράγματος για την διάχυση του οξυγόνου και άρα προώθηση της αναγωγής στο εσωτερικό (κύρια μάζα) του στερεού διαλύματος του $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

Επομένως προσθήκη ZrO_2 στο πλέγμα του CeO_2 εκτός από μεταβολή των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής εισάγει και ατέλειες οι οποίες καθορίζουν την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και ευνοούν κατά πολύ την καταλυτική δράση [2, 41, 55]. Στην κυβική δομή οι τάσεις που εισάγονται με τη μείωση του όγκου, από την

εισαγωγή του μικρότερης ιοντικής ακτίνας ιόντος του Zr^{4+} έναντι αυτής του κατιόντος Ce^{4+} , προκαλούν το σχηματισμό ατελειών οι οποίες αυξάνουν την διάχυση O_2 στο εσωτερικό με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύκολα η αναγωγή. Αντίθετα στην τετραγωνική δομή η διαστολή κατά μήκος του c άξονα προκαλεί απελευθέρωση των τάσεων που αναπτύσσονται από τη συστολή της δομικής μονάδας με επακόλουθο την μη δημιουργία ατελειών και συνεπώς δυσχέρεια της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου. Άρα απαραίτητη προϋπόθεση για την προώθηση της αναγωγής στο εσωτερικό και την επίτευξη υψηλών τιμών OSC αποτελεί η διατήρηση της κυβικής δομής του στερεού διαλύματος [55].



Εικόνα 3.5: Παραμόρφωση της δομής των ιόντων οξυγόνου του CeO_2 στην t' φάση [54].

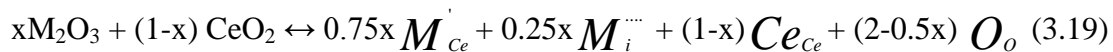
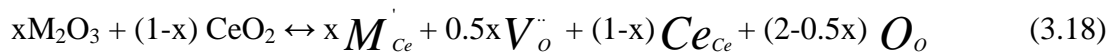
3.2.3 Προσθήκη κατιόντων χαμηλότερου σθένους

Η ιοντική αγωγιμότητα στην καθαρή δημητρία αποδίδεται στη δημιουργία ενδογενών ατελειών με κυρίαρχες τις κενές θέσεις οξυγόνου. Παρόλα αυτά η ιοντική αγωγιμότητα είναι πάντα μικρότερη της ηλεκτρονιακής και έχει αναφερθεί τιμή της τάξης των 10^{-5} Scm^{-1} για θερμοκρασία 973 K. Αυτές οι τιμές αντιστοιχούν σε ποσοστό προσμίξεων (ακαθαρσιών) κάτω από 1000 ppm. Με εισαγωγή δισθενών ή τρισθενών κατιόντων στην κρυσταλλική δομή της δημητρίας (doping) οι τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας αυξάνουν δραστικά λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται [34]. Ιδιαίτερα σε αναγωγικές συνθήκες, κενές θέσεις οξυγόνου και

ηλεκτρόνια προσδίδουν στο υλικό υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η χαρακτηριστική δομή του φθορίτη στην οποία κρυσταλλώνεται το οξείδιο του δημητρίου του προσδίδει την ιδιότητα της υψηλής διαλυτότητας διαφορετικών οξειδίων στο πλέγμα του σε ποσοστό ακόμη και μεγαλύτερο του 40 % mol [34, 37-38].

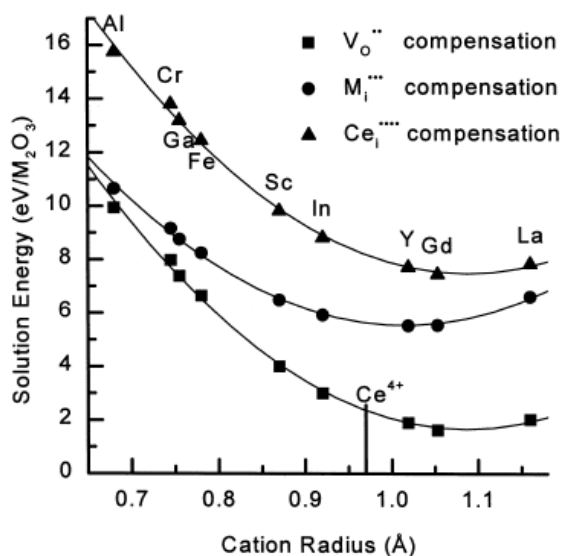
Η μελέτη της αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου στην καθαρή δημητρία αλλά και σε μεικτά οξείδια αυτής έχει προσελκύσει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών της ως ηλεκτρολύτη σε κελία καυσίμων αλλά και ως καταλυτικό συστατικό στην αυτοκινητοβιομηχανία. Στην τελευταία περίπτωση η κινητικότητα οξυγόνου κατέχει καθοριστικό ρόλο αφού η ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου βασίζεται στη διάχυση ιόντων οξυγόνου από την εξωτερική επιφάνεια στο εσωτερικό του υλικού και αντίστροφα [34].

Όταν ένα κατιόν εισάγεται στην κρυσταλλική δομή ενός στερεού και παρουσιάζει διαφορετικό σθένος από το μητρικό κατιόν τότε η κρυσταλλική δομή θα πρέπει να αντισταθμίσει την επερχόμενη έλλειψη ισορροπίας σθένους. Για παράδειγμα το M_2O_3 μπορεί να ενσωματωθεί στην κρυσταλλική δομή του CeO_2 με τους εξής τρεις μηχανισμούς:



Οι παραπάνω μηχανισμοί αναφέρονται ως αντιστάθμιση μέσω δημιουργίας κενής θέσης οξυγόνου (vacancy compensation), μέσω παραπλεγματού κατιόντος προσθήκης (dopant interstitial compensation) και μέσω παραπλεγματού κατιόντος δημητρίου (cerium interstitial compensation) [34, 60]. Οι ενέργειες σχηματισμού των εξωγενών ατελειών που προκύπτουν με βάση τις τρεις παραπάνω αντιδράσεις δίνονται στην εικόνα 3.6 [60]. Σύμφωνα με τις τιμές των ενεργειών αυτών αποδεικνύεται ότι η δημιουργία κενής θέσης οξυγόνου αποτελεί τον μηχανισμό που προτιμάται ενεργειακά, ιδιαίτερα στην περίπτωση των κατιόντων αντικατάστασης με μεγάλη ιοντική ακτίνα ($>0.8\text{\AA}$). Αντίθετα για κατιόντα μικρότερου μεγέθους όπως

π.χ. Al^{3+} , μπορεί να συμβεί και εξισορρόπηση μέσω του μηχανισμού παραπλεγματού κατιόντος προσθήκης.



Εικόνα 3.6: Ενέργειες σχηματισμού στερεού διαλύματος οξειδίου από την ενσωμάτωση του M_2O_3 στην δομή του CeO_2 με δημιουργία μεμονωμένων σημειακών ατελειών [60].

Η μεταβολή της ιοντικής αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης των δισθενών ή τρισθενών κατιόντων αντικατάστασης είναι αρκετά πολύπλοκη. Κανονικά θα αναμενόταν αύξηση της αγωγιμότητας με αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης, δεδομένου των κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται από την εισαγωγή κατιόντων χαμηλότερου σθένους στην κρυσταλλική δομή της δημητριάς. Συγκεκριμένα προσθήκη τρισθενών ή δισθενών κατιόντων έχει ως επακόλουθο την μείωση της τιμής της ενθαλπίας διάχυσης των ιόντων οξυγόνου, ΔH_m , η οποία εξαρτάται από την ενέργεια δέσμευσης του οξυγόνου στη δομή και από τον ελεύθερο όγκο μέσω του οποίου κινούνται τα ιόντα οξυγόνου [34, 37]. Η ενέργεια δέσμευσης του οξυγόνου στη δομή (ABE) αναφέρεται στην ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση του δεσμού κατιόντος – οξυγόνου ($Ce(M) - O$) και για στερεά διαλύματα της μορφής $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ δίνεται από την σχέση:

$$ABE = \frac{1-x}{8} [BE_{CeO_2}] + \frac{x}{8} [BE_{M_2O_3}] \quad (3.21)$$

Όπου BE: η ενέργεια του δεσμού, ο αριθμός 8: αναφέρεται στον αριθμό συνδιάταξης των κατιόντων.

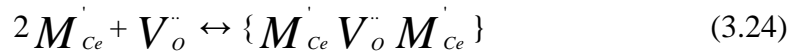
Με την εισαγωγή οξειδίων σπάνιων γαιών στη δομή της δημητρίας παρατηρείται μείωση της ενέργειας ABE και αύξηση του ελεύθερου όγκου. Ο ελεύθερος όγκος, που ορίζεται ως η διαφορά του όγκου της στοιχειώδους κυψελίδας της δομής του φθορίτη και του όγκου που καταλαμβάνουν τα ιόντα μέσα στην στοιχειώδη αυτή κυψελίδα, αυξάνει με αύξηση του βαθμού αντικατάστασης των κατιόντων δημητρίου από κατιόντα σπανίων γαιών. Επομένως η συμπεριφορά που αναμένεται είναι αύξηση της αγωγιμότητας κατά τρόπο ανάλογο με την συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου και άρα με τον βαθμό αντικατάστασης. Εντούτοις, η αγωγιμότητα των μεικτών αυτών οξειδίων της δημητρίας επιδεικνύει μία σύνθετη εξάρτηση από την συγκέντρωση του διαφορετικού σθένους κατιόντων αντικατάστασης. Συγκεκριμένα για χαμηλές συγκεντρώσεις, η αγωγιμότητα αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης, ενώ η αντίθετη τάση παρατηρείται στην περίπτωση όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις κατιόντων αντικατάστασης, με την αγωγιμότητα να μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης [34, 37-38, 60-62].

Με αντικατάσταση του κατιόντος του δημητρίου από ένα τρισθενές κατιόν δημιουργείται μία κενή θέση οξυγόνου για κάθε δεύτερο κατιόν. Εφόσον οι κενές αυτές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται είναι ελεύθερες η ηλεκτρική αγωγιμότητα τείνει να αυξάνει αναλογικά με τη συγκέντρωση των κατιόντων αντικατάστασης. Η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρατηρείται αποδίδεται στη δημιουργία σύνδεσης μεταξύ των κενών θέσεων οξυγόνου με τα κατιόντα εισαγωγής ή αντικατάστασης. Η σύνδεση αυτή, που οφείλεται κυρίως στις ελκτικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται λόγω του φορτίου (effective charge) των ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα, αποτελεί παγίδα των κενών θέσεων οξυγόνου λόγω της δυσκολίας στην κίνηση που παρουσιάζουν τα κατιόντα σε σχέση με τις κενές θέσεις οξυγόνου [34, 37, 60-64]. Στην περίπτωση προσθήκης δισθενών κατιόντων ένα μόνο ζεύγος ατελειών μπορεί να δημιουργηθεί:



Ενώ η εισαγωγή τρισθενών κατιόντων θα οδηγήσει στη δημιουργία των παρακάτω ομάδων ατελειών:





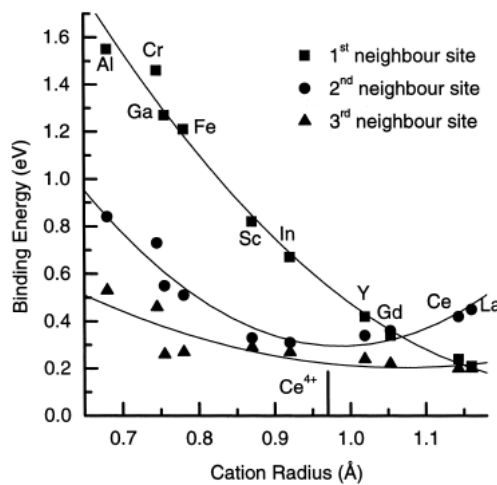
Επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης για την κίνηση των ιόντων οξυγόνου τώρα θα εξαρτάται από δυο παράγοντες την ενθαλπία διάχυσης των ιόντων οξυγόνου και την ενθαλπία σύνδεσης μεταξύ των ατελειών:

$$\Delta H_a = \Delta H_m + \Delta H_A \quad (3.25)$$

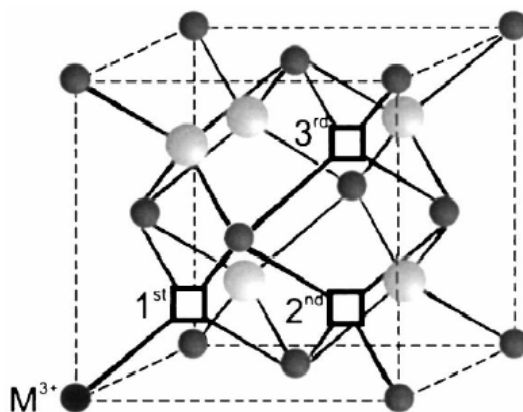
Για χαμηλές συγκεντρώσεις κατιόντων αντικατάστασης οι ομάδες ατελειών που επικρατούν είναι συνδεδεμένα ζεύγη του τύπου $\{M_{Ce}^{\cdot} V_o^{\cdot\cdot}\}^{\cdot}$ και μεμονωμένες ατέλειες M_{Ce}^{\cdot} , που βρίσκονται τυχαία διανεμημένες στην μητρική δομή του οξειδίου του δημητρίου [34, 37, 60-61, 64]. Μέτρο της σταθερότητας των ομάδων (συμπλεγμάτων) ατελειών αποτελεί η ενέργεια δέσμευσης, BE, που ορίζεται ως η διαφορά του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού των σημειακών ατελειών και της ενθαλπίας σχηματισμού του συμπλέγματος ατελειών, σύμφωνα με την σχέση:

$$BE_{cluster} = \left[\sum_{components} E_{defect} \right] - E_{cluster} \quad (3.26)$$

Θετική τιμή της ενέργειας δέσμευσης υποδεικνύει προτίμηση για τη δημιουργία συμπλέγματος και όχι μεμονωμένων σημειακών ατελειών [60-61, 64]. Στην παρακάτω εικόνα (3.7) παρουσιάζονται οι τιμές των ενεργειών δέσμευσης μεταξύ των κατιόντων αντικατάστασης διαφορετικής ιοντικής ακτίνας και των κενών θέσεων οξυγόνου που βρίσκονται στην πρώτη, δεύτερη και τρίτη γειτονική θέση, αντίστοιχα. Ενώ στην εικόνα 3.8 διευκρινίζονται οι θέσεις αυτές στην κυβική δομή του φθορίτη [60].



Εικόνα 3.7: Ενέργειες δέσμευσης των M^{3+} κατιόντων αντικατάστασης με μία κενή θέση οξυγόνου [60].



Εικόνα 3.8: Πρώτη, δεύτερη και τρίτη γειτονική θέση ιόντος οξυγόνου σε σχέση με το κατιόν αντικατάστασης [60].

Όπως παρατηρείται στην εικόνα 3.7 για κατιόντα ιοντικής ακτίνας μικρότερης από αυτήν του Gd^{3+} ως ενεργειακά ευνοϊκή τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου θεωρείται η πρώτη γειτονική θέση, ενώ αντίθετα για κατιόντα μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας προτιμούνται οι δεύτερες γειτονικές θέσεις. Το σημείο τομής στο γράφημα της εικόνας 3.7 αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενέργεια δέσμωσης και συμπίπτει με την ιοντική ακτίνα του κατιόντος Gd^{3+} [34, 60-64].

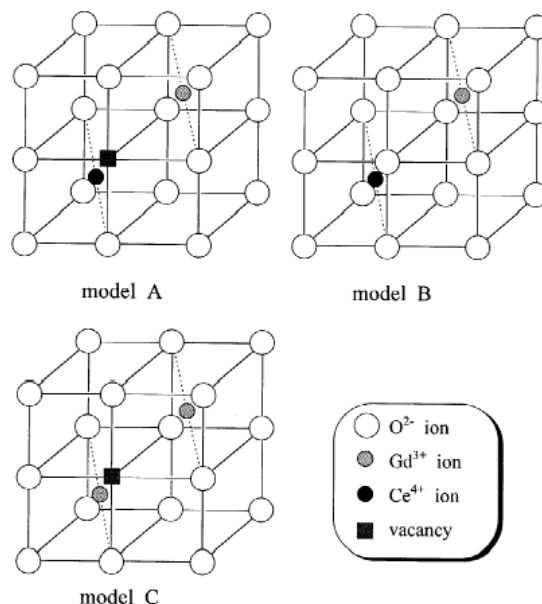
Η τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου στην πρώτη ή δεύτερη γειτονική θέση καθώς και η ενέργεια δέσμωσης εξαρτώνται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb και της ενέργειας απελευθέρωσης των τάσεων (relaxation energy) [60-61]. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ της κενής θέσης οξυγόνου V_o^- και του κατιόντος αντικατάστασης M_{ce}' ευνοούν την τοποθέτηση της κενής θέσης στην πρώτη γειτονική θέση. Αντίθετα η ενέργεια απελευθέρωσης των τάσεων, που ορίζεται ως η ενέργεια που εκλύεται όταν τα ιόντα καταλαμβάνουν τις θέσεις ελαχίστης ενέργειας, ευνοεί την τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου στη δεύτερη γειτονική θέση, διότι το κατιόν Ce^{4+} που βρίσκεται πλησίον της κενής θέσης οξυγόνου θα μπορεί να χαλαρώσει μακριά από τη θετικά φορτισμένη κενή θέση V_o^- , χωρίς να απομακρυνθεί από το αρνητικά φορτισμένο ιόν αντικατάστασης M_{ce}' . Επιπλέον σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην ενέργεια απελευθέρωσης των τάσεων και άρα στην τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου είναι η ιοντική ακτίνα του κατιόντος αντικατάστασης, με τα κατιόντα μικρότερης

ακτίνας να επιδεικνύουν προτίμηση για μικρότερο αριθμό συνδιάταξης γεγονός που επιτυγχάνεται με τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου στην πρώτη γειτονική θέση [60].

Για υψηλές τιμές συγκεντρώσεων ($x > 0.1$) τρισθενών κατιόντων αντικατάστασης στα στερεά διαλύματα οξειδίων της μορφής $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ η πιθανότητα ύπαρξης μεμονωμένων κατιόντων M'_{Ce} χωρίς κενή θέση οξυγόνου στην πρώτη ή δεύτερη γειτονική θέση είναι πολύ μικρή. Το πιο σύνηθες είναι η παρουσία ουδέτερων τριμερών ατελειών της μορφής $\{M'_{Ce} V''_O M'_{Ce}\}$. Η μελέτη των Ohashi et al [65], με την τεχνική EXAFS σε μεικτά οξείδια του δημητρίου και γαδολινίου $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ έρχεται να διαλευκάνει την τοποθέτηση των κενών θέσεων οξυγόνου. Από την μελέτη αυτή προκύπτει ότι αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων προσθήκης προκαλεί μείωση των ενδο-ατομικών αποστάσεων Ce – O και Gd – O που αποδίδεται στην απελευθέρωση των τάσεων, γύρω από τα ιόντα οξυγόνου που περιβάλλουν τα κατιόντα Ce και Gd, εξαιτίας της δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου με αποτέλεσμα να μειώνονται οι μεταξύ τους αποστάσεις.

Οι Ohashi et al [65] πρότειναν το σχηματισμό ομάδων (συμπλεγμάτων) μεταξύ των κενών θέσεων οξυγόνου και των κατιόντων Gd^{3+} . Τα μοντέλα των ομάδων αυτών καθορίζονται από τον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου, τη διάταξή τους καθώς και από τη διάταξη των κατιόντων που βρίσκονται γύρω από τις κενές αυτές θέσεις. Τα τρία πιθανά μοντέλα ομάδων παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα 3.9. Όπως φαίνεται και στην εικόνα το μοντέλο A περιλαμβάνει ένα κατιόν Gd^{3+} και μία κενή θέση οξυγόνου, το μοντέλο B ένα κατιόν Gd^{3+} και καμία κενή θέση οξυγόνου, ενώ το μοντέλο C δύο κατιόντα Gd^{3+} και μία κενή θέση οξυγόνου. Με βάση την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας για κάθε δύο κατιόντα Gd^{3+} θα αντιστοιχεί μία κενή θέση οξυγόνου, επομένως τα μοντέλα A και B θα υπάρχουν σε ζεύγη. Αλλά αν υπάρχουν μόνο τα μοντέλα A και B η ενδο-ατομική απόσταση Gd – O δεν αναμένεται να μειωθεί με αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων προσθήκης. Το ίδιο θα συμβεί και στην περίπτωση δημιουργίας μόνο του μοντέλου C. Για το λόγο αυτό, προκειμένου να δικαιολογηθεί η μείωση των Gd – O αποστάσεων τα τρία προτεινόμενα μοντέλα θα πρέπει να συνυπάρχουν με τον αριθμό των μοντέλων A και B να μειώνεται, ενώ αντίθετα του μοντέλου C να αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων προσθήκης. Η αύξηση του αριθμού των μοντέλων C, που απαρτίζονται από δύο κατιόντα Gd^{3+} που δεσμεύουν μία κενή θέση οξυγόνου

καθώς και η μείωση των ενδοατομικών αποστάσεων οδηγούν στη μείωση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου με άμεσο επακόλουθο τη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [65].



Εικόνα 3.9: Τα τρία μοντέλα που αναπαριστούν τις τοπικές δομές γύρω από τις κενές θέσεις οξυγόνου [65].

Με βάση τα παραπάνω σχόλια προκύπτει το συμπέρασμα ότι η κατανομή των κενών θέσεων οξυγόνου στις ατελείς δομές των μεικτών οξειδίων δομής φθορίτη σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση, το σθένος και την ιοντική ακτίνα του κατιόντος αντικατάστασης, πιο σωστά τον λόγο της ακτίνας του κατιόντος αντικατάστασης προς αυτήν του μητρικού ($R = r_{\text{dopant}} / r_{\text{host}}$). Επιθυμητές τιμές της αναλογίας αυτής είναι ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας, στην αντίθετη περίπτωση, για $R < 1$, παρατηρούνται υψηλές τιμές ενεργειών δέσμευσης των ατελειών που έχουν ως επακόλουθο τη μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας. Όπως όμως διαπιστώθηκε στην εικόνα 3.7, η χαμηλότερη ενέργεια δέσμευσης παρατηρήθηκε για το κατιόν Gd^{3+} παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με αυτήν του δημητρίου. Επομένως, υπάρχει μία κρίσιμη ακτίνα του κατιόντος αντικατάστασης (ίση με 1.106 και 1.03Å για τα δισθενή και τρισθενή κατιόντα, αντίστοιχα) η οποία δεν προκαλεί παραμόρφωση της μητρικής δομής και για την οποία επιτυγχάνονται οι υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας [34, 37-38, 60].

3.3 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο περιλαμβάνει δυο ενότητες. Στην πρώτη ενότητα διερευνάται η θετική επίδραση του μεικτού φορέα, που συνίστανται από 80 % κ.β. γ - Al_2O_3 και 20 % κ.β. $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, στην θερμική σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος. Προκειμένου να γίνει αντιληπτή η δράση του μεικτού φορέα γίνεται μελέτη και σύγκριση των εξής δειγμάτων: i) φορέας γ -αλούμινας, ii) φορέας στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ και iii) μεικτός φορέας. Η παρασκευή όλων των καταλυτικών φορέων γίνεται με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Με τη βοήθεια των τεχνικών περίθλασης ακτίνων – X, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης και φυσικής ρόφησης αζώτου πραγματοποιείται προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων, του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της ειδικής επιφάνειας μετά από κατεργασία στις διαφορετικές θερμοκρασίες των 600 °C, 900 °C 1100 °C για 2, 5 και 5.5 ώρες αντίστοιχα.

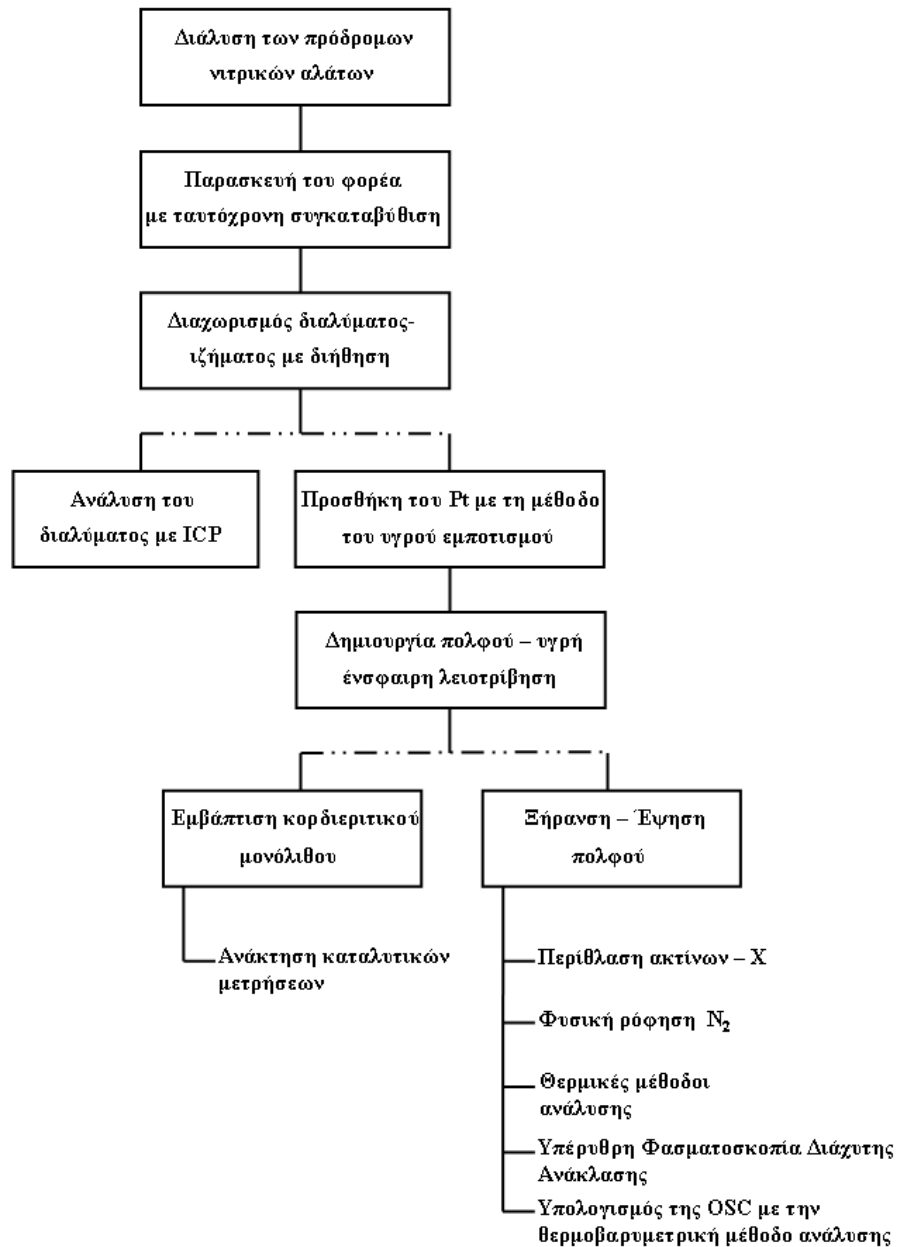
Στην δεύτερη ενότητα του κεφαλαίου εξετάζεται η επίδραση της φύσης των διαφορετικών οξειδίων προωθητών στην θερμική σταθερότητα και την καταλυτική ενεργότητα των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Τα καταλυτικά δείγματα της ενότητας αυτής αποτελούνται από 80 % κ.β. γ - Al_2O_3 και 20 % κ.β. $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{La}_y\text{O}_\delta$ στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών. Ως ενεργός φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 % κ.β.). Η διαδικασία παραγωγής των TWCs και οι τεχνικές ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν περιγράφονται στην εικόνα 3.10. Η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης εφαρμόστηκε για τη παρασκευή του καταλυτικού φορέα, ενώ για την προσθήκη του ευγενούς μετάλλου, αυτή του υγρού εμποτισμού. Ως πρόδρομα υλικά στη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιούνται τα νιτρικά άλατα των μετάλλων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ενώ στη μέθοδο του υγρού εμποτισμού υδατικό διάλυμα $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Στον πίνακα 3.2 αναφέρεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων διαφορετικής χημικής σύστασης.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τον προσδιορισμό της ευεργετικής δράσης των οξειδίων προωθητών αποτελεί η σύγκριση των τροποποιημένων καταλυτικών δειγμάτων με ένα δείγμα αναφοράς. Για τον λόγο αυτό παρασκευάστηκε και μελετήθηκε το μη προωθημένο καταλυτικό σύστημα Pt/ γ - Al_2O_3 .

Χημική ανάλυση με την μέθοδο φασματοσκοπίας πλάσματος ICP, επιβεβαίωσε την επίτευξη πλήρους συγκαταβύθισης των μετάλλων και άρα την θεωρητική χημική σύσταση που αναγράφεται στον πίνακα 3.2. Μετά από τα στάδια της διήθησης και της προσθήκης του ευγενούς μετάλλου πραγματοποιείται ξήρανση στους 110 °C για 12 ώρες και έψηση στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2 ώρες. Τέλος, μετά την εμφύσηση των κορδιεριτικών μονόλιθων και την ανάκτηση της σκόνης του πολφού (με ξήρανση στους 110 °C για 12 ώρες) διεξάγονται δύο θερμικές κατεργασίες α) μία ήπια στους 600°C παρουσία στατικού αέρα για 2 ώρες, τα δείγματα αυτά (μονόλιθοι και σκόνη) θα αναφέρονται στο εξής ως φρέσκα και β) θερμική γήρανση των δειγμάτων στους 900 °C παρουσία στατικού αέρα για 5 ώρες, τα δείγματα που έχουν υποστεί την κατεργασία αυτή θα αναφέρονται στο εξής ως γηρασμένα. Πριν την ανάκτηση των καταλυτικών μετρήσεων έλαβε χώρα η προεπεξεργασία που περιγράφηκε στην ενότητα 2.2. Οι τεχνικές χαρακτηρισμοί που αναφέρονται στην εικόνα 3.10 έγιναν σε επιλεγμένα δείγματα (στα πέντε πρώτα του πίνακα 3.2) που εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στην χημική τους σύσταση. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε και διεξοδική θερμική μελέτη με επιπλέον θερμικές κατεργασίες στους 1000 και 1100 °C παρουσία στατικού αέρα για 5,5 ώρες.

Πίνακας 3.2: Ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση τη διαφορετική χημική σύσταση.

Δείγματα	Μοριακός τύπος των μεικτών οξειδίων	Σύνθεση καταλυτικού φορέα (κ.β..%)				
		Pt	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Pt/A	—	0.5	—	—	—	80
Pt/AC	CeO ₂	0.5	20	—	—	80
Pt/ACL	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	0.5	16.17	—	3.83	80
Pt/ACZ	Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	0.5	11.65	8.35	—	80
Pt/ACZL1	Ce _{0.4} Zr _{0.5} La _{0.1} O _{1.95}	0.5	9.40	8.40	2.20	80
Pt/ACZL2	Ce _{0.6} Zr _{0.3} La _{0.1} O _{1.95}	0.5	13.19	4.73	2.08	80
Pt/ACZL3	Ce _{0.8} Zr _{0.1} La _{0.1} O _{1.95}	0.5	16.56	1.48	1.96	80



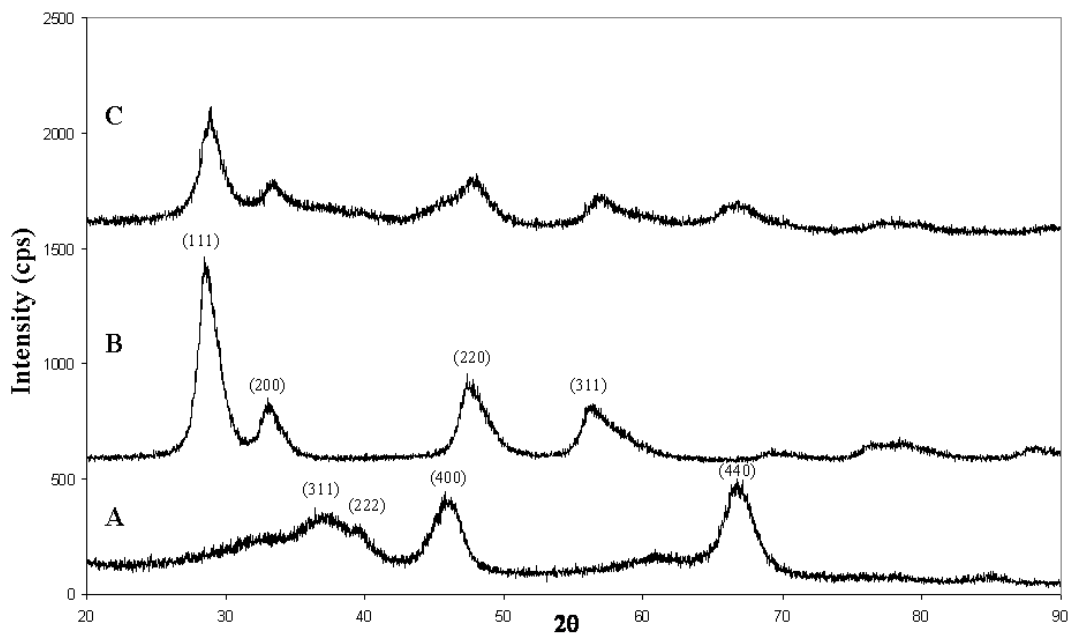
Εικόνα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

3.4 Αποτελέσματα – Συζήτηση

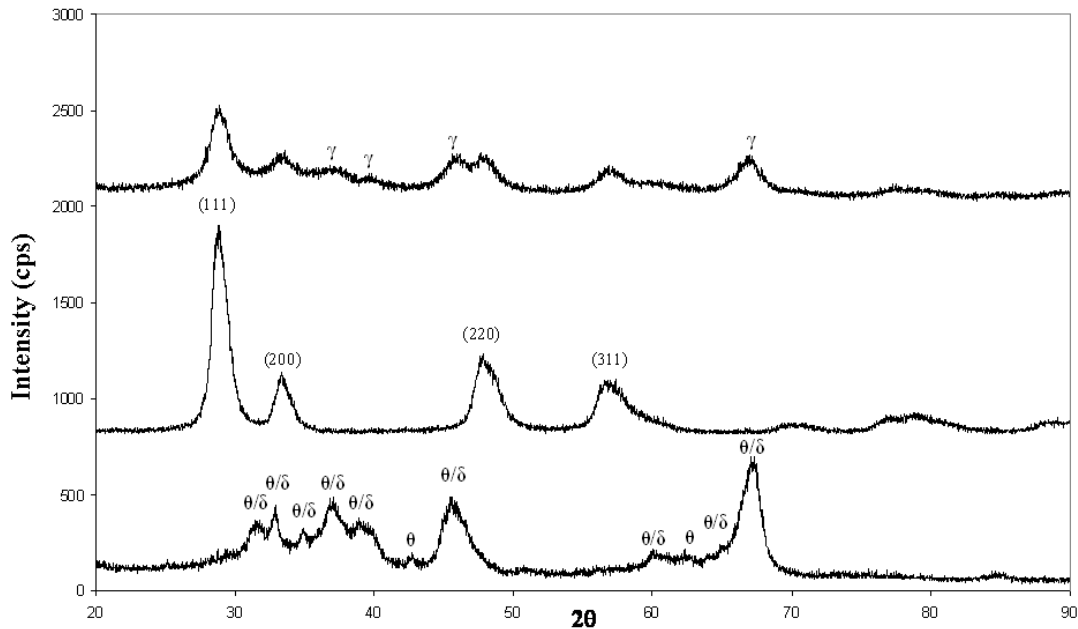
3.4.1 Θερμική σταθερότητα του μεικτού καταλυτικού φορέα

3.4.1.1 Μελέτη περίθλασης ακτίνων – X

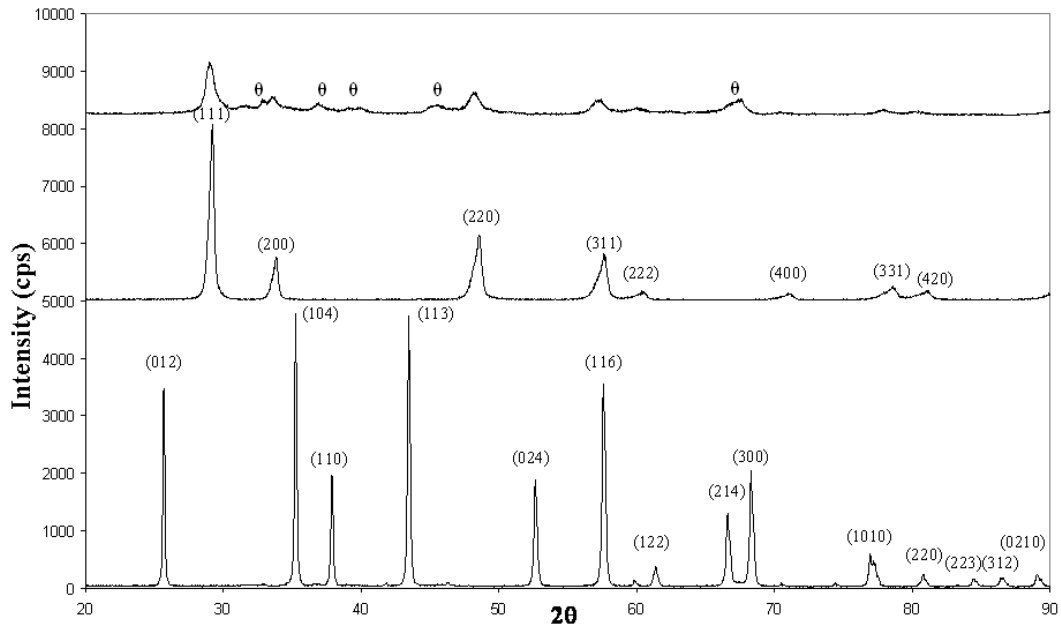
Στις εικόνες 3.11–3.13 παρουσιάζεται η κρυσταλλογραφική εξέταση των φορέων: i) καθαρής γ-αλούμινας, ii) στερεού διαλύματος οξειδίων $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και iii) μεικτού φορέα, μέσω της περίθλασης των ακτίνων – X.



Εικόνα 3.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X των δειγμάτων: (A) φορέα γ-αλούμινας (B) φορέα στερεού διαλύματος οξειδίων $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και (C) μεικτού φορέα, μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}C$.



Εικόνα 3.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X των δειγμάτων: (A) φορέα γ-αλούμινας (B) φορέα στερεού διαλύματος οξειδίων $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και (C) μεικτού φορέα, μετά από θερμική κατεργασία στους $900\text{ }^{\circ}C$.

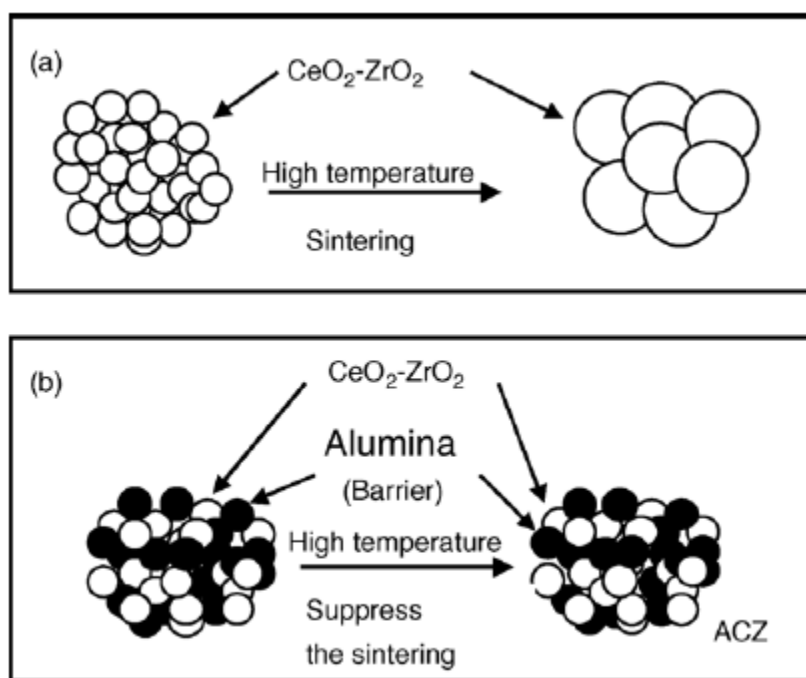


Εικόνα 3.13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X των δειγμάτων: (A) φορέα γ-αλούμινας (B) φορέα στερεού διαλύματος οξειδίων $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και (C) μεικτού φορέα, μετά από θερμική κατεργασία στους 1100 °C.

Στα παραπάνω διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα των φάσεων που ανιχνεύτηκαν (JCPDS-2002) οι οποίες είναι: γ-αλούμινα (JCPDS-29-0063), δ-αλούμινα (JCPDS-46-1131), θ-αλούμινα (JCPDS-11-0517), α-αλούμινα (JCPDS-71-1241) και CeO_2 (JCPDS-34-0394).

Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για τις διαφορετικές θερμοκρασίες κατεργασίας, οι κορυφές του φορέα της καθαρής αλούμινας παρουσιάζουν μεγαλύτερες εντάσεις και πιο στενό εύρος από τις αντίστοιχες του μεικτού φορέα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πιο έντονα κρυσταλλωμένο υλικό στην πρώτη περίπτωση. Επιπλέον σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας από 600 °C → 900 °C → 1100 °C οδηγεί στον μετασχηματισμό της γ-αλούμινας σε δ/θ-αλούμινα η οποία στην υψηλότερη θερμοκρασία των 1100 °C κρυσταλλώνεται πλήρως στην α-αλούμινα. Η μετάβαση της γ-αλούμινας στη θερμοδυναμικά σταθερή φάση της α-αλούμινας αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον τομέα των καταλυτικών διεργασιών διότι συνοδεύεται από σημαντική απώλεια ειδικής επιφάνειας που οδηγεί στην συσσωμάτωση των ενεργών καταλυτικών συστατικών και άρα στη θερμική απενεργοποίηση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [66].

Στην περίπτωση του φορέα $20\%Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}/80\%Al_2O_3$ διαπιστώνεται σημαντική καθυστέρηση του μετασχηματισμού της γ -αλούμινας σε θ καθώς και πλήρης παρεμπόδιση του σχηματισμού της α -αλούμινας στην θερμοκρασία των $1100^\circ C$. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις αποδεικνύεται η ευεργετική δράση του μεικτού καταλυτικού φορέα στην θερμική σταθερότητα του υλικού. Η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι ίδιου είδους σωματίδια συσσωματώνονται εύκολα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ αντίθετα προσθήκη σωματιδίων άλλου είδους στο υλικό λειτουργεί ως εμπόδιο διάχυσης αποτρέποντας φαινόμενα συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης κρυσταλλιτών. Ο μηχανισμός δράσης του μεικτού φορέα παρουσιάζεται στο σχήμα 3.14.



Εικόνα 3.14: Σχηματική αναπαράσταση της παρεμπόδισης φαινομένων συσσωμάτωσης με την χρήση του μεικτού φορέα.

Η θερμική σταθεροποίηση του στερεού διαλύματος με την προσθήκη της αλούμινας επιβεβαιώνεται και από τη σύγκριση των τιμών του μεγέθους των κρυσταλλιτών του στερεού διαλύματος για τους φορείς $20\%Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}/80\%Al_2O_3$ και καθαρού $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.3 οι τιμές που αντιστοιχούν στον μεικτό φορέα είναι κατά το ήμισυ μικρότερες από εκείνες του καθαρού $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$. Η διαφορά στην

κοκκομετρία των δύο υλικών γίνεται πιο εμφανής από την παρατήρηση των εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (εικόνες 3.15-3.16). Οι τιμές του πίνακα 3.3 υπολογίζονται με χρήση της εξίσωσης του Scherrer για την κύρια κορυφή του στερεού διαλύματος που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L_w \cos \theta}$$

Όπου β : το διορθωμένο εύρος της κορυφής που δίνεται από την σχέση $\beta = (2\theta_2 - 2\theta_1) \pi/180$, λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και K : σταθερά η οποία εξαρτάται από το σχήμα των κρυσταλλιτών, όσο πιο σφαιρικοί είναι οι κρύσταλλοι τόσο η τιμή της σταθεράς πλησιάζει την μονάδα και στους παρακάτω υπολογισμούς θεωρήθηκε ίση με 0.94.

Πίνακας 3.3: Τιμές του κρυσταλλικού μεγέθους του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Δείγματα	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) στους 600 °C	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) στους 900 °C	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) στους 1100 °C
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	3,7	3,8	10,2
$\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	5	6,2	20,4

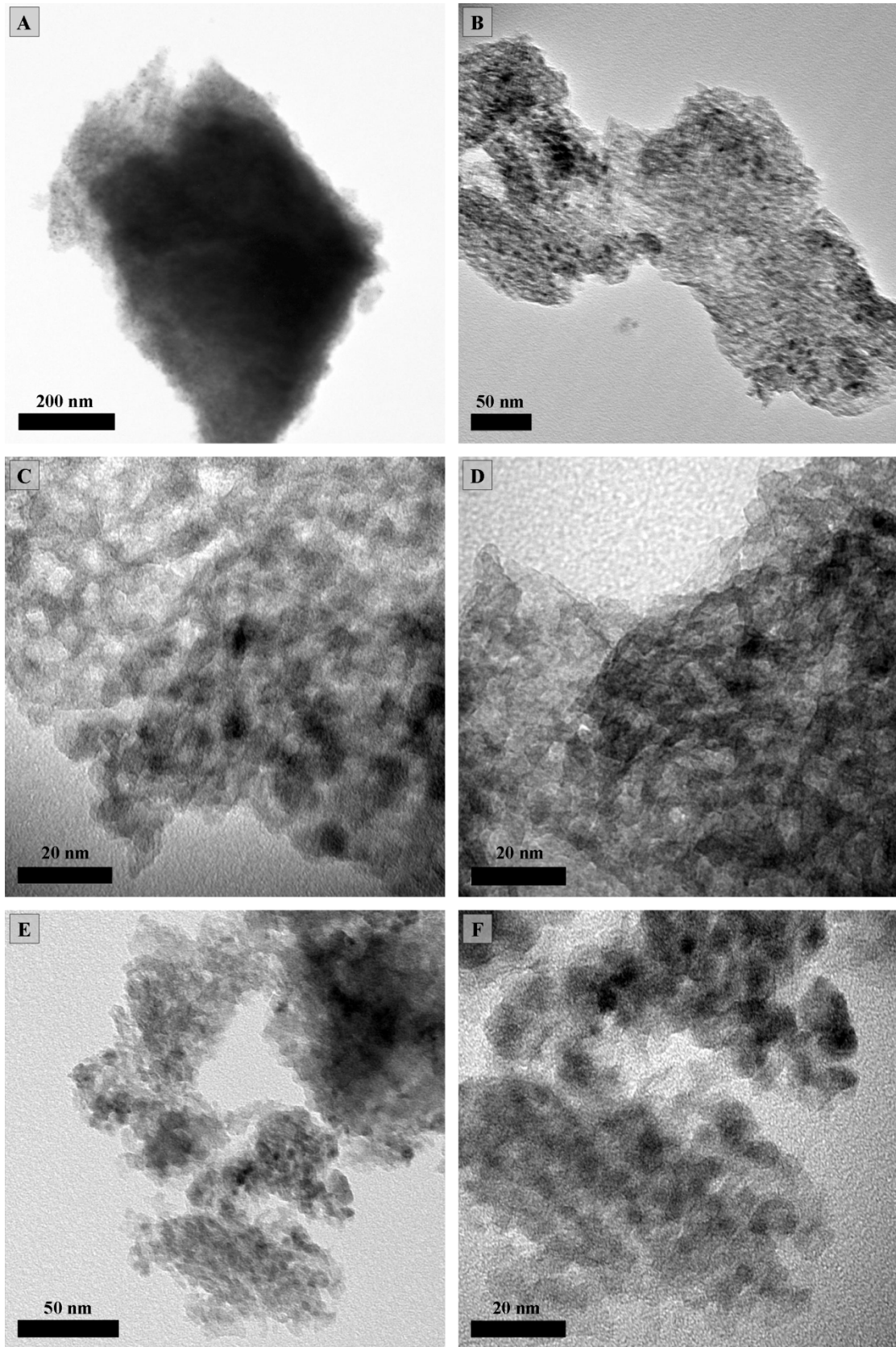
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του φορέα του καθαρού στερεού διαλύματος οξειδίων $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ μετά από θερμική γήρανση στους 1100°C. Όπως διαπιστώνεται δεν λαμβάνει χώρα διαχωρισμός του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών μολονότι το μέγεθος κόκκου που υπολογίζεται υπερβαίνει την κρίσιμη τιμή $\approx (15 \text{ nm})$ που σύμφωνα με πλήθος ερευνητών [26] αποτελεί την οριακή τιμή πέραν της οποίας πραγματοποιείται διαχωρισμός του στερεού διαλύματος.

Αυτή η θερμική σταθερότητα που επιδεικνύει το $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ στερεό διάλυμα μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του τρισθενούς κατιόντος, La^{3+} .

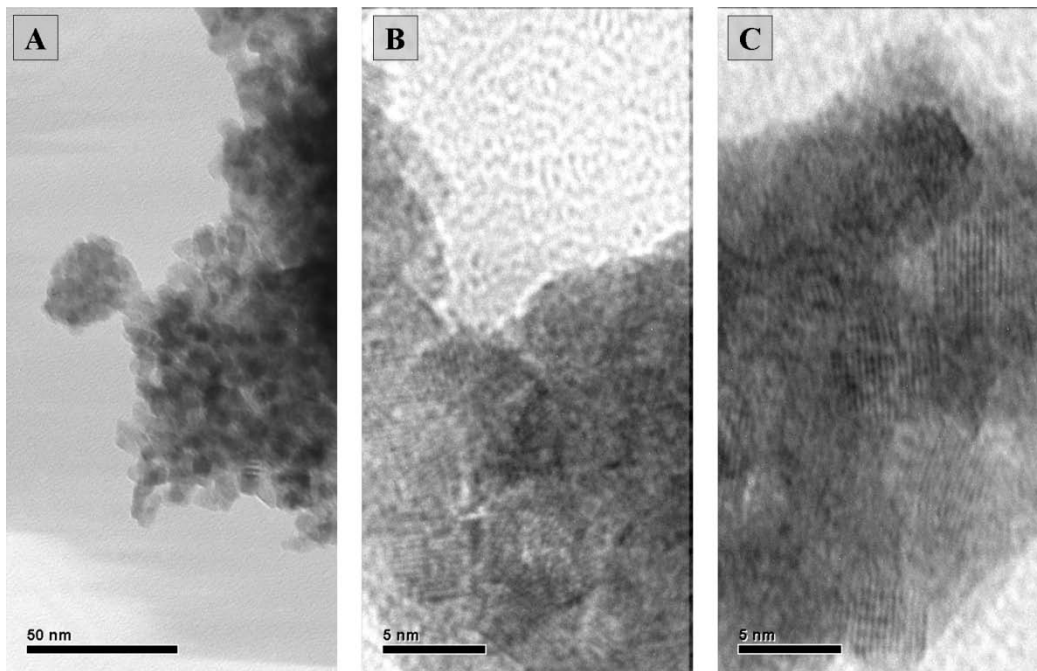
Προσθήκη τρισθενών κατιόντων M^{3+} ($M=La^{3+}, Y^{3+}, Nd^{3+}, Ga^{3+}$) στο μείγμα οξειδίων CeO_2-ZrO_2 σε ποσά της τάξης του 2.5 με 10 mol% έχει αποδειχτεί ότι ευνοεί την ομοιογένεια φάσης του στερεού διαλύματος οξειδίων με σταθεροποίηση της κυβικής δομής ακόμη και για υψηλά ποσοστά Zr που κυμαίνονται μεταξύ 50–70 mol % [18, 26-27]. Η σταθεροποίηση της κυβικής δομής του στερεού διαλύματος των οξειδίων CeO_2-ZrO_2 βασίζεται στον ίδιο μηχανισμό σταθεροποίησης που ισχύει και για την κυβική ζirkονία με εισαγωγή κατιόντων χαμηλότερου σθένους [67]. Δηλαδή με την ενσωμάτωση των κατιόντων M^{3+} στο στερεό διάλυμα CeO_2-ZrO_2 δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου που συντελούν στην απελευθέρωση των τάσεων που αναπτύσσονται λόγω της μη θερμοδυναμικά ευνοϊκής οκταπλής συνδιάταξης του Zr στην κυβική δομή.

Ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι δεν λειτουργούν ευεργετικά όλα τα τρισθενή κατιόντα αλλά μόνο εκείνα με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη από αυτήν του ζirkονίου. Επομένως έχει αποδειχτεί ότι το La^{3+} και Y^{3+} ευνοούν τον σχηματισμό μίας μοναδικής κυβικής φάσης του στερεού διαλύματος οξειδίων CeO_2-ZrO_2 σε αντίθεση με το Ga^{3+} . Αιτία αποτελεί ότι η ιοντική ακτίνα των Y^{3+} (1.1015Å) και La^{3+} (1.18Å) είναι περίπου ίση ή αρκετά μεγαλύτερη της κρίσιμης ιοντικής ακτίνας, αντίστοιχα. Ως κρίσιμη ιοντική ακτίνα ορίζεται η ακτίνα του κατιόντος εισαγωγής που δεν οδηγεί σε διόγκωση της βασικής δομικής μονάδας της κρυσταλλικής δομής (cell) κατά την αντικατάσταση του Zr^{4+} . Τα κατιόντα με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα δρουν πιο αποτελεσματικά στην σταθεροποίηση του ZrO_2 από ότι αυτά με μικρότερη, λόγω του ότι στην πρώτη περίπτωση ενεργειακά ευνοϊκές θέσεις για την τοποθέτηση της κενής θέσης οξυγόνου είναι αυτές κοντά στο κατιόν του ζirkονίου με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των τάσεων. Αντίθετα το κατά πολύ μικρότερης ιοντικής ακτίνας Ga^{3+} έχοντας την τάση για μικρό αριθμό συνδιάταξης ανταγωνίζεται με το Zr^{4+} για τις κενές θέσεις οξυγόνου μην επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την απελευθέρωση των τάσεων της κρυσταλλικής δομής [18, 26-27].

Στις εικόνες 3.15-3.16 παρουσιάζονται μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τον μεικτό φορέα και για τον φορέα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C. Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται υλικό παρόμοιας μορφολογίας που χαρακτηρίζεται από νανοσωματίδια σφαιρικού σχήματος διαφορετικού όμως μεγέθους.



Εικόνα 3.15: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τον μεικτό φορέα σε διαφορετικές μεγεθύνσεις

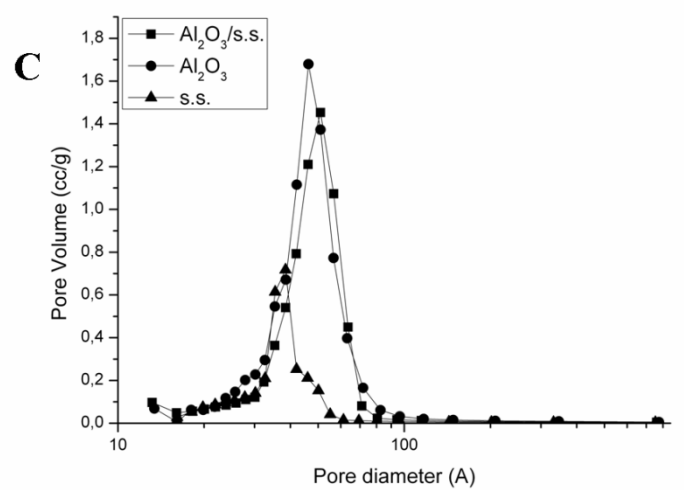
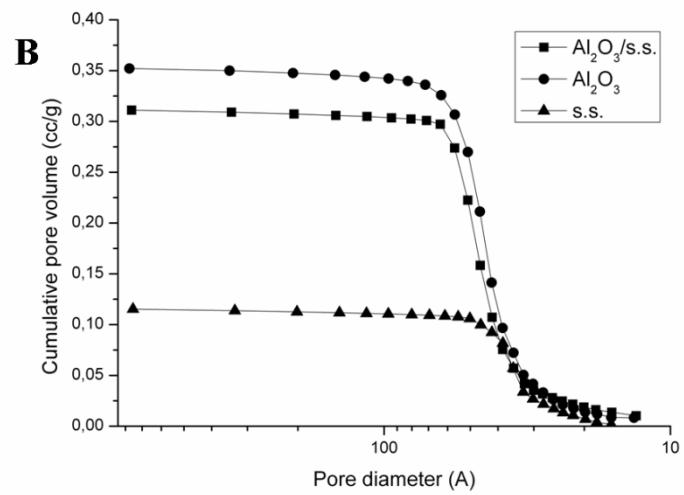
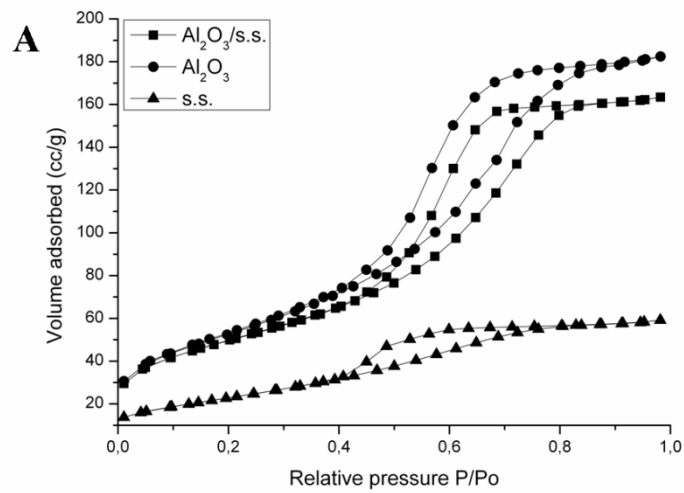


Εικόνα 3.16: (A) Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για τον φορέα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και (B), (C) εικόνες HREM υψηλής ανάλυσης.

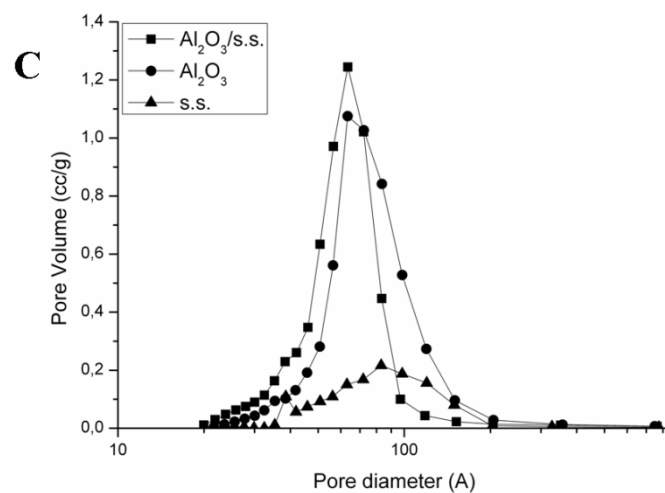
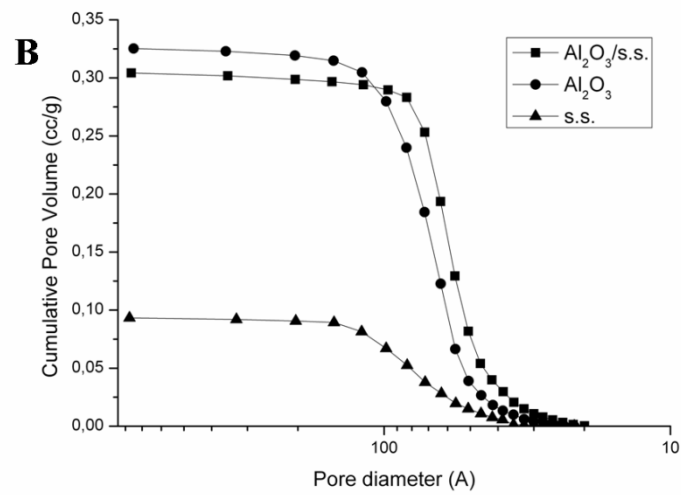
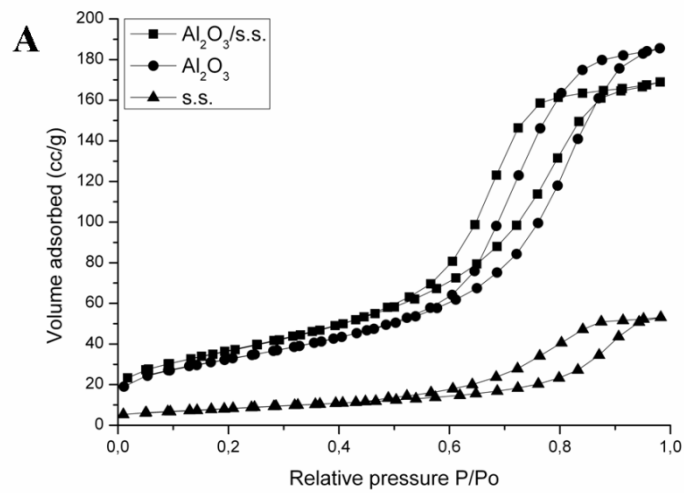
Για τον μεικτό φορέα το μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται σε τιμές της τάξης των 2-3 nm ενώ για τον φορέα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ όπως αποκαλύπτεται και από τις εικόνες HREM υψηλής ανάλυσης φανερώνονται κόκκοι με μεγέθη που ξεπερνούν τα 5 nm. Οι τιμές του μεγέθους των κρυσταλλιτών που προκύπτουν από την εξέταση του υλικού με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης είναι απολύτως σύμφωνες με εκείνες που εκτιμήθηκαν από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X.

3.4.1.2 Ποροσιμετρία αζώτου, N_2

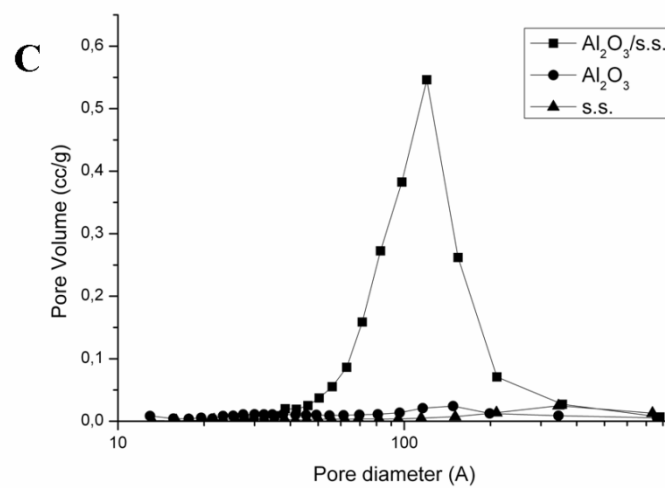
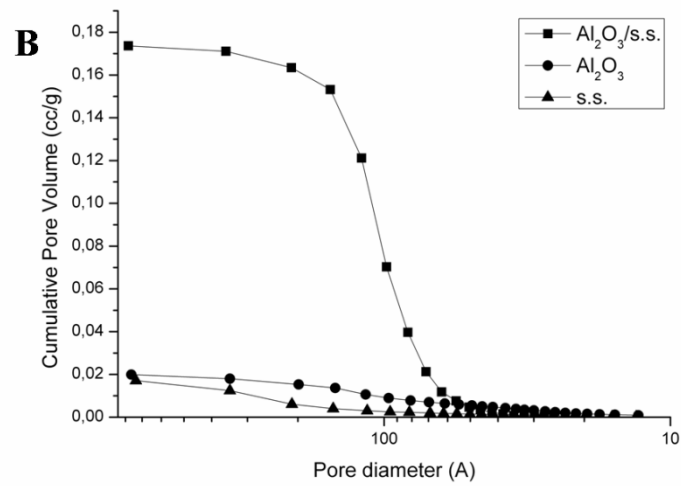
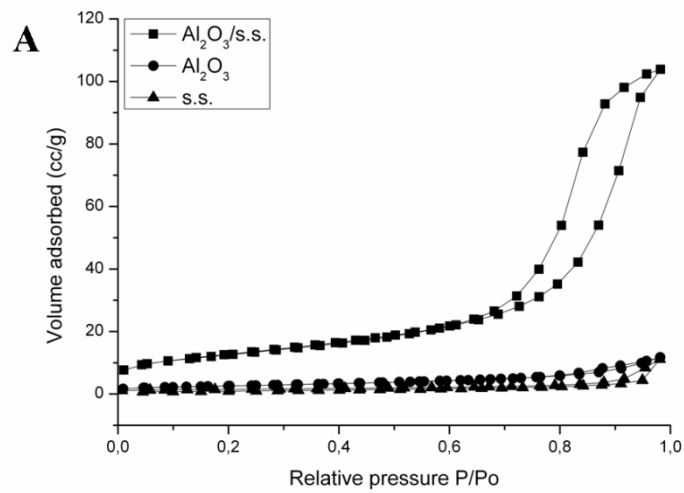
Ακολουθεί εξέταση της μορφολογίας των διαφορετικών φορέων με τη βοήθεια της φυσικής ρόφησης αζώτου, N_2 . Στις εικόνες 3.17-3.19 και στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι μεταβολές της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής των διαφορετικών φορέων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η διερεύνηση της μορφολογίας και της πορώδους δομής των καταλυτικών φορέων αποτελεί βασική προϋπόθεση στην τεχνολογία της κατάλυσης.



Εικόνα 3.17: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του: μεικτού φορέα (■), φορέα γ-αλουμίνας (●), φορέα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ (▲), μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.



Εικόνα 3.18: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του: μεικτού φορέα (■), φορέα γ-αλουμίνας (●), φορέα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ (▲), μετά από θερμική κατεργασία στους 900 °C.



Εικόνα 3.19: (A) Ισοθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του: μεικτού φορέα (\blacksquare), φορέα γ-αλουμίνας (\bullet), φορέα $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (\blacktriangle), μετά από θερμική κατεργασία στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 3.4: Δομικά χαρακτηριστικά των πόρων και τιμές ειδικής επιφάνειας των διαφορετικών καταλυτικών φορέων

Δείγματα	S_{BET} (m²/g) στους 600°C	S_{BET} (m²/g) στους 900°C	S_{BET} (m²/g) στους 1100°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 600°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 600°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 900°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 900°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 1100°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 1100°C
Al₂O₃/s.s.	180	134	46	0.25	56	0.26	78	0.16	140
Al₂O₃	207	118	9	0.28	59	0.28	97	0.018	80
s.s.	84	30	3.5	0.091	44	0.082	110	0.017	199

Μεγάλος αριθμός επιστημονικών εργασιών αναφέρεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των δομικών – μορφολογικών χαρακτηριστικών και της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς καταλυτικών συστημάτων που περιέχουν CeO_2 , τονίζοντας την αναγκαιότητα για διατήρηση αυξημένης ειδικής επιφάνειας και πορώδους δομής στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του κινητήρα [18]. Επιπλέον κατάρρευση της πορώδους δομής του υλικού μετά από θερμική γήρανση δεν επιδρά μόνο στα χαρακτηριστικά του φορέα αλλά μπορεί να οδηγήσει και σε απώλεια των ενεργά καταλυτικών κέντρων με παγίδευση τους κατά το φράξιμο των πόρων [18, 68-69].

Από τα στοιχεία του πίνακα 3.4 διαπιστώνεται ότι την μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ επιδεικνύει ο φορέας της γ -αλούμινας λόγω του μικρότερου κρυσταλλικού του μεγέθους, ενώ αντίθετα η μικρότερη τιμή παρατηρείται για τον φορέα $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. Με διαδοχικές θερμικές κατεργασίες επέρχεται σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας για όλους τους φορείς με τα ποσοστά απώλειας ωστόσο που παρατηρούνται να διαφέρουν αισθητά. Συγκεκριμένα οι φορείς της καθαρής αλούμινας και του $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ παρουσιάζουν 96 % απώλεια με θέρμανση στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ ο μεικτός φορέας επιδεικνύει μεγαλύτερη θερμική αντοχή με το ποσοστό απώλειας να περιορίζεται στο 74 %.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από την παρατήρηση των εικόνων 3.17-3.19. Από την εξέταση των ισόθερων καμπύλων ρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τους φορείς που κατεργάστηκαν θερμικά στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ (εικόνα 3.17A) συμπεραίνεται ότι όλες οι καμπύλες είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου A που αντιστοιχεί σε πορώδεις ροφητές με πόρους κυλινδρικού σχήματος, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC. Οι εικόνες 3.17B-C αποδεικνύουν ότι η πορώδης δομή των φορέων της αλούμινας και του μεικτού φορέα παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με μεγάλο όγκο πόρων μικρής διαμέτρου. Ο φορέας αποτελούμενος από τα οξείδια $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ εμφανίζει περιορισμένη πορώδη δομή. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών και τη μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει ο φορέας αυτός. Αύξηση της θερμοκρασίας στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ δεν επιφέρει δραστικές αλλαγές στον όγκο των πόρων παρά μόνο στο μέγεθος, όπως φαίνεται από την παρατηρούμενη μετατόπιση της καμπύλης της διαφορικής κατανομής μεγέθους πόρων (dV-dlogD) σε μεγαλύτερες τιμές (εικόνα 3.18C). Αντίθετα με θερμική κατεργασία στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση της πορώδους δομής με σχεδόν πλήρη εξάλειψη των πόρων για τους φορείς αλούμινας και $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (εικόνα 3.19). Οι μεταβολές αυτές της

πορώδους δομής έχουν ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του τύπου των ισόθερμων καμπύλων ρόφησης – εκρόφησης από τύπου IV σε τύπου II χωρίς βρόχο υστέρησης, που αποτελεί το χαρακτηριστικό τύπο των μη πορώδων στερεών. Εντούτοις η συμπεριφορά που επιδεικνύει ο μεικτός φορέας είναι τελείως διαφορετική με διατήρηση της πορώδους δομής (εικόνες 3.19B-C), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη μορφή της ισόθερμης, τύπου IV με βρόχο υστέρησης (εικόνα 3.19A), αποδεικνύοντας την αυξημένη θερμική αντοχή του φορέα αυτού.

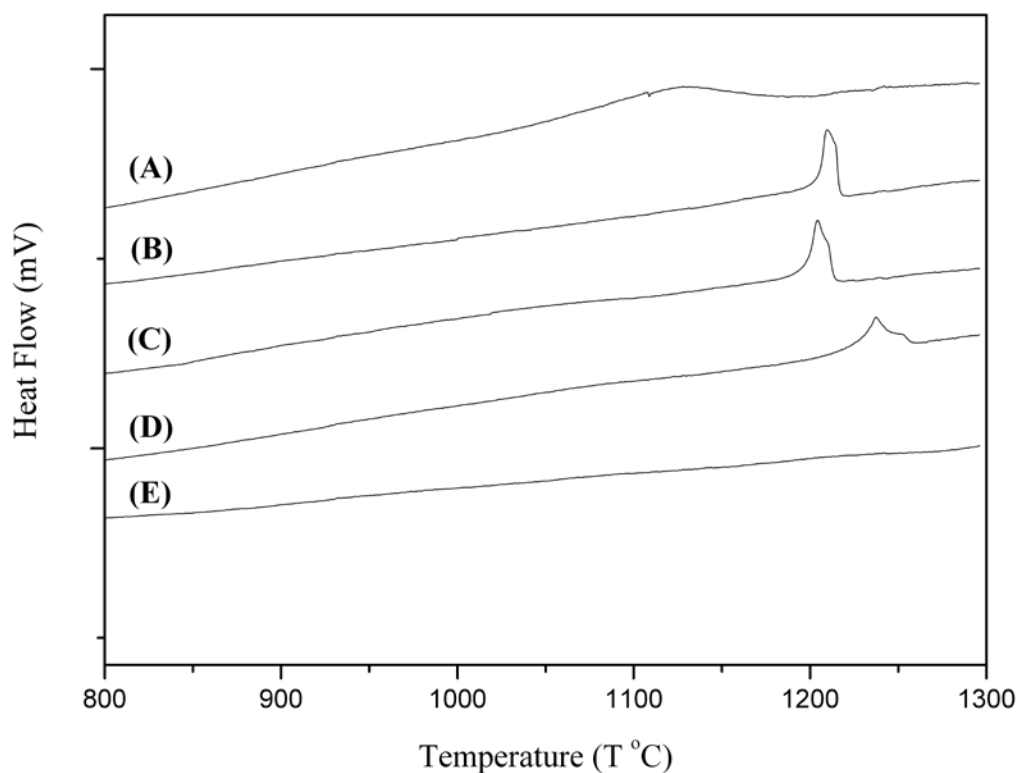
3.4.2 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στην θερμική σταθερότητα του φορέα και του στερεού διαλύματος οξειδίων

Τα αποτελέσματα της παραπάνω ενότητας επιδεικνύουν σαφέστατα την ανώτερη συμπεριφορά του μεικτού φορέα $20\%Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}/80\%Al_2O_3$ όσον αφορά στα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια του κεφαλαίου πραγματοποιείται μελέτη των ιδιοτήτων καταλυτικών συστημάτων διαφορετικής σύστασης με την χρήση του μεικτού αυτού φορέα. Στόχος αποτελεί η εύρεση του καταλληλότερου συνδυασμού και ατομικής αναλογίας των οξειδίων Ce, Zr και La για την προώθηση της καταλυτικής απόδοσης και την ανάπτυξη θερμικά ενισχυμένου υλικού.

3.4.2.1 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης – Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Για τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών οξειδίων προωθητών στη θερμική σταθερότητα του φορέα της αλούμινας ακολουθεί εξέταση των δειγμάτων με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Στην εικόνα 3.27 προβάλλονται τα DTA θερμογραφήματα για όλα τα καταλυτικά δείγματα. Η θερμική εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Labsys της SETARAM, σε θερμοκρασιακό εύρος από 30 μέχρι 1300 °C με ροή συνθετικού αέρα (dry air) και ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10 °C / min. Λόγω του ότι έχει προηγηθεί θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 600 °C για 2 ώρες τα γραφήματα δεν εμφανίζουν κάποια κορυφή κάτω από την θερμοκρασία αυτή και επομένως παρουσιάζονται μόνο για θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Σύμφωνα με την εικόνα 3.27 σχεδόν σε όλες τις καμπύλες DTA εμφανίζεται μόνο μία εξώθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό της $\theta \rightarrow \alpha$ -αλούμινα. Ο μετασχηματισμός της γ - σε

δ/θ-αλούμινα δεν παρατηρείται, λόγω της βαθμιαίας πραγματοποίησής του σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος που δεν οδηγεί στην απότομη έκλυση θερμότητας που θα είχε ως επακόλουθο και την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής. Η συμπεριφορά αυτή είναι πλήρως αναμενόμενη λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό μετασχηματισμού της γ- σε δ/θ-αλούμινα που συνίσταται σε μετακίνηση των ιόντων Al^{3+} σε οκταεδρικές ή τετραεδρικές ενδοπλεγματικές θέσεις χωρίς να συνοδεύεται από μεταβολή της δομής των ιόντων οξυγόνου (fcc), σε αντίθεση με την περίπτωση του μετασχηματισμού σε α-αλούμινα όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα πυρηνοποίησης – ανακρυστάλλωσης και αναδιάταξη της δομής των ανιόντων οξυγόνου από κυβικό εδροκεντρωμένο σε μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό (hcp) [70-71].



Εικόνα 2.27: Θερμογραφήματα DTA για τα καταλυτικά δείγματα: (A) Pt/A, (B) Pt/AC, (C) Pt/ACZ, (D) Pt/ACZL1 και (E) Pt/ACL.

Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς Pt/A η κορυφή του σχηματισμού της α-αλούμινας εντοπίζεται στους 1125 °C. Προσθήκη CeO_2 ή στερεών διαλυμάτων του CeO_2 καθυστερεί τον ανεπιθύμητο μετασχηματισμό της α-αλούμινας γύρω στους 100 °C. Συγκεκριμένα για τα δείγματα Pt/AC και Pt/ACZ παρατηρείται μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής στους 1210 °C και 1205 °C. Το δείγμα Pt/ACZL1 παρουσιάζει

καλύτερη συμπεριφορά με μεγαλύτερη μετατόπιση στους 1240 °C ενώ για το δείγμα Pt/ACL δεν παρατηρείται καμία κορυφή, υποδηλώνοντας σημαντική καθυστέρηση του ανεπιθύμητου μετασχηματισμού της α-αλούμινας. Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης όπως θα αποδειχτεί και παρακάτω συμφωνούν απόλυτα με εκείνα της περίθλασης ακτίνων – X αποδεικνύοντας την ευεργετική δράση των οξειδίων προωθητών αλλά κυρίως αυτής του λανθανίου στη θερμική ενίσχυση του φορέα.

3.4.2.2 Μελέτη περίθλασης ακτίνων – X

Στην υπο-ενότητα αυτή εξετάζεται η επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών τόσο στη θερμική σταθερότητα του φορέα της γ-αλούμινας όσο και στο οξείδιο του δημητρίου. Η μελέτη της θερμικής αντοχής του υλικού βασίζεται στα αποτελέσματα της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων – X μετά από θερμικές κατεργασίες στους 600 °C, 900 °C, 1000 °C και 1100°C για 2, 5, 5,5 και 5,5 ώρες αντίστοιχα παρουσία στατικού αέρα.

Στην εικόνα 3.20 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων – X για τα διαφορετικά καταλυτικά υλικά στους 600 °C. Οι κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύονται στο διάγραμμα αυτό είναι οι εξής δύο: η φάση της γ-αλούμινας καθώς και μία φάση κυβικής συμμετρίας με ανακλάσεις χαρακτηριστικές της δομής του φθορίτη που επιδεικνύει το CeO₂, που αντιστοιχούν στα (111), (200), (220) και (311) κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς Pt/A διακρίνεται μόνο η φάση της γ-αλούμινας. Στα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL, που περιέχουν σημαντική ποσότητα ζirkονίου, οι κύριες ανακλάσεις της δημητρίας έχουν υποστεί μετατόπιση σε μεγαλύτερες 2θ γωνίες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του δείγματος Pt/AC. Η μετατόπιση αυτή αποτελεί ένδειξη της ενσωμάτωσης του κατιόντος του Zr⁴⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα της δημητρίας και δικαιολογείται με βάση τη διαφορά που επιδεικνύουν τα δύο κατιόντα ως προς την ιοντική τους ακτίνα; με αυτήν του Zr⁴⁺ (0.84 Å) να είναι μικρότερη εκείνης του Ce⁴⁺ (0.97 Å). Στην περίπτωση του δείγματος Pt/ACL παρατηρείται η αντίθετη τάση, δηλαδή οι ανακλάσεις της δημητρίας εμφανίζονται μετατοπισμένες σε μικρότερες 2θ γωνίες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην παραμόρφωση (διόγκωση) του κρυσταλλικού πλέγματος της δημητρίας από την εισαγωγή του μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας κατιόντος La³⁺ (1.16 Å) επιβεβαιώνοντας και σε αυτή την περίπτωση την

ενσωμάτωση του λανθανίου στη δομή της δημητριάς. Επιπλέον απόδειξη της ενσωμάτωσης των κατιόντων προσθήκης Zr^{4+} και La^{3+} στην δομή του CeO_2 αποτελούν οι τιμές της κρυσταλλικής σταθεράς που αναγράφονται στον πίνακα 3.5., όπου για τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL παρατηρούνται τιμές μικρότερες από εκείνη του Pt/AC, ενώ για το δείγμα Pt/ACL μεγαλύτερες. Τέλος η ανίχνευση κορυφών χαρακτηριστικών του ευγενούς μετάλλου, Pt, δεν καταστάθηκε δυνατή λόγω της αυξημένης διασποράς και του μικρού μεγέθους του Pt, όπως θα επιβεβαιωθεί αργότερα από τις μετρήσεις διασποράς.

Στις εικόνες 3.21-3.25 παρουσιάζονται οι μεταβολές στην δομή του κάθε υλικού συναρτήσει των διαφορετικών θερμοκρασιών. Για το δείγμα αναφοράς Pt/A παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 °C στους 900 °C ανιχνεύονται όλες οι κορυφές της θ-αλούμινας ενώ διακρίνονται και ίχνη της φάσης της α-αλούμινας (κορυφές μέσα σε κύκλους). Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000 °C συνυπάρχουν οι δύο φάσεις της θ- και α-αλούμινας ενώ στους 1100 °C κυριαρχεί αυτή της α-αλούμινας. Διαφορετική είναι η συμπεριφορά των δειγμάτων με τους μεικτούς φορείς με εξαίρεση το δείγμα Pt/AC. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης του δείγματος Pt/AC παρατηρείται η φάση της α- Al_2O_3 από τους 1000 °C με κορυφές όμως πολύ χαμηλότερης έντασης από εκείνες του δείγματος αναφοράς. Στα υπόλοιπα δείγματα επιτυγχάνεται σημαντική σταθεροποίηση του φορέα της αλούμινας. Οι φάσεις που ανιχνεύονται σε κάθε δείγμα συναρτήσει των διαφορετικών θερμοκρασιών αναγράφονται στον πίνακα 3.6. Από τα δεδομένα του πίνακα 3.6 προκύπτει ότι θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 900°C φανερώνει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του Pt^0 (JCPDS No 87-0646), υποδηλώνοντας έντονη κρυστάλλωση του ευγενούς μετάλλου. Επομένως διαπιστώνεται ότι ο μετασχηματισμός του υψηλής ειδικής επιφάνειας φορέα της γ-αλούμινας που συμβαίνει στην θερμοκρασία των 900 °C διευκολύνει την μετακίνηση και συσσωμάτωση των σωματιδίων του ευγενούς μετάλλου. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσης των διαφορετικών στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών ακόμη και μετά τη θερμική κατεργασία στους 1100 °C αποδεικνύοντας την αλληλεπίδραση και θετική δράση των δύο φάσεων του φορέα (αλούμινα – στερεό διάλυμα οξειδίων προωθητών).

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 3.6 το είδος των οξειδίων προωθητών έχει άμεση επίδραση στη σταθεροποίηση της αλούμινας και η τάση που επικρατεί είναι η εξής: Pt/ACL>Pt/ACZL1>Pt/ACZ>Pt/AC. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι τα δείγματα

που περιέχουν ποσότητα La^{3+} επιδεικνύουν και τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς τη θερμική ενίσχυση. Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την ενίσχυση του φορέα της αλούμινας με προσθήκη οξειδίων προωθητών. Ωστόσο τα οξείδια που έχουν εξεταστεί είναι είτε καθαρά οξείδια του Ce, Zr, La είτε στερεά διαλύματα των $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [1, 66, 71-81].

Όσον αφορά στην προσθήκη Ce και La σύμφωνα με τους Piras et al [73-74] και άλλους ερευνητές η σταθεροποίηση του φορέα της αλούμινας πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού των οξειδίων LaAlO_3 και CeAlO_3 . Το CeAlO_3 παρατηρείται κυρίως σε αναγωγική ατμόσφαιρα λόγω της μετατροπής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} (δημιουργία Ce^{3+} μπορεί να συμβεί και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες με την προϋπόθεση παρουσίας υψηλά διεσπαρμένων κρυσταλλινών δημητριάς) αλλά δεν είναι επιθυμητό εξαιτίας της δυσκολίας που επιδεικνύει για την επανοξειδωσή του με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου. Τα μεικτά οξείδια περοβσκιτικού τύπου LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{M}^{3+}$) σχηματίζονται στις πιο ενεργές θέσεις της επιφάνειας του φορέα της αλούμινας, όπως γωνίες, άκρες σωματιδίων όπου τα ιόντα Al^{3+} δεν εμφανίζονται πλήρως συνδιατεταγμένα (ισχυρά όξινες θέσεις κατά Lewis) [75]. Τα σημεία αυτά αποτελούν και θέσεις πυρηνοποίησης για το κορούνδιο με αποτέλεσμα η παρουσία των οξειδίων LnAlO_3 στις θέσεις αυτές να εμποδίζουν την επιφανειακή ατομική διάχυση και την αναδιάταξη της κρυσταλλικής δομής που θα οδηγήσει στην $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συγκεκριμένα όπως υποστηρίζουν οι Schaper et al [76] η παρουσία του οξειδίου του λανθανίου καθυστερεί τον μετασχηματισμό φάσης σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά 100°C λόγω της μείωσης του ρυθμού πυρηνοποίησης.

Οι R. Di Monte et al [71], που διερεύνησαν την δράση του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ σε φορέα αλούμινας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μεγάλα ποσά Zr στο στερεό διάλυμα αυξάνουν την θερμική σταθεροποίηση. Οι Wu et al. [66] απέδωσαν την θετική δράση του Zr στη μείωση του μεγέθους του στερεού διαλύματος $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ και άρα στην αύξηση του αριθμού των εμποδίων διάχυσης που δημιουργούνται μεταξύ των σωματιδίων της αλούμινας με αποτέλεσμα τη σταθεροποίησή της. Στην περίπτωση μας όμως, η σταθεροποίηση του φορέα δεν μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τα κρυσταλλικά μεγέθη των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών διότι όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα 3.7 η πιο αποτελεσματική σταθεροποίηση παρατηρείται για το δείγμα Pt/ACL όπου το στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ επιδεικνύει μεγαλύτερο μέγεθος συγκρινόμενο με τα άλλα δύο στερεά διαλύματα.

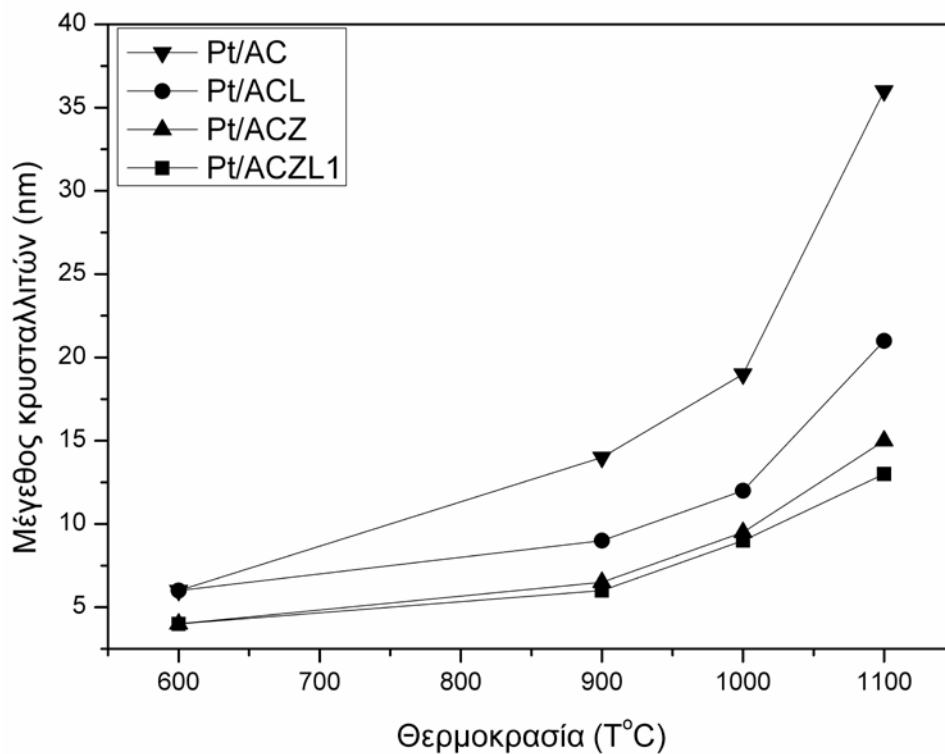
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, είναι γενικώς αποδεκτό ότι η ενσωμάτωση λανθανιδών και κυρίως La^{3+} στο φορέα της αλούμινας αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό τρόπο σταθεροποίησης της σε υψηλές θερμοκρασίες [77]. Ωστόσο, ο μηχανισμός θερμικής ενίσχυσης της αλούμινας από το λανθάνιο δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένος. Αρκετές μελέτες αποδεικνύουν ότι η δράση του λανθανίου διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητά του [79, 81]. Για χαμηλές συγκεντρώσεις La^{3+} και θερμοκρασίες μέχρι τους 1100 °C, το λανθάνιο σταθεροποιεί την αλούμινα καλύπτοντας την επιφάνειά της με υψηλά διεσπαρμένη μορφή [78-80]. Τα κατιόντα λανθανίου καταλαμβάνουν τις επιφανειακές κενές οκταεδρικές θέσεις μεταβάλλοντας την ισχύ των όξινων θέσεων της αλούμινας καθυστερώντας έτσι την διάχυση των κατιόντων Al^{3+} που θα οδηγήσει στον μετασχηματισμό της α -αλούμινας [78-79]. Αντίθετα, υψηλές συγκεντρώσεις La^{3+} οδηγούν στον σχηματισμό συσσωματωμάτων τα οποία σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C εξελίσσονται σε μικτά οξειδία περοβσκιτικού τύπου LaAlO_3 [79, 81]. Όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με τους Oudet et al. [75], τα οξειδία αυτά ακινητοποιούν τα ενεργά επιφανειακά ιόντα Al^{3+} σε σταθερές δομές (το αργίλιο είναι οκταεδρικά συνδιατεταγμένο) παρεμποδίζοντας με τον τρόπο αυτό το μετασχηματισμό σε α -αλούμινα.

Επομένως, στην περίπτωση μας ως πιθανή εκδοχή της θερμικής σταθεροποίησης της αλούμινας μπορεί να θεωρηθεί η παρουσία μικρής ποσότητας λανθανίου υψηλά διεσπαρμένης στην επιφάνεια της αλούμινας, λόγω της μη πλήρους ενσωμάτωσης των κατιόντων La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 κατά τη διαδικασία της συγκαταβύθισης και όχι ο σχηματισμός μεικτών οξειδίων περοβσκιτικού τύπου. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από το γεγονός ότι δεν ανιχνεύονται με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων – X κρυσταλλικές φάσεις που να περιέχουν λανθάνιο πέραν του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών.

Η προσθήκη των κατιόντων Zr^{4+} και κυρίως La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 , πέρα από τη θερμική σταθεροποίηση του φορέα της αλούμινας, εμφανίζει σημαντική επίδραση και στη θερμική σταθερότητα του CeO_2 , γεγονός που αποδεικνύεται από την εικόνα 3.26 και τα δεδομένα του πίνακα 3.7. Ο προσδιορισμός των τιμών του κρυσταλλικού μεγέθους των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών συναρτήσει των διαφορετικών θερμοκρασιών έγινε με βάση την εξίσωση του Scherrer για την κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του πίνακα 3.7 μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C τα

κρυσταλλικά μεγέθη των στερεών διαλυμάτων δεν παρουσιάζουν καμία σημαντική διαφοροποίηση. Η επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στο κρυσταλλικό μέγεθος της δημητριάς φανερώνεται από τις διαδοχικές θερμικές γηράνσεις. Διαπιστώνεται ότι προσθήκη των κατιόντων Zr^{4+} και La^{3+} συντελούν στη μείωση του μεγέθους της δημητριάς με πιο εμφανή την επίδραση του Zr^{4+} . Ωστόσο προσθήκη La^{3+} στο στερεό διάλυμα CeO_2-ZrO_2 προκαλεί περαιτέρω μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους.

Σύμφωνα με τους Loong et al [82] προσθήκη τρισθενών κατιόντων όπως το Nd^{3+} (0.112 nm) στην δομή του Zr^{4+} (0.084 nm) συντελεί στη διατήρηση υλικού με μικρό ομοιόμορφο μέγεθος κρυσταλλιτών και υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Αιτία αποτελεί η μεγάλη ιοντική ακτίνα του τρισθενούς κατιόντος σε σχέση με εκείνη του Zr που παρεμποδίζει τη διάχυση των ιόντων και άρα την μεγέθυνση των κρυσταλλιτών. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν οι Pijolat et al [83] μετά από μελέτη της θερμικής σταθερότητας του συστήματος $CeO_2 - (2-10 \% κ.β.)La_2O_3$. Επιπλέον, τελευταία έχει αναφερθεί αύξηση της αναλογίας La/Ce στην επιφάνεια του στερεού διαλύματος με αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας, σε πλήθος επιστημονικών εργασιών που έχουν ως αντικείμενο την διερεύνηση του στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ με την βοήθεια της τεχνικής της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων - X, XPS [1, 20, 84-85]. Σύμφωνα με τις εργασίες των Balducci et al [86] και Sayle et al [87], η μετακίνηση των κατιόντων La^{3+} καθώς και των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια ευνοείται ενεργειακά. Ωθούσα δύναμη για τη μετακίνηση των ατελειών δομής στην επιφάνεια αποτελεί η ανάγκη για απελευθέρωση των ελαστικών τάσεων, με επακόλουθο όσο πιο μεγάλη σε μέγεθος είναι η ατέλεια τόσο μεγαλύτερη και η τάση για μετακίνηση της στην επιφάνεια [64]. Επομένως, η θερμική σταθεροποίηση του CeO_2 μπορεί να αποδοθεί στον εμπλουτισμό αυτό της επιφάνειας σε λανθάνιο, La^{3+} , που δρα παρεμποδίζοντας την μεγέθυνση κρυσταλλιτών η οποία λαμβάνει χώρα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.



Εικόνα 3.26: Μεταβολή του κρυσταλλικού μεγέθους του στερεού διαλύματος των καταλυτικών δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι τιμές των πλεγματικών αποστάσεων, d και των κρυσταλλικών παραμέτρων, a . Οι τιμές d προκύπτουν με χρήση της εξίσωσης του Bragg:

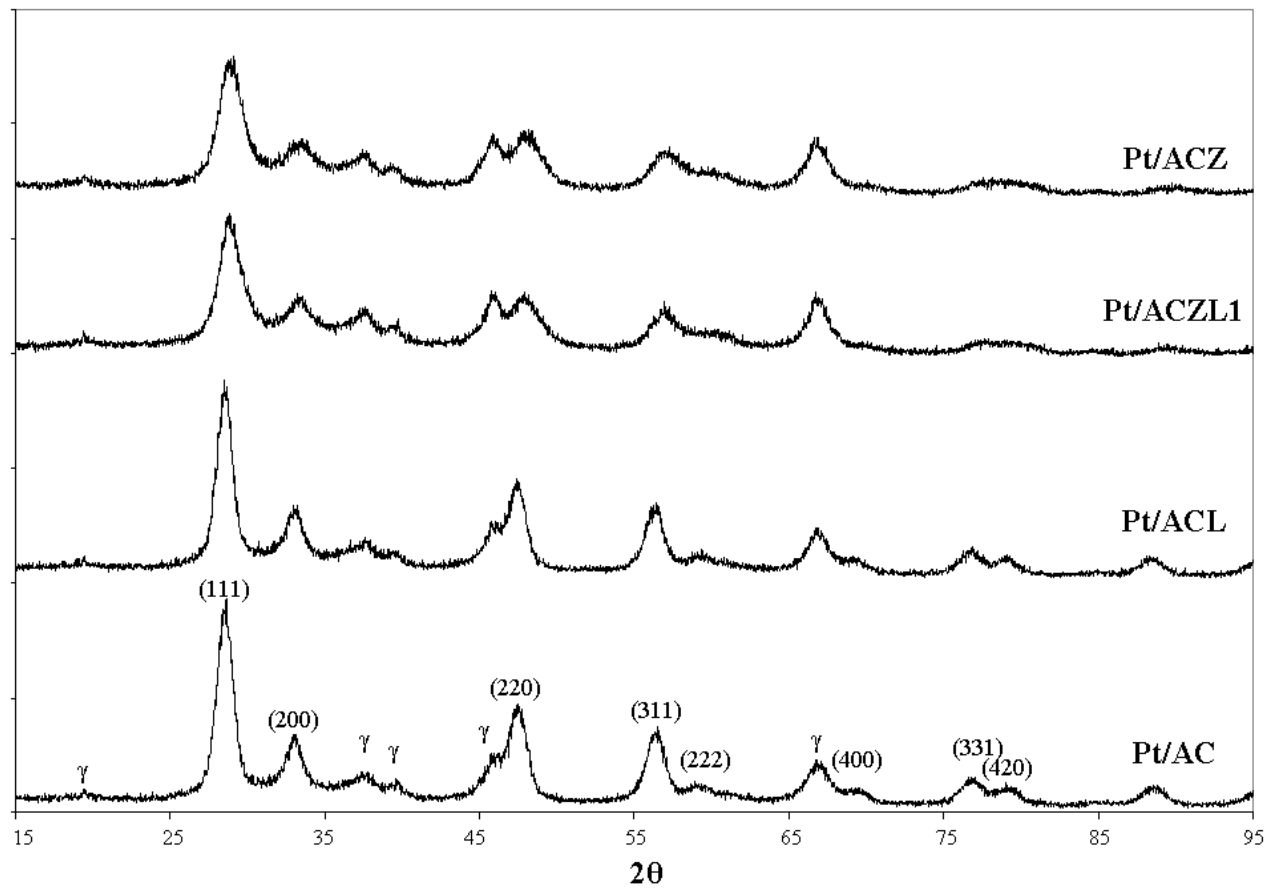
$$2d \sin\theta = k \lambda$$

Ενώ με βάση την εξίσωση που ισχύει για την κυβική δομή υπολογίζονται οι τιμές της κρυσταλλικής παραμέτρου a :

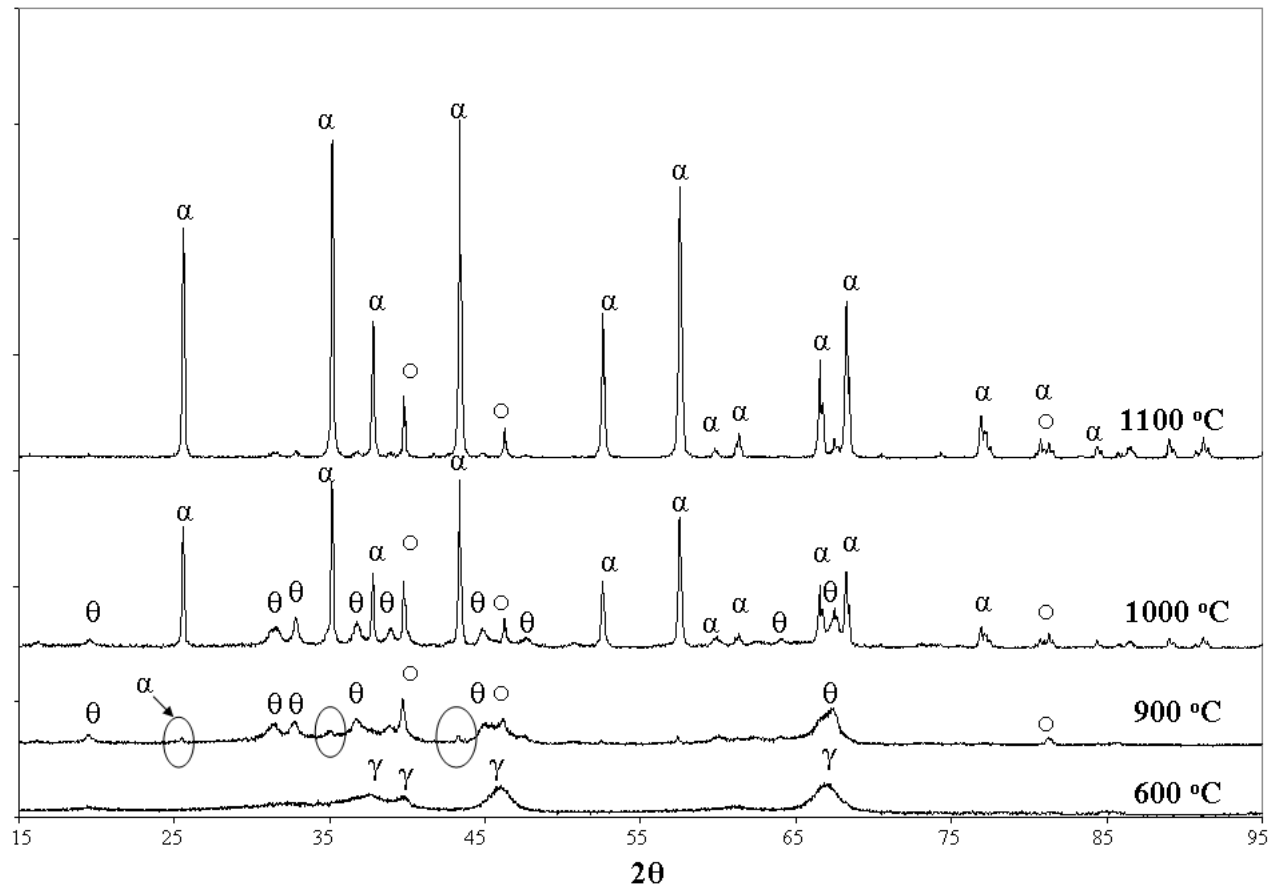
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Πίνακας 3.5: Τιμές των πλεγματικών αποστάσεων και της κρυσταλλικής σταθεράς του στερεού διαλύματος για τα καταλυτικά δείγματα κατεργασμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες

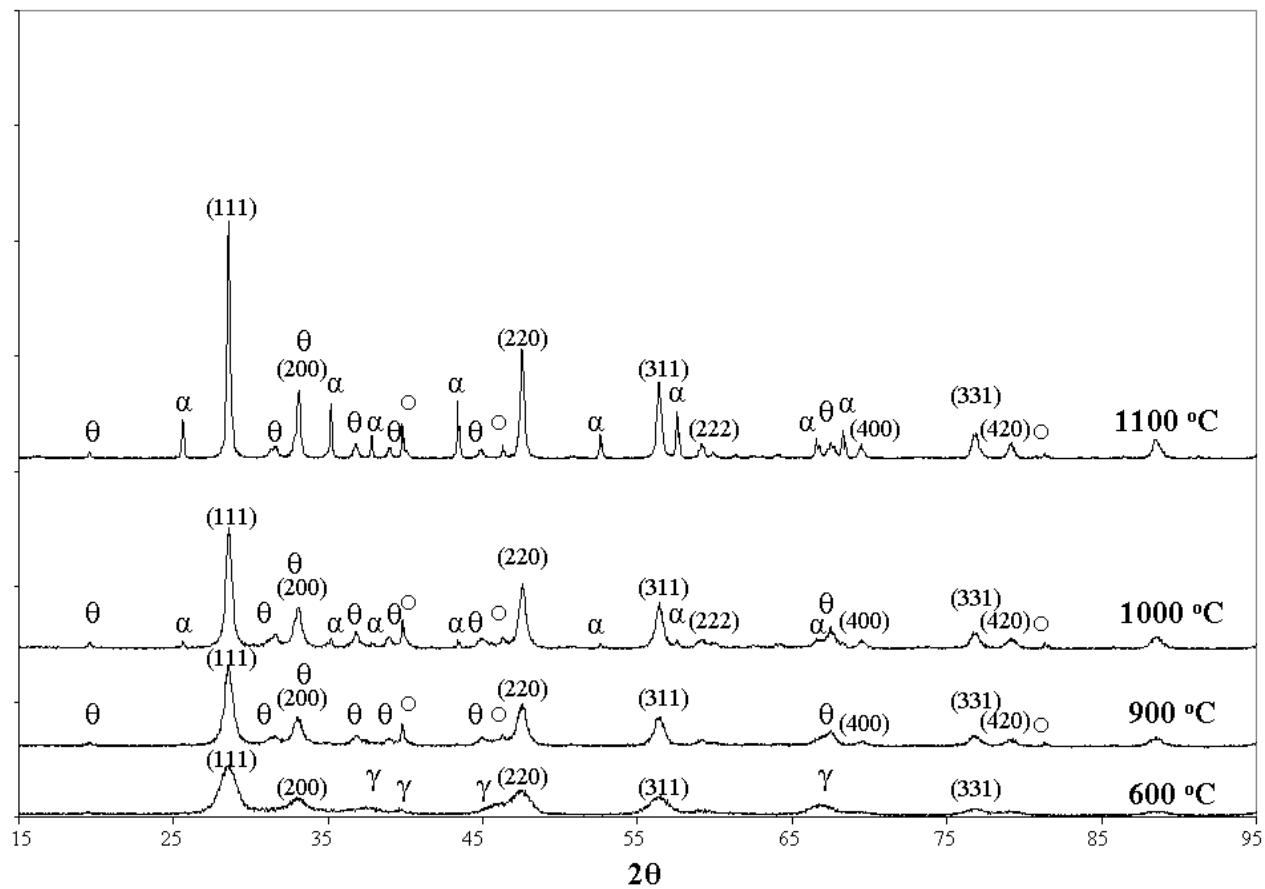
Δείγματα	Θερμοκρασία κατεργασίας (T °C)	2θ (°)	(h k l)	d (Å)	a (Å)
Pt/AC	600	28.57	(1 1 1)	3.1218	5.4070
Pt/ACL	600	28.54	(1 1 1)	3.125	5.413
Pt/ACZ	600	28.98	(1 1 1)	3.0785	5.3323
Pt/ACZL1	600	28.97	(1 1 1)	3.07956	5.334
Pt/AC	900	28.61	(1 1 1)	3.11748	5.4
Pt/ACL	900	28.48	(1 1 1)	3.1314	5.424
Pt/ACZ	900	28.96	(1 1 1)	3.0806	5.336
Pt/ACZL1	900	28.93	(1 1 1)	3.0837	5.3412
Pt/AC	1000	28.63	(1 1 1)	3.1154	5.396
Pt/ACL	1000	28.61	(1 1 1)	3.11748	5.4
Pt/ACZ	1000	28.98	(1 1 1)	3.0785	5.3322
Pt/ACZL1	1000	28.99	(1 1 1)	3.07748	5.3304
Pt/AC	1100	28.6	(1 1 1)	3.1186	5.4015
Pt/ACL	1100	28.52	(1 1 1)	3.1271	5.416
Pt/ACZ	1100	29.02	(1 1 1)	3.0744	5.325
Pt/ACZL1	1100	29.04	(1 1 1)	3.0723	5.3214



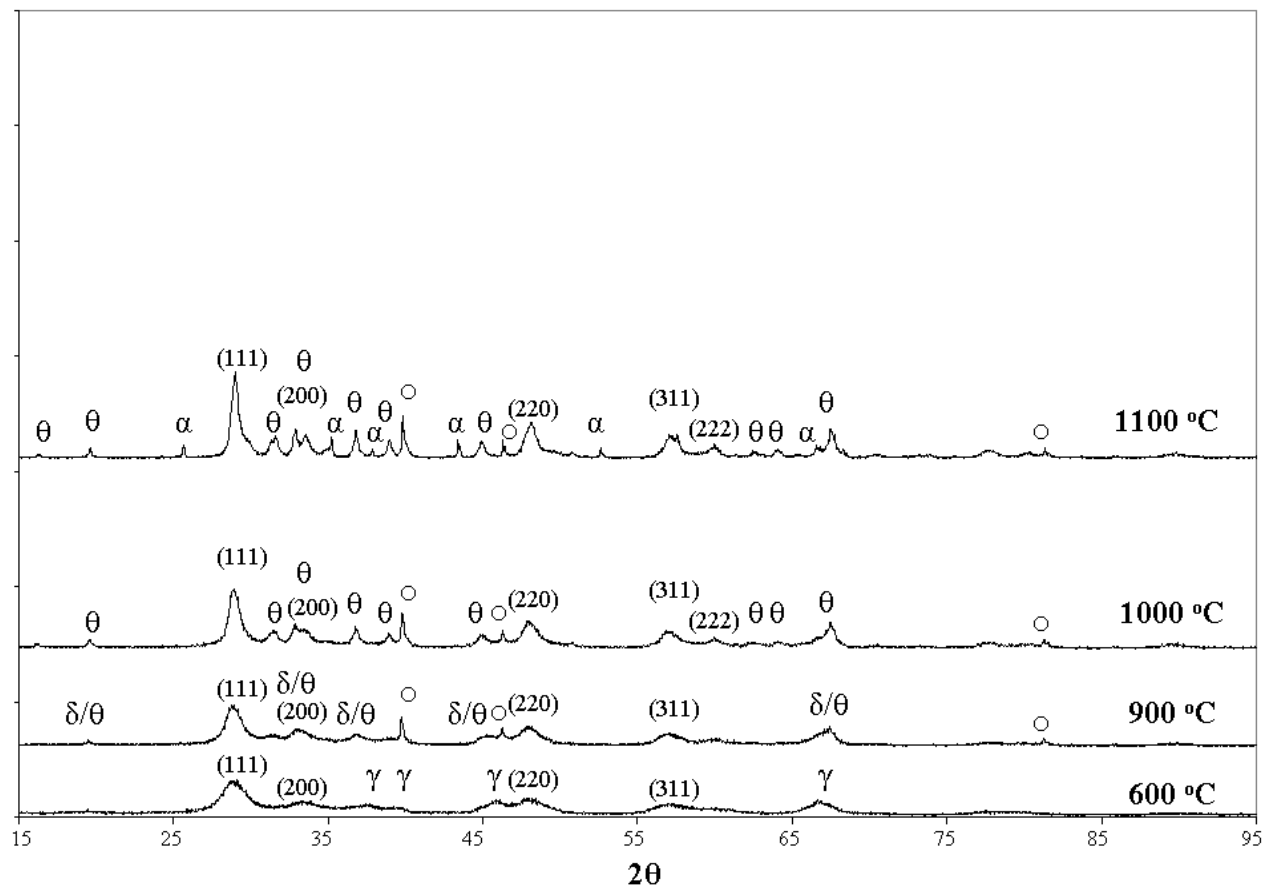
Εικόνα 3.20: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για τα δείγματα με μεικτούς φορείς μετά από θερμική καταργασία στους 600°C.



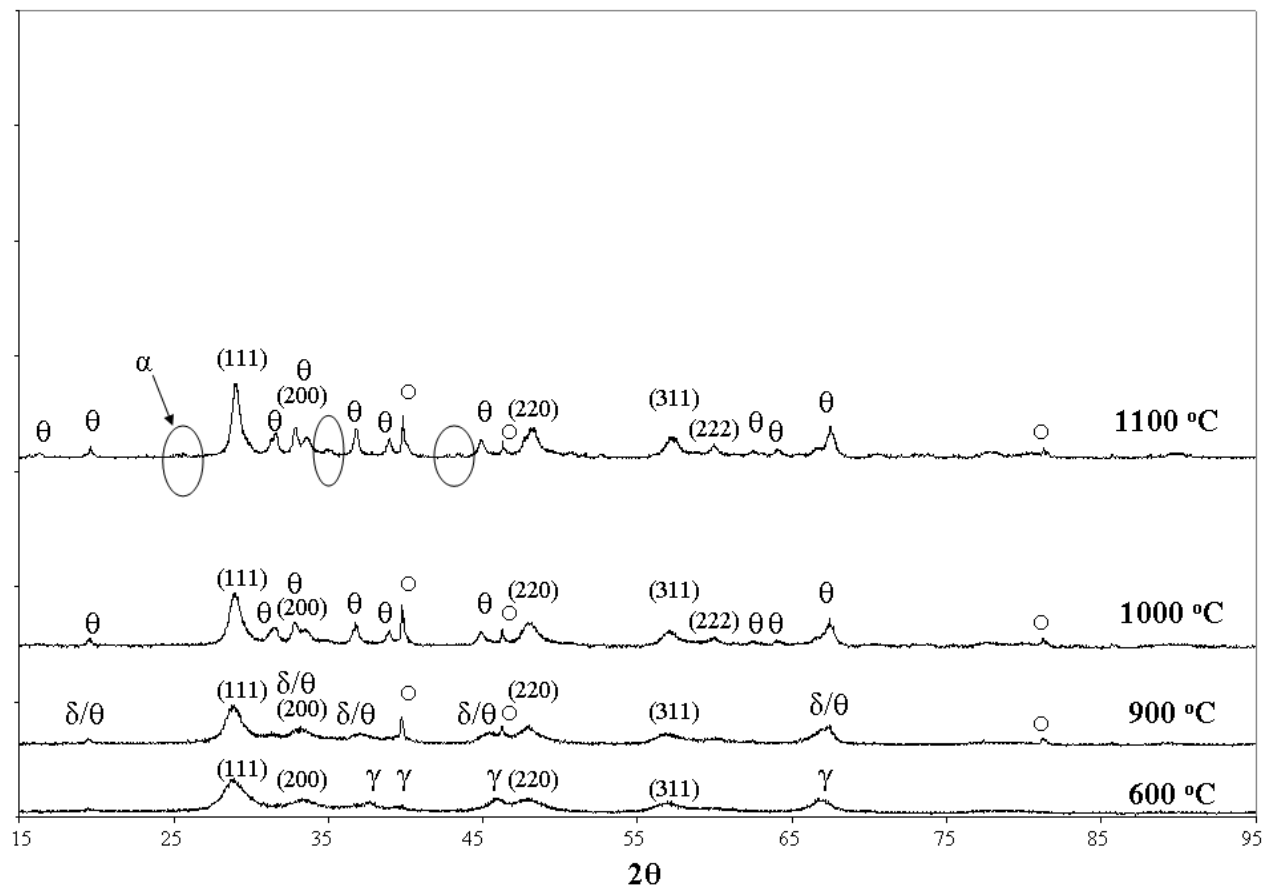
Εικόνα 3.21: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για το δείγμα Pt/A μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



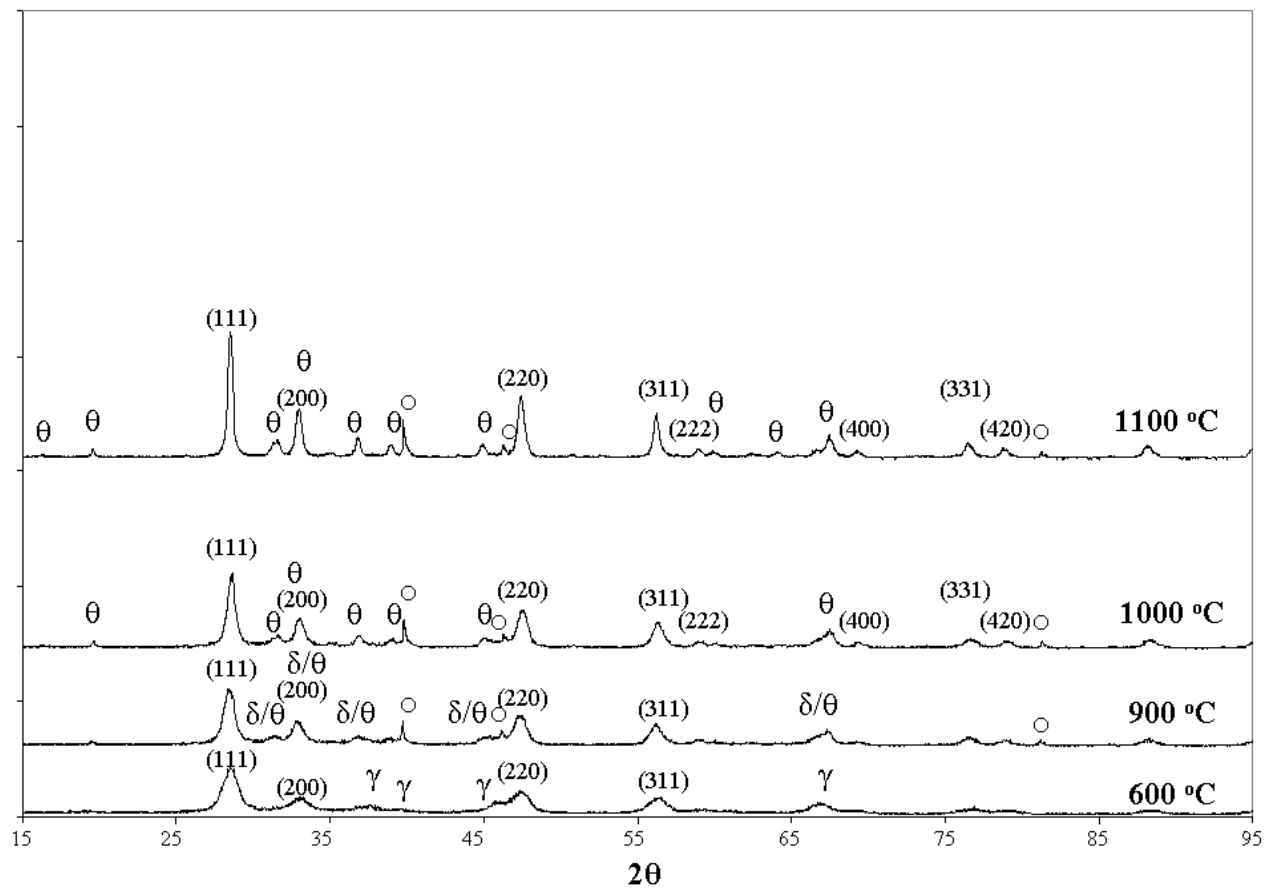
Εικόνα 3.22: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για το δείγμα Pt/AC μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: ○ → Pt⁰.



Εικόνα 3.23: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για το δείγμα Pt/ACZ μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\circ \rightarrow \text{Pt}^\circ$.



Εικόνα 3.24: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για το δείγμα Pt/ACZL1 μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\circ \rightarrow \text{Pt}^\circ$.



Εικόνα 3.25: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (XRD) για το δείγμα Pt/ACL μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\circ \rightarrow \text{Pt}^0$.

Πίνακας 3.6: Επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στην θερμική σταθερότητα του φορέα της αλούμινας

Δείγματα	Κρυσταλλικές φάσεις των καταλυτικών συστημάτων			
	600 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Pt/A	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ίχνη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Pt^0	$\theta\text{-}$ και $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Pt^0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Pt^0
Pt/AC	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + C	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + C + Pt^0	$\theta\text{-}$ και $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + C + Pt^0	$\theta\text{-}$ και $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + C + Pt^0
Pt/ACL	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CL	$\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CL + Pt^0	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CL + Pt^0	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CL + Pt^0
Pt/ACZ	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZ	$\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZ + Pt^0	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZ + Pt^0	$\theta\text{-}$ και $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZ + Pt^0
Pt/ACZL1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZL	$\delta/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZL + Pt^0	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZL + Pt^0	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ίχνη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CZL + Pt^0

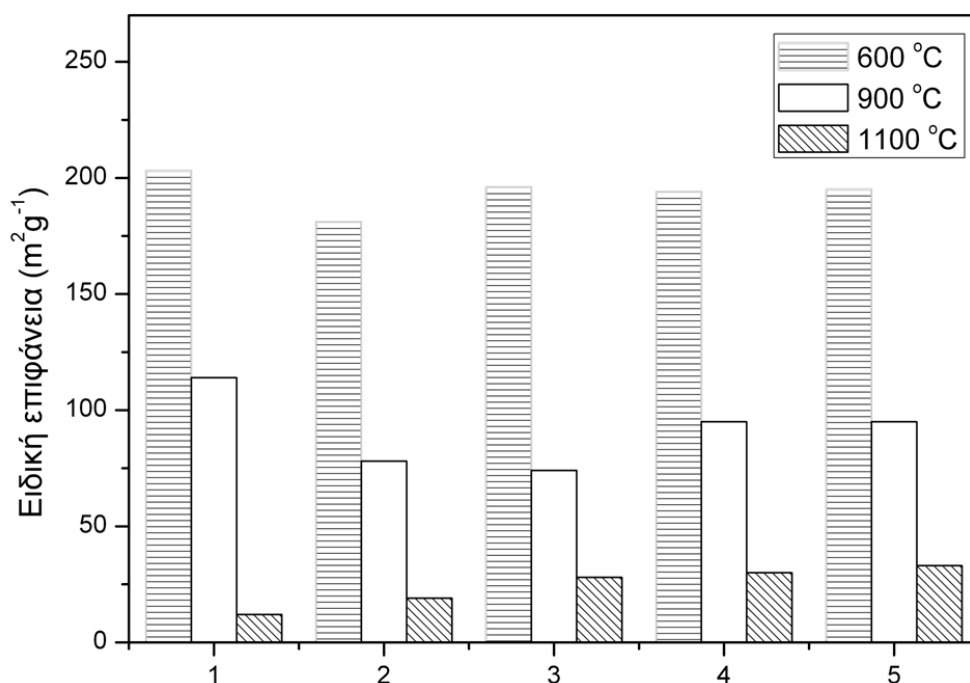
Πίνακας 3.7: Τιμές του κρυσταλλικού μεγέθους του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών μετά από καταργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Δείγματα	Κρυσταλλικό μέγεθος του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών (nm) στους 600 °C	Κρυσταλλικό μέγεθος του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών (nm) στους 900 °C	Κρυσταλλικό μέγεθος του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών (nm) στους 1000 °C	Κρυσταλλικό μέγεθος του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών (nm) στους 1100 °C
Pt/AC	6	14	19	36
Pt/ACL	6	9	12	21
Pt/ACZ	4	6,5	9,5	15
Pt/ACZL1	4	6	9	13

3.4.2.3 Ποροσιμετρία αζώτου, N₂

Τα δομικά χαρακτηριστικά των πόρων και οι τιμές της ειδικής επιφάνειας ανάλογα με το είδος των οξειδίων προωθητών που προστίθενται στον φορέα της αλούμινας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8 και στις εικόνες 3.28-3.34.

Με βάση τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας, SSA, (εικόνα 3.28) διαπιστώνεται πως στην περίπτωση των φρέσκων δειγμάτων, την υψηλότερη τιμή επιδεικνύει το δείγμα αναφοράς Pt/A λόγω του μικρότερου μεγέθους κρυσταλλιτών της γ-αλούμινας, την χαμηλότερη το δείγμα Pt/AC λόγω του μεγάλου κρυσταλλικού μεγέθους του CeO₂, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν ενδιάμεσες και παρόμοιες τιμές. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 900 °C επιφέρει μείωση των τιμών SSA με το δείγμα αναφοράς να κατέχει και πάλι την μέγιστη τιμή και τα δείγματα Pt/AC και Pt/ACL τις χαμηλότερες. Το τελευταίο στάδιο θερμικής κατεργασίας στους 1100 °C συνοδεύεται από πολύ μεγάλα ποσοστά απώλειας της SSA με την πιο απότομη πτώση να παρατηρείται για το δείγμα αναφοράς Pt/A. Μειωμένη τιμή εμφανίζει και το δείγμα Pt/AC, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν ανώτερες και παραπλήσιες τιμές.

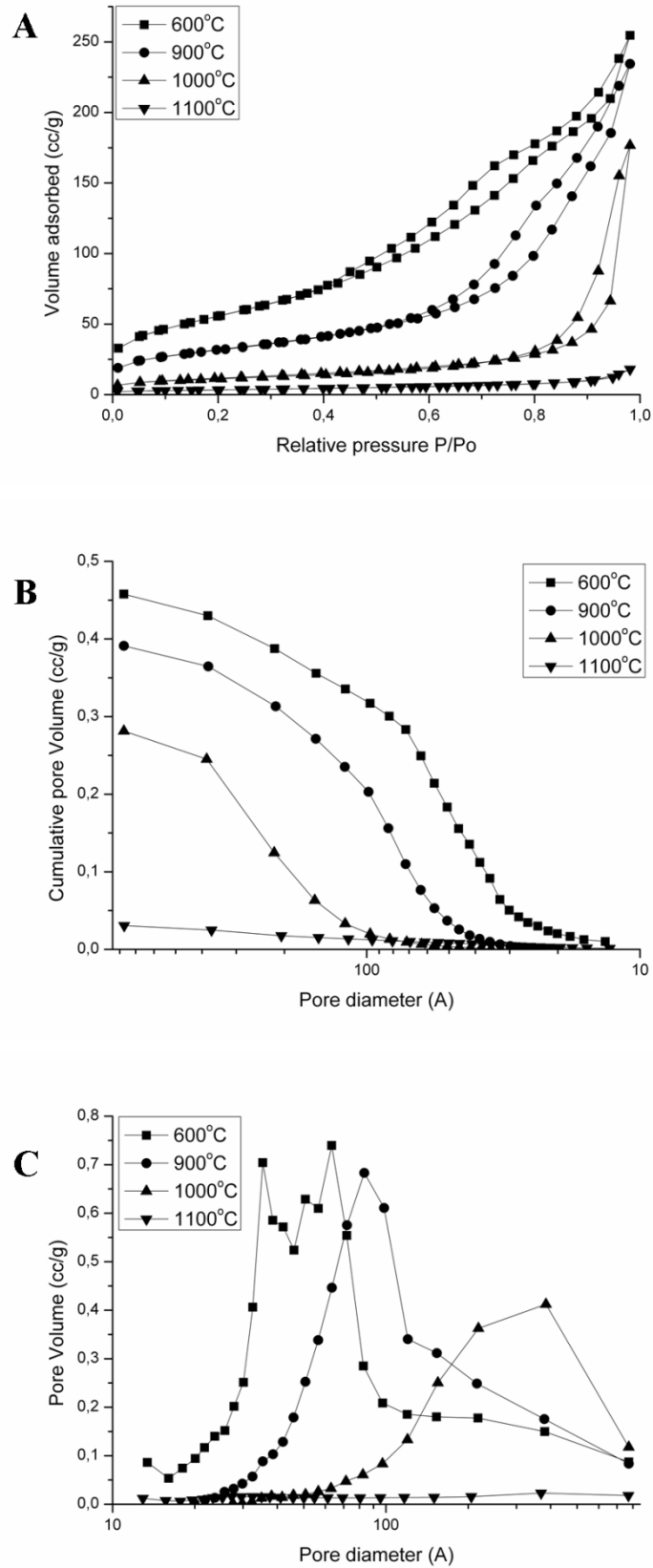


Εικόνα 3.28: Ποσοστά απώλειας της ειδικής επιφάνειας μετά από θερμικές κατεργασίες στους 600 °C, 900 °C και 1100°C για τα δείγματα: (1) Pt/A, (2) Pt/AC, (3) Pt/ACL, (4) Pt/ACZ, (5) Pt/ACZL1.

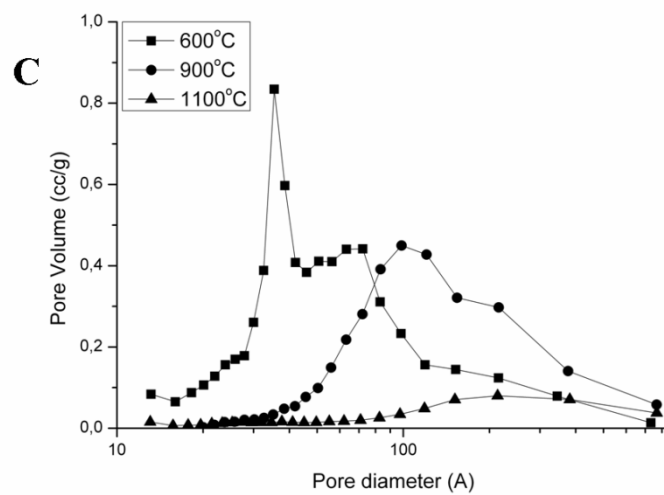
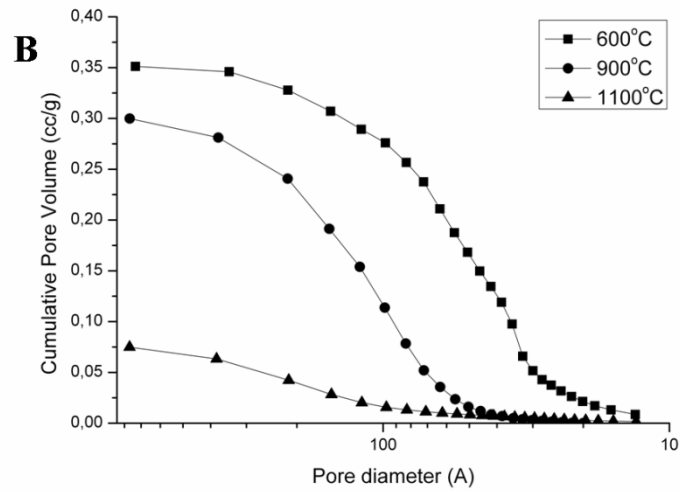
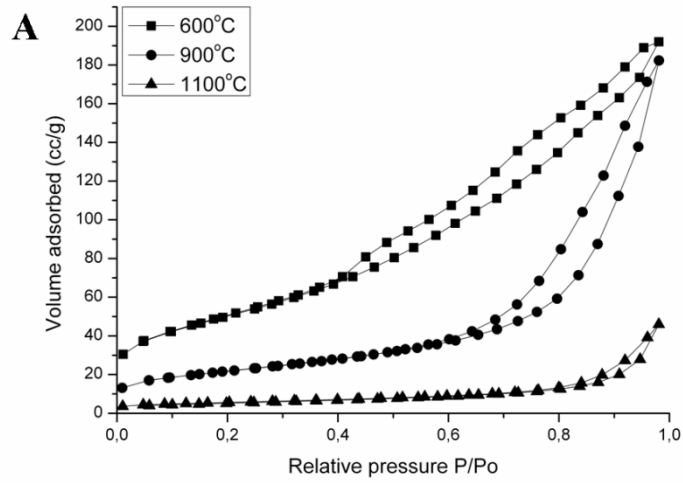
Η τάση του δείγματος αναφοράς για έντονη υποβάθμιση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του με αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται αντιληπτή και από την παρατήρηση των εικόνων 3.29A-C. Στην εικόνα 3.29A παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης του αζώτου σε θερμοκρασία 77 K μετά από διαδοχικές θερμικές κατεργασίες. Στους 600 °C και 900 °C το σχήμα των καμπυλών αντιστοιχεί σε ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000 °C και 1100 °C το σχήμα μεταβάλλεται σε ισόθερμες τύπου II με την τελευταία να μην παρουσιάζει βρόχο υστέρησης υποδηλώνοντας την πλήρη εξάλειψη της πορώδους δομής. Τα συμπεράσματα αυτά επαληθεύονται και από τις εικόνες 3.29B-C που παρουσιάζουν την αθροιστική (CPSD) και τη διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων (dV-dlogD) αντίστοιχα. Συγκεκριμένα οι εικόνες αυτές μαρτυρούν την σταδιακή μείωση του όγκου και αύξηση του μεγέθους των πόρων με άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 1000 °C ενώ στους 1100 °C παρατηρείται δραστική πτώση του όγκου των πόρων.

Σαφέστατα καλύτερη συμπεριφορά ως προς την θερμική σταθερότητα επιδεικνύουν τα τροποποιημένα δείγματα με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών. Στις εικόνες 3.30-3.33A παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης του αζώτου σε θερμοκρασία 77 K οι οποίες για τους 600 °C και 900 °C είναι τύπου IV, ενώ στους 1100 °C προσεγγίζουν την μορφή των καμπυλών II εμφανίζοντας ωστόσο βρόχο υστέρησης. Οι εικόνες 3.30-3.33B-C της αθροιστικής (CPSD) και διαφορικής κατανομής μεγέθους πόρων (dV-dlogD) επιβεβαιώνουν την διατήρηση της πορώδους δομής και στους 1100 °C, αποκαλύπτοντας βαθμιαία μετατόπιση των καμπύλων σε μικρότερες τιμές όγκου και μεγαλύτερες τιμές διαμέτρου αντίστοιχα με αύξηση της θερμοκρασίας.

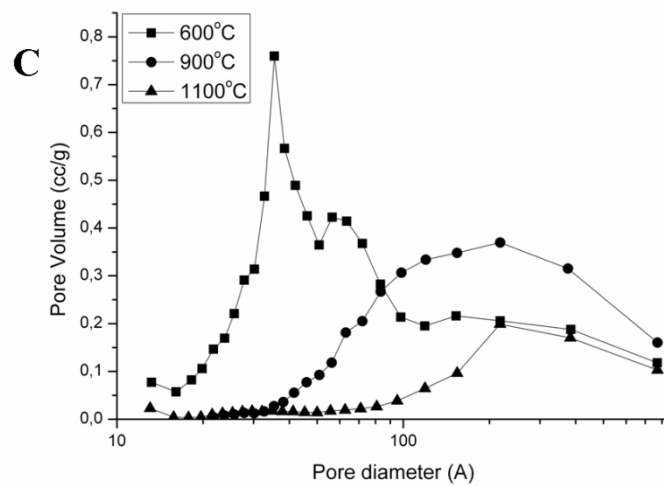
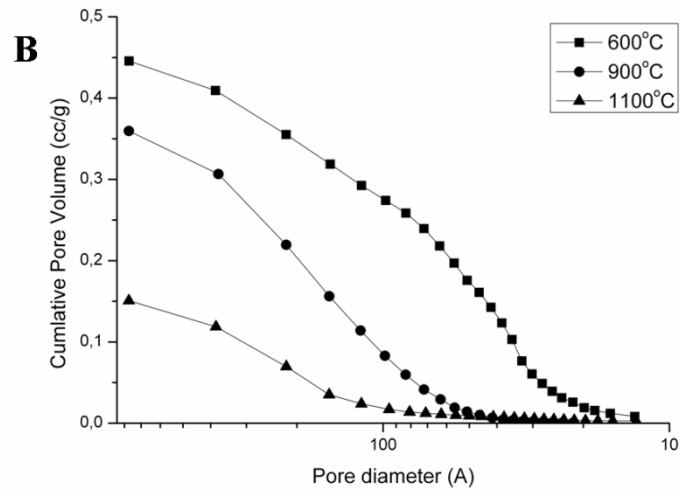
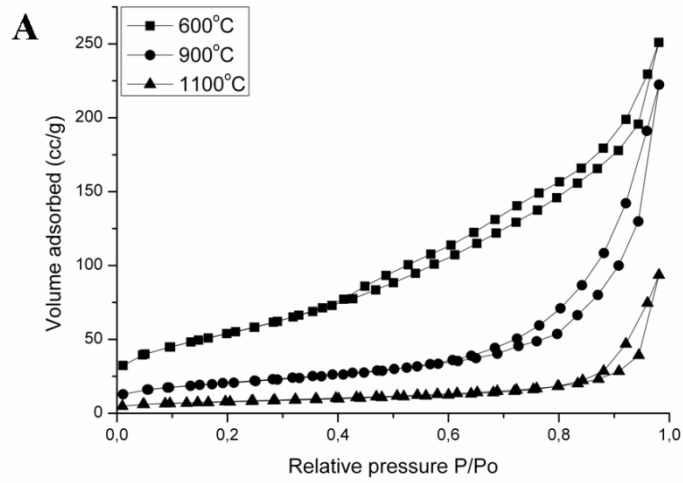
Επομένως συνοψίζοντας συμπεραίνεται ότι το δείγμα αναφοράς επιδεικνύει δραστική πτώση των δομικών χαρακτηριστικών με θερμική κατεργασία στους 1100 °C όπου σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X η φάση της αλούμινας που κυριαρχεί είναι αυτή της α -Al₂O₃. Προσθήκη CeO₂ και στερεών διαλυμάτων του CeO₂ ενισχύουν θερμικά το καταλυτικό σύστημα με τα στερεά διαλύματα να εμφανίζουν θετικότερη δράση. Ωστόσο, ανώτερη συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C παρατηρείται για τα δείγματα που περιέχουν σημαντική ποσότητα Zr⁴⁺ στο στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών.



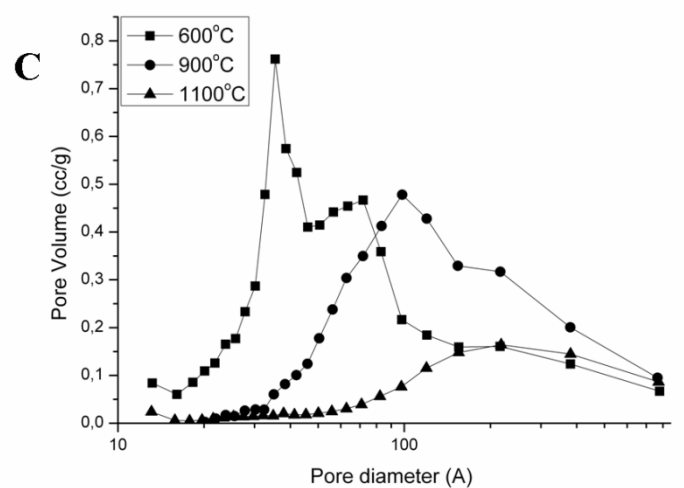
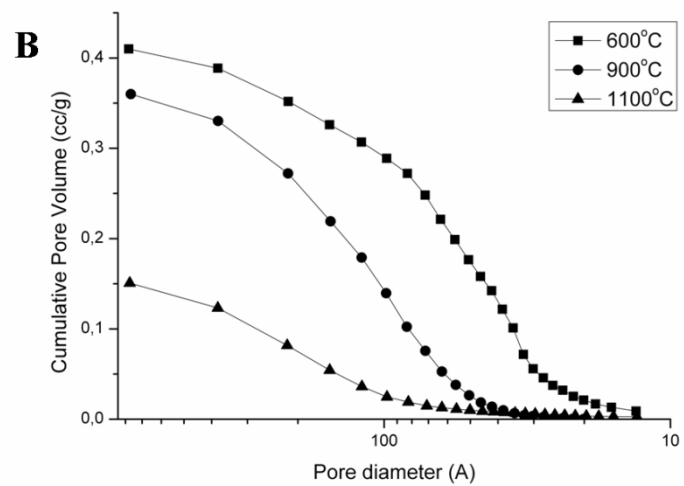
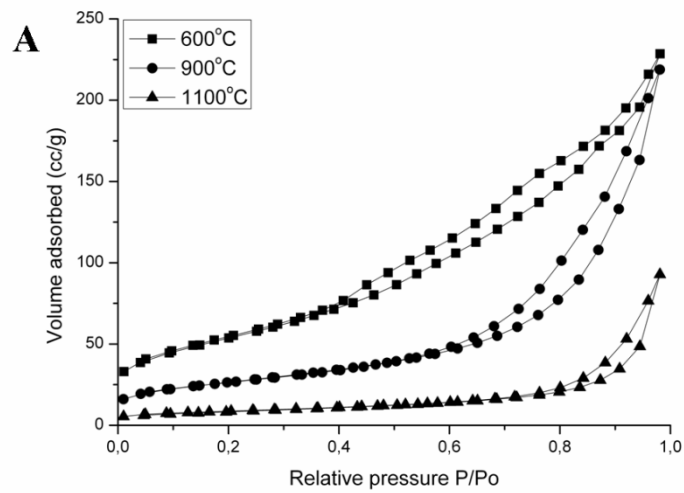
Εικόνα 3.29: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος Pt/A μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C, (●) 900°C, (▲) 1000°C και (▼) 1100°C.



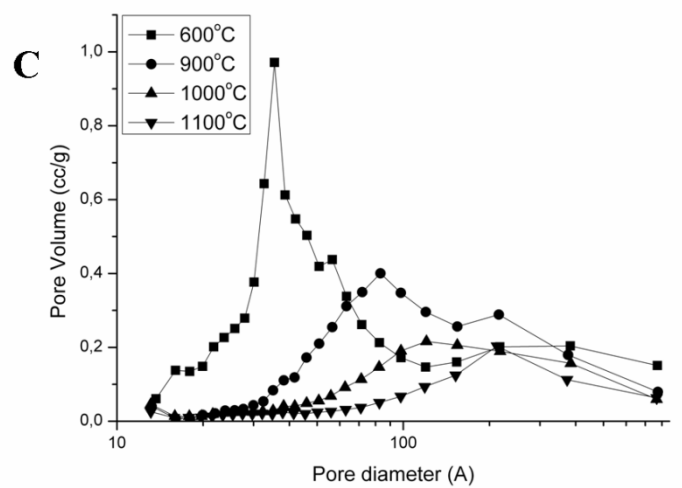
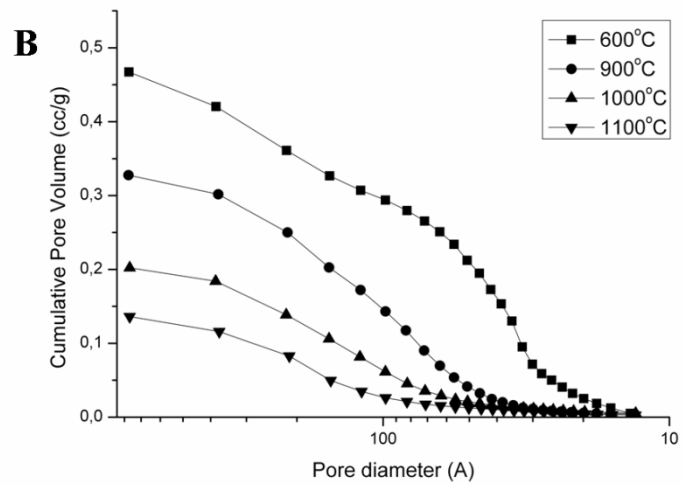
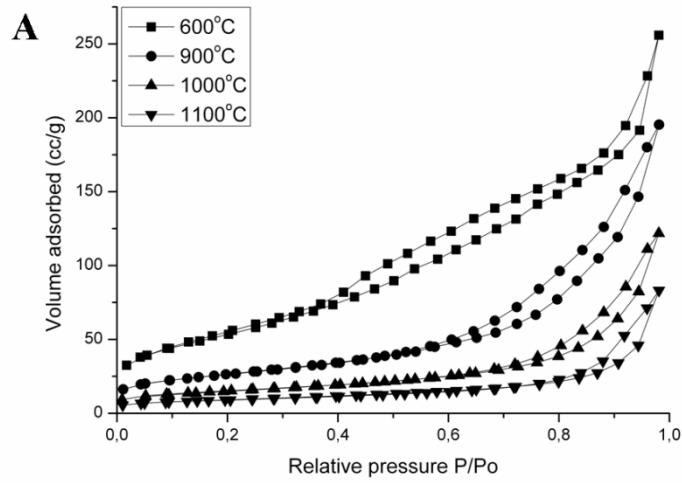
Εικόνα 3.30: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος Pt/AC μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C, (●) 900°C και (▲) 1100°C.



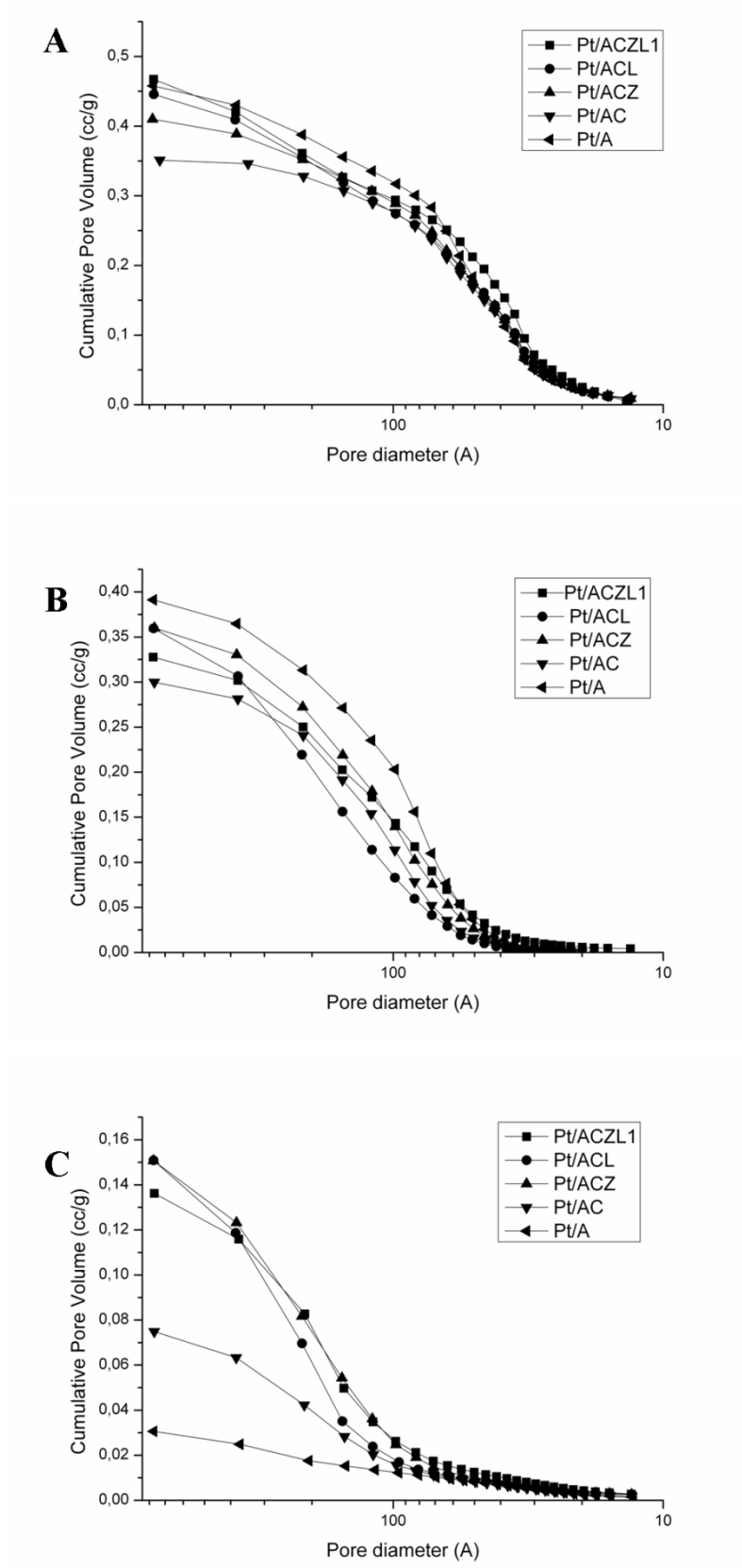
Εικόνα 3.31: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος Pt/ACL μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C, (●) 900°C και (▲)1100°C.



Εικόνα 3.32: (A) Ισοθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος Pt/ACZ μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C, (●) 900°C και (▲)1100°C.



Εικόνα 3.33: (A) Ισοθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος Pt/ACZL1 μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C, (●) 900°C, (▲) 1000°C και (▼) 1100°C.



Εικόνα 3.34: Αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (A) 600°C, (B) 900°C και (C) 1100°C.

Πίνακας 3.8: Δομικά χαρακτηριστικά των πόρων και τιμές ειδικής επιφάνειας των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων

Δείγματα	S_{BET} (m²/g) στους 600°C	S_{BET} (m²/g) στους 900°C	S_{BET} (m²/g) στους 1100°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 600°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 600°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 900°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 900°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 1100°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στους 1100°C
Pt/A	203	114	12	0.39	78	0.36	127	0.028	92
Pt/AC	181	78	19	0.3	65	0.28	145	0.07	152
Pt/ACL	196	74	28	0.39	79	0.34	186	0.14	204
Pt/ACZ	194	95	30	0.35	73	0.34	143	0.14	192
Pt/ACZL1	195	95	33	0.4	81	0.33	141	0.13	158

Τα δείγματα αυτά επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας και τα καλύτερα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής σε σχέση με τα υπόλοιπα τροποποιημένα δείγματα. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στους 1100 °C το δείγμα Pt/ACZL1 παρουσιάζει τον ίδιο όγκο πόρων με τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACL αλλά υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας λόγω της σημαντικότερης συνεισφοράς από πόρους μικρότερης διαμέτρου (εικόνα 3.34A-C). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ανώτερη θερμική σταθερότητα του δείγματος Pt/ACZL1 έναντι των υπολοίπων που οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών.

3.4.2.4 Επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στην διασπορά του ευγενούς μετάλλου

Στον πίνακα 3.9 αναγράφονται οι τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου, Pt⁰, για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα μετά από θερμικές κατεργασίες στους 600 °C και στους 900 °C [88]. Η εκτίμηση της διασποράς του Pt⁰ πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο χημορρόφησης CO με υπέρυθρη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2.

Στην περίπτωση των φρέσκων δειγμάτων οι τιμές διασποράς που ανακτώνται είναι αρκετά υψηλές για όλα τα δείγματα (>50 %) εκτός από το δείγμα αναφοράς Pt/A. Άρα διαπιστώνεται ότι το CeO₂ και τα στερεά διαλύματα του CeO₂ προωθούν τη διασπορά του ευγενούς μετάλλου. Η τιμή του δείγματος Pt/ACL που ξεπερνά το 100 % οφείλεται στην αδυναμία της μεθόδου να υπολογίσει με αρκετή ακρίβεια τόσο ακραίες τιμές. Ωστόσο θεωρείται ότι η τιμή αυτή θα κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα της τάξης του 90 με 100 %.

Παρόμοια συμπεριφορά με τα φρέσκα παρατηρείται και για τα θερμικά γηρασμένα δείγματα στους 900 °C, με την τιμή που αντιστοιχεί στο δείγμα Pt/A (2 %) να φανερώνει έντονα φαινόμενα συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης κρυσταλλιτών του Pt⁰ με αύξηση της θερμοκρασίας. Μείωση της διασποράς του Pt⁰ με άνοδο της θερμοκρασίας σημειώνεται και στην περίπτωση των τροποποιημένων δειγμάτων με διατήρηση όμως των τιμών σε ικανοποιητικά πλαίσια (>20%). Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα συσσωμάτωσης των ενεργών συστατικών του φορέα, όπως είναι τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών, γεγονός που αποδεικνύεται και

από τις τιμές του κρυσταλλικού μεγέθους των οξειδίων του CeO_2 με θερμική κατεργασία στους $900\text{ }^\circ\text{C}$, όπως αναγράφεται στον πίνακα 3.9.

Αξίζει να τονιστεί ότι και μεταξύ των δειγμάτων με τα διαφορετικά οξείδια προωθητές εντοπίζονται σημαντικές διαφορές στην διασπορά του Pt^0 και για τις δυο θερμοκρασίες που εξετάζονται. Ανώτερες τιμές παρατηρούνται για τα δείγματα Pt/ACL και Pt/AC , ενώ τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL1 επιδεικνύουν παραπλήσιες τιμές με το τελευταίο δείγμα να κατέχει την χαμηλότερη τιμή. Η ίδια αλληλουχία παρουσιάζεται και για τα ποσοστά απώλειας, με το δείγμα αναφοράς να εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό (80 %), τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL1 να έχουν ποσοστά που κυμαίνονται γύρω στο 60 % και τα δείγματα Pt/ACL και Pt/AC ποσοστά της τάξης του 40 %. Το πραγματικό ποσοστό απώλειας που επιδεικνύει το δείγμα Pt/ACL θα είναι μικρότερο του αναγραφόμενου (48 %) λόγω της εσφαλμένης τιμής της διασποράς που λαμβάνεται στους $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Δεδομένου ότι όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο, της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης η οποία παρέχει υλικό αυξημένης ομοιογένειας (βλ. κεφάλαιο 2), αιτία για τη διαφοροποίηση των τιμών διασποράς αποτελεί το είδος (φύση) των οξειδίων προωθητών που προστίθενται στον φορέα. Επομένως η τάση που παρατηρείται είναι ότι η διασπορά του ευγενούς μετάλλου αυξάνει με αύξηση του ποσοστού των CeO_2 ή La_2O_3 που περιέχονται στον καταλυτικό φορέα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X όπου η αύξηση της έντασης της κύριας κορυφής του Pt^0 στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ (σε $2\theta = 39.8^\circ$) ανάλογα με το δείγμα ακολουθεί την εξής σειρά: $\text{Pt/A} > \text{Pt/ACZ} > \text{Pt/ACZL1} > \text{Pt/ACL} \approx \text{Pt/AC}$. Όσο μεγαλύτερη η ένταση της κορυφής τόσο πιο έντονη η κρυστάλλωση του ευγενούς μετάλλου και άρα τόσο πιο υποβαθμισμένη η διασπορά του.

Κατά κύριο λόγο η ερμηνεία της προώθησης της διασποράς των ευγενών μετάλλων από το καθαρό CeO_2 και μεικτά οξείδια αυτού, βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ευγενούς μετάλλου (NM) και CeO_2 [2-3, 89-94]. Έχει αναφερθεί σε αρκετές επιστημονικές εργασίες η ικανότητα του CeO_2 να σταθεροποιεί τον Pt στην οξειδωμένη του κατάσταση (PtO) σε ατμόσφαιρα οξυγόνου [89-94]. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι τα οξείδια της πλατίνας (PtO_2) σε φορέα αλούμινας αρχίζουν να αποσυντίθενται σε μεταλλικό Pt^0 κάτω από οξειδωτική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία της τάξης των $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ σε φορέα δημητριάς παραμένουν σταθερά ακόμα και στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ [89]. Η ικανότητα αυτή του CeO_2 να ευνοεί την

οξειδωση των ευγενών μετάλλων με επακόλουθο την σταθεροποίησή τους σε οξειδωμένη κατάσταση αποδίδεται στο μεγαλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (1.61 eV) έναντι εκείνων που επιδεικνύουν τα ζεύγη $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$ (1.19 eV) και $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$ (1.05 eV) [94]. Η οξειδωση του Pt περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου από το ευγενές μέταλλο στο οξείδιο του δημητρίου με συνέπεια τη μείωση της ενέργειας του δεσμού Ce – O, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ιδιότητα των ευγενών μετάλλων να προωθούν την ικανότητα αναγωγής στην επιφάνεια της δημητρίου [95]. Επομένως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ευγενούς μετάλλου (NM) και CeO_2 οδηγούν στην δημιουργία δεσμών μεταξύ NM και Ce, μέσω επιφανειακών συμπλόκων της μορφής $\text{Pt}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}$, ευνοώντας την θερμική σταθεροποίηση του NM στην επιφάνεια του καταλυτικού φορέα και αποτρέποντας ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης (βλ. κεφ. 2) [2-3, 89-94].

Ωστόσο, πολλοί ερευνητές έχουν αναφερθεί στην προώθηση της διασποράς των ευγενών μετάλλων από οξείδια που επιδεικνύουν την χαρακτηριστική δομή του φθορίτη ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης τους με τις κενές θέσεις οξυγόνου που εντοπίζονται στην επιφάνεια των οξειδίων [96-97]. Συγκεκριμένα οι Sanchez et al [96], πρότειναν ως μηχανισμό σταθεροποίησης της διασποράς του ευγενούς μετάλλου, την πλήρωση των επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου της επιφάνειας του φορέα από κρυσταλλίτες του ευγενούς μετάλλου (nesting). Το αποτέλεσμα της συμπεριφοράς αυτής του ευγενούς μετάλλου μπορεί να αποβεί θετικό ή να οδηγήσει σε έντονη υποβάθμιση των καταλυτικών ιδιοτήτων του συστήματος. Στην περίπτωση των οξειδίων της χαρακτηριστικής δομής του φθορίτη, η αλληλεπίδραση ευγενούς μετάλλου και επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου συντελούν στη διατήρηση υψηλών τιμών διασποράς του NM, υψηλής καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας μέχρι και σε θερμοκρασίες της τάξης των 1400 K, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Αντίθετα στην περίπτωση οξειδίων όπως το ρουτίλιο παρατηρείται έντονη καταστολή της χημορροφητικής ικανότητας. Αιτία της διαφορετικής συμπεριφοράς αποτελεί η κρυσταλλική δομή του φορέα. Στην πρώτη περίπτωση το υλικό χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη και συμπαγή δομή κατιόντων που περιορίζει τη θέση του ευγενούς μετάλλου στην επιφάνεια λειτουργώντας ως φράγμα διάχυσης για το εσωτερικό. Στη δεύτερη περίπτωση λόγω της ανοικτής δομής των κατιόντων ευνοείται η διάχυση του μετάλλου στο εσωτερικό κάτω από αναγωγικές συνθήκες μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται.

Πίνακας 3.9: Τιμές διασποράς Pt για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα [88]

Δείγματα	Ολοκληρωμένη περιοχή CO (cm⁻¹) 600°C	Διασπορά Pt (%) 600°C	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) 600°C	Ολοκληρωμένη περιοχή CO (cm⁻¹) 900°C	Διασπορά Pt (%) 900°C	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) 900°C	Απώλεια διασποράς %
Pt/A	0.55	10	14	0.01	2	68	80
Pt/AC	5.38	82	1.7	3.44	53	2.6	35
Pt/ACL	7.09	108	1.3	3.61	56	2.5	48
Pt/ACZ	3.8	59	2.4	1.54	25	5.5	58
Pt/ACZL1	3.34	52	2.7	1.13	19	7.4	63

Το παραπάνω μοντέλο περιλαμβάνει μόνο γεωμετρικές και όχι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Εντούτοις, σύμφωνα με άλλους ερευνητές [98-100], σε επιφανειακές θέσεις όπως τα ιόντα Ce^{4+} που δεν είναι πλήρως συνδιατεταγμένα ή κενές θέσεις οξυγόνου μεταξύ των ιόντων Ce^{3+} και Ce^{4+} , εννοείται ο σχηματισμός ριζών οξυγόνου όπως είναι τα σουπεροξειδία (O_2^-) και τα υπεροξειδία (O_2^{2-}), αντίστοιχα. Ο σχηματισμός αυτών των ριζών που θεωρούνται ως ενδιάμεσες ενώσεις κατά τη διάσπαση του O_2 εξαρτάται από την ικανότητα του CeO_2 να δρα ως δότης ηλεκτρονίων και από την ύπαρξη κατάλληλων θέσεων στην επιφάνεια για τη σταθεροποίησή τους. Από αυτές τις ενεργές ρίζες οξυγόνου τα σουπεροξειδία (O_2^-) θεωρείται ότι συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου – φορέα που έχουν ως επακόλουθο τη σταθεροποίηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου [3, 101-103].

Με βάση τα παραπάνω δικαιολογείται πλήρως η τάση που παρατηρείται μεταξύ των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων που έχουν τροποποιηθεί με τα οξειδία Ce, Zr και La, ως προς την προώθηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου. Οι ανώτερες τιμές διασπορές που επιδεικνύουν τα δείγματα Pt/ACL και Pt/AC οφείλονται στην αύξηση του ποσοστού των οξειδίων Ce και La που συνεπάγεται και ενίσχυση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων με το ευγενές μέταλλο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ με τη προσθήκη Zr^{4+} εννοείται η κινητικότητα οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού, μόνο με την εισαγωγή του τρισθενούς λανθανίου, La^{3+} , επιτυγχάνεται η δημιουργία επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου, λόγω ανάγκης της διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας, και άρα αύξηση και των εξωτερικών ατελειών.

3.4.2.5 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στην ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου

Στην συγκεκριμένη ενότητα προσδιορίζεται η ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου με τη χρήση της θερμοβαρυμετρικής μεθόδου ανάλυσης (TGA) [104-109]. Η διαδικασία περιλαμβάνει καταγραφή της απώλειας βάρους του δείγματος (περίπου 50mg) με ροή συνθετικού αέρα (dry air, $P_{O_2} = 0.2$ atm) και επιβολή θερμικού κύκλου που συνίσταται από τρία στάδια: i) άνοδο της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 800 °C, ii) ψύξη από

τους 800 °C μέχρι τους 150 °C και iii) θέρμανση από τους 150 °C μέχρι τους 800 °C. Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας σε όλα τα στάδια ήταν σταθερός στους 5 °C/min. Η ικανότητα απελευθέρωσης οξυγόνου υπολογίστηκε με βάση την απώλεια βάρους στο δεύτερο στάδιο θέρμανσης. Πιο αναλυτικά, κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης παρατηρείται μεγάλη απώλεια βάρους που οφείλεται στην απομάκρυνση νερού από την επιφάνεια του φορέα και οξυγόνου από το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών. Κατά το στάδιο ψύξης σημειώνεται ανάκτηση βάρους, ενώ κατά το τελικό στάδιο θέρμανσης απώλεια βάρους σε μικρό όμως ποσοστό. Η απώλεια βάρους που λαμβάνει χώρα στο τελευταίο στάδιο και συγκεκριμένα στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 300 °C και 800 °C αντιστοιχεί στην ικανότητα απελευθέρωσης οξυγόνου του καταλυτικού δείγματος σε κανονική ατμόσφαιρα. Ο προσδιορισμός της OSC βασίζεται στην ιδέα ότι ανάλογα με την θερμοκρασία, για συνθήκες πίεσης $P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$, μέρος της συνολικής ποσότητας των κατιόντων Ce^{4+} του CeO_2 ανάγεται σε Ce^{3+} .

Η αντίδραση της απελευθέρωσης οξυγόνου από το CeO_2 περιγράφεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:



Σύμφωνα όμως με τις τιμές δ του πίνακα 3.10 που αντιστοιχούν στο περιεχόμενο των κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται κατά την θερμική κατεργασία (300 – 800 °C), η παραπάνω σχέση γίνεται:



Στον πίνακα 3.10 παρατίθενται οι τιμές της απώλειας βάρους, των κενών θέσεων οξυγόνου και της ικανότητας αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου σε mmol O_2 ανά g στερεού διαλύματος του CeO_2 , για τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα στις δυο θερμοκρασίες κατεργασίας των 600 °C και 900 °C. Όπως παρατηρείται μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C (φρέσκα δείγματα) η προσθήκη κατιόντων Zr^{4+} και La^{3+} στην δομή του CeO_2 προάγει την ικανότητα OSC, ενώ μετά από θερμική γήρανση των δειγμάτων στους 900 °C τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL1 που περιέχουν σημαντική ποσότητα Zr^{4+} επιδεικνύουν ανώτερες τιμές OSC έναντι των δειγμάτων Pt/AC και Pt/ACL.

Πίνακας 3.10: Τιμές απώλειας βάρους και συνολικής ικανότητας – απελευθέρωσης οξυγόνου (Total OSC).

Δείγμα	Απώλεια βάρους %	δ	OSC ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ s.s.)
Pt/AC – fresh	0.51	0.2	581.4
Pt/ACL – fresh	0.61	0.32	940.2
Pt/ACZ – fresh	0.67	0.31	1050.1
Pt/ACZL1 – fresh	0.6	0.28	954.3
Pt/AC – aged	0.21	0.11	319.8
Pt/ACL – aged	0.21	0.11	323.2
Pt/ACZ – aged	0.3	0.14	474.2
Pt/ACZL1 – aged	0.29	0.13	443.1

Είναι γνωστό ότι η OSC εξαρτάται από πλήθος παραγόντων όπως είναι η ειδική επιφάνεια του υλικού, το κρυσταλλικό μέγεθος, η μέθοδος παρασκευής, η φύση των οξειδίων του φορέα και η παρουσία ευγενούς μετάλλου [4-5, 11, 13, 109-113]. Δεδομένου ότι η μέθοδος σύνθεσης που εφαρμόστηκε ήταν αυτή της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης για όλα τα καταλυτικά δείγματα εξετάζεται η επίδραση των υπολοίπων παραμέτρων στις τιμές OSC που αναγράφονται στον πίνακα 3.10.

Στα φρέσκα δείγματα τόσο η ειδική επιφάνεια όσο και τα κρυσταλλικά μεγέθη των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών κυμαίνονταν σε παρόμοιες τιμές, εντούτοις οι τιμές της OSC που επιδεικνύουν τα δείγματα Pt/ACZ, Pt/ACZL1 και Pt/ACL διαφέρουν σημαντικά από εκείνη του δείγματος Pt/AC. Κάτι ανάλογο παρατηρείται και μετά από θερμική γήρανση με τα δείγματα Pt/ACL και Pt/AC να επιδεικνύουν διαφορετικό κρυσταλλικό μέγεθος αλλά ίδιες τιμές OSC. Άρα διαπιστώνεται ότι οι δυο πρώτες παράμετροι δεν μπορούν να συσχετιστούν με την OSC. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο διότι με τη μέθοδο TGA που χρησιμοποιείται, προσδιορίζεται η συνολική OSC η οποία αφορά στη συνολική τελική τιμή του βάρους που χάνεται ή κερδίζεται κάτω από αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες [4, 110]. Αντίθετα η ειδική επιφάνεια κατέχει σημαντικό ρόλο στον υπολογισμό της δυναμικής OSC αφού επιδρά άμεσα στον ρυθμό μεταβολή βάρους κατά την οξειδοαναγωγική διαδικασία [3].

Όπως είναι γνωστό από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αποθήκευση και απελευθέρωση οξυγόνου, η οξειδωση αποτελεί μία γρήγορη διαδικασία που μπορεί να συμβεί κατευθείαν στην επιφάνεια της δημητριάς, αντίθετα η αναγωγή αποτελεί μία αρκετά αργή διαδικασία που ευνοείται σημαντικά από την ύπαρξη ευγενών μετάλλων τα οποία λειτουργούν ως “δίοδοι” για την απομάκρυνση των ιόντων οξυγόνου μέσω μηχανισμού διάχυσης από το CeO_2 στο ευγενές μέταλλο (back-spillover) [4, 91-92, 114-116]. Λογικά η τάση που θα αναμένονταν θα ήταν αύξηση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου να οδηγεί και σε υψηλότερες τιμές OSC λόγω του μεγαλύτερου αριθμού των διεπιφανειών ευγενούς μετάλλου – οξειδίων του δημητρίου που δημιουργούνται. Συγκρίνοντας όμως τα δεδομένα του πίνακα 3.9 (τιμές διασποράς του NM) με αυτά του πίνακα 3.10 παρατηρείται η σχεδόν αντίθετη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα τα δείγματα Pt/AC και Pt/ACL που εμφανίζουν τις ανώτερες τιμές διασποράς παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές OSC (μετά από θερμική γήρανση).

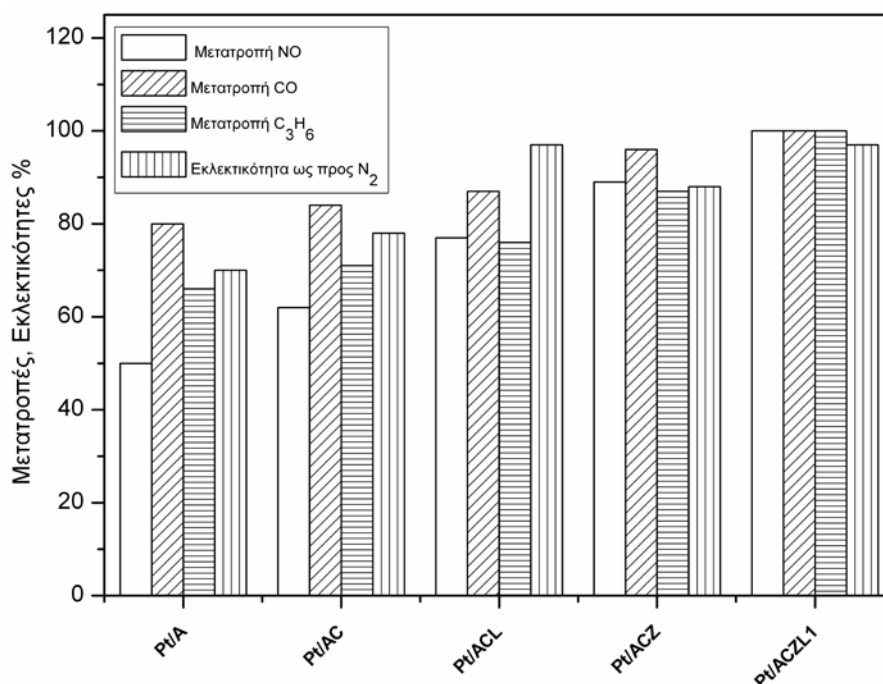
Επομένως, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες παρατηρήσεις ο καθοριστικός παράγοντας για την επίτευξη υψηλών τιμών OSC είναι η φύση των οξειδίων προωθητών του καταλυτικού φορέα η οποία ελέγχει και τη διάχυση των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα των στερεών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι αύξηση του ποσοστού του Zr^{4+} αυξάνει και τον αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου – ιόντων Ce^{3+} , γεγονός που αποδίδεται στην παραμόρφωση του πλέγματος του CeO_2 από την εισαγωγή του μικρότερης ιοντικής ακτίνας κατιόντος του Zr^{4+} (όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα 3.2.2.2) που οδηγεί στην δημιουργία δομικών ατελειών – κενές θέσεις οξυγόνου με παραπλεγματικά ιόντα οξυγόνου (ατέλειες ανιονικού τύπου Frenkel) [4, 13, 55, 58, 113, 117-120] – και άρα στην αύξηση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού. Επομένως με εισαγωγή ικανής ποσότητας Zr^{4+} η διαδικασία αναγωγής δεν περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια αλλά προωθείται σημαντικά και στο εσωτερικό.

Επιπροσθέτως, αξίζει να τονιστεί η συμπεριφορά του δείγματος Pt/ACL όπου προσθήκη του τρισθενούς κατιόντος La^{3+} αναμενόταν να ενισχύσει σημαντικά την OSC δεδομένου της δημιουργίας επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου στο εσωτερικό για την ανάγκη διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας [34, 37-38]. Αντίθετα όπως διαπιστώνεται και από τα δεδομένα του πίνακα 3.10 το δείγμα αυτό δεν επιδεικνύει την ανώτερη συμπεριφορά μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C ενώ μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C παρουσιάζει τιμές OSC παραπλήσιες με

εκείνες του καθαρού CeO₂ μαρτυρώντας την αμελητέα επίδραση του τρισθενούς κατιόντος προσθήκης στην κινητικότητα των ιόντων του κρυσταλλικού οξυγόνου. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην περιεκτικότητα σε La³⁺ που ήταν αρκετά υψηλό περίπου 20 mol %. Σύμφωνα με αρκετές έρευνες έχει αναφερθεί μία βέλτιστη ποσότητα τρισθενών κατιόντων αντικατάστασης στο πλέγμα του CeO₂, που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή ιοντικής αγωγιμότητας, η οποία κυμαίνεται γύρω στο 10 mol % [34, 37-38, 23, 27, 29]. Για μεγαλύτερες ποσότητες παρατηρείται μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας και άρα της διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού. Η μείωση της αγωγιμότητας με αντίστοιχη αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης σύμφωνα με πλήθος ερευνητών [23, 27, 29, 60-65] οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων αντικατάστασης μειώνεται η πυκνότητα των ελεύθερων ανιονικών κενών θέσεων με παράλληλη αύξηση του αριθμού των ισχυρών παγίδων. Δηλαδή, οι κενές θέσεις οξυγόνου περιβάλλονται από μεγαλύτερο αριθμό κατιόντων αντικατάστασης με επακόλουθο τη δημιουργία ομάδων ατελειών (συμπλεγμάτων) και άρα την ακινητοποίησή τους. Επιπλέον παράγοντας που συντελεί στην μείωση της ικανότητας διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού αποτελεί η μεγάλη ιοντική ακτίνα του La³⁺ (1.16 Å) έναντι αυτής του Ce⁴⁺ (0.97 Å) που οδηγεί σε ισχυρότερη παραμόρφωση του πλέγματος της δημητριάς [34, 83]. Οι μεγαλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας παρατηρούνται για τα κατιόντα αντικατάστασης που έχουν ιοντική ακτίνα κοντά στην κρίσιμη ακτίνα που είναι ίση με 1.0Å για τα τρισθενή κατιόντα (βλ. ενότητα 3.2.3).

3.4.2.6 Επίδραση της φύσης των οξειδίων προωθητών στις καταλυτικές αποδόσεις κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

Στην εικόνα 3.35 παρατηρούνται οι μετατροπές των ρύπων NO, CO και C₃H₆ καθώς και η εκλεκτικότητα ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, για τα φρέσκα καταλυτικά δείγματα που μελετήθηκαν εκτενώς στην ενότητα αυτή, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Όλα τα απαραίτητα στοιχεία συνοψίζονται στον πίνακα 3.11 ενώ στην εικόνα 3.36 παρουσιάζεται η επίδραση της διαφορετικής σύστασης των TWCs στις θερμοκρασίες έναυσης, T₅₀ [88].

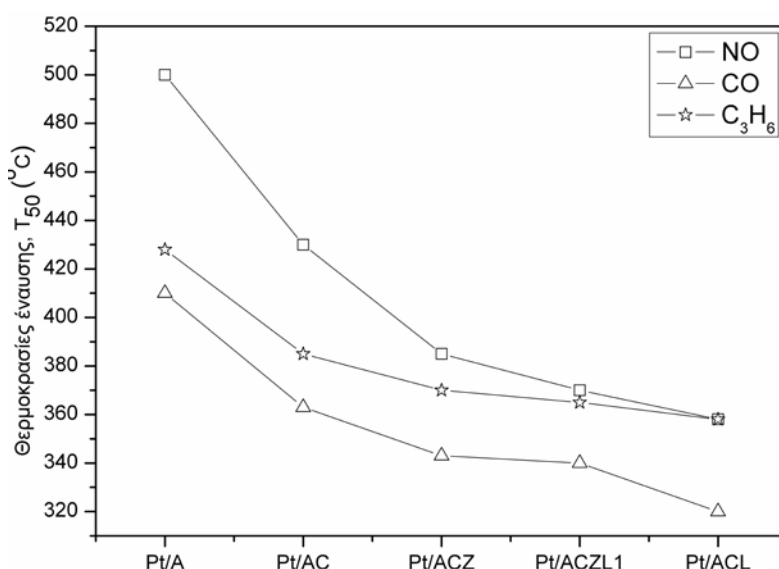


Εικόνα 3.35: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO, C₃H₆ και εκλεκτικότητας ως προς N₂, μετά από θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 600 °C [88].

Με μελέτη της εικόνας 3.35 διαπιστώνεται ότι το δείγμα αναφοράς, Pt/A, εμφανίζει την πιο υποβαθμισμένη καταλυτική ενεργότητα με τις χαμηλότερες τιμές μετατροπής για τους τρεις ρύπους και εκλεκτικότητας ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂ (70 %), αντίστοιχα. Βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς, σε μικρό όμως ποσοστό, επιτυγχάνεται με την προσθήκη CeO₂ στον φορέα της αλούμινας. Κυρίως σημειώνεται αύξηση της μετατροπής του NO από 50 σε 62 %. Αντίθετα σημαντική προώθηση των καταλυτικών αποδόσεων παρατηρείται για τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων Ce, Zr και La. Συγκεκριμένα τις βέλτιστες αποδόσεις παρέχουν τα δείγματα που περιέχουν ζιρκόνιο με το δείγμα Pt/ACZL1 να επιδεικνύει 100 % μετατροπή των ρύπων NO, CO και C₃H₆ και 97 % εκλεκτικότητα ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από την εξέταση της εικόνας 3.36 όπου παρατίθενται οι θερμοκρασίες έναυσης. Το δείγμα αναφοράς, Pt/A, εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές T₅₀ και για τους τρεις ρύπους. Προσθήκη CeO₂ στον φορέα μειώνει τις τιμές T₅₀ γύρω στους 50 °C, ενώ πιο εμφανής προώθηση επιτυγχάνεται για τα δείγματα Pt/ACZ και Pt/ACZL1 που παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές μέχρι και 130

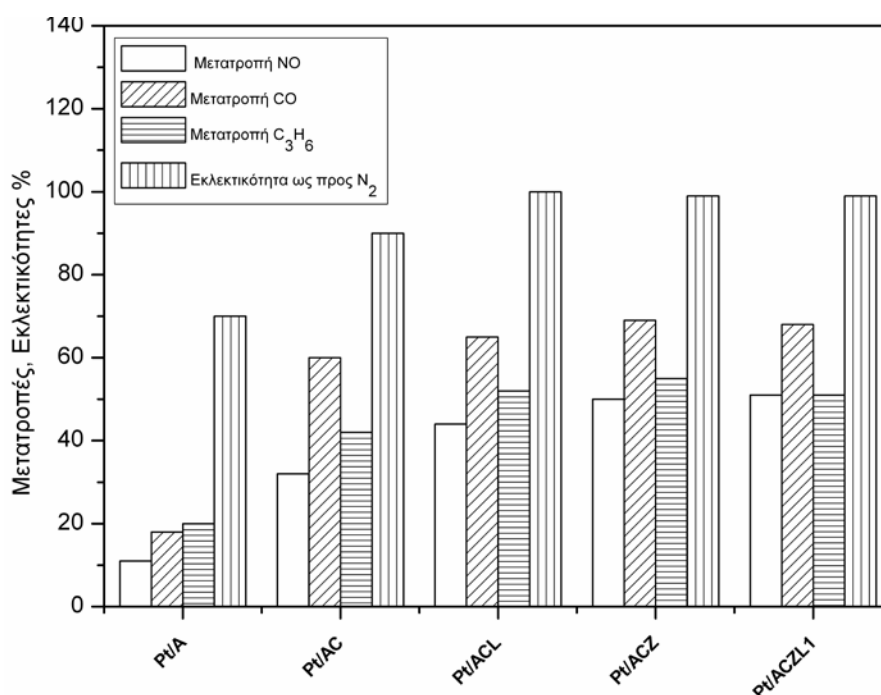
°C χαμηλότερες (μετατροπή NO) από τις αντίστοιχες του δείγματος αναφοράς. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η συμπεριφορά του δείγματος Pt/ACL που μολονότι δεν επιδεικνύει τις βέλτιστες τιμές μετατροπής, εμφανίζει τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έναυσης: 358 °C για το NO και το C₃H₆ και 320 °C για το CO.



Εικόνα 3.36: Θερμοκρασίες έναυσης των καταλυτικών δειγμάτων μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C [88].

Ακολουθεί η εικόνα 3.37 στην οποία παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων NO, CO και C₃H₆ και η εκλεκτικότητα ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, για τα θερμικά γηρασμένα δείγματα. Διαπιστώνεται ότι κατεργασία των δειγμάτων στην αυξημένη θερμοκρασία των 900 °C προκαλεί έντονη υποβάθμιση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Ωστόσο ο βαθμός θερμικής απενεργοποίησης που παρατηρείται διαφέρει ανάλογα με την χημική σύσταση του φορέα του κάθε δείγματος. Συγκεκριμένα το δείγμα αναφοράς παρουσιάζει δραστική πτώση της ενεργότητάς του με μετατροπές που κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά κάτω από 20 % για όλους τους ρύπους. Αντίθετα το δείγμα Pt/AC εμφανίζεται λιγότερο απενεργοποιημένο διατηρώντας μετατροπές που φτάνουν και το 60 % (για το CO) και τιμές εκλεκτικότητας ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, κοντά στο 90 %. Ωστόσο, την βέλτιστη θερμική σταθερότητα, διατήρηση δηλαδή ικανοποιητικής καταλυτικής απόδοσης και μετά την θερμική κατεργασία στους 900 °C, επιδεικνύουν τα τρία δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων Ce, Zr και La. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μετατροπές που κυμαίνονται σε ποσοστά της

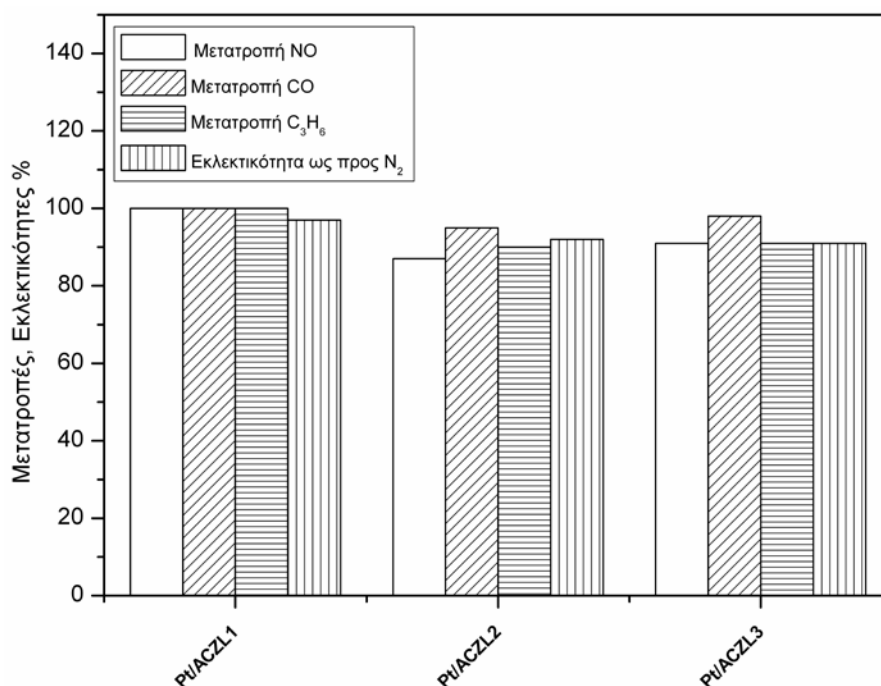
τάξης 50 με 70 % και τιμές εκλεκτικότητας ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, που φτάνουν το 100 %.



Εικόνα 3.37: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO, C₃H₆ και εκλεκτικότητας ως προς N₂, μετά από θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 600 °C [88].

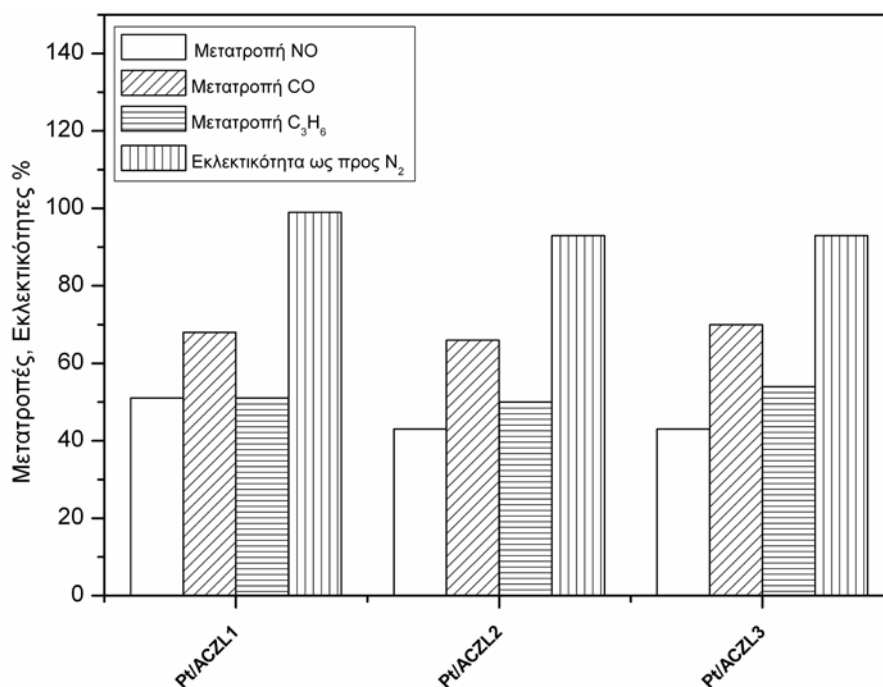
Στις εικόνες 3.38-3.39 δίνονται οι μετατροπές των υπολοίπων δειγμάτων του πίνακα 3.1 (Pt/ACZL2 και Pt/ACZL3 μαζί με αυτές του δείγματος Pt/ACZL1) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C και 900 °C. Ο τρόπος παρουσίασης των δεδομένων αυτών σε ξεχωριστά σχήματα βοηθάει στην κατανόηση της επίδρασης της περιεκτικότητας σε Zr⁴⁺ στο πλέγμα της δημητριάς, στην καταλυτική ενεργότητα των TWCs. Συγκεκριμένα στο σχήμα 3.38 παρατηρείται η μεταβολή στην μετατροπή των τριών ρύπων με αύξηση της ποσότητας του ζirkονίου από 10 % σε 30 % και 50 %, αντίστοιχα, για τα φρέσκα δείγματα. Όπως προκύπτει, ελάχιστη είναι η διαφοροποίηση που παρατηρείται μεταξύ των δειγμάτων Pt/ACZL1, Pt/ACZL2 και Pt/ACZL3, με το πρώτο δείγμα που περιέχει και το μεγαλύτερο ποσοστό ζirkονίου να εμφανίζει τις ανώτερες μετατροπές και για τους τρεις ρύπους (100 %). Μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C (εικόνα 3.39) παρατηρείται μείωση της καταλυτικής ενεργότητας, με τα δείγματα να παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές μετατροπών. Μοναδική διαφορά εντοπίζεται στη μετατροπή του NO, με το δείγμα Pt/ACZL1 να

επιδεικνύει 10 % ανώτερη μετατροπή και θερμοκρασία έναυσης κατά 50 °C χαμηλότερη, έναντι των υπολοίπων.



Εικόνα 3.38: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO, C₃H₆ και εκλεκτικότητας ως προς N₂, μετά από θερμική κατεργασία των δειγμάτων που περιέχουν ποσότητα Zr στους 600 °C [88].

Η βέλτιστη ποσότητα του Zr⁴⁺ που ενσωματώνεται στο πλέγμα του CeO₂, έχει αποτελέσει αντικείμενο διαφωνίας μεταξύ πολλών ερευνητών. Σύμφωνα με τους Silva et al [16] ως βέλτιστη θεωρείται η υψηλότερη δυνατή ποσότητα ≈ 40 -60 %, για την οποία διατηρείται η κυβική δομή του CeO₂, λόγω της εισαγωγής περισσότερων ατελειών δομής που αυξάνουν την κινητικότητα οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού. Αντίθετα οι Trovarelli et al [121], Thammachart et al [17] και González-Velasco et al [122] υποστηρίζουν ότι στερεά διαλύματα CeO₂-ZrO₂ με περιεκτικότητες Zr⁴⁺ κοντά στο 20 % επιδεικνύουν αυξημένη θερμική σταθερότητα και καταλυτική απόδοση. Τέλος οι Vidal et al [123] και Aneggi et al [19] καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι υψηλό περιεχόμενο Zr ευνοεί την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας με παράλληλη υποβάθμιση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου λόγω της μείωσης της ποσότητας του Ce. Στην περίπτωση μας με βάση την σύγκριση των δειγμάτων Pt/ACZL1, Pt/ACZL2 και Pt/ACZL3 προκύπτει ότι το δείγμα με το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε ζirkόνιο (50 %) επιδεικνύει ελάχιστα ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά.



Εικόνα 3.39: Τιμές μετατροπής των ρύπων NO, CO, C₃H₆ και εκλεκτικότητας ως προς N₂, μετά από θερμική κατεργασία των δειγμάτων που περιέχουν ποσότητα Zr στους 900 °C [88].

Επομένως συνοψίζοντας, με βάση τις καταλυτικές αποδόσεις όλων των διαφορετικών δειγμάτων μετά και από τις δύο θερμικές κατεργασίες προκύπτει ότι τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών ευνοούν την καταλυτική συμπεριφορά του υλικού και ενισχύουν σημαντικά την θερμική σταθερότητα του. Ωστόσο την ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά κυρίως ως προς την μετατροπή του NO εμφανίζει το δείγμα που έχει τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}.

Με βάση την μελέτη που προηγήθηκε στις παραπάνω ενότητες, προκύπτει ότι η διαφοροποίηση των τροποποιημένων δειγμάτων στις δύο θερμοκρασίες κατεργασίας στους 600 °C και στους 900 °C έγκειται κυρίως στην διασπορά – σταθεροποίηση του ευγενούς μετάλλου και στην ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC). Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του καταλυτικού υλικού βελτιώνονται ελάχιστα με την προσθήκη Zr⁴⁺ στο στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (στους 1000 °C και 1100 °C) για να αποκαλυφθεί η διαφορετική επίδραση του είδους των οξειδίων προωθητών στα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του καταλυτικού φορέα.

Συσχετίζοντας τις τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου με τις καταλυτικές αποδόσεις προκύπτει τάση αντίθετη από την αναμενόμενη. Κανονικά, τα δείγματα

Pt/AC και Pt/ACL που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου, τόσο στους 600 °C όσο και μετά τη θερμική γήρανση, θα έπρεπε να επιδεικνύουν και την βέλτιστη ενεργότητα. Αύξηση της διασποράς του NM οδηγεί και σε αύξηση του αριθμού των διεπιφανειών μεταξύ ευγενούς μετάλλου – στερεού διαλύματος οξειδίων προωθητών που όπως έχει προαναφερθεί (βλ. κεφ. 2) αποτελούν και τις πιο καταλυτικά ενεργές θέσεις. Αντίθετα το δείγμα Pt/ACZL1 που εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές διασποράς μεταξύ των τροποποιημένων δειγμάτων και στις δυο θερμοκρασίες κατεργασίας είναι αυτό που υπερέχει ως προς την καταλυτική απόδοση. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από προηγούμενη εργασία των Sadykov et al [102] οι οποίοι απέδωσαν την αντιφατική αυτή συμπεριφορά στο γεγονός ότι υψηλές τιμές διασποράς του Pt, που προκύπτουν από την σταθεροποίηση του σε οξειδωμένη κατάσταση, δεν εξασφαλίζουν και υψηλές καταλυτικές αποδόσεις λόγω της διατήρησης της οξειδωμένης αυτής κατάστασης ακόμη και μετά από αναγωγική κατεργασία εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων με τον φορέα. Ως γνωστόν απαραίτητη προϋπόθεση για επίτευξη υψηλών μετατροπών είναι η ανάκτηση μεταλλικού Pt⁰ [89, 102].

Σε αντίθεση με τις τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου, οι καταλυτικές μετρήσεις σχετίζονται άμεσα με τις τιμές της ικανότητας αποθήκευσης και απελευθέρωσης οξυγόνου, OSC, των διαφορετικών δειγμάτων. Συγκεκριμένα τα δείγματα Pt/ACZL1 και Pt/ACZ που περιείχαν σημαντικές ποσότητες Zr⁴⁺ και εμφάνιζαν τις βέλτιστες τιμές OSC είναι αυτά που επιδεικνύουν και τις υψηλότερες καταλυτικές μετατροπές. Μεγάλο περιεχόμενο σε Zr⁴⁺ βρέθηκε ότι προάγει την κινητικότητα του οξυγόνου στο εσωτερικό του στερεού διαλύματος του CeO₂ ενισχύοντας την ικανότητα αναγωγής του. Η αύξηση της οξειδοαναγωγικής ικανότητας του CeO₂ με τη προσθήκη Zr⁴⁺ θεωρείται παράγοντας καθοριστικής σημασίας στις καταλυτικές αντιδράσεις, αφού τέτοια υλικά παρέχουν κρυσταλλικό οξυγόνο στη διεπιφάνειά τους με τα ευγενή μέταλλα για την οξείδωση των ρύπων (CO και C_xH_y), με τις επιφανειακές ανηγμένες θέσεις να αποτελούν κέντρα προσρόφησης για τα οξείδια του αζώτου, NO_x [2-3, 15, 19, 124-126].

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει ότι καθοριστικός παράγοντας για την προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας δεν είναι τόσο ο αριθμός των διεπιφανειών ευγενούς μετάλλου – στερεού διαλύματος οξειδίων αλλά η φύση των διεπιφανειών αυτών. Πιο καταλυτικά ενεργές θέσεις για την μετατροπή των ρύπων

αποδεικνύονται οι διεπιφάνειες $Pt^0 - CeO_{2-x}$ που γειτνιάζουν με κενές θέσεις οξυγόνου [2-3, 15].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι ενώ το δείγμα Pt/ACL παρουσιάζει παρόμοιες τιμές διασποράς και OSC με το δείγμα Pt/AC μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C, εμφανίζεται πιο καταλυτικά ενεργό από το τελευταίο. Επιπροσθέτως, την βέλτιστη συμπεριφορά ως προς την μετατροπή των ρύπων μεταξύ των τροποποιημένων δειγμάτων παρουσιάζει το δείγμα Pt/ACZL1. Η προώθηση των καταλυτικών αποδόσεων και στις δυο παραπάνω περιπτώσεις αποδίδεται στην ενσωμάτωση του λανθανίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 . Προσθήκη οξειδίου του λανθανίου, La_2O_3 , σε υψηλά ποσοστά μπορεί να μην αυξάνει την κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του CeO_2 αλλά λειτουργεί ευεργετικά στην μετατροπή των ρύπων, κυρίως του NO και των υδρογονανθράκων [20-24, 127-128, 131]. Οι Kundakovic et al [22], απέδωσαν την αυξημένη αυτή ενεργότητα στην αύξηση του αριθμού κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του στερεού διαλύματος των οξειδίων $CeO_2-La_2O_3$. Επίσης, έχει βρεθεί ότι το La_2O_3 προωθεί την αναγωγή των NO_x από τους υδρογονάνθρακες (κυρίως από το μεθάνιο) κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, γεγονός που το καθιστά εξαιρετικά πολύτιμο συστατικό των TWCs [127-128]. Αιτία αποτελεί ο έντονα βασικός χαρακτήρας του La_2O_3 [129-130]. Οι X. Zhang et al. [127] μελέτησαν την ικανότητα αναγωγής του NO από το μεθάνιο σε οξειδωτική ατμόσφαιρα – σε καταλύτες που προωθούν την αντίδραση οξειδωτικής σύζευξης μεθανίου όπως το La_2O_3 – και κατέληξαν ότι ο μηχανισμός δράσης του οξειδίου αυτού έγκειται στην διευκόλυνση της διάσπασης του δεσμού C-H του μεθανίου και τη δημιουργία ριζών μεθυλίου. Η διάσπαση του δεσμού C-H με απόσπαση του ατόμου του υδρογόνου οφείλεται στις ισχυρά βασικές θέσεις του La_2O_3 (επιφανειακό οξυγόνο, O^-) και ο σχηματισμός ριζών μεθυλίου που μπορούν να αντιδράσουν με το NO προς σχηματισμό N_2 ευνοείται από τις ενδιάμεσες ισχύος όξινες θέσεις (M^{n+}) [21, 127, 131]. Αντίθετα το CeO_2 χαρακτηρίζεται από ασθενείς βασικές θέσεις και ισχυρές όξινες που δεσμεύουν έντονα τις ρίζες μεθυλίου και οδηγούν στο σχηματισμό πλήρων προϊόντων οξείδωσης όπως CO_x και H_2O , μέσω της οξειδοαναγωγικής του ικανότητας [127, 131].

Πίνακας 3.11: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης και της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων κάτω από κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή, X_{500} : μετατροπή στους 500°C)[88].

Δείγματα	NO μετατροπή στους 600 °C		CO μετατροπή στους 600 °C		C ₃ H ₆ μετατροπή στους 600 °C		NO μετατροπή στους 900 °C		CO μετατροπή στους 900 °C		C ₃ H ₆ μετατροπή στους 900 °C	
	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)
Pt/A	500	50	410	80	428	66	-	11	-	18	-	20
Pt/AC	430	62	363	84	385	71	-	32	462	60	535	42
Pt/ACL	358	77	320	87	358	76	530	44	455	65	493	52
Pt/ACZ	385	89	343	96	370	87	500	50	425	69	481	55
Pt/ACZL1	370	100	340	100	365	100	498	51	453	68	498	51
Pt/ACZL2	375	87	334	95	363	90	533	43	458	66	500	50
Pt/ACZL3	373	91	325	98	350	91	548	43	444	70	487	54

3.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται εκτενώς η επίδραση της σύστασης του καταλυτικού φορέα στην καταλυτική ενεργότητα και τη θερμική σταθερότητα των TWCs. Για το λόγο αυτό τα υλικά που παρασκευάζονται υφίστανται δύο θερμικές κατεργασίες στους 600 °C και 900 °C πριν την ανάκτηση των καταλυτικών μετρήσεων, ενώ για τη μελέτη της θερμικής αντοχής του φορέα πραγματοποιούνται επιπλέον θερμικές γηράνσεις στις πιο αυξημένες θερμοκρασίες των 1000 °C και 1100 °C. Αρχικά συγκρίνονται οι φορείς καθαρής γ-αλούμινας, στερεού διαλύματος $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ οξειδίων και φορέα αποτελούμενου από 80 % κ.β. $\gamma-Al_2O_3$ – 20 % κ.β. $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$, προκειμένου να προσδιοριστεί η δράση του μεικτού φορέα. Εν συνεχεία διερευνώνται, μέσω των τεχνικών XRD, DTA, φυσικής ρόφησης N_2 , DRIFTS, TG και μετρήσεων καταλυτικής απόδοσης, καταλυτικά συστήματα που εμπεριέχουν διαφορετικά είδη οξειδίων προωθητών με στόχο την αναζήτηση του βέλτιστου συνδυασμού. Στα καταλυτικά δείγματα που εξετάζονται περιλαμβάνεται και το δείγμα αναφοράς Pt/A για τη διαλεύκανση της δράσης των οξειδίων προωθητών. Η μέθοδος σύνθεσης των υπό εξέταση υλικών και η ποσότητα προσθήκης του ευγενούς μετάλλου διατηρούνται σταθερά προκειμένου οι διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ των δειγμάτων να μπορούν να αποδοθούν στην διαφορετική φύση των οξειδίων προωθητών. Τα κυριότερα συμπεράσματα του κεφαλαίου αυτού συνοψίζονται ως εξής:

- Με βάση τη σύγκριση των τριών διαφορετικών φορέων αποδεικνύεται η ευεργετική επίδραση του μεικτού φορέα στην θερμική σταθερότητα του συστήματος. Παρατηρείται σημαντική καθυστέρηση του μετασχηματισμού της α-αλούμινας, αποφυγή του ανεπιθύμητου διαχωρισμού φάσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών και διατήρηση της πορώδους δομής ακόμη και στην αυξημένη θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η φύση των μεικτών οξειδίων επιδρά στη θερμική σταθερότητα του φορέα της γ-αλούμινας με τη προσθήκη λανθανίου να επιδεικνύει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Η τάση των δειγμάτων για την καθυστέρηση του μετασχηματισμού της α-αλούμινας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, ξεκινώντας από το δείγμα αναφοράς είναι η ακόλουθη: Pt/A < Pt/AC < Pt/ACZ < Pt/ACZL1 < Pt/ACL.

- Η ενσωμάτωση των κατιόντων Zr^{4+} και La^{3+} σταθεροποιεί το οξείδιο του δημητρίου, με διατήρηση μεγέθους κρυσταλλιτών της τάξης των 15 – 20 nm ακόμη και μετά από θερμική κατεργασία στους 1100 °C. Η πιο σημαντική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με προσθήκη Zr^{4+} , αλλά προσθήκη La συντελεί σε περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του στερεού διαλύματος οξειδίων σε λανθάνιο που εμποδίζει την μεγέθυνση κρυσταλλιτών της δημητρίας κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.
- Η πορώδης δομή του καταλυτικού φορέα της γ-αλούμινας ενισχύεται σημαντικά με προσθήκη των οξειδίων προωθητών. Στα μικρότερου μεγέθους σωματίδια του στερεού διαλύματος $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ οφείλεται και η διατήρηση της πορώδους δομής που παρατηρείται για το δείγμα Pt/ACZL1 με σημαντική συνεισφορά από πόρους μικρής διαμέτρου στην θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η διασπορά του ευγενούς μετάλλου (NM) αυξάνει με εμπλουτισμό της επιφάνειας των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών σε Ce και La. Αιτία αποτελεί η εξάρτηση της διασποράς των NM από τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με το CeO_2 καθώς και τον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που εντοπίζονται στην επιφάνεια και όχι από την αύξηση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού.
- Ενσωμάτωση μεγάλων ποσοτήτων Zr^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 βελτιώνει την ικανότητα αναγωγής του CeO_2 με επακόλουθο την επίτευξη ανώτερων τιμών OSC. Προσθήκη του μικρότερης ιοντικής ακτίνας Zr^{4+} οδηγεί στην δημιουργία τάσεων στην δομή του CeO_2 με επακόλουθο την εισαγωγή ατελειών που διευκολύνουν την διάχυση των ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού.
- Προσθήκη των οξειδίων προωθητών στον φορέα της αλούμινας ενισχύει τη καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων, μετά από κατεργασία στους 600 °C αλλά και μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C.
- Από τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών, το δείγμα Pt/ACZL1 επιδεικνύει την ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά και θερμική σταθερότητα με διατήρηση ικανοποιητικών τιμών μετατροπής των ρύπων, NO, CO και C_xH_y , μετά από την θερμική κατεργασία στους 900 °C.
- Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων εξαρτάται κυρίως από την ικανότητα OSC και όχι τόσο από την διασπορά του ευγενούς μετάλλου. Η ενίσχυση της κινητικότητας

των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού και άρα της οξειδοαναγωγικής ικανότητας του CeO_2 με προσθήκη Zr^{4+} , προσδίδει στο υλικό αυξημένη καταλυτική ενεργότητα. Αποδεικνύεται επομένως ότι το είδος και όχι ο αριθμός των διεπιφανειών ευγενούς μετάλλου – οξειδίων του CeO_2 προωθεί την καταλυτική ενεργότητα, με τις διεπιφάνειες $\text{Pt}^0 - \text{CeO}_{2-x}$ που γειτνιάζουν με κενές θέσεις οξυγόνου να αποτελούν τις πιο ενεργές θέσεις.

- Η προσθήκη του λανθανίου σε υψηλά ποσοστά μπορεί να λειτουργεί αρνητικά στη διάχυση των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού λόγω δημιουργίας συμπλεγμάτων ατελειών έναντι ελεύθερων κενών θέσεων, εντούτοις συντελεί στη βελτίωση των καταλυτικών αποδόσεων με την εισαγωγή επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια και τον έντονα βασικό του χαρακτήρα.

Βιβλιογραφία

- 1) J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- 2) J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*; K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring; Ed.; Elsevier Science B. V.; 2000; Vol.29, Chapter 184, p.p. 159-267.
- 3) A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 439-520.
- 4) M. Sugiura, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 77-87.
- 5) H. C. Yao, Y. F. Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254-265.
- 6) J. C. Summers, S. A. Ausen, *J. Catal.* 58 (1979) 131-143.
- 7) M. Ozawa, C. - K. Loong, *Catal. Today* 50 (1999) 329-342.
- 8) Y. T. Kim, E. D. Park, H. C. Lee, D. Lee, K. H. Lee, *Appl. Catal. B: Environm.* 90 (2009) 45–54.
- 9) A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 215.
- 10) X. Wang, R. J. Gorte, *Appl. Catal. A: General*, 224 (2002) 209-218.
- 11) Z. M. Shi, Y. Liuc, W. Y. Yang, K. M. Liang, F. Pan, S. R. Gu, *J. Europ. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1251–1256.
- 12) H. Shinjoh, M. Hatanaka, Y. Nagai, T. Tanabe, N. Takahashi, T. Yoshida, Y. Miyake, DOI 10.1007/s11244-009-9371-5.
- 13) M. Boaro, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Catal.* 193 (2000) 338–347.
- 14) P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, *J. Catal.* 167 (1997) 576–580.
- 15) G. Ranga Rao, P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kašpar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, A. Cremona, M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 1–9.
- 16) P. P. Silva, F. A. Silva, L. S. Portela, L. V. Mattos, F. B. Noronha, C. E. Hori, *Catal. Today* 107–108 (2005) 734–740.
- 17) Thammachart M., Meeyoo V., Risksomboon. T., Osuwan S., *Catal. Today* 68 (2001) 53–61.
- 18) R. Di Monte, J. Kašpar, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633-648.
- 19) E. Aneggi, M. Boaro, C. D. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1096-1102.
- 20) M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya, *J. Catal.* 219 (2003) 286–294.
- 21) W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304-316.
- 22) Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 179 (1998) 203–221.
- 23) F. Deganello, A. Martorana, *J. Solid State Chemistry* 163 (2002) 527-533.

- 24) E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 825–831.
- 25) J. – G. Duh, H. – T. Dai, W. – Y. Hsu, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2786-2791.
- 26) J. Kašpar, P. Fornasiero, In *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Trovarelli, A.; Ed.; Catalytic Science Series; Imperial College Press: London, UK, 2002; Vol. 2, pp 217-241.
- 27) P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 171 (1997) 160-168.
- 28) H. He, H. X. Dai, L. H. Ng, K.W. Wong, C. T. Au, *J. Catal.* 206 (2002) 1–13.
- 29) L. N. Ikryannikova, A. A. Aksenov, G. L. Markaryan, G. P. Muraveva, B. G. Kostyuk, A. N. Kharlanov, E. V. Lunina, *Appl. Catal. A: Gen.* 210 (2001) 225-235.
- 30) K. Minami, T. Masui, N. Imanaka, L. Dai, B. Pacaud, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1132-1135.
- 31) H. Yucai, Y. Ping, L. Tao, J. Wei, L. Bing, *J. Rare Earths* 24 (2006) 86-89.
- 32) R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, J. M. Gatica, S. Bernal, A. Gomez-Herrero, *Chem. Commun.* 21 (2000) 2167-2168.
- 33) X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 375-383.
- 34) A. Trovarelli, In *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Trovarelli, A.; Ed.; Catalytic Science Series; Imperial College Press: London, UK, 2002; Vol. 2, pp 15-50.
- 35) T. X. T. Sayle, S.C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.* 316 (1994) 329-336.
- 36) K. Fukui, Y. Namai, Y. Iwasawa, *Appl. Surf. Sci.* 188 (2002) 252–256.
- 37) H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1- 16.
- 38) M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- 39) M. Nolan, J. E. Fearon, G. W. Watson, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3069–3074.
- 40) F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* 309 (2005) 752-755.
- 41) R. Di Monte, J. Kašpar, *Top. Catal.* 28 (2004) 47-57.
- 42) M. P. Yeste, J. C. Hernandez, S. Bernal, G. Blanco, J. J. Calvino, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* 141 (2009) 409–414.
- 43) A. Suda, K. Yamamura, A. Morikawa, Y. Nagai, H. Sobukawa, Y. Ukyo, H. Shinjo, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2258–2262.

- 44) N. Hickey, P. Fornasiero, R. DiMonte, J. Kašpar, M. Graziani, G. Dolcetti, *Catal. Lett.* 72 (2001) 45-50.
- 45) M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 77 (2003) 407–417.
- 46) S. Meiqing, W. Xinquan, A. Yuan, W. Duan, Z. Minwei, Wang Jun, *J. Rare Earths* 25 (2007) 48 – 52.
- 47) M. Zhao, M. Shen, X. Wen, J. Wang, *J. Alloys Comp.* 457 (2008) 578–586.
- 48) M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V. Dal Santo, M. Giona, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B: Environm.* 52 (2004) 225–237.
- 49) S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. A: General* 289 (2005) 90–96.
- 50) D. Duprez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 13.
- 51) E. M. Sadovskaya, Y. A. Ivanova, L. G. Pinaeva, G. Grasso, T. G. Kuznetsova, A. van Veen, V. A. Sadykov, C. Mirodatos, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4498-4505.
- 52) F. Zhang, C. – H. Chen, J. C. Hanson, R. D. Robinson, I. P. Herman, S. – W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028–1036.
- 53) M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067-1071.
- 54) P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173–183.
- 55) P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168-177.
- 56) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today* 74 (2002) 225-234.
- 57) G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386–392.
- 58) S. Lemaux, A. Bensaddik, A. M. J. van der Eerden, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4810-4815.
- 59) G. Dutta, U. V. Waghmare, T. Baidya, M. S. Hegde, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, *Catal. Lett.* 108 (2006) 165-172.
- 60) L. Minervini, M. O. Zacate, R. W. Grimes, *Solid State Ionics* 116 (1999) 339–349.
- 61) A. K. A. Pryde, S. Vyas, R. W. Grimes, J. A. Gardner, R. Wang, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 13214-13222.

- 62) V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, J. H. Harding, *Solid State Ionics* 8 (1983) 109–113.
- 63) C. R. A. Catlow, *Solid State Ionics* 12 (1984) 67-73.
- 64) Islam M. S., Balducci G., In *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Trovarelli, A.; Ed.; Catalytic Science Series; Imperial College Press: London, UK, 2002; Vol. 2, pp 281-309.
- 65) T. Ohashi, S. Yamazaki, T. Tokunaga, Y. Arita, T. Matsui, T. Harami, K. Kobayashi, *Solid State Ionics* 113–115 (1998) 559–564.
- 66) X. Wu, B. Yang, D. Weng, *J. Alloys Comp.* 376 (2004) 241–245.
- 67) P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Amer. Ceram. Soc.* 77 (1994) 118-128.
- 68) J. Fan, X. Wu, X. Wu, Q. Liang, R. Ran, D. Weng, *Appl. Catal. B: Environm.* 81 (2008) 38–48.
- 69) G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, R.W. McCabe, *J. Catal.* 182 (1999) 228–233.
- 70) S. – H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, K. Sohlberg, *Physical Review B* 67 (2003) 2241041-22410410.
- 71) R. Di Monte, P. Fornasiero, S. Desinan, J. Kašpar, J. M. Gatica, J. J. Calvino, E. Fonda, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4273-4285.
- 72) P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat and M. Soustelle, *Appl. Catal.* 34 (1987) 239.
- 73) A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Appl. Catal. B: Environm.* 28 (2000) 77–81.
- 74) A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Psaro, L. Sordelli, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11110-11118.
- 75) F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux, *J. Catal.* 114 (1988) 112-120.
- 76) H. Schaper, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen, *Appl. Catal.* 7 (1983) 211-220.
- 77) J. S. Church, N. W. Cant, D. L. Trimm, *Appl. Catal. A: Gen.* 101 (1993) 105-116.
- 78) Q. Wei, Z. - X. Chen, Z. - H. Wang, Y. - L. Hao, J. - X. Zou, Z. - R. Nie, *J. Alloys Compd.* 387 (2005) 292–296.
- 79) T. Yamamoto, T. Hatsui, T. Matsuyama, T. Tanaka, T. Funabiki, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4830–4840.
- 80) L. J. Alvarez, J. P. Jacobs, J. F. Sanz, J. A. Odriozola, *Solid State Ionics* 95 (1997) 73-79.
- 81) B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal.* 75 (1991) 119-132.
- 82) C.- K. Loong, M. Ozawa, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 60–65.
- 83) M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret, P. Nortier, *Solid State Ionics* 63-65 (1993) 781-785.

- 84) V. Belliere, G. Joorst, O. Stephan, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9984-9990.
- 85) M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 12-19.
- 86) G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 557-561.
- 87) T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13625-13630.
- 88) Β. Ματσούκα, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2009).
- 89) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.* 242 (2006) 103–109.
- 90) J. Z. Shyu, K. Otto, *J. Catal.* 115 (1989) 16-23.
- 91) M. J. Tiernan, O. E. Finlayson, *Appl. Catal. B: Environm.* 19 (1998) 23-35.
- 92) C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, *J. Catal.* 141 (1993) 1-8.
- 93) M. C. Alvarez-Galvan, R. M. Navarro, F. Rosa, Y. Briceño, M. A. Ridaio, J. L.G. Fierro, *Fuel* 87 (2008) 2502–2511.
- 94) X. Wu, J. Fan, R. Ran, D. Weng, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005) 133–139.
- 95) A. Holmgren, F. Azarnoush, E. Fridell, *Appl. Catal. B: Environm.* 22 (1999) 49–61.
- 96) M. G. Sanchez, J. L. Gazquez, *J. Catal.* 104 (1987) 120-135.
- 97) S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Perez Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175-206.
- 98) C. Li, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7683-7687.
- 99) C. Descorme, Y. Madier, D. Duprez, *J. Catal.* 196 (2000) 167–173.
- 100) X. Zhang, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1706-1709.
- 101) M. Gideoni, M. Steinberg, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 370-373.
- 102) V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, Yu. V. Frolova-Borchert, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. A. Rogov, V. S. Muzykantov, L. G. Pinaeva, E. M. Sadovskaya, Yu. A. Ivanova, E. A. Paukshtis, N. V. Mezentseva, L. Ch. Batuev, V. N. Parmon, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurell, C. Mirodatos, A. C. van Veen, *Catal. Today* 117 (2006) 475–483.
- 103) J. Z. Shyu, , K. Otto, W L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz, W. S.Gandhi, *J. Catal.* 114 (1988) 23-33.

- 104) B. M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, L. Katta, G. Thrimurthulu, *Catal. Today* 141 (2009) 109–114.
- 105) B. M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, *Catal. Surv. Asia* 12 (2008) 214–228.
- 106) B. M. Reddy, A. Khan, *Catal. Surv. Asia* 9 (2005) 155–171.
- 107) B. M. Reddy, P. Lakshmanan, P. Bharali, P. Saikia, G. Thrimurthulu, M. Muhler, W. Grnert, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10478-10483.
- 108) M. Ozawa, K. Matuda, S. Suzuki, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 56–59.
- 109) C. – C. Chuang, H. – I. Hsiang, J. S. Hwang, T. S. Wang, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 387–392.
- 110) A. Suda, K. Yamamura, Y. Ukyo, T. Sasaki, H. Sobukawa, T. Tanabe, Y. Nagai, M. Sugiura, *J. Ceram. Soc. Jap.* 112 (2004) 581-585.
- 111) Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, *Catal. Lett.* 119 (2007) 265–270.
- 112) A. Suda, K. Yamamura, H. Sobukawa, Y. Ukyo, T. Tanabe, Y. Nagai, F. Dong, M. Sugiura, *J. Ceram. Soc. Jap.* 112 (2004) 623-627.
- 113) M. Zhao, M. Shen, J. Wang, *J. Catal.* 248 (2007) 258–267.
- 114) Z. Yang, Z. Lu, G. Luo, K. Hermansson, *Phys. Lett. A* 369 (2007) 132–139.
- 115) G. S. Zafiris, R. J. Gorte, *J. Catal.* 139 (1993) 561-567.
- 116) S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Today* 75 (2002) 401–405.
- 117) R. Si, Y. – W. Zhang, S. – J. Li, B. – X. Lin, C. – H. Yan, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12481-12488.
- 118) E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110-11116.
- 119) E. Mamontov, T. Egami, *J. Phys. Chem. Solid.* 61 (2000) 1345-1356.
- 120) E. Hori, A. Brenner, K. Y. S. Ng, K. M. Rahmoeller, D. Belton, *Catal. Today* 50 (1999) 299-308.
- 121) A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Chemtech* 27 (1997) 32.
- 122) J. R. González-Velasco, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. – L. Marc, J. A. Botas, M. P. González-Marcos, G. Blanchard, *Appl. Catal. B: Environm.* 22 (1999) 167–178.
- 123) H. Vidal, J. Kašpar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B: Environm.* 27 (2000) 49–63.
- 124) H. Cordatos, R. J. Gorte, *J. Catal.* 159 (1996) 112–118.
- 125) G. Ranga Rao, J. Kagpar, S. Meriani, R. Di Monte, M. Graziani, *Catal. Lett.* 24 (1994) 107-112.

- 126) P. Fornasiero, G. Ranga Rao, J. Kašpar, F. L'Erario, M. Graziani, *J. Catal.* 175 (1998) 269–279.
- 127) X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290-302.
- 128) X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environm.* 4 (1994) 237-256.
- 129) G. A. H. Mekheimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5400–5405.
- 130) S. Bernal, G. Blanco, A. El Amarti, G. Cifredo, L. Fitian, A. Galtayries, J. Martin, J. M. Pintado, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 229–233.
- 131) V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* 130 (1991) 411-422.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ ΜΕ Na – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΛΚΑΛΙΟΥ ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Βασικός στόχος των δύο προηγούμενων κεφαλαίων της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η διαδικασία βελτιστοποίησης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων αρχικά με την επιλογή κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης και πρώτων υλών που οδηγεί σε υλικό αυξημένης ομοιογένειας με ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και εν συνεχεία με αναζήτηση του καλύτερου συνδυασμού και ποσότητας των οξειδίων προωθητών που προστίθενται στον καταλυτικό φορέα της γ-αλούμινας. Παρότι οι παραπάνω ενέργειες είχαν θετική επίδραση με αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας των παραχθέντων δειγμάτων, δεν παρέχουν επαρκή προώθηση του μονομεταλλικού καταλυτικού συστήματος προκειμένου να καταστεί ανταγωνιστικός των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων. Οι εμπορικοί καταλύτες συνήθως περιέχουν περισσότερες από μία ενεργές φάσεις σε πολλαπλάσια φόρτιση από αυτήν που χρησιμοποιείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή (0.5 % κ.β.).

Πλέον, στον χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια για την παρασκευή οικονομικότερων και αποδοτικότερων, ιδιαίτερα για την απομάκρυνση των NO_x, τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Ως γνωστόν το Rh μέχρι πρόσφατα αποτελούσε αναπόσπαστο κομμάτι των TWCs λόγω της αυξημένης ενεργότητας που επιδεικνύει σε αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO_x), σε αντίθεση με τα ευγενή μέταλλα Pt και Pd. Βασικό μειονέκτημα του Rh είναι ότι απαντάται πολύ πιο σπάνια στην φύση από τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα Pt

και Pd (~ 1:15), με αποτέλεσμα να έχει και αρκετά υψηλότερο κόστος. Πέρα από την ανάγκη αντικατάστασης του Rh, λόγοι οικονομικής φύσεως προστάζουν την χρήση ενός μόνο ευγενούς μετάλλου με παράλληλη μείωση της ποσότητας του. Επομένως, η γενική τάση που παρατηρείται στον ερευνητικό κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας συνίσταται στην προσπάθεια ενίσχυσης της ενεργότητας καταλυτικών συστημάτων βασιζόμενα στα ευγενή μέταλλα, Pt ή Pd. Προς αυτήν την κατεύθυνση στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετάται η προσθήκη αλκαλίων για την ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των TWCs.

Τα αλκάλια θεωρούνται ότι μεταβάλουν την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα της καταλυτικά ενεργής φάσης καθώς επίσης επεκτείνουν και τη διάρκεια ζωής του καταλυτικού συστήματος [1]. Μέχρι πρόσφατα, η προσθήκη των αλκαλίων εφαρμοζόταν για την προώθηση των ενεργών κέντρων στις αντιδράσεις σύνθεσης των υδρογονανθράκων [2-8]. Για την σύνθεση των υδρογονανθράκων από CO + H₂ (syngas) ο πιο συνήθης μηχανισμός βασίζεται στη διάσπαση του μορίου του CO και στην υδρογόνωση του ατόμου του C προς σχηματισμό CH_x που ακολουθείται από πολυμερισμό. Η ισχύς και το είδος ρόφησης του CO (διασπαστική ή μοριακή) στις επιφάνειες των καταλυτικών φάσεων αποτελεί καθοριστικό βήμα για την διεξαγωγή αντιδράσεων όπως η παραγωγή μεθανίου και η Fischer-Tropsch ($\text{CO} + (1 + 1/2n)\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_n + \text{H}_2\text{O}$) [9-12]. Ωστόσο, η ικανότητα διάσπασης του CO που επιδεικνύουν τα διάφορα μέταλλα ποικίλει σημαντικά. Τα μέταλλα από την τρίτη έως την έκτη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα έχουν την ικανότητα να διασπούν το μόριο του CO, αλλά παράλληλα δημιουργούν σταθερά οξειδία και καρβίδια με αποτέλεσμα οι περαιτέρω αντιδράσεις να γίνονται εξαιρετικά αργά. Από την άλλη πλευρά τα μέταλλα Ir, Pd, Pt καθώς και εκείνα της 11^{ης} και 12^{ης} ομάδας του Π.Π. εμφανίζονται ελάχιστα ή καθόλου ενεργά για τη διάσπαση του CO. Τα πιο ενεργά μέταλλα είναι Fe, Co, Ni, Ru και Os, ενώ το Rh επιδεικνύει ενδιάμεση ενεργότητα. Για την προώθηση της ικανότητας των μετάλλων για την διάσπαση του CO χρησιμοποιούνται τα αλκάλια. Τα αλκάλια επιδρούν έντονα σε αρκετούς παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η προσρόφηση του μορίου CO στο μέταλλο όπως στην πλήρωση των 2π μοριακών τροχιακών του CO καθώς και στο μέγεθος και τον προσανατολισμό του διπλού του CO [2]. Επιπρόσθετες μελέτες των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών συστημάτων για την σύνθεση Fischer-Tropsch αποκαλύπτουν μεταβολές στις ενέργειες ρόφησης του CO (αύξηση της θερμότητας ρόφησης) που υποδηλώνουν την ισχυροποίηση του δεσμού μετάλλου – ατόμου άνθρακα του CO λόγω ηλεκτρονιακών

αλληλεπιδράσεων και εξηγούν τους αυξημένους ρυθμούς και την εκλεκτικότητα των συστημάτων αυτών προς ανώτερους υδρογονάνθρακες [13-14].

Εκτός από τις αντιδράσεις σύνθεσης των υδρογονανθράκων βελτίωση του ρυθμού σύνθεσης της αμμωνίας από N_2 και H_2 παρατηρήθηκε με προσθήκη αλκαλίων σε αρκετά καταλυτικά συστήματα όπως Fe , Rh/Al_2O_3 , NH_4ReO_4/Al_2O_3 , Ru/C , κ.ά. [15-22]. Η δράση του μεταλλικού αλκαλίου καθώς και οξειδίων του έγκειται στην ικανότητα προσφοράς ηλεκτρονίων στην ενεργό φάση με επακόλουθο την μείωση του έργου εξόδου του μετάλλου [21]. Δεδομένου ότι το ρυθμιστικό βήμα για την σύνθεση της αμμωνίας αποτελεί η διασπαστική προσρόφηση του N_2 , προσφορά ηλεκτρονίων από τα αλκάλια στο μέταλλο επιδρά θετικά στην διασπαστική ρόφηση ηλεκτρόφιλων μορίων όπως το N_2 [16-17]. Συνήθως στα συστήματα που εξετάζονται, παρατηρείται αύξηση της ενεργότητας κατά την σειρά $Cs > K > Na > Li$ που είναι αντιστρόφως ανάλογη του δυναμικού ιονισμού των αλκαλίων [15, 18].

Προσθήκη αλκαλίων βρέθηκε ότι προωθεί τις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και των υδρογονανθράκων [1, 23-27]. Σύμφωνα με τις εργασίες των Yentekakis et al [24] και Harkness et al [26], που μελέτησαν την ηλεκτροχημική προώθηση των αντιδράσεων οξείδωσης του CO και του C_2H_4 αντίστοιχα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη αλκαλίου επιφέρει είτε θετικές είτε αρνητικές επιδράσεις στη ενεργότητα των καταλυτών ανάλογα με την ποσότητα προσθήκης. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην ηλεκτροχημική προώθηση ο ηλεκτροθετικός προωθητής, ιόντα Na^+ , τροφοδοτείται στην καταλυτική επιφάνεια με άντληση από στερεό ηλεκτρολύτη β''-αλούμινας με εφαρμογή ρεύματος. Επιβολή μικρών ρευμάτων που αντιστοιχούν σε μικρά φορτία προωθητή βρέθηκε ότι αυξάνουν τον ρυθμό των αντιδράσεων, ενώ αντίθετα μεγάλες φορτίσεις σε Na προκαλούν καταστολή του ρυθμού. Η παρατηρούμενη προώθηση αποδόθηκε στην ενίσχυση του δεσμού ευγενούς μετάλλου – οξυγόνου, ενώ η υποβάθμιση σε κάλυψη των ενεργών θέσεων του συστήματος από τρισδιάστατες ενώσεις του αλκαλίου (ανθρακικά σύμπλοκα) καθώς και σε έντονη ισχυροποίηση του δεσμού μετάλλου – οξυγόνου που λειτουργεί ανασταλτικά αυξάνοντας την κάλυψη της επιφάνειας του ευγενούς μετάλλου σε οξυγόνο εις βάρος των αντιδρώντων CO και C_2H_4 .

Τέλος με παρουσία αλκαλίου επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της ενεργότητας των καταλυτικών συστημάτων για την διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, NO και N_2O [28-31]. Το πιο ευρέως μελετημένο καταλυτικό σύστημα για την αποσύνθεση των οξειδίων του αζώτου συνίσταται από Co_3O_4 το οποίο μπορεί να ενισχυθεί είτε με

ενσωμάτωση κατιόντων στο πλέγμα του είτε με ρύθμιση των επιφανειακών του ιδιοτήτων μέσω ηλεκτροθετικών προωθητών. Η προώθηση της διάσπασης του NO σε καταλύτη Co_3O_4 με προσθήκη νατρίου σύμφωνα με τους Park et al [29], αποδίδεται στην ικανότητα του αλκαλίου να διευκολύνει το σχηματισμό του Co^{2+} που αποτελεί την καταλυτικά ενεργό φάση, μέσω σχηματισμού και αποσύνθεσης NaNO_3 . Σύμφωνα με τους Stelmachowski et al [30] η ηλεκτροθετική ενίσχυση του Co_3O_4 προκαλεί αύξηση της ενεργότητας για την μετατροπή του N_2O που σχετίζεται άμεσα με την μείωση του έργου εξόδου της καταλυτικής φάσης λόγω των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων με τα προστιθέμενα αλκάλια. Με βάση την εργασία των Cheng et al [31], τα δεδομένα των τεχνικών XPS και θερμιδομετρίας αποκάλυψαν το διπλό ρόλο του αλκαλίου (K) σε καταλύτη Co-Al για την διάσπαση του N_2O , που έγκειται στην αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του Co, προωθώντας την διασπαστική του ικανότητα ως προς το μόριο του N_2O , και στην διευκόλυνση της εκρόφησης οξυγόνου από την καταλυτική επιφάνεια εξασθενώντας το δεσμό Co – O.

Επιπλέον αντιδράσεις αναγωγής του NO ($\text{NO} + \text{CO}$ και $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$) σε καταλύτες Pt με ηλεκτροχημική προώθηση, που συνίσταται στην παροχή ιόντων Na^+ από υπόστρωμα β''-αλούμινας σε πορώδες φιλμ ευγενούς μετάλλου υπό την επιβολή σταθερού ρεύματος, μελετήθηκαν εκτενώς από τους Yentekakis et al [32-36]. Με τον τρόπο αυτό ενίσχυσης διεξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά στον μηχανισμό της δράσης του αλκαλίου και στη βέλτιστη φόρτιση αυτού. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το αλκάλιο μεταβάλλει το έργο εξόδου του καταλύτη, γεγονός που έχει άμεση επίδραση στις χημορροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες του ευγενούς μετάλλου. Παρατηρήθηκε ενίσχυση του δεσμού μετάλλου – NO με παράλληλη αύξηση της διασπαστικής ρόφησης του που οδήγησε σε αύξηση της ενεργότητας κατά μία τάξη μεγέθους και της εκλεκτικότητας ως προς $\text{N}_2 > 80\%$. Καθοριστικής σημασίας στην καταλυτική ενεργότητα ήταν και η φόρτιση σε αλκάλιο, με μεγάλες ποσότητες του ηλεκτροθετικού προωθητή να προκαλούν δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης (συμπεριφορά volcano). Με γνώμονα τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής προώθησης, οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν αντιδράσεις αναγωγής του NO σε συμβατικά καταλυτικά συστήματα αποτελούμενα από ευγενή μέταλλα όπως Pt και Pd, σε φορείς αλούμινας όπου η προσθήκη της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης πραγματοποιείται με κλασσικούς τρόπους όπως με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού [37-44]. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν αποκάλυψαν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ της κλασσικής και ηλεκτροχημικής

προώθησης [45]. Και στις δύο περιπτώσεις σημειώνεται αύξηση των ρυθμών παραγωγής του N_2 και CO_2 σε συνδυασμό με ενίσχυση της εκλεκτικότητας ως προς N_2 και βέλτιστη ποσότητα προωθητή να αντιστοιχεί σε κάλυψη αλκαλίου γύρω στο 40 – 50 %.

Τέλος ιδιαίτερα ενθαρρυντικά ήταν τα αποτελέσματα της εργασίας των Konsolakis et al [46], που διερεύνησαν την επίδραση νατρίου σε καταλύτη Pt/Al_2O_3 κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων. Ο βέλτιστα προωθημένος καταλύτης, που αντιστοιχεί σε 4.18 % κ.β. φόρτιση σε Na, παρουσιάζει 100 % μετατροπή των ρύπων CO , NO και C_3H_6 σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του μη προωθημένου καταλύτη, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται 100 % εκλεκτικότητα ως προς N_2 ταυτόχρονα με την μέγιστη μετατροπή του NO σε θερμοκρασία (~ 450 °C) κοντά στην μέση θερμοκρασία λειτουργίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών.

Με βάση τα παραπάνω θετικά αποτελέσματα στόχος του κεφαλαίου αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας ηλεκτροθετικής προώθησης καταλυτικών συστημάτων που συνίστανται από φορέα γ-αλούμινας τροποποιημένο με στερεά διαλύματα των οξειδίων του Ce, Zr και La και ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε χαμηλή φόρτιση. Προκειμένου να εξεταστεί η βέλτιστη φόρτιση σε αλκάλιο παρασκευάζεται σειρά με διαφορετικά ποσοστά Na, ενώ για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας εκτός από την θερμική επεξεργασία στους 600 °C για 2 ώρες, τα καταλυτικά δείγματα υπόκεινται θερμική γήρανση στους 900 °C για 5 ώρες. Εν συνεχεία μελετάται η επίδραση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης τόσο στην καταλυτική ενεργότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων όσο και στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι με βάση την τρέχουσα βιβλιογραφία, μέχρι σήμερα δεν έχουν μελετηθεί η θερμική σταθερότητα ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων καθώς και η συνέργια ηλεκτροθετικού προωθητή με στερεά διαλύματα οξειδίων βασισμένων στο Ce.

4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

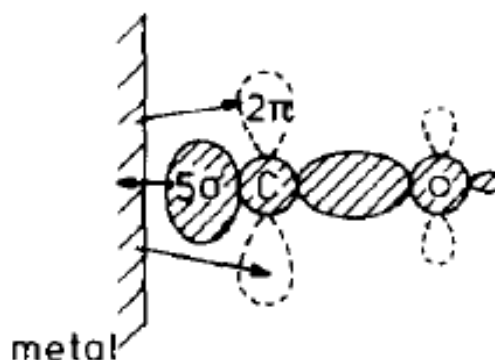
4.2.1 Μηχανισμοί δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών

Είναι γνωστό ότι τα αλκάλια ενισχύουν την διασπαστική ικανότητα των μετάλλων όσον αφορά στα ηλεκτρόφιλα μόρια όπως CO, NO, N₂ και O₂. Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο τρόπος δράσης των αλκαλίων θα πρέπει να γίνει σύντομη αναφορά στον τρόπο ρόφησης του CO στην επιφάνεια των μετάλλων. Καταρχήν ο τρόπος ρόφησης του CO ανάλογα με την επιλογή του μετάλλου και τις πειραματικές συνθήκες μπορεί να είναι είτε μοριακός είτε διασπαστικός. Για παράδειγμα σε επιφάνειες W το μόριο του CO διασπάται μερικώς σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται για την διάσπασή του σε επιφάνειες Fe και Co. Αντίθετα στα μέταλλα Pd, Pt και Ir παρατηρείται μόνο μοριακή προσρόφηση [10].

Το μόριο του CO έχει δέκα ηλεκτρόνια σθένους, ηλεκτρονική δομή $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$ και τάξη δεσμού 3 [47]. Ο προσανατολισμός του μορίου του CO κατά την προσρόφηση του είναι κάθετος προς την μεταλλική επιφάνεια και λόγω της τοποθέτησης (5σ HOMO) ή της μετατόπισης (2π LUMO) των συνοριακών τροχιακών προς το άτομο του C, το μόριο ροφάται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το άτομο του άνθρακα να είναι στραμμένο προς το μέταλλο [2]. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.1 ο δεσμός ρόφησης του CO στην μεταλλική επιφάνεια περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (highest occupied molecular orbital, HOMO) 5σ του CO (μη δεσμικό) σε μερικώς μη κατειλημμένα d τροχιακά του μετάλλου που συνοδεύεται από ανταπόδοση (back-donation) ηλεκτρονίων από τα d τροχιακά του μετάλλου στα κενά 2π* αντιδεσμικά μοριακά (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) τροχιακά του CO. Αποτέλεσμα της ανταπόδοσης ηλεκτρονίων αποτελεί η ισχυρή ρόφηση του CO στο μέταλλο (ισχυροποίηση του δεσμού M – C) με παράλληλη εξασθένιση του δεσμού C – O [48-49].

Ως ο πιο διαδεδομένος τρόπος παρακολούθησης των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου – CO αποτελεί η μέτρηση του έργου εξόδου του μετάλλου που ορίζεται ως το ποσό ενέργειας που απαιτείται για την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το ενεργειακό επίπεδο Fermi, E_f, προς το επίπεδο κενού, E_{VAC} [50]. Σύμφωνα με τους Nieuwenhuys et al [10] το έργο εξόδου του μετάλλου μπορεί να

συνδεθεί άμεσα με την διανομή ηλεκτρονίων μεταξύ μετάλλου και ροφημένου μορίου CO. Προσφορά ηλεκτρονίων στο μέταλλο αντιστοιχεί σε μείωση ενώ ανταπόδοση ηλεκτρονίων στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό σε αύξηση του έργου εξόδου $\Delta\phi$.



Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του τρόπου προσρόφησης του μορίου του CO σε μεταλλική επιφάνεια [10].

Με τον όρο προωθητές περιγράφονται οι ουσίες που μόνες τους επιδεικνύουν ελάχιστη ή αμελητέα καταλυτική ενεργότητα, ενώ όταν προστίθενται σε καταλυτικά ενεργή φάση (όπως είναι τα ευγενή μέταλλα) βελτιώνουν την καταλυτική απόδοση, την εκλεκτικότητα και την σταθερότητα αυτών [51]. Τα αλκάλια χρησιμοποιούνται ως προωθητές σε ποικίλες αντιδράσεις όπως για την σύνθεση υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer Tropsh, για την σύνθεση της αμμωνίας από N_2 και H_2 καθώς και για την αποσύνθεση και μετατροπή των νιτρικών οξειδίων σε N_2 . Σύμφωνα με πλήθος βιβλιογραφικές αναφορές ο τρόπος δράσης τους βασίζεται στους εξής τρεις μηχανισμούς [2, 51]:

(1) Ο ηλεκτροθετικός προωθητής δρα διαμέσου του μετάλλου και επομένως η επίδρασή του μπορεί να θεωρηθεί ως μεγάλης εμβέλειας (long – range) [52].

(2) Ο προωθητής σχηματίζει εντοπισμένους χημικούς δεσμούς με τα αντιδρώντα μόρια ή τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης με αποτέλεσμα η επίδραση αυτή να θεωρείται μικρής εμβέλειας (short – range).

(3) Το ηλεκτροστατικό πεδίο του ηλεκτροθετικού προωθητή επιδρά στο δεσμό του μετάλλου με το ροφημένο μόριο και άρα στην ενεργότητα. Αυτού του είδους η επίδραση ορίζεται ως επίδραση διαμέσου του κενού (through the vacuum) και είναι μεσαίας εμβέλειας (medium – range).

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό δράσης, κατά την αλληλεπίδραση των αλκαλίων με τα μέταλλα μεταπτώσεως λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων από τα αλκάλια προς τα μέταλλα αυτά [2, 15, 50]. Επακόλουθο της αλληλεπίδρασης αυτής αποτελεί η μείωση του έργου εξόδου των μετάλλων (ως αποτέλεσμα της αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας) ή καλύτερα του δυναμικού ιονισμού (Valence State Ionization Potential), η οποία ενισχύει την ανταπόδοση ηλεκτρονίων στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του CO και άρα την εξασθένιση του δεσμού C – O και την αύξηση της διασπαστικής ρόφησής του [53-55]. Το φαινόμενο της ανταπόδοσης ηλεκτρονίων αυξάνει με μείωση της ενεργειακής απόστασης μεταξύ του 2π επιπέδου και της ανώτερης ενεργειακής κατάστασης του μετάλλου d (επίπεδο Fermi ή τοπικό δυναμικό ιονισμού), γεγονός που επιτυγχάνεται από την ηλεκτρονιακή ενίσχυση του μετάλλου κατά την προσρόφιση αλκαλίου [21, 56]. Με τον ίδιο τρόπο ενισχύεται η διασπαστική ρόφιση και άλλων διατομικών ηλεκτρόφιλων μορίων όπως NO, N₂ και O₂ τα οποία διαθέτουν αντιδεσμικά τροχιακά π^* ικανά για να δεχτούν ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το μέταλλο [3, 50]. Η ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου – αλκαλίου έχει αποτελέσει αντικείμενο συζήτησης με ανάπτυξη πλήθους θεωριών για την ερμηνεία τους. Η πιο απλή θεωρία είναι αυτή των Langmuir και Taylor η οποία βασίζεται στο χαμηλό δυναμικό ιονισμού των αλκαλίων, που κυμαίνεται από 3.9 έως 5.4 eV σε σύγκριση με το δυναμικό ιονισμού των μετάλλων που προκαλεί μεταφορά ηλεκτρονίων από το αλκάλιο προς το μέταλλο [55]. Δεδομένου ότι τα προσφερόμενα από τα αλκάλια ηλεκτρόνια δεν εντοπίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις (βρίσκονται στην ζώνη αγωγιμότητας) η επίδραση αυτή θεωρείται ως μεγάλης εμβέλειας. Η δραστηριότητα των αλκαλίων ακολουθεί τη σειρά Cs > K > Na > Li, δηλαδή η τάση που παρατηρείται είναι μείωση του έργου εξόδου του μετάλλου με μείωση του δυναμικού ιονισμού του αλκαλίου [15].

Οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις δεν περιορίζονται μόνο στην περίπτωση αλκαλιομετάλλων αλλά παρατηρούνται και όταν τα αλκάλια βρίσκονται στα καταλυτικά συστήματα με ιοντική μορφή (ως οξειδία, υδροξειδία κ.ά.) [57]. Η ηλεκτροθετική ενίσχυση με ιόντα αλκαλίου δεν περιλαμβάνει απευθείας ηλεκτρονιακή μεταφορά από το ιόν προς το μέταλλο, δεδομένου του υψηλού δυναμικού ιονισμού και της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης αδρανούς αερίου που έχει πλέον αποκτήσει το ιόν, αλλά μέσω ενώσεων που επιδεικνύουν έντονα βασικό χαρακτήρα [57]. Σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές για την προώθηση της αντίδρασης Fischer-Tropsch χρησιμοποιείται K₂O σε καταλυτικό σύστημα Fe/Al₂O₃ το οποίο

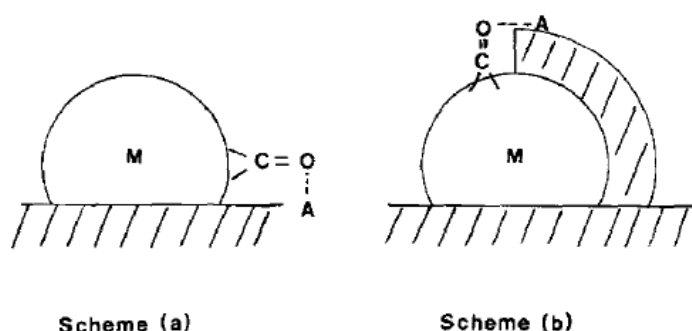
αποτελεί ισχυρή βάση και παρουσιάζει έντονη τάση για προσφορά ηλεκτρονίων στα γειτονικά άτομα Fe, ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την διασπαστική ρόφηση του CO [3, 5, 13, 58-59]. Κατά την εξέταση καταλυτικών συστημάτων ενεργών για αντιδράσεις σύνθεσης της αμμωνίας οι Ertl et al [21, 58, 60] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα σωματίδια της ενεργούς φάσης του Fe καλύπτονται ομοιόμορφα από ένα μονοατομικό στρώμα $K + O$ (δίπολο) που αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου στην διεπιφάνεια $M - (K - O)$. Οι Venezia et al [61] που μελέτησαν τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλκαλίου και μετάλλου Pd υποστηριγμένου σε σύνθετους φορείς αλούμινας και πυριτίας με την χρήση της τεχνικής XPS, παρατήρησαν σταδιακή μείωση στην ενέργεια σύνδεσης του Pd με αύξηση του περιεχομένου του αλκαλίου, γεγονός που το απέδωσαν στην ηλεκτρονιακή μεταφορά από τα ιόντα αλκαλίου στο μέταλλο, μέσω σχηματισμού ενώσεων του τύπου: μέταλλο - O - ιόν αλκαλίου. Επιπλέον, ηλεκτρονιακός εμπλουτισμός της μεταλλικής επιφάνειας είναι δυνατόν να προκληθεί από την επίδραση του ηλεκτροθετικού προωθητή στις ιδιότητες του καταλυτικού φορέα [1]. Συγκεκριμένα, οι Miguel et al [62] και οι Park et al [63] που μελέτησαν τα καταλυτικά συστήματα Pt/Al_2O_3 και Pd/Al_2O_3 αντίστοιχα, παρατήρησαν ότι η προσθήκη K είχε ως αποτέλεσμα την μετατροπή των όξινων θέσεων του φορέα της αλούμινας σε περισσότερο βασικές ενισχύοντας την ηλεκτρονιακή μεταφορά προς την επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου.

Ο δεύτερος μηχανισμός δράσης του αλκαλίου έχει υποστηριχτεί και παρατηρηθεί από αρκετούς ερευνητές [64-70]. Η ύπαρξη εντοπισμένης αλληλεπίδρασης μεταξύ του αλκαλίου και του ροφημένου μορίου CO πολλές φορές ανιχνεύεται από την μεταβολή των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας με εμφάνιση κορυφών σε αρκετά χαμηλούς κυματαριθμούς που παρουσιάζονται ανεξάρτητες της φόρτισης του αλκαλίου και συνοδεύονται από υψηλές θερμοκρασίες εκρόφησης. Συνήθως παρατηρείται ταυτόχρονη εκρόφηση του αλκαλίου και του CO [67, 71]. Κατά καιρούς, έχουν προταθεί αρκετά μοντέλα [67] για την ερμηνεία των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας με τα κυριότερα να αναφέρονται παρακάτω.

Οι Lackey et al. [64] περιγράφουν την αλληλεπίδραση αλκαλίου - CO ως μία ισχυρή χημική αλληλεπίδραση που περιλαμβάνει τον σχηματισμό K/CO άλατος. Σύμφωνα με τους ερευνητές κάτω από ευνοϊκές συνθήκες το νάτριο και το κάλιο μπορούν να ενωθούν με το CO και να δημιουργήσουν άλατα του γενικού τύπου $K_2C_qO_q$.

Σύμφωνα με τους Eberhardt et al. [68], που μελέτησαν την αλληλεπίδραση μεταξύ καλίου – CO σε επιφάνεια Cu(100) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι βασίζεται στο σχηματισμό δεσμού μέσω του 1π τροχιακού του προσροφημένου μορίου CO με τα 3p του καλίου.

Τέλος, οι Pitchon et al [72] μελέτησαν την προσθήκη αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) σε καταλυτικό σύστημα Pdⁿ⁺/SiO₂ και διαπίστωσαν σημαντικές αλλαγές στα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας τις οποίες απέδωσαν σε μερική κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου από ενώσεις των αλκαλίων και σε εξασθένηση του δεσμού C-O με αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων κορυφών νCO σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η εμφάνιση νέων κορυφών σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται σε ηλεκτρονιακή μεταφορά που είναι εντοπισμένη όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 4.2. Το μοντέλο των Pitchon et al περιλαμβάνει την σύνδεση του CO στο καταλυτικό σύστημα και με τα δύο του άκρα, με το άτομο του άνθρακα να συνδέεται με το μέταλλο και το άτομο του οξυγόνου με το κατιόν του αλκαλίου που βρίσκεται στον καταλυτικό φορέα με την μορφή οξειδίων, υδροξειδίων ή πυριτικών αλάτων.



Εικόνα 4.2: Απεικόνιση του μοντέλου των Pitchon et al σύμφωνα με το οποίο το μόριο του CO ροφάται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το άτομο του άνθρακα να ενώνεται με το μέταλλο και το άτομο του οξυγόνου με το κατιόν του αλκαλίου [72].

Ο τρίτος μηχανισμός δράσης περιλαμβάνει την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου του ενισχυτή στη ρόφηση των μορίων των αέριων αντιδρώντων. Ανάλογα με το είδος του ατόμου που ροφάται στην επιφάνεια του μετάλλου (ηλεκτροθετικό ή ηλεκτροαρνητικό) το ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται μπορεί να χαμηλώσει ή να αυξήσει τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών γειτονικού μορίου CO συμπεριλαμβανομένης και αυτής του 2π* τροχιακού. Ως επακόλουθο η ανταπόδοση

ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο τροχιακό $2p^*$ θα αυξάνει ή θα μειώνεται αντίστοιχα [71].

Δύο είναι τα επικρατέστερα μοντέλα με το πρώτο των Uram et al [71] να αναφέρεται στην καθαρά ηλεκτροστατική επίδραση μεταξύ του αλκαλίου και των προσροφημένων μορίων CO. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε για την ερμηνεία και τον προσδιορισμό της εμβέλειας της δράσης του καλίου (long-range) στην ρόφηση του CO σε επιφάνεια νικελίου, Ni (111), που συντελεί στην μετατόπιση των κορυφών του CO σε χαμηλότερες συχνότητες δόνησης στα φάσματα IR, δηλαδή στην εξασθένιση του δεσμού C – O. Βασίζεται στο κλασικό μοντέλο σημειακού φορτίου πάνω από αγωγίμο επίπεδο που εκτείνεται στο άπειρο. Το ηλεκτροστατικό πεδίο που παράγεται οφείλεται στο ηλεκτρικό δίπολο του ροφημένου ατόμου του καλίου στην επιφάνεια του μετάλλου και απεικονίζεται στο σχήμα 4.3A όπου το ροφημένο άτομο K βρίσκεται σε απόσταση 'α' από την αγωγίμη επιφάνεια Ni (111) που έχει δυναμικό $V = 0$. Στην εικόνα 4.3B παρουσιάζεται το απλό μοντέλο που μπορεί να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό του επαγόμενου ηλεκτροστατικού δυναμικού σε ένα αυθαίρετο σημείο P. Το σημειακό φορτίο + q τοποθετημένο σε απόσταση 'α' από την αγωγίμη επιφάνεια παράγει γύρω από αυτή ηλεκτρικό πεδίο ίδιο με το αντίστοιχο του διπόλου $2qa$ στο κενό.

Επομένως, το δυναμικό σε ένα αυθαίρετο σημείο P θα δίνεται από την σχέση:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right]$$

όπου $\epsilon_0 =$ διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$), and $\epsilon =$ διηλεκτρική σταθερά.

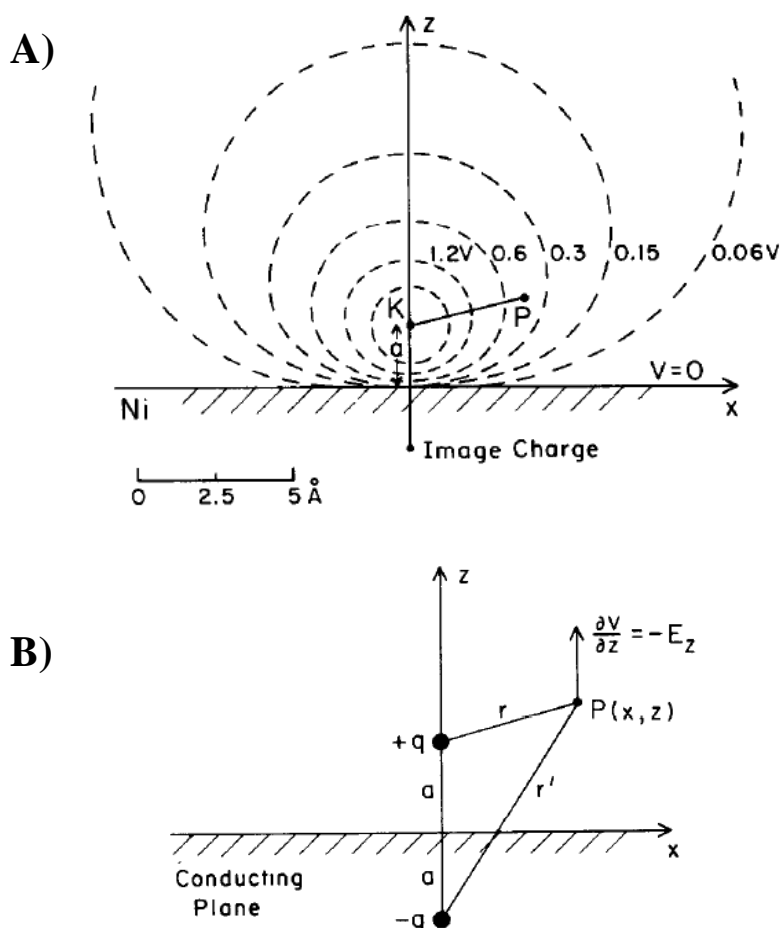
Προκειμένου να προσδιοριστεί η συνιστώσα του πεδίου E_z , σε σημείο P κάθετα στην μεταλλική επιφάνεια, ως συνάρτηση της πλευρικής απομάκρυνσης (x) από το ροφημένο μόριο του καλίου χρησιμοποιούνται οι παρακάτω σχέσεις:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{1}{[(z - \alpha)^2 + x^2]^{1/2}} - \frac{1}{[(z + \alpha)^2 + x^2]^{1/2}} \right]$$

και

$$E_z = - \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{z - \alpha}{[(z - \alpha)^2 + x^2]^{3/2}} - \frac{z + \alpha}{[(z + \alpha)^2 + x^2]^{3/2}} \right]$$

Σύμφωνα με τους ερευνητές, για χαμηλή φόρτιση καλίου είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με τη βοήθεια της μεθόδου υψηλής ανάλυσης υπέρυθρης φασματοσκοπίας ανάκλασης – απορρόφησης, IRAS (infrared reflection-absorption spectroscopy) η εμβέλεια της αλληλεπίδρασης αλκαλίου – CO, η οποία και υπολογίζεται γύρω στα 25 μόρια CO ανά άτομο καλίου υποδηλώνοντας ότι η ακτίνα επίδρασης του αλκαλίου κυμαίνεται στα 8 – 9 Å.



Εικόνα 4.3: Μοντέλο για τον υπολογισμό ηλεκτροστατικού πεδίου που οφείλεται σε ροφημένο άτομο K [71].

Το μοντέλο των Lang et al [73-74], περιλαμβάνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ηλεκτροθετικά και ηλεκτροαρνητικά άτομα και τα ροφημένα μόρια CO δια μέσου της επιφάνειας του μετάλλου. Σύμφωνα με τους ερευνητές η μεταβολή της ενέργειας προσροφημένου μορίου, όπως το CO, από την παρουσία ενός ηλεκτροθετικού ή ηλεκτροαρνητικού ατόμου δίνεται από την σχέση:

$$\delta E = \int_a \delta\phi_0^{(-a)}(r)n_a(r)dr + \delta \left[\int_{-\infty}^{\epsilon_F} n_a(\epsilon)\epsilon d\epsilon \right]$$

όπου $\delta\phi_0(r)$: η διαφορά του ηλεκτροστατικού δυναμικού, $n_a(r)$: η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του προσροφημένου μορίου, πριν και μετά την ρόφηση του ατόμου, $n_a(\epsilon)$: η προκαλούμενη, από την προσθήκη των ατόμων, πυκνότητα των καταστάσεων (density of states) και E_F : η ενέργεια Fermi.

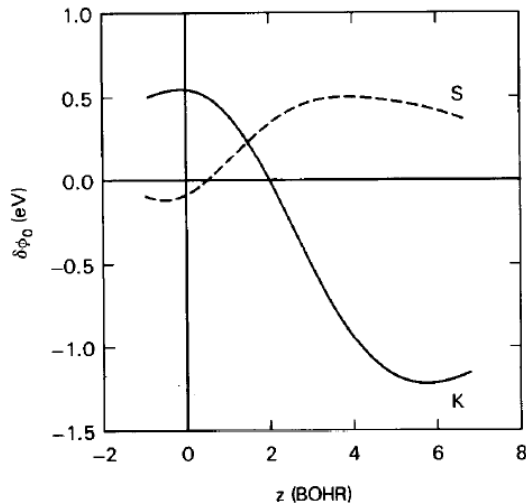
Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης αναφέρεται στην άμεση ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτροαρνητικών ατόμων και των προσροφημένων μορίων σε μία περιοχή επίδρασης 'α', ενώ ο δεύτερος όρος στη μεταβολή του αθροίσματος των ενεργειών των ηλεκτρονίων που προκαλείται από την ύπαρξη των ατόμων. Ο δεύτερος όρος περιλαμβάνει τόσο τις άμεσες (αλληλεπικάλυψη τροχιακών) όσο και τις έμμεσες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις ατόμου – προσροφημένου μορίου.

Το παραπάνω μοντέλο χρησιμεύει για την πρόβλεψη της δράσης (προώθηση ή δηλητηρίαση) των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτροαρνητικών τροποποιητών στη ρόφηση μορίων όπως είναι CO, N₂, H₂ και NO.

Λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφημένου μορίου – ατόμου, οι παράγοντες κλειδιά που θα πρέπει να εξεταστούν είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό $\delta\phi_0(r)$ λόγω της ύπαρξης του ηλεκτροθετικού ή ηλεκτροαρνητικού ατόμου και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του προσροφημένου μορίου $n_a(\epsilon)$.

Στην εικόνα 4.4 παρουσιάζεται η μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού κάθετα στην μεταλλική επιφάνεια στην περίπτωση ρόφησης ενός ηλεκτροθετικού (K) και ενός ηλεκτροαρνητικού (S) ατόμου. Από την διαφορετική συμπεριφορά του ηλεκτροστατικού δυναμικού των δύο ατόμων συμπεραίνεται ότι η ηλεκτρονιακή μεταφορά λαμβάνει χώρα από το K προς την επιφάνεια και από την επιφάνεια προς το άτομο του S, αντίστοιχα.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η δράση των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτροαρνητικών ατόμων στα προσροφημένα μόρια είναι απαραίτητη η γνώση της κατεύθυνσης και της έκτασης της ηλεκτρονιακής μεταφοράς μεταξύ του μορίου και της μεταλλικής επιφάνειας.



Εικόνα 4.4: Μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού λόγω της ρόφησης ενός ηλεκτροθετικού (K) ή ηλεκτροαρνητικού (S) ατόμου [73].

Επομένως όπως διαπιστώνεται από την παρακάτω εικόνα 4.4, αν ένα μόριο έστω σε μία θέση z (μεγαλύτερη από 2 bohr) παράγει μία καθαρή ηλεκτρονιακή μεταφορά από τη μεταλλική επιφάνεια προς αυτό (out-transfer) θα σταθεροποιηθεί από την παρουσία ατόμου K στην επιφάνεια, ενώ αντίθετα θα αποσταθεροποιηθεί από την παρουσία ατόμου S. Για μόρια που επιδεικνύουν ηλεκτρονιακή μεταφορά προς την μεταλλική επιφάνεια (in-transfer) θα ισχύει το αντίστροφο. Επομένως με βάση την διαφορετική αυτή συμπεριφορά τα μόρια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες στα ηλεκτρόφιλα και ηλεκτρόφοβα μόρια. Στην πρώτη ανήκουν τα απλά διατομικά μόρια όπως CO, H₂, N₂, O₂ και NO, ενώ μόρια όπως NH₃ και H₂O, που κατέχουν μεγάλη εσωτερική διπολική ροπή ανάλογα με τον προσανατολισμό του μορίου προς την μεταλλική επιφάνεια π.χ. αν τα άτομα του N και O είναι στραμμένα προς την μεταλλική επιφάνεια ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία. Η κατεύθυνση της ηλεκτρονιακής μεταφοράς μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του ροφημένου μορίου είναι αποτέλεσμα ανταγωνισμού μεταξύ της προσφοράς ηλεκτρονίων από τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά και της πλήρωσης με ηλεκτρόνια στα αρχικώς μη κατειλημμένα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά (του ροφημένου μορίου). Η μείωση της ενέργειας και η πλήρωση των αντιδεσμικών τροχιακών ευνοεί την διάσπαση των μορίων. Συνοψίζοντας τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η δράση ηλεκτροθετικών ατόμων όπως το K, έγκειται στη σταθεροποίηση της ρόφησης και στην προώθηση της διάσπασης μορίων όπως CO, N₂ και NO.

4.3 Υλικά - Μέθοδοι Παρασκευής

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης με την προσθήκη Na ως ηλεκτροθετικό προωθητή, σε καταλυτικό σύστημα αποτελούμενο από ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε χαμηλή φόρτιση. Με βάση την διεξοδική μελέτη των δύο προηγούμενων κεφαλαίων που αναφέρονταν στην αναζήτηση του βέλτιστου τρόπου σύνθεσης και χημικής σύστασης του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα, επιλέγονται η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και οι δύο διαφορετικές συνθέσεις που αναγράφονται στον πίνακα 4.1 για την παρασκευή των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών.

Πίνακας 4.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση τη διαφορετική χημική σύσταση.

Δείγματα	Μοριακός τύπος των μεικτών οξειδίων (s. s.)	Σύνθεση καταλυτικού φορέα (κ.β.%)			
		Pt	Na	s. s.	Al ₂ O ₃
10Na/Pt/A	—	0.5	10	-	90
5Na/Pt/ACZL	Ce _{0.4} Zr _{0.5} La _{0.1} O _{1.95}	0.5	5	20	75
10Na/Pt/ACZL	Ce _{0.4} Zr _{0.5} La _{0.1} O _{1.95}	0.5	10	20	70
5Na/Pt/ACL	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	0.5	5	20	75
10Na/Pt/ACL	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	0.5	10	20	70
15Na/Pt/ACL	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	0.5	15	20	65

Παρασκευάζονται δείγματα με διαφορετική φόρτιση σε ηλεκτροθετική ενίσχυση με στόχο την διερεύνηση της επίδρασης της περιεκτικότητας σε αλκάλιο στην απόδοση του TWCs, με την ποσότητα του Na στον καταλυτικό φορέα να κυμαίνεται από 5 έως 15 % κ.β.. Για να καταστεί δυνατή η μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του ηλεκτροθετικού προωθητή στην απόδοση των διαφορετικών TWCs του πίνακα 4.1, οι περιεκτικότητες του ευγενούς μετάλλου και του στερεού διαλύματος των οξειδίων του δημητρίου διατηρούνται σταθερές, 0.5 % κ.β. για το Pt και 20 % κ.β. για τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών (s.s.). Επιπλέον λόγος της διατήρησης των παραπάνω τιμών αποτελεί η ανάγκη σύγκρισης των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών συστημάτων του κεφαλαίου αυτού με τα μη ηλεκτροθετικά

προωθημένα συστήματα των δυο προηγούμενων κεφαλαίων προκειμένου να επισημανθεί η δράση του αλκαλίου στην καταλυτική ενεργότητα των TWCs.

Εκτός από τις δύο διαφορετικές συνθέσεις ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ και $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) που προτιμούνται με βάση τα αποτελέσματα του τρίτου κεφαλαίου, παρασκευάζεται και ένα καταλυτικό σύστημα αναφοράς που συνίσταται από τον φορέα της γ -αλούμινας χωρίς την προσθήκη στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών, την ενεργό φάση Pt και τον ηλεκτροθετικό ενισχυτή, Na.

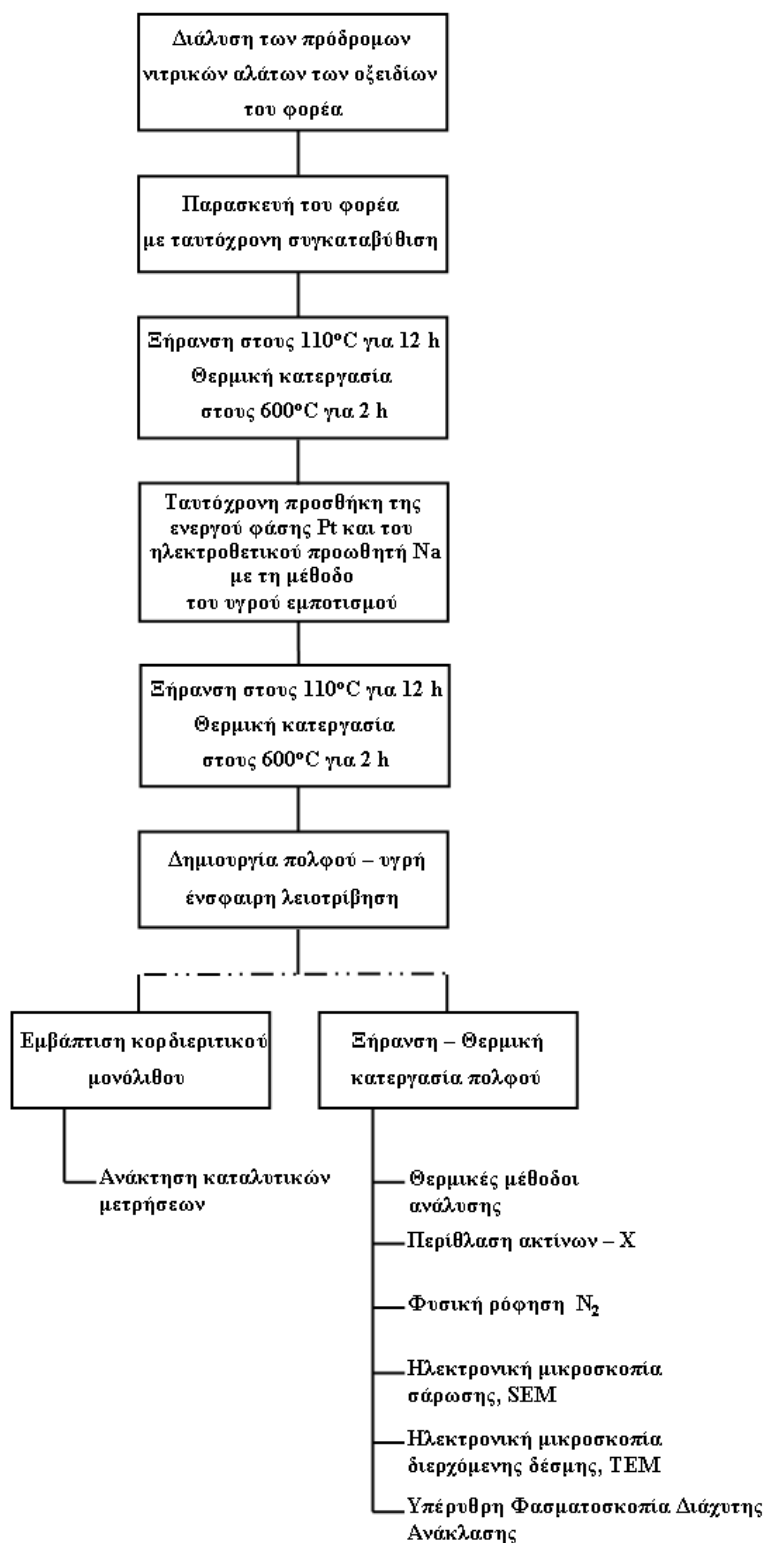
Η διαδικασία παραγωγής των TWCs που ακολουθήθηκε περιγράφεται στην σχηματική αναπαράσταση της εικόνας 4.5.

Όπως διαπιστώνεται η προσθήκη του αλκαλίου πραγματοποιείται ταυτόχρονα με εκείνη του ευγενούς μετάλλου με τη χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Πρόδρομες ενώσεις του αλκαλίου και του ευγενούς μετάλλου προστίθενται σε αιώρημα σκόνης του καταλυτικού φορέα και απιονισμένου νερού (περίπου 80 ml) κάτω από συνθήκες ήπιας θέρμανσης και έντονης ανάδευσης. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού και ακολουθεί ξήρανση και έψηση του καταλυτικού υλικού στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 12 ώρες και στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ σε αέρα με ρυθμό $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ για 2 ώρες, αντίστοιχα.

Ο λόγος που επιλέγεται η ταυτόχρονη προσθήκη της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης και του ευγενούς μετάλλου έγκειται στην επιφανειακή απόθεση του αλκαλίου τόσο στον καταλυτικό φορέα όσο και στην ενεργή φάση του ευγενούς μετάλλου. Έχει αναφερθεί ότι ο τρόπος προσθήκης του ηλεκτροθετικού προωθητή επιδρά σημαντικά τόσο στη φύση όσο και στη θέση του μέσα στο καταλυτικό σύστημα [75]. Όταν οι πρόδρομες ενώσεις του αλκαλίου και του ευγενούς μετάλλου προστίθεται μαζί στον καταλυτικό φορέα, τότε παρατηρείται καλή διαβροχή της επιφάνειας του καταλυτικού συστήματος από τον ηλεκτροθετικό ενισχυτή. Αντίθετα, προσθήκη του αλκαλίου μετά την αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου οδηγεί στην εμφάνιση του αλκαλίου στο σύστημα με την μορφή συσσωματωμάτων, ενώ προσθήκη αλκαλίου πριν την αντίστοιχη του μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε ενσωμάτωση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στον φορέα και στις δύο περιπτώσεις μειώνεται η στενή επαφή μεταξύ μετάλλου – αλκαλίου, γεγονός που ενεργεί ανασταλτικά στην ενεργότητα του συστήματος [75].

Μετά το στάδιο της διήθησης του ιζήματος πραγματοποιήθηκε ανάλυση του διαλύματος με την τεχνική της φασματοσκοπίας πλάσματος, ICP, που επιβεβαίωσε την πλήρη καταβύθιση των μετάλλων των οξειδίων του καταλυτικού φορέα.

Επιπλέον πριν την ανάκτηση των μετρήσεων της καταλυτικής ενεργότητας έλαβε χώρα η προεπεξεργασία που περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.



Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

Οι πρόδρομες ενώσεις των οξειδίων του φορέα, του ευγενούς μετάλλου και της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτικών δειγμάτων δίνονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Πρόδρομες ενώσεις που επιλέχτηκαν για την παρασκευή των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων TWCs

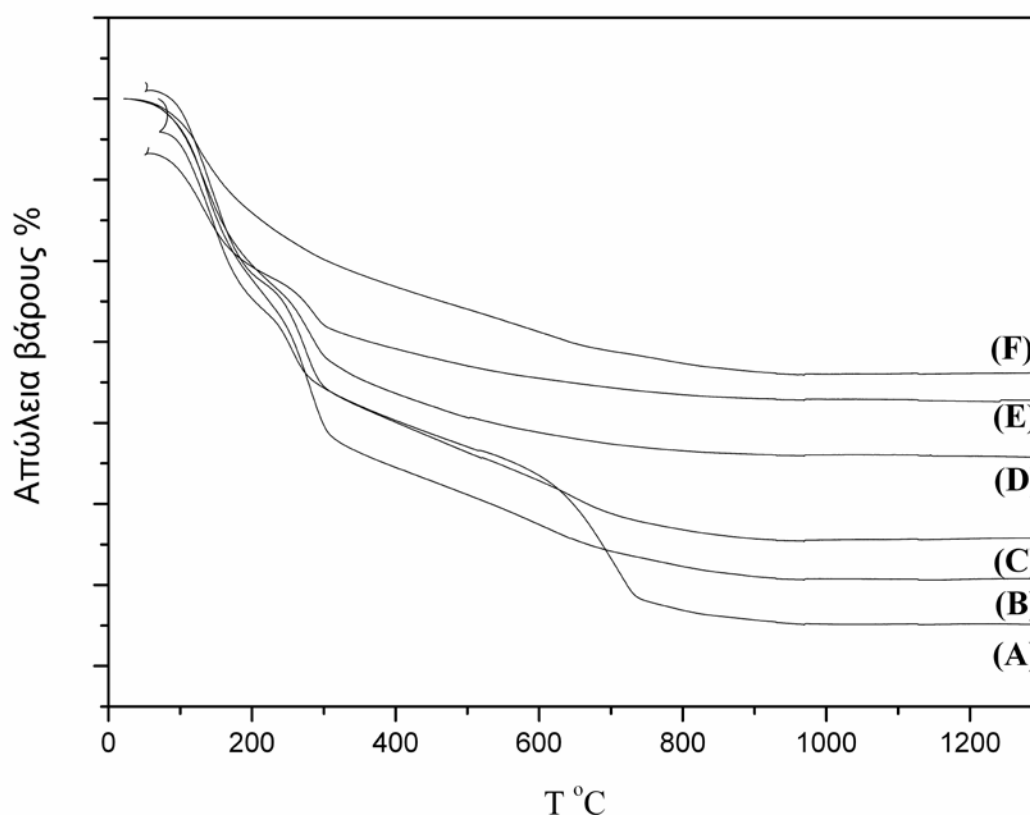
Συστατικά των TWCs	Πρόδρομες ενώσεις
CeO ₂	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆
ZrO ₂	ZrO(NO ₃) ₂ xH ₂ O
La ₂ O ₃	La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O
Al ₂ O ₃	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O
Pt	Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂
Na	NaNO ₃

Προκειμένου να μελετηθεί η θερμική σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων και σε αυτό το κεφάλαιο εφαρμόζονται δύο θερμικές κατεργασίες στους 600 °C για 2 ώρες (φρέσκα δείγματα) και στους 900 °C για 5 ώρες με ρυθμό 2 °C min⁻¹ παρουσία στατικού αέρα (θερμικά γηρασμένα δείγματα), τόσο στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς όσο και στην σκόνη που προκύπτει από την θερμική κατεργασία του εναπομείναντος πολφού. Εν συνεχεία ακολουθεί ενδεδειγμένη εξέταση της καταλυτικής σκόνης με τη χρήση των τεχνικών που αναφέρονται στην εικόνα 4.1 για την ερμηνεία των καταλυτικών αποδόσεων των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων TWCs.

4.4 Αποτελέσματα

4.4.1 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

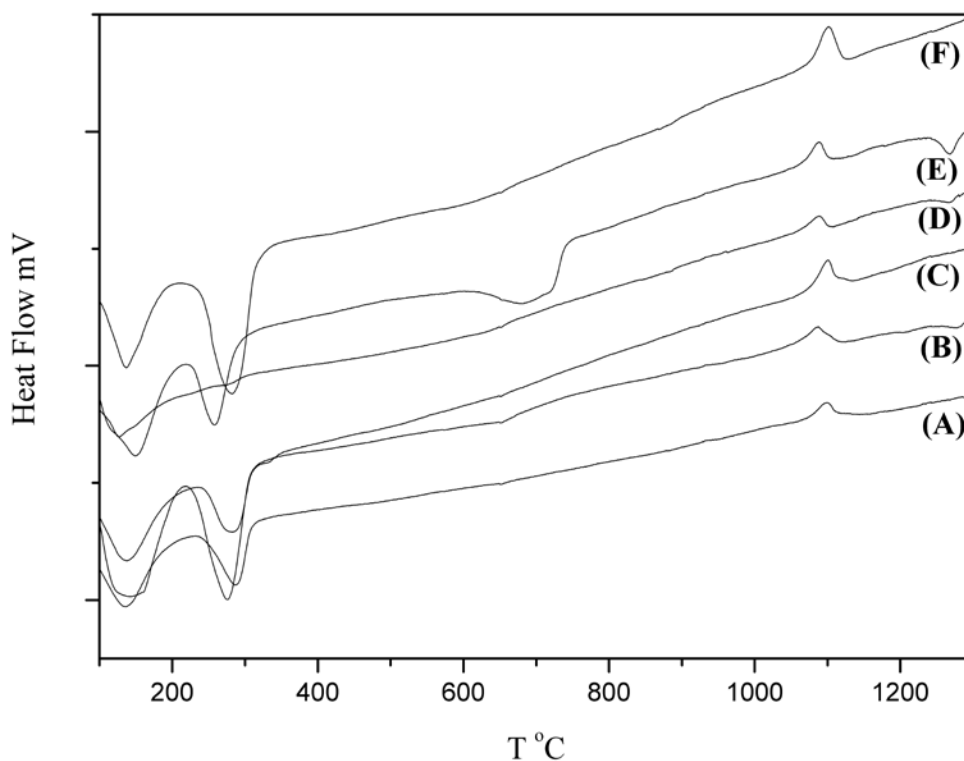
Για την θερμική διερεύνηση των καταλυτικών δειγμάτων χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι της θερμοβαρυμετρικής (TGA) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, (DTA). Η θερμική εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Labsys της SETARAM, σε θερμοκρασιακό εύρος από 30 μέχρι 1300 °C με ροή συνθετικού αέρα (dry air) και ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10 °C / min. Τα υπό εξέταση δείγματα έχουν ήδη υποστεί θερμική κατεργασία στους 600 °C για 2 ώρες παρουσία στατικού αέρα.



Εικόνα 4.6: Καμπύλες TG για τα καταλυτικά δείγματα: (A) 15Na/Pt/ACL, (B) 10Na/Pt/A, (C) 10Na/Pt/ACZL, (D) 5Na/Pt/ACL, (E) 5Na/Pt/ACZL και (F) 10Na/Pt/ACL.

Ακολουθεί η εικόνα 4.6 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής μεθόδου ανάλυσης (TGA). Όπως διαπιστώνεται από τις καμπύλες TG παρατηρείται απώλεια βάρους σε θερμοκρασιακό εύρος από 50 μέχρι

περίπου 900 °C. Πιο αναλυτικά διακρίνονται τρεις περιοχές μεταβολής βάρους: μία από 50 μέχρι 200 °C, μία από 200 μέχρι 300 °C και μία από τους 300 μέχρι τους 900 °C. Στην περίπτωση του δείγματος με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε αλκάλιο 15Na/Pt/ACL εντοπίζεται μία επιπλέον περιοχή στο εύρος 570-740 °C.



Εικόνα 4.7: Θερμογραφήματα DTA για τα καταλυτικά δείγματα: (A) 5Na/Pt/ACZL, (B) 10Na/Pt/ACZL, (C) 5Na/Pt/ACL, (D) 10Na/Pt/ACL, (E) 15Na/Pt/ACL και (F) 10Na/Pt/A.

Στην εικόνα 4.7 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών συστημάτων. Σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα αρχικά παρατηρούνται δύο ενδόθερμες κορυφές σε θερμοκρασίες γύρω στους 140 °C και 270 °C που αποδίδονται στην απομάκρυνση του φυσικά και χημικά ροφημένου νερού αντίστοιχα, σε συμφωνία με τις απώλειες βάρους που παρατηρούνται στις ίδιες θερμοκρασιακές περιοχές. Επιπλέον, στους 1100 °C διακρίνεται μία εξώθερμη κορυφή που με βάση την βιβλιογραφία [76-77] αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση της φάσης της β-αλούμινας. Ωστόσο, για τα δείγματα 10Na/Pt/ACZL, 10Na/Pt/ACL και 15Na/Pt/ACL που περιέχουν σημαντικές ποσότητες Na εμφανίζεται μία ενδόθερμη κορυφή κοντά στους 1270 °C που πιθανόν οφείλεται σε δημιουργία υγρής φάσης λόγω τήξης του Na₂O, δεδομένου ότι η τήξη του αναφέρεται σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή. Η απόδοση των δύο τελευταίων

κορυφών σε κρυσταλλικές μεταβολές συμφωνεί και με την απουσία μεταβολών βάρους στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Τέλος αξίζει να σημειωθεί η παρουσία μίας ενδόθερμης κορυφής μεγάλου εύρους (615 – 745 °C) στην περίπτωση του δείγματος 15Na/Pt/ACL, με την μεγαλύτερη ποσότητα σε αλκάλιο, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην αποσύνθεση και απομάκρυνση των νιτρικών ενώσεων όπως προκύπτει και από το αντίστοιχο TG θερμογράφημα. Στην απομάκρυνση των νιτρικών ενώσεων οφείλεται και η μεταβολή βάρους που παρατηρείται στο εύρος των 300 – 900 °C για όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική περίθλασης ακτίνων – X.

4.4.2 Κρυσταλλογραφική μελέτη του υλικού με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων –X

Ακολουθεί μελέτη του καταλυτικού υλικού με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων –X για τη διερεύνηση των κρυσταλλικών φάσεων μετά την προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή και των τροποποιήσεων της κρυσταλλικής δομής με άνοδο της θερμοκρασίας. Για το σκοπό αυτό το υλικό υφίσταται διαδοχικές θερμικές κατεργασίες στους 600 °C και 900 °C για 2 και 5 ώρες αντίστοιχα, και στους 1000 °C και 1100 °C για 5.5 ώρες, σε ατμόσφαιρα στατικού αέρα και εν συνεχεία ανακτώνται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X.

Στην εικόνα 4.8 παρατηρούνται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X του καταλυτικού συστήματος αναφοράς 10Na/Pt/A. Αρχικά με θέρμανση στους 600 °C ανιχνεύονται κορυφές που αντιστοιχούν στον φορέα της γ-αλούμινας, στην ένωση Na_5AlO_4 (JCPDS No 37-0208) και στο νιτρώδες άλας του νατρίου, NaNO_2 (JCPDS No 73-2078). Με θερμική κατεργασία στους 900 °C εμφανίζονται κορυφές δ-αλούμινας υποδηλώνοντας την έναρξη του μετασχηματισμού της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Οι φάσεις του ηλεκτροθετικού ενισχυτή που παρατηρούνται είναι οι ενώσεις Na_5AlO_4 και NaAlO_2 (JCPDS No 19-1179) ενώ σε γωνία $2\theta = 15.58^\circ$ εντοπίζεται κορυφή που μπορεί να αποδοθεί στην φάση της β-αλούμινας, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (JCPDS No 21-1096). Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000 °C αποκαλύπτονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές της β- και β''-αλούμινας (JCPDS No 84-0381) καθώς παράλληλα ανιχνεύονται και ίχνη α-αλούμινας τα οποία εξαφανίζονται με περαιτέρω θέρμανση στους 1100 °C όπου πλέον οι μοναδικές φάσεις του καταλυτικού φορέα που διακρίνονται είναι αυτές της β/β''-αλούμινας και NaAlO_2 .

Παρόμοια συμπεριφορά με μικρές διαφοροποιήσεις ανάλογα με το περιεχόμενο του ηλεκτροθετικού ενισχυτή παρατηρείται και για τα υπόλοιπα καταλυτικά δείγματα του πίνακα 4.1. Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα 5Na/Pt/ACZL και 5Na/Pt/ACL στους 600 °C (εικόνες 4.9 και 4.11) ανιχνεύονται κορυφές που αντιστοιχούν στο στερεό διάλυμα $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_δ$, στη γ-αλούμινα καθώς και κορυφές νιτρικών και νιτρωδών αλάτων, $NaNO_3$ (JCPDS No 85-0850) και $NaNO_2$, οι οποίες δεν είναι πλήρως ευδιάκριτες λόγω της αλληλοεπικάλυψής τους με εκείνες του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών. Άνοδος της θερμοκρασίας στους 900 °C φανερώνει κορυφές της δ-αλούμινας καθώς και την κορυφή σε $2\theta = 15.58^\circ$ που αποδίδεται στην έναρξη της κρυστάλλωσης της β-αλούμινας. Με επιπλέον θερμικές κατεργασίες στους 1000 °C και 1100 °C προκαλείται έντονη κρυστάλλωση του υλικού με επακόλουθο οι κορυφές της β/β''-αλούμινας να διακρίνονται εμφανώς.

Για τα δείγματα 10Na/Pt/ACZL και 10Na/Pt/ACL (εικόνες 4.10 και 4.12) που περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα Na, οι διαφορές που εντοπίζονται με τα αντίστοιχα δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας σε Na έγκεινται στην εμφάνιση πιο ευδιάκριτων κορυφών νιτρικών και νιτρωδών αλάτων του Na, καθώς και της ένωσης Na_5AlO_4 στη θερμοκρασία των 600 °C, ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αποκαλύπτονται και εκείνες της ένωσης $NaAlO_2$. Επιπροσθέτως, δεν παρατηρείται η κορυφή σε $2\theta = 15.58^\circ$ που αντιστοιχεί στην β-αλούμινα για τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα στους 900 °C.

Όσον αφορά στο δείγμα 15Na/Pt/ACL (εικόνα 4.13) επιδεικνύει την ίδια ακριβώς συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση αυτή λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε ηλεκτροθετικό προωθητή στους 600 °C παρατηρούνται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του $NaNO_3$ ενώ στους 900 °C εμφανίζονται επιπλέον κορυφές που αντιστοιχούν κυρίως στις φάσεις της β''- Al_2O_3 και $NaAlO_2$. Στα τροποποιημένα δείγματα με φόρτιση σε αλκάλιο 10 και 15 % κ.β. παρατηρούνται επίσης και κορυφές καθαρού Na_2O (JCPDS No 23-0528) από τη θερμοκρασία των 900 °C και άνω, διαπίστωση που συμφωνεί και με τα δεδομένα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

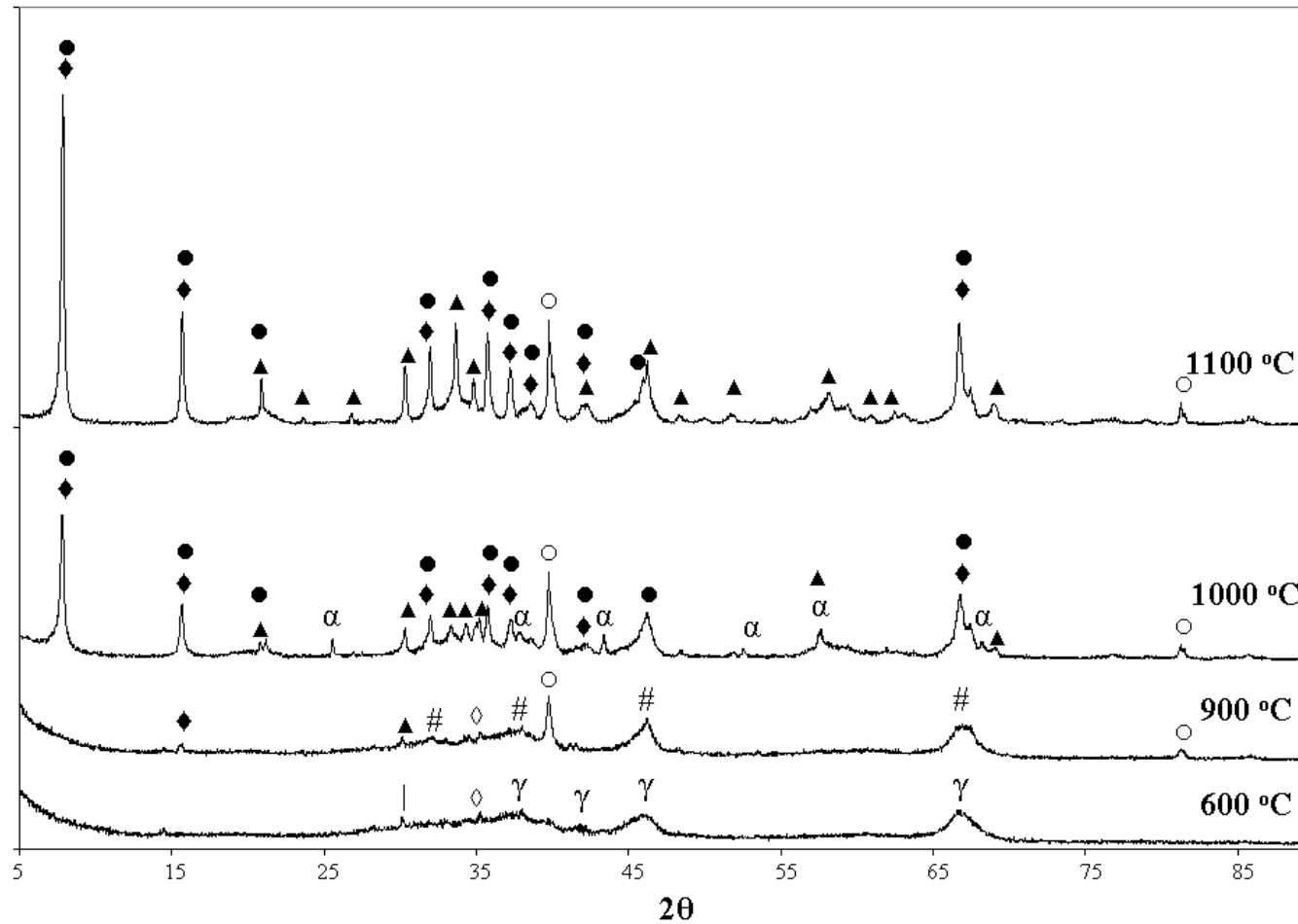
Τελευταίες παρατηρήσεις που προκύπτουν από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης και αφορούν στην ενεργό φάση και το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών, συνίστανται στην εμφάνιση όλων των χαρακτηριστικών κορυφών του ευγενούς μετάλλου, Pt^0 , μετά από θερμική κατεργασία στους 900 °C για όλα τα καταλυτικά δείγματα και στην ανίχνευση της φάσης $LaAlO_3$ (JCPDS No 85-0848)

στους 1100 °C, στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν το στερεό διάλυμα $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ (εμφάνιση της κορυφής από τους 1000 °C για το δείγμα 15Na/Pt/ACL). Η παρουσία του οξειδίου $LaAlO_3$ πιθανόν να οφείλεται σε ποσότητα λανθανίου μη πλήρως ενσωματωμένης στη δομή του CeO_2 που αντέδρασε με τον φορέα της αλούμινας, σε απόλυτη συμφωνία με τα συμπεράσματα της περίθλασης ακτίνων – X του προηγούμενου κεφαλαίου. Ο λόγος που η ανίχνευσή του $LaAlO_3$ είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων μπορεί να αποδοθεί στην έντονη επίδραση του αλκαλίου στην μορφολογία του φορέα (βλ. ενότητα 4.4.3).

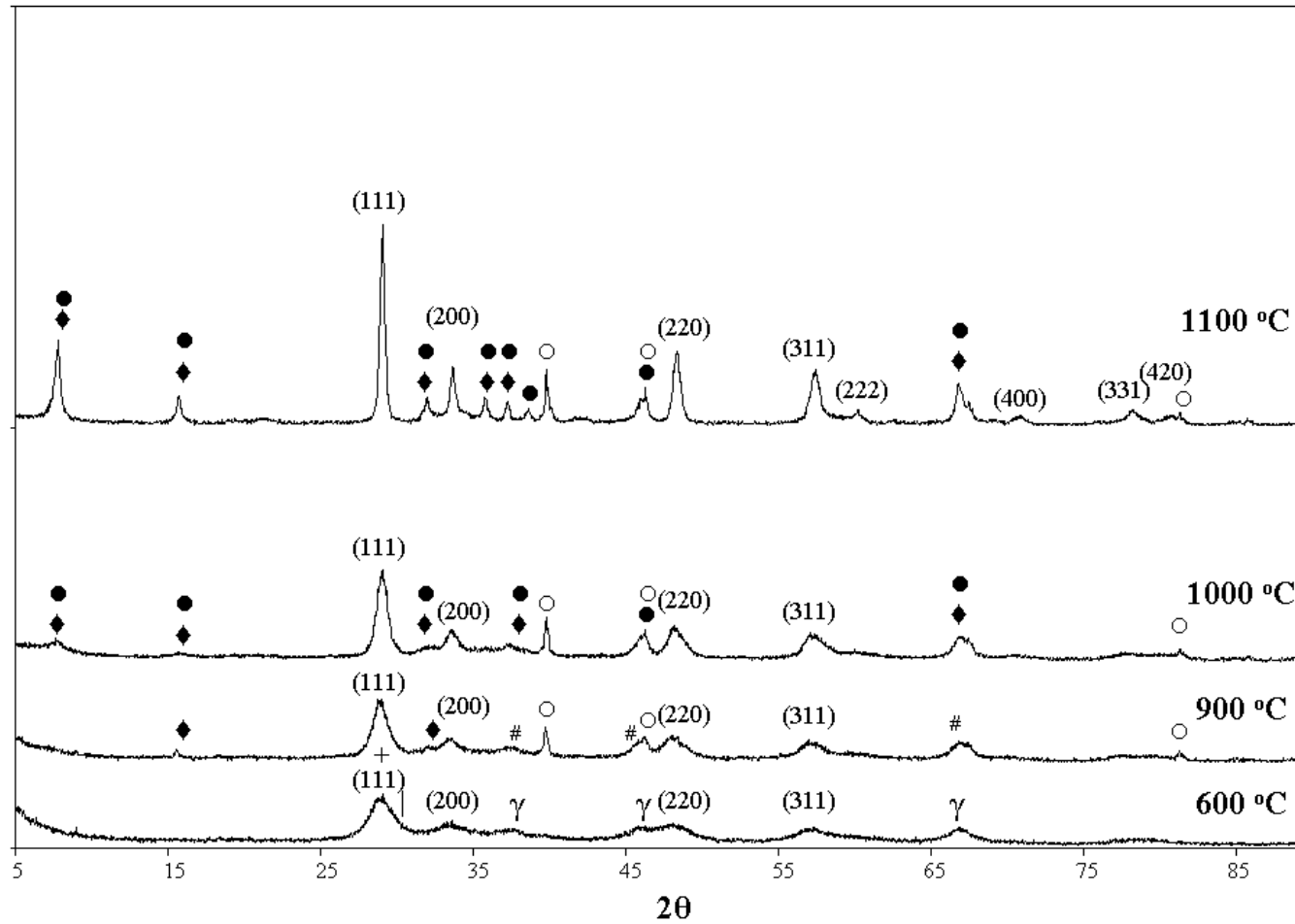
Όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 4.3 όπου αναγράφονται τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών, προσθήκη αλκαλίου προκαλεί μεγέθυνση των κρυσταλλιτών λόγω συμπύκνωσης του καταλυτικού φορέα (εξάλειψη της πορώδους δομής και μείωση της ειδικής επιφάνειας) όπως θα αποδειχτεί και παρακάτω από την μορφολογική μελέτη με φυσική ρόφηση αζώτου. Οι τιμές μεγέθους των κρυσταλλιτών υπολογίζονται με βάση την εξίσωση του Scherrer για την κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Οι τιμές που αναγράφονται για τα δείγματα 5Na/Pt/ACZL, 10Na/Pt/ACZL, 5Na/Pt/ACL και 10Na/Pt/ACL στους 600 °C εμπεριέχουν σημαντικό σφάλμα λόγω της διεύρυνσης της κορυφής (111) του στερεού διαλύματος από την αλληλοεπικάλυψή της με τις κορυφές των νιτρικών και νιτρωδών αλάτων του Na.

Πίνακας 4.3: Τιμές του μεγέθους κρυσταλλιτών του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών μετά από κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

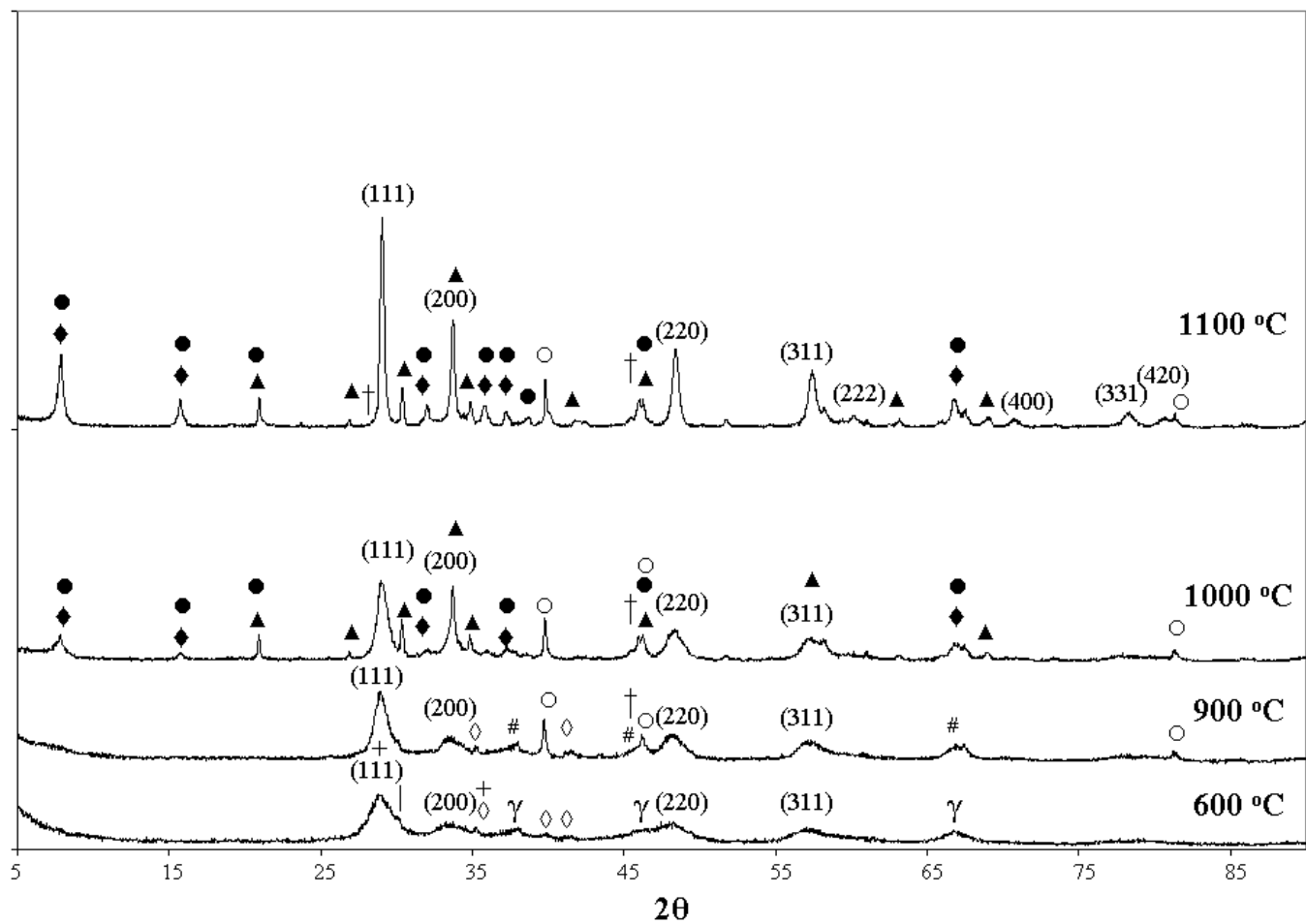
Δείγματα	D_{s.s.} (nm) στους 600 °C	D_{s.s.} (nm) στους 900 °C	D_{s.s.} (nm) στους 1000 °C	D_{s.s.} (nm) στους 1100 °C
5/Pt/ACZL	4	6.5	9	24
10/Pt/ACZL	4.5	7	9	25
5Na/Pt/ACL	5.3	10	16	31
10Na/Pt/ACL	5.3	9	21	39
15Na/Pt/ACL	7	9	31	43



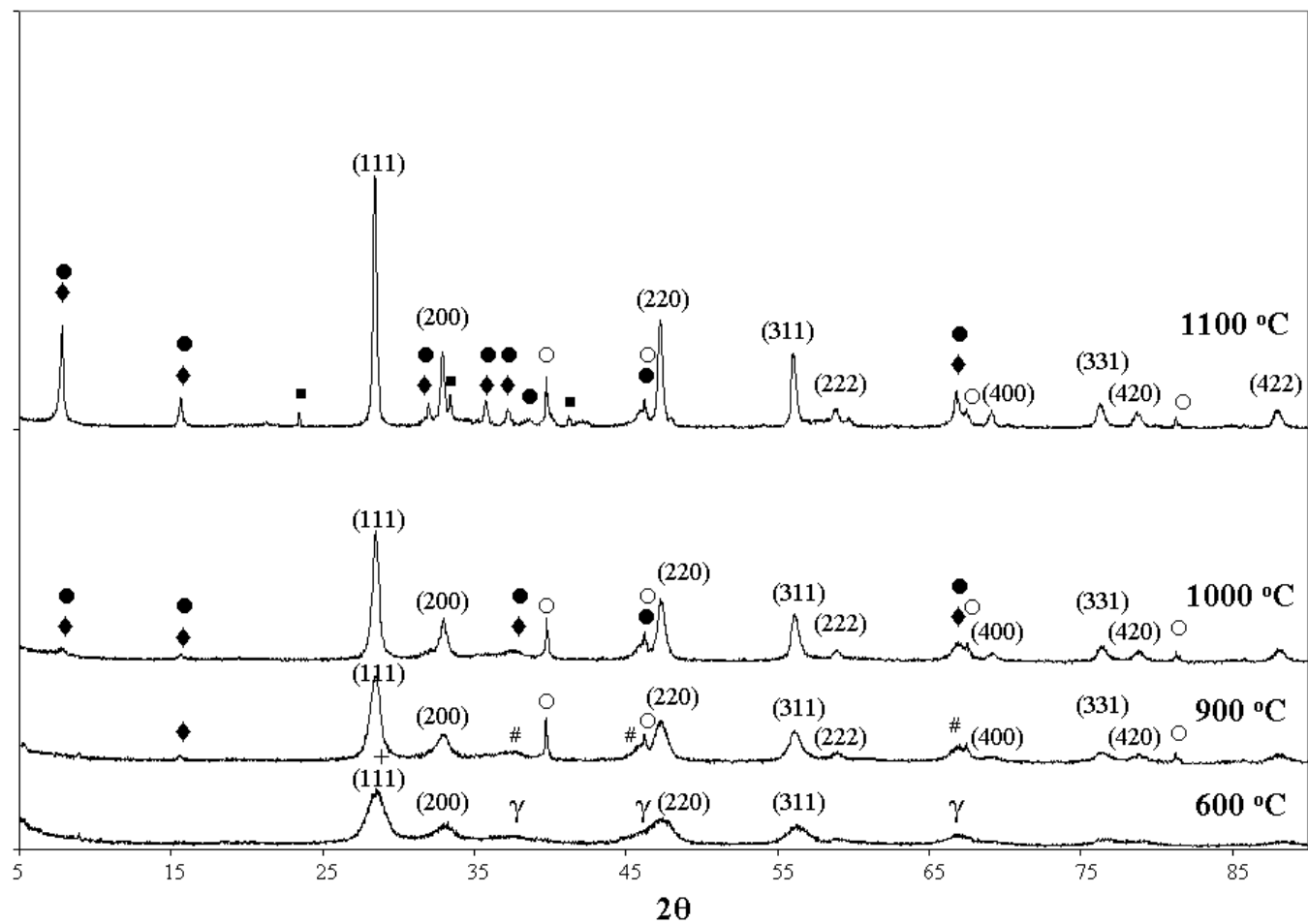
Εικόνα 4.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων - X για το δείγμα 10Na/Pt/A. Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, # $\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\diamond \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\blacktriangle \text{NaAlO}_2$, $\circ \text{Pt}^0$, $| \text{NaNO}_2$, $\blacklozenge \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



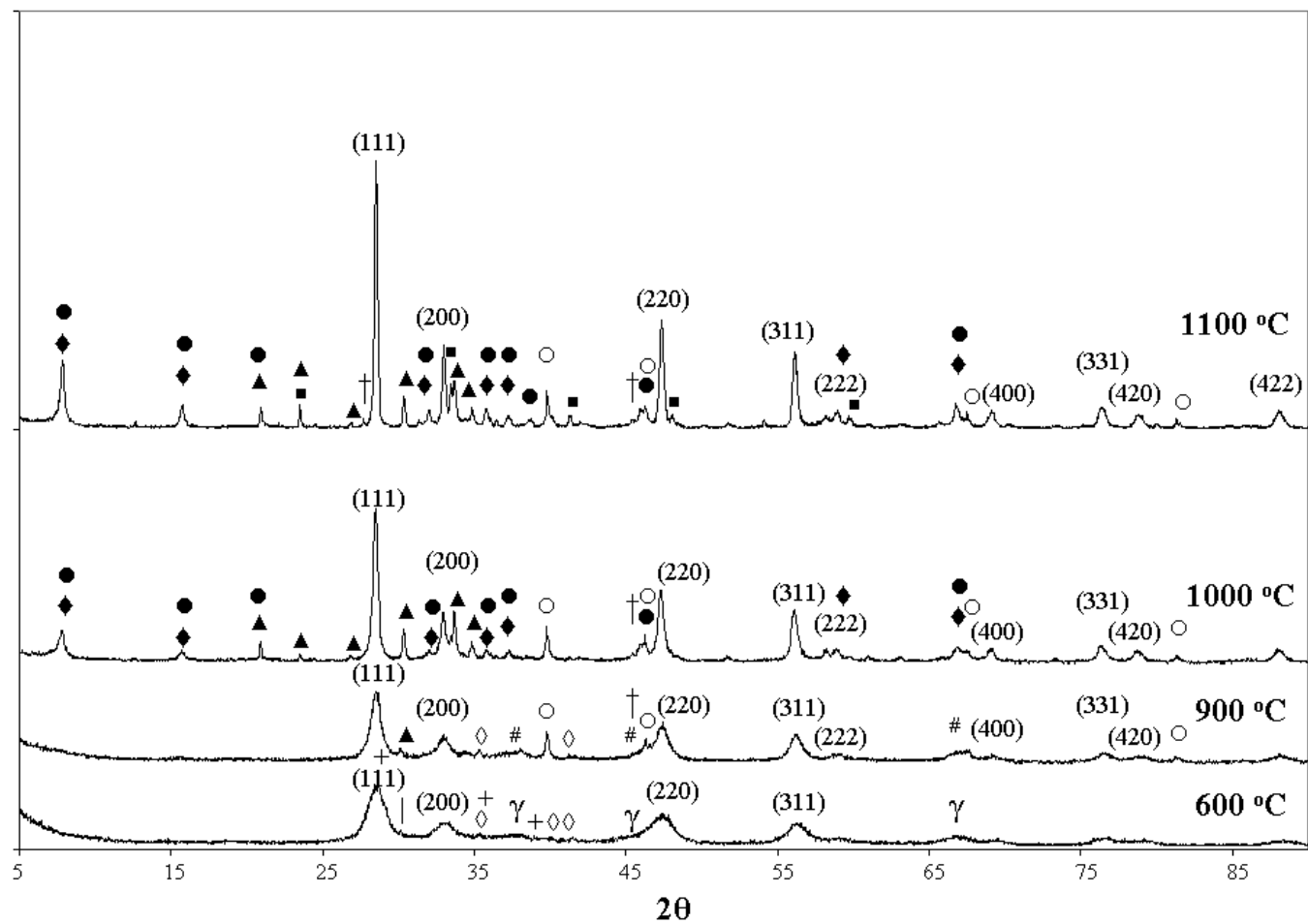
Εικόνα 4.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το δείγμα 5Na/Pt/ACZL. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, # $\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\circ \text{Pt}^\circ$, $\square \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$, $\blacklozenge \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.



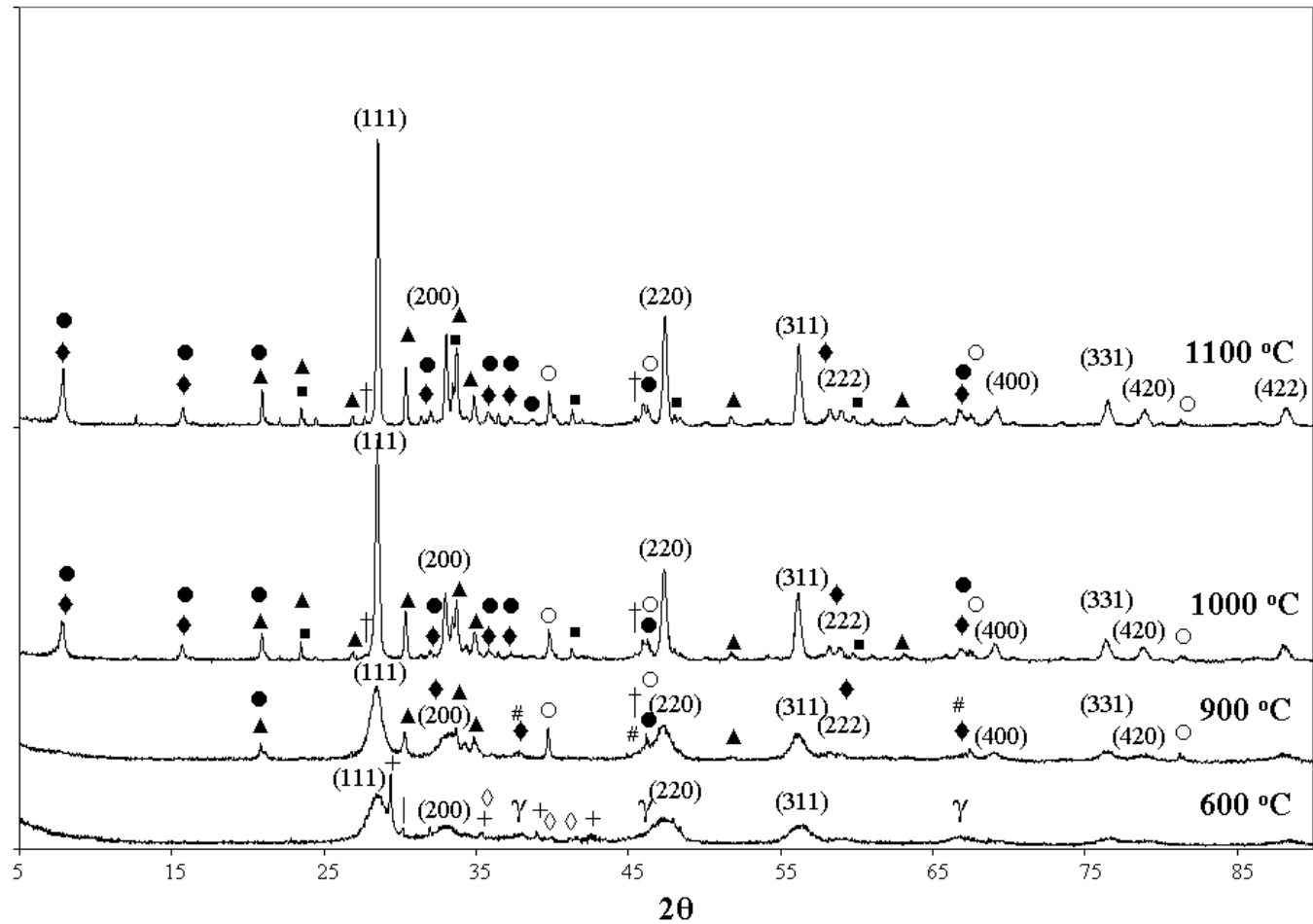
Εικόνα 4.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το δείγμα 10Na/Pt/ACZL. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\# \gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\diamond \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\blacktriangle \text{NaAlO}_2$, $\circ \text{Pt}$, $| \text{NaNO}_2, + \text{NaNO}_3$, $\blacklozenge \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\dagger \text{Na}_2\text{O}$.



Εικόνα 4.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το δείγμα 5Na/Pt/ACL. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\# \gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\circ \text{Pt}^\circ$, $+\text{NaNO}_3$, $\diamond \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\blacksquare \text{LaAlO}_3$.



Εικόνα 4.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το δείγμα 10Na/Pt/ACL. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, # $\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\diamond \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\blacktriangle \text{NaAlO}_2$, $\circ \text{Pt}^\circ$, $| \text{NaNO}_2, + \text{NaNO}_3$, $\blacklozenge \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\blacksquare \text{LaAlO}_3$, $\dagger \text{Na}_2\text{O}$.

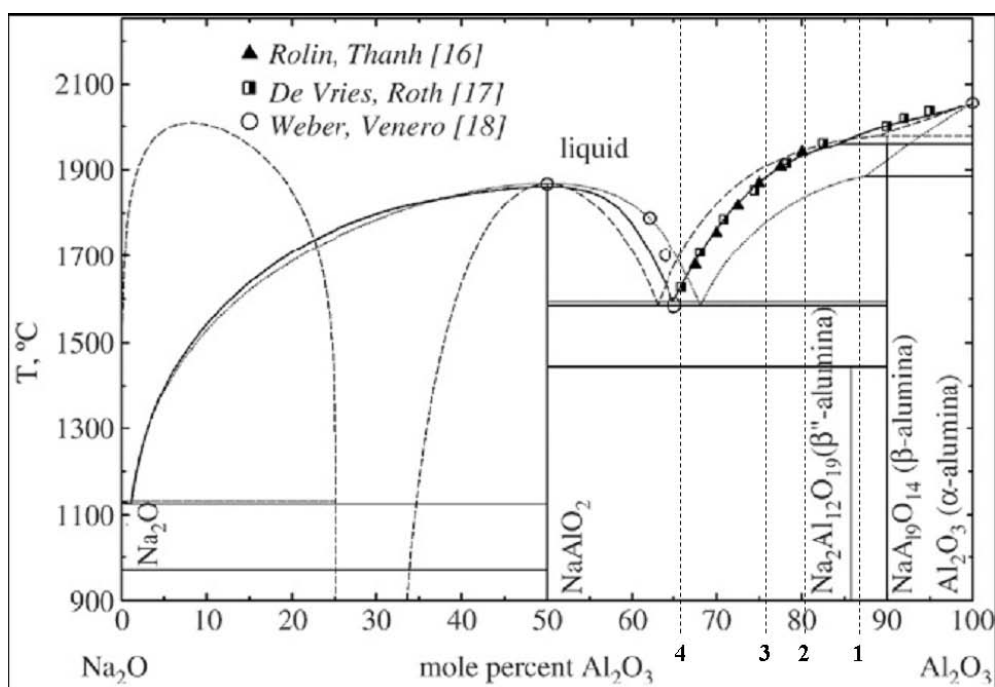


Εικόνα 4.13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το δείγμα 15Na/Pt/ACL. Αναγράφονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του οξειδίου του δημητρίου (111), (200), (220) και (311). Ερμηνεία συμβόλων: $\gamma \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\# \gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\diamond \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\blacktriangle \text{NaAlO}_2$, $\circ \text{Pt}^\circ$, $\square \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$, $\blacklozenge \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet \beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\blacksquare \text{LaAlO}_3$, $\dagger \text{Na}_2\text{O}$.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X, διαπιστώνεται πως οι φάσεις με τις οποίες εμφανίζεται ο ηλεκτροθετικός προωθητής στους 600 °C είναι τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα τα οποία στην αυξημένη θερμοκρασία των 900 °C αποσυντίθενται προς σχηματισμό της β/β'' -αλούμινας. Ωστόσο αξίζει να τονιστεί ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στην φάση του ηλεκτροθετικού ενισχυτή (για τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα στους 600 °C) είναι ιδιαίτερα μικρές, μόλις που ανιχνεύονται, παρά την υψηλή φόρτιση των δειγμάτων (≥ 5 % κ.β. σε Na) γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη του αλκαλίου στο καταλυτικό σύστημα με έντονα διεσπαρμένη μορφή. Η διατήρηση νιτρικών και νιτρωδών αλάτων του Na στην θερμοκρασία των 600 °C μπορεί να έρχεται σε αντίθεση με τη μειωμένη θερμική σταθερότητα που επιδεικνύουν οι ενώσεις αυτές (380 και 271 °C οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ενώσεων NaNO_3 και NaNO_2 , αντίστοιχα) ωστόσο εξηγείται με βάση τη μορφολογία του καταλυτικού φορέα και την αυξημένη ποσότητα προσθήκης των αλάτων (βλ. ενότητα 3.4.2.3). Αυξημένο πορώδες και επικράτηση μικρών πόρων σε μέγεθος ευνοούν την ανάπτυξη τριχοειδών φαινομένων που καθυστερούν την απομάκρυνση των νιτρικών ενώσεων. Η παρουσία των νιτρικών αυτών ενώσεων επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων. Τέλος, υψηλή περιεκτικότητα του καταλυτικού συστήματος σε αλκάλιο (≤ 10 % κ.β.) συντελεί στην εμφάνιση των ενώσεων Na_5AlO_4 στις χαμηλότερες θερμοκρασίες των 600 °C και 900 °C και NaAlO_2 σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα δείγματα με 10 % κ.β. σε νάτριο, ενώ στην περίπτωση του δείγματος με την υψηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο γίνονται πλέον ευδιάκριτες στους 600 °C οι κορυφές του νιτρικού άλατος του νατρίου. Η ύπαρξη των παραπάνω κρυσταλλικών φάσεων δεν συνεπάγεται μείωση της διασποράς του ηλεκτροθετικού ενισχυτή (όπως αποδεικνύεται και από την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική TEM) λόγω του ότι η πλεονάζουσα ποσότητα του αλκαλίου οδηγεί σε αυτές.

Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της κρυσταλλογραφικής μελέτης στην εικόνα 4.14 δίνεται το διάγραμμα φάσης των οξειδίων Na_2O και Al_2O_3 [78-79]. Οι διακεκομμένες ευθείες γραμμές αριθμημένες από 1 έως 4 αντιστοιχούν στη συγκέντρωση της Al_2O_3 mol % για τα δείγματα 5Na/Pt/ACZL – 5Na/Pt/ACL, 10Na/Pt/A, 10Na/Pt/ACZL – 10Na/Pt/ACL και 15Na/Pt/ACL. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού που εφαρμόστηκε για την προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή δεν εξασφαλίζει την ομοιογενή διασπορά του στον καταλυτικό φορέα, εξηγείται η ανίχνευση ορισμένων κορυφών όπως της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

στους 1000 °C για το δείγμα 10Na/Pt/A και β-αλούμινας στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Na.



Εικόνα 4.14: Διάγραμμα φάσης των οξειδίων Na₂O-Al₂O₃ [78].

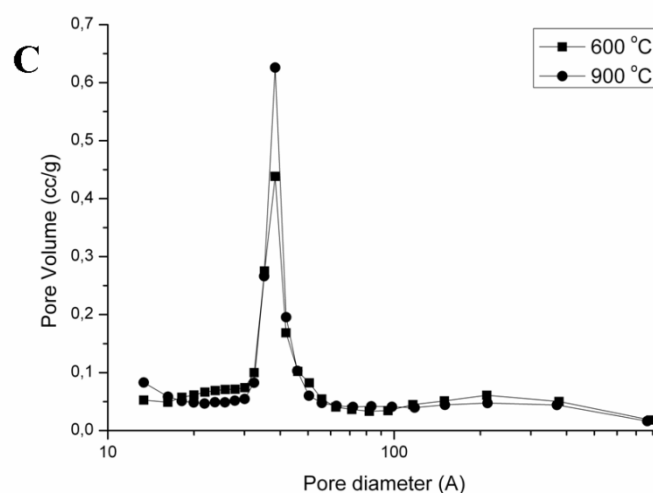
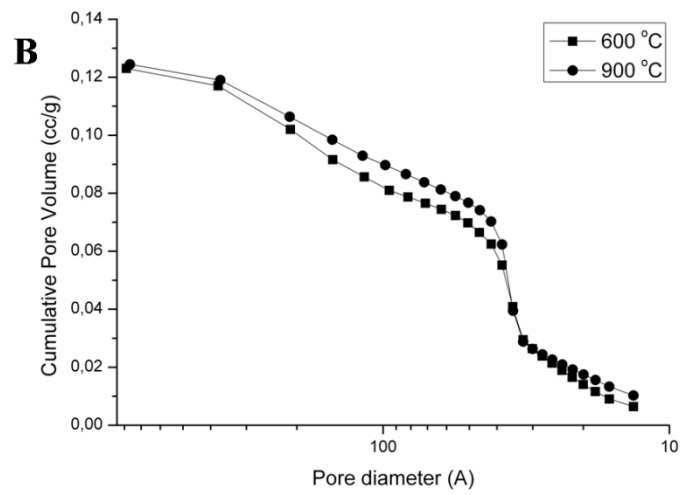
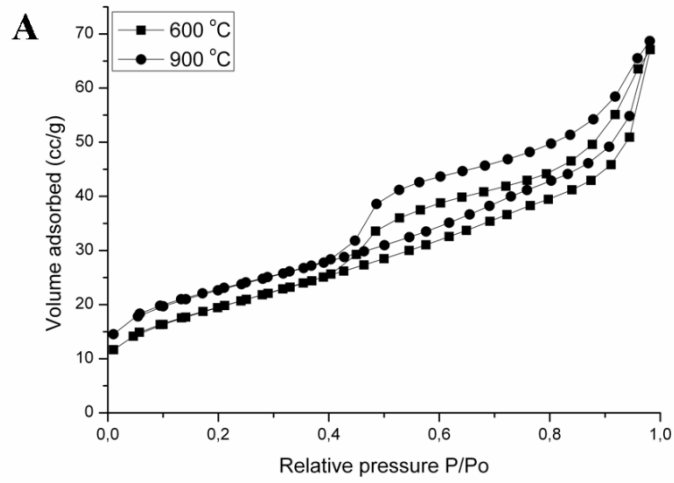
4.4.3 Μελέτη πορώδους δομής των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων με την τεχνική της φυσικής ρόφησης αζώτου.

Η επίδραση του ηλεκτροθετικού προωθητή στην πορώδη δομή του καταλυτικού συστήματος μελετάται με την τεχνική της φυσικής ρόφησης αζώτου, N₂. Στον πίνακα 4.4 αναγράφονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας (SSA) των δειγμάτων μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C και 900 °C. Αρχικά, διαπιστώνεται πως η γενική τάση που επιδεικνύουν τα καταλυτικά δείγματα είναι μείωση της ειδικής επιφάνειας με αύξηση της ποσότητας του ηλεκτροθετικού προωθητή. Ιδιαίτερα χαμηλές είναι οι τιμές που παρατηρούνται για το δείγμα 15Na/Pt/ACL, με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε αλκάλιο, που κυμαίνονται σε 15 m²/g στους 600 °C και 9 m²/g στους 900 °C. Άνοδος της θερμοκρασίας στους 900 °C προκαλεί περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας (με εξαίρεση τα δείγματα 10Na/Pt/A και 10Na/Pt/ACL). Εν συνεχεία, συγκρίνοντας τις τιμές SSA του πίνακα 4.4 με τις αντίστοιχες τιμές των μη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων (βλ. πίνακα 3.8), διακρίνονται σημαντικές διαφορές. Οι τιμές SSA των δειγμάτων που περιγράφονται στο τρίτο κεφάλαιο προσέγγιζαν τα 200 m²/g

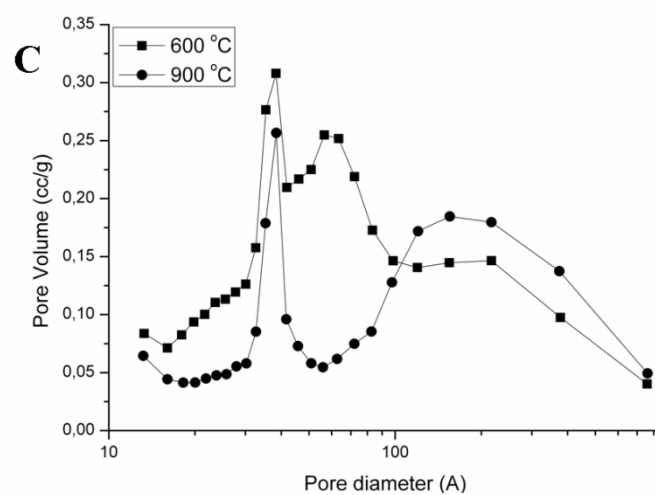
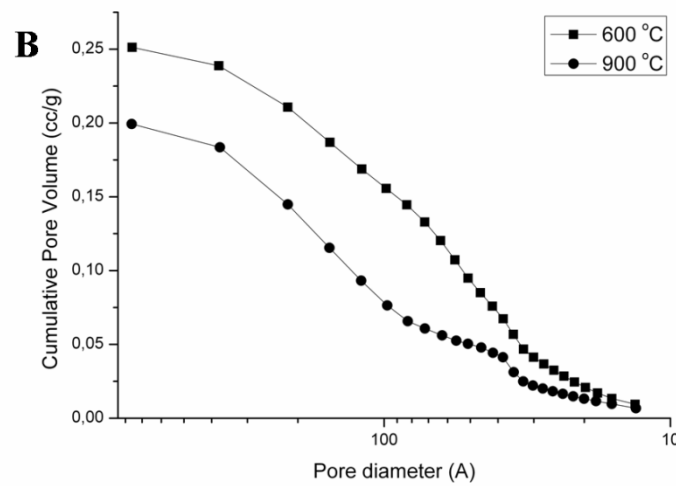
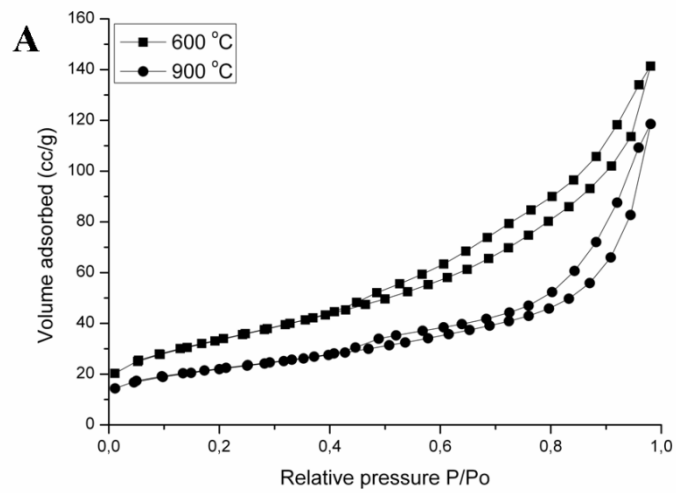
μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C, ενώ στα δείγματα με ηλεκτροθετικό προωθητή παρατηρείται πτώση των τιμών κάτω από τα 100 m²/g (κυρίως για ποσότητα Na ≥ 10 % κ.β.). Αντίθετα μικρότερες διακυμάνσεις παρατηρούνται στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν υποστεί θερμική γήρανση στους 900 °C. Επομένως συμπεραίνεται ότι η προσθήκη αλκαλίου συντελεί σε δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλυτικού υλικού.

Στις εικόνες 4.15A – 4.20A παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης του αζώτου σε θερμοκρασία 77 K μετά από τις δύο θερμικές κατεργασίες. Όπως διαπιστώνεται οι ισόθερμες καμπύλες εμφανίζουν την μορφή του τύπου IV με βρόχο υστέρησης και στις δύο θερμοκρασίες, με το δείγμα 15Na/Pt/ACL ωστόσο να παρουσιάζει στους 900 °C καμπύλη που προσεγγίζει την μορφή ισόθερμης τύπου II, χαρακτηριστικό της υποβάθμισης της πορώδους δομής. Με βάση τις εικόνες 4.15B – 4.20B της αθροιστικής κατανομής (CPSD) και τις εικόνες 4.15C – 4.20C της διαφορικής κατανομής μεγέθους πόρων (dV-dlogD) καθώς και τις τιμές που αναγράφονται στον πίνακα 4.4 προκύπτει ότι αύξηση της θερμοκρασίας στους 900 °C προκαλεί μεταβολή της πορώδους δομής με μικρή μείωση του όγκου των πόρων και με αντίστοιχη συνεισφορά από πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου. Συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής (πίνακας 4.4) των δειγμάτων με βάση τη διαφορετική φόρτιση σε αλκάλιο προκύπτει τάση παρόμοια με αυτήν που παρατηρείται για τις τιμές της ειδικής επιφάνειας, ότι δηλαδή αύξηση της περιεκτικότητας σε Na επιφέρει σταδιακή υποβάθμιση της πορώδους δομής.

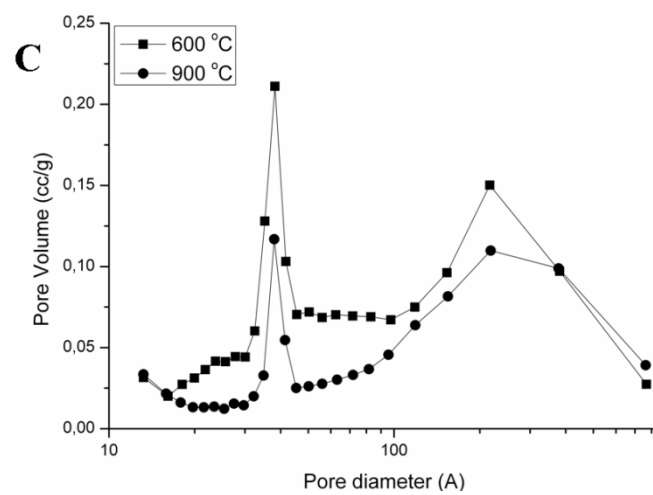
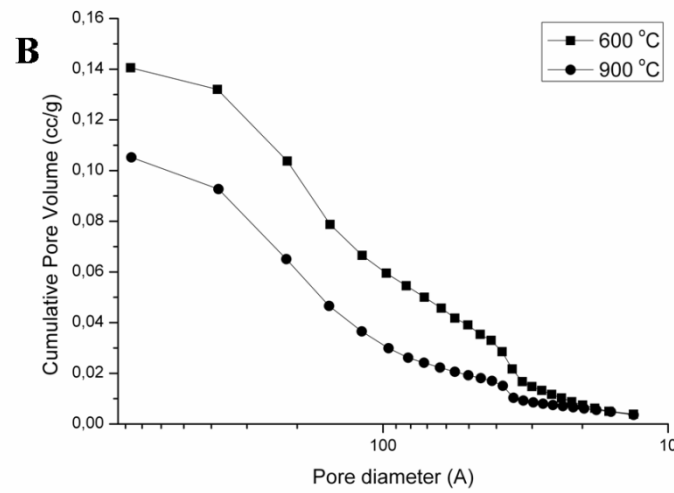
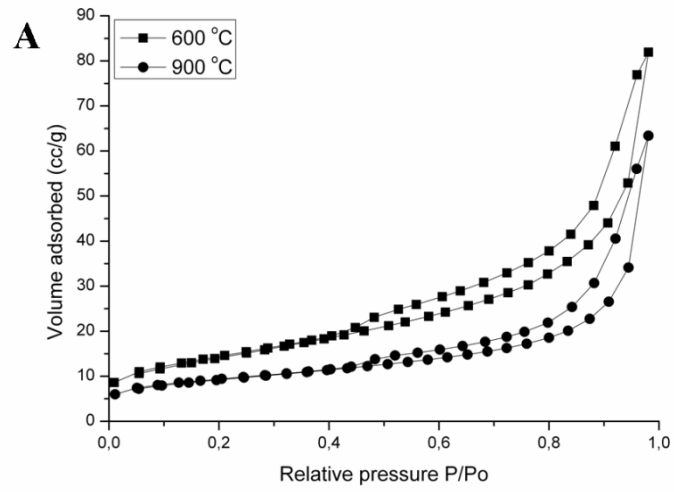
Ωστόσο, το μέγεθος της επίδρασης της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στη δομή του καταλυτικού συστήματος γίνεται αντιληπτό από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των δειγμάτων με και χωρίς την προσθήκη αλκαλίου. Για λόγους διευκόλυνσης της κατανόησης των αποτελεσμάτων στις εικόνες 4.21A-B παρουσιάζονται οι καμπύλες της αθροιστικής κατανομής μεγέθους πόρων των καταλυτικών δειγμάτων αναφοράς με και χωρίς Na και των τροποποιημένων δειγμάτων με το στερεό διάλυμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} με περιεκτικότητες σε αλκάλιο 0 % κ.β., 5 % κ.β. και 15 % κ.β.. Από την παρατήρηση των εικόνων αυτών σε συνδυασμό με τα δεδομένα του πίνακα 4.4 διαπιστώνεται πως αύξηση της ποσότητας της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης (για τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα στους 600 °C) αντιστοιχεί σε σταδιακή μείωση του όγκου των πόρων από 50 % μέχρι και 90 % στην περίπτωση του δείγματος με την μεγαλύτερη φόρτιση σε αλκάλιο (δείγμα 15Na/Pt/ACL) που συνεπάγεται σχεδόν την πλήρη εξάλειψη της πορώδους δομής.



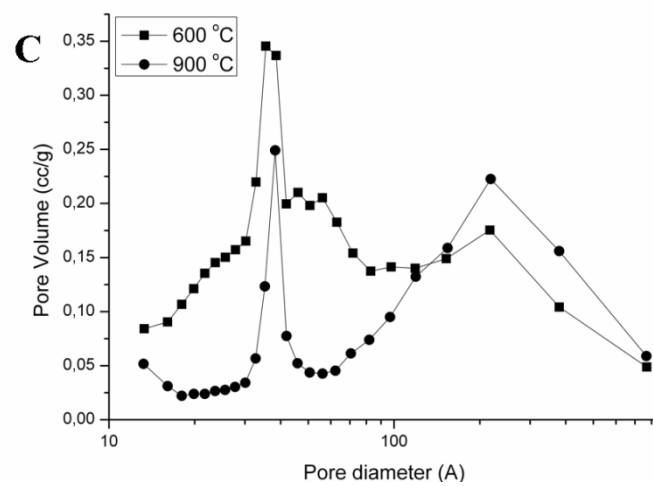
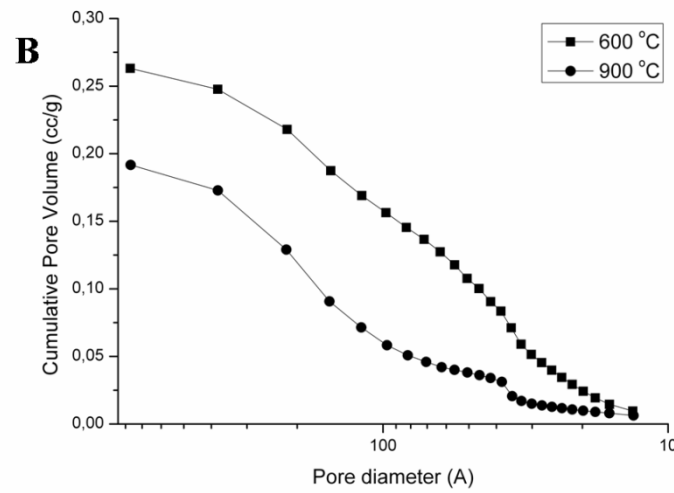
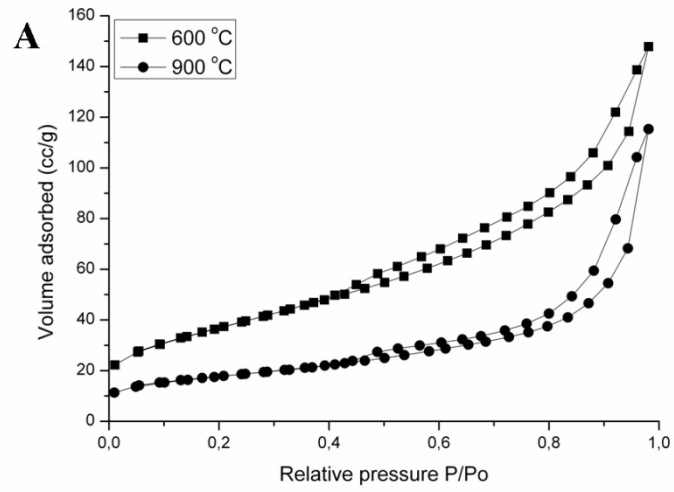
Εικόνα 4.15: (A) Ισοθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 10Na/Pt/A μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



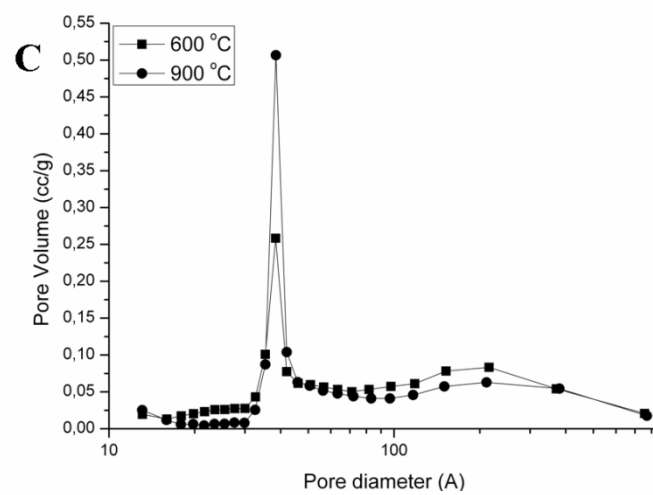
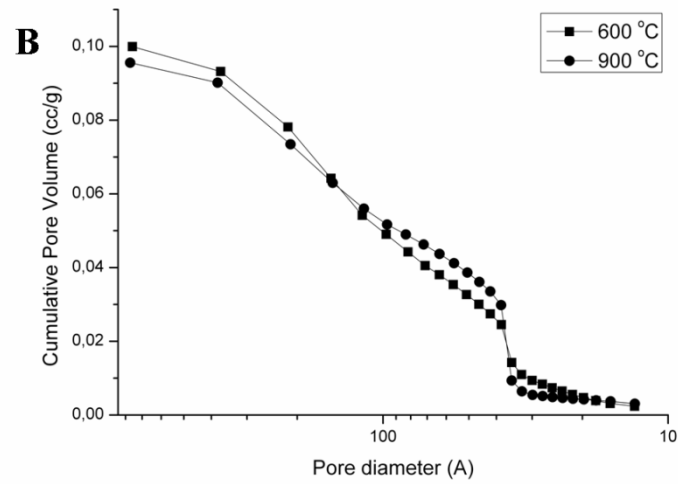
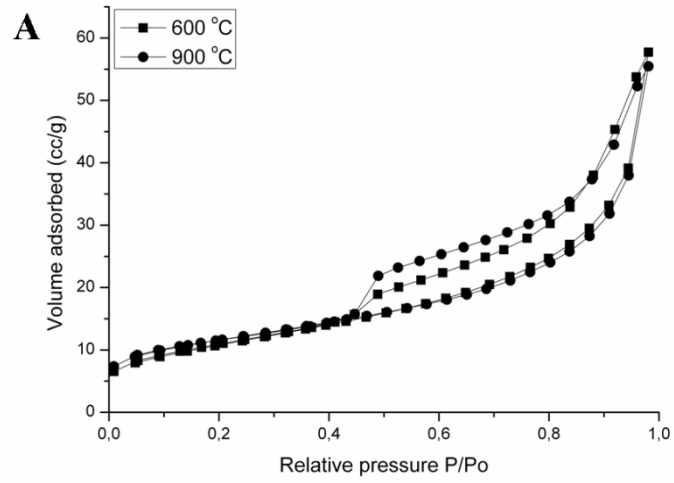
Εικόνα 4.16: (A) Ισοθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 5Na/Pt/ACZL μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



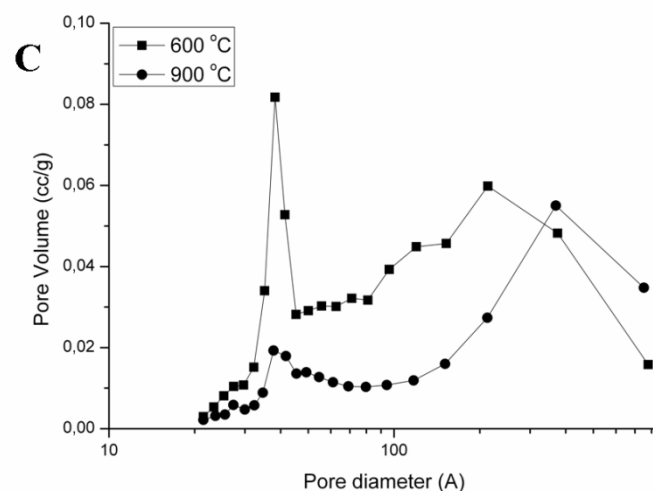
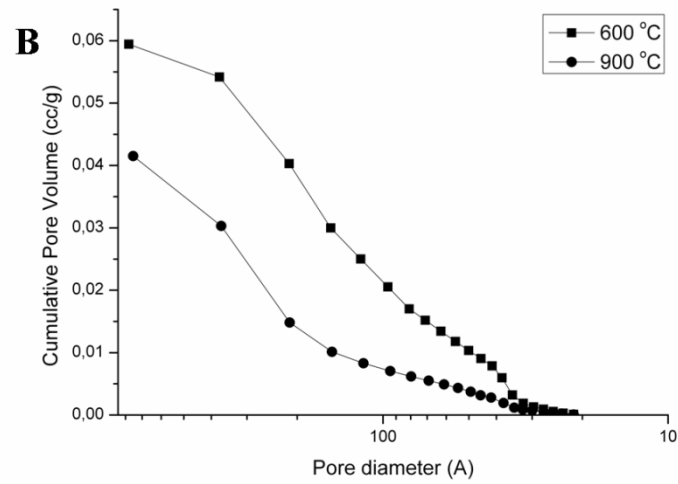
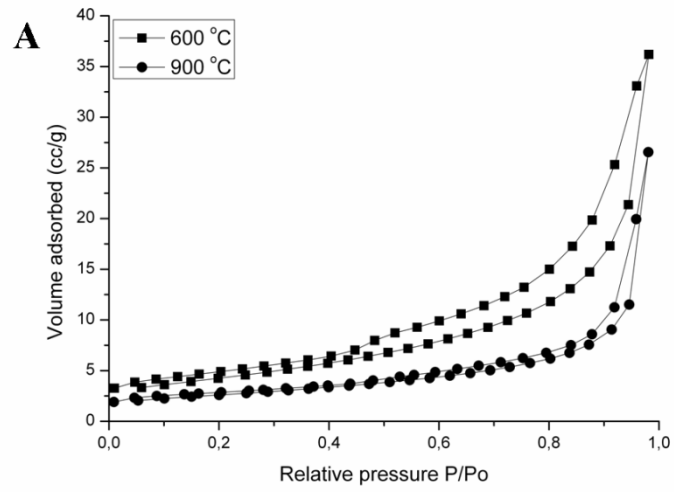
Εικόνα 4.17: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 10Na/Pt/ACZL μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



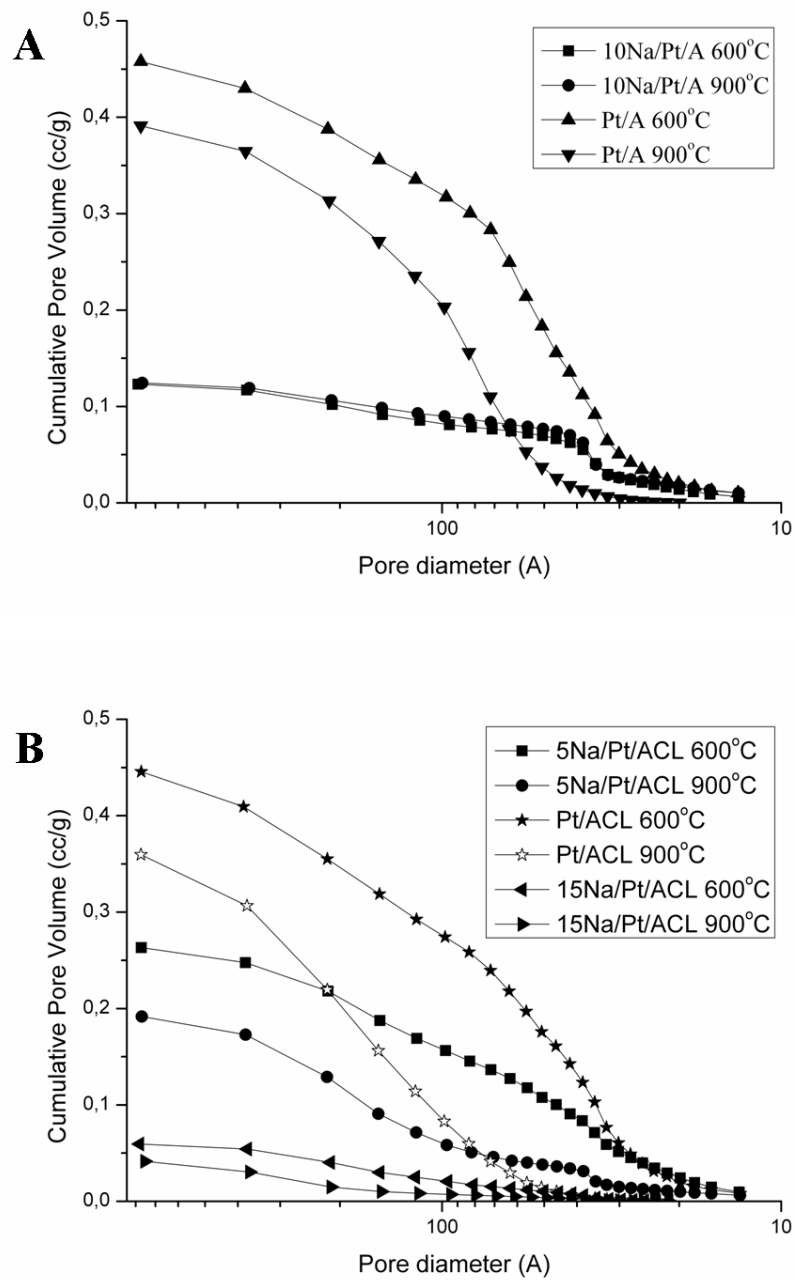
Εικόνα 4.18: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 5Na/Pt/ACL μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



Εικόνα 4.19: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 10Na/Pt/ACL μετά από θερμικές κατεργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



Εικόνα 4.20: (A) Ισόθερμες Ρόφησης – Εκρόφησης, (B) αθροιστική και (C) διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος 15Na/Pt/ACL μετά από θερμικές καταργασίες στους: (■) 600°C και (●) 900°C.



Εικόνα 4.21: Καμπύλες αθροιστικής κατανομής μεγέθους πόρων για τα καταλυτικά δείγματα με και χωρίς αλκάλιο στις θερμοκρασίες των 600 °C και 900 °C: (A) δείγματα αναφοράς και (B) δείγματα με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ των οξειδίων προωθητών.

Πίνακας 4.4: Δομικά χαρακτηριστικά των πόρων και τιμές ειδικής επιφάνειας των διαφορετικών καταλυτικών δειγμάτων

Δείγματα	S_{BET} (m²/g) στους 600°C	S_{BET} (m²/g) στους 900°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 600°C	Συνολικός όγκος πόρων (cc/g) στους 900°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στοις 600°C	Μέση διάμετρος πόρων (Å) στοις 900°C
10Na/Pt/A	71	80	0.104	0.106	59	53
5Na/Pt/ACZL	121	77	0.22	0.18	72	95
10Na/Pt/ACZL	51	32	0.13	0.098	99	121
5Na/Pt/ACL	134	63	0.23	0.18	68	114
10Na/Pt/ACL	39	41	0.09	0.09	92	84
15Na/Pt/ACL	15	9	0.06	0.04	146	178

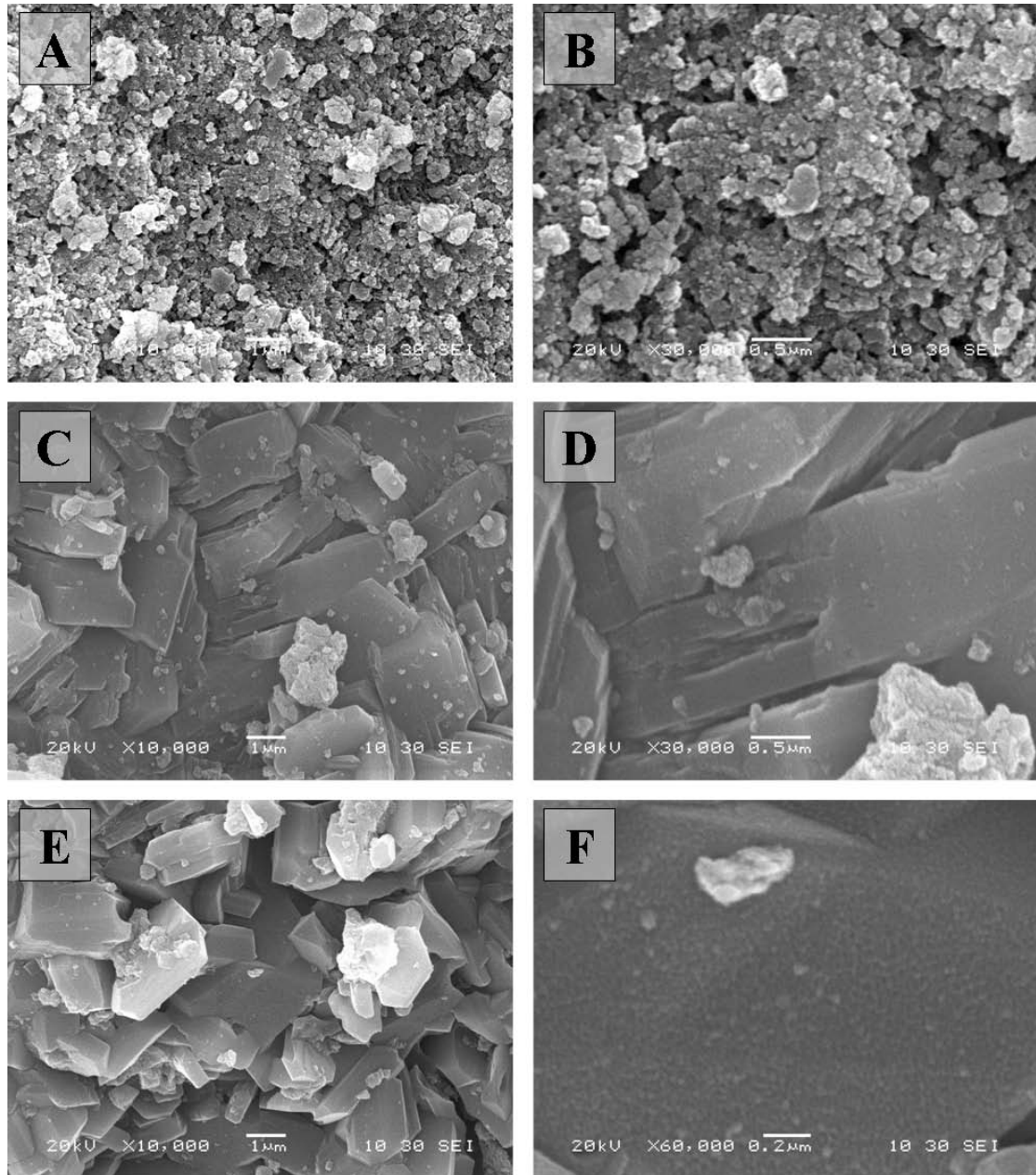
Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι κατά την θερμική κατεργασία στους 600 °C οι λιγότερο θερμικά σταθερές φάσεις του ηλεκτροθετικού προωθητή στην θερμοκρασία αυτή όπως είναι τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα, σχηματίζουν υγρή φάση η οποία προκαλεί συμπύκνωση του υλικού με πλήρωση των πόρων και επιβολή υψηλών τάσεων μεταξύ των κρυσταλλιτών. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από την παρατήρηση της μορφολογίας των καταλυτικών δειγμάτων με τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης.

4.4.4 Μελέτη της μορφολογίας των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM

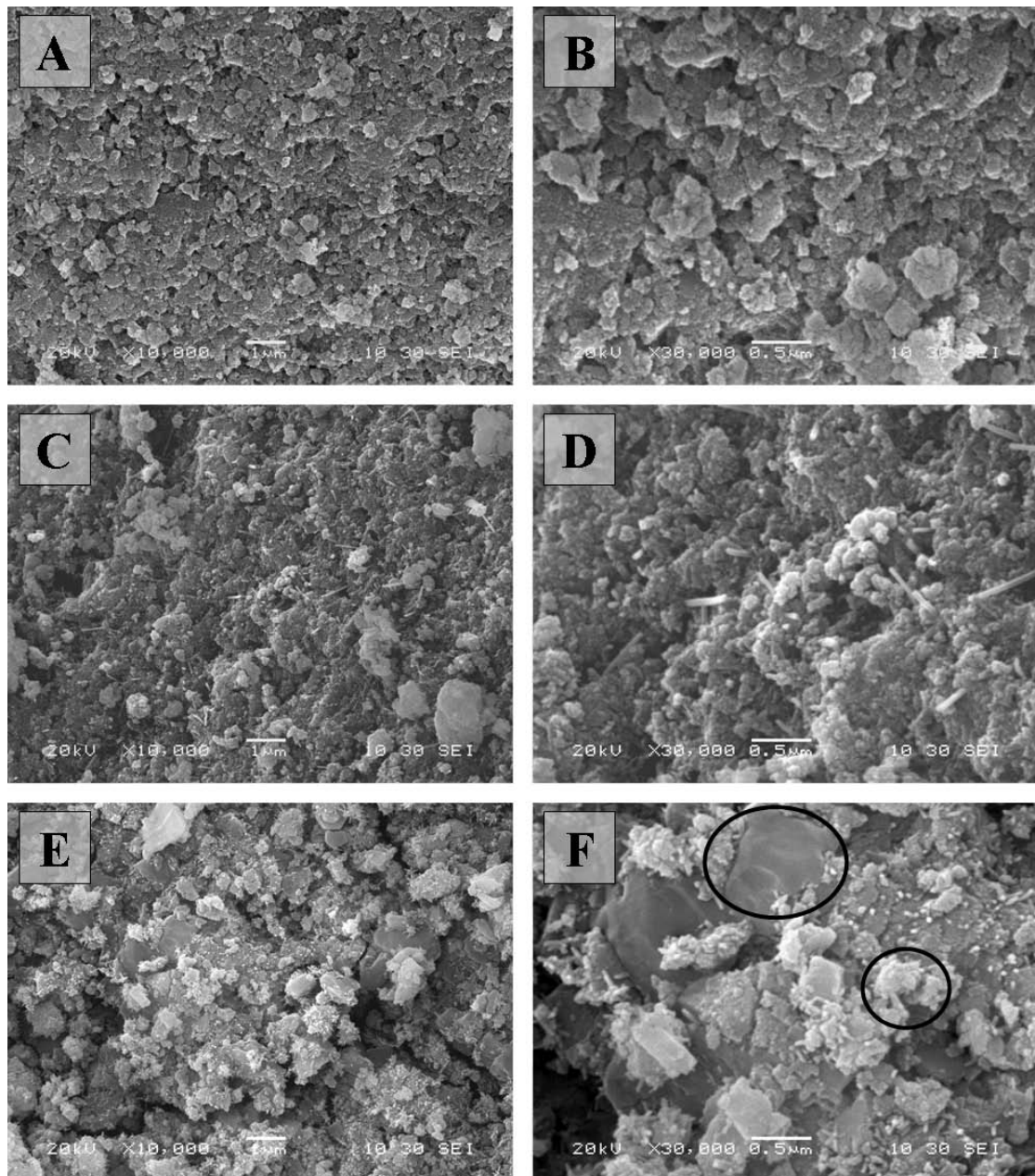
Ακολουθεί διερεύνηση της μορφολογίας των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων με τη βοήθεια της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM. Προκειμένου να γίνει αισθητή η επίδραση του αλκαλίου παρουσιάζονται και εικόνες από τα αντίστοιχα καταλυτικά δείγματα χωρίς την προσθήκη του ηλεκτροθετικού ενισχυτή. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV εξοπλισμένη με αναλυτή ακτίνων – X διαχεόμενης ενέργειας EDS (OXFORD INCA ENERGY 250 Premium Resolution 10mm²/133eV, LN₂), ενώ πριν την ανάκτηση των εικόνων SEM είχε προηγηθεί επιχρύσωση των δειγμάτων.

Στις εικόνες 4.22A-F παρουσιάζονται τα δείγματα αναφοράς Pt/A και 10Na/Pt/A μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C. Όπως παρατηρείται από τη μελέτη των εικόνων τα δύο αυτά δείγματα επιδεικνύουν τελείως διαφορετική μορφολογία. Το δείγμα Pt/A εμφανίζεται ως ένα πλήρως ομοιογενές υλικό που αποτελείται από συσσωματώματα σφαιρικού σχήματος και μεγέθους της τάξης των 0.1 με 0.3 μm (εικόνες 4.22A-B). Αντίθετα το δείγμα 10Na/Pt/A χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και απαρτίζεται από πολύ μεγάλες συμπαγείς δομές κυβικού σχήματος και μεγέθους της τάξης των 2-4 μm (εικόνες 4.22C-E). Στην εικόνα 4.22F διαπιστώνεται πως οι σχηματισμοί αυτοί αποτελούνται από λεπτοκρυσταλλικό υλικό διαστάσεων < 20nm.

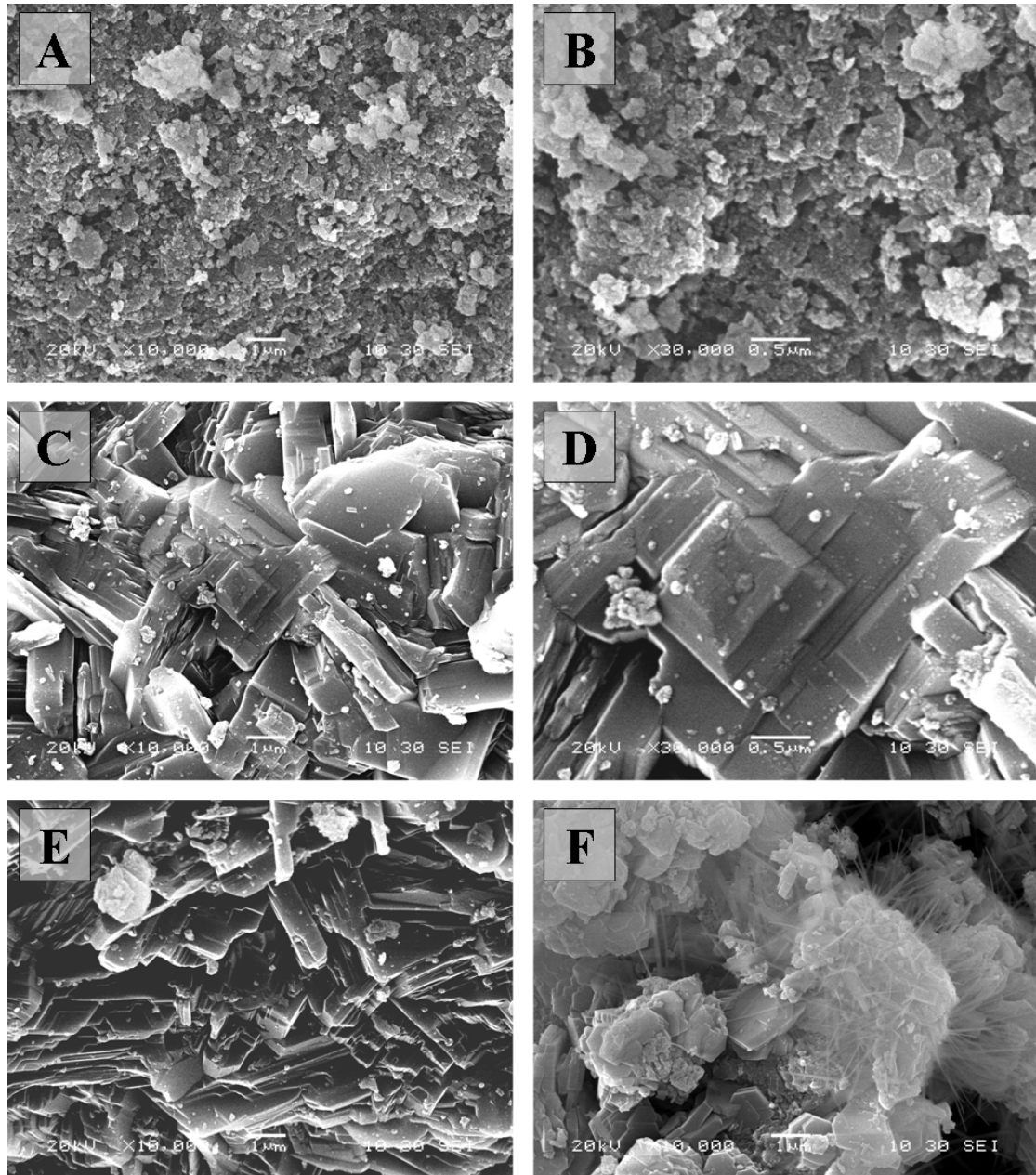
Η μορφολογία των τροποποιημένων δειγμάτων με το στερεό διάλυμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} και με φόρτιση σε αλκάλιο 0, 5 και 15 % κ.β. μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C αποκαλύπτεται στις εικόνες 4.23A-F.



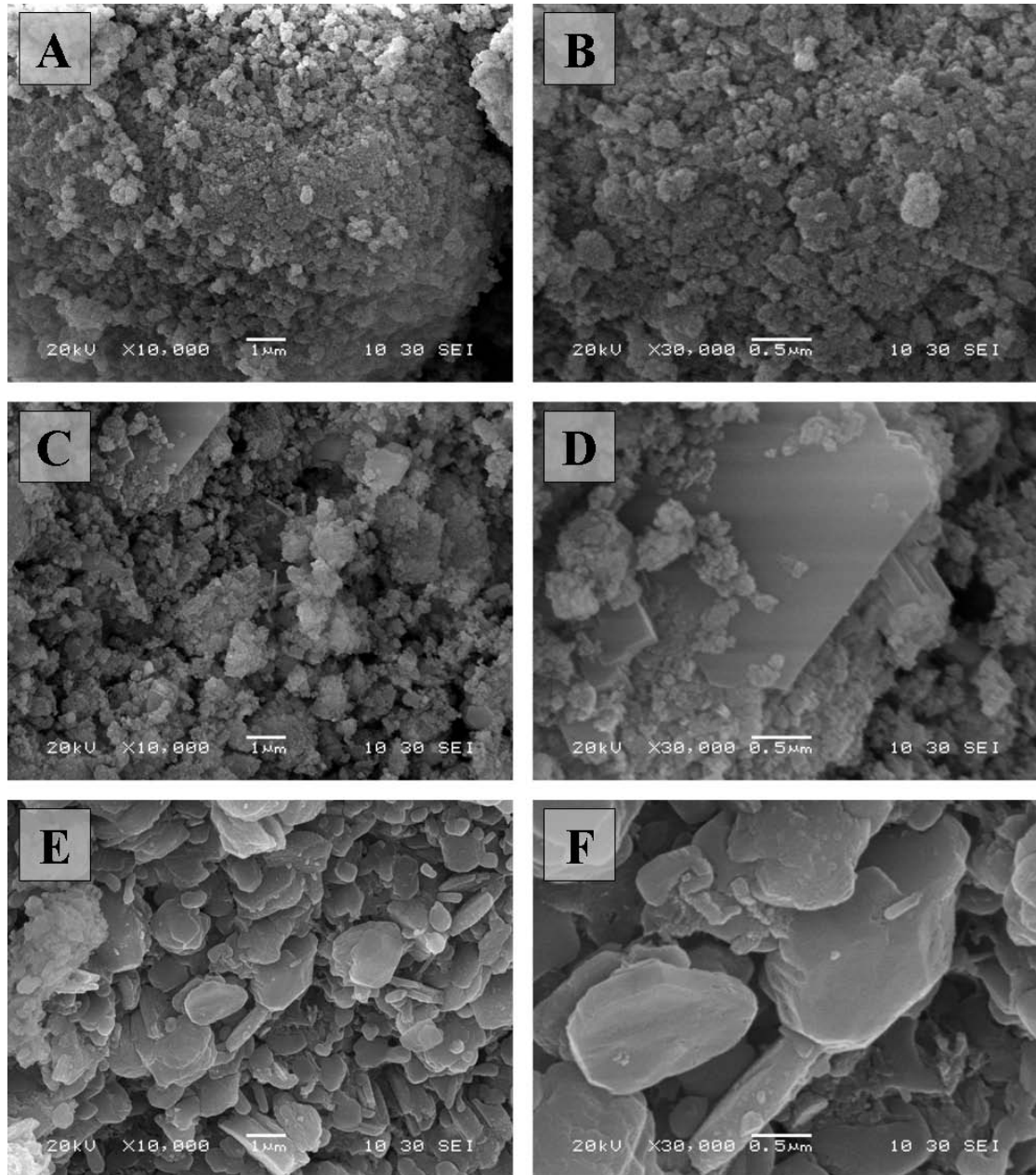
Εικόνα 4.22: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα: (A)-(B) Pt/A και (C)-(F) 10Na/Pt/A στους 600 °C.



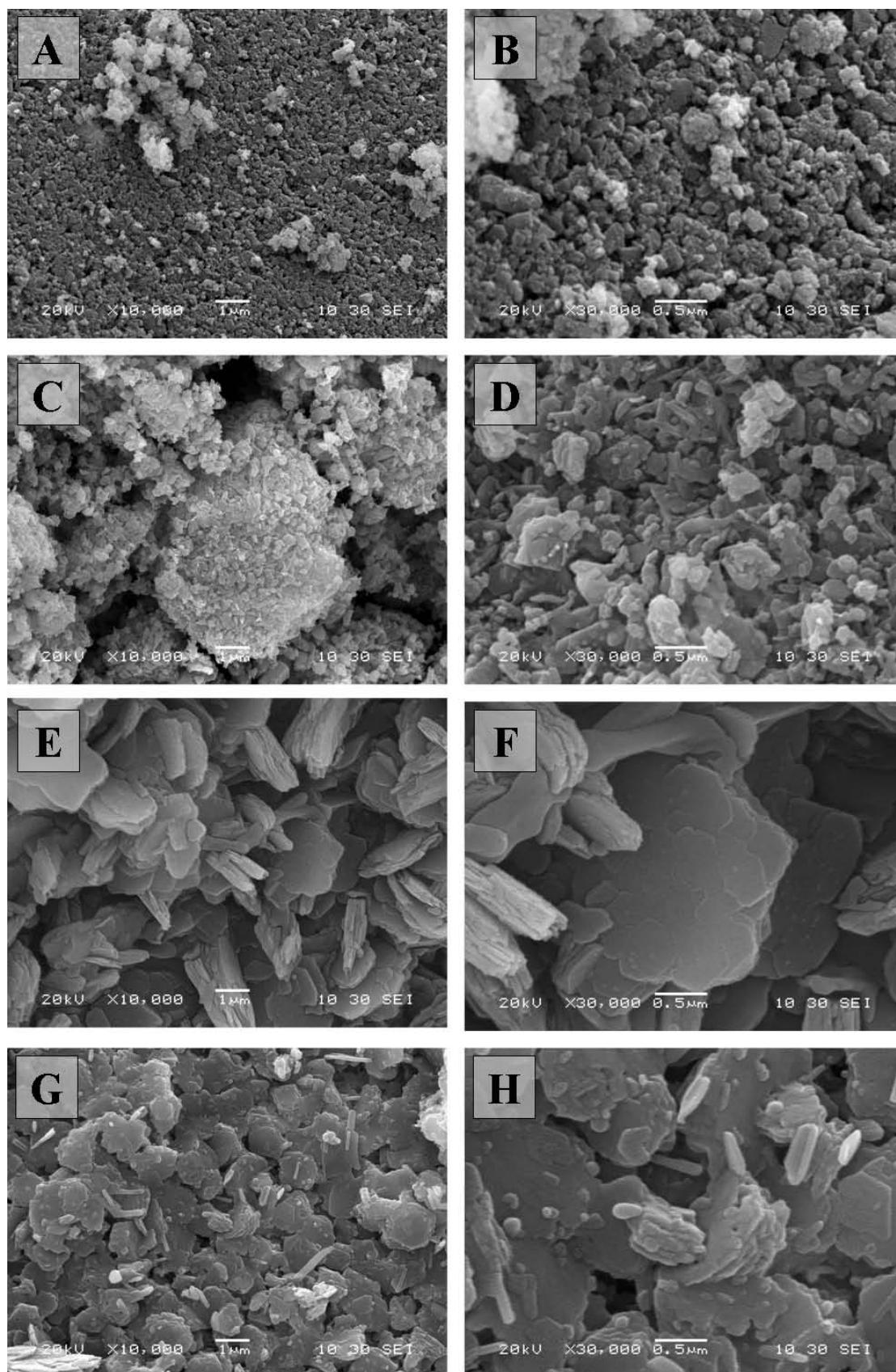
Εικόνα 4.23: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα: (A)-(B) Pt/ACL, (C)-(D) 5Na/Pt/ACL και (E)-(F) 15Na/Pt/ACL στους 600 °C. Οι κύκλοι στην εικόνα (F) περικλείουν συσσωματώματα κρυσταλλιτών των οξειδίων του Ce, La, Na και Al (μικρός κύκλος) και περιοχή αποτελούμενη μόνο από Na και Al (μεγάλος κύκλος).



Εικόνα 4.24: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα: (A)-(B) Pt/A και (C)-(F) 10Na/Pt/A στους 900 °C.



Εικόνα 4.25: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα: (A)-(B) Pt/ACL, (C)-(D) 5Na/Pt/ACL και (E)-(F) 15Na/Pt/ACL στους 900 °C.



Εικόνα 4.26: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα: (A)-(B) Pt/ACL, (C)-(D) 5Na/Pt/ACL, (E)-(F) 10Na/Pt/A, 15Na/Pt/ACL και (G)-(H) στους 1100 °C.

Το δείγμα Pt/ACL χωρίς την προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή εμφανίζει την ίδια ακριβώς μορφολογία με το δείγμα αναφοράς Pt/A (εικόνες 4.23A-B). Όσον αφορά στα δείγματα 5Na/Pt/ACL και 15Na/Pt/ACL παρατηρείται συμπύκνωση της δομής. Το πρώτο δείγμα παρουσιάζει αυξημένη ομοιογένεια και μορφολογία παρόμοια με αυτή των μη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων (εικόνες 4.23C-D) ενώ το δεύτερο (εικόνες 4.23E-F) αποτελείται από δύο περιοχές: μία με συσσωματώματα μεγέθους της τάξης των 0.1-0.4 μm και συμπαγείς δομές με διαστάσεις κοντά στο 1 μm . Σύμφωνα με μετρήσεις EDS που ανακτήθηκαν στις περιοχές αυτές, η χημική σύσταση των μικρότερων συσσωματωμάτων συνίσταται από τα οξείδια όλων των μετάλλων του καταλυτικού φορέα (Ce, La, Na, Al), ενώ των συμπαγών δομών μόνο από εκείνα του Na και Al.

Η μεταβολή στην μορφολογία των δειγμάτων που προκαλείται με θερμική κατεργασία στους 900 °C παρουσιάζεται στις εικόνες 4.24 και 4.25. Για τα μη ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα Pt/A και Pt/ACL που παρουσιάζονται στις εικόνες 4.24A-B και 4.25A-B, αντίστοιχα, δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στη μικροδομή με άνοδο της θερμοκρασίας. Αντίθετα για τα δείγματα 10Na/Pt/A, 5Na/Pt/ACL και 15Na/Pt/ACL αποκαλύπτεται διαφορετική μορφολογία.

Συγκεκριμένα για το δείγμα αναφοράς 10Na/Pt/A στις εικόνες 4.24C-E φανερώνεται πυκνή δομή αποτελούμενη από πλάκες διαστάσεων 2-4 μm , ενώ στην εικόνα 4.24F διακρίνονται κρυσταλλίτες εξαγωνικού σχήματος και μεγέθους της τάξης των 1-2 μm καθώς και συσσωματώματα παρόμοια με αυτά των μη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων. Η εμφάνιση αυτών των συσσωματωμάτων υποδηλώνει την ύπαρξη περιοχών καθαρής αλούμινας στο παραπάνω δείγμα, γεγονός που είναι σύμφωνο και με τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων - X όπου ανιχνεύτηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε γ/δ -αλούμινα. Αξίζει να τονιστεί ότι στην εικόνα 4.24F παρατηρείται ανάπτυξη βελονοειδών σχηματισμών μήκους 1-3 μm που όπως απέδειξαν αναλύσεις EDS πρόκειται για δομές αποτελούμενες κατά βάση από Na. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για σχηματισμούς NaOH [80-82].

Για το δείγμα με την χαμηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο, αύξηση της θερμοκρασίας στους 900 °C επιφέρει μικρές αλλαγές που εντοπίζονται κυρίως στην εμφάνιση κρυσταλλιτών ορθογώνιου σχήματος και μεγάλου μεγέθους της τάξης των 1-3 μm (εικόνες 4.25C-D). Πιο σημαντικές τροποποιήσεις με αύξηση της θερμοκρασίας υφίστανται η δομή του δείγματος 15Na/Pt/ACL. Στις εικόνες 4.25E-F παρατηρείται

υλικό αποτελούμενο από εξαγωνικούς σχηματισμούς, μεγάλου μεγέθους της τάξης των 1.5-2.5 μm και από μικρότερους πιο πεπλατυσμένους της τάξης των 0.2-0.5 μm .

Τέλος η διαμόρφωση της δομής των δειγμάτων μετά τη θερμική κατεργασία στους 1100 °C αποκαλύπτεται στις εικόνες 4.26A-H. Για το δείγμα Pt/ACL (εικόνα 4.26A-B) παρατηρείται ομοιογενές υλικό με πιο πυκνή δομή και μεγαλύτερους σε μέγεθος πόρους, χαρακτηριστικά που είναι ενδεικτικά της έντονης κρυστάλλωσης του υλικού στην αυξημένη αυτή θερμοκρασία των 1100 °C. Παρόμοια συμπεριφορά επιδεικνύει και το δείγμα 5Na/Pt/ACL (εικόνα 4.26C-D), πλέον διακρίνεται ομοιογενές υλικό με φανερή μεγέθυνση κρυσταλλιτών σε αντίθεση με την μεικτή μορφολογία που παρουσίαζε το δείγμα μετά την θερμική κατεργασία στους 900 °C. Αυξημένη ομοιογένεια επιδεικνύουν και τα δείγματα με υψηλή φόρτιση σε αλκάλιο 10Na/Pt/A και 15Na/Pt/ACL, με το πρώτο να αποτελείται από πυκνές στρώσεις φυλλοειδών σχηματισμών εξαγωνικού σχήματος και μεγέθους 2-4 μm (εικόνα 4.26E-F) και το δεύτερο να εμφανίζεται πυροσυσσωματωμένο με κρυσταλλίτες εξαγωνικού σχήματος μεταξύ των οποίων έχει επέλθει ισχυρή διασύνδεση διαμορφώνοντας πυκνό υλικό με λίγους και μεγάλους σε μέγεθος πόρους (εικόνα 4.26G-H).

4.4.5 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και χημικής σύστασης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

Περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας, της κοκκομετρίας και της χημικής σύστασης των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων πραγματοποιείται με την βοήθεια της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM.

Λόγω της παρόμοιας μορφολογίας και μικροδομής των δειγμάτων παρουσιάζονται οι εικόνες TEM για το δείγμα με την υψηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο (15Na/Pt/ACL) προκειμένου να διεξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα κυρίως όσον αφορά στη θερμική σταθερότητα του υλικού, που όπως θα αποδειχτεί παρακάτω και από τις μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης επιδεικνύει ενεργότητα ανώτερη και από αυτήν διμεταλλικού εμπορικού καταλυτικού μετατροπέα.

Στις εικόνες 4.27A-B παρουσιάζεται η μορφολογία του δείγματος μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C. Όπως παρατηρείται, το δείγμα συνίσταται από κρυσταλλίτες μεγέθους γύρω στα 5 nm που βρίσκονται διασκορπισμένοι μέσα σε άμορφο υλικό που προφανώς προέρχεται από την υγρή φάση. Περαιτέρω εξέταση των περιοχών αυτών, που δεσπόζουν στην επιφάνεια του δείγματος 15Na/Pt/ACL, με

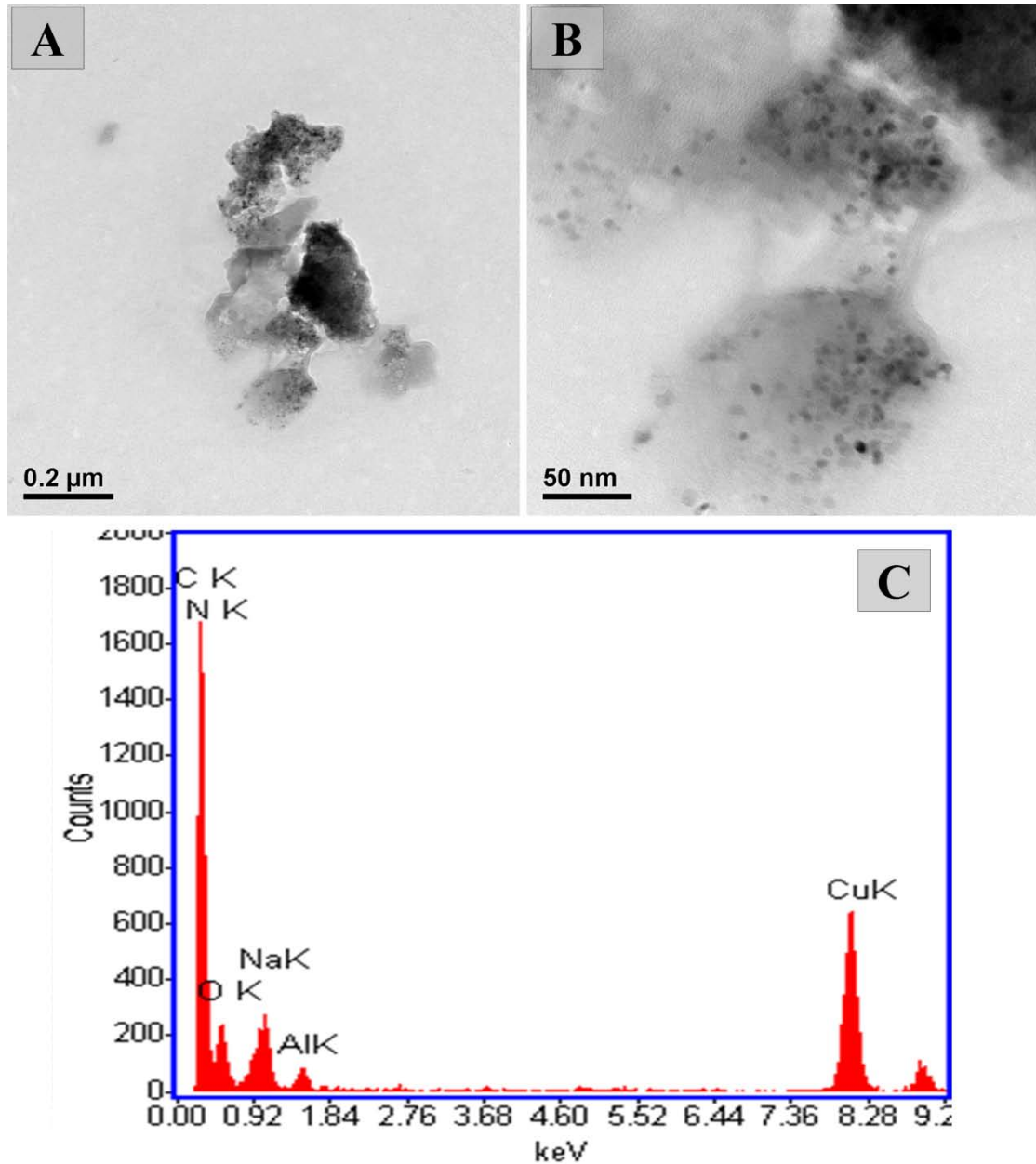
χημική ανάλυση EDS αποκαλύπτει ότι πρόκειται για φάση που περιέχει σημαντική ποσότητα Na, πιθανόν νιτρικό άλας αυτού. Ωστόσο το συμπέρασμα αυτό δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης λόγω της αδυναμίας της μεθόδου για ανίχνευση του αζώτου. Σύμφωνα με το φάσμα EDS που παρατηρείται στην εικόνα 4.27C εντοπίζεται και ποσότητα αλούμινας σε μικρό ποσοστό που πιθανόν να αντιστοιχεί στους κρυσταλλίτες που διαβρέχονται από την υγρή φάση.

Ακολουθεί εξέταση του δείγματος μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C (εικόνες 4.28A-F). Στην εικόνα 4.28A αποκαλύπτεται η μεικτή μορφολογία του δείγματος. Διακρίνονται περιοχές νανοκρυσταλλικού υλικού κοκκομετρίας γύρω στα 10 με 20 nm καθώς και μονοκρυστάλλοι αποτελούμενοι από αλούμινα σύμφωνα με μετρήσεις χημικής ανάλυσης, EDS, διαστάσεων άνω των 100 nm (εικόνα 4.28B). Εκτός των μονοκρυστάλλων αλούμινας στις εικόνες 4.28C-E παρουσιάζονται φυλλοειδείς σχηματισμοί μεγάλων διαστάσεων και μικρού πάχους που εμφανίζονται είτε μεμονωμένα είτε σε πυκνές στρώσεις. Μετρήσεις EDS που ανακτήθηκαν στους μονοκρυστάλλους αυτούς σε συνδυασμό με διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων, SAED, φανέρωσαν ότι πρόκειται για σχηματισμούς β/β''-αλούμινας. Μετρήσεις EDS διεξήχθησαν και στις νανοκρυσταλλικές περιοχές όπου υπέδειξαν την ύπαρξη οξειδίων των μετάλλων του Ce, Zr, La, Al και Na. Περαιτέρω ανάλυση των περιοχών αυτών με SAED φανέρωσε και πάλι την παρουσία κρυστάλλων β/β''-αλούμινας (εικόνα 4.28F).

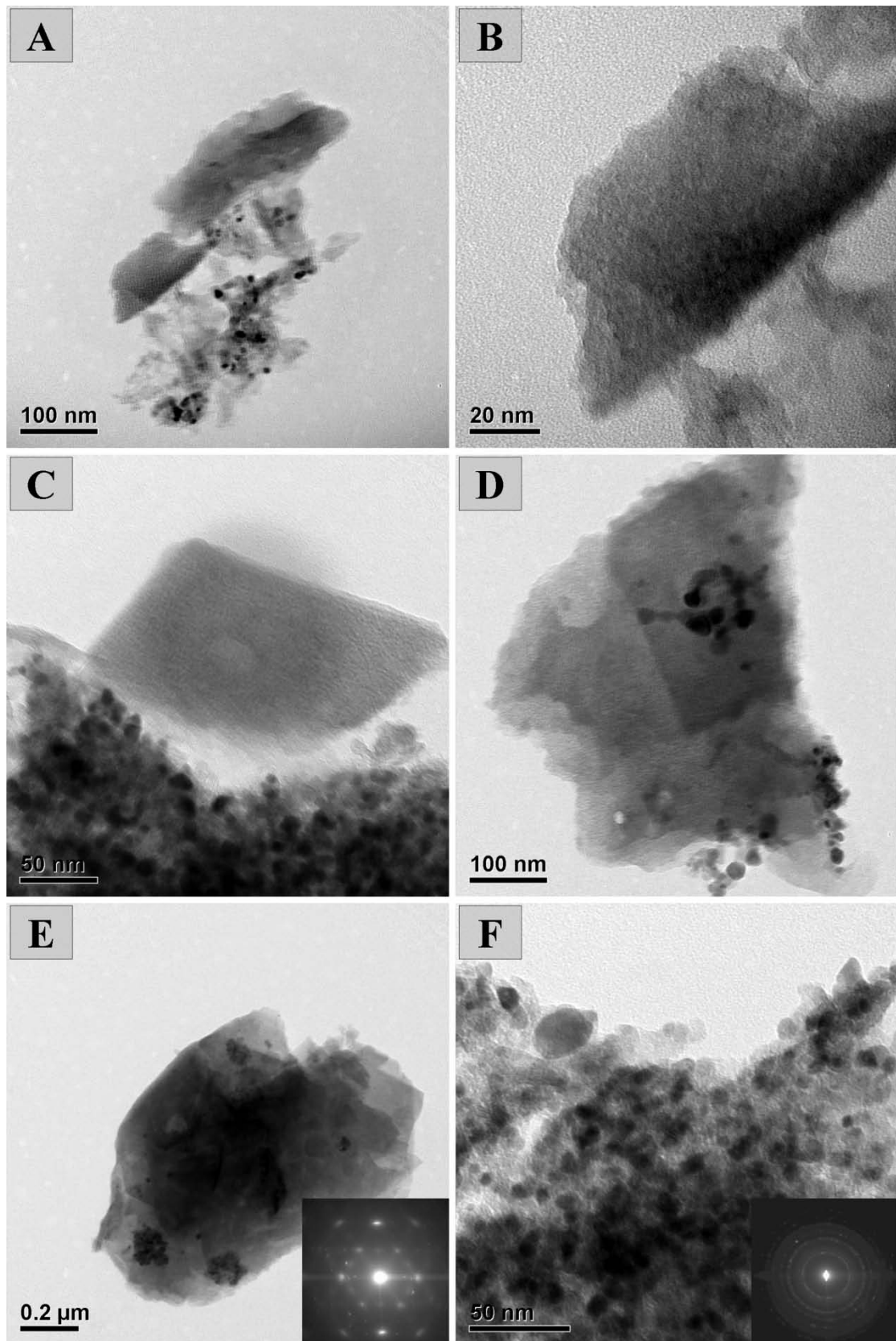
Δεδομένου ότι τα υπόλοιπα δείγματα με μικρότερη φόρτιση σε αλκάλιο (5 και 10 % κ.β.) επιδεικνύουν μορφολογία παρόμοια με εκείνη του δείγματος 15Na/Pt/ACL και μετά τις δύο θερμικές κατεργασίες, δεν θεωρείται αναγκαία η εκτενής παρουσίαση των αντίστοιχων εικόνων TEM. Οι μοναδικές διαφοροποιήσεις των δειγμάτων αυτών συγκρινόμενα με το δείγμα 15Na/Pt/ACL έγκεινται, όσον αφορά στην θερμοκρασία των 600 °C, στην παρουσία άμορφης φάσης σε μικρότερη έκταση, κυρίως στην περίπτωση του δειγμάτων με περιεκτικότητα σε αλκάλιο 5 % κ.β..

Μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C οι διαφορές εντοπίζονται στην ανίχνευση μικρότερου αριθμού φυλλοειδών σχηματισμών β/β''-αλούμινας και περισσότερων μονοκρυστάλλων αλούμινας εξαγωνικού και ραβδοειδούς σχήματος (εικόνες 4.29A-B). Στα δείγματα με περιεκτικότητα 10 % κ.β. σε Na σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων που διεξήχθησαν σε πλήθος περιοχών

διαπιστώνεται η ύπαρξη της φάσης Na_5AlO_4 , γεγονός που επιβεβαιώνει και τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων - X.



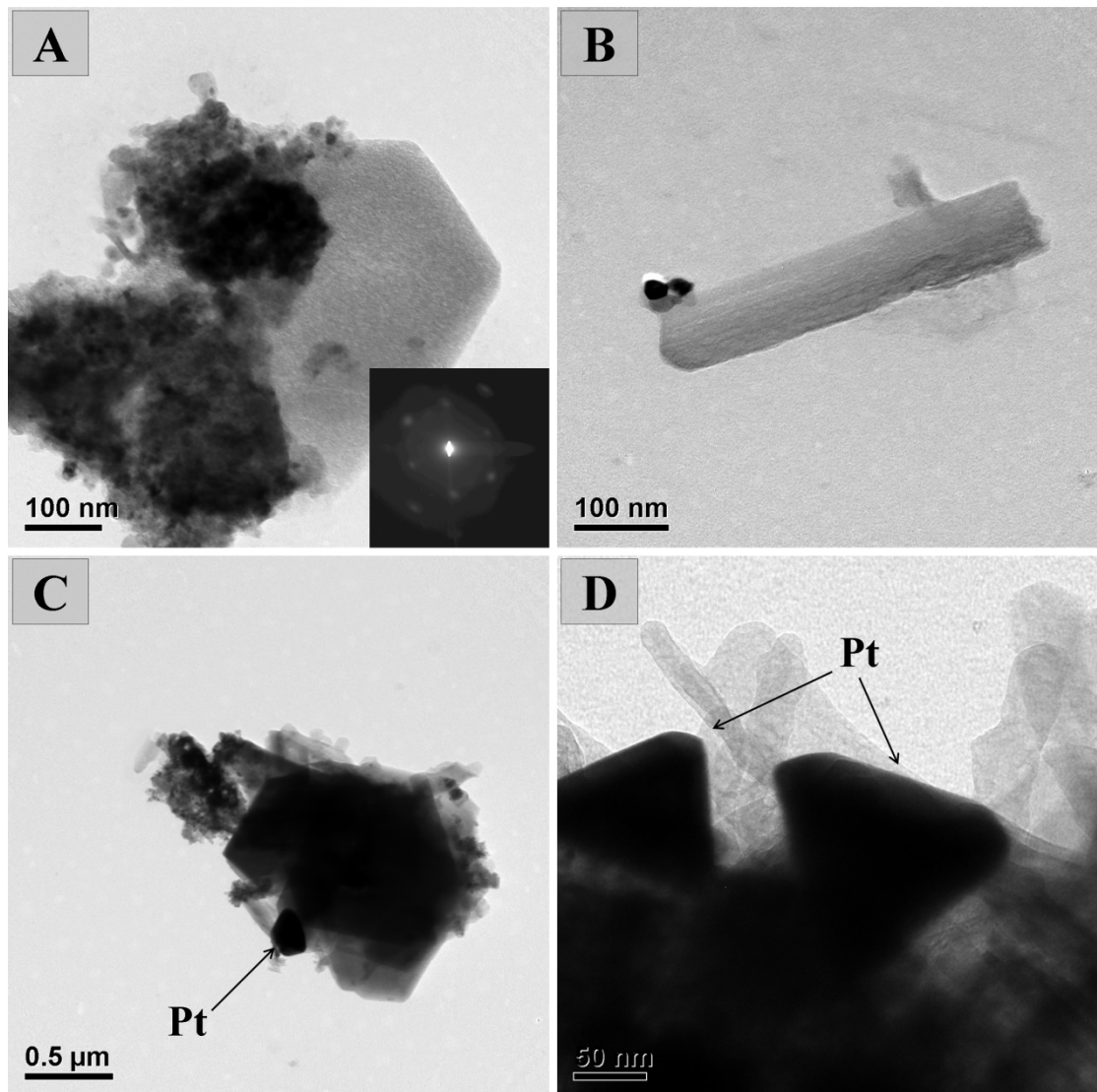
Εικόνα 4.27: (A-B) Μικρογραφίες TEM για το δείγμα 15Na/Pt/ACL μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C σε διαφορετικές μεγεθύνσεις που φανερώνουν την δημιουργία υγρής φάσης και (C) μετρήσεις EDS σε περιοχές όπου παρατηρείται η υγρή φάση.



Εικόνα 4.28: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM, για το δείγμα 15Na/Pt/ACL στους 900 °C: (A) εικόνα μικρής μεγέθυνσης που φανερώνει την μορφολογία του υλικού, (B) μονοκρύσταλλος αλούμινας, (C)-(D)-(E) φυλλοειδής σχηματισμοί β/β'-αλούμινας με το διάγραμμα SAED και (F) περιοχή νανοκρυσταλλικού υλικού με το αντίστοιχο διάγραμμα SAED.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος 10Na/Pt/ACZL που όπως θα αποδειχτεί και παρακάτω από τις μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης αποκλίνει από την γενική τάση που επιδεικνύουν τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα (αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο αυξάνει την ενεργότητα του συστήματος) εντοπίζονται μεγεθυμένοι κρυσταλλίτες του ευγενούς μετάλλου, Pt, σε διαστάσεις της τάξης των 100-200 nm (εικόνες 4.29C-D). Αυτή η μεγέθυνση κρυσταλλιτών του Pt παρατηρείται μόνο στην περίπτωση του παραπάνω δείγματος και αποδίδεται αρχικά στη μικρή τιμή ειδικής επιφάνειας ($32 \text{ m}^2/\text{g}$) στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι η μικρότερη τιμή SSA που παρατηρείται στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ αντιστοιχεί στο δείγμα 15Na/Pt/ACL ($9 \text{ m}^2/\text{g}$) στο οποίο δεν εντοπίζονται αντίστοιχοι κρυσταλλίτες, διαπιστώνεται πως συντελεί και επιπλέον παράγοντας στη μη ικανοποιητική θερμική σταθερότητα της ενεργού φάσης στην περίπτωση του δείγματος 10Na/Pt/ACZL. Ο παράγοντας αυτός συνίσταται στη φύση του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ των οξειδίων προωθητών. Όπως αποδείχτηκε και από τις μετρήσεις διασποράς του Pt στο τρίτο κεφάλαιο (βλ. ενότητα 3.4.2.4) αύξηση της ποσότητας του Zr με παράλληλη ελάττωση της αντίστοιχης περιεκτικότητας σε Ce και La συνεπάγεται δραστική μείωση των τιμών διασποράς του ευγενούς μετάλλου.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα από τη μελέτη των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης συμπεραίνεται πως κύριο χαρακτηριστικό του δείγματος 15Na/Pt/ACL αποτελεί η παρουσία μεγάλου αριθμού φυλλοειδών σχηματισμών β/β'' -αλούμινας οι οποίοι δεν παρατηρούνται σε τέτοιο εύρος στα δείγματα με μικρότερη φόρτιση σε αλκάλιο. Αντίθετα εντοπίζονται περισσότεροι μονοκρύσταλλοι αλούμινας μεγάλων διαστάσεων της τάξης των $0.5\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$. Άρα διαπιστώνεται πως υψηλή φόρτιση σε αλκάλιο οδηγεί σε μεγαλύτερη και πιο ομοιογενή κάλυψη του υλικού με Na συντελώντας στη δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού κρυσταλλιτών β/β'' -αλούμινας διαφορετικού μεγέθους.



Εικόνα 4.29: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM, για το δείγμα 10Na/Pt/ACZL στους 900 °C: (A) εικόνα μικρής μεγέθυνσης που φανερώνει την μορφολογία του υλικού με το αντίστοιχο SAED του μονοκρυστάλλου, (B) μονοκρύσταλλος αλούμινας και (C)-(D) εικόνες TEM διαφορετικής μεγέθυνσης στις οποίες εντοπίζονται μεγάλοι κρύσταλλοι του ευγενούς μετάλλου, Pt.

4.4.6 Προσδιορισμός της διασποράς των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων με την μέθοδο DRIFTS

Για τον προσδιορισμό της διασποράς της ενεργούς φάσης (ευγενές μέταλλο) στην περίπτωση των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος που περιγράφηκε στην ενότητα 2.3.1.1.5, που συνίσταται στην υπέρυθη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) μετά από ρόφηση CO [83]. Ωστόσο σύμφωνα με την ανάλυση των φασμάτων που ανακτήθηκαν, οι κορυφές σε κυματαριθμούς 2077 και 2065 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε γραμμικά ροφημένο CO σε επιφανειακούς κρυσταλλίτες Pt, παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή ένταση στα φρέσκα δείγματα (θερμικά επεξεργασμένα στους 600 °C), ενώ εξαφανίζονται εντελώς στα θερμικά γηρασμένα δείγματα στους 900 °C. Επομένως με ολοκλήρωση της περιοχής που αντιστοιχεί στις κορυφές αυτές προκύπτουν πολύ μικρές τιμές διασποράς του ευγενούς μετάλλου στους 600 °C και σχεδόν αμελητέα διασπορά στους 900 °C. Οι τιμές διασποράς και τα αντίστοιχα μεγέθη των κρυσταλλιτών του Pt αναγράφονται στον πίνακα 4.5, για τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C, ενώ λόγω της εξαφάνισης των αντίστοιχων κορυφών του CO που ροφάται γραμμικά στο Pt, παραλείπονται για τα θερμικά γηρασμένα δείγματα. Όπως παρατηρείται οι τιμές διασποράς που προκύπτουν είναι εξαιρετικά χαμηλές (χαμηλότερες των δειγμάτων χωρίς ηλεκτροθετική ενίσχυση) υποδηλώνοντας έντονη συσσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου με προσθήκη αλκαλίου, ακόμα και στην χαμηλή θερμοκρασία των 600 °C. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, οι μεγεθυμένοι κρύσταλλοι Pt διαστάσεων αρκετών nm, ιδιαίτερα στην περίπτωση του δείγματος 15/Na/Pt/ACL (21 nm), θα έπρεπε να ανιχνεύονται μέσω της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων – X καθώς και να διακρίνονται οπτικά με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης. Αντίθετα όπως διαπιστώθηκε, εντοπισμός κρυστάλλων Pt δεν κατέστη δυνατός ούτε από τα διαγράμματα XRD στους 600 °C αλλά και ούτε από τις εικόνες TEM. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και μετά από θερμική γήρανση των δειγμάτων, η εξέτασή τους με την τεχνική TEM δεν φανέρωσε μεγεθυμένους κρυστάλλους που να υποδηλώνουν δραστική μείωση της διασποράς του ευγενούς μετάλλου παρά μόνο στην περίπτωση του δείγματος 10Na/Pt/ACZL. Τέλος οι μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης που παρουσιάζονται στην παρακάτω ενότητα σύμφωνα με τις οποίες τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα παρουσιάζουν

θεαματική ενεργότητα (ανώτερη ή παραπλήσια εμπορικού καταλύτη) στους 600 °C και αυξημένη θερμική σταθερότητα στους 900 °C, συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος DRIFTS μετά από χημορόφηση CO δεν αποτελεί την καταλληλότερη μέθοδο για τον προσδιορισμό των τιμών διασποράς των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων.

Πίνακας 4.5: Τιμές διασποράς Pt για τα φρέσκα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα καταλυτικά δείγματα [83]

Δείγματα (600 °C)	Ολοκληρωμένη περιοχή CO (cm⁻¹)	Διασπορά Pt (%)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
10Na/Pt/A	0,5	9,3	15
5/Na/Pt/ACZL	1,18	19,4	7,1
10/Na/Pt/ACZL	1,03	17,3	8
5/Na/Pt/ACL	2,11	33,4	4
10/Na/Pt/ACL	0,99	16,6	8,3
15Na/Pt/ACL	0,32	6,6	21

Η αδυναμία προσδιορισμού της διασποράς του ευγενούς μετάλλου (NM) με ρόφηση CO οφείλεται στην δράση του αλκαλίου που σε συνδυασμό με την πολύ υψηλή του φόρτιση συντελούν στην αλλοίωση των φασμάτων DRIFTS. Σύμφωνα με μελέτες πολλών ερευνητών, προσθήκη αλκαλίου σε καταλυτικά συστήματα προκαλεί δραστικές μεταβολές στα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετά από ρόφηση CO που έγκεινται στην εμφανή ελάττωση της έντασης των κορυφών (μείωση του ποσού του ροφημένου αερίου), στην μετατόπιση των κορυφών προς χαμηλότερους κυματαριθμούς και στην αύξηση της έντασης του CO που ροφάται γεφυρωτά έναντι αυτού που ροφάται γραμμικά. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται είτε σε στερεοχημικού τύπου αλληλεπιδράσεις, δηλαδή στην κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας από τρισδιάστατες ενώσεις του αλκαλίου με αποτέλεσμα την καταστολή της ρόφησης του CO, είτε σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις του αλκαλίου με το ευγενές μέταλλο με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το μέταλλο προς το μόριο CO είτε σε εντοπισμένες αλληλεπιδράσεις μέσω σχηματισμού Pt – CO – Na⁺ [84]. Οι αλληλεπιδράσεις του αλκαλίου με το μέταλλο ή με το άτομο του οξυγόνου

του ροφημένου μορίου του CO έχουν ως επακόλουθο την προτίμηση για γεφυρωτή ρόφηση του CO καθώς και τη μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερες συχνότητες δόνησης λόγω εξασθένησης του δεσμού του C–O [2, 53, 56, 75, 84-85]. Πολλές φορές η ύπαρξη αλκαλίου καθιστά τη διασπαστική ρόφηση του CO πολύ γρήγορη με αποτέλεσμα να μην μπορεί να παρατηρηθούν κορυφές CO στα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας [3, 86].

Σύμφωνα με την μελέτη των Panagiotopoulou et al [87] προσθήκη ηλεκτροθετικού ενισχυτή σε μικρά ποσοστά αντιστοιχεί σε αύξηση της έντασης του γεφυρωτά ροφημένου CO καθώς και στην εμφάνιση νέων κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακά εμπλουτισμένες θέσεις στην περιφέρεια των κρυσταλλιτών του ευγενούς μετάλλου που βρίσκονται σε επαφή με τις ενώσεις του αλκαλίου στον φορέα, χωρίς όμως να παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών του γραμμικά ροφημένου CO. Γίνεται αντιληπτό ότι η δράση του ηλεκτροθετικού προωθητή, κυρίως όταν προστίθεται σε ένα καταλυτικό σύστημα σε χαμηλά ποσοστά, περιορίζεται στην τροποποίηση συγκεκριμένων θέσεων προσρόφησης όπως είναι οι πλευρές της επιφάνειας του ευγενούς μετάλλου (faces), ενώ θέσεις του μετάλλου που αντιστοιχούν σε χαμηλό αριθμό συνδιάταξης όπως άκρες και γωνίες, παραμένουν ανεπηρέαστες [52, 87]. Αντίθετα οι Liotta et al [84], βρήκαν ότι με αύξηση του ποσοστού της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης ευνοείται η κάλυψη της επιφάνειας του ευγενούς μετάλλου με ενώσεις του αλκαλίου, γεγονός που εκδηλώνεται με τη μείωση της έντασης των κορυφών του γραμμικά και γεφυρωτά ροφημένου CO που εμφανίζονται σε υψηλούς κυματαριθμούς.

Επομένως, διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του αλκαλίου στο καταλυτικό σύστημα παίζει καθοριστικό ρόλο στην μεταβολή των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Στην περίπτωση μας οι υψηλές καταλυτικές αποδόσεις των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων δεν επιτρέπουν την απόδοση της ισχυρής μεταβολής των κορυφών του γραμμικά ροφημένου CO στο μέταλλο Pt (μείωση της έντασης στα φρέσκα δείγματα – εξαφάνιση των κορυφών στα θερμικά γηρασμένα) σε στερεοχημικού τύπου αλληλεπιδράσεις, δηλαδή σε πιθανότητα δηλητηρίασης των ενεργών κέντρων, αλλά ούτε και σε έντονη συσσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου. Ως γνωστόν για μικρές διασπορές του ευγενούς μετάλλου και άρα για κρυσταλλίτες μεγάλου μεγέθους οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις του αλκαλίου με το ευγενές μέταλλο παύουν να υφίστανται [61, 88-89].

4.4.7 Επίδραση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στην καταλυτική απόδοση κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο

Στον πίνακα 4.6 και στις εικόνες 4.30 και 4.31 παρουσιάζονται οι μετατροπές των ρύπων NO, CO και C₃H₆, η εκλεκτικότητα ως προς στοιχειομετρικό άζωτο, N₂, καθώς και οι θερμοκρασίες έναυσης για τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα καταλυτικά δείγματα, κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο και μετά από θερμικές κατεργασίες στους 600 °C και 900 °C [83]. Προκειμένου να τονιστεί η ευεργετική δράση του αλκαλίου στην ενεργότητα του συστήματος, στον πίνακα 4.6 και στις αντίστοιχες εικόνες περιλαμβάνονται και οι καταλυτικές αποδόσεις των μη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων καθώς και αυτές εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο εμπορικός καταλύτης συνίσταται από τα ευγενή μέταλλα Pt/Rh με περιεκτικότητες 0.37 % κ.β. και 0.08 % κ.β. στο συνολικό βάρος των μονολιθικών καταλυτών (υπόστρωμα + επίστρωση) που αντιστοιχεί σε φόρτιση 4.5 φορές υψηλότερη από αυτήν των καταλυτικών δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής.

Με μελέτη της εικόνας 4.30 όπου παρατηρούνται οι μετατροπές των ρύπων όλων των καταλυτικών δειγμάτων του πίνακα 4.6 συμπεριλαμβανομένου και του εμπορικού μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C, διαπιστώνεται πως σχεδόν όλα τα δείγματα με εξαίρεση το δείγμα αναφοράς Pt/A καθώς και το δείγμα Pt/ACL επιδεικνύουν αυξημένη ενεργότητα με επίτευξη τιμών μετατροπής που φτάνουν το 100 %. Η ανωτερότητα των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων αποδεικνύεται με μελέτη των δεδομένων του πίνακα 4.6 όπου παρουσιάζονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης. Όπως διαπιστώνεται τα τροποποιημένα καταλυτικά δείγματα προωθημένα με αλκάλιο εμφανίζουν τιμές έναυσης αρκετά χαμηλότερες από εκείνες των δειγμάτων χωρίς ηλεκτροθετική ενίσχυση, περίπου κατά 40 με 60 °C από τα τροποποιημένα δείγματα με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών και 110 με 200 °C από το καταλυτικό σύστημα αναφοράς. Ωστόσο, τρανή απόδειξη της βέλτιστης συμπεριφοράς των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων αποτελεί το γεγονός ότι υπερέχουν ακόμη και από τον εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη επιδεικνύοντας τιμές T₅₀ μέχρι και 30 °C χαμηλότερες.

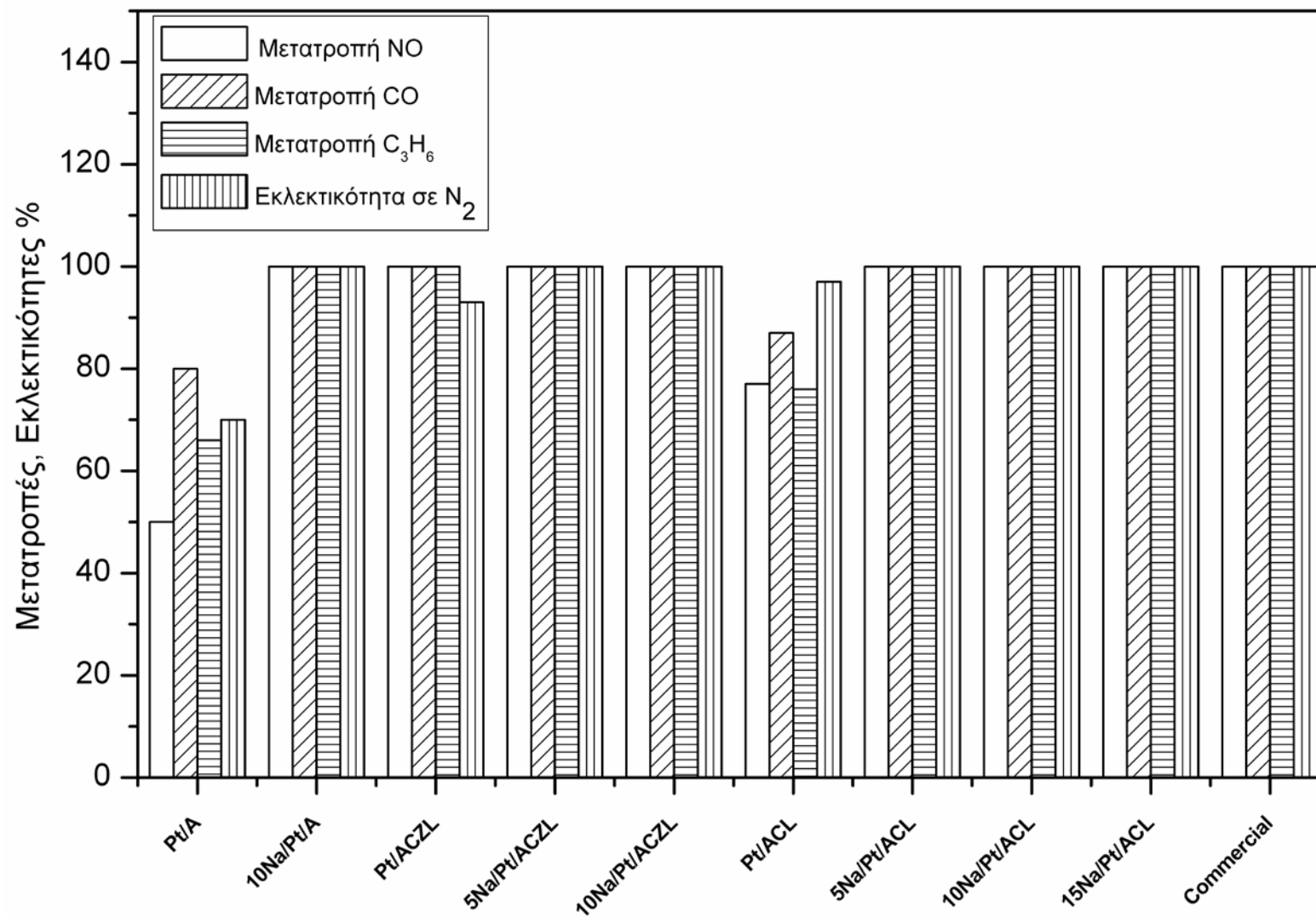
Όσον αφορά στη θερμική σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων με παρατήρηση της εικόνας 4.31 και του πίνακα 4.6 διακρίνεται εμφανώς η αρνητική

επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην αυξημένη θερμοκρασία των 900 °C. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται υποβάθμιση της καταλυτικής ενεργότητας για όλα τα δείγματα με πτώση των τιμών μετατροπής των ρύπων NO, CO και C₃H₆ και αύξηση των αντίστοιχων θερμοκρασιών έναυσης. Και σε αυτή την περίπτωση όμως αποκαλύπτεται η ευεργετική δράση του αλκαλίου αφού οι ηλεκτροθετικά ενισχυμένοι καταλύτες εμφανίζονται λιγότερο θερμικά απενεργοποιημένοι με ανώτερες αποδόσεις και χαμηλότερες T₅₀ από τους αντίστοιχους τροποποιημένους καταλύτες. Αυξημένη θερμική αντοχή στη θερμοκρασία αυτή παρουσιάζει ο εμπορικός καταλύτης, με διατήρηση υψηλών αποδόσεων ελάχιστα ανώτερων των δειγμάτων με φόρτιση σε αλκάλιο 5 και 10 % κβ.. Ωστόσο, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρείται για τον καταλύτη με περιεκτικότητα σε αλκάλιο 15 % κ.β. που επιτυγχάνει θεαματικές τιμές μετατροπής των ρύπων κοντά στο 100 %. Μοναδική ένδειξη θερμικής απενεργοποίησης αυτού του καταλυτικού δείγματος αποτελεί η αύξηση των τιμών των θερμοκρασιών έναυσης κατά 80 με 100 °C που ωστόσο κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με εκείνες του εμπορικού καταλύτη.

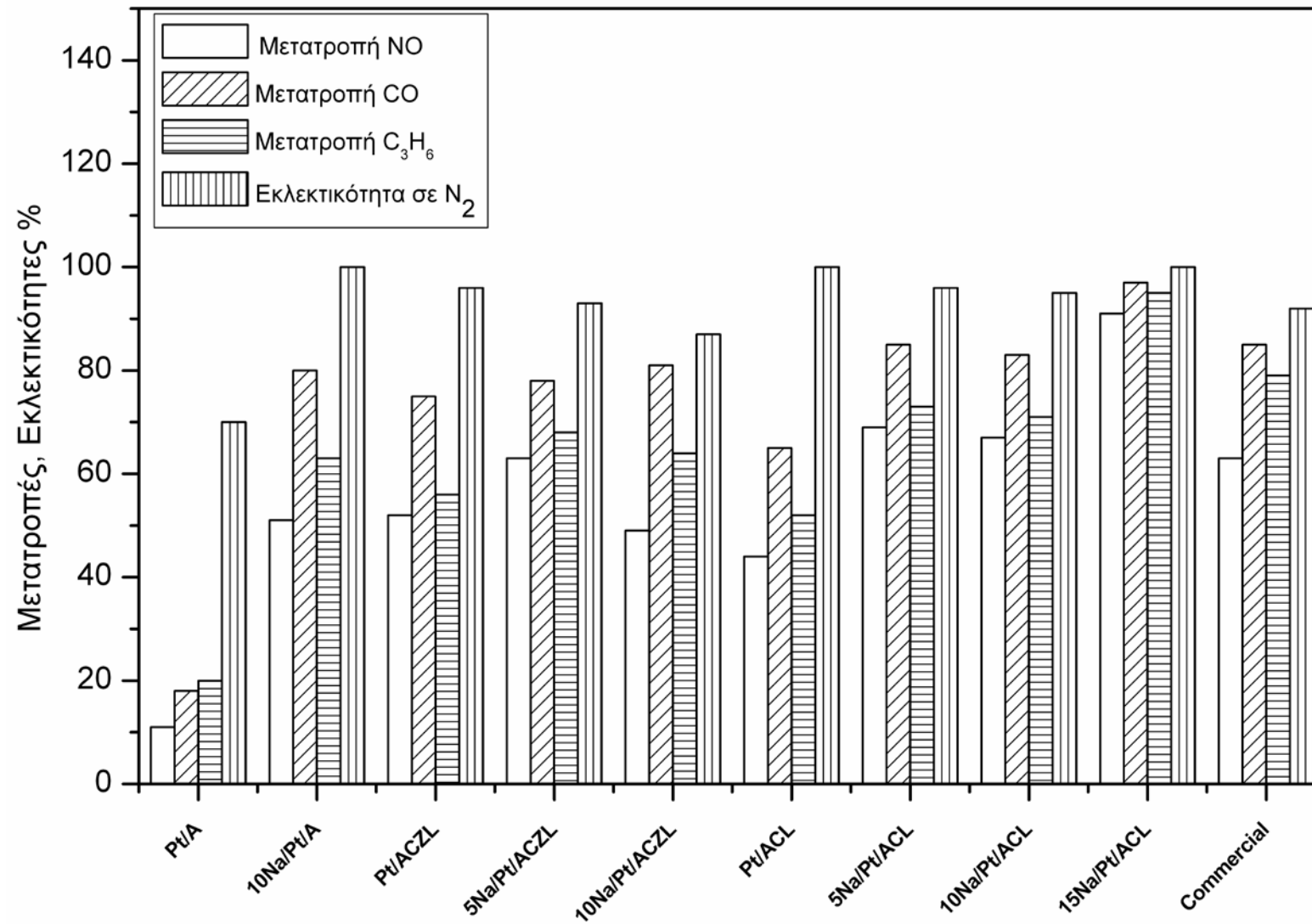
Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από τις τιμές της εκλεκτικότητας ως προς το άζωτο, N₂. Στην περίπτωση των φρέσκων δειγμάτων (μετά από κατεργασία στους 600 °C) οι τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂, στο θερμοκρασιακό εύρος 250 – 500 °C, κυμαίνονται για τα δείγματα τα προωθημένα με τα στερεά διαλύματα οξειδίων στο 87 – 97 %, για τον εμπορικό καταλύτη σε 89 – 100 % ενώ για τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα ανέρχονται στο 100 % για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται. Με θερμική γήρανση των καταλυτικών δειγμάτων στους 900 °C και για το θερμοκρασιακό εύρος 400 – 550 °C οι τιμές εκλεκτικότητας κυμαίνονται για τον εμπορικό καταλύτη μεταξύ 91 – 98 % και για τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα σε 86 – 100 % με το δείγμα 15Na/Pt/ACL να εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένες τιμές γύρω στο 94 – 100 %. Στις εικόνες 4.30-4.31 παρουσιάζονται οι τιμές εκλεκτικότητας που ανακτώνται στους 500 °C.

Τέλος, αξίζει να αναφερθούν οι αποδόσεις του δείγματος αναφοράς 10Na/Pt/A καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς μεταξύ των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών. Αρχικά, όσον αφορά στο καταλυτικό σύστημα αναφοράς 10Na/Pt/A θα πρέπει να σημειωθεί η υψηλή ενεργότητα που επιδεικνύει μετά και από τις δύο θερμικές κατεργασίες συγκρινόμενο τόσο με το δείγμα αναφοράς Pt/A όσο και με το βέλτιστα τροποποιημένο δείγμα με το στερεό διάλυμα των οξειδίων προωθητών

$Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$. Ωστόσο προσθήκη στερεών διαλυμάτων με βάση το οξείδιο του Ce στο ήδη ηλεκτροθετικά ενισχυμένο δείγμα προκαλεί επιπλέον αύξηση των καταλυτικών αποδόσεων όπως αποδεικνύεται και από τα δεδομένα του πίνακα 4.6. Όσον αφορά στη βέλτιστη φόρτιση σε αλκάλιο, με σύγκριση μεταξύ των τροποποιημένων δειγμάτων με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών που έχουν περιεκτικότητες σε Na 5, 10 και 15 % κ.β., παρατηρείται ότι αύξηση της ποσότητας του αλκαλίου αυξάνει και την καταλυτική ενεργότητα. Εξαιρέση στη γενική τάση που παρατηρείται αποτελεί το δείγμα 10Na/Pt/ACZL το οποίο εμφανίζεται ελαφρώς κατώτερο του αντίστοιχου δείγματος με μικρότερη φόρτιση σε αλκάλιο (5 % κ.β.). Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στη μειωμένη θερμική σταθερότητα του ευγενούς μετάλλου αφού σύμφωνα με εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης μόνο στο δείγμα αυτό αποκαλύπτονται μεγεθυμένοι κρυσταλλίτες Pt. Η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών του Pt αποδίδεται στην μείωση της ειδικής επιφάνειας λόγω της αυξημένης ποσότητας του αλκαλίου καθώς και στη φύση του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών. Άρα συμπεραίνεται ο σημαντικός ρόλος των οξειδίων των μετάλλων του Ce, Zr και La και στην περίπτωση των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων. Σημαντικότερες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στην περίπτωση του καταλυτικού δείγματος με 15 % φόρτιση σε αλκάλιο που παρουσιάζει σαφέστατη υπεροχή στις καταλυτικές αποδόσεις και στη θερμική σταθερότητα. Η εντυπωσιακή συμπεριφορά του δείγματος αυτού στη θερμοκρασία των 900 °C εξηγείται με βάση τη δομική και μορφολογική μελέτη που αποκαλύπτει τον σχηματισμό κρυστάλλων β/β''-αλούμινας σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.



Εικόνα 4. 30: Τιμές μετατροπής των ρύπων και εκλεκτικότητας ως προς N₂ των καταλυτικών δειγμάτων μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C [83].



Εικόνα 4.31: Τιμές μετατροπής των ρύπων και εκλεκτικότητας ως προς N₂ των καταλυτικών δειγμάτων μετά από θερμική κατεργασία στους 900 °C [83].

Πίνακας 4.6: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης και της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή, X_{500} : μετατροπή στους 500°C) [83].

Δείγματα	NO μετατροπή στους 600 °C		CO μετατροπή στους 600 °C		C ₃ H ₆ μετατροπή στους 600 °C		NO μετατροπή στους 900 °C		CO μετατροπή στους 900 °C		C ₃ H ₆ μετατροπή στους 900 °C	
	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)	T ₅₀ (°C)	X ₅₀₀ (%)
Pt/A	500	50	410	80	428	66	-	11	-	18	-	20
10/Na/Pt/A	360	100	327	100	357	100	490	51	417	80	452	63
Pt/ACZL	372	100	331	100	363	100	496	52	445	75	486	56
5/Na/Pt/ACZL	310	100	292	100	302	100	460	63	441	78	462	68
10/Na/Pt/ACZL	328	100	308	100	307	100	510	49	417	81	450	64
Pt/ACL	358	77	320	87	358	76	530	44	455	65	493	52
5/Na/Pt/ACL	310	100	287	100	300	100	438	69	411	85	426	73
10/Na/Pt/ACL	328	100	304	100	300	100	418	67	377	83	413	71
15/Na/Pt/ACL	302	100	286	100	295	100	401	91	366	97	374	95
Commercial	330	100	295	100	322	100	383	63	360	85	370	79

4.3.8 Συζήτηση των αποτελεσμάτων. Τρόπος επίδρασης του ηλεκτροθετικού προωθητή στην καταλυτική απόδοση και στην θερμική σταθερότητα του συστήματος.

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται ανάλυση του τρόπου δράσης του ηλεκτροθετικού προωθητή στην καταλυτική ενεργότητα του συστήματος μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C και γήρανση στους 900 °C.

Αρχικά όσον αφορά στη δράση του αλκαλίου στα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα που επεξεργάστηκαν θερμικά στους 600 °C, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μεθόδων της ρόφησης αζώτου, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, διαπιστώνεται ότι προσθήκη αλκαλίου στο καταλυτικό σύστημα δεν επιφέρει βελτίωση των μορφολογικών χαρακτηριστικών, αντίθετα προκαλεί υποβάθμιση της πορώδους δομής και δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας. Επιπλέον, με βάση τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X και ηλεκτρονίων συμπεραίνεται ότι η μοναδική αλληλεπίδραση του αλκαλίου με τα οξείδια του φορέα έγκειται στο σχηματισμό ενώσεων με την αλούμινα όπως είναι το Na_5AlO_4 . Επομένως η ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων αυτών μπορεί να αποδοθεί εξ ολοκλήρου στην τροποποίηση της χημείας της επιφάνειας του ευγενούς μετάλλου.

Σύμφωνα με τους Yentekakis και Konsolakis et al [46] προσθήκη αλκαλίου οδηγεί στη μεταβολή των δεσμών χημορρόφησης των αντιδρώντων μορίων με τη μεταλλική επιφάνεια. Πιο αναλυτικά, κατά την μελέτη της αναγωγής του NO από τους υδρογονάνθρακες (C_3H_6) έχει βρεθεί ότι για τα μη ηλεκτροθετικά προωθημένα καταλυτικά συστήματα που αποτελούνται από $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, η επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου, για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, καλύπτεται κυρίως από το προπυλένιο, δεδομένου της πιο ισχυρής ρόφησης του έναντι του NO, με συνέπεια τη μειωμένη ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος [33, 40-41]. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η ηλεκτροθετική ενίσχυση προκαλεί αύξηση της δύναμης του δεσμού (ενίσχυση της χημορρόφησης) μετάλλου – προσροφημένου δέκτη ηλεκτρονίων (όπως NO, CO, O_2 και των προϊόντων τους N και O) και εξασθένιση του δεσμού μεταξύ μετάλλου – προσροφημένου δότη ηλεκτρονίων (υδρογονάνθρακες) [46].

Οι μεταβολές αυτές στην ένταση της ρόφησης των αντιδρώντων μορίων έχουν ως επακόλουθο την αύξηση του πληθυσμού των ηλεκτρόφιλων μορίων και την

αντίστοιχη μείωση του C_3H_6 και των προϊόντων διάσπασης του, με αποτέλεσμα την αποφυγή της δηλητηρίασης του συστήματος (κάλυψη των ενεργών θέσεων) από το προπυλένιο, ευνοώντας την πιθανότητα και την έκβαση των επιφανειακών αντιδράσεων όπως η οξείδωση των ρύπων CO και C_3H_6 και η αναγωγή των NO_x . Επιπλέον, παράλληλα με την ενίσχυση του δεσμού μετάλλου – NO παρατηρείται και αύξηση της διασπαστικής ρόφησης του NO λόγω εξασθένησης του δεσμού N – O. Η ενίσχυση της διασπαστικής ρόφησης του NO αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την αναγωγή του NO και προκαλεί αύξηση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 . Η ενίσχυση της εκλεκτικότητας ως προς N_2 οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού της επιφάνειας σε N_{ads} και την αντίστοιχη μείωση σε NO_{ads} που ευνοεί τον συνδυασμό των ατόμων N_{ads} έναντι της αντίδρασης τους με το NO_{ads} με συνέπεια την προώθηση του σχηματισμού N_2 αντί για το ανεπιθύμητο N_2O [46].

Η δράση του αλκαλίου δεδομένης της ύπαρξης της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στο καταλυτικό σύστημα με ιοντική και όχι με μεταλλική μορφή, όπως άλλωστε ισχύει και σε όλα τα πρακτικά καταλυτικά συστήματα [52], έγκειται τόσο στην αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ευγενούς μετάλλου, μέσω πολικών ενώσεων του αλκαλίου όπως π.χ. $NaNO_3$ [32-33] ή ενώσεων με έντονα βασικό χαρακτήρα όπως π.χ. οξείδια [57-59], όσο και στην επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του αλκαλικού κατιόντος στα γειτονικά προσροφημένα μόρια [39-40, 46, 90-91]. Σύμφωνα με τον τελευταίο τρόπο δράσης, το ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από τη ρόφηση κατιόντος αλκαλίου στη μεταλλική επιφάνεια επιδρά στα γειτονικά προσροφημένα μόρια π.χ. του NO, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ενέργειας του π^* αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού του NO κάτω από την ενέργεια Fermi διευκολύνοντας την μετακίνηση ηλεκτρονίων σθένους από το μέταλλο, ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό το δεσμό μετάλλου – N και εξασθενώντας εκείνον μεταξύ N – O.

Τα αλκένια όπως το προπυλένιο είναι ισχυρά ηλεκτρόφοβα μόρια, αποτελούν δότες ηλεκτρονίων, επομένως αύξηση της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το μέταλλο προς αυτά, που ενισχύεται με τη δράση του αλκαλίου, λειτουργεί ανασταλτικά ως προς την ρόφησή τους στην μεταλλική επιφάνεια. Αντίθετα όσον αφορά στην περίπτωση του CO που αποτελεί και αυτό ηλεκτρόφιλο μόριο, σύμφωνα με μελέτες της αντίδρασης $NO + CO$ [32, 37] έχει παρατηρηθεί ότι η ηλεκτροθετική ενίσχυση συντελεί στην αύξηση της ρόφησης του NO έναντι του CO. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των δύο μορίων, με αυτό του NO να παρουσιάζει χαμηλότερο $2\pi^*$ ενεργειακό επίπεδο λόγω της μερικής πλήρωσης του

από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Το γεγονός αυτό ενισχύει την ηλεκτρονιακή μεταφορά από το μέταλλο (back-donation) και άρα την χημορρόφηση του NO.

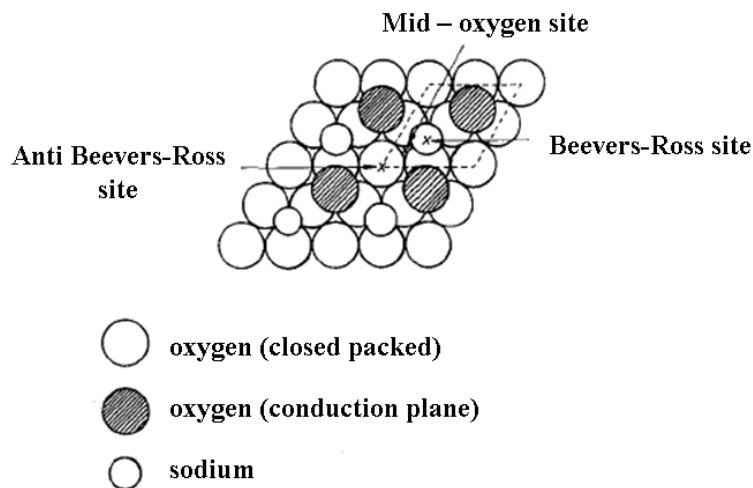
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αύξηση της ποσότητας του ηλεκτροθετικού προωθητή δεν επιφέρει δηλητηρίαση του καταλυτικού συστήματος αντίθετα προκαλεί θεαματική βελτίωση στις καταλυτικές αποδόσεις (δείγμα 15Na/Pt/ACL). Σε προηγούμενες εργασίες έχει αναφερθεί η αρνητική επίδραση της αυξημένης φόρτισης σε αλκάλιο λόγω της δημιουργίας τρισδιάστατων ενώσεων του αλκαλίου, κυρίως ανθρακικών, που καλύπτουν τα ενεργά κέντρα με αποτέλεσμα να συντελούν σε στερεοχημικού τύπου παρεμπόδιση και μείωση της ενεργότητας του συστήματος [33, 84, 91]. Στην περίπτωση μας παρατηρείται ανομοιογενής κατανομή της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στο καταλυτικό σύστημα. Εκτενής παρατήρηση των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης σε συνδυασμό με τις κορυφές μικρών εντάσεων του ηλεκτροθετικού προωθητή που ανακτώνται από τα διαγράμματα XRD αποκαλύπτουν την ύπαρξη του ενισχυτή σε αρκετά διεσπαρμένη μορφή στο καταλυτικό σύστημα. Σύμφωνα και με προηγούμενες εργασίες [40] στην υψηλά διεσπαρμένη φάση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης οφείλεται η προώθηση της καταλυτικής απόδοσης. Αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο πάνω από 5 % κ.β. οδηγεί στη δημιουργία ενώσεων του νατρίου με το φορέα της αλούμινας όπως είναι Na_5AlO_4 ή την εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό νιτρικό άλας του νατρίου, NaNO_3 . Επομένως, διαπιστώνεται ότι η πλεονάζουσα ποσότητα του αλκαλίου επιδεικνύει τάση για ενσωμάτωση στον φορέα και δημιουργία συσσωματωμάτων, αντίστοιχα.

Η θερμική γήρανση των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων, δεδομένου ότι προκαλεί περαιτέρω υποβάθμιση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του συστήματος (παρατηρούνται τιμές ειδικής επιφάνειας μέχρι και $9 \text{ m}^2/\text{g}$ καθώς και εξάλειψη της πορώδους δομής, βλ. πίνακα 4.4), αναμενόταν να προκαλέσει ισχυρή απενεργοποίηση του συστήματος. Αντιθέτως, τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα επιδεικνύουν αυξημένη θερμική σταθερότητα με διατήρηση πολύ υψηλών καταλυτικών αποδόσεων που κυμαίνονται γύρω στο 70 με 80%. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί η συμπεριφορά του θερμικά γηρασμένου δείγματος με την υψηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο (15Na/Pt/ACL) που παρουσιάζεται πιο ενεργό και από εμπορικό διμεταλλικό καταλύτη. Αιτία της εξαιρετικής θερμικής αντοχής των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων δειγμάτων αποτελεί η ενσωμάτωση του αλκαλίου στον φορέα της αλούμινας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των φάσεων της β/β'' -αλούμινας, όπως

αποδεικνύεται από τις αντίστοιχες κορυφές στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X και από την μελέτη του υλικού με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης.

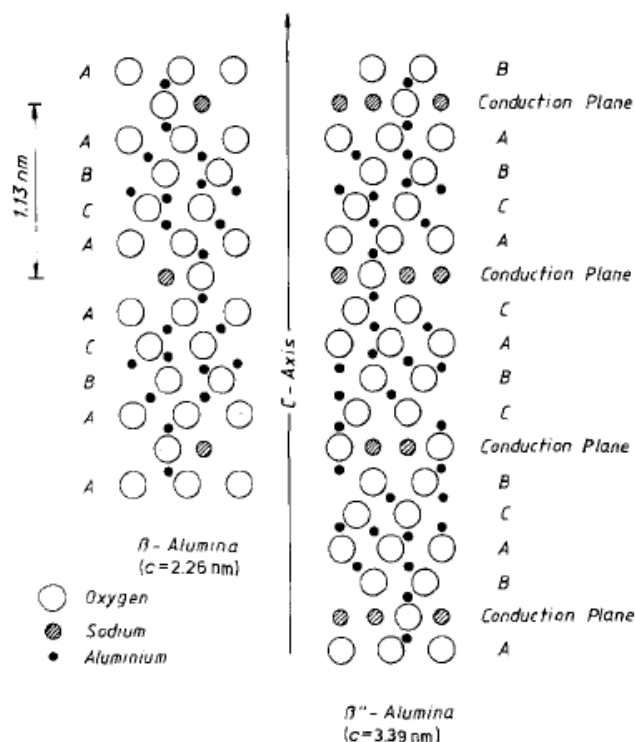
Ως γνωστόν οι φάσεις της β- και β''-αλούμινας επιδεικνύουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε πολλές ηλεκτρονικές συσκευές όπως σε αισθητήρες π.χ. για την ανίχνευση αερίων ρύπων όπως υδρογονάνθρακες (HCs), μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και οξειδία του αζώτου (NOx) που προέρχονται από τις εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης [92-93], στις μπαταρίες νατρίου – θείου (Na/S) [94] καθώς και σε κελιά καυσίμου [95] και σε μετατροπείς θερμοηλεκτρικής ενέργειας (Alkali Metal Thermo-electric converter, AMTEC) [96].

Η δομή της β-αλούμινας είναι εξαγωνική και ανήκει στην ομάδα χώρου P6₃/mmc. Αποτελείται από συγκροτήματα επιπέδων σπινελίου Al₁₁O₁₆, που διαχωρίζονται από κατοπτρικά επίπεδα που περιέχουν ιόντα Na⁺ και O²⁻. Τα συγκροτήματα επιπέδων σπινελίου απαρτίζονται από τέσσερις διαδοχικές στρώσεις πυκνά στοιβαγμένων ιόντων O²⁻ με μήκος 11.25Å στην κατεύθυνση του c άξονα και δεν εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα [97]. Αντίθετα η κίνηση των ιόντων Na⁺ πραγματοποιείται κατά μήκος του κατοπτρικού επιπέδου (στις δύο διαστάσεις). Τα ιόντα οξυγόνου στο κατοπτρικό επίπεδο βρίσκονται συνδιατεταγμένα με τα ιόντα Al³⁺ των συγκροτημάτων του σπινελίου συνδέοντάς τα μεταξύ τους. Κάθε κατοπτρικό επίπεδο αποτελεί εξαγωνικό δίκτυο ιόντων οξυγόνου και κατιονικών θέσεων που αναφέρονται ως Beever-Ross (BR), anti-Beever-Ross (aBR) και mid-oxygen (mO) (βλ. εικόνα 4.32). Σύμφωνα με τους Peters et al [98], σε θερμοκρασία δωματίου έχει βρεθεί ότι το 75% των ιόντων Na⁺ βρίσκονται κοντά σε BR θέσεις ενώ το υπόλοιπο ποσοστό σε mO θέσεις. Ο γενικός τύπος της β-αλούμινας είναι (1 + x) Na₂O: 11Al₂O₃ όπου x: η απόκλιση από τη στοιχειομετρία που συνήθως κυμαίνεται στο 0.3 [99]. Η περίσσεια της συγκέντρωσης των ιόντων Na⁺ αντισταθμίζεται με τη δημιουργία ατελειών όπως κενές θέσεις ιόντων Al³⁺ ή με παραπλεγματικά ιόντα οξυγόνου σε θέσεις (mO) του κατοπτρικού επιπέδου [100]. Στην τελευταία περίπτωση, κάθε ιόν οξυγόνου έλκει δύο ιόντα Al³⁺ από τα γειτονικά συγκροτήματα σπινελίου προς σχηματισμό δυο ζευγών ατελειών τύπου Frenkel της μορφής V_{Al}-Al_i-O_i-Al_i-V_{Al}, όπου V_{Al}: αντιστοιχεί σε κενή θέση ιόντος Al³⁺ και Al_i: σε παραπλεγματικό ιόν Al³⁺. Η δημιουργία δύο ζευγών ατελειών τύπου Frenkel εξασφαλίζει ηλεκτρική ουδετερότητα για κάθε επιπλέον ομάδα Na₂O [101].



Εικόνα 4.32: Τομή του κατοπτρικού επιπέδου όπου διακρίνονται οι θέσεις Beavers-Ross (BR), anti-Beavers-Ross (aBR) και mid-oxygen (mO) [100].

Η β''-αλούμινα κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα και ανήκει στην ομάδα χώρου R_3m . Η στοιχειώδης κυψελίδα της β-αλούμινας αποτελείται από δύο συγκροτήματα σπινελίου μήκους 1.123 nm που συνδέονται μέσω διπλού κοχλιωτού άξονα, ενώ στην περίπτωση της β''-αλούμινας, η στοιχειώδης κυψελίδα αποτελείται από τρία συγκροτήματα σπινελίου μήκους 1.123 nm που συνδέονται μέσω τριπλού κοχλιωτού άξονα, βλ. εικόνα 4.33. Λόγω της διάταξης αυτής, το αγωγίμο επίπεδο που περιέχει τα ιόντα Na^+ στην β''-αλούμινα δεν λειτουργεί ως κατοπτρικό επίπεδο όπως στην περίπτωση της β-αλούμινας. Επιπλέον διαφορά μεταξύ των δυο δομών έγκειται στην τοποθέτηση των ιόντων Na^+ στο αγωγίμο επίπεδο. Στην β-αλούμινα (θέσεις Beavers-Ross) τα ιόντα Na^+ καταλαμβάνουν το κέντρο ενός τριγωνικού πρίσματος αποτελούμενου από έξι άτομα οξυγόνου (απόσταση O-Na 0.287 nm), ενώ αντίθετα στην β''-αλούμινα τα ιόντα Na^+ καταλαμβάνουν το κέντρο τετραέδρου που αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, τρία από το πάνω συγκρότημα σπινελίου και ένα από το κάτω (οι αποστάσεις μεταξύ του ιόντος Na^+ από το οξυγόνο της κορυφής του τετραέδρου είναι 0.257 nm και από τα οξυγόνα της βάσης 0.269 nm) με αποτέλεσμα το ιόν Na^+ να είναι πιο στέρεα συνδεδεμένο με το ένα από τα δύο συγκροτήματα [100]. Η σύνδεση αυτή των ιόντων Na^+ εναλλάσσεται μεταξύ των γειτονικών ιόντων με επακόλουθο οι θέσεις τους κατά μήκος του c άξονα να εμφανίζονται ελαφρώς μετατοπισμένες. Αυτή η εναλλαγή στις θέσεις έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία αγωγίμης πλάκας (conduction-slab) πλάτους 0.39Å [102-103].

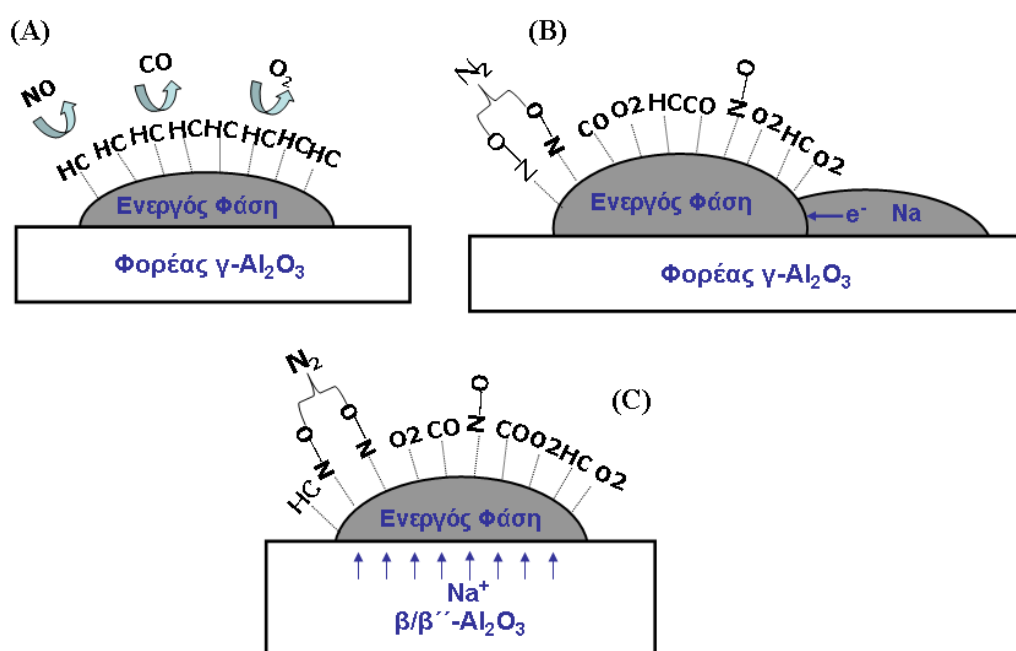


Εικόνα 4.33: Η δομή της στοιχειώδους κυψελίδας για την β- και β''- αλούμινα [100].

Η ιοντική αγωγιμότητα των κρυσταλλικών αυτών φάσεων οφείλεται στην κίνηση των ιόντων Na^+ στις δύο διαστάσεις διαμέσου του επιπέδου NaO , που πραγματοποιείται με διαφορετικούς ωστόσο μηχανισμούς. Στην περίπτωση της β-αλούμινας η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται σε μετακίνηση ζεύγους ιόντων Na^+ μέσω παραπλεγματικών θέσεων, ενώ στην β''-αλούμινα μέσω μεταπήδησης σε κενές πλεγματικές θέσεις [101]. Η ιοντική αγωγιμότητα της β''-αλούμινας σε θερμοκρασία δωματίου υπολογίζεται γύρω στα $0.06 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ και παρουσιάζεται υψηλότερη από την αντίστοιχη της β-αλούμινας που είναι $0.02 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [102].

Με βάση τα παραπάνω διαπιστώνεται πως οι φάσεις της β- και β''- αλούμινας λειτουργούν ως πηγές ηλεκτροθετικής ενίσχυσης, κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας του αυτοκινήτου, τροφοδοτώντας με ιόντα Na^+ την επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου μεταβάλλοντας τις χημορροφητικές ιδιότητες και άρα την καταλυτική ενεργότητα, κατά τρόπο ανάλογο όπως περιγράφηκε και στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν επεξεργαστεί θερμικά στους 600°C (εικόνα 4.34). Ο μηχανισμός αυτός προώθησης του καταλυτικού συστήματος μετά από θερμική γήρανση στους 900°C παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με το φαινόμενο NEMCA [32-36]. Το φαινόμενο NEMCA (Μη Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας) ή αλλιώς Ηλεκτροχημική Προώθηση, περιλαμβάνει ενίσχυση της

καταλυτικής απόδοσης με ιόντα Na^+ τα οποία αντλούνται ηλεκτροχημικά από έναν στερεό ηλεκτρολύτη β' -αλούμινας, δηλαδή διοχετεύονται στην καταλυτική επιφάνεια που βρίσκεται στο σύστημα με την μορφή λεπτού φιλμ μέσω επιβολής δυναμικού/ρεύματος. Με την ηλεκτροχημική προώθηση επιτυγχάνονται αυξήσεις της καταλυτικής ενεργότητας με αντιστρεπτό και άμεσα ελεγχόμενο τρόπο. Επομένως, στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής προώθησης η απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης για την μετακίνηση των ιόντων Na^+ παρέχεται με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ενώ στην περίπτωση μας επιτυγχάνεται με θερμική διάχυση.



Εικόνα 4.34: Μοντέλο δράσης του ηλεκτροθετικού προωθητή: (Α) καταλυτική επιφάνεια πριν την προσθήκη του αλκαλίου, (Β) δράση του αλκαλίου στους 600 °C και (C) δράση του αλκαλίου στους 900 °C.

Η ανώτερη συμπεριφορά που επιδεικνύει το δείγμα με την υψηλότερη φόρτιση σε αλκάλιο ($15\text{Na}/\text{Pt}/\text{ACL}$) αποδίδεται σε δύο παράγοντες. Αρχικά, στο δείγμα αυτό εκτενής μελέτη με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης αποκάλυψε την ύπαρξη κρυστάλλων β' -αλούμινας σε διαφορετικά μεγέθη από μερικά nm έως και 1 μm . Δεδομένης της αυξημένης ιοντικής αγωγιμότητας της β' -αλούμινας έναντι της β -αλούμινας εξηγείται εν μέρει η αυξημένη θερμική σταθερότητα του δείγματος αυτού συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα δείγματα. Επιπλέον, αύξηση της ποσότητας της ηλεκτροθετικής

ενίσχυσης οδηγεί στην εκτεταμένη ενσωμάτωση του αλκαλίου στον καταλυτικό φορέα και άρα στην μετατροπή μεγάλου αριθμού ανενεργών περιοχών αλούμινας (φυλλοειδής μονοκρύσταλλοι) σε κρυστάλλους β/β''-αλούμινας συντελώντας στην διατήρηση της διασποράς του αλκαλίου στην επιφάνεια του φορέα. Στην υψηλή αυτή διασπορά του ηλεκτροθετικού προωθητή οφείλεται και η αυξημένη ενεργότητα του συστήματος αφού εξασφαλίζει την στενή επαφή μεταξύ του ευγενούς μετάλλου και του αλκαλίου. Επομένως διαπιστώνεται πως υψηλή φόρτιση σε αλκάλιο οδηγεί στη διατήρηση της διασποράς της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στον καταλυτικό φορέα, αφού πλέον παρατηρούνται ελάχιστοι μονοκρύσταλλοι αλούμινας αλλά και στη δημιουργία κυρίως κρυστάλλων β''-αλούμινας που επιδεικνύουν αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα.

4.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η απόδοση ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτικών δειγμάτων μετά από θερμική επεξεργασία στους 600 °C και γήρανση στους 900 °C. Ως ηλεκτροθετικός προωθητής χρησιμοποιείται το νάτριο, το οποίο και προστίθεται σε διαφορετικές ποσότητες με στόχο την αναζήτηση της βέλτιστης φόρτισης. Με βάση τη δομική, μορφολογική και καταλυτική μελέτη προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή με τη μορφή νιτρικών αλάτων στο καταλυτικό σύστημα μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C οδηγεί στη δημιουργία υγρής φάσης, όπως διαπιστώνεται από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διερχόμενης δέσμης.
- Η δημιουργία υγρής φάσης προκαλεί σημαντικές μεταβολές στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, όπως δραστική πτώση της ειδικής επιφάνειας και υποβάθμιση της πορώδους δομής. Ως επακόλουθο ακολουθεί θερμική αποσταθεροποίηση του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών με σημαντική αύξηση του κρυσταλλικού τους μεγέθους που έχει ως συνέπεια το διαχωρισμό φάσης στην αυξημένη θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η προσθήκη ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στα καταλυτικά συστήματα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ενεργότητας και επίτευξη επιδόσεων ανώτερων και από εκείνες εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη με πολλαπλάσια φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.
- Αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο δεν προκαλεί δηλητηρίαση του συστήματος με στερεοχημικού τύπου παρεμπόδιση, λόγω της τάσης της πλεονάζουσας ποσότητας του αλκαλίου για ενσωμάτωση στον φορέα (Na_5AlO_4) ή για δημιουργία συσσωματωμάτων όπως NaNO_3 .
- Αντίθετα παρατηρείται αύξηση των καταλυτικών αποδόσεων με αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο.
- Η καταλυτική ενεργότητα δεν εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του φορέα. Έντονα υποβαθμισμένη πορώδης δομή και πολύ μικρές τιμές ειδικής επιφάνειας συνδυάζονται με θεαματικές αποδόσεις. Το γεγονός αυτό καθιστά τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα καταλυτικά δείγματα πολλά υποσχόμενα υλικά στο χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας αφού η μείωση της ειδικής επιφάνειας θεωρείται ένας

από τους βασικότερους παράγοντες θερμικής απενεργοποίησης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών.

- Παρατηρείται συνέργεια του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών με την ηλεκτροθετική ενίσχυση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται μέσω σύγκρισης των καταλυτικών αποδόσεων των δειγμάτων αυτών με εκείνες του δείγματος αναφοράς, 10Na/Pt/A.
- Τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ επιδεικνύουν ανώτερη συμπεριφορά των αντίστοιχων δειγμάτων με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$. Σύμφωνα με εξέταση των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης η διαφορετική συμπεριφορά οφείλεται στην υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας της ενεργής φάσης (μεγέθυνση κρυσταλλιτών του Pt) που παρατηρείται μόνο στο δείγμα 10Na/Pt/ACZL.
- Η ηλεκτροθετική ενίσχυση των καταλυτικών δειγμάτων οδηγεί σε υψηλή θερμική αντοχή που αποδίδεται στην ενσωμάτωση του αλκαλίου στον φορέα της αλούμινας προς σχηματισμό β/β'' -αλούμινας.
- Θεαματική καταλυτική απόδοση μετά από θερμική κατεργασία στους 900 °C επιδεικνύει το δείγμα 15Na/Pt/ACL με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε αλκάλιο. Επιδεικνύει θερμική σταθερότητα ανώτερη και από εκείνη εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη, γεγονός που αποδίδεται στην διατήρηση της διασποράς του αλκαλίου με δημιουργία μεγάλου αριθμού κρυσταλλιτών β'' -αλούμινας.

Βιβλιογραφία

- 1) W. D. Mross, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 25 (1983) 591-637.
- 2) V. Ponec, *Catal. Today* 12 (1992) 227-254.
- 3) D. L. King, J. B. Peri, *J. Catal.* 79 (1983) 164-175.
- 4) J. Gaube, H. - F. Klein, *Appl. Catal. A: General* 350 (2008) 126–132.
- 5) A. Sarkar, G. Jacobs, Y. Ji, H. H. Hamdeh, B. H. Davis, *Catal. Lett.* 121 (2008) 1-11.
- 6) S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 77 (2001) 197-205.
- 7) M. M. Telkar, C. V. Rode, V. H. Rane, R. V. Chaudhari, *Catal. Commun.* 6 (2005) 725–730.
- 8) R. Oukaci, A. Sayari, A. G. Goodwin JR., *J. Catal.* 102 (1986) 126-139.
- 9) B. Hu, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: General* 346 (2008) 174–178.
- 10) B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 105 (1981) 505-516.
- 11) W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R. J. O'Brien, M. Luo, B. H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 236 (2002) 77–89.
- 12) J. Gaube, H. - F. Klein, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 60–68.
- 13) M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, G. J. Oosthuizen, *J. Catal.* 15 (1969) 190-199.
- 14) M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, *J. Catal.* 25 (1972) 99-104.
- 15) K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.* 27 (1972) 424-431.
- 16) M. Guraya, S. Sprenger, W. Rarog-Pilecka, D. Szmigiel, Z. Kowalczyk, M. Muhler, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 77–81.
- 17) R. Kojima, H. Enomoto, M. Muhler, K. Aika, *Appl. Catal. A: General* 246 (2003) 311–322.
- 18) H. Chen, J. Lin, Y. Cai, X. Wang, J. Yi, J. Wang, G. Wie, Y. Lin, D. Liao, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 328-335.
- 19) K. Aika, K. Shimazaki, Y. Hattori, A. Ohya, S. Ohshima, K. Shirota, A. Ozaki, *J. Catal.* 92 (1985) 296-304.
- 20) K. Aika, J. A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.* 92 (1985) 305-311.
- 21) G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* 114 (1982) 527-545.

- 22) S. F. Ruzankin, V. I. Avdeev, N. M. Dobrynkin, G. M. Zhidomirov, and A. S. Noskov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 341-350.
- 23) C. Pedrero, T. Waku, E. Iglesia, *J. Catal.* 233 (2005) 242–255.
- 24) I. V. Yentekakis, G. Moggridge, C. G. Vayenas, R. M. Lambert, *J. Catal.* 146 (1994) 292-305.
- 25) C. G. Vayenas, S. Bebelis, M. Despotopoulou, *J. Catal.* 128 (1991) 415.
- 26) I. R. Harkness, C. Hardacre, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 160 (1996) 19–26.
- 27) C. G. Vayenas, S. Bebelis, M. Despotopoulou, *J. Catal.* 128 (1991) 415-435.
- 28) F. – Y. Chang, J. – C. Chen, M. – Y. Wey, *Catal. Lett.* 126 (2008) 207–211.
- 29) P. W. Park, J. K. Kil, H. H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Today* 42 (1998) 51-60.
- 30) P. Stelmachowski, G. Maniak, A. Kotarba, Z. Sojka, *Catal Commun.* 10 (2009) 1062–1065.
- 31) H. Cheng, Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, T. Zhang, *App. Catal. B: Environm.* 89 (2009) 391–397.
- 32) A. Palermo, R. M. Lambert, I. R. Harkness, I. V. Yentekakis, O. Marina, C. G. Vayenas, *J. Catal.* 161 (1996) 471-479.
- 33) I. V. Yentekakis, A. Palermo, N. C. Filkin, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3759-3768.
- 34) I. V. Yentekakis, A. Palermo, M. S. Tikhov, N. C. Filkin, R. M. Lambert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 255-264
- 35) O. A. Marina, I. V. Yentekakis, C.G. Vayenas, A. Palermo, R. M. Lambert, *J. Catal.* 166 (1997) 218-228.
- 36) A. Palermo, M. S. Tikhov, N. C. Filkin, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 513-522.
- 37) M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, *J. Hazardous Materials* 149 (2007) 619–624.
- 38) M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B: Environm.* 68 (2006) 59–67.
- 39) I. V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I. A. Rapakousios, *Appl. Catal. B: Environm.* 56 (2005) 229–239.
- 40) I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod L. Nalbantian, *Appl. Catal. B: Environm.* 22 (1999) 123–133.
- 41) I. V. Yentekakis, R. M. Lambert, M. S. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kioussis, *J. Catal.* 176 (1998) 82–92.

- 42) M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, *Appl. Catal. B: Environm.* 29 (2001) 103–113.
- 43) I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, I. A. Rapakousios, V. Matsouka, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 393-397.
- 44) I. V. Yentekakis, R. M. Lambert, M. Konsolakis, V. Kioussis, *Appl. Catal. B: Environm.* 18 (1998) 293-305.
- 45) I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, A. Palermo, M. Tikhov, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 783–790.
- 46) M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I. V. Yentekakis, R. M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330–337.
- 47) Ν. Δ. Κλούρας, Σ. Π. Περλεπές, Χημικός δεσμός, Τόμος Β΄, ΕΣΠΙ ΕΚΔΟΤΙΚΗ Ε.Π.Ε, Πάτρα 2000.
- 48) H. S. Luftman, J. M. White, *Surf. Sci.* 139 (1984) 369-378.
- 49) G. Doyen, G. Ertl, *Surf. Sci.* 43 (1974) 197-229.
- 50) Μ. Κονσολάκης, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (2001).
- 51) V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, P. Fantucci, V. Ponec, *J. Catal.* 111 (1988) 409-417.
- 52) D. B. Compton, T. W. Root, *J. Catal.* 136 (1992) 199-211.
- 53) J. E. Crowell, E. L. Garfunkel, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 121 (1982) 303-320.
- 54) M. Kiskinova, G. Pirug, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* 133 (1983) 321-343.
- 55) R. L. Gerlach, T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* 19 (1970) 403-426.
- 56) N. K. Ray, A. B. Anderson, *Surf. Sci.* 125 (1983) 803-812.
- 57) V. Pitchon, M. Guenin, H. Praliaud, *Appl. Catal.* 63 (1990) 333-343.
- 58) G. Ertl, D. Prigce, R. Schloegl, M. Weiss, *J. Catal.* 79 (1983) 359-377.
- 59) S. Murata, K. Aika, *J. Catal.* 136 (1992) 110-117.
- 60) G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* 111 (1981) 711-715.
- 61) A. M. Venezia, A. Rossi, L. F. Liotta, A. Martorana, G. Deganello, *Appl. Catal. A: General* 147 (1996) 81-94.
- 62) S. R. de Miguel, A. A. Castro, O. A. Scelza, *Catal. Lett.* 32 (1995) 281-291.
- 63) Y. H. Park, G. L. Price, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1992) 469.
- 64) D. Lackey, M. Surman, S. Jacobs, D. Grider, D. A. King, *Surf. Sci.* 152-153 (1985) 513-521.
- 65) *J. Catal.* 92 (1985) 429-431.
- 66) M. D. Alvey, A. – M. Lanzillotto, J. T. Yates, *Surf. Sci.* 177 (1986) 278-290.
- 67) D. Heskett, *Surf. Sci.* 199 (1988) 67-86.

- 68) W. Eberhardt, R. A. de Paola, F. M. Hoffmann, D. Heskett, E. W. Plummer, H. R. Moser, *Phys. Rev. Letters* 54 (1985) 1856.
- 69) G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* 84 (1979) 295-314.
- 70) M. E. Levin, M. Salmeron, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 106 (1987) 401-409.
- 71) K. J. Uram, L. Ng, J. T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 177 (1986) 253-277.
- 72) V. Pitchon, M. Primet, H. Praliaud, *Appl. Catal.* 62 (1990) 317-334.
- 73) N. D. Lang, S. Holloway, J. K. Norskov, *Surface Science* 150 (1985) 24-38.
- 74) J. K. Norskov, S. Holloway, N. D. Lang, *Surface Science* 137 (1984) 65-78.
- 75) S. Kesraoui, R. Oukaci, D. G. Blackmond, *J. Catal.* 105 (1987) 432-444.
- 76) S. Sartori, A. Martucci, A. Muffato, M. Guglielmi, *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 (2004) 911-914.
- 77) R. Subasri, S. Roy, D. Matusch, H. Nafe, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1740-1746.
- 78) E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Muller, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 30 (2006) 397-404.
- 79) F. Vandecruys, E. Brauns, J. Vangrunderbeek, R.V. Kumar, *Mater. Research Bull.* 35 (2000) 1153-1166.
- 80) N. J. Dudney, J. B. Bates, J. C. Wang, G. M. Brown, B. C. Larson, H. Engstrom, *Solid State Ionics* 5 (1981) 225-228.
- 81) D. O. Uner, M. Pruski, B. C. Gerstein, T. S. King, *J. Catal.* 146 (1994) 530-536.
- 82) S. N. Heavens, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 965-969.
- 83) Β. Ματσούκα, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2009).
- 84) L. F. Liotta, G. A. Martin, G. Deganello, *J. Catal.* 164 (1996) 322-333.
- 85) D. Blackmond, J. A. Williams, A. Kesraoui, D. S. Blazewick, *J. Catal.* 101 (1986) 496-504.
- 86) J. S. Rieck, A. T. Bell, *J. Catal.* 100 (1986) 305-321.
- 87) P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141-149.
- 88) J. P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasijdevan, *Appl. Catal.* 15 (1985) 317-326.
- 89) A.M. Venezia, A. Rossi, D. Duca, A. Martorana, G. Deganello, *Appl. Catal. A: General* 125 (1995) 113-128.
- 90) S. Koukiou, M. Konsolakis, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, *Appl. Catal. B: Environm.* 76 (2007) 101-106.

- 91) F. J. Williams, M. S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. B105 (2001) 2800-2808.
- 92) E. Billi, J. – P. Viricelle, L. Montanaro, C. Pijolat, IEEE Sensors Journal 2 (2002) 342-348.
- 93) C. Pijolat, C. Pupier, C. Testud, R. Lalauze, L. Montanaro, A. Negro, C. Malvicino, J. Electroceramics 2:3 (1998) 181-191.
- 94) A. R. West, The Chemical Record 6 (2006) 206–216.
- 95) P. S. Nicholson, Proceedings - The Electrochemical Society, Vol. 87-5 (1987) 80-94.
- 96) M. A. K. Lodhi, A. Daloglu, J. Power Sources 93 (2001) 258-267.
- 97) X. Π. Φτίκος, «Επιστήμη και τεχνική των κεραμικών», Αθήνα 2003.
- 98) C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore, M. D. Glick, Acta Crystallogr. B 27 (1971) 1826.
- 99) W. Hayes, L. Holden, J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 6141-6149.
- 100) R. Stevens, J. G. P. Binner, J. Mater. Sci. 19 (1984) 695-715.
- 101) J. C. Wang, J. B. Bates, N. J. Dudney, H. Engstrom, Solid State Ionics 5 (1981) 35-40.
- 102) W. Hayes, G. F. Hopper, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 2529-2536.
- 103) T. Hattori, H. Kanoua, I. Kawaharada, M. Ishigame, Y. Tezuka, S. Shin, Solid State Ionics 86-88 (1996) 213-216.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη για την ανάπτυξη τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα ανταγωνισμού εκείνων που διατίθενται στο εμπόριο. Προς την κατεύθυνση αυτή εξετάστηκαν ο τρόπος σύνθεσης του συστήματος, η χημική σύνθεση του καταλυτικού φορέα (συνδυασμός και αναλογία των οξειδίων των μετάλλων Ce, Zr, La που δρουν ως προωθητές και σταθεροποιητές) και η επίδραση της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στην καταλυτική ενεργότητα και τη θερμική σταθερότητα των παραχθέντων TWCs. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα διαφορετικά καταλυτικά συστήματα που παρασκευάστηκαν και συγκρίθηκαν αναγράφονται για κάθε κεφάλαιο ξεχωριστά.

5.1.1 Βελτιστοποίηση του τρόπου σύνθεσης Pt/ γ -Al₂O₃ Τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα τροποποιημένου με τα μεικτά οξείδια των μετάλλων Ce – Zr – La.

- Η μέθοδος παρασκευής που εφαρμόζεται επιδρά άμεσα στα δομικά, μορφολογικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά του υλικού με επακόλουθο να καθορίζει και τη θερμική του σταθερότητα.
- Μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων που εξετάστηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην ενεργότητα και την θερμική σταθερότητα επιδεικνύει η μέθοδος της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης.
- Η ομοιογενής διασπορά των οξειδίων προωθητών στην επιφάνεια του φορέα γ -αλούμινας αποδεικνύεται παράγοντας κλειδί για τη βέλτιστη καταλυτική απόδοση. Ενισχύει την θερμική σταθερότητα του υλικού παρεμποδίζοντας ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης τόσο του φορέα όσο και του ευγενούς μετάλλου και επιπλέον συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού των διεπιφανειών μετάλλου – στερεού διαλύματος οξειδίων προωθητών, οι οποίες και αποτελούν τις πιο ενεργές θέσεις για την κατάλυση των αερίων ρύπων.
- Η διατήρηση υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας ακόμα και μετά από θερμική γήρανση δεν επιδρά στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος. Με τη μέθοδο του υγρού

εμποτισμού παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό απώλειας της ειδικής επιφάνειας, που εντούτοις συνοδεύεται από δραστική υποβάθμιση της καταλυτικής απόδοσης.

- Δημιουργία και διατήρηση στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών κυβικής συμμετρίας επιτυγχάνεται μόνο από τις μεθόδους συγκαταβύθισης.
- Χρήση διαφορετικών πρόδρομων υλικών δεν επιφέρει σημαντικές διαφορές στην ενεργότητα των δειγμάτων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην χρήση του φορέα της γ-αλούμινας που λειτουργεί ως εμπόδιο διάχυσης και αποτρέπει τα ανεπιθύμητα φαινόμενα συσσωμάτωσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών όπως είναι η μεγέθυνση κρυσταλλιτών.

5.1.2 Επίδραση των μεικτών οξειδίων των μετάλλων Ce – Zr – La στα δομικά – μορφολογικά χαρακτηριστικά και στην καταλυτική απόδοση του Pt/γ-Al₂O₃ τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.

- Με βάση τη σύγκριση των τριών διαφορετικών φορέων αποδεικνύεται η ευεργετική επίδραση του μεικτού φορέα στην θερμική σταθερότητα του συστήματος. Παρατηρείται σημαντική καθυστέρηση του μετασχηματισμού της α-αλούμινας, αποφυγή του ανεπιθύμητου διαχωρισμού φάσης του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών και διατήρηση της πορώδους δομής ακόμη και στην αυξημένη θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η φύση των μεικτών οξειδίων επιδρά στη θερμική σταθερότητα του φορέα της γ-αλούμινας με τη προσθήκη λανθανίου να επιδεικνύει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Η τάση των δειγμάτων για την καθυστέρηση του μετασχηματισμού της α-αλούμινας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, ξεκινώντας από το δείγμα αναφοράς είναι η ακόλουθη: Pt/A < Pt/AC < Pt/ACZ < Pt/ACZL1 < Pt/ACL.
- Η ενσωμάτωση των κατιόντων Zr⁴⁺ και La³⁺ σταθεροποιεί το οξείδιο του δημητρίου, με διατήρηση μεγέθους κρυσταλλιτών της τάξης των 15 – 20 nm ακόμη και μετά από θερμική κατεργασία στους 1100 °C. Η πιο σημαντική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με προσθήκη Zr⁴⁺, αλλά προσθήκη La συντελεί σε περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον εμπλουτισμό της επιφάνειας του στερεού διαλύματος οξειδίων σε λανθάνιο που εμποδίζει την μεγέθυνση κρυσταλλιτών της δημητρίας κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.

- Η πορώδης δομή του καταλυτικού φορέα της γ-αλούμινας ενισχύεται σημαντικά με προσθήκη των οξειδίων προωθητών. Στα μικρότερου μεγέθους σωματίδια του στερεού διαλύματος $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ οφείλεται και η διατήρηση της πορώδους δομής που παρατηρείται για το δείγμα Pt/ACZL1 με σημαντική συνεισφορά από πόρους μικρής διαμέτρου στην θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η διασπορά του ευγενούς μετάλλου (NM) αυξάνει με εμπλουτισμό της επιφάνειας των στερεών διαλυμάτων των οξειδίων προωθητών σε Ce και La. Αιτία αποτελεί η εξάρτηση της διασποράς των NM από τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με το CeO_2 καθώς και τον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που εντοπίζονται στην επιφάνεια και όχι από την αύξηση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού.
- Ενσωμάτωση μεγάλων ποσοτήτων Zr^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 βελτιώνει την ικανότητα αναγωγής του CeO_2 με επακόλουθο την επίτευξη ανώτερων τιμών OSC. Προσθήκη του μικρότερης ιοντικής ακτίνας Zr^{4+} οδηγεί στην δημιουργία τάσεων στην δομή του CeO_2 με επακόλουθο την εισαγωγή ατελειών που διευκολύνουν την διάχυση των ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού.
- Προσθήκη των οξειδίων προωθητών στον φορέα της αλούμινας ενισχύει τη καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων, μετά από κατεργασία στους 600 °C αλλά και μετά από θερμική γήρανση στους 900 °C.
- Από τα διαφορετικά καταλυτικά δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με τα στερεά διαλύματα των οξειδίων προωθητών, το δείγμα Pt/ACZL1 επιδεικνύει την ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά και θερμική σταθερότητα με διατήρηση ικανοποιητικών τιμών μετατροπής των ρύπων, NO, CO και C_xH_y , μετά από την θερμική κατεργασία στους 900 °C.
- Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων εξαρτάται από την ικανότητα OSC και όχι από την διασπορά του ευγενούς μετάλλου. Αποδεικνύεται ότι το είδος και όχι ο αριθμός των διεπιφανειών ευγενούς μετάλλου – οξειδίων του CeO_2 προωθεί την καταλυτική ενεργότητα, με τις διεπιφάνειες $Pt^0 - CeO_{2-x}$ που γειτνιάζουν με κενές θέσεις οξυγόνου να αποτελούν τις πιο ενεργές θέσεις. Επιπλέον η ενίσχυση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού και άρα της οξειδοαναγωγικής ικανότητας του CeO_2 με προσθήκη Zr^{4+} , προσδίδει στο υλικό αυξημένη καταλυτική ενεργότητα.

- Η προσθήκη του λανθανίου σε υψηλά ποσοστά μπορεί να λειτουργεί αρνητικά στη διάχυση των ιόντων οξυγόνου στην κύρια μάζα του υλικού λόγω δημιουργίας συμπλεγμάτων ατελειών έναντι ελεύθερων κενών θέσεων, εντούτοις συντελεί στη βελτίωση των καταλυτικών αποδόσεων με την εισαγωγή επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια και τον έντονα βασικό του χαρακτήρα.

5.1.3 Μελέτη ηλεκτροθετικά ενισχυμένων τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων με Na – Επίδραση του αλκαλίου στην θερμική σταθερότητα του συστήματος.

- Η προσθήκη του ηλεκτροθετικού προωθητή με τη μορφή νιτρικών αλάτων στο καταλυτικό σύστημα μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C οδηγεί στη δημιουργία υγρής φάσης, όπως διαπιστώνεται από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διερχόμενης δέσμης.
- Η δημιουργία υγρής φάσης προκαλεί σημαντικές μεταβολές στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, όπως δραστική πτώση της ειδικής επιφάνειας και υποβάθμιση της πορώδους δομής. Ως επακόλουθο ακολουθεί θερμική αποσταθεροποίηση του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών με σημαντική αύξηση του κρυσταλλικού τους μεγέθους που έχει ως συνέπεια το διαχωρισμό φάσης στην αυξημένη θερμοκρασία των 1100 °C.
- Η προσθήκη ηλεκτροθετικής ενίσχυσης στα καταλυτικά συστήματα οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ενεργότητας και επίτευξη επιδόσεων ανώτερων και από εκείνες εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη με πολλαπλάσια φόρτιση σε ευγενή μέταλλα.
- Αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο δεν προκαλεί δηλητηρίαση του συστήματος με στερεοχημικού τύπου παρεμπόδιση, λόγω της τάσης της πλεονάζουσας ποσότητας του αλκαλίου για ενσωμάτωση στον φορέα (Na_5AlO_4) ή για δημιουργία συσσωματωμάτων όπως NaNO_3 .
- Αντίθετα παρατηρείται αύξηση των καταλυτικών αποδόσεων με αύξηση της φόρτισης σε αλκάλιο.
- Η καταλυτική ενεργότητα δεν εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του φορέα. Έντονα υποβαθμισμένη πορώδης δομή και πολύ μικρές τιμές ειδικής επιφάνειας συνδυάζονται με θεαματικές αποδόσεις. Το γεγονός αυτό καθιστά τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα καταλυτικά δείγματα πολλά υποσχόμενα υλικά στο χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας αφού η μείωση της ειδικής επιφάνειας θεωρείται ένας

από τους βασικότερους παράγοντες θερμικής απενεργοποίησης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών.

- Παρατηρείται συνέργεια του στερεού διαλύματος των οξειδίων προωθητών με την ηλεκτροθετική ενίσχυση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται μέσω σύγκρισης των καταλυτικών αποδόσεων των δειγμάτων αυτών με εκείνες του δείγματος αναφοράς, 10Na/Pt/A.
- Τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ επιδεικνύουν ανώτερη συμπεριφορά των αντίστοιχων δειγμάτων με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$. Σύμφωνα με εξέταση των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης η διαφορετική συμπεριφορά οφείλεται στην υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας της ενεργής φάσης (μεγέθυνση κρυσταλλιτών του Pt) που παρατηρείται μόνο στο δείγμα 10Na/Pt/ACZL.
- Η ηλεκτροθετική ενίσχυση των καταλυτικών δειγμάτων οδηγεί σε υψηλή θερμική αντοχή που αποδίδεται στην ενσωμάτωση του αλκαλίου στον φορέα της αλούμινας προς σχηματισμό β/β'' -αλούμινας.
- Θεαματική καταλυτική απόδοση μετά από θερμική κατεργασία στους 900 °C επιδεικνύει το δείγμα 15Na/Pt/ACL με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε αλκάλιο. Επιδεικνύει θερμική σταθερότητα ανώτερη και από εκείνη εμπορικού διμεταλλικού καταλύτη, γεγονός που αποδίδεται στη διατήρηση της διασποράς του αλκαλίου με δημιουργία μεγάλου αριθμού κρυσταλλιτών β'' -αλούμινας.

5.1.4 Σύνοψη των αποτελεσμάτων

Συνοψίζοντας τα παραπάνω συμπεράσματα διαπιστώνεται πως και ο τρόπος σύνθεσης και η χημική σύσταση του καταλυτικού φορέα επιδρούν στην ενεργότητα και τη θερμική σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος. Επομένως επιτυγχάνεται σημαντική βελτιστοποίηση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα με επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου παρασκευής καθώς και του καλύτερου συνδυασμού και ποσότητας των οξειδίων προωθητών που προστίθενται στον καταλυτικό φορέα της γ-αλούμινας. Ωστόσο επαρκής προώθηση του μονομεταλλικού καταλυτικού συστήματος προκειμένου να καταστεί ανταγωνιστικός των εμπορικών καταλυτικών μετατροπών επέρχεται μόνο με ηλεκτροθετική ενίσχυση. Η προσθήκη αλκαλίου (συγκεκριμένα του Na) οδηγεί σε θεαματικά αποτελέσματα μετά από θερμική επεξεργασία στους 600 °C – αφού επιτυγχάνονται αυξημένες καταλυτικές αποδόσεις

με τιμές μετατροπής 100 % για όλους τους ρύπους, υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς N₂ και θερμοκρασίες έναυσης χαμηλότερες και από εκείνες εμπορικού καταλύτη – καθώς και σε εξαιρετικά ενισχυμένη θερμική σταθερότητα. Καθοριστικός παράγοντας αποδεικνύεται η μη εξάρτηση της καταλυτικής συμπεριφοράς από την πορώδη δομή και την ειδική επιφάνεια καθώς τα ηλεκτροθετικά ενισχυμένα καταλυτικά συστήματα επιδεικνύουν εξαιρετικές επιδόσεις που συνοδεύονται από υποβαθμισμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η ιδιότητάς τους αυτή τα καθιστά άκρως αποτελεσματικά και για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες.

5.2 Μελλοντικές Προτάσεις

Ως μελλοντικές εργασίες της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν τα εξής:

- Μελέτη της θερμικής σταθερότητας του υλικού κάτω από υδροθερμικές συνθήκες που προσομοιάζουν καλύτερα τις συνθήκες λειτουργίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Ως γνωστόν οι υδρατμοί αποτελούν συστατικό του μείγματος των καυσαερίων που διέρχονται από τον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα, με την παρουσία τους να συντελεί περισσότερο στην θερμική απενεργοποίηση των TWCs.
- Μελέτη της ηλεκτροθετικής ενίσχυσης με προσθήκη επιπλέον αλκαλίων όπως K, Cs ή και αλκαλικών γαίων όπως το Ba.
- Παρασκευή εξαιρετικά ενεργού καταλυτικού φορέα με αυξημένες τιμές ειδικής επιφάνειας. Ήδη εξετάζεται η ανάπτυξη νανο-υλικού πυριτίας υψηλού πορώδους μέσω καινοτομικής υβριδικής μεθόδου λύματος – πηκτής με τη χρήση δενδριτικών πολυμερών ως μόριο εκμαγείο. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει την διάλυση των υπερ-διακλαδισμένων πολυμερών πολυαιθυλενιμίνης (PEI) μοριακού βάρους 25000 σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο και προσθήκη τριαιθόξυ – 3 – ισοκυανοπροπυλ – σιλάνιο ως πρόδρομη ένωση της πυριτίας. Αυτή η καινοτομική αρχιτεκτονική δομή βασίζεται στην διασύνδεση υπερ-διακλαδισμένων μακρομορίων με επιφανειακές ομάδες επιδεκτικές σε αντιδράσεις με τις πρόδρομες ενώσεις τις πυριτίας. Με θερμική κατεργασία του υβριδικού αυτού υλικού ανακτάται σκόνη πυριτίας ελεγχόμενης πορώδους δομής με βελτιωμένες μορφολογικές ιδιότητες (χαρακτηριστική τιμή ειδικής επιφάνειας 600 m²/g).