

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ Η/ΚΑΙ ΕΠΙΤΟΠΙΑ ΕΠΑΝΑ-ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΣΩ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΦΟΡΕΑ. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΜΕΣΩ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Ιωάννης Γεντεκάκης^{1,*}, Γραμματική Γούλα¹

¹ Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Χημικών Διεργασιών (www.pccplab.tuc.gr), Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100-Χανιά, Ελλάδα

(* yventek@isc.tuc.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την αλματώδη εξέλιξη της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών και της δυνατότητας εκτενούς χαρακτηρισμού τους, είναι ίσως εύκολο σήμερα να δομήσουμε ένα ετερογενή καταλύτη σε νάνο ή και σε ατομικό επίπεδο μεγέθους σωματιδίων της ενεργού φάσης. Το να διατηρήσουμε όμως τη νανο-δομή στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της κατάλυσης, ήταν, είναι και θα παραμένει μείζον και δυσεπίλυτο πρόβλημα με τεράστιες οικονομικές επιπτώσεις στην Χημική Βιομηχανία. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης ή της θερμικής γήρανσης των καταλυτικών νανο-σωματιδίων, στο οποίο υπόκειται η πλειονότητα των καταλυτών, είτε κατά τη λειτουργία τους ή κατά τις διαδικασίες αναγέννησής τους, είναι θέμα θεμελιώδους σημασίας και μακρόχρονης έρευνας πολλών ερευνητών. Κεντρικός στόχος η κατανόηση του/των μηχανισμού/ων συσσωμάτωσης και η εξεύρεση τρόπων αποτροπής της (σταθεροποίηση νανο-δομής).

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια καινοτόμος μέθοδος αποτροπής της συσσωμάτωσης, και ένα επίσης καινοτόμο ερμηνευτικό μηχανιστικό μοντέλο, που αναπτύξαμε πρόσφατα. Η μέθοδος είναι κατ' αρχήν αποτελεσματική στο θέμα αποτροπής της συσσωμάτωσης των καταλυτικών σωματιδίων που είναι διεσπαρμένα σε κατάλληλους φορείς, ενώ υπό ελεγχόμενες συνθήκες δείχνει ότι μπορεί να οδηγήσει και σε επιτόπια επανα-διασπορά σωματιδίων. Βασίζεται στη χρήση φορέων που διαθέτουν υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου, δηλαδή ευκίνητων ιόντων O^{2-} , τα οποία μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα έχουν τη δυνατότητα, σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, να προστατεύουν τα νανο-σωματίδια από συσσωμάτωση οποιουδήποτε τύπου από τους δύο που θεωρούνται σήμερα ως επικρατέστεροι: (α) «Particles Migration and Coalescence, PMC» και (β) «Ostwald ripening (OR)». Ένα καινοτόμο μηχανιστικό μοντέλο, στηριζόμενο στην προσέγγιση της ενεργού διπλοστοιβάδας (*effective double layer*) που αναπτύχθηκε από τους Βαγενά-Βερούκιο για την εξήγηση των φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα (Metal-Support Interactions, MSI) σε συνέργεια με το φαινόμενο της ατομικής παγίδευσης (atom trapping) στην επιφάνεια των φορέων, ερμηνεύει με ευχέρεια τα πειραματικά μας αποτελέσματα διατήρησης της νανοδομής ή και επαναδιασποράς των σωματιδίων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πλειοψηφία των βιομηχανικών ετερογενών καταλυτών βρίσκονται υπό μορφή διεσπαρμένων νανο-σωματιδίων των ενεργών φάσεων (συνήθως μετάλλων) πάνω σε φορείς μεταλλικών οξειδίων, μικτών οξειδίων, ή και άλλων εξειδικευμένων, με μεγάλη γενικώς επιφάνεια (ca. 100-2000 m²/g). Επιτυγχάνοντας και διατηρώντας αναλλοίωτη τη νανο-διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων, μεγιστοποιείται ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών κέντρων και, παράλληλα, ενισχύεται το εύρος ή και η ένταση αλληλεπίδρασης μεταξύ της ενεργούς φάσης και του φορέα με αποτέλεσμα την ενδεχόμενη ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών αντιδράσεων μέσω του φαινομένου γνωστού ως «αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα»^[1-3]. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της νανο-κατάλυσης, καθώς έχει αναπτυχθεί μια ποικιλία σύγχρονων μεθόδων σύνθεσης ή έχουν

βελτιστοποιηθεί παραδοσιακές μέθοδοι, οι οποίες επιτρέπουν την εναπόθεση των σωματιδίων του καταλύτη σε μεγέθη των λίγων nm και μάλιστα με πολύ στενή κατανομή σωματιδίων· ιδανικά μέχρι και επίτευξη ατομικής διασποράς^[4-6].

Παρόλα αυτά, το φαινόμενο της συσσωμάτωσης (θερμική γήρανση) των καταλυτικών σωματιδίων, στην οποία υπόκεινται οι καταλύτες κατά την λειτουργία τους στις επιθυμητές αναβαθμισμένες θερμοκρασίες της ετερογενούς κατάλυσης, συνεχίζει να αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για την βιομηχανία^[7-10]. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης αποτελεί την κυρίαρχη αιτία υποβάθμισης και «φυσικού θανάτου» των καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες σύνθεσης χημικών προϊόντων και σε καταλυτικά συστήματα ενεργειακού και/ή περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, αλλά και σε διαδικασίες αναγέννησης καταλυτών, που τυπικά λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Κρίνεται, λοιπόν, θεμελιώδους σημασίας, αλλά και μεγάλου πρακτικού/οικονομικού ενδιαφέροντος, η αντιμετώπιση του προβλήματος: η ανάπτυξη νανο-δομημένων καταλυτών δεν είναι σήμερα το μείζον πρόβλημα - η σταθεροποίηση της νανο-δομής με αποφυγή της συσσωμάτωσης είναι σήμερα το κυρίαρχο.

Δύο κύριοι μηχανισμοί έχουν εκτεταμένα προταθεί και συζητηθεί σχετικά με την συσσωμάτωση καταλυτικών νανο-σωματιδίων^[7,11]. Ο ένας μηχανισμός είναι ο λεγόμενος «Particles Migration and Coalescence, PMC» και αφορά στην επιφανειακή διάχυση ευμεγεθών νανο-σωματιδίων (πολλαπλά συμπλέγματα ατόμων), όπου τα σωματίδια παρουσιάζουν Brownian κινητικότητα στην επιφάνεια του φορέα, με επακόλουθη συνένωσή τους που οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους τους. Ο άλλος μηχανισμός είναι ο ευρέως γνωστός ως «Ostwald ripening (OR)» ο οποίος αναφέρεται στην δραπέτευση μονο-ατομικών σωματιδίων από μικρά συμπλέγματα νανოსωματιδίων και την επανα-συγκόλλησή τους σε μεγαλύτερα, δημιουργώντας σταδιακά πιο ευμεγέθεις κρυσταλλίτες -η μετανάστευση αυτή προκαλείται από διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια και στις συγκεντρώσεις των ατόμων στην επιφάνεια του φορέα^[7].

Παρά την εκτεταμένη έρευνα στο αντικείμενο και την βοήθεια μοντέρνων operado τεχνικών (π.χ. in-situ TEM), η εκτίμηση για το ποιος εκ των αναφερθέντων μηχανισμών συσσωμάτωσης είναι ο επικρατέστερος δεν είναι πάντα εύκολος και υπάρχει έντονη διχογνωμία στην ανοικτή βιβλιογραφία: πρόσφατα άρθρα υποδεικνύουν τον μηχανισμό OR ως κυρίαρχο^[7], άλλα επίσης πρόσφατα υποστηρίζουν τη σπουδαιότητα του μηχανισμού PMC^[6]. Ο μηχανισμός συσσωμάτωσης προφανώς και θα εξαρτάται από ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, τη θερμοκρασία και τις συνθήκες αντίδρασης (οξειδωτικές, αναγωγικές).

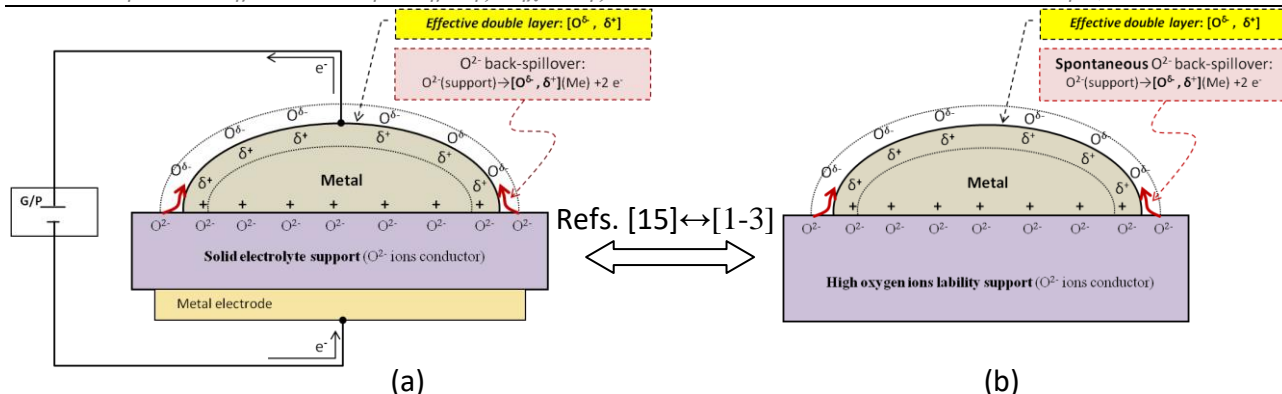
Παραμένει μεγάλη πρόκληση στην ετερογενή κατάλυση η εξεύρεση μεθόδων ανάπτυξης καταλυτών αντιστεκόμενων στη θερμική γήρανση^[8-10] ανεξάρτητα από το ποιος μηχανισμός εμπλέκεται σ' αυτήν, καθώς όλοι οι καταλύτες αναπόφευκτα υπόκεινται κάποια στιγμή σε συνθήκες συσσωμάτωσης κατά την λειτουργία τους και/ή κατά τις διεργασίες αναγέννησής τους^[9,10]. Και οι δύο τύποι συσσωμάτωσης, OR και PMC, απαιτούν το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ των μεταλλικών ατόμων και της επιφάνειας του φορέα και τη διάχυσή τους στην επιφάνεια του τελευταίου, επομένως η συσσωμάτωση εξαρτάται καταρχάς από τη θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία έναρξης της συσσωμάτωσης μπορεί να εκτιμηθεί κατά προσέγγιση από τις Hutting και Tamman θερμοκρασίες, που αναλογούν σε 0.3 και 0.5 της θερμοκρασίας τήξης του μετάλλου σε K, αντίστοιχα ($T_H=0.3T_{\text{melting}}$, $T_T=0.5T_{\text{melting}}$)^[9,10]. Πράγματι υπάρχουν ενδείξεις ότι η ευαισθησία προς συσσωμάτωση κάποιων πολύ κοινών ετερογενών καταλυτών στην μεταλλική τους φάση (υπό αναγωγικό περιβάλλον) συμβαδίζει με τις T_H και T_T θερμοκρασίες τους, ήτοι η σταθερότητα των νανο-σωματιδίων γενικά μειώνεται με την μείωση των T_H και T_T θερμοκρασιών: Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag^[13]. Αυτή η εύκολα προβλέψιμη κατάταξη μπορεί να μεταβληθεί σε πολλά πρακτικά καταλυτικά συστήματα λόγω των πιθανών ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα^[9,10]. Εφόσον οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα μπορούν να αλλάξουν δραστικά τις παραπάνω απλοποιημένες αρχικές προβλέψεις αποτελούν

αναπόφευκτα την βάση στρατηγικών και σχεδίων που εφαρμόζονται στην προσπάθεια ανάπτυξης ανθεκτικών στη συσσωμάτωση καταλυτών^[8,10-14].

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια καινοτόμος μεθοδολογία, και ένα ερμηνευτικό μηχανιστικό μοντέλο, αποτροπής της συσσωμάτωσης νανο-διεσπαρμένων καταλυτικών σωματιδίων και παρουσιάζονται κάποια σχετικά αποτελέσματα. Η μέθοδος μπορεί υπό ελεγχόμενες συνθήκες να οδηγήσει έως και σε επιτόπια επανα-διασπορά των σωματιδίων. Βασίζεται στην χρήση φορέων με υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου, δηλαδή ευκίνητων ιόντων O^{2-} , τα οποία μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα έχουν τη δυνατότητα, σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, να προστατεύουν τα νανο-σωματίδια από συσσωμάτωση ή/και να οδηγούν σε επανα-διασπορά. Παρουσιάζεται και αναλύεται το ερμηνευτικό μηχανιστικό μοντέλο το οποίο βασίζεται στη δημιουργία της ενεργού διπλοστοιβάδας, μιας πρόσφατης προσέγγισης για την ερμηνεία της προώθησης της καταλυτικής απόδοσης ετερογενών καταλυτών δια μέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα^[1,2,15]. Ελεγχόμενη αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα μπορεί να οδηγήσει ταυτόχρονα τόσο σε προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας όσο και σε σταθεροποίηση της νανοδομής των ετερογενών καταλυτών και τα δυο έχουν κυρίαρχη σημασία και αποτελούν βασικούς στόχους στο σχεδιασμό βέλτιστων καταλυτικών συνθέσεων.

ΚΙΝΗΤΡΑ-ΣΤΟΧΟΙ

Έχουν παρέλθει αισιώς περισσότερα από 30 χρόνια από τότε που ο Κώστας Βαγενάς με τους συνεργάτες του παρουσίαζαν ένα νέο φυσικοχημικό φαινόμενο υπό τον τίτλο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity)^[16], ή άλλως Ηλεκτροχημική Προώθηση της Κατάλυσης (Electrochemical promotion of Catalysis, EPOC) και έδιναν την ερμηνεία του επί τη βάση μιας **ενεργού διπλοστοιβάδας** (Σχήμα 1) που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων μέσω μιας ηλεκτροχημικά επιβαλλόμενης διοχέτευσης ιόντων από τον ιοντικά αγώγιμο φορέα προς τα σωματίδια. Η ενεργός αυτή διπλοστοιβάδα μεταβάλλει κατά το δοκούν την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα (έργο εξόδου) της επιφάνειας, τροποποιώντας τα χαρακτηριστικά χημειορρόφησης των αντιδρώντων, με επακόλουθο την ισχυρή προώθηση της ενεργότητας ή/και εκλεκτικότητας των καταλυτικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο έτυχε άμεσα τεραστίου ενδιαφέροντος στην παγκόσμια καταλυτική κοινότητα, παρά το γεγονός ότι ορισμένα τεχνικά ζητήματα φάνηκαν κατ' αρχάς να περιορίζουν την εφαρμοσιμότητά του στην πράξη: βασικός τεχνικός περιορισμός υφίσταται στη περίπτωση των λεγόμενων «θυσιαζόμενων» προωθητικών ειδών (πχ. ιόντων O^{2-}), των οποίων η συχνή συμμετοχή σε αντιδράσεις περιορίζουν το χρόνο ζωής τους και συνεπακόλουθα τη δράση τους ως προωθητές, εκτός εάν υπάρχει πρόβλεψη συνεχούς ανατροφοδότησή τους (πχ μέσω συρμάτων και συνεχούς επιβολής ηλεκτρικού ρεύματος, Σχήμα 1) -σχεδιασμός δύσκολα αποδεκτός στην βιομηχανική πρακτική. Δεν παραήλθαν πολλά χρόνια από την ανακάλυψη του φαινομένου, μέχρις ότου η ομάδα Βαγενά να διαπιστώσει την αυθόρμητη (με θερμική διάχυση και όχι επιβαλλόμενης με ηλεκτρικό ρεύμα) δημιουργία και διατήρηση της ενεργού διπλοστοιβάδας ακόμα και στην περίπτωση των θυσιαζόμενων προωθητικών ειδών^[1], μια παρατήρηση που οδήγησε τους Βαγενά και Βερούκιο να διατυπώσουν μια νέα προσέγγιση για την ερμηνεία των φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα στην ετερογενή κατάλυση^[15] βασιζόμενη στην αυθόρμητη δημιουργία της ενεργού διπλοστοιβάδας. Η νέα αυτή προσέγγιση απολαμβάνει σήμερα αυξανόμενης αποδοχής^[2,3]. Κίνητρο της παρούσας έρευνας αποτέλεσε το ερώτημα που μας απασχόλησε, για το εάν η ενεργός διπλοστοιβάδα που διαδραματίζει ρόλο κλειδί στην προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας/εκλεκτικότητας^[1-3,15,16] δύναται να έχει και άλλους ισχυρούς ρόλους στην ετερογενή κατάλυση ειδικά στο κυρίαρχο θέμα της σταθεροποίησης των καταλυτικών σωματιδίων. Οι πρόσφατες μελέτες μας επ' αυτού^[11-13] ήταν πολύ ενθαρρυντικές και ενδεχόμενα μπορούμε πλέον να μιλάμε για δυνατότητα ταυτόχρονης προώθησης και σταθεροποίησης των καταλυτών.



Σχήμα 1: Η ηλεκτροχημικά επιβαλλόμενη (a) και η αυθόρμητα δημιουργούμενη (b) ενεργός διπλοστοιβάδα $[O^{\delta-}, \delta^+]$, ως βάση για την ισοδύναμη ερμηνεία των φαινομένων NEMCA και αλληλεπίδραση μέταλλου-φορέα στην ηλεκτροκατάλυση και κατάλυση, αντίστοιχα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν δύο σειρές καταλυτών, νανοσωματιδίων Ir και Rh, διεσπαρμένων σε φορείς που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τιμών χωρητικότητας ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) ^[11-13]. Η σειρά του Ir περιλαμβάνει τους καταλύτες Ir/Al₂O₃, Ir/YSZ, Ir/ACZ, Ir/CZ και Ir/GDC, και η σειρά του Rh τους Rh/Al₂O₃, Rh/ACZ και Rh/CZ, των οποίων οι φορείς καλύπτουν τιμές OSC από 0 έως 557 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ (Πίνακας 1). Τους καταλύτες αυτούς, αφού υποβλήθηκαν σε λεπτομερή δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό (ως φρέσκοι, “Fresh”) με διάφορες τεχνικές, όπως BET, περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (HRTEM), χημειορόφηση H₂ (H₂-chem), θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (H₂-TPR) και άλλες, τους υποβάλλαμε σε διάφορα πρωτόκολλα τεχνητής οξειδωτικής θερμικής γήρανσης (υποδεικνύονται ως “Sinter”).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των φορέων, φρέσκων και θερμικά γηρασμένων καταλυτών Ir και Rh.

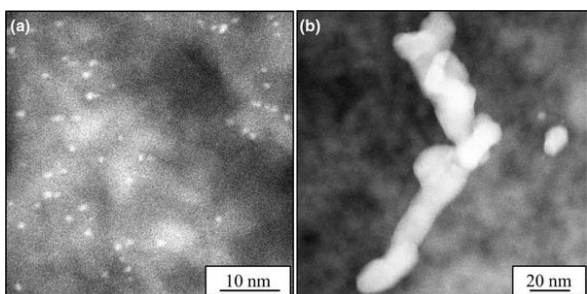
Φορέας Καταλύτης	OSC ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)	S_{BET} (m^2/g)	Mean metal particle size (nm)		
			Fresh H ₂ -Chem (HRTEM)	Sinter@750 ^(a) H ₂ -Chem (HRTEM)	Sinter@850 ^(b) H ₂ -Chem (HRTEM)
Σειρά Ιριδίου					
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	178	-	-	-
0.7Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	159	0.8 (1.2)	28.8 (14.5)	-
YSZ	5.7	5	-	-	-
0.7Ir/YSZ	-	4	2.2 (1.2)	22.6 (10.5)	-
GDC	185.5	10	-	-	-
0.4Ir/GDC	-	10	1.5 (1.7)	1.8 (2.0)	-
ACZ	116.0	149	-	-	-
0.4Ir/ACZ	-	73	1.8 (1.6)	1.6 (1.9)	-
Σειρά Ροδίου					
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	178	-	-	-
1wt%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	160	1.2 (1.3)	1.6 (1.6)	2.6 (1.6)
ACZ	101.0	149	-	-	-
0.8wt%Rh/ACZ	-	136	1.8 (1.5)	1.4 (2.0)	1.7 (1.5)
CZ	557	22	-	-	-
0.8wt%Rh/CZ	-	17	5.0 (5.1)	2.1 (2.5)	2.2 (2.0)

^(a) Οι καταλύτες Ir “Sinter@750” υποβλήθηκαν σε θερμική γήρανση στους 750°C για 1 h σε αέρα, ενώ οι αντίστοιχοι του Rh στις ίδιες συνθήκες για 2 h.

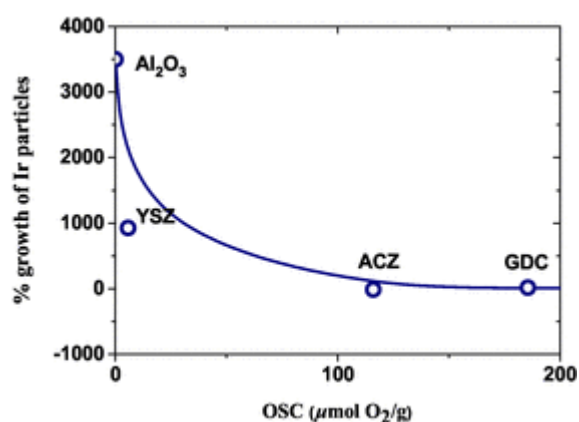
^(b) Οι καταλύτες Rh Sinter@850 έχουν υποστεί θερμική γήρανση σε αέρα για 2 h στους 750°C η οποία συνεχίστηκε για επιπλέον 2 h στους 850°C.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

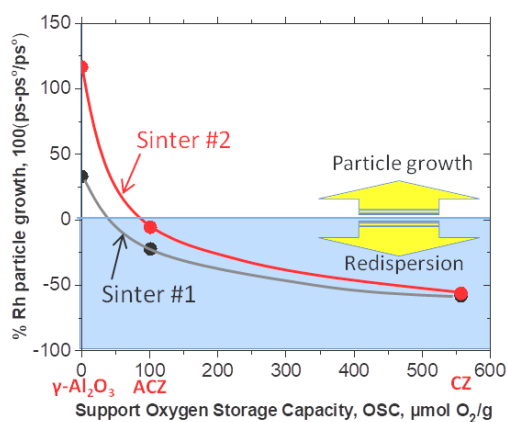
Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των φορέων και των φρέσκων (fresh) και γηρασμένων (sinter) καταλυτών Ir και Rh -τα πρωτόκολλα γήρανσης που ακολουθήθηκαν περιγράφονται στην υποσημείωση. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων πριν και μετά τη θερμική γήρανση μετρήθηκε με χημορόφηση H₂ και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης· τα αποτελέσματα των μεθόδων ήταν ικανοποιητικά συγκρίσιμα. Προσεκτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων καταδεικνύει ότι τόσο στην περίπτωση του Ir όσο και του Rh τα εναποθεθειμένα σε φορείς με μηδενική ή μικρή τιμή OSC σωματίδια υπόκεινται σε έντονη συσσωμάτωση, όπως στην γ -Al₂O₃ (Σχήμα 2) και YSZ, ενώ αντιστέκονται σθεναρά στη συσσωμάτωση πάνω σε φορείς με μεγάλη τιμή OSC, όπως GDC, ACZ και CZ. Τα Σχήματα 3a και 3b απεικονίζουν την συνολική συμπεριφορά συσσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων Ir και Rh, αντίστοιχα, συναρτήσει της OSC: Ενώ στην περίπτωση του Ir με την χρήση φορέων υψηλού OSC αποτρέπεται πλήρως η συσσωμάτωση σε συνθήκες οξειδωτικής γήρανσης (Σχήμα 3a), στην περίπτωση του Rh το σύστημα πέραν της σταθεροποίησης μπορεί να οδηγηθεί σε επανα-διασπορά των σωματιδίων, που εμφανίζεται εντονότερη στον φορέα CZ με την μεγαλύτερη τιμή OSC (Σχήμα 3b).



Σχήμα 2. Εικόνες ΗΡΤΕΜ φρέσκου (a) και θερμικά γηρασμένου (b) καταλύτη Ir/ γ -Al₂O₃. Η δραματική συσσωμάτωση είναι εμφανής.



(a)

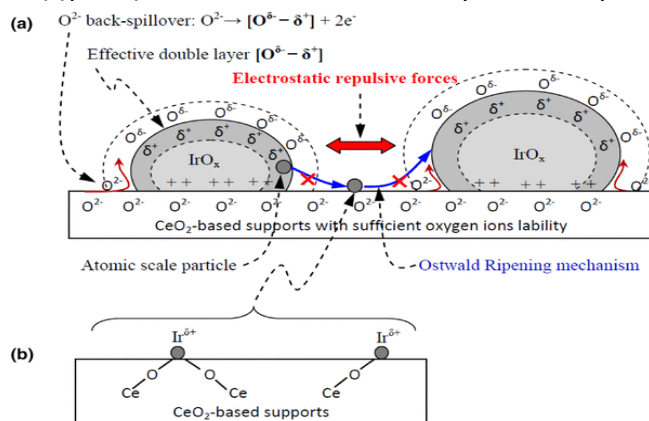


(b)

Σχήμα 3. Συμπεριφορά θερμικής γήρανσης, υπό οξειδωτικές συνθήκες, νανοσωματιδίων Ir (a) και Rh (b) ως προς την χωρητικότητα ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου του φορέα. (% growth of metal particles = 100(ps - ps⁰)/ps⁰, όπου ps⁰ και ps τα μεγέθη των σωματιδίων στους fresh και sinter καταλύτες, αντίστοιχα).

Αναπτύξαμε ένα ερμηνευτικό μοντέλο που εξηγεί τον ρόλο του ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου στην προστασία των νανο-δομών από συσσωμάτωση (απεικονίζεται στο Σχήμα 4). Αυθόρμητη θερμική διάχυση ιόντων O²⁻ από τον φορέα προς τα καταλυτικά σωματίδια έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της ενεργού διπλοστιβάδας στην επιφάνεια των τελευταίων^[1,11-13,15] η οποία εκτός των άλλων θα διατηρήσει μια ηλεκτρικά φορτισμένη επιφάνεια. Όμως, οι ισχυρές απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ ομοσήμως φορτισμένων σωματιδίων θα προστατεύσει αυτά από συσσωμάτωση μέσω του μηχανισμού PMC, ενώ ταυτόχρονα, λόγω αύξησης των ενεργειών ενεργοποίησης της απόδρασης ατόμων από τους κρυσταλλίτες και της επανα-συγκόλλησής τους σε άλλους μεγαλύτερους, δυσχεραίνεται και η αύξηση μεγέθους σωματιδίων μέσω του μηχανισμού OR (Σχήμα 4a). Σε υψηλές θερμοκρασίες γήρανσης ενδέχεται

να μην μπορεί να συγκρατηθεί αποτελεσματικά η δραπέτευση ατομικών σωματιδίων από τους κρυσταλλίτες. Τότε, τα δραπετεύοντα άτομα θα παγιδευτούν σε κενές θέσεις πλεγματού οξυγόνου (oxygen vacancies) στην επιφάνεια του φορέα εφόσον υπάρχουν (Σχήμα 4b), εξέλιξη που εξηγεί την επιτόπια επαναδιασπορά που παρατηρούμε στην περίπτωση του Rh (Σχήμα 3b).



Σχήμα 4. Εικονική αναπαράσταση του ερμηνευτικού μοντέλου προστασίας της νονοδομής (αποτροπής συσσωμάτωσης) μέσω της δημιουργίας της ενεργού διπλοστοιβάδας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύχθηκε μια καινοτόμος μεθοδολογία και δόθηκε ένα πλήρες ερμηνευτικό μοντέλο για τον σχεδιασμό νανο-δομημένων καταλυτών που εμφανίζουν ισχυρή αντίσταση στην θερμική γήρανση, θέμα ιδιαίτερα σημαντικό στην χημική καταλυτική βιομηχανία. Η μεθοδολογία βασίζεται στη χρήση φορέων με υψηλή τιμή ευμετάβλητου πλεγματού οξυγόνου, που επιτρέπουν την αυθόρμητη δημιουργία της ενεργού διπλοστοιβάδας $[O^{\delta-}, \delta^+]$ στην επιφάνεια των σωματιδίων, η οποία ως ηλεκτρικά φορτισμένος μανδύας θα προστατεύσει τα σωματίδια από συσσωμάτωση είτε τύπου PMC είτε OR. Οι κενές θέσεις πλεγματού O^{2-} στην επιφάνεια του φορέα, δρώντας ως παγίδες ατομικών καταλυτικών σωματιδίων θα οδηγήσουν το σύστημα και σε επιτόπια (εν λειτουργία) επανα-διασπορά. Η καινοτόμος μεθοδολογία και η κατανόηση των μηχανισμών αντίστασης στην συσσωμάτωση μπορεί να μας οδηγήσει στον επιτόπιο έλεγχο της νανοδομής (διατήρηση μεγέθους ή/και επαναδιασπορά) μέσω των λειτουργικών συνθηκών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου με τίτλο «ECO-ETHYLENE» της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑΝΕΚ) (κωδ. έργου: Τ1ΕΔΚ-00782).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Pliangos, I.V. Yentekakis, V. Papadakis, C.G. Vayenas, X.E. Verykios. Appl. Catal. B 14 (1997) 161-173.
- [2] C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos. J. Catal. 216 (2003) 487-504.
- [3] P. Vernoux, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, *et al.* Chem. Rev. 113 (2013) 8192-8260.
- [4] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang. Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1740-1748.
- [5] A. Datye, Y. Wang. Nat. Sci. Rev. 5 (2018) 630-632.
- [6] F. Grillo, H. Van Bui, J.A. Moulijn, M.T. Kreutzer, R. van Ommen. J. Phys. Chem. Lett. 8 (2017) 975-983.
- [7] T. W. Hansen, A. T. DeLaRiva, S. R. Challa, A. K. Datye. Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1720-1730.
- [8] Y. Dai, P. Lu, Z. Cao, Ch.T. Campbell, Y. Xia. Chem. Soc. Rev. 47 (2018) 4314-4331.
- [9] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn. Appl. Catal. A 212 (2001) 3-16.
- [10] M.D. Argyle, C.H. Bartholomew. Catalysts 5 (2015) 145-269.
- [11] I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, *et al.* Appl. Catal. B 192 (2016) 357-364.
- [12] I.V. Yentekakis, G. Goula, S. Kampouri, *et al.* Catal. Lett. 148 (2018) 341-347.
- [13] I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, *et al.* Top. Catal. 58 (2015) 1228-1241.
- [14] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, *et al.* Appl. Catal. B 99 (2010) 336-342.
- [15] J. Nicole, D. Tsiplakides, C. Pliangos, X. Verykios, Ch. Comninellis, C.G. Vayenas. J. Catal. 204 (2001) 23-34.
- [16] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, H.-G. Linzt. Catal. Today 11 (1992) 303-438.