

ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ O₂.

Κ. Δρόσου^{1,*}, Α. Στρατάκης², Ε. Νικολαράκη¹, Θ. Φουντούλη¹, Β. Νικολάου¹, Ε. Κοΐλια¹, Γ. Αρτεμάκης, Χ. Ματσούκα^{3,4}, Λ. Ναλμπαντιάν⁴, Β. Ζάσπαλης^{3,4}, Ν. Χαρισίου⁵, Μ. Γούλα^{5,*}, Ι. Γεντεκάκης^{1,6,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς

²Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

³Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάς

⁴Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάς

⁵Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάς

⁶Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτης, Ελλάς

* Corresponding Authors: EDrosou@isc.tuc.gr (Κ.Δ.) mgoula@uowm.gr (Μ.Γ.) yyentek@isc.tuc.gr (Ι.Γ.)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καταλυτική οξείδωση το CO είναι ίσως η πλέον πολυσυζητημένη αντίδραση στην βιβλιογραφία, για δεκαετίες, τόσο λόγω της πολυπλοκότητάς της (πολλαπλότητα μονίμων καταστάσεων, ταλαντωτική ή/και χαοτική συμπεριφορά), όσο και της σχέσης της σε περιβαλλοντικά ζητήματα (ελέγχου εκπομπών), αλλά και της χρήσης της ως αντίδραση μοντέλο για την συγκριτική αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς νέων καταλυτικών υλικών. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η οξείδωση του CO σε καταλύτες ιριδίου υποστηριγμένου σε περοβσκιτικούς φορείς (Ir/La_{1-x}Sr_xMnO₃) στο θερμοκρασιακό εύρος 100-450°C και σε συνθήκες περίσσειας O₂ (1% CO + 5% O₂). Οι περοβσκίτες του τύπου La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x= 0.0, 0.3, 0.5 και 0.7) που χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς των διεσπαρμένων (με υγρό εμποτισμό) νανοσωματιδίων Ir παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες τόσο των φορέων LSMx όσο και των ομόλογων καταλυτών Ir/LSMx αξιολογούνται με διάφορες τεχνικές (XRD, ρόφηση-εκρόφηση N₂ κατά BET-BJH, H₂-TPR και H₂-Chem), με στόχο την πληρέστερη κατανόηση της συσχέτισης δομής-ενεργότητας των καταλυτών. Διερευνάται επίσης η επίδραση της προ-οξείδωσης/αναγωγής/γήρανσης στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα των υλικών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μονοξειδίο το άνθρακα, LSM περοβσκίτες, καταλύτες Ιριδίου, Φαινόμενα υστέρησης

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καταλυτική οξείδωση του CO έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μεταξύ αυτών, ως σπουδαιότερες αναφέρονται αυτές του ελέγχου εκπομπών αυτοκινήτων και της εκλεκτικής απομάκρυνση του CO από το αέριο αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (CO + H₂) για παραγωγή καθαρού H₂ (Preferential CO oxidation, PROX) [1]. Επιπλέον, ως αντίδραση παραγωγής ενός μόνο προϊόντος (απουσία παραπροϊόντων), συχνά χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς καινοτόμων καταλυτικών υλικών [2, 3].

Οι περοβσκίτες, υλικά υπό τον γενικό τύπο ABO₃, χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα και κινητικότητα ιόντων οξυγόνου ενώ παρουσιάζουν καλή καταλυτική δράση σε αντιδράσεις οξείδωσης (συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες). Οι περοβσκίτες με βάση τον συνδυασμό La και Mn στις Α και Β θέσεις, αντίστοιχα, είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά της οικογένειας. Η μερική υποκατάσταση του La³⁺ από το Sr²⁺ στη δομή του περοβσκίτη, δηλαδή La_{1-x}Sr_xMnO₃, μπορεί να ενισχύσει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υλικού αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου και την κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος Β (Mn), εισάγοντας σημαντικές αλλαγές στην καταλυτική τους απόδοση και τη θερμική τους σταθερότητα [4,5]. Εκμεταλλευόμενοι τις προαναφερόμενες ιδιότητές, οι περοβσκίτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ενδεχομένως και ως «ενεργοί» φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων,

συμβάλλοντας στην περαιτέρω ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς των τελευταίων. Το Ir είναι ένα σχετικά φθηνό ευγενές μέταλλο σε σύγκριση με άλλα μέταλλα της ομάδας του, με εξαιρετικές ιδιότητες σε αντιδράσεις οξειδωσης CO και HC, καθώς και σε αντιδράσεις αναγωγής NO_x. Ο κύριος ανασταλτικός παράγοντας χρήσης του ως καταλύτη σε τέτοιες εφαρμογές, είναι η τάση συσσωμάτωσης που παρουσιάζει υπό οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες [6,7]. Ωστόσο, σε πρόσφατες μελέτες μας, έχει προταθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων Ir, ο οποίος βασίζεται στη χρήση φορέων με υψηλή διαθεσιμότητα ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματικού οξυγόνου που αντικατοπτρίζεται και από την ιδιότητα που αναφέρεται με τον όρο «ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου» (oxygen storage capacity, OSC) [6-10]. Οι περοβσκίτες ως φορείς, διαθέτοντας αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι πιθανά υποψήφια υλικά που θα μπορούσαν να προσδώσουν ιδιότητες αντίστασης στην πυρο-συσσωμάτωση νανοσωματιδίων ευγενών ή άλλων μετάλλων που εναποτίθενται στην επιφάνειά τους.

Με στόχο να μελετήσουμε τέτοια φαινόμενα, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν τέσσερις περοβσκίτες, του τύπου La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x= 0.0, 0.3, 0.5 και 0.7) και χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς για την διασπορά νανοσωματιδίων Ir. Οι φυσικοχημικές και οι δομικές ιδιότητες των φορέων LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMx αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές (XRD, BET-BJH N₂ προσρόφηση-εκρόφηση, H₂-TPR & H₂-Chem). Η καταλυτική δραστηριότητά τους αξιολογήθηκε στην αντίδραση οξειδωσης του CO υπό συνθήκες περίσσειας O₂. Τα καταλυτικά πειράματα δραστηριότητας, αλλά και σταθερότητας σε επιβολή έντονης θερμικής γήρανσης σε οξειδωτικές συνθήκες (συνθήκες υπό τις οποίες τα νανοσωματίδια ιριδίου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα με υψηλή τάση πυροσυσσωμάτωσης), των υλικών έγιναν με βάση διάφορα καλά σχεδιασμένα πρωτόκολλα προ-επεξεργασίας και συνθηκών ώστε να αποκτηθεί μία κατά το δυνατόν πληρέστερη εικόνα της καταλυτικής συμπεριφοράς τους.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Σύνθεση καταλυτών Ir/LSMx

Η χημική σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών La_{1-x}Sr_xMnO₃ (αποδιδόμενη με την κωδικοποίηση LSMx, όπου x = 0 – 70 να εκφράζει την % υποκατάσταση του La από Sr, Πίνακας 1) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα νιτρικά άλατα La(NO₃)₃·6H₂O, Sr(NO₃)₂ και Mn(NO₃)₂·4H₂O. Η διαδικασία σύνθεσης των υλικών αυτών ολοκληρώθηκε με πύρωσή τους στους 1000 °C, με σκοπό τον σχηματισμό της επιθυμητής περοβσκιτικής δομής [10, 11]. Η εναπόθεση του Ir στους φορείς LSMx έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού των LSMx σε υδατικό διάλυμα IrCl₃, ώστε να επιτευχθεί φόρτιση 2 wt% Ir. Τα εμποτισμένα δείγματα ξηράνθηκαν στους 110°C για 12 ώρες και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε διαδικασία αναγωγής (25% H₂/He, 400°C, 3h) με σκοπό την απομάκρυνση του υπολειμματικού χλωρίου (ως προϊόν της διάσπασης της πρόδρομης ένωσης IrCl₃) και την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών Ir [7]. Ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες Ir/LSMx (Πίνακας 1).

2.2. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό (διαμέτρου 3.0 mm) χαλαζιακό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (m_{cat}=20 mg), συνεχούς ροής. Η αντίδραση της οξειδωσης του CO μελετήθηκε υπό συνθήκες περίσσειας O₂ (1% CO + 5% O₂, σε He), πίεση 1 bar και συνολική ροή F_T=160 mL/min (που αντιστοιχεί σε μια ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα wGHSV = 480,000 mL/g·h). Όλοι οι καταλύτες πριν την καταλυτική τους αξιολόγηση υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή υπό ροή 25% H₂/He στους 400 °C για 1 h, και (β) προ-οξείδωση υπό ροή 20% O₂/He στους 400 °C για 1h. Κινητικά πειράματα, με σταθερή σύσταση και παροχή εισόδου στον αντιδραστήρα και σταδιακή

αύξηση της θερμοκρασίας (*light-off* πειράματα), κατέγραφαν την μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 50-400 °C. Η σταθερότητα των καταλυτών σε υποβολή θερμικής γήρανσης μελετήθηκε εφαρμόζοντας δύο διαδοχικά στάδια γήρανσης που περιλάμβαναν: (α) *in situ* οξειδωτική γήρανση για 5 h στους 600 °C, η οποία ακολουθείται από, (β) *in situ* οξειδωτική γήρανση για επιπλέον 5 h στους 750 °C, πάντα σε ροή 20% O₂/He. Μετά από κάθε στάδιο γήρανσης (α και β), οι καταλύτες υποβάλλονταν σε σύντομη αναγωγή (με ροή 25% H₂/He για 0.5 h) στην αντίστοιχη θερμοκρασία γήρανσης για να ακολουθήσει η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς τους σε μια σταθερή θερμοκρασία (T=350 °C) και συνθήκες τροφοδοσίας αντιδρώντων πάντα όμοιες (1% CO + 5% O₂, wGHSV = 480,000 mL/g·h). Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, πραγματοποιείται με on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

2.3. Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα δομικά χαρακτηριστικά των φορέων LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών 2wt% Ir/LSMx προσδιορίστηκαν από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ που πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Nova 2200e Quantochrome. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων X (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων στα δείγματα έγινε με τη μέθοδο Rietveld χρησιμοποιώντας το λογισμικό BrukerAXS Topas (COD, Crystallography Open Database). Πειράματα *θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο* (H₂-TPR) καθώς και πειράματα *ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου* (H₂-Chem) πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Quantachrome/ ChemBet Pulsar TPR/TPD, εξοπλισμένη με φασματογράφο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum. Η λεπτομερής περιγραφή της προετοιμασίας των δειγμάτων πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων H₂-TPR και H₂-Chem., καθώς και οι διαδικασίες υπολογισμού των διαφόρων χαρακτηριστικών και παραμέτρων μπορούν να βρεθούν στην αναφορά [9].

Πίνακας 1. Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών 2wt%Ir/LSMx.

Κωδικός καταλύτη	Χημικός τύπος	S _{BET} (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Ολική OSC (μmol O ₂ /g)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων Ir (nm)*	Διασπορά Ir (%)*
LSM00	LaMnO ₃	12.0	10.9	671	-	-
LSM30	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10.4	9.84	766	-	-
LSM50	La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	6.8	8.91	886	-	-
LSM70	La _{0.3} Sr _{0.7} MnO ₃	11.3	8.79	1219	-	-
Ir/LSM00	2wt%Ir/LaMnO ₃	9.7	11.9	502	1.1	63
Ir/LSM30	2wt%Ir/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10.5	9.96	981	1.1	62
Ir/LSM50	2wt%Ir/La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	6.2	8.11	1203	1.0	73
Ir/LSM70	2wt%Ir/La _{0.3} Sr _{0.7} MnO ₃	11.0	13.7	1348	1.2	61

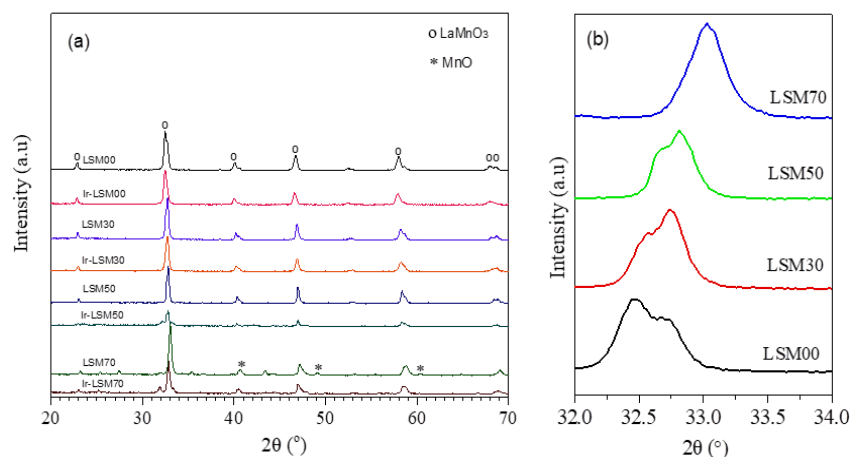
*Υπολογίστηκε από τα πειράματα *ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου* (H₂-Chem)

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

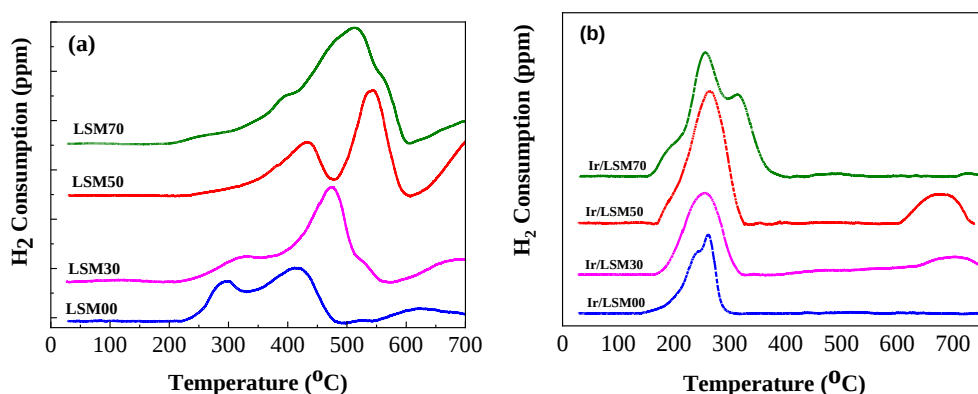
3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού LSMx και Ir/LSMx

Τα δομικά χαρακτηριστικά των LSMx και Ir/LSMx παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1. Η ολική επιφάνεια (S_{BET}) των φορέων κυμαίνεται από 6.8 έως 12.0 m²/g ενώ στους καταλύτες Ir/LSMx παρατηρείται μία ελαφρά μείωση της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της προσθήκης του Ir. Από τα πειράματα XRD (Σχήμα 1a), επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός περοβσκιτικής δομής, με την κύρια κορυφή να εντοπίζεται μεταξύ 2θ = 32.4 και 33.1, καθώς η αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr μετατοπίζει τις κορυφές σε μεγαλύτερες γωνίες (Σχήμα 1b). Επίσης, παρατηρείται τάση διαίρεσης της κορυφής (Σχήμα 1b) που μειώνεται με την αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr. Παρατηρείται και παρουσία άλλων κρυσταλλικών δομών, πχ. οξείδια του Mn και La, ενώ λόγω

της υψηλής διασποράς του (Πίνακας 1) δεν ανιχνεύτηκε IrO_2 . Τα αποτελέσματα συμφωνούν με την βιβλιογραφία [12]. Πειράματα H_2 -TPR δείχνουν υψηλές τιμές OSC σε όλα τα υλικά, από 500 έως και 1350 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$, προοδευτικά αυξανόμενες με την αύξηση υποκατάστασης του La από το Sr (Πίνακας 1). Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν το σύνολο του ευμετάβλητου πλεγματοκού οξυγόνου ως τους 750°C, που αφορά τα οξειδο-αναγωγικά ζεύγη $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (σε $T < 500^\circ\text{C}$), $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (σε $T > 500^\circ\text{C}$) και $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^0$ (εφόσον υπάρχει, σε $T < \sim 300^\circ\text{C}$) (Σχήμα 2). Όσον αφορά το μέγεθος και τη διασπορά των νανοσωματιδίων Ir, όλοι οι καταλύτες Ir/LSMx παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές, (~ 1.0 - 1.2 nm και αντίστοιχες διασπορές 73-61%, Πίνακας 1).



Σχήμα 1: XRD patterns των LSMx και των αντίστοιχων καταλυτών Ir/LSMx, για $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (a), και μεγέθυνσή τους στην περιοχή $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$ (b).

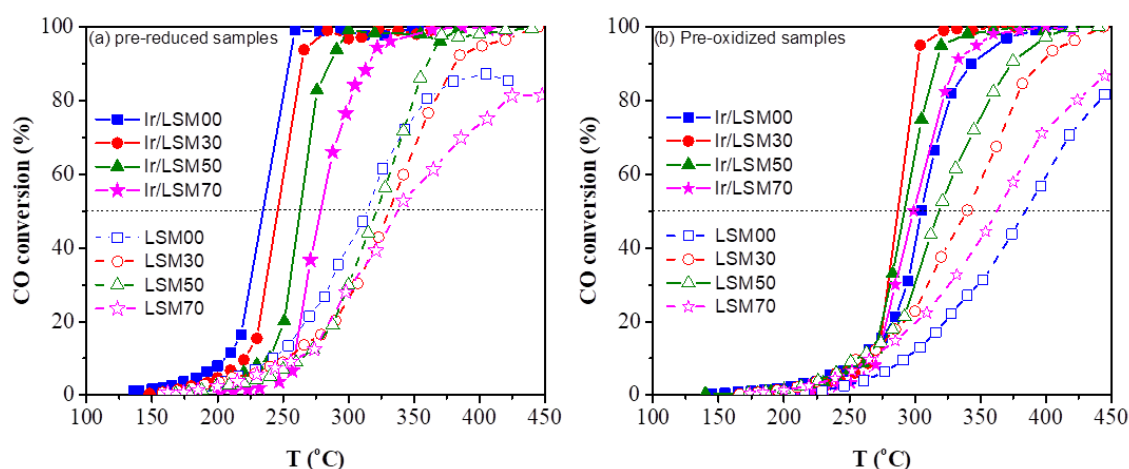


Σχήμα 2: Φάσματα H_2 -TPR των φορέων LSMx και των αντίστοιχων Ir/LSMx καταλυτών.

3.2 Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας των υλικών LSMx και Ir/LSMx

Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση των υλικών, τόσο των φορέων LSMx όσο και των ομόλογων καταλυτών ιριδίου, σε δύο στάδια προ-επεξεργασίας –τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 3 σε μορφή διαγραμμάτων έναυσης (*light-off*). Συγκεκριμένα στο Σχήμα 3a απεικονίζονται τα γραφήματα των προ-ανηγμένων δειγμάτων, ενώ στο Σχήμα 3b αυτά των προ-οξειδωμένων. Τόσο οι φορείς LSMx όσο και οι καταλύτες Ir/LSMx, ανεξάρτητα από τις συνθήκες επεξεργασίας τους, παρουσιάζουν αξιόλογη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις, τα υλικά περιέχοντα ιρίδιο (Ir/LSMx) έχουν ξεκάθαρα καλύτερη απόδοση από τους αντίστοιχους φορείς (LSMx): οι καμπύλες έναυσης των πρώτων είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κατά 25 έως και 85 °C (Σχήμα 3). Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 οι προ-ανηγμένοι καταλύτες, αλλά και οι φορείς, είναι δραστηρότεροι των οξειδωμένων. Όσον αφορά τους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMx, η σειρά δραστηριότητας είναι $\text{Ir/LSM00} > \text{Ir/LSM30} > \text{Ir/LSM50} > \text{Ir/LSM70}$, σχεδόν όμοια με εκείνη των φορέων LSMx, δηλαδή $\text{LSM00} > \text{Ir/LSM50} > \text{Ir/LSM30} > \text{Ir/LSM70}$. Επιπλέον, παρατηρήθηκε το φαινόμενο δεξιόστροφης υστέρησης στους προ-ανοιγμένους καταλύτες Ir/LSMx, καθώς το

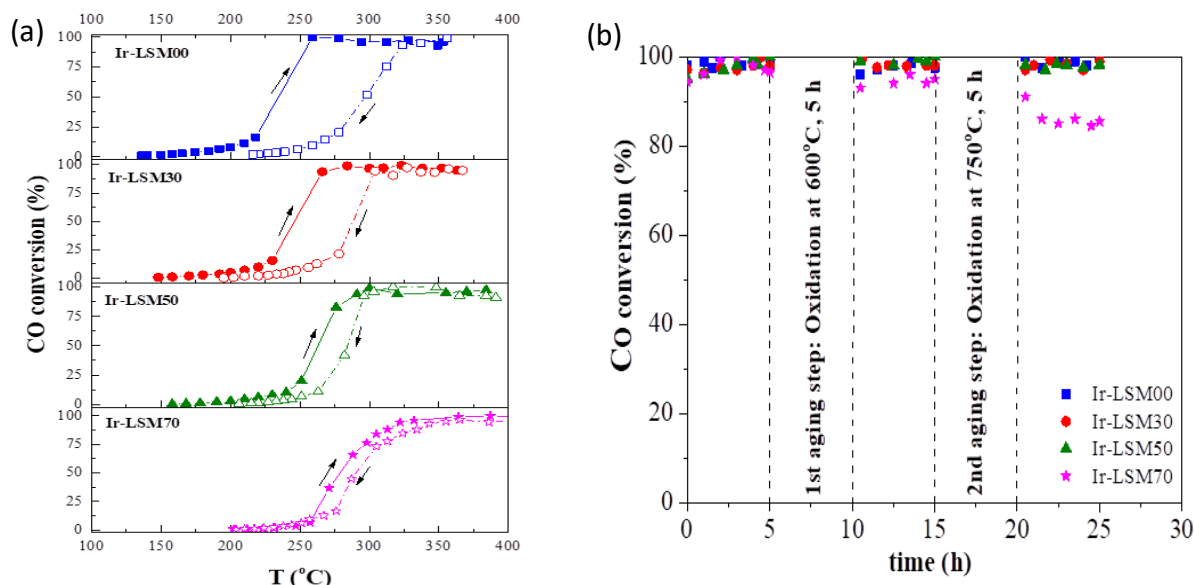
σύστημα μεταβαίνει από χαμηλές σε υψηλότερες θερμοκρασίες (*light-off*) και στην συνέχεια επιστρέφει πάλι σε χαμηλές θερμοκρασίες, ακολουθώντας την αντίστροφη διαδρομή (*light-out*) (Σχήμα 4a). Η συμπεριφορά αυτή, γνωστή στην ετερογενή κατάλυση ως φαινόμενο υστέρησης (limit cycle) [13], ήταν λιγότερο εμφανής στους φορείς LSMx (δεν παρουσιάζεται το γράφημα) γεγονός που υποδηλώνει ότι το φαινόμενο αυτό σχετίζεται κυρίως με την ενεργή φάση του Ir. Ξεκινώντας ο καταλύτης σε προ-ανηγμένη κατάσταση, η μεταλλική φάση, Ir⁰ (πιο δραστική στην αντίδραση) οδηγεί σε καλύτερες μετατροπές CO. Ωστόσο, καθώς προσεγγίζει το 100% μετατροπής του CO, σε υψηλές θερμοκρασίες, ο καταλύτης βρίσκεται σε οξειδωτικές συνθήκες εξαιτίας του υπολειπόμενου O₂ με αποτέλεσμα την οξείδωση των νανοσωματιδίων Ir. Στη συνέχεια, και ενώ το σύστημα επιστρέφει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (*light-out*), ο καταλύτης προσεγγίζει την μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα του IrO₂ (δηλ. εκείνη του προ-οξειδωμένου καταλύτη). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταδιακή μείωση του πλάτους του βρόγχου της υστέρησης, καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από το Sr (Σχήμα 4a).



Σχήμα 3: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε προ-ανηγμένους (α) και προ-οξειδωμένους καταλύτες (β). Συνθήκες: 1.0% CO + 5.0% O₂ σε He, wGHSV=480,000 mL/g·h. (Ανοιχτά σύμβολα LSMx, γεμάτα σύμβολα Ir/LSMx).

Τέλος διερευνήθηκε η σταθερότητα της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών Ir/LSMx μετά από την έκθεσή τους σε δύο διαδοχικά στάδια οξειδωτικής θερμικής γήρανσης (Σχήμα 4b), με στόχο να διαπιστωθεί εάν οι περοβσκιτικοί φορείς, που χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ευμετάβλητου και ευκίνητου πλεγματικού οξυγόνου, είναι ικανοί να σταθεροποιούν τα ρέποντα προς συσσωμάτωση νανο-σωματίδια του Ir, όπως πρόσφατα διαπιστώθηκε να το καταφέρνουν άλλοι φορείς (βασισμένοι στο CeO₂) με παρόμοιες τιμές OSC [6-9]. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 4b όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν αξιοσημείωτη λειτουργική σταθερότητα μετά και από τις δυο επίπονες γηράνσεις που υπέστησαν (εκτός ίσως μιας ελαφράς μείωσης ενεργότητας του δείγματος Ir/LSM70). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την λειτουργία μηχανισμών αντισυσσωμάτωσης, εξαιτίας των υψηλών τιμών OSC των φορέων LSM, σύμφωνα με τη μέθοδο, και το μοντέλο, που προτάθηκε πρόσφατα στη βιβλιογραφία [6-9]. Συνοπτικά, η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι φορείς με υψηλές τιμές OSC (δηλ. άφθονο ευκίνητο πλεγματικό οξυγόνο και δομικές ατέλειες οξυγόνου στο εσωτερικό και την επιφάνεια του υλικού) προμηθεύουν αυθόρμητα (θερμική διάχυση) την επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων με φορτισμένα είδη O^{δ-}, τα οποία συνθέτουν ένα προστατευτικό μανδύα που αντιστέκεται στη μετακίνηση και τη συσσωμάτωση σωματιδίων (Particle Migration and Coalescence, PMC) διά των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Ταυτόχρονα, οι ατέλειες οξυγόνου (oxygen vacancies) στην επιφάνεια του φορέα δρουν ως κέντρα παγίδευσης, αναστέλλοντας την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων του καταλύτη μέσω του μηχανισμού Ostwald Ripening [9]. Φανερά, οι περοβσκίτες ως φορείς νανοσωματιδίων Ir, ικανοποιώντας τα προαναφερόμενα κριτήρια,

προάγουν τη σταθεροποίηση της νανοδομής του θερμικά ευαίσθητου Ir.



Σχήμα 4: (α) Μετατροπή CO εκφρασμένη σε προφίλ light-off και light-out σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMx (τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση που ακολουθούν οι πειραματικές τιμές). (β) Απόδοση (στους 350 °C) των καταλυτών Ir/LSMx μετά από κάθε στάδιο γήρανσης. Πειραματικές συνθήκες όμοιες με Σχήμα 3.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τόσο οι περοβοσκίτες LSM όσο και οι ομόλογοι καταλύτες Ir/LSM που μελετήθηκαν βρέθηκαν να είναι δραστικοί στην οξείδωση του CO, με τους δεύτερους να υπερτερούν των αντιστοίχων τους πρώτων. Η φάση Ir⁰ υπερτερεί της IrO₂ στη συγκεκριμένη αντίδραση. Η αύξηση της υποκατάστασης του La από το Sr στη δομή των LSM επιδρά αρνητικά στην απόδοση τους. Παρατηρήθηκαν επίσης φαινόμενα (δεξιόστροφης) υστέρησης σε προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSM, με το εύρος του βρόγχου να περιορίζεται με την αύξηση της υποκατάστασης του La από το Sr. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι οι υψηλές τιμές OSC των φορέων LSM προσδίδουν στα νανοδομικά Ir εξαιρετικές ιδιότητες αντι-πυροσυσσωμάτωσης. Βάση αυτών, οι καταλύτες Ir/LSM φαίνονται υποσχόμενα υλικά για διεργασίες ελέγχου εκπομπών CO υπό συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (καυσάεργια μηχανών lean-burn και ντίζελ).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδας-Κίνας» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους,



ειδικότερα από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ), στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος ΕΠΑΝΕΚ 2014-2020 (Κωδικός Έργου: Τ7ΔΚΙ-00356).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] I.V. Yentekakis, I.V. & Dong, F. (2020). *Front. Environ. Chem.* 1: 5.
- [2] Soliman, N.K., (2019). *J. Mater. Res. Technol.*, 2: 2395-2407.
- [3] Freund, H.-J., Meijer, G., Scheffler, M., Schlögl, R., Wolf, M. (2011). *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 10064-10094.
- [4] Peña, M.A. & Fierro, J.L.G. (2001). *Chem. Rev.*, 101, 1981-2017.
- [5] Royer, S., Duprez, D., Can, F., et al. (2014). *Chem. Rev.* 114: 10292-10368.
- [6] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2015). *Top. Catal.* 58: 1228-1241.
- [7] Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., et al. (2016). *Appl. Catal. B- Environ.* 192: 357-364.
- [8] Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, Set al. (2018). *Catal. Lett.* 148: 341-347.
- [9] Goula, G., Botzoulaki, G., Osatiashtiani, et al. (2019). *Catalysts* 9: 541.
- [10] Matsouka, C., Zaspalis, V., Nalbandian, L. (2018). *Mater. Today: Proc.* 5: 27543-27552.
- [11] Haron, W., Wisitsoraat, A., Wongnawa, S. (2014). *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5: 123-126.
- [12] Gálvez, M.E., Jacot, R., Scheffe, J., et al. (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17: 6629-6634.
- [13] Al Soubaihi, R.M., Saoud, K.M., Dutta, J. (2018). *Catalysts* 8: 660.