

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΡΙΚΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ LaMnO_3 ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΔΡΑΣΗ

Χ. Ματσούκα^{1,2,*}, Β. Ζασπάλης^{1,2}, Λ. Ναλμπαντιάν²

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη

²Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ

(*ch.matsouka@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο περοβσκίτης με γενικό χημικό τύπο LaMnO_3 έχει μελετηθεί εκτενώς για χρήση ως φορέας οξυγόνου στη διεργασία αναμόρφωσης με χημική ανάδραση. Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητές του επηρεάζονται από τη μερική υποκατάσταση του La^{3+} με Sr^{2+} ή Ca^{2+} , με την ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου να αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό υποκατάστασης στην Α-θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην περίπτωση πλήρους υποκατάστασης του λανθανίου με ασβέστιο συναντάται η υψηλότερη ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου, ενώ σε όλα τα δείγματα διαπιστώνεται, με χρήση περίθλασης ακτινών Χ, η σταθερότητα της δομής τους, έπειτα από διαδοχικούς κύκλους αναγωγής – οξείδωσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διεργασία αναμόρφωσης με χημική ανάδραση (Chemical Looping Reforming – CLR) έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια ως μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου με δυνατότητα ταυτόχρονης δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με χημική ανάδραση πραγματοποιείται οξείδωση ενός καυσίμου με χρήση του πλεγματού οξυγόνου ενός στερεού υλικού, το οποίο δρα ως φορέας οξυγόνου, παράγοντας αέριο σύνθεση. Παράλληλα, τα πλεγματικά κενά του στερεού υλικού συμπληρώνονται μέσω θερμοχημικής διάσπασης H_2O ή/και CO_2 ^[1].

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που κρίνουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας CLR είναι η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών για χρήση ως φορείς οξυγόνου. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν μελετηθεί εκτενώς διάφορα υλικά για χρήση σε διεργασίες με χημική ανάδραση, με τους περοβσκίτες να παρουσιάζουν εξαιρετικές προοπτικές ως φορείς οξυγόνου, λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας που εμφανίζουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900°C . Ειδικότερα, οι περοβσκίτες λανθανίου με γενικό χημικό τύπο LaBO_3 ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) έχουν χρησιμοποιηθεί σαν φορείς οξυγόνου για την οξείδωση υδρογονανθράκων (π.χ. CH_4), εξαιτίας της δυνατότητάς τους να αποδίδουν και να επαναπροσλαμβάνουν αντιστρεπτά οξυγόνο, και της ικανότητάς τους να φιλοξενούν μεγάλες συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, χωρίς να αλλοιώνεται η κρυσταλλική δομή τους ^[2]. Η μερική υποκατάσταση του λανθανίου στην Α-θέση του κρυσταλλικού πλέγματος οδηγεί στη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του περοβσκίτη LaBO_3 , χωρίς όμως να επηρεάζεται η σταθερότητα της δομής του.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της μερικής υποκατάστασης του La^{3+} με Sr^{2+} ή Ca^{2+} , στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του περοβσκίτη LaMnO_3 . Οι περοβσκίτες με γενικό χημικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$ και $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) συντίθενται με τη μέθοδο συγκαταβύθισης. Με σκοπό την αξιολόγηση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς τους, οι περοβσκίτες κόνεις υπόκεινται σε διαδοχικούς κύκλους αναγωγής – οξείδωσης σε ένα θερμοσταθμικό αναλυτή. Με χρήση περίθλασης ακτινών Χ εξετάζεται η κρυσταλλική δομή των περοβσκιτών έπειτα από αναγωγή και επανοξείδωση και εξαγονται συμπεράσματα σχετικά με τη σταθερότητα της δομής τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση περοβσκιτών Οι περοβσκίτες με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Sr, Ca$ και $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) συντίθενται με τη μέθοδο συγκαταβύθισης^[3,4]. Ως μέσο καταβύθισης χρησιμοποιείται NaOH (VWR Chemicals, 98.9%) και ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται τα νιτρικά άλατα των αντίστοιχων μετάλλων $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (VWR Chemicals, 99.9%), $Sr(NO_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99.0%), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Sigma Aldrich, 99.0%) και $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac, 98.0%). Στοιχειομετρικές ποσότητες των νιτρικών αλάτων διαλύονται σε διπλά απιονισμένο νερό ($R=18 M\Omega$) υπό μαγνητική ανάδευση κι έπειτα προστίθενται σε υδατικό διάλυμα του μέσου καταβύθισης, συγκέντρωσης 2M. Με σκοπό τη συγκαταβύθιση των πρόδρομων ενώσεων, ακολουθεί θέρμανση του διαλύματος στους 90°C υπό μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του ιζήματος το οποίο οδηγείται για ξήρανση, κονιορτοποίηση και τέλος πύρωση στους 1000°C για 6 hr σε ατμόσφαιρα αέρα, με σκοπό το σχηματισμό των περοβσκιτικών φάσεων της επιθυμητής σύστασης. Στον Πίνακα 1 παρατίθενται τα περοβσκιτικά υλικά που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 1. Περοβσκιτικά υλικά με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Sr, Ca$ και $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) που συντέθηκαν

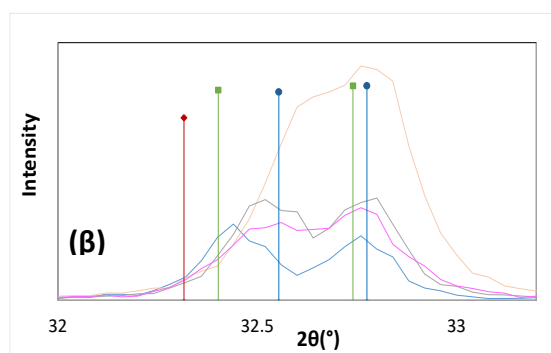
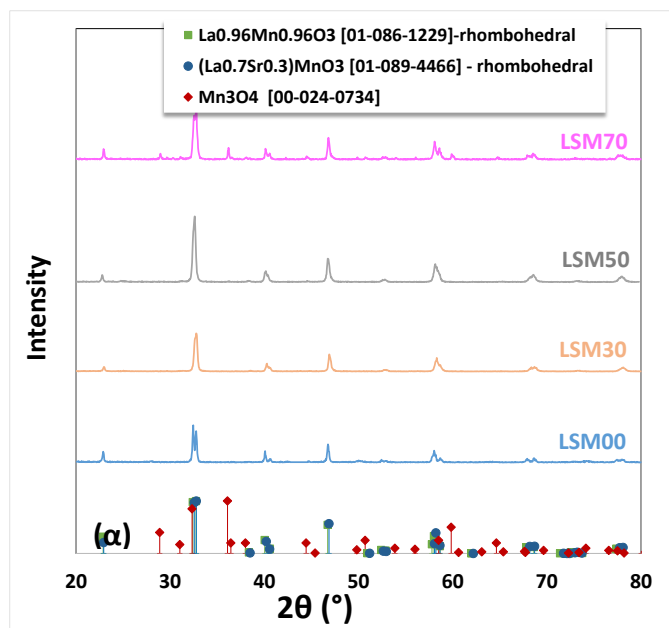
Χημικός τύπος	Κωδικό όνομα	Χημικός τύπος	Κωδικό όνομα
$LaMnO_3$	LSM00	$LaMnO_3$	LCM00
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	LSM30	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	LCM30
$La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	LSM50	$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	LCM50
$La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$	LSM70	$La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	LCM70
$SrMnO_3$	LSM100	$CaMnO_3$	LCM100

Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Με χρήση περίθλασης ακτινών Χ (XRD – Siemens D-500) ταυτοποιούνται οι κρυσταλλικές ενώσεις που σχηματίστηκαν. Συγκεκριμένα, λαμβάνονται τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων και με χρήση των καρτελών JCRDS πραγματοποιείται ταυτοποίηση της εκάστοτε δομής.

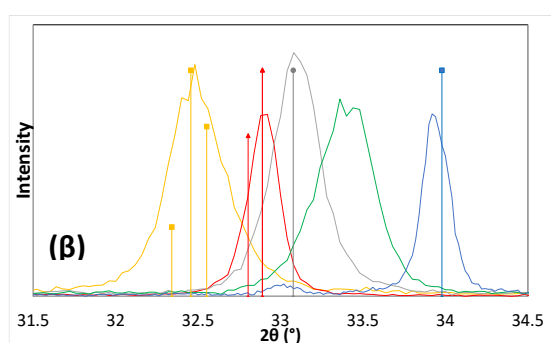
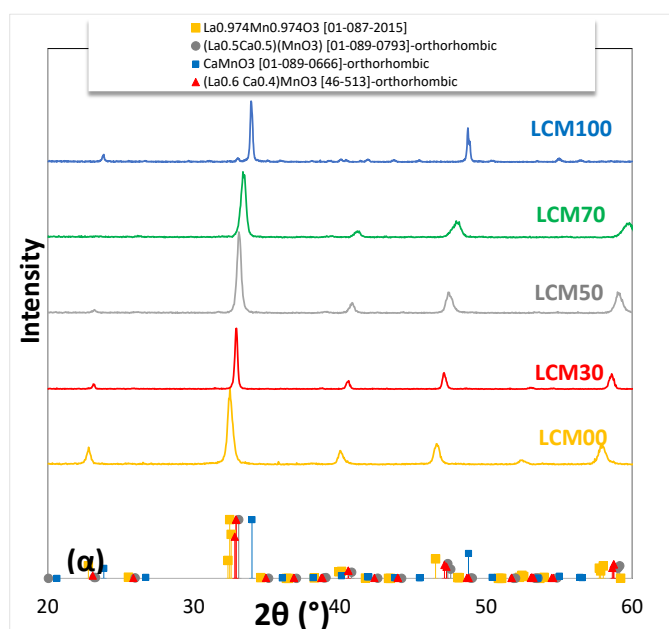
Αξιολόγηση οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς Οι περοβσκιτικές κόνεις εξετάζονται σε θερμοσταθμικό αναλυτή IGA (Hiden – Isochema), με ταυτόχρονη χημική ανάλυση του ρεύματος εξόδου με φασματομετρία μάζας. Τα δείγματα υπόκεινται σε διαδοχικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους σε ατμοσφαιρική πίεση στους 900°C, όπου η αναγωγή πραγματοποιείται με CH_4 και η οξείδωση με O_2 .

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Από τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήματα 1 και 2) διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δείγματα, έπειτα από πύρωση στους 1000°C, σχηματίζεται η αναμενόμενη περοβσκιτική δομή. Οι περοβσκίτες LSM, με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ έχουν ρομβοεδρική δομή, ενώ οι περοβσκίτες LCM, με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ έχουν ορθορομβική δομή. Στα Σχήματα 1β και 2β παρουσιάζεται η μετατόπιση της κύριας κορυφής των δειγμάτων με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης x, προς υψηλότερες γωνίες όπως είναι αναμενόμενο, δεδομένης της αύξησης της πλεγματικής παραμέτρου εξαιτίας της μερικής υποκατάστασης του La^{3+} με Sr^{2+} και Ca^{2+} , αντίστοιχα.



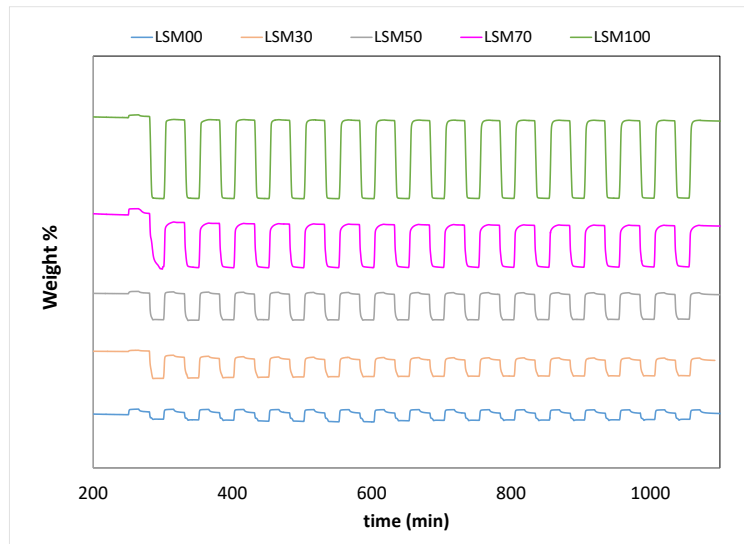
Σχήμα 1. Ακτινογράφημα XRD των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) έπειτα από πύρωση στους $1000^\circ C$



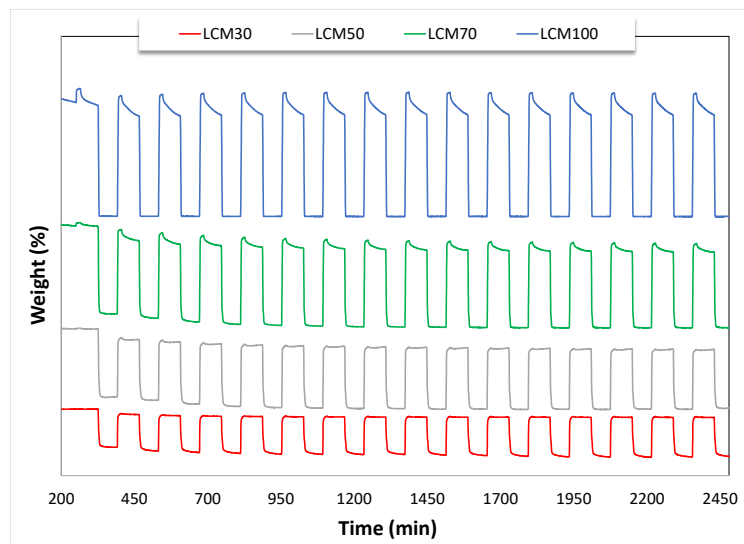
Σχήμα 2. Ακτινογράφημα XRD των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) έπειτα από πύρωση στους $1000^\circ C$

Αξιολόγηση οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς Στα Σχήματα 3 και 4 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους των περοβσκιτών LSM και LCM αντίστοιχα, έπειτα από 16 διαδοχικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους, όπου είναι εμφανής η σταθερότητα της απώλειας και της ανάκτησης του βάρους τους κατά την αναγωγή τους με CH_4 και την οξείδωσή τους με O_2 .

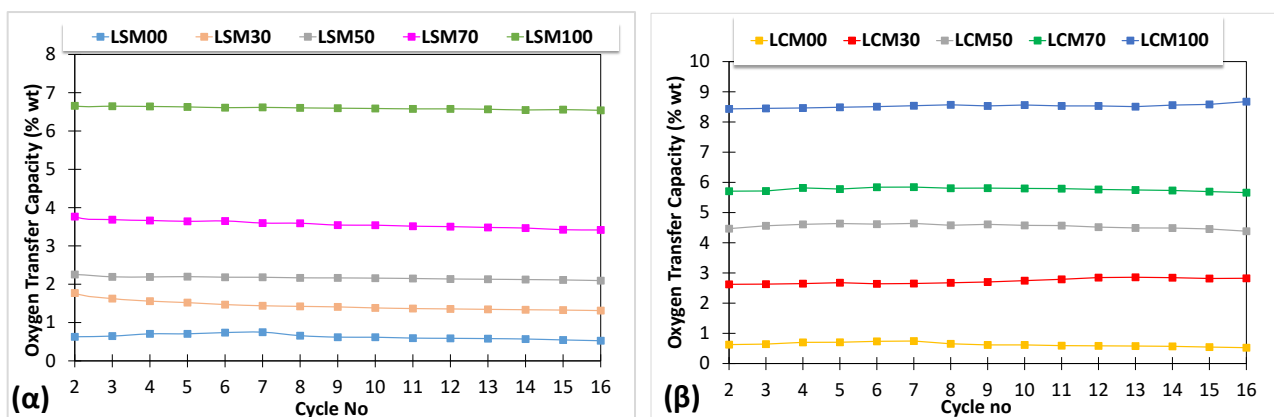
Η ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου (Oxygen Transfer Capacity – OTC), έπειτα από 16 οξειδοαναγωγικούς κύκλους, μειώνεται ως και 1.86% στην περίπτωση των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (Σχήμα 5β), και ως 25.9% στους περοβσκίτες με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Σχήμα 5α). Με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης η OTC αυξάνεται, ενώ διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση υποκατάστασης του La^{3+} με Ca^{2+} η ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου είναι σχεδόν διπλάσια συγκριτικά με την περίπτωση υποκατάστασης με Sr^{2+} (Σχήμα 6).



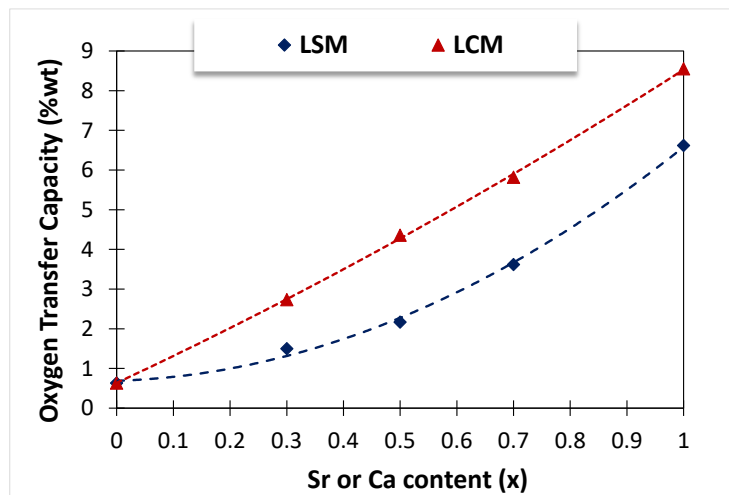
Σχήμα 3. Μεταβολή του βάρους των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) έπειτα από 16 κύκλους αναγωγής (CH_4)-οξειδωσης (O_2)



Σχήμα 4. Μεταβολή του βάρους των περοβσκιτών με γενικό χημικό τύπο $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 1$) έπειτα από 16 κύκλους αναγωγής (CH_4)-οξειδωσης (O_2)

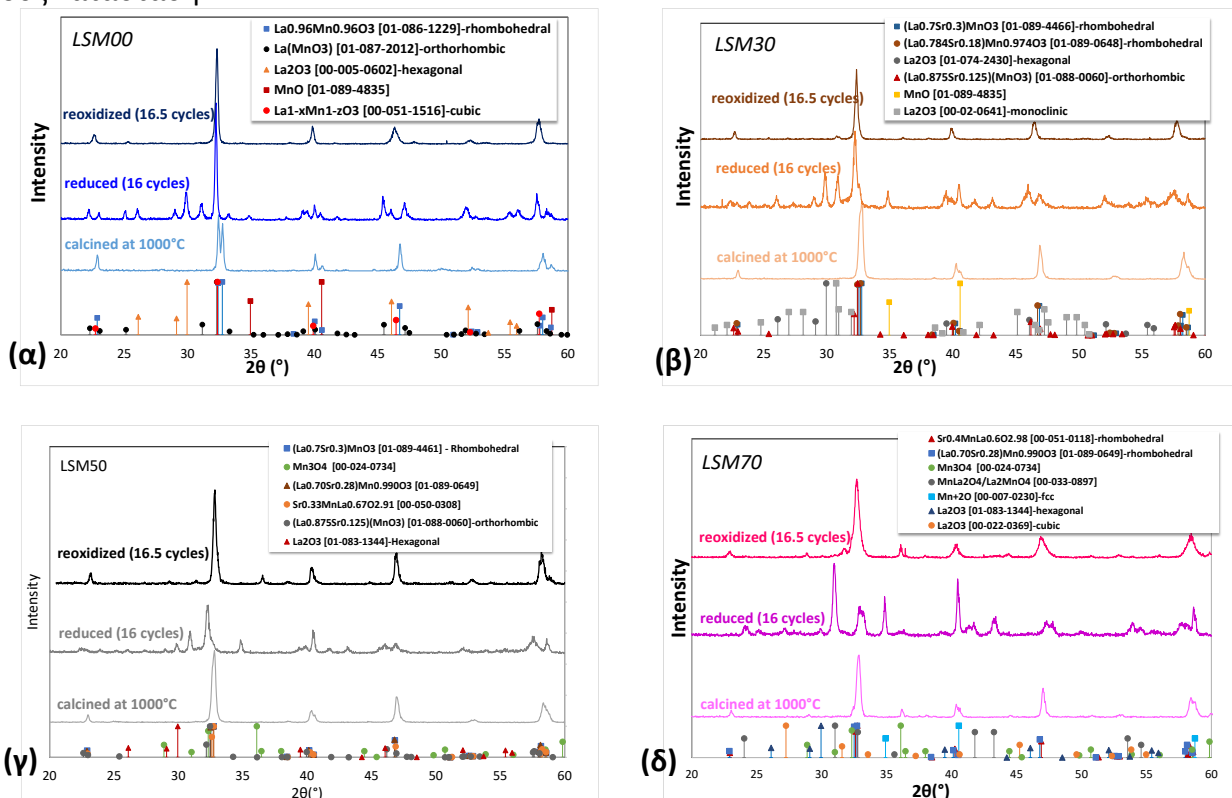


Σχήμα 5. Ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου (Oxygen Transfer Capacity – OTC) των περοβσκιτών (α) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 1$) και (β) $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 1$) έπειτα από 16 κύκλους αναγωγής (CH_4)-οξειδωσης (O_2)



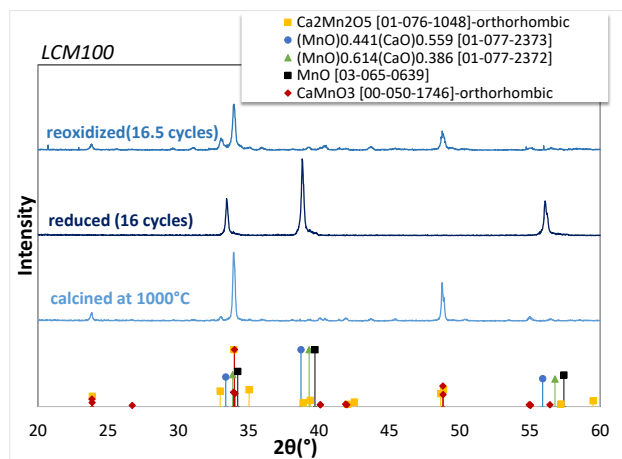
Σχήμα 6. Ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου (Oxygen Transfer Capacity – OTC) των περοβοκίτων LSM και LCM συναρτήσει του ποσοστού υποκατάστασης x του λανθανίου

Με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ εξετάζονται τα δείγματα LSM στην ανηγμένη κατάσταση, μετά από 16 διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης – αναγωγής, και προκύπτει ότι στο ανηγμένο δείγμα, σχηματίζονται La_2O_3 και MnO , ενώ η δομή των περοβοκίτων LSM00, LSM30 και LSM50 μεταβάλλεται από ρομβοεδρική σε ορθορομβική^[5]. Τα επανοξειδωμένα δείγματα, έπειτα από 16.5 οξειδοαναγωγικούς κύκλους, εμφανίζουν σταθερότητα δομής, καθώς επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.



Σχήμα 7. Ταυτοποίηση με XRD των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα (α) LaMnO_3 και (β) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, (γ) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ και (δ) $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ μετά από πύρωση, αναγωγή και επανοξειδωση

Στο ανηγμένο δείγμα περοβοκίτη CaMnO_3 , ο οποίος εμφάνισε την υψηλότερη ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου, βρέθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ έπειτα ότι από 16 κύκλους οξείδωσης – αναγωγής (Σχήμα 8) σχηματίζονται MnO και μικτά οξείδια ασβεστίου-μαγγανίου με μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Επιπρόσθετα, έπειτα από 16.5 κύκλους το επανοξειδωμένο δείγμα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.



Σχήμα 8. Ταυτοποίηση με XRD των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος CaMnO_3 μετά από πύρωση, αναγωγή και επανοξείδωση

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι περοβσκίτες με γενικό χημικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$ και $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) που συντέθηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης, εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ και διαπιστώθηκε ότι σχηματίστηκαν οι αναμενόμενες κρυσταλλικές δομές. Η μελέτη της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς έδειξε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν σταθερότητα στην απώλεια και την ανάκτηση του βάρους τους, κατά την αναγωγή τους με CH_4 και την οξείδωσή τους με O_2 . Η ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης του λανθανίου. Στην περίπτωση υποκατάστασης του La^{3+} με Ca^{2+} η ΟΤC είναι σχεδόν διπλάσια συγκριτικά με την περίπτωση υποκατάστασης με Sr^{2+} , με τον περοβσκίτη CaMnO_3 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ερευνητική εργασία υποστηρίζεται από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) κι από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ), στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛΙΔΕΚ Υποψηφίων Διδασκόντων» (αρ. Σύμβασης: 95143)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Nalbandian, A. Evdou, V. Zaspalis, Int. J. Hydrogen Energy (2011) 36(11):6657-6670.
- [2] S. H. Lim, M. Lee, D. Kang, W. J. Lee, Int. J. Hydrogen Energy (2018) 43(45):20580-20590.
- [3] W. Haron, A. Wisitsoraat, S. Wongnawa, Int. J. Chem. Eng. Appl. (2014) 5(2):123-126.
- [4] C. Matsouka, V. Zaspalis, L. Nalbandian, Mater. Today Proc. (2018) 27543-27552.
- [5] L. Rormrk, K. Wiik, S. Stolen, T. Grande, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1058-1067.