

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΡΟΦΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ CeO₂-ZrO₂ ΚΑΙ NiO/CeO₂-ZrO₂

Ε. Διάκου, Χ.Ματραλής, Χ. Παπαδοπούλου*

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*papadopc@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μεικτά οξειδία CeO₂-ZrO₂ βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην ετερογενή κατάλυση λόγω των εξαιρετικών λειτουργικών ιδιοτήτων τους με πιο σημαντική την αποθήκευση και μεταφορά οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC). Η OSC των CeO₂-ZrO₂ φαίνεται να εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μεικτού οξειδίου, τη σύσταση και την παρουσία άλλων ιόντων στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν και την ικανότητα ρόφησης διαφόρων μορίων στην επιφάνεια του οξειδίου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές και ροφητικές ιδιότητες μεικτών οξειδίων CeO₂-ZrO₂. Πιο συγκεκριμένα, έγινε διερεύνηση της επίδρασης του λόγου Zr/Ce και των μεθόδων θερμικής κατεργασίας στη ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα στερεά διαλύματα CeO₂-ZrO₂ αποτελούν κύριο συστατικό τυπικών τριοδικών καταλυτών (three-way catalysts, TWC) αυτοκινήτων αλλά έχουν μελετηθεί και για άλλες εφαρμογές όπως η αντίδραση μετατόπισης (water-gas-shift reaction, WGS), οι κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων (solid state fuel cells) κλπ.^[1, 2] Η βάση των λειτουργικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών είναι η ικανότητα του δημητρίου να αλλάζει εύκολα οξειδωτική κατάσταση. Σε συνθήκες αναγωγικές (περιβάλλον πτωχό σε οξυγόνο) το Ce⁴⁺ ανάγεται εύκολα προς Ce³⁺ με ταυτόχρονη απελευθέρωση οξυγόνου από το πλέγμα του στερεού διαλύματος CeO₂-ZrO₂. Η ποσότητα του αποδιδόμενου οξυγόνου ορίζει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) και, κατά συνέπεια, τη δραστικότητα και αποτελεσματικότητα αυτών των υλικών. Φαίνεται ότι υπάρχουν πολλοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την OSC. Μεταξύ αυτών είναι η σύσταση του στερεού διαλύματος (αναλογία Ce/Zr), η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του οξειδίου αλλά και η θερμική κατεργασία (θερμοκρασία, σύσταση τροφοδοσίας), οι συνθήκες γήρανσης του υλικού, κλπ.

Μια από τις εφαρμογές για τις οποίες μελετώνται τα CeO₂-ZrO₂ είναι η αναμόρφωση του μεθανίου. Υπάρχει μια συγκεκριμένη πηγή μεθανίου η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είναι πλήρως ανανεώσιμη και χαμηλού έως μηδενικού κόστους. Πρόκειται για το βιοαέριο, το οποίο παράγεται από την αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης στα στερεά απορρίμματα και τα λύματα. Με κύρια συστατικά το CH₄ και CO₂, η μετατροπή του προς αέριο σύνθεσης μέσω της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης (Dry Reforming of Methane, DRM) θεωρείται η καταλληλότερη για την αξιοποίηση του καθώς και τα δύο συστατικά του ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν. Η αντίδραση γίνεται παρουσία καταλύτη (συνήθως νικελίου). Το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης DRM είναι η διάσπαση του μεθανίου^[3]. Γίνεται με σταδιακή απώλεια υδρογόνου, σχηματίζοντας επιφανειακά είδη *CH_x (x≤3), τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται από επιφανειακά είδη οξυγόνου (*O ή *OH)^[3]. Αν δεν υπάρχουν άμεσα διαθέσιμα επιφανειακά είδη οξυγόνου, η περαιτέρω διάσπαση των *CH_x έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό *C. Οι ανθρακούχες αποθέσεις συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη

προκαλώντας την απενεργοποίησή του με ταυτόχρονη καταστροφή της δομής του. Η χρησιμοποίηση ενός υλικού όπως το μεικτό οξείδιο $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στην αύξηση της διαθεσιμότητας δραστικών επιφανειακών ειδών οξυγόνου μέσω ενός μηχανισμού Mars-van Krevelen^[3]. Συγκεκριμένα, το μεικτό οξείδιο $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ θα μπορούσε να προσφέρει οξυγόνο από το πλέγμα και να οξειδώσει άμεσα τα επιφανειακά είδη *C και στη συνέχεια να ξαναπάρει αυτό το οξυγόνο με διαστατική προσρόφηση του CO_2 .

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας διερευνήθηκε η επίδραση του λόγου Zr/Ce στις φυσικοχημικές και ροφητικές ιδιότητες μεικτών οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ρόφηση και εκρόφηση CO_2 μετά από θερμική κατεργασία των υλικών υπό διάφορες συνθήκες.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλα τα μεικτά οξείδια $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση των αντίστοιχων υδροξειδίων από διάλυμα νιτρικών αλάτων του δημητρίου και του ζirkονίου. Η συγκαταβύθιση έγινε προσθέτοντας το διάλυμα σε πυκνό διάλυμα αμμωνίας υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα διηθείται και το ίζημα εκπλένεται και ξηραίνεται στους 120 °C για 12h. Ακολουθεί πύρωση με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2°C/min έως τους 450°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 4 h. Η σύσταση και ο συμβολισμός των μεικτών οξειδίων φαίνονται στον Πίνακα 1.

Οι καταλύτες NiO/CeO₂-ZrO₂ συντέθηκαν με υγρό εμπότισμό του φορέα σε υδατικό διάλυμα νιτρικού νικελίου. Η ξήρανση και η πύρωση έγινε στις ίδιες συνθήκες όπως για τον φορέα. Το ποσοστό του νικελίου είναι για όλους τους καταλύτες 5 % κ.β Ni.

Οι ιδιότητες υψής μελετήθηκαν με προσρόφηση αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο B.E.T. και το πορώδες με τη μέθοδο B.J.H. Για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής, του σχηματισμού στερεού διαλύματος και του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε XRD. Η μελέτη της αναγωγιμότητας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με H₂-TPR με μείγμα 10 % H₂/Ar και προοδευτική άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min, από τους 25 έως τους 800 °C. Στη συνέχεια η αναγωγή ολοκληρώνεται ισόθερμα στους 800 °C για 1h.

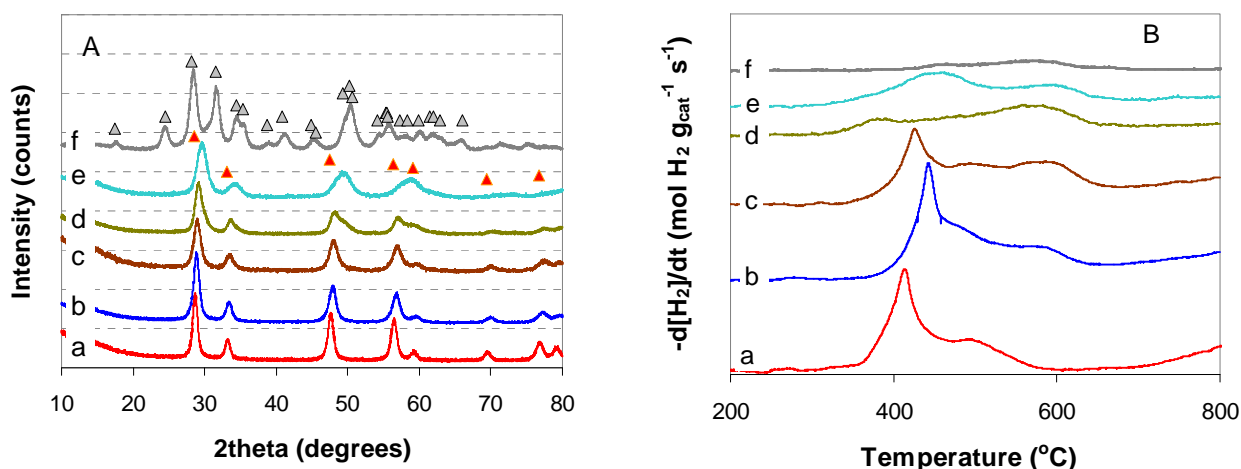
Η αξιολόγηση των ιδιοτήτων ρόφησης έγινε ρόφηση-εκρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Πριν τη ρόφηση προηγήθηκε θερμική κατεργασία είτε υπό ροή 30 ml/min He ή O₂/He (5% O₂/He) ή H₂/He (5% H₂/He), με αύξηση της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 450°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία τουλάχιστον για 0.5 h. Ακολούθησε σταδιακή ψύξη έως τους 50°C υπό ροή He. Η προσρόφηση CO₂ έγινε στους 50°C από μείγμα CO₂/He (18% CO₂/He) υπό ροή 37 mL/min. Το επόμενο βήμα ήταν η εκρόφηση του φυσικά προσροφημένου CO₂ υπό ροή He στους 50°C για 50 min. Η θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (TPD) έγινε υπό ροή He, με άνοδο της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min, από τους 50 έως τους 450 °C και στη συνέχεια ισόθερμα μέχρι το σήμα στον φασματογράφο μάζας να φθάσει στη γραμμή βάσης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στη δημήτρια (100CeZr) μπορούν να χαρακτηρισθούν ως Τύπου II με βρόχο υστέρησης Τύπου H3 καθώς δεν υπάρχει plateau σε μεγάλους λόγους P/P₀. Είναι ο τύπος των ισοθέρμων ο οποίος συναντάται σε υλικά με φυλλοειδή μορφή ή με συσσωματώματα με μορφή πλακών. Η προσθήκη ακόμα και μικρής ποσότητας ζirkονίου αλλάζει τη μορφή των ισοθέρμων σε Τύπου IV με βρόχο υστέρησης Τύπου H2, χαρακτηριστικό μεσοπορωδών υλικών με ανομοιόμορφο μέγεθος πόρων τύπου μελανοδοχείου. Το υλικό χωρίς ζirkόνιο, 100CeZr, παρουσιάζει ευρεία κατανομή πόρων, με πόρους κυρίως στην περιοχή 2.5-10 nm αλλά και λίγο μεγαλύτερους. Στα μεικτά οξείδια η κατανομή πόρων γίνεται στενότερη στην περιοχή 2-6 nm. Ο υπολογισμός της μέσης διαμέτρου πόρων επιβεβαιώνει αυτή την παρατήρηση (Πίνακας 1). Η προσθήκη μικρής ποσότητας ζirkονίου αυξάνει την ειδική επιφάνεια αλλά σε

Πίνακας 1. Σύσταση, ιδιότητες υφής των υλικών xCeZr μετά από πύρωση στους 450 °C.

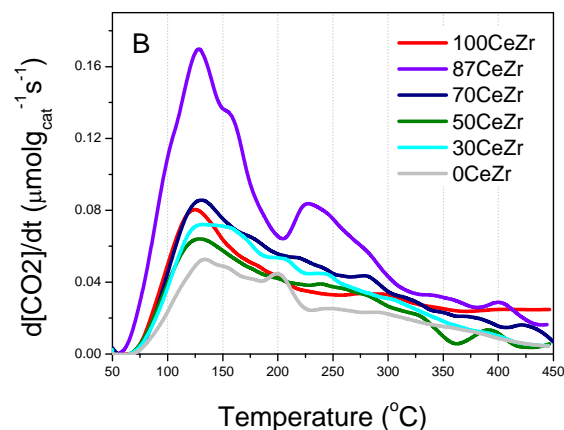
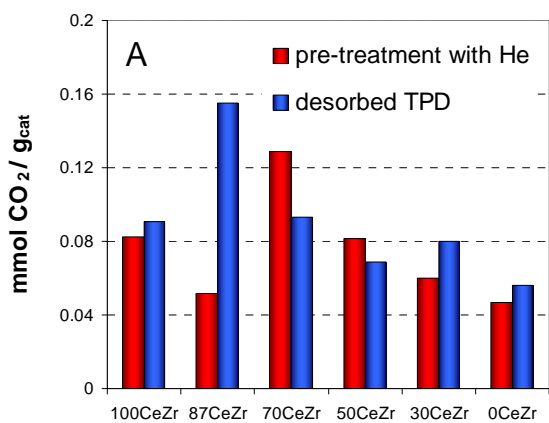
| Καταλύτης | % mol Ce | % mol Zr | wt. % Ce | wt. % Zr | S_{BET} (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) | Average pore size (nm) | Average CeZrO ₂ particles (nm) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|---|
| 100CeZr | 100 | 0 | 81.4 | 0.0 | 74 | 0.10 | 6 | 10.0 ± 0.1 |
| 87CeZr | 87 | 13 | 73.5 | 7.2 | 96 | 0.11 | 4 | 9.0 ± 0.1 |
| 70CeZr | 70 | 30 | 62.3 | 17.4 | 90 | 0.09 | 3 | 7.6 ± 0.1 |
| 50CeZr | 50 | 50 | 47.4 | 30.9 | 52 | 0.06 | 4 | 6.9 ± 0.2 |
| 30CeZr | 30 | 70 | 30.5 | 46.3 | 62 | 0.05 | 4 | 5.2 ± 0.1 |
| 0CeZr | 0 | 100 | 0.0 | 74.0 | 67 | 0.08 | 4 | 4.5 ± 0.1 |

**Σχήμα 1.** Α) Τα διαγράμματα XRD μετά από πύρωση και Β) τα θερμογραφήματα H₂-TPR των μεικτών οξειδίων xCeZr. α)100CeZr, β) 87CeZr, γ) 70CeZr, δ) 50CeZr, ε) 30CeZr, ς) 0CeZr, ▲ CeO₂ (JCPDS: 34-0394), ▲ ZrO₂ (JCPDS: 37-1484).

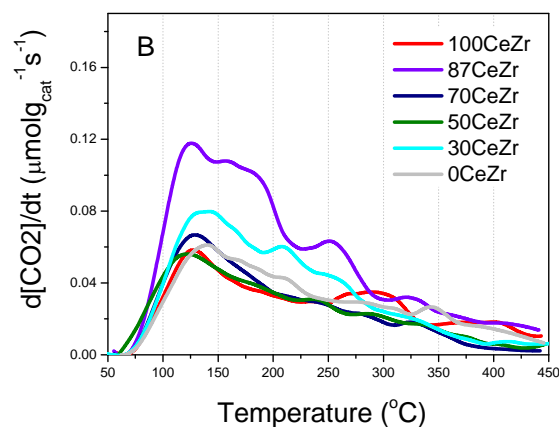
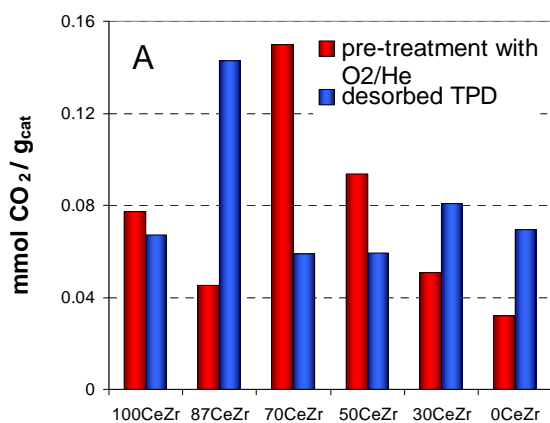
μεγαλύτερα ποσοστά δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα (Πίνακας 1). Η εναπόθεση νικελίου μειώνει την ειδική επιφάνεια και το πορώδες κατά 15-30 % περίπου, χωρίς να μεταβάλει το μέσο μέγεθος των πόρων.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των μεικτών οξειδίων δείχνουν μετατόπιση των κορυφών περίθλασης της δημήτριας προς μεγαλύτερες γωνίες, γεγονός που σημαίνει την πλήρη ανάμιξη των δύο οξειδίων και το σχηματισμό στερεού διαλύματος (Σχήμα 1Α). Οι κορυφές γίνονται πλατύτερες και μειώνονται σε ένταση, ένδειξη της μείωσης του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του υλικού. Αυτό φαίνεται ποσοτικά με τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών με τη μέθοδο Scherrer (Πίνακας 1). Σε κανένα από τα μεικτά οξείδια δεν ανιχνεύεται άλλη φάση. Στο υλικό 0CeZr, η περίθλασης ακτίνων Χ έδειξε μονοκλινή ZrO₂ (JCPDS 37-1484). Η εναπόθεση νικελίου δεν επηρεάζει το στερεό διάλυμα και στους καταλύτες με μεγάλο ποσοστό δημήτριας έχουμε πολύ καλή διασπορά του νικελίου. Οι κορυφές περίθλασης του NiO γίνονται πιο ευδιάκριτες στους καταλύτες με φορείς 30CeZr και 0CeZr.

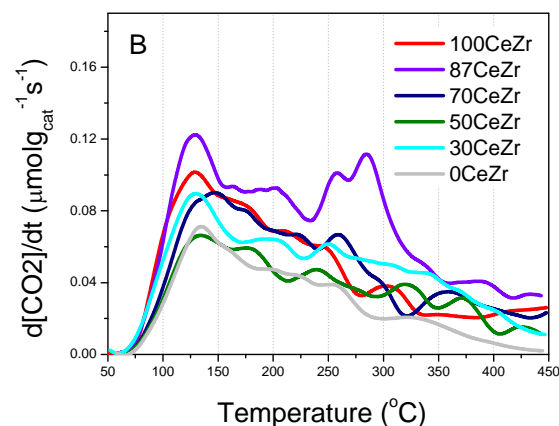
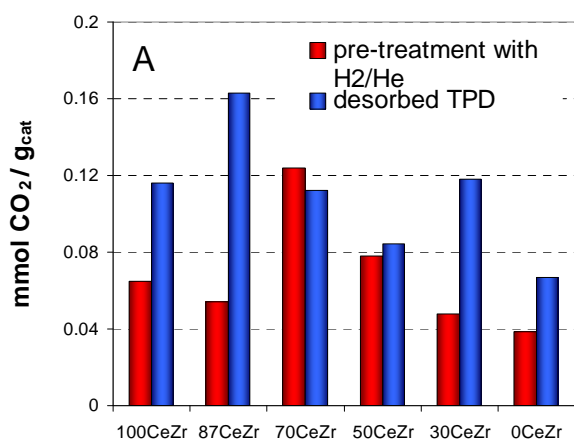
Η εισαγωγή ζirkονίου δεν προκαλεί μονότονη μεταβολή στην αναγωγιμότητα των μεικτών οξειδίων (Σχήμα 1Β). Σε μικρά ποσοστά ζirkονίου (καταλύτες 87CeZr και 70CeZr) η αναγωγή αρχίζει σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά η συνολική κατανάλωση υδρογόνου είναι μεγαλύτερη, γεγονός που σημαίνει ότι το υλικό ανάγεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Σε μεγαλύτερα



Σχήμα 2. Θερμική κατεργασία των καταλυτών xCeZr με He. Α). Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ κατά την θερμική κατεργασία και μετά από προσρόφηση CO₂ και TPD. Β) Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3. Θερμική κατεργασία των καταλυτών xCeZr με O₂/He. Α). Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ κατά την θερμική κατεργασία και μετά από προσρόφηση CO₂ και TPD. Β) Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4. Θερμική κατεργασία των καταλυτών xCeZr με H₂/He. Α). Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ κατά την θερμική κατεργασία και μετά από προσρόφηση CO₂ και TPD. Β) Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

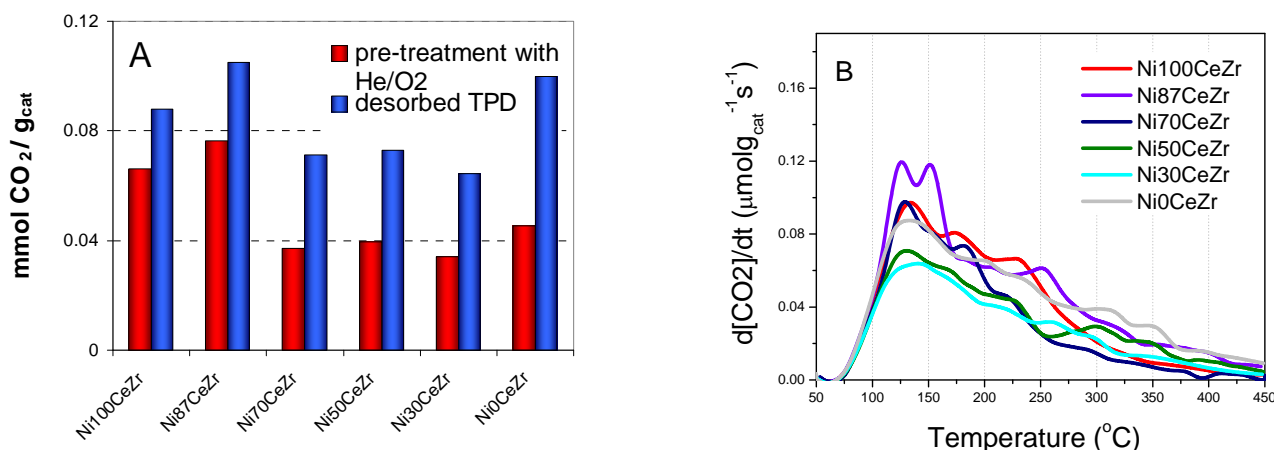
ποσοστά Zr, η αναγωγή γίνεται σε ευρύτερη θερμοκρασιακή περιοχή (Σχήμα 1B) και η κατανάλωση υδρογόνου είναι παρόμοια με εκείνη για την αναγωγή της CeO₂. Παρουσία νικελίου, η αναγωγή αρχίζει σε σαφώς χαμηλότερη θερμοκρασία με σημαντική κατανάλωση υδρογόνου πριν τους 500 °C.

Πριν την προσρόφηση CO₂ γινόταν θερμική κατεργασία του δείγματος *in situ*, κυρίως για την απομάκρυνση προσροφημένου νερού ή άλλων ουσιών. Κατά τη διαδικασία αυτή στο φασματογράφο μάζας γινόταν συνεχής καταγραφή των όλων των σημάτων *m/z*. Στο Σχήμα 2A φαίνεται η ποσότητα του εκροφούμενου διοξειδίου του άνθρακα κατά την θερμική κατεργασία με He, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 450 °C. Η ποσότητα αυτή είναι συγκρίσιμη με αυτή του εκροφούμενου CO₂ κατά το TPD (Σχήμα 2A). Αυτό παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον διότι το διοξείδιο του άνθρακα έχει προέλευση μόνο την ατμόσφαιρα, καθώς σε κανένα στάδιο της σύνθεσής του δεν χρησιμοποιήθηκαν ανθρακικό άλας ή οργανική ένωση. Η ποσότητα του εκροφούμενου CO₂ κατά το TPD ως συνάρτηση της θερμοκρασίας φαίνεται στο Σχήμα 2B. Ανεξάρτητα από τη σύσταση του υλικού, η κύρια ποσότητα εκροφάται πριν τους 150 °C. Αυξανόμενου του ποσοστού ζirkονίου, σημαντική ποσότητα CO₂ εκροφάται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία.

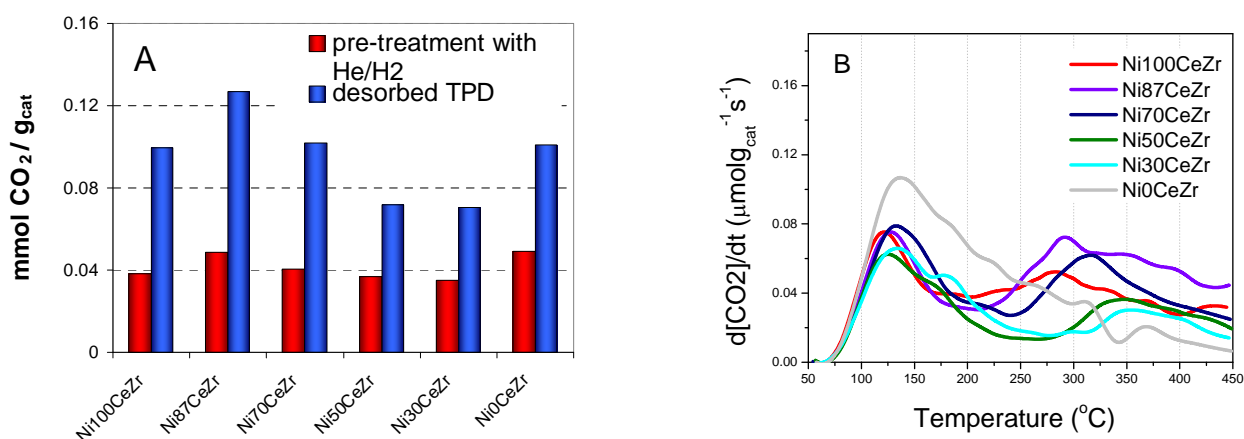
Όταν η θερμική κατεργασία γίνεται παρουσία οξυγόνου, η ποσότητα του εκροφούμενου διοξειδίου είναι παρόμοια ή ελαφρά μικρότερη από όταν η κατεργασία γίνεται μόνο με ήλιο, τόσο κατά την κατεργασία όσο και κατά το TPD (Σχήμα 3A). Τα *profil* TPD δείχνουν μια αύξηση της σχετικής ποσότητας CO₂ η οποία εκροφάται σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με εκείνη στην οποία η κατεργασία γίνεται μόνο με ήλιο (Σχήματα 2B και 3B). Αυτή η σχετική ποσότητα CO₂ γίνεται ακόμα μεγαλύτερη όταν η κατεργασία γίνεται παρουσία υδρογόνου (Σχήμα 4B). Η επεξεργασία με He/H₂, αυξάνει και την συνολική ποσότητα του εκροφούμενου CO₂ από όλους τους καταλύτες (Σχήμα 4A). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν αύξηση τόσο του αριθμού όσο και της ισχύος των θέσεων προσρόφησης του CO₂ όταν η θερμική κατεργασία γίνεται σε αναγωγικές συνθήκες.

Ανεξάρτητα από τη μέθοδο προ-κατεργασίας του δείγματος, ο καταλύτης 87CeZr (με αναλογία mol 87Ce:13Zr) εκροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα CO₂. Όμως η μεταβολή δεν είναι μονότονη με την αύξηση του ζirkονίου αλλά εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου προ-κατεργασίας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο και εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια του υλικού, η ποσότητα του εκροφούμενου CO₂ κατά το TPD υπολογίστηκε ανά τετραγωνικό μέτρο. Και με αυτή την έκφραση, ο καταλύτης 87CeZr υπερέχει. Μόνη εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης 30CeZr (με αναλογία mol 30Ce:70Zr), ο οποίος εκροφά μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ αν η προ-κατεργασία του δείγματος γίνεται σε αναγωγικό περιβάλλον.

Μετά την προσθήκη οξειδίου του νικελίου, η ποσότητα του CO₂ η οποία εκροφάται κατά την προεργασία είναι μικρότερη από εκείνη του αντίστοιχου φορέα, ανεξάρτητα από τη σύσταση του αερίου μείγματος της θερμικής κατεργασίας (Σχήματα 5A και 6A). Όταν η θερμική κατεργασία γίνεται παρουσία υδρογόνου, η ποσότητα του εκροφούμενου CO₂ από τους καταλύτες NixCeZr κατά το TPD είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη όπου η κατεργασία γίνεται με ρεύμα O₂/He (Σχήματα 5A και 6A). Το συνολικά εκροφούμενο CO₂ από τους καταλύτες NixCeZr είναι μικρότερο από εκείνο του αντίστοιχου φορέα. Υπάρχει όμως μια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ xCeZr και NixCeZr καταλυτών: η εκρόφηση από τους καταλύτες NixCeZr συμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ειδικά όταν η θερμική κατεργασία γίνεται με H₂/He (Σχήματα 4B και 6B). Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης NiOxCeZr. Ο καταλύτης συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ από τον φορέα OxCeZr και δεν φαίνεται να αυξάνεται η ισχύς προσρόφησης (παρόμοια θερμοκρασία εκρόφησης).



Σχήμα 5. Θερμική κατεργασία των καταλυτών NixCeZr με O₂/He. Α). Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ κατά την θερμική κατεργασία και μετά από προσρόφηση CO₂ και TPD. Β) Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6. Θερμική κατεργασία των καταλυτών NixCeZr με He/H₂. Α). Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ κατά την θερμική κατεργασία και μετά από προσρόφηση CO₂ και TPD. Β) Ποσότητα το εκροφούμενου CO₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στερεά διαλύματα CeZrO₂ σχηματίζονται σε οποιαδήποτε αναλογία Ce/Zr. Τα δυαδικά υλικά έχουν καλύτερες ιδιότητες υφής και μεγαλύτερη σταθερότητα κάτω από αναγωγικές συνθήκες από ότι η καθαρή δημήτρια. Η ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης CO₂ επηρεάζεται τόσο από τη σύσταση όσο και από τη θερμική κατεργασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις η ποσότητα του CO₂ είναι μεγαλύτερη σε υλικά με μικρά ποσοστά Zr. Θερμική κατεργασία σε αναγωγικές συνθήκες αυξάνει την ισχύ και τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης CO₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.Trovarelli Catal. Rev. Sci. Eng. 38 (1996) 439–520.
- [2] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Chem. Rev. 116 (2016) 5987–6041.
- [3] C. Papadopoulou, H. Matralis, X. Verykios, Chapter 3 in “Catalysis: Alternative Energy Generation”, L. Gucci and A. Erdohelyi, Eds, (2012), Springer.