

ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Co-Ce ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

**Σ. Δάρδα¹, Ε. Παχατουρίδου¹, Α. Λάμπας¹, Σ. Μπογοσιάν², Κ. Μουλαράς³, Ι. Δεληγιαννάκης³,
Ε.Φ. Ηλιοπούλου^{1*}**

¹Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ),
Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Πάτρα, Ελλάδα

³Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα

(*eh@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη καινοτόμων καταλυτικών υλικών Co-Ce για την οξείδωση του CH₄. Διερευνήθηκε έτσι η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των υλικών (εμποτισμός Co σε υπόστρωμα CeO₂ ή χρήση της τεχνικής flame spray pyrolysis), αλλά και του ποσοστού του ενεργού μετάλλου στην απόδοση και σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων. Απουσία Co παρατηρήθηκε περιορισμένη καταλυτική δραστηριότητα, η οποία ενισχύθηκε με την προσθήκη και βελτιώθηκε περαιτέρω με αύξηση του % ποσοστού Co, ενώ η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά φαίνεται να σχετίζεται με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών του φορέα CeO₂, αυξημένη ειδική επιφάνεια και ενισχυμένη οξειδο-αναγωγική συμπεριφορά των καταλυτών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εκπομπές CH₄, N₂O και CO₂ αποτελούν σήμερα το 98% των συνολικών αερίων του θερμοκηπίου παγκοσμίως, ενώ αναμένεται και περαιτέρω αύξηση τους. Το CH₄, κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, καθώς και ως καύσιμο σε οχήματα τροφοδοτούμενα με φυσικό αέριο. Ταυτόχρονα, το CH₄ αποτελεί ένα πολύ ισχυρότερο από το CO₂ αέριο του θερμοκηπίου. Ως εκ τούτου ακόμη και μικρές διαρροές CH₄ από την εφοδιαστική αλυσίδα του φυσικού αερίου μπορεί να μεταβάλλει δυσμενώς τα κλιματικά οφέλη της χρήσης φυσικού αερίου. Επίσης σε όλες τις παραπάνω εφαρμογές το μεθάνιο μπορεί να εμφανίζεται ως άκαυστη ένωση, ενώ μαζί με το CO, (επίσης πιθανό προϊόν διεργασιών ατελούς καύσης) αποτελούν σημαντικούς περιβαλλοντικούς ρύπους και απαιτούν τη χρήση/ανάπτυξη καταλυτών για την οξειδωτική τους μετατροπή^[1-2]. Οι συνηθέστεροι καταλύτες βασίζονται κυρίως σε ευγενή μέταλλα (Pt, Pd), οι οποίοι ωστόσο χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική σταθερότητα και υψηλό κόστος. Έτσι, εναλλακτικά οξείδια μετάλλων μετάπτωσης αρχίζουν και κεντρίζουν το ενδιαφέρον, μεταξύ των οποίων και το Co, το οποίο και θεωρείται ως το πιο αποτελεσματικό για την καύση του μεθανίου. Πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν επίσης εστιάσει σε καταλύτες Ce, λόγω του χαμηλού τους κόστους και της ικανοποιητικής τους απόδοσης στην οξείδωση του CO αλλά και άλλων ελαφρύτερων υδρογονανθράκων^[2].

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην παρασκευή καινοτόμων καταλυτικών υλικών Co-Ce, με διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης και στόχο την ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση του CH₄, μέσω βελτίωσης της οξειδο-αναγωγικής τους συμπεριφοράς και της υψηλής τους ικανότητας στην αποθήκευση οξυγόνου. Όλα τα καταλυτικά δείγματα χαρακτηρίστηκαν εκτενώς με συμβατικές (ICP-AES, XRD, φυσιορόφηση N₂, H₂-TPR, O₂-TPD) και προηγμένες (in situ φασματοσκοπία Raman) τεχνικές χαρακτηρισμού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τη σύνθεση του υποστρώματος της δημητριάς (CeO₂) επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι: αυτή της καταβύθισης (CeO₂-P) και η υδροθερμική (CeO₂-H). Ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση του φορέων CeO₂ χρησιμοποιήθηκε το Ce(NO₃)₃·6H₂O και όλα τα υλικά τελικά πυρώθηκαν σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, στους 500°C για 5h. Η προσθήκη της ενεργής φάσης του κοβαλτίου σε

τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (2, 5 και 15% κ.β.) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομο άλας το $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Εναλλακτικά, εφαρμόστηκε η τεχνολογία flame spray pyrolysis (FSP) για την παρασκευή καταλυτών Co-Ce σε ένα στάδιο. Για την παρασκευή με την τεχνολογία FSP ετοιμάστηκε το πρόδρομο διάλυμα διαλύοντας [i] $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ σε μίξη διαλυτών, αποτελούμενο από 50% Acetic acid, 40% 2-Butanol και 10% iso-octane και [ii] $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε Acetic acid ολικής συγκέντρωσης ίσης με 0.2M. Ύστερα, το πρόδρομο διάλυμα διοχετεύθηκε με 8 ml/min, με την μορφή μικρο-σταγόνων, και εκνεφώθηκε με 3 L/min σπρέι οξυγόνου σε μία αυτοσυντηρούμενη φλόγα οξυγόνου/μεθανίου (5/2.5 L/min). Η ενός σταδίου στοιχειομετρική καύση απέφερε τις ζητούμενες νανο-ετεροδομές, αποτελούμενες από σωματίδια Co_3O_4 σε μήτρα CeO_2 , οι οποίες συλλέχθηκαν υπό την μορφή σκόνης σε φίλτρο χάρτινων ινών. Στο εξής οι υπό μελέτη καταλύτες θα αναγράφονται ως xCo/CeO₂-P ή -H ή -FSP, όπου x το % κ.β. ποσοστό Co, P η μέθοδος της καταβύθισης (Precipitated), H η υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal) και FSP η τεχνολογία flame spray pyrolysis.

Το ποσοστό Co (% κ.β.) ελέγχθηκε με τη μέθοδο ICP-AES (σε Perkin-Elmer Optima 4300DV όργανο). Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο φυσιορόφησης N_2 στους -196°C (μέθοδος BET). Η κρυσταλλικότητα των καταλυτών, καθώς και οι σχηματιζόμενες φάσεις διερευνήθηκαν με την μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD), ενώ προσδιορίστηκε και το μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO_2 και Co_3O_4 με την εξίσωση Scherrer. Η αναγωγιμότητα των καταλυτών μελετήθηκε με την μέθοδο θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 (TPR- H_2), με αρχική προκατεργασία (υπό ροή He, με ρυθμό $5^\circ\text{C}/\text{min}$ έως 300°C και παραμονή 1 h), ανάκτηση θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπό ροή He και στη συνέχεια αναγωγή, με 5% κ.ο. H_2/He ($50\text{cm}^3/\text{min}$), έως τους 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), ενώ καταγράφεται η μάζα $m/z=2$ που αντιστοιχεί στην κατανάλωση H_2 . Στην ίδια πειραματική διάταξη έλαβαν χώρα και τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου (TPD- O_2), τεχνική που αποσκοπεί στη μελέτη της κινητικότητας ειδών οξυγόνου από την ενεργή φάση και τον καταλυτικό φορέα. Η in situ φασματοσκοπία Raman εφαρμόστηκε σε οξειδωτικές (ροή 20% O_2/He) και αναγωγικές συνθήκες (ροή 5% H_2/He) σε θερμοκρασίες έως 440°C . Η αξιολόγηση των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, από χαλαζία, σε θερμοκρασιακό εύρος $300\text{--}600^\circ\text{C}$. με μίγμα τροφοδοσίας: 0.5% κ.ο. CH_4 , 10% κ.ο. O_2 και He ως φέρον αέριο. Η ανάλυση των αερίων εξόδου πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 1, όπου φαίνεται ότι η μέθοδος σύνθεσης του φορέα CeO_2 επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ειδική επιφάνεια, τον όγκο και το μέγεθος των πόρων του υλικού, αλλά και το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών CeO_2 . Με την υδροθερμική μέθοδο ($\text{CeO}_2\text{-H}$) επιτυγχάνεται ο σχηματισμός φορέα CeO_2 με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($110.9\text{ m}^2/\text{g}$) και μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών CeO_2 (11.8 nm), συγκριτικά με τον φορέα που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης ($\text{CeO}_2\text{-P}$), όπου οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος κρυσταλλίτες (18.6 nm) έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αρκετά μικρότερης ειδικής επιφάνειας ($49.5\text{ m}^2/\text{g}$). Από την άλλη μεριά, με την μέθοδο FSP επιτυγχάνεται η σύνθεση φορέα δημητρίας με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($115.3\text{ m}^2/\text{g}$) και μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών CeO_2 (20 nm). Η προσθήκη Co, καθώς και η αύξηση του % ποσοστού του, προκαλεί περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων. Ωστόσο, όταν προστίθεται 15% κ.β. Co σε φορέα $\text{CeO}_2\text{-H}$, σχηματίζονται πολύ μικρότεροι κρυσταλλίτες Co_3O_4 , σε σχέση με τους αντίστοιχους σε υπόστρωμα $\text{CeO}_2\text{-P}$ (16.0 και 76.6 nm αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πιθανή συνεργιστική δράση μεταξύ των νανοσωματιδίων $\text{CeO}_2\text{-H}$ και των σχηματιζόμενων οξειδίων Co. Στην περίπτωση του καταλύτη με την μέθοδο FSP σχηματίζονται ακόμα μικρότεροι κρυσταλλίτες, με μέσο μέγεθος $\text{Co}_3\text{O}_4 \sim 7\text{nm}$.

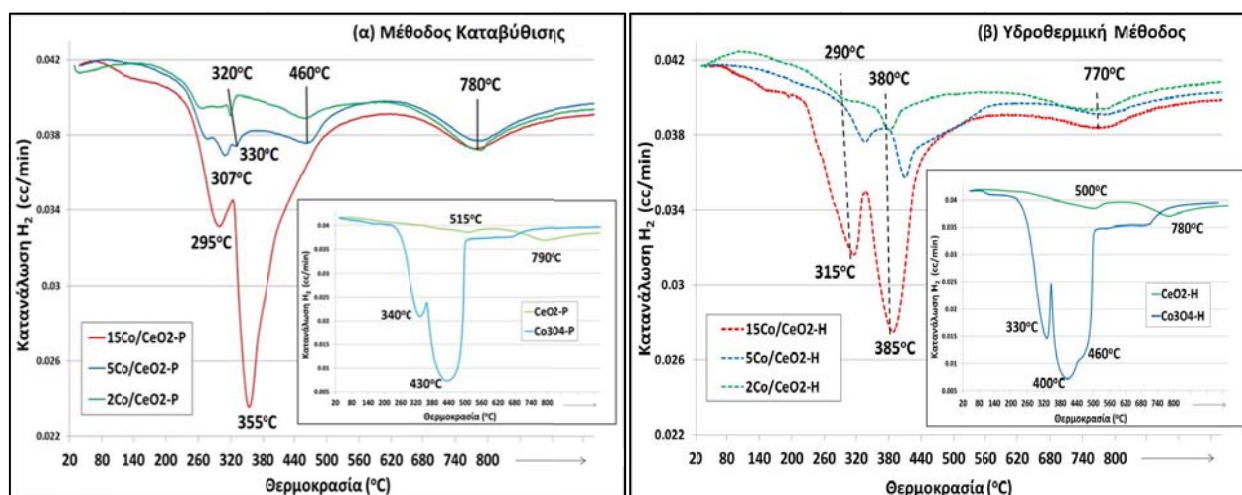
Στα ακτινογραφήματα XRD (δεν παρουσιάζονται εδώ) των CeO_2 , Co_3O_4 και $x\text{Co}/\text{CeO}_2$, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης των οξειδίων Co και Ce. Αντίστοιχα εμφανίζονται κορυφές περίθλασης που αποδίδονται στο Co_3O_4 (2θ : 31.3° , 36.9° και 44.8°)^[3] μόνο στους καταλύτες 5 και 15% Co. Στη συνέχεια ελέγχθηκε η ικανότητα αναγωγής των δειγμάτων με πειράματα H_2 -TPR, ενώ τα αντίστοιχα προφίλ αναγωγής φαίνονται στο Σχήμα 1 (α & β, αντίστοιχα). Τα υποστρώματα CeO_2 -P και CeO_2 -H (εσωτερικά διαγράμματα του Σχήματος 1α και 1β, αντίστοιχα) παρουσιάζουν δύο κορυφές σε θερμοκρασίες 500 - 515°C και 780 - 790°C . Η πρώτη αποδίδεται στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητριάς, ενώ η δεύτερη στην αναγωγή του οξυγόνου του εσωτερικού πλέγματος της^[3]. Όσον αφορά το οξείδιο του Co, το οποίο κι αυτό συντίθεται με δύο διαφορετικές μεθόδους (Co_3O_4 -P και Co_3O_4 -H, εσωτερικά διαγράμματα του Σχήματος 1 α & β, αντίστοιχα), παρατηρείται μία ευρεία διπλή κορυφή και στις δύο περιπτώσεις. Η πρώτη σχετίζεται με την αναγωγή του Co_3O_4 σε CoO (T: 330 - 340°C) και η δεύτερη με την αναγωγή του CoO σε μεταλλικό Co^0 (T: 400 - 460°C)^[3]. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο υλικά που συντίθενται με την υδροθερμική μέθοδο (Co_3O_4 -H και CeO_2 -H) παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τη μέθοδο καταβύθισης, κάτι που υποδεικνύει τη βελτιωμένη αναγωγιμότητα των υλικών. Τα αναγωγικά προφίλ των καταλυτών $x\text{Co}/\text{CeO}_2$ παρουσιάζουν τρεις κορυφές αναγωγής, όλες μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τις αντίστοιχες καμπύλες των απλών οξειδίων CeO_2 και Co_3O_4 (Σχήμα 1 α & β). Η παραπάνω συμπεριφορά σχετίζεται με την αλληλεπίδραση που έχει το Co με το υπόστρωμα της δημητριάς. Οι πρώτες δύο κορυφές σχετίζονται με την αναγωγή του Co_3O_4 , ενώ η τρίτη με την αναγωγή του εσωτερικού οξυγόνου του υποστρώματος της δημητριάς.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες καταλυτών Co-Ce.

Καταλύτης	Ποσοστό Co (% κ.β.)	Ειδική επιφάνεια πόρων, S_{BET} (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων (nm)	
					CeO_2	Co_3O_4
CeO_2 -P	-	49.5	0.06	5.2	18.6	-
CeO_2 -H	-	110.9	0.55	19.9	11.8	-
CeO_2 -FSP	-	115.3	0.40	19.7	20.0	-
2Co/ CeO_2 -P	2.1	43.3	0.06	5.8	16.3	-
2Co/ CeO_2 -H	2.3	100.3	0.49	19.5	8.1	-
5Co/ CeO_2 -P	5.1	39.6	0.05	5.3	20.5	-
5Co/ CeO_2 -H	5.1	92.1	0.23	9.5	9.4	17.8
7.7Co/FSP-SN	7.7	75.8	0.30	16.0	15.0	7.0
15Co/ CeO_2 -P	14.6	38.8	0.09	9.3	16.2	76.6
15Co/ CeO_2 -H	15.4	78.9	0.14	7.3	6.4	16.0
Co_3O_4 -P	-	15.5	0.14	47.6	-	42.2
Co_3O_4 -H	-	12.8	0.14	11.4	-	33.3

Σε πολλές μελέτες αναφέρεται ότι κατά τη διάρκεια της καύσης του μεθανίου το επιφανειακό οξυγόνο του πλέγματος του μεταλλοξειδίου συνεισφέρει στο μηχανισμό οξείδωσης του CH₄, οδηγώντας σε σχηματισμό κενής θέσης οξυγόνου, η οποία είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση του οξυγόνου της αέριας φάσης. Τόσο το προσροφημένο οξυγόνο, όσο και το επιφανειακό οξυγόνο του πλέγματος θεωρούνται πολύ σημαντικά για τις αντιδράσεις οξείδωσης, καθώς συμβάλλουν στην προσρόφηση/ενεργοποίηση του οξυγόνου και στην οξείδωση των CH₄ στην επιφάνεια του καταλύτη^[3]. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα προφίλ εκρόφησης O₂ (O₂-TPD) των υποστρωμάτων CeO_2 (-P, -H, -FSP), καθώς και τα προφίλ των αντίστοιχων καταλυτών Co-Ce. Τα υποστρώματα της δημητριάς παρουσιάζουν μία κορυφή στους 418 - 435°C , η οποία σχετίζεται με το προσροφημένο ατομικό οξυγόνο που προέρχεται από το εσωτερικό πλέγμα του CeO_2 ^[3]. Ο εμποτισμός 15% κ.β. Co στα υποστρώματα CeO_2 -P και CeO_2 -H μετατοπίζει την συγκεκριμένη κορυφή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποδεικνύοντας ότι η προσθήκη του Co διευκολύνει την εκρόφηση του O₂, ιδιαίτερα στον καταλύτη 15Co/ CeO_2 -H (μετατόπιση της κορυφής στους

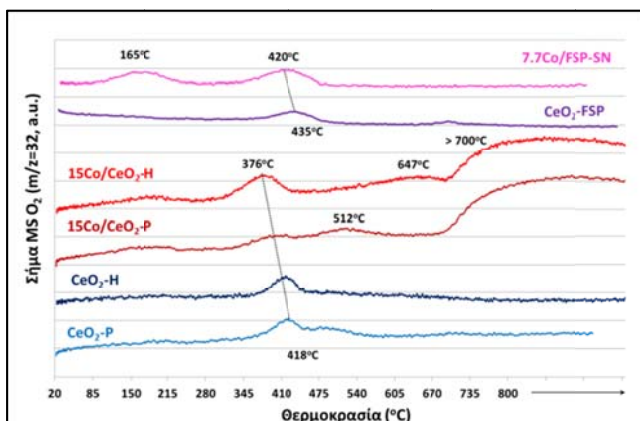
376°C)^[3]. Και οι δύο καταλύτες Co (15Co/CeO₂-P και 15Co/CeO₂-H) εμφανίζουν δύο επιπλέον κορυφές σε υψηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή (500-650°C), οι οποίες σχετίζονται με την εκρόφηση του οξυγόνου από την επιφάνεια των οξειδίων Co, ενώ η κορυφή που παρατηρείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 700°C αντιπροσωπεύει την εκρόφηση οξυγόνου από το εσωτερικό του πλέγματος του Co₃O₄^[3]. Από την άλλη μεριά, ο καταλύτης 7.7Co/FSP παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από τα προηγούμενα υλικά. Το καθαρό υπόστρωμα CeO₂-FSP παρουσιάζει μία κορυφή σε υψηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με τους άλλους φορείς (435°C), η οποία μετατοπίζεται στους 420°C με την προσθήκη του Co. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 7.7Co/FSP παρουσιάζει και μια επιπλέον κορυφή εκρόφησης O₂ σε χαμηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή (165°C), συγκριτικά με τους καταλύτες 15Co/CeO₂.



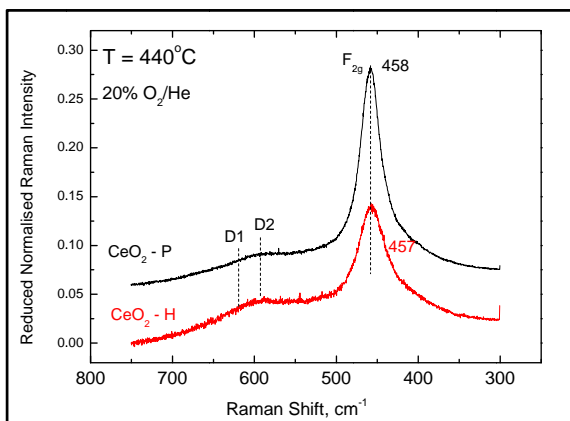
Σχήμα 1. Αναγωγικά προφίλ των καθαρών οξειδίων CeO₂, Co₃O₄ (ως ένθετα) και των καταλυτών xCo/CeO₂ που παρασκευάζονται με: (α) τη μέθοδο καταβύθισης & (β) με την υδροθερμική μέθοδο.

Τα in situ φάσματα Raman στους 440°C για τους φορείς CeO₂-H και CeO₂-P (Σχήμα 3) έδειξαν ότι και τα δύο υποστρώματα έχουν τη μορφή υποστοιχειομετρικού οξειδίου (CeO_{2-x}) διαταραγμένης κυβικής δομής με τη χαρακτηριστική κορυφή της μοναδικής Raman ενεργού δονητικής μορφής F_{2g} του κυβικού πλέγματος στους 457 και 458 cm⁻¹, αντίστοιχα. Η θέση της κορυφής F_{2g} είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για το υπόστρωμα CeO₂-H η F_{2g} παρατηρείται στους 461 και 465 cm⁻¹ σε θερμοκρασίες 200°C και 50°C, αντίστοιχα. Το εύρος και η ένταση της F_{2g} για τους δύο φορείς επιβεβαιώνει τα σχετικά μεγέθη των σωματιδίων, δηλ. το μικρό εύρος στο μέσο του ύψους (BWHM) και η ισχυρή κανονικοποιημένη ένταση για το φορέα CeO₂-P (σε σύγκριση με τον CeO₂-H) οφείλεται στο μεγαλύτερο μέσο μέγεθος σωματιδίου (18.6 έναντι 11.8 nm). Τα φάσματα δείχνουν και μια πολύ μεγαλύτερη έκταση ατελειών του ανιονικού πλέγματος για το φορέα CeO₂-H όπως καταδεικνύουν οι σχετικές εντάσεις των κορυφών “D” στην περιοχή των 600 cm⁻¹. Η κορυφή D «διαρρέει» λόγω της χαλάρωσης των κανόνων επιλογής που επιφέρει σε κάθε μία περίπτωση η διαταραχή της συμμετρίας του κυβικού πλέγματος και η έντασή της είναι ανάλογη της έκτασης των διαταραχών του πλέγματος και των μετακινήσεων ατόμων O σε ενδιάμεσες θέσεις (self-interstitials). Τα φάσματα δείχνουν έναν σημαντικά μεγαλύτερο πληθυσμό ατόμων O σε ενδιάμεσες πλεγματικές θέσεις που αφήνουν αντίστοιχες κενές θέσεις (με αυτοαντιστάθμιση φορτίου) στο κυβικό ανιονικό πλέγμα. Έτσι, το υπόστρωμα CeO₂-H είναι σε θέση να παρέχει πιο εύκολα άτομα οξυγόνου και αναμένεται να έχει καλύτερες αναγωγικές ιδιότητες, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα H₂-TPR και O₂-TPD. Πράγματι, σύμφωνα με ένα πρόσφατα προταθέν πρωτόκολλο πειραμάτων^[4], μετά από διαδοχική καταγραφή φασμάτων υπό οξειδωτικές (20% O₂/He) και αναγωγικές (5% H₂/He) συνθήκες και αφαίρεση των επιμέρους κανονικοποιημένων φασμάτων προκύπτει ότι το υπόστρωμα CeO₂-H υπόκειται σε εκτενέστερη αφαίρεση ατόμων O από ενδιάμεσες θέσεις (Σχήμα 4). Κατά τη διάρκεια της

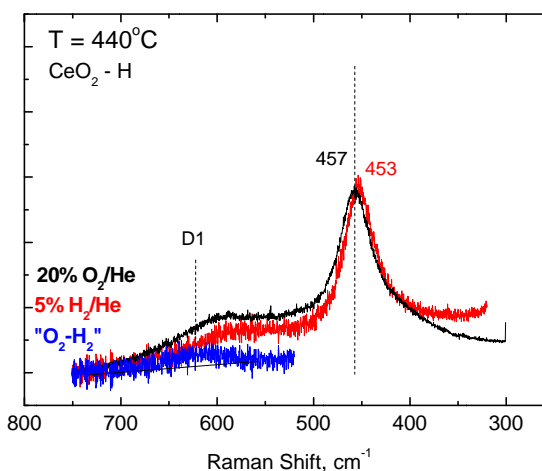
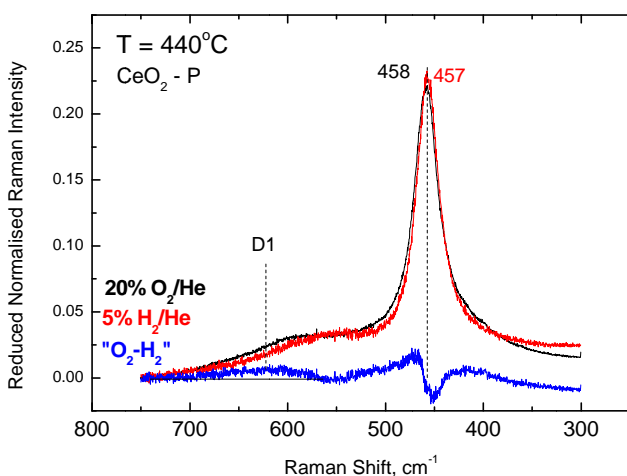
αναγωγής με H_2 , το υπόστρωμα CeO_2 προσφέρει άτομα O από αυτά που έχουν καταλάβει ενδιάμεσες θέσεις στο πλέγμα (interstitial sites), τα οποία συμμετέχουν σε δονητικές μορφές στις οποίες οφείλεται η συνιστώσα D1 της κορυφής D που εκφράζει την έκταση των διαταραχών του κυβικού πλέγματος^[4]. Επιπλέον, για το υπόστρωμα CeO_2-H , διαπιστώνεται μια σημαντική μετατόπιση της κορυφής F_{2g} υπό αναγωγικές συνθήκες προς χαμηλότερους κυματαριθμούς ($457 \rightarrow 453 \text{ cm}^{-1}$), ενδεικτική της διαστολής που υφίσταται το ατελές κυβικό πλέγμα λόγω της μερικής αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Για κυβική συναρμογή με CN=8 οι αντίστοιχες ιοντικές ακτίνες είναι 0.97 και 1.13 Å, αντίστοιχα, γεγονός που εξηγεί τη διαστολή του πλέγματος λόγω της αναγωγής.



Σχήμα 2. Προφίλ εκρόφησης O_2 των διαφορετικών φορέων CeO_2 (-P, -H, -FSP), καθώς και των αντίστοιχων καταλυτών Co-Ce.



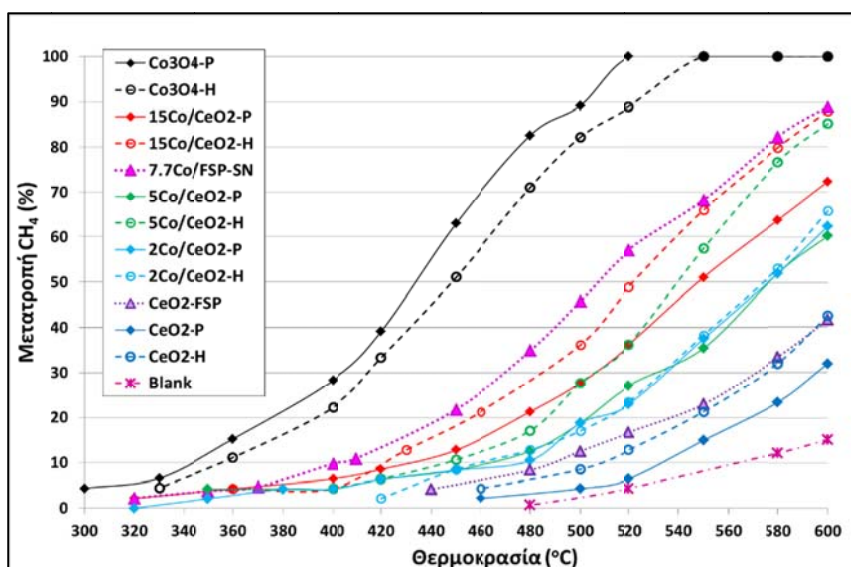
Σχήμα 3. In situ φάσματα Raman των φορέων CeO_2-H και CeO_2-P στους $440^\circ C$ υπό ροή $20\%O_2/He$.



Σχήμα 4. Διαδοχικά in situ φάσματα Raman των φορέων CeO_2-P και CeO_2-H στους $440^\circ C$ υπό ροή $20\%O_2/He$ (μαύρο) και $5\%H_2/He$ (κόκκινο). Με μπλέ χρώμα φαίνεται η διαφορά των φασμάτων (" O_2-H_2 ").

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται η καταλυτική απόδοση όλων των υλικών (CeO_2 , Co_3O_4 και Co-Ce). Ως αναμενόμενο, η αντίδραση καύσης του μεθανίου σε άδειο αντιδραστήρα, χωρίς καταλύτη (blank), εμφανίζει πολύ μικρή μετατροπή CH_4 . Η δραστηριότητα των καθαρών υποστρωμάτων CeO_2 διατηρείται επίσης σε χαμηλά επίπεδα, ενώ φαίνεται να επηρεάζεται από τη μέθοδο σύνθεσης. Παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $500^\circ C$ η μετατροπή του CH_4 είναι $<10\%$ και για τους τρεις φορείς. Παρ' όλα αυτά οι φορείς που συντίθεται με την υδροθερμική μέθοδο (CeO_2-H) και την τεχνική FSP, παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά, σημειώνοντας μετατροπή ίση με 41% στους $600^\circ C$, σε αντίθεση με το CeO_2-P (μόλις 31% στους $600^\circ C$). Η προσθήκη των νανοσωματιδίων Co_3O_4 στα δύο υποστρώματα CeO_2 (-P, -H) αυξάνει

σημαντικά την καταλυτική τους απόδοση στην καύση του CH_4 . Περαιτέρω αύξηση του φορτίου του Co (από 2 σε 5 και τελικά 15% κ.β.) ενισχύει δραστικά την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών. Μεταξύ αυτών, βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά παρατηρείται στα υλικά που φέρουν ως υποστρώμα τα νανοσωματίδια δημητριάς, παρασκευασμένα με την υδροθερμική μέθοδο ($\text{xCo/CeO}_2\text{-H}$) πιθανώς λόγω των βελτιωμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υποστρώματος $\text{CeO}_2\text{-H}$, καθώς και την πιθανή συνεργιστική δράση μεταξύ των σωματιδίων Co_3O_4 και του υποστρώματος. Ο εμποτισμός του Co στα νανοσωματίδια της δημητριάς αυξάνει τη μετατροπή του υποστρώματος από 10% στους 460°C σε μετατροπή ίση με 90% στους 600°C (στο δείγμα $15\text{Co/CeO}_2\text{-H}$), ενώ η αύξηση του Co (5 και 15% κ.β.) βελτιώνει σημαντικά τη μετατροπή του CH_4 . Από την άλλη μεριά, ο καταλύτης 7.7Co/FSP-SN , παρά το μικρότερο % ποσοστό Co παρουσιάζει παρόμοια καταλυτική δραστηριότητα με τα 15Co/CeO_2 (-H και -P).



Σχήμα 5. Καταλυτική συμπεριφορά των υλικών Co_3O_4 , CeO_2 (-P, -H, -FSP), καθώς και των αντίστοιχων καταλυτών Co-Ce στην πλήρη οξείδωση του CH_4 (Τροφοδοσία: 0.5% κ.ο. CH_4 & 10% κ.ο. O_2/He , ρυθμός ροής $900 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{GHSV} \sim 40000 \text{ hr}^{-1}$).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Καταλύτες Co στηριζόμενοι σε φορέα CeO_2 παρασκευασμένο με την υδροθερμική μέθοδο και την τεχνική της flame spray pyrolysis παρουσίασαν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά στην οξείδωση CH_4 . Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα, καθώς και στην ενισχυμένη αναγωγικότητα των καταλυτών Co-Ce, λόγω της πιθανής συνεργιστικής δράσης μεταξύ των νανοσωματιδίων CeO_2 και των σχηματιζόμενων οξειδίων Co. Ως βέλτιστος εμφανίζεται ο καταλύτης $15\text{Co/CeO}_2\text{-H}$, παρουσιάζοντας $T_{50\%}=520^\circ\text{C}$ και $\sim 88\%$ μετατροπή CH_4 στους 600°C . Από την άλλη μεριά, με την τεχνική FSP, ο καταλύτης Co-Ce με το μισό % κ.β. ποσοστό μετάλλου (7.7Co/FSP-SN) παρουσίασε παρόμοια δραστηριότητα ως προς την αντίδραση οξείδωσης CH_4 ($T_{50\%}=510^\circ\text{C}$ και $\sim 88\%$ μετατροπή CH_4 στους 600°C). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις φυσικοχημικές και οξειδο-αναγωγικές ιδιότητες του καταλύτη, όπως είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια ($\sim 76 \text{ m}^2/\text{g}$) και το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 ($\sim 7 \text{ nm}$).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] N.N. Clark, D.R. Johnson, D.L. McKain, W.S. Wayne, H. Li, J. Rudek, R.A. Mongold, C. Sandoval, A.N. Covington, J.T. Hailer. *J. Air Wast. Manag. Ass.* 67(12) (2017) 1328–1341.
- [2] R.J. Farrauto. *Science* 337 (2012) 659–660.
- [3] S. Darda, E. Pachatouridou, A. Lappas, E. Iliopoulou, *Catalysts* 9(3) (2019) 219–
- [4] C. Andriopoulou, A. Trimpalis, K. C. Petallidou, A. Sgoura, A. M. Efstathiou, S. Boghosian. *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 7931–7943.