

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΚΟΝΗΣ LaMnO_3 ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΗΣ ΚΑΙ ΡΟΜΒΟΕΔΡΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ, ΜΕ ΧΡΗΣΗ LEIS ΚΑΙ XPS ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ.

Emmanouil Symianakis^a, Daniel Malko^a, Ehsan Ahmad^{a,b}, , Nicholas Harrison^{a,b}, Anthony. Kucernak^a

^aDepartment of Chemistry, Imperial College London, South Kensington, London SW72AZ, UK.

^bThomas Young Centre, Imperial College London, South Kensington, London SW7 2AZ, UK.

Anne-Sophie Mamede^c, Jean-Francois Paul

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Université Lille1, Cité Scientifique, Bâtiment C3, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Περίληψη

Το LaMnO_3 είναι περοβσκίτης του τύπου ABO_3 με γνωστές καταλυτικές ιδιότητες και βρίσκει εφαρμογές σε όξυνα και αλκαλικά κελία καυσίμων solid oxide (SOFCs)¹ και alkaline fuel cells (AFCs). Σε θερμοκρασία δωματίου έχει την ρομβοεδρική δομή ενώ η θέρμανση της ρομβοεδρικής δομής στους 1173 K σε περιβάλλον αζώτου με συνακόλουθη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί στην ορθορομβική φάση του υλικού. Σε αυτή την μελέτη συνθέσαμε LaMnO_3 σε μορφή σκόνης και με τις δύο δομές δια της μεθόδου καύσεως γλυκίνης. Οι δομές των παραχθέντων δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-X (X-ray diffraction, XRD) ενώ οι επιφάνειές τους χαρακτηρίστηκαν με Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και με την Φασματοσκοπία Σκέδασης Ιόντων Χαμηλής Ενέργειας (Low Energy Ion Scattering, LEIS) η οποία μπορεί να προσφέρει πληροφορία από το πρώτο ατομικό στρώμα της επιφάνειας. Επιπλέον η ηλεκτροκαταλυτική δράση των δειγμάτων χαρακτηρίστηκε με την μέθοδο ηλεκτροδίου τύπου περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disk Electrode, RDE). Με την τεχνική XPS παρατηρήθηκε ότι τα παραχθέντα δείγματα έχουν στοιχειομετρία και χημική κατάσταση παρόμοιες με αυτές που περιγράφονται συνήθως στην βιβλιογραφία για το υλικό. Ο ποσοτικοποιημένος χαρακτηρισμός του πρώτου ατομικού στρώματος μέσω της τεχνικής LEIS υποδεικνύει ότι οι δύο φάσεις έχουν το ίδιο ατομικό λόγο La/Mn στην επιφάνεια τους ≈ 1.7 . Επιπλέον η ρομβοεδρική φάση φαίνεται ότι είναι κοντά στην θερμοδυναμική ισορροπία καθώς ο εκτιμώμενος ατομικός λόγος La/Mn είναι σε καλή συμφωνία με την πρόβλεψη $\text{La/Mn} = 1.8$ που προκύπτει από υπολογισμούς Wulff construction που στηρίζονται σε υπολογισμούς των επιφανειακών ενεργειών². Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός δείχνει ότι οι δυο φάσεις έχουν την ίδια καταλυτική δράση στο πλαίσιο του σφάλματος των μετρήσεων μας. Τα δυναμικά που μετρήθηκαν με σταθερή πυκνότητα ρεύματος $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ είναι για την ρομβοεδρική φάση $819(\pm 15) \text{ mV(RHE)}$ και για την ορθορομβική $813(\pm 12) \text{ mV(RHE)}$ με $25 \mu\text{A}$. Αυτή η παρατήρηση είναι σε ασυμφωνία με αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί στο παρελθόν για τις δύο φάσεις του LaMnO_3 όπου η σύνθεση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της συναπόθεσης (coprecipitation)³ και καταδεικνύει την σημασία της επιλογής της μεθόδου σύνθεσης καθώς αυτή καθορίζει την στοιχειομετρία του πρώτου ατομικού στρώματος και κατ'επέκταση την καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών τύπου περοβσκίτη.

References

1. Tao, S.; Irvine, J. T. S.; Kilner, J. A., An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites. *Advanced Materials* **2005**, *17* (14), 1734-+.
2. Ahmad, E. A.; Mallia, G.; Kramer, D.; Kucernak, A. R.; Harrison, N. M., The stability of LaMnO_3 surfaces: a hybrid exchange density functional theory study of an alkaline fuel cell catalyst. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (37), 11152-11162.
3. Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y., Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (7), 546-550.