

Διαμορφώσεις οξο-βολφραμικών θέσεων σε καταλύτες WO_3 υποστηριγμένους σε φορείς TiO_2 , ZrO_2 και Al_2O_3

Αντώνης Τρίπαλης και Σογομών Μπογοσιάν^{1,2}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, 26504 Πάτρα

Οι υποστηριγμένοι οξομεταλλικοί καταλύτες [π.χ. $(MO_x)_n$ ($M = V, Mo, W, Cr$)] διεσπαρμένα σε τυπικούς φορείς, π.χ. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3] καθώς και τα καταλυτικά συστήματα μικτών μεταλλοξειδίων [μεικτά συστήματα βασισμένα σε CeO_2 (π.χ. $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, $M=Zr, La$ κλπ)] ενισχυμένα και με οξειδία άλλων μετάλλων] αποτελούν μια τάξη καταλυτών που έχουν μελετηθεί εκτενέστατα και προσελκύουν ιδιαίτερο και επίκαιρο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η κατανόηση των σχετικών καταλυτικών διεργασιών σε μοριακό επίπεδο βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη αξιόπιστων συσχετισμών ανάμεσα στη μοριακή δομή και την καταλυτική ενεργότητα.

Η *in situ* φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα ισχυρότατο εργαλείο για την εξερεύνηση της δομής, της συναρμογής καθώς και των δομικών διαταραχών στα μελετώμενα καταλυτικά υλικά. Η εξερεύνηση αυτή γίνεται με τη διεύδυση (μέσω της μονοχρωματικής ακτινοβολίας του laser) στον νανό-κοσμο των οξομεταλλικών φάσεων και την αποκρυπτογράφηση των δονητικών ιδιοτήτων με τους κανόνες της μοριακής φασματοσκοπίας δονήσεως. Ωστόσο, η μοριακή δομή ενός καταλυτικού συστήματος δεν είναι στατική, αλλά αποκρίνεται άμεσα στις μεταβολές των συνθηκών που επικρατούν στον αντιδραστήρα (θερμοκρασία, σύσταση αέριας τροφοδοσίας). Έτσι, έχει μεγάλη σημασία η «τοποθέτηση του φασματόμετρου μέσα στον καταλυτικό αντιδραστήρα», μέσω των τεχνικών της *in situ* και της *operando* φασματοσκοπίας.

Ιδιάζουσα σημασία παρουσιάζει (μεταξύ άλλων) η θερμοεξαρτώμενη εξέλιξη της μοριακής δομής των οξοβολφραμικών φάσεων στα στάδια ξήρανσης και σταδιακής πύρωσης που ακολουθούν τις διαδικασίες της σύνθεσης. Τα σχετικά αποτελέσματα, σε συνδυασμό με ειδικές τεχνικές ελεγχόμενης σύνθεσης καταλυτών (όπως π.χ. με τη μέθοδο της εναπόθεσης-ισορροπίας-διήθησης, EDF) θεωρούνται σημαντικά για τον σχεδιασμό καταλυτών σε μοριακό επίπεδο.

Η παρουσίαση θα εστιάζει στο κρίσιμο (από τη σκοπιά της μοριακής δομής) ζήτημα της διαφοροποίησης ανάμεσα στις διαμορφώσεις mono-oxo ($W = O$) και di-oxo [$W(=O)_2$] καθώς και στις πλέον επικρατέστερες δομές των οξοβολφραμικών θέσεων [$(WO_x)_n$] που βρίσκονται κατανεμημένα ύστερα από εναπόθεση σε τυπικούς φορείς όπως η $\gamma-Al_2O_3$, η $m-ZrO_2$ και η TiO_2 (anatase). Θα καλυφθούν, επιπλέον, θέματα που σχετίζονται με τον αριθμό συναρμογής του W καθώς και η έκταση του πολυμερισμού που οδηγεί σε σχηματισμό πολυοξοβολφραμικών ομάδων, $(WO_x)_n$. Το ζήτημα έχει εξαιρετικά επίκαιρο χαρακτήρα και έχει αποτελέσει αντικείμενο ενδεδειγμένων μελετών την τελευταία δεκαετία, οι οποίες περιλαμβάνουν θεωρητικές (κυρίως DFT) αλλά και πολύ προσεκτικές πειραματικές/φασματοσκοπικές (Raman, IR, DR-UV/Vis) μελέτες οι οποίες (σε κάποιες περιπτώσεις) έχουν συνδυαστεί και με πειράματα ισοτοπικής υποκατάστασης [1]. Η παρουσίαση/ερμηνεία των δονητικών ιδιοτήτων θα αφορά τη διαμόρφωση των θέσεων (mono-oxo vs di-oxo), τη μοριακή δομή και την έκταση των διασυνδέσεων (έκταση πολυμερισμού) των διεσπαρμένων οξοβολφραμικών θέσεων. Με βάση τα αποτελέσματα του συνδυασμού των *in situ* Raman μετρήσεων με πειράματα ισοτοπικής υποκατάστασης $^{18}O/^{16}O$ δίνεται ερμηνεία των δονητικών ισοτοπικών φαινομένων και προτείνεται, σε μοριακό επίπεδο, μηχανισμός για την υποκατάσταση $^{18}O/^{16}O$.

[1] G. Tsilomelekis, S. Boghosian, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 1869.