

Ατέλειες δομής και κενές θέσεις οξυγόνου σε μεικτά οξείδια $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ ^a

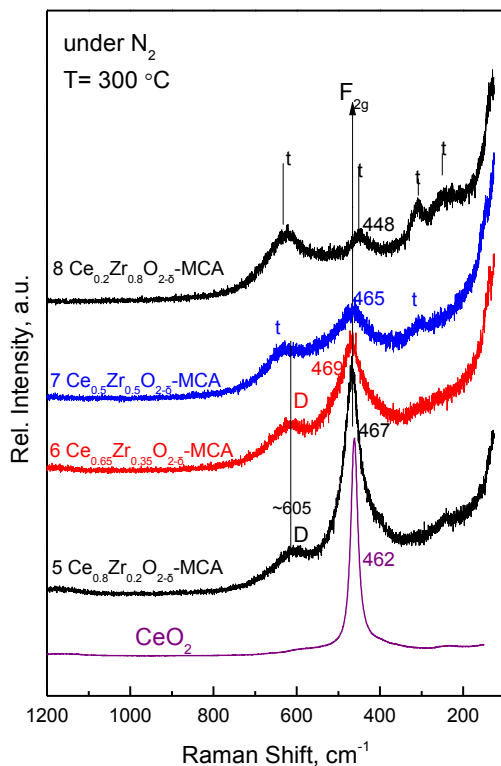
Αντώνιος Τρίμπαλης^{1,2}, Κλειτώ Πεταλλίδου³, Άγγελος Μ. Ευσταθίου³ και Σογομών Μπογοσιάν^{1,2}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών Παν/μιο Πατρών

²ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

³Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιου Κύπρου

Το οξείδιο του δημητρίου CeO_2 , χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε καταλύτες λόγω της ικανότητάς του να αποθηκεύει ή/και να απελευθερώνει άτομα οξυγόνου, καθώς επίσης και λόγω της ικανότητας του Ce να ανάγεται ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$). Η ικανότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης οξυγόνου βελτιώνεται με την προσθήκη οξειδίων μετάλλων Me_xO_n . Τα ιόντα των μετάλλων, τα οποία συχνά είναι ιόντα σπανίων γαιών, RE^{3+} , λόγω της καλής ανάμιξής τους με το πλέγμα του CeO_2 , δημιουργούν κενά ατόμων οξυγόνου χωρίς να δημιουργούν ξεχωριστή κρυσταλλική φάση από αυτή του CeO_2 . Το CeO_2 , το οποίο έχει κυβική δομή και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας $Fm\bar{3}m$ (O_h^5), παρουσιάζει εξαιρετικά απλές δονητικές ιδιότητες με μία δόνηση ενεργή (F_{2g}) στο Raman που οφείλεται στη συμμετρική διαπνοή των ατόμων O γύρω από το Ce^{4+} στους ~ 465 cm^{-1} . Η θέση και το εύρος της κορυφής της δόνησης αυτής εξαρτώνται από το εύρος των τετραγωνικών διαταραχών εξ αιτίας της παραμόρφωσης των δεσμών $Ce-O$, που οφείλονται σε παραμορφώσεις του πλέγματος. Η προσθήκη μεταλλο-ιόντων Me^{n+} στο πλέγμα του CeO_2 εντείνει τέτοιες αποκλίσεις. Στην παρούσα εργασία μελετώνται συστήματα $CeO_2 - ZrO_2$ ($Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$, $x=0.2, 0.35, 0.5$ και 0.8), παρασκευασμένα με δύο μεθόδους, με φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (N_2) και υπό αναγωγικές συνθήκες ($4.5\% H_2/N_2$) σε θερμοκρασίες $300-450$ $^{\circ}C$. Οι στόχοι για αυτήν την μελέτη είναι: α) ο προσδιορισμός της δομής των υλικών αυτών, β) η εξακρίβωση του βαθμού ενσωμάτωσης των ιόντων Zr^{4+} στο κυβικό πλέγμα του CeO_2 , γ) ο προσδιορισμός δομικών ατελειών και κενών θέσεων O και δ) η απόκριση των υλικών αυτών σε συνθήκες αναγωγής ($H_2, 450$ $^{\circ}C$). Με τους ίδιους στόχους μελετάται επίσης, η επιρροή της θερμοκρασίας πύρωσης (1000 $^{\circ}C, 800$ $^{\circ}C$), καθώς επίσης και η προσθήκη 5% σπανίων γαιών ($RE_2O_3, RE= La, Pr, Y, Nd$) σε υλικά τύπου $Ce_{0.8}Zr_{0.15}RE_{0.05}O_{2-\delta}$.



Σχήμα. In situ Φάσματα Raman $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ παρασκευασμένων με την μέθοδο υγρού πικτώματος κιτρικού οξέος στους $300^{\circ}C$ υπό ροή $N_2(g)$. D: ατέλειες (defects), t: $t-ZrO_2$. Μήκος κύματος laser, 491.5 nm, ισχύς, 40 mW.

Η προσθήκη μεταλλο-ιόντων Me^{n+} στο πλέγμα του CeO_2 εντείνει τέτοιες αποκλίσεις. Στην παρούσα εργασία μελετώνται συστήματα $CeO_2 - ZrO_2$ ($Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$, $x=0.2, 0.35, 0.5$ και 0.8), παρασκευασμένα με δύο μεθόδους, με φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (N_2) και υπό αναγωγικές συνθήκες ($4.5\% H_2/N_2$) σε θερμοκρασίες $300-450$ $^{\circ}C$. Οι στόχοι για αυτήν την μελέτη είναι: α) ο προσδιορισμός της δομής των υλικών αυτών, β) η εξακρίβωση του βαθμού ενσωμάτωσης των ιόντων Zr^{4+} στο κυβικό πλέγμα του CeO_2 , γ) ο προσδιορισμός δομικών ατελειών και κενών θέσεων O και δ) η απόκριση των υλικών αυτών σε συνθήκες αναγωγής ($H_2, 450$ $^{\circ}C$). Με τους ίδιους στόχους μελετάται επίσης, η επιρροή της θερμοκρασίας πύρωσης (1000 $^{\circ}C, 800$ $^{\circ}C$), καθώς επίσης και η προσθήκη 5% σπανίων γαιών ($RE_2O_3, RE= La, Pr, Y, Nd$) σε υλικά τύπου $Ce_{0.8}Zr_{0.15}RE_{0.05}O_{2-\delta}$.

Στην περίπτωση της μεθόδου υγρού πικτώματος ουρίας επετεύχθη εκτενέστερη ενσωμάτωση των Zr^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 , ενώ στα δείγματα με $x \geq 0.5$, ο διαχωρισμός της φάσης $t-ZrO_2$ ήταν εμφανής. Η προσθήκη οξειδίων σπάνιων γαιών δημιουργεί πρόσθετα κενά O (λόγω της αντιστάθμισης του αρνητικού φορτίου που δημιουργείται από την υποκατάσταση $Ce^{4+} \leftrightarrow RE^{3+}$). Η επεξεργασία με H_2 έδειξε μια αύξηση στη δημιουργία κενών θέσεων O .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBridel, Phys. Rev. B, 48 (1993) 178

[2] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer III, S. H. Overbury, Langmuir, 26 (2010) 16595.

^aΕρευνα με την οικονομική υποστήριξη του Προγράμματος RPF/THEPIS (TECHNOLOGIA/THEPIS/0311(BE)/33).