

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μικτών Νανο-δομημένων Σωματιδίων Οξειδίου του Βισμούθιου για Ενεργειακές Εφαρμογές

Σε μια από τις τελευταίες αναλύσεις της Ευρωπαϊκής Περιβαλλοντικής Υπηρεσίας, προέκυψε ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλεί περίπου 350,000 θανάτους στην Ευρώπη. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι περιλαμβάνουν οξείδια του αζώτου (NO_x), πτητικές οργανικές ενώσεις και σωματιδιακή ύλη, η οποία αποτελείται από στερεό άνθρακα και άκαυστους υδρογονάνθρακες, δηλαδή αιθάλη. Η σωματιδιακή ύλη είναι ο μεγαλύτερος παράγοντας της ρύπανσης του αέρα και συνδέεται με ασθένειες του αναπνευστικού και του καρδιαγγειακού συστήματος, καθώς επίσης και με περιπτώσεις καρκίνου του δέρματος. Η ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος αλλά και οι ενεργειακές απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας έχουν μετατοπίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών ελέγχου εκπομπής καυσαερίων. Το 1976 η Ford Motor Company εισήγαγε στα οχήματα της τη Ceria (CeO_2), το διοξείδιο του δημητρίου, και από τότε είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο οξείδιο στη δημιουργία καταλυτών που προκαλούν την οξείδωση της αιθάλης. Οι μοναδικές οξειδοαναγωγικές ικανότητες του δημητρίου, η ικανότητά του δηλαδή να εναλλάσσεται μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, και η πολύ καλή θερμική του σταθερότητα, καθιστούν τη Ceria ένα πολύ καλό υλικό για την καταλυτική οξειδωτική καύση της αιθάλης. Το επιστημονικό ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζει στην υποκατάσταση ιόντων δημητρίου στο πλέγμα του CeO_2 με ιόντα ζirkονίου (Zr), καθώς το μικτό οξείδιο των δύο αυτών μετάλλων έχει καλύτερες ιδιότητες. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νανο-δομημένων υλικών βισμούθιου μέσω αυτοπροωθούμενης αντίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στην υγρή φάση (**Liquid Phase Self-propagating High-temperature Synthesis, LPSHS**) για εφαρμογή σε καταλύτες οξείδωσης της αιθάλης. Το βισμούθιο αναμένεται να λειτουργήσει ως υποκαταστάτης στο πλέγμα του διοξειδίου του δημητρίου/ζirkονίου για να προσδώσει καλύτερες ιδιότητες στο υλικό. Τελικός στόχος της εργασίας είναι η αντικατάσταση του ζirkονίου με το βισμούθιο,

λόγω του γεγονότος ότι το βισμούθιο είναι κατά πολύ φθηνότερο του ζirkονίου. Έτσι, σε πιθανές μελλοντικές εφαρμογές η αντικατάσταση του εν λόγω μετάλλου θα μπορούσε να μειώσει το συνολικό κόστος του προϊόντος του καταλύτη. Στην περίπτωση της μεθόδου LPSHS, οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία έψησης (calcination), ο ρυθμός έψησης και η ποσότητα (%w/w) του μέσου υποκατάστασης (Bi, «dopant». Τα προκύπτοντα από την αντίδραση προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο της Περιθλασμετρίας Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD), με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) για την μελέτη της μορφολογίας, της σύστασης και της κρυσταλλικότητάς τους. Περαιτέρω μελέτη αναφορικά με την καταλυτική τους δράση στην οξειδωτική κατάλυση της αιθάλης πραγματοποιήθηκε στα υλικά μέσω Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis). Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης ως προς την εκτίμηση της καταλυτικής ιδιότητας των υλικών έγιναν μέσω ενός κινητικού μοντέλου που λαμβάνει ως παραδοχή την ύπαρξη τριών ειδών πληθυσμών σωματιδιακής αιθάλης, για την οξείδωση καθενός από τα οποία απαιτείται διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης 120, 180 και 240 kJ/mol αντίστοιχα. Η ύπαρξη των τριών αυτών πληθυσμών εκφράζεται μέσω ενός κλάσματος φ_i και συνδέεται με την ύπαρξη διαφορετικών ομάδων επιφανειακών ενώσεων του οξυγόνου που ενώνονται με την αιθάλη, μέσω απλών, διπλών ή και τριπλών δεσμών. Για την πλήρη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του οξειδίου του βισμούθιου. Για τη σύνθεσή του έλαβαν χώρα και άλλες μέθοδοι σύνθεσης όπως η μέθοδος Πυρόλυσης Νέφους Αερολύματος, Aerosol Spray Pyrolysis (ASP), και άλλες μέθοδοι σύνθεσης υγρής χημείας (διαλύματος-γέλης, Sol-Gel). Σε μια προκαταρκτική μελέτη των υλικών του βισμούθιου ως προς την οξειδωτική τους καταλυτική δράση, έγινε σύνθεση περοβσκιτών βισμούθιου, BiFeO_3 . Λόγω της φωτοκαταλυτικής τους δράσης, κρίθηκε ενδιαφέρον να αξιολογηθούν και για τις ιδιότητές τους στην καταλυτική οξείδωση της αιθάλης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντικατάσταση του βισμούθιου με το ζirkόνιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός καταλύτη με εξαιρετικά παρόμοιες, αν όχι καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες στην εφαρμογή της οξείδωσης της αιθάλης.

Αντίθετα, τα οξείδια του βισμούθιου και οι περοβσκίτες βισμούθιου δεν φαίνονται κατάλληλα υλικά για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Λόγω του μειωμένου κόστους λοιπόν του βισμούθιου έναντι του ζirkονίου, μια περαιτέρω μελέτη για την οικονομική του εν λόγω εγχειρήματος κρίνεται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα.