



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

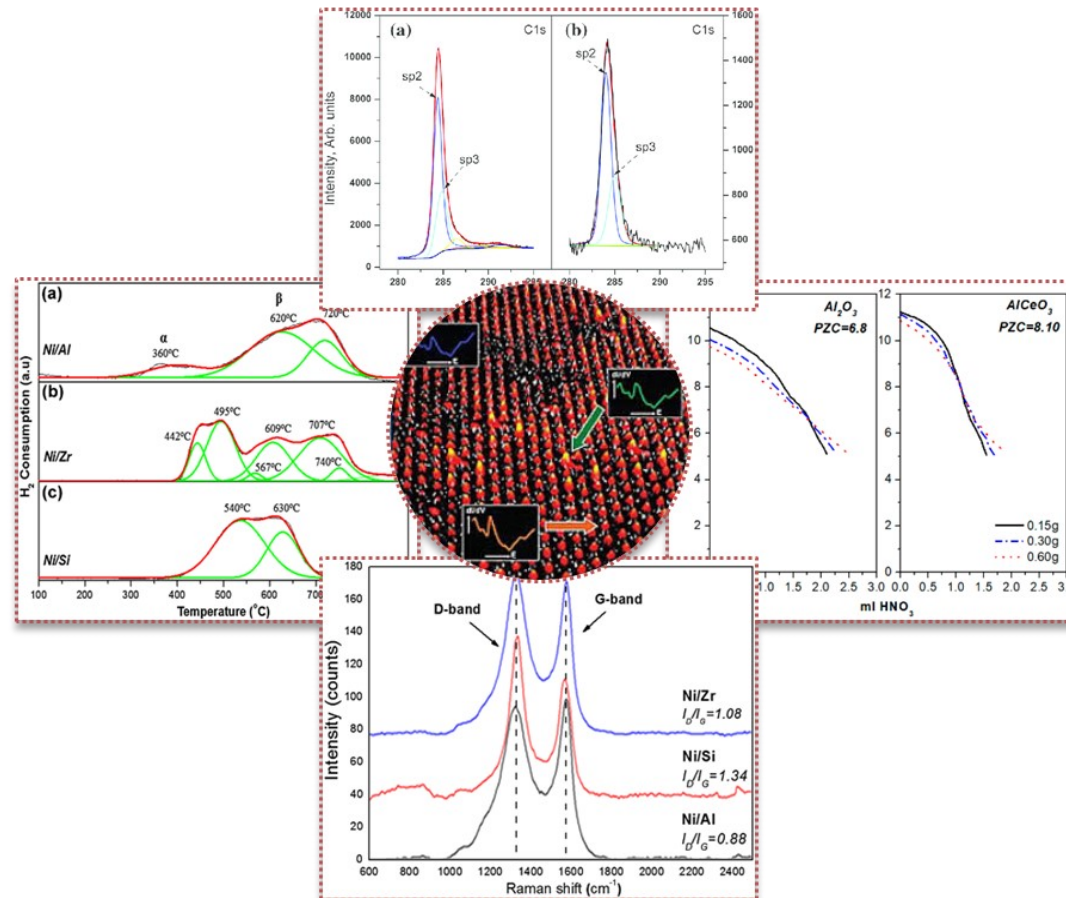
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ 2

Νικόλαος Χαρισίου,
Επικ. Καθηγητής
ncharisiou@uowm.gr

Αναστάσιος Τσιότσιας,
Υπ. Διδάκτορας
antsiotsias@uowm.gr
tasosfen@gmail.com



ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

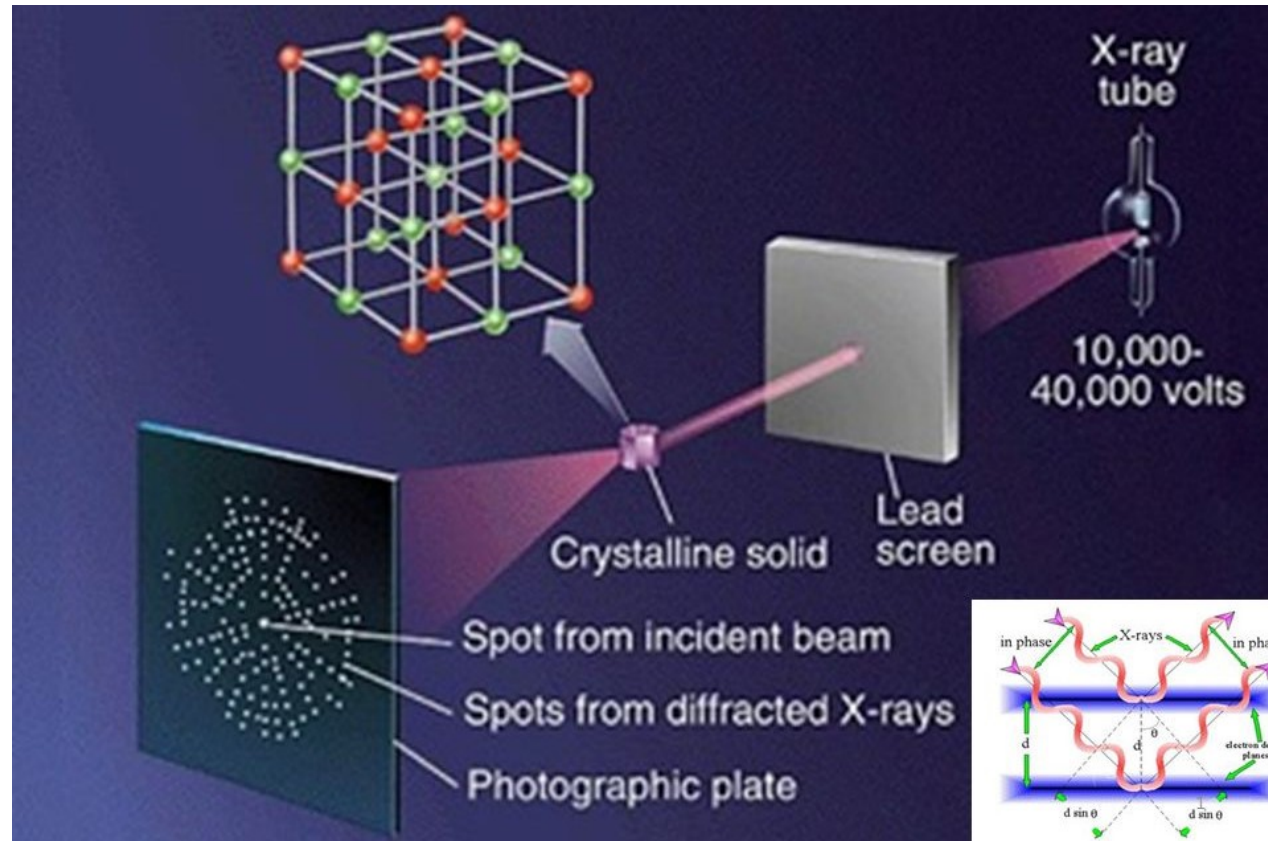


Ασκήσεις - Μάθημα 3^ο

XRD

Αρχή λειτουργίας

<https://www.youtube.com/watch?v=QHMzFUo0NL8>

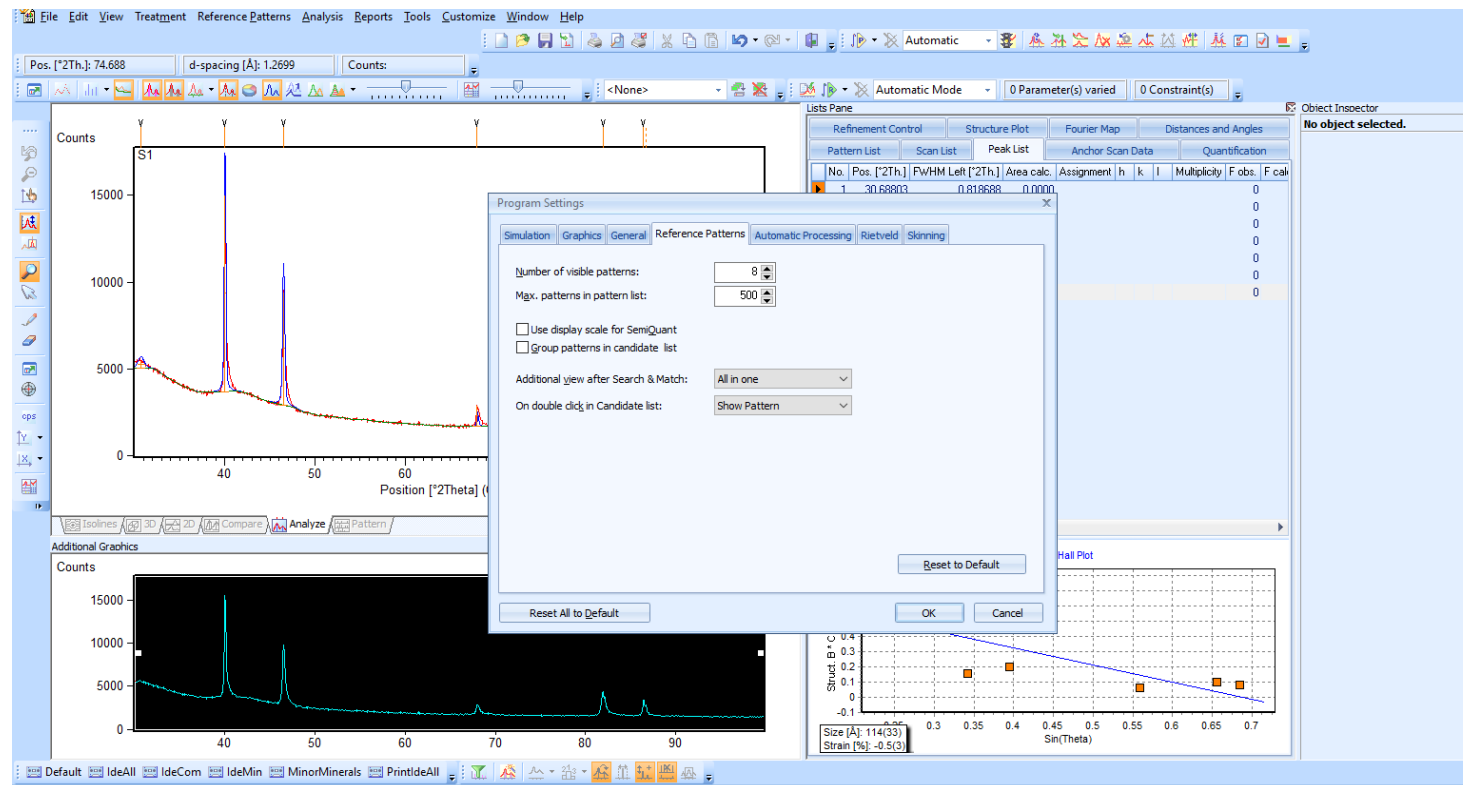




XRD

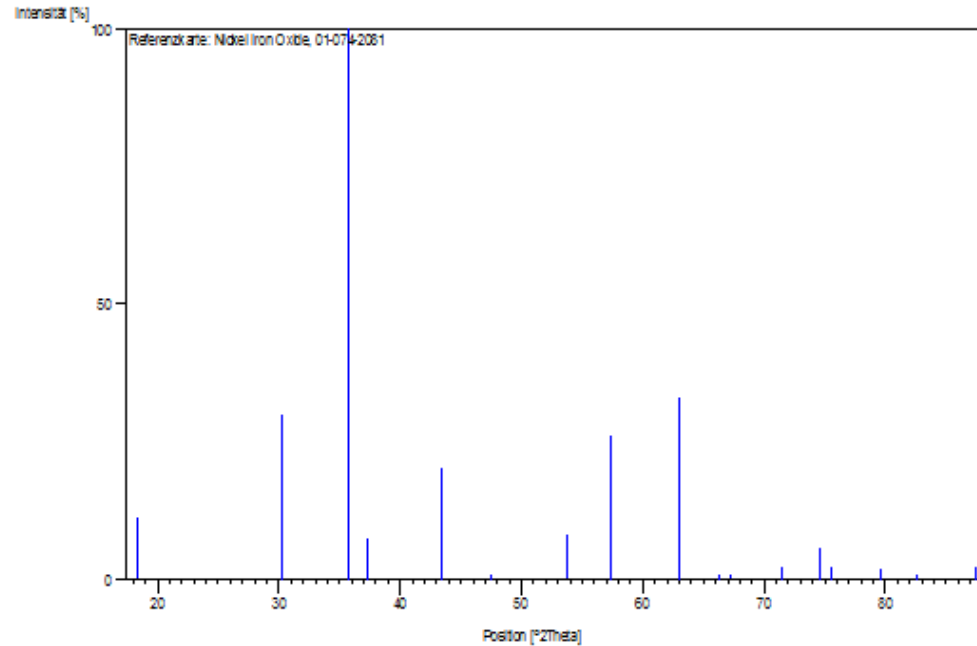
X'Pert Highscore software programm

<https://www.youtube.com/watch?v=ieoId3vosc>

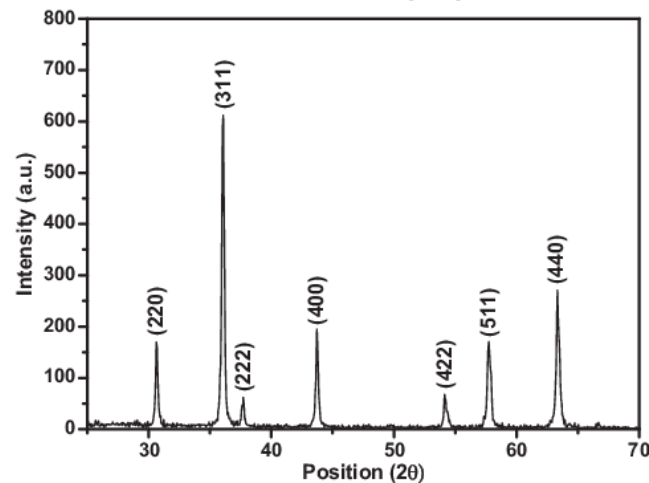




Παράδειγματα περιθλασιγραμμάτων XRD ενώσεων αναφοράς και νανοσωματιδίων



NiFe₂O₄ Reference



NiFe₂O₄ Nanoparticles

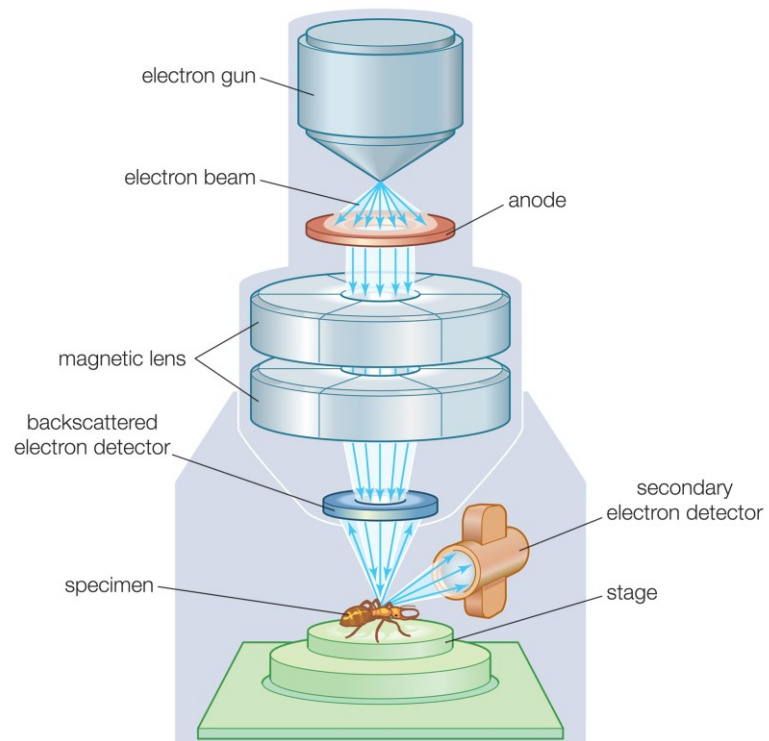
Η διαπλάτυνση των κορυφών
οφείλεται στο πεπερασμένο
μέγεθος των κρυσταλλικών
νανοσωματιδίων



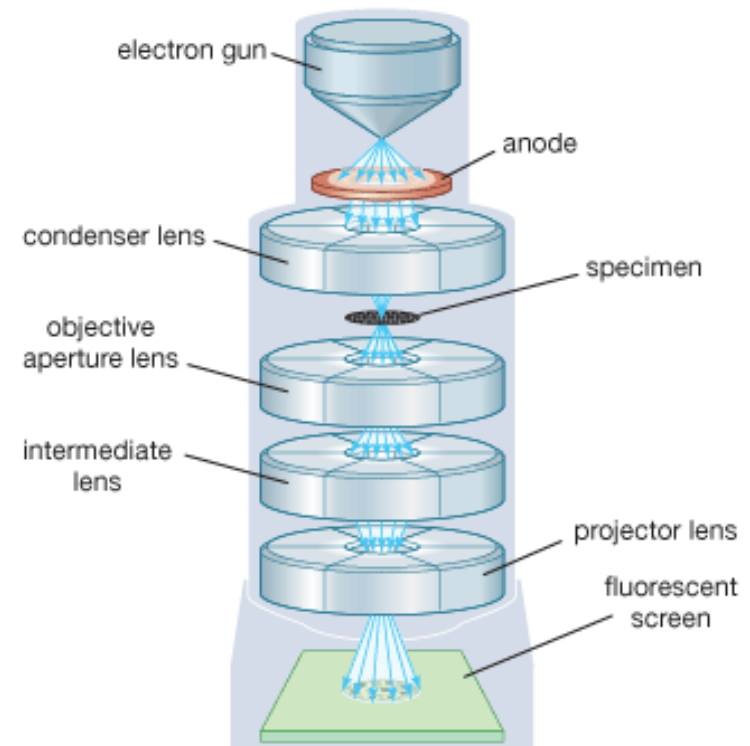
SEM - TEM

Αρχή λειτουργίας

<https://www.youtube.com/watch?v=Vs360UarP1U>



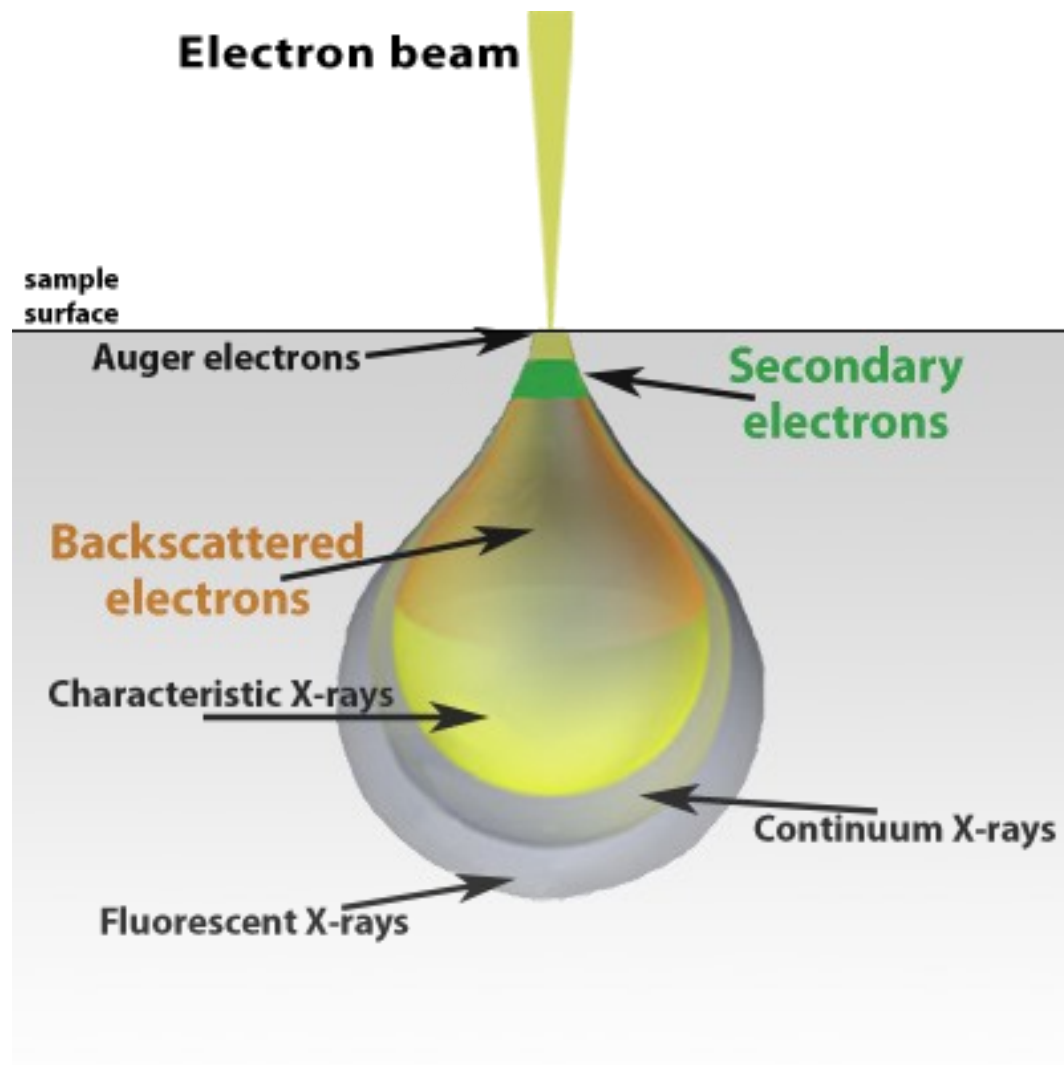
<https://www.youtube.com/watch?v=fQJYuTpK8Fs&t=24s>





SEM

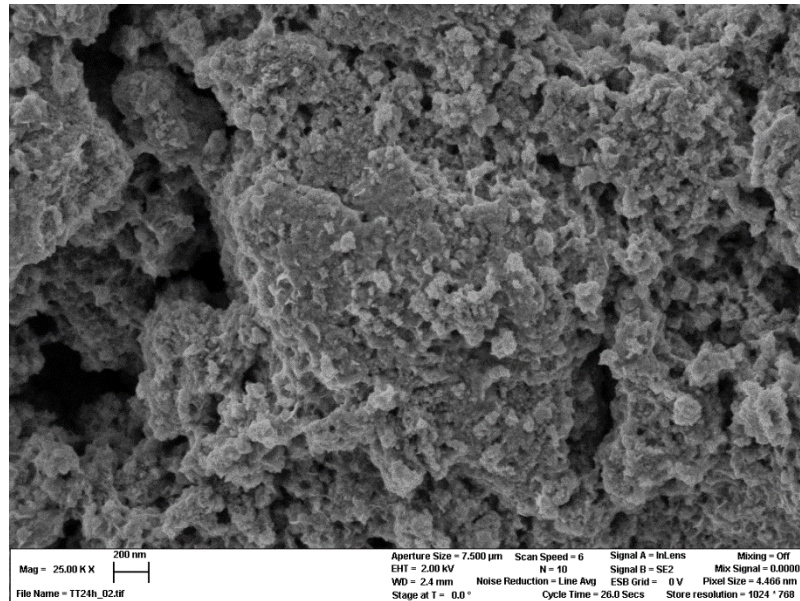
Όγκος αλληλεπίδρασης (Interaction Volume)



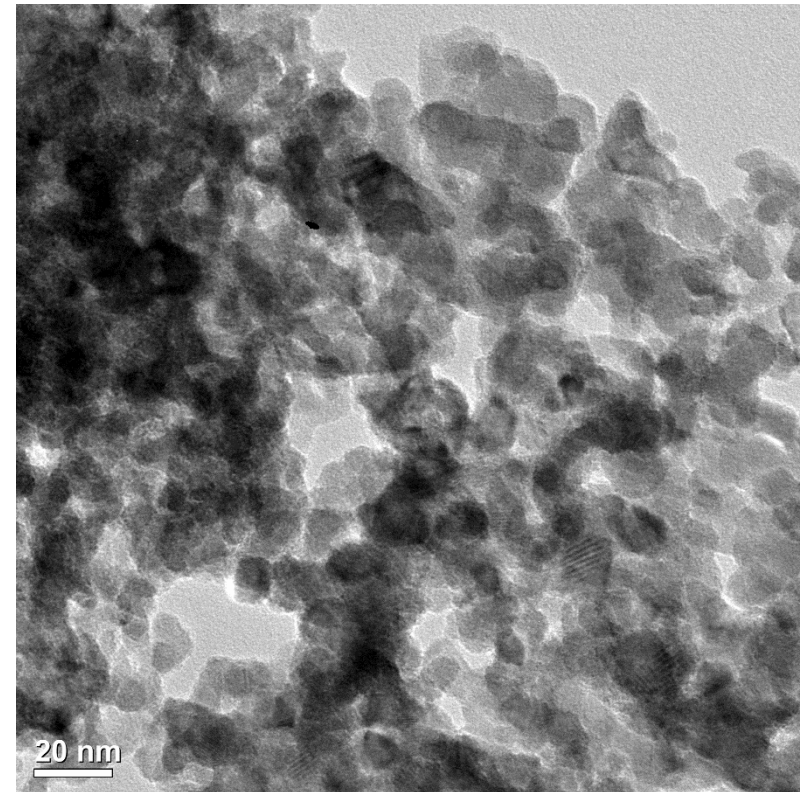
SEM vs TEM

Παραδείγματα

Νανοκρυσταλλική σκόνη περοβσκίτη τύπου SrTiO_3 με μεγάλο πορώδες



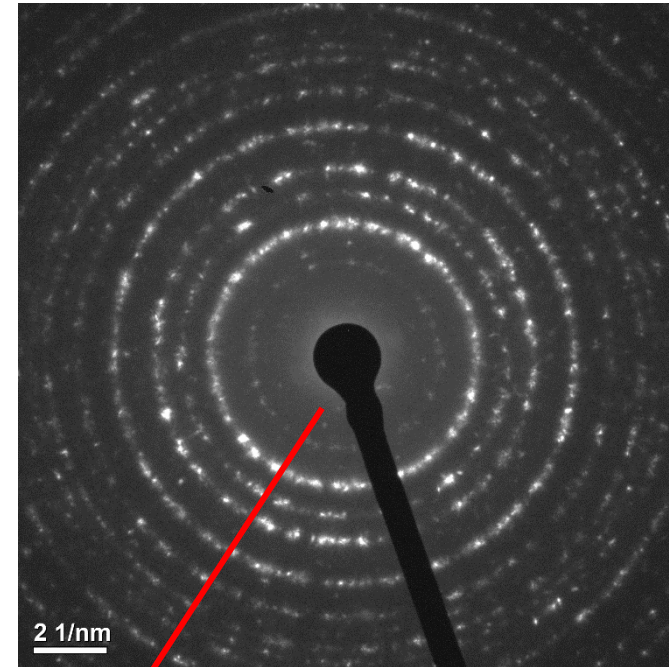
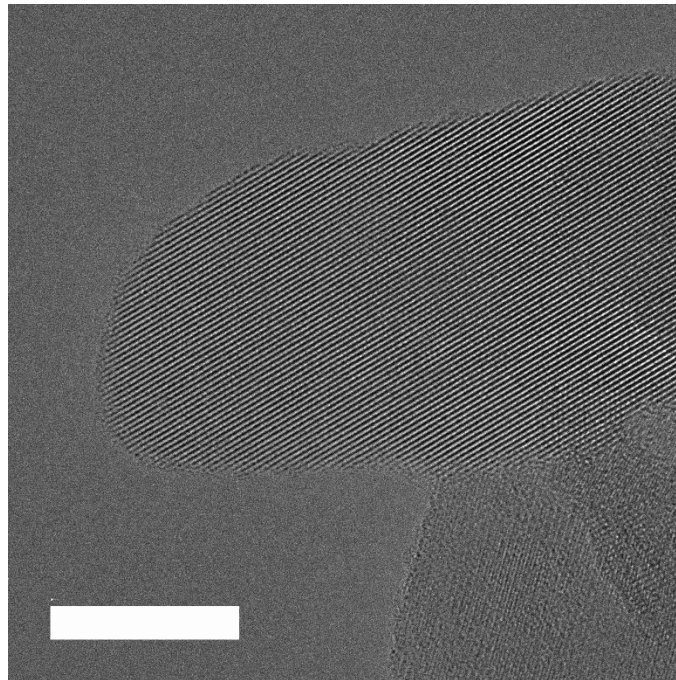
SEM



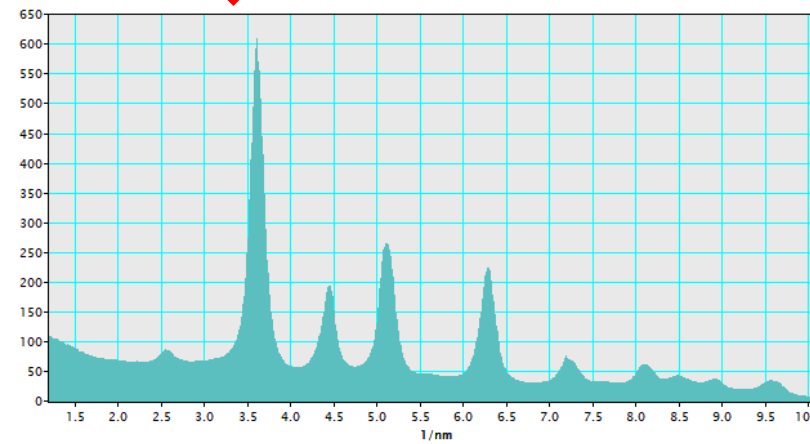
TEM



HRTEM and Electron diffraction

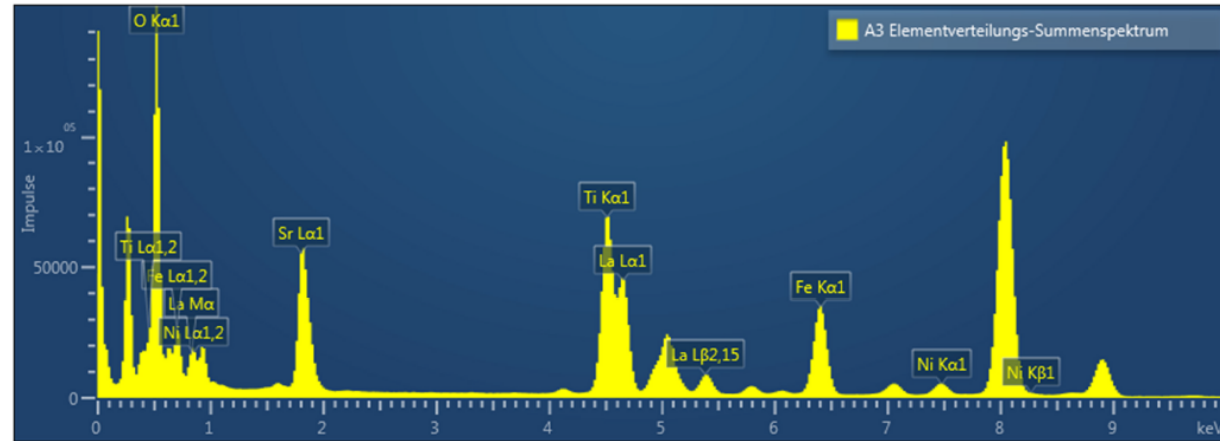


- Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα μπορούν να γίνουν διακριτά στο HRTEM
- Η περίθλαση ηλεκτρονίων μας δίνει ένα μοτίβο περίθλασης αντίστοιχο με αυτό του XRD, αλλά σε μία πολύ μικρότερη περιοχή του δείγματος



STEM – EDX (EDS)

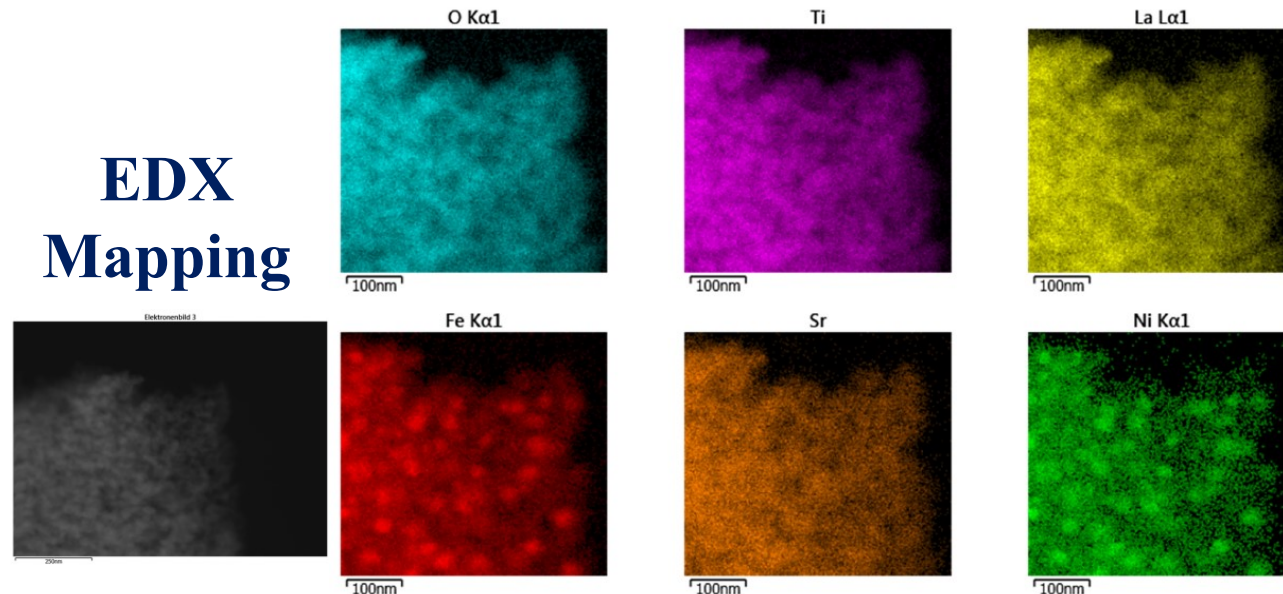
- Η τεχνική EDX ή EDS μας δίνει επιπλέον τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος



Element	Linientyp	k-Faktor	k-Faktor-Typ	Absorptionskorrektur	Massen%	Massen% Sigma	Atom %
O	K serie	1.455	Theroretisch	1.00	19.65	0.06	55.27
Ti	K serie	1.090	Theroretisch	1.00	15.90	0.05	14.94
Fe	K serie	1.214	Theroretisch	1.00	10.38	0.04	8.37
Ni	K serie	1.293	Theroretisch	1.00	1.24	0.02	0.95
Sr	K serie	3.780	Theroretisch	1.00	17.67	0.08	9.08
La	L serie	2.060	Theroretisch	1.00	35.16	0.09	11.39

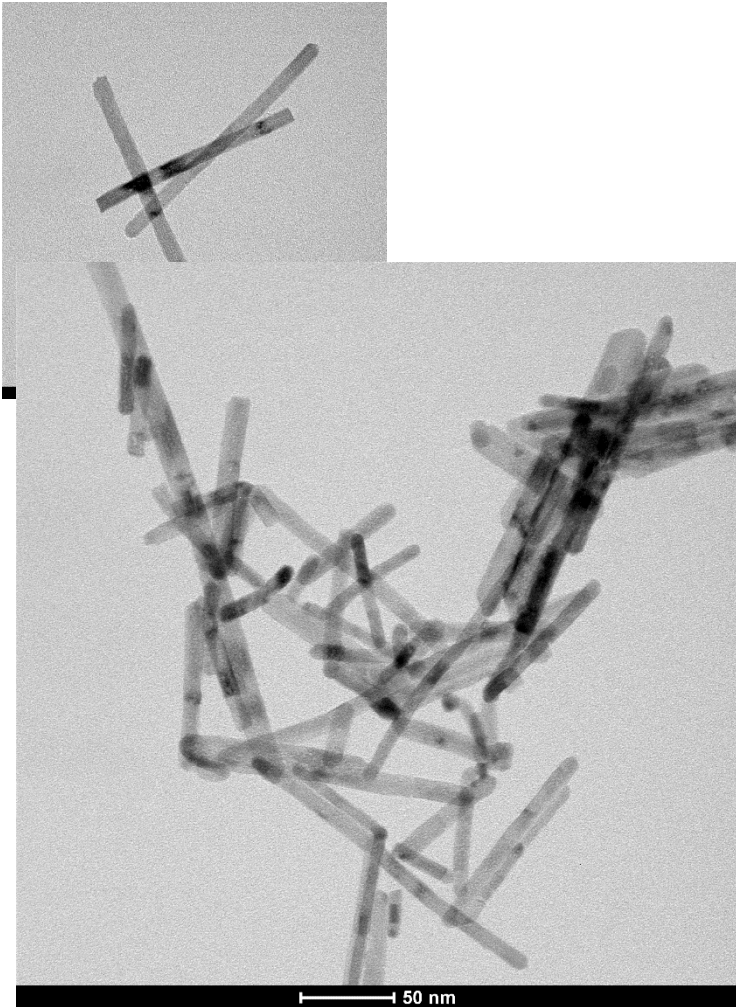
- Μέσω EDX Mapping λαμβάνεται η κατανομή όλων των στοιχείων σε μία περιοχή του δείγματος

EDX Mapping

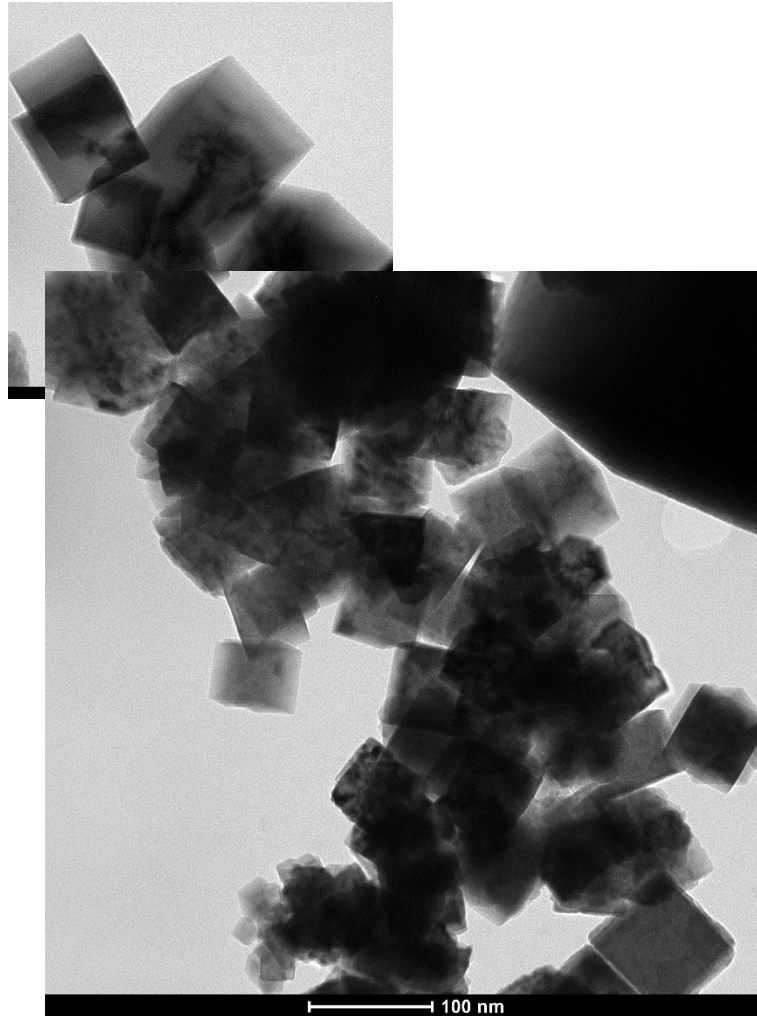


Παράδειγμα TEM

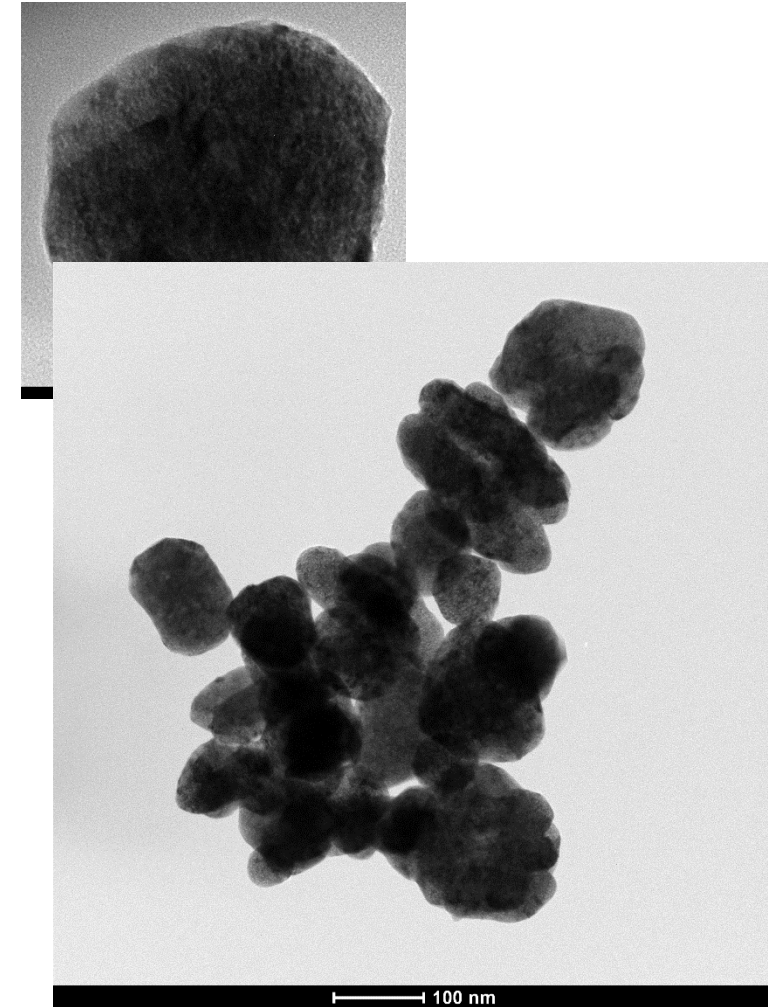
CeO₂ nanorods



CeO₂ nanocubes



CeO₂ nanoparticles

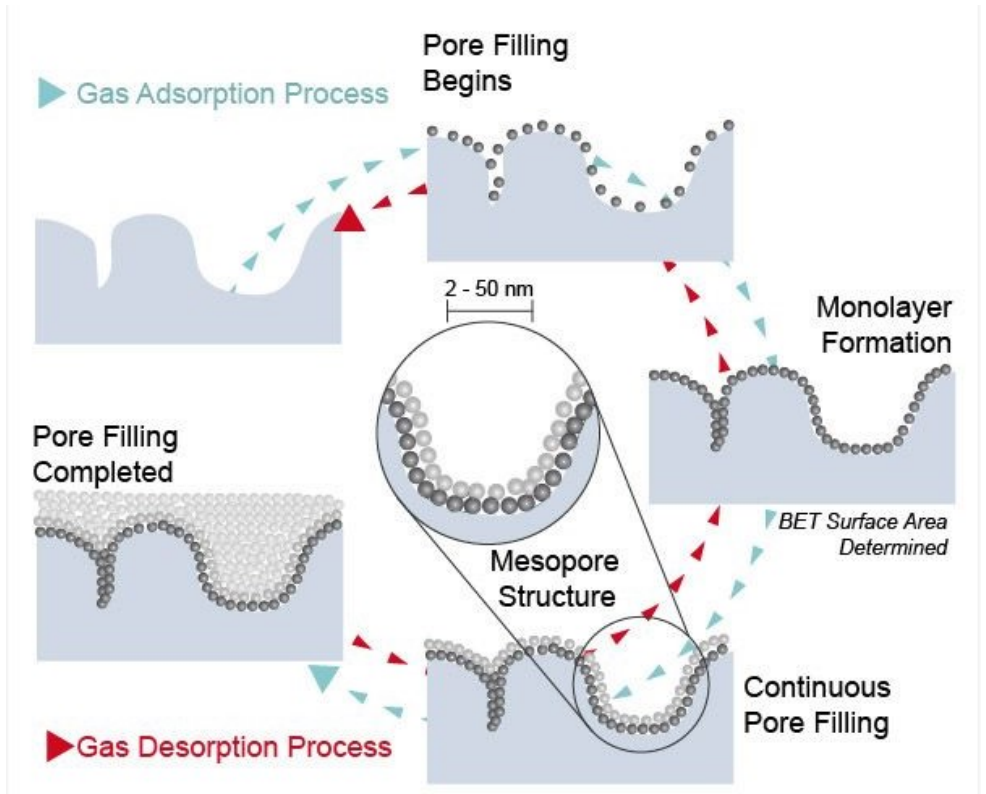




N₂ physisorption

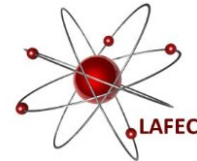
Αρχή λειτουργίας

[https://www.youtube.com/watch?v=sqGJsI
VCvq8](https://www.youtube.com/watch?v=sqGJsIVCvq8)

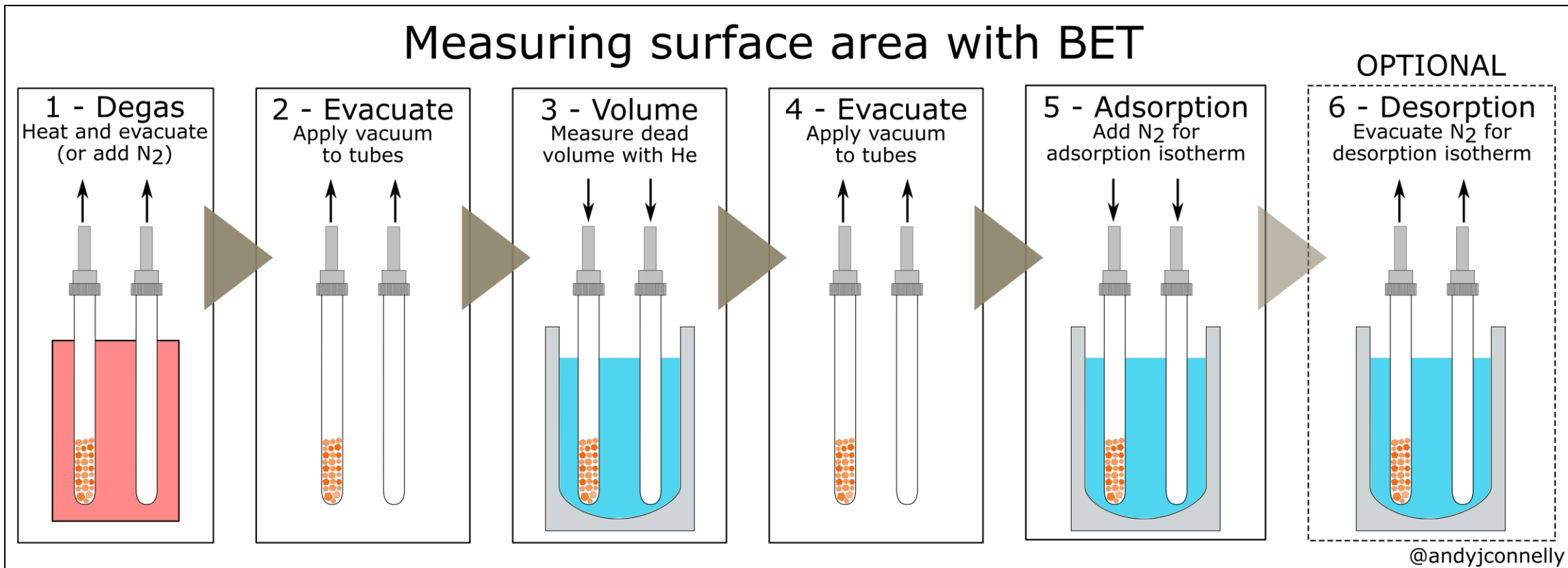




N₂ physisorption



Measuring surface area with BET

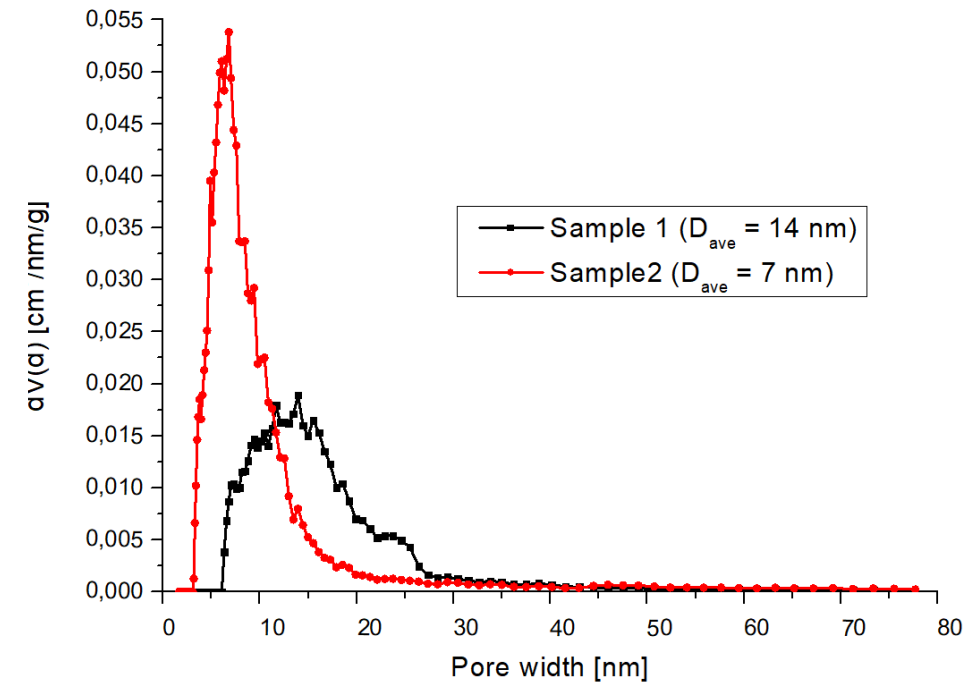
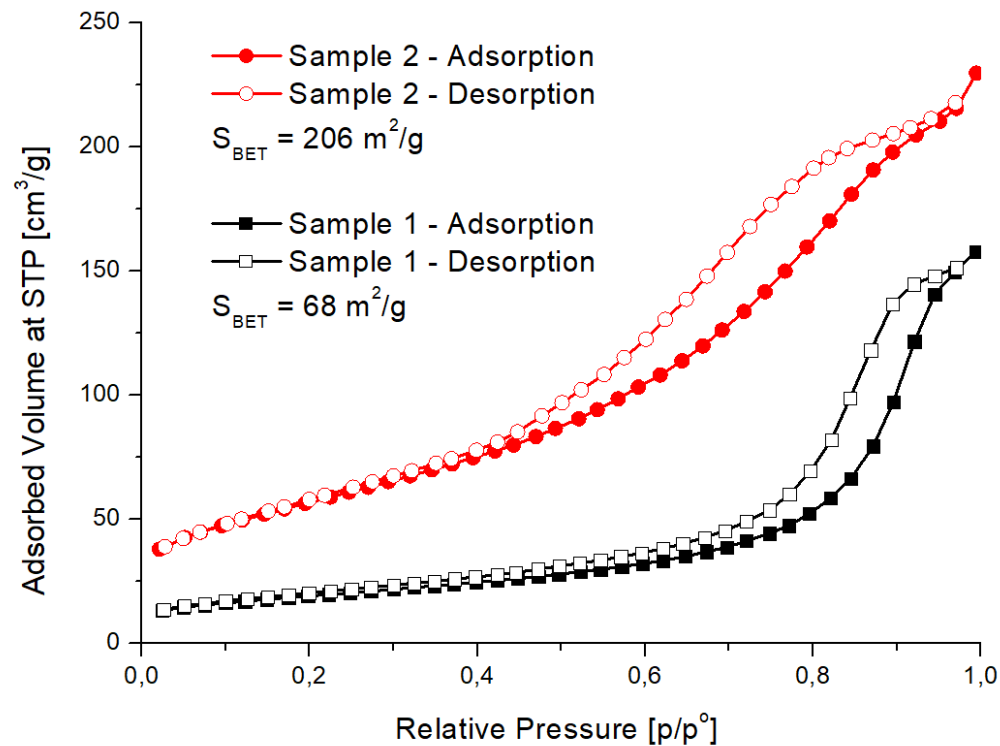




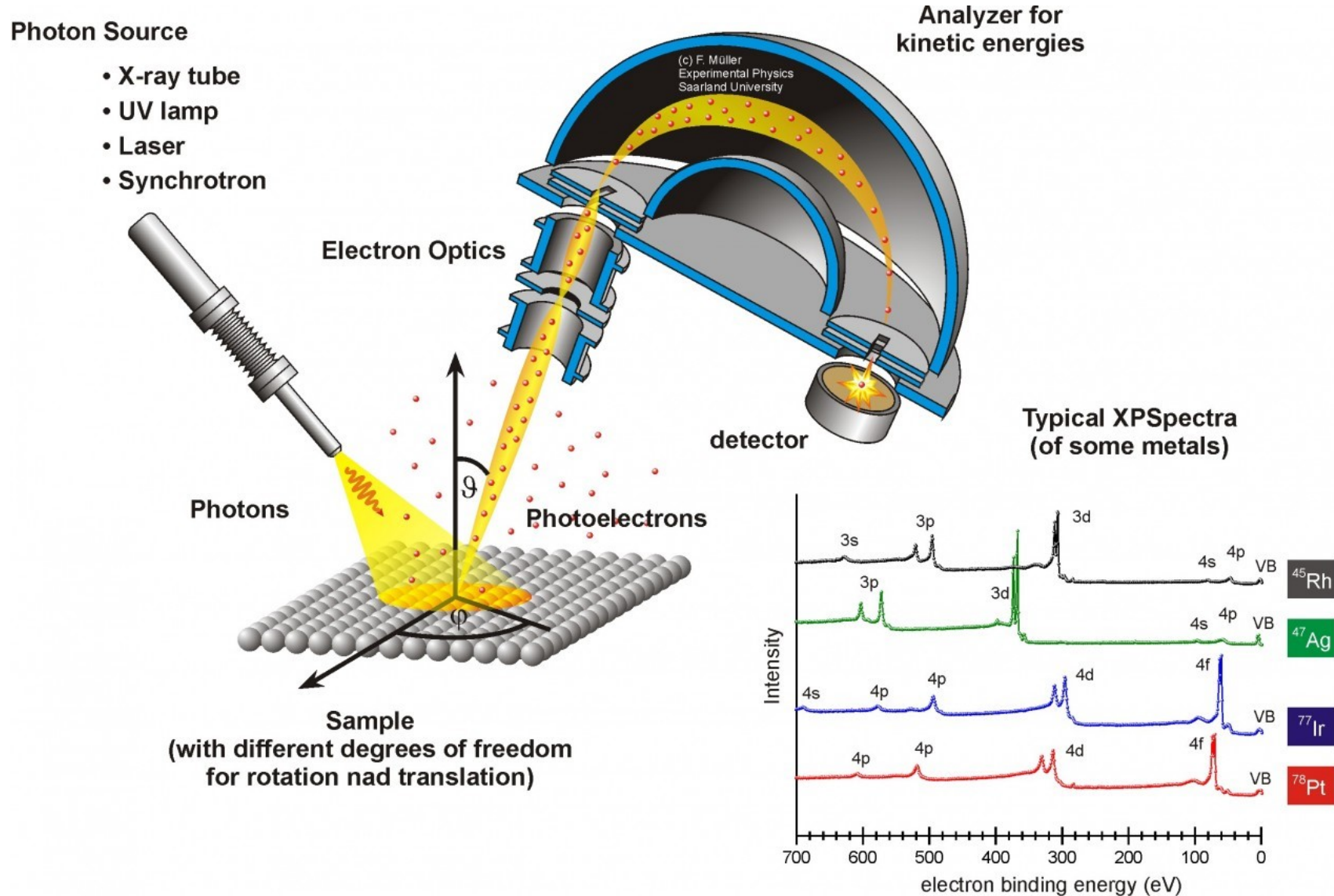
N₂ physisorption

Παραδείγματα

Δύο παραδείγματα μεσοπορώδους περοβσκίτη τύπου SrTiO₃, όπου στη μία περίπτωση (Sample 2) ενισχύθηκε το πορώδες μέσω τεχνικής hard templating

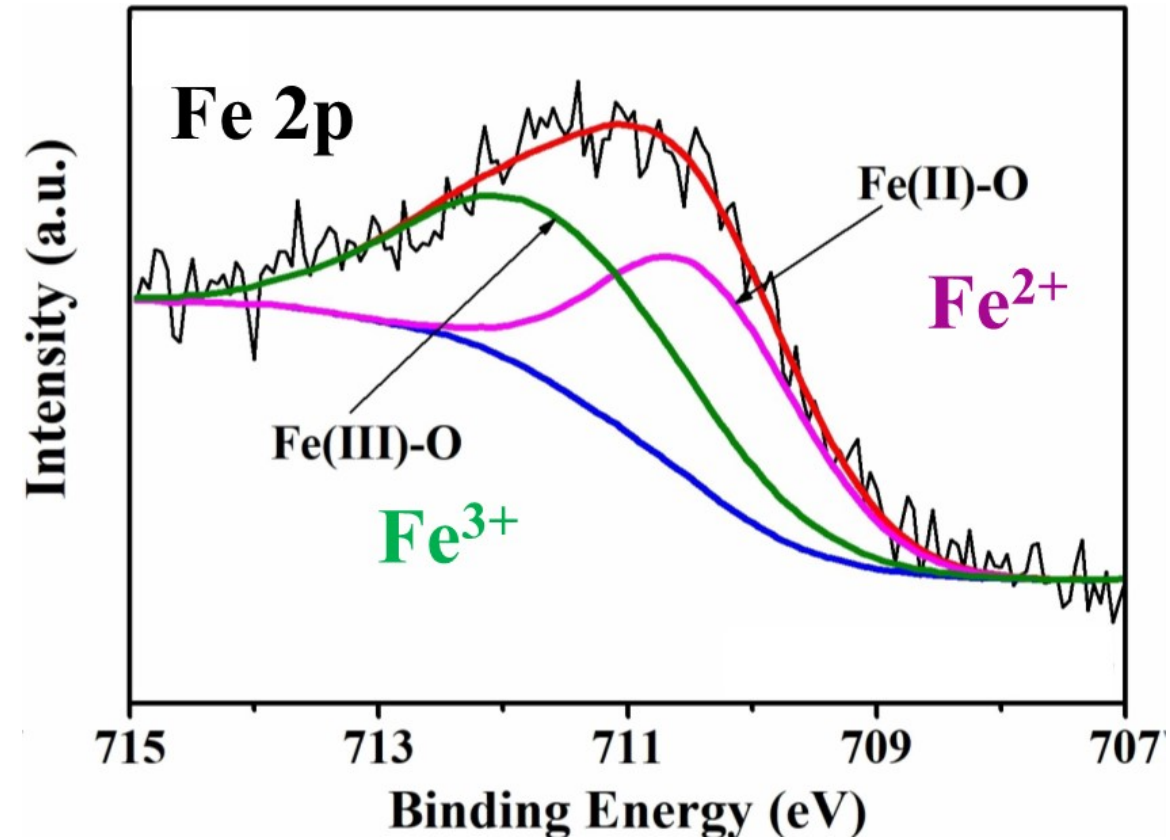
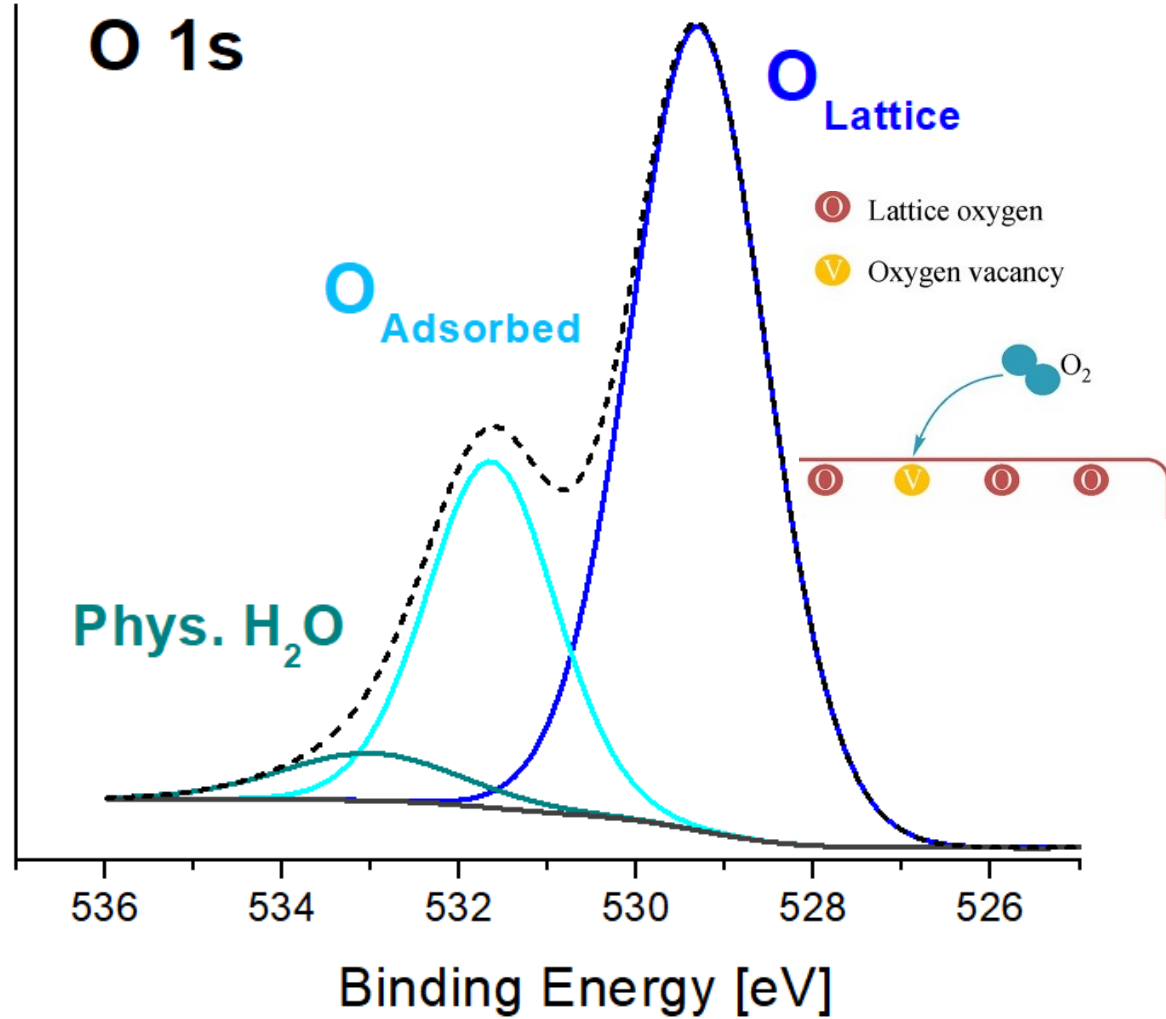


X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)





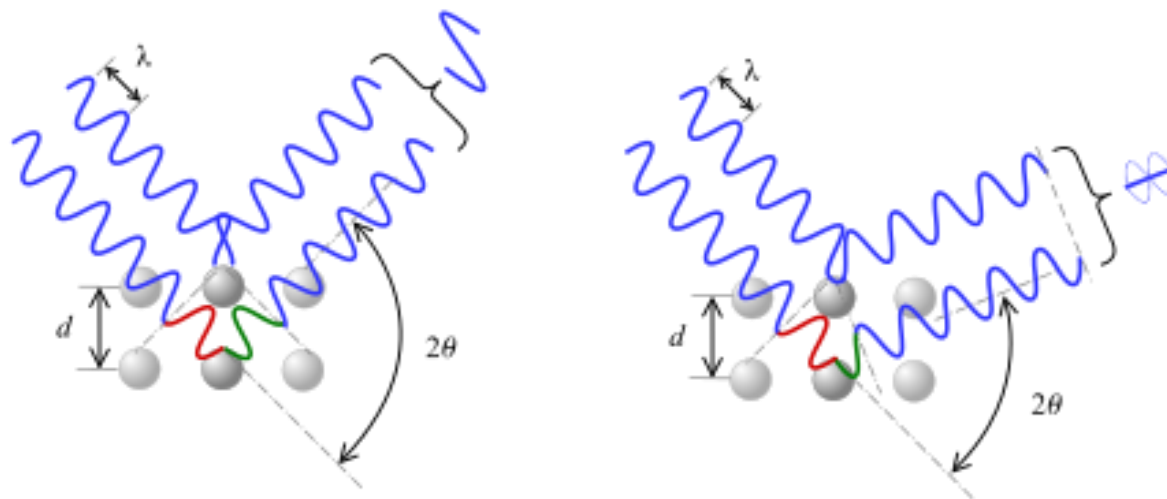
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)





ΑΣΚΗΣΗ 1

Η απόσταση μεταξύ 2 κρυσταλλογραφικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι $d = 0,131 \text{ nm}$. Μια μονοχρωματική ακτινοβολία X οδηγεί σε ένα μέγιστο στο περιθλασίγραμμα, όταν η γωνία πρόσπτωσης ως προς τα κρυσταλλογραφικά αυτά επίπεδα είναι $\theta = 14,3^\circ$. Θεωρώντας μέγιστο πρώτου βαθμού ($n = 1$), βρείτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X .





ΛΥΣΗ

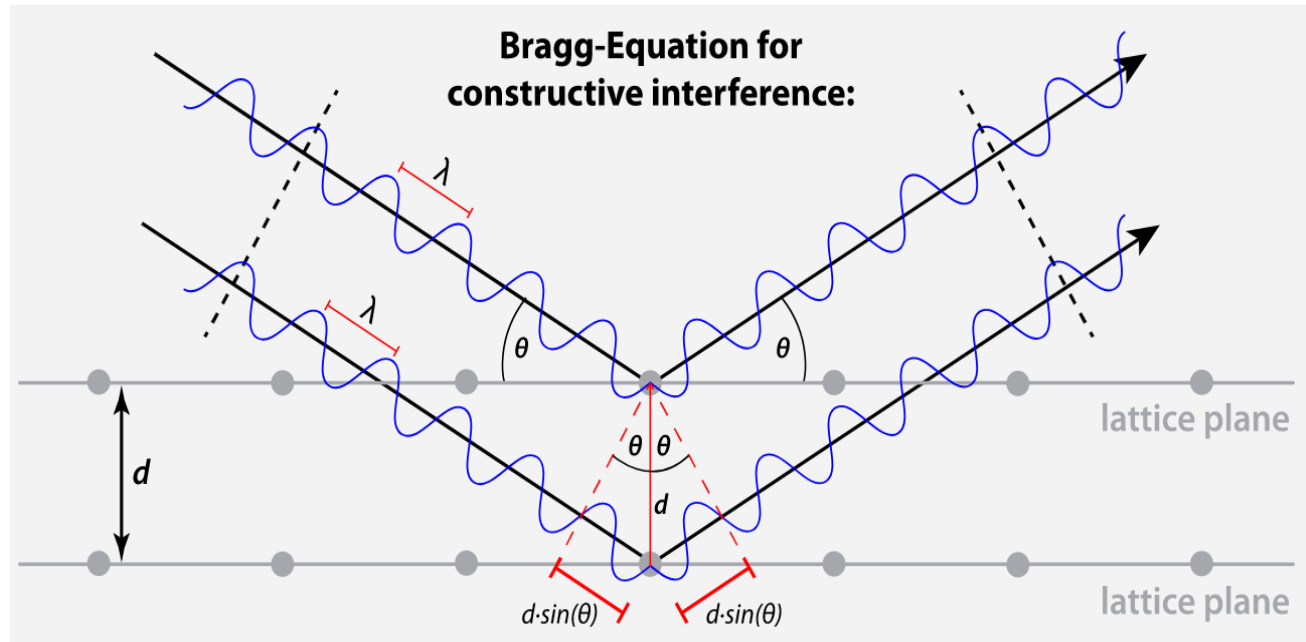


Από την εξίσωση Bragg, έχουμε:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

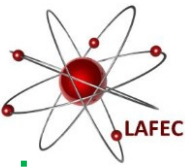
$$1 \cdot \lambda = 2 \cdot 0,131 \cdot \sin(14,3)$$

$$\lambda = 0,0647 \text{ nm} = 6,47 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$





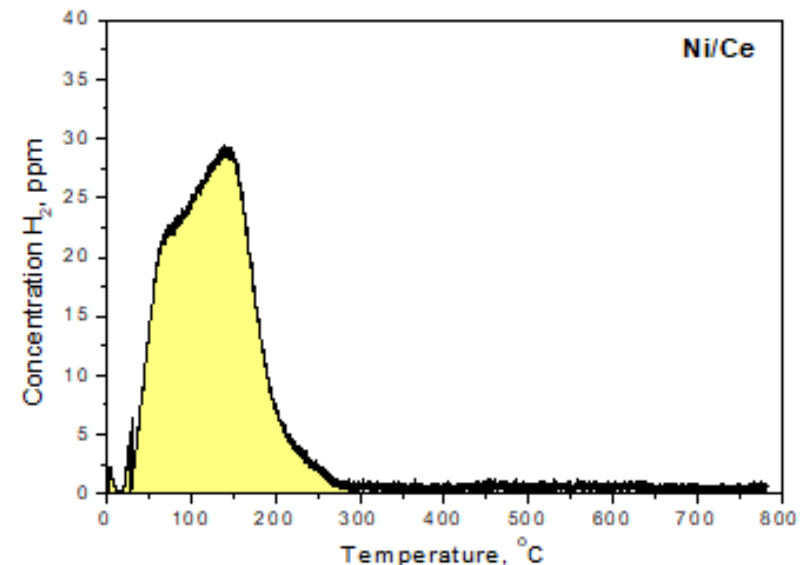
ΑΣΚΗΣΗ 2



Σε ένα πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 (H_2 -TPD) ενός καταλύτη Ni/CeO₂, γίνεται αρχικά αναγωγή των οξειδίων NiO σε μεταλλικό Ni και στη συνέχεια προσρόφηση ατόμων υδρογόνου στην επιφάνεια των ατόμων Ni με στοιχειομετρικό παράγοντα Ni:H, S.F.=1 (ένα άτομο H προσροφάται στην επιφάνεια ενός ατόμου Ni). Στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία υπό ροή Ar και ο όγκος του εκροφούμενου υδρογόνου ανιχνεύεται ποσοτικά με τη χρήση ανιχνευτή MS. Βάσει του ολοκληρώματος του σήματος στο MS του εκροφούμενου H_2 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ο εκροφούμενος όγκος βρέθηκε ως 21,41 ml υδρογόνου.

Το βάρος του δείγματος καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,2 g, ενώ το ποσοστό του νικελίου στον καταλύτη είναι 10% κατά βάρος. Υπολογίστε τη διασπορά των νανοσωματιδίων του Ni στην επιφάνεια του ανηγμένου καταλύτη και τη μέση διάμετρο των νανοσωματιδίων.

Δίνεται το ατομικό βάρος του νικελίου $A_{r_{Ni}} = 58,71 \text{ g/mol}$
και ο γραμμομοριακός όγκος σε συνθήκες STP
 $V_m = 22414 \text{ ml/mol}$.





ΛΥΣΗ



Βάσει της παρακάτω σχέσης, με κατάλληλη αντικατάσταση υπολογίζεται η διασπορά D του νικελίου:

$$D_{Ni}(\%) = \frac{2 \times V_{ad} \times Ar_{Ni} \times SF}{W_S \times F_{Ni} \times V_m \times d_r}$$

$$D_{Ni}(\%) = \frac{2 \cdot (21,41 \text{ ml}) \cdot (58,7 \text{ g mol}^{-1}) \cdot 1}{(0,2 \text{ g}) \cdot (10\%) \cdot (22414 \text{ ml mol}^{-1}) \cdot (100\%)} \Rightarrow$$

$$D_{Ni}(\%) = 5,6 \%$$

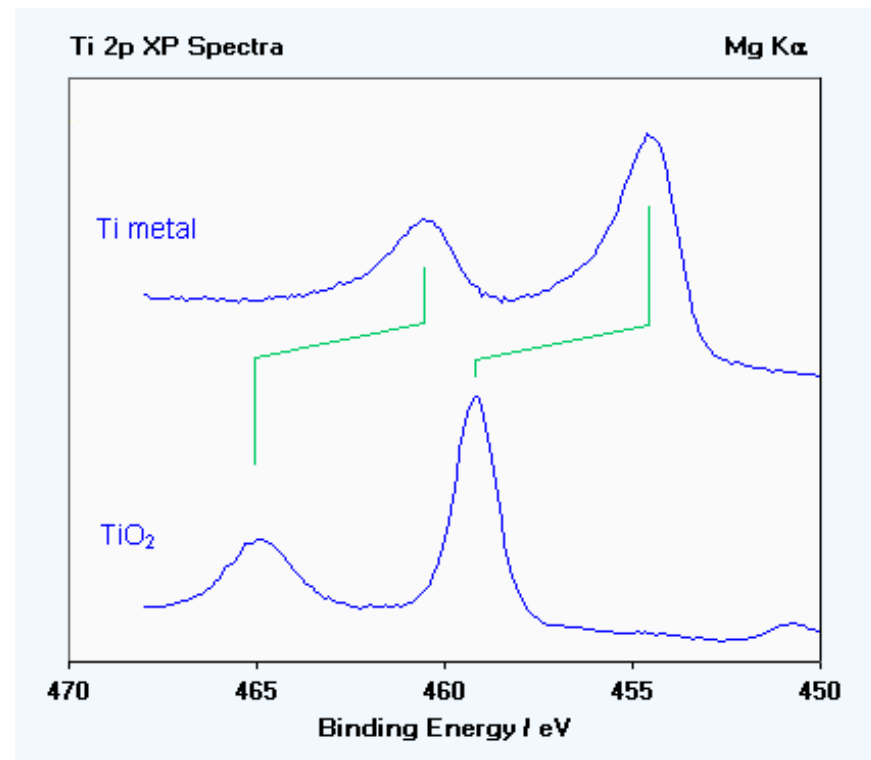
Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων του Ni στην επιφάνεια του ανηγμένου καταλύτη, υπολογίζεται στη συνέχεια προσεγγιστικά ως εξής:

$$d_{Ni}(nm) = \frac{0,97}{D_{Ni}}$$

$$d_{Ni} = \frac{0,97}{0,056} = 17,3 \text{ nm}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

Πως ονομάζεται η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη του παρακάτω φάσματος και που οφείλεται η μετατόπιση των κορυφών Ti 2p μεταξύ του φάσματος του μεταλλικού τιτανίου και του διοξειδίου του τιτανίου;

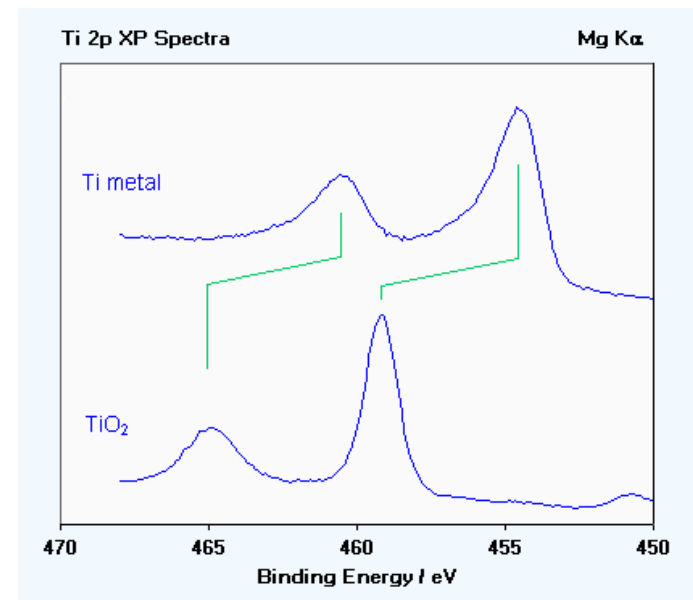
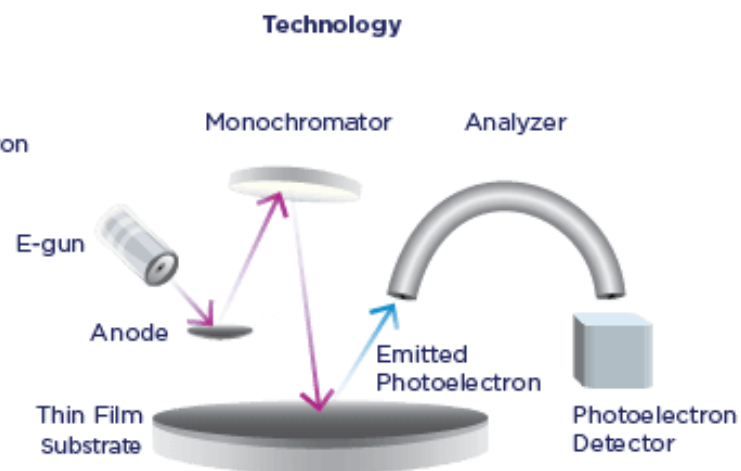
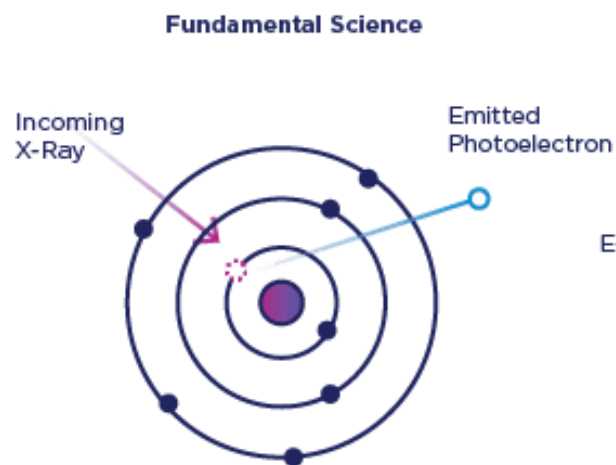




ΛΥΣΗ



Η τεχνική ονομάζεται **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)** και βασίζεται στη μέτρηση της ενέργειας δέσμευσης των φωτοηλεκτρονίων που εξέρχονται από το δείγμα:



Οι ενέργειες δέσμευσης των φωτοηλεκτρονίων (binding energies, BE) αυξάνονται με την αυξανόμενη κατάσταση οξείδωσης του στοιχείου.

Αυτός είναι και ο λόγος που οι κορυφές Ti 2p στο φάσμα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂), όπου το τιτάνιο έχει αριθμό οξείδωσης +4 είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες ενέργειες δέσμευσης σε σχέση με αυτές του φάσματος του μεταλλικού τιτανίου (Ti metal) με αριθμό οξείδωσης 0.