



ΟΜΙΛΗΤΕΣ: Σταύρος Καράκαλος
Υπεύθυνοι διατριβής: Καθ. Σ. Λαδάς & Dr. Ε. Σιώκου

ΘΕΜΑ: **Μελέτη πρότυπων Καταλυτικών συστημάτων με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές**
Studies of model catalytic systems using surface sensitive spectroscopies

ΤΟΠΟΣ: Αίθουσα Σεμιναρίων ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ: **Τετάρτη, 22 Οκτωβρίου 2008**

ΩΡΑ: **12:00**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Στην τρίτη ή τέταρτη γενιά καταλυτών Ziegler-Natta που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή πολυ-ολεφινών, τα συστατικά του προ-καταλύτη είναι $TiCl_4$ χημειοροφημένο πάνω σε υπόστρωμα $MgCl_2$ ή και μικτό υπόστρωμα $MgCl_2/SiO_2$. Η χρήση του χλωριούχου μαγνησίου και ο συνδυασμός του με σίλικα βελτίωσαν δραματικά την απόδοση των καταλυτών αυτών, διευκόλυναν τις διεργασίες παραγωγής και διεύρυναν το πεδίο εφαρμογών τους δίνοντας σημαντική ώθηση στην βιομηχανία πολυ-ολεφινών. Παρ' όλα αυτά η κατανόησή τους σε μοριακό επίπεδο δεν ακολούθησε την πρόοδο που υπήρξε σε τεχνολογικό επίπεδο. Τα εμπόδια στην ανάπτυξη της γνώσης στα συστήματα Ziegler-Natta ήταν η πολυπλοκότητα και η μεγάλη ειδική επιφάνεια του καταλύτη σε συνδυασμό με την μεγάλη του ευαισθησία στο οξυγόνο και την υγρασία.

Στην παρούσα εργασία για τη συστηματική μελέτη πρότυπων καταλυτικών συστημάτων Ziegler-Natta διερευνήθηκε αρχικά η αλληλεπίδραση υμενίων $MgCl_2$ με διάφορα συστατικά του καταλύτη (Si , Ti , SiO_2). Τα υμένια $MgCl_2$ παρασκευάστηκαν με εξαχνωση σε υπερυψηλό κενό πάνω στην αναδομημένη επιφάνεια $Si(111)7 \times 7$, στην επιφάνεια $Ti(0001)$ και σε υμένιο SiO_2 πάχους 12nm ανεπτυγμένο πάνω σε $Si(100)$. Η μελέτη της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης και των διατεταγμένων δομών που δημιουργήθηκαν, έγινε με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) και από ακτινοβολία Synchrotron (SRPES), με την τεχνική της Περιθλάσης Ηλεκτρονίων Χαμηλής Ενέργειας (LEED), με Φασματοσκοπία Θερμοπρογραμματισμένης Εκρόφησης (TPD), με Φασματοσκοπία Σκέδασης Ιόντων (ISS) και με μέτρηση των μεταβολών του Δυναμικού Επαφής των επιφανειών (CPD).

Στο σύστημα $MgCl_2/Si(111)7 \times 7$ τα λεπτά υμένια στοιχειομετρικού $MgCl_2$ που δημιουργήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσίασαν ασθενή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, κυρίως στο πρώτο μοριακό στρώμα, οπότε εμφανίζεται και η διατεταγμένη δομή $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Στο σύστημα $MgCl_2/Ti(0001)$, το $MgCl_2$ αλληλεπιδρά ισχυρότερα με το υπόστρωμα κυρίως μέσω των ατόμων Cl του πρώτου επιφανειακού στρώματος με δημιουργία δεσμών Ti-Cl ή Ti-Cl-Mg. Επιπλέον ποσότητα $MgCl_2$ αποτίθεται στρωματικά και ύστερα από θέρμανση στους 1000K εξαχνώνεται, ενώ το $MgCl_2$ του πρώτου επιφανειακού στρώματος διασπάται αφήνοντας στην επιφάνεια περίπου ένα μονόστρωμα Cl. Η έντονη ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα μελετήθηκε και μέσω των μεταβολών στη ζώνη σθένους. Στο σύστημα $MgCl_2/SiO_2/Si(100)$, το $MgCl_2$ δεν φαίνεται να αλληλεπιδρά ισχυρά με το SiO_2 . Μετά από θέρμανση στους 1000 K το $MgCl_2$ εξαχνώνεται, ενώ το πρώτο επιφανειακό στρώμα διασπάται αφήνοντας στην επιφάνειά του ξειδωμένο Mg.