

**Μελέτη νανο-δομημένων καταλυτών μετάλλων
μετάπτωσης υποστηριγμένων σε οξείδιο του
δημητρίου μέσω τεχνικών θερμο-
προγραμματιζόμενης αναγωγής**

Διπλωματική εργασία

Κυριακή Άννα Γώρου

Επιβλέπων: Μιχαήλ Κονσολάκης

Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης

Χανιά, Οκτώβριος, 2024

Διπλωματική εργασία

**Μελέτη νανο-δομημένων καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης
υποστηριγμένων σε οξειδίο του δημητρίου μέσω τεχνικών
θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής**

**Study of nanostructured ceria-supported transition metal
catalysts through temperature-programmed reduction (TPR)
techniques**

Κυριακή Άννα Γώρου

Εξεταστική Επιτροπή

Κονσολάκης Μιχαήλ (Επιβλέπων)

Καθηγητής

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης

Παπαευθυμίου Σπυρίδων

Καθηγητής

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης

Ιψάκης Δημήτριος

Επίκουρος Καθηγητής

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά, Οκτώβριος, 2024

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	6
1. Εισαγωγή στην Ετερογενή Κατάλυση	7
2. Οξείδιο του δημητρίου (CeO_2): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές	17
3. Μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίου (Co/CeO_2): Συνέργεια και Καταλυτική Ενεργότητα	22
4. Τεχνική θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H_2 -TPR): Γενικά Στοιχεία Λειτουργίας και Παράμετροι Ανάλυσης	27
5. Πειραματικό μέρος.....	32
5.1 Σύνθεση των καταλυτικών υλικών.....	32
5.1.1 Υδροθερμική σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίου διαφορετικής μορφολογίας..	32
5.1.2 Σύνθεση μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου (Co/CeO_2) μέσω υγρού εμποτισμού	33
5.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών.....	34
5.2.1 Φυσική ρόφηση BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	34
5.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray diffraction, XRD)	34
5.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy, TEM)..	34
5.2.4 Θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (Temperature-programmed reduction, TPR)	35
5.2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	35
5.3 Καταλυτική αξιολόγηση των υλικών.....	35
5.4 Μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών.....	36
5.4.1 Πορώδη και δομικά χαρακτηριστικά (BET και XRD)	36
5.4.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά (TEM).....	39
5.4.3 Αναγωγικά χαρακτηριστικά (TPR)	40
5.4.4 Επιφανειακά χαρακτηριστικά (XPS)	42
5.5 Καταλυτική αξιολόγηση: Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)	44
6. Γενικά Συμπεράσματα.....	48
7. Βιβλιογραφία.....	49

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης στα συνεργαζόμενα εργαστήρια Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων, καθώς και Δομής της Ύλης και Φυσικής Laser.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου, κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, αρχικά που μου έδωσε την ευκαιρία και μου ανέθεσε την εργασία, αλλά και για τη βοήθειά του κατά την εκπόνηση αυτής.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Λυκάκη, για την πολύτιμη στήριξη και τη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Αναστασία Κώτσογλου και Βασίλειο Γώρο, που με στήριξαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου και με βοήθησαν να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

Η ετερογενής κατάλυση αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της κοινωνίας μας, καθώς διαδραματίζει καίριο ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, όπως στην παραγωγή χημικών προϊόντων, στην πετροχημική βιομηχανία, στην προστασία του περιβάλλοντος και σε διεργασίες μετατροπής ενέργειας. Μεταξύ των διαφόρων καταλυτικών υλικών, το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) έχει προσελκύσει ιδιαίτερα το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων, της υψηλής ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και της κινητικότητας οξυγόνου. Ο συνδυασμός της δημητρίας με μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, είναι ιδιαίτερης σημασίας για την ανάπτυξη καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους που θα διακρίνονται για την υψηλή τους ενεργότητα, εκλεκτικότητα και θερμική σταθερότητα. Επιπρόσθετα, η κατάλληλη τροποποίηση του μεγέθους ή/και του σχήματος των επιμέρους συστατικών του καταλύτη δύναται να οδηγήσει σε καταλυτικά υλικά με ενεργότητα εφάμιλλη ή ακόμα και ανώτερη των καταλυτών ευγενών μετάλλων.

Επί τη βάση του ορθολογικού σχεδιασμού καταλυτών μεταλλοξειδίων μέσω προηγμένων μεθόδων σύνθεσης, στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (ράβδοι, κύβοι) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την προσθήκη της φάσης του οξειδίου του κοβαλτίου (Co_3O_4) μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Τόσο τα καθαρά υποστρώματα δημητρίας όσο και οι καταλύτες κοβαλτίου-δημητρίας (Co/CeO_2) χαρακτηρίστηκαν πλήρως μέσω διαφόρων τεχνικών (φυσική ρόφηση BET, περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (TPR), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)) και αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Ειδικότερα, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της μορφολογίας του φορέα δημητρίας στην επιφανειακή χημεία και την καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων καταλυτών κοβαλτίου. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν τον θεμελιώδη ρόλο της μορφολογίας του φορέα δημητρίας στις πορώδεις, δομικές, οξειδοαναγωγικές, επιφανειακές ιδιότητες και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίας.

Heterogeneous catalysis is an integral part of our society, as it plays a key role in many industrial processes, such as chemical production, petrochemicals, environmental protection and energy conversion processes. Among various catalytic materials, cerium oxide (CeO_2) has gained significant attention due to its unique redox properties, high oxygen storage capacity, and oxygen mobility. The combination of ceria with transition metals, which are characterized by low cost and earth-abundance, is of particular importance for the development of low-cost catalytic materials with high activity, selectivity and thermal stability. In addition, suitable modification of size and/or shape of the nanoparticles can lead to catalytic materials with activities comparable or even superior to noble metal catalysts.

Based on the rational design of metal oxide catalysts through advanced synthetic routes, in the present thesis, ceria nanoparticles of different morphologies (rods, cubes) were prepared through the hydrothermal method, and were used as supports for the addition of the cobalt oxide phase (Co_3O_4) through the wet impregnation method. Bare ceria supports as well as cobalt-ceria (Co/CeO_2) catalysts were thoroughly characterized through various techniques (N_2 adsorption-desorption at -196°C , X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Temperature-programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) and they were catalytically evaluated in the oxidation of carbon monoxide (CO). In particular, in the context of the present thesis, the effect of ceria morphology on the surface chemistry and catalytic performance of the cobalt-ceria mixed oxides was studied. The results clearly demonstrated the fundamental role of ceria morphology in the porous, structural, redox and surface properties and consequently, in the catalytic performance of the cobalt-ceria catalysts.

1. Εισαγωγή στην Ετερογενή Κατάλυση

Στο Κεφάλαιο 1 πραγματοποιείται μια επισκόπηση της ετερογενούς κατάλυσης και των κυριότερων όρων που διέπουν τα καταλυτικά φαινόμενα ενώ παρουσιάζονται οι βασικότερες μέθοδοι σύνθεσης και τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών.

Οι καταλυτικές αντιδράσεις υποδιαιρούνται σε δύο διακριτές κατηγορίες ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκεται τόσο ο καταλύτης όσο και το αντιδρών μίγμα. Εάν ο καταλύτης βρίσκεται σε διάλυμα με ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα, τότε η διεργασία ορίζεται ως *ομογενής κατάλυση*. Αντιθέτως, εάν η διεργασία περιλαμβάνει περισσότερες από μία φάσεις (π.χ. στερεός καταλύτης με αντιδρώντα στην υγρή ή αέρια φάση), τότε ορίζεται ως *ετερογενής κατάλυση* [1],[2]. Από αυτούς τους δύο τύπους διεργασιών, η ετερογενής κατάλυση είναι η πιο κοινή, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στον απλό και πλήρη διαχωρισμό των προϊόντων της αντίδρασης από τον στερεό καταλύτη [1]. Ως καταλύτης ορίζεται μια ουσία η οποία αυξάνει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς η ίδια να υπόκειται σε κάποια χημική μεταβολή. Ένας καλός καταλύτης πρέπει να έχει υψηλή ενεργότητα, την επιθυμητή εκλεκτικότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Η δραστικότητα ενός καταλύτη μπορεί να αξιολογηθεί μέσω διαφορετικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμού αναστροφής (turnover frequency, TOF), της μετατροπής (conversion), της απόδοσης (yield) και της εκλεκτικότητας (selectivity) [1]. Οι καταλύτες είναι αρκετά πολύτιμοι και η επαναχρησιμοποίησή τους έχει μεγάλη ζήτηση. Ως εκ τούτου, η δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη καθιστά την ετερογενή κατάλυση οικονομικά πολύ πιο ελκυστική [1].

Στις μέρες μας, η ετερογενής κατάλυση διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο σε πολλές σημαντικές βιομηχανικές διεργασίες, καθώς περιλαμβάνει ~80% των βιομηχανικών χημικών μετατροπών. Έτσι, εφαρμόζεται (i) στην παραγωγή οργανικών και ανόργανων χημικών ουσιών, (ii) στη διύλιση αργού πετρελαίου και στην πετροχημεία, (iii) στην προστασία του περιβάλλοντος και (iv) σε διεργασίες μετατροπής ενέργειας. Η ετερογενής κατάλυση λαμβάνει χώρα μέσω επιφανειακών αντιδράσεων, με την προσρόφηση ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα στην επιφάνεια του καταλύτη ως το αρχικό στάδιο [1]. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει τις πιο σημαίνουσες βιομηχανικές διεργασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η ετερογενής κατάλυση. Επίσης, συνοψίζει τα αντιδραστήρια, τα προϊόντα και τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται, συνήθως μέταλλα, οξείδια μετάλλων ή ζεόλιθοι.

Πίνακας 1. Οι πιο σημαντικές βιομηχανικές διεργασίες που κάνουν χρήση της ετερογενούς κατάλυσης [1].

Διεργασία	Καταλύτης	Αντιδρώντα	Προϊόντα
Σύνθεση αμμωνίας	Fe_3O_4	N_2, H_2	NH_3
Παραγωγή νιτρικού οξέος	Pt ή Rh	NH_3, O_2	HNO_3
Παραγωγή θειικού οξέος	V_2O_5	$\text{S}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4
Παραγωγή μεθανόλης	καταλύτες με βάση το Cu, $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$	CO, H_2	CH_3OH
Υδρογόνωση ολεφινών	Ni	Αλκένια	Αντίστοιχα αλκένια
Ολεφινική μετάθεση	Re, Mo, Re_2O_7 , WO_3 , κτλ.	Αλκένια	Αλκένια με διαφορετική δομή κατά τη διάσπαση του δεσμού $-\text{C}=\text{C}-$ και την ανταλλαγή τμημάτων αλκυλιδενίου
Καταλυτική πυρόλυση	Ζεόλιθος Y	Υδρογονάνθρακες αργού πετρελαίου υψηλού βρασμού και μεγάλου μοριακού βάρους	Μονομερείς ή διμερείς αρωματικές ενώσεις, μικρότερης γραμμικής αλυσίδας και διακλαδισμένα μόρια αλκανίων και αλκενίων
Καταλυτική αναμόρφωση με ατμό	Ni σε $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	$\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$	CO, H_2
Καταλυτική αναμόρφωση	Pt ή/και Re σε αλουμίνη	Νάφθα απεσταγμένη από αργό πετρέλαιο	Υγρά προϊόντα υψηλών οκτανίων
Παραγωγή αιθυλενοξειδίου	Ag σε Al_2O_3	$\text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
Διεργασία Fischer–Tropsch	Fe, Co ή Ru	CO, H_2	Μίγμα μορίων βενζίνης και πετρελαίου
Πολυμερισμός αλφα-ολεφινών	καταλύτες Ziegler–Natta (δηλαδή μίγματα αλογονούχων ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης με οργανικά παράγωγα μη μεταβατικών μετάλλων)	Αλφα-ολεφίνες	Πολυμερή αλφα-ολεφινών
Υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπαζώτωση	Co/ MoS_2 ή Ni/ WS_2	Αργό πετρέλαιο ή προϊόντα πυρόλυσης	Αργό πετρέλαιο ή προϊόντα πυρόλυσης απουσία οργανικών συστατικών που περιέχουν θείο και άζωτο

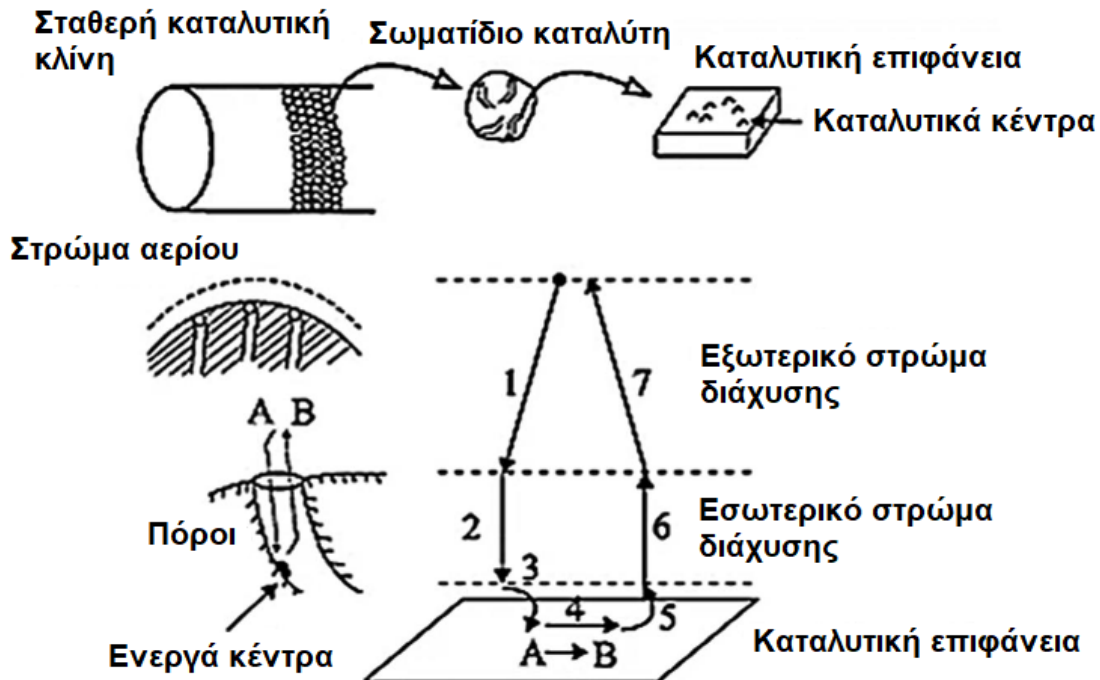
Διενεργώντας μια συνοπτική ιστορική αναδρομή στην ετερογενή κατάλυση, ο Σουηδός χημικός Jöns Jacob Berzelius έχει πιστωθεί με τη δημιουργία του όρου κατάλυση το 1835. Σε μια προσπάθεια να αλληλοσυσχετίσει μια σειρά από παρατηρήσεις που έγιναν από άλλους επιστήμονες στα τέλη του 18^{ου} και στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, ο Berzelius συμπέρανε ότι εκτός από τη συγγένεια, υπήρχε μια ακόμη δύναμη, δηλαδή η καταλυτική δύναμη, ικανή να πυροδοτήσει τη διάσπαση των σωμάτων και να σχηματίσει νέες ενώσεις [1],[2]. Μερικές από

τις πιο σημαντικές μελέτες που χρησίμευσαν ως υπόβαθρο για τον Berzelius για να διατυπώσει την έννοια της κατάλυσης ήταν ο μετασχηματισμός του αμύλου σε ζάχαρη από οξέα που παρατηρήθηκε από τον Gustav Kirchhoff, η ενισχυμένη καύση μιας ποικιλίας αερίων παρουσία πλατίνας που παρατηρήθηκε από τον Humphry Davy και η οξείδωση της αλκοόλης σε οξικό οξύ παρουσία λεπτής σκόνης πλατίνας [3]. Το 1834, ο Michael Faraday παρατήρησε την καταλυτική δράση της πλατίνας που κατέλυε την αυθόρμητη καύση υδρογόνου και οξυγόνου στην ηλεκτρόλυση του νερού. Ήταν ο πρώτος που εισήγαγε την έννοια αυτού που γνωρίζουμε ως προσρόφηση και υπέθεσε ότι η καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη μετά την ταυτόχρονη προσρόφηση των εμπλεκόμενων στη διεργασία αντιδρώντων [4]. Μια σημαντική συμβολή στην κατάλυση, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα, δόθηκε από τον Wilhelm Ostwald το 1897, ο οποίος όρισε τον καταλύτη ως ένα υλικό που *τροποποιεί τον ρυθμό της αντίδρασης χωρίς να εμφανίζεται στα τελικά προϊόντα*, αναγνωρίζοντας μ' αυτό τον τρόπο την κατάλυση ως ένα κινητικό φαινόμενο για πρώτη φορά [5]. Ο Paul Sabatier μελέτησε την αντίδραση υδρογόνωσης καταλυόμενη από μέταλλα, όπως το νικέλιο, εκτός από το λευκόχρυσο. Πρότεινε τον σχηματισμό και τη διάσπαση των ενδιάμεσων συμπλόκων με τους επιφανειακούς καταλύτες, οδηγώντας στη μείωση της ενέργειας Gibbs του συστήματος [6]. Ένα θεμελιώδες βήμα στην κατάλυση συνέβη το 1909, όταν ο χημικός Fritz Haber ανακάλυψε ότι σημαντική ποσότητα αμμωνίας μπορούσε να παραχθεί από υδρογόνο και άζωτο παρουσία καταλυτών οσμίου και ουρανίου. Η βιομηχανική εφαρμογή αυτών των διεργασιών μπορούσε να επιτευχθεί σε υψηλή πίεση, και για τον σκοπό αυτό, η εργαστηριακή συσκευή του Haber μετατράπηκε σε μια μεγάλης κλίμακας βιομηχανική συσκευή υψηλής πίεσης από τον Carl Bosch [7]. Το 1938, οι Fischer και Tropsch μελέτησαν τη μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε υδρογονάνθρακες και αλκοόλες που καταλύονται από μέταλλα, όπως το κοβάλτιο και ο σίδηρος (δηλαδή η σύνθεση Fischer-Tropsch) [8]. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, οι μελέτες του Irving Langmuir πάνω στην προσρόφηση και του Hugh Stott Taylor στα επιφανειακά ενεργά κέντρα οδήγησαν στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τις καταλυτικές διεργασίες. Ειδικότερα, η μελέτη του Taylor επικεντρώθηκε στην ετερογένεια της καταλυτικής επιφάνειας, η οποία συνήθως παρουσιάζει κενές θέσεις (vacancies), στρεβλώσεις (kinks), αναβαθμίδες (terraces), προεξοχές (ledges), κτλ., ως ξένιες θέσεις όπου τα άτομα μετάλλων έχουν διαφορετικούς αριθμούς συναρμογής και κατ' επέκταση καταλυτικές ενεργότητες [4]. Εν τω μεταξύ, οι Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett και Edward Teller εξήγησαν τη φυσική προσρόφηση αέριων μορίων σε μια στερεή επιφάνεια, ενώ οι Eric Rideal, Mikhail Temkin, Michel Boudart και πολλοί άλλοι συνέβαλαν σημαντικά στην καλύτερη κατανόηση της κινητικής των καταλυτικών αντιδράσεων [9].

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η αλληλουχία των επιμέρους βημάτων, τα οποία ακολουθεί οποιαδήποτε ετερογενής καταλυτική αντίδραση. Γενικά, τα βήματα μπορούν να περιγραφούν ως εξής [10]:

1. *Διάχυση* (μεταφορά μάζας) του είδους A (το αντιδρών) από το bulk του ρευστού στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη (είσοδος πόρων).
2. *Διάχυση* του είδους A από την είσοδο των πόρων, μέσω των πόρων και στην εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη (ενεργά κέντρα εντός των πόρων του καταλύτη).
3. *Προσρόφηση* του είδους A στην επιφάνεια των ενεργών καταλυτικών κέντρων.
4. *Αντίδραση* στην καταλυτική επιφάνεια ($A \rightarrow B$).
5. *Εκρόφηση* του είδους B (το προϊόν) από την επιφάνεια του καταλυτικού κέντρου.

6. Διάχυση του είδους Β από την εσωτερική επιφάνεια του καταλύτη (ενεργό κέντρο μέσα στους πόρους του καταλύτη), μέσω των πόρων και στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη (είσοδος πόρων).
7. Διάχυση του είδους Β από την είσοδο των πόρων στο bulk τμήμα του ρευστού.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση των σταδίων αντίδρασης (1-7) σε έναν ετερογενή καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Το (Α) αντιπροσωπεύει τα αντιδρώντα ενώ το (Β) τα προϊόντα [11].

Τυπικά, ο ρυθμός του πιο αργού βήματος καθορίζει τον ρυθμό του συνολικού μηχανισμού αντίδρασης [10]. Εάν τα βήματα 1, 2, 6 και 7 (τα βήματα διάχυσης) είναι συγκριτικά ταχύτερα από τα βήματα 3, 4 και 5 (τα στάδια της αντίδρασης), τότε ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τη διάχυση και η επιφανειακή συγκέντρωση είναι δυσδιάκριτη σε σχέση με το bulk. Εάν τα στάδια της διάχυσης είναι πολύ πιο αργά από τα στάδια της αντίδρασης, τότε ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται είτε από την εξωτερική είτε από την εσωτερική διάχυση [10].

Το μέγεθος της επιφανειακής κλασματικής κάλυψης (fractional coverage) θ υποδηλώνει το τμήμα των καταλυτικών κέντρων που είναι κατειλημμένο από τα προσροφημένα είδη (προσροφητής) και μπορεί να οριστεί ως εξής [1]:

$$\theta = \frac{\text{Αριθμός κατειλημμένων κέντρων προσρόφησης}}{\text{Ολικός αριθμός κέντρων προσρόφησης}} \quad (1)$$

Η καταλυτική ενεργότητα σχετίζεται με την ικανότητα του καταλύτη να μεταβάλλει τον ρυθμό της αντίδρασης. Γενικά, ο ρυθμός της αντίδρασης (R) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης ή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Μπορεί να εκφραστεί ως το γινόμενο ενός φαινομενικού συντελεστή (k) και μιας συνάρτησης (f) της μερικής πίεσης (σύστημα αερίου–στερεού) ή της συγκέντρωσης (σύστημα υγρού–στερεού) του αντιδρώντος i [1]:

$$R = k f(p_i) \text{ (σύστημα αερίου–στερεού)} \quad (2)$$

$$R = k f(c_i) \text{ (σύστημα υγρού–στερεού)} \quad (3)$$

όπου p_i και c_i είναι η μερική πίεση και η συγκέντρωση του αντιδρώντος i, αντίστοιχα. Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζει μία μεταβολή στον αριθμό των γραμμομορίων (moles) (ενός αντιδρώντος ή προϊόντος) ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα μάζας (ή επιφάνειας) ενός καταλύτη [1]. Η σταθερά του ρυθμού μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης Arrhenius [1]:

$$k = A e^{-\left(\frac{E^*}{RT}\right)} \quad (4)$$

όπου A είναι ο προεκθετικός παράγοντας που δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και E^* είναι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Η E^* είναι συνήθως διαφορετική από την πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης, καθώς η συγκέντρωση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αν και η δομή του καταλύτη μπορεί να μην επηρεάζεται από τις θερμοκρασιακές αλλαγές. Τις περισσότερες φορές, η καταλυτική ενεργότητα εκφράζεται σε όρους ρυθμού αναστροφής (Turnover Frequency, TOF) που ορίζεται ως ο αριθμός των μοριακών αντιδράσεων ή των καταλυτικών κύκλων (n) ανά ενεργό κέντρο καταλύτη ανά μονάδα χρόνου [1],[2]. Ως ρυθμός αντίδρασης, το TOF εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας και της σύστασης του συστήματος αντίδρασης. Γενικά, το TOF μπορεί να εκφραστεί ως εξής [1]:

$$\text{TOF} = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (5)$$

όπου t είναι ο χρόνος αντίδρασης και S ο αριθμός των ενεργών κέντρων. Για τις πιο σχετικές ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις στη βιομηχανία, το TOF κυμαίνεται στο εύρος 10^{-2} – 10^2 s^{-1} . Η κύρια δυσκολία στον προσδιορισμό του TOF έγκειται στην καταμέτρηση των ενεργών κέντρων. Επιπλέον, τα κέντρα αυτά μπορεί να μην είναι όλα τα ίδια. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, το S αντικαθίσταται συνήθως από τη συνολική εκτιθέμενη επιφάνεια, τη μάζα ή τον όγκο του καταλύτη [12].

Η πρόοδος μιας ετερογενούς αντίδρασης μπορεί να χαρακτηριστεί από τρία κύρια μεγέθη: τη μετατροπή, την απόδοση και την εκλεκτικότητα. Η *μετατροπή* προσδιορίζει την κατανάλωση του(των) αντιδρώντος(ων) και δύναται να οριστεί ως ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων του αντιδρώντος A που καταναλίσκονται προς τον αριθμό των γραμμομορίων του A που τροφοδοτούνται. Σε σταθερή πυκνότητα ρευστού, η μετατροπή του A τη χρονική στιγμή t ($X_A(t)$) μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση [1]:

$$X_A(t) = \frac{C_A^0 - C_A(t)}{C_A^0} \quad (6)$$

όπου C_A^0 είναι η αρχική συγκέντρωση και $C_A(t)$ είναι η συγκέντρωση σε χρόνο t.

Η *απόδοση* αναφέρεται στον σχηματισμό του προϊόντος. Η απόδοση ενός προϊόντος Β τη χρονική στιγμή t ($Y_B(t)$) μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων του αντιδρώντος Α που μετατρέπονται σε Β προς τον αρχικό αριθμό γραμμομορίων του αντιδρώντος Α [1]. Η *εκλεκτικότητα* ενός καταλύτη είναι ενδεικτική της ικανότητάς του να κατευθύνει την αντίδραση προς ένα συγκεκριμένο προϊόν, ενώ αναστέλλει τον σχηματισμό άλλων. Ένας καταλύτης επηρεάζει την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης, οδηγώντας σε μονοπάτια αντίδρασης, και κατ' επέκταση σε προϊόντα, τα οποία δεν είναι εφικτά στο ίδιο μη καταλυτικό σύστημα [1].

Οι πιο κοινώς χρησιμοποιούμενοι τύποι καταλυτών είναι μέταλλα, οξείδια και σουλφίδια. Καθένα από αυτά τα υλικά μπορεί από μόνο του να δρα ανεξάρτητα ως ενεργός καταλύτης. Εναλλακτικά, αυτά τα υλικά μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους ή/και να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, είτε ως συγκαταλύτες είτε ως υποστρώματα. Σχεδόν όλα τα μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες. Ωστόσο, λόγω της υψηλότερης δραστηριότητάς τους, η οποία προκύπτει από τα κενά d τροχιακά τους, τα μέταλλα μετάπτωσης είναι αυτά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά [13].

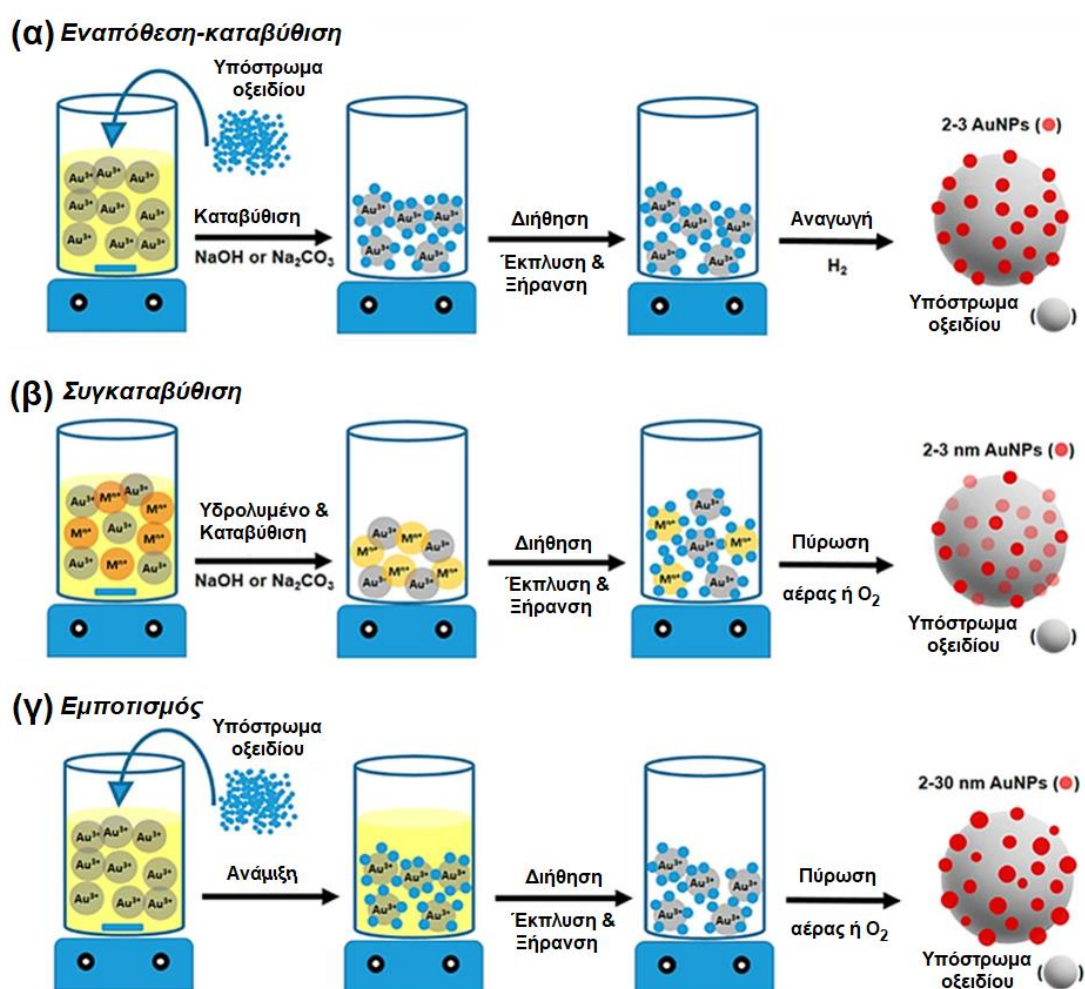
Αν και τα καθαρά μέταλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή ενός αριθμού καταλυτικών διεργασιών, η χρήση οξειδίων ή άλλων υλικών ως υποστρωμάτων (supports) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτά τα υποστρώματα μπορεί να είναι αδρανή, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, συμβάλλουν στη συνολική ενεργότητα κι εκλεκτικότητα του καταλύτη. Δεδομένου ότι η πλειονότητα των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, οι καθαροί ή μη υποστηριγμένοι καταλύτες μετάλλων είναι συνήθως ευάλωτοι στην επίτηξη (sintering), με αποτέλεσμα τη μόνιμη συσσωμάτωση μεταλλικών σωματιδίων και την επακόλουθη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση και αντίδραση. Η προσθήκη ενός υποστρώματος βοηθά στην αγκύρωση των ατόμων του μετάλλου σε μια επιφάνεια, αποτρέποντας έτσι τη συνένωση των σωματιδίων και μεγιστοποιώντας, την ίδια στιγμή, την εκτιθέμενη επιφάνεια (exposed surface area) [13].

Η επιφάνεια ενός καταλύτη θεωρείται μία από τις πιο σημαντικές του ιδιότητες, ειδικά για διεργασίες που περιορίζονται από την επιφανειακή αντίδραση και όχι από τη μεταφορά μάζας, οι οποίες αποτελούν και την πλειοψηφία των περιπτώσεων. Ως εκ τούτου, ένας μεταλλικός καταλύτης με υψηλή και προσβάσιμη επιφάνεια είναι εξαιρετικά επιθυμητός. Επίσης, ο μεταλλικός καταλύτης πρέπει να είναι αρκετά σταθερός ώστε να αντέχει τις συνθήκες της αντίδρασης. Για παράδειγμα, οι κόνεις μετάλλων διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια αλλά είναι πολύ ασταθείς στις περισσότερες συνθήκες αντίδρασης, μ' αποτέλεσμα ν' απενεργοποιούνται εύκολα. Γι' αυτό, οι καταλύτες μετάλλων είναι συνήθως υποστηριγμένοι προκειμένου να αυξηθεί η ωφέλιμη διάρκεια ζωής τους με σημαντικές οικονομικές προεκτάσεις, δεδομένου ότι τα μέταλλα είναι συνήθως πολύ πιο ακριβά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα [13].

Οξείδια, όπως η αλουμίνα (Al_2O_3) και η πυριτία (SiO_2), οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας είναι μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υποστρώματα. Γενικά, τα άτομα του μετάλλου βρίσκονται εντός των πόρων του υποστρώματος, οι οποίοι είναι αρκετά μεγάλοι ώστε να επιτρέπουν τη διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων προς και από την επιφάνεια του μετάλλου. Σε θερμοκρασίες που είναι περίπου στο ήμισυ της θερμοκρασίας του σημείου τήξεως του μεταλλοξειδίου, τα άτομα του μετάλλου που αποτελούν το οξείδιο γίνονται ευκίνητα. Έτσι, οξείδια μετάλλων με υψηλά σημεία τήξεως (>1500 °C) επιλέγονται συνήθως ως υποστρώματα, καθώς μπορούν να διατηρήσουν τη σταθερότητά τους ακόμη και

κάτω από αντίξοες συνθήκες αντίδρασης. Εκτός από τη σταθερότητα, οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης μπορούν επίσης να επηρεάσουν την κρυσταλλική φάση του μεταλλοξειδίου. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το μεταλλοξείδιο μπορεί να μεταβεί σε μια άλλη φάση που είτε είναι πιο δραστική είτε έχει πολύ χαμηλότερη επιφάνεια [13]. Επιπρόσθετα, η όξινη/αλκαλική φύση του υποστρώματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ως προς την κατάλληλη τροποποίηση (fine-tuning) της καταλυτικής ενεργότητας [1]. Γενικά, τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα παρέχουν έναν όξινο χαρακτήρα, ενώ τα επιφανειακά κέντρα οξυγόνου παρέχουν ένα βασικό χαρακτήρα [14].

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τη σύνθεση υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων είναι ο *εμποτισμός* (προσρόφηση ιόντων και ανταλλαγή ιόντων) και η *καταβύθιση* (συγκαταβύθιση και εναπόθεση-καταβύθιση) (Σχήμα 2) [15],[16].



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση καταλυτών χρυσού υποστηριγμένων σε οξείδια μετάλλων: (α) εναπόθεση-καταβύθιση, (β) συγκαταβύθιση και (γ) εμποτισμός [17].

Ανεξάρτητα από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, η σύνθεση των υποστηριγμένων καταλυτών ξεκινά πάντα με μία πρόδρομη ένωση του μετάλλου, συνήθως υπό τη μορφή ανόργανου άλατος. Στη μέθοδο του εμποτισμού, το υπόστρωμα έρχεται πρώτα σε επαφή με

ένα διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου. Στη συνέχεια, το ενεργό μέταλλο εναποτίθεται στο υπόστρωμα είτε μέσω της προσρόφησης ιόντων, όπου τα μόρια της πρόδρομης ένωσης προσροφώνται στις επιφανειακές ομάδες του υποστρώματος είτε μέσω της ανταλλαγής ιόντων μεταξύ της πρόδρομης ένωσης και του υποστρώματος. Εάν είναι επιθυμητή η χαμηλή φόρτιση σε μέταλλο, τότε η περίσσεια της πρόδρομης ένωσης πρέπει να απομακρυνθεί μέσω εκπλύσεων του υποστρώματος μετά τη διαδικασία εναπόθεσης. Από την άλλη πλευρά, εάν απαιτείται υψηλή φόρτιση σε μέταλλο, τότε δεν πραγματοποιείται κάποια έκπλυση και το υπόστρωμα υφίσταται άμεσα ξήρανση, διασφαλίζοντας έτσι ότι όλη η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται καταλήγει στο υπόστρωμα. Η μέθοδος του εμποτισμού που περιγράφηκε παραπάνω είναι κοινώς γνωστή ως υγρός εμποτισμός [1]. Αντίθετα, στη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού, μόνο οι πόροι του υποστρώματος γεμίζουν με το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης με όγκο ίσο ή ελαφρώς μικρότερο από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Στη μέθοδο της καταβύθισης, ο υποστηριγμένος μεταλλικός καταλύτης αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των σωματιδίων του μετάλλου που προκαλούνται από τον υπερκορεσμό του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης. Εάν η ανάπτυξη των σωματιδίων του μετάλλου λαμβάνει χώρα σε συνδυασμό με τον σχηματισμό του υποστρώματος, τότε η διαδικασία ονομάζεται *συγκатаβύθιση*. Εναλλακτικά, εάν λαμβάνει χώρα σε ένα υπάρχον υπόστρωμα, τότε η διαδικασία ονομάζεται *εναπόθεση-καταβύθιση* [1]. Οι Πίνακες 2 και 3 συνοψίζουν τις κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση bulk και υποστηριγμένων καταλυτών. Η εναπόθεση των ως παρασκευασμένων bulk καταλυτών στο υπόστρωμα υπό μορφή νανο-σωματιδίων ή λεπτού υμενίου, δηλαδή υλικών που κυμαίνονται από κλάσματα του νανο-μέτρου έως πολλά μικρόμετρα σε πάχος. Τα λεπτά υμένια μπορούν επίσης να εναποτεθούν απευθείας από στερεές ή αέριες πρόδρομες ουσίες, όπως στις τεχνικές φυσικής εναπόθεσης και χημικής εναπόθεσης ατμού, χωρίς πρώτα να χρειάζεται η σύνθεση των bulk καταλυτών υπό μορφή σκόνης [1].

Πίνακας 2. Οι κύριες τεχνικές σύνθεσης των bulk καταλυτών [1],[18].

Τεχνική	Περιγραφή
Λύματος-πηκτώματος (sol-gel)	Ένα κολλοειδές εναιώρημα (sol), που λαμβάνεται από υγρά διαλύματα οργανομεταλλικών ή ανόργανων πρόδρομων ενώσεων, εξελίσσεται σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο με ένα εξαιρετικά παχύρρευστο υλικό (γέλη). Η απομάκρυνση της εναπομείνουσας υγρής φάσης (διαλύτης) πραγματοποιείται στη συνέχεια μέσω μιας διαδικασίας ξήρανσης.
Καταβύθιση/Συγκатаβύθιση (precipitation/coprecipitation)	Μια στερεή φάση σχηματίζεται από ένα διάλυμα ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία και το pH έτσι ώστε η συγκέντρωση των ενώσεων να υπερβαίνει τη διαλυτότητά τους.
Υδροθερμική/Διαλυτοθερμική (hydrothermal/solvothermal)	Ο καταλύτης παρασκευάζεται από υψηλής θερμοκρασίας υδατικά διαλύματα σε υψηλές πιέσεις ατμών.

Αντιδράσεις στερεάς κατάστασης (solid-state reactions)	Το αρχικό υλικό είναι μίγμα στερεών που αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διάχυση των ατόμων ή των ιόντων οδηγεί σε μία στιβάδα των προϊόντων αντίδρασης, η οποία ενισχύεται μέσω χημικής αντίδρασης με τα αντιδρώντα, δίπλα στα περατωτικά της όρια.
Πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis)	Σταγονίδια της πρόδρομης ένωσης που σχηματίζονται μέσω ψεκασμού μεταφέρονται μέσω ενός φέροντος αερίου σε μια ζώνη υψηλής θερμοκρασίας του αντιδραστήρα όπου τα σταγονίδια θερμαίνονται και πυρολύονται.

Πίνακας 3. Οι κύριες τεχνικές σύνθεσης των υποστηριγμένων καταλυτών [1],[18].

Τεχνική	Περιγραφή
Εναπόθεση-καταβύθιση (deposition/precipitation)	Μια καταλυτικά ενεργή πρόδρομη ένωση εναποτίθεται σε ένα αιωρούμενο σε διάλυμα υπόστρωμα μέσω μιας χημικής αντίδρασης στην υγρή φάση. Εν συνεχεία, ένα μέσο καταβύθισης προστίθεται αργά υπό έντονη ανάδευση.
Εμποτισμός (impregnation)	Η ενεργή πρόδρομη ένωση είναι προσφυόμενη σε ένα υπόστρωμα. Έπειτα, ο υγρός διαλύτης εξατμίζεται και ακολουθεί πύρωση προκειμένου η πρόδρομη ένωση να μετατραπεί στην επιθυμητή μορφή.
Τεχνολογίες υγρής επίχρισης (προετοιμασία λεπτού υμενίου) (wet coating technologies) (thin-film preparation)	Μια υγρή πρόδρομη ένωση εφαρμόζεται σε ένα υπόστρωμα (γυαλί, πυρίτιο) και μετατρέπεται στο επιθυμητό υλικό μέσω διαδοχικών σταδίων μετεπεξεργασίας. Τυπικά παραδείγματα είναι η επίχριση ιδιοπεριστροφής (spin-coating) και η επίχριση εμβάπτισης (dip-coating).
Χημική εναπόθεση ατμού (προετοιμασία λεπτού υμενίου) (chemical vapor deposition) (thin-film preparation)	Μία ή περισσότερες πτητικές πρόδρομες ενώσεις αντιδρούν ή/και διασπώνται στη φάση ατμών κοντά ή πάνω στο θερμαινόμενο υπόστρωμα.
Φυσική εναπόθεση ατμού (προετοιμασία λεπτού υμενίου) (physical vapor deposition) (thin-film preparation)	Το αρχικό υλικό μεταβάλλεται από τη στερεή στη φάση ατμών και στη συνέχεια εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος, επιστρέφοντας σε μια συμπυκνωμένη φάση. Οι πιο κοινές διεργασίες φυσικής εναπόθεσης ατμού είναι η εξάτμιση (evaporation) και η καθοδική διασκόρπιση (sputtering).

Σ' αυτό το σημείο, αξίζει να αναφερθεί ότι ο χαρακτηρισμός των υλικών διαδραματίζει καίριο ρόλο στην ετερογενή κατάλυση, προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της δραστηριότητας του

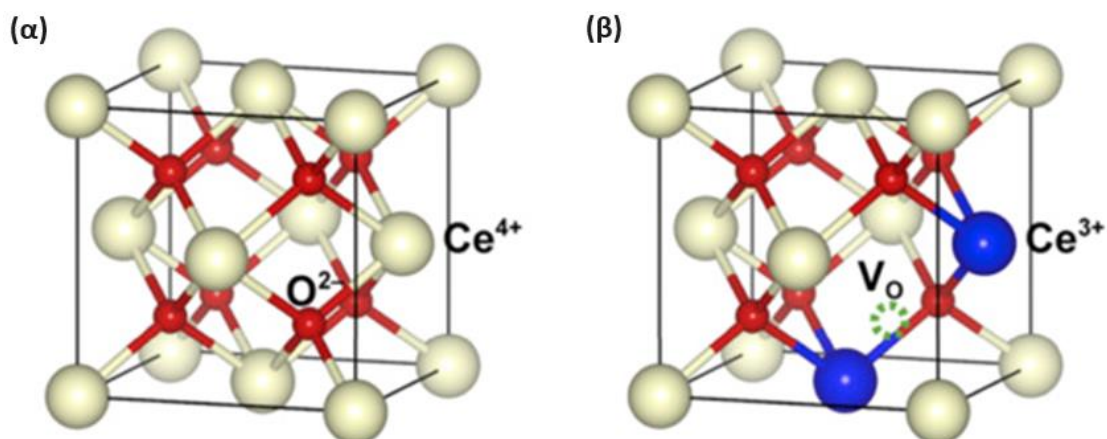
καταλύτη και της συσχέτισής της με τις φυσικοχημικές, μορφολογικές, δομικές, επιφανειακές, αναγωγικές και οπτικές του ιδιότητες. Η ανάγκη καλύτερου ελέγχου των ιδιοτήτων του καταλύτη προκύπτει από τις απαιτήσεις για περαιτέρω βελτιστοποίηση των καταλυτικών συστημάτων που βρίσκονται ήδη σε λειτουργία ή/και για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών. Στον Πίνακα 4 συνοψίζονται οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτών.

Πίνακας 4. Οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτών [1].

Τεχνική	Είδος πληροφορίας
Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	Κρυσταλλική δομή
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)	Επιφανειακή στοιχειακή ανάλυση και οξειδωτικές καταστάσεις
φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ (XAS)	Στοιχειακή ανάλυση, οξειδωτικές καταστάσεις. Δυνατότητα διερεύνησης τοπικής γεωμετρικής ή/και ηλεκτρονιακής δομής
Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)	Επιφανειακή δομή και μορφολογία
Μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM)	Μορφολογία και κρυσταλλική δομή
Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	Μοριακή δομή
Φασματοσκοπία Raman	Μοριακή και κρυσταλλική δομή
Θερμο-προγραμματιζόμενη χημειορόφηση	Επιφανειακή κάλυψη, κινητικές παράμετροι της διεργασίας εκρόφησης, ισχύς όξινων/αλκαλικών θέσεων, αναγωγική/οξειδωτική ενεργότητα
Βολταμετρία	Οξειδοαναγωγική ενεργότητα και αναστρεψιμότητα της οξειδοαναγωγικής διεργασίας
Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπεδησης (EIS)	Μεταφορά φορτίου και μάζας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις
Φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis)	Οπτικές ιδιότητες, συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου
Φωτοφωταύγεια	Ανασυνδυασμός φορτίου σε ημιαγωγούς, οξύτητα/βασικότητα καταλυτικών θέσεων, ταυτοποίηση ίχνους προσροφημένων ενδιαμέσων
Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	Μοριακή δομή, οξύτητα καταλυτικών κέντρων
Μαγνητικός συντονισμός ηλεκτρονίων (EMR)	Παραμαγνητικές καταστάσεις
Συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας (DFT), προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής	Μοντελοποίηση καταλυτικής δομής, στοιχειώδη βήματα καταλυτικών αντιδράσεων, θέση ατόμων

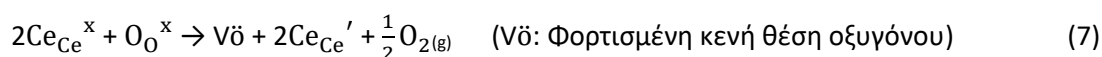
2. Οξείδιο του δημητρίου (CeO_2): Ιδιότητες και Καταλυτικές Εφαρμογές

Το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) ή δημητρία έχει χρησιμοποιηθεί είτε ως καταλύτης αυτός καθαυτός είτε ως υπόστρωμα ενεργών φάσεων σε καταλυτικές αντιδράσεις, λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών και επιφανειακών του ιδιοτήτων, καθώς και του χαμηλού του κόστους (σε σύγκριση με τα καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων). Το οξείδιο του δημητρίου έχει βρει καταλυτικές εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως η μείωση των οξειδίων του αζώτου, σε διεργασίες οξείδωσης, στην αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, στη ρευστή καταλυτική πυρόλυση (fluid catalytic cracking, FCC), στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (three-way catalytic converters, TWCs), στην οξείδωση ρύπων στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου και στην αφαίρεση αιθάλης από καυσάερια κινητήρα ντίζελ [19]. Η ευκολία με την οποία το δημήτριο εναλλάσσεται μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων (Ce^{3+} και Ce^{4+}) οδηγεί στον σχηματισμό επιφανειακών ατελειών, όπως κενές θέσεις οξυγόνου. Το στοιχειομετρικό CeO_2 υιοθετεί μια κυβική δομή φθορίτη (CaF_2) που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, με μια εδροκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα. Σ' αυτή τη δομή, κάθε ιόν Ce^{4+} έχει αριθμό συναρμογής 8 και βρίσκεται στο κέντρο της κυβικής κυψελίδας οκτώ κέντρων O^{2-} (Σχήμα 3α) [20],[21].



Σχήμα 3. (α) Ιδανική κρυσταλλική δομή του CeO_2 , (β) Κρυσταλλική δομή του CeO_2 παρουσία μίας κενής θέσης οξυγόνου συνοδευόμενης από δύο παραγόμενα είδη Ce^{3+} [20].

Κάθε ιόν O^{2-} είναι συναρμοσμένο με τέσσερα κέντρα Ce^{4+} . Λόγω της αντιστρεψιμότητας του επιφανειακού οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, η μη στοιχειομετρική δημητρία γενικά σχηματίζεται μέσω της απελευθέρωσης οξυγόνου και ο επακόλουθος σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου μέσα στην κρυσταλλική δομή δύναται να γίνει αντιληπτός, σύμφωνα με την Εξίσωση 7 [20]:



Το Σχήμα 3β απεικονίζει τις δομικές ατέλειες της δημητρίας. Με τον σχηματισμό μίας κενής θέσης οξυγόνου στο πλέγμα, η απομάκρυνση ενός ατόμου οξυγόνου αφήνει δύο ηλεκτρόνια εντοπισμένα στα δύο κατιόντα δημητρίου και μεταβάλλει τις οξειδωτικές καταστάσεις από Ce^{4+} σε Ce^{3+} [20].

Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το πλέγμα του δημητρίου διαστέλλεται (μείωση του Ce^{4+} σε Ce^{3+}) διότι το μέγεθος του ιόντος Ce^{3+} είναι μεγαλύτερο από αυτό του Ce^{4+} (0.114 nm έναντι 0.097 nm). Οι φάσεις αυτές σχηματίζονται κατά την αναγωγή και δεν είναι στοιχειομετρικές. Επιπλέον, σε ήπιες οξειδωτικές συνθήκες, οξειδώνονται σε CeO_2 , οδηγώντας σε υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του οξυγόνου [22]:

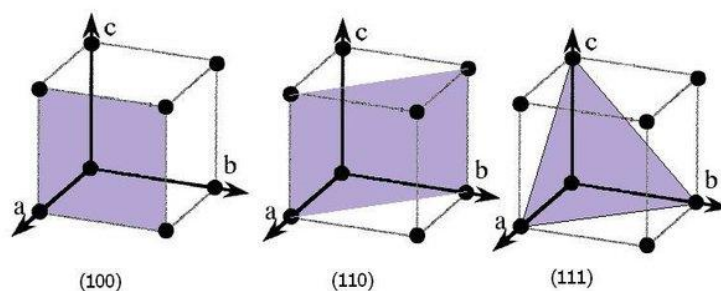


Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτός όταν το μέγεθος των κρυστάλλων CeO_2 μειώνεται στη νανο-κλίμακα. Οι επιφανειακές ατέλειες που αποτελούνται κυρίως από κενές θέσεις οξυγόνου εμπλουτίζουν την επιφανειακή χημεία της νανο-δομημένης δημητριάς. Πέρα απ' την αντιστρεψιμότητα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, η επιφάνεια του CeO_2 καταδεικνύεται με τη συνύπαρξη επιφανειακών όξινων και βασικών θέσεων. Οι τελικές ομάδες OH είναι τυπικά βάσεις στην επιφάνεια ενώ τα ιόντα Ce^{4+} έχουν όξινες ιδιότητες τόσο κατά Brønsted όσο και κατά Lewis [20]. Συνήθως, η καταλυτική ενεργότητα των υποστηριγμένων στη δημητρία καταλυτών εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα με την οποία η επιφάνεια του CeO_2 μπορεί να αναχθεί και το οξυγόνο ν' αποθηκευτεί. Με άλλα λόγια, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αποτελεσματικότητα των οξειδοαναγωγικών κύκλων $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ του υλικού. Γι' αυτό το λόγο, πολλές ερευνητικές προσπάθειες γίνονται προς την κατεύθυνση ελέγχου των συγκεντρώσεων των επιφανειακών ειδών Ce^{3+} και των κενών θέσεων οξυγόνου μέσω διαφόρων μεθόδων σύνθεσης, της προσθήκης κατάλληλων ενισχυτών και της μετέπειτα κατεργασίας του CeO_2 [20].

Η ανάπτυξη νανο-καταλυτών υψηλής ενεργότητας, εκλεκτικότητας και σταθερότητας δύναται να επιτευχθεί μέσω της κατάλληλης τροποποίησης του σχήματος και του μεγέθους των νανο-σωματιδίων. Με τη μείωση του μεγέθους των νανο-σωματιδίων δημητριάς (< 5 nm), το αναγωγικό οξυγόνο αυξάνεται σημαντικά, γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντική επίδραση του μεγέθους στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου της δημητριάς [22]. Τα τελευταία χρόνια, αρκετές μελέτες αφιερώθηκαν στην προσπάθεια μεταβολής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δημητριάς. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν αφορούσαν, κατά κύριο λόγο, την προσθήκη ζirkονίου και ύττριου με σκοπό την ενίσχυση της θερμικής της σταθερότητας και της ικανότητάς της να αποθηκεύει οξυγόνο. Πιο πρόσφατες έρευνες έχουν εστιάσει στον έλεγχο της μορφολογίας της δημητριάς, κυρίως στη νανο-κλίμακα και στη μελέτη της ως υπόστρωμα για διάφορες ενεργές φάσεις, καθώς η μορφολογία των νανο-σωματιδίων δημητριάς επηρεάζει δραματικά την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα των υποστηριγμένων καταλυτών [22].

Όπως προαναφέρθηκε, το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) έχει χρησιμότητα σε πολλές καταλυτικές διεργασίες, όπως η μείωση τοξικών εκπομπών, η αφαίρεση αιθάλης ντίζελ, η επεξεργασία λυμάτων, η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η αναμόρφωση μέσω ατμού κλπ. [23]. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή θερμική σταθερότητα της δημητριάς σε συνδυασμό με την υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) και την κινητικότητα οξυγόνου [23]. Θεωρητικές και πειραματικές μελέτες έχουν αναδείξει τον σημαίνοντα ρόλο της κατάλληλης τροποποίησης του μεγέθους και του σχήματος των νανο-σωματιδίων δημητριάς στις οξειδοαναγωγικές κι επιφανειακές της ιδιότητες και κατ' επέκταση στην καταλυτική της συμπεριφορά. Η ανάπτυξη καταλυτών με προκαθορισμένα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά αποτελεί πεδίο ενδιαφέροντος στον τομέα της

ετερογενούς κατάλυσης. Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην καταλυτική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερης σημασίας στην ετερογενή κατάλυση. Ειδικότερα, όταν το μέγεθος των καταλυτικών υλικών μειώνεται σε 1–10 nm ή ακόμα και σε κλίμακα μικρότερη των νανο-μέτρων (π.χ. μονοατομικοί καταλύτες), παρατηρούνται ισχυρές επιδράσεις μεγέθους στην καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα τους λόγω διακριτών μεταβολών στις επιφανειακές φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών εν συγκρίσει με τα bulk υλικά. Επίσης, η μορφολογία των καταλυτών διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην επιφανειακή χημεία και στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των επιφανειακών ενεργών κέντρων [20]. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ενέργεια σχηματισμού των κενών θέσεων οξυγόνου εξαρτάται από τα εκτιθέμενα κρυσταλλικά επίπεδα, ακολουθώντας τη σειρά: $\{111\} > \{100\} > \{110\}$ [24]. Το Σχήμα 4 απεικονίζει τα επίπεδα (100), (110) και (111) σε κυβικό κρύσταλλο. Έρευνες αναφορικά με τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας με συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα έδειξαν ότι οι νανο-ράβδοι δημητρίας, όπου εκτίθενται τα κρυσταλλικά επίπεδα $\{100\}$ και $\{110\}$, εμφάνισαν υψηλή ενεργότητα ως προς την οξείδωση του CO. Επίσης, πιο εκτενείς μελέτες κατέδειξαν την αλληλοσυσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας και των ασθενώς συνδεδεμένων ειδών οξυγόνου [23].



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση των επιπέδων (100), (110) και (111) σε κυβικό κρύσταλλο [25].

Έτσι, ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην ανάπτυξη νανο-καταλυτών με συγκεκριμένο σχήμα και μέγεθος μέσω κατάλληλων μεθόδων σύνθεσης. Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει μια επισκόπηση των μεθόδων σύνθεσης νανο-σωματιδίων δημητρίας.

Πίνακας 5. Σύνοψη μεθόδων σύνθεσης νανο-σωματιδίων CeO₂ [20].

Μέθοδος σύνθεσης	Διαλύτης	Αντιδραστήρια	Συνθήκες	Μορφολογία
Υδροθερμική	Νερό	NaOH, Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	100 °C/24 ώρες σε φιάλη Pyrex 160 °C /12 ώρες σε αυτόκλειστο	Νανο-ράβδοι 8×60 nm
Υδροθερμική	Νερό	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, αμμωνία, υπεροξείδιο του υδρογόνου	250 °C σε διαφορετικούς χρόνους, ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες	Νανο-σωματίδια 10–15 nm
Υδροθερμική	Νερό	NaOH, Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	100, 140, 180 °C σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αλκαλίων για 24 ώρες	Νανο-πολύεδρα 11 ± 1.8 nm Νανο-ράβδοι (9.6±1.2)×(50–200) nm Νανο-κύβοι 36.1±7.1nm
Υδροθερμική	Νερό	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ουρία	160 °C σε διαφορετικούς χρόνους	Νανο-οκτάεδρα 300 nm
Υδροθερμική	Νερό	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Na ₃ PO ₄ ·6H ₂ O	170 °C σε διαφορετικούς χρόνους	Νανο-οκτάεδρα 100–200 nm Νανο-ράβδοι εκατοντάδες νανόμετρα
Υδροθερμική	Νερό	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, NaOH, CeCl ₃ ·7H ₂ O, NaNO ₃ , NaBrO ₃ , NaBr, NaI και Na ₂ SO ₄	150 °C σε διαφορετικούς χρόνους	Διαφορετική μορφολογία όταν προστίθενται διαφορετικά ανιόντα κατά την υδροθερμική κατεργασία, συμπεριλαμβανομένων νανο-ράβδων και νανο-κύβων

Οι μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών μπορούν να περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, προσρόφηση N₂ στους –196 °C, περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-φασματοσκοπία ακτίνων X διασποράς ενέργειας (SEM-EDX), θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (TPR), και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Για παράδειγμα, κατά τον χαρακτηρισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων του CeO₂, η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου, η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και η συγκέντρωση των ειδών Ce³⁺ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κύριες παράμετροι για τη συσχέτιση με την καταλυτική δραστηριότητα. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της χημικής κατάστασης των ετερογενών καταλυτών, παρέχοντας μια ποσοτική ανάλυση των επιφανειακών τους ιδιοτήτων [20].

Όπως αναφέρθηκε, η ενεργότητα του καταλύτη επηρεάζεται από τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς και από τη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Κάποια παραδείγματα διεργασιών που θα αναλυθούν στη συνέχεια και αφορούν νανο-δομημένα

μικτά οξειδία με βάση το CeO_2 απουσία ευγενών μετάλλων είναι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, η απομάκρυνση οξειδίων του αζώτου, η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (steam methane reforming, SMR), η ξηρή αναμόρφωση (dry reforming), η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (water-gas shift, WGS), φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, κ.ά. [26],[27]. Η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μια αντίδραση ενδιαφέροντος σε κυψέλες καυσίμου, συστήματα καθαρισμού εξατμίσεων αυτοκινήτων, μάσκες αερίων και αισθητήρες μονοξειδίου του άνθρακα [27].

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) συγκαταλέγονται στους πιο επικίνδυνους ρύπους (συνήθως εκπέμπονται από λέβητες και κινητήρες ντίζελ). Οι αρνητικές τους επιπτώσεις είναι μεγάλες στην ανθρώπινη υγεία και στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Η εκλεκτική προσρόφηση (selective adsorption), η καταλυτική (catalytic decomposition) και η θερμική διάσπαση (thermal decomposition) συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών των NO_x [27]. Το υδρογόνο θεωρείται καθαρή ενέργεια και έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της κλιματικής αλλαγής, της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και της ενεργειακής κρίσης. Το H_2 παράγεται μέσω της διαδικασίας αναμόρφωσης υδρογονανθράκων και αλκοολών. Η αναμόρφωση της μεθανόλης με ατμό (steam reforming of methanol, SRM) αποτελεί μια διαδικασία που έχει ως σκοπό τη μεγιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου. Οι καταλύτες με βάση το Cu χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην τεχνική SRM, διότι έχουν χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τους καταλύτες μετάλλων της ομάδας VIII B, καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς H_2 και CO_2 και υψηλότερη ενεργότητα στη μετατροπή της μεθανόλης. Το CeO_2 αυξάνει την επιφάνεια και τη σταθερότητα του καταλύτη ενώ προάγει τη διασπορά της ενεργού φάσης Cu [27].

Η ξηρή αναμόρφωση με διοξείδιο του άνθρακα (dry reforming) χρησιμοποιείται για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas). Το αέριο αυτό έχει την ικανότητα να μετατραπεί σε χημικά αλλά και σε υγρά καύσιμα. Οι καταλύτες CeO_2 χρησιμοποιούνται στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (dry reforming of methane, DRM), κατά την οποία δύο αέρια θερμοκηπίου (CH_4 and CO_2) μετατρέπονται σε αέριο σύνθεσης με μικρή μοριακή αναλογία H_2/CO [27]. Τα αέρια πλούσια σε υδρογόνο παράγονται συχνά από αναμόρφωση με ατμό ή από αεριοποίηση (gasification). Το ποσοστό CO (0.5 ~ 2 vol% CO) που περιέχουν, μπορεί να δηλητηριάσει τα ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (proton-exchange membrane fuel cells, PEMFCs) [27]. Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (water-gas shift, WGS), μειώνει την αναλογία του CO/H_2 στο αέριο σύνθεσης, καθαρίζει και παράγει υδρογόνο και συμβάλει στην εξάλειψη του CO . Οι καταλύτες Cu χρησιμοποιούνται στη WGS λόγω του χαμηλού τους κόστους και της καταλυτικής τους δραστηριότητας ενώ το CeO_2 χρησιμοποιείται σε καταλύτες μη ευγενών μετάλλων [27].

3. Μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίας (Co/CeO₂): Συνέργεια και Καταλυτική Ενεργότητα

Το πλήθος των βιομηχανικών και περιβαλλοντικών εφαρμογών των νανο-δομημένων καταλυτών έχει οδηγήσει τους επιστήμονες στον ορθολογικό σχεδιασμό νέων υλικών με βελτιωμένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Διάφορες παράμετροι, όπως το σχήμα, το μέγεθος, η επιφανειακή σύσταση και η οξειδωτική κατάσταση μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα των νανο-καταλυτών [28][30]. Για παράδειγμα, σχετιζόμενες με το μέγεθος μεταβολές στην ηλεκτρονιακή δομή και την επιφανειακή συναρμογή των ατόμων μπορούν να επηρεάσουν την καταλυτική συμπεριφορά [28]. Επιπλέον, λόγω των διαφορετικών ενεργειών σύνδεσης των προσροφημένων ουσιών σε κρυσταλλικά επίπεδα διαφόρων προσανατολισμών, το σχήμα των νανο-σωματιδίων έχει επίσης σημαντική επίδραση στη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτών [28]. Η μορφολογία των νανο-σωματιδίων (σχήμα και μέγεθος) μπορεί να επηρεάσει τον σχηματισμό και τη σταθερότητα των επιφανειακών οξειδίων σε μία αντίδραση, γεγονός που επιδρά στη δραστηριότητα, καθώς η παρουσία συγκεκριμένων οξειδίων δύναται να δράσει είτε ευνοϊκά είτε επιζήμια κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης [28].

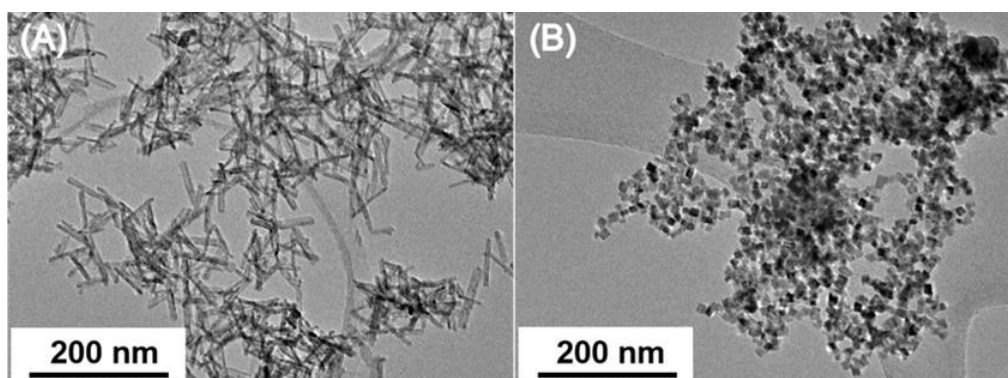
Επί τη βάση των παραπάνω, σ' αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το υπόστρωμα μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της δομικής σταθερότητας των μεταλλικών νανο-σωματιδίων σ' ένα αντιδρών περιβάλλον [28]. Το υπόστρωμα είναι σημαντικό για τη σταθερότητα των μεταλλικών νανο-σωματιδίων σε μία αντίδραση, καθώς η ισχυρή του σύνδεση με αυτά μπορεί ν' αποτρέψει την πυροσυσσώματωση. Ακόμη, το περιβάλλον αντίδρασης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν γίνεται λόγος για αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα, καθώς επηρεάζεται η χημική κατάσταση του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, η πυροσυσσώματωση και η δηλητηρίαση που αποτελούν τις κύριες αιτίες υποβάθμισης της καταλυτικής ενεργότητας των νανο-καταλυτών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Επομένως, η κατανόηση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι ιδιαίτερης σημασίας για τον ορθολογικό σχεδιασμό εξαιρετικά ενεργών καταλυτών [28].

Για αναγωγικά οξείδια, όπως η δημητρία, ο ρόλος του υποστρώματος είναι μερικώς τουλάχιστον η μεταφορά οξυγόνου προς ή από το μέταλλο. Ένα οξείδιο μπορεί επίσης να δημιουργήσει δεσμικές αλληλεπιδράσεις μ' ένα μεταλλικό καταλύτη που μπορούν να τροποποιήσουν τις ιδιότητες προσρόφησης/αντίδρασης του μετάλλου. Όπως και με τα αναγωγικά οξείδια που μεταφέρουν οξυγόνο, στους υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες που επηρεάζονται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις πρέπει να υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ των φάσεων, ώστε να μεγιστοποιείται η διεπιφάνεια οξειδίου-μετάλλου [31].

Στην ετερογενή κατάλυση, η χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε διάφορα οξείδια είναι ιδιαίτερης σημασίας με τους συγκεκριμένους καταλύτες να μελετώνται σε πλήθος εφαρμογών, όπως η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, η απομάκρυνση σωματιδίων αιθάλης ντίζελ, η αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό και άλλες. Οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος, σε σύγκριση με τους υποστηριγμένους καταλύτες ευγενών μετάλλων και την εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά [32].

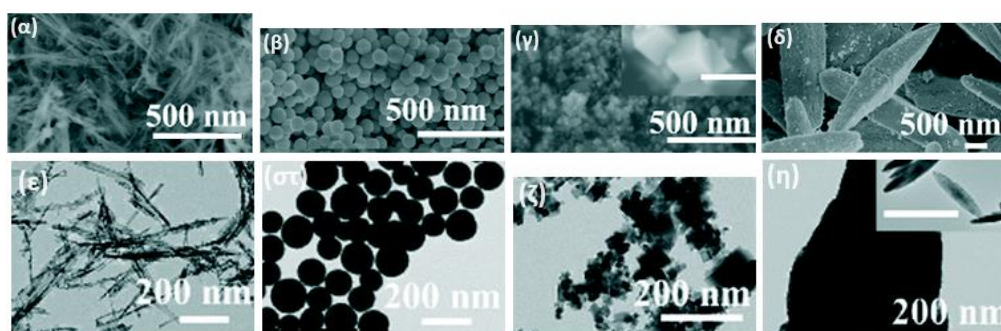
Το κοβάλτιο (Co) αποτελεί ένα μέταλλο μετάπτωσης που παρουσιάζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, η οποία οφείλεται στην εύκολη μεταφορά ηλεκτρονίων, στην αφθονία των οξειδίων κοβαλτίου σε επιφανειακές κενές θέσεις και στην εναλλαγή μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων σθένους του ($\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$). Διάφορες καταλυτικές εφαρμογές των οξειδίων κοβαλτίου αποτελούν η χρήση τους ως ηλεκτροκαταλύτες στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER) σε αλκαλικές συνθήκες, ως αντικαταστάτες των ευγενών μετάλλων στην υδρογόνωση του CO_2 προς αιθανόλη και στην οξείδωση του CO σε χαμηλή θερμοκρασία [32].

Για την ακρίβεια, τα υποστρώματα CeO_2NR (ράβδοι δημητριάς) και CeO_2NC (κύβοι δημητριάς) έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς των οξειδίων κοβαλτίου με τη σύνθεσή τους να πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου καταβύθισης-εναπόθεσης (precipitation-deposition). Η μελέτη των υποστηριγμένων στη δημητρία καταλυτών κοβαλτίου έγινε με σκοπό την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα και της επίδρασης της μορφολογίας του φορέα στις επιφανειακές ατέλειες και την αναγωγική ικανότητα των υποστηριγμένων καταλυτών κοβαλτίου [32]. Σε αυτά τα πειράματα, η κρυσταλλικότητα των υποστηριγμένων καταλυτών κοβαλτίου επιβεβαιώθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μορφολογία ή το είδος του υποστρώματος έχει σημαντική επίδραση στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των συμπλεγμάτων και στη διασπορά του οξειδίου του κοβαλτίου. Το καθαρό υπόστρωμα ραβδοειδούς μορφολογίας εμφάνισε πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($112.5 \text{ m}^2/\text{g}$) σε σχέση με το αντίστοιχο υπόστρωμα κυβικής μορφολογίας ($48.7 \text{ m}^2/\text{g}$) λόγω του μικρότερου μεγέθους σωματιδίων (4.9 nm για CeO_2NR και 23.8 nm για CeO_2NC) [32]. Η εναπόθεση των ειδών CoO_x οδήγησε σε μικρή μείωση της επιφάνειας στους υποστηριγμένους καταλύτες με το δείγμα ραβδοειδούς μορφολογίας να συνεχίζει να εμφανίζει τη μεγαλύτερη επιφάνεια ($103.0 \text{ m}^2/\text{g}$ για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NR}$ και $46.1 \text{ m}^2/\text{g}$ για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NC}$) [32]. Με σκοπό την κατανόηση των διαφορών στη μικροδομή, το σχήμα και το μέγεθος των υποστηριγμένων καταλυτών, πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Το δείγμα CeO_2NR εμφανίζει σωματίδια ραβδοειδούς μορφολογίας διαμέτρου $\sim 5 \text{ nm}$ ενώ το μήκος τους κυμαίνεται από 50 έως 100 nm . Το δείγμα CeO_2NC έχει κυβική μορφολογία με μήκος άκρων 20 nm . Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5, η προσθήκη του Co δεν επηρεάζει τη μορφολογία των καθαρών υποστρωμάτων δημητριάς [32].



Σχήμα 5. Εικόνες TEM των υποστηριγμένων στη δημητρία καταλυτών κοβαλτίου (A) ραβδοειδούς και (B) κυβικής μορφολογίας [32].

Οι αναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών μελετήθηκαν μέσω θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (Temperature-Programmed Reduction, TPR). Η αναγωγή του Co_3O_4 λαμβάνει χώρα σε δύο διαδοχικά βήματα που περιλαμβάνουν την ενδιάμεση αναγωγή από Co^{3+} σε Co^{2+} και την τελική αναγωγή σε Co^0 , εμφανίζοντας δύο κορυφές στους 307 °C και 401 °C, αντίστοιχα [32]. Επιπρόσθετα, τα καθαρά υποστρώματα δημητριάς παρουσιάζουν δύο κορυφές, οι οποίες οφείλονται στην επιφανειακή αναγωγή του Ce^{4+} στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών (488 °C για CeO_2NR και 495 °C για CeO_2NC) και στην αναγωγή του bulk Ce^{4+} σε υψηλότερη θερμοκρασία (817 °C για CeO_2NR και 811 °C για CeO_2NC) [32]. Ειδικότερα, η δημητρία ραβδοειδούς μορφολογίας (CeO_2NR) παρουσιάζει μεγαλύτερη κατανάλωση H_2 και χαμηλότερη θερμοκρασία αναγωγής λόγω των ιδιαίτερα δραστικών εκτιθέμενων κρυσταλλικών επιπέδων (100)/(110) με μία σημαντική ποσότητα επιφανειακών ατελειών (111), υποδηλώνοντας ότι το υπόστρωμα CeO_2NR εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα απελευθέρωσης πλεγματού οξυγόνου που είναι σημαντική σε πολλές καταλυτικές διεργασίες οξειδοαναγωγής ή ανταλλαγής οξυγόνου [32]. Όσον αφορά τους υποστηριγμένους στη δημητρία καταλύτες κοβαλτίου, οι κορυφές αναγωγής σε χαμηλή θερμοκρασία (~249 °C για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NR}$ και ~245 °C για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NC}$) οφείλονται στην αναγωγή της φάσης Co_3O_4 σε CoO , ενώ οι κορυφές σε υψηλότερη θερμοκρασία (~315 °C για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NR}$ και ~306 °C για $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NC}$) αποδίδονται στην αναγωγή του Co^{2+} σε μεταλλικό Co . Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αναγωγή των υποστηριγμένων καταλυτών πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές των καθαρών οξειδίων Co_3O_4 και CeO_2 , γεγονός που υποδεικνύει τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ειδών CoO_x και των υποστρωμάτων CeO_2 [32]. Επιπρόσθετα, ο καταλύτης $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2\text{NR}$ παρουσιάζει τη βέλτιστη δραστικότητα στην αντίδραση οξείδωσης του CO , γεγονός που καταδεικνύει τον κίριο ρόλο του υποστρώματος δημητριάς ραβδοειδούς μορφολογίας, το οποίο εμφανίζει αφθονία σε επιφανειακές κενές θέσεις οξυγόνου, υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και κινητικότητα οξυγόνου, καθώς και εξαιρετική συμπεριφορά προσρόφησης/εκρόφησης των ειδών CO και O_2 [32]. Για την ακρίβεια, η συνέργεια ανάμεσα στο μέταλλο και τον φορέα δύναται να επηρεάσει τις γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις σ' ένα καταλυτικό σύστημα, οδηγώντας σε βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά, όπως έχει αναλυθεί και για τα μικτά οξείδια $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ [33],[34]. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα (Strong Metal-Support Interactions, SMSI) επηρεάζουν τις γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μεταλλικών σωματιδίων, μεταβάλλοντας έτσι τις καταλυτικές τους ιδιότητες [35]. Προς την κατεύθυνση κατανόησης του φαινομένου SMSI, καταλύτες Co υποστηριγμένοι σε νανο-σωματίδια δημητριάς διαφορετικής μορφολογίας (ράβδοι, κύβοι, σφαίρες, άτρακτοι, Σχήμα 6) μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Water-Gas Shift, WGS) [36].



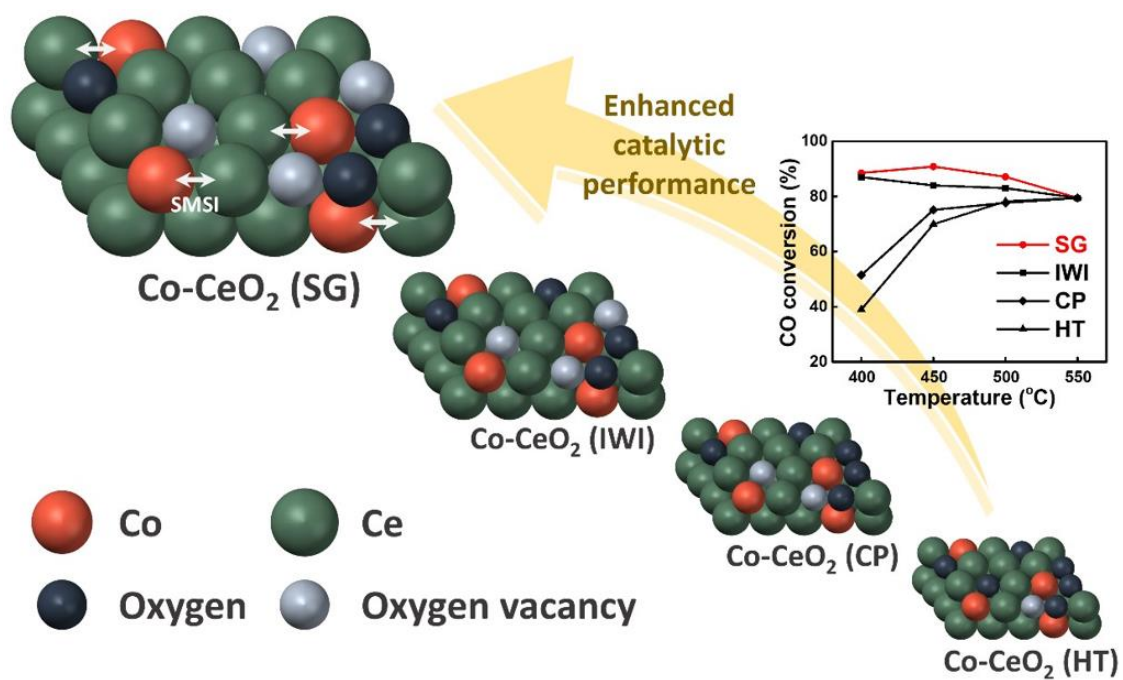
Σχήμα 6. Εικόνες (α-δ) SEM των καθαρών υποστρωμάτων CeO_2 και (ε-η) TEM των υποστηριγμένων καταλυτών Co/CeO_2 , ραβδοειδούς (α,ε), σφαιρικής (β,στ), κυβικής (γ,ζ) και άτρακτοειδούς (δ,η) μορφολογίας [36].

Πιο συγκεκριμένα, οι μη κατεργασμένοι καταλύτες CeO_2 και Co/CeO_2 παρουσίασαν μετατροπές σε CO μικρότερες από 30%. Ωστόσο, μετά την *in situ* κατεργασία των καταλυτών Co/CeO_2 με 10% H_2/Ar στους 400 °C για 1 ώρα, η καταλυτική τους ενεργότητα βελτιώθηκε σημαντικά, ακολουθώντας τη σειρά: Co/CeO_2 -άτρακτοι < Co/CeO_2 -ράβδοι < Co/CeO_2 -κύβοι < Co/CeO_2 -σφαίρες [36]. Ο καταλύτης Co/CeO_2 σφαιρικής μορφολογίας εμφάνισε υψηλό ρυθμό αντίδρασης και σταθερότητα, καθώς η αναγωγική κατεργασία που υπέστη ισχυροποίησε τις αλληλεπιδράσεις κοβαλτίου-δημητρίας, οι οποίες είναι σημαντικές για την αντίδραση WGS. Είναι εμφανές ότι η μορφολογία των φορέων δημητρίας έχει ιδιαίτερη επίδραση στην ισχύ των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, επηρεάζοντας έτσι και το βαθμό αναγωγής του κοβαλτίου [36]. Για την αντίδραση WGS υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί, ο οξειδοαναγωγικός (redox mechanism) και ο συνεργατικός (associative mechanism) [36], τα στοιχειώδη βήματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Στους καταλύτες Co/CeO_2 , η αντίδραση WGS ακολουθεί τον συνεργατικό μηχανισμό, με τον σχηματισμό της καρβοξυλικής ομάδας ν' αποτελεί το ρυθμο-καθοριστικό βήμα (rate-determining step). Εν συγκρίσει με τα καθαρά υποστρώματα δημητρίας, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις κοβαλτίου-δημητρίας βελτιώνουν τη σταθερότητα των καρβοξυλικών ενδιάμεσων ειδών, τα οποία προωθούν την αντίδραση WGS [36].

Πίνακας 6. Οι μηχανισμοί της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (WGS) [36].

Οξειδοαναγωγικός μηχανισμός	Συνεργατικός μηχανισμός
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$	$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$
$\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}^*$	$\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}^*$
$\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}^*$	$\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{COOH}^*$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^*$	$\text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}^*$
$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$
$2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	$2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

Επιπρόσθετα, καταλύτες Co-CeO_2 , με φόρτιση σε Co ίση με 15 wt%, παρασκευάστηκαν μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης (λύματος-πηκτώματος, συγκαταβύθισης, διαδοχικών ξηρών εμποτισμών, υδροθερμικής) και μελετήθηκαν στην αντίδραση WGS υψηλής θερμοκρασίας [37]. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτώματος εμφάνισε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ακόμη και σε εξαιρετικά αντίξοες συνθήκες ($\text{GHSV} = 143,000 \text{ h}^{-1}$, $[\text{CO}] = 38.2\%$ επί ξηρού) συγκριτικά με τις βιομηχανικές συνθήκες της αντίδρασης ($\text{GHSV} = 3000 \text{ h}^{-1}$, $[\text{CO}] = 10\%$). Η πολύ καλή συμπεριφορά του εν λόγω καταλύτη (~90% μετατροπή του CO στους 450 °C) οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου, γεγονός που σχετίζεται με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [37], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της μελέτης σταθερότητας του καταλύτη στους 400 °C και σε $\text{GHSV} = 203,000 \text{ h}^{-1}$, παρατηρήθηκε απενεργοποίησή του μετά από 20 ώρες [37].

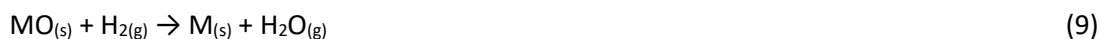


Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μετάλλου φορέα και της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες Co–CeO₂ που παρασκευάστηκαν μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης (λύματος-πηκτώματος-SG, διαδοχικών ξηρών εμποτισμών-IWI, συγκαταβύθισης-CP, υδροθερμικής-HT). Συνθήκες αντίδρασης:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2} = 2.0, \text{GHSV} = 143,000 \text{ h}^{-1} [37].$$

4. Τεχνική Θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H₂-TPR): Γενικά Στοιχεία Λειτουργίας και Παράμετροι Ανάλυσης

Οι σημαντικές ιδιότητες των μεταλλοξειδίων, οι οποίες είναι ιδιαίτερης σημασίας στο πεδίο της εφαρμοσμένης επιστήμης και τεχνολογίας συνδέονται με τη μαγνητική, ηλεκτρική, διηλεκτρική, οπτική, οξεοβασική και την οξειδοαναγωγική τους συμπεριφορά [38]. Τα μεταλλοξείδια και ειδικότερα, τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να έχουν περισσότερες από μία σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις, δίνοντάς τους τη δυνατότητα να καταλύουν αντιδράσεις που απαιτούν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων και των επιφανειακών ενεργών κέντρων (π.χ. οξείδωση, αφυδρογόνωση, κλπ.) [38]. Αντιθέτως, είναι γνωστό ότι άλλα είδη μεταλλοξειδίων μπορεί να μην συνιστούν αναγωγικά υλικά. Τα οξείδια του χαλκού, του νικελίου, του κοβαλτίου, του μολυβδαινίου, είναι μερικά μόνο παραδείγματα αναγωγικών οξειδίων. Οι αναγωγικές ιδιότητες των μεταλλοξειδίων μπορούν να καθοριστούν ποσοτικά μελετώντας την αντίδραση ανάμεσα στο μεταλλοξείδιο (MO) και το υδρογόνο προς σχηματισμό μετάλλου (M) και υδρατμών [38],[39],[40]:



Κατά τη διάρκεια ορισμένων αντιδράσεων που καταλύονται από μεταλλοξείδια, αυτά υφίστανται ταυτόχρονα αναγωγή και επανοξείδωση μέσω απώλειας και απόκτησης του επιφανειακού πλεγματικού οξυγόνου προς και από την αέρια φάση. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται οξειδοαναγωγική κατάλυση. Οι οξειδοαναγωγικές και οξεοβασικές ιδιότητες αποτελούν τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των καταλυτών μεταλλοξειδίων. Κάποια απλά μεταλλοξείδια, όπως V₂O₅, CoO₂, NiO, MnO₂, CeO₂, MgO και μερικά μικτά μεταλλοξείδια εμφανίζουν οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ως έχουν ή ως φορείς σαν οξειδωτικοί καταλύτες [38].

Η τεχνική θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (Temperature-Programmed Reduction, TPR) χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό καταλυτών μεταλλοξειδίων ως προς τις οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες. Η τεχνική TPR βασίζεται στην αναγωγική ικανότητα των ειδών σε στερεά υλικά μέσω ενός αερίου, γενικά του υδρογόνου, την ίδια στιγμή που η θερμοκρασία του συστήματος αλλάζει με προκαθορισμένο τρόπο (γενικά, γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας) [38]. Η μείωση της συγκέντρωσης του αναγωγικού αερίου στο αέριο εκροής σε σχέση με την αρχική του συγκέντρωση επιτρέπει τον έλεγχο της προόδου της διαδικασίας αναγωγής. Τ' αποτελέσματα επιτρέπουν τη λήψη πληροφοριών όχι μόνο καθαρά αναλυτικής φύσεως αλλά κυρίως σχετικά με την κατάσταση των ειδών που υπάρχουν στο υλικό [38]. Η τεχνική TPR προβλέπει την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος με ομοιόμορφο ρυθμό ($T_i = T_0 + \beta t$, όπου β είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας) μετρώντας και καταγράφοντας τον ρυθμό με τον οποίο το δείγμα (ή το ενεργό στοιχείο του δείγματος) ανάγεται υπό αναγωγική ατμόσφαιρα γνωστής συγκέντρωσης. Η ακόλουθη αντίδραση ισχύει [38]:

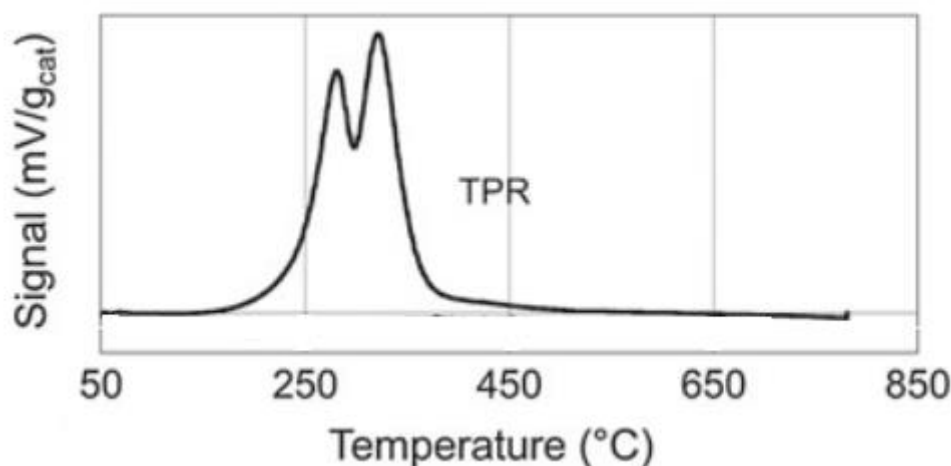


Ουσιαστικά, μια τυπική διάταξη TPR αποτελείται από τρία μέρη [38]:

- (i) τις γραμμές των αερίων για την προ-κατεργασία και την ανάλυση
- (ii) τον ηλεκτρικά ελεγχόμενο αντιδραστήρα
- (iii) τον ανιχνευτή για την ποσοτική αξιολόγηση της κατανάλωσης αερίου

Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται λειτουργούν σε πίεση περιβάλλοντος (υπό ροή αερίου) ή υπό κενό [38]. Συνήθως, τοποθετούνται ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) που παράγουν σήμα εξόδου ανάλογο της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο φέρον αέριο. Η λειτουργία του ανιχνευτή TCD βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς της θερμικής αγωγιμότητας ανάμεσα στο καθαρό φέρον αέριο και στο μίγμα φέροντος/αντιδρώντος αερίου. Ο ανιχνευτής TCD είναι πιο ευαίσθητος όταν οι θερμικές αγωγιμότητες των δύο αερίων στο μίγμα είναι πολύ διαφορετικές. Για τον λόγο αυτό, το αργό ή το άζωτο προτιμώνται ως φέροντα αέρια στην τεχνική TPR (οι θερμικές αγωγιμότητες Ar , N_2 και H_2 είναι $45.46 \cdot 10^{-6}$, $65.71 \cdot 10^{-6}$ και $471.11 \cdot 10^{-6} \text{ cal}/(\text{cms K})$, αντίστοιχα) [38]. Επιπλέον, η μεταβολή στη θερμική αγωγιμότητα είναι ανάλογη με το μοριακό κλάσμα του αντιδρώντος αερίου στο μίγμα σε χαμηλές μόνο συγκεντρώσεις του αντιδρώντος αερίου. Προκειμένου να διατηρηθεί υψηλή ευαισθησία στον ανιχνευτή, η συγκέντρωση του αντιδρώντος αερίου στο μίγμα πρέπει να περιορίζεται στο εύρος 1–10% [38]. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPR, είναι δυνατό να σχηματιστούν διάφορα προϊόντα όπως H_2O , CO ή CO_2 και γι' αυτό είναι σημαντικό ν' αφαιρεθούν όλα τα ανεπιθύμητα μόρια αερίου που μπορεί να παρεμβαίνουν στο σήμα εξόδου. Πέρα από την ορθή διαδικασία προ-κατεργασίας του δείγματος, είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων παγίδων για την αναστολή των δευτερογενών προϊόντων και πρέπει να υπάρχουν στη διάταξη της συσκευής [38].

Γενικά, πριν την έναρξη μιας ανάλυσης TPR, το δείγμα πρέπει να είναι στην οξειδωμένη του μορφή. Σ' αυτή την περίπτωση, η προ-κατεργασία συνίσταται στην οξείδωση του δείγματος σε ρέοντα αέρα ή καθαρό οξυγόνο και στη συνέχεια καθαρισμό του σχηματιζόμενου προϊόντος (όπως νερό και υπολείμματα άνθρακα) με ροή αδρανούς αερίου. Οι δύο διαδικασίες πρέπει να γίνουν σε δεδομένη θερμοκρασία για να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα των ενεργειών [38]. Στην αρχή ενός πειράματος TPR, ένα αναγωγικό αέριο ρέει πάνω από σταθερή ποσότητα στερεού σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλή ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση. Η θερμοκρασία έναρξης του πειράματος πρέπει να είναι κάτω από την αναμενόμενη θερμοκρασία αναγωγής της υπό μελέτη φάσης. Σ' αυτή την κατάσταση, παρατηρείται μια επίπεδη γραμμή υποβάθρου επειδή δεν καταναλώνεται υδρογόνο από το δείγμα (οι δύο κλάδοι του TCD βρίσκονται στην ίδια συγκέντρωση ενεργού αερίου σύστασης). Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται με σταθερό ρυθμό (β , $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και καθώς αρχίζει η αναγωγή, το υδρογόνο καταναλώνεται από το αέριο μίγμα (μίγματα H_2/Ar ή H_2/N_2) και ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή (TCD). Το σήμα TCD αυξάνεται αναλογικά με τον ρυθμό κατανάλωσης του υδρογόνου. Όταν η αναγωγή σταματήσει, δεν καταναλώνεται άλλο υδρογόνο και το σήμα TCD επιστρέφει στη γραμμή υποβάθρου του [38]. Λαμβάνεται μια κορυφή (Σχήμα 8) της οποίας το μέγιστο αντιπροσωπεύει τον μέγιστο ρυθμό με τον οποίο καταναλώνεται το υδρογόνο (δηλαδή η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αναγωγής, T_{max}). Διάφορες κορυφές ($T_{\text{max},i}$) μπορούν να ανιχνευθούν κατά τη διάρκεια αύξησης της θερμοκρασίας, εάν ενδέχεται να προκύψουν διαφορετικά στάδια αναγωγής και καθένα απ' αυτά απαιτεί μία δεδομένη τιμή θερμικής ενέργειας. Το πλάτος κάθε κορυφής είναι ανάλογο του ρυθμού αντίδρασης. Βάσει κατάλληλων δοκιμών βαθμονόμησης, η ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται μπορεί να ληφθεί από την ολοκλήρωση του γραφήματος κάθε κορυφής. Οι δοκιμές βαθμονόμησης επιτυγχάνονται εύκολα με έγχυση στη διάταξη TPR διαφόρων γνωστών ποσοτήτων υδρογόνου. Η γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης που λαμβάνεται (σήμα ανιχνευτή ως προς γραμμομόρια H_2) χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό υπολογισμό του βαθμού αναγωγής του πραγματικού υπό μελέτη δείγματος [38].



Σχήμα 8. Παράδειγμα ενός τυπικού προφίλ TPR [38].

Η επιλογή των αναλυτικών παραμέτρων ενός πειράματος TPR και συγκεκριμένα ο όγκος/η μάζα του δείγματος, ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας, η συγκέντρωση και ο ρυθμός της ροής είναι θεμελιώδους σημασίας για τη λήψη των αποτελεσμάτων TPR [38]. Ο όγκος (και η μάζα) του δείγματος θα πρέπει να διατηρείται ιδανικά στο ελάχιστο, καθώς έτσι μειώνονται προβλήματα που οφείλονται στην πίεση αναρρόφησης, στις διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ αισθητήρα και δείγματος και στην ανομοιομορφή συγκέντρωση αερίου στο στερεό. Όσο μικρότερη ποσότητα δείγματος χρησιμοποιείται, τόσο ευκολότερο είναι να χειριστεί κανείς την ανάλυση και συγκεκριμένα, σχηματίζεται λιγότερο νερό, αποφεύγοντας έτσι προβλήματα στο σύστημα απομάκρυνσης του νερού [38]. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος πρέπει να ελέγχεται. Τα πολύ μικρά σωματίδια μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία πίεσης αναρρόφησης και συνακόλουθων προβλημάτων αναφορικά με τη διατήρηση σταθερής ροής κατά μήκος του δείγματος, ενώ πολύ μεγάλα σωματίδια μπορεί να οδηγήσουν σε προβλήματα διάχυσης εντός των σωματιδίων, οδηγώντας σε παραμορφωμένες κορυφές [38]. Όσον αφορά τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, υπάρχουν πλεονεκτήματα στην επίτευξη ενός τόσο γρήγορου ρυθμού θέρμανσης όσο επιτρέπουν οι άλλοι παράγοντες, καθώς λαμβάνονται καλώς ορισμένες κορυφές [38]. Επίσης, η συγκέντρωση του υδρογόνου σ' ένα πείραμα TPR μπορεί να επηρεάσει την ευαισθησία του ανιχνευτή με τις τιμές T_{max} να διαφοροποιούνται. Για παράδειγμα, μία αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 από 3% ($1.23 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$) σε 15% ($6.15 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$) οδήγησε σε μείωση της T_{max} από τους 330 στους 290 °C στη διαδικασία αναγωγής του NiO , υποδηλώνοντας ότι η ευαισθησία του ανιχνευτή είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης H_2 στο αντιδρών μίγμα [38]. Επιπλέον, τυχόν διακυμάνσεις στον ολικό ρυθμό ροής επηρεάζουν τ' αποτελέσματα ενός πειράματος TPR. Λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρία του αντιδραστήρα ροής, μία αύξηση στον ολικό ρυθμό ροής για ένα αντιδρών που καταναλώνεται μέσω μίας αντίδρασης πρώτης τάξης οδηγεί σε μείωση του βαθμού μετατροπής και στη συνέχεια σε αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στον αντιδραστήρα [38].

Ο σκοπός της ανάλυσης TPR είναι η εξαγωγή κινητικών παραμέτρων σχετικά με τη διαδικασία αναγωγής. Είναι σύνηθες να παρατηρείται το ανηγμένο κλάσμα (α) ως συνάρτηση του χρόνου για διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις/συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου. Ο βαθμός αναγωγής ενός δείγματος ερμηνεύεται ως προς τον μηχανισμό με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση [38].

Σε σταθερή θερμοκρασία, ο ρυθμός της αντίδρασης $\text{MO}_x + \text{H}_2 \rightarrow$ ανηγμένα προϊόντα, μπορεί να εκφραστεί ως εξής [38]:

$$\text{Ρυθμός} = -d[\text{MO}_x]/dt \quad (11)$$

$$\text{ή Ρυθμός} = -d[\text{H}_2]/dt = k [\text{H}_2]^P [\text{MO}_x]^Q \quad (12)$$

όπου P και Q είναι οι τάξεις της αντίδρασης για τα είδη MO_x και H_2 , αντίστοιχα, k είναι η σταθερά ρυθμού.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPR εξετάζεται ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, σχηματίζεται το προφίλ αναγωγής με τις κορυφές που αντιστοιχούν στο μέγιστο αντίδρασης. Η ανάλυση TPR των καταλυτών στοχεύει στην αξιολόγηση της θέσης των κορυφών T_{\max} και της ποσότητας του αναγωγικού αερίου, παρέχοντας πληροφορίες για [38]:

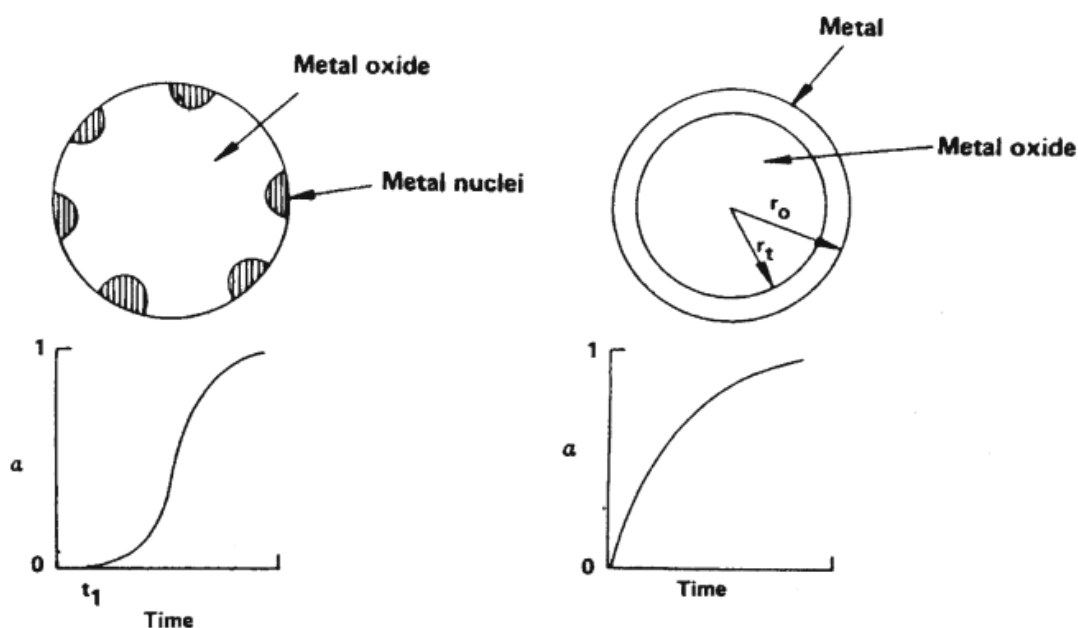
- (i) την ευκολία αναγωγής
- (ii) τον βαθμό αναγωγής που έχει επιτευχθεί
- (iii) τη μέση κατάσταση οξειδωσης των (μεταλλικών) φάσεων μετά από μία δεδομένη αναγωγική κατεργασία
- (iv) τη διασπορά και την κατάσταση συσσωμάτωσης των υποστηριγμένων (αναγωγικών) φάσεων
- (v) την ικανότητα ολοκλήρωσης ενός οξειδοαναγωγικού κύκλου

Δύο διαφορετικά μοντέλα μπορούν να ερμηνεύσουν τις διαδικασίες αναγωγής: το μοντέλο πυρηνοποίησης (nucleation model) και το μοντέλο συστελλόμενης σφαίρας (contracting sphere model) [38],[39],[40]. Όταν ένα αναγωγικό δείγμα (π.χ. οξείδιο) και το υδρογόνο έρχονται σε επαφή, η αντίδραση ξεκινά και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, t_1 (χρόνος επαγωγής), σχηματίζονται οι πρώτοι πυρήνες της ανηγμένης μορφής του προϊόντος. Η αναγωγή απομακρύνει τα ιόντα οξυγόνου από το πλέγμα και όταν η συγκέντρωση των κενών θέσεων φτάσει σε μια ορισμένη κρίσιμη τιμή εξαφανίζονται μέσω αναδιάταξης του πλέγματος με σχηματισμό μεταλλικών πυρήνων. Τα ιόντα οξυγόνου μπορούν να απομακρυνθούν μέσω εσωτερικής διάχυσης του υδρογόνου στη διεπιφάνεια μετάλλου/μεταλλοξειδίου ή εξωτερικής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου από το μεταλλοξείδιο στη διεπιφάνεια μετάλλου-αερίου. Η διεπιφάνεια της αντίδρασης αυξάνεται όλο και πιο γρήγορα χάρη σε δύο διεργασίες: (i) την ανάπτυξη των ήδη σχηματισμένων πυρήνων και (ii) την εμφάνιση νέων. Σε μια δεδομένη στιγμή αναγωγής, οι μεταλλικοί πυρήνες έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια των κόκκων του οξειδίου σε τέτοιο βαθμό που αρχίζουν να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Ξεκινώντας από αυτή τη στιγμή, παρατηρείται μείωση της διεπιφάνειας της αντίδρασης λόγω της αλληλοεπικάλυψης των μεταλλικών πυρήνων και της σταθερής κατανάλωσης των κόκκων του οξειδίου. Αυτές οι διεργασίες συνεχίζονται μέχρι την πλήρη αναγωγή του δείγματος. Κατά το τελικό στάδιο στο οποίο η διεπιφάνεια της αντίδρασης συρρικνώνεται καθώς αναπτύσσεται η ανηγμένη στιβάδα, η διεργασία είναι αντίστοιχη του μοντέλου της συστελλόμενης σφαίρας. Ο μηχανισμός πυρηνοποίησης οδηγεί στη σιγμοειδή γραφική παράσταση του κλάσματος α ως προς τον χρόνο t (Σχήμα 9 αριστερά) [38],[39],[40].

Σε πολλές περιπτώσεις, η διεπιφάνεια της αντίδρασης μεταξύ του οξειδωμένου και του πρόσφατα ανηγμένου δείγματος μειώνεται συνεχώς από την αρχή της αντίδρασης όταν επιτυγχάνει τη μέγιστη τιμή της. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί βάσει μιας ταχείας πυρηνοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα την ολική κάλυψη του αναγωγικού κόκκου με μία

λεπτή στιβάδα του ανηγμένου προϊόντος την πρώτη στιγμή της αντίδρασης. Έπειτα, η διεπιφάνεια της αντίδρασης μειώνεται, καθώς ο κόκκος του υποστρώματος συνεχώς καταναλώνεται κατά την πορεία της αντίδρασης. Το Σχήμα 9 (δεξιά) δείχνει το μοντέλο συστελλόμενης σφαίρας με τη φθίνουσα διεπιφάνεια αντίδρασης [38],[39],[40].

Στην πραγματικότητα, το μοντέλο της συστελλόμενης σφαίρας αρχίζει με ταχεία πυρηνοποίηση και ο μηχανισμός πυρηνοποίησης τελειώνει με ένα μοντέλο συστελλόμενης σφαίρας. Η πραγματική διάκριση είναι μεταξύ της διεπιφάνειας της αντίδρασης και του ρυθμού αντίδρασης, που αυξάνεται στα πρώιμα στάδια της αντίδρασης (μοντέλο πυρηνοποίησης) και της διεπιφάνειας αντίδρασης που συστέλλεται καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης (μοντέλο συστελλόμενης σφαίρας).



Σχήμα 9. Η διαδικασία αναγωγής μέσω του μηχανισμού πυρηνοποίησης (αριστερά) και του μηχανισμού συστελλόμενης σφαίρας (δεξιά) [38].

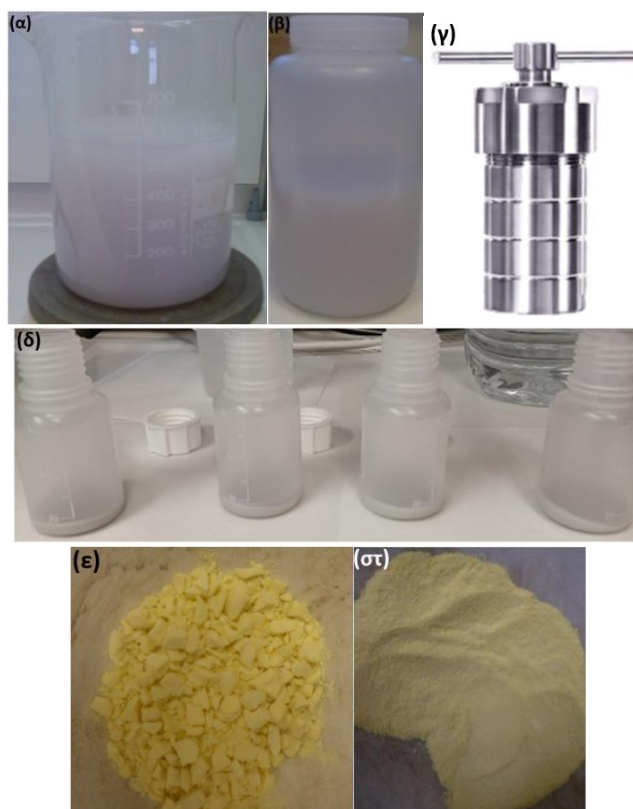
Τέλος, μία τυπική ανάλυση TPR των καταλυτών (bulk, υποστηριγμένων, ενισχυμένων, αναγωγικών/οξειδωτικών φάσεων) έχει ως σκοπό την αξιολόγηση της θέσης των κορυφών T_{max} και της ποσότητας του αναγωγικού αερίου που καταναλίσκεται [38].

5. Πειραματικό μέρος

5.1 Σύνθεση των καταλυτικών υλικών

5.1.1 Υδροθερμική σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας

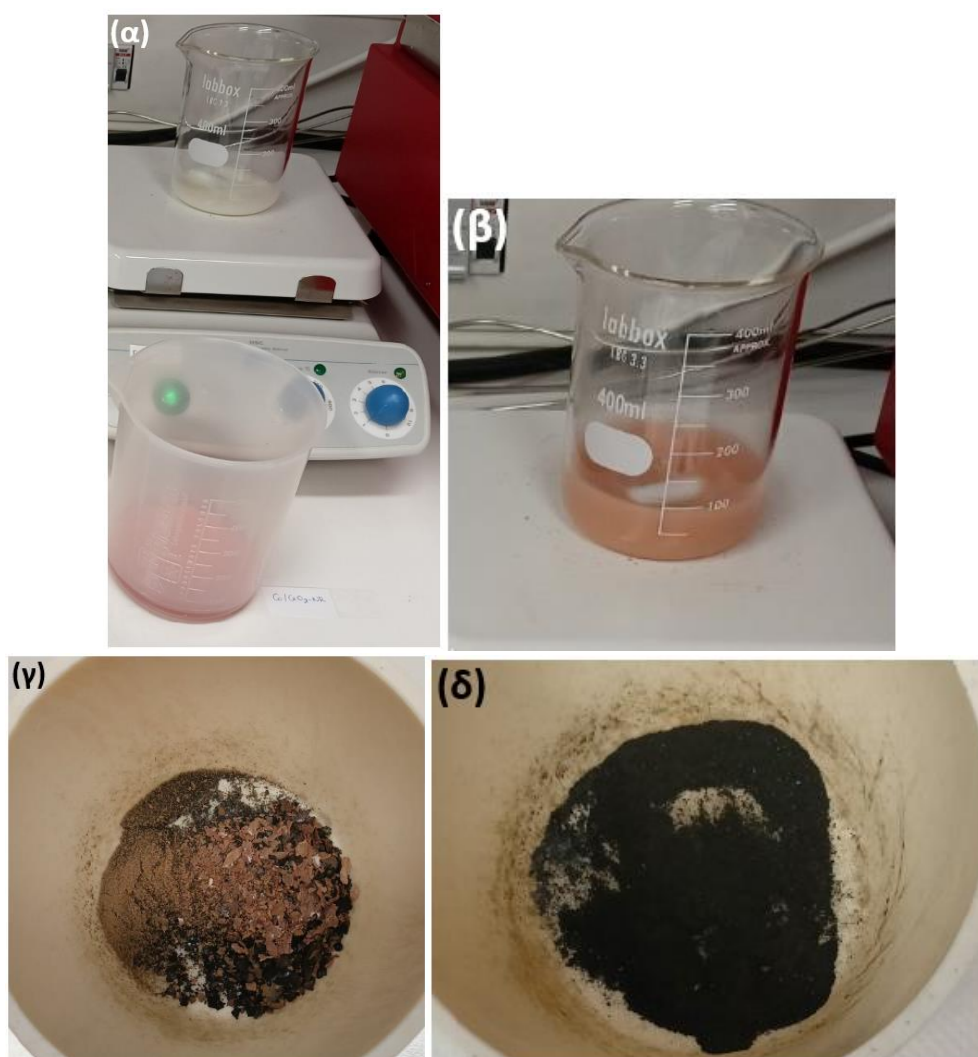
Για τη σύνθεση των νανο-ράβδων δημητρίας ($\text{CeO}_2\text{-NR}$) έγινε διάλυση 2.75 mol NaOH σε 75 mL υπερκάθαρου νερού και προσθήκη 175 mL υδατικού διαλύματος που περιείχε 23 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.13 M) στο παραπάνω διάλυμα NaOH υπό έντονη ανάδευση έως τον σχηματισμό γαλακτώδους πολτού. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε δοχείο από Teflon 1 L, όπου υπέστη γήρανση στους 90 °C για 24 ώρες (Εικόνα 1α,β). Για τη σύνθεση των νανο-κύβων δημητρίας ($\text{CeO}_2\text{-NC}$) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω, με τη διαφορά ότι η γήρανση έγινε στους 180 °C αντί για τους 90 °C με τις μισές ποσότητες υπερκάθαρου νερού σε υδροθερμικό αντιδραστήρα 200 mL (Εικόνα 1γ). Κατόπιν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση για παραλαβή του στερεού, εκπλύσεις με υπερκάθαρο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, τελική έκπλυση με αιθανόλη προκειμένου ν' αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων, ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και τέλος, πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min) (Εικόνα 1δ-στ).



Εικόνα 1. Τα στάδια της υδροθερμικής σύνθεσης των υποστρωμάτων δημητρίας νανο-ραβδοειδούς ($\text{CeO}_2\text{-NR}$) και νανο-κυβικής ($\text{CeO}_2\text{-NC}$) μορφολογίας: (α) ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και NaOH, (β) το δοχείο Teflon όπου πραγματοποιείται η γήρανση στους 90 °C, (γ) ο υδροθερμικός αντιδραστήρας όπου πραγματοποιείται η γήρανση στους 180 °C, (δ) το προκύπτον στερεό μετά τις φυγοκεντρίσεις, (ε) τα υποστρώματα μετά την ξήρανση και (στ) τα υποστρώματα μετά την πύρωση. Οι εικόνες είναι ενδεικτικές των διαφορετικών συνθέσεων.

5.1.2 Σύνθεση μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίας (Co/CeO₂) μέσω υγρού εμποτισμού

Η σύνθεση των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίας (Co/CeO₂-NX, NX: NR-νανο-ράβδοι, NC-νανο-κύβοι) πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου υγρού εμποτισμού, κατά την οποία έγινε η προσθήκη του κοβαλτίου στα υδροθερμικά παρασκευασμένα νανο-σωματίδια δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (Εικόνα 2). Ειδικότερα, κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης κοβαλτίου (Co(NO₃)₂·6H₂O) προστέθηκε σε υδατικά μίγματα των υποστρωμάτων δημητρίας (CeO₂-NR, CeO₂-NC) προκειμένου να επιτευχθεί φόρτιση σε Co ίση με 7.9 wt%. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση μέχρι την πλήρη εξάτμιση του νερού. Στη συνέχεια, υπέστη ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και τέλος, πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min).



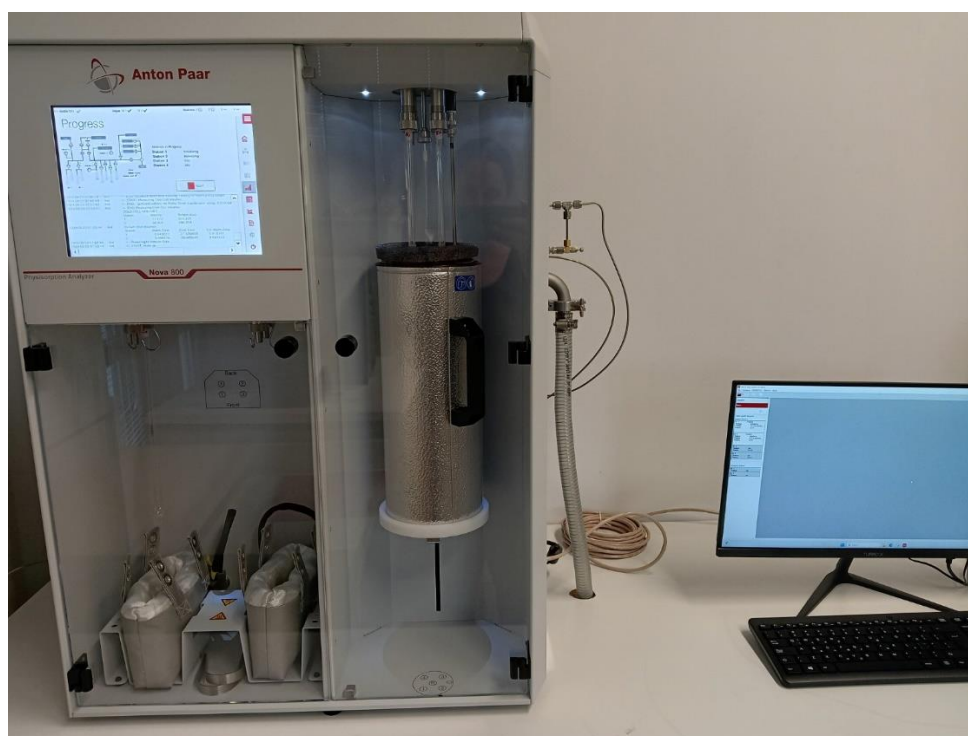
Εικόνα 2. Τα στάδια της μεθόδου υγρού εμποτισμού για τη σύνθεση των μικτών οξειδίων Co/CeO₂-NX (NX: NR-νανο-ράβδοι, NC-νανο-κύβοι): (α) ετερογενές υδατικό διάλυμα του εκάστοτε υποστρώματος (ανοιχτό κίτρινο χρώμα) και υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης κοβαλτίου (κόκκινο χρώμα), (β) μετά την προσθήκη του υδατικού διαλύματος κοβαλτίου στο εκάστοτε υπόστρωμα υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση, (γ) ο καταλύτης μετά την ξήρανση και (δ) ο καταλύτης μετά την πύρωση. Οι εικόνες είναι ενδεικτικές των διαφορετικών συνθέσεων.

5.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών

Αντιπροσωπευτικοί χαρακτηρισμοί XRD, TEM και XPS των υλικών έχουν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Κατάλυσης και Υλικών του Πανεπιστημίου του Πόρτο (Laboratory of Catalysis and Materials (LCM), Associate Laboratory LSRE-LCM, Faculty of Engineering, University of Porto) από την Δρ. Sónia A. C. Carabineiro [41,42].

5.2.1 Φυσική ρόφηση BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης N₂ έλαβαν χώρα στους −196 °C χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή φυσιορόφησης (NOVA 800, Anton Paar, Εικόνα 3). Πριν από τις μετρήσεις, τα δείγματα υπέστησαν απαέρωση υπό κενό στους 150 °C για 1 ώρα και στους 250 °C για 5 ώρες. Η συνολική επιφάνεια προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET πολλαπλών σημείων και ο όγκος των πόρων προσδιορίστηκε σε $p/p^0 = 0.99$. Η κατανομή μεγέθους των πόρων προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου Barrett-Joyner-Halenda (BJH), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της εκρόφησης.



Εικόνα 3. Αναλυτής φυσιορόφησης NOVA 800 (Anton Paar).

5.2.2 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD)

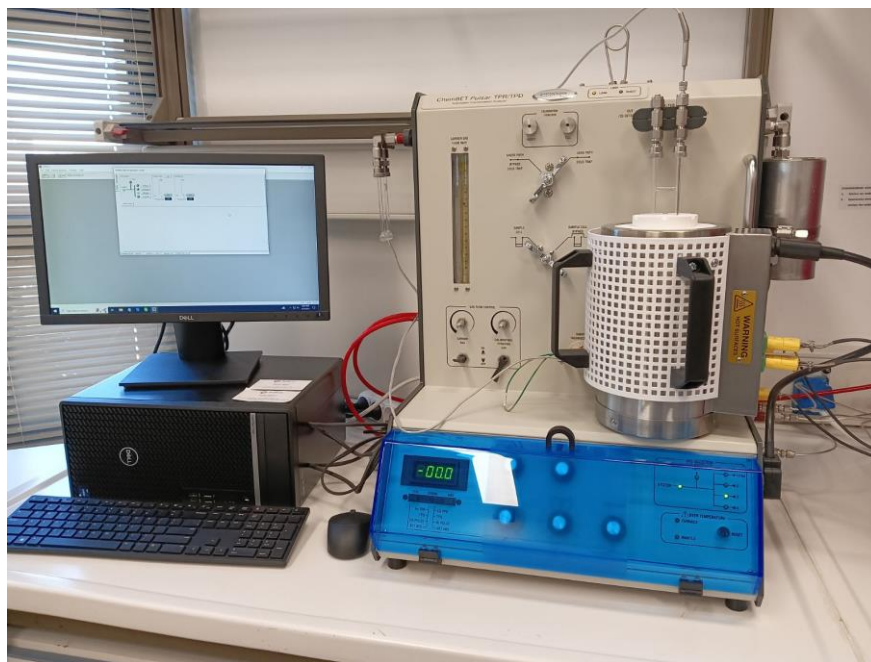
Οι δομικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών μελετήθηκαν μέσω της περίθλασης ακτίνων X σ' ένα περιθλασίμετρο PAN'alytical X'Pert MPD εξοπλισμένο με ανιχνευτή X'Celerator.

5.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy, TEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτικών υλικών μελετήθηκαν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε όργανο Leo 906E, στα 100 kV. Τα δείγματα για TEM παρασκευάστηκαν με εναπόθεση των διεσπαρμένων κόνεων των καταλυτικών υλικών μέσω κατεργασίας με υπερήχους σε αιθανόλη.

5.2.4 Θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή (Temperature-programmed reduction, TPR)

Τα πειράματα θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής έλαβαν χώρα σ' έναν αυτόματο αναλυτή χημειορόφησης (ChemBET Pulsar TPR/TPD, Anton Paar Quantachrome, Εικόνα 4) υπό ατμόσφαιρα H_2 , προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτικών υλικών. Σ' ένα τυπικό πείραμα TPR, 80 ή 100 mg δείγματος (80 mg για τα μικτά οξείδια Co/CeO_2 και 100 mg για τα καθαρά υποστρώματα CeO_2) τοποθετούνται σε κελί χαλαζία σχήματος U, το οποίο βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρικό κλίβανο, όπου υφίσταται θέρμανση μέχρι τους 1100 °C με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10 °C/min υπό ροή 5% H_2 σε N_2 .



Εικόνα 4. Αυτόματος αναλυτής χημειορόφησης ChemBET Pulsar TPR/TPD (Anton Paar Quantachrome).

5.2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

Η επιφανειακή σύσταση των καταλυτικών υλικών και η χημική κατάσταση κάθε στοιχείου προσδιορίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X σε φασματόμετρο VG Scientific ESCALAB 200A χρησιμοποιώντας ακτινοβολία $Al\ K\alpha$ (1486.6 eV). Το φαινόμενο φορτίου διορθώθηκε χρησιμοποιώντας την κορυφή $C1s$ ως αναφορά (ενέργεια δέσμευσης 285 eV). Για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό CASAXPS.

5.3 Καταλυτική αξιολόγηση των υλικών

Η καταλυτική αξιολόγηση των υλικών ως προς την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (Εικόνα 5) έλαβε χώρα σ' έναν αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης εσωτερικής διαμέτρου 8 mm, στον οποίο εισήχθησαν 100 mg καταλύτη. Η ολική ροή του αερίου τροφοδοσίας (2000 ppm CO και 1.0 vol.% O_2 σε He) ήταν 250 cm^3/min που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (Gas Hour Space Velocity, GHSV) ίση με 60,000 h^{-1} . Οι μετρήσεις καταλυτικής αξιολόγησης πραγματοποιήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20 βαθμούς έως τους 550 °C. Το αντιδρών CO μελετήθηκε μέσω ενός αναλυτή CO (ABB AO2020). Η μετατροπή του CO (X_{CO} , %) υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \quad (13)$$

όπου $[CO]_{in}$ και $[CO]_{out}$ είναι οι συγκεντρώσεις του CO σε ppm στην είσοδο και έξοδο του ρεύματος αερίων, αντίστοιχα.



Εικόνα 5. (α) Ο αντιδραστήρας χαλαζία σταθερής κλίνης, (β) η καταλυτική μονάδα δοκιμών και (γ) ο αναλυτής CO (ABB AO2020).

5.4 Μελέτες χαρακτηρισμού των καταλυτικών υλικών

5.4.1 Πορώδη και δομικά χαρακτηριστικά (BET και XRD)

Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τόσο των νανο-σωματιδίων δημητριάς ραβδοειδούς και κυβικής μορφολογίας όσο και των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητριάς παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Οι φορείς δημητριάς παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET σε σχέση με τους υποστηριγμένους καταλύτες Co/CeO₂. Η προσθήκη του κοβαλτίου στη δημητρία οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Όσον αφορά τα μικτά

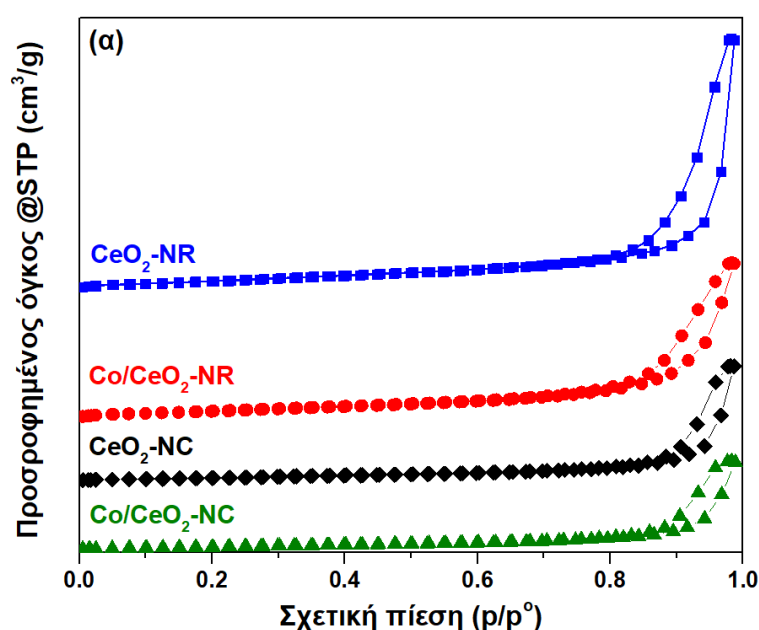
οξειδία Co/CeO₂, το δείγμα της νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας παρουσιάζει τη μέγιστη επιφάνεια BET. Συγκεκριμένα, αναφορικά με την επιφάνεια BET, παρατηρήθηκε η εξής σειρά: CeO₂-NR (68.4 m²/g) > Co/CeO₂-NR (55.6 m²/g) > CeO₂-NC (23.9 m²/g) > Co/CeO₂-NC (20.6 m²/g).

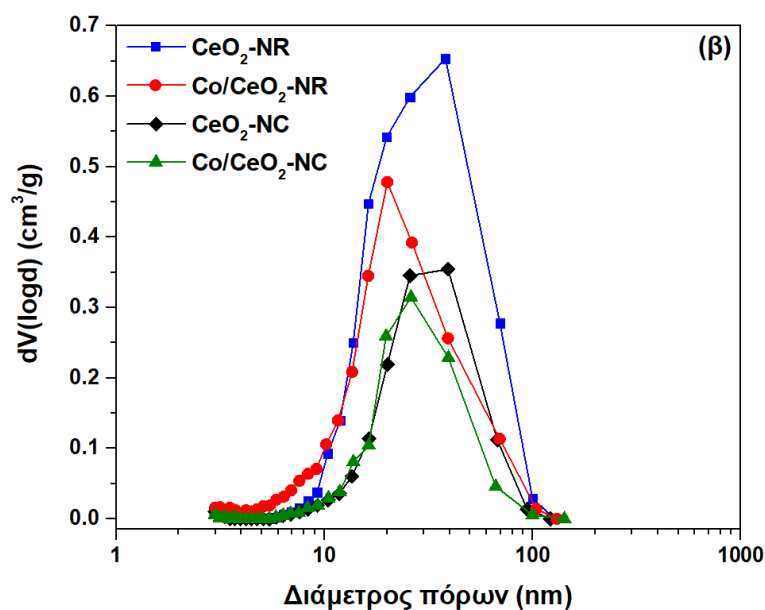
Πίνακας 7. Πορώδη και δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων CeO₂ και Co/CeO₂ διαφορετικής μορφολογίας.

Δείγμα	Ανάλυση BET			Ανάλυση XRD	
	Επιφάνεια BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη, D _{XRD} (nm) ¹	
				CeO ₂	Co ₃ O ₄
CeO ₂ -NC	23.9	0.19	31.5	27 ± 1	–
CeO ₂ -NR	68.4	0.41	24.3	15 ± 1	–
Co/CeO ₂ -NC	20.6	0.14	28.1	24 ± 1	19 ± 1
Co/CeO ₂ -NR	55.6	0.26	18.7	14 ± 1	16 ± 1

¹Υπολογίστηκε εφαρμόζοντας το διάγραμμα Williamson–Hall μετά τη βελτίωση των ακτινογραφημάτων κατά Rietveld.

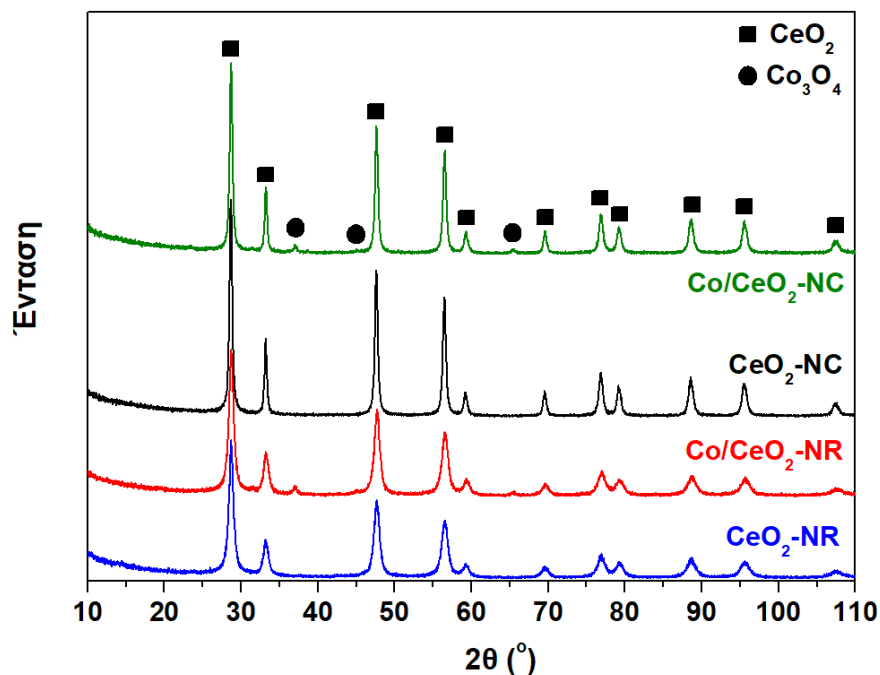
Το Σχήμα 10α παρουσιάζει τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα CeO₂ και Co/CeO₂ διαφορετικής μορφολογίας. Όλα τα δείγματα επιδεικνύουν ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης σε σχετική πίεση > 0.5, υποδηλώνοντας τη μεσοπορώδη δομή των υλικών [43],[44]. Το Σχήμα 10β παρουσιάζει την κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δείγματα CeO₂ και Co/CeO₂ διαφορετικής μορφολογίας. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν μια ευρεία κατανομή πόρων ενώ παρουσιάζουν μέγιστο σε διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 3 nm, γεγονός που υποδεικνύει περαιτέρω τη μεσοπορώδη φύση των υλικών [45]. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7, η προσθήκη του κοβαλτίου στο πλέγμα της δημητρίας οδηγεί σε μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων. Όσον αφορά τη μέση διάμετρο των πόρων, ακολουθείται η σειρά: CeO₂-NC (31.5 nm) > Co/CeO₂-NC (28.1 nm) > CeO₂-NR (24.3 nm) > Co/CeO₂-NR (18.7 nm).





Σχήμα 10. (α) Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης και (β) κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας.

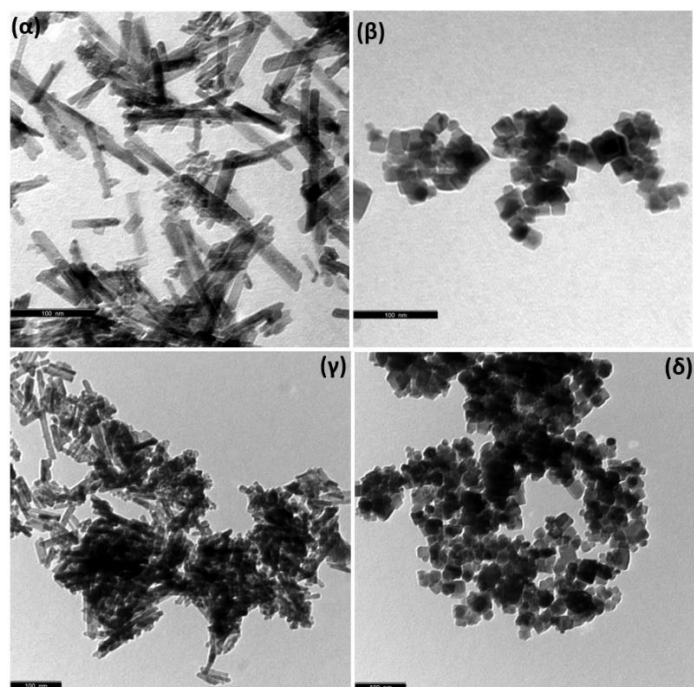
Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων CeO_2 και Co/CeO_2 διαφορετικής μορφολογίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 11. Οι κύριες κορυφές αποδίδονται στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511) και (440) της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής φθορίτη της δημητρίας (συμμετρία $Fm\bar{3}m$, αρ. 225) [46],[47]. Υπάρχουν τρεις μικρές κορυφές σε 2θ 36° , 44° και 64° που είναι χαρακτηριστικές της φάσης Co_3O_4 και αποδίδονται στα επίπεδα (311), (400) και (440), αντίστοιχα [48]. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φάσεων CeO_2 και Co_3O_4 προσδιορίστηκε μέσω του διαγράμματος Williamson–Hall (Πίνακας 7). Για τα καθαρά υποστρώματα CeO_2 -NR και CeO_2 -NC, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι 15 nm και 27 nm, αντίστοιχα. Για τα μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίας, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO_2 δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα, καθώς είναι 14 nm και 24 nm για τα δείγματα Co/CeO_2 -NR και Co/CeO_2 -NC, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσθήκη του κοβαλτίου δεν επηρεάζει τα δομικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων δημητρίας, κάτι που επιβεβαιώνεται και απ' τις εικόνες TEM (βλ. Σχήμα 12 παρακάτω). Όσον αφορά το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 για τα δείγματα Co/CeO_2 -NR και Co/CeO_2 -NC είναι 16 nm και 19 nm, αντίστοιχα.



Σχήμα 11. Ακτινογραφήματα XRD για τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας [41],[42].

5.4.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά (TEM)

Η μορφολογία των δειγμάτων CeO_2 και Co/CeO_2 προσδιορίστηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 12. Είναι εμφανές ότι η υδροθερμική μέθοδος οδηγεί σε νανο-σωματίδια δημητριάς ραβδοειδούς και κυβικής μορφολογίας ενώ η προσθήκη του κοβαλτίου δεν επηρεάζει τη μορφολογία του φορέα.



Σχήμα 12. Εικόνες TEM των δειγμάτων: (α) CeO_2 -NR, (β) CeO_2 -NC, (γ) Co/CeO_2 -NR και (δ) Co/CeO_2 -NC [41],[42].

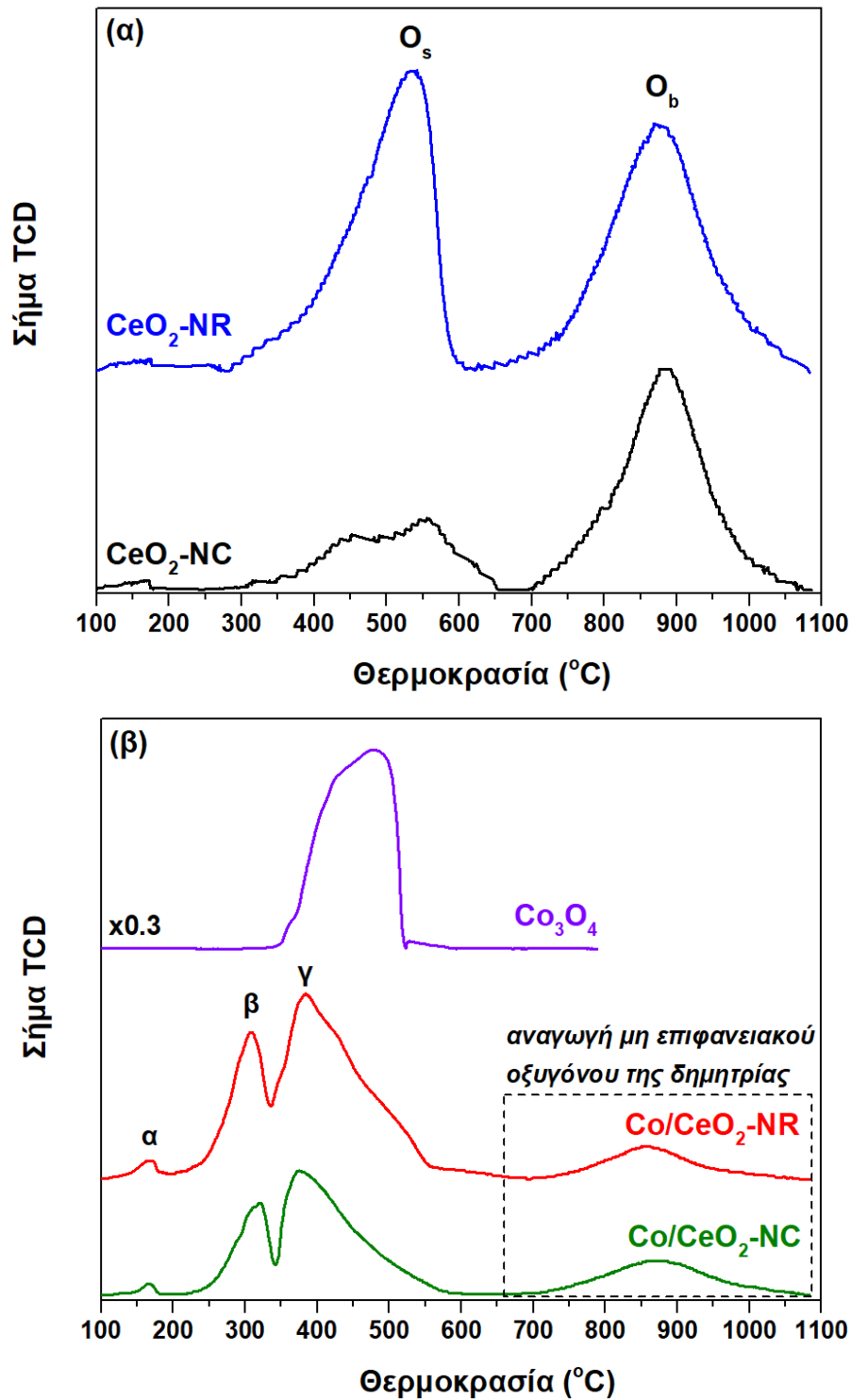
5.4.3 Αναγωγικά χαρακτηριστικά (TPR)

Τα καταλυτικά υλικά μελετήθηκαν μέσω θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής προκειμένου να ληφθεί γνώση επί της επίδρασης της μορφολογίας του φορέα δημητρίας στις οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες. Το Σχήμα 13α παρουσιάζει τα αναγωγικά προφίλ των καθαρών φορέων δημητρίας, τα οποία αποτελούνται από δύο ευρείες κορυφές, στους 526–551 °C και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 800 °C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην αναγωγή του επιφανειακού (O_s) και μη επιφανειακού (bulk) οξυγόνου (O_b) της δημητρίας [23],[48],[49]. Στον Πίνακα 8 εμφανίζεται η κατανάλωση υδρογόνου που αντιστοιχεί στην αναγωγή του επιφανειακού και μη επιφανειακού οξυγόνου. Επί τη βάση του λόγου του επιφανειακού προς το μη επιφανειακό οξυγόνο (O_s/O_b) της δημητρίας, οι νανο-ράβδοι δημητρίας παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερη τιμή έναντι των νανο-κύβων, ήτοι 0.96 για το δείγμα CeO_2 -NR έναντι 0.41 για το δείγμα CeO_2 -NC. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ανώτερη αναγωγική ικανότητα των νανο-ράβδων δημητρίας, καθώς εμφανίζουν μεγαλύτερη ποσότητα ασθενώς συνδεδεμένων ειδών οξυγόνου.

Πίνακας 8. Οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων CeO_2 και Co/CeO_2 διαφορετικής μορφολογίας και του εμπορικού Co_3O_4 .

Δείγμα	Κατανάλωση H_2 ($mmol\ H_2\ g_{cat}^{-1}$) ¹			Λόγος O_s/O_b	Θερμοκρασία κορυφής (°C)		
	Κορυφή O_s	Κορυφή O_b	Ολική		Κορυφή O_s	Κορυφή O_b	
CeO_2 -NR	0.51	0.53	1.04	0.96	534	875	
CeO_2 -NC	0.17	0.41	0.58	0.41	552	884	
Δείγμα	Κατανάλωση H_2 ($mmol\ H_2\ g_{cat}^{-1}$) ¹			Κορυφή α	Θερμοκρασία κορυφής (°C)		
	Κορυφές α+β+γ	Κορυφή CeO_2	Ολική		Κορυφή β	Κορυφή γ	Κορυφή CeO_2
Co/CeO_2 -NR	2.73	0.42	3.15	167	308	384	858
Co/CeO_2 -NC	1.58	0.49	2.07	166	320	376	871
Co_3O_4 (εμπορικό)	—	—	17.6				477

¹Υπολογίζεται από την περιοχή των αντίστοιχων κορυφών TPR, η οποία βαθμονομείται έναντι μιας γνωστής ποσότητας πρότυπου δείγματος CuO .



Σχήμα 13. Προφίλ θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής των δειγμάτων (α) CeO_2 , (β) Co_3O_4 και Co/CeO_2 .

Τα αναγωγικά προφίλ των δειγμάτων Co/CeO_2 , καθώς κι ενός εμπορικού υλικού Co_3O_4 ως δείγμα αναφοράς, παρουσιάζονται στο Σχήμα 13β. Το εμπορικό δείγμα Co_3O_4 εμφανίζει μία μικρή κορυφή ώμου στους 360 $^{\circ}\text{C}$ που αντιστοιχεί στην αναγωγή του Co_3O_4 σε CoO και μία μεγάλη κορυφή στους 477 $^{\circ}\text{C}$ που οφείλεται στην αναγωγή του CoO σε μεταλλικό κοβάλτιο [42],[50],[51]. Τα δείγματα Co/CeO_2 παρουσιάζουν συνολικά τέσσερις κορυφές. Η κορυφή α πιθανώς να οφείλεται στην αναγωγή των προσροφημένων αντιδρώντων ειδών οξυγόνου που

προέρχονται από τον σχηματισμό ενός επιφανειακού στερεού διαλύματος Co–O–Ce μέσω της ενσωμάτωσης ιόντων Co στην κρυσταλλική δομή της δημητρίας [52]. Οι κορυφές β και γ αντιστοιχούν στην αναγωγή του Co^{3+} σε Co^{2+} και του Co^{2+} σε Co^0 , αντίστοιχα [48],[53],[54]. Συγκρίνοντας τα σχήματα 4α και β, είναι εμφανές ότι η προσθήκη του κοβαλτίου διευκολύνει την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας, καθώς μετατοπίζει τις κορυφές των 534–552 °C σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, τα δείγματα Co/CeO₂ εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 800 °C, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή του μη επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας [48],[55],[56]. Η αναγωγή των μικτών οξειδίων λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα καθαρά υποστρώματα δημητρίας, επιδεικνύοντας τον σημαντικό ρόλο του κοβαλτίου στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για τη βελτιωμένη αναγωγική ικανότητα και κινητικότητα οξυγόνου, όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά σε διάφορες μελέτες [23],[34],[57].

Λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση υδρογόνου στη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών (Πίνακας 8) που μπορεί να σχετίζεται με την αναγωγή των ειδών κοβαλτίου και με την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας, το δείγμα Co/CeO₂-NR εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη τιμή (2.73 mmol H₂ g_{cat}⁻¹) συγκριτικά με το δείγμα Co/CeO₂-NC (1.58 mmol H₂ g_{cat}⁻¹). Επιπρόσθετα, το δείγμα Co/CeO₂-NR της νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοκρασία αναγωγής (κορυφή β στους 308 °C) σε σχέση με το δείγμα Co/CeO₂-NC της νανο-κυβικής μορφολογίας (κορυφή β στους 320 °C), υποδηλώνοντας την ευκολία αναγωγής των ειδών Co^{3+} στις νανο-ράβδους δημητρίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του υδρογόνου που απαιτείται για την αναγωγή των δειγμάτων Co/CeO₂ (Πίνακας 8) συνεχώς υπερβαίνει τη θεωρητική ποσότητα υδρογόνου για την πλήρη αναγωγή του Co₃O₄ σε Co (1.79 mmol H₂ g⁻¹, επί τη βάσει μιας ονομαστικής φόρτισης 7.9 wt% σε Co), αποκαλύπτοντας την ευκολία αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας κατά την παρουσία του κοβαλτίου, επιβεβαιώνοντας περαιτέρω τα παραπάνω ευρήματα.

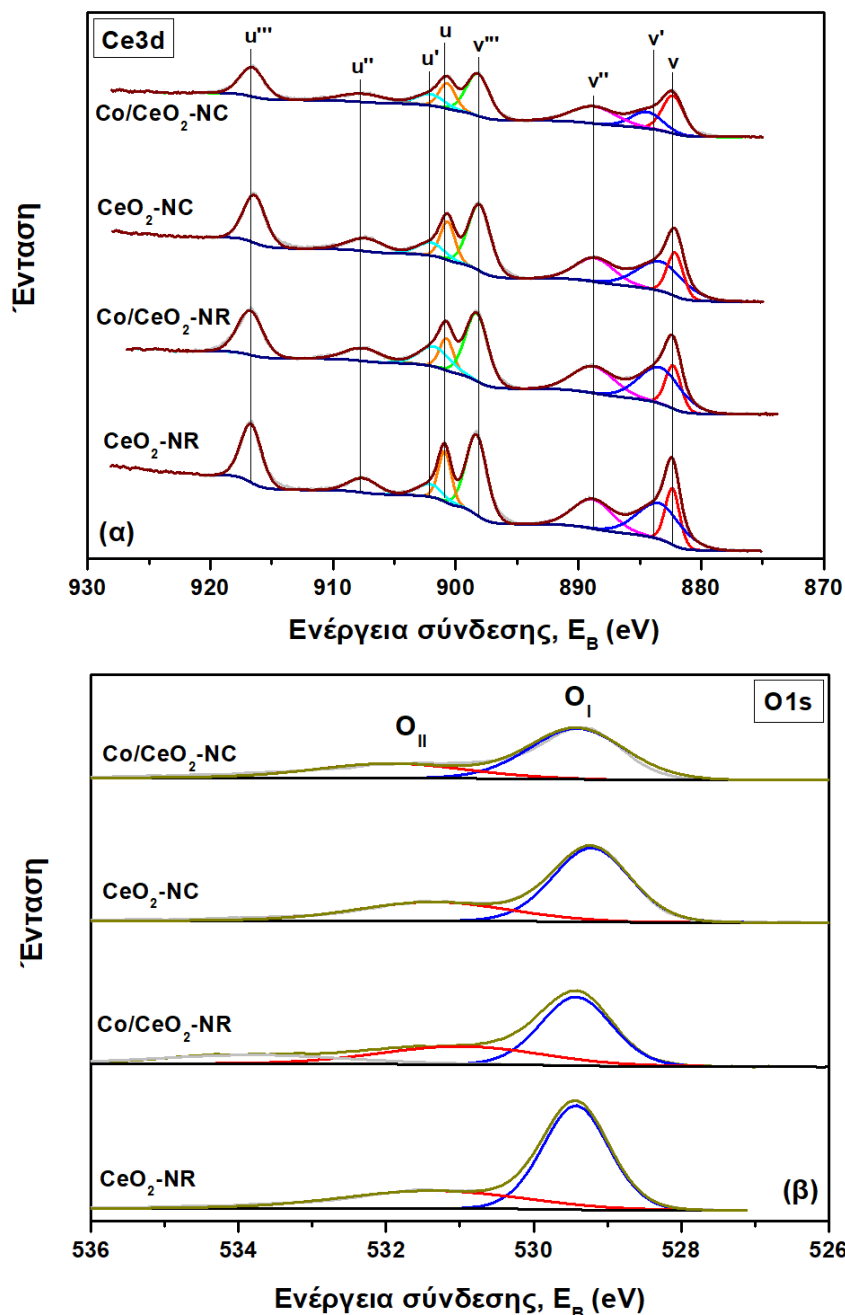
5.4.4 Επιφανειακά χαρακτηριστικά (XPS)

Η ανάλυση XPS πραγματοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της μορφολογίας της δημητρίας στη στοιχειακή χημική κατάσταση και την επιφανειακή σύσταση των μικτών οξειδίων Co/CeO₂. Το Σχήμα 14α παρουσιάζει τα φάσματα XPS Ce3d των νανο-σωματιδίων δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας και των αντίστοιχων δειγμάτων Co/CeO₂, τα οποία μπορούν ν' αναλυθούν σε οκτώ στοιχεία [58],[59],[60]. Τα στοιχεία Ce 3d_{3/2} που αντιστοιχούν στις γραμμές u περιλαμβάνουν τρεις κορυφές, οι οποίες συμβολίζονται ως u (900.7 eV), u'' (907.6 eV) και u''' (916.7 eV). Τα στοιχεία Ce 3d_{5/2} που αντιστοιχούν στις γραμμές v περιλαμβάνουν τρεις κορυφές, οι οποίες συμβολίζονται ως v (882.2 eV), v'' (888.8 eV) και v''' (898.2 eV). Αυτά τα τρία ζεύγη κορυφών (u, v), (u'', v''), και (u''', v''') είναι χαρακτηριστικά των ειδών Ce⁴⁺. Επιπλέον, οι κορυφές u' (902.1 eV) και v' (883.8 eV) αντιστοιχούν στα είδη Ce³⁺. Η αναλογία των ιόντων Ce³⁺ ως προς το ολικό δημήτριο υπολογίζεται από το λόγο της επιφάνειας του αθροίσματος των ειδών Ce³⁺ προς αυτή του ολικού δημητρίου [49].

Τα αντίστοιχα φάσματα XPS O 1s των δειγμάτων απεικονίζονται στο Σχήμα 14β. Η κορυφή σε χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης (529.3 eV) αποδίδεται στο πλεγματικό οξυγόνο (O_I) των φάσεων Co₃O₄ και CeO₂ και η κορυφή σε υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης (531.3 eV) αντιστοιχεί στο χημειοροφημένο οξυγόνο (O_{II}), όπως προσροφημένο οξυγόνο (O⁻/O₂²⁻) και νερό, ανθρακικά και υδροξυλικά είδη [55],[61].

Το ποσοστό των ειδών Ce³⁺ (%), καθώς και ο λόγος O_{II}/O_I για όλα τα δείγματα συνοψίζονται στον Πίνακα 9. Τα καθαρά υποστρώματα δημητρίας παρουσιάζουν παρόμοια ποσοστά ειδών Ce³⁺, δηλαδή 23.3% για το δείγμα CeO₂-NC και 24.3% για το δείγμα CeO₂-NR. Όσον αφορά τα

μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίας, τα ποσοστά των ειδών Ce^{3+} είναι λίγο υψηλότερα, ήτοι 26.1% για το δείγμα $\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$ και 28.5% για το δείγμα $\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$, υποδηλώνοντας την αφθονία του δείγματος νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας σε κενές θέσεις οξυγόνου. Όπως και με το ποσοστό των ειδών Ce^{3+} , ο λόγος του προσροφημένου προς το πλεγματοεικό οξυγόνο (O_{II}/O_I) είναι μεγαλύτερος στο δείγμα $\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$ (0.60) από το δείγμα $\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$ (0.51). Η προσθήκη του Co στο δείγμα $\text{CeO}_2\text{-NR}$ βελτιώνει τόσο τον πληθυσμό των ανηγμένων ειδών Ce^{3+} όσο και το λόγο O_{II}/O_I , αποκαλύπτοντας τις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οξειδίων δημητρίου και κοβαλτίου προς τον σχηματισμό ιδιαίτερα αναγωγικών υλικών, σε συμφωνία με τ' αποτελέσματα TPR.

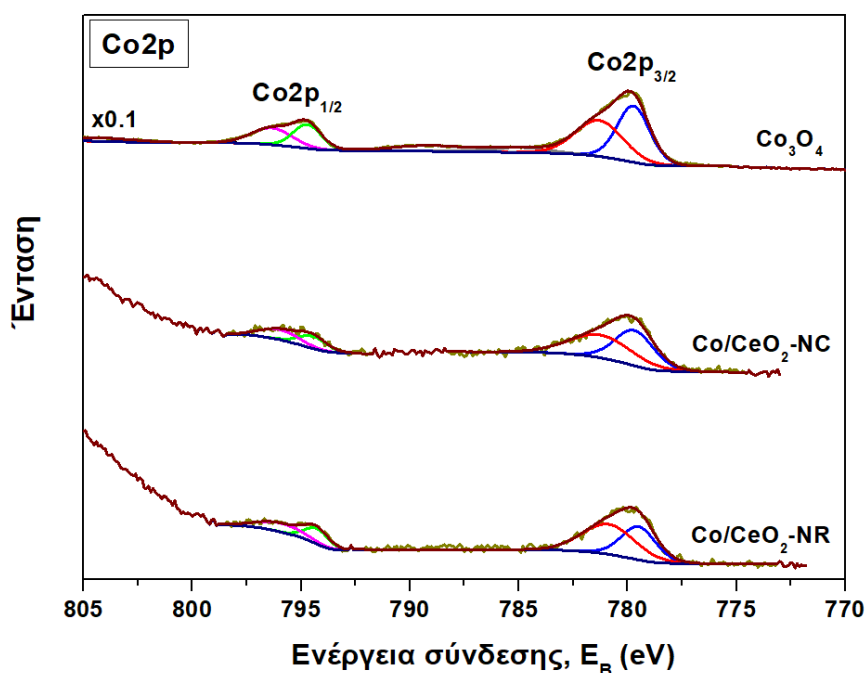


Σχήμα 14. Φάσματα XPS (α) Ce 3d και (β) O 1s για τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας [42].

Πίνακας 9. Αποτελέσματα XPS για τα δείγματα CeO_2 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας [42].

Δείγμα	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	Ce^{3+} (%)	O_{II}/O_I
$\text{CeO}_2\text{-NC}$	-	23.3	0.50
$\text{CeO}_2\text{-NR}$	-	24.3	0.47
$\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$	1.06	26.1	0.51
$\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$	1.32	28.5	0.60

Το Σχήμα 15 παρουσιάζει τα φάσματα XPS Co 2p των δειγμάτων Co/CeO_2 , καθώς και του δείγματος αναφοράς Co_3O_4 για λόγους σύγκρισης. Τα δείγματα εμφανίζουν δύο μεγάλες κορυφές, ήτοι τις $\text{Co}2p_{3/2}$ (780 eV) και $\text{Co}2p_{1/2}$ (795 eV). Σύμφωνα με τη θέση και το σχήμα των κορυφών, η δομή του σπινελίου του κοβαλτίου έχει σχηματιστεί [50],[61],[62]. Ο λόγος $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ των δειγμάτων Co/CeO_2 , ο οποίος προκύπτει απ' την ανάλυση των κορυφών $\text{Co}2p_{1/2}$ και $\text{Co}2p_{3/2}$ περιλαμβάνεται στον Πίνακα 9. Το δείγμα νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας επιδεικνύει μεγαλύτερο λόγο $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ίσο με 1.32 σε σχέση με το δείγμα νανο-κυβικής μορφολογίας (1.06).

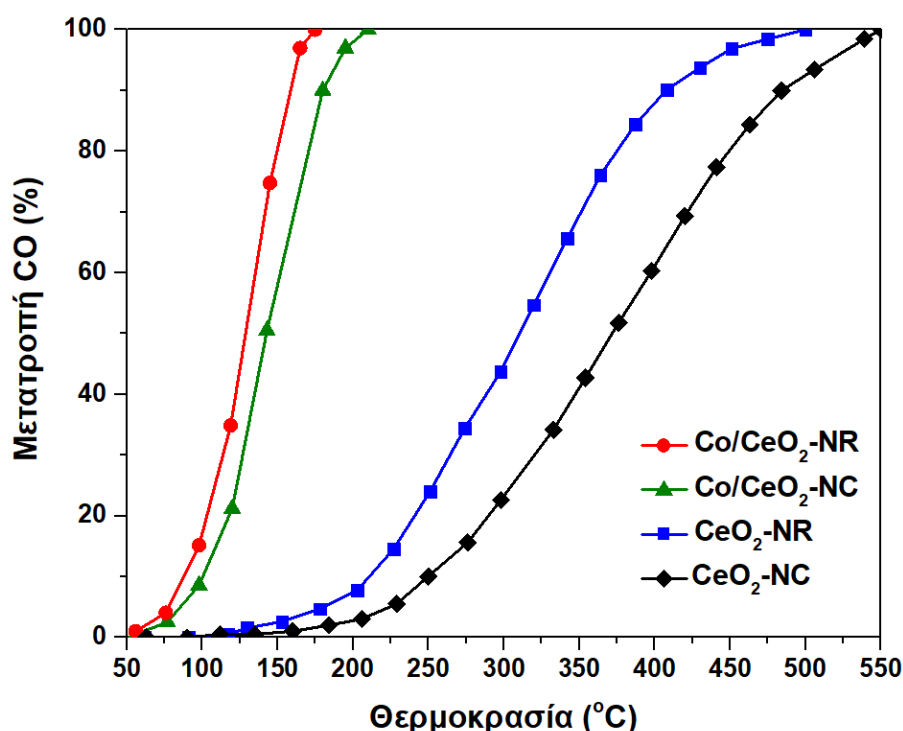


Σχήμα 15. Φάσματα XPS Co 2p για τα δείγματα Co_3O_4 και Co/CeO_2 νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας [42].

5.5 Καταλυτική αξιολόγηση: Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)

Η επίδραση της μορφολογίας του φορέα δημητριάς στην καταλυτική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων Co/CeO_2 μελετήθηκε ως προς την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Το Σχήμα 16 παρουσιάζει τη μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας τόσο για τα δείγματα CeO_2 όσο και για τα μικτά οξείδια Co/CeO_2 , καθιστώντας προφανή τη σημαντική επίδραση της μορφολογίας του φορέα στην καταλυτική δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, σε όρους θερμοκρασίας ημίσειας μετατροπής (T_{50}), η σειρά που ακολουθείται για όλα τα δείγματα είναι η εξής: $\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$ (127 °C) < $\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$ (143 °C) < $\text{CeO}_2\text{-NR}$ (310 °C) < $\text{CeO}_2\text{-NC}$ (371 °C). Η προσθήκη του κοβαλτίου στα υποστρώματα δημητριάς βελτιώνει

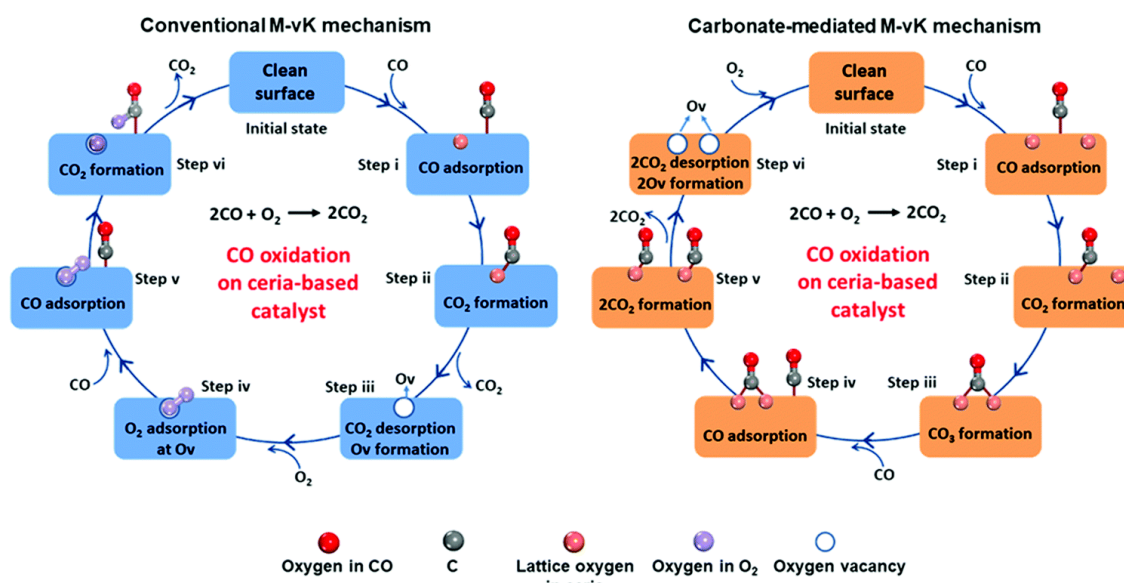
σε σημαντικό βαθμό την καταλυτική δραστηριότητα. Το δείγμα Co/CeO₂ νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, προσφέροντας πλήρη σχεδόν εξάλειψη του CO σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (164 °C).



Σχήμα 16. Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα CeO₂ και Co/CeO₂ νανο-ραβδοειδούς (NR) και νανο-κυβικής (NC) μορφολογίας. Συνθήκες αντίδρασης: 2000 ppm CO, 1 vol.% O₂, GHSV = 60,000 h⁻¹.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [63][66], ο γενικά αποδεκτός μηχανισμός για την οξείδωση του CO στη δημητρία ή σε υποστηριγμένους στη δημητρία καταλύτες είναι ο μηχανισμός Mars-van Krevelen (MvK), όπου το CO αντιδρά με το πλεγματικό οξυγόνο προς σχηματισμό CO₂ και κενών θέσεων οξυγόνου και ακολούθως, το μοριακό O₂ αναπληρώνει τις κενές θέσεις οξυγόνου. Ο συμβατικός μηχανισμός MvK, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 17, περιλαμβάνει τρία βήματα: (i) ένα μόριο CO αντιδρά μ' ένα πλεγματικό οξυγόνο της δημητρίας προς σχηματισμό CO₂, αφήνοντας μία επιφανειακή κενή θέση οξυγόνου, (ii) το O₂ της αέριας φάσης προσροφάται στην κενή θέση οξυγόνου, (iii) ένα δεύτερο μόριο CO αντιδρά με το προσροφημένο O₂, σχηματίζοντας CO₂ και αναγεννώντας την επιφάνεια [63]. Όπως φαίνεται από την παραπάνω περιγραφή, ο συμβατικός μηχανισμός MvK δεν λαμβάνει υπόψη τον σχηματισμό ανθρακικών ειδών κατά την αντίδραση οξείδωσης του CO, όπως έχει παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες [63],[67],[68]. Λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό MvK μέσω των ανθρακικών ειδών, τα ανθρακικά είδη δρουν ως ενεργά κέντρα κι όχι ως θεατές και μπορούν ν' αντιδράσουν με το CO προς σχηματισμό CO₂. Αυτός ο μηχανισμός εξαρτάται απ' τα κρυσταλλικά επίπεδα με την επιφάνεια (110) να τον ακολουθεί, ενώ οι επιφάνειες (111) και (100) παρεμποδίζουν τον σχηματισμό των ανθρακικών ειδών κι ακολουθούν τον συμβατικό μηχανισμό MvK [63]. Σύμφωνα με τον μηχανισμό MvK μέσω των ανθρακικών ειδών, ένα μόριο CO προσροφάται σ' ένα κέντρο κοβαλτίου με το κοβάλτιο να προωθεί την προσρόφηση του CO στην επιφάνεια (110). Στη συνέχεια, το προσροφημένο είδος CO* αντιδρά άμεσα με το διπλανό άτομο πλεγματικού οξυγόνου προς σχηματισμό ενός

κεκαμμένου ενδιαμέσου CO_2^* , το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω από ένα διπλανό άτομο πλεγματικού οξυγόνου προς σχηματισμό του ανθρακικού ενδιαμέσου. Έπειτα, το ανθρακικό ενδιαμέσο διασπάται μέσω της αντίδρασής του μ' ένα δεύτερο μόριο CO οδηγώντας στον σχηματισμό δύο γραμμικών ειδών CO_2 , τα οποία εκροφώνται άμεσα στην αέρια φάση, αφήνοντας δύο κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια. Τελικά, οι δύο κενές θέσεις οξυγόνου αναπληρώνονται από την προσρόφηση και διάσπαση του μοριακού O_2 , ολοκληρώνοντας τον καταλυτικό κύκλο [63]. Έχει βρεθεί ότι το αρνητικά φορτισμένο κεκαμμένο ενδιαμέσο CO_2 που σχηματίζεται στην επιφάνεια (110) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σ' αυτό τον μηχανισμό ενώ ο σχηματισμός ενός ουδέτερου γραμμικού ενδιαμέσου CO_2 στις επιφάνειες (111) και (100) παρεμποδίζουν τον μηχανισμό μέσω των ανθρακικών ειδών [63].



Σχήμα 17. Σχηματική απεικόνιση της οξείδωσης του CO μέσω του συμβατικού μηχανισμού MnK (αριστερά) και του μηχανισμού MnK μέσω των ανθρακικών ειδών (δεξιά) σε υποστηριγμένους στη δημητρία καταλύτες [63].

Οι νανο-ράβδοι δημητρίας με τα εκτιθέμενα κρυσταλλικά επίπεδα {100} και {110} εμφανίζουν βελτιωμένη κινητικότητα οξυγόνου και αναγωγική ικανότητα, καθώς έχουν τον μεγαλύτερο πληθυσμό ασθενώς συνδεδεμένων ειδών οξυγόνου (Πίνακας 8) που είναι καθοριστικός παράγοντας για την καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση του CO. Ειδικότερα, η αφθονία των νανο-ράβδων Co/CeO₂ σε ασθενώς συνδεδεμένα είδη οξυγόνου που σχετίζονται άμεσα με τον σχηματισμό των κενών θέσεων οξυγόνου και την κινητικότητα οξυγόνου, μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για τον σχηματισμό και την επακόλουθη αναγέννηση των ενεργών κέντρων. Η ανωτερότητα των μικτών οξειδίων έναντι των καθαρών υποστρωμάτων δημητρίας είναι εμφανής, αντικατοπτρίζοντας τις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οξειδίων κοβαλτίου και δημητρίου. Αυτό εκδηλώνεται μέσω των βελτιωμένων αναγωγικών ιδιοτήτων, σε όρους κατανάλωσης H₂ και αρχικής θερμοκρασίας TPR, των μικτών οξειδίων Co/CeO₂ συγκριτικά με την καθαρή δημητρία (Πίνακας 8). Η ενσωμάτωση του κοβαλτίου στο πλέγμα της δημητρίας αυξάνει την ποσότητα των προσροφημένων ειδών οξυγόνου ($\text{O}^-/\text{O}_2^{2-}$) και Ce^{3+} (Πίνακας 9), που σχετίζονται με την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου και την αφθονία σε κενές θέσεις οξυγόνου (O_{vac}). Επιπλέον, οι νανο-ράβδοι δημητρίας διευκολύνουν την αναγωγή των ειδών Co^{3+} στα ενεργά κέντρα Co^{2+} (Πίνακας 9), συνεισφέροντας περαιτέρω στην ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά του δείγματος Co/CeO₂-NR. Οι νανο-ράβδοι δημητρίας σταθεροποιούν τη

μερική οξειδωτική κατάσταση του Co στους καταλύτες $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ διευκολύνοντας τη μεταφορά οξυγόνου στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα [69]. Επομένως, οι νανο-ράβδοι δημητρίας με τα εκτιθέμενα κρυσταλλικά επίπεδα {110} και {100} εμφανίζουν μεγαλύτερο λόγο επιφανειακού προς μη επιφανειακού οξυγόνου (O_s/O_b), οδηγώντας σε ενισχυμένη αναγωγική ικανότητα και κινητικότητα οξυγόνου, ενώ έχουν και τον μεγαλύτερο πληθυσμό ασθενώς συνδεδεμένων ειδών οξυγόνου, καθοριστικό παράγοντα για την αντίδραση οξείδωσης του CO. Με την προσθήκη του κοβαλτίου, το δείγμα νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας παρουσιάζει αφθονία σε οξειδοαναγωγικά ζεύγη $\text{Ce}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, ενδεικτικό της αφθονίας του σε κενές θέσεις οξυγόνου.

6. Γενικά Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκαν καταλύτες κοβαλτίου υποστηριγμένοι σε νανο-σωματίδια δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας ($\text{Co/CeO}_2\text{-NX}$, NX: NR-ράβδοι, NC-κύβοι), οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν πλήρως μέσω διαφόρων τεχνικών (φυσική ρόφηση BET, περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή (TPR), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)) και αξιολογήθηκαν καταλυτικά ως προς την αντίδραση οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στους παρακάτω στόχους:

- (i) Επίδραση της μορφολογίας του φορέα δημητρίας στην επιφανειακή χημεία,
- (ii) Επίδραση της μορφολογίας του φορέα δημητρίας στην καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων καταλυτών κοβαλτίου,
- (iii) Ανάπτυξη καταλυτικών υλικών υψηλής ενεργότητας και χαμηλού κόστους,
- (iv) Ορθολογικός σχεδιασμός καταλυτών μεταλλοξειδίων μέσω προηγμένων μεθόδων σύνθεσης

Επί τη βάση των παραπάνω στόχων και στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορούν να εξαχθούν τ' ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Αναφορικά με τον ορθολογικό σχεδιασμό, η υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (νανο-ράβδοι και νανο-κύβοι) διαφορετικών εκτιθέμενων κρυσταλλικών επιπέδων, οδηγώντας σε πολύ διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά. Οι νανο-ράβδοι δημητρίας, όπου εκτίθενται τα κρυσταλλικά επίπεδα $\{100\}$ και $\{110\}$, εμφάνισαν τις βέλτιστες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και ενισχυμένη κινητικότητα οξυγόνου, γεγονός άρρηκτα συνδεδεμένο με την αφθονία τους σε κενές θέσεις οξυγόνου. Η απλή μέθοδος του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των μικτών οξειδίων Co/CeO_2 , οδηγώντας σε καταλυτικά υλικά με βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές και επιφανειακές ιδιότητες και κατ' επέκταση με υψηλή καταλυτική ενεργότητα.
- ✓ Στο πλαίσιο της ανάπτυξης καταλυτικών υλικών υψηλής ενεργότητας και χαμηλού κόστους, επιλέχθηκε το κοβάλτιο ως ενεργός φάση για τα υποστρώματα δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (νανο-ράβδοι, νανο-κύβοι). Η προσθήκη του Co στα διαφορετικά υποστρώματα δημητρίας βελτιώνει σημαντικά την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου και την κινητικότητα οξυγόνου μέσω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα.
- ✓ Στην αντίδραση οξείδωσης του CO, ο καταλύτης κοβαλτίου-δημητρίας νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας παρουσίασε ανώτερη καταλυτική ενεργότητα εν συγκρίσει με τον καταλύτη Co/CeO_2 νανο-κυβικής μορφολογίας, επιδεικνύοντας χαμηλότερη θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής ($T_{50} = 127^\circ\text{C}$ για τον καταλύτη $\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$ έναντι 143°C για τον καταλύτη $\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$).

7. Βιβλιογραφία

- [1] Palmisano G, Jitan S, Garlisi C. Introduction. *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals, Engineering and Characterizations*. Elsevier Inc. 2022, ISBN: 978-0-323-89845-4.
- [2] Ertl G, Knozinger H, Weitkamp A. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH. 1997, ISBN 3-527-29212-8.
- [3] Boudart M, Davis BH, Heinemann H. Introduction. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008, pp. 1–48.
- [4] Piumetti M. A brief history of the science of catalysis – I: From the early concepts to single-site heterogeneous catalysts. *Chim Oggi*. 2014, 32.
- [5] Ertl G, Ostwald W. Founder of physical chemistry and Nobel Laureate 1909. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2009, 48, 6600–6606.
- [6] Knözinger H, Krochloefl K. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2003.
- [7] Kandemir T, Schuster ME, Senyshyn A, Behrens M, Schlögl R. The Haber-Bosch process revisited: on the real structure and stability of "ammonia iron" under working conditions. *Angew Chem Int Ed*. 2013, 5, 12723–12726.
- [8] Davis BH. Fischer-Tropsch synthesis: overview of reactor development and future potentialities. *Top Catal*. 2005, 32, 143–168.
- [9] Ross JRH. Heterogeneous catalysis – chemistry in two dimensions. *Heterogeneous Catalysis*. Elsevier 2012, 1–15.
- [10] Fogler HS. *Elements of Chemical Reaction Engineering* Prentice Hall PTR 2006.
- [11] Lin Y-C, Huber GW. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy Environ Sci*. 2009, 2, 68–80.
- [12] Thomas JM, Thomas WJ. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. John Wiley Sons 2015.
- [13] Ross JR. *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. Elsevier 2011.
- [14] Aziz M, Jalil A, Wongsakulphasatch S, Vo D-VN. Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO₂ activation in dry reforming of methane: a short review. *Catal Sci Technol*. 2020, 10, 35–45.
- [15] Pinna F. Supported metal catalysts preparation. *Catal Today*. 1998, 41, 129–137.
- [16] Munnik P, de Jongh PE, de Jong KP. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chem Rev*. 2015, 115, 6687–6718.
- [17] Alshammari AS. Heterogeneous gold catalysis: from discovery to applications. *Catalysts*. 2019, 9, 402.
- [18] Bellardita M, Di Paola A, Yurdakal S, Palmisano L. Preparation of catalysts and photocatalysts used for similar processes. *Heterogeneous Photocatalysis*. Elsevier 2019, 25–56.
- [19] Lykaki M, Stefa S, Carabineiro SAC, Pandis PK, Stathopoulos VN, Konsolakis M. Facet-Dependent Reactivity of Fe₂O₃/CeO₂ Nanocomposites: Effect of Ceria Morphology on CO Oxidation. *Catalysts*. 2019, 9, 371.
- [20] Ma Y, Gao W, Zhang Z, Zhang S, Tian Z, Liu Y, Ho JC, Qu Y. Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis. *Surf. Sci. Rep*. 2018, 73, 1–36.
- [21] Sun C, Li H, Chen L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci*. 2012, 5, 8475–8505.

- [22] Datta S, Torrente-Murciano L. Nanostructured faceted ceria as oxidation catalyst. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2018, 20, 99–106.
- [23] Lykaki M, Pachatouridou E, Carabineiro SAC, Iliopoulou E, Andriopoulou C, Kallithrakas-Kontos N, Boghosian S, Konsolakis M. Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2018, 230, 18–28.
- [24] Trovarelli A, Llorca J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.* 2017, 7, 4716–4735.
- [25] Mustafa S. Chapter 4 Size-dependent structure parameter for silicon nanowires and nanoparticles. Thesis. 2010.
- [26] Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* 2016, 116, 5987–6041.
- [27] Yang W, Wang X, Song S, Zhang H. Syntheses and Applications of Noble-Metal-free CeO₂-Based Mixed-Oxide Nanocatalysts. *Chem.* 2019, 5, 1743–1774.
- [28] Ahmadi M, Mistry H, Roldan Cuenya B. Tailoring the Catalytic Properties of Metal Nanoparticles via Support Interactions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 3519–3533.
- [29] Roldan Cuenya B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* 2010, 518, 3127–3150.
- [30] Roldan Cuenya B, Behafarid F. Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surf. Sci. Rep.* 2015, 70, 135–187.
- [31] Cargnello M, Fornasiero P, Gorte RJ. Opportunities for Tailoring Catalytic Properties Through Metal-Support Interactions. *Catal. Lett.* 2012, 142, 1043–1048.
- [32] Liu Z, Li J, Buettner M, Ranganathan RV, Uddi M, Wang R. Metal-Support Interactions in CeO₂- and SiO₂-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Support Morphology, Reducibility, and Interfacial Configuration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 17035–17049.
- [33] Konsolakis M, Lykaki M. Recent Advances on the Rational Design of Non-Precious Metal Oxide Catalysts Exemplified by CuO_x/CeO₂ Binary System: Implications of Size, Shape and Electronic Effects on Intrinsic Reactivity and Metal-Support Interactions. *Catalysts* 2020, 10, 160.
- [34] Konsolakis M. The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 198, 49–66.
- [35] Li S, Xu Y, Chen Y, Li W, Lin L, Li M, Deng Y, Wang X, Ge B, Yang C, Yao S, Xie J, Li Y, Liu X, Ma D, Tuning the Selectivity of Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation over Iridium/Cerium Oxide Catalysts with a Strong Metal–Support Interaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 10761–10765.
- [36] Zhan Y, Liu Y, Peng X, Zhao W, Zhang Y, Wang X, Au C, Jiang L. Molecular-level understanding of reaction path optimization as a function of shape concerning the metal–support interaction effect of Co/CeO₂ on water-gas shift catalysis. *Catal. Sci. Technol.* 2019, 9, 4928–4937.
- [37] Kim K-J, Lee Y-L, Na H-S, Ahn S-Y, Shim J-O, Jeon B-H, Roh H-S. Efficient Waste to Energy Conversion Based on Co-CeO₂ Catalyzed Water-Gas Shift Reaction. *Catalysts* 2020, 10, 420.
- [38] Auroux A (ed.), *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, Chapter 5 – Temperature Programmed Reduction/Oxidation (TPR/TPO) Methods, Antonella Gervasini, pp. 175–195. Springer Series in Materials Science 154, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

- [39] Fadoni M, Lucarelli L. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999, 120, Part A, 177–225.
- [40] Hurst NW, Gentry SJ, Jones A, McNicol BD. Temperature Programmed Reduction. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 1982, 24, 233–309.
- [41] Konsolakis M, Lykaki M, Stefa S, Carabineiro SAC, Varvoutis G, Papista E, Marnellos GE. CO₂ Hydrogenation over Nanoceria-Supported Transition Metal Catalysts: Role of Ceria Morphology (Nanorods versus Nanocubes) and Active Phase Nature (Co versus Cu). *Nanomaterials* 2019, 9, 1739.
- [42] Lykaki M, Papista E, Kakkidis N, Carabineiro SAC, Konsolakis M. Ceria Nanoparticles' Morphological Effects on the N₂O Decomposition Performance of Co₃O₄/CeO₂ Mixed Oxides. *Catalysts* 2019, 9, 233.
- [43] Kumar S, Sharma C. Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation property of mesoporous Ce_{1-x}Fe_xO₂ mixed oxides. *Mater. Chem. Phys.* 2015, 155, 223–231.
- [44] Tan L, Tao Q, Ga H, Li J, Jia D, Yang M. Preparation and catalytic performance of mesoporous ceria-base composites CuO/CeO₂, Fe₂O₃/CeO₂ and La₂O₃/CeO₂. *J. Porous Mater.* 2017, 24, 795–803.
- [45] Allwar A, Md Noor A, Nawi M. Textural Characteristics of Activated Carbons Prepared from Oil Palm Shells Activated with ZnCl₂ and Pyrolysis Under Nitrogen and Carbon Dioxide. *J. Phys. Sci.* 2008, 19, 93–104.
- [46] Farahmandjou M, Zarinkamar M. Synthesis of nano-sized ceria (CeO₂) particles via a cerium hydroxy carbonate precursor and the effect of reaction temperature on particle morphology. *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* 2015, 48, 5–10.
- [47] Sharma V, Eberhardt KM, Sharma R, Adams JB, Crozier PA. A spray drying system for synthesis of rare-earth doped cerium oxide nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2010, 495, 280–286.
- [48] Luo J-Y, Meng M, Li X, Li X-G, Zha Y-Q, Hu T-D, Xie Y-N, Zhang J. Mesoporous Co₃O₄–CeO₂ and Pd/Co₃O₄–CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* 2008, 254, 310–324.
- [49] Liu J, Zhao Z, Wang J, Xu C, Duan A, Jiang G, Yang Q. The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion. *Appl. Catal. B Environ.* 2008, 84, 185–195.
- [50] Konsolakis M, Sgourakis M, Carabineiro SAC. Surface and redox properties of cobalt–ceria binary oxides: On the effect of Co content and pretreatment conditions. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 341, 48–54.
- [51] Abdelkader A, Daly H, Saih Y, Morgan K, Mohamed MA, Halawy SA, Hardacre C. Steam reforming of ethanol over Co₃O₄–Fe₂O₃ mixed oxides. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, 8263–8275.
- [52] Araiza DG, Celaya CA, Gómez-Cortés A, Tehuacanero-Cuapa S, Noé Díaz de León J, Muñiz J, Lara-García HA, Díaz G. Cobalt-Ceria Catalysts for the Methanol Decomposition: Insights in the Long-Term Stability and Methanol Interaction. *Top. Catal.* 2022, 65, 1331–1346.
- [53] Wang Y, Hu X, Zheng K, Zhang H, Zhao Y. Effect of precipitants on the catalytic activity of Co–Ce composite oxide for N₂O catalytic decomposition. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018, 123, 707–721.

- [54] Wang L, Liu H. Mesoporous Co-CeO₂ catalyst prepared by colloidal solution combustion method for reverse water-gas shift reaction. *Catal. Today* 2018, 316, 155–161.
- [55] Yu SW, Huang HH, Tang CW, Wang CB. The effect of accessible oxygen over Co₃O₄-CeO₂ catalysts on the steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 20700–20711.
- [56] Kumar Megarajan S, Rayalu S, Teraoka Y, Labhsetwar N. High NO oxidation catalytic activity on non-noble metal based cobalt-ceria catalyst for diesel soot oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014, 385, 112–118.
- [57] Hu F, Peng Y, Chen J, Liu S, Song H, Li J. Low content of CoO_x supported on nanocrystalline CeO₂ for toluene combustion: The importance of interfaces between active sites and supports. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 240, 329–336.
- [58] Cui Y, Dai W-L. Support morphology and crystal plane effect of Cu/CeO₂ nanomaterial on the physicochemical and catalytic properties for carbonate hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 7752–7762.
- [59] Guo X, Zhou R. A new insight into the morphology effect of ceria on CuO/CeO₂ catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 3862–3871.
- [60] Wang C, Cheng Q, Wang X, Ma K, Bai X, Tan S, Tian Y, Ding T, Zheng L, Zhang J, Xi L. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO₂ nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 422, 932–943.
- [61] Grzybek G, Stelmachowski P, Gudyka S, Indyka P, Sojka Z, Guillén-Hurtado N, Rico-Pérez V, Bueno-López A, Kotarba A. Strong dispersion effect of cobalt spinel active phase spread over ceria for catalytic N₂O decomposition: The role of the interface periphery. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 180, 622–629.
- [62] Dou J, Tang Y, Nie L, Andolina CM, Zhang X, House S, Li Y, Yang J, Tao FF. Complete Oxidation of Methane on Co₃O₄/CeO₂ Nanocomposite: A Synergic Effect. *Catal. Today* 2018, 311, 48–55.
- [63] Liu, B, Li W, Song W, Liu J. Carbonate-mediated Mars–van Krevelen mechanism for CO oxidation on cobalt-doped ceria catalysts: facet-dependence and coordination-dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 16045–16059.
- [64] Kim HY, Henkelman G. CO Oxidation at the Interface of Au Nanoclusters and the Stepped-CeO₂(111) Surface by the Mars–van Krevelen Mechanism. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 216–221.
- [65] Liu J-C, Wang Y-G, Li J. Toward Rational Design of Oxide-Supported Single-Atom Catalysts: Atomic Dispersion of Gold on Ceria. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6190–6199.
- [66] Wu Z, Li M, Overbury SH. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *J. Catal.* 2012, 285, 61–73.
- [67] Zhang X, Deng Y-Q, Tian P, Shang H, Xu J, Han Y-F. Dynamic active sites over binary oxide catalysts: In situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 191, 179–191.
- [68] Piumetti M, Bensaid S, Fino D, Russo N. Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 197, 35–46.
- [69] Savereide L, Nauert SL, Roberts CA, Notestein JM. The effect of support morphology on CoO_x/CeO₂ catalysts for the reduction of NO by CO. *J. Catal.* 2018, 366, 150–158.