



## Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και  
Διοίκησης

---

# Υδροθερμική σύνθεση νανο- σωματιδίων οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ )

---

## **Διπλωματική Εργασία**

Γεωργίου Μαρία

**Επιβλέπων:** Μιχάλης Κονσολάκης,

Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών  
Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο  
Κρήτης

Χανιά, Ιούνιος 2019



**Πολυτεχνείο Κρήτης**

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και

Διοίκησης

---

**Υδροθερμική      σύνθεση      νανο-  
σωματιδίων οξειδίου του δημητρίου  
(CeO<sub>2</sub>)**

---

Εγκρίθηκε από τους :

**Κονσολάκης Μιχάλης (Επιβλέπων)**

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής

& Διοίκησης.

**Παπαευθυμίου Σπύρος**

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Παραγωγής

& Διοίκησης.

**Κομνίτσας Κωνσταντίνος**

Καθηγητής

Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών

Πόρων.

**Χανιά, Ιούνιος 2019**

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	6
Abstract.....	8
Ευχαριστίες .....	10
<b>1.1</b> Εισαγωγή στην κατάλυση .....	11
<b>1.2</b> Χαρακτηριστικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου .....	16
<b>1.3</b> Απομάκρυνση οξειδίων του αζώτου (NO <sub>x</sub> ).....	18
<b>1.4</b> Απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) .....	20
<b>1.5</b> Τεχνολογία κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs).....	24
<b>1.6</b> Αντίδραση μετατόπισης υδρατμού (WGS) .....	28
<b>2.1</b> Υδροθερμική Μέθοδος.....	32
<b>2.2</b> Υδροθερμική σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα.....	38
<b>2.3</b> Μέθοδος λύματος – πηκτώματος (sol - gel).....	45
<b>2.4</b> Καταβύθιση .....	50
<b>2.5</b> Θερμική Διάσπαση .....	60
<b>2.6</b> Αλκοολοθερμική Σύνθεση .....	64
<b>3.1</b> Σύνθεση νανο-σωματιδίων CeO <sub>2</sub> .....	71
<b>3.2</b> Μελέτες Χαρακτηρισμού.....	74
<b>3.2.1</b> Φυσική Ρόφηση BET .....	74
<b>3.2.2</b> Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) .....	74
<b>3.2.3</b> Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....	75
<b>3.2.5</b> Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS).....	77
<b>3.3</b> Καταλυτικά Αποτελέσματα.....	79
Συμπεράσματα .....	80
Βιβλιογραφία .....	81

## Περίληψη

Το οξείδιο του δημητρίου ή δημητρία ( $\text{CeO}_2$ ) αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα υλικά στον τομέα της κατάλυσης λόγω των μοναδικών οξειδο-αναγωγικών του ιδιοτήτων, γεγονός που απορρέει κυρίως από την ικανότητα δέσμευσης/αποδέσμευσης οξυγόνου ανάλογα με το περιβάλλον (οξειδωτικό ή αναγωγικό) της αντίδρασης.

Το  $\text{CeO}_2$  αυτό καθ' εαυτό, όπως και τα υποστηριζόμενα σ' αυτό υλικά έχουν μελετηθεί σε πλήθος περιβαλλοντικών και ενεργειακών εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου, της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), της απομάκρυνσης πτητικών οργανικών ενώσεων ( $\text{VOCs}$ ), οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), υποξειδίου του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), της αντίδρασης μετατόπισης με ατμό ( $\text{WGS}$ ), κλπ.

Για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας έχουν χρησιμοποιηθεί πολυάριθμες μέθοδοι, όπως η υδροθερμική μέθοδος, η θερμική διάσπαση, η καταβύθιση, η αλκοολοθερμική σύνθεση, η μέθοδος λύματος-πηκτώματος ( $\text{sol-gel}$ ), η μέθοδος μικροκυμάτων, κλπ. Η μέθοδος σύνθεσης επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα μορφολογικά, αναγωγικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της δημητρίας και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά.

Επί τη βάση των παραπάνω, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να παρουσιάσει αρχικά το ρόλο και τις εφαρμογές της δημητρίας στην κατάλυση και να αναλύσει τις διάφορες μεθόδους παρασκευής νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ , δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην υδροθερμική μέθοδο σύνθεσης και πώς αυτή μπορεί να επηρεάσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της δημητρίας και κατ' επέκταση την καταλυτική της συμπεριφορά.

Τέλος, σε πειραματικό επίπεδο, η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας με βάση την υδροθερμική μέθοδο. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων κατά την υδροθερμική σύνθεση, όπως η συγκέντρωση βάσης και η θερμοκρασία γήρανσης, προκειμένου να

παρασκευαστούν νανο-σωματίδια δημητριάς διαφορετικής μορφολογίας, όπως ράβδοι (rods), κύβοι (cubes) και πολύεδρα (polyhedra).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προς ανάπτυξη υλικών διερευνήθηκαν διαμέσου των μεθόδων ρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  (BET), περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (TPR). Η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών αποτιμήθηκε κατά την επιτέλεση της αντίδρασης οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι η μορφολογία των υλικών έχει σημαντική επίδραση στα επιφανειακά/αναγωγικά χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά.

## Abstract

Cerium dioxide or ceria ( $\text{CeO}_2$ ) constitutes one of the most widely used materials in the field of catalysis due to its unique redox properties, a fact arising from its ability to store or release oxygen depending on the reaction environment (oxidative or reductive).

$\text{CeO}_2$  itself as well as the  $\text{CeO}_2$ -based materials have been studied in a variety of environmental and energy applications, including the technology of solid oxide fuel cells (SOFCs), CO oxidation, the removal of volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) and the water-gas shift reaction (WGSR).

For the synthesis of ceria nanoparticles, numerous methods have been used such as the hydrothermal method, thermal decomposition, precipitation, alcohothermal synthesis, sol-gel, microwave-assisted method, etc. The preparation method strongly affects the morphological, redox and physicochemical characteristics of ceria and consequently its catalytic performance.

Based on the above, the aim of this thesis is to initially present the role and applications of ceria in catalysis and to analyze the various methods employed for the preparation of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles. Particular emphasis is given on the hydrothermal synthesis and its effect on the physicochemical and catalytic characteristics of ceria.

Finally, on an experimental level, the present thesis focuses on the preparation of ceria nanoparticles based on the hydrothermal method. In particular, the effect of various parameters during hydrothermal synthesis, such as base concentration and aging temperature, was investigated in order ceria nanoparticles of different morphology to be synthesized, such as rods, cubes and polyhedra.

The physicochemical characteristics of as-prepared samples were investigated through  $\text{N}_2$  physisorption (BET method), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Transmission electron microscopy (TEM) and Temperature-programmed reduction (TPR). The catalytic performance of the materials was assessed by the oxidation reaction of carbon monoxide. The results revealed the significant



effect of materials' morphology on the surface/reduction characteristics and consequently on the catalytic performance.

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, κ. Μιχάλη Κονσολάκη, πρώτα απ' όλα για την ανάθεση της εργασίας, την πολύτιμη καθοδήγησή του, την εκτίμηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Λυκάκη, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε, τη βοήθεια και την άριστη συνεργασία που συνέβαλε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Να σημειωθεί ότι, το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εν εξελίξει διδακτορικής διατριβής της κας Μαρίας Λυκάκη με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-δομημένων καταλυτικών συστημάτων βασισμένων στο οξείδιο του Δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ): σχέσεις δομής-δραστικότητας».

Ευχαριστίες προς την οικογένεια μου, που μου έδωσε την δυνατότητα να σπουδάσω, με στήριξε σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής και μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω ένα από τα όνειρά μου.

Τέλος, εκφράζω ευχαριστίες προς τους στενούς μου φίλους, οι οποίοι με στήριξαν, μου έδωσαν πολύτιμες συμβουλές και με ενθάρρυναν όλα αυτά τα χρόνια.

Γεωργίου Μαρία,

Χανιά, Φεβρουάριος 2019

# Κεφάλαιο 1: Ο ρόλος του $\text{CeO}_2$ στην κατάλυση

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται το φαινόμενο της κατάλυσης, οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου, καθώς και ο ρόλος του στην κατάλυση.

## 1.1 Εισαγωγή στην κατάλυση

Η κατάλυση αποτελεί ένα φαινόμενο κατά το οποίο οι χημικές αντιδράσεις επιταχύνονται από τη προσθήκη διαφόρων ουσιών (καταλύτες). Ένας καταλύτης μπορεί να μεταβάλλει τον ρυθμό μιας θερμοδυναμικά εφικτής αντίδρασης χωρίς ωστόσο να αλλάζει τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι περισσότεροι καταλύτες είναι στερεοί ή υγροί, χωρίς να αποκλείονται οι καταλύτες σε αέρια φάση. Η κατάλυση διακρίνεται στην ομογενή κατάλυση και στην ετερογενή κατάλυση. Κατά την πρώτη, τόσο ο καταλύτης όσο και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση (π.χ. διαλύματα), ενώ κατά την δεύτερη, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σχηματίζουν ξεχωριστές φάσεις. Στη βιοκατάλυση, ένζυμα ή μικροοργανισμοί καταλύουν ποικίλες βιοχημικές αντιδράσεις [1].

Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας για τη σύγχρονη βιομηχανική οικονομία, καθώς οι περισσότερες χημικές διεργασίες είναι καταλυτικές. Πάνω από το 80% των βιομηχανιών που χρονολογούνται από το 1980 και ασχολούνται με χημικές, πετροχημικές, βιοχημικές διεργασίες, καθώς επίσης με τη παραγωγή πολυμερών και τη προστασία του περιβάλλοντος, χρησιμοποιούν καταλύτες. Περισσότερες από 15 εταιρίες είναι εξειδικευμένες στη παραγωγή καταλυτών, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς[1]. Σύμφωνα με μελέτη της Freedonia Group που διεξήχθη το 2014, η παγκόσμια ζήτηση σε καταλύτες θα αυξάνεται 4.8% ανά έτος, προσεγγίζοντας τα 20.6 δισεκατομμύρια δολάρια το 2018 [2].

## Ιστορική αναδρομή στην κατάλυση

Παρ' όλο που η εντυπωσιακή είσοδος της κατάλυσης στη βιομηχανική κοινωνία έχει γίνει τον τελευταίο αιώνα περίπου, υπάρχουν καταλυτικές αντιδράσεις που χρονολογούνται αρκετά χρόνια πριν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή αλκοολούχων ποτών με ζύμωση και η παρασκευή ξιδιού από οξείδωση αιθανόλης. Επιπλέον, από τον 16<sup>ο</sup> και 17<sup>ο</sup> αιώνα, λαμβάνει χώρα η παραγωγή σαπουνιού με υδρόλυση λίπους και διαιθυλαιθέρα με αφυδάτωση αιθανόλης [1].

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Σουηδό χημικό Berzelius το 1835. Την ίδια περίοδο, ο Γερμανός χημικός Mitscherlich μελέτησε τις καταλυτικές αντιδράσεις με στερεά και εισήγαγε τον όρο «κατάλυση επαφής». Το 1895, ο Ostwald όρισε την κατάλυση ως την επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων παρουσία ξένων ουσιών που δεν καταναλώνονται. Το θεμελιώδες έργο του αναγνωρίστηκε και βραβεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1909 [1].

Λίγα χρόνια αργότερα ο τομέας της κατάλυσης αποκτά επιπλέον διακρίσεις. Το 1912, ο Sabatier λαμβάνει το βραβείο Νόμπελ για το έργο του όσον αφορά την υδρογόνωση του αιθυλενίου και του μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτες Ni και Co. [1] Το 1918, ο Fritz Haber λαμβάνει το Νόμπελ Χημείας για τη σύνθεση αμμωνίας μέσω της αντίδρασης ατμοσφαιρικού αζώτου ( $N_2$ ) με υδρογόνο παρουσία καταλύτη σιδήρου σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, μια αντίδραση γνωστή ως διεργασία Haber-Bosch. Το 1931, ο Carl Bosch βραβεύεται με το βραβείο Νόμπελ για την ανάπτυξη σε βιομηχανική κλίμακα της προαναφερθείσας διεργασίας [3].

Κατά τη διάρκεια και μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, πολυάριθμες καταλυτικές αντιδράσεις υλοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα. Στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποιες από τις αντιδράσεις αυτές [1].

Πίνακας 1.1 Σημαντικές καταλυτικές διεργασίες εμπορευματοποιημένες κατά τη

Έτος εμπορευματοποίησης	Διεργασία	Καταλύτης	Προϊόντα
----------------------------	-----------	-----------	----------

διάρκεια και μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο [1].

		Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	τολουόλιο από μεθυλοκυκλοεξάνιο
1939-1945	Αφυδρογόνωση	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	βουταδιένιο από n-βουτάνιο
	Ισομερείωση αλκανίων	AlCl <sub>3</sub>	i-C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> από n-αλκάνια
	Οξείδωση αρωματικών ενώσεων	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	φθαλικός ανυδρίτης από ναφθαλίνη και ο-ξυλόλιο
1946-1960	Υδρογονοπυρόλυση	Ni-αργυλοπυριτικά	καύσιμα από κλάσματα πετρελαίου υψηλού σημείου βρασμού
	Πολυμερισμός (Ziegler-Natta)	TiCl <sub>4</sub> -Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	πολυαιθυλένιο από αιθυλένιο
	Αφυδρογόνωση	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – KOH	στυρόλιο από αιθυλοβενζόλιο
1961-1970	Οξείδωση (διεργασία Wacker)	PdCl <sub>2</sub> – CuCl <sub>2</sub>	ακεταλδεΰδη από αιθυλένιο
	Αναμόρφωση με ατμό	Ni – α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co, (CO <sub>2</sub> ), και H <sub>2</sub> από μεθάνιο
	Αμμοξείδωση	Bi φωσφομολυβδαι- νικό	ακρυλονιτρίλιο από προπένιο
	Υγρή καταλυτική πυρόλυση	Ζεόλιθοι H+ αργυλοπυριτικά	καύσιμα από κλάσματα υψηλού σημείου βρασμού
	Αναμόρφωση	Διμεταλλικοί κατα- λύτες (Pt, Sn, Re, Ir)	βενζίνη
	Σύνθεση μεθανόλης υπό χαμηλή πίεση	Cu – ZnO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	μεθανόλη από CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
	Ισομερείωση	ένζυμα ακινητοποιημένα σε SiO <sub>2</sub>	φρουκτόζη από γλυκόζη (παραγωγή αναψυκτικών)
	Αποπαραφίνωση	ZSM-5, μορδενίτες	απομάκρυνση n-αλκανίων απ' τη βενζίνη

	υδρογονοδιύλιση		Ni – CO – MoS <sub>x</sub>	Υδρογονοαποθείωση, υδρογονοαπονίτρωση
1971-1980	Έλεγχος εκπομπών αυτοκινήτων		Pt – Rh – CeO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας)	Απομάκρυνση NO <sub>x</sub> , CO, CH <sub>x</sub>
	Καρβονυλίωση (διεργασία Monsanto)		Οργανικό σύμπλοκο Rh	οξικό οξύ από μεθανόλη
	MTG (διεργασία Mobil)		ζεόλιθοι (ZSM-5)	βενζίνη από μεθανόλη
1981-1985	Αλκυλίωση (Mobil - Badger)		τροποποιημένοι ζεόλιθοι (ZSM-5)	αιθυλοβενζόλιο από αιθυλένιο
	Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Σταθερές πηγές)		Οξείδια V Ti (Mo, W) (μονόλιθοι)	Αναγωγή NO <sub>x</sub> με NH <sub>3</sub> σε N <sub>2</sub>
	Εστεροποίηση (σύνθεση MTBE)		Ρητίνη ιοντοανταλλαγής	μεθυλο-τερτ-βουτυλοαιθέρας από ισοβουτένιο + μεθανόλη
	Οξείδωση (Sumitomo Chem., διεργασία 2 σταδίων)		1. Mo, Bi οξείδια 2. Mo, V, PO (ετεροπολυοξέα)	ακρυλικό οξύ από προπένιο
	Σύνθεση υδρογονανθράκων (Shell)		1. Co – (Zr,Ti) – SiO <sub>2</sub> 2. Pt – SiO <sub>2</sub>	μεσαίο απόσταγμα από CO + H <sub>2</sub>
1986-	Περιβαλλοντικός έλεγχος (διεργασία καύσης)		Pt – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μονόλιθοι)	απόσμηση
	Αφυδρογόνωση των C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> αλκανίων (διεργασίες Star και Oleflex)		Pt (Sn) - αργιλικός ψευδάργυρος Pt – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ολεφίνες C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub>

Τα οξείδια των σπάνιων γαιών έχουν μελετηθεί καταλυτικά ως δομικοί και ηλεκτρονικοί προωθητές προκειμένου να βελτιώσουν την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα και τη θερμική σταθερότητα των καταλυτών. Το πιο σημαντικό από τα εν λόγω οξείδια, είναι το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), με το οποίο καταπιάνεται κατά κύριο λόγο η παρούσα διπλωματική εργασία [4].

## 1.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου

Το οξείδιο του δημητρίου ή δημητρία με χημικό τύπο  $\text{CeO}_2$ , σχηματίζεται από το δημήτριο, με συμβολισμό Ce. Το χημικό στοιχείο Ce ανήκει στις λανθανίδες ή αλλιώς σπάνιες γαίες και κατατάσσεται στην ομάδα IIIB του Περιοδικού Πίνακα [5].

Η κρυσταλλική δομή του  $\text{CeO}_2$  αποτελεί μία εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη (Face-Centered Cubic, FCC). Στον χώρο, κάθε κατιόν Ce είναι συναρμοσμένο με τα 8 γειτονικά πλησιέστερα ιόντα οξυγόνου, ενώ κάθε ανιόν οξυγόνου είναι συναρμοσμένο με τα 4 γειτονικά πλησιέστερα κατιόντα Ce [6].

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) [5].

Μοριακή μάζα	172.115 g/mol
Πυκνότητα	7.215 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο Τήξεως	2,400 °C
Σημείο Βρασμού	3,500 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Εμφάνιση	Λευκό ή ανοιχτό κίτρινο στερεό
Κρυσταλλική Δομή	Κυβική (φθορίτης)



Το οξειδίο του δημητρίου χρησιμοποιείται εκτενώς στον τομέα της έρευνας και της τεχνολογίας, έχοντας προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον, γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες, όπως την υψηλή θερμική σταθερότητα, την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC), καθώς και την κινητικότητα οξυγόνου, παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική του δραστηριότητα [7,8].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεγάλη ποσότητα οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $\text{CeO}_2$  μπορεί να μειωθεί έντονα και να ξεκινήσει η δημιουργία πολλών κενών θέσεων οξυγόνου, σε περιβάλλον αναγωγής κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά, όμως, η κρυσταλλική δομή φθορίτη που διαθέτει δεν καταστρέφεται. Αντίθετα, οι κενές θέσεις οξυγόνου μπορούν να ανακτηθούν με μία έκθεση σε οξειδωτικό περιβάλλον [5].

Η τυπική δομή φθορίτη του  $\text{CeO}_2$  διατηρείται σ' ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σημείο τήξεως. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι κάτω από αναγωγικές συνθήκες, το  $\text{CeO}_2$  μπορεί να απελευθερώνει οξυγόνο και να υπόκειται έτσι σε μετασχηματισμούς φάσης προς ανηγμένα οξείδια ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) [8].

Η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου στα υποστηριγμένα σε δημητρία υλικά είναι πολύ σημαντική τόσο σε ηλεκτροχημικές όσο και σε καταλυτικές εφαρμογές. Η διάχυση των ιόντων οξυγόνου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις δομικές ατέλειες που υπάρχουν στα υλικά. Οι κενές θέσεις οξυγόνου αποτελούν μια διακριτή ομάδα ατελειών με ιδιαίτερη σημασία στη κατάλυση, οι οποίες υφίστανται λόγω της προσθήκης μεταλλο-οξειδίων χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης από +4 στο πλέγμα της δημητρίας, οδηγώντας έτσι σε βελτιωμένη ιοντική αγωγιμότητα [8].

Το δημήτριο διαθέτει δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις, +4 και +3, και η σχετική ευκολία με την οποία εναλλάσσεται μεταξύ των δύο αυτών οξειδωτικών καταστάσεων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη καταλυτική του δραστηριότητα.

Αυτή η γρήγορη εναλλαγή στην οξειδωτική του κατάσταση σχετίζεται με την ικανότητά του να αποθηκεύει ή να απελευθερώνει οξυγόνο, ανάλογα με το περιβάλλον (οξειδωτικό ή αναγωγικό) της αντίδρασης, μια ιδιότητα που σχετίζεται με την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [8].

### 1.3 Απομάκρυνση οξειδίων του αζώτου (NOx)

Με τον όρο οξείδια του αζώτου (NOx) αναφερόμαστε ως επί το πλείστον στο μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, συντελώντας σε μεγάλο βαθμό στην ρύπανσή της [9].

Ο σχηματισμός τους προέρχεται είτε με φυσικό τρόπο, από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα (αστραπές, κεραυνοί), είτε είναι αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η τελευταία κατηγορία αφορά την καύση ορυκτών καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων) από εργοστάσια και κινητήρες οχημάτων, αλλά και συσκευές καθημερινής οικιακής χρήσης όπως είναι τα τζάκια και οι μονάδες κεντρικής θέρμανσής [10].

Οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου έχουν τεράστιες επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας αναπνευστικά προβλήματα και ασθματικές καταστάσεις, όσο και στο περιβάλλον συντελώντας στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Επίσης, μία σημαντική κατηγορία των οξειδίων του αζώτου, το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) είναι υπεύθυνο για τη καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος έχοντας παράλληλα σημαντική συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [9].

Η κρισιμότητα της κατάστασης βρέθηκε στο επίκεντρο στα τέλη του 1900, όταν έρευνες του Παγκόσμιου Ινστιτούτου Πόρων έδειξαν αύξηση στην εκπομπή των αερίων NOx κατά περίπου 50 εκατ. τόνους [11].

Ο αποτελεσματικότερος τρόπος αντιμετώπισης των εκπομπών οξειδίων του αζώτου, βασίζεται στη χρήση καταλυτών στις εξατμίσεις των οχημάτων, αλλά και στις καπνοδόχους των εργοστασίων [12].

Το CeO<sub>2</sub> είναι ένα σημαντικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα της καταλυτικής αντιμετώπισης των εκπομπών NOx λόγω της μεγάλης ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου, καθώς και των μοναδικών οξειδο-αναγωγικών του ιδιοτήτων [4].

Μια σημαντική ιδιότητα του CeO<sub>2</sub>, για την καταλυτική απομάκρυνση των NOx σ' ένα σύστημα καταλύτη μετάλλου/δημητρίας, είναι η ισχυρή της αλληλεπίδραση με τα

ευγενή μέταλλα (Pd, Pt, Rh), η οποία μπορεί να προωθήσει τη μη-επιφανειακή (bulk) και επιφανειακή αναγωγή του οξυγόνου, να βελτιώσει τον ρυθμό ανταλλαγής ανάμεσα στο bulk οξυγόνο και τα αντιδρώντα της αέριας φάσης και να βελτιώσει τη διασπορά του μετάλλου [4].

Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι τώρα δύο μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου: η μία είναι η απευθείας διάσπαση και η άλλη είναι η αναγωγή με ουρία ή αμμωνία. Η μη στοιχειομετρική δημητρία είναι αποτελεσματική ως προς τη διάσπαση του NO λόγω του σχηματισμού ατελειών οξυγόνου μέσω κατάλληλης κατεργασίας αναγωγής. Στις περισσότερες πρακτικές αντιδράσεις, παρουσιάζεται περίσσεια οξυγόνου, γι' αυτό είναι απαραίτητη η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NOx με χρήση ουρίας ή αμμωνίας [13].

Για την ακρίβεια, για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με αμμωνία, παρασκευάστηκαν νανο-σωματίδια δημητρίας υψηλά διεσπαρμένα σε νανο-σωλήνες άνθρακα και παρατηρήθηκε μια ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσά τους. Ο βέλτιστος καταλύτης παρουσίασε υψηλή δραστηριότητα, σταθερότητα και αντοχή σε SO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, σε εύρος θερμοκρασιών 150-380°C [13].

Αποτελεσματική μετατροπή του NO κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με αμμωνία σε χαμηλή θερμοκρασία, παρουσίασαν και μικτά οξείδια χαλκού-δημητρίας (Cu-Ce-O), νικελίου-δημητρίας (Ni-Ce-O), βολφραμίου-δημητρίας (W-Ce-O) και μαγγανίου-δημητρίας (Mn-Ce-O) [13].

Ο καταλύτης δημητρίας-ζirkονίας (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά της σύγχρονης γενιάς των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών, που αποτελούν την κύρια τεχνολογία για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των CO, NO και των υδρογονανθράκων από τις εξατμίσεις των βενζινοκίνητων οχημάτων. Επιπλέον, σε σχέση με το καθαρό CeO<sub>2</sub>, το στερεό διάλυμα δημητρίας-ζirkονίας παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική αντοχή και υψηλότερη αναγωγική ικανότητα [14]. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή της ζirkονίας στο πλέγμα του CeO<sub>2</sub> ενισχύει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου των υλικών βελτιώνοντας τη καταλυτική δραστηριότητα και μειώνοντας τις εκπομπές κατά την εκκίνηση της μηχανής [15].

Όσον αφορά την αντίδραση αναγωγής του NO, η προσθήκη άλλων στοιχείων σπάνιων γαιών στα μικτά οξείδια  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , όπως λανθάνιο, σαμάριο, ύτριο, πρασινοδύμιο και νεοδύμιο, έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη θερμική σταθερότητα και συνολική ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [14].

Όσον αφορά τη παράλληλη απομάκρυνση των NOx και της αιθάλης, το στερεό διάλυμα  $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$  εμφάνισε τη βέλτιστη συμπεριφορά ως αποτέλεσμα της υψηλής θερμικής σταθερότητας και των βελτιωμένων οξειδο-αναγωγικών ιδιοτήτων, συγκριτικά με το καθαρό  $\text{CeO}_2$  [15].

## 1.4 Απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)

Μία εξίσου σημαντική καταλυτική εφαρμογή του οξειδίου του δημητρίου, καθώς και των υποστηριγμένων σε αυτό υλικών, είναι η χρήση του στη καύση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs), οι οποίες είναι χημικές ενώσεις ιδιαίτερα επιβλαβείς τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για το περιβάλλον [16].

Οι VOCs ανήκουν, ίσως, στη πιο σημαντική κατηγορία αέριων ρύπων που προέρχονται κυρίως από τη βιομηχανική δραστηριότητα και τα μέσα μεταφοράς. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν διάφορες ενώσεις, όπως αλκάνια, αλκοόλες, παραφίνες, αλδεΐδες κ.ά. Η απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα χρήζει άμεσης αντιμετώπισης, διότι είναι υπεύθυνες για αναπνευστικές, αλλεργικές ή ανοσοποιητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, ενώ παράλληλα καταστρέφουν το όζον, συμβάλλοντας στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και τον σχηματισμό όξινης βροχής [16].

Η πιο σημαντική και υποσχόμενη διαδικασία για την εξάλειψη των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η καταλυτική τους οξείδωση, καθώς λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα η θερμική οξείδωση. Η καταλυτική καύση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε δημητρία και στα βασισμένα στη δημητρία υλικά ακολουθεί έναν μηχανισμό τύπου Mars-van Krevelen, όπου η δημητρία προμηθεύει το οξυγόνο στην αντίδραση και επανοξειδώνεται από το οξυγόνο της αέριας φάσης [15].

Η δημητρία και οι υποστηριγμένοι σε δημητρία καταλύτες, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για τη πραγματοποίηση της προαναφερθείσας διαδικασίας, γεγονός που οφείλεται στην εξαιρετικά υψηλή αναγωγική ικανότητα της δημητρίας, καθώς και στην ικανότητά της να αποθηκεύει μεγάλες ποσότητες οξυγόνου μέσω της οξειδο-αναγωγικής διαδικασίας  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Ιδιαίτερα αυξημένη δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν οι υποστηριγμένοι σε δημητρία καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pd, Pt, Au), λόγω της αυξημένης διασποράς του μετάλλου και της συμμετοχής της δημητρίας στην αντίδραση [15].

Παρακάτω αναφέρονται μερικά καταλυτικά συστήματα βασισμένα στη δημητρία για τη καταλυτική οξείδωση των πιο επιβλαβών πτητικών οργανικών ενώσεων.

✓ Καταλυτικό σύστημα δημητρίας-ζirkονίας ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ )

Για την οξείδωση του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), του πιο επιβλαβούς, ίσως, VOC, παρασκευάστηκε στερεό διάλυμα  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  μέσω της μεθόδου υδρόλυσης με ουρία. Η καταλυτική ενεργότητα του εν λόγω συστήματος δείχνει να εξαρτάται από την αναλογία Ce:Zr. Ως δραστικότερος καταλύτης εμφανίστηκε αυτός με σύσταση  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  ενώ παρατηρήθηκε μια βαθμιαία μείωση στην ενεργότητα με αύξηση της συγκέντρωσης του ζirkονίου, ως αποτέλεσμα του διαχωρισμού φάσης και της τροποποίησης των οξειδο-αναγωγικών ιδιοτήτων. Αν και τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν συνήθως, καλή θερμική σταθερότητα, παρατηρήθηκε μια γενική απενεργοποίηση των καταλυτών κατά τη διάρκεια πειραμάτων έναυσης (light off) [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα κοβαλτίου-δημητρίας ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ )

Το καταλυτικό σύστημα  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  μελετήθηκε ως προς την οξείδωση του μεθανίου και παρατηρήθηκε ισχυρή ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων (π.χ. μεταφορά ηλεκτρονίων), γεγονός που οδήγησε σε βελτιωμένες οξειδο-αναγωγικές ιδιότητες και σε αυξημένη οξείδωση του μεθανίου. Αξίζει να σημειωθεί

ότι σε διάφορες μελέτες, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από την αναλογία Co:Ce. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν κατέδειξαν την αποτελεσματικότητα του καταλύτη με ατομική αναλογία Co:Ce κοντά στο 1:1, με 30% κ.β.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Αυτό αποδίδεται στη βελτιωμένη θερμική σταθερότητα και τις ενισχυμένες αναγωγικές ιδιότητες του συστήματος, με τα σωματίδια  $\text{Co}_3\text{O}_4$  να εμφανίζουν αυξημένη διασπορά στο  $\text{CeO}_2$  [17,18].

✓ Καταλυτικό σύστημα χαλκού-δημητρίας ( $\text{CuO-CeO}_2$ )

Η προσθήκη χαλκού στη δημητρία βελτιώνει τη καταλυτική δραστηριότητα, ως προς την οξείδωση του μεθανίου, γεγονός που επιτυγχάνεται με βελτιστοποίηση της διασποράς του  $\text{CuO}$ , της φόρτισης σε μέταλλο (Cu) και της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης με τη δημητρία. Καταλυτικές μελέτες του εν λόγω συστήματος έδειξαν ότι η ενσωμάτωση ασβεστίου, στο στερεό διάλυμα  $\text{Ce}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_x\text{O}_{2-y}$  ευνοεί τον σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου, έχοντας ως αποτέλεσμα σημαντική ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι με την πάροδο του χρόνου, παρατηρήθηκε απώλεια της δραστηριότητας λόγω μετακίνησης του ασβεστίου στην επιφάνεια με επακόλουθο σχηματισμό ειδών ανθρακικού ασβεστίου [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα λανθανίου-δημητρίας ( $\text{La-Ce-O}$ )

Μια σειρά από καταλύτες μικτών οξειδίων La-Ce-O μελετήθηκαν ως προς τη καύση του μεθανίου επιδεικνύοντας βελτιωμένη αναγωγική ικανότητα, αυξημένη παραγωγή κενών θέσεων οξυγόνου και επιφανειακών υπεροξειδίων. Παρατηρήθηκε ότι η διατήρηση της αναλογίας  $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{La})$  στο εύρος από 1.0 έως 0.2 οδήγησε σε σημαντικά μικρότερα μεγέθη κρυστάλλων λόγω του σχηματισμού στερεών διαλυμάτων  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα μαγγανίου-δημητρίας ( $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ )

Το καταλυτικό σύστημα  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό ως προς την οξείδωση των πιο επιβλαβών πτητικών οργανικών ενώσεων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου οδηγεί σε δομική και θερμική σταθερότητα των καταλυτών με τις ειδικές επιφάνειες των μικτών οξειδίων να είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των μεμονωμένων οξειδίων  $\text{MnO}_x$  και  $\text{CeO}_2$  [19].

Το συγκεκριμένο σύστημα παρουσίασε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την καύση της φορμαλδεΐδης, λόγω σχηματισμού στερεού διαλύματος, με το μαγγάνιο να εμφανίζεται σε μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση και το πλεγματικό οξυγόνο να βρίσκεται σε αφθονία, προωθώντας μ' αυτόν τον τρόπο, την ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου μέσω του μηχανισμού μεταφοράς οξυγόνου [15].

Αξιοσημείωτο είναι ότι η προσθήκη χαλκού στο συγκεκριμένο σύστημα οδηγεί σε πλήρη οξείδωση του βενζολίου, σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη συγκριτικά με το σύστημα απουσία χαλκού [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου-δημητρίας ( $\text{Pt/CeO}_2$ )

Η προσθήκη λευκόχρυσου στη δημητρία οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την ολική οξείδωση του τολουολίου, με τον Pt να διευκολύνει την κινητικότητα οξυγόνου και τον καταλύτη  $\text{Pt/CeO}_2$  να παρουσιάζει καλή αναγωγική ικανότητα. Η βέλτιστη φόρτιση σε λευκόχρυσο βρέθηκε να είναι 0.5% κ.β., με τον συγκεκριμένο καταλύτη να οδηγεί σε απομάκρυνση του 99% του τολουολίου σε χαμηλή θερμοκρασία (225°C). Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας (π.χ. 1% κ.β.) οδηγεί σε μείωση της μετατροπής, εξαιτίας της μειωμένης διασποράς του Pt [20].

Ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την καταλυτική δραστηριότητα είναι το μέγεθος των σωματιδίων της ενεργού φάσης, καθώς η μείωση του μεγέθους σε επίπεδο νανο-κλίμακας οδηγεί σε αυξημένη διασπορά και σε μεγάλο αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων [20].

## 1.5 Τεχνολογία κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές μετατροπής της εσωτερικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, μέσω απευθείας οξείδωσής του. Η τεχνολογία αυτή έχει προσελκύσει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της αρκετά υψηλής απόδοσης (πάνω από 60%), της χαμηλής εκπομπής αέριων ρύπων, της ευελιξίας ως προς τη χρήση καυσίμου, του χαμηλού κόστους, αλλά και του χαμηλού θορύβου [21].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων αποτελούν μία κατηγορία κυψελών καυσίμου που έχει προσελκύσει τη προσοχή πολλών ερευνητών. Οι κυψέλες καυσίμου αυτού του είδους είναι φιλικές προς το περιβάλλον, καθώς τα τελικά τους προϊόντα είναι ηλεκτρική ενέργεια, νερό (όταν χρησιμοποιείται  $H_2$  ως καύσιμο) και θερμότητα. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτού του είδους κυψελών είναι η συμβατότητά τους με πολλά καύσιμα, συμπεριλαμβανομένου και του CO, χωρίς να υπόκεινται σε δηλητηρίαση απ' αυτό ενώ η λειτουργία τους δεν βασίζεται στα ευγενή μέταλλα, όπως συμβαίνει με άλλου είδους κυψέλες καυσίμων [15].

Κάθε κυψέλη καυσίμου αποτελείται από ένα ηλεκτρολυτικό μέσο και δύο ηλεκτρόδια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος. Ο ρόλος του κάθε ηλεκτροδίου είναι ξεχωριστός. Το ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο, ενώ το άλλο βρίσκεται εκτεθειμένο σε κάποιο οξειδωτικό μέσο, όπως ο ατμοσφαιρικός αέρας [22].

Κάθε ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται ως άνοδος ή κάθοδος ανάλογα με τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Όταν η φορά του ρεύματος ακολουθεί την πορεία από το ηλεκτρόδιο στον ηλεκτρολύτη, τότε ονομάζεται άνοδος. Διαφορετικά, χαρακτηρίζεται ως κάθοδος [22].

Στην άνοδο το καύσιμο οξειδώνεται, ενώ στην κάθοδο το οξειδωτικό ανάγεται. Ο ρόλος της ανόδου και της καθόδου είναι να διευκολύνουν τις αντιδράσεις στις επιφάνειες επαφής ανόδου/ηλεκτρολύτη και καθόδου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην άνοδο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή



ηλεκτρονίων, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω του κυκλώματος που τις ενώνει. Στα ηλεκτρόνια αυτά οφείλεται η παραγωγή ενέργειας κατά τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου [22].

Τα υλικά που βασίζονται στη δημητρία έχουν αποδειχθεί μία εξαιρετική επιλογή για τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων, καθώς εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 800°C [14].

Η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων χαμηλής θερμοκρασίας αποτελεί μια ερευνητική πρόκληση, γι' αυτό τα νανοϋλικά δημητρία ερευνώνται εκτεταμένα ως ηλεκτρολύτες με βελτιωμένη ιοντική αγωγιμότητα. Σε σχέση με τα κλασικά πολυκρυσταλλικά στερεά, η βελτιωμένη αγωγιμότητα πηγάζει από την ιδιαίτερη συνεισφορά αγωγιμότητας του ορίου των κόκκων. Σ' αυτή τη περιοχή, οι νανο-ηλεκτρολύτες επιδεικνύουν ταχύτερη διάχυση ιόντων οξυγόνου απ' ό,τι στο bulk, σε αντίθεση με τους συμβατικούς ηλεκτρολύτες [8].

Το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων ως εξής: (α) η τροποποιημένη με άλλα υλικά δημητρία χρησιμοποιείται σε κάποιες διατάξεις, (β) το  $\text{CeO}_2$  χρησιμοποιείται ως ζώνη φράγματος για τις καθόδους προς αποφυγή αντίδρασης με τον ηλεκτρολύτη YSZ (Yttria-stabilized Zirconia) και (γ) το  $\text{CeO}_2$  προστίθεται μερικές φορές ως καταλύτης τόσο στις καθόδους όσο και στις ανόδους [15].

Η χρήση του  $\text{CeO}_2$  ως ηλεκτρολύτη στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων πραγματοποιείται με την προσθήκη σε αυτό, κάποιου άλλου τρισθενούς στοιχείου (ή λιγότερο κοινώς κάποιου δισθενούς), το οποίο συμβάλλει στη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας. Η προσθήκη αυτή αυξάνει την συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου, γεγονός που προσδιορίζει την αγωγή, τουλάχιστον για κυψέλες αποτελούμενες από μονοφασικούς ηλεκτρολύτες. Τυπικά πρόσθετα υλικά είναι [8]:

- η γαδολίνια,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GDC)
- η σαμάρια,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (SDC)
- η ύπτρια,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YDC) και
- το οξείδιο του ασβεστίου (CDC)

Οι πιο κοινοί ηλεκτρολύτες είναι οι GDC και SDC,·η εμπορική, όμως, χρήση αυτών των υλικών είναι προβληματική δεδομένου ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας, οι ηλεκτρονιακές διαρροές ρεύματος μπορεί να είναι σημαντικές και να διακινδυνεύσουν την απόδοση των κυψελών καυσίμου. Η προσθήκη άλλων στοιχείων σπάνιων γαιών στους συμβατικούς ηλεκτρολύτες δημητρία αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα, ενώ έχουν παρατηρηθεί εξαιρετικά αποτελέσματα με προσθήκη νεοδύμιου [14].

Η χρήση διφασικών ηλεκτρολυτικών νανοϋλικών, όπου η τροποποιημένη δημητρία συνδυάζεται με ανθρακικά άλατα, υδροξείδια, θειικά, αλογονίδια ή οξείδια, έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη έως και 10 τάξεις μεγέθους σε σχέση με τους μονοφασικούς βασισμένους στη δημητρία ηλεκτρολύτες [8].

Στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου, το  $\text{CeO}_2$  μελετάται ευρέως και ως συστατικό των ηλεκτροδίων, πέρα από ηλεκτρολύτη.

Για παράδειγμα, ένα σύστημα  $\text{Pd-CeO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) διαστρωμένο σε άνοδο YSZ (ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια) αυξάνει σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας. Το σύστημα είναι αποτελεσματικό είτε με  $\text{H}_2$  είτε με  $\text{CH}_4$  ως καύσιμο, επιδεικνύοντας αυξημένη διασπορά των νανο-σωματιδίων [8].

Η δημητρία επιτρέπει τη χρήση καυσίμων βασισμένων στον άνθρακα χάρη στην ανθεκτικότητά της στην εναπόθεση άνθρακα ενώ αυξάνει την ανεκτικότητα ως προς τη δηλητηρίαση του συστήματος από θείο. Παράλληλα, η δημητρία είναι εγγενώς δραστική ως προς την ηλεκτροοξείδωση του υδρογόνου [14].

Μια παράμετρος που επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την απόδοση της κυψέλης καυσίμου είναι η γεωμετρία της νανο-δομημένης δημητρίας. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη δομών  $\text{CeO}_2$  σχήματος λουλουδιού συνδυασμένων με ρουθίνιο ως προς την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου, οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης [8].

Τα βασισμένα στη δημητρία υλικά έχουν πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ώστε να χρησιμοποιηθούν μόνο τους. Γι' αυτό χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά μετάλλου-δημητρίας. Η τεχνική της διείσδυσης είναι παρόμοια με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού που χρησιμοποιείται στη σύνθεση καταλυτών στην ετερογενή κατάλυση, και επιτρέπει τη διασπορά της δημητρίας υπό μορφή νανο-σωματιδίων, τα οποία μεταβάλλουν την επιφανειακή χημεία του πορώδους σκελετού. Έτσι, η συγκεκριμένη προσέγγιση επιτρέπει τη δημιουργία ηλεκτροδίων ποικίλων συνθέσεων και μορφολογιών [14].

Μία αρκετά υποσχόμενη σύνθεση ηλεκτροδίου ανόδου είναι ο κασσίτερος-δημητρία ( $\text{Sn/CeO}_2$ ), λόγω της αυτο-δόμησης του κασσιτέρου και της δημητρίας σε νανο-σωματίδια  $\text{SnO}_x@ \text{Sn/CeO}_2$ . Τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίζονται από μια δομή κελυφοειδούς πυρήνα όπου ένα λεπτό στρώμα του άμορφου οξειδίου του κασσιτέρου σταθεροποιεί τα τηγμένα νανο-σωματίδια Sn στη δημητρία. Αυτό λαμβάνει χώρα μέσω μιας διεπιφανειακής οξειδο-αναγωγικής επικοινωνίας ανάμεσα σε κασσίτερο και δημητρία, η οποία ενδεχομένως να περιλαμβάνει μεταφορά οξυγόνου από τη δημητρία στο μέταλλο και ηλεκτρόνια από το μέταλλο στη δημητρία [14].

Κατά την τεχνική της διείσδυσης που προαναφέρθηκε, η δημητρία μπορεί να διεισδύσει είτε μόνη της είτε με άλλα μέταλλα, όπως σαμάριο, ζirkόνιο, γαδολίνιο, λανθάνιο προς σχηματισμό στερεού διαλύματος [14].

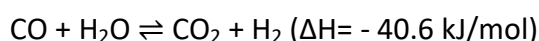
Το στερεό διάλυμα δημητρίας-ζirkονίας αναμένεται να έχει μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τη καθαρή δημητρία όταν δοκιμάζεται σε υδρογόνο ή μεθάνιο. Αντίστοιχα, κάποιος θα περίμενε τα βασισμένα σε Sm και Gd υλικά να εμφανίζουν χαμηλότερη δραστηριότητα σε σχέση με τη καθαρή δημητρία. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε, καθώς τα στερεά διαλύματα  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  συμπεριφέρονται συχνά παρόμοια με τη δημητρία και μερικές φορές χειρότερα [14].

Τα αποτελέσματα αυτά αποκαλύπτουν ότι η σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των βασισμένων στη δημητρία υλικών στην ετερογενή κατάλυση, με την ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά των ίδιων υλικών στις ανόδους των κυψελών

καυσίμου στερεών οξειδίων βάσει των ιδιοτήτων τους, μπορεί να είναι αμφισβητήσιμη [14].

## 1.6 Αντίδραση μετατόπισης υδρατμού (WGSR)

Η αντίδραση μετατόπισης υδρατμού (water gas shift reaction, WGSR) είναι μία αντίδραση που χρησιμοποιείται για να αλλάξει τη χημική σύσταση του αέριου μίγματος καυσίμων υδρογόνου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα σε περισσότερο υδρογόνο και λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα. Η χημική αντίδραση που χαρακτηρίζει τη παραπάνω διεργασία είναι η εξής:



Η αντιστρεπτή και εξώθερμη αυτή διαδικασία πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει μία υψηλής θερμοκρασίας μετατόπιση (HT-WGSR), η οποία κυμαίνεται μεταξύ 320 και 450°C, ενώ το δεύτερο στάδιο αφορά μία χαμηλής θερμοκρασίας μετατόπιση (LT-WGSR) μεταξύ 200 και 250°C [23].

Οι βασισμένοι στο οξείδιο του δημητρίου καταλύτες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα υποσχόμενοι για τη πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του  $\text{CeO}_2$ , καθώς και στην αναγωγή που λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  [15]. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες εφαρμόζονται, κυρίως, στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης μετατόπισης (LT-WGSR) [15].

Οι πιο δραστικοί καταλύτες για την επιτυχή διεξαγωγή της αντίδρασης είναι αυτοί που αποτελούνται από μέταλλα όπως χρυσός, χαλκός και λευκόχρυσος, υποστηριγμένα σε δημητρία [15].

Η αντίδραση WGS με τη χρήση βασισμένων στο οξείδιο του δημητρίου καταλυτών, ακολουθεί δύο διαφορετικούς μηχανισμούς:

## 1. Συνεργιστικός μηχανισμός

Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τον σχηματισμό ομάδων OH σε ιόντα δημητρίου, τα οποία αντιδρούν με το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζοντας μεθανικά ιόντα, ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο στη συνέχεια διασπάται προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Ο ρόλος του δημητρίου στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι να επιτρέψει τη προσφόρηση του μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνειά του και να προωθήσει τη διάσπαση των μεθανικών ιόντων [15].

## 2. Οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός

Γενικά, ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός αποτελεί τον πιο εφαρμοσμένο μηχανισμό όσον αφορά την αντίδραση WGSR. Περιλαμβάνει μια μεταβολή στην οξειδωτική κατάσταση του  $\text{CeO}_2$ , καθώς τα ενεργά άτομα οξυγόνου μετακινούνται από το υπόστρωμα στα σωματίδια του μετάλλου, σχηματίζοντας κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη συνέχεια, το ενεργό οξυγόνο αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα που έχει προσροφηθεί στα σωματίδια του μετάλλου παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα ενώ το νερό ή το οξυγόνο οδηγούν στη παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναπλήρωσης των ανιόντων των επιφανειακών οξειδίων [15].

Παρακάτω αναφέρονται μερικά από τα πιο αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα αναφορικά με την αντίδραση WGSR, έχοντας ως φορέα τη δημητρία.

### ✓ Καταλυτικό σύστημα χρυσού-δημητρίας ( $\text{Au/CeO}_2$ )

Το καταλυτικό σύστημα χρυσού-δημητρίας αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα συστήματα ως προς τον καθαρισμό του  $\text{H}_2$ , αν και η επίδραση διαφόρων παραμέτρων που αφορούν κυρίως στο μέγεθος και την οξειδωτική κατάσταση των σωματιδίων χρυσού, κάτω από συνθήκες αντίδρασης, δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί [15].

Η ανάπτυξη δραστικών και εκλεκτικών καταλυτών εξαρτάται από τη φύση της ενεργού φάσης και από τις ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανο-

σωματιδίων του μετάλλου και του  $\text{CeO}_2$ . Όταν συμπλέγματα μεταλλικού χρυσού έρχονται σε επαφή με τον φορέα  $\text{CeO}_2$ , τα άτομα Au που βρίσκονται στη διεπιφάνεια με το υπόστρωμα μεταφέρουν ένα μικρό θετικό φορτίο παρέχοντας τα ενεργά κέντρα για την αντίδραση WGSR, ενώ και καθαρά νανο-σωματίδια χρυσού που βρίσκονται σε επαφή με κενές θέσεις οξυγόνου έχουν επίσης αναφερθεί ως ενεργά κέντρα για την αντίδραση WGSR. Η δραστηριότητα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι στενά συνδεδεμένη με τη μορφολογία σε επίπεδο νανο-κλίμακας, π.χ. τη διαφορετική γεωμετρία και τα εκτιθέμενα κρυσταλλικά επίπεδα [15].

Οι βασισμένοι στον χρυσό καταλύτες έχουν μελετηθεί σε πλήθος υποστρωμάτων που περιέχουν δημητρία, συμπεριλαμβανομένων των  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  (όπου RE: La, Sm, Gd, Yb, Y),  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα λευκόχρυσου-δημητρίας (Pt/CeO<sub>2</sub>)

Αναφορικά με την αντίδραση μετατόπισης υδρατμού, οι καταλύτες Pt/CeO<sub>2</sub> είναι ιδιαίτερα υποσχόμενοι υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (παρουσία H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> στο αντιδρών μίγμα) αν και απενεργοποιούνται από την εναπόθεση ανθρακικών κατά τη λειτουργία έναρξης-παύσης. Αυτό δύναται να περιοριστεί με τη προσθήκη ζirkονίας στη δημητρία, αν και σ' αυτή την περίπτωση παρατηρείται πυροσυσσώματωση του λευκόχρυσου [15].

Για την αντίδραση WGSR σε καταλύτη λευκόχρυσου υποστηριγμένο σε μικτά οξείδια λανθανίου-δημητρίου, βρέθηκε ότι το σύστημα  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  έχει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα και ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου σε εύρος θερμοκρασιών 250-550°C. Οι βασισμένοι στον λευκόχρυσου καταλύτες συχνά προωθούν τη μεθανοποίηση του CO με σημαντική απώλεια υδρογόνου και παραγωγή ενός ανεπιθύμητου παραπροϊόντος. Ωστόσο, η κατάλληλη τροποποίηση του καταλύτη σε επίπεδο νανο-κλίμακας μπορεί να καταστείλει τον σχηματισμό του μεθανίου. Για παράδειγμα, αυτό επετεύχθη με το σύστημα λευκόχρυσου σε δημητρία που παρασκευάστηκε μέσω μιας

μικρο-κolloειδούς προσέγγισης που οδήγησε σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [15].

✓ Καταλυτικό σύστημα χαλκού-δημητρίας ( $\text{Cu/CeO}_2$ )

Το καταλυτικό σύστημα χαλκού-δημητρίας έχει μελετηθεί ευρέως λόγω της υψηλής του απόδοσης στην αντίδραση WGS. Δύο διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για τη συγκεκριμένη αντίδραση στο σύστημα  $\text{Cu/CeO}_2$ : (i) ο οξειδοαναγωγικός μηχανισμός που περιλαμβάνει την οξείδωση του προσροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα απ' το ατομικό οξυγόνο που παράγεται απ' τη διάσπαση του νερού και (ii) ο συνεργατικός μηχανισμός που περιλαμβάνει τον σχηματισμό ποικίλων ενδιάμεσων, όπως μεθανικά, ανθρακικά και καρβοξυλικά ιόντα, τα οποία προέρχονται από την αντίδραση του CO με τις επιφανειακές υδροξυλικές ομάδες. Πολλοί παράγοντες, όπως το σχήμα, το μέγεθος και η διασπορά των σωματιδίων χαλκού και δημητρίας επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα [24].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μορφολογία του υποστρώματος δημητρίας μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική δραστηριότητα WGS, καθώς για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι οι νανο-σφαίρες δημητρίας εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με τους νανο-κύβους [25].

## Κεφάλαιο 2: Επίδραση της μεθόδου σύνθεσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του $\text{CeO}_2$

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  και μελετάται η επίδρασή τους στα μορφολογικά, αναγωγικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, με την οποία, κατά κύριο λόγο, ασχολείται η παρούσα διπλωματική εργασία.

Πολυάριθμες μέθοδοι σύνθεσης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ . Ανάμεσα σε αυτές, οι πιο διαδεδομένες είναι η υδροθερμική μέθοδος, η θερμική διάσπαση, η αλκοολοθερμική σύνθεση, η καταβύθιση, η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) και η υποβοηθούμενη με μικροκύματα υδροθερμική μέθοδος.

### 2.1 Υδροθερμική Μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες και αποτελεσματικές μεθόδους σύνθεσης λόγω των πλεονεκτημάτων που διαθέτει: (i) χαμηλή θερμοκρασία σύνθεσης, (ii) υψηλή δραστηριότητα προϊόντος, (iii) ποικιλομορφία στη μορφολογία, (iv) μικρό κόστος [26].

Ο μηχανισμός σύνθεσης περιλαμβάνει τη διάλυση ή αιώρηση των αντιδρώντων σε μία ορισμένη ποσότητα νερού μέσα σε αυτόκλειστο σύστημα, ακολουθούμενη από θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του διαλύματος. Στη συνέχεια, μεταφέρονται σε αντιδραστήρες όξινης χώνευσης ή σε αυτόκλειστα δοχεία, όπου ακολουθεί υγρή πυρήνωση από το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης και



ανάπτυξη του κρυσταλλικού πυρήνα. Το προϊόν μπορεί να διαχωριστεί με την ολοκλήρωση της κατεργασίας [27].

Τα συνήθη διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά την υδροθερμική μέθοδο για τη σύνθεση νανοϋλικών δημητρίας είναι: υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), φωσφορικό ιόν ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), ουρία, υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και αμμωνιακό ύδωρ ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Ανάμεσα σε αυτά, το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου είναι το πιο σύνηθες [6,27].

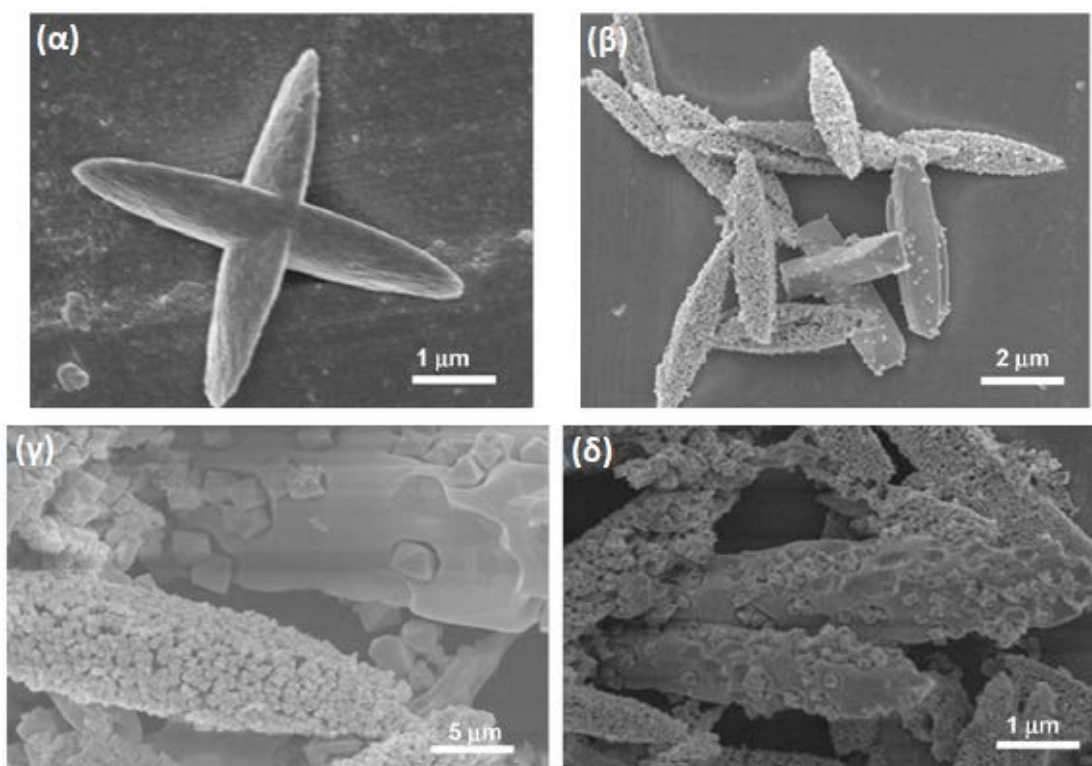
#### Υδροθερμική σύνθεση νανο-οκταέδρων δημητρίας απουσία επιφανειοδραστικών ουσιών και εκμαγείων

Νανο-σωματίδια δημητρίας οκταεδρικής μορφολογίας παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής σύνθεσης χρησιμοποιώντας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ως πηγή δημητρίου και ουρία, απουσία κάποιου εκμαγείου ή επιφανειοδραστικής ουσίας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, καθώς και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία των τελικών προϊόντων [26].

Διατηρώντας τον χρόνο αντίδρασης σταθερό στις 24 ώρες και αμετάβλητη τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και ουρία), σύμφωνα με την ανάλυση XRD, παρατηρείται μικρή ποσότητα δημητρίας στο προϊόν σε θερμοκρασία αντίδρασης  $140^\circ\text{C}$  σε αντίθεση με τους  $160^\circ\text{C}$  [26].

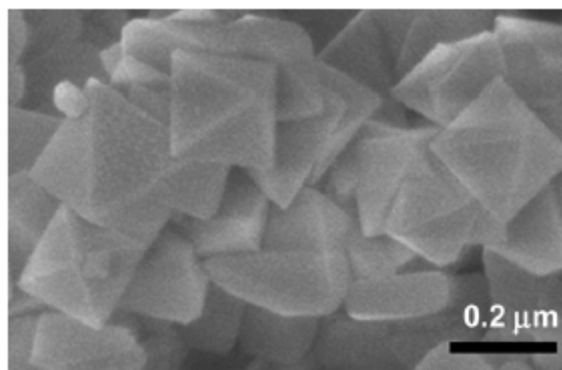
Η εικόνα 2.1 παρουσιάζει την επίδραση του χρόνου αντίδρασης (4, 16, 24 και 48 ώρες) στη μορφολογία των προϊόντων, ενώ είναι εμφανής η εξάρτηση της εξελικτικής διαδικασίας του  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  προς  $\text{CeO}_2$  από τον χρόνο αντίδρασης. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν μεταβάλλεται και η θερμοκρασία αντίδρασης παραμένει σταθερή στους  $160^\circ\text{C}$ . Σε διάρκεια 4 ωρών, λαμβάνονται σωματίδια  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  σε μεγάλη κλίμακα με μορφολογία σαΐτας (shuttle) (Εικόνα 2.1α). Η παράταση του χρόνου αντίδρασης στις 16 ώρες (Εικόνα 2.1β) οδηγεί στην ανάπτυξη νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  οκταεδρικής μορφολογίας έξω από τις μεγάλης κλίμακας σαΐτες

$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ . Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1γ, μετά από 24 ώρες λαμβάνεται ένας σημαντικός αριθμός οκταέδρων ενώ οι σαΐτες  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  έχουν διαβρωθεί αρκετά. Επιπλέον, στις 48 ώρες (Εικόνα 2.1δ) δεν παρατηρούνται μεταβολές στη μορφολογία, γι' αυτό και ο χρόνος αντίδρασης των 24 ωρών θεωρείται κατάλληλος για την υδροθερμική σύνθεση των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  [26].



Εικόνα 2.1. Ανάλυση SEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  υπό υδροθερμική κατεργασία στους  $160^\circ\text{C}$  για: (α) 4 ώρες, (β) 16 ώρες, (γ) 24 ώρες και (δ) 48 ώρες [26].

Η επίδραση της μοριακής αναλογίας της ουρίας προς τη πρόδρομη ένωση δημητρίου (1.5:1, 3:1, 6:1, 9:1 και 12:1) στη σύνθεση των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  μελετήθηκε, διατηρώντας σταθερά τη θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης σε  $160^\circ\text{C}$  και 24 ώρες, αντίστοιχα. Η φάση του  $\text{CeO}_2$  αρχίζει να κυριαρχεί με αύξηση της μοριακής αναλογίας (ουρία προς  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι η περαιτέρω αύξηση της μοριακής αναλογίας σε 12:1 δεν μεταβάλλει τη παραγωγή των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ , γι' αυτό η αναλογία αντιδρώντων 9:1 καθιστά εφικτό τον σχηματισμό νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  οκταεδρικής μορφολογίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2 [26].



Εικόνα 2.2 Ανάλυση SEM των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  οκταεδρικής μορφολογίας [26].

Αναφορικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης, στην αρχή της υδροθερμικής σύνθεσης, η ουρία αντιδρά με το νερό και παράγει ιόντα  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{CO}_3^{2-}$ . Τα ανθρακικά ιόντα αντιδρούν με τα ένυδρα ιόντα  $\text{Ce}^{3+}$ , οδηγώντας στον σχηματισμό κρυστάλλων  $\text{Ce(OH)CO}_3$  με μορφολογία σαΐτας μέσω μιας ομογενούς διαδικασίας πυρήνωσης. Έπειτα, οι κρύσταλλοι  $\text{Ce(OH)CO}_3$  οξειδώνονται από το  $\text{O}_2$  του διαλύματος στους  $160^\circ\text{C}$  και η πυρήνωση των νανο-οκταέδρων  $\text{CeO}_2$  ξεκινάει. Οι κρύσταλλοι  $\text{Ce(OH)CO}_3$  αρχίζουν βαθμιαία να διαβρώνονται από την ανάπτυξη των νανο-οκταέδρων  $\text{CeO}_2$  έως τη πλήρη διάλυσή τους [26].

#### Υδροθερμική σύνθεση νανο-δομημένων καταλυτών δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας

Νανο-δομημένοι καταλύτες  $\text{CeO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου υπό μεταβαλλόμενες πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε  $\text{NaOH}$  ως μέσο κατακρήμνισης ενώ δύο κυρίως παράμετροι (βασιτικότητα και θερμοκρασία γήρανσης) μεταβλήθηκαν προκειμένου ν' αναπτυχθούν σωματίδια  $\text{CeO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας, όπως νανο-ράβδοι και νανο-κύβοι. Για την ακρίβεια οι θερμοκρασίες γήρανσης που εξετάστηκαν ήταν  $150$ ,  $170$  και  $180^\circ\text{C}$  ενώ η συγκέντρωση  $\text{NaOH}$  ήταν  $4$ ,  $8$  και  $10$  M. Η αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης και της συγκέντρωσης  $\text{NaOH}$  οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας BET και του ολικού όγκου των πόρων, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.1 [28].

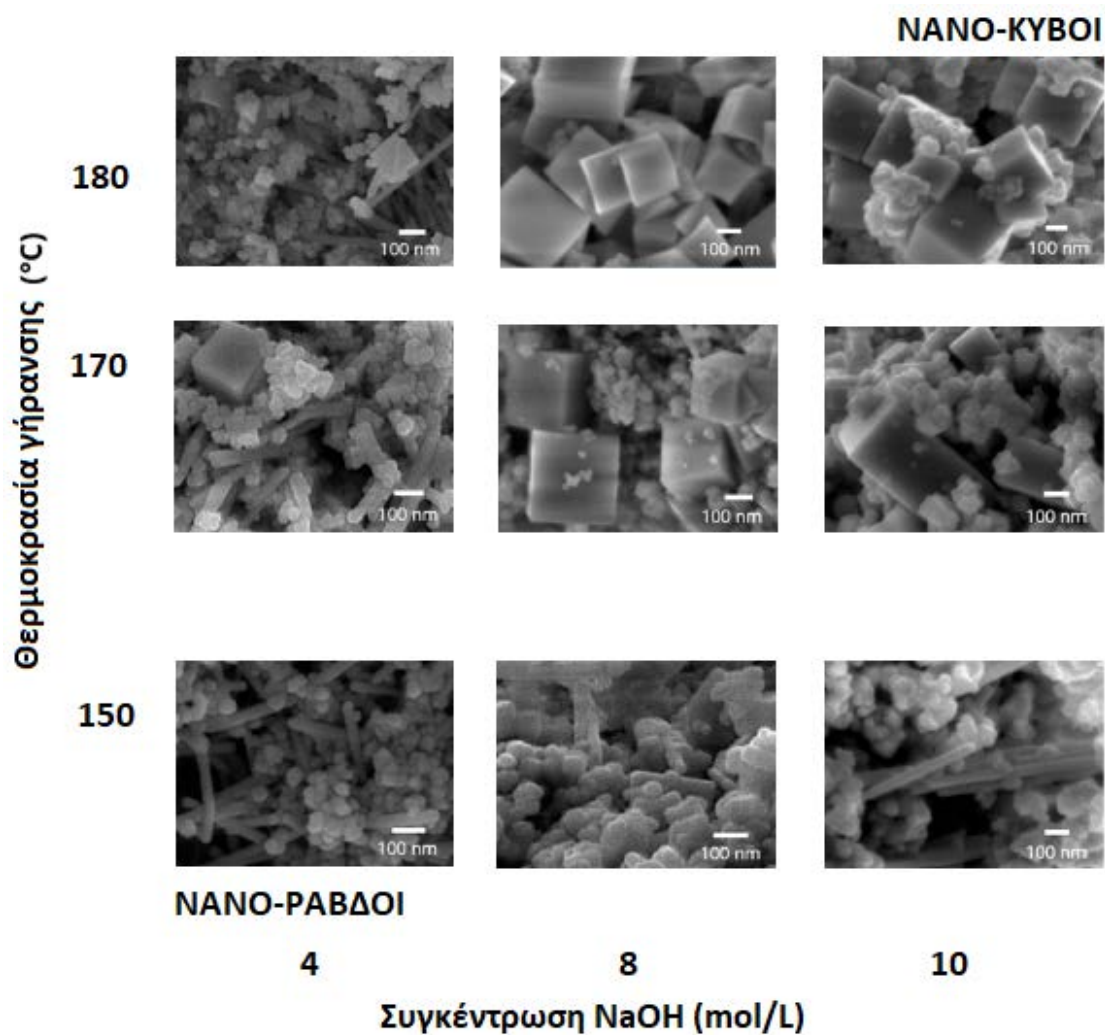
Πίνακας 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας γήρανσης (150, 170, 180°C) και συγκέντρωσης βάσης (4, 8, 10 M) [28].

Καταλύτης (θερμοκρασία γήρανσης – συγκέντρωση NaOH)	Επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Όγκος πόρων ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
180 °C-10 M	9	0.02
180 °C-8 M	10	0.03
180 °C-4 M	14	0.08
170 °C-10 M	8	0.02
170 °C-8 M	11	0.04
170 °C-4 M	28	0.11
150 °C-10 M	11	0.03
150 °C-8 M	17	0.05
150 °C-4 M	52	0.17

Η εικόνα 2.3 δείχνει την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ . Τόσο η θερμοκρασία γήρανσης όσο και η βασικότητα επηρεάζουν τα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανο-δομημένων δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ . Ο σχηματισμός των νανο-ράβδων (μήκος 300-500 nm) έναντι των νανο-κύβων (μήκος 30-50 nm) κυριαρχεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις NaOH, π.χ. 4 M, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία γήρανσης [28].

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, π.χ. 180°C, ωστόσο, ευνοείται ο σχηματισμός μεγαλύτερων ράβδων μαζί με λίγους σαφώς καθορισμένους νανο-κύβους (πλευρά ~100 nm). Αντίστροφα, η μεγάλη βασικότητα ευνοεί την ανάπτυξη σαφώς καθορισμένων νανο-κύβων, όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 170 και 180°C. Επιπρόσθετα, τόσο η βασικότητα όσο και η θερμοκρασία γήρανσης οδηγεί στον σχηματισμό μεγαλύτερων και σταθερότερων κύβων  $\text{CeO}_2$ , με μεγέθη ίσαμε 200-300 nm [28].

Η χαμηλή θερμοκρασία γήρανσης (π.χ. 150°C) οδηγεί στον σχηματισμό ενός μίγματος πολυέδρων με διαφορετικά σχήματα και μεγέθη (ράβδοι, κολοβωμένοι κύβοι, κ.τ.λ.). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά τη μορφολογία, οι συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης των καταλυτών δεν είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές, καθώς παρουσιάζεται μια πολλαπλή κατανομή στα μεγέθη των κύβων ακόμη και σε συνθήκες παρασκευής 10 M NaOH και 180°C [28].



Εικόνα 2.3 Ανάλυση FESEM των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας γήρανσης και συγκέντρωσης βάσης [28].

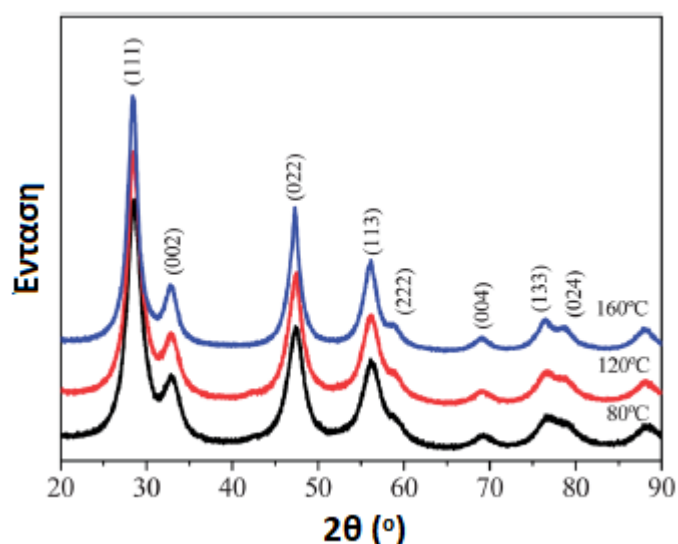
## 2.2 Υδροθερμική σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα

Η σύνθεση νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα υδροθερμικής μεθόδου, συνδυάζει τόσο τα πλεονεκτήματα της υδροθερμικής μεθόδου που αναφέρθηκαν προηγουμένως όσο και αυτά των μικροκυμάτων. Η παραδοσιακή υδροθερμική μέθοδος μπορεί να επιτύχει υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σ' ένα κλειστό σύστημα αντίδρασης, όμως απαιτείται αρκετός χρόνος, κάποιες φορές ίσως και ημέρες, για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Από την άλλη πλευρά, η υδροθερμική σύνθεση με τη βοήθεια μικροκυμάτων προσφέρει ομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα [29].

### Υδροθερμική σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα νανο-σωματιδίων $\text{CeO}_2$ υπό διαφορετική θερμοκρασία

Νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας παρασκευάστηκαν μέσω της υποβοηθούμενης με μικροκύματα υδροθερμικής μεθόδου. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, διάφορες παράμετροι, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος, επηρεάζουν την εξέλιξη των νανο-δομών  $\text{CeO}_2$ . Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ως πρόδρομη ένωση δημητρίου και  $\text{NaOH}$  ενώ το προκύπτον διάλυμα ακτινοβολήθηκε με μικροκύματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες υδροθερμικής σύνθεσης, π.χ. 80, 120 και  $160^\circ\text{C}$  για 16 λεπτά [30].

Σύμφωνα με την ανάλυση XRD, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τη δομή φθορίτη της δημητρίας (Σχήμα 2.1). Η ειδική επιφάνεια BET των δειγμάτων είναι αρκετά μεγάλη, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2 ενώ παρατηρείται μια γραμμική μείωση της επιφάνειας BET με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης [30].

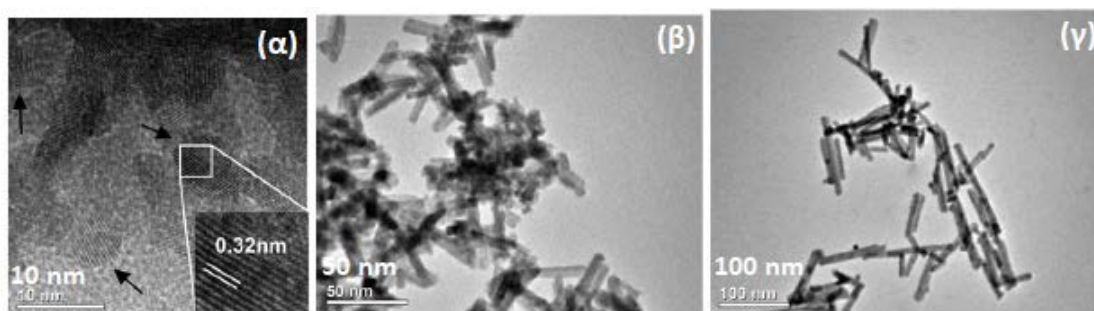


Σχήμα 2.1 Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες: 80, 120 και 160°C [30].

Πίνακας 2.2 Επιφάνεια BET των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  ανάλογα με τη θερμοκρασία σύνθεσης [30].

Θερμοκρασία σύνθεσης (°C)	Επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
80	144
120	117
160	87

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4, τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους 80°C αποτελούνται κυρίως από νανο-σφαίρες με μέσο μέγεθος 5 nm ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν στους 120°C αποτελούνται κυρίως από νανο-ράβδους με μερικές νανο-σφαίρες διαμέτρων 5 και 7 nm, αντίστοιχα. Τα δείγματα δημητριάς που παρασκευάστηκαν στους 160°C αποτελούνται από νανο-ράβδους με μέση διάμετρο 10 nm και μήκος 70 nm ενώ παρατηρούνται και λίγα σφαιρικά σωματίδια [30].



Εικόνα 2.4 (α) Ανάλυση TEM υψηλής ανάλυσης για τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους  $80^\circ\text{C}$ , ανάλυση TEM για τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους: (β)  $120^\circ\text{C}$  και (γ)  $160^\circ\text{C}$  [30].

#### Υδροθερμική σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα νανο-σωματιδίων και νανο-ράβδων $\text{CeO}_2$ υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης

Νανο-σωματίδια και νανο-ράβδοι δημητρίας παρασκευάστηκαν μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα υδροθερμικής σύνθεσης στους  $160^\circ\text{C}$  υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (πρόδρομη πηγή δημητρίου και βάση). Για τη σύνθεση των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ , χρησιμοποιήθηκε  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  ως πηγή δημητρίου με κατάλληλες πρόσθετες ενώσεις ενώ για τη σύνθεση των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$  χρησιμοποιήθηκε η ένωση  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ως πηγή δημητρίου [31].

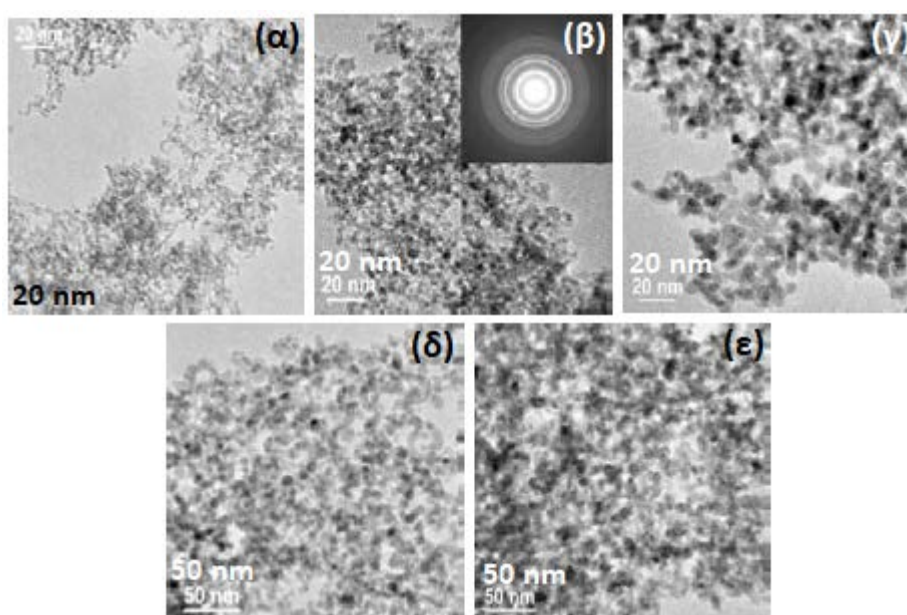
Οι διαφορετικές πρόσθετες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως βάσεις οδηγούν σε νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων που κυμαίνονται μεταξύ  $\sim 2.6$  και  $\sim 8.6$  nm, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.3. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική βασικότητα που δημιουργείται σε κάθε διάλυμα ανάλογα με τη προστιθέμενη βάση, η οποία μεταβάλλει τον ρυθμό ανάπτυξης των νανο-σωματιδίων [31].



Πίνακας 2.3 Η επίδραση του είδους της βάσης στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων χρησιμοποιώντας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  ως πηγή δημητρίου [31].

Είδος βάσης	Σχήμα τελικού προϊόντος	Μέσο μέγεθος σωματιδίων (nm)
Υδροξείδιο του νατρίου	Νανο-σωματίδια	~2.6
Αμμωνιακό ύδωρ	Νανο-σωματίδια	~3.0
Ουρία	Νανο-σωματίδια	~4.8
Αιθυλενοδιαμίνη	Νανο-σωματίδια	~7.3
Μεθαναμίδιο	Νανο-σωματίδια	~8.6

Η παρακάτω εικόνα παρουσιάζει την ανάλυση TEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές βάσεις και ίδια πρόδρομη ένωση δημητρίου  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ . Όλα τα δείγματα έχουν σωματιδιακή μορφολογία με διαφορετικά μεγέθη [31].



Εικόνα 2.5 Ανάλυση TEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με την ίδια πρόδρομη ένωση δημητρίου  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  και διαφορετική βάση: (α) υδροξείδιο του νατρίου, (β) αμμωνιακό ύδωρ, (γ) ουρία, (δ) αιθυλενοδιαμίνη και (ε) μεθαναμίδιο [31].

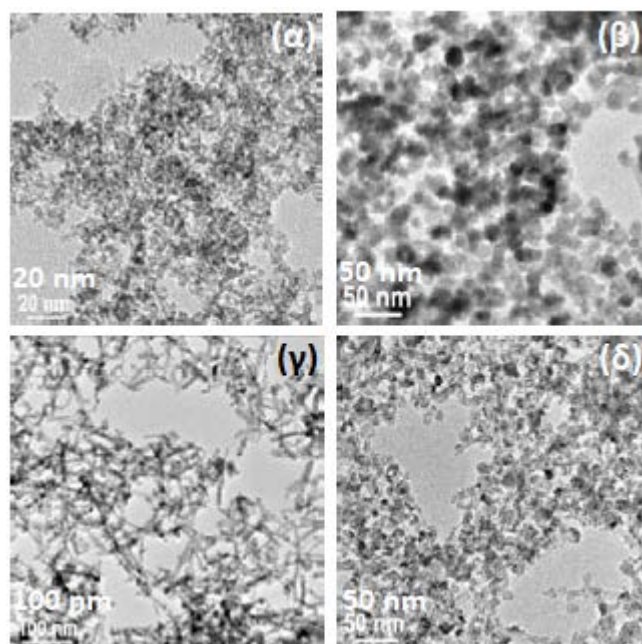
Η επίδραση της ποσότητας βάσης (αμμωνιακό ύδωρ) και της πρόδρομης ένωσης δημητρίου στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 Η επίδραση της ποσότητας του αμμωνιακού ύδατος (βάση) στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων χρησιμοποιώντας διαφορετική πηγή δημητρίου [31].

Πηγή Ce	Ποσότητα βάσης (mol)	Σχήμα τελικού προϊόντος	Μέση διάμετρος σωματιδίων (nm)
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	0.015	Νανο-σωματίδια	~3.0
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	0.075	Νανο-σωματίδια	~2.3
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.015	Νανο-σωματίδια	~20.0
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.075	Νανο-ράβδοι	~7.5
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.150	Νανο-σωματίδια	~7.6

Όπως φαίνεται από την εικόνα 2.6, τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με την πρόδρομη ένωση δημητρίου  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  παρουσιάζουν σωματιδιακή μορφολογία ενώ η αύξηση της ποσότητας βάσης οδηγεί σε νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  μικρότερου μεγέθους. Η χρήση της ένωσης  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ως πρόδρομη πηγή δημητρίου σε διαφορετικές ποσότητες βάσης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικής μορφολογίας στα δείγματα  $\text{CeO}_2$  [31].

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με ποσότητα βάσης 0.015 mol και 0.150 mol έχουν σωματιδιακή μορφολογία με μέσο μέγεθος ~20 nm και ~7.6 nm, αντίστοιχα. Η πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  οδηγεί σε νανο-κρυστάλλους  $\text{CeO}_2$  μεγάλου μεγέθους ενώ, όπως και προηγουμένως, η αυξημένη ποσότητα βάσης μειώνει το μέγεθος των σωματιδίων. Ωστόσο, το δείγμα δημητρίου που παρασκευάστηκε με τη πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και ποσότητα αμμωνιακού ύδατος 0.075 mol, παρουσιάζει νανο-ραβδοειδή μορφολογία [31].



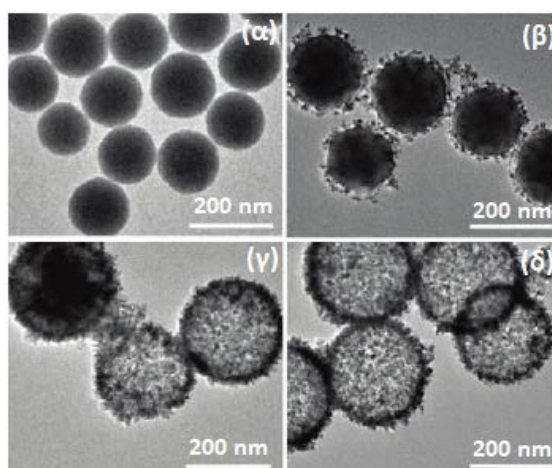
Εικόνα 2.6 Ανάλυση TEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετική ποσότητα βάσης (αμμωνιακό ύδωρ): (α) 0.075 mol με τη πρόδρομη ένωση δημητρίου  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , (β) 0.015 mol, (γ) 0.075 mol και (δ) 0.150 mol με τη πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (β-δ) [31].

#### Υδροθερμική σύνθεση υποβοηθούμενη από μικροκύματα κοίλων νανο-σφαιρών $\text{CeO}_2$

Κοίλες δομές νανο-κρυστάλλων δημητρίας σφαιρικού σχήματος παρασκευάστηκαν μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα υδροθερμικής μεθόδου απουσία κάποιου οργανικού εκμαγείου ή διαλύτη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και η ουρία που ακτινοβολήθηκαν με μικροκύματα στους  $170^\circ\text{C}$  για 2 λεπτά και διατηρήθηκαν σ' αυτή τη θερμοκρασία για 30 λεπτά. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πύρωση στους  $500^\circ\text{C}$  για 2 ώρες. Η ακτινοβολήση με μικροκύματα μειώνει τον χρόνο αντίδρασης της υδροθερμικής διαδικασίας σε μόλις 30 λεπτά ενώ παράλληλα οδηγεί στην ανάπτυξη νανο-σωματιδίων με ομοιογένεια στο σχήμα και το μέγεθος [32].

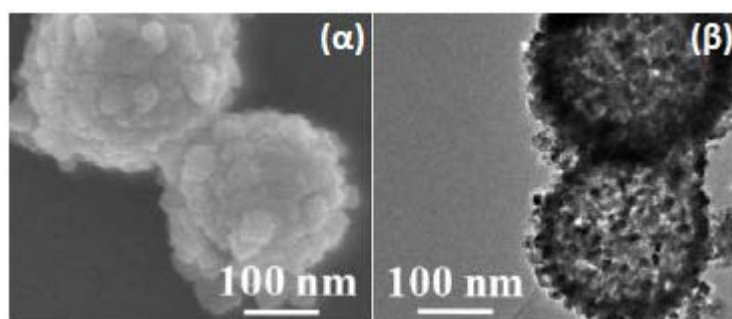
Προκειμένου να διαλευκανθεί η διαδικασία σχηματισμού των κοίλων νανο-σφαιρών  $\text{CeO}_2$ , έγινε ανάλυση των δειγμάτων δημητρίας πριν υποστούν πύρωση και σε

διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.7. Σε χρόνο αντίδρασης 1 λεπτού, παρατηρούνται στερεές και άμορφες σφαίρες (εικόνα 2.7 α), σε χρόνο 3 λεπτών (εικόνα 2.7 β), το δείγμα αποτελείται από πολλά μικρά νανο-σωματίδια προσκολλημένα στην επιφάνεια των σφαιρών. Μετά από 5 λεπτά (εικόνα 2.7 γ), παρατηρείται μια μίξη δομών κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) και κοίλων σφαιρών με παρόμοια κρυσταλλική δομή. Σε χρόνο αντίδρασης 30 λεπτών, όλες οι σφαίρες γίνονται κοίλες (εικόνα 2.7 δ) [32].



Εικόνα 2.7 Ανάλυση TEM των πρόδρομων δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  (πριν υποστούν πύρωση) σε χρόνο αντίδρασης: (α) 1 λεπτό, (β) 3 λεπτά, (γ) 5 λεπτά και (δ) 30 λεπτά [32].

Όπως φαίνεται απ' την εικόνα 2.8, η πύρωση δεν μεταβάλλει την κοίλη σφαιρική μορφολογία των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  ενώ παρουσιάζουν επιφάνεια BET  $72 \text{ m}^2/\text{g}$  και μέσο μέγεθος πόρων  $4 \text{ nm}$  [32].



Εικόνα 2.8 Ανάλυση (α) SEM και (β) TEM των κοίλων νανο-σφαιρών  $\text{CeO}_2$  [32].

## 2.3 Μέθοδος λύματος – πηκτώματος (sol - gel)

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος αποτελεί μία διαδικασία σύνθεσης νανο-σωματιδίων μεταλλο-οξειδίων, καθώς και μικτών οξειδίων. Παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλές θερμοκρασίες κατεργασίας, εύκολη σύνθεση, διατήρηση ελέγχου σε μοριακό επίπεδο ενώ οδηγεί σε καταλύτες υψηλής δραστηριότητας, καθώς προωθεί την ομοιογένεια του τελικού προϊόντος [33,34,35].

Η διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η παρασκευή του πρόδρομου πηκτώματος με τη χρήση κατάλληλων μεταλλικών αλάτων και οργανικών ενώσεων, στο δεύτερο στάδιο το προς ανάπτυξη πήκτωμα θερμαίνεται και αναφλέγεται, προκαλώντας μία εξώθερμη χημική αντίδραση. Τέλος, στο τρίτο στάδιο λαμβάνεται το τελικό προϊόν ύστερα από πύρωση σε κάποια ορισμένη θερμοκρασία [33,34,35].

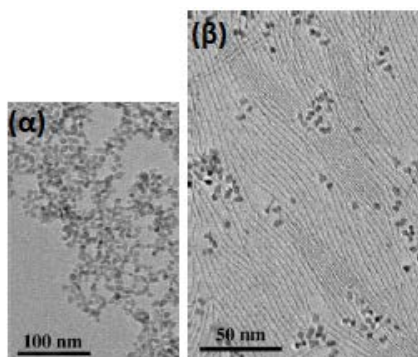
### Σύνθεση νανο-κρυστάλλων $\text{CeO}_2$ διαφορετικής μορφολογίας μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτώματος

Νανο-κρύσταλλοι  $\text{CeO}_2$  ομοιόμορφου μεγέθους και διαφορετικού σχήματος, όπως σφαίρες και σύρματα παρασκευάστηκαν μέσω της μη υδρολυτικής αντίδρασης λύματος-πηκτώματος ανάμεσα στη πρόδρομη ένωση δημητρίου και τον διφαινυλαιθέρα παρουσία κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών. Το μέγεθος και το σχήμα των νανο-κρυστάλλων  $\text{CeO}_2$  προσαρμόζεται ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες, για παράδειγμα τις επιφανειοδραστικές ουσίες. Ο πίνακας 2.5 παρουσιάζει τις πειραματικές συνθήκες, καθώς και το μέγεθος και το σχήμα των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  [36].

Πίνακας 2.5 Πειραματικές συνθήκες και χαρακτηριστικά των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  [36].

Πειραματικές συνθήκες αντίδρασης	Σχήμα σωματιδίων $\text{CeO}_2$	Μέση διάμετρος σωματιδίων $\text{CeO}_2$ (nm)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Διφαινυλαιθέρας σε ολεϋλαμίνη, 320 °C	Σφαιρικό	3.5
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Διφαινυλαιθέρας σε ελαϊκό οξύ και ολεϋλαμίνη, 320 °C	Μίγμα νανο-καλωδίων $\text{CeO}_2$ και σφαιρικών νανο-κρυστάλλων	1.2  3.7

Οι πειραματικές συνθήκες επηρεάζουν το σχήμα και το μέγεθος των νανο-κρυστάλλων  $\text{CeO}_2$ , καθώς η χρήση ολεϋλαμίνης ως επιφανειοδραστική ουσία ή ελαϊκού οξέος ως συν-επιφανειοδραστική ουσία, οδηγεί στον σχηματισμό σφαιρικών νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  ή μίγματος νανο-καλωδίων  $\text{CeO}_2$  και σφαιρικών νανο-σωματιδίων, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.9 [36].

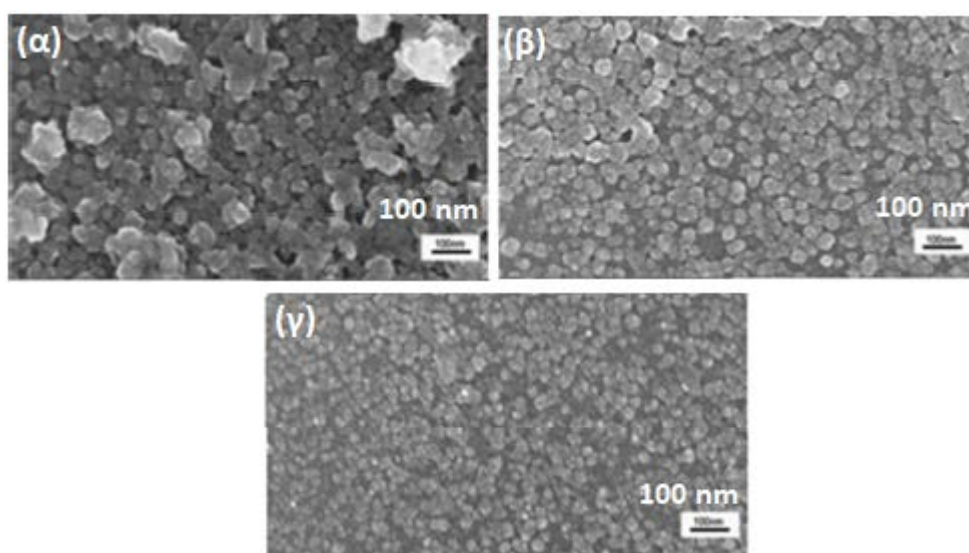


Εικόνα 2.9 Ανάλυση TEM των νανο-κρυστάλλων  $\text{CeO}_2$ : (α) σφαιρικά σωματίδια, (β) νανο-καλώδια αναμεμιγμένα με σφαιρικά σωματίδια [36].

#### Σύνθεση νανο-κρυσταλλικής δημητριάς μέσω της μεθόδου καύσης λύματος-πηκτώματος

Νανο-μεγέθη κρυσταλλικά σωματίδια  $\text{CeO}_2$  παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο καύσης λύματος-πηκτώματος χρησιμοποιώντας  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  ως πρόδρομη ένωση

δημητρίου και κιτρικό οξύ. Ανάλογα με το μοριακό λόγο του κιτρικού οξέος προς τη πρόδρομη ένωση δημητρίου μελετήθηκε η εξάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων του τελικού προϊόντος από το πήκτωμα της πρόδρομης ένωσης. Οι μοριακοί λόγοι που εφαρμόστηκαν είναι: 1, 1.5 και 2. Η εικόνα 2.10 δείχνει τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με τους παραπάνω μοριακούς λόγους [35].



Εικόνα 2.10 Ανάλυση SEM των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με μοριακό λόγο κιτρικού οξέος προς πρόδρομη ένωση δημητρίου: (α) 1, (β) 1.5 και (γ) 2 [35].

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με μοριακό λόγο 1 ήταν  $\sim 45$  nm με μερικώς συσσωματωμένα σωματίδια ενώ για μοριακό λόγο 1.5, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων ήταν  $\sim 35$  nm με εμφανή συσσωμάτωση. Ωστόσο, για μοριακό λόγο 2, τα νανο-σωματίδια δεν παρουσιάζουν κάποια συσσωμάτωση με το μέγεθός τους να είναι στα 25 nm. Παρατηρείται ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης και το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με αύξηση του μοριακού λόγου. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.6, το μέγεθος του κολλοειδούς σωματιδίου επηρεάζει το μέγεθος του τελικού προϊόντος [35].



Πίνακας 2.6 Ιδιότητες των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  του πρόδρομου πηκτώματος και του τελικού προϊόντος [35].

Μοριακός λόγος	Μέγεθος κolloειδούς σωματιδίου (nm)	Μέγεθος σωματιδίου τελικού προϊόντος (nm)
1	50	45
1.5	35	35
2	25	25

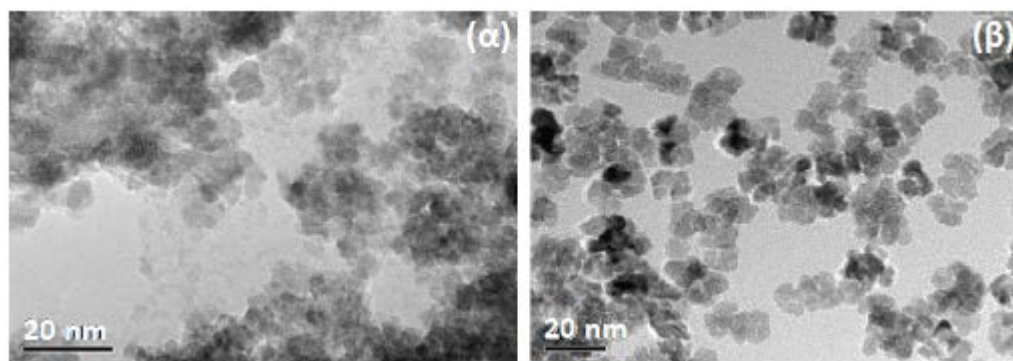
Αναφορικά με το μέγεθος των σωματιδίων και τον βαθμό συσσωμάτωσης, ο βέλτιστος μοριακός λόγος κιτρικού οξέος προς πρόδρομη ένωση δημητρίου είναι ίσος με 2 [35].

#### Σύνθεση υδρολύματος δημητρίας μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτώματος

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση ενός υδρολύματος  $\text{CeO}_2$  σ' ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμάνθηκε από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους  $65^\circ\text{C}$  με τη χρήση μιας μη ιοντικής επιφανειοδραστικής ουσίας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ως πηγή δημητρίου, ένα ρυθμιστικό διάλυμα ουρίας, PVP ως μέσο διασποράς και αμμωνία [37].

Τα κolloειδή δημητρίας που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $25$  και  $65^\circ\text{C}$ ) για 72 ώρες παρουσιάζονται στην εικόνα 2.11. Το δείγμα των  $25^\circ\text{C}$  επιδεικνύει σημαντική συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων ενώ το δείγμα των  $65^\circ\text{C}$  παρουσιάζει καλύτερη διασπορά. Η χαμηλή θερμοκρασία, πιθανόν να καταστέλλει τα φαινόμενα διασποράς της επιφανειοδραστικής ουσίας καταλήγοντας σε μειωμένη διασπορά [37].

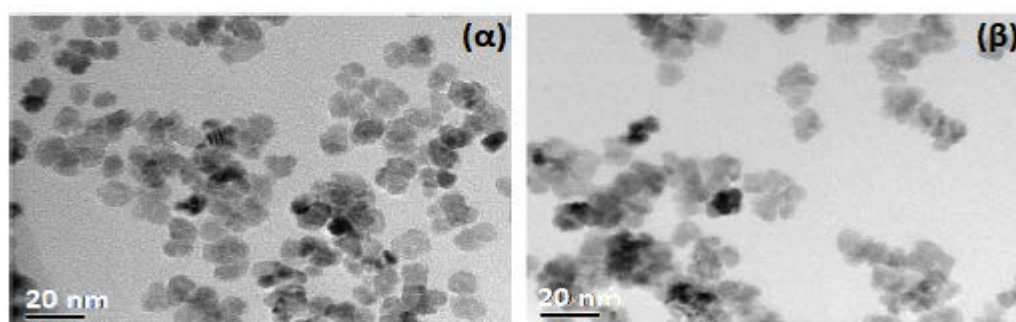




Εικόνα 2.11 Ανάλυση TEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους: (α)  $25^\circ\text{C}$  και (β)  $65^\circ\text{C}$  [37].

Παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε δημήτριο προκειμένου να επιβεβαιωθεί η οριακή συγκέντρωση του υδρολύματος δημητρίας. Η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος δημητρίου στο διάλυμα οδήγησε σε μια βαθμιαία εμφάνιση του φαινομένου της καταβύθισης [37].

Σε συγκέντρωση δημητρίου  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  πραγματοποιήθηκε πλήρης καταβύθιση των κολλοειδών στο διάλυμα. Η εικόνα 2.12 δείχνει τα δείγματα δημητρίας που παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις δημητρίου. Κάθε κολλοειδές αποτελείται από αρκετά κρυσταλλικά σωματίδια μεγέθους  $10 \text{ nm}$ . Τα κολλοειδή δημητρίας που ελήφθησαν απ' το διάλυμα με συγκέντρωση δημητρίου  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (Εικόνα 2.12 α) παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά απ' αυτά με συγκέντρωση δημητρίου  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Η σταθερότητα του υδρολύματος δημητρίας σχετίζεται με τη συγκέντρωση του πρόδρομου άλατος δημητρίου [37].



Εικόνα 2.12 Ανάλυση TEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις δημητρίου: (α)  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  και (β)  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  [37].

## 2.4 Καταβύθιση

Η καταβύθιση αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο σύνθεσης, η οποία οδηγεί στην ανάπτυξη μονοσύνθετων ή υποστηριγμένων καταλυτών, καθώς και καταλυτικών συστημάτων μικτών οξειδίων. Η διαδικασία σύνθεσης είναι πολλή απλή ενώ απαιτεί χαμηλό κόστος και ήπιες συνθήκες αντίδρασης [38].

Για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας με τη μέθοδο της καταβύθισης, μια διαδικασία που ακολουθείται είναι η προσθήκη κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας σε κατάλληλο διάλυμα, συνήθως υδροξειδίου του νατρίου, στο οποίο, εν συνεχεία, προστίθεται υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης δημητρίου. Το προκύπτον διάλυμα υπόκειται σε ανάδευση κι έπειτα σχηματίζεται το ίζημα που παραλαμβάνεται μέσω διήθησης και το οποίο υφίσταται έκπλυση και ξήρανση. Τέλος, πραγματοποιείται πύρωση, όπου η επιφανειοδραστική ουσία απομακρύνεται και σχηματίζεται το καθαρό προϊόν  $\text{CeO}_2$  [39].

### Μορφολογική εξέλιξη κατά τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας μέσω της μεθόδου καταβύθισης

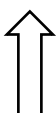
Νανο-σωματίδια δημητρίας παρασκευάστηκαν μέσω ισοθερμικής καταβύθισης και μη ισοθερμικής καταβύθισης δύο σταδίων προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογική τους εξέλιξη. Για την ακρίβεια, ελήφθησαν νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας με απλή προσαρμογή της θερμοκρασίας αντίδρασης χωρίς τη χρήση πρόσθετων ουσιών. Συγκεκριμένα, τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της καταβύθισης δύο σταδίων χρησιμοποιώντας  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ως πρόδρομη ένωση δημητρίου και αμμωνία ως μέσο κατακρήμνισης. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε και διαφορετική πρόδρομη ένωση δημητρίου,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . Η αντίδραση ανάμεσα στο ένυδρο νιτρικό δημήτριο και την αμμωνία οδηγεί σε λευκά

ιζήματα  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , των οποίων η μορφολογία και η δομή παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων [40].

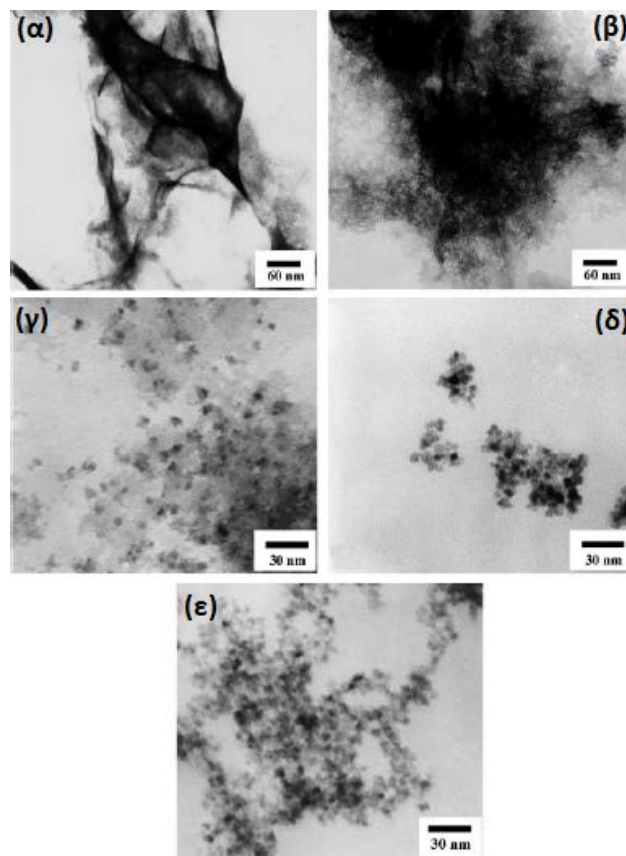
✓ Ισοθερμική σύνθεση

Πραγματοποιήθηκε ισοθερμική καταβύθιση των νανο-σωματιδίων δημητριάς σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης 0 - 90°C που οδήγησαν σε σωματίδια διαφορετικού σχήματος, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.7. Το σχήμα των σωματιδίων μεταβάλλεται από σχεδόν σφαιρικό σε εξαγωνικό, καθώς η θερμοκρασία αντίδρασης αυξάνεται [40].

Πίνακας 2.7 Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο σχήμα των σωματιδίων [40].

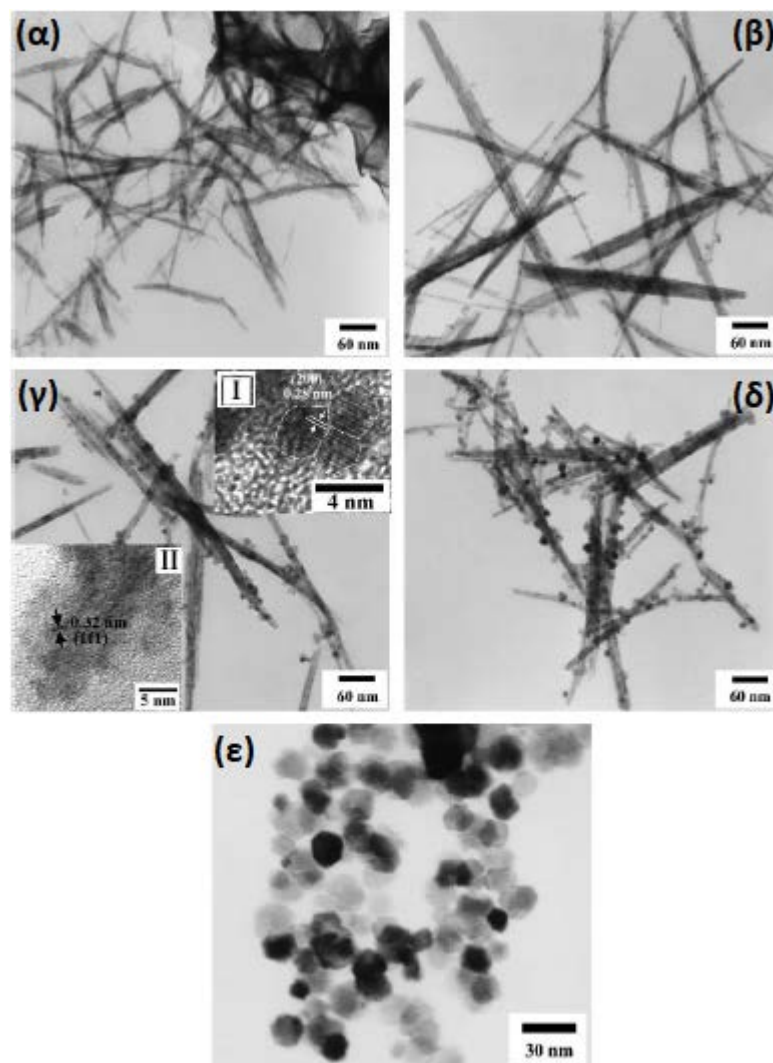
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Σχήμα σωματιδίων
90	Εξαγωνικό
70	
50	
29	
0	
	Σχεδόν σφαιρικό

Κατά την ισοθερμική καταβύθιση στους 0°C, λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας αντίδρασης, παρατηρείται καταβύθιση των σωματιδίων  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  σε σύντομο χρονικό διάστημα περίπου 5 λεπτών ενώ στα 60 λεπτά παρατηρείται η λήψη των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ . Η παράταση του χρόνου αντίδρασης στις 20 ώρες δεν μεταβάλλει το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων, όπως παρατηρείται στην εικόνα 2.13 [40].



Εικόνα 2.13 Ανάλυση TEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης: (α) 0.5 λεπτά, (β) 5 λεπτά, (γ) 30 λεπτά, (δ) 60 λεπτά και (ε) 20 ώρες. Καταβύθιση και ισοθερμική γήρανση στους 0°C [40].

Κατά την ισοθερμική καταβύθιση στους 90°C και σε διάστημα αντίδρασης 5 λεπτών, τα αρχικά ιζήματα  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  έχουν βελονοειδή μορφολογία εμφανίζοντας καλώς σχηματισμένα σφαιρικά σωματίδια προσκολλημένα στα σωματίδια βελονοειδούς μορφολογίας. Αυτές οι νανο-βελόνες αποτελούνται από πολλούς μικρούς νανο-κρυστάλλους, υποδηλώνοντας ότι τα προσκολλημένα σφαιρικά σωματίδια προέρχονται από αυτές. Όπως παρατηρείται στην εικόνα 2.14, καθώς η αντίδραση προχωράει, όλο και περισσότερες νανο-βελόνες διασπώνται σε σωματίδια μέχρι την πλήρη εξαφάνισή τους και τον σχηματισμό νανο-σωματιδίων πολυεδρικής μορφολογίας [40].



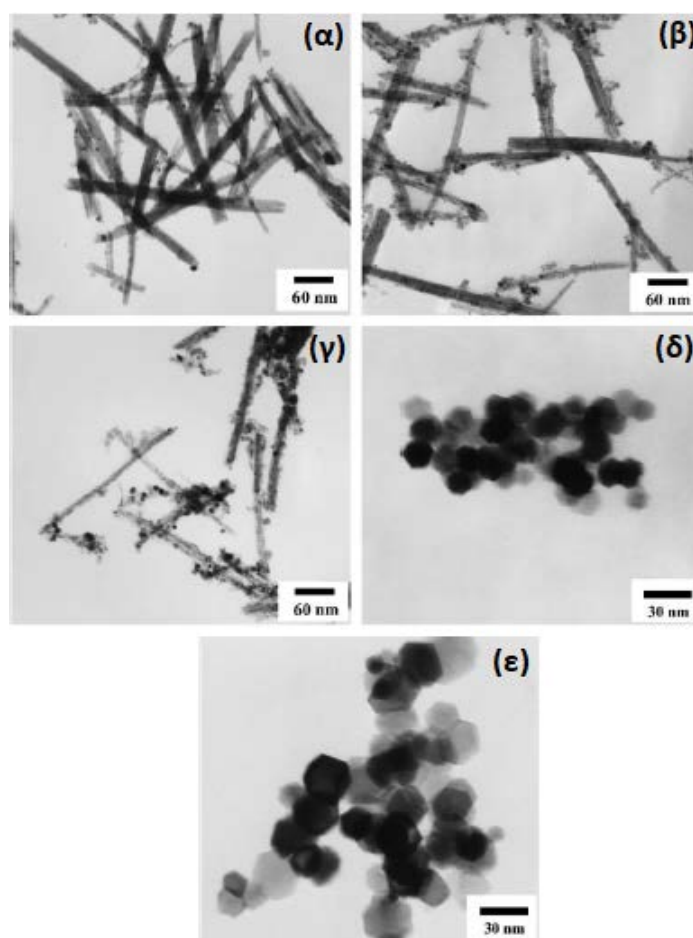
Εικόνα 2.14 Ανάλυση TEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης: (α) 0.5 λεπτά, (β) 5 λεπτά, (γ) 10 λεπτά, (δ) 30 λεπτά και (ε) 60 λεπτά. Καταβύθιση και ισοθερμική γήρανση στους 90°C [40].

#### ✓ Μη ισοθερμική σύνθεση

Όπως προαναφέρθηκε, τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν ισοθερμικά στους 0 και στους 90°C παρουσίασαν σημαντικές μορφολογικές διαφορές. Γι' αυτό είναι σημαντική η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στον σχηματισμό των σωματιδίων. Εναλλακτικά, λοιπόν, η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε δύο διαδοχικά στάδια, δηλαδή καταβύθιση σε δεδομένη θερμοκρασία για 5 λεπτά ακολουθούμενη από γήρανση σε διαφορετική θερμοκρασία για 20 ώρες. Τα πέντε λεπτά θεωρούνται ο χρόνος κλειδί για την αλλαγή της θερμοκρασίας, καθώς τότε

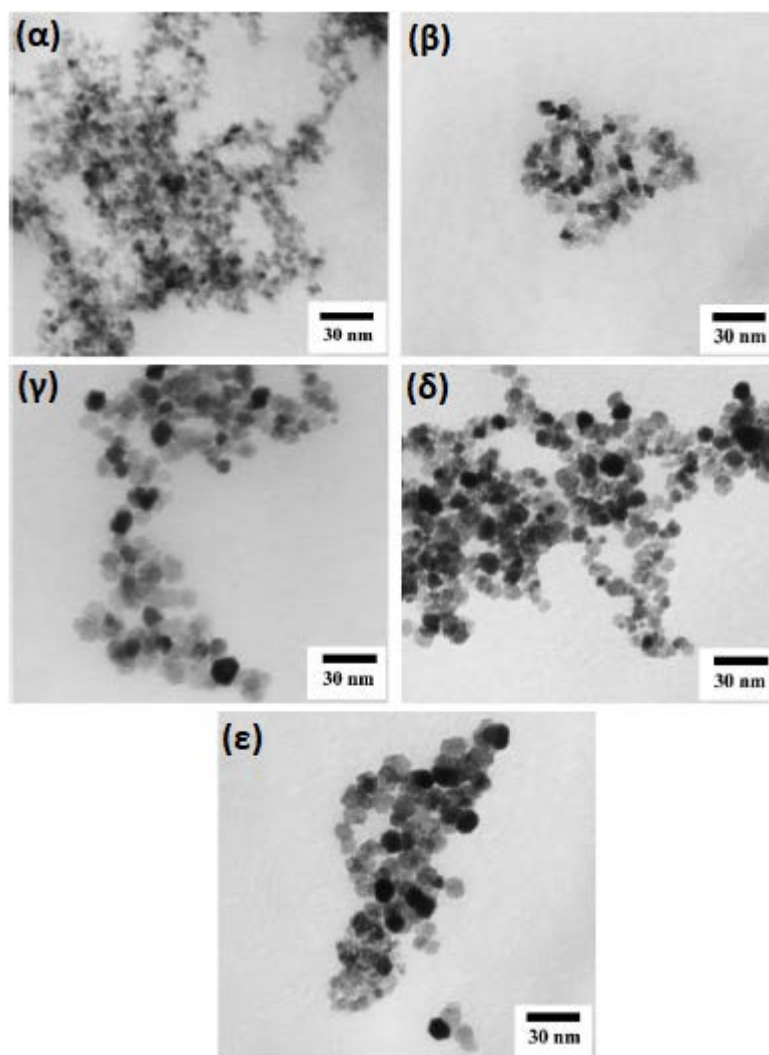
είναι που το ίζημα αλλάζει χρώμα από λευκό σε μωβ, υποδηλώνοντας την εκκίνηση της οξείδωσης  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  [40].

Κατά τη μη ισοθερμική καταβύθιση στους  $90^\circ\text{C}$  ακολουθούμενη από γήρανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκαν διακριτές μορφολογικές διαφορές. Σε θερμοκρασίες γήρανσης κάτω από  $50^\circ\text{C}$ , τα προϊόντα είναι κυρίως βελονοειδούς μορφής με λίγα μικροσκοπικά σωματίδια προσκολλημένα στις βελόνες (Εικόνα 2.15). Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία γήρανσης αυξάνεται, όλο και περισσότερα σωματίδια αποκολλώνται από τις βελόνες, οδηγώντας, τελικά σε καλώς σχηματισμένα σωματίδια σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες γήρανσης, π.χ.  $70^\circ\text{C}$  και  $90^\circ\text{C}$ . Όπως φαίνεται στις εικόνες 2.15 (δ, ε), τα προκύπτοντα σωματίδια επιδεικνύουν καλή κρυσταλλικότητα με σχεδόν εξαγωνικό σχήμα [40].



Εικόνα 2.15 Ανάλυση TEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης: (α)  $0^\circ\text{C}$ , (β)  $29^\circ\text{C}$ , (γ)  $50^\circ\text{C}$ , (δ)  $70^\circ\text{C}$  και (ε)  $90^\circ\text{C}$ . Θερμοκρασία καταβύθισης:  $90^\circ\text{C}$ , χρόνος γήρανσης: 20 ώρες [40].

Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε μη ισοθερμική καταβύθιση στους 0°C ακολουθούμενη από γήρανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως και προηγουμένως. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.16, σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται σφαιροειδή νανο-σωματίδια ενώ το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται με τη θερμοκρασία γήρανσης [40].



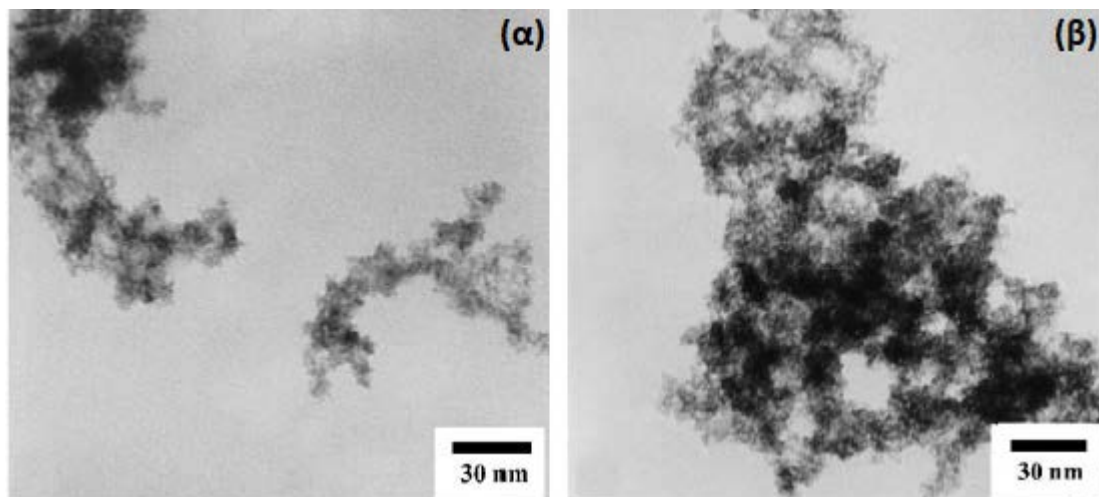
Εικόνα 2.16 Ανάλυση TEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης: (α) 0°C, (β) 29°C, (γ) 50°C, (δ) 70°C και (ε) 90°C. Θερμοκρασία καταβύθισης: 0°C, χρόνος γήρανσης: 20 ώρες [40].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χρησιμοποιώντας πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{Ce}^{3+}$ , λαμβάνονται σωματίδια  $\text{CeO}_2$  βελονοειδούς δομής. Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος του ενδιάμεσου προϊόντος  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  στον σχηματισμό των σωματιδίων



χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{Ce}^{4+}$ . Στην εικόνα 2.17, παρατηρείται η απουσία σωματιδίων βελονοειδούς μορφολογίας, κατά τη καταβύθιση στους  $90^\circ\text{C}$  για 5 λεπτά, ενώ και κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας γήρανσης στους  $0^\circ\text{C}$  για 20 ώρες, δεν παρατηρούνται αλλαγές στη τελική μορφολογία και δομή, με τα σωματίδια βελονοειδούς μορφολογίας να είναι ανύπαρκτα [40].

Επομένως, πέρα από τις συνθήκες αντίδρασης, η πρόδρομη ένωση δημητρίου,  $\text{Ce}^{3+}$  ή  $\text{Ce}^{4+}$ , η οποία καθορίζει το ενδιάμεσο προϊόν κατά το πρώτο στάδιο καταβύθισης, π.χ.  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ή  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , επιδρά σημαντικά και στα τελικά προϊόντα. Τελικά, μόνο η μη ισοθερμική καταβύθιση χρησιμοποιώντας πρόδρομη ένωση δημητρίου  $\text{Ce}^{3+}$  οδηγεί στον σχηματισμό σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  βελονοειδούς δομής [40].



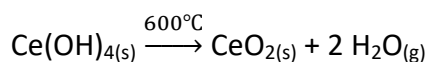
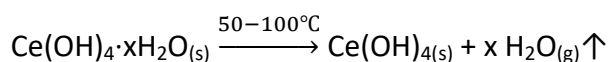
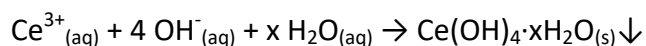
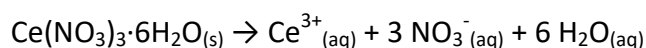
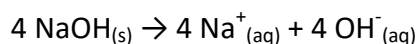
Εικόνα 2.17 Ανάλυση TEM των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν μέσω πρόδρομης ένωσης δημητρίου  $\text{Ce}^{4+}$ : (α) 5 λεπτά και (β) 20 ώρες. Θερμοκρασία καταβύθισης:  $90^\circ\text{C}$ , θερμοκρασία γήρανσης:  $0^\circ\text{C}$  [40].

Συμπερασματικά, η μορφολογία και η δομή των αρχικών ιζημάτων  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων, με τη μορφολογία των σωματιδίων του ενδιάμεσου αυτού προϊόντος να μεταβάλλεται από βελονοειδή στους  $90^\circ\text{C}$  σε σφαιροειδή στους  $0^\circ\text{C}$ . Τέλος, κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, τα περισσότερα από τα τελικά προϊόντα είναι σωματιδιακής φύσης ανεξάρτητα από την καταβύθιση (ισοθερμική ή μη) [40].

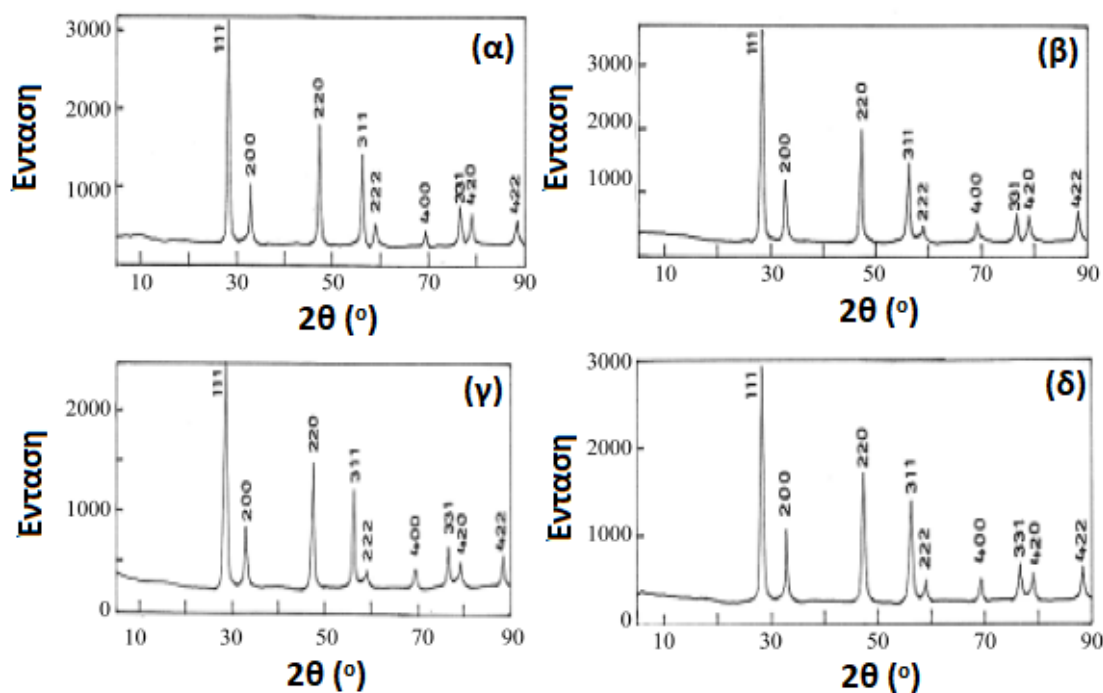


Σύνθεση νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  μέσω της μεθόδου χημικής καταβύθισης χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικές ουσίες.

Νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου χημικής καταβύθισης σε χαμηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα υλικά, ένυδρο νιτρικό δημητρίο ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ως βασικό υλικό, υδροξείδιο του νατρίου ως μέσο κατακρήμνισης και πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) ή πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) ως επιφανειοδραστικά υλικά. Συγκεκριμένα, έγινε προσθήκη υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης δημητρίου στο υδατικό διάλυμα βάσης ( $\text{NaOH}$ ) που περιείχε επίσης το απαιτούμενο ποσοστό επιφανειοδραστικής ουσίας. Έπειτα, έγινε έκπλυση του προκύπτοντος κίτρινου ιζήματος  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  με νερό και αιθανόλη, ξήρανση στους  $50\text{-}100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και τέλος, πύρωση στους  $600^\circ\text{C}$  για 2 ώρες. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία είναι οι ακόλουθες [39]:

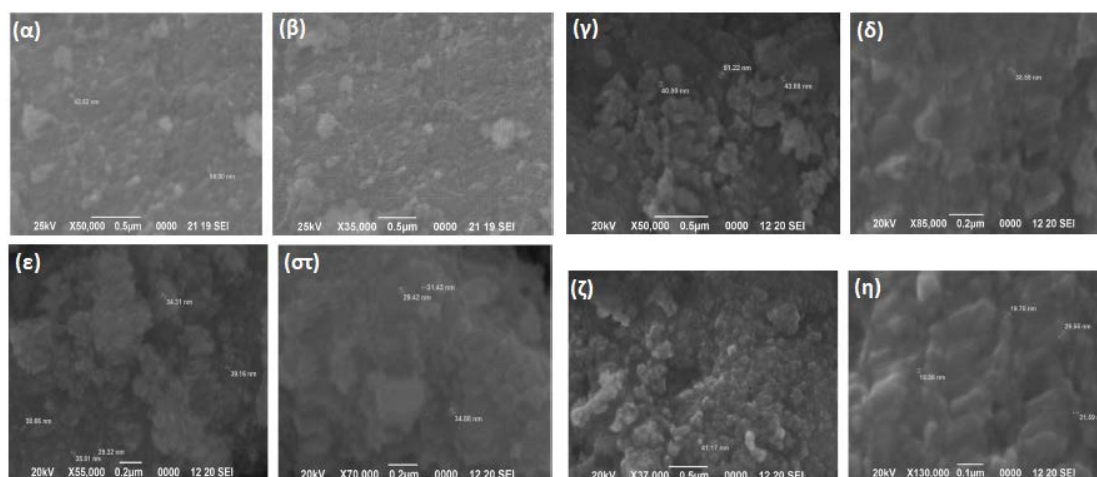


Για τα δείγματα δημητρίας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση διαφορετικών ποσοτήτων επιφανειοδραστικών ουσιών PEG (1 mL ή 2 mL) και PVP (1 mL 10% ή 2 mL 10%) παρατηρήθηκε ο σχηματισμός υλικών μιας κρυσταλλικής φάσης, όπως φαίνεται από τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήμα 2.2). Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας [39].



Σχήμα 2.2 Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν μέσω χημικής καταβύθισης με (α) 1 mL PEG, (β) 2 mL PEG (γ) 1 mL 10% PVP και (δ) 2 mL 10% PVP [39].

Η ανάλυση SEM έδειξε ότι όλα τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  είναι πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων στο εύρος 10-50  $\mu\text{m}$ . Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μια μικρή συσσωμάτωση των σωματιδίων, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.18. Στον πίνακα 2.8, παρουσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τα μεγέθη των κόκκων των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών. Όπως φαίνεται στις εικόνες 2.18(ζ, η), το δείγμα δημητριάς που παρασκευάστηκε με 2 mL 10% PVP παρουσιάζει καλώς σχηματισμένα σωματίδια κυκλικής μορφολογίας [39].



Εικόνα 2.18 Ανάλυση SEM των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών: (α, β) 1 mL PEG, (γ, δ) 2 mL PEG, (ε, ς) 1 mL 10% PVP και (ζ, η) 2 mL 10% PVP [39].

Πίνακας 2.8 Αποτελέσματα ανάλυσης SEM των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών [39].

Δείγμα Επιφανειοδραστική ουσία	Μορφολογία	Μέγεθος κόκκων (nm)
$\text{CeO}_2$ 1 mL PEG	Νιφάδες	42 – 56
$\text{CeO}_2$ 2 mL PEG	Στιβάδα	38 – 50
$\text{CeO}_2$ 1 mL 10% PVP	Πορώδη	< 35
$\text{CeO}_2$ 2 mL 10% PVP	Κυκλική	< 30

Συμπερασματικά, σε όλα τα δείγματα υπάρχουν σωματίδια με μέγεθος τόσο στη μικρο-κλίμακα όσο και στη νανο-κλίμακα. Το δείγμα δημητρίας, χρησιμοποιώντας 2 mL 10% PVP ως επιφανειοδραστική ουσία, παρουσιάζει την καλύτερη σύσταση όσον αφορά τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενώ παράλληλα ελέγχει καλύτερα τη συσσωμάτωση των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  κατά τη διαδικασία πύρωσης [39].

## 2.5 Θερμική Διάσπαση

Η μέθοδος της θερμικής διάσπασης βασίζεται στη διάσπαση της πρόδρομης ένωσης σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε κάποιο οργανικό διαλύτη παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η σύνθεση νανο-σωματιδίων με καλή μονοδιασπορά στο μέγεθός τους και ομοιογένεια στο σχήμα. Ωστόσο, η επαναληψιμότητα αποτελεί ένα μειονέκτημα της μεθόδου, εξαιτίας των πολλών παραγόντων (θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης και διαλύτη) που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη διαδικασία σύνθεσης [41].

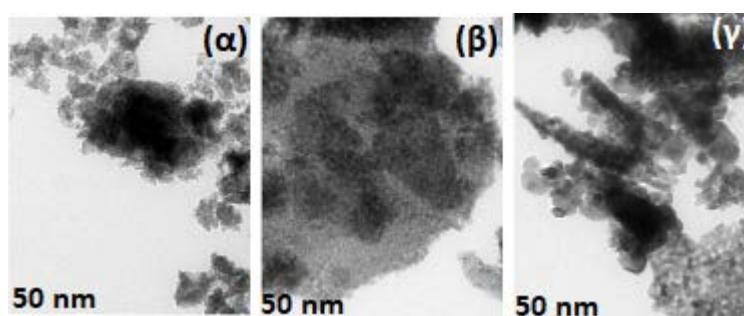
### Σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας μέσω θερμικής διάσπασης υπό διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης

Στη παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν νανο-σωματίδια δημητρίας μέσω μιας απλής μεθόδου θερμικής διάσπασης χρησιμοποιώντας ένυδρο οξικό δημήτριο ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ως αρχικό υλικό, το οποίο αφού λειοτριβήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 15 λεπτά, υπέστη θερμική διάσπαση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, π.χ. 300, 400, 500, 600, 700 και  $800^{\circ}\text{C}$  για 3 ώρες. Σύμφωνα με την ανάλυση XRD, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης οδηγεί σε εντονότερες και πιο στενές κορυφές XRD, καθώς και σε αυξημένο μέγεθος κρυσταλλίτη, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.9 [42].

Πίνακας 2.9. Το μέγεθος κρυσταλλίτη (ανάλυση XRD) για τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  που υπέστησαν πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες [42].

Δείγμα (Θερμοκρασία πύρωσης, $^{\circ}\text{C}$ )	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)
$\text{CeO}_2$ (300)	4.50
$\text{CeO}_2$ (400)	7.60
$\text{CeO}_2$ (500)	9.90
$\text{CeO}_2$ (600)	13.2
$\text{CeO}_2$ (700)	27.0

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης TEM για τα δείγματα CeO<sub>2</sub> που υπέστησαν πύρωση στους 300, 500 και 700°C παρουσιάζονται στην εικόνα 2.19. Τα δείγματα περιέχουν συσσωματώματα νανο-σωματιδίων με εκτιμώμενα μεγέθη ~5-30 nm. Το δείγμα που υπέστη πύρωση στους 300°C παρουσιάζει την εδροκεντρωμένη κυβική δομή του CeO<sub>2</sub> ενώ τα άλλα δύο δείγματα έχουν την εδροκεντρωμένη κυβική δομή του CeO<sub>2</sub> και την εξαγωνική δομή του Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42].



Εικόνα 2.19 Ανάλυση TEM των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> που υπέστησαν πύρωση στους: (α) 300°C, (β) 500°C και (γ) 700°C [42].

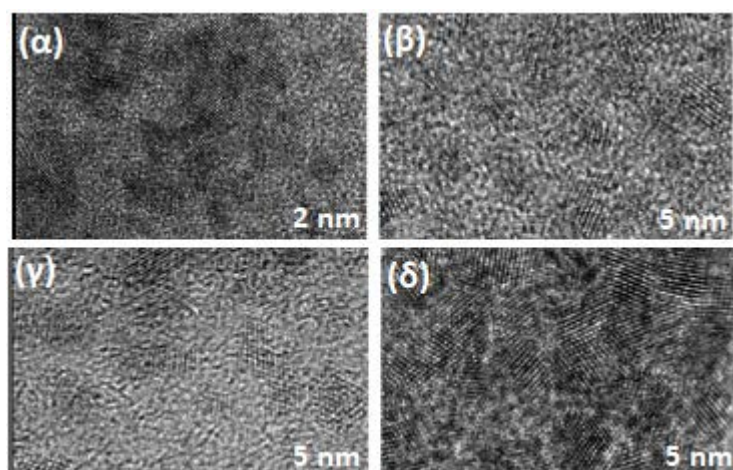
#### Σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας μέσω θερμικής διάσπασης υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών ουσιών

Η μέθοδος της θερμικής διάσπασης χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών ουσιών (ελαϊκό οξύ και ολεϋλαμίνη), 0.32, 0.96 και 1.6 mM, οι οποίες βοηθούν στον έλεγχο του μεγέθους των νανο-σωματιδίων [43].

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τα μεγέθη των σωματιδίων όπως υπολογίστηκαν από τις αναλύσεις XRD και TEM ενώ όπως παρατηρείται στην εικόνα 2.20, είναι εμφανής η κρυσταλλική φύση των σωματιδίων. Ακόμη και κατά την απουσία επιφανειοδραστικής ουσίας, τα σωματίδια δημητρίας διατηρούν τη νανο-κρυσταλλική τους φάση. Τόσο η ανάλυση XRD όσο και η ανάλυση TEM δίνουν παρόμοια μεγέθη σωματιδίων CeO<sub>2</sub> [43].

Πίνακας 2.10. Το μέγεθος των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετική συγκέντρωση επιφανειοδραστικών ουσιών [43].

Δείγμα (Συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας, mM)	Μέγεθος σωματιδίων (nm), ανάλυση XRD	Μέγεθος σωματιδίων (nm), ανάλυση TEM
$\text{CeO}_2$ (0)	3.6	$3.4 \pm 1.1$
$\text{CeO}_2$ (0.32)	2.2	$2.7 \pm 0.5$
$\text{CeO}_2$ (0.96)	2.6	$3 \pm 0.8$
$\text{CeO}_2$ (1.6)	3.8	$3.3 \pm 0.5$



Εικόνα 2.20 Ανάλυση TEM υψηλής ανάλυσης με διαφορετική συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας: (α) 0 mM, (β) 0.32 mM, (γ) 0.96 mM και (δ) 1.6 mM [43].

#### Σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας μέσω θερμικής διάσπασης υπό διαφορετική αναλογία πρόδρομης ένωσης δημητρίου και επιφανειοδραστικών ουσιών

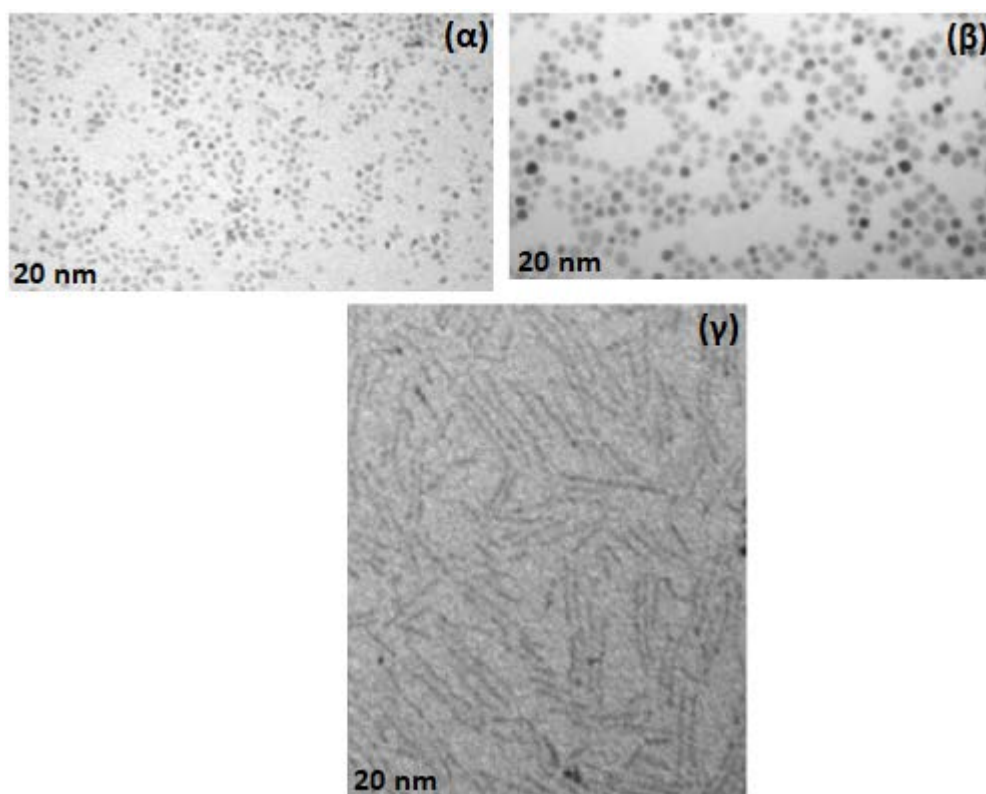
Νανο-σωματίδια δημητρίας πολυεδρικής και ραβδοειδούς μορφολογίας παρασκευάστηκαν μέσω θερμικής διάσπασης της πρόδρομης ένωσης δημητρίου ( $\text{Ce}^{4+}$ ) στους  $180^\circ\text{C}$  για 2 ώρες σ' ένα οργανικό διάλυμα ολεϋλαμίνης (ΟΑμ) ή/και

ελαϊκού οξέος (ΕΟ). Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  ελέγχεται ανάλογα με τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση και τον μοριακό λόγο ανάμεσα στη πρόδρομη ένωση δημητρίου και τις επιφανειοδραστικές ουσίες. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις συνθήκες σύνθεσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  [44].

Πίνακας 2.11 Συνθήκες σύνθεσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  στους  $180^\circ\text{C}$  [44].

Δείγμα	Αντιδραστήρια /Διαλύτης	Μοριακός λόγος (Ce:ΟΑμ:ΕΟ)
Μονο-διεσπαρμένα νανο- σωματίδια $\text{CeO}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	-
Νανο-σωματίδια $\text{CeO}_2$ 4 nm	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ΟΑμ ΕΟ /Διφαινυλαιθέρας	1:3:3
Νανο-σωματίδια $\text{CeO}_2$ 6 nm	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ΟΑμ /1-δεκαοκτένιο	1:6
Σχεδόν μονο-διεσπαρμένοι νανο-ράβδοι $\text{CeO}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ΟΑμ ΕΟ /1-δεκαοκτένιο	1:3:1.5

Σύμφωνα με την ανάλυση XRD, τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  4 nm και 6 nm παρουσιάζουν τη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας ενώ η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι 3.7 και 5.1 nm, αντίστοιχα, σε συμφωνία με την ανάλυση TEM (4 και 6 nm, αντίστοιχα) υποδηλώνοντας την καλή κρυσταλλικότητα των νανο-σωματιδίων. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ελαϊκού οξέος στο μίγμα της αντίδρασης βοηθάει στον σχηματισμό νανο-ράβδων (Εικόνα 2.21) [44].



Εικόνα 2.21 Ανάλυση TEM των: (α) νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  4 nm, (β) νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  6 nm και (γ) νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$  [44].

## 2.6 Αλκοολοθερμική Σύνθεση

Η αλκοολοθερμική σύνθεση έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας, καθώς έχει τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης σ' ένα στάδιο και σε χαμηλή θερμοκρασία, της βελτιωμένης σύστασης και του μορφολογικού ελέγχου των προς ανάπτυξη υλικών [45,46].

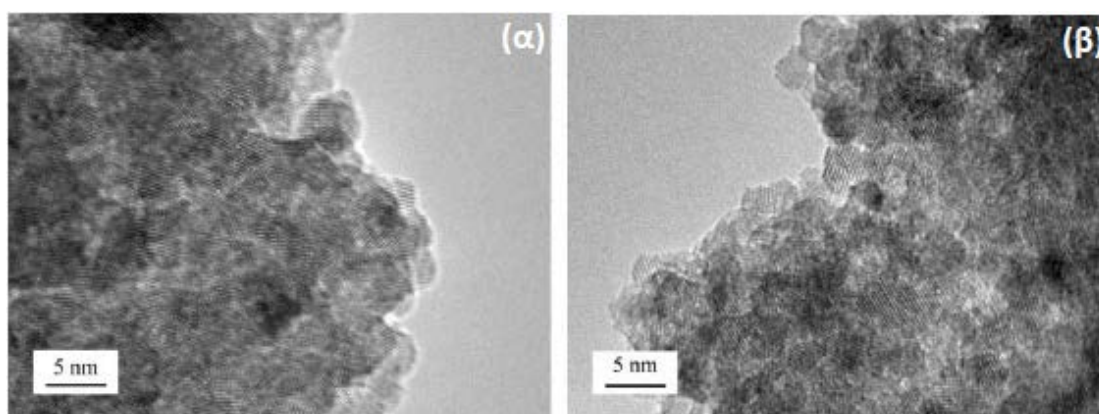
### Επίδραση της προσθήκης βάσης κατά την αλκοολοθερμική σύνθεση νανο-σωματιδίων δημητρίας

Νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της αλκοολοθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη και μελετώντας την επίδραση της προσθήκης ή όχι βάσης ( $\text{KOH}$ ) κατά τη διαδικασία σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν δύο δείγματα παρουσία και απουσία βάσης όπου



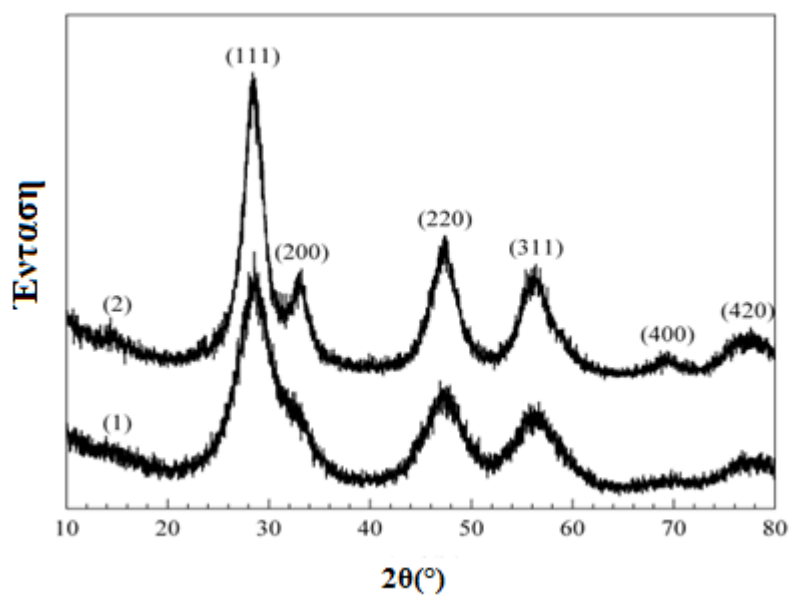
χρησιμοποιήθηκε  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ως πρόδρομη ένωση δημητρίου και η αλκοολοθερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε στους  $150^\circ\text{C}$  για 24 ώρες [46].

Σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό TEM υψηλής ανάλυσης (Εικόνα 2.22), και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν κρυσταλλικά σφαιρικά σωματίδια με τα νανο-σωματίδια δημητρίου που παρασκευάστηκαν απουσία βάσης να παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέγεθος [46].



Εικόνα 2.22 TEM υψηλής ανάλυσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν: (α) παρουσία και (β) απουσία βάσης [46]

Σύμφωνα με την ανάλυση XRD (Σχήμα 2.3), όλες οι κορυφές αποδίδονται στη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίου. Το δείγμα που παρασκευάστηκε απουσία βάσης παρουσιάζει μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων και κρυσταλλικότητα σε σχέση με το δείγμα που παρασκευάστηκε παρουσία βάσης [46].



Σχήμα 2.3 Ακτινογράφημα XRD των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν: [1] παρουσία και [2] απουσία βάσης [46].

Ο πίνακας 2.12 παρουσιάζει τις φυσικές ιδιότητες των δύο δειγμάτων δημητριάς. Το δείγμα  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκε παρουσία βάσης παρουσιάζει μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, καθώς και μεγαλύτερη μέση διάμετρο και όγκο πόρων [46].

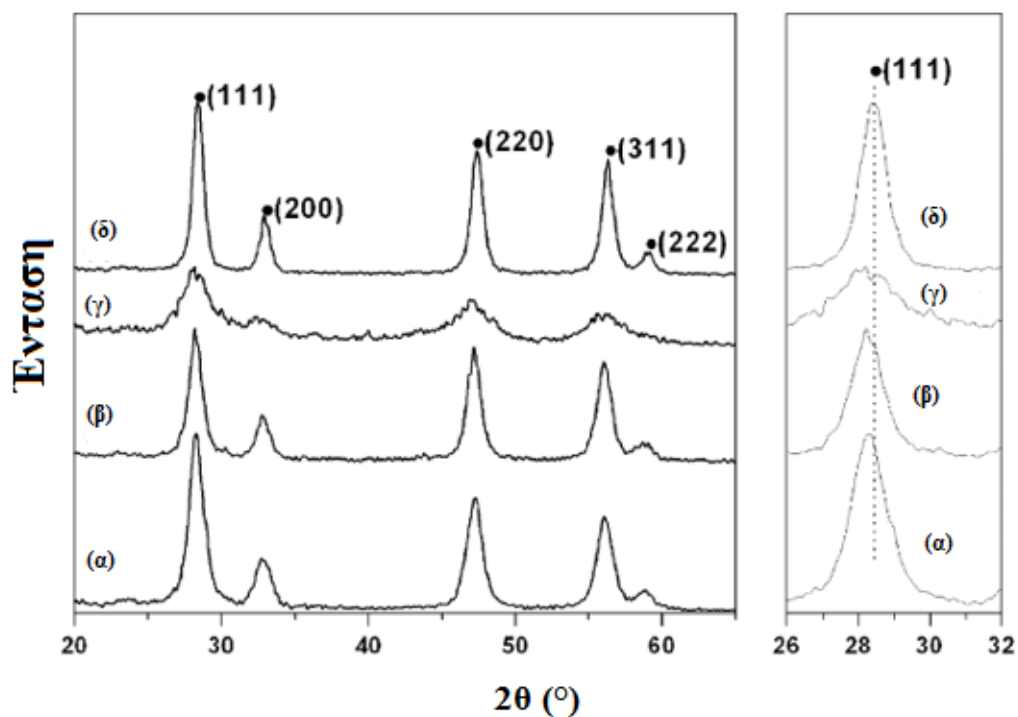
Πίνακας 2.12 Φυσικές ιδιότητες των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν παρουσία και απουσία βάσης [46].

Δείγμα $\text{CeO}_2$	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Παρουσία βάσης	3.6	123.99	1.68	0.100
Απουσία βάσης	6.0	35.90	1.33	0.024

### Αλκοολοθερμική σύνθεση νανο-συρμάτων δημητρίας με χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας

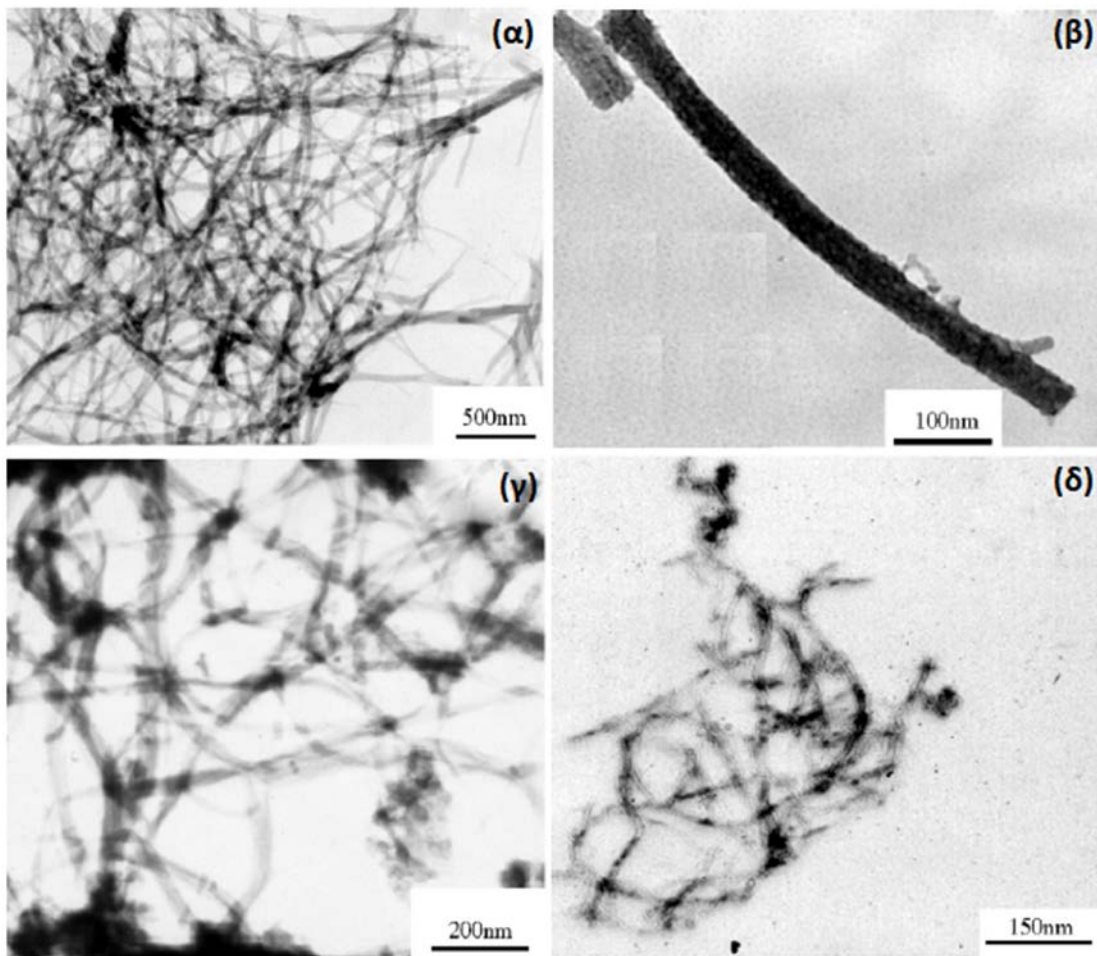
Νανο-σωματίδια δημητρίας παρασκευάστηκαν μέσω της αλκοολοθερμικής μεθόδου παρουσία επιφανειοδραστικής ουσίας, χρησιμοποιώντας ένυδρο χλωριούχο δημήτριο ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ως πρόδρομη ένωση δημητρίου, ουρία και αιθανόλη. Η αλκοολοθερμική κατεργασία έλαβε χώρα σε διάστημα 1-8 ημερών και σε θερμοκρασία  $80^\circ\text{C}$ . Για λόγους σύγκρισης, το δείγμα που κατεργάστηκε αλκοολοθερμικά για 8 ημέρες υπέστη πύρωση στους  $450^\circ\text{C}$  για 6 ώρες [45].

Σύμφωνα με την ανάλυση XRD (Σχήμα 2.4), όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας με τις κορυφές να υποδηλώνουν την ύπαρξη νανο-κρυστάλλων. Αν και παρατηρούνται άμορφες φάσεις καθώς ο χρόνος αλκοολοθερμικής κατεργασίας αυξάνεται στις 8 ημέρες (Σχήμα 2.4γ), η κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας δύναται επίσης να ληφθεί μετά από πύρωση στους  $450^\circ\text{C}$  για 6 ώρες (Σχήμα 2.4δ) [45].



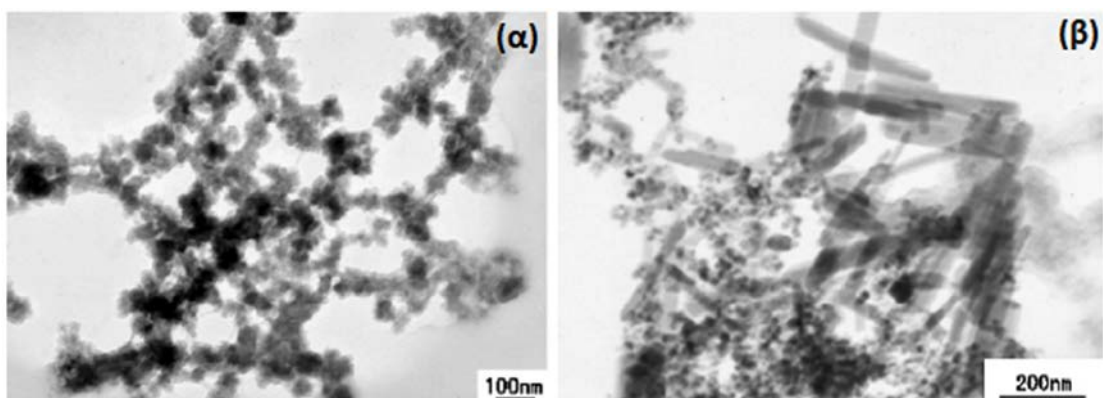
Σχήμα 2.4 Ακτινογραφήματα XRD των νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με αλκοολοθερμική κατεργασία στους  $80^\circ\text{C}$  για: (α) 1 ημέρα, (β) 4 ημέρες, (γ) 8 ημέρες και (δ) 8 ημέρες αφού υπέστησαν πύρωση στους  $450^\circ\text{C}$  για 6 ώρες [45].

Η εικόνα 2.23 παρουσιάζει την ανάλυση TEM των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αλκοολοθερμικής κατεργασίας και σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης. Προφανής είναι η ανάπτυξη νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  με διάμετρο 50 nm ενώ παρατηρείται ότι η μορφολογία των υλικών δεν μεταβάλλεται σημαντικά πριν ή μετά τη πύρωση στους  $450^\circ\text{C}$  για 6 ώρες (Εικόνα 2.23 γ και δ) υποδηλώνοντας τη θερμική σταθερότητα των νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  [45].



Εικόνα 2.23 Ανάλυση TEM των νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με αλκοολοθερμική κατεργασία στους  $80^\circ\text{C}$  για: (α) 1 ημέρα, (β) 4 ημέρες, (γ) 8 ημέρες, και (δ) 8 ημέρες αφού υπέστησαν πύρωση στους  $450^\circ\text{C}$  για 6 ώρες [45].

Η προσθήκη της επιφανειοδραστικής ουσίας και ο χρόνος της αλκοολοθερμικής κατεργασίας επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό των νανο-συρμάτων δημητρίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.24. Κατά την αλκοολοθερμική κατεργασία στους  $80^\circ\text{C}$  για 4 ημέρες, η απουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας οδηγεί μόνο στον σχηματισμό νανο-σωματιδίων δημητρίας (Εικόνα 2.24α) ενώ η προσθήκη της επιφανειοδραστικής ουσίας στο αλκοολοθερμικό σύστημα για 1 ημέρα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μίγματος νανο-σωματιδίων και νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  (Εικόνα 2.24β) [45].



Εικόνα 2.24 Ανάλυση TEM των νανο-συρμάτων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με αλκοολοθερμική κατεργασία στους  $80^\circ\text{C}$ : (α) απουσία επιφανειοδραστικής ουσίας για 4 ημέρες και (β) παρουσία επιφανειοδραστικής ουσίας για 1 ημέρα [45].

# Κεφάλαιο 3: Υδροθερμική σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-σωματιδίων $\text{CeO}_2$ (κύβοι, ράβδοι, πολύεδρα)

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  και παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προς ανάπτυξη υλικών. Η σύνθεση των υλικών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας, ενώ ο χαρακτηρισμός αυτών έγινε σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου του Πόρτο (Sónia A. C. Carabineiro).

## 3.1 Σύνθεση νανο-σωματιδίων $\text{CeO}_2$

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τρία δείγματα νανο-σωματιδίων δημητρίας (ράβδοι, κύβοι, πολύεδρα) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου.

Για τη σύνθεση των νανο-ράβδων δημητρίας ( $\text{CeO}_2\text{-NR}$ ) έγινε διάλυση 2.75 mol NaOH σε 75 mL δις απιονισμένου νερού και προσθήκη 175 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 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. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο από Teflon και υπέστη γήρανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 24 ώρες (Σχήματα 3.1-3.4).

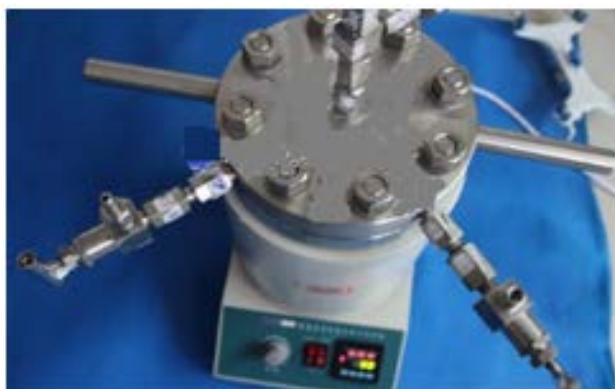
Για τα νανο-πολύεδρα ( $\text{CeO}_2\text{-NP}$ ) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με παραπάνω με μία διαφορά: χρησιμοποιήθηκαν 0.45 mol NaOH αντί για 2.75 mol.

Για τη σύνθεση των νανο-κύβων δημητρίας ( $\text{CeO}_2\text{-NC}$ ) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή των νανο-ράβδων δημητρίας, με τη διαφορά ότι η γήρανση έγινε στους  $180^\circ\text{C}$  αντί για τους  $90^\circ\text{C}$ .

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση για παραλαβή του στερεού, έκπλυση με δις απιονισμένο 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 στη συνέχεια πύρωση στους 500°C για 2 ώρες υπό ροή αέρα (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5°C/min).



Εικόνα 3.1 Ο φούρνος όπου πραγματοποιείται η γήρανση του υδατικού διαλύματος ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaOH}$ ) στους 90°C για 24 ώρες.

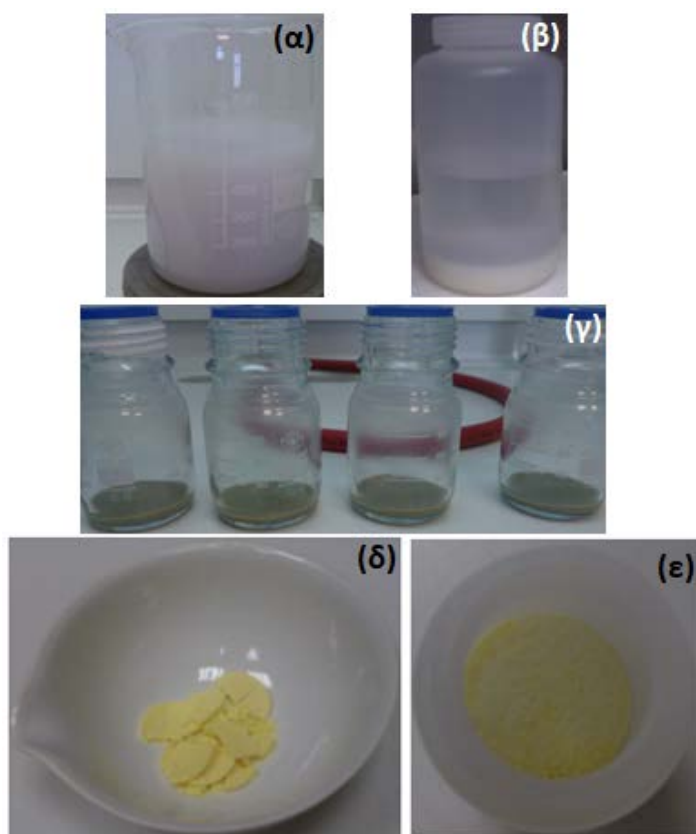


Εικόνα 3.2 Ο αυτόκλειστος υδροθερμικός αντιδραστήρας όπου πραγματοποιείται η γήρανση υπό ανάδευση του υδατικού διαλύματος ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaOH}$ ) στους 180°C για 24 ώρες.





Εικόνα 3.3 Η φυγόκεντρος όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του στερεού μέσω εκπλύσεων με δις απιονισμένο νερό και τελική έκπλυση με αιθανόλη.



Εικόνα 3.4 Τα στάδια της υδροθερμικής σύνθεσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ : (α) ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaOH}$ ), (β) το διάλυμα μετά τη γήρανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 24 ώρες, (γ) το προκύπτον στερεό κατόπιν εκπλύσεων μέσω φυγοκέντρησης με δις απιονισμένο νερό και τελική έκπλυση με αιθανόλη, (δ) το δείγμα μετά την ξήρανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 12 ώρες και (ε) το δείγμα μετά τη πύρωση στους  $500^\circ\text{C}$  για 2 ώρες.

## 3.2 Μελέτες Χαρακτηρισμού

### 3.2.1 Φυσική Ρόφηση BET

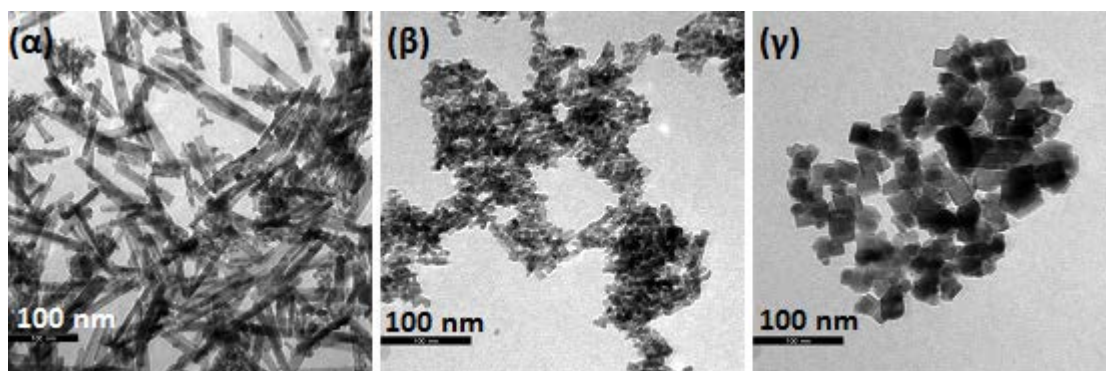
Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων δημητριάς παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η εξής σειρά, αναφορικά με την επιφάνεια BET:  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  ( $87.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  ( $79.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{CeO}_2\text{-NC}$  ( $37.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Όπως φαίνεται απ' τον πίνακα 3.1, το δείγμα της νανο-κυβικής μορφολογίας παρουσιάζει τη μέγιστη μέση διάμετρο κρυσταλλίτη (27 nm) ακολουθούμενο από τα δείγματα της νανο-ραβδοειδούς (15 nm) και νανο-πολυεδρικής μορφολογίας (11 nm).

Πίνακας 3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ .

Δείγμα	Επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη, $D_{\text{XRD}}$ (nm)
$\text{CeO}_2\text{-NC}$	37.3	$27 \pm 1$
$\text{CeO}_2\text{-NR}$	79.3	$15 \pm 1$
$\text{CeO}_2\text{-NP}$	87.9	$11 \pm 1$

### 3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

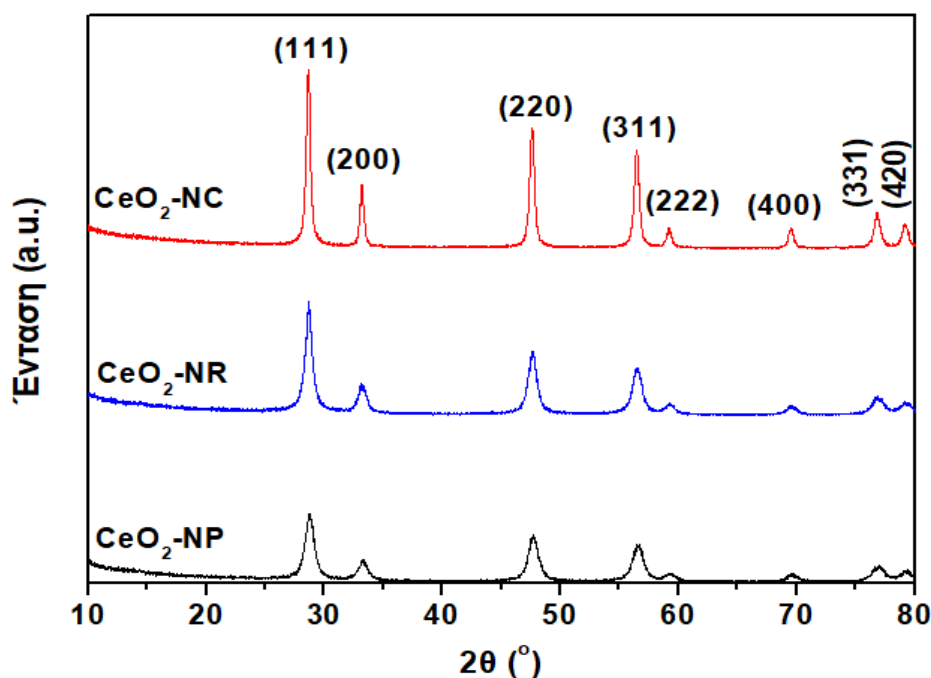
Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η μορφολογία (TEM) των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ . Συγκεκριμένα, είναι εμφανής η παρουσία νανο-σωματιδίων δημητριάς ραβδοειδούς, πολυεδρικής και κυβικής μορφολογίας στα δείγματα  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  και  $\text{CeO}_2\text{-NC}$ , αντίστοιχα. Το δείγμα  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  παρουσιάζει μια ραβδοειδή μορφολογία με το μήκος των ράβδων να κυμαίνεται μεταξύ 25 και 200 nm (Σχήμα 3.1α). Τα σχήματα 3.1β και γ παρουσιάζουν πολύεδρα μη καθορισμένης μορφολογίας και κύβους, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.1 Εικόνες TEM των δειγμάτων: (α)  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ , (β)  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  και (γ)  $\text{CeO}_2\text{-NC}$ .

### 3.2.3 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2 Σε όλα τα δείγματα εντοπίστηκε η φάση  $\text{CeO}_2$  cerianite. Οι κορυφές XRD σε τιμές  $2\theta \sim 28.68$ ,  $33.25$ ,  $47.70$ ,  $56.47$ ,  $59.25$ ,  $69.53$ ,  $76.88$  και  $79.17$  (Σχήμα 3.2) αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420) της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής φθορίτη της δημητρίας [47].

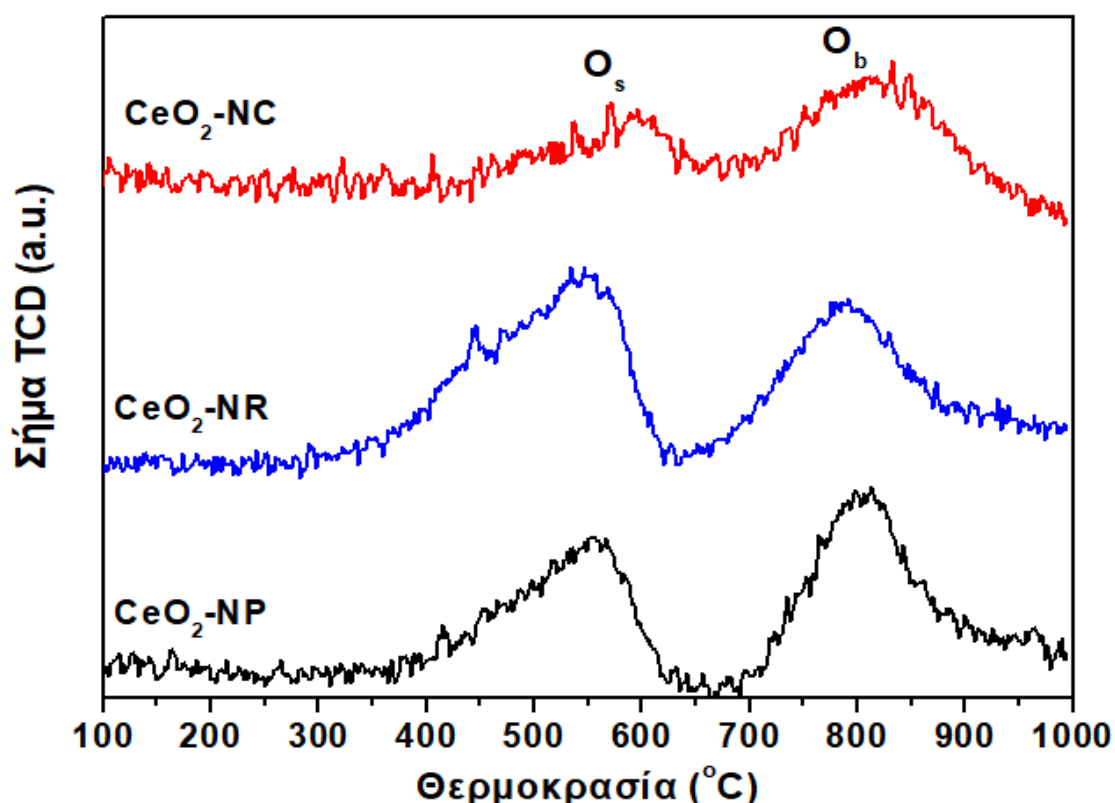


Σχήμα 3.2 Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ .

### 3.2.4 Θερμο-προγραμματιζόμενη Αναγωγή (TPR)

Τα πειράματα TPR πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διασαφηνιστεί η επίδραση της μορφολογίας της δημητριάς στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των υλικών. Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα αναγωγικά προφίλ των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ , τα οποία αποτελούνται από δύο ευρείες κορυφές ευρισκόμενες στους 526-551°C και 789-813°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην αναγωγή του επιφανειακού ( $\text{O}_s$ ) και εσωτερικού-μη επιφανειακού (bulk) οξυγόνου ( $\text{O}_b$ ) της δημητριάς, αντίστοιχα [48].

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται ο λόγος  $\text{O}_s/\text{O}_b$  για τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας. Το δείγμα  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  εμφανίζει το μεγαλύτερο λόγο (1.13), ακολουθούμενο από τα δείγματα  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  (0.94) και  $\text{CeO}_2\text{-NC}$  (0.71). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν μεγαλύτερη ποσότητα ευκόλως αναγωγίσιμων επιφανειακών ειδών οξυγόνου στο δείγμα της νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας.



Σχήμα 3.3 Προφίλ θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ .

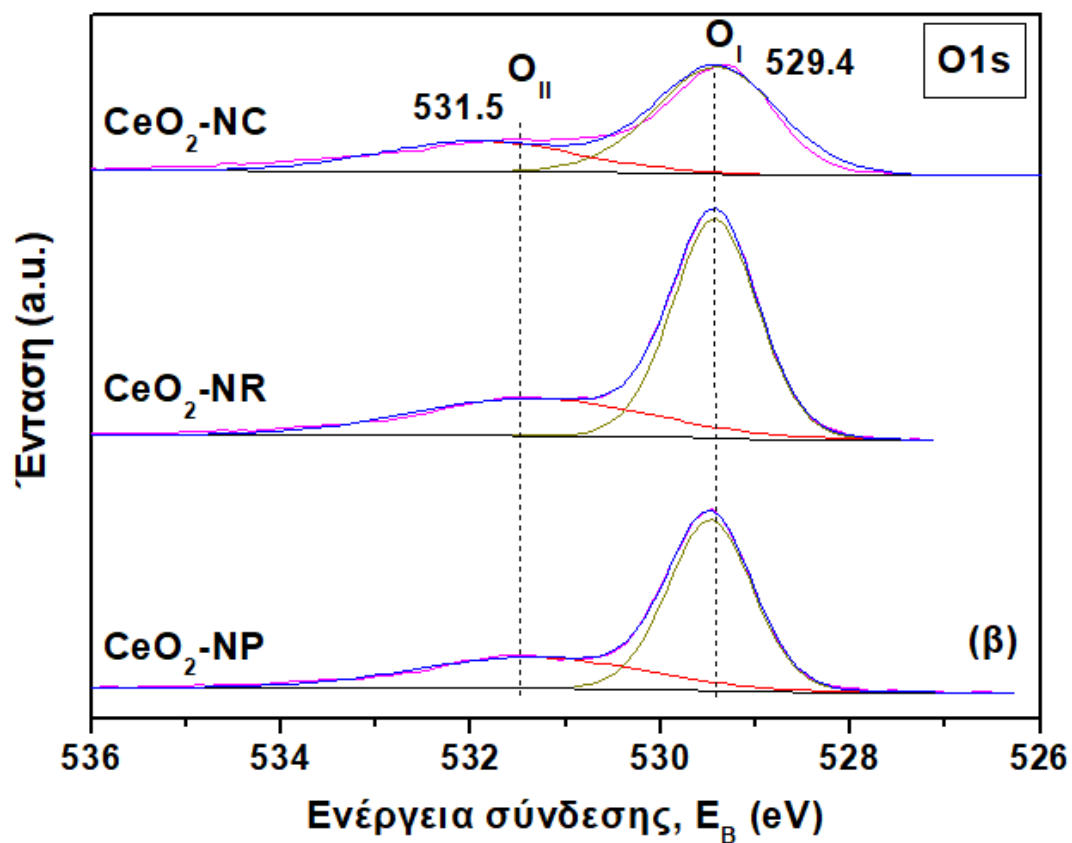
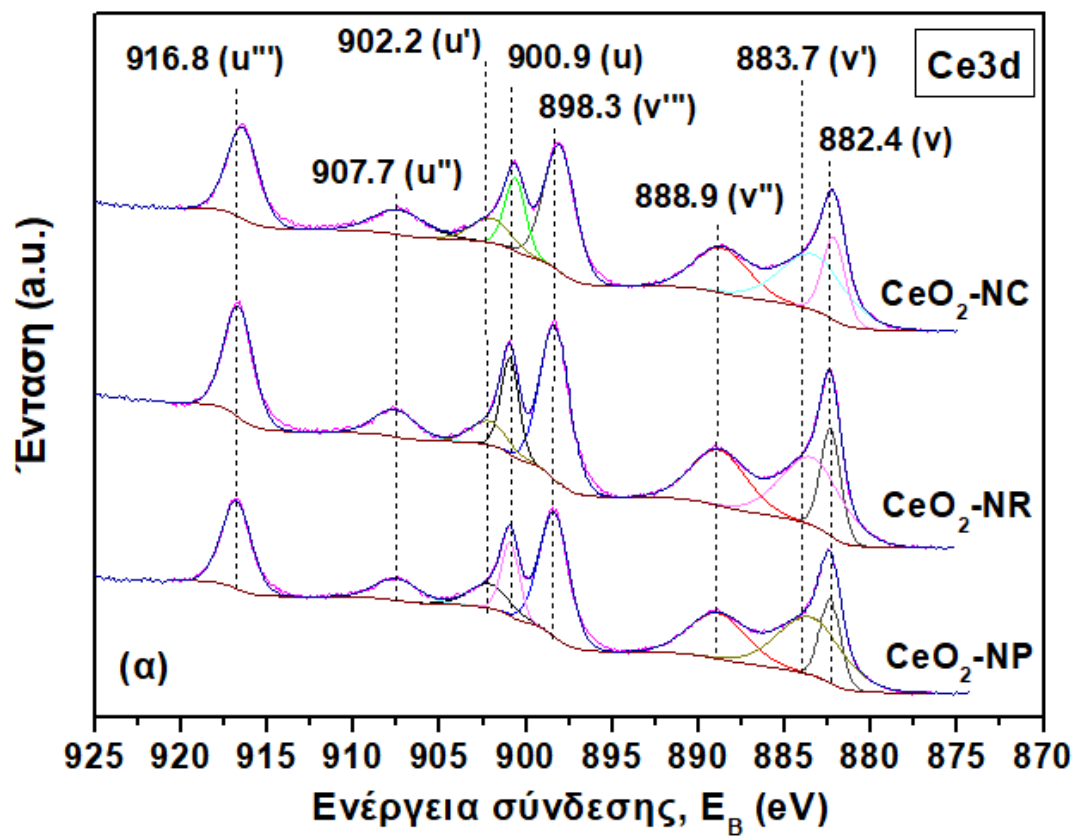
Πίνακας 3.2 Οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων CeO<sub>2</sub>.

Δείγμα	Κατανάλωση H <sub>2</sub> (mmol H <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )			O <sub>s</sub> /O <sub>b</sub>
	Κορυφή O <sub>s</sub>	Κορυφή O <sub>b</sub>	Ολικό	
CeO <sub>2</sub> -NC	0.41	0.58	0.99	0.71
CeO <sub>2</sub> -NP	0.48	0.51	0.99	0.94
CeO <sub>2</sub> -NR	0.59	0.52	1.11	1.13

### 3.2.5 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)

Η ανάλυση XPS πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ληφθεί γνώση επί των διαφορετικών στοιχείων που υπάρχουν στην επιφάνεια και της οξειδωτικής τους κατάστασης. Το σχήμα 3.4 παρουσιάζει τα φάσματα XPS Ce 3d και O 1s για τα δείγματα CeO<sub>2</sub>. Τα φάσματα Ce 3d XPS των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> δίνουν κορυφές στο εύρος 870-925 eV και μπορούν να αναλυθούν σε οκτώ στοιχεία, με τις κορυφές ν και υ να αντιπροσωπεύουν τις συνεισφορές Ce 3d<sub>5/2</sub> και Ce 3d<sub>3/2</sub>, αντίστοιχα [49,50].

Τα φάσματα O 1s XPS των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> δίνουν κορυφές στο εύρος 526-536 eV (Σχήμα 3.4β). Το φάσμα O 1s δίνει δύο κορυφές· οι χαμηλής ενέργειας σύνδεσης κορυφές στα 529.4 eV (O<sub>I</sub>) αντιστοιχούν στο πλεγματικό οξυγόνο, ενώ οι κορυφές στα 531.5 eV (O<sub>II</sub>) αποδίδονται σε επιφανειακά προσροφημένα είδη οξυγόνου, υδροξυλικές ομάδες και κενές θέσεις οξυγόνου [51,52,53,54].

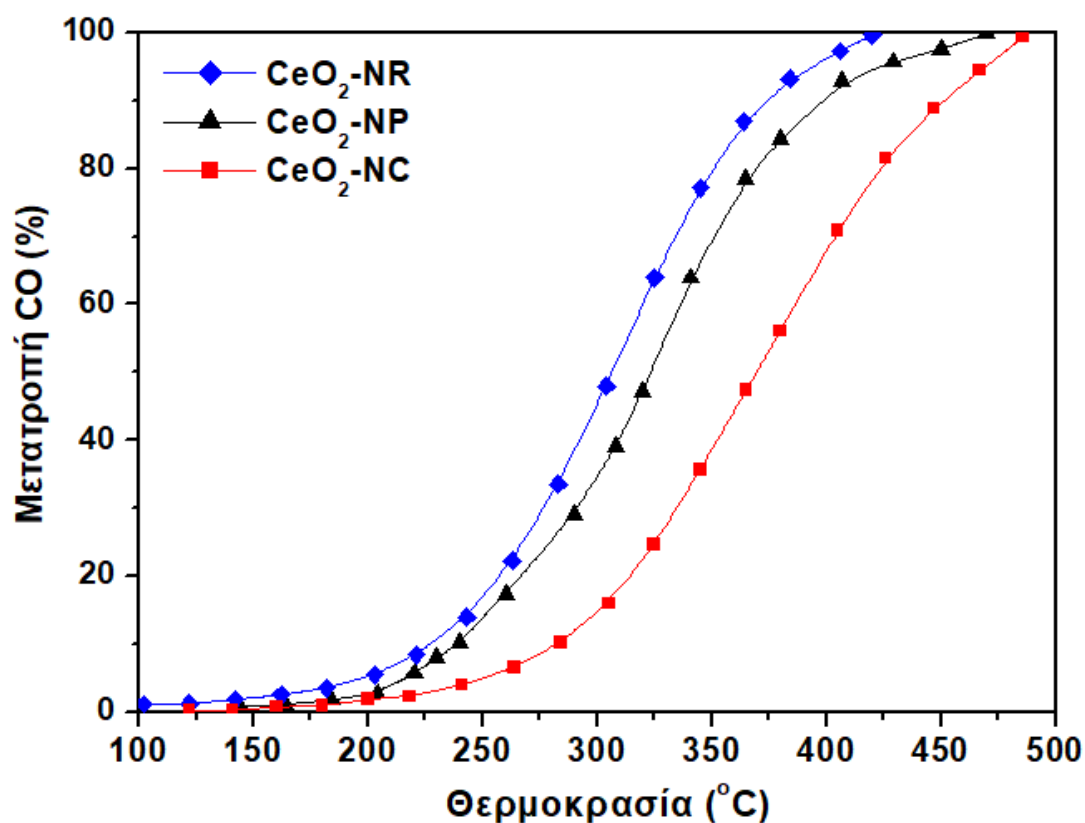


Σχήμα 3.4 Φάσματα XPS (α) Ce 3d και (β) O 1s των δειγμάτων CeO<sub>2</sub>.

### 3.3 Καταλυτικά Αποτελέσματα

#### *Αντίδραση οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)*

Τα δείγματα  $\text{CeO}_2$  μελετήθηκαν ως προς την οξείδωση του CO προκειμένου να διασαφηνιστεί η επίδραση της μορφολογίας της δημητρίας στη καταλυτική δραστηριότητα. Το σχήμα 3.5 δείχνει τη μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα  $\text{CeO}_2$ . Πιο συγκεκριμένα, σε όρους θερμοκρασίας ημίσειας μετατροπής ( $T_{50}$ ), η σειρά καταλυτικής δραστηριότητας που ακολουθείται για τα δείγματα δημητρίας, είναι η εξής:  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  ( $303^\circ\text{C}$ ) >  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  ( $320^\circ\text{C}$ ) >  $\text{CeO}_2\text{-NC}$  ( $367^\circ\text{C}$ ). Το δείγμα με τη νανο-ραβδοειδή μορφολογία ( $\text{CeO}_2\text{-NR}$ ) παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.5 Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (NR, NP και NC).

## Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της μορφολογίας των δειγμάτων δημητρίας στα φυσικοχημικά, οξειδοαναγωγικά, επιφανειακά χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση στη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO. Νανο-σωματίδια δημητρίας διαφορετικής μορφολογίας (ράβδοι, πολύεδρα, κύβοι) παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και χαρακτηρίστηκαν μέσω των τεχνικών BET, TEM, XRD, TPR και XPS. Το δείγμα της νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας (CeO<sub>2</sub>-NR) επέδειξε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, καθώς εμφάνισε βελτιωμένη αναγωγική ικανότητα και αυξημένη κινητικότητα οξυγόνου λόγω έκθεσης των δραστικών κρυσταλλικών επιπέδων {100} και {110}, καθιστώντας το συγκεκριμένο υλικό ιδανικό ως καταλύτη ή φορέα.



## Βιβλιογραφία

1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim(2005).Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts.
2. The Freedonia Group. World catalysts-Industry market research.
3. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1[10], 636–639
4. Trovarelli, A., Leitenburg, C. De, Boaro, M., Dolcetti, G. (1999). The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 50, 353-367.
5. Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος-μέταλλα μετάπτωσης(Fe,Co,Ni,Cu) υποστηριγμένα σε οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ). Σπυροπούλου Ελένη (2015). Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης. Πολυτεχνείο Κρήτης.
6. Zhang, D., Du, X., Shi, L., Gao, R. (2012). Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. *Dalton Trans*, 41[48], 14455–14475.
7. Kang, Y., Sun, M., Li, A. (2012), Studies of the catalytic oxidation of CO over Ag/CeO<sub>2</sub>, *Catalysis Letters*, 142, 1498-1504.
8. Melchionna, M., Fornasiero, P. (2014). The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Materials Today*, 17[7], 349–357.
9. U.S. National Library of Medicine, Nitrogen Oxides.
10. Espere (Environmental Studies Published for Everybody Round the Earth): Nitrogen oxides - formation and relevance.
11. World Bank Group: International Finance Corporation Handbook of Nitrogen Oxides.
12. Science Daily: Catalytic Converters.
13. Tang, W. H., Gao, P. X. (2016). Nanostructured cerium oxide: preparation , characterization, and application in energy and environmental catalysis. *MRS Commun.*, 6, 311–329.
14. Aneggi, E., Boaro, M., Colussi, S., Leitenburg, C. De, Trovarelli A. (2016). Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends. Handbook on the

Physics and Chemistry of Rare Earths, 50, 209-242.

15. Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., Fornasiero, P. (2015). Fundamentals and Catalytic Applications of  $\text{CeO}_2$  - Based Materials. *Chem. Rev.*, 116, 5987-6041.
16. Καταλυτική αντιμετώπιση πτητικών οργανικών ρύπων (VOCs): παρούσα κατάσταση και προοπτικές. Κουτούση Βασιλική (2014). Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης. Πολυτεχνείο Κρήτης.
17. Liotta, L.F., Carlo, G.Di, Pantaleo, G., Deganello, G. (2007). Catalytic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture. *Appl. Catal. B*, 70, 314–322.
18. Liotta LF, Carlo G Di, Pantaleo G, Venezia AM, Deganello G.(2006).  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  composite oxides for methane emissions abatement : Relationship between  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  interaction and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 217–227.
19. Delimaris D, Ioannides T.(2008). VOC oxidation over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 303–12.
20. Zahra Abbasi, Mohammad Haghighi, Esmaeil Fatehifar, and Saeed Saedy(2011). Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured  $\text{Pt/CeO}_2$  Catalyst Used for Total Oxidation of Toluene. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9, 1-19.
21. Giddey S, Munnings C, Kulkarni A. (2014).Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel. *Journal of the Australian Ceramics Society*, 50, 23–37.
22. Μελέτη ανοδικών ηλεκτροδίων για χρήση σε κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με άνθρακα. Στρογγύλης Βασίλης, Τσομπανάκη Νίκη (2014). Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών. Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας.
23. Querino PS, Bispo JRC, Rangel MDC(2005). The effect of cerium on the properties of  $\text{Pt/ZrO}_2$  catalysts in the WGS. *Catalysis Today*, 107–108, 920–925.
24. M. Konsolakis(2016). The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances.*Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 49–66.
25. F. Zhao, Z. Liu, W. Xu, S. Yao, R. Si, A.C. Johnston-Peck, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, S.D. Senanayake, J.A. Rodriguez (2015). Pulse studies to decipher the role of surface

- morphology in CuO/CeO<sub>2</sub> nanocatalysts for the water gas shift reaction, *Catal. Lett*, 145, 808.
26. G. Shen, Q. Wang, Z. Wang, Y. Chen (2011). Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-octahedrons, *Materials Letters*, 65, 1211–1214.
  27. Άμορφα Κράματα και Νανοδομημένα Υλικά.Εργασία 1η, Σύνθεση Νανοδομημένων Υλικών. Χοσελίδης Αλέξανδρος (2012).
  28. M. Piumetti, S. Bensaid , T. Andana, M. Dosa, C. Novara, F. Giorgis, N. Russo and D. Fino (2017). Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity. *Catalysts*, 7[6], 174.
  29. Meng LY, Wang B, Ma MG, Lin KL (2016). The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, 1–2, 63–83.
  30. V. D. Araújo, W. Avansi, H. B. de Carvalho, M. L. Moreira, E. Longo, C. Ribeiro and M. I. B. Bernardi (2012). CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: Evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm*, 14[3], 1150–1154.
  31. Gao F, Lu Q, Komarneni S. (2006). Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6[12], 3812–3819.
  32. Cao C-Y, Cui Z-M, Chen C-Q, Song W-G, Cai W. (2010). Ceria Hollow Nanospheres Produced by a Template-Free Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Heavy Metal Ion Removal and Catalysis. *J Phys Chem C*, 114[21], 9865–70.
  33. Ksapabutr B, Gulari E, Wongkasemjit S. (2006). Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor. *Mater Chem Phys*, 99(2–3), 318–24.
  34. He D, Hao H, Chen D, Lu J, Zhong L, Chen R, Liu F, Wan G, He S, Luo Y (2016). Rapid synthesis of nano-scale CeO<sub>2</sub> by microwave-assisted sol-gel method and its application for CH<sub>3</sub>SH catalytic decomposition. *J Environ Chem Eng*, 4[1], 311–318.
  35. Du LZ, Feng Q, Zheng HJ (2011). Sol-Gel Combustion Synthesis of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders. *Adv Mater Res*, 295–297[3], 170–4.
  36. Yu T, Joo J, Park Y II, Hyeon T (2005). Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes. *Angew*

37. He HW, Wu XQ, Ren W, Shi P, Yao X, Song ZT (2012). Synthesis of crystalline cerium dioxide hydrosol by a sol-gel method. *Ceramics International*, 38(SUPPL. 1), S501–S504.
38. Nasrallah M Deraz(2018). The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *J Ind Environ Chem*, 2[1], 19-21.
39. Ketzial JJ, Nesaraj AS (2011). Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes. *J Ceram Process Res.*, 12[1], 74–9.
40. Chang HY, Chen HI (2005). Morphological evolution for CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by precipitation technique. *J Cryst Growth*, 283(3–4), 457–68.
41. Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου και υπολογισμός μεγέθους με τεχνικές περίθλασης ακτίνων-Χ και μαγνητομετρίας. Τσόνας Ιωάννης (2017). Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
42. Phokha S, Swatsitang E, Maensiri S (2015). Room-temperature ferromagnetism in pure CeO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a simple direct thermal decomposition. *Electron Mater Lett*, 11[6], 1012–20.
43. Chen SY, Lu YH, Huang TW, Yan DC, Dong CL (2010). Oxygen vacancy dependent magnetism of CeO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *J Phys Chem C*, 114[46], 19576–81.
44. Imagawa H, Suda A, Yamamura K, Sun S (2011). Monodisperse CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their oxygen storage and release properties. *J Phys Chem C*, 115[5], 1740–5.
45. Yan L, Xing X, Yu R, Deng J, Chen J, Liu G (2007). Facile alcohothermal synthesis of large-scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. *Phys B Condens Matter*, 390(1–2), 59–64.
46. Zheng X, Zhang X, Wang S, Wang X, Wu S (2007). Effect of Addition of Base on Ceria and Reactivity of CuO/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *J Nat Gas Chem*, 16[2], 179–85.
47. M. Farahmandjou and M. Zarinkamar (2015). Synthesis of nano-sized ceria (CeO<sub>2</sub>) particles via a cerium hydroxy carbonate precursor and the effect of reaction

- temperature on particle morphology. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 48, 5–10.
48. J.-Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, T.-D. Hu, Y.-N. Xie and J. Zhang, *J. Catal.*, 2008, 254, 310–324.
  49. M. Konsolakis, S. A. C. Carabineiro, E. Papista, G. E. Marnellos, P. B. Tavares, J. Agostinho Moreira, Y. Romaguera-Barcelay and J. L. Figueiredo (2015). Effect of preparation method on the solid state properties and the deN<sub>2</sub>O performance of CuO-CeO<sub>2</sub> oxides. *Catalysis Science & Technology*, 5, 3714–3727.
  50. J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz and H. S. Gandhi (1988). Characterization of Pd/γ-Alumina Catalysts Containing Ceria. *Journal of Catalysis*, 114, 23–33
  51. M. Konsolakis, Z. Ioakimidis, T. Kraia and G. Marnellos (2016). Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming (ESR) over CeO<sub>2</sub> Supported Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts: Insight into the Structure-Activity Relationship. *Catalysts*, 6[3], 39.
  52. S. A. C. Carabineiro, M. Konsolakis, G. E. N. Marnellos, M. F. Asad, O. S. G. P. Soares, P. B. Tavares, M. F. R. Pereira, J. J. De Melo Órfão and J. L. Figueiredo (2016). Ethyl Acetate Abatement on Copper Catalysts Supported on Ceria Doped with Rare Earth Oxides. *Molecules*, 21, 644.
  53. L. Soler, A. Casanovas, C. Escudero, V. Pérez-Dieste, E. Aneggi, A. Trovarelli and J. Llorca (2016). Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy Reveals the Mechanism of Carbon Soot Oxidation in Ceria-Based Catalysts *ChemCatChem*, 8, 1–5.
  54. H. Jin, R. You, S. Zhou, K. Ma, M. Meng, L. Zheng, J. Zhang and T. Hu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40(10), 3919–3931