

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ**



*Διπλωματική Εργασία*

---

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-δομημένων οξειδίων  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές**

**Synthesis and characterization of nanostructured  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  oxides for environmental and energy applications**

---

Αγγελική Ζαρναβέλη

Επιβλέπων Καθηγητής: Κονσολάκης Μιχάλης

Χανιά, Ιανουάριος 2020

*Διπλωματική Εργασία*

---

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανο-δομημένων οξειδίων  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές**

**Synthesis and characterization of nanostructured  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  oxides for environmental and energy applications**

---

Αγγελική Ζαρναβέλη

**Εξεταστική Επιτροπή**

**Κονσολάκης Μιχάλης (Επιβλέπων)**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

*Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης*

**Παπαευθυμίου Σπύρος**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

*Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης*

**Αραμπατζής Γεώργιος**

*Επίκουρος Καθηγητής*

*Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης*

**Χανιά, Ιανουάριος 2020**

## Ευχαριστίες

Με την κατάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Μιχάλη Κονσολάκη, για την ανάθεση της εργασίας, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την συνεχή καθοδήγησή του.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Λυκάκη για τον χρόνο που διέθεσε, την αμέριστη υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια της προετοιμασίας αυτής της εργασίας.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εν εξελίξει διδακτορικής διατριβής της κας Σοφίας Στέφα με τίτλο «Ορθολογικός σχεδιασμός και ανάπτυξη νανοδομημένων καταλυτών μη-ευγενών μετάλλων για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές».

Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την μητέρα μου, Ελένη και τον πατέρα μου, Γιώργο που με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή και τη θετική τους σκέψη, μου έδωσαν την ευκαιρία να πραγματοποιήσω έναν από τους στόχους μου, και στους οποίους αφιερώνεται η παρούσα εργασία.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	5
Abstract .....	6
Κεφάλαιο 1: Οξείδιο του Δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) - Οξείδιο του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) .....	7
1.1 Εισαγωγή στην κατάλυση .....	7
1.2 Ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) .....	9
1.3 Καταλυτικές Εφαρμογές της Δημητριάς .....	10
1.3.1 Τριοδικοί Καταλύτες(Three Way Catalysts, TWCs) .....	10
1.3.2 Μηχανές Diesel .....	11
1.3.3 Τεχνολογία κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs).....	12
1.3.4 Απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων(Volatile Organic Compounds, VOCs) .....	14
1.3.5 Αναμόρφωση αλκοολών με ατμό (Steam reforming of alcohol).....	15
1.3.6 Βιοϊατρικές Εφαρμογές .....	15
1.4 Τιτάνια ( $\text{TiO}_2$ ) .....	17
1.4.1 Μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) .....	18
1.4.2 Υδροθερμική μέθοδος .....	20
1.4.3. Διαλυτοθερμική μέθοδος .....	23
1.4.4 Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδος .....	26
1.4.5 Αντίστροφη μέθοδος μικρογαλακτώματος .....	29
Κεφάλαιο 2: Μικτά Οξείδια Δημητριάς-Τιτανίας ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) .....	33
2.1 Μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) .....	34
2.2 Υδροθερμική Μέθοδος .....	49
2.3 Συνδυασμός μεθόδων.....	70
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος .....	75
3.1 Μελέτες Χαρακτηρισμού.....	77
3.2 Καταλυτικά Αποτελέσματα .....	82
Συμπεράσματα .....	84
Βιβλιογραφία .....	85

## Περίληψη

Το οξειδίο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων, της μεγάλης ικανότητας αποθήκευσης και κινητικότητας οξυγόνου. Ιδιαίτερης σημασίας κρίνεται η ανάπτυξη υλικών σε επίπεδο νανο-κλίμακας, καθώς η κατάλληλη τροποποίηση του σχήματος και του μεγέθους των νανο-σωματιδίων δημητρίου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στις δομικές και οξειδοαναγωγικές της ιδιότητες και κατ' επέκταση στην καταλυτική της συμπεριφορά. Το  $\text{CeO}_2$ , καθώς και τα βασισμένα σε αυτό μικτά οξείδια, έχουν βρει εκτεταμένη εφαρμογή στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς, τις κυψέλες καυσίμου, καθώς επίσης σε αντιδράσεις οξείδωσης (π.χ. οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα), αναγωγής οξειδίων του αζώτου (π.χ.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) και σε διεργασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων ή οξυγονούχων ενώσεων. Η προσθήκη δομικών ενισχυτών, όπως το οξειδίο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) στη δημητρία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα φυσικοχημικά και οξειδοαναγωγικά της χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση την καταλυτική της συμπεριφορά. Για την ακρίβεια, τα μικτά οξείδια  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  έχουν μελετηθεί ως προς την απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs), τη μερική οξείδωση του μεθανίου, την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό και ως προς τη χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) καθώς και σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Συγκεκριμένα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για τη σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , όπως η υδροθερμική μέθοδος, η καταβύθιση, η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel), ο εμποτισμός κ.ά. Η μέθοδος σύνθεσης μπορεί να επηρεάσει τα δομικά, οξειδοαναγωγικά και μορφολογικά (π.χ. ράβδοι, κύβοι, πολυέδρα, κ.ά.) χαρακτηριστικά των οξειδίων, οδηγώντας, εν τέλει, σε διαφορετική καταλυτική ενεργότητα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο να παρουσιάσει τον ρόλο των μικτών οξειδίων δημητρίου-τιτανίου σε διάφορες καταλυτικές εφαρμογές, δίνοντας έμφαση στις μεθόδους σύνθεσης των μικτών οξειδίων. Επιπλέον, σε πειραματικό επίπεδο, αναπτύχθηκαν νανο-υλικά  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  και διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής (υδροθερμική μέθοδος, καταβύθιση) στα φυσικοχημικά, οξειδοαναγωγικά, και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά. Η καταλυτική αποτελεσματικότητα των προς ανάπτυξη υλικών αποτιμήθηκε κατά την οξείδωση του  $\text{CO}$ . Τα αποτελέσματα υπέδειξαν το σημαντικό ρόλο της μεθόδου σύνθεσης προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης μικτών οξειδίων με προηγμένα φυσικοχημικά και κατ' επέκταση καταλυτικά χαρακτηριστικά.

## Abstract

Cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) has been widely used in a variety of catalytic processes due to its unique redox properties, high oxygen storage capacity and oxygen mobility. The development of materials in the nanoscale is of great significance, as the fine-tuning of ceria nanoparticles' shape and size may have major impact on its structural and redox properties and, consequently, on its catalytic behaviour. Ceria, as well as ceria-based materials have been applied in numerous applications, such as three-way catalytic converters, fuel cells, in oxidation reactions (*e.g.*, oxidation of carbon monoxide), reduction of nitrogen oxides (*e.g.*,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) and in reforming processes of hydrocarbons or oxygenated compounds. The addition of structural promoters, such as titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), into ceria can significantly affect its physicochemical and redox properties and thus, its catalytic behaviour. In fact, ceria-titania mixed oxides have been studied in various processes, such as the removal of volatile organic compounds (VOCs), the partial oxidation of methane, the steam reforming of ethanol, the low temperature carbon monoxide (CO) oxidation as well as in photocatalytic processes.

In particular, various methods have been used for the synthesis of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxides, such as the hydrothermal method, precipitation, sol gel, impregnation, *etc.* The preparation method notably affects the structural, redox and morphological (rods, cubes, polyhedra, *etc.*) characteristics of mixed oxides, resulting, thus, in different catalytic activity.

The present thesis aims to initially present the role of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxides in various catalytic applications, with particular emphasis on the role of preparation method. Moreover,  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  nanomaterials were synthesized by hydrothermal and precipitation methods. The impact of synthesis procedure on the physicochemical properties of as-prepared composites, and, in turn, on their CO oxidation performance was explored.

## Κεφάλαιο 1: Οξείδιο του Δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) - Οξείδιο του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ )

### 1.1 Εισαγωγή στην κατάλυση

Πριν από 180 χρόνια, ο Σουηδός χημικός J.J. Berzelius, συνοψίζοντας τις ιδέες του για την κατάλυση, έγραψε: «Αποδεικνύεται, επομένως, ότι αρκετά απλά ή σύνθετα σώματα, διαλυτά και αδιάλυτα, έχουν την ιδιότητα να ασκούν σε άλλα σώματα μία δράση πολύ διαφορετική από την χημική συγγένεια. Μέσω αυτής της δράσης, οδηγούν αυτά τα σώματα σε διάσπαση των στοιχείων τους και σε διαφορετικούς ανασυνδυασμούς αυτών των στοιχείων.» Ο Berzelius όρισε ως «κατάλυση» τη διάσπαση των σωμάτων από την καταλυτική δύναμη, αναγνωρίζοντάς την ως ένα ευρύ φυσικό φαινόμενο. Ένας ορισμός, που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα, αποδίδεται στον Ostwald (1895): «Καταλύτης είναι ένα υλικό που επιταχύνει μία χημική αντίδραση χωρίς να επηρεάζει τη θέση ισορροπίας και τη θερμοδυναμική της αντίδρασης.» Ο Ostwald πρότεινε την έννοια της κατάλυσης ως ένα καθολικό δυναμικό φαινόμενο που μπορούσε να εξηγηθεί με βάση τους νόμους της Φυσικοχημείας. Το θεμελιώδες έργο του αναγνωρίστηκε και βραβεύθηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1909 <sup>1</sup>.

Πιο συγκεκριμένα, η κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μία χημική αντίδραση επιταχύνεται μέσω προσθήκης μικρής ποσότητας ξένων υλικών που ονομάζονται καταλύτες. Ένας καταλύτης αυξάνει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης μέσω του σχηματισμού δεσμών με αντιδρώντα ή ενδιάμεσα είδη (intermediates), αφήνοντάς τα να αντιδράσουν μεταξύ τους προς σχηματισμό των προϊόντων. Έπειτα, τα προϊόντα μπορούν να εκροφηθούν απ' τον καταλύτη, ο οποίος ανακάττει στην αρχική του μορφή μετά το πέρας του κύκλου αντίδρασης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες δεν έχουν απεριόριστη διάρκεια ζωής, καθώς κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, οι παράπλευρες αντιδράσεις ή οι μεταβολές στη δομή του καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν στην απενεργοποίησή του. Ο καταλύτης προσφέρει ένα ευνοϊκότερο ενεργειακά μονοπάτι κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, συγκριτικά με την μη καταλυόμενη αντίδραση, ένα μονοπάτι με πολλή μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης <sup>1</sup>.

Για την ακρίβεια, οι καταλύτες μπορούν να βρεθούν σε διάφορες μορφές, όπως άτομα, μόρια, ένζυμα και επιπλέον, μπορούν να βρουν εφαρμογή σε διαφορετικές φάσεις ή περιβάλλον, όπως υγρά ή αέρια ή στην επιφάνεια στερεών. Όσον αφορά την κατάλυση, υπάρχουν τρεις υποκατηγορίες: η ομογενής κατάλυση, η ετερογενής κατάλυση (καταλύτες στερεάς κατάστασης) και η βιοκατάλυση. Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση. Η ομογενής κατάλυση εφαρμόζεται σε αντιδράσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση ή κυρίως στην υγρή. Εν αντιθέσει, οι ετερογενείς καταλύτες βρίσκονται κυρίως σε

στερεή μορφή και η αντίδραση λαμβάνει χώρα είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Μερικοί συνήθεις ετερογενείς καταλύτες είναι μέταλλα, μεταλλο-οξειδία, μεταλλικά άλατα ή οργανικά υλικά, όπως οργανικά υδροϋπεροξειδία, ιοντοανταλλάκτες και ένζυμα. Τα ευγενή μέταλλα, π.χ. Pt, Pd, Rh και Ir είναι εξαιρετικοί ετερογενείς καταλύτες κι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στην πετροχημική βιομηχανία, την παραγωγή φαρμάκων και στην προστασία του περιβάλλοντος. Ωστόσο, λόγω του πολύ υψηλού τους κόστους και της μη σχετικής αφθονίας τους στη φύση, δεν μπορούν να εκπληρώσουν την συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση. Η βιοκατάλυση ορίζεται ως η χρήση φυσικών ουσιών, όπως ένζυμα ή κύτταρα, για την κατάλυση των χημικών αντιδράσεων <sup>1</sup>.

Η κατάλυση βρίσκεται στο επίκεντρο της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας, καθώς αποτελεί μία από τις βασικές επιστήμες και τεχνολογίες που δύνανται να αντιμετωπίσουν τις σοβαρές ενεργειακές και περιβαλλοντικές προκλήσεις. Προκειμένου να ξεπεραστούν προβλήματα, όπως η έλλειψη ενεργειακών πόρων και η περιβαλλοντική ρύπανση, οι χημικές διεργασίες πρέπει να είναι «καθαρές» εκτός από αποτελεσματικές. Ανάλογα, και οι καταλύτες πρέπει να είναι καινοτόμοι αναφορικά με την ενεργότητα και την εκλεκτικότητά τους <sup>2</sup>.



## 1.2 Ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ )

Το οξείδιο του δημητρίου, ή δημητρία ( $\text{CeO}_2$ ), σχηματίζεται από το χημικό στοιχείο Ce (Δημήτριο), το οποίο ανήκει στις λανθανίδες. Σε σχέση με τις άλλες σπάνιες γαίες, το δημήτριο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αφθονία στον φλοιό της γης και βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία από τον χαλκό, το κοβάλτιο και το λίθιο <sup>3</sup>. Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει κάποιες ιδιότητες της δημητρίας.

**Πίνακας 1.** Οι ιδιότητες της δημητρίας <sup>4</sup>.

Ιδιότητες του $\text{CeO}_2$	
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
Κρυσταλλική Δομή	Κυβική (φθορίτης)

Η κρυσταλλική δομή του  $\text{CeO}_2$  είναι η εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη, στην οποία κάθε κατιόν δημητρίου (Ce) είναι συναρμοσμένο με 8 γειτονικά ιόντα οξυγόνου (O), <sup>3</sup>.

Από τη δεκαετία του 1980, η δημητρία έχει καθιερωθεί ως ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η δημητρία παρουσιάζει μοναδικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Για την ακρίβεια, το δημήτριο έχει δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις (+4 και +3) και η ευκολία εναλλαγής μεταξύ αυτών των δύο οξειδωτικών καταστάσεων σχετίζεται με την ικανότητά του να αποθηκεύει και να απελευθερώνει οξυγόνο, μία ιδιότητα μετρούμενη από την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC). Η τυπική δομή φθορίτη της δημητρίας διατηρείται σ' ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και του σημείου τήξεως. Ωστόσο, κάτω από αναγωγικές συνθήκες, το  $\text{CeO}_2$  μπορεί να απελευθερώνει οξυγόνο και να υπόκειται μετασχηματισμούς φάσης προς ανηγμένα οξείδια ( $\text{CeO}_{2-x}$ ). Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή και το  $\text{CeO}_2$  επανοξειδώνεται σε οξειδωτικές συνθήκες. Ένα βασικό στοιχείο των καταλυτικών και ηλεκτροχημικών εφαρμογών είναι η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου στα υλικά δημητρίας, καθώς η διάχυση αυτών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις δομικές ατέλειες που υπάρχουν στα υλικά. Μία διακριτή κατηγορία ατελειών, σημαντική στις καταλυτικές εφαρμογές, είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες μπορούν να μεταβληθούν μέσω της προσθήκης μεταλλο-οξειδίων χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης από (IV) στο πλέγμα του  $\text{CeO}_2$ , οδηγώντας σε βελτιωμένη ιοντική αγωγιμότητα <sup>5</sup>.

## 1.3 Καταλυτικές Εφαρμογές της Δημητριάς

### 1.3.1 Τριοδικοί Καταλύτες (Three Way Catalysts, TWCs)

Μία από τις πιο διαδεδομένες καταλυτικές εφαρμογές των υλικών με βάση το  $\text{CeO}_2$  είναι ως προωθητές στους τριοδικούς καταλύτες στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ο ρόλος των τριοδικών καταλυτών είναι η απομάκρυνση των παραγόμενων, από την καύση της βενζίνης, ρύπων, προωθώντας, ταυτόχρονα, την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και των άκαυστων υδρογονανθράκων, καθώς και την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Γενικά, οι καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούνται από ένα μονολιθικό υπόστρωμα (κατασκευασμένο, συνήθως, από κορδιερίτη) με κυψελοειδή δομή, με την εσωτερική επιφάνεια των καναλιών να καλύπτεται από το καταλυτικό υλικό. Αυτό αποτελείται από ένα θερμικά σταθερό υπόστρωμα (συνήθως ενισχυμένο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), την ενεργό φάση από ευγενή μέταλλα και έναν προωθητή έχοντας ως βάση το  $\text{CeO}_2$  (συνήθως  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ). Ο κύριος ρόλος του  $\text{CeO}_2$  στους τριοδικούς καταλύτες είναι να δρα ως ρυθμιστής οξυγόνου, επεκτείνοντας το τριοδικό «παράθυρο» λειτουργίας του καταλύτη. Η ανηγμένη δημητρία ( $\text{CeO}_{2-y}$ ) έχει την ικανότητα να αποθηκεύει οξυγόνο κατά τη μετάβαση από συνθήκες φτωχές σε καύσιμο σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο, προωθώντας έτσι την αναγωγή των  $\text{NO}_x$ . Από την άλλη πλευρά, το  $\text{CeO}_2$  δύναται να παρέχει το απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση του  $\text{CO}$  και των άκαυστων υδρογονανθράκων κατά τη μετάβαση από συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο. Η μέγιστη ποσότητα οξυγόνου που μπορεί να παράσχει/δεχθεί η σύνθεση  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-y}$  από το αέριο ρεύμα είναι η αποκαλούμενη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου <sup>6</sup>.

Κατά τη δεκαετία 1970-1980, η προετοιμασία των τριοδικών καταλυτών συνίστατο, κυρίως, στον συν-εμποτισμό των ευγενών μετάλλων και των πρόδρομων ενώσεων  $\text{CeO}_2$  στον φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, μία δεύτερη γενιά τριοδικών καταλυτών βασισμένων στο  $\text{CeO}_2$  άρχισε να αναπτύσσεται, γνωστοί ως καταλύτες «υψηλών προδιαγραφών». Η βελτίωση της απόδοσης αυτών των καταλυτών επιτεύχθηκε, κυρίως, μέσω της ανάπτυξης της τεχνολογίας παρασκευής, προκειμένου να αυξηθεί το περιεχόμενο  $\text{CeO}_2$ , βελτιστοποιώντας, παράλληλα, τη διασπορά του  $\text{CeO}_2$  στον ενισχυμένο φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες «υψηλών προδιαγραφών» δεν κατάφεραν να ανταποκριθούν στις αυστηρές απαιτήσεις των Η.Π.Α και της Ευρώπης όσον αφορά τον έλεγχο της ρύπανσης των αυτοκινήτων, δηλαδή χαμηλότερα όρια εκπομπών και μεγαλύτερη αντοχή των μετατροπών. Η απώλεια απόδοσης των τριοδικών καταλυτών «υψηλών προδιαγραφών» συσχετίστηκε με τη μείωση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου, λόγω πυροσυσσωμάτωσης του  $\text{CeO}_2$  και απώλειας επαφής μεταξύ της δημητριάς και των ευγενών μετάλλων. Στις μέρες μας, ο έλεγχος των εκπομπών ρύπων πραγματοποιείται με τη χρήση των

αποκαλούμενων προηγμένων τριοδικών καταλυτικών μετατροπών, οι οποίοι χρησιμοποιούν στερεό διάλυμα  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , αντί για καθαρό  $\text{CeO}_2$ . Η προσθήκη της ζirkονίας ( $\text{ZrO}_2$ ) στο πλέγμα του  $\text{CeO}_2$  ενισχύει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου των υλικών, συμπεριλαμβάνοντας τα εσωτερικά-μη επιφανειακά (bulk) ιόντα οξυγόνου στους οξειδοαναγωγικούς κύκλους, βελτιώνοντας, έτσι, την ενεργότητα του καταλύτη και μειώνοντας τις εκπομπές κατά την εκκίνηση του κινητήρα <sup>6</sup>.

### 1.3.2 Μηχανές Diesel

Μαζί με τα οξείδια του αζώτου, τους άκαυστους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα, η αιθάλη αποτελεί έναν από τους κύριους ρύπους εκπομπών των κινητήρων diesel με δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον. Γι' αυτό τον λόγο, η θέσπιση αυστηρών κανονισμών όσον αφορά τα όρια εκπομπών της είναι ιδιαίτερης σημασίας. Αρκετές στρατηγικές έχουν προταθεί για τη μείωση των εκπομπών αιθάλης, με τα καταλυτικά φίλτρα να αποτελούν μια από τις περισσότερες υποστηριζόμενες τεχνικές, η οποία βασίζεται στη διήθηση και την επακόλουθη καταλυτική οξείδωση της σωματιδιακής ύλης. Κάποια από τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η πολύπλοκη αναγέννηση του φίλτρου και η περιορισμένη αποτελεσματικότητα της επαφής αιθάλης-καταλύτη. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης θα πρέπει να παραμένει ενεργός και σταθερός σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών <sup>6</sup>.

Η δημητρία αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες για την καύση της αιθάλης, καθώς μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία καύσης, οδηγώντας σε μια αναγέννηση φίλτρου με μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Υπάρχουν δύο κυρίως αποδεκτοί μηχανισμοί για την καταλυόμενη με δημητρία καύση αιθάλης: 1) ο μηχανισμός του ενεργού οξυγόνου, κατά τον οποίο λαμβάνει χώρα άμεση ανταλλαγή οξυγόνου ανάμεσα στον καταλύτη και το  $\text{O}_2$  της αέριας φάσης και 2) ο υποβοηθούμενος από το  $\text{NO}_2$  μηχανισμός, ο οποίος εκμεταλλεύεται την επαγόμενη από υψηλότερη θερμοκρασία, οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}$ ) σε διοξείδιο ( $\text{NO}_2$ ), το οποίο είναι καλύτερο οξειδωτικό από το  $\text{O}_2$  <sup>6</sup>.

Ένας μεγάλος αριθμός συνθέσεων αφορά την τροποποίηση της δημητρίας με άλλα είδη μετάλλων. Για παράδειγμα, δημητρία τροποποιημένη με σπάνιες γαίες  $\text{CeMO}_x$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) μελετήθηκε συγκριτικά με καθαρή δημητρία που παρασκευάστηκε μέσω θερμικής διάσπασης και επέδειξε βελτιωμένη ικανότητα ως προς την οξείδωση αιθάλης παρά τη μείωση της επιφάνειας, η οποία, ωστόσο, αντισταθμίστηκε από μια αύξηση του όγκου των μεσο/μακροπόρων <sup>7</sup>. Επιπλέον, η παράλληλη απομάκρυνση αιθάλης και οξειδίων του αζώτου μελετήθηκε σε μικτά οξείδια δημητρίου-ζirkονίου. Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να εξαρτάται από

τη χημική σύσταση των στερεών διαλυμάτων, με τον καταλύτη  $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$  να εμφανίζει τη βέλτιστη απόδοση, ως αποτέλεσμα της υψηλής θερμικής του σταθερότητας και των αποτελεσματικών οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων, σε αντίθεση με την καθαρή δημητρία, η οποία παρουσίασε χαμηλότερη δραστηριότητα και σταδιακή απενεργοποίηση με αύξηση της θερμοκρασίας <sup>8</sup>.

### 1.3.3 Τεχνολογία κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική με υψηλή απόδοση από την οξείδωση του καυσίμου, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την ποσότητα του οξειδωτικού μέσου. Μεταξύ των διαφόρων ειδών κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) είναι αυτές που ξεχωρίζουν, καθώς εμφανίζουν υψηλή αποτελεσματικότητα στη μετατροπή ενέργειας, ευελιξία ως προς το καύσιμο, χαμηλές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, μειωμένο θόρυβο, καθώς και μειωμένες περιβαλλοντικές επιδράσεις <sup>9</sup>. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα φιλικές προς το περιβάλλον με τα παράγωγά τους να είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό (όταν χρησιμοποιείται  $\text{H}_2$  ως καύσιμο). Επίσης, είναι συμβατές με πολλά καύσιμα, χωρίς να υφίστανται δηλητηρίαση από το  $\text{CO}$  <sup>6</sup>. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι SOFC λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αποδόμηση του υλικού, συνεπαγόμενα υψηλά κόστη συντήρησης, εμποδίζοντας, μ' αυτόν τον τρόπο, την οικονομική βιωσιμότητα των SOFC, πράγμα που μπορεί να υπερβληθεί με ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας σε ένα ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών ( $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ ), αφού έχει γίνει μείωση του κόστους και βελτίωση της σταθερότητας των υλικών <sup>9</sup>.

Μία κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, και έναν ηλεκτρολύτη, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Η άνοδος τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο και η κάθοδος εκτίθεται σε κάποιο οξειδωτικό μέσο, ενώ ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων μέσω αυτού. Συγκεκριμένα, η άνοδος είναι το συστατικό που εκθέτει τον καταλύτη στα καύσιμα, αποτελώντας ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των SOFC, καθώς πρέπει να καταλύει την παρακάτω αντίδραση οξείδωσης (Αντίδραση (1)) <sup>9</sup>:



Τα υλικά της ανόδου πρέπει να εμφανίζουν κάποιες σημαντικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, συμβατότητα θερμικών διαστολών με το ηλεκτρολυτικό υλικό και μεγάλο πορώδες. Ανάμεσα στους διάφορους τύπους υλικών, οι βασιζόμενοι στη δημητρία καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ανοδικά ηλεκτρόδια, λόγω των επιθυμητών χαρακτηριστικών τους, όπως η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, η σταθερότητα στη μορφολογία και οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες <sup>9</sup>. Η προσθήκη ζirkονίου στις ενώσεις  $\text{CeO}_2$  αυξάνει την καταλυτική ενεργότητα των υλικών και τη θερμική σταθερότητα <sup>9</sup>. Για παράδειγμα, οι οξειδοαναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες του συστήματος  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  όπου  $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$  και  $0.90$ , μελετήθηκαν και ο καταλύτης με σύσταση  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  παρουσίασε τη βέλτιστη καταλυτική ενεργότητα ενώ ο καταλύτης  $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$  παρουσίασε τη χειρίστη. Η αναγωγή του καταλύτη  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  έλαβε χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος  $666\text{--}690\text{ }^\circ\text{C}$ , ιδιότητα κατάλληλη για τη λειτουργία των SOFC σε ένα ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών <sup>9</sup>. Επιπλέον, ένα σύστημα Ce-Zr-O με σύσταση  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  μελετήθηκε ως προς την ηλεκτροχημική του απόδοση έχοντας υδρογόνο ως καύσιμο και επέδειξε αποδεκτή πυκνότητα ισχύος, με μέγιστη τιμή  $508\text{ mW cm}^{-2}$  στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , η οποία, όμως, μειώθηκε σε  $218\text{ mW cm}^{-2}$  στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Το εν λόγω σύστημα παρουσίασε μικρότερη αντίσταση πόλωσης και μεγαλύτερη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα συγκριτικά με τα βασιζόμενα στο νικέλιο συμβατικά υλικά, επιδεικνύοντας καλές ιδιότητες ως προς τη χρήση του ως ανοδικό υλικό στις SOFC, ειδικότερα σε θερμοκρασίες κοντά στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>10</sup>.

Η κάθοδος είναι ιδιαίτερα σημαντική στην τεχνολογία των SOFC, λόγω του καταλυτικού της ρόλου στην παρακάτω αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (Αντίδραση (2)) <sup>9</sup>:



Τα καθοδικά υλικά πρέπει να βελτιώνουν την απόδοση της κυψέλης καυσίμου με το να ελαττώνουν τις απώλειες ισχύος και να παρέχουν πολύ καλή ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στα διασυνδεδεμένα συστατικά και το ηλεκτρόδιο. Γι' αυτό τον λόγο, πρέπει να παρουσιάζουν ιδιότητες, όπως καλή καταλυτική ενεργότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, πορώδες και σταθερότητα, ενώ παράλληλα, πρέπει να είναι αδρανή σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη <sup>9</sup>.

Ως ηλεκτρόδιο, ο ηλεκτρολύτης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά τη λειτουργία των SOFC. Συγκεκριμένα, το υλικό πρέπει να έχει υψηλή αγωγιμότητα ιόντων οξειδίου, προκειμένου να διευκολύνει την μετακίνησή τους μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου, μεγάλη πυκνότητα για να αποτρέπεται η ανάμιξη αερίων και χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό ως

ηλεκτρολύτης είναι η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ). Ωστόσο, εμφανίζει κάποια ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως σημαντικά μεγέθη κόκκων μετά την πύρωση, ενώ είναι και σχετικά ακριβό υλικό. Γι' αυτό οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη καινοτόμων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Υλικά με βάση τη δημητρία έχουν μελετηθεί ως ηλεκτρολύτες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC <sup>9</sup>. Μερικά από τα υλικά αυτά είναι: δημητρία τροποποιημένη με σαμάριο (Sm) και ίνδιο (In), των οποίων οι συστάσεις  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.125}\text{In}_{0.075}\text{O}_{1.90}$  και  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.10}\text{In}_{0.10}\text{O}_{1.90}$  παρουσίασαν βελτιωμένη απόδοση <sup>11</sup> και δημητρία τροποποιημένη με δυσπρόσιο (Dy) και ασβέστιο (Ca), με τη σύσταση  $\text{Ce}_{0.83}\text{Dy}_{0.14}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_{2-\delta}$  να παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες ίσαμε τους 600 °C, γεγονός που καθιστά δυνατή την εφαρμογή του υλικού στις SOFC <sup>12</sup>.

#### 1.3.4 Απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs)

Στους πρωτεύοντες αέριους ρύπους περιλαμβάνονται, κυρίως, το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα (CO και CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα), το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), το όζον (O<sub>3</sub>) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC). Τα χημικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε εσωτερικούς χώρους και μπορούν να απελευθερώσουν πολλά είδη χημικών ρύπων σε θερμοκρασία δωματίου, με τις VOC ν' αποτελούν την κύρια σύσταση αυτών των χημικών ρυπαντών, προκαλώντας πολλά συμπτώματα, όπως πονοκεφάλους, ερεθισμούς σε μάτια, μύτη και λαιμό, ξηρό βήχα, ζαλάδα, ναυτία, κόπωση. Επίσης, οι VOC έχουν αρνητικές επιδράσεις στο αναπνευστικό και νευρικό σύστημα, καθώς και στο σύστημα των αιμοφόρων αγγείων, ενώ μπορεί να είναι και καρκινογόνες <sup>13</sup>.

Η δημητρία και τα υποστηριγμένα σ' αυτή υλικά είναι αποτελεσματικοί καταλύτες για την καταλυτική καύση των VOC, λόγω της εξαιρετικής τους αναγωγισιμότητας και ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου. Η καύση των VOC ακολουθεί έναν μηχανισμό τύπου Mars-van Krevelen, όπου η δημητρία προμηθεύει το οξυγόνο στην αντίδραση και επανοξειδώνεται από το οξυγόνο της αέριας φάσης <sup>6</sup>. Πολυάριθμα καταλυτικά συστήματα έχουν μελετηθεί για την καύση του μεθανίου (CH<sub>4</sub>), η οξειδωση του οποίου είναι η πιο δύσκολη συγκριτικά με τις άλλες VOC. Για παράδειγμα, στερεά διαλύματα δημητρίας-ζirkονίας διαφορετικής σύστασης παρασκευάστηκαν μέσω υδρόλυσης ουρίας, με το σύστημα  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  να επιδεικνύει τη βέλτιστη ενεργότητα, αν και παρατηρήθηκε μια γενική απενεργοποίηση των καταλυτών κατά τη διάρκεια πειραμάτων έναυσης (light off experiments) <sup>6</sup>. Σε μικτά οξείδια  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , η ισχυρή ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων οδήγησε σε βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και βελτιωμένη οξειδωση μεθανίου <sup>14</sup>. Επιπλέον, οι καταλύτες  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , όπου  $x = 0-0.3$ , παρουσίασαν, στο σύνολό τους, μεγαλύτερη

καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με την καθαρή δημητρία, αναφορικά με την καύση βενζολίου και τολουολίου <sup>15</sup>. Επίσης, ο παρασκευασμένος μέσω καύσης καταλύτης χαλκού-δημητρίας με σύσταση  $\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{0.87}\text{O}_y$ , έδειξε τη βέλτιστη ενεργότητα στην καύση της ακετόνης <sup>16</sup>, ενώ μικτά οξειδία  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  μελετήθηκαν ως προς την καύση φορμαλδεΐδης και η αυξημένη καταλυτική τους ενεργότητα αποδόθηκε στον σχηματισμό του στερεού διαλύματος  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ , γεγονός που οδήγησε σε μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση μαγγανίου και αφθονία πλεγματικού οξυγόνου στην επιφάνεια <sup>17</sup>. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων και ιδιαίτερα οι βασισμένοι στο Pd καταλύτες παρουσιάζουν εξαιρετική ενεργότητα. Για παράδειγμα, νανο-δομημένοι καταλύτες  $\text{Pd@CeO}_2$  έδειξαν πλήρη οξείδωση μεθανίου σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 400 °C <sup>18</sup>.

#### 1.3.5 Αναμόρφωση αλκοολών με ατμό (Steam reforming of alcohols)

Η χρήση αλκοολών προερχόμενων από βιομάζα για την παραγωγή υδρογόνου έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παραγωγή καθαρής ενέργειας και για την προστασία του περιβάλλοντος <sup>19</sup>. Για παράδειγμα, μικροσφαιρίδια δημητρίας σε σχήμα λουλουδιού χρησιμοποιήθηκαν σε καταλύτη  $\text{CeO}_2\text{-Cu}$  και μελετήθηκαν ως προς την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό για την παραγωγή υδρογόνου, επιδεικνύοντας 74.9% mol. εκλεκτικότητα ως προς  $\text{H}_2$  στους 300 °C και υψηλή θερμική σταθερότητα στους 550 °C <sup>20</sup>. Επίσης, νανο-σωματίδια δημητρίας ραβδοειδούς και κυβικής μορφολογίας παρουσίασαν βελτιωμένες καταλυτικές ενεργότητες ως προς την αναμόρφωση αιθανόλης, οι οποίες, όμως, μειώθηκαν σταδιακά λόγω της μετατροπής της μορφολογίας των νανο-σωματιδίων στους 800 °C <sup>21</sup>. Επίσης, μια μικρή ποσότητα (< 1 at.%) πλήρως διεσπαρμένου χρυσού (< 1 nm) σε νανο-ράβδους δημητρίας παρουσίασε καλή καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς τη χαμηλής θερμοκρασίας (< 250 °C) αντίδραση αναμόρφωσης μεθανόλης με ατμό <sup>22</sup>.

#### 1.3.6 Βιοϊατρικές Εφαρμογές

Τα νανο-σωματίδια δημητρίας κατέχουν αντιοξειδωτική δράση σε φυσιολογικές τιμές pH κι επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος βιοϊατρικών εφαρμογών, όπως στην προστασία από την ακτινοβολία, το οξειδωτικό στρες και τη φλεγμονή. Η ικανότητα των νανο-σωματιδίων αυτών να δρουν ως αντιοξειδωτικά έγκειται στη δυνατότητά τους να εναλλάσσονται μεταξύ των οξειδωτικών καταστάσεων  $\text{Ce}^{3+}$  και  $\text{Ce}^{4+}$  <sup>19</sup>.

Οι περισσότερες υποσχόμενες βιοϊατρικές επιδόσεις της δημητρίας συνδέονται, κυρίως, με την οξειδοαναγωγική της ικανότητα και τη δυνατότητά της να τροποποιεί κατάλληλα τις κενές πλεγματικές θέσεις σε επίπεδο νανο-κλίμακας. Λόγω αυτής της ευελιξίας, η δημητρία μπορεί να αλληλεπιδράσει αποτελεσματικά



με πολλές ρίζες ή υπεροξειδία και γι' αυτό έχει μελετηθεί, προκειμένου να προσδιοριστεί η ικανότητά της στην προστασία από το οξειδωτικό στρες. Μεταξύ ποικίλων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους, της επιφάνειας και των κενών θέσεων οξυγόνου, η οξειδωτική κατάσταση του δημητρίου φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο και να ευθύνεται για την αποτελεσματικότητα της νανο-δημητριάς στην κατάλυση της υπεροξειδικής δισμουτάσης. Η νανο-δημητρία έχει αποδειχθεί ότι προστατεύει τα πρωτογενή κύτταρα από τις βλαβερές επιπτώσεις της ακτινοθεραπείας και αποτρέπει τον επαγόμενο από ενδοκυτταρικά υπεροξειδία εκφυλισμό του αμφιβληστροειδούς. Επιπροσθέτως, η νανο-δημητρία έχει θεωρηθεί κρίσιμος μεσολαβητής στην παραγωγή ενεργών ειδών οξυγόνου σε καταστάσεις φλεγμονής, αποτελώντας, μ' αυτό τον τρόπο, μία καινοτόμα θεραπεία για τη χρόνια φλεγμονή <sup>23</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα νανο-σωματίδια δημητριάς έχουν δείξει προστατευτικές δράσεις κατά του ισχαιμικού αγγειακού εγκεφαλικού επεισοδίου σε ζώα <sup>6</sup>.

Τα νανο-σωματίδια δημητριάς επικαλυμμένα με πολυμερή έχουν αποδειχθεί ισχυροί και υδατοδιαλυτοί οξειδοαναγωγικοί καταλύτες με εξαιρετική ενεργότητα, όπως αυτή της οξειδάσης, καθώς διευκολύνουν τη γρήγορη οξείδωση οργανικών βαφών και μικρών μορίων σε ελαφρώς όξινες συνθήκες απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επίσης, τα νανοϋλικά δημητριάς έχουν προταθεί ως εν δυνάμει συστήματα μεταφοράς φαρμάκων <sup>6</sup>.

Επιπρόσθετα, τα νανο-σωματίδια δημητριάς παρουσιάζονται ως ιδανικοί υποψήφιοι για την επόμενη γενιά αντιηλιακών, καθώς παρείχαν εντυπωσιακή προστασία σε κύτταρα που υπέστησαν επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία, μέσω ρύθμισης της οξείδωσης, διατήρησης της βιωσιμότητας και του πολλαπλασιασμού, μείωση της καταστροφής του DNA και επιτάχυνση της επιδιόρθωσης, εξαλείφοντας, σχεδόν ολοκληρωτικά, την μεταλλαξιογένεση, αποτελώντας ένα σημαντικό εργαλείο για την πρόληψη του καρκίνου του δέρματος <sup>6</sup>.



## 1.4 Τιτάνια ( $\text{TiO}_2$ )

Η ραγδαία ανάπτυξη του πολιτισμού μας έχει προκαλέσει τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα που χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης, όπως η εξυγίανση των μολυσμένων υπόγειων υδάτων, ο έλεγχος του τοξικού αέρα και η αντιμετώπιση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Από την ανακάλυψη, το 1972, της φωτοευαισθησίας του ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$  κατά την ηλεκτρόλυση νερού σε  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$ , η φωτοκατάλυση έχει προσελκύσει ιδιαίτερα το επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς αν τα περιβαλλοντικά ζητήματα μπορούν να λυθούν μέσω αυτής, τότε περισσότερη ενέργεια θα εξοικονομηθεί, χωρίς δευτερογενή ρύπανση <sup>24</sup>.

Το οξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια,  $\text{TiO}_2$ , φαίνεται να είναι ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό, όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές-περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα, ο καθαρισμός των υδάτων και ο έλεγχος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η ενεργότητα του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, την κρυσταλλική δομή, το πορώδες και την επιφάνεια. Επομένως, νανοϋλικά τιτανίας με συγκεκριμένη δομή και μορφολογία (σφαίρες, σύρματα, σωλήνες, ράβδοι) έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους <sup>24</sup>.

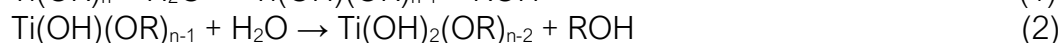
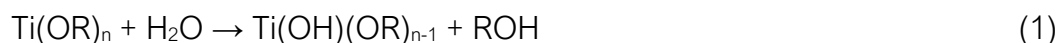
Η τιτάνια είναι ένας ημιαγωγός τύπου n με ευρύ διάκενο και απαντάται στη φύση σε τρεις κρυσταλλικές φάσεις, τον ανατάση που είναι τετραγωνικός, το ρουτίλιο που είναι, επίσης, τετραγωνικό και τον βρουκίτη που είναι ορθορομβικός. Η πιο σταθερή από τις τρεις μορφές είναι η φάση ρουτιλίου, ενώ οι άλλες δύο φάσεις είναι μετασταθείς και μετασχηματίζονται στην φάση ρουτιλίου μετά από θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (~750 °C). Το ρουτίλιο και ο ανατάσης αναφέρονται πιο συχνά ως φωτοκαταλύτες, ενώ σε πρόσφατες έρευνες, ένα μίγμα ρουτιλίου και ανατάση παρουσίασε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική ικανότητα <sup>24</sup>.

Οι νανο-κρύσταλλοι τιτανίας παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των bulk ομολόγων τους, όσον αφορά πιθανές εφαρμογές τους, ένεκα του υψηλού τους λόγου επιφάνειας προς όγκο, του αυξημένου αριθμού απεντοπισμένων φορέων στην επιφάνεια, της ενισχυμένης μεταφοράς φορτίου και διάρκειας ζωής και της αποτελεσματικής συνεισφοράς τους στον διαχωρισμό των φωτο-επαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων. Γι' αυτό τον λόγο, είναι απαραίτητος ο έλεγχος του μεγέθους, του σχήματος και της κατανομής του παρασκευασμένου  $\text{TiO}_2$ . Για την ακρίβεια, ποικίλες νανο-δομές τιτανίας, όπως σωματίδια, σωλήνες, ράβδοι, ίνες, κτλ., μπορούν να παρασκευαστούν μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης, συμπεριλαμβανομένου της μεθόδου λύματος-πηκτώματος (sol-gel), της υδροθερμικής μεθόδου, της μεθόδου μικροκυμάτων και της μεθόδου αντίστροφου μικκυλίου (reverse micelle) <sup>24</sup>. Στη συνέχεια, περιγράφονται κάποιες από τις μεθόδους σύνθεσης της τιτανίας.

#### 1.4.1 Μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel)

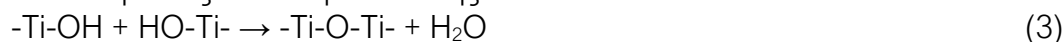
Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον ιδιαίτερα στην παραγωγή ανόργανων κεραμικών και υάλινων υλικών. Αυτή η απλή, οικονομικά αποδοτική και χαμηλής θερμοκρασίας μέθοδος σύνθεσης χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή καταλυτών, καθώς οδηγεί σε καταλύτες υψηλής καθαρότητας, ομοιογένειας, συγκεκριμένης κλίμακας και ελεγχόμενης μορφολογίας. Η μέθοδος sol-gel περιλαμβάνει τη διαδικασία υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης, κατά την οποία οι δεσμοί M-OH-M ή M-O-M δημιουργούνται μεταξύ των μεταλλικών ατόμων M των πρόδρομων μορίων, οδηγώντας σε υδροξείδια ή οξείδια. Συγκεκριμένα για την τιτανία, αλκοξείδια τιτανίου, αλκοόλη και οξύ/νερό εισάγονται στο αντιδρών σύστημα. Μετά από πολύωρη ανάδευση, σχηματίζονται πυκνά διακλαδισμένες τρισδιάστατες δομές, οι οποίες οδηγούν σε ένα πήκτωμα τιτανίας. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο ακόλουθος <sup>24</sup>:

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης:



Οι αντιδράσεις συνεχίζονται διαρκώς, έως του σχηματισμού  $\text{Ti(OH)}_n$ .

Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης:

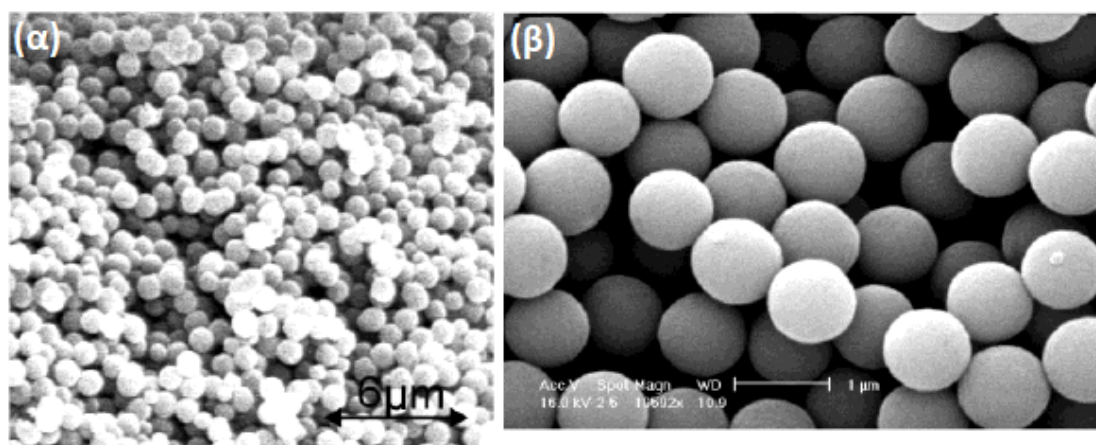


Η αιθανόλη και το οξύ προστίθενται ως τροποποιητές της αντίδρασης, καθώς η εστεροποίηση μεταξύ αλκοόλης και οξέος μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό μορίων νερού, τα οποία επιβραδύνουν την αντίδραση υδρόλυσης. Η τελική μορφολογία εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης, όπως τις μοριακές αναλογίες των αντιδρώντων, το pH, την θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης. Τα παρασκευασμένα πηκτώματα  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα, μεγάλη επιφάνεια, και συνήθως εμφανίζουν άμορφες δομές. Μετά τη διαδικασία sol-gel, απαιτείται γήρανση, ξήρανση και ανόπτηση για τη δημιουργία των τελικών φωτοκαταλυτών  $\text{TiO}_2$  <sup>24</sup>.

Η αρχική μέθοδος sol-gel ήταν μια διαδικασία ενός σταδίου και με την προσθήκη, απλώς, νερού στα αλκοξείδια τιτανίου, συχνά, οδηγούσε σε ακανόνιστα, μικρής επιφάνειας και σχετικά μεγάλα, μετά την πύρωση, σωματίδια και γι' αυτό δεν χρησιμοποιείται ιδιαίτερα πλέον στην έρευνα. Αργότερα, η μέθοδος sol-gel βελτιώθηκε σε μια διαδικασία δύο σταδίων, διευκολύνοντας, έτσι, την σύνθεση κατάλληλα μορφοποιημένων σωματιδίων τιτανίας ποικίλου σχήματος. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας sol-gel των δύο σταδίων, μεταλλικά και αμέταλλα στοιχεία μπορούν επίσης να προστεθούν <sup>24</sup>.

Ένα κρίσιμο σημείο της μεθόδου sol-gel είναι η υδρόλυση ανάμεσα στην πρόδρομη ένωση Ti και στο σύστημα νερού/αλκοόλης, καθώς μία μεταβολή στη μοριακή αναλογία μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικής ταχύτητας υδρόλυση και κατ' επέκταση, στον σχηματισμό  $\text{TiO}_2$  με διαφορετικές δομές και ιδιότητες <sup>24</sup>.

Για παράδειγμα, η μέθοδος sol-gel οδήγησε στον σχηματισμό μονοδιασπαρμένων σφαιρικών σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  μεταβλητού μεγέθους χρησιμοποιώντας  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  σε αιθανόλη μαζί με την προσθήκη κάποιου άλατος (π.χ. αλογονίδια αλκαλίων και νιτρικά άλατα) ή ενός διαλύματος πολυμερούς (π.χ. διμερές ή τριμερές συμπολυμερές). Οι σχηματιζόμενες σφαίρες  $\text{TiO}_2$  ήταν ομοιόμορφες με μεγάλη επιφάνεια BET (100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), ωστόσο, δεν ήταν σταθερές, παρουσιάζοντας κάποια ανωμαλία στη δομή τους. Το Σχήμα 1 απεικονίζει τα κolloειδή  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο <sup>25</sup>.

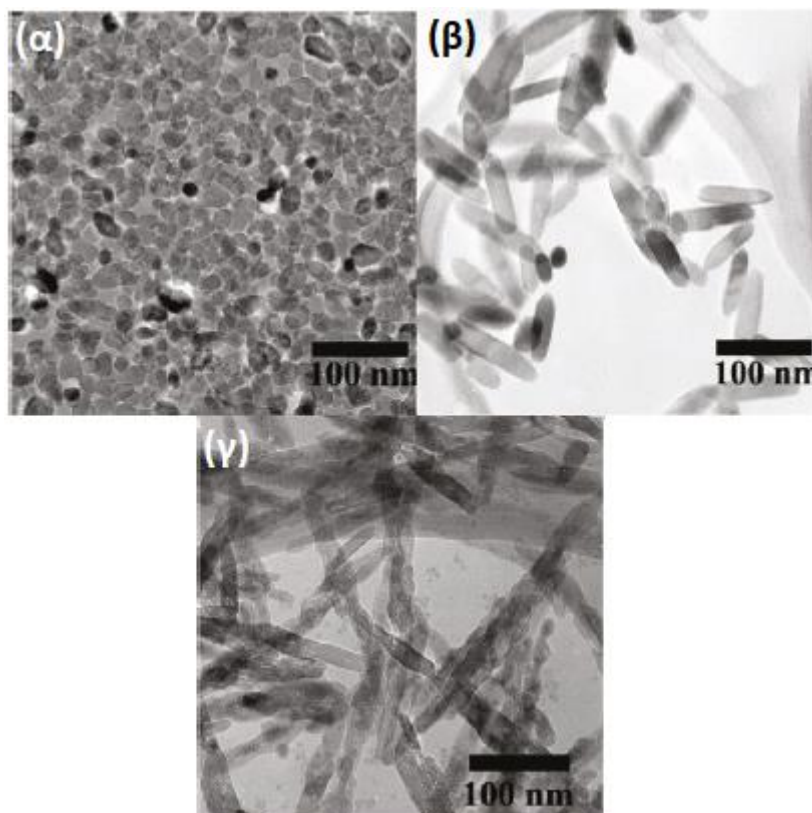


**Σχήμα 1.** Εικόνες SEM των παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel σφαιρικών κolloειδών σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με την προσθήκη: (α) αλάτων και (β) διμερούς συμπολυμερούς <sup>25</sup>.

Νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel, μεταβάλλοντας το pH και την ποσότητα της προστιθέμενης αιθυλενοδιαμίνης. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την προσθήκη της αιθυλενοδιαμίνης, το αντιδρών διάλυμα υπέστη δύο φορές γήρανση, μία στους 100 °C για 24 ώρες και μία στους 140 °C για 72 ώρες. Αυτή η διαδικασία γήρανσης των δύο σταδίων ήταν απαραίτητη για την παραλαβή ομοιόμορφων νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , καθώς στο πρώτο στάδιο γήρανσης, σχηματίστηκε ένα υδρολυμένο δίκτυο πηκτώματος, ενώ το δεύτερο στάδιο γήρανσης οδήγησε στην πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του  $\text{TiO}_2$ . Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει συνοπτικά την επίδραση των συνθηκών αντίδρασης (pH και ποσότητα αιθυλενοδιαμίνης) στο τελικό σχήμα των νανο-σωματιδίων τιτανίας, η μορφολογία των οποίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Για την ακρίβεια, σε αρχικό pH 8.5 απουσία αιθυλενοδιαμίνης, παρασκευάστηκαν σφαιρικά νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  με μέση διάμετρο 20 nm. Η αύξηση του αρχικού pH στο 10.5 οδήγησε στη δημιουργία νανο-ράβδων με μέσο μέγεθος 20 nm x 100 nm, ενώ η προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης οδήγησε στον σχηματισμό νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$  με διαστάσεις 20 nm x 200 nm <sup>26</sup>.

**Πίνακας 2.** Μορφολογία και μέγεθος νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες αντίδρασης <sup>26</sup>.

Συνθήκες αντίδρασης		Νανο-σωματίδια $\text{TiO}_2$	
Αρχικό pH	Αιθυλενοδιαμίνη	Μορφολογία	Μέγεθος (nm)
8.5	Απουσία	Σφαιρική	20
10.5	Απουσία	Ραβδοειδής	20 x 100
10.5	Παρουσία	Συρματοειδής	20 x 200



**Σχήμα 2.** Εικόνες TEM των παρασκευασμένων με τη μέθοδο sol-gel νανο-κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας: (α) σφαιρική, (β) ραβδοειδής, (γ) συρματοειδής <sup>26</sup>.

#### 1.4.2 Υδροθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος ορίζεται ως οποιαδήποτε ετερογενής χημική αντίδραση παρουσία ενός υδατικού διαλύτη πάνω από την θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση μεγαλύτερη από 1 atm σε κλειστό σύστημα. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την ανάπτυξη και τον μετασχηματισμό κρυστάλλων οδηγώντας, τελικά, σε καλώς σχηματισμένους κρυστάλλους <sup>24</sup>.

Η υδροθερμική σύνθεση λαμβάνει, κυρίως, χώρα σε ατσάλινα αυτόκλειστα δοχεία, από Teflon ή όχι, υπό ελεγχόμενες θερμοκρασίες ( $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ή/και πιέσεις ( $P < 10\text{ MPa}$ ), με αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα. Η θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί

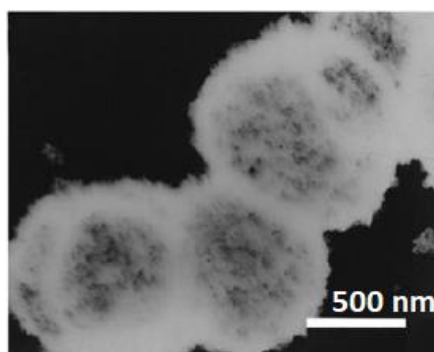
πάνω από το σημείο βρασμού του νερού, ρυθμιζόμενη από την πίεση κορεσμού των ατμών. Η υδροθερμική μέθοδος οδηγεί στη σύνθεση νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με ομοιογένεια, υψηλή καθαρότητα, κρυσταλλική συμμετρία, μετασταθείς ενώσεις με μοναδικές ιδιότητες και στενές κατανομές μεγέθους των σωματιδίων <sup>24</sup>.

Σε μία τυπική σύνθεση, νανο-σωματίδια τιτανίας ή αλκοξειδία τιτανίου αναμειγνύονται με 10-15 mol/L NaOH. Έπειτα, τα μίγματα αυτά υφίστανται κατεργασία σ' ένα αυτόκλειστο δοχείο από Teflon στους 110-180 °C για 16-72 ώρες. Μετά την υδροθερμική κατεργασία, το προκύπτον ίζημα υπόκειται σε εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και διασπείρεται σε διάλυμα HCl. Στη συνέχεια, το ίζημα υφίσταται πύρωση, προκειμένου να αποκτήσει μία καλώς καθορισμένη νανο-μορφολογία  $\text{TiO}_2$ . Η μορφολογία των ληφθέντων σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως τη δομή της πρώτης ύλης, την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος, την θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης και την επίδραση της πλύσης με οξύ, γεγονός που υποδηλώνει ότι η σύνθεση μπορεί να είναι ελεγχόμενη <sup>24</sup>.

Για την ακρίβεια, ο έλεγχος του pH κατά την υποβοηθούμενη από επιφανειοδραστικές ουσίες υδροθερμική σύνθεση οδήγησε σε νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  διαφορετικής μορφολογίας, όπως φύλλα, ράβδους, σωλήνες, κτλ., καθώς η τιμή του pH μπορούσε να μεταβάλλει την κατάσταση φόρτισης της επιφανειοδραστικής ουσίας στο διάλυμα και το δυναμικό προσρόφησής της στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  <sup>24</sup>. Σε συνθήκες pH = 5.6, σχηματίστηκαν νανο-σφαίρες  $\text{TiO}_2$  με μέγεθος σωματιδίων 30-60 nm. Με την αύξηση του pH, τα περισσότερα σχηματισμένα σωματίδια  $\text{TiO}_2$  μεταβλήθηκαν από ελλειπσοειδή σε νανο-ραβδοειδή, ενώ όταν το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε πάνω από 11, νανο-λουλούδια  $\text{TiO}_2$  σχηματίστηκαν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις παραπάνω δομές, πρώτα σχηματίστηκαν τα νανο-φύλλα  $\text{TiO}_2$  κι έπειτα κατέληξαν στις δομές αυτές κάτω από διαφορετικές τιμές pH <sup>27</sup>.

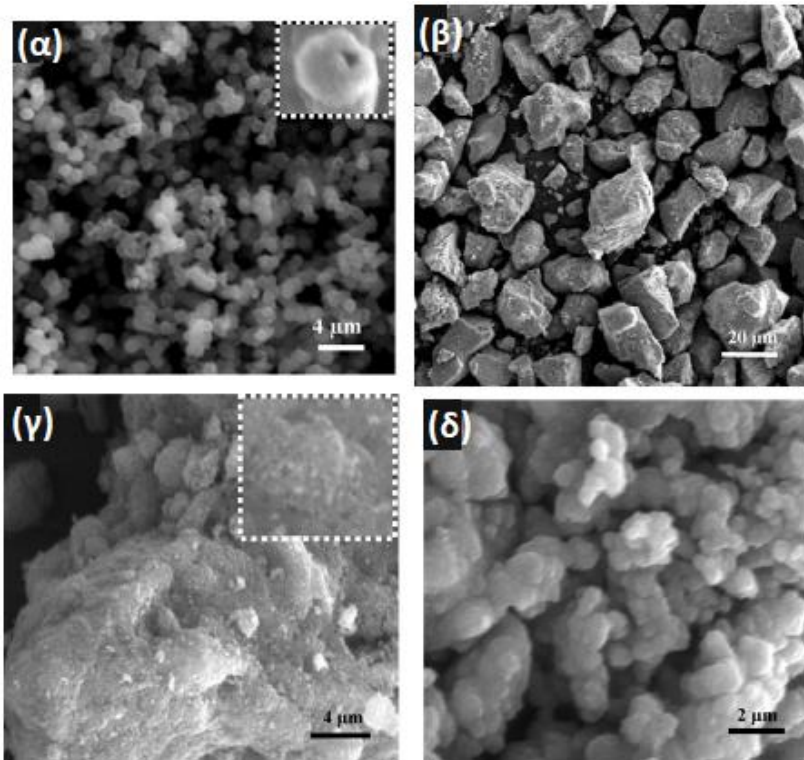
Οι κοίλες νανο-σφαίρες  $\text{TiO}_2$  έχουν, γενικά, μικρή πυκνότητα και μεγάλη επιφάνεια και μπορούν να παρασκευαστούν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου με την προσθήκη διαβρωτικών πρόσθετων (π.χ.  $\text{NH}_4\text{F}$ ). Για παράδειγμα, πορώδη, κοίλα συσσωματώματα  $\text{TiO}_2$  με μέσο μέγεθος πόρων 12 nm και επιφάνεια BET 168 m<sup>2</sup>/g παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο. Η υδροθερμική σύνθεση πραγματοποιήθηκε στους 160 °C για 6 ώρες σε ηλεκτρικό φούρνο και τα προϊόντα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 3 <sup>28</sup>.





**Σχήμα 3.** Εικόνα TEM των κοίλων συσσωματωμάτων TiO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής κατεργασίας στους 160 °C για 6 ώρες <sup>28</sup>.

Επιπλέον, μεταλλική σκόνη Ti και συγκεκριμένη ποσότητα NH<sub>4</sub>F και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% κ. β.) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κοίλων σφαιρών ανατάση TiO<sub>2</sub> με διάμετρο περίπου 1 μm, πάχος στιβάδας 150 nm και μέγεθος κοιλότητας περίπου 600 nm (Σχήμα 4α). Το Σχήμα 4β δείχνει την πρόδρομη μεταλλική σκόνη τιτανίου, ενώ στο Σχήμα 4γ φαίνονται νανο-σωματίδια TiO<sub>2</sub> επικαλυμμένα στην επιφάνεια της σκόνης Ti μετά την αντίδρασή της με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Το Σχήμα 4δ δείχνει συσσωματωμένα νανο-σωματίδια TiO<sub>2</sub>, τα οποία ελήφθησαν μετά από αντίδραση της σκόνης Ti με το NH<sub>4</sub>F. Όπως φαίνεται στα σχήματα 4γ και δ, δεν υπάρχουν κοίλες σφαίρες TiO<sub>2</sub>, γεγονός που υποδηλώνει τον σημαντικό ρόλο της ταυτόχρονης προσθήκης των NH<sub>4</sub>F και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για τον σχηματισμό των κοίλων σφαιρών TiO<sub>2</sub> <sup>28</sup>.



**Σχήμα 4.** Εικόνες SEM: (α) των κοίλων σφαιρών TiO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου στους 150 °C για 10 ώρες, (β) της πρόδρομης σκόνης τιτανίου, (γ) μετά την προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και (δ) μετά την προσθήκη NH<sub>4</sub>F <sup>28</sup>.

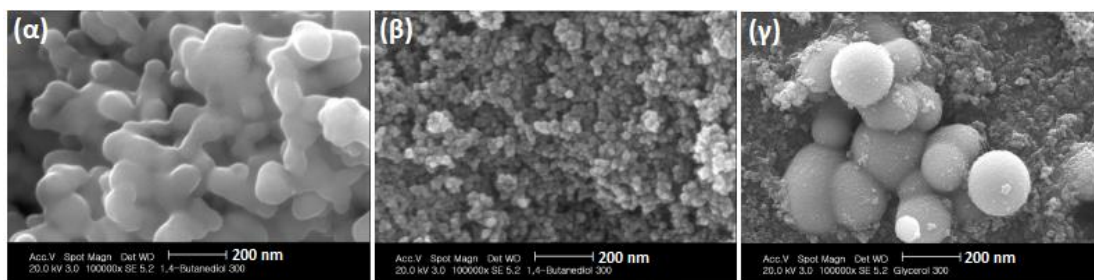
### 1.4.3 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική μέθοδος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για την παρασκευή κεραμικών υλικών, όπως  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  και  $Fe_2O_3$  και είναι παρόμοια με την υδροθερμική μέθοδο, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες αντί για νερό. Ωστόσο, η θερμοκρασία και η πίεση μπορεί να αυξηθεί πολύ περισσότερο συγκριτικά με την υδροθερμική διαδικασία, ενώ συνήθως, μπορεί να ελέγξει καλύτερα το μέγεθος στη νανο-κλίμακα, την κρυσταλλική φάση, την στενή κατανομή μεγέθους και την ελάχιστη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Όσον αφορά τη σύνθεση  $TiO_2$ , η διαλυτοθερμική μέθοδος μπορεί να οδηγήσει σε νανο-σωματίδια καλώς ελεγχόμενου μεγέθους, με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και λιγότερη συσσωμάτωση, σε σύγκριση με την υδροθερμική μέθοδο. Σε μία τυπική διαλυτοθερμική κατεργασία, οι πρόδρομες ενώσεις  $TiO_2$  και οι οργανικοί διαλύτες αναμιγνύονται σε ένα αυτόκλειστο δοχείο από Teflon. Γενικά, υπάρχουν τέσσερα είδη οργανικών διαλυτών, π.χ. η αλκοόλη, το καρβοξυλικό οξύ, το τολουόλιο και η ακετόνη, μεταξύ των οποίων, η αλκοόλη είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διαλύτης. Τα προκύπτοντα ιζήματα υφίστανται εκπλύσεις και ξήρανση, ενώ η πύρωση δεν είναι απαραίτητη λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας του παρασκευασμένου με τη διαλυτοθερμική μέθοδο  $TiO_2$ . Όπως και στην υδροθερμική μέθοδο, η τελική δομή του  $TiO_2$  εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τους οργανικούς διαλύτες, τον χρόνο και την θερμοκρασία αντίδρασης, το pH και την πύρωση μετά την επεξεργασία <sup>24</sup>.

Για παράδειγμα, νανο-σωματίδια  $TiO_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες να επηρεάζονται από το είδος του χρησιμοποιούμενου οργανικού διαλύτη και της θερμοκρασίας αντίδρασης <sup>29</sup>. Συγκεκριμένα, οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση ήταν η 1-βουτανόλη, η 1,4-βουτανοδιόλη και η γλυκερίνη, ενώ οι θερμοκρασίες της διαλυτοθερμικής κατεργασίας που μελετήθηκαν ήταν οι 300 και 350 °C <sup>29</sup>. Ο Πίνακας 3 δείχνει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανο-σωματιδίων  $TiO_2$ . Η κύρια φάση των νανο-σωματιδίων  $TiO_2$  είναι ο ανατάσης, με το μέγεθος των κρυσταλλιτών να κυμαίνεται μεταξύ 5.6 και 11.8 nm και να εμφανίζεται μικρότερο στους 350 °C. Το Σχήμα 5 παρουσιάζει τη μορφολογία των νανο-σωματιδίων  $TiO_2$  που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο στους 300 °C, χρησιμοποιώντας διαφορετική αλκοόλη ως διαλύτη, καθιστώντας εμφανή τη συσσωμάτωση των σωματιδίων <sup>29</sup>.

**Πίνακας 3.** Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των νανο-σωματιδίων  $TiO_2$  που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο υπό διαφορετικές συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία αντίδρασης) <sup>29</sup>.

Ιδιότητες	Διαλύτες					
	1-βουτανόλη		1,4-βουτανοδιόλη		Γλυκερίνη	
	300 °C	350 °C	300 °C	350 °C	300 °C	350 °C
Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	96	102	99	122	107	111
Κρυσταλλική φάση	ανατάσης βρουκίτης	ανατάσης	ανατάσης	ανατάσης	ανατάσης	ανατάσης
Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	11.8	6.8	8.3	5.6	6.0	5.9



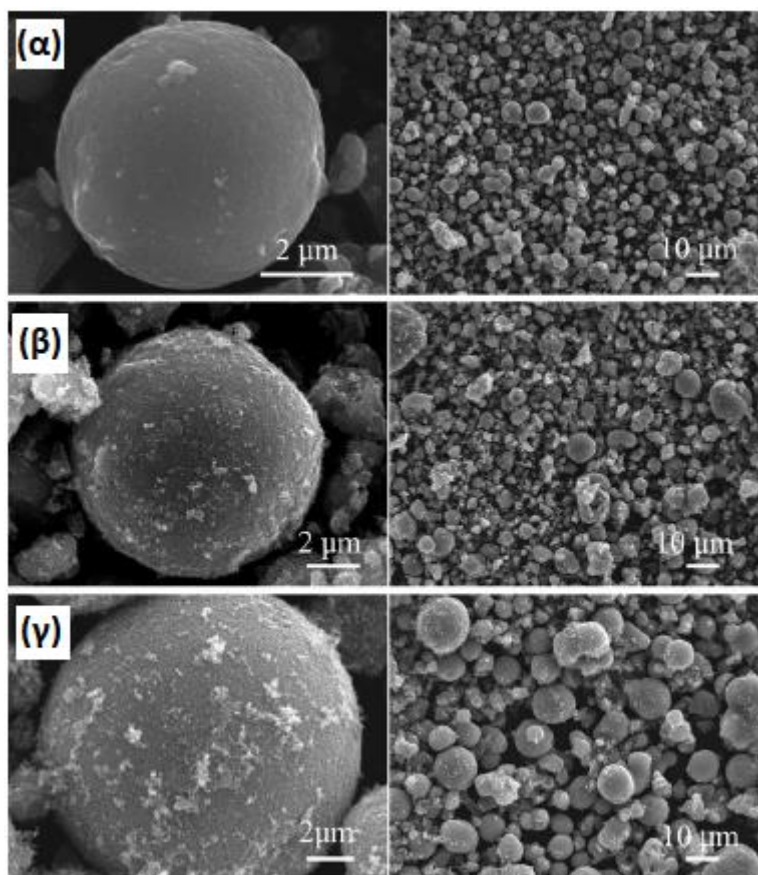
**Σχήμα 5.** Εικόνες SEM των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο στους 300 °C, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη: (α) 1-βουτανόλη, (β) 1,4-βουτανοδιόλη, (γ) γλυκερίνη <sup>29</sup>.

Επίσης, κοίλες σφαίρες ανατάση  $\text{TiO}_2$  υψηλής κρυσταλλικότητας παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου σε υψηλή θερμοκρασία (350 °C), απουσία νερού, εκμαγείων ή οργανικών πρόσθετων <sup>30</sup>. Συγκεκριμένα, διατηρώντας σταθερή την αναλογία όγκου των πρόδρομων ενώσεων (η-βουτοξείδιο του τιτανίου (TNB) και αιθανόλη (EtOH)) ίση με 1:1 (TNB/EtOH), μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης (250, 300 και 350 °C) στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του  $\text{TiO}_2$ , επιβεβαιώνοντας τον σημαντικό ρόλο στην αύξηση της κρυσταλλικότητας του  $\text{TiO}_2$ . Η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης φάνηκε να προωθεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων και την κρυσταλλικότητα, όπως φαίνεται από τις τιμές (μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη και παραμόρφωση πλέγματος) του Πίνακα 4. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6, η μορφολογία των προς ανάπτυξη υλικών διαφέρει με την θερμοκρασία αντίδρασης, με το μεγαλύτερο μέρος τους να απαρτίζεται από σφαιρικά σωματίδια, ενώ όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μεσοπορώδη δομή. Το παρασκευασμένο, στους 250 °C, δείγμα παρουσιάζει μικρότερες και πιο λείες σφαίρες (Σχήμα 6α) ενώ στο παρασκευασμένο, στους 300 °C, δείγμα παρατηρείται μικρότερη αναλογία σφαιρικών σωματιδίων (Σχήμα 6β). Το παρασκευασμένο, στους 350 °C, δείγμα εμφανίζει πιο τραχείς, μεγαλύτερης διαμέτρου μικρο-σφαίρες, αποτελούμενες από νανο-σωματίδια (Σχήμα 6γ) <sup>30</sup>.

**Πίνακας 4.** Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη διαλυτοθερμική μέθοδο υπό διαφορετική θερμοκρασία αντίδρασης <sup>30</sup>.

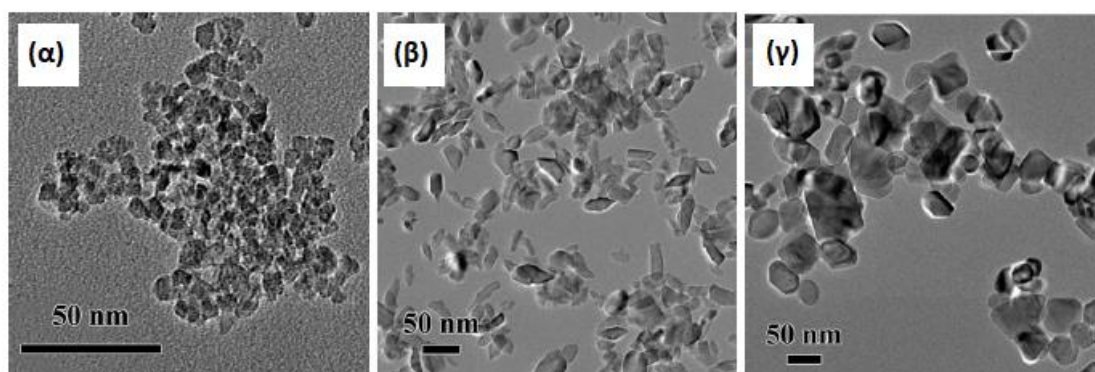
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Ανάλυση BET			Ανάλυση XRD	
	Ειδική επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Όγκος πόρων ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Μέγεθος πόρων (nm)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη, D (nm)	Παραμόρφωση πλέγματος, ε ( $10^{-3}$ )
250	172.85	0.229	4.2	8.4	7.9
300	64.41	0.195	11.6	19.1	3.6
350	28.18	0.266	30.5	30.2	0.9





**Σχήμα 6.** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης: (α) 250 °C, (β) 300 °C και (γ) 350 °C <sup>30</sup>.

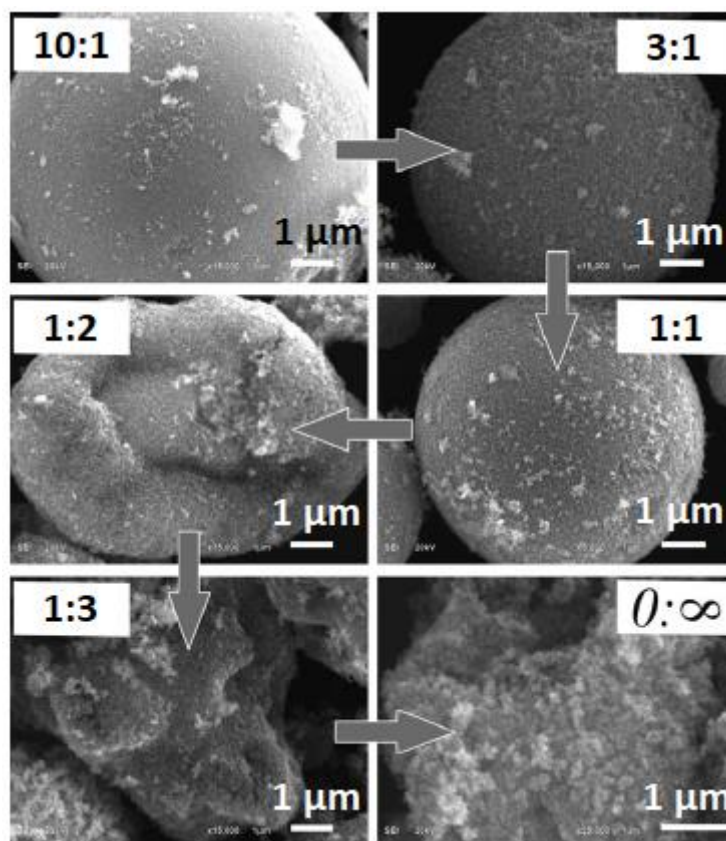
Τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  διασκορπίστηκαν από τις μικρο-σφαίρες μέσω μιας υψηλής ισχύος υπερηχητικής κατεργασίας και η μορφολογία τους φαίνεται στο Σχήμα 7. Τα παρασκευασμένα στους 250, 300 και 350 °C δείγματα παρουσιάζουν ακανόνιστους κρυσταλλίτες (Σχήμα 7α), ατρακτοειδή σωματίδια (Σχήμα 7β) και πολυγωνικά σχήματα (Σχήμα 7γ), αντίστοιχα <sup>30</sup>.



**Σχήμα 7.** Εικόνες TEM των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία αντίδρασης: (α) 250 °C, (β) 300 °C και (γ) 350 °C <sup>30</sup>.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των πρόδρομων ενώσεων στα μορφολογικά χαρακτηριστικά του παρασκευασμένου, στους 350 °C, δείγματος. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 8, είναι εμφανής η πορώδης δομή σε

αναλογίες EtOH/TNB ίσες με 3:1 και 1:1, ενώ σε υψηλότερες αναλογίες (π.χ. 10:1), τα νανο-σωματίδια μειώνονται σε μέγεθος και οι σφαιρικές επιφάνειες γίνονται πιο λείες. Σε αναλογίες EtOH/TNB μικρότερες από 1:1, οι κοίλες σφαίρες συρρικνώνονται σε ακανόνιστα σχήματα <sup>30</sup>.



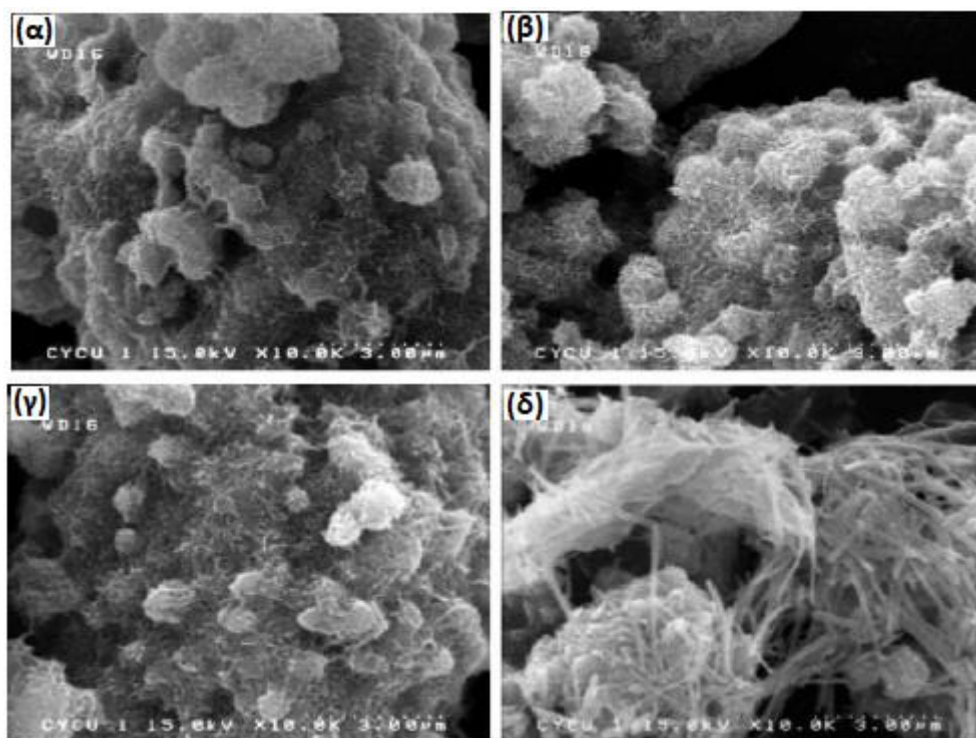
**Σχήμα 8.** Εικόνες SEM της μορφολογικής μεταβολής του δείγματος  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκε στους 350 °C υπό διαφορετικές αναλογίες όγκου των πρόδρομων ενώσεων (EtOH/TNB) <sup>30</sup>.

#### 1.4.4 Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδος

Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδος χρησιμοποιείται για τη σύνθεση υλικών από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 κι έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για τον σύντομο χρόνο αντίδρασης και την ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας. Η τεχνική των μικροκυμάτων προσφέρει μία καθαρή, οικονομικά και ενεργειακά αποδοτική, και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο θέρμανσης, η οποία παρέχει μεγαλύτερες αποδόσεις, οδηγώντας, τελικά, σε νανοϋλικά με βελτιωμένες δομικές και μορφολογικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις κλασικές μεθόδους θέρμανσης. Η μέθοδος των μικροκυμάτων αποτελεί μια υποβοηθούμενη μέθοδο σύνθεσης και προκειμένου να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα, θα πρέπει να συνδυαστεί με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος, την υδροθερμική μέθοδο ή τη διαλυτοθερμική μέθοδο <sup>24</sup>.

Σε αντίθεση με την παραδοσιακή θέρμανση που είναι σχετικά αργή και μία βαθμίδα θερμοκρασίας μπορεί να αναπτυχθεί εντός του δείγματος, κατά την θέρμανση με

μικροκύματα, η θερμοκρασία αυξάνεται ομοιόμορφα σε όλο το δείγμα, οδηγώντας, έτσι, σε λιγότερα παραπροϊόντα και ελάχιστη δομική φθορά. Με τη μέθοδο αυτή, έχουν παρασκευαστεί διάφορα νανοϋλικά  $\text{TiO}_2$  <sup>24</sup>. Για παράδειγμα, μια σύγκριση ανάμεσα στην συμβατική υδροθερμική κατεργασία (200 °C για 15 ώρες) και την υποβοηθούμενη από μικροκύματα υδροθερμική κατεργασία (630 W, 80% της ισχύος για 5-10 λεπτά) κολλοειδών διαλυμάτων  $\text{TiO}_2$  έδειξε ότι η μέθοδος των μικροκυμάτων επιτρέπει τη γρήγορη θέρμανση στην επιθυμητή θερμοκρασία και την εξαιρετικά γρήγορη κινητική ανακρυστάλλωσης, οδηγώντας σε νανοκρυσταλλικά υλικά με στενή κατανομή μεγέθους, εύρους 4-5 nm. <sup>31</sup>. Επίσης, μια υποβοηθούμενη από μικροκύματα υδροθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανο-συρμάτων τιτανίας στην φάση ανατάση <sup>32</sup>. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας (110, 140, 180 και 210 °C) ενός εμπορικού δείγματος τιτανίας για 2 ώρες σε ισχύ μικροκυμάτων ίση με 350 W, στη μορφολογία των προς ανάπτυξη υλικών. Το Σχήμα 9 παρουσιάζει τη μορφολογία των νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$ . Σε θερμοκρασία 110 °C (Σχήμα 9α) παρατηρούνται μεγάλα σωματίδια (συσσωματώματα) ακανόνιστου σχήματος με κάποιες ρυτιδώσεις στην επιφάνεια και σε θερμοκρασία 140 °C (Σχήμα 9β), εμφανίζονται περισσότερες ρυτιδώσεις, ενώ στους 180 °C (Σχήμα 9γ) φαίνονται κάποιες ραβδοειδείς δομές στο τέλος των ρυτιδώσεων. Σε θερμοκρασία 210 °C (Σχήμα 9δ), είναι εμφανής πλέον, η ύπαρξη της νανο-συρματοειδούς δομής, με διαμέτρους περίπου 80-150 nm <sup>32</sup>.

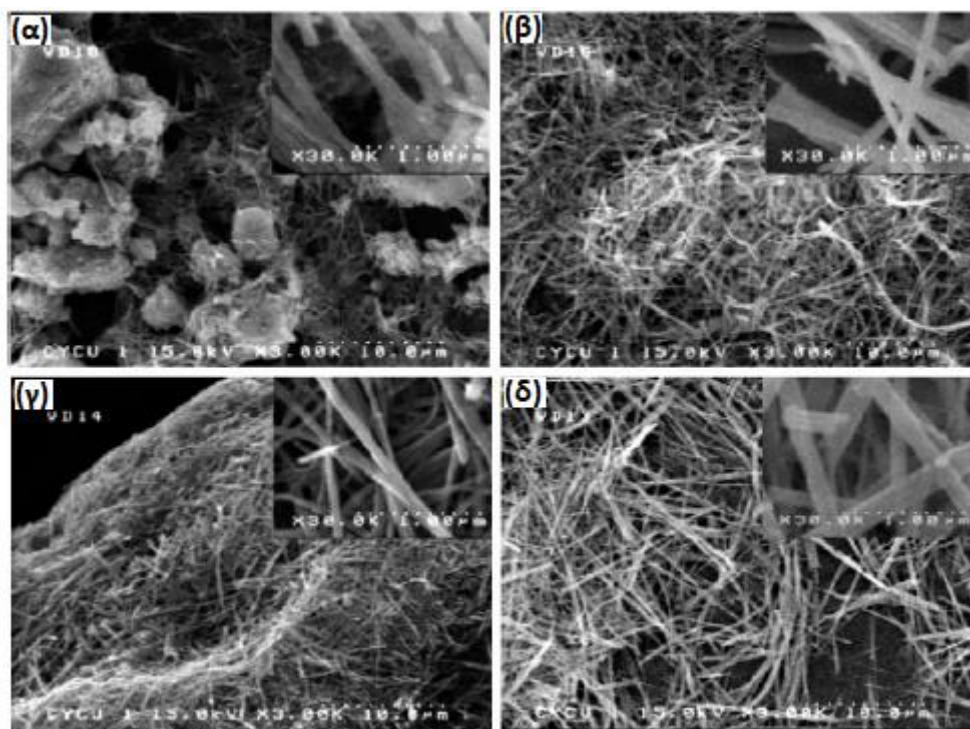


**Σχήμα 9.** Εικόνες SEM της μορφολογίας του  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης: (α) 110 °C, (β) 140 °C, (γ) 180 °C και (δ) 210 °C. Όλα τα δείγματα ελήφθησαν μετά από κατεργασία με μικροκύματα εμπορικής σκόνης  $\text{TiO}_2$  σε υδατικό διάλυμα NaOH 10N σε ισχύ 350 W για 2 ώρες

<sup>32</sup>.



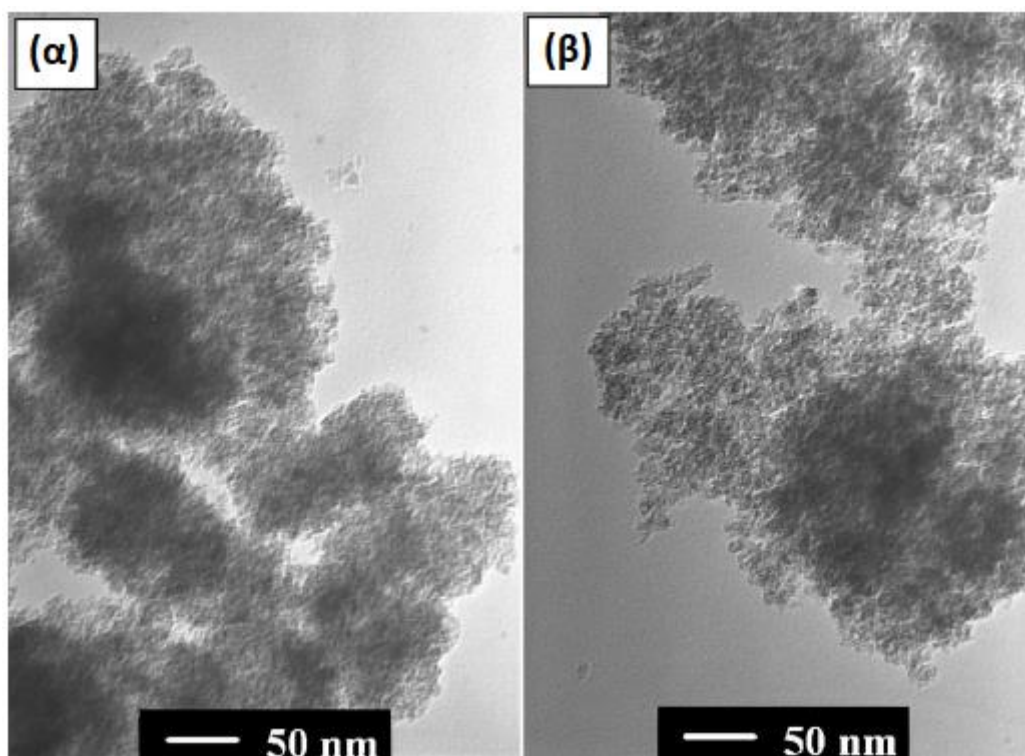
Η ανάπτυξη και η ποσότητα των νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$  φάνηκε να επηρεάζεται από τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (π.χ. 2, 4 και 5 ώρες) διατηρώντας σταθερές τη θερμοκρασία αντίδρασης στους  $210\text{ }^\circ\text{C}$  και την ισχύ των μικροκυμάτων στα  $350\text{ W}$  <sup>32</sup>. Το Σχήμα 10 δείχνει τη μορφολογία των νανο-συρμάτων τιτανίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10α, ο μικρός χρόνος αντίδρασης (2 ώρες) οδήγησε σε ατελή ανάπτυξη νανο-συρμάτων με ασύμμετρες διαμέτρους, ενώ τα νανο-σωματίδια που δεν αντέδρασαν είναι εμφανή στο πλάι των νανο-συρμάτων. Η αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις 4 ώρες (Σχήμα 10β) οδήγησε σε ομοιογενή και σχετικά καθαρά νανο-σύρματα, χωρίς την ύπαρξη σωματιδίων προσκολλημένων στην επιφάνειά τους. Με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις 5 ώρες (Σχήμα 10γ), η κύρια μορφολογία των προϊόντων ήταν η νανο-συρματοειδής. Το Σχήμα 10δ δείχνει τα νανο-σύρματα  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν μέσω της παραδοσιακής υδροθερμικής μεθόδου στους  $210\text{ }^\circ\text{C}$  για 72 ώρες και τα οποία είχαν διαμέτρους περίπου 200-300 nm. Η σύγκριση αυτή επιβεβαίωσε τον σημαντικό ρόλο της μεθόδου μικροκυμάτων, όσον αφορά τη μείωση του χρόνου αντίδρασης και κατ' επέκταση, την επιτάχυνση της διαδικασίας σύνθεσης των νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$  <sup>32</sup>.



**Σχήμα 10.** Εικόνες SEM των νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους  $210\text{ }^\circ\text{C}$  για: (α) 2, (β) 4 και (γ) 5 ώρες. Η εικόνα (δ) δείχνει την ανάλυση SEM των νανο-συρμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν μέσω της παραδοσιακής υδροθερμικής μεθόδου για 72 ώρες <sup>32</sup>.

Επιπλέον, η υποβοηθούμενη από μικροκύματα υδροθερμική μέθοδος έχει οδηγήσει στη σύνθεση  $\text{TiO}_2$  καλής κρυσταλλικότητας με μεγάλη ειδική επιφάνεια BET, χρησιμοποιώντας εμπορικά σωματίδια  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  απουσία οργανικών ειδών <sup>33</sup>. Το Σχήμα 11 παρουσιάζει τις εικόνες TEM των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (10 και 90 λεπτά), δείχνοντας ότι ο χρόνος αντίδρασης δεν επηρεάζει, ιδιαίτερα, τη μορφολογία. Όλα

τα προς ανάπτυξη υλικά έδειξαν παρόμοια μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών με διάμετρο περίπου 5 nm, καθώς και μια μικρή συσσωμάτωση. Ως απόρροια του μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών, τα προς ανάπτυξη υλικά  $\text{TiO}_2$  παρουσίασαν μεγάλη ειδική επιφάνεια BET, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5, χωρίς ωστόσο, να εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στις τιμές BET με τη μεταβολή του χρόνου αντίδρασης από 10 σε 90 λεπτά <sup>33</sup>.



**Σχήμα 11.** Εικόνες TEM των κόνεων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν στους 190 °C για: (α) 10 και (β) 90 λεπτά <sup>33</sup>.

**Πίνακας 5.** Ειδική επιφάνεια BET των παρασκευασμένων κόνεων  $\text{TiO}_2$ .

Χρόνος αντίδρασης (λεπτά)	10	30	90
Ειδική επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	200	219	227

#### 1.4.5 Αντίστροφη μέθοδος μικρογαλακτώματος

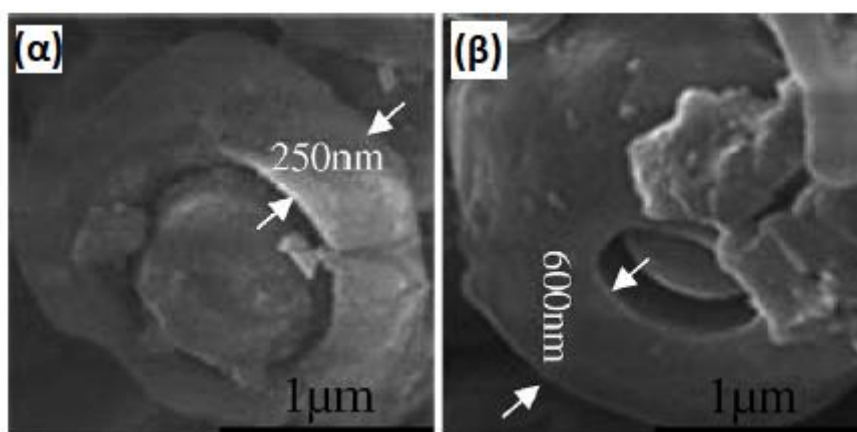
Τα μικρογαλακτώματα ή τα μικκύλια είναι καθαρά, θερμοδυναμικά σταθερά, ισοτροπικά υγρά μίγματα ελαίου, νερού και επιφανειοδραστικής ουσίας, τα οποία συχνά συνδυάζονται με μια συν-επιφανειοδραστική ουσία. Η υδατική φάση μπορεί να περιέχει άλατα ή/και άλλα συστατικά, ενώ η ελαϊκή φάση μπορεί να αποτελείται, στην πραγματικότητα, από ένα σύνθετο μίγμα διαφόρων υδρογονανθράκων και ολεφινών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες, συνήθως, είναι αμφίφυλες οργανικές ενώσεις, περιέχουν, δηλαδή, τόσο υδρόφοβες (η ουρά του μορίου) όσο και υδρόφιλες ομάδες (η κεφαλή του μορίου). Οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να μειώσουν την διεπιφανειακή τάση μεταξύ της υδατικής και της ελαϊκής φάσης, οδηγώντας στη σταθεροποίηση του συστήματος. Συνήθως, οι συν-

επιφανειοδραστικές ουσίες είναι αλκοόλες με ανθρακικές αλυσίδες μεσαίου μήκους <sup>24</sup>.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μικρογαλακτωμάτων, τα άμεσα μικρογαλακτώματα (έλαιο διασπαρμένο σε νερό) και τα αντίστροφα μικρογαλακτώματα (νερό διασπαρμένο σε έλαιο). Οι επιφανειοδραστικές ουσίες, συνήθως, σχηματίζουν σφαιρικά ή κυλινδρικά μικκύλια ή αντίστροφα μικκύλια, τα οποία δρουν ως «μικρομεγέθεις αντιδραστήρες». Στα μικκύλια, οι υδρόφοβες υδρογονανθρακικές ουρές των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι προσανατολισμένες στο εσωτερικό του μικκυλίου και οι υδρόφιλες κεφαλές των επιφανειοδραστικών ουσιών προσανατολίζονται στο περιβάλλον υδατικό μέσο. Στα αντίστροφα μικκύλια, οι επιφανειοδραστικές ουσίες βρίσκονται αντίθετα, με τις κεφαλές προς το εσωτερικό και τις ουρές προς το εξωτερικό. Τα μικκύλια και τα αντίστροφα μικκύλια, πέρα από την παραγωγή ελεγχόμενων προϊόντων με μεγάλη διασπορά και ομοιόμορφα νανο-μεγέθη, διευκολύνουν, επίσης, την τροποποίηση της ειδικής επιφάνειας του νανο-μεγέθους, μέσω της χρήσης διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών. Για τον διαχωρισμό των επιθυμητών προϊόντων, συνήθως, χρησιμοποιούνται η φυγοκέντρωση, η θέρμανση ή μέσα κατακρήμνισης <sup>24</sup>.

Όσον αφορά τη σύνθεση του  $\text{TiO}_2$ , η μέθοδος του αντίστροφου μικρογαλακτώματος είναι αυτή που συνήθως χρησιμοποιείται. Το μέσο μέγεθος του  $\text{TiO}_2$  έχει βρεθεί να εξαρτάται από το μέγεθος του μικκυλίου, τη φύση του διαλύτη, το είδος της επιφανειοδραστικής ουσίας και τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Σ' ένα αντίστροφο μικκύλιο, οι πρόδρομες ενώσεις  $\text{Ti}$  υφίστανται υδρόλυση με μια ελεγχόμενη ποσότητα νερού, στις μικρο-σφαίρες που σχηματίζονται από τις επιφανειοδραστικές ουσίες, ενώ ο σχηματισμός ομοιόμορφων νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  αναμένεται σε μικρή μοριακή αναλογία νερού προς επιφανειοδραστική ουσία <sup>24</sup>.

Κοίλες μικρο-σφαίρες  $\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω αντίστροφου μικρογαλακτώματος και παρατηρήθηκε μια εξάρτηση του πάχους της στιβάδας των μικρο-σφαιρών  $\text{TiO}_2$  από τη συγκέντρωση του διαλύματος  $\text{TiCl}_4$  <sup>34</sup>. Για την ακρίβεια, το πάχος της στιβάδας αυξάνεται από τα 250 nm στα 600 nm, καθώς η συγκέντρωση του διαλύματος  $\text{TiCl}_4$  αυξάνεται από 0.5 M σε 1.0 M, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12. Επίσης, η κρυσταλλική φάση που εμφανίζεται στα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  που πυρώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (500 και 600 °C) είναι ο ανατάσης, ενώ το μέγεθος κρυσταλλίτη είναι 12.1 nm και 19.3 nm για τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  που πυρώθηκαν στους 500 και 600 °C, αντίστοιχα <sup>34</sup>.



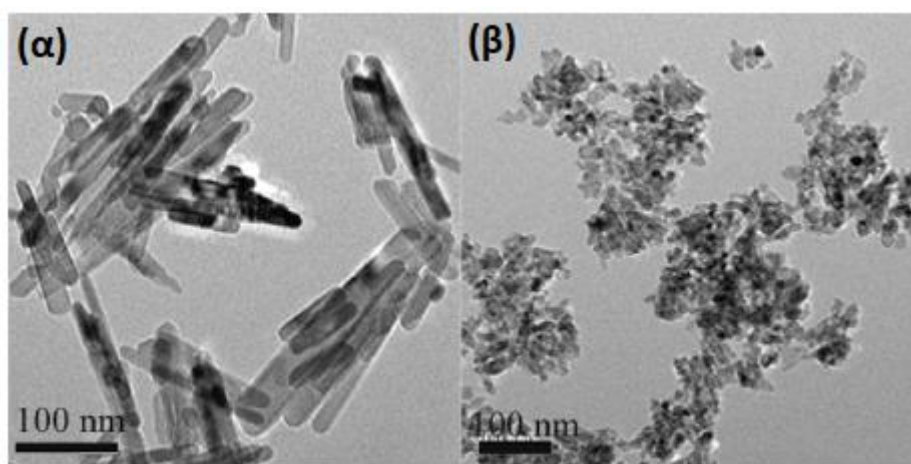
**Σχήμα 12.** Εικόνες SEM των δειγμάτων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν μέσω αντίστροφου μικρογαλακτώματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις  $\text{TiCl}_4$ : (α) 0.5 M και (β) 1.0 M. Τα δείγματα έχουν υποστεί ξήρανση στους 50 °C με μοριακή αναλογία νερού και επιφανειοδραστικής ουσίας ίση με 20 <sup>34</sup>.

Καθαρές φάσεις ρουτιλίου και μικτές φάσεις ρουτιλίου-ανατάση παρασκευάστηκαν μέσω μιας μεσολαβούμενης από μικρογαλακτώματα διαλυτοθερμικής μεθόδου, χρησιμοποιώντας  $\text{TiCl}_3$  και ουρία <sup>35</sup>. Παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε ανατάση εξαρτάται από την ποσότητα της ουρίας στην υδατική φάση. Όταν η ποσότητα της ουρίας είναι  $\leq 0.30$  g, τότε τα δείγματα χαρακτηρίζονται μόνο από την φάση ρουτιλίου, ενώ όταν η ποσότητα ουρίας είναι  $\geq 0.35$  g, τότε τα δείγματα εμφανίζουν την φάση του ανατάση (Πίνακας 6) <sup>35</sup>.

**Πίνακας 6.** Οι συνθήκες παρασκευής και η περιεκτικότητα κρυσταλλικών φάσεων των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  <sup>35</sup>.

Ποσότητα ουρίας (g)	Περιεκτικότητα ρουτιλίου (%)	Περιεκτικότητα ανατάση (%)
0.30	100	0
0.35	89.3	10.7
0.40	52.4	47.6
0.50	23.8	76.2
0.60	16.7	83.3
0.90	5.7	94.3
1.80	3.0	97.0

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 13 παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με 0.30 και 0.90 g ουρίας. Το πρώτο δείγμα (0.30 g ουρίας, Σχήμα 13α) παρουσιάζει σωματίδια ρουτιλίου ραβδοειδούς σχήματος με διάμετρο 20-25 nm και μήκος 100-150 nm, ενώ το δεύτερο δείγμα που αποτελείται σχεδόν μόνο από ανατάση (0.90 g ουρίας, Σχήμα 13β) εμφανίζει οιονεί σφαιρικά νανο-σωματίδια μεγέθους 10-15 nm <sup>35</sup>.



**Σχήμα 13.** Εικόνες TEM των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετική ποσότητα ουρίας: (α) 0.30 g και (β) 0.90 g <sup>35</sup>.



## Κεφάλαιο 2: Μικτά Οξειδία Δημητρίας-Τιτανίας ( $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ )

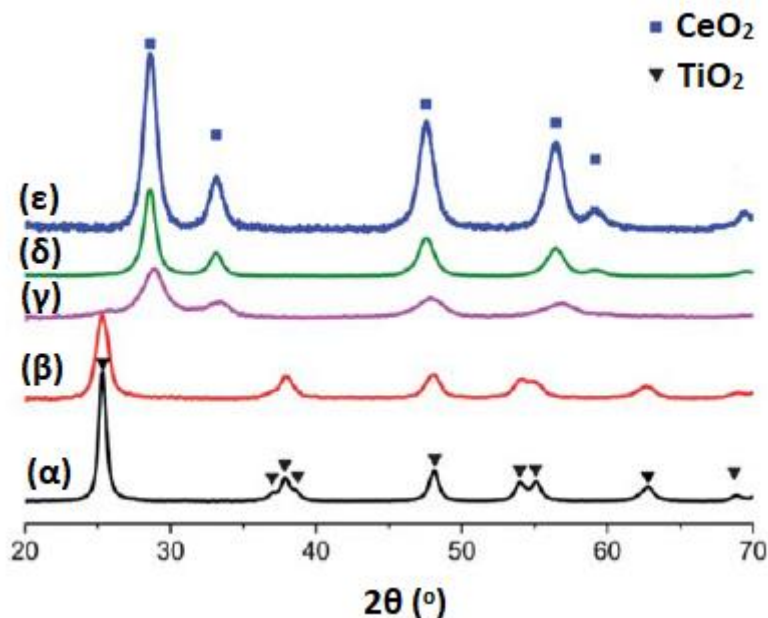
Στην σύγχρονη επιστήμη των υλικών, τα οξειδία μετάλλων είναι συστήματα ιδιαίτερης σημασίας, κυρίως λόγω της ευρείας εφαρμογής τους ως λειτουργικά υλικά. Η αλληλεπίδραση δύο ή περισσότερων υλικών μπορεί να λάβει χώρα με διάφορους τρόπους, οδηγώντας, για παράδειγμα, στον σχηματισμό νέων ενώσεων, στερεών διαλυμάτων ή στον απλό σχηματισμό διεπιφανειών στερεού-στερεού. Το σύστημα δημητρίας-τιτανίας ( $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ ) έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων και των επακόλουθων εφαρμογών των δύο οξειδίων που το αποτελούν <sup>36</sup>. Ένας από τους βασικούς στόχους στον τομέα της νανο-κατάλυσης είναι η σταθεροποίηση νέων δραστικών χημικών ειδών (π.χ. συναρμοσμένα ακόρεστες θέσεις) που μπορούν να δημιουργηθούν είτε μέσω ασυνήθιστων γεωμετριών είτε μέσω της διεπιφανειακής υβριδοποίησης των ηλεκτρονικών καταστάσεων. Μία ιδιαίτερα υποσχόμενη στρατηγική είναι η ανάπτυξη υλικών μικτών οξειδίων, όπου η αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων προκαλεί την σταθεροποίηση πολύ ενεργών διεπιφανειακών κέντρων <sup>37</sup>. Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ένας από τους πιο γνωστούς ημιαγώγιμους φωτοκαταλύτες. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική του απόδοση περιορίζεται από το ευρύ του ενεργειακό διάκενο (3.0 - 3.2 eV) και τον εύκολο ανασυνδυασμό των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων. Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του  $\text{TiO}_2$  έχει προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον, στρέφοντας τις ερευνητικές προσπάθειες στην κατάλληλη τροποποίηση της μορφολογίας των σωματιδίων, στην ανάπτυξη υλικών με ευγενή μέταλλα ή άλλα μέταλλα μετάπτωσης, καθώς και στην ανάπτυξη υλικών σε επίπεδο νανο-κλίμακας. Πρόσφατα, οι σπάνιες γαίες και τα οξειδιά τους συνδυάστηκαν με το  $\text{TiO}_2$  προκειμένου να βελτιώσουν την φωτοκαταλυτική του ενεργότητα. Προς την κατεύθυνση αυτή, το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) θεωρείται κατάλληλο υλικό λόγω του στενού ενεργειακού του διακένου, καθώς και του αντιστρεπτού οξειδοαναγωγικού του ζεύγους  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Αυτή η αντιστρεπτή μετατροπή ανάμεσα στο  $\text{Ce}^{4+}$  και το  $\text{Ce}^{3+}$  θα μπορούσε να συμβάλλει στην αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ , βελτιώνοντας, μ' αυτόν τον τρόπο, την φωτοκαταλυτική ενεργότητα <sup>38</sup>. Πέρα από τις φωτοκαταλυτικές τους εφαρμογές <sup>38,39</sup>, τα μικτά οξειδία δημητρίας-τιτανίας έχουν μελετηθεί ευρέως και σε άλλες καταλυτικές αντιδράσεις, όπως η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με  $\text{NH}_3$  <sup>40,41,42</sup>, η οξειδωση αιθανόλης <sup>37</sup>, κτλ.

## 2.1 Μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel)

### 2.1.1 Σύνθεση μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel) με διαφορετική ποσότητα $\text{CeO}_2$ <sup>36</sup>.

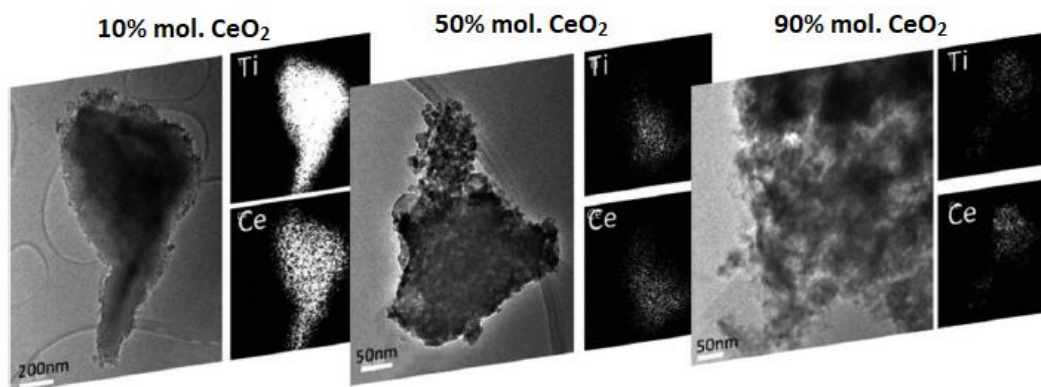
Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με διαφορετικές ποσότητες  $\text{CeO}_2$  (10, 50 και 90% mol.). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το TBOT ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), το οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), το ένυδρο νιτρικό δημητρίο ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) για τη ρύθμιση του pH, η αιθανόλη ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) <sup>36</sup>.

Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 14. Οι κορυφές περίθλασης των μικτών οξειδίων είναι ευρείες συγκριτικά με αυτές της καθαρής δημητρίας, φτάνοντας σ' ένα μέγιστο για το δείγμα με 50% mol.  $\text{CeO}_2$  (Σχήμα 14γ). Οι κορυφές του οξειδίου του δημητρίου κυριαρχούν στα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων με 50% και 90% mol.  $\text{CeO}_2$  (Σχήματα 14γ και δ, αντίστοιχα), λόγω της μεγάλης ατομικής μάζας του δημητρίου. Ωστόσο, το δείγμα που περιέχει 10% mol. δημητρίας (Σχήμα 14β) παρουσιάζει κορυφές που αντιστοιχούν στην φάση ανατάση της τιτανίας υποδηλώνοντας καλή διασπορά του οξειδίου του δημητρίου. Σύμφωνα με την ανάλυση BET, όλα τα μικτά οξείδια εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφάνεια σε σχέση με την καθαρή δημητρία ( $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), με το δείγμα με 10% mol.  $\text{CeO}_2$  να παρουσιάζει τη μέγιστη επιφάνεια ( $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>36</sup>.



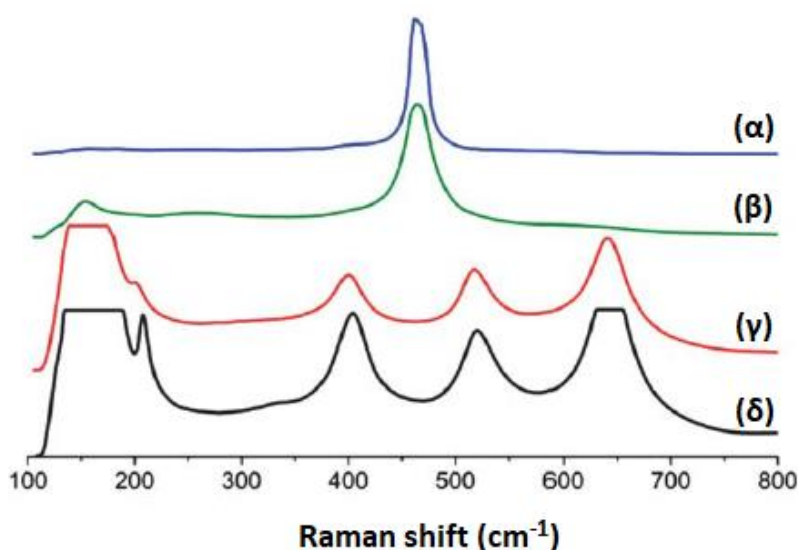
**Σχήμα 14.** Ακτινογραφήματα XRD των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ : (α) καθαρό  $\text{TiO}_2$  παρασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel, (β) 10% mol.  $\text{CeO}_2$ , (γ) 50% mol.  $\text{CeO}_2$ , (δ) 90% mol.  $\text{CeO}_2$ , (ε) καθαρό  $\text{CeO}_2$  παρασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel <sup>36</sup>.

Το Σχήμα 15 δείχνει τις εικόνες TEM και την ατομική χαρτογράφηση (ανάλυση EDS) των μικτών οξειδίων. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται αποτελεσματική μίξη των δύο φάσεων <sup>36</sup>.



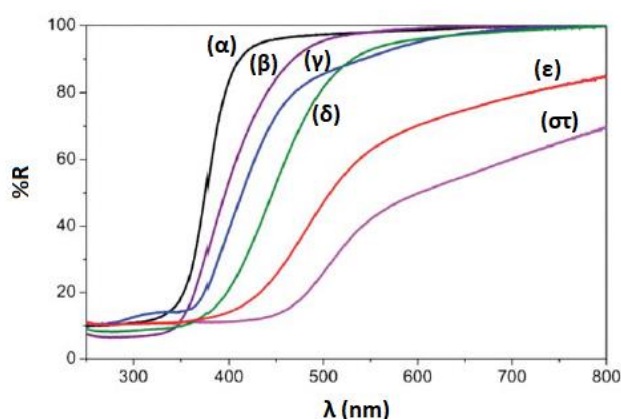
**Σχήμα 15.** Εικόνες TEM και η αντίστοιχη ατομική χαρτογράφηση (ανάλυση EDS για Ti και Ce) των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 10, 50 και 90% mol.  $\text{CeO}_2$  <sup>36</sup>.

Η φασματοσκοπία  $\mu\text{-Raman}$  (micro-Raman) χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η κατανομή των φάσεων στα μικτά οξείδια  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . Τα ληφθέντα φάσματα των πιο ομοιογενών υλικών (10% mol. και 90% mol.  $\text{CeO}_2$ ), καθώς και των καθαρών οξειδίων  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 16. Το φάσμα Raman της δημητρίας παρουσιάζει μία κορυφή στους  $466\text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 16α). Το φάσμα του καθαρού  $\text{TiO}_2$  (Σχήμα 16δ) εμφανίζει κορυφές στους 150, 199, 396, 511 και  $633\text{ cm}^{-1}$  <sup>36</sup>. Το μικτό οξείδιο με 10% mol.  $\text{CeO}_2$  αποτελείται κυρίως από ανατάση ενώ το μικτό οξείδιο με 90% mol.  $\text{CeO}_2$  βασίζεται κυρίως στην φάση της δημητρίας, εμφανίζοντας μια μικρή κορυφή στους  $150\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τον ανατάση <sup>36</sup>.



**Σχήμα 16.** Φάσματα  $\mu$ -Raman των δειγμάτων: (α)  $\text{CeO}_2$ , (β)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 90% mol.  $\text{CeO}_2$ , (γ)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 10% mol.  $\text{CeO}_2$  και (δ)  $\text{TiO}_2$  <sup>36</sup>.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού διάχυτης ανάκλασης των καθαρών οξειδίων δημητρίας, τιτανίας, αλλά και των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , καθώς κι ενός ισομοριακού μίγματος αυτών παρασκευασμένου μηχανικά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 17. Όσον αφορά την κύρια οπτική μετατόπιση, τα τρία μικτά οξείδια εμφανίζουν μία μετατόπιση στο ερυθρό σε σχέση με τα καθαρά οξείδια, υποδηλώνοντας ότι η μέθοδος sol-gel ευνοεί την στενή αλληλεπίδραση των δύο συστατικών, προσδίδοντας, μ' αυτόν τον τρόπο, ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες στα μικτά στερεά. Σύμφωνα με τα παρόντα αποτελέσματα, η μέθοδος παρασκευής διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων <sup>36</sup>.



**Σχήμα 17.** Φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων: (α)  $\text{TiO}_2$ , (β) μίγμα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  σε αναλογία 1:1 παρασκευασμένο μηχανικά, (γ)  $\text{CeO}_2$ , (δ)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 90% mol.  $\text{CeO}_2$ , (ε)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 10% mol.  $\text{CeO}_2$ , (στ)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με 50% mol.  $\text{CeO}_2$  <sup>36</sup>.

### 2.1.2 Σύνθεση νανο-σωλήνων $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel) <sup>43</sup>.

Η μέθοδος sol-gel, υποβοηθούμενη από ένα ανοδικό εκμαγείο οξειδίου του αλουμινίου, χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανο-σωλήνων τιτανίας, δημητρίας, καθώς και για τη σύνθεση νανο-σωλήνων τιτανίας-δημητρίας κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell nanotubes). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το ένυδρο νιτρικό δημήτριο ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και το φθοριούχο τιτάνιο ( $\text{TiF}_4$ ).

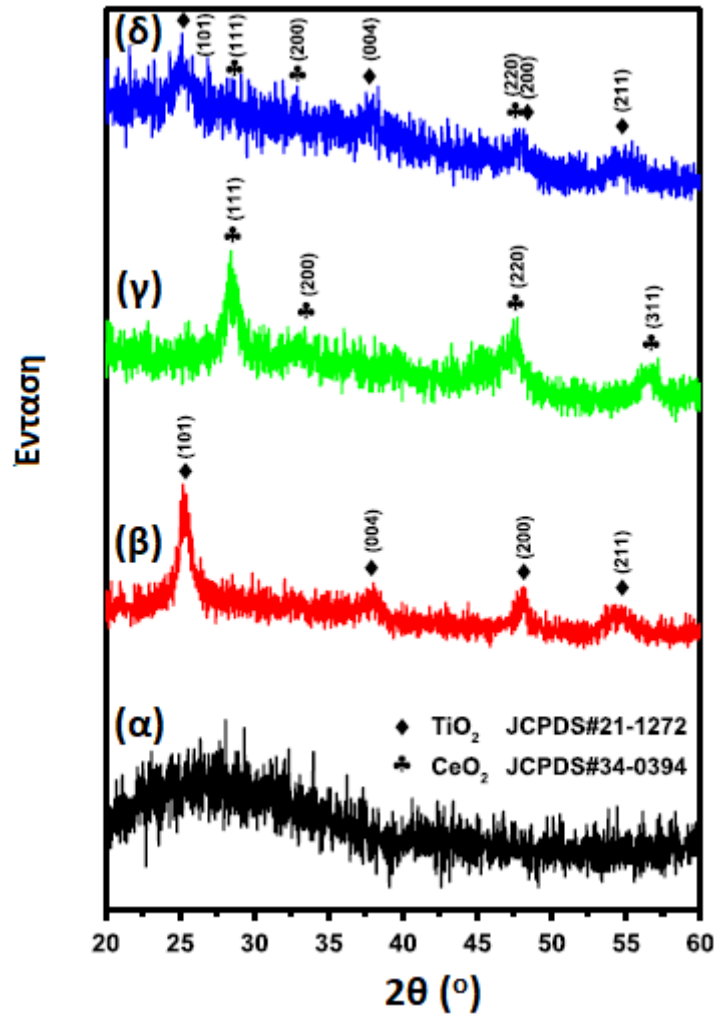
Οι εικόνες TEM των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 18. Το πάχος των τοιχωμάτων τόσο στους νανο-σωλήνες  $\text{TiO}_2$  (Σχήμα 18α) όσο και στους νανο-

σωλήνες  $\text{CeO}_2$  (Σχήμα 18β) είναι περίπου 20-25 nm, με τους νανο-σωλήνες  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  να εμφανίζουν μεγέθη πυρήνα και κελύφους σχεδόν 25 nm, επίσης <sup>43</sup>.



**Σχήμα 18.** Εικόνες TEM των νανο-σωλήνων: (α)  $\text{TiO}_2$ , (β)  $\text{CeO}_2$  και (γ)  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  <sup>43</sup>.

Όλα τα δείγματα εμφανίζουν πολυκρυσταλλικές δομές. Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήμα 19), οι κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  25.3, 37.8, 48.0 και 55.0° αντιστοιχούν στα επίπεδα (101), (004), (200) και (211) του ανατάση  $\text{TiO}_2$ . Οι κορυφές σε γωνίες  $2\theta$  28.6, 33.1 και 47.5° μπορούν να αποδοθούν στα επίπεδα (111), (200) και (220) της κυβικής δομής φθορίτη του  $\text{CeO}_2$  <sup>43</sup>.



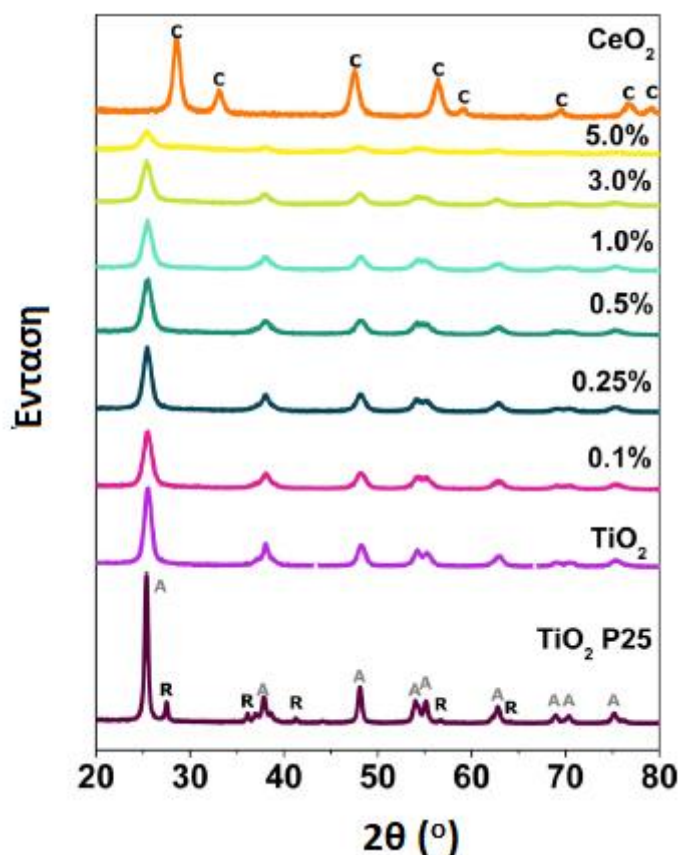
**Σχήμα 19.** Ακτινογραφήματα XRD (α) του εκμαγείου οξειδίου του αλουμινίου, (β) των ενσωματωμένων σε εκμαγείο οξειδίου του αλουμινίου νανο-σωλήνων  $\text{TiO}_2$ , (γ) των ενσωματωμένων σε εκμαγείο οξειδίου του αλουμινίου νανο-σωλήνων  $\text{CeO}_2$  και (δ) των ενσωματωμένων σε εκμαγείο οξειδίου του αλουμινίου, νανο-σωλήνων  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  <sup>43</sup>.

### 2.1.3 Σύνθεση μικτών οξειδίων $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel) με διαφορετική ποσότητα $\text{CeO}_2$ και μελέτη των υλικών ως προς την αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου <sup>44</sup>.

Προκειμένου να αυξηθεί η περιοχή απορρόφησης των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , μια τροποποιημένη μέθοδος sol-gel χρησιμοποιήθηκε και παρασκευάστηκαν νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  με διαφορετικό περιεχόμενο σε  $\text{CeO}_2$ . Το Σχήμα 20 δείχνει τα ακτινογραφήματα XRD των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  με διαφορετικό περιεχόμενο σε  $\text{CeO}_2$  συγκριτικά με το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  και τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με 3% ν/ν πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG). Τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  και  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  παρουσιάζουν την φάση ανατάση, αν και σε υψηλή

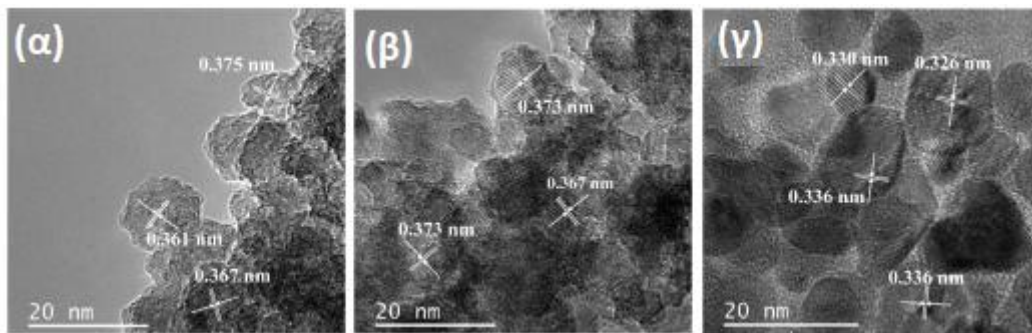


περιεκτικότητα  $\text{CeO}_2$ , είναι πιθανό να παρατηρηθεί ένας μικρός ώμος ( $2\theta = 28^\circ$ ) που σχετίζεται με τον σχηματισμό του φθορίτη ή της κυβικής φάσης στα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  <sup>44</sup>.



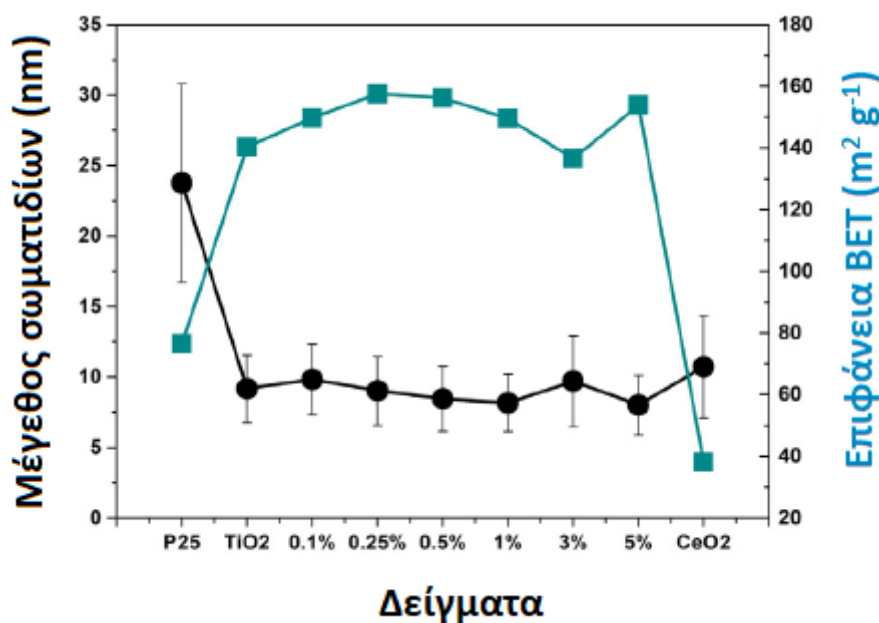
**Σχήμα 20.** Ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  P25), των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  σε διαφορετικές αναλογίες και των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με 3% v/v PEG. Κρυσταλλικές φάσεις A: ανατάσης  $\text{TiO}_2$ , R: ρουτίλιο  $\text{TiO}_2$  και C: κυβικό  $\text{CeO}_2$  <sup>44</sup>.

Το Σχήμα 21 παρουσιάζει τις εικόνες TEM των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ . Τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  (Σχήμα 21α) δεν εμφανίζουν κάποια συγκεκριμένη γεωμετρία, αλλά παρουσιάζουν μια ετερογενή επιφάνεια με την φάση του ανατάσης. Τα ίδια μορφολογικά χαρακτηριστικά απαντώνται σε όλα τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (0.25% mol.  $\text{CeO}_2$  στο Σχήμα 21β) στο συγκεκριμένο εύρος (0.1-5% mol.  $\text{CeO}_2$ ). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 21γ, τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  εμφανίζουν λιγότερες ετερογένειες στην επιφάνεια ενώ παρουσιάζουν την φάση φθορίτη ή την κυβική φάση του  $\text{CeO}_2$  <sup>44</sup>.



**Σχήμα 21.** Εικόνες TEM των νανο-σωματιδίων (α)  $\text{TiO}_2$  (β)  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (0.25% mol.  $\text{CeO}_2$ ) και (γ)  $\text{CeO}_2$  <sup>44</sup>.

Στο Σχήμα 22 φαίνεται ότι η μεγάλη επιφάνεια BET σχετίζεται με τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  και  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  με μικρό μέγεθος και ακανόνιστη επιφάνεια σωματιδίων. Τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel, εμφανίζουν διπλάσια επιφάνεια BET ( $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) απ' το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  ( $76.55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Το  $\text{CeO}_2$  εμφανίζει μικρότερη επιφάνεια ( $38.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) και μακροπορώδη χαρακτηριστικά <sup>44</sup>.

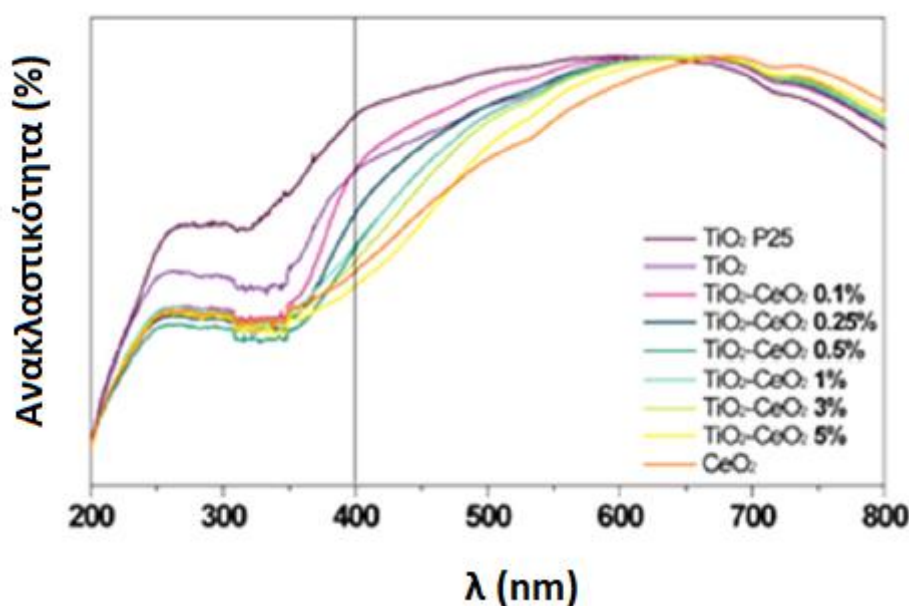


**Σχήμα 22.** Μέγεθος σωματιδίων και επιφάνεια BET για το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  και τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  <sup>44</sup>.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης για τα δείγματα  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 23. Το παρασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel  $\text{TiO}_2$  και το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  έχουν παρόμοια συμπεριφορά λόγω της επίδρασης της ακτινοβολίας. Και τα δύο

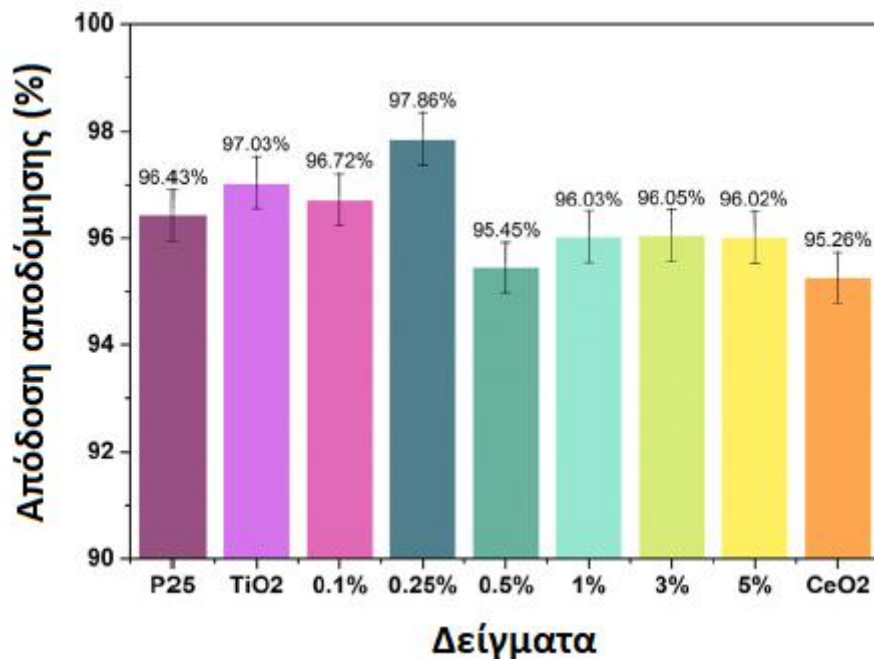


δείγματα παρουσιάζουν μία μεταβολή στην κλίση του φάσματος ανάκλασης στα 400 nm περίπου. Ξεκινώντας από τα 400 nm και προχωρώντας σε μικρότερα μήκη κύματος, η ανάκλαση μειώνεται και τα δείγματα  $\text{TiO}_2$  αρχίζουν να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία ακριβώς εκεί που το  $\text{TiO}_2$  εμφανίζει φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ομοίως, το  $\text{CeO}_2$  δείχνει μείωση της ανάκλασης στα 700 nm συμπεριλαμβανομένης μιας υψηλής δραστηριότητας στο εύρος του ορατού. Το  $\text{CeO}_2$  επιδρά συνεργιστικά στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ , οι οποίες εξαρτώνται απ' την περιεκτικότητα σε  $\text{CeO}_2$  <sup>44</sup>.



Σχήμα 23. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  <sup>44</sup>.

Η αποδοτικότητα αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 24. Γενικά, σε όλα τα δείγματα, οι τιμές αποδοτικότητας κυμαίνονται περίπου στο 95% για το εκτιμώμενο εύρος σύνθεσης. Το  $\text{CeO}_2$  εμφανίζει τη μικρότερη αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου σε σύγκριση με άλλα δείγματα, λόγω της μικρής του ικανότητας απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου. Το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, παρουσιάζει μια ελαφρώς μικρότερη αποτελεσματικότητα απ' το παρασκευασμένο μέσω sol-gel  $\text{TiO}_2$ , λόγω των διαφορών τους στις επιφάνειες BET. Το μικτό οξείδιο  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  παρουσιάζει τιμές μεταξύ των  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$ . Ωστόσο, τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  με 0.25% mol.  $\text{CeO}_2$  εμφανίζουν καλύτερη απόδοση (97.86%) απ' το εμπορικό  $\text{TiO}_2$ , γεγονός που αποδίδεται στην τιμή του διάκενου (3.01 eV), στην υψηλή ικανότητα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου και στη μεγάλη επιφάνεια (157.54  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) που προάγει τη φωτοκαταλυτική του δράση για την αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου υπό ηλιακό φως <sup>44</sup>.



**Σχήμα 24.** Απόδοση αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου μετά από 150 λεπτά σε ορατό φως <sup>44</sup>.

#### 2.1.4 Σύνθεση μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (sol-gel) και μελέτη των υλικών ως προς την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) <sup>45</sup>.

Με αφορμή τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των βασισμένων στη δημητρία μικτών οξειδίων ή στερεών διαλυμάτων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η προετοιμασία, ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση διαφόρων ειδών νέων καταλυτών για διαφορετικές εφαρμογές. Ως φορέας ή καταλύτης, το μικτό οξείδιο  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  έχει μελετηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων, στη χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση του CO και στην απομάκρυνση του NO. Το μικτό οξείδιο  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  θεωρείται ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με αμμωνία παρουσία οξυγόνου. Η μέθοδος sol-gel χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση  $\text{TiO}_2$  και  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με διαφορετικό λόγο μαζών  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  <sup>45</sup>.

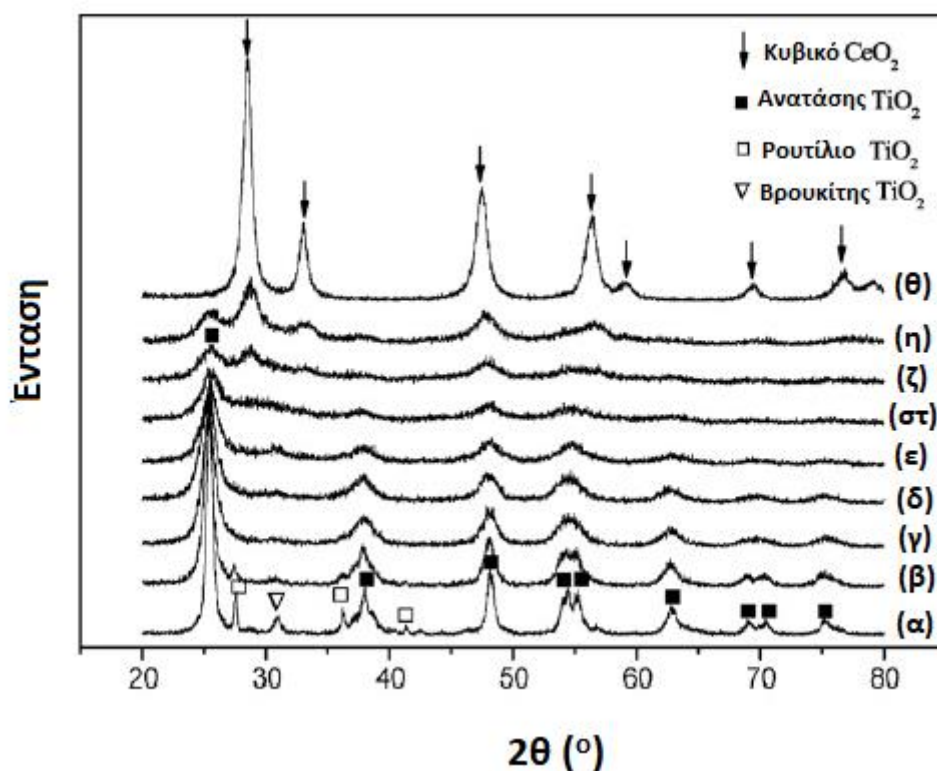
Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τις φυσικές ιδιότητες των καταλυτών μικτών οξειδίων Ce-Ti. Σε θερμοκρασία πύρωσης 500 °C, η επιφάνεια των μικτών οξειδίων Ce-Ti είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των καθαρών  $\text{TiO}_2$  ή  $\text{CeO}_2$ . Η επιφάνεια αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης σε Ce έως αναλογία μάζας  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ίση με 0.2. Σε μεγαλύτερες φορτίσεις Ce, η επιφάνεια μειώνεται. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7, η θερμοκρασία πύρωσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την επιφάνεια των καταλυτών. Σε υψηλότερη θερμοκρασία πύρωσης, η επιφάνεια μειώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά:  $\text{Ce}(0.6)\text{Ti}(400) > \text{Ce}(0.6)\text{Ti}(500) >$

$\text{Ce}(0.6)\text{Ti}(600) > \text{Ce}(0.6)\text{Ti}(700)$ . Η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης <sup>45</sup>.

**Πίνακας 7.** Φυσικές ιδιότητες των καταλυτών <sup>45</sup>.

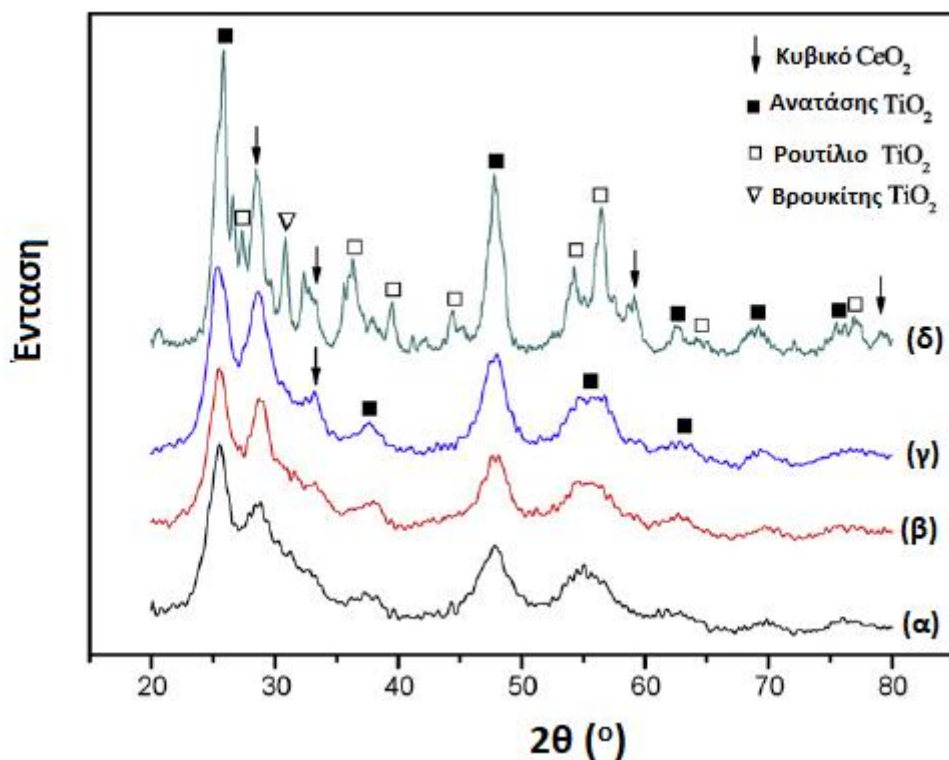
Δείγματα	Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	Ολικός όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων(nm)
Καθαρό TiO <sub>2</sub>	57.06	0.1634	11.45
Καθαρό CeO <sub>2</sub>	68.32	0.2139	12.84
Ce(0.01)Ti	72.66	0.1367	7.523
Ce(0.05)Ti	80.97	0.1204	5.947
Ce(0.1)Ti	118.0	0.1809	6.135
Ce(0.2)Ti	126.1	0.2860	9.074
Ce(0.4)Ti	102.5	0.2007	7.829
Ce(0.6)Ti	99.57	0.1929	8.178
Ce(0.8)Ti	102.9	0.2250	8.787
Ce(0.6)Ti(400)	153.1	0.2581	6.742
Ce(0.6)Ti(600)	94.37	0.2388	9.594
Ce(0.6)Ti(700)	27.27	0.0669	9.820

Το Σχήμα 25 δείχνει τα ακτινογραφήματα XRD των μικτών οξειδίων Ce-Ti που πυρώθηκαν στους 500 °C. Για την καθαρή τιτανία, ανιχνεύθηκαν οι φάσεις ανατάση, βρουκίτη και ρουτιλίου, με τον ανατάση να αποτελεί την κυρίαρχη φάση. Ωστόσο, για όλα τα δείγματα εκτός του Ce(0.01)Ti, παρατηρείται μόνο η φάση του ανατάση. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη CeO<sub>2</sub> στο TiO<sub>2</sub> δύναται να σταθεροποιεί αποτελεσματικά την φάση του ανατάση και να αναστέλλει τη μετάβαση από την φάση του ανατάση στην φάση του ρουτιλίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25, η ένταση των κορυφών λόγω της τιτανίας μειώνεται, καθώς η φόρτιση σε Ce αυξάνεται, γεγονός που δείχνει ότι τα οξείδια Ce και Ti αλληλεπιδρούν ισχυρά σε αυτούς τους καταλύτες. Επιπλέον, όταν η αναλογία μάζας CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> είναι μικρότερη από 0.6, η κυβική φάση του CeO<sub>2</sub> δεν παρατηρείται, υποδηλώνοντας ότι η δημητρία είναι καλά διασπαρμένη και υφίσταται ως άμορφη φάση στο εσωτερικό-μη επιφανειακό μέρος του φορέα TiO<sub>2</sub>. Καθώς η φόρτιση σε Ce αυξάνεται, η κρυσταλλική δημητρία γίνεται εμφανής στα δείγματα. Αυτό υποδηλώνει ότι πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει χώρα και οδηγεί στον σχηματισμό κρυσταλλιτών CeO<sub>2</sub> <sup>45</sup>.



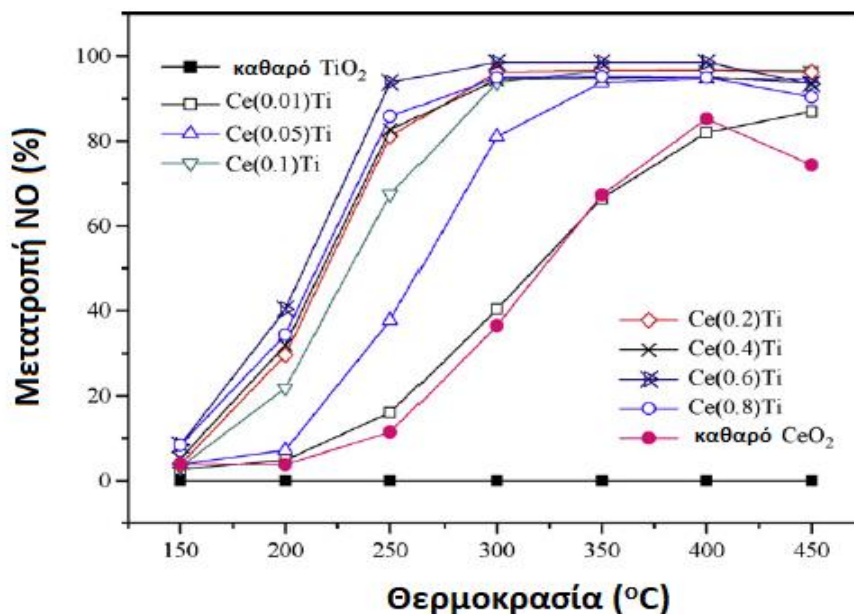
**Σχήμα 25.** Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων: (α)  $\text{TiO}_2$ , (β)  $\text{Ce}(0.01)\text{Ti}$ , (γ)  $\text{Ce}(0.05)\text{Ti}$ , (δ)  $\text{Ce}(0.1)\text{Ti}$ , (ε)  $\text{Ce}(0.2)\text{Ti}$ , (στ)  $\text{Ce}(0.4)\text{Ti}$ , (ζ)  $\text{Ce}(0.6)\text{Ti}$ , (η)  $\text{Ce}(0.8)\text{Ti}$ , (θ)  $\text{CeO}_2$ .

Το Σχήμα 26 δείχνει τα ακτινογραφήματα XRD των καταλυτών  $\text{Ce}(0.6)\text{Ti}$  που υπέστησαν πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, η κρυσταλλική φάση του  $\text{TiO}_2$  μετασχηματίζεται από τον ανατάση στο ρουτίλιο και οι γραμμές περίθλασης γίνονται πιο στενές και έντονες, αποκαλύπτοντας τον σταδιακό σχηματισμό μεγάλων σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ . Επιπλέον, παρατηρούνται περισσότερες κορυφές περίθλασης σε γωνίες  $2\theta$   $33.14^\circ$  (200),  $59.16^\circ$  (222) και  $79.05^\circ$  (420), ειδικά στους  $700^\circ\text{C}$ , που αποδίδονται στην κυβική φάση του  $\text{CeO}_2$ . Αυξάνοντας την θερμοκρασία πύρωσης, η άμορφη δημητρία μετασχηματίζεται σταδιακά σε κρυσταλλική, οδηγώντας στην ανάπτυξη κρυσταλλιτών  $\text{CeO}_2$  <sup>45</sup>.



**Σχήμα 26.** Ακτινογραφήματα XRD των καταλυτών  $\text{Ce}(0.6)\text{Ti}$  που υπέστησαν πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες: (α) 400 °C, (β) 500 °C, (γ) 600 °C, (δ) 700 °C <sup>45</sup>.

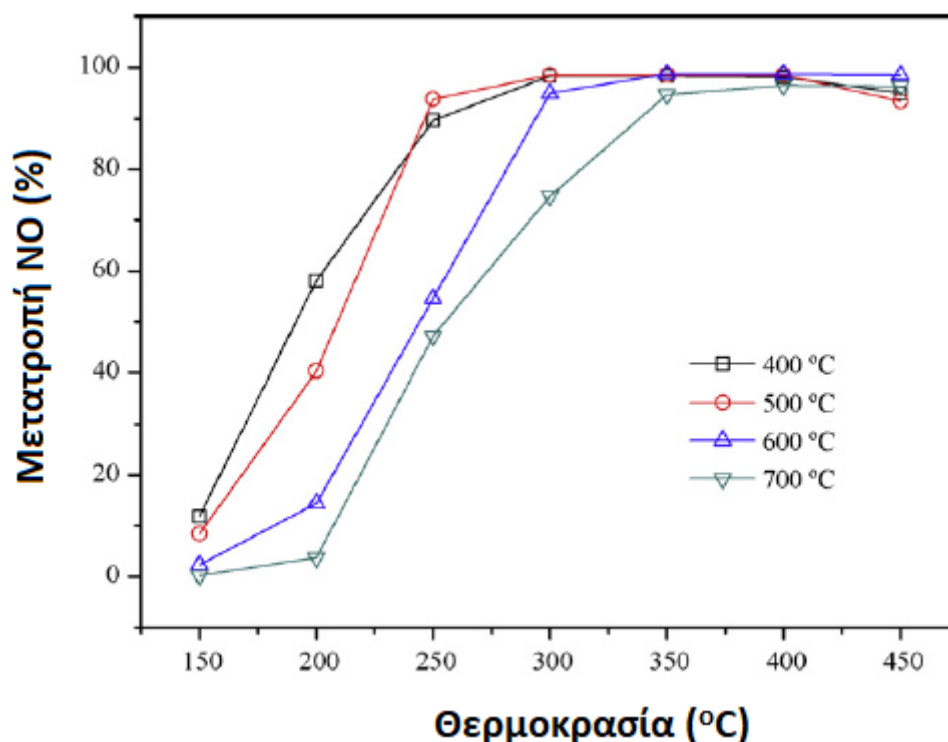
Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται η μετατροπή του NO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους διάφορους καταλύτες, με την ενεργότητα να αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του Ce. Μεγαλύτερες φορτίσεις σε Ce βελτιώνουν τη μετατροπή του NO και το θερμοκρασιακό εύρος εμφανίζοντας μεγάλη μετατροπή έως μοριακή αναλογία  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ίση με 0.6 <sup>45</sup>.



**Σχήμα 27.** Μετατροπή του NO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για το καθαρό TiO<sub>2</sub>, το καθαρό CeO<sub>2</sub> και τους καταλύτες CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Συνθήκες αντίδρασης: [NO] = [NH<sub>3</sub>] = 1000 ppm, [O<sub>2</sub>] = 3%, ολική παροχή 500 mL/min και GHSV = 50,000 h<sup>-1</sup> <sup>45</sup>.

Το Σχήμα 28 δείχνει την ενεργότητα των καταλυτών Ce(0.6)Ti που υπέστησαν πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι προφανές ότι η θερμοκρασία πύρωσης επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή του NO. Ο καταλύτης που πυρώθηκε στους 500 °C εμφανίζει την υψηλότερη ενεργότητα στο μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Η μείωση της δραστηριότητας των καταλυτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης μπορεί να αποδοθεί στην πυροσυσσωμάτωση και στον διαχωρισμό του άμορφου CeO<sub>2</sub> από τον καταλύτη <sup>45</sup>.

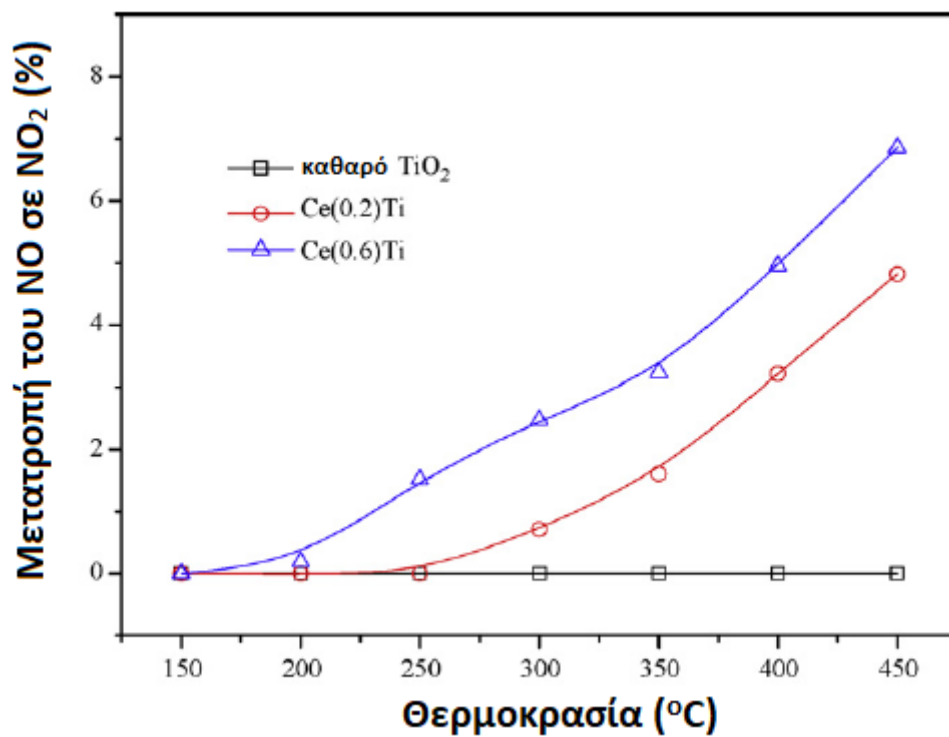




**Σχήμα 28.** Μετατροπή του NO στους καταλύτες Ce(0.6)Ti που υπέστησαν πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συνθήκες αντίδρασης:  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 1000 \text{ ppm}$ ,  $[\text{O}_2] = 3\%$ , ολική παροχή  $500 \text{ mL/min}$  και  $\text{GHSV} = 50,000 \text{ h}^{-1}$  <sup>45</sup>.

Οι ενεργότητες οξείδωσης του NO σε NO<sub>2</sub> στην καθαρή δημητρία, στο Ce(0.2)Ti και στο Ce(0.6)Ti παρουσιάζονται στο Σχήμα 29. Η καθαρή τιτάνια δεν παρουσιάζει κάποια δραστηριότητα οξείδωσης του NO σε NO<sub>2</sub>. Η προσθήκη του Ce, ιδιαίτερα στη μορφή Ce<sup>3+</sup>, βελτιώνει τη δραστηριότητα οξείδωσης του NO σε NO<sub>2</sub> κι επομένως, αυξάνει την ενεργότητα της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής

<sup>45</sup>.

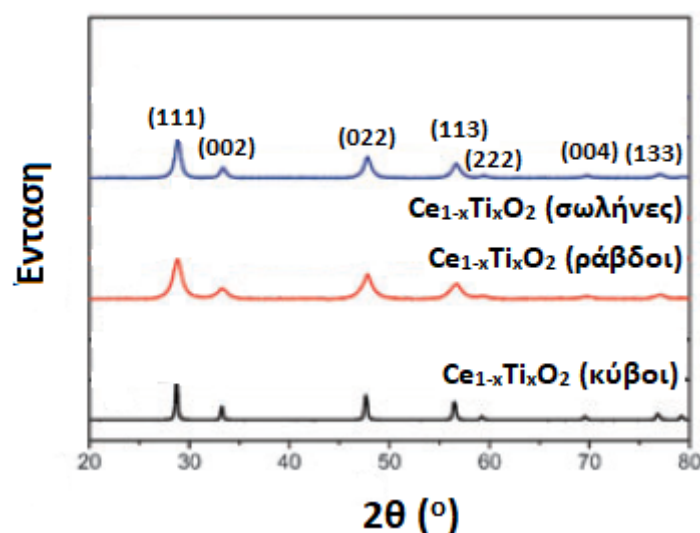


**Σχήμα 29.** Ενεργότητα οξείδωσης του NO σε  $\text{NO}_2$  στο καθαρό  $\text{TiO}_2$ , το καθαρό  $\text{CeO}_2$  και στον καταλύτη  $\text{Ce}(0.6)\text{Ti}$ . Συνθήκες αντίδρασης:  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 1000$  ppm,  $[\text{O}_2] = 3\%$ , ολική παροχή 500 mL/min και GHSV = 50,000  $\text{h}^{-1}$  <sup>45</sup>.

## 2.2 Υδροθερμική Μέθοδος

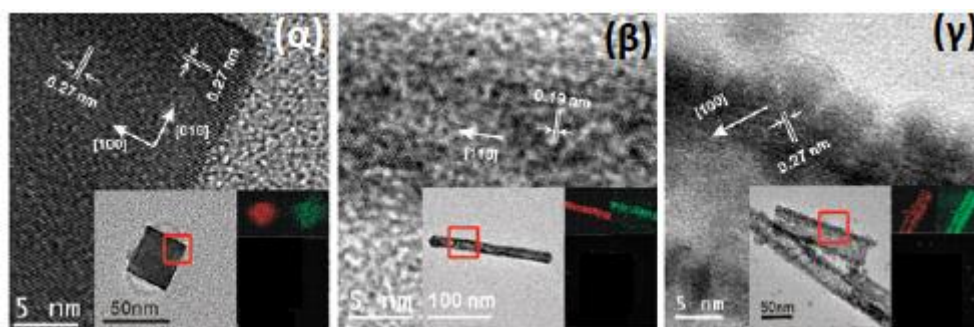
### 2.2.1 Υδροθερμική σύνθεση μικτών οξειδίων $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ με συγκεκριμένη μορφολογία <sup>46</sup>.

Νανοϋλικά  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$  με ελεγχόμενη μορφολογία και σύσταση παρασκευάστηκαν υπό υδροθερμικές συνθήκες χρησιμοποιώντας μία συνθετική μέθοδο δύο σταδίων. Το Σχήμα 30 παρουσιάζει τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$  υπό μορφή κύβων, ράβδων και σωλήνων. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν την εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη της κρυσταλλικής δομής του  $CeO_2$ . Οι ραβδοειδείς και σωληνοειδείς νανο-κρύσταλλοι παρουσιάζουν ευρείες κορυφές περίθλασης, υποδηλώνοντας μικρό μέγεθος σωματιδίων και μικρή κρυσταλλικότητα <sup>46</sup>.



**Σχήμα 30.** Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$  υπό μορφή κύβων (μαύρη γραμμή), ράβδων (κόκκινη γραμμή) και σωλήνων (μπλε γραμμή) <sup>46</sup>.

Η μορφολογία και η στοιχειακή χαρτογράφηση των δειγμάτων  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 31. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 31, το τιτάνιο κατανέμεται ομοιογενώς στη δομή της δημητρίας. Τα κυβικά δείγματα έχουν ομοιόμορφο σχήμα με αιχμηρές άκρες και μεγέθη που κυμαίνονται από 30-100 nm. Η μέση διάμετρος και το μήκος των νανο-ράβδων κυμαίνονται μεταξύ 20-30 nm και 100-200 nm, αντίστοιχα. Το μέσο μήκος των νανο-σωλήνων είναι μερικές εκατοντάδες νανόμετρα, ενώ η εσωτερική διάμετρος και το πάχος των τοιχωμάτων κυμαίνονται μεταξύ 30-50 nm και 10-20 nm, αντίστοιχα <sup>46</sup>.

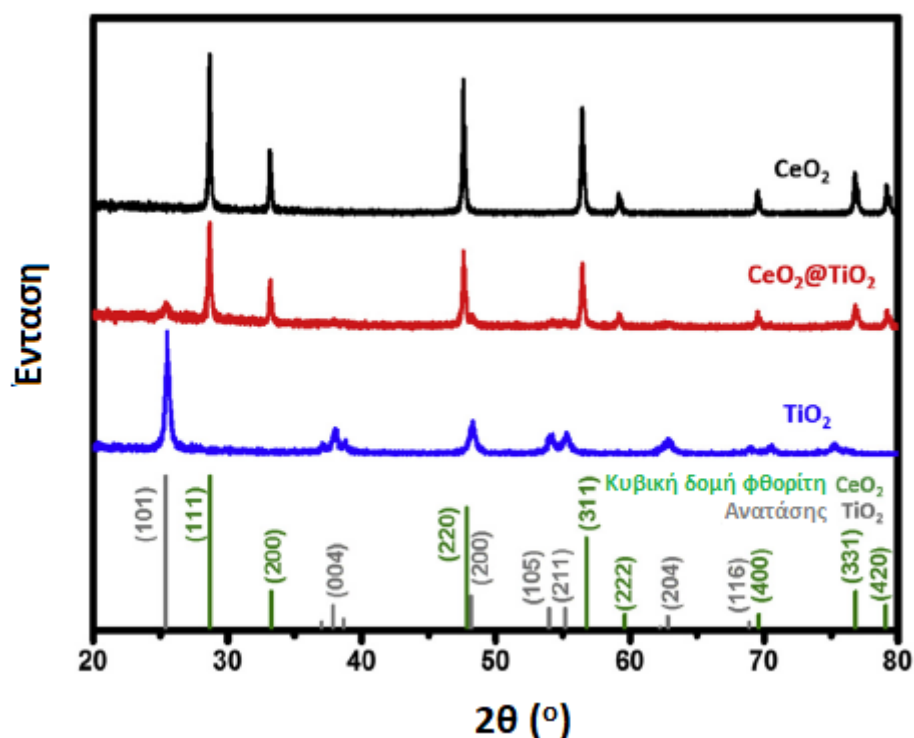


**Σχήμα 31.** Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης των δειγμάτων  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  υπό μορφή (α) κύβων, (β) ράβδων, (γ) σωλήνων. Τα ένθετα απεικονίζουν μεγεθυμένες εικόνες TEM και την στοιχειακή χαρτογράφηση των Ce και Ti <sup>46</sup>.

### 2.2.2 Σύνθεση νανο-κύβων $\text{CeO}_2$ μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ μέσω της μεθόδου Stöber <sup>38</sup>.

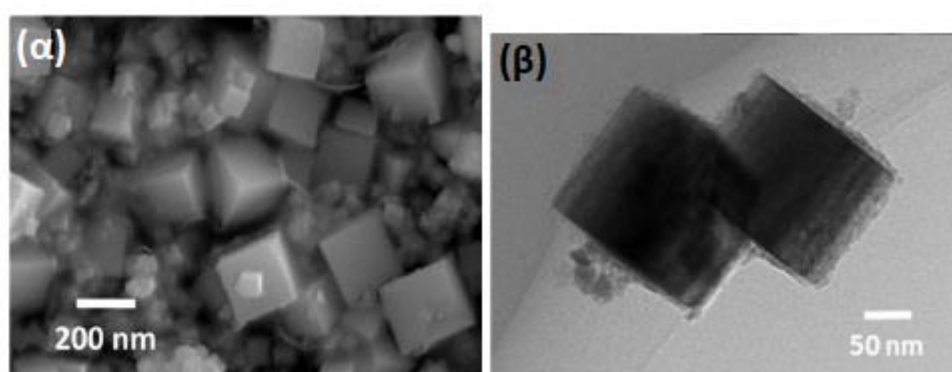
Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών και τα οξείδιά τους έχουν συνδυαστεί με το  $\text{TiO}_2$  για να βελτιώσουν τη φωτοκαταλυτική του δράση. Το  $\text{CeO}_2$  θεωρείται κατάλληλο για να συνδυαστεί με το  $\text{TiO}_2$  λόγω του στενού του διάκενου και του αντιστρεπτού οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$ . Η αντιστρεπτή μετατροπή μεταξύ  $\text{Ce(IV)}$  και  $\text{Ce(III)}$  επιτρέπει την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα σε  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ , γεγονός που ωφελεί την φωτοκαταλυτική ενεργότητα <sup>38</sup>. Για τη σύνθεση των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  μέσω της μεθόδου Stöber χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια TBOT ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ) και η αιθανόλη <sup>38</sup>.

Τα ακτινογραφήματα XRD των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$ , του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  και του δείγματος αναφοράς  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 32. Οι κορυφές περίθλασης των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$  αποδίδονται στην κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας. Η ένταση των κορυφών του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  είναι μικρότερη από αυτή των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$ , ενώ παρατηρούνται και αρκετές κορυφές που αντιστοιχούν στην φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$ , γεγονός που δηλώνει ότι οι κρυσταλλίτες του ανατάση  $\text{TiO}_2$  συνυπάρχουν με τους νανο-κύβους  $\text{CeO}_2$ . Επίσης, οι κορυφές περίθλασης του δείγματος αναφοράς  $\text{TiO}_2$  αντιστοιχούν στον ανατάση  $\text{TiO}_2$  <sup>38</sup>.



**Σχήμα 32.** Ακτινογραφήματα XRD των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$ , του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  και του δείγματος αναφοράς  $\text{TiO}_2$  <sup>38</sup>.

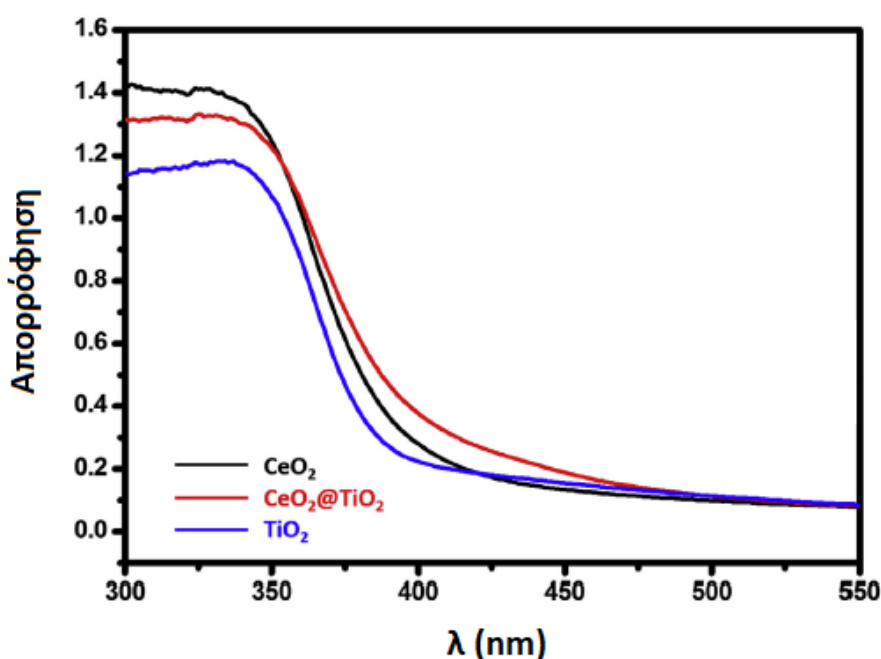
Το Σχήμα 33 δείχνει τη μορφολογία των δειγμάτων. Οι νανο-κύβοι  $\text{CeO}_2$  (Σχήμα 33α) έχουν ομαλή επιφάνεια με μέγεθος που κυμαίνεται από 30 έως 200 nm. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 33β, μετά την επίστρωση με το  $\text{TiO}_2$ , οι νανο-κύβοι κατέχουν αδρές επιφάνειες, με τις επιστρώσεις  $\text{TiO}_2$  (πάχους 4-10 nm) να είναι ιδιαίτερα εμφανείς στις επιφάνειες των κύβων <sup>38</sup>.



**Σχήμα 33.** (α) Εικόνα SEM των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$ , (β) εικόνα TEM του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  <sup>38</sup>.

Η επιφάνεια BET των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$  και του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  είναι  $10.4 \text{ m}^2/\text{g}$  και  $87.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , αντίστοιχα. Η επιφάνεια του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  είναι πολύ

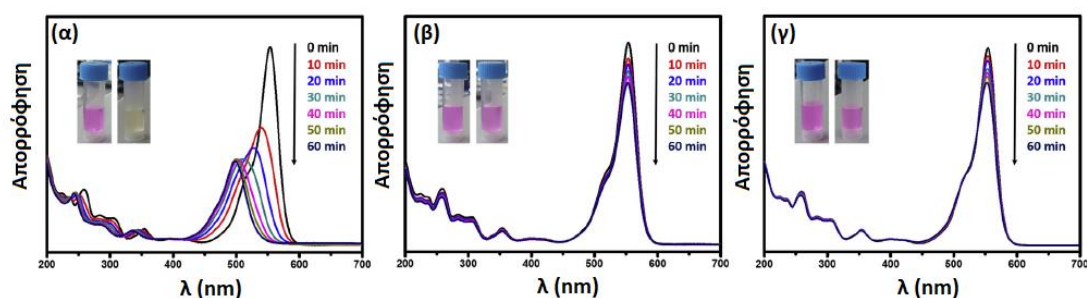
μεγαλύτερη από αυτή των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι η επικάλυψη με τους νανο-κρυστάλλους  $\text{TiO}_2$  αυξάνει σημαντικά την επιφάνεια του τελικού δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ . Το Σχήμα 34 δείχνει τα φάσματα υπεριώδους-ορατού διάχυτης ανάκλασης για τους νανο-κύβους  $\text{CeO}_2$ , το δείγμα  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  και για την καθαρή τιτάνια. Το δείγμα  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη ικανότητα απορρόφησης του φωτός στην ορατή περιοχή σε σύγκριση με εκείνη του  $\text{TiO}_2$ . Το οξείδιο του δημητρίου προκαλεί μία μετατόπιση στο ερυθρό στα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και περιορίζει το οπτικό ενεργειακό διάκενο του  $\text{TiO}_2$  <sup>38</sup>.



**Σχήμα 34.** Φάσματα υπεριώδους-ορατού διάχυτης ανάκλασης των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  και  $\text{TiO}_2$  <sup>38</sup>.

Το Σχήμα 35 δείχνει τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των διαλυμάτων της ροδαμίνης B υπό ακτινοβολία ορατού φωτός σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα παρουσία του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ , των νανο-κύβων  $\text{CeO}_2$  ή του  $\text{TiO}_2$ . Η ένταση της μεγάλης κορυφής απορρόφησης της ροδαμίνης B στα 554 nm μειώνεται κατά την ακτινοβολήση ανεξάρτητα από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Όταν υπάρχει το δείγμα  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  στο διάλυμα της ροδαμίνης B, η μείωση της έντασης της κορυφής των 554 nm είναι μεγαλύτερη από αυτή των διαλυμάτων με τους νανο-κύβους  $\text{CeO}_2$  ή το  $\text{TiO}_2$ . Η ανώτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του δείγματος  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  μπορεί να αποδοθεί στη νανο-δομή κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) και σε μία ευρεία γκάμα ιδιαίτερων ιδιοτήτων <sup>38</sup>.



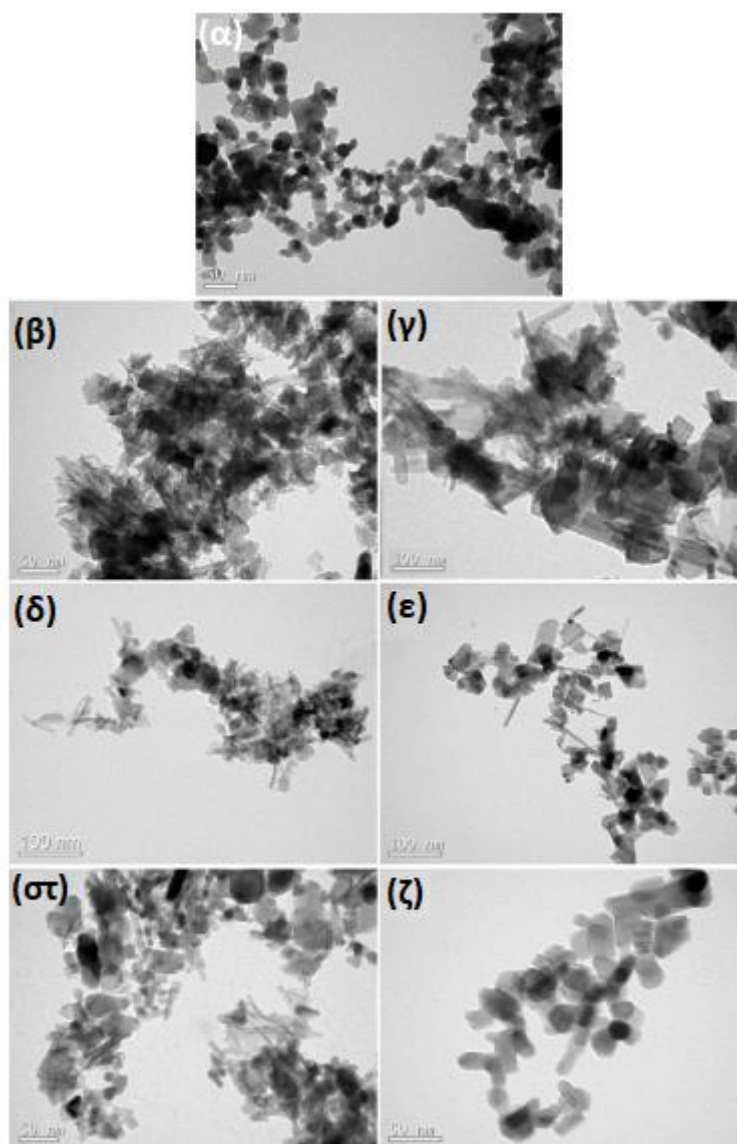


**Σχήμα 35.** Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των διαλυμάτων της ροδαμίνης Β που περιέχουν: (α) το δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , (β) τους νανο-κύβους  $\text{CeO}_2$ , (γ) το  $\text{TiO}_2$ , υπό ακτινοβολία ορατού φωτός <sup>38</sup>.

### 2.2.3 Σύνθεση φωτοκαταλυτών $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ διαφορετικής μορφολογίας μέσω της υδροθερμικής μεθόδου <sup>47</sup>.

Φωτοκαταλύτες  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου προκειμένου να ληφθούν υλικά διαφορετικής μορφολογίας και να βελτιωθεί η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ . Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  P25 (80% ανατάσης και 20% ρουτίλιο), το καυστικό νάτριο ( $\text{NaOH}$ ), το υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ) και το νιτρικό δημήτριο ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). Τα μικτά οξείδια  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν με διαφορετική μοριακή περιεκτικότητα σε δημήτριο (0%, 0.09%, 0.29%, 0.57% mol.) ενώ η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε είτε στους 450 είτε στους 600 °C <sup>47</sup>.

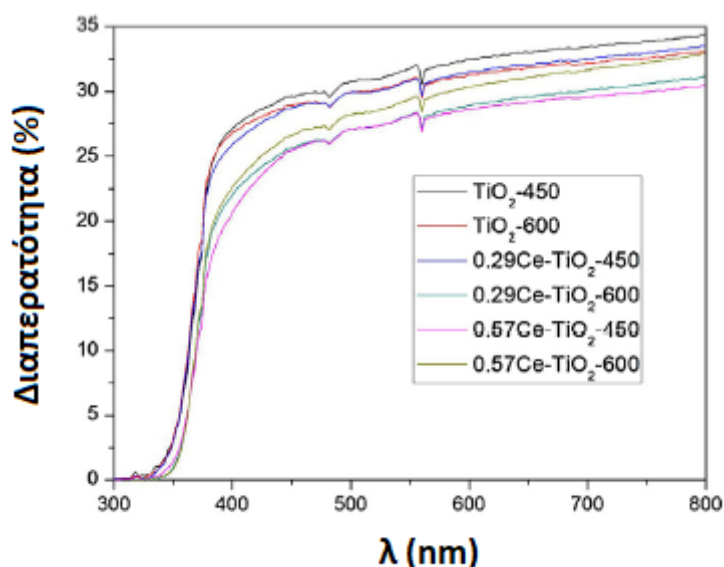
Το Σχήμα 36 παρουσιάζει τη μορφολογία των φωτοκαταλυτών. Όλα τα δείγματα έχουν μέγεθος στη νανο-κλίμακα (κάτω από 100 nm) με διαφορετικές μορφολογίες (νανο-σωματίδια, νανο-φύλλα, νανο-σωλήνες). Τα δείγματα που υπέστησαν πύρωση στους 600 °C παρήγαγαν νανο-σωματίδια μεγαλύτερων διαστάσεων και απουσίας νανο-σωλήνων. Επίσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 36, το μήκος των νανο-σωλήνων μειώνεται, καθώς η αναλογία με την προσθήκη του μετάλλου αυξάνεται, υποδηλώνοντας τον σχηματισμό μιας νέας δομής συμπλεγμάτων, η οποία δεν υφίσταται στα καθαρά δείγματα  $\text{TiO}_2$  <sup>47</sup>.



**Σχήμα 36.** Εικόνες TEM των φωτοκαταλυτών: (α) εμπορικό  $\text{TiO}_2$ -P25, (β)  $\text{TiO}_2$  που υπέστη πύρωση στους 450 °C, (γ)  $\text{TiO}_2$  που υπέστη πύρωση στους 600 °C, (δ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με 0.29% mol. Ce που υπέστη πύρωση στους 450 °C, (ε)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με 0.29% mol. Ce που υπέστη πύρωση στους 600 °C, (στ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με 0.57% mol. Ce που υπέστη πύρωση στους 450 °C, (ζ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με 0.57% mol. Ce που υπέστη πύρωση στους 600 °C <sup>47</sup>.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (Σχήμα 37) δείχνουν την επίδραση της προσθήκης δημητρίου στην απορρόφηση υπεριώδους-ορατού των φωτοκαταλυτών, υποδηλώνοντας ότι η οπτική απορρόφηση στο εύρος 200-300 nm για τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με διαφορετική ποσότητα δημητρίου είναι σχεδόν ίδια, αλλά η απορρόφηση του φωτός στην ορατή περιοχή είναι διαφορετική. Η προσθήκη δημητρίου στο  $\text{TiO}_2$  προκαλεί μία μετατόπιση των φασμάτων απορρόφησης στο ερυθρό και η απορρόφηση του φωτός αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του δημητρίου στο εύρος 400-800 nm. Η μετατόπιση του

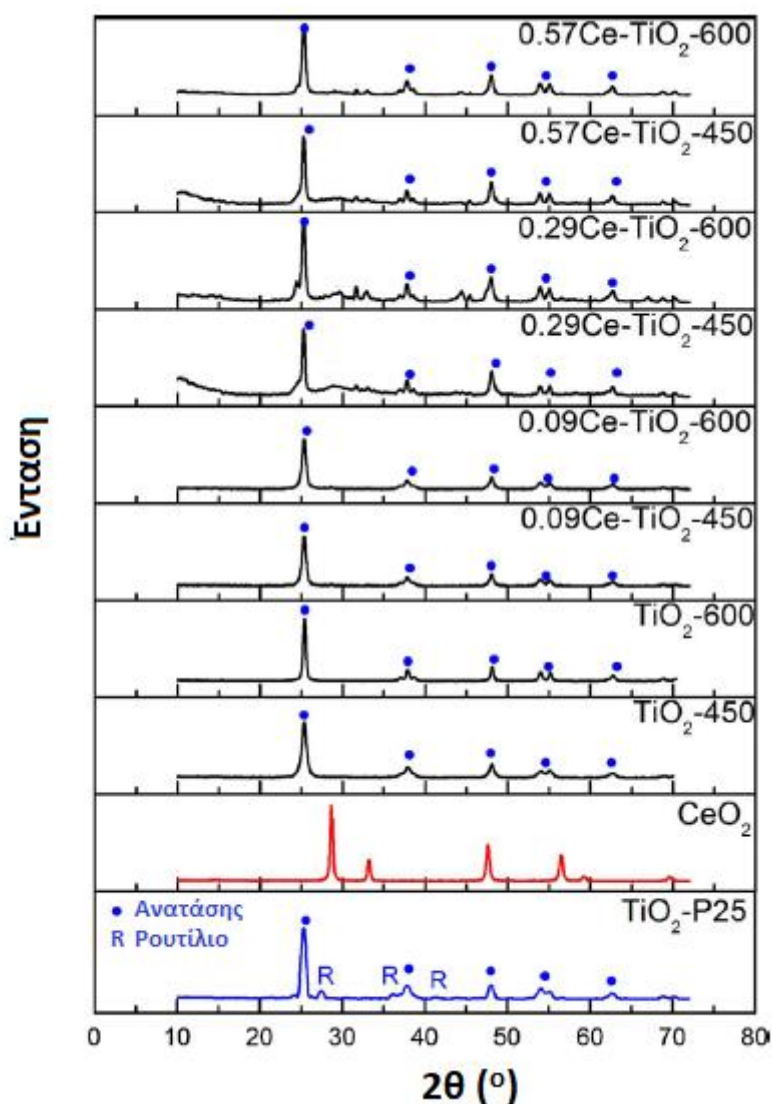
φάσματος απορρόφησης στο ερυθρό μπορεί να θεωρηθεί ως πιθανή ένδειξη καλής επαφής ανάμεσα στο  $\text{TiO}_2$  και τα είδη δημητρίου, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία δεσμών  $\text{Ti-O-Ce}$  <sup>47</sup>.



**Σχήμα 37.** Φάσματα εκπομπής υπεριώδους-ορατού καθαρών ή ντοπαρισμένων φωτοκαταλυτών <sup>47</sup>.

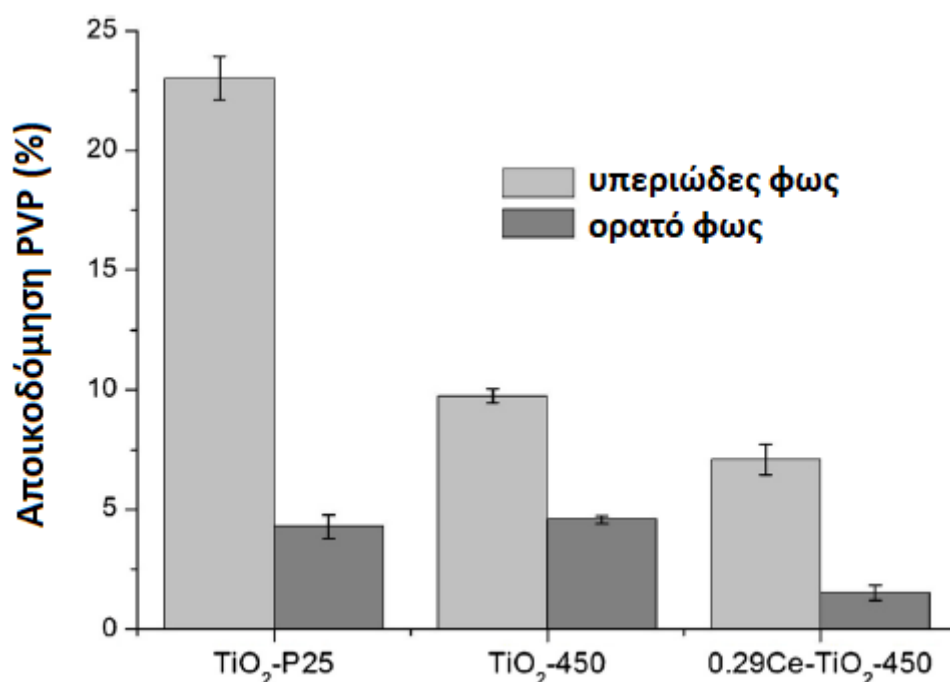
Τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήμα 38) αποκαλύπτουν την παρουσία του ανατάση σε όλα τα δείγματα. Ακόμα και στους 600 °C, η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση είναι αυτή του ανατάση. Οι κορυφές περίθλασης σε τιμές  $2\theta$  25.17°, 37.60°, 47.76°, 54.01° και 62.60° αντιστοιχούν στα επίπεδα (101), (004), (200), (105) και (204) της φάσης ανατάση του  $\text{TiO}_2$ . Κατά την παρουσία του Ce, η κρυσταλλικότητα των υλικών παραμένει αμετάβλητη, καθώς η θερμοκρασία πύρωσης αυξάνεται. Η απουσία του  $\text{CeO}_2$  στα ακτινογραφήματα XRD μπορεί να αποδοθεί στο μικρό του ποσοστό στα δείγματα, ενώ ένας άλλος λόγος μπορεί να είναι ότι τα είδη δημητρίου ενσωματώνονται επιτυχώς στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ , ή είναι καλά διασπαρμένα ως μικρά σωματίδια  $\text{CeO}_2$  στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  με μια χαμηλή περιεκτικότητα σε Ce να μην ανιχνεύεται από την τεχνική XRD. Επειδή οι ιοντικές ακτίνες των  $\text{Ce}^{4+}$  και  $\text{Ce}^{3+}$  (0.093 και 0.103 nm, αντίστοιχα) είναι μεγαλύτερες του  $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm), είναι δύσκολο για τα προστιθέμενα ιόντα Ce να εισέλθουν στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ . Τα είδη του δημητρίου μπορεί να παραμένουν στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  και το προστιθέμενο δημήτριο μπορεί να είναι παρόν ως η επονομαζόμενη δεύτερη φάση στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Τα ιόντα  $\text{Ti}^{4+}$  εισέρχονται εύκολα στο κρυσταλλικό πλέγμα των οξειδίων των σπάνιων γαιών και μάλιστα τα αντικαθιστούν, δημιουργώντας, εν συνεχεία, δεσμούς  $\text{Ti-O-Ce}$ . Η δεύτερη φάση καταστέλλει την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών της φάσης του ρουτιλίου, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει γιατί ο

μετασχηματισμός φάσης από τον ανατάση στο ρουτίλιο αναστέλλεται στα δείγματα με το Ce μετά την θερμική κατεργασία στους 600 °C <sup>47</sup>.



**Σχήμα 38.** Ακτινογραφήματα XRD του CeO<sub>2</sub> και όλων των παρασκευασμένων καταλυτών <sup>47</sup>.

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) σε ορατό ή υπεριώδες φως (Σχήμα 39) δείχνουν ότι οι φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν έχουν μικρότερη δραστηριότητα από το TiO<sub>2</sub>-P25 υπό υπεριώδες φως. Καθώς το PVP δεν προσροφάται στην στερεή επιφάνεια, φαίνεται ότι η φωτοπαραγωγή ζευγών e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> και η περαιτέρω δημιουργία υδροξυλικών ριζών είναι οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για την αποικοδόμηση του PVP. Επειδή η ικανότητα προσρόφησης του PVP στους παρασκευασμένους φωτοκαταλύτες είναι αμελητέα, λόγω του μεγάλου μοριακού μεγέθους και της μικρής συγγένειας του PVP, δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της προσθήκης Ce στην αποικοδόμηση του PVP υπό υπεριώδη ακτινοβολία <sup>47</sup>.



**Σχήμα 39.** Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του πολυμερούς PVP υπό ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας διαφορετικούς φωτοκαταλύτες μετά από 4 ώρες αντίδρασης <sup>47</sup>.

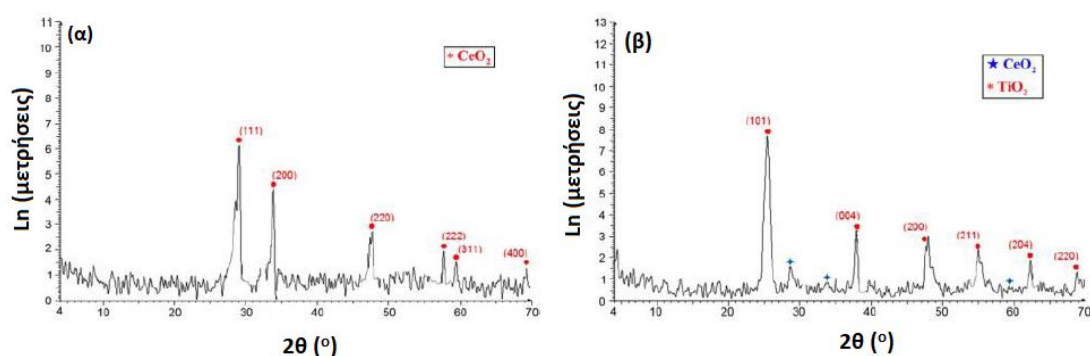
#### 2.2.4 Σύνθεση νανο-σωματιδίων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) <sup>48</sup>.

Η ολοένα αυξανόμενη εκμετάλλευση των φυσικών πόρων λόγω της συνεχούς βιομηχανικής και τεχνολογικής ανάπτυξης καταστρέφει το οικοσύστημα και είναι επιβλαβής για τον άνθρωπο εξαιτίας της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι αισθητήρες είναι θεμελιώδη εργαλεία ελέγχου της ασφάλειας του περιβάλλοντος. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση των αισθητήρων αερίου με σκοπό τη βελτιστοποίηση αυτών, συνδυάζοντάς τους με μεταλλοξειδία χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης. Η μεγαλύτερη ευαισθησία, εκλεκτικότητα, σταθερότητα, οι μικρότεροι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης, η αποδεκτή επαναληψιμότητα και το μικρότερο μέγεθος είναι μερικά επιθυμητά αποτελέσματα. Λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο, μερικά νανοϋλικά όπως, SnO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, CuS, CeO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub> υιοθετούνται συνήθως ως ενεργά υλικά στους αισθητήρες αερίου <sup>48</sup>.

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο οξυγόνο του μεταλλοξειδίου και στα μόρια του νερού επηρεάζει την ηλεκτρική αντίσταση των αισθητήρων αερίου. Επίσης, τα μόρια του νερού μειώνουν την αποτελεσματική επιφάνεια των αισθητήρων, οδηγώντας σε μικρότερη προσρόφηση των ειδών οξυγόνου, που ευθύνονται για τις μεταβολές ευαισθησίας. Παρασκευάστηκαν νανο-σωματίδια χρησιμοποιώντας TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub> για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων <sup>48</sup>.

Τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήρια  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  και απόλυτη αιθανόλη. Για τη σύνθεση των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP),  $\text{HNO}_3$  <sup>48</sup>.

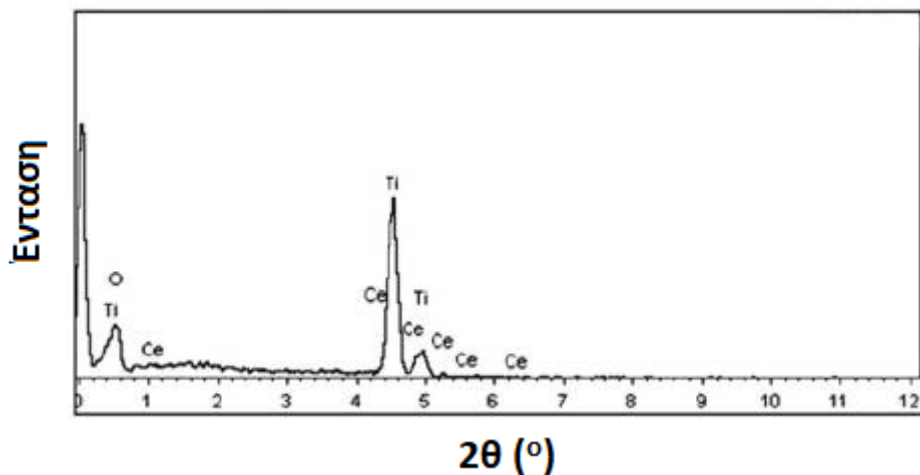
Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 40. Σύμφωνα με το Σχήμα 40α, τα καθαρά νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  εμφανίζουν κορυφές σε τιμές  $2\theta$  28.95°, 33.74°, 47.75°, 57.04°, 59.52° και 69.4°, οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222) και (400), αντίστοιχα, της κυβικής δομής φθορίτη της δημητρίας. Όλες οι κορυφές περίθλασης που αποδίδονται στην κυβική δομή φθορίτη του  $\text{CeO}_2$  παρατηρούνται και στα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα σε μικρότερη, όμως, ένταση (Σχήμα 40β). Η μείωση της έντασης των κορυφών  $\text{CeO}_2$  μπορεί να αποδοθεί στην κάλυψή τους από τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$ . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 40β, οι κορυφές σε τιμές  $2\theta$  25.32°, 37.81°, 47.84°, 55.10°, 62.32°, και 68.74° αποδίδονται στην φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$  και αντιστοιχούν στα επίπεδα (101), (004), (200), (211), (204) και (220), αντίστοιχα <sup>48</sup>.



**Σχήμα 40.** Ακτινογραφήματα XRD των νανο-σωματιδίων (α) του καθαρού  $\text{CeO}_2$  και (β) του  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα <sup>48</sup>.

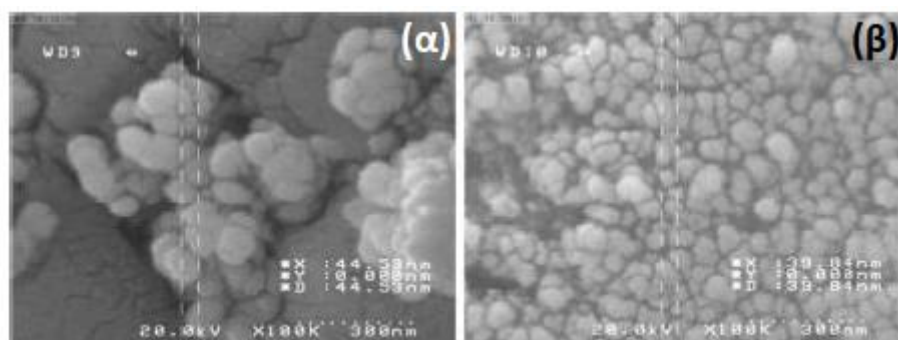
Το φάσμα EDS του  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  δείχνει την ύπαρξη των στοιχείων O, Ce και Ti (Σχήμα 41). Η μέση αναλογία βάρους των στοιχείων Ce προς Ti είναι περίπου 1:1.2 <sup>48</sup>.





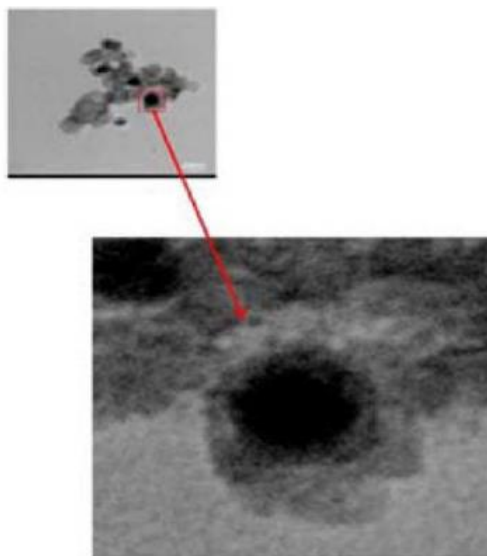
**Σχήμα 41.** Φάσμα EDS των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα <sup>48</sup>.

Οι εικόνες FESEM των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στα Σχήματα 42α και β, αντίστοιχα. Το Σχήμα 42α δείχνει μια συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  με τα μεγέθη των σωματιδίων να παρουσιάζουν μια ευρεία κατανομή. Για παράδειγμα, ένα από τα μικρότερα σωματίδια στην επιφάνεια έχει μέγεθος 44.53 nm. Συγκρίνοντας τη μορφολογία του  $\text{CeO}_2$  με αυτή του δείγματος  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  με τη μορφολογία κελυφοειδούς πυρήνα, φαίνεται ότι, μετά τη διαδικασία επίστρωσης, η επιφάνεια των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  καλύπτεται ομοιόμορφα από  $\text{TiO}_2$ , ενώ η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων μεταβάλλεται <sup>48</sup>.



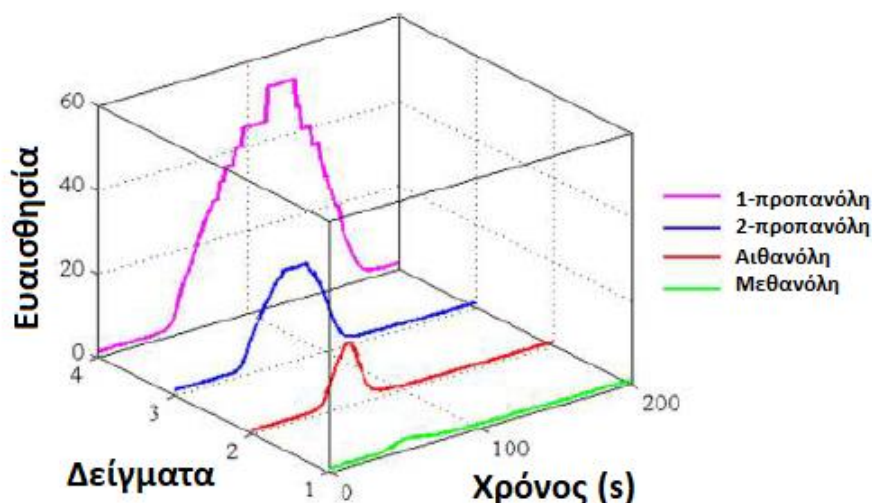
**Σχήμα 42.** Εικόνες FESEM των νανο-σωματιδίων (α)  $\text{CeO}_2$  και (β)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα <sup>48</sup>.

Μία τυπική εικόνα TEM υψηλής ανάλυσης φαίνεται στο Σχήμα 43. Η επιλεγμένη περιοχή επικεντρώνεται στη διάμετρο του πυρήνα που είναι περίπου 22 nm, ενώ το μέσο πάχος του ανομοιόμορφου κελύφους γύρω από τον πυρήνα είναι περίπου 8 nm. Ο πυρήνας και το κέλυφος αντιστοιχούν στο  $\text{CeO}_2$  και το  $\text{TiO}_2$  <sup>48</sup>.



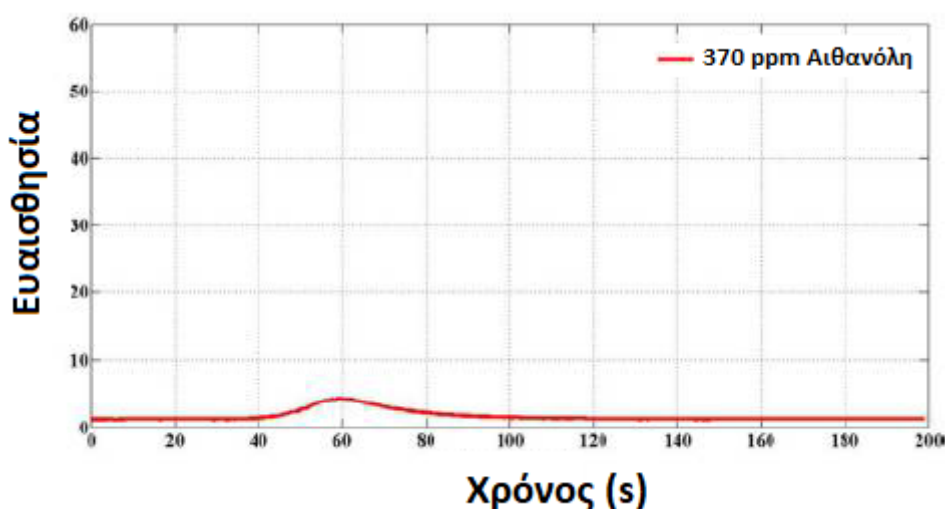
**Σχήμα 43.** Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα <sup>48</sup>.

Η ευαισθησία των νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα στους ατμούς των επιλεγμένων πτητικών δειγμάτων σε συγκέντρωση 370 ppm μετρήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 44, ο αισθητήρας είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στη μεθανόλη, την αιθανόλη και την 1-προπανόλη, ενώ δεν παρουσιάζει κάποια απόκριση στον τετραχλωράνθρακα, το διχλωρομεθάνιο, το 1,2-διχλωροαιθάνιο και στο τετραϋδροφουράνιο <sup>48</sup>.



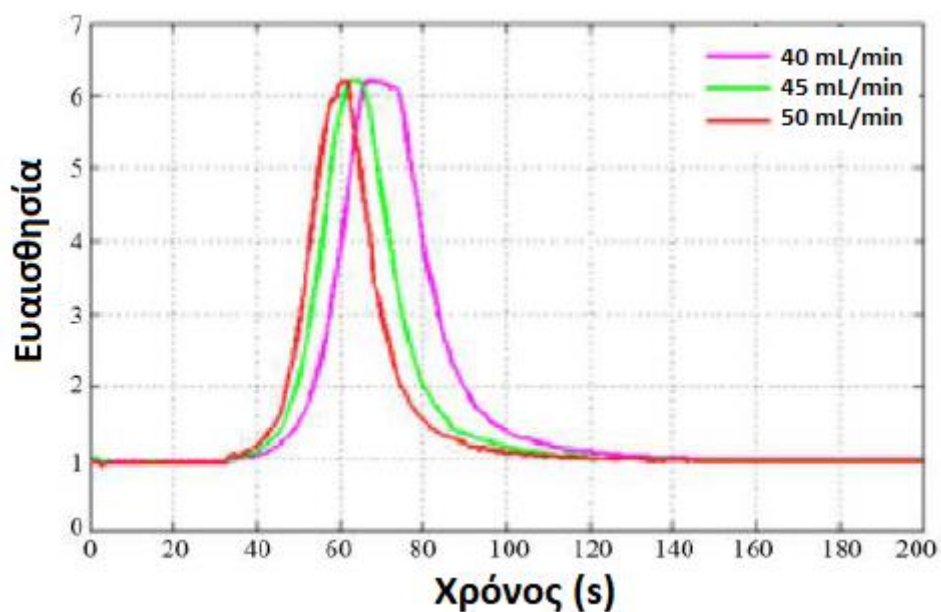
**Σχήμα 44.** Καμπύλη ανίχνευσης των αέριων δειγμάτων συγκέντρωσης 370 ppm σε θερμοκρασία δωματίου <sup>48</sup>.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του κελύφους στην ευαισθησία του αισθητήρα, δημιουργήθηκε ένας αισθητήρας χρησιμοποιώντας καθαρό νανο-CeO<sub>2</sub> κάτω από τις ίδιες συνθήκες και με έκθεσή του σε 370 ppm μεθανόλης και αιθανόλης. Η αντίσταση του συγκεκριμένου αισθητήρα είναι πολύ μεγάλη για να δείξει οποιαδήποτε απόκριση. Η καμπύλη απόκρισης των νανο-σωματιδίων στα 370 ppm αιθανόλης απεικονίζεται στο Σχήμα 45. Οι χρόνοι ευαισθησίας, απόκρισης και ανάκτησης της καθαρής νανο-δημητριάς είναι 4.23, 22 και 86 δευτερόλεπτα, αντίστοιχα <sup>48</sup>.



**Σχήμα 45.** Καμπύλη απόκρισης του καθαρού νανο-CeO<sub>2</sub> σε 370 ppm αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου <sup>48</sup>.

Οι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης του αισθητήρα για διαφορετικά δείγματα είναι σημαντικές παράμετροι για έναν αισθητήρα αερίου, ειδικότερα στις εφαρμογές σε πραγματικό χρόνο. Οι μικρότεροι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης επιτρέπουν στον αισθητήρα να δείχνει ανεξάρτητη απόκριση σε διαδοχικά ερεθίσματα. Οι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης δείχνουν να επηρεάζονται από τη παροχή του φέροντος αερίου. Παροχή αερίου ίση με 50 mL/min προκαλεί την ταχύτερη απόκριση και ανάκτηση συγκριτικά με παροχές αερίων ίσες με 40 και 45 mL/min. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 46, η επίπεδη περιοχή ευαισθησίας, η οποία σχετίζεται με τη σταθερή συμπεριφορά του αισθητήρα, αυξάνεται, καθώς η ταχύτητα ροής του αερίου μειώνεται. Ο Πίνακας 8 παρουσιάζει αυτά τα χαρακτηριστικά για τα διάφορα δείγματα στα 370 ppm. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 8, η μεθανόλη παρουσιάζει τον μικρότερο χρόνο απόκρισης ενώ η 2-προπανόλη εμφανίζει τον καλύτερο χρόνο ανάκτησης <sup>48</sup>.

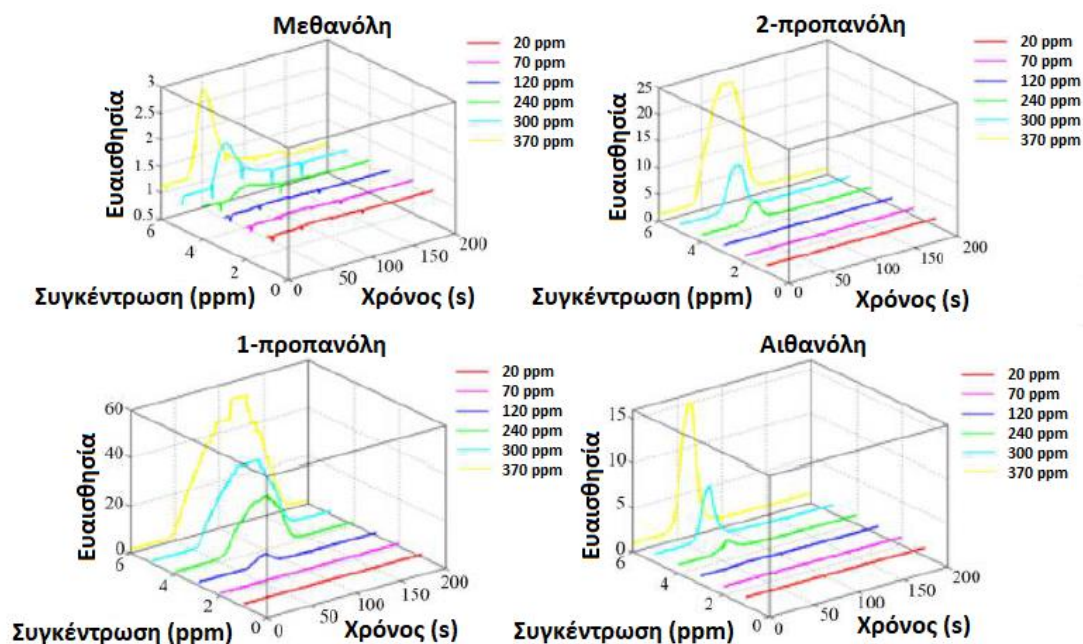


**Σχήμα 46.** Η απόκριση του αισθητήρα στους ατμούς αιθανόλης για διαφορετικές παροχές φέροντος αερίου <sup>48</sup>.

**Πίνακας 8.** Οι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης για διαφορετικά δείγματα <sup>48</sup>.

Υλικό	Χρόνος απόκρισης (s)	Χρόνος ανάκτησης (s)
Μεθανόλη	18	91
2-προπανόλη	33	68
Αιθανόλη	28	75
1-προπανόλη	62	74

Η ευαισθησία ενός αισθητήρα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα αυξάνεται με την συγκέντρωση του αναγωγικού αερίου. Τα διαγράμματα της ευαισθησίας ως προς τον χρόνο, για διαφορετικές συγκεντρώσεις από 20 έως 370 ppm παρουσιάζονται στο Σχήμα 47 <sup>48</sup>.



**Σχήμα 47.** Τα διαγράμματα ευαισθησίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου <sup>48</sup>.

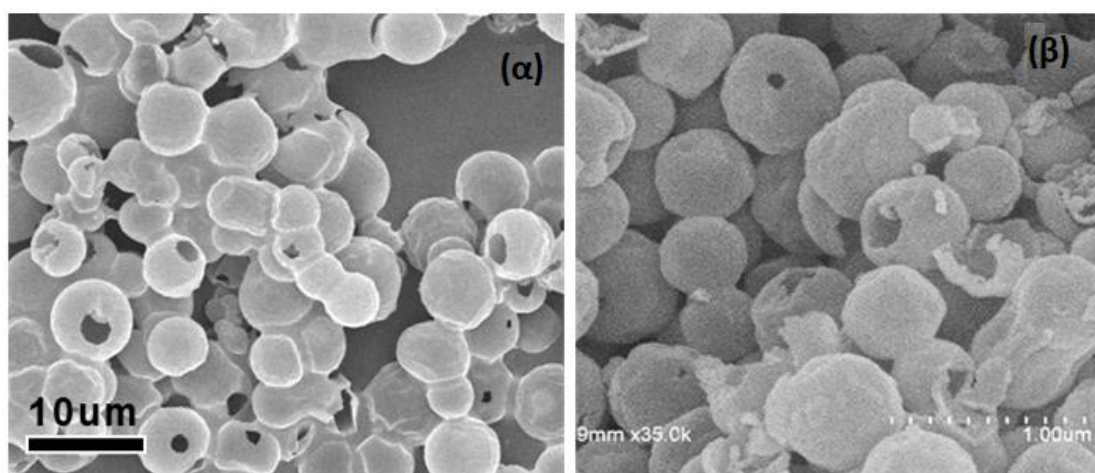
#### 2.2.5 Σύνθεση κοίλων σφαιρών $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ με διακριτά μεγέθη κοιλοτήτων <sup>42</sup>.

Η εξάλειψη των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) έχει καταστεί επείγουσα ανάγκη λόγω της επιβλαβούς επίδρασής τους στο περιβάλλον (π.χ. φωτοχημικό νέφος, όξινη βροχή, κ.λπ.), καθώς και στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του  $\text{NO}$  με  $\text{NH}_3$  αποτελεί μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο για τη μείωση των εκπομπών των  $\text{NO}_x$  από καυσάεiria <sup>42</sup>.

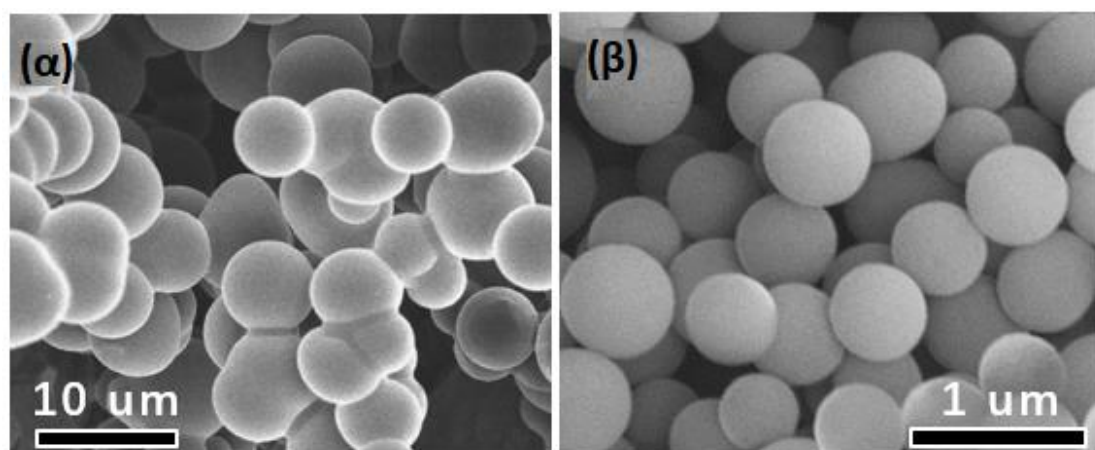
Κοίλες σφαίρες  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  με δύο διακριτά μεγέθη κοιλοτήτων περίπου 500 nm και 5  $\mu\text{m}$  παρασκευάστηκαν από σφαίρες άνθρακα και υβριδικά σφαιρικά εκμαγεία Ce-C <sup>42</sup>.

Οι εικόνες SEM (Σχήμα 48) δείχνουν ότι και τα δύο δείγματα εμφανίζουν σφαιρική μορφολογία με κοίλους εσωτερικούς χώρους, όπου τα μεγέθη κοιλοτήτων των δειγμάτων CeTi-L (μεγάλο μέγεθος κοιλότητας) και CeTi-S (μικρό μέγεθος κοιλότητας) είναι κοντά στα 5  $\mu\text{m}$  και 500 nm, αντίστοιχα, όμοια με τα μεγέθη των αντίστοιχων εκμαγείων (Σχήμα 49) <sup>42</sup>.



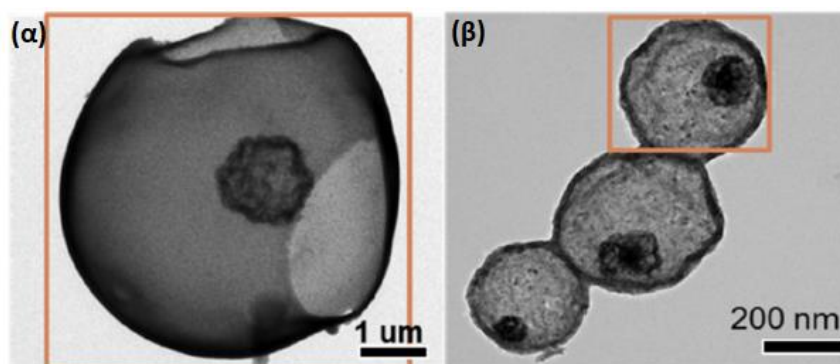


Σχήμα 48. Εικόνες SEM των δειγμάτων (α) CeTi-L και (β) CeTi-S <sup>42</sup>.



Σχήμα 49. Εικόνες SEM των αντίστοιχων εκμαγείων (α) CeC (για το δείγμα CeTi-L) (β) C@Ce (για το δείγμα CeTi-S) <sup>42</sup>.

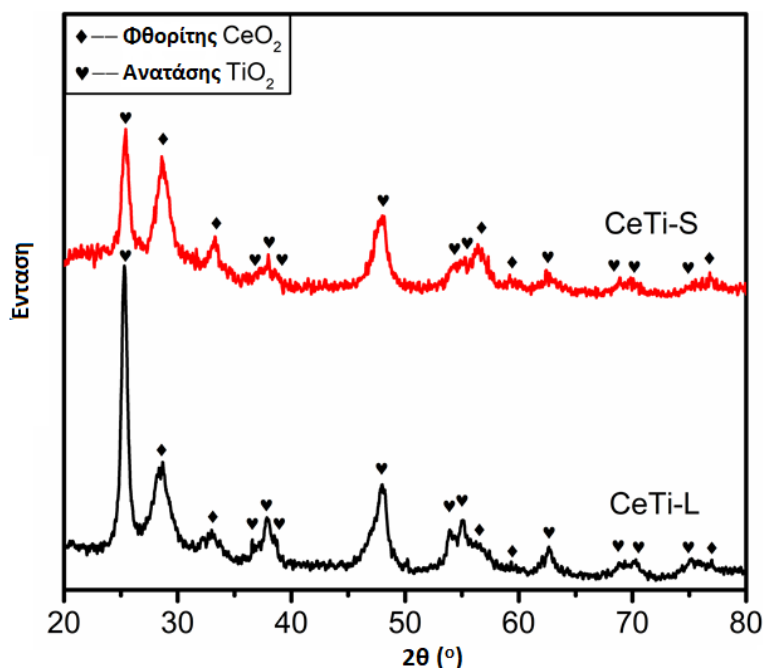
Οι εικόνες TEM (Σχήμα 50) δείχνουν περαιτέρω ότι και τα δύο δείγματα εμφανίζουν μια κροκοειδή-κελυφοειδή δομή (yolk-shell). Επίσης, παρατηρήθηκε ομοιογενής κατανομή των στοιχείων Ce, Ti, O και στα δύο δείγματα <sup>42</sup>.





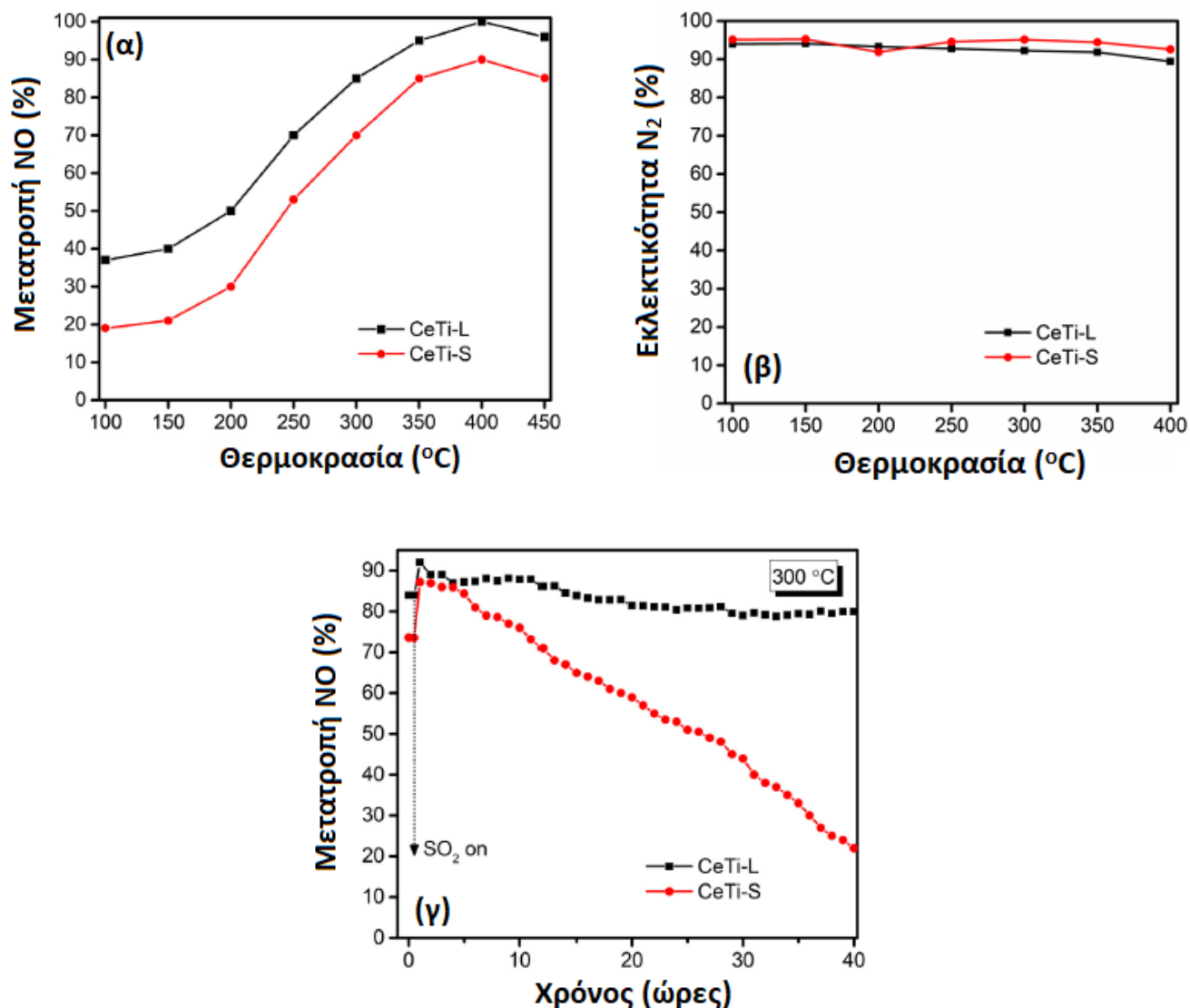
Σχήμα 50. Εικόνες TEM των δειγμάτων (α) CeTi-L και (β) CeTi-S <sup>42</sup>.

Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήμα 51), τα δείγματα εμφανίζουν τη δομή φθορίτη του CeO<sub>2</sub> και την φάση του ανατάση TiO<sub>2</sub>, επιδεικνύοντας καλή και συγκρίσιμη κρυσταλλικότητα <sup>42</sup>.



Σχήμα 51. Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων <sup>42</sup>.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 52α, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια τάση όσον αφορά τη μεταβολή της δραστηριότητας με την θερμοκρασία αντίδρασης. Ο καταλύτης CeTi-L εμφανίζει μεγαλύτερη δραστηριότητα (περίπου 15%) αναφορικά με την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> από τον καταλύτη CeTi-S. Επίσης, παρατηρήθηκαν παρόμοιες τιμές εκλεκτικότητας ως προς το άζωτο (Σχήμα 52β). Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο καταλυτικών συστημάτων όσον αφορά την αντίστασή τους στο SO<sub>2</sub>. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 52γ, πριν την εισαγωγή του SO<sub>2</sub> στο ρεύμα τροφοδοσίας, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν συγκρίσιμες μετατροπές του NO, δηλαδή 84% και 73% στους 300 °C. Όταν το SO<sub>2</sub> εισάγεται στο ρεύμα τροφοδοσίας, και οι δύο καταλύτες εμφανίζουν μία αρχική αύξηση της δραστηριότητας ενώ παρατηρείται μια σταδιακή απενεργοποίηση των καταλυτών με τη συνεχή ροή SO<sub>2</sub> (Σχήμα 52γ). Ωστόσο, η τάση απενεργοποίησης του κάθε καταλύτη διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό. Στον καταλύτη CeTi-L, η μετατροπή του NO διατηρείται πάνω από 80% (απώλεια 4.7%), ενώ στον καταλύτη CeTi-S, μειώνεται αισθητά στο 20% (απώλεια 72.6%) στο πλαίσιο μιας δοκιμής σταθερότητας διάρκειας 40 ωρών παρουσία SO<sub>2</sub> <sup>42</sup>.

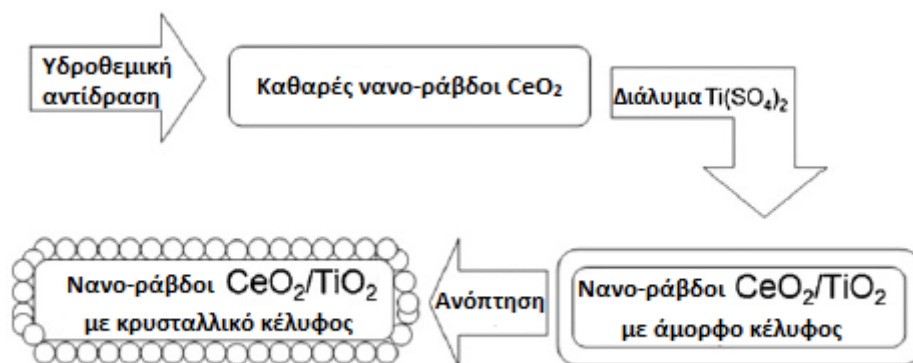


**Σχήμα 52.** (α) Η μετατροπή του NO, (β) η εκλεκτικότητα ως προς N<sub>2</sub> και (γ) η συμπεριφορά αντίστασης ως προς το SO<sub>2</sub> των δειγμάτων CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> με μεγάλο (CeTi-L) και μικρό μέγεθος κοιλότητας (CeTi-S) <sup>42</sup>.

#### 2.2.6 Σύνθεση κρυσταλλικών νανο-ράβδων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) <sup>49</sup>.

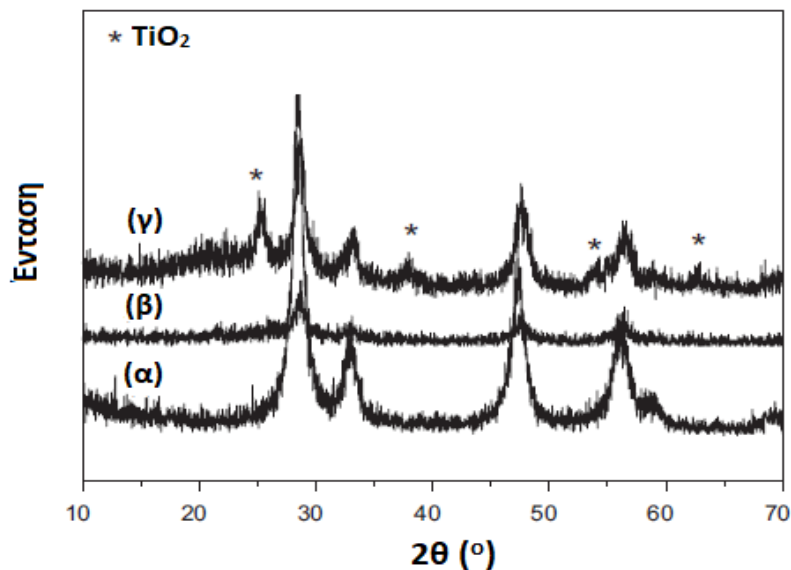
Κρυσταλλικές νανο-ράβδοι CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> κελυφοειδούς πυρήνα (core-shell) παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, με επακόλουθη διαδικασία ανόπτησης υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου και αέρα. Το πάχος του εξωτερικού κελύφους, το οποίο αποτελείται από κρυσταλλικά νανο-σωματίδια TiO<sub>2</sub> μπορεί να τροποποιηθεί σε εύρος 5-11 nm <sup>49</sup>.

Οι κρυσταλλικές νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα παρασκευάστηκαν μέσω μίας διαδικασίας τριών βημάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 53. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η υδροθερμική σύνθεση των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$  και έπειτα παρασκευάστηκαν οι νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα μέσω μίας υγρής χημικής μεθόδου <sup>49</sup>.



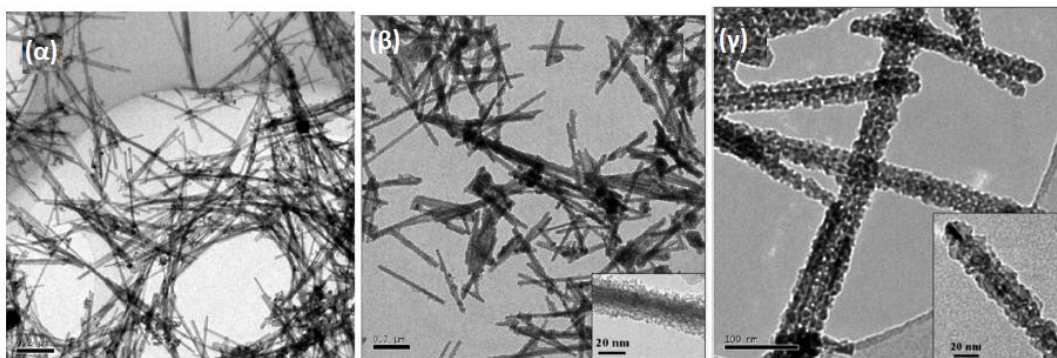
**Σχήμα 53.** Σχηματικό διάγραμμα της σύνθεσης των κρυσταλλικών νανο-ράβδων κελυφοειδούς πυρήνα <sup>49</sup>.

Το Σχήμα 54α δείχνει τα ακτινογραφήματα XRD των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$ . Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στην κυβική δομή φθορίτη του  $\text{CeO}_2$ . Η διεύρυνση των κορυφών υποδηλώνει ότι οι νανο-ράβδοι έχουν μικρό μέγεθος. Το Σχήμα 54β δείχνει το ακτινογράφημα XRD των παρασκευασμένων νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα. Πέρα από τις κορυφές που αντιστοιχούν στην κυβική δομή φθορίτη του  $\text{CeO}_2$ , δεν παρατηρούνται άλλες κορυφές, υποδηλώνοντας ότι το  $\text{TiO}_2$  πιθανόν να βρίσκεται ως άμορφη φάση στα σύνθετα υλικά. Το Σχήμα 54γ δείχνει το ακτινογράφημα XRD των κρυσταλλικών νανο-ράβδων κελυφοειδούς πυρήνα, οι οποίες εκτός από την κυβική δομή φθορίτη του  $\text{CeO}_2$ , εμφανίζουν και την φάση του ανατάση (συμβολίζεται με αστερίσκο στο σχήμα) <sup>49</sup>.



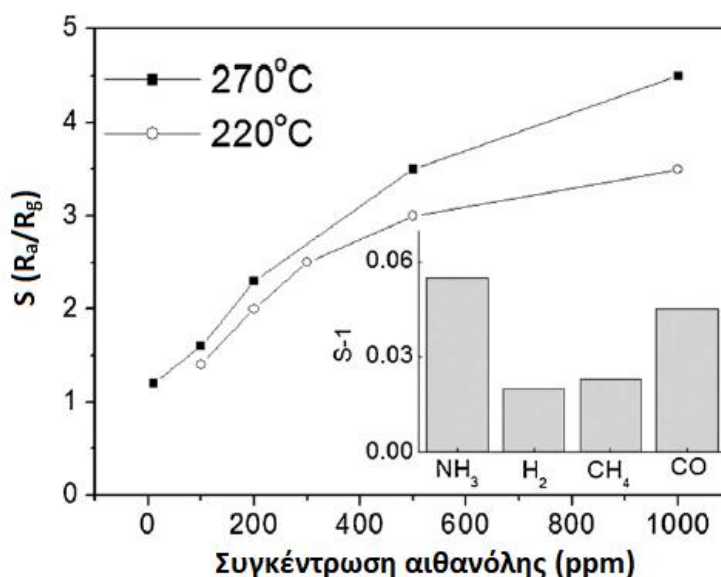
**Σχήμα 54.** Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων: (α) νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2$ , (β) παρασκευασμένες νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  και (γ) κρυσταλλικές νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  <sup>49</sup>.

Όπως φαίνεται στην εικόνα TEM (Σχήμα 55α), το μέσο μήκος και διάμετρος των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$  είναι 450 nm και 15 nm, αντίστοιχα. Το Σχήμα 55β είναι μία τυπική εικόνα TEM των νανο-ράβδων κελυφοειδούς πυρήνα. Τα μικτά οξείδια έχουν παρόμοιο μήκος με τις καθαρές νανο-ράβδους  $\text{CeO}_2$ , ενώ το πάχος είναι μεγαλύτερο. Δεν παρατηρούνται διαχωρισμένα σωματίδια, υποδηλώνοντας ότι οι νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2$  είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένες με  $\text{TiO}_2$ . Στο ένθετο του σχήματος 55β φαίνεται ότι το πάχος του εξωτερικού κελύφους είναι περίπου 10 nm. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 55γ, η στιβάδα του  $\text{TiO}_2$  είναι ομοιόμορφα επιστρωμένη στην επιφάνεια των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$ , με το πάχος της να μειώνεται περίπου στα 7.5 nm <sup>49</sup>.



**Σχήμα 55.** Εικόνες TEM των (α) νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$ , (β) ως παρασκευασμένων νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  και (γ) κρυσταλλικών νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  <sup>49</sup>.

Οι κρυσταλλικές νανο-ράβδοι  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα δεν έχουν μόνο απόκριση στους ατμούς αιθανόλης σε επίπεδο ppm, αλλά μπορούν επίσης να λειτουργούν σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (Σχήμα 56). Επιπλέον, όπως φαίνεται στο ένθετο του σχήματος 56, οι τιμές απόκρισης των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα σε συγκέντρωση 1000 ppm των αερίων  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}$  μετρημένων στους 320 °C, είναι μικρότερες από 1.1, υποδηλώνοντας την πολύ καλή εκλεκτικότητά τους ως προς τους ατμούς αιθανόλης <sup>49</sup>.



**Σχήμα 56.** Η απόκριση των αισθητήρων βασισμένων στις κρυσταλλικές νανο-ράβδους  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα με πάχος κελύφους 7.5 nm στους 270 °C και στους 220 °C σε ατμούς αιθανόλης. Ένθετο: η απόκριση των κρυσταλλικών νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  κελυφοειδούς πυρήνα με πάχος κελύφους 7.5 nm σε 1000 ppm  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}$  στους 320 °C <sup>49</sup>.

## 2.3 Συνδυασμός μεθόδων

### 2.3.1 Παρασκευή και χαρακτηρισμός καταλυτών $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ για εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με $\text{NH}_3$ <sup>50</sup>.

Καταλύτες  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν μέσω τριών διαφορετικών μεθόδων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) σ' ένα στάδιο, ο εμποτισμός και η συγκαταβύθιση. Οι αντίστοιχοι καταλύτες αναφέρονται ως CeTi(SG), CeTi(IM) και CeTi(CP) <sup>50</sup>.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους συνοψίζονται στον Πίνακα 9. Το δείγμα CeTi(SG) εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές επιφάνειας και ολικού όγκου των πόρων. Η μέση διάμετρος των πόρων ακολουθεί τη σειρά: CeTi(CP) < CeTi(SG) < CeTi(IM) <sup>50</sup>.

**Πίνακας 9.** Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων <sup>50</sup>.

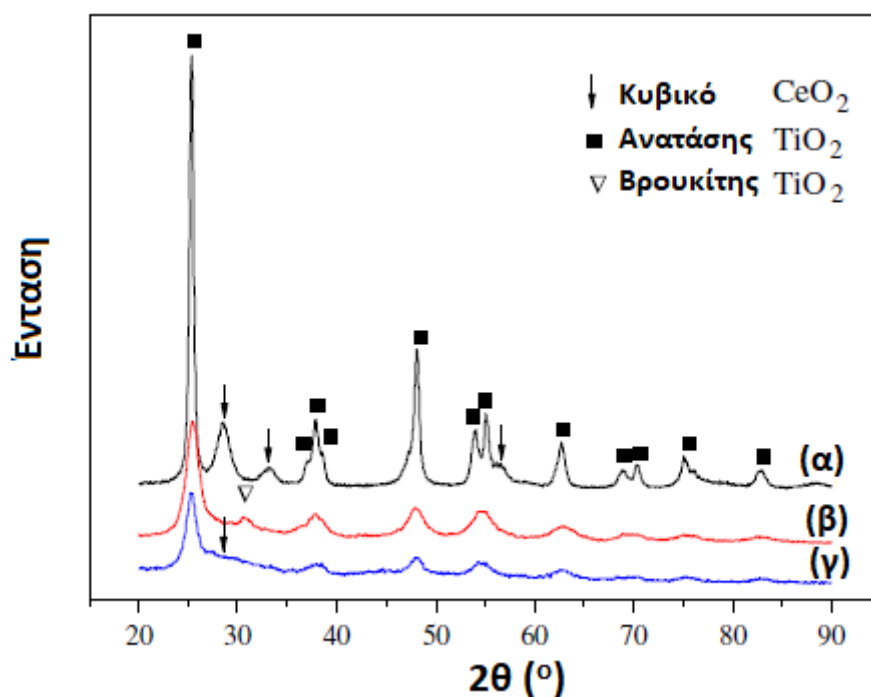
Δείγματα	Φόρτιση σε $\text{CeO}_2$ (%) <sup>*</sup>	Επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Ολικός όγκος πόρων ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη $\text{TiO}_2$ (nm)
CeTi(SG)	19.44	126.1	0.2860	9.074	5.5
CeTi(IM)	20.07	72.68	0.2185	12.02	18.4
CeTi(CP)	29.60	53.86	0.1178	8.748	7.2

<sup>\*</sup>Η αναλογία μάζας  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

Το Σχήμα 57 δείχνει τα ακτινογραφήματα XRD των καταλυτών  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Το δείγμα CeTi(SG) εμφανίζει μόνο τις χαρακτηριστικές γραμμές της φάσης του ανατάση  $\text{TiO}_2$ . Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης του κυβικού  $\text{CeO}_2$  μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη της δημητρίας σε άμορφη κατάσταση ή στο ότι τα σωματίδια είναι πολύ μικρά για να ανιχνευθούν από την ανάλυση XRD. Αυτό περαιτέρω υποδηλώνει ότι τα δύο οξείδια αλληλεπιδρούν ισχυρά στο δείγμα CeTi(SG). Πέρα από τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του ανατάση  $\text{TiO}_2$ , το δείγμα CeTi(CP) εμφανίζει μία πολύ αδύναμη κορυφή περίθλασης που οφείλεται στο επίπεδο (111) του κυβικού  $\text{CeO}_2$ . Σε αντίθεση, η κρυσταλλική φάση του κυβικού  $\text{CeO}_2$  είναι εμφανής στο δείγμα CeTi(IM), γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία περισσότερων κρυσταλλινών δημητρίας στο συγκεκριμένο δείγμα. Είναι προφανές ότι η μέθοδος σύνθεσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις επιμέρους ιδιότητες των υλικών. Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 57, η σχετική ένταση της

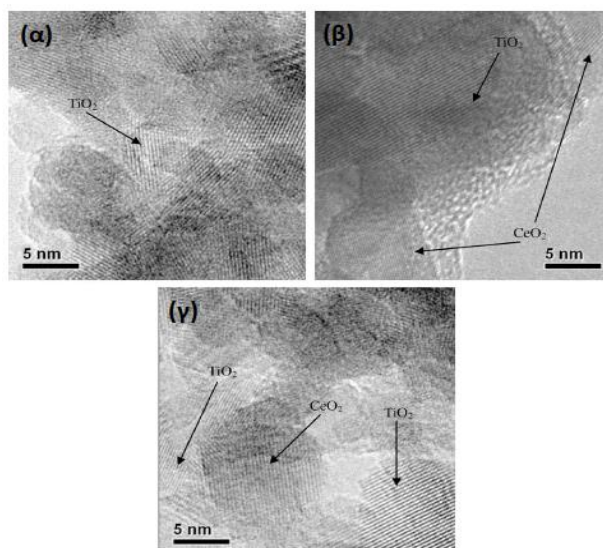


κύριας κορυφής ανατάση (101) για το δείγμα CeTi(IM) είναι μεγαλύτερη από τα άλλα δύο δείγματα, υποδηλώνοντας ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ δημητρίας και τιτανίας είναι ασθενέστερη. Το δείγμα CeTi(IM) έχει το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών της φάσης ανατάση  $\text{TiO}_2$  μεταξύ των τριών δειγμάτων <sup>50</sup>.



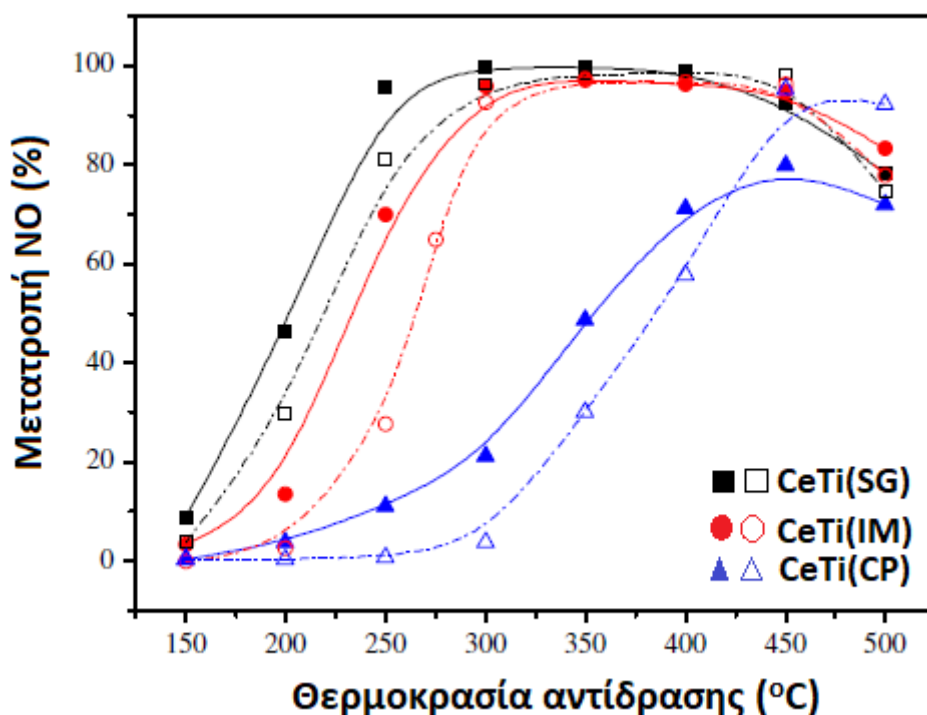
**Σχήμα 57.** Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων (α) CeTi(IM), (β) CeTi(SG) και (γ) CeTi(CP) <sup>50</sup>.

Οι εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης των καταλυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 58. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 58α, το κύριο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος CeTi(SG) είναι μικρότερο από 10 nm. Ωστόσο, για το δείγμα CeTi(IM) (Σχήμα 58β), το κύριο μέγεθος των σωματιδίων είναι περίπου 20 nm. Επιπρόσθετα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 58γ, το κύριο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος CeTi(CP) είναι περίπου 10 nm <sup>50</sup>.



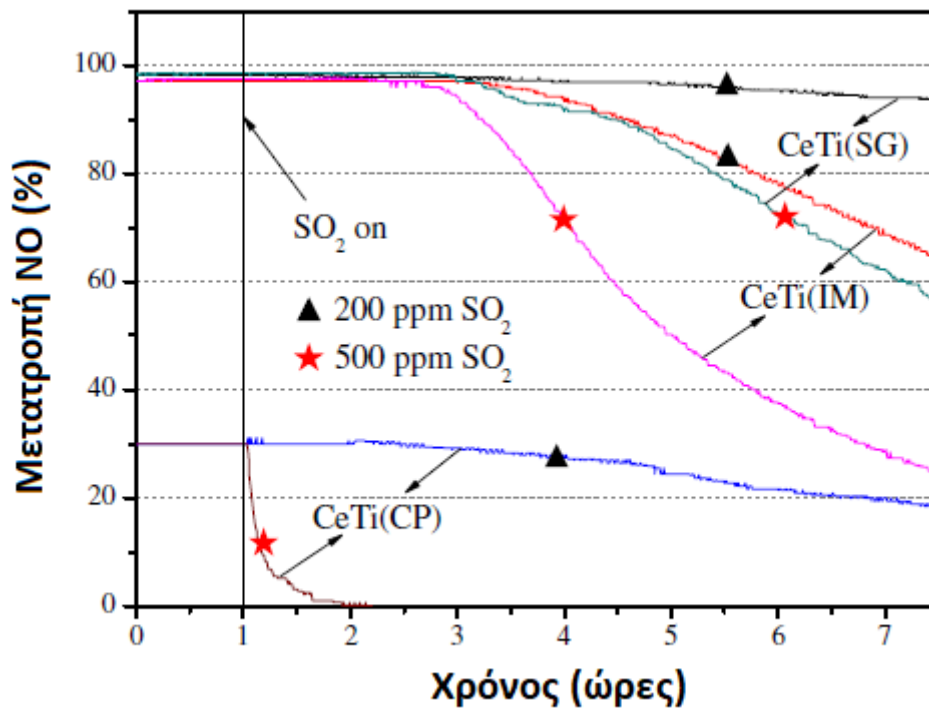
**Σχήμα 58.** Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης των δειγμάτων (α) CeTi(SG), (β) CeTi(IM) και (γ) CeTi(CP) <sup>50</sup>.

Οι μετατροπές του NO συναρτήσεως της θερμοκρασίας αντίδρασης υπό διαφορετική συγκέντρωση NO παρουσιάζονται στο Σχήμα 59. Είναι προφανές ότι το δείγμα CeTi(SG) δρα ιδιαίτερα αποτελεσματικά ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του NO σε θερμοκρασία μικρότερη από 400 °C. Το δείγμα CeTi(IM) εμφανίζει παρόμοια καταλυτική δραστηριότητα με το δείγμα CeTi(SG) σε θερμοκρασιακό εύρος 350-500 °C, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του NO, ενώ η δραστηριότητά του είναι χαμηλότερη από αυτή του δείγματος CeTi(SG) σε θερμοκρασία μικρότερη από 350 °C. Η μετατροπή του NO στο δείγμα CeTi(CP) είναι μικρότερη από 70% σε θερμοκρασιακό εύρος 300-400 °C και είναι η χαμηλότερη μεταξύ των τριών δειγμάτων. Είναι προφανές ότι η μέθοδος σύνθεσης έχει σημαντική επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα <sup>50</sup>.



**Σχήμα 59.** Μετατροπή του NO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους διαφορετικούς καταλύτες. Συνθήκες αντίδρασης:  $[O_2] = 3\%$ , ολική παροχή = 500 mL/min, GHSV = 50,000 h<sup>-1</sup>, (■●▲)  $[NO] = [NH_3] = 500$  ppm, (□○△)  $[NO] = [NH_3] = 1000$  ppm <sup>50</sup>.

Η μεταβολή της μετατροπής NO υπό διαφορετική συγκέντρωση SO<sub>2</sub> απεικονίζεται στο Σχήμα 60. Όταν στο ρεύμα τροφοδοσίας προστίθενται 200 ppm SO<sub>2</sub>, η μετατροπή του NO στο δείγμα CeTi(SG) μειώνεται κατά λιγότερο από 5% σε 6.5 ώρες. Για το δείγμα CeTi(IM) δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στη μετατροπή του NO σε διάστημα 2 ωρών περίπου, αλλά κατόπιν, μειώνεται πιο γρήγορα στο 63% περίπου, στις 4.5 ώρες. Όσον αφορά το δείγμα CeTi(CP), η αρχική δραστηριότητα είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή των άλλων δύο καταλυτών. Αν και η μείωση της μετατροπής του NO λαμβάνει χώρα αργά, η δραστηριότητα παραμένει η χαμηλότερη. Παρ' όλα αυτά, κατά την προσθήκη 500 ppm SO<sub>2</sub>, η μετατροπή του NO στα τρία δείγματα μειώνεται πιο γρήγορα. Η σειρά μείωσης της καταλυτικής δραστηριότητας είναι η εξής: CeTi(SG) < CeTi(IM) < CeTi(CP). Επομένως, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel σ' ένα στάδιο εμφανίζει την καλύτερη αντίσταση στο SO<sub>2</sub>. Η προσρόφηση του SO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του CeTi(SG) καταστέλλεται συγκριτικά με τους άλλους δύο καταλύτες λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στη δημητρία και την τιτάνια και λόγω των διαφορετικών ειδών Ce που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη <sup>50</sup>.



Σχήμα 60. Επίδραση του SO<sub>2</sub> στη μετατροπή του NO σε διαφορετικούς καταλύτες. Συνθήκες αντίδρασης: [NO] = [NH<sub>3</sub>] = 1000 ppm, [O<sub>2</sub>] = 3%, ολική παραγωγή = 500 mL/min, θερμοκρασία αντίδρασης = 350 °C και GHSV = 50,000 h<sup>-1</sup> <sup>50</sup>.

## Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι μέθοδοι σύνθεσης των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  που πραγματοποιήθηκαν και παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά, μορφολογικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά των προς ανάπτυξη υλικών. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης Βιομηχανικών, Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων και Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας σε συνεργασία με το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) στο Ηράκλειο Κρήτης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρούσα Διπλωματική Εργασία στο πλαίσιο της εν εξελίξει διδακτορικής διατριβής της κας Σοφίας Στέφα με τίτλο «Ορθολογικός σχεδιασμός και ανάπτυξη νανοδομημένων καταλυτών μη-ευγενών μετάλλων για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές» (Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης).

### 3.1 Σύνθεση μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ μέσω διαφορετικών μεθόδων

Η σύνθεση των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  πραγματοποιήθηκε μέσω δύο διαφορετικών μεθόδων, της καταβύθισης και της υδροθερμικής μεθόδου σ' ένα και δύο στάδια, με ατομική αναλογία  $\text{Ce}/\text{Ti} = 4/1$ .

Σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της μεθόδου καταβύθισης ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ ): Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η πλήρης διάλυση των πρόδρομων ενώσεων δημητρίου ( $10.4 \text{ mmol Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και τιτανίου ( $2.6 \text{ mmol TiOSO}_4$ ) σε δις απιονισμένο νερό και η μεταξύ τους ανάμιξη. Έπειτα, στο παραπάνω διάλυμα προστέθηκε διάλυμα αμμωνίας (25% v/v  $\text{NH}_3$ ) υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου, έως το pH να φτάσει στην τιμή 10 και να διατηρηθεί σταθερό για 3 ώρες.

Σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σ' ένα στάδιο ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$ ): Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η διάλυση  $3.0 \text{ mol NaOH}$  σε  $75 \text{ mL}$  δις απιονισμένου νερού. Έπειτα, στο παραπάνω υδατικό διάλυμα προστέθηκαν  $20 \text{ mmol Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $5.0 \text{ mmol TiOSO}_4$  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.

Σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε δύο στάδια ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$ ): Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του καθαρού υποστρώματος δημητρίου νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας ( $\text{CeO}_2\text{-NRs}$ ). Συγκεκριμένα, έγινε διάλυση  $2.75 \text{ mol NaOH}$  σε  $75 \text{ mL}$  δις απιονισμένου νερού και προσθήκη  $175 \text{ mL}$  υδατικού διαλύματος που περιέχει  $23 \text{ mmol Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0.13 \text{ M}$ ) στο παραπάνω διάλυμα  $\text{NaOH}$  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. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση και έκπλυση με δις απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$  μέχρι το pH να φτάσει στην τιμή 7 και τελική έκπλυση με

αιθανόλη. Το ίζημα ξηράνθηκε στους 90 °C για 12 ώρες και ακολούθησε πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες υπό ροή αέρα (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min). Στο δεύτερο στάδιο 0.075 g  $\text{CeO}_2\text{-NRs}$  διαλύθηκαν σε 100 mL δις απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$  υπό έντονη ανάδευση. Στη συνέχεια, 25 mL από το υδατικό διάλυμα 0.2 mol/L  $\text{TiOSO}_4$  προστίθενται στο ανωτέρω διάλυμα. Το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για 3 ώρες και έπειτα πραγματοποιείται γήρανση αυτού σε θερμοκρασία δωματίου για 2-3 ώρες.

Σε κάθε περίπτωση (καταβύθιση και υδροθερμική μέθοδος σ' ένα και δύο στάδια) πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση για παραλαβή του στερεού, έκπλυση με δις απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο και για ν' απομακρυνθούν τυχόν συγκαταβυθισμένα άλατα, 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).

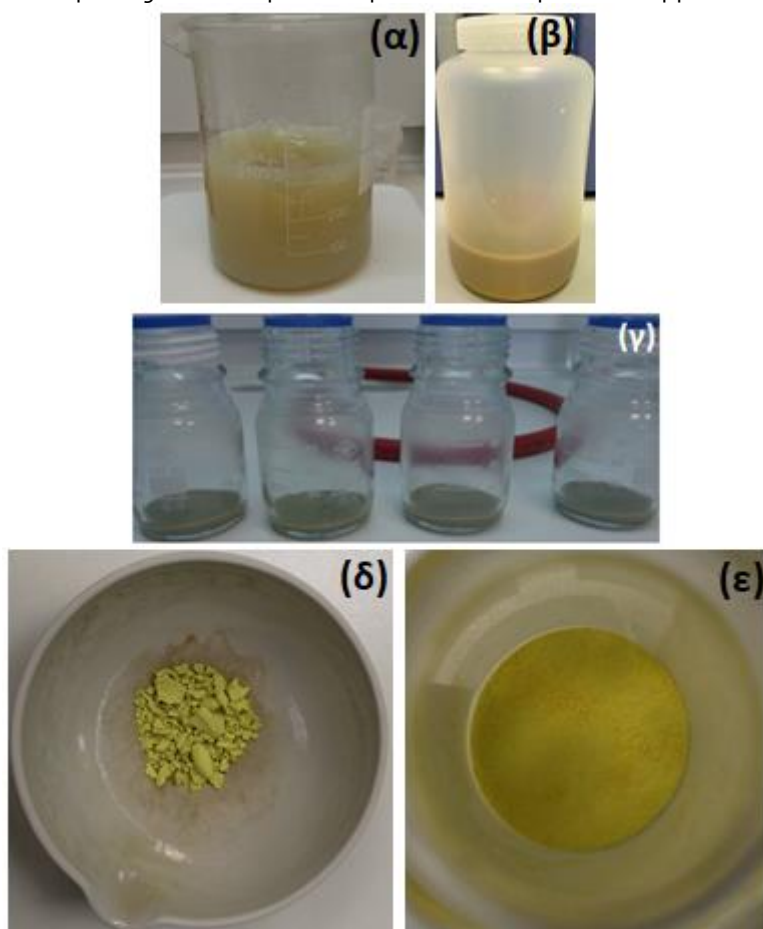


**Εικόνα 1.** Ο φούρνος όπου πραγματοποιείται η γήρανση του υδατικού διαλύματος ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ) στους 90 °C για 24 ώρες.





**Εικόνα 2.** Η φυγόκεντρος όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του στερεού μέσω εκπλύσεων με δις απιονισμένο νερό και τελική έκπλυση με αιθανόλη.



**Εικόνα 3.** Τα στάδια της υδροθερμικής σύνθεσης σ' ένα στάδιο των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ : (α) ανάμιξη των υδατικών διαλυμάτων (διάλυμα  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{TiOSO}_4$  με διάλυμα  $\text{NaOH}$ ), (β) το διάλυμα μετά τη γήρανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 24 ώρες, (γ) το προκύπτον στερεό κατόπιν εκπλύσεων μέσω φυγοκέντρωσης 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 την πύρωση στους  $500^\circ\text{C}$  για 2 ώρες κι αφού έχει κονιορτοποιηθεί. Τα ίδια στάδια περιγράφουν και τη σύνθεση του καθαρού υποστρώματος δημητριάς ( $\text{CeO}_2\text{-NRs}$ ).

## 3.2 Μελέτες Χαρακτηρισμού

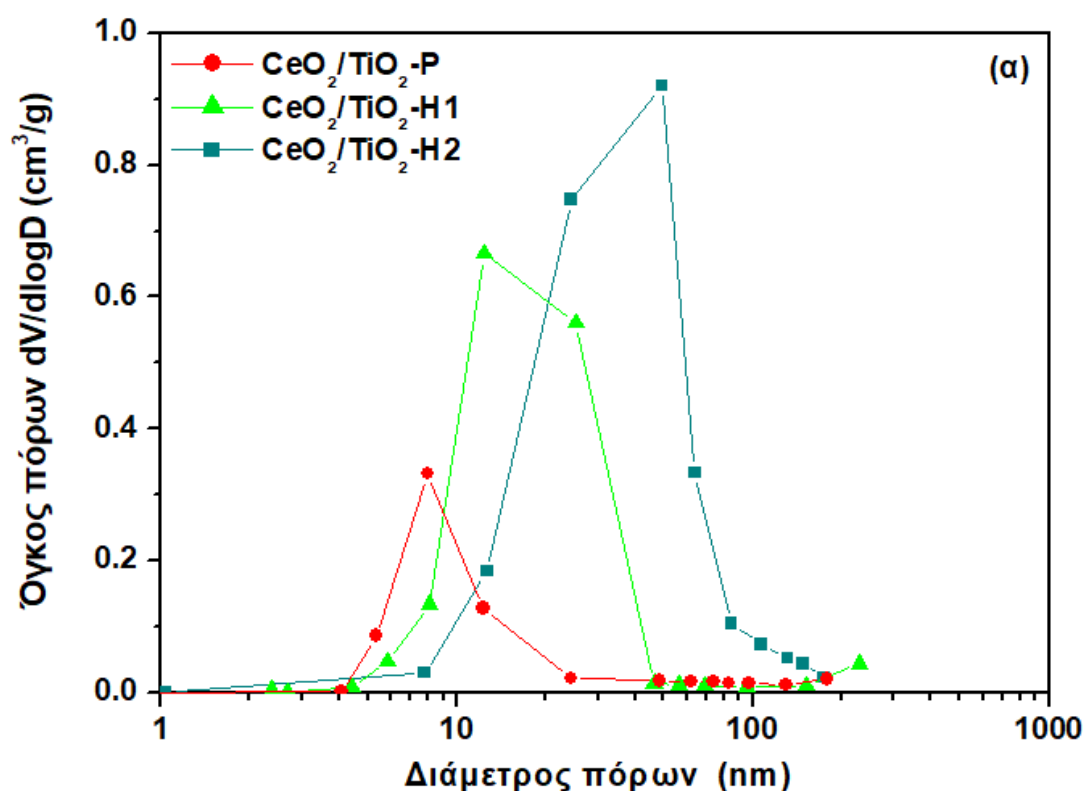
### 3.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (BET και XRD)

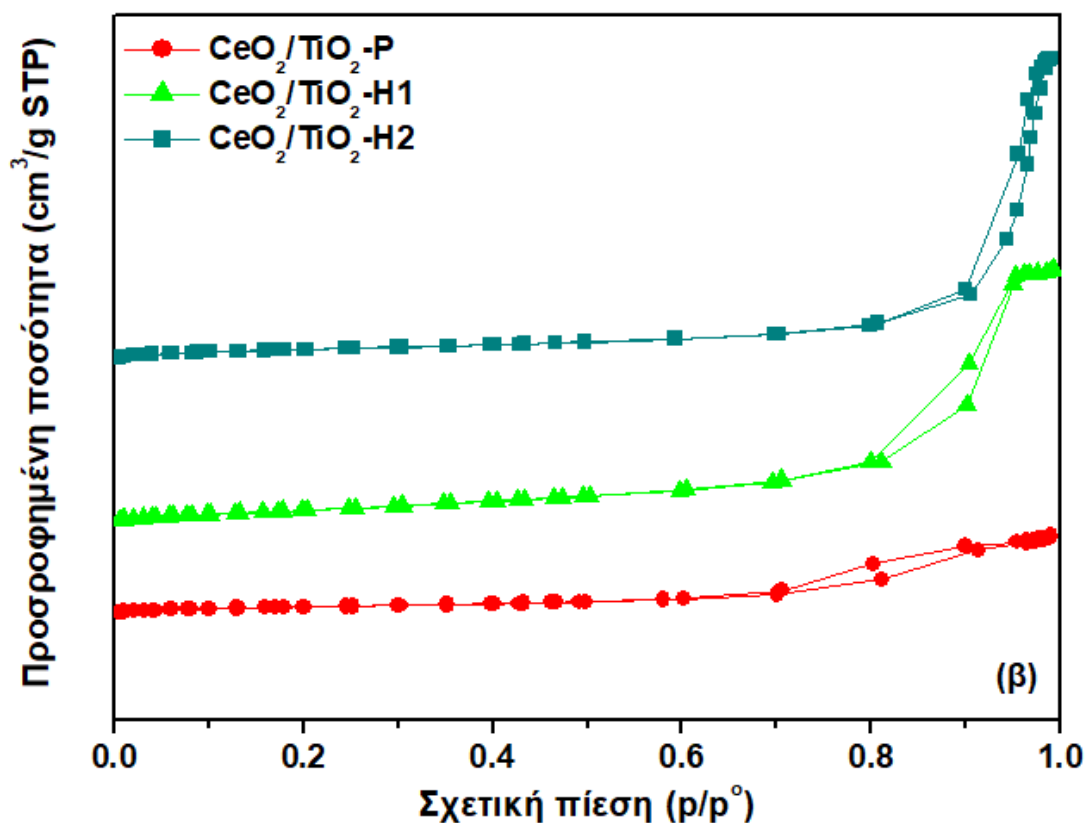
Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η εξής σειρά, αναφορικά με την επιφάνεια BET:  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  ( $100.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$  ( $63.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$  ( $41.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Όπως φαίνεται απ' τον Πίνακα 10, το δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο σ' ένα στάδιο παρουσιάζει τη μικρότερη μέση διάμετρο κρυσταλλίτη ( $9.4 \text{ nm}$ ) ακολουθούμενο από τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$  ( $12.2 \text{ nm}$ ) και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$  ( $13.5 \text{ nm}$ ).

Πίνακας 10. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

Δείγμα	Ανάλυση BET			Ανάλυση XRD		
	Επιφάνεια BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Όγκος πόρων ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Μέσο μέγεθος πόρων (nm)	Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη $\text{CeO}_2$ $D_{\text{XRD}}$ (nm)	Παράμετρος πλέγματος a (nm) $a = b = c$	Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας ( $\text{nm}^3$ )
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$	41.5	0.13	9.3	12.2	0.540	0.157
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$	100.9	0.41	15.0	9.4	0.542	0.159
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$	63.2	0.48	24.1	13.5	0.542	0.159

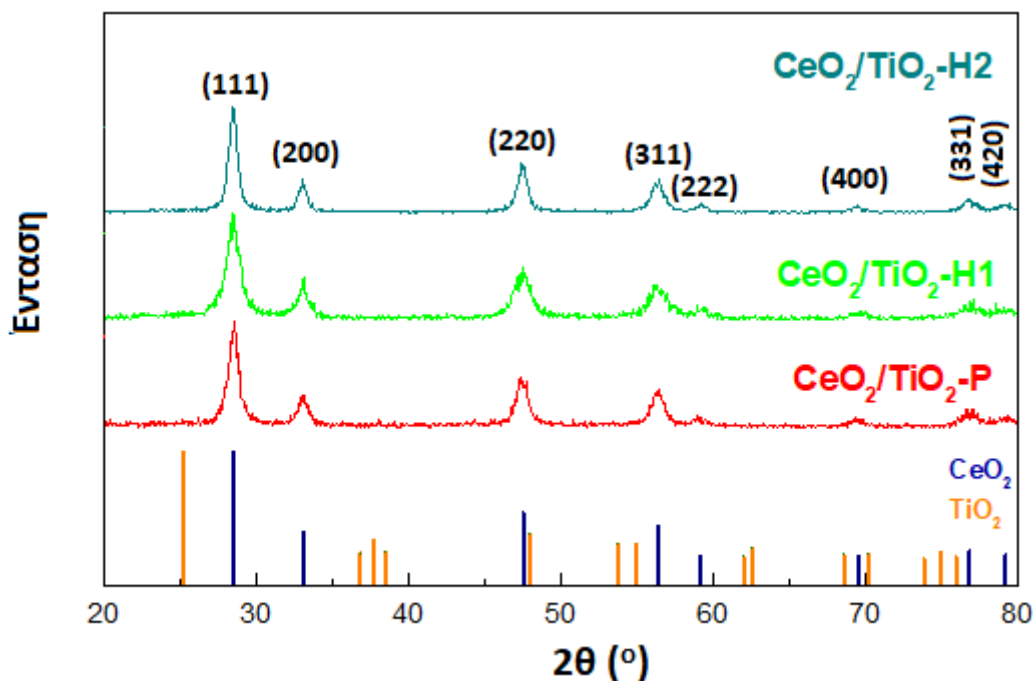
Το Σχήμα 61α δείχνει την κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , με τα δείγματα της υδροθερμικής μεθόδου να παρουσιάζουν μια ευρεία μεσοπορώδη κατανομή. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης (Σχήμα 61β) επιβεβαιώνουν τη μεσοπορώδη φύση των υλικών <sup>50</sup>.





Σχήμα 61. (α) Καμπύλες κατανομής του μεγέθους των πόρων, (β) ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

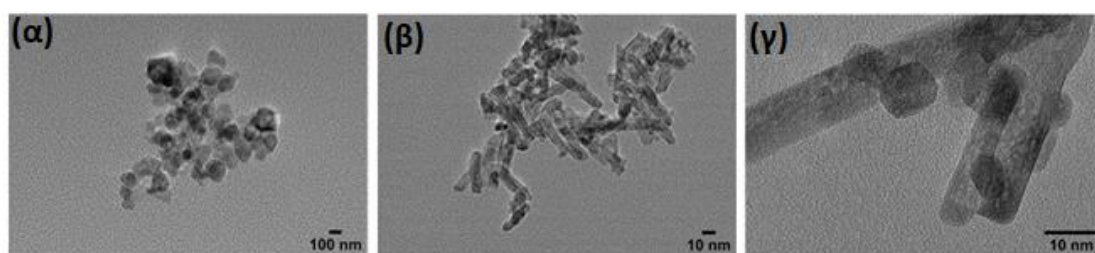
Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 62. Οι κύριες κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420) αποδίδονται στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίας<sup>51</sup>, ενώ η φάση του οξειδίου του τιτανίου δεν εμφανίζεται στα ακτινογραφήματα, πιθανότατα λόγω του πολύ μικρού του ποσοστού στα δείγματα σε συνδυασμό με την καλή του διασπορά<sup>52</sup>.



Σχήμα 62. Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

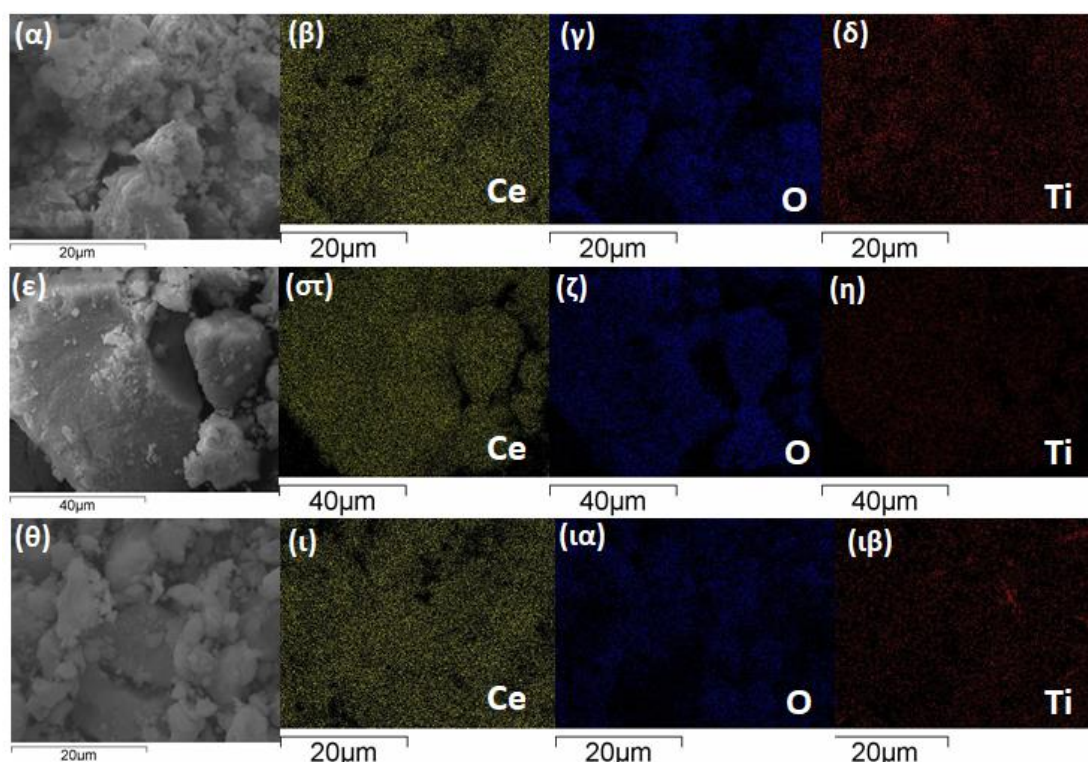
### 3.2.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά (SEM-EDS και TEM)

Στο Σχήμα 63 παρουσιάζεται η μορφολογία (TEM) των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . Συγκεκριμένα, το δείγμα της καταβύθισης (Σχήμα 63α) παρουσιάζει άμορφα νανοσωματίδια χωρίς κάποια συγκεκριμένη μορφολογία, ενώ στα δείγματα της υδροθερμικής μεθόδου (Σχήμα 63β και γ) είναι εμφανής η παρουσία της νανοραβδοειδούς μορφολογίας. Ειδικότερα, στο δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$  διακρίνονται διαχωρισμένα σωματίδια τιτανίας πάνω στις νανο-ράβδους δημητρίας, κάτι που δεν υφίσταται στο δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$ .



Σχήμα 63. Εικόνες TEM των δειγμάτων: (α)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ , (β)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  και (γ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$ .

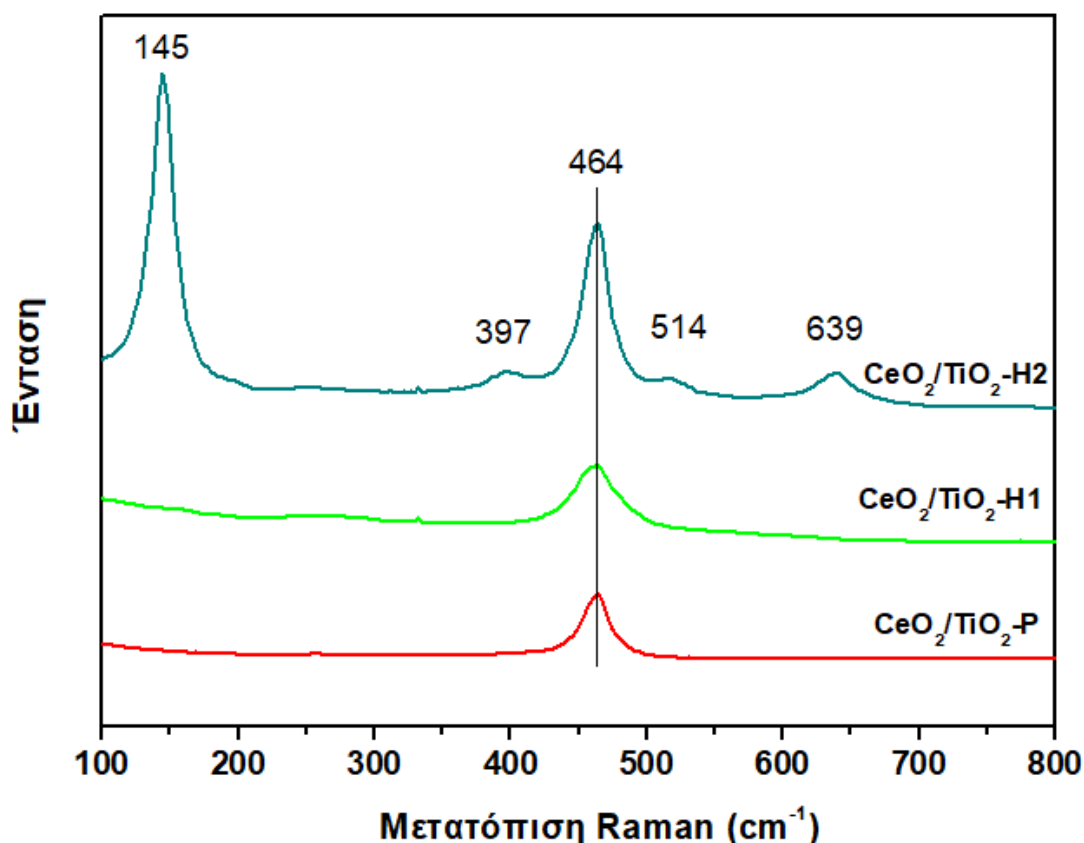
Επιπλέον, στα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM-EDS (Σχήμα 64) προκειμένου να ληφθεί η στοιχειακή χαρτογράφηση των μικτών οξειδίων. Οι εικόνες SEM των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$  παρουσιάζονται στα σχήματα 64α, ε και θ, αντίστοιχα, ενώ οι εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης των υλικών φαίνονται στα σχήματα 64β-δ, 64στ-η και 64ι-ιβ, αντίστοιχα. Όπως είναι προφανές, σε όλα τα δείγματα υπάρχει μια ομοιόμορφη κατανομή των στοιχείων (Ce, O, Ti).



**Σχήμα 64.** Εικόνες SEM-EDS στοιχειακής χαρτογράφησης των δειγμάτων: (α-δ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ , (ε-η)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  και (θ-ιβ)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$ .

### 3.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Το Σχήμα 65 παρουσιάζει τα φάσματα Raman των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . Οι κορυφές σε  $145$ ,  $397$ ,  $514$  και  $639\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στην φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$  και η κορυφή σε  $464\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο  $\text{CeO}_2$ . Όπως φαίνεται απ' το σχήμα, η φάση του ανατάση φαίνεται μόνο στο δείγμα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο σε δύο στάδια, πιθανότατα λόγω της ύπαρξης διαχωρισμένων σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στην επιφάνεια των νανο-ράβδων δημητρίας, όπως παρατηρήθηκε απ' την ανάλυση TEM (Σχήμα 63γ). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή  $F_{2g}$  ( $464\text{ cm}^{-1}$ ) που είναι χαρακτηριστική της κυβικής δομής φθορίτη της δημητρίας κυριαρχεί σε όλα τα δείγματα, με την έντασή της, ωστόσο, να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Συγκεκριμένα, το εύρος της ζώνης  $F_{2g}$  μπορεί να συσχετιστεί με τα φυσικοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, καθώς τα μικρότερα σωματίδια παρουσιάζουν, συνήθως, ευρύτερες κορυφές  $F_{2g}$ <sup>53</sup>.



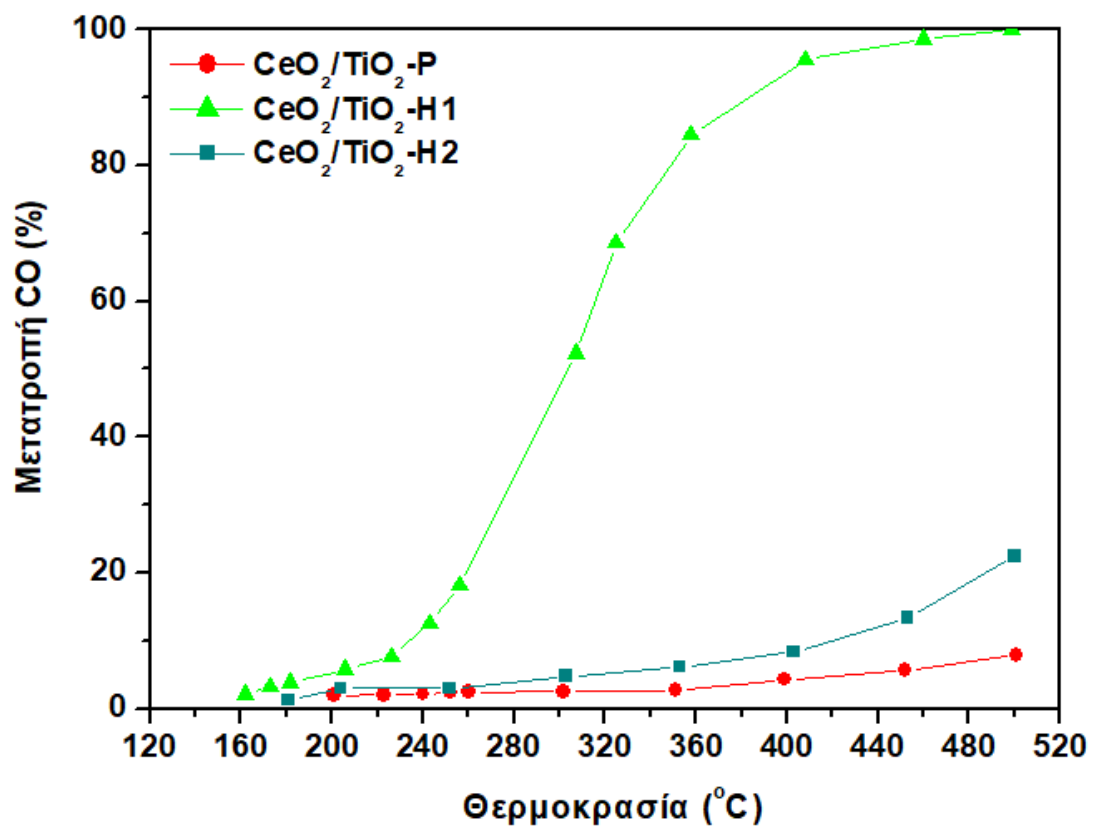
Σχήμα 65. Φάσματα Raman των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

### 3.3 Καταλυτικά Αποτελέσματα

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

Τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μελετήθηκαν ως προς την οξείδωση του CO προκειμένου να διασαφηνιστεί η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης στην καταλυτική δραστηριότητα. Το Σχήμα 66 δείχνει τη μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . Το δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$  εμφανίζει σχεδόν μηδενική ενεργότητα και το δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$  που παρασκευάστηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε δύο στάδια εμφανίζει, επίσης, πολύ χαμηλή ενεργότητα (~22% μετατροπή του CO στους 500 °C). Ωστόσο, το δείγμα της υδροθερμικής μεθόδου σ' ένα στάδιο ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$ ) παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά έχοντας μια θερμοκρασία ημίσειας μετατροπής ( $T_{50}$ ) ίση με 300 °C περίπου, γεγονός που σχετίζεται με τα προηγμένα φυσικοχημικά και μορφολογικά του χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά του δείγματος  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  μπορεί να αποδοθεί στα προηγμένα χαρακτηριστικά υψής (υψηλή επιφάνεια BET), δομής (μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών) καθώς και στην ομοιόμορφη κατανομή του  $\text{TiO}_2$  στην επιφάνεια των νανο-ράβδων  $\text{CeO}_2$ . Οι παράγοντες αυτοί αναμένεται να επηρεάζουν σημαντικά την συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ των δυο οξειδίων προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης εξαιρετικά ενεργών καταλυτικών υλικών.





Σχήμα 66. Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης.

## Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  στα χαρακτηριστικά υφής, δομής, μορφολογίας και κατ' επέκταση στη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO. Νανο-σωματίδια δημητρίας-τιτανίας παρασκευάστηκαν μέσω δύο διαφορετικών μεθόδων, ήτοι: (i) της μεθόδου καταβύθισης και (ii) της υδροθερμικής μεθόδου σ' ένα και δύο στάδια και χαρακτηρίστηκαν μέσω των τεχνικών BET, XRD, SEM-EDS, TEM και Raman. Το δείγμα της υδροθερμικής μεθόδου σ' ένα στάδιο ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$ ) επέδειξε τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, καθώς εμφάνισε προηγμένα φυσικοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν την σημαντική επίδραση της μεθόδου σύνθεσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προς ανάπτυξη υλικών, με άμεσο αντίκτυπο στην καταλυτική τους συμπεριφορά. Ως εκ τούτου ο ορθολογικός σχεδιασμός μικτών οξειδίων απαλλαγμένων ευγενών μετάλλων μέσω προηγμένων μεθόδων σύνθεσης, μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων, ιδιαίτερα σε επίπεδο νανο-κλίμακας, και ως εκ τούτου σε καταλυτικά συστήματα χαμηλού κόστους και υψηλής δραστηριότητας για ποικίλες περιβαλλοντικές/ενεργειακές εφαρμογές.

## Βιβλιογραφία

- 1 K. Kakaei, M. D. Esrafil and A. Ehsani, *Interface Science and Technology*, 2019, **27**, 1–21.
- 2 W. Huang and Y. Gao, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 3772–3784.
- 3 D. Zhang, X. Du, L. Shi and R. Gao, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 14455–14475.
- 4 Ε. Σπυροπούλου, *Διπλωματική Εργασία*, Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος-μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένα σε οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), 2015, Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 5 M. Melchionna and P. Fornasiero, *Materials Today*, 2014, **17**, 349–357.
- 6 T. Montini, M. Melchionna, M. Monai and P. Fornasiero, *Chemical Reviews*, 2016, **116**, 5987–6041.
- 7 K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75**, 189–200.
- 8 I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Journal of Catalysis*, 2008, **259**, 123–132.
- 9 F.S. da Silva and T.M. de Souza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 26020–26036.
- 10 G. Hinds and E. Brightman, *International Journal of Energy*, 2015, **40**, 2785–2791.
- 11 Z. Tao, H. Ding, X. Chen, G. Hou, Q. Zhang, M. Tang and W. Gu, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **663**, 750–754.
- 12 K. Tanwar, N. Jaiswal, D. Kumar and O. Parkash, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **684**, 683–690.
- 13 B.F. Yu, Z.B. Hu, M. Liu, H.L. Yang, Q.X. Kong and Y.H. Liu, *International Journal of Refrigeration*, 2009, **32**, 3–20.
- 14 L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia and G. Deganello, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **66**, 217–227.
- 15 M. Alifanti, M. Florea and V.I. Pârvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **70**, 400–405.
- 16 C. Hu, Q. Zhu, Z. Jiang, L. Chen and R. Wu, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **152**, 583–590.

- 17 X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang and W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62**, 265–273.
- 18 M. Cargnello, J.J. Delgado Jaén, J.C. Hernández Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J.J. Calvino Gámez, R.J. Gorte and P. Fornasiero, *Science*, 2012, **337**, 713–717.
- 19 C. Sun, H. Li and L. Chen, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 8475–8505.
- 20 C. Sun, J. Sun, G. Xiao, H. Zhang, X. Qiu, H. Li and L. Chen, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 13445–13452.
- 21 W.-I. Hsiao, Y.-S. Lin, Y.-C. Chen and C.-S. Lee, *Chemical Physics Letters*, 2007, **441**, 294–299.
- 22 B.W.-L. Jang, R. Gläser, M. Dong and C.-J. Liu, *Energy and Environmental Science*, 2010, **3**, 253.
- 23 S.M. Hirst, A.S. Karakoti, R.D. Tyler, N. Sriranganathan, S. Seal and C.M. Reilly, *Small*, 2009, **5**, 2848–2856.
- 24 Y. Wang, Y. He, Q. Lai and M. Fan, *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**, 2139–2177.
- 25 S. Eiden-Assmann, J. Widoniak and G. Maret, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 6–11.
- 26 B.L. Bischoff and M.A. Anderson, *Chemistry of Materials*, 1995, **7**, 1772–1778.
- 27 F. Wang, Z. Shi, F. Gong, J. Jiu and M. Adachi, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, **15**, 754–759.
- 28 Z. Liu, D.D. Sun, P. Guo and J.O. Leckie, *Chemistry A European Journal*, 2007, **13**, 1851–1855.
- 29 W.S. Nam and G.Y. Han, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003, **20**, 1149–1153.
- 30 X. Lü, S. Ding, Y. Xie and F. Huang, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **2011**, 2879–2883.
- 31 G.J. Wilson, G.D. Will, R.L. Frost and S.A. Montgomery, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 1787–1791.
- 32 C.-C. Chung, T.-W. Chung and T.C.-K. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, 2301–2307.
- 33 P. Zhang, S. Yin and T. Sato, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**, 118–122.
- 34 Y. Wang, A. Zhou and Z. Yang, *Materials Letters*, 2008, **62**, 1930–1932.
- 35 X. Shen, J. Zhang and B. Tian, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**, 651–657.
- 36 C. Gionco, M.C. Paganini, S. Agnoli, A.E. Reeder and E. Giamello, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 10918–10926.
- 37 L. Artiglia and S. Agnoli, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**, 20809–20816.

- 38 F. Chen, P. Ho, R. Ran, W. Chen, Z. Si, X. Wu, D. Weng, Z. Huang and C. Lee, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **714**, 560–566.
- 39 V. Kumar, W.-F. Chen, X. Zhang, Y. Jiang, P. Koshy and C.C. Sorrell, *Ceramics International*, 2019, **45**, 22085–22094.
- 40 X. Yao, R. Zhao, L. Chen, J. Du, C. Tao, F. Yang and L. Dong, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **208**, 82–93.
- 41 Z. Fei, Y. Yang, M. Wang, Z. Tao, Q. Liu, X. Chen, M. Cui, Z. Zhang, J. Tang and X. Qiao, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**, 930–939.
- 42 K. Ma, K. Guo, L. Li, W. Zou, C. Tang and L. Dong, *Catalysis Communications*, 2019, **128**, 105719.
- 43 X. Qu, D. Xie, L. Gao and F. Du, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, **26**, 657–662.
- 44 J.C. Cano-Franco and M. Álvarez-Láinez, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, **90**, 190–197.
- 45 X. Gao, Y. Jiang, Y. Zhong, Z. Luo and K. Cen, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**, 734–739.
- 46 W.-T. Chen, K.-B. Chen, M.-F. Wang, S.-F. Weng, C.-S. Lee and M.C. Lin, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 3286–3288.
- 47 G.B. Vieira, H.J. José, M. Peterson, V.Z. Baldissarelli, P. Alvarez and R. De F.P.M. Moreira, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, **353**, 325–336.
- 48 S. Samadi, G. Asadi Cordshooli, M. Yousefi, K. Kalateh and S. Zakaria, *Sensor Review*, 2018, **38**, 458–466.
- 49 Y.-J. Chen, G. Xiao, T.-S. Wang, F. Zhang, Y. Ma, P. Gao, C.-L. Zhu, E. Zhang, Z. Xu and Q.-h. Li, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, **156**, 867–874.
- 50 X. Gao, Y. Jiang, Y. Fu, Y. Zhong, Z. Luo and K. Cen, *Catalysis Communications*, 2010, **11**, 465–469.
- 51 T.R. Sahoo, M. Armandi, R. Arletti, M. Piumetti, S. Bensaid, M. Manzoli, S.R. Panda and B. Bonelli, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**, 31–45.
- 52 S. Li, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Li, G. Chen, W. Dong, Z. Wu, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu and J. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**, 498–506.
- 53 M. Piumetti, S. Bensaid, T. Andana, M. Dosa, C. Novara, F. Giorgis, N. Russo and D. Fino, *Catalysts*, 2017, **7**, 174.