



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ, 73100 ΧΑΝΙΑ

Διπλωματική Εργασία

---

***«Μελέτη της δραστηρότητας περοβσκιτικών υλικών  
για την οξείδωση CO»***

---

ΚΟΙΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ, 73100 ΧΑΝΙΑ

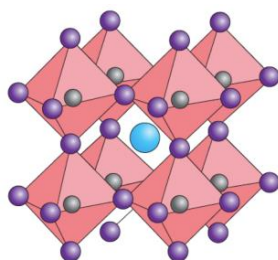
Διπλωματική Εργασία

---

***«Μελέτη της δραστηριότητας περοβσκιτικών  
υλικών για την οξείδωση CO»***

---

ΚΟΙΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ



**Επιβλέπων καθηγητής:** Γεντεκάκης Ιωάννης

**Τριμελής επιτροπή:** Γεντεκάκης Ιωάννης (Καθηγητής)

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Αναπληρώτρια καθηγήτρια)

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (Επίκουρος καθηγητής)

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ, 73100 ΧΑΝΙΑ

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης"

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, φτάνει στο τέλος του ένας μακρύς, δύσκολος αλλά και ευχάριστος κύκλος σπουδών.

Θα ήθελα, λοιπόν να ευχαριστήσω θερμά όλα εκείνα τα άτομα που βοήθησαν για να επιτευχθεί η συγκεκριμένη εργασία. Αρχικά, θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή Ιωάννη Β. Γεντεκάκη, ο οποίος μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα καθώς και την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε κατά την διάρκεια εκπόνησής της. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Δρόσου Αικατερίνη, για την σημαντική βοήθεια, την άψογη συνεργασία και την ηθική συμπαράσταση που χρειάστηκαν καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την εξαιρετική συνεργασία και το φιλικό περιβάλλον που υπήρχε. Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τους γονείς μου και τον αδελφό μου για την υπομονή, την τεράστια στήριξη όλα αυτά τα χρόνια σπουδών καθώς και τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καταλυτική οξείδωση του CO είναι μια ευρέως διαδεδομένη αντίδραση μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub> η οποία έχει αποτελέσει αντικείμενο επιστημονικής έρευνας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε πειραματικά η δραστικότητα περοβσκιτικών υλικών με χημικό τύπο La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0.3, 0.5 και 0.7) για την οξείδωση του CO σε συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>. Οι περοβσκίτες με δομή ABO<sub>3</sub>, παρουσιάζουν πολύ καλές καταλυτικές ιδιότητες, σταθεροποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και λόγω της χρησιμότητάς τους σε διάφορες καταλυτικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ικανοί να αντικαταστήσουν τα ευγενή μέταλλα στους καταλυτικά τριοδικούς μετατροπείς. Για την εκτέλεση των κινητικών πειραμάτων, οι περοβσκίτες LSMx μελετήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 450°C, με σύσταση αέριας τροφοδοσίας 1% CO + 5% O<sub>2</sub> σε ισορροπία με He και F<sub>T</sub>=160 cc/min. Η καταλυτική τους ενεργότητα μελετήθηκε μετά από διάφορα στάδια προ-επεξεργασίας, δηλαδή μετά από προ-αναγωγή και προ-οξείδωση, ενώ η θερμική σταθερότητα τους μελετήθηκε μετά την εφαρμογή ενός συγκεκριμένου πρωτοκόλλου θερμικής γήρανσης που περιλάμβανε διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης στους 600°C και 750°C. Επιπλέον, αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των περοβσκιτών με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων X σε σκόνη (XRD) και με την μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H<sub>2</sub>-TPR). Τέλος, μελετήθηκε η χρήση των LSMx ως ενεργοί φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων, όπως το Ru και το Ir. Από τις τεχνικές χαρακτηρισμού βρέθηκε ότι η ειδική επιφάνεια των περοβσκιτών κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές στο εύρος 6.8 έως 12 m<sup>2</sup>/gr. Επιπλέον, από τις μετρήσεις XRD διαπιστώθηκε ο σχηματισμός της περοβσκιτικής δομής, καθώς η ύπαρξη και άλλων οξειδίων Mn και La. Από τα πειράματα H<sub>2</sub>-TPR υπολογίστηκαν οι τιμές ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC), οι οποίες κυμαίνονται από 670 έως και 1220 μmol O<sub>2</sub>/gr, ενώ παρατηρείται σταδιακή αύξηση με την ταυτόχρονη αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr. Από τα κινητικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι οι περοβσκίτες LSMx είναι ενεργοί στην οξείδωση του CO (σε συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>) στο θερμοκρασιακό εύρος 100°C έως 450°C, ωστόσο η καταλυτική τους ενεργότητα εξαρτάται από το στάδιο προ-επεξεργασίας, αφού όταν βρίσκονται στην προ-ανηγμένη φάση δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την προ-οξειδωμένη. Επιπλέον, στην προ-ανηγμένη κατάσταση των LSMx παρατηρείται το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης, το οποίο μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr.

Η καταλυτική δραστικότητα των LSMx παραμένει σταθερή ακόμα και μετά από διαδοχικούς κύκλους γήρανσης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε οξειδωτικές συνθήκες. Τέλος, οι LSMx μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς εναπόθεσης ευγενών μετάλλων (π.χ. Ir, Ru) δίνοντας καλά αποτελέσματα. Ωστόσο, το κομμάτι αυτό έρευνας χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αρκετά αισιόδοξα και με περαιτέρω μελέτη μπορούν να υποδειχθούν υποσχόμενα σε πιο πολύπλοκες αντιδράσεις.

## SUMMARY

The catalytic oxidation of CO is a widespread reaction of converting CO to CO<sub>2</sub> which has been the subject of scientific research. In present thesis, the activity of perovskite materials with chemical formula La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0.3, 0.5 and 0.7) for the oxidation of CO in conditions of excess O<sub>2</sub>, was experimentally studied. Perovskites with structure ABO<sub>3</sub> show very good catalytic properties, are stable at high temperatures and due to their utility in various catalytic redox reactions are able to replace noble metals in catalytic three-way converters. To perform the kinetic experiments, LSMx perovskites were studied in a temperature range of 100°C - 450°C, with a feed gas composition of 1% CO + 5% O<sub>2</sub> in equilibrium with He and F<sub>T</sub>=160 cc/min. Their catalytic activity was studied after various pre-treatment steps, i.e., after pre-reduction and pre-oxidation, while their thermal stability was studied after applying a specific thermal aging protocol that included successive oxidation cycles at 600°C and 750°C. In addition, the physicochemical and structural properties of the perovskites were evaluated by various characterization techniques such as BET, XRD and H<sub>2</sub>-TPR. Finally, the usage of LSMx as active supports for the deposition of noble metals, such as Ru and Ir, was studied. According to the results of characterization techniques, it was found that the specific surface of the perovskites varies in low values in the range of 6.8 to 12 m<sup>2</sup>/gr. Furthermore, XRD measurements revealed the formation of the perovskite structure, as well as the existence of other Mn and La oxides. From the H<sub>2</sub>-TPR experiments, the oxygen storage capacity (OSC) values were calculated, which range from 670 to 1220 μmol O<sub>2</sub>/gr, while a gradual increase is observed with the simultaneous increase in the substitution of La by Sr. From the kinetic experiments carried out, it was found that LSMx perovskites are active in the oxidation of CO (in excess O<sub>2</sub> conditions) in the temperature range of 100°C to 450°C, however their catalytic activity depends on the pre-treatment stage, since when the reduced LSMx give better results than the pre-oxidized. Furthermore, in the pre-reduced state of LSMx, the reverse hysteresis effect is observed, which gradually decreases as the substitution of La by Sr increases.

The catalytic activity of LSMx remains stable even after successive aging cycles at high temperatures and under oxidizing conditions. Finally, LSMx can be used as supports for the deposition of noble metals (e.g., Ir, Ru) giving good results. However, this area of research needs further investigation. These results are quite optimistic and with further study they can be shown to be promising in more complex reactions.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
SUMMARY .....	6
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> – ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ .....	11
1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....	11
1.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΩΤΕΡΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ .....	13
1.2 ΡΥΠΟΙ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ .....	14
1.2.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ .....	14
1.2.2 ΠΗΓΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ .....	14
1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ .....	17
1.3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.....	17
1.3.2 ΤΡΥΠΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ .....	19
1.3.3 ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO) .....	23
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	23
2.2 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΤΟΥ CO.....	24
2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO .....	25
2.4 ΟΡΙΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	28
3.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ .....	28
3.2 ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ .....	28
3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ .....	29
3.3 ΜΕΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ .....	30
3.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	31
3.4.1 ΤΡΙΟΔΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ (TWC).....	31
3.4.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ.....	33
3.5 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO .....	36
3.5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	36
3.5.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΕΝΕΡΓΕΣ ΦΑΣΕΙΣ .....	36
3.5.3 ΕΙΔΗ ΦΟΡΕΩΝ.....	37
3.6 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ.....	40
3.6.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ .....	40
3.6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ [101].....	43
3.6.3 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (LSM) .....	45
3.6.4 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ .....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	47
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	47
4.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	47
4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	48
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ .....	50
4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	50
4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	55
5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	55
5.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ $\text{LSM}_x$ .....	56
5.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΟΡΕΑ $\text{LSM}_x$ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	65



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Η ατμόσφαιρα της Γης [7].....	11
Εικόνα 2: Ζώνες της ατμόσφαιρας ως προς το ύψος και οι αντίστοιχες επικρατούσες θερμοκρασίες και πιέσεις [2].....	12
Εικόνα 3: Έκρηξη ηφαιστείου Popocatepetl στο Μεξικό [14].....	14
Εικόνα 4: Δασική πυρκαγιά [15].....	15
Εικόνα 5: Σκόνη από Αφρική στην περιοχή της Πάτρας λόγω νότιων δυνατών ανέμων [16].....	15
Εικόνα 6: Εκπομπές αερίων από βιομηχανίες [19].....	16
Εικόνα 7: Κατανομή εκπομπών από τις μεταφορές [22].....	17
Εικόνα 8: Φαινόμενο θερμοκηπίου [24].....	18
Εικόνα 9: Τρύπα όζοντος (1979-2019) [29].....	20
Εικόνα 10: Η έκταση της τρύπας του όζοντος στην ζώνη της Ανταρκτικής το 2021, από δεδομένα δορυφόρου της NASA. [30].....	21
Εικόνα 11: Φαινόμενο όξινης βροχής [31].....	21
Εικόνα 12: Αναπαράσταση του μορίου του CO. Με κόκκινο συμβολίζεται το άτομο του οξυγόνου (O <sub>2</sub> ) και με μαύρο το άτομο του άνθρακα (C) [33] .....	23
Εικόνα 13: Επίδραση του καταλύτη στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης Εα και στην αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης [41] .....	28
Εικόνα 14: Επιμέρους βήματα ετερογενών καταλυτικών δράσεων: (1) Εξωτερική μεταφορά, (2) Εσωτερική μεταφορά, (3) Ρόφηση προϊόντων, (4) Επιφανειακές αντιδράσεις, (5) Εκρόφηση προϊόντων, (6) Μεταφορά προϊόντων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη, (7) Μεταφορά προϊόντων στη ρευστή φάση [46] .....	29
Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση με τα ενεργά κέντρα ενός στερεού καταλύτη [47] .....	30
Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση με τα μέρη ενός στερεού καταλύτη [47] .....	30
Εικόνα 17: Κλειστό σύστημα ελέγχου καυσαερίων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων [49].....	32
Εικόνα 18: Καταλυτικός μετατροπέας [2] .....	32
Εικόνα 19: Πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του καταλυτικού μετατροπέα. Η πραγματοποίηση πολλών εξ αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα [2] .....	33
Εικόνα 20: Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά στοιχεία του [52] .....	34
Εικόνα 21: Εικονική προσέγγιση της απόδοσης των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων συναρτήσει του λόγου αέρα/καυσίμου (A/F). Παράθυρο λ [53].....	35
Εικόνα 22: α) Κρυσταλλική δομή α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , β) πάνω μέρος κρυσταλλικής δομής, γ) οκταεδρική δομή της α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [63] .....	38
Εικόνα 23: Κρυσταλλική δομή CeO <sub>2</sub> . (Σκούρο γκρι: Άτομα Ce, Ανοιχτό γκρι: Άτομα O) [69] .....	38
Εικόνα 24: Κρυσταλλικές δομές TiO <sub>2</sub> . Ρουθίλιο, Μπρουκίτης, Ανατάσης [73].....	39
Εικόνα 25: Τρεις πολυμορφικές φάσεις ZrO <sub>2</sub> . c-ZrO <sub>2</sub> : Κυβική, t-ZrO <sub>2</sub> : Τετραγωνική, m-ZrO <sub>2</sub> : Μονόκλινη [77] .....	40
Εικόνα 26: Επίπεδο ερευνητικής δραστηριότητας για πιθανές εφαρμογές περοβσκιτών σε διάφορους τομείς [80] .....	42
Εικόνα 27: Ιδανική δομή περοβσκιτών με γενικό τύπο (α) ABO <sub>3</sub> και (β) A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> . Οι τελείες κόκκινου χρώματος αντιπροσωπεύουν την υποκατάσταση του κατιόντος στη θέση Α από ένα άλλο διαφορετικό (Α') ενώ τα μπλε τετράγωνα τα κενά οξυγόνου (oxygen vacancies) [83] .....	42

Εικόνα 28 :Παραμόρφωση περοβσκίτη από κυβική σε ορθορομβική δομή μέσω κλίσης των οκταέδρων [94].....	45
Εικόνα 29: Συσκευή Nova 2200e Quantachrome.....	48
Εικόνα 30: BrukerAXS D8 Advance.....	49
Εικόνα 31: Συσκευή Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD.....	49
Εικόνα 32: Συσκευή φασματομέτρου μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum.....	50
Εικόνα 33: Μονάδα τροφοδοσίας αερίων.....	51
Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα .....	51
Εικόνα 35: Διάγραμμα του συνόλου της πειραματικής διάταξης.....	52
Εικόνα 36: Συνολική διάταξη του πειράματος .....	53

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την μελέτη των περοβσκιτικών υλικών LSMx.....	54
Διάγραμμα 2: α) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτών LSMx με γωνία $20^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ και β) Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε $32^{\circ} < 2\theta < 34^{\circ}$ για τους LSMx περοβσκίτες.....	55
Διάγραμμα 3: Προφίλ $H_2$ -TRP των περοβσκιτών LSMx .....	56
Διάγραμμα 4: Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία, T, μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O <sub>2</sub> σε He, F <sub>t</sub> =160 cc/min, m <sub>cat</sub> = 20 mg.....	57
Διάγραμμα 5: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας εκφρασμένη σε προφίλ light off και light out σε προ-ανηγμένους LSMx. Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O <sub>2</sub> σε He, F <sub>t</sub> =160 cc/min. (Τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν τα προφίλ light off ενώ τα ανοιχτά σύμβολα τα προφίλ light out).....	58
Διάγραμμα 6: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας εκφρασμένη σε προφίλ light off και light out σε προ-οξειδωμένους LSMx. Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O <sub>2</sub> σε He, F <sub>t</sub> =160 cc/min. (Τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν τα προφίλ light off ενώ τα ανοιχτά σύμβολα τα προφίλ light out).....	59
Διάγραμμα 7: Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία, T, μετά από (1) προ-αναγωγή, (2) προ-οξείδωση και γήρανση στους (3) 600°C και (4) 750°C) των περοβσκιτών (α) LSM0 και (b) LSM50 (c) Ραβδόγραμμα των θερμοκρασιών T <sub>50</sub> μετά από κάθε στάδιο προ-επεξεργασίας των περοβσκιτών LSM0 και LSM50. ....	60
Διάγραμμα 8: Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία, T, μετά από (α) &(c) προ-αναγωγή και (b)& (d) προ-οξείδωση, στους LSM0, 2% Ir/LSM0 και 2% Ru/LSM0 και LSM50, 2% Ir/LSM50 και 2% Ru/LSM50 (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O <sub>2</sub> σε He, F <sub>t</sub> =160 cc/min, m <sub>cat</sub> =20mg (κύκλοι: Ir/LSMx, τετράγωνο: Ru/LSMx, τρίγωνο: LSMx). ....	62

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> – ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η Βιομηχανική Επανάσταση, σε συνδυασμό με την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας στα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, αποτελούν την περίοδο ορόσημο για την οικολογική καταστροφή του πλανήτη μας. Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα παγκοσμίως, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την τρύπα του όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Σύμφωνα με την νομοθεσία, ρύπος είναι οποιαδήποτε ουσία εμφανίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα και ενδέχεται να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και/ή στο περιβάλλον στο σύνολό του [1]. Δηλαδή, οποιοδήποτε υλικό μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα και είτε λόγω ανθρωπογενών είτε φυσικών παραγόντων μπορεί να προκαλέσει, έστω και με έμμεσο τρόπο αποτελέσματα, όπως η μείωση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα. Ατμοσφαιρικοί ρύποι ονομάζονται τα αέρια ή αερολύματα, δηλαδή σωματίδια μικρού μεγέθους στερεά ή υγρά, τα οποία βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την δημόσια υγεία των ζωντανών οργανισμών [2], [3].

Οι κυριότερες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης προέρχονται από τα αέρια των γεωργικών δραστηριοτήτων, την παραγωγή και την διανομή ενέργειας, τα φυσικά φαινόμενα (π.χ. ηφαιστειακές εκρήξεις), τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (Χ.Υ.Τ.Α), την εξόρυξη άνθρακα, την μεταφορά φυσικού αερίου σε μεγάλες αποστάσεις, τις οδικές μεταφορές και τέλος τη χρήση καυσίμων [2], [4]. Όλες οι παραπάνω δραστηριότητες εκπέμπουν τους κυριότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους όπως είναι το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), τα οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ), τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), τις πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs) και τέλος τα σωματίδια ύλης (particulate matters, aerosols) [2], [5].

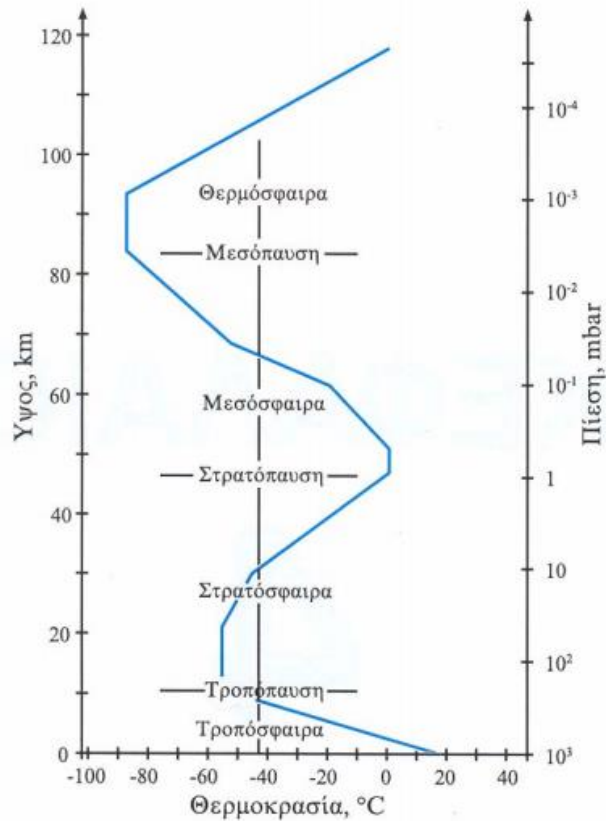
### 1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ατμόσφαιρα εννοούμε το αεριώδες περίβλημα της Γης, το οποίο αποτελεί ένα σώμα με τη Γη, μετέχει σε όλες τις κινήσεις της και το ύψος της φτάνει τα 3.500km. Επιπλέον, είναι αόρατη, άοσμη και αποτελεί έναν από τους βασικούς παράγοντες ύπαρξης ζωής στη Γη ενώ αποτελείται από μείγμα αερίων, γνωστό και ως ατμοσφαιρικός αέρας, και συγκρατούνται κοντά στην επιφάνεια της Γης λόγω της δύναμης της βαρύτητας [6].



Εικόνα 1: Η ατμόσφαιρα της Γης [7]

Η θερμοκρασία και η πυκνότητα της ατμόσφαιρας μεταβάλλονται σε σχέση με το ύψος. Λόγω αυτού μπορεί να γίνει η κατακόρυφη διαίρεση της ατμόσφαιρας σε επιμέρους τμήματα, την τροπόσφαιρα (troposphere), την στρατόσφαιρα (stratosphere), την μεσόσφαιρα (mesosphere), την θερμόσφαιρα (thermosphere) και τέλος την εξώσφαιρα (exosphere) [2].



**Εικόνα 2: Ζώνες της ατμόσφαιρας ως προς το ύψος και οι αντίστοιχες επικρατούσες θερμοκρασίες και πιέσεις [2]**

Η τροπόσφαιρα είναι το χαμηλότερο τμήμα της ατμόσφαιρας που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια της Γης. Περιλαμβάνει περίπου το 80% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας και σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα των υδρατμών. Εκτείνεται από το έδαφος μέχρι το ύψος των 10 με 15km και στο στρώμα αυτό παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας με το ύψος. Τέλος, το τμήμα της τροπόσφαιρας που περικλείεται μεταξύ ύψους 1km από τη Γη έως το πέρας της τροπόσφαιρας, δηλαδή την τροπόπαυση, ονομάζεται ελεύθερη τροπόσφαιρα. Η στρατόσφαιρα είναι το ατμοσφαιρικό στρώμα που βρίσκεται πάνω από την τροπόσφαιρα, διαχωρίζεται από αυτήν με την τροπόπαυση και εκτείνεται μέχρι το ύψος των 45 με 55km. Στο στρώμα αυτό η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια κατάσταση σταθερής ατμόσφαιρας. Το άνω όριο της στρατόσφαιρας που είναι σε επαφή με την επόμενη ζώνη, δηλαδή την μεσόσφαιρα, ονομάζεται στρατόπαυση. Η μεσόσφαιρα είναι το στρώμα που ακολουθεί μετά την στρατόσφαιρα, εκτείνεται μέχρι το ύψος των 80 με 90km και θερμοκρασία ελαττώνεται με το ύψος. Το άνω όριο της, δηλαδή η μεσόπαυση, είναι πιο ψυχρή ζώνη όλης της ατμόσφαιρας. Η θερμόσφαιρα είναι το στρώμα της ατμόσφαιρας που ακολουθεί μετά την μεσόσφαιρα και εκτείνεται περίπου μέχρι το ύψος των 400km. Στο τμήμα αυτό παρατηρούνται υψηλές θερμοκρασίες ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας από τα μόρια του O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Το όριο στο οποίο παύει η αύξηση της

θερμοκρασίας της θερμόσφαιρας ονομάζεται θερμόπαυση. Τέλος, η εξώσφαιρα αφορά τα εξώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που εκτείνονται σε αρκετά μεγάλα ύψη, περίπου >500km. Σε αυτά τα ύψη τα μόρια τα οποία κατέχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια μπορούν να διαφύγουν από το βαρυτικό πεδίο της Γης [2], [6], [8], [9].

### 1.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΩΤΕΡΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η ατμόσφαιρα της Γης, κυρίως στα κατώτερα στρώματά της, αποτελείται από ένα μείγμα αερίων που απαρτίζεται από το ξηρό “καθαρό” ατμοσφαιρικό αέρα, το νερό και στις τρεις φάσεις του (αέρια, υγρή και στερεή) και τέλος στερεά ή υγρά σωματίδια, δηλαδή τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα [10]. Ο όρος ξηρός “καθαρός” ατμοσφαιρικός αέρας θεωρείται ο ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος είναι πλήρως απαλλαγμένος από υδρατμούς και πάσης φύσεως στερεά και υγρά σωματίδια [2], [10]. Ωστόσο, εκτός από τα παρακάτω αέρια, ο ξηρός αέρας περιέχει και άλλα σε αρκετά μικρές και μεταβλητές ποσότητες. Κάποια από αυτά είναι τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ), το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ), το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), το ραδόνιο ( $\text{Rn}$ ) και το ιώδιο ( $\text{I}_2$ ). Τέλος, στην ατμόσφαιρα παρουσιάζονται και ραδιενεργά στοιχεία, τα περισσότερα από τα οποία προέρχονται από το γήινο φλοιό και από διάφορα άλλα κατάλοιπα [10]. Στον **Πίνακα 1**, παρουσιάζεται η σύσταση του “ξηρού” ατμοσφαιρικού αέρα.

**Πίνακας 1:** Σύσταση του “ξηρού” ατμοσφαιρικού αέρα [10]

Αέρια	Σύμβολο	Περιεκτικότητα		Πυκνότητα σε $\text{g/m}^3$	Μοριακό βάρος	Κρίσιμη θερμοκρ.
		Κατ' όγκο	Κατά βάρος			
Άζωτο	N	78.08	75.51	1250	28,016	-147.2
Οξυγόνο	O	20.95	23.14	1429	32.000	-118.9
Αργό	Ar	0.93	1.3	1786	39.944	-122.0
Διοξ. άνθρακος	$\text{CO}_2$	0.03	~0.5	1977	44.010	31.0
Νέο	Ne	$(18.18) \times 10^{-4}$	$120 \times 10^{-5}$	900	20.183	-228.0
Ήλιο	He	$(5.24) \times 10^{-4}$	$8.10^{-5}$	178	4.003	-258.0
Μεθάνιο	$\text{CH}_4$	$\sim 2.2 \times 10^{-4}$	—	717	16.04	—
Κρυπτό	Kr	$(1.14) \times 10^{-4}$	$29.10^{-5}$	3736	83.7	-63.0
Οξείδ. Αζώτου	$\text{N}_2\text{O}$	$(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	—	1978	44.016	—
Υδρογόνο	$\text{H}_2$	$\sim 0.5 \times 10^{-4}$	$0.35 \times 10^{-5}$	90	2.016	-239.0
Ξένο	Xe	$(0.087) \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-5}$	5891	131.3	16.6
Όζο	$\text{O}_3$	$(0-0.07) \times 10^{-4}$ έως $(1-3) \times 10^{-4}$	$\sim 0.17 \times 10^{-5}$	2140	48.0	5.0



## 1.2 ΡΥΠΟΙ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

### 1.2.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

Οι ρύποι της ατμόσφαιρας μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι αυτή των πρωτογενών ρύπων, δηλαδή των ουσιών που εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα, τα οποία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές ποσότητες είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), τα οξείδια του αζώτου (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), η αμμωνία (NH<sub>3</sub>), το υδροχλώριο (HCl), το υδροφθόριο (HF) και άλλα [2], [11]. Επίσης, η ατμόσφαιρα δέχεται κυρίως από βιομηχανίες εκπομπές αερίων που περιέχουν πολύπλοκα μόρια και αναφέρονται ως τοξικά αέρια. Ωστόσο, στην ατμόσφαιρα γίνονται διάφορες χημικές αντιδράσεις τόσο μεταξύ των ρύπων όσο και μεταξύ των ρύπων με μόρια τα οποία απαρτίζουν την καθαρή ατμόσφαιρα. Μέσω των φωτοχημικών, ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων γίνεται η παραγωγή νέων οντοτήτων που ονομάζονται δευτερογενείς ρύποι. Η δεύτερη κατηγορία των ατμοσφαιρικών ρύπων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το όζον (O<sub>3</sub>), είναι κυρίως υπεύθυνη για το φαινόμενο του φωτοχημικού νέφους αλλά και της μειωμένης ορατότητας από αερολύματα [2].

### 1.2.2 ΠΗΓΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι πηγές εκπομπής των ατμοσφαιρικών ρύπων μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φυσικές (natural) και τις ανθρωπογενείς (anthropogenic). Φυσικές πηγές εννοούνται αυτές που υπάρχουν στην φύση και δεν είναι αποτέλεσμα κάποιας ανθρώπινης δραστηριότητας, ενώ ανθρωπογενείς πηγές είναι αυτές που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες [12], [13].

Πιο συγκεκριμένα στις **φυσικές πηγές** κατατάσσονται:

- Οι εκρήξεις ηφαιστειών (Εικόνα 3) που εκλύουν σωματίδια ύλης και ρυπογόνα αέρια, όπως για παράδειγμα διοξείδιο του θείου, υδρόθειο, μεθάνιο, φθορίδια και άλλα. Ανάλογα, με τις εκλύσεις μιας έκρηξης μπορεί να υποστεί βλάβη το περιβάλλον σε μεγάλη απόσταση από την ηφαιστειακή πηγή.



**Εικόνα 3: Έκρηξη ηφαιστείου Popocatepetl στο Μεξικό [14]**

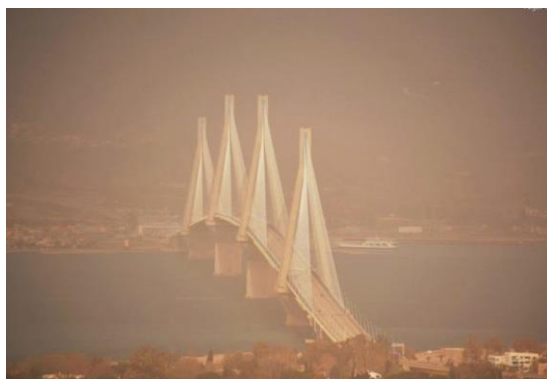
- Οι δασικές πυρκαγιές (Εικόνα 4) που εκλύουν μεγάλες ποσότητες ρύπων με την μορφή καπνού, άκαυστων υδρογονανθράκων, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και ιπτάμενες τέφρας δημιουργούν συνήθως νέφος,

το οποίο προκαλεί προβλήματα όπως η μείωση ορατότητας και η ελάττωση του ηλιακού φωτός σε μεγάλες αποστάσεις από την τοποθεσία της φωτιάς [3], [13].



**Εικόνα 4: Δασική πυρκαγιά [15]**

- Οι δυνατοί άνεμοι που μετακινούν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης και μπορούν να διασκορπιστούν σε επίπεδα τιμών μιας και δύο τάξεις μεγέθους άνω από τα θεσμοθετημένα όρια.



**Εικόνα 5: Σκόνη από Αφρική στην περιοχή της Πάτρας λόγω νότιων δυνατών ανέμων [16]**

- Οι ωκεανοί και οι θάλασσες, όπου πιο συγκεκριμένα οι ωκεανοί εκλύουν αερολύματα στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων άλατος ( $\text{NaCl}$ ), τα οποία είναι διαβρωτικά για τα μέταλλα σε κατασκευές.
- Τα φυτά και τα δέντρα, τα οποία λόγω της φωτοσύνθεσης μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο, ωστόσο είναι η κύρια πηγή εκπομπής υδρογονανθράκων στην Γη. Επίσης, πάνω από δασικές περιοχές έχει παρατηρηθεί μια ομίχλη, η οποία προέρχεται από τις ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που συμμετέχουν οι πτητικές οργανικές ενώσεις και παράγονται από τα δέντρα. Ένας άλλος αέριος ρύπος θεωρείται η γύρη, όπου οφείλεται στην πανίδα, και μπορεί να προκαλέσει δύσπνοια και αλλεργικές αντιδράσεις στους ανθρώπους.
- Τέλος, υπάρχουν και άλλες φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως οι λίμνες με γλυκό ή αλμυρό νερό, τα θειούχα αέρια από θερμές πηγές που ωστόσο προκαλούν τοπικής κλίμακας επιπτώσεις στο περιβάλλον [2], [11], [13], [17], [18].

Οι **ανθρωπογενείς πηγές** μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες: την βιομηχανία, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, την οικιακή θέρμανση και τέλος τις μεταφορές. Οι βιομηχανικές πηγές είναι στατικές πηγές, δηλαδή εκλύουν σχετικά μια

σταθερή ποσότητα και ποιότητα ρύπων. Αποτελούν έναν από τους κυριότερους παράγοντες ανθρωπογενούς ρύπανσης, αφού η ρύπανση προέρχεται από την επεξεργασία πρώτων υλών (ορυκτά, ξυλεία) με σκοπό την παραγωγή ειδικευμένων προϊόντων και ενέργειας. Λόγω αυτών των διεργασιών επεξεργασίας και χημικών μετατροπών παράγεται το τελικό προϊόν μαζί με αρκετά ρυπογόνα παραπροϊόντα, τα οποία μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας μπορούν πλέον να μετασχηματιστούν σε άλλα χρήσιμα προϊόντα. Ακόμα, λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας γίνεται έλεγχος των πηγών εκπομπής των βιομηχανιών, στον οποίο μπορούν να βασιστούν με σκοπό να ελαττώσουν τις ρυπογόνες εκπομπές τους. Τέλος, στις βιομηχανικές πηγές συμπεριλαμβάνονται οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, ηλεκτρικής ισχύος και αποτέφρωσης, οι χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες [2], [3], [11].



**Εικόνα 6:** Εκπομπές αερίων από βιομηχανίες [19]

Η κατηγορία των μεταφορών ανήκει στις κινητές πηγές μόλυνσης, δηλαδή στις πηγές όπου μετακινούνται από ένα μέρος σε ένα άλλο με ενέργεια που παράγουν οι ίδιες και εκπέμπουν μια ποικιλία ρύπων, ως προς την ποιότητα και το είδος. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αυτοκίνητα αλλά και όλα τα υπόλοιπα μέσα που κινούνται σε διαφορετικά επίπεδα (ουρανό, ξηρά και θάλασσα) και χρησιμοποιούν μηχανές διαφορετικών κύκλων και διαφορετικών καυσίμων. Το αυτοκίνητο αποτελεί την επικρατέστερη κινητή πηγή μόλυνσης και κινείται παράγοντας ενέργεια με τις μηχανές εσωτερικής καύσης [3], [20], [21]. Στην **Εικόνα 7**, φαίνονται οι εκπομπές CO<sub>2</sub> στην ΕΕ που εκλύονται από τα διάφορα μεταφορικά μέσα για το έτος 2016 και τα αντίστοιχα ποσοστά τους.





**Εικόνα 7: Κατανομή εκπομπών από τις μεταφορές [22]**

### 1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

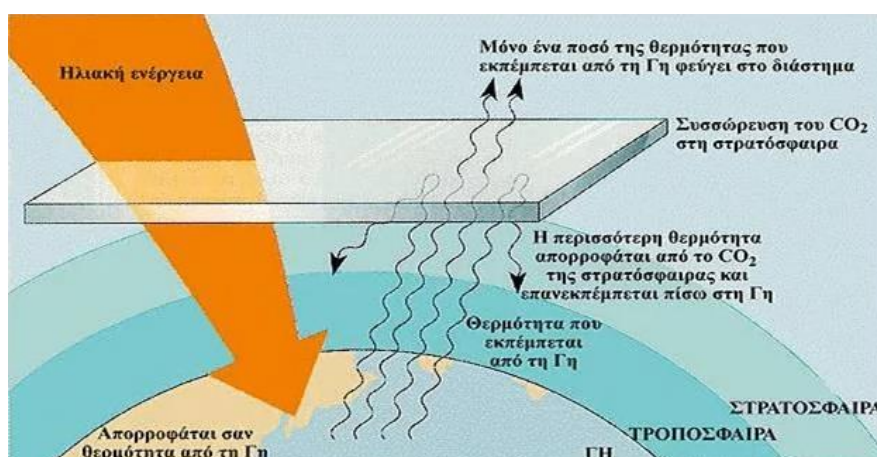
Το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι έχουν άμεσες ή έμμεσες επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου και ειδικότερα σε συγκεκριμένες ευπαθείς ομάδες. Μερικά παραδείγματα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο προκαλεί σημαντικά καρδιακά προβλήματα, τα οξείδια του θείου που σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν τόσο αναπνευστικά προβλήματα όσο και θάνατο, τα οξείδια του αζώτου που προκαλούν ερεθισμούς στην λειτουργία της αναπνοής και των ματιών και τέλος τα σωματίδια ύλης τα οποία είναι βλαβερά για το αναπνευστικό σύστημα τόσο των ανθρώπων όσο και των υπόλοιπων ζώντων οργανισμών. Όσον αφορά στα φυτικά είδη και στα υδατικά οικοσυστήματα, η όξινη βροχή αλλά και φωτοχημικοί ρύποι προκαλούν βλαβερές επιπτώσεις σε αρκετά είδη βλάστησης, σε αγροτικές καλλιέργειες, σε δάση καθώς δυσχεραίνουν τις φυσιολογικές λειτουργίες, το μεταβολισμό των φυτών και καταστρέφουν την κυτταρική δομή και το φύλλωμά τους. Επίσης, λόγω της όξυνσης παρατηρείται μείωση της βιοποικιλότητας στα υδάτινα οικοσυστήματα (ποτάμια, λίμνες). Μια άλλη επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αφορά τα υλικά στοιχεία, τα οποία κυρίως λόγω της όξινης βροχής διαβρώνονται και έτσι καταστρέφονται ιστορικά κτήρια και μνημεία. Τέλος, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα παγκόσμιας κλίμακας με χαρακτηριστικά παραδείγματα το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την τρύπα του όζοντος και την όξινη βροχή [2], [11], [13], [21], [23].

#### 1.3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι η φυσική ατμοσφαιρική διαδικασία χάρη στην οποία διαμορφώνονται οι κατάλληλες συνθήκες που καθιστούν το πλανήτη μας φιλόξενο για τη ζωή. Το 1896, ο Svante Arrhenius περιέγραψε για πρώτη φορά το φαινόμενο και το μηχανισμό του. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας έχουν την ιδιότητα να επιτρέπουν την διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς την Γη ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζουν και αντανakλούν προς το έδαφος σημαντικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της Γης. Το αποτέλεσμα αυτού του

φαινομένου είναι η επικράτηση σχετικά υψηλών επιπέδων θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη. Η μέση θερμοκρασία της Γης κυμαίνεται στους 15°C, ενώ χωρίς το μηχανισμό αυτό θα ήταν περίπου -20°C και η ζωή στο πλανήτη θα ήταν αδύνατη [2], [24]. Τα κυριότερα αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το όζον και τέλος οι χλωροφθοράνθρακες. Το πρόβλημα δημιουργείται όταν το φαινόμενο του θερμοκηπίου ενισχύεται με ραγδαίους ρυθμούς λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Με άλλα λόγια, λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των φυσικών αερίων του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την αλλαγή του κλίματος της Γης αλλά και της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη. Άλλοι παράγοντες, οι οποίοι ενισχύουν το φαινόμενο είναι οι πυρκαγιές των δασών, τα καυσάερια από τα αυτοκίνητα, τις βιομηχανίες καθώς και η καύση πετρελαίου κα άνθρακα στις βιομηχανικές χώρες. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αέρια που συμμετέχουν ενεργά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) ή μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb) κατά το έτος 1750 και σήμερα, καθώς και η προέλευσή τους, φυσική ή ανθρωπογενής [25], [26].

Οι συνέπειες του φαινομένου αφορούν την αλλαγή του κλίματος της Γης, δηλαδή την μετακίνηση των ζωνών βροχοπτώσεως, την άνοδο της στάθμης των θαλασσών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και την τήξη των πάγων, την μείωση των υδάτινων πόρων λόγω της μεταβολής του υδρολογικού κύκλου καθώς και των μεγαλύτερων αναγκών σε άρδευση και ύδρευση και τέλος την άμεση αύξηση της θερμοκρασίας [25].



Εικόνα 8: Φαινόμενο θερμοκηπίου [24]

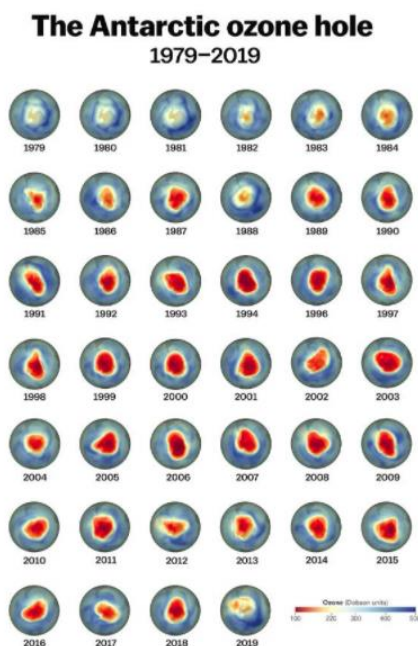
Πίνακας 2: Αέρια του θερμοκηπίου [24]

Αέρια Θερμοκηπίου	Συγκέντρωση το 1750	Συγκέντρωση σήμερα	Ποσοστό μεταβολής	Προέλευση
CO <sub>2</sub>	280 ppm	360 ppm	29 %	Οργανική αποσύνθεση, Πυρκαγιές δασών, Ηφαίστεια, Καύσιμα, Αποδασώσεις, κ.λπ..
CH <sub>4</sub>	0.70 ppm	1.70 ppm	143 %	Υγρότοποι, Οργανική αποσύνθεση, Τερμίτες, Φυσικό αέριο – πετρελαιοπηγές, Καύση βιομάζας, Ρυζοκαλλιέργειες, Κτήνη, Σκουπιδότοποι
N <sub>2</sub> O	280 ppb	310 ppb	11 %	Δάση, Λιβάδια, Ωκεανοί, Απορρίμματα, Καλλιέργειες, Λιπάσματα, Καύση Βιομάζας, Καύσιμα

CFCs	0	900 ppt	-	Ψυγεία, Ψεκασμοί, Αεριοθούμενα, Απορρυπαντικά
O <sub>3</sub>	Άγνωστο	Ποικίλει	-	Δράση ηλιακής ακτινοβολίας επί μορίων Οξυγόνου και τεχνητή παραγωγή διά μέσου της φωτοχημικής αιθαλομίχλης

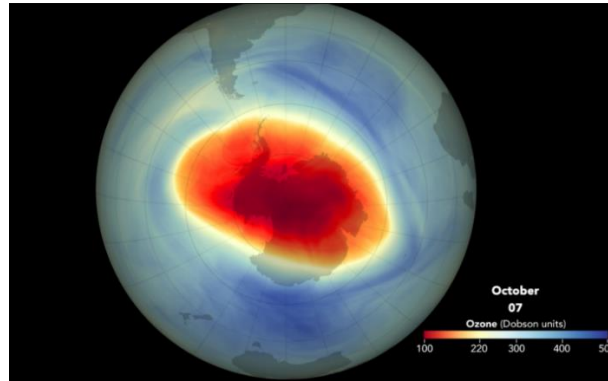
### 1.3.2 ΤΡΥΠΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

Το όζον αποτελεί αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου και είναι συστατικό στοιχείο της ατμόσφαιρας της Γης. Σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα στην στρατόσφαιρα, μεταξύ 19000m και 30000m, το οποίο ωστόσο είναι πιο λεπτό πάνω από τις τροπικές περιοχές, πιο παχύ πάνω από τις πολικές και ονομάζεται Οζονόσφαιρα ή στρώμα Chapman. Η ύπαρξη του στρατοσφαιρικού όζοντος έχει μεγάλη σημασία αφού λειτουργεί ως φίλτρο απορρόφησης των επικίνδυνων τμημάτων του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός. Ωστόσο, κοντά στο έδαφος είναι βλαβερό για την ανθρώπινη υγεία αφού παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση της ατμόσφαιρας με χαρακτηριστικό παράδειγμα το φωτοχημικό νέφος. Η καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος έγινε αντιληπτή την δεκαετία του '80 με χαρακτηριστική περίπτωση το 1987 την καταστροφή περίπου του 50% της στήλης του όζοντος επάνω από την Ανταρκτική. Στην επιβάρυνση του φαινομένου παρατηρήθηκε ότι παίζουν ρόλο μερικές ανθρώπινες δραστηριότητες, αφού παράγουν κάποιους ρύπους που καταστρέφουν το όζον, με αποτέλεσμα οι επιζήμιες υπεριώδεις ακτίνες να φτάνουν στην επιφάνεια της Γης. Παραδείγματα των ρύπων αυτών είναι τα οξείδια του αζώτου που περιέχονται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων και των αεροπλάνων αλλά και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) που χρησιμοποιούνται ως προωθητικά στα σπρέι (αποσμητικά), στις μονώσεις, στα κλιματιστικά και στα ψυκτικά υγρά στα ψυγεία (Freon). Το φαινόμενο της αραίωσης της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι αρκετά σοβαρό, αφού μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, πρόκληση καταρράκτη των οφθαλμών αλλά και σημαντικές επιπτώσεις στην χλωρίδα και την πανίδα. Με τη σύνταξη του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ το 1987 και έπειτα από αρκετές συνδιασκέψεις μέσα στα επόμενα χρόνια, αποφασίστηκε η σταδιακή απαγόρευση της παραγωγής και χρήσης των αλογονανθράκων και πάρθηκαν μέτρα προστασίας του στρατοσφαιρικού όζοντος [27], [28].



**Εικόνα 9: Τρύπα όζοντος (1979-2019) [29]**

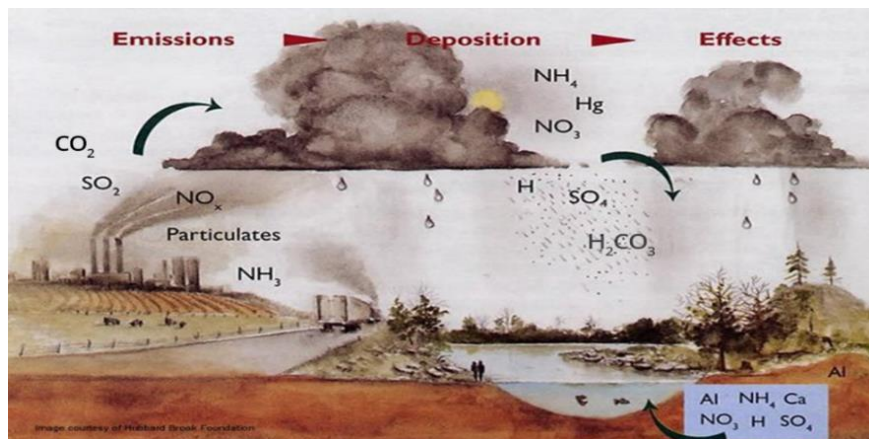
Η τρύπα του όζοντος την χρονιά του 2021, έφτασε σε μέγιστο μέγεθος, περίπου όσο η Βόρεια Αμερική ή αλλιώς 24,8 εκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα. Πιο συγκεκριμένα, η NASA κατέγραψε σε βίντεο την καταστροφή του όζοντος από τρεις δορυφόρους που λειτουργούν από τη NASA και το National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): Aura, Suomi-NPP και NOAA-20. Η αύξηση της τρύπας είναι η 13<sup>η</sup> μεγαλύτερη έκταση που έχει φτάσει από το 1979 και οφείλεται στο κρύο χειμώνα του νότιου ημισφαιρίου αλλά και στις επιπτώσεις της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Σύμφωνα με τον Paul Newman, επικεφαλής επιστήμονα για τις επιστήμες της γης στο Goddard Space Flight Center της NASA, το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ ήταν χρήσιμο αφού όπως ανακοίνωσε: *"Πρόκειται για μια μεγάλη τρύπα του όζοντος λόγω των ψυχρότερων από το μέσο όρο στρατοσφαιρικών συνθηκών του 2021 και χωρίς Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, θα ήταν πολύ μεγαλύτερη"*. Η ετήσια μείωση της τρύπας του όζοντος ξεκίνησε στα μέσα Οκτωβρίου και εάν το πρωτόκολλο δεν είχε τεθεί σε ισχύ, η τρύπα του όζοντος θα ήταν μεγαλύτερη κατά περίπου 1,5 εκατομμύριο τετραγωνικά μίλια (περίπου τέσσερα εκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα). Τέλος, σε μια πρόσφατη συνέντευξη ο Vincent-Henri Peuch, Head of the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS)- Διευθυντής της Υπηρεσίας Παρακολούθησης Ατμόσφαιρας "Copernicus" της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανακοίνωσε ότι όταν είχε υπογραφεί το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ οι περισσότεροι επιστήμονες πρότειναν ότι ο στοιβάδα του όζοντος θα μπορούσε να ανακάμψει μέχρι το 2060. Ωστόσο, η ανάκαμψη αυτή φαίνεται να είναι τόσο αργή και τα τελικά αποτελέσματα δεν θα φανούν νωρίτερα από την χρονιά του 2070 [30].



**Εικόνα 10:** Η έκταση της τρύπας του όζοντος στην ζώνη της Ανταρκτικής το 2021, από δεδομένα δορυφόρου της NASA. [30]

### 1.3.3 ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ

Η απόθεση οξέων ή διαφορετικά όξινη βροχή αποτελεί ένα ακόμα σοβαρό πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η ύπαρξη του φαινομένου παρατηρήθηκε αρχικά κατά την διάρκεια της εκβιομηχάνισης, δηλαδή στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Για την πρόκληση του φαινομένου θεωρούνται υπεύθυνες οι εκπομπές ενώσεων αζώτου και θείου, όπως το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου και η αμμωνία. Πιο συγκεκριμένα, το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και σχηματίζουν αντίστοιχα θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ), τα οποία στην συνέχεια διαλύονται στο νερό της βροχής ή στα σταγονίδια της ομίχλης και προξενούν την όξινη βροχή (Εικόνα 11). Με ένα ισχυρό άνεμο τα οξείδια αυτά μπορούν να μεταφερθούν πολλές εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά ξεπερνώντας συχνά τα σύνορα μιας χώρας.



**Εικόνα 11:** Φαινόμενο όξινης βροχής [31]

Οι περισσότερες απειλούμενες περιοχές του κόσμου είναι ο Καναδάς, οι ανατολικές και δυτικές ΗΠΑ, η Σκανδιναβία και η Ιαπωνία. Το πρόβλημα επιβαρύνουν τόσο οι ανθρωπογενείς πηγές με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τα διυλιστήρια, τη βιομηχανία, τις μεταφορές και τον τριτογενή τομέα, όσο και οι φυσικές πηγές που περιλαμβάνουν βιογενείς εκπομπές από επάγειες, παλιρροιακές και ωκεάνιες περιοχές, εκπομπές από πυρκαγιές σε δασικές εκτάσεις, γεωθερμική δραστηριότητα, κεραυνούς και αιωρούμενα σωματίδια. Το φαινόμενο της όξινης

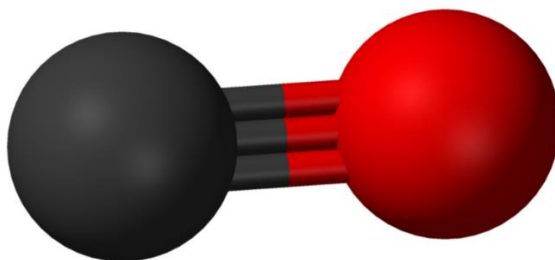
βροχής, το οποίο έχει pH μικρότερο του 5.7, προκαλεί έμμεσες και άμεσες επιπτώσεις τόσο στους ζωντανούς οργανισμούς αλλά και γενικότερα σε όλο το περιβάλλον. Η όξινη βροχή μεταβάλλει τη φυσική οξύτητα και το μέγεθος των κόκκων του εδάφους, την υγρασία του εδάφους κ.τ.λ. Επιπλέον, έχει σοβαρές επιπτώσεις στα δάση της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, στη γεωργία καθώς και στα υδατικά οικοσυστήματα, στις λίμνες και τα ποτάμια. Τέλος, πέραν των σοβαρών συνεπειών στο οικοσύστημα, η όξινη βροχή προκαλεί σοβαρές αλλοιώσεις σε μνημεία και κτήρια μεγάλης πολιτιστικής και ιστορικής αξίας [27], [32].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO)

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο οξυγόνου, συνδεδεμένα μεταξύ τους με τριπλό δεσμό ( $:\text{C} \equiv \text{O}:$ ), δύο ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα δεσμό συναρμογής [33].



**Εικόνα 12:** Αναπαράσταση του μορίου του CO. Με κόκκινο συμβολίζεται το άτομο του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) και με μαύρο το άτομο του άνθρακα (C) [33]

Το CO είναι ένα προϊόν ατελούς χημικής αντίδρασης άνθρακα και οξυγόνου και συνήθως πραγματοποιείται σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή πλημμελούς ανάμειξης καυσίμου και οξειδωτικού μέσου. Το CO είναι άχρωμο και άοσμο αέριο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό, αναφλέξιμο, ασφυξιογόνο και ιδιαίτερα τοξικό [2]. Στον **Πίνακα 3**, παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO. Οι παγκόσμιες συγκεντρώσεις, στις οποίες κυμαίνεται το μονοξείδιο του άνθρακα είναι μεταξύ  $0,06 \text{ mg/m}^3$  και  $0,14 \text{ mg/m}^3$  ( $0,05\text{-}0,12 \text{ ppm}$ ) και ο χρόνος παραμονής του στην τροπόσφαιρα είναι από 30 έως 90 μέρες. Στις αστικές περιοχές, ο κύριος υπαίτιος της παραγωγής CO προέρχεται από την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στα αυτοκίνητα (μηχανές εσωτερικής καύσης) αλλά και από άλλες πηγές καύσης όπως οι κεντρικές μονάδες θέρμανσης, βιομηχανίες και η καύση αστικών αποβλήτων. Ενεργειακά, η ατελής καύση έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των  $2/3$  της διαθέσιμης θερμικής ενέργειας και η παγκόσμια έκλυση CO εκτιμάται στο ποσό των  $1800\text{-}2700 \text{ Tg(CO)/yr}$ , δηλαδή  $5\text{-}7,4$  εκατομμύρια τόνους/ημέρα, αποκλειστικά σχεδόν παραγόμενη στο βόρειο ημισφαίριο [2], [6].

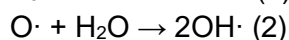
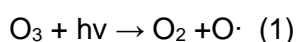
**Πίνακας 3:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO (Πηγή: Wikipedia)

ΓΕΝΙΚΑ	
Όνομα IUPAC	Μονοξείδιο του άνθρακα
Άλλες ονομασίες	Ανθρακώδες οξείδιο
ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΤΙΚΑ	
Χημικός Τύπος	CO
Μοριακή Μάζα	$28,010 \text{ amu}$
Σύντομος συντακτικός τύπος	$\text{-C}\equiv\text{O}^+$
ΔΟΜΗ	
Διπολική ροπή	$0,122 \text{ D}$
Μήκος δεσμού	$111 \text{ pm}$
Είδος δεσμού	Τριπλός πολωμένος ομοιοπολικός
Γωνία δεσμού	$0^\circ$
Μοριακή γεωμετρία	Γραμμική

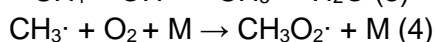
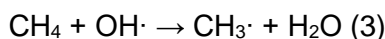
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σημείο τήξης	-205,02°C
Σημείο βρασμού	-191,5 °C
Κρίσιμη θερμοκρασία	-140,3 °C
Κρίσιμη πίεση	3,498 kPa
Κρίσιμος όγκος	310 kg/m <sup>3</sup>
Πυκνότητα	1,145 kg/m <sup>3</sup>
Διαλυτότητα στο νερό	27,6 g/m <sup>3</sup>
Δείκτης διάθλασης	1,0003364
Εμφάνιση	Άοσμο αέριο
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ελάχιστη θερμοκρασία ανάφλεξης	-191 °C
Σημείο αυτανάφλεξης	609 °C

## 2.2 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΤΟΥ CO

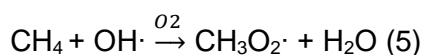
Το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, είναι ένας πρωτογενής ρύπος, που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από την καύση ορυκτών, καύση βιομάζας, ωκεανούς/ θάλασσες. Το CO παράγεται και δευτερογενώς με την οξείδωση του ατμοσφαιρικού μεθανίου, η οποία είναι η πιο σημαντική από άποψη ποσότητας (**Πίνακας 4**). Η οξείδωση του μεθανίου ξεκινά με υδροξυλικές ρίζες, των οποίων ένας τρόπος παραγωγής είναι μέσω της αντίδρασης ατομικού οξυγόνου (σχηματίζεται κατά την φωτοχημική αποσύνθεση του όζοντος) με υδρατμούς, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:[2]



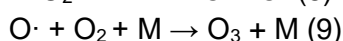
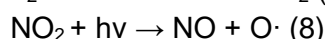
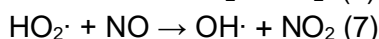
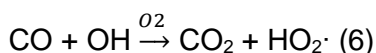
Ένας πιθανός μηχανισμός παραγωγής του CO από την ατμοσφαιρική οξείδωση του μεθανίου (CH<sub>4</sub>), στο οποίο μπορεί να συμμετέχει και κάποιο άλλο μόριο ή σωματίδιο M της ατμόσφαιρας σε ρόλο καταλύτη αναλύεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



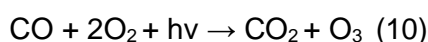
Δηλαδή, συνολικά έχουμε:



Η ατμοσφαιρική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τελική αντίδραση είναι:





**Πίνακας 4: Πηγές παραγωγής CO στην ατμόσφαιρα [2]**

Πηγές παραγωγής CO στην ατμόσφαιρα	Εκτίμηση, Tg (CO)/έτος
<b>A) Πρωτογενώς</b>	
Καύσεις ορυκτών καυσίμων, βιομηχανίες	300
Καύσεις βιομάζας	300
Ωκεανούς/θάλασσες	20
Διάσπαση χλωροφύλλης	60
<b>B) Δευτερογενώς</b>	
Οξείδωση CH <sub>4</sub> της ατμόσφαιρας	400
Οξείδωση VOCs της ατμόσφαιρας	200
<b>Συνολική δυναμικότητα πηγών</b>	1800-2700
<b>Κατακρατητές απομάκρυνσης CO από την ατμόσφαιρα</b>	
Οξείδωση με OH·	1400-2600
Κατακράτηση από το έδαφος	250-640
Καταστροφή του στην ατμόσφαιρα	~100
<b>Συνολική δυναμικότητα απομάκρυνσης CO</b>	2100-3000

### 2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO

Η τοξική δράση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σχετίζεται με το αναπνευστικό σύστημα [2]. Πιο συγκεκριμένα, η ένωση του CO με την αιμοσφαιρίνη για το σχηματισμό της καρβοξυαιμοσφαιρίνης μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο στους ιστούς ενός οργανισμού και δυσχεραίνει με αυτόν τον τρόπο την οξυγόνωση τους [6]. Αυτό συμβαίνει διότι, το αίμα έχει την τάση να ενώνεται περίπου 210 φορές πιο γρήγορα με το μονοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το οξυγόνο. Για αυτό το λόγο ακόμα και οι μικρές συγκεντρώσεις του αερίου στο περιβάλλον, μπορεί να επιφέρουν τοξικές συγκεντρώσεις στο αίμα. Για το λόγο αυτό, η τοξικότητα του CO γίνεται εμφανής στα όργανα και στους ιστούς που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου με αποτέλεσμα την μείωση της φυσικής και πνευματικής ικανότητας του ανθρώπου. Παραδείγματα τέτοιων οργάνων που επηρεάζονται άμεσα από την δράση του CO είναι ο εγκέφαλος, ο πνεύμονας, η καρδιά, οι σκελετικοί μύες και τα αναπτυσσόμενα έμβρυα [34], [35]. Τα πιο συχνά **συμπτώματα** δηλητηρίασης από το μονοξείδιο του άνθρακα είναι η κεφαλαλγία (πονοκέφαλος), η ναυτία, η ζαλάδα, η καταρροή, η δύσπνοια, η εξάντληση, η ταχυκαρδία, ο πόνος στο στήθος, η λιποθυμία και θάνατος από ασφυξία. Επιπλέον, εξαιρετικά επικίνδυνο είναι όταν ένα άτομο εκτίθεται στο μονοξείδιο του άνθρακα όταν είναι υπό την επιρροή αλκοόλ ή κατά την διάρκεια του ύπνου, αφού μπορεί να πεθάνει χωρίς να εκδηλώσει κάποιο σύμπτωμα [2], [36]. Το είδος, η διάρκεια και η ευαισθησία των εκδηλωνόμενων συμπτωμάτων εξαρτώνται από πολλαπλούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, σημαντικό ρόλο παίζουν τα επίπεδα του CO, στα οποία εκτίθεται το άτομο, η διάρκεια της έκθεσης, το είδος της δραστηριότητας που επιτελείται κατά την διάρκεια της έκθεσης, ο ρυθμός αναπνοής του ατόμου, ο ρυθμός κυκλοφορίας του αίματός του, η ηλικία, η κατάσταση της υγείας του και τέλος το είδος της ασθένειας από την οποία μπορεί να πάσχει το άτομο [35]. Στον **Πίνακα 5**, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του CO και τα συμπτώματα που προκαλούνται ανάλογα με το χρόνο έκθεσης στο αέριο. Ο βαθμός με τον οποίο δηλητηριάζεται ένας οργανισμός από το μονοξείδιο του άνθρακα, καθορίζεται από το ποσοστό της αιμοσφαιρίνης που έχει μετατραπεί σε καρβοξυαιμοσφαιρίνη (%HbCO). Συνήθως, η παραγωγή καρβοξυαιμοσφαιρίνης στα υγιή

άτομα είναι της τάξης των 0.4-0.7%, σε αντίθεση με τους καπνιστές όπου η συγκέντρωση φτάνει κοντά στο 10%.

Ωστόσο, υπάρχουν και άτομα τα οποία δεν είναι καπνιστές αλλά λόγω της επαγγελματικής τους δραστηριότητας εκτίθενται σε υψηλές τιμές μονοξειδίου του άνθρακα και έτσι παρουσιάζουν μακροχρόνιες συγκεντρώσεις καρβοξυαιμοσφαιρίνης κοντά στο 5% [6]. Τα επίπεδα 15-20% HbCO, θεωρούνται ανεκτά από τον ανθρώπινο οργανισμό και για αυτό το λόγο οι ανιχνευτές του CO έχουν ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να ενεργοποιούνται σε συγκεντρώσεις κοντά στο 10-15%. Στην περίπτωση όπου το ποσοστό δέσμευσης της αιμοσφαιρίνης δεν ξεπερνά το 40% HbCO, τα συμπτώματα υποχωρούν αν το άτομο απομακρυνθεί από την τοξική ατμόσφαιρα και αναπνεύσει καθαρό αέρα, χωρίς να χρειαστεί κάποια επιπλέον ιατρική βοήθεια. Ωστόσο, στην περίπτωση όπου το ποσοστό φτάνει στο 40-60% HbCO, το άτομο πέφτει σε κατάσταση κώματος και έτσι είναι απαραίτητη η χορήγηση καθαρού οξυγόνου. Τέλος, όταν το ποσοστό υπερβαίνει το 60% HbCO, ο οργανισμός περιέρχεται σε κατάσταση έντονης υποξίας, μπορεί να επιβιώσει μόνο με την χορήγηση καθαρού ή “υπερβαρικού” οξυγόνου και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να υπάρξει μόνιμη εγκεφαλική βλάβη [34].

**Πίνακας 5: Συγκέντρωση-Συμπτώματα του CO [35]**

Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος εισπνοής και συμπτώματα
0-1	Κανονικά επίπεδα στο περιβάλλον
9	Μέγιστη επιτρεπόμενη βραχυπρόθεσμη συγκέντρωση σε κατοικήσιμη περιοχή
25	Μέγιστη έκθεση TWA στο χώρο εργασίας
50	Μέγιστη επιτρεπόμενη έκθεση στο χώρο εργασίας
200	Ήπιος πονοκέφαλος, ζάλη, ναυτία, κόπωση
400	Σοβαρός πονοκέφαλος. Απειλή ζωής μετά από 3 ώρες
800	Ζάλη, ναυτία, εμετός μέσα σε 45 min. Χάσιμο αισθήσεων μέσα σε 2h. Θάνατος σε 2-3h.
1600	Πονοκέφαλος, ζάλη, ναυτία μετά από 20min. Χάσιμο αισθήσεων μετά από 30min. Θάνατος σε 1-2h
3200	Πονοκέφαλος, ζάλη, ναυτία μετά από 5-10min. Χάσιμο αισθήσεων μετά από 30min. Θάνατος σε 1h
6400	Πονοκέφαλος, ζάλη, ναυτία. Θάνατος σε 25-30min
12800	Άμεσες επιπτώσεις. Θάνατος 1-3min

## 2.4 ΟΡΙΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Για να ελεγχθεί η έκθεση κάποιου ατόμου στο μονοξείδιο του άνθρακα, έχουν υπάρξει μια σειρά από νόμους, πρότυπα και κατευθύνσεις των πιο σημαντικών οργανισμών επαγγελματικής υγιεινής και ασφάλειας. Πιο συγκεκριμένα, η OSHA PEL [Occupational Safety and Health Administration (OSHA) permissible exposure limit (PEL)- Διεύθυνση Επαγγελματικής Υγιεινής και Ασφάλειας των ΗΠΑ] έχει θέσει σαν νομικό πρότυπο το Επιτρεπόμενο Όριο Έκθεσης, για την κατά μέσο όρο έκθεση στο CO σε χρονικό διάστημα των 8 ωρών, τα 50 ppm (55 mg/m<sup>3</sup>). Η NIOSH REL (National Institute for Occupational Safety and Health – Εθνικό Ινστιτούτο για την Εργασιακή Ασφάλεια και Υγεία) έχει καθορίσει το επιτρεπόμενο όριο έκθεσης στο μονοξείδιο του άνθρακα σε χρονικό διάστημα των 8 ωρών

στα 35ppm ( $40 \text{ mg/m}^3$ ) και ως ανώτατο όριο τα 200ppm ( $229 \text{ mg/m}^3$ ). Τα όρια που αναφέρει η NIOSH, βασίζονται στον κίνδυνο των καρδιαγγειακών επιδράσεων. Επιπλέον, η ACGIH TLV (American Conference of Governmental Industrial Hygienists- Επαγγελματική Οργάνωση των Βιομηχανικών Υγιεινολόγων των ΗΠΑ) έχει αποφασίσει το όριο των 25ppm ( $29 \text{ mg/m}^3$ ) σε χρονικό διάστημα 8 ωρών. Το όριο αυτό έχει ληφθεί με βάση τον κίνδυνο αυξημένων επιπέδων καρβοξυαιμοσφαιρίνης [37].

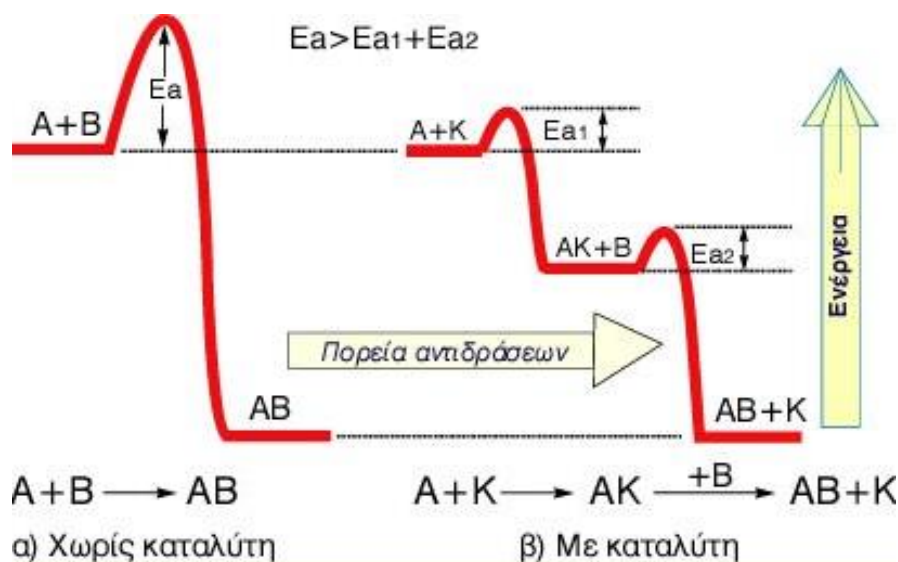
Στην Ελληνική νομοθεσία η επιτρεπόμενη οριακή τιμή έκθεσης στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι τα 50ppm ( $55 \text{ mg/m}^3$ ) και η ανώτατη οριακή τιμή έκθεσης είναι τα 300ppm ( $330 \text{ mg/m}^3$ ). Σύμφωνα, με το Π.Δ 338/2001 και το Π.Δ 339/2001 η Οριακή τιμή έκθεσης για μια χημική ουσία ορίζεται ως εξής: Η τιμή την οποία δεν επιτρέπεται να ξεπερνά η μέση 8ωρη χρονικά σταθμισμένη έκθεση του εργαζομένου στον χημικό παράγοντα, μετρημένη στον αέρα την ζώνης αναπνοής του, κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε 8ωρης ημερήσιας και 40ωρης εβδομαδιαίας εργασίας του. Μετριέται σε ppm και σε  $\text{mg/m}^3$  σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  και σε πίεση 760 mmHg. Για την Ανώτατη Οριακή Τιμή Έκθεσης, σύμφωνα με το Π.Δ 338/2001 και το Π.Δ 339/2001, ορίζεται ως εξής: Η τιμή την οποία δεν επιτρέπεται να ξεπερνά η μέση χρονικά σταθμισμένη έκθεση του εργαζομένου στον χημικό παράγοντα, μετρημένη στον αέρα την ζώνης αναπνοής του, κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε δεκαπεντάλεπτης περιόδου μέσα στο χρόνο εργασίας του, έστω και αν τηρείται η οριακή τιμή έκθεσης. Ισχύουν οι ίδιες μονάδες μέτρησης με την οριακή τιμή έκθεσης [38]. Τέλος, σύμφωνα με το Π.Ο.Υ.(Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας) προτείνονται τα ακόλουθα όρια έκθεσης ανάλογα με το χρόνο έκθεσης έτσι ώστε να μην υπερβεί η καρβοξυαιμοσφαιρίνη το επίπεδο των 2,5%.

- 90-100  $\text{mg/m}^3$  για όχι περισσότερο από 15 λεπτά
- 25-30  $\text{mg/m}^3$  για όχι περισσότερο από 1 ώρα
- 9-10  $\text{mg/m}^3$  για όχι περισσότερο από 8 ώρες [6]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΚΑΤΑΛΥΣΗ

### 3.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που ονομάζονται καταλύτες, αυξάνουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς οι ίδιες να καταναλώνονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες [39]. Για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση είναι απαραίτητη η δαπάνη ενέργειας, αφού πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων και στην συνέχεια απελευθερώνεται ενέργεια, αφού δημιουργηθούν νέοι δεσμοί για τον σχηματισμό προϊόντων. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης και συμβολίζεται με  $E_a$ . Οι καταλύτες έχουν ως στόχο την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, γιατί με αυτό τον τρόπο η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, μεταβάλλουν τον μηχανισμό μιας αντίδρασης μέσω διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων, που απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 13** [40].



**Εικόνα 13: Επίδραση του καταλύτη στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  και στην αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης [41]**

Το καταλυτικό φαινόμενο συναντάται σχεδόν παντού, όπου δηλαδή γίνονται χημικές ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία. Πιο συγκεκριμένα, το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες, οι οποίοι μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια όπως για παράδειγμα ένζυμα και ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουφλίδια κ.α.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή [39], [42].

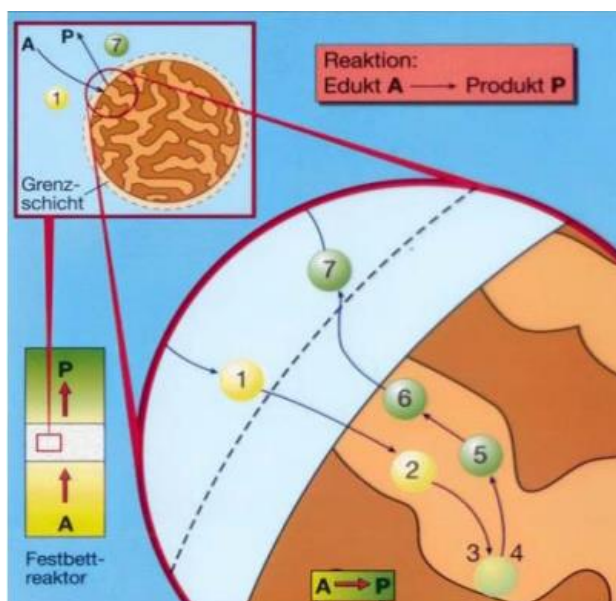
### 3.2 ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η κατάλυση διακρίνεται στην ομογενή και την ετερογενή. Κατά την ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με αυτή που διεξάγεται η καταλυτική αντίδραση, συνήθως σε διαλύματα. Στην ετερογενή κατάλυση, ο καταλύτης και η καταλυόμενη αντίδραση βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης είναι συνήθως κάποιο

στερεό σώμα ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή αέρια φάση. Επιπλέον, η καταλυτική αυτή αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών, οπότε μπορεί να ονομαστεί και ως επιφανειακή κατάλυση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερογενών καταλυτών μπορεί να είναι είτε ανόργανα στερεά, όπως μέταλλα, οξείδια, σουφλίδια, μεταλλικά άλατα, είτε οργανικά υλικά όπως οργανικά υδροϋπεροξείδια, εναλλάκτες ιόντων και ένζυμα. Κάποια από τα πλεονεκτήματα του ετερογενούς καταλύτη είναι η ανθεκτικότητά τους σε ακραίες συνθήκες αλλά και η σχετική ευκολία διαχωρισμού του καταλύτη από τη ροή των προϊόντων, το οποίο βοηθάει στη συνεχή πραγματοποίηση χημικών διαδικασιών [39], [43].

### 3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Αρχικά, στην ετερογενή κατάλυση γίνεται η εξωτερική μεταφορά, δηλαδή η μεταφορά των αντιδρώντων από τη ρευστή φάση στο διαμετωπικό χώρο στερεού- ρευστού και στην συνέχεια πραγματοποιείται η μεταφορά των αντιδρώντων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων, δηλαδή εσωτερική μεταφορά. Στη συνέχεια, ακολουθεί η ρόφηση των αντιδρώντων σε ενεργά καταλυτικά κέντρα και πραγματοποιούνται οι επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ ροφημένων ειδών και η εκρόφηση των ροφημένων προϊόντων. Το επόμενο βήμα είναι, η μεταφορά των προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη και τέλος η μεταφορά τους από το διαμετωπικό χώρο στερεού- ρευστού στη ρευστή φάση [44], [45]. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 14**.



**Εικόνα 14:** Επιμέρους βήματα ετερογενών καταλυτικών δράσεων: (1) Εξωτερική μεταφορά, (2) Εσωτερική μεταφορά, (3) Ρόφηση προϊόντων, (4) Επιφανειακές αντιδράσεις, (5) Εκρόφηση προϊόντων, (6) Μεταφορά προϊόντων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη, (7) Μεταφορά προϊόντων στη ρευστή φάση [46]

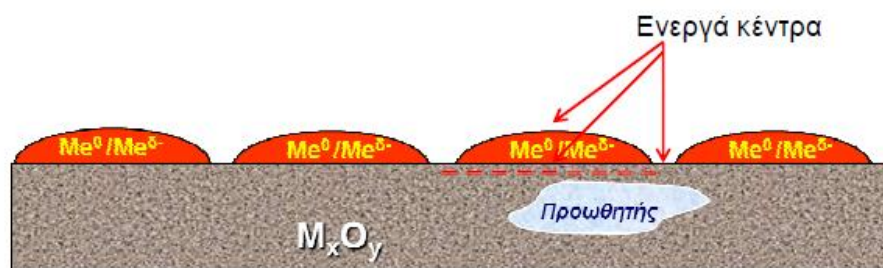
Ρόφηση είναι η διαδικασία συγκράτησης ενός τουλάχιστον αντιδρώντος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Η συγκράτηση αυτή γίνεται πάνω σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες ονομάζονται ενεργά κέντρα. Εκεί σχηματίζονται ισχυροί χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του καταλύτη και στα μόρια των αντιδρώντων, ενώ η ενέργεια της χημικής ρόφησης φτάνει τα 10 μέχρι και 100 Kcal/mol. Η υψηλή αυτή ενέργεια

έχει ως πιθανό αποτέλεσμα τη διάσπαση των μορίων, την δημιουργία νέων ενδιάμεσων προϊόντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη αλλά και την πραγματοποίηση αντιδράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων με τελικό σκοπό το σχηματισμό των επιθυμητών χημικών προϊόντων [47].

### 3.3 ΜΕΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

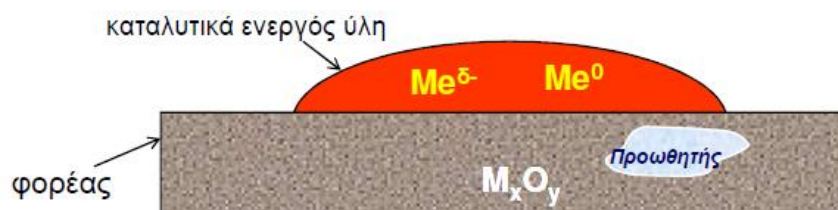
Ένας καταλύτης αποτελείται συνήθως από τρία μέρη:

- **Φορέας:** Παρέχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης, όπου συνήθως είναι κάποιο οξείδιο του μετάλλου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), ενεργός άνθρακας ή κάποιος ζεόλιθος.
- **Καταλυτικά ενεργό ύλη:** Δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, όπως Pt, Ru, Rh, Cu, Ni, ή κάποιος ημιαγωγός. Ενεργά κέντρα ορίζονται οι συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη όπου διεξάγεται η χημική αντίδραση και μπορεί να αποτελούνται από ένα επιφανειακό άτομο ή από μια ομάδα γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια.



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση με τα ενεργά κέντρα ενός στερεού καταλύτη [47]

- **Πρωθητές:** Χρησιμοποιούνται σε αρκετά πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη, είτε για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πρωθητών είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg) [39], [47].



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση με τα μέρη ενός στερεού καταλύτη [47]



### 3.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ένας τομέας της κατάλυσης που αναπτύσσεται ολοένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια αφορά την «Περιβαλλοντική Κατάλυση». Η Περιβαλλοντική Κατάλυση ασχολείται με θέματα ανάπτυξης καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων που θα έχουν ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα σε (α) αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), (β) αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων, HCs, και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εκπομπές, κυρίως σε διεργασίες καύσης, (γ) αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων, (δ) αντιδράσεις ελέγχου των  $\text{SO}_x$  και (ε) τέλος σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για τον έλεγχο εκπομπών από διάφορες διεργασίες καύσης υγρών και αέριων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων.

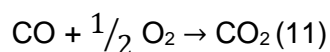
Γενικότερα, ο τομέας της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης ασχολείται με προβλήματα ρύπανσης, ατμοσφαιρικής ή και υδατικής, τα οποία μπορούν να λυθούν με καταλυτικές αντιδράσεις. Επίσης, η περιβαλλοντική κατάλυση ασχολείται σε ένα μεγάλο ποσοστό με αντιδράσεις που αφορούν τον έλεγχο των καυσαερίων του αυτοκινήτου, αφού ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας προέρχεται από το αυτοκίνητο [2].

#### 3.4.1 ΤΡΙΟΔΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ (TWC)

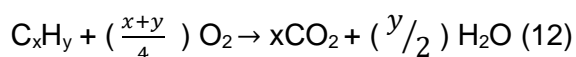
Την δεκαετία του 1970, εφαρμόστηκε για πρώτη φορά η καταλυτική επεξεργασία του καυσαερίου στα αυτοκίνητα με στόχο την μείωση των εκπομπών ρύπων από τους βενζινοκινητήρες. Έπειτα, την δεκαετία του 1990 ανακοινώθηκαν νόμοι, σύμφωνα με τους οποίους ήταν απαραίτητοι οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς ως εξάρτημα των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Πλέον, οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς μπορούν να μετατρέψουν λίγο περισσότερο από το 95% των ρύπων του αυτοκινήτου που εξέρχονται από την εξάτμισή του [48]. Οι ρύποι που προέρχονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (H/Cs, VOCs). Πιο συγκεκριμένα, ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας είναι μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων του αυτοκινήτου και έχει ως στόχο την μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων σε αβλαβή για την ατμόσφαιρα καυσάερια, όπως  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$  (θεωρείται αβλαβές αέριο, αφού δεν έχει άμεσες τοξικές ιδιότητες αλλά συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου) [2].

Οι κυριότερες αντιδράσεις καταστροφής ρύπων που επιτελούνται σε έναν τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα είναι:

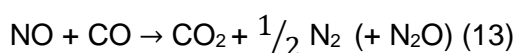
#### i. Αντιδράσεις οξείδωσης:



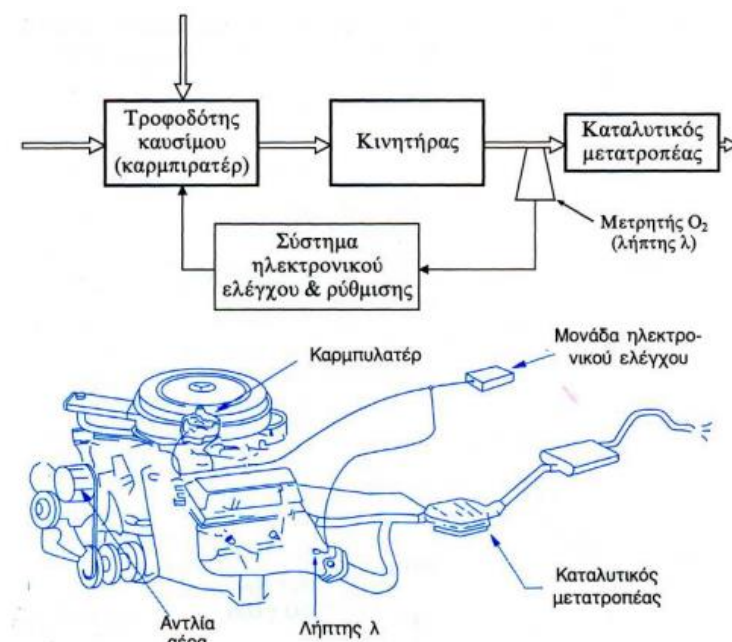
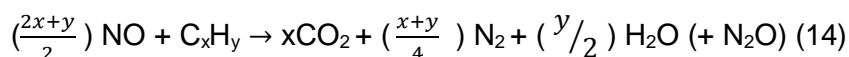
με γενικό τύπο:



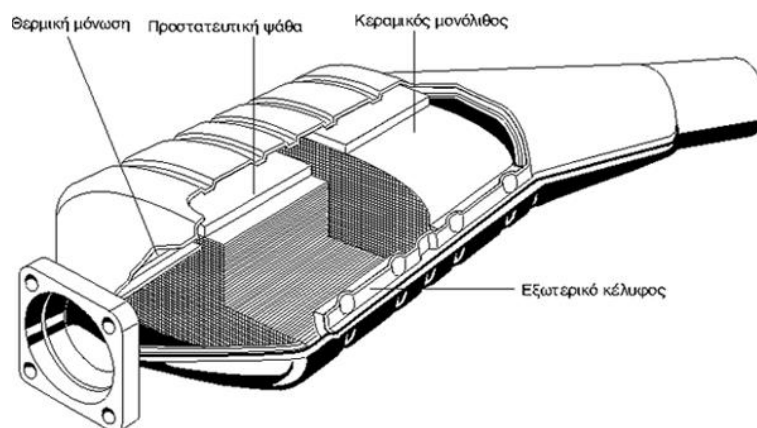
#### ii. Αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ):



με γενικό τύπο:



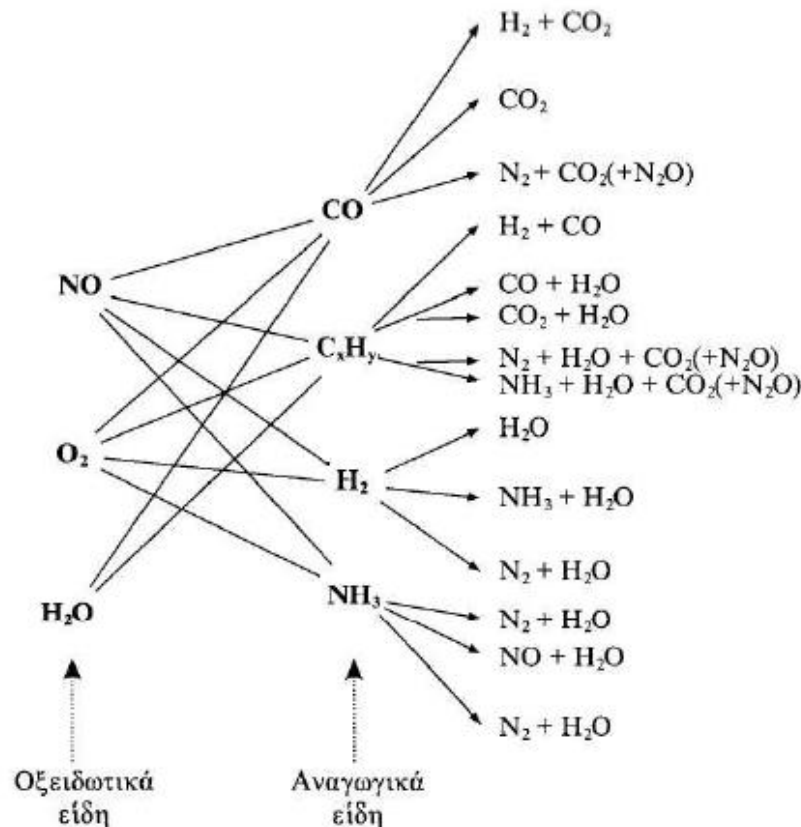
Εικόνα 17: Κλειστό σύστημα ελέγχου καυσαερίων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων [49]



Εικόνα 18: Καταλυτικός μετατροπέας [2]

Επίσης, οι αντιδράσεις (13) και (14) που αφορούν κυρίως την αναγωγή οξειδίων του αζώτου, αναφέρονται συχνά με τον όρο De-NO<sub>x</sub> συμπεριφορά ενός καταλυτικού συστήματος [2]. Στην **Εικόνα 19**, παρουσιάζονται όλες οι πιθανές αντιδράσεις (οξειδωσης και αναγωγής) που πραγματοποιούνται εντός ενός καταλυτικού μετατροπέα.





**Εικόνα 19:** Πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του καταλυτικού μετατροπέα. Η πραγματοποίηση πολλών εξ αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα [2]

### 3.4.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΡΙΟΔΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ

Ο τριοδικός μετατροπέας αποτελείται κυρίως από τα ακόλουθα τμήματα (**Εικόνα 20**).

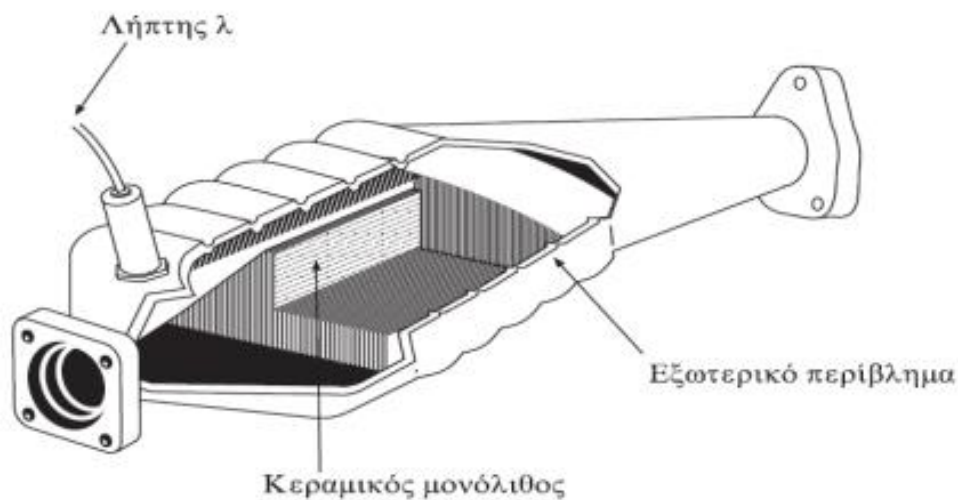
- **Ένα μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα**
- **Ένα κεραμικό μονόλιθο.** Ο μονόλιθος έχει κυψελοειδή μορφή με διαμήκη κανάλια μέσα από τα οποία διέρχονται τα καυσαέρια. Ο αριθμός των καναλιών είναι μερικές εκατοντάδες, δηλαδή περίπου 400 κανάλια/in<sup>2</sup>. Το υλικό κατασκευής του μονόλιθου είναι κορδιερίτης (cordierite), το οποίο είναι ένα θερμοανθεκτικό υλικό με σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής και με χημική βάση το οξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- **Μία ενδιάμεση επίστρωση (washcoat).** Στην επιφάνεια του μονόλιθου υπάρχει μία επίστρωση από κάποιο πορώδες υλικό σε ποσότητα περίπου 20% κ.β. ως προς το συνολικό βάρος του μονόλιθου, η οποία ονομάζεται ενδιάμεση επίστρωση και αποτελεί το υπόστρωμα των καταλυτικά ενεργών φάσεων. Ως ενδιάμεση επίστρωση επιλέγεται συνήθως η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , αφού είναι υλικό το οποίο διαθέτει μεγάλη επιφάνεια και μπορούν να διασπαρθούν σε αυτή, στο μέγιστο βαθμό, οι ενεργές φάσεις. Για την σταθεροποίηση και βελτίωση της δομής, της μηχανικής αντοχής, της συνένωσης της ενδιάμεσης επίστρωσης με τον κορδιερίτη και την αύξηση της δραστηριότητας των ενεργών φάσεων, χρησιμοποιούνται συχνά στο στρώμα της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  δομικοί ενισχυτές, όπως  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NiO}$  κ.λπ. [50], [51].

- **Οι καταλυτικά ενεργές φάσεις.** Συνήθως ως καταλυτικά ενεργές φάσεις χρησιμοποιούνται είτε και τα τρία ευγενή μέταλλα Pt (λευκόχρυσος), Pd (παλλάδιο) και Rh (ρόδιο) είτε κάποιος συνδυασμός αυτών αλλά με το Rh πάντα στη σύνθεσή του [2], [43].
- **Ο αισθητήρας (ή λήπτη) λάμδα.** Είναι ένας ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας οξυγόνου, ο οποίος ελέγχει συνεχώς τη συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια. Με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος γίνεται αυτόματη ρύθμιση στην αναλογία καυσίμου – αέρα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα (καρμπυρατέρ) για την βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης στο κινητήρα και της λειτουργίας του μετατροπέα [2]. Το πηλίκο της πραγματικής αναλογίας αέρα/καυσίμου ( $A/F$ ) στην οποία λειτουργεί ο κινητήρας προς τη στοιχειομετρική αναλογία ονομάζεται δείκτης  $\lambda$  (ή λόγο ισοδυναμίας  $\lambda$ ):

$$\lambda = \frac{A/F}{\left(\frac{A}{F}\right)_{stoich}}$$

όπου (α) για  $\lambda > 1$ : μίγμα φτωχό σε καύσιμο (fuel lean) και ((β) για  $\lambda < 1$ : μίγμα πλούσιο σε καύσιμο (fuel rich) [2].

Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς αυτορυθμίζονται ώστε να λειτουργούν σε μια περιοχή του  $\lambda$  κοντά στο 1, με μια ελαφρά διάθεση προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος  $\lambda$  (με  $\lambda$  ελαφρώς μικρότερο της μονάδας). Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο  $\lambda$  (lambda window) (Εικόνα 21).



Εικόνα 20: Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας και τα βασικά στοιχεία του [52]



### 3.5 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO

#### 3.5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο όρος καταλυτική οξείδωση ή αλλιώς καύση, αναφέρεται στην πλήρη οξείδωση για παράδειγμα υδρογονανθράκων προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, με χρήση στερεών καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα, η καταλυτική οξείδωση του CO είναι μια ευρέως γνωστή αντίδραση μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub>, αρκετά σημαντική και ενδιαφέρουσα δεδομένου των επιπτώσεων του μονοξειδίου του άνθρακα τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην υγεία του ανθρώπου. Τα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται συχνά για την οξείδωση του CO, λόγω της δραστηρότητας και της σταθερότητάς τους, είναι το Ru (ρουθήνιο), το Rh (ρόδιο), το Pd (παλλάδιο), ο Pt (λευκόχρυσος) και ο Au (χρυσός) [54].

Η έρευνα στον τομέα της κατάλυσης ολοένα και αυξάνεται, αφού υπάρχει μεγάλη ανάγκη εύρεσης καταλυτών, οι οποίοι θα ελέγχουν την αέρια ρύπανση που προκαλείται σε μεγάλο βαθμό από εκπομπές αέριων ρύπων από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, για την μείωση των VOCs, για την καύση μικροσωματιδίων- παραγώγων του πετρελαίου και για παραγωγή ενέργειας με οξείδωση καυσίμων [55]. Σύμφωνα, με μελέτες η κατάλληλη επιλογή του καταλύτη και του συστήματος στήριξης είναι σημαντική, αφού από αυτά εξαρτάται η ανάπτυξη ενός επιτυχημένου καταλυτικού συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις πλήρους οξείδωσης (combustion), θα πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Η ανάφλεξη του μίγματος καυσίμου-αέρα πρέπει να πραγματοποιείται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες.
2. Η δραστηρότητα του καταλύτη πρέπει να είναι αρκετά υψηλή προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση στην χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία και στις υψηλότερες τιμές ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (space velocity).
3. Ο καταλυτικός φορέας πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και η χρήση του να οδηγεί σε χαμηλή πτώση πίεσης στο καταλυτικό αντιδραστήρα.
4. Ο καταλυτικός φορέας θα πρέπει να είναι σε θέση να διατηρήσει την μεγάλη ειδική επιφάνεια ακόμα και σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ( ~ 1100°C).
5. Το καταλυτικό σύστημα πρέπει να εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα ακόμα και σε παρατεταμένη χρήση του σε θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι και 1500°C [56].

#### 3.5.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΕΝΕΡΓΕΣ ΦΑΣΕΙΣ

Πριν την εμφάνιση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών, η ανάπτυξη της ετερογενούς κατάλυσης στο τομέα της αντιμετώπισης των ρύπων από τα αυτοκίνητα εστιάζονταν στη χρήση μη- ευγενών μετάλλων. Αυτό συνέβαινε διότι, τα ευγενή μέταλλα είχαν αρκετά υψηλά κόστη και μικρή διαθεσιμότητα. Ωστόσο, έγινε αντιληπτό ότι τα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα τα οξείδια του Ni, Cu, Co, Mn και Cu/Cr, δεν είχαν μεγάλη δραστηρότητα, διάρκεια ζωής και ανθεκτικότητα στην δηλητηρίαση που απαιτείται σε εφαρμογές της τριοδικής χημείας [57], [58]. Για τους παραπάνω λόγους, οι τελευταίες έρευνες έχουν στραφεί στην μελέτη των ευγενών μετάλλων, αφού έχει αποδειχθεί ότι έχουν θερμική σταθερότητα, έχουν χαμηλή τάση στην αντίδραση με τα συστατικά του φορέα και είναι αρκετά ανθεκτικά στην απενεργοποίηση από την παρουσία θείου στα καυσάερα [58], [59]. Πλέον, οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούν κυρίως τρία ευγενή μέταλλα το Pt, Pd και Rh και συνδυασμούς αυτών (Pt-Pd-Rh, Pt-Rh και Pd-Rh), τα οποία αναλύονται παρακάτω:

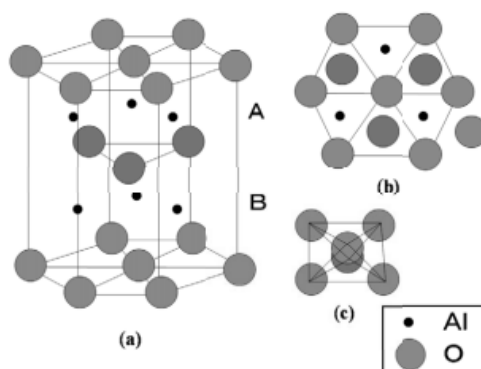
- ο **Λευκόχρυσος (Pt)** :Ο λευκόχρυσος αποτελεί έναν έξοχο καταλύτη για την μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των υδρογονανθράκων, διαμέσου των αντιδράσεων οξειδωσης. Όμως, εμφανίζει ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή  $N_2/N_2O$ - εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των  $NO_x$ , το οποίο συμβαίνει λόγω της παρεμπόδισης της διασπαστικής ρόφησης αυτών παρουσία  $O_2$ . Είναι αρκετά ανθεκτικός στη δηλητηρίαση, σε σχέση με τα άλλα ευγενή μέταλλα (Pd, Rh), από διάφορες προσμίξεις που εμπεριέχουν τα καυσαέρια. Τέλος, η ενεργότητα του Pt εξαρτάται τόσο από τον φορέα στον οποίο διασπείρεται η ενεργή του φάση, όσο και από την συγκέντρωση του λευκόχρυσου [2], [60].
- ο **Παλλάδιο (Pd)**: Το παλλάδιο είναι ένας πολύ καλός καταλύτης για την οξείδωση του CO και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει καλύτερη αναγωγική δράση σε σχέση με το λευκόχρυσο, ωστόσο δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Είναι αρκετά φτηνό σε σχέση με τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα και συνεισφέρει στο φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου, αφού έχει την δυνατότητα να υφίσταται οξειδοαναγωγικούς κύκλους κάτω από τις συνθήκες των καυσαερίων. Τέλος, βασικά του μειονέκτημα αποτελεί η ευαισθησία του στη δηλητηρίαση από το S (θειό) [2], [58], [59].
- ο **Ρόδιο (Rh)**: Το ρόδιο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό για την διάσπαση των οξειδίων του αζώτου, αφού έχει την ικανότητα εκτεταμένης διασπαστικής ρόφησης του NO. Εμφανίζει μεγάλη δραστικότητα και υψηλή  $N_2/N_2O$ - εκλεκτικότητα, η οποία φτάνει το 100%. Επίσης, είναι αρκετά ακριβότερο από τα άλλα δύο ευγενή μέταλλα, αφού είναι σπανιότερο να βρεθεί στη φύση. Τέλος, ένα άλλο μειονέκτημά του είναι η αλληλεπίδραση που έχει με το φορέα της  $Al_2O_3$  σε θερμοκρασίες άνω των  $600^\circ C$ , το οποίο οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη [2], [58].

### 3.5.3 ΕΙΔΗ ΦΟΡΕΩΝ

Ο φορέας είναι συνήθως κάποιο ανόργανο οξείδιο, ένα πορώδες στερεό του οποίου το υλικό είναι κεραμικά ανόργανο με μεγάλη επιφάνεια. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση και διασπορά των δραστικών συστατικών του καταλύτη και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Επιπλέον, λειτουργούν ως σταθεροποιητές για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των καταλυτικά δραστικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της δοκιμής του καταλύτη. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλυτικοί φορείς εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, αυξημένη χημική-θερμική σταθερότητα, υψηλή μηχανική αντοχή ώστε να μην θρυμματίζονται σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης και τέλος καλές στηρικτικές ιδιότητες για τη δραστική φάση, ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της. Παραδείγματα καταλυτικών φορέων είναι  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$  [61], [62].

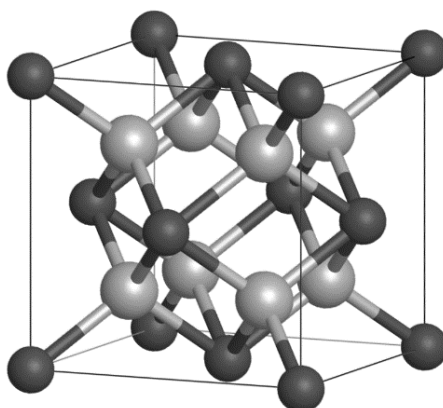
Η **αλούμινα ( $Al_2O_3$ )** ή αλλιώς το οξείδιο του αλουμινίου είναι μια ανόργανη χημική ένωση του οξυγόνου και του αργιλίου. Είναι ο πιο κοινός καταλυτικός φορέας, αφού έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα. Επίσης, παρουσιάζεται σε διάφορες φάσεις ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  κ.α.), ανάλογα με την θερμική επεξεργασία που το υποβάλλουμε, την κρυσταλλική δομή, την ειδική επιφάνεια, τις κατανομές των πόρων και τις επιφανειακές οξυτήτες [63]. Από αυτές τις φάσεις η πιο σταθερή στο θερμοδυναμικό τομέα είναι η  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ . Η  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  παρουσιάζει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τις υπόλοιπες, ενώ η  $\delta$ -  $Al_2O_3$  και η  $\theta$ -  $Al_2O_3$  έχουν θερμικά πιο σταθερές δομές και χρησιμοποιούνται σε καταστάσεις με υψηλή θερμότητα, όπως για παράδειγμα σε καταλύτες

οι οποίοι τοποθετούνται κοντά στο θάλαμο καύσης [39], [61], [64], [65]. Στην **Εικόνα 22**, παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή της  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Εικόνα 22:** α) Κρυσταλλική δομή  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , β) πάνω μέρος κρυσταλλικής δομής, γ) οκταεδρική δομή της  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [63]

Το **οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ )** θεωρείται ένας πολύ καλός ενισχυτής των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικά καταλυτικά τριοδικών μετατροπών (TWC), λόγω των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του. Έχει την ικανότητα να αποθηκεύει και να ελευθερώνει οξυγόνο, λόγω της εύκολης μετάβασης από την  $\text{Ce}^{4+}$  στην  $\text{Ce}^{3+}$  οξειδωτική του κατάσταση και αντιστρόφως. Η ποσότητα αυτής της ιδιότητας ονομάζεται Χωρητικότητα Αποθήκευσης Οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity- OSC). Η ιδιότητα αυτή καθιστά το  $\text{CeO}_2$  ελκυστικό καταλυτικό φορέα για τις ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Ωστόσο, παρουσιάζει μέτρια θερμική σταθερότητα και γι' αυτό το λόγο, συνήθως διασκορπίζεται στην ειδική επιφάνεια των ευγενών μετάλλων ( $\text{Au-CeO}_2$ ,  $\text{Pt-CeO}_2$ ,  $\text{Pd-CeO}_2$ ), με αποτέλεσμα να ενισχύεται και να έχει μεγαλύτερη αντοχή και δράση για την καταλυτική οξείδωση του CO [66], [67]. Τέλος, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος θερμικής σταθεροποίησης του οξειδίου του δημητρίου θεωρείται η προσθήκη  $\text{Zr}^{4+}$  στο πλέγμα του  $\text{CeO}_2$  [65], [68], [69]. Στην **Εικόνα 23**, παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του  $\text{CeO}_2$ .

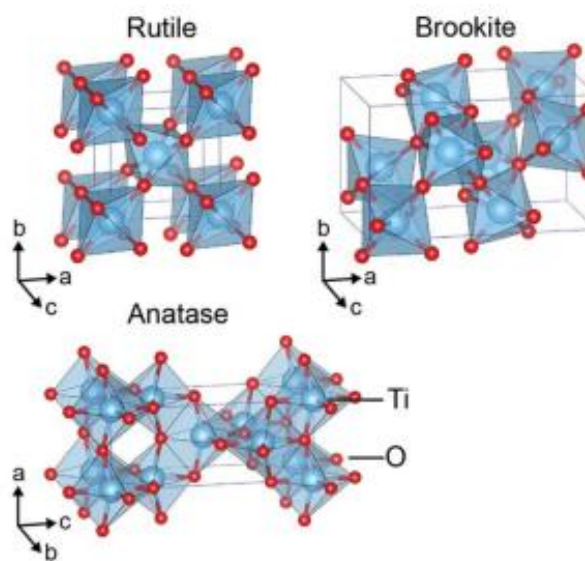


**Εικόνα 23:** Κρυσταλλική δομή  $\text{CeO}_2$ . (Σκούρο γκρι: Άτομα Ce, Ανοιχτό γκρι: Άτομα O) [69]

Το **οξείδιο του τιτανίου ή τιτάνια ( $\text{TiO}_2$ )** αποτελεί ένα από τα πιο χημικά σταθερά, περιβαλλοντικά συμβατά και ευέλικτα οξείδια. Εμφανίζεται σε πολλές φάσεις και έχει αρκετές

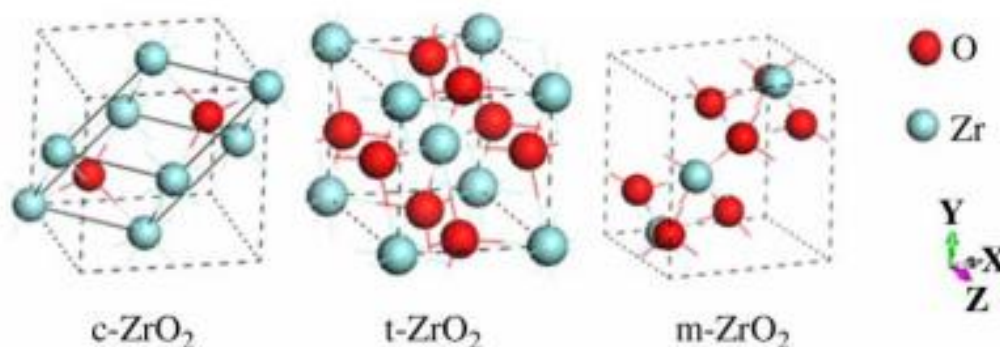


ιδιότητες, οι οποίες επηρεάζονται από πολλούς εξωτερικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η πίεση [70]. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές που υπάρχουν είναι το ρουτήλιο, ανατάση και ο μπρουκίτης (Εικόνα 24) που ωστόσο δεν χρησιμοποιείται συχνά σε πειραματικές μελέτες. Η ανατάση λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της θερμικής του σταθερότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας βαναδικών καταλυτών για αναγωγή των  $\text{NO}_x$ , ενώ το ρουτήλιο παρουσιάζει μικρή ειδική επιφάνεια, η οποία έχει μελετηθεί αρκετά, αφού είναι η πιο συχνά διερευνημένη κρυσταλλική μορφή [71]. Θεωρείται ότι είναι ένα από τα υλικά του μέλλοντος, λόγω των μηχανικών χαρακτηριστικών, της υψηλής σταθερότητας και των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων που εμφανίζει [72]. Εκμεταλλευόμενοι τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται σε συσκευές απολύμανσης καθώς και σε άλλες εφαρμογές όπως η αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, η παραγωγή υδρογόνου από νερό, η κατάλυση κ.α. [70], [72].



Εικόνα 24: Κρυσταλλικές δομές  $\text{TiO}_2$ . Ρουτήλιο, Μπρουκίτης, Ανατάσης [73]

Το **οξείδιο του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ )** παρουσιάζεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, την μονόκλινη που παραμένει σταθερή μέχρι τους  $1200^\circ\text{C}$ , την τετραγωνική που είναι σταθερή μέχρι τους  $1900^\circ\text{C}$  και τέλος την κυβική, η οποία είναι σταθερή πάνω από  $1900^\circ\text{C}$  (Εικόνα 25). Η ειδική επιφάνεια του  $\text{ZrO}_2$  είναι μικρή συγκριτικά με άλλους φορείς όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$  και εξαρτάται από την θερμοκρασία πύρωσης [74]. Παρόλα αυτά, η ειδική επιφάνεια μπορεί να ενισχυθεί είτε με την προσθήκη κάποιου άλλου συστατικού είτε με την διασπορά του σε φορείς, όπως  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  [75]. Όμως, αυτοί οι μέθοδοι ενδεχομένως να επηρεάζουν κάποιες από τις ιδιότητες του ζirkονίου [74]. Το  $\text{ZrO}_2$  παρουσιάζει όξινες, βασικές, οξειδωτικές και αναγωγικές ιδιότητες [76]. Λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετούς τομείς, όπως σε κυψέλες καυσίμου, σε πυρίμαχα υλικά, ως φορέας σε καταλύτες κ.α. [77].



**Εικόνα 25:** Τρεις πολυμορφικές φάσεις ZrO<sub>2</sub>. c-ZrO<sub>2</sub>: Κυβική, t-ZrO<sub>2</sub>: Τετραγωνική, m-ZrO<sub>2</sub>: Μονόκλινη [77]

### 3.6 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

#### 3.6.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Οι περοβσκίτες αποτελούν μία ευρεία κατηγορία μικτών οξειδίων. Ο όρος «περοβσκίτης» χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1839 από τον ορυκτολόγο Gustav Rose, για το ορυκτό CaTiO<sub>3</sub> εις μνήμη του Ρώσου ορυκτολόγου Lev Aleksevich von Perovski. Αποτελούν υλικά, με ιδιαίτερη ατομική δομή που παρουσιάζουν ποικιλία φυσικοχημικών ιδιοτήτων [78]. Η ιδανική κρυσταλλική δομή τους είναι ABO<sub>3</sub>, η οποία περιγράφεται ως κυβική (Εικόνα 27 (α)). Ωστόσο υπάρχουν και οξείδια με δομή A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, τα οποία αποτελούνται εναλλάξ από ABO<sub>3</sub> και AO στρώματα, έχουν παρόμοιες ιδιότητες με την ιδανική μορφή των περοβσκιτών και ονομάζονται συχνά οξείδια που μοιάζουν με περοβσκίτη (perovskite-like oxides) (Εικόνα 27 (b)) [79]. Ωστόσο και οι δύο τύποι οξειδίων θεωρούνται περοβσκίτες. Στη δομή των περοβσκιτών, το A είναι ένα μεγάλο κατιόν [79], συνήθως κάποιο αλκάλιο, αλκαλική γαία (Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> κ.α.) ή τρισθενές ιόν λανθανιδών (La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> κ.α.), ενώ το B ένα μικρότερο κατιόν [79] που αντιπροσωπεύει κάποιο μέταλλο μετάπτωσης των ομάδων 3d (Mn, Sc, Ni, Cu, Zn, Co κ.α.), 4d (Zn, Y, Nb, Ru, Rh, Cd κ.α.) και 5d (La, Hf, Ta, W κ.α.) του Περιοδικού Πίνακα, ενώ την θέση του O λαμβάνει συνήθως ένα ιόν οξειδίου O<sup>2-</sup> ή ιόντα αλογονιδίου (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>) [80]. Το ιόν A δρα ως δομικός σταθεροποιητής ενώ δεν συνεισφέρει σημαντικά στην οξειδοαναγωγική καταλυτική δραστηριότητα (redox catalytic activity). Τα μικρότερα B κατιόντα είναι τα κύρια καταλυτικά κέντρα των υλικών αυτών εξαιτίας της ικανότητάς τους να υποβάλλονται σε αντίστροφους κύκλους οξειδοαναγωγής χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους. Στη συντριπτική πλειοψηφία των μελετών που αφορούν την κατάλυση, κατιόντα της ομάδας 3d χρησιμοποιούνται εξαιτίας προφανών οικονομικών λόγων. Παρόλα αυτά, περίπου το 95% των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα περοβσκίτικα υλικά. Αυτοί οι πολυπληθείς πιθανοί συνδυασμοί μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό υλικών με μία πληθώρα αντιστρεπτών, μερικές φορές μη-αναμενόμενων ιδιοτήτων. Η ιδιότητα αυτή δικαιολογεί και το παρατσούκλι που έχει δοθεί στα υλικά αυτά, «χημικοί χαμαιλέοντες» [81].

Όπως προαναφέρθηκε, η ιδανική δομή ενός περοβσκίτη είναι η κυβική, ωστόσο υπάρχει πληθώρα μη ιδανικών αποκλίσεων με ορθορομβική, τετραγωνική και τριγωνική συμμετρία. Η ιδανική ή μη ιδανική δομή ενός περοβσκίτη, μπορεί να εκφραστεί από τον Goldschmidt's συντελεστή ανοχής,  $t$ , (tolerance factor) και εκφράζεται από την σχέση  $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$ , όπου  $r_A$ ,

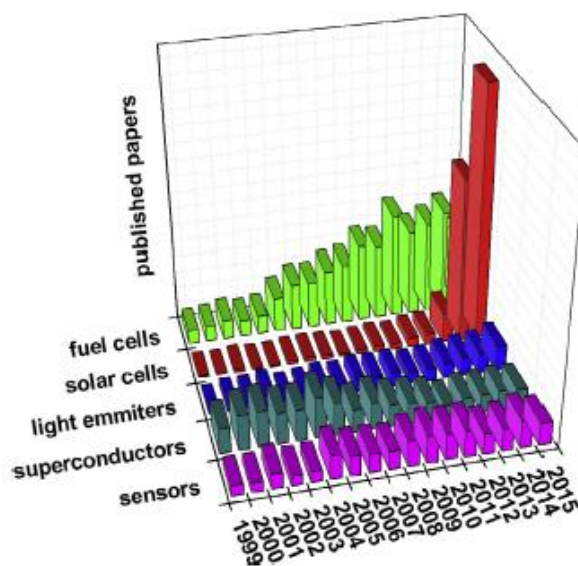


$r_B$  και  $r_O$  είναι οι ακτίνες των αντίστοιχων ιόντων A, B και O στον γενικό τύπο περοβσκίτη  $ABO_3$ . Ο συντελεστής  $t$  με τη σειρά του σχετίζεται με τη θερμοδυναμική και δομική σταθερότητα των υλικών αυτών. Με βάση τα παραπάνω, θα πρέπει η τιμή του συντελεστή ανοχής να βρίσκεται εντός των ορίων  $0,75 < t < 1,0$ , έτσι ώστε να διασφαλιστεί η σταθερότητα της δομής του περοβσκίτη [79], [82].

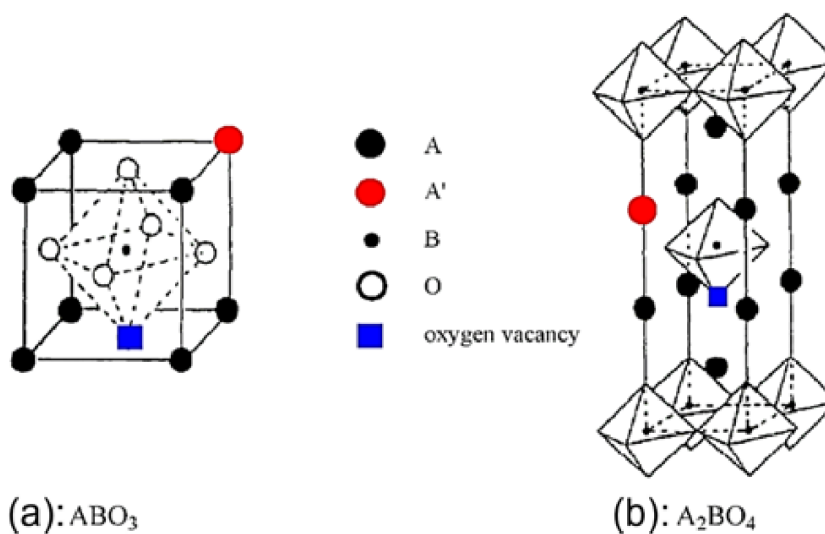
Στους περοβσκίτες υπάρχει η δυνατότητα μερικής υποκατάστασης των κατιόντων A και/ή B με άλλα κατιόντα, τα οποία μπορεί να έχουν τα ίδια ή διαφορετικά σθένη (δηλαδή  $A_{1-y}A'_yB_{1-x}B'_xO_{3\pm\delta}$ ), έτσι ώστε να προσαρμοστούν οι οξειδο-αναγωγικές τους και επιφανειακές τους ιδιότητες. Έτσι με βάση τα παραπάνω, με έναν κατάλληλο συνδυασμό των μετάλλων A' και B', μπορεί να διαφοροποιηθεί η καταλυτική δραστηριότητα μιας επιθυμητής αντίδρασης, τροποποιώντας τον χημικό τύπο του περοβσκίτη [79].

Εκτός από την υψηλή θερμική τους σταθερότητα, οι περοβσκίτες χαρακτηρίζονται από ορισμένες πρόσθετες ιδιότητες που τους καθιστούν ευνοϊκά ή και μοναδικά υλικά για πολλές πρακτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η υψηλή μικτή ηλεκτρονική και ιοντική ( $O^{2-}$ ) αγωγιμότητα τους τα καθιστά σχεδόν αναντικατάστατα στην τεχνολογία ηλεκτροκατάλυσης και κυψελών καυσίμου (SOFCs) [79], [83]. Οι εγγενείς οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες και η κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου, τα καθιστούν ιδανικά υλικά σε πολλά καταλυτικά συστήματα, εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορέα-μετάλλου και των φαινομένων διάχυσης (spillover) των ιόντων οξυγόνου που συνοδεύουν τη χρήση τους. Οι εύκολα ρυθμιζόμενες οξειδο-βασικές ιδιότητες των περοβσκιτών είναι ένας επίσης βασικός παράγοντας που τα καθιστά ιδανικά υλικά για τη ρύθμιση της καταλυτικής δραστηριότητας ή/και της εκλεκτικότητας πολλών καταλυτικών αντιδράσεων [79], [82]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η πρόσθετη ικανότητα μερικής υποκατάστασης των θέσεων A και B από άλλα κατιόντα (δηλαδή,  $A_{1-y}A'_yB_{1-x}B'_xO_{3\pm\delta}$ ), δίνει τη δυνατότητα σχηματισμού ποικίλων ενεργών κέντρων (θέσεων) για κατάλυση τα οποία επηρεάζονται από την φύση των κατιόντων A, A', B και B'. Επομένως, ανάλογα το στοιχείο που επιλέγεται στη θέση A και τον κατάλληλο συνδυασμό με στοιχείο στη θέση B, μπορεί να βελτιωθεί η καταλυτική ενεργότητα ενός περοβσκίτη για μία συγκεκριμένη αντίδραση. Για παράδειγμα, εάν επιλεγεί το La και ένα μέταλλο μετάπτωσης πρώτης σειράς για τη θέση A και B, αντίστοιχα, μπορεί να επιτευχθεί υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την αναγωγή του NO παρουσία CO [79].

Μια επιπλέον ιδέα σχετικά με την εφαρμογή των περοβσκιτικών υλικών ως φορείς νανοσωματιδίων μετάλλων είναι η λεγόμενη «redox exsolution», που ανακαλύφθηκε την τελευταία δεκαετία και η οποία άνοιξε νέους ορίζοντες και δυνατότητες στο σχεδιασμό ετερογενών καταλυτών. Πρωτοπόροι στον τομέα, οι Nishihata et al., χρησιμοποίησαν ένα καταλύτη Pd σε φορέα περοβσκίτη για τον έλεγχο των εκπομπών των αυτοκινήτων και απέδειξαν ότι οι προηγμένες ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες και η υψηλή ανθεκτικότητα αυτής της κατηγορίας υλικών μπορούν να αποδοθούν στη χρήση νανοσωματιδίων μετάλλων που «απελευθερώνονται» (exsolved) από το πλέγμα του περοβσκίτη. Σύμφωνα λοιπόν με τους Nishihata et al., βρέθηκε ότι το Pd μπορεί να μετακινηθεί αναστρέψιμα μέσα και έξω από το πλέγμα του περοβσκίτη ενώ υφίσταται οξείδωση και αναγωγή (όπως συμβαίνει συνήθως στα καυσάεργα). Αυτή η δυνατότητα μετακίνησης των σωματιδίων Pd φαίνεται να αναστέλλει την συσσώματωση των νανοσωματιδίων Pd και κατά συνέπεια να βελτιώνεται η καταλυτική δραστηριότητα για μακροχρόνια χρήση. Ωστόσο, παρά το αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτή τη μέθοδο, εξακολουθεί να λείπει η πλήρης κατανόηση του τρόπου με τον οποίο δρουν οι περοβσκίτες ως φορείς μετάλλων και γι' αυτό απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση [79].



Εικόνα 26: Επίπεδο ερευνητικής δραστηριότητας για πιθανές εφαρμογές περοβσκιτών σε διάφορους τομείς [80]



Εικόνα 27: Ιδανική δομή περοβσκιτών με γενικό τύπο (α)  $ABO_3$  και (β)  $A_2BO_4$ . Οι τελείες κόκκινου χρώματος αντιπροσωπεύουν την υποκατάσταση του κατιόντος στη θέση A από ένα άλλο διαφορετικό ( $A'$ ) ενώ τα μπλε τετράγωνα τα κενά οξυγόνου (oxygen vacancies) [83]

Τέλος, τα περοβσκιτικά υλικά, εξαιτίας των εξαιρετικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, μπορούν να αναδειχθούν στον τομέα της ενέργειας (Πίνακας 7). Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας του υψηλού συντελεστή απορρόφησης, έχουν χαρακτηριστεί ως μοναδικά υλικά ημιαγωγών και παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τους ανόργανους ημιαγωγούς, όπως το Si, για εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά [84].

**Πίνακας 7: Διαφορετικές εφαρμογές από περοβσκιτικά υλικά και τα πλεονεκτήματά τους σε σχέση με τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό.[80]**

Εφαρμογές	Πλεονεκτήματα
Αισθητήρες (Sensors)	Χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, υψηλότερη ευαισθησία, ευρύτερη ανίχνευση εμβέλειας
Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells)	Υψηλή δραστηριότητα για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, καλή αγωγιμότητα
Υπεραγωγοί (Superconductors)	Υψηλές θερμοκρασίες, η θερμοκρασία μετάβασης εξαρτάται από την πυκνότητα του αέρα
LED (Light emitters)	Ρυθμιζόμενη φωτοβολία μέσω θερμοκρασίας, προσαρμοσμένη εκπομπή χρώματος

### 3.6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ [101]

Οι μέθοδοι σύνθεσης περοβσκιτών τα τελευταία χρόνια έχουν σημειώσει σημαντική εξέλιξη συγκριτικά με την πρώτη τους παρασκευή, με εφαρμογή της κεραμικής μεθόδου τη δεκαετία του 1970. Ο κύριος στόχος, που οδήγησε σε μια τέτοια τεράστια πρόοδο, ήταν η βελτίωση δομικών ιδιοτήτων περοβσκιτών, μεγάλης σπουδαιότητας σε εφαρμογές κατάλυσης, όπως η επιφάνεια, η οποία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Έτσι, με στόχο την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών, αναπτύχθηκαν πιο αποτελεσματικές διαδικασίες σύνθεσης, όπως η συγκαταβύθιση, η συμπλοκοποίηση (complexation), η μέθοδος freeze/spray drying, η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel) κλπ.

Η μέθοδος στερεού-στερεού, γνωστή και ως κεραμική μέθοδος, βασίζεται σε ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων πρόδρομων ενώσεων (συνήθως οξειδία, ανθρακικά, οξαλικά ή νιτρικά άλατα των αντίστοιχων μετάλλων) που ακολουθείται από θέρμανση του στερεού μίγματος σε υψηλές θερμοκρασίες (>10 hr), ώστε να υπερνικηθούν οι αποστάσεις διάχυσης. Η διάχυση στη στερεά κατάσταση είναι μια διαδικασία αργή, που πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως υψηλότερες από 1000 °C) ώστε να σχηματιστεί η περοβσκιτική φάση. Αυτές οι συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτόκοκκων υλικών, χαμηλής ειδικής επιφάνειας, χαρακτηριστικά ακατάλληλα για εφαρμογές κατάλυσης. Για τον σχηματισμό ομογενών και καθαρών περοβσκιτών, με μεγέθη κρυστάλλων στην περιοχή των 10–100 nm και ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται στα 1–2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, συνήθως απαιτούνται αρκετοί επαναλαμβανόμενοι κύκλοι θέρμανσης, καθιστώντας την όλη διαδικασία τεχνικά δύσκολη και ενεργειακά ασύμφορη. Ένα ακόμη μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η πιθανότητα ανομοιογένειας του υλικού εξαιτίας της ανομοιογένειας που παρουσιάζει το αρχικό μίγμα στερεών πρόδρομων ενώσεων. Επιπλέον, η υψηλή τάση ατμών των πρόδρομων οξειδίων, όπως στην περίπτωση του οξειδίου του μόλυβδου, είναι άλλος ένας περιοριστικός παράγοντας για τη θέρμανση ορισμένων πρόδρομων οξειδίων σε υψηλά επίπεδα θερμοκρασιών.

Τη δεκαετία του 1980 αναπτύχθηκαν πολλές νέες μέθοδοι σύνθεσης (συνήθως αναφέρονται ως solution-mediated μέθοδοι ή αντιδράσεις υγρού-στερεού) όπως η μέθοδος της συγκαταβύθισης (co-precipitation), η τεχνική της συμπλοκοποίησης (complexation), η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel), freeze/spray drying κλπ. Πρόκειται για μεθόδους που βασίζονται στη διάλυση πρόδρομων ενώσεων σε υγρό μέσο που ακολουθείται από τα στάδια της ξήρανσης και της έψησης (calcination) και οι οποίες αντικατέστησαν γρήγορα τις μεθόδους στερεού-στερεού. Η χρήση υγρών μέσων διασφαλίζει μία πιο ομοιογενή πρόδρομη ένωση, που επιτρέπει τη μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά αρκετές εκατοντάδες βαθμούς, αποτρέποντας τον σχηματισμό κόκκων και την μείωση της ειδικής επιφάνειας. Λόγω της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας που πραγματοποιείται η θερμική

επεξεργασία, σχηματίζονται περοβσκίτες με ελαφρώς υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας, δηλ. από 3 έως 5  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ακόμα πιο εξελιγμένες μέθοδοι σύνθεσης που μπορούν να συνθέσουν υλικά με έως και πέντε φορές υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας. Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί, παρουσιάζονται διάφορα παραδείγματα διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης περοβσκιτών.

**Πίνακας 8: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα περοβσκιτικών υλικών και των αντίστοιχων ιδιοτήτων τους που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης [101]**

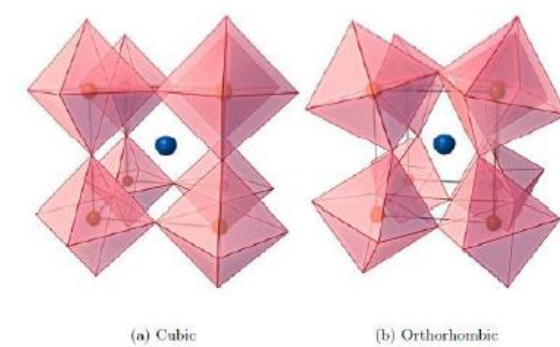
Μέθοδος Σύνθεσης	Υλικά και συνθήκες σύνθεσης	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης	Ειδική Επιφάνεια ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Κεραμική μέθοδος	20 διαφορετικά υλικά $\text{LaBO}_3$ (όπου $B=\text{Cr, Mn, Co, Fe, Mn \& La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ (όπου $\text{A}'=\text{Sr, Ca, Bi, K, Rb, Na}$ ) από πρόδρομες ενώσεις οξειδίων	1100- 1400°C	< 2.5, κυρίως <0.5 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
	13 διαφορετικά υλικά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}'_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	850°C	3-7 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Συγκαταβύθιση	$\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (όπου $\text{A}'=\text{Pb, Sr}$ ) με διάφορες πρόδρομες ενώσεις και διαφορετικές βάσεις	600-800°C ανάλογα με την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται	5.5-20 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
	$\text{LaBO}_3$ (όπου $B=\text{Fe, Co, Ni, Cr}$ ) και $\text{La}_{0.85}\text{A}'_{0.15}\text{CoO}_3$	800 ή 900° C	4.5 -11.3 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Συμπλοκοποίηση	$\text{AMnO}_3$ (όπου $\text{A}=\text{La, Sr}$ ) και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	600°C	18.8 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ στους 700°C
Freeze drying	$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3 + \text{Pt}$	620 ή 700°C	3.4-6.5 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$

Από τα στοιχεία του Πίνακα 8 προκύπτει ότι οι διεργασίες υγρού-στερεού επιτρέπουν την κρυστάλλωση της καθαρής περοβσκιτικής φάσης σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους στερεού-στερεού (ή κεραμική μέθοδος). Χρησιμοποιώντας αυτές τις μεθόδους (δηλ. τις μεθόδους υγρού-στερεού), παρασκευάζονται υλικά με τυπική ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 0,5-20  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  και πιο ομοιογενή συγκριτικά με εκείνα της κεραμικής μεθόδου. Στη μέθοδο της συμπλοκοποίησης, επιτυγχάνεται καλύτερη ομοιογένεια, ωστόσο απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης για την απομάκρυνση των υπολειμματικών ανθρακικών από το υλικό, με αποτέλεσμα τιμές ειδικής επιφάνειας <10  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Η μέθοδος της συγκαταβύθισης χρησιμοποιείται για την μείωση των συνολικά υπολειμματικών ανθρακικών με σκοπό την μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας έψησης. Η μέθοδος freeze/drying αυξάνει το ρυθμό εξάτμισης, επιτρέποντας τη σύνθεση υλικών μεγαλύτερης επιφάνειας. Μία ακόμη μέθοδος υγρού στερεού, ιδιαίτερα δημοφιλής είναι η μέθοδος sol-gel ή διαλύματος-πηκτώματος, η οποία βασίζεται ουσιαστικά στην υδρόλυση προδρόμων ενώσεων όπως τα αλκοξείδια, τα νιτρικά, τα καρβοξυλικά, τα ακετυλακετονικά, τα χλωρίδια και άλλα ανόργανα, για τη δημιουργία ομοιογενούς διαλύματος και μετατρέποντάς το σε γέλη με πύκνωση ή επακόλουθη θερμική επεξεργασία.

Στην παρούσα εργασία τα περοβσκιτικά υλικά LSM που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με μία μέθοδο υγρού-στερεού και συγκεκριμένα τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

### 3.6.3 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)

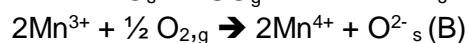
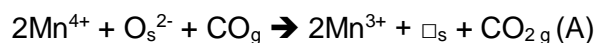
Ο περοβσκίτης LSM, σε σχέση με άλλα εναλλακτικά υλικά, χρησιμοποιείται αρκετά συχνά σε συστήματα κυψελών καυσίμου (SOFC) λόγω της υψηλής σταθερότητας που εμφανίζει σε οξειδωτικές συνθήκες και της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες [85]. Επιπλέον, παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [86]. Κάθε τύπος περοβσκίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ο περοβσκίτικός καταλύτης τύπου  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ , ο οποίος είναι ιδιαίτερα ενεργός στην αντίδραση οξείδωσης των VOCs [87]. Η δομή του στοιχειομετρικού μαγγανίτη  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3^{2-}}$  είναι ορθορομβική σε θερμοκρασία δωματίου ( $25^\circ\text{C}$ ) και μετατρέπεται σε ρομβοεδρική για θερμοκρασίες άνω των  $600^\circ\text{C}$ . Η δομή του πλέγματος μπορεί να αλλάζει ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης. Δηλαδή, έχει δομή ρομβοεδρική για  $0 \leq x \leq 0.5$ , τετραγωνική για  $x=0.5$  και κυβική για  $x=0.7$  [85], [88], [89]. Τέλος, υπό οξειδωτικές συνθήκες, τα ιόντα του δισθενούς στροντίου  $\text{Sr}^{2+}$  υποκαταστούν μερικώς τα ιόντα λανθανίου  $\text{La}^{3+}$ , με αποτέλεσμα να σχηματίζονται είδη  $\text{Mn}^{4+}$ , τα οποία προκαλούν υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) [85], [88], [90]–[93].



**Εικόνα 28 :Παραμόρφωση περοβσκίτη από κυβική σε ορθορομβική δομή μέσω κλίσης των οκταέδρων [94]**

### 3.6.4 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Οι περοβσκίτες είναι συνήθως δραστικοί σε οξειδωτικές αντιδράσεις. Συνήθως, οι περοβσκίτες της μορφής  $\text{LnBO}_3$  (όπου Ln είναι στοιχεία λανθανίδων και συνήθως το La) και B είναι Mn, Co, Ni ή Fe, είναι πιο δραστικοί στην οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων. Δύο μηχανισμοί έχουν προταθεί σε αντιδράσεις οξείδωσης σε περοβσκίτικα υλικά, ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος. Σε χαμηλή θερμοκρασία, λαμβάνει χώρα ένας επιφανειακός μηχανισμός (*suprafacial*), όπου τα επιφανειακά είδη οξυγόνου εμπλέκονται στη διαδικασία οξείδωσης. Η οξείδωση του CO είναι μια χαρακτηριστική αντίδραση που περιγράφεται από αυτόν τον μηχανισμό. Για παράδειγμα, σε έναν περοβσκίτη  $\text{LaMnO}_{3.15}$  ο επιφανειακός μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί από τα ακόλουθα βήματα (A) και (B) (όπου  $s \rightarrow$  surface, επιφανειακό &  $g \rightarrow$  αέρια φάση):



όπου  $\square_s$  είναι κενά ανιόντων οξυγόνου στην επιφάνεια του περοβσκίτη.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πραγματοποιείται ένας «εσωτερικός» μηχανισμός (*intrafacial*), στον οποίο παραμένουν τα στάδια (A) και (B) του επιφανειακού μηχανισμού, αλλά ταυτόχρονα ανιόντα οξυγόνου μπορούν να μετακινηθούν από το εσωτερικό του καταλύτη (bulk) στην επιφάνεια, γεμίζοντας τα κενά οξυγόνου, έτσι πρακτικά, όλα τα οξυγόνα συμμετέχουν στη διαδικασία οξείδωσης [101].

- Αντίδραση οξείδωσης σε χαμηλή θερμοκρασία – Οξείδωση CO

Από την δεκαετία του 1970 πραγματοποιούνται μελέτες για τα μεικτά οξείδια με περοβσκιτική δομή και πιο συγκεκριμένα με γενικό χημικό τύπο  $ABO_3$ . Λόγω των ιδιοτήτων τους, θεωρούνται πιθανοί αντικαταστάτες των ευγενών μετάλλων με εφαρμογές σε διάφορα πεδία της ετερογενούς κατάλυσης, π.χ. στους τριοδικούς καταλύτες των αυτοκινήτων. Η ιδιότητα των περοβσκιτών να μπορούν να ενσωματώσουν στη δομή του διάφορα μέταλλα (μέταλλα μετάπτωσης και ευγενή μέταλλα), τους καθιστά κατάλληλους για την καταλυτική οξείδωση του CO [95]. Ο πρώτος που μελέτησε την καταλυτική δραστηριότητα των περοβσκιτών και πιο συγκεκριμένα την σχέση τους με την καταλυτική οξείδωση του CO ήταν ο Parravano [95]. Οι πιο συνηθισμένοι και δημοφιλείς περοβσκίτες που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την αντίδραση οξείδωσης του CO είναι οι περοβσκίτες λανθανίου (La-based perovskites) σε συνδυασμό με ένα μέταλλο μετάπτωσης στη θέση B (όπου  $B=Co, Fe, Ni$  ή  $Mn$ ), με γενικό τύπο  $LaBO_3$  [100]. Επιπλέον, η μερική υποκατάσταση του  $La^{3+}$  με κατιόντα άλλων στοιχείων όπου έχουν χαμηλότερο αριθμό οξείδωσης ( $Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}$ ) αυξάνουν την συγκέντρωση των κενών θέσεων του οξυγόνου στην δομή των υλικών, ευνοώντας με αυτό τον τρόπο την προσρόφηση/ ενεργοποίηση της χωρητικότητας του οξυγόνου βελτιώνοντας συγχρόνως και τις οξειδωαναγωγικές ιδιότητες του περοβσκίτη, ευνοώντας την οξείδωση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες [96].

Τέλος, οι περοβσκίτες, οι οποίοι δεν βασίζονται στο La δεν χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε αντιδράσεις που αφορούν την οξείδωση του CO, αφού η καταλυτική τους δραστηριότητα είναι περιορισμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες [96].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 -ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των περοβσκιτών υλικών γενικού τύπου  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (ή εν συντομία LSMx), οι τεχνικές χαρακτηρισμού τους αλλά και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας και της θερμικής σταθερότητάς τους.

### 4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

#### 4.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Η σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ο γενικός χημικός τύπος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της μορφής  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , όπου  $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ , και η μέθοδος σύνθεσής τους ήταν η συγκαταβύθιση (co-precipitation). Η διαδικασία αυτή γίνεται με διάλυση και ανάμειξη των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich) και  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) ενώ διάλυμα  $\text{NaOH}$  (Sigma Aldrich) χρησιμοποιείται ως παράγοντας καθίζησης. Πιο συγκεκριμένα, στοιχειομετρικές ποσότητες των νιτρικών αλάτων, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση, διαλύονται σε διπλά απιονισμένο νερό και στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  συγκέντρωσης 2M [97], [98]. Στη συνέχεια, υπό μαγνητική ανάδευση, το διάλυμα θερμαίνεται στους  $90^\circ\text{C}$ . Το ίζημα που προκύπτει διηθείται, ξηραίνεται στον αέρα και κονιοποιείται. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την πύρωση στους  $1000^\circ\text{C}$ , ώστε να προκύψει η επιθυμητή περοβσκιτική δομή. Οι περοβσκίτες με τον γενικό χημικό τύπο  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  συμβολίζονται, για χάριν συντομίας, LSMx, όπου x συμβολίζει την επί της % περιεκτικότητα σε Sr, σε σχέση με τα υπόλοιπα συνολικά γραμμομόρια La-Sr στον χημικό τύπο του περοβσκίτη (LSM0, LSM30, LSM50, LSM70) [11], [61]. Επιπλέον, με σκοπό την μελέτη των περοβσκιτικών υλικών ως υποστρώματα εναπόθεσης ευγενών μετάλλων, παρασκευάστηκαν καταλύτες ρουθηνίου, χρησιμοποιώντας ως φορείς τους περοβσκίτες LSM0 και LSM50. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν οι καταλύτες Ru/LSM0 και Ru/LSM50 με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation), [99], όπου κατάλληλες ποσότητες των περοβσκιτών LSM0 και LSM50 εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα 2mg Ru/mL και έτσι επιτεύχθηκε η φόρτιση 2wt% Ru.

**Πίνακας 9: Κωδικοί δειγμάτων των περοβσκιτών  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

Δείγμα	Χημικός τύπος
LSM0	$\text{LaMnO}_3$
LSM30	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSM50	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
LSM70	$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$

## 4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων των καταλυτών και την κατανόηση και συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτών με την καταλυτική συμπεριφορά τους χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως BET, XRD και H<sub>2</sub>-TPR.

- ❖ **Brunauer-Emmett-Teller (BET):** Συγκεκριμένα, με τη συσκευή Nova 2200e Quantochrome (Εικόνα 29) , εκτιμήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N<sub>2</sub> που πραγματοποιήθηκε στους -196°C και με in situ απαέρωση των δειγμάτων στους 350°C για 12 ώρες. Η τιμή S<sub>BET</sub>, δηλαδή η ολική ειδική επιφάνεια, υπολογίστηκε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τον όγκο N<sub>2</sub> με την υψηλότερη σχετική πίεση και τέλος η μέση διάμετρος των πόρων που υπολογίστηκε με βάση το μοντέλο Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



*Εικόνα 29: Συσκευή Nova 2200e Quantochrome*

- ❖ **Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD):** Η τεχνική XRD, χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιταχύνοντας με αυτό τον τρόπο τον προσδιορισμό της ατομικής και μοριακής δομής ενός υλικού. Για την παρούσα διπλωματική εργασία, οι μετρήσεις έγιναν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης χρησιμοποιώντας το περιθλασιόμετρο BrukerAXS D8 Advance (Εικόνα 30) στα 35 kV και 35 mA με Cu K<sub>α</sub> ακτινοβολία και ανιχνευτή LynxEye με φίλτρο Ni. Το εύρος γωνίας ήταν 2θ εύρους 4-70° και με ταχύτητα σάρωσης 0,5°/min. Πριν γίνουν οι μετρήσεις του XRD, τα δείγματα τοποθετούνται στον αέρα όπου “ ψήνονται” στους 400°C για 1 ώρα. Τέλος, για να ταυτοποιηθούν οι κρυσταλλικές δομές, χρησιμοποιείται η ανοιχτή βάση δεδομένων κρυσταλλογραφίας COD (Crystallography Open Database).



Εικόνα 30: BrukerAXS D8 Advance

- ❖ **Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο ( $H_2$  - TPR):** Με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο γίνεται δυνατή η εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Κατά την διαδικασία αυτή, το δείγμα προ-οξειδώνεται και στην συνέχεια, υπό συνεχή ροή υδρογόνου, γίνεται αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού με σταθερό ρυθμό. Τέλος, από το εμβαδόν της καμπύλης που δημιουργείται λαμβάνονται σχετικές πληροφορίες για την ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώθηκε [100]–[102]. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι ο αναλυτής χημικής απορρόφησης Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD (Εικόνα 31), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ένα φασματόμετρο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum (Εικόνα 32) για την καταγραφή των προφίλ κατανάλωσης  $H_2$ . Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τις συνολικές τιμές της ποσότητας του  $H_2$ , προσδιορίστηκε η ολική χωρητικότητα ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) των υλικών. Αρχικά, πριν ληφθούν τα δεδομένα του πειράματος, τα δείγματα οξειδώθηκαν *in situ* υπό ροή 20%  $O_2/He$  στους 450°C για 2 ώρες και στην συνέχεια η θερμοκρασία μειώθηκε στους 140°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία, περνάει  $He$  από το σύστημα, με σκοπό να “καθαριστεί” για 10 λεπτά και στην συνέχεια, υπό την ίδια ροή η θερμοκρασία ελαττώνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, οι μετρήσεις TPR, έγιναν υπό ροή 5%  $H_2/He$ ,  $F_T = 20\text{ml/min}$  ενώ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10°C/min έως τους 800°C.



Εικόνα 31: Συσκευή Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD



**Εικόνα 32: Συσκευή φασματομέτρου μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum**

### 4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

#### 4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε μια εργαστηριακή πειραματική διάταξη, η οποία αποτελείται από την μονάδα τροφοδοσίας των αερίων, τον αντιδραστήρα και τέλος το σύστημα ανάλυσης των απαερίων.

##### ✓ **Μονάδα τροφοδοσίας αερίων**

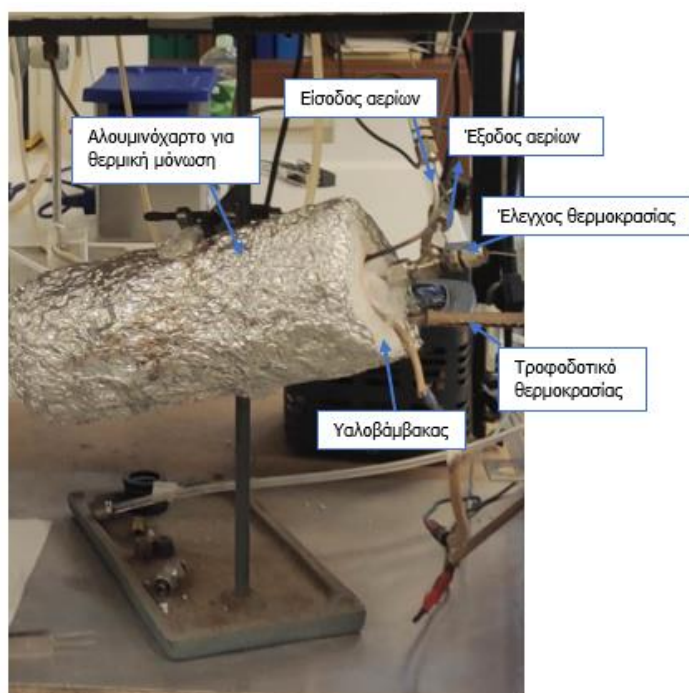
Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης και είναι εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, τέσσερις βαλβίδες, μανόμετρα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και την επίβλεψη της τροφοδοσίας των αερίων και τέλος ροόμετρα (MSK- 47), τα οποία χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Καθεμία από τις βαλβίδες και τα ροόμετρα μάζας συνδέονται με τις φιάλες αερίων και στην συνέχεια ρυθμίζονται τα ροόμετρα με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση και παροχή του αερίου. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων κατά την προ-επεξεργασία των καταλυτών ήταν το  $H_2$ ,  $O_2$ , He και κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων ήταν το CO,  $O_2$  και He. Τέλος, υπάρχει ένα ροόμετρο φυσαλίδας, με το οποίο μπορεί να υπολογιστεί και να ελεγχθεί η συνολική ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων του συστήματος. Ο τρόπος λειτουργίας του είναι ο εξής: στο κάτω μέρος ενός κυλινδρικού βαθμονομημένου σωλήνα δημιουργείται μια φυσαλίδα από σαπουνόνερο, η οποία λόγω της ροής που υπάρχει μεταφέρεται στο πάνω μέρος του σωλήνα. Επίσης, ο σωλήνας είναι χωρισμένος σε συγκεκριμένα τμήματα, στην περίπτωση του πειράματος ο όγκος είναι 10ml, και αφού γίνει ορατή η φυσαλίδα χρονομετρούμε με ένα χρονόμετρο την διαδρομή που θα κάνει για το τμήμα αυτό. Έτσι, γίνεται ο υπολογισμός της ογκομετρικής παροχής σε ml/min.



**Εικόνα 33: Μονάδα τροφοδοσίας αερίων**

✓ **Εργαστηριακός Αντιδραστήρας**

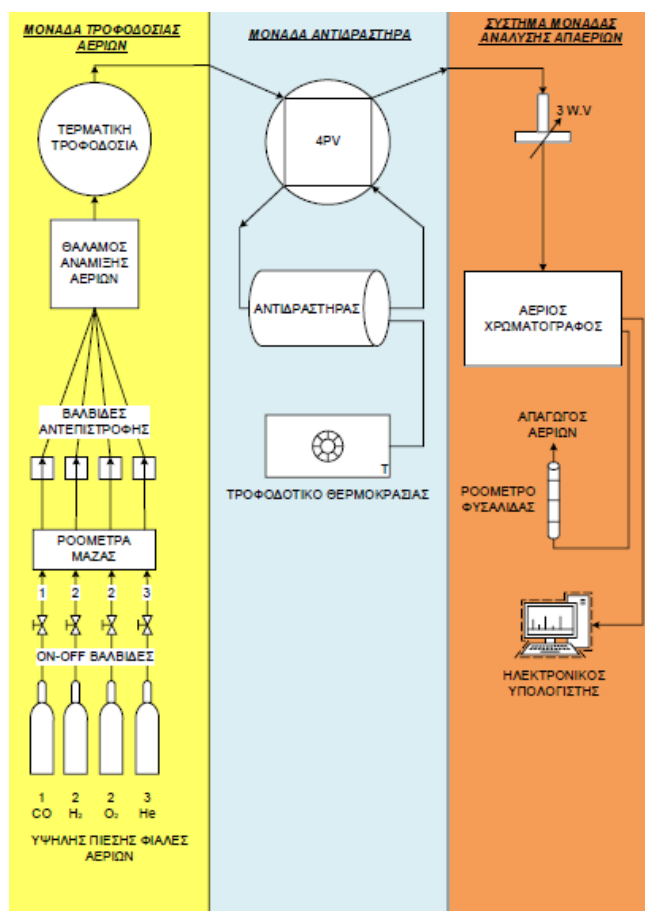
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κυλινδρικό αντιδραστήρα, συνεχούς ροής, από χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3 mm. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα τοποθετείται ο καταλύτης που συγκρατείται με κομμάτια υαλοβάμβακα. Η θέρμανσή του γίνεται με φούρνο μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας ( $T < 1000^{\circ}\text{C}$ ). Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ρυθμίζεται με ένα τροφοδοτικό. Αντίστοιχα, η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω ενός θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, πριν την μονάδα του αντιδραστήρα, υπάρχει μια βαλβίδα τεσσάρων θέσεων (4PV), η οποία είναι συνδεδεμένη με την μονάδα τροφοδοσίας και οδηγεί τα αντιδρώντα είτε απευθείας στην μονάδα ανάλυσης, ώστε να προετοιμάζεται και να ελέγχεται η σύσταση του αέριου μίγματος πριν την έναρξη του πειράματος (by pass reactor) είτε στον αντιδραστήρα (through reactor).



**Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα**

✓ **Σύστημα ανάλυσης**

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αέριων αντιδρώντων ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) και προϊόντων ( $\text{CO}_2$ ) κατά την οξείδωση του CO πραγματοποιείται με το χρωματογράφο τύπου SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δυο χρωματογραφικές στήλες. Πιο συγκεκριμένα, για τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων του αρχικού μείγματος ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ), χρησιμοποιείται η χρωματογραφική στήλη MS (Molecular Sieve 5A) με θερμοκρασία λειτουργίας  $80^\circ\text{C}$ . Για την ποσοτικοποίηση του  $\text{CO}_2$  των απαερίων χρησιμοποιείται η χρωματογραφική στήλη PN (Porapak N) με θερμοκρασία λειτουργίας  $60^\circ\text{C}$ . Σε κάθε στήλη το φέρον αέριο είναι το He. Ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο και μέσω ενός κατάλληλου λογισμικού εμφανίζονται τα αποτελέσματα.



Εικόνα 35: Διάγραμμα του συνόλου της πειραματικής διάταξης

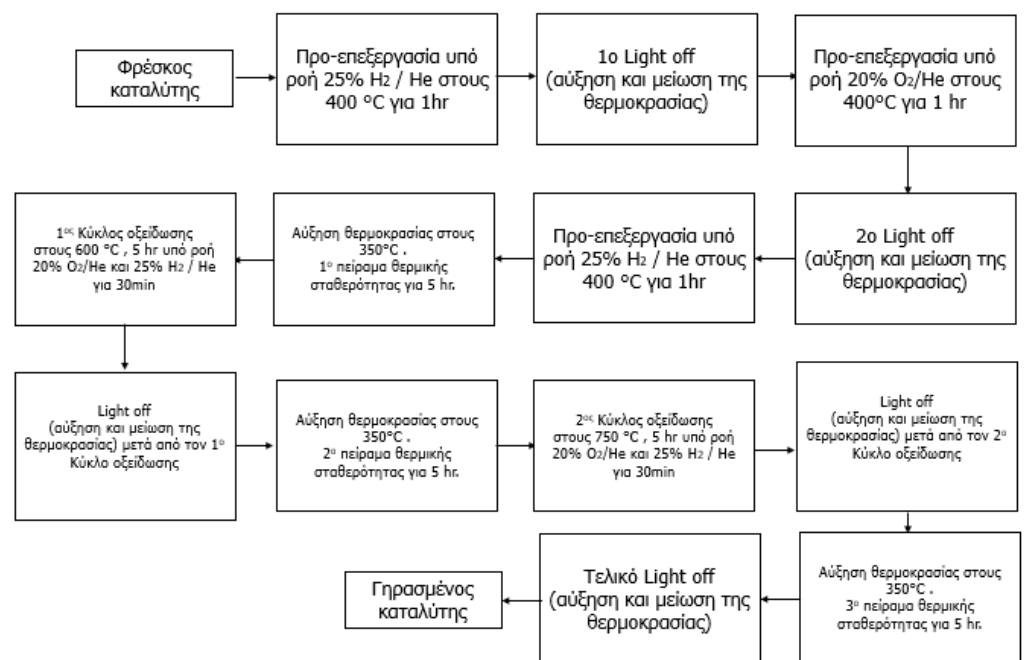




**Εικόνα 36: Συνολική διάταξη του πειράματος**

#### 4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική διαδικασία της οξείδωσης του CO, διεξήχθη υπό συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, για την μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των LSMx, χρησιμοποιήθηκαν 20mg καταλύτη και η συνολική παροχή του αέριου μείγματος ήταν  $F_t=160\text{mL/min}$  ( $wGHSV=480.000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ ). Η σύσταση του αερίου ήταν 1% CO και 5% O<sub>2</sub> με ισορροπία He. Η μελέτη όλων των περοβσκιτών καθώς και των ομόλογων καταλυτών Ru/LSMx, έγινε σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας, προαναγωγή (pre-reduction) που πραγματοποιήθηκε με ροή 25% H<sub>2</sub>/He στους 400°C για 1 ώρα, προ-οξείδωση (pre-oxidation) με ροή 20% O<sub>2</sub>/He στους 400°C για 1 ώρα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται σε διαγράμματα της επί τοις εκατό (%) μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας με θερμοκρασιακό εύρος 100°C - 450°C, σε πειράματα light off και light out. Επιπλέον, στα περοβσκιτικά υλικά LSMx, για  $x=0$  και  $x=0.5$ , μελετήθηκε η θερμική σταθερότητά τους, μετά από την εφαρμογή πρωτοκόλλου γήρανσης που περιελάμβανε δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε in situ οξείδωση στους 600°C για 5h και στην συνέχεια, in situ οξείδωση στους 750°C για 5h σε ένα μείγμα αερίων 20% O<sub>2</sub>/He με παροχή  $F_t=50\text{mL/min}$ . Μετά από κάθε στάδιο γήρανσης, ακολουθεί η αναγωγή των καταλυτών στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, δηλαδή 600°C και 750°C, για 0,5h υπό ροή 25% H<sub>2</sub>/He,  $F_t=50\text{mL/min}$ . Στη συνέχεια, μετά από κάθε στάδιο γήρανσης πραγματοποιήθηκε έλεγχος καταλυτικής ενεργότητας (light off-light out). Πειράματα θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν στους 350°C και στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης (δηλ. 1% CO+ 5% O<sub>2</sub> σε He) με σκοπό να μελετηθεί η δραστηρότητά τους. Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζονται τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για το σύνολο των καταλυτικών υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



**Διάγραμμα 1:** Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την μελέτη των περοβσκιτικών υλικών LSMx.

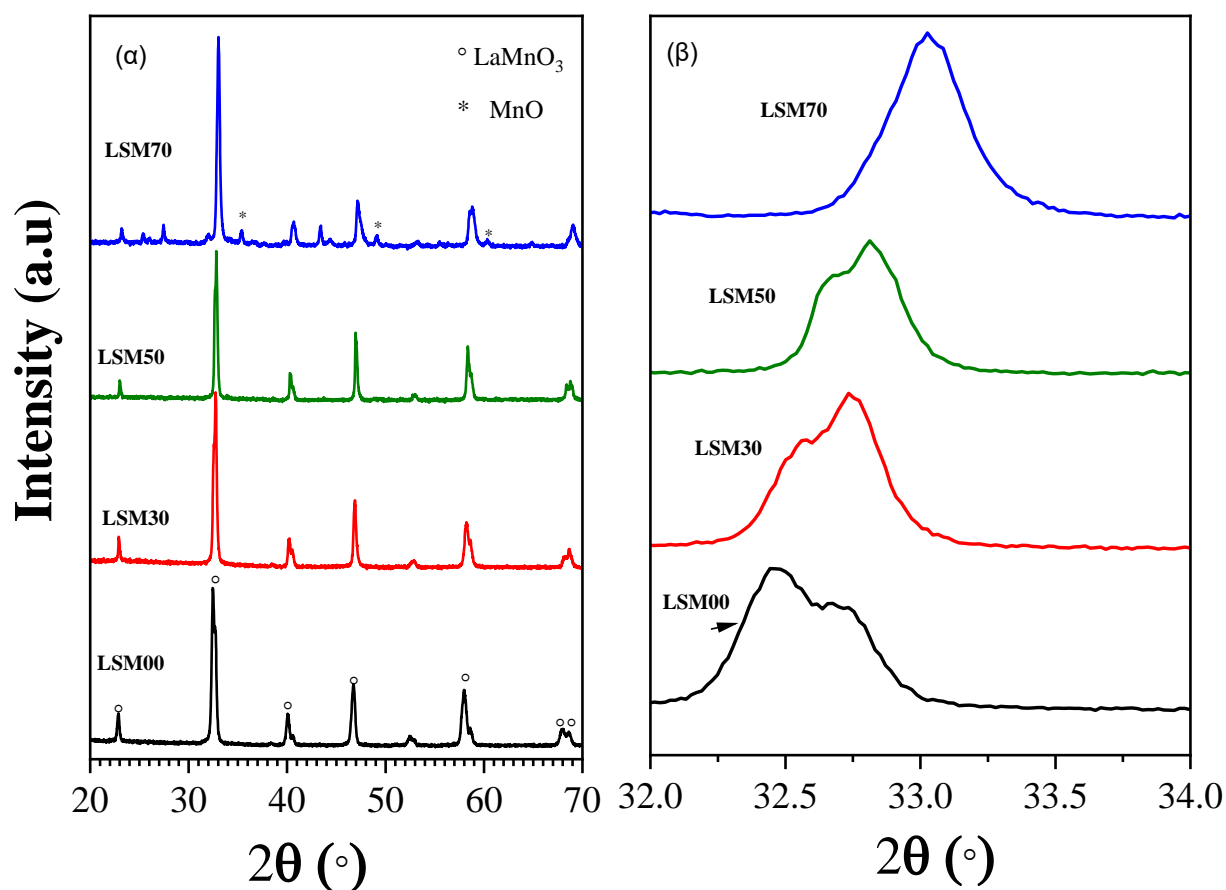
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

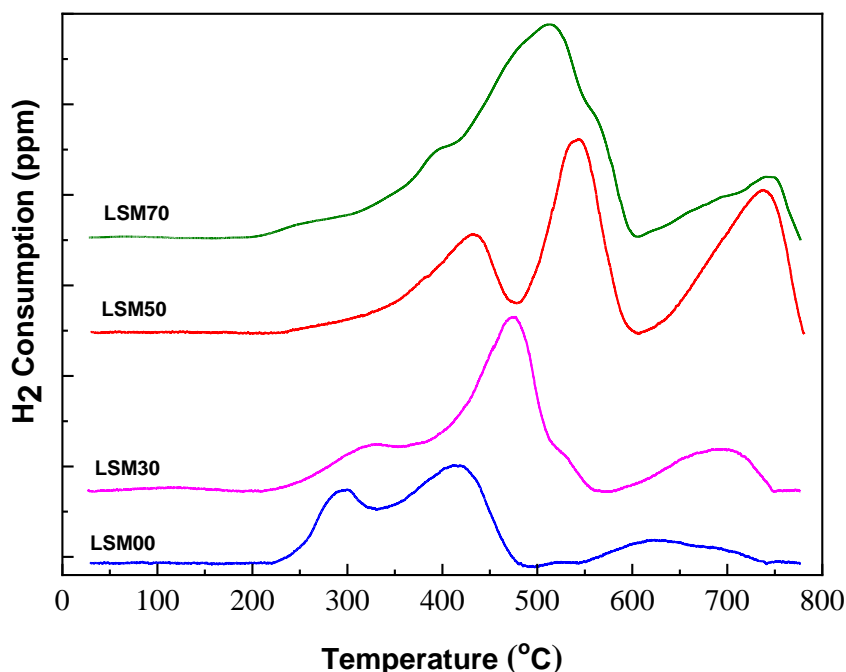
Τα πειράματα για τον χαρακτηρισμό των υλικών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών LSMx και συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια BET, η μέση τιμή της διαμέτρου των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων και η ολική χωρητικότητα ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) για τον κάθε περοβσκίτη.

**Πίνακας 10: Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών LSMx**

Δείγμα	Surface area m <sup>2</sup> /gr	Total pore volume cc/gr	Average pore diameter nm	OSC (μmol/g)
LSM0	12.0	0.033	10.9	671
LSM30	10.4	0.027	9.8	766
LSM50	6.8	0.015	8.9	886
LSM70	11.3	0.025	8.8	1219



**Διάγραμμα 2: α) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτών LSMx με γωνία 20° < 2θ < 70° και β) Μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε 32.0° < 2θ < 34.0° για τους LSMx περοβσκίτες**



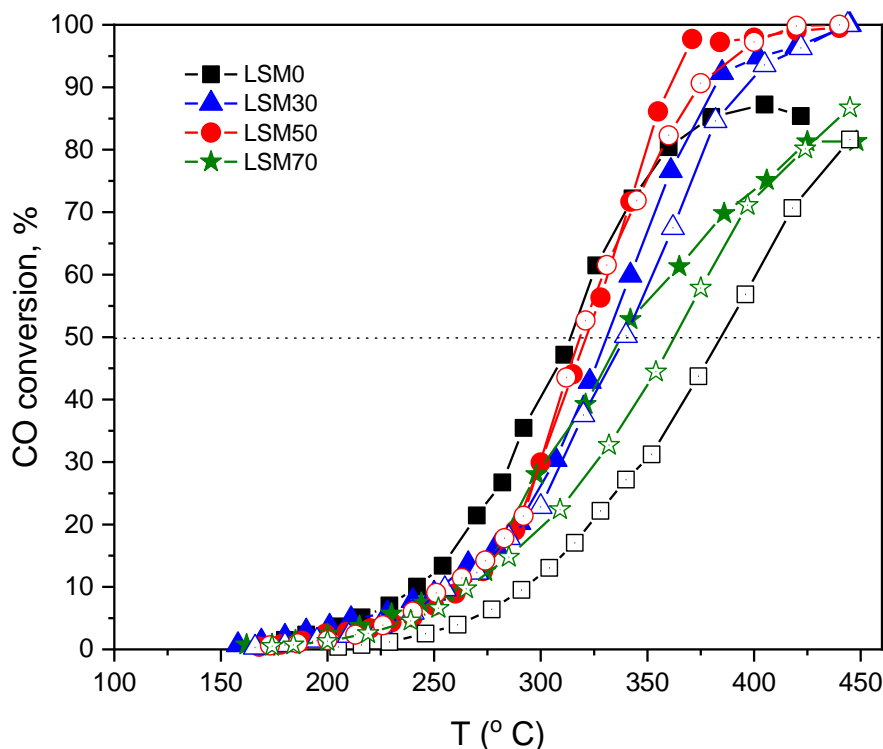
**Διάγραμμα 3:** Προφίλ  $H_2$ -TRP των περοβσκιτών  $LSM_x$

Από τον **Πίνακα 10** προκύπτει ότι η ολική επιφάνεια ( $S_{BET}$ ) των περοβσκιτών κυμαίνεται από 6.8 έως 12  $m^2/gr$ , η μέση διάμετρος των πόρων από 8.8 ως 10.9 nm και ο ολικός όγκος των πόρων από 0.015 ως 0.033  $cc/g$ . Στο **Διάγραμμα 2**, παρουσιάζονται τα μοτίβα περίθλασης των ακτίνων X των περοβσκιτών  $LSM_x$  για γωνίες  $20^\circ < \theta < 70^\circ$ . Από το **Διάγραμμα 2 (α)** επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός της περοβσκιτικής δομής, με την κύρια κορυφή να βρίσκεται σε ένα εύρος γωνιών  $32.4^\circ < 2\theta < 33.1^\circ$ , αφού όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Sr, τόσο μετατοπίζονται οι κορυφές σε μεγαλύτερες γωνίες. Επιπλέον, στο **Διάγραμμα 2(β)** παρατηρείται τάση διαίρεσης της κορυφής αιχμής, η οποία περιορίζεται όσο αυξάνεται η υποκατάσταση του La από το Sr. Τέλος, παρατηρείται και η παρουσία άλλων κρυσταλλικών δομών όπως για παράδειγμα τα οξειδία του Mn και του La. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, συμφωνούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [103]. Στο **Διάγραμμα 3**, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων  $H_2$ -TRP, με τα οποία υπολογίστηκαν οι τιμές του OSC. Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα 10** παρατηρούνται υψηλές τιμές OSC με τις τιμές να κυμαίνονται από 670 έως και 1220  $\mu mol O_2/gr$  και οι οποίες αυξάνονται σταδιακά όσο αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν το σύνολο του ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου ως τους  $750^\circ C$ , που αφορά τα οξειδο-αναγωγικά ζεύγη  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  (σε  $T < 500^\circ C$ ) και  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  (σε  $T > 500^\circ C$ ).

## 5.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ $LSM_x$

Αρχικά, μελετήθηκε η καταλυτική απόδοση των περοβσκιτών  $LSM_x$  σε δύο στάδια προεπεξεργασίας, την προ-αναγωγή και την προ-οξείδωση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων, απεικονίζονται παρακάτω με την μορφή διαγράμματος έναυσης (light-off) (**Διάγραμμα 4**) σε πειραματικές συνθήκες 1% CO, 5%  $O_2$  σε He με  $F_T=160$   $cc/min$ , και θερμοκρασιακό εύρος  $100^\circ C - 450^\circ C$ . Επιπλέον, στον **Πίνακα 11** -και με βάση τα πειραματικά δεδομένα του

Διαγράμματος 4- παρουσιάζονται για όλα τα δείγματα οι θερμοκρασίες ημίσειας μετατροπής του CO (δηλ. 50% μετατροπή του CO),  $T_{50}$ .



**Διάγραμμα 4:** Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία,  $T$ , μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O<sub>2</sub> σε He,  $F_{\text{I}}=160$  cc/min,  $m_{\text{cat}}=20$  mg.

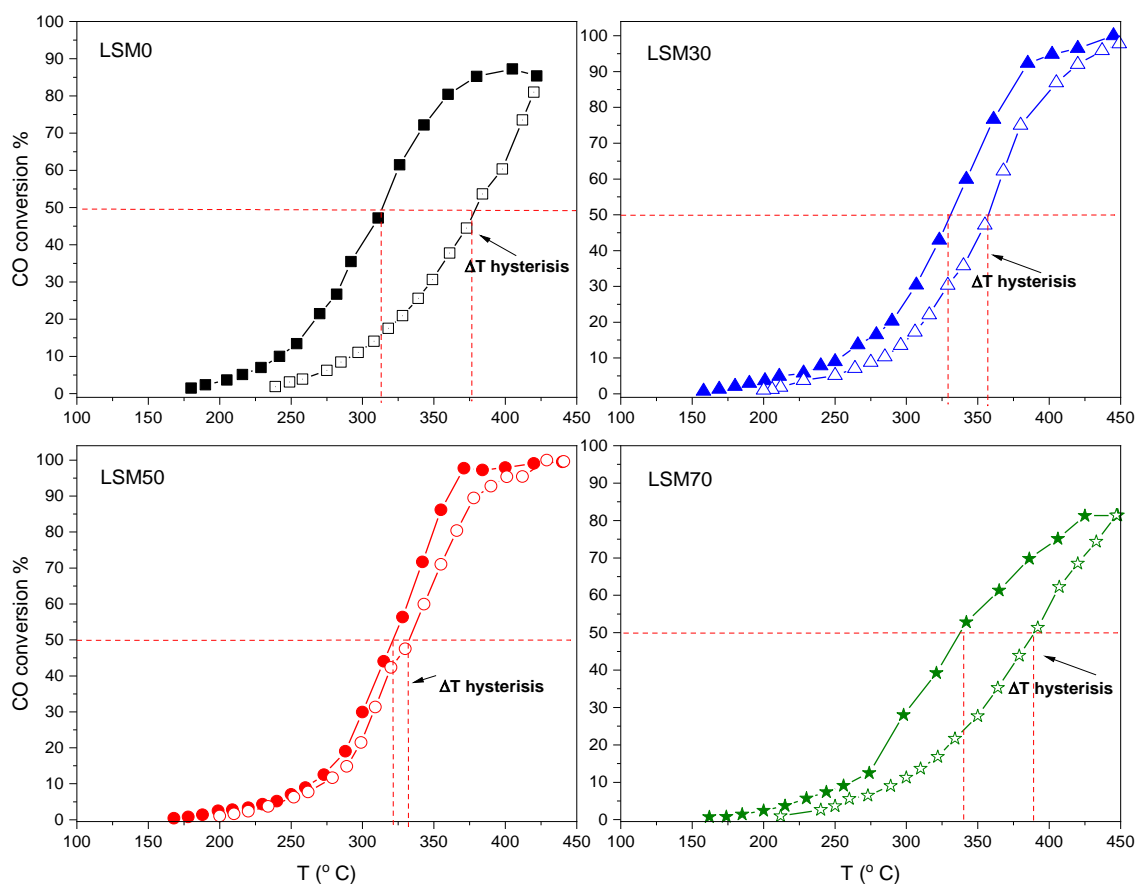
**Πίνακας 11:** Οι τιμές  $T_{50}$  και  $\Delta T_{50}$  των LSMx μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση.

	$T_{50}$ (°C)		$\Delta T_{50}$ (°C)	Πλάτος Υστέρησης
	Προ-αναηγμένοι LSMx	Προ-οξειδωμένοι LSMx	(Προ-αναηγμένοι- Προ-οξειδωμένοι)	
LSM0	314	385	-71	66
LSM30	331	340	-9	27
LSM50	322	318	+4	11
LSM70	337	362	-25	51

Από το **Διάγραμμα 4** παρατηρείται ότι οι περοβσκίτες LSMx παρουσιάζουν αξιόλογη δραστηριότητα στην οξείδωση του CO, αφού σε αρκετά δείγματα επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται (δηλ. 100°-450°C). Συγκεκριμένα, οι προ-αναηγμένοι και προ-οξειδωμένοι LSM30 και LSM50 επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή του CO κοντά στους 400°C, ενώ ο LSM70 έχει την χαμηλότερη δραστηριότητα αφού το ποσοστό μετατροπής του CO είναι 80%, στους 450°C. Αντιθέτως, η καταλυτική απόδοση των περοβσκιτών κατά το στάδιο της προ-οξείδωσης μειώνεται αρκετά, παραδείγματος χάριν, ο LSM50 μετατρέπει πλήρως το CO στους 450°C, ενώ οι LSM0 και LSM70 μετατρέπουν το 80% του CO στους 450°C. Η σειρά δραστηριότητας, με βάση την τιμή  $T_{50}$ , για

τους προ-ανηγμένους LSMx είναι **LSM0 > LSM50 > LSM30 > LSM70**, ενώ στα προ-οξειδωμένα δείγματα η σειρά δραστηκότητας είναι **LSM50 > LSM30 > LSM70 > LSM0**. Επιπλέον, από τον Πίνακα 11 παρατηρείται ότι - με εξαίρεση τον LSM50- τα προ-ανηγμένα δείγματα είναι πιο δραστηκά από τα προ-οξειδωμένα, αφού η θερμοκρασία έναυσης  $T_{50}$  είναι από 9 έως 70°C χαμηλότερη.

Στα Διάγραμμα 5 και Διάγραμμα 6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του Limit Cycle ή διαφορετικά του φαινομένου υστέρησης, όλων των περοβσκιτών και στα δυο στάδια προ-επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, στο Διάγραμμα 5 παρουσιάζονται οι προ-ανηγμένοι περοβσκίτες LSMx όταν αυξάνεται η θερμοκρασία τους (light off) και όταν μειώνεται η θερμοκρασία τους (light out). Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους προ-οξειδωμένους περοβσκίτες σε ίδιες πειραματικές συνθήκες.

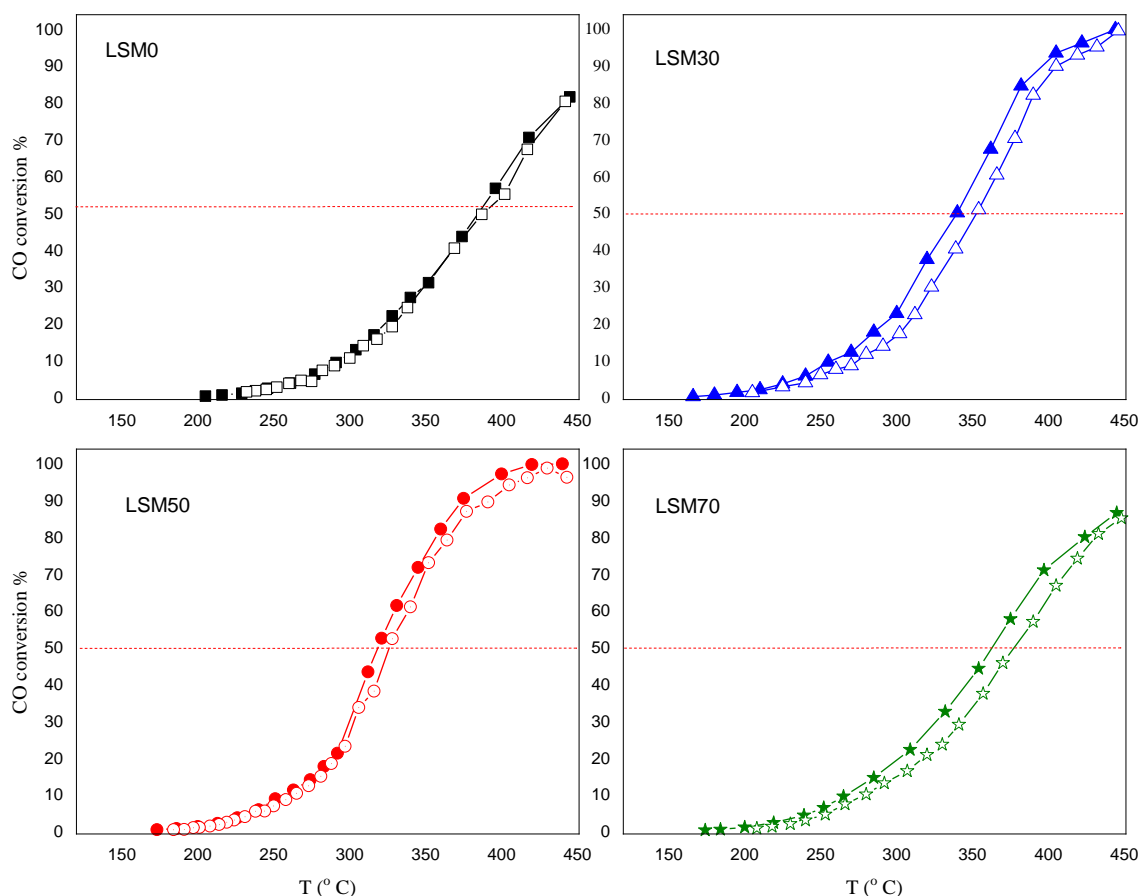


**Διάγραμμα 5:** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας εκφρασμένη σε προφίλ *light off* και *light out* σε προ-ανηγμένους LSMx. Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O<sub>2</sub> σε He,  $F_t=160$  cc/min. (Τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν τα προφίλ *light off* ενώ τα ανοιχτά σύμβολα τα προφίλ *light out*).

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5, ισχύει το φαινόμενο της αντίστροφης δεξιόστροφης υστέρησης (hysteresis inverse), δηλαδή το σύστημα μεταβαίνει δεξιόστροφα από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες (*light off*) και στην συνέχεια επιστρέφει και πάλι στις χαμηλές θερμοκρασίες (*light out*). Οι βρόχοι υστέρησης εμφανίζονται κυρίως σε αέρια μείγματα και προκύπτουν από την διαφορά της δραστηκότητας κατά τις διεργασίες Light off και Light out, φαινόμενο ιδιαίτερα συχνό σε αντιδράσεις όπως η οξείδωση CO [65]. Από το Διάγραμμα 5 και τις τιμές του πλάτους υστέρησης του Πίνακα 11, φαίνεται ότι το φαινόμενο της υστέρησης μειώνεται (δηλ. μειώνεται το πλάτος της υστέρησης) όσο αυξάνεται η υποκατάσταση του La



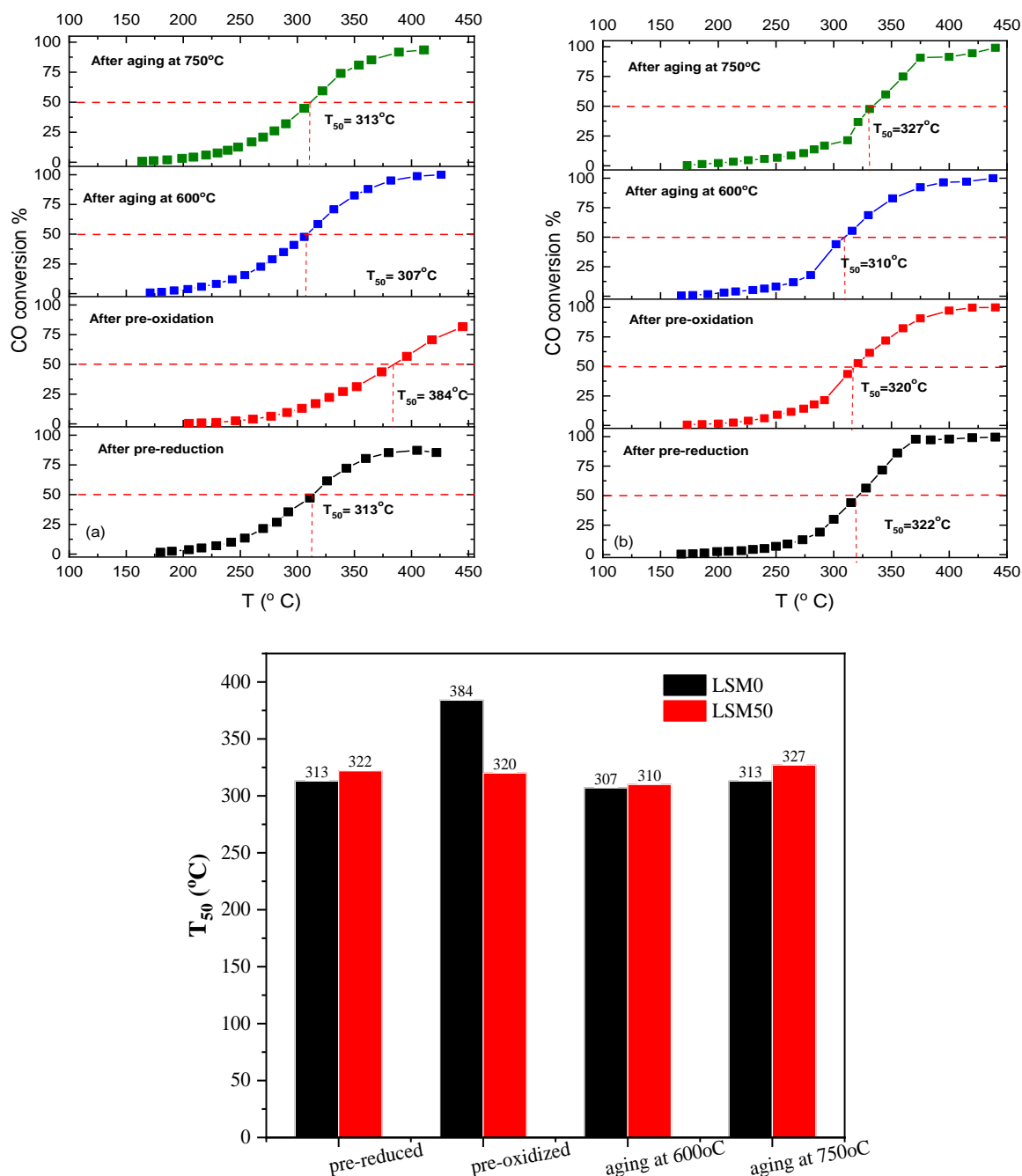
από Sr. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση του περοβσκίτη LSM70, αφού υπάρχει και πάλι αύξηση στην τιμή του πλάτους. Παρόμοιο φαινόμενο δεξιόστροφης υστέρησης είχε παρατηρηθεί στην διπλωματική εργασία του Β. Νικολάου, όπου είχαν μελετηθεί καταλύτες Ir στους οποίους είχαν χρησιμοποιηθεί ως φορείς οι ίδιοι LSMx που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Όπως και εδώ, στους προ-ανηγμένους καταλύτες Ir/LSMx (δεν παρουσιάζονται τα διαγράμματα), είχε παρατηρηθεί το ίδιο φαινόμενο δεξιόστροφης υστέρησης, το οποίο είχε φθίνουσα τάση όσο αυξανόταν η υποκατάσταση του La από το Sr. Αντιθέτως, όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 6**, δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της υστέρησης.



**Διάγραμμα 6:** Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας εκφρασμένη σε προφίλ *light off* και *light out* σε προ-οξειδωμένους LSMx. Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O<sub>2</sub> σε He, F<sub>T</sub>=160 cc/min. (Τα γεμάτα σύμβολα απεικονίζουν τα προφίλ *light off* ενώ τα ανοιχτά σύμβολα τα προφίλ *light out*).

Στη συνέχεια, τα δείγματα LSM0 και LSM50 υποβλήθηκαν σε περαιτέρω επεξεργασία, δηλαδή σε σταδιακή θερμική γήρανση σε οξειδωτικές συνθήκες, η οποία πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: στους 600°C και 750°C για 5h, κατά τον τρόπο που περιγράφονται στο Διάγραμμα 1 του Κεφαλαίου 4. Μετά από κάθε στάδιο γήρανσης, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε ίδιες πειραματικές συνθήκες (δηλ. 1% CO + 5% O<sub>2</sub> σε ισορροπία με He, F<sub>T</sub>=160 cc/min), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 7 (a)** και **(b)** ως προφίλ *light off*. Επιπλέον, στο **Διάγραμμα 7(c)** απεικονίζονται οι

θερμοκρασίες ημίσειας μετατροπής του CO,  $T_{50}$ , σε όλα τα στάδια επεξεργασίας των περοβσκιτών LSM0 και LSM50.



**Διάγραμμα 7:** Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία,  $T$ , μετά από (1) προ-αναγωγή, (2) προ-οξείδωση και γήρανση στους (3) 600°C και (4) 750°C των περοβσκιτών (α) LSM0 και (β) LSM50 (γ) Ραβδόγραμμα των θερμοκρασιών  $T_{50}$  μετά από κάθε στάδιο προ-επεξεργασίας των περοβσκιτών LSM0 και LSM50.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε ότι η δραστηριότητα και των δύο περοβσκιτών LSM0, LSM50 παραμένει υψηλή και σταθερή ακόμα και μετά από την έκθεση σε ακραίες συνθήκες θερμικής γήρανσης σε οξειδωτικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, από τις τιμές των θερμοκρασιών ημίσειας  $T_{50}$ , ο περοβσκίτης LSM0 εμφανίζεται οριακά πιο δραστήριος μετά την γήρανσή του στους 600°C, ενώ μετά την γήρανση στους 750°C φαίνεται

να παραμένει σταθερός σε σχέση με τον φρέσκο περοβσκίτη. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η χειρότερη απόδοση του LSM0 εντοπίζεται στην οξειδωμένη του κατάσταση. Αντίστοιχα, ο LSM50 περοβσκίτης παρουσιάζεται ιδιαίτερα σταθερός στην καταλυτική του δραστηριότητα με οριακές αυξομειώσεις της τιμής  $T_{50}$ , της τάξης των  $\pm 10^\circ\text{C}$ , και να κυμαίνεται από  $310^\circ\text{C}$  ως  $327^\circ\text{C}$ . Επιπλέον, δεν παρατηρείται απόκλιση μεταξύ του προ-ανηγμένου και προ-οξειδωμένου σταδίου, γεγονός το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται στην υποκατάσταση του La από το Sr. Τέλος, από το **Διάγραμμα 7(c)**, συγκριτικά οι δύο περοβσκίτες δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Παραμένουν και οι δύο αρκετά δραστικοί και στα δύο στάδια γήρανσης, ωστόσο διαφοροποιούνται στην προ-οξειδωμένη κατάσταση, όπου ο LSM50 εμφανίζεται δραστικότερος.

### 5.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΟΡΕΑ LSMx ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στη συνέχεια, οι περοβσκίτες LSM0 και LSM50 χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς για την εναπόθεση Ru, η οποία πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η φόρτιση σε Ru ήταν 2%wt (Πίνακας 12). Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα από την Διπλωματική του Β. Νικολάου, όπου το ευγενές μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε (σε ίδιο ποσοστό φόρτισης) ήταν το Ir. Τα κινητικά πειράματα των καταλυτών Ru/LSM0 & Ru/LSM50, πραγματοποιήθηκαν σε ίδιες πειραματικές συνθήκες (δηλ. 1% CO + 5% O<sub>2</sub> σε ισορροπία με He,  $F_T=160$  cc/min και  $m_{\text{cat}}=20\text{mg}$ ) ενώ ακολουθήθηκαν τα ίδια στάδια προ-επεξεργασίας (αναγωγής και οξειδωσης), όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4.

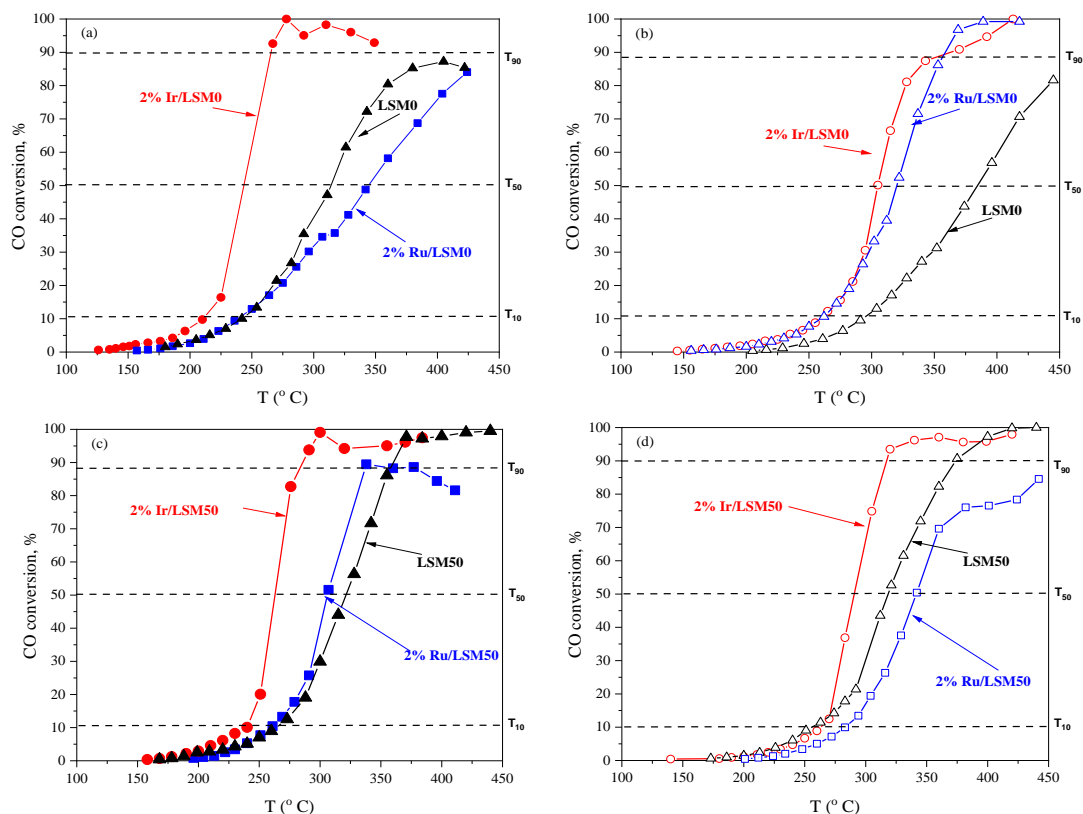
**Πίνακας 12:** Κωδικοί δειγμάτων των καταλυτών Ru/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Δείγμα	Χημικός τύπος
Ru/LSM0	2wt% Ru/LaMnO <sub>3</sub>
Ru/LSM50	2wt% Ru/La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>

Στο **Διάγραμμα 8 (a), (c) και (b), (d)**, απεικονίζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας T, σε προ-ανηγμένους και προ-οξειδωμένους καταλύτες, αντίστοιχα, ομαδοποιημένοι ανάλογα με τον φορέα-περοβσκίτη που χρησιμοποιήθηκε για τη διασπορά του ευγενούς μετάλλου. Επιπλέον, στον Πίνακα 13, παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  και  $T_{90}$  (δηλ. οι θερμοκρασίες όπου παρατηρείται 10%, 50% και 90% μετατροπή του CO, αντίστοιχα) των καταλυτικών υλικών που μελετήθηκαν τόσο σε προ-ανηγμένη όσο και προ-οξειδωμένη κατάσταση, όπως αυτές προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα του Διαγράμματος 8 (a), (b), (c) και (d).

Στο **Διάγραμμα 8(a)**, στη περίπτωση των προ-ανηγμένων καταλυτών, παρατηρείται ότι ο καταλύτης Ir/LSM0 είναι πολύ πιο δραστήριος, επιτυγχάνοντας σχεδόν πλήρη μετατροπή του CO περίπου στους  $250^\circ\text{C}$ . Επιπλέον, από τον **Πίνακα 13**, φαίνεται ότι η τιμή της θερμοκρασίας  $T_{50}$  του καταλύτη Ir/LSM0 είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του περοβσκίτη. Επομένως, η προσθήκη του Ir στο υλικό LSMx ενισχύει την καταλυτική του δραστηριότητα. Αντιθέτως, ο καταλύτης Ru/LSM0 δεν δίνει το ίδιο καλά αποτελέσματα, όπως θα αναμέναμε, και μάλιστα είναι λιγότερο ενεργός και από τον περοβσκίτη LSM0, με  $T_{50}=344^\circ\text{C}$ . Στο **Διάγραμμα 8(b)**, δηλ. στη περίπτωση των προ-οξειδωμένων καταλυτών, παρατηρείται ότι και σε αυτή την κατάσταση ο καταλύτης Ir/LSM0 είναι πιο δραστήριος σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση ο οξειδωμένος καταλύτης Ru/LSM0 φαίνεται να

δίνει καλύτερα αποτελέσματα, σε αντίθεση με τον περοβσκίτη LSM0, όπου παρουσιάζει μειωμένη δραστικότητα. Συγκριτικά μεταξύ των Διαγραμμάτων 8 (a) και (b) και σε συνδυασμό με τις τιμές του Πίνακα, καλύτερα αποτελέσματα δίνουν τα δείγματα στην προ-ανηγμένη κατάσταση, αφού σε μικρότερες θερμοκρασίες γίνεται καλύτερη μετατροπή του CO. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση του καταλύτη Ru/LSM0, όπου στην προ-οξειδωμένη φάση η καμπύλη είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 8:** Μετατροπή CO ως προς την θερμοκρασία,  $T$ , μετά από (a) & (c) προ-αναγωγή και (b) & (d) προ-οξείδωση, στους LSM0, 2% Ir/LSM0 και 2% Ru/LSM0 και LSM50, 2% Ir/LSM50 και 2% Ru/LSM50 (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί). Πειραματικές συνθήκες: 1% CO, 5% O<sub>2</sub> σε He,  $F_{\text{cat}}=160$  cc/min,  $m_{\text{cat}}=20$ mg (κύκλοι: Ir/LSMx, τετράγωνα: Ru/LSMx, τρίγωνα: LSMx).

Ομοίως, και στο **Διάγραμμα 8(c)**, είναι εμφανές ότι ο καταλύτης Ir/LSM50 δίνει καλύτερα αποτελέσματα και είναι περισσότερο δραστήσιος από τα άλλα δύο δείγματα, συμπέρασμα που αποτυπώνεται και στις τιμές του Πίνακα 13. Σε αντίθεση με το **Διάγραμμα 8(a)**, εδώ ο καταλύτης Ru/LSM50 δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τον περοβσκίτη LSM50, ωστόσο η δραστικότητα του παραμένει μειωμένη σε σχέση με τον καταλύτη Ir/LSM50. Κάτι αντίστοιχο εμφανίζεται και στο **Διάγραμμα 8(d)**, δηλαδή στην προ-οξειδωμένη φάση. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ir/LSM50 δίνει και πάλι καλύτερα αποτελέσματα σε μικρότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο περοβσκίτης LSM50 είναι καταλυτικά πιο δραστήσιος από το Ru/LSM50, κάτι το οποίο φαίνεται και από τις τιμές του Πίνακα 13. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δύο Διαγράμματα 8(c) και 8(d), διαπιστώνεται ότι τα προ-ανηγμένα υλικά και σε αυτή την περίπτωση δίνουν καλύτερα αποτελέσματα, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα μέταλλα είναι δραστήσια στην ελεύθερη μορφή τους και όχι οξειδωμένα.

**Πίνακας 13:** Οι τιμές  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  και  $T_{90}$  των  $LSM_x$ , 2%  $Ir/LSM_x$  και 2%  $Ru/LSM_x$  μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση.

	Προ-ανηγμένα δείγματα			Προ-οξειδωμένα δείγματα		
	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
<b>LSM0</b>	242	314	-	293	385	-
<b>LSM50</b>	257	322	360	264	320	374
<b>2% Ir/LSM0</b>	206	234	254	259	306	365
<b>2% Ir/LSM50</b>	239	263	286	264	291	317
<b>2% Ru/LSM0</b>	239	344	-	259	321	359
<b>2% Ru/LSM50</b>	259	306	337	283	342	-

Τέλος, η σειρά δραστηριότητας με βάση την τιμή  $T_{50}$  είναι **Ir/LSM0 > Ir/LSM50 > Ru/LSM50 > LSM0 > LSM50 > Ru/LSM0** (σε προ-ανηγμένη μορφή) και **Ir/LSM50 > Ir/LSM0 > LSM50 > Ru/LSM0 > Ru/LSM50 > LSM0** (σε προ-οξειδωμένη μορφή), όπου είναι εμφανής η ανωτερότητα του Ir, ενώ η μη-αναμενόμενη συμπεριφορά του Ru χρήζει περισσότερης διερεύνησης μέσω χαρακτηρισμών XRD,  $H_2$ -Chem που θα δώσουν περισσότερες πληροφορίες για τη διασπορά του μετάλλου πάνω στον φορέα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας των περοβσκιτών LSMx ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , όπου  $x=0, 0,3, 0,5$  και  $0,7$ ) έπειτα από θερμική γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες για την αντίδραση οξειδωσης του CO και στην συνέχεια μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Συνοπτικά προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα και συμπεράσματα:

- Με την μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των περοβσκιτών, η οποία κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές στο εύρος 6.8 έως 12  $\text{m}^2/\text{gr}$ . Επιπλέον, από τις μετρήσεις XRD διαπιστώθηκε ο σχηματισμός της περοβσκιτικής δομής, καθώς η ύπαρξη και άλλων οξειδίων Mn και La.
- Οι τιμές ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (OSC) είναι υψηλές και κυμαίνονται από 670 έως και 1220  $\mu\text{mol O}_2/\text{gr}$ , ενώ παρατηρείται σταδιακή αύξηση με την ταυτόχρονη αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr.
- Οι περοβσκίτες LSMx είναι ενεργοί στην οξείδωση του CO στο θερμοκρασιακό εύρος 100°C έως 450°C, ωστόσο η καταλυτική τους ενεργότητα εξαρτάται από το στάδιο προεπεξεργασίας, αφού όταν βρίσκονται στην προ-ανηγμένη φάση δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την προ-οξειδωμένη.
- Στην προ-ανηγμένη κατάσταση των LSMx παρουσιάζεται το φαινόμενο της αντίστροφης υστέρησης, το οποίο μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η υποκατάσταση του La από Sr.
- Η καταλυτική δραστηριότητα των LSMx παραμένει σταθερή ακόμα και μετά από διαδοχικούς κύκλους γήρανσης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε οξειδωτικές συνθήκες.
- Οι LSMx μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς εναπόθεσης ευγενών μετάλλων (π.χ. Ir, Ru) δίνοντας καλά αποτελέσματα. Ωστόσο, το κομμάτι αυτό έρευνας χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα των πειραμάτων είναι αρκετά υποσχόμενα και για αυτό το λόγο αξίζει να διερευνηθούν περαιτέρω. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται:

- Μελέτη των LSMx σε άλλες πειραματικές συνθήκες (σύστασης της αέριας τροφοδοσίας, διαφορετική ροή και μάζα καταλύτη στον αντιδραστήρα) ώστε να γίνει βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών.
- Προσπάθεια βελτίωσης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των περοβσκιτών LSMx, είτε εφαρμόζοντας άλλες τεχνικές σύνθεσης (sol-gel κλπ.) είτε ενσωματώνοντας υλικά τα οποία έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια, π.χ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Εφαρμογή των υλικών αυτών σε άλλες αντιδράσεις, όχι μόνο μετατροπής αέριων ρύπων π.χ. οξείδωση HCs και αναγωγή NOx, αλλά και σε αντιδράσεις παραγωγής ενέργειας όπως  $\text{H}_2$  (αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου ή αλλιώς DRM).
- Τέλος, περαιτέρω μελέτη των LSMx ως φορείς εναπόθεσης ευγενών μετάλλων με επιπλέον τεχνικές χαρακτηρισμού (XRD,  $\text{H}_2$ -Chem) αλλά και διαφορετικές τεχνικές ενσωμάτωσης του ευγενούς μετάλλου στον περοβσκίτη (πέραν του υγρού εμποτισμού).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*. 2008.
- [2] Ι. Γεντεκάκης, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες”, 2η έκδοση. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010.
- [3] Ε. Ρεμουντάκη, “WWF-Αέρας και ατμοσφαιρική ρύπανση.” Αθήνα, 2010.
- [4] “Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ευρώπη — Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος,” Jun. 13, 2014.
- [5] “Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο, Ατμοσφαιρική ρύπανση: Η προστασία της υγείας μας παραμένει ανεπαρκής,” Λουξεμβούργο, 2018. doi: 10.2865/170737.
- [6] Μ. Λαζαρίδης, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας, 2η έκδοση.” ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2016.
- [7] Θ. Μ. Γιάνναρος, “Προέλευση και εξέλιξη της ατμόσφαιρας ,” Sep. 12, 2018. <https://northmeteo.gr/origin-and-evolution-of-the-atmosphere/>
- [8] Π. Κατσαφάδος and Η. Μαυροματίδης, “Εισαγωγή στη Φυσική της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή.” 2015. [Online]. Available: [www.kallipos.gr](http://www.kallipos.gr)
- [9] Ζ. Χαρίλαος, “Πτυχιακή εργασία: Μελέτη της ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος στην πόλη της Λάρισας την περίοδο 2001-2013,” Πειραιάς, 2016.
- [10] “Σύνθεση της ατμόσφαιρας- Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ.” <http://www.geo.auth.gr/courses/gmc/1000/synthesi.html>
- [11] Α. Δρόσου, “”Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO<sub>2</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την διάσπαση του N<sub>2</sub>O,” ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΧΑΝΙΑ, 2010.
- [12] A. William Franek and P. Iou DeRose, “‘Principles and Practices of Air Pollution Control’, Student Manual, APTI Course 452, Second Edition,” Apr. 2003.
- [13] Δ. Μελά, Τ. Φυσικής, and Α. Π. Θεσσαλονίκης, “ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ”.
- [14] Χ. Varatasis, “Ισχυρή έκρηξη στο ηφαίστειο Popocatepetl στο Μεξικό (video) - Meteo24news,” *Meteo24News*, Jan. 10, 2020. <https://www.meteo24news.gr/2020/01/isxyri-ekriksi-sto-ifaisteio-popocatepetl-video.html>
- [15] “Μεγάλη φωτιά στη Λιβαδειά,” Aug. 28, 2013. <https://www.meteoclub.gr/themata/loipa-nea/5342-fotia-livadeia-2013>
- [16] “Σκόνη, συννεφιά και δυνατοί άνεμοι στην Πάτρα - Δείτε τον καιρό | Patras Events,” Apr. 15, 2018. <https://www.patrasevents.gr/article/341776-skoni-sinnefia-ke-dinatoianemoi-stin-patra-deite-ton-kero>
- [17] Δ. Μελάς, Α. Αλεξανδροπούλου, Β. Αμοιρίδης, Μ. Κακαρίδου, and Μ. Σουλακέλλης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση*. ΑΘΗΝΑ 2000.
- [18] Α. Μαλάνδρης, “ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ‘Η τάση του όζοντος στη Θεσσαλονίκη,” ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2014.
- [19] “Καμπανάκι του ΟΗΕ: Σε επίπεδα ρεκόρ οι εκπομπές αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου | Αυγή,” *Η ΑΥΓΗ*, Nov. 22, 2018. [Online]. Available: [https://www.avgi.gr/arheio/293112\\_kampanaki-toy-oie-se-epipeda-rekor-oi-ekpompes-aerion-poy-prokaloy-n-fainomeno-toy](https://www.avgi.gr/arheio/293112_kampanaki-toy-oie-se-epipeda-rekor-oi-ekpompes-aerion-poy-prokaloy-n-fainomeno-toy)
- [20] Ι. Γεντεκάκης, “Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες.” ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 1999.
- [21] Γ. Τσιλιγκιρίδης, *ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ- Εκπαιδευτικό Βοήθημα*. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2015.

- [22] “Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο-Εκπομπές CO<sub>2</sub>: Πόσο ‘καθαρά’ είναι τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα;,” May 2019.
- [23] Κ. Στογιάννης, “ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ- ‘Χωρική και χρονική κατανομή των επιπέδων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μεγάλες Ελληνικές αστικές περιοχές,” ΠΑΤΡΑ, 2019.
- [24] Χ. Τσαμής, “ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.”  
<http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/FainThermoKip.htm>
- [25] Χ. Σώκος, “ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ”, [Online]. Available: <http://www.rodia-elafos.gr/portal/perivantologika/80---to--toy->
- [26] “Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών- Φαινόμενο του θερμοκηπίου.”  
<https://www.meteo.gr/pdf/thermokipio.pdf>
- [27] Ι. Κ. Καλδέλλης and Κ. Ι. Χαλβατζής, *Περιβάλλον και Βιομηχανική Ανάπτυξη- Αειφορία και Ανάπτυξη, Ατμοσφαιρική Ρύπανση*, ΤΟΜΟΣ ΠΡΩΤΟΣ. Αθήνα: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΤΑΜΟΥΛΗ Α.Ε, 2005.
- [28] Χ. Ι. Τσάμης, “ΤΡΥΠΑ ΟΖΟΝΤΟΣ.”  
<http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/Ozon.htm>
- [29] Μ. Δεδούση, “Τι απέγινε η τρύπα του όζοντος; Ένα μάθημα για το περιβάλλον, τη συλλογική δράση και την ανθρωπότητα - CNN.gr,” *CNN Greece*, Oct. 05, 2021.  
<https://www.cnn.gr/focus/story/284187/ti-apegine-i-trypa-toy-ozontos-ena-mathima-gia-to-perivallon-ti-syllogiki-drasi-kai-tin-anthropotita>
- [30] E. Howell, “See how the huge ozone hole over Antarctica has grown in 2021 in this NASA video | Live Science,” *Livescience*, Nov. 12, 2021.  
<https://www.livescience.com/antarctica-ozone-hole-2021-video>
- [31] “Οξινο νερό και όξινη βροχή,” *water academy*, Jan. 20, 2017. [https://www.water-academy.com/%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1\\_%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%BF%CF%8D/%CF%8C%CE%BE%CE%B9%CE%BD%CE%BF-%CE%BD%CE%B5%CF%81%CF%8C/](https://www.water-academy.com/%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1_%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%BF%CF%8D/%CF%8C%CE%BE%CE%B9%CE%BD%CE%BF-%CE%BD%CE%B5%CF%81%CF%8C/)
- [32] Μ. Βουτυράκης, “Η ΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΒΡΟΧΗΣ - Ecocrete: Το βήμα των οικολογικών και περιβαλλοντικών ομάδων της Κρήτης,” Oct. 01, 2005.  
<http://www.ecocrete.gr/index.php?option=content&task=view&id=1858>
- [33] M. Dr. Thompson, “Carbon Monoxide - Molecule of the Month,” Nov. 2005.  
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/co/coh.htm>
- [34] Δ. Μ. Σιμιπτής, “ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ «Ο ΣΙΩΠΗΛΟΣ ΔΟΛΟΦΟΝΟΣ»,” 2013, [Online]. Available: [www.eaps.gr](http://www.eaps.gr)
- [35] Γ. Παπανικολάου, “Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO),” *Περιοδικό Κυβερνογράφοι- Τεύχος 14*. [Online]. Available: <http://www.kybernografoi.com/issues/no14/co.htm>
- [36] “Δηλητηρίαση από μονοξείδιο του άνθρακα: Ποια είναι τα συμπτώματα,” *ONMED-ΥΓΕΙΑ*, Nov. 23, 2016. <https://www.onmed.gr/ygeia/story/349737/dilitiriasi-apo-monoxeidio-toy-anthraka-poia-einai-ta-symptomata>
- [37] “Carbon Monoxide’s Impact on Indoor Air Quality | US EPA.”  
[https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/carbon-monoxides-impact-indoor-air-quality#Exposure\\_Limits](https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/carbon-monoxides-impact-indoor-air-quality#Exposure_Limits)
- [38] Α. Δαΐκου and Σ. Δοντάς, *Οριακές τιμές έκθεσης χημικών παραγόντων και δείκτες βιολογικής έκθεσης σε χημικούς παράγοντες 2016 (Ελληνική Νομοθεσία, ACGIH, DFG)*, Α΄ ΕΚΔΟΣΗ. ΑΘΗΝΑ, 2016. [Online]. Available: <https://www.elinyae.gr/>
- [39] Α. Λυκουργιώτης and Χ. Κορδούλης, “ΚΑΤΑΛΥΣΗ- Μαθήματα προπτυχιακού επιπέδου,” Πάτρα, 2010.

- [40] Α. Ι. Μαρούλη and Κ. Χατζηαντωνίου- Μαρούλη, “Καταλύτες και Πράσινη Χημεία,” Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2012.
- [41] Π. Σ. Καραγκιοζίδης, “Επίδραση καταλυτών.” <http://www.polkarag.gr/FILES/chem/chemicalkinetics/cinetic%20files/catalyst.htm> (accessed May 12, 2022).
- [42] Μ. Γεωργιλιά, “Μεταπτυχιακή Διατριβή-Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δοκιμών και επιφανειακών προωθητών,” Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2013.
- [43] Μ. Κονσολάκης, “Προώθηση αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: ο ρόλος και η δράση των προωθητών στην ετερογενή κατάλυση,” Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2001.
- [44] S. H. Fogler, *Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων*. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2017.
- [45] Ν. Σκορδούλιας, “Μελέτη Καταλυτών Περιορισμένης Σύστασης σε Πολύτιμα Μέταλλα για την Κατεργασία Καυσαερίων Αυτοκινήτων,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2019.
- [46] Ξ. Βερύκιος, *Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων*, ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ. ΠΑΤΡΑ, 1990.
- [47] Π. Παναγιωτοπούλου, “Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.”
- [48] Δ. Ν. Τσινόγλου, “Διδακτορική Διατριβή- ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ ΚΛΙΜΑΚΩΝ ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΡΙΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΩΝ,” Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [49] R. M. Heck and R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control*. USA: Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [50] S. Koukiou, M. Konsolakis, R. M. Lambert, and I. V. Yentekakis, “Spectroscopic evidence for the mode of action of alkali promoters in Pt-catalysed de-NO<sub>x</sub> chemistry,” 2007.
- [51] V. Matsuka, M. Konsolakis, R. M. Lambert, and I. V. Yentekakis, “In situ DRIFTS study of the effect of structure (CeO<sub>2</sub>- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and surface (Na) modifiers on the catalytic and surface behaviour of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under simulated exhaust conditions,” 2008.
- [52] Α. Βλησίδου, “ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ-ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ ΜΕΣΩ ΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΦΟΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ,” Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2008.
- [53] Σ. Κούκιου, “Μεταπτυχιακή Διατριβή- ‘ΜΕΛΕΤΕΣ FTIR ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΑ ΠΡΟΩΘΗΜΕΝΕΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ,’” Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2008.
- [54] J. G. Lee and K. An, “Catalytic CO Oxidation on Nanocatalysts,” *Topics in Catalysis*, vol. 61, no. 9–11, pp. 986–1001, Jun. 2018, doi: 10.1007/s11244-018-0920-7.
- [55] M. E. ; v Chen and H. C. Anderson, “Use of Noble Metals in Automobile Exhaust Catalysts,” 1986.
- [56] R. Prasad, L. A. Kennedy, and E. Ruckenstein, “Catalytic Combustion,” *Catalysis Reviews*, vol. 26, no. 1, pp. 1–58, Mar. 1984, doi: 10.1080/01614948408078059.
- [57] M. v. Twigg, “Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, no. 1–4, pp. 2–15, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.02.029.

- [58] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe, "Automotive exhaust catalysis," in *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 216, no. 1–2, pp. 433–442. doi: 10.1016/S0021-9517(02)00067-2.
- [59] M. Shelef and R. W. McCabe, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?," 2000.
- [60] K. Taylor, "Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems," *Catalysis Reviews*, vol. 35, no. 4, pp. 457–481, Dec. 1993, doi: 10.1080/01614949308013915.
- [61] Β. Κ. Μαρσούκα, "Διδακτορική Διατριβή- Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στην συμπεριφορά των ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων," Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009.
- [62] Ε. Ζαμπετάκης, "Διπλωματική Εργασία-Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελιών καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών," Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [63] S. Takashi, W. Hideo, F. Masayoshi, and T. Minoru, "Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders," *Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology*.
- [64] Θ. Κ. Φλώρος, "ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣΜΙΞΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΤΡΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2014.
- [65] Ο. Γκιάτα, "Επίδραση της Σύστασης του φορέα x% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -γ% CeO<sub>2</sub> -z% ZrO<sub>2</sub> (ACZ) στη Θερμική Σταθερότητα και Ενεργότητα (στην οξείδωση του CO) Νανοκαταλυτών Ir Παρασκευασμένων με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού," Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2021.
- [66] P. Li, X. Chen, Y. Li, and J. W. Schwank, "A review on oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control," *Catalysis Today*, pp. 90–115, May 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.059.
- [67] J. Kim *et al.*, "Oxychlorination of methane over FeOx/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 11, pp. 2185–2190, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11814-018-0135-4.
- [68] W.-X. Tang and P.-X. Gao, "Nanostructured CeO<sub>2</sub>: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis," 2014.
- [69] Y. Jiraskova, J. Bursik, P. Janos, J. Lunacek, A. Chrobak, and O. Zivotsky, "Effect of iron impurities on magnetic properties of nanosized CeO<sub>2</sub> and Ce-based compounds," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 2, Feb. 2019, doi: 10.3390/met9020222.
- [70] H. Zhang and J. F. Banfield, "Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19. American Chemical Society, pp. 9613–9644, Oct. 08, 2014. doi: 10.1021/cr500072j.
- [71] T. L. Thompson and J. T. Yates, "Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> - New photochemical processes," *Chemical Reviews*, vol. 106, no. 10. pp. 4428–4453, Oct. 2006. doi: 10.1021/cr050172k.
- [72] S. Dosta, M. Robotti, S. Garcia-Segura, E. Brillas, I. G. Cano, and J. M. Guilemany, "Influence of atmospheric plasma spraying on the solar photoelectro-catalytic properties of TiO<sub>2</sub> coatings," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 189, pp. 151–159, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.048.

- [73] H. Eidsvåg, S. Bentouba, P. Vajeeston, S. Yohi, and D. Velauthapillai, "TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst for water splitting—an experimental and theoretical review," *Molecules*, vol. 26, no. 6. MDPI AG, 2021. doi: 10.3390/molecules26061687.
- [74] T. Yamaguchi, "Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support," 1994.
- [75] B. M. Reddy and A. Khan, "Recent advances on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as catalysts and catalyst supports," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 47, no. 2. pp. 257–296, 2005. doi: 10.1081/CR-200057488.
- [76] K. Tanabe, "SURFACE AND CATALYTIC PROPERTIES OF ZrO<sub>2</sub>," 1985.
- [77] F. Qunbo, W. Fuchi, Z. Huiling, and Z. Feng, "Study of ZrO<sub>2</sub> phase structure and electronic properties," *Molecular Simulation*, vol. 34, no. 10–15, pp. 1099–1103, Sep. 2008, doi: 10.1080/08927020802101759.
- [78] A. Reller and T. Williams, "Perovskites. Chemical chameleons," *Chem Br*, vol. 25, no. 12, pp. 1227–1230, Dec. 1989.
- [79] I. v. Yentekakis, A. G. Georgiadis, C. Drosou, N. D. Charisiou, and M. A. Goula, "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> over Perovskite-Based Catalysts Using C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(O<sub>z</sub>), H<sub>2</sub> and CO as Reducing Agents—A Review of the Latest Developments," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 7, p. 1042, Mar. 2022, doi: 10.3390/nano12071042.
- [80] M. Petrović, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, "Perovskites: Solar cells & engineering applications - materials and device developments," *Solar Energy*, vol. 122. Elsevier Ltd, pp. 678–699, Dec. 01, 2015. doi: 10.1016/j.solener.2015.09.041.
- [81] V. I. Parvulescu, P. Granger, S. Kaliaguine, and W. Prellier, *Perovskites and related mixed oxides : concepts and applications*, vol. Chapter 16. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 2016. doi: 10.1002/9783527686605.ch17.
- [82] H. Tanaka and M. Misono, "Advances in designing perovskite catalysts," *Current Opinion in Solid State and Material Science*, vol. 5, pp. 381–387, 2001.
- [83] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, vol. 4. Amsterdam;;New York: Elsevier, 1996. doi: 10.1016/S0927-5193(96)80001-5.
- [84] W. Zhang, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, "Metal halide perovskites for energy applications," *Nature Energy*, vol. 1, no. 6, May 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.48.
- [85] R. Moriche, D. Marrero-López, F. J. Gotor, and M. J. Sayagués, "Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis," *Journal of Power Sources*, vol. 252, pp. 43–50, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.093.
- [86] S. J. Skinner, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, pp. 113–121, 2001.
- [87] V. Blasin-Aubé, J. Belkouch, and L. Monceaux, "General study of catalytic oxidation of various VOCs over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst - Influence of mixture," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 43, no. 2, pp. 175–186, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00302-8.
- [88] V. Kournoutis, "ADVANCED PEROVSKITIC ELECTRODES FOR ENERGY AND CATALYTIC APPLICATIONS," Πάτρα, 2010.
- [89] L. Zi, M. Behruzi, L. Fuerst, and D. Stover, *in Solid Oxide Fuel Cells III*. Pennington (1993): The Electrochemical Society.
- [90] J. H. KuO, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, "Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub>: Defect Structure, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power," 1990.

- [91] \* Finn and W. Poulsen, "Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy q concentrations, and conductivity of (La Sr ) MnO  $12x \times y \ 36d$ ," 2000. [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/ssi](http://www.elsevier.com/locate/ssi)
- [92] X. Lang, H. Mo, X. Hu, and H. Tian, "Supercapacitor performance of perovskite La1- : XSrxMnO3," *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 40, pp. 13720–13730, 2017, doi: 10.1039/c7dt03134c.
- [93] F. S. Baumann, S. Hauptberichter, and J. Maier, "Oxygen reduction kinetics on mixed conducting SOFC model cathodes," 2006.
- [94] M. R. Levy, "Lond, n Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials," 2005.
- [95] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 7. pp. 1981–2017, Jul. 2001. doi: 10.1021/cr980129f.
- [96] O. H. Laguna, L. F. Bobadilla, W. Y. Hernandez, and M. A. Centeno, *Perovskites for CO oxidation Chapter\_ Revised\_LAST*. 2016.
- [97] M. Marin{ek, K. Zupan, T. Razpotnik, and J. Ma~ek, "M. MARIN[EK ET AL.: A CO-PRECIPITATION PROCEDURE FOR THE SYNTHESIS OF LSM MATERIAL A CO-PRECIPITATION PROCEDURE FOR THE SYNTHESIS OF LSM MATERIAL."
- [98] W. Haron, A. Wisitsoraat, U. Sirimahachai, and S. Wongnawa, "A simple synthesis and characterization of LaMO 3 (M=Al, Co, Fe, Gd) perovskites via chemical co-precipitation method."
- [99] Έ. Νικολαράκη, "Συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Ru κατά την υδρογόνωση του CO2 προς παραγωγή CH4," Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018.
- [100] Μ. Α. Χαριτοπούλου, "ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Cu/αλουμίνας ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ NOx ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΕΣ ΝΑΥΣΙΠΛΟΪΑΣ," Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη , 2018.
- [101] A. Auroux, Ed., *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, vol. 154. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-11954-5.
- [102] Μ. Μάχλη, "Διδακτορική Διατριβή- Μελέτη της Δομής και της Δραστικότητας Νέων Καταλυτικών Υλικών στην Οξειδωτική Αφυδρογόνωση του Προπανίου," Θεσσαλονίκη, 2006.
- [103] M. E. Gálvez, R. Jacot, J. Scheffe, T. Cooper, G. Patzke, and A. Steinfeld, "Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La–Mn–O perovskites upon thermochemical splitting of CO2via redox cycling," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 9, pp. 6629–6634, Feb. 2015, doi: 10.1039/C4CP05898D.