

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Εργαστήριο Χημείας Υλικών



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***“ΑΝΑΠΤΥΞΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ
ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ”***

ΝΤΕΖΕ Γ. ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Φρουδάκης Γεώργιος

Ηράκλειο 2017

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Laboratory of Materials Science



DOCTORAL THESIS
***“DEVELOPMENT & STUDY OF NOVEL
MATERIALS WITH METAL
NANOPARTICLES FOR THREE WAY
CATALYTIC APPLICATIONS”***

NTEZE G. EVANGELIA

Thesis Supervisor: Froudakis George

Heraklion 2017

Εξεταστική Επιτροπή

Δρ. Φρουδάκης Γεώργιος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης

Δρ. Κατσαρός Φώτιος (Συμβουλευτική επιτροπή)

Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας & Νανοεπιστήμης
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'

Δρ. Παπαγεωργίου Σέργιος (Συμβουλευτική επιτροπή)

Ερευνητής Β΄, Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας & Νανοεπιστήμης
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'

Δρ. Στεριώτης Θεόδωρος

Ερευνητής Α΄, Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας & Νανοεπιστήμης
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'

Δρ. Τρικαλίτης Παντελής

Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης

Δρ. Τριανταφυλλίδης Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ

Δρ. Μήλιος Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης

*Στον πατέρα μου Γεώργιο, που οι αξίες, το ήθος και η δύναμη
ψυχής του αποτελούν πηγή έμπνευσης.*

*Στην μητέρα μου Γεωργία, που με αφοσίωση και δυναμισμό
συνεχίζει να δίνει όσα εκείνος δεν μπορεί πια.*

*Στην οικογένεια μου, για την θαλπωρή και την στήριξη που
μου παρέχει.*

Στην κόρη μου, Μελίνα.

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της διατριβής, στηρίζοντας με σε ηθικό και πρακτικό επίπεδο.

Αρχικά, ευχαριστώ τον καθηγητή Δρ. Γεώργιο Φρουδάκη, αλλά και το τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης για την αποδοχή μου ως υποψήφια διδακτορικός. Επιπλέον, ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον ερευνητή Α΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δημόκριτος” Δρ. Φώτιο Κατσαρό για την ευκαιρία που μου έδωσε, την δυνατότητα να συμμετέχω σε διεθνή συνέδρια και να συνεργαστώ με ανθρώπους έμπειρους σε πληθώρα επιστημονικών αντικειμένων, την συνεχή επίβλεψη και καθοδήγηση για την ολοκλήρωση της διατριβής, καθώς και για το διαρκή αγώνα για εξασφάλιση χρηματοδότησης. Ευχαριστώ επίσης από καρδιάς, τον ερευνητή Α΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ” Δρ. Στεριώτη Θεόδωρο για την εμπιστοσύνη, την παροχή χώρου, την ελεύθερη πρόσβαση σε μεθόδους χαρακτηρισμού, αλλά και τις καίριες υποδείξεις του κατά την διάρκεια συγγραφής και παρουσίασης της διατριβής. .

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον Ερευνητή Β΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ” Δρ. Σέργιο Παπαγεωργίου για την άριστη συνεργασία, την συνεχή παρουσία, την αμέριστη βοήθεια και την μεγάλη υποστήριξη που επέδειξε κατά την διεξαγωγή και ολοκλήρωση της εργασίας. Τον ευχαριστώ πολύ, πρώτα απ΄όλα για την φιλία του, την αγάπη που μου έδειξε, την προθυμία να μοιραστεί μαζί μου τα άγχη, τις χαρές και τις αγωνίες μου όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και για όλα εκείνα που απλόχερα μου έδωσε και καθόρισαν σε μεγάλο βαθμό την εξέλιξη μου ως άνθρωπο και ως επιστήμονα.

Ευχαριστώ επιπλέον τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, τον Καθ. κ. Τρικαλίτη Παντελή (Παν/μιο Κρήτης) και τους αναπληρωτές καθηγητές κ. Τριανταφυλλίδη Κων/νο (Α.Π.Θ.) και κ. Μήλιο Κων/νο (Παν/μιο Κρήτης) για τον χρόνο και την διάθεση τους να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κ. Δρ. Παπαβασιλείου Αγγελική, μεταδιδακτορική ερευνήτρια του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ”, η βοήθεια της οποίας ήταν τουλάχιστον καταλυτική στην ολοκλήρωση της διατριβής. Την ευχαριστώ θερμά για την συνεχή παρουσία, την διάθεση της να με μάθει να δουλεύω οργανωμένα και στοχευμένα, αλλά και για τις

καίριες υποδείξεις της που συνέβαλαν στην σωστή κατανόηση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ένα μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ για όλες τις στιγμές που μοιραστήκαμε, τον χρόνο και την εμπειρία που μου διέθεσε, αλλά κυριότερα για την αγάπη, την αμέριστη συμπαράσταση και την φιλία που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τους συνεργάτες και ερευνητές του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δ”, Δρ. Χαραλαμποπούλου Γεωργία (Ερευνήτρια Α΄, ΙΠΤΕΑ), Δρ. Ωραιοζήλη Σιδεράτου (Ερευνήτρια Α΄, INN), Δρ. Δημήτριο Τσιούρβα (Ερευνητής Α΄, INN), Δρ. Γεώργιο Ρωμανό (Ερευνητής Α΄, INN), Δρ. Ευάγγελο Φάββα (Ερευνητής Β΄, INN), Δρ. Ανδρέα Σαπαλίδη (Ερευνητής Γ΄, INN), Δρ. Ευάγγελο Κούβελο (Ερευνητής Γ΄, INN), Δρ. Αναστάσιο Γκότζια (Ερευνητής Γ΄, INN) και Δρ. Γεώργιο Πιλάτο (Ερευνητής Γ΄, INN) για την συμπαράσταση, την άψογη συνεργασία, τις καίριες υποδείξεις και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν. Επιπλέον ευχαριστώ τους Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου (Ε.Μ.Π.) και κ. Ευάγγελο Πουλάκη (Ε.Μ.Π.) για τις χημικές αναλύσεις και την πραγματοποίηση των καταλυτικών μετρήσεων, αλλά και τους Dr. Pegie Cool (LADCA), Dr. Jeff L. Nyalosaso (LADCA), Qi Xin (LADCA) και Dr. Elise Berrier (CNRS) για την πολύ καλή συνεργασία και την διεκπεραίωση επιπλέον μετρήσεων χαρακτηρισμού των υλικών, όπως H₂-TPR, UV-Vis/DR και in situ RAMAN.

Με όλη μου την καρδιά ευχαριστώ τους στενούς φίλους και συνεργάτες μου, που δεν είναι άλλοι από εκείνους που γνώρισα στον “Δ”: την Δρ. Δήμητρα Γιασαφάκη για την καθοδήγηση με τις επιστημονικές μετρήσεις, τις εποικοδομητικές συζητήσεις και το άψογο κλίμα συνεννόησης και την φιλία της, τον Δρ. Άσεμ Αμπουμόγλι για την βοήθεια του σε αρχικές μετρήσεις ρόφησης αζώτου και την γενικότερη συμβολή του στην εκπαίδευση μου, τον Filippo Peru για την φιλία, την βοήθεια στο εργαστήριο και την καθημερινή υποστήριξη κατά την εκπόνηση αλλά και συγγραφή της διατριβής, την Λαμπρινή Μπούτσικα για τις μετρήσεις XRD και την αμέριστη συμπαράσταση και προθυμία της να βοηθήσει, τον Χρήστο Ταμπαξή για τις μετρήσεις ποροσιμετρίας N₂, τις βόλτες και τις όμορφες συζητήσεις, την Δρ. Αφροδίτη Πινακά για την διάθεση αντιδραστηρίων και τέλος τον Δρ. Νίκο Μουστάκα για την πολύ καλή συνεργασία και την βοήθεια του σε μετρήσεις Uv-vis. Τους ευχαριστώ όλους ξανά μαζί για την αλληλεγγύη, την φιλία και την αγάπη που

μου έδειξαν δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό εργασιακό περιβάλλον που στην πραγματικότητα με τα χρόνια έγινε η δεύτερη οικογένεια μου.

Ένα ευχαριστώ που δεν θα είναι ποτέ αρκετά μεγάλο στην οικογένεια μου: στον πατέρα μου Γεώργιο και την μητέρα μου Γεωργία για τα κίνητρα και τις αξίες, την ανεξάντλητη αγάπη και στοργή, την ουσιώδη ηθική και υλική στήριξη, για την πίστη και την αφοσίωση τους σε μένα που με συνόδευσαν και θα συνεχίσουν να με συνοδεύουν τα επόμενα χρόνια, και φυσικά στην μικρή μου αδερφή και καλύτερη φίλη μου Μίνα που αγαπώ όσο τίποτα, που ήταν και είναι πάντα στο πλευρό μου και η οποία παρά το νεαρότερο της ηλικίας έχει καταφέρει να μου διδάξει πολλά και ν'αποτελεί για μένα έμπνευση με την συνολική της στάση. Ευχαριστώ ακόμη τον θείο μου Ρωμανά Παναγιώτη, που υπήρξε ο πρώτος δάσκαλος που με υπομονή με έμαθε να σκέφτομαι λογικά και μου έβαλε το μικρόβιο της έρευνας, την οικογένεια του Μαρία, Δημήτρη, Θανάση για την στήριξη τους για την βοήθεια που παρείχαν όποτε την χρειάστηκα, αλλά και τον Αλέκο Κ. για την αγάπη που δείχνει στους δικούς μου ανθρώπους και σε μένα. Ευχαριστώ τέλος την κόρη μου, που χωρίς να το γνωρίζει άλλαξε προς το καλύτερο όλη μου την ζωή, αλλά και όλους τους φίλους και τις φίλες μου για όλα όσα μου προσέφεραν καθ'όλη την διάρκεια της διατριβής. Σας ευχαριστώ ειλικρινά όλους!

Ντεζέ Γ. Ευαγγελία

Αθήνα, 2017

Πηγές Χρηματοδότησης Δ. Δ.

- Το ευρωπαϊκό πρόγραμμα «Development of NEXT GENERation Cost efficient automotive CATalysts – NEXT GEN CAT» (E1683).
Συντονιστής: Δρ. Φώτιος Κατσαρός
- Το ευρωπαϊκό πρόγραμμα «Synthesis of Advanced top Nanocoatings with improved Aerodynamic and De-icing behavior – SANAD» (E1777).
Συντονιστής: Δρ. Ωραιοζήλη Σιδεράτου
- Το ευρωπαϊκό πρόγραμμα «Partial PGMs» (E11972).
Συντονιστής: Δρ. Φώτιος Κατσαρός
- Το εσωτερικό έργο «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομημένων υλικών για περιβαλλοντικές εφαρμογές» (E11968).

Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικά Στοιχεία:

Ντεζέ Γ. Ευαγγελία

Ημ. Γέννησης: 16 Ιανουαρίου 1983

Email: evangeliadeze@gmail.com

Εκπαίδευση:

Υποψήφια Διδάκτωρ: 2013-2017, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης (Ηράκλειο) και Εθνικό Κέντρο Ερευνών Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος” (Αθήνα)

Διδακτορική Διατριβή: “Ανάπτυξη & Μελέτη Σύνθετων Υλικών με Μεταλλικά Νανοσωματίδια για Καταλυτικές εφαρμογές”

MSc: 2009-2012, “Ωκεανογραφία & Διαχείριση Θαλάσσιου Περιβάλλοντος”

Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο (Αθήνα)

Μεταπτυχιακή Διατριβή: “Παρασκευή Πορωδών Υλικών Αλγινικού Ασβεστίου προερχόμενο από το Φαιοφύκος *Laminaria Digitata* & Μελέτη της Ρόφησης Βαρέων Μετάλλων”

Πτυχίο: 2002-2008, Χημικός

Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πτυχιακή Εργασία: “Σύνθεση και Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών υλικών τύπου MCM-41”

Curriculum Vitae

Personal Details:

Deze G. Evangelia

Date of Birth: 16 January, 1983

Email: evangeliadeze@gmail.com

Education:

Ph.D. Candidate: 2013-2017, Chemistry Department University of Crete (Heraklion) and National Center for Scientific Research “Demokritos” (Athens), Greece

PhD Thesis: “Development and study of novel materials with metal nanoparticles for three way catalytic applications”

MSc: 2009-2012, “Oceanography & Marine environment management” Chemistry Department, National and Kapodistrian University (Athens)

Master Thesis: “Porous Alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu^{+2} & Cd^{+2} ion sorption”

Batchelor’s Degree: 2002-2008, Chemist

Chemistry Department, Aristotle University of Thessaloniki

Bachelor Thesis: “Synthesis of MCM-41 type materials and study of porosity”

Δημοσιεύσεις/ Παρουσιάσεις

Δημοσιεύσεις- Publications

1. D. Tsiourvas, A. Papavasiliou, E. G. Deze, S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, G. E. Romanos, E. Poulakis, C. J. Philippopoulos, Q. Xin, P. Cool, “A Green Route to Copper Loaded Silica Nanoparticles Using Hyperbranched Poly(Ethylene Imine) as a Biomimetic Template: Application in Heterogeneous Catalysis”, *Catalysts* 7 (2017), pp. 390-403
2. E.G. Deze, A. Papavasiliou, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, G.E. Romanos, N. Boukos, Q. Xin, J.L. Nyalosaso, P. Cool, “Metal loaded nanoporous silicas with tailor-made properties through hyperbranched polymer assisted templating approaches”, *Microp. & Mesop. Mat.* 235, (2016), pp. 107-119.
3. A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, N. Boukos, Q. Xin, P. Cool, “Hyperbranched polyethyleneimine towards the development of homogenous & highly porous CuO-CeO₂-SiO₂ catalytic materials”, *Chem. Engineering J.* 300, (2016), pp. 343-357.
4. E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, E.P. Favvas, F.K. Katsaros, “Porous alginate aerogel beads for effective & rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu⁺²& Cd⁺² ion sorption”, *Chem. Engineering J.* 209, (2012), pp. 527-546.

Παρουσιάσεις σε συνέδρια – Conference Presentations

1. “Highly active Pd-based Three-Way Catalysts through assisted impregnation technique”, E.G. Deze, A. Papavasiliou, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, Z. Sideratou, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, EUROACAT, 27-30 August 2017, Florence, Italy.
2. “Novel Synthesis of porous SiC/TMN composite utilized for automotive catalytic application”, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, A. Papavasiliou, F.K. Katsaros, 1st Workshop on Critical materials in Catalysis: the case of automotive catalysis”, 29th January 2016, Lille, France

3. “Facile synthesis of nanoporous mixed oxides with the aid of Hyperbranched polyethyleneimine”, A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, N. Boukos, 1st Workshop on Critical materials in Catalysis: the case of automotive catalysis, 29th January 2016 – Lille, France
4. “Metal loaded nanoporous silicas with tailor-made properties through hyperbranched polymer assisted templating approaches”, E.G. Deze, A. Papavasiliou, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, Q. Xin, J.L. Nyalosaso, P. Cool, 7th Panhellenic Symposium on Porous Materials June 2nd — 4th 2016, Ioannina, Greece.
5. “Hyperbranched polyethyleneimine towards the development of homogeneous and highly porous CuO-CeO₂-SiO₂ catalytic materials”, A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E. G. Deze, S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. Poulakis, C. J. Philippopoulos, N. Boukos, Q. Xin, P. Cool, 7th Panhellenic Symposium on Porous Materials June 2nd — 4th 2016, Ioannina, Greece
6. “Novel catalytic formulations through biomimetic approach: Application in heterogeneous catalysis”, D. Tsiourvas, A. Papavasiliou, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, Q. Xin, P. Cool, , American advanced Materials Conference, 4-9 December 2016, Miami, USA
7. “Photocatalytic CO₂ conversion via modified TiO₂ Nanomaterials” CEST, 3-5 September 2015, Rhodes, Greece
8. “Co-Assembly & one pot synthesis of functionalized mesoporous silicas with the use of PEI”, 13th International Ceramics Congress CIMTEC, 8-13 June 2014, Toscana, Italy.
9. “Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions”, 6th Panhellenic Conference of Porous Materials, 9-10 September, 2013, Kavala, Greece.

Περίληψη

Παρά τις τεράστιες βελτιώσεις στην εικόνα, την απόδοση αλλά και την ασφάλεια των οχημάτων, η πλειοψηφία των αυτοκινήτων που κινείται σήμερα εξακολουθεί να χρησιμοποιεί ως πηγή ενέργειας τα ορυκτά καύσιμα. Λόγω ατελούς καύσης, απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ένας μεγάλος αριθμός παραπροϊόντων – όπως άκαυστοι H/C, CO και NOx – που υποβαθμίζει σημαντικά την ποιότητα του αέρα. Τα μεγέθη είναι κάθε άλλο παρά αμελητέα: η συνεισφορά των οδικών μεταφορών σε εκπομπές CO και NO αγγίζει το 30% της συνολικής συνεισφοράς του τομέα των μεταφορών (αυτοκίνηση, τρένα, ναυσιπλοΐα, εναέρια κυκλοφορία) που – με τη σειρά της - ανέρχεται στο 34% και 56% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών CO και NO αντίστοιχα. Έτσι, σε μια προσπάθεια μείωσης των αρνητικών επιπτώσεων τόσο στην υγεία των έμβιων οργανισμών όσο και στο περιβάλλον γενικότερα, οι αρμόδιοι παγκόσμιοι και ευρωπαϊκοί ρυθμιστικοί φορείς επιβάλλουν συνεχώς αυστηρότερα άνω όρια εκπομπής ρύπων. Το νομοθετικό πλαίσιο που ισχύει στην Ευρώπη, γνωστό και ως Euro χαρακτηρίζεται από απαιτήσεις για σημαντική μείωση των ρύπων CO και HCs (37% και 89% από EuroIII σε EuroV) και για σχεδόν μηδενικές εκπομπές στα οξείδια του αζώτου (μόλις 0.06g/km για το EuroVI), με τάση προς ακόμα χαμηλότερα όρια εκπομπών για τα επόμενα χρόνια. Η τάση αυτή, αποτελεί απάντηση την συνεχή αύξηση της δραστηριότητας σε αυτό τον τομέα (παραγωγή και κυκλοφορία αυτοκινήτων) που αναπόφευκτα αυξάνει τα ποσοστά των ρύπων στην ατμόσφαιρα, και μεταφέρει στους κατασκευαστές αυτοκινήτων την ευθύνη για την εύρεση νέων τεχνολογικών λύσεων αντιρρύπανσης.

Σήμερα, το μοναδικό μέσο μετατροπής των ρύπων της εξάτμισης σε προϊόντα φιλικότερα προς στο περιβάλλον, είναι ο χρησιμοποιούμενος εδώ και σχεδόν 45 χρόνια τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TKM). Βασικό συστατικό του είναι τα ευγενή μέταλλα (Platinum Group Metals-PGMs), κυρίως στη μορφή νανοσωματιδίων, που παρέχουν τα βασικά σημεία κατάλυσης των σχετικών αντιδράσεων και συνήθως περιλαμβάνουν συνδυασμούς λευκόχρυσου, παλλαδίου και ροδίου. Όμως, με την πάροδο των ετών και την ραγδαία αύξηση της δραστηριότητας του, ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας έφτασε να αποτελεί τον μεγαλύτερο καταναλωτή PGMs. Οι απαιτήσεις του αγγίζουν σήμερα το 66% της παγκόσμιας

παραγωγής λευκόχρυσου, με το αντίστοιχο ποσοστό να εκτοξεύεται στο 80% για το παλλάδιο και το ρόδιο, ενώ με τις υπάρχουσες τεχνολογίες, για να συνεχίσουν να καλύπτονται οι αυξανόμενα αυστηρές απαιτήσεις της νομοθεσίας θα χρειαστεί περαιτέρω αύξηση της χρήσης PGMs. Τα παραπάνω μεγέθη σε συνδυασμό με την δεδομένη εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων, καταδεικνύουν την υπέρμετρη χρήση PGMs στην αυτοκίνηση και την επιτακτική ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών και επωφελών λύσεων. Έτσι, οι σύγχρονες τάσεις που ακολουθούνται στον εν λόγω τομέα στοχεύουν:

- στην ανάπτυξη πιο αποδοτικών συστημάτων διατηρώντας ίδιο το ποσοστό των μετάλλων (0.2%wt. έως 0.8%wt. σε Pd και Pt)
- στην μείωση της περιεκτικότητας των PGMs σε ποσοστό χαμηλότερο του 0.1%wt. (<0.08%wt.-0.1%wt.), ή ακόμα και την χρήση ενός μόνο ευγενούς μετάλλου -κατά προτίμηση εκείνου με το χαμηλότερο κόστος,
- στην μερική ή και ακόμα και πλήρη αντικατάσταση των PGMs από φθηνά μέταλλα μετάπτωσης, διατηρώντας σε κάθε περίπτωση υψηλές επιδόσεις αλλά και αυξημένη σταθερότητα των υλικών.

Σε αυτό το πλαίσιο κινείται και η παρούσα διατριβή που στοχεύει στην παρασκευή υλικών που θα προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των εμπορικών TKM τόσο σε απόδοση όσο και σε μείωση της χρήσης PGMs. Βασικό της άξονα αποτελεί η μείωση του ποσοστού των PGMs αλλά και η μερική ή ολική αντικατάστασή τους από νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης, συνυπολογίζοντας πάντα τις απαιτήσεις της πράσινης χημείας.

Η πρώτη απόπειρα παρασκευής δραστικών καταλυτικών υλικών στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έτοιμη εμπορική σκόνη SBA-15 ως υπόστρωμα και ένα φθινό μέταλλο, τον χαλκό, ως ενεργό φάση. Το απλό πορώδες δίκτυο, η αυξημένη θερμική σταθερότητα και τα μεγάλα πάχους τοιχώματα της πυριτικής μήτρας, την καθιστούν ιδανική για την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Για την εισαγωγή της ενεργού φάσης στο πορώδες δίκτυο αναπτύχθηκε μία νέα τεχνική, εκείνη του υποβοηθούμενου εμποτισμού, που σε αντίθεση με τον απλό εμποτισμό (που χρησιμοποιείται κατά κόρον στην παρασκευή καταλυτικών συστημάτων), διασφαλίζει ελεγχόμενη εναπόθεση των μετάλλων στο εσωτερικό πορώδες δίκτυο και υψηλές τιμές διασποράς τους. Το παραπάνω επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης πολυμερών (όπως πολυαιθυλενιμίνη (PEI) και

Trilon-P) που δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα σε συγκεκριμένες θέσεις δημιουργώντας σταθερά σύμπλοκα, παρεμποδίζοντας έτσι την τυχαία κατανομή τους στο υπόστρωμα. Μετά την παρασκευή των υλικών ακλούθησε συστηματικός χαρακτηρισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής τους σύστασης (μέσω FT-IR, φυσικής ρόφησης N₂, XRD, SEM, TEM κ.ά.) για την σωστή αποτίμηση των παραγόντων που εν δυνάμει επηρεάζουν τις καταλυτικές επιδόσεις. Οι τελευταίες, με την σειρά τους, προσδιορίζονται με μετρήσεις είτε εκλεκτικής αναγωγής NO από CO (αντίδραση de-NO_x), είτε της καταλυτικής μετατροπής των ρύπων υπό ροή μίγματος που προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες της εξάτμισης.

Τα πρώτα αποτελέσματα έδειξαν πως χρησιμοποιώντας ένα ανόργανο πορώδες πυριτικό υπόστρωμα, PEI και χαλκό προκύπτουν υλικά που είναι δραστικά στις αντιδράσεις οξειδωσης. Εν συνεχεία, αντί να γίνει χρήση ενός έτοιμου πυριτικού υποστρώματος (SBA-15), χρησιμοποιήθηκε η PEI ταυτόχρονα ως εκμαγείο για την παρασκευή νέων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών αλλά και ως ροφητής μετάλλων, αξιοποιώντας τις μοναδικές χημικές και δομικές ιδιότητες της για να εξασφαλιστεί η υψηλή διασπορά των σωματιδίων στην μήτρα. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν με αυτόν τον τρόπο και φέρουν χαλκό, επιβεβαίωσαν την δραστικότητα του μετάλλου στις οξειδωτικές αντιδράσεις αλλά αποκάλυψαν την αδυναμία του συστήματος στην εκλεκτική αναγωγή του NO.

Έτσι, σε δεύτερο χρόνο παρασκευάστηκαν νέοι καταλύτες, αυτή την φορά με παλλάδιο, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το SBA-15 και εφαρμόζοντας ξανά τον υποβοηθούμενο εμποτισμό. Όλοι οι καταλύτες παλλαδίου που παρασκευάστηκαν με αυτόν τον τρόπο είναι πολύ δραστικοί στις οξειδώσεις (ακόμα και του μεθανίου) από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, ενώ το επιπλέον στοιχείο που προκύπτει από αυτή την μελέτη είναι οι πολύ καλές επιδόσεις του παλλαδίου στην εκλεκτική αναγωγή του NO, καθώς με περιεκτικότητα 3%κ.β. σε Pd, παράλληλα με τις οξειδώσεις, καθίσταται δυνατή και η πλήρης μετατροπή του NO.

Ωστόσο, παρά τις πολύ καλές επιδόσεις, περιεκτικότητες της τάξης του 3%κβ σε Pd θεωρούνται αρκετά υψηλότερες του στόχου. Για να επιτευχθεί περεταίρω ελάττωση της περιεκτικότητας ή αντικατάσταση των PGMs – σύμφωνα με τις σύγχρονες τάσεις της αυτοκινητοβιομηχανίας -με διατήρηση των καλών καταλυτικών επιδόσεων, θα έπρεπε το υπόστρωμα να μπορεί να συμμετέχει κατά κάποιο τρόπο στην καταλυτική δράση. Σε αυτό το πλαίσιο, τροποποιήθηκετο αδρανές πυριτικό υπόστρωμα SBA-15

για τη μετατροπή του σε ενεργό φορέα, ενσωματώνοντας επιλεγμένα ετεροάτομα στον σκελετό (Al, La, Ce, Zr, Zr-Ce, Zr-La), τα οποία αναμενόταν να ενισχύουν τις επιδόσεις των υλικών. Με αυτό τον τρόπο αναπτύχθηκαν καταλύτες χαλκού με πολύ καλές επιδόσεις στην αντίδραση αναγωγής, πέραν των οξειδώσεων. Κυριότερα όμως, επιτυγχάνεται σημαντικά μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας Pd -μόλις 0.05%κ.β.-, διατηρώντας τις επιδόσεις που εμφανίζει ένας τυπικός, εμπορικά διαθέσιμος, μετατροπέας (0.17%κ.β. Pd, 0.03%κ.β. Rh). Ωστόσο, αν και εφάμιλλης αποτελεσματικότητας με το εμπορικό, το υλικό που παρασκευάστηκε κατά την εκπόνηση της διατριβής, χαρακτηρίζεται από σημαντική μείωση του κόστους, τόσο λόγω της απουσίας Rh και της πολύ μικρής περιεκτικότητας σε παλλάδιο, όσο και λόγω των εύκολων διεργασιών ανακύκλωσης, ικανοποιώντας παράλληλα τις τάσεις που προβλέπονται στις επόμενες νόρμες Euro.

Θεματική Περιοχή: *Καταλύτες Αυτοκινήτων*

Λέξεις Κλειδιά: *TKM, Υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, Μεσοπορώδης πυρίτια, Χαλκός, Παλλάδιο, Υποβοηθούμενος Εμποτισμός, Αναγωγή NO, Προσομοίωση καυσαερίων*

Summary

Despite the great improvements in design, efficiency and safety, the majority of vehicles currently on the streets still utilizes fossil fuels as their source of energy. Due to incomplete combustion, a large number of byproducts – like unburned H/Cs, CO and NO_x - are released in the atmosphere, significantly degrading air quality at a scale anything but small: the automotive transport sectors' contribution to CO and NO emissions reaches 30% of the total transport sector (train, marine, aviation etc.) accounting, in turn, for 34% and 56% of the total anthropogenic CO and NO emissions. In an attempt to reduce the negative effects not only on health of living organisms but also on the environment in general, global and European authorities and policy makers, are imposing increasingly stricter emission limits. The relevant legislation in Europe, also known as Euro, requires CO and HCs emissions to be significantly reduced (37% and 89% respectively from EuroIII to EuroV) and almost zeroed in the case of NO_x (0.06g/km, EuroVI), trending towards even lower target values for the next years. This trend tries to address the ever-increasing activity of the road transport sector that inevitably increases pollutants concentration in the atmosphere, and places the burden of developing new anti-pollution technologies on the automotive industry.

For the last 45 years, the three way catalyst (TWC) has been the only technology employed for the conversion of automotive gaseous exhaust emissions to more environmentally friendly products. TWCs rely on Platinum Group Metals-PGMs mainly in the form of nanoparticles, to provide the active sites for the necessary catalytic reactions to occur. A typical TWC usually contains a combination of two or three PGMs, namely platinum, palladium and rhodium. However, over the years and due to the constantly increasing demand, the automotive sector turned out to be the largest PGM consumer, requiring today 66% of the global platinum production with percentages rising to 80% for palladium and rhodium. These numbers are expected to rise in order for the existing TWC technology to cope with the decreasing emission limits. At this rate, considering the given depletion of natural resources, the use of PGMs in automotive transport is challenging its sustainability and requires immediate alternatives. Thus, current trends in the field of TWC technology evolution aim to:

- increase efficiency of current TWC systems while keeping metal content at the current levels (0.2% wt. to 0.8% wt. for Pd and Pt)
- reduce PGMs content at a percentage not exceeding 0.1% wt. (<0.08% wt.-0.1% wt.), or use only one PGM— preferably that of the lower cost -, and
- partially or completely replace PGMs by low cost transition metals (TM), while maintaining or possibly exceeding the performance and stability offered by the existing PGM-based catalysts.

In this context, the objective of the work described in this dissertation was the design and development of novel materials that would offer significant advantages over commercial TWCs in terms of efficiency and PGM use, primarily aiming to the reduction and partial or total replacement of PGMs by TM, taking into account the requirements of green chemistry.

The first attempt to prepare active catalytic materials involved commercially available SBA-15 powder as substrate and copper, an inexpensive and abundant transition metal, as the active phase. With its simple porous network, its increased thermal stability and its thick silica walls, SBA-15 constitutes an ideal substrate for metal nanoparticles deposition. For the introduction of the active phase into the porous network, a novel technique was developed, that of assisted impregnation. Unlike common impregnation methods –currently used for the preparation of catalytic systems in the majority of industrial scale applications– this technique ensures high dispersions and controlled deposition and distribution of metals within the substrates' porous network. This is achieved by employing hyperbranched organic molecules (i.e. polyethyleneimine (PEI), Trilon-P) able to bind metals in specific sites via stable complex formation.

Following their preparation, a systematic characterization of the materials structure, morphology and chemical composition (via FT-IR, N₂ adsorption-desorption, XRD, SEM, TEM, etc.) helped assess the factors that potentially affect catalytic performance. In turn, evaluation of the catalytic performance was performed by either investigating the materials behavior during selective reduction of NO by CO (de-NO_x reaction), or by catalytic testing under flow, simulating the actual exhaust mixtures and conditions.

The first results showed that the use of an inorganic porous silicate substrate, PEI and copper, results in materials active in oxidation reactions. Thereafter, instead of

employing a commercial silicate substrate, PEI, with its unique chemical and structural properties, was utilized both as a template for the preparation of novel mesoporous silicate materials and as a metal binding agent ensuring high dispersion of particles on the materials surface. The resulting materials containing copper exhibited high activity in oxidation reactions, but fell short of performance in the catalytic NO reduction. For that reason, new batches of catalytic materials were prepared via the assisted impregnation technique, this time using SBA-15 as the porous substrate and palladium as the active phase. All resulting catalysts turned out to be very active in all oxidation reactions, including methane, even at very low metal content (0.13% wt. Pd), whereas surprisingly, at concentrations up to 3%wt. Pd complete NO conversion was observed. However, despite the enhanced performance of the 3% wt. Pd material, its metal content clearly does not meet the automotive industry's current trends concerning lower PGMs use and probably, an attempt for further reduction of PGM content without compromising performance would require the substrate to somehow contribute to the catalytic activity of the system. To this end, the incorporation of various heteroatoms (such as Al-, Ce-, La-, Zr- and Zr-La or Zr-Ce) into the framework of SBA-15 would turn the inert siliceous matrix into an active carrier, aiming to enhance the materials' catalytic performance. Hence, a new group of samples was prepared using heteroatom-doped SBA-15 as substrate. Among those samples, the copper containing catalysts apart from oxidation reactions are also very active in NO reduction. Far more importantly, the resulting Pd containing Ce-Zr doped SBA-15 samples are on par with the performance of a commercially available converter (0.17% wt. Pd, 0.03% wt. Rh) but their palladium content is significantly reduced (down to 0.05% wt.). It is worth mentioning that although comparable in performance, there is a marked difference in cost between the commercial bimetallic and the developed monometallic material, not only due to the absence of Rh, but also because of the very low palladium loading and the resulting simplified recycling processes, also in line with the trends set for the next Euro directives.

Subject Area: Automotive Catalysts

Keywords: TWCs, Hyperbranched polymers, Mesoporous silica, Copper, Palladium, Assisted impregnation, NO reduction, Gas exhaust emissions

Περιεχόμενα

<i>Ευχαριστίες</i>	vii
<i>Πηγές Χρηματοδότησης Δ.Δ.</i>	x
<i>Βιογραφικό Σημείωμα</i>	xi
<i>Curriculum Vitae</i>	xii
<i>Δημοσιεύσεις/ Παρουσιάσεις</i>	xiii
<i>Περίληψη</i>	xv
<i>Summary</i>	xix
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Έλεγχος εκπεμπόμενων ρύπων μηχανοκίνητων οχημάτων/Ανασκόπηση.....	1
1.2 Σύγχρονες & μελλοντικές τεχνολογικές ανάγκες & ερευνητικές τάσεις.....	3
1.3 Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	11
2.1 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC).....	11
2.1.1 Εκπεμπόμενοι ρύποι βενζινοκινητήρων.....	12
2.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο – Όρια εκπομπής.....	14
2.1.3 Λειτουργία καταλυτικού μετατροπέα	17
2.1.4 Αισθητήρας λ.....	17
2.1.5 Υπόστρωμα TWCs	19
2.1.6 Επίστρωση Καταλυτικού Φορέα (Washcoat).....	20
2.1.7 Καταλυτικά Ενεργές Φάσεις.....	22
2.1.8 Απενεργοποίηση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα	24
2.2 Πορώδη Υλικά.....	25
2.2.1 Κατηγοριοποίηση Πορωδών Στερεών	26
2.2.2 Τύποι Ισόθερμων.....	27
2.2.2.1 Μέθοδος Brunauer, Emmett και Teller (BET)	30
2.2.2.2 Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά – Ισόθερμος IV	32
2.2.3 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	34
2.2.3.1 M41S Υλικά.....	34
2.2.3.2 SBA-15	36
2.3 Δενδριτικά Πολυμερή.....	38
2.3.1 Δενδριμερή & Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή	39

2.3.1.1	Ιδιότητες.....	40
2.3.1.2	Εφαρμογές.....	41
2.3.2	Υπερδιακλαδισμένη Πολυαιθυλενιμίνη.....	42
2.4	Πρωθητές / Σταθεροποιητές Πλέγματος	44
2.4.1	Ιδιότητες ετεροατόμων & Τροποποίηση μεσοπορώδους πυριτίας	45
2.4.1.1	Οξείδιο του Δημητρίου	45
2.4.1.2	Οξείδιο του Ζιρκονίου	50
2.4.1.3	Οξείδιο του Αργιλίου.....	51
2.4.1.4	Οξείδιο του Λανθανίου	53
2.5	Χαρακτηρισμός υλικών που αναπτύχθηκαν στην διατριβή	54
	<i>Βιβλιογραφία</i>	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παρασκευή νανοπορωδών καταλυτικών υλικών μέσω συνεργιστικής αυτοοργάνωσης πυριτικού πλέγματος με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή..... 68		
3.1	<i>Εισαγωγή</i>	68
3.2	<i>Πειραματικό μέρος</i>	70
3.2.1	Σύνθεση καταλυτικών υλικών με “απευθείας” (in-situ) προσθήκη ροφητή – (Μέθοδος δύο σταδίων)	71
3.2.2	Σύνθεση καταλυτικών υλικών με in-situ προσθήκη συμπλόκου ροφητή- M^{+2} (Μέθοδος ενός σταδίου).....	73
3.3	<i>Αποτελέσματα – Συζήτηση</i>	73
3.3.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA).....	73
3.3.2	Μελέτη αποτελεσμάτων Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	76
3.3.3	Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD).....	79
3.3.4	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N_2 adsorption porosimetry).....	82
3.3.5	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM & TEM)	88
3.3.6	Μελέτη αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας UV-vis/DR	94
3.3.7	Μελέτη της επίδρασης πειραματικών συνθηκών στα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών	96
3.3.8	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας	98
3.4	<i>Συμπεράσματα</i>	102
	<i>Βιβλιογραφία</i>	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύνθεση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με τεχνικές υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού σε πυριτικά υποστρώματα. 107		
4.1	<i>Εισαγωγή</i>	107
4.2	<i>Πειραματικό μέρος</i>	110

4.2.1	Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων CuO σε υπόστρωμα τύπου SBA-15.	111
4.2.2	Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων PdO σε υπόστρωμα τύπου SBA-15.	113
4.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	114
4.3.1	Χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων Cu/SBA-15	114
4.3.1.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS) & Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD).....	114
4.3.1.2	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	116
4.3.1.3	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM).....	119
4.3.2	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας SBA-15 συστημάτων με Cu.	121
4.3.3	Χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων Pd/SBA-15	127
4.3.3.1	Επίδραση του πορώδους της SBA-15 στην καταλυτική συμπεριφορά	127
4.3.3.2	Επίδραση των διαφορετικών ποσοστών φόρτισης Pd στην καταλυτική συμπεριφορά.	136
4.3.3.2.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Επαγωγικής Σύζευξης πλάσματος (ICP) & Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)	136
4.3.3.2.2	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	139
4.3.3.2.3	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (TEM).....	142
4.3.4	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας SBA-15 συστημάτων με Pd.	147
4.4	Συμπεράσματα	156
	Βιβλιογραφία.....	160
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Σύνθεση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με τεχνικές υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού σε ενισχυμένα πυριτικά υποστρώματα (doped-SBA's).....	164
5.1	Εισαγωγή	164
5.2	Πειραματικό μέρος.....	166
5.2.1	“Απευθείας” σύνθεση (<i>in-situ synthesis</i>) ενισχυμένων & διπλά ενισχυμένων (<i>doped & double-doped</i>) υποστρωμάτων SBA-15.....	166
5.2.1.1	Σύνθεση Al, Ce & La-SBA με την μέθοδο ρύθμισης pH (pH adjusting method)	166
5.2.1.2	Σύνθεση Zr-, Ce/Zr & La/Zr-SBA απουσία οξέος (acid free method)	168
5.2.2	Κατεργασία υποστρώματος SBA-15 με μεθόδους εμποτισμού (post-treatment).....	170
5.2.2.1	Σύνθεση La-SBA με εμποτισμό περίσσειας διαλύτη (Excess Solvent Impregnation-E.S.I.).....	170
5.2.2.2	Σύνθεση La-doped SBA με υγρό εμποτισμό (Wet Impregnation -W.I).....	170
5.2.3	Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων CuO & PdO σε ενισχυμένα υποστρώματα τύπου SBA-15.	171

5.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	173
5.3.1	Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Al-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων Cu/Al-SBA-15.....	173
5.3.1.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR).....	173
5.3.1.2	Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	175
5.3.1.3	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	177
5.3.1.4	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM & TEM).....	182
5.3.2	Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Ce-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων Cu/Ce-SBA-15.....	187
5.3.2.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR).....	187
5.3.2.2	Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	189
5.3.2.3	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	192
5.3.2.4	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM).....	196
5.3.3	Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων La-SBA-15 & καταλυτικού συστήματος Cu/La-SBA-15.....	200
5.3.3.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR).....	200
5.3.3.2	Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	202
5.3.3.3	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	204
5.3.3.4	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM).....	208
5.3.4	Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Zr-SBA-15, Ce-Zr-SBA-15, La-Zr-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων με Cu ή Pd.....	210
5.3.4.1	Μελέτη αποτελεσμάτων Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).....	210
5.3.4.2	Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).....	213
5.3.4.3	Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N ₂ adsorption porosimetry).....	216
5.3.4.4	Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM).....	221
5.3.5	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων τύπου SBA-15.....	224
5.3.5.1	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων με Cu..	224
5.3.5.2	Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων με Pd..	233
5.4	Συμπεράσματα.....	243
	<i>Γενικά Συμπεράσματα.....</i>	247
	<i>Μελλοντική έρευνα.....</i>	248

Παράρτημα- Αρκτικόλεξα, Συντομογραφίες & Σύμβολα.....	249
Βιβλιογραφία.....	251

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Παγκόσμια Προσφορά και Ζήτηση Pt, Pd και Rh σε διάφορους τομείς.	7
Πίνακας 2: Σύσταση καυσαερίων για διάφορους τύπους κινητήρων.....	13
Πίνακας 3: Πρότυπα Euro για επιβατικά βενζινοκίνητα & πετρελαιοκίνητα οχήματα.....	15
Πίνακας 4: Κωδικοποίηση δειγμάτων, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.	74
Πίνακας 5: Κωδικοποίηση δειγμάτων φορτισμένων με χαλκό, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.....	114
Πίνακας 6: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων με Cu, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T ₅₀ : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).	125
Πίνακας 7: Κωδικοποίηση υλικών τύπου SBA-15, δειγμάτων με παλλάδιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.....	127
Πίνακας 8: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των δειγμάτων Pd-3%wt/SBA-15_b1 & Pd-3%wt/SBA-15_b2 σε 4 επαναλαμβανόμενους κύκλους υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T ₅₀ : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).	130
Πίνακας 9: Κωδικοποίηση δειγμάτων με παλλάδιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.	136
Πίνακας 10: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σωματιδίων PdO με διαφορετικό μέγεθος στους καταλύτες με 0.64%wt., 1.44%wt. & 3%wt.Pd.	146
Πίνακας 11: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων φορτισμένων με Pd και εμπορικού καταλύτη, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T ₅₀ : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).	155
Πίνακας 12: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με αργίλιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & χαλκό.....	173
Πίνακας 13: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με δημήτριο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & χαλκό.	187
Πίνακας 14: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με λανθάνιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε λανθάνιο & μέταλλο.....	200
Πίνακας 15: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με ζιρκόνιο & διπλά ενισχυμένων με Ce-Zr & La-Zr, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & μέταλλο.....	211
Πίνακας 16: Τιμές καταλυτικής απόδοσης & θερμοκρασίες έναυσης των TWCs δειγμάτων με χαλκό, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T ₅₀ : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).	232

Πίνακας 17: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των δειγμάτων με Pd, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο καθώς και σε πλούσιο & φτωχό σε καύσιμο μίγμα (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων)..... 242

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα διπλής κλίνης.....	2
Σχήμα2: Σχήμα γενικής πορείας παρασκευής καταλυτικών συστημάτων μέσω υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού.....	9
Σχήμα 3: Χρονική εξέλιξη θέσπισης ορίων για NOx εκπομπές στις Η.Π.Α	15
Σχήμα 4: Διάταξη συμβατικού ρυθμιζόμενου τριοδικού μετατροπέα (TWC)	17
Σχήμα 5: Απόδοση των TWCs συναρτήσει της αναλογίας καύσιμο/αέρας	18
Σχήμα 6: Τυπικές μορφές κεραμικών (αριστερά) και μεταλλικών (δεξιά) καταλυτικών υποστρωμάτων.	20
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση θερμικής απενεργοποίησης μέσω συσσωμάτωσης καταλυτικής φάσης (a,b) & φορέα (c).....	24
Σχήμα 8: Κατάταξη ισόθερμων προσρόφησης & βρόχων υστέρησης κατά Brunauer & IUPAC.	28
Σχήμα 9: Ισόθερμος τύπου IV (συμπαγής γραμμή) & II (διακεκομμένη γραμμή).....	33
Σχήμα 10: Σχηματισμός OMS υλικών μέσω μηχανισμού LCT.....	35
Σχήμα 11: Ταξινόμηση δενδριτικών πολυμερών με βάση την αρχιτεκτονική τους	38
Σχήμα 12: Δομικές μονάδες υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς.	39
Σχήμα 13: Απεικόνιση υπερδιακλαδισμένων μορίων PEI (αριστερά) & Trilon-P (δεξιά).....	42
Σχήμα 14: Πιθανή δομή του συμπλόκου PEI-Cu(II).....	43
Σχήμα 15: Κυβική δομή οξειδίου του δημητρίου CeO_2	46
Σχήμα 16: Μηχανισμός αναγωγής του CeO_2	48
Σχήμα 17: Απεικόνιση δεσμού Pd-O-Ce που παρεμποδίζει φαινόμενα συσσωμάτωσης.....	49
Σχήμα 18: Διάταξη για de-NOx αντιδράσεις (αναγωγή NO από CO).....	57
Σχήμα 19: Σχηματική απεικόνιση διάταξης για αποτίμηση καταλυτικών επιδόσεων..	58
Σχήμα 20: Πειραματικό πρωτόκολλο των μεθόδων ενός & δύο σταδίων.	72
Σχήμα 21: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ TGA δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους 1 & 2 σταδίων μαζί με των δύο δειγμάτων αναφοράς.....	76
Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ dTG δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων & του δείγματος αναφοράς.	77
Σχήμα 23: Διαγράμματα XRD σε μικρές γωνίες, δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες (a) & ουδέτερες συνθήκες pH (b) με την μέθοδο 2 σταδίων.....	79
Σχήμα 24: Διαγράμματα XRD σε μικρές (a) & ευρείες γωνίες (b) δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1 σταδίου.....	80
Σχήμα 25: Διαγράμματα XRD σε ευρείες γωνίες, δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες (a) & ουδέτερες συνθήκες pH (b) με την μέθοδο 2 σταδίων.....	81

Σχήμα 26: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ μητρικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH (κενά σύμβολα) & των υλικών με Cu με την μέθοδο 2 σταδίων (πλήρη σύμβολα). Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD & CPSD του δείγματος PEI-N-2000.	82
Σχήμα 27: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ μητρικών δειγμάτων παρασκευασμένων σε όξινες συνθήκες pH (κενά σύμβολα) & των υλικών με Cu με την μέθοδο 2 σταδίων (πλήρη σύμβολα).....	84
Σχήμα 28: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1 σταδίου (Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD & CPSD).	85
Σχήμα 29: Κατανομές dV/dlogD & CPSD δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες συνθήκες με την μέθοδο 2 σταδίων a) PEI-A-2000, b) PEI-A-2000-Cu, c) PEI-A-5000-Cu&d) PEI-A-2000-Cu-NE.....	86
Σχήμα 30: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων σε ουδέτερες συνθήκες pH a) PEI-N-2000, b) PEI-N-5000, c) PEI-N-2000-Cu&d) PEI-N-5000-Cu.	89
Σχήμα 31: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1σταδίου a-b) PEI-1-2000-Cu, c-d) PEI-1-5000-Cu,e-f) PEI-1-5000-Pd.....	90
Σχήμα 32: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων σε όξινες συνθήκες pH a) PEI-A-2000, b) PEI-A-2000-Cu, c) PEI-A-5000, d) PEI-A-5000-Cu, e&f) PEI-A-5000-Cu-NE.....	91
Σχήμα 33: Μικρογραφίες TEM των δειγμάτων a-b) PEI-N-5000-Cu, c-d) PEI-1-2000-Cu & e-f) PEI-1-5000-Pd.....	92
Σχήμα 34: Μικρογραφία TEM του δείγματος PEI-N-5000-Cu.....	93
Σχήμα 35: Φάσματα UV-vis/DR των δειγμάτων A) PEI-1-2000-Cu & PEI-1-5000-Cu, B) PEI-N-2000-Cu & PEI-N-5000-Cu, C) PEI-A-5000-Cu-NE, PEI-A-5000-Cu & PEI-N-2000-Cu, D) PEI-1-5000-Pd.	94
Σχήμα 36: Προφίλ μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας δειγμάτων με Cu....	99
Σχήμα 37: Προφίλ μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας δείγματος με Pd..	101
Σχήμα 38: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού Cu/SBA-15 καταλυτικών υλικών με υποβοηθούμενο υγρό εμπότισμό.....	111
Σχήμα 39: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού Pd/SBA-15 καταλυτικών υλικών με υποβοηθούμενο υγρό εμπότισμό.....	112
Σχήμα 40: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Cu-1000ppm (a) & Cu-5000ppm (c) /Trilon-P/SBA-15 και των υλικών Cu-1000ppm (b) &Cu-5000ppm (d)/PEI/SBA-15.....	115
Σχήμα 41: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Cu-10000ppm/Trilon-P/SBA-15 (αριστερά) & Cu-10000ppm/PEI/SBA-15 (δεξιά).	116
Σχήμα 42: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.....	117
Σχήμα 43: Κατανομές dV/dlogD του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.	118
Σχήμα 44: Εικόνες SEM του μητρικού υποστρώματος SBA-15.....	120
Σχήμα 45: Εικόνες SEM του καταλύτη Cu-10000ppm/PEI/SBA-15.....	120
Σχήμα 46: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων HCs, CO & NO από τους καταλύτες Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.	122

Σχήμα 47: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων HCs, CO & NO από τους καταλύτες Cu-1000, 5000 & 10000ppm/PEI/SBA-15.	123
Σχήμα 48: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu-10000ppm/PEI & Trilon-P/SBA-15.	124
Σχήμα 49: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ των SBA-15 υποστρωμάτων & των αντίστοιχων καταλυτικών υλικών με 3%wt. Pd. Εντός: Τμήματα ισόθερμων N ₂ σε χαμηλές P/P ₀ των παραπάνω υλικών.....	128
Σχήμα 50: Κατανομές dV/dlogD των υποστρωμάτων SBA-15 & των αντίστοιχων καταλυτικών συστημάτων με 3%wt. Pd.	129
Σχήμα 51: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων NO, CO & HCs από τους καταλύτες Pd-3%wt. σε υποστρώματα SBA-15 με διαφορετικό πορώδες.....	131
Σχήμα 52: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO σε επαναλαμβανόμενους κύκλους από τον καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15_b2 στο στοιχειομετρικό σημείο.....	132
Σχήμα 53: Εικόνες TEM του καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15 πριν (a,b) και μετά (c,d) τους καταλυτικούς κύκλους.	134
Σχήμα 54: Προφίλ μετατροπής του ρύπου NO από CO συναρτήσει της θερμοκρασίας από τον καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15 ⁱⁱ	135
Σχήμα 55: Διάγραμμα αρχικής και τελικής περιεκτικότητας παλλαδίου.	137
Σχήμα 56: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των PdO/SBA-15 υλικών.	138
Σχήμα 57: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων με παλλάδιο.....	140
Σχήμα 58: Κατανομές dV/dlogD του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων με παλλάδιο.	141
Σχήμα 59: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-0.64%wt/SBA-15	143
Σχήμα 60: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-1.44%wt/SBA-15	144
Σχήμα 61: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15	145
Σχήμα 62: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου CO από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.	148
Σχήμα 63: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου C ₃ H ₆ από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.	149
Σχήμα 64: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου C ₃ H ₈ από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.	150
Σχήμα 65: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου CH ₄ από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.	151
Σχήμα 66: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου NO από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.	152
Σχήμα 67: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ρύθμισης pH για την παρασκευή των υποστρωμάτων Al-, Ce- & La-SBA.	167
Σχήμα 68: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης απουσίας οξέος για την παρασκευή υποστρωμάτων Zr-, Zr/Ce- & Zr/La-SBA.....	169

Σχήμα 69: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού καταλυτικών υλικών Cu σε ενισχυμένο υπόστρωμα SBA με υποβοηθούμενο υγρό εμπότισμό.	171
Σχήμα 70: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού καταλυτικών υλικών Pd σε ενισχυμένο υπόστρωμα SBA με υποβοηθούμενο υγρό εμπότισμό.	172
Σχήμα 71: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών Al-SBA & SBA-15.....	174
Σχήμα 72: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Al-SBA & του δείγματος αναφοράς (Al-SBA-blank).....	175
Σχήμα 73: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) του υποστρώματος Al-5 & του καταλύτη με Cu.	176
Σχήμα 74: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ αμιγώς πυριτικών (SBA-15, Al-SBA-blank) & των υποστρωμάτων με αργίλιο. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N ₂ σε χαμηλές P/P ₀ , δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH.....	178
Σχήμα 75: Κατανομές dV/dlogD & CPSD δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a) Al-SBA-blank, b) Al-30, c) Al-10 & d) Al-5.	179
Σχήμα 76: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ του υποστρώματος Al-5 & του καταλύτη με Cu. Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD.....	181
Σχήμα 77: Εικόνες SEM των αμιγώς πυριτικών δειγμάτων a-b) SBA-15, c-d) Al-SBA-blank.	183
Σχήμα 78: Εικόνες SEM δειγμάτων με Al που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a-b) Al-30, c-d) Al-10, e-f) Al-5.....	184
Σχήμα 79: a-b) Εικόνες SEM & c-d) Μικρογραφίες TEM του καταλυτικού υλικού Cu/Al-5.	185
Σχήμα 80: Μικρογραφία TEM (αριστερά) & χαρτογράφηση των στοιχείων Si, Al, Cu (δεξιά) στο καταλυτικό υλικό Cu/Al-5.....	186
Σχήμα 81: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών Ce-SBA & του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank).....	188
Σχήμα 82: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Ce-SBA & του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank).....	189
Σχήμα 83: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των υλικών Ce-5.....	190
Σχήμα 84: Διαγράμματα XRD σε μικρές & μεγάλες γωνίες (ένθετο) των υλικών Ce-10 με Cu/Ce-10 (αριστερά) & Ce-5 με Cu/Ce-5 (δεξιά).	191
Σχήμα 85: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ του αμιγώς πυριτικού δείγματος Ce-SBA-blank & των υλικών Ce-SBA. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N ₂ σε χαμηλές P/P ₀	193
Σχήμα 86: Κατανομές dV/dlogD & CPSD των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a) Ce-SBA-blank, b) Ce-30, c) Ce-10 & d) Ce-5.	194
Σχήμα 87: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ των μητρικών δειγμάτων Ce-10 & Ce-5 & των αντίστοιχων καταλυτικών υλικών με χαλκό. Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD.	195
Σχήμα 88: Εικόνες SEM των δειγμάτων Ce-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a-b) Ce-SBA-blank, c-d) Ce-30, e-f) Ce-10.....	197
Σχήμα 89: Εικόνες SEM των υποστρωμάτων Ce-5 (a-b), Ce(IV)-5_pH=6(c-d) & Ce(IV)-5_pH=6.5(e-f).	198
Σχήμα 90: Εικόνες SEM του καταλυτικού υλικού Cu/Ce-10.	199
Σχήμα 91: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών La-SBA που παρασκευάστηκαν με τεχνικές ρύθμισης pH & εμπότισμού (ESI & WI).	201
Σχήμα 92: Διαγράμματα XRD σε μικρές γωνίες των υλικών La-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH (αριστερά) & με τεχνικές εμπότισμού ESI & WI (δεξιά).....	202

Σχήμα 93: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των υλικών La-SBA.....	203
Σχήμα 94: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών La-5_WI & Cu/La-5_WI.....	204
Σχήμα 95: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ των υποστρωμάτων SBA-15 & La-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N ₂ σε χαμηλές P/P ₀	205
Σχήμα 96: Κατανομές dV/dlogD & CPSD των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH (αριστερά) & με τεχνικές εμποτισμού ESI & WI (δεξιά).	206
Σχήμα 97: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ των υποστρωμάτων SBA-15 & La-SBA που παρασκευάστηκαν με τεχνικές εμποτισμού ESI & WI. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N ₂ σε χαμηλές P/P ₀	207
Σχήμα 98: Ισόθερμοι Προσρόφησης N ₂ του αρχικού υποστρώματος La-5-WI & του καταλυτικού δείγματος Cu/La-5-WI. Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD.....	208
Σχήμα 99: Εικόνες SEM του μητρικού υποστρώματος SBA-15 (a) & των δειγμάτων La-SBA που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό La-5_ESI (b), La-10_ESI (c) & La-5_WI (d).....	209
Σχήμα 100: Εικόνες SEM του υποστρώματος La-5 που παρασκευάστηκε με την μέθοδο ρύθμισης pH.....	210
Σχήμα 101: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ TGA του δείγματος αναφοράς (SBA-15) και των ενισχυμένων υλικών με Zr, Ce-Zr & La-Zr.	212
Σχήμα 102: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Zr-, Zr-Ce & Zr-La-SBA.	213
Σχήμα 103: Διαγράμματα XRD σε μικρές & μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA & των αντίστοιχων υλικών με Cu (a, b) ή Pd (c, d).....	214
Σχήμα 104: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ των υλικών Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA.	216
Σχήμα 105: Κατανομές dV/dlogD των υλικών Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA.....	217
Σχήμα 106: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ & κατανομές dV/dlogD του υποστρώματος Zr-10 & του αντίστοιχου δείγματος με χαλκό.....	218
Σχήμα 107: Ισόθερμοι προσρόφησης N ₂ & κατανομές dV/dlogD των δειγμάτων Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA & των αντίστοιχων δειγμάτων με παλλάδιο.	220
Σχήμα 108: Εικόνες SEM των υποστρωμάτων Zr-30 (a-b), Zr-10 (c-d), Ce-Zr-10 (e-f),.....	222
Σχήμα 109: Εικόνες SEM του καταλυτικού υλικού Cu/Zr-10.	223
Σχήμα 110: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu/Al-5 & Cu/Zr-10.....	225
Σχήμα 111: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu/Ce-10, Cu/Ce-5 & Cu/SBA-15.	227
Σχήμα 112: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τον καταλύτη Cu/La-5-WI.	230
Σχήμα 113: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τα TWC συστήματα με Pd.....	233
Σχήμα 114: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από το δείγμα Pd/Ce-Zr-10 σε φτωχές (λ=1.02), στοιχειομετρικές (λ=1) & πλούσιες (λ=0.98) σε καύσιμο συνθήκες.	238
Σχήμα 115: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO στο στοιχειομετρικό σημείο του Pd/Ce-Zr-10 και εμπορικού TWC καταλύτη.....	240

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1 Έλεγχος εκπεμπόμενων ρύπων μηχανοκίνητων οχημάτων/Ανασκόπηση

Ο τομέας της κατάλυσης στην αυτοκινητοβιομηχανία καθοδηγείται πρωτίστως από περιβαλλοντικά ζητήματα και έχει ως στόχο την ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων παρενεργειών της εκπομπής καυσαερίων από την εκτεταμένη χρήση μηχανοκίνητων οχημάτων. Η έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση που παρατηρήθηκε κατά την πρωτοφανή αστική και βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, αποδίδεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων από τους κινητήρες [1]. Για τον λόγο αυτό, αρμόδιοι εθνικοί και διεθνείς ρυθμιστικοί φορείς θεσμοθετούν επί σειρά ετών συνεχώς αυστηρότερα άνω όρια εκπεμπόμενων ρύπων για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι πρώτες προσπάθειες επίτευξης των στόχων εστιάστηκαν σε τροποποιήσεις της τεχνολογίας καυσίμων και κινητήρων, με εμφανείς όμως αρνητικές επιδράσεις, στην απόδοση, την οικονομία σε κατανάλωση καυσίμου και την ποιότητα της οδήγησης [2,3].

Η εφαρμογή καταλυτικών μετατροπέων στα βενζινοκίνητα οχήματα, αποτέλεσε την αμέσως επόμενη λύση για την ικανοποίηση των απαιτούμενων στόχων. Πρώτες οι ΗΠΑ (1975) εισήγαγαν τους καταλύτες στην παραγωγή αυτοκινήτων, ακολουθούμενες λίγο αργότερα από την Ιαπωνία και την Ευρώπη (1986) [2]. Σήμερα, η χρήση τους συμπληρώνει σχεδόν 50 χρόνια και αποτελούν το κύριο μέσο για τον επιτυχή έλεγχο των ρύπων.

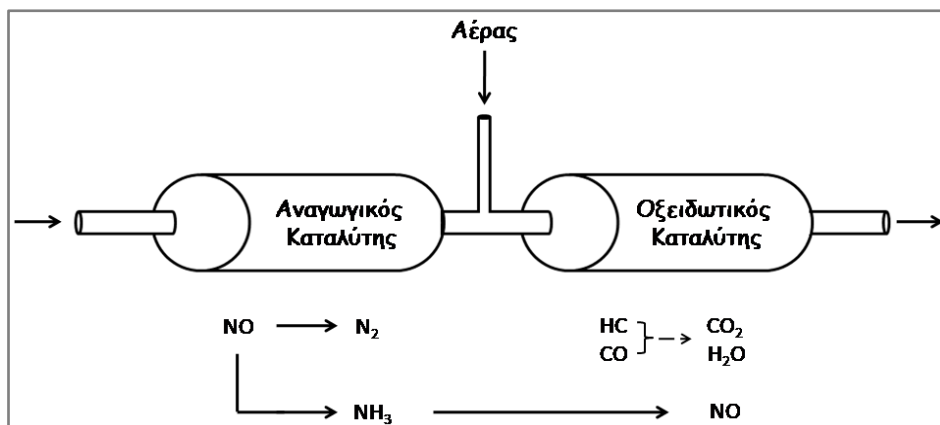
Αρχικά, στους οξειδωτικούς (ή δυαδικούς) καταλυτικούς μετατροπέες, οι μετατροπές των αναγωγικών ρύπων (H/C και CO), επιτυγχάνονταν σε περίσσεια αέρα, με αποδόσεις που έφταναν έως και 80%. Η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου, αν και ελλιπής σε αυτά τα πρώτα συστήματα, κάλυπτε τις απαιτήσεις της εποχής [4].

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '80, η μείωση των εκπεμπόμενων NOx ρύπων γίνονταν μέσω τροποποιήσεων της μηχανής των οχημάτων (επανακυκλοφορία των αέριων εκπομπών EGR, μείωση αναλογιών συμπίεσης, κ.ά.). Ωστόσο, τα νέα όρια που επιβλήθηκαν από τις ΗΠΑ εκείνη την περίοδο, ήταν μειωμένα σε τέτοιο βαθμό, που κατέστησαν τις παραπάνω τεχνολογίες ανεπαρκείς [4,5]. Ως εκ τούτου, κρίθηκε

αναγκαία η παρουσία ενός δεύτερου καταλύτη (εκτός του οξειδωτικού) για την μετατροπή των επιβλαβών οξειδίων του αζώτου. Κατά αυτόν τον τρόπο εγκαινιάστηκε η εποχή του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα.

Η αρχική ιδέα του τριοδικού καταλύτη εντοπίζεται σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας πριν από περίπου 30 χρόνια [6]. Εκεί επισημαίνεται πως όταν σε ένα μίγμα αερίων η ποσότητα των αναγωγικών ρύπων (H/C και CO) ισοδυναμεί με εκείνη των οξειδίων του αζώτου και του οξυγόνου, λόγω χημικής ισορροπίας οι ρύποι μετατρέπονται στα σταθερά τους προϊόντα (H_2O , CO_2 και N_2). Αυτό που χρειαζόταν λοιπόν, ήταν ένας καταλύτης που θα δύναται να επιφέρει μια γρήγορη εξισορρόπηση στις συγκεντρώσεις των αερίων της εξάτμισης, καθώς και ένα σύστημα ικανό να διατηρεί το μίγμα καύσης κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο.

Οι τριοδικοί καταλύτες μπορεί να είναι είτε διπλής (Dual Bed Catalyst) είτε απλής κλίνης. Αρχικά εφαρμόστηκαν οι επονομαζόμενοι μετατροπείς διπλής κλίνης, που ουσιαστικά αποτελούνται από δύο καταλύτες τοποθετημένους σε σειρά. Ο αναγωγικός μετατροπέας που περιέχει Pt/Rh πραγματοποιεί κυρίως την αναγωγή των NO_x ρύπων σε πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες, και προηγείται του οξειδωτικού καταλύτη. Στον τελευταίο, έχει εφαρμοστεί κατάλληλο σύστημα παροχής αέρα για την ολοκλήρωση των οξειδωτικών αντιδράσεων (Σχήμα 1) [4].



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα διπλής κλίνης.

Οι καταλύτες διπλής κλίνης δεν αποτέλεσαν την βέλτιστη λύση, τόσο για οικονομικούς, όσο και για λόγους μειωμένης εκλεκτικότητας ως προς N_2 . Σημαντικά ποσοστά δημιουργίας NH_3 , ως κύριο προϊόν στην αντίδραση αναγωγής, οδηγούν στη

μερική επαναοξειδωση τους στον οξειδωτικό μετατροπέα, και ως εκ τούτου, στη μη αποτελεσματική απομάκρυνση των NOx ρύπων [3,4].

Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας μιας κλίνης (TWC) πρωτοεμφανίστηκε το 1979. Το όνομά του υπογραμμίζει την ταυτόχρονη κατάλυση τριών διαφορετικών αντιδράσεων: την οξείδωση του CO και των H/C καθώς και την αναγωγή των NOx. Η είσοδος του στην αγορά, συνοδεύεται από την ανάπτυξη ενός συστήματος κλειστού βρόχου που περιλαμβάνει έναν αισθητήρα λ (ή οξυγόνου) [1,6]. Ο τελευταίος, είναι υπεύθυνος για την ρύθμιση της αναλογίας αέρα/καυσίμου κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο, επιτρέποντας έτσι την ταυτόχρονη μετατροπή και των τριών βασικών ρύπων. Ο TWC, αποτελεί μέχρι και σήμερα το επικρατέστερο σύστημα ελέγχου των εκπομπών της εξάτμισης, με σημαντικές ωστόσο βελτιώσεις τόσο στην χημεία και τεχνολογία του καταλύτη, όσο και στο λογισμικό ελέγχου της αναλογίας αέρα/καύσιμο.

1.2 Σύγχρονες & μελλοντικές τεχνολογικές ανάγκες & ερευνητικές τάσεις

Η επιβολή του νόμου Clean Air Act το 1970, σε συνδυασμό με την εφαρμογή καταλυτικών μετατροπέων στα οχήματα, επέφερε σημαντική μείωση στις εκπομπές των ανεπιθύμητων ρύπων [2,3,5,7]. Η τρέχουσα νομοθεσία κινείται στον άξονα των μηδενικών ρύπων (ZEV), όπως αυτός ορίζεται από τον οργανισμό California Air Resources Board (CARB) [8]. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι νέες απαιτήσεις, οι καταλύτες της επόμενης γενιάς θα πρέπει να συνοψίζουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα (μετατροπές >98%)
- Ταχεία επίτευξη (<10-20sec) θερμοκρασίας έναυσης (Light Off Temperatures)
- Υψηλή θερμική σταθερότητα και αντοχή (>120.000miles)
- Αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης/απελευθέρωσης οξυγόνου (Oxygen Storage/ Release Capacity)
- Χαμηλό κόστος [9]

Οι TWC χαρακτηρίζονται από θερμοκρασίες έναυσης στην περιοχή 250-300°C, που επιτυγχάνονται σε 90-120sec [9]. Στο μεσοδιάστημα, εκλύεται μεγάλο ποσοστό (της

τάξης του 80%) άκαυστων υδρογονανθράκων [10,11]. Στις παραγράφους που ακολουθούν, περιγράφονται οι τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν για την μείωση των εκπομπών κατά την ψυχρή εκκίνηση.

Αρχική λύση αποτέλεσε η τοποθέτηση παγίδας υδρογονανθράκων (Hydrocarbon Trap) πριν τον καταλυτικό μετατροπέα. Οι εκπεμπόμενοι H/C, δεσμεύονται από ζεολιθικό υλικό κατά την έναρξη λειτουργίας του κινητήρα, και εκροφώνται τη στιγμή που η θερμοκρασία του μετατροπέα εξισορροπείται με την θερμοκρασία έναυσης. Η σχετικά χαμηλή θερμική και υδροθερμική σταθερότητα του πληρωτικού υλικού στις επικρατούσες συνθήκες, αποτέλεσαν ανασταλτικούς παράγοντες στην ευρύτερη εφαρμογή της μεθόδου αυτής [9,10,11].

Οι προσπάθειες που ακολούθησαν κινήθηκαν στη λογική της μείωσης του απαιτούμενου χρόνου για την επίτευξη της θερμοκρασίας έναυσης. Έτσι, έκαναν την εμφάνιση τους στην αγορά οι ηλεκτρικά ή χημικά θερμαινόμενοι καταλύτες (Electrically ή Chemically Heated Catalysts). Η πρώτη διάταξη, περιλαμβάνει την σύνδεση σε σειρά ενός μικρού μεγέθους καταλύτη με έναν μεγαλύτερο τριοδικό μετατροπέα. Ο προκαταλύτης διαθέτει μεταλλικό υπόστρωμα για θέρμανση, μετά από εφαρμογή τάσης. Στη συνέχεια, οι προθερμασμένοι ρύποι διέρχονται από τον TWC για την ολοκλήρωση των μετατροπών. Στους χημικά θερμαινόμενους καταλύτες, η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από την οξείδωση αερίου H₂ ή μίγματος πλούσιου σε CO, η οποία συμβαίνει αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και η εφαρμογή των παραπάνω τεχνικών βελτιώνει την συμπεριφορά του καταλύτη, μειώνοντας τους χρόνους έναυσης (<15sec), εντούτοις το αυξημένο κόστος παραγωγής και λειτουργίας, σε συνδυασμό με την μικρή διάρκεια ζωής του προ-καταλύτη καθιστούν απαγορευτική την ευρύτερη χρήση τους [10,11,13,15,16].

Η εναλλακτική λύση που κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία χρόνια, είναι η τοποθέτηση - ενός τουλάχιστον - μέρους του συστήματος εξάτμισης πιο κοντά στον κινητήρα (Close Coupled Catalyst-CCC). Ανάλογα με τον διαθέσιμο χώρο, οι CCC είτε καταλαμβάνουν εξολοκλήρου την θέση του καταλύτη είτε αποτελούνται από έναν μικρότερου μεγέθους μετατροπέα συνδεδεμένο με έναν κλασικό TWC, που βρίσκεται κάτω από το αμάξωμα. Στην τελευταία περίπτωση, ο προ-καταλύτης συνίσταται από Pd και επίστρωση Al₂O₃, η οποία δεν συμπεριλαμβάνει οξείδιο του δημητρίου. Κατά αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζονται φαινόμενα παράλληλης

οξειδωσης των ρύπων CO και απότομης αύξησης της θερμοκρασίας του συστήματος. Μολονότι η εφαρμογή των παραπάνω διατάξεων επιφέρει εξαιρετικά μειωμένους χρόνους έναυσης (<10-20sec), οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε τέτοιου τύπου συστήματα (1100°C έναντι των 800°C για συμβατικό TWC), αποτελούν την μοναδική τροχοπέδη στην χρήση τους [9,10,13,16,17].

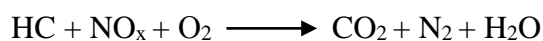
Για τον λόγο αυτό, **τα τελευταία χρόνια διενεργείται συστηματική μελέτη με στόχο την ανάπτυξη θερμικώς σταθερών υλικών που θα απαρτίζουν τον καταλύτη.** Πρόσφατες επιστημονικές έρευνες αποκαλύπτουν πως τα μικτά οξειδία CeO₂- ZrO₂ αφενός επιδεικνύουν εξαιρετική αντοχή σε φαινόμενα θερμικής σύντηξης, αφετέρου διαθέτουν αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης-απελευθέρωσης οξυγόνου σε σύντομους χρόνους (<1Hz). Το τελευταίο, συντελεί ιδιαίτερα στην διεύρυνση της περιοχής λ και κατ' επέκταση στην διατήρηση των υψηλών επιδόσεων του συστήματος [4,9,19,24].

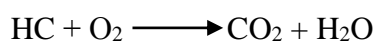
Από τον Σεπτέμβριο του 2015, όλα τα προς πώληση αυτοκίνητα πρέπει να συμβαδίζουν με τις απαιτήσεις του προτύπου Euro6, που μεταξύ άλλων επιβάλλει την άμεση και συνεχή εκτίμηση της λειτουργίας του μετατροπέα [20]. Τα τελευταία χρόνια, έχουν ήδη αναπτυχθεί συστήματα που είναι σε θέση να καταγράφουν την τρέχουσα ποσότητα H/C στην εξάτμιση, εμφανίζοντας τη στο ταμπλό του αυτοκινήτου (On Board Diagnosis System) [4,16].

Οι κινητήρες πτωχού σε καύσιμο μίγματος (Lean burn) αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη νέα τεχνολογία με δυνατότητα λειτουργίας σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Η χρήση τέτοιου τύπου τροποποιημένων μηχανών, πλεονεκτεί τόσο ως προς την οικονομία σε καύσιμο, όσο και ως προς την σημαντική μείωση των εκπεμπόμενων αναγωγικών ρύπων αλλά και του CO₂ που συνεισφέρει έντονα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά ευνοεί τη δημιουργία NO_x [4,10,11,21].

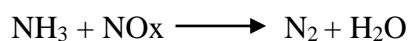
Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί δύο τεχνικές για την αναγωγή των ρύπων NO_x στις παραπάνω συνθήκες. Η πρώτη αφορά την μετατροπή τους σε N₂ μέσω των υδρογονανθράκων, που ήδη υπάρχουν στα καυσαέρια (Full Lean Burn), ενώ η δεύτερη έγκειται στη χρήση παγίδων NO_x (Partial Lean Burn).

Είναι γνωστό πως παρουσία οξυγόνου οι υδρογονάνθρακες είτε ανάγουν εκλεκτικά τα οξειδία του αζώτου σε N₂ (Selective Catalytic Reduction), ή οξειδώνονται προς CO₂, όπως φαίνεται και στις αντίστοιχες αντιδράσεις [3,10,22,23] :





Όμως, στις δεδομένες συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και αυξημένης θερμοκρασίας λόγω της λειτουργίας του κινητήρα, ευνοείται η αντίδραση της οξειδωσης. Έχει βρεθεί πως η εισαγωγή ουρίας ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ως επιπλέον αναγωγικό στο σύστημα εξάτμισης μετατρέπεται σε NH_3 , αντισταθμίζει την περιορισμένη δράση των H/C, επιτυγχάνοντας σαφώς καλύτερες επιδόσεις (απόδοση 80-90%) [9,10].



Οι ζεολιθικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε τέτοιου τύπου συστήματα, αντικαταστάθηκαν γρήγορα από καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt/ Al_2O_3), λόγω αυξημένης εκλεκτικότητας σε N_2 και αντοχής σε φαινόμενα δηλητηρίασης [4,9,24,25]. Ωστόσο και στις νέες περιπτώσεις καταλυτών, η ενδιάμεση δημιουργία N_2O μειώνει σε κάποιο βαθμό την εκλεκτικότητα σε N_2 [9,22,26,27,28].

Από την άλλη, οι παγίδες NO_x περιλαμβάνουν άλατα αλκαλικών γαιών (Ba ή Sr) που δεσμεύουν τους οξειδωτικούς ρύπους σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο. Η αναγωγή από το Pt και η απελευθέρωση τους από το σύστημα εξάτμισης συμβαίνει κατά την διάρκεια των σύντομων χρονικών διαστημάτων που ο κινητήρας δουλεύει σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο (rich conditions) [4,9,10,13,16,21,22].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που επιτελούνται στον τριοδικό μετατροπέα λαμβάνουν χώρα κυρίως μέσω των ευγενών μετάλλων Rh, Pt, Pd. Η απαραίτητη παρουσία των παραπάνω στοιχείων ως ενεργά καταλυτικά συστατικά του συστήματος, κατέστησε την αυτοκινητοβιομηχανία τον κυριότερο καταναλωτή τους μέχρι και σήμερα [15,29,30]. Στον Πίνακα 1, συγκεντρώνεται η προσφορά και ζήτηση των τριών μετάλλων σε διάφορους τομείς για τα έτη 2013-2015 [30]. Όπως φαίνεται, στον τομέα των μηχανοκίνητων οχημάτων οι απαιτήσεις συνεχώς αυξάνονται και για τα τρία μέταλλα. Η εφαρμογή του πρότυπου Euro5 (2009) αύξησε κατά πολύ την χρήση παλλαδίου στους καταλύτες αυτοκινήτων, ιδιαίτερα στους βενζινοκινητήρες (ποσοστό 97%), ενώ θετικές είναι οι προβλέψεις για περαιτέρω αύξηση της ζήτησης του συγκεκριμένου μετάλλου. Επίσης, το ισοζύγιο προσφοράς/ζήτησης του ροδίου εμφανίζεται θετικό για πρώτη φορά μετά από -δύο τουλάχιστον- χρόνια, σε αντίθεση με το αντίστοιχο των άλλων δύο μετάλλων. Το παραπάνω, οφείλεται κυρίως στην προσπάθεια των τελευταίων ετών για ελάφρυνση του φορτίου ή ακόμα και αντικατάσταση του συγκεκριμένου μετάλλου από τους TWC. Το ρόδιο στους καταλυτικούς μετατροπείς θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για

την επιτυχή αναγωγή των NOx ρύπων. Ωστόσο, η χρήση του Rh σε αυτόν τον τομέα χαρακτηρίζεται ως υπέρμετρη, δεδομένου ότι απαντάται πολύ πιο σπάνια στην φύση από τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα Pt και Pd (~1:15) [1,12,15].

Πίνακας 1: Παγκόσμια Προσφορά και Ζήτηση Pt, Pd και Rh σε διάφορους τομείς [30].

Προσφορά & Ζήτηση ('000 oz)									
Μέταλλο	Pt			Pd			Rh		
Έτος	2013	2014	2015	2013	2014	2015	2013	2014	2015
Προσφορά									
N. Αφρική	4,205	3,547	4,295	2,464	2,127	2,547	551	467	593
Ρωσία	725	709	699	2,610	2,614	2,603	80	91	82
Άλλοι	871	870	847	1,300	1,363	1,300	63	65	61
Σύνολο Προσφοράς	5,801	5,126	5,841	6,374	6,104	6,450	694	623	736
Ζήτηση									
Αυτοκιν/νία	3,114	3,270	3,468	7,026	7,433	7,495	786	824	820
Κοσμήματα	3,028	2,894	2,648	355	274	242	-	-	-
Βιομηχανία	1,652	1,764	1,818	2,127	2,033	2,057	-	-	-
Επενδύσεις	871	273	367	-8	931	-400	-	-	-
Άλλοι	-	-	-	-	-	-	213	179	163
Μικτή Ζήτηση	8,665	8,201	8,301	9,500	10,671	9,394	999	1,003	983
Ανακύκλωση	-2,019	-2,071	-1,808	-2,530	-2,752	-2,517	-278	-307	-280
Καθαρή Ζήτηση	6,646	6,130	6,493	6,970	7,919	6,877	721	696	703
Κίνηση Αποθεμάτων	-845	-1,004	-652	-596	-1,815	-427	-27	-73	33

Παρόλες τις προσπάθειες ελάττωσης της χρήσης του, μόνο η παρουσία του στους TWC αγγίζει το 83% της συνολικής προσφοράς για το 2015. Επιπλέον, οι τιμές των ευγενών μετάλλων είναι κατά 100 ή ακόμα και 1000 φορές μεγαλύτερες από τις

αντίστοιχες των μετάλλων μετάπτωσης, γεγονός που οφείλεται κυρίως τόσο στην σπανιότητα των ευγενών όσο και στην εξάντληση των διαθέσιμων φυσικών αποθεμάτων [9,30].

Όλα τα παραπάνω, επιβάλουν την εύρεση εναλλακτικών λύσεων με στόχο την επίτευξη αυξημένων μετατροπών με το μικρότερο δυνατό κόστος (περιβαλλοντικό και οικονομικό). Έτσι, **οι έρευνες των τελευταίων ετών εστιάζουν είτε στην ενίσχυση της καταλυτικής δράσης των ευγενών μετάλλων με κατάλληλους προωθητές είτε στην χρήση φθηνών στοιχείων μετάπτωσης ως ενεργής καταλυτικής φάσης** [1,12,31,32].

1.3 Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

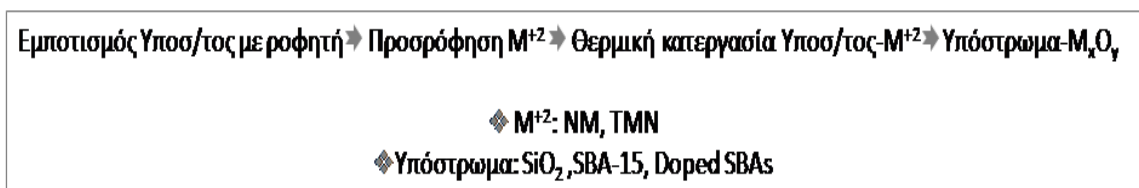
Η χρήση τροχοφόρων οχημάτων αποτελεί πλέον αναπόσπαστο μέρος του σύγχρονου τρόπου ζωής. Ωστόσο, λόγω της υπέρμετρης χρήσης τους, προκύπτουν τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικής φύσης ζητήματα, που καθιστούν τον τομέα της κατάλυσης να βρίσκεται συνεχώς στην αιχμή της τεχνολογίας. Οι σύγχρονες τάσεις σχεδιασμού της νέας γενιάς καταλυτικών συστημάτων στοχεύουν στην μερική ή ολική απομάκρυνση των ευγενών μετάλλων (Platinum Group Metals-PGMs), με παράλληλη διατήρηση των υψηλών επιδόσεων. Τα μέταλλα μετάπτωσης (TM) αποτελούν κύριους υποψηφίους για αυτή την μετάβαση, αφού συνδυάζουν το χαμηλό κόστος με μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Έτσι, η κύρια ιδέα της παρούσας διατριβής αφορά την παρασκευή και χαρακτηρισμό καινοτόμων και χαμηλού κόστους νανοδομημένων υλικών για χρήση ως καταλυτών αυτοκινητού, με βασικό άξονα την μερική ή ολική αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων (PGMs) από στοιχεία μετάπτωσης. Στόχος, είναι η ανάπτυξη νέων και φιλικών προς το περιβάλλον καταλυτικών μετατροπέων, που θα επιδεικνύουν αξιολογικές επιδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σε αυτό το πλαίσιο, αναπτύχθηκαν διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις οι οποίες αφορούν:

- ο στην παρασκευή νανοπορωδών καταλυτικών υλικών μέσω συνεργιστικής αυτοοργάνωσης του πυριτικού πλέγματος με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, καθώς και
- ο στην σύνθεση καινοτόμων καταλυτών με νανοσωματίδια στοιχείων μετάπτωσης (Transition Metal Nanoparticles-TMN) ή με μειωμένο ποσοστό PGMs, μέσω υποβοηθούμενων τεχνικών εμποτισμού σε επιλεγμένα πορώδη υποστρώματα (SBA-15, doped SBAs)

Το Σχήμα 2, περιγράφει εν συντομία τη διαδικασία ανάπτυξης καταλυτικών συστημάτων με την μέθοδο του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού. Η συγκεκριμένη τεχνική που αναπτύσσεται στην παρούσα διατριβή, πλεονεκτεί έναντι του απλού εμποτισμού ως προς την ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων στα επιλεγμένα πορώδη υποστρώματα. Συνίσταται στην χρήση κατάλληλων οργανικών ουσιών-ροφητών που δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η ελεγχόμενη εναπόθεση των ενεργών καταλυτικών κέντρων στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου και η αποφυγή ανεπιθύμητων φαινομένων συσσωμάτωσης. Σε γενικές γραμμές, πρόκειται για μία απλή, ευέλικτη και αποτελεσματική μέθοδο που ελαχιστοποιεί την δημιουργία αποβλήτων και διατηρεί το κόστος σε χαμηλά επίπεδα. Οι ουσίες που συγκεντρώνουν τις παραπάνω ιδιότητες και χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάπτυξη της μεθόδου, περιλαμβάνουν φθηνά υπερδιακλαδισμένα δενδριμερή ή τροποποιημένα έκδοχα τους (PEI, Trilon-P).



Σχήμα 2: Σχήμα γενικής πορείας παρασκευής καταλυτικών συστημάτων μέσω υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού.

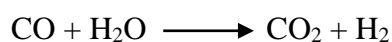
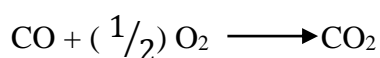
Ως μήτρα για τον εγκλεισμό των μετάλλων με την παραπάνω τεχνική, χρησιμοποιήθηκε το οργανωμένο πορώδες πυριτικό υλικό τύπου SBA-15. Η υψηλή ειδική επιφάνεια και ο μεγάλος όγκος πόρων, σε συνδυασμό με την παρουσία ενός διασυνδεδεμένου πορώδους δικτύου, διευκολύνουν την μεταφορά των αέριων ρύπων στις καλά διεσπαρμένες ενεργές θέσεις. Για λόγους βελτιστοποίησης της θερμικής και υδροθερμικής σταθερότητας του υποστρώματος, παρασκευάστηκαν νέα υλικά

τύπου SBA-15 ενισχυμένα με ετεροάτομα (doped-SBAs). Η ευεργετική δράση τόσο των απλών (Ce, Zr, Al, La-SBAs) όσο και των διπλά (Ce/Zr, La/Zr-SBAs) ενισχυμένων υλικών, ευνοεί την ακόμα καλύτερη διασπορά των μικρού μεγέθους σωματιδίων, με αποτέλεσμα την περαιτέρω προώθηση της καταλυτικής τους δράσεις. Επιπλέον, με βάση τις μοναδικές δομικές και χημικές ιδιότητες του PEI, έλαβε χώρα η ανάπτυξη δύο καινοτόμων πειραματικών διαδικασιών που αφορούν στην παρασκευή μεσοπορωδών καταλυτικών πυριτικών υλικών. Στις προτεινόμενες μεθόδους χρησιμοποιείται η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) όχι μόνο ως ροφητής μετάλλων (Pd, Cu), αλλά και ως δευτερογενής παράγοντας ρύθμισης της δομής του πορώδους δικτύου, σε συνδυασμό με το συμπολυμερές Pluronic P123. Τα παραγόμενα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με χρήση διαφόρων τεχνικών (ποροσιμετρία N₂, XRD, SEM, TEM, Uv-Vis-DR, AAS/EPMA, κ.ά.) για την εύρεση των δομικών και άλλων τους χαρακτηριστικών. Τέλος έγινε εκτίμηση της καταλυτικής δράσης των υλικών είτε σε μίγμα CO/NO (εφαρμογές de-NO_x) ή σε μίγμα που αναπαριστά τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, σε κατάλληλη καταλυτική διάταξη, σε συνεργασία με το ΕΜΠ.

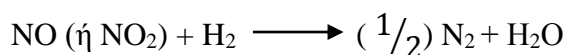
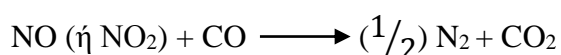
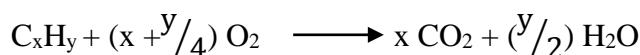
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC)

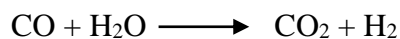
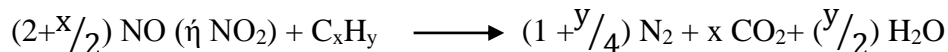
Οι συμβατικοί TWCs, εφαρμόζονται στο σύστημα εξάτμισης και είναι υπεύθυνοι για την μετατροπή των ρύπων HC, CO και NO_x σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι κυριότερες αντιδράσεις που επιτελούνται σε έναν τριοδικό μετατροπέα, είναι οι ακόλουθες [1,3,9]:



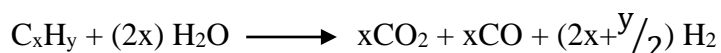
Οξείδωση



Αναγωγή



Αναμόρφωση με ατμό



Κατά κανόνα, πρώτες συμβαίνουν οι αντιδράσεις οξείδωσης του CO, ακολουθούμενες από τις μετατροπές των HC και NO_x. Σε αυτό το αρχικό στάδιο, η θερμοκρασία έναυσης και ο ρυθμός της αντίδρασης ελέγχονται κινητικά, δηλαδή εξαρτώνται από την ενεργότητα (χημεία) του καταλύτη δεδομένου ότι οι αντιδράσεις μεταφοράς είναι ταχείες. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και ο ρυθμός των χημικών αντιδράσεων και πλέον το σύνολο των μετατροπών καθορίζεται από φαινόμενα διάχυσης και μεταφοράς μάζας [10].

Επιπλέον, το πλήθος των οξειδωτικών ή αναγωγικών παραγόντων στα καυσαέρια, διαμορφώνεται ανάλογα με την λειτουργία του κινητήρα. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο κυριαρχούν οι αντιδράσεις αναγωγής, ενώ ταυτόχρονα οι υδρογονάνθρακες (HC) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ανταγωνίζονται για τις

διαθέσιμες ποσότητες NO και O₂. Ανάλογα, σε περιβάλλον περίσσειας οξυγόνου, η αναγωγή των NO_x συμβαίνει μέσω των υπολειπόμενων ποσοτήτων CO, HC και H₂. Μόνο σε μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα καυσίμου, υπάρχουν οι απαιτούμενες ποσότητες αντιδρώντων για την ολοκλήρωση όλων των καταλυτικών μετατροπών (βλ. § 2.1.4) [6,9].

Όπως αναμένεται, σε ένα μη ιδανικό σύστημα (καταλύτης/καυσαέρια) παράλληλα με τις επιθυμητές, επιτελείται και πληθώρα αντιδράσεων με επιβλαβή προϊόντα (αναγωγή των NO_x σε NH₃, μερική οξείδωση των HC σε αλδεΐδες και CO κ.ά.). Εν γένει, η εκλεκτικότητα του μετατροπέα έγκειται στην προώθηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, που έχουν ως τελικά προϊόντα τα αδρανή αέρια N₂ και CO₂ και τον σχηματισμό H₂O [6,10].

Η απόδοση των τριοδικών μετατροπέων, απεικονίζεται σε διαγράμματα που σχετίζουν την % μετατροπή ρύπων με την θερμοκρασία. Ένα χαρακτηριστικό σημείο τέτοιων διαγραμμάτων είναι η Θερμοκρασία Έναυσης (Light Off Temperature), η οποία ορίζεται ως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή των ρύπων [1]. Οι παρατηρούμενες διαφορές στις εν λόγω τιμές των καταλυτικών συστημάτων, σχετίζονται τόσο με το είδος και το πλήθος, όσο και με το μέγεθος και την διασπορά των ενεργών κέντρων, την ταχύτητα χώρου (ογκομετρική ροή προς όγκο αντιδραστήρα, η οποία εκφράζεται συνήθως ως Gas Hourly Space Velocity-GHSV) και την κινητική της αντίδρασης [9,31]. Όπως αναμένεται, οι χαμηλές θερμοκρασίες έναυσης είναι επιθυμητές σε ένα μετατροπέα και εξασφαλίζονται από καταλύτες που διαθέτουν ικανό αριθμό, ομοιόμορφα διεσπαρμένων ενεργών κέντρων.

2.1.1 Εκπεμπόμενοι ρύποι βενζινοκινητήρων

Ένα μεγάλο ποσοστό (που αγγίζει το 60%) των συνολικών αέριων ρύπων, προέρχεται από τον τομέα των μεταφορών [1]. Λόγω ατελούς καύσης της βενζίνης, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σημαντικές ποσότητες άκαυστων H/C και CO, μαζί με ένα μικρότερο ποσοστό μερικώς οξειδωμένων H/C (αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα). Επιπλέον, οι συνθήκες λειτουργίας των κινητήρων των αυτοκινήτων ευνοούν θερμοδυναμικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων του N₂ και του O₂ του αέρα που οδηγούν στον σχηματισμό αερίων NO_x (NO και δευτερογενώς N₂O). Συνεπώς, τα απαέρια των κινητήρων περιέχουν τρεις κυρίως ρύπους:

άκαυστους H/C, μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και οξείδια του αζώτου (NOx), ενώ η ακριβής σύσταση των καυσαερίων επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων (Πίνακας 2) [3,9,10].

Η ύπαρξη των προαναφερθέντων ενώσεων στην ατμόσφαιρα, συνδέεται τόσο με διατάραξη της ομαλής λειτουργίας των οικοσυστημάτων, όσο και με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Συγκεκριμένα, το 70% της παρουσίας του μονοξείδιου του άνθρακα (CO) στον αέρα, το οποίο είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο, προέρχεται από την χρήση των βενζινοκινητήρων, ενώ υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης του μπορεί να προκαλέσουν ακόμη και θάνατο [1,10].

Μεγάλο μέρος των εκπεμπόμενων καυσαερίων, αποτελείται από υδρογονάνθρακες (κυρίως πτητικές οργανικές ενώσεις Volative Organic Compounds-VOCs). Η αυξημένη συγκέντρωση τους στην ατμόσφαιρα, σχετίζεται με τον σχηματισμό ασταθών οξειδωτικών ενώσεων και την δημιουργία τροποσφαιρικού όζοντος (0-2km). Έρευνες έχουν δείξει ότι η ανθρώπινη υγεία επιβαρύνεται σημαντικά από την τοξική και μεταλλαξιογόνο φύση τους [1,34].

Πίνακας 2: Σύσταση καυσαερίων για διάφορους τύπους κινητήρων [10].

Σύσταση καυσαερίων & Συνθήκες λειτουργίας	Πετρελαιοκινητήρας	Βενζινοκινητήρας		
		Τετράχρονος	Τετράχρονος/ lean burn	Δίχρονος
NOx (*10 ³ ppm)	0.35–1	0.1–4	≈1.2	0.1–0.2
HC (*10 ³ ppmC)	0.05–0.33	0.5–5	≈1.3	20–30
CO (*10 ³ ppm)	0.3–1.2	0.1–6%	≈1.3	1–3%
O ₂ (%)	10–15	0.2–2	4–12	0.2–2
H ₂ O (%)	1.4–7	10–12	12	10–12
CO ₂ (%)	7	10–13.5	11	10–13
SOx (*10 ³ ppm)	0.01–0.1	0.015–0.06	0.02	≈0.02
PM (mg/m ³)	65	-	-	-
Θερμοκρασία (°C)	RT–650	RT–1100	RT–850	RT–100
GHSV (*10 ³ , h ⁻¹)	30–100	30–100	30–100	30–100
λ	≈1.8	≈1	≈1.16	≈1

Οι ρύποι NO_x συνδέονται τόσο άμεσα, όσο και έμμεσα με δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Μέσω εναλλασσόμενων οξειδοαναγωγικών κύκλων (NO και NO_2) που λαμβάνουν χώρα παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, συμβάλλουν στην δημιουργία φωτοχημικού νέφους, αιωρούμενων σωματιδίων και την καταστροφή του τροποσφαιρικού όζοντος. Και οι τρεις αυτοί παράγοντες, αποτελούν σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους που είναι συνυφασμένοι κυρίως με λειτουργικές διαταραχές του αναπνευστικού [3,10,35]. Επιπλέον, το NO_2 συνεισφέρει έντονα στη δημιουργία όξινης βροχής και τον ευτροφισμό, μέσω της μετατροπής του σε HNO_3 . Η όξινη απόθεση, έχει καταστροφικές και μη αντιστρεπτές συνέπειες στα υδάτινα οικοσυστήματα και σε κάθε είδους βλάστηση. Από την άλλη, τα ευτροφικά συστήματα χαρακτηρίζονται από υποβαθμισμένη ποιότητα νερού, με αντίκτυπο τόσο στη βιοποικιλότητα, όσο και στην σύνθεση και την δεσπόζουσα θέση των ειδών της οικολογικής πυραμίδας. Σε πολλές περιπτώσεις, η παρουσία όξινων και ευτροφικών ουσιών υπερβαίνει τα κρίσιμα φορτία των οικοσυστημάτων [1,35].

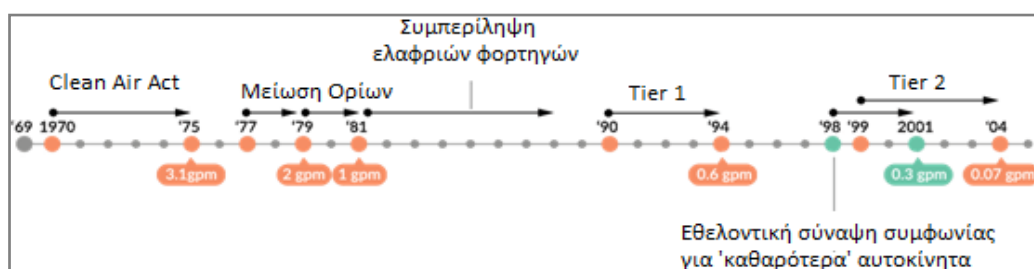
Ιδιαίτερα επιβλαβή, είναι και τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) που προέρχονται κυρίως από την εξάτμιση των πετρελαιοκινητήρων. Η αιθάλη εισέρχεται στα έμβια όντα μέσω της αναπνευστικής οδού, με ρυθμό αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους των σωματιδίων. Ο σχηματισμός τους συμβαίνει κατά την λειτουργία των αυτοκινήτων στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης, όπου σχηματίζονται μεγάλα σωματίδια καυσίμου λόγω της ατελούς καύσης ή ψύξης άκαυστων H/C [12].

Περίπου 30 δις τόνοι CO_2 προστίθενται ετησίως στην ατμόσφαιρα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, με τη πλειοψηφία του ποσού αυτού (86%) να οφείλεται στην καύση ορυκτών καυσίμων. Το συγκεκριμένο αέριο διαθέτει μεγάλο χρόνο ημιζωής και συνεισφέρει άμεσα στις κλιματικές μεταβολές (φαινόμενο του θερμοκηπίου) και δευτερογενώς στην ανθρώπινη υγεία. Τα τελευταία χρόνια, οι προσπάθειες για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων περιλαμβάνουν την ανάπτυξη τόσο προληπτικών (χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας), όσο και μέτρων δέσμευσης σε βιομηχανίες που εκλύουν μαζικές ποσότητες CO_2 [1,4,36,37].

2.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο – Όρια εκπομπής

Οι τροποποιήσεις του νόμου Clean Air Act, ήρθαν ως αποτέλεσμα της συνεχούς ανησυχίας για την ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση των περιβαλλοντικών προβλημάτων

[1,3,7]. Η αρχή έγινε το 1977, όπου οι ΗΠΑ επιβάλλουν την μείωση των εκπεμπόμενων NOx ρύπων από 2gpm σε 1gpm, για το διάστημα 1977-1988. Παράλληλα, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) καθίσταται αρμόδια για την αξιολόγηση των θεσμικών πλαισίων, έχοντας ως κύριο γνώμονα την διαφύλαξη της ανθρώπινης υγείας [38,39].



Σχήμα 3: Χρονική εξέλιξη θέσπισης ορίων για NOx εκπομπές στις Η.Π.Α [42].

Το πρότυπο Tier1 και η οδηγία 70/220/EEC (1990), αντικατοπτρίζουν μια πιο συντονισμένη προσπάθεια περαιτέρω ελάττωσης των ρύπων NOx, έως και 40% σε σχέση με παλαιότερα [39,40].

Πίνακας 3: Πρότυπα Euro για επιβατικά βενζινοκίνητα & πετρελαιοκίνητα οχήματα [43,14].

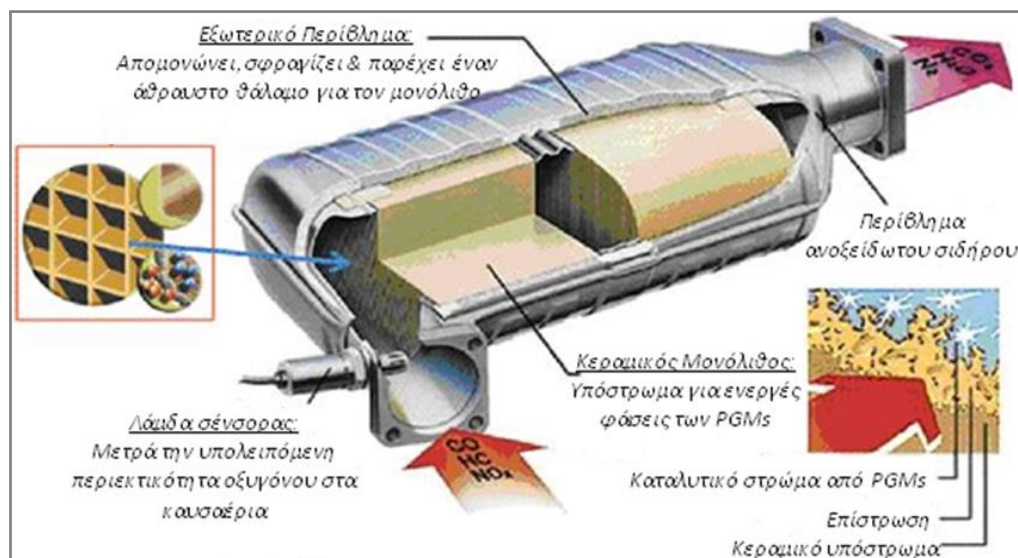
Πρότυπο	Εφαρμογή	CO (g/km)		HCs (g/km)		NOx (g/km)		PM (g/km)	
		Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη	Πετρέλαιο	Βενζίνη
Euro 1	1992	2.72	2.72	0.97 (HC,NO)	0.97 (HC,NO)	0.97 (HC,NO)	0.97 (HC,NO)	0.14	-
Euro 2	1996	1	2.2	0.7 (HC,NO)	0.5 (HC,NO)	0.7 (HC,NO)	0.5 (HC,NO)	0.08	-
Euro 3	2000	0.64	2.30	0.56 (HC,NO)	0.20	0.50	0.15	0.05	-
Euro 4	2005	0.50	1.0	0.30 (HC,NO)	0.10	0.25	0.08	0.025	-
Euro 5	2009	0.50	1.0	0.23 (HC,NO)	0.10	0.18	0.06	0.005	-
Euro 6	2014	0.50	1.0	0.17 (HC,NO)	0.10	0.08	0.06	0.005	-

Λίγο αργότερα, η Παγκόσμια Συνδιάσκεψη Περιβάλλοντος (1992) και το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997) λειτουργούν ως μοχλός πίεσης για σύναψη συμφωνίας μεταξύ κυβέρνησης των Η.Π.Α και αυτοκινητοβιομηχανιών (1998), που αφορά στην παραγωγή ακόμη καθαρότερων οχημάτων (μείωση NOx κατά 50%). Την ίδια χρονιά, υποβάλλεται από την EPA το πρότυπο Tier2 που θέτει μεγαλύτερο περιορισμό στις εκπομπές NOx (77-86%). Τέλος, σήμερα έχει ήδη ψηφιστεί η εφαρμογή του νέου πλαισίου Tier3, που βρίσκεται σε ισχύ από το 2017 (Σχήμα 3) [38,39,40,41].

Όλο αυτό το διάστημα, οι ευρωπαϊκοί κατασκευαστές προσπάθησαν να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της αμερικάνικης νομοθεσίας, με σκοπό την συνέχιση των εξαγωγών τους στις διεθνείς αγορές. Μόλις το 1972, θεσπίστηκε από την ευρωπαϊκή κοινότητα το πρώτο νομοθετικό πλαίσιο, ενώ από τις αρχές του 1990 οι προσπάθειες εντατικοποιήθηκαν, με συνεχή ανάπτυξη και κατάθεση νέων αυστηρότερων προτύπων. Τα πρότυπα Euro, αφορούν μηχανοκίνητα οχήματα όλων των κατηγοριών, και η εξέλιξη τους με την πάροδο του χρόνου παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 [1,43].

2.1.3 Λειτουργία καταλυτικού μετατροπέα

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις για καταλυτικά συστήματα ικανά να αντεπεξέλθουν στο ιδιαίτερα απαιτητικό περιβάλλον της εξάτμισης, οδήγησαν στην ανάπτυξη καινοτόμων υλικών που συνδυάζονται με συνεχώς νέες τεχνολογίες στον τομέα της αυτοκίνησης.



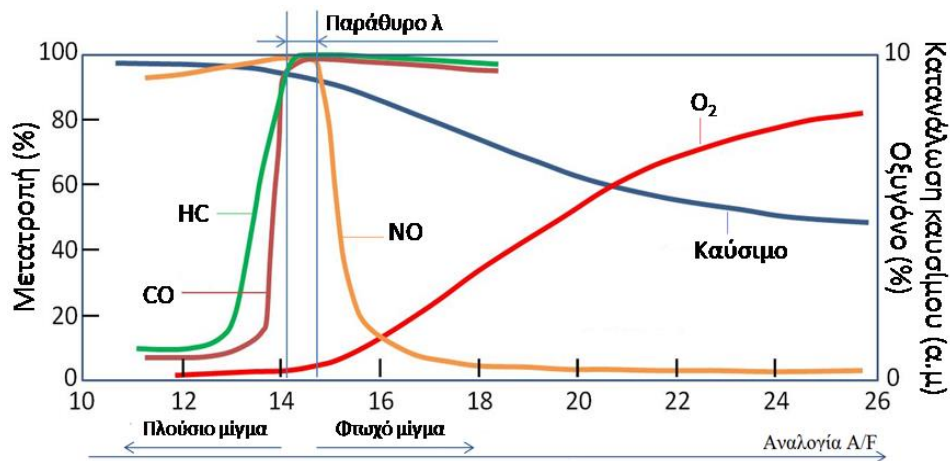
Σχήμα 4: Διάταξη συμβατικού ρυθμιζόμενου τριοδικού μετατροπέα (TWC) [44].

Στο Σχήμα 4, απεικονίζεται η δομή ενός τυπικού τριοδικού μετατροπέα. Η ενεργός καταλυτική φάση εναποτίθεται σε κηρηθοειδές υπόστρωμα μέσω επίστρωσης, ενώ ο αισθητήρας λ εξασφαλίζει την λειτουργία του καταλύτη σε σταθερές συνθήκες. Όλο το σύστημα προστατεύεται από ανθεκτικό εξωτερικό περίβλημα [13,44].

2.1.4 Αισθητήρας λ

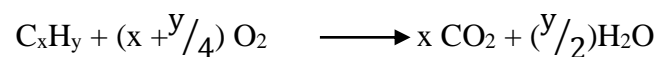
Οι υψηλές επιδόσεις των TWC, προϋποθέτουν διατήρηση της αναλογίας αέρα/καυσίμου κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο. Για αυτόν τον λόγο, η εγκατάσταση του τριοδικού καταλύτη στο αυτοκίνητο, συνοδεύεται από κλειστό σύστημα ελέγχου αποτελούμενο από έναν αισθητήρα οξυγόνου (ή λ) και ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Ο ηλεκτροχημικού τύπου αισθητήρας, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια Pt και τοποθετείται μεταξύ του μετατροπέα και της πολλαπλής εξόδου

των καυσαερίων. Η λειτουργία του, έγκειται στον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος καυσαερίων και στην διαβίβαση ανάλογου σήματος στο ηλεκτρονικό σύστημα του αυτοκινήτου. Το τελευταίο, ρυθμίζει κατάλληλα τα ακροφύσια (μπεκ) ψεκασμού στον κινητήρα, για την επαναφορά της περιεκτικότητας κοντά στην στοιχειομετρική τιμή [4,9,13].



Σχήμα 5: Απόδοση των TWCs συναρτήσει της αναλογίας καύσιμο/αέρας [14].

Ο υπολογισμός της στοιχειομετρικής αναλογίας αέρα/καυσίμου, γίνεται υποθέτοντας πως οι υδρογονάνθρακες αποτελούν το μοναδικό συστατικό του καυσίμου και οξειδώνονται πλήρως προς CO₂ και H₂O [1].



$$(Αέρας / Καύσιμο)_{στοιχ.} = (A/F)_{στοιχ.} = \frac{28.9 \left(\frac{100}{21} \right) (x + \frac{y}{4})}{12x + y} = 34.41 \frac{4 \left(\frac{x}{y} \right) + 1}{12 \left(\frac{x}{y} \right) + 1} \approx 14.7$$

Ο λόγος x/y αντιστοιχεί στην μέση αναλογία των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου, και καθορίζει την τιμή του στοιχειομετρικού σημείου. Για καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα, ισχύει $(A/F)_{στοιχ.} \approx 14.7$.

Η σύσταση του μίγματος εξάτμισης, υπολογίζεται από το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\lambda = \frac{(A/F)_{πραγματική}}{(A/F)_{στοιχειομετρική}}$$

Σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, το μίγμα χαρακτηρίζεται ως φτωχό σε καύσιμο ($\lambda \geq 1$), και ευνοούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης. Από την άλλη, όταν το μίγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο ($\lambda \leq 1$), κυριαρχούν αναγωγικές συνθήκες που επιταχύνουν την απομάκρυνση των αερίων NOx. Οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς αυτορυθμίζονται με μεγάλη συχνότητα (0.5 ή 1 Hz), προκειμένου να λειτουργούν σε μια στενή περιοχή λ κοντά στην στοιχειομετρική τιμή, με ελαφρά προδιάθεση προς το πλούσιο μίγμα. Η περιοχή αυτή ονομάζεται παράθυρο λ (Lamda Window) (Σχήμα 5) [1,13,14].

2.1.5 Υπόστρωμα TWCs

Τα πρώτα καταλυτικά υποστρώματα, ήταν υπό μορφή σφαιριδίων και εφαρμόστηκαν ευρέως μέχρι και τα τέλη του 1980. Ωστόσο, λόγω του σύντομου χρόνου ζωής και της μεγάλης πτώση πίεσης που αναπτυσσόταν στο σύστημα, αντικαταστάθηκαν γρήγορα από μονολιθικές δομές [3,4]. Οι κεραμικοί ή μεταλλικοί μονόλιθοι, που χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα, επιδεικνύουν εξαιρετική συνοχή και ανθεκτικότητα στις ακραίες συνθήκες λειτουργίας του καταλύτη (Σχήμα 6) [13,16].

Βασικό συστατικό των κεραμικών υποστρωμάτων, είναι ο συνθετικός κορδιερίτης ($2\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$). Παρασκευάζεται με εξώθηση και πύρωση κατάλληλου μίγματος σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι μονόλιθοι αποτελούνται από κυλινδρικά κανάλια τοποθετημένα σε κρηθηροειδή διάταξη. Ο κορδιερίτης, χαρακτηρίζεται από υψηλό σημείο τήξης ($>1300^\circ\text{C}$) και μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής, που συνεισφέρουν στη μηχανική σταθερότητα του υλικού. Επιπλέον, το χαμηλό βάρος και η αυξημένη γεωμετρική επιφάνεια (συνολική επιφάνεια των τοιχωμάτων των καναλιών) επιτρέπουν την γρήγορη μεταφορά θερμότητας, μειώνοντας παράλληλα τους χρόνους έναυσης των αντιδράσεων [3,6,45,46]. Το πρόβλημα της πτώσης πίεσης, βελτιώθηκε μέσω αύξησης της γεωμετρικής επιφάνειας του κορδιεριτικού υλικού (πάχος τοιχωμάτων: 0.15mm, πυκνότητα κελιού: 900 κελιά/m²). Η μείωση του πάχους των τοιχωμάτων, σε συνδυασμό με την αύξηση της πυκνότητας των καναλιών (αριθμός και διάμετρος), συντελούν στην ευκολότερη διέλευση των καυσαερίων από το υπόστρωμα και την διατήρηση της ιδανικής πίεσης στο σύστημα [10,6,47].

Η είσοδος των μεταλλικών μονόλιθων στην αγορά, έγινε παράλληλα με την εμφάνιση των καταλυτών Close Coupled Catalysts-CCC (1990). Τα μικρού βάρους μεταλλικά υποστρώματα, διακρίνονται τόσο για την υψηλή μηχανική αντοχή και θερμική αγωγιμότητα, όσο και για την χαμηλή θερμοχωρητικότητα. Ωστόσο, το βασικότερο πλεονέκτημα τους είναι το πολύ μικρό πάχος τοιχωμάτων (0.05 mm) [9,10,45,46,47].



Σχήμα 6: Τυπικές μορφές κεραμικών (αριστερά) και μεταλλικών (δεξιά) καταλυτικών υποστρωμάτων.

Τα λεπτότερα τοιχώματα, οδηγούν σε πιο ανοιχτή μετωπική επιφάνεια (Open Frontal Area-OFA), που με την σειρά της επιφέρει μικρότερη αντίσταση στη ροή και χαμηλότερη πτώση πίεσης (69% & 91% OFA σε κεραμικό και μεταλλικό μονόλιθο, αντίστοιχα). Εντούτοις, το αυξημένο τους κόστος, που οφείλεται στις ακριβές πρώτες ύλες και στην απαραίτητη θερμική κατεργασία για την εναπόθεση της επίστρωσης, αποτελεί μοναδική τροχοπέδη στην διεύρυνση της εφαρμογής τους [3,9].

Σε γενικές γραμμές, λόγω απλότητας και χαμηλού κόστους, σήμερα προτιμάται η εφαρμογή των κεραμικών μονόλιθων [3,47]. Ωστόσο, η μικρή επιφάνεια που διαθέτουν (2-4 m²/l), επιβάλλει την χρήση κατάλληλου ανόργανου φορέα με κατάλληλα πορώδη χαρακτηριστικά για την εναπόθεση της ενεργού καταλυτικής φάσης στο εσωτερικό των καναλιών του υποστρώματος.

2.1.6 Επίστρωση Καταλυτικού Φορέα (Washcoat)

Ως καταλυτικοί φορείς, χρησιμοποιούνται πορώδη ανόργανα στερεά (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ κ.ά.) που χαρακτηρίζονται από μηχανική και θερμική σταθερότητα. Ο ρόλος

τους, έγκειται στην καλή διασπορά της ενεργούς φάσης και την αποτροπή φαινομένων συσσωμάτωσής της [9].

Ο πλέον κοινός φορέας που χρησιμοποιείται στους τριοδικούς μετατροπείς, είναι το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), στην μορφή $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Αν και αποτελεί την θερμικά ασταθέστερη δομή (850°C), προτιμάται έναντι των δ - και θ - φάσεων (1050°C και 1150°C , αντίστοιχα), λόγω υψηλότερης ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο, η άνοδος της θερμοκρασίας στο σύστημα εξάτμισης μπορεί να προκαλέσει συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του υλικού, με αποτέλεσμα τον μετασχηματισμό της γ -μορφής, στην θερμοδυναμικά σταθερότερη, αλλά χαμηλού πορώδους, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9,16,51,53]. Σε αυτή τη περίπτωση, μέρος της καταλυτικής φάσης εγκλωβίζεται στην κύρια μάζα του φορέα και δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις μετατροπής [9,52].

Τα παραπάνω φαινόμενα υποβάθμισης των δομικών χαρακτηριστικών, οδηγούν σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας, και αποτρέπονται σε μεγάλο βαθμό με ενσωμάτωση κατάλληλων σταθεροποιητών (La, Ba, Ce, Zr, κ.ά.). Ο ακριβής μηχανισμός σταθεροποίησης, εξαρτάται κυρίως από την φύση του οξειδίου που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, τα La_2O_3 και CeO_2 περιορίζουν την διάχυση των κρυσταλλιτών, σχηματίζοντας οξείδια περοβσκιτικού τύπου (LaAlO_3 , CeAlO_3), ενώ το ZrO_2 συντελεί στην διατήρηση της δομής, μέσω της υψηλής διασποράς του στην επιφάνεια του υλικού [9,54,55].

Ακόμη, στο σύστημα φορέας/σταθεροποιητής προστίθενται και οι ενώσεις των στοιχείων Na, Mg, Ca, κ.ά. Τα στοιχεία αυτά - συχνά αναφερόμενα και ως προωθητές - βοηθούν στην ενίσχυση των καταλυτικών επιδόσεων τροποποιώντας τις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορέα και ενεργού φάσης (Metal Support Interaction), και αποτρέποντας φαινόμενα συσσωμάτωσης της τελευταίας [25,48]. Συνήθως, ως προωθητές χρησιμοποιούνται τα οξείδια του δημητρίου, λόγω της επιπλέον ικανότητας αποθήκευσης/ απελευθέρωσης οξυγόνου (Oxygen Storage/Release Capacity) σε εναλλασσόμενες συνθήκες καυσίμου ($1 \leq \lambda \leq 1$). Το μοναδικό αυτό χαρακτηριστικό, περιορίζει την διακύμανση της αναλογίας A/F κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο, όπου σημειώνονται οι μέγιστες καταλυτικές επιδόσεις. Για περαιτέρω διεύρυνση του παράθυρου λ , εισάγονται ιόντα Zr^{+4} στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 προς σχηματισμό μικτών οξειδίων τύπου $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Η ευεργετική δράση των αμιγών ή τροποποιημένων CeO_2 επεκτείνεται και στα ακόλουθα [9,11,13,24,50]:

- Αύξηση του βαθμού διασποράς του ευγενούς μετάλλου
- Ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας του φορέα
- Προώθηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης και μετατροπής του CO
- Ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας στην διεπιφάνεια NM/ γ -Al₂O₃
- Προώθηση της οξείδωσης CO μέσω των κρυσταλλικών οξυγόνων.

Συνοψίζοντας, η επίστρωση (washcoat) - που αφορά στο σύνολο των μεταλλικών οξειδίων που προστίθενται στο καταλυτικό υπόστρωμα - αποτελείται κυρίως από τον φορέα (70-85%), ενώ το υπόλοιπο ποσοστό διαμοιράζεται μεταξύ επιλεγμένων οξειδίων (σταθεροποιητές, προωθητές) και της ενεργού φάσης (1-2%). Οι καταλυτικές επιστρώσεις παρασκευάζονται είτε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης ή μέσω τεχνικών διαλύματος-πηκτής (sol-gel), ενώ η εναπόθεση τους στο υπόστρωμα γίνεται μέσω εμβάπτισης ή εμποτισμού του τελευταίου στο ανάλογο διάλυμα πρόδρομων ενώσεων [9,12,49].

2.1.7 Καταλυτικά Ενεργές Φάσεις

Οι αρχικές έρευνες ανάπτυξης τριοδικών μετατροπέων εστίαστηκαν στην χρήση μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Mn, και Cu/Cr) ως ενεργούς καταλυτικής φάσης, για οικονομικούς κυρίως λόγους. Γρήγορα όμως, διαπιστώθηκε πως τα συγκεκριμένα στοιχεία υστερούσαν σε απόδοση, χρόνο ζωής και ανθεκτικότητα σε φαινόμενα δηλητηρίασης [6,3,18]. Έτσι, το ενδιαφέρον στράφηκε στα ευγενή μέταλλα (PGMs). Η ευρεία εφαρμογή τους ως συστατικό κλειδί των TWC, είναι αποτέλεσμα τριών παραγόντων:

- Επιδεικνύουν την απαιτούμενη δραστικότητα στην απομάκρυνση των ρύπων σε μικρούς χρόνους παραμονής.
- Εμφανίζουν ιδιαίτερη αντοχή σε φαινόμενα δηλητηρίασης (π.χ. επίδραση SO₂).
- Είναι θερμικώς σταθερά και χημικώς αδρανή σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά της επίστρωσης.

Από το σύνολο των μετάλλων που ανήκουν στην ομάδα του λευκόχρυσου, οι επιλογές περιορίστηκαν στην τριάδα λευκόχρυσος (Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh), δεδομένου ότι είναι τα μόνα στοιχεία που δεν σχηματίζουν πτητικά οξείδια. Σήμερα, οι τριοδικοί καταλύτες χρησιμοποιούν, είτε και τα τρία μέταλλα μαζί, είτε

συνδυασμούς αυτών (Pt/Pd/Rh, Pt/Rh, Pd/Rh) [4,18]. Οι επιμέρους συνεισφορές στην μετατροπή των ρύπων συνοψίζονται ως εξής:

Λευκόχρυσος: Προωθεί έντονα την οξειδωση του CO και HCs, με πολύ καλές αποδόσεις κατά την ψυχρή εκκίνηση. Από την άλλη πλευρά, η αναγωγική του δράση είναι γενικά μειωμένη. Χαρακτηριστική είναι η ανθεκτικότητα που επιδεικνύει σε φαινόμενα δηλητηρίασης, συγκρινόμενο με τα άλλα δύο μέταλλα [1,6,57].

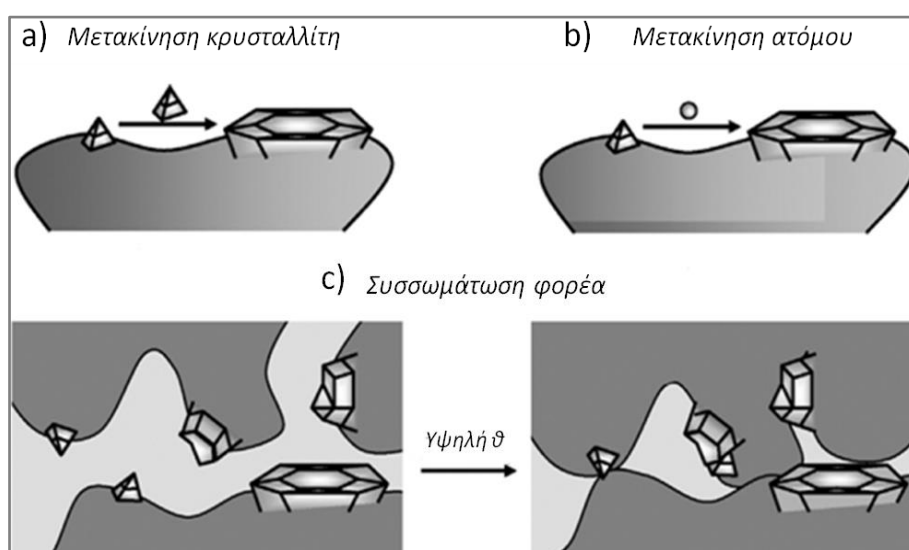
Παλλάδιο: Καταλύει αποτελεσματικά τις οξειδώσεις των CO και HCs, προωθώντας τις τελευταίες σε μικρότερα θερμοκρασιακά εύρη. Αν και η απόδοση των αντιδράσεων αναγωγής, ενισχύεται στα κρυσταλλικά όρια του Pd, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, δεν επαρκεί για να καλύψει τις αυξημένες απαιτήσεις μετατροπών. Επιπλέον, μέσω οξειδοαναγωγικών κύκλων συνεισφέρει στην διεργασία αποθήκευσης οξυγόνου. Βασικότερο μειονέκτημα της χρήσης του, αποτελεί η αυξημένη ευαισθησία σε φαινόμενα δηλητηρίασης (Pb, S) [1,4,6,13,18,58]. Λόγω του ότι είναι το φθηνότερο μέταλλο αυτής της κατηγορίας, η βελτίωση των ιδιοτήτων για επέκταση της χρήσης του μονοπωλεί το επιστημονικό ενδιαφέρον [1,9,11].

Ρόδιο: Υποκαθιστά τα άλλα δύο μέταλλα στον έλεγχο των εκπομπών NOx. Εμφανίζει ισχυρή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂ που προσεγγίζει το 100%, ακόμα και σε πολύ μικρά ποσοστά φόρτισης [1,6,18]. Ωστόσο, η έντονη ζήτηση κυρίως από τον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, σε συνδυασμό με την ελάττωση των φυσικών αποθεμάτων, οδήγησαν σε ραγδαία αύξηση του κόστους του [49,57]. Ως αποτέλεσμα, είναι επιτακτική η αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων αναγωγής των NOx, διατηρώντας παράλληλα υψηλά ποσοστά μετατροπών (μερική ή ολική αντικατάσταση από άλλο μέταλλο, μείωση φορτίου με ενίσχυση της ενεργότητας του Rh).

Τόσο η επιλογή, όσο και η τελική φόρτιση σε PGMs, γίνονται με κύριο γνώμονα την επίτευξη υψηλών επιδόσεων, κρατώντας το κόστος χαμηλά. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλου, εκτός του ότι πολλαπλασιάζεται η τιμή του καταλύτη, ευνοούνται και τα φαινόμενα συσσωμάτωσης [9]. Από την άλλη μεριά, η χρήση κατάλληλου φορέα που ενισχύει την ενεργότητα των ευγενών μετάλλων (π.χ. ZrO₂-CeO₂/Rh), σε συνδυασμό με ανεύρεση τεχνικών για υψηλή διασπορά της καταλυτικής φάσης, μπορεί να επιφέρει αυξημένες επιδόσεις με μειωμένες περιεκτικότητες μετάλλων [6,58].

2.1.8 Απενεργοποίηση τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα

Η συνεχής και εκτεταμένη χρήση των καταλυτικών συστημάτων επιφέρει δομικές και χημικές αλλαγές στα συστατικά του μετατροπέα, με συνέπεια την μείωση της απόδοσης των TWCs. Τα αίτια της απενεργοποίησης μπορούν να είναι θερμικά, χημικά ή μηχανικά [1,60].



Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση θερμικής απενεργοποίησης μέσω συσσωμάτωσης καταλυτικής φάσης (a,b) & φορέα (c) [61].

Η θερμική υποβάθμιση του καταλύτη, έρχεται ως φυσικό αποτέλεσμα των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο σύστημα κατά την λειτουργία του κινητήρα (800-900°C). Η μείωση στην απόδοση του συστήματος, είναι απόρροια φαινομένων συσσωμάτωσης που παρατηρούνται είτε μεταξύ των κρυσταλλιτών της ενεργούς φάσης, είτε στα υπόλοιπα συστατικά της επίστρωσης.

Οι υψηλές θερμοκρασίες και οι υδρατμοί, ευνοούν την απόσπαση ατόμων από το πλέγμα της καταλυτικής φάσης, ή ακόμα και την μετακίνηση ολόκληρου του κρυσταλλίτη, πάνω στην επιφάνεια του φορέα. Μετά από σύγκρουση των παραπάνω με γειτονικούς κρυστάλλους δημιουργούνται μεγαλύτερες και σταθερότερες φάσεις, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού τους εξαρτάται από το είδος και τον βαθμό διασποράς του μετάλλου. Η συσσωμάτωση της επίστρωσης σχετίζεται με φαινόμενα διάχυσης και μετασχηματισμού φάσεων, που επιφέρουν απώλεια της πορώδους δομής του φορέα

και της ικανότητας αποθήκευσης/ απελευθέρωσης οξυγόνου (Oxygen Storage/Release Capacity-OSC) από τα ανάλογα συστατικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πιθανή και η αδρανοποίηση των ευγενών μετάλλων (PGMS) λόγω εγκλωβισμού τους στην άμορφη πλέον μάζα του υλικού (Σχήμα 7) [6,9,12,53,59,61].

Η χημική δηλητηρίαση είναι επακόλουθο της ισχυρής ρόφησης ακαθαρσιών (S, P, Pb, C, κ.ά.) του καυσίμου από τα καταλυτικά κέντρα. Οι ουσίες αυτές διαχωρίζονται σε ουσίες-δηλητήρια και αναστολείς. Τα πρώτα αλληλεπιδρούν ισχυρά και μη αντιστρεπτά με τις ενεργές φάσεις, ενώ οι αναστολείς προσροφώνται ασθενώς στην καταλυτική επιφάνεια. Ανάλογα με τα κέντρα που προσβάλλουν, οι ουσίες-δηλητήρια χαρακτηρίζονται ως εκλεκτικά, αντι-εκλεκτικά και μη εκλεκτικά. Κατά την εκλεκτική δηλητηρίαση, οι υπολειμματικές ουσίες αντιδρούν με ισχυρά δραστικές καταλυτικές θέσεις δημιουργώντας λιγότερο ενεργούς έως και εντελώς αδρανείς σχηματισμούς. Όταν οι θέσεις που προσβάλλονται είναι λιγότερο ενεργές, η δηλητηρίαση χαρακτηρίζεται ως αντι-εκλεκτική. Κατά τη μη εκλεκτική δηλητηρίαση, οι ακαθαρσίες εναποτίθενται ομοιόμορφα στην εξωτερική επιφάνεια ή στο εσωτερικό των πόρων, καλύπτοντας με τον τρόπο αυτό την πλειοψηφία των ενεργών θέσεων. Έτσι, η δραστηριότητα του καταλύτη μειώνεται, αφού παρεμποδίζεται η πρόσβαση των ρύπων στα καταλυτικά κέντρα [6,9,12,53,57,60].

Επιπλέον, λόγω των υψηλών ταχυτήτων ροής των καυσαερίων και των ακραίων θερμοκρασιακών εναλλαγών, αναπτύσσονται τριβές που επιφέρουν απώλεια μέρους της επίστρωσης. Η απενεργοποίηση αυτού του είδους χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή [53].

2.2 Πορώδη Υλικά

Τα πορώδη υλικά εφαρμόζονται ευρέως ως καταλύτες, υποστηρικτικά ή προσροφητικά στερεά και φίλτρα. Κυρίαρχο ρόλο στις παραπάνω διεργασίες, παίζει η πορώδης δομή τους. Η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και η γεωμετρία των πόρων, αποτελούν χαρακτηριστικές ιδιότητες που ρυθμίζουν τη διάχυση των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα του στερεού, καθορίζοντας την προσρόφηση ή/και τον διαχωρισμό των μορίων [62].

Η έννοια της **προσρόφησης** (*adsorption*) αφορά την αύξηση (θετική προσρόφηση) της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων συστατικών στην διεπιφάνεια

[63,64,65,66,67]. Ανάλογα με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται, χαρακτηρίζεται ως φυσική (Van der Waals) ή χημική (χημικός δεσμός) και αποτελεί επιφανειακό φαινόμενο, σε αντίθεση με την **απορρόφηση** (*absorption*) που έγκειται στην διείσδυση μορίων του αερίου στο πλέγμα του στερεού [67,68]. Ο συνδυαστικός όρος **ρόφηση** (*sorption*) εισήχθη το 1909, για να περιγράψει το φαινόμενο της προσρόφησης αερίων στην επιφάνεια ενός στερεού, την απορρόφηση με διείσδυση στο πλέγμα του και την τριχοειδή συμπύκνωση στο εσωτερικό των πόρων [63,69].

2.2.1 Κατηγοριοποίηση Πορωδών Στερεών

Οι προσροφητικές ιδιότητες των υλικών, καθορίζονται από τον αριθμό και την μορφολογία των κενών χώρων (πόρων) του στερεού υποστρώματος. Οι πόροι, αποτελούν στην ουσία ανοίγματα που δημιουργούνται λόγω κρυσταλλικής δομής (π.χ. ζεόλιθοι, μεταλλο-οργανικά πλέγματα) αλλά και μεταξύ των σωματιδίων ενός υλικού ή στον ενδιάμεσο χώρο των συσσωματωμάτων. Στην ίδια κατηγορία, ανήκουν ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος ή ασυνέχειες που προκύπτουν μετά την απομάκρυνση ατόμων από το πλέγμα [70].

Η ταξινόμηση που υιοθετήθηκε από την IUPAC αφορά το μέσο εύρος των πόρων (w) και βασίζεται στον διαφορετικό μηχανισμό προσρόφησης υποκρίσιμων αερίων (όπως π.χ. N_2 σε 77K ή Ar σε 87K) που λαμβάνει χώρα σε κάθε κατηγορία πόρων. Έτσι, προκύπτουν τρεις διακριτές περιοχές [71]:

- Η μικροπορώδης, με πόρους $w < 2\text{nm}$. Διαχωρίζεται περαιτέρω σε υπέρ- και ultra-μικροπορώδη με $0.7 < w < 2\text{nm}$ και $w < 0.7\text{nm}$, αντίστοιχα. Χαρακτηρίζεται από ισχυρές αλληλεπιδράσεις και μηχανισμό πλήρωσης των πόρων.
- Η μεσοπορώδης, με πόρους $2 < w < 50\text{nm}$. Διακρίνεται από πολυστρωματική προσρόφηση με τριχοειδή συμπύκνωση και συνήθως σχηματισμό βρόχου υστέρησης.
- Η μακροπορώδης, με πόρους $w > 50\text{nm}$. Χαρακτηρίζεται από πολυστοιβαδική κάλυψη.

2.2.2 Τύποι Ισόθερμων

Σε υποθετικά κλειστό σύστημα που εφαρμόζεται συγκεκριμένη πίεση αερίου ή ατμού παρουσία πορώδους υλικού, αναπτύσσονται δυνάμεις (ελκτικές δυνάμεις διασποράς και μικρής εμβέλειας απωστικές) που οδηγούν στην προσρόφηση του αερίου, με ταυτόχρονη μεταβολή της πίεσης στην αέριο φάση και της μάζας του πορώδους στερεού, λόγω της προσρόφησης. Μετά από κάποιο χρόνο επέρχεται δυναμική ισορροπία, με αποτέλεσμα τόσο το βάρος του στερεού, όσο και η πίεση του αερίου να παραμένουν σταθερά. Η εξάρτηση της ροφημένης ποσότητας, από τις παραμέτρους του συστήματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$n = f(P, T, \text{αέριο, στερεό})$$

Η ποσότητα του αερίου που κατακρατείται από το στερεό είναι ανάλογη με την μάζα του στερεού και εξαρτάται από την θερμοκρασία T , την πίεση του αερίου P και την φύση του αερίου και του στερεού. Για δεδομένο σύστημα αερίου-στερεού, με θερμοκρασία σταθερή και μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η σχέση απλοποιείται και παίρνει την μορφή:

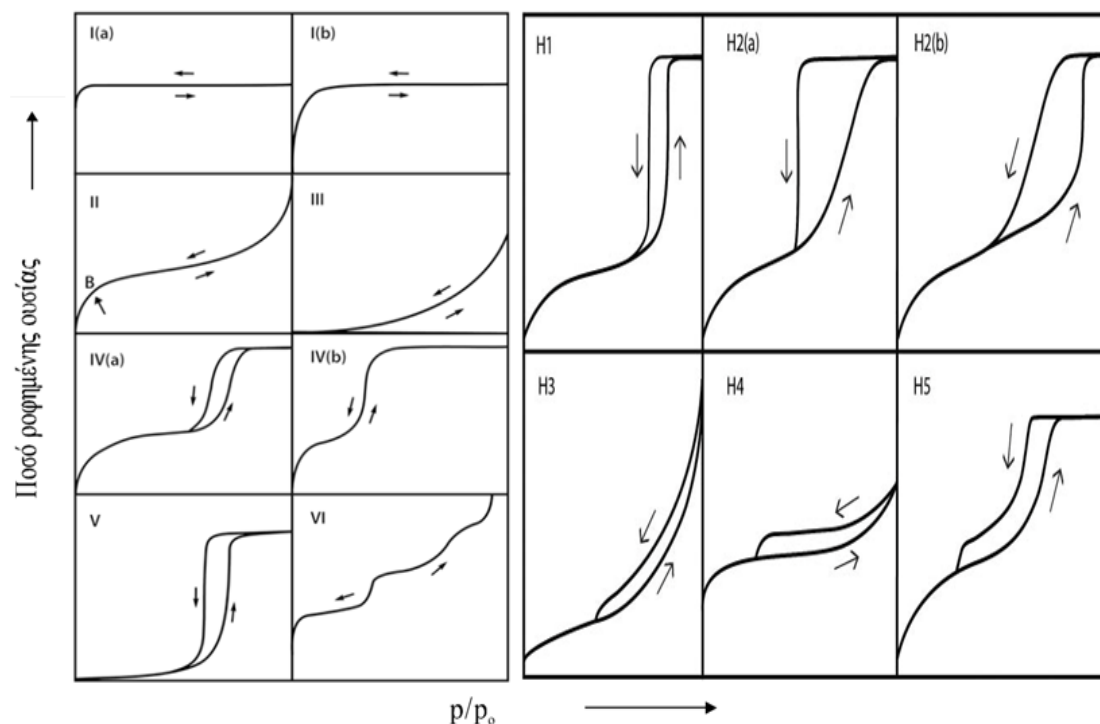
$$n = f(P/P_0)_{T, \text{αέριο, στερεό}}$$

όπου, P η πίεση ισορροπίας και P_0 η τάση ατμών (ή πίεση κορεσμού) του ροφημένου αερίου. Η τελευταία εξίσωση αποτελεί μαθηματική έκφραση της *ισόθερμου προσρόφησης*, και είναι ουσιαστικά η σχέση μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της πίεσης ή της σχετικής πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία. Ο ακριβής υπολογισμός των γραμμομορίων του ροφημένου αερίου (n) ανά ποσότητα στερεού, γίνονται με ογκομετρικές μεθόδους (πτώση πίεσης) και σταθμικές τεχνικές (μεταβολή μάζας στερεού) [72].

Η πλειοψηφία των ισόθερμων που αφορούν την φυσική προσρόφηση υποκρίσιμων αερίων εντάσσονται σε πέντε κατηγορίες, σύμφωνα με την κατάταξη Brunauer (Σχήμα 8Α). Η ισόθερμος τύπου VI, συμπεριλήφθηκε αργότερα από την IUPAC λόγω του θεωρητικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει [73,74,76].

Ισόθερμος I: Είναι αντιστρεπτή και παρατηρείται σε μικροπορώδη υλικά με μικρή εξωτερική επιφάνεια. Τα μόρια του αερίου, διευθετούνται σε πόρους μικρών διαστάσεων και υφίστανται την επίδραση ενός ενισχυμένου δυναμικού, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των δυναμικών από τα τοιχώματα του πόρου. Αποτέλεσμα των ισχυρών αλληλεπιδράσεων, είναι η αυξημένη ποσότητα προσροφημένου αερίου, σε

χαμηλές σχετικές πιέσεις. Σε υψηλότερες πιέσεις, η ισόθερμος εμφανίζει πλατό (plateau), υποδηλώνοντας ότι η πορεία της προσροφήσεως σχεδόν σταματά, δηλαδή ότι οι μικροπόροι έχουν πληρωθεί. Η καμπύλη τύπου I(b) αναφέρεται συνήθως σε υλικά με ευρύτερη κατανομή μεγέθους πόρων που περιλαμβάνει ελαφρώς μεγαλύτερους μικροπόρους και πιθανά κάποιους στενούς μεσοπόρους ($< \sim 2.5\text{nm}$ για N_2 σε 77K).



Σχήμα 8: Κατάταξη ισόθερμων προσρόφησης & βρόχων υστέρησης κατά Brunauer & IUPAC [76].

Ισόθερμος II: Είναι επίσης αντιστρεπτή και αφορά μη πορώδη (ή μακροπορώδη) υλικά, όπου παρατηρείται πολυστρωματική προσρόφηση. Το προσροφημένο αέριο σχηματίζει αρχικά μονοστοιβάδα που καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού και στην συνέχεια πολυστοιβάδες. Η αλλαγή κλίσης της καμπύλης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις (σημείο B), υποδεικνύει την πλήρη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας.

Ισόθερμος III & V: Αφορούν μη πορώδη (ή μακροπορώδη) (III) και συστήματα με μεσοπόρους (V), αντίστοιχα. Παρατηρούνται όταν οι αλληλεπιδράσεις αερίου-στερεού είναι εξαιρετικά ασθενείς λόγω του ότι οι δυνάμεις μεταξύ μορίων του αερίου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις μεταξύ μορίων στερεού και αερίου (απουσία σημείου B στην τύπου III). Αν και σε μικρές σχετικές πιέσεις οι δύο

ισόθερμες έχουν την ίδια μορφή, στα μεσοπορώδη υλικά (τύπου V) εμφανίζεται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης σε μεγαλύτερες P/P_0 .

Ισόθερμος IV: Παρατηρείται στα μεσοπορώδη υλικά. Το αρχικό τμήμα της ισόθερμου είναι όμοιο με την τύπου II (σημείο B), αλλά σε αυτή την περίπτωση η πολυστρωματική ρόφηση ακολουθείται από υγροποίηση του προσροφημένου αερίου στους μεσοπόρους, μέσω του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης (αύξηση κλίσης). Σε υψηλότερες σχετικές πιέσεις η καμπύλη παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση, ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές P/P_0 η κλίση μειώνεται και σταθεροποιείται πλησίον της μονάδας. Στην περίπτωση της ισόθερμου IV(a) η τριχοειδής συμπύκνωση συνοδεύεται από τον σχηματισμό βρόχου υστέρησης, λόγω παρουσίας πόρων μεγαλύτερων από μια δεδομένη κρίσιμη τιμή, η οποία τιμή εξαρτάται από το συγκεκριμένο σύστημα και την θερμοκρασία (για παράδειγμα σε σύστημα ρόφησης N_2 ή Ar στους 77K και 87K αντίστοιχα και για πόρους κυλινδρικού σχήματος η υστέρηση συμβαίνει σε πόρους με μέγεθος $> \sim 4nm$). Όταν οι ροφητές περιέχουν μεσοπόρους μικρότερου μεγέθους ή κωνικού-κυλινδρικού σχήματος με κλειστό άκρο, αναπτύσσονται οι πλήρεις αντιστρεπτές ισόθερμες τύπου IV(b).

Ισόθερμος VI: Αφορά μη πορώδη υλικά με εξαιρετικά ομοιόμορφη επιφάνεια. Το κάθε βήμα της καμπύλης συμβολίζει τον σχηματισμό επιπρόσθετης μονομοριακής στοιβάδας. Ο βρόχος υστέρησης εμφανίζεται πάντα στην περιοχή τριχοειδούς συμπύκνωσης μιας ισόθερμου. Έχουν αναπτυχθεί θεωρίες που αποδίδουν τον σχηματισμό του είτε στο διαφορετικό σχήμα που έχει ο μηνίσκος κατά την ρόφηση-εκρόφηση, είτε στη μετασταθή κατάσταση του ροφημένου στρώματος, είτε στην επίδραση των γειτονικών πόρων και του τρόπου σύνδεσης μεταξύ τους και με την εξωτερική επιφάνεια (network effect). Σε κάθε περίπτωση, οι βρόχοι υστέρησης είναι ενδεικτικοί του σχήματος των πόρων και εξαρτώνται από την ομοιομορφία του μεγέθους [63,74,75]. Ανάλογα με την μορφή που έχουν, κατατάσσονται στις παρακάτω πέντε κατηγορίες (Σχήμα 8) [63,76]:

Η υστέρηση τύπου H1 αφορά συνήθως υλικά που διαθέτουν ομοιόμορφους μεσοπόρους με στενή κατανομή μεγέθους (π.χ. MCM-41, SBA-15). Συνήθως, σε αυτή την περίπτωση τα φαινόμενα σύνδεσης των γειτονικών πόρων είτε μεταξύ τους είτε με την εξωτερική επιφάνεια (network effect) είναι μηδαμινά, ενώ ο απότομος και στενός βρόχος στον κλάδο της προσρόφησης αποδίδεται σε αργοπορημένη συμπύκνωση στους πόρους, λόγω μεταστάθειας της προσροφημένης στα τοιχώματα

φάσης. Έχουν αναφερθεί ωστόσο και περιπτώσεις που ο σχηματισμός τους έγκειται στην παρουσία πόρων σχήματος μελανοδοχείου με το μέγεθος της στένωσης να είναι μικρότερο από το μέγεθος του κύριου πόρου/ κοιλότητας και στους οποίους πόρους το πλάτος κατανομής μεγέθους των στενώσεων (λαιμός) είναι παρόμοιο με το πλάτος κατανομής μεγέθους του πόρου/κοιλότητας ($W_{neck} \approx W_{cavity}$, π.χ. 3DOM άνθρακες). Οι βρόχοι τύπου H2 αντικατοπτρίζουν πιο σύνθετες πορώδεις δομές, στις οποίες ο τρόπος σύνδεσης μεταξύ των πόρων και των πόρων με την εξωτερική επιφάνεια (network effect) παίζει καθοριστικότερο ρόλο. Η έντονη κλίση του κλάδου εκρόφησης, χαρακτηριστική σε βρόχους H2(a), αποδίδεται είτε σε παρεμπόδιση της εξάτμισης από μεγάλους πόρους (κοιλότητες) όταν μικρότεροι πόροι (στενώσεις) με στενή κατανομή μεγέθους είναι πληρωμένοι (percolation) ή σε εξάτμιση που καθορίζεται από φαινόμενα σπηλαίωσης (cavitation) (π.χ. SBA-16, KIT-5). Η υστέρηση H2(b) σχετίζεται επίσης με φαινόμενα που αναπτύσσονται λόγω φραγμένων πόρων (percolation), με την διαφορά πως σε αυτή την περίπτωση η κατανομή του μεγέθους των στενώσεων είναι ευρύτερη. Στον βρόχο τύπου H3, ο κλάδος προσρόφησης είναι παρόμοιος με εκείνον της ισόθερμου II, ενώ το κατώτερο τμήμα της εκρόφησης εντοπίζεται σε σχετικές πιέσεις συνυφασμένες με φαινόμενα σπηλαίωσης (πόροι τύπου σχισμής σε υλικά με επίπεδα σωματίδια ή ατελώς πληρωμένοι μακροπόροι). Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση στην υστέρηση H4 αποτελεί μίξη των ισόθερμων I και II, με την έντονη πρόσληψη σε μικρούς λόγους P/P_0 να σχετίζεται με πλήρωση των μικροπόρων, ενώ η παρουσία βρόχων τύπου H5 σχετίζεται με πορώδεις δομές που διαθέτουν τόσο ανοιχτούς, όσο και μερικώς φραγμένους μεσοπόρους. Κοινό χαρακτηριστικό των βρόχων τύπου H3, H4 και H5 είναι η απότομη κλίση στο χαμηλό τμήμα της εκρόφησης που εντοπίζεται σε στενό εύρος P/P_0 για δεδομένο σύστημα ρόφησης ($P/P_0=0.4-0.5$ για N_2 σε 77K).

2.2.2.1 Μέθοδος Brunauer, Emmett και Teller (BET)

Το μοντέλο Langmuir θεωρεί την επιφάνεια ενός στερεού ως ένα ομογενές σύνολο ροφητικών θέσεων. Η ρόφηση λαμβάνεται ως μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, στην οποία ο ρυθμός πλήρωσης των κενών θέσεων ρόφησης ισούται με τον ρυθμό απομάκρυνσης από τα κατειλημμένα κέντρα της επιφάνειας [77].

Εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir, οι Brunauer, Emmett και Teller, κατέληξαν σε μια εξίσωση που εφαρμόζεται ευρέως σε όλες τις περιπτώσεις πολυστρωματικής ρόφησης [78]. Οι παραδοχές που έκαναν συνοψίζονται στις εξής:

- Για όλα τα ροφημένα στρώματα, εκτός από το πρώτο, η μοριακή θερμότητα προσρόφησης q_1 , ισούται με την μοριακή θερμότητα συμύκνωσης q_L .
- Σε όλα τα στρώματα, εκτός από το πρώτο, οι συνθήκες εξάτμισης/συμπύκνωσης είναι ίδιες.
- Όταν η πίεση P , εξισωθεί με την τάση ατμών του υγρού P_0 για συγκεκριμένη θερμοκρασία, η ροφημένη ουσία συμπυκνώνεται πάνω στην επιφάνεια του στερεού, με αποτέλεσμα ο αριθμός των σχηματιζόμενων στρωμάτων να γίνεται άπειρος.

Η εξίσωση BET είναι της μορφής:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} \frac{P}{P_0}$$

όπου, n η ποσότητα που προσροφάται σε σχετική πίεση P/P_0 και n_m η χωρητικότητα μονοστοιβάδας, δηλαδή ο αριθμός των γραμμομορίων προσροφημένης ουσίας που μπορεί να καλύψει πλήρως όλη την επιφάνεια της μονάδας μάζας του στερεού (1g), σχηματίζοντας μια στοιβάδα πάχους ενός μορίου (μία στοιβάδα προσρόφησης, μονομοριακή). Η δε παράμετρος C_{BET} , που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του πρώτου στρώματος αποτελεί μέτρο της προσροφητικότητας για το συγκεκριμένο σύστημα προσροφητή-προσροφημένης ουσίας και για να έχει φυσική σημασία θα πρέπει να είναι θετική. Η απλοποιημένη μορφή της δίνεται από την σχέση:

$$C_{BET} = e^{(q_1 - q_L)/RT},$$

όπου $(q_1 - q_L)$ η καθαρή θερμότητα ρόφησης. Το γράφημα $P/n(P_0 - P)$ ως προς P/P_0 , είναι μια ευθεία γραμμή, με κλίση $s = (C_{BET} - 1)/n_m C_{BET}$ και αποτέμνουσα $i = 1/n_m C_{BET}$. Επομένως, με εφαρμογή ευθείας (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων) στο γραμμικό τμήμα του γραφήματος, υπολογίζονται ταυτόχρονα οι τιμές χωρητικότητας της μονοστοιβάδας, n_m , και της σταθεράς C_{BET} . Εάν είναι γνωστό το εμβαδόν που καταλαμβάνει ένα μόριο ροφημένης ουσίας, a_m , το εμβαδόν BET

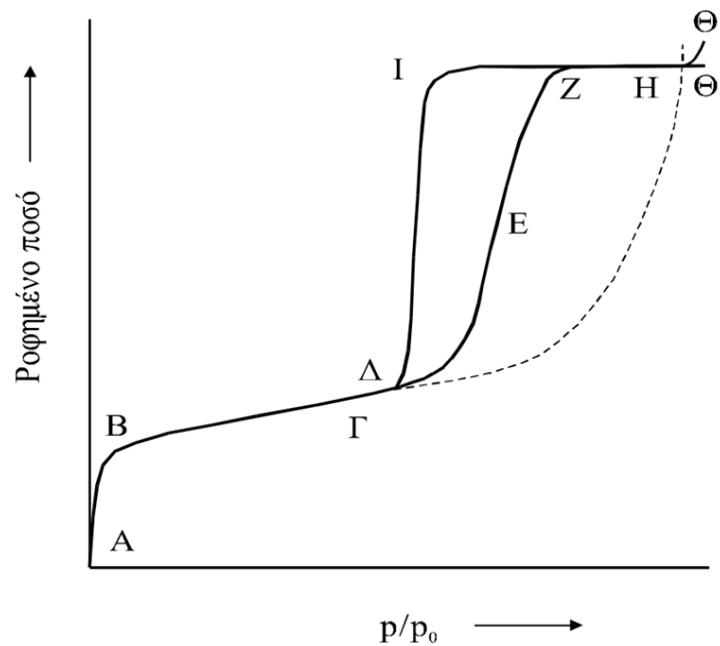
«μονοστρωματικού περιεχομένου», δηλαδή το εμβαδόν της επιφάνειας σε m^2 που κατέχει ποσότητα 1g στερεού, υπολογίζεται ως $n_m \cdot L \cdot a_m$, όπου L αριθμός Avogadro. Αρχικά έγινε η υπόθεση ότι η γραμμική περιοχή της εξίσωσης BET περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων 0.05 έως 0.35 [79]. Το εύρος αυτό, αν και σε γενικές γραμμές είναι κατάλληλο, δεν καλύπτει συστήματα με μικροπόρους, όπου η γραμμικότητα περιορίζεται σε μικρότερες περιοχές σχετικών πιέσεων ή είναι εντελώς απύσχα. Δεδομένου ότι οι ισόθερμες των πραγματικών υλικών συνίστανται από περισσότερους του ενός τύπους, θεωρείται ασφαλές η επιλογή του γραμμικού εύρους σχετικών πιέσεων να ακολουθεί τα εξής κριτήρια συνέπειας [63,80]:

- Το επιθυμητό εύρος πίεσης, πρέπει να επιλέγεται ώστε ο παράγοντας $n(1 - P/P_0)$, να αυξάνεται πάντα με τον λόγο P/P_0 .
- Σε αυτό το εύρος πίεσης, η ευθεία γραμμή BET, πρέπει να έχει θετική τεταγμένη επί την αρχή για να αποδοθεί θετική τιμή στην παράμετρο C_{BET} .
- Η σχετική πίεση που αντιστοιχεί στον υπολογισμένο μονοστρωματικό όγκο, πρέπει να βρίσκεται εντός του εύρους πίεσης που επιλέχθηκε, βάσει των προηγούμενων κριτηρίων.

2.2.2.2 Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά - Ισόθερμος IV

Η μελέτη των μεσοπορώδων υλικών, συνδέεται άμεσα με την ανάλυση της ισόθερμου ρόφησης τύπου IV. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9, σε χαμηλές πιέσεις (περιοχή ABΓ), παρατηρείται ταύτιση των ισόθερμων τύπου II και IV, ενώ από κάποιο σημείο σχετικής πίεσης και μετά η ισόθερμος IV αρχίζει να αποκλίνει αυξητικά, τάση που αποδίδεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης (περιοχή ΓΕΖ). Τελικά, σε πιέσεις κοντά στον κορεσμό, όπου όλοι οι πόροι έχουν πληρωθεί με υγρό (περιοχή ΖΗΘ), το ποσό που ροφάται είτε δεν μεταβάλλεται σημαντικά (ΗΘ), είτε παρουσιάζει μια τελική αύξηση (ΗΘ'). Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ισόθερμων τύπου IV, είναι ο βρόχος υστέρησης, το σχήμα του οποίου εξαρτάται κάθε φορά από το σύστημα ροφητή/ ροφημένης ουσίας. Σε κάθε σχετική πίεση, ο κλάδος της εκρόφησης (ΔΙΖ) αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ποσό ρόφησης από τον κλάδο προσρόφησης (ΔΕΖ). Ο

βρόχος υστέρησης είναι αναπαραγωγίσιμος, αρκεί η εκρόφηση να ξεκινά από την περιοχή ZHΘ.



Σχήμα 9: Ισόθερμος τύπου IV (συμπαγής γραμμή) & II (διακεκομμένη γραμμή).

Από την ανάλυση των ισόθερμων τύπου IV, υπάρχει η δυνατότητα εκτίμησης της κατανομής μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution). Η θεωρία της τριχοειδούς συμπύκνωσης εξηγήθηκε με βάση τη θερμοδυναμική αρχή του W. Thomson (Lord Kelvin) [64]. Σύμφωνα με αυτή, κατά την ισορροπία πάνω από κοίλο μηνίσκο υγρού, η πίεση ατμού είναι μικρότερη από την τάση ατμών του υγρού (P_0) στην ίδια θερμοκρασία, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συμπύκνωση στους πόρους ενός στερεού μπορεί να συμβεί σε σχετική πίεση μικρότερη της μονάδας. Η συμπύκνωση ατμού στους μεσοπόρους ενός υλικού, περιγράφεται από την εξίσωση Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \cos\varphi$$

όπου P/P_0 η σχετική πίεση του ατμού σε ισορροπία με μηνίσκο υγρού, ο οποίος έχει μέση ακτίνα καμπυλότητας $1/r_m = [(1/r_1) + (1/r_2)]/2$, όπου r_1, r_2 οι κύριες ακτίνες καμπυλότητας και γ, V_L η επιφανειακή τάση και ο γραμμομοριακός όγκος σε

(dyn/cm³) και (cm³/mol), αντίστοιχα. Για να ισχύει η εξίσωση, θεωρείται πως η τιμή V_L είναι ανεξάρτητη της πίεσης (ασυμπίεστο υγρό).

Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, στο αρχικό τμήμα της ισόθερμης (ΑΒΓ), η ρόφηση έγκειται στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος πάνω στα τοιχώματα των πόρων, μέχρι και το σημείο Δ όπου κλείνει ο βρόχος υστέρησης. Από αυτό το σημείο, αρχίζει η τριχοειδής συμπύκνωση πρώτα στους πόρους μικρότερου μεγέθους, και καθώς το υλικό εκτίθεται σε υψηλότερες πιέσεις γεμίζουν ολοένα και μεγαλύτεροι πόροι, με αποτέλεσμα στην πίεση κορεσμού το σύστημα να είναι πλήρες συμπυκνώματος. Υποθέτοντας πλήρως διαβρεγμένους πόρους κυλινδρικού σχήματος ($\phi=0$), η ακτίνα καμπυλότητας r_m , ταυτίζεται με την φαινόμενη ακτίνα r_c των πόρων, που εκφράζει την ακτίνα των πόρων μείον το πάχος του λεπτού ροφημένου στρώματος στα τοιχώματα (κέντρο του πόρου), δηλαδή $r_m = r_c$. Με εφαρμογή της εξίσωσης Kelvin, μπορεί να γίνει εκτίμηση της ελάχιστης ακτίνας πόρου από την οποία αρχίζει το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης για μεγέθη $1nm \leq r_c < 25nm$ [64].

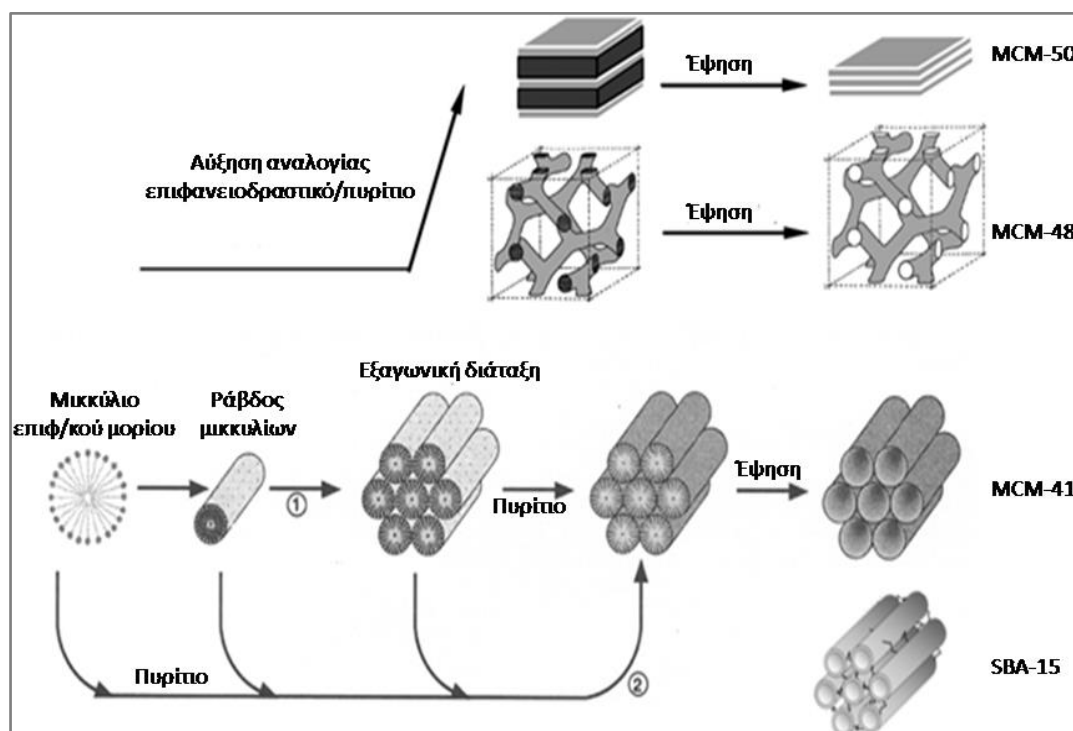
Μέχρι σήμερα έχει αναπτυχθεί πλήθος προσεγγίσεων για την μελέτη του μηχανισμού πλήρωσης και την εύρεση της κατανομής μεγέθους πόρων των υλικών (PSD). Οι κλασσικές μακροσκοπικές θεωρίες (Barrett, Joyner and Halenda-BJH) που βασίζονται στην εξίσωση Kelvin, αδυνατούν να αποδώσουν ρεαλιστικά το φαινόμενο της ρόφησης/εκρόφησης, με αποτέλεσμα να υποεκτιμούν το πραγματικό μέγεθος των πόρων. Για αυτόν τον λόγο, αναπτύχθηκαν και άλλα μοντέλα προσομοίωσης που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις στερεού/ ρευστού και ρευστού/ ρευστού και ορίζουν ομοιογενή την επιφάνεια πόρου (non local density functional theory-NLDFT) [63,64].

2.2.3 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

2.2.3.1 M41S Υλικά

Τα υλικά M41S, ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών OMSs (Ordered Mesoporous Silicas). Ανακαλύφθηκαν μόλις το 1992 και προσέελκυσαν το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω του

μεγάλου εύρους στη διάμετρο των πόρων (>2-10nm) και των υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας (~1000m²g⁻¹).



Σχήμα 10: Σχηματισμός OMS υλικών μέσω μηχανισμού LCT [84].

Διαχωρίζοντας τα μέλη της ομάδας M41S με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά τους, καταλήγουμε σε τρεις υποκατηγορίες υλικών με 1D εξαγωνική (MCM-41), 3D κυβική (MCM-48) και 2D φυλλόμορφη-πλακοειδή διάταξη (MCM-50) (Σχήμα 10) [81,82,83]. Ο σχηματισμός των συγκεκριμένων μεσοπορωδών συστημάτων, βασίζεται στην αυτοοργάνωση επιφανειοδραστικών ενώσεων (Surfactants) και εξηγείται με τον μηχανισμό υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Template mechanism) [82,83,84,123]. Σε υψηλές αναλογίες επιφανειοδραστικής ένωσης (surfactant)/ πυριτίου (Sur/Si) αρχικά λαμβάνει χώρα η δημιουργία σφαιρικών μικκυλίων από το επιφανειοδραστικό, ακολουθούμενη από την μετατροπή τους σε ραβδόμορφα σωματίδια και την διευθέτησή τους σε εξαγωνική διάταξη. Το φορτίο εξισορροπείται με την προσθήκη της πρόδρομης πυριτικής ένωσης, συνοδευόμενη από πολυμερισμό και τελική συμπίκνωση των πυριτικών ειδών γύρω από τα μικκύλια για την δημιουργία του ανόργανου πυριτικού πλέγματος (Σχήμα 10, πορεία 1). Εναλλακτικά, σε μικρότερους λόγους Sur/Si η εισαγωγή της πυριτικής ένωσης στο μίγμα αντίδρασης είναι εκείνη που μεσολαβεί για την επιθυμητή διάταξη των

μικκυλίων (π.χ. εξαγωνική) (Σχήμα 10, πορεία 2). Οι τελικές οργανωμένες πυριτικές δομές, προκύπτουν μετά την απομάκρυνση των οργανικών συστατικών.

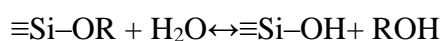
Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις είναι αμφίφυλες ουσίες που μπορεί να διαθέτουν είτε μια φορτισμένη (κατιόν ή ανιόν) είτε μια ουδέτερη ομάδα. Λόγω αυτής της ιδιότητας και προϋποθέτοντας ότι έχει επιτευχθεί η κρίσιμη συγκέντρωση (Critical micelle concentration), τα μόρια συσσωματώνονται στο διάλυμα προς σχηματισμό μικκυλίων [85]. Ο τρόπος διάταξης τους (εξαγωνική, κυβική, φυλλόμορφη) διαφέρει και εξαρτάται από τον διαλύτη, την συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού ή την αναλογία επιφανειοδραστικού-πυριτίου, και την θερμοκρασία του συστήματος [84,86,87].

Η ιδιαίτερα εύκολη αλλαγή στα δομικά χαρακτηριστικά των OMS (δομή, διάμετρος πόρου, επιφάνεια) με απλή μεταβολή των παραμέτρων σύνθεσης, κατέστησε δυνατή την παρασκευή πληθώρας υλικών για διαφορετικές εφαρμογές. Παραδείγματα μεσοπορωδών πυριτικών υλικών που ανήκουν στην παραπάνω ομάδα είναι τα SBA, MSU, KIT, FDU κ.ά.

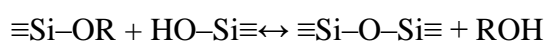
2.2.3.2 SBA-15

Το 1998, η ομάδα του Stucky παρουσίασε μια νέα οικογένεια οργανωμένων πυριτικών μεσοδομών με την γενική ονομασία SBA-n (Santa Barbara Amorphous), που αποτέλεσε καινοτομία στην σύνθεση των οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών (OMS) [88,89]. Η παρασκευή αυτών των υλικών γίνεται σε όξινες συνθήκες και χαμηλή θερμοκρασία, με χρήση του μη ιονικού συμπολυμερούς Pluronic P123 ως χαλαρή (soft) μήτρα (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀). Τα κατά συστάδες συμπολυμερή Pluronic (EO_x-PO_y-EO_x), είναι φθηνά και φιλικά προς το περιβάλλον. Διαθέτουν υδρόφιλες ομάδες πολυεθυλενοξειδίου (PEO) και υδρόφοβες αλυσίδες πολυπροπυλενοξειδίου (PPO), και κατατάσσονται με βάση την μεταξύ τους αναλογία και το MB [90]. Οι διαφορές αυτές, οδηγούν σε αλλαγή των πορωδών χαρακτηριστικών των μεσοδομών που λαμβάνονται. Για παράδειγμα, η χρήση F98 οδηγεί στην ανάπτυξη πόρων σφαιρικού σχήματος που είναι διευθετημένοι σε κυβική δομή, ενώ η προσθήκη Pluronic P123 οδηγεί σε κυλινδρικό, εξαγωνικώς διατεταγμένο πορώδες δίκτυο [88,90]. Ως πηγές πυριτίας, χρησιμοποιούνται είτε κοινά αλκοξείδια (TMOS, TEOS), ή ανόργανα πρόδρομα (sodium silicate) ή ακόμα και συνδυασμοί τους [91,92].

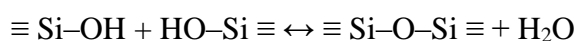
Ο σχηματισμός αυτής της κατηγορίας υλικών ακολουθεί τον μηχανισμό LCT, μέσω του γενικού σχήματος $S^0H^+X^-I^+$ (Σχήμα 10, πορεία 2), ενώ κυριαρχούν αλληλεπιδράσεις, μέσω δυνάμεων Coulomb και δεσμών H [82,92,94,95,123]. Η δημιουργία των μικκυλίων καθορίζεται από τις αλυσίδες πολυπροπυλενοξειδίου PPO, δημιουργώντας υδρόφοβους πυρήνες που περιβάλλονται από υδρόφιλες αλυσίδες πολυεθυλενοξειδίου PEO (κορώνα). Η προσθήκη αλκοξειδίων συνοδεύεται από αντιδράσεις υδρόλυσης, πολυμερισμού και συμπύκνωσης για την δημιουργία του τελικού πυριτικού δικτύου [96]. Οι όξινες συνθήκες που επικρατούν κατά την σύνθεση της SBA-15 ($pH \leq 2$), επιταχύνουν την υδρόλυση έναντι του πολυμερισμού [94,97,98].



Υδρόλυση



Συμπύκνωση



Κατά την υδρόλυση, τα πυριτικά είδη που βρίσκονται στο εσωτερικό του μικκυλίου διαχέονται και προσροφώνται στις εξωτερικές αλυσίδες του πολυεθυλενοξειδίου (PEO). Ο πολυμερισμός ξεκινά στην διεπιφάνεια πυρήνα/ κορώνας και συνεχίζει μόνο στην κορώνα, όντας υπεύθυνος για την επιμήκυνση και συσσωμάτωση των μικκυλίων. Τότε, η εξωτερική σφαίρα ενυδάτωσης συρρικνώνεται, αλλάζοντας την πολικότητα του συστήματος με αποτέλεσμα την μείωση της καμπυλότητας και την μετάβαση από σφαιρικές σε ραβδόμορφες δομές, που οργανώνονται σε εξάγωνα για την επίτευξη της επιθυμητής μορφολογίας [99,100,101].

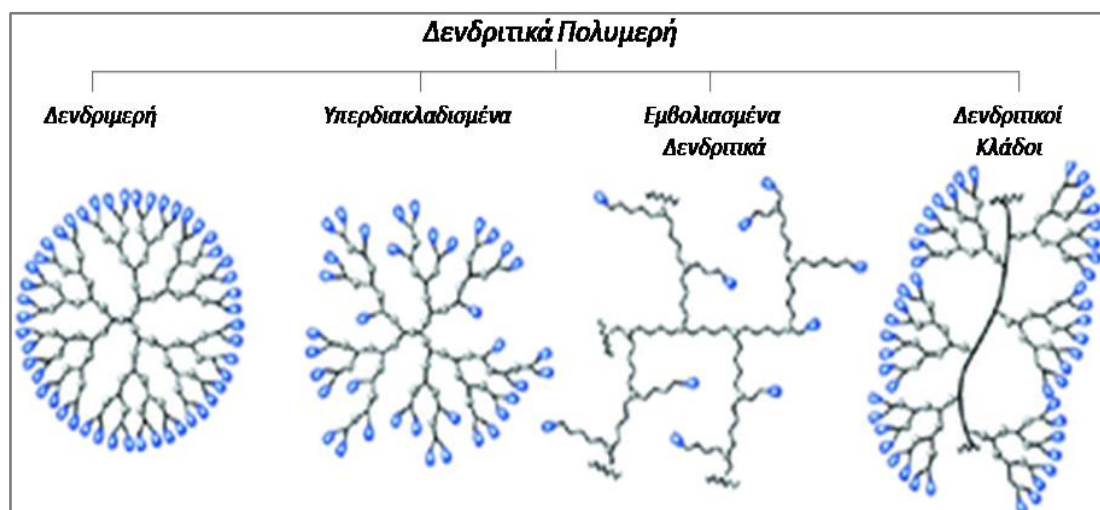
Το SBA-15 αποτελεί το πλέον ελκυστικό υλικό αυτής της κατηγορίας με υψηλή θερμική σταθερότητα. Χαρακτηρίζεται από κυλινδρικούς πόρους σε εξαγωνική 2D διευθέτηση, με μεγέθη που κυμαίνονται μεταξύ 4-15nm [88,89] και μήκη που φτάνουν έως και ~200nm [102,103]. Οι μεσοπόροι συνδέονται μεταξύ τους με μικροπόρους, που προκύπτουν από την διείδυση του τμήματος του πολυεθυλενοξειδίου (PEO) στο πυριτικό πλέγμα [104,105]. Το εν λόγω μικροπορώδες δίκτυο είναι σταθερό μέχρι τους ~850°C, όπου και καταρρέει με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός υλικού τύπου MCM-41 [106]. Η ύπαρξη των μικροπόρων έχει μεγάλο ενδιαφέρον για πληθώρα εφαρμογών όπως η κατάλυση ή η

προσρόφηση μορίων, αλλά και η ενδιάμεση χρήση του πυριτικού κόσκινου ως σκληρή μήτρα (hard template) για την παρασκευή άλλων μεσοπορωδών υλικών (π.χ. οργανωμένοι άνθρακες). Ο αριθμός των εφαρμογών αυξήθηκε ακόμα περισσότερο μετά την ανάπτυξη τεχνικών για τροποποίηση της επιφάνειας ή του εσωτερικού του πυριτικού υλικού με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες [63,123].

2.3 Δενδριτικά Πολυμερή

Τα συνθετικά πολυμερή διακρίνονται με βάση την αρχιτεκτονική τους σε γραμμικά (linear), διασταυρωμένα (cross-linked), διακλαδισμένα (branched) και δενδριτικά (dendritic) [108,109].

Η τελευταία κατηγορία, αποτελεί νεότερη τάξη μακρομορίων που προσφέρει καινούριες προοπτικές στην τεχνολογία των νανοϋλικών. Τα δενδριτικά πολυμερή, χαρακτηρίζονται από διαδοχικές δενδροειδείς διακλαδώσεις, η συμμετρία των οποίων καθορίζεται από τις συνθήκες πολυμερισμού. Διαχωρίζονται περαιτέρω στις εξής υποκατηγορίες: των δενδριμερών, των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, των εμφολιασμένων δενδριτικών πολυμερών και των δενδριτικών κλάδων, που ανακλούν τα δομικά χαρακτηριστικά των παραπάνω πολυμερών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11 [110].

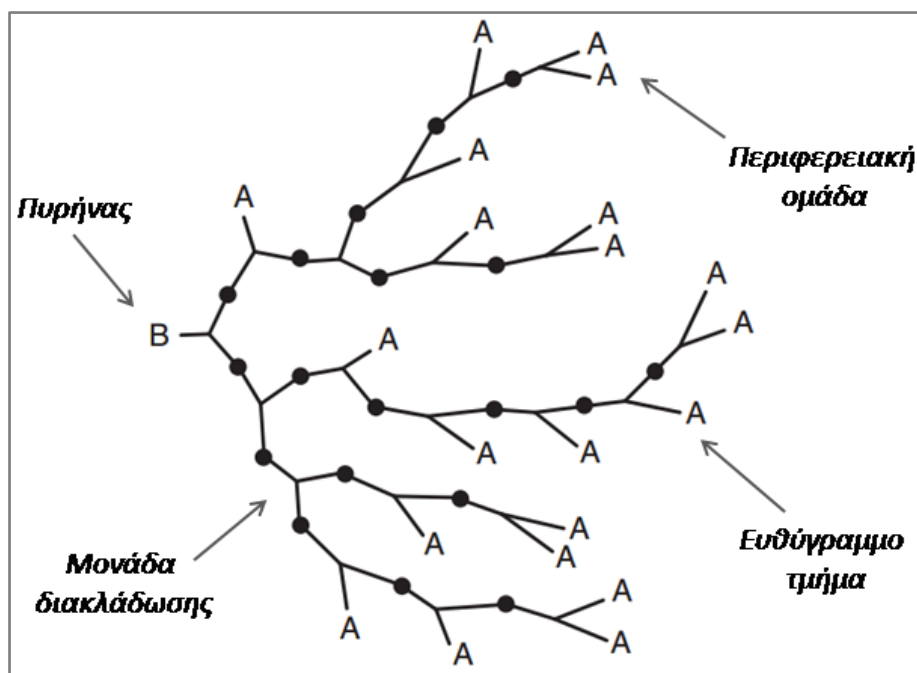


Σχήμα 11: Ταξινόμηση δενδριτικών πολυμερών με βάση την αρχιτεκτονική τους [109].

2.3.1 Δενδριμερή & Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή

Η μοναδική 3D υπερδιακλαδισμένη δομή και οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τις δύο οικογένειες πολυλειτουργικών μορίων, έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια έντονα το επιστημονικό ενδιαφέρον. Παρά την εκ πρώτης όψεως αρχιτεκτονική ομοιότητα, οι δύο ομάδες υλικών διαφέρουν στα βασικά δομικά τους χαρακτηριστικά.

Τα δενδριμερή, εμφανίζουν συμμετρία και αποτελούνται από τρία ξεχωριστά τμήματα. Τον κεντρικό πυρήνα, από τον οποίο εκτείνονται ακτινικά καλώς καθορισμένες επαναλαμβανόμενες μονάδες διακλάδωσης (γενιές), και τις περιφερειακές (ή τερματικές) ομάδες που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια του μορίου (Σχήμα 11). Από την άλλη, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι ελλειψοειδή και διαθέτουν επιπλέον ευθύγραμμο τμήματα, που μαζί με τις μονάδες διακλάδωσης κατανέμονται τυχαία στο μακρομόριο, προσδίδοντας έτσι αταξία στην δομή (Σχήμα 12) [111,112].



Σχήμα 12: Δομικές μονάδες υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς [113].

Οι εν λόγω ετερογένειες, σχετίζονται με τα διαφορετικά πρωτόκολλα που υιοθετούνται κατά την σύνθεση των υλικών. Η παρασκευή των δενδριμερών περιλαμβάνει εναλλασσόμενες αντιδράσεις ανάπτυξης και ενεργοποίησης που

λαμβάνουν χώρα σε πολλά στάδια, επιτυγχάνοντας πλήρη έλεγχο του μεγέθους, του βαθμού διακλάδωσης και του μοριακού βάρους. Οι πλέον συνήθεις μέθοδοι, είναι η συγκλίνουσα (convergent) και η αποκλίνουσα (divergent). Κατά την συγκλίνουσα τεχνική, η σύνθεση ξεκινάει από τις επιφανειακές ομάδες και συνεχίζει προς τα μέσα, με τελικό στάδιο την σύζευξη των δενδριτικών κλάδων με πολυδραστικό μέσο που θα αποτελέσει και τον πυρήνα του δενδριμερούς. Αντίθετα, στην αποκλίνουσα τεχνική το πολυμερές συντίθεται ξεκινώντας από τον πυρήνα γύρω από τον οποίο χτίζονται σταδιακά οι γενιές [109,110,111,112,113].

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, που είναι τα χαμηλού κόστους έκδοχα των δενδριμερών, παρασκευάζονται με πολυμερισμό μονομερών τύπου AB_x σε ένα στάδιο. Αν και η παραπάνω τεχνική υπολείπεται επαναληψιμότητας, οδηγώντας σε προϊόντα με ευρεία κατανομή MB και διαφορετικούς βαθμούς διακλάδωσης, εντούτοις προτιμάται λόγω απλότητας και χαμηλού κόστους [110,112]. Παραδείγματα εμπορικών δενδριμερών αποτελούν τα πολυ-(αμιδο-αμινο) δενδριμερή (PAMAM) και πολύ-(προπυλενο-ιμινο) δενδριμερή (PPI), ενώ στην κατηγορία των υπερδιακλαδισμένων ανήκουν οι υπερδιακλαδισμένοι πολυεστέρες (Boltorn), οι υπερδιακλαδισμένες πολυεστεραμίνες (Hybrane) και η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) [110].

2.3.1.1 Ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών, σχετίζονται στενά τόσο με την αρχιτεκτονική, όσο και με το είδος και τον αριθμό των λειτουργικών τους ομάδων [114]. Οι συγκεκριμένες οικογένειες μακρομορίων χαρακτηρίζονται από χαμηλό ιξώδες και μειωμένο σημείο τήξης, ενώ η διαλυτότητα που εμφανίζουν σε διάφορα μέσα θεωρείται αυξημένη συγκρινόμενη με τιμές ανάλογων γραμμικών μακρομορίων [115,116].

Βασικό πλεονέκτημα, είναι οι ισχυροί δεσμοί που αναπτύσσουν οι επιφανειακές ομάδες με αντίστοιχες ομάδες που βρίσκονται στο περιβάλλον του διαλύτη, λόγω του φαινομένου *πολλαπλών σθενών* (multivalent effect) [110,111,112]. Το τελευταίο, συμβαίνει λόγω της παρουσίας πολλών, ίδιου τύπου ομάδων σε σχετικά περιορισμένο χώρο (επιφάνεια των δενδριμερών) που ενισχύει την σύνδεση τους με άλλα μόρια διαλυμένα στον ίδιο διαλύτη. Μεταξύ άλλων, το φαινόμενο καθορίζεται από το

σχήμα και το μέγεθος (γενιά), καθώς και από την πυκνότητα των περιφερειακών κέντρων του δενδριμερούς [117].

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές τροποποίησης των περιφερειακών ή σκελετικών ομάδων, με στόχο τον έλεγχο και την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, η ενίσχυση της βιοσυμβατότητας και της σταθερότητας των δενδριτικών μορίων έναντι του αμυντικού συστήματος του οργανισμού επιτεύχθηκε με την εισαγωγή ομάδων πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) στις τερματικές ομάδες [110,111,112]. Επιπλέον, η παρουσία κοιλοτήτων στην δομή, επιτρέπει την φιλοξενία μορίων στο εσωτερικό τους [110,112,119]. Το μικροπεριβάλλον της κοιλότητας επηρεάζεται από την δομή του πολυμερούς, και καθορίζει την ικανότητα και το ποσοστό εγκλεισμού. Με κατάλληλη τροποποίηση των ενεργών περιφερειακών κέντρων και των εσωτερικών τμημάτων, προκύπτουν συστήματα που είναι ικανά για τη μεταφορά και ελεγχόμενη αποδέσμευση ουσιών σε δεδομένες συνθήκες (π.χ. pH, ιονική ισχύς) [110,115,118].

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η ικανότητα αυτοοργάνωσης των συγκεκριμένων μακρομορίων. Η προσθήκη τους σε διάλυμα, οδηγεί αρχικά στην αυθόρμητη δημιουργία μονομοριακών μικκυλίων ($d \leq 10\text{nm}$), ακολουθούμενη από τον σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων ($d \leq 100\text{nm}$). Οι ιδιότητες των συγκεκριμένων δομών, διαφέρουν από εκείνες των μεμονωμένων πολυμερών, παρουσιάζοντας πλεονεκτήματα για βιολογικές εφαρμογές [111,112,115,119].

2.3.1.2 Εφαρμογές

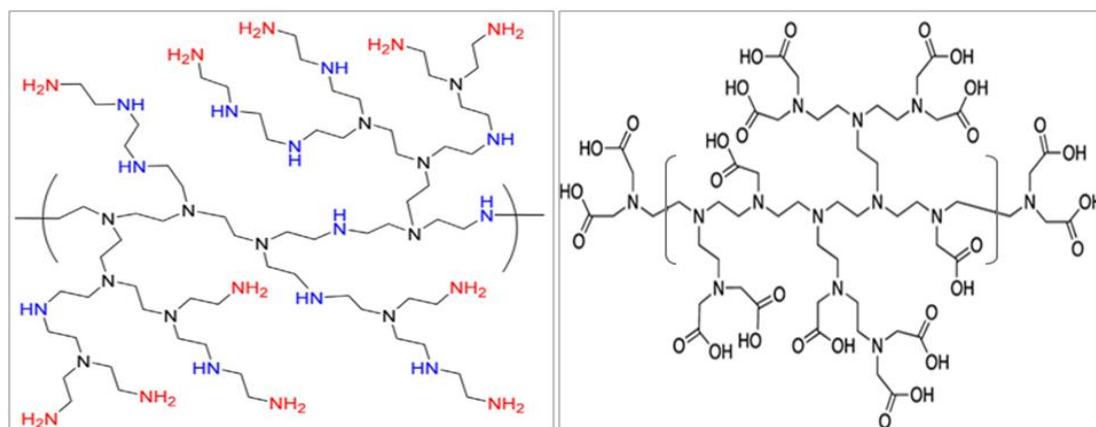
Το μικρό μοριακό μέγεθος (νάνο-κλίμακα), ο μεγάλος αριθμός λειτουργικών τελικών ομάδων και η παρουσία κοιλοτήτων στο εσωτερικό τους, καθιστούν τα δενδριτικά μακρομόρια (δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα) εξαιρετικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών. Η καθιέρωση τους στον τομέα των βιοεπιστημών ως φορείς φαρμάκων (drug delivery) ή γονιδίων, έχει αποτελέσει αντικείμενο επισταμένης έρευνας τα τελευταία χρόνια. Έτσι, σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως σε στοχευμένες θεραπευτικές μεθόδους (π.χ. αντικαρκινικά σκευάσματα) που απαιτούν αυξημένη εκλεκτικότητα και συμβατότητα με παθογόνους ιστούς [110,111,112,115,124]. Στον κλάδο της αναλυτικής χημείας, χρησιμοποιούνται ευρέως στην χρωματογραφία ιονανταλλαγής και στην ποιοτική ανάλυση αντιγόνων, ενώ ο μακρύς κατάλογος των

εφαρμογών τους συνεχίζεται σε πλήθος βιομηχανικών διεργασιών όπως σε αφρούς, ενισχυτικά βαφών και επιστρώσεων, πλαστικοποιητές, αντιδιαβρωτικά, κροκιδωτικά κ.ά. [109,110,112,122,123,125].

Αρκετά πρόσφατα, έχει μελετηθεί η εισαγωγή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (π.χ. PEI) στο εσωτερικό πορωδών υλικών για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες απορρύπανσης υδάτων [118,121] και ρόφησης CO₂ [120,124] καθώς και υποστρωμάτων με καλώς διεσπαρμένα ενεργά κέντρα για καταλυτικές εφαρμογές [126], όπως αναπτύσσεται και στα επόμενα κεφάλαια.

2.3.2 Υπερδιακλαδισμένη Πολυαιθυλενιμίνη

Η εμπορική πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα χαμηλού κόστους, μη συμμετρικό και υψηλώς διακλαδισμένο πολυμερές, διαθέσιμο σε πολλά μοριακά βάρη (MB:600-100.000). Χαρακτηρίζεται από την παρουσία πρώτο-, δεύτερο- και τρίτο-ταγών αμινών στις πολυμερικές αλυσίδες με περίπου αντίστοιχη μεταξύ τους αναλογία (1:1.2:1) (Σχήμα 13) [114,125].

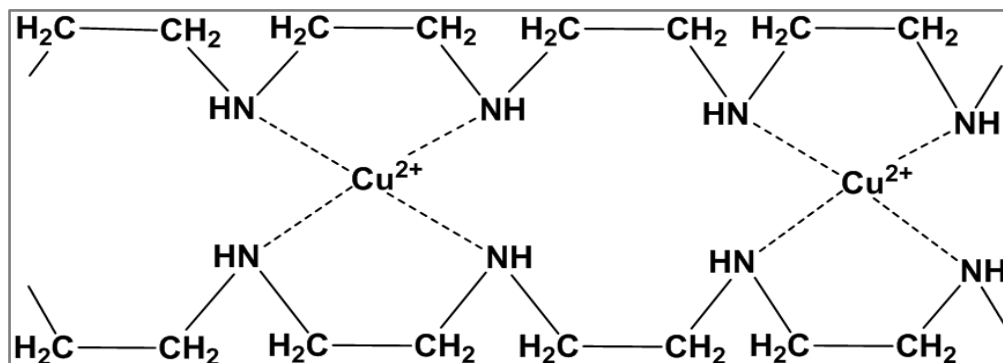


Σχήμα 13: Απεικόνιση υπερδιακλαδισμένων μορίων PEI (αριστερά) & Trilon-P (δεξιά) [114,136].

Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται η αιθυλενιμίνη ή η αζιριδίνη, ενώ ο βαθμός διακλάδωσης και το MB καθορίζονται από την διάρκεια σύνθεσης. Συνήθως, οι διακλαδώσεις αναπτύσσονται κάθε τρία άτομα αζώτου με κέντρα τις δευτεροταγείς αμίνες. Η ύπαρξη των αμινομάδων εκτός από έντονα βασικό, καθιστούν το μόριο ιδιαίτερα υδρόφιλο, ενώ η διαλυτότητα του σε χαμηλού MB οργανικά μέσα θεωρείται

χαμηλή. Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων, αλλά και της σταθερότητας που επιδεικνύει, η πολυαιθυλενιμίνη χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, με κυρίαρχες εκείνες που εκμεταλλεύονται την ικανότητα δέσμευσης μετάλλων [125,126].

Οι εξαιρετικές δυνατότητες συμπλοκοποίησης του πολυμερούς με πληθώρα μετάλλων, είναι αποτέλεσμα συνδυασμού της δομής και της πυκνότητας των ενεργών κέντρων (είδος, αριθμός, απόσταση). Ωστόσο, ευνοούνται μόνο σε συγκεκριμένο εύρος pH ($4 < \text{pH} < 9$). Σε αρκετά όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 3$), αφενός αναπτύσσονται ηλεκτροστατικής φύσεως απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των γειτονικών αμινομάδων, που οδηγούν σε άνοιγμα της δομής, αφετέρου μεγεθύνονται τα φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ H^+ και M^{2+} για τις επιθυμητές θέσεις ρόφησης. Αντίθετα, σε υψηλότερα pH ευνοείται ο σχηματισμός υδροξειδίων των μετάλλων έναντι της συμπλοκοποίησης, ενώ παράλληλα το μόριο γίνεται πιο δύσκαμπτο, λόγω εμφάνισης δεσμών υδρογόνου. Αυξημένα ποσοστά δέσμευσης M^{2+} προκύπτουν σε εκείνες τις τιμές pH, που παρεμποδίζονται τα φαινόμενα ανταγωνισμού και ευνοείται η αναδιαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων για την υποδοχή νέων μεταλλοκατιόντων (αλλοστερική σύνδεση M-N) [126,127,131].



Σχήμα 14: Πιθανή δομή του συμπλόκου PEI-Cu(II) [132].

Παρουσία άλλων μετάλλων, η πολυαιθυλενοιμίνη εμφανίζει εκλεκτικότητα στον χαλκό (αριθμός συναρμογής μετάλλου-Α.Σ.: 4), σχηματίζοντας σταθερές ενώσεις κουπραμμωνίου, ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH [125,126,127]. Έχει βρεθεί, πως η αναλογία N/Cu στο σύμπλοκο του διακλαδισμένου πολυμερούς (BPEI) είναι περίπου 5 και σε δεδομένες πειραματικές συνθήκες εξαρτάται από τον βαθμό διακλάδωσης και την στερεοχημεία, που με την σειρά τους καθορίζουν την διαθεσιμότητα των αζωτούχων ομάδων (Σχήμα 14) [125,128,132]. Η ισορροπία σε υδατικό διάλυμα PEI-

Cu επιτυγχάνεται σε σύντομους χρόνους συγκρινόμενη με άλλα μέταλλα (π.χ. Pb, Cd) λόγω του αυξημένου ρυθμού σχηματισμού συμπλόκων, με τις μέγιστες τιμές ροφημένης ποσότητας να καταγράφονται σε pH=5-5.5 [129].

Τα τελευταία χρόνια, έχει επικρατήσει η τεχνική ακινητοποίησης της πολυαιθυλενιμίνης σε επιλεγμένα πορώδη υποστρώματα ως εναλλακτικός τρόπος ενεργοποίησης της επιφάνειάς τους. Η εισαγωγή του μακρομορίου σε πορώδεις μήτρες γίνεται είτε με εμποτισμό (impregnation) ή μέσω πολυμερισμού της υπερδιακλαδισμένη επιφάνειας (acid catalyzed hyperbranching surface polymerization). Όπως αναμένεται, η βελτιωμένη ροφητική ικανότητα των υβριδικών υλικών σε σχέση με τα μεμονωμένα συστήματα, είναι αποτέλεσμα συνδυασμού τόσο της παρουσίας, όσο και της υψηλής διασποράς του πολυμερούς στο πορώδες δίκτυο [124,131].

Σε γενικές γραμμές, η ρόφηση αποτελεί μια πολυπαραγοντική διαδικασία, που περιπλέκεται ακόμα περισσότερο σε τέτοιου τύπου υβριδικά συστήματα. Οι δομικές ιδιότητες του υποστρώματος (πορώδες, ειδική επιφάνεια, τοπογραφία πόρων) που καθορίζουν την εισαγωγή του πολυμερούς και την διάχυση των μεταλλοίωντων στο εσωτερικό, το είδος (ιονική ακτίνα, Α.Σ.), η αρχική συγκέντρωση και η συνάφεια του μετάλλου με τον ροφητή, καθώς και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα, είναι μερικές μόνο από τις παραμέτρους που θα πρέπει να συνυπολογιστούν σε τέτοιου είδους διεργασίες [129,130,131].

Η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων με την τεχνική του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενιμίνη και Trilon-P (Σχήμα 13). Το τελευταίο, αποτελεί καρβοξυμεθυλιωμένο παράγωγο της πολυαιθυλενιμίνης και εκτός από τις βασικές, διαθέτει επιπλέον ασθενώς όξινες ομάδες (-COOH) με αναλογία 1:1, που συμβάλλουν θετικά στην δέσμευση των μετάλλων [133,134,135].

2.4 Προωθητές / Σταθεροποιητές Πλέγματος

Τα υλικά SBA-15 διαθέτουν μοναδικά πορώδη και μορφολογικά χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια, όγκο και διάμετρο πόρων, πάχος τοιχωμάτων), που τα καθιστούν ιδανικά ως καταλυτικά υποστρώματα. Η ενσωμάτωση ετεροατόμων στον αδρανή πυριτικό σκελετό μεταβάλλει χημικές ιδιότητες του συστήματος, ενισχύοντας

παράλληλα την ενεργότητα στις αντιδράσεις. Στις παραγράφους που ακολουθούν, περιγράφονται συνοπτικά οι ιδιότητες, καθώς και οι πιθανοί τρόποι εισαγωγής των Ce, Al, Zr και La στην πυριτική μήτρα.

2.4.1 Ιδιότητες ετεροατόμων & Τροποποίηση μεσοπορώδους πυριτίας

2.4.1.1 Οξείδιο του Δημητρίου

Το δημήτριο (Ce) αποτελεί το μοναδικό στοιχείο σε αφθονία από την ομάδα των σπάνιων γαιών. Η ηλεκτρονική του διαμόρφωση είναι $[Xe]4f^26s^2$ και απαντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις III και IV, ενώ παρουσία οξυγόνου σχηματίζει εύκολα τα οξείδια Ce_2O_3 , CeO_2 . Μεταξύ άλλων, η ευέλικτη μετάβαση από αναγωγική σε οξειδωτική κατάσταση και η σταθερή κρυσταλλική δομή των οξυγονούχων ενώσεων του, αποτελούν ιδιότητες που κατέστησαν απαραίτητη την παρουσία του ως πρόσθετο στους τριοδικούς μετατροπείς (βλ. §2.1.6) [137].

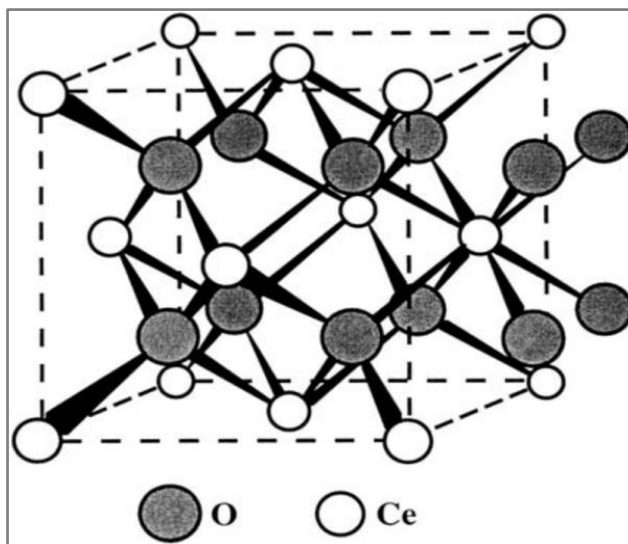
Η εξαιρετική ικανότητα αποθήκευσης/ απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC), είναι αποτέλεσμα συνδυασμού κινητικών (ρυθμός οξειδοαναγωγής), δομικών και επιφανειακών ιδιοτήτων [138]. Πιο αναλυτικά, το οξείδιο του δημητρίου υφίσταται γρήγορους οξειδοαναγωγικούς κύκλους, σύμφωνα με την αντίδραση:



απελευθερώνοντας έτσι οξυγόνο σε πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες και ενεργοποιώντας την μετατροπή των CO και H/C (μετατόπιση στα δεξιά), ή δεσμεύοντας οξυγόνο για την αναγωγή των NOx υπό καθεστώς περίσσειας οξυγόνου (μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά) [138,139,140].

Υπάρχουν δύο τρόποι προσδιορισμού της OSC. Η ολική (ultimate) OSC, αναφέρεται στην θερμοδυναμικά διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου και σχετίζεται με τον βαθμό αναγωγής σε δεδομένη θερμοκρασία. Από την άλλη πλευρά, η δυναμική (dynamic) OSC αποτελεί μέτρο του κινητικά διαθέσιμου οξυγόνου υπό μεταβαλλόμενη τροφοδοσία (διαδοχική παροχή οξειδωτικών και αναγωγικών μιγμάτων),

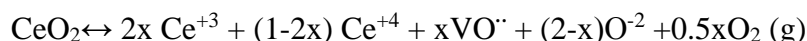
προσομοιώνοντας καλύτερα τις διακυμάνσεις των αερίων της εξάτμισης. Η επιπλέον πληροφορία που παρέχεται σε αυτή την περίπτωση, αφορά στον ρυθμό εναλλαγής των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής [138,141].



Σχήμα 15: Κυβική δομή οξειδίου του δημητρίου, CeO₂ [140].

Το CeO₂ κρυσταλλώνεται σε δομή φθορίτη (fm3m) με καλώς τακτοποιημένη κυβική διευθέτηση των μεταλλικών ιόντων. Στον πυρήνα ενός κρυστάλλου, κάθε κατιόν Ce⁺⁴ περιβάλλεται από οκτώ ιόντα οξυγόνου, ενώ κάθε ανιόν O⁻² συνδέεται με τέσσερα κατιόντα δημητρίου καταλαμβάνοντας μία τετραεδρική θέση, αφήνοντας παράλληλα κενές τις οκταεδρικές πλεγματικές περιοχές (Σχήμα 15) [12,138,140].

Η απομάκρυνση ιόντων οξυγόνου από το CeO₂ σε αναγωγικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες, οδηγεί στην δημιουργία συνεχόμενων μη στοιχειομετρικών ενώσεων με περίσσεια κατιόντων, της μορφής CeO_{2-x} (0<x<0.178) [138,140,141]. Η σταθεροποίηση σε τέτοιου είδους συστήματα, επέρχεται μεταβάλλοντας την αναλογία Ce⁺³/Ce⁺⁴ και τον αριθμό των ειδών O⁻².



Όπως φαίνεται και από την παραπάνω σχέση, όταν x moles ατομικού οξυγόνου απομακρύνονται από την κρυσταλλική δομή αφήνουν x κενές θέσεις οξυγόνου VO^{··} και (2-x) moles O⁻² στις αρχικές πλεγματικές τους θέσεις. Από την πλευρά των κατιόντων δημιουργούνται 2x moles Ce⁺³ (με ένα λιγότερο φορτίο σε σχέση με την

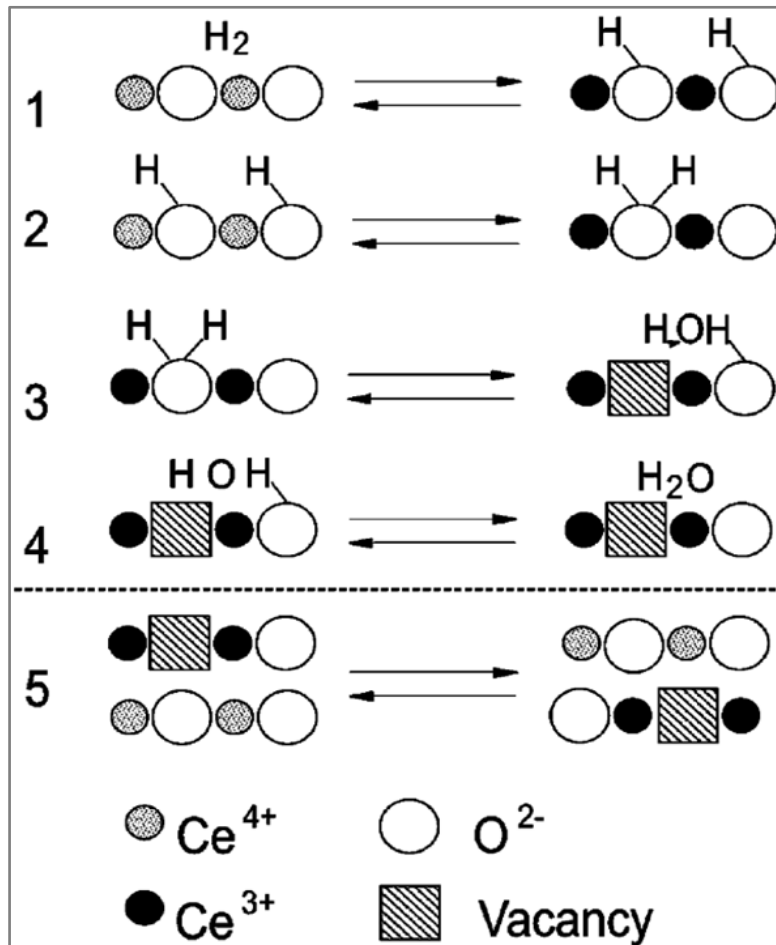
τέλεια δομή), αφήνοντας (1-2x)moles Ce^{+4} [12]. Οι προκύπτουσες διπλά θετικά φορτισμένες κενές θέσεις οξυγόνου αποτελούν βασικές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής και θεωρούνται σημαντικά ενεργά κέντρα για την μετατροπή ρύπων, αφού επιτρέπουν την διάχυση των ιόντων οξυγόνου προς την κύρια μάζα του υλικού [12,138,142]. Ακόμα και μετά από απώλεια σημαντικού ποσοστού πλεγματικού οξυγόνου με ταυτόχρονη δημιουργία κενών θέσεων, το οξειδίο του δημητρίου παραμένει σε δομή φθορίτη. Έτσι, διευκολύνεται η ταχεία διαδικασία οξείδωσης με αναπλήρωση των ατελειών κατά την έκθεσή του σε οξειδωτικό περιβάλλον, που σε συνδυασμό με την βραδύτερη αναγωγή, διατηρούν τα ποσοστά οξυγόνου στον καταλύτη υψηλά, βελτιώνοντας έτσι τις καταλυτικές επιδόσεις [138,140].

Η αναγωγή του CeO_2 συμβαίνει σε δύο στάδια που περιλαμβάνουν απομάκρυνση οξυγόνου αρχικά από την επιφάνεια (εξωτερικά στρώματα Ce^{+4}), συνοδευόμενη από απομάκρυνση οξυγόνων από την κύρια μάζα του υλικού (εσωτερικά στρώματα Ce^{+4}), σε χαμηλές και υψηλότερες θερμοκρασίες, αντίστοιχα [140].

Ο μηχανισμός της παραπάνω διαδικασίας, (Σχήμα 16) συνοψίζει τις εξής διεργασίες: 1) διάσπαση του χημειοροφημένου H και σχηματισμός OH, 2) δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου και αναγωγή των γειτονικών Ce^{+4} , 3) αναδιάταξη H και ομάδων OH με παραγωγή H_2O και ταυτόχρονο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου, 4) εκρόφηση H_2O , 5) διάχυση των επιφανειακών φορτισμένων κενών θέσεων οξυγόνου στα εσωτερικά στρώματα του υλικού. Αποτέλεσμα της σταδιακής αυτής διαδικασίας, είναι η εμφάνιση δύο κορυφών στα διαγράμματα TPR στους $500^\circ C$ και $830^\circ C$, αντίστοιχα. Η κινητική της αντίδρασης καθορίζεται από το πρώτο στάδιο, ενώ η σχέση μεταξύ καταναλωθέντος H_2 και επιφανείας είναι γραμμική. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του υλικού τόσο πιο εύκολα απομακρύνονται τα οξυγόνα, προωθώντας έτσι την αναγωγή στο εσωτερικό [140,141,143].

Η προσθήκη ακόμα και μικρού ποσοστού μετάλλων στο οξειδίο της δημητρίας, αλλάζει δραματικά τις οξειδοαναγωγικές της ιδιότητες. Το παραπάνω, οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος (MSI) που επηρεάζουν την OSC και την απόδοση του συστήματος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, περιλαμβάνουν την σταθεροποίηση του μεταλλικού σωματιδίου είτε με μεταφορά ηλεκτρονίων είτε μέσω δημιουργίας δεσμού μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος (σχηματισμός ένωσης) [140].

Για παράδειγμα, σε οξειδωτικό περιβάλλον αφενός προωθείται η οξείδωση των μετάλλων, αφετέρου αναπτύσσονται επιφανειακά σύμπλοκα της μορφής M-O που δρουν ως άγκυρες, σταθεροποιώντας την ενεργό φάση (Σχήμα 17). Κατ' αυτόν τον τρόπο, αποτρέπονται σε μεγάλο βαθμό φαινόμενα συσσωμάτωσης, αν και οι συνεχείς οξειδοαναγωγικοί κύκλοι είναι δυνατό να επιφέρουν τη διάσπαση των εν λόγω συμπλόκων [140].

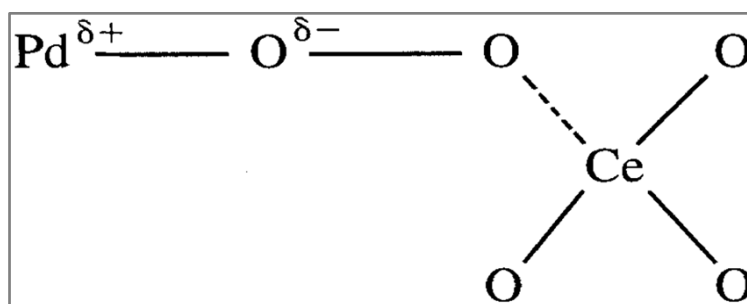


Σχήμα 16: Μηχανισμός αναγωγής του CeO_2 [140,143].

Εν αντιθέσει, σε αναγωγικές συνθήκες μερικώς ανηγμένα οξείδια του υποστρώματος μετακινούνται μέσω του μεταλλικού σωματιδίου και καλύπτουν την επιφάνεια του. Έτσι, αφενός περιορίζεται μέρος των προσροφητικών θέσεων στο μέταλλο, αφετέρου δημιουργούνται νέα κέντρα που ευνοούν την μετατροπή των ρύπων NO και CO . Επίσης, ο ρόλος των Ce^{+3} κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός καθώς οι θέσεις αυτές βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και ενισχύουν την ταυτόχρονη

μετατροπή των αερίων CO, CO₂ και NO μέσω μεταφοράς οξυγόνου από και προς το υπόστρωμα.

Μελέτη των συστημάτων Rh/CeO₂ και Pt/CeO₂ αποκάλυψε την εμφάνιση του φαινομένου spillover που προκαλεί διάχυση H και επιτάχυνση της αναγωγής στην επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα την συνεχή δημιουργία νέων κέντρων [140,144]. Φυσικά, στις ακραίες συνθήκες λειτουργίας του καταλύτη λαμβάνουν χώρα και ανεπιθύμητα φαινόμενα (απώλεια της επιφάνειας και OSC του οξειδίου, δημιουργία κράματος ή και ενθυλάκωση του μετάλλου στο κρυσταλλικό πλέγμα, κ.ά.). Ως εκ τούτου, η τελική καταλυτική επίδοση καθορίζεται από την λεπτή ισορροπία των εγγενών προωθητικών και ανασταλτικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος [140,143].



Σχήμα 17: Απεικόνιση δεσμού Pd-O-Ce που παρεμποδίζει φαινόμενα συσσωμάτωσης [140].

Όντας σημαντικό προωθητικό συστατικό, το οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται ευρέως για ρύθμιση των επιφανειακών χαρακτηριστικών και της θερμικής-υδροθερμικής σταθερότητας μεσοπορωδών πυριτικών υλικών [137]. Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση της δημητρίας σε υλικά τύπου MCM-41 προσδίδει όξινες και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, ιδιαίτερα χρήσιμες σε αντιδράσεις αφυδάτωσης και υδροξυλίωσης, αντίστοιχα [146]. Ωστόσο, συνδυασμός των μοναδικών χαρακτηριστικών του Ce και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού SBA-15 παρέχει την δυνατότητα εφαρμογής των τροποποιημένων υλικών σε πιο απαιτητικά περιβάλλοντα (υψηλή θερμοκρασία και πίεση, παρουσία υδρατμών κλπ.). Η εισαγωγή του ετεροατόμου πραγματοποιείται συνήθως με πρωτόκολλα που περιλαμβάνουν in-situ σχηματισμό του τροποποιημένου υποστρώματος. Παρόλο που απαιτείται βελτιστοποίηση των περισσότερων πειραματικών παραμέτρων, οι

συγκεκριμένες μέθοδοι προτιμώνται από τον απλό εμποτισμό, λόγω αυξημένης διασποράς των Ce^{+3} στο πυριτικό υπόστρωμα [137,145].

2.4.1.2 Οξείδιο του Ζιρκονίου

Το οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) χαρακτηρίζεται από αυξημένη μηχανική αντοχή, χημική σταθερότητα και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, που επιτρέπουν την παρουσία του σε πληθώρα υλικών (χρώματα, κεραμικοί πυκνωτές, αισθητήρες οξυγόνου) [147]. Μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων μετά την προσρόφηση επιλεγμένων μορίων (CO , NH_3 , πυριδίνη-*py*) αποκαλύπτει την παρουσία βασικών και όξινων, κατά Lewis, θέσεων. Η κρυσταλλική διαμόρφωση του οξειδίου εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κατά την σύνθεσή του, ενώ οι πιθανές δομές με αύξουσα σειρά σταθερότητας, ως προς την θερμοκρασία, περιλαμβάνουν την μετασταθή τετραγωνική, μονοκλινική, τετραγωνική και τέλος την κυβική [148].

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας της κατάλυσης εκμεταλλεύεται ιδιαίτερα τις ιδιότητες του ZrO_2 , βρίσκοντας χρήση είτε ως σταθεροποιητή άλλων οξειδίων ή ως αμιγώς καταλυτικό συστατικό. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή των μικρότερου μεγέθους Zr^{+4} στους κρυστάλλους του CeO_2 σταθεροποιεί το οξείδιο του δημητρίου, αυξάνοντας την θερμική του σταθερότητα και ενισχύοντας την OSC, προωθώντας παράλληλα την αναγωγή στο εσωτερικό του κρυστάλλου [141].

Αν και το ZrO_2 ως αμιγώς καταλυτικό συστατικό, προάγει σε μεγάλο βαθμό αντιδράσεις όπως η αναγωγή αλκοολών και η σύνθεση κετονών και ακετονιτριλίων, οι μειωμένες τιμές ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει ($<100m^2/g$) περιορίζουν σημαντικά το εύρος των εφαρμογών του [147]. Έτσι, οι προσπάθειες εστιάστηκαν τόσο στην βελτιστοποίηση των μεθόδων παρασκευής, όσο και στην διασπορά ή ενσωμάτωση του σε άλλα, μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, οξείδια. Η εναπόθεση ZrO_2 σε οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών με όξινα κέντρα που δημιουργούνται στην διεπιφάνεια των δύο μετάλλων, λόγω διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητας των δύο μετάλλων. Η υψηλή διασπορά της ενεργής καταλυτικά φάσης στα παραπάνω υλικά διαφυλάσσεται μέσω δεσμών τύπου $M-O-Zr$. Επιπλέον, η υδροθερμική σταθερότητα και η ενεργότητα-εκλεκτικότητα των συγκεκριμένων συστημάτων είναι αυξημένη [148,149,150].

Εναλλακτικά, η πορεία ενσωμάτωσης ZrO_2 στον σκελετό καλώς οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών σκελετών, επιτρέπει ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της επιφάνειας. Προς αυτή την κατεύθυνση, αναπτύχθηκαν διάφορες πειραματικές τεχνικές που περιλαμβάνουν την προσθήκη του μεταλλικού προδρόμου $Zr(IV)$ κατά την διάρκεια σύνθεσης του πυριτικού υποστρώματος, τον εμβολιασμό της επιφάνειας (grafting) καθώς και τον υγρό εμποτισμό των πυριτικών μεσοδομών [147]. Η τελευταία, σε αντίθεση με την μέθοδο του εμβολιασμού αποτελεί μια εύκολη και χαμηλού κόστους τεχνική, με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης (έως και 50%). Εντούτοις, σε αυξημένες φορτίσεις, δεν αποκλείονται φαινόμενα υποβάθμισης του πορώδους και σχηματισμού εξωσκελετικών ειδών (extra framework species), που επιδρούν αρνητικά στην τελική απόδοση του καταλύτη [147]. Από την άλλη, οι in situ μέθοδοι αν και υπολείπονται ως προς την τελική περιεκτικότητα σε ζirkόνιο, πλεονεκτούν ως προς την ομοιόμορφη διασπορά των όξινων κέντρων. Ενδεικτικά, αναφέρεται η ομάδα των Chen et al. (2004) [151] που εφάρμοσε μια περιβαλλοντικά φιλική ‘απευθείας’ (in-situ) τεχνική χωρίς όμως ιδιαίτερα αποτελέσματα ως προς την ενσωμάτωση του μετάλλου, ενώ λίγο αργότερα η ομάδα των Fuxiang et al. (2007) [152] κατάφερε να αναπτύξει τροποποιημένα υποστρώματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε Zr^{+4} , διατηρώντας παράλληλα τα πορώδη χαρακτηριστικά.

2.4.1.3 Οξείδιο του Αργιλίου

Το κατιόν του αργιλίου (Al^{+3}) αποτελεί πολύ καλό υποψήφιο για την υποκατάσταση των σκελετικών ατόμων πυριτίου σε μεσοπορώδη υποστρώματα. Η παρουσία όξινων θέσεων και η υδροθερμική σταθερότητα των αργιλοπυριτικών υλικών κρίνεται απαραίτητη σε πολλές αντιδράσεις [153,154]. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, η ενσωμάτωση των Al^{+3} πραγματοποιείται είτε με ‘απευθείας’ σύνθεση ή με κατεργασία ενός προπαρασκευασμένου πυριτικού υλικού, σε δεύτερο χρόνο (post synthesis). Παρόλο που οι τελευταίες διαδικασίες, θεωρούνται ευέλικτες και με δυνατότητα ενσωμάτωσης μεγάλου ποσοστού ετεροατόμων, συνήθως οδηγούν σε χειρότερης ποιότητας υλικά. Συγκεκριμένα, σε πολλές περιπτώσεις, οι ενεργές θέσεις είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένες στην επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ οι επιπλέον κατεργασίες έψησης οδηγούν στον σχηματισμό σημαντικού ποσοστού εξωσκελετικών ειδών [155,156].

Από την άλλη μεριά, οι τεχνικές ενός σταδίου υπερτερούν σε κόστος και απλότητα. Συγκεκριμένα, οι ομάδες των Yue et al (1999) [157] και Dragoi et al (2009) [158] κατάφεραν να παρασκευάσουν υλικά Al-SBA-15 σε pH=1.5, ενώ οι Wang et al (2008) [159] διεύρυναν την αναλογία Si/Al με την τεχνική επαγόμενης αυτοοργάνωσης μέσω εξάτμισης διαλύτη (evaporation induced self-assembly). Διαπιστώθηκε επιπλέον, πως το πλήθος των όξινων θέσεων (Bronsted-Lewis) που εξαρτάται από τον λόγο Si/Al, ενισχύει τις αλληλεπιδράσεις με την ενεργό καταλυτική φάση επιδρώντας στην καλή διασπορά και την αυξημένη ενεργότητα του καταλύτη [154,160,161]. Μελέτη της επίδρασης διαφορετικών πρόδρομων του αργιλίου στα τελικά χαρακτηριστικά του τροποποιημένου υποστρώματος, αναφέρει πως το ισοπροποξείδιο του αργιλίου προωθεί την ενσωμάτωση και καθορίζει την τοπολογία των Al^{+3} στα πυριτικά τοιχώματα [162].

Είναι γνωστό, πως οι ισχυρά όξινες συνθήκες pH που απαιτούνται για στον σχηματισμό της μεσοφάσης παρεμποδίζουν την ενσωμάτωση των ετεροατόμων τόσο λόγω δυσχερούς συμπύκνωσης με τα πυριτικά είδη, όσο και λόγω της διαφοράς στον ρυθμό υδρόλυσης των δύο προδρόμων (Si, Al). Η ομάδα του Wu et al. (2004) [163] μέσω της τεχνικής ρύθμισης του pH, παρασκεύασε υποστρώματα Al/SBA-15 με αυξημένο ποσοστό σε ετεροάτομο τετραεδρικής διαμόρφωσης και υψηλό βαθμό διασποράς, διατηρώντας παράλληλα τα πορώδη χαρακτηριστικά. Ο μηχανισμός που ενέχεται περιλαμβάνει την παρεμβολή ιόντων Al^{+3} στην διεπιφάνεια σιλανόλης-επιφανειοδραστικού, σε όξινο περιβάλλον, και τον σχηματισμό οξυγονούχων ενώσεων, που συμπυκνώνονται με γειτονικές σιλανόλες κατά την αύξηση του pH.

Για την αντιμετώπιση του διαφορετικού βαθμού υδρόλυσης των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που περιλαμβάνουν την υδρόλυση των αλκοξυσιλανίων πριν την προσθήκη των αλκοξειδίων του αργιλίου στο μίγμα σύνθεσης, την συμπλοκοποίηση της πρόδρομης ένωσης του αργιλίου με οξικά άλατα ή ακόμα και την προσθήκη ενώσεων που καταλύουν την υδρόλυση των πυριτικών προδρόμων (π.χ. NaF) [156]. Επίσης, μελέτη των μεθόδων παρασκευής και των επιδράσεων τους στα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των Al/SBA-15 (ένα στάδιο με ρύθμιση pH, προσθήκη καταλύτη NaF, ή τεχνική δύο σταδίων- post synthesis), αποκαλύπτει πως τα υλικά εμφανίζουν διαφορετικά μεταξύ τους δομικά χαρακτηριστικά και πως οι ιδιότητες των όξινων θέσεων και ο βαθμός δημιουργίας

εξωσκελετικών ειδών εξαρτώνται κυρίως από την πειραματική πορεία που ακολουθείται [155].

2.4.1.4 Οξείδιο του Λανθανίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σπάνιες γαίες και κυρίως το δημήτριο και το λανθάνιο, χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της κατάλυσης. Τα δύο αυτά στοιχεία συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση του υποστρώματος και την ενίσχυση της καταλυτικής δράσης. Η ανάπτυξη πυριτικών συστημάτων με λανθάνιο, περιλαμβάνει τεχνικές όπως αυτή του υγρού εμποτισμού και του εμβολιασμού επιλεγμένων υποστρωμάτων, καθώς και *in situ* μεθόδους. Συνήθως, τα υλικά που προκύπτουν από τις παραπάνω μεθόδους χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων και μειωμένη καταλυτική ενεργότητα [164]. Σε γενικές γραμμές, αν και η υποκατάσταση ατόμων Si από La^{+3} στον πυριτικό σκελετό υλικών SBA-15, οδηγεί στην δημιουργία υποστρωμάτων με όξινες θέσεις και αυξημένη θερμική σταθερότητα, ο αριθμός των μελετών που αφορούν την σύνθεση και εφαρμογή τέτοιων συστημάτων είναι περιορισμένος [165,167].

Ενδεικτικά, οι ομάδες των Mu et al. (2008) [164] και Li et al. (2008) [165] προχώρησαν στην παρασκευή υλικών La/SBA-15 είτε σε ένα στάδιο ή με ρύθμιση του pH, μετά το πέρας της υδροθερμικής κατεργασίας. Και στις δύο περιπτώσεις, διαπιστώθηκε η διατήρηση των πορωδών χαρακτηριστικών σε pH 1.5-3, ενώ στο εύρος pH 5-5.5 παρατηρήθηκε αυξημένη ενσωμάτωση του ετεροατόμου, ταυτόχρονα με μερική υποβάθμιση της μεσοδομής. Επιπλέον, η παρουσία La^{+3} στον σκελετό του υποστρώματος ενισχύει την επίδοση των παραπάνω συστημάτων στις αντιδράσεις καύσης του βενζολίου και τριχλωροαιθυλενίου. Από την άλλη, οι χαμηλές αποδόσεις των Pt, Pd/La-SBA-15 στην οξείδωση του τολουολίου, αποδόθηκαν στην παρουσία LaOx στην επιφάνεια του μετάλλου, και σε αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος, ενώ οι συγγραφείς προτείνουν την χρήση των παραπάνω συστημάτων σε αντιδράσεις με αυξημένες απαιτήσεις για όξινους καταλύτες [166]. Τέλος, μια πιο συστηματική μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την ομάδα των Sheng et al. (2011) [167], αφορά στην σύγκριση τόσο διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων του λανθανίου όσο και μεθόδων παρασκευής. Διαπιστώθηκε πως η χρήση $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε υλικά

που παρασκευάστηκαν σε ένα στάδιο επιδρά θετικά στην ενσωμάτωση του μετάλλου και τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού.

2.5 Χαρακτηρισμός υλικών που αναπτύχθηκαν στην διατριβή

Σε αυτή την ενότητα, γίνεται αναφορά στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό δομής, μορφολογίας, χημικής σύστασης, καθώς και αποτίμησης της καταλυτικής ενεργότητας των υλικών της παρούσας εργασίας.

Η περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction-XRD), αποτελεί κατάλληλη τεχνική για την διερεύνηση της κρυσταλλικότητας και της περιοδικότητας των υλικών. Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους μεταλλικών νανοκρυσταλλιτών (L_c), έγινε μέσω της εξίσωσης Scherer:

$$L_c = K\lambda/B\cos\theta, \text{ όπου}$$

λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, K σταθερά εξαρτώμενη της γεωμετρίας των κρυσταλλικών περιοχών, B το εύρος καμπύλης στο μέσο του μέγιστου ύψους κορυφής (FWHM) και θ η γωνία που παρατηρείται η κορυφή.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, τα υλικά λειοτριβήθηκαν και μεταφέρθηκαν σε κατάλληλους τριχοειδείς δειγματοφορείς τύπου Lindemann. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν κάθετα στην ακτίνα για περίπου 10min, κατά την διάρκεια των οποίων ταλαντεύονταν από $0-5^\circ$ (oscillation), ενώ ο ανιχνευτής είχε την δυνατότητα να μετακινηθεί σε μεγαλύτερες ή μικρότερες αποστάσεις για την λήψη διαγραμμάτων σε μικρές και ευρείες γωνίες, αντίστοιχα. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε, είναι τύπου Rigaku R-AXIS IV εφοδιασμένο με ανιχνευτή επίπεδης πλάκας (Imaging Plate Detector) και πηγή ακτίνων-X με άνοδο (Rigaku RU-H3R Rotating Copper Anode X-Ray Generator) που παράγει ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (Cu-K α).

Ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής των στερεών, έγινε μέσω μελέτης της φυσικής προσρόφησης N_2 στην επιφάνεια του υλικού, υπό σταθερή θερμοκρασία 77K. Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα απαερώθηκαν υπό υψηλό κενό στους 250°C, για 24h. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι ο αυτόματος ογκομετρικός αναλυτής

προσρόφησης αερίων τύπου AUTOSORB-1-MP του οίκου Quantachrome. Η αποτίμηση της ειδικής επιφάνειας έγινε με την μέθοδο BET. Η κατανομή του μεγέθους πόρων εκτιμήθηκε μετά από εφαρμογή του μοντέλου NLDFT (AS1Win, v. 2.01, DFT software) στον κλάδο εκρόφησης της ισοθέρμου, θεωρώντας πόρους κυλινδρικού σχήματος (Data reduction parameters: Calc. Model: N₂ at 77 K on silica, cylindrical pore, NLDFT equilibrium model).

Η θερμική ανάλυση ενός στερεού δείγματος (Thermogravimetric Analysis-TGA), είναι μια καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού, μέσω της οποίας επιτρέπεται η καταγραφή της μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι παραπάνω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης SETARAM SETSYS Evolution 18 Analyser, σε θερμοκρασιακό εύρος 25-1500°C/min, με ρυθμό θέρμανσης και ροή αερίων (αέρας ή αργό) ανάλογα των απαιτήσεων του πειράματος. Τα δείγματα εισάγονταν σε κατάλληλο δειγματοφορέα αργιλίας.

Οι μετρήσεις UV-vis-DR πραγματοποιήθηκαν σε εύρος 200-800 nm, αφού προηγουμένως τα δείγματα είχαν αραιωθεί σε KBr (2% wt.). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Nicolet Evolution 500.

Οι ακριβείς συγκεντρώσεις των μετάλλων (Cu⁺², Pd⁺²), προσδιορίστηκαν είτε μέσω μικροανάλυσης ηλεκτρονίων (EPMA) σε όργανο τύπου JEOL JXA 733 (AXESUA) ή χρησιμοποιώντας τεχνικές ICP και AAS. Στην πρώτη περίπτωση, τα στερεά δείγματα τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς χαλκού επικαλυμμένους με υμένιο άνθρακα, ενώ το τελικό ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο προέκυψε από μέσο όρο τριών μετρήσεων. Για τις άλλες δύο μεθόδους, τα μεταλλικά διαλύματα των ροφήσεων αραιώθηκαν σε κατάλληλες συγκεντρώσεις για να εμπίπτουν στα όρια ανίχνευσης των οργάνων. Ο προσδιορισμός της μοριακής αναλογίας Si/X (όπου X:Ce, Zr, Al, La), πραγματοποιήθηκε μέσω ψυχρής σύντηξης σε συνδυασμό με AAS. Κατά το πρωτόκολλο, ποσότητα στερεού δείγματος διαλύθηκε σε μίγμα Li₂B₄O₇/KNO₃, πυρώθηκε στους 1000°C για 2h, και αφού ψήχθηκε, προστέθηκε υδατικό διάλυμα HNO₃ για 48h, διηθήθηκε προς απομάκρυνση στερεών υπολειπόμενων ποσοτήτων.

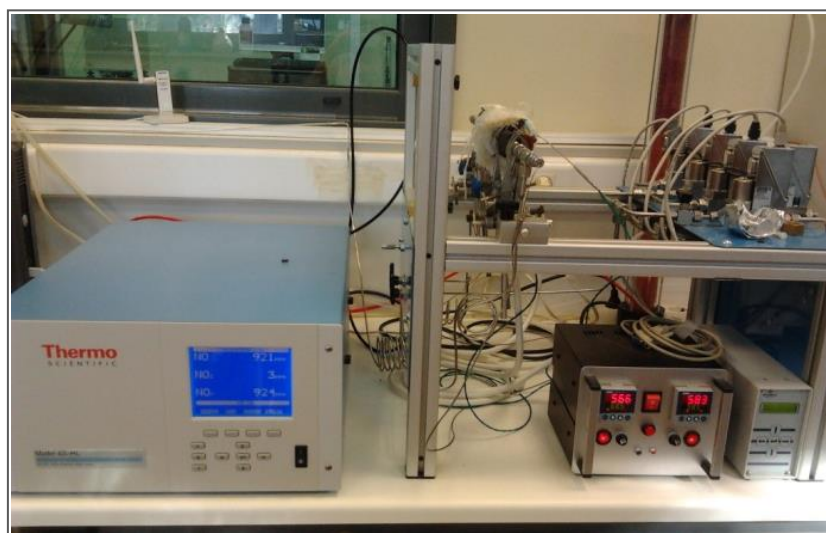
Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών, καθώς και το μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων στα καταλυτικά συστήματα, προσδιορίστηκαν μέσω τεχνικών SEM και TEM. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι τύπου Jeol JSM 70401F εξοπλισμένο με λειτουργία ήπιας δέσμης (Gentle Beam mode), ενώ

το αντίστοιχο διέλευσης είναι τύπου FEICM20 με υψηλή διακριτική ικανότητα και τάση λειτουργίας 200kV.

Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν επιπλέον και με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy - FTIR). Η υπέρυθρη φασματοσκοπία, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό υλικών. Η απορροφούμενη ακτινοβολία IR διεγείρει μόρια σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, προκαλώντας διάφορους τρόπους δόνησης σε ένα μόριο αλλάζοντας την διπολική του ροπή. Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε συμμετρικές ή ασύμμετρες εκτάσεις των δεσμών των μορίων, αλλά και σε κάμψεις των δεσμών στις οποίες συμπεριλαμβάνονται διάφοροι τρόποι παραμόρφωσης τους (δονήσεις σείσης, αιώρησης, συστροφής και ψαλιδισμού). Οι συχνότητες στις οποίες παρατηρούνται απορροφήσεις σχετίζονται με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο ή και με χαρακτηριστικές δραστικές ομάδες από τον συνδυασμό δονήσεων σε πιο περίπλοκα μόρια. Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier αποτελεί ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανόμενης καμπύλης υπό μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μετρήσεων λόγω μειωμένου απαιτούμενου χρόνου σάρωσης, ισχυρότερων εντάσεων απορρόφησης, μειωμένου θορύβου και δυνατότητας λήψης πολλαπλών σαρώσεων και επεξεργασία των φασμάτων με H/Y. Η λήψη των φασμάτων IR πραγματοποιήθηκε με χρήση του φασματομέτρου Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR που είναι εφοδιασμένο με κρύσταλλο διαμαντιούλικής ανάκλασης ATR (Attenuated Total Reflection), σύστημα απομάκρυνσης CO₂ και υγρασίας με διοχέτευση ρεύματος αζώτου, και ανιχνευτή ευρέως φάσματος MCT (Mercuric Cadmium Telluride), ψυχόμενο με υγρό άζωτο. Το όργανο παρέχει την δυνατότητα τοποθέτησης των λειοτριβημένων δειγμάτων απευθείας στην επιφάνεια του διαμαντιού (μέθοδος ATR). Τα φάσματα ελήφθησαν στην περιοχή 4000 – 400cm⁻¹ με διακριτική ικανότητα 4cm⁻¹.

Οι μετρήσεις αναγωγής των ρύπων NO από CO, πραγματοποιήθηκαν με διάταξη που αναπτύχθηκε για τον συγκεκριμένο σκοπό στις εγκαταστάσεις του I.N.N. «ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος» (Σχήμα 18). Η συσκευή περιλαμβάνει σύστημα εισαγωγής αερίων (NO, CO & N₂) με ελεγκτές ροής, αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (i.d.:4mm) και ανιχνευτή

χημειοφωταύγειας NO/NO₂/NO_x τύπου Thermo 42i-HL. Το καταλυτικό υλικό, αφού αναμίχθηκε με κατάλληλη ποσότητα αδρανούς υλικού (SiC, 46 grit), τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα που περιβάλλεται από θερμαινόμενο μανδύα. Πριν από κάθε μέτρηση, λάμβανε χώρα προκατεργασία του δείγματος με παροχή N₂ στους 300°C (ρυθμός 5°Cmin⁻¹), για περίπου 12h.



Σχήμα 18: Διάταξη για de-NO_x αντιδράσεις (αναγωγή NO από CO).

Εν συνεχεία, η τροφοδοσία του αερίου άλλαξε σε μίγμα NO:CO 1:1 (500ppm), και ο ρυθμός παροχής ρυθμιζόταν στα 40 ml/min και 80 ml/min για την επίτευξη χωρικών ταχυτήτων (GHSV) 30,000 και 60,000 h⁻¹, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του καταλύτη αυξανόταν βαθμιαία από 200°C σε 500°C, ενώ παράλληλα καταγραφόταν η σταθεροποιημένη συγκέντρωση NO στην έξοδο του αντιδραστήρα. Η μετατροπή σε NO υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$XNO = (NO_{in} - NO_{out})/NO_{in}, \text{ όπου}$$

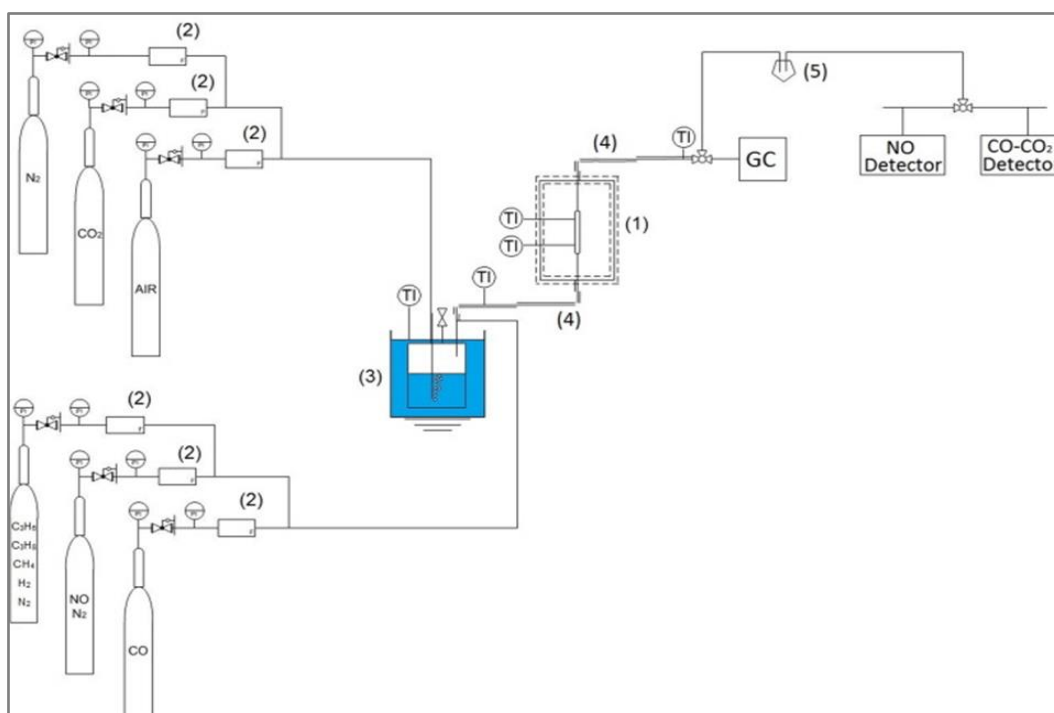
NO_{in} : συγκέντρωση NO στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και

NO_{out} : συγκέντρωση NO στο εξωτερικό του αντιδραστήρα.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αποτίμηση της καταλυτικής επίδοσης στην μετατροπή όλων των ρύπων, βρίσκεται στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (Σχήμα 19). Η ακριβής προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών εξάτμισης περιλαμβάνει μίγμα τροφοδοσίας με σύσταση: 2000ppm NO (σε ισορροπία με N₂),

αέρα, N₂, CO, CO₂ και μίγμα υδρογονανθράκων με 0.15% CH₄, 0.15% C₃H₈, 0.28% C₃H₆, 1.59% H₂ (σε ισορροπία με N₂), και υγρασία 10%.

Η επίτευξη φτωχού ($\lambda=0.98$), πλούσιου ($\lambda=1.08$) ή στοιχειομετρικού μίγματος ($\lambda=1$), πραγματοποιήθηκε αλλάζοντας τη συγκέντρωση των ρύπων στην είσοδο του αντιδραστήρα, ενώ η παροχή ήταν 200ml/min που αντιστοιχεί σε χωρική ταχύτητα 60,000 h⁻¹. Η προκατεργασία του υλικού λάμβανε χώρα με θέρμανση υπό ροή (50ml/min) με στοιχειομετρικό μίγμα.



Σχήμα 19: Σχηματική απεικόνιση διάταξης για αποτίμηση καταλυτικών επιδόσεων. 1) αντιδραστήρας, 2) ροόμετρο, 3) θερμοστατούμενο δοχείο με φυσαλίδες H₂O, 4) θερμοστατούμενη γραμμή & 5) παγίδα H₂O [107].

Κατά την διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία αυξανόταν με ρυθμό 8°C/min σταδιακά μέχρι τους 500°C και παρέμενε στην τελική τιμή για 2h. Η λήψη των μετρήσεων γινόταν ανά 50°C, μετά από σταθεροποίηση. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των HC γινόταν μέσω αέριου χρωματογράφου (Shimadzu GCe17A, στήλη HPPlot Q, ανιχνευτής FID), ενώ οι συγκεντρώσεις CO και NO/NO₂ καταγράφονταν μέσω ηλεκτροχημικού ανιχνευτή (DrägerX-am 7000) και ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (Model 42-HL, ThermoScientific), αντίστοιχα [107].

Βιβλιογραφία

1. I. B. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα (1999) Θεσσαλονίκη.
2. S. T. Gulati, «Ceramic Catalysts Supports for Gasoline Fuel» Ch. 2, pp. 21-70, «Structured Catalysts and Reactors», A. Cybulski, J. A. Moulijn, 2nd Edition (2006) Taylor & Francis Group, LLC.
3. M.V. Twigg, Appl. Catal. B: Environm. 70 (2007) 2-15.
4. M. Shelef, R.W. McCabe, Catal. Today 62 (2000) 35-50.
5. J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, «Ceria-Containing Three-Way Catalysts» Ch. 184, p.p. 159-267, «Handbook on the physics and chemistry of rare earths», K. A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, Vol. 29 (2000) Elsevier Science B. V.
6. K. C. Taylor, «Automobile Catalytic Converters» Ch. 2, p.p. 119-170, «Catalysis», J. R. Anderson, M. Boudart, (1984) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
7. D. Gerard, L.B. Lave, Techn. Forecasting & Social Change 72 (2005) 761-778.
8. <http://www.arb.ca.gov/html/lawsregs.htm>
9. J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Catal. Today 77 (2003) 419-449.
10. R. M. Heck, R.J. Farrauto, Appl. Catal. A: General 221 (2001) 443-457.
11. M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, J. of Catal. 221 (2004) 594-600.
12. Α. Παπαβασιλείου, «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας & αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt», Διδακτορική Διατριβή, (2009) ΕΜΠ, Αθήνα.
13. R. J. Farrauto, R. M. Heck, Catal. Today 51 (1999) 351-360.
14. B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, «NO_x Storage and Reduction for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment», Ch.7 pp.161-196, «Diesel Engine-Combustion, Emissions & Condition Monitoring», Saiful Bari, (2013) CC Intech.
15. N. R. Collins, M. V. Twigg, Top. In Catal. 42-43 (2007) 323-332.
16. R. J. Farrauto, R. M. Heck, Catal. Today 55 (2000) 179-187.
17. Z. Hu, R. Heck, H. Rabinowitz, U.S. Pat. «Close Coupled Catalyst» (2001) A.Δ. US 20010036432 A1.
18. H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, J. of Catal. 216 (2003) 433-442.

19. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, J. of Catal. 214 (2003) 220-233.
20. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1474898489547&uri=CELEX:32007R0715> ,
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX:32008R0692>
21. M. V. Twigg, Catal. Today 117 (2006) 407-418.
22. M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today 10 (1991) 57-71.
23. M. V. Twigg, Phil. Trans. R. Soc. A 363 (2005) 1013-1033.
24. S. Matsumoto, Catal. Today 90 (2004) 183-190.
25. M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I. V. Yentekakis, R. Lambert, J. of Catal. 193 (2000) 330-337.
26. M. D. Amiridis, T. Zhang, R. J. Farrauto, Appl. Catal. B: Environm. 10 (1996) 203-227.
27. P. Ciambelli, P. Corbo, F. Migliardini, Catal. Today 59 (2000) 279-286.
28. A. Fritz, V Pitchon, Appl. Catal. B: Environm. 13 (1997) 1-25.
29. F. Nakajima, Catal. Today 10 (1991) 1-20.
30. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports>
31. R. Zhang, D. Shi, Y. Zhao, B. Chen, J. Xue, X. Liang, Z. Lei, Catalysis Today 175 (2011) 26-33.
32. S. Cai, D. Zhang, L. Shi, J. Xu, L. Zhang, L. Huang, H. Li, J. Zhang, Nanosc. 6 (2014) 7346-7353.
33. J. Kašpar, C. de Leitenburg, P. Fornasiero, A. Trovarelli, M. Graziani, J. Catal. 146 (1994) 136-143.
34. T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, Appl. Catal. B: Environm. 30 (2001) 287-292.
35. M.A. Gomez-Garcia, V. Pitchon, A. Kiennemann, Environm. Inter. 31 (2005) 445-467.
36. P. Friedlingstein, R.A. Houghton, G. Marland, J. Hackler, T.A. Boden, T. J. Conway, J.G. Canadell, M.R. Raupach, P. Ciais, C. Le Quéré, Nat. Geosc. 3 (2010) 811-812.

37. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on «Carbon Dioxide Capture and Storage», Cambridge Univ. Press (2005) pp. 1-443.
38. A. C. Stern, E. Professor, J. of the Air Pol. Control Ass., 32(1) (1982) 44-61.
39. U.S EPA, Emission Facts, EPA420-F-99-017 (1999) 1-4.
40. <http://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-70-220-eeec>
41. Tier 2 Motor Vehicle Emission Standards and Gasoline Sulfur Control Requirements, <https://www3.epa.gov/tier2/>, <https://www3.epa.gov/otaq/tier3.htm>
42. <http://equitablegrowth.org/report/environmental-regulation-technological-development-u-s-auto-industry/>
43. <http://www.transportpolicy.net/index.php?title=EU: Light-duty: Emissions>
44. http://www.cchem.berkeley.edu/molsim/teaching/fall2009/catalytic_converter/bkgcatcon.html
45. P. Avila, M. Montes, E. E. Miro´, Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.
46. H. Santos, M. Costa, Energy Conv. & Manag. 49 (2008) 291-300.
47. J. L. Williams, Catal. Today 69 (2001) 3-9.
48. F. Basile, G. Fornasari, A. Grimandi, M. Livi, A. Vaccari, Appl. Catal. B: Environm. 69 (2006) 58-64.
49. M. Shelef, G. W. Graham, Catal. Rev. Sci. Eng. 36(3) (1994) 433-457.
50. H. Chen, H. R. Chang, Johnson Matthey Technol. Rev. 59 (1) (2015) 64-67.
51. X. Wu, B. Yang, D. Weng, J. Alloys Comp, 376 (2004) 241-245.
52. G. W. Graham, H. -W. Jen, W. Chun, R. W. McCabe, Catal. Let. 44 (1997) 185-187.
53. P. Forzatti, L. Lietti, Catal. Today 52 (1999) 165-181.
54. X. Chen, Y. Liu, G. Niu, Z. Yang, M. Bian, A. He, Appl. Catal. A: General 205 (2001) 159-172.
55. A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, Appl. Catal. B: Environm. 28 (2000) L77-L81.
56. V. G. Papadakis, C. A. Pliangos, I. V. Yentekakis, X. E. Verykios, C. G. Vayenas, Catal. Today 29 (1996) 71-75.
57. K. C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng. 35(4) (1993) 457-481.
58. H. Muraki, G. Zhang, Catal. Today 63 (2000) 337-345.

59. G. W. Graham, A. E. O'Neill, A. E. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 437-445.
60. P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, *J. of Catal.* 240 (2006) 182–193.
61. Z. Ma, S. Dai, «Stabilizing Gold Nanoparticles by Solid Supports», Ch. 1, pp.1-26, «Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis», Z. Ma, S. Dai (2014) RoyalSoc. of Chem.
62. A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373-2419.
63. Δ. Γιασαράκη, «Ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών με βάση τον άνθρακα για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου», Διδακτορική Διατριβή (2013) Τμ. Μηχ. Επιστ. Υλικών, Ιωάννινα.
64. Ε. Κούβελος, «Εμπλουτισμός φυσικού αερίου με χρήση ζεόλιθων», Διδακτορική Διατριβή (2012) ΕΜΠ, Αθήνα.
65. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, «Adsorption, Surface Area and Porosity» (1967) Academic Press, London, NewYork.
66. D. H. Everett, *Pure and Appl. Chem.*,31(4) (1972) 577-638.
67. IUPAC, «Compendium of Chemical Terminology-Gold Book», 2.3.3 pp.1-1622 (2014), <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>
68. R. T. Yang, «Adsorbents: Fundamentals and Applications» pp.1-410 (2003), Wiley & Sons, New York.
69. J. W. McBain, *Phil. Mag. S.* 618(108) (1909) 916–935.
70. K. Kaneko, *J. of MembraneScience*96(1) (1994) 59–89.
71. J. Haber, *Pure & Appl. Chem.* 63(9) (1991) pp. 1227-1246.
72. J. U. Keller, R. Staudt, M. Tomalla, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*96(1) (1992) 28-32.
73. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. of the Am. Chem. Soc.* 62(7) (1940) 1723–1732.
74. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, «Sing adsorption, surface and porosity», (1982) pp.1-303, 2nd ed., Academic Press.
75. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.* 66 (8) (1994) 1739–1758.

76. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) (2015) 1051–1069.
77. I. Langmuir, *J. of the Am. Chem. Soc.* 38(11) (1916) 2221-2295.
78. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. of the Am. Chem. Soc.* 60(2) (1938) 309-319.
79. K. S. W. Sing, *Pure and Appl. Chem.* 57(4) (1985) 603–619.
80. J. Rouquerol, P. Liewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surf. Sc. and Catal.* 160 (2007) 49-56.
81. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2317-2326.
82. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
83. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Lett. to Nature* 359 (1992) 710-712.
84. C. T. Kresge, W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.* 2013.
85. N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* 8(8) (1996) 1682–1701.
86. A. Firouzi, A. Monier, L. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. Walker, J. Zasadniski, C. Glinka, J. Nicol, D. I. Margolese, G. D. Stucky, B. Chmelka, *Science* 267 (1995) 1138-1143.
87. X. S. Zhao, G. Lu, G. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2075-2090.
88. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
89. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
90. N. Wolff, S. Gerth, P. Gutfreund, M. Wolff, *Soft Matter.* (2014) Royal Soc. of Chem.
91. K. Kang, H. Rhee, *Micr. Mes. Mater.* 84 (2005) 34-40.
92. J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Comm.* (2000) 1159-1160.
93. Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107(7) (2007) 2821-2860.

94. D. G. Choi, S.M. Yang, *J. of Coll. and Inter. Sc.* 261 (2003) 127-132.
95. Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, *Chem. Comm.* (2007) 897–926.
96. V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Adv. In Coll. and Inter. Sc.* 142 (2008) 67-74.
97. C. J. Brinker, *J. of non Cryst. Solids* 100 (1988) 31-50.
98. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
99. A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, M. Impéror-Clerc, D. Durand, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22780-22790.
100. S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Telmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3366-3374.
101. S. Ruthstein, V. Frydman, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 9016-9022.
102. H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffman, G. Weinberg, D. Su, R. Schlogl, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441.
103. J. Sun, H. Zhang, R. Tian, M. Ding, X. Bao, D. S. Su, H. Zou, *Chem. Comm.* (2006) 1322-1324.
104. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
105. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* 27 (2003) 73-79.
106. R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11465-11471.
107. A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, N. Boukos, Q. Xin, P. Cool, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 343–357.
108. D. A. Tomalia, J. M. J. Frechet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 2719-2728.
109. A. Carlmark, C. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 352-362.
110. C. M. Paleos, D. Tsiourvas, Z. Sideratou, L. A. Tziveleka, *Exp. Opin. Drug Deliv.* 7(12) (2010) 1387-1398.

111. E. Abbasi, S. F. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. T. Nasrabadi, S. W. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejati-Koshki, R. Pashaei-Asl, *Nanosc. Res. Lett.* 9:247 (2014) 1-10.
112. A. M. Caminade, D. Yanc, D. K. Smithd, *Chem. Soc. Rev.* (2015).
113. Higashihara T., Segawa Y., Sinananwanich W., Ueda M., *Polym. J.* 44 (2012) 14-29.
114. D. Tsiourvas, A. Tsetsekou, A. Papavasiliou, M. Arkas, N. Boukos, *Micr. & Mes. Mat.* 175 (2013) 59-66.
115. D. Wang, T. Zhao, X. Zhu, D. Yana, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* (2014).
116. C. J. Hawker, J. M. J Frechet, *Acs. Sym. Ser.* 624 (1996) 132-144.
117. M. Mammen, S. K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 2754-2794.
118. M. Arkas, L. Eleades, C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *J. of Appl. Pol. Sc.* 97 (2005) 2299-2305.
119. G. M. Dykes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 903-918.
120. T. Witoon, *Mat. Chem. and Phys.* 137 (2012) 235-245.
121. M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E.M. Mattausch, R. Perfler, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2771–2777.
122. E. Roussi, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, A. Karantonis, *Surf. & Coat. Technol.* 205 (2011) 3235-3244.
123. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216-3251.
124. R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Perez, *Appl. Sur. Sc.* 256 (2010) 5323-5328.
125. B. L. Rivas, K. E. Geckeler, *Adv. in Pol. Sc.* 102 (1992) 171-188.
126. A. von Zelewsky, L. Barbosa, C. W. Schlapfer, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 229-246.
127. S. Kobayashi, K. Hiroishi, M. Tokunoh, T. Saegusai, 20 (1987) 1496-1500.
128. T. D. Perrine, W. R. Landis, *J. of Polym. Sc.: PartA-1* 5 (1967) 1993-2003.
129. P. E. Duru, S. Bectas, O. Genc, S. Patir, A. Denizli, *J Appl Polym Sc.* 81 (2001) 197-205.
130. C. Bertagnolli, A. Grishin, T. Vincent, E. Guibal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 2461-2470.

131. C. Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, *Water Air Soil Pollut.* 192 (2008) 337-348.
132. R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, *Water Research* 38 (2004) 593-600.
133. Y. Jung, J. W. Yeon, Y. K. Ha, *Sol. State Phen.* 119 (2007) 303-306.
134. M. H. Yun, J. W. Yeon, J. H. Kim, H. I. Lee, J. M. Kim, S. Kim, Y. Jung, *Macr. Res.* 19(5) (2011) 421-426.
135. Y. Jung, H. I. Lee, J. H. Kim, M. H. Yun, J. Hwang, D. H. Ahn, J. N. Park, J. H. Boo, K. S. Choi, J. M. Kim, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4663-4668.
136. Ning W., Wijeratne S., D. Jinlan, Bruening M. L., *ACS Appl. Mater. Inter.* 7 (2015) 2575-2584.
137. N. Pal, E. B. Cho, A. K. Patra, D. Kim, *ChemCatChem* 8 (2016) 285-303.
138. A. Trovarelli, *Comm. on Inorg. Chem.* 20(1-6) (1999) 263-284.
139. S. Colussi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. of All. & Comp.* 374 (2004) 387-392.
140. A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sc. and Eng.*, 38(4) (1996) 439-520.
141. E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. of All. & Comp.* 408-412 (2006) 1096-1102.
142. C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207-225.
143. R. Di Monte, J. Kašpar, *Top. in Catal.* 28(1-4) (2004) 47-57.
144. J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285-298.
145. Q. Dai, X. Wang, G. Chen, Y. Zheng, G. Lu, *Micr. & Mes. Mat.* 100 (2007) 268-275.
146. S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, R. Kumar, *J. of Catal.* 207 (2002) 213-223.
147. O. Y. Gutiérrez , E. Ayala , I. Puente, T. Klimova, *Chem. Eng. Comm.* 196 (2009) 1163-1177.
148. T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 199-218.
149. M. Y. Kim, S. M. Park, G. Seo, K. S. Song, *Catal. Lett.* 138 (2010) 205-214.
150. Q. Yu, X. Yao, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, *Appl. Catal. A: General* 423-424 (2012) 42-51.
151. S. Y. Chen, L. Y. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4174-4180.
152. L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micr. & Mes. Mat.* 101 (2007) 250-255.

153. D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: General* 253 (2003) 545-602.
154. R. H. Acuña, R. Nava, C. L. P. Ledesma, J. L. Romero, G. A. Núñez, B. Pawelec, E. M. R. Muñoz, *Rev. Mat.* 6(2013) 4139-4167.
155. J. M. R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. O. Pastore, *Langmuir* 26(8) (2010) 5791-5800.
156. Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9739-9744.
157. Y. Yue, A. Gédéon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinoza, J. Fraissard, *Chem. Commun.* 19 (1999) 1967-1968.
158. B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux, *Micr. & Mes. Mater.* 121 (2009) 7-17.
159. J. Wang, Q. Liu, *Solid State Commun.* 148 (2008) 529-533.
160. P. Bhange, D. S. Bhange, S. Pradhan, V. Ramaswamy, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 176-184.
161. R. Zhang, D. Shi, Y. Zhao, B. Chen, J. Xue, X. Liang, Z. Lei, *Catal. Today* 175 (2011) 26-33.
162. A. Vinu, V. Murugesan, W. Bohlmann, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11496-11505.
163. S. Wu, Y. Han, Y. C. Zou, J. W. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Z. Liu, F. S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 2004 486-492.
164. Z. Mu, J. J. Li, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *Micr. & Mes. Mat.* 113 (2008) 72-80.
165. D. Li, G. Chen, X. Wang, *J. of Rare Earths* 26(5), (2008) 717-721.
166. K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. L. Tidahy, H. Benaissa, A. Aboukais, *Appl. Catal. A: General* 351 (2008) 82-87.
167. X. Sheng, Y. Zhou, Y. Duan, Y. Zhang, M. Xue, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 677-683.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Παρασκευή νανοπορωδών καταλυτικών υλικών μέσω συνεργιστικής αυτοοργάνωσης πυριτικού πλέγματος με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή.

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα μεσοπορώδη υλικά πυριτικής βάσης έχουν ελκύσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον κυρίως λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους, που επιτρέπουν την χρήση τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Τα εν λόγω χαρακτηριστικά, συνοψίζονται στην μοναδική αρχιτεκτονική του πυριτικού σκελετού και συγκεκριμένα στην υψηλή ειδική επιφάνεια, στο υψηλό πορώδες και στους ρυθμιζόμενου μεγέθους οργανωμένους μεσοπόρους. Τα παραπάνω, καθιστούν αυτού του τύπου τα ανόργανα υλικά εξαιρετους υποψηφίους για καταλυτικά υποστρώματα, καθώς αφενός μεν επιτρέπουν την υψηλή διασπορά των ενεργών καταλυτικών φάσεων στην πορώδη ανόργανη μήτρα, αφετέρου διευκολύνουν την μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων [1,2].

Πράγματι, ο εγκλεισμός των νανοσωματιδίων σε μεσοπορώδεις δομές, θεωρείται ως ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος ελέγχου τόσο του μεγέθους και του σχήματος, όσο και της υψηλής διασποράς. Παράλληλα, είναι δυνατή η αποτροπή ή η μείωση φαινομένων συσσωμάτωσης της ενεργού φάσης, τα οποία συμβαίνουν κατά κόρον σε συμβατικούς, μη πορώδεις φορείς [1,2,3]. Έχει αποδειχθεί, πως το μέγεθος των ενεργών φάσεων σχετίζεται άμεσα με τις καταλυτικές ιδιότητες του υλικού, επιδρώντας στην εκλεκτικότητα και την μετατροπή των αέριων ρύπων [4]. Επιπλέον, ο υψηλός βαθμός διασποράς, δηλαδή η ομοιόμορφη εναπόθεση των καταλυτικά ενεργών συστατικών στο υπόστρωμα, οδηγεί σε αύξηση των επιφανειακών ενεργών κέντρων, και ως εκ τούτου σε καλύτερες αποδόσεις του καταλύτη. Μεταξύ άλλων, ιδιαίτερα κρίσιμος παράγοντας για την επίτευξη καλής διασποράς της ενεργού φάσης, είναι η εκάστοτε μεθοδολογία που επιλέγεται για την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων στο εσωτερικό των μεσοπορωδών καναλιών [5,6].

Οι συνηθέστερες τεχνικές που εφαρμόζονται για την παρασκευή υποστηριγμένων καταλυτών είναι ο εμποτισμός, η ενεργοποίηση του μεσοπορώδους σκελετού με

επιλεγμένες οργανικές ομάδες που έχουν την ικανότητα δέσμευσης μετάλλων και η “απευθείας” (in situ) προσθήκη των καταλυτικώς ενεργών συστατικών στο μίγμα σύνθεσης [2,3,6,7,8,9,10,11]. Υπάρχουν δύο τρόποι εμποτισμού ενός πορώδους υποστρώματος με διάλυμα μετάλλου. Ο ένας έγκειται στην προσθήκη όγκου διαλύματος ίσου (ή και λιγότερου) με τον όγκο των πόρων του υλικού υποστήριξης (incipient wetness impregnation), ενώ ο άλλος στον εμποτισμό του υποστρώματος με περίσσεια διαλύματος (wet impregnation). Οι “απευθείας” (in situ ή direct) τεχνικές που επίσης εφαρμόζονται, περιλαμβάνουν την εισαγωγή είτε ήδη σχηματισμένων νανοσωματιδίων ή μεταλλικών προδρόμων στο μίγμα σύνθεσης [3,5,13]. Αν και οι τελευταίες διαδικασίες πλεονεκτούν ως προς την ευκολία, το χαμηλό κόστος και την δυνατότητα ανακλιμάκωσης (up-scaling), υπολείπονται στη διασπορά της ενεργού φάσης, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις υψηλής φόρτισης σε μέταλλο. Σε αυτές τις περιπτώσεις ευνοείται ο σχηματισμός μεγάλων μεταλλικών συσσωματωμάτων [6]. Αντιθέτως, η τροποποίηση του εσωτερικού των μεσοκαναλιών με συγκεκριμένα οργανικά μόρια (κυρίως οργανοσιλάνια), θεωρείται ως μια πιο αποτελεσματική προσέγγιση για την καλύτερη διασπορά της καταλυτικής φάσης στο εσωτερικό του υποστρώματος. Η εισαγωγή των εν λόγω ομάδων, πραγματοποιείται μέσω τεχνικών μετα-εμβολιασμού (post-grafting) ή συν-συμπύκνωσης (co-condensation) [3,7,12]. Μολαταύτα, αν και οι προαναφερθείσες μέθοδοι κρίνονται ως αποτελεσματικές στην ενσωμάτωση και την καλή διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην μεσοπορώδη μήτρα, είναι χρονοβόρες, ενεργειακά απαιτητικές και περιλαμβάνουν πολλά πειραματικά στάδια, αυξάνοντας έτσι σημαντικά το κόστος παρασκευής του καταλύτη [5,14].

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, κυρίως λόγω της πολυλειτουργικότητας τους που προκύπτει από την μοναδική μοριακή αρχιτεκτονική τους, αλλά και του χαμηλού κόστους και της εύκολης διαθεσιμότητας τους [15,16]. Συγκεκριμένα, η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI), που είναι φθηνή και άμεσα διαθέσιμη σε πληθώρα μοριακών βαρών, διαθέτει μεγάλο αριθμό αμινομάδων (α -, β -, γ -ταγείς), ικανών για την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων (π.χ. Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} κ.ά.) υπό υδατικά διαλύματα. Συνεπώς, η ενσωμάτωση της στην ανόργανη μήτρα και η παράλληλη χρήση της ως παράγοντας ρύθμισης της δομής, θα μπορούσε να οδηγήσει, τόσο στην σύνθεση προσροφητικών υλικών για απορρύπανση υδάτων και

δέσμευση CO₂, όσο και στην παρασκευή νανοπορωδών συστημάτων ενεργοποιημένων με επιλεγμένα μέταλλα για καταλυτικές εφαρμογές [15,16,17,18,19,20].

Ορμώμενοι από τις μοναδικές δομικές και χημικές ιδιότητες της πολυαιθυλενιμίνης, προχωρήσαμε στην ανάπτυξη δύο καινοτόμων πειραματικών διαδικασιών που πλεονεκτούν ως προς την ευκολία και το κόστος, και αφορούν στην παρασκευή μεσοπορωδών καταλυτικών πυριτικών υλικών. Στις προτεινόμενες μεθόδους χρησιμοποιείται η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) τόσο ως ροφητής μετάλλων, όσο και ως δευτερογενής παράγοντας ρύθμισης της δομής του πορώδους δικτύου. Εν συντομία, οι δύο προτεινόμενες συνθετικές πορείες περιλαμβάνουν:

- Την εισαγωγή της πολυαιθυλενιμίνης στο μίγμα σύνθεσης που περιέχει το συμπολυμερές P123 ως το κυρίως εκμαγείο και το TEOS ως πηγή πυριτίας. Η ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων πραγματοποιείται σε δεύτερο χρόνο με εμποτισμό (“απευθείας” ή *in situ* προσθήκη του ροφητή μετάλλων/ Μέθοδος 2 σταδίων).
- Την ενός σταδίου (“απευθείας”) προσθήκη ήδη συμπλοκοποιημένης με το επιθυμητό μέταλλο πολυαιθυλενιμίνης στο αντιδρών μίγμα (“απευθείας” –*in situ* προσθήκη του συμπλόκου ροφητής-μέταλλο/ Μέθοδος 1 σταδίου).

Το αρχικό pH του διαλύματος και το μοριακό βάρος της πολυαιθυλενιμίνης, αποτέλεσαν τις βασικές πειραματικές παραμέτρους που εξετάστηκαν ως προς τον βαθμό επίδρασης τους στις ιδιότητες των υλικών. Ο εκτενής χαρακτηρισμός των συντιθέμενων δειγμάτων (XRD, ποροσιμετρία N₂, EPMA, UV-vis/DR, SEM και TEM), βοήθησε στην μελέτη του σχηματισμού της πυριτικής μεσοδομής μετά την προσθήκη της PEI ή PEI-M⁺². Επιπλέον, προσδιορίστηκε το ποσοστό της τελικής φόρτισης σε μέταλλο, καθώς και ο βαθμός διασποράς του στον πυριτικό σκελετό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική μελέτη της ενεργότητας των καταλυτικών υλικών σε εφαρμογές de-NO_x, μέσω αναγωγής των NO ρύπων από CO υπό στοιχειομετρικές συνθήκες.

3.2 Πειραματικό μέρος

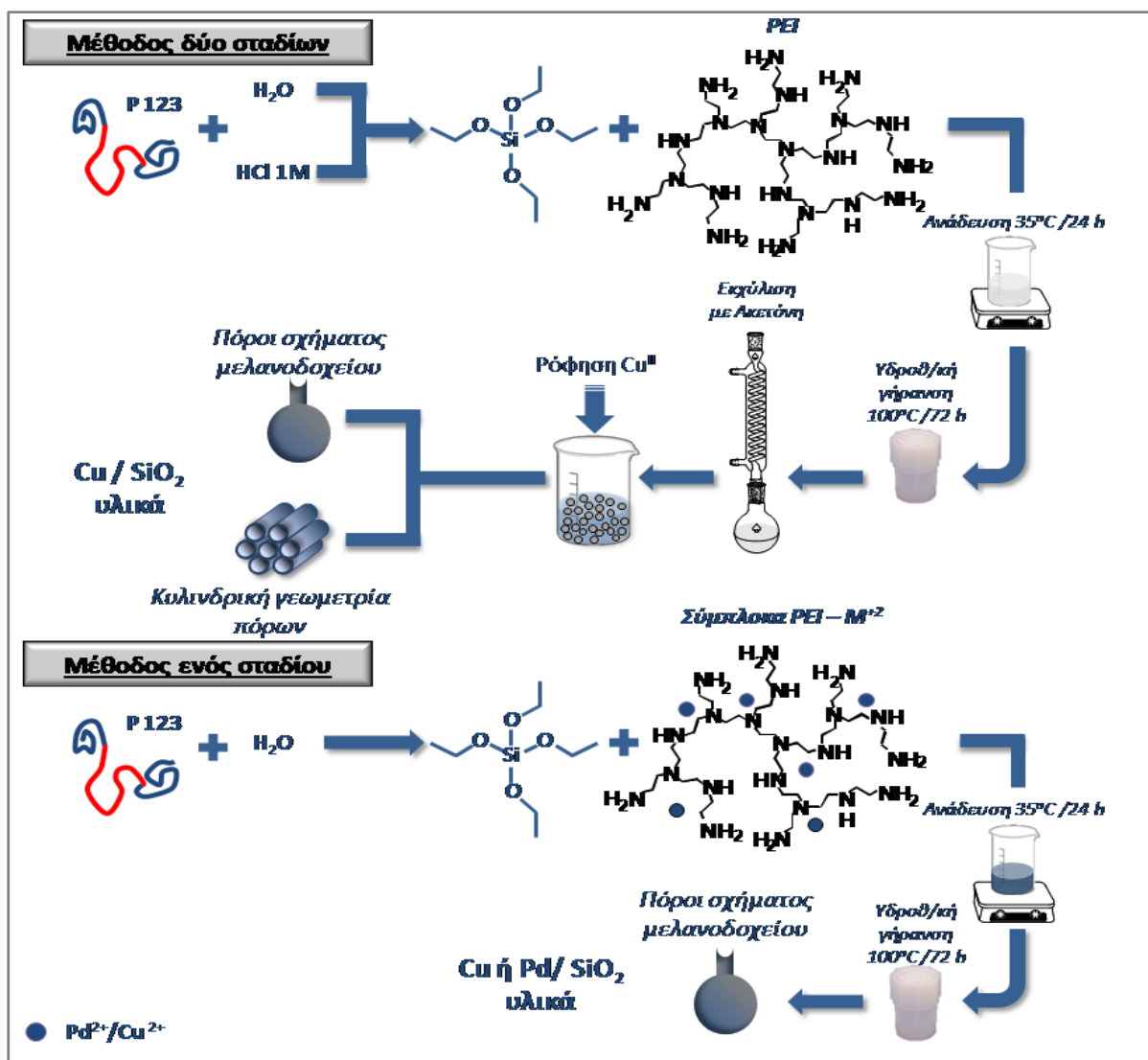
Στο Σχήμα 20, συνοψίζεται το πειραματικό πρωτόκολλο παρασκευής μεταλλικών νανοσωματιδίων υποστηριγμένων σε πορώδεις πυριτικές δομές, μέσω της

“απευθείας” προσθήκης του ροφητή μετάλλων ή του συμπλόκου ροφητή-μετάλλου. Η πρώτη μέθοδος, περιλαμβάνει την εισαγωγή της πολυαιθυλενιμίνης κατά την αρχική σύνθεση του υλικού, συνοδευόμενη σε επόμενο στάδιο από την φόρτιση σε μέταλλο. Το τελευταίο, λαμβάνει χώρα με εμποτισμό της οργανικώς τροποποιημένης πυριτίας σε επιλεγμένο διάλυμα νιτρικού άλατος του μετάλλου για την ρόφηση των μεταλλοιδίων. Στην δεύτερη περίπτωση, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται σε ένα μόνο πειραματικό στάδιο, μέσω της προσθήκης πολυαιθυλενιμίνης, η οποία έχει ήδη προσροφήσει χαλκό ή παλλάδιο, στο αντιδρών μίγμα.

3.2.1 Σύνθεση καταλυτικών υλικών με “απευθείας” (in-situ) προσθήκη ροφητή - Μέθοδος δύο σταδίων

Η μέθοδος συνεργιστικής αυτοοργάνωσης του πυριτικού πλέγματος με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, περιλαμβάνει την διάλυση του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pluronic P123 (2.5g) σε 50ml H₂O υπό ανάδευση, ακολουθούμενη από την στάγδην προσθήκη του TEOS (3.11ml) στους 35°C, σε δύο διαφορετικά αρχικά pH (ισχυρώς όξινο και ουδέτερο). Στην συνέχεια, αφού εισαχθεί κατάλληλη ποσότητα πολυαιθυλενιμίνης (1.56g) με MB 2000 (αναλογία NH₂:NH:N= 1.30:1.22:1.0) ή 5000 (αναλογία NH₂:NH:N= 1.1:1.23:1.0, BASF), το μίγμα αντίδρασης αφήνεται για ανάδευση στους 35°C, για επιπλέον 24h. Στην περίπτωση που εφαρμόζονται ουδέτερες αρχικές συνθήκες pH, προστίθεται επιπλέον συγκεκριμένη ποσότητα άλατος NaF (NaF/TEOS≈5mol%). Ακολουθεί υδροθερμική κατεργασία του κολλοειδούς διαλύματος σε αυτόκλειστο δοχείο στους 100°C για 72h. Τα προκύπτοντα στερεά, αφού παραλαμβάνονται με φυγοκέντρηση (9000rpm, 2min) και ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου, είτε περνούν στο στάδιο της έψησης για την παρασκευή των μητρικών πυριτικών δειγμάτων αναφοράς, ή εκχυλίζονται με ακετόνη στους 56°C για 24h, για την απομάκρυνση του οργανικού επιφανειοδραστικού (P123). Στην τελευταία περίπτωση, η φόρτιση με μέταλλο πραγματοποιείται σε δεύτερο χρόνο, εμποτίζοντας το υβριδικό υλικό με υδατικό διάλυμα Cu(NO₃)₂•3H₂O 10500 ppm (αναλογία κόνεως:διαλύματος 250mg:2.5ml) και αναδεύοντας το μίγμα σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Κατά την διάρκεια

αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα προσρόφηση των ιόντων Cu^{+2} στις κατάλληλες ομάδες συμπλοκοποίησης της πολυαιθυλενιμίνης, η οποία είναι ήδη ενσωματωμένη στην πυριτική μήτρα. Ακολουθεί έκπλυση των στερεών κόνεων με μικρή ποσότητα απεσταγμένου νερού προς απομάκρυνση των μη συμπλοκοποιημένων υπολειμμάτων χαλκού και η ξήρανση τους στους 50°C για 12h. Η απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου και η δημιουργία μεταλλικών νανοσωματιδίων, λαμβάνει χώρα στο τελικό στάδιο της θερμικής κατεργασίας στους 500°C υπό ροή αέρα (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: $1^\circ\text{C}/\text{min}$, παραμονή: 8h, ροή αερίου: $100\text{ml}/\text{min}$).



Σχήμα 20: Πειραματικό πρωτόκολλο των μεθόδων ενός & δύο σταδίων.

3.2.2 Σύνθεση καταλυτικών υλικών με in-situ προσθήκη συμπλόκου ροφητή- M^{+2} (Μέθοδος ενός σταδίου)

Με αυτή τη μέθοδο, είναι δυνατή η παρασκευή μεσοπορωδών πυριτικών υλικών, φορτισμένων με μέταλλο, σε ένα μόνο στάδιο. Για τον σκοπό αυτό, απαιτείται η δημιουργία του συμπλόκου ροφητή-μετάλλου που επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.249g) ή $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.0113g) σε υδατικό διάλυμα πολυαιθυλενιμίνης MB 2000 ή 5000 BASF (1.56g πολυμερούς σε 10ml H_2O). Μετά από ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 8h, το προκύπτων διάλυμα με τα ήδη σχηματισμένα σύμπλοκα PEI- Cu^{2+} ή PEI- Pd^{2+} , προστίθεται στάγδην στο αρχικό μίγμα σύνθεσης το οποίο περιέχει Pluronic P123 και TEOS. Στην συνέχεια, η ίδια ποσότητα NaF εισάγεται στο αντιδρών μίγμα και τα στάδια που ακολουθούν περιλαμβάνουν ανάδευση για 24h στους $35^\circ C$, υδροθερμική κατεργασία στους $100^\circ C$ για 72h, φυγοκέντρηση και ξήρανση του υλικού. Και σε αυτή την περίπτωση, τα τελικά προϊόντα λαμβάνονται μετά από θερμική κατεργασία υπό ροή αέρα στους $500^\circ C$ για 8h, με ρυθμό $1^\circ C/min$.

3.3 Αποτελέσματα - Συζήτηση

3.3.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA)

Ο Πίνακας 4, συγκεντρώνει τα αποτελέσματα της ανάλυσης EPMA, που αφορούν στην τελική φόρτιση των πυριτικών υλικών σε μέταλλο. Όπως φαίνεται και από τις τιμές, το τελικό ποσοστό μετάλλου ποικίλει σημαντικά, παρά την προσθήκη της ίδιας αρχικής συγκέντρωσης πρόδρομου χαλκού στο αντιδρών μίγμα. Υπεύθυνες για αυτές τις διακυμάνσεις, θεωρούνται οι διαφορετικές πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένα το pH, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, και το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε.

Στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο δύο σταδίων σε ισχυρά όξινες συνθήκες, είναι ιδιαίτερος εμφανής τα πολύ χαμηλά ποσοστά

ενσωμάτωσης του μετάλλου (ίχνη χαλκού) στο πυριτικό υπόστρωμα. Επομένως, σε όξινα διαλύματα η προσρόφηση των μεταλλοκατιόντων στην πολυαιθυλενιμίνη επηρεάζεται από την παρουσία H^+ , τα οποία ανταγωνίζονται την προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στα ενεργά κέντρα του πολυμερούς.

Πίνακας 4: Κωδικοποίηση δειγμάτων, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.

Δείγμα	Μέθοδος	pH _{αρχ}	PEI (MB)	Μέταλλο (%wt.) ⁱ	SSA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	Avg.PD (nm)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) ⁱⁱ
PEI-A-2000	Αρχικό υπόστρωμα	όξινο	2000	—	686	1.02	5.96	—
PEI-A-5000	Αρχικό υπόστρωμα	όξινο	5000	—	737	1.05	5.7	—
PEI-A-2000-Cu	2 στάδια	όξινο	2000	0.0	852	0.61	2.9	—
PEI-A-5000-Cu	2 στάδια	όξινο	5000	0.4	779	0.47	2.4	—
PEI-A-5000-Cu-NE	2 σταδίων / Χωρίς Εκχύλιση	όξινο	5000	2.1	990	0.84	3.4	—
PEI-N-2000	Αρχικό υπόστρωμα	ουδέτερο	2000	—	167	0.20	4.8	—
PEI-N-5000	Αρχικό υπόστρωμα	ουδέτερο	5000	—	112	0.11	3.7	—
PEI-N-2000-Cu	2 στάδια	ουδέτερο	2000	6.6	594	0.45	3.1	13
PEI-N-5000-Cu	2 στάδια	ουδέτερο	5000	5.2	561	0.37	2.7	13
PEI-1-2000-Cu	1 στάδιο	ουδέτερο	2000	3.9	464	0.34	2.96	15
PEI-1-5000-Cu	1 στάδιο	ουδέτερο	5000	3.7	587	0.35	2.4	—
PEI-1-5000-Pd	1 στάδιο	ουδέτερο	5000	0.8	558	0.38	2.7	4

ⁱΟι τιμές καθορίστηκαν μετά από ανάλυση EPMA.

ⁱⁱΟι τιμές υπολογίστηκαν από τον τύπο του Scherer και τις κορυφές ανάκλασης Cu (111) ή Pd (111) προσαρμοσμένες με εξίσωση Gauss.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει, ότι το δείγμα PEI-A-2000-Cu-NE στο οποίο παρελήφθη το στάδιο της εκχύλισης, χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μέταλλο μεταξύ των υλικών αυτής της κατηγορίας (2.1%wt. Cu). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι η παρουσία του P123 στην μήτρα ευνοεί την προσρόφηση των

μετάλλων. Αντιθέτως, τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο υπό καθεστώς ουδέτερων συνθηκών pH, επιδεικνύουν σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με εκείνα της στοιχειακής ανάλυσης, η οποία αποκαλύπτει τον μεγαλύτερο βαθμό ενσωμάτωσης του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς στο τελικό στερεό, όταν εφαρμόζονται ουδέτερες (25% wt.) έναντι όξινων συνθηκών pH (< 10% wt.) κατά την σύνθεση.

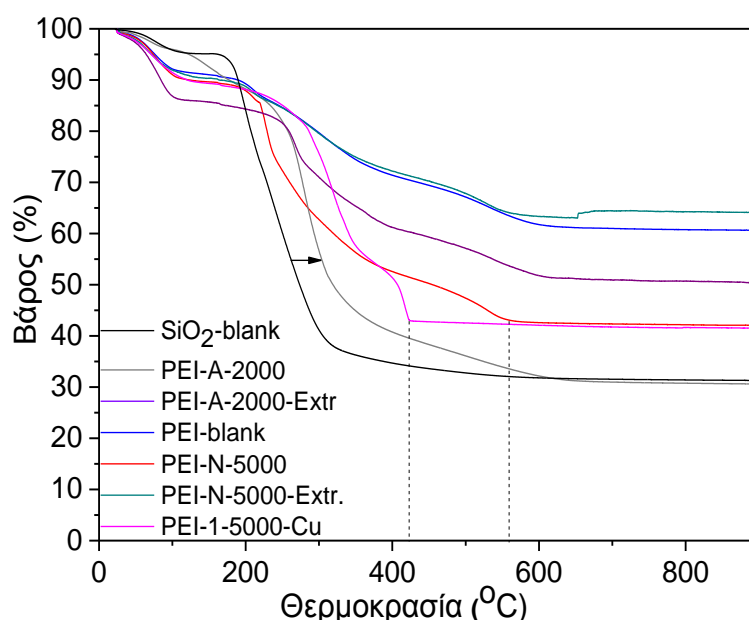
Εκτός από το pH, το MB του πολυμερούς φαίνεται να επηρεάζει το τελικό ποσοστό σε μέταλλο. Βάσει των αποτελεσμάτων, η χρήση πολυαιθυλενιμίνης μικρότερου MB (2000 σε σχέση 5000) επιδρά θετικά στην αύξηση της τελικής φόρτισης σε μέταλλο. Δεδομένου ότι στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ισοδύναμες ποσότητες υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, δηλαδή ποσότητες τέτοιες ώστε τα διαφορετικού MB πολυμερή να διαθέτουν ίδιο αριθμό αμινομάδων, οι εν λόγω διαφορές στα ποσοστά του μετάλλου αποδίδονται στην πιο συμπαγή μακρομοριακή δομή της μεγάλης MB πολυαιθυλενιμίνης. Μια πιο πυκνή μοριακή αρχιτεκτονική, περιορίζει την πρόσβαση των μεταλλικών ιόντων στις εσωτερικές ομάδες, οδηγώντας σε μειωμένη ικανότητα δέσμευσης των μετάλλων [21,22].

Επιπλέον, απευθείας σύγκριση των δύο πειραματικών διαδικασιών, πάντα ως προς το τελικό ποσοστό φόρτισης με μέταλλο, οδηγεί ξεκάθαρα στο συμπέρασμα πως η μέθοδος του ενός σταδίου υπολείπεται τόσο της “απευθείας” προσθήκης πολυαιθυλενιμίνης όσο και του υγρού εμποτισμού (Μέθοδος 2 σταδίων). Κατά την μέθοδο του ενός σταδίου, προστίθεται μικρότερη αρχική ποσότητα μετάλλου στο διάλυμα της πολυαιθυλενιμίνης, για την αποφυγή δημιουργίας υδροξειδίων του χαλκού, η οποία ευνοείται στις βασικές συνθήκες pH που επικρατούν στο υδατικό διάλυμα του πολυμερούς.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι τρέχουσες ανάγκες στον τομέα της κατάλυσης αφορούν την επιμέρους αντικατάσταση ή ελαχιστοποίηση των ευγενών μετάλλων (NMs) [23]. Ως εκ τούτου, στόχος στην περίπτωση του δείγματος φορτισμένου με παλλάδιο, ήταν η διατήρηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο σε χαμηλά επίπεδα. Σε αυτό το πλαίσιο, η εισαγωγή μικρής ποσότητας πρόδρομης ένωσης του παλλαδίου στο υδατικό διάλυμα του πολυμερούς-ροφητή, επέφερε και το χαμηλό ποσοστό τελικής περιεκτικότητας Pd (δείγμα PEI-1-5000-Pd, 0.8% wt.Pd).

3.3.2 Μελέτη αποτελεσμάτων Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Ο βαθμός ενσωμάτωσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του οργανικού περιεχομένου (P123 και PEI) και του πυριτικού σκελετού, μελετήθηκαν μετά από καταγραφή των θερμοσταθμικών αλλαγών, υπό ατμόσφαιρα αέρα. Τα αντίστοιχα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTG) των δειγμάτων, μαζί με εκείνα των υλικών αναφοράς (δείγμα SiO₂-blank που παρασκευάστηκε σε όξινες συνθήκες με χρήση μόνο Pluronic P123 και δείγμα PEI-blank που παρασκευάστηκε σε ουδέτερες συνθήκες με χρήση μόνο πολυαιθυλενιμίνης) παρουσιάζονται στα Σχήματα 21 και 22.

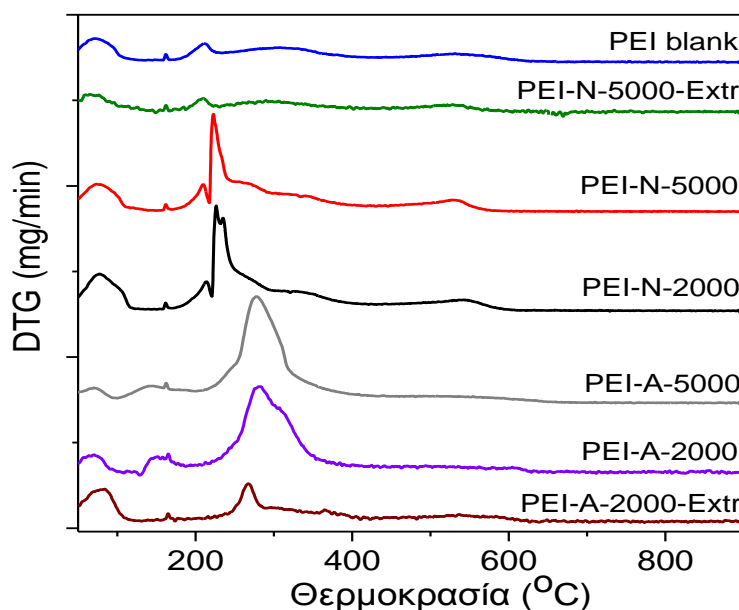


Σχήμα 21: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ TGA δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους 1 & 2 σταδίων μαζί με των δύο δειγμάτων αναφοράς.

Σε όλα τα δείγματα, εντοπίζεται αρχική απώλεια βάρους στους 75°C, που σχετίζεται με την εκρόφηση του φυσικώς προσροφημένου νερού. Οι μεταβολές μάζας που παρατηρούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αποδίδονται στην αποσύνθεση των δύο πολυμερικών ενώσεων που έχουν ενσωματωθεί στην πυριτική μήτρα. Πολύ χρήσιμες παρατηρήσεις μπορούν να εξαχθούν από το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση των πολυμερών. Συγκεκριμένα, η ενιαία και απότομη απώλεια βάρους που εντοπίζεται στους 180-320°C, στο πυριτικό δείγμα αναφοράς,

αποδίδεται στην απομάκρυνση του Pluronic P123, το οποίο υλικό όπως αναφέρθηκε, συντέθηκε για λόγους σύγκρισης σε ισχυρώς όξινες συνθήκες χωρίς την προσθήκη πολυαιθυλενιμίνης.

Από την άλλη πλευρά, τα προφίλ των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες pH (όξινες συνθήκες) με χρήση πολυαιθυλενιμίνης, διαφέρουν από το προηγούμενο, εμφανίζοντας επιπλέον απώλειες βάρους. Η κύρια μεταβολή μάζας που αρχικά αποδόθηκε στην παρουσία του Pluronic P123, εμφανίζεται τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (210-380°C) και συνοδεύεται από δύο πιο ευρείες κορυφές στους 160°C και 550-600°C. Η εν λόγω μετατόπιση στη θερμική αποσύνθεση του οργανικού συμπολυμερούς, οφείλεται πιθανά στις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ επιφανειοδραστικού (P123) και του πυριτικού σκελετού παρουσία της πολυαιθυλενιμίνης, σε ισχυρώς όξινες συνθήκες pH.



Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ DTG δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων & του δείγματος αναφοράς.

Η παραπάνω υπόθεση, πιστοποιείται περαιτέρω από την μελέτη των διαγραμμάτων TGA και DTG της έτερης ομάδας υλικών. Τα διαγράμματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες αρχικές συνθήκες pH είναι πολύ διαφορετικά, και χαρακτηρίζονται από πολλαπλές και διακριτές περιοχές απώλειας βάρους, με εκείνη που αποδίδεται στην παρουσία του Pluronic P123 να εντοπίζεται σε πολύ χαμηλότερα

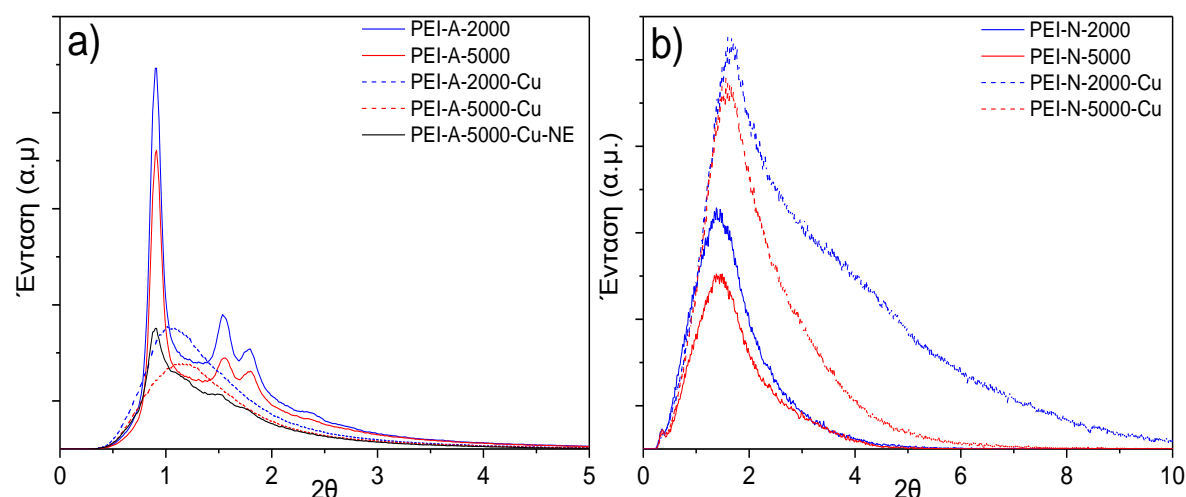
θερμοκρασιακά εύρη (220°C αντί για 280°C) (Σχήμα 22). Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός, ότι η απομάκρυνση της πολυαιθυλενιμίνης συμβαίνει ανεξάρτητα από την αντίστοιχη του Pluronic P123 και αποδίδεται με ξεκάθαρο σήμα στους 210°C, 300°C και 530°C, όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο διάγραμμα DTG (Σχήμα 22, δείγματα PEIblank, PEI-N-5000-Extr, PEI-N-5000 & PEI-N-2000). Επιπλέον, οι εν λόγω κορυφές είναι πιο έντονες υποδεικνύοντας μεγαλύτερο βαθμό ενσωμάτωσης της πολυαιθυλενιμίνης στην πυριτική μήτρα, όταν επικρατούν ουδέτερες συνθήκες pH. Το παραπάνω, υποστηρίζει περεταίρω τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης.

Στο Σχήμα 21 απεικονίζεται η καμπύλη TGA του δείγματος που παρασκευάστηκε μόνο με την προσθήκη πολυαιθυλενιμίνης ως δείγμα αναφοράς, καθώς και εκείνες των υλικών που εκχυλίστηκαν με ακετόνη (PEI-N-5000-Extr, PEI-A-2000-Extr). Η μεγάλη ομοιότητα που παρατηρείται κατά την σύγκριση αυτών των διαγραμμάτων, επιβεβαιώνει την επιτυχή εφαρμογή της διαδικασίας, αφού είναι εμφανής τόσο η παρουσία της πολυαιθυλενιμίνης όσο και η απομάκρυνση του Pluronic P123 μετά το πέρας αυτής. Ωστόσο, μια πιο επιμελής παρατήρηση του διαγράμματος DTG στο δείγμα PEI-A-2000-Extr, αποκαλύπτει την παρουσία κατάλοιπων Pluronic P123, ακόμα και μετά την εκχύλιση (κορυφή στους 270°C) (Σχήμα 22). Το τελευταίο, ενισχύει ακόμα περισσότερο την υπόθεση δημιουργίας ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ του Pluronic P123 και του πυριτικού σκελετού λόγω παρουσίας της πολυαιθυλενιμίνης, όταν εφαρμόζονται όξινες συνθήκες pH.

Τέλος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 21, στα συστήματα με χαλκό που παρασκευάστηκαν σε ένα στάδιο, η κύρια απώλεια βάρους καταγράφεται σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Πιθανή αιτία, είναι η ενδεχόμενη παρεμβολή των συμπλόκων χαλκού στον σχηματισμό της μεσοφάσης. Επιπλέον, η πλήρης απομάκρυνση των οργανικών συστατικών σε όλα τα δείγματα που φορτίστηκαν με μέταλλο (Cu ή Pd), παρατηρείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (υποδεικνύεται με διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 21), γεγονός που υποδηλώνει ξεκάθαρα την καταλυτική δράση του χαλκού ή του παλλαδίου κατά την θερμική αποσύνθεση των Pluronic P123 και πολυαιθυλενιμίνης. Τα δεδομένα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με αντίστοιχες αναφορές της βιβλιογραφίας [24,25].

3.3.3 Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Το Σχήμα 23, απεικονίζει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των μητρικών κόνεων σε μικρές γωνίες. Στην περίπτωση της ομάδας δειγμάτων που συντέθηκαν σε όξινες συνθήκες pH, διακρίνονται και οι τρεις χαρακτηριστικές ανακλάσεις {10}, {11} και {20}, υποδηλώνοντας την παρουσία $r6mm$ εξαγωνικής συμμετρίας (Σχήμα 23a). Συνεπώς, η εισαγωγή του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς στο αντιδρών μίγμα κάτω από αυτές τις συνθήκες, δεν επηρεάζει την παρασκευή ομοιόμορφων καναλόμορφων υλικών με εξαγωνική διευθέτηση μεσοπόρων τύπου SBA-15.

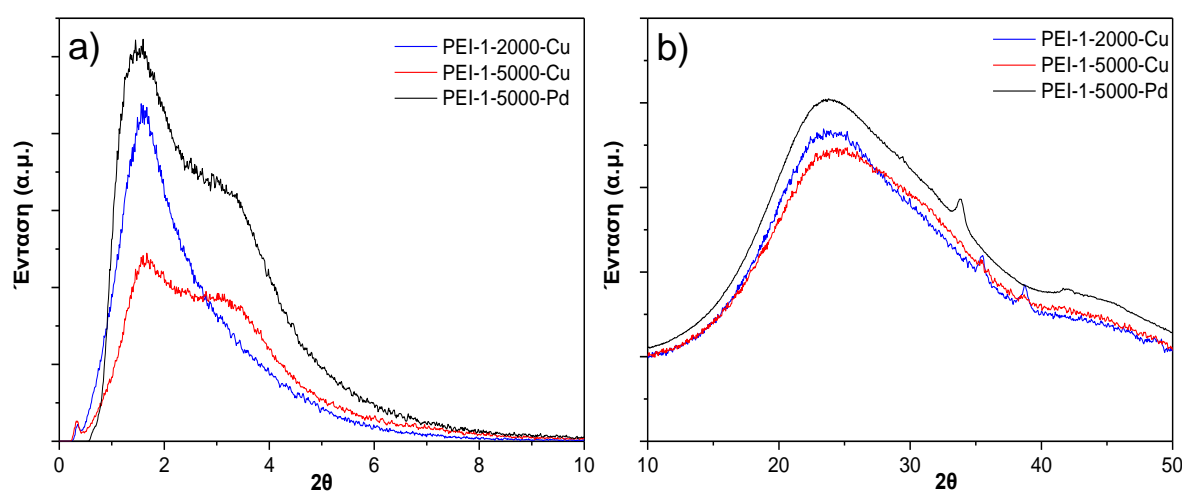


Σχήμα 23: Διαγράμματα XRD σε μικρές γωνίες δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες (a) & ουδέτερες συνθήκες pH (b) με την μέθοδο 2 σταδίων.

Αντιθέτως, παρατηρείται διατάραξη της εν λόγω εξαγωνικής οργάνωσης και ο σχηματισμός όχι τόσο οργανωμένων νανοπορωδών περιοχών στα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερο pH, δεδομένου ότι στο διάγραμμα εμφανίζεται πλέον μία ευρεία κορυφή σε $2\theta=1.42^\circ$ (Σχήμα 23b). Τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας N_2 που υποδεικνύουν την σημαντική επίδραση που έχει το pH του αντιδρώντος μίγματος στην τελική γεωμετρία των σχηματιζόμενων μεσοφάσεων.

Προφανώς, ένα ισχυρώς όξινο περιβάλλον ευνοεί τη συνάθροιση των φορτισμένων μονάδων πολυεθυλενοξειδίου (PEO) του Pluronic P123 με τα κατιονικά πυριτικά είδη, διευκολύνοντας παράλληλα τις αλληλεπιδράσεις τύπου $N^0H^+X^-S^+$ για τον

σχηματισμό της εξαγωνικής μεσοφάσης [12]. Αν και η προσθήκη της πολυαιθυλενιμίνης στο αντιδρών μίγμα υπό αυτές τις συνθήκες (όξινο pH), προκαλεί μικρή αύξηση στην τιμή του pH από 0 έως 0.5, εντούτοις δεν φαίνεται να διαταράσσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Pluronic P123 με τα πυριτικά άλατα. Αντιθέτως, η εισαγωγή του πολυμερούς υπό ουδέτερες αρχικές συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του δείκτη σε αρκετά βασικές περιοχές (pH≈10), οδηγώντας στην καθολική αλλαγή του μηχανισμού που καθορίζει τον σχηματισμό της μεσοφάσης και ως εκ τούτου και την τελική νανοπορώδη δομή.

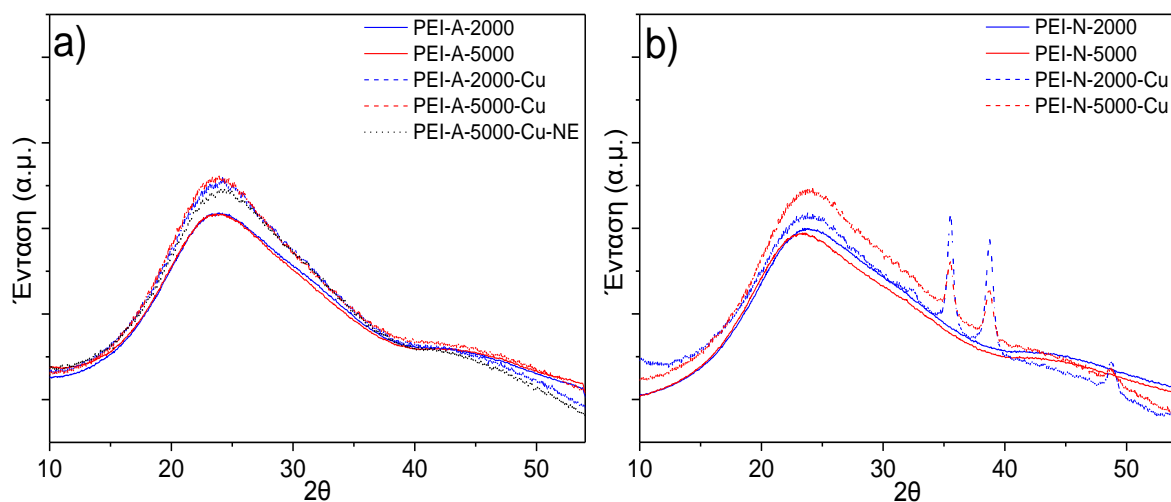


Σχήμα 24: Διαγράμματα XRD σε μικρές (a) & ευρείες γωνίες (b) δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1 σταδίου.

Η εισαγωγή μετάλλων στο νανοπορώδη σκελετό φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις δομικές ιδιότητες των υλικών. Μετά την φόρτιση με μέταλλο, παρατηρείται ελάττωση της δομικής περιοδικότητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες συνθήκες και εκχυλίστηκαν με ακετόνη, όπως επισημαίνει η παρουσία μιας ευρείας, μη συμμετρικής κορυφής σε $2\theta=1.1^\circ$ (Σχήμα 23a). Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο πολυμερών (P123 και PEI) σε όξινες συνθήκες pH, οδηγούν σε απομάκρυνση μέρους της πολυαιθυλενιμίνης κατά το στάδιο της εκχύλισης –που προηγείται της εισαγωγής του μετάλλου- προκαλώντας έτσι διατάραξη της εξαγωνικής συμμετρίας. Από την άλλη μεριά όμως, στα υλικά που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH, η εισαγωγή του μετάλλου ενισχύει τον βαθμό διευθέτησης της πορώδους δομής, όπως φαίνεται από τον ευρύ ώμο αλλά και την παρουσία επιπλέον ασθενών σημάτων σε

μεγαλύτερες τιμές 2θ στα Σχήματα 23b και 24a, αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση, υπεύθυνη θεωρείται η καταλυτική δράση του χαλκού και η απομάκρυνση των υπολειμματικών ποσοτήτων πολυαιθυλενιμίνης από τους μικροπόρους ή από εκείνες τις περιοχές του δικτύου όπου υπάρχουν στενώσεις, που με την σειρά τους δυσχεραίνουν την απομάκρυνση του πολυμερούς κατά την διαδικασία της έψησης. Στην ουσία δηλαδή με την εισαγωγή του μετάλλου στα συγκεκριμένα υποστρώματα, απελευθερώνονται πόροι κατειλημμένοι από το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές, οι οποίοι και δίνουν σήμα στο XRD.

Στην περιοχή των μεγάλων γωνιών, η πολύ ευρεία κορυφή στις 22° που εμφανίζεται στα διαγράμματα όλων των υλικών, σχετίζεται με την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος (Σχήματα 24b και 25). Σε όλα τα δείγματα που συντέθηκαν σε ουδέτερο pH, είναι εμφανείς οι δύο έντονες κορυφές περίθλασης χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής φάσης του τενορίτη (CuO , JCPDS #03-0884) (Σχήματα 24b και 25b). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών όπως υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση Scherer κυμαίνεται μεταξύ 13-15nm (Πίνακας 4).



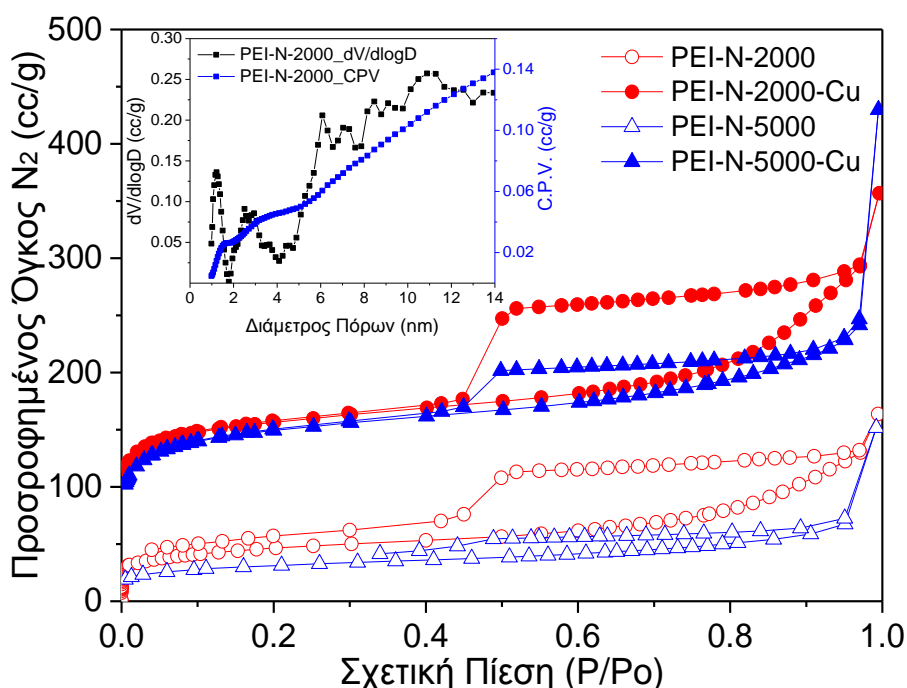
Σχήμα 25: Διαγράμματα XRD σε ευρείες γωνίες, δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες (a) & ουδέτερες συνθήκες pH (b) με την μέθοδο 2 σταδίων.

Η απουσία χαρακτηριστικών κορυφών CuO στο δείγμα PEI-1-5000-Cu, είναι ενδεικτική της εξαιρετικής διασποράς των νανοσωματιδίων μέσα στο πορώδες πυριτικό δίκτυο, με μέγεθος μικρότερο από το όριο ανίχνευσης του οργάνου. Από την άλλη πλευρά, συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης EPMA, η απουσία των εν λόγω ανακλάσεων στις περιπτώσεις των υλικών PEI-A-2000-Cu και PEI-A-5000-Cu, αποδίδεται στο πολύ χαμηλό ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο.

Τέλος, στο διάγραμμα περίθλασης του δείγματος με Pd, διακρίνονται ευρείες και ασθενείς κορυφές PdO (JCPDS #41-1107), υποδεικνύοντας την νανοκρυσταλλική φύση των σωματιδίων (Σχήμα 24b). Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των νανοσωματιδίων PdO ανέρχεται στα 4nm, όπως υπολογίστηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherer.

3.3.4 Μελέτη πορώδων χαρακτηριστικών (N₂ adsorption porosimetry)

Ο προσδιορισμός της πορώδους δομής των παραχθέντων πυριτικών υλικών, πραγματοποιήθηκε μετά από πειράματα προσρόφησης αζώτου στους 77K. Η μορφή των ισόθερμων, επισημαίνει ότι τα δείγματα διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική του πορώδους δικτύου, διαφορές που εξαρτώνται άμεσα από τις εφαρμοζόμενες πειραματικές συνθήκες (Σχήματα 26 έως 28).



Σχήμα 26: Ισόθερμοι Προσρόφησης N₂ μητρικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH (κενά σύμβολα) & των υλικών με Cu με την μέθοδο 2 σταδίων (πλήρη σύμβολα). Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD & CPVD του δείγματος PEI-N-2000.

Οι καμπύλες όλων των μητρικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH, αντιστοιχούν σε ισόθερμους τύπου IV και συνοδεύονται από έναν πολύ

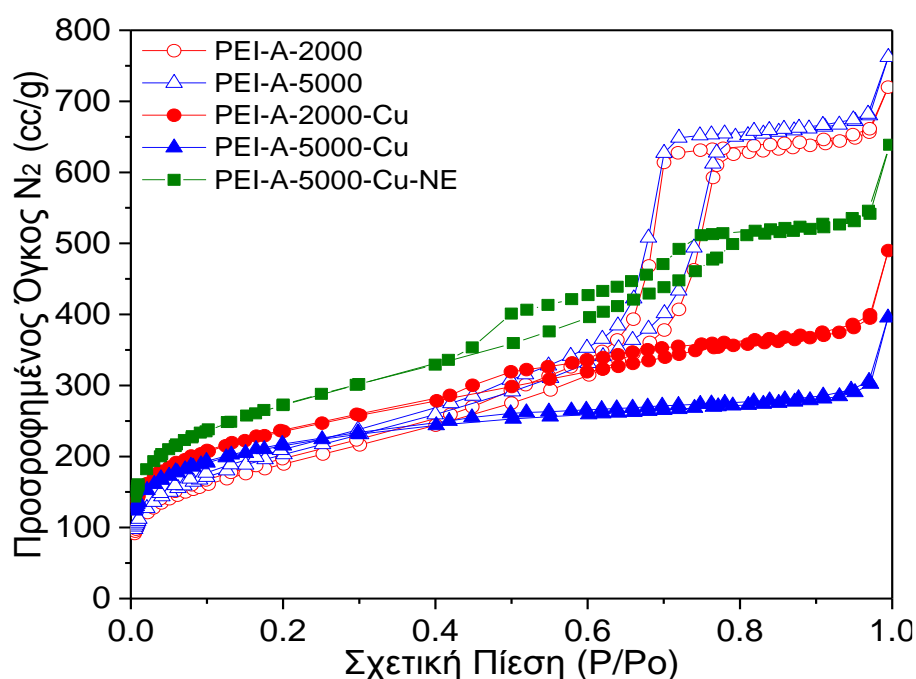
ευρύ βρόχο υστέρησης τύπου H2/ H4 (IUPAC) (Σχήμα 26). Η αρχική προσρόφηση που παρατηρείται σε χαμηλές τιμές σχετικών πιέσεων και οφείλεται στην παρουσία μικροπόρων, συνοδεύεται από σταδιακή αύξηση της ποσότητας του ροφημένου αζώτου σε υψηλότερες τιμές P/P₀. Επιπλέον χαρακτηριστικά αυτών των καμπυλών, αποτελούν η επιβραδυμένη τριχοειδής εξάτμιση (capillary evaporation) και το απότομο βήμα εκρόφησης σε P/P₀=0.45.

Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, η παρουσία ενός ευρέος βρόχου υστέρησης που συνδυάζεται με έναν απότομο κλάδο εκρόφησης και κλείσιμο της ισοθέρμου σε P/P₀=0.45, σχετίζεται με πόρους σχήματος μελανοδοχείου (ink-bottle pores). Η συγκεκριμένη γεωμετρία πόρων απαντάται είτε σε μη οργανωμένα και υψηλώς συνδεδεμένα δίκτυα είτε σε υλικά με καλώς οργανωμένες μεσοπορώδεις δομές (FDU-1 και SBA-16) [26,27]. Συνυπολογίζοντας και τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, η πιο πιθανή πορώδης δομή για αυτή την ομάδα υλικών, είναι η παρουσία ενός μη οργανωμένου δικτύου με διασυνδεδεμένους πόρους σε σχήμα μελανοδοχείου (Σχήμα 26).

Αξιόπιστα δεδομένα για την εκτίμηση των κατανομών μεγέθους πόρων (PSD) των υπό μελέτη πυριτικών υλικών μπορούν να ληφθούν από τον κλάδο προσρόφησης N₂, δεδομένου του σχήματος των αντίστοιχων ισόθερμων (Σχήμα 26 ένθετο) [28,29,30,31]. Όπως φαίνεται οι PSD καμπύλες των εν λόγω δειγμάτων εμφανίζουν ένα μέγιστο στην μικροπορώδη και μια ευρεία κατανομή στην μεσοπορώδη περιοχή, κάτι που άλλωστε αναμένεται από το κεκλιμένο σχήμα του εν λόγω κλάδου ρόφησης. Από την άλλη μεριά, ο κλάδος εκρόφησης δύναται να παρέχει πληροφορίες που αφορούν τον λαιμό του πόρου, δηλαδή την διάμετρο της στενής εισόδου του κύριου σώματος του πόρου [28,32]. Ωστόσο, εάν δεν αποσαφηνιστεί στο κατά πόσο ο επικείμενος μηχανισμός τριχοειδούς εξάτμισης έγκειται σε φαινόμενα φραγής πόρων (percolation ή pore blocking) ή σπηλαιώσης (cavitation), η εκτίμηση της PSD κατανομής από αυτόν τον κλάδο μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Για παράδειγμα, παρουσία φαινομένων σπηλαιώσης, η εκτίμηση της κατανομής από τον κλάδο εκρόφησης, οδηγεί στη λήψη μη ρεαλιστικών αποτελεσμάτων αναφορικά με το μέγεθος του λαιμού του πόρου, κάτι που δεν ισχύει στις περιπτώσεις που επικρατούν φαινόμενα φραγής των πόρων [28,29,33]. Στην προκειμένη περίπτωση, το γεγονός πως όλες οι καμπύλες εμφανίζουν ένα έντονο βήμα εκρόφησης στην ίδια

τιμή σχετικών πιέσεων, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας φαινομένων σπηλαιώσης (Σχήμα 26) [34].

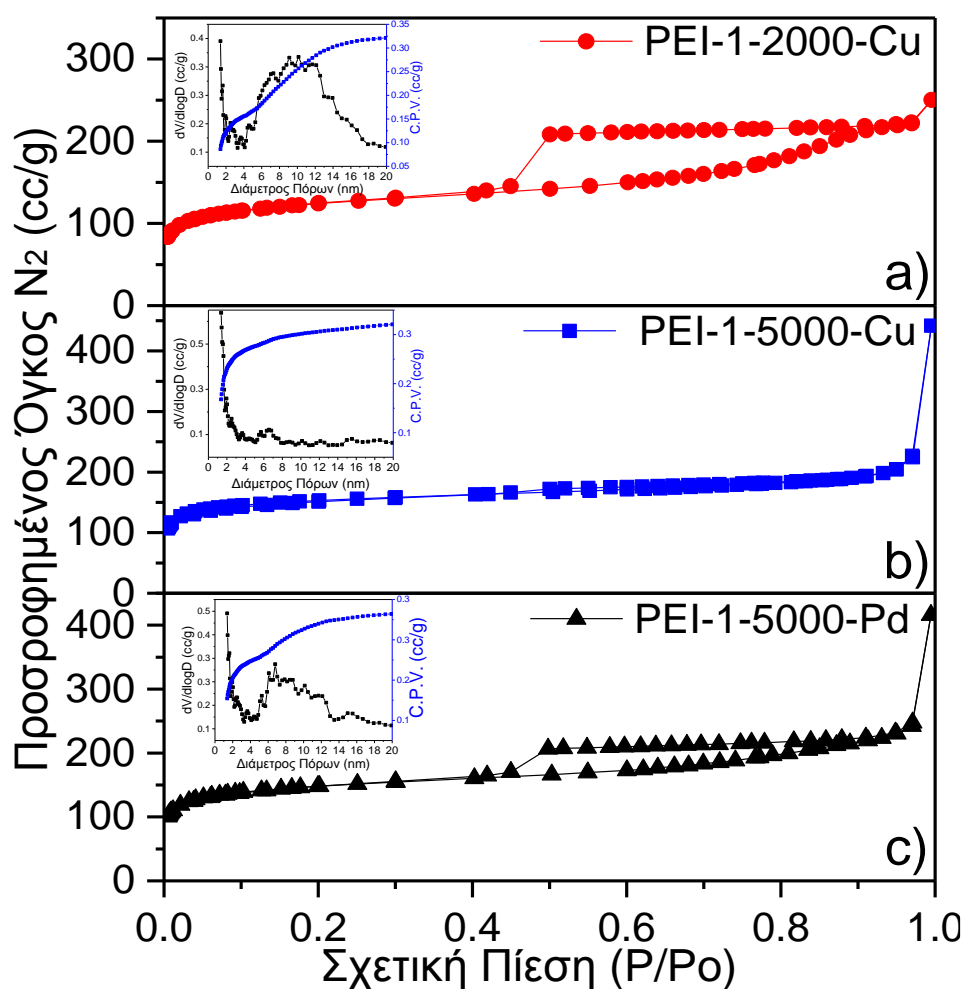
Η μορφή των ισόθερμων των μητρικών δειγμάτων που συντέθηκαν σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον, υποδεικνύει πως όλα τα υλικά αυτής της ομάδας διαθέτουν τα τυπικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών συστημάτων. Οι καμπύλες χαρακτηρίζονται ως τύπου IV, με βρόχο υστέρησης τύπου H1 (IUPAC), και είναι ενδεικτικές των καλώς οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών με κανάλια κυλινδρικής γεωμετρίας (Σχήμα 27). Η ομοιομορφία στο μέγεθος των πόρων, αντικατοπτρίζεται τόσο από τον καλώς σχηματισμένο βρόχο υστέρησης, όσο και από την απότομη κλίση των κλάδων της ισόθερμου. Υποστηρίζεται δε περαιτέρω, από την στενή μονή κατανομή στο μέγεθος πόρων, όπως εκτιμήθηκε από τον κλάδο εκρόφησης N₂ με μέγιστο τα 8.5nm (Σχήμα 29a).



Σχήμα 27: Ισόθερμοι Προσρόφησης N₂ μητρικών δειγμάτων παρασκευασμένων σε όξινες συνθήκες pH (κενά σύμβολα) & των υλικών με Cu με την μέθοδο 2 σταδίων (πλήρη σύμβολα).

Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα πως η εισαγωγή της πολυαιθυλενιμίνης στο αντιδρών μίγμα υπό ισχυρώς όξινες συνθήκες pH, δεν επηρεάζει την κανονικότητα της πορώδους δομής των υλικών τύπου SBA-15, επιβεβαιώνοντας παράλληλα τα αποτελέσματα XRD σε μικρές γωνίες των αντίστοιχων δειγμάτων.

Ενδιαφέρον επιπλέον έχει το γεγονός, πως μετά την ενσωμάτωση του μετάλλου παρατηρείται αισθητή βελτίωση στα πορώδη χαρακτηριστικά των υλικών που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο των δύο σταδίων -ανεξαρτήτως συνθηκών pH-, μεταβολή που είναι σε πλήρη αντίθεση με την καθιερωμένη συνήθη τάση (Σχήματα 26 και 27).

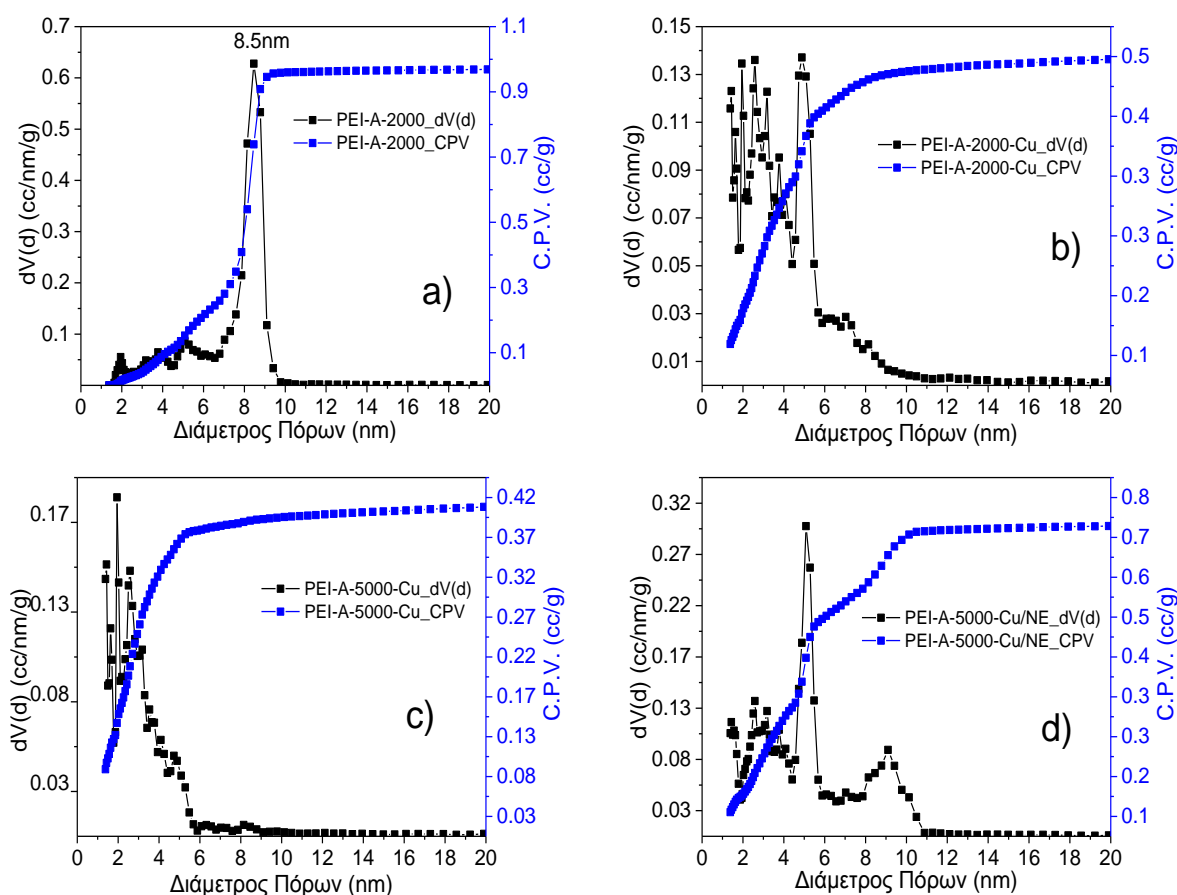


Σχήμα 28: Ισόθερμοι Προσρόφησης N_2 δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1 σταδίου (Ενθετο: Κατανομές $dV/d\log D$ & CPSD).

Σύγκριση των αντίστοιχων ισόθερμων, αποκαλύπτει πως η εισαγωγή του μετάλλου στο πυριτικό πλέγμα, επιφέρει σημαντική αύξηση στις τιμές της ειδικής επιφάνειας και όγκου των πόρων (80% & 71% αντίστοιχα, Πίνακας 4) και οδηγεί στην δημιουργία μεγαλύτερου κλάσματος μικροπόρων στα υλικά. Το τελευταίο φαίνεται από την ισχυρότερη προσρόφηση N_2 σε χαμηλές τιμές P/P_0 , αλλά και από την

μετατόπιση της μέσης τιμής διαμέτρου πόρων σε μικρότερες τιμές μεγέθους (Σχήματα 26, 27 και 29b,c,d).

Η αύξηση του μικροπορώδους δικαιολογείται, αν συνυπολογίσει κανείς την καταλυτική δράση των μετάλλων που συντελεί στην ταχύτερη απομάκρυνση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, οδηγώντας έτσι στην δημιουργία νέων κοιλοτήτων στο πυριτικό υπόστρωμα, οι οποίες έως τώρα καλύπτονταν από την παρουσία πολυμερούς [24,25].



Σχήμα 29: Κατανομές $dV/d\log D$ & CPSD δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε όξινες συνθήκες με την μέθοδο 2 σταδίων a) PEI-A-2000, b) PEI-A-2000-Cu, c) PEI-A-5000-Cu & d) PEI-A-2000-Cu-NE.

Τα αποτελέσματα μετρήσεων TGA έδειξαν πως στα μητρικά υλικά παραμένει ποσότητα πολυμερούς ακόμα και μετά την έψηση στους 550°C , γεγονός που επιβεβαιώνεται περαιτέρω και από τις αντίστοιχες μετρήσεις XRD. Ωστόσο, βάσει πάλι των αποτελεσμάτων TGA τόσο ο Cu^{2+} όσο και το Pd^{2+} δρουν ως καταλύτες που συντελούν στην απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες απ'ότι στα αντίστοιχα μητρικά υλικά, οδηγώντας έτσι και στην

απελευθέρωση των εν λόγω κοιλοτήτων και συνεπώς στην δημιουργία μικροπορώδους.

Όσον αφορά, την ομάδα υλικών που έχουν φορτιστεί με μέταλλο και παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του ενός σταδίου διαπιστώνεται πως όλα τα δείγματα εμφανίζουν παρόμοια πορώδη χαρακτηριστικά με εκείνα των υλικών που προέκυψαν από την μέθοδο δύο σταδίων, σε ουδέτερες πάντα συνθήκες pH (Σχήματα 26 και 28, Πίνακας 4).

Ωστόσο, το υλικό με χαλκό που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενιμίνη μεγαλύτερου MB, εμφανίζει έναν έντονα μικροπορώδη χαρακτήρα (Σχήμα 28b). Η αντίστοιχη ισόθερμος χαρακτηρίζεται ως τύπου II, με πολύ έντονη συνεισφορά μικροπόρων που ανακλάται στην αυξημένη πρόσληψη αζώτου σε χαμηλές τιμές P/P₀. Σε υψηλότερες τιμές σχετικών πιέσεων, το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επίσης έντονο, αντικατοπτρίζοντας την ύπαρξη σημαντικού ποσοστού ενδοσωματιδιακού πορώδους που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση SEM (αναπτύσσεται παρακάτω) πιθανό αποτέλεσμα της δράσης του χαλκού.

Από την άλλη μεριά, το υλικό με Pd που παρασκευάστηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (σύνθεση ενός σταδίου, ουδέτερο pH, χρήση PEI5000), εμφανίζει διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά, που μοιάζουν περισσότερο με εκείνα του δείγματος PEI-1-2000-Cu (συνύπαρξη μικρο- και μεσοπόρων) (Σχήμα 28a,c). Η εν λόγω ομοιότητα πιστοποιείται από την παρουσία ενός ευρέως βρόχου υστέρησης τύπου H₂/ H₄ και μιας διπλής κατανομής στο μέγεθος πόρων, με την δεύτερη κορυφή να βρίσκεται εντός της μεσοπορώδους περιοχής (Σχήμα 28c). Από τα παραπάνω συνάγεται πως μεταξύ άλλων, το είδος του μετάλλου που δημιουργεί σύμπλοκα με το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές επιδρά σημαντικά στη δημιουργία και την κατανομή των πόρων στα τελικά υλικά.

Μια τελευταία παρατήρηση που προκύπτει από την ανάλυση των ισόθερμων N₂ αφορά στην διαδικασία της εκχύλισης με ακετόνη, ιδιαίτερα στα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε ισχυρώς όξινες συνθήκες pH. Συγκρίνοντας τις ισόθερμους των δειγμάτων με χαλκό πριν και μετά την εκχύλιση (δείγματα PEI-A-5000-Cu-NE και PEI-A-5000-Cu αντίστοιχα), αποκαλύπτεται πως η απομάκρυνση του Pluronic P123 με αυτόν τον τρόπο επηρεάζει αρνητικά τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού (Σχήματα 27 και 29c-d). Ξεκάθαρα φαίνεται πως τα υλικά που έχουν υποστεί εκχύλιση πριν την ρόφηση με μέταλλο, δεν διατηρούν την ομοιομορφία του

πορώδους δικτύου, όπως αποδुकνύεται από την κατάρρευση του βρόχου υστέρησης και επιβεβαιώνεται από τις αντίστοιχες μετρήσεις XRD. Πιθανό αίτιο για την εν λόγω υποβάθμιση δομής, είναι οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των πολυμερών και του πυριτικού σκελετού, όπως συζητήθηκε και στην παράγραφο θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Σε ισχυρά όξινες συνθήκες υπεύθυνο για την διευθέτηση της δομής φαίνεται να είναι το συμπολυμερές P123, το οποίο και απομακρύνεται κατά την διαδικασία της εκχύλισης (μαζί με ποσοστό PEI λόγω των αλληλεπιδράσεων που αναφέρθηκαν), οδηγώντας έτσι σε κατάρρευση της δομής. Το ίδιο δεν ισχύει για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH, καθώς σε αυτή την περίπτωση υπεύθυνη για την οργάνωση της μεσοπορώδους μήτρας δείχνει να είναι η PEI. Αξίζει να σημειωθεί, πως το δείγμα με χαλκό που δεν υπέστη την διαδικασία της εκχύλισης (δείγμα PEI-A-5000-Cu-NE) εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας (BET:990 m²/g, Πίνακας 4).

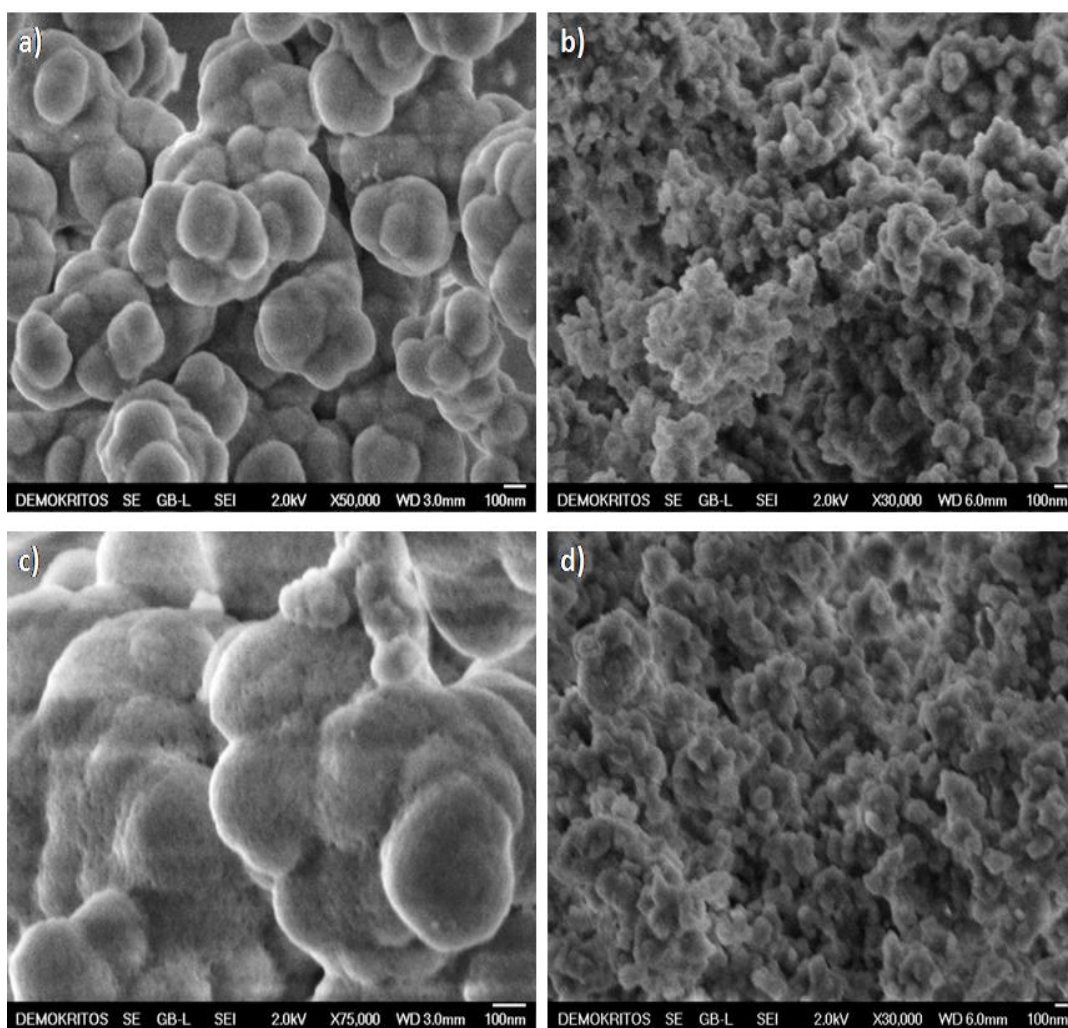
3.3.5 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM & TEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοπορώδων υλικών πριν και μετά την ενσωμάτωση του μετάλλου, μελετήθηκαν μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

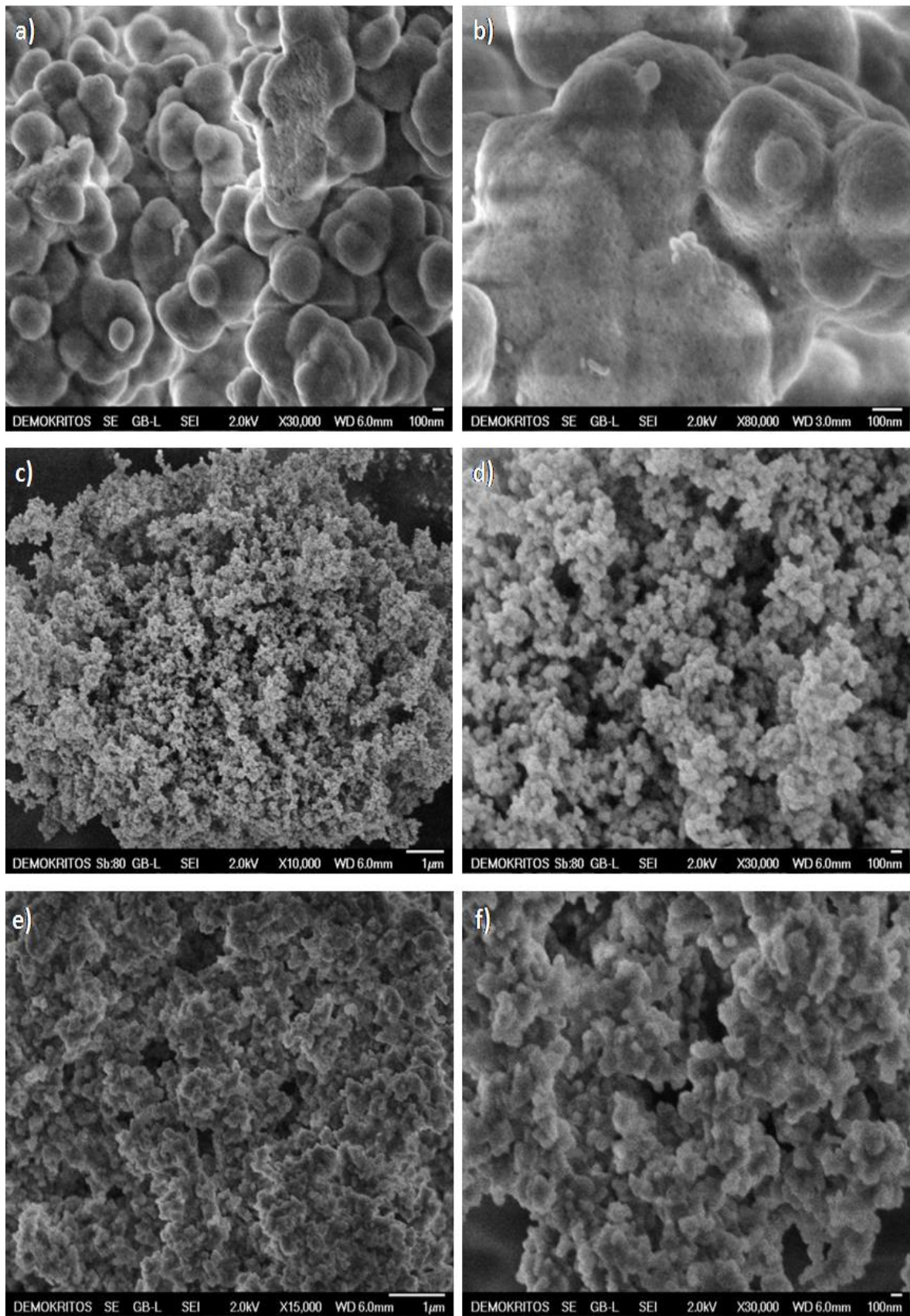
Οι εικόνες SEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες αρχικές συνθήκες pH, επιδεικνύουν ιδιαίτερη ομοιογένεια στη μορφολογία των υλικών, που αποτελούνται κυρίως από σφαιρικά συσσωματωμένα σωματίδια (Σχήματα 30 και 31). Ωστόσο, το μοριακό βάρος του πολυμερούς που προστίθεται στο αντιδρών μίγμα υπό αυτές τις συνθήκες φαίνεται να επηρεάζει αισθητά το μέγεθος των σωματιδίων. Η χρήση του PEI2000 ως δευτερογενές εκμαγείο, οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφων σωματιδίων μεγέθους περίπου 200nm (Σχήματα 30a,c και 31a,b), ενώ ενσωματώνοντας πολυμερές μεγαλύτερου MW στην δομή μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων σε περίπου 50-70 nm (Σχήματα 30b,d και 31c-f). Αυτά τα μικρού μεγέθους σωματίδια, δημιουργούν πακτωμένα συσσωματώματα, που μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνα για την έντονη προσρόφηση N₂ σε υψηλές τιμές σχετικών πιέσεων P/P₀.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η μορφολογία των υλικών που προέρχονται από όξινης συνθήκες pH, είναι παρόμοια με εκείνη της SBA-15, με εμφανή την παρουσία ραβδόμορφων σωματιδίων. Όπως φαίνεται και στις εικόνες του Σχήματος 32a-f, τα συγκεκριμένα σωματίδια επιδεικνύουν υψηλό βαθμό συναύξησης, οδηγώντας στον σχηματισμό συντηγμένων ιονοειδών μακροδομών.

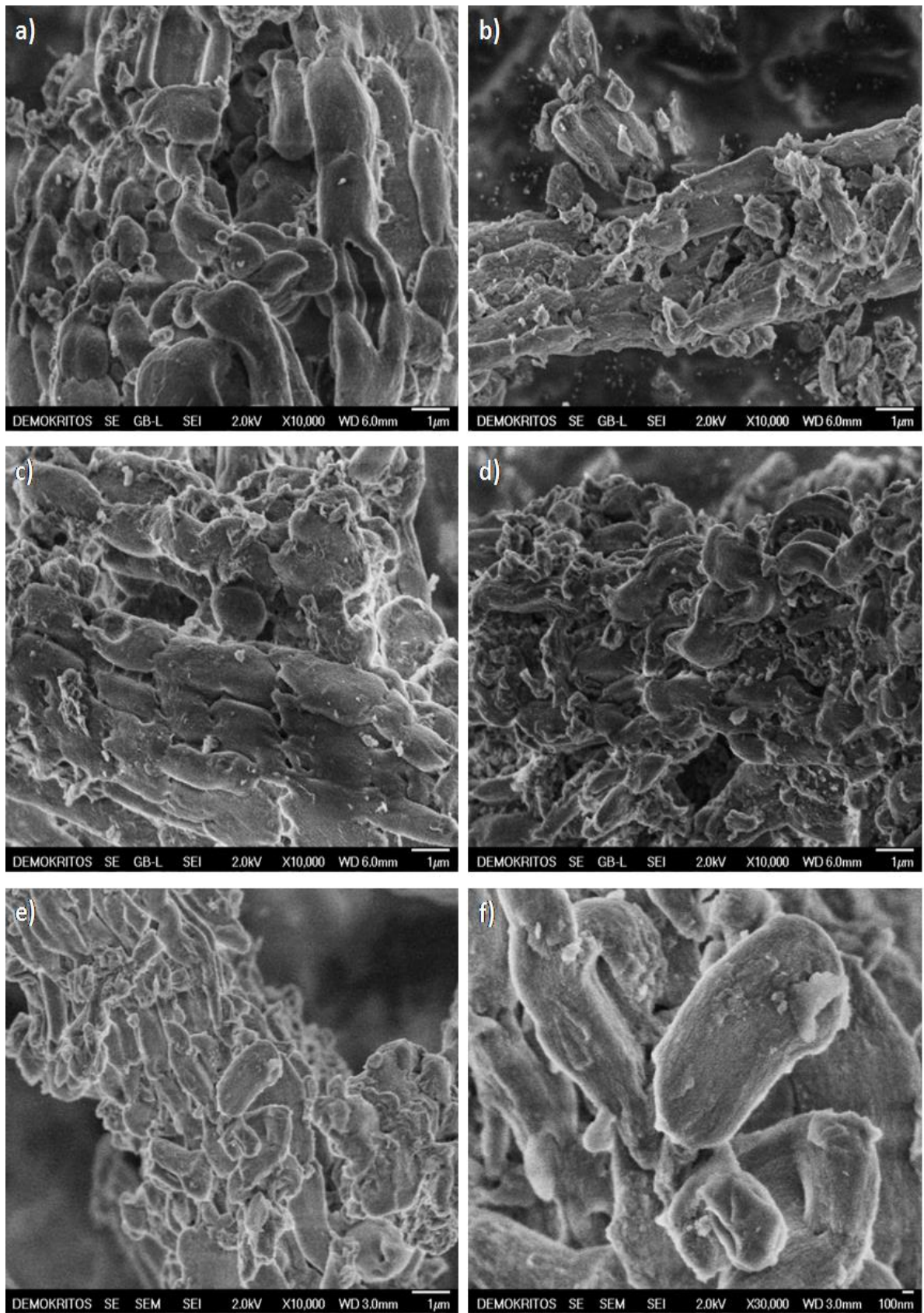
Η εισαγωγή του μετάλλου στις πυριτικές μήτρες, δεν επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία των υλικών, εκτός από την περίπτωση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH. Στις μεγεθυμένες εικόνες SEM των αντίστοιχων υλικών μετά την φόρτιση με μέταλλο (Σχήματα 30c και 31b), είναι ορατή η πορώδης σύσταση της επιφάνειας, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου.



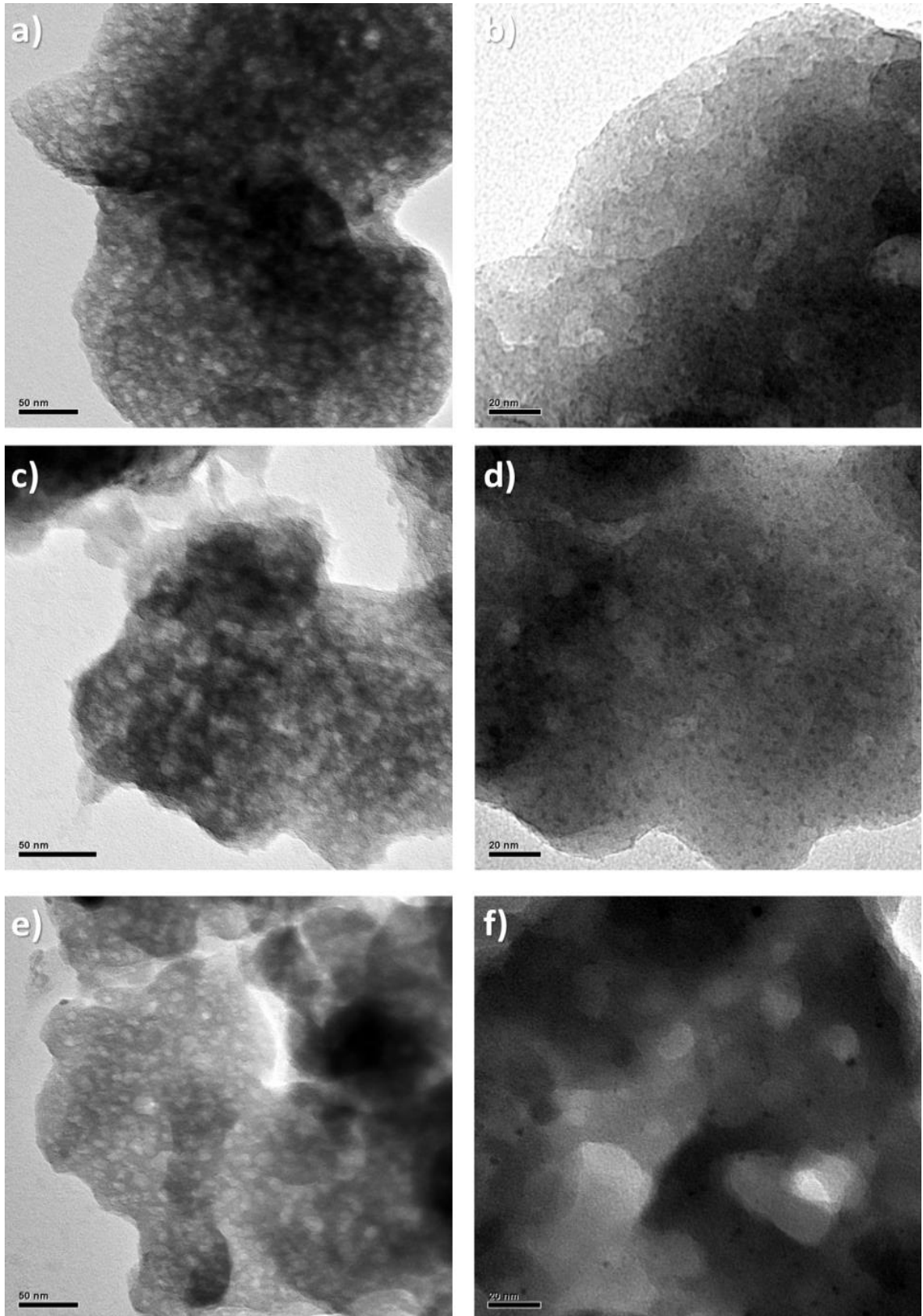
Σχήμα 30: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων σε ουδέτερες συνθήκες pH a) PEI-N-2000, b) PEI-N-5000, c) PEI-N-2000-Cu & d) PEI-N-5000-Cu.



Σχήμα 31: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 1 σταδίου a-b) PEI-1-2000-Cu, c-d) PEI-1-5000-Cu, e-f) PEI-1-5000-Pd.

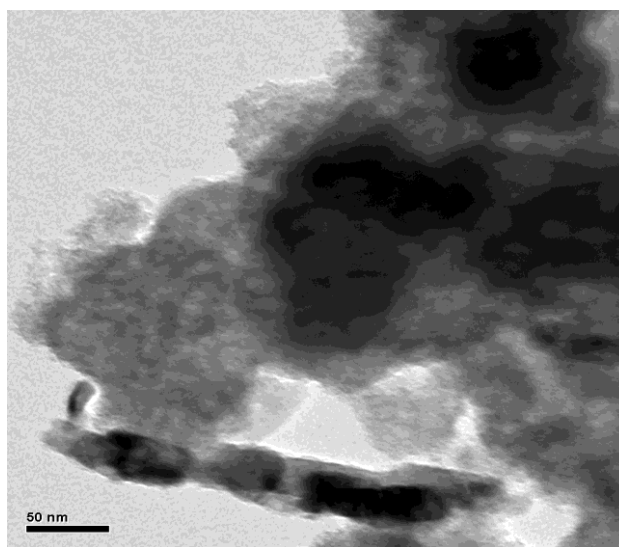


Σχήμα 32: Εικόνες SEM δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο 2 σταδίων σε όξινες συνθήκες pH a) PEI-A-2000, b) PEI-A-2000-Cu, c) PEI-A-5000, d) PEI-A-5000-Cu, e & f) PEI-A-5000-Cu-NE.



Σχήμα 33: Μικρογραφίες TEM των δειγμάτων a-b) PEI-N-5000-Cu, c-d) PEI-1-2000-Cu & e-f) PEI-1-5000-Pd.

Μέσω της ανάλυσης TEM, παρέχονται λεπτομερείς πληροφορίες που αφορούν το πορώδες δίκτυο των υλικών, το μέγεθος των νανοσωματιδίων οξειδίων του μετάλλου, καθώς και την ακριβή θέση τους στο πυριτικό υπόστρωμα. Στο Σχήμα 33, απεικονίζονται οι μικρογραφίες TEM τριών επιλεγμένων πυριτικών υλικών, που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερες συνθήκες pH. Όπως φαίνεται, όλα τα υπό μελέτη δείγματα επιδεικνύουν ιδιαίτερη ομοιογένεια και χαρακτηρίζονται από μια μη οργανωμένη διασυνδεδεμένη πορώδη δομή σε σχήμα κλωβού (cage-like) με πόρους διαφορετικού μεγέθους, επιβεβαιώνοντας περαιτέρω τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας N₂ και των μετρήσεων XRD. Λαμβάνοντας υπόψη, πως οι έντονες χρωματικά κηλίδες αποδίδονται στην παρουσία νανοσωματιδίων CuO ή PdO, μπορεί να εκτιμηθεί τόσο ο βαθμός διασποράς, όσο και η τοπολογία τους. Στις υπό μελέτη περιπτώσεις, οι ενεργές καταλυτικά φάσεις διακρίνονται στο εσωτερικό του κυρίως σώματος των πόρων επισημαίνοντας ότι τα οξείδια του μετάλλου είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα και εντοπίζονται κυρίως στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου. Στην περίπτωση του δείγματος PEI-1-5000-Pd, το μέγεθος των νανοσωματιδίων PdO, κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4nm, και είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD (Σχήμα 33e-f).



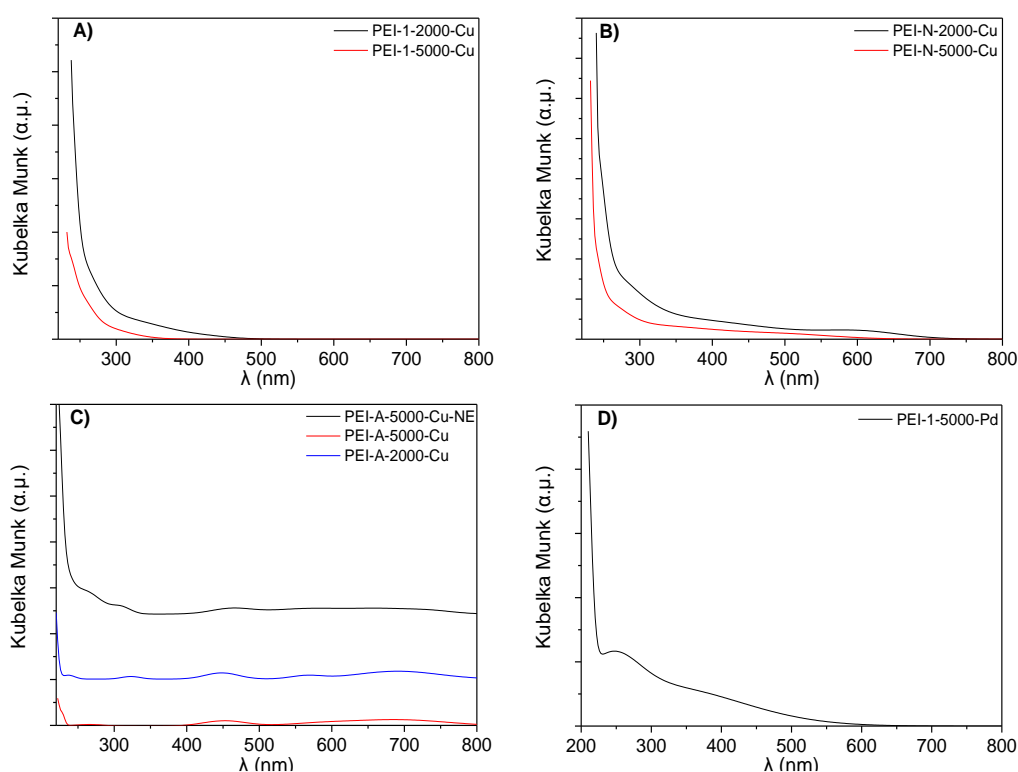
Σχήμα 34: Μικρογραφία TEM του δείγματος PEI-N-5000-Cu.

Από την άλλη μεριά, στα υλικά με χαλκό και ιδιαίτερα στο δείγμα PEI-N-5000-Cu εκτός από μικρού μεγέθους νανοκρυσταλλίτες CuO (Σχήμα 33a-d), στην εξωτερική επιφάνεια εντοπίζονται και μεγαλύτερα σωματίδια φυλλοειδούς σχήματος, σε

μικρότερο ωστόσο βαθμό (Σχήμα 34). Η παρουσία σωματιδίων με τη συγκεκριμένη μορφολογία, οφείλεται πιθανά στον συνδυασμό της υψηλής φόρτισης σε μέταλλο και της ατελούς απομάκρυνσης των μη συμπλοκοποιημένων μετάλλων κατά την έκπλυση με νερό. Το εκτιμώμενο μέγεθος των πυριτικών νανοσφαιριδίων είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM και κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 100nm, στα δείγματα PEI-1-5000-Pd και PEI-N-5000-Cu, ενώ στην περίπτωση του PEI-1-2000-Cu ανέρχεται στα 200 nm.

3.3.6 Μελέτη αποτελεσμάτων Φασματοσκοπίας UV-vis/DR

Ο βαθμός διασποράς των ενεργών καταλυτικών φάσεων προσδιορίστηκε μέσω της τεχνικής UV-vis/DR. Τα φάσματα όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε ένα στάδιο και φέρουν χαλκό, εμφανίζουν έντονη απορρόφηση στα 240-300nm (Σχήμα 35A).



Σχήμα 35: Φάσματα UV-vis/DR των δειγμάτων A) PEI-1-2000-Cu & PEI-1-5000-Cu, B) PEI-N-2000-Cu & PEI-N-5000-Cu, C) PEI-A-5000-Cu-NE, PEI-A-5000-Cu & PEI-N-2000-Cu, D) PEI-1-5000-Pd.

Το παραπάνω, αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου μεταξύ των μονοπυρηνικών (mononuclear) ιόντων Cu^{2+} και του οξυγόνου, καθιστώντας έτσι τα απομονωμένα (isolated) κατιόντα μετάλλου ως το κυρίαρχο είδος σε αυτού του τύπου τα υλικά.

Στην περίπτωση του δείγματος PEI-1-2000-Cu, παρατηρείται μία επιπλέον κορυφή απορρόφησης μεταξύ των 320nm και 440nm, που σχετίζεται με την παρουσία ολιγομερών $[\text{Cu-O-Cu}]_n$ πλειάδων (clusters) [35]. Ωστόσο, η αυξημένη διασπορά της καταλυτικής φάσης και στις δύο περιπτώσεις, υπογραμμίζεται από την απουσία απορρόφησης σε μεγαλύτερα μ.κ. (600-800nm), που είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης μεγάλων συσσωματωμάτων CuO.

Στα δείγματα PEI-A-5000-Cu-NE, PEI-N-2000-Cu και PEI-N-5000-Cu, εκτός της έντονης κορυφής στα 240-300nm, διακρίνονται και άλλες σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (από 320 nm και 440 nm), σηματοδοτώντας αυξημένη συνεισφορά των ολιγομερών πλειάδων οξειδίων του χαλκού (Σχήμα 35B,C). Επιπλέον, είναι εμφανής η παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων, που υποδηλώνεται με απορρόφηση στο εύρος των 600-800nm. Στο δείγμα PEI-N-2000-Cu, η παραπάνω απορρόφηση είναι εντονότερη, λόγω της ύπαρξης μεγαλύτερου πληθυσμού συσσωματωμάτων, όπως και άλλωστε αναμένεται δεδομένης της υψηλής φόρτισης σε μέταλλο (Σχήμα 35B).

Με βάση τα παραπάνω, είναι εμφανές πως η χρήση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς βοηθάει την ελεγχόμενη εναπόθεση των οξειδίων του χαλκού και ως εκ τούτου, ενισχύει τον βαθμό διασποράς τους. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 35C, τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε όξινες συνθήκες (PEI-A-2000-Cu και PEI-A-5000-Cu), εμφανίζουν μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης παρά την πολύ μικρή περιεκτικότητα τους σε χαλκό, αφού στα διαγράμματα οι κορυφές απορρόφησης εντοπίζονται μόνο σε υψηλά μήκη κύματος, γύρω στα 430nm και 700nm. Η εν λόγω χαμηλή διασπορά του χαλκού μπορεί να αποδοθεί στην μικρή περιεκτικότητα του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς και στην αλληλεπίδραση του με το Pluronic P123, όπως αποκαλύπτεται και από αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων και TGA. Συνέπεια του παραπάνω, είναι ο μικρότερος αριθμός διαθέσιμων αμινοομάδων για την δημιουργία συμπλόκων με τα ιόντα χαλκού.

Τέλος, το φάσμα UV-vis/DR του δείγματος PEI-1-5000-Pd που φέρει παλλάδιο ως την ενεργό καταλυτικά φάση (Σχήμα 35D), εμφανίζει μια κορυφή στα περίπου 250nm, που αποδίδεται στην ύπαρξη υψηλώς διεσπαρμένων Pd(II)O πλειάδων ή σε

μικρά σωματίδια PdO. Ο μικρός ώμος που διακρίνεται μεταξύ των 300-500nm, χαρακτηρίζει την παρουσία μεγαλύτερων σωματιδίων PdO [36,37,38,39].

3.3.7 Μελέτη της επίδρασης πειραματικών συνθηκών στα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών

Σε αυτό το κεφάλαιο, αναπτύχθηκαν δύο νέες πειραματικές διαδικασίες που οδηγούν στην παρασκευή νανοπορωδών πυριτικών υλικών που περιέχουν νανοσωματίδια χαλκού ή παλλαδίου, εκμεταλλευόμενοι, τόσο τις χημικές όσο και τις ικανότητες κατεύθυνσης δομής της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI). Εκτενής χαρακτηρισμός των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν και με τις δύο τεχνικές, βοήθησε στην μελέτη επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων σύνθεσης στις τελικές ιδιότητες των υλικών.

Όπως αποδείχθηκε, οι ισχυρά όξινες συνθήκες pH που επικρατούν στο αντιδρών μίγμα ευνοούν τον σχηματισμό μιας εκτενούς δισδιάστατης εξαγωνικής διευθέτησης πόρων, μέσω των αλληλεπιδράσεων τύπου $N^0H^+X^-S^+$ που αναπτύσσονται μεταξύ των πρωτονιωμένων ομάδων του Pluronic P123 και των θετικά φορτισμένων πυριτικών ειδών, παρουσία ανιόντων Cl^- . Από την άλλη μεριά, σε συνθήκες ουδέτερου pH σχηματίζονται υλικά με άναρχο δίκτυο και πόρους σε σχήμα μελανοδοχείου λόγω της επικράτησης ενός διαφορετικού μηχανισμού συνάθροισης, ο οποίος και καθορίζει τον σχηματισμό της μεσοφάσης [12].

Η εν λόγω αλλαγή του μηχανισμού αντίδρασης που προκαλείται από το διαφορετικό περιβάλλον pH, θα μπορούσε να θεωρηθεί υπεύθυνη και για την διαφορετική μορφολογία των σωματιδίων. Όπως φάνηκε και στις εικόνες SEM, οι όξινες συνθήκες οδηγούν στη δημιουργία ραβδόμορφων σωματιδίων, ενώ μετά από εφαρμογή ουδέτερων αρχικών συνθηκών pH προκύπτουν ιδιαίτερος ομοιόμορφα σωματίδια σφαιρικού σχήματος.

Αρκετές μελέτες στην βιβλιογραφία αναφέρονται γενικά στην ικανότητα των δενδριμερών με τερματικές αμινομάδες να δρουν ως εκμαγεία, και συγκεκριμένα στη χρήση της πολυαιθυλενιμίνης ως μήτρα για την παρασκευή βιομιμητικών πυριτικών νανοσφαιριδίων [16,40,41]. Η ομάδα των M. Arkas et al. (2009) περιγράφει την σύνθεση υβριδικών νανοσφαιριδίων πολυαιθυλενιμίνης/ πυριτίας σε συνθήκες ήπιες και φιλικές προς το περιβάλλον και προτείνει τις αλληλεπιδράσεις που

αναπτύσσονται μεταξύ μερικώς πρωτονιωμένων αμινών της πολυαιθυλενιμίνης με ομάδες σιλανόλης, ως τον βασικό μηχανισμό σχηματισμού των υλικών [16]. Σε αυτό το πλαίσιο, είναι πολύ πιθανό στην περίπτωση των ουδέτερων συνθηκών pH που μελετούνται στην παρούσα διατριβή, η πολυαιθυλενιμίνη να δρα πρωτίστως ως μήτρα ρύθμισης της δομής, αλληλεπιδρώντας ηλεκτροστατικά με τα αρνητικά φορτισμένα πυριτικά είδη και καθορίζοντας την τελική μορφολογία και αρχιτεκτονική των πόρων του υλικού. Σε δεύτερο χρόνο, το πολυμερές λειτουργεί ως ροφητής μεταλλοκατιόντων, για την ενσωμάτωση της ενεργούς καταλυτικά φάσης στην δομή.

Εκτός από την δομή του πορώδους δικτύου και την μορφολογία των σωματιδίων, το pH του αντιδρώντος συστήματος φαίνεται να καθορίζει τον τελικό βαθμό ενσωμάτωσης του πολυμερούς στο πυριτικό σκελετό και τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με το Pluronic P123, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται ανάλογα τόσο το τελικό ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο, όσο και η διασπορά της ενεργούς φάσης στο πυριτικό υπόστρωμα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πολυμερών, όχι μόνο οδηγούν σε μείωση του αριθμού των διαθέσιμων προς συμπλοκοποίηση αμινομάδων, αλλά επιφέρουν και μερική απομάκρυνση του δενδριμερούς κατά το στάδιο της εκχύλισης. Το παραπάνω, επιβεβαιώνεται από το υψηλότερο ποσοστό Cu (2.1%wt.), αλλά και την διατήρηση της ομοιομορφίας της πορώδους δομής στο δείγμα PEI-A-5000-Cu-NE που δεν υπέστη εκχύλιση με ακετόνη.

Μία ακόμα πειραματική παράμετρος που επηρεάζει την τελική φόρτιση σε μέταλλο, και το μέγεθος των σωματιδίων σε ουδέτερες πάντα συνθήκες pH, είναι το MB του πολυμερούς που προστίθεται στο μίγμα αντίδρασης. Για παράδειγμα, το δείγμα PEI-N-2000-Cu που παρασκευάστηκε με χρήση πολυμερούς MB2000 έχει μεγαλύτερο ποσοστό μετάλλου σε σχέση με το αντίστοιχο υλικό που συντέθηκε με PEI MB5000 (δείγμα PEI-N-5000-Cu). Στην βιβλιογραφία, έχει ήδη αναφερθεί παρόμοια επίδραση του MB του δενδριμερούς στον σχηματισμό συμπλόκων Cu^{II} -PEI [22]. Στις υπό μελέτη περιπτώσεις, αν και ο συνολικός αριθμός αμινομάδων (α -, β -, γ - ταγείς) είναι ο ίδιος και για τα δύο πολυμερή, ο αριθμός των προσβάσιμων θέσεων συναρμογής με το μέταλλο είναι μικρότερος στο PEI MB5000, λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μεγαλύτερων πολυμερικών αλυσίδων [22].

Ένα ακόμα ενδιαφέρον σημείο, είναι ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων με μικρότερο μέγεθος όταν στο μίγμα εισάγεται πολυμερές μεγαλύτερου MB. Έχει

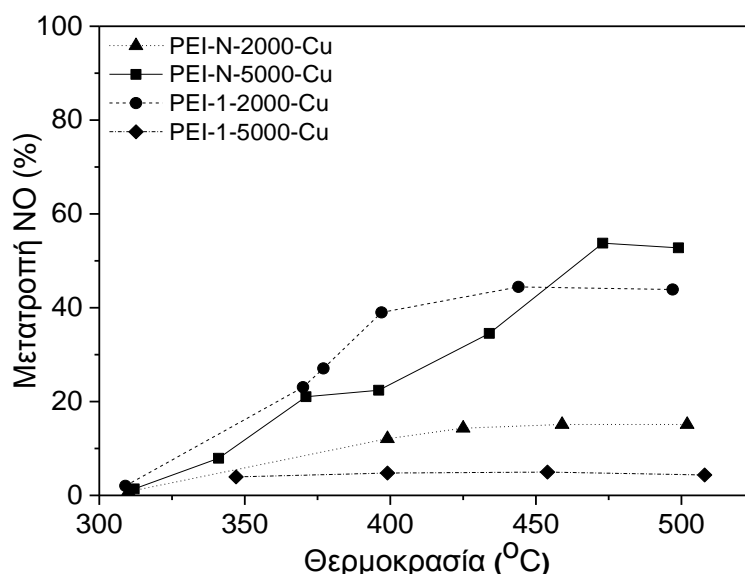
αποδειχτεί, πως κατά τη σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία δενδριμερών, η πολυσυμπύκνωση της πυριτίας καθορίζεται από τη συγκέντρωση των πρωτοταγών αμινομάδων του πολυμερούς [40,41]. Κατά συνέπεια, στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται πολυαιθυλενιμίνη μεγαλύτερου MB, ο αυξημένος αριθμός επιφανειακών πρωτοταγών αμινών ανά μόριο (ο συνολικός αριθμός α-ταγών αμίνων είναι σχεδόν ίδιος και για τα δύο πολυμερή), επιταχύνει την συμπύκνωση της πυριτίας και αυξάνει τον ρυθμό δημιουργίας πυρήνων, λόγω του φαινομένου πολλαπλών σθενών (multivalent effect), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων μικρού μεγέθους [42,43]. Αντιθέτως, τα δενδριτικά μακρομόρια μικρότερης γενιάς (π.χ. MB2000), λόγω της μεγάλης τάσης που έχουν κατά την εισαγωγή τους σε υδατικά διαλύματα να δημιουργούν συσσωματώματα παρέχουν μεγαλύτερη επιφάνεια για την πολυσυμπύκνωση της πυριτίας. Το τελευταίο αποτελεί μία ακόμη παράμετρο που ερμηνεύει την ανάπτυξη σφαιριδίων μεγαλύτερου μεγέθους, όταν εισάγεται πολυμερές μικρότερου MB στο αντιδρών μίγμα [40].

Τέλος, η εφαρμογή των δύο διαφορετικών μεθόδων (1 και 2 σταδίων), δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στις ιδιότητες των υλικών, αφού και από τις δύο συνθετικές πορείες προκύπτουν δείγματα με παρόμοια μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά. Παρόλα αυτά, κάθε μέθοδος, χαρακτηρίζεται από διαφορετικά πρακτικά πλεονεκτήματα. Το πρωτόκολλο των δύο σταδίων επιτρέπει την δημιουργία υβριδικών πορωδών πυριτικών υλικών σε δύο διαφορετικά pH. Αντίθετα, εκείνο του ενός σταδίου μειώνει τα συνθετικά βήματα, εξοικονομώντας σημαντικό χρόνο, κόστος και ενέργεια. Αδιαμφισβήτητο προσόν και των δύο συνθετικών διαδικασιών είναι η ευελιξία τους, που επιτρέπει την παρασκευή πυριτικών υλικών φορτισμένων με διαφορετικά μέταλλα, λόγω των χημικών ιδιοτήτων της πολυαιθυλενιμίνης.

3.3.8 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας

Οι γνωστές πλέον ιδιότητες συστημάτων που φέρουν Cu ή Pd και αφορούν στην αναγωγή των ρύπων NO, οδήγησαν σε προκαταρκτική μελέτη των καταλυτικών επιδόσεων των πυριτικών υλικών που αναπτύχθηκαν παραπάνω [6,44,45,46,47,48,49,50]. Έτσι, σε αυτή την ενότητα, παρατίθενται τα αποτελέσματα της καταλυτικής αναγωγής του ρύπου NO από CO τεσσάρων δειγμάτων φορτισμένων με χαλκό και ενός με παλλάδιο παρασκευασμένα σε ουδέτερο pH. Τα υλικά που

συντέθηκαν σε όξινες συνθήκες δεν εξετάστηκαν, λόγω της χαμηλού ποσοστού τελικής φόρτισης σε μέταλλο. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state conditions), χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων (1:1, 500ppm). Αξίζει να σημειωθεί, πως σε κανέναν από τους υπό μελέτη καταλύτες δεν ανιχνεύτηκε ο σχηματισμός NO₂ κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

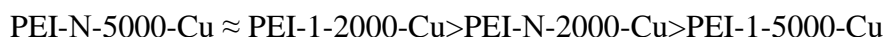


Σχήμα 36: Προφίλ μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας δειγμάτων με Cu.ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Πειραματικές Συνθήκες: Ρυθμός ροής 40 mlmin⁻¹, Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας 500 ppmNO + 500 ppmCO σε ισορροπία με He, Μάζα καταλύτη 80 mg, GHSV 30000 h⁻¹.

Το Σχήμα 36 απεικονίζει τις μετατροπές του ρύπου NO συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα δείγματα φορτισμένα με χαλκό. Όπως φαίνεται για όλα τα υλικά η απομάκρυνση των εν λόγω ρύπων, πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, και η μετατροπή αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το δείγμα PEI-N-5000-Cu επιτυγχάνει τις υψηλότερες τιμές ενεργότητας με 54% μετατροπή του NO στους 470°C. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το υλικό PEI-1-2000-Cu, με ελαφρώς μικρότερο μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης (44%), το οποίο όμως καταγράφεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (40% στους 400°C). Από την άλλη, το δείγμα PEI-1-5000-Cu επιδεικνύει μικρότερη μετατροπή (40% στους 400°C), παρόλο που διαθέτει την υψηλότερη διασπορά ενεργού φάσης, όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα UV-Vis/DR. Χαμηλή ενεργότητα παρατηρείται επίσης και από το δείγμα PEI-N-2000-Cu με 15%

μετατροπή στους 500°C. Με βάση τα παραπάνω, η καταγεγραμμένη τάση απομάκρυνσης του ρύπου NO είναι:



Συνεπώς, για τα φορτισμένα με χαλκό συστήματα, η αρχιτεκτονική του πορώδους δικτύου, ο βαθμός διασποράς της ενεργούς φάσης όπως και η τελική φόρτιση σε μέταλλο, αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ενεργότητα σε de-NO_x.

Η μέθοδος ενός σταδίου με χρήση πολυμερούς μεγαλύτερου MB (δείγμα PEI-1-5000-Cu), οδηγεί στην παρασκευή ενός έντονα μικροπορώδους υλικού με υψηλή διασπορά του μετάλλου, όπως επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις προσρόφησης N₂ και UV-vis/DR. Ωστόσο, το συγκεκριμένο πορώδες δίκτυο αποτελείται από μικρού μεγέθους διασυνδεδεμένα κανάλια, που αναστέλλουν την πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις καταλυτικά ενεργές θέσεις. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι τα πολύ χαμηλά ποσοστά μετατροπής των ρύπων NO. Προφανώς, τα φαινόμενα διάχυσης των αερίων διευκολύνονται από την παρουσία μεσοπορώδους δομής, που επιτρέπει περισσότερο την πρόσβαση στις ενεργές θέσεις, οδηγώντας έτσι σε σημαντική αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Το γεγονός αυτό, υποστηρίζεται περαιτέρω από την εξαιρετική επίδοση του δείγματος PEI-1-2000-Cu σε σχέση με το δείγμα PEI-1-5000-Cu. Και τα δύο συστήματα έχουν παρόμοιο βαθμό διασποράς και ποσοστό τελικής φόρτισης σε μέταλλο. Διαφέρουν παρόλα αυτά, στην αρχιτεκτονική του πορώδους δικτύου, με το πρώτο να διαθέτει ένα κατά πολύ μεγαλύτερο κλάσμα μεσοπόρων.

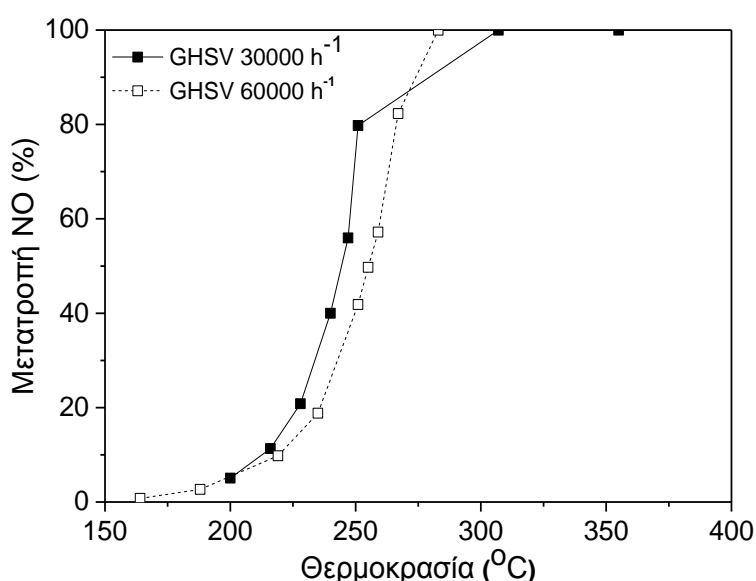
Επιπλέον, η τελική φόρτιση σε μέταλλο φαίνεται να επιδρά θετικά, άλλα όχι μονοτονικά στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών. Βάσει των αποτελεσμάτων, αν και η σταδιακή αύξηση του ποσοστού του χαλκού σε 5.2%wt. ευνοεί την απομάκρυνση των ρύπων NO_x, περαιτέρω αύξηση σε τελική φόρτιση 6.6%wt., οδηγεί σε δραματική πτώση της καταλυτικής επίδοσης. Αιτία του τελευταίου, είναι η δημιουργία μεγάλου αριθμού συσσωματωμάτων οξειδίων του χαλκού σε περιπτώσεις αυξημένης φόρτισης σε μέταλλο, όπως επιδεικνύουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και UV-vis/DR.

Παρόλο που τα δείγματα PEI-N-2000-Cu και PEI-1-5000-Cu δεν κρίθηκαν ως κατάλληλα για την αναγωγή NO, μπορούν - εξαιρώντας το τελικό στάδιο της έψησης- να αποτελέσουν εξαιρετους υποψηφίους σε πληθώρα εφαρμογών, λόγω των μοναδικών χημικών και δομικών ιδιοτήτων της ενσωματωμένης πολυαιθυλενιμίνης.

Πιθανές εφαρμογές είναι η απομάκρυνση βαρέων μεταλλοιδόντων και οργανικών μορίων από τα ύδατα, η δέσμευση του αερίου CO₂ κ.ά.

Οι πειραματικές δοκιμές για την μελέτη της ενεργότητας του καταλύτη με παλλάδιο, διεξήχθησαν υπό δύο διαφορετικές ροές αερίων (40 και 80ml/min) που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου (GHSV: 30,000 και 60,000 h⁻¹). Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 37, το υλικό εμφανίζει αξιοσημείωτα ποσοστά απομάκρυνσης του ρύπου NO. Συγκεκριμένα, η έναρξη της αναγωγής καταγράφεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (>150°C), και συνοδεύεται από μία απότομη αύξηση στο θερμοκρασιακό εύρος 225–250°C, ενώ η πλήρης μετατροπή επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C.

Η εφαρμογή υψηλότερων GHSV (60,000 h⁻¹), έχει ως αποτέλεσμα την λήψη παρόμοιου προφίλ μετατροπής. Μοναδική διαφορά, είναι η μετατόπιση των τιμών σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η πλήρης μετατροπή του ρύπου NO σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται στους 280°C.



Σχήμα 37: Προφίλ μετατροπής του NO συναρτήσει της θερμοκρασίας δείγματος με Pd.^{iv}

^{iv}Πειραματικές Συνθήκες: Ρυθμός ροής 40 mlmin⁻¹ & 80 mlmin⁻¹, Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας 500 ppmNO + 500 ppmCO σε ισορροπία με He, Μάζα καταλύτη 80 mg, GHSV 30000 h⁻¹, 60000 h⁻¹.

Λαμβάνοντας υπόψη τις πειραματικές συνθήκες (συγκέντρωση CO, GHSV), την τελική φόρτιση σε μέταλλο, καθώς και τις επιδόσεις παρόμοιων καταλυτικών υλικών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [46,47,48,49,50], προκύπτει πως το πυριτικό υλικό με παλλάδιο εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή ενεργότητα deNO_x, και ως εκ τούτου

είναι ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό υλικό. Στο μέλλον, θα πραγματοποιηθούν περαιτέρω μελέτες κάτω από πιο ρεαλιστικές συνθήκες (περιπλοκότερο μίγμα τροφοδοσίας, δοκιμές σταθερότητας του υλικού, εκλεκτικότητα προϊόντων), με στόχο την αξιολόγηση των ιδιοτήτων του υλικού που είναι υπεύθυνες για αυτές τις επιδόσεις.

3.4 Συμπεράσματα

Οι δύο προτεινόμενες πειραματικές μέθοδοι, οδηγούν στην παρασκευή νανοπορωδών πυριτικών συστημάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε μέταλλο, υψηλές τιμές διασποράς και διαφορετικά πορώδη και μορφολογικά χαρακτηριστικά, επιτρέποντας την εφαρμογή των υλικών σε διάφορους τομείς. Η εισαγωγή της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) στο μίγμα σύνθεσης, αποτελεί παράγοντα κλειδί στην εύκολη και ελεγχόμενη παρασκευή καταλυτικών συστημάτων φορτισμένων με Cu ή Pd. Τα συγκεκριμένα πολυμερή, εκτός του ότι συνεισφέρουν στον σχηματισμό του πορώδους δικτύου, είναι ικανά να δεσμεύουν πληθώρα μεταλλικών ειδών σε συγκεκριμένες θέσεις, προσδίδοντας υψηλές διασπορές νανοσωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα του υποστρώματος.

Οι παράγοντες που επιδρούν εντονότερα στις ιδιότητες των υλικών είναι το μοριακό βάρος της πολυαιθυλενιμίνης και το αρχικό pH του αντιδρώντος μίγματος. Ως εκ τούτου, κατάλληλη ρύθμιση των συγκεκριμένων πειραματικών παραμέτρων, επιτρέπει την παρασκευή υλικών με ποικίλα μορφολογικά χαρακτηριστικά και αρχιτεκτονική πόρων, καθώς και διαφορετικά ποσοστά τελικής φόρτισης σε μέταλλο με άλλες τιμές διασποράς.

Ισχυρώς όξινες συνθήκες pH, ευνοούν τον σχηματισμό καλώς οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών με κανάλια κυλινδρικής γεωμετρίας και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, ενώ σε περιβάλλον ουδέτερου pH δημιουργούνται συστήματα με μη οργανωμένο πορώδες δίκτυο και γεωμετρία πόρων που παραπέμπει σε σχήμα μελανοδοχείου (ink-bottle pore geometry). Από την άλλη, το MB του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς θεωρείται υπεύθυνο για την ρύθμιση του μεγέθους των σωματιδίων και την τελική φόρτιση σε μέταλλο.

Προκαταρκτικά πειράματα αναγωγής του ρύπου NO από CO επισημαίνουν την καταλληλότητα των υλικών για εφαρμογές de-NOx. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, φανερώνει πως η καταλυτική ενεργότητα των παραπάνω υλικών είναι άμεσα συνυφασμένη με την τελική περιεκτικότητα σε μέταλλο, την διασπορά τους στο υπόστρωμα και την αρχιτεκτονική του πορώδους δικτύου που με την σειρά της επηρεάζει τα φαινόμενα διάχυσης και καθορίζει την πρόσβαση των αέριων ρύπων στα ενεργά κέντρα. Το ποσοστό μέγιστης μετατροπής του ρύπου NO στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν χαλκό ανέρχεται στο 54%, ενώ το δείγμα φορτισμένο με παλλάδιο επιδεικνύει εξαιρετικές επιδόσεις υπό δύο διαφορετικές χωρικές ταχύτητες.

Βιβλιογραφία

1. J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao, J. Li, *Appl. Catal. B: Environm.* 130–131 (2013) 197–217.
2. D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 545–602.
3. A. Chen, W. Zhang, X. Li, D. Tan, X. Han, X. Bao, *Catal. Lett.* 119 (2007) 159–164.
4. Z. Sun, B. Sun, M. Qiao, J. Wei, Q. Yue, C. Wang, Y. Deng, S. Kaliaguine, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17653–17660.
5. H. Song, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3027–3037.
6. A. Patel, T.E. Rufford, V. Rudolph, Z. Zhu, *Catal. Today* 166 (2011) 188–193.
7. H. Li, J. Lü, Z. Zheng, R. Cao, *J. Colloid Interf. Sci.* 353 (2011) 149–155.
8. D.-J. Kim, J. W. Kim, S.-J. Choung, M. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 308–314.
9. G.L. Athens, R.M. Shayib, B.F. Chmelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 281–292.
10. J.H. Liu, Y.S. Chi, H.P. Lin, C.Y. Mou, B.Z. Wan, *Catal. Today* 93–95 (2004) 141.
11. C.-H. Tu, A.-Q. Wang, M.-Y. Zheng, X.-D. Wang, T. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 40–47.
12. A.S.M. Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12650–12657.
13. J. Zhu, K. Kailasam, X. Xie, R. Schomaecker, A. Thomas, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2062–2067.
14. C.-M. Yang, P.-H. Liu, Y.-F. Ho, C.-Y. Chiu, K.-J. Chao, *Chem. Mater.* 15 (2003) 275–280.
15. M. Arkas, L. Eleades, C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2299–2305.
16. M. Arkas, D. Tsiourvas, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 35–42.
17. R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Perez, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5323–5328.
18. R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, *Water Res.* 38 (2004) 593–600.

19. M. Ghoul, M. Bacquet, M. Morcellet, *Water Res.* 37 (2003) 729–734.
20. T. Witoon, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 235–245.
21. V.N. Kislenko, L.P. Oliynyk, *J. Polym. Sci. Part A* 40 (2002) 914–922.
22. A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, *J. Control. Release* 69 (2000) 309–322.
23. M. Konsolakis, *ACS Catal.* 5 (2015) 6397–6421.
24. G. Larsen, S. Noriega, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 73–81.
25. R.W.J. Scott, O.M. Wilson, R.M. Crooks, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5682–5688.
26. N. Brodie-Linder, R. Besse, F. Audonnet, S. LeCaer, J. Deschamps, M. Impéror-Clerc, C. Alba-Simionesco, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 518–525.
27. J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, G. Hernandez, C. Felipe, M. Asomoza, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 97–110.
28. E. Serra, A. Mayoral, Y. Sakamoto, R.M. Blanco, I. Diaz, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 201–213.
29. Z. Zhou, A. Inayat, W. Schwieger, M. Hartmann, *Microporous Mesoporous Mater.* 154 (2012) 133–141.
30. Z. Zhou, R. N. Klupp Taylor, S. Kullmann, H. Bao, M. Hartmann, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2627–2632.
31. C.-Y. Wu, Y.-T. Hsu, C.-M. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 249–256.
32. L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J.-L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 352–361.
33. M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Langmuir* 22 (2006) 756–764.
34. E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, P. Llewellyn, V. Hornebecq, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 612–620.
35. A. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Appl. Catal. B: Environm.* 16 (1998) 359–374.
36. M. Boutros, M.E. Gálvez, T. Onfroy, P. Da Costa, *Microporous Mesoporous Mater.* 183 (2014) 1–8.
37. W. Chen, J. Zhang, W. Cai, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1061–1066.
38. A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, S. Fuentes, N. Bogdanchikova, A. Barrera, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 102–108.

39. C. Li, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, *Catal. Lett.* 120 (2008) 126–136.
40. M.R. Knecht, S.L. Sewell, D.W. Wright, *Langmuir* 21 (2005) 2058-2061.
41. M.R. Knecht, D.W. Wright, *Langmuir* 20 (2004) 4728-4732.
42. M. Mammen, S. Choi, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 2754-2794.
43. C.M. Paleos, D. Tsiourvas, Z. Sideratou, L.A. Tziveleka, *Expert Opin. Drug Deliv* 7 (2010) 1387-1398.
44. A. Patel, P. Shukla, T. E. Rufford, V. Rudolph, Z. Zhu, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 437–444.
45. A. Patel, P. Shukla, T. Rufford, S. Wang, J. Chen, V. Rudolph, Z. Zhu, *Appl. Catal. A: Gen.* 409– 410 (2011) 55– 65.
46. H. Hamada, M. Haneda, *Appl. Catal. A: Gen.* 421–422 (2012) 1–13.
47. S. Roy, M.S. Hegde, *Catal. Commun.* 9 (2008) 811–815.
48. V. Ravat, D.B. Mantri, P. Selvam, P. Aghalayam, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 314 (2009) 49–54.
49. V. Ravat, P. Aghalayam, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 9–18.
50. J.M. D. Consul, I. Costilla, C.E. Gigola, I.M. Baibich, *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 151–158.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύνθεση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με τεχνικές υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού σε πυριτικά υποστρώματα.

4.1 Εισαγωγή

Η εφαρμογή των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων στο σύστημα της εξάτμισης, κατάφερε να περιορίσει τις εκπομπές των καυσαερίων και να μετριάσει τις αρνητικές επιπτώσεις της υπέρμετρης χρήσης των αυτοκινήτων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, και κατ'επέκταση στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Βασικό συστατικό των παραπάνω συστημάτων για την μετατροπή των καυσαερίων ρύπων αποτελούν τα ευγενή μέταλλα (PGMs) Rh, Pt και Pd, τόσο λόγω της αυξημένης καταλυτικής τους δράσης, όσο και της σταθερότητας που επιδεικνύουν στις ακραίες συνθήκες λειτουργίας του καταλύτη [1,2]. Με την πάροδο των ετών όμως, ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας έγινε ο μεγαλύτερος καταναλωτής ευγενών μετάλλων, με απαιτήσεις που αγγίζουν σήμερα το 66% της παγκόσμιας παραγωγής λευκόχρυσου, ενώ το ποσοστό εκτοξεύεται σε 77% και 80% για το παλλάδιο και το ρόδιο, αντίστοιχα [3,4,5,6]. Πέραν αυτού, λόγω της πολύ αυστηρής νομοθεσίας και της αύξησης στην παραγωγή των αυτοκινήτων, η ζήτηση την διετία 2013-2015 έχει αυξηθεί ακόμα περισσότερο [7]. Συνδυάζοντας τα παραπάνω με την δεδομένη εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων αλλά και την δυσκολία που αντιμετωπίζεται κατά τις διαδικασίες εξόρυξης των συγκεκριμένων μετάλλων (γεωγραφική κατανομή αποθεμάτων, παρουσία ευγενών μετάλλων υπό μορφή κράματος με άλλα μέταλλα κ.α.) η χρήση των PGMs στους καταλύτες αυτοκινήτων, καθίσταται τουλάχιστον υπέρμετρη. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως η αναλογία που απαντάται στην φύση το ρόδιο σε σχέση με τα άλλα ευγενή μέταλλα είναι περίπου 1:15, ενώ κατά τη χρήση του στους τριοδικούς μετατροπείς ανέρχεται σε 1:5, δικαιολογώντας αυτόματα και το ιδιαίτερα υψηλό κόστος του [8]. Βάσει των όσων αναφέρθηκαν, κρίνεται άμεση η ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών, επωφελών λύσεων δεδομένου ότι για να καλυφθούν οι σύγχρονες μεγάλες απαιτήσεις στην μείωση των εκπομπών θα πρέπει αυτόματα να αυξηθεί και το ποσοστό των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιείται

στους καταλύτες. Σε αυτό το πλαίσιο, οι σύγχρονες τάσεις που ακολουθούνται στην παρασκευή καταλυτικών μετατροπέων στοχεύουν (α) στην ανάπτυξη πιο αποδοτικών συστημάτων, διατηρώντας το ίδιο ποσοστό μετάλλων, (β) στην μείωση της περιεκτικότητας των ευγενών μετάλλων ή ακόμα και στην χρήση ενός μόνο ευγενούς μετάλλου κατά προτίμηση εκείνου με το χαμηλότερο κόστος (όπως Pd) και τέλος (γ) στην μερική ή πλήρη αντικατάσταση αυτών από φθηνά μέταλλα μετάπτωσης, διατηρώντας σε όλες τις περιπτώσεις υψηλή την σταθερότητα και τις αποδόσεις των υλικών [3,9].

Έτσι, σε μια προσπάθεια συμμόρφωσης με τους παραπάνω στόχους τα τελευταία χρόνια, το παλλάδιο που αποτελεί το φθηνότερο και πλέον διαθέσιμο ευγενές μέταλλο από την παραπάνω τριάδα, άρχισε να μελετάται εκτενώς λόγω της ικανότητας απομάκρυνσης των καυσαερίων ρύπων, διευρύνοντας παράλληλα το ευρύ φάσμα εφαρμογών του (απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων-VOCs, μετατροπή χλωριωμένων H/C, απομάκρυνση NH₃ από βιοκαύσιμα, διάσπαση N₂O, συστατικό προϊόντων επικάλυψης κ.ά.) [10,11]. Πρώτη η Ford Motors (1989) εισήγαγε στις αγορές διμεταλλικό καταλύτη Pd/Rh, στον οποίο ο λευκόχρυσος έχει αντικατασταθεί πλήρως από το παλλάδιο. Τα τελευταία χρόνια γίνονται επίσης προσπάθειες χρήσης μόνο παλλαδίου ως ενεργό φάση σε μονομεταλλικά συστήματα Pd-TWCs [12,13,14,15,16]. Οι τεχνολογικά καινοτόμοι καταλύτες Pd εμφανίζουν δραστηριότητα στις αντιδράσεις οξειδωσης ανάλογη με εκείνη των διμεταλλικών Pt/Rh, αλλά χαρακτηρίζονται από πολύ μικρότερες αποδόσεις στην απομάκρυνση των NO_x [10,11,17,18,19,20].

Παρά την μειωμένη ενεργότητα που εμφανίζει το παλλάδιο στην αντίδραση αναγωγής σε σχέση με εκείνη του ροδίου για παράδειγμα, θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο συστατικό των TWCs, καθώς εκτός από το χαμηλό κόστος συνδυάζει χαρακτηριστικά όπως η αυξημένη οξειδοαναγωγική ικανότητα και η χαμηλή πτητικότητα [10,11]. Εκτός αυτού, το μέταλλο εμφανίζει υψηλή θερμική και υδροθερμική σταθερότητα, αποτρέποντας έτσι σε μεγάλο βαθμό φαινόμενα συσσωμάτωσης που οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη [11,20,21]. Μειονεκτήματα όπως η εύκολη δηλητηρίαση του από ενώσεις του φωσφόρου και του θείου, περιορίζονται μέσω της βελτιωμένης ποιότητας των καυσίμων [10,11,17,22]. Για την αύξηση της απόδοσης στην αντίδραση αναγωγής οι έρευνες προσανατολίστηκαν κυρίως στην προσθήκη ενισχυτών όπως Mo, Na, V₂O₅ κ.ά.[23],

αλλά και στην επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος συνδυάζοντας πάντα την βέλτιστη φόρτιση σε μέταλλο (σε υψηλές περιεκτικότητες το Pd είναι εκλεκτικό στις αντιδράσεις οξείδωσης, δυσχεραίνοντας ακόμα περισσότερο την αναγωγή) [17,19,24,25,26,27].

Από την άλλη πλευρά, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στους ετερογενείς καταλύτες με χαλκό λόγω του χαμηλού κόστους και των απλών διεργασιών ανακύκλωσης [28,29,30]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου, επιτρέπουν την εφαρμογή των παραπάνω υλικών σε πληθώρα αντιδράσεων όπως υδρόλυση της γλυκερόλης προς 1,2-προπανοδιόλη [31,32], αναμόρφωση της μεθανόλης [33,34], μερική οξείδωση του υδρογόνου, κ.ά. [35]. Η ενσωμάτωση του χαλκού στο τριοδικό καταλύτη, πηγάζει από την ικανότητα μετατροπής των CO και HCs ρύπων [9,36,37] ενώ η παρουσία του σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. ζεόλιθοι) ενισχύει την διάσπαση των NO_x, καθιστώντας τα παραπάνω συστήματα ιδανικά για de-NO_x εφαρμογές [38,39,40,41,42,43,44].

Ένας άλλος τρόπος αντιμετώπισης της χαμηλότερης ενεργότητας των μετάλλων, αλλά και της μειωμένης υδροθερμικής σταθερότητας, είναι η ελεγχόμενη εναπόθεση και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων σε μεσοπορώδεις δομές (όπως SBA-15, MCM-41) [18]. Το οργανωμένο πορώδες δίκτυο των υποστρωμάτων ευνοεί αφενός μεν την υψηλή διασπορά και τον σχηματισμό μικρού μεγέθους σωματιδίων (CuO ή PdO) αφετέρου διευκολύνει τα φαινόμενα διάχυσης και μεταφοράς μάζας των αέριων ρύπων προς τα ενεργά κέντρα [9,10,36,39,45,53,54,55]. Συνεπώς, βελτιστοποίηση των παραπάνω παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει σε ενίσχυση της απόδοσης, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την φόρτιση σε μέταλλο και κατά συνέπεια το κόστος του καταλύτη.

Εκτός από τα χαρακτηριστικά της μήτρας (αρχιτεκτονική πορώδους, χημική σύσταση), η εκάστοτε μέθοδος που επιλέγεται για την εισαγωγή του μετάλλου στο υπόστρωμα, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες των καταλυτικών συστημάτων [9,10,36,38,42,56,57,58]. Αν και παραδοσιακά εφαρμόζεται η μέθοδος του εμποτισμού για την σύνθεση των καταλυτών [10,47,48,49], τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός νέων τεχνικών (διεργασίες απόθεσης-κατακρήμνισης, συν-συμπύκνωσης, διαλύματος-πηκτής/ sol-gel), με κύριο μέλημα την ελεγχόμενη εναπόθεση των σωματιδίων στο εσωτερικό της μήτρας για την αποφυγή σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλιτών. Οι μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες, με την

σειρά τους οδηγούν σε μείωση του αριθμού αλλά και της δραστηριότητας των ενεργών κέντρων, υποβαθμίζοντας έτσι την απόδοση του καταλύτη. Έτσι, πρόσφατα προτάθηκε ο εμβολιασμός (grafting) των μεσοπορωδών υλικών με επιλεγμένα μόρια-ροφητές ή ακόμα και με δενδριμερή πριν τον εμποτισμό τους σε διάλυμα μετάλλου. Η χρήση δενδριμερών για τον σχηματισμό και την σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων, προτάθηκε για πρώτη φορά το 1998, όπου αν και οι υβριδικοί αυτοί σχηματισμοί (δενδριμερή με τα μεταλλικά νανοσωματίδια) έδειχναν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα στην κατάλυση, διάφορες δυσκολίες που προέκυψαν στις διεργασίες διαχωρισμού ή ανακύκλωσης περιόρισαν αρχικά την εφαρμογή τους ως καταλυτικά υλικά [50]. Έτσι, λίγα χρόνια αργότερα, η ομάδα του Gao et al. λίγα χρόνια αργότερα προχώρησε ένα βήμα παρακάτω, παρασκευάζοντας επιτυχώς νανοσωματίδια Pd σε υπόστρωμα SBA-15 με χρήση του δενδριμερούς PAMAM για εφαρμογή σε αντιδράσεις υδρογόνωσης αλκοολών [51].

Στην ενότητα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός καταλυτικών υλικών με νανοσωματίδια CuO και PdO, σταθεροποιημένα σε πυριτική μήτρα SBA-15 με την μέθοδο του υποβοηθούμενου εμποτισμού. Η εναπόθεση των σωματιδίων πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες θέσεις που καθορίζονται από τα ενεργά κέντρα ρόφησης των πολυμερών πολυαιθυλενιμίνης και Trilon-P. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν, αξιολογούνται ως προς την καταλυτική μετατροπή ρύπων χρησιμοποιώντας μίγμα αερίων που προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες της εξάτμισης.

4.2 Πειραματικό μέρος

Στα Σχήματα 38 και 39, απεικονίζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που αφορά στην παρασκευή νανοσωματιδίων CuO ή PdO υποστηριγμένων σε πορώδες υπόστρωμα τύπου SBA-15. Η εναπόθεση των μετάλλων στον πυριτικό πορώδες δίκτυο πραγματοποιείται με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό. Συνοπτικά, η τεχνική, αποτελείται από τρία στάδια που περιλαμβάνουν:

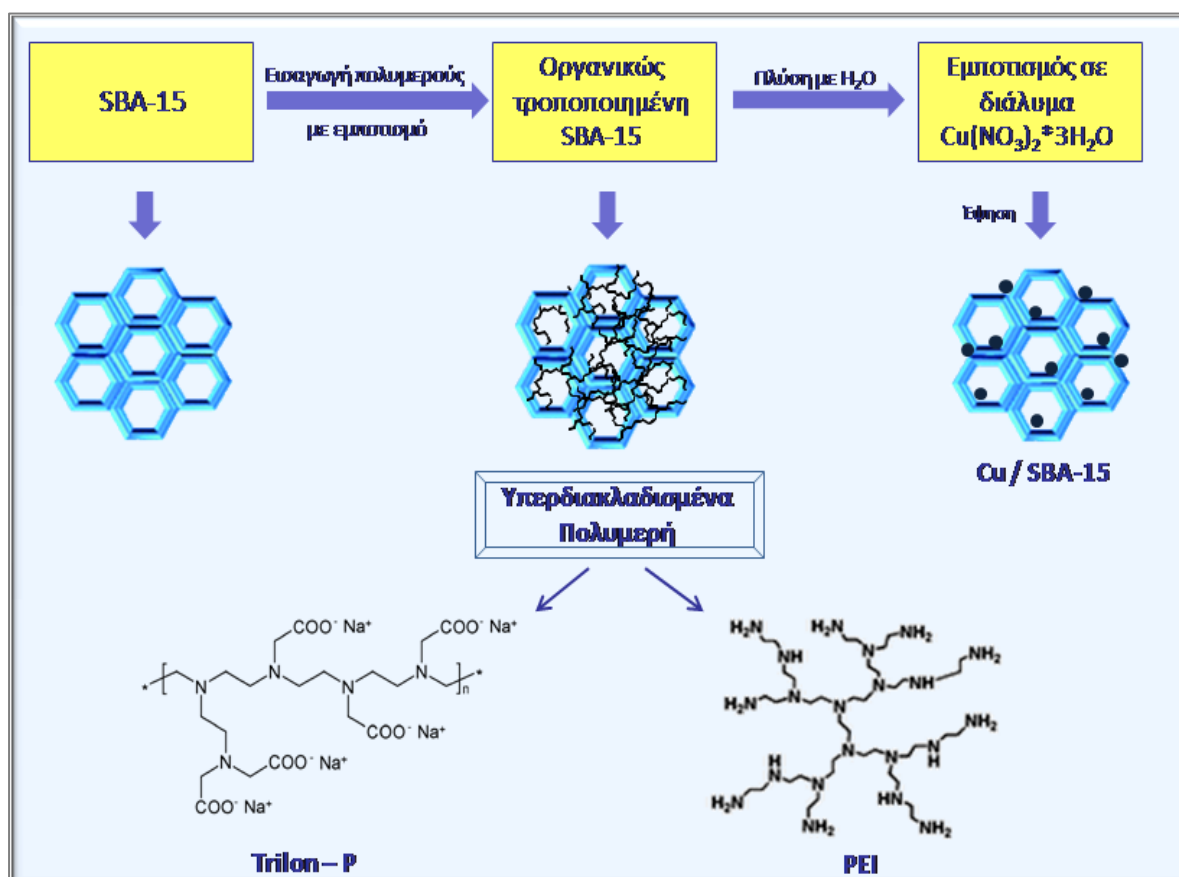
- 1) την εισαγωγή του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (Trilon-P ή PEI) στα κανάλια της SBA-15 με υγρό εμποτισμό,

2) την εμφάνιση της υβριδικής σκόνης (SBA-15/πολυμερές) σε υδατικό διάλυμα πρόδρομης ένωσης μετάλλου προκειμένου να γίνει η ρόφηση των μεταλλοκατιόντων στις ενεργές θέσεις του πολυμερούς, και

3) την τελική θερμική κατεργασία του στερεού για την απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου και την ανάπτυξη των καταλυτικών νανοσωματιδίων.

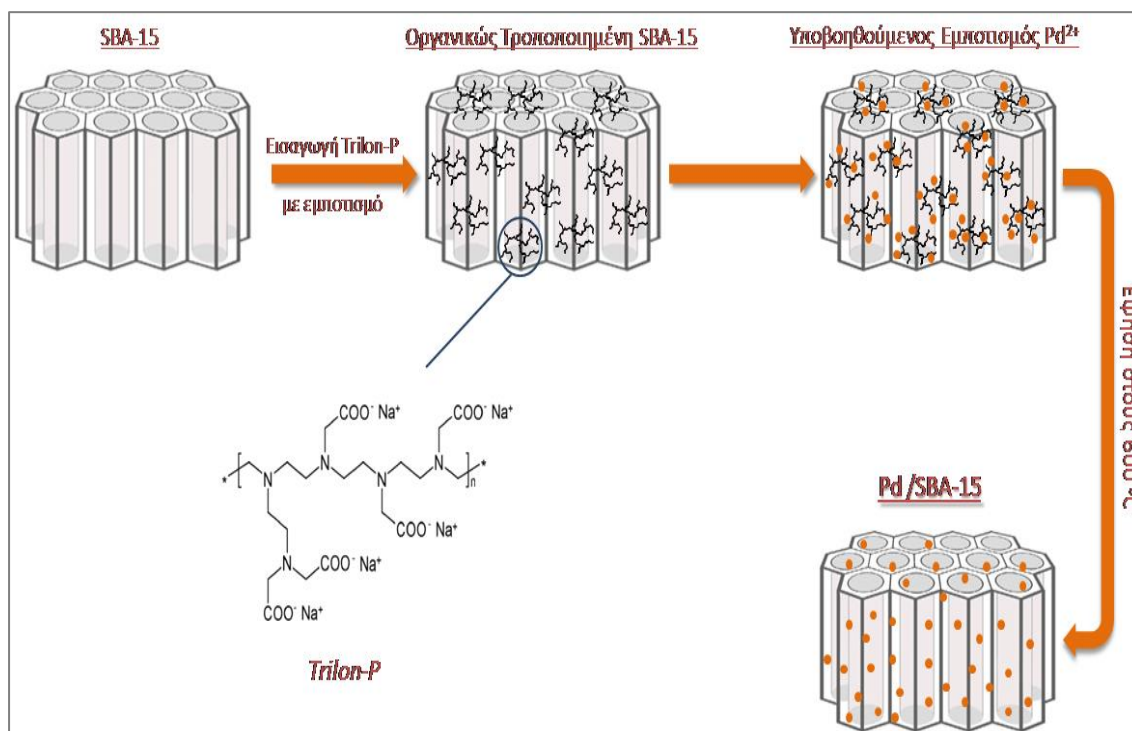
4.2.1 Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων CuO σε υπόστρωμα τύπου SBA-15

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση των καταλυτικών συστημάτων SBA-15 με νανοσωματίδια Cu, η συνθετική διαδικασία περιλαμβάνει την σταδιακή προσθήκη ~3.5ml υδατικού διαλύματος Trilon-P ή PEI ($M_{WPEI} = 2000$) 42% w/w σε 1g απαερωμένης σκόνης SBA-15 υπό έντονη ανάδευση (Σχήμα 38).



Σχήμα 38: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού Cu/SBA-15 καταλυτικών υλικών με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό.

Μετά τον σχηματισμό ομογενούς πάστας, το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για ~15min, προκειμένου να διευκολυνθεί περισσότερο η εισαγωγή του πολυμερούς στο πορώδες δίκτυο. Ακολουθεί ξήρανση στους 35°C και εκπλύση του στερεού με περίσσεια H₂O για την απομάκρυνση του πολυμερούς από την εξωτερική επιφάνεια του υποστρώματος. Στόχος, είναι η ελεγχόμενη εναπόθεση πολυμερούς στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου. Εν συνεχεία, η υβριδική σκόνη ξηραίνεται και εμποτίζεται σε υδατικά διαλύματα Cu(NO₃)₂•3H₂O συγκεντρώσεων 1000, 5000 και 10000ppm (αναλογία ρόφησης: 100mg σκόνης/100ml διαλύματος). Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται σε ~4.5 προκειμένου να αποφευχθεί η καταβύθιση του μετάλλου με την μορφή υδροξειδίων και να ευνοηθεί η δημιουργία συμπλόκων με τα ενεργά κέντρα του πολυμερούς. Εν συνεχεία, το μίγμα τοποθετείται σε υδρόλουτρο σε θερμοκρασία δωματίου για 24h, ενώ μετά το πέρας της ρόφησης, το υλικό ανακτάται με διήθηση και πλένεται σταδιακά με H₂O. Οι τελικοί καταλύτες προκύπτουν μετά από έψηση του στερεού σε αέρα στους 600°C για 3h (ρυθμός 3°Cmin⁻¹, ροή 100mlmin⁻¹).



Σχήμα 39: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού Pd/SBA-15 καταλυτικών υλικών με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό.

4.2.2 Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων PdO σε υπόστρωμα τύπου SBA-15

Η ίδια σχεδόν πορεία ακολουθείται και για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Pd, χρησιμοποιώντας αυτή την φορά Trilon-P (42%) ως ροφητή των μεταλλοκατιόντων (Σχήμα 39). Σε αντίθεση με την περίπτωση του χαλκού, κύριο μέλημα κατά την εισαγωγή του ευγενούς μετάλλου στην SBA-15 είναι η διατήρηση του ποσοστού φόρτισης σε χαμηλά επίπεδα ($\text{Pd} < 3\% \text{ wt.}$).

Για αυτό τον λόγο, αυξήθηκε η ποσότητα της υβριδικής σκόνης που εισάγεται στο διάλυμα πρόδρομης ένωσης μετάλλου και ο εμποτισμός της πραγματοποιήθηκε σε υδατικά διαλύματα $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σημαντικά μικρότερων συγκεντρώσεων (5ppm, 30ppm, 60ppm, 90ppm, 100ppm και 1000ppm). Το pH που πραγματοποιήθηκε η ρόφηση, διατηρήθηκε στην τιμή 3.5 για όλες τις συγκεντρώσεις μετάλλων (αναλογία ρόφησης: 150mg σκόνης/100ml διαλύματος). Όπως και στην περίπτωση του χαλκού, τα τελικά καταλυτικά υλικά προέκυψαν μετά από έψηση του στερεού σε αέρα στους 600°C για 3h (ρυθμός 3°Cmin^{-1} , ροή 100mlmin^{-1}).

4.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.3.1 Χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων Cu/SBA-15

4.3.1.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS) & Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υβριδικών κόνεων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα πολυμερή Trilon-P και PEI (SBA-15/Trilon, SBA-15/PEI), και οι οποίες εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ διαφορετικών συγκεντρώσεων.

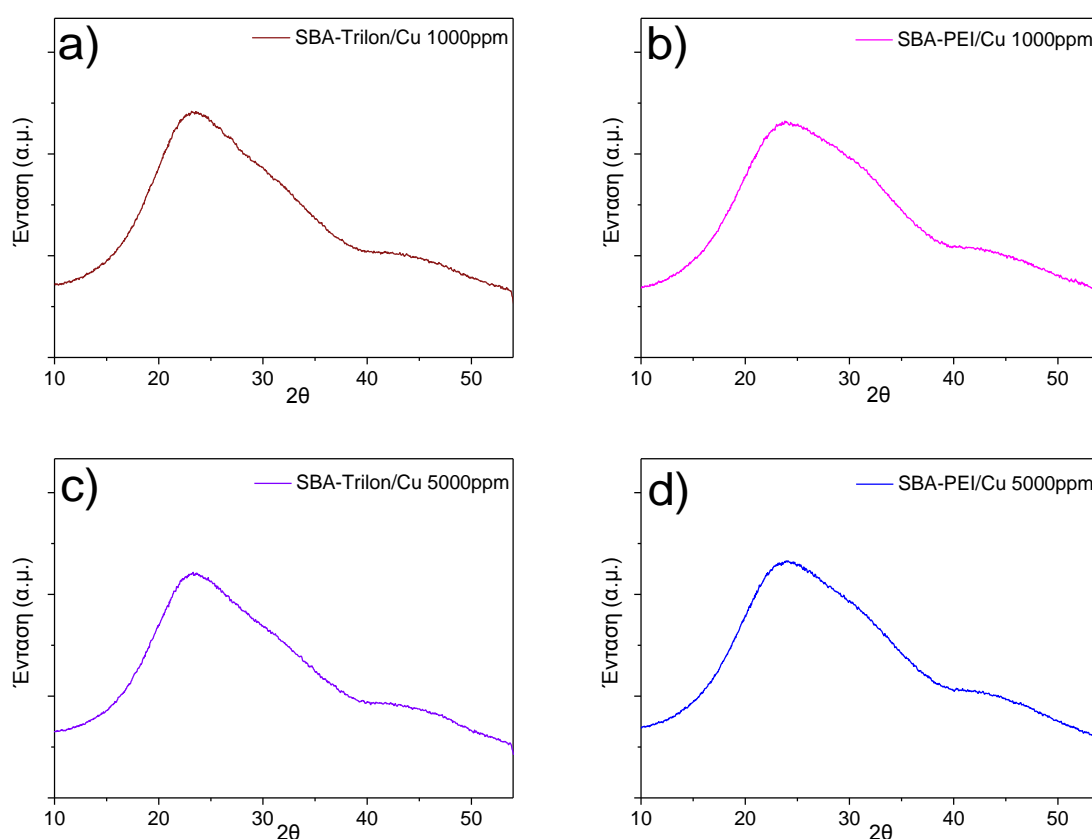
Πίνακας 5: Κωδικοποίηση δειγμάτων φορτισμένων με χαλκό, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.

Πολυμερές	Δείγμα	Cu (%wt.)	SSA (m^2/g)	Avg. PD (nm)	TPV (cm^3/g)	Απώλεια SSA (%)
	SBA-15	-	633	5.67	0.89	-
Trilon-P	Cu-1000ppm/ SBA-15	2	376	10.95	1.03	40.6
	Cu-5000ppm/ SBA-15	4.65	446	8.79	0.98	29.5
	Cu-10000ppm/ SBA-15	6.2	397	8.13	0.81	37.3
PEI	Cu-1000ppm/ SBA-15	-	-	-	-	-
	Cu-5000ppm/ SBA-15	-	-	-	-	-
	Cu-10000ppm/ SBA-15	5.9	-	-	-	-

Στόχος, είναι η διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης μετάλλου, αλλά και της χρήσης πολυμερών με ελαφρώς διαφορετική χημική σύσταση, στα τελικά ποσοστά φόρτισης και κατ' επέκταση στις καταλυτικές επιδόσεις των συστημάτων.

Στον Πίνακα 5 αναγράφονται οι αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού μαζί με την τελική περιεκτικότητα σε μέταλλο, όπως προσδιορίστηκαν με την βοήθεια της Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Όπως διαπιστώνεται, η εμβάπτιση των υβριδικών κόνεων σε διαλύματα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ μεγαλύτερης συγκέντρωσης, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού του CuO στην πορώδη μήτρα. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία περιεκτικότητα

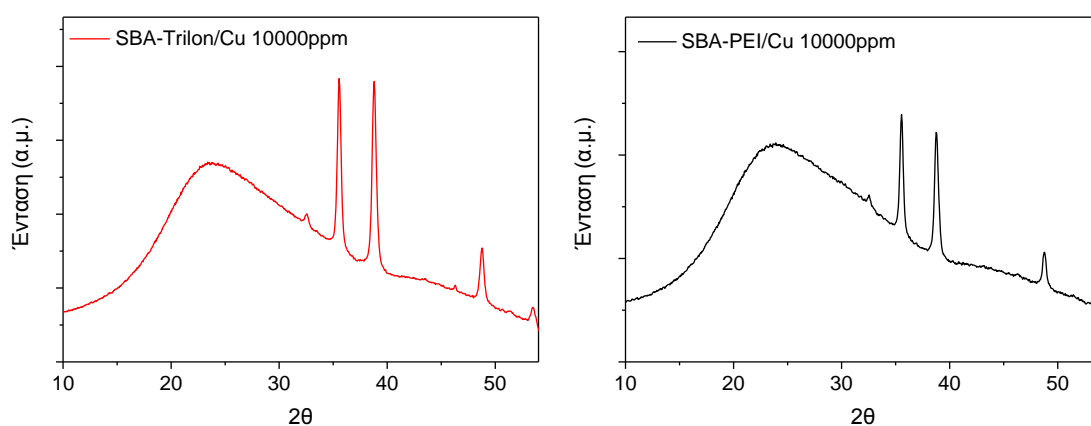
σε μέταλλο σχεδόν διπλασιάζεται μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση από 1000ppm σε 5000ppm, ενώ η τιμή αυξάνεται ακόμη περισσότερο (~6% wt.) μετά από εμποτισμό σε διάλυμα 10000ppm, ανεξαρτήτως πολυμερούς. Η τιμή αυτή είναι και η μέγιστη που επιτεύχθηκε στις δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις με την τεχνική του υποβοηθούμενου εμποτισμού.



Σχήμα 40: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Cu-1000ppm (a) & Cu-5000ppm (c) /Trilon-P/SBA-15 και των υλικών Cu-1000ppm (b) & Cu-5000ppm (d) /PEI/SBA-15.

Η απουσία χαρακτηριστικών κορυφών του οξειδίου του χαλκού στα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 40), αποκαλύπτουν την νανοκρυσταλλική φύση των νανოსωματιδίων CuO στα υβριδικά υλικά που εμβάπτιστηκαν σε διαλύματα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης έως 5000ppm. Συνεπώς, στα υλικά αυτά τα νανοςωματίδια CuO είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο υπόστρωμα και το μέσο μέγεθος τους είναι μικρότερο από το όριο ανίχνευσης του οργάνου (2-3nm). Η ευρεία κορυφή στις 22° που εμφανίζεται στα φάσματα αποδίδεται στο άμορφο πυριτικό τοίχωμα.

Από την άλλη, στα αντίστοιχα φάσματα για τα υλικά που εμβαπτίστηκαν σε 10000ppm χαλκού (Σχήμα 41) εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές της κρυσταλλικής φάσης του τενορίτη (CuO, JCPDS #03-0884). Συνεπώς, η αύξηση του ποσοστού της τελικής φόρτισης οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, μειώνοντας παράλληλα την διασπορά τους στην μήτρα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με παρόμοιες αναφορές στην βιβλιογραφία για αντίστοιχα συστήματα [36,52,59].



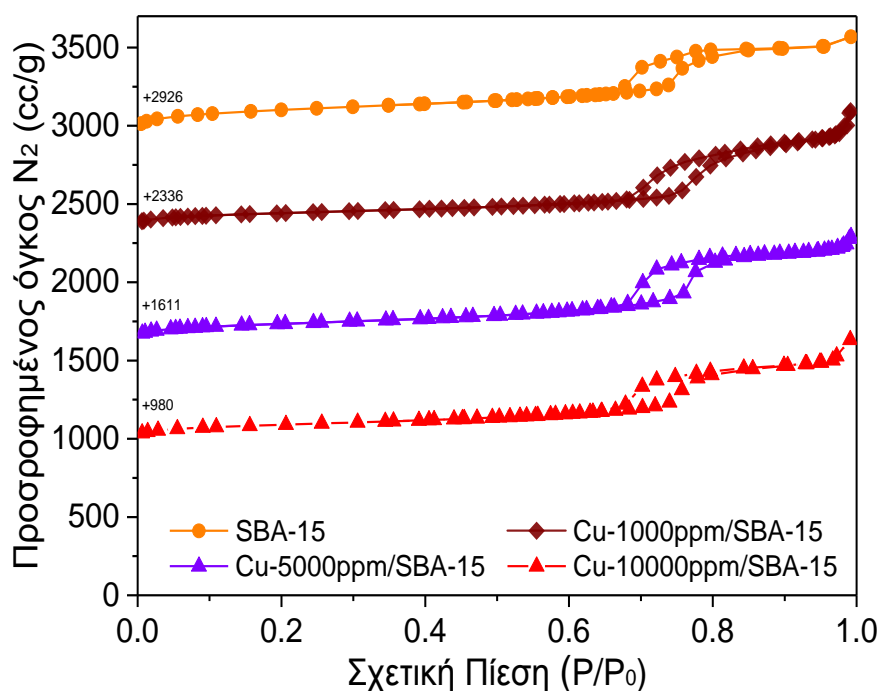
Σχήμα 41: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Cu-10000ppm/Trilon-P/SBA-15 (αριστερά) & Cu-10000ppm/PEI/SBA-15 (δεξιά).

Σε αυτή την περίπτωση το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, όπως υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση Scherer ανέρχεται σε 18nm και 19nm για τα υλικά Cu-10000/SBA-15/Trilon και SBA-15/PEI, αντίστοιχα. Συνεπώς, ο εμπλουτισμός με μέταλλο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 5%wt., έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερων νανοσωματιδίων CuO, κυρίως στην επιφάνεια του υποστρώματος.

4.3.1.2 Μελέτη πορώδων χαρακτηριστικών (*N₂ adsorption porosimetry*)

Η πορώδης δομή των υλικών, μελετήθηκε με πειράματα προσρόφησης N₂ στους 77K. Στα Σχήματα 42 και 43, απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ και PSD κατανομές των CuO/SBA-15 καταλυτών με διαφορετικές περιεκτικότητες σε μέταλλο. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι αντίστοιχες καμπύλες του αρχικού SBA-15 υποστρώματος, ενώ στον Πίνακα 5 συγκεντρώνονται οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν τα πορώδη χαρακτηριστικά των παραπάνω υλικών.

Η καμπύλη του δείγματος αναφοράς αντιστοιχεί σε ισόθερμο τύπου IV και συνοδεύεται από βρόχο υστέρησης H1, σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC (Σχήμα 42) [60]. Η αρχική προσρόφηση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ($P/P_0 \leq 0.01$), σχετίζεται με πλήρωση των μικροπόρων της μήτρας (SBA-15), ενώ η αύξηση της ποσότητας ροφημένου N_2 σε τιμές πλησίον της μονάδας ($P/P_0 \geq 0.95$), δηλώνει την ύπαρξη πορώδους λόγω υφής (textural porosity).

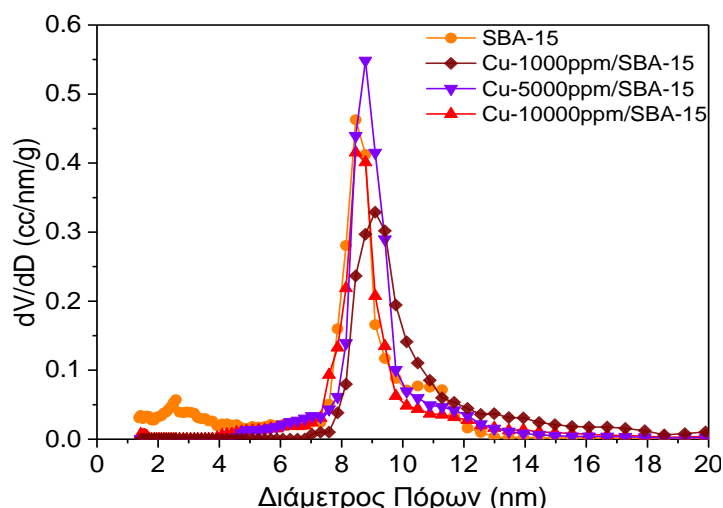


Σχήμα 42: Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.

Τόσο το σχήμα, όσο και η ανάπτυξη του βρόχου μεταξύ των σχετικών πιέσεων $0.6 \geq P/P_0 \geq 0.8$, αποτελούν ενδείξεις τριχοειδούς συμπύκνωσης στο εσωτερικό κυλινδρικών μεσοπόρων. Επιπλέον, η απότομη κλίση των κλάδων της ισόθερμου σε $P/P_0 \approx 0.75$ επισημαίνει την στενή κατανομή στο μέγεθος πόρων του υλικού, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο διάγραμμα του Σχήματος 43. Στο σχήμα αυτό, η καμπύλη του αρχικού υποστρώματος, εμφανίζει μια κύρια και στενή κατανομή στα 8.5nm που αφορά σε μεσοπόρους του υλικού, πλαισιωμένη από μία μικρότερης έντασης κορυφή στα 2.5-3nm και έναν ώμο στα 10-11nm.

Σε αναλογία με το αρχικό υπόστρωμα, τα καταλυτικά υλικά χαρακτηρίζονται από ισόθερμους τύπου IV και βρόχο H1 (Σχήμα 42). Σε όλες τις περιπτώσεις, η μορφή της καμπύλης αλλά και το σχήμα της υστέρησης παραμένουν ίδια, υπογραμμίζοντας την

διατήρηση του μεσοπορώδους χαρακτήρα κατά την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων CuO στην μήτρα. Επιπλέον, σε όλα τα υλικά με χαλκό η προσροφημένη ποσότητα N₂ είναι αισθητά μικρότερη από εκείνη του αρχικού υποστρώματος, ενώ οι τιμές SSA δεν μειώνονται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού CuO από 2 σε 6.2%wt.



Σχήμα 43: Κατανομές $dV/d\log D$ του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.

Η εν λόγω ελάττωση της ειδικής επιφάνειας (έως και 40%), θα μπορούσε να αποδοθεί σε μείωση του μικροπορώδους, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων στον εσωτερικό χώρο του πορώδους δικτύου καταλαμβάνοντας κλάσμα μικροπόρων. Επίσης η ρύθμιση του pH που συνοδεύει την εισαγωγή του μετάλλου στην μήτρα φαίνεται να ελαττώνει περαιτέρω το ποσοστό μικροπόρων της αρχικής μήτρας (Πίνακας 5). Επακόλουθο αυτής της μείωσης του ποσοστού μικροπόρων είναι και η αύξηση της τιμής μέσης διαμέτρου πόρων αλλά και η μείωση των τιμών ειδικής επιφάνειας στα καταλυτικά δείγματα έναντι του αρχικού υποστρώματος. Εντούτοις, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε μέταλλο, παρατηρείται βαθμιαία μείωση στις τιμές μέσης διαμέτρου και συνολικού όγκου πόρων, επιβεβαιώνοντας ταυτόχρονα την ανάπτυξη ολοένα και μεγαλύτερου ποσοστού νανοσωματιδίων CuO στον κενό χώρο που ορίζεται από τους μικρο- και μεσοπόρους του υλικού (Πίνακας 5).

Τα παραπάνω συμπεράσματα ενισχύονται από τα διαγράμματα κατανομής πόρων (Σχήμα 43), όπου φαίνεται η εξάλειψη του μικροπορώδους στα φορτισμένα με μέταλλο δείγματα (2.5-3nm). Αλλαγές επιπλέον εντοπίζονται και στον ώμο που

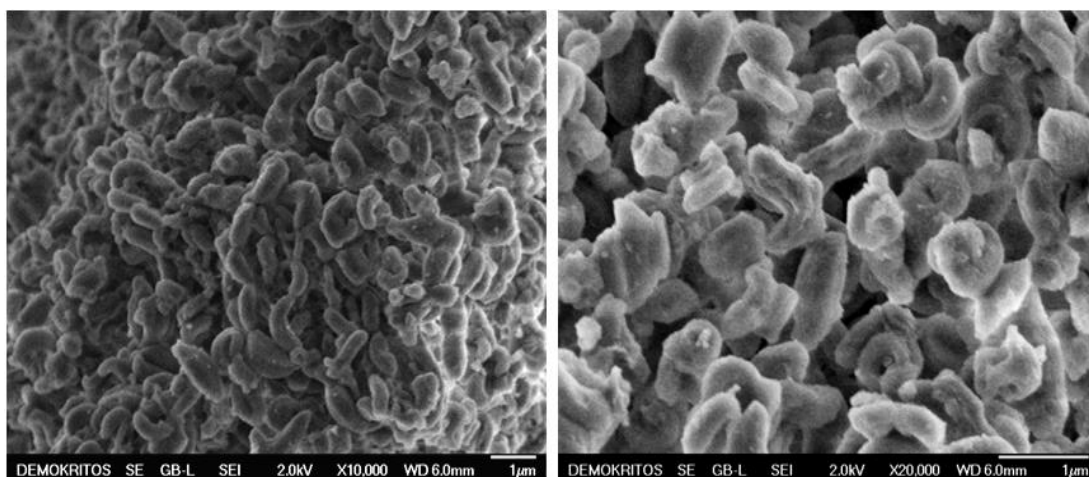
αναπτύσσεται στην περιοχή των 10-11nm ανάλογα με την φόρτιση σε μέταλλο, καθώς το μεγαλύτερο κλάσμα πόρων αυτού του μεγέθους καταλαμβάνεται από το δείγμα Cu-10000ppm/SBA-15, με τα υλικά Cu-5000ppm και Cu-1000ppm/SBA-15 να ακολουθούν. Η κύρια κορυφή δε στην καμπύλη κατανομής των δειγμάτων με την μικρότερη φόρτιση σε μέταλλο εντοπίζεται ελαφρά μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες τιμές μεγέθους, σε αντίθεση με εκείνη του δείγματος Cu-10000ppm/SBA-15, η οποία φαίνεται να διατηρείται σχεδόν στις ίδιες τιμές με το πρόδρομο υλικό. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η εμφάνιση της κύριας κορυφής στα διαγράμματα κατανομής και των τριών υλικών με χαλκό, αποκαλύπτει πως η μέθοδος που εφαρμόζεται για την φόρτιση των υποστρωμάτων σε μέταλλο, δεν επιφέρει δραματική αλλαγή στα πορώδη χαρακτηριστικά της αρχικής μήτρας.

Εντούτοις, οι επιμέρους διαφορές στην μορφή των καμπυλών με εκείνη του μητρικού υποστρώματος αποτελούν ένδειξη εγκλεισμού των νανοσωματιδίων στην μήτρα, αφήνοντας σε μεγάλο βαθμό ελεύθερους τους κυριότερους μεσοπόρους της αρχικής μήτρας. Στην περίπτωση του δείγματος με το μεγαλύτερο ποσοστό χαλκού δεν παρατηρούνται έντονα φαινόμενα φραξίματος πόρων από σωματίδια χαλκού, δεδομένης της μικρής μείωσης στον όγκο πόρων του υλικού. Ωστόσο, όπως προέκυψε και από την ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X είναι βέβαιη η παρουσία κρυσταλλιτών στην εξωτερική επιφάνεια της μήτρας, καθώς το μέγεθός τους είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την μέση διάμετρο των πόρων.

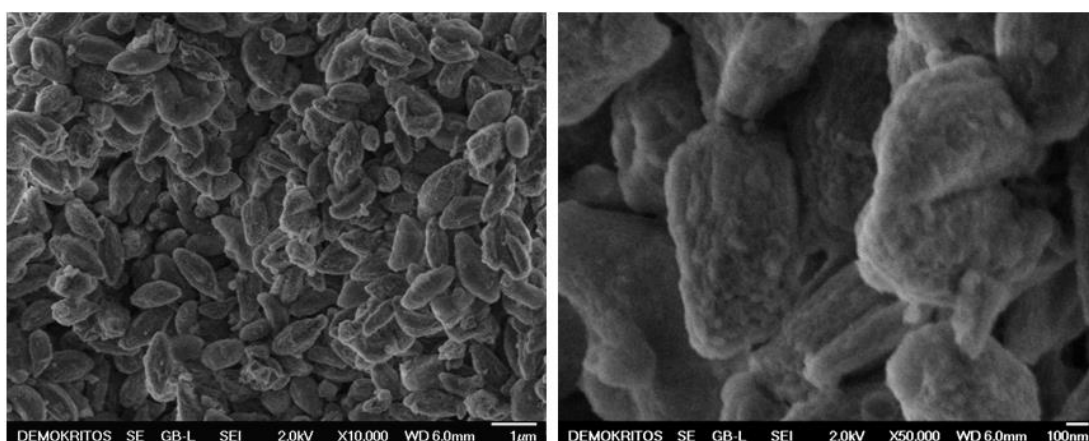
Εν κατακλείδι, μελετώντας τα πορώδη χαρακτηριστικά των συστημάτων με χαλκό, διαπιστώνεται ότι ενώ το μεγαλύτερο κλάσμα μικροπόρων είναι κατειλημμένο, ο κύριος όγκος μεσοπόρων είναι ελεύθερος και προσβάσιμος στους ρύπους. Λόγω του εγκλεισμού των νανοσωματιδίων CuO στο εσωτερικό των τελευταίων, αποτρέπονται τα φαινόμενα μεγέθυνσης και ο σχηματισμός ανενεργών συσσωματωμάτων, ενώ ευνοείται η διατήρηση της υψηλής διασποράς που ενισχύει την δραστηριότητα των συστημάτων [61].

4.3.1.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της εμπορικής SBA-15, που αποτέλεσε μήτρα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων CuO μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.



Σχήμα 44: Εικόνες SEM του μητρικού υποστρώματος SBA-15.



Σχήμα 45: Εικόνες SEM του καταλύτη Cu-10000ppm/PEI/SBA-15.

Όπως φαίνεται και από τις εικόνες, το πυριτικό υπόστρωμα απαρτίζεται κυρίως από μικρού μήκους ραβδόμορφα σωματίδια με αυξημένη καμπυλότητα (Σχήμα 44). Λόγω της παραπάνω μορφολογίας, δεν μπορούν να εξαχθούν εύκολα συμπεράσματα ως προς την μεταβολή των χαρακτηριστικών του υλικού και την ακριβή τοπολογία του μετάλλου, μετά τον εμποτισμό. Ενδεικτικά, παρατίθενται μικρογραφίες του καταλύτη Cu-10000ppm/PEI/SBA-15, στις οποίες φαίνεται πως η ενσωμάτωση της ενεργούς φάσης και η επιπλέον θερμική κατεργασία του υλικού, για την παρασκευή του τελικού προϊόντος, δεν αλλοιώνουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του αρχικού υποστρώματος (Σχήμα 45). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, είναι εμφανής η πορώδης επιφάνεια του υλικού.

4.3.2 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας SBA-15 συστημάτων με Cu.

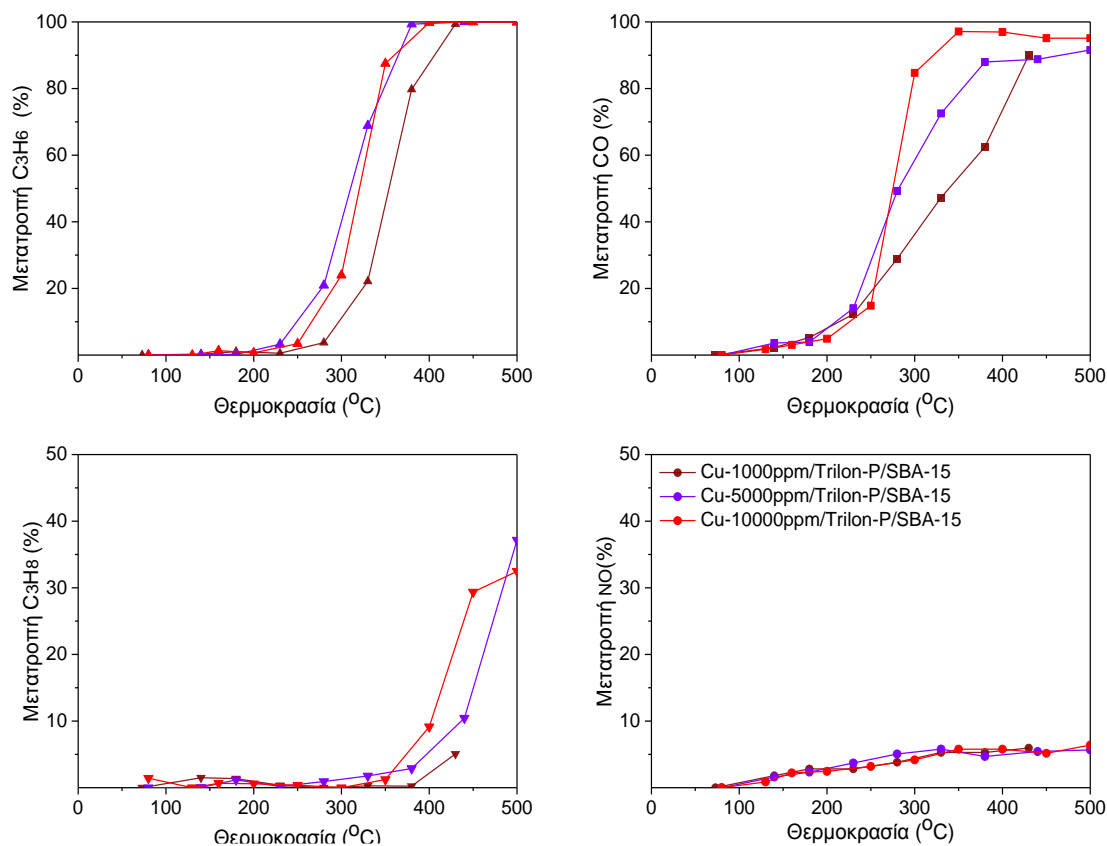
Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του ποσοστού φόρτισης σε μέταλλο χρησιμοποιώντας διαφορετικά πολυμερή ως ροφητές (Trilon-P και PEI) στις τελικές καταλυτικές επιδόσεις των υλικών, τα δείγματα με χαλκό υποβλήθηκαν σε μετρήσεις μετατροπής ρύπων υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Οι τιμές μέγιστης μετατροπής ρύπων, μαζί με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης, συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6. Στα Σχήματα 46 και 47, απεικονίζονται τα προφίλ μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας από τους παραπάνω καταλύτες.

Παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακα 6, διαπιστώνεται πως όλα τα συστήματα είναι ιδιαίτερος ενεργά στις οξειδώσεις των ρύπων C_3H_6 και CO, ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες χαλκού. Ωστόσο αυξάνοντας την φόρτιση με μέταλλο σε 6%wt., οι επιδόσεις του συστήματος – κυρίως στην μετατροπή του CO - βελτιώνονται ακόμα περισσότερο.

Πιο αναλυτικά, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το πολυμερές Trilon-P ως ροφητή είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην οξείδωση του ρύπου C_3H_6 , καθώς εδώ οι αποδόσεις αγγίζουν την βέλτιστη τιμή από πολύ μικρές συγκεντρώσεις χαλκού. Αυξάνοντας την φόρτιση με μέταλλο έως 6%wt. βελτιώνεται και η δραστηριότητα του καταλύτη, δεδομένου ότι σημειώνεται μείωση των τιμών T_{max} (430°C για το δείγμα Cu-1000/Trilon-P/SBA-15 έναντι 380°C και 400°C για τα δείγματα με Cu-5000 και Cu-10000) και T_{50} (ορισμός T_{50} στην §2.1). Συγκεκριμένα, οι καμπύλες μετατροπής μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~50°C) αυξάνοντας την φόρτιση από 2%wt. σε 4.65%wt. (354°C για το δείγμα Cu-1000/Trilon-P/SBA-15 έναντι 310°C για το δείγμα με Cu-5000), και σταθεροποιούνται σε αυτή την περιοχή για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε μέταλλο (Σχήμα 46, Πίνακας 6).

Η αύξηση της περιεκτικότητας χαλκού, φαίνεται πως έχει πιο βαθμιαία επίδραση στην οξείδωση του ρύπου CO. Αν και το δείγμα με την μικρότερη περιεκτικότητα σε μέταλλο οδηγεί σε μετατροπή του ρύπου έως και 90% (T_{max} 430°C, T_{50} 339°C), αυξάνοντας το ποσοστό του χαλκού στην μήτρα οι αποδόσεις του καταλύτη αυξάνουν περεταίρω σε 97%. Επιπλέον, σταδιακός εμπλουτισμός του υποστρώματος

σε 4.65%wt. και 6%wt. CuO επιφέρει εξίσου σταδιακή μείωση των τιμών T_{max} κατά 50°C και 70°C αντίστοιχα, αλλά και μετατόπιση των καμπύλων μετατροπής προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά 60°C και 65°C, αντίστοιχα (Σχήμα 46, Πίνακας 6).



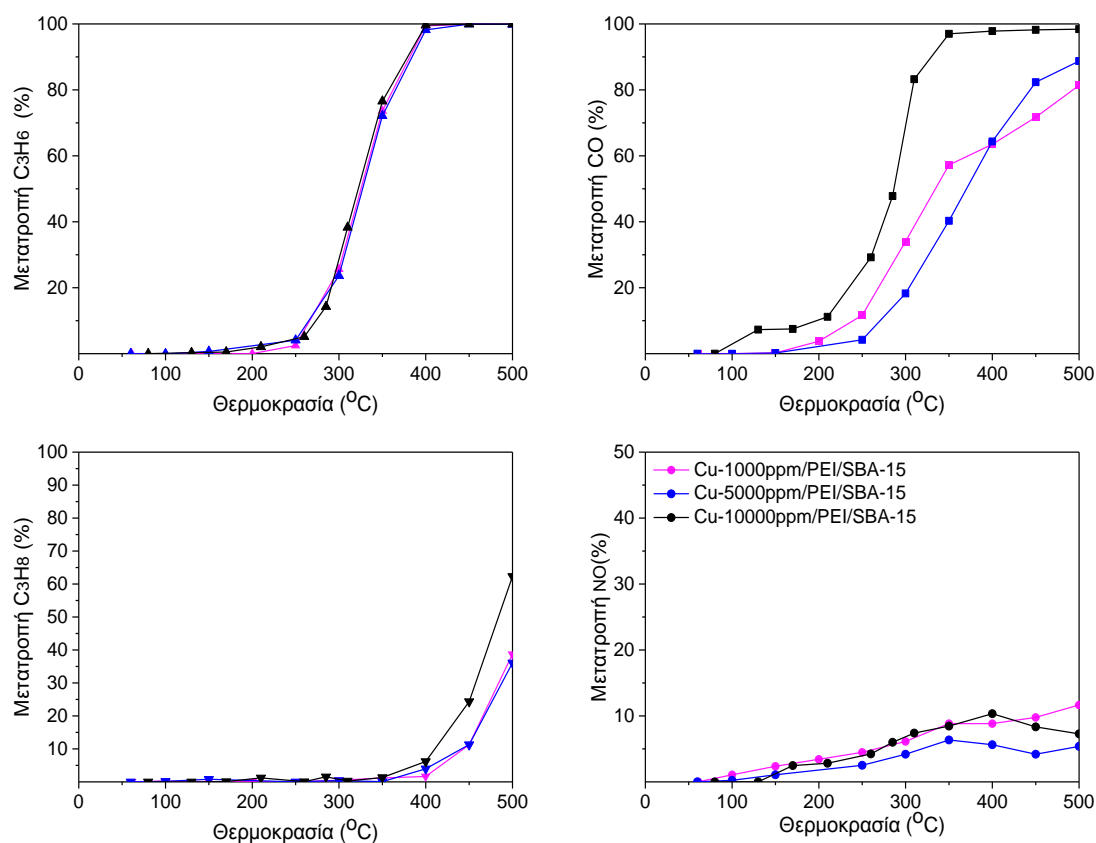
Σχήμα 46: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων HC_s, CO & NO από τους καταλύτες Cu-1000, 5000 & 10000ppm/Trilon-P/SBA-15.

Περίπου ανάλογη είναι και η τάση που παρατηρείται στην οξείδωση του ρύπου C₃H₈. Αν και η απόδοση του δείγματος με την χαμηλότερη συγκέντρωση μετάλλου είναι χαμηλή (5% στους 430°C), αυξάνοντας το ποσοστό του χαλκού και άρα τον πληθυσμό των νανοσωματιδίων CuO στην μήτρα, οι μετατροπές σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών σχεδόν υπερδιπλασιάζονται (10% στους 440°C και 9% στους 400°C για τα δείγματα με Cu-5000 και Cu-10000), φτάνοντας τελικά σε ποσοστά της τάξης του 35% σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (500°C) (Σχήμα 46, Πίνακας 6).

Τέλος, στην αντίδραση αναγωγής όλα τα υλικά σημειώνουν μετατροπές χαμηλότερες του 10% σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 330°C και 500°C, ενώ ανάλογες είναι και οι αποδόσεις στην οξείδωση του μεθανίου (τα προφίλ δεν παρατίθενται).

Ωστόσο, και σε αυτές τις αντιδράσεις οι αποδόσεις αυξάνουν, αυξάνοντας την φόρτιση σε μέταλλο (Πίνακας 6).

Οι πολύ χαμηλές αποδόσεις των καταλυτών στην μετατροπή του NO, παρά την υψηλή διασπορά της ενεργούς φάσης στην μήτρα, είναι αποτέλεσμα της χαμηλής δραστηριότητας που εμφανίζει το CuO στην αναγωγή του NO, σε συνδυασμό με το αδρανές πυριτικό υπόστρωμα του SBA-15 και του ιδιαίτερα περίπλοκου μίγματος τροφοδοσίας αερίων [32,39,57,64,65,66]. Εκτός των παραπάνω όμως, ο σχηματισμός μεγαλύτερων νανοσωματιδίων CuO σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου συμβάλλει επίσης στην διατήρηση των ποσοστών μετατροπής σε χαμηλά επίπεδα [39,40,52,59,64,66,67,68].



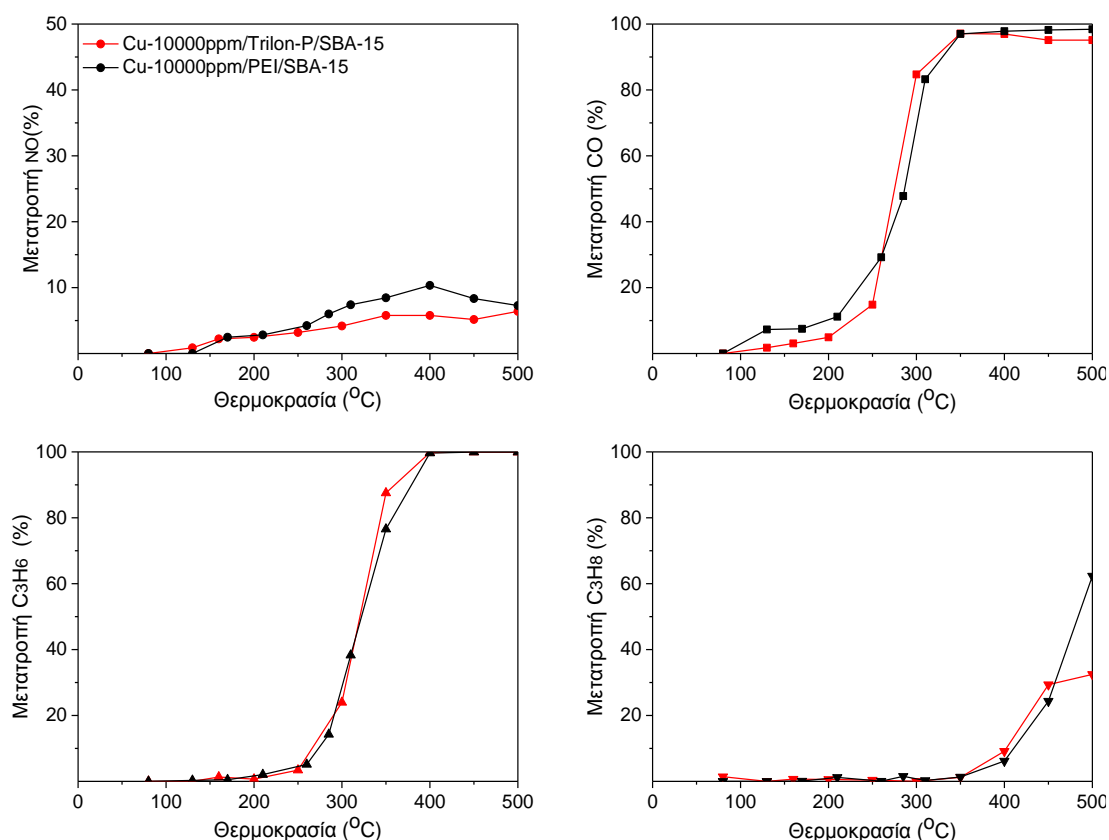
Σχήμα 47: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων HCs, CO & NO από τους καταλύτες Cu-1000, 5000 & 10000ppm/PEI/SBA-15.

Επιπλέον, η μειωμένη ικανότητα οξείδωσης του ρύπου CH₄ είναι αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη ότι η μετατροπή μεθανίου απουσία ευγενών μετάλλων απαιτεί την εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών, ενώ αναστέλλεται περαιτέρω και από την παρουσία H₂O στο μίγμα τροφοδοσίας [62,63]. Αντιθέτως, οι μεγαλύτερου μεγέθους

κρυσταλλίτες CuO ευνοούν τις οξειδώσεις των ρύπων CO και υπολοίπων HCs, με αποτέλεσμα τις πολύ καλές μετατροπές των συστημάτων στις εν λόγω αντιδράσεις [39,59,67,69].

Ανάλογη, είναι και η εικόνα που εμφανίζουν οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το πολυμερές PEI, καθώς και σε αυτές τις περιπτώσεις τα ποσοστά μετατροπών και οι θερμοκρασίες όπου αυτά επιτυγχάνονται κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με την πρότερη ομάδα υλικών (Σχήμα 47, Πίνακας 6). Ωστόσο, με πιο προσεκτική παρατήρηση των προφίλ μετατροπής διαπιστώνεται η παρουσία μικρών διαφορών κυρίως στις αντιδράσεις οξείδωσης.

Συγκεκριμένα, στην μετατροπή του ρύπου C₃H₆ η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού CuO δεν μεταβάλλει τις αποδόσεις των εν λόγω υλικών, που εμφανίζουν τις ίδιες τιμές T_{max} και T₅₀ (100% μετατροπή στους 400°C, T₅₀ ~325°C).



Σχήμα 48: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu-10000ppm/PEI & Trilon-P/SBA-15.

Στην οξείδωση του CO, αν και τα ποσοστά μετατροπών αυξάνουν με την φόρτιση σε μέταλλο (81% έναντι 98% για τα δείγματα Cu-1000 και Cu-10000/PEI/SBA-15,

αντίστοιχα), το δείγμα με την ενδιάμεση φόρτιση σε μέταλλο είναι αυτό που έχει την μεγαλύτερη τιμή T_{50} και όχι εκείνο με την μικρότερη, ενώ η καμπύλη του υλικού Cu-10000 μετατοπίζεται κατά τα αναμενόμενα στις μικρότερες θερμοκρασίες (T_{50} 370°C, 334°C και 287°C για τα δείγματα Cu-5000, Cu-1000 και Cu-10000, αντίστοιχα).

Πίνακας 6: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων με Cu, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).

Πολυμερές	Δείγμα	Cu (%wt.)		NO	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄
Trilon-P	Cu-1000ppm/ SBA-15 ⁱ	2	% Μετατροπή (max)	5.94	90	99	5	0.95
			T_{max} (°C)	430	430	430	430	430
			T_{50} (°C)	-	339	354	-	-
	Cu-5000ppm/ SBA-15	4.65	% Μετατροπή (max)	5.8	88	100	37.2	4
			T_{max} (°C)	330	380	380	500	500
			T_{50} (°C)	-	282	310	-	-
	Cu-10000ppm/ SBA-15	6.2	% Μετατροπή (max)	6.4	97	100	32.5	3.25
			T_{max} (°C)	500	350	400	500	500
			T_{50} (°C)	-	275	320	-	-
PEI	Cu-1000ppm/ SBA-15	-	% Μετατροπή (max)	11.6	81.4	100	38.7	4.8
			T_{max} (°C)	500	500	400	500	500
			T_{50} (°C)	-	334	325	-	-
	Cu-5000ppm/ SBA-15	-	% Μετατροπή (max)	6.3	88.7	100	36.1	4
			T_{max} (°C)	350	500	400	500	500
			T_{50} (°C)	-	370	327	-	-
	Cu-10000ppm/ SBA-15	5.9	% Μετατροπή (max)	10.3	98	100	62.3	9.9
			T_{max} (°C)	400	350	400	500	500
			T_{50} (°C)	-	287	321	484	-

ⁱΛόγω αλλαγής πλυντηρίδας κατά την μέτρηση του καταλύτη Cu-10000/Trilon-P/SBA-15, στον παραπάνω πίνακα αναγράφονται οι τιμές μετατροπών μέχρι την θερμοκρασία των 430°C.

Τέλος, στην οξείδωση του ρύπου C_3H_8 η απόδοση που καταγράφεται στο δείγμα Cu-10000 είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη που σημειώνεται στο αντίστοιχο υλικό που παρασκευάστηκε με χρήση Trilon-P (32.5% έναντι 62.3% για τα υλικά Cu-1000/Trilon-P/SBA-15 και Cu-1000/PEI/SBA-15, αντίστοιχα).

Στο Σχήμα 48 παρατίθενται συγκριτικά τα προφίλ μετατροπών των δύο συστημάτων με χαλκό (Cu-10000/SBA-15) που είχαν τις καλύτερες επιδόσεις, προκειμένου να διερευνηθεί πιθανή επίδραση από την χρήση πολυμερών με διαφορετική χημική σύσταση (Trilon-P και PEI) στις τελικές αποδόσεις.

Όπως φαίνεται, εκτός από την καλύτερη απόδοση του καταλύτη Cu-10000/PEI/SBA-15 στην μετατροπή του C_3H_8 (62.3% έναντι 32.5% για το δείγμα Cu-10000/Trilon-P/SBA-15), σε γενικές γραμμές δεν διακρίνονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο συστημάτων (Πίνακας 6). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η εισαγωγή διαφορετικών πολυμερών (Trilon-P ή PEI) στην πορώδη μήτρα δεν επηρεάζει σημαντικά τις τελικές καταλυτικές αποδόσεις, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την τελική περιεκτικότητα σε μέταλλο και την διασπορά των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα.

4.3.3 Χαρακτηρισμός καταλυτικών συστημάτων Pd/SBA-15

4.3.3.1 Επίδραση του πορώδους της SBA-15 στην καταλυτική συμπεριφορά

Επιπλέον των καταλυτικών συστημάτων βασιζόμενων στον χαλκό, μελετήθηκε και η ανάπτυξη συστημάτων με παλλάδιο ως καταλυτικά ενεργή φάση. Αρχικά, και προκειμένου να διερευνηθεί η επαναληψιμότητα της τεχνικής του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού αλλά και η επίδραση των πορώδων χαρακτηριστικών του υποστρώματος στην δραστηριότητα των συστημάτων, παρασκευάστηκαν δύο καταλύτες με το ίδιο ποσοστό παλλαδίου (3%wt.), χρησιμοποιώντας διαφορετικού πορώδους υλικά τύπου SBA-15.

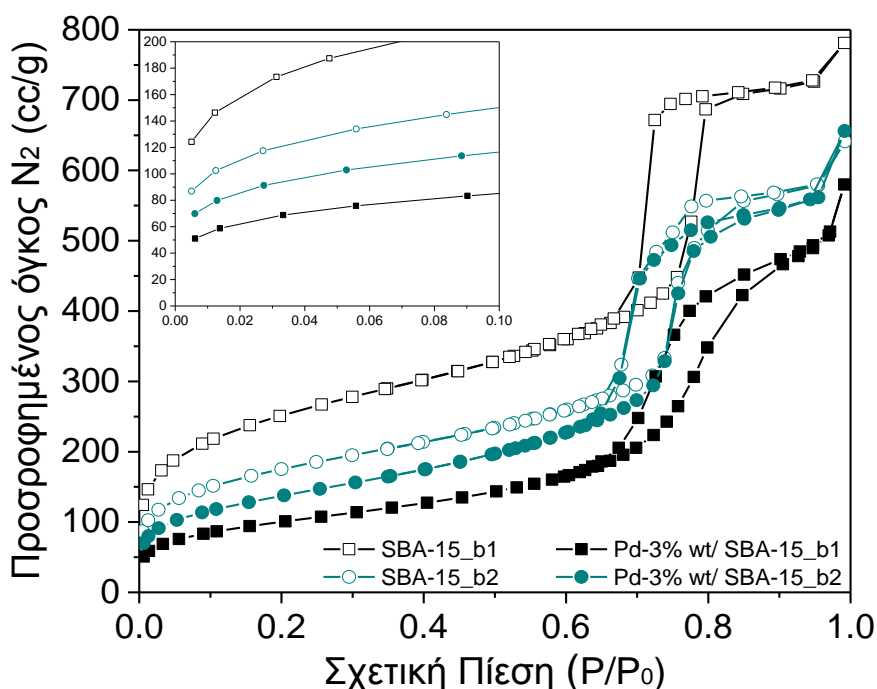
Πίνακας 7: Κωδικοποίηση υλικών τύπου SBA-15, δειγμάτων με παλλάδιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο

Δείγμα	Pd (%wt.)	Μέσο μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)	SSA (m ² /g)	PD _{avg} (nm)	TPV (cm ³ /g)
SBA-15_b1	-		907	4.96	1.12
Pd-3%wt/SBA-15_b1	3	3.9	363	8.65	0.79
SBA-15_b2	-		633	5.67	0.89
Pd-3%wt/SBA-15_b2	3	3.9	496	7	0.87

Η κωδικοποίηση των δειγμάτων μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές πορώδους αναγράφονται στον Πίνακα 7, ενώ στο Σχήμα 49 απεικονίζονται συγκριτικά οι καμπύλες φυσικής ρόφησης N₂ των αρχικών υποστρωμάτων και των τελικών υλικών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 49, οι ισόθερμοι των δύο υποστρωμάτων (SBA-15) είναι τυπικές υλικών που εμφανίζουν 2D μεσοπορώδη δομή με μεγάλες ειδικές επιφάνειες και εξαγωνική διευθέτηση πόρων κυλινδρικού σχήματος (Πίνακας 7). Οι καμπύλες χαρακτηρίζονται ως τύπου IV και συνοδεύονται από βρόχο υστέρησης H1, σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC [60].

Το σχήμα της υστέρησης στις ισόθερμους των μητρικών υλικών είναι παρόμοιο, επισημαίνοντας ανάλογη ομοιομορφία στο πορώδες δίκτυο και το μέγεθος των καναλιών. Και στα δύο δείγματα, ο καλά διευθετημένος βρόχος και η απότομη κλίση

των κλάδων σε τιμές $0.65 \leq P/P_0 \leq 0.8$ ανακλούν μια στενή κατανομή στο μέγεθος πόρων, με το μέγιστο να ανέρχεται στα 8.5nm και 9nm (Σχήμα 50). Ωστόσο, παρά την φαινομενική ομοιότητα στο πορώδες δίκτυο, τα δύο υποστρώματα διαφέρουν σημαντικά στο ποσοστό των μικροπόρων. Συγκεκριμένα, το κλάσμα των μικροπόρων είναι σημαντικά μικρότερο στην μήτρα SBA-15_b2, μειώνοντας παράλληλα την τιμή της ειδικής επιφάνειας κατά 30% (Σχήμα 49ένθετο, Πίνακας 7).

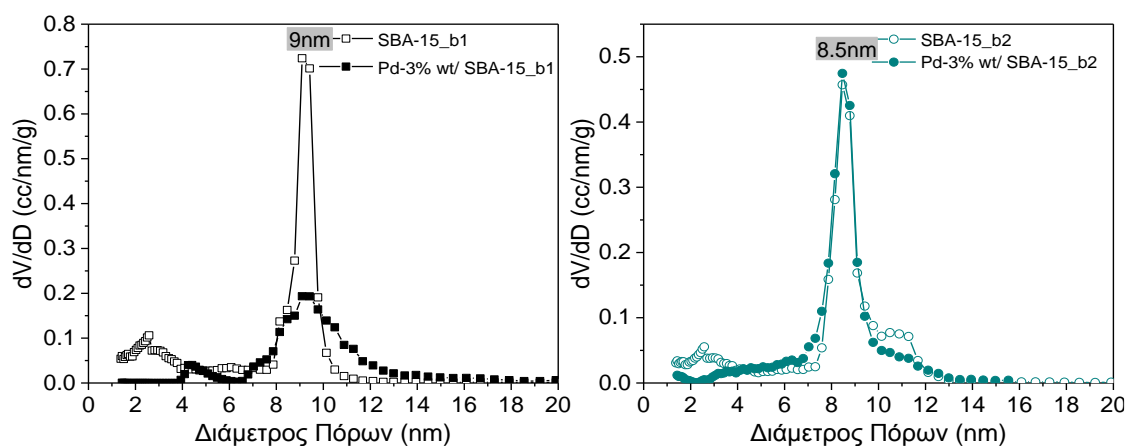


Σχήμα 49: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ των SBA-15 υποστρωμάτων & των αντίστοιχων καταλυτικών υλικών με 3%wt. Pd. Εντός: Τμήματα ισόθερμων N₂ σε χαμηλές P/P₀ των παραπάνω υλικών.

Η ενσωμάτωση παλλαδίου στον πυριτικό σκελετό, επηρεάζει την αρχική μορφή της καμπύλης όπως φαίνεται μετά από σύγκριση των ισόθερμων των δειγμάτων SBA-15_b1 και Pd-3%wt/SBA-15_b1. Συγκεκριμένα, διακρίνεται αλλαγή στην κλίση των κλάδων προσρόφησης στην περιοχή $0.66 \leq P/P_0 \leq 0.9$, επισημαίνοντας την παρουσία μιας πιο ευρείας κατανομής στο μέγεθος πόρων του τελικού υλικού. Αντιθέτως, στο δείγμα SBA-15_b2 διατηρείται αναλλοίωτο το σχήμα της ισόθερμου μετά την προσθήκη του μετάλλου.

Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, σημειώνεται πτώση των τιμών SSA που αποδίδεται σε ανάλογες μεταβολές του κλάσματος μικροπόρων, όπως προκύπτει και από την αναπαράσταση τμήματος των ισόθερμων σε χαμηλές τιμές P/P₀ (Σχήμα

49ένθετο, Πίνακας 7). Επιπλέον, ελάττωση παρατηρείται και στις τιμές ολικού όγκου πόρων (TPV), ενώ η μέση διάμετρος πόρων εμφανίζεται αυξημένη σε σχέση πάντα με τις τιμές που χαρακτηρίζουν τα αρχικά υποστρώματα. Το τελευταίο, είναι αποτέλεσμα πλήρωσης των μικρότερης διαμέτρου πόρων της αρχικής μήτρας, όπως επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες κατανομές πόρων (PSD) των υλικών (Σχήμα 50, Πίνακας 7).



Σχήμα 50: Κατανομές $dV/d\log D$ των υποστρωμάτων SBA-15 & των αντίστοιχων καταλυτικών συστημάτων με 3%wt. Pd.

Πιο αναλυτικά, και στα δύο δείγματα με παλλάδιο εκλείπουν οι μικρότεροι πόροι της αρχικής μήτρας (~1.5-4nm), με την εν λόγω κορυφή να μετατοπίζεται ελαφρώς προς μεγαλύτερες τιμές μεγέθους στην περίπτωση του υλικού Pd-3%wt/SBA-15_b1 (κορυφή στα 3.8-6nm). Εκτός των μικροπόρων, από την καμπύλη του δείγματος Pd-3%wt/SBA-15_b2 εκλείπει και ο ώμος στην περιοχή των 10-11nm, ενώ διατηρούνται τόσο η στενή κατανομή όσο και ο όγκος των κύριων μεσοπόρων με μέσο μέγεθος περίπου στα 8.5nm. Αντιθέτως, στο δείγμα Pd-3%wt/SBA-15_b1 παρατηρείται σημαντική μείωση στον όγκο πόρων και μετατροπή της στενής κατανομής του αρχικού υποστρώματος (9nm), σε πιο ευρεία που εκτείνεται στην περιοχή των 6.3nm με 18.5nm (FWHM=12.19nm). Οι μεταβολές μεταξύ των PSD κατανομών, σε συνδυασμό με τις διαφορές που εντοπίζονται στις χαρακτηριστικές τιμές πορώδους όπως μείωση του συνολικού όγκου πόρων και της ειδικής επιφάνειας των αρχικών υποστρωμάτων, αποτελούν ενδείξεις της ανάπτυξης και εγκλεισμού των νανοσωματιδίων PdO στις πυριτικές μήτρες.

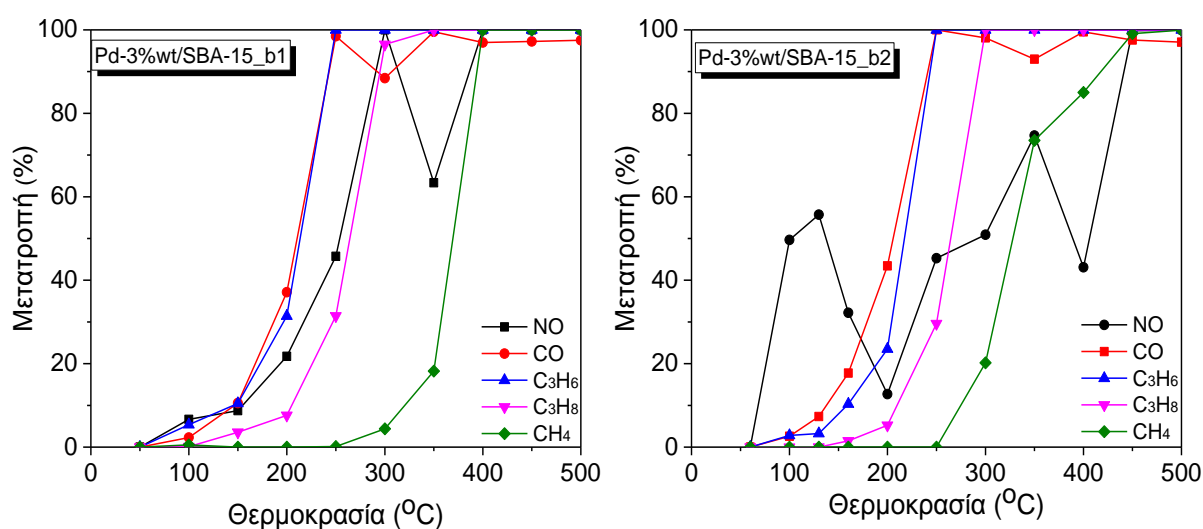
Εν συνεχεία, οι δύο καταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς την δραστικότητα τους στην μετατροπή των ρύπων μετά από σειρά μετρήσεων σε συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Οι τιμές μέγιστης μετατροπής και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης που καταγράφηκαν για τα υπό μελέτη υλικά συγκεντρώνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των δειγμάτων Pd-3%wt/SBA-15_b1 & Pd-3%wt/SBA-15_b2 σε 4 επαναλαμβανόμενους κύκλους υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T₅₀: θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).

Δείγμα			NO	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄
Pd-3% wt/SBA-15_b1	-	% Μετατροπή (max)	100	100	100	100	100
		T _{max} (°C)	300	250	250	350	400
		T ₅₀ (°C)	253	209	214	264	368
Pd-3% wt/SBA-15_b2	1 ^{ος} Κύκλος	% Μετατροπή (max)	100	100	100	100	100
		T _{max} (°C)	450	250	250	300	450
		T ₅₀ (°C)	291	205	216	264	328
	2 ^{ος} Κύκλος	% Μετατροπή (max)	100	99	100	100	100
		T _{max} (°C)	450	300	300	400	450
		T ₅₀ (°C)	407	253	270	319	414
	3 ^{ος} Κύκλος	% Μετατροπή (max)	100	100	100	100	100
		T _{max} (°C)	500	350	350	450	450
		T ₅₀ (°C)	426	237	262	331	421
	4 ^{ος} Κύκλος	% Μετατροπή (max)	100	100	100	100	100
		T _{max} (°C)	500	300	300	500	500
		T ₅₀ (°C)	462	257	270	354	469

Μια πρώτη εκτίμηση για τις επιδόσεις των υλικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 51. Όπως διαπιστώνεται, οι δύο καταλύτες εμφανίζουν παρόμοια εικόνα σε όλες τις αντιδράσεις. Πιο αναλυτικά, και τα δύο υλικά στις οξειδώσεις επιτυγχάνουν την βέλτιστη επίδοση με πλήρη μετατροπή των ρύπων σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται

μεταξύ των 250°C (CO) και 450°C (CH₄) και με ιδιαίτερα χαμηλές τιμές T₅₀ (205<T₅₀>370) (Πίνακας 8). Οι θερμοκρασίες έναυσης και στα δύο συστήματα είναι παρόμοιες, με μοναδική εξαίρεση την μετατροπή του μεθανίου. Σε αυτή την περίπτωση, η καμπύλη στον καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15_b1 είναι μετατοπισμένη κατά 40°C προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες, διαφορά που ωστόσο δεν θεωρείται σημαντική. Ανάλογες διαφορές παρατηρούνται και μεταξύ των τιμών T_{max}, που όμως δεν ξεπερνούν τους 50°C.



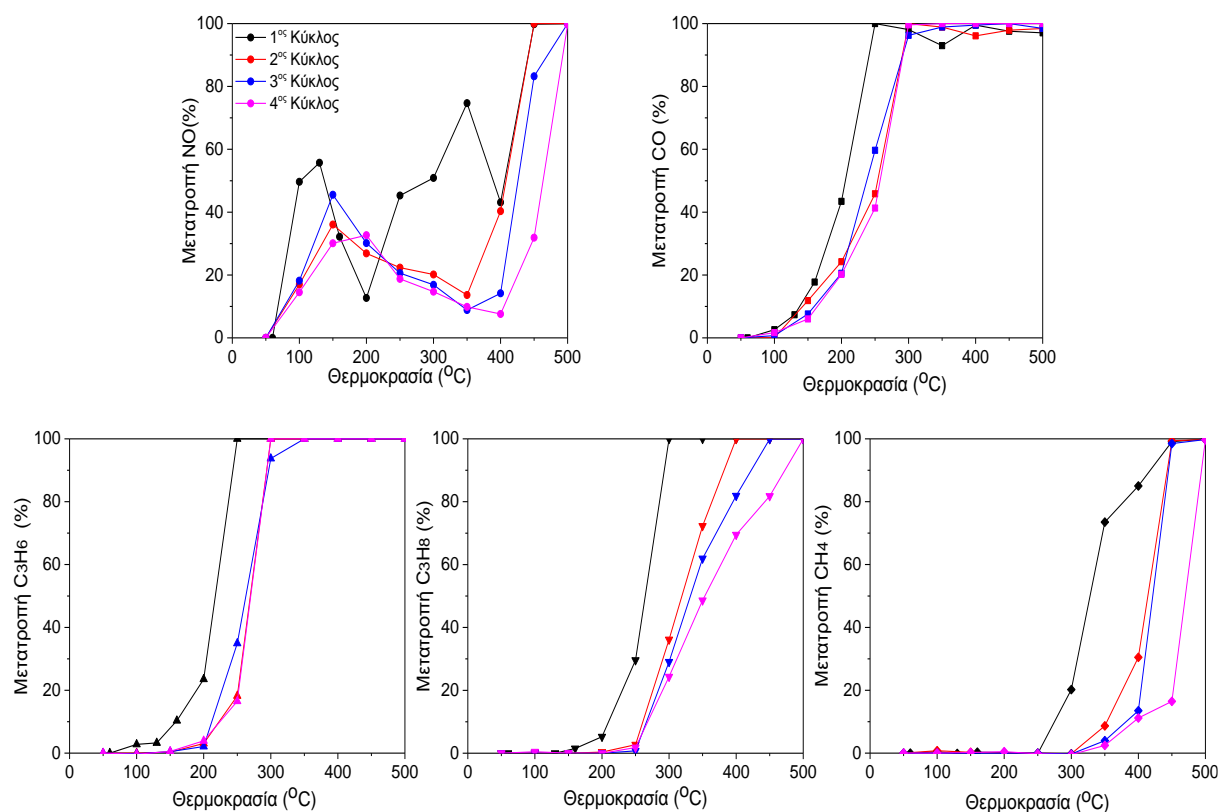
Σχήμα 51: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων NO, CO & HCs από τους καταλύτες Pd-3%wt. σε υποστρώματα SBA-15 με διαφορετικό πορώδες.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στην αντίδραση αναγωγής. Και τα δύο υλικά εμφανίζουν εξαιρετικές επιδόσεις στην απομάκρυνση του ρύπου με 100% μετατροπή μόλις από τους 300°C και 450°C, αντίστοιχα. Οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλές τιμές T₅₀ που ξεκινούν από τους 250°C και δεν ξεπερνούν τους 290°C (δείγμα Pd-3%wt/SBA-15_b1 και Pd-3%wt/SBA-15_b2, αντίστοιχα). Επιπλέον, και στα δύο προφίλ μετατροπής η καμπύλη αυξομειώνεται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300°C και 450°C, πιστοποιώντας έτσι πως τα δύο υλικά συμπεριφέρονται ανάλογα κατά την μετατροπή του ρύπου (Σχήμα 51, Πίνακας 8).

Συνοψίζοντας, οι δύο καταλύτες παλλαδίου με ποσοστό φόρτισης 3%wt. εμφανίζουν παραπλήσια δραστηριότητα στην μετατροπή όλων των ρύπων, με ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις στην μετατροπή των NO και CH₄. Βάσει των παραπάνω, το διαφορετικό

πορώδες του υποστρώματος δεν έχει καμία επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά των συστημάτων.

Για περαιτέρω διερεύνηση της σταθερότητας του υλικού, ο καταλύτης Pd-3%wt/SBA-15_b2 υποβλήθηκε σε τέσσερις επαναλαμβανόμενους κύκλους μετατροπής ρύπων στις ίδιες συνθήκες ($\lambda=1$). Τα προφίλ μετατροπής και οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων παρατίθενται στο Σχήμα 52 και στον Πίνακα 8, αντίστοιχα. Όπως διαπιστώνεται, ο καταλύτης σε γενικές γραμμές παραμένει σταθερός ακόμα και μετά από τέσσερις κύκλους μετρήσεων, δεδομένου ότι δεν καταγράφεται κάποια σημαντική πτώση στα ποσοστά μετατροπής σε κανέναν ρύπο. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των μετρήσεων, έχουν να κάνουν κυρίως με μικρές μεταβολές των τιμών T_{max} και T_{50} .



Σχήμα 52: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO σε επαναλαμβανόμενους κύκλους από τον καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15_b2 στο στοιχειομετρικό σημείο.

Πιο αναλυτικά, η θερμοκρασία όπου σημειώνεται η μέγιστη τιμή στην μετατροπή του NO αυξάνεται μόλις κατά 50°C (500°C), μεταβολή που καταγράφεται στον 3^ο κύκλο, ενώ παραμένει σταθερή και στην επόμενη μέτρηση. Ανάλογα, οι καμπύλες μετατροπής μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες, με το φαινόμενο να

γίνεται πιο έντονο κατά την μετάβαση από τον 1^ο στον 2^ο κύκλο, ενώ φαίνεται να σταθεροποιούνται στις επόμενες δύο μετρήσεις. Σημειώνεται επιπλέον πως η κορυφή στους 350°C στην καμπύλη του 1^{ου} κύκλου δεν εμφανίζεται στα υπόλοιπα προφίλ, στα οποία οι μετατροπές σημειώνουν ένα μέγιστο στην περιοχή μεταξύ 150°C και 200°C που συνοδεύεται από ραγδαία αύξηση του ποσοστού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Σχήμα 52, Πίνακας 8).

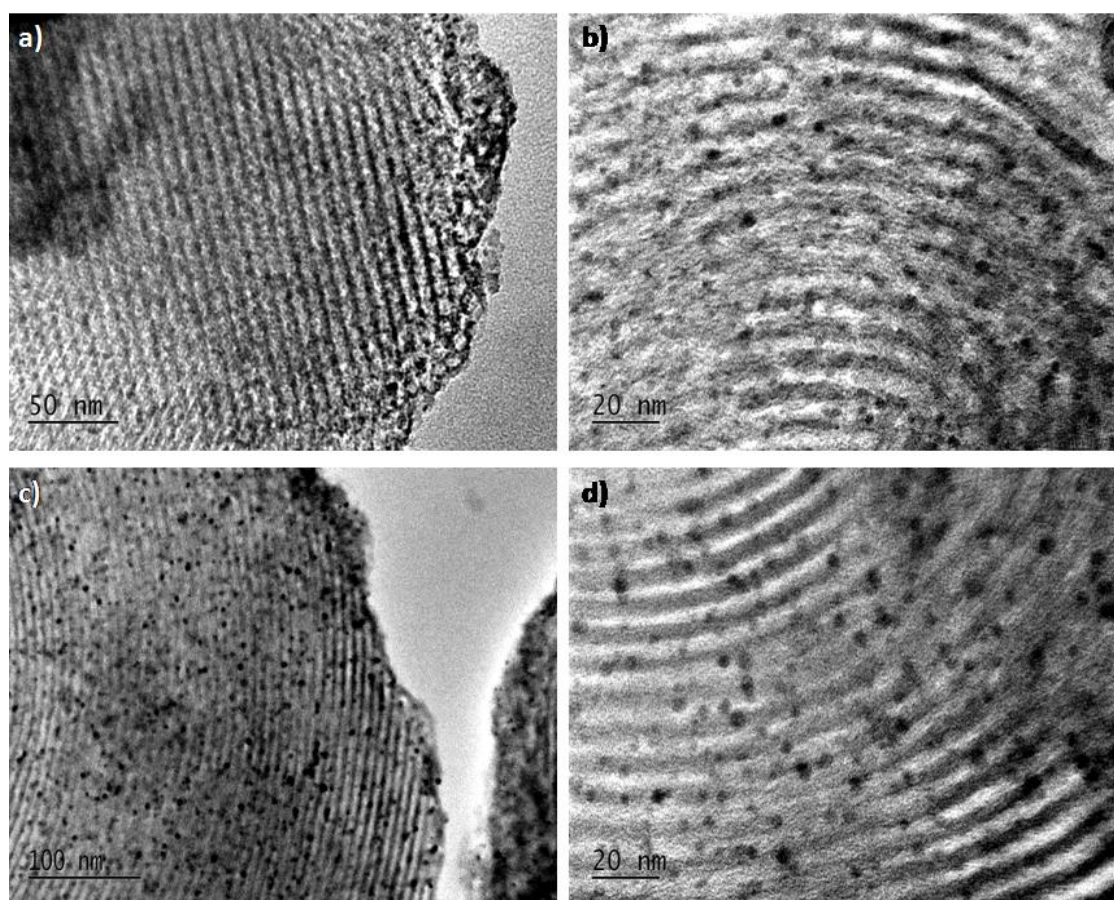
Στην οξείδωση του CO διαπιστώνεται ανεπαίσθητη μείωση στην απόδοση του καταλύτη, μεταβαίνοντας από τον 1^ο στον 2^ο κύκλο. Συγκεκριμένα, το μέγιστο επιτυγχάνεται σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές (300°C έναντι 250°C για τον 2^ο κύκλο) και η καμπύλη μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες (205°C έναντι 250°C για τον 2^ο κύκλο), χαρακτηριστικά που φαίνεται να σταθεροποιείται το υλικό στις δύο επόμενες μετρήσεις ($T_{50} \sim 250^\circ\text{C}$) (Σχήμα 52, Πίνακας 8).

Ανάλογη είναι η εικόνα που έχει το δείγμα στην μετατροπή του ρύπου C_3H_6 , καθώς και σε αυτήν την περίπτωση μεταβαίνοντας από τον 1^ο στον 2^ο κύκλο η καμπύλη μετατοπίζεται ελαφρώς προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες (T_{50} 215°C και 270°C, για τον 1^ο κύκλο και 2^ο κύκλο αντίστοιχα) και σταθεροποιείται σε αυτή την περιοχή μέχρι το πέρας των μετρήσεων.

Από την άλλη μεριά, στις οξειδώσεις των ρύπων C_3H_8 και CH_4 διαπιστώνεται πιο βαθμιαία πτώση της ενεργότητας με διατήρηση του ποσοστού μέγιστης μετατροπής, αλλά και μετατόπιση των προφίλ προς ολοένα μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι τιμές T_{\max} αυξάνουν σταδιακά από τους 300°C μέχρι τους 500°C στην περίπτωση του C_3H_8 , μεταβαίνοντας από τον 1^ο στον 4^ο κύκλο, ενώ ανάλογη αύξηση σημειώνεται μόλις στον τέταρτο κύκλο για τον ρύπο CH_4 (450°C και 500°C για 1^ο και 4^ο κύκλο, αντίστοιχα). Επιπλέον, στις παραπάνω αντιδράσεις η μέγιστη διαφορά μεταξύ των τιμών T_{50} ανέρχεται σε 90°C και 140°C αντίστοιχα, μεταβαίνοντας πάλι από τον 1^ο στον 4^ο κύκλο (Σχήμα 52, Πίνακας 8).

Η μικρή πτώση που παρατηρείται στην απόδοση του καταλύτη με το πέρας των επαναλαμβανόμενων κύκλων, κυρίως όσον αφορά στις θερμοκρασίες και όχι στις μέγιστες τιμές μετατροπής, αποδεικνύει την ιδιαίτερα αυξημένη σταθερότητα και ενεργότητα του υλικού στην μετατροπή των ρύπων και την ενδεχόμενη σταθεροποίηση σε φαινόμενα συσσωμάτωσης ή επικαθίσεις στην ενεργό φάση, κατάρρευσης της πορώδους δομής και πιθανό μπλοκάρισμα πόρων .

Η παρατήρηση αυτή, ενισχύεται περαιτέρω από την μελέτη του υλικού με μικροσκοπία TEM πριν και μετά τους τέσσερεις καταλυτικούς κύκλους (Σχήμα 53). Στις εικόνες που αφορούν το υλικό πριν τις μετρήσεις, είναι εμφανής η ομοιόμορφη κυψελοειδής πορώδης δομή της μήτρας με συμμετρικά και παράλληλα διατεταγμένα μεσοκανάλια (Σχήμα 53a,b). Παρατήρηση του υλικού σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της ρόφησης N₂, καθώς αποκαλύπτεται η παρουσία νανοσωματιδίων PdO πολύ μικρού μεγέθους με εξαιρετική διασπορά στο εσωτερικό των καναλιών της SBA-15 (Σχήμα 53b).

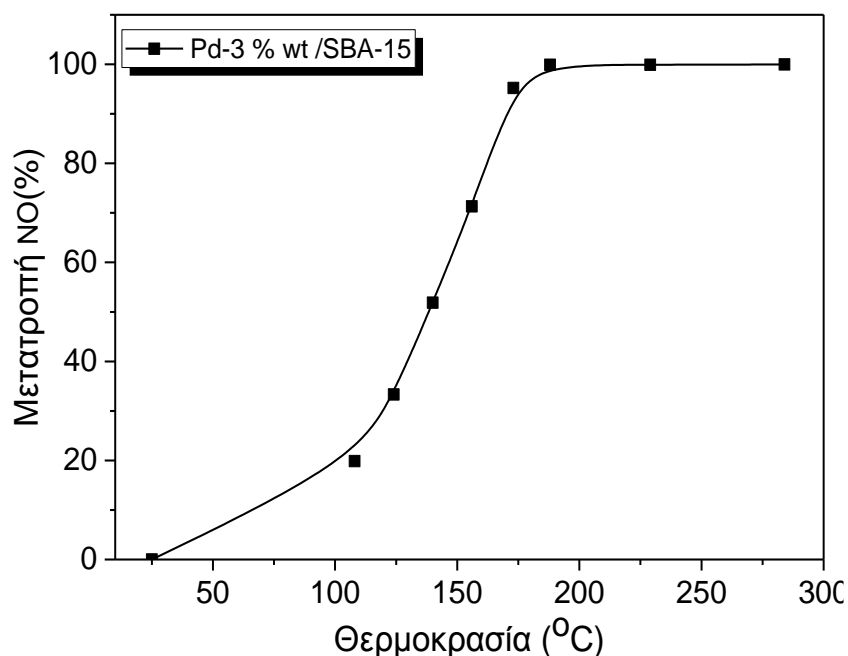


Σχήμα 53: Εικόνες TEM του καταλύτη Pd-3wt%/SBA-15 πριν (a,b) και μετά (c,d) τους καταλυτικούς κύκλους.

Οι εικόνες που ελήφθησαν μετά το πέρας των καταλυτικών μετρήσεων, επιβεβαιώνουν την υπόθεση που αφορούσε σε διατήρηση του αυξημένου βαθμού διασποράς και την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων PdO έναντι φαινομένων μεγέθυνσης και συσσωμάτωσης (sintering and grain growth phenomena), ως αποτέλεσμα του επιτυχούς εγκλεισμού τους στο πορώδες δίκτυο της SBA-15 (Σχήμα

53c,d). Εκτός αυτού, διατηρείται και η δομή του υποστρώματος δεδομένης της απουσίας κάποιου είδους αλλοίωσης των τοιχωμάτων ή ακόμα και κατάρρευσης του πυριτικού σκελετού. Και οι δύο παραπάνω παρατηρήσεις, συνάδουν με την μικρή μόνο πτώση που καταγράφηκε στην δραστηριότητα του καταλύτη με το πέρας των καταλυτικών μετρήσεων.

Λόγω των αυξημένων επιδόσεων στην αντίδραση αναγωγής, ο παραπάνω καταλύτης μελετήθηκε περαιτέρω στην εκλεκτική αναγωγή του ρύπου NO από CO. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state conditions) χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων (1:1, 500ppm) και ροή αερίων ίση με 40ml/min (που αντιστοιχεί σε GHSV=30,000 h⁻¹).



Σχήμα 54: Προφίλ μετατροπής του ρύπου NO από CO συναρτήσει της θερμοκρασίας από τον καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15ⁱⁱ.

ⁱⁱΠειραματικές Συνθήκες: Ρυθμός ροής 40mlmin⁻¹, Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας 500ppmNO-500ppmCO σε ισορροπία με He, Μάζα καταλύτη 80mg, Μάζα πληρωτικού (SiC) 160mg, GHSV 30000 h⁻¹.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 54, η έναρξη της αναγωγής καταγράφεται μόλις στους 100°C και συνοδεύεται από μία απότομη αύξηση στην περιοχή μεταξύ 125°C και 170°C. Επιπλέον, η πλήρης μετατροπή του ρύπου και η παράλληλη κατανάλωση του CO σημειώνονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C. Συνυπολογίζοντας τις επιδόσεις ανάλογων υλικών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [70,71,72,73],

προκύπτει πως ο καταλύτης με 3%wt. Pd εκτός από την εκπληκτική απόδοση στην μετατροπή ρύπων σε περίπλοκο μίγμα αερίων εμφανίζει και ιδιαίτερα υψηλή deNOx απόδοση, καθιστώντας το ως ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό υλικό.

Η εξαιρετική συμπεριφορά των καταλυτικών συστημάτων Pd/SBA-15 αποτέλεσε κίνητρο για περαιτέρω διερεύνηση. Στις παραγράφους που ακολουθούν, μελετάται η επίδραση των διαφορετικών ποσοστών φόρτισης με μέταλλο στις καταλυτικές επιδόσεις των υλικών.

4.3.3.2 Επίδραση των διαφορετικών ποσοστών φόρτισης Pd στην καταλυτική συμπεριφορά.

4.3.3.2.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Επαγωγικής Σύζευξης πλάσματος (ICP) & Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στον Πίνακα 9, συνοψίζεται το σύνολο των καταλυτών με παλλάδιο που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υποβοηθούμενου εμποτισμού σε πυριτικό υπόστρωμα τύπου SBA-15.

Πίνακας 9: Κωδικοποίηση δειγμάτων με παλλάδιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε μέταλλο.

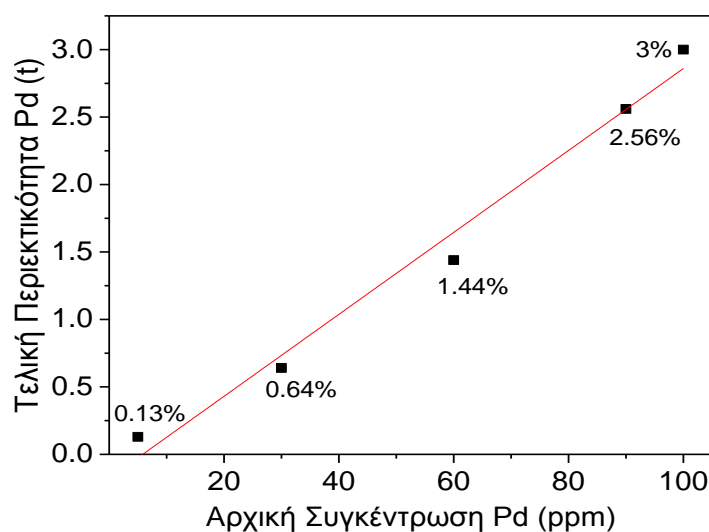
Δείγμα	Pd(NO ₃) ₂ •2H ₂ O (ppm)	Pd (%wt.)	Μέσο μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)	SSA (m ² /g)	PD _{avg} (nm)	TPV (cm ³ /g)
SBA-15	-	-	-	907	4.96	1.123
Pd-0.13%wt/SBA-15	5	0.13	-	448	6.7	0.75
Pd-0.64%wt /SBA-15	30	0.64	2.6	427	6.7	0.71
Pd-1.44%wt /SBA-15	60	1.44	3.6	421	7.3	0.77
Pd-2.56%wt /SBA-15	90	2.56	4.3	405	8.13	0.82
Pd-3%wt /SBA-15	100	3	3.9	363	8.65	0.79
Pd-4.9%wt /SBA-15 ⁱⁱⁱ	1000	4.9	3.7	496	6.65	0.82

ⁱⁱⁱ Τα πορώδη χαρακτηριστικά του καταλύτη Pd-4.9%wt. /SBA-15 δεν μπορούν να συγκριθούν με εκείνα των υπολοίπων δειγμάτων παλλαδίου, καθώς χρησιμοποιήθηκε διαφορετική μήτρα SBA-15. Τα χαρακτηριστικά αυτής αναγράφονται στον Πίνακα 7.

Η κωδικοποίηση των δειγμάτων έγινε με βάση την τελική φόρτιση σε μέταλλο, ενώ ο προσδιορισμός της αρχικής και τελικής περιεκτικότητας παλλαδίου

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της τεχνικής επαγωγικής σύζευξης πλάσματος (ICP). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, η τελική ποσοστιαία τιμή σε ενεργό φάση κυμαίνεται μεταξύ 0.13%-4.9% wt., ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος παλλαδίου στο οποίο εμβαπτίστηκε η υβριδική σκόνη (Πίνακας 9). Η σχέση δε, μεταξύ αρχικής και τελικής φόρτισης σε μέταλλο είναι σχεδόν γραμμική, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 55, υπογραμμίζοντας αφενός την δυνατότητα ρύθμισης του τελικού ποσοστού παλλαδίου με κατάλληλη επιλογή του διαλύματος εμποτισμού, και αφετέρου την αποτελεσματικότητα της μεθόδου που εφαρμόζεται στην ανάπτυξη υλικών με μεγάλο εύρος φόρτισης σε μέταλλο.

Μετρήσεις XRD των καταλυτικών δειγμάτων σε μικρές γωνίες, αποκαλύπτουν την παρουσία των χαρακτηριστικών {100} και {110} κατά Bragg ανακλάσεων, επισημαίνοντας πως η πορώδης δομή της SBA-15 διατηρείται μετά την εισαγωγή του παλλαδίου στην μήτρα (Σχήμα 56). Ωστόσο, διακρίνονται αλλαγές - σε σχέση με το μητρικό υπόστρωμα -, με το φαινόμενο να είναι πιο έντονο στα δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο (Pd-0.13% wt. και Pd-0.64% wt./SBA-15).

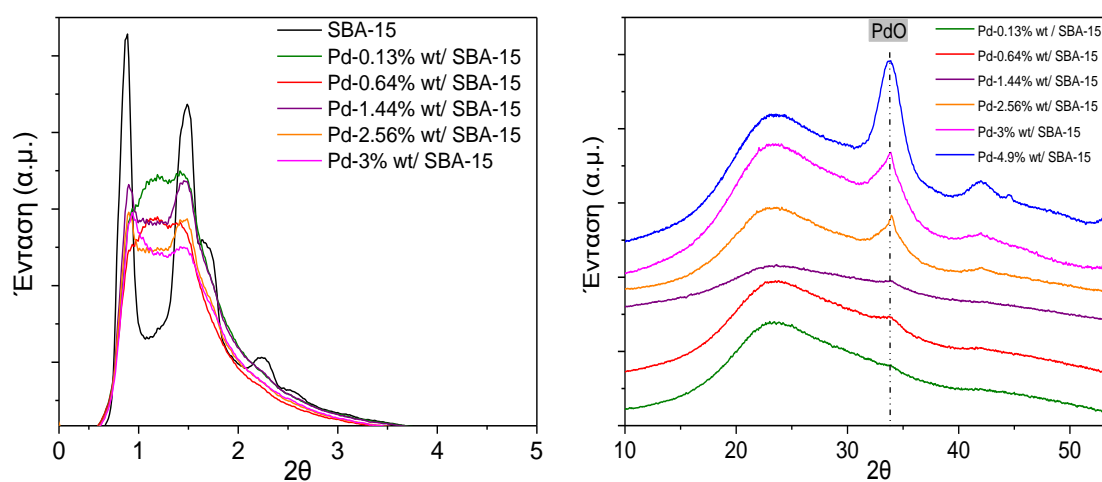


Σχήμα 55: Διάγραμμα αρχικής και τελικής περιεκτικότητας παλλαδίου.

Η ελάττωση στη δομική περιοδικότητα των υλικών, πιθανά να οφείλεται στην μέθοδο του υποβοηθούμενου εμποτισμού και συγκεκριμένα στον τρόπο επίτευξης των συνθηκών pH, κατά την διάρκεια της ρόφησης. Σε αυξημένες περιεκτικότητες μετάλλου, η απαιτούμενη οξύτητα στο διάλυμα προέρχεται από την υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης παλλαδίου. Προκειμένου να διατηρηθεί το pH στα ίδια επίπεδα

και σε μικρότερες συγκεντρώσεις παλλαδίου ($\text{pH} \approx 3.5$), πραγματοποιήθηκε προσθήκη αραιού υδατικού διαλύματος HNO_3 (0.1N), η οποία ενδεχομένως προκαλεί την παρατηρούμενη αλλοίωση στην ρθmm συμμετρία του νανοπορώδους σκελετού.

Επιπλέον, στα διαγράμματα των καταλυτικών υλικών παρατηρείται μετατόπιση της κύριας κορυφής προς μεγαλύτερες τιμές 2θ , σε σχέση πάντα με εκείνη του μητρικού υποστρώματος, υπογραμμίζοντας παράλληλα ελάττωση της παραμέτρου d_{100} (Σχήμα 56). Η εν λόγω μείωση της πλεγματικής απόστασης, αποδίδεται βιβλιογραφικά στην επιτυχή ανάπτυξη και ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στα κανάλια του υποστρώματος [74].



Σχήμα 56: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των PdO/SBA-15 υλικών.

Στην περιοχή των μεγάλων 2θ γωνιών, η πολύ ευρεία κορυφή στις 22° που εντοπίζεται σε όλα τα υλικά, ανακλά την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος (Σχήμα 56). Μετά την ενσωμάτωση του παλλαδίου στο υπόστρωμα, στα διαγράμματα διακρίνεται η κύρια κορυφή περίθλασης της κρυσταλλικής φάσης PdO (JCPDS #41-1107) στις 33.8° . Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών υπολογίστηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherer (§2.2.4) στην παραπάνω κορυφή (που αντιστοιχεί στο {101} κρυσταλλογραφικό επίπεδο) και θεωρώντας την σταθερά K ίση με 0.9 (όσο πιο σφαιρικοί είναι οι κρύσταλλοι, τόσο η τιμή της σταθεράς πλησιάζει την μονάδα).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής δίνουν μια πρώτη εκτίμηση για τις μεταβολές στο μέγεθος των σωματιδίων, που επιβεβαιώνεται στην συνέχεια και από τις μετρήσεις TEM. Όπως φαίνεται και από τις τιμές του Πίνακα 9, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ανέρχεται σε μόλις 2.6nm για το υλικό με 0.64%wt. φόρτιση σε

μέταλλο και αυξάνεται στα 4.3nm και 3.9nm με περεταίρω αύξηση της φόρτισης παλλαδίου σε ποσοστά 2.56%wt. και 3%wt., αντίστοιχα.

Στο υλικό με 0.13%wt. Pd η κύρια ανάκλαση της κρυσταλλικής φάσης PdO μόλις που διακρίνεται (ίχνος κορυφής), ενώ στις επόμενες περιεκτικότητες μετάλλου (0.64-1.44%wt.) η κορυφή είναι ευρεία και χαμηλής έντασης ως αποτέλεσμα της χαμηλής φόρτισης σε μέταλλο [75], αλλά και του μικρού μεγέθους των σωματιδίων (Σχήμα 56). Ωστόσο, με περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας του παλλαδίου στην μήτρα (δείγματα Pd-2.56%wt. και Pd-3%wt.) βαθμιαία ενισχύεται και η ένταση της παραπάνω κορυφής, ενδεικτικό της αύξησης του πληθυσμού των σωματιδίων με το αντίστοιχο (μεγαλύτερο) μέγεθος. Επιπλέον, στα διαγράμματα των δειγμάτων αυτών διακρίνεται και η δεύτερη χαρακτηριστική ανάκλαση του οξειδίου του μετάλλου στις 42°, ως αποτέλεσμα του αυξημένου βαθμού κρυστάλλωσης των σωματιδίων PdO.

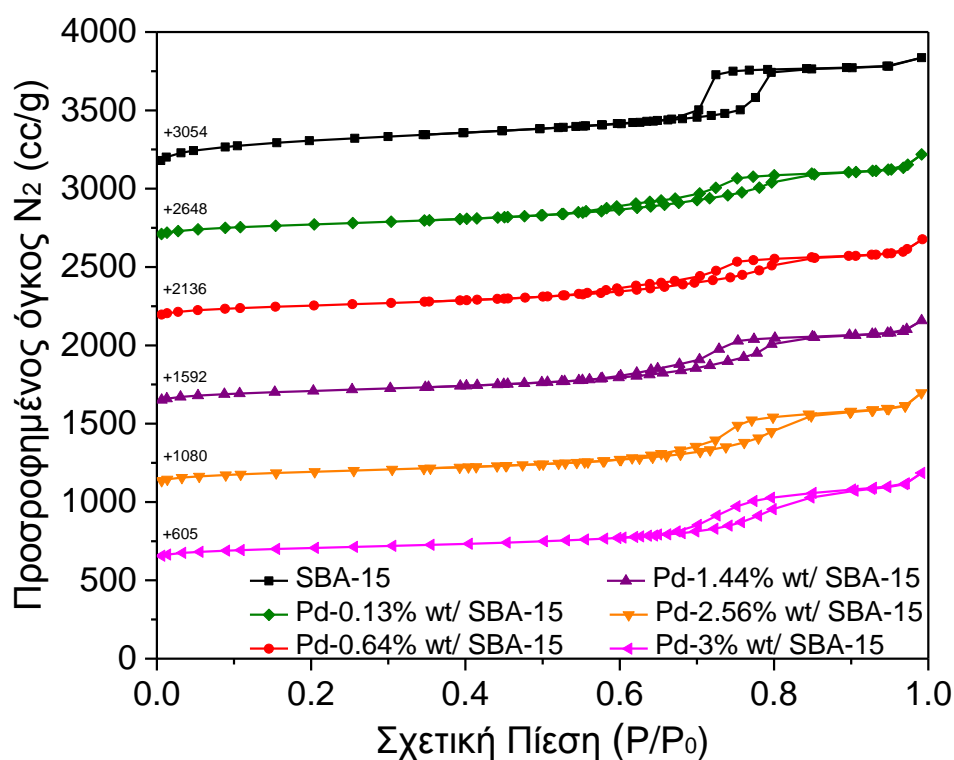
Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο στο υλικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μέταλλο (δείγμα Pd-4.9%wt.), καθώς στο διάγραμμα εμφανίζεται πλέον και η τρίτη κορυφή PdO ($2\theta=44.5^\circ$) υποδηλώνοντας τον ακόμα μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης της ενεργού φάσης. Η ένταση της κύριας κορυφής στο εν λόγω υλικό είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των υπολοίπων δειγμάτων, γεγονός που συνδέεται με αύξηση στον πληθυσμό των μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών σε αυτό το δείγμα υπολογίστηκε στα 3.7nm, τιμή παρόμοια με εκείνη του υλικού με 3%wt. Pd (3.9nm) (Πίνακα 9). Ωστόσο, η μεγαλύτερη συμμετρία που χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη κορυφή από εκείνες που εμφανίζονται στα διαγράμματα των δειγμάτων με 3%wt. ή και 2.56%wt. Pd, υποδηλώνει την πιο στενή κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων στο υλικό αυτό (κοντά στα 3.7nm).

4.3.3.2.2 Μελέτη πορώδων χαρακτηριστικών (*N₂ adsorption porosimetry*)

Για την μελέτη της πορώδους δομής των υλικών πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης N₂ στους 77K. Οι καμπύλες των καταλυτικών υλικών μαζί με εκείνη του αρχικού υποστρώματος, απεικονίζονται στο Σχήμα 57, ενώ στον Πίνακα 9 συγκεντρώνονται οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν σε πορώδη χαρακτηριστικά. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, όλες οι ισόθερμοι χαρακτηρίζονται ως τύπου IV και συνοδεύονται από βρόχο υστέρησης H1 (IUPAC), φανερώνοντας την

παρουσία μιας περιοδικής ρ 6mm μεσοπορώδους δομής με ανοιχτά κυλινδρικά κανάλια (Σχήμα 57) [60]. Η αρχική προσρόφηση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ($P/P_0 \leq 0.01$), και η αύξηση της ποσότητας ροφημένου N_2 σε τιμές πλησίον της μονάδας ($P/P_0 \geq 0.95$), εξηγούνται όπως και στις ισόθερμους αντίστοιχων αρχικών υποστρωμάτων τύπου SBA-15 (Σχήμα 42).

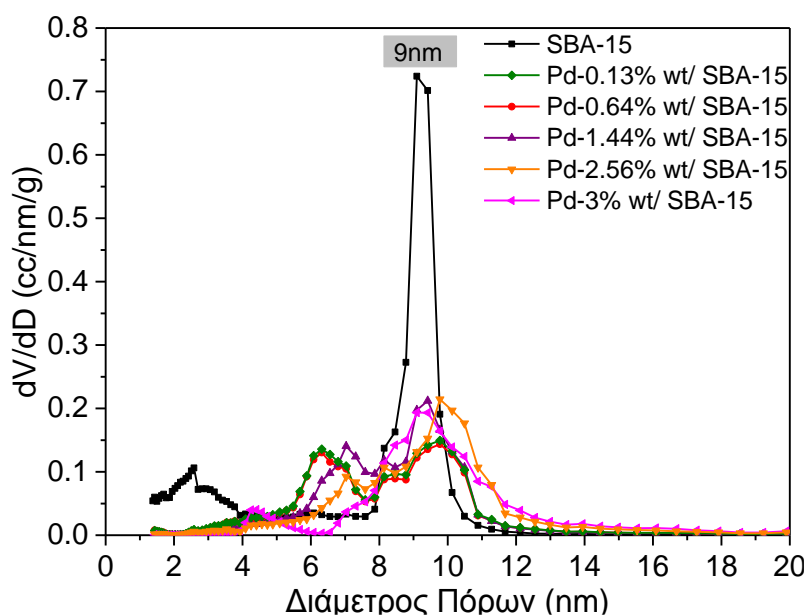
Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης των υλικών με παλλάδιο είναι αντίστοιχη με εκείνη του αρχικού υποστρώματος σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, ενώ παρατηρούνται αποκλίσεις σε υψηλότερες σχετικές πιέσεις (Σχήμα 57). Προσεκτική παρατήρηση των καμπύλων, αποκαλύπτει πως η κλίση στους κλάδους προσρόφησης των ισόθερμων των δειγμάτων με 0.13%wt. και 0.64%wt. Pd εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με εκείνη του SBA-15, φαινόμενο που όμως βαθμιαία μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε παλλάδιο (δείγματα Pd-1.44% wt. έως Pd-3% wt.).



Σχήμα 57: Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων με παλλάδιο.

Επιπλέον, σε σύγκριση πάντα με το αρχικό υπόστρωμα, ο βρόχος στις καμπύλες των χαμηλότερης φόρτισης δειγμάτων (Pd-0.13% wt., Pd-0.64% wt.) εμφανίζεται συρρικνωμένος και αναπτύσσεται σε χαμηλότερες τιμές P/P_0 , ενώ αυξάνοντας την

περιεκτικότητα της μήτρας με μέταλλο, η υστέρηση μετατοπίζεται ελαφρά προς μεγαλύτερες τιμές σχετικών πιέσεων. Τα παραπάνω αποτελούν ενδείξεις της ανομοιομορφίας στην διάμετρο των καναλιών μεταξύ των δειγμάτων με παλλάδιο, αλλά και της παρουσίας μιας πιο ευρείας κατανομής στο μέγεθος πόρων στα υλικά χαμηλότερης φόρτισης μετάλλου, παρατηρήσεις που απεικονίζονται και στην συνέχεια από τις αντίστοιχες κατανομές πόρων PSD (Σχήμα 58).



Σχήμα 58: Κατανομές $dV/d\log D$ του υποστρώματος SBA-15 & των καταλυτικών συστημάτων με παλλάδιο.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 58, σταδιακή προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας παλλαδίου στο πυριτικό υπόστρωμα επιφέρει βαθμιαία μείωση και τελική εξάλειψη του κλάσματος πόρων με μέγεθος $\sim 1.5\text{-}3\text{nm}$, συνεισφέροντας παράλληλα στην παρατηρούμενη αύξηση της μέσης τιμής διαμέτρου πόρων (Πίνακας 9). Επιπλέον, μετά την προσθήκη μετάλλου η στενή κατανομή μεσοπόρων με διάμετρο 9nm της αρχικής μήτρας, μετατρέπεται σε διπλή και χαμηλότερης έντασης καμπύλη που αναπτύσσεται στην περιοχή των 2.4-7.6nm και 7.9-11.6nm (δείγματα Pd-0.13%wt. και Pd-0.64%wt.).

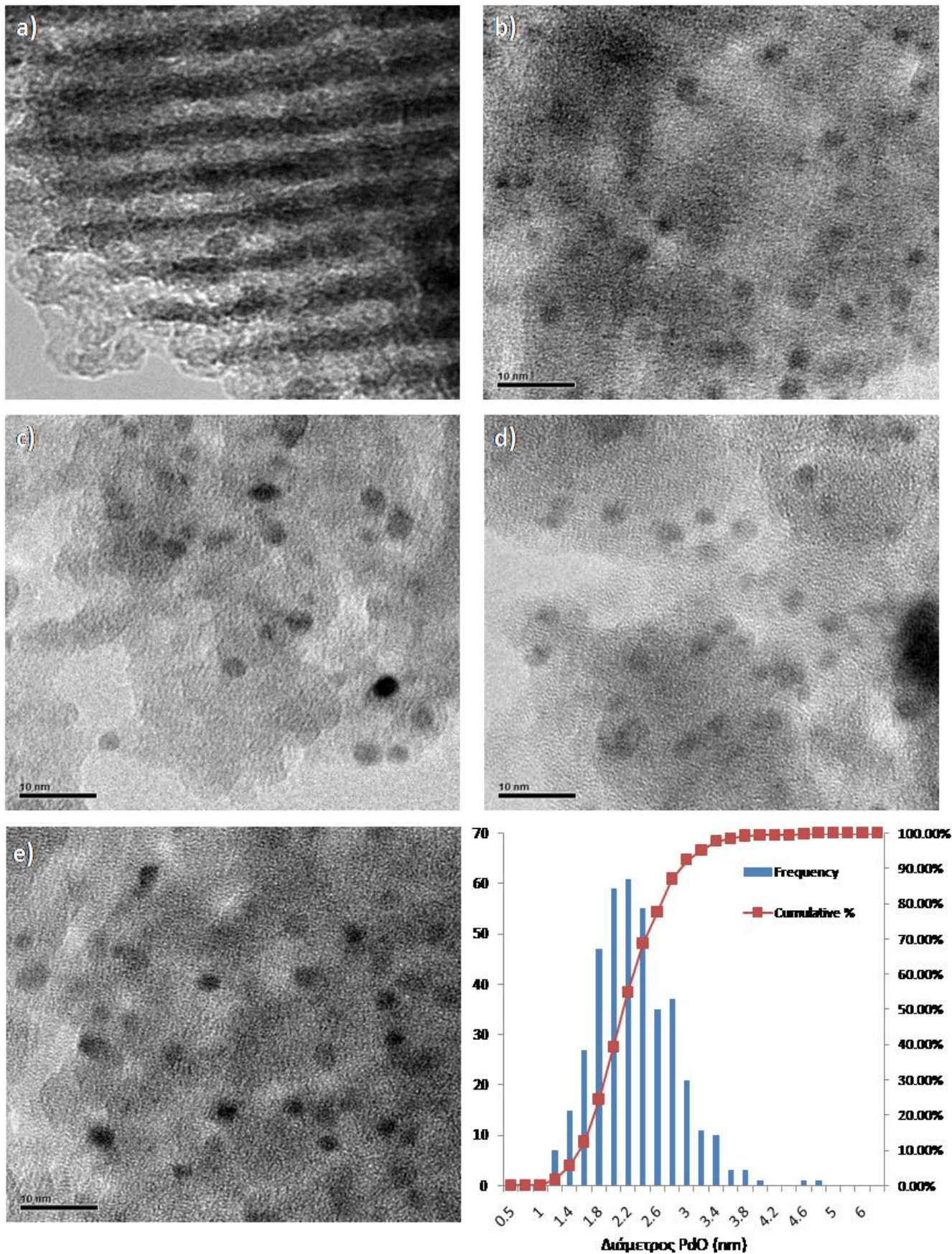
Με περαιτέρω αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο, η ένταση της κορυφής σε μικρότερες τιμές (2.4-7.6nm) σταδιακά μειώνεται, ενώ αντίθετα εκείνη που αντιστοιχεί σε μεσοπόρους μεγαλύτερου μεγέθους (7.9-11.6nm) αυξάνεται, σχηματίζοντας τελικά μια ευρεία μονή κατανομή στην περιοχή 6.3-18nm (Pd-3%wt.).

Η παρατηρούμενη σταδιακή μεταβολή στην κατανομή πόρων του αρχικού υποστρώματος με αύξηση της φόρτισης σε Pd, λόγω της παρουσίας μεγαλύτερου αριθμού νανοσωματιδίων στους μικρότερης διαμέτρου πόρους αποτελεί μία επιπλέον ένδειξη της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων PdO στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD.

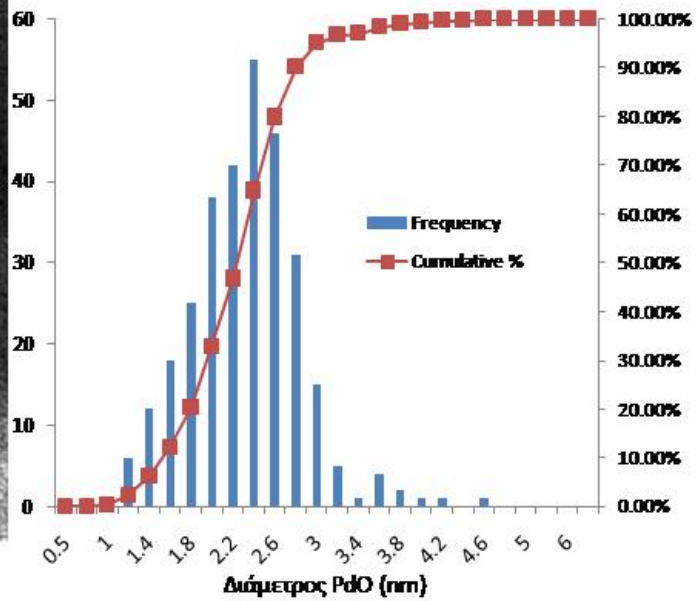
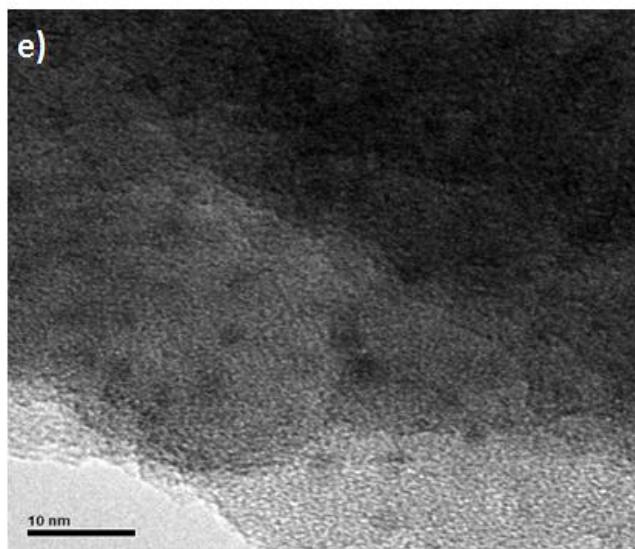
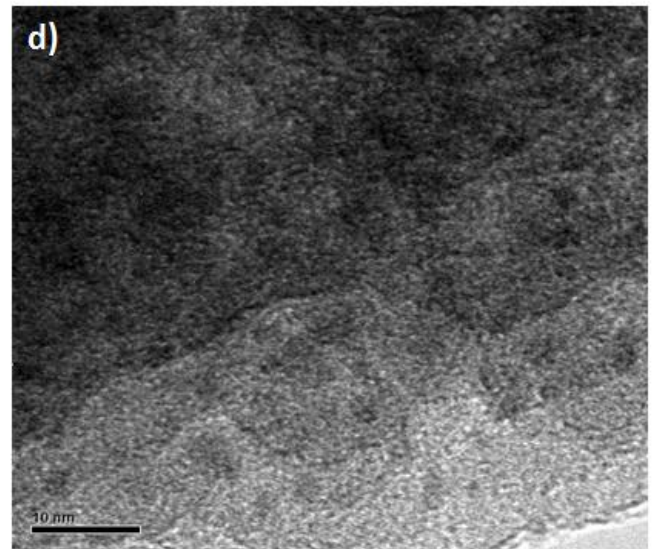
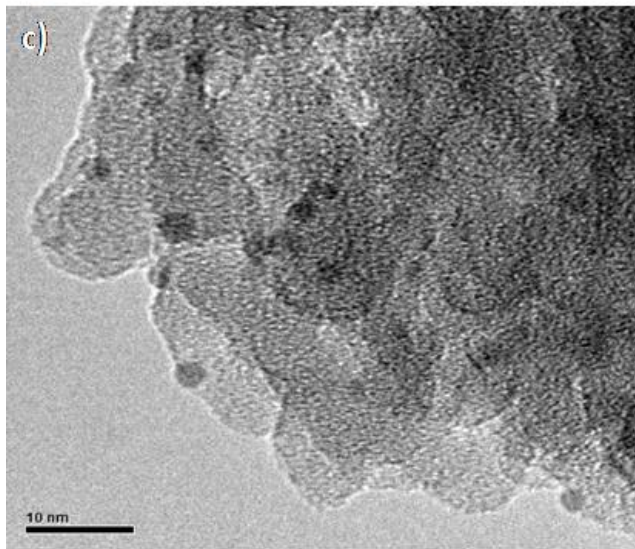
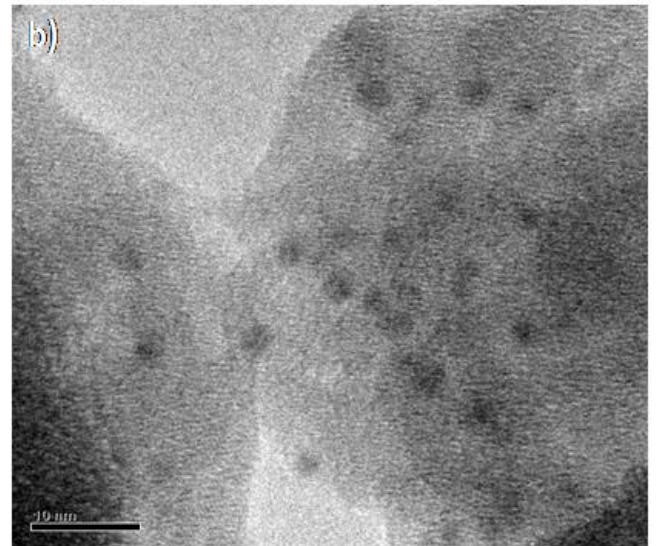
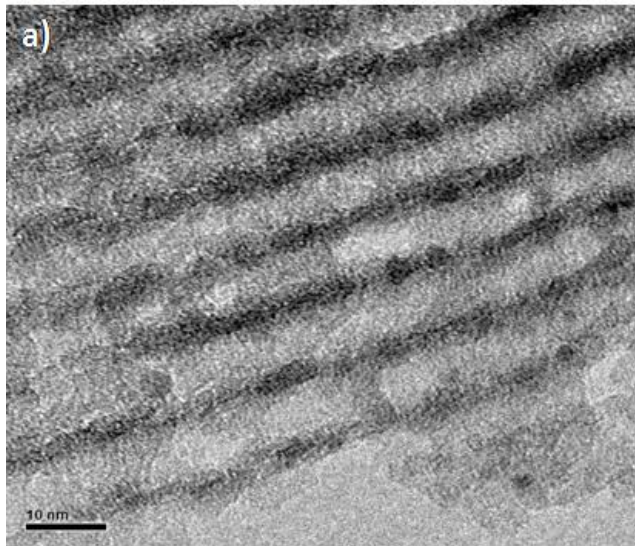
Μία τελευταία παρατήρηση αφορά στην μεταβολή των τιμών ειδικής επιφάνειας με αύξηση της περιεκτικότητας του μετάλλου. Αυξάνοντας την φόρτιση σε μέταλλο, η ειδική επιφάνεια μειώνεται βαθμιαία, γεγονός που αποδίδεται σε αντίστοιχη ελάττωση του μικροπορώδους (Πίνακας 9). Η απότομη πτώση της τιμής SSA που παρατηρείται μεταξύ του αρχικού υποστρώματος και του δείγματος με την μικρότερη περιεκτικότητα Pd (από 907m²/g σε 448m²/g) μπορεί να αποδοθεί στην μέθοδο ενσωμάτωσης του μετάλλου, και κυρίως στις συνθήκες pH που επικρατούν κατά την ρόφηση που πιθανώς επιδρούν στο μικροπορώδες του υλικού (pH=3.5). Ειδικότερα, η προσθήκη οξέος στα δείγματα που χρησιμοποιούνται για τις μικρές φορτίσεις επιφέρουν μερική αλλοίωση/ καταστροφή των πυριτικών τοιχωμάτων. Ωστόσο, η περεταίρω ελάττωση των τιμών SSA αποτελεί μία ακόμα ένδειξη εγκλεισμού ολόενα και περισσότερων νανοσωματιδίων PdO στην μήτρα, δεδομένου πως κατά την παρασκευή των δειγμάτων αυτών δεν χρησιμοποιούνται οξέα για την επίτευξη των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών [74].

4.3.3.2.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (TEM)

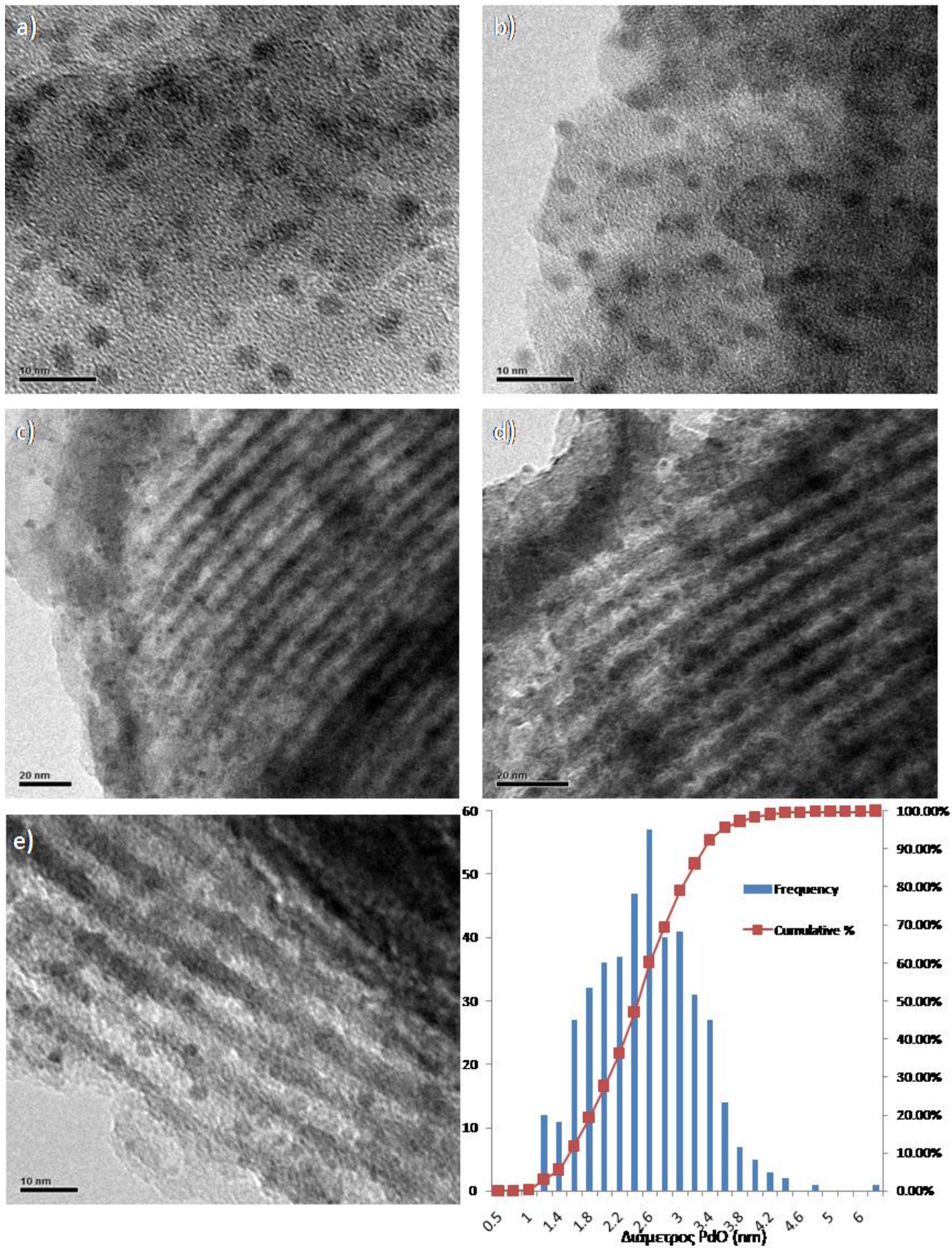
Περεταίρω πληροφορίες που αφορούν το πορώδες δίκτυο, το μέγεθος των νανοσωματιδίων οξειδίου του μετάλλου αλλά την διασπορά και την θέση τους στο πυριτικό υπόστρωμα, αντλήθηκαν με την βοήθεια μετρήσεων μικροσκοπίας TEM. Στα Σχήματα 59, 60 και 61 που ακολουθούν, απεικονίζονται οι μικρογραφίες TEM τριών επιλεγμένων καταλυτικών υλικών, μαζί με τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους των σωματιδίων.



Σχήμα 59: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-0.64%wt/SBA-15



Σχήμα 60: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-1.44%wt/SBA-15



Σχήμα 61: Μικρογραφίες TEM και κατανομές μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη Pd-3wt/SBA-15

Όπως φαίνεται, όλα τα υπό μελέτη δείγματα διατηρούν την πορώδη δομή της SBA-15, καθώς στις εικόνες δεν διακρίνεται κάποια σημαντική αλλοίωση στα τοιχώματα ή διατάραξη στις συστοιχίες των καναλιών μετά την εναπόθεση του μετάλλου (Σχήματα 59 έως 61). Ακόμη, λαμβάνοντας υπόψη πως οι πιο έντονα χρωματικές κηλίδες οφείλονται στην παρουσία νανοσωματιδίων PdO, μπορεί να γίνει μια πρώτη ποιοτική εκτίμηση του βαθμού διασποράς αλλά και της θέσης αυτών στην πορώδη μήτρα.

Έτσι, είναι εμφανές πως το σύνολο των υλικών που μελετάται χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά ομοιόμορφη κατανομή και από υψηλή διασπορά των νανοσωματιδίων στο πυριτικό υπόστρωμα (Σχήματα 59 έως 61). Τα νανοσωματίδια PdO εντοπίζονται κυρίως στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου, στα τοιχώματα των πυριτικών καναλιών (Σχήματα 59a, 60a και 61c,d,e). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι τα παραπάνω χαρακτηριστικά διατηρούνται και στα συστήματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε παλλάδιο (Pd-1.44% wt. και Pd-3% wt.). Αναφέρεται δε, ότι σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, ο αριθμός των σωματιδίων με μέγεθος που να υπερβαίνει την διάμετρο πόρων των καναλιών της SBA-15 ήταν ελάχιστος. Αντίθετα, με τις κλασσικές τεχνικές εναπόθεσης μετάλλου (ξηρός ή υγρός εμποτισμός) δεν μπορεί να επιτευχθεί η ελεγχόμενη εναπόθεση των σωματιδίων αλλά και η αποφυγή δημιουργίας μεγάλων συσσωματωμάτων (Σχήματα 60 και 61) [50].

Πίνακας 10: Ποσοστιαία περιεκτικότητα σωματιδίων PdO με διαφορετικό μέγεθος στους καταλύτες με 0.64%wt., 1.44%wt. & 3%wt.Pd.

Δείγμα (%Pd/wtSBA-15)	ΜέγεθοςPdO (nm)		
	<2	>2.6	>3
0.64% wtPd	39%	22%	8%
1.44% wtPd	33%	20%	5%
3% wtPd	28%	40%	21%

Το μικρό μέγεθος αλλά και η εξαιρετική διασπορά της ενεργούς φάσης στην πορώδη μήτρα, επιβεβαιώνονται περαιτέρω με μετρήσεις του μεγέθους των σωματιδίων στα υπό μελέτη υλικά (Σχήματα 59 έως 61). Όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής μεγέθους σωματιδίων, το μέγιστο μέγεθος ανέρχεται σε 2.2nm και 2.4nm για τα δείγματα χαμηλότερης φόρτισης παλλαδίου και σε 2.6nm για τον καταλύτη με 3%wt. Pd. Μεταξύ των δειγμάτων με 0.64%wt. και 1.44%wt. Pd

παρατηρούνται πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ των διαγραμμάτων κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Αντιθέτως, τα δύο αυτά δείγματα παρουσιάζουν κάποια διαφορά σε σχέση με το υλικό που έχει περιεκτικότητα 3%wt.Pd. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την περιεκτικότητα παλλαδίου από 0.64% wt. ή 1.44% wt. σε 3% wt., διευρύνεται αισθητά η κατανομή στο μέγεθος των σωματιδίων (Σχήματα 59 και 61). Πιο αναλυτικά, στο δείγμα με 3%wt.Pd διατηρούνται τα σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, <2 nm. Αναφέρονται τα ποσοστά: 28% για το εν λόγω δείγμα, 33% για το δείγμα με 1.44% wt.Pd και 39% για το δείγμα με 0.64%wt.Pd (Σχήματα 59 έως 61, Πίνακας 10). Παράλληλα όμως παρατηρείται και σημαντική αύξηση στον πληθυσμό των σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος. Ενδεικτικά αναφέρονται τα ποσοστά των σωματιδίων μεγέθους μεγαλύτερου των 2.6nm: 40% για το εν λόγω δείγμα, 20% για το δείγμα με 1.44% wt.Pd και 22% για το δείγμα με 0.64%wt.Pd. Όσον αφορά στα ποσοστά των σωματιδίων ακόμη μεγαλύτερου μεγέθους (> 3nm) αυτά κυμαίνονται ως εξής: 21% για το εν λόγω δείγμα, 5 % για το δείγμα με 1.44%wt.Pd και 8% για το δείγμα με 0.64%wt.Pd (Πίνακας 10). Επομένως διαπιστώνεται πως στο δείγμα με 3% wt. Pd, το ποσοστό των σωματιδίων PdO με μεγαλύτερο μέγεθος διπλασιάζεται έως και τετραπλασιάζεται, σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Υπογραμμίζεται δε, πως οι εν λόγω ποσοστιαίες διαφορές στο κλάσμα των σωματιδίων PdO μεγαλύτερου μεγέθους, σχετίζονται και με κατά πολύ μεγαλύτερη αύξηση στον πληθυσμό (σε απόλυτο αριθμό) των συγκεκριμένων ενεργών κέντρων.

Βάσει των παραπάνω καθίσταται αντιληπτό ότι η τεχνική του υποβοηθούμενου εμποτισμού επιτρέπει την παρασκευή καταλυτικών συστημάτων μεγάλης περιεκτικότητας σε μέταλλο (έως και 3%wt.) διατηρώντας παράλληλα υψηλές τιμές διασποράς. Αποτέλεσμα, είναι η παρουσία ικανού αριθμού νανοσωματιδίων ομοιόμορφα κατανεμημένων στο εσωτερικό του υποστρώματος, που ενισχύει την δραστηριότητα του καταλύτη.

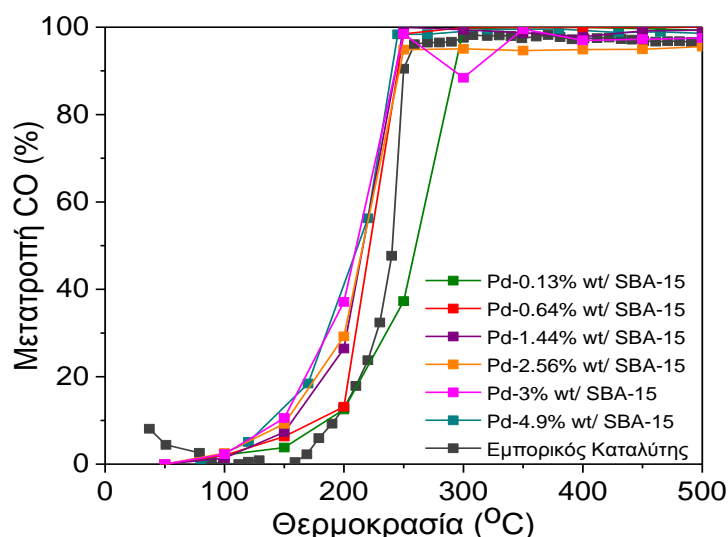
4.3.4 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας SBA-15 συστημάτων με Pd.

Η αποτίμηση της καταλυτικής δράσης των υλικών με παλλάδιο, πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις μετατροπής ρύπων υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων, στο στοιχειομετρικό σημείο. Οι θερμοκρασίες έναυσης (T_{50}), μαζί με τις τιμές μέγιστης

μετατροπής των ρύπων συνοψίζονται στον Πίνακα 11, ενώ τα αντίστοιχα προφίλ απεικονίζονται στα Σχήματα 62 έως 66.

Η αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηριότητας των παραπάνω υλικών εμπλουτίστηκε ακόμη περισσότερο, μετά από σύγκριση των επιδόσεων τους με εμπορικά διαθέσιμο μετατροπέα της εταιρίας Johnson Matthey (PGM-TWC Johnson Matthey, Emission Control Technologies, Reading, UK). Ο συγκεκριμένος καταλύτης, διαθέτει παλλάδιο και ρόδιο ως ενεργές φάσεις σε αναλογίες 0.17%wt. και 0.03%wt., αντίστοιχα [76].

Παρατήρηση των προφίλ μετατροπών στα Σχήματα 62 έως 65, αποκαλύπτει πως όλοι οι καταλύτες παλλάδιου είναι ιδιαίτερα ενεργοί στις αντιδράσεις οξειδωσης, καθώς επιτυγχάνουν αυξημένες μετατροπές σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Πίνακας 11).

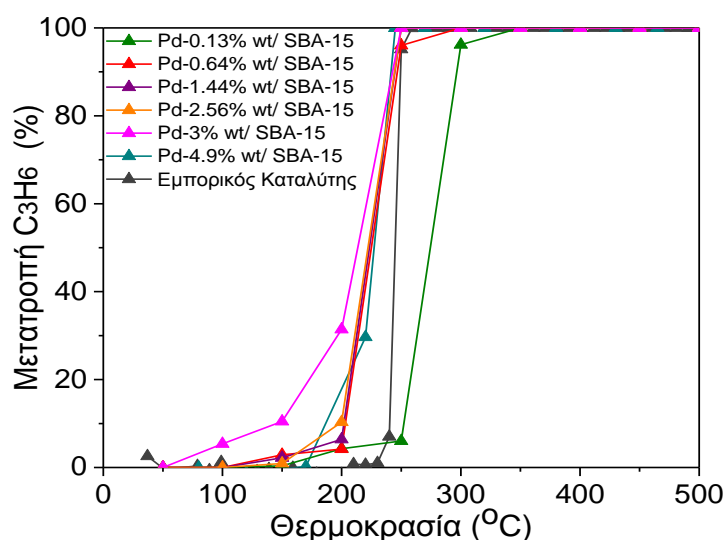


Σχήμα 62: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου CO από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.

Συγκεκριμένα, στην οξείδωση του CO η πλήρης μετατροπή του ρύπου καταγράφεται για το δείγμα με την μικρότερη φόρτιση παλλάδιου στους 300°C. Οι υπόλοιποι καταλύτες διατηρούν το ίδιο ποσοστό μετατροπής (100%), που επιτυγχάνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (250°C) και με τιμές T₅₀ που ξεκινούν από τους 210°C (Σχήμα 62, Πίνακας 11). Αύξηση της περιεκτικότητας παλλάδιου από 0.13%wt. σε 0.64%wt., οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (~40°C), ενώ περεταίρω αύξηση της φόρτισης με μέταλλο δεν επιφέρει ιδιαίτερες αλλαγές στις τιμές T₅₀, οι οποίες φαίνεται να σταθεροποιούνται στους 210°C για τα υλικά με 3%wt. και 4.9%wt. Pd. Σύγκριση των παραπάνω προφίλ με το αντίστοιχο του εμπορικού καταλύτη, αποκαλύπτει πως εκτός του δείγματος με την μικρότερη

φόρτιση σε παλλάδιο (0.13%wt. Pd), όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερες αποδόσεις στην απομάκρυνση του ρύπου, ως αποτέλεσμα των μικρότερων τιμών T_{50} και T_{max} (~30°C και 10°C, αντίστοιχα) (Πίνακας 11).

Παρόμοια τάση παρατηρείται και στην οξείδωση των υδρογονανθράκων C_3H_6 και C_3H_8 . Στην πρώτη περίπτωση, ο καταλύτης Pd-0.13%wt./SBA-15 σημειώνει 100% μετατροπή στους 300°C με T_{50} 275°C, ενώ η ίδια απόδοση καταγράφεται σε λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες στον ρύπο C_3H_8 (T_{max} =450°C, T_{50} =380°C) (Σχήματα 63 και 64, Πίνακας 11). Αύξηση της περιεκτικότητας παλλαδίου, οδηγεί σε μείωση των θερμοκρασιών που σχετίζονται με την 100% και 50% μετατροπή, αντίστοιχα.



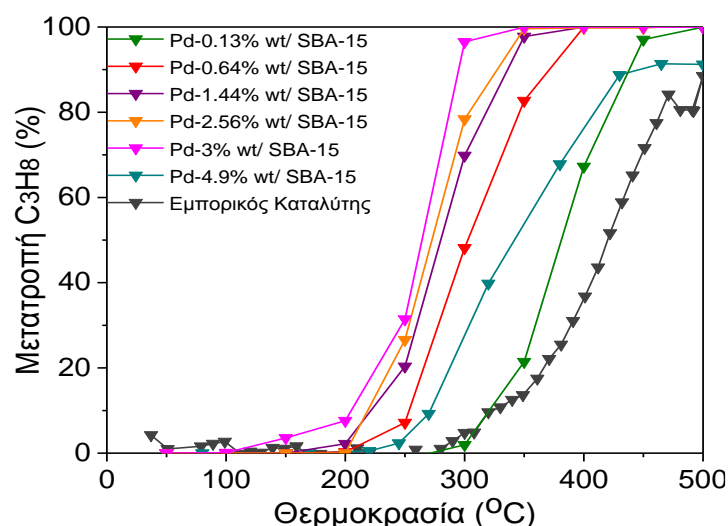
Σχήμα 63: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου C_3H_6 από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.

Συγκεκριμένα, στην οξείδωση του ρύπου C_3H_6 αυξάνοντας την φόρτιση από 0.13%wt. σε 0.64%wt. η θερμοκρασία όπου καταγράφεται η μέγιστη μετατροπή ελαττώνεται κατά 50°C και σταθεροποιείται στους 250°C για τα υλικά μεγαλύτερης περιεκτικότητας Pd (Σχήμα 63, Πίνακας 11). Συγκρίσιμη με τα παραπάνω, είναι η μεταβολή που παρατηρείται και στις θερμοκρασίες έναυσης, με την μικρότερη τιμή να ανέρχεται στους 215°C και να καταγράφεται από τον καταλύτη με 3%wt. Pd.

Ανάλογη συμπεριφορά ακολουθείται και κατά την απομάκρυνση του C_3H_8 , καθώς και εδώ το υλικό με 3%wt. παλλάδιο είναι το πιο ενεργό στην αντίδραση επιτυγχάνοντας τις μικρότερες τιμές T_{50} και T_{max} (265°C και 300°C, αντίστοιχα) (Σχήμα 64, Πίνακας 11).

Αύξηση της φόρτισης παλλαδίου από 0.13%wt. σε 3%wt., οδηγεί σε μεγαλύτερη αλλά και πιο βαθμιαία πτώση των τιμών T_{50} και T_{max} ($\Delta T_{50}=120^{\circ}\text{C}$ και $\Delta T_{max}=150^{\circ}\text{C}$) - σε σχέση με εκείνη που παρατηρήθηκε κατά την μετατροπή του C_3H_6 - ενώ περεταίρω εμπλουτισμός σε μέταλλο, οδηγεί σε πτώση της απόδοσης κατά ~10% και μετατόπιση της καμπύλης προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_{50}=340^{\circ}\text{C}$ δείγμα Pd-4.9%wt.) (Σχήμα 64, Πίνακας 11).

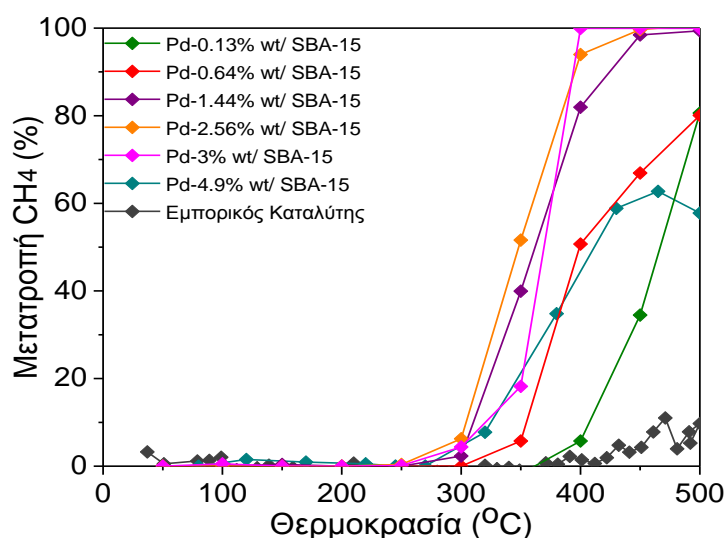
Συγκρίνοντας τα προφίλ των υλικών με παλλάδιο με εκείνα του εμπορικού, διαπιστώνεται ότι οι μονομεταλλικοί καταλύτες με ποσοστά παλλαδίου μεταξύ 0.64%wt. και 4.9%wt. είναι σημαντικά πιο ενεργοί στην μετατροπή του C_3H_6 . Όσον αφορά τον ρύπο C_3H_8 όλα τα υλικά, ακόμα και το δείγμα με την μικρότερη περιεκτικότητα σε παλλάδιο εμφανίζει καλύτερες αποδόσεις από εκείνες του εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα (δείγμα Pd-0.13%wt/SBA-15) (Σχήματα 63 και 64, Πίνακας 11).



Σχήμα 64: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου C_3H_8 από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των υπό μελέτη υλικών στην οξείδωση του CH_4 , καθώς μετατροπές της τάξης του 80% ($T_{50}=400^{\circ}\text{C}-450^{\circ}\text{C}$) επιτυγχάνονται μόλις από τα συστήματα με την μικρότερη φόρτιση σε μέταλλο (δείγματα Pd-0.13%wt και Pd-0.64%wt/SBA-15), καθιστώντας τα παράλληλα πολύ πιο ενεργά από τον εμπορικό καταλύτη, ο οποίος καταγράφει απόδοση μόλις 11% (Σχήμα 65, Πίνακας 11). Πιο προσεκτική παρατήρηση των προφίλ, αποκαλύπτει πως και σε αυτή την αντίδραση η δραστηριότητα των συστημάτων Pd/SBA-15 ενισχύεται

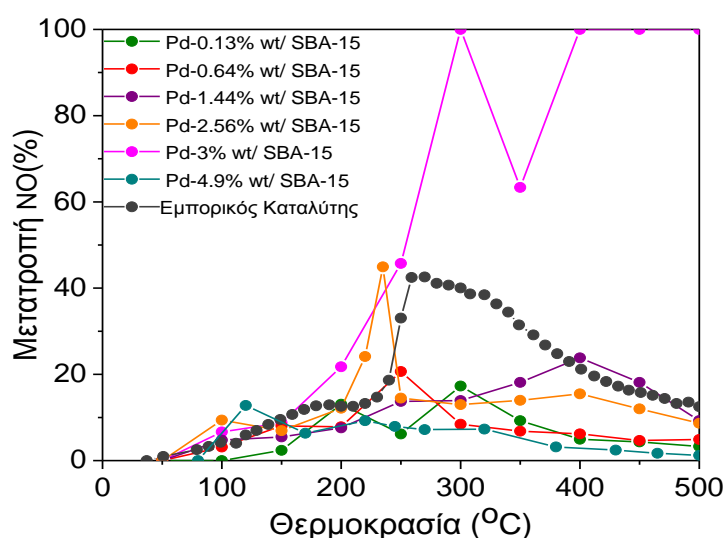
περισσότερο με αύξηση του ποσοστού παλλαδίου σε 3%wt. Στα εν λόγω υλικά, η μετατροπή του ρύπου είναι πλήρης (100%) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 400°C ($\Delta T_{\max}=100^{\circ}\text{C}$, δείγμα Pd-3%wt/SBA-15), ενώ σημειώνεται και πτώση των τιμών T_{50} (~100°C) με παράλληλη σταθεροποίηση τους στην περιοχή των 350°C με 370°C. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας παλλαδίου σε 4.9%wt. φαίνεται πως υποβαθμίζει την ενεργότητα του υλικού, καθώς σημειώνεται μείωση στην απόδοση κατά 40% και μετατόπιση της καμπύλης προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_{50}=465^{\circ}\text{C}$). Ωστόσο, ακόμα και σε αυτή την περίπτωση ο καταλύτης είναι πολύ καλύτερος από τον εμπορικά διαθέσιμο μετατροπέα (Σχήμα 65).



Σχήμα 65: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου CH₄ από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.

Ως γνωστόν, το μεθάνιο αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά αέρια του θερμοκηπίου, δεδομένου πως η συνεισφορά του στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά και η παραμονή του στην ατμόσφαιρα είναι κατά πολύ μεγαλύτερα εκείνων του CO₂. Εκτός αυτού, λόγω του χαμηλού κόστους αλλά και της μικρής ποσότητας CO₂ που εκπέμπει κατά την καύση του, τα τελευταία χρόνια το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο σε κινητήρες τύπου NGVs (Natural Gas Vehicles-NGVs). Τα παραπάνω, δικαιολογούν την ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνολογιών που θα είναι σε θέση να μετριάσουν τις εκπομπές του ρύπου και να ικανοποιήσουν τις αυστηρές απαιτήσεις της νομοθεσίας που τέθηκαν μετά την συμφωνία του Κυότο [10,11,18,45,77,78].

Προς αυτή την κατεύθυνση, οι έρευνες στρέφονται κυρίως στους καταλύτες παλλαδίου, λόγω της αυξημένης δραστηριότητας που επιδεικνύει το συγκεκριμένο μέταλλο στις αντιδράσεις οξείδωσης μεθανίου [26,27,79]. Ωστόσο, οι επιδόσεις των αναφερόμενων συστημάτων στην βιβλιογραφία, όσον αφορά την οξείδωση του μεθανίου είναι χαμηλές, ενώ οι μετατροπές καταγράφονται σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, μελέτη της απόδοσης υλικών όπου 2%wt. παλλάδιο έχει εναποτεθεί σε διαφορετικής σύστασης περοβσκιτικά υποστρώματα τύπου $ABO_{3\pm\delta}$ (A: La_2O_3 , Y_2O_3 , B: Mn_2O_3 , Fe_2O_3), αποκαλύπτει πως η πλήρης μετατροπή του ρύπου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ $600^{\circ}C-700^{\circ}C$, και οι τιμές T_{50} κυμαίνονται στην περιοχή $450^{\circ}C-550^{\circ}C$ [27]. Σε άλλη μελέτη που ερευνά την επίδραση του υποστρώματος στην δραστηριότητα του καταλύτη, οι καλύτερες μετατροπές άγγιζαν το ποσοστό του 90% στην θερμοκρασία των $450^{\circ}C$ χρησιμοποιώντας πορώδη υποστρώματα Al_2O_3 ή SiO_2 με 5%wt. παλλάδιο [19].



Σχήμα 66: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων μετατροπής του ρύπου NO από τους καταλύτες Pd/SBA-15 & εμπορικά διαθέσιμου μετατροπέα.

Συνοψολογίζοντας τα παραπάνω, αλλά και την γενικότερη δυσκολία που αντιμετωπίζεται στην ανάπτυξη ενεργών υλικών για την οξείδωση του CH_4 , φαίνεται πως οι καταλύτες παλλαδίου που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διατριβή αποτελούν ιδιαίτερα υποσχόμενα συστήματα. Παρόλο που το υπόστρωμα είναι αδρανές, μετατροπές της τάξης του 80% καταγράφονται από τις πολύ χαμηλές περιεκτικότητες παλλαδίου (0.13% wt. Pd), ενώ η πλήρης απομάκρυνση του ρύπου επιτυγχάνεται με

μόλις με 1.44%wt. Pd και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C (Σχήμα 65, Πίνακας 11).

Στην αντίδραση αναγωγής, οι αποδόσεις ξεκινούν από 17% και καταγράφονται στην θερμοκρασία των 300°C, στο δείγμα με την μικρότερη φόρτιση σε Pd (Σχήμα 66, Πίνακας 11). Αύξηση κατά περίπου πέντε φορές της περιεκτικότητας παλλαδίου στην μήτρα (δείγμα Pd-0.64%wt/SBA-15), δεν βελτιώνει ιδιαίτερα τις επιδόσεις (μετατροπή 20%), οι οποίες και διατηρούνται στα ίδια επίπεδα με περεταίρω εμπλουτισμό σε μέταλλο έως 1.44%wt. (μετατροπή 23.8% στους 400°C). Εν αντιθέσει, σαφώς καλύτερες είναι οι αποδόσεις που καταγράφονται από τα υλικά με μεγαλύτερη φόρτιση παλλαδίου. Συγκεκριμένα, στο δείγμα Pd-2.56%wt/SBA-15 η καμπύλη εμφανίζει μέγιστο της τάξης του 45% στους 235°C, ενώ εκπληκτική είναι η συμπεριφορά του καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15. Σε αυτή την περίπτωση, σημειώνεται πλήρης μετατροπή του ρύπου στους 300°C, με ιδιαίτερα χαμηλή θερμοκρασία έναυσης ($T_{50}=220^{\circ}\text{C}$) (Σχήμα 66, Πίνακας 11).

Περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας Pd σε 4.9%wt., μειώνει δραματικά την δραστηριότητα του συστήματος, δεδομένου ότι καταγράφεται ποσοστό μετατροπής μικρότερο και από εκείνο του υλικού με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μέταλλο (μετατροπή 12% έναντι 17% για τον καταλύτη Pd-0.13%wt/SBA-15) (Σχήμα 66, Πίνακας 11). Η εικόνα που εμφανίζει ο εμπορικός μετατροπέας στην αναγωγή του NO είναι ανάλογη εκείνης που καταγράφεται από τον καταλύτη με 2.56% wt. Pd, αν και στην τελευταία περίπτωση επιτυγχάνεται περίπου το ίδιο ποσοστό μετατροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (44.9% μετατροπή στους 235°C). Σε κάθε περίπτωση πάντως, η εκπληκτική επίδοση του υλικού Pd-3%wt/SBA-15 υπερβαίνει κατά πολύ εκείνη του εμπορικού καταλύτη, ο οποίος επιτυγχάνει μετατροπή μόλις 42.5%, έναντι 100% του υλικού με 3%wt. παλλάδιο.

Η συμπεριφορά των δειγμάτων ως προς την μετατροπή του NO μπορεί να ερμηνευτεί με βάση το μέγεθος των σωματιδίων της καταλυτικά ενεργής φάσης. Ανασκόπηση στην βιβλιογραφία, αποκαλύπτει πως ενώ τις αντιδράσεις οξείδωσης (κυρίως CO και C_3H_6) καταλύουν οι οξειδωμένες ενώσεις παλλαδίου με Pd^{+1} , υπεύθυνα για την αποτελεσματική αναγωγή του NO είναι τα συμπλέγματα (clusters) μεταλλικού παλλαδίου [80,92]. Επιπλέον αναφέρεται πως η μετάβαση τους στην νάνο-διάσταση ενισχύει την απόδοση των συστημάτων, αφενός γιατί αυξάνεται ο αριθμός των

καταλυτικά ενεργών κέντρων, αφετέρου λόγω μεταβολών που συμβαίνουν στις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές ιδιότητες των σωματιδίων [50,81,82,83,84,89].

Ωστόσο υπάρχει ένα όριο, κάτω από το οποίο ευνοείται ο σχηματισμός και η σταθεροποίηση των οξειδίων του μετάλλου. Συγκεκριμένα, στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2nm, αυξάνεται σημαντικά ο πληθυσμός των μη πλήρως συνδιατεταγμένων (low-coordinate) ατόμων παλλαδίου που οδηγεί σε σταθεροποίηση των οξυγονούχων ενώσεων [83,89]. Με άλλα λόγια, τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια έχουν την τάση να δεσμεύουν ισχυρά το οξυγόνο στην επιφάνεια τους, μειώνοντας παράλληλα την συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου (vacancies), που είναι απαραίτητες για την διεξαγωγή της αντίδρασης αναγωγής. Αντιθέτως, οι μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες σχηματίζουν πιο ασθενείς δεσμούς, καθιστώντας έτσι ευκολότερη την μετάβαση τους στην μεταλλική κατάσταση, ενώ διαθέτουν επιπλέον και μεγαλύτερο αριθμό ενεργών κενών θέσεων οξυγόνου [86]. Σε αντίστοιχη μελέτη, επισημαίνεται πως έστω και μικρή αύξηση του κρυσταλλικού μεγέθους από <1 σε 2.3 nm επιφέρει αύξηση στον αριθμό των επιμέρους ατόμων παλλαδίου από ~43 σε ~429, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται σημαντικά το κλάσμα των πιο ενεργών μη πλήρως συνδιατεταγμένων ατόμων παλλαδίου από 55% σε 11%. Τέτοιου είδους μεταβολές στην γεωμετρία και επιφανειακή δραστηριότητα, αναμένεται να ευνοήσουν σε σημαντικό βαθμό τον σχηματισμό οξειδίων του παλλαδίου στα μικρότερου μεγέθους σωματίδια (< 2nm), έναντι των σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο των 2nm [83,89]. Στις περιπτώσεις που μελετώνται, η θερμική κατεργασία των υλικών πραγματοποιήθηκε υπό ροή αέρα οδηγώντας στον σχηματισμό οξειδίου του μετάλλου (PdO), όπως αποδείχθηκε και από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD. Εντούτοις κατά την ανάκτηση των μετρήσεων καταλυτικής δράσης και την διέλευση των ρύπων τα οξείδια αυτά δύναται να μετατραπούν σε άλλα είδη (PdO_x , Pd_xO_y^+ , Pd^{+2} , $[\text{Pd-O-Pd}]^{+2}$, $\text{H}^+(\text{PdO})\text{H}^+$, Pd^0) [83,84,87,88,90]. Σε αυτήν την μετατροπή, κύριο ρόλο παίζει το μέγεθος του PdO (particle size effect) που καθορίζει έτσι και την δραστηριότητα του εκάστοτε συστήματος [50,80,83,84,85,87,88,90].

Όπως αποκαλύφθηκε από τις εικόνες TEM αυξάνοντας την φόρτιση Pd σε 3%wt., αυξάνει το ποσοστό των σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος, που όπως αναφέρθηκε βάση βιβλιογραφίας ανάγονται πιο εύκολα. Εκτός όμως από την πληθυσμιακή αύξηση των εν λόγω κέντρων, ο καταλύτης με 3%wt.Pd χαρακτηρίζεται και από την υψηλή διασπορά αυτών στην μήτρα και άρα την μεγαλύτερη πυκνότητα δραστικών

κέντρων, που σε συνδυασμό με την αύξηση στο μέγεθος ευνοούν περισσότερο την αντίδραση αναγωγής του ρύπου οδηγώντας στις εκπληκτικές αποδόσεις του καταλύτη με 3%wt. Pd [26,80,83,84,89,91].

Πίνακας 11: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των TWCs δειγμάτων φορτισμένων με Pd και εμπορικού καταλύτη, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T_{50} : θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).

Δείγμα		NO	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄
Pd-0.13%wt/ SBA-15	% Μετατροπή (max)	17.2	100	100	100	80.6
	T_{max} (°C)	300	300	300	450	500
	T_{50} (°C)	-	260	274	380	466
Pd-0.64%wt / SBA-15	% Μετατροπή (max)	20.6	100	100	100	80
	T_{max} (°C)	250	250	250	400	500
	T_{50} (°C)	-	222	225	300	398
Pd-1.44%wt / SBA-15	% Μετατροπή (max)	23.8	100	100	100	99.4
	T_{max} (°C)	400	250	250	350	450
	T_{50} (°C)	-	215	224	280	362
Pd-2.56%wt / SBA-15	% Μετατροπή (max)	44.9	95.5	100	100	100
	T_{max} (°C)	235	250	250	350	400
	T_{50} (°C)	-	215	222	272	347
Pd-3% wt / SBA-15	% Μετατροπή (max)	100	100	100	100	100
	T_{max} (°C)	300	250	250	300	400
	T_{50} (°C)	221	210	214	264	368
Pd-4.9%wt / SBA-15	% Μετατροπή (max)	12.8	100	100	91.4	62.7
	T_{max} (°C)	120	250	250	465	465
	T_{50} (°C)	-	210	227	342	411
Εμπορικός Καταλύτης (Pd: 0.17% wt, Rh: 0.03% wt)	% Μετατροπή (max)	42.5	98.2	100	84.2	11
	T_{max} (°C)	270	260	250	470	471
	T_{50} (°C)	-	240	245	420	-

Η πολύ καλή εικόνα του συγκεκριμένου υλικού, υπερβαίνει κατά πολύ εκείνη των υπολοίπων δειγμάτων, αλλά ακόμα και εκείνη του εμπορικού μετατροπέα που περιέχει ρόδιο (γνωστό μέταλλο για την ενεργότητα του στην μετατροπή του ρύπου). Στα υλικά χαμηλότερης περιεκτικότητας Pd (0.13%wt.-1.44%wt.) κυριαρχούν τα σωματίδια μικρής διαμέτρου που σταθεροποιούνται στην οξειδωμένη κατάσταση οδηγώντας πιθανά και στις παρατηρούμενες χαμηλές μετατροπές (για παράδειγμα <2nm αντιστοιχεί σε ποσοστό >30%, ενώ >3nm το ποσοστό είναι μικρότερο του 10%). Μειωμένες όμως είναι και οι επιδόσεις του καταλύτη με την μεγαλύτερη φόρτιση σε μέταλλο (δείγμα 4.9%wt. Pd). Σε αυτή την περίπτωση ωστόσο, η μορφή των κορυφών περίθλασης ακτίνων-X υποδηλώνει έναν μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης και μία πιο στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων κοντά στα 3.7 nm. Ως εκ τούτου, η πλειοψηφία των σωματιδίων PdO που κυμαίνεται κοντά σε αυτό το μέγεθος με τη συνεπακόλουθη πιθανή μείωση της διασποράς στο σύστημα, φαίνεται να μπορούν να ερμηνεύσουν την μεγάλη πτώση στην δραστηριότητα του υλικού.

4.4 Συμπεράσματα

Σε αυτή την ενότητα, περιγράφεται εκτενώς η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός καταλυτικών υλικών με CuO και PdO σε πυριτικό υπόστρωμα τύπου SBA-15. Η επιλογή των συγκεκριμένων μετάλλων ως ενεργές φάσεις, πραγματοποιήθηκε με γνώμονα τις σύγχρονες τάσεις σχεδιασμού της νέας γενιάς καταλυτικών συστημάτων, που στοχεύουν στην μερική ή ολική απομάκρυνση των PGMs, διατηρώντας παράλληλα τις υψηλές επιδόσεις. Η εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην πορώδη μήτρα πραγματοποιήθηκε με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό και συνοδεύεται από την in-situ ανάπτυξη των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο πορώδες του υποστρώματος του SBA-15. Εφαρμόζοντας τις οργανικές ενώσεις-ροφητές (Trilon-P και PEI) προωθείται η ελεγχόμενη εναπόθεση των ενεργών καταλυτικών κέντρων στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου και ο σχηματισμός μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων, ενώ το διευθετημένο πορώδες του πυριτικού σκελετού ευνοεί την υψηλή διασπορά τους στην επιφάνεια του υλικού. Στα υπό μελέτη συστήματα, εκτός από την αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με διαφορετικά μεταλλικά σωματίδια ως ενεργά κέντρα, διερευνάται επιπλέον και η

επίδραση του διαφορετικού ποσοστού φόρτισης με μέταλλο στις επιδόσεις του καταλύτη. Εκτενής χαρακτηρισμός των υλικών με τεχνικές AAS-ICP, XRD, φυσικής ρόφησης N₂, SEM και TEM, οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η ρ6mm συμμετρία και τα πορώδη χαρακτηριστικά της μήτρας διατηρούνται μετά την εναπόθεση των μετάλλων στο δίκτυο της SBA-15, διευκολύνοντας έτσι τα φαινόμενα διάχυσης και μεταφοράς μάζας των αέριων ρύπων προς τα ενεργά κέντρα.
- Αυξάνοντας την συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος μετάλλου στο οποίο εισάγεται η υβριδική σκόνη, αυξάνεται και ο πληθυσμός των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υλικού. Έτσι, είναι δυνατή η ρύθμιση του τελικού ποσοστού φόρτισης με κατάλληλη επιλογή του διαλύματος εμποτισμού, αλλά και η ανάπτυξη υλικών με μεγάλο εύρος περιεκτικότητας σε μέταλλο (2%wt.-6%wt. για CuO και 0.13%wt.-4.9%wt. για PdO, για δεδομένη αρχική συγκέντρωση πρόδρομου διαλύματος).
- Μετρήσεις TEM αποκαλύπτουν την ανάπτυξη και επιτυχή εγκλεισμό των νανοσωματιδίων στο εσωτερικό των καναλιών της SBA-15, με μέγεθος που δεν ξεπερνά την διάμετρο πόρων του υλικού.
- Αύξηση του ποσοστού φόρτισης σε μέταλλο, προκαλεί και αύξηση στο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα το μέγεθος σωματιδίων PdO κυμαίνεται μεταξύ <2.6nm και 4.3nm για 0.13%wt.-4.9%wt. περιεκτικότητα σε παλλάδιο, αντίστοιχα.
- Τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους σωματιδίων από μετρήσεις TEM φανερώνουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων χαμηλής (0.13%wt.) και ενδιάμεσης (1.44%wt.) φόρτισης παλλαδίου, ενώ οι διαφορές είναι μεγαλύτερες αυξάνοντας το ποσοστό του μετάλλου σε 3%wt. Σε αυτή την περίπτωση, ανακτάται μια πιο ευρεία κατανομή, καθώς το ποσοστό των σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος πολλαπλασιάζεται σε σχέση με τα άλλα δείγματα, διατηρώντας παράλληλα τις υψηλές τιμές διασποράς.

Στην συνέχεια, οι υπό μελέτη καταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς την δραστηριότητα τους στην μετατροπή ρύπων μετά από κατάλληλες μετρήσεις σε μίγμα αερίων που προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες της εξάτμισης. Τα κυριότερα σημεία της μελέτης συνοψίζονται στα εξής:

- Η εφαρμογή των πολυμερών Trilon-P ή πολυαιθυλενιμίνης ως ροφητές μετάλλων δεν διαφοροποιεί τις τελικές καταλυτικές αποδόσεις των υλικών.
- Οι καταλύτες με CuO είναι ιδιαίτερα ενεργοί στις αντιδράσεις οξειδωσης και κυριότερα στους ρύπους C₃H₆ και CO. Στον ρύπο C₃H₆ η πλήρης απομάκρυνση επιτυγχάνεται από τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού, ενώ τα ποσοστά μετατροπής του ρύπου CO υπερβαίνουν το 80% για την ίδια ομάδα υλικών. Αυξάνοντας την φόρτιση με μέταλλο ενισχύεται η ενεργότητα του καταλύτη, υπό το πρίσμα των μικρότερων τιμών T₅₀ και T_{max} (C₃H₆: T_{max}=400°C, T₅₀=320°C, CO: T_{max}=350°C, T₅₀=275°C).
- Οι καταλύτες με PdO είναι ιδιαίτερα ενεργοί σε όλες τις αντιδράσεις οξειδωσης. Η απομάκρυνση των ρύπων CO (T₅₀=260°C), C₃H₆ (T₅₀=275°C) και C₃H₈ (T₅₀=380°C) είναι πλήρης (100%) από τις μικρότερες περιεκτικότητες μετάλλου. Αύξηση της φόρτισης σε 3%wt. Pd, ενισχύει ακόμα περισσότερο τις επιδόσεις, μετατοπίζοντας τα προφίλ μετατροπών προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (CO: T₅₀=210°C, C₃H₆:T₅₀=215°C και C₃H₈: T₅₀=265°C)
- Πολύ αυξημένες είναι και οι επιδόσεις των καταλυτών παλλαδίου στην οξειδωση του CH₄. Σε αντίθεση με άλλα συστήματα παλλαδίου, το υλικό με μόλις 0.13%wt. Pd καταγράφει απομάκρυνση της τάξης του 80% (T₅₀=465°C). Αύξηση της περιεκτικότητας σε 3%wt. Pd οδηγεί σε πλήρη μετατροπή του ρύπου και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C.
- Σύγκριση των καταλυτών παλλαδίου με εμπορικό καταλυτικό μετατροπέα αποκαλύπτει πως τα συστήματα με 0.64%wt. έως και 4.9%wt. Pd είναι πιο ενεργά στις οξειδώσεις των ρύπων CO και C₃H₆, ενώ στην απομάκρυνση των ρύπων C₃H₈ και CH₄ ακόμα και το υλικό με την μικρότερη φόρτιση σε μέταλλο (0.13% wt.) εμφανίζει καλύτερες επιδόσεις.
- Στην αναγωγή του NO, ο καταλύτης με φόρτιση Pd 2.56%wt. επιτυγχάνει ποσοστό απομάκρυνσης ανάλογο με εκείνο του εμπορικού μετατροπέα (~45%).
- Εκπληκτική όμως στην αντίδραση αναγωγής είναι η συμπεριφορά του καταλύτη με 3%wt. Pd. Σε αυτή την περίπτωση καταγράφεται πλήρης μετατροπή του ρύπου στους 300°C με ιδιαίτερα χαμηλή θερμοκρασία

ένανσης ($T_{50}=220^{\circ}\text{C}$). Η επίδοση του εν λόγω υλικού υπερβαίνει κατά πολύ την εικόνα του εμπορικού μετατροπέα που περιέχει ρόδιο.

- Βάσει της συνολικής εικόνας στις μετατροπές ρύπων, ο καταλύτης Pd-3%wt/SBA-15 υπερτερεί έναντι των υπολοίπων υλικών με παλλάδιο και του εμπορικά διαθέσιμου TWC. Η αυξημένη ενεργότητα κυρίως στην αναγωγή του NO είναι αποτέλεσμα συνδυασμού χαρακτηριστικών που συνοψίζει το υλικό, όπως η τελική περιεκτικότητα σε παλλάδιο, το μέγεθος και η υψηλή διασπορά των νανοσωματιδίων στην μήτρα.
- Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι καταλυτικών μετρήσεων και ανάλυση εικόνων TEM, αποδεικνύουν την σταθερότητα του καταλύτη Pd-3%wt/SBA-15. Συνυπολογίζοντας και την εξαιρετική συμπεριφορά του υλικού στην απομάκρυνση των ρύπων, εύκολα προκύπτει πως ο εν λόγω καταλύτης αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό στον τομέα της κατάλυσης αυτοκινήτων.

Βιβλιογραφία

1. M.V. Twigg, *Catal. Today* 163 (2011) 33-41.
2. T. Muroi, 'Role of precious metal catalysts'. In «Noble Metals», Y.H Su, Ed. InTech: Rijeka, Croatia (2012) pp. 301–330.
3. J. Matthey, «Forecast of Platinum Supply & Demands in 2014». www.platinum.matthey.com/documents/newitem/pgm%20market%20reports/pgm%20market%20report%20november%202015.
4. Air quality in Europe-2016 report, European Environment Agency (EEA) Report, No 28/2016, ISSN 1977-8449, www.eea.europa.eu.
5. European Environment Agency (EEA), Explaining road transport emissions-a non technical guide, Copenhagen 2016, doi: 10.2800/71804.
6. <https://www.eea.europa.eu/themes/transport>
7. European Automobile Manufacturers Association. Key Figures <http://www.acea.be/statistics/tag/category/key-figures>.
8. Α. Παπαβασιλείου, «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας & αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt», Διδακτορική Διατριβή, (2009) ΕΜΠ, Αθήνα.
9. C. M. Chanquia, L. Andrini, J. D. Fernandez, M. E. Crivello, F. G. Requejo, E. R. Herrero, G. A. Eimer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12221-12229 .
10. J.Wang, H. Chena, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, *Catal. Reviews: Science & Engineering*, Taylor & Francis Group LLC 57 (2015) 79-14.
11. G. Centi, *J. of Molec. Catal. A: Chemical* 173 (2001) 287-312.
12. M.S Chatth, W.L.H Watkins, H.S Gandhi, (1991) US Patent 4992405
13. M. Shelef, R.W McCabe, *Catal. Today* 62 (2000) 35-50.
14. Y.K. Lui, J.C Dettling, SAE Technical Paper (1993) 930249
15. G.W Graham, T. Potter, R.J Baird, H.S Gandhi, M. Shelef, *J. Vacuum. Sci. Technol. A* 4 (1986) 1613-1616
16. J.G Nunan, W.B. Williamson, H.J. Robota, M.G. Henk, SAE Technical Paper (1995) 950258.
17. V.G. Papadakis, C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas, *Catal. Today* 29 (1996) 71-75.
18. P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 1-37.
19. H. Yoshida, T. Nakajima, Y. Yazawa, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 70-79.
20. G. Li, Q. Wang, B. Zhao, R. Zhou, *Fuel* 92 (2012) 360-368.
21. Y. Yao, *J. of Catal.* 87 (1984) 152-162
22. H. Birgersson, M. Boutonnet, F. Klingstedt, D.Y. Murzin, P. Stefanov, A. Naydenov, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 93-100
23. G. Qi, R.T. Yang, F.C. Rinaldi, *J. Catal.* 237 (2006) 381-392

24. G.L. Chiarello, D. Ferri, J. Grunwaldt, L. Forni, A. Baiker, J. Catal. 252(2007)137-147.
25. L. Li, F. Zhang, N. Guan, E. Schreier, M. Richter, Catal. Commun. 9 (2008)1827-1832.
26. M.Y. Kim, E. A. Kyriakidou, J.S. Choi, T.J. Toops, A.J. Binder, C. Thomas, J.E. Parks II, V. Schwartz, J. Chen, D.K. Hensley, Appl. Catal. B: Environ. 187 (2016) 181-194.
27. Y. Lu, K. A. Michalow, S. K. Matam, A. Winkler, A. E. Maegli, S. Yoon, A. Heel, A. Weidenkaff, D. Ferri, Appl. Catal. B: Environ. 144 (2014) 631-643.
28. F.E López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. B: Environm. 84 (2008) 651-658.
29. J.T. Kummer, Prog. Energy Combust. Sci.6 (1980) 177-199
30. M. B. Gawande, A. Goswami, F. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, ACS publ Chem. Rev. 116 (2016) 3722-3811.
31. F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, Catal. Today187 (2012) 122-128.
32. S Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Catal. Sci. Technol.5(2015) 1169-1180.
33. L.F. Chen, P.J. Guo, L.J. Zhu, M.H. Qiao, W. Shen, H.L. Xu, K.N. Fan, Appl. Catal. A: General 356 (2009) 129-136.
34. H. Oguchi, T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura, Appl. Catal. A: General 281 (2005) 69-73
35. O.A. Anunziata., A.R. Beltramone, M.L. Martínez, L.L. Belon, J. of Colloid & Interface Sci. 315 (2007) 184-190.
36. C. Tu, A. Wang, M. Zheng, X. Wang, T. Zhang, Applied Catalysis A: General 297 (2006) 40-47.
37. L. Forni, I. Rossetti, Appl. Catal. B. 38 (2002) 29-37.
38. C. C. Pantazis, P. N. Trikalitis, P. J. Pomonis, J. Phys. Chem. B109 25 (2005) 12574-12581.
39. P. Carniti, A. Gervasini, V. H. Modica, N. Ravasio, Appl. Catal. B: Environm. 28 (2000) 175-185.
40. Y. Huang, H. Wang, J. Lee, Chemosphere 50 (2003) 1035-1041.
41. M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, K., Taylor, C.J Blanco, I.S Nam, C.H. Bartholomew, I.S. Metcalfe, E. Iglesia, M. Sinev, D. Duprez, J. Armor, M. Misono, Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 1285-1298.
42. T. Tsoncheva, A. Gallo, I. Spassova, M. Dimitrov, I. Genova, M. Marelli, M. Khristova, G. Atanasova, D. Kovacheva, V. Santo, Appl. Catal. A: General 464-465 (2013) 243-252.
43. J.Xiaoyuan, L. Liping, C. Yinghu, Z. Xiaoming, J. Mol. Catal.A197(2003) 193-205.
44. B. Wien, M. He, Appl. Catal. B: Environm. 37 (2002) 75-82.
45. M. Hussain, F.A. Deorsola, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, Fuel 149 (2015) 2-7

46. A.Y. Stakheev, A.M. Batkin, N.S. Teleguina, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskiy, I.P. Prosvirin, A.K. Khudorozhkov, V.I. Bukhtiyarov, *Top Catal.* 56 (2013) 306-310.
47. A. Hadi, I.I Yaacob, *Catal. Today* 96 (2004) 165-170
48. K.B. Zhou, H.D. Chen, Q. Tian, Z.P. Hao, D.X Shen, X.B Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 225-232.
49. M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 267-273.
50. H. Li, Z. Zheng, M. Cao, R. Cao, *Microp. & Mesop. Mat.* 136 (2010) 42-49
51. Y. Jiang, Q. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 716-717
52. A. Patel, T. E. Rufford, V. Rudolph, Z. Zhu, *Catal. Today* 166 (2011) 188-193.
53. A. Khodakov, V.L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, *Microp. & Mesop. Mat.* 79 (2005) 29-39.
54. A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous & Mesoporous Mat.* 77 (2005) 1-45.
55. F. Shuth, A. Wingen, J. Sauer, *Microporous Mesoporous Mater.* 44 (2001) 465-476.
56. L. Chmielarz, P. Kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Appl. Catal. B: Environm.* 62 (2006) 369-380.
57. G. Centi, C. Nigro, S. Perathoner, G. Stella, *Catal. Today*, 17 (1993) 159-166.
58. Q. Xin, A. Glisenti, C. Philippopoulos, E. Poulakis, M. Mertens, J. L. Nyalosaso, V. Meynen, P. Cool, *Catalysts* 6 (2016) 164.
59. M. Rico, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, R. Pereníguez, A. Caballero, J. Holgado, *Catal. Today* 158 (2010) 78-88.
60. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
61. G. Prieto, M. Shakeri, K.P de Jong, P.E de Jongh, *ACS Nano* 8 (2014) 2522-2531.
62. A. Amin, A. Abedi, R. Hayes, M. Votsmeier, W. Epling, *Appl. Catal. A: Gen.* 478 (2014) 91-97.
63. Y. Lu, K.A. Michalow, S.K. Matam, A. Winkler, A.E. Maegli, S. Yoon, A. Heel, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 631-643.
64. Y. Hu, L. Dong, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, *J. of Molec. Catal. A: Chemical* 162 (2000) 307-316.
65. G. Silversmit, H. Poelman, V. Balcaen, P. M. Heynderickx, M. Olea, S. Nikitenko, W. Bras, P. F. Smet, D. Poelman, R. De Gryse, M. Reniers, G. B. Marin, *J. of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1274-1284.
66. R. Zhang, W. Yang Teoh, R. Amal, B. Chen, S. Kaliaguine, *J. of Catalysis* 272 (2010) 210-219.
67. R. Zhang, D. Shi, Y. Zhao, B. Chen, J. Xue, X. Liang, Z. Lei, *Catal. Today* 175 (2011) 26-33
68. A. Gervasini, M. Manzoli, G. Martra, A. Ponti, N. Ravasio, L. Sordelli, F. Zaccheria, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7851-7861

69. T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2449-2458.
70. M. Haneda, Pusparatu, Y. Kintaichi, I. Nakamura, M. Sasaki, T. Fujitani, H. Hamada, *J. of Catal.* 229 (2005) 197–205.
71. V. Ravat, P. Aghalayam, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 9–18
72. J.M. D. Consul, I. Costilla, C.E. Gigola, I.M. Baibich, *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 151–158.
73. G. Qi, R. T. Yang, L. T. Thompson, *Appl. Catal. A: General* 259 (2004) 261–267
74. F. Wang, J. Li, J. Yuan, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1415-1419.
75. C. He, P. Li, H.L. Wang, J. Cheng, X.Y. Zhang, Y.F. Wang, Z.P. Hao, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 996
76. R. J. Farrauto, C.H. Bartholomew, *Environmetnal catalysis: Mobile souces*. In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, pp. 705-741 (2004) Wiley, N. Y.USA
77. D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle, A. Datye, *Catal. Rev* 4 (2002) Vol. 44 pp. 593–649
78. R. Gholami, K. J. Smith, *Appl. Catal. B: Environm.* 168-169 (2015) 156–163
79. Q. Wang, G. Li, B. Zhao, M. Shen, R. Zhou, *Appl. Catal. B: Environm.* 101 (2010) 150–159
80. A.M. Pisanu, C.E. Gigola, *Appl. Catalysis B: Environm.* 20 (1999) 179-189
81. X. Xu, D. W. Goodman, *Catal. Letters* 24 (1994) 31-35
82. Z. Zheng, H. Li, T. Liu, R. Cao, *J. of Catal.* 270 (2010) 268–274
83. C. M. A. Parlett, D. W. Bruce, N. S. Hondow, A. F. Lee, K. Wilson, *ACS Catal.* 1 (2011) 636–640
84. C. Parlett, D. Bruce, N. Hondow, M. Newton, A. Lee, K. Wilson, *ChemCatChem* 2012, 1–13, DOI: 10.1002/cctc.201200301
85. J. H. Holles, R. J. Davis, T. M. Murray, J. M. Howe, *J. of Catal.* 195 (2000) 193–206
86. B. M. Weiss, E. Iglesia, *J. of Catal.* 272 (2010) 74–81
87. B. Azambre, L. Zenboury, P. Da Costa, S. Capela, S. Carpentier, A. Westermann, *Catal. Today* 176 (2011) 242–249
88. J. R. Gaudet, A. de la Riva, E. J. Peterson,†T. Bolin, A. K. Datye, *ACS Catal.* 2013, 3, 846–855
89. C. M.A. Parlett, L. J. Durndell, K. Wilson, D. W. Bruce, N. S. Hondow, A. F. Lee, *Catal. Commun.* 44 (2014) 40–45
90. B. Wen, Q. Sun, W. M. H. Sachtler, *J. of Catal.* 204, (2001) 314-323.
91. S. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8593 –8596
92. J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, *Catal. Rev.: Science&Engineering* 57 (2015) 79-144.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Σύνθεση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων με τεχνικές υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού σε ενισχυμένα πυριτικά υποστρώματα (doped-SBA's).

5.1 Εισαγωγή

Κατά τον σχεδιασμό ενός ετερογενούς καταλύτη απαιτείται ιδιαίτερη μέριμνα για την βελτιστοποίηση της δομής (σε μικρο-, μέσο- και μακρο- κλίμακα) και της χημείας του υποστρώματος. Οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν τις τελικές αποδόσεις του υλικού, καθώς επηρεάζουν άμεσα τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, την διασπορά των ενεργών κέντρων και την πρόσβαση των αέριων ρύπων σε αυτά [1].

Οι πρώτοι όξινοι καταλύτες που εφαρμόστηκαν στην βιομηχανία ήταν μικροπορώδη ζεολιθικά υλικά, αλλά η χρήση τους εμφάνισε προβλήματα που σχετίζονταν κυρίως με την δυσκολία διάχυσης των μεγάλων μορίων στις καταλυτικές θέσεις. Ακολούθησε εφαρμογή των υλικών τύπου M41S, ενώ λίγο αργότερα αναπτύχθηκαν οι καινοτόμες SBA-15 μήτρες, με μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά, δημιουργώντας έτσι νέες προοπτικές στον τομέα της κατάλυσης [2,3]. Συγκεκριμένα, η εξαγωνικώς διευθετημένη $rbmm$ συμμετρική δομή με το σύνθετο πορώδες σύστημα (πρωταρχικοί κυλινδρικοί μεσοπόροι διασυνδεδεμένοι με δευτερογενείς μικροπόρους), διευκολύνει την μεταφορά των αερίων από και προς τις ενεργές θέσεις του υποστρώματος [4]. Επιπλέον, οι αυξημένες τιμές ειδικής επιφάνειας επιτρέπουν την υψηλή διασπορά των καταλυτικών κέντρων στον σκελετό του υλικού, ενώ το μεγαλύτερο πάχος τοιχωμάτων σε σχέση με τα M41S υλικά, επιφέρει βελτιωμένη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα [2]. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την σχετικά εύκολη παρασκευή και την δυνατότητα ρύθμισης των πορωδών χαρακτηριστικών, καθιστούν τα υλικά τύπου SBA-15 ιδανικές μήτρες για καταλυτικές εφαρμογές [4,5,6,7].

Ωστόσο, ο ρόλος του υποστρώματος μπορεί να είναι πιο σημαντικός, όταν οι πορώδεις μήτρες είναι σε θέση να συμμετέχουν ενεργά στις καταλυτικές αντιδράσεις [6]. Το παραπάνω, μπορεί να επιτευχθεί ενισχύοντας το ουδέτερο πυριτικό τοίχωμα

με κατάλληλα ετεροάτομα (doping), δεδομένου ότι τα αμιγώς πυριτικά υποστρώματα υπολείπονται ενεργών επιφανειακών θέσεων [4,5,6,8,9]. Η υποκατάσταση πλεγματικών ατόμων Si από επιλεγμένα κατιόντα (Zr, Ti, Al κ.ά.) οδηγεί στην δημιουργία όξινων ή και βασικών κατά Brønsted θέσεων στην διεπιφάνεια ετεροατόμου-υποστρώματος. Τα κέντρα αυτά προωθούν ακόμα περισσότερο την διασπορά της ενεργούς καταλυτικής φάσης, ενώ μπορούν να δράσουν και ως θέσεις ρόφησης-μετατροπής των αέριων ρύπων του αυτοκινήτου [1,2,3,7,10,11]. Επιπλέον, η παρουσία ετεροατόμων στον πυριτικό σκελετό ενισχύει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των ενεργά καταλυτικών κέντρων, λόγω μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στο υπόστρωμα, αυξάνοντας έτσι ακόμη περισσότερο την ενεργότητα του υλικού [8,12]. Παράλληλα, βελτιώνεται και η θερμική και υδροθερμική σταθερότητα των ενισχυμένων (doped) υλικών, καθιστώντας τα συγκεκριμένα υποστρώματα ανθεκτικά σε ιδιαίτερα απαιτητικά περιβάλλοντα, ανάλογα με εκείνα στα οποία καλείται να λειτουργήσει ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας [2,11].

Σε αυτό το πλαίσιο, παρασκευάστηκαν υποστρώματα τύπου SBA-15 εμπλουτισμένα με Al-, Ce-, Zr- και La- (doped SBA-15), καθώς και διπλά ενισχυμένα SBA-15 υλικά που συνδυάζουν την παρουσία των ετεροατόμων Zr-Ce- και Zr-La- (double doped SBA-15), αντίστοιχα. Για την ανάπτυξη των παραπάνω δομών, υιοθετήθηκαν πειραματικά πρωτόκολλα ενός ή δύο σταδίων που περιλαμβάνουν διεργασίες συν-συμπύκνωσης (pH adjusting method, acid free approach) και πορείες κατεργασίας εμπορικά διαθέσιμης σκόνης τύπου SBA-15 (post treatment). Η επιλογή των παραπάνω τεχνικών, έγινε με βάση την ευκολία κατά την σύνθεση και την δυνατότητα ενσωμάτωσης μεγαλύτερου ποσοστού ετεροατόμων στον πυριτικό σκελετό, διατηρώντας παράλληλα τα πορώδη χαρακτηριστικά του υποστρώματος του SBA-15. Σε δεύτερο χρόνο και προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του εκάστοτε ετεροατόμου στις τελικές καταλυτικές αποδόσεις, τα ενισχυμένα υποστρώματα ενεργοποιήθηκαν με Cu^{+2} και Pd^{+2} και αξιολογήθηκαν ως προς την δραστηριότητα κάτω από συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων αυτοκινήτου στο στοιχειομετρικό σημείο λειτουργίας.

5.2 Πειραματικό μέρος

Στην ενότητα που ακολουθεί, συνοψίζονται οι τεχνικές που υιοθετήθηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων υποστρωμάτων τύπου SBA-15. Ο εμπλουτισμός των υλικών με ετεροάτομο έγινε είτε “απευθείας” (in-situ), δηλαδή κατά την διάρκεια της σύνθεσης της SBA-15, είτε με κατεργασία εμπορικής SBA-15 (post treatment). Οι ενισχυμένες πορώδεις μήτρες παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μοριακές αναλογίες Si/M (Si/M= 30, 10, 5 για M: Al, Ce, Zr), ενώ για λόγους σύγκρισης συντέθηκαν επιπλέον δείγματα αναφοράς (blank). Η “in-situ” ενσωμάτωση των ετεροατόμων κατά την παρασκευή του πυριτικού υποστρώματος πραγματοποιήθηκε μέσω δύο διαφορετικών μεθόδων: (i) σύνθεση με ρύθμιση pH (pH adjusting method) και (ii) σύνθεση απουσία οξέος (acid free method). Στην πρώτη μέθοδο, ο σχηματισμός της μεσοδομής προηγείται της εισαγωγής του ετεροατόμου, σε αντίθεση με την δεύτερη τεχνική, όπου η ενσωμάτωση γίνεται σε ένα και μόνο πειραματικό βήμα.

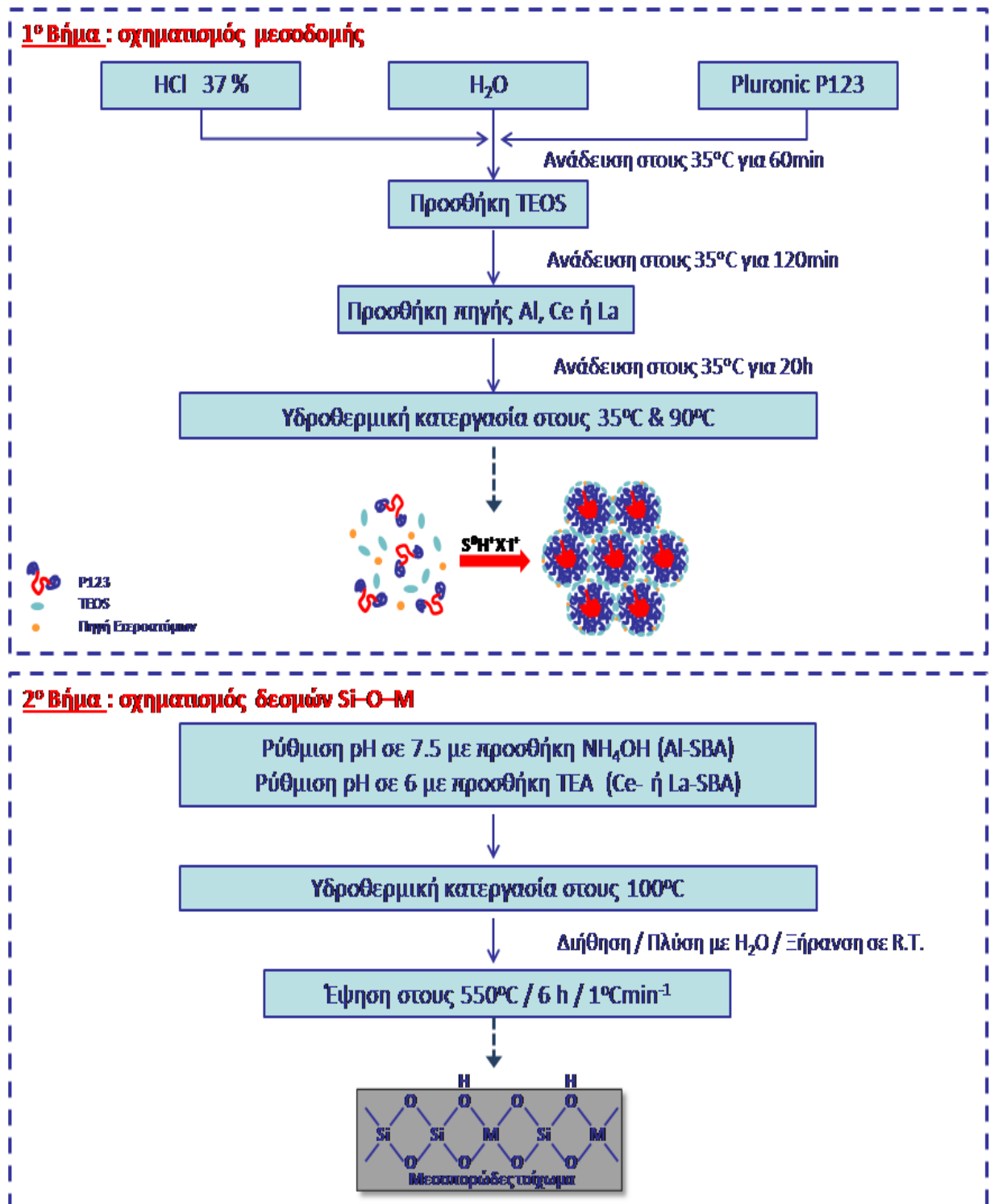
Από την άλλη πλευρά, η κατεργασία εμπορικής SBA-15 (post treatment) με πρόδρομες ενώσεις ετεροατόμων έλαβε χώρα με μεθόδους εμποτισμού (Wet και Excess solvent impregnation). Ακολούθησε εκτενής χαρακτηρισμός των υποστρωμάτων για τον προσδιορισμό του βαθμού ενσωμάτωσης των ετεροατόμων στην πορώδη μήτρα, αλλά και των δομικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι τελικοί καταλύτες, προέκυψαν μετά από εναπόθεση Cu^{+2} ή Pd^{+2} σε επιλεγμένα ενισχυμένα πορώδη υποστρώματα με την μέθοδο του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού.

5.2.1 “Απευθείας” σύνθεση (in-situ synthesis) ενισχυμένων & διπλά ενισχυμένων (doped & double-doped) υποστρωμάτων SBA-15

5.2.1.1 Σύνθεση Al, Ce & La-SBA με την μέθοδο ρύθμισης pH (pH adjusting method)

Η μέθοδος ρύθμισης pH που υιοθετήθηκε για την παρασκευή των υποστρωμάτων Al-, Ce- και La-SBA-15 περιλαμβάνει δύο στάδια (Σχήμα 67). Στο πρώτο βήμα, το κατά συστάδες συμπολυμερές Pluronic P123 (3g) προστίθεται υπό ανάδευση σε 80.55ml H_2O και 15ml HCl, σε θερμοκρασία 35°C. Μετά την πλήρη διάλυση του, ακολουθεί

στάγδην προσθήκη του TEOS (6.78ml) και το μίγμα αφήνεται για περαιτέρω ανάδευση στην ίδια θερμοκρασία.



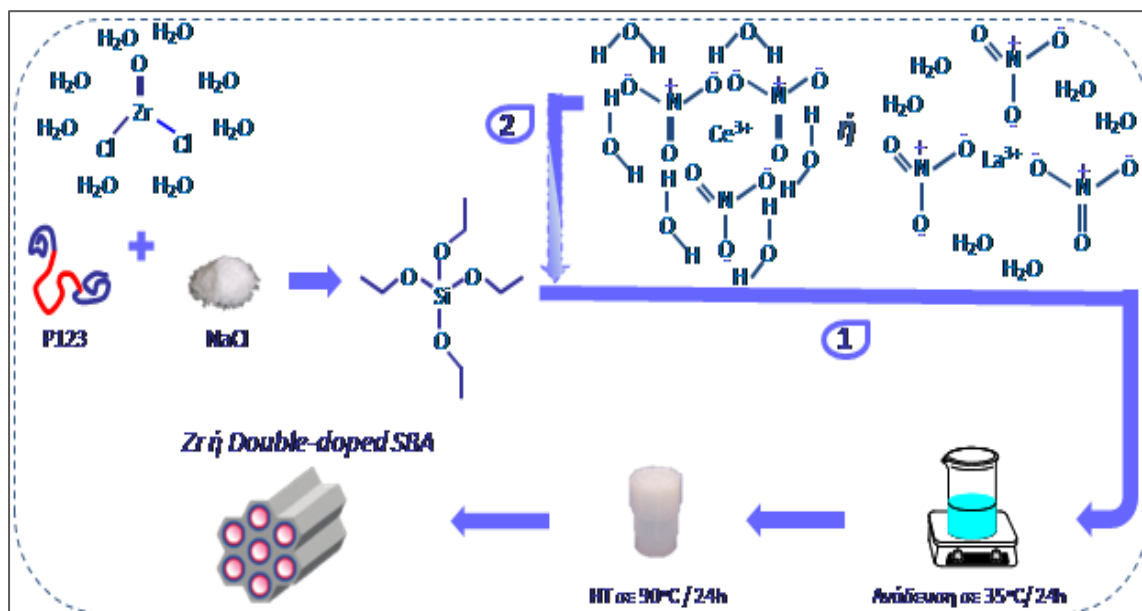
Σχήμα 67: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ρύθμισης pH για την παρασκευή των υποστρωμάτων Al-, Ce- & La-SBA.

Στη συνέχεια, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα πρόδρομης ένωσης ετεροατόμου $\{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O, Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ή $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\}$ για την επίτευξη της επιθυμητής αναλογίας Si/M, που συνοδεύεται από υδροθερμική κατεργασία αρχικά στους 35°C (20h) και στην συνέχεια στους 90°C (24h). Σε αυτό το στάδιο σχηματίζεται η εξαγωνικώς οργανωμένη μεσοπορώδης δομή (αλληλεπιδράσεις τύπου $N^0H^+X^+S^+$), ενώ τα ετεροάτομα βρίσκονται υπό μορφή κατιόντων, λόγω των έντονα όξινων συνθηκών. Τα κατιόντα αυτά βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο μίγμα, με πιο πιθανή την διείσδυση τους στην ενδιάμεση περιοχή μεταξύ του επιφανειοδραστικού και της πυριτίας. Η ενσωμάτωση τους στο πυριτικό τοίχωμα πραγματοποιείται στο δεύτερο βήμα, κατά το οποίο το pH του αντιδρώντος μίγματος τροποποιείται από ισχυρώς όξινο (pH≈0) σε ασθενώς αλκαλικό (pH≈7.5) για την σύνθεση των Al-SBA υλικών ή σε ασθενώς όξινο (pH≈6) για τα υλικά Ce- και La-SBA. Ο μηχανισμός ενσωμάτωσης βασίζεται στη δημιουργία μεταλλικών οξυγονούχων ενώσεων και την συμπύκνωση τους με γειτονικές επιφανειακές σιλανοομάδες, μέσω ανάπτυξης δεσμών τύπου M-O-Si [13]. Ακολουθεί δεύτερη υδροθερμική κατεργασία στους 100°C (48h για Al-SBA, 24h για Ce- & La-SBA), που συνοδεύεται από φυγοκέντρηση του μίγματος, πλύση του στερεού με H₂O και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (RT). Η απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου και ο σχηματισμός των ενισχυμένων υποστρωμάτων λαμβάνουν χώρα κατά το τελικό στάδιο της θερμικής κατεργασίας στους 550°C με αέρα (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: 1°C/min, παραμονή: 6h, ροή Air: 100ml/min).

5.2.1.2 Σύνθεση Zr-, Ce/Zr & La/Zr-SBA απουσία οξέος (acid free method)

Στο Σχήμα 68, περιγράφεται η σύνθεση απουσία οξέος που εφαρμόστηκε για την παρασκευή των υποστρωμάτων Zr-, Zr/Ce- και Zr/La-SBA. Κατά την εν λόγω απλή και «πράσινη» μέθοδο, η απαραίτητη οξύτητα για τον σχηματισμό του μεσοπορώδους σκελετού προκύπτει από την υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, και όχι από την χρήση ανόργανων οξέων (π.χ. HCl). Μια τυπική σύνθεση Zr-SBA, περιλαμβάνει την προσθήκη του TEOS (5.627ml) σε υδατικό διάλυμα (100ml) που περιέχει Pluronic P123 (2.49g), NaCl (1.47g) και κατάλληλη ποσότητα πρόδρομης ένωσης $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ για την επίτευξη της επιθυμητής αναλογίας Si/M (Πορεία 1).

Όλο το σύστημα διατηρείται στους 35°C σε ήπια ανάδευση. Η παρουσία του NaCl στο μίγμα, έχει ως στόχο την βελτίωση της μεσοδομής στις επικρατούσες συνθήκες pH. Μετά την υδροθερμική κατεργασία του μίγματος στους 90°C, το προκύπτον στερεό πλένεται με H₂O και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 68: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης απουσίας οξέος για την παρασκευή υποστρωμάτων Zr-, Zr/Ce- & Zr/La-SBA.

Για την σύνθεση των διπλά ενισχυμένων υλικών, είναι απαραίτητη η εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας Ce(NO₃)₃·6H₂O ή La(NO₃)₃·6H₂O λίγο μετά την προσθήκη της πηγής πυριτίου (TEOS) (Si/Ce=10, Si/La=10) (Πορεία 2). Οι ήπια όξινες συνθήκες που δημιουργούνται λόγω της υδρόλυσης του ZrOCl₂·8H₂O στο αρχικό μίγμα σύνθεσης, διευκολύνουν την ενσωμάτωση των Ce⁺³ και La⁺³ στην πυριτική μήτρα. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, τα τελικά ενισχυμένα υποστρώματα προέκυψαν μετά από θερμική κατεργασία των υλικών με αέρα στους 550°C για 6h (ρυθμός 1°Cmin⁻¹).

5.2.2 Κατεργασία υποστρώματος SBA-15 με μεθόδους εμποτισμού (post-treatment)

5.2.2.1 Σύνθεση La-SBA με εμποτισμό περίσσειας διαλύτη (Excess Solvent Impregnation-E.S.I.)

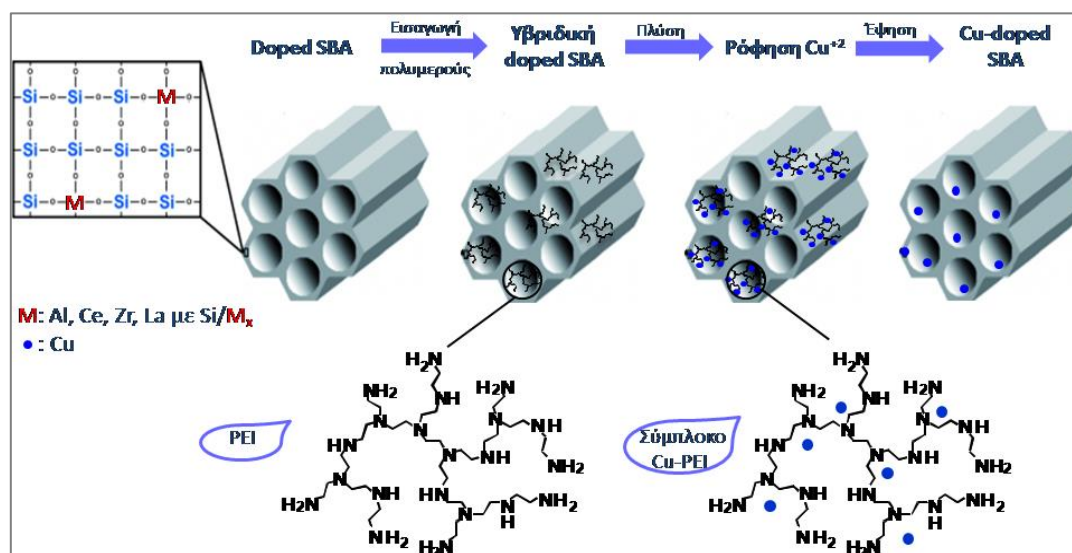
Για την παρασκευή των υλικών La-SBA-15 με εμποτισμό περίσσειας διαλύτη (excess solvent impregnation), προηγείται η διάλυση ποσότητας $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 50ml διαπεσταγμένου H_2O σε θερμοκρασία δωματίου ($\text{Si}/\text{La}=5,10$). Εν συνεχεία, στο ομογενές διάλυμα διασπείρεται απαερωμένη εμπορική σκόνη SBA-15 (0.5g) και το προκύπτων μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για επιπλέον ~15h. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος για την ανάκτηση του στερεού, πλύση με H_2O και ξήρανση του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου.

5.2.2.2 Σύνθεση La-doped SBA με υγρό εμποτισμό (Wet Impregnation -W.I)

Στην ίδια περίπου λογική, εφαρμόζοντας την τεχνική του απλού υγρού εμποτισμού (wet impregnation) απαιτείται αρχικά η σταδιακή προσθήκη υδατικού διαλύματος $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με τελικό όγκο 1.8ml σε απαερωμένη εμπορική σκόνη SBA-15 (0.5g). Μεταξύ των προσθηκών, το μίγμα αναδεύεται έντονα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, η διαβρεγμένη σκόνη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για ~15min και εν συνεχεία ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Και στις δύο περιπτώσεις εμποτισμού που περιγράφηκαν, τα τελικά υποστρώματα προέκυψαν μετά από έψηση σε αέρα στους 550°C για 6h (ρυθμός 1°Cmin⁻¹).

5.2.3 Παρασκευή καταλυτικών συστημάτων CuO & PdO σε ενισχυμένα υποστρώματα τύπου SBA-15.

Η ενεργοποίηση των ενισχυμένων υποστρωμάτων με νανοσωματίδια Cu ή Pd, γίνεται κατά τρόπο ανάλογο με εκείνο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4 (§4.2.1 και §4.2.2). Συνοπτικά, η τεχνική του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού πραγματοποιείται σε τρία στάδια που περιλαμβάνουν: την σταδιακή προσθήκη περίσσειας υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς σε απαερωμένη σκόνη ενισχυμένου υποστρώματος SBA (~3.5ml πολυμερούς/g σκόνης), την πλύση της υβριδικής σκόνης με H₂O για την απομάκρυνση του πολυμερούς από την εξωτερική επιφάνεια της μήτρας, και τον εμποτισμό του υλικού σε διάλυμα πρόδρομης ένωσης μετάλλου (Σχήματα 69 και 70).

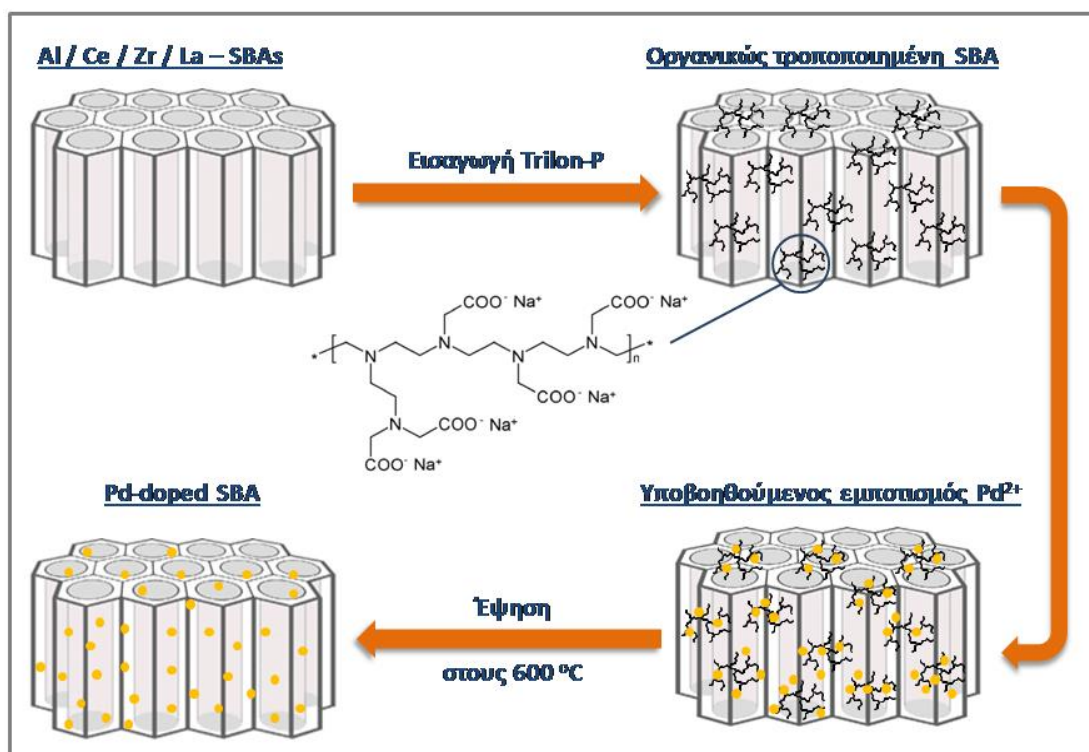


Σχήμα 69: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού καταλυτικών υλικών Cu σε ενισχυμένο υπόστρωμα SBA με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό.

Στην περίπτωση των καταλυτικών συστημάτων με χαλκό, η υβριδική σκόνη προκύπτει χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα πολυαιθυλενιμίνης (Mw=2000, 42%w/w), και προστίθεται σε υδατικό διάλυμα Cu(NO₃)₂•3H₂O συγκέντρωσης 10000ppm. Αμέσως μετά την προσθήκη του στερεού, το pH του διαλύματος ρυθμίζεται σε ~4.5 για την αποφυγή της καταβύθισης του μετάλλου με την μορφή υδροξειδίων και προκειμένου να ευνοηθεί η δημιουργία συμπλόκων με τα ενεργά

κέντρα του πολυμερούς (αναλογία ρόφησης: 100mg σκόνης/100ml διαλύματος) (Σχήμα 69).

Για την παρασκευή των υλικών με παλλάδιο εφαρμόστηκε το πολυμερές Trilon-P (42%) ως ροφητής μεταλλοκατιόντων (Σχήμα 70). Προκειμένου να διατηρηθεί το ποσοστό φόρτισης σε χαμηλά επίπεδα, αυξήθηκε η ποσότητα της σκόνης που εισάγεται στο διάλυμα παλλαδίου (αναλογία ρόφησης: 350mg σκόνης/100ml διαλύματος, αντί για 100mg σκόνης/100ml διαλύματος) και ο εμποτισμός της πραγματοποιείται σε υδατικό διάλυμα $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ μικρής συγκέντρωσης (7ppm) (Σχήμα 70). Το pH της ρόφησης διατηρήθηκε σε ~3.5. Όπως και στην περίπτωση των καταλυτών Cu και Pd-SBA-15, τα συστήματα με ενισχυμένα υποστρώματα SBA προέκυψαν μετά από έψηση σε αέρα στους 600°C για 3h (ρυθμός 3°Cmin⁻¹).



Σχήμα 70: Απεικόνιση πορείας σχηματισμού καταλυτικών υλικών Pd σε ενισχυμένο υπόστρωμα SBA με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό.

5.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.3.1 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Al-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων Cu/Al-SBA-15.

Στην συγκεκριμένη ενότητα, περιγράφονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού υποστρωμάτων Al-SBA-15 με διαφορετικές αναλογίες αργιλίου (Si/Al=30, 10, 5). Στόχος, είναι η δημιουργία μιας πορώδους μήτρας με επαρκείς όξινες θέσεις που θα ενισχύσει την απόδοση της καταλυτικής δράσης των υλικών. Με την βοήθεια διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης Al^{+3} στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά της SBA-15. Τέλος, η αποτίμηση των επιδόσεων του υλικού στην κατάλυση γίνεται μετά την εναπόθεση χαλκού στο δείγμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ετεροάτομο.

5.3.1.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR)

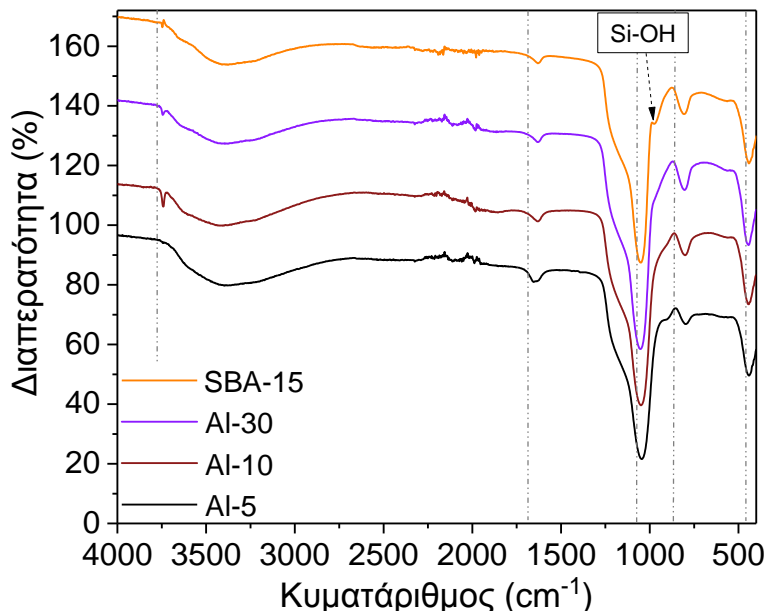
Στον Πίνακα 12 συνοψίζονται τα ποσοστά αργιλίου στα ενισχυμένα υποστρώματα, όπως προσδιορίστηκαν με την βοήθεια των τεχνικών φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και μικροανάλυσης ηλεκτρονίων (EPMA).

Πίνακας 12: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με αργίλιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & χαλκό.

Δείγμα	Si/Al _{δ/τος}	Si/Al _{στερεό} (AAS/EPMA)	Cu (%wt.)	SSA (m ² /g)	Avg. PD (nm)	TPV (cm ³ /g)	d ₁₀₀	Wt (nm)
SBA-15	-	-	-	718	4.76	0.86	8.59	5.16
Al-SBA-blank	-	-	-	496	10.72	1.33	9.74	0.52
Al-30	30	49.2 / 35.5	-	464	10.86	1.26	9.47	0.08
Al-10	10	11.3 / 11	-	417	9.17	0.96	9.28	1.55
Al-5	5	6.1 / 4.8	-	372	7.55	0.7	9.05	2.90
Cu/Al-5	5	6.1 / 4.8	3.5	350	7.44	0.65	8.78	2.70

Οι τιμές που λαμβάνονται αποκαλύπτουν την αποτελεσματικότητα του πειραματικού πρωτοκόλλου ως προς την ενσωμάτωση του ετεροατόμου, δεδομένης της σύγκλισης των τιμών περιεκτικότητας του αργιλίου στο αρχικό διάλυμα και το τελικό προϊόν. Η επιτυχής ανάπτυξη του υποστρώματος και η ενσωμάτωση ατόμων Al στον πυριτικό σκελετό επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεράυθρου. Στο Σχήμα 71, παρατίθενται συγκριτικά τα φάσματα FT-IR των υλικών με διαφορετικές αναλογίες Si/Al, μαζί με το αντίστοιχο της SBA-15.

Στο δείγμα αναφοράς (SBA-15), η ευρεία κορυφή που εντοπίζεται στα 3400cm^{-1} και ο ώμος στα 970cm^{-1} οφείλονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης -OH, μεμονωμένων ομάδων Si-OH που δεν έχουν πολυμεριστεί. Από την άλλη πλευρά, η μικρή κορυφή στα 1635cm^{-1} είναι αποτέλεσμα δονήσεων κάμψης των νH-O-H. Η έντονη απορρόφηση στην περιοχή των 1050cm^{-1} μαζί με τον ώμο που σχηματίζεται στα 1220cm^{-1} , και η λιγότερο έντονη κορυφή στα 800cm^{-1} σχετίζονται με αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O-Si, αντίστοιχα. Τέλος, ο ευρύς ώμος στα 580cm^{-1} και η κορυφή στα 450cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-OH και Si-O-Si, αντίστοιχα [14,15].



Σχήμα 71: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών Al-SBA & SBA-15.

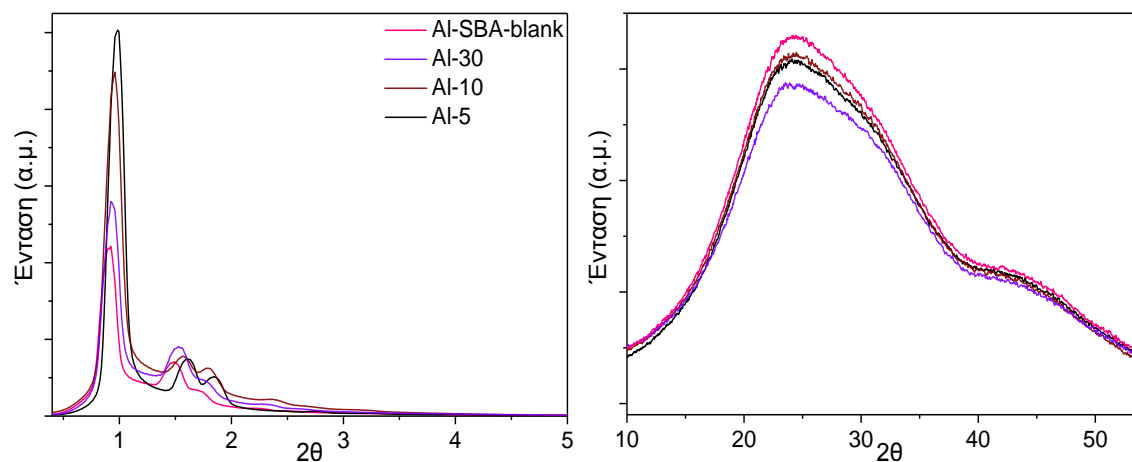
Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 71, τα ενισχυμένα υποστρώματα εμφανίζουν όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης (stretching vibration) και κάμψης (bending vibration) των δεσμών του πυριτικού πλέγματος.

Εντούτοις, μειώνοντας την αναλογία Si/Al παρατηρείται εμφανής ελάττωση στην ένταση της μικρής κορυφής στα 970cm^{-1} . Το παραπάνω, είναι αποτέλεσμα αντίστοιχης μείωσης του αριθμού των ελεύθερων σιλανοομάδων λόγω συμμετοχής τους στις αντιδράσεις συμπύκνωσης με οξυγονούχες ενώσεις του αργιλίου [2]. Αύξηση της ποσότητας αργιλίου στο αντιδρών μίγμα, οδηγεί σε σταδιακή ελάττωση και τελική έκλειψη της εν λόγω κορυφής από το φάσμα.

Η τεχνική της AAS χρησιμοποιήθηκε επιπλέον για τον υπολογισμό του ποσοστού φόρτισης σε χαλκό, του υποστρώματος με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα αργιλίου (δείγμα Al-5). Από τα αποτελέσματα, προκύπτει πως η τελική φόρτιση σε μέταλλο ανέρχεται σε 3.5%wt. (Πίνακας 12).

5.3.1.2 Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 72 απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υποστρωμάτων με αργίλιο, μαζί με εκείνα του υλικού που παρασκευάστηκε στις ίδιες συνθήκες, χωρίς την προσθήκη του ετεροατόμου (δείγμα αναφοράς: Al-SBA-blank).

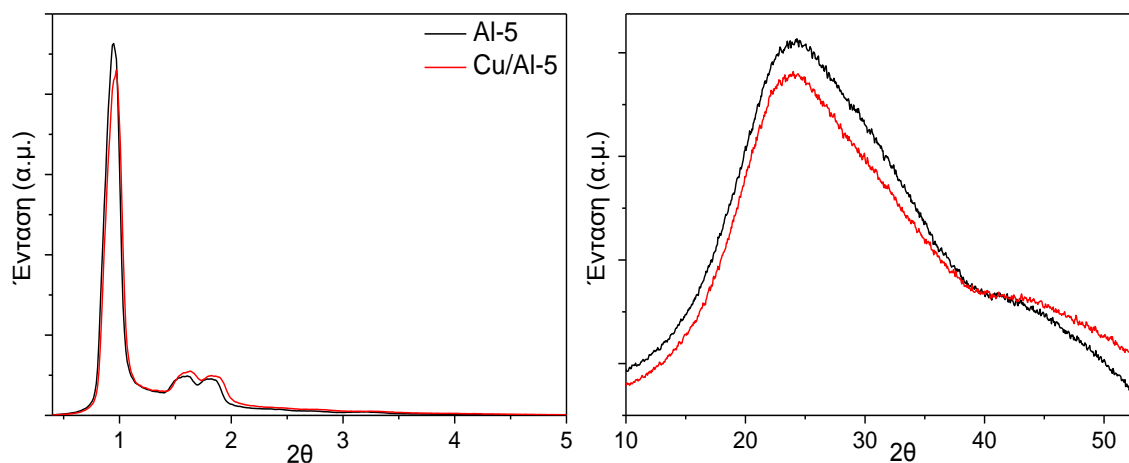


Σχήμα 72: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Al-SBA & του δείγματος αναφοράς (Al-SBA-blank).

Σε μικρές γωνίες, όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις τρεις χαρακτηριστικές ανακλάσεις κατά Bragg (100, 110, 200), υπογραμμίζοντας διατήρηση της $r6mm$ συμμετρίας του SBA-15 [4,16]. Η ενσωμάτωση μεγαλύτερου ποσοστού Al, οδηγεί σε μετατόπιση της κορυφής {100} προς μεγαλύτερες τιμές 2θ και ελάττωση της πλεγματικής απόστασης d_{100} [13] (Πίνακας 12). Επιπλέον, η ένταση της κύριας κορυφής καθώς και

οι σχετικές εντάσεις μεταξύ των παραπάνω κορυφών αυξάνονται με μείωση της αναλογίας Si/Al, επισημαίνοντας πως η ομοιομορφία και δομική διευθέτηση των υλικών βελτιώνονται βαθμιαία τόσο σε μικρή, όσο και ευρεία κλίμακα [4].

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η τιμή του pH κατά το δεύτερο συνθετικό στάδιο της μεθόδου έχει καθοριστική σημασία καθώς επιδρά δραστικά στα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού. Συγκεκριμένα έχει αναφερθεί ότι οι ήπιες αλκαλικές συνθήκες, οδηγούν σε υλικά με μερικώς ή ολικώς αλλοιωμένα δομικά χαρακτηριστικά [13]. Τα παραπάνω ευρήματα επιβεβαιώνονται και στην παρούσα μελέτη, καθώς στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς, η τιμή pH=7.5 προκαλεί -μεταξύ άλλων- μεγέθυνση των πόρων και μείωση του πάχους τοιχωμάτων (σύγκριση δειγμάτων Al-SBA-blank και SBA-15 (Πίνακας 12). Ωστόσο, η ενσωμάτωση ατόμων Al^{+3} στην πορώδη δομή, οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του πάχους τοιχωμάτων (Wt) που συνοδεύεται από ελάττωση της διαμέτρου πόρων. Ως εκ τούτου, η εισαγωγή ετεροατόμων στο δίκτυο του SBA-15 προφυλάσσει την ήδη σχηματισμένη μεσοδομή από τις επικρατούσες συνθήκες pH και ενισχύει την εξαγωνική οργάνωση των μεσοπόρων.



Σχήμα 73: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) του υποστρώματος Al-5 & του καταλύτη με Cu.

Στην περιοχή των μεγάλων τιμών 2θ (Σχήμα 72), όλα τα υλικά εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή στις 22° , που υποδεικνύει την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος. Η απουσία κορυφών που σχετίζονται με κρυσταλλική φάση της $\gamma-Al_2O_3$, είναι ενδεικτική της πιθανής ενσωμάτωσης και της ομοιομορφης διασποράς του αργιλίου στον πυριτικό σκελετό, ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις ετεροατόμου [4].

Η εισαγωγή του χαλκού δεν επηρεάζει την δομική περιοδικότητα του αρχικού υποστρώματος, καθώς στο διάγραμμα του καταλυτικού υλικού διακρίνονται όλες οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις κατά Bragg, με ελαφρώς μειωμένη ένταση (Σχήμα 73). Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών προς μεγαλύτερες γωνίες υποδηλώνοντας μείωση στην τιμή της χαρακτηριστικής παραμέτρου d_{100} (Πίνακας 12). Η εν λόγω ελάττωση της πλεγματικής απόστασης, αποδίδεται βιβλιογραφικά στην επιτυχή ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στα κανάλια του υποστρώματος [17]. Στην περιοχή των μεγάλων τιμών 2θ , η απουσία κορυφών της κρυσταλλικής φάσης του τενορίτη (CuO) υποδηλώνει το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων (μικρότερο από το όριο ανίχνευσης) και την υψηλή διασπορά του μετάλλου στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου, όπως επιβεβαιώνεται και στην συνέχεια από μετρήσεις TEM στο υλικό.

5.3.1.3 Μελέτη πορώδων χαρακτηριστικών (N_2 adsorption porosimetry)

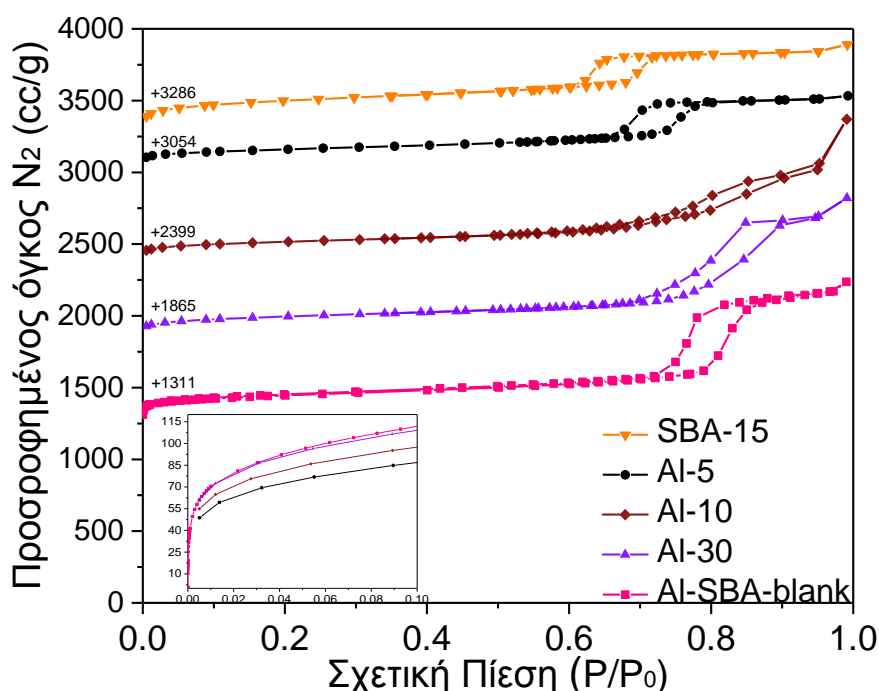
Η πορώδης δομή των υλικών, μελετήθηκε με πειράματα προσρόφησης N_2 στους 77K. Στο Σχήμα 74, απεικονίζονται οι ισόθερμες των δειγμάτων Al-SBA-15 και οι αντίστοιχες των αμιγώς πυριτικών υποστρωμάτων (SBA-15 και Al-SBA-blank). Επιπλέον, στον Πίνακα 12 συγκεντρώνονται οι τιμές παραμέτρων που αφορούν πορώδη χαρακτηριστικά.

Οι μορφές των ισόθερμων, δηλώνουν ότι όλα τα υλικά εμφανίζουν την τυπική 2D μεσοπορώδη δομή, με μεγάλες ειδικές επιφάνειες και εξαγωνική διευθέτηση πόρων κυλινδρικού σχήματος (Σχήμα 74). Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε ισόθερμους τύπου IV και συνοδεύονται από βρόχο υστέρησης H1 (IUPAC).

Η αρχική προσρόφηση σε χαμηλές σχετικές πιέσεις ($P/P_0 \leq 0.01$), σχετίζεται με πλήρωση των μικροπόρων (δείγματα SBA-15, Al-SBA-blank), ενώ η αύξηση της ποσότητας ροφημένου N_2 σε τιμές πλησίον της μονάδας ($P/P_0 \geq 0.95$), που εμφανίζεται στο σύνολο των δειγμάτων, δηλώνει την ύπαρξη πορώδους λόγω υφής (textural porosity) (Σχήμα 74).

Τόσο το σχήμα, όσο και η θέση της υστέρησης στις ισόθερμους των υλικών αποκλίνουν μεταξύ τους, υπογραμμίζοντας διαφορές στην ομοιομορφία του πορώδους δικτύου και το μέγεθος των καναλιών. Πιο αναλυτικά, στο δείγμα SBA-

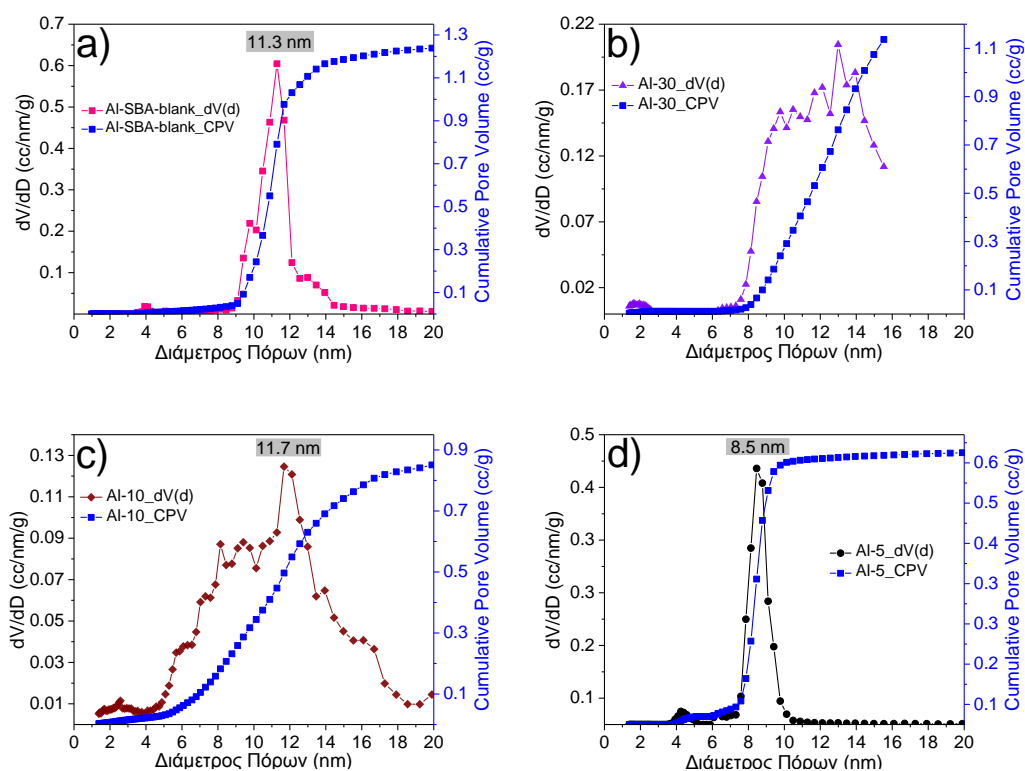
15, ο καλάρισμένος βρόχος και η απότομη κλίση των κλάδων ισόθερμου ($0.6 \leq P/P_0 \leq 0.75$), ανακλούν μια στενή κατανομή στο μέγεθος πόρων του υλικού (μέγιστο στα 7nm). Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή δεύτερης υδροθερμικής κατεργασίας σε αλκαλικές συνθήκες pH (δείγμα Al-SBA-blank), έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας πιο ευρείας και όχι καλώς σχηματισμένης υστέρησης, μετατοπισμένης σε μεγαλύτερες τιμές P/P_0 . Οι παρατηρήσεις αυτές, επιβεβαιώνονται και από τις καμπύλες μεγέθους πόρων (PSD), όπως υπολογίστηκαν από τον κλάδο εκρόφησης N_2 (Σχήμα 75).



Σχήμα 74: Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 αμιγώς πυριτικών (SBA-15, Al-SBA-blank) & των υποστρωμάτων με αργίλιο. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N_2 σε χαμηλές P/P_0 , δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH.

Στην περίπτωση του δείγματος Al-SBA-blank, η κύρια κορυφή εντοπίζεται στα 11.3nm και πλαισιώνεται από δύο μικρότερους ώμους. Παράλληλα, παρατηρείται μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας που συνοδεύεται από ανάλογη αύξηση του συνολικού όγκου πόρων, σε σύγκριση με το δείγμα SBA-15 που παρασκευάστηκε σε αποκλειστικά όξινες συνθήκες, χωρίς το στάδιο ρύθμισης του pH (Πίνακας 12). Τα παραπάνω, αποδεικνύουν πως η επικράτηση ασθενώς αλκαλικών συνθηκών pH κατά την σύνθεση επηρεάζει αρνητικά τα πορώδη χαρακτηριστικά υλικών τύπου SBA-15, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD.

Η υποβάθμιση της πορώδους δομής που παρατηρείται στο δείγμα Al-SBA-blank - σε σχέση πάντα με τις τιμές που επιδεικνύει η SBA-15 - είναι αποτέλεσμα συνδυασμού διεργασιών που συμβαίνουν κατά την παρασκευή του πυριτικού υποστρώματος στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες (2^ο υδροθερμικό βήμα, 100°C, αύξηση πίεσης στο αυτόκλειστο, pH=7.5, 48h). Στην βιβλιογραφία, αναφέρεται πως αύξηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου υδροθερμικής κατεργασίας οδηγεί σε μεγέθυνση των πόρων και μείωση του πάχους των πυριτικών τοιχωμάτων [16].



Σχήμα 75: Κατανομές $dV/d\log D$ & CCPS δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a) Al-SBA-blank, b) Al-30, c) Al-10 & d) Al-5.

Η παρατηρούμενη αύξηση στην διάμετρο των πόρων, είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας μικκυλίων μεγαλύτερου μεγέθους από το μη ιονικό συμπολυμερές Pluronic P123, σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας [16,18]. Εκτός αυτού, η παρουσία ιόντων OH^- στο δεύτερο συνθετικό στάδιο της μεθόδου, συντελεί στην υδρόλυση των ήδη σχηματισμένων επιφανειακών δεσμών Si-O-Si, οδηγώντας σε μερική διάλυση των πυριτικών τοιχωμάτων και ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της διαμέτρου πόρων, συρρικνώνοντας παράλληλα την μεσοπορώδη δομή [4,13,20,21,22]. Η υποβάθμιση της δομής οδηγεί με την σειρά της σε μείωση της

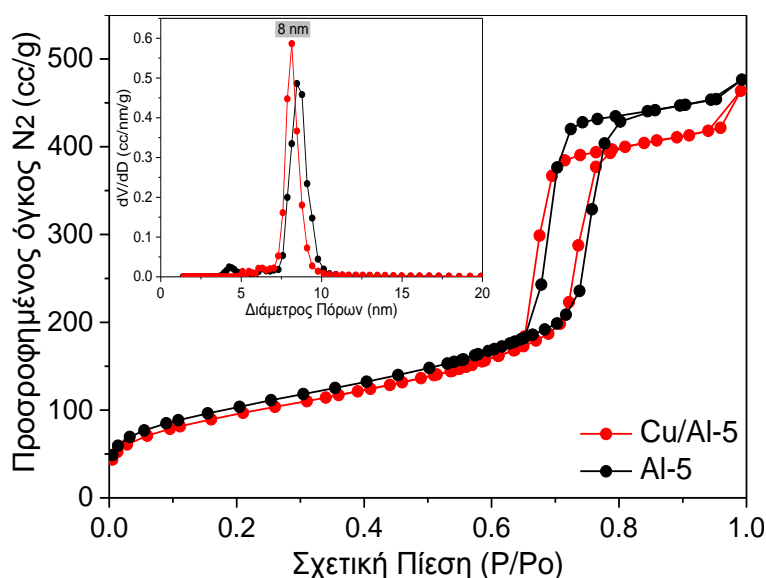
ειδικής επιφάνειας, η οποία ενισχύεται περαιτέρω από την μερική αφυδάτωση των συστάδων PEO, που λαμβάνει χώρα στις συνθήκες που επικρατούν. Αποτέλεσμα του τελευταίου, είναι η περιορισμένη διείσδυση των εν λόγω ομάδων στο πυριτικό τοίχωμα και κατ' επέκταση η μειωμένη δημιουργία μικροπορώδους που συνεισφέρει στην επιφάνεια [16,18,19].

Σχετικά με την σειρά των υποστρωμάτων με αργίλιο, φαίνεται πως ο σταδιακός εμπλουτισμός σε ετεροάτομο οδηγεί σε βαθμιαία βελτίωση των χαρακτηριστικών της υστέρησης (Σχήμα 74). Συγκεκριμένα, αναφέρεται η ισόθεμος του δείγματος Al-5 που φέρει βρόχο παρόμοιας γεωμετρίας με τον αντίστοιχο του SBA-15 υλικού. Η θέση δε της υστέρησης, εντοπίζεται σε συνεχώς μικρότερες τιμές σχετικής πίεσης όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ετεροάτομο. Από τα παραπάνω, συνάγεται πως μείωση της αναλογίας Si/Al, οδηγεί στην ανάπτυξη μιας πιο ομοιόμορφης και στενής κατανομής πόρων μικρότερου μεγέθους. Σημειώνεται, πως ο βρόχος που σχηματίζεται στην καμπύλη του υποστρώματος Al-5 εντοπίζεται σε τιμές P/P_0 ενδιάμεσες εκείνων που εμφανίζουν τα υλικά SBA-15 και Al-SBA-blank (Σχήμα 74, Πίνακας 12).

Η επιβεβαίωση των παραπάνω, έρχεται μετά από παρατήρηση των αντίστοιχων καμπύλων κατανομής πόρων (Σχήμα 75). Η ευρεία κατανομή στην μεσοπορώδη περιοχή που εμφανίζει το δείγμα Al-30 σταδιακά στενεύει, ενώ το μέγιστο της καμπύλης μετακινείται σε πόρους μικρότερης διαμέτρου, όσο αυξάνεται το ποσοστό του αργιλίου. Ταυτόχρονα, παρατηρείται ανάλογη ελάττωση στις τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων καθώς και στο κλάσμα μικροπόρων, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε ετεροάτομο (Σχήμα 74 ένθετο, Πίνακας 12 δείγματα Al-30 έως Al-5).

Σε γενικές γραμμές, η αύξηση της τιμής pH κατά την σύνθεση των ενισχυμένων μεσοδομών, επηρεάζει με δύο τρόπους την χημεία του αντιδρώντος μίγματος. Αφενός ευνοείται ο σχηματισμός των ενώσεων $Al(OH)_4^-$ που συμμετέχουν στους δεσμούς Si-O-Al, αφετέρου μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφανειοδραστικού/ πυριτίας που είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό της μεσοδομής [4,13,21,23]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Al, ο μικρός αριθμός ατόμων στο αντιδρών μίγμα καθιστά ανεπαρκή την προφύλαξη των σκελετικών δεσμών Si-O-Si (δείγματα Al-30 και Al-10). Αντιθέτως, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αργιλίου η παρουσία περισσότερων ετεροατόμων πάνω ή κοντά στην επιφάνεια των τοιχωμάτων φαίνεται πως

προφυλάσσει περισσότερο την δομή (Σχήμα 75) [24]. Ως εκ τούτου, μειώνοντας την αναλογία Si/Al σε 5 προκαλείται μεγαλύτερη κάλυψη του σκελετού και υδροθερμική προστασία του πορώδους δικτύου, οδηγώντας στον σχηματισμό μιας πιο ομοιόμορφης και στενής κατανομής πόρων (δείγμα Al-5) [4,25]. Επιπλέον, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας πρόδρομου άλατος $\{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O\}$ αυξάνει την ιονική ισχύ του διαλύματος, ενισχύοντας παράλληλα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων PEO και των ανόργανων ενώσεων [4,26,27]. Έτσι, προωθείται η αυτοοργάνωση των μικκυλίων και η μεγάλου εύρους εξαγωνική διευθέτηση των μεσοπόρων, όπως φάνηκε και στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Al-5.



Σχήμα 76: Ισόθερμοι Προσρόφησης N_2 του υποστρώματος Al-5 & του καταλύτη με Cu. Ένθετο: Κατανομές $dV/d\log D$.

Η σταδιακή μείωση που παρατηρείται στο μέγεθος των πόρων με αύξηση της περιεκτικότητας σε ετεροάτομο, μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή δημιουργία ενός συνεκτικού στρώματος αργιλίου που προστατεύει τον πυριτικό σκελετό αποτρέποντας την διάλυση του, καθώς και στο μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης αργιλίου, υπόθεση που επιβεβαιώνεται και από την βαθμιαία αύξηση στο πάχος τοιχωμάτων [2,7] (Πίνακας 12). Στην περίπτωση του δείγματος Al-5 η δημιουργία πιο συνεκτικού προστατευτικού στρώματος Al, σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση θεικών ιόντων, τα οποία προωθούν τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης της πυριτίας, οδηγούν στην παρουσία λιγότερου μικροπορώδους, γεγονός που εξηγεί

και την βαθμιαία πτώση των τιμών της ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 74, Πίνακας 12) [2].

Στο Σχήμα 76 απεικονίζεται η ισόθερμος προσρόφησης N_2 του καταλυτικού δείγματος που περιέχει χαλκό σε συνδυασμό με την αντίστοιχη του μητρικού υποστρώματος. Όπως φαίνεται, και τα δύο υλικά εμφανίζουν καμπύλες τύπου IV και υστέρηση H1 (IUPAC). Η ομοιότητα των δύο ισόθερμων προσρόφησης σε όλο το εύρος σχετικών πιέσεων, υπογραμμίζει την διατήρηση της πορώδους δομής μετά την εναπόθεση του μετάλλου.

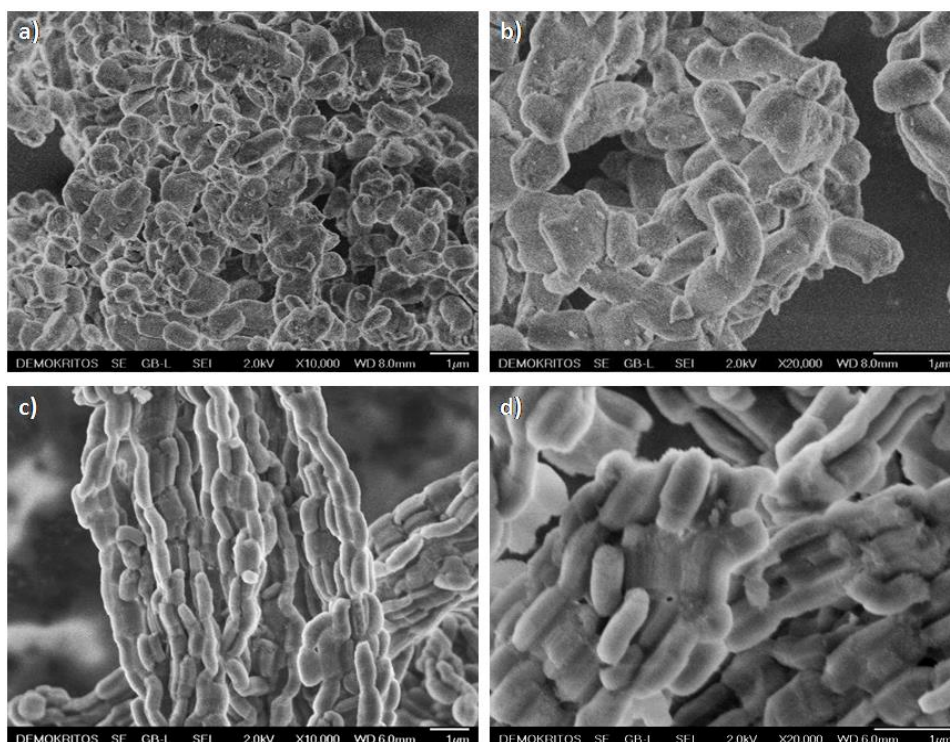
Η εισαγωγή του χαλκού επιφέρει μείωση στην ειδική επιφάνεια και το συνολικό όγκο πόρων της τάξης του 6% και ~7% αντίστοιχα, ενώ παρατηρείται και μικρή μετατόπιση της καμπύλης κατανομής των πόρων σε μικρότερες τιμές διαμέτρου (Πίνακας 12). Συγκεκριμένα, η PSD καμπύλη του καταλυτικού υλικού εμφανίζει μια στενή κατανομή στα 8nm, ενώ εκλείπουν κορυφές που αφορούν μικρότερους πόρους του αρχικού υποστρώματος (4.2nm), προκαλώντας έτσι και την παρατηρούμενη πτώση της τιμής της ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 76) [7]. Η ελάττωση στις τιμές μέσης διαμέτρου και συνολικού όγκου πόρων - σε συνδυασμό τα αποτελέσματα XRD και TEM - επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων CuO στο εσωτερικό πορώδες δίκτυο του υλικού, χωρίς την ανάπτυξη φαινομένων φραξίματος πόρων.

5.3.1.4 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM & TEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών μελετήθηκαν μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι μικρογραφίες SEM του δείγματος SBA-15, απεικονίζουν σωματίδια ακανόνιστου σχήματος και διαφορετικού μεγέθους (Σχήμα 77a-b).

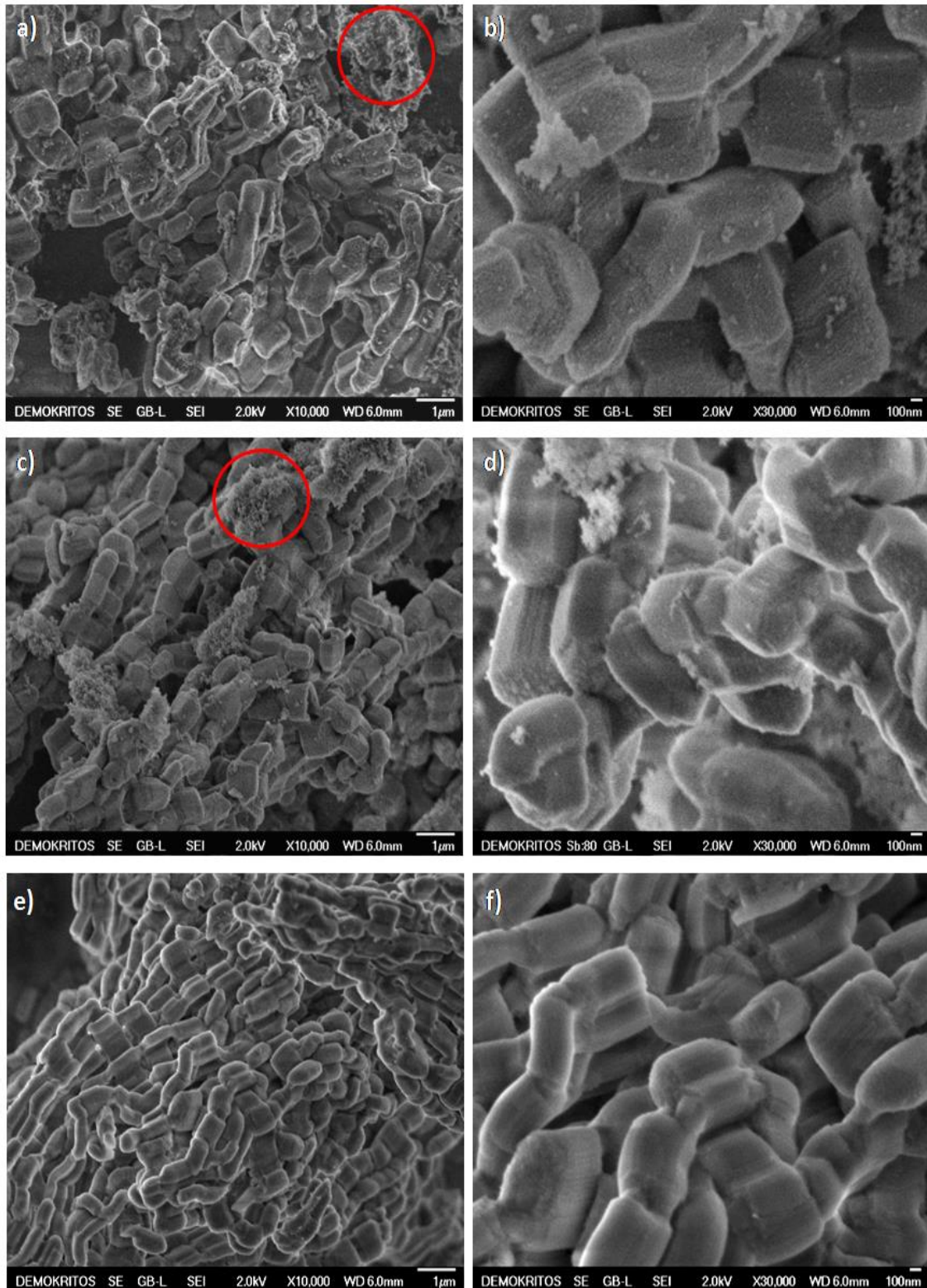
Αντιθέτως, τα χαρακτηριστικά του δείγματος αναφοράς που παρασκευάστηκε σε $pH \approx 7.5$ (δείγμα Al-SBA-blank) διαφέρουν καθώς εδώ κυριαρχούν ομοιόμορφα ραβδόμορφα σωματίδια (Σχήμα 77c-d). Ο αυξημένος βαθμός διασύνδεσης, οδηγεί στη δημιουργία ινοειδών μακροδομών μήκους 10 έως και 60 μm . Μελέτη του υλικού σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, αποκαλύπτει την παρουσία αλλοιώσεων, τόσο στις ακμές, όσο και στο ενδιάμεσο τμήμα των σωματιδίων. Οι εν λόγω ατέλειες του τοιχώματος, σχετίζονται με την χαμηλή υδροθερμική σταθερότητα που επιδεικνύει η δομή κατά το δεύτερο βήμα σύνθεσης. Ωστόσο, όπως φαίνεται και στις αντίστοιχες εικόνες (Σχήμα 77c-d), παραμένει ικανός αριθμός παράλληλων μεσοκαναλιών

που συμβάλλουν στην μερική διατήρηση του πυριτικού σκελετού, επιβεβαιώνοντας παράλληλα τα αποτελέσματα XRD.



Σχήμα 77: Εικόνες SEM των αμιγώς πυριτικών δειγμάτων a-b) SBA-15, c-d) Al-SBA-blank.

Η ενσωμάτωση ατόμων αργιλίου στο πυριτικό υπόστρωμα, αυξάνει την ομοιογένεια και βαθμιαία βελτιώνει την μορφολογία των σωματιδίων (Σχήμα 78e-f). Όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM, το δείγμα Al-5 χαρακτηρίζεται από την παρουσία καλοσχηματισμένων ραβδόμορφων σωματιδίων με σχετικά λεία επιφάνεια. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, διακρίνονται σχηματισμοί με ευθύγραμμο και μικρού μήκους κανάλια (500-700nm) παράλληλα διατεταγμένα, όμοια με εκείνα που απαντώνται στην SBA-15. Αντιθέτως, ο μικρότερος αριθμός ετεροατόμων στο υπόστρωμα οδηγεί σε ελάττωση της ομοιογένειας και εμφάνιση άμορφων περιοχών στο υλικό, ενώ αλλάζει ελαφρώς και η μορφολογία των σωματιδίων. Η τραχιά επιφάνεια και οι σκελετικές αλλοιώσεις επιστρέφουν και είναι εντονότερες στο δείγμα Al-30 (Σχήμα 78a-b). Το παραπάνω, δικαιολογεί την ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας N_2 , και ενισχύει την υπόθεση για αύξηση της υδροθερμικής σταθερότητας με την ενσωμάτωση περισσότερων ατόμων Al^{+3} στον πυριτικό σκελετό.

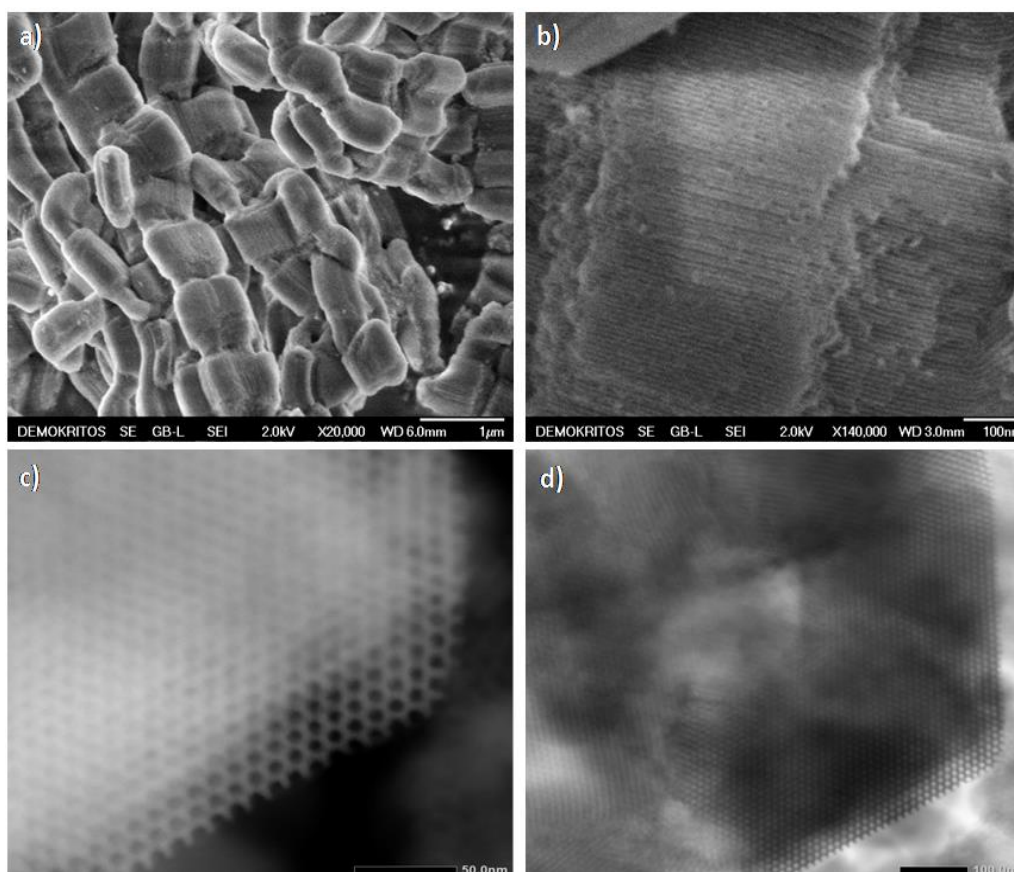


Σχήμα 78: Εικόνες SEM δειγμάτων με Al που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a-b) Al-30, c-d) Al-10, e-f) Al-5.

Η εισαγωγή της ενεργούς φάσης στο αργιλοπυριτικό υλικό (υπόστρωμα Al-5) με την μέθοδο του υποβοηθούμενου εμποτισμού δεν επηρεάζει τα μορφολογικά

χαρακτηριστικά του αρχικού υποστρώματος (Σχήμα 79a-b). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, διακρίνονται τα μεσοπορώδη κανάλια της SBA-15, ενώ σε καμία εικόνα δεν εντοπίζεται η παρουσία συσσωματωμάτων CuO, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD.

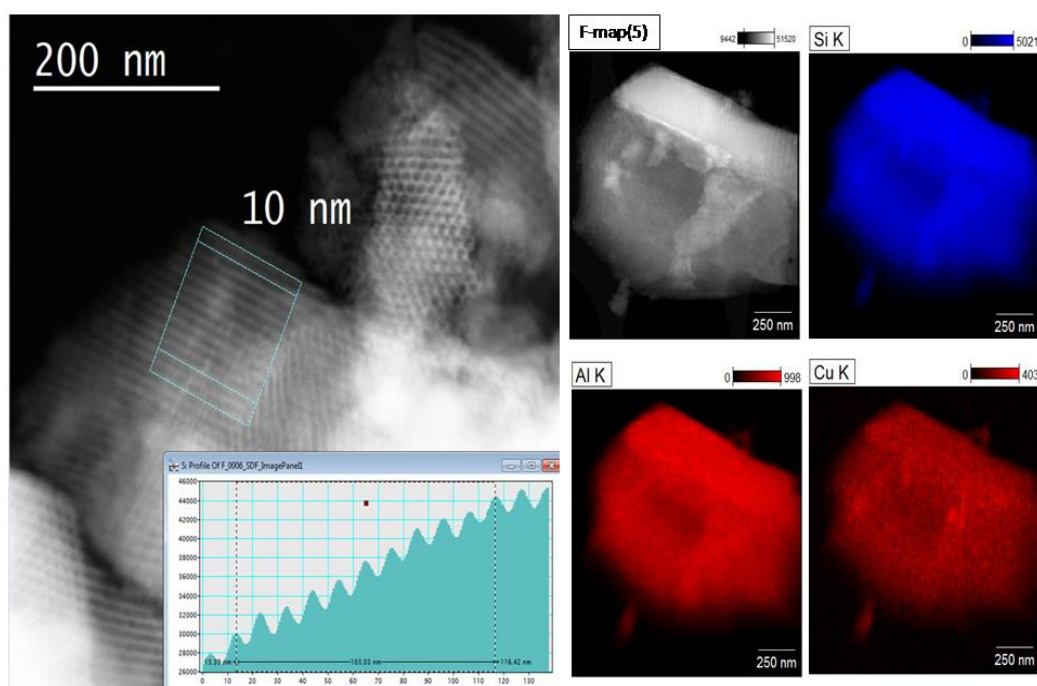
Περαιτέρω πληροφορίες που αφορούν την οργάνωση της δομής, αλλά και την αρχιτεκτονική του πορώδους δικτύου του καταλυτικού υλικού, αντλήθηκαν από την μικροσκοπία TEM. Κατά την παρατήρηση των σωματιδίων με την δέσμη ηλεκτρονίων να βρίσκεται παράλληλα στον άξονα των μεσοπόρων του υλικού (Σχήμα 79c-d) διαπιστώνεται η ομοιόμορφη και καλώς οργανωμένη κυψελοειδής πορώδης δομή, με εξαγωνική διάταξη των μεσοπόρων (Σχήμα 79c-d).



Σχήμα 79.: a-b) Εικόνες SEM & c-d) Μικρογραφίες TEM του καταλυτικού υλικού Cu/Al-5.

Αντίθετα στο Σχήμα 80 διακρίνεται η παράλληλη διάταξη των μεσοκαναλιών. Τα παραπάνω, επιβεβαιώνουν την διατήρηση της 2D $p6mm$ εξαγωνικής μεσοδομής μετά την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων CuO, ενώ η απουσία συσσωματωμάτων Al₂O₃ ή CuO από την εξωτερική επιφάνεια της μήτρας συνάδει με τα αποτελέσματα

μετρήσεων XRD και N₂ σχετικά με το μικρό μέγεθος και την υψηλή διασπορά των μετάλλων στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου.



Σχήμα 80: Μικρογραφία TEM (αριστερά) & χαρτογράφηση των στοιχείων Si, Al, Cu (δεξιά) στο καταλυτικό υλικό Cu/Al-5.

Απόδειξη της εξαιρετικής κατανομής του αργιλίου και του χαλκού στο καταλυτικό υλικό αποτελεί η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων Si, Al και Cu (mapping). Στο Σχήμα 80 φαίνεται η ομοιόμορφη και σχεδόν πλήρης εναπόθεση των ατόμων Al³⁺ στον πυριτικό σκελετό, πιστοποιώντας την επιτυχή εφαρμογή του πειραματικού πρωτοκόλλου. Επιπλέον, όπως αποκαλύπτεται στην διπλανή εικόνα, η μέθοδος του υποβοηθούμενου εμποτισμού αποφέρει τα βέλτιστα ως προς την διασπορά της ενεργούς φάσης, καθώς τα νανοσωματίδια του μετάλλου εκτείνονται σε όλη την επιφάνεια της πορώδους μήτρας.

5.3.2 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Ce-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων Cu/Ce-SBA-15.

Στην συγκεκριμένη ενότητα, παρατίθενται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων Ce-SBA-15, που παρασκευάστηκαν έχοντας στόχο την ανάπτυξη υποστρωμάτων με οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Τα υλικά που διατηρούν το πορώδες της SBA-15 και φέρουν μεγαλύτερο ποσοστό δημητρίου με μειωμένη παρουσία εξωσκελετικών ενώσεων, αποτέλεσαν μήτρες εναπόθεσης της ενεργού φάσης για την παρασκευή των τελικών καταλυτικών προϊόντων.

5.3.2.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR)

Η περιεκτικότητα σε ετεροάτομο και ενεργό καταλυτική φάση των υποστρωμάτων με δημήτριο, προσδιορίστηκε με την βοήθεια των τεχνικών EPMA και AAS. Οι αντίστοιχες τιμές να συγκεντρώνονται στον Πίνακα 13. Όπως διαπιστώνεται, παρόλο που οι τελικές περιεκτικότητες του στερεού αυξάνονται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης δημητρίου (δείγματα: Ce-30 και Ce-10), υπολογίζονται κατά πολύ μικρότερες εκείνων που εφαρμόζονται στο αρχικό μίγμα.

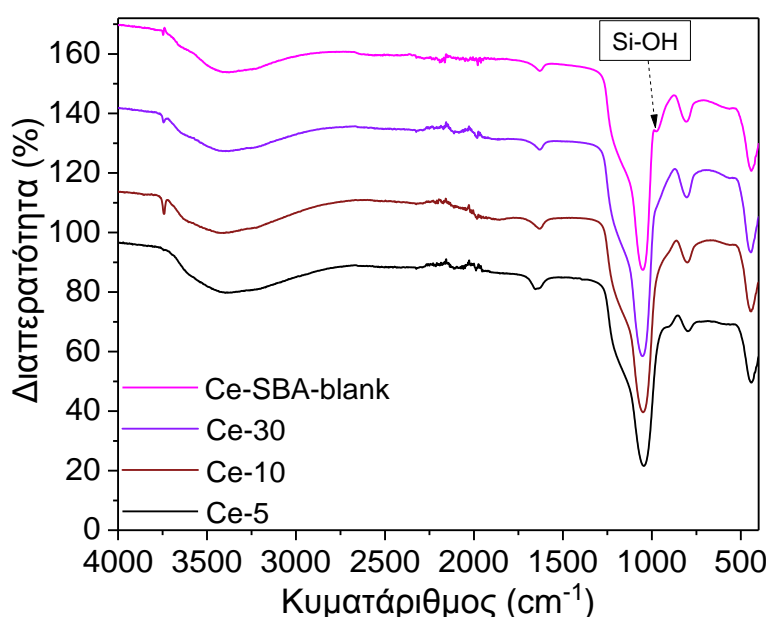
Πίνακας 13: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με δημήτριο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & χαλκό.

Δείγμα	Si/Ce _{δ/τος}	Si/Ce _{στερεό} (AAS/EPMA)	Cu (%wt.)	SSA (m ² /g)	Max. PD (nm)	TPV (cm ³ /g)	d ₁₀₀	Wt (nm)
Ce-SBA-blank	-	-	-	557	9.42	1.24	9.15	1.15
Ce-30	30	311 / -	-	650	9.36	1.36	9.32	1.40
Ce-10	10	117 / 106.5	-	575	8.78	1.02	9.19	1.83
Ce-5 ^{iv}	5	n.d.	-	682	8.46	1.10	9.67	2.71
Cu/Ce-10	10	117 / 106.5	2.1	560	7.04	0.85	8.09	2.30
Cu/Ce-5	5	n.d.	2.1	532	8.40	0.9	9.16	2.17

^{iv} Το δείγμα Ce-SBA-5 παρασκευάστηκε σε pH=6 και χρήση Ce(NO₃)₃•6H₂O.

Έτσι, προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό του ετεροατόμου στο πυριτικό υπόστρωμα, αναθεωρήθηκε και τροποποιήθηκε ανάλογα το αρχικό πειραματικό

πρωτόκολλο. Οι αλλαγές συνοπτικά περιλαμβάνουν την περεταίρω μείωση της αναλογίας Si/Ce σε 5, την αύξηση του pH κατά την σύνθεση από 6 σε 6.5, καθώς και την χρήση δύο διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων του δημητρίου. Η επίδραση των συγκεκριμένων παραμέτρων στα χαρακτηριστικά των τελικών υλικών, αναπτύσσεται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν. Αποδεικνύεται δε, πως καταλληλότερες συνθήκες για αυξημένη ενσωμάτωση δημητρίου στην πορώδη μήτρα με μειωμένη δημιουργία εξωσκελετικών ενώσεων αποτελούν η εφαρμογή της αναλογίας Si/Ce=5 στο διάλυμα σύνθεσης, η ρύθμιση του pH σε 6 και η χρήση $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση μετάλλου.



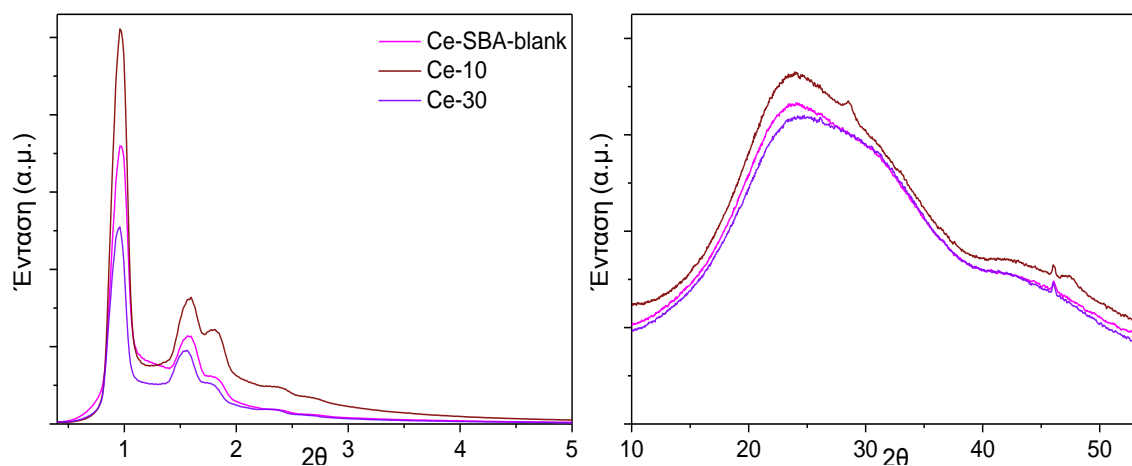
Σχήμα 81: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών Ce-SBA & του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank).

Στο Σχήμα 81 απεικονίζονται τα φάσματα FT-IR των υλικών με δημήτριο, μαζί με το αντίστοιχο του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank). Στο εύρος κυματάριθμων που μελετάται όλα τα υλικά εμφανίζουν τις κορυφές που αφορούν δονήσεις τάσης και κάμψης δεσμών του πυριτικού πλέγματος (3384cm^{-1} των Si-O-H, 465cm^{-1} , 800cm^{-1} και 1054cm^{-1} των Si-O-Si). Η βαθμιαία μείωση στην ένταση της απορρόφησης στα 960cm^{-1} επισημαίνει την σταδιακή κατανάλωση επιφανειακών ομάδων Si-OH λόγω παράλληλης δημιουργίας Si-O-Ce δεσμών, επιβεβαιώνοντας ταυτόχρονα την επιτυχή ενσωμάτωση του ετεροατόμου στον πυριτικό σκελετό [28].

5.3.2.2 Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 82, απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης σε μικρές γωνίες των υλικών με δημήτριο, μαζί με το αντίστοιχο του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank). Όπως φαίνεται, όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις τρεις ανακλάσεις 100, 110 και 200, επισημαίνοντας τον επιτυχή σχηματισμό αλλά και διατήρηση της $r6mm$ εξαγωνικής συμμετρίας μετά την ενσωμάτωση του ετεροατόμου στην πυριτική μήτρα [16,29].

Η μετατόπιση της κύριας κορυφής προς χαμηλότερες τιμές 2θ μειώνοντας την αναλογία Si/Ce (αύξηση των τιμών d_{100} και a_0), σε συνδυασμό με την αύξηση στο πάχος των τοιχωμάτων (Wt), επιβεβαιώνουν την εισαγωγή των ατόμων Ce στην δομή της SBA-15 (Σχήμα 82, Πίνακας 13) [28,29,30]. Ακόμη, διαπιστώνεται πως τόσο η ένταση της κύριας, όσο και η σχετική ένταση μεταξύ των παραπάνω κορυφών αυξάνονται με βαθμιαία αύξηση της περιεκτικότητας σε ετεροάτομο (Σχήματα 82 και 84). Η σταδιακή βελτίωση στην ομοιομορφία του πορώδους δικτύου, οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ένωσης Ce που προστίθεται στο αντιδρών μίγμα. Η αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών αλάτων καταλύει την συμπύκνωση των σιλανολών, οδηγώντας παράλληλα στον σχηματισμό μιας καλύτερα οργανωμένης μεσοδομής [29].

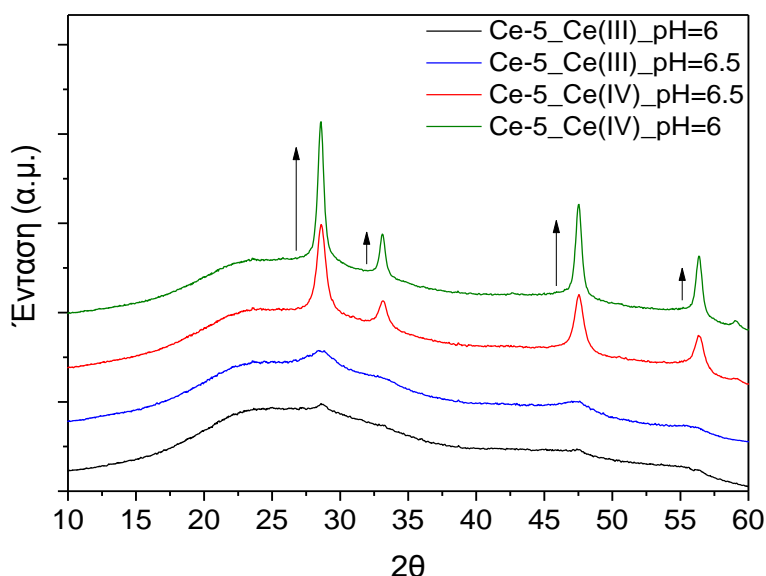


Σχήμα 82: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Ce-SBA & του δείγματος αναφοράς (Ce-SBA-blank).

Στην περιοχή των μεγάλων τιμών 2θ (Σχήμα 82), η ευρεία κορυφή στις 22° που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα αντικατοπτρίζει την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος. Οι επιπλέον κορυφές που διακρίνονται στην περίπτωση του δείγματος

Ce-10 ($2\theta=28.6^\circ, 47.5^\circ$) υποδεικνύουν την παρουσία κρυσταλλικών φάσεων CeO_2 στην επιφάνεια του υλικού (JCPDS No 34-0394). Ωστόσο, οι εν λόγω ανακλάσεις είναι ευρείες και χαμηλής έντασης επισημαίνοντας το μικρό μέγεθος (σε νάνο κλίμακα) αλλά και μικρό πληθυσμό των κρυσταλλιτών.

Όπως αναφέρθηκε, προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό Ce στην πορώδη μήτρα, αποφεύγοντας παράλληλα τον σχηματισμό εξωσκελετικών ενώσεων, τροποποιήθηκαν συγκεκριμένες πειραματικές παράμετροι και μελετήθηκε η επίδραση τους στα χαρακτηριστικά των υλικών. Έτσι, στην παραπάνω σειρά δειγμάτων προστέθηκε ένα επιπλέον δείγμα με μικρότερη αναλογία Si/Ce (Si/Ce=5), χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και διατηρώντας την ίδια τιμή pH (pH=6). Ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο, εφαρμόστηκε εναλλακτικά το άλας $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Ce} \cdot (\text{NO}_3)_6$ ως πηγή δημητριάς. Η μικρότερη ιονική ακτίνα του τετρασθενούς κατιόντος Ce(IV) σε σχέση με το Ce(III) ($R_{\text{Ce}^{+3}}=0.114\text{nm}$, $R_{\text{Ce}^{+4}}=0.097\text{nm}$, $R_{\text{Si}^{+4}}=0.039\text{nm}$), σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα κατιόντα Ce(IV) και Si(IV) φέρουν το ίδιο σθένος (Ce^{+4} , Si^{+4}), αναμένεται να διευκολύνουν την ενσωμάτωση του ετεροατόμου στο πυριτικό πλέγμα.

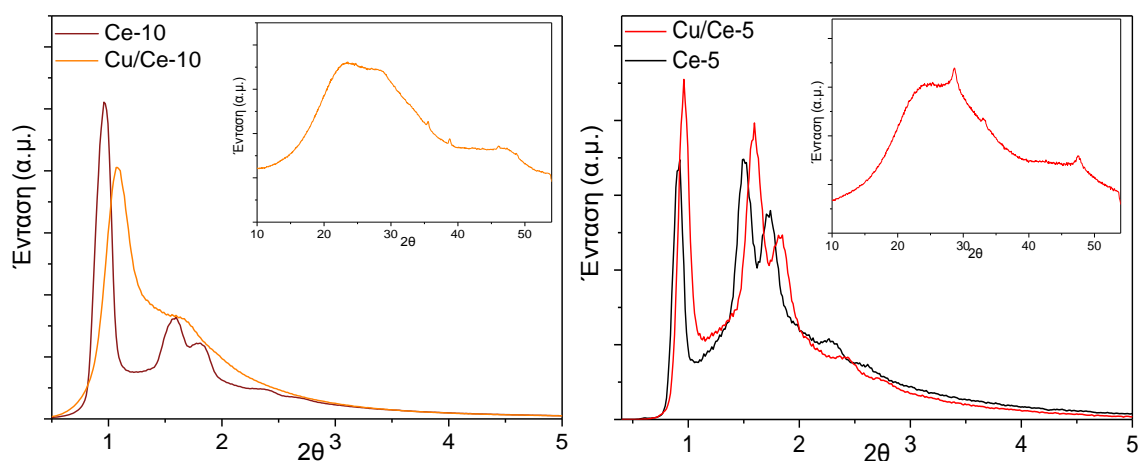


Σχήμα 83: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των υλικών Ce-5.

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η βέλτιστη τιμή pH κατά το δεύτερο υδροθερμικό βήμα. Στην βιβλιογραφία, αναφέρεται πως για την παρασκευή υποστρωμάτων SBA ενισχυμένων με δημήτριο, οι βέλτιστες τιμές κυμαίνονται στην περιοχή 6 με 7. Σε

πολύ χαμηλές τιμές (pH~0.7) το μέταλλο είναι υπό μορφή κατιόντος, ενώ αντίθετα σε μεγαλύτερες τιμές pH, η αυξημένη συγκέντρωση OH⁻ επιταχύνει την δημιουργία δυσδιάλυτων υδροξειδίων, αναστέλλοντας την ενσωμάτωση των ετεροατόμων στο πυριτικό πλέγμα [28]. Έτσι, παρασκευάστηκαν επιπλέον δύο υλικά που κατεργάστηκαν υδροθερμικώς σε pH=6.5, χρησιμοποιώντας για λόγους σύγκρισης είτε το πρόδρομο Ce(NO₃)₃•6H₂O ή (NH₄)₂•Ce•(NO₃)₆.

Στο Σχήμα 83, συγκεντρώνονται τα διαγράμματα XRD σε μεγάλες τιμές 2θ των υποστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με αναλογία Si/Ce=5. Όπως διαπιστώνεται, σε όλα τα υλικά διακρίνονται κορυφές περίθλασης που σχετίζονται με την κυβική δομή του φθορίτη (2θ=28.6°, 33.1° & 47.5°, JCPDSNo 34-0394). Παρά τα αναμενόμενα αποτελέσματα, και στα δύο διαγράμματα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με χρήση (NH₄)₂•Ce•(NO₃)₆(Ce^{IV}), οι κορυφές είναι οξείες και αυξημένης έντασης επισημαίνοντας την παρουσία μεγάλων κρυσταλλιτών CeO₂ στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού. Το μέγεθος τους, όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherer, ανέρχεται στα 14.5nm και 10nm για τα δείγματα που συντέθηκαν σε pH=6 και 6.5, αντίστοιχα.



Σχήμα 84: Διαγράμματα XRD σε μικρές & μεγάλες γωνίες (ένθετο) των υλικών Ce-10 με Cu/Ce-10 (αριστερά) & Ce-5 με Cu/Ce-5 (δεξιά).

Από την άλλη πλευρά, προσθήκη της ένωσης Ce(NO₃)₃•6H₂O στο αντιδρών μίγμα έχει ως αποτέλεσμα μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των ετεροατόμων στα μεσοπορώδη τοιχώματα, ανεξαρτήτως τιμής pH. Στις εν λόγω περιπτώσεις, αν και δεν αναστέλλεται ο σχηματισμός εξωσκελετικών ενώσεων, το μέγεθος των κρυσταλλιτών που προκύπτουν είναι σαφώς μικρότερο (5.5nm & 2.8nm σε pH=6 & 6.5,

αντίστοιχα). Βάσει των παραπάνω, συμπεραίνεται πως παρόλο που η μεγαλύτερη ενσωμάτωση δημητρίου στον πυριτικό σκελετό με την μέθοδο ρύθμισης pH είναι εφικτή, υπάρχουν περιορισμοί τόσο στο ποσοστό του ετεροατόμου που εισάγεται, όσο και στην εναπόθεση αυτού στο εσωτερικό της δομής. Βάση των παραμέτρων που μελετήθηκαν, ιδανικές συνθήκες για την παρασκευή υποστρωμάτων SBA-15 με αυξημένη περιεκτικότητα δημητρίου θεωρούνται η ρύθμιση του pH σε τιμές κοντά στο 6 και η χρήση του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πρόδρομη ένωση μετάλλου. Οι ελαφρώς μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτες που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού, αντισταθμίζονται από τον μικρό πληθυσμό τους (χαμηλότερης έντασης κορυφές στο διάγραμμα XRD), λόγος που αποτέλεσε κίνητρο για την χρήση του συγκεκριμένου υλικού ως μήτρα εναπόθεσης της ενεργούς φάσης.

Η εισαγωγή του χαλκού δείχνει να επηρεάζει την δομική περιοδικότητα του υποστρώματος Ce-10, καθώς στην θέση των ανακλάσεων 110 και 200 εντοπίζεται μία ευρεία κορυφή που τις περιλαμβάνει. Αντιθέτως, στο διάγραμμα του δείγματος Cu/Ce-5 διακρίνονται και οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές Bragg που υπογραμμίζουν την διατήρηση της $rhmm$ συμμετρίας του νανοπορώδη σκελετού (Σχήμα 84).

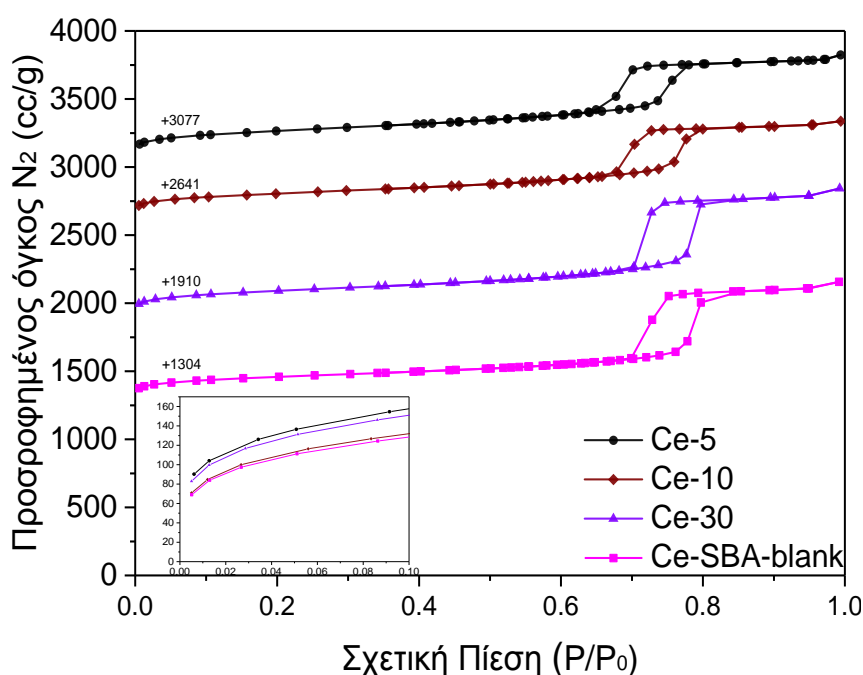
Μετά την εναπόθεση του χαλκού και στα δύο υλικά η κύρια κορυφή του αρχικού υποστρώματος εντοπίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες γωνίες 2θ , επισημαίνοντας την ελάττωση της πλεγματικής απόστασης d_{100} (Πίνακας 13). Το παραπάνω, σε συνδυασμό με την απουσία χαρακτηριστικών κορυφών CuO από τα διαγράμματα σε μεγάλες τιμές 2θ , υπογραμμίζουν την ενσωμάτωση της καταλυτικής φάσης στην επιφάνεια των εξαγωνικών καναλιών, με συνέπεια την ελάττωση του κενού χώρου που ορίζεται από αυτά (Σχήμα 84).

5.3.2.3 Μελέτη πορώδων χαρακτηριστικών (N_2 adsorption porosimetry)

Για την μελέτη της πορώδους δομής των υλικών πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης N_2 στους 77K.

Οι αντίστοιχες καμπύλες απεικονίζονται στο Σχήμα 85. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, οι ισόθερμες χαρακτηρίζονται ως τύπου IV και συνοδεύονται από βρόχο υστέρησης H1 (IUPAC), υπογραμμίζοντας την παρουσία μιας περιοδικής

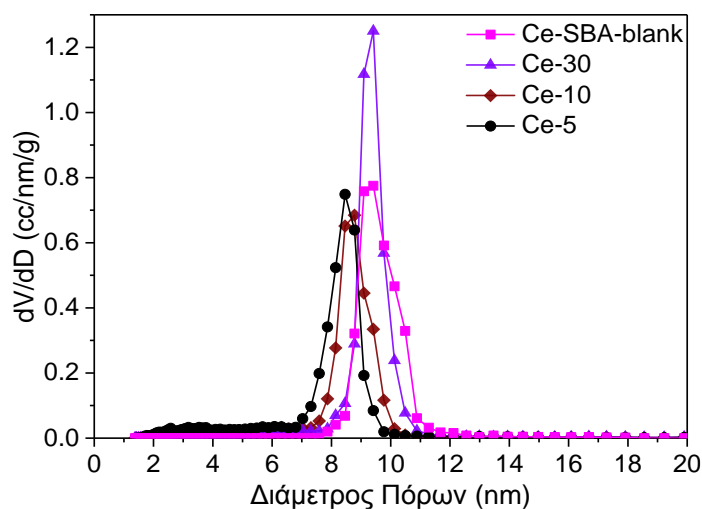
ρ6mm μεσοπορώδους δομής με ανοιχτά κυλινδρικά κανάλια. Τόσο η μορφή της καμπύλης, όσο και το σχήμα του βρόγχου υστέρησης στις ισόθερμους των ενισχυμένων υλικών είναι παρόμοια με εκείνα του δείγματος αναφοράς, επισημαίνοντας την διατήρηση της δομής του SBA-15, μετά την εισαγωγή ετεροατόμων. Εμπλουτισμός της πυριτικής μήτρας με δημήτριο, οδηγεί σε βαθμιαία βελτίωση της γεωμετρίας και μετατόπιση του βρόγχου προς χαμηλότερες τιμές σχετικών πιέσεων. Ο σταδιακός σχηματισμός ενός πιο ομοιόμορφου σκελετού με πόρους μικρότερης διαμέτρου, αποδεικνύεται περαιτέρω από τις αντίστοιχες καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων (PSD).



Σχήμα 85: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ του αμιγώς πυριτικού δείγματος Ce-SBA-blank & των υλικών Ce-SBA. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N₂ σε χαμηλές P/P₀.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 86, η κατανομή μεγέθους πόρων που αφορά το δείγμα αναφοράς (Ce-SBA-blank) μετατρέπεται σε πιο στενή και συμμετρική και εντοπίζεται σε συνεχώς μικρότερες τιμές μεγέθους, καθώς ελαττώνεται η αναλογία Si/Ce. Η εν λόγω μείωση στο μέγεθος πόρων των υλικών, σε συνδυασμό με την αντίστοιχη αύξηση στο πάχος των τοιχωμάτων, ενισχύουν την υπόθεση της σταδιακής ενσωμάτωσης περισσότερων ετεροατόμων με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας πρόδρομης ένωσης στο αντιδρών μίγμα (Πίνακας 13) [28,29,30].

Επιπλέον, όλα τα ενισχυμένα υποστρώματα χαρακτηρίζονται από τιμές ειδικής επιφάνειας (SSA) μεγαλύτερες εκείνης που επιδεικνύει το αμιγώς πυριτικό υλικό.

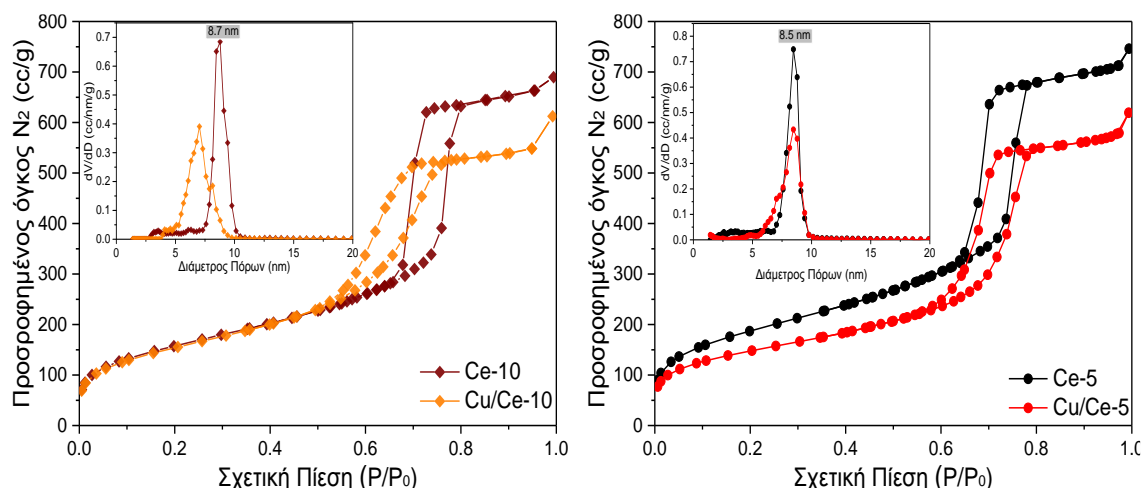


Σχήμα 86: Κατανομές $dV/d\log D$ & CPSD των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a) Ce-SBA-blank, b) Ce-30, c) Ce-10 & d) Ce-5.

Ωστόσο, μειώνοντας την αναλογία Si/Ce από 30 σε 10, η τιμή SSA ελαττώνεται (Πίνακας 13). Το παραπάνω, είναι αποτέλεσμα ανάλογων μεταβολών του κλάσματος μικροπόρων στα υλικά, όπως προκύπτει και από την αναπαράσταση τμήματος των ισόθερμων σε χαμηλές τιμές P/P_0 (Σχήμα 85 ένθετο). Στο εν λόγω διάγραμμα είναι εμφανής η μεγαλύτερη ρόφηση του αερίου στην δεδομένη περιοχή P/P_0 (ενδεικτική της ρόφησης από μικροπόρους του υλικού) από τα ενισχυμένα υποστρώματα σε σχέση με το υλικό αναφοράς, ενώ ο ροφημένος όγκος N_2 ελαττώνεται αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε ετεροάτομο. Η τάση της πτώσης της ειδικής επιφάνειας με μείωση της αναλογίας Si/Ce δεν ακολουθείται στο δείγμα Ce-5, γεγονός που πιθανά να οφείλεται στην παρουσία εξωσκελετικών φάσεων CeO_2 στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού, όπως αποκαλύπτεται από ανάλυση των εικόνων SEM του υλικού.

Στο Σχήμα 87, απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 των δειγμάτων που έχουν φορτιστεί με Cu, μαζί με τις αντίστοιχες των μητρικών υλικών. Και στις δύο περιπτώσεις, τα τελικά καταλυτικά υλικά διατηρούν το μεσοπορώδες δίκτυο των αρχικών υποστρωμάτων εμφανίζοντας ισόθερμους τύπου IV με υστέρηση H1. Η εναπόθεση του χαλκού επηρεάζει την αρχική μορφή της καμπύλης, όπως προκύπτει συγκρίνοντας τις ισόθερμους των δειγμάτων Ce-10 και Cu/Ce-10. Συγκεκριμένα, διακρίνεται αλλαγή στην κλίση των κλάδων προσρόφησης κατά την τριχοειδή

συμπύκνωση επισημαίνοντας την παρουσία μιας πιο ευρείας κατανομής στο μέγεθος πόρων του τελικού υλικού. Αντιθέτως, στο δείγμα Ce-5 το σχήμα της ισόθερμου διατηρείται σχεδόν αναλλοίωτο μετά την προσθήκη του μετάλλου. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις σημειώνεται πτώση των τιμών ειδικής επιφάνειας, συνολικού όγκου των πόρων, καθώς και ελάττωση της διαμέτρου των πόρων (Πίνακας 13).



Σχήμα 87: Ισόθερμοι Προσρόφησης N₂ των μητρικών δειγμάτων Ce-10 & Ce-5 & των αντίστοιχων καταλυτικών υλικών με χαλκό. Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD.

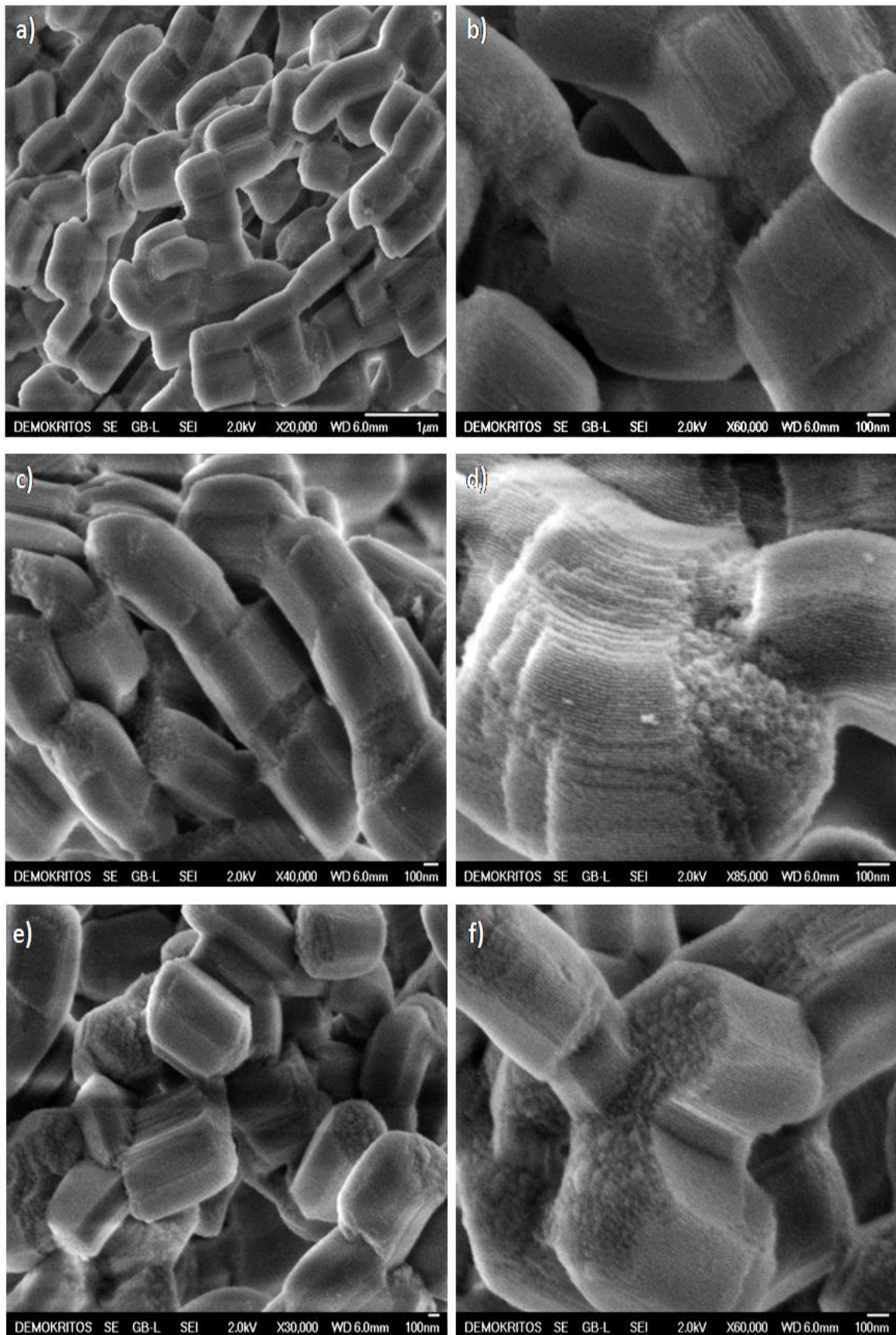
Από τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων μπορούν να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες για την πιθανή θέση της ενεργούς φάσης στο υπόστρωμα (Σχήμα 87, ένθετο). Πιο αναλυτικά, και στα δύο υλικά με χαλκό από την καμπύλη εκλείπουν οι μικρότεροι πόροι του αρχικού υποστρώματος (~2-4.5nm). Εκτός αυτού, παρατηρείται μείωση και στον όγκο των κύριων μεσοπόρων των δειγμάτων, χωρίς ωστόσο να δικαιολογούνται φαινόμενα φραξίματος πόρων δεδομένης της μικρής πτώσης στην τιμή TPV. Επιπλέον, η κύρια κορυφή στην καμπύλη κατανομής του υλικού Cu/Ce-10 εντοπίζεται μετατοπισμένη προς μικρότερες τιμές μεγέθους (7nm), σε αντίθεση με εκείνη του δείγματος Cu/Ce-5 η οποία φαίνεται να διατηρείται στις ίδιες τιμές (8.5nm) (Πίνακας 13). Σε κάθε περίπτωση πάντως, η εμφάνιση της κύριας κορυφής στα διαγράμματα κατανομής και των δύο υλικών με χαλκό, επισημαίνει την διατήρηση των πορώδων χαρακτηριστικών της αρχικής μήτρας, ενώ οι μεταβολές μεταξύ των καμπύλων PSD και των χαρακτηριστικών τιμών πορώδους αποτελούν ενδείξεις της ανάπτυξης και εγκλεισμού των νανοσωματιδίων CuO στο πορώδες δίκτυο των υλικών.

5.3.2.4 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM)

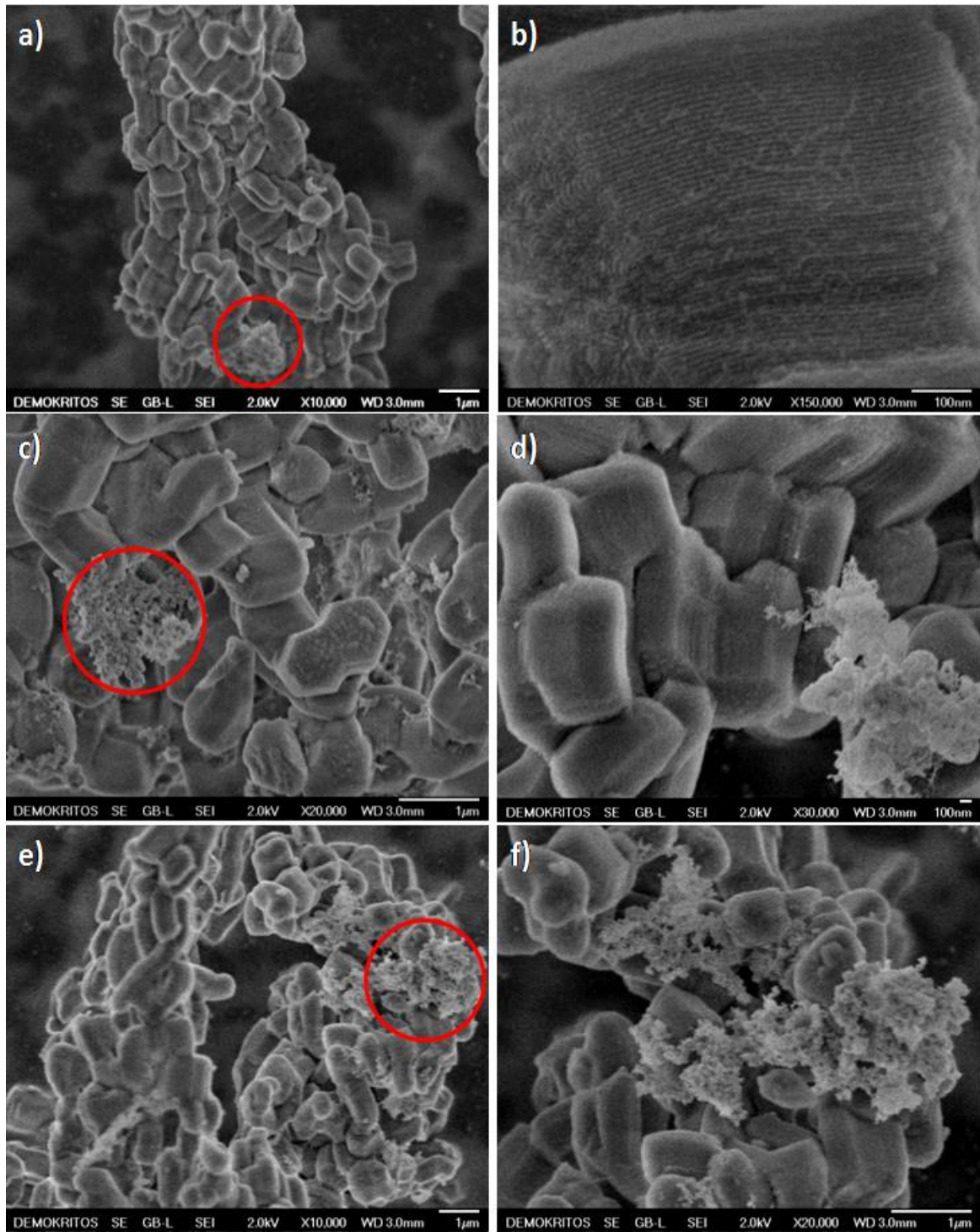
Στο Σχήμα 88 απεικονίζονται οι μικρογραφίες SEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε pH=6. Όπως φαίνεται και στις εικόνες, τα υποστρώματα εμφανίζουν μορφολογία ανάλογη με εκείνη των υλικών τύπου SBA-15. Σε όλες τις περιπτώσεις, διαπιστώνεται η ύπαρξη ραβδόμορφων σωματιδίων με εξαγωνική συμμετρία και λεία επιφάνεια, καθώς και η παρουσία μεγάλου μήκους ινοειδών μακροδομών. Παρατήρηση των εικόνων σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, αποκαλύπτει τα μεσοκανάλια της SBA-15 (500-800nm) και την πορώδη υφή των υποστρωμάτων.

Η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε ετεροάτομο, ενισχύει την ομοιογένεια και βελτιώνει περαιτέρω τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών. Οι χαλαρές συνδέσεις μεταξύ των σωματιδίων (δείγματα Ce-SBA-blank, Ce-30), γίνονται εντονότερες στα υλικά με μεγαλύτερο ποσοστό ετεροατόμων, ενώ παρατηρείται βελτίωση και στο σχήμα των πρωταρχικών σωματιδίων (Σχήματα 88e-f και 89a-b).

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, εφαρμογή της αναλογίας Si/Ce=5 στο αντιδρών μίγμα, δεν αποτρέπει την δημιουργία κρυσταλλιτών CeO₂ στην επιφάνεια των υλικών (Σχήμα 89a-f). Εντούτοις, με προσθήκη πρόδρομης ένωσης Ce(IV) και ρύθμιση της τιμής pH σε 6 ή 6.5, σχηματίζονται περισσότεροι και μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτες, που απεικονίζονται ως διαχωρισμένες φάσεις στις αντίστοιχες μικρογραφίες του Σχήματος 89.

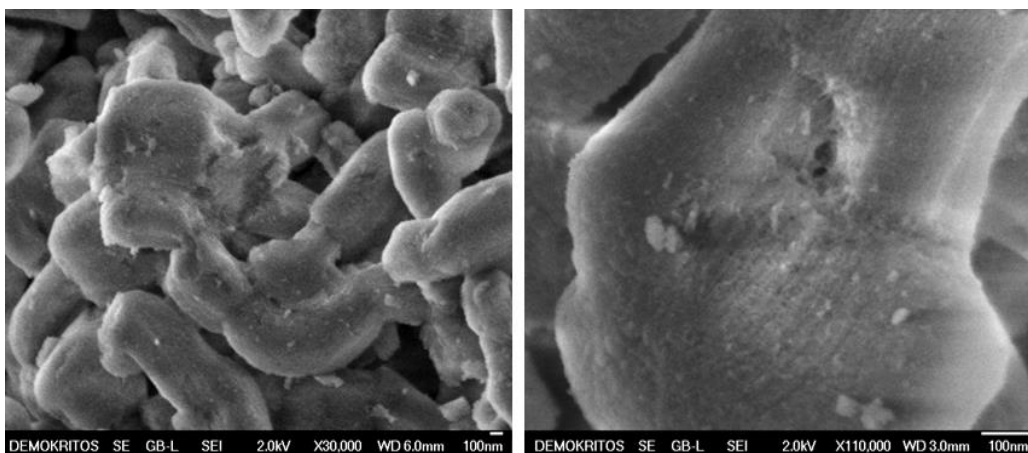


Σχήμα 88: Εικόνες SEM των δειγμάτων Ce-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH a-b) Ce-SBA-blank, c-d) Ce-30, e-f) Ce-10.



Σχήμα 89: Εικόνες SEM των υποστρωμάτων Ce- 5 (a-b), Ce(IV)-5_pH=6(c-d) & Ce(IV)-5_pH=6.5 (e-f).

Τέλος, η εισαγωγή της ενεργούς καταλυτικής φάσης (CuO) στην μήτρα Ce-10 και η επιπλέον θερμική κατεργασία για την παρασκευή του τελικού καταλύτη επιφέρει μικρές αλλοιώσεις στην υφή των σωματιδίων του αρχικού υποστρώματος (Σχήμα 90). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις φαίνονται τα μεσοπορώδη κανάλια της SBA-15, ενώ σε καμία εικόνα δεν διακρίνονται συσσωματώματα CuO επιβεβαιώνοντας περαιτέρω τα αποτελέσματα XRD.



Σχήμα 90: Εικόνες SEM του καταλυτικού υλικού Cu/Ce-10.

5.3.3 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων La-SBA-15 & καταλυτικού συστήματος Cu/La-SBA-15.

Στην ίδια λογική, παρασκευάστηκαν επιπλέον υποστρώματα SBA ενισχυμένα με λανθάνιο. Όπως έχει αναφερθεί, το La_2O_3 αποτελεί εξαιρετικά χρήσιμο συστατικό των TWCs, καθώς προωθεί την αντίδραση αναγωγής μέσω του έντονα βασικού χαρακτήρα (επιφανειακό οξυγόνο, O^-) και της ενδιάμεσης ισχύος όξινων θέσεων (M^{n+}) που βρίσκονται στο μόριο του [32]. Στις ενότητες που ακολουθούν, παρατίθενται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υποστρωμάτων και του Cu/La-SBA-15 καταλυτικού συστήματος.

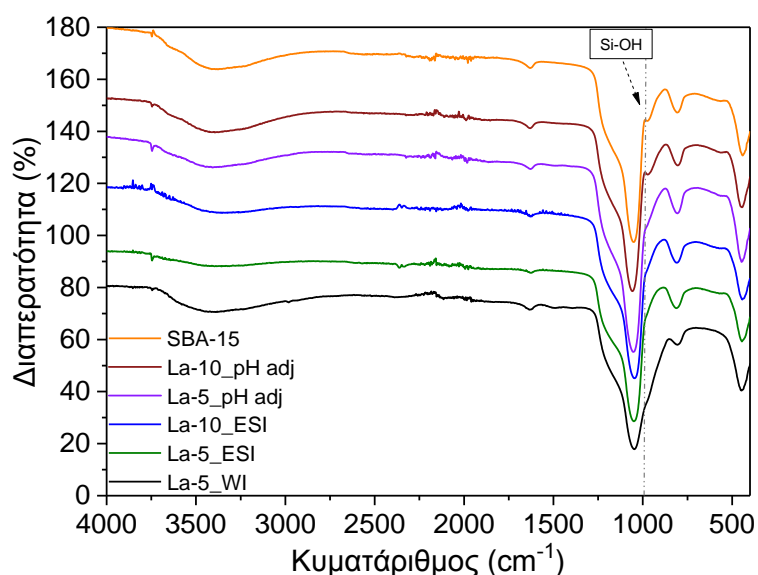
5.3.3.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Ατομικής Απορρόφησης (AAS)/ Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR)

Μετρήσεις AAS και EPMA, δείχνουν πως η αναλογία Si/La στο δείγμα που παρασκευάστηκε σε ένα στάδιο με ρύθμιση του pH σε 6, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη εκείνης που εφαρμόστηκε στο αντιδρών μίγμα. Έτσι, και με σκεπτικό ανάλογο εκείνου που ακολουθήθηκε στην περίπτωση των υλικών ενισχυμένων με δημήτριο, τροποποιήθηκε κατάλληλα το πειραματικό πρωτόκολλο προκειμένου να αυξηθεί η συγκέντρωση του λανθανίου στον πυριτικό σκελετό.

Πίνακας 14: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με λανθάνιο, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε λανθάνιο & μέταλλο.

Δείγμα	Si/La _{δ/τος}	Si/La _{στερεό} (AAS/EPMA)	Cu (%wt.)	SSA (m ² /g)	Max. PD (nm)	TPV (cm ³ /g)	d ₁₀₀	Wt (nm)
La-SBA-blank(pH=6)	-	-	-	557	9.28	1.24	9.15	1.28
La-10(pH=6)	10	- /99.68	-	691	8.37	1.19	9.11	2.15
La-5(pH=6.5)	5	n.d.	-	515	9.14	1.07	9.57	1.90
SBA-15	-	-	-	907	9.08	1.12	9.66	2.07
La-10_ESI	10	n.d.	-	846	8.54	1.045	9.38	2.29
La-5_ESI	5	n.d.	-	835	8.68	1.04	9.40	2.17
La-5_WI	5	4.96/	-	359	8.39	0.54	9.31	2.36
Cu/La-5_WI	5	4.96/-	15.12	368	5.09	0.46	8.48	4.71

Οι αλλαγές περιλαμβάνουν περεταίρω μείωση της αναλογίας Si/La σε 5 και ρύθμιση του pH σε 6.5, κατά το δεύτερο υδροθερμικό βήμα. Εκτός των παραπάνω, εφαρμόστηκαν εναλλακτικά τεχνικές υγρού εμποτισμού (WI και ESI) σε ήδη σχηματισμένη μεσοπορώδη SBA-15 δομή (εμπορική SBA-15) με χρήση πρόδρομων ενώσεων του λανθανίου.



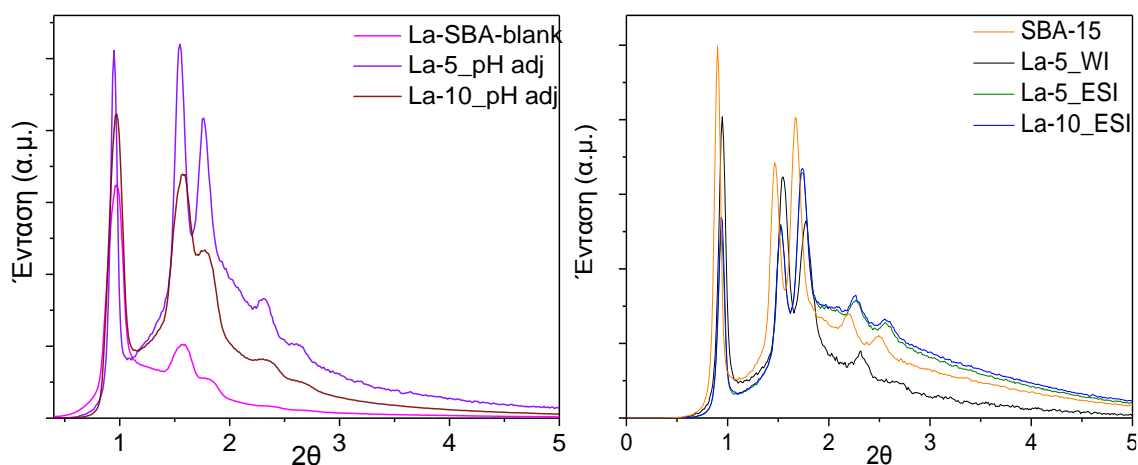
Σχήμα 91: Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων FT-IR των υλικών La-SBA που παρασκευάστηκαν με τεχνικές ρύθμισης pH & εμποτισμού (ESI & WI).

Μια πρώτη εκτίμηση των αποτελεσμάτων, έγινε μετά από μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερέυθρου (FT-IR) στα αντίστοιχα υλικά. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 91, η κορυφή στα 960cm^{-1} που εμφανίζεται στα δείγματα SBA-15 και με αναλογία Si/La=10 (δείγμα La-10) απουσιάζει από τα υπόλοιπα υποστρώματα, επισημαίνοντας μεγαλύτερη κατανάλωση των επιφανειακών Si-OH ομάδων, λόγω δημιουργίας δεσμών Si-O-La. Το εν λόγω φαινόμενο, γίνεται εντονότερο στο υλικό που προέκυψε με κατεργασία εκ των υστέρων ήδη σχηματισμένης SBA-15 με WI, καθώς στην περιοχή μεταξύ $920\text{-}960\text{cm}^{-1}$ η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη (μικρότερη κλίση στην καμπύλη), επισημαίνοντας την παρουσία πολλαπλών στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου στον μεσοπορώδη σκελετό. Το παραπάνω, επιβεβαιώνει τις υψηλές τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις AAS [33].

5.3.3.2 Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 92, απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες των υποστρωμάτων εμπλουτισμένων με λανθάνιο, μαζί με τα αντίστοιχα των υλικών αναφοράς. Όπως διαπιστώνεται, όλα τα υλικά εμφανίζουν τις τρεις ανακλάσεις κατά Bragg ($\{100\}$, $\{110\}$, $\{200\}$) επισημαίνοντας πως η χαρακτηριστική 2D δομή με $r6mm$ συμμετρία διατηρείται μετά την ενσωμάτωση λανθανίου, είτε σε ένα στάδιο, είτε μετά από την εκ των υστέρων κατεργασία εμπορικής SBA-15 [16].

Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με “απευθείας” (in-situ) προσθήκη της πρόδρομης ένωσης λανθανίου, η ένταση των κορυφών αυξάνεται μειώνοντας τη αναλογία Si/La, υπογραμμίζοντας τη βαθμιαία βελτίωση στις κρυσταλλογραφικές ιδιότητες της μήτρας. Κάτι ανάλογο δεν παρατηρείται στα υλικά που προέκυψαν με κατεργασία εμπορικής SBA-15 με τεχνικές εμποτισμού, καθώς εδώ όλα τα δείγματα διατηρούν την εξαγωνική συμμετρία του αρχικού νανοπορώδους σκελετού [33,34] (Σχήμα 92).

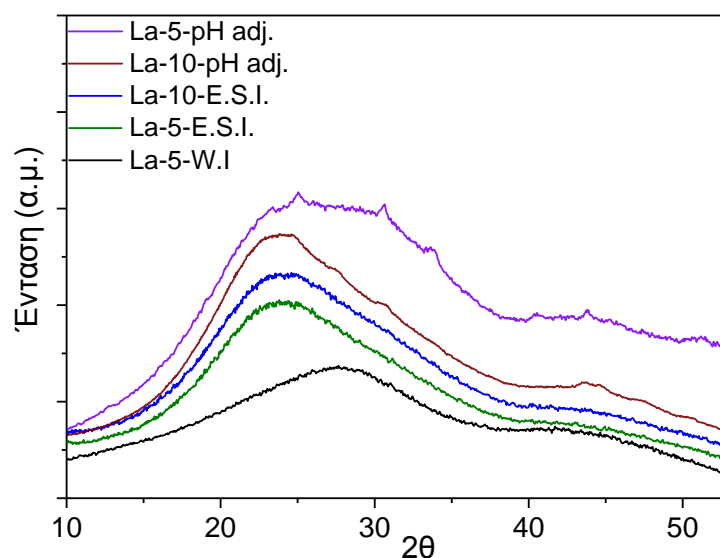


Σχήμα 92: Διαγράμματα XRD σε μικρές γωνίες των υλικών La-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH (αριστερά) & με τεχνικές εμποτισμού ESI & WI (δεξιά).

Ωστόσο, και στις δύο ομάδες δειγμάτων οι κορυφές εμφανίζονται μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές 2θ , σε σχέση πάντα με τις αντίστοιχες των δειγμάτων αναφοράς με την μεγαλύτερη απόκλιση να εμφανίζει το υλικό La-5_WI (από την σύγκριση εξαιρείται το δείγμα La-5_pHadj που παρασκευάστηκε σε διαφορετικές συνθήκες pH) (Σχήμα 92). Η ελάττωση της πλεγματικής απόστασης d_{100} , συνοδεύεται από ανάλογη αύξηση στο πάχος των τοιχωμάτων (Πίνακας 14).

Στην βιβλιογραφία, οι εν λόγω μεταβολές των χαρακτηριστικών παραμέτρων εξηγούνται μέσω της δημιουργίας ενός λεπτού στρώματος οξειδίου του μετάλλου στην μεσοπορώδη δομή [33].

Βάσει των τιμών που αναγράφονται στον Πίνακα 14, η ενσωμάτωση λανθανίου στα υλικά που παρασκευάστηκαν σε ένα στάδιο είναι μικρότερη εκείνης των υποστρωμάτων που προήλθαν από εμποτισμό (κυρίως στο δείγμα La-5_WI).

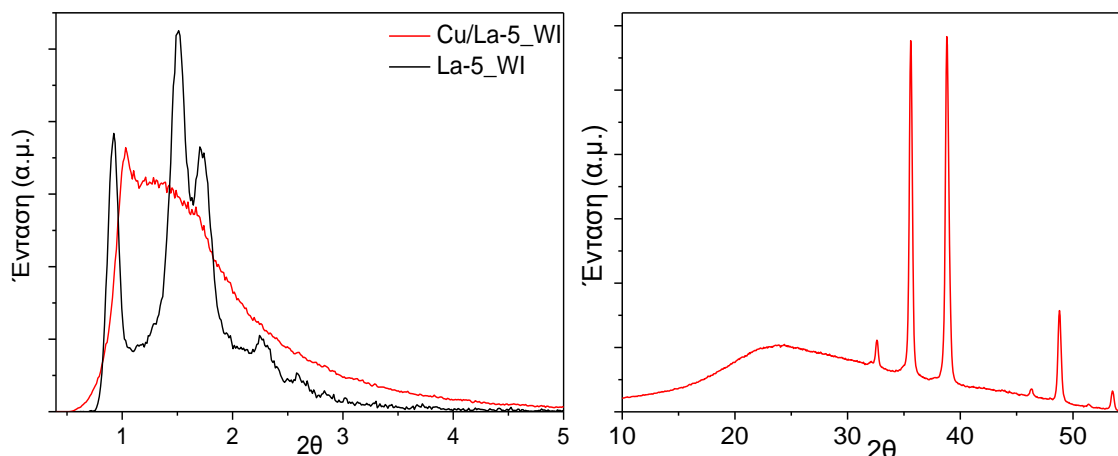


Σχήμα 93: Διαγράμματα XRD σε μεγάλες γωνίες των υλικών La-SBA.

Στην περιοχή των μεγάλων γωνιών (Σχήμα 93), όλα τα υλικά εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή στις 22°, που αντιπροσωπεύει την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος. Όπως φαίνεται, οι προσπάθειες για μεγαλύτερη ενσωμάτωση λανθανίου με την μέθοδο ρύθμισης του pH δεν αποτρέπουν τον σχηματισμό εξωσκελετικών ενώσεων, καθώς στο διάγραμμα διακρίνονται επιπλέον κορυφές που σχετίζονται με κρυσταλλικές φάσεις La_2O_3 (δείγμα La-5_pHadj). Ωστόσο, το μεγάλο εύρος και η χαμηλή ένταση τους δηλώνουν το μικρό μέγεθος και πληθυσμό των κρυσταλλιτών που προκύπτουν. Από την άλλη πλευρά, η απουσία ανάλογων κορυφών στα υλικά που συντέθηκαν με τεχνικές εμποτισμού σε ήδη σχηματισμένο υπόστρωμα SBA-15 υποδεικνύει την ομοιόμορφη διασπορά των ετεροατόμων στο εσωτερικό της μήτρας, ακόμα και σε μεγάλα ποσοστά λανθανίου [33].

Η εισαγωγή του χαλκού επηρεάζει την δομική περιοδικότητα του υποστρώματος που παρασκευάστηκε με WI, καθώς οι 110 και 200 ανακλάσεις αντικαθίστανται από μία ευρεία κορυφή που τις περιλαμβάνει (Σχήμα 94). Σε μεγάλες γωνίες, εμφανίζονται

έντονες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του τενορίτη (CuO, JCPDS #03-0884). Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ανέρχεται σε 22nm, υποδηλώνοντας την παρουσία νανοσωματιδίων στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού.



Σχήμα 94: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών La-5_WI & Cu/La-5_WI.

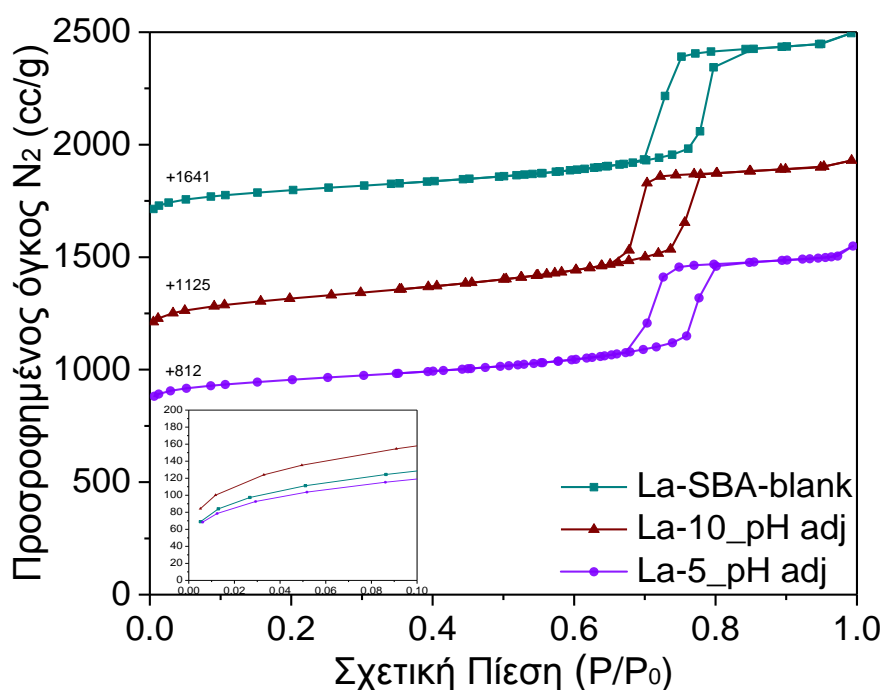
5.3.3.3 Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (*N₂ adsorption porosimetry*)

Οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ των υλικών με λανθάνιο μαζί με εκείνες των δειγμάτων αναφοράς, απεικονίζονται στα Σχήματα 95 και 97. Στον Πίνακα 14 συγκεντρώνονται οι αντίστοιχες τιμές πορωδών χαρακτηριστικών.

Όλα τα δείγματα εμφανίζουν καμπύλες τύπου IV και συνοδεύονται από υστέρηση H1 (IUPAC), χαρακτηριστικά που αφορούν μεσοπορώδη συστήματα με ανοιχτά κυλινδρικά κανάλια. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, η ενσωμάτωση του λανθανίου δεν επηρεάζει την μορφή των ισόθερμων, υπογραμμίζοντας την διατήρηση του πορώδους δικτύου της SBA-15 μετά την εισαγωγή των ετεροατόμων. Το παραπάνω, είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD.

Σύγκριση της ισόθερμου του La-10 με την αντίστοιχη του δείγματος αναφοράς, αποκαλύπτει πως η προσθήκη λανθανίου με την μέθοδο ρύθμισης pH, οδηγεί σε βαθμιαία βελτίωση της γεωμετρίας του βρόχου υστέρησης και παράλληλη μετατόπιση του προς μικρότερες τιμές σχετικών πιέσεων (Σχήμα 95). Ο σταδιακός σχηματισμός ενός πιο ομοιόμορφου σκελετού με πόρους μικρότερης διαμέτρου,

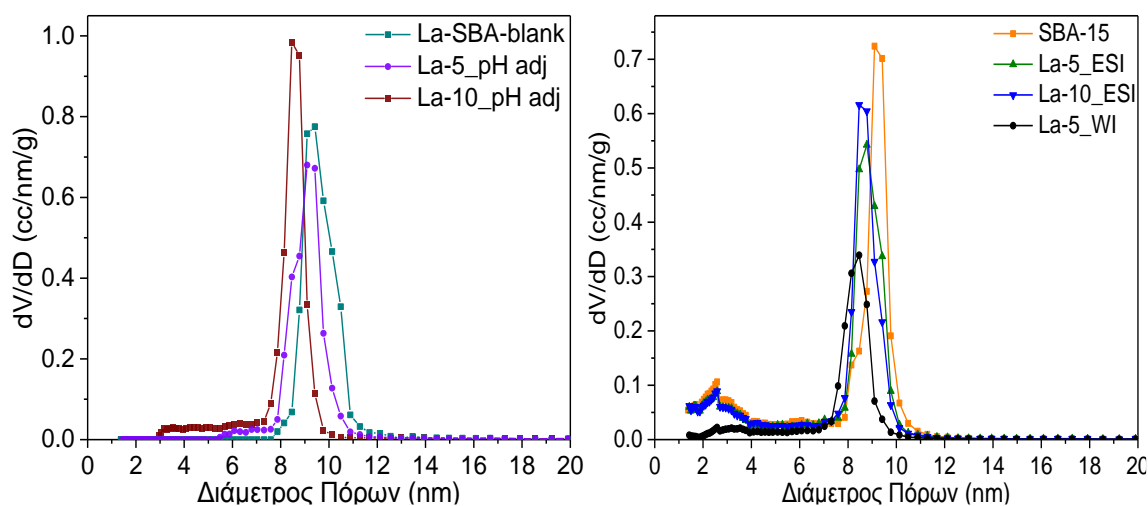
αποδεικνύεται περαιτέρω από τις αντίστοιχες καμπύλες κατανομής μεθέτους πόρων του Σχήματος 96. Η ευρεία κατανομή του δείγματος αναφοράς στην μεσοπορώδη περιοχή μετατρέπεται σε πιο στενή και συμμετρική και εντοπίζεται σε χαμηλότερες διαστάσεις, ενώ στην καμπύλη εμφανίζονται επιπλέον πόροι με διάμετρο από 3nm έως 7nm. Η εν λόγω μείωση στο μέγεθος των πόρων, σε συνδυασμό με την παρατηρούμενη αύξηση στο πάχος τοιχωμάτων και την πτώση στον συνολικό όγκο πόρων των υλικών με λανθάνιο επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της AAS σχετικά με την ενσωμάτωση του λανθανίου στην δομή του SBA-15 (Πίνακας 14) [34].



Σχήμα 95: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ των υποστρωμάτων SBA-15 & La-SBA που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N₂ σε χαμηλές P/P₀.

Σημειώνεται πως οι ελαφρώς μεγαλύτεροι πόροι και η μικρότερη αύξηση του πάχους τοιχωμάτων (Wt), στην περίπτωση του δείγματος La-5_pHadj είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού pH κατά την σύνθεση (Σχήμα 96, Πίνακας 14). Επίσης, οι παρατηρούμενες μεταβολές των τιμών SSA θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ανάλογες μεταβολές του μικροπορώδους (αύξηση στο δείγμα La-10_pHadj και μείωση στο υλικό La-5_pHadj), που με την σειρά του είναι αποτέλεσμα της συνθετικής διαδικασίας (τιμή pH) που ακολουθείται για την εισαγωγή του ετεροατόμου (Σχήμα 95, ένθετο).

Αναφορικά με τα υλικά που προέκυψαν με εμποτισμό εμπορικού SBA-15, φαίνεται πως η ολόένα μεγαλύτερη ενσωμάτωση λανθανίου στην μήτρα προκαλεί συρρίκνωση και μετατόπιση της υστέρησης σε μικρότερες τιμές P/P₀ (Σχήμα 97). Η εν λόγω ελάττωση της διαμέτρου πόρων, επιβεβαιώνεται περαιτέρω και από τις καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων.



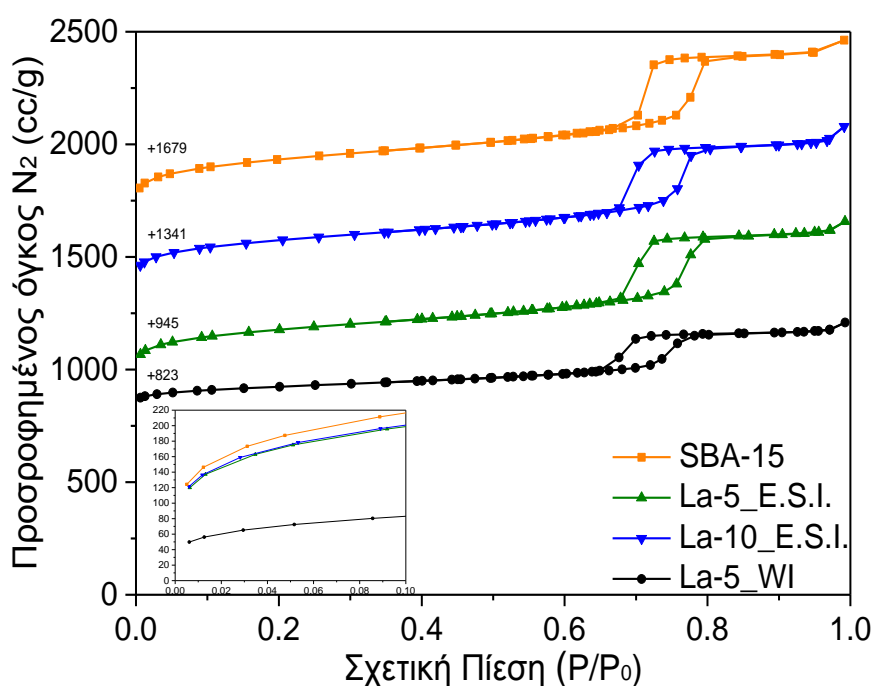
Σχήμα 96: Κατανομές $dV/d\log D$ & CPSD των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο ρύθμισης pH (αριστερά) & με τεχνικές εμποτισμού ESI & WI (δεξιά).

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 96, η στενή κατανομή των κύριων μεσοπόρων της SBA-15 σταδιακά μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές, με το ελάχιστο να παρατηρείται στο δείγμα La-5_WI. Στην ομάδα υλικών που παρασκευάστηκε με εμποτισμό περισσειας διαλύτη (ESI), το δείγμα με την μικρότερη προστιθέμενη ποσότητα λανθανίου είναι εκείνο που έχει και τους μικρότερους πόρους (δείγμα La-10_ESI).

Η αύξηση στο πάχος τοιχωμάτων αλλά και η μείωση στον συνολικό όγκο πόρων των υλικών ακολουθούν την ίδια σειρά, όπως φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 14. Αντίστοιχα με τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε ένα στάδιο, και στα δείγματα που μελετώνται ο συνδυασμός μικρότερων πόρων με τοιχώματα μεγαλύτερου πάχους ενισχύει την υπόθεση για δημιουργία στρώματος La_2O_3 στο εσωτερικό της μήτρας [33,34,35].

Η ανάπτυξη του συγκεκριμένου στρώματος οδηγεί σε ελάττωση του μικροπορώδους και μερική φραγή-κλείσιμο πόρων μεγαλύτερου μεγέθους, με ανάλογες συνέπειες στις τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων (Σχήματα 96 και 97 ένθετο, Πίνακας 14) [34,35]. Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD.

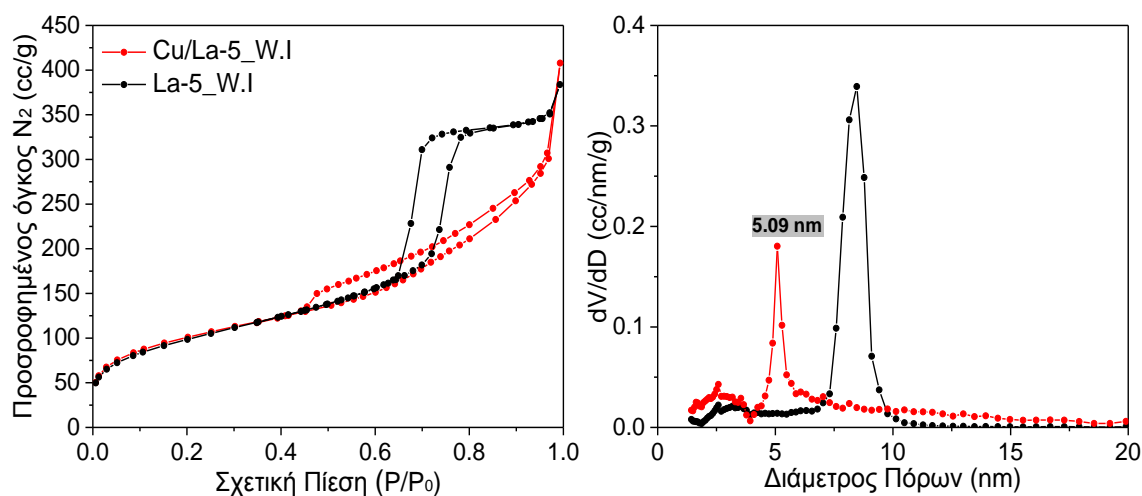
Οι καμπύλες προσρόφησης N₂ και οι κατανομές PSD του υλικού μετά την ενσωμάτωση της καταλυτικής φάσης, μαζί με εκείνες του μητρικού υποστρώματος παρατίθενται στο Σχήμα 98. Όπως φαίνεται, η εισαγωγή του χαλκού μεταβάλλει το αρχικό σχήμα της καμπύλης καθώς η ισόθερμος του δείγματος Cu/La-5_WI χαρακτηρίζεται από έναν κατά πολύ στενότερο και πιο ευρύ βρόχο υστέρησης ως αποτέλεσμα της αλλαγής στην γεωμετρία των πόρων. Τα ανοιχτά κυλινδρικά κανάλια της αρχικής μήτρας φαίνεται να μετατρέπονται σε πιο στενούς πόρους με μικρότερο άνοιγμα (slit-like pores). Επιπλέον, η τριχοειδής συμύκνωση στο καταλυτικό υλικό συμβαίνει σε μικρότερες τιμές P/P₀.



Σχήμα 97: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ των υποστρωμάτων SBA-15 & La-SBA που παρασκευάστηκαν με τεχνικές εμποτισμού ESI & WI. Ένθετο: Τμήματα ισόθερμων N₂ σε χαμηλές P/P₀.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων στα δύο υλικά. Η καμπύλη του αρχικού υποστρώματος με μέγιστο στα 8.4nm, μετατρέπεται σε πολύ πιο στενή και συμμετρική και εντοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές μεγέθους (~6nm), ενώ εξακολουθούν να διακρίνονται κορυφές που αφορούν σε μικρότερους πόρους της αρχικής μήτρας (1.5-4nm), με μεγαλύτερη ωστόσο ένταση (Σχήμα 98). Εκτός από την μείωση στην διάμετρο των πόρων, σημαντική πτώση

σημειώνεται και στον συνολικό όγκο πόρων του υλικού, πιθανά λόγω της μεγάλης φόρτισης σε μέταλλο (15%wt Cu).



Σχήμα 98: Ισόθερμοι Προσρόφησης N₂ του αρχικού υποστρώματος La-5-WI & του καταλυτικού δείγματος Cu/La-5-WI. Ένθετο: Κατανομές dV/dlogD.

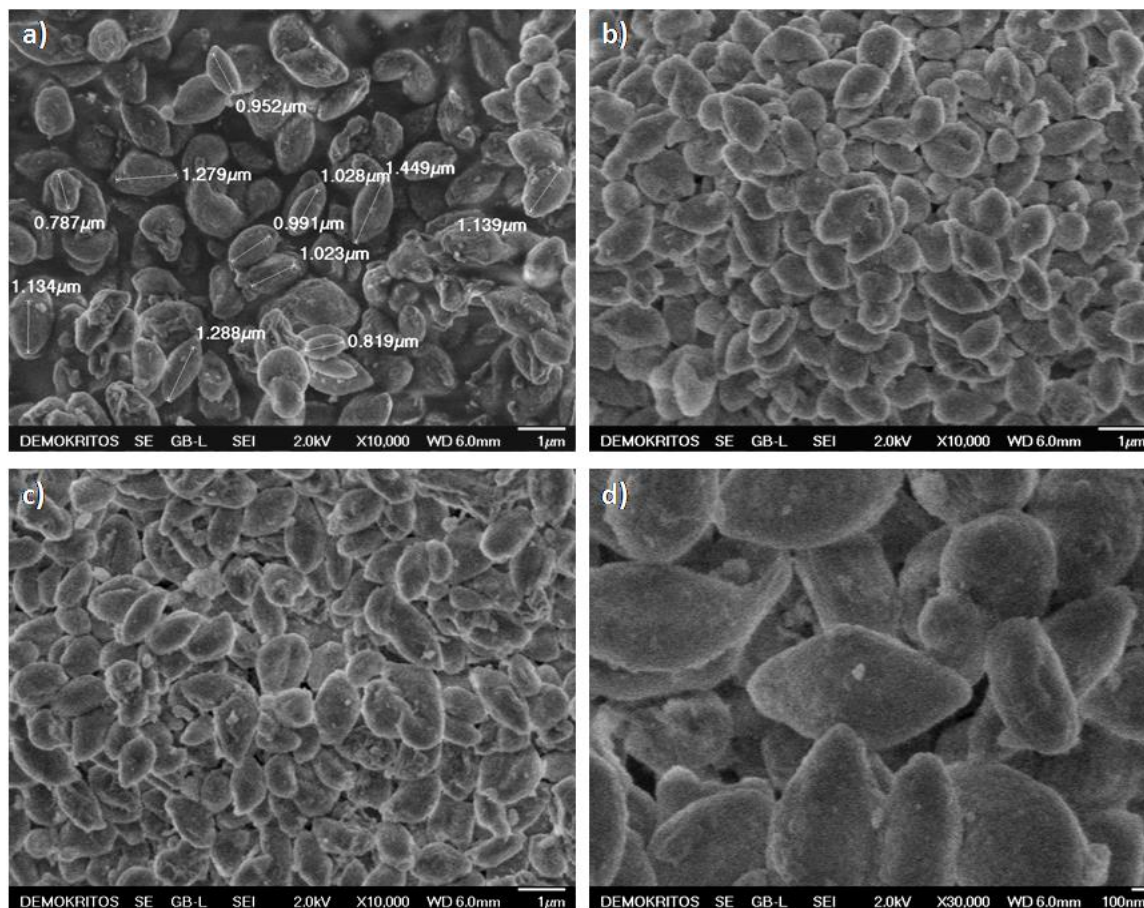
Από την ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X είναι βέβαιη η παρουσία κρυσταλλιτών στην εξωτερική επιφάνεια της μήτρας, δεδομένου ότι το μέγεθος τους είναι μεγαλύτερο από την διάμετρο πόρων του υλικού. Σε αντίθεση με τις παραπάνω παραμέτρους, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται μετά την εναπόθεση του μετάλλου, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί σε ανάλογη αύξηση του κλάσματος μικροπόρων, όπως φάνηκε και από την κατανομή μεγέθους πόρων (Σχήμα 98, Πίνακας 14). Οι παρατηρούμενες μεταβολές στις κατανομές μεγέθους πόρων αλλά και στις χαρακτηριστικές τιμές πορώδους, αποτελούν μία επιπλέον ένδειξη του εγκλεισμού των νανοσωματιδίων CuO στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα XRD.

5.3.3.4 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM)

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ενισχυμένων υποστρωμάτων με λανθάνιο μελετήθηκαν με μικροσκοπία SEM.

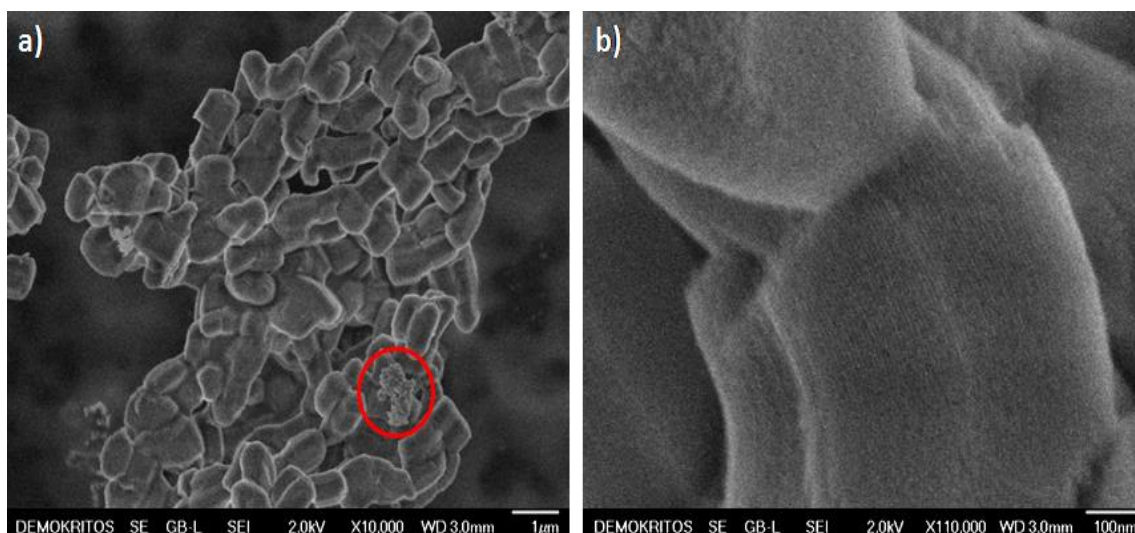
Η μικρογραφία τουεμπορικού SBA-15 δείχνει πως το υλικό απαρτίζεται κυρίως από σωματίδια με διάφορους σχηματισμούς και τραχιά επιφάνεια. Το μήκος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 800 και 1200nm (Σχήμα 99). Παρατήρηση των

υπόλοιπων μικρογραφιών, αποκαλύπτει πως η ενσωμάτωση του λανθανίου με εμποτισμό της παραπάνω μήτρας σε δεύτερο στάδιο, δεν επηρεάζει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις διακρίνονται σωματίδια ίδιας υφής χωρίς εμφανή την παρουσία αλλοιώσεων.



Σχήμα 99: Εικόνες SEM του μητρικού υποστρώματος SBA-15 (a) & των δειγμάτων La-SBA που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό La-5_ESI (b), La-10_ESI (c) & La-5_WI (d).

Από την άλλη πλευρά, - επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα XRD - οι προσπάθειες για αυξημένη προσθήκη λανθανίου στην μεσοδομή σε ένα μόνο στάδιο, οδήγησαν στην δημιουργία εξωσκελετικών ενώσεων που απεικονίζονται ως διαχωρισμένες φάσεις στην αντίστοιχη μικρογραφία του Σχήματος 100. Σε γενικές γραμμές ωστόσο, το υλικό χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιογένεια και την παρουσία καλοσηματισμένων ραβδόμορφων σωματιδίων με αυξημένο βαθμό διασύνδεσης. Σε μεγαλύτερη ανάλυση, διακρίνονται τα κανάλια του SBA-15 (μήκος ~500-600nm) και η πορώδης υφή της επιφάνειας.



Σχήμα 100: Εικόνες SEM του υποστρώματος La-5 που παρασκευάστηκε με την μέθοδο ρύθμισης pH.

5.3.4 Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων Zr-SBA-15, Ce-Zr-SBA-15, La-Zr-SBA-15 & καταλυτικών συστημάτων με Cu ή Pd.

Στις ενότητες που ακολουθούν, παρατίθενται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ενισχυμένων με ζirkόνιο, καθώς και διπλά ενισχυμένων (Zr-Ce και Zr-La) υλικών SBA-15. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων, πλεονεκτεί ως προς την απλότητα και το κόστος. Οι όξινες συνθήκες που απαιτούνται για τον σχηματισμό της μεσοδομής προκύπτουν από την υδρόλυση του άλατος $ZrOCl_2$. Εκτός αυτού, η ενσωμάτωση και δεύτερου ετεροατόμου (Ce ή La) στην πορώδη μήτρα αναμένεται να ενισχύσει ακόμα περισσότερο την ενεργότητα των υποστρωμάτων. Σε δεύτερο χρόνο και με την βοήθεια του υποβοηθούμενου υγρού εμποτισμού, επιλεγμένα υποστρώματα από την παραπάνω σειρά δειγμάτων εμπλουτίστηκαν με χαλκό ή παλλάδιο για την παρασκευή των τελικών καταλυτικών συστημάτων.

5.3.4.1 Μελέτη αποτελεσμάτων Μικροανάλυσης Ηλεκτρονίων (EPMA) & Θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

Στον Πίνακα 15, συγκεντρώνονται οι περιεκτικότητες σε ζirkόνιο των υλικών τύπου SBA-15 που παρασκευάστηκαν απουσία οξέος. Ο προσδιορισμός του ετεροατόμου

πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της τεχνικής EPMA. Όπως αποδεικνύεται και από τις τιμές του Πίνακα 15, με την συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται πλήρης ενσωμάτωση του ζirkονίου στην δομή της SBA-15.

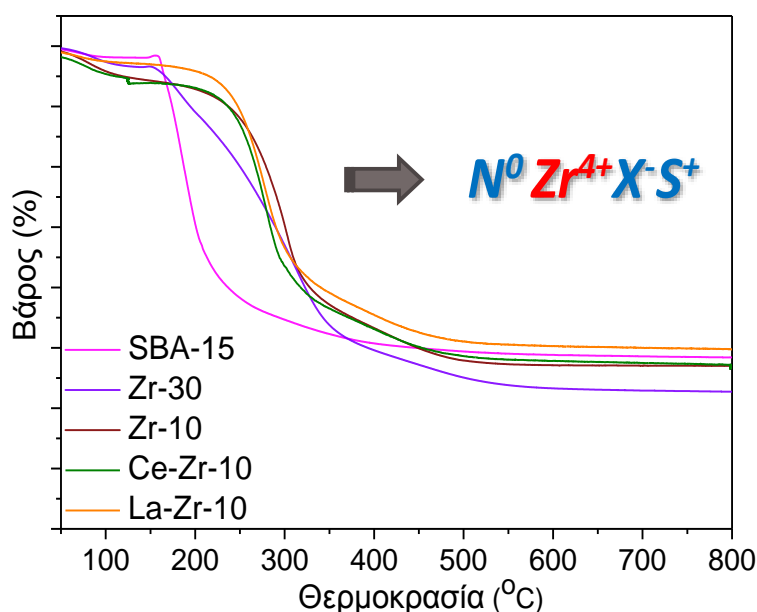
Ο ρόλος του ζirkονίου στην συγκεκριμένη συνθετική μέθοδο, είναι πολλαπλός. Το ζirkόνιο, δεν περιορίζεται μόνο στο να παρέχει την απαραίτητη οξύτητα για την υδρόλυση του TEOS, αλλά διευκολύνει επιπλέον τον σχηματισμό της μεσοδομής με δύο τρόπους: (α) συμβάλλοντας στο φαινόμενο της απομάκρυνσης αλάτων (salting out effect) και (β) αλληλεπιδρώντας με τις υδρόφιλες αλυσίδες του πολυεθυλενοξειδίου (PEO) του Pluronic P123 [36,37,38].

Σε συνθήκες pH μικρότερες από το ισοηλεκτρικό σημείο της πυριτίας (pH~2), η πορώδης δομή σχηματίζεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων τύπου $N^0I^+X^-S^+$. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παρασκευή των υλικών με ζirkόνιο και των διπλά ενισχυμένων υποστρωμάτων γίνεται χωρίς την προσθήκη ανόργανων οξέων (π.χ. HCl). Αποτέλεσμα αυτού, είναι η συγκέντρωση των πρωτονίων στο διάλυμα να είναι χαμηλή. Έτσι, προτείνεται πως τον ρόλο των H^+ παίζουν τα ιόντα Zr^{+4} , που προσκολλώνται είτε στο υδρόφιλο τμήμα των μικκυλίων ή στις πυριτικές ενώσεις, δημιουργώντας έτσι τα απαραίτητα κατιόντα που συμμετέχουν στην διαδικασία της αυτοοργάνωσης για τον σχηματισμό της μήτρας [36].

Πίνακας 15: Κωδικοποίηση δειγμάτων ενισχυμένων με ζirkόνιο & διπλά ενισχυμένων με Ce-Zr & La-Zr, πορώδη χαρακτηριστικά & ποσοστά τελικής περιεκτικότητας σε ετεροάτομο & μέταλλο.

Δείγμα	Si/Zr _{δ/τος}	pH _{δ/τος}	Si/Zr _{στερεό} (EPMA)	Cu (%wt.)	Pd (%wt.)	SSA (m ² /g)	PD _{avg} (nm)	TPV (cm ³ /g)	a ₀
Zr-30	30	2.1	29.88	-	-	748	4.07	0.76	10.27
Zr-10_b1	10	1.6	8.35	-	-	762	4.42	0.84	10.85
Zr-10_b2	10	1.6	n.d.	-	-	695	4.73	0.82	11.05
Ce-Zr-10	10	1.65	n.d.	-	-	877	4.7	1.03	11.54
La-Zr-10	10	1.65	n.d.	-	-	909	4.71	1.07	11.67
Cu/ Zr-10_b1	10		8.35	4.28	-	527	5.14	0.68	10.14
Pd/ Zr-10_b2	10		n.d.	-	0.051	445	5.77	0.64	10.05
Pd/Ce-Zr-10	10		n.d.	-	0.052	339	4	0.34	8.38
Pd/La-Zr-10	10		n.d.	-	0.052	332	3.56	0.29	8.15

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) επιβεβαιώνουν την εν λόγω υπόθεση. Στο Σχήμα 101, παρατίθενται τα προφίλ των ενισχυμένων με ζirkόνιο και διπλά ενισχυμένων υλικών μαζί με το εκείνο της SBA-15. Η αμιγώς πυριτική μήτρα (SBA-15) παρασκευάστηκε σε ισχυρώς όξινης συνθήκες. Όπως φαίνεται, η ενιαία και απότομη απώλεια βάρους στους ~180-200°C λόγω της απομάκρυνσης του Pluronic P123, καταγράφεται σε συνεχώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες στις περιπτώσεις των ενισχυμένων υποστρωμάτων.



Σχήμα 101: Συγκριτικό διάγραμμα των προφίλ TGA του δείγματος αναφοράς (SBA-15) και των ενισχυμένων υλικών με Zr, Ce-Zr & La-Zr.

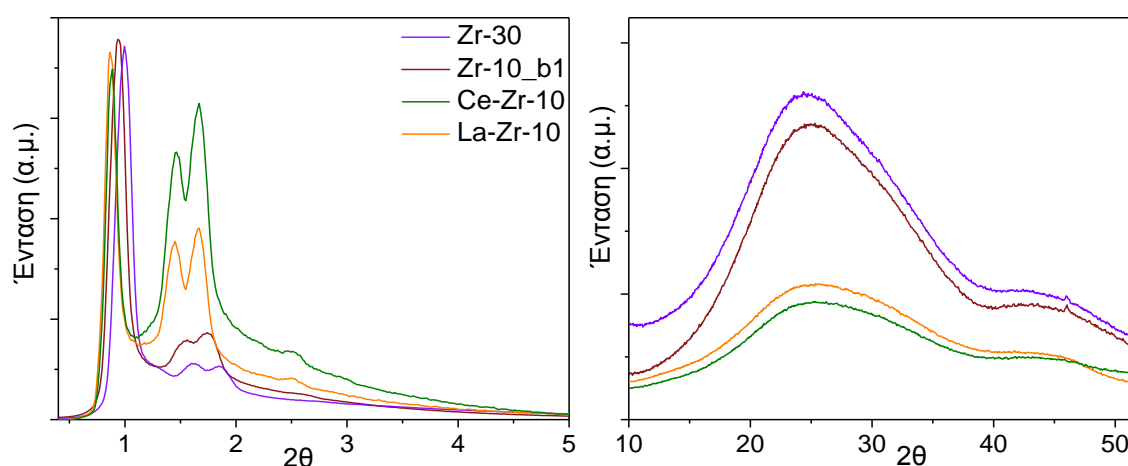
Η εν λόγω μετατόπιση στη θερμική αποσύνθεση του οργανικού συμπολυμερούς, είναι αποτέλεσμα των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ της πολυμερικής μήτρας (P123) και των ιόντων Zr(IV) στην επιφάνεια του πυριτικού σκελετού [36,37,38]. Ως αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, το μεγαλύτερο μέρος των ετεροατόμων ζirkονίου εντοπίζεται στα τοιχώματα των μεσοπορωδών καναλιών, αντί να βρίσκεται ενσωματωμένο στο εσωτερικό τους. Κατά συνέπεια αναμένεται ότι οι ενεργές θέσεις που δημιουργούνται από την προσθήκη του ζirkονίου, θα είναι εύκολα προσβάσιμες από τα αέρια αντιδρώντα. Επιπλέον, με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας πρόδρομης ένωσης $ZrOCl_2$ στο αντιδρών μίγμα, αυξάνεται και το ποσοστό Zr στο τελικό προϊόν, ενώ παράλληλα δημιουργούνται ευνοϊκότερες συνθήκες pH, για την υδρόλυση και συμπύκνωση του TEOS (Πίνακας

15). Με αυτόν τον τρόπο, υπογραμμίζεται η αποτελεσματικότητα του πειραματικού πρωτοκόλλου ως προς τον σχηματισμό καλά οργανωμένων ενισχυμένων μεσοδομών τύπου SBA-15, με προσβάσιμες ενεργά καταλυτικές θέσεις [37].

5.3.4.2 Μελέτη αποτελεσμάτων Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 102 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD των υλικών με ζirkόνιο με διαφορετικές αναλογίες Si/Zr, καθώς και των διπλά ενισχυμένων δειγμάτων.

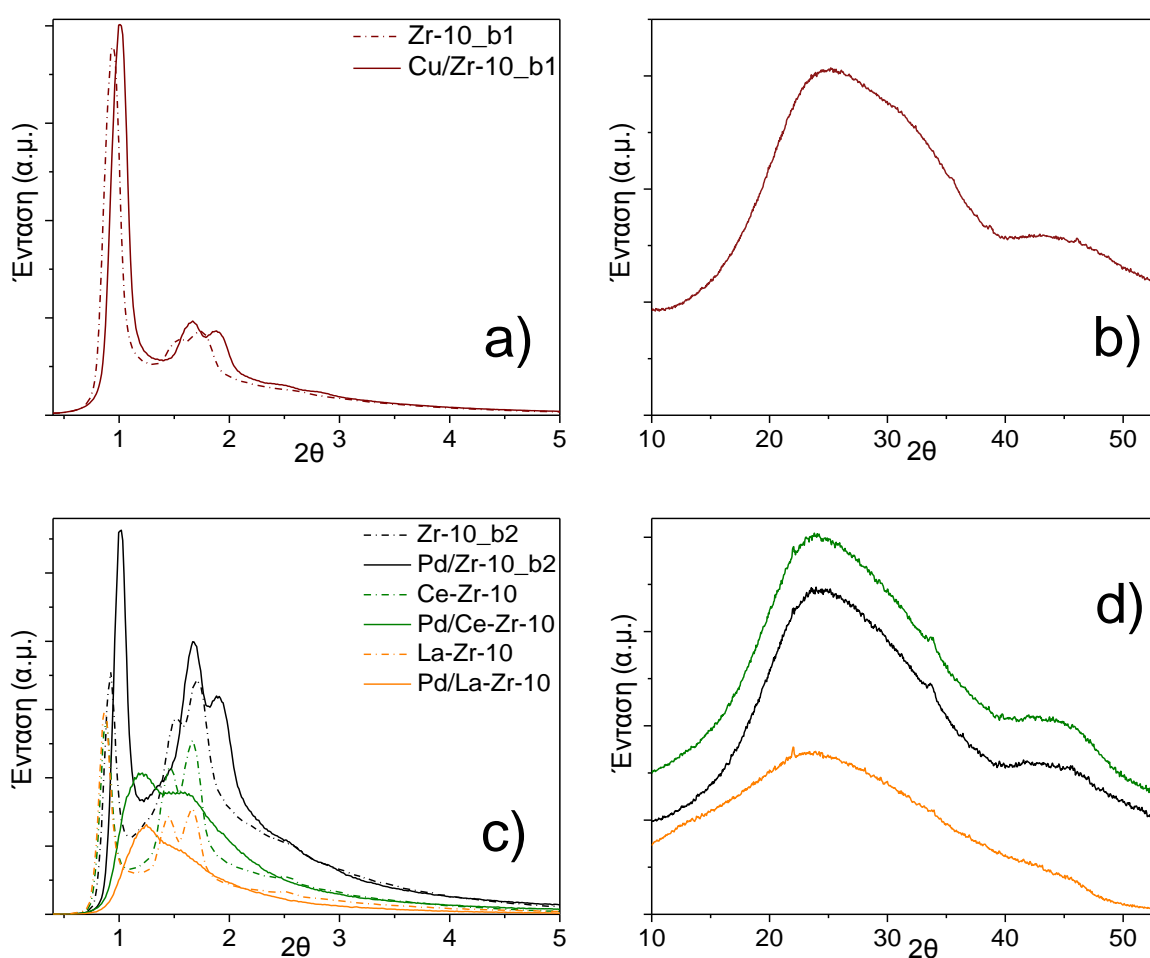
Σε μικρές γωνίες, όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις τρεις χαρακτηριστικές ανακλάσεις κατά Bragg ($\{100\}$, $\{110\}$, $\{200\}$) που σχετίζονται με 2D συστήματα $r6mm$ συμμετρίας, που εμφανίζονται και στο SBA-15 [16]. Από τα διαγράμματα, φαίνεται πως η ένταση των παραπάνω κορυφών, αυξάνεται μειώνοντας την αναλογία Si/Zr από 30 σε 10, επισημαίνοντας πως η δομική ομοιομορφία των υλικών βελτιώνεται, τόσο σε μικρή όσο και ευρεία κλίμακα ενσωματώνοντας μεγαλύτερο αριθμό ετεροκατιόντων στην μήτρα.



Σχήμα 102: Διαγράμματα XRD σε μικρές (αριστερά) & μεγάλες γωνίες (δεξιά) των υλικών Zr-, Zr-Ce & Zr-La-SBA.

Ο σχηματισμός καλά οργανωμένων μεσοδομών απουσία ανόργανων οξέων από το μίγμα σύνθεσης, είναι αποτέλεσμα της παρουσίας της πρόδρομης ένωσης $ZrOCl_2$. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση $ZrOCl_2$ στο διάλυμα, υδρολύεται ταυτόχρονα μεγαλύτερη ποσότητα άλατος δημιουργώντας έτσι βέλτιστες συνθήκες pH για την ανάπτυξη του SBA-15 (Πίνακας 15) [36]. Εκτός αυτού, ενισχύεται και η συνεισφορά στο “φαινόμενο της απομάκρυνσης αλάτων” (salting out effect), όπως αναφέρθηκε

και στην προηγούμενη ενότητα, που ήδη επικρατεί στο διάλυμα λόγω της παρουσίας του άλατος NaCl στο αντιδρών μίγμα. Το εν λόγω φαινόμενο, οδηγεί σε μείωση της κρίσιμης συγκέντρωσης των μικκυλίων Pluronic P123 (Critical Micelle Concentration, CMC), διευκολύνοντας, ακόμη περισσότερο, τον σχηματισμό της μεσοδομής [38]. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, οι παραπάνω επιδράσεις είναι εντονότερες στα διπλά ενισχυμένα υλικά, λόγω της προσθήκης επιπλέον ποσότητας ανόργανου άλατος ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) κατά την σύνθεση, οδηγώντας σε ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της δομικής περιοδικότητας των υλικών.



Σχήμα 103: Διαγράμματα XRD σε μικρές & μεγάλες γωνίες των δειγμάτων Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA & των αντίστοιχων υλικών με Cu (a, b) ή Pd (c, d).

Επιπλέον, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ετεροάτομο, η κύρια κορυφή στα διαγράμματα των υλικών με ζirkόνιο μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες, με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο στην περίπτωση των διπλά ενισχυμένων

υποστρωμάτων. Το παραπάνω, σηματοδοτεί μεγαλύτερη αύξηση στην τιμή της παραμέτρου μοναδιαίας κυψελίδας a_0 (Πίνακας 15) και αποτελεί ισχυρή ένδειξη της ενσωμάτωσης των δύο ετεροατόμων στην δομή της SBA-15 (Ce-Zr και La-Zr) [38].

Στην περιοχή των μεγάλων γωνιών, όλα τα υλικά εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή στις 22° που αντιπροσωπεύει την άμορφη φύση του πυριτικού τοιχώματος (Σχήμα 102). Η απουσία κορυφών που σχετίζονται με κρυσταλλικές φάσεις οξειδίων των μετάλλων, υποδεικνύει την πιθανή ενσωμάτωση και την ομοιόμορφη διασπορά των ετεροατόμων στον πυριτικό σκελετό (Σχήμα 102) [37].

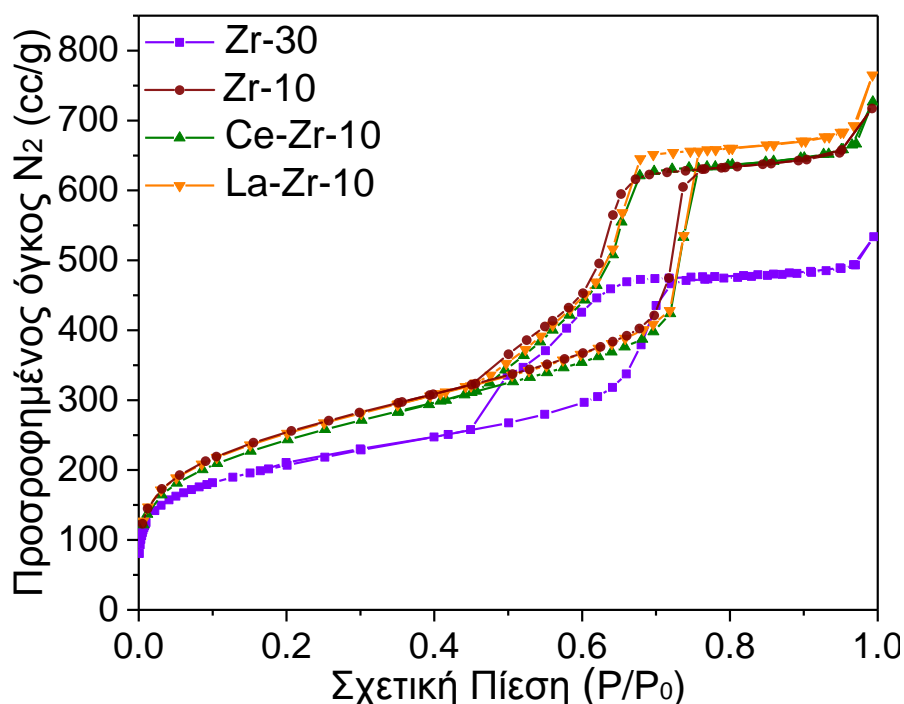
Η προσθήκη παλλαδίου στα διπλά ενισχυμένα υποστρώματα, δείχνει να επηρεάζει την δομική περιοδικότητα των υλικών, καθώς στην θέση των ανακλάσεων $\{110\}$ και $\{200\}$ εντοπίζεται μία ευρεία κορυφή που τις περιλαμβάνει (Σχήμα 103c). Αντιθέτως, μετά την φόρτιση με μέταλλο διακρίνονται ευκρινώς και οι τρεις ανακλάσεις κατά Bragg στο υπόστρωμα με ζirkόνιο και αναλογία Si/Zr=10 (δείγματα Cu/Zr-10_b1 και Pd/Zr-10_b2), επισημαίνοντας πως η εξαγωνική συμμετρία του νανοπορώδους σκελετού διατηρείται μετά την εναπόθεση της ενεργούς καταλυτικά φάσης (Σχήμα 103a,c). Ωστόσο, σε όλα τα δείγματα με χαλκό ή παλλάδιο η κύρια κορυφή είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες τιμές 2θ , χαρακτηριστικό που βιβλιογραφικά αποδίδεται στην ανάπτυξη και ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του μετάλλου στα κανάλια του υποστρώματος (Σχήμα 103a,c, Πίνακας 15).

Στην περιοχή των μεγάλων γωνιών, στην περίπτωση του υλικού Cu/Zr-SBA-10 εκτός της κορυφής στις 22° δεν παρατηρούνται ανακλάσεις χαρακτηριστικές της φάσης του τενορίτη (CuO), υπογραμμίζοντας την νανοκρυσταλλική φύση των σωματιδίων (Σχήμα 103b). Αντιθέτως, στα δείγματα που φορτίστηκαν με παλλάδιο διακρίνονται ευρείες και χαμηλής έντασης κορυφές PdO (JCPDS #41-1107), ως αποτέλεσμα της χαμηλής φόρτισης σε μέταλλο (0.05%wt) και του μικρού μεγέθους των σωματιδίων (Σχήμα 103d). Βάσει της εξίσωσης Scherer, το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος PdO είναι μικρότερο από την διάμετρο των κύριων πόρων του υποστρώματος και ανέρχεται σε 4.3nm, 3.7nm και 3.4nm για τα υλικά Pd/Zr-10_b2, Pd/Ce-Zr-10 και Pd/La-Zr-10, αντίστοιχα.

5.3.4.3 Μελέτη πορωδών χαρακτηριστικών (N_2 adsorption porosimetry)

Οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 και PSD κατανομές των ενισχυμένων με ζirkόνιο και διπλά ενισχυμένων υλικών απεικονίζονται στα Σχήματα 104 και 105 και τα αντίστοιχα πορώδη χαρακτηριστικά συγκεντρώνονται στον Πίνακα 15. Όλα τα υλικά, χαρακτηρίζονται από καμπύλες τύπου IV με υστέρηση ακανόνιστου τύπου και διακρίνονται για τις υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας ($748-909\text{m}^2/\text{g}$) και όγκου πόρων ($0.76-1.07\text{cm}^3/\text{g}$).

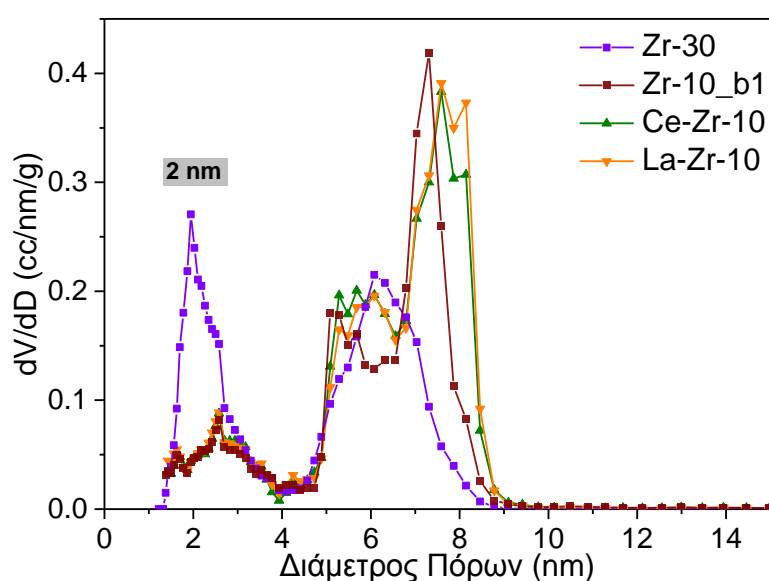
Παρατήρηση των ισόθερμων, αποκαλύπτει την παρουσία ευρέων βρόχων υστέρησης με ακανόνιστο σχήμα που εμφανίζουν αλλαγή στην κλίση του κλάδου εκρόφησης σε τιμές $P/P_0 \approx 0.6$. Κατ' αντιστοιχία με τα υλικά τύπου PHTS (Plugged hexagonal template silica), η εκρόφηση του αερίου πραγματοποιείται σε δύο στάδια και πιθανά οφείλεται στην ταυτόχρονη παρουσία ανοιχτών και μερικώς κλειστών/φραγμένων μεσοπόρων στον σκελετό [39].



Σχήμα 104: Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 των υλικών Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά της υστέρησης, είναι εντονότερα στο δείγμα με τη μικρότερη περιεκτικότητα ζirkονίου (Zr-30), στο οποίο παρατηρείται επιπλέον και μια λιγότερο έντονη προσρόφηση στην περιοχή $0.45 \leq P/P_0 \leq 0.75$. Με αύξηση του

ποσοστού ζirkονίου ή/και ενσωμάτωση δεύτερου πρόσθετου στην δομή του SBA, σταδιακά το σχήμα της υστέρησης βελτιώνεται και ο βρόγχος μετατοπίζεται σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές σχετικών πιέσεων. Η ανομοιομορφία στο πορώδες δίκτυο αλλά και στο μέγεθος πόρων των υλικών αποτυπώνεται περαιτέρω από τις αντίστοιχες καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων (Σχήμα 105). Η καμπύλη του δείγματος με αναλογία Si/Zr=30, χαρακτηρίζεται από μια διπλή κατανομή με μέγιστο στα 2nm (στενή κατανομή) και σε μεσοπόρους μεγέθους ~6nm (ευρεία κατανομή). Κύρια αιτία της συγκεκριμένης διευθέτησης του πορώδους δικτύου, αποτελούν οι ήπιες όξινη συνθήκες pH, που δημιουργούνται κατά την υδρόλυση του ZrOCl₂.



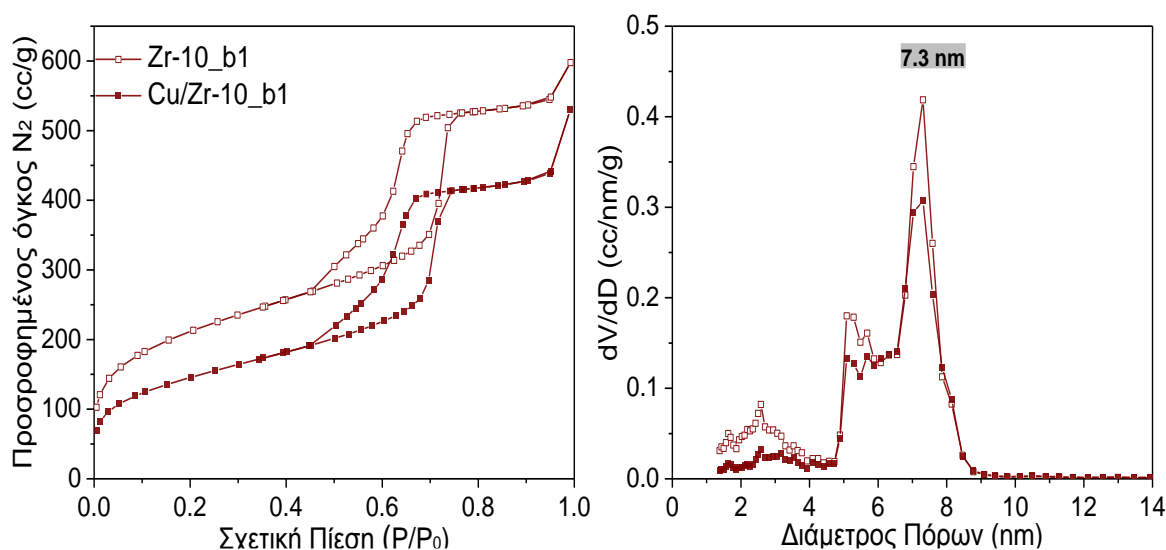
Σχήμα 105: Κατανομές $dV/d\log D$ των υλικών Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA.

Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 105 ενσωμάτωση μεγαλύτερου ποσοστού ζirkονίου ή δεύτερου ετεροατόμου, επιφέρει μείωση του κλάσματος πόρων με μέγεθος ~2-2.5nm, η οποία συνεισφέρει και στην παρατηρούμενη αύξηση της μέσης τιμής διαμέτρου πόρων (Πίνακας 15). Επιπλέον, η ευρεία κατανομή μεσοπόρων με διάμετρο 6nm του υποστρώματος Zr-SBA-30, μετατρέπεται σε διπλή καμπύλη που αναπτύσσεται στην περιοχή των 4.8-6nm και 6.5-8.8nm (δείγμα Zr-SBA-10) ή σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές μεγέθους (4.8-6.6nm και 6.6-9.5nm) στην περίπτωση των διπλά ενισχυμένων υποστρωμάτων. Η ένταση της κορυφής σε μικρότερες τιμές (4.8-6.6nm) εμφανίζεται μειωμένη, σε αντίθεση με εκείνη που αφορά σε μεσοπόρους μεγαλύτερου μεγέθους, η οποία αυξάνεται (δείγματα Zr-10,

Ce-Zr-10, La-Zr-10), επισημαίνοντας την παρουσία μιας πιο ομοιόμορφης κατανομής στο μέγεθος πόρων, ανάλογη με εκείνη που εμφανίζουν τα υλικά τύπου SBA-15 (Σχήμα 105).

Όπως έχει αναφερθεί, αυξάνοντας την συγκέντρωση ζirkονίου στο αντιδρών μίγμα (δείγμα Zr-SBA-10), αφενός εντείνονται οι αλληλεπιδράσεις των ετεροατόμων με τις υδρόφιλες αλυσίδες του πολυεθυλενοξειδίου (PEO) του Pluronic P123, αφετέρου ενισχύεται η συνεισφορά στο “φαινόμενο της απομάκρυνσης αλάτων” (salting out effect) [36,37,38]. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός πιο ομοιόμορφου πορώδους δικτύου, με αυξημένο αριθμό όξινων θέσεων και πόρους μεγαλύτερου μεγέθους (κύρια κορυφή στα 7nm).

Προσθήκη επιπλέον ποσότητας πρόδρομου άλατος δημητρίου ή λανθανίου στο αντιδρών μίγμα, οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερη διεύρυνση του υδρόφοβου τμήματος των μικκυλίων και τον σχηματισμό μεσοπόρων μεγαλύτερου μεγέθους (κύρια κορυφή στα 7.5nm), γεγονός που επιβεβαιώνει παράλληλα την ενσωμάτωση των δύο μετάλλων στην μεσοπορώδη μήτρα Zr-SBA (Σχήμα 105, Πίνακας 15).



Σχήμα 106: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ & κατανομές dV/dlogD του υποστρώματος Zr-10 & του αντίστοιχου δείγματος με χαλκό.

Ανάλογα με τα αρχικά υποστρώματα, ο καταλύτης με χαλκό χαρακτηρίζεται επίσης από ισόθερμο και βρόχο υστέρησης ίδιας μορφής. Ωστόσο, παρατήρηση των Σχημάτων 106 και 107, αποκαλύπτει πως η εισαγωγή της ενεργούς καταλυτικά φάσης επιδρά διαφορετικά στα πορώδη χαρακτηριστικά των αρχικών υποστρωμάτων.

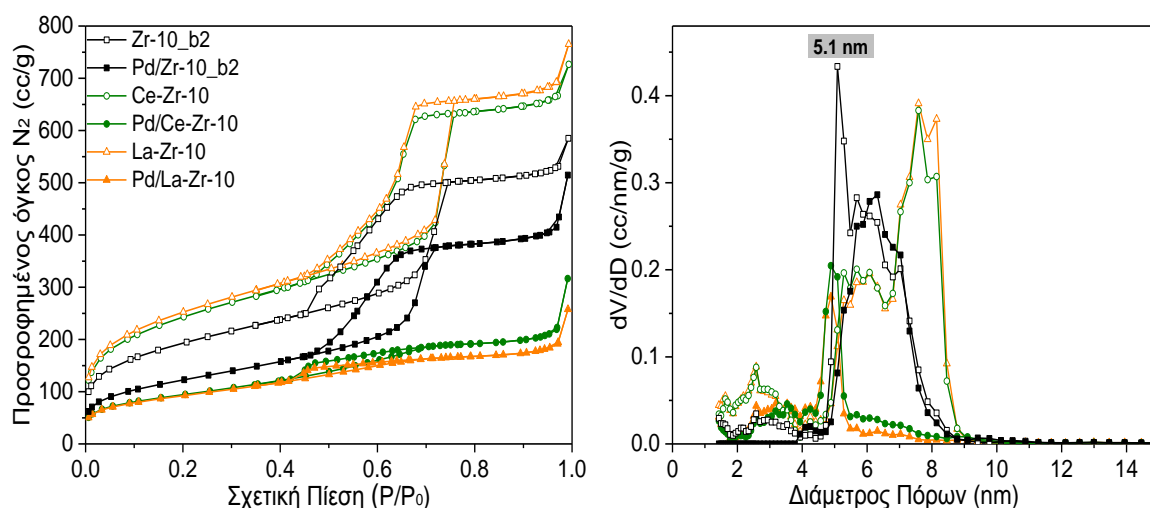
Πιο αναλυτικά, μετά την εναπόθεση του χαλκού τόσο η μορφή της καμπύλης όσο και το σχήμα του βρόγχου υστέρησης παραμένουν ίδια, υπογραμμίζοντας την διατήρηση του μεσοπορώδους χαρακτήρα με παράλληλη ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων CuO στην μήτρα και την μη μεταβολή στο μέγεθος των κύριων μεσοπόρων (Σχήμα 106). Ακόμη, η προσροφημένη ποσότητα N₂ στο δείγμα με το χαλκό είναι αισθητά μικρότερη από εκείνη του αρχικού υποστρώματος, ενώ πτώση σημειώνεται στις τιμές της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου πόρων του υλικού (Πίνακας 15). Η εν λόγω ελάττωση της ειδικής επιφάνειας αποδίδεται στην μείωση του κλάσματος μικροπόρων, που με την σειρά της πιθανόν να οφείλεται στην εναπόθεση των νανοσωματιδίων στο εσωτερικό πορώδες δίκτυο καταλαμβάνοντας κλάσμα μικροπόρων.

Τα παραπάνω, επιβεβαιώνονται περαιτέρω από τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των δύο υλικών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 106, το δείγμα με χαλκό διατηρεί σχεδόν αναλλοίωτη την αρχική μορφή της καμπύλης. Ωστόσο, στην κατανομή μεγέθους πόρων του υλικού, η ένταση της κορυφής στην περιοχή των μικροπόρων στο (~1.5-3.5nm) είναι μικρότερη από εκείνη του αρχικού υποστρώματος, πιστοποιώντας την προαναφερθείσα μείωση στο κλάσμα μικροπόρων. Επακόλουθο αυτής της μείωσης, είναι και η αύξηση της μέσης τιμής διαμέτρου πόρων στο δείγμα με χαλκό έναντι του αρχικού υποστρώματος (Πίνακας 15). Πτώση όμως παρατηρείται και στις εντάσεις των άλλων δύο κορυφών του αρχικού υλικού, ενώ δεν διακρίνεται κάποια μετατόπιση της καμπύλης σε διαφορετικές τιμές μεγέθους.

Την ίδια περίπου συμπεριφορά εμφανίζει και το δείγμα Pd/Zr-10 (Σχήμα 107). Και σε αυτή την περίπτωση, το σχήμα της ισόθερμου και του βρόγχου υστέρησης διατηρούνται μετά την φόρτιση με μέταλλο, ενώ μείωση εμφανίζουν οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου πόρων του υλικού, σε αντίθεση με την μέση διάμετρο πόρων η οποία αυξάνεται (Σχήμα 107, Πίνακας 15). Εκτός των παραπάνω, η ενσωμάτωση παλλαδίου στην πορώδη μήτρα οδηγεί σε εξάλειψη του μικροπορώδους (1.5-3.8nm), με την εν λόγω κορυφή να μετατοπίζεται ελαφρώς προς μεγαλύτερες τιμές μεγέθους (κορυφή στα 3.8-4.6nm), όπως φαίνεται και στην αντίστοιχη κατανομή PSD. Από την καμπύλη του δείγματος Pd/Zr-10, εκλείπει ακόμα και η έντονη κορυφή του αρχικού υποστρώματος στα 5nm, μεταβάλλοντας

έτσι την κατανομή μεγέθους σε μια πιο ομοιόμορφη και ευρεία καμπύλη που εκτείνεται στην περιοχή των 4.7nm με 9nm (Σχήμα 107, Πίνακας 15).

Οι διαφορές μεταξύ των χαρακτηριστικών τιμών πορώδους και των καμπύλων μεγέθους πόρων των παραπάνω συστημάτων, αποτελούν ισχυρή ένδειξη εγκλεισμού των νανοσωματιδίων στις ενισχυμένες πορώδεις μήτρες, αφήνοντας σε μεγάλο βαθμό τους κύριους μεσοπόρους ελεύθερους και προσβάσιμους στους ρύπους.



Σχήμα 107: Ισόθερμοι προσρόφησης N₂ & κατανομές dV/dlogD των δειγμάτων Zr-, Ce-Zr & La-Zr-SBA & των αντίστοιχων δειγμάτων με παλλάδιο.

Αντιθέτως, η εικόνα των υλικών Pd/Ce-Zr-SBA-10 και Pd/La-Zr-SBA-10 διαφέρει σε σχέση με εκείνη του δείγματος Pd/Zr-10, παρά το ίδιο ποσοστό τελικής φόρτισης σε παλλάδιο (0.05%wt.) (Σχήμα 107). Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, η μορφή της ισόθερμου αλλάζει με σημαντική συρρίκνωση και μετατόπιση του βρόγχου υστέρησης προς μικρότερες τιμές σχετικών πιέσεων. Τα παραπάνω, αποτελούν ενδείξεις της ανομοιομορφίας των καναλιών μεταξύ των αρχικών υποστρωμάτων και των δειγμάτων με παλλάδιο, αλλά και του σχηματισμού μιας πιο στενής κατανομής στο μέγεθος πόρων, οι οποίες επιβεβαιώνονται και στην συνέχεια από τις αντίστοιχες καμπύλες.

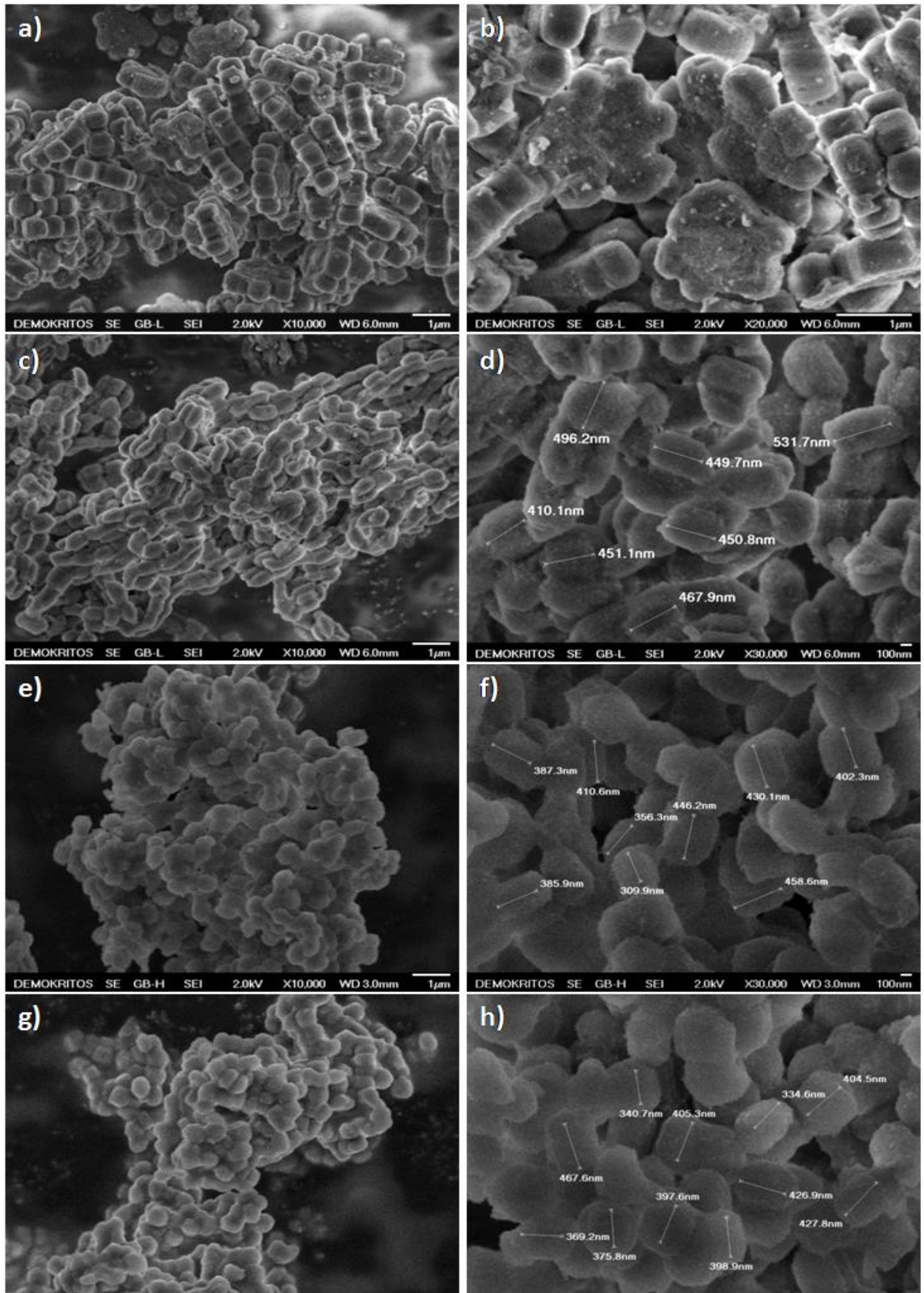
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 107, η εναπόθεση του μετάλλου στα ενισχυμένα υποστρώματα επιφέρει μείωση στον πληθυσμό των μικροπόρων (1.4-3.4nm) και μεταβάλλει την ευρεία κατανομή μεσοπόρων της αρχικής μήτρας - που αναπτύσσεται στην περιοχή των 5.3nm και 8nm-, σε μονή και χαμηλότερης έντασης καμπύλη με μέγιστο τα 4.8nm. Σημαντική πτώση όμως παρατηρείται και στην ειδική επιφάνεια

και όγκο πόρων των υλικών, μείωση που αγγίζει το 62% και 70%, αντίστοιχα (Πίνακας 15). Η μεγάλη πτώση της τιμής SSA μεταξύ του αρχικού υποστρώματος και των δειγμάτων Pd, μπορεί να αποδοθεί στην μέθοδο ενσωμάτωσης του μετάλλου (συνθήκες pH κατά τη ρόφηση του Pd), στον εγκλεισμό των νανοσωματιδίων παλλαδίου στην μήτρα, αλλά και την παρουσία των δύο ετεροατόμων στην μήτρα. Η τελευταία υπόθεση ενισχύεται περαιτέρω από την σημαντική πτώση στον όγκο των πόρων αλλά και την μεταβολή της PSD καμπύλης του αρχικού υποστρώματος, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα XRD.

5.3.4.4 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών (SEM)

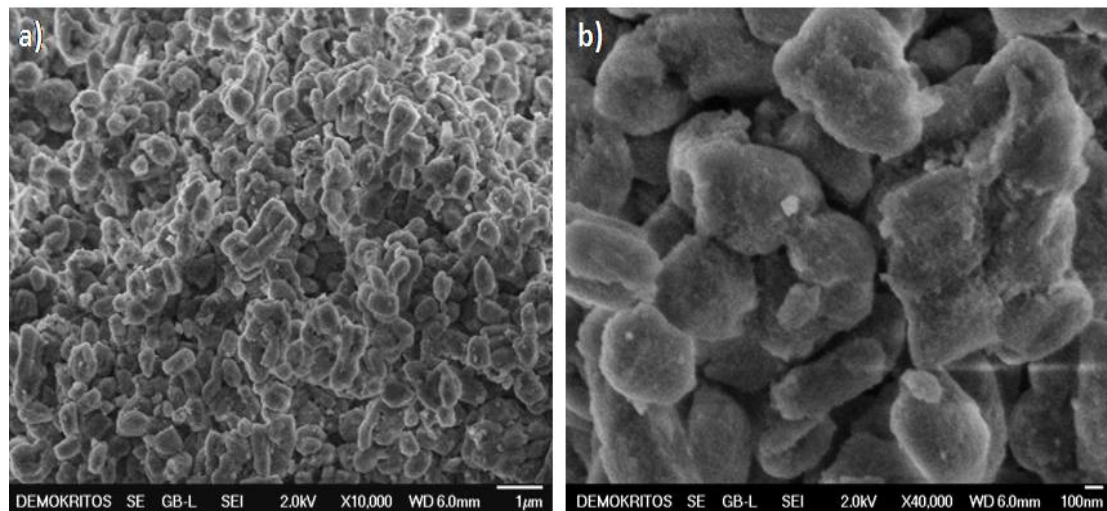
Οι μικρογραφίες SEM των SBA-15 ενισχυμένων με ζirkόνιο, αποκαλύπτουν ότι η εισαγωγή του ζirkονίου στην δομή της SBA-15 με την συγκεκριμένη τεχνική οδηγεί στον σχηματισμό ομοιόμορφων ραβδόμορφων σωματιδίων με μικρό μήκος (~500nm) (Σχήμα 108c-d). Ωστόσο, ελαττώνοντας την προστιθέμενη ποσότητα ζirkονίου στο αντιδρών μίγμα (pH~2), προκύπτουν υλικά διαφορετικής μορφολογίας, όπως φαίνεται και από τις εικόνες του δείγματος Zr-30 (Σχήμα 108a-b). Στην συγκεκριμένη περίπτωση κυριαρχεί η παρουσία ομοιόμορφων flower-like συσσωματωμάτων, ως αποτέλεσμα της αυξημένης διασύνδεσης μεταξύ των πρωταρχικών σωματιδίων.

Η ενσωμάτωση δεύτερου ετεροατόμου (Ce ή La) στην δομή του Zr-10 αυξάνει την ομοιογένεια και οδηγεί σε περαιτέρω βελτίωση της μορφολογίας (Σχήμα 108e-h). Και τα δύο διπλά ενισχυμένα υλικά χαρακτηρίζονται από την παρουσία καλοσχηματισμένων ραβδόμορφων σωματιδίων με λεία επιφάνεια και ελαφρώς μικρότερο μέγεθος (Σχήμα 108e-h).



Σχήμα 108: Εικόνες SEM των υποστρωμάτων Zr-30 (a-b), Zr-10 (c-d), Ce-Zr-10 (e-f), La-Zr-10 (g-h).

Η εναπόθεση του χαλκού στο υπόστρωμα Zr-10 με την μέθοδο του υποβοηθούμενου εμποτισμού δεν αλλοιώνει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του αρχικού υποστρώματος (Σχήμα 109). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, φαίνονται τα μεσοπορώδη κανάλια της SBA-15, ενώ σε καμία εικόνα δεν διακρίνονται συσσωματώματα CuO, επιβεβαιώνοντας παράλληλα τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD.



Σχήμα 109: Εικόνες SEM του καταλυτικού υλικού Cu/Zr-10.

5.3.5 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων τύπου SBA-15.

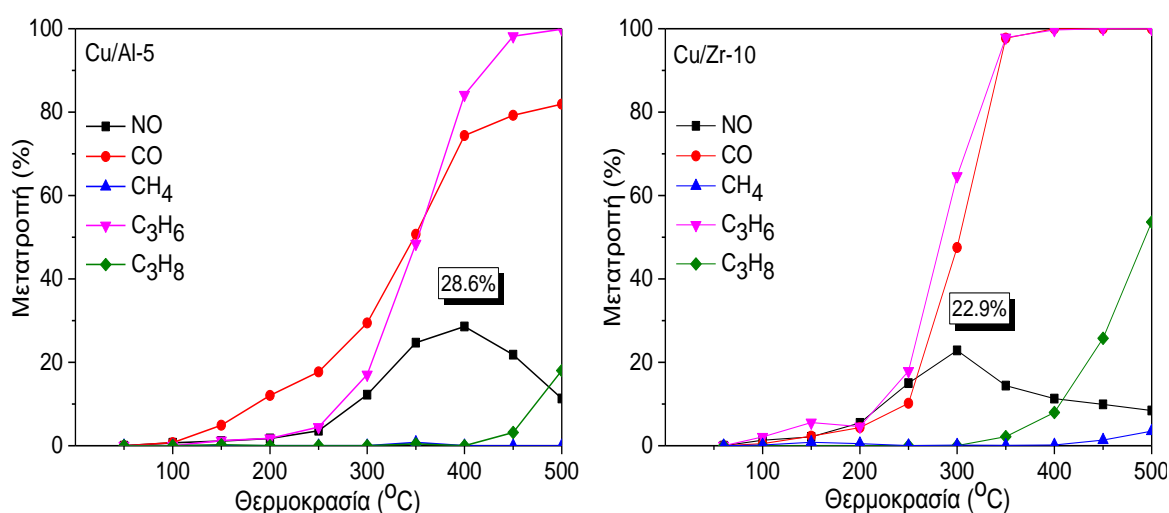
Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των ετεροατόμων στην καταλυτική δράση των υλικών, τα δείγματα που αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν εκτενώς σε αυτή την ενότητα υποβλήθηκαν περαιτέρω σε μετρήσεις μετατροπής ρύπων υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στις ενότητες που ακολουθούν.

5.3.5.1 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων με Cu.

Στον Πίνακα 16, συγκεντρώνονται οι τιμές μετατροπής ρύπων και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης των δειγμάτων που φέρουν χαλκό ως ενεργό καταλυτικά φάση. Στα συγκεκριμένα υλικά, άμεση σύγκριση των προφίλ μετατροπής μπορεί να γίνει μόνο μεταξύ των δειγμάτων με δημήτριο, καθώς φέρουν το ίδιο ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο. Τα ανόμοια πορώδη χαρακτηριστικά των ενισχυμένων υποστρωμάτων, οδήγησαν κατά το στάδιο του υποβοηθούμενου εμποτισμού, στην εισαγωγή διαφορετικού ποσοστού πολυμερούς στην μήτρα και ως εκ τούτου σε αποκλίνουσες τιμές τελικής φόρτισης σε μέταλλο, παρά το γεγονός πως σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμόστηκε η ίδια αρχική συγκέντρωση πρόδρομου διαλύματος. Έτσι, τα αποτελέσματα που παρατίθενται παρακάτω παρουσιάζονται και συγκρίνονται με γνώμονα τις ποσοστιαίες τιμές ενεργούς φάσης (%wt.).

Μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων, ο καταλύτης Cu/Al-5 εμφανίζει την μεγαλύτερη ενεργότητα στην αναγωγή του ρύπου NO, καθώς το μέγιστο μετατροπής ανέρχεται σε 28.6% και καταγράφεται στους 400°C (Σχήμα 110, Πίνακας 16). Υψηλές επίσης, είναι και οι επιδόσεις του υλικού στις οξειδώσεις των ρύπων CO και C₃H₆. Στην πρώτη περίπτωση, ο καταλύτης σημειώνει 82% μετατροπή στους 500°C με T₅₀≈350°C, ενώ στην οξείδωση του ρύπου C₃H₆ το ποσοστό ανεβαίνει ακόμη περισσότερο φτάνοντας την βέλτιστη επίδοση (100%) σε ελαφρώς μικρότερες θερμοκρασίες (450°C), και διατηρώντας την ίδια τιμή T₅₀. Αντιθέτως, αμελητέες θεωρούνται οι μετατροπές των ρύπων C₃H₈ και CH₄, δεδομένου ότι τα ποσοστά δεν ξεπερνούν το 18%.

Ανάλογη, είναι η εικόνα του υλικού Cu/Zr-10. Αν και στην συγκεκριμένη περίπτωση, η απόδοση στην αναγωγή του NO είναι λίγο μικρότερη από εκείνη που καταγράφηκε στο δείγμα Cu/Al-5 (23% έναντι 28.6%, αντίστοιχα), η θερμοκρασία όπου σημειώνεται η μέγιστη μετατροπή μειώνεται κατά 100°C ($T_{max}=300^{\circ}\text{C}$). Βελτιωμένες όμως είναι οι επιδόσεις του υλικού στις οξειδώσεις των CO, και H/C. Συγκεκριμένα, στους ρύπους CO και C₃H₆ σημειώνεται πλήρης μετατροπή (100%) στους 350°C και με χαμηλή θερμοκρασία έναυσης (300°C), ενώ το μέγιστο μετατροπής στην περίπτωση του ρύπου C₃H₈ ανέρχεται σε 54% και καταγράφεται στους 500°C (Σχήμα 110, Πίνακας 16).



Σχήμα 110: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu/Al-5 & Cu/Zr-10.

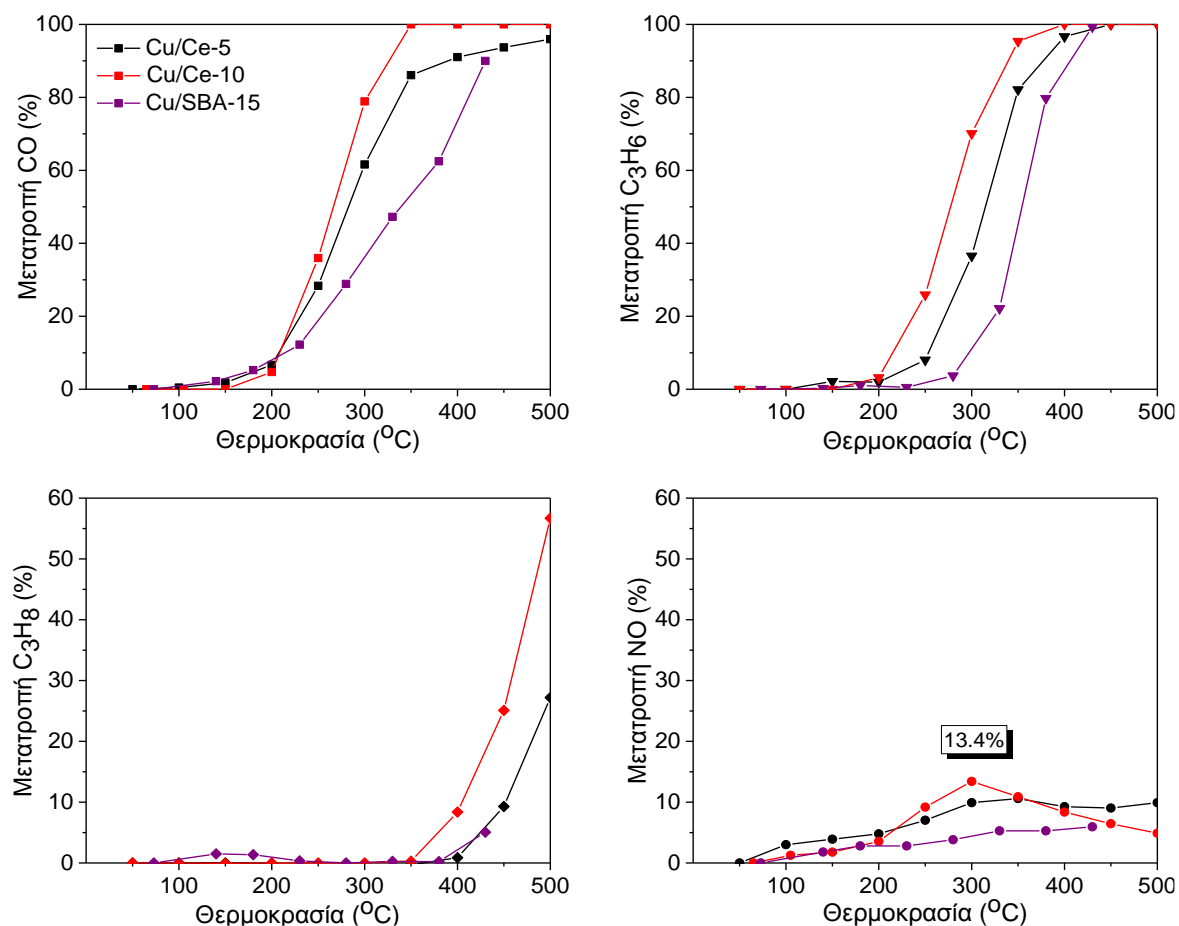
Ανασκόπηση της βιβλιογραφία αποκαλύπτει πως τα συστήματα που φέρουν χαλκό ως καταλυτική φάση είναι ιδιαίτερα ενεργά στις αντιδράσεις οξείδωσης [40,41,42,43,44,45,46]. Οι εν λόγω επιδόσεις μπορούν να βελτιωθούν περισσότερο, επιλέγοντας σωστά το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται η ενεργός καταλυτική φάση και συνδυάζοντας το βέλτιστο ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο, που θα επιτρέψει την διατήρηση της υψηλής διασποράς των νανοσωματιδίων στη μήτρα [44,47,48]. Είναι γνωστό, πως η πορώδης μήτρα, εκτός του ότι παρέχει την επιθυμητή επιφάνεια για την ομοιόμορφη εναπόθεση της ενεργούς φάσης, μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και τη διασπορά των ενεργών κέντρων, λόγω αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος [7,49,50,51]. Συγκεκριμένα, αναφέρεται πως σε υποστρώματα ενισχυμένα με Al^{+3} ή Zr^{+2} , τα

οξειδία του Cu^{+2} αλληλεπιδρούν με τα ετεροάτομα ($\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}$ και $\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{Zr}$) διευκολύνοντας έτσι τόσο την μεταφορά ηλεκτρονίων από και προς το μέταλλο, όσο και την αναγωγιμότητα του καταλύτη. Επιπλέον, μελέτες διερεύνησης του μηχανισμού μετατροπής NO από ενισχυμένα συστήματα με ζirkόνιο ή αργίλιο σε εκλεκτικές αντιδράσεις (SCR) που χρησιμοποιούν H/C, CO ή NH_3 ως αναγωγικά μέσα, επισημαίνουν την παρουσία ενός κυκλικού μηχανισμού οξειδοαναγωγής που έγκειται σε συνεχείς εναλλαγές μεταξύ των οξειδωτικών καταστάσεων του χαλκού (+1/+2). Οι μέγιστες τιμές μετατροπής του ρύπου δε, συσχετίζονται με την αυξημένη συγκέντρωση των ιόντων Cu^{+1} στον καταλύτη [7,52,53,54]. Η σταθεροποίηση του μετάλλου από το ετεροάτομο στην πρώτη οξειδωτική βαθμίδα και η παρεμπόδιση της περαιτέρω αναγωγής του στην μεταλλική κατάσταση, αποτελεί για πολλούς παράγοντα κλειδί για τον σχηματισμό και προσρόφηση των ενδιάμεσων ενώσεων όπως $\text{Cu}^+-\text{NO}_3^-$ (ad-NO_x species) στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι παραπάνω ενώσεις, δημιουργούνται κατά το πρώτο στάδιο των αντιδράσεων απομάκρυνσης του ρύπου και καθορίζουν την μετέπειτα ενεργοποίηση των μορίων NO [55,56,57]. Στην πραγματικότητα, ο χαλκός που βρίσκεται στην πρώτη οξειδωτική (Cu^{+1} : $[\text{Ar}] 3d^{10}$) βαθμίδα εμφανίζει περίσσεια αρνητικού φορτίου, λόγω των πλήρως κατειλημμένων d τροχιακών και των έντονων απωθήσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα είναι ο εύκολος σχηματισμός ενώσεων με συναρμοτές (ligand) που έχουν την τάση να δέχονται ηλεκτρόνια στα π^* αντιδεσμικά τροχιακά τους. Τέτοιου είδους συναρμοτές είναι το NO, που θεωρείται μαλακή βάση και διαθέτει ένα μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο στο π τροχιακό του, με αποτέλεσμα να δέχεται εύκολα ένα ηλεκτρόνιο από τον Cu^{+1} , γεγονός που οδηγεί σε μείωση της ισχύος του δεσμού N-O και καθιστά εύκολη την απομάκρυνση του από το σύστημα. Η σταθεροποίηση τώρα του μετάλλου στην πρώτη οξειδωτική βαθμίδα παρουσία ετεροατόμων είναι αποτέλεσμα της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητα. Ο χαλκός στην δεύτερη οξειδωτική βαθμίδα (Cu^{+2}) είναι η πιο 'σταθερή' μορφή του μετάλλου που εμφανίζει παράλληλα και την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα στην σειρά των μετάλλων. Αποτέλεσμα είναι η πολύ εύκολη πρόσληψη ηλεκτρονίων από το ετεροάτομο και την μετάβαση του Cu^{+2} στην κατάσταση +1, η οποία όπως αναφέρθηκε ευνοεί την απομάκρυνση του ρύπου [7,12,85,86].

Από την εξεταζόμενη ομάδα καταλυτών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υλικά με δημήτριο - και κυρίως το δείγμα Cu/Ce-10 - καθώς μολονότι αποτελούν τα

υλικά με την μικρότερη περιεκτικότητα σε χαλκό, οι επιδόσεις τους κυρίως στις αντιδράσεις οξείδωσης είναι ιδιαίτερος υψηλές και συνοδεύονται από τις χαμηλότερες τιμές T_{50} (Πίνακας 16).

Τα διαγράμματα μετατροπής των ρύπων NO, CO και H/C συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τους δύο καταλύτες, παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 111. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του δημητρίου στην ενεργότητα των συστημάτων, στο παραπάνω σχήμα παρατίθενται επιπλέον και τα προφίλ μετατροπής ρύπων από τον καταλύτη Cu/SBA-15. Το συγκεκριμένο υλικό, φέρει το ίδιο ποσοστό χαλκού με εκείνο των υλικών με δημήτριο, που όμως έχει εναποτεθεί σε αμιγώς πυριτικό υπόστρωμα SBA-15.



Σχήμα 111: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τους καταλύτες Cu/Ce-10, Cu/Ce-5 & Cu/SBA-15.

Στην οξείδωση του CO, η πλήρης μετατροπή του ρύπου καταγράφεται από τον καταλύτη Cu/Ce-10 στους 350°C, με T_{50} μόλις 265°C. Ακολουθεί το δείγμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα δημητρίου (Cu/Ce-5), που εμφανίζει μειωμένη

ενεργότητα. Σε αυτή την περίπτωση, η μέγιστη μετατροπή ανέρχεται σε 96% και καταγράφεται στους 500°C, ενώ επιπλέον η καμπύλη εμφανίζεται μετατοπισμένη κατά ~15°C, προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_{50}=283^{\circ}\text{C}$). Σύγκριση των παραπάνω προφίλ με το αντίστοιχο του αμιγώς πυριτικού δείγματος (δείγμα Cu/SBA-15), αποκαλύπτει πως και οι δύο καταλύτες με ενισχυμένο υπόστρωμα εμφανίζουν σαφώς καλύτερες επιδόσεις στην απομάκρυνση του ρύπου, τόσο λόγω των αυξημένων ποσοστών μετατροπής, όσο και των μικρότερων τιμών T_{50} και T_{\max} .

Η ίδια τάση παρατηρείται και στην απομάκρυνση των υδρογονανθράκων C_3H_6 και C_3H_8 . Στην οξειδωση του ρύπου C_3H_6 , η καλύτερη επίδοση προέρχεται από το δείγμα με την μεγαλύτερη αναλογία Si/Ce που πραγματοποιεί πλήρη μετατροπή (100%) στους 400°C με T_{50} στους 277°C, ενώ η ίδια απόδοση καταγράφεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τον καταλύτη Cu/Ce-5 ($T_{\max}=450^{\circ}\text{C}$, $T_{50}=314^{\circ}\text{C}$). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 111, και σε αυτή την αντίδραση η απουσία ετεροατόμου από το υπόστρωμα οδηγεί σε αύξηση των θερμοκρασιών που αφορούν σε 100% και 50% μετατροπή (Σχήμα 111, Πίνακας 16).

Ανάλογη συμπεριφορά ακολουθείται και κατά την απομάκρυνση του C_3H_8 , καθώς και εδώ το υλικό με την μικρότερη περιεκτικότητα σε δημητριο είναι το πιο ενεργό στην αντίδραση, επιτυγχάνοντας σχεδόν διπλάσια μετατροπή από εκείνη του Cu/Ce-5 (μέγιστες μετατροπές 57% και 27%, αντίστοιχα), που συνοδεύεται από μικρότερη θερμοκρασία έναυσης ($T_{50}=489^{\circ}\text{C}$). Σε αυτό τον ρύπο, οι επιδόσεις του καταλύτη Cu/SBA-15, δείχνουν να είναι ανάλογες με εκείνες του δείγματος Cu/Ce-5, καθώς σημειώνεται παρόμοιο ποσοστό μετατροπής στο εύρος θερμοκρασιών που μελετάται (Σχήμα 111, Πίνακας 16).

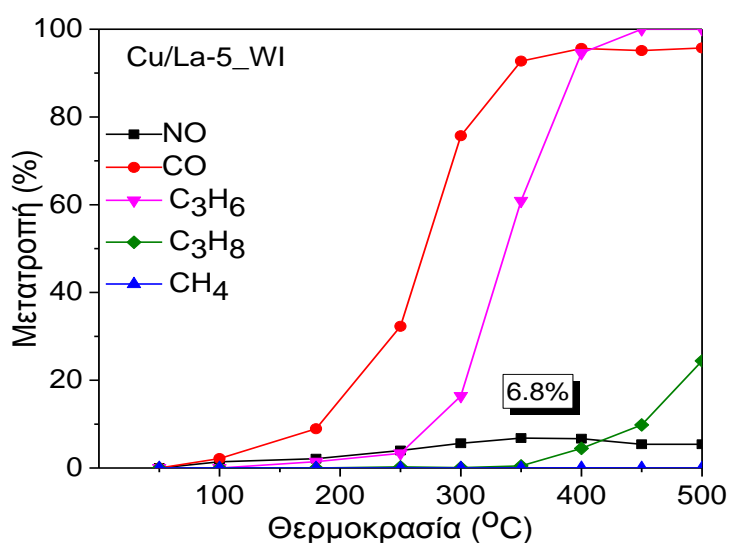
Στην αντίδραση αναγωγής, οι αποδόσεις είναι χαμηλές και ξεκινούν από ~6% που καταγράφονται στην θερμοκρασία των 430°C στο δείγμα με το αμιγώς πυριτικό υπόστρωμα (Cu/SBA-15). Η παρουσία του δημητρίου στην μήτρα, βελτιώνει τις επιδόσεις, ως αποτέλεσμα των υψηλότερων ποσοστών μετατροπής και των μικρότερων τιμών T_{\max} . Ωστόσο, και σε αυτή την περίπτωση το υλικό Cu/Ce-10 εμφανίζει την μεγαλύτερη ενεργότητα στον ρύπο (13.4% μετατροπή στους 300°C), ενώ αύξηση της περιεκτικότητας δημητρίου στη μήτρα οδηγεί σε πτώση των επιδόσεων (10.6% μετατροπή στους 350°C για το δείγμα Cu/Ce-5) (Σχήμα 111, Πίνακας 16).

Βάσει των παραπάνω, οι καταλύτες χαλκού σε ενισχυμένα υποστρώματα με δημήτριο είναι πιο ενεργοί σε όλους τους ρύπους. Οι αυξημένες επιδόσεις που εμφανίζουν τα συστήματα με CeO₂/CuO σε διάφορες αντιδράσεις οξειδωσης (π.χ. CO, HCs, CO-PROX, soot) έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς τέτοιου τύπου υλικά θα μπορούσαν δυνητικά να αποτελέσουν ιδανικούς αντικαταστάτες των καταλυτών με ευγενή μέταλλα ή να χρησιμοποιηθούν παράλληλα με ευγενή μέταλλα, ώστε να μειωθεί το ποσοστό τους στους καταλυτικούς μετατροπείς [58,59,60,61]. Η υψηλή ενεργότητα των εν λόγω συστημάτων αποδίδεται στην συνέργεια των δύο οξειδίων, καθώς μέσω αυτής προωθείται η ανάπτυξη επαναλαμβανόμενων οξειδοαναγωγικών κύκλων στην διεπιφάνεια τους [58,59,62,64,66,67]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το CeO₂ αποτελεί βασικό συστατικό των τριοδικών μετατροπέων. Εκτός του ότι ενισχύει και σταθεροποιεί την διασπορά της ενεργούς φάσης μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου M⁺²-O-Ce⁺⁴, η εφαρμογή του σε τέτοιου τύπου συστήματα οφείλεται κυρίως στην ικανότητα δέσμευσης/ απελευθέρωσης οξυγόνου (OSC) ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Η μοναδική αυτή ιδιότητα πηγάζει από τον μη στοιχειομετρικό χαρακτήρα του οξειδίου, που επιτρέπει την ανάπτυξη γρήγορων οξειδοαναγωγικών κύκλων (2CeO₂ → Ce₂O₃ + ½O₂) με παράλληλη δημιουργία/ αναπλήρωση κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) [60,62,63].

Στο σύστημα που μελετάται, η παραπάνω ικανότητα ενισχύεται περαιτέρω από την ταυτόχρονη παρουσία δύο οξειδοαναγωγικών ζευγαριών που αλληλεπιδρούν (Ce⁺⁴/Ce⁺³ και Cu⁺²/ Cu⁺¹), προωθώντας έτσι σε μεγαλύτερο βαθμό τόσο την αναγωγή του CuO, όσο και την OSC του CeO₂ [46,58,61,62,64].

Έρευνες πάνω στον μηχανισμό οξειδωσης του CO από καταλύτες CeO₂/CuO, αναφέρουν πως οι υψηλές αποδόσεις είναι αποτέλεσμα της αυξημένης ικανότητας προσρόφησης του ρύπου στα ενεργά κέντρα και της υψηλής κινητικότητας των πλεγματικών οξυγόνων στην κυβική δομή του φθορίτη [58,61,65,68]. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: Αρχικά, ο ρύπος δεσμεύεται από τα ενεργά κέντρα Cu⁺¹, που σταθεροποιούνται από το CeO₂, και στην συνέχεια αδρανοποιείται από τα πλεγματικά άτομα οξυγόνου του φθορίτη δημιουργώντας κατιόντα Ce⁺³ με γειτονικές κενές θέσεις οξυγόνου [59,64,66,67,68]. Σε δεύτερο χρόνο, το CeO₂ αναπληρώνει τις κενές θέσεις ενσωματώνοντας εύκολα οξυγόνα από την αέρια φάση τα οποία και παρέχει στα ενεργά κέντρα, δημιουργώντας ταυτόχρονα μεγαλύτερο αριθμό διαθέσιμων οξυγόνων για την διεξαγωγή της αντίδρασης (μηχανισμός Mars και van

Krevelen) [59,61,64,68]. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε η παρουσία οξειδίου CeO_2 , ευνοεί την υψηλή διασπορά των νανοσωματιδίων CuO και την αναγωγή τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνοντας παράλληλα τον αριθμό των διεπιφανειακών ενεργών θέσεων του συστήματος [58,65,68]. Αποτέλεσμα των παραπάνω, είναι καταλύτες τύπου CeO_2/CuO ακόμα και με μικρή περιεκτικότητα σε μέταλλο, να μπορούν να επιδείξουν παρόμοιες ή και καλύτερες επιδόσεις στις αντιδράσεις οξείδωσης από εκείνες των εμπορικά διαθέσιμων [61,69].



Σχήμα 112: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO , HCs & NO από τον καταλύτη $Cu/La-5-WI$.

Ως εκ τούτου, η αυξημένη ενεργότητα που επέδειξε το δείγμα $Ce-10$ στις αντιδράσεις οξείδωσης καθώς και οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έναυσης, δικαιολογούνται πλήρως αν συνυπολογίσει κανείς τον υψηλό βαθμό διασποράς της ενεργούς φάσης και του ετεροκατιόντος στην μεσοπορώδη μήτρα. Η ομοιόμορφη εναπόθεση των δύο οξειδίων αυξάνει την πιθανότητα άμεσης επαφής τους και την δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού ενεργών διεπιφανειακών κέντρων $Cu-O-Ce$. Αντιθέτως, αύξηση του ποσοστού του Ce δεν συντελεί στην βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας. Πιθανή αιτία για αυτή την συμπεριφορά, είναι η δημιουργία μεγαλύτερου μεγέθους εξωσκελετικών ενώσεων CeO_2 στον καταλύτη $Ce-5$, ανιχνεύσιμων από το XRD, που οδηγεί σε μειωμένο αριθμό ενεργών θέσεων και ενδεχομένως σε άνιση κατανομή του ετεροατόμου στο μεσοπορώδες δίκτυο, υποβαθμίζοντας τις επιδόσεις του υλικού (Σχήμα 111, Πίνακας 16).

Όσον αφορά το δείγμα Cu/La-5-WI, φαίνεται ότι το κατά πολύ μεγαλύτερο ποσοστό φόρτισης σε μέταλλο (15%) δεν οδηγεί και σε υψηλές μετατροπές ρύπων, όπως αποκαλύπτεται και από το Σχήμα 112. Ικανοποιητικές μπορούν μόνο να θεωρηθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης των ρύπων CO και C₃H₆, καθώς σε αυτές τις αντιδράσεις καταγράφονται μετατροπές άνω του 95% στην περιοχή των 400°C και 450°C με χαμηλές θερμοκρασίες έναυσης (270°C και 33°C, αντίστοιχα) (Πίνακας 16).

Παρόλο που έχει αποδειχθεί πως η προσθήκη λανθανίου ενισχύει την καταλυτική απόδοση των συστημάτων τόσο στην αναγωγή όσο και στις αντιδράσεις οξείδωσης, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας όξινων και βασικών θέσεων, φαίνεται πως η μειωμένη ενεργότητα στην προκειμένη περίπτωση είναι αποτέλεσμα της μεγάλης φόρτισης με μέταλλο [63,70,71,72]. Η αυξημένη περιεκτικότητα χαλκού, οδήγησε στην ανάπτυξη μεγάλου μεγέθους κρυσταλλιτών CuO στην επιφάνεια του υποστρώματος, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των ενεργών θέσεων και κατ'επέκταση την συνολική επίδοση του καταλύτη [44,47].

Τέλος, σημειώνεται πως όλα τα παραπάνω δείγματα βρέθηκαν ανενεργά στην αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου (τα προφίλ μετατροπών δεν παρατίθενται). Η μειωμένη ικανότητα οξείδωσης του ρύπου είναι αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη ότι η απομάκρυνση μεθανίου απουσία ευγενών μετάλλων απαιτεί την εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών, ενώ αναστέλλεται περεταίρω και από την παρουσία H₂O στο μίγμα τροφοδοσίας [62,63].

Πίνακας 16: Τιμές καταλυτικής απόδοσης & θερμοκρασίες έναυσης των TWCs δειγμάτων με χαλκό, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο (T₅₀: θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).

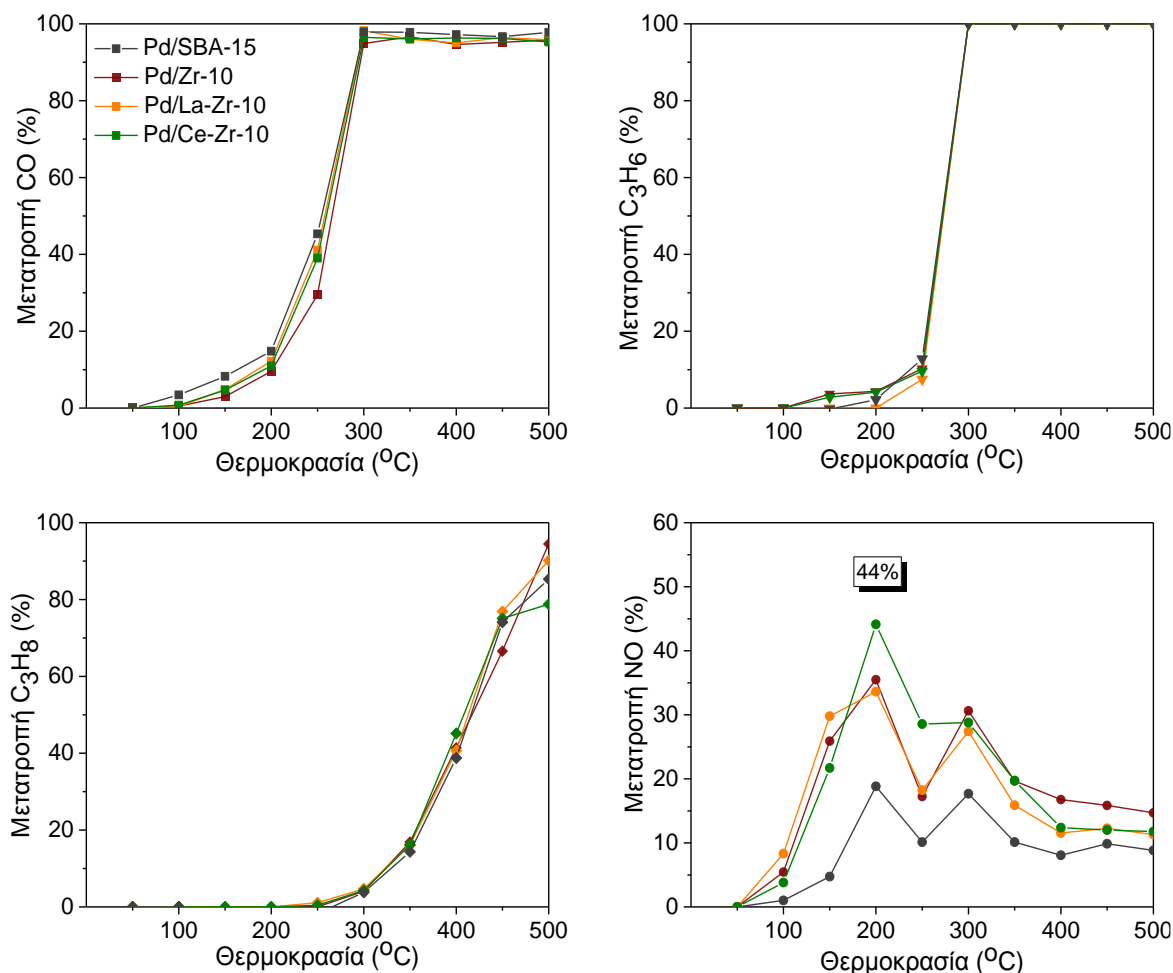
Δείγμα	Si/M ^v	Cu (%wt.)		NO	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄
Cu/Al-5	5	3.5	% Μετατροπή (max)	28.6	82	100	18	0.8
			T _{max} (°C)	400	500	450	500	-
			T ₅₀ (°C)	-	348	352	-	-
Cu/Zr-10	10	4.3	% Μετατροπή (max)	22.9	100	100	53.6	3.5
			T _{max} (°C)	300	350	350	500	500
			T ₅₀ (°C)	-	303	284	493	-
Cu/Ce-10	10	2.1	% Μετατροπή (max)	13.4	100	100	56.7	7.7
			T _{max} (°C)	300	350	400	500	500
			T ₅₀ (°C)	-	266	277	489	-
Cu/Ce-5	5	2.1	% Μετατροπή (max)	10.6	96	100	27.2	3.34
			T _{max} (°C)	350	500	450	500	500
			T ₅₀ (°C)	-	283	314	-	-
Cu/SBA-15 ^{vi}	-	2	% Μετατροπή (max)	5.94	90	99	5	0.95
			T _{max} (°C)	430	430	430	430	430
			T ₅₀ (°C)	-	339	354	-	-
Cu/La-5-WI	5	15.12	% Μετατροπή (max)	6.8	95.7	100	24.4	0.03
			T _{max} (°C)	350	400	450	500	
			T ₅₀ (°C)	-	270	338	-	-

^vSi/M: ατομική αναλογία πυριτίας (Si) /ετεροάτομο (Al, Zr, Ce, La)

^{vi}Το δείγμα Cu/SBA-15 αφορά τον καταλύτη Cu-1000ppm/Trilon-P/SBA-15, η δραστηκότητα του οποίου μελετάται εκτενώς στην §4.3.2.

5.3.5.2 Μελέτη καταλυτικής ενεργότητας ενισχυμένων υποστρωμάτων με Pd.

Στον Πίνακα 17, συγκεντρώνονται οι τιμές μετατροπής ρύπων και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έναυσης των δειγμάτων που φέρουν παλλάδιο ως ενεργό φάση.



Σχήμα 113: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από τα TWC συστήματα με Pd.

Διαπιστώνεται πως η παρουσία των ετεροκατιόντων (Zr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3}) στις πυριτικές μεσοδομές ενισχύει την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών, ανάλογα και με την χημική σύσταση του εκάστοτε δείγματος. Φόρτιση των παραπάνω ενισχυμένων υποστρωμάτων ακόμα και με πολύ χαμηλά ποσοστά παλλάδιου (0.05%wt.), οδηγεί στον σχηματισμό καταλυτών με χαρακτηριστικά υψηλές επιδόσεις στις αντιδράσεις οξείδωσης και ιδιαίτερα καλή συμπεριφορά στην αναγωγή του ρύπου NO (Πίνακας 17). Η επιβεβαίωση των παραπάνω έρχεται μετά από παρατήρηση του Σχήματος 113,

στο οποίο παρατίθενται συγκριτικά τα διαγράμματα μετατροπής ρύπων των ενισχυμένων υλικών με Pd, μαζί με εκείνα του υλικού αναφοράς (δείγμα Pd/SBA). Όπως διαπιστώνεται, όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν παρόμοια εικόνα στις οξειδώσεις, ενώ η συμπεριφορά τους δείχνει να διαφοροποιείται στην αντίδραση αναγωγής.

Συγκεκριμένα στην οξείδωση του CO, ποσοστό απομάκρυνσης της τάξης του 98% καταγράφεται από το υλικό αναφοράς στους 300°C με T_{50} 255°C (δείγμα Pd/SBA, Πίνακας 17). Η προσθήκη ζirkονίου ή ακόμα και δεύτερου ετεροατόμου στην μεσοπορώδη μήτρα δεν φαίνεται να επηρεάζει τις παραπάνω επιδόσεις, καθώς όλοι οι καταλύτες διατηρούν το ίδιο ποσοστό μετατροπής (96%-98%) που επιτυγχάνεται στην ίδια θερμοκρασία (300°C) και με τιμές T_{50} που κυμαίνονται μεταξύ 260°C και 265°C (Πίνακας 17).

Παρόμοια τάση παρατηρείται και στην οξείδωση των υδρογονανθράκων C_3H_6 και C_3H_8 , καθώς και εδώ η παρουσία ετεροατόμου δεν μεταβάλλει την εικόνα του καταλύτη (Σχήμα 113). Στην πρώτη περίπτωση, τόσο το υλικό αναφοράς όσο και τα ενισχυμένα υποστρώματα με παλλάδιο σημειώνουν 100% μετατροπή στους 300°C με $T_{50}=270^\circ\text{C}$. Από την άλλη μεριά, οι αποδόσεις που καταγράφονται στον ρύπο C_3H_8 είναι λίγο χαμηλότερες δεδομένου ότι οι μετατροπές κυμαίνονται μεταξύ 80% και 95% και σημειώνονται σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_{\max}=500^\circ\text{C}$, $T_{50}=410-417^\circ\text{C}$) (Σχήμα 113, Πίνακας 17). Αναφέρεται επιπλέον πως το σύνολο των δειγμάτων θεωρείται ανενεργό στην οξείδωση του μεθανίου (τα προφίλ μετατροπής δεν παρατίθενται), καθώς τα ποσοστά μετατροπών δεν ξεπερνούν το 16% (Πίνακας 17).

Οι αυξημένες επιδόσεις των υλικών με ζirkόνιο στις αντιδράσεις οξείδωσης είναι γνωστές και κατά βάση αποδίδονται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος [76,77,79].

Από την άλλη πλευρά, η παρουσία ετεροατόμων στην μεσοπορώδη δομή φαίνεται να επιδρά πολύ περισσότερο στην αντίδραση αναγωγής με τον βαθμό της επίδρασης να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την φύση του ετεροατόμου. Συγκεκριμένα, η μετατροπή του ρύπου σχεδόν διπλασιάζεται από τους καταλύτες Pd/Zr-10 και Pd/La-Zr-10, που επιτυγχάνουν μέγιστο της τάξης του 35.5% και 33.5% στους 200°C αντίστοιχα, έναντι μόλις 19% που καταγράφεται στο δείγμα αναφοράς (δείγμα Pd/SBA-15). Ακόμα μεγαλύτερο όμως είναι το ποσοστό που σημειώνεται από τον

καταλύτη Pd/Ce-Zr-10, όπου η καμπύλη εμφανίζει μέγιστο της τάξης του 44% στις ίδιες θερμοκρασίες ($T_{\max}=200^{\circ}\text{C}$) (Σχήμα 113, Πίνακας 17).

Βάσει των παραπάνω, η ενσωμάτωση του ζirkονίου, αλλά και η ταυτόχρονη παρουσία δευτέρου ετεροκατιόντος La^{+3} ή Ce^{+3} στην πορώδη μήτρα ενισχύουν την ενεργότητα του καταλύτη στην αντίδραση αναγωγής, με το φαινόμενο να είναι εντονότερο στο δείγμα Pd/Ce-Zr-10.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως η παρουσία ζirkονίου στον πυριτικό σκελετό, οδηγεί στην δημιουργία όξινων θέσεων που συμμετέχουν στην προσρόφηση και ενεργοποίηση των μορίων NO. Εκτός αυτού, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ευνοούν τον σχηματισμό νανοσωματιδίων με μικρό μέγεθος και την υψηλή διασπορά τους στο υπόστρωμα [11,63,75].

Επιπλέον, είναι γνωστό πως η προσθήκη οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3) σε καταλυτικά συστήματα λειτουργεί ευεργετικά στην μετατροπή των ρύπων NO και H/C, καθώς προωθεί την αναγωγή των NOx από τους υδρογονάνθρακες (και κυρίως από το μεθάνιο), καθιστώντας το έτσι εξαιρετικά πολύτιμο συστατικό των TWCs [32,63]. Τα παραπάνω, είναι αποτέλεσμα του πολύ έντονα βασικού χαρακτήρα του La_2O_3 [32,80,81,82,83]. Εκτός αυτού, στις παραπάνω ενότητες έχει ήδη αναφερθεί ο ευεργετικός ρόλος της παρουσίας του Ce_2O_3 στα τριοδικά συστήματα τόσο ως προωθητής όσο και ως συστατικό με την μοναδική ικανότητα δέσμευσης/απελευθέρωσης οξυγόνου [63].

Παρατηρώντας τα προφίλ μετατροπής του ρύπου NO στο Σχήμα 113, διαπιστώνεται πως τα ποσοστά απομάκρυνσης από τα δύο υλικά (Pd/La-Zr-10 και Pd/Ce-Zr-10) διαφέρουν κατά περίπου 10% (Πίνακας 17). Συσχετίζοντας τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των αρχικών υποστρωμάτων με τα τελικά καταλυτικά υλικά βάση των αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας N_2 , XRD και SEM, φαίνεται πως η ενσωμάτωση παλλαδίου προκαλεί παρόμοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά των δύο υποστρωμάτων (Πίνακας 15). Το παραπάνω, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τυχόν διαφορές στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των δύο υλικών δεν μπορούν να συνυπολογιστούν ως πιθανοί παράμετροι που θα επηρέαζαν τις καταλυτικές επιδόσεις. Επιπλέον, συνυπολογίζοντας πως και στα δύο δείγματα ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο για την ενσωμάτωση του μετάλλου οδηγώντας στο ίδιο τελικό ποσοστό φόρτισης Pd και πως το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών που αναπτύσσονται στις μήτρες δεν διαφέρει σημαντικά (3.7nm και 3.4nm, για Pd/Ce-Zr-10 και Pd/La-

Zr-10 αντίστοιχα), θα μπορούσε εμμέσως να συναχθεί πως η διασπορά του μετάλλου στα δύο υλικά είναι παρόμοια, αν και το παραπάνω συμπέρασμα για να είναι ακριβές απαιτεί κατάλληλες μετρήσεις στο υλικό (π.χ. CO pulse chemisorption). Με βάση αυτό το σκεπτικό, συμπεραίνεται πως ούτε η διασπορά του συστήματος αποτελεί παράμετρο που φαίνεται να επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά αυτών των υλικών. Αν και ο αριθμός των ενεργών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (ή η διασπορά των σωματιδίων παλλαδίου) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τις τελικές επιδόσεις, φαίνεται πως στην συγκεκριμένη περίπτωση άλλοι είναι οι παράμετροι που παίζουν σημαντικότερο ρόλο. Στα υπό μελέτη συστήματα θα πρέπει επίσης να συνυπολογιστούν οι ηλεκτρονιακού τύπου αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος και που δημιουργούν περισσότερες ενεργές θέσεις [63]. Με λίγα λόγια προτείνεται πως υπεύθυνη για την διαφορετική ενεργότητα των δύο υλικών στην αντίδραση αναγωγής, φαίνεται να είναι η φύση των διεπαφειακών κέντρων.

Στον καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 εκτός των ιόντων ζirkονίου, στο σύστημα βρίσκονται και ιόντα Ce^{+3} , που οδηγούν στην ανάπτυξη διαφορετικού τύπου αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου/υποστρώματος και την δημιουργία επιπλέον ενεργών κέντρων που βρίσκονται στην διεπιφάνεια Pd/Ce. Τα κέντρα αυτά φαίνεται να προωθούν ακόμα περισσότερο την αναγωγή του NO και όπως αναφέρεται σε ανάλογα συστήματα Pd-Ce, η παρουσία του συγκεκριμένου προωθητή βελτιώνει σημαντικά τόσο την απόδοση, την κινητική, και τον ρυθμό αναστροφής (TOF) [78].

Είναι ακόμα γνωστό, πως τα συστήματα που χαρακτηρίζονται από μικρού μεγέθους σωματίδια παλλαδίου είναι ιδιαιτέρως ενεργά στην αντίδραση αναγωγής. Για παράδειγμα στην αναγωγή του ρύπου NO από CO, η ενεργότητα των συστημάτων μειώνεται, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων παλλαδίου από 12nm σε 6nm και σχεδόν τριπλασιάζεται με περαιτέρω μείωση στο μέγεθος της ενεργούς φάσης, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη διάσπαση του ρύπου από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια Pd [78]. Εκτός όμως από το μέγεθος του παλλαδίου, η παρουσία του οξειδίου του δημητρίου επηρεάζει σημαντικά την διεξαγωγή της εν λόγω αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε, η συχνότητα του κύκλου αναγωγής σχεδόν διπλασιάζεται λόγω της δημιουργίας νέων θέσεων στην διεπιφάνεια μετάλλου/προωθητή που ενισχύουν την διάσπαση του ρύπου. Ο ευεργετικός ρόλος της δημητριάς σε αυτού του τύπου τα συστήματα έγκειται στην ανάπτυξη μιας

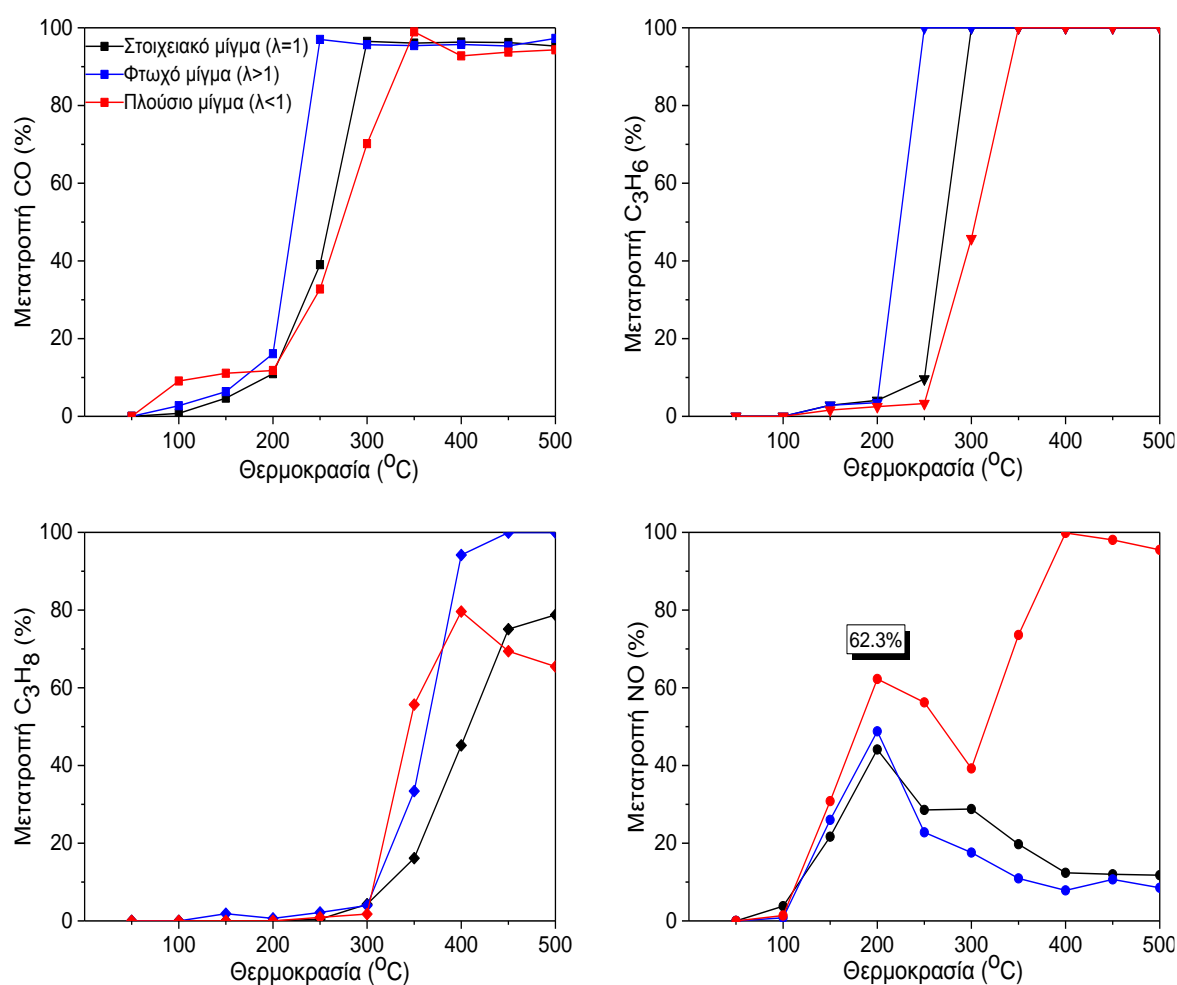
ισορροπίας μεταξύ των διεπιφανειακών κέντρων που παρέχουν συνεχώς άτομα N στα μεταλλικά κέντρα λόγω της αυξημένης διάσπασης του NO και της ικανότητας των μεταλλικών σωματιδίων να αντιδρούν με τα άτομα N στην επιφάνεια [46,78]. Συνδυάζοντας τα παραπάνω, η παρουσία μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων παλλαδίου, οδηγεί σε αύξηση των διεπιφανειακών κέντρων Pd-Ce που με την σειρά τους προωθούν την διάσπαση του ρύπου NO ενισχύοντας ακόμη περισσότερο την ενεργότητα του συστήματος.

Ωστόσο, όπως θα περίμενε κανείς ο μηχανισμός μετατροπής των NOx από την επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί ένα σύνθετο φαινόμενο και γι' αυτόν τον λόγο είναι δύσκολο να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η μετατροπή του ρύπου καθορίζεται από βασικά χαρακτηριστικά του καταλύτη όπως η κατανομή μεγέθους της ενεργούς φάσης και η διασπορά της στην επιφάνεια, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ μετάλλου/υποστρώματος κ.ά. Υπό αυτό το πρίσμα, φαίνεται ότι το δείγμα Pd/Ce-Zr-10 ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις που αφορούν στην καλή διασπορά και το κατάλληλο μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και στην παρουσία των συγκεκριμένων ετεροκατιόντων στην δομή της πορώδους μήτρας που οδηγούν στην ανάπτυξη ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου/ υποστρώματος ενισχύοντας έτσι περισσότερο την ενεργότητα του εν λόγω καταλύτη από την υπόλοιπη σειρά των υλικών με παλλάδιο. Συνυπολογίζοντας επιπλέον την συνολική εικόνα του δείγματος, διαπιστώνεται πως το εν λόγω δείγμα επιδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά στην απομάκρυνση των ρύπων από όλη την σειρά των δειγμάτων με παλλάδιο (Σχήμα 113, Πίνακας 17).

Λόγω της αυξημένης ενεργότητας, το δείγμα Pd/Ce-Zr-10 υποβλήθηκε σε περαιτέρω μετρήσεις μετατροπής των ρύπων, μεταβάλλοντας το μίγμα τροφοδοσίας σε συνθήκες φτωχές και πλούσιες σε καύσιμο. Τα αντίστοιχα προφίλ παρατίθενται στο Σχήμα 114.

Όπως φαίνεται, η υψηλή ενεργότητα του καταλύτη στις αντιδράσεις οξείδωσης σε στοιχειομετρικές συνθήκες διατηρείται και σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο, καθώς παρατηρούνται μικρές μόνο μεταβολές μεταξύ των τιμών T_{max} και T_{50} . Συγκεκριμένα στην οξείδωση του ρύπου CO, καταγράφεται το ίδιο ποσοστό μετατροπής (98%) και η καμπύλη είναι μετατοπισμένη προς ελαφρώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_{max}=350^{\circ}\text{C}$, $T_{50}=270^{\circ}\text{C}$ έναντι $T_{max}=300^{\circ}\text{C}$, $T_{50}=260^{\circ}\text{C}$ για $\lambda=1$) (Σχήμα 114, Πίνακας 17).

Ανάλογη είναι η εικόνα του υλικού στην οξείδωση του υδρογονάνθρακα C_3H_6 , καθώς και σε αυτή την περίπτωση, ενώ διατηρείται το ποσοστό απομάκρυνσης, η θερμοκρασία όπου καταγράφεται το μέγιστο (100%) και το 50% (T_{50}) μετατροπής αυξάνεται κατά $50^\circ C$ και $30^\circ C$, αντίστοιχα. Αντιθέτως, στην οξείδωση του C_3H_8 οι τιμές T_{max} και T_{50} σημειώνουν πτώση κατά $100^\circ C$ και $60^\circ C$ αντίστοιχα, διατηρώντας ωστόσο και σε αυτόν τον ρύπο το ίδιο ποσοστό μετατροπής ($\sim 80\%$) (Σχήμα 114, Πίνακας 17).



Σχήμα 114: Καμπύλες μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO από το δείγμα Pd/Ce-Zr-10 σε φτωχές ($\lambda=1.02$), στοιχειομετρικές ($\lambda=1$) & πλούσιες ($\lambda=0.98$) σε καύσιμο συνθήκες.

Η εν λόγω διατήρηση της ενεργότητας του καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 στις αντιδράσεις οξείδωσης σε καθεστώς πλούσιο σε καύσιμο, θα μπορούσε να αποδοθεί στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του CeO_2 και συγκεκριμένα στην ικανότητα δέσμευσης/απελευθέρωσης οξυγόνου ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

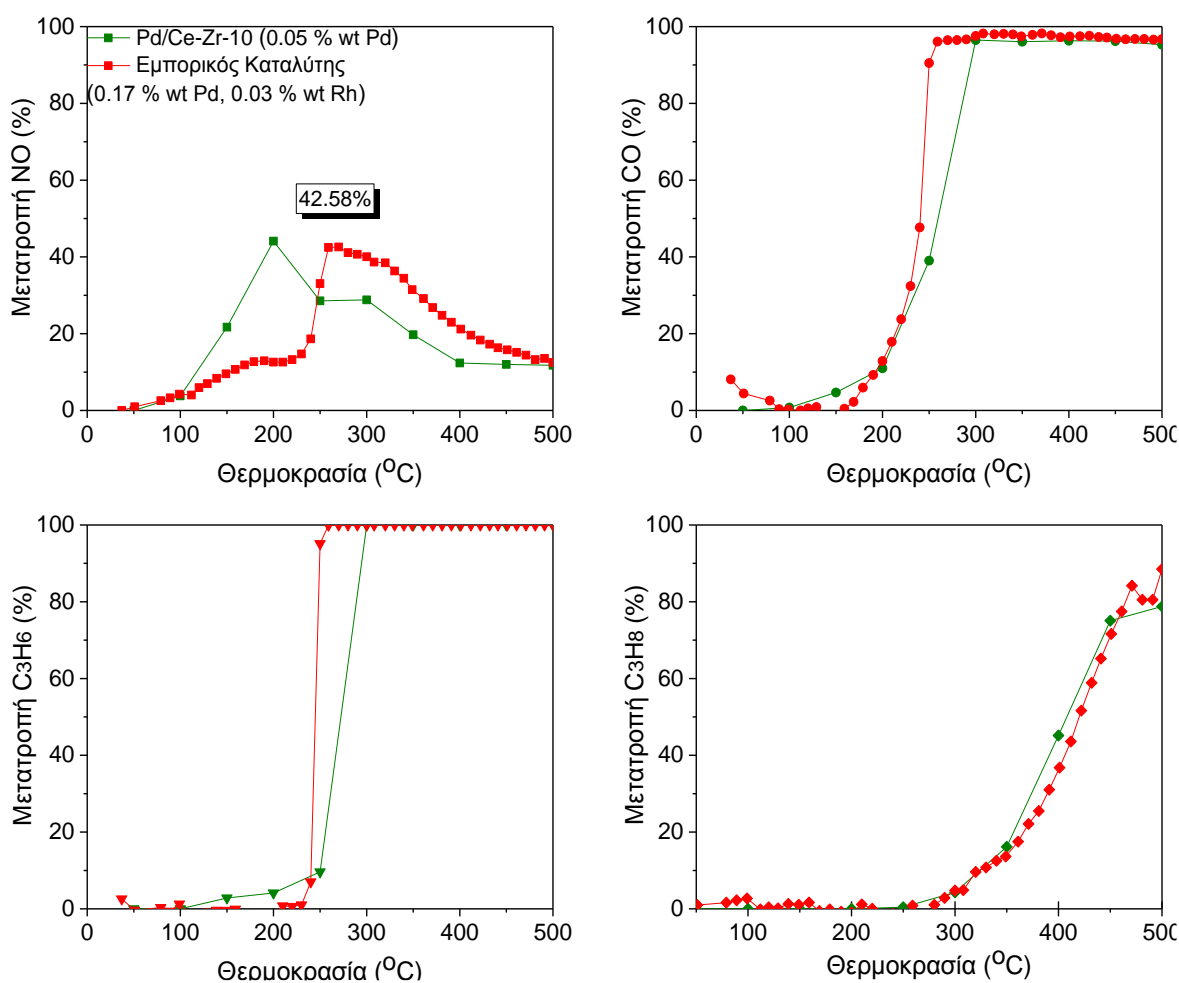
Αναφέρεται επιπλέον πως στις συνθήκες που μελετώνται ($\lambda > 1$), όπως αναμένεται η αναγωγή του NO βελτιώνεται σημαντικά καθώς το ποσοστό μετατροπής αυξάνει σε 62% στους 200°C, ενώ στους 400°C ο ρύπος μετατρέπεται πλήρως (100%). Σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο ($\lambda < 1$) το εν λόγω ποσοστό ελαττώνεται σε 49% και καταγράφεται στην ίδια θερμοκρασία (200°C). Η παραπάνω τιμή είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από εκείνη που καταγράφεται στις στοιχειομετρικές συνθήκες (44% στους 200°C, για $\lambda = 1$) (Σχήμα 114, Πίνακας 17).

Ακόμη, όπως επίσης αναμένεται η εικόνα του καταλύτη στις αντιδράσεις οξειδωσης βελτιώνεται σε φτωχές συνθήκες σε καύσιμο. Πιο αναλυτικά, στις αντιδράσεις οξειδωτικής μετατροπής των ρύπων CO και C₃H₆ διατηρείται το ίδιο ποσοστό μετατροπής με εκείνο που καταγράφεται στο στοιχειομετρικό σημείο, αλλά η θερμοκρασία όπου σημειώνεται η μέγιστη μετατροπή ελαττώνεται κατά 50°C ($T_{\max} = 250^\circ\text{C}$ έναντι 300°C για $\lambda = 1$) (Σχήμα 114, Πίνακας 17).

Συγκρίσιμη με τα παραπάνω είναι και η μεταβολή που παρατηρείται στις θερμοκρασίες έναυσης με την τιμή που καταγράφεται και στους δύο ρύπους να ανέρχεται στους 220°C ($T_{50} = 260^\circ\text{C}$ και 270°C για CO και C₃H₆, σε $\lambda = 1$). Όσον αφορά τους ρύπους C₃H₈ και CH₄, εκτός από την πτώση στις τιμές T_{50} και T_{\max} (~50°C) διαπιστώνεται και σημαντική αύξηση στα ποσοστά μετατροπής, σε σχέση πάντα με τις τιμές που καταγράφονται στο στοιχειομετρικό σημείο. Στην πρώτη περίπτωση ο ρύπος C₃H₈ μετατρέπεται πλήρως στους 450°C με $T_{50} = 365^\circ\text{C}$, ενώ το ποσοστό στην οξειδωση του μεθανίου αγγίζει το 55% στους 500°C έναντι μόλις 6% σε καθεστώς $\lambda = 1$ (Σχήμα 114, Πίνακας 17).

Περεταίρω αξιολόγηση της καταλυτικής ενεργότητας του υλικού πραγματοποιήθηκε μετά από σύγκριση του με εμπορικό καταλύτη της εταιρίας Johnson Matthey (PGM-TWC Johnson Matthey, Emission Control Technologies, Reading, UK). Ο συγκεκριμένος μετατροπέας, διαθέτει παλλάδιο και ρόδιο ως ενεργές φάσεις σε αναλογίες 0.17%wt. και 0.03%wt., αντίστοιχα [76]. Παρατήρηση των προφίλ μετατροπών του Σχήματος 115 αποκαλύπτει πως οι δύο καταλύτες έχουν παρόμοια συμπεριφορά στις αντιδράσεις οξειδωσης, ενώ ο μονομεταλλικός καταλύτης Pd/Ce-Zr-10 με πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε παλλάδιο από εκείνη του εμπορικού (0.05%wt.), σημειώνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα στην αναγωγή του ρύπου NO (Σχήμα 115, Πίνακας 17).

Πιο αναλυτικά, στις οξειδώσεις των ρύπων CO και C₃H₆ αν και τα δύο συστήματα επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή του ρύπου, η εικόνα που εμφανίζει ο εμπορικός μετατροπέας είναι ελαφρώς καλύτερη ως αποτέλεσμα των μικρότερων τιμών T₅₀ και T_{max} (ΔT₅₀~20°C, ΔT_{max}~50°C και για τους δύο ρύπους) (Σχήμα 115, Πίνακας 17). Ομοίως, στην απομάκρυνση του ρύπου C₃H₈, τα ποσοστά μετατροπής και στα δύο υλικά κυμαίνονται μεταξύ 80-85% σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450°C. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση η καμπύλη του καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς μικρότερες θερμοκρασίες (T₅₀=410°C).



Σχήμα 115: Συγκριτικό σχήμα καμπύλων μετατροπής των ρύπων CO, HCs & NO στο στοιχειομετρικό σημείο του Pd/Ce-Zr-10 και εμπορικού TWC καταλύτη.

Αναφέρεται επιπλέον πως και οι δύο καταλύτες θεωρούνται ανενεργοί στην οξείδωση του μεθανίου καθώς οι μέγιστες μετατροπές δεν ξεπερνούν το 15%. Εν αντιθέσει, σαφώς καλύτερες είναι οι αποδόσεις που καταγράφονται στην αναγωγή του NO από τον μονομεταλλικό καταλύτη Pd/Ce-Zr-10.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 115, αν και το μέγιστο στις καμπύλες των δύο υλικών δεν διαφέρει ιδιαίτερα (44% έναντι 42.5% για τον εμπορικό TWC), η μετατροπή του ρύπου στην περίπτωση του υλικού Pd/Ce-Zr-10 επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες κατά 70°C ($T_{\max}=200^{\circ}\text{C}$ έναντι 270°C για τον εμπορικό TWC) (Πίνακας 17).

Η ιδιαίτερα αυξημένη ενεργότητα του καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 παρά την πολύ μικρή περιεκτικότητα σε παλλάδιο (0.05%wt.), θα μπορούσε να αποδοθεί σε συνδυασμό χαρακτηριστικών που συνοψίζει το υλικό. Το ενισχυμένο πορώδες υπόστρωμα με ιόντα Zr^{2+} και Ce^{+3} και η ομοιόμορφη εναπόθεση των ετεροατόμων σε αυτό οδηγούν στον σχηματισμό μιας μήτρας με επαρκή επιφανειακά όξινα και οξειδοαναγωγικά κέντρα που συμμετέχουν στις αντιδράσεις μετατροπής. Το παραπάνω, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων παλλαδίου που διαθέτουν υψηλό βαθμό διασποράς στο υπόστρωμα - ως αποτέλεσμα τόσο των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ M^{+2} /υποστρώματος, όσο και της τεχνικής που επιλέχθηκε για την εναπόθεση τους στην μήτρα-, αποτελούν παραμέτρους που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές επιδόσεις του υλικού. Εκτός όμως από τις αυξημένες επιδόσεις, ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι στον καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 μειώνεται το κόστος κυρίως λόγω της απουσίας Rh, αλλά και λόγω της χρήσης του φθηνότερου ευγενούς μετάλλου σε ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά (παλλάδιο 0.05%wt.). Τέλος, αναφέρεται πως οι μονομεταλλικοί καταλύτες διευκολύνουν τις διεργασίες ανακύκλωσης καθώς για την ανάκτηση του μετάλλου απαιτούνται πιο απλές τεχνικές (π.χ. υδρομεταλλουργικές τεχνικές).

Πίνακας 17: Τιμές της καταλυτικής απόδοσης & της θερμοκρασίας έναυσης των δειγμάτων με Pd, υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο καθώς και σε πλούσιο & φτωχό σε καύσιμο μίγμα (T₅₀: θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε 50% μετατροπή ρύπων).

Δείγμα	Pd (%wt.)		NO	CO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	
Pd/SBA	0.049	% Μετατροπή (max)	18.8	98	100	85.3	7.11	
		T _{max} (°C)	200	300	300	500	500	
		T ₅₀ (°C)	-	255	270	415	-	
Pd/Zr-10	0.051	% Μετατροπή (max)	35.5	96	100	94.5	14.1	
		T _{max} (°C)	200	300	300	500	500	
		T ₅₀ (°C)	-	265	270	417	-	
Pd/La-Zr-10	0.052	% Μετατροπή (max)	33.6	98	100	90	16.2	
		T _{max} (°C)	200	300	300	500	500	
		T ₅₀ (°C)	-	257	272	412	-	
Pd/Ce-Zr-10	0.052	% Μετατροπή (max)	44.1	96.5	100	78.7	6.3	
		T _{max} (°C)	200	300	300	500	450	
		T ₅₀ (°C)	-	260	270	408	-	
		Πλούσιο Μίγμα (Rich)						
		% Μετατροπή (max)	100	98	100	79.6	2.31	
		T _{max} (°C)	400	350	350	400	500	
		T ₅₀ (°C)	180	270	300	345	-	
		Φτωχό Μίγμα (Lean)						
		% Μετατροπή (max)	48.8	97	100	100	54.8	
		T _{max} (°C)	200	250	250	450	500	
		T ₅₀ (°C)	-	220	220	365	480	
		Εμπορικός Καταλύτης (JM)	0.17 Pd 0.03Rh	% Μετατροπή (max)	42.5	98.2	100	84.2
T _{max} (°C)	270			260	250	470	471	
T ₅₀ (°C)	-			240	245	420	-	

5.4 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της αναζήτησης στρατηγικών για την ανάπτυξη καινοτόμων και χαμηλού κόστους νανοδομημένων καταλυτών αυτοκινήτου, εξετάστηκε ο σχεδιασμός και παρασκευή ενισχυμένων και διπλά ενισχυμένων υλικών τύπου SBA-15. Η ενίσχυση του πυριτικού σκελετού πραγματοποιήθηκε είτε με ενσωμάτωση μεμονωμένων ετεροατόμων αργιλίου (Al-), δημητρίου (Ce-), ζirkονίου (Zr-) και λανθανίου (La-) είτε με προσθήκη των συνδυασμών Zr/Ce και Zr/La. Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία, η παρουσία των ετεροκατιόντων στην δομή της SBA-15 είναι σε θέση να μετατρέψει το ουδέτερο πυριτικό υπόστρωμα σε ενεργό συστατικό του καταλύτη, μέσω της ανάπτυξης όξινων ή/και βασικών θέσεων στην διεπιφάνεια M^{+X} /υποστρώματος, αλλά και μέσω της βελτίωσης της θερμικής και υδροθερμικής σταθερότητας του υλικού. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων υποστρωμάτων επιλέχθηκαν με γνώμονα την ευκολία και το κόστος και αφορούσαν διεργασίες συν-συμπύκνωσης (μέθοδος ρύθμισης pH και τεχνική απουσία οξέος για “απευθείας”-in situ ενσωμάτωση των M^{+X}) καθώς και κατεργασίες εμποτισμού σε δεύτερο στάδιο εμπορικού SBA-15 (post treatment WI και ESI). Έτσι, αναπτύχθηκε μια σειρά υλικών με διαφορετικές αναλογίες Si/ M^{+X} , προκειμένου να προσδιοριστεί η ακριβής συγκέντρωση M^{+X} στο αντιδρών μίγμα που θα οδηγήσει σε αυξημένη ενσωμάτωση και ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων στην μήτρα, διατηρώντας παράλληλα το πορώδες του SBA-15. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της κάθε αναλογίας στα δομικά χαρακτηριστικά της μήτρας. Μετά από εκτενή χαρακτηρισμό των υλικών με τεχνικές AAS/EPMA, IR, XRD, φυσικής ρόφησης N_2 , SEM και TEM, συνήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Σταδιακός εμπλουτισμός του πυριτικού σκελετού με άτομα αργιλίου οδηγεί σε βαθμιαία κάλυψη και μεγαλύτερη προστασία του πορώδους δικτύου στις συνθήκες που επικρατούν κατά την σύνθεση (2^ο υδροθερμικό βήμα, 100°C, πίεση στο αυτόκλειστο, pH=7.5, 48h), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οργανωμένων αργιλοπυριτικών υλικών τύπου SBA-15 με ομοιόμορφα διεσπαρμένα νανοσωματίδια ετεροατόμων στο πορώδες δίκτυο.
- Οι προσπάθειες αύξησης της περιεκτικότητας δημητρίου στο τελικό στερεό, περιλαμβάνουν μείωση της αναλογίας Si/Ce σε 5, αύξηση του pH σε 6.5 ή εφαρμογή διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων. Βάσει των παραμέτρων που

διερευνήθηκαν, ιδανικές συνθήκες για την παρασκευή πορωδών υποστρωμάτων τύπου Ce-SBA-15 με αυξημένο ποσοστό δημητρίου και περιορισμένη δημιουργία εξωσκελετικών δομών, είναι η ρύθμιση του pH σε 6 και η χρήση του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Η ενσωμάτωση λανθανίου στα υλικά που παρασκευάστηκαν με “απευθείας” προσθήκη (in-situ) του ετεροατόμου στο μίγμα σύνθεσης της SBA-15 υπολείπεται εκείνης των υποστρωμάτων που συντέθηκαν με υγρό εμποτισμό (κυρίως IW).
- Κατά την σύνθεση υλικών τύπου Zr-SBA-15, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ Zr^{+4} και Pluronic P123 οδηγούν τα ετεροάτομα κοντά στην επιφάνεια της μήτρας, δημιουργώντας έτσι πιο προσβάσιμες ενεργές καταλυτικά θέσεις. Η ενσωμάτωση και δεύτερου ετεροατόμου (Ce^{+3} ή La^{+3}) στην δομή με την ίδια τεχνική, οδηγεί σε μεγαλύτερη βελτίωση της ομοιομορφίας και των πορωδών χαρακτηριστικών του υποστρώματος, διατηρώντας την υψηλή διασπορά των ετεροατόμων στην μήτρα.

Σε δεύτερο χρόνο, τα ενισχυμένα υλικά που συνοψίζουν επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως αυξημένη ενσωμάτωση και ομοιόμορφη διασπορά των M^{+X} μαζί με διευθετημένο πορώδες, αποτέλεσαν μήτρες εγκλεισμού νανοσωματιδίων CuO ή PdO. Η εισαγωγή των μετάλλων στα υποστρώματα πραγματοποιήθηκε με υποβοηθούμενο υγρό εμποτισμό και χρήση των οργανικών ενώσεων-ροφητών (Trilon-P και PEI). Οι ενώσεις αυτές, προωθούν την ελεγχόμενη εναπόθεση των ενεργών καταλυτικών κέντρων στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου, αποφεύγοντας την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φαινομένων συσσωμάτωσης. Η επίδραση των ετεροατόμων στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών, διερευνήθηκε με μετρήσεις μετατροπής ρύπων υπό συνθήκες προσομοίωσης των καυσαερίων στο στοιχειομετρικό σημείο. Τα κυριότερα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης συνοψίζονται στα εξής:

- Οι καταλύτες Cu/Al-5 (3.5%wt. Cu, Si/Al=5) και Cu/Zr-10 (4.3%wt.Cu, Si/Zr=10) είναι ιδιαίτερα ενεργοί στις οξειδώσεις των ρύπων CO και C_3H_6 με μετατροπές μεγαλύτερες του 80%. Στην αναγωγή του NO την καλύτερη επίδοση εμφανίζει ο καταλύτης Cu/Al-5 (3.5%wt. Cu) με ποσοστό μετατροπής 28.5% στους 400°C. Ακολουθεί το υλικό Cu/Zr-10 (4.3%wt. Cu) με ελαφρώς μικρότερο ποσοστό (22.9%), σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400°C). Η αυξημένη ενεργότητα

των υλικών στην μετατροπή του NO, είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης αλληλεπιδράσεων τύπου Cu·O·Al και Cu·O·Zr που διευκολύνουν την αναγωγιμότητα του μετάλλου και προωθούν την αντίδραση της αναγωγής.

- Ο ευεργετικός ρόλος του δημητρίου στην δομή της SBA-15 αποτυπώνεται στις αυξημένες επιδόσεις των υλικών Ce-SBA-15 σε σχέση με το δείγμα Cu/SBA-15. Επιπλέον, παρά την μικρή περιεκτικότητα σε μέταλλο (2%wt.Cu) οι καταλύτες με δημήτριο είναι ιδιαίτερος ενεργοί στις αντιδράσεις οξειδωσης (πλήρης μετατροπή των ρύπων CO και C₃H₆ από τους 350°C). Οι υψηλές επιδόσεις των εν λόγω συστημάτων είναι αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια των δύο οξειδίων CeO₂/CuO, και οι οποίες προωθούν την αναγωγή του CuO και την OSC του CeO₂. Οι αυξημένες επιδόσεις του δείγματος Ce-10 σε σχέση με εκείνες που καταγράφονται στο υλικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δημήτριο Ce-5, είναι αποτέλεσμα του μικρότερου μεγέθους και της αυξημένης διασποράς των δύο οξειδίων στην μήτρα, που ευνοούν την άμεση επαφή και δημιουργία περισσότερων ενεργών διεπιφανειακών κέντρων τύπου Cu-O-Ce.
- Ο καταλύτης Cu/La-5-WI μετατρέπει σχεδόν πλήρως τους ρύπους CO και C₃H₆ στους 400°C-450°C, αλλά η ενεργότητα του στις αντιδράσεις των υπολοίπων ρύπων είναι μειωμένη. Η μεγάλη φόρτιση σε μέταλλο (15% Cu), ευνόησε τον σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών στην επιφάνεια του υποστρώματος ελαττώνοντας έτσι τον πληθυσμό των ενεργών καταλυτικά θέσεων.
- Όλοι οι καταλύτες παλλαδίου (0.05%wt.Pd) είναι ιδιαίτερος ενεργοί στις αντιδράσεις οξειδωσης, καθώς μετατρέπουν πλήρως τους ρύπους CO και C₃H₆ στους 300°C και σε ποσοστό άνω του 80% τον ρύπο C₃H₈.
- Στην ίδια ομάδα υλικών, η παρουσία ετεροατόμων στο υπόστρωμα φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά τις επιδόσεις στην μετατροπή του NO. Ενώ το μέγιστο στο αμιγώς πυριτικό υλικό μόλις που αγγίζει το 20%, η απομάκρυνση του ρύπου από τους καταλύτες Pd/Zr-10 και Pd/La-Zr-10 είναι μεγαλύτερη του 30% στους 200°C, με το ποσοστό να αυξάνει περισσότερο σε 44% στον καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 διατηρώντας την ίδια θερμοκρασία.
- Καταλυτικές μετρήσεις του υλικού Pd/Ce-Zr-10 σε μεταβαλλόμενο μίγμα τροφοδοσίας (1<λ<1), αποκαλύπτουν την σταθερότητα του καταλύτη στις

αντιδράσεις οξείδωσης σε συνθήκες πλούσιες σε καύσιμο. Οι υψηλές επιδόσεις στο συγκεκριμένο περιβάλλον αερίων αποδίδονται στην παρουσία του CeO_2 και την ικανότητα δέσμευσης/ απελευθέρωσης οξυγόνου ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

- Σύγκριση του καταλύτη Pd/Ce-Zr-10 (0.05% wt. Pd) με εμπορικό διμεταλλικό TWC (0.17% Pd & 0.03% Rh), αποκαλύπτει πως αν και τα δύο υλικά έχουν παρόμοια ενεργότητα στις αντιδράσεις οξείδωσης ο καταλύτης Pd/Ce-Zr-10 επιδεικνύει σαφώς καλύτερη εικόνα στην μετατροπή του NO. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το μέγιστο μετατροπής ανέρχεται σε 44% και καταγράφεται μόλις στους 200°C, θερμοκρασία που είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνη που σημειώνεται στον εμπορικό μετατροπέα (εμπορικός TWC 42.5% μετατροπή στους 270°C).
- Βάσει της συνολικής εικόνας στις μετατροπές ρύπων, ο καταλύτης Pd/Ce-Zr-10 υπερτερεί από όλη την σειρά των υλικών με παλλάδιο και από τον εμπορικά διαθέσιμο TWC. Η αυξημένη ενεργότητα του υλικού παρά την μικρή περιεκτικότητα παλλαδίου (0.05%wt.), αποδίδεται σε συνδυασμό χαρακτηριστικών που συνοψίζει το υλικό, όπως:
 - Πορώδες υπόστρωμα
 - Εύκολα προσβάσιμες όξινες θέσεις λόγω της παρουσίας ιόντων Zr^{2+} στην επιφάνεια του υλικού που οδηγούν στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ M^{2+} /υποστρώματος
 - Παρουσία ιόντων Ce^{3+} και δημιουργία επιπλέον ενεργών διεπιφανειακών κέντρων τύπου Pd/Ce
 - Συμμετοχή των ιδιοτήτων δέσμευσης /απελευθέρωσης οξυγόνου του CeO_2 (OSC)
 - Μικρό μέγεθος και υψηλή διασπορά των νανοσωματιδίων PdO στην επιφάνεια του υλικού
- Εκτός των αυξημένων επιδόσεων, εφαρμογή του καταλύτη Pd/Ce-Zr-SBA-10 οδηγεί σε σημαντική μείωση του κόστους παρασκευής λόγω της απουσίας Rh από τον καταλυτικό μετατροπέα και της παρουσίας μόνο Pd σε ποσοστό μόλις 0.05% wt. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με τις εύκολες διεργασίες ανακύκλωσης που απαιτούνται για την ανάκτηση του μετάλλου, καθιστούν το υλικό Pd/Ce-Zr-10 έναν πολλά υποσχόμενο καταλύτη.

Γενικά Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, χρησιμοποιώντας χαμηλού κόστους υπερδιακλαδισμένα πολυμερή για την εναπόθεση νανοσωματιδίων σε πορώδεις μήτρες ή για την ανάπτυξη νέων πυριτικών μεσοδομών, καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών με υψηλό πορώδες και αυξημένες τιμές διασποράς της ενεργής φάσης στο υπόστρωμα, ακόμα και σε μεγάλες περιεκτικότητες μετάλλου.

Έτσι, εφαρμόζοντας για παράδειγμα χαλκό ως καταλυτικά ενεργό κέντρο, προκύπτουν υλικά που είναι πολύ δραστικά στις αντιδράσεις οξείδωσης, ενώ χρησιμοποιώντας παλλάδιο εκτός του ότι καταλύεται και η οξείδωση του μεθανίου, είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση του NO με 3%wt. περιεκτικότητα σε μέταλλο.

Συνυπολογίζοντας όμως, τις τάσεις που ακολουθούνται σήμερα στον τομέα της κατάλυσης και οι οποίες αφορούν σε μείωση της περιεκτικότητας των ευγενών μετάλλων, έλαβαν χώρα προσπάθειες που αφορούν είτε σε πλήρη αντικατάσταση του ευγενούς μετάλλου από χαλκό, είτε σε μείωση του ποσοστού παλλαδίου στον καταλύτη. Οι εν λόγω προσπάθειες, περιλαμβάνουν κατά βάση τροποποίηση του αδρανούς πυριτικού υποστρώματος με επιλεγμένα ετεροάτομα-προωθητές. Με αυτόν τον τρόπο, αναπτύσσονται καταλύτες με χαλκό που έχουν πολύ καλές επιδόσεις στην αναγωγή του NO. Κυριότερα όμως, παρασκευάζεται μονομεταλλικός καταλύτης παλλαδίου με μόλις 0.05%wt. περιεκτικότητα σε μέταλλο, που εμφανίζει δραστηριότητα ανάλογη με εκείνη εμπορικά διαθέσιμου τριοδικού καταλύτη, ο οποίος σημειώνεται περιέχει κατά περίπου 3.5 φορές περισσότερο παλλάδιο αλλά επιπλέον και ρόδιο, που διασφαλίζει την αναγωγή του NO.

Μελλοντική Έρευνα

Με βάση τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα εργασία πιθανοί μελλοντικοί ερευνητικοί στόχοι περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Διερεύνηση του ακριβή μηχανισμού διεξαγωγής των καταλυτικών αντιδράσεων με την βοήθεια κατάλληλων μετρήσεων (H_2 -, O_2 -, CO-TPR, in situ FT-IR/DRIFTS) και μοντελοποίησης (modeling).
- Μελέτη επίδρασης διαφορετικών υποστρωμάτων στην καταλυτική δραστηριότητα (π.χ. SiC, TiO_2).
- Βελτίωση και αποτίμηση υδροθερμικής σταθερότητας των υλικών.
- Δυνατότητες ανακλιμάκωσης (up-scaling) της σύνθεσης των υλικών σε βιομηχανική κλίμακα.
- Διερεύνηση της εφαρμογής των υλικών σε άλλα πεδία κατάλυσης (π.χ. βιομάζα).

Παράρτημα- Αρκτικόλεξα, Συντομογραφίες

& Σύμβολα

a_0	Θεμελιώδης μοναδιαία κυψελίδα ή σταθερά πλέγματος. Απόσταση μεταξύ κέντρων των μεσοπόρων. $(a_0 = \frac{2 \cdot d_{hkl}}{\sqrt{3}}) \cdot \sqrt{(h^2 + hk + k^2)}$ με hkl: κρυσταλλικά επίπεδα hkl)
AAS	Ατομική απορρόφηση
A/F	Αναλογία αέρα/καυσίμου
BET	Brunauer-Emmett-Teller. Μέθοδος προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών με μετρήσεις ποροσιμετρίας N ₂
Cu	Χαλκός
DRIFT	Διάχυση ανάκλασης υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
DTG	Διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση
d_{100}	Απόσταση μεταξύ των επιπέδων περίθλασης {100} ενός στερεού
EPMA	Μικροανάλυση ηλεκτρονίων
ESI	Εμποτισμός/περίσσειας διαλύτη
FT-IR	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
GC	Αέριος χρωματογραφία
GHSV	Χωρική ταχύτητα (h ⁻¹)
H ₂ -TPR	Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή
IUPAC	Διεθνής οργανισμός 'καθαρής' & εφαρμοσμένης χημείας
NLDFT	Μοντέλο προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων των υλικών. Non-local density functional theory.

<i>P.D (max/avg)</i>	Διάμετρος Πόρων (μέγιστη/μέση)
<i>Pd</i>	Παλλάδιο
<i>PEI</i>	Πολυαιθυλενιμίνη
<i>PGM</i>	Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου
<i>ppm</i>	Μέρη διαλυμένης ουσίας στο εκατομμύριο
<i>PSD</i>	Κατανομή μεγέθους πόρων
<i>Pt</i>	Λευκόχρυσος
<i>P₁₂₃</i>	Κατά συστάδες συμπολυμερές P ₁₂₃ (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)
<i>R</i>	Παγκόσμια σταθερά αερίων
<i>Rh</i>	Ρόδιο
<i>SBA-15</i>	Santa Barbara Amorphous. Οργανωμένο μεσοπορώδες πυριτικό υλικό
<i>SEM</i>	Μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης
<i>SSA ή S_{BET}</i>	Ειδική επιφάνεια (m ² /g) πορώδους υλικού. Προσδιορισμός με την μέθοδο BET
<i>T_{max}</i>	Θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής ρύπου
<i>T₅₀</i>	Μέτρο θερμοκρασίας έναυσης
<i>TEM</i>	Μικροσκοπία ηλεκτρονιακής διέλευσης
<i>TEOS</i>	Τετρααιθυλ-ορθο-πυριτικό άλας
<i>TGA</i>	Θερμοσταθμική ανάλυση
<i>TMN</i>	Μέταλλα μετάπτωσης
<i>TPV</i>	Συνολικός όγκος πόρων πορώδους υλικού
<i>TWC</i>	Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TKM)
<i>UV-vis/DR</i>	Φασματοσκοπία διάχυσης-ανάκλασης ορατού/υπερύθρου
<i>VOC</i>	Πτητικές οργανικές ενώσεις
<i>WI</i>	Υγρός εμποτισμός
<i>W_t</i>	Πάχος άμορφου ανόργανου τοιχώματος (W _t =α ₀ -2r, με r: μέση ακτίνα μεσοπόρων)
<i>XRD</i>	Περίθλαση ακτίνων-X
<i>%wt</i>	Ποσοστιαία περιεκτικότητα βάρους

Βιβλιογραφία

1. D. Trong On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 545-602.
2. Q. Li, Z. Wu, B. Tu, S. Park, C. Ha, D. Zhao, *Microporous & Mesoporous Mat.* 135 (2010) 95-104.
3. R. Moreno-Tost, J. Santamaria-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 51-60.
4. A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dumitriu, *Microporous & Mesoporous Mat.* 163 (2012) 51-64.
5. M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* (2000), 12, 1961-1968.
6. J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao, J. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* 130-131 (2013) 197-217.
7. M. J. Rico, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, R. Pereníguez, A. Caballero, J. Holgado, *Catal. Today* 158 (2010) 78-88.
8. A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous & Mesoporous Mat.* 77 (2005) 1-45.
9. T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, *Adv. in Coll. & Interface Sc.* 103 (2003) 121-147.
10. W. Hu, Q. Luo, Y. Su, L. Chen, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, *Microporous & Mesoporous Mat.* 92 (2006) 22-30.
11. S. Park, H. Jang, E. Kim, H. Han, G. Seo, *Appl. Catal. A: Gen.* 427-428 (2012) 155-164.
12. R. Zhang, D. Shi, Y. Zhao, B. Chen, J. Xue, X. Liang, Z. Lei, *Catal. Today* 175 (2011) 26-33.
13. S. Wu, Y. Han, Y. C. Zou, J. W. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Z. Liu, F. S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486-492.
14. X. Wang, Y-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. of Catal.* 233(2) (2005) 266-275.
15. M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 898-911.
16. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
17. F. Wang, J. Li, J. Yuan, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1415-1419.

18. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328-8335.
19. S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1739-1748.
20. M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz *Microp. & Mesop. Mat.* 33 (1999) 149-163.
21. A. Léonard, J.L. Blin, B.L. Su, *Colloids & Surfaces A: Phys. Eng. Aspects* 241 (2004) 87-93.
22. V. Escax, E. Delahaye, M. Imperor-Clerc, P. Beaunier, M. D. Appay, A. Davidson, *Microporous & Mesoporous Mat.* 102 (2007) 234-241.
23. A.J.J. Koekkoek, J.A. Rob van Veen, P.B. Gertisen, P. Giltay, P. C.M.M. Magusin, E J.M. Hensen, *Microporous & Mesoporous Mat.* 151 (2012) 34-43.
24. R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000)8279-8286.
25. S. Kawi, S. C. Shen, *Mat. Lett.* 42 (2000) 108-112.
26. S.Y. Chen, S. Cheng, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3041-3051.
27. N.P. Shusharina, S. Balijepalli, H.J.M. Gruenbauer, P. Alexandridis, *Langmuir* 19 (2003) 4483-4492.
28. Q. Dai, X. Wang, G. Chen, Y. Zheng, G. Lu, *Microporous & Mesoporous Mat.* 100 (2007) 268-275.
29. Z. Mu, J. J. Li, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *Microporous & Mesoporous Mat.* 113 (2008) 72-80.
30. M. Selvaraj, D.W. Park, C.S. Ha, *Microporous & Mesoporous Mat.* 138 (2011) 94-101.
31. X. Zhang, S. Liu, H. Tong, G. Yong, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 105-111.
32. Α. Παπαβασιλείου, «Μελέτες χημικής, θερμικής σταθερότητας & αντοχής καταλυτικών μετατροπών με βάση τον ηλεκτροθετικά ενισχυμένο Pt», Διδακτορική Διατριβή, (2009) ΕΜΠ, Αθήνα.
33. M. Jang, J. K. Park, E. W. Shin, *Microporous & Mesoporous Mat.* 75 (2004) 159-168.
34. G.E. Luz Jr., S.H. Lima, A.C.R. Melo, A.S. Araujo, V.J. Fernandes Jr., *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1117-1122.

35. K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukais, *Appl. Catal. A: Gen.* 351 (2008) 82-87.
36. S. Y. Chen, L. Y. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4174-4180.
37. S. Y. Chen, J. F. Lee, S. Cheng, *Journal of Catalysis* 270 (2010) 196–205.
38. S. Y. Chen, C. Y. Tang, W. T. Chuang, J. J. Lee, Y. L. Tsai, J. C. C. Chan, C. Y. Lin, Y. C. Liu, S. Cheng, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3906-3916.
39. P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, A. V. Neimark, A. H. Janssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* (2002) 1010-1011.
40. S. Cai, D. Zhang, L. Shi, J. Xu, L. Zhang, L. Huang, H. Li, J. Zhang, *Nanoscale* 6 (2014) 7346-735.
41. F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 651-658.
42. J.T. Kummer, *Prog. Energy Combust. Sci.* 6 (1980) 177-199.
43. Y.Y Zhu, S.R. Wang, L.J. Zhu, X.L. Ge, X.B. Li, Z.Y. Luo, *Catal. Letters* 135 (2010) 275-281.
44. A. Patel, T.E. Rufford, V. Rudolph, Z. Zhu, *Catal. Today* 166 (2011) 188-193.
45. G. Larsen, S. Noriega, *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2004) 73-81.
46. L. Liu, J. Cai, L. Qi, Q. Yu, K. Sun, B. Liu, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *Journal of Molec. Catal. A: Chem.* 327 (2010) 1-11.
47. T. Tsoncheva, A. Gallo, I. Spassova, M. Dimitrov, I. Genova, M. Marelli, M. Khristova, G. Atanasova, D. Kovacheva, V. Dal Santo, *Appl. Catal. A: Gen.* 464-465 (2013) 243-252.
48. J. Cao, Y. Wang, T. Zhang, S. Wu, Z. Yuan, *Appl. Catal. B: Environm.* 78 (2008) 120-128.
49. R. Van den Berg, T.E. Parmentier, C.F. Elkjær, C.J. Gommers, J. Sehested, S. Helveg, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *ACS Catal.* 5 (2015), 4439-4448.
50. A.Y Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997) 16-25.
51. C. Parlett, L. Durndell, A. Machado, G. Cibin, D. Bruce, N. Hondow, K. Wilson, A. Lee, *Catal. Today* 229 (2014) 46-55.
52. Q. Yu, X. Yao, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, *Appl. Catal. A: Gen.* 423-424 (2012) 42-51.

53. Y. Wan, J. Ma, Z. Wang, W. Zhou, S. Kaliaguine, *J. of Catal.* 227 (2004) 242-252.
54. T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2449-2458.
55. A. Gervasini, M. Manzoli, G. Martra, A. Ponti, N. Ravasio, L. Sordelli, F. Zaccheria, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7851-7861.
56. J. Goscianska, M. Ziolek, *Catal. Today* 137 (2008) 197-202.
57. A. Caballero, J. Morales, A. Cordon, J. Holgado, J. Espinos, A. Gonzalez-Elipe, *J. of Catal.* 235 (2005) 295-301.
58. S. Zeng, Y. Wang, S. Ding, J. Sattler, E. Borodina, L. Zhang, B. Weckhuysen, H. Su, *J. of Power Sources* 256 (2014) 301-311.
59. Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 202-206.
60. X. Zheng, S. Wu, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.* 283 (2005) 217-223.
61. F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environm.* 58 (2005) 175-183.
62. A. Papavasiliou, D. Tsiourvas, E.G. Deze, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. Poulakis, C.J. Philippopoulos, N. Boukos, Q. Xin, P. Cool, *Chem. Engin. Journal* 300 (2016) 343-357.
63. A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. A: Gen.* 382 (2010) 73-84.
64. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 46-55.
65. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. B: Environm.* 72 (2007) 149-156.
66. A. Martinez-Arias, D. Gamarra, M. Fernandez-Garcia, A. Hornes, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay, *Catal. Today* 143 (2009) 211-217.
67. M. Monte, D. Gamarra, A. López Cámara, S.B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, *Catal. Today* 229 (2014) 104-113.
68. X. Xi, S. Ma, J. Chen, Y. Zhang, *J. of Environm. Chem. Engin.* 2 (2014) 1011-1017.

69. I. Heo, M. H. Wiebenga, J. R. Gaudet, I. Nam, W. Li, C. Kim, *Appl. Catal. B: Environ.* 160-161 (2014) 365-373.
70. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304-316
71. X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290-302
72. papavasiliou phd
73. A. Amin, A. Abedi, R. Hayes, M. Votsmeier, W. Epling, *Appl. Catal. A: Gen.* 478 (2014) 91-97.
74. Y. Lu, K.A. Michalow, S.K. Matam, A. Winkler, A.E. Maegli, S. Yoon, A. Heel, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 631-643.
75. J. Goscianska, M. Ziolk, *Catal. Today* 137 (2008) 197-202.
76. M. Kim, J. Choi, T. Toops, E. Jeong, S. Han, V. Schwartz, J. Chen, *Catalysts* 3 (2013) 88-103.
77. M. Boutros, M. Gálvez, T. Onfroy, P. Da Costa, *Microp. & Mesop. Mat.* 183 (2014) 1-8.
78. J. H. Holles, R. J. Davis, T. M. Murray, J. M. Howe, *J. of Catal.* 195 (2000) 193-206.
79. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* 50 (1999) 399-412.
80. G. A. H. Mekheimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5400–5405
81. S. Bernal, G. Blanco, A. El Amarti, G. Cifredo, L. Fitian, A. Galtayries, J. Martin, J. M. Pintado, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 229–233.
82. X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290-302
83. V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* 130 (1991) 411-422
84. R. J. Farrauto, C.H. Bartholomew, *Environmetnal catalysis: Mobile souces.* In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, pp. 705-741 (2004) Wiley, N. Y. USA
85. R. Zhang, W. Y. Teoh, R. Amal, B. Chen, S. K., *J. of Catal.* 272 (2010) 210-219.
86. X. Yao, Q. Yu, Z. Ji, Y. Lv, Y. Cao, C. Tang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.* 130-131 (2013) 293-304