

## ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

## ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

## TMHMA XHMEIA $\Sigma$

# ΕΤΕΡΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΝΑΝΟϔΛΙΚΑ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΓΙΑΝΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

I $\Omega$ ANNINA 2020



#### ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

#### ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

## ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΕΤΕΡΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΝΑΝΟϔΛΙΚΑ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΓΙΑΝΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών,του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2» <u>Ημερομηνία αποδοχής από τη Γενική Συνέλευση του Τμήματος/Πρακτικό Γ.Σ.Ε.Σ</u>: 925<sup>A</sup>/11-3-2016 <u>Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.</u>: 926<sup>A</sup>/18-3-2016 Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Α. Επιβλέπουσα: Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Β. Μέλος: Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γ. Μέλος: Κωνσταντίνου Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 926<sup>A</sup>/18-3-2016

Θέμα: «Ετεροδομημένα Νανοϋλικά για Καταλυτικές και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές»

#### ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1009 /21-11-2019

1. Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων(Επιβλέπων)

2. Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων(Μέλος)

3. Κωνσταντίνου Ιωάννης, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων(Μέλος)

4. Γαρούφης Αχιλλέας, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων(Μέλος)

5. Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής Τμ. Επιστήμης Υλικών Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων(Μέλος)

6. Μπουρλίνος Αθανάσιος, Αν. Καθηγητής Τμ. Φυσικής Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων(Μέλος)

7. Μάνος Εμμανουήλ, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων(Μέλος)

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «.....» στις ......

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Καθ. Λουλούδη Μαρία

.....

.....

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τουτουνζόγλου

«Η διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Πράξη «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» από πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020 με τησυγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Ε.Κ.Τ.) και του Ελληνικού Δημοσίου»



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

#### Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής μου, θα ήθελα να απευθύνω ένα ευχαριστώ από καρδιάς σε όσους που ως άλλοι '*Κυρηναίοι*' σήκωσαν τα δικά μου 'βάρη' και στάθηκαν δίπλα μου και που με διάφορους τρόπους με βοήθησαν ή συμπαραστάθηκαν σε κάποια περίοδο ή σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Από την αρχή της διδακτορικής διατριβής-ερευνητικής πορείας, μεγάλοι συμπαραστάτες υπήρξαν η επιβλέπουσα Καθηγήτρια Μαρία Λουλούδη και ο Καθηγητής Ιωάννης Δεληγιαννάκης, για την ανάθεση του Θέματος της Διδακτορικής Διατριβής καθώς και την καθοδήγηση, την ηθική παρότρυνση και τις συμβουλές. Θέλω να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερα και για τη στήριξη και κατανόηση που μου πρόσφεραν σε ορισμένες δύσκολες στιγμές, που αναπόφευκτα παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια μιας διδακτορικής διατριβής, καθώς και το τρίτο μέλος της Διατριβής αυτής. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και το τρίτο μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ιωάννη Κωνσταντίνου για τις συμβουλές, και την άψογη συνεργασία.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στα μέλη που συμπληρώνουν την Επταμελή Εξεταστικής Επιτροπής, ενώπιον των οποίων έλαβε χώρα η προφορική υποστήριξη της διδακτορικής μου διατριβής: Τον Καθηγητή Αχιλλέα Γαρούφη ηθική στήριξη και για την συνεργασία, τον Καθηγητή Μιχαήλ Καρακασίδη για την συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια και για τις συμβουλές. Τον Αν. Καθηγητή Αθανάσιο Μπουρλίνο για την συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, τις πολλές πρακτικές συμβουλές και βοήθεια. Τον Αν. Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο για την παραγωγική συνεργασία.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στο καθηγητή Θωμά Μπάκα και Αν. Καθηγητή Αλέξιο Δούβαλη για τις συμβουλές τους και το κλίμα συνεργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Γιώργο Ευαγγελάκη για την βοήθεια στις μετρήσεις XPS.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Wegner Karsten, Καθηγητή Χρήστο Κορδούλη και τη Δρ. Ελεάνα Κορδούλη για τη συνεργασία και της μετρήσεις ΤΕΜ σε κάποια από τα υλικά.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ προς τη Γραμματεία του Τμήματος Χημείας και ιδιαίτερα το κ Χρήστο Βλέτσα για τηη άμεση βοήθεια του.

Να εκφράσω επίσης τις ευχαριστίες μου σε όλα μέλη των εργαστηρίων Βιομιμητικής κατάλυσης & υβριδικών υλικών όπως και του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος, στους παλαιότερους Παναγιώτα Στάθη, Αλεξάνδρα Μαυρογιώργου, Ελένη Μπλέτσα, Ελευθέριο Μουζουράκη, στη συνοδοιπόρο Μαρία Σολακίδου ,στους νεότερους Κωνσταντίνο Μουλαρά, Παύλο Ψαθά, Αρετή Ζήνδρου, Μαρίνο Θεοδωρακόπουλο, Κατερίνα Γεμενεντζή, Αννίτα Θεοφάνους, Φωτεινή Φράγκου, Κωνσταντίνα Ζιώγα και τους νεότατους Αστέριο Μάντζανη, Ορέστη Νίκα, Χρήστο Δημητρίου και Λουκά Μπελέ.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Παναγιώτη Τριανταφύλλου, Αλέκο Πολύμερο, Χριστίνα Παπαχριστοδούλου, Παναγιώτη Ζιώγα και Βασίλη Μουσελίμη για τη βοήθεια τους με κάθε τρόπο όποτε τη χρειάστηκα. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω από καρδιάς όλους τους φίλους που με στήριξαν σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου.

Ακόμα, ένα πολύ μεγάλο, ευχαριστώ οφείλω στους δικούς μου ανθρώπους, που με την αγάπη ,τη συμπαράστασή και τη στήριξη τους στους γονείς μου Γιώργο και Μαρία, τον αδερφό μου Κωνσταντίνο και την αδερφή μου Σύνθια, στους παππούδες και γιαγιάδες όπως και σε όλη την οικογένεια που ο καθένας σύμβαλε με το δικό του τρόπο και όπως αυτός ήξερε.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω προς το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, του οποίου υπήρξα υπότροφος, για την οικονομική στήριξη που μου παρείχε και τέλος να αναφέρω ότι «Η διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Πράζη «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» από πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020 με τησυγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (Ε.Κ.Τ.) και του Ελληνικού Δημοσίου».

#### Περίληψη

Τα νανοσωματίδια και τα νανοδομημένα υλικά έχουν κερδίσει εξέχουσα θέση στις τεχνολογικές εξελίξεις εξαιτίας των συντονισμένων φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, όπως τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους, οπτοηλεκτρονικές και θερμικές ιδιότητες, η υψηλή καταλυτική δραστικότητα, μαγνητικές και πλασμονικές ιδιότητες τους δίνουν αυξημένες επιδόσεις σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή υλοποιήθηκε πάνω σε δύο άξονες: πρώτον την ανάπτυξη μεθοδολογίας σύνθεσης νανοδομημένων υλικών με τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (Flame Spray Pyrolysis, FSP). Αυτό περιελάμβανε το στήσιμο, πιλοτική λειτουργία και βελτιστοποίηση αντιδραστήρα FSP μίας (Single-Nozzle FSP) και δύο κεφαλών (Double Nozzle FSP). Δεύτερον, την αξιολόγηση & βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης επιλεγμένων νανοϋλικών σε διεργασίες ενεργειακού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.

Οι καταλυτικές εφαρμογές στις οποίες αξιολογήθηκαν οι νανοκαταλύτες εστιάζονται στην τεχνολογία του Υδρογόνου και μπορούν να διακριθούν σε δύο ομάδες: καταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub> και καταλυτική αξιοποίηση H<sub>2</sub>. Η καταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub> μελετήθηκε είτε μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης H<sub>2</sub>O, ή καταλυτικής αφυδρογόνωσης HCOOH. Η καταλυτική αξιοποίηση H<sub>2</sub> μέσω την αναγωγής 4-Νιτροφαινόλης σε 4-Ανιμοφαινόλη.

Στο παρόν κείμενο παρουσιάζεται η διεργασία FSP μέσω της βελτιστοποίησης παρασκευής νανοσωματιδίων γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub> μα SN-FSP. Με βάση αυτά, έγινε βελτιστοποίηση της σύνθεσης ετεροδομημένων νανοϋλικών με εναπόθεση **νανοπλειάδων** (nanoclusters) Cu ή ευγενών μετάλλων Au, Pt, Pd, Ag. Η διεργασία ελεγχόμενης σύνθεσης-απόθεσης νανοπλειάδων μελετήθηκε σε *αντίστιξη* με την απόθεση **νανοσωματιδίων** των ίδιων μετάλλων. Έτσι το στάδιο αυτό υλοποιήθηκε μέσω λεπτομερούς μελέτης, βελτιστοποίησης **πολύ χαμηλών** ποσοτήτων ατόμων Cu, Au, Pt, Pd, Ag πάνω σε μήτρες γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub>.

Για το λόγο αυτό έγινε ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της διεργασίας FSP-δύο-κεφαλών, DN-FSP: μία κεφαλή βελτιστοποιήθηκε για την παραγωγή των οξειδίων/μητρών γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub> ενώ η δεύτερη κεφαλή βελτιστοποιήθηκε για την παραγωγή των νανοδομών Cu, Au, Pt, Pd, Ag οι οποίες εναποτίθενται *in-situ*, σε ένα βήμα, στις μήτρες. Έτσι μέσω της αναπτυχθείσας τεχνολογίας SN-FSP και DN-FSP, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή θέτει τις βάσεις για βιομηχανικής-κλίμακας παραγωγή προηγμένων νανοϋλικών με στοχευμένες εφαρμογές και ιδιότητες. Έγινε μελέτη των παραγόμενων νανοφάσεων, της καθαρότητας, έλεγχος του μεγέθους των νανοκρυστάλλων με pXRD, φασματοσκοπία Raman και της μορφολογίας με μικροσκοπία TEM. Οι επιφανειακές ιδιότητες μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου, φασματοσκοπία FT-IR και θερμοβαρυτική ανάλυση TGA. Οι ηλεκτρονιακές και μαγνητικές ιδιότητες μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Uv-Vis/DRS, XPS και EPR.

#### Abstract

Nanoparticles and nanostructured materials have gained a prominent role in technological developments due to their coordinated physicochemical characteristics, such as quantum phenomena, optoelectronic and thermal properties, their high catalytic activity, unique magnetic and plasmonic properties.

The present Ph.D. thesis implemented on two axes: first, set-up and development of the methodology for the synthesis of nanostructured materials using Flame Spray Pyrolysis (FSP). This development includes pilot operation, and optimization of a single-Nozzle (SN-FSP) and two-nozzle (DN-FSP) FSP reactor. Secondly, the evaluation and optimization of the catalytic performance of selected nanomaterials in processes of energy and environmental applications.

The catalytic applications in which the nanocatalysts were evaluated focus on hydrogen technology and can divide into two groups: *catalytic*  $H_2$  *production* and *catalytic*  $H_2$  *utilization*. Catalytic H<sub>2</sub> production was studied either by photocatalytic water splitting or by catalytic dehydrogenation of HCOOH, while the catalytic utilization of H<sub>2</sub> through the reduction of 4-Nitrophenol to 4-Animophenol.

Herein is the present Ph.D. we exemplify the optimization of the FSP process for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub> nanoparticles prepared with SN-FSP. Then, heterostructured nanomaterials engineered by the deposition of Cu **nanoclusters** or noble metals Au, Pt, Pd, Ag. The controlled synthesis-deposition process of nanoclusters studied in contrast to the **nanoparticle** deposition of the same metals. Thus, this process was set-up and optimized through the detailed study by optimizing *very low concentrations* of Cu, Au, Pt, Pd, Ag atoms on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> matrices. For this reason, was developed and optimized the two-nozzle FSP process, DN-FSP: one nozzle was optimized for the production of Cu, Au, Pt, Pd, Ag nanostructures which are deposited in-situ, in one step, in the matrices.

Therefore, through the development of SN-FSP and DN-FSP, the present Ph.D. Thesis contributes to the conceptualization of industrial-scale production of advanced nanomaterials with targeted applications and properties.

The produced nanoparticles studied by pXRD, Raman spectroscopy, and TEM microscopy to characterize their phase-composition. Surface properties studied by nitrogen porosimetry (BET), FT-IR spectroscopy and TGA thermogravimetric analysis. The electron and magnetic properties studied by Uv-Vis/DRS, XPS, and EPR spectroscopy.

Ευχαριστίες	v
Περίληψη	viii
Abstract	X
Εικόνες	xx
Πίνακες	xxxi
Εισαγωγή	
1. Εισαγωγή	2
1.1. Εισαγωνή στα νανοϋλικά	2
111 Που απαντώνται τα νανοΰλικά	
<b>1.1.2.</b> Ιστορία των νανουλικών	0
1.1.3. Κατηγοριοποίηση Νανοσωματιδίων	7
1.1.4. Γιατί είναι τόσο ενδιαφέροντα τα νανοϋλικά	
1.1.5. Μέθοδος σύνθεσης νανοϋλικών και επεξεργασία	9
1.1.5.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης	11
1.1.6. Διαδικασίες για τη σύνθεση στη φλόγα και αντιδραστήρες	
1.1.6.1. Σύνθεση από πυρολυμένα αερολύματα(VAFS)	12
1.1.6.2. Υποβοηθούμενη Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας (FASP)	13
1.1.6.3. Διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας(FSP)	14
1.1.6.4. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης	15
1.1.6.5. Βιο-υποβοηθούμενες μέθοδοι	15
1.2. Τεχνολογία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (FSP)	16
1.2.1. Ιστορική αναδρομή της διεργασίας FSP	19
1.2.2. Παραγωγή νανοϋλικών από την τεχνική FSP	
1.3. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν υποστρώμα	
1.3.1. Τιτανία(TiO <sub>2</sub> )	
1.3.2. Δημήτρια (CeO2)	27
1.3.3. Αλούμινα(Al2O3)	

1.4. Ευγενή μέταλλα που εναποτίθενται στα υποστρώματα CeO2-Al2O3-TiO2	31
1.4.1. Νανοσωματίδια Χρυσού(Au NPs)	31
1.4.2. Νανοσωματίδια πλατίνας(Pt NPs)	32
1.4.3. Νανοσωματίδια αργύρου(Ag NPs)	34
1.4.4. Νανοσωματίδια Παλλαδίου(Pd NPs)	35
1.5. Εφαρμογές των νανοσωματιδίων της Παρούσας Διδακτορικής διατριβής	38
1.5.1. Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος	38
1.5.1.1. Μυρμηκικό οξύ (HCOOH)	39
1.5.1.2. Ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών για αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος	40
1.5.1.2.1. Μονομεταλλικοί καταλύτες	43
1.5.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (H2O)/μεθανόλης (CH3OH)	44
1.5.2.1. Επίδραση της Θερμοκρασίας	52
1.5.2.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Η₂Ο με χρήση θυσιαστικού παράγοντα	53
1.5.3. 4-νιτροφαινόλη και αναγωγή της σε 4- αμινοφαινόλη	56
1.5.3.1. Τοξικότητα	56
<b>1.5.3.2.</b> Αμινοφαινόλη	57
<b>1.5.3.2.1.</b> Γενικά στοιχεία	57
1.5.3.2.2. Εφαρμογές 4-αμινοφαινόλης	57
1.5.3.3. Αντίδραση αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη	58
1.5.3.4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	61
Σκοπός και Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής	66
2. Σκοπός και στόχοι της διακτορική διατριβής	67
Πειραματικές Μέθοδοι	68
3. Πειραματικές Μέθοδοι	69
3.1. Περιγραφή των τμημάτων λειτουργίας της διερνασίας πυρόλυσης Ψεκα	σμού
Φλόγας	69
311 Συναομολόνηση του άξονα τορφοδοσίας αερίων	70
	70

3.1.2.	Συναρμολόγηση του άξονα τροφοδοσίας υγρού	73		
3.1.3.	Τελική Συναρμολόγηση της κεφαλής παραγωγής νανοσωματιδίων	75		
3.1.4.	Χρήση πρόδρομου διαλύματος			
3.1.5.	Εναπόθεση ευγενών μετάλλων σε φωτοκαταλύτες οξειδίων των μετάλλ	ων με		
FSP	83			
3.1.6.	Σύστημα συλλογής σκόνης	85		
3.1.7.	Τυπικές συνθήκες λειτουργίας της κεφαλής	88		
32 Mé	Αοδοι Χαρακτηρισμού και μελέτης καταλυτικών/ωωτοκαταλυ	τικών		
αντιδοάσε		89		
2 2 1	M(0.5V	00		
3.2.1.	Μεθοσοι Χαρακτηρισμου	89		
3.2.1.1	l. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM):	89		
3.2.1.2	2. Φθορισμός ακτινών Χ (XRF):	89		
3.2.1.3	3. Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR)	89		
3.2.1.4	Ι. Μετρήσεις περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη (pXRD)	89		
3.2.1.5	5. Φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS):	91		
3.2.1.6	δ. Ν₂ απορρόφηση-εκρόφηση Brunauer-Emmett-Teller (BET):	92		
3.2.1.7	7. Φασματοσκοπία Raman:	92		
3.2.1.8	3. Θερμική ανάλυση (TGA)	92		
3.2.1.9	<ol> <li>Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)</li> </ol>	92		
3.2.1.1	10. Φασματοσκοπία διαχυτικής ανάκλασης ορατού-υπεριώδους (Uv-Vis-Diffuse			
Reflec	tance Spectroscopy, DRS)	92		
3.2.2.	Παρασκευή καταλυτών	95		
3.2.2.1	l. % Au @ TiO₂	95		
3.2.2.2	2. % Pd @ ΤiO₂με τη χρήση δυο κεφαλών	95		
3.2.2.3	8. % Pd@ CeO2	95		
3.2.2.4	۹. % Pt@ CeO2	96		
3.2.2.5	5. CeO <sub>2</sub>	96		
3.2.3.	Μελέτη καταλυτικών/φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων	97		
3.2.3.1	l. Κινητική καταλυτικής αναγωγής με Uv-Vis χαμηλών θερμοκρασιών	97		
$\triangleright$	Παρασκευή δειγμάτων για την καταλυτική αναγωγή x% Au @ TiO₂	97		

$\triangleright$	Παρασκευή δειγμάτων για την καταλυτική αναγωγή x% Pt @ CeO₂	97
3.2.3.2. μελέτη	Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διάσπασης ύδατος/μεθανόλης και με χρωματογράφο αερίων(GC-TCD)	. <b>ποσοτική</b> 98
3.2.3.3.	Αφυδρογόνωση υδατικούδιαλύματος μυρμηκικού οξέος / μυρμηι 100	κικού νατρίου
Θεωρητικό Υ	πόβαθρο	101
4. Θεωρητ	ικό Υπόβαθρο	
4.1. Θεω	ρία σχηματισμού νανοϋλικών με FSP	
4.1.1.	Μετατροπή αερολυμάτων σε σωματίδια	107
4.1.2.	Μετατροπή μικροσταγονιδίων σε σωματίδια	109
4.1.3.	Πυρήνωση σωματιδίων και θεωρία ανάπτυξης σωματιδίων	113
4.2. Θερ	μοδυναμική νανοφάσεων ΤiO2 ,CeO2 και Al2O3	116
4.2.1.	Δομή Διοξείδιο του Τιτανίου(TiO2)	
4.2.1.1.	Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες	
4.2.1.2.	Ημιαγωγοί και φωτοκαταλυτική ενεργότητα λόγω κενών θέσεων οξ	υγόνου119
4.2.1.3.	Ευγενή μεταλλα που εναποτίθενται στο ΤιΟ2	
4.2.2.	Δομή Δημήτριας (CeO2)	121
4.2.2.1.	Κρυσταλλική Δομή και Ιδιότητες της CeO₂	
4.2.2.2.	Κρυσταλλική δομή	
4.2.2.3.	Χημεία ατελειών στην δομή της CeO2	
4.2.2.4.	Σημαντικότητα των ατελειών οξυγόνου στη δημήτρια (CeO₂)	
4.2.2.5.	Επίδραση του μεγέθους της CeO2	
4.2.3.	Δομή αλούμινας (Al2O3)	
4.2.3.1.	Μικροδομές της γ—ΑΙ₂Ο₃	
4.3. Θερ	μοδυναμική νανοφάσεων Au, Pt, Pt και Pd	
4.3.1.	Δομή χρυσού(Au)	130
4.3.2.	Δομή λευκοχρύσου (Pt)	133
4.3.3.	Δομή παλλαδίου(Pd)	
4.3.4.	Δομή αργύρου(Ag)	

4.4. Θερμοκρασία Tamman	
4.5. Μηχανισμός Αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης(4-NP)	
4.5.1. Μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood(LH)	
4.5.2. Κινητική αντίδρασης αναγωγής της 4-NP σε 4-AP	
4.5.3. Αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινό	λ <b>η</b> 140
4.6. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου α	<b>5ε ένα σύστημα</b>
νερού/μεθανόλης	
4.6.1.1. Θυσιαζόμενα αντιδραστήρια	
4.7. Ενέργεια Ενεργοποίησης	
4.7.1. Ενθαλπία, εντροπία και ενέργεια Gibbs	
4.7.2. Υπολογισμός της E <sub>a</sub> χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrheni	i <b>us</b> 150
4.7.3. Η εξίσωση Eyring χρησιμοποιείται για τον προσδιορια	σμό της εντροπίας
ενεργοποίησης ( $\Delta \mathrm{S}^{\#}$ ) και της ενθαλπίας ενεργοποίησης ( $\Delta \mathrm{H}^{\#}$ )	
4.7.4. Εφαρμογή της εξίσωσης Eyring	
<b>4.8.</b> Επίπεδα Fermi	
4.8.1. Ηλεκτρονιακή Δομή των Ημιαγωγών-Επίπεδο Fermi	
4.8.2. Ενεργειακή κατανομή Fermi	
4.8.3. Επαφή Ημιαγωγού με Μέταλλο	
4.8.4. Δυναμικά άκρων της ζώνης των ημιαγωγών	159
4.9. Work function-Work Function μετάλλων	
4.10. Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριξης (SMSI)	
4.10.1. Δημιουργία Ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υλικού υ	<b>τοστήριξης</b> 164
4.10.2. Η μετανάστευση ανηγμένης τιτανίας μέσα στην επιφάνεια	ι του μετάλλου 167
4.10.3. Η διασπορά του ΤίΟ <sub>x</sub> , σε μέταλλα και μέταλλα σε ΤίΟ <sub>χ</sub> ,	
4.10.4. Μέταλλο σε TiOx και αποτελέσματα αλληλεπίδρασ	ης με και χωρίς
επικάλυψη	

		171										
Απο	τελέσμο	ατα						•••••				. 173
5.	Αποτεί	λέσματα										. 174
5.	1. Be	λτιστοποίη	ση Διεργασ	ίας Πυρόλ	ωσης Ψει	κασμο	ύ Φλ	ώγα	ς			. 174
	5.1.1.	Εναπόθε	5η αργύρου	(Ag) σε μ	ήτρα αλο	ύμινα	ς (%	Ag (	a) Al <sub>2</sub> O	)3) µ8	ε χρήση	μιας
	κεφαλι	ής (Single ]	Nozzle, SN))	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		•						. 174
	5.1.2.	Εναπόθε	ση αργύρου	(Ag) σε υ	πόστρωμα	չ ծղμί	ήτρια	ις (%	6 Ag @	CeO	2)	. 178
	5.1.3.	Εναπόθε	ση χρυσού(Α	Au) σε υπά	οτρωμα δ	δημήτ	ριας	<b>(%</b> /	Au@Ce	<b>O</b> <sub>2</sub> ).		. 183
	514	<b>Εναπόθ</b> ε	τη πλατίνα	rc(Pt) or	τιτανία	(0/2	Pt	@	TiOn		vońcn	δύο
	3.1.4. κεωαλι	Evanous óv(Double	Nozzle, DN	))	viu	(70	11	w.	1102)	με	χρηση	. 189
	515	Εναπόθε	<del>m</del> aovioo	ν( <b>Λ</b> α) σε	τιτανία	(0/2	Δσ	@	TiOa	ше	າດກໍອາ	. τος δύο
	5.1.5. κεφαλ	шчилоог ών(DN))	ոլ տիչսիս	U(Ag) 08	viu	(70	Ag	œ	1102)	με	χμισι	. 195
	516	Bedrugge	ποίηση στι	ອນນຸດີກາວວ		mác S	าแก้ส	.010/	$c(C_0 O_0)$	)		201
	5.1.0.	DANIOIO		,00001188	, nupuoka	, ,	ղրդո	piu		.)	•••••	. 201
	5.1.7.	Βελτιστο	ποίηση στις	; συνθήκες	ς παρασκε	ευής τ	ιτανί	ας (΄	TiO <sub>2</sub> )	•••••	•••••	. 207
	5.1.8.	Βελτιστο	ποίηση στις	; συνθήκες	ς παρασκε	ευής γ	-Al <sub>2</sub> (	)3		•••••		. 212
	5.1.9.	Βελτιστο	ποίηση σ	τις συνθ	ήκες π	араок	ευής	Ί	TiO <sub>2</sub> 1	και	εναπόθ	εσης
	νανοπλ	ειάδων χα	λκού(Cu) μι	ε δύο κεφα	<b>ι</b> λές	•••••		•••••	•••••			. 216
5.	<b>2.</b> Αξ	,ιολόγη <del>σ</del> η Ι	Επιλεγμένω	ν Καταλυι	τών	•••••		•••••	•••••	•••••		. 224
	5.2.1.	Εναπόθε	ση χρυσού(4	<b>Au) σε υπ</b>	όστρωμα	TiO <sub>2</sub>	με П	υρό	λυση Ψ	εκασ	5μού Φλ	όγας
	και θερ	ρμοδυναμι	κή μελέτη τ	ης αναγωγ	/ής της 4-	νιτροα	ραινό	όλης				. 224
	5.2.1.	.1. Περίλ	ληψη									224
	5.2.1.	2. Αποτ	ελέσματα					•••••				225
	5.2	.1.2.1. Χαρ	οακτηρισμός ν	νανοσωματ	ιδίων Au@	TiO <sub>2</sub>		•••••				225
	5	5.2.1.2.1.1.	Μικροσκοπί	α διέλευση	ς ηλεκτρον	ίων (ΤΙ	EM)	•••••				225
	5	5.2.1.2.1.2.	Ποσοτικοπο 226	ίηση του χρ	υσού με φ	ασματ	οσκοτ	τία φ	οθορισμα	ού ακ	τινών Χ ()	(RF)
	5	5.2.1.2.1.3.	Περίθλαση α	ακτινών Χ σ	ε σκόνη (p)	XRD)						226

#### 4.10.5. Η έκταση των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλων -υλικού υποστήριξης

5.2.1.2.1.4. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)227
5.2.1.2.1.5. Θερμοβαρυτική ανάλυση(TGA)228
5.2.1.2.1.6. Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis-DRS)
5.2.1.2.1.7. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ (XPS)
5.2.1.2.1.8. Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού Συντονισμού(EPR)
5.2.1.2.2. Καταλυτική απόδοσης στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη 237
5.2.1.2.3. Θερμοδυναμική Μελέτη καταλυτικής αναγωγής 4-NP σε 4-AMP240
5.2.1.2.4. Σύγκριση με άλλα υλικά που βασίζονται σε Αυ και αναγωγή της 4-NP246
5.2.2. Νανουλικά Δημήτριας [CeO2] με ελεγχόμενη αναλογία $Ce^{3+}$ / $Ce^{4+}$
φωτικαταλυτική μελέτη
<b>5.2.2.1. Περίληψη</b>
5.2.2.2. Αποτελέσματα
5.2.3. Εναπόθεση πλατίνας (Pt) με Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας σε υπόστρωμα CeO
και θερμοδυναμική μελέτη της αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης
5.2.3.1. Περιληψη
<b>5.2.3.2.1.</b> Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Pt@ CeO <sub>2</sub>
5.2.3.2.1.1. Ποσοτικοποίηση της πλατίνας με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών Χ
(XRF) 258
<b>5.2.3.2.1.2. Περίθλαση ακτινών Χ σε σκόνη (pXRD)</b>
5.2.3.2.1.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)262
5.2.3.2.1.4. Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis-DRS)
5.2.3.2.1.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ (XPS)
5.2.3.2.1.6. Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού Συντονισμού(EPR)27
5.2.3.2.2. Καταλυτική απόδοσης στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη 272
<b>5.2.3.2.2.1. Θερμοδυναμική Μελέτη καταλυτικής αναγωγής 4-NP σε 4-AMP</b> 274
5.2.4. Εναπόθεση παλλαδίου(Pd) σε CeO2 με Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας κα
θερμοδυναμική μελέτη αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος/μυρμηκικού νατρίου για
παραγωγή υδρογόνου(H2)
<b>5.2.4.1. Περίληψη</b>
<b>5.2.4.2.</b> Αποτελέσματα

5.2.5. Ev	απόθεση παλλάδιου(Pd) σε TiO2 με πυρόλυση ψεκασ	μού φλόγας διπλής
κεφαλής κ	αι παραγωγή υδρογόνου μέσω μεθανόλης/νερού	
5.2.5.1.	Περίληψη	
5.2.5.2.	Αποτελέσματα	
Συμπεράσματα		
6. Συμπεράσι	ματα	
Βιβλιογραφία		
7. Βιβλιογρασ	ρία	
Παραρτήματα .		
Παράρτημα Ι		
Λόγος ισορρο	πίας της καύσης (Φ)	
Παράρτημα ΙΙ.		
Τυπικό κόστο	ς Παραγωγής σωματιδίων με τη διεργασία Πυρόλυσης Ψεκ	ασμού Φλόγας 346
Παράρτημα III		
Πειραματικές	Συνθήκες και υπολογισμός ριζών •OH σε μmol/gr	

# Εικόνες

Εικόνα 1-1 Εξέλιξη της έρευνας και τεχνολογίας	4
Εικόνα 1-2 Νανοϋλικά (παράδειγμα: σε σχέση με τους νανοσωλήνες)	5
Εικόνα 1-3 Κατηγοριοποίηση Νανοσωματιδίων (α) 0D σφαίρες / νανοπολοιάδες (β) 1D νανοίνα	ες
,νανοκαλώδια , νανοράβδοι (γ) 2D νανοφίλμ, νανοπλάκες και (δ) 3D νανοϋλικά	7
Εικόνα 1-4 Σχηματική απεικόνιση των μεθόδων σύνθεσης των νανοϋλικών 1	0
Εικόνα 1-5 Παράδειγμα από διάφορες προσεγγίσεις σύνθεσης νανοσωματιδίων Ag 1	1
Εικόνα 1-6 Διαδικασίες και αντιδραστήρες Α)VAFS, Β) FASP και Γ) FSP που χρησιμοποιούντ	αι
για τη σύνθεση σωματιδίων1	3
Εικόνα 1-7 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών σχηματισμού σωματιδίων πο	າບ
εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ψεκασμού .Δύο βασικές διεργασίες σχηματισμο	νύ
σωματιδίων μπορούν να παρατηρηθούν: ο σχηματισμός σωματιδίων σε ένα σταγονίδιο που οδηγ	εί
σε μεγάλα σωματίδια1	4
Εικόνα 1-8 Τυπική διεργασία σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα	6
Εικόνα 1-9 Δημοσιεύσεις-πατέντες σχετικά με τη χρήση του όρου πυρόλυση ψεκασμα	νύ
φλόγας(FSP) 1	8
Εικόνα 1-10 Διάγραμμα ροής με την τεχνολογία FSP1	9
Εικόνα 1-11 Η παραγωγή πυριτίας στην αγορά από την Evonic	22
Εικόνα 1-12 Ο εμπορικός φωτοκαταλύτης ΑΕROXIDE® ΤίΟ2 Ρ25	23
Εικόνα 1-13 Ο εμπορικός καταλύτης ΑΕROXIDE® Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
Εικόνα 1-14 Γενικά στοιχεία Τί	25
Εικόνα 1-15 Τυπικές εφαρμογές του ΤiO2[123]2	27
Εικόνα 1-16 Αφθονία στοιχείων	28
Εικόνα 1-17 Δημήτριο (Ce)	28
Εικόνα 1-18 Χημικά στοιχεία Pt και μεταλλικός Pt	32
Εικόνα 1-19 Χημικά στοιχεία Αg και μεταλλικός Ag	34
Εικόνα 1-20 Χημικό στοιχείο Pd και μεταλλικό Pd	36
Εικόνα 1-21 Δομή Μυρμηκικού Οξέος	39
Εικόνα 1-22 Πηγές βιομάζας[222]	10
Εικόνα 1-23 Διάσπαση του νερού με τη χρήση κάποιου φωτοκαταλύτη που διασπείρεται σε σκόν	'n
	15

Εικόνα 1-24 Φωτοσύνθεση από τα φυτά και φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού ως τεχνητή
φωτοσύνθεση
Εικόνα 1-25 Το φαινόμενο Honda-Fujishima στη διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας ένα
ηλεκτρόδιο TiO <sub>2</sub> [257]
Εικόνα 1-26 Επίπεδα ζωνών διαφόρων ημιαγωγών[264]
Εικόνα 1-27 Συνθήκες παρασκευής ενός φωτοκαταλύτη ΤiO2
Εικόνα 1-28 Φωτοκαταλυτική δράση υλικού σε σχέση με το μέγεθος και τη κρυσταλλικότητα 52
Εικόνα 1-29 Σκόνη 4-νιτροφαινόλης
Εικόνα 1-30 Πηγές 4-νιτροφαινόλης στο περιβάλλον
Εικόνα 1-31 Φάσματα UV-VIS της 4-NP (2 mmol) χωρίς και με NaBH4
Εικόνα 1-32 Φάσμα UV-VIS της 4-AP
Εικόνα 1-33 Βασικά βήματα αντίδρασης αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με
προσθήκη βοροϋδριδίου και καταλύτη
Εικόνα 3-1 Κύριο σώμα της κεφαλής
Εικόνα 3-2 Κύριο σώμα της κεφαλής
Εικόνα 3-3 Κεντρικό σώμα κεφαλής
Εικόνα 3-4 Ανοξείδωτος χάλυβας που φέρει τη τριχοειδή βελόνα
Εικόνα 3-5 Τριχοειδής βελόνα τροφοδοσίας
Εικόνα 3-6 Συναρμολόγηση του άξονα τροφοδοσίας υγρού
Εικόνα 3-7 Βήματα συναρμολόγηση της κεφαλής παραγωγής νανοσωματιδίων
Εικόνα 3-8 Επιφάνεια του καυστήρα
Εικόνα 3-9 Δεξιά φιάλες αέριου μεθανίου και οξυγόνου αντίστοιχα , κέντρο ρυθμιστές ροής
αερίου, αριστερά μετακίνηση αερίου στην κεφαλή ψεκασμού
Εικόνα 3-10 Ψυχόμενο Φίλτρο Συλλογής Σωματιδίων & ρυθμιστής ροής νερού
Εικόνα 3-11 Διπλή αντλία σύριγγας & σύριγγα
Εικόνα 3-12 Διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας
Εικόνα 3-13 Φίλτρο υάλου πυριτίου (glass-fiber filter) όπου έχουν αποτεθεί ναοσωματίδια TiO2.
(Λευκό μέρος). Η απόξεση των σωματιδίων (μπεζ περιοχές) αποκαλύπτει τον ιστό του φίλτρου
Εικόνα 3-14 Υπολογισμός μέσω του προγράμματος Origin του FWHM και της γωνίας ανάκλασης
2Θ (Analysis> Spectroscopy> Integrate Multiple Peaks από πρόγραμμα Origin)

Εικόνα 3-15 Βάση με κάτοπτρα φασματοσκοπίας διαχυτικής ανάκλασης ορατού-υπεριώδους. 93
Εικόνα 3-16 (A) Φάσματα απορρόφησης/μήκος κύματος από το DRS, (B) ενεργειακό διάγραμμα
της Kubelka Munk
Εικόνα 3-17 Αντιδραστήρας εμβάπτισης διπλού τοιχώματος
Εικόνα 3-18 Τυπικά χρωματογραφήματα αέριου χρωματογράφου για Ο2, H2,CH4 και CO2 99
Εικόνα 3-19 Παραγωγή υδρογόνου μέσω αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος /μυρμηκικού
νατρίου
Εικόνα 4-1 Αποσύνθεση και οξείδωση των προδρόμων ενώσεων με εξάτμιση των ατόμων των
μετάλλων στο FSP
Εικόνα 4-2 Διεργασία σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα
Εικόνα 4-3 Λεπτομερής παρουσίαση της διεργασίας σχηματισμού σωματιδίων στη τεχική FSP.
Εικόνα 4-4 Θερμοκρασίες για τη διεργασία παρασκευής σωματιδίων
Εικόνα 4-5 Μετατροπή αερολυμάτων σε μικροσταγονίδια και τέλος σε σωματίδια
Εικόνα 4-6 Μετατροπή μικροσταγονίδιων σε σωματίδια
Εικόνα 4-7 Μετατροπή μικροσταγονιδίων σε σωματίδια
Εικόνα 4-8 Ατμοποιήση πρόδρομης ένωσης προς σχηματισμό σταγονιδίων
Εικόνα 4-9 Σχέδιο ανάπτυξης νανοκρυστάλλων που ελέγχεται από τον μηχανισμό ωρίμανσης
Ostwald
Εικόνα 4-10 Κρυσταλλικές δομές Ανατάσης , Ρουτιλίου και Μπρουκίτη[332]
Εικόνα 4-11 Τυπικό διάγραμμα pXRD για ΤίΟ2
Εικόνα 4-12 Ενεργειακό χάσμα των δύο κύριων φάσεων ΤiO2
Εικόνα 4-13 Δομή CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 4-14 Τυπικό διάγραμμα pXRD για CeO2
Εικόνα 4-15 Χημεία ατελειών στην δομή της CeO2
Εικόνα 4-16 Δομή της γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 4-17 Τυπικό διάγραμμα pXRD για γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 4-18 Απαιτούμενη ενέργεια των μετάλλων προς σχηματισμό δεσμών με το οξυγόνο της
ατμόσφαιρας
Εικόνα 4-19 Περίθλαση ακτίνων –Χ του Αυ
Εικόνα 4-20 Ειδική επιφάνεια σε σχέση με το μέγεθος σωματιδίων

Εικόνα 4-21 Καταλυτική δραστικότητα σε σχέση με το μέγεθος σωματιδίων	3
Εικόνα 4-22 Περίθλαση ακτίνων –Χ του Pt	4
Εικόνα 4-23 Περίθλαση ακτίνων –Χ του Pd	5
Εικόνα 4-24 Περίθλαση ακτίνων –Χ του Ag	6
Εικόνα 4-25 Ομάδες μετάλλων όπου δίνεται ο ατομικός αριθμός καιη θερμοκρασί	α
συσσωμάτωσης	7
Εικόνα 4-26 Άμεση οδός για αναγωγή της 4-ΝΡ από σωμαατίδια .Στο στάδιο Α η 4-ΝΡ αρχικ	ά
ανάγεται σε 4-νιτροζοφαινόλη και στη συνέχεια μετατρέπεται γρήγορα σε 4-υδροξι	)-
αμινοφαινόλη που είναι και το σταθερό ενδιάμεσο. Στο βήμα Β η 4-υδροξυ-αμινοφαινόλ	η
ανάγεται στη 4-ΑΜΦ που είναι και τελικό προϊόν. Αξίζει να αναφερθεί ότι το βήμα	В
χρησιμοποιείται για προσδιορισμό του ρυθμού. Ακόμα όλες οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη	ν
επιφάνεια των σωματιδίων	9
Εικόνα 4-27 Τυπική χρονική εξάρτηση της προσρόφησης της 4-υδροξυ-φαινόλης στα 400 nn	1.
Με κόκκινο χρώμα t0 δείχνεται η περίοδος επαγωγής και με πράσινο χρώμα ο ρυθμός τη	Iς
αντίδρασης Κ	0
Εικόνα 4-28 Αναγωγή 4-NP σε 4AMP	0
Εικόνα 4-29 Απεικόνιση αναγωγής 4-νιτιοφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη	1
Εικόνα 4-30 Κύριες διεργασίες σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση	2
Εικόνα 4-31 Πορεία φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ημιαγωγών	3
Εικόνα 4-32 Μηχανισμός οξείδωση θυσιαστικού παράγοντα από τις οπές	4
Εικόνα 4-33 Στην ελληνική μυθολογία ο Σίσυφος τιμωρήθηκε με το να αναγκαστεί να κυλήσε	El
ένα τεράστιο ογκόλιθο πάνω σε ένα λόφο, μόνο για να το παρακολουθήσει και να επαναλαμβάν	El
αυτή τη κίνηση για πάντα. Αν αυτή ήταν μια χημική αντίδραση, τότε δεν θα γινότανε ποτέ, αφο	ύ
τα αντιδραστήρια πρέπει να ξεπεράσουν το φράγμα ενέργειας για να φτάσουν στην άλλη πλευρ	ά
(προϊόντα)[417]	6
Εικόνα 4-34 Διάγραμμα αντίδρασης Εα	7
Εικόνα 4-35 Ενθαλπία ενεργοποίησης, ΔΗ <sup>#</sup>	9
Εικόνα 4-36 Γραφική απεικόνιση ln k vs 1 / Τ δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση -EaRT κα	χı
σημείο τομής y του ln	1
Εικόνα 4-37 Κλίση και σχέση Εα	1
Εικόνα 4-38 Διάγραμμα αντίδρασης	2

Εικόνα 4-39 Γραμμική μορφή της Εξίσωσης Eyring
Εικόνα 4-40 Η θέση του επιπέδου Fermi σε σχέση με τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για (α)
έναν ενδογενή (β) ένα p-τύπου και (γ) ένα n-τύπου ημιαγωγό156
Εικόνα 4-41 Συνάρτηση ενεργειακής κατανομής Fermi σε:(α) ενδογενή ημιαγωγό (β) ημιαγωγό
τύπου n (γ) ημιαγωγό τύπου p[424]157
Εικόνα 4-42 Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτροχημικού δυναμικού ενός ημιαγωγού και ενός
μετάλλου (α) πριν και (β) μετά την επαφή
Εικόνα 4-43 α) Δυναμικό ενέργειας ενός ηλεκτρονίου σε κενό σε άπειρη απόσταση από μια
μεταλλική επιφάνεια, $E_{\text{kev}}(\infty)$ , και επίπεδο Fermi μετάλλου, $E_{\text{F}}$ . β) Δυναμικό του ηλεκτρόνιου
κατά μήκος ενός μονοπατιού προς τη επιφάνεια του μετάλλου (διακεκομμένη γραμμή). Η διαφορά
μεταξύ της ενέργειας του e έξω από τη επιφάνεια του μετάλλου, $E_{\text{kev}}(s)$ , και $E_F$ προσδιορισμός της
WF της επιφάνειας του μετάλλου, $φ_m = E_{\text{kev}}(s)$ - $E_F$
Εικόνα 4-44 Σχέση των πειραματικών τιμών της WF στο περιοδικό σύστημα των στοιχείων. Οι
μη διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε σειρές στον πίνακα των στοιχείων και διακεκομμένες
γραμμές σε στήλες[435]
Εικόνα 4-45 Τα επίπεδα ενέργειας των μετάλλων σε σύγκριση με υλικά αναφοράς $\mathrm{TiO}_2$ , $\mathrm{CeO}_2$
Cu_2O eívai Au^0 =+600 mV, $Pd^0$ =+1000 mV , $Pt^0$ =+1130 mV, $\gamma\iota$ autó kai élkouv
ηλεκτρόνια=καλοί δ έκτες ηλεκτρονίων ενώ ο $\mathrm{Ag}^0=-240~\mathrm{mV}$ και δεν δέχεται ηλεκτρόνια 163
Εικόνα 4-47 Α)-Β) -Γ) Σχηματική απεικόνιση της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υλικού
υποστήριξης[443]
Εικόνα 4-48 Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριξης (SMSI) μεταξύ
νανοσωματιδίων και υλικού υποστήριξης με επίδραση θερμοκρασίας[454]
Εικόνα 5-1 Πειραματική διάταξη παρασκευής Ag σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 5-2 Διαγράμματα p-XRD για % Ag@ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 5-3 FT-IR φάσματα των υλικών Ag@ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 5-4 Φάσματα DRS-Uv-Vis των υλικών Ag@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Εικόνα 5-5 Πειραματική διάταξη παρασκευής Ag σε CeO2
Εικόνα 5-6 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα Ag @CeO2
Εικόνα 5-7 FT-IR φάσματα των υλικών Ag@CeO2
Εικόνα 5-8 Φάσματα DRS-Uv-Vis
Εικόνα 5-9 Πειραματική διάταξη παρασκευής Au σε CeO2

Εικόνα 5-10 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα Au@CeO2	
Εικόνα 5-11 FT-IR φάσματα των υλικών Au@CeO2	
Εικόνα 5-12 DRS φάσματα των υλικών Au@CeO2	
Εικόνα 5-13 Πειραματική διάταξη παρασκευής Pd σε TiO2 με διπλή κεφαλή	189
Εικόνα 5-14 pXRD διαγράμματα (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pt @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ TiO <sub>2</sub>	2, (d) 1 % Pd
@ TiO <sub>2</sub> και e) 5 % Pd @ TiO <sub>2</sub>	191
Εικόνα 5-15 FT-IR φάσματα των υλικών (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pt @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pt	@ TiO <sub>2</sub> , (d)
1 % Pd @ TiO2 και e) 5 % Pd @ TiO2	
Εικόνα 5-16 Φάσματα (A)DRS-UV-VIS (B) ανάλυση Kubelka-Munk για τα δείγματ	τα (α) TiO <sub>2</sub> ,
(b) 0.1% Pt @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pt @ TiO <sub>2</sub> каι e) 5 % Pt @ TiO <sub>2</sub>	
Εικόνα 5-17 Πειραματική διάταξη παρασκευής Ag σε ΤiO2 με διπλή κεφαλή	195
Εικόνα 5-18 pXRD διαγράμματα (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Ag @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Ag @ TiO <sub>2</sub>	, (d) 1 % Ag
@ TiO <sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO <sub>2</sub>	196
Εικόνα 5-19 FT-IR φάσματα των υλικών (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Ag @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Ag	@ TiO <sub>2</sub> , (d)
1 % Ag @ TiO <sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO <sub>2</sub>	198
Εικόνα 5-20 Φάσματα (A)DRS-UV-VIS (B) ανάλυση Kubelka-Munk για ταδείγματ	τα (α) TiO <sub>2</sub> ,
(b) 0.1% Ag @ TiO <sub>2</sub> (c) 0. 5% Ag @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pt @ TiO <sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO <sub>2</sub>	2 199
Εικόνα 5-21 Πειραματική διάταξη παρασκευής CeO2	
Εικόνα 5-22 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2	
Εικόνα 5-23 Πειραματική διάταξη παρασκευής CeO2	
Εικόνα 5-24 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2	
Εικόνα 5-25 Πειραματική διάταξη παρασκευής CeO2	
Εικόνα 5-26 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2	
Εικόνα 5-27 Πειραματική διάταξη παρασκευής ΤiO2	
Εικόνα 5-28 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα TiO2	
Εικόνα 5-29 Πειραματική διάταξη παρασκευής ΤiO2	
Εικόνα 5-30 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα TiO2	
Εικόνα 5-31 Πειραματική διάταξη παρασκευής γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Εικόνα 5-32 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα γ-Al2O3	
Εικόνα 5-33 Πειραματική διάταξη παρασκευής γ-Al2O3	
Εικόνα 5-34 Διάγραμμα p-XRD για τα δείγματα γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Εικόνα 5-35 Πειραματική διάταξη παρασκευής Cu(75cm) σε TiO2 (75cm)με διπλή κεφαλή (	DN)
	216
Εικόνα 5-36 Διαγράματα pXRD για τα Cu @ TiO2 75 cm	218
Εικόνα 5-37 Φάσματα DRS-Uv-Vis τα Cu @ TiO2 75 cm	218
Εικόνα 5-38 Πειραματική διάταξη παρασκευής Cu(63cm) σε TiO2 (75cm)με διπλή κεφαλή (	DN)
	220
Εικόνα 5-39 Διαγράμματα pXRD για τα Cu @ TiO2 63cm	221
Εικόνα 5-40 Φάσματα DRS-Uv-Vis	222
Εικόνα 5-41 ΤΕΜ για τα σωματίδια Au @ TiO2	225
Εικόνα 5-42 A) Γραφική παράσταση της διεργασίας πυρόλυσης ψεκασμού με φλόγα (FSP)	) για
Au @ TiO2. B) Τυπικά διαγράμματα pXRD (C) Φάσματα Uv Vis-DRS	227
Εικόνα 5-43 Φάσματα FT-IR του (α) TiO2, (b) 0.1% Au @ TiO2 (c) 0.25% Au@TiO2, (d) 0	1.5%
Au@TiO2 και ε) 5,0 % Au@TiO2	228
Εικόνα 5-44 Πρότυπα θερμοβαρυτικών αναλύσεων (γραμμές) που καταγράφηκαν σε ατμόσφ	αιρα
O <sub>2</sub> (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Au@TiO <sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO <sub>2</sub> , (d) 0.5% Au @ TiO <sub>2</sub> και e) 5% Au@T	ΊΟ <sub>2</sub> .
Ρυθμός θέρμανσης 10 ° C min <sup>-1</sup>	229
Εικόνα 5-45 Έμμεσο ενεργειακό χάσμα με ανάλυση Kubelka-Munk (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Au@7	ΓίΟ2
(c) 0.25% Au@TiO <sub>2</sub> , (d) 0.5% Au @ TiO <sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO <sub>2</sub>	230
Εικόνα 5-46 Φάσματα XPS για Ti2p (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Au@TíO <sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO <sub>2</sub> , (d) 0	1.5%
Au @ TiO <sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO <sub>2</sub>	232
Εικόνα 5-47 Φάσματα XPS για O1s(α) TiO2, (b) 0.1% Au@TíO2 (c) 0.25% Au@TiO2, (d) 0	1.5%
Au @ TiO <sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO <sub>2</sub>	233
Εικόνα 5-48 Φάσματα XPS για C1s (α) TiO2, (b) 0.1% Au@TíO2 (c) 0.25% Au@TiO2, (d) 0	1.5%
Au @ TiO <sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO <sub>2</sub>	234
Εικόνα 5-49 Φάσμα XPS για Au4f (a) 0.25% Au@TiO2, (b) 0.5% Au @ TiO2 και (c)	5%
Au@TiO2	235
Εικόνα 5-50 Πειραματικά δεδομένα και συνιστώσες προσομοίωσης με Easyspin για	τα
νανοσωματίδια Au @ TiO2	236
Εικόνα 5-51 Καταλυτική αναγωγή 4-NP σε 4-AMP για τα υλικα (a) 0.1 % Au σε $TiO_2$ , (b)0.2	25 %
Au σε TiO <sub>2</sub> , (c)0.5 % Au σε TiO <sub>2</sub> και (d) 5% Au σε TiO <sub>2</sub> στους 25 °C	238
Εικόνα 5-52 Γραμμικές σχέσεις μεταζύ του -In (C / C <sub>0</sub> ) και του χρόνου αντίδρασης	239

Εικόνα 5-53 Διαγράμματα C / C <sub>0</sub> συναρτήσει του χρόνου για τα υλικα (a) 0.1 % Au σε TiO <sub>2</sub> ,
(b)0.25 % Au σε TiO <sub>2</sub> , (c)0.5 % Au σε TiO <sub>2</sub> και (d) 5% Au σε TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-54 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό της ενέργειας
ενεργοποίησης(a) 0.1% Au @ TiO2,(b) 0.25% Au @ TiO2,(c)0. 5% Au @ TiO2 και (d) 5% Au @
TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-55 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό τη ενθαλπίας και
εντροπίας (a) 0.1% Au @ TiO <sub>2</sub> ,(b) 0.25% Au @ TiO <sub>2</sub> ,(c)0. 5% Au @ TiO <sub>2</sub> και (d) 5% Au @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-56 Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων
Εικόνα 5-57 Πειραματική διεργασία αναγωγής 4-NP σε 4-AMP
Εικόνα 5-58 Σύγκριση με τη βιβλιογραφία νανοσωματιδίων Au @ TiO2 για αναγωγή 4-NP 247
Εικόνα 5-59 Διαγράμματα pXRD για τα υλικά (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και
(d) CeO <sub>2</sub> -1072
Εικόνα 5-60 Φάσματα (A) Uv-Vis DRS και (B) έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-
Munk για τα υλικά (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και (d) CeO <sub>2</sub> -1072
Εικόνα 5-61 FT-IR φάσματα (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και (d) CeO <sub>2</sub> -1072
Εικόνα 5-62 Φάσματα Raman για (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και (d) CeO <sub>2</sub> -
1072
Εικόνα 5-63 Φάσματα XPS για Ce3d (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και (d) CeO <sub>2</sub> -
1072
Εικόνα 5-64 Φάσματα XPS για O1s (a) CeO <sub>2</sub> -1069 (b) CeO <sub>2</sub> -1070, (c) CeO <sub>2</sub> -1071 και (d) CeO <sub>2</sub> -
1072
Εικόνα 5-65 Φάσματα EPR διαφορετικών υλικών CeO2 (Α) ευρεία μαγνητική καταγραφή-
σάρωση, (B) μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp.
συχνότητα διαμόρφωσης = 100 KHz. Τ = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW
Εικόνα 5-66 Ποσοτικοποιήσεις φασμάτων EPR για τα υλικά CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-67 Νανοσωματίδια Pt σε CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-68 Τυπικά διαγράμματα pXRD για τα δείγματα 0-5% Pt CeO2

Εικόνα 5-69 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) CeO2, (b)
0.1% Pt @ CeO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ CeO <sub>2</sub> , (d) 0.5% Pt @ CeO <sub>2</sub> каι e) 5,0 % Pt @ CeO <sub>2</sub> 261
Εικόνα 5-70 Φάσματα FT-IR για τα δείγματα 0-5% Pt ${\rm CeO}_2$ 262
Εικόνα 5-71 (a)Φάσματα Uv Vis-DRS και (β) έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk
για τα δείγματα 0-5% Pt CeO2
Εικόνα 5-72 Φάσματα Raman για νανοσωματίδια 0-5 % CeO2
Εικόνα 5-73 Φάσματα XPS για Ce 3d (a) 0.1% Pt @ CeO2 (b) 0.25% Pt @ CeO2, (c) 0.5% Pt @
CeO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-74 Φάσματα XPS για O1s νανοσωματίδια (a) 0.1% Pt @ CeO2 (b) 0.25% Pt @ CeO2,
(c) 0.5% Pt @ CeO <sub>2</sub> $\kappa \alpha \iota$ (d) 5,0 % Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-75Φάσματα XPS για C1s νανοσωματίδια (a) 0.1% Pt @ CeO <sub>2</sub> (b) 0.25% Pt @ CeO <sub>2</sub> , (c)
0.5% Pt @ CeO <sub>2</sub> ка (d) 5,0 % Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-76 Φάσμα XPS για Pt4f νανοσωματίδια (a) 0.25% Pt @ CeO <sub>2</sub> (b) 0.5% Pt @ CeO <sub>2</sub> , και
(c) 5% Pt @ CeO2 (d)ποστοστά ειδών πλατίνας σε σχέση με τα ποσσοτά ειδών δημήτριας 270
Εικόνα 5-77 Φάσματα EPR διαφόρων υλικών Pd @ CeO2 (A) ευρείας μαγνητικής σάρωσης, (B)
μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp. συχνότητα
διαμόρφωσης = 100 KHz. Τ = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW
Εικόνα 5-78 Διαγράμματα μετατροπης 4-NP σε 4-AMP (A) 0.1% Pt @ CeO <sub>2</sub> ,(B) 0.25% Pt @
CeO <sub>2</sub> ,(C)0. 5% Pt @ CeO <sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-79 Γραμμικές σχέσεις μεταξύ του -In (C / C <sub>0</sub> ) και του χρόνου αντίδρασης στους $25^{\circ}$ C
Εικόνα 5-80 Διαγράμματα C / C <sub>0</sub> συναρτήσει του χρόνου (A) 0.1% Pt @ CeO <sub>2</sub> ,(B) 0.25% Pt @
CeO <sub>2</sub> ,(C)0. 5% Pt @ CeO <sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-81 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό της ενέργειας
ενεργοποίησης(A) 0.1% Pt @ CeO2,(B) 0.25% Pt @ CeO2,(C)0. 5% Pt @ CeO2 και (D) 5% Pt @
CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-82 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό τη ενθαλπίας και
εντροπίας (A) 0.1% Pt @ CeO <sub>2</sub> ,(B) 0.25% Pt @ CeO <sub>2</sub> ,(C)0. 5% Pt @ CeO <sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-83 Νανοσωματίδια Pd σε CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-84 (α) CeO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) 0. 5% Pd @ CeO <sub>2</sub> , και (d) 5% Pd @ CeO <sub>2</sub> 281

Εικόνα 5-85 pXRD διαγράμματα (α) CeO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO <sub>2</sub> , (d) 0.5%
Pd @ CeO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-86 Φάσματα FT-IR του (α) CeO2, (b) 0.1% Pd @ CeO2 (c) 0.25% Pd @ CeO2, (d) 0.5%
Pd @ CeO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-87 Uv-Vis- DRS φάσματα (A)(α) CeO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO <sub>2</sub> , (d)
0.5% Pd @ CeO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub> (B) Έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk
(α) CeO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO <sub>2</sub> , (d) 0.5% Pd @ CeO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @
CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-88 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) CeO2, (b)
0.1% Pd @ CeO2 (c) 0.25% Pd @ CeO2, (d) 0.5% Pd @ CeO2 как e) 5,0 % Pd @ CeO2 286
Εικόνα 5-89 Φάσματα Raman για (α) CeO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO <sub>2</sub> , (d) 0.5%
Pd @ CeO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-90 Φάσματα XPS για Ce 3d (a) 0.1% Pd @ CeO <sub>2</sub> (b) 0.25% Pd @ CeO <sub>2</sub> , (c) 0.5% Pd @
CeO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-91 Φάσματα XPS για O1s (a) 0.1% Pd @ CeO2 (b) 0.25% Pd @ CeO2, (c) 0.5% Pd @
CeO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-92 Φάσματα XPS για C1s (a) 0.1% Pd @ CeO2 (b) 0.25% Pd @ CeO2, (c) 0.5% Pd @
CeO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-93 Φάσματα XPS για Pd 3d (a) 0.5 % Pd @ CeO <sub>2</sub> (b) 5 % Pd @ CeO <sub>2</sub> (c) ποστοστά ειδών
παλλαδίου σε σχέση με τα ποσσοτά ειδών δημήτριας
Εικόνα 5-94 Φάσματα EPR διαφόρων υλικών Pd @ CeO2 (A) ευρείας μαγνητικής σάρωσης, (B)
μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp. συχνότητα
διαμόρφωσης = 100 KHz. Τ = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW
Εικόνα 5-95 Καταλυτική αφυδρογόνωση ΗCOOH/ΗCOONa σε θερμοκρασίες 70°C,80°C και
90°C για τα δείγματα (a) 0.1% Pd @ CeO2 (b) 0.25% Pd @ CeO2, (c) 0.5% Pd @ CeO2 και (d)
5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-96 Θερμοδυναμική ανάλυση της καταλυτική αφυδρογόνωση HCOOH/HCOONa σε
θερμοκρασίες 70°C,80°C και 90°C για τα δείγματα (a) 0.1% Pd @ CeO2 (b) 0.25% Pd @ CeO2,
(c) 0.5% Pd @ CeO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-97 Θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Pd @ CeO2
Εικόνα 5-98 Πειραματική διάταξη παρασκευής Pd σε TiO2 με διπλή κεφαλή

Εικόνα 5-99 ΤΕΜ για τα υλικά (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pd @
TiO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-100 pXRD διαγράμματα (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pd
@ TiO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-101 (A)Uv-Vis- DRS φάσματα (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d)
1 % Pd @ TiO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub> (B) Έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk(α)
TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pd @ TiO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub> . 305
Εικόνα 5-102 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) TiO2, (b)
0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) $0.5%$ Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) $1%$ Pd @ TiO <sub>2</sub> кat e) $5.0%$ Pd @ TiO <sub>2</sub> $306$
Εικόνα 5-103 Φάσματα Raman για (α) TiO2, (b) 0.1% Pd @ TiO2 (c) 0.5% Pd @ TiO2, (d) 1 %
Pd @ TiO <sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-104 Φάσματα FT-IR του (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1 % Pd
$@$ TiO_2 kai e) 5,0 % Pd @ TiO_2
Εικόνα 5-105 Φάσματα XPS Ti 2p του (α) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (b) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c), 1 % Pd @
TiO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-106 Φάσματα XPS O1s του (α) 0.1% Pd @ TiO2 (b) 0.5% Pd @ TiO2 (c), 1 % Pd @
TiO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-107 Φάσματα XPS Pd 3d του (α) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (b) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c), 1 % Pd @
TiO2 και (d) 5,0 % Pd @ TiO2(e) ποσοστά ειδών παλλαδίου σε σχέση με τα ποσοστά ειδών
τιτανίας
Εικόνα 5-108 Φάσματα XPS για C1s του (α) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (b) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c), 1 % Pd @
TiO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>
Εικόνα 5-109 Φάσματα EPR σε σκόνη (α) TiO <sub>2</sub> , (b) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d) 1
% Pd @ TiO <sub>2</sub> ка е) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub> 313
Εικόνα 5-110 Φάσματα EPR του (α) σκόνης υπο φωτισμό και (b) και με τη παρουσία
ισοπροπανόλης υπο φωτισμό για δείγματα (α) TiO <sub>2</sub> , (b0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> , (d)
1 % Pd @ TiO <sub>2</sub> каι e) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub> 314
Εικόνα 5-111 Φωτοκαταλυτική παραγωγή $H_2$ από μεθανόλη /νερό για τα (α) 0.1% Pd @ TiO <sub>2</sub> ,
(b) 0.5% Pd @ TiO <sub>2</sub> (c) 1 % Pd @ TiO <sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>

# Πίνακες

Πίνακας 1-1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της χρήσης του ΤiO2 σαν φωτοκαταλύτης για τη
διάσπαση του νερού
Πίνακας 1-2 Ετερογενείς καταλύτες για την αφυδρογόνωση υδατικού διαλύματος μυρμηκικού
οξέος
Πίνακας 1-3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για φωτοκαταλυτική παραγωγή Η2 από Η2Ο/CH3OH
Πίνακας 1-4 Ενέργειες ενεργοποίησης για καταλυτική αναγωγή 4-NP σε 4-AP από νανοσωματίδια
Au
Πίνακας 1-5 Ενέργειες ενεργοποίησης για καταλυτική αναγωγή 4-NP σε 4-AP από νανοσωματίδια Pd
Πίνακας 3-1 Τυπικές συνθήκες λειτουονίας της κεφαλής
Πίνακας 4-1 Ευγενή Μέταλλα που εναποτίθενται στο Τί $O_2$ με τη διεονασία Πυοόλυσης Φλόνας
Πίνακας 5-1 Συγκεντοώσεις ασγύρου @ αλουμινίου 175
Πίνακας 5-2 Συγκεντρώσεις Ας με ωθορισμό ακτινών Χ
Π(vakac 5-3) Συγκεντοώσεις αργύρου $@$ στη δημήτοια 179
Πίνακας 5-4 Ενεργειακό χάσμα καταλμτών Ασ @ CeO2
Π(varac 5-5 Σ) = Σ = 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 2
Π(varac 5-6 Avá) uga p-XRD vig τα δείνιματα Au@CeO2 185
Π(varac 5-7 Σ) (π τα υτιγματα Αμωρείο) Π(varac 5-7 Σ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα υτιγματα Δ) Π(varac 5-7 Σ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα σ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα σ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα σ) (π τα υτιγματα Δ) (π τα υτιγματα Δ
$\Pi_{\mu\nu}$
$\frac{1}{100}$
Πίνακας 5-9 Συγκεντρώσεις πλατίνας @ τιτάνιου με τη χρήση δύο κεφαλών
Πίνακας 5-10 Ανάλυση φασμάτων Uv-Vis για πλατίνα @ τιτανίου με διπλή κεφαλή 193
Πίνακας 5-11 Συγκεντρώσεις πλατίνας με φθορισμό ακτινών Χ
Πίνακας 5-12 Συγκεντρώσεις άργυρου σε τιτανία με τη χρήση δύο κεφαλών
Πίνακας 5-13 Ανάλυση φασμάτων Uv-Vis για άργυρο @ τιτανίου με διπλή κεφαλή
Πίνακας 5-14 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή CeO2
Πίνακας 5-15 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή CeO2
Πίνακας 5-16 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή CeO2

Πίνακας 5-17Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή ΤiO2	208
Πίνακας 5-18 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή ΤiO2	210
Πίνακας 5-19 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή γ-Al2O3	213
Πίνακας 5-20Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή γ-Al2O3	214
Πίνακας 5-21Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή Cu σε TiO <sub>2</sub> με DN	217
Πίνακας 5-22 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Cu @ TiO <sub>2</sub> DN	219
Πίνακας 5-23 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή Cu σε TiO2 με DN	221
Πίνακας 5-24 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Cu @ TiO <sub>2</sub> DN	223
Πίνακας 5-25 Ποσοτικοποίηση του χρυσού με XRFμε φθορισμό ακτινών X	226
Πίνακας 5-26 Παράμετροι προσομοίωσης με Easyspin	237
Πίνακας 5-27 Κινητικές και θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Au @ TiO2	245
Πίνακας 5-28 Φασματοσκοπία Raman για τα υλικά CeO2	252
Πίνακας 5-29 Ποσοτικοποίηση του πλατίνας με XRF	258
Πίνακας 5-30 Ειδική επιφάνεια και μέγεθος σωματιδίων από ειδική επιφάνεια και pXRD	) 260
Πίνακας 5-31 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Pt @ CeO2	264
Πίνακας 5-32 Κινητικές και θερμοδυναμικές παραμέτροι για τα υλικά Pt @ CeO2	279
Πίνακας 5-33 Ποσοτικοποίηση της Pd πλατίνας με XRF	284
Πίνακας 5-34 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Pd @ CeO2	288
Πίνακας 5-35 Θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Pd @ CeO2	297
Πίνακας 5-36 Ποσοτικοποίηση παλλαδίου με XRF σε Pd @ TiO2 με διπλή κεφαλή	302

# Εισαγωγή

#### 1. Εισαγωγή

#### 1.1. Εισαγωγή στα νανοϋλικά

Τα νανοσωματίδια (NPs) και τα νανοδομημένα υλικά (NSMs) αντιπροσωπεύουν έναν ενεργό τομέα έρευνας και έναν τεχνοοικονομικό τομέα με πλήρη επέκταση σε πολλούς τομείς εφαρμογής. Τα NPs και NSMs έχουν κερδίσει εξέχουσα θέση στις τεχνολογικές εξελίξεις εξαιτίας των συντονισμένων φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, όπως το σημείο τήξης, η διαβρεξιμότητα, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η καταλυτική δραστικότητα, η απορρόφηση φωτός και ως αποτέλεσμα η διασπορά που τους δίνουν αυξημένες επιδόσεις. Το νανόμετρο (nm) είναι μια μονάδα διεθνούς συστήματος μονάδων (SI) που αντιπροσωπεύει μήκος 10<sup>-9</sup> μέτρων. Καταρχήν, τα NPs περιγράφονται ως υλικά μήκους 1-1000 nm σε τουλάχιστον μία διάσταση. Ωστόσο, αυτές συνήθως ορίζονται ότι έχουν διάμετρο στην περιοχή από 1 έως 100 nm[1]. Σήμερα, υπάρχουν πολλά νομοθετικά κείμενα στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) και στις ΗΠΑ με συγκεκριμένες αναφορές σε NPs. Ωστόσο, δεν υπάρχει ένας και μόνο διεθνώς αποδεκτός ορισμός για τα NPs. Διάφοροι οργανισμοί έχουν διαφορετική άποψη όσον αφορά τον ορισμό των NPs [2].

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), τα "NPs s μπορούν να παρουσιάσουν μοναδικές ιδιότητες ανόμοιες με την αντίστοιχη χημική ένωση σε μεγαλύτερη διάσταση".

Η Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (USFDA) αναφέρεται επίσης στα NPs ως "υλικά που έχουν τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή από περίπου 1 έως 100 nm και παρουσιάζουν φαινόμενα εξαρτώμενα από τη διάσταση τους"[3].

Ομοίως, ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO) έχει περιγράψει τα NPs ως "υλικό με οποιαδήποτε εζωτερική διάσταση νανοκλίμακας ή με εσωτερική δομή επιφάνειας νανοκλίμακας" [1]. Οι νανοΐνες, οι νανοπλάκες, τα νανοσωμάτια, οι κβαντικές τελίες και άλλοι σχετικοί όροι έχουν καθοριστεί βάσει αυτού του ορισμού ISO [4].

Ομοίως, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ο όρος νανοϋλικό περιγράφεται ως "ένα παραγόμενο ή φυσικό υλικό που διαθέτει μη δεσμευμένα, χημικά συσσωματωμένα ή φυσικά συσσωματωμένα σωματίδια όπου οι εζωτερικές διαστάσεις κυμαίνονται από 1-100 nm",[1]. Πρόσφατα, το Βρετανικό Ίδρυμα Προτύπων[5] πρότεινε τους ακόλουθους ορισμούς για τους επιστημονικούς όρους που χρησιμοποιήθηκαν:

- Νανο-κλίμακα: Εύρος μεγέθους περίπου 1 έως 1000 nm.
- Νανοεπιστήμη: Η επιστήμη και η μελέτη της ύλης στη νανοκλίμακα, η οποία ασχολείται με την κατανόηση του μεγέθους και των ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη δομή και συγκρίνει την εμφάνιση μεμονωμένων ατόμων ή μορίων ή σχετικών διαφορών.
- Νανοτεχνολογία: Χειρισμός και έλεγχος της ύλης στη διάσταση της νανοκλίμακας με τη χρήση επιστημονικών γνώσεων διαφόρων βιομηχανικών και βιοϊατρικών εφαρμογών.
- Νανοϋλικό: Υλικό με οποιεσδήποτε εσωτερικές ή εξωτερικές δομές στην διάσταση της νανοκλίμακας.
- Νανο-αντικείμενο: Υλικό που διαθέτει μία ή περισσότερες διαστάσεις της περιφέρειας νανοκλίμακας.
- Νανοσωματίδιο: Νανο-αντικείμενο με τρεις εξωτερικές διαστάσεις νανοκλίμακα. Οι όροι νανοράβδοι ή νανοπιάτα χρησιμοποιούνται αντί του νανοσωματιδίου (NPs), όταν τα μακρύτερα και τα μικρότερα μήκη του άξονα ενός νανο-αντικειμένου είναι διαφορετικά.
- Νανοΐνες: Όταν υπάρχουν δύο παρόμοιες εξωτερικές διαστάσεις νανοκλίμακας και μια τρίτη μεγαλύτερη διάσταση σε ένα νανοϋλικό, αναφέρεται ως νανοΐνες.
- Νανοσθενή: Πολυφασική δομή με τουλάχιστον μία φάση στη διάσταση της νανοκλίμακας.
- Νανοδομή: Σύνθεση διασυνδεδεμένων συστατικών στην περιοχή νανοκλίμακας.
- Νανοδομημένα υλικά: Υλικά που περιέχουν εσωτερική ή επιφανειακή νανοδομή.

Τα νανοϋλικά είναι ακρογωνιαίοι λίθοι της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας. Η επιστήμη και η τεχνολογία των νανοδομών είναι ένας ευρύς και διεπιστημονικός τομέας δραστηριότητας, έρευνας που αναπτύσσεται ραγδαία παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια. Έχει τη δυναμική επανάστασης στον τρόπο με τον οποίο δημιουργούνται τα υλικά και τα προϊόντα και το φάσμα και η φύση των λειτουργιών που είναι προσβάσιμες στον άνθρωπο. Έχει ήδη σημαντική εμπορική επίπτωση, η οποία ασφαλώς θα αυξηθεί στο μέλλον.



Εικόνα 1-1 Εξέλιξη της έρευνας και τεχνολογίας

Τα υλικά νανοκλίμακας ορίζονται ως σύνολο ουσιών όπου τουλάχιστον μία διάσταση είναι μικρότερη από περίπου 100 νανόμετρα. Ένα νανόμετρο είναι ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού - περίπου 100.000 φορές μικρότερο από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον διότι σε αυτή την κλίμακα αναδύονται μοναδικές οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές, καταλυτικές και άλλες ιδιότητες. Αυτές οι αναδυόμενες ιδιότητες έχουν τη δυνατότητα μεγάλων επιπτώσεων στην ηλεκτρονική, την ιατρική και σε άλλους τομείς(Εικόνα 1-1).


Εικόνα 1-2 Νανοϋλικά (παράδειγμα: σε σχέση με τους νανοσωλήνες)

### 1.1.1. Που απαντώνται τα νανοϋλικά

Ορισμένα νανοϋλικά εμφανίζονται στη φύση, αλλά ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα κατασκευασμένα νανοϋλικά, τα οποία έχουν σχεδιαστεί και χρησιμοποιούνται ήδη σε πολλά εμπορικά προϊόντα και διαδικασίες. Μπορούν να βρεθούν σε εμπορικά προϊόντα όπως αντηλιακά-καλλυντικά[6], αθλητικά είδη - ρούχα ανθεκτικά στο λεκέ[7], ελαστικά[8], ηλεκτρονικά[9], καθώς και πολλά άλλα προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως επίσης χρησιμοποιούνται στην ιατρική για σκοπούς διάγνωσης, απεικόνισης και χορήγησης φαρμάκων[10–12].

Τα κατασκευασμένα νανοϋλικά είναι σχεδιασμένα σε μοριακό (νανομετρικό) επίπεδο για να επωφεληθούν από το μικρό τους μέγεθος και τις νέες ιδιότητές τους, οι οποίες γενικά δεν παρατηρούνται στα συμβατικά, και μεγάλου μεγέθους υλικά (Εικόνα 1-2). Οι δύο κύριοι λόγοι για τους οποίους τα υλικά της νανοκλίμακας μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες είναι η αυξημένη σχετική επιφάνεια και νέες κβαντικές ιδιότητες[13]. Τα νανοϋλικά έχουν πολύ μεγαλύτερη αναλογία **εμβαδού επιφάνειας προς όγκο** από τις συμβατικές τους μορφές, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη χημική δραστικότητα και επηρεάζουν και τη αντοχή τους.. Επίσης στην νανοκλίμακα, οι κβαντικές επιδράσεις μπορούν να γίνουν πολύ πιο σημαντικές στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών των υλικών, οδηγώντας σε νέες οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές συμπεριφορές[14–16].

Επιπλέον, τα νανοϋλικά που είναι ήδη σε εμπορική χρήση και μερικά από αυτά είναι διαθέσιμα για αρκετά χρόνια πιο πριν ή δεκαετίες χωρίς να ήταν γνωστό στο ευρύ κοινό. Η γκάμα

των εμπορικών προϊόντων που διατίθενται σήμερα είναι ευρεία, συμπεριλαμβανομένων των αντιδιαβρωτικών υλικών και στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, καλλυντικά, αντηλιακά, ηλεκτρονικά, χρώματα και βερνίκια. Η νανοκάλυψη και τα νανοσύνθετα βρίσκουν χρήσεις σε διάφορα καταναλωτικά προϊόντα, όπως παράθυρα, αθλητικά είδη, ποδήλατα και αυτοκίνητα. Υπάρχουν νέες επιστρώσεις που εμποδίζουν την υπεριώδη ακτινοβολία και γυάλινες φιάλες που προστατεύουν τα ποτά από ζημιές από το φως του ήλιου και χρησιμοποιώντας σύνθετα βουτυλοκαουτσούκ / νανο-αργίλου για μακρόχρονη χρήση στις μπάλες αντισφαίρισης. Το TiO<sub>2</sub> στη νανοκλίμακα, για παράδειγμα, βρίσκει εφαρμογές σε καλλυντικά, κρέμες ήλιου και αυτοκαθαριζόμενα παράθυρα και η πυριτία στη νανοκλίμακα χρησιμοποιείται ως υλικό πλήρωσης σε μια σειρά προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των καλλυντικών και των οδοντικών γεμισμάτων[17,18].

### 1.1.2. Ιστορία των νανοϋλικών

Η ιστορία των νανοϋλικών άρχισε αμέσως μετά τη μεγάλη έκρηξη, όταν σχηματίστηκαν οι νανοδομές από τους πρώτους μετεωρίτες. Η φύση αργότερα εξελίχθηκε σε πολλές άλλες νανοδομές όπως κοχύλια, σκελετούς κλπ. Ακόμα τα πρώτα σωματίδια άνθρακα που σχηματίστηκαν κατά τη χρήση της φωτιάς από τους προϊστορικούς ανθρώπους. Ωστόσο, η επιστημονική ιστορία των νανοϋλικών άρχισε πολύ αργότερα. Μια από τις πρώτες επιστημονικές αναφορές είναι τα σωματίδια κολλοειδούς χρυσού που συντέθηκαν από τον Michael Faraday ήδη από το 1857. Οι νανοδομημένοι καταλύτες έχουν επίσης ερευνηθεί για πάνω από 70 χρόνια. Στις αρχές της δεκαετίας του 1940 κατασκευάστηκαν και πωλήθηκαν νανοσωματίδια πυριτίας σε ΗΠΑ και Γερμανία σαν υποκατάστατα ενισχύσεις του καουτσούκ στα ελαστικά[19].

Τα σωματίδια άμορφου πυριτίου σε μορφή νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και σε πολλά καθημερινά καταναλωτικά προϊόντα, που κυμαίνονται από τη κρέμα γάλακτος, καφέ έως ελαστικά αυτοκινήτου, οπτικές ίνες και ως υλικό υποστήριξης σε καταλύτες. Στη δεκαετία του 1960 και του 1970 αναπτύχθηκαν μεταλλικές νανοεπιφάνειες για τις μαγνητικές ταινίες καταγραφής. Το 1976, για πρώτη φορά, οι νανοκρύσταλλοι που παράγονται από την πλέον δημοφιλή διεργασία εξάτμισης αδρανούς αερίου δημοσιεύτηκαν από τους Granqvist και Buhrman[20]. Πρόσφατα έχει βρεθεί ότι η μπλε μπογιά των Μάγια είναι ένα νανοδομημένο υβριδικό υλικό. Η προέλευση του χρώματος και η αντοχή του στα οξέα και τη βιολογική διάβρωση δεν είναι ακόμα κατανοητές και ερευνώνται ακόμα. Σήμερα η μηχανική νανοφάσεων επεκτείνεται σε έναν ταχέως αυξανόμενο αριθμό δομικών και λειτουργικών υλικών, τόσο ανόργανων όσο και οργανικών, επιτρέποντας χειρισμό μηχανικών, καταλυτικών, ηλεκτρικών, μαγνητικών, οπτικών και ηλεκτρονικών λειτουργιών. Η παραγωγή νανοφάσεων ή νανοπλειάδων βασίζεται συνήθως στη δημιουργία διαχωρισμένων νανοπλειάδων οι οποίες στη συνέχεια ενσωματώνονται σε συμπαγή υγρά ή στερεές μήτρες για παράδειγμα. η νανοφάση πυρίτιου, και το οποίο διαφέρει από το φυσιολογικό πυρίτιο σε φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μακροσκοπικές διεργασίες ημιαγωγών για τη δημιουργία νέων συσκευών. Για παράδειγμα, το κοινό γυαλί εφοδιασμένο με κβαντικούς "κολλοειδής" ημιαγωγούς, γίνεται ένα οπτικό μέσο υψηλής απόδοσης με πιθανές εφαρμογές στον οπτικό υπολογισμό[21–23].

#### 1.1.3. Κατηγοριοποίηση Νανοσωματιδίων

Τα νανοϋλικά έχουν εξαιρετικά μικρό μέγεθος το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση 100 nm ή μικρότερα. Τα νανοϋλικά μπορούν συναντιόνται στη νανοκλίμακα σε μία διάσταση (π.χ., επιφανειακά φιλμ), δύο διαστάσεις (π.χ., ίνες) ή τρεις διαστάσεις (π.χ., σωματίδια)(Εικόνα 1-3). Μπορούν να υπάρχουν σε μονές, συντηγμένες, φυσικά συσσωματωμένες ή χημικά συσσωματωμένες μορφές με σφαιρικά, σωληνοειδή και ακανόνιστα σχήματα. Τα νανοϋλικά έχουν εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας και εμφανίζουν διαφορετικά φυσικά χημικά γαρακτηριστικά από τις φυσιολογικές χημικές ουσίες (δηλ., νανοαργύρος, νανοσωλήνας άνθρακα, φουλερένιο, φωτοκαταλύτης, νανοάνθρακας και νανοπυριτία)[24].

Σύμφωνα με τον Siegel, οι νανοδομές ταξινομούνται ως μη διακριτές, μονοδιάστατες, δισδιάστατες, τρισδιάστατες νανοδομές. Τα νανοϋλικά είναι υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά λεπτό μέγεθος κόκκων (<50 nm) ή από διαστάσεις που περιορίζονται στα 50 nm.



Εικόνα 1-3 Κατηγοριοποίηση Νανοσωματιδίων (α) 0D σφαίρες / νανοπολοιάδες (β) 1D νανοίνες ,νανοκαλώδια , νανοράβδοι (γ) 2D νανοφίλμ, νανοπλάκες και (δ) 3D νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά μπορούν να δημιουργηθούν με διάφορες διαστάσεις και διαμορφώσεις όπως ορίζονται από τον Richard W. Siegel:

0D (ατομικές πλειάδες, νημάτα και συγκροτήματα συστάδων),

1D (πολυστρωματικά),

2D (εξαιρετικά λεπτόκοκκα ή θρυμματισμένα στρώματα) και

**3D** (υλικά αποτελούμενα από κοκκομετρικού σε μεγέθους νανομέτρου) όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3 [25].

# 1.1.4. Γιατί είναι τόσο ενδιαφέροντα τα νανοϋλικά

Αυτά τα υλικά έχουν δημιουργήσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια στη επιστημονική κοινότητα λόγω των ασυνήθιστων μηχανικών, ηλεκτρικών, οπτικών, καταλυτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Μερικά παραδείγματα δίνονται παρακάτω:

- Οι νανοφάσεις των κεραμικών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι είναι πιο εύκαμπτα σε υψηλές θερμοκρασίες[26] σε σύγκριση με τα χονδρόκοκκα κεραμικά.
- Οι νανοδομημένοι ημιαγωγοί είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν διάφορες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί επιδεικνύουν επίσης αποτελέσματα κβαντικού περιορισμού τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε ειδικές ιδιότητες, όπως η φωταύγεια σε σκόνες πυριτίου και οι κβαντικές τελείες πυριτίου-γερμανίου ως υπέρυθρες οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Οι νανοδομημένοι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται ως στρώματα παραθύρων σε ηλιακά κύτταρα[27].
- Οι σκόνες των μεταλλικών νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πορωδών επιστρώσεων. Ακόμα οι ιδιότητες ψυχρής συγκόλλησης σε συνδυασμό με την ολκιμότητά τους τις καθιστούν κατάλληλες για συγκόλληση μετάλλων-μετάλλων, ειδικά στον κλάδο των ηλεκτρονικών[28].
- Τα μονοατομικά μαγνητικά σωματίδια σε μονά-πεδία και αναμένεται επίσης σε υλικά μαγνητικής νανοφάσης όπου οι κόκκοι αντιστοιχούν σε τομείς, ενώ τα όρια αντίθετα σε ατέλειες στη επιφάνεια. Τα πολύ μικρά σωματίδια έχουν ειδικές ατομικές δομές με διακριτές ηλεκτρονιακές καταστάσεις, οι οποίες δίνουν ιδιαίτερες ιδιότητες εκτός από τη συμπεριφορά υπερπαραμαγνητισμού. Μαγνητικές νανοδομές έχουν χρησιμοποιηθεί για

μηχανική μεταφορά (ferrofluids)[29] και για αποθήκευση πληροφοριών υψηλής πυκνότητας και μαγνητική ψύξη[30].

- Οι νανοδομημένες μεταλλικές πλειάδες και κολλοειδή μονο- ή πολυ-μεταλλικά σύνθετα έχουν ιδιαίτερη επίδραση στις καταλυτικές εφαρμογές. Μπορούν να χρησιμεύσουν ως πρόδρομα για νέους τύπους ετερογενών καταλυτών [31–34] και έχουν αποδειχθεί ότι προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη δραστικότητα, την εκλεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής σε χημικούς μετασχηματισμούς και στην ηλεκτροκατάλυση (κελιά καυσίμου)[35–37]. Η εναντιοεκλεκτική κατάλυση επιτεύχθηκε επίσης με τη χρήση χειρομορφικής τροποποίησης στην επιφάνεια των σωματιδίων μετάλλων στη νανοκλίμακα[38].
- Τα σύνθετα πολυμερικά υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα σωματίδια που οδηγούν σε υψηλές διηλεκτρικές σταθερές και είναι ενδιαφέροντα υλικά για τη δομή του φωτονικού ενεργειακού χάσματος.
- Τα νανοδομημένα λεπτά φιλμ μεταλλικών οξειδίων λαμβάνουν αυξανόμενη προσοχή για την πραγματοποίηση αισθητήρων αερίου (NOx, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και αρωματικών υδρογονανθράκων) με αυξημένη ευαισθησία και εκλεκτικότητα[39,40]. Τα νανοδομημένα οξείδια των μετάλλων (MnO<sub>2</sub> και WO<sub>3</sub>)[41,42] βρίσκουν εφαρμογή σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για αυτοκίνητα. Νανοκρυσταλλικές μεμβράνες πυριτίου για εξαιρετικά διαφανείς επαφές σε λεπτές μεμβράνες ηλιακών κελιών [43]και πορώδεις μεμβράνες νανοδομημένου οξειδίου του τιτανίου για την υψηλή διαπερατότητα και σημαντική ειδική επιφάνεια που οδηγεί σε ισχυρή απορρόφηση σε ευαίσθητα στο χρώμα ηλιακά κελιά[44].

# 1.1.5. Μέθοδος σύνθεσης νανοϋλικών και επεξεργασία

Έχουμε να κάνουμε με πολύ ωραία κατανεμημένες μεθόδους σύνθεσης: ένα νανόμετρο είναι ένα δισεκατομμύριο ενός μέτρου. Αυτό πράγματι μας επιτρέπει να σκεφτούμε τόσο τις προσεγγίσεις «από κάτω προς τα πάνω» όσο και τις «από πάνω προς τα κάτω» για να συνθέσουμε νανοϋλικά, δηλαδή είτε να συναρμολογήσουμε τα άτομα μαζί είτε να αποσυναρμολογήσουμε (να σπάσουν ή να διαχωριστούν) (Εικόνα 1-4). τα μακροσκοπικά σε μικρότερα σωματίδια κομμάτια έως ότου αποτελούνται από λίγα μόνο άτομα[45]. Αυτός ο τομέας είναι ένα καθαρό παράδειγμα διεπιστημονικής εργασίας που περιλαμβάνει τη φυσική, τη χημεία και τη μηχανική μέχρι την ιατρική[46].



Εικόνα 1-4 Σχηματική απεικόνιση των μεθόδων σύνθεσης των νανοϋλικών

Οι δύο βασικές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή νανοϋλικών είναι[47]:

> η πρώτη προσέγγιση προς τα κάτω, όπου η σύνθεση αρχικά ξεκινά με μακροσκοπικά υλικά σαν πρόδρομες ενώσεις και που διαχωρίζεται συστηματικά κομμάτι-κομμάτι και οδηγεί με τη σειρά του στην παραγωγή λεπτόκοκκων νανοϋλικών. Η φωτολιθογραφία, η λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων[48,49], οι τεχνικές άλεσης[50], ανοδίωση, χάραξη ιόντων[51] και πλάσματος[52] είναι μερικές από τις πιο κοινώς χρησιμοποιούμενες μεθόδους προς τα κάτω για τη μαζική παραγωγή νανοϋλικών.

και

η δεύτερη προσέγγιση προς τα πάνω, η οποία συνεπάγεται τη συγχώνευση ή τη συναρμολόγηση ατόμων και μορίων για τη δημιουργία νανοϋλικών. Παραδείγματα προσέγγισης από κάτω προς τα πάνω» περιλαμβάνουν την αυτοσυναρμολόγηση μορίων μονομερούς / πολυμερούς[53], χημική ή ηλεκτροχημική κατακρήμνιση, επεξεργασία με κολλοειδή πηκτή[54], πυρόλυση με λέιζερ, χημική εναπόθεση ατμού (CVD)[55], πυρόληση ψεκασμού με πλάσμα ή φλόγας[56] και βιουποβοηθούμενη σύνθεση. Γενικά, αυτές οι μέθοδοι σύνθεσης των νανοϋλικών μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες - (1) φυσικές μεθόδους, (2) χημικές μεθόδους, και (3) βιο-υποβοηθούμενες μεθόδους(Εικόνα 1-5.).



Εικόνα 1-5 Παράδειγμα από διάφορες προσεγγίσεις σύνθεσης νανοσωματιδίων Ag

# 1.1.5.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης

Οι φυσικές μέθοδοι εφαρμόζουν μηχανική πίεση, ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, θερμική ενέργεια ή ηλεκτρική ενέργεια για να προκαλέσουν τη τριβή του υλικού, τήξη, εξάτμιση ή συμπύκνωση για να παράγουν νανοϋλικά. Αυτές οι μέθοδοι λειτουργούν προς τα κάτω και είναι επωφελείς καθώς είναι απαλλαγμένες από μόλυνση με διαλύτες και παράγουν ομοιόμορφα νανοϋλικά. Ταυτόχρονα, τα άφθονα απόβλητα που παράγονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης καθιστούν τις φυσικές διεργασίες λιγότερο οικονομικές. Η τριβή με σφαίρες[57], η αφαίρεση με λέιζερ, ο ηλεκτροψεκασμός, η συμπύκνωση του αδρανούς αερίου, η φυσική εναπόθεση ατμού, η πυρόλυση με ψεκασμό φλόγας[58], η ανάμιξη τήγματος είναι μερικές από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες φυσικές μεθόδους για την παραγωγή νανοϋλικών.

### 1.1.6. Διαδικασίες για τη σύνθεση στη φλόγα και αντιδραστήρες

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αντιδραστήρες και μέθοδοι αερολύματος για τη σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας σωματιδίων μετάλλου και οξειδίου μετάλλου. Σε σύγκριση με τις υγρο-χημικές οδούς οι οποίες έχουν διάφορα στάδια επεξεργασίας μετά την παρασκευή, όπως διήθηση, πλύσιμο, ξήρανση και πύρωση, εν αντιθέσει με τις αέριες μέθοδοι σύνθεσης, οι οποίες επιτρέπουν την παρασκευή του επιθυμητού υλικού χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι διεργασίες φλόγας για τη ν παρασκευή καταλύτη έχουν επίσης το πλεονέκτημα ότι πολυσύνθετες μορφές καταλυτών μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν και η ανάμιξή τους μπορεί να ελεγχθεί για να ληφθούν διαφορετικές κατανομές και για να παρασκευαστούν συγκεκριμένα σύνθετα νανοϋλικά.

Οι διεργασίες σύνθεσης φλόγας με αερόλυμα (AFS) ταξινομούνται πρώτα ανάλογα με την πρόδρομη κατάσταση που τροφοδοτείται στη φλόγα του AFS, όταν η τροφοδοσία γίνεται με ατμό (VAFS) και με υγρή τροφοδοσία (LAFS). Στην τελευταία περίπτωση, η διαδικασία της φλόγας με το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης (η φλόγα συμβάλλει περισσότερο από το 50% της ενέργειας) ονομάζεται πυρόλυση ψεκασμού με φλόγα (FSP). Εάν ένα μη καύσιμο διάλυμα τροφοδοτείται στη φλόγα πυρολύσεως ψεκασμού (FASP) Εικόνα 1-6.

#### 1.1.6.1. Σύνθεση από πυρολυμένα αερολύματα(VAFS)

Πρόκειται για τη συνηθέστερη βιομηχανική διαδικασία ψεκασμού για τη σύνθεση διαφόρων κεραμικών προϊόντων, όπως πυρίμαχο πυρίτιο, προπλάσματα κυματοδηγού, αλουμίνα και τιτανία [58–60]. Στη μέθοδο αυτή εξατμίζονται οι πτητικές μεταλλικές πρόδρομες ουσίες (π.χ. χλωρίδια) και τροφοδοτούνται σε μια φλόγα το οποίο είτε υποστηρίζει τη μέθοδο (π.χ. H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> για παραγωγή πορώδης πυριτίας) ή τη διαδικασία ανάφλεξής για τη παραγωγή TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 1-6A). Η πρόδρομη ένωση μετάλλου μετατρέπεται στο οξείδιο του μετάλλου και αρχίζει να σχηματίζει σωματίδια με πυρήνωση από την αέρια φάση (Εικόνα 1-6). Πρόκειται πρακτικά για βιομηχανική και για μια απλή και κλιμακούμενη διαδικασία, [61,62]. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα είναι η ανάγκη για πτητικές πρόδρομες ουσίες, η οποία περιορίζει την εφαρμογή του VAFS σε μερικά προϊόντα όπου διατίθενται πτητικές πρόδρομες ουσίες σε λογική τιμή, όπως για τα νανοσωματίδία SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, κλπ. [58,60]. Στον τομέα των ετερογενών καταλυτών, το VAFS έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> [63], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub> [64,65], Pt / TiO<sub>2</sub> [66] και Cu / ZnO / Al<sub>2</sub>O3 [67].



Εικόνα 1-6 Διαδικασίες και αντιδραστήρες Α) VAFS, B) FASP και Γ) FSP που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση σωματιδίων

# 1.1.6.2. Υποβοηθούμενη Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας (FASP)

Στην διεργασία FASP (Εικόνα 1-6B) χρησιμοποιείται μη εύφλεκτη υγρή πρόδρομη ένωση και διασκορπίζεται σε λεπτά σταγονίδια που εξατμίζονται και πυρολύονται από μια εξωτερική φλόγα, και αναπτύχθηκε αρχικά για τη σύνθεση του ZnO [68]και των υπεραγώγιμων υλικών [69]. Αντί ενός ηλεκτρικά θερμαινόμενου σωλήνα όπως στη συμβατική πυρόλυση ψεκασμού[70,71], εξωτερική φλόγα υδρογόνο ή φλόγα υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας κατά τη διάρκεια της FASP (Εικόνα 1.6B)[72]. Γενικά, υδατικά διαλύματα μεταλλικών αλάτων (δηλ. Νιτρικά) ψεκάζονται στην εξωτερική φλόγα όπου εξατμίζεται ο διαλύτης από τα σταγονίδια και τα μεταλλικά πρόδρομα μετατρέπονται σε προϊόντα. Η παροχή της ενέργειας από μια εξωτερική φλόγα ατμού επιτρέπει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας και ρυθμούς ψύξης σε σύγκριση με τους ηλεκτρικά θερμαινόμενους αντιδραστήρες θερμού τοιχώματος όπου οι θερμοκρασίες είναι συνήθως σχετικά χαμηλές (κάτω από 2000°C) και οι χρόνοι παραμονής είναι κοίλα σωματίδια μεγάλου ή μικρού μεγέθους όταν το πρόδρομο αντιδρά στην σταγόνα ή στην αέρια φάση, αντίστοιχα (Εικόνα 1.7) [70–72]. Εκτός από τα φωτοκαταλυτικά υλικά [73], έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο FASP (κυρίως δομές περοβσκίτη και σπινελίου[74,75].



Εικόνα 1-7 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών σχηματισμού σωματιδίων που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ψεκασμού .Δύο βασικές διεργασίες σχηματισμού σωματιδίων μπορούν να παρατηρηθούν: ο σχηματισμός σωματιδίων σε ένα σταγονίδιο που οδηγεί σε μεγάλα σωματίδια

# 1.1.6.3. Διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας(FSP)

Στο FSP η πρόδρομη ένωση του μετάλλου είναι ένα εύφλεκτο υγρό που ψεκάζεται και αναφλέγεται, οδηγώντας σε νανοσωματίδια προϊόντος. Αν και αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε ήδη από το 1977 από τον Sokolowski et al. για τη σύνθεση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76], χρειάστηκαν περίπου δύο δεκαετίες έως ότου άλλοι ερευνητές τη χρησιμοποίησαν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων[77–80]. Το οργανικό διάλυμα πρόδρομης ένωσης διασκορπίζεται είτε με υπερήχους[76,79] είτε μέσω μεταφοράς αερίου μέσω μιας τριχοειδούς βελόνας [72,78] που σχηματίζει ένα λεπτό νέφος ψεκασμού που αναφλέγεται (Εικόνα 1-6B). Η πρόδρομη ένωση των μετάλλων εξατμίζεται σε αυτή τη φλόγα ψεκασμού και καίγεται. Στη συνέχεια σχηματίζονται σωματίδια με πυρήνωση από την αέρια φάση (Εικόνα 1-7). Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από σύντομους χρόνους παραμονής (μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου) και από υψηλές μέγιστες θερμοκρασίες επεξεργασίας (μέχρι 2727 °C) [81]. Το κύριο πλεονέκτημα της FSP έναντι του FASP είναι ο σχηματισμός γενικά ομοιογενών σωματιδίων νανομεγέθους μέσω του ελέγχου της σύνθεσης του προδρόμου-διαλύτη [82]. Το FSP έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολλών διαφορετικών στερεών καταλυτών, όπως Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83], Pt / CeZrO<sub>2</sub> [84], διάφορους περοβσκίτες[85,86]κ.λπ. Αυτή η διεργασία θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο γιατί ήταν και η κύρια μέθοδος βελτιστοποίησης και παρασκευής νανοσωματιδίων της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

### 1.1.6.4. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης

Η μέθοδος με διάλυμα πηκτής, η μέθοδος μικρογαλακτώματος [87,88], η υδροθερμική σύνθεση[89], η σύνθεση πολυολών, η χημική σύνθεση ατμών, η μέθοδος εναπόθεσης χημικών ατμών με ενισχυμένο πλάσμα[55] είναι μερικές από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες χημικές μεθόδους για τη σύνθεση νανοϋλικών.

## 1.1.6.5. Βιο-υποβοηθούμενες μέθοδοι

Οι βιο-υποβοηθούμενες μέθοδοι, η βιοσύνθεση ή η πράσινη σύνθεση παρέχουν ένα φιλικό προς το περιβάλλον, χαμηλής τοξικότητας, οικονομικό και αποτελεσματικό πρωτόκολλο για τη σύνθεση και την παρασκευή νανοϋλικών. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν βιολογικά συστήματα όπως βακτηρίδια, μύκητες, ιούς, μαγιά, ακτινομύκητες, φυτικά εκχυλίσματα κλπ. για τη σύνθεση μετάλλου και μεταλλικά οξείδια νανοϋλικών. Οι βιο-υποβοηθούμενες μέθοδοι μπορούν να διαχωριστούν ευρέως σε τρεις κατηγορίες [90,91]:

- Βιογενής σύνθεση χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς.
- II. Βιογενής σύνθεση χρησιμοποιώντας βιομόρια ως πρότυπα.
- III. Βιογενής σύνθεση χρησιμοποιώντας φυτικά εκχυλίσματα.

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή θα αναφερθούμε εκτενέστερα και θα αναλύσουμε παρακάτω τη μέθοδο παρασκευής των νανοϋλικών με πυρόλυση ψεκασμού φλόγας (FSP).

# 1.2. Τεχνολογία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (FSP)

Ο ψεκασμός ενός αερολύματος που περιέχει τα πρόδρομα άλατα είναι μια διεργασία σύνθεσης που έχει προσελκύσει την προσοχή πολλών βιομηχανικών εταιρειών και ερευνητικών ομάδων/εργαστηρίων για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Η πυρόλυση ψεκασμού φλόγας(FSP), είναι μια διαδικασία μετατροπής σταγονιδίων υγρού προς σωματίδια.



Εικόνα 1-8 Τυπική διεργασία σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα.

Η τεχνολογία FSP (Εικόνα 1-7) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μιας ευρείας γκάμας νανοσωματιδίων οξειδίου/υποξειδίων υψηλής καθαρότητας, που κυμαίνονται από απλά οξείδια μετάλλων όπως αλουμίνα και τιτανία έως πιο πολύπλοκα για παράδειγμα μικτά οξείδια, όπως σπινέλλια και υδροξυαπατίτες. Είναι επίσης πιθανό να πούμε ότι το FSP είναι μια μέθοδος βιομηχανικής κλίμακας για την παραγωγή νανοσωματιδίων μονών ή πολλαπλών συστατικών σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Επιπλέον, μεγάλοι όγκοι διαφορετικών υλικών μπορούν να παραχθούν σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες φλόγας.

Το πρόσφατο ενδιαφέρον για αυτή την διεργασία είναι πιο εμφανές όταν αναζητούνται έρευνες σχετικά με την αυστηρή χρήση του όρου πυρόλυση ψεκασμού φλόγας (FSP) στον τίτλο τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-9. Στα μέσα της δεκαετίας του 1990, περίπου 75 άρθρα ανέφεραν στον τίτλο τους τη χρήση της FSP διεργασίας. Μια ελαφρά μείωση στον αριθμό των δημοσιευμένων άρθρων εμφανίστηκε μέχρι το 2005, όπου η αναστροφή στην τάση οδήγησε σε αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων, φθάνοντας σε περισσότερα από 250 άρθρα που δημοσιεύθηκαν το 2014 (Δεκέμβριος) λαμβάνοντας υπόψη τον όρο FSP και φτάνοντας στο τέλος του 2019 όπου μέχρι τώρα δημοσιεύθηκαν 1800 άρθρα και πατέντες.

Λαμβάνοντας υπόψη την παραγωγή νανοσωματιδίων ή νανοδομών σωματιδίων σε βιομηχανική κλίμακα, η διεργασία FSP έχει πολλά πλεονεκτήματα:

- δεν δημιουργεί υποπροϊόντα υγρών που απαιτούν δαπανηρό καθαρισμό,
- προσφέρει ευκολότερη συλλογή σωματιδίων από αέρια και από υγρά,
- εμπλέκει λίγα βήματα στη διαδικασία σύνθεσης,
- σχηματίζει προϊόντα υψηλής καθαρότητας και
- παρέχει μοναδική μορφολογία με υψηλές αποδόσεις που είναι ελκυστικές για τις νανοδομές.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνολογίας FSP είναι η πρόσφατη χρήση της ως διεργασία για την παραγωγή λεπτών υμενίων ή μεμβρανών. Αυτά τα πλεονεκτήματα επιβεβαιώνονται όταν μια ιστορική ανάλυση των δημοσιεύσεων τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιώντας την ακριβή έκφραση σύνθεση νανοσωματιδίων με FSP, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-9.

Υπάρχει σαφής αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων που δημοσιεύθηκαν μεταξύ 1970 και 2019. Αυτό ενισχύει τον τρόπο με τον οποίο η χρήση ενός διαλύματος ψεκασμού σε μια φλόγα για τη λήψη σωματιδίων σε νανομετρικές διαστάσεις έχει γίνει μια ενδιαφέρουσα διεργασία.



Εικόνα 1-9 Δημοσιεύσεις-πατέντες σχετικά με τη χρήση του όρου πυρόλυση ψεκασμού φλόγας(FSP)

Η σπουδαιότητα της διαδικασίας στη χρήση ψεκασμού φλόγας σε βιομηχανική χρήση αποδεικνύεται από τα ποσοστά παραγωγής που είναι έως και αρκετούς τόνους ανά ώρα, σε αρκετές εταιρείες, από νανοδομημένα κεραμικά όπως πορώδες πυρίτιο και αλούμινα, καθώς και τιτανία. Η τεχνολογία FSP γίνεται μια ελκυστική διαδικασία για την παραγωγή νανοσωματιδίων, διότι είναι μια μέθοδος ενός σταδίου, όπου οι κρυσταλλικές φάσεις λαμβάνονται απευθείας στις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας αφού γίνει σωστός σχεδιασμός των νανοσωματιδίων(Εικόνα 1-10) και σε αντίθεση με τις συνήθεις τεχνικές όπως μέθοδοι στην υγρή χημεία όπου απαιτείται περαιτέρω στάδιο θέρμανσης για να ληφθούν οι επιθυμητές κρυσταλλικές φάσεις. Η πρώτη συσκευή πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας, παρουσιάστηκε το 1971 από τον Ulrich και τους συνεργάτες του [92], για την παρασκευή πυριτίας από τον ψεκασμό τετραχλωριούχου πυριτίου (SiCl<sub>4</sub>) σε φλόγα.



Εικόνα 1-10 Διάγραμμα ροής με την τεχνολογία FSP

# 1.2.1. Ιστορική αναδρομή της διεργασίας FSP

Η πυρόλυση εφαρμόστηκε από την προϊστορική εποχή, σύμφωνα με τις ζωγραφιές που παρατηρήθηκαν στους τοίχους των σπηλαίων στην Κίνα. Εκείνη την εποχή, οι αρχές της δεν ήταν κατανοητές, αλλά οι άνθρωποι είχαν τη γνώση να παράγουν τις χρωστικές που χρησιμοποιούνται στη βαφή από τη διαδικασία πυρόλυσης. Οι πρώτοι σύγχρονοι αντιδραστήρες για τη σύνθεση των φυσικών νανοσωματιδίων ξεκίνησαν τη δεκαετία του 1940, με την παραγωγή διοξειδίου του πυριτίου. Αρχικά το 1971, ο G.D. Ulrich πρωτοστάτησε στις πρώτες αρχές της μεθόδου FSP. Σήμερα, διάφορα εργαστήρια και εταιρείες έχουν αναπτύξει διαφορετικές συσκευές και εναλλακτικές μεθόδους, με στόχο την απόκτηση υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες. Αυτή είναι η κύρια κινητήρια δύναμη για την εξέλιξη της διεργασίας FSP κατά τις τελευταίες δεκαετίες, όπου αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία περισσότερα υλικά και εξοπλισμός.

Μια εκτεταμένη ερευνητική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων παραγωγής στη νανοκλίμακα. Ωστόσο, η πρόσφατη διεργασία ονομαζόμενη FSP έφθασε ως μια εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή νανοσωματιδίων υψηλής καθαρότητας.

Η τεχνολογία που αφορά τη διεργασία FSP σχετίζεται με το σχηματισμό μικρών σωματιδίων από φάση αερίου ή ατμού σε φλόγα. Κατά συνέπεια, κάθε διεργασία που χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν και βασίζεται σε αυτές τις αρχές μπορεί να περιγράφει ως μέθοδος FSP. Έτσι, πιστεύεται ότι η τεχνολογία FSP έχει χρησιμοποιηθεί από την προϊστορική εποχή, σύμφωνα με τους πίνακες που παρατηρούνται στους τοίχους των σπηλαίων της Κίνας ([58]). Η αιθάλη, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως σωματίδιο που παράγεται από το FSP αποτελεί μέρος της ιστορίας της ανθρωπότητας. Παρατηρούνται σε σχέδια στα τοιχώματα των σπηλαίων στην προϊστορική περίοδο στη κουλτούρα των Αιγυπτίων, των Ινδιάνων, των Ελλήνων και των Κινέζων ([93]).

Ο άνθρακας είναι το παλαιότερο νανοσωματίδιο αεροζόλ που παρασκευάστηκε και που παρασκευάζεται ακόμα. Εν ολίγοις, ο άνθρακας κατασκευάστηκε αρχικά στην Ινδία και την Αίγυπτο κατά τους προϊστορικούς χρόνους και κατασκευάστηκε συστηματικά για χρωστικές ουσίες στην Κίνα με πυρόλυση φυτικών ελαίων, χρησιμοποιώντας τη διεργασία "με καπνιά" γύρω στο 1500 π.Χ. [94]. Ο άνθρακας ήταν επίσης το πρώτο εμπόρευμα που θεωρείτο βιομηχανικής σημασίας. Είναι μια χρωστικές δομές, γεγονός που δικαιολογεί το ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών.

Η εταιρεία Cabot είναι ο μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός άνθρακα. Η εταιρεία Cabot ξεκίνησε όταν ο Godfrey Lowell Cabot το 1882 υπέβαλε αίτηση για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για συσκευή παραγωγής άνθρακα. Σε αυτή τη συσκευή για την παραγωγή άνθρακα, ο Godfrey Lowell Cabot συνδύασε τις γνώσεις του για το χρωματισμό και τη χημεία με την κατανόηση του φυσικού αερίου για να γίνει ο παλαιότερος παραγωγός άνθρακα. Εκείνη την εποχή, ο άνθρακας βρέθηκε για παράδειγμα να χρησιμοποιείται σε μελάνια εκτύπωσης εφημερίδων και περιοδικών καθώς και ελαστικά.

Ο πρώτος σύγχρονος αντιδραστήρας για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων σχεδιάστηκε τη δεκαετία του 1940, με την παραγωγή διοξειδίου του πυριτίου. Ωστόσο, το 1971, ο G.D. Ulrich ανέφερε και ανέλυσε βαθύτερα τις πρώτες αρχές της μεθόδου FSP. Βασικά, το έργο του G.D.

Ulrich περιλάμβανε τον ψεκασμό διαλύματος πρόδρομης ουσίας τετραχλωριούχου πυριτίου (SiCl4) σε φλόγα για την παραγωγή πυριτίας ως τελικού προϊόντος [92].

Το πυρίτιο και η τιτανία ήταν τα πρώτα υλικά που παρήχθησαν μέσω της διεργασίας FSP (Keskinen 2007). Το TiO<sub>2</sub> είναι σήμερα το μεγαλύτερο κεραμικό υλικό (κατ 'όγκο και αξία) που κατασκευάζεται σε αντιδραστήρες FSP (Pratsinis 2011). Για παράδειγμα, η Degussa (Evonik Industries), μια από τις μεγαλύτερες παγκόσμιες χημικές εταιρείες, παράγει νανοσωματίδια FSP με το όνομα AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25, που είναι ένας φωτοκαταλύτης τιτανίας που χρησιμοποιείται ευρέως λόγω των σχετικά υψηλών επιπέδων δραστικότητας σε πολλά συστήματα φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Όσον αφορά το ευρύτερο φάσμα των νανοϋλικών που παράγονται σήμερα από τη διεργασία FSP, τα τελευταία χρόνια δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στο ντόπινγκ των νανοσωματιδίων, όπως το Pd / TiO<sub>2</sub>[95], Nb / ZnO [96] και τα μικτά οξείδια όπως το CoMo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [97], το Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [98], CeO<sub>2</sub>-CeAlO<sub>3</sub> [99], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> και LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> και SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> [100]. Η παραγωγή οξειδίων σπανίων γαιών αναφέρθηκε επίσης με το υλικό Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [101]. Ακόμη και τα υλικά, όπως είναι ο υδροξυαπατίτης, ένα από τα σημαντικότερα βιοκεραμικά που χρησιμοποιούνται για την αναγέννηση των οστών στην ιατρική, μπορούν να παραχθούν με ψεκασμό ενός πρόδρομου διαλύματος στο FSP[102]. Ωστόσο, δεν είναι η πρόθεση αυτού του κεφαλαίου να περιγράψει μόνο τα διάφορα υλικά που μπορούν να παραχθούν με την διεργασία FSP. Τα υλικά που αναφέρονται σε αυτό το κεφάλαιο αναδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο η διεργασία FSP έχει εξελιχθεί. Επιπλέον, η ανάπτυξη νέων συσκευών, η χρήση νέων φιαλιδίων, θεωρητικών μελετών της διεργασίας FSP και η χρήση σύγχρονων εργαλείων ανάλυσης (TEM, SEM, XPS) επέτρεψαν την βελτιστοποίηση της διεργασίας FSP σε νέα υλικά και πεδία εφαρμογής.

## 1.2.2. Παραγωγή νανοϋλικών από την τεχνική FSP

Η εποχή των νανοϋλικών συνέβαλε σημαντικά στην ανάπτυξη νέων υλικών και η μέθοδος ψεκασμού φλόγας (FSP) έχει φθάσει ως πιθανή τεχνική για την ανάπτυξή της. Ένα από τα σπουδαία χαρακτηριστικά της μεθόδου FSP είναι η μεγάλη ποικιλία κεραμικών προϊόντων που παράγονται από αυτή την τεχνική, καθώς και το ευρύ φάσμα μορφολογιών που διατίθενται σε αυτά τα νανοϋλικά. Κατά συνέπεια, είναι δυνατοί πολλοί τύποι εφαρμογής για αυτά. Επιπλέον, όλο και περισσότερα εργαστήρια και εταιρείες σε όλο τον κόσμο έχουν αναπτύξει και αναβαθμίσει διαφορετικές συσκευές FSP.



Εικόνα 1-11 Η παραγωγή πυριτίας στην αγορά από την Evonic

Τα σύγχρονα κεραμικά υλικά, τα οποία πριν από χρόνια δεν φαντάστηκε κανείς ότι θα παράγονταν από τη διεργασία FSP, αποκτούνται σήμερα με μια απλή διεργασία. Επειδή η μέθοδος FSP είναι μια ευέλικτη διεργασία, επιτρέπει την παραγωγή απλών και μικτών οξειδίων, από το μαύρο άνθρακα σε περισσότερο περίπλοκα οξείδια όπως ο υδροξυαπατίτης (HA) και τα σπινέλια. Έτσι, κάποια παραδείγματα κεραμικών νανοϋλικών που παράγονται σε διαφορετικούς εξοπλισμούς, είτε εμπορικές είτε ακαδημαϊκές δομές, καθορίζουν τη μορφολογία και τις κύριες εφαρμογές τους. Ένα παράδειγμα είναι ο μαύρος άνθρακας, και η πυριτία καθώς είναι από τα πρώτα υλικά που παρήχθησαν από την διεργασία FSP και έχουν μεγάλο βιομηχανικό ρυθμό παραγωγής και ακόμα και σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες βιομηχανίες και προϊόντα (Εικόνα 1-11).

Μετά τον μαύρο άνθρακα, το TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 1-12) είναι το δεύτερο μεγαλύτερο βιομηχανικό προϊόν αερολυμάτων (σε αξία και όγκο) που παράγεται από την διεργασία FSP, όπου περίπου 5 εκατομμύρια τόνοι διοξειδίου του τιτανίου παράγονται ετησίως [94]. Συμπεριλαμβανομένης της νανοσυσσωρευμένης κατάστασης, η τιτανία αποτελείται συνήθως από δύο κρυσταλλικές δομές: ανατάση και ρουτίλιο [103]. Η χρήση του TiO<sub>2</sub> ως λευκής χρωστικής είναι γνωστή από το 1916, αλλά αρχικά το υψηλό κόστος κατασκευής της υγρής θειικής διεργασίας απαγόρευε τη διαδεδομένη χρήση του [94]. Μετά την εμφάνιση της διεργασίας FSP, η παραγωγή φωτοκαταλυτικών και αντιβακτηριακών υλικών έχει φθάσει στο σημείο να είναι σημαντική ευκαιρία για την ανάπτυξη νανοϋλικών με αυξημένη απόδοση [104]. Το TiO<sub>2</sub>, είναι το κύριο υλικό που εξετάζεται για εφαρμογή στη φωτοκατάλυση, αλλά επίσης χρησιμοποιείται έντονα σε άλλες πρακτικές και βιομηχανικές εφαρμογές όπως οι χρωστικές.



Εικόνα 1-12 Ο εμπορικός φωτοκαταλύτης AEROXIDE® TiO2 P25

Το οξείδιο του αλουμινίου, επίσης γνωστό ως αλουμίνα, με χημικό τύπο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Εικόνα 1-13) έχει χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία κυρίως λόγω του υψηλού σημείου τήξης του, της σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, της υψηλής χημικής αδράνειας και της υψηλής σκληρότητας. Όταν χρησιμοποιείται σε μορφή σκόνης, η αλουμίνα έχει διάφορες εφαρμογές που περιλαμβάνουν εργαλεία κοπής, υλικά ανθεκτικά στη θερμότητα και στη φθορά, σε φορείς καταλύτη υψηλής θερμοκρασίας και μεμβράνες.

Ως προϊόν που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, η αλουμίνα είναι ένα υλικό που έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή από τους ερευνητές στην διεργασία FSP. Κατά συνέπεια, υπάρχουν αρκετοί εξοπλισμοί και πρόδρομα διαλύματα διαθέσιμα για την παραγωγή αυτού του οξειδίου.



Εικόνα 1-13 Ο εμπορικός καταλύτης AEROXIDE® Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Η χρήση της CeO<sub>2</sub> για βιομηχανική παραγωγή από μεγάλες εταιρίες που είναι γνωστές για τη χρήση FSP μέχρι σήμερα δεν έχει αναπτυχθεί και για αυτό δεν αναφερθήκαμε και πιο πάνω. Ωστόσο τα οξείδια CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θα αναλυθούν εκτενέστερα σε παρακάτω κεφάλαιο γιατί είναι και τα κύρια υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

# 1.3. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν υποστρώμα

# 1.3.1. Τιτανία(TiO<sub>2</sub>)

Η φωτοεπαγωγή μελετήθηκε με διαφόρους τρόπους και πολλαπλές εφαρμογές . Οι ημιαγωγοί μπορούν να διεγείρονται από το φως με υψηλότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα και σχηματίζεται ένα ζεύγος οπών-ηλεκτρονίων. Αυτή η ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλιακά κελιά, σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές ή για να αλλάζουμε την επιφάνεια του καταλύτη (υδροφοβικότητα). Πολλές εργασίες βασίστηκαν σε αυτές τις εφαρμογές όπως και σε διάφορα υλικά και τις ιδιότητες του όπως και την εφαρμογή τους στην απορρύπανση, φωτοδιάσπαση του νερού και άλλα. Έτσι πιο κάτω θα επικεντρωθούμε και θα αναφερθούμε εκτενώς στο TiO<sub>2</sub> με κάποια γενικά στοιχεία, στις πιο συχνά απαντημένες κρυσταλλικές φάσεις, μεθόδους παρασκευής και τα θετικά και αρνητικά τους στη χρήση του ως φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση του νερού.

Το TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 1-14) ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης. Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα η βιομηχανία ξεκίνησε να αντικαθιστά τα τοξικά οξείδια του μόλυβδου σαν χρωστικές. Η ετήσια παραγωγή TiO<sub>2</sub> υπερβαίνει τα 4 εκατομμύρια τόνους. Χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία σε χρώματα (51%), πλαστικό (19%) και χαρτί (17%), τα οποία αυτά αντιπροσωπεύουν τους κύριους τομείς της χρήσης του TiO<sub>2</sub>[105]. Η κατανάλωση του TiO<sub>2</sub> αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σε ορισμένους τομείς δευτερευουσών χρήσεων όπως είναι τα υφάσματα, τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα και φωτοκαταλυτικά υλικά.



Εικόνα 1-14 Γενικά στοιχεία Τι

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά για τη διάσπαση του νερού και τη παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια και πιο συγκεκριμένα το TiO<sub>2</sub> το χρησιμοποιούμε ανάλογα με τη τροποποίηση του ενεργειακού του χάσματος και την υψηλή φωτοχημική του σταθερότητα. Ως εκ τούτου τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> για φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού έχουν την δυναμική στο ότι είναι πολύ φθηνά, φιλικά προς το περιβάλλον λόγο της χρήσης τους στη παραγωγή υδρογόνου. Στον Πίνακας 1-1 παρουσιάζουμε τα θετικά και τα αρνητικά του TiO<sub>2</sub> σαν φωτοκαταλύτης για διάσπαση του νερού[106].

Πίνακας 1-1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της χρήσης του TiO<sub>2</sub> σαν φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση του νερού

# Πλεονεκτήματα

Υψηλή Φωτοχημική Σταθερότητα[107]

Φιλική προς το περιβάλλον Φωτοκαταλυτική Παραγωγή H<sub>2</sub>[108]

> Υψηλή Σταθερότητα κατά της Φωτοδιάβρωσης[112]

## Μειονεκτήματα

Ανασυνδυασμός φωτοεπαγώμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών[107,108]

Ευρύ Ενεργειακό χάσμα που περιορίζει τη χρήση του ΤiO<sub>2</sub> σε ορατό μήκος κύματος[109–111]

Μεγάλο δυναμικό για την παραγωγή Η<sub>2</sub> στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, έτσι το TiO<sub>2</sub> καθίσταται ανενεργό για την παραγωγή H<sub>2</sub>[109]

Mη τοξικό[108]

Βρίσκεται σε Αφθονία και είναι φθηνό[108]

Εύκολο στην Παρασκευή με μεθόδους όπως διάλυμα πηκτίνης και Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας[108,113]

Μέχρι τώρα έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> για φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού[114], καθαρισμό ρύπων, φωτοκαταλυτικό αυτοκαθαρισμό [115], αντιβακτηριδιακά σκευάσματα [6,15-17], φωτο-επαγόμενη υδροφιλικότητα[116,117] καθώς και σε φωτοβολταϊκά [118–120] και μελέτες για τη φωτοσύνθεση [121]. Με βάση τις μοναδικές ιδιότητες των φωτοεπαγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων, το TiO<sub>2</sub> έχει πολλές εφαρμογές[114,122] και η Εικόνα 1-15 Τυπικές εφαρμογές του TiO<sub>2</sub>[123]δείχνει κάποιες τυπικές εφαρμογές του TiO<sub>2</sub>.



Εικόνα 1-15 Τυπικές εφαρμογές του TiO<sub>2</sub>[123]

Σε αυτές τις εφαρμογές, τα παραγόμενα ηλεκτρόνια ανασυνδυάζονται συνήθως σε καθαρή επιφάνεια TiO<sub>2</sub>, μειώνοντας τις φωτοενεργοποιημένες αποδόσεις. Τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> θα εμποδίσουν τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών που θα μεταφέρουν ηλεκτρόνια και οπές στα προσροφημένα είδη για να σχηματίσουν δραστικές ρίζες ('O<sub>2</sub>, 'OH<sup>-</sup>, κ.λπ.)[124].

# 1.3.2. Δημήτρια (CeO<sub>2</sub>)

Τα νανοσωματίδια από διάφορα υλικά συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων των μετάλλων, των φεριτών και των οξειδίων από σπάνιες γαίες (Εικόνα 1-16) μέχρι τώρα έχουν εμφανιστεί στην βιβλιογραφία.



Εικόνα 1-16 Αφθονία στοιχείων

Το δημήτριο (Ce)(Εικόνα 1-17) ανήκει στη οικογένεια των σπάνιων γαίων και βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία στη Γη (Εικόνα 1-16)[125], και πιο συγκεκριμένα πολύ περισσότερο από το χαλκό (Cu) και τον κασσίτερο (Sn) σε ποσοστά 66,5 και 60 ppm αντίστοιχα[126].



Εικόνα 1-17 Δημήτριο (Ce)

Η μεγάλη αφθονία της CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 1.16) την κάνει ταυτόχρονα σημαντική τεχνολογικά και απαντάται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς [127] όπως στους καταλύτες αυτοκινήτων [128,129], στα κελιά καυσίμων[130,131], στην βιοτεχνολογία [132], στη περιβαλλοντική χημεία [133] και στην ιατρική [134,135].

Στην πιο πάνω υπόθεση βασίζεται και η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας να ερευνήσει της νανοδομές της CeO<sub>2</sub> και τις επιφανειακές οξειδωτικές αντιδράσεις όπως και τις αντιδράσεις μεταφοράς που επιτελούνται στην δομή της CeO<sub>2</sub>[136,137]. Επομένως σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η CeO<sub>2</sub> και οι τομείς εφαρμογής του υλικού. Η χημεία ατελειών τις

CeO<sub>2</sub> [138,139] και πόσο σημαντικές είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου της CeO<sub>2</sub> [140,141] θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

Τα υλικά της CeO<sub>2</sub> έχουν αξιοσημείωτες εφαρμογές σε ποικίλα πεδία. Πιο κάτω θα αναφέρουμε στις πιο κοινές εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές της νανο-CeO<sub>2</sub>. Τα τελευταία χρόνια τα στερεά οξείδια των κελιών καυσίμων θεωρούνται ότι έχουν μεγάλες δυνατότητες να παρέχουν καθαρή και αξιόπιστη ηλεκτρική ενέργεια και εκεί έχει επικεντρωθεί ένα μεγάλο κομμάτι της έρευνας[127]. Πολλές ερευνητικές εργασίες προτείνουν σαν αγωγό τα υλικά που βασίζονται στη CeO<sub>2</sub> γιατί έχει τεράστια αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα και έχει τη δυναμική να επιτρέπει καταλυτικές εφαρμογές χωρίς διακοπή στη καύση των υγρών υδρογονανθράκων στην άνοδο[142,143].

Η τάση για προσρόφηση οξυγόνου και η δυνατότητα της CeO<sub>2</sub> για αντιστρεπτή μετάβαση ανάμεσα σε Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> κάνει την CeO<sub>2</sub> σημαντικό υλικό για καταλυτικές αντιδράσεις και εφαρμογές [144–146]. Διάφορες CeO<sub>2</sub> σε νανο- και μικρο-διαστάσεις παρασκευάζονται και οι καταλυτικές τους εφαρμογές είναι εκτεταμένες τα τελευταία χρόνια.

Ακόμα σε ένα άλλο κομμάτι που χρησιμοποιείται η CeO<sub>2</sub> είναι στην φωτοκαταλυση. Παγκοσμίως οι αποδοτικοί καταλύτες υπό φωτισμό στο ορατό μήκος κύματος για τη διάσπαση του νερού είναι μια ενεργή περιοχή για έρευνα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας[147,148], για απορρύπανση των υδάτων[149,150] και της ατμόσφαιρας[151,152]. Για παράδειγμα οι ανταποδοτικοί καταλύτες χρυσού(Au) υποστηριγμένοι σε CeO<sub>2</sub> έχουν μεγάλη καταλυτική απόδοση στο ορατό μήκος κύματος[153,154]. Ακόμα οι πολύ καλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της CeO<sub>2</sub> παρατηρούνται για την παραγωγή O<sub>2</sub> μέσω της διάσπασης του H<sub>2</sub>O [155].

### 1.3.3. Αλούμινα(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Μεταξύ των διαφόρων δομών αλούμινας, η ποιο γνωστή είναι η γ-αλουμίνα (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που είναι ίσως η πιο σημαντική και με άμεση εφαρμογή ως καταλύτης και σαν υπόστρωμα καταλύτη στην αυτοκινητοβιομηχανία και στον πετρελαϊκό κλάδο [156,157]. Η χρησιμότητα αυτού του οξειδίου έγκειται σε έναν ευνοϊκό συνδυασμό των ιδιοτήτων του, όπως η επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η κατανομή των μεγεθών των πόρων, και τα χαρακτηριστικά οξέος / βάσης του, τα οποία είναι αυτά που συνδέονται κυρίως με τη χημική σύνθεση στην επιφάνεια, την τοπική μικροδομή και τη σύνθεση της φάσης. Παρ 'όλα αυτά, η χημική και υδροθερμική σταθερότητα της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παραμένει ένα κρίσιμο σημείο για τις καταλυτικές εφαρμογές. Είναι σαφές ότι αυτές οι παράπλευρες αντιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τη σταθερότητα, τη δραστικότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη, σχετίζονται κυρίως με τη σταθερότητα του υποστρώματος.

Στο παρόν υποκεφάλαιο εξετάζονται οι κυριότερες πτυχές που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων της γ-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως υποστρώματος για τους καταλύτες. Πρώτον, περιγράφονται η μικρο- και μακροσκοπική φύση του υποστρώματος επειδή χωρίς επαρκή γνώση για αυτές τις ιδιότητες δε θα υπάρχει η βέλτιστη απόδοση στις εφαρμογές.

Ακολούθως, συζητείται η σημασία της οδού σύνθεσης, ακολουθούμενη από τη διεπαφή γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O και ιδιότητες οξέος / βάσης λόγω της επίδρασης του H<sub>2</sub>O στη σταθερότητα του υποστρώματος κατά τη διάρκεια τόσο της παρασκευής όσο και της καταλυτικής εφαρμογής της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως υλικό υποστήριξης.

Οι μετασχηματισμένες γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιούνται συχνά ως σταθερό υλικό υποστήριξης για την παρασκευή πολυφασικών καταλυτών που αποτελούνται από μια ενεργή φάση διασκορπισμένη σε ένα φορέα ή υπόστρωμα. Οι ιδιότητες της δραστικής φάσης εξαρτώνται κυρίως από τον τρόπο με τον οποίο το δραστικό συστατικό του καταλύτη (πρόδρομος) εισάγεται στο υπόστρωμα και τη φύση και την ισχύ αλληλεπιδράσεων προδρόμου-υλικού υποστήριξης.

Η κύρια οδός για την παρασκευή του καταλύτη με τη χρήση υδατικών μέσων με απλό εμποτισμό (υγρός εμποτισμός ή με ομοιογενή εναπόθεση-καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων και ειδική προσρόφηση, και την πυρόλυση ψεκασμού φλόγας(FSP). Η επιλογή της μιας ή της άλλης διαδρομής γίνεται συνήθως λαμβάνοντας υπόψη τη φύση και τη δύναμη των αλληλεπιδράσεων υλικού υποστήριξης-πρόδρομης ένωσης. Τα επακόλουθα βήματα είναι η εκπλύση και η ξήρανση, συνοδευόμενα από μη αναστρέψιμο μετασχηματισμό του καταλύτη (ενεργοποίησή του) ή την χρήση του απευθείας αν η διεργασία παρασκευής είναι ενός βήματος όπως στην FSP.

Παρά τα πλεονεκτήματα του εμποτισμού προδρόμου από μια υδατική φάση, όπως η εύκολη κλιμάκωση με σχετικά χαμηλό κόστος, η χρήση του μετάλλου είναι αναποτελεσματική λόγω της ατελούς φόρτωσης, της αναγωγής και της ανεξέλεγκτης πυροσυσσωμάτωσης κατά την αποσύνθεση του άλατος σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτό έχει παρακινήσει τους ερευνητές να μελετήσουν άλλους τρόπους για να παρασκευάσουν τους καταλύτες που υποστηρίζονται, και απευθύνονται κυρίως στην αποφυγή της χρήσης του H<sub>2</sub>O στη φάση εμποτισμού[158]. Έχουν διερευνηθεί τα οργανικά μέσα, οι ατμοί και οι στερεές φάσεις. Η διεργασία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (FSP) είναι ο πιο απλός τρόπος για την παρασκευή διεσπαρμένων μεταλλικών καταλυτών και συνίσταται στην στερέωση μεταλλικών ατόμων ή μικρών συστάδων ατόμων μετάλλου, με κατάσταση μηδενικού σθένους τους επί κατάλληλου υποστρώματος, και το οποίο εξαλείφει την ανάγκη για οποιαδήποτε επακόλουθη ενεργοποίηση και ο καταλύτης μπορεί έτσι να ληφθεί σε ένα μόνο στάδιο παρασκευής.

### 1.4. Ευγενή μέταλλα που εναποτίθενται στα υποστρώματα CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

### 1.4.1. Νανοσωματίδια Χρυσού(Au NPs)

Ο χρυσός θεωρείται καταλυτικά ανενεργός σε σχέση με τα αντίστοιχα μέταλλα της ίδια ομάδας όπως ο Ag, ο Cu και το Pd. Σε πιο παλιές ερευνητικές εργασίες σχετικά με το χαρακτηρισμό της επιφάνειας και σχετίζοντας τον υπολογισμό της πυκνότητας σε σχέση με την μη προσρόφηση H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 473 K, παρατηρήθηκε η μη συμμετοχή του χρυσού σε υδρογόνωση ή οξυγόνωση καθώς αυτό το έκανε ανενεργό και είχε χαμηλό ενδιαφέρον για τους ερευνητές. Αυτός ήταν και ο λόγος που μέχρι τώρα ο χρυσός δε κινούσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στις καταλυτικές εφαρμογές. Ωστόσο ο Sermon et.al. το 1979 με σωματίδια Au/SiO<sub>2</sub> [159] χαμηλότερα από 5 nm έδειξε πολύ καλά καταλυτικά αποτελέσματα, και εν συνεχεία αυτών των αποτελεσμάτων ο Hutching[160] και Haruta [161] με τα αποτελέσματά τους άλλαξαν την γνώμη της επιστημονικής κοινότητας για το χρυσό. Το χαρακτηριστικό του χρυσού είναι ότι είναι μη διαβρωτικό και δεν οξειδώνεται.

Η υπάρχουσα έρευνα [162] δείχνει πως επηρεάζει η μέθοδος παρασκευής τα χαρακτηριστικά των υποστηριζόμενων καταλυτών χρυσού. Αυτό επομένως επηρεάζει κα την καταλυτική δραστικότητά τους. Προσεγγιστικά κάποιες εργασίες έχουν αναφερθεί σε πολλές μεθόδους παρασκευής και διαφορετικούς τομείς εφαρμογής [163] [164][165][166][167].

Το υλικό υποστήριξης αυξάνει την θερμική σταθερότητα του καταλύτη και περιορίζει το κόστος. Επίσης βελτιώνει την ειδική επιφάνεια και επιτυγχάνεται υψηλή διασπορά των ενεργών ομάδων. Όλοι αυτοί οι παράγοντες είναι σημαντικοί στην παραγωγή καταλυτών που έχουν κύριο χαρακτηριστικό την υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα.

# 1.4.2. Νανοσωματίδια πλατίνας(Pt NPs)

Ο Pt (Εικόνα 1-18), είναι ένα πολύτιμο μέταλλο με εξαιρετικές καταλυτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και ανθεκτικό στη διάβρωση.



Εικόνα 1-18 Χημικά στοιχεία Ρt και μεταλλικός Ρt

Οι μορφές του λευκοχρύσου και τα νανοσωματίδια του κράματος μπορούν να ελεγχθούν τόσο από θερμοδυναμικούς όσο και από κινητικούς παράγοντες, οι οποίοι υπαγορεύονται τόσο από τις εγγενείς δομικές ιδιότητες του Pt όσο και από τις παραμέτρους της αντίδρασης όπως ο διαλύτης, ο παράγοντας κάλυψης και ο αναγωγικός παράγοντας. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια σχηματίζουν πτυχές για να ελαχιστοποιούν την επιφανειακή ενέργεια και το συνολικό πλεόνασμα της ελεύθερης ενέργειας. Οι μελέτες έδειξαν ότι η συγκέντρωση πλατίνας στο φλοιό της Γης είναι 1-5 μg / kg (IPCS, 1991). Μια πιο πρόσφατη μελέτη ανέφερε μέση συγκέντρωση 2,7 μg / kg [168]. Η πρωταρχική ανθρωπογενής χρήση του Pt στο περιβάλλον είναι η χρήση της σε καταλυτικούς μετατροπείς στα αυτοκίνητα [169] [170].

Οι εμπορικές πηγές λευκοχρύσου είναι από θειούχα και αρσενιδικά μέταλλα και, όλο και περισσότερο, ανακυκλώνονται αυτά τα μέταλλα. Η κύρια πηγή Pt στο περιβάλλον είναι η απελευθέρωση από καταλύτες οχημάτων και οι συγκεντρώσεις πλατίνας κοντά σε αυτοκινητόδρομους και αστικές περιοχές αυξάνονται σταδιακά. Στο εμπόριο, η μορφή λευκοχρύσου είναι κυρίως σύμπλοκα ένταξης, συνηθέστερα με χλώριο ως υποκαταστάτες, ενώ ο Pt που απελευθερώνεται από τους καταλύτες αυτοκινήτων είναι μεταλλικός ή οξειδωμένος.

Η αναζήτηση νέων λειτουργικών υλικών είναι ένα από τα καθοριστικά χαρακτηριστικά της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, ιδιαίτερα τα νανοσωματίδια Pt, μπορούν να διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλές πρακτικές εφαρμογές. Τόσο οι χημικές όσο και οι φυσικές ιδιότητές τους βρέθηκαν να είναι εξαιρετικές και, σε πολλές περιπτώσεις, μη αναμενόμενες για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Τα νανοσωματίδια Pt παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω των ειδικών ιδιοτήτων τους σε πολλούς τομείς έρευνας, όπως η καταλυτική μερική οξείδωση, υδρογόνωση και αφυδρογόνωση μιας ποικιλίας σημαντικών μορίων που είναι απαραίτητα σε πολλές βιομηχανικές πορείες και οι εφαρμογές σε οπτικές συσκευές. Έχουν εφαρμοστεί ευρέως σε χημικές, πετρελαιοχημικές, φαρμακευτικές, ηλεκτρονικές βιομηχανίες και αυτοκινητοβιομηχανίες[171–173]. Πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των σύγχρονων υλικών για ηλεκτρονικά, οπτικές, χημικές αντιδράσεις και άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας εξαρτώνται στενά από τη διεργασία παραγωγής.

Η σύνθεση και η επεξεργασία των νανοσωματιδίων Pt δημιουργούν μια σειρά δυσκολιών, ιδιαίτερα όσον αφορά την δραστικότητα και την συσσωμάτωση. Η αξιοσημείωτη δραστικότητα των νανοσωματιδίων Pt, που τα καθιστά δυνητικά υποψήφια, για παράδειγμα, ως καταλύτες, συνδέεται με το υψηλό κλάσμα των επιφανειακών ατόμων σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά . Σε ορισμένες εφαρμογές απαιτείται ομοιόμορφη διασπορά νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματιδίων Pt συνήθως παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από την αντίστοιχη φάση όγκου λόγω του πεπερασμένου μεγέθους τους ή ισοδύναμα με το μεγάλο κλάσμα των ατόμων που βρίσκονται κοντά ή στην επιφάνεια των σωματιδίων, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στις δομικές και χημικές ιδιότητες ενός σύνθετου συστήματος. Λόγω του πιθανού τεχνολογικού ενδιαφέροντος των νανοσωματιδίων Pt, η σύνθεση και η μελέτη των νανοσωματιδίων είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας τα τελευταία χρόνια[174,175].

Για παράδειγμα, η ενισχυμένη δραστικότητα των νανοσωματιδίων Pt παίζει σημαντικό ρόλο στη καταλυτική μείωση των ρύπων που εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα [176,177]. Ειδικότερα, αυτές οι μελέτες των νανοδομημένων υλικών δείχνουν ισχυρή εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από το μέγεθος και το σχήμα. Για παράδειγμα, η επίδραση του μεγέθους στην καταλυτική απόδοση είναι γνωστή και η επίδραση στην κατάλυση μεταλλικών νανοσωματιδίων βρίσκεται υπό διερεύνηση. Επίσης η σταθερότητα των νανοσωματιδίων Pt έχει μεγάλη σημασία για την ανάπτυξη αποδοτικών και ανθεκτικών μεμβρανών κυψελών καυσίμου [178,179] και η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Pt είναι υπεύθυνη για τη μείωση της ηλεκτροχημικής δραστικότητας της επιφάνειας που μειώνει την απόδοση των κυψελών καυσίμου [180]. Συνοπτικά τα τελευταία χρόνια, με τις αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες και την επιτάχυνση της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων, υπάρχουν αναδυόμενα ερευνητικά ενδιαφέροντα για την ανάπτυξη νέας τεχνολογίας που χρησιμοποιεί εναλλακτικές πηγές ενέργειας εκτός από τα ορυκτά καύσιμα, ιδιαίτερα το υδρογόνο στη μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (ανταλλακτική μεμβράνη) κυψελών καυσίμου (PEMFC) για αυτοκίνητα.

Ο Pt αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στη σύνθεση μονοδιεσπαρμένων και καλά καθορισμένων δομημένων νανοσωματιδίων Pt με μεγέθη που κυμαίνονται από 1, 2 έως αρκετά nm. Είναι σαφές ότι η χημική μέθοδος είναι σχετικά εύκολη και φθηνή, με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος να μπορεί να παράγει νανοσωματίδια με καλύτερο έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων, του σχήματος, της κατανομής μεγέθους και της χημικής σύνθεσης. Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι με τη μέθοδο FSP δεν υπάρχουν αρκετές εργασίες για να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα. Ωστόσο η προοπτική τέτοιων νανοσωματιδίων Pt είναι πολύ ελπιδοφόρα, διότι αυτά τα υλικά θα βρουν πολλές σημαντικές εφαρμογές που συμπεριλαμβάνουν τη χρήση τους ως καταλύτες σε κελιά καυσίμου, αισθητήρες κλπ.

# 1.4.3. Νανοσωματίδια αργύρου(Ag NPs)

Το ενδιαφέρον για την εφαρμογή των σωματιδίων Ag (Εικόνα 1-19) είναι στο επίκεντρο λόγω διαφόρων συμπεριφορών και επειδή έχουν μοναδικές φυσικές, χημικές, βιολογικές και καταλυτικές ιδιότητες[181].



Εικόνα 1-19 Χημικά στοιχεία Ag και μεταλλικός Ag

Ακόμα είναι γνωστό ότι βρίσκουν εφαρμογή λόγω των ιδιοτήτων τους στα όρια τοξικότητας, στην επιφάνεια συντονισμού των πλασμονίων [182,183] και στην ηλεκτρική αντίσταση. Βασιζόμενοι στα πιο πάνω στο παρόν υποκεφάλαιο θα αναφερθούμε στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων και στις εφαρμογές τους σαν αντιμικροβιακά [184,185], αντικαρκινικά σκευάσματα [186,187], στις ηλεκτρονικές συσκευές [188,189] και τέλος στην απορρύπανση του νερού[190]. Στις πλασμονικές ιδιότητες των νανοσωματιδία έχουν μεγάλη απορρόφηση στο υπεριώδες φως σε σχέση με τα μικρού μεγέθους. Ωστόσο οι θερμοδυναμικές τους ιδιότητες επηρεάζονται από το μέγεθος των σωματιδίων[191].

Για τις πιθανές εφαρμογές των νανοσωματιδίων του αργύρου, η γνώση των ιδιοτήτων τους είναι μονόδρομος, όπως και τα θετικά και τα αρνητικά της χρήσης τους για να γνωρίζουμε και την επίδρασή τους στο περιβάλλον. Πολλές προσπάθειες έγιναν για να ερευνηθούν τα οφέλη σε διάφορες εφαρμογές, αλλά από την αντίθετη μεριά πολλοί ερευνητές μελέτησαν και τις δυσμενείς επιδράσεις των νανοσωματιδίων αργύρου.

#### 1.4.4. Νανοσωματίδια Παλλαδίου(Pd NPs)

Οι ανθρωπογενείς ενεργειακές απαιτήσεις, σε συνδυασμό με τη συνεχή αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, έχουν προκαλέσει μια κρίσιμη ανάγκη για τη χρήση μη ορυκτών καυσίμων. Οι βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις, όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η ενέργεια κυμάτων και οι κυψέλες καυσίμου, επιδιώκονται σταδιακά [192,193]. Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται πρωτοπόρα εναλλακτική τεχνολογία πράσινης ενέργειας με εφαρμογές που εκτείνεται σε πολλές περιοχές, όπως μεταφορά, φορητή ισχύ και στατική παραγωγή ενέργειας[180,194,195]. Σήμερα, κυριαρχούν οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση τον Pt, αλλά είναι ακριβοί και περιορισμένοι. Ως εναλλακτική λύση, είναι ο σχεδιασμός ιδιαίτερα δραστικών και σταθερών καταλυτών με τη χρήση νανοϋλικών Pd(Εικόνα 1-20) και νανοϋλικών με βάση το Pd [196–198].Το Pd είναι γνωστό για την υψηλή του απόδοση για το υδρογόνο, γεγονός που διευκολύνει την ευρεία χρήση των νανοϋλικών Pd ως πρωτογενείς καταλύτες, που περιλαμβάνουν μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, ιδιαίτερα στην σύνθεση της οργανικής σύζευξης, [199,200] την ανίχνευση υδρογόνου, καθαρισμό και αποθήκευση.



Εικόνα 1-20 Χημικό στοιχείο Pd και μεταλλικό Pd

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι αν και η σχετική τιμή του Pd σε σύγκριση με το Pt είναι χαμηλότερη, η τιμή του Pd παραμένει πάνω από τα αποδεκτά επίπεδα για εμπορικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Αναμένεται ότι καθώς το ενδιαφέρον για τις εφαρμογές των υλικών του Pd θα ενταθεί, το κόστος του μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω, [201]. Παρ 'όλα αυτά, η αντικατάσταση του σπάνιου ευγενούς μετάλλου Pt με πιο άφθονα υλικά είναι ένα κρίσιμο βήμα στην ανάπτυξη βιώσιμων καταλυτών. Μέσω της χρήσης διαφορετικών τεχνικών σύνθεσης, τα νανοϋλικά βασισμένα σε Pd έχουν τη δυνατότητα να παράσχουν καλύτερες και οικονομικά αποδοτικές λύσεις για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις των σημερινών και εξελισσόμενων ηλεκτροχημικών εφαρμογών, συγκεκριμένα την ανάπτυξη οικονομίας υδρογόνου.

Οι αποτελεσματικές μεθοδολογίες που αποσκοπούν στη μείωση της χρήσης του Pd στην ηλεκτροχημεία με ενισχυμένη καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα ερευνούνται επίσης. Αυτό το θέμα αναθεώρησης ευθυγραμμίζεται πλήρως με την τρέχουσα έντονη έρευνα και ανάπτυξη τεχνολογιών κυψελών καυσίμου υψηλής απόδοσης για την οικονομία υδρογόνου. Οι τεχνολογίες κελιών καυσίμου του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE) έχουν πρόσφατα θεσπίσει σημαντικά ορόσημα για την καθοδήγηση των αναδυόμενων τεχνολογιών των κυψελών καυσίμου, όπως είναι ο στόχος ανθεκτικότητας των 5000 ωρών με απώλεια απόδοσης μικρότερη από 10%, κόστος από 40 δολάρια ανά κιλοβατώρα, με μειωμένη περιεκτικότητα σε μέταλλο της ομάδας του λευκόχρυσου και στόχο φόρτωσης 0,125 g kW<sup>-1</sup> έως το 2020.

Σε συνάρτηση με τις εξελίξεις που αποσκοπούν στη μετάβαση αυτών των καινοτόμων τεχνολογιών στην αγορά, η ζήτηση για αποτελεσματικούς καταλύτες με βάση το Pd θα αυξηθεί αναμφίβολα. Η πρόθεση αυτής της κριτικής αναθεώρησης είναι να χρησιμεύσει ως χρήσιμη αναφορά για να διευκολυνθεί η περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη σε αυτόν τον σημαντικό τομέα.

Κατά την τελευταία δεκαετία, ο αριθμός των αναφορών στη βιβλιογραφία που διερευνούν τις καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων με διάφορες καλά καθορισμένες δομές έχει αυξηθεί σημαντικά. Μεταξύ των ομάδων, με σημαντική συνεισφορά στην κατανόηση των σχέσεων δομής-δραστικότητας έχουν γίνει από τους Xia et al., [202] Burda et al., [203] Narayanan et al., [204] και Niu et al [205].

Το Pd είναι γνωστό για την αξιοσημείωτη ικανότητα απορρόφησης/προσρόφησης υδρογόνου και χρησιμοποιείται ευρέως ως πρωταρχικός καταλύτης για τη μείωση των ρύπων των αυτοκινήτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, των αντιδράσεων υδρογόνωσης, του καθαρισμού του υδρογόνου, των ρωγμών πετρελαίου και μιας μεγάλης ποικιλίας ηλεκτροχημικών εφαρμογών. Αυτό το υποκεφάλαιο έχει αναλύσει και συγκρίνει μια σειρά μεθόδων για τη σύνθεση των νανοϋλικών με βάση το Pd, καθώς και τις επιπτώσεις των διαστάσεων, μορφολογιών και συνθέσεων. Οι μέθοδοι κατασκευής που περιγράφονται περιλαμβάνουν τεχνικές φυσικής σύνθεσης, υδροθερμικές μεθόδους, ηλεκτροχημική εναπόθεση και άλλες μεθόδους, όπως εναπόθεση με ηλεκτρόδια, μικρογαλακτώματα , φωτοχημικά υποβοηθούμενη σύνθεση και τεχνολογία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας.

Ο σχεδιασμός και η εφαρμογή των νανοϋλικών υψηλής απόδοσης Pd αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά κατά την επόμενη δεκαετία. Με τις αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες και την επιτάχυνση της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων, θα υπάρξει σημαντική ζήτηση για την ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών περιβαλλοντικής αποκατάστασης, καθώς και για την παραγωγή εναλλακτικών συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας. Στον τομέα της βιοϊατρικής, η αυξανόμενη ανάγκη για ποσοτική ανίχνευση και παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο, θα βοηθήσει στην εμφάνιση καινοτόμων συσκευών. Ωστόσο, πρέπει να επιλυθούν ορισμένες προκλήσεις πριν από την ευρεία εμπορική εφαρμογή των νανοϋλικών με βάση το Pd.

Το κύριο μειονέκτημα του Pd, όπως και του Pt, είναι το υπερβολικό κόστος του. Τα τελευταία χρόνια, η τιμή του Pd έχει αυξηθεί και αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται καθώς το ενδιαφέρον για αυτό το υλικό αυξάνεται. Εξαιτίας αυτού, υπάρχει επείγουσα ανάγκη για το σχεδιασμό προηγμένων καταλυτών ώστε να μειωθεί η απαιτούμενη ποσότητα ευγενών μετάλλων, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη δραστικότητα και τη σταθερότητά τους. Τα ζητήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη δημιουργία νέων νανοϋλικών με βάση το Pd περιλαμβάνουν (i) έλεγχο μεγέθους για την επίτευξη βέλτιστων δραστικών θέσεων, (ii) έλεγχο μορφής για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης για αποτελεσματική προσαρμογή των γεωμετριών σύνθετων καταλυτών, (iii) βελτιστοποίηση των διμεταλλικών και τριμεταλλικών δομών και αρχιτεκτονικών για την ενίσχυση της δραστικότητας και της σταθερότητας, (iv) καθιέρωση των θεμελιωδών συσχετισμών μεταξύ σύνθεσης, δομής και δραστικότητας των νανοϋλικών Pd δημιουργία και σχεδιασμό καταλυτών υψηλής απόδοσης, (v) ανακάλυψη νέων υλικών υποστρώματος με υψηλή αγωγιμότητα, χημική και μηχανική σταθερότητα και επιφάνεια και (vi) καθιστώντας δυνατή την ομοιόμορφη κατανομή των καταλυτών με βάση το Pd σε υλικά υποστήριξης για περαιτέρω βελτίωση της αποτελεσματικότητας.

Η μορφή, το μέγεθος, η αρχιτεκτονική, η σύνθεση και η μικροδομή των νανοϋλικών με βάση το Pd είναι οι βασικές παράμετροι στον προσδιορισμό και την ενίσχυση της λειτουργικότητάς τους και των πιθανών εφαρμογών τους. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του Pd μπορούν να συντονιστούν συγκεκριμένα ελέγχοντας μία ή περισσότερες από τις προαναφερθείσες παραμέτρους. Η περαιτέρω πρόοδος στις καινοτόμες τεχνικές σύνθεσης θα οδηγήσει αναμφισβήτητα στην ανακάλυψη πρόσθετων μοναδικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών με βάση το Pd και στη συνέχεια σε εφαρμογές που θα συνεχίσουν να ωφελούν τη βιομηχανία, το περιβάλλον και την κοινωνία γενικότερα.

### 1.5. Εφαρμογές των νανοσωματιδίων της Παρούσας Διδακτορικής διατριβής

### 1.5.1. Αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος

Με τη συνεχιζόμενη αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας απαιτούνται βιώσιμες πηγές ενέργειας για να μειωθεί η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και άλλους ρύπους [206,207]. Μεταξύ των διαφόρων γνωστών ενεργειακών φορέων, το υδρογόνο, ένας από τους κορυφαίους φορείς ενέργειας που συνδέει πολλές πηγές ενέργειας με διαφορετικούς τελικούς χρήστες για «κινητές εφαρμογές» έχει αναγνωριστεί ως ένας ασφαλής και καθαρός φορέας ενέργειας [208–210].

Ωστόσο, η χρήση των κελιών καυσίμου για την αποθήκευση και την απελευθέρωση υδρογόνου είναι ευρέως διαδεδομένη και γνωστή και αποτελεί πρόκληση για τις νέες τεχνολογίες ως προς την οικονομία που βασίζεται στην ενέργεια με βάση το υδρογόνο. Ορισμένα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου, όπως δοχεία κρυογονικών υγρών / αερίων, δοχεία αερίου υψηλής

πίεσης, πορώδη υλικά όπως ζεόλιθοι, νανοσωλήνες άνθρακα, μεταλλικά οργανικά πλέγματα κ.ο.κ., έχουν κάποια μειονεκτήματα ως προς την ασφάλεια (υψηλή πίεση ή χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλή ογκομετρική και βαρυμετρική πυκνότητα υδρογόνου) [208,211,212].

Μέχρι τώρα, τα συστήματα που διερευνώνται περισσότερο ήταν ομογενείς καταλύτες για την αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος(FA) (Εικόνα 1.20). Η εκλεκτική αφυδρογόνωση του FA χωρίς παραγωγή CO με χρήση ομογενών καταλυτών σε σχεδόν θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει αναφερθεί από τους Beller, Laurenczy, από το εργαστήριό μας και από άλλους[213–217]. Πρόσφατα, οι τελευταίοι τεχνολογικοί καταλύτες παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστικότητα κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, αποδίδοντας υδρογόνο υψηλής ποιότητας χωρίς ή με χαμηλή συγκέντρωση CO<sub>2</sub> από την αφυδρογόνωση του FA[218,219].



Εικόνα 1-21 Δομή Μυρμηκικού Οξέος

Έτσι σε αυτό το υποκεφάλαιο θα συζητηθούν οι πρόσφατες εργασίες στη χρήση του FA για την αποθήκευση χημικού υδρογόνου με έμφαση στην αφυδρογόνωσή του από ετερογενείς καταλύτες.

### 1.5.1.1. Μυρμηκικό οξύ (ΗCOOH)

Το μυρμηκικό οξύ (HCOOH) είναι από τα κύρια προϊόντα στη διεργασία παραγωγής βιομάζας (Εικόνα 1-21). Αξίζει να αναφερθεί ότι είναι μη τοξικό και μπορεί να μετατραπεί με ασφάλεια σε υδρογόνο και ο λόγος είναι η μη αναφλεξιμότηταά του [220]. Το HCOOH περιέχει 4,4 wt% (53 g L<sup>-1</sup>) υδρογόνο[221].



Εικόνα 1-22 Πηγές βιομάζας[222]

Το υδρογόνο που βρίσκεται στο FA μπορεί να απελευθερωθεί μέσω μιας καταλυτικής αντίδρασης αφυδρογόνωσης (Εξίσωση 1.1). Εντούτοις, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οποίο είναι ένα δηλητήριο για τους καταλύτες των κελιών καυσίμου, μπορεί επίσης να δημιουργηθεί μέσω μιας ανεπιθύμητης οδού αφυδρογόνωσης (Εξίσωση 2), και αυτό μπορεί να γίνει ανάλογα με τις τιμές pH των διαλυμάτων, το είδος των καταλυτών και τη θερμοκρασία αντίδρασης [26-28] Μόνο τα αέρια προϊόντα (H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>) που σχηματίζονται από την αφυδρογόνωση του FA (Εξίσωση 1.2), χωρίς παραγωγή και συσσώρευση παραπροϊόντων, προσφέρουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων φορέων υδρογόνο .

Η διάσπαση του μυρμηκικού οξέος μπορεί να ακολουθήσει δύο πιθανούς δρόμους:

HCOOH (I) → H<sub>2</sub>(g) + CO<sub>2</sub>(g) ( $\Delta$ G<sub>298</sub> = -48.4 kJ mol<sup>-1</sup>) (Εξίσωση 1.1)

HCOOH (I) → H<sub>2</sub>O (I) + CO (g) ( $\Delta G_{298} = -28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Εξίσωση 1.2)

### 1.5.1.2. Ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών για αφυδρογόνωση μυρμηκικού οξέος

Η αφυδρογόνωση του FA παρουσία ετερογενών καταλυτών αναφέρθηκε καταρχάς από τον Sabatier το 1912[223,224]. Έκτοτε αυτή η αντίδραση χρησίμευσε ως μια βολική πρότυπη
αντίδραση για να δοκιμαστούν διάφορες θεωρίες κατάλυσης επί των επιφανειών ετερογενών καταλυτών [225]. Η Rienäcker διερεύνησε συστηματικά την αφυδρογόνωση ατμών FA σε σύρματα Cu, Ag, Au, CuAu και AgAu υπό κανονική πίεση. Σε σύγκριση με τα καθαρά μέταλλα, τα διμεταλλικά κράματα εμφάνισαν ταχύτερο ρυθμό αντίδρασης. Αργότερα, οι Rienäcker et al. μελέτησαν τη δράση πολλών τύπων ετερογενών καταλυτών, κυρίως μετάλλων και κραμάτων μετάλλων, όπως Fe, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt και Au, για την αφυδρογόνωση του FA [226].

To 1950 διερευνήθηκε συστηματικά η αφυδρογόνωση του FA πάνω σε κράματα Ni, Cu και NiCu [227]. Διαπιστώθηκε ότι το καθαρό Ni παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα στους 253 ° C με ρυθμό παραγωγής αερίου 20 mL min<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, ενώ δεν δόθηκε πληροφόρηση σχετικά με την καθαρότητα του αερίου προϊόντος. Το 1979, αναφέρθηκε η αφυδρογόνωση του FA σε Cu (100) με φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) [228]. Ένα σταθερό στρώμα μυρμηκικού οξέος σχηματίστηκε στους 127 °C, το οποίο αφυδρογονώνεται σε H<sub>2</sub> και CO στους 152-227 °C.

Ακόμα διερευνήθηκε η προσρόφηση και η αντίδραση του FA στην καθαρή και με Κ επιφάνεια του Pd (100). Αποδείχθηκε ότι το FA στην καθαρή επιφάνεια Pd (100) αποικοδομείται κάτω από 73 °C για να δώσει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> χωρίς σχηματισμό μυρμηκικού νατρίου στην επιφάνεια [229]. Εντούτοις, για το K που προωθείται στην επιφάνεια του Pd (100), το προσρροφημένο κάλιο οδήγησε στο σχηματισμό HCOOK στην επιφάνεια του Pd πάνω από 127 °C. Τα προϊόντα της διάσπασης ήταν και CO<sub>2</sub>, αλλά και CO σε ίσες ποσότητες, οι οποίες σταθεροποιήθηκαν έντονα με κάλιο.

Παρόλο που επιτεύχθηκε εξαιρετική δραστικότητα και αφυδρογόνωση στις πρώτες εργασίες, οι περισσότερες μελέτες για την αφυδρογόνωση του FA πραγματοποιήθηκαν στην αέρια φάση και οι αντιδράσεις απαιτούν θέρμανση πάνω από 100 ° C[219,229–232]. Επιπλέον, αυτές οι μελέτες σπάνια επικεντρώθηκαν στην βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου. Δεδομένου της χαμηλή εκλεκτικότητας σε H<sub>2</sub> υπό τέτοιες συνθήκες και η πολυπλοκότητα στη δημιουργία μιας συσκευής παραγωγής υδρογόνου δεν ήταν επαρκείς για εφαρμογές σε κελιά καυσίμου, έτσι η ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών για την αφυδρογόνωση υγρής φάσης FA είναι πολύ σημαντική. Έχουν υπάρξει αρκετές αναφορές ετερογενών καταλυτών για την αφυδρογόνωση υδατικού FA που επικεντρώνονται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες δραστικότητας και εκλεκτικότητας ως προς H<sub>2</sub> όμως δεν έχει γίνει σχετική έρευνα με τα νανοσωματίδια που παράγονται με την διεργασία Πυρόλυσης Φλογας και την παραγωγή υδρογόνου από αυτά (Πίνακας 1-2).

Καταλύτης	Θερμοκρασία[°C]	TOF [h-1]	Παραγωγή CO	Αναφορές
Pd/C	25	64	No	[233]
Au/ZrO <sub>2</sub>	50	1590₃	No	[234]
Pd/MSC-30	50	2623	No	[235]
Pd-B/C	30	1184 <sub>a,b</sub>	No	[236]
dAu/C-CeO2	92	227	<140 ppm	[237]
Pd/basic resin	75	820	<5 ppm	[238]
PdAg/basic resin	75	1900	<5 ppm	[238]
Ag@Pd/C	20	125ь	No	[239]
	90	626ь	84 ppm	[239]
AuPd/ED-MIL-101	90	106	-	[240]
Pd/NH2	32	214	<5 ppm	[241]
-MIL-125				
AgPd/MIL-101	80	848	No	[242]
Ag18Pd82@ZIF-8	80	580	No	[243]
Ag0.1Pd0.9/rGO	25	105a	No	[244]
Au@Pd/N-mrGO	25	89a	No	[245]
(Co6)Ag0.1Pd0.9/RGO	50	2739	No	[219]
PtRuBiOx	80	312	No	[246]
PdAuEu/C	92	387	<100 ppm	[247]
Co0.30Au0.35Pd0.35/C	25	80a	No	[248]
CoAuPd/DNA-rGO	25	85₃	No	
Ni0.40Au0.15Pd0.45/C	25	<b>12</b> a	No	
PdNi@Pd/GNs-CB	25	150a	No	[249]

MCM41-Si-(CH2)2PPh2/Ru-mTPPTS	110	2780	<3 ppm	[250]
Pd-S-SiO2	85	719	No	[251]

#### 1.5.1.2.1. Μονομεταλλικοί καταλύτες

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί αρκετές εργασίες σχετικά με τα νανοσωματίδια μονομεταλλικών ευγενών μετάλλων (NPs) που υποστηρίζονται σε διάφορα υλικά ως καταλύτες για την αφυδρογόνωση του FA σε υδατικό διάλυμα [233–236]. Αναφέρθηκε η χρήση νανοσωματιδίων Au εγκλεισμένων σε νανοσφαιρίδια διοξειδίου του πυριτίου που λειτουργούν με αμίνη ως σταθερός μονομεταλλικός νανοκαταλύτης για την αφυδρογόνωση υδατικού FA [252]. Έτσι το υλικό Au@SiO<sub>2</sub> με αμίνη έδειξε υψηλή καταλυτική δραστικότητα και πλήρη εκλεκτικότητα για αφυδρογόνωση FA σε H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> στους 90 ° C.

Είναι ενδιαφέρον ότι η παρουσία αμίνης στα σφαιρίδια σίλικας μπορεί να κάνει τα νανοσωματίδια Au πολύ δραστικά, ενώ τα νανοσωματίδια Au που υποστηρίζονται σε σίλικα που δεν λειτουργούν με αμίνη ήταν ανενεργά για αυτή την αντίδραση, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε ισχυρή αλληλεπίδραση μεταλλικού κέντρου, οργανικού μορίου και υλικού υποστήριξης (SMMSI). Έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες υπό διάφορες αναλογίες Au (~ 1.8 nm) που διασκορπίζονται σε υλικό υποστήριξης ZrO<sub>2</sub> θα μπορούσαν να αφυδρογονώσουν εκλεκτικά το μίγμα FA-αμίνης [234]. Η αντίδραση, καταλυόμενη από Au / ZrO<sub>2</sub>, ήταν εξαιρετικά αποτελεσματική με εκλεκτικότητα 100% προς υδρογόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος και με υψηλό αριθμό TOF 1590 h<sup>-1</sup> στους 50 °C.

Καλά διεσπαρμένα νανοσωματίδια Pd (2,3 ± 0,4 nm) εναποτιθέμενα με υδροξείδιο του νατρίου σε νανοπορώδη άνθρακα MSC-30, έδειξαν ότι το προκύπτον υλικό Pd / MSC-30 παρουσίασε αξιοσημείωτα υψηλή καταλυτική δραστικότητα και πλήρη εκλεκτικότητα προς την αφυδρογόνωση του FA σε ένα σύστημα μυρμηκικού νατρίου (SF) χωρίς ανεπιθύμητη μόλυνση από CO, υπό ήπιες συνθήκες.

Να σημειωθεί ότι οι αριθμοί TOF έφθασαν στην υψηλή τιμή των 2623 h<sup>-1</sup> στους 50 ° C. Ακόμη και σε θερμοκρασία 25 °C, η πλήρης αφυδρογόνωση του FA με TOF 750 h<sup>-1</sup> μπορεί εύκολα να επιτευχθεί. Πιο πρόσφατα, οι Jiang et.al. παρουσίασαν μια εργασία σχετικά με νανοσωματίδια Pd (Pd-B) με πρόσμιξη μεταλλοειδούς για αποτελεσματική παραγωγή H<sub>2</sub> από υδατικό διάλυμα FA-SF σε συνθήκες περιβάλλοντος, από τα οποία η τιμή TOF έφτασε τα 1184 h<sup>-1</sup> <sup>1</sup> 130 °C[236]. Επιπλέον, η χαμηλότερη φόρτωση του καταλύτη Pd-B / C σε CO σε σύγκριση με το Pd / C που ανιχνεύθηκε με μέτρηση ATR-IR υψηλής ευαισθησίας, συσχετίζεται με αυξημένη παραγωγή υδρογόνου στην πρώτη περίπτωση.

Το μυρμηκικό οξύ αναγνωρίστηκε ως φιλικό προς το περιβάλλον υλικό αποθήκευσης υδρογόνου όχι μόνο λόγω της εύκολης αποθήκευσης και της μη τοξικότητάς του αλλά και λόγω της εκλεκτικότητάς του στην αφυδρογόνωση παρέχοντας μοναδικά αέρια προϊόντα H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, το CO<sub>2</sub> μπορεί να υδρογονωθεί καταλυτικά πάλι σε μυρμηκικό οξύ υπό ήπιες συνθήκες, απεικονίζοντας ένα κύκλο αποθήκευσης CO<sub>2</sub>-μηδενικού υδρογόνου [217,218]. Τα τελευταία χρόνια, η ταχεία ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης άνοιξε την ευκαιρία για πλήρη χρήση των πλεονεκτημάτων αυτών. Έχει αναφερθεί ένας μεγάλος αριθμός εξαιρετικά δραστικών και ανθεκτικών ετερογενών καταλυτών, οι οποίοι θα μπορούσαν να αφυδρογονώσουν εκλεκτικά το υδατικό FA σε H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> σε κατάλληλη θερμοκρασία. Επιπλέον, έγιναν εντατικές προσπάθειες για τη διερεύνηση και την ανάπτυξη οικονομικώς αποθήκευσης υδρογόνου καταλυτών μη ευγενών μετάλλων, οι οποίοι είναι σημαντικοί για την εφαρμογή της αποθήκευσης υδρογόνου ως παγκόσμια ενεργειακή λύση.

Συνοψίζοντας η αφυδρογόνωση του FA/SF για την παραγωγή υδρογόνου δεν έχει μελετηθεί για σωματίδια που παράγονται με την διεργασία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας. Παρόλα αυτά, μέχρι σήμερα, τα περιγραφόμενα συστήματα και τεχνικές καταλυτών σχεδιάζονται ακόμη για διαδικασίες μικρής κλίμακας. Απαιτούνται περαιτέρω ερευνητικές προσπάθειες για να σημειωθεί πρόοδος, ιδίως για τις εφαρμογές στη μετακίνηση.

#### 1.5.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού (H<sub>2</sub>O)/μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH)

Τα ζητήματα ενέργειας και περιβάλλοντος σε παγκόσμιο επίπεδο αποτελούν σημαντικά θέματα. Είναι απαραίτητο να κατασκευαστούν συστήματα καθαρής ενέργειας για την επίλυση αυτών των προβλημάτων. Το υδρογόνο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σύστημα επειδή είναι μια απόλυτα καθαρή ενέργεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου. Επιπλέον το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε χημικές βιομηχανίες, για παράδειγμα μεγάλη ποσότητα υδρογόνου καταναλώνεται στη βιομηχανική σύνθεση αμμωνίας. Προς το παρόν το υδρογόνο παράγεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα όπως φυσικό αέριο με αναμόρφωση ατμού.

CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$\rightarrow$$
 CO + 3H<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.3)

#### $CO + H_2O → CO_2 + H_2$ (Εξίσωση 1.4)

Σε αυτή τη διεργασία, τα ορυκτά καταναλώνονται και εκπέμπεται το CO<sub>2</sub>. Κύριος στόχος της έρευνας είναι το υδρογόνο που πρέπει να παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας φυσική ενέργεια όπως το φως του ήλιου, αν σκεφτεί κανείς τα προβλήματα που προκύπτουν για το περιβάλλον από την παραγωγή ενέργειας. Ως εκ τούτου, επιδιώχθηκε η επίτευξη παραγωγής υδρογόνου από το νερό με τη χρήση ηλιακού φωτός. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση ηλιακού φωτός

- Ηλεκτρόλυση νερού και ταυτόχρονη χρήση ηλιακού φωτός, παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας.
- (2) Αναμόρφωση της βιομάζας
- (3) Φωτοκαταλυτική ή φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού (τεχνητή φωτοσύνθεση).

Το χαρακτηριστικό σημείο για την διάσπαση του νερού με τη χρήση κάποιου φωτοκαταλύτη που διασπείρεται σε σκόνη παρουσιάζεται στην Εικόνα 1-23.



Εικόνα 1-23 Διάσπαση του νερού με τη χρήση κάποιου φωτοκαταλύτη που διασπείρεται σε σκόνη

Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 1-23, ο διεσπαρμένος στο νερό καταλύτης σε μορφή σκόνης δέχεται ηλιακή ακτινοβολία, και αφού γίνει δεκτή αυτή η ακτινοβολία αρχίζει η παραγωγή υδρογόνου, την οποία θα εξηγήσουμε διεξοδικά πιο κάτω. Η διεργασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> έχει χαμηλή απόδοση και είναι ένα από τα μειονεκτήματα αυτής της διεργασίας. Ωστόσο αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτες Ζ-σχήματος [253,254].

Επιπλέον τα συστήματα φωτοκαταλυτων που βρίσκονται σε σκόνη έχουν το πλεονέκτημα λόγω της διασποράς τους για ευρεία εφαρμογή στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Έτσι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι μια αντίδραση που είναι βιώσιμη και οικολογική, καταδεικνύοντας ότι η χημεία βοηθά στην επίλυση ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων με τρόπο που οδηγεί σε μια επανάσταση στην ενέργεια.

Η ενέργεια των φωτονίων που προσπίπτει στο υλικό συνοδεύεται από μία αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω της διάσπασης του νερού όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1-24. Αυτή η αντίδραση είναι παρόμοια με τη φωτοσύνθεση που κάνουν και τα πράσινα φυτά και πρόκειται για ανοδικές αντιδράσεις. Ως εκ τούτου, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού θεωρείται ως μια τεχνητή φωτοσύνθεση και θεωρείται πολύ ελκυστικό θέμα στη χημεία. Από τη σκοπιά της αλλαγής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού διακρίνεται από τις αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης όπως η φωτο-οξείδωση οργανικών ενώσεων με τη χρήση οξυγόνου που μετατρέπεται σε χημική ενέργεια και οι οποίες θεωρούνται αντιδράσεις προς τα κάτω. Αυτή η αντίδραση προς τα κάτω θεωρείται ως φωτοευαίσθητη αντίδραση και έχει μελετηθεί εκτενώς με νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> [255,256].



Εικόνα 1-24 Φωτοσύνθεση από τα φυτά και φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού ως τεχνητή φωτοσύνθεση.

Το φαινόμενο Honda-Fujishima (Εικόνα 1-25) στη διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο TiO<sub>2</sub> αναφέρθηκε στις αρχές της δεκαετία του 1970 [257]. Όταν το TiO<sub>2</sub> ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία δημιουργούνται οπές και ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.24. Τα φωτο-επαγόμενα ηλεκτρόνια ανάγουν το νερό και σχηματίζουν H<sub>2</sub> στο ηλεκτρόδιο Pt, ενώ οι οπές οξειδώνουν το νερό για να σχηματίσουν O<sub>2</sub> στο TiO<sub>2</sub> με εφαρμογή εξωτερικής ενέργειας ή τη διαφορά του pH ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη στη κάθοδο και του ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Πολλοί ερευνητές είχαν μελετήσει τη διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρόδια και φωτοκαταλύτες ημιαγωγών. Ωστόσο δεν έχουν βρεθεί υλικά αποτελεσματικά για την διάσπαση του νερού σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας ακτινοβολία ορατού μήκους κύματος. Κατά συνέπεια, η μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων για διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτες θεωρήθηκε πολύ χαμηλή και η ερευνητική δραστηριότητα δεν εξελισσόταν γρήγορα. Ωστόσο την τελευταία δεκαετία νέα φωτοκαταλυτικά υλικά για την διάσπαση του νερού δημοσιεύονται το ένα μετά το άλλο. Παρόλο που η μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων με τη χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών σε σκόνη δε βρίσκεται το στάδιο της πρακτικής χρήσης, η έρευνα στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού εξελίσσεται συνεχώς και η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού εξακολουθεί να είναι μια πολύ δύσκολη διεργασία ακόμα και αν οι δημοσιεύσεις σε αυτόν το χώρο είναι πάρα πολλές και έχει δημοσιευθεί πληθώρα βιβλιογραφικών ανασκοπήσεων και βιβλίων σχετικά με τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού[258–263].



Εικόνα 1-25 Το φαινόμενο Honda-Fujishima στη διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο TiO2[257]





Για παράδειγμα από την παραπάνω Εικόνα 1-26 φαίνεται ότι το CdS έχει κατάλληλη θέση ζωνών, ενεργειακό χάσμα και απόκριση σε ορατό μήκος κύματος ακτινοβολίας, όμως δεν είναι ενεργό για τη διάσπαση του νερού σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>. Το S που βρίσκεται στο CdS οξειδώνεται ταχύτερα από το νερό από τις φωτο-επαγώμενες οπές και έτσι έχουμε την αποδέσμευση του καδμίου (Cd) (Εξίσωση 1.5) στο διάλυμα όπως φαίνεται και στην πιο κάτω εξίσωση[265].

$$CdS + 2h^+ → Cd^{2+} + S$$
 (Εξίσωση 1.5)

Αυτή η αντίδραση λέγεται διάβρωση και συμβαίνει συχνά στα μεταλλικά σουλφίδια. Το διοξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)( Εξίσωση 1.6) διαβρώνεται όταν έχουμε διέγερση του ενεργειακού χάσματος ακόμα και όταν αυτό είναι οξείδιο.

$$ZnO + 2h^+ \rightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2$$
 (Εξίσωση 1.6)

Ωστόσο το CdS είναι ένας εξαιρετικός φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H<sub>2</sub> υπό φωτισμό σε ορατό μήκος κύματος και παρουσία θυσιαστικού παράγοντα των οπών, στον οποίο θα αναφερθούμε εκτενέστερα και πιο κάτω. Από την άλλη πλευρά το WO<sub>3</sub> είναι ένας πολύ καλός φωτοκαταλύτης για την παραγωγή O<sub>2</sub> παρουσία ορατού μήκους κύματος ακτινοβολίας και παρουσία ενός δέκτη ηλεκτρονίων όπως για παράδειγμα  $Ag^+$  και  $Fe^{3+}$ , αλλά δεν είναι ενεργός στην παραγωγή  $H_2$  για το λόγο του ότι έχει χαμηλή ζώνη αγωγιμότητας. Η δομή της ζώνης έχει θερμοδυναμική απαίτηση αλλά αυτή δεν είναι πάντα επαρκής. Το ενεργειακό χάσμα ενός φωτοκαταλύτη που απορροφά στο ορατό μήκος κύματος θα πρέπει να είναι μικρότερο από 3 eV ( $\lambda > 415$  nm). Ως εκ τούτου κατάλληλη ζώνη είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό φωτοκαταλυτών που θα έχουν τη δυνατότητα να αποκρίνονται στο ορατό μήκος κύματος.

Συγκαταλύτες όπως οι Pt [266–268], NiO [269–271] και RuO<sub>2</sub> [272–274] τροποποιούν συνήθως ημιαγωγούς εισάγοντας ενεργές θέσεις για την παραγωγή H<sub>2</sub> επειδή η ζώνη αγωγιμότητας πολλών φωτοκαταλυτικών οξειδίων δεν είναι αρκετά υψηλά για την αναγωγή του νερού και για να παράγουν H<sub>2</sub> χωρίς καταλυτική βοήθεια. Ενεργές θέσεις 4-ηλεκτρονίων χρειάζονται για την οξείδωση του νερού και την παραγωγή O<sub>2</sub>. Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι οι συγκαταλύτες είναι περιττοί για τα φωτοκαταλυτικά οξείδια, επειδή η ζώνη σθένους είναι αρκετά βαθιά ώστε να οξειδώνει το νερό και να παράγει O<sub>2</sub>. Αυτό είναι χαρακτηριστικό σημείο των ετερογενών καταλυτών και το πως ξεχωρίζουν από τους ομογενείς καταλύτες για τους οποίους η οξείδωση 4 -ηλεκτρονίων για την παραγωγη O<sub>2</sub> από το νερό είναι μια αντίδραση που θεωρείται πρόκληση. Οι αντιδράσεις προς τα πίσω για την παραγωγή νερού από H<sub>2</sub>,O<sub>2</sub> και των ενδιάμεσων προϊόντων γίνονται πιο εύκολα λόγω μιας ανοδικής αντίδρασης. Συνεπώς για τις αντιδράσεις προς τα πίσω απαιτούνται κακές ιδιότητες για την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και του συγκαταλύτη.



Εικόνα 1-27 Συνθήκες παρασκευής ενός φωτοκαταλύτη TiO2.

Η Εικόνα 1-28 δείχνει πως οι διαδικασίες που υποδεικνύονται στην Εικόνα 1-28 επηρεάζονται από τις συνθήκες παρασκευής ενός φωτοκαταλύτη που στην προκειμένη περίπτωση περιγράφεται το TiO<sub>2</sub>. Ο φωτοκαταλύτης TiO<sub>2</sub> παρασκευάζεται με διάφορες μεθόδους, για παράδειγμα ξεκινώντας από μια πρόδρομη ένωση τιτανίου (τετρα-ισοπροποξείδιο) και με υδρόλυσή του παρασκευάζεται μια άμορφη φάση που είναι η TiO2.nH2O. Όταν το TiO2.nH2O θερμανθεί, οι φάσεις του αλλάζουν σταδιακά. Η φάση της ανατάσης και του ρουτιλίου αλλάζουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σταδιακά. Το ενεργειακό χάσμα της ανατάσης είναι 3.2 eV, ενώ του ρουτιλίου είναι 3 eV και αυτό δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή καθορίζει το ενεργειακό γάσμα ακόμα και αν η αργική σύνθεση είναι η ίδια. Αυτή η διαφορά στο ενεργειακό γάσμα των δυο φάσεων της τιτανίας οφείλεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Το επίπεδο στη ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης είναι υψηλότερο από αυτό του ρουτιλίου και αυτό οδηγεί στις διαφορετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες μεταξύ ανατάσης και ρουτιλίου (η φάση του μπρουκίκη παράγεται εκλεκτικά με υδροθερμικές μεθόδους). Στην Εικόνα 1-27 ακόμα παρατηρείται ότι η κρυσταλλικότητα αυξάνεται με τη θερμική επεξεργασία, από την άλλη η ειδική επιφάνεια μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους μέσω της θέρμανσης. Αυτός θεωρείται ένας αρνητικός παράγοντας και επίσης το μικρό μέγεθος σωματιδίων δίνει ένα φαινόμενο κβαντικού μεγέθους(Εικόνα 8). Η υψηλότερη κρυσταλλικότητα απαιτείται συχνότερα για τη διάσπαση του νερού αντί για μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο λόγος είναι ότι πρέπει να επιτυγγάνεται ο

ανασυνδυασμός μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών που παράγονται από το φωτισμό. Αντίθετα η μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι απαραίτητη για τη διάσπαση ρύπων και αυτό γιατί ο ρύπος προσροφάται πρώτα επιφανειακά στα σωματίδια όντας μια σημαντική διεργασία [275,276].

Πολλά από τα φωτοκαταλυτικά υλικά χρησιμοποιούνται για ηλιακά κελιά αλλά και για διηλεκτρικές εφαρμογές. Αλλά η σημαντική διαφορά μεταξύ των φωτακαταλυτικών υλικών και άλλων υλικών είναι ότι εμπλέκονται στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αλλά όχι σε άλλες φυσικές ιδιότητες. Ωστόσο μόνο όταν ολοκληρωθούν ταυτόχρονα και τα τρία στάδια της Εικόνας 1.28 μπορούμε να αναγνωρίσουμε τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα του υλικού. Επομένως απαιτούνται κατάλληλες ιδιότητες στη δομή, στην επιφάνεια και στην ενεργειακή δομή για τους φωτοκαταλύτες. Αυτό είναι πλήρως κατανοητό ότι οι φωτοκαταλύτες πρέπει να είναι άκρως λειτουργικά υλικά.



Εικόνα 1-28 Φωτοκαταλυτική δράση υλικού σε σχέση με το μέγεθος και τη κρυσταλλικότητα

#### 1.5.2.1. Επίδραση της Θερμοκρασίας

Οι Ζ. Zhang και Maggard [277] ανέφεραν ότι η βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών για την φωτοκαταλυτική δράση του TiO<sub>2</sub> είναι περίπου 60 – 80 °C. Ανακάλυψαν ότι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουν δραματικά αρνητική επίδραση στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε άμορφο TiO<sub>2</sub>. Ανακάλυψαν ότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργεί η εκρόφηση των

προϊόντων που σχηματίζονται και περιορίζει έτσι την αντίδραση επειδή είναι βραδύτερη από την διάσπαση στην επιφάνεια και την προσρόφηση των αντιδραστηρίων[278].

Υψηλότερες θερμοκρασίες παρέχουν υψηλότερες μεταφορές ηλεκτρονίων στο TiO<sub>2</sub> σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας και επομένως διευκολύνουν τον σχηματισμό οπών –ηλεκτρονίων που θα συμβάλλουν στην έναρξη αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα [279]. Ακόμα η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί επίσης να βοηθήσει στον πιο αποτελεσματικό ανασυνδυασμό οπών – ηλεκτρονίων[280].

Ωστόσο ο Chong et.al. [281] αναφέρει ότι σε θερμοκρασία αντίδρασης μεγαλύτερης από 80 °C, η προσρόφηση των αντιδραστηρίων δεν είναι εφικτή και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση του TiO<sub>2</sub>. Από την άλλη πλευρά αξίζει να αναφερθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για παραγωγή υδρογόνου είναι διαφορετική για διαφορετικά υλικά. Έτσι αυτός ο παράγοντας θα μπορούσε να μελετηθεί εκτενώς για να βελτιώσει τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή H<sub>2</sub>.

# 1.5.2.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Η<sub>2</sub>Ο με χρήση θυσιαστικού παράγοντα

Ο Πίνακας 1-3 κάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση για φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με τη χρήση θυσιαστικού παράγοντα που είναι η μεθανόλη και αυτό βοηθάει στην μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου. Στο πίνακα πιο κάτω μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ποσό της μεθανόλης κυμαίνεται από ένα πολύ χαμηλό ποσοστό του 1 % και καταλήγει σε ένα μεγάλο ποσοστό που είναι της τάξης του 50 %. Παρόλο που πολλές εργασίες υποδεικνύουν ότι η προσθήκη μεθανόλης ως θυσιαστικού παράγοντα ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε σύγκριση με τη χρήση καθαρού νερού, όμως δεν μπορούμε να πούμε ότι εν γένει το υψηλότερο ποσοστό θα έχει και μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου.

Για παράδειγμα το H<sub>2</sub> που παράγεται από συγκέντρωση θυσιαστικού παράγονται από 3-50 % ήταν χαμηλότερο από ότι αυτό με συγκέντρωση 1% μεθανόλης . Ακόμα παρατηρήθηκαν τρία διαφορετικά ποσοστά υδρογόνου με προσθήκη μεθανόλης 50 %. Αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων όπως η φωτοκαταλυτική δραστικότητα , το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης, η μέθοδος παρασκευής και η πηγή φωτισμού. Την υψηλότερη απόδοση πέτυχε το υλικό με Pt και Au . Ως εκ τούτου, το TiO<sub>2</sub> πέτυχε καλύτερα ποσοστά με 0.1% από ότι με 2 % κ.β σε εναπόθεση ευγενούς μετάλλου. Ακόμα εκτός από Au και Pt, το TiO<sub>2</sub> μπορεί να τροποποιηθεί με Ag και Ag<sub>2</sub>O με πολύ καλά ποσοστά παραγωγής υδρογόνου. Βάση του Πίνακας 1-3 συνοπτικά μπορούμε να καταλήξουμε ότι είναι ένας πολύ καλός φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση του νερού όμως η επιφάνειά του χρειάζεται τροποποίηση. Ακόμα σημαντικό ρόλο παίζει το ποσοστό του θυσιαστικού παράγοντα, η μέθοδος παρασκευής, η μέθοδος εναπόθεσης και η υψηλή ειδική επιφάνεια του υλικού. Στον Πίνακας 1-3 από τα σωματίδια που παρουσιάζονται λιγότερα από 5 είναι παρασκευασμένα με τη μέθοδο πυρόλυσης Ψεκασμού Φλογας.

Φωτοκαταλύτης	Μέθοδος παρασκευής	Ενεργειακό Χάσμα (eV)	Ποσότητα καταλύτη (g L <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση μεθανόλης (%)	Πηγή Φωτισμού	Παραγωγή H2 mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Αναφορ ά
2 wt % Au @ TiO <sub>2</sub> P25	P25 από Degussa	2.76	1	1	150 W metal halide/intensity (30 mW cm <sup>-2</sup> )	7,2	[282]
1 wt % Pt @ LaOF	Υδροθερμική μέθοδος και θερμική κατεργασία		0,59	3	125 W υψηλής πίεσης υδραργύρου	0,202	[283]
1 wt % Ag <sub>2</sub> O @ TiO <sub>2</sub>	εμποτισμός		1,5	5	Ηλιακή ενέργεια ακτινοβολία UV λάμπα 19,03 mW cm <sup>-</sup> 2	3350	[284]
RuO <sub>2</sub> /n-MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MFO)/p- CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CFO)/Pt	Sol-gel, RuO2 με εμποτισμό, φωτοεναπόθεση Pt	2.86	0,014	15	450 W λάμπα Xe	0,055	[285]
TiO <sub>2</sub> P25		2	0,014	20		0,36	[286]
FP-TiO <sub>2</sub>			0,014	20	Λάμπα υδραργύρου	0,72	
1 wt % Ag @ TiO <sub>2</sub>			0,014	20	37 mW cm <sup>-2</sup>	1,17	
1 wt % Au @ TiO <sub>2</sub>			0,014	20		13,3	
1 wt % Ag -1 wt % Au @ TiO <sub>2</sub>	Εναπόθεση με		0,014	20		12,82	
1 wt % Pt @ TiO <sub>2</sub>	ΝΜ(ευγενή μέταλλα)		0,014	20		18,6	
0.5 wt % Pt @ TiO <sub>2</sub>	Επιφανειοδραστικο		0,014	20		7,75	
0.5 wt % Pt @ FP-TiO <sub>2</sub>	σταθεροποιητες ΠΟ2		0,014	20		8,36	
FP-0.5 wt % Pt @ TiO <sub>2</sub>			0,014	20		14,23	
TiO <sub>2</sub> n H <sub>2</sub> O .0.5 wt % Pt συγκαταλύτης		3.4	1	20	400 W λάμπα Χε	1,158	[277]
TiO <sub>2</sub>		2.98-3.38(υπό	1	25	4 Χ 15 λάμπες	0,011(με θερμανση)	[287]
		θέρμανση)3.11( υδροθερμικά)			Φθορισμού	0,009 (υδροθερμικά)	
10 wt % Bi2S3 / TiO <sub>2</sub>	Sol-gel με θέρμανση/ υδροθερμική πεξεργασία	3.223	0,5	50	UV λάμπα 18 mW cm <sup>-2</sup>	0,106	[288]
$Sb_2Ti_1O_5$	Υδροθερμική μέθοδος	1.87	0,5	50	UV λάμπα 18 mW cm <sup>-2</sup>	0,016	[289]
Zn <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> S	Υδροθερμική μέθοδος	3.02	1	50	UV λάμπα 18 mW cm <sup>-2</sup>	0,400	[290]

Πίνακας 1-3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για φωτοκαταλυτική παραγωγή H2 από H2O/CH3OH

#### 1.5.3. 4-νιτροφαινόλη και αναγωγή της σε 4- αμινοφαινόλη

Η 4-νιτροφαινόλη είναι ένα άχρωμο έως ανοικτό κίτρινο στερεό (Εικόνα 1-29) με ελάχιστη οσμή. Η 4-νιτροφαινόλη είναι μέτρια διαλυτή σε κρύο νερό και δεν εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου. Πρόκειται για χημική ένωση η οποία δεν φαίνεται ότι σχηματίζεται από οποιαδήποτε φυσική πηγή. Ως εκ τούτου, οι άνθρωποι είναι αποκλειστικά υπεύθυνοι για την παρουσία της 4νιτροφαινόλης στο περιβάλλον. Οι κύριες πηγές των χημικών ενώσεων είναι η βιομηχανική παραγωγή και επεξεργασία.



Εικόνα 1-29 Σκόνη 4-νιτροφαινόλης

Ο χρόνος που απαιτείται για να εξαφανιστούν οι χημικές ενώσεις στον αέρα δεν είναι γνωστός. Η 4-νιτροφαινόλη χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή φαρμάκων, μυκητοκτόνων, εκρηκτικών καθώς και χρωστικών ουσιών. Μπορούν να αποδομηθούν στο νερό και το επιφανειακό έδαφος, αλλά αυτή η αποδόμηση διαρκεί περισσότερο σε χαμηλότερα βάθη του εδάφους και στα υπόγεια ύδατα. Ως εκ τούτου, αναμένεται να παραμείνουν περισσότερο στο έδαφος των χώρων χωματερής σε σύγκριση με την επιφάνειά τους [291,292].

#### 1.5.3.1. Τοξικότητα

Η 4-νιτροφαινόλη χρησιμοποιείται για την παρασκευή φαρμάκων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων και βαφών όπως προαναφέρθηκε αλλά και στη βαφή για σκουρότερο δέρμα (Εικόνα 1-30). Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) εισπνοή ή κατάποση της 4-νιτροφαινόλης στους ανθρώπους προκαλεί πονοκεφάλους, υπνηλία, ναυτία και κυάνωση (μπλε χρώμα στα χείλη, τα αυτιά και τα νύχια). Η επαφή με τα μάτια προκαλεί ερεθισμό τους. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τις χρόνιες (μακροπρόθεσμες) επιδράσεις της 4-νιτροφαινόλης σε

ανθρώπους ή ζώα από εισπνοή ή από του στόματος έκθεση. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τις αναπαραγωγικές, αναπτυξιακές ή καρκινογόνες επιδράσεις της 4νιτροφαινόλης στους ανθρώπους. Η ΕΡΑ δεν έχει ταξινομήσει την 4-νιτροφαινόλη ως πιθανό παράγοντα καρκινογένεσης [293].



Εικόνα 1-30 Πηγές 4-νιτροφαινόλης στο περιβάλλον

#### 1.5.3.2. Αμινοφαινόλη

#### 1.5.3.2.1. Γενικά στοιχεία

Οι αμινοφαινόλες και τα παράγωγά τους έχουν σταθερά αυξανόμενη εμπορική σημασία, τόσο ως τελικά προϊόντα όσο και ως ενδιάμεσα προϊόντα στον τομέα των χημικών και των βαφών. Είναι αμφοτερικές και μπορούν να συμπεριφέρονται είτε ως ασθενή οξέα είτε ως ασθενείς βάσεις, αλλά συνήθως κυριαρχεί ο βασικός χαρακτήρας τους. Η 2-αμινοφαινόλη (1) και η 4-αμινοφαινόλη (2) οξειδώνονται εύκολα. Αυτή είναι η βάση για τις κύριες εφαρμογές τους. Αντιθέτως, η 3αμινοφαινόλη (3) είναι αρκετά σταθερή στον αέρα και δεν οξειδώνεται προς προϊόντα με υδροξυλομάδες και αμινομάδες γύρω από το βενζολικό δακτύλιο. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεές κρυσταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις εμπορικής ποιότητας είναι συνήθως ακάθαρτες λόγω μόλυνσης με προϊόντα οξείδωσης και μπορούν να πάρουν κιτρινο-καφέ ή ροζ-μοβ απόχρωση, ενώ οι 2- και 4- αμινοφαινόλες είναι πιο ευαίσθητες σε αυτό φαινόμενο από το 3-ισομερές.

#### 1.5.3.2.2. Εφαρμογές 4-αμινοφαινόλης

Τόσο η 2- όσο και η 4-αμινοφαινόλη είναι ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες και χρησιμοποιούνται ως φωτογραφικοί παράγοντες με τις εμπορικές ονομασίες Atomal και Ortol (2αμινοφαινόλη) Activol και Ursol P (4-αμινοφαινόλη) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνες ή σε συνδυασμό με υδροκινόνη. Οι αμινοφαινόλες θεωρούνται ευπροσάρμοστα ενδιάμεσα προϊόντα και χρησιμοποιούνται στη σύνθεση σχεδόν κάθε κατηγορίας χρώματος και βαφής. Επιπλέον, η 2αμινοφαινόλη χρησιμοποιείται ειδικά για το χρωματισμό δέρματος, γούνας και μαλλιών από τα γκρι και καφέ μέχρι το κιτρινωπό καφέ.

Η αμινοφαινόλη έχει βρει εφαρμογή ως χρωστική ουσία στα μαλλιά και ως μόριο σύζευξης στις βαφές μαλλιών. Η 4-αμινοφαινόλη χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στην σύνθεση φαρμακευτικών ουσιών, ως χρώμα στο ξύλο καθώς προσδίδει ένα ροδοκόκκινο χρώμα στην ξυλεία και ως παράγοντας βαφής για γούνες και φτερά. Ως αποτέλεσμα της εγγύτητας των ομάδων αμινο- και υδροξυλίου- στον βενζολικό δακτύλιο και την ευκολία συμπύκνωσής τους με κατάλληλα αντιδραστήρια, η 2-αμινοφαινόλη είναι ένα κύριο ενδιάμεσο στη σύνθεση ετεροκυκλικών συστημάτων όπως οι οξυκινολίνες, φαινοξαμίνες και βενζοξαζόλια. Οι τελευταίες κατηγορίες ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ως αναστολείς φλεγμονών. Η 3-αμινοφαινόλη έχει βρει χρήση ως σταθεροποιητής θερμοπλαστικών που περιέχουν χλώριο , αν και η κύρια χρήση της είναι ως ενδιάμεσο στην παραγωγή του 4-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκού οξέος, που είναι ένα φάρμακο για τη φυματίωση. Παρομοίως, 4-αμινοφαινόλες υποκατεστημένες με άζωτο είναι γνωστά από καιρό ως αντιπυρετικά και αναλγητικά σκευάσματα [294,295].

#### 1.5.3.3. Αντίδραση αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη

Η Εικόνα 1-31 δείχνει τα φάσματα UV-VIS της 4-NP (2 mmol) χωρίς και με NaBH<sub>4</sub>. Το φάσμα της 4-NP χωρίς NaBH<sub>4</sub> δείχνει μία απορρόφηση στα 317 nm (Εικόνα 1-31). Αυτή η μπάντα είναι που αποδίδεται σε n-π μετάβαση λόγω ενός μοναδικού ζεύγους ηλεκτρονίων (από άτομα οξυγόνου και αζώτου) στη μοριακή δομή της 4-NP.



Εικόνα 1-31 Φάσματα UV-VIS της 4-NP (2 mmol) χωρίς και με NaBH4

Αυτή η κορυφή μετατοπίστηκε στα 407 nm μετά την προσθήκη 0.25 mM NaBH<sub>4</sub>. Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε επίσης από ανοικτό κίτρινο σε κιτρινο-πράσινο.Αυτή η κορυφή έδειξε το σχηματισμό 4-νιτροφαινολικών ιόντων (Εικόνα 1-31). Αξίζει να αναφερθεί ότι αυτή η ταινία έδειξε ελαφρά μείωση με αύξηση του χρόνου της μείωσης και κατέστη σταθερή μετά από 45 λεπτά, παραμένοντας αμετάβλητη ακόμη και μετά από αρκετό χρονικό διάστημα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η 4-NP δεν ανάγεται σε 4-AP χωρίς προσθήκη καταλύτη.

Χρειάζονται κάποια δευτερόλεπτα περίπου για να παρατηρηθεί η κορυφή της 4-AP. Αυτή η περίοδος συνήθως αποδίδεται στον απαιτούμενο χρόνο διάχυσης για προσρόφηση της 4-NP στην επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια εμφανίστηκε μια ταινία περίπου στα 295 nm. Αυτή η μείωση μπορεί να οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης 4-NP και η νέα ταινία οφείλεται στο σχηματισμό της 4-AP(Εικόνα 1-32).





Ο σχηματισμός αυτής της νέας ταινίας μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Πρώτον, το NaBH4 ανάγει το νερό σε υδρογόνο όπως φαίνεται από την αντίδραση:

#### NaBH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ NaBO<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.7)

Η αντίδραση αναγωγής διενεργείται από το υδρογόνο και περιλαμβάνει την παραγωγή αερίου υδρογόνου που φαίνεται με τη μορφή φυσαλίδων. Το διάλυμα αντίδρασης είναι κατά βάση βασικό, καθώς το βοροϋδρίδιο του νατρίου σε υδατικό μέσο διασπάται για να δώσει ανιόν βοροϋδριδίου και κατιόν νατρίου που καθιστά το διάλυμα βασικό από τη φύση του (Εικόνα 1-33). Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή είναι η κατάσταση του διαλύματος, αλλά μερικές φορές έχει αναφερθεί και η αναγωγή σε ένα όξινο περιβάλλον, όπως στις εργασίες του Ding et al. [296]. Εντούτοις, η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης στις περισσότερες περιπτώσεις προχωρά μέσω του νιτροφαινολικού ιόντος που υπάρχει στο υδατικό μέσο.



Εικόνα 1-33 Βασικά βήματα αντίδρασης αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με προσθήκη βοροϋδριδίου και καταλύτη

#### 1.5.3.4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Νανοκράμα AuCu @ Pt για καταλυτική εφαρμογή στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης[297]. Σε αυτή τη μελέτη, νανοσφαίρες των σωματιδίων Au, AuCu και AuCu Pt υποβλήθηκαν σε καταλυτική αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης προς αμινοφαινόλη. Οι καταλυτικές δράσεις των σωματιδίων Au, AuCu και AuCu @ PtNSs συγκρίθηκαν για τον ρυθμό αναγωγής της 4-NP. Αποδείχθηκε ότι τα AuCu (a) PtNSs (17,8  $\pm$ 1,3 KJ mol<sup>-1</sup>) ήταν ο πιο δραστικός καταλύτης για αυτήν την αντίδραση. Αυτή η μελέτη έχει επίσης διασαφηνίσει μια συνεργιστική καταλυτική επίδραση όταν το AuCu είναι κράμα με ένα κέλυφος Pt για τη αναγωγή της 4-NP. Η κατάλυση αποδίδεται στη συμπεριφορά της επιφάνειας του καταλύτη. Η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σταθερά του ρυθμού αυτής της αντίδρασης καταλυτικής αναγωγής έχει μελετηθεί στην περιοχή θερμοκρασιών 25-40 ° C και βρέθηκε ότι ο ρυθμός αναγωγής ενισχύθηκε για AuCu @ PtNSs σε υψηλότερη θερμοκρασία, εκδηλώνοντας έτσι τη σταθερότητα πυρήνων- περιβλήματος των νανοσωματιδίων. Αναμενόταν ότι η αναγωγή της 4-NP μπορεί να έχει ελεγχθεί από τις επιφανειακές ιδιότητες του Αυ και των νανοσωματιδίων του κράματος. Η μορφολογική διαφορά των νανοσφαιριδίων Au (22,4 ±1,4 kJ mol<sup>-1</sup>), AuCu (20,2 ±1,6 kJ mol<sup>-1</sup>) και AuCu (a) Pt (17,8  $\pm 1.3$  kJ mol<sup>-1</sup>) μπορεί να προκαλέσει διαφορετικές καταλυτικές δράσεις όπως παρατηρήθηκε για τη αναγωγή της 4-NP.. Το τριγωνικό σχήμα δείχνει πυρήνα κράματος με κέλυφος Pt. Και τα δύο αυτά, ο πυρήνας του κράματος και τα μονομεταλλικά κελύφη είναι συνεπώς υπεύθυνα για την συνεργιστική ενίσχυση της αντίδρασης καταλυτικής αναγωγής

Αναφέρθηκε αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη πάνω σε νανοσωματίδια Au αποτιθέμενα σε PMMA[298] και νανοσωματίδια χρυσού (Au NPs) που εναποτέθηκαν απευθείας σε εμπορικά διαθέσιμα σφαιρίδια πολύ-μεθυλ-μεθακρυλικού (PMMA) με τη μέθοδο αναγωγικής εναπόθεσης με προσθήκη στάγδην NaBH4 στο υδατικό διάλυμα του Au (en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Η μέση διάμετρος των Au NPs ήταν 6,9 nm και, σε αντίθεση με την περίπτωση της ταχείας προσθήκης, δεν υπήρχαν συσσωματωμένα σωματίδια μεγαλύτερα από 20 nm. Η καταλυτική δραστικότητα του υλικού Au / PMMA εξετάστηκε για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4αμινοφαινόλη με περίσσεια συγκέντρωσης NaBH4. Τα Au NPs σε PMMA έδειξαν την υψηλή καταλυτική απόδοση. Ο ρυθμός αντίδρασης ήταν ψευδο-πρώτης τάξεως σε σχέση με την 4νιτροφαινόλη. Η ενέργεια ενεργοποίησης εκτιμήθηκε ότι είναι 38 ±1,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Έγινε σύγκριση της αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης με νανοσφαιρίδια Au και νανοαστέρια Au [299]. Για να διερευνηθούν οι σχέσεις δομής-ιδιότητας, αξιολογήθηκαν οι καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων Au στη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης με NaBH4. Χρησιμοποιώντας εναιωρήματα καταλύτη με πανομοιότυπες ποσότητες χρυσού, ελήφθησαν τα ακόλουθα βασικά αποτελέσματα: πρώτον, τα νανοαστέρια έδειξαν αυξημένη δραστικότητα σε σύγκριση με τα σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού. Δεύτερον, μεγαλύτερα νανοαστέρια χρυσού έδειξαν υψηλότερη δραστικότητα, πιθανώς λόγω της αφθονίας των επίπεδων / ακανόνιστων χαρακτηριστικών αυτών των νανοσωματιδίων, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή φόρτωση μετάλλου. Τρίτον, η επεξεργασία του κολλοειδούς νανοαστεριού με ουρία μπορεί να σταθεροποιήσει το υλικό και να αυξήσει τη δραστικότητα του καταλύτη. Τέταρτον, όπως αναμένεται λόγο της ειδικής επιφάνειας μειώνεται η δραστικότητα των σφαιρικών νανοσωματιδίων όπως μειώθηκε και με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. (Βλέπε Πίνακας 1-4)

Πίνακας 1-4 Ενέργειες ενεργοποίησης για καταλυτική
αναγωγή 4-NP σε 4-AP από νανοσωματίδια Au

Νανοσωματίδια	Ea(kJ mol <sup>-1</sup> )
4 nm Au-NPs	$38.6\pm7.4$
16 nm Au-NPs	$43.5\pm1.7$
40 nm Au-NPs	$49.5\pm7.5$
40 nm Au-NSs	$26.5\pm0.5$
117 nm Au-NSs	$26.1\pm0.1$
134 nm Au-NSs + CB[7]	$24.1\pm1.6$

Καταλυτική δράση μεσοπορώδους οξειδίου του κοβαλτίου με ελεγχόμενο μέγεθος πορώδους και κρυσταλλίτη: Αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας την αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης [300].Τα αποτελέσματα μας έχουν δείξει ότι το μεσοπορώδες οξείδιο του κοβαλτίου μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτικός καταλύτης για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης και μάλιστα και άλλων σχετικών περιβαλλοντικά επικίνδυνων φαινολικών οργανικών ενώσεων. Η έρευνα έδειξε ότι η σύνθεση των καταλυτών είναι σημαντική, ιδιαίτερα ότι η τελική θερμική κατεργασία στη σύνθεση

επηρεάζει την επιφάνεια και το μέγεθος πόρου του τελικού υλικού, αμφότερα τα οποία έχουν άμεσες επιπτώσεις στην καταλυτική δραστικότητα του καταλύτη. Θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (550 °C) έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση της επιφάνειας των μεσοπορωδών καταλυτών οξειδίων του κοβαλτίου από 32,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> για μεσο-Co-150 έως 6,30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> για μέσο-Co-550 με αποτέλεσμα την απώλεια της καταλυτικής δραστικότητας για την αναγωγή της 4νιτροφαινόλης όπως φαίνεται από τη μείωση της σταθεράς της επιφανειακής ταχύτητας από 5.33  $\chi 10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> για μεσο-Co-150 έως 7.80 χ 10<sup>-7</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> για το μεσο-Co-450. Η μείωση στην καταλυτική δραστικότητα αντιστοιχούσε σε μια αύξηση του μεγέθους του κρυσταλλίτη των καταλυτών από 14,9 nm για μεσο-Co-150 έως 24,6 nm για το meso-Co-450 που δείχνει μια εξάρτηση της δραστικότητας από τη μορφολογία του καταλύτη. Είναι σημαντικό να κατανοηθεί ο μηγανισμός της αποδόμησης των ρύπων και έτσι αποδυκνύεται ότι με τη χρήση μεσοπορώδους καταλύτη οξειδίου του κοβαλτίου ο μηχανισμός μπορεί να εξηγηθεί και να μοντελοποιηθεί σύμφωνα με τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood όπως έχει χρησιμοποιηθεί και για νανοσωματίδια μεταλλικού υποστρώματος με κολλοειδή μέταλλα. Η σταθερά επιφανειακής ταχύτητας 5.33 χ  $10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> που ελήφθη από την Langmuir-Hinshelwood ήταν συγκρίσιμη με εκείνη που ελήφθη με Pd που στηρίχθηκε σε σφαιρικές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες 5.5 χ  $10^{-4}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης 51,3 kJ.mol<sup>-1</sup> που ελήφθη για το meso-Co-150 ήταν συγκρίσιμη με εκείνη που ελήφθη για το Pd που στηρίζεται σε σφαιρικές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες (44 kJ.mol<sup>-1</sup>). Τα ευγενή μέταλλα όπως το παλλάδιο, ο χρυσός και η πλατίνα για την αποκατάσταση μολυσμένου νερού σε σύγκριση με τα μη πολύτιμα μέταλλα όπως το κοβάλτιο έχουν σημαντική οικονομική σημασία καθώς μπορούν να οδηγήσουν σε λιγότερο δαπανηρές και πράσινες μεθόδους απομάκρυνσης οργανικών ρύπων από μολυσμένες πηγές.

Καταλυτικές μελέτες νανοσωματιδίων παλλαδίου ακινητοποιημένων σε αλουμίνα συντιθέμενα με μέθοδο φυσικής καθίζησης [301]. Σε αυτή τη μελέτη, αναφέρθηκε υψηλή καταλυτική δραστικότητα νανοσωματιδίων Pd ακινητοποιημένων σε αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) για την αναγωγή των αρωματικών νιτροενώσεων σε αμινο-ενώσεις. Τα νανοσωματίδια Pd ακινητοποιήθηκαν σε αλουμίνα με μέθοδο φυσικής καθίζησης. Η σύνθεση νανοσωματιδίων παλλαδίου έγινε σε αιθυλενογλυκόλη χωρίς τη χρήση οποιουδήποτε εξωτερικού παράγοντα σταθεροποίησης. Η καταλυτική δράση της αναγωγής της 4-NP με περίσσεια βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH<sub>4</sub>) παρουσία Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βρέθηκε 43,0 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Καταλυτική Δραστικότητα Νανοσωματιδίων Παλλαδίου σε περίβλημα σε Σφαιρικά πινέλα πολυηλεκτρολύτη και μικροσφαιρίδια κελύφους-πυρήνα[302]. Η μελέτη δίνει σαφείς ενδείξεις σχετικά με την καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων του Pd που είναι ενθυλακωμένα σε σφαιρικές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες και μικροπήγματα. Η αναγωγή των ιόντων PdCl ακινητοποιημένων και στα δύο συστήματα αποδίδει σχεδόν μονοδιασπαρμένα νανοσωματίδια μεταλλικού παλλαδίου (μέση διάμετρος d: 2.4 nm σε σφαιρικά πολυηλεκτρολυτικά πινέλα, 3.8 nm στα μικροπήγματα). Η καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων νανοσωματιδίων Pd βρέθηκε και στα δυο συστήματα αποδίδει σχεδόν μονοδιασπαρμένα νανοσωματίδια μεταλλικού παλλαδίου (μέση διάμετρος d: 2.4 nm σε σφαιρικά πολυηλεκτρολυτικά πινέλα, 3.8 nm στα μικροπήγματα). Η καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων Pd βρέθηκε και στα δυο συστήματα  $E_{\alpha} = 44,0$  kJ.mol<sup>-1</sup> και παρακολουθήθηκε και στα δύο συστήματα φωτομετρικά ακολουθώντας την αναγωγή της 4-NP με NaBH4. Η ανάλυση των κινητικών δεδομένων που ελήφθησαν μαζί με δεδομένα που παρασχέθηκαν από τη βιβλιογραφία δείχνουν ότι (i) η καταλυτική δραστικότητα των νανοσωματιδίων Pd εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου υλικού υποστήριξης και (ii) τη διαφορά στην καλύτερη διασπορά που σχετίζεται έμμεσα και με το υλικό υποστήριξης. Δεν υπάρχει ένδειξη για οποιαδήποτε ειδική αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα νανοσωματίδια Pd με τη δραστικότητα.

Η ιεραρχική σύνθεση μονολίθων αργύρου και η αποτελεσματική καταλυτική δραστικότητά τους για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη [303]. Ένας καταλύτης Ag / Triton X-705 / SiNPs παρασκευάστηκε με μια τροποποιημένη μέθοδο κολλοειδούς πήγματος χωρίς τη χρήση ενός οξέος ή μιας βάσης ως καταλύτη για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) σε 4αμινοφαινόλη (4 -AP) παρουσία NaBH<sub>4</sub> σε υδατικό μέσο. Ο χρόνος αναγωγής βρέθηκε να είναι 30-35 δευτερόλεπτα όταν η συγκέντρωση της 4-NP μεταβαλλόταν από 0,001 M έως 0,009 M ενώ διατηρήθηκε σταθερή η ποσότητα του καταλύτη Ag / Triton X-705 / SiNP στα 0,006 g. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, δεξτράνη και τριμεθυλοβενζόλιο (TMB) προστέθηκαν ξεχωριστά σε υδρογέλες Ag / Triton X-705 για να τροποποιήσουν τη μορφολογία και τη καταλυτική τους δραστικότητα σε σχέση με την αναγωγή της 4-NP σε 4-AP. Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με Eα = 50.5 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Καταλυτική αξιολόγηση στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης των νανοσωματιδίων Pd με εκμαγείο δενδριμερούς χρησιμοποιώντας την κινητική Langmuir-Hinshelwood[304]. Αυτή η μελέτη στοχεύει στην παραγωγή καλά καθορισμένων νανοσωματιδίων Pd χρησιμοποιώντας μια μέθοδου προτύπου δενδριμερούς και διερευνά την καταλυτική συμπεριφορά τους μέσω της αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης (4-Nip). Τρία δενδριμερή, 4, 5 και 6 μηδριδιαμίδια πολύαμιδοαμίνης με υδροξύλιο, G4-OH, G5-OH και G6-OH χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα, ενώ για τα G4-OH, G5-OH και G6-OH δενδριμερή, αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες μετάλλου προς δενδριμερούς 40, 80 και 160 αντιστοίχως. Οι μέσες διαμέτρους που αποκτήθηκαν για το δενδριμερές-G4-OH (Pd40), G5-OH (Pd80) και G6-OH (Pd160) ήταν  $2.35 \pm 0.58$  nm,  $2.02 \pm 0.45$ nm και  $2.21 \pm 0.31$  nm, αντίστοιχα. Κινητική αξιολόγηση της αναγωγής 4-NP από τα νανοσωματίδια Pd πραγματοποιήθηκε υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες, όπως διάφορες συγκεντρώσεις των καταλυτών, 4-NP, NaBH<sub>4</sub> και θερμοκρασίες. Η υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα βρέθηκε χρησιμοποιώντας τον καταλύτη G6-OH (Pd160).(Πίνακας 1-5)

Πίνακας	1-5	Ενέργεια	ες ενερ	γοπο	ίησης	για	
καταλυτική αναγωγή		4-NP	σε	4-AP	από		
νανοσωματίδια Pd							
Νανο	οσωμα	ατίδια	Ea(l	kJ mo	l <sup>-1</sup> )		

Νανοσωματιδια	Ea(kJ mol <sup>-1</sup> )	
G4-OH(Pd40)	50.9	
G5-OH(Pd80)	46.9	
G6-OH(Pd160)	17.9	
G6-OH(Pd200)	20.2	

Συνοψίζοντας την αναγωγή της 4-NP σε 4-AMP όπως παρουσιάστηκε και πιο πάνω έγινε με μια ποικιλία ευγενών μετάλλων και υποστρωμάτων παρουσιάζοντας διάφορες ενέργειες ενεργοποίησης με διαφορετικές μεθόδους και υποστρώματα. Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι, μέχρι την ολοκλήρωση της παρούσας ΔΔ (Ιανουάριος 2020), δεν υπάρχουν δημοσιεύσεις για αναγωγή της 4-NP σε 4-AMP με νανοσωματίδια που παρήχθησαν με την διεργασία FSP.

# Σκοπός και Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής

## 2. Σκοπός και στόχοι της διακτορική διατριβής

Με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρούσης διατριβής αναδεικνύεται ότι δεν έχει γίνει καταλυτική μελέτη της αναγωγής της 4-NP σε 4-AMP καθώς και της αφυδρογόνωσης του HCOOH/HCOONa με νανοσωματίδια παραχθέντα με τεχνολογία FSP. Όσον αφορά την φωτοκαταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O υπάρχει περιορισμένο πλήθος δημοσιεύσεων για νανοκαταλύτες παραχθέντες με SN-FSP, ενώ δεν υπάρχει δημοσίευση που να αναφέρει την χρήση τεχνολογίας DN-FSP για τέτοιες εφαρμογές.

Έτσι η παρούσα Διδακτορική Διατριβή υλοποιήθηκε πάνω σε δύο άξονες:

[1] την ανάπτυξη μεθοδολογίας σύνθεσης νανοδομημένων υλικών με τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (Flame Spray Pyrolysis, FSP). Αυτό περιελάβανε το στήσιμο, πιλοτική λειτουργία και βελτιστοποίηση αντιδραστήρα FSP μίας (Single-Nozzle FSP) και δύο κεφαλών (Double Nozzle FSP).

[2] την αξιολόγηση & βελτιστοποίηση της καταλυτικής απόδοσης επιλεγμένων νανοϋλικών σε διεργασίες ενεργειακού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Οι καταλυτικές εφαρμογές στις οποίες αξιολογήθηκαν οι νανοκαταλύτες εστιάζονται στην τεχνολογία του Υδρογόνου και μπορούν να διακριθούν σε δύο ομάδες: καταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub> και καταλυτική αξιοποίηση H<sub>2</sub>. Η καταλυτική παραγωγή H<sub>2</sub> μελετήθηκε είτε μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπαση H<sub>2</sub>O, ή καταλυτικής αφυδρογόνωσης HCOOH. Η καταλυτική αξιοποίηση H<sub>2</sub> μέσω την αναγωγής 4-Νιτροφαινόλης σε 4-Αμινοοφαινόλη.

Έγινε βελτιστοποίηση της σύνθεσης ετεροδομημένων νανοϋλικών με εναπόθεση νανοπλειάδων (nanoclusters) Cu ή ευγενών μετάλλων Au, Pt, Pd, Ag. Η διεργασία ελεγχόμενης σύνθεσης-απόθεσης νανοπλειάδων μελετήθηκε σε αντίστιζη με την απόθεση νανοσωματιδίων των ίδιων μετάλλων. Έτσι το στάδιο αυτό υλοποιήθηκε μέσω λεπτομερούς μελέτης, βελτιστοποίησης πολύ χαμηλών ποσοτήτων ατόμων Cu, Au, Pt, Pd, Ag πάνω σε μήτρες γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό έγινε ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της διεργασίας FSP-δύο-κεφαλών, DN-FSP: μία κεφαλή βελτιστοποιήθηκε για την παραγωγή των οξειδίων/μητρών γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub> ενώ η δεύτερη κεφαλή βελτιστοποιήθηκε για την παραγωγή των νανοδομών Cu, Au, Pt, Pd, Ag οι οποίες εναποτίθενται *in-situ*, σε ένα βήμα, στις μήτρες. Πειραματικές Μέθοδοι

# 3. Πειραματικές Μέθοδοι

# 3.1. Περιγραφή των τμημάτων λειτουργίας της διεργασίας πυρόλυσης ΨεκασμούΦλόγας

Η Εικόνα 3-1 δείχνει την άνω πλευρά (Εικόνα 3-1πάνω) και την πίσω πλευρά (Εικόνα 3-1κάτω) της κεφαλής παραγωγής νανοσωματιδίων. Σε αυτές τις προβολές, τα επιμέρους τμήματα υποδεικνύονται και δίνονται οι κύριες λειτουργίες του.



Εικόνα 3-1 Κύριο σώμα της κεφαλής

### 3.1.1. Συναρμολόγηση του άξονα τροφοδοσίας αερίων

Το σώμα της κεφαλής (**α**) συγκρατεί τον μανδύα ομογενοποίησης (**β**), που είναι μια πορώδη πλάκα από ανοξείδωτο χάλυβα με μέγεθος πόρων περίπου 50 μm μέσω των οποίων μπορεί να δημιουργηθεί ομοιόμορφη ροή αερίου (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar). Η λειτουργία της κεφαλής με αέριο μανδύα είναι προαιρετική. Για τις τυπικές συνθήκες λειτουργίες της κεφαλής δεν πρέπει πάντα να χρησιμοποιείται μανδύας αέριου. Στο (**α**1) και (**α**2) προσαρμόζονται στους δύο συνδέσμους εισόδου σωλήνες εύκαμπτοι πλαστικοί για το αέριο του μανδύα που είναι προσαρτημένοι στο κύριο σώμα της κεφάλης.



Εικόνα 3-2 Κύριο σώμα της κεφαλής

Το κεντρικό σώμα από ανοξείδωτο χάλυβα (β) της κεφαλής εισάγεται στο σώμα αερίου μανδύα β και συνεπώς στο κύριο σώμα της κεφαλής (α) Εικόνα 3-1και στερεώνεται με τις βίδες (Εικόνα 2.1 κάτω). Έτσι, σχηματίζεται ένα μικρό διάκενο (Εικόνα 3-2) στην άνω πλευρά του

ακροφυσίου, μέσω του οποίου εξέρχονται τα προαναμεμιγμένα αέρια CH4/O2 που είναι και τα αέρια που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα.

Η Εικόνα 3-3 δείχνει επίσης το σώμα με τους συνδέσμους εισόδου για το αέριο οξυγόνο (γ1) και το προαναμεμιγμένο αέριο καύσιμο (CH4/O2) (γ2) με έξοδο από την οπή (γ5). Ο συνδετήρας (γ3) για τη τροφοδοσία νερού και την ψύξη της τριχοειδής βελόνας.



Εικόνα 3-3 Κεντρικό σώμα κεφαλής

Μία οπή διαμέσου του κέντρου (γ4) του κεντρικού σώματος (γ) (Εικόνα 3-3) από ανοξείδωτο χάλυβα επιτρέπει την εισαγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα που φέρει τη τριχοειδή βελόνα (δ) τροφοδοσίας του υγρού (Εικόνα 2.4). Το (γ6) αντιστοιχεί σε πλαστικό δακτύλιο που ο ρόλος τους είναι να σφραγίζει τα μεταλλικά μέρη και να προλαβαίνει οποιαδήποτε διαρροή αερίου



Εικόνα 3-4 Ανοζείδωτος χάλυβας που φέρει τη τριχοειδή βελόνα

Η οπίσθια όψη της κεφαλής στην Εικόνα 3-1 (κάτω) δείχνει επιπλέον τον άξονα τροφοδοσίας υγρού από ανοξείδωτο χάλυβα (βλέπε Εικόνα 3-3) ο οποίος συγκρατεί το τριχοειδές σύστημα ψύξης (Εικόνα 2.1 πάνω) για να κυκλοφορεί το νερό ψύξης (βλέπε Εικόνα 2.2) το οποίο εισάγεται και εξέρχεται μέσω των συνδέσμων τοποθέτηση του σωλήνα (τύπου Legris K). Οι σύνδεσμοι α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> (Εικόνα 1 κάτω), (δ<sub>6</sub>) και (γ<sub>3</sub>) (Εικόνα 3-3) είναι για εύκαμπτους σωλήνες με εξωτερική διάμετρο 4 mm.



Εικόνα 3-5 Τριχοειδής βελόνα τροφοδοσίας

Πριν ξεκινήσει ένα πείραμα, η τριχοειδής βελόνα τροφοδοσίας (**a**<sub>1</sub>) πρέπει να εισαχθεί στον άξονα τροφοδοσίας υγρού. Οι πλαστικοί δακτύλιοι μέσα στον άξονα τροφοδοσίας υγρού που σφραγίζουν το κύκλωμα τριχοειδούς ψύξης είναι σχεδιασμένοι για την εισαγωγή της τριχοειδούςς βελόνας τροφοδοσίας (**a**<sub>1</sub>) με εξωτερική διάμετρο 0,72 mm(Εικόνα 3-5).

Μετά την ολοκλήρωση της εισαγωγής της τριχοειδούς βελόνας τροφοδοσίας υγρού στον άξονα τροφοδοσίας υγρών, οι σωλήνες νερό για τη ψύξης θα πρέπει να συνδεθούν με τη κεφαλή και να δημιουργηθεί μια ροή νερού ψύξης περίπου 80 mL min<sup>-1</sup>. Εάν η τριχοειδής βελόνα τροφοδοσίας υγρού έχει εγκατασταθεί σωστά, δεν πρέπει να υπάρχει διαρροή νερού ψύξης από τον άξονα τροφοδοσίας υγρού ούτε στο διάκενο του αερίου διασποράς γύρω από την πλευρά εξόδου του τριχοειδούς υγρού τροφοδοσίας ούτε στο τριχοειδές παξιμάδι ασφάλισης κοντά στο συνδετήρα Luer Lock στην είσοδο της τριχοειδής βελόνας. Σε περίπτωση διαρροής νερού ψύξης, σφίξτε το παξιμάδι ασφάλισης (α2) περαιτέρω.

### 3.1.2. Συναρμολόγηση του άξονα τροφοδοσίας υγρού

Η συναρμολόγηση του άξονα τροφοδοσίας υγρού παρουσιάζεται και περιγράφεται στην Εικόνα 3-6. Για την κανονική λειτουργία και συντήρηση του ακροφυσίου, ο άξονας τροφοδοσίας υγρών δεν χρειάζεται να συναρμολογείται ή να αποσυναρμολογείται συχνά. Αυτή η διεργασία είναι απαραίτητη μόνο όταν οι τριχοειδείς πλαστικοί δακτύλιοι πρέπει να αντικατασταθούν ή σε περίπτωση που το κύκλωμα του τριχοειδούς βελόνα και σύστημα νερού ψύξης έχει διαρροή ή έχει μπλοκαριστεί.



Εικόνα 3-6 Συναρμολόγηση του άζονα τροφοδοσίας υγρού

#### **<u>Βήματα πλήρους συναρμολόγησης του άξονα τροφοδοσίας υγρού (</u>Εικόνα 3-6)</u>**

Βήμα 1: Κομμάτια του εσωτερικού άξονα τροφοδοσίας υγρού: τριχοειδούς βελόνας (δ2) τροφοδοσίας υγρού με σπείρωμα Luer Lock, παξιμάδι ασφάλισης τριχοειδούς βελόνας ασφάλισης (δ1), πλαστικοί δακτύλιοι (δ3) ίσου μεγέθους και άξονας διαχωρισμού υγρού - τριχοειδούς βελόνας τροφοδοσίας (δ4) με οπές για ψύξη με νερό της τριχοειδούς βελόνας.

Βήμα 2: Ο εσωτερικός άξονας τροφοδοσίας υγρού συναρμολογείται βιδώνοντας το τριχοειδές παξιμάδι ασφάλισης στο τριχοειδές σωλήνα τροφοδοσίας υγρών και τοποθετώντας τον κάτω τριχοειδή δακτύλιο, τον διαχωριστήρα άξονα τροφοδοσίας υγρού (με τη μακρά αυλάκωση στο άκρο) και τον άνω τριχοειδή ο- δακτυλίου στο τριχοειδές υγρό τροφοδοσίας.

Βήμα 3: Το εσωτερικό τμήμα του άξονα τροφοδοσίας υγρού εισάγεται στην κεντρική οπή του άξονα τροφοδοσίας υγρού. Πρέπει να μεριμνήσουμε ώστε όλα τα μέρη του συναρμολογημένου εσωτερικού άξονα τροφοδοσίας υγρών να παραμείνουν στη θέση τους.

Βήμα 4: Καθώς η στερέωση της οπής του κεντρικού άξονα τροφοδοσίας ρευστού και οι στεγανοί δακτύλιοι είναι σφιχτά, ειδικά ο άνω δακτύλιος του τριχοειδούς σωλήνα πρέπει να ωθείται προσεκτικά στην οπή του άξονα τροφοδοσίας υγρού. Αυτό γίνεται καλύτερα κρατώντας το συγκρότημα εσωτερικού άξονα τροφοδοσίας υγρού στο διαχωριστικό (δ4).

Βήμα 5: Τα τμήματα του εσωτερικού άξονα υγρού πιέζονται στην τελική τους θέση περιστρέφοντας το τριχοειδές παξιμάδι ασφάλισης δεξιόστροφα μέχρι να ασφαλίσει.

Βήμα 6: Πλήρως συναρμολογημένος άξονας που χρησιμοποιείται και για την απομάκρυνση του νερού (δ6) για ψύξη όλου του συστήματος με τη τριχοειδής βελόνας τροφοδοσίας διαλύτη-πρόδρομης ένωσης που έχει εισαχθεί και τους πλαστικούς δακτυλίους ίδιου μεγέθους. άνω και κάτω του άξονα τροφοδοσίας του διαλύτη-πρόδρομης ένωσης.



## 3.1.3. Τελική Συναρμολόγηση της κεφαλής παραγωγής νανοσωματιδίων

Εικόνα 3-7 Βήματα συναρμολόγηση της κεφαλής παραγωγής νανοσωματιδίων

### **<u>Βήματα πλήρους συναρμολόγησης της κεφαλή του καυστήρα(</u>Εικόνα 3-7)</u>**

Βήμα 1 : Εσωτερικός άξονας τροφοδοσίας υγρού- τριχοειδούς βελόνας με το παξιμάδι ασφάλισης εισάγεται και βιδώνεται στην κεντρική οπή του άξονα τροφοδοσίας υγρού (δ).

Βήμα 2: Η κεντρική οπή του άξονα τροφοδοσίας υγρού (δ) εισάγεται και βιδώνεται στο κεντρικό σώμα από ανοξείδωτο χάλυβα της κεφαλής(γ).

Βήμα 3: Το κεντρικό σώμα από ανοξείδωτο χάλυβα (γ) της κεφαλής εισάγεται στο σώμα αερίου μανδύα (β) και συνεπώς στο κύριο σώμα της κεφαλής (α).

Βήμα 4: Παρουσιάζεται η κεφαλή του καυστήρα πλήρως συναρμολογημένη.



Εικόνα 3-8 Επιφάνεια του καυστήρα

Βήμα 5 (βλέπε Εικόνα 3-8) : Αφού η τριχοειδής βελόνα για το υγρό τροφοδοσίας έχει εισαχθεί πλήρως στον άξονα τροφοδοσίας υγρού και βιδωθεί με το παξιμάδι ασφάλισης, η πλευρά εξόδου της τριχοειδούς βελόνας πρέπει να προεξέχει περίπου 1 mm πάνω από την επιφάνεια του καυστήρα.



Εικόνα 3-9 Δεξιά φιάλες αέριου μεθανίου και οζυγόνου αντίστοιχα , κέντρο ρυθμιστές ροής αερίου, αριστερά μετακίνηση αερίου στην κεφαλή ψεκασμού
Στην Εικόνα 3-9 παρουσιάζουμε στην εικόνα αριστερά τις φιάλες μεθανίου και οξυγόνου που χρειάζονται ως αέρια καύσιμα κατά κύριο λόγο και του οξυγόνου που χρησιμοποιείται σαν αέριο διασποράς και σαν αέριο κουρτίνας (όπως εξηγήσαμε πιο πάνω είναι προαιρετική) στην διεργασίας παρασκευής σωματιδίων.

Στην Εικόνα 3-9 στο κέντρο βλέπουμε τους ρυθμιστές ροής των αερίων CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> που χρησιμοποιούνται σαν καύσιμα και αέριο διασποράς (O<sub>2</sub>).

Στην Εικόνα 3-9 δεξιά με κόκκινο και μπλε βέλος είναι το αέριο CH<sub>4</sub> και O<sub>2</sub> αντίστοιχα το οποίο έρχεται σε ποσότητα που ορίστηκε από την ρύθμιση της Εικόνας 8 (κέντρο) και πριν αναμειχθούν υπάρχει μια βαλβίδα αντεπιστροφής για ασφάλεια. Στην συνέχεια αυτά τα αέρια αναμιγνύονται και σχηματίζουν το καύσιμο υποστήριξης που καταλήγει στην κεφαλή. Το άλλο μπλε βέλος αντιστοιχεί και αυτό σε οξυγόνο το οποίο η ποσότητα του ορίζεται από τον ρυθμιστή ροής και πριν φτάσει και αυτό ως αέριο διασποράς στην κεφάλι έχει και αυτό μια ανεπίστροφη βαλβίδα ασφαλείας.



Εικόνα 3-10 Ψυχόμενο Φίλτρο Συλλογής Σωματιδίων & ρυθμιστής ροής νερού

Στην Εικόνα 3-10 δεξιά παρουσιάζεται πλήρως συναρμολογημένο το Φίλτρο συλλογής των σωματιδίων που αποτελείται από δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος είναι το πάνω μέρος (Εικόνα 3-10αριστερά) του φίλτρου το οποίο έχει είσοδο και έξοδο νερού που βοηθά στη ψύξη του η οποία ρυθμίζεται από το ρυθμιστή ροής που φαίνεται στην εικόνα, ακόμα έχει και ένα μανόμετρο που δείχνει ανάλογα με την πίεση την πληρότητα του φίλτρου από σωματίδια. Το δεύτερο μέρος Εικόνα 3-10 δεξιά είναι το τύμπανο το οποίο είναι ύψους 40 cm.



Εικόνα 3-11 Διπλή αντλία σύριγγας & σύριγγα

Στην Εικόνα 3-11 παρουσιάζεται η διπλή αντλία σύριγγας και η σύριγγα με Luer lock σύνδεση που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία τη υπό ψεκασμού πρόδρομης ένωσης προς το καυστήρα με συγκεκριμένες ροές του υγρού διαλύματος που ρυθμίζονται με ακρίβεια από την αντλία.



Εικόνα 3-12 Διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας

Στην Εικόνα 3-12 παρατηρείται η διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας για την παραγωγή σωματιδίων πλήρως συναρμολογημένο και με την κεφαλή σε λειτουργία. Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι μέχρι τώρα δεν παρουσιάστηκε ο ρυθμιστής ροής για ψύξη της τριχοειδής βελόνας και συνεπώς της κεφαλής και επισημάνετε με κόκκινο βέλος. Με πράσινο βέλος και σε πράσινο κύκλο είναι το θερμόμετρο (πράσινο βέλος) και το ανθεκτικό στη θερμοκρασία Κ τύπου (με περίβλημα αλουμινίου) θερμοκαλώδιο (πράσινος κύκλος) το οποίο μετρά τη θερμοκρασία στο φίλτρο.

## 3.1.4. Χρήση πρόδρομου διαλύματος

Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται για την παρασκευή σωματιδίων παίζει μεγάλη σημασία. Έτσι, κατά την παρασκευή ενός προδρόμου διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί στη διεργασία FSP, είναι επιθυμητές οι ακόλουθες απαιτήσεις:

- χρήση ενός διαλύτη που μπορεί να ψεκαστεί στη συσκευή ψεκασμού,
- να καίγονται όταν έρχονται σε επαφή με τη κύρια φλόγα,
- να είναι εύκολο στη προετοιμασία και να είναι οικονομικά αποδοτικό και
- να μην σχηματίζονται ιζήματα που μπορούν να ανακόψουν τη ροή στη συσκευή ψεκασμού.

Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι σημαντικά όχι μόνο επειδή είναι επιθυμητό ένα νανοϋλικό με υψηλή καθαρότητα στο τέλος της διεργασίας, αλλά επειδή το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιείται στη διεργασία FSP επηρεάζει τη θερμοκρασία της φλόγας, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή τους[305].

Κατά τη διάρκεια της προπαρασκευής ενός πρόδρομου διαλύματος, συνιστάται να εξεταστεί ο εξοπλισμός, η φλόγα και η τελική μορφολογία του προϊόντος (κρυσταλλική φάση, μέγεθος σωματιδίων κ.λπ.). Εδώ αξίζει να αναφερθεί ως παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που αποτελείται από άλατα οξικού ασβεστίου και φωσφορικού αμμωνίου, αμφότερα αραιωμένα σε αιθανόλη και νερό, είναι δυνατόν να ληφθεί υδροξοαπατίτης (HA) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο FSP [102].

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ήταν απαραίτητο να ρυθμιστεί η γραμμομοριακή αναλογία Ca / P στο πρόδρομο διάλυμα σε Ca / P= 1,65 .

Για την παραγωγή νανοσωματιδίων Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας τη διεργασία FSP, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πρόδρομο διάλυμα που περιέχει Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O διαλυμένο σε απιονισμένο νερό[101]. Μετά από αυτό, το διάλυμα του νιτρικού άλατος που προέκυψε καθαρίστηκε με ανακρυστάλλωση και μετέπειτα εκπλύσεις ακολουθούμενες από διήθηση. Στη συνέχεια, η πρόδρομη ένωση Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O διαλύθηκε σε αιθανόλη για να ληφθεί το τελικό πρόδρομο διάλυμα νανοσωματιδίων από το FSP.

Κατά τη διάρκεια της παρασκευής ενός προδρόμου διαλύματος, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορες χημικές ενώσεις, όπως άλατα, διαλύτες και καύσιμα. Όσον αφορά τα πρόδρομα άλατα, οι σύμπλοκες ενώσεις συνιστώνται έντονα στη διεργασία FSP, κυρίως λόγω της τους ενθαλπίας καύσης που προσφέρει ο οργανικός υποκαταστάτης. Ωστόσο, η υψηλή τιμή αγοράς και η δυσκολία που απαιτείται συχνά στο χειρισμό τους π.χ. χωρίς υγρασία, τα καθιστούν δύσκολα στη χρήση. Λαμβάνοντας υπόψη την περαιτέρω κλιμάκωση του επιπέδου βιομηχανικής παραγωγής, είναι επιθυμητή η μείωση του κόστους παραγωγής. Μια εναλλακτική λύση για την επίτευξη αυτού του στόχου είναι η χρήση προδρόμων **ανόργανων μεταλλικών αλάτων (π.χ. νιτρικών)** διαλυμένων σε νερό που έχουν επίσης μικρό αποτύπωμα άνθρακα. Αλλά η χρήση τέτοιων πρόδρομων ενώσεων έχει μειονεκτήματα. Τέτοια πρόδρομα διαλύματα τείνουν να σχηματίζουν **ανομοιογενή μίγματα** νανοσωματιδίων με μετατροπή **αερίου σε μικρά σωματίδια** και πολύ μεγαλύτερα, σφαιρικά ή ανομοιογενή σωματίδια που προκύπτουν με μετατροπή **σταγονιδίων σε σωματίδια** [306].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν ένα νιτρικό άλας επιλέγεται ως πρόδρομο άλας, είναι απαραίτητο να προστεθεί ένα καύσιμο με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα επειδή το νιτρικό άλας είναι οξειδωτικό και απαιτεί τη χρήση καυσίμου ως παράγοντα αναγωγής. Το καύσιμο ενεργεί στο σχηματισμό ενός μεταλλικού συμπλόκου ιόντων, διευκολύνοντας έτσι το μείγμα σε μοριακό επίπεδο για σχηματισμό κατιόντων στο διάλυμα, καθώς επίσης περιέχει και την πηγή άνθρακα και υδρογόνου, τα οποία κατά την καύση τους στη φλόγα μέσω των χημικών αντιδράσεων παράγεται θερμότητα (Sinha et al., 2011). Μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων ελέγχου της διεργασίας καύσης, το καύσιμο παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των μορφολογικών, φάσεων και των σωματιδιακών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος [99].

Τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα καύσιμα για τη διεργασία της καύσης είναι τα ως εξής: ουρία, γλυκίνη, οξαλυλοδιυδραζίνη (ODH), καρβοϋδραζίδιο (CH), Ν, Ν-διφορμυλυδραζίνη τετραφορμαλλισαζίνης (TFTA) και εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMT), αιθανόλη, ακετονιτρίλιο και ξυλόλιο. Η ουρία, η γλυκίνη, το ακετονυτρίλιο και το ξυλόλιο είναι τα πιο ελκυστικά και δημοφιλή καύσιμα για την παραγωγή κεραμικών σκονών με ελεγχόμενη στοιχειομετρία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο FSP [56,307].

Η ουρία θεωρείται επίσης ένας ασθενής παράγοντας συμπλοκοποίησης. Ωστόσο, η ουρία συγχρόνως έχει χαμηλό κόστος και είναι πηγή ενέργειας. Η γλυκίνη αναγνωρίζεται ως ισχυρός παράγοντας συμπλοκοποίησης (Lenka et al., 2008).

Η χρήση νιτρικών αλάτων ως προδρόμου άλατος απαιτεί συνήθως τον υπολογισμό της σχετικής ποσότητας αυτών των ενώσεων, σύμφωνα με το συνολικό σθένος του οξειδωτικού και των αντιδραστηρίων. Για αυτόν τον υπολογισμό είναι απαραίτητη η γνώση της αντίδρασης καύσης, η οποία λαμβάνει υπόψη τα νιτρικά άλατα και το καύσιμο. Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται ευρέως σε παρόμοιες διαδικασίες FSP, που ονομάζεται σύνθεση καύσης και παράγει νανοσωματίδια κεραμικών υλικών. Με βάση την αντίδραση καύσης, είναι δυνατές δύο καταστάσεις: στοιχειομετρική αντίδραση ή μη στοιχειομετρική αντίδραση.

Στην πρώτη, στοιχειομετρική αντίδραση, η αναλογία καυσίμου προς οξειδωτικό προσδιορίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε το συνολικό σθένος των αναγωγικών παραγόντων να είναι ίσο με το συνολικό σθένος των οξειδωτικών. Όταν επιτευχθεί αυτή η αναλογία, η αντίδραση περιγράφεται ως στοιχειομετρική. Μία σκόπιμη απόκλιση στο λόγο καυσίμου προς οξειδωτικό λόγω της χρήσης μιας ένωσης σε περίσσεια ή έλλειψη ονομάζεται μηστοιχειομετρική [308].

Η χρήση στοιχειομετρικών ή μη στοιχειομετρικών συνθηκών στο διάλυμα πρόδρομης ένωσης επηρεάζει την τελική μορφολογία και τις κρυσταλλικές φάσεις των νανοσωματιδίων, όταν η ροή του ρευστού είναι διαφορετική για κάθε διάλυμα πρόδρομης ουσίας. Ακολούθως δίνεται παράδειγμα νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου που παρασκευάζονται με διαφορετικές συνθήκες καυσίμου.

Οι διαλύτες αιθανόλη, ξυλένιο, ακετονιτρίλιο είναι από τους πλέον χρησιμοποιούμενους διαλύτες για τη διάλυση των προδρόμων αλάτων. Ο κύριος λόγος γι' αυτό είναι ότι η ανάφλεξη του διαλύτη στη φλόγα, απελευθερώνει περισσότερη ενέργεια που ευνοεί τις αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα η χρήση της αιθανόλης επιτρέπει τον ψεκασμό του προδρόμου διαλύματος, και πληρεί την θεμελιώδη απαίτηση σε ενέργεια για την παραγωγή υλικών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο FSP.

Το **νερό** μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για τη διάλυση των προδρόμων αλάτων, μερικές φορές επειδή έχει χαμηλό κόστος. Ωστόσο, σε σύγκριση με την αιθανόλη, το νερό παράγει ένα νανοσωματίδιο χωρίς ικανοποιητικές ιδιότητες τις περισσότερες φορές. Για παράδειγμα, η χρήση αιθανόλης ως διαλύτη του πρόδρομου διαλύματος μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νανοσωματιδίων με καλύτερη ομοιογένεια και ομαλότερη επιφανειακή δομή από τη χρήση νερού ως διαλύτη [305].

82

Αυτά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν χρησιμοποιείται νερό. Ανάλογα με το νανοϋλικό που πρόκειται να παραχθεί, ο τύπος φλόγας και ο αντιδραστήρας, χρησιμοποιώντας νερό, δεν είναι δυνατόν να παράγει ένα κρυσταλλικό νανοϋλικό. Αυτό συμβαίνει επειδή το νερό αφαιρεί θερμότητα από τη φλόγα για να εξατμιστεί, πράγμα που συνήθως οδηγεί σε ένα άμορφο υλικό [102]. Προκειμένου να αποφευχθεί η παρουσία άμορφων υλικών, συνιστάται ιδιαίτερα να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν πιο πτητικοί διαλύτες, και να μπορούν να παράγουν όσο το δυνατό πιο πτητικοί διαλύτες, και να μπορούν να παράγουν όσο το δυνατό.

Είναι επίσης δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένα μίγμα εναλλακτικών οργανικών διαλυτών, όπως μείγματα ξυλολίου / ακετονιτριλίου σε αναλογία 70/30 κατ' όγκο [309]. Η παραγωγή νανοϋλικών με σύνθετη δομή, για παράδειγμα, σπινέλια LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> και LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, είναι επίσης δυνατή με την παρασκευή ενός προδρόμου διαλύματος με τα σωστά πρόδρομα άλατα (Ernst et al., 2007). Κατά τη διάρκεια της παρασκευής του προδρόμου διαλύματος είναι επίσης δυνατή η χρήση πρόσθετων ως επιφανειοδραστικών ουσιών, για την παραγωγή, για παράδειγμα, κοίλων νανοσφαίρων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με καλά καθορισμένη δομή και σχήμα [310].

Κατά τη διάρκεια της παρασκευής του προδρόμου διαλύματος, μπορεί να γίνει η προσθήκη πρόσθετων ουσιών. Για παράδειγμα, η προσθήκη ορισμένης ποσότητας ακετυλακετονικού παλλαδίου (Pd (acac)<sub>2</sub>) στο πρόδρομο διάλυμα που αποτελείται από τριτ-βουτοξείδιο του τιτανίου (IV), ξυλόλιο και ακετονιτρίλιο επέτρεψε την παραγωγή νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> που περιέχουν ως υλικό εναπόθεσης 5% Pd [309].

#### 3.1.5. Εναπόθεση ευγενών μετάλλων σε φωτοκαταλύτες οξειδίων των μετάλλων με FSP

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων είναι μια κλασική τεχνική για την ενίσχυση του διαχωρισμού των φορτίων και των ρυθμών της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Στη διεπιφάνεια μεταλλικού ημιαγωγού, σχηματίζεται φράγμα Schottky λόγω της διαφοράς μεταξύ του επιπέδου ενέργειας Fermi και της ακμής της ζώνης αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη ημιαγωγού. Αυτό εμποδίζει τα παγιδευμένα φωτοηλεκτρόνια να ρέουν στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη και συνεπώς μπορεί να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός φορτίου. Οι δομές των ευγενών μετάλλων/φωτοκαταλύτη που διερευνήθηκαν από το FSP περιλαμβάνουν Pt /TiO<sub>2</sub> [311], Ag / TiO<sub>2</sub> [312], Au / TiO<sub>2</sub> [167] και Ag / ZnO [313]. Ο διαχωρισμός των ευγενών μετάλλων ως εναποθέσεις νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της διεργασίας FSP βασίζεται στο γεγονός ότι :

- (i) το ευγενές μέταλλο έχει σχετικά χαμηλό σημείο βρασμού / εξάχνωσής του σε σύγκριση με τον φωτοκαταλύτη οξειδίου, έτσι ώστε ο πρώτος να καθίζεται σε μεταγενέστερο στάδιο στη φλόγα μετά την καθίζηση του υποστρώματος οξειδίου του μεταλλικού φωτοκαταλύτη
- και
- (ii) η χαμηλή διαλυτότητα των δύο φάσεων ενισχύει το ντόπινγκ και όχι την επιφανειακή εναπόθεση. Υπενθυμίζοντας την επίδραση των προδρόμων μετάλλων που καθορίζουν αν τα σωματίδια που κατασκευάζονται με FSP σχηματίζονται από τη διαδρομή αερίου προς σωματίδιο ή σταγονιδίων προς σωματίδια, έτσι η ίδια αρχή ισχύει και για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων.

Τυπικά, η χρήση ακετυλακετονικών και καρβοζυλικών πρόδρομων ενώσεων ευγενών μετάλλων εξασφαλίζει τον σχηματισμό ομοιογενών αποθέσεων (2-5 nm) [312] μέσω της διαδρομής σταγονιδίων προς σωματίδια, ενώ τα νιτρικά άλατα ευγενών μετάλλων οδηγούν σε ανομοιογενείς εναποθέσεις (2-50 nm) με τη διαδρομή αερίου προς σωματίδια.

Όλες οι περιπτώσεις φωτοκαταλυτών που αναφέρθηκαν μέχρι στιγμής σχετικά με την εναπόθεση ευγενούς μετάλλου από το FSP οδήγησαν στη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών δραστικοτήτων (δηλαδή στη βέλτιστη συγκέντρωση) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα γυμνά οξείδια. Τυπικά, υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση, πέρα από την οποία οι μεταλλικές αποθέσεις γίνονται κέντρα ανασυνδυασμού και ακόμη μεγαλύτερη συγκέντρωση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη θωράκιση της απορρόφησης του φωτός. Αυτό ισχύει ανεξάρτητα από τα υποστρώματα οργανικών δομών, όπως σακχαρίδια [311], καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, αρωματικά [314] ή χρωστικές ουσίες [313]. Ακόμα για παράδειγμα φωτοκαταλυτικές αξιολογήσεις, από τους Chiarello et.al. [167,286] κατέδειξαν την φωτοκαταλυτική αναμόρφωση αερίου μεθανόλης πάνω σε σωματίδια FSP Pt/TiO<sub>2</sub> και στο σχηματισμό μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνου. Το Pt/TiO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε με FSP έδειξε δραστικώς υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα από εκείνη που παρασκευάστηκε με υγρή μέθοδο ως αποτέλεσμα της υψηλότερης διασποράς του ευγενούς μετάλλου.

Επειδή αυτά τα ευγενή μέταλλα δρουν σαν παγίδες ηλεκτρονίων, μπορούν εύκολα να ανάγουν και να προκαλέσουν διέγερση του υποστρώματος του φωτοκαταλύτη. Ένα περίπλοκο

φαινόμενο που συχνά παραβλέπετε είναι η δυναμική των καταστάσεων οξείδωσης των εναποθέσεων των ευγενών μετάλλων, οι οποίες εκτός από την παγίδευση ηλεκτρονίων Schottky συσχετίζονται βαθιά με το μηχανιστικό μονοπάτι των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Παραδείγματος χάριν, η φωτοκαταλυτική οξείδωση του μυρμηκικού οξέος έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ρίζας 'COO (Chiarello, Aguirre, and Selli 2010), η οποία ανάγει εύκολα το PtO σε μεταλλικό Pt [314]. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των αρωματικών ενώσεων περιλαμβάνει έναν μηδενικό κύκλο οξείδοαναγωγής μεταξύ της υδροκινόνης και της βενζοκινόνης [315], όπου η αναγωγή της βενζοκινόνης προς υδροκινόνη έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση των εναποθέσεων Pt και αντιστρόφως για την κυκλική επαναοξείδωση προς βενζοκινόνη. Έτσι, η αρχική κατάσταση Pt (II) μπορεί στο τέλος της αντίδρασης να συνυπάρχει σε μικτές καταστάσεις οξείδωσης Pt (0, 2+ και 4+), η σύνθεση της οποίας αντανακλά τη συνολική διαδρομή της αντίδρασης [314]. Επιπροσθέτως, οι συγκαταλυτικές επιδράσεις των αποθέσεων ευγενών μετάλλων μπορεί να είναι ευεργετικές και να συμβάλλουν στη συνολική φωτοκαταλυτική αγιόθραση και επομένως δεν πρέπει να αγνοούνται εντελώς.

Δεδομένου ότι μετά την εναπόθεση του ευγενούς μετάλλου μπορούν να αναχθούν σε άλλη μεταλλική κατάσταση μετά την επίδραση του φωτός στον φωτοκαταλύτη, αυτό δημιουργεί τον συντονισμό επιφανειακού πλασμονίου, όπως είναι εμφανές στα ορατά μήκη κύματος για μέταλλα όπως Ag και Au. Για παράδειγμα, τα σωματίδια Ag (I) και Ag<sup>0</sup> μπορούν να αλλάξουν εναλλακτικά με ακτινοβολία του φωτοκαταλύτη Ag / TiO<sub>2</sub> με UV (Ag<sup>0</sup> έως Ag (I) 0)) [312]. Ίσως είναι ενδιαφέρον να αναφέρουμε ότι η απορρόφηση επιφανειακών πλασμονίων από μεταλλικές αποθέσεις μπορεί να δημιουργήσει ένα εντοπισμένο ηλεκτρικό πεδίο που μπορεί να ενισχύσει το διαχωρισμό φορτίου στον φωτοκαταλύτη και τις προκύπτουσες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες [316]. Ωστόσο, μέχρι σήμερα είναι δύσκολο να γίνει εκτίμηση, τουλάχιστον μόνο από τις φωτοκαταλυτικές αξιολογήσεις, το συνδυασμό επιδράσεων από το φράγμα Schottky, τον συγκαταλύτη και τέλος τον συντονισμό του επιφανειακού πλασμονίου.

## 3.1.6. Σύστημα συλλογής σκόνης

Μετά το σχηματισμό σωματιδίων στη φλόγα, τα σωματίδια συλλέγονται μέσω της αντλίας σε ένα φίλτρο (Εικόνα 3-13). Συνήθως, είναι απαραίτητο να αφαιρεθούν τα νανοσωματίδια από το ρεύμα αερίου σε ένα σημείο όπου μπορούν να συλλεχθούν και να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω για τελική εφαρμογή.



Εικόνα 3-13 Φίλτρο υάλου πυριτίου (glass-fiber filter) όπου έχουν αποτεθεί ναοσωματίδια TiO<sub>2</sub>. (Λευκό μέρος). Η απόζεση των σωματιδίων (μπεζ περιοχές) αποκαλύπτει τον ιστό του φίλτρου

Έτσι, για να διαχωριστεί το τελικό προϊόν από το ρεύμα αερίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετοί τύποι συστημάτων συλλεκτών σκόνης, για παράδειγμα, φίλτρο σακχαρόζης, ηλεκτροστατικός κατακρημνιστής και αντλία με φίλτρο ινών υάλου πυριτίου (Glass-Fiber filter), (βλ Εικόνα 3-13) [317]. Κάθε ένας από αυτούς τους εξοπλισμούς έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και συνήθως η χρήση του σχετίζεται με τη συσκευή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των σκονών. Επομένως, ο ρυθμός παραγωγής των νανοσωματιδίων επηρεάζει τον τύπο συστήματος συλλογής σκόνης που χρησιμοποιείται.

Στην περίπτωση βιομηχανικών συστημάτων FSP για παραγωγή κιλών ανά ώρα, τα σωματίδια συχνά συλλέγονται σε σακόφιλτρα ή σε δοχεία [318]. Ωστόσο, είναι επίσης πιθανό το αέριο του θερμού προϊόντος που περιέχει τα σωματίδια να μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας σε άλλες τεχνικές μηχανικής παραγωγής.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, πρέπει να ληφθεί υπόψη το κόστος του συστήματος συλλογής σκόνης. Ένα παράδειγμα μιας συσκευής που χρησιμοποιείται για τη συλλογή νανοσωματιδίων είναι τα μεταλλικά φίλτρα [102]. Βασικά, αυτό το σύστημα συλλογής σκόνης περιλαμβάνει ένα θάλαμο ανοξείδωτου χάλυβα, όπου ένα μεταλλικό πλέγμα με άνοιγμα συνδέεται κάθετα με το ρεύμα αερίου, διατηρώντας τη σκόνη στο δικό του πλέγμα, και απενεργοποιείται από το χρήστη (όταν σβήνει η φλόγα) για να συλλεγεί η σκόνη. Ένα άλλο σημαντικό σύστημα συλλογής σκόνης που χρησιμοποιείται ευρέως στη διεργασία FSP είναι τα φίλτρα σακούλας. Σε αυτή τη συσκευή, η σκόνη συσσωρεύεται στον κώνο του πυθμένα του φίλτρου και, σε σταθερούς χρόνους, εκκενώνεται συνήθως μέσω βαλβίδας ή κλείστρου. Σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μετά τη συλλογή από τα φίλτρα σακούλας, είναι δυνατή η μεταφορά του τελικού προϊόντος σε ένα σταθμό συσκευασίας με αέρα ή απευθείας στο δοχείο [319].

Σε μερικές περιπτώσεις, με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού, είναι επίσης δυνατό να χρησιμοποιηθεί ένα φίλτρο ινών υάλου πυριτίου για τη συλλογή παράδειγμα νανοσωματιδίων Pd / TiO<sub>2</sub> που συντίθενται στη φλόγα [309]. Αυτός ο τύπος φίλτρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συλλεχθούν διάφορων τύπων νανοσωματίδια LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> και LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> [320] και είναι ανθεκτικό σε θερμοκρασίες μέχρι 350 -500 °C[321] και χρησιμοποιήθηκε και στις μελέτες της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

# 3.1.7. Τυπικές συνθήκες λειτουργίας της κεφαλής

Πίνακας 3-1 Τυπικές συνθήκες λειτουργίας της κεφαλής	
Διασπορά Αέριου οξυγόνου	5 L min <sup>-1</sup> (1.5 bar)
Μεθάνιο για υποστήριξης της φλόγας	1-1.5 L min <sup>-1</sup>
Οξυγόνο για υποστήριξης της φλόγας	2-3.2 L min <sup>-1</sup>
Ψύξη βελόνας διοχέτευση πρόδρομης ένωσης	40 L min <sup>-1</sup>
Ψύξη κεφαλής	80 L min <sup>-1</sup>
Ψύξη φίλτρου	70 L min⁻ ¹(μεταβάλλεται ανάλονα με την
	πειραματική διεογασία)
	0.001.00.00)

# 3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού και μελέτης καταλυτικών/φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

## 3.2.1. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

## 3.2.1.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ):

Οι φωτογραφίες λήφθηκαν χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο JEOL GEM2100 HRTEM που λειτουργεί στα 200kV. Τα δείγματα διασκορπίστηκαν σε νερό και υπέστησαν υπερήχους για 5 λεπτά. Μία σταγόνα αυτής της διασποράς τοποθετήθηκε σε ένα πλέγμα χαλκού με μεμβράνη ιόντων άνθρακα και ξηράθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

## 3.2.1.2. Φθορισμός ακτινών Χ (XRF):

Στα δείγματα έγινε διέγερση με δακτυλιοειδή ραδιοϊσοτοπική πηγή <sup>109</sup>Cd (RITVERC GmbH). Η πηγή έχει ακτίνα 12,5 mm και στεγάζεται σε κυλινδρικό δοχείο, στερεωμένο ομοαξονικά πάνω από ανιχνευτή CANBERRA SL80175 Si (Li) (πάχος κρυστάλλου 5 mm, περιοχές 80 mm<sup>2</sup>), με παράθυρο Be πάχους 25 μm και ανάλυση ενέργειας 171 eV για τη γραμμή 5.9 keV Mn Ka. Η απόκτηση δεδομένων έγινε με κάρτα PCI, που ελέγχεται από το λογισμικό ORTEC MAESTRO-32 και πραγματοποιήθηκε φασματική ανάλυση χρησιμοποιώντας το πακέτο λογισμικού WinQxas (από το Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας, IAEA 1997-2002).

## 3.2.1.3. Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR)

Τα νανοϋλικά χαρακτηρίστηκαν από φασματοσκοπία EPR από ένα φασματόμετρο Bruker ER200D που χρησιμοποιεί ένα μετρητή συχνότητας Agilent 5310A. Ποσότητα νανοσωματιδίων 5-10 mg εισήχθησαν σε σωληνάκι δείγματος χαλαζία εσωτερική διάμετρος 3 mm, και αντλήθηκαν για 1 λεπτό με μια αντλία για απομάκρυνση του οξυγόνου. Τα φάσματα EPR καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες θερμοκρασία δωματίου(RT) και σε θερμοκρασία υγρού αζώτου(77K). Το φασματόμετρο λειτουργούσε με λογισμικό βασισμένο στο LabView που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

## 3.2.1.4. Μετρήσεις περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη (pXRD)

Όλες οι σκόνες χαρακτηρίστηκαν από περίθλαση ακτινών X σε σκόνη (pXRD) σε ένα περιθλασίμετρο PANalytical X'PertPPO χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuKa, εξοπλισμένη με ανιχνευτή X'Celerator. Οι ανακλάσεις καταγράφηκαν σε γωνία 2θ και κυμαίνονται από 10 έως 80 °, και σε βήμα των 0,03 ° και 2 δευτερολέπτων ανά χρόνο μετρήσεως των βημάτων.

Για υπολογισμό του μεγέθους κρυστάλλου(nm) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherrer's(Εξίσωση 3.1)

$$Dp = \frac{K * l}{B * cos(q)} E\xi i \sigma \omega \sigma \eta \ 3.1$$

α(ακτίνια) = α(γωνία) × π / 180°Εξίσωση 3.2

όπου:

Dp =Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)

K = Σταθερά Scherrer. Κ ποικίλλει από 0.68 μέχρι 2.08. Κ = 0.94 για σφαιρικούς κρυσταλλίτες με κυβική συμμετρία

l = Μήκος κύματος ακτινών -X για XRD, Cu K μέση τιμή = 0.154178 nm

B = FWHM(το υπολογίζουμε όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-14) σε ακτίνια (Πλήρης εύρος στο μέγιστο ήμισυ) στην ανάκλαση XRD. Στις παρατηρούμενες ανακλάσεις pXRD η διεύρυνση θα μπορούσε να προέλθει από το μέγεθος κρυσταλλίτη της εξίσωσης Scherrer's, το μηχάνημα, και την επίδραση της έντασης

- Η θέση της ανάκλασης (2Θ) του XRD, στην εξίσωση χρησιμοποιείται το ήμισυ του 2Θ σε  $\cos(\Theta)$  σε ακτίνια



Εικόνα 3-14 Υπολογισμός μέσω του προγράμματος Origin του FWHM και της γωνίας ανάκλασης 2Θ (Analysis--> Spectroscopy --> Integrate Multiple Peaks από πρόγραμμα Origin)

# 3.2.1.5. Φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS):

Τα φάσματα καταγράφηκαν με πειράματα που διεξήχθησαν σε ένα εμπορικό σύστημα εξαιρετικά υψηλού κενού, εφοδιασμένο με έναν ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας ηλεκτρονίων (SPECS LH-10) διπλή άνοδο με ακτίνες X για μετρήσεις XPS. Η πίεση ήταν 5 \* 10<sup>-10</sup> mbar. Χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις μετρήσεις XPS μια μη μονοχρωμοποιημένη γραμμή Mg Ka στα 1253,6 eV και ενέργεια διέλευσης αναλυτή 20 eV.

Τα φάσματα XPS αναλύθηκαν με μια ρουτίνα τοποθέτησης που αποσυνθέτει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες, μικτές Gaussian-Lorentzian κορυφές χρησιμοποιώντας ένα υπόβαθρο Shirley που προσαρμόστηκε πάνω από το ενεργειακό εύρος, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα (WinSpec) το οποίο αναπτύχθηκε στο Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, University of Namur, Belgium. Οι ενέργειες δέσμευσης διορθώθηκαν με αναφορά στην ενέργεια της ενέργεια δέσμευσης του C1s (άνθρακα) στα 284,6 eV. Η σύνθεση επιφάνειας όλων των δειγμάτων σε όρους ατομικών αναλογιών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας εμπειρικούς παράγοντες διατομής για το XPS.

## 3.2.1.6. N<sub>2</sub> απορρόφηση-εκρόφηση Brunauer-Emmett-Teller (BET):

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> μετρήθηκαν στα 77 K σε ένα quantachrome NOVAtouch LX2. Τα δείγματα απαερώθηκαν στους 150 ° C για 16 ώρες υπό κενό πριν από τις μετρήσεις. Η ειδική επιφάνεια SBET προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας σημεία δεδομένων προσρόφησης στη περιοχή σχετικής πίεσης P / Po 0,1-0,3. Η μέθοδος BJH χρησιμοποιήθηκε για την ακτίνα πόρων χρησιμοποιώντας τα σημεία δεδομένων απορρόφησης σε σχετική πίεση P / Po 0,35-0,99 και ο συνολικός όγκος πόρων λήφθηκε στο σημείο σχετικής πίεσης P / Po 0,99.

## *3.2.1.7. Φασματοσκοπία Raman:*

Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν με ένα όργανο HORIBA-Xplora Plus συζευγμένο με ένα μικροσκόπιο Olympus BX41, εξοπλισμένο με ένα δίοδο λέιζερ 785 nm ως πηγή διέγερσης επικεντρωμένη στο μικροσκόπιο. Τα δείγματα σκόνης τοποθετήθηκαν σε γυάλινη πλάκα σε μαλακά συμπιεσμένα σφαιρίδια. Τα πειράματα διαλογής έδειξαν ότι μια χαμηλή ένταση λέιζερ 15mW ήταν βέλτιστη, δηλ., για να αποφευχθούν μεταβολές της κρυσταλλικής φάσης in situ με την υψηλή ένταση λέιζερ. Τα φάσματα καταγράφηκαν για 30 δευτερόλεπτα με 15 συσσωρεύσεις για να επιτευχθεί επαρκής αναλογία σήματος προς θόρυβο.

# 3.2.1.8. Θερμική ανάλυση (TGA)

Οι παρασκευασθείσες σκόνες μετρήθηκαν με εισροή αέρα με συσκευή Shimadzu DTG-60 και θερμαίνεται το δείγμα από ~ 20 έως 900 ° C με βήμα 10 ° C min<sup>-1</sup>.

#### 3.2.1.9. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Τα φάσματα όλων των υλικών καταγράφηκαν με ένα Thermo Nicolet <sup>TM</sup> iS <sup>TM</sup>. Τα φάσματα εκπομπής έγιναν 30 σαρώσεις στην περιοχή 400 έως 4000 cm<sup>-1</sup> με ανάλυση 2 cm<sup>-1</sup>.

# 3.2.1.10. Φασματοσκοπία διαχυτικής ανάκλασης ορατού-υπεριώδους (Uv-Vis-Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)

Η φασματοσκοπίας διαχυτικής ανάκλασης ορατού-υπεριώδους (Uv-Vis-Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) χρησιμοποιείται για τη λήψη φασμάτων ανάκλασης των φωτοκαταλυτών, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να μετατραπούν σε φάσματα που δείχνουν την απορροφητική ικανότητα αυτών συναρτήσει του μήκους κύματος.

Για τη λήψη των φασμάτων διαχυτικής ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε το Perkin Elmer (Lamda 35) φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους σε φάσμα 240-800 nm. Στο

φασματοφωτόμετρο προσαρμόστηκε ένα εξάρτημα που αποτελούνταν από μια βάση με κάτοπτρα (Εικόνα 3-15).



Εικόνα 3-15 Βάση με κάτοπτρα φασματοσκοπίας διαχυτικής ανάκλασης ορατού-υπεριώδους

Το ενεργειακό χάσμα  $E_g$ κάθε δείγματος υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης Kubelka Munk:

$$F_{R_{\infty}} = \frac{1-R_{\infty}}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$
 Εξίσωση 3.3

όπου  $F_{R_{\infty}}$ ονομάζεται συνάρτηση Kubelka Munk (Εξίσωση 3.3), Κ και S είναι η απορρόφηση και ο συντελεστής σκέδασης, αντίστοιχα.

Από τη παραπάνω εξίσωση μπορούμε να εξάγουμε την ακόλουθη εξίσωση 3.4:

$$ahv = C_1(hv - E_q)^{1/2}$$
 Εξίσωση 3.4

Όπου:

hv =είναι η ενέργεια φωτονίων

και

C1 = μια σταθερά αναλογίας.

Για την επεξεργασία των δεδομένων αρχικά παίρνουμε τη γραφική παράσταση που προκύπτει από τα δεδομένα UV-Vis του φασματοφωτομέτρου (Εικόνα 3-16A), και στη συνέχεια με την εξίσωση Kubelka Munk μετασχηματίζουμε το γράφημα. Ακολούθως φέρνοντας τις κατάλληλες εφαπτόμενες όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-16B, και προβάλλοντας την τομή τους στον άξονα της ενέργειας βρίσκουμε με αρκετά καλή ακρίβεια το E<sub>g</sub> (Εικόνα 3-16B).



Εικόνα 3-16 (A) Φάσματα απορρόφησης/μήκος κύματος από το DRS, (B) ενεργειακό διάγραμμα της Kubelka Munk.

#### 3.2.2. Παρασκευή καταλυτών

#### 3.2.2.1. % Au @ TiO₂

Τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> που έχουν φορτωθεί με 0,1- 5% κατά βάρος Au παρασκευάστηκαν με FSP ενός σταδίου και συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών υάλλου. Προστέθηκε ένυδρος τετραχλωριούχος χρυσός (III) (Aldrich, καθαρότητα> 99%) και ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP, Aldrich, καθαρότητα > 97%) ως πρόδρομες ενώσεις χρυσού και τιτανίας αντιστοίχως. Η συγκέντρωση της προδρόμου ένωσης του τιτανίου (0,64 M) και του χρυσού (0.1 % -5 %) διασπάρθηκαν σε ένα μίγμα 2,2: 1 ξυλόλης (Aldrich, καθαρότητα> 99,5%) και ακετονιτριλίου (Aldrich, καθαρότητα> 99%). Το διάλυμα της προδρόμου ένωσης τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή X = 5 mL min<sup>-1</sup>, με διασπορά οξυγόνο με ροή Y = 5 L min<sup>-1</sup> (Pan Gas, καθαρότητα> 99%), που στη συνέχεια αναφέρεται ως λόγος τροφοδοσίας X / Y FSP και καίγεται για να παράγει υψηλής καθαρότητας -νανοσωματίδια -νανοπλειάδες @ NPs.

# 3.2.2.2. % Pd @ TiO2 με τη χρήση δυο κεφαλών

Τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> έχουν φορτωθεί με 0,1- 5% κατά βάρος Pd παρασκευάστηκαν με FSP ενός σταδίου και συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών υάλου. Προστέθηκε ακετυλοακετονικό παλλάδιο (II) (Aldrich, καθαρότητα> 99%) και ισοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP, Aldrich, καθαρότητα > 97%) ως πρόδρομες ενώσεις παλλαδίου και τιτανίας αντιστοίχως. Η συγκέντρωση της πρόδρομου ένωσης του τιτανίου (0,64 M) και του παλλαδίου (0.1 % -5 %) διασπάρθηκαν σε ένα μίγμα 2,2: 1 ξυλόλης (Aldrich, καθαρότητα> 99,5%) και ακετονιτριλίου (Aldrich, καθαρότητα> 99%). Το διάλυμα της προδρόμου ένωσης τιτανίου τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή X = 5 mL min<sup>-1</sup>, με διασπορά οξυγόνο με ροή Y = 5 L min<sup>-1</sup> (Pan Gas, καθαρότητα> 99%) στη πρώτη κεφαλή ψεκασμού ένω το διάλυμα της προδρόμου ένωσης παλλαδίου τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή X = 5 mL min<sup>-1</sup>, με διασπορά οξυγόνο με ροή Y = 5 L min<sup>-1</sup> (Pan Gas, καθαρότητα> 99%) στη δευτερη κεφαλή ψεκασμού, και οι δυο κεφαλές ήταν υπό κλήση 65°.

### 3.2.2.3. % Pd@ CeO<sub>2</sub>

Τα νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> έχουν φορτωθεί με 0,1- 5% κατά βάρος Pd παρασκευάστηκαν με FSP ενός σταδίου και συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών υάλλου. Προστέθηκε ακετυλοακετονικό παλλάδιο Pd(II) (Aldrich, καθαρότητα> 99%) και οξικό δημήτριο (Aldrich, καθαρότητα > 97%) ως πρόδρομες ενώσεις παλλαδίου και δημήτριας αντιστοίχως. Η συγκέντρωση της πρόδρομου ένωσης του δημήτριου (0,2 M) και του παλλαδίου (0.1 % -5 %) διασπάρθηκαν σε ένα 0.5:0.4:0.1 διάλυμα οξικού οξέος-ισοοκτανίου-βουτανόλης αντίστοιχα. Το διάλυμα της προδρόμου ένωσης τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή  $X = 8 \text{ mL min}^{-1}$ , με διασπορά οξυγόνο με ροή  $Y = 5 \text{ L min}^{-1}$  (Pan Gas, καθαρότητα> 99%) και με τη χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm και 1cm κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού, που στη συνέχεια αναφέρεται ως λόγος τροφοδοσίας X / Y FSP και καίγεται για να παράγει υψηλής καθαρότητας -νανοσωματίδια -νανοπλειάδες @ NPs.

## 3.2.2.4. % Pt@ CeO<sub>2</sub>

Τα νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> έχουν φορτωθεί με 0,1- 5% κατά βάρος Pt παρασκευάστηκαν με FSP ενός σταδίου και συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών υάλου. Προστέθηκε ακετυλοακετονικός λευκόχρυσος Pt(II) (Aldrich, καθαρότητα> 99%) και οξικό δημήτριο (Aldrich, καθαρότητα > 97%) ως πρόδρομες ενώσεις πλατίνας και δημήτριας αντιστοίχως. Η συγκέντρωση της πρόδρομου ένωσης του δημήτριου(0,2 M) και της πλατίνας (0.1 % -5 %) διασπάρθηκαν σε ένα 0.5:0.4:0.1 διάλυμα οξικού οξέος-ισοοκτανίου-βουτανόλης αντίστοιχα. Το διάλυμα προδρόμου ένωσης τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή X = 8 mL min<sup>-1</sup>, με διασπορά οξυγόνο με ροή Y = 5 L min<sup>-1</sup> (Pan Gas, καθαρότητα> 99%) και με τη χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm και 1cm κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού, που στη συνέχεια αναφέρεται ως λόγος τροφοδοσίας X / Y FSP και καίγεται για να παράγει υψηλή καθαρότητας -νανοσωματίδια -νανοπλειάδες @ NPs.

## 3.2.2.5. CeO<sub>2</sub>

Τα νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν με FSP ενός σταδίου και συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών υάλου. Προστέθηκε οξικό δημήτριο (Aldrich, καθαρότητα > 97%) ως πρόδρομες ενώσεις παλλαδίου και δημήτριας. Η συγκέντρωση της πρόδρομου ένωσης του δημήτριου(0,2 M) διασπάρθηκε σε ένα 0.5:0.4:0.1 διάλυμα οξικού οξέος-ισοοκτανίου-βουτανόλης. Το διάλυμα προδρόμου ένωσης τροφοδοτήθηκε μέσω του ακροφύσιου FSP σε ροή X = 8 mL min<sup>-1</sup>, με διασπορά οξυγόνο με ροή Y = 5 L min<sup>-1</sup> (Pan Gas, καθαρότητα> 99%) που στη συνέχεια αναφέρεται ως λόγος τροφοδοσίας X / Y FSP και καίγεται για να παράγει υψηλή καθαρότητας NPs. (α) Στη πρώτη περίπτωση έγινε με χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm και 1cm κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού. (β) Στη δεύτερη περίπτωση έγινε με τη χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm, 1cm κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού και χρήση κουρτίνας οξυγόνου με ροή 5 L min<sup>-1</sup>. (γ) Στη τρίτη περίπτωση έγινε με τη χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm χωρίς κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού και με χρήση κουρτίνας οξυγόνου με ροή 5 L min<sup>-1</sup>. (δ) Και τέλος στη τέταρτη περίπτωση έγινε με τη χρήση μεταλλικού σωλήνα 20cm χωρίς κενό πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού και με χρήση κουρτίνας οξυγόνου με ροή 10 L min<sup>-1</sup>.

# 3.2.3. Μελέτη καταλυτικών/φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

#### 3.2.3.1. Κινητική καταλυτικής αναγωγής με Uv-Vis χαμηλών θερμοκρασιών

Οι φασματικές μεταβολές στην περιοχή ορατού UV καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Hitachi εξοπλισμένο με θερμοστάτη Unisoku για πειράματα χαμηλής θερμοκρασίας. Οι σαρώσεις λειτουργούσαν στην κλίμακα μήκους κύματος 300-600 nm, σε κυψελίδες χαλαζία 3 ml (οπτική διαδρομή 1 cm). Το δείγμα ψύχθηκε σε ένα κρυοστάτη Unisoku που εισήχθη μέσα στο θάλαμο δέσμης φασματοφωτόμετρου UV-Vis. Αυτό το σύστημα επιτρέπει τον ψηφιακό έλεγχο της θερμοκρασίας δείγματος από +100 ° C έως -100 ° C. Η ψύξη του δείγματος επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη ροή ψυχρού αερίου N<sub>2</sub> που προέρχεται από θέρμανση υγρού N<sub>2</sub> και επιτρέπει σταθεροποίηση της θερμοκρασίας με ένα σφάλμα ± 0,1 °C.

# Παρασκευή δειγμάτων για την καταλυτική αναγωγή x% Au @ TiO<sub>2</sub>

x% Au @ TiO<sub>2</sub>: (i) κινητική μελέτη με χρήση TiO<sub>2</sub> (70 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>) (ii) Κινητική μελέτη με χρήση 0.1% AuTíO<sub>2</sub> (50 μL, 0.5 g L<sup>-1</sup>) (iii) Κινητική μελέτη χρησιμοποιώντας 0.25% Au @ TíO<sub>2</sub> (50 μL, 0.5 g L<sup>-1</sup>),(iv) κινητική μελέτη με χρήση 0,5% Au @ TíO<sub>2</sub> (30 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>) και (v) κινητική μελέτη με χρήση 5.0 % Au @ TíO<sub>2</sub> (30 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>). Για κάθε κινητική μελέτη αναμίχθηκαν όλα μαζί με NaBH<sub>4</sub> (1 mL, 0,3 M) και 4-NP (1,7 mL, 0,2 mM), και ακολουθήθηκε σε όλα η ίδια διαδικασία για την παρακολούθηση της αντίδρασης.

# Παρασκευή δειγμάτων για την καταλυτική αναγωγή x% Pt @ CeO<sub>2</sub>

x% Pt @ CeO<sub>2</sub>: (i) κινητική μελέτη με χρήση CeO<sub>2</sub> (70 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>) (ii) Κινητική μελέτη με χρήση 0.1% x% Pt @ CeO<sub>2</sub> (30 μL, 0.5 g L<sup>-1</sup>) (iii) Κινητική μελέτη χρησιμοποιώντας 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub> (30 μL, 0.5 g L<sup>-1</sup>),(iv) κινητική μελέτη με χρήση 0,5% Pt @ CeO<sub>2</sub> (30 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>) και (v) κινητική μελέτη με χρήση 5.0 % Pt @ CeO<sub>2</sub> (30 μL, 0,5 g L<sup>-1</sup>).Για κάθε κινητική μελέτη αναμίχθηκαν όλα μαζί με NaBH<sub>4</sub> (1 mL, 0,3 M) και 4-NP (1,7 mL, 0,2 mM), και ακολουθήθηκε σε όλα η ίδια διαδικασία για την παρακολούθηση της αντίδρασης.

# 3.2.3.2. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διάσπασης ύδατος/μεθανόλης και ποσοτική μελέτη με χρωματογράφο αερίων(GC-TCD)

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε διπλοτοιχο αντιδραστήρα εμβάπτισης (Photochemical Reactors Ltd., UK) αποτελούμενο από λαμπτήρα υδραργύρου υψηλής πίεσης 125 W. O αντιδραστήρας εμβάπτισης είναι διπλού τοιχώματος και κατασκευάστηκε από γυαλί πυρέξ το οποίο έχει διαπερατότητα 340 nm – 800 nm και μία τυποποιημένη φιάλη αντίδρασης εφοδιασμένη με δύο γωνιακές υποδοχές και μία κάθετη υποδοχή συνολικού όγκου αντίδρασης 275 ml. Σε κάθε φωτοκαταλυτική αντίδραση, 27.5 mg του καταλύτη εναιωρήθηκαν σε 275 ml απεσταγμένου νερού (τελική συγκέντρωση 0,10 g L<sup>-1</sup>), ενώ η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 30-40 ° C, μέσω συστήματος συνεχούς ψύξης ύδατος(Εικόνα 3-17).



Εικόνα 3-17 Αντιδραστήρας εμβάπτισης διπλού τοιχώματος

Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, διοχετεύθηκε στον αντιδραστήρα που έφερε το εναιώρημα για 30 λεπτά αέριο Ar (99,997%). Η ποσοτική παρακολούθηση του παραγόμενου H<sub>2</sub> /

Ο<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε με ανάποδο βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο ο οποίος μετέβαλε τον όγκο του ανάλογα με το παραγόμενο αέριο και ακολούθως με τη συνεχή παράλληλη χρήση ενός ηλεκτρονικού συστήματος αερίου χρωματογραφίας συνδυασμένου με έναν θερμικά αγώγιμο ανιχνευτή (GC-TCD-Shimadzu GC-2014, στήλη carboxen 1000, αέριο φορέα Ar) που παρείχε χρωματογραφήματα όπως αυτά της Εικόνα 3-18.



Εικόνα 3-18 Τυπικά χρωματογραφήματα αέριου χρωματογράφου για Ο2, Η2, CH4 και CO2

# 3.2.3.3. Αφυδρογόνωση υδατικούδιαλύματος μυρμηκικού οξέος / μυρμηκικού νατρίου

Αφυδρογόνωση υδατικού διαλύματος μυρμηκικού οξέος /μυρμηκικού νατρίου διεξήχθη σε φιάλη δύο λαιμών με στρογγυλό πυθμένα των 50 ml, η οποία τοποθετήθηκε σε ένα λουτρό ελαίου πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα σε μια προ-καθορισμένη θερμοκρασία(70–90 °C) για να γίνει ακολούθως η καταλυτική μελέτη.

Τυπικά, 5 ml της επιθυμητής συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος HCOOH / HCOONa (11: 1) τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα. Μόλις το διάλυμα έφθανε στη επιθυμητή θερμοκρασία κάθε φορά, προστίθονταν 10 mg καταλύτη και η αντίδραση ξεκινούσε με ανάδευση. Η μέτρηση του όγκου του παραγόμενου αερίου πραγματοποιήθηκε με ανάποδο βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο ο οποίος μετέβαλε τον όγκο του ανάλογα με το παραγόμενο αέριο (Εικόνα 3-19).



Εικόνα 3-19 Παραγωγή υδρογόνου μέσω αφυδρογόνωσης μυρμηκικού οξέος /μυρμηκικού νατρίου

Θεωρητικό Υπόβαθρο

# 4. Θεωρητικό Υπόβαθρο

# 4.1. Θεωρία σχηματισμού νανοϋλικών με FSP

Πολλοί επιστήμονες και ερευνητές πιστεύουν ότι ο σχηματισμός σωματιδίων είναι ένας συναρπαστικός ερευνητικός τομέας επειδή είναι ένας τομέας όπου συναντιέται η επιστήμη των υλικών και η μηχανική. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, αρκετές μελέτες συνέβαλαν στην ανάπτυξη μοντέλων και θεωρίας σχετικά με τους μηχανισμούς σχηματισμού σωματιδίων χρησιμοποιώντας τη διεργασία FSP. Επιπλέον, η χρήση εργαλείων όπως το TEM και οι θεωρητικοί υπολογισμοί επέτρεψαν μια συστηματική έρευνα για σύνθεση σωματιδίων υψηλής καθαρότητας με FSP [322]. Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο FSP, ένα πολύ σημαντικό σημείο είναι μια θεμελιώδης κατανόηση της διεργασίας της φλόγας, από την εξάτμιση των σταγονιδίων μέχρι και το σχηματισμό των σωματιδίων του προϊόντος [323].

Η βασική αρχή της διεργασίας FSP είναι η αποσύνθεση και η οξείδωση των προδρόμων ενώσεων με εξάτμιση των ατόμων των μετάλλων στο FSP. Αυτή η διεργασία προκαλεί το σχηματισμό σταθερών μονομερών οξειδίων των μετάλλων που ακολουθούνται από πυρήνωση, συνένωση και συσσωμάτωση των συνενωμένων νανοσωματιδίων [318]. Τα συσσωματωμένα σωματίδια είναι χημικώς συσσωματωμένα σωματίδια των πρωτογενών σωματιδίων ενώ τα συνενωμένα είναι φυσικά συνδεδεμένα από τα πρωτογενή συσσωματώματα σωματιδίων [93]. Η διεργασία FSP αναφέρεται συχνά ως η διεργασία καύσης αερολυμάτων, όπου παράγονται κεραμικά υλικά νανοκλίμακας με ψεκασμό εύφλεκτου αερολύματος για την παροχή σε μια ζώνη αντίδρασης κεραμικών προδρόμων ενώσεων(Εικόνα 4-1) [324].



Εικόνα 4-1 Αποσύνθεση και οζείδωση των προδρόμων ενώσεων με εζάτμιση των ατόμων των μετάλλων στο FSP

Έτσι η διεργασία FSP βασίζεται στην εξάτμιση των σταγονιδίων, τα οποία έχουν προηγουμένως ψεκαστεί στη φλόγα, και η απελευθέρωση των ενώσεων στην αέρια φάση. Τα τελικά προϊόντα σχηματίζονται από την ταχεία εξάτμιση του διαλύτη και της πρόδρομης ένωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-2. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα παρατηρείται η παραγωγή μικρών σωματιδίων σε υψηλή συγκέντρωση. Σε πρώτη φάση, η συνένωση αυτών των σωματιδίων συμβαίνει με σύγκρουση. Λόγω της ψύξης (καθώς τα νανοσωματίδια εξέρχονται από την περιοχή της υψηλής θερμοκρασίας στη φλόγα), η διεργασία συγχώνευσης των νανοσωματιδίων είναι πιο βίαια σαν αντίδραση. Ωστόσο, τα μεμονωμένα σωματίδια παραμένουν σταθερά και η παρουσία περισσότερου υλικού που παράγεται στη φλόγα προκαλεί τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Μειώνοντας τη πυκνότητα των νανοσωματιδίων και με μείωση της θερμοκρασίας, η σύγκρουση εξακολουθεί να συμβαίνει, αλλά χωρίς να οδηγεί στην ένωση των σωματιδίων. Έτσι, η σύνθεση των κεραμικών σωματιδίων στη φλόγα περιλαμβάνει τόσο φυσικοχημική διεργασία μεταφοράς, όσο και χημεία και δυναμική του σωματιδίου[58].



Εικόνα 4-2 Διεργασία σχηματισμού σωματιδίων στη φλόγα.

Στη διεργασία FSP, τα νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους [324]. Η πρώτη περιλαμβάνει την εξάτμιση της προδρόμου ένωσης, η οποία ακολουθείται από την πυρήνωση και την πήξη. Ο δεύτερος τρόπος είναι μέσω της πυρήνωσης εντός των προς αντίδρασης σταγονιδίων του αερολύματος. Με έναν συγκεκριμένο τρόπο, η σύνθεση νανοσωματιδίων από την αέρια φάση μπορεί να συμβεί με δύο τρόπους:

- αντίδραση της πρόδρομης ένωσης (μετατροπή αερίου-σωματιδίου) ή εξάτμιση ή / και αντίδραση των σταγονιδίων στο αερόλυμα (μετατροπή σταγονιδίωνσωματιδίων). Στην πρώτη μέθοδο, τα σωματίδια παράγονται ξεκινώντας από τα μόρια μέχρι το επιθυμητό τους μέγεθος, καθ' όλη τη διάρκεια του σχηματισμού γίνεται έλεγχος των ειδικών παραμέτρων της σύνθεσης.
- Αντίθετα, στον δεύτερο τρόπο, το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζεται από τη μείωση των μεγαλύτερων σωματιδίων και κυρίως από τα σταγονίδια που δημιουργούνται κατά τον ψεκασμό της πρόδρομης ένωσης. Η περαιτέρω

λειτουργία είναι βασικά μια απλή έκδοση της διεργασίας ξήρανσης με ψεκασμό, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες [325].



Εικόνα 4-3 Λεπτομερής παρουσίαση της διεργασίας σχηματισμού σωματιδίων στη τεχική FSP.

Η οξείδωση είναι εξώθερμη αντίδραση και η ενέργεια χρησιμοποιείται για την αύξηση της θερμοκρασίας στο ρεύμα αερίου. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται η εξάτμιση των υγρών προδρόμων σταγονιδίων, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεσή τους. Οι νανοπλειάδες σχηματίζονται αρχικά μετά από αυτό το βήμα, το οποίο μεγαλώνουν τα νανοσωματίδια με ανάπτυξη ή πήξη και συγκόλληση στην επιφάνεια του οξειδίου. Συνήθως, η συσσωμάτωση των νανοπλειάδων με χημικούς δεσμούς είναι πολύ γρήγορη, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σωματιδίων. Καθώς το αερόλυμα αφήνει τη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας σε περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας όπου η σκόνη συλλέγεται, η ανάπτυξη των σωματιδίων συνεχίζεται περισσότερο λόγω της πήξης από την συσσωμάτωση, με αποτέλεσμα τα συσσωματώματα των πρωτογενών σωματιδίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα συνενωμένα σωματίδια διατηρούνται μαζί λόγω ασθενών φυσικών δεσμών, σε δομές γνωστές ως συσσωματώματα. Η ενέργεια των αντιδράσεων εξώθερμης οξείδωσης χρησιμοποιείται για την αύξηση της θερμοκρασίας της ροής του ρευστού, οδηγώντας έτσι τις χημικές αντιδράσεις του προδρόμου αερίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξάτμιση των σταγονιδίων μιας πρόδρομης ένωσης, αρχίζοντας έτσι την αποσύνθεσή της. Κατασκευάζονται πυρήνες και συστάδες, οι οποίες αναπτύσσονται περαιτέρω σε νανοσωματίδια με επιφανειακή ανάπτυξη ή πήξη και συσσωμάτωση(Εικόνα 4-3). Αυτό ακούγεται αρκετά παρόμοιο με αυτό που είναι γνωστό για τον σχηματισμό αιθάλης σε φλόγα.

Με τη διεργασία FSP, παράγονται συσσωματωμένα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως φίλτρα για σύνθετα υλικά, μονωτικά υλικά, χημικά-μηχανικά στιλβωτικά μέσα ή ως υποστηριγμένοι καταλύτες [322]. Όταν τα συσσωματώματα παράγονται με τη διεργασία FSP, μπορούμε να διασπείρουμε εύκολα τα συστατικά τους στα σωματίδια, τα οποία έχουν ενδιαφέρον στην κατασκευή χρωστικών, πορωδών ηλεκτροδίων ή οπτικών συστημάτων όπως νανοφωσφορικά ή κβαντικές τελείες και καταλύτες [322].

Οι αντιδράσεις στην αέρια φάση χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 3200 °C (Εικόνα 4-4). Η διεργασία παρασκευής των υλικών και οι συνθήκες καθορίζουν το μέγεθος και τη μορφολογία των σωματιδίων και συνεπώς τους τομείς εφαρμογής τους. Η κινητική των αντιδράσεων καύσης είναι συνδεδεμένη με την αποσύνθεση του προδρόμου διαλύματος και τις αντιδράσεις που σχηματίζουν τα σωματίδια [323].



Εικόνα 4-4 Θερμοκρασίες για τη διεργασία παρασκευής σωματιδίων

Η ανάπτυξη των σωματιδίων με συμπύκνωση, πήξη και συσσωμάτωση θα λάβει χώρα εντός της θερμικής περιοχής των σωματιδίων που είναι φορείς άνθρακα λόγο του διαλύτη και της πρόδρομης ένωσης. Ως αποτέλεσμα από αυτή τη διεργασία, θα προκύψει ο σχηματισμός σωματιδίων κεραμικού οξειδίου στην κλίμακα μεγέθους 1-100 nm [324].

Μετά τον σχηματισμό σωματιδίων, συμβαίνει πήξη και πυροσυσσωμάτωση, είτε από αέρα σε σωματίδια είτε με σταγονίδια προς σωματίδια, με παρόμοιο τρόπο όπως και άλλες γενικές συνθέσεις αερολυμάτων[326]. Αυτή η διεργασία συνοψίζεται με τις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για το πως εξελίσσονται τα σωματίδια, οι οποίες αναπτύχθηκαν νωρίτερα για τη συσσωμάτωση των αερολυμάτων σε υψηλή θερμοκρασία. Στην πήξη των σωματιδίων μπορεί να εφαρμοστεί η Εξίσωση 4.1.

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2}bN^2$$
 β Εξίσωση 4.1

όπου Ν είναι η αριθμητική συγκέντρωση σωματιδίων και b είναι η συχνότητα σύγκρουσης. Η διεργασία πυροσυσσωμάτωσης, η οποία συνεπάγεται απώλεια επιφάνειας, μπορεί να περιγράφει από τη Εξίσωση 4.2 ως εξής.

$$\frac{da}{dt} = \frac{dN}{d_t a x} - \frac{1}{\tau} (\alpha - \alpha_s) E \xi i \sigma \omega \sigma \eta \ 4.2$$

όπου ο πρώτος και ο δεύτερος όρος στα δεξιά αντιστοιχούν στο άθροισμα των συσσωματωμένων, και συνεπάγεται από τον χαρακτηριστικό χρόνο σύντηξης και διάχυσης των ορίων των κόκκων (τ) και τη διαφορά μεταξύ της πραγματικής ειδικής επιφάνειας και εκείνης μιας πλήρως συγχωνευμένης σφαίρας (a<sub>s</sub>).

Όσον αφορά τον σχηματισμό σωματιδίων, είναι σημαντικό να θεωρηθούν ως οι μεταβλητές της διεργασίας (θερμοκρασία φλόγας, χρόνος παραμονής στη φλόγα, ανάμιξη, ιόντα, πρόσθετα, συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης, τύπος αέριου και ρυθμός ψύξης), που μπορεί να επηρεάσει την πήξη και τη σύντηξη και συνεπώς τη μορφολογία του υλικού που παράγεται από τη διεργασία FSP.

# 4.1.1. Μετατροπή αερολυμάτων σε σωματίδια

Η διεργασία μετατροπής αερίου σε σωματίδιο μπορεί να περιγραφή ως παραγωγή νανοσωματιδίων από μεμονωμένα άτομα ή μόρια στην αέρια φάση.(Εικόνα 4-5)



Εικόνα 4-5 Μετατροπή αερολυμάτων σε μικροσταγονίδια και τέλος σε σωματίδια

Τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, η οποία είναι τυπικά μια διεργασία οξείδωσης, απαιτούν κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις που παρέχονται είτε ως αέρια είτε ως σταγονίδια που εξατμίζονται [322]. Προαπαίτηση της μετατροπής αερίου προς σωματίδιο και κατά συνέπεια ο σχηματισμός σωματιδίων είναι ο υπερκορεσμός του αερίου σε σχέση με ένα ή περισσότερα συστατικά. Ο υπερκορεσμός μπορεί να επιτευχθεί είτε με ψύξη είτε με χημική αντίδραση που δημιουργεί άτομα / μόρια σε χαμηλή πίεση ατμών [318].

Όταν οι ατμοί έρχονται σε επαφή με τον περιβάλλοντα αέρα που είναι πλούσιος σε οξυγόνο, θα οξειδωθούν σχηματίζοντας είδη σε σχετικά χαμηλή πίεσης ατμών. Ο υπερκορεσμός των ατμών του κεραμικού οξειδίου σχηματίζει ταχέως ομοιογενείς πυρήνες, δημιουργώντας ένα μεγάλο αριθμό σωματιδίων νανομετρικής κλίμακας στη συμπυκνωμένη φάσης του κεραμικού οξειδίου. Αυτά τα νέα νανοσωματίδια αναπτύσσονται με επιφανειακή αντίδραση, συμπήκωσης και πυροσσυσσωμάτοσης [322].

Η ανάπτυξη με συμπύκνωση / πήξη και συγκόλληση θα λάβει χώρα εντός των ορίων της θερμικής περιοχής των σωματιδίων που είναι φορείς άνθρακα από το διαλύτη και τη πρόδρομη ένωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων κεραμικού οξειδίου σε κλίμακα μεγέθους 1-100 nm. Η δομή των σωματιδίων θα είναι εγγενώς κρυσταλλική λόγω των υψηλών θερμοκρασιών σχηματισμού, εξαλείφοντας την ανάγκη για χρήση θερμοκρασίας για καλύτερη κρυστάλλωση μετά τη συλλογή μετά το πέρας της διεργασίας.

Η μετατροπή του αερολύματος σε σωματίδιο είναι βασικά εξώθερμη οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας της πρόδρομης ένωσης η οποία δημιουργεί τοπικές διαβαθμίσεις θερμοκρασίας για τον έλεγχο σχηματισμού και ανάπτυξης σωματιδίων κεραμικού οξειδίου από τη φάση ατμών [324]. Λόγω της εισόδου στο περιβάλλον της φλόγας και λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, οι πρόδρομες ενώσεις αναφλέγονται και στη συνέχεια αντιδρούν εξώθερμα. Μια σειρά διαφορετικών διαδικασιών προκαλεί την εξάτμιση και τη συμπύκνωση των κεραμικών νανοσωματιδίων εντός των ορίων της θερμικής περιοχής των σταγονιδίων που αντιδρούν.

Υπάρχουν άλλοι μηχανισμοί για να εξηγηθεί ο σχηματισμός σωματιδίων στην μετατροπή αερίου προς νανοσωματίδια. Σε ένα μηχανισμό, η ροή αερίου που περιέχει τις πρόδρομες ενώσεις αντιδρά στην υψηλή θερμοκρασία της φλόγας και στη συνέχεια σχηματίζει τα μόρια του προϊόντος [325]. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας όταν φεύγει από τη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας στη φλόγα, αυτά τα μόρια μετασχηματίζονται αμέσως σε σωματίδια με μοριακές συγκρούσεις (διεργασία που καθοδηγείται και εξαρτάται από την πήξη) ή με πυρήνωση στις μοριακές συστάδες (διεργασία που καθοδηγείται από πυρήνες). Μετά τη μετατροπή σε σωματίδια, μπορεί να αναπτυχθεί με συμπύκνωση ή / και πήξη. Καθώς τα σωματίδια απομακρύνονται από τη φλόγα και κατευθύνονται προς το σύστημα συλλογής σκόνης, δεν συσσωματώνονται πλήρως, πράγμα που οδηγεί σε συνένωση ή συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων. Ο ανταγωνισμός μεταξύ της πήξης και της σύντηξης είναι υπεύθυνος για την συσσωμάτωση των σωματιδίων [325]. Εντούτοις, είναι επίσης δυνατό ο ανταγωνισμός μεταξύ σύγκρουσης σωματιδίων και συνένωσης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα είτε πλήρη συγχώνευση, σφαιρικά σωματίδια ή συσσωματώματα που μοιάζουν με κλάσματα [322].

Αναμένεται ότι οι σκόνες που παράγονται από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο στη μέθοδο FSP έχουν περιορισμένη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και μορφολογία πυκνών σωματιδίων. Το μειονέκτημα αυτής της οδού μετατροπής είναι ότι τα σωματίδια συχνά συσσωματώνονται.

## 4.1.2. Μετατροπή μικροσταγονιδίων σε σωματίδια

Στον συγκεκριμένο αυτό τύπο παρασκευής σωματιδίων, τα σταγονίδια του υγρού προδρόμου διαλύματος μεταφέρονται στο ρεύμα αερίου, όπου το τελικό προϊόν λαμβάνεται με την in situ αντίδραση με το αέριο ή με πυρόλυση. Τα σταγονίδια σχηματίζονται συνήθως με την ατομοποίηση του υγρού προδρόμου διαλύματος. Η υγρή πρόδρομή ένωση μπορεί να ψεκαστεί σε μικρά σταγονίδια χρησιμοποιώντας ένα αέριο καύσης,π.χ. υδρογόνο ή οξυγόνο [103]. Κατά συνέπεια, η τελική κατανομή μεγέθους σωματιδίων εξαρτάται από το αρχικό μέγεθος σταγονιδίων του αερολύματος.



Εικόνα 4-6 Μετατροπή μικροσταγονίδιων σε σωματίδια

Στην μετατροπή σταγονιδίων προς σωματίδια (Εικόνα 4-6 και Εικόνα 4-7), η οξείδωση του αντιδραστηρίου του αερολύματος της πρόδρομης ένωσης γίνεται εξώθερμα για να δημιουργήσει μια απότομη τοπική αυξηση της θερμοκρασίας, η οποία ελέγχει τον σχηματισμό και την ανάπτυξη σωματιδίων κεραμικού οξειδίου [324] και σε αυτό το περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας, το αερόλυμα που περιέχει τις πρόδρομες ενώσεις αντιδρά εξώθερμα. Μετά από αυτό το στάδιο, μία ακολουθία διαδικασιών προκαλεί την εξάτμιση και συμπύκνωση των σωματιδίων εντός των οριακής θερμικής περιοχής των σταγονιδίων που αντιδρούν. Κάθε σταγόνα αεροζόλ είναι ουσιαστικά ένας μικροαντιδραστήρας. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να επιτευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες και οι σύντομοι χρόνοι επεξεργασίας που απαιτούνται για τον καλύτερο σχηματισμό σκόνης. Η αντίδραση καύσης εξώθερμων σταγονιδίων είναι πολύ ισχυρή και παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για παραγωγή κεραμικών κρυσταλλικών σωματιδίων σε νανοκλίμακα.



Εικόνα 4-7 Μετατροπή μικροσταγονιδίων σε σωματίδια

Κατά συνέπεια, στις περισσότερες περιπτώσεις δεν απαιτείται καμία επιπλέον μετεπεξεργασία [324]. Ένα σύντομο σχέδιο της αρχής της εξάτμισης και πυρήνωσης των σωματιδίων περιγράφεται στο Εικόνα 4-7. Η πυρόλυση του αερολύματος είναι μια διεργασία όπου το πρόδρομο υλικό ψεκάζεται και οδηγείται σε μια ζώνη υψηλής θερμοκρασίας. Η πρόδρομη ένωση σε μορφή ψεκασμού εξατμίζεται αμέσως, δηλαδή ο διαλύτης αφαιρείται ενώ τα απαιτούμενα συστατικά παραμένουν στα σταγονίδια [317]. Η πρόδρομη ένωση αρχίζει να αποσυντίθεται, και παρατηρείται η καθίζηση της διαλυμένης ουσίας εντός του σταγονιδίου. Το επόμενο βήμα είναι η θερμομόνωση και η ξήρανση του προδρόμου σωματιδίου στην υψηλή θερμοκρασία για να σχηματιστεί το μικροπορώδες σωματίδιο, το οποίο περαιτέρω συσσωματώνεται για να δημιουργήσει ένα πυκνό σωματίδιο. Η γενική διεργασία σχηματισμού σωματιδίων με τη μετατροπή σταγονιδίων-σωματιδίων συνοψίζεται στην Εικόνα 4-3. Η πλήρης περιγραφή της κινητικής αποσύνθεσης και της αντίδρασης οξείδωσης σπανίως επιτυγχάνεται. Η κινητική αποσύνθεσης επηρεάζεται επίσης από την κινητική της καύσης, λόγω των αντιδράσεων μέσω ριζών [327].

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων προσδιορίζεται από την εξάτμιση τω σταγονιδίων του διαλύτη, την πρόδρομη ένωση και την ταχύτητα αντίδρασης κατά τη διάρκεια της διεργασίας μέχρι τη στερεοποίηση του σωματιδίου [323].

Η ατμοποιημένη πρόδρομη (Εικόνα 4-8) ένωση προς σχηματισμό σταγονιδίων είναι η εισαγωγή των σταγονιδίων σε μια περιοχή υψηλής θερμοκρασίας (φλόγα) με τη χρήση αερίου που είναι φορέας σταγονιδίων υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, ακολουθούμενη από την εξάτμιση του διαλύτη που υπάρχει στα σταγονίδια. Μετά από αυτό, οι διαλυμένες ουσίες καθιζάνουν από τη θερμική αποσύνθεση και επίσης παρατηρούνται ενδοσωματιδιακές αντιδράσεις, οι οποίες σχηματίζουν τα νανοσωματίδια. Λόγω αυτών των αντιδράσεων, μερικές φορές το σταγονίδιο όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω θεωρείται ως ένας μικροαντιδραστήρας, που είναι παράγοντας στις περισσότερες φορές για να παραχθούν **σφαιρικά** σωματίδια [328].

Είναι απαραίτητο να αποφευχθεί ο σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων σωματιδίων χαμηλής επιφάνειας, πράγμα που αποτελεί κρίσιμη πτυχή οποιασδήποτε διεργασίας παραγωγής σκόνης σε νανοκλίμακα. Αυτό είναι ένα από τα πλεονεκτήματα της διεργασίας FSP που παράγει σκόνες με μεγάλη επιφάνεια [324].



Εικόνα 4-8 Ατμοποιήση πρόδρομης ένωσης προς σχηματισμό σταγονιδίων
#### 4.1.3. Πυρήνωση σωματιδίων και θεωρία ανάπτυξης σωματιδίων

Μια τυπική εκ των κάτω προς τα άνω σύνθεση των ανόργανων νανοκρυστάλων μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια, πρώτα την διάσταση της ένωσης σε διάλυμα για να δημιουργηθούν τα πρόδρομα άτομα/ιόντα και δεύτερον το στάδιο καθίζησης για να σχηματιστούν οι νανοκρύσταλλοι. Αυτό το δεύτερο βήμα είναι το κρίσιμο στάδιο όπου συμβαίνει η πραγματική μηχανική των νανοκρύσταλλων και όπου μπορεί να ελεγχθεί το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων.

Η πυρήνωση μπορεί να ταξινομηθεί ως ομογενής, ετερογενής ή δευτερογενής πυρήνωση, ανάλογα με την απόκλιση του μεγέθους νανοσωματιδίων. Ομογενής πυρήνωση (η πλέον προτιμητέα περίπτωση) λαμβάνει χώρα ως χημική σύνθεση μόνο με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων της διαλυτής ένωσης, καθώς το υπέρκορο διάλυμα δεν είναι σταθερό.

Ενώ η συγκέντρωση των ατόμων αυξάνεται σταθερά με το χρόνο, καθώς το πρόδρομο διάλυμα αποσυντίθεται με θέρμανση, δεν εμφανίζεται πυρήνωση, ακόμη και πάνω από την ισορροπία διαλυτότητας (C<sub>s</sub>). Μόνο όταν ο υπερκορεσμός φθάσει σε μια ορισμένη τιμή πάνω από την ισορροπία διαλυτότητας (C πυρήνα min), θα ξεκινήσει το στάδιο πυρήνωσης. Αυτό θα αντιστοιχεί στο ενεργειακό φράγμα για τον σχηματισμό πυρήνων (ΔG). Μετά την αρχική πυρήνωση, η συγκέντρωση ή ο υπερκορεσμός των αντιδρώντων μειώνεται έως ότου σχηματιστούν περισσότεροι πυρήνες, ενώ η ανάπτυξη θα προχωρήσει έως ότου η συγκέντρωση των ειδών ανάπτυξης φθάσει στην ισορροπία διαλυτότητας. Πάνω από την ελάχιστη συγκέντρωση, η πυρήνωση και η ανάπτυξη είναι αδιαχώριστες διεργασίες, ωστόσο, αυτές οι δύο διαδικασίες προχωρούν με διαφορετικές ταχύτητες. Τελικά, η διεργασία ανάπτυξης θα σταματήσει όταν δεν υπάρχουν περαιτέρω πυρήνες στο διάλυμα.

Στη κλασική θεωρία πυρήνωσης ο σχηματισμός πλέγματος του πυρήνα συντελείται μέσω μιάς αυθόρμητης εξώθερμης μετάβασης φάσης. Εδώ, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G$ ), δηλ. η ενέργεια που σχετίζεται με αυτόν τον μετασχηματισμό, καθορίζεται από το άθροισμα της ελεύθερης ενέργειας όγκου ( $\Delta G_v$ ) και ττης επιφανειακής ενέργειας ( $\Delta G_s$ ) και δίνεται από την εξίσωση (3), υποθέτοντας έναν σφαιρικό πυρήνα με ακτίνα r.

$$\Delta G = \frac{4}{3\pi r^3 \Delta G_{\nu}} + 4\pi r^2 E\xi i \sigma \omega \sigma \eta \ 4.3$$

113

Κατά τη διάρκεια της πυρήνωσης, η εξέλιξη των πυρήνων εξαρτάται από τον ανταγωνισμό μεταξύ **της μείωσης της ΔGv**, η οποία **ευνοεί** τη διεργασία **σχηματισμού πυρήνων** λόγω της υψηλότερης σταθερότητας των νανοκρύσταλλων, μείον την **αύξηση της ΔGs**, η οποία προάγει τη **διαλυτοποίηση του πυρήνα** λόγω της υψηλότερης επιφάνειας στη περιοχή των νανοκρύσταλλων.

Ο νεοσχηματισμένος πυρήνας είναι σταθερός μόνο όταν η ακτίνα του υπερβαίνει ένα κρίσιμο μέγεθος, R\*. Ένας πυρήνας μικρότερος από το R\* θα διαλύεται για να μειωθεί η συνολική ελεύθερη ενέργεια, ενώ ένας πυρήνας μεγαλύτερος από R\* είναι σταθερός και θα συνεχίσει να αναπτύσσεται. Το κρίσιμο μέγεθος και η ενέργεια καθορίζονται από:

$$R *= -2(rac{\gamma}{\Delta G_{v}})$$
 Εξίσωση 4.4

και

$$\Delta G *=rac{16 \pi \gamma}{3 \Delta G_v^2}$$
 Εξίσωση 4.5

όπου ΔG\* είναι το οριακό ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει μια διεργασία σχηματισμού πυρήνων. γ = επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας.

Θερμοδυναμικά, το βήμα πυρήνωσης μπορεί να ελέγχεται μέσω της διαμόρφωσης των ΔGs και ΔG<sub>v</sub> όπως μεταβάλλοντας τα επιφανειοδραστικά και τη θερμοκρασία (που μπορούν να μεταβάλλουν τα ΔGs), με χημικό μετασχηματισμό του πυρήνα του υλικού ή με αλλαγή του περιβάλλοντος αντίδρασης, όπως χάραξη και διάλυση των πυρήνων.

Παρ 'όλα αυτά, το μέγεθος και η ομοιομορφία των νανοσωματιδίων μπορούν επίσης να ελέγχονται κινητικά κατά τη διάρκεια της φάσης σχηματισμού πυρήνων. Εάν η πυρήνωση συμβαίνει με **ταχύ ρυθμό**, όλοι οι πυρήνες είναι πιθανόν να έχουν το *ίδιο ή παρόμοιο* μέγεθος, αφού σχηματίζονται υπό τις ίδιες συνθήκες. Επιπλέον, όλοι οι πυρήνες θα έχουν την ίδια μετέπειτα ανάπτυξη. Εάν η πυροδότηση συμβαίνει με **βραδύτερο ρυθμό**, τα νανοσωματίδια θα γίνονται συνήθως μεγαλύτερα και με μεταβλητά μεγέθη.

Κλασικά, η ανάπτυξη σωματιδίων περιγράφεται με βάση τις διαφορές στην επιφανειακή ενέργεια ΔGs των μικρών και μεγάλων σωματιδίων. Για τα στερεά είδη με μια διεπιφάνεια υγρού-

στερεού, το χημικό δυναμικό αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό οδηγεί στην επαναδιάλυση του μικρότερου, πρόσφατα σχηματιζόμενου σωματιδίου, δημιουργώντας μια βαθμίδα συγκέντρωσης στο διάλυμα. Η ομοιομορφία της συγκέντρωσης αποκαθίσταται με διάχυση υλικού προς τα μεγαλύτερα σωματίδια, οδηγώντας έτσι στην ανάπτυξη σωματιδίων. Αυτό περιεγράφηκε αρχικά από τον Ostwald το 1901 και ο μηχανισμός είναι επομένως γνωστός ως ωρίμανση Ostwald [329], βλ. Εικόνα 4-9. Δεδομένου ότι ο ρυθμός ανάπτυξης υπαγορεύεται από τη διάχυση του υλικού μεταξύ των σωματιδίων, η διεργασία συχνά ονομάζεται ανάπτυξη ελεγχόμενη από την διάχυση (Diffusion Limited Growth).



Εικόνα 4-9 Σχέδιο ανάπτυξης νανοκρυστάλλων που ελέγχεται από τον μηχανισμό ωρίμανσης Ostwald

Η πλήρης μαθηματική επεξεργασία της διεργασίας έγινε το 1961 από τους Lifshitz και Slyozov, ακολουθούμενη από το έργο του Wagner και είναι γνωστή ως θεωρία LSW (Lifshitz – Slyozov- Wagner). Εδώ δηλώνεται ότι η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων περιορίζεται από την αντίδραση εάν η διάχυση του υλικού είναι ταχύτερη από την πραγματική αντίδραση του υλικού στην επιφάνεια του σωματιδίου [330].

Νέες θεωρίες, έχουν επίσης προταθεί όπως το μοντέλο δύο σταδίων, όπου το πρώτο βήμα είναι ο σχηματισμός ενός συγκροτήματος ικανότατου μεγέθους μορίων διαλυτής ουσίας και το δεύτερο βήμα είναι η αναδιοργάνωση ενός τέτοιου συμπλέγματος σε μια δομημένη δομή. Εντούτοις, σε καταστάσεις όπως η διαλυτοθερμική σύνθεση οι διαδικασίες πυρήνωσης είναι πολύ πιο πολύπλοκες και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ενεργότητες της αντίδρασης που σχετίζονται με την υδρόλυση και τη συμπύκνωση. Πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσπάθειες, βασισμένες σε

πειράματα και θεωρία, αλλά είναι ευρέως αποδεκτό ότι η διεργασία σχηματισμού πυρήνων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα και δεν μπορεί να γενικευθεί. Αναμένεται ότι με τις εξελίξεις στις μεθόδους χαρακτηρισμού, περαιτέρω προχωρημένα μοντέλα σχετικά με την πυρήνωση και την ανάπτυξη νανοσωματιδίων θα εμφανιστούν τα επόμενα χρόνια.

# 4.2. Θερμοδυναμική νανοφάσεων TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# 4.2.1. Δομή Διοξείδιο του Τιτανίου(TiO<sub>2</sub>)

# 4.2.1.1. Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες

Στο TiO<sub>2</sub> μπορούμε να το συναντήσουμε κατά κύριο λόγο σε 3 κρυσταλλικές δομές: την ανατάση (τετραγωνικό), ρουτίλιο(τετραγωνικό) και μπρουκίτης (ορθορομβικό)[331].



Εικόνα 4-10 Κρυσταλλικές δομές Ανατάσης , Ρουτιλίου και Μπρουκίτη[332]

Οι δομές της ανατάσης, ρουτιλίου και μπρουκίτη μπορούν να τις περιγράψουμε με βάση τη οκταεδρική δομή ( $\text{TiO}_2^{6-}$ ). Οι τρείς δομές διαφέρουν από τη παραμόρφωση κάθε οκταέδρου και από τα πρότυπα συναρμολόγησης της κάθε οκταεδρικής αλυσίδας (Εικόνα 4-10). Η ανατάση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δομημένη από οκτάεδρα που συνδέονται στις κορυφές της. Από την άλλη στο ρουτίλιο συνδέονται στις άκρες και τέλος στο μπρουκίτη συνδέονται και οι κορυφές και οι άκρες [333].



Εικόνα 4-11 Τυπικό διάγραμμα pXRD για TiO2

Στο διάγραμμα pXRD οι περιθλάσεις στο 2θ των 25,3 °, 37,8 °, 48 °, 53,9 °, 62,7 °, 70,3 ° και 75 ° αντιστοιχούν στα πλέγματα (101), (103), (004), (112), (200), (105) και (211) αντίστοιχα της κρυσταλλικής ανατάσης του TiO<sub>2</sub>. Από την άλλη πλευρά, οι περιθλάσεις 2θ των 27.3 °, 36 °, 41 °, 43 °, 53 °, 61 °, και 70 ° αντιστοιχούν στα πλέγματα (110), (101), (200), (111), (210), (211) και (220) αντίστοιχα της κρυσταλλικής φάσης του ρουτιλίου του TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 4-11).

Η μετατροπή ανατάσης-ρουτιλίου έχει μελετηθεί τόσο λόγω μηχανικής όσο και για λόγω των διαφόρων εφαρμογών τους [334,335]. Η φάση παίζει σημαντικό ρόλο και είναι μια από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για τη χρήση του TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη, σε κεραμικές μεμβράνες και σε άλλες εφαρμογές[336–338]. Αυτή η μετατροπή επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, την πίεση και από άλλους παράγοντες που θα αναφερθούν πιο κάτω.

Ι. Η συγκέντρωση των ατελειών του πλέγματος και της επιφάνειας οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από τη μέθοδο σύνθεσης και από τη παρουσία προσμείξεων . Η αύξηση των ατελειών στην επιφάνεια με το ρυθμό μετασχηματισμού του ρουτιλίου καθώς αυτές οι ατέλειες δρουν ως σημεία πύρωσης. Από τη άλλη πλευρά ο μετασχηματισμός επιταχύνεται σαν αποτέλεσμα της συστολής ή συρρίκνωσης του οξυγόνου και τέλος της απομάκρυνσης των ιόντων οξυγόνου[339]. Η στοιχειομετρία του TiO<sub>2</sub> και επομένως η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου μπορούν να ελεγχθούν από τις προσμίξεις που τοποθετούνται στο

πλέγμα [340,341]. Τα ενδιάμεσα ιόντα που τοποθετούνται ως προσμίξεις μειώνουν τις κενές θέσεις οξυγόνου και αναστέλλουν το μετασχηματισμό του TiO<sub>2</sub> ενώ τα κατιόντα που λειτουργούν σαν υποκατάστατες ανάλογα με την οξειδωτική τους κατάσταση μπορούν να επιταχύνουν ή να εμποδίσουν τον μετασχηματισμό. Ιόντα με σθένος κάτω από 4 ( $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )[342–344] [345] έχοντας μικρή ακτίνα στις θέσεις υποκατάστασης, ακόμα και σε μικρή συγκέντρωση της τάξης mmol %, βρέθηκε ότι αυξάνει τις κενές θέσεις οξυγόνου και εν συνεχεία το μετασχηματισμό φάσεως [346–348].

- II. Το μέγεθος σωματιδίων από φυσικής άποψης, η θερμοκρασία μετατροπής και ο ρυθμός μετασχηματισμού εξαρτώνται από το πόσο γρήγορα τα πρωτεύοντα σωματίδια συσσωματώνονται στη φάση της ανατάσης για να φθάσουν στο κρίσιμο μέγεθος. Αναμένεται ότι το μέγεθος των κρίσιμων πυρήνων του κρυστάλλου του ρουτιλίου είναι τρεις φόρες μεγαλύτερος από αυτό της ανατάσης. Αυτό σημαίνει ότι αν τα σωματίδια της ανατάσης επιβραδυνθούν κατά την συσσωμάτωση από την κατάλληλη διεργασία (παράδειγμα μέθοδος σύνθεσης) με διασπορά σε υπόστρωμα ή με προσθήκη σε άλλες ενώσεις όπως La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ή και SiO<sub>2</sub> [349–351], έτσι μειώνεται η πιθανότητα να φτάσει σε μεγάλο μέγεθος η ανατάση, καθυστερεί το μετασχηματισμός της και την κάνει σταθερή για θερμοκρασίες μέχρι 1000°C. Από την άλλη μικρότερο μέγεθος σωματιδίων συνδέονται και με υψηλότερη ειδική επιφάνεια . Έτσι με εφαρμογή θερμοκρασίας προωθείται ο μετασχηματισμός φάσης πιο γρήγορα ξεκινώντας με ανατάση και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 400 °C έχουμε σχηματισμό ρουτιλίου.
- III. Με εφαρμογή πίεσης, η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια και η ειδική επιφάνεια μπορεί να ρυθμιστεί με ακρίβεια. Αύξηση της πίεσης από 1 έως 23 kbar, μειώνει τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού των φάσεων κατά 500°C, έτσι με αυτό το τρόπο μπορεί να γίνει σύνθεση των σωματιδίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Αέριες μέθοδοι σύνθεσης χρησιμοποιούνται λόγω της μεγάλης ποσότητα παρασκευής, της καθαρότητας των σωματιδίων από προσμίξεις άνθρακα και ακόμα των μειωμένων αποβλήτων κατά τη σύνθεση [352]. Μειονέκτημα θεωρείται η συσσωμάτωση τον σωματιδίων[353].

#### 4.2.1.2. Ημιαγωγοί και φωτοκαταλυτική ενεργότητα λόγω κενών θέσεων οξυγόνου

Λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου το TiO<sub>2</sub> είναι n-τύπου ημιαγωγός. Αυτές οι θέσεις οξυγόνου ακολουθούν την εξίσωση 4.6 [354].

$$O_0^X \xrightarrow{TiO_2} V_0^{hh} + e^- + \frac{1}{2}O_2(g)$$
 (Εξίσωση 4.6)

Οι Kroger-Vink χρησιμοποιούν τις ατέλειες για να εξηγήσουν τι συμβαίνει εσωτερικά του TiO<sub>2</sub> που έχει θετικό σθένος (+2) και αυτό με τη σειρά του φορτίζει την κενή θέση οξυγόνου( $V_o^{hh}$ ) και εν συνεχεία απελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια και μοριακό οξυγόνο[355]. Για παράδειγμα η πιο πάνω αντίδραση μπορεί να εξελιχθεί και με θέρμανση σε ένα περιβάλλον με χαμηλό οξυγόνο.

Ο φωτοκαταλύτης χαρακτηρίζεται από την ικανότητα να απορροφά ταυτόχρονα δυο αντιδραστήρια τα οποία ταυτόχρονα μπορούν να ανάγουν και να οξειδώσουν μετά από ενεργοποίηση με φωτισμό μετά από απορρόφηση (hv  $\geq E_g$ )[356–358]. Η ικανότητα ενός ημιαγωγού να φωτο-διεγείρεται μεταφέροντας ηλεκτρόνια σε ένα προσροφημένο σωματίδιο καθοδηγείται από τις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού και το δυναμικό αναγωγής των προσροφημένων ειδών. Η ενεργειακή στάθμη στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας είναι το δυναμικό από τα φωτοεπαγώμενα ηλεκτρόνια τα οποία χρησιμοποιούνται για την αναγωγή. Από την άλλη η κορυφή της ζώνης σθένους δείχνει την τάση για οξείδωση των φωτοεπαγώμενων οπών. Το δυναμικό της επίπεδης ζώνης ( $V_{εζ}$ ) εντοπίζεται στην επιφάνεια ημιαγωγού-διαλύματος και εξαρτάται από την φύση του υλικού και την ισορροπία του συστήματος.

Από θερμοδυναμικής σκοπιάς τα προσροφημένα είδη ανάγονται με φως από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και αυτό όταν έχουν θετικότερο δυναμικό οξείδωσης από  $V_{\epsilon\zeta}$  της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ μπορούν να οξειδωθούν από τις φωτοπεγώμενες οπές της ζώνης σθένους όταν το δυναμικό είναι περισσότερο αρνητικό από την  $V_{\epsilon\zeta}$ . Επειδή το  $V_{\epsilon\zeta}$  ακολουθεί το Nernstian pH μειώνεται κατά 59 mV ανά μονάδα pH, έτσι η ικανότητα των οπών και των ηλεκτρονίων να προκαλέσουν οξείδωση ή αναγωγή είναι εξαρτώμενη και μπορεί να ελεγχθεί και από τις τιμές του pH.



Εικόνα 4-12 Ενεργειακό χάσμα των δύο κύριων φάσεων TiO2

Σε αντίθεση με τα μέταλλα οι ημιαγωγοί δεν έχουν μια συνεχή κατάσταση αλληλεπιδράσεων για να βοηθήσουν τον ανασυνδυασμό των ζευγών οπών-ηλεκτρονίων . Έτσι έχουμε ένα ζευγος οπών-ηλεκτρονίων να διαχέεται στην επιφάνεια του καταλύτη και να εκκινεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Οι διάφορες δομές πλέγματος της ανατάσης-ρουτίλιου του TiO<sub>2</sub>, προκαλούν διαφορετικές ανωμαλίες, έχουν ηλεκτρονιακές δομές και διαφορετικά ενεργειακά χάσματα τα οποία για την ανατάση είναι 3.2 eV και για το ρουτίλιο είναι 3.0 eV. Επομένως για τις δύο δομές τα όρια απορρόφησης σε μήκος κύμματος είναι 334 και 410 nm για ανατάση και ρουτίλιο αντίστοιχα (Εικόνα 3.7). Αξίζει να αναφερθει ότι οι συγκεκριμένες τιμές αφορούμ μονοκρυσταλλικά ή καλά κρυσταλλωμένα δείγματα(Εικόνα 4-12). Υψηλότερες τιμές ενεργειακού χάσματος εμφανίζονται σε λιγότερο κρυσταλλικά λεπτά υμένια ή υποξειδικά νανοσωματίδια τα οποία έχουν μέγεθος κρυστάλλου από 5-10 nm και ακόμα σε υποξειδικές δομές ΤίΟ<sub>2</sub> [359–361].

# 4.2.1.3. Ευγενή μεταλλα που εναποτίθενται στο ΤιΟ<sub>2</sub>

Τα ευγενή μέταλλα, π.χ. Pt, Ag, Au, Pd, είναι αποτελεσματικά μετά από ενεργοποίηση με φως των επιφανειακών πλασμονίων στο άτομο του μετάλλου. Επιπλέον, τα συσσωματώματα μετάλλων δρουν ως δεξαμενές για τα ηλεκτρόνια δέσμης αγωγιμότητας και μειώνουν τον ανασυνδυασμό του φορτίου. Η παρουσία ενός ευγενούς μετάλλου στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> καταλήγει στο σχηματισμό ενός φράγματος Schottky στη διεπαφή των ημιαγωγών, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά επιμέρους ηλεκτρονίων και εν συνεχεία βοηθά το διαχωρισμό των φορέων φορτίου (Πίνακας 4-1).

Πίνακας 4-1 Ευγενή Μέταλλα που	εναποτίθενται στο	$TiO_2 \mu\epsilon \tau\eta$	διεργασία Πυρόλ	υσης
Φλόγας				

Εναπόθεση	Μέταλλο εναπόθεσης	Αναφορά
Μέταλλο	Ag	[362]
	Pt	[363]
	Pd	[364]
	Au	[113]

# 4.2.2. Δομή Δημήτριας (CeO<sub>2</sub>)

# 4.2.2.1. Κρυσταλλική Δομή και Ιδιότητες της CeO<sub>2</sub>

Η CeO<sub>2</sub> θεωρείται ως το πιο σταθερό οξείδιο του Ce. Το Ce είναι το δεύτερο κι πιο δραστικό στοιχείο από την σειρά των λανθανίδων [365]. Θεωρείται ηλεκτροθετικό στο περιβάλλον και εμφανίζεται σε δυο οξειδωτικές καταστάσεις Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup>. Από τις δυο οξειδωτικές καταστάσεις πιο σταθερή θεωρείται η Ce<sup>4+</sup> από την Ce<sup>3+</sup>. Αυτή η σταθερότητα βασίζεται στις ηλεκτρονιακές δομές που είναι [Xe]4F<sup>0</sup> για το Ce<sup>4+</sup> αντίστοιχη ευγενούς αερίου, ενώ για το Ce<sup>3+</sup> είναι η [Xe]4F<sup>1</sup> [141].

Το Ce έχει ευρέως γνωστά στη βιβλιογραφία δυο τύπους οξειδίων που είναι το CeO<sub>2</sub> και το Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[366,367]. Αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό χρησιμοποιείται το CeO<sub>2</sub> λόγω της μεγάλης του σταθερότητας σε σχέση με το Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# 4.2.2.2. Κρυσταλλική δομή

Η CeO<sub>2</sub> έχει δομή fcc με την ομάδα χώρου Fm3m (φλορίτη) αποτελούμενη από απλά κυβικά υποπλέγματα οξυγόνου με ιόντα CeO<sub>2</sub> να καταλαμβάνουν τα κυβικά κέντρα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 4-13 Δομή CeO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα 4-13 παρουσιάζεται η στοιχειομετρική δομή της CeO<sub>2</sub> με τέσσερα άτομα δημητρίου και οκτώ ενταγμένα άτομα οξυγόνου. Συνοπτικά βλέπουμε ότι το Ce βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου και οι γωνίες του καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνου.



Εικόνα 4-14 Τυπικό διάγραμμα pXRD για CeO2

Στο διάγραμμα pXRD οι χαρακτηριστικές πέντε ξεχωριστές ανακλάσεις που αντιστοιχούν στα (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) και (2 2 2) πλέγματα βρίσκονται στη  $2\theta = 28,49$  °, 33,05 °, 47,45 °, 56,18 ° και 59,03 °, αντίστοιχα. Δείχνουν πολύ κοντά σε αυτά με δομή CeO<sub>2</sub> κυβικού φλορίτη (Εικόνα 4-14).

## 4.2.2.3. Χημεία ατελειών στην δομή της $CeO_2$

Για τον ιδανικό στερεό κρύσταλλο, τα άτομα είναι περιοδικά κατανεμημένα με κανονικό και συμμετρικό τρόπο. Η δημιουργία της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο συνδυασμό του βασικού και άπειρου πλεγματικού χώρου. Ωστόσο τα ελαττώματα στη κρυσταλλική δομή συμβαίνουν από το διπλασιασμό τον ατόμων στις πλεγματικές θέσεις .Αυτή η αλλαγή έχει σαν αποτέλεσμα να σπάει η συμμετρία του τυχαίου περιοδικού πλέγματος. Στη CeO<sub>2</sub> αυτές οι εσωτερικές και εξωτερικές ατέλειες απαντώνται κατά κόρον και μπορούν εύκολα να δημιουργηθούν λόγω της οξειδωτικής της κατάστασης όπως και των ατόμων οξυγόνου[368]. Η παρουσία εσωτερικών ατελειών μπορεί να οφείλεται σε θερμική κατεργασία και συνεπώς στην διαταραχή του κρυστάλλου. Επίσης αυτές οι ατέλειες μπορούν να δημιουργηθούν από οξειδωτικές αντιδράσεις που οφείλονται στην ατμόσφαιρα που βρίσκεται το υλικό. Οι Frenkel και Scottky [369] παρουσιάζουν κάποιες μορφές εσωτερικών ατελειών που θεωρούνται και οι πιο εύλογες ατέλειες του κρυστάλλου. Από την άλλη οι εξωτερικές ατέλειες του κρυστάλλου μπορεί να δημιουργηθούν από την εισαγωγή κάποιου ευγενούς μετάλλου (Ag ,Au ,Pt και Pd) στην πρόδρομη ένωση ή από κάποια μόλυνση που βρίσκεται σε αυτή και συνεπώς και στο τελικό υλικό [370].



Εικόνα 4-15 Χημεία ατελειών στην δομή της CeO2

Η πιο κυρίαρχη και γνωστή σταθερή ατέλεια στη CeO<sub>2</sub> συνδέεται με την παρουσία κενών θέσεων που οφείλονται στην απώλεια οξυγόνων και αυτό οφείλεται σε ένα ευρύ φάσμα των συνθηκών παρασκευής της. Οι ανατρέψιμες μεταβάσεις των οξειδωτικών καταστάσεων των δύο ιόντων Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> μπορούν να δημιουργήσουν ουδέτερες κενές θέσεις οξυγόνου στη CeO<sub>2</sub>.

Η διεργασία αυτή αναφέρεται περιγράφεται στην πιο κάτω εξίσωση 4.7:

$$O^{2-}$$
 + 2Ce<sup>4+</sup> → 2Ce<sup>3+</sup> + 1/2 O<sub>2</sub> (α)( Εξίσωση 4.7:)

Το ουδέτερο είδος <sup>1</sup>/2 O<sub>2</sub> (α) δημιουργείται όταν ένα ιόν οξυγόνου (O<sup>2-</sup>) αφαιρεθεί από το πλέγμα της CeO<sub>2</sub>. Έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίων παγιδεύεται σε δυο θέσεις CeO<sub>2</sub> και συνεπώς εντοπίζονται σε δύο θέσεις της CeO<sub>2</sub>. Σε τέτοιες θέσεις της CeO<sub>2</sub> τα ηλεκτρόνια προτιμούν να καταλάβουν ένα άδειο 4f τροχιακό του Ce και να χωριστεί η ζώνη 4f του Ce όπως αναλύεται στην Εικόνα 4-15.

Η κατειλημμένη ζώνη 4f του Ce και η πλήρης ζώνη με την 4f άδεια ζώνη, πρακτικά είναι η μείωση των ζωνών στη μη στοιχειομετρική δημήτρια Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Στη πιο πάνω περίπτωση όλα τα ιόντα της CeO<sub>2</sub> βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Ce<sup>3+</sup>. Η ζώνη αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων της δομής της Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ομοιάζει εν μέρει με την ανηγμένη δομή της CeO<sub>2-x</sub>, στην οποία η άδεια 4f του Ce και η 5f ζώνη συνενώνονται στη ζώνη αγωγιμότητας όπως στην Εικόνα 4.15.

#### 4.2.2.4. Σημαντικότητα των ατελειών οξυγόνου στη δημήτρια (CeO<sub>2</sub>)

Η CeO<sub>2</sub> μπορεί να απαντηθεί με υψηλή έλλειψη οξυγόνου από την υποκατάσταση στοιχείου χαμηλότερους σθένους σε ένα κατιονικό υποπλέγμα. Λόγω αυτής της ιδιότητας περιμένουμε και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του οξυγόνου .Αυτή η ιδιότητα δείχνει και ποιες είναι οι δυνατότητες εφαρμογής της CeO<sub>2</sub> σαν στερεός ηλεκτρολύτης, σε στερεά οξείδια στα κελιά καυσίμων.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι η CeO<sub>2</sub> ελευθερώνει μεγάλα ποσοστά οξυγόνου σε χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου(P<sub>O2</sub>) αυξάνοντας την θερμοκρασία και οδηγείται σε μια μικτή ιονική αγωγιμότητα. Λόγω αυτής της ευκολίας στις αντιδράσεις οξείδωσης, το Ce μπορεί να καταλάβει εύκολα πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις όπως Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> σαν αποτέλεσμα αυτής της ιδιότητας τα ηλεκτρόνια της CeO<sub>2</sub> μπορούν συμπεριφέρονται και ως μικρά πολαρόνια. Οι κινήσεις των ηλεκτρονίων στο πλέγμα της CeO<sub>2</sub> μπορεί να τις φανταστεί κάποιος σαν ένα

μηχανισμό που μεσολαβώντας η θερμοκρασία βοηθά στην μεταπήδηση των ηλεκτρονίων. Λόγω της ιδιότητας αυτής της μεταφοράς ηλεκτρονίων η συγκέντρωση των κενών θέσεων αυξάνεται, είναι πιο κινητικές και μπορούν συμβάλουν στη μεταφορά ιόντων οξυγόνου στο στερεό διάλυμα.

Γενικά τρεις πλεγματικές σταθερές μπορούμε να συναντήσουμε στη CeO<sub>2</sub> : (100),(110) και (111) (Εικόνα 3). Η σταθερότητα στα τρία πλέγματα είναι διαφορετική, ακολουθεί την παρακάτω σειρά (111)>(110)>(100) ενώ η ενεργότητα ακολουθεί την αντίθετη σειρά.

Η ενέργεια σχηματισμού των κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα (111) που είναι εκτεθειμένο είναι περισσότερες από το (110) και το πλέγμα (100). Ωστόσο υπάρχουν περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου στα επίπεδα (110) και (100) παρά στο επίπεδο (111). Για παράδειγμα νανοσωματίδια συχνά απαρτίζονται από οκταεδρικες δομές ή κλωβούς οκταεδρικού σχήματος και είναι κυρίως εκτεθειμένα στις πιο σταθερές πλεγματικές δομές (111) για να κρατούν την ενέργεια της επιφάνειας όσο πιο χαμηλή γίνεται, ενώ αυτό δεν συμβαίνει εάν έχουμε νανοδομές όπως νανορόμβους, νανοκαλώδια ή νανοκύβους όπου το πλέγμα είναι εκτεθειμένο στο (100) [371]. Ωστόσο οι νανοράβδοι [372] και οι νανοκύβοι της CeO<sub>2</sub> έχουν περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου στο κρύσταλλο[373], ακόμα μπορεί να επηρεαστούν εσωτερικά και εξωτερικά από κάποιο παράγοντα όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία και την εναπόθεση άλλων στοιχείων στην επιφάνειά τους.

Η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου και η μεταφορά τους στον κρύσταλλο είναι πολύ σημαντικό φαινόμενο, έτσι οι υψηλές συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου στη CeO<sub>2</sub> προωθούν εύκολα την μεταφορά ατόμων οξυγόνου ανάμεσα στο κρύσταλλο, κάτι που ευνοεί την αντίδραση οξείδωσης στην επιφάνεια και συνεπώς τις εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες[374,375].

# 4.2.2.5. Επίδραση του μεγέθους της CeO<sub>2</sub>

Μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, τα νανοσωματιδια της CeO<sub>2</sub> σχηματίζουν περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου. Ακόμα η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε αναλογία με τον όγκο που καταλαμβάνει ένα νανοσωματίδιο δίνει την δυνατότητα στη CeO<sub>2</sub> να αντιδρά διαφορετικά με μοναδικές ιδιότητες[376]. Επιπρόσθετα για να μετρηθεί η ενεργότητα δημιουργούνται νανοδομές σωματιδίων με τρόπο που το πλέγμα της νανο-CeO<sub>2</sub> επεκτείνεται μειώνοντας το μέγεθος του νανοσωματιδίου[377]. Έτσι επεκτείνοντας το πλέγμα μειώνεται η απελευθέρωση του οξυγόνου όπως και η επαναπροσρόφησή του. Σε θεωρητικές εργασίες με

νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας το μέγεθος τον σωματιδίων της CeO<sub>2</sub>, η ενέργεια δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου μειώνεται [378].

# 4.2.3. Δομή αλούμινας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

# 4.2.3.1. Μικροδομές της γ—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Τα κύρια χαρακτηριστικά της μικροδομής της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αναφέρονται στο οξείδιο που λαμβάνεται από την θερμική αφυδάτωση (πύρωση) υδροξειδίων και οξυυδροξειδίων του αργιλίου. Η αλληλουχία μετασχηματισμού κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας έχει μελετηθεί για πολλά χρόνια και επίσης δίνει άλλες μετασταθείς φάσεις όπως α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ανάλογα με τη θερμοκρασία σχηματισμού (Εξίσωση 4.8).

Boεμίτης/άμορφη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Εξίσωση 4.8.)

Η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αναφέρεται ότι εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 350 και 1000 ° C όταν σχηματίζεται είναι κρυσταλλική [379] ή άμορφη [380] και είναι σταθερή σε θερμοκρασίες πάνω από 1200 ° C όταν χρησιμοποιείται ως αρχικό υλικό.

Η δομή της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θεωρείται παραδοσιακά ως τύπος σπινελίου κυβικού ελαττώματος, του οποίου η μονάδα του κελιού απεικονίζεται στην Εικόνα 4-16. Η ελαττωματική φύση του προέρχεται από την παρουσία μόνο τρισθενών κατιόντων Al σε δομή που ομοιάζει με σπινέλια, δηλαδή τα άτομα μαγνησίου στο ιδανικό σπινέλιο MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> αντικαθίστανται από άτομα αργιλίου. Το πλέγμα οξυγόνου δημιουργείται από μια κυβική στενή στρώση στοιβάδων οξυγόνου, με άτομα Al να καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις. Για να ικανοποιηθεί η στοιχειομετρία της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Εικόνα 4.15), ορισμένες από τις θέσεις πλέγματος παραμένουν κενές (κενές θέσεις), αν και η ακριβής θέση τους εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενη.





Όταν η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προέρχεται από άμορφες αλούμινες, ανέκαθεν έχει αναφερθεί ότι διαθέτει κυβικό πλέγμα [380]. Βρέθηκε τόσο το κυβικό πλέγμα όσο και τετραγωνική παραμόρφωση (OH)] - ή gibbsite [Al(OH)<sub>3</sub>] -α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Άλλες μελέτες, ωστόσο, έχουν προτείνει την ύπαρξη μόνο τετραγωνικής δομής. Πρόσφατα, η τετραγωνική γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που ελήφθη από πολύ κρυσταλλικό βοεμίτη αναφέρθηκε ότι δημιουργείται μεταξύ 450-750 ° C . Μία μείωση της τετραγωνικής παραμόρφωσης μπορεί να παραχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά σε κανένα στάδιο δεν αποκτάται η κυβική γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μία νέα φάση έχει δομηθεί με πιο προφανή διάταξη των κατιόντων άνω των 750 ° C, που ονομάζεται γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η οποία προσεγγίζει τη δομή της δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> άνω των 900 ° C.



Εικόνα 4-17 Τυπικό διάγραμμα pXRD για γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στο διάγραμμα pXRD οι χαρακτηριστικές τρεις ξεχωριστές ανακλάσεις σε 2  $\theta$  = 37,2 ° (311), 45,6 ° (400) και 66,9 ° (440) προσεγγίζουν πολύ δομημένη γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Εικόνα 4-17).

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις σε σχέση με την δ-φάση, οι οποίες είναι συνήθως μια ενδιάμεση φάση μεταξύ γ- και θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μερικές μελέτες έχουν αναφέρει ότι δεν υπάρχει διακριτή διαφορά μεταξύ δ και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η κύρια διαφορά θεωρείται ότι είναι η διάταξη των ατόμων Al: Οι κενές θέσεις κατανέμονται μεταξύ οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων στη γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ είναι μόνο σε οκταεδρικές θέσεις στη δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το πλέγμα οξυγόνου είναι το ίδιο και στις δύο φάσεις. Άλλες εργασίες, ωστόσο, δεν αναφέρουν καθόλου την εμφάνιση της δ-φάσης [379].

Πολλές μελέτες της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με pXRD, φασματοσκοπία NMR και TEM έχουν δείξει προτίμηση για κενές θέσεις σε οκταεδρικές θέσεις με τα κατιόντα Al σε τετραεδρικές θέσεις [381], ενώ άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν το αντίθετο, ότι οι κενές θέσεις τείνουν να διαμένουν σε τετραεδρικές θέσεις. Από την άλλη πλευρά, έχει επίσης προταθεί ότι οι κατιονικές κενές θέσεις φαντάζονται κατανεμημένες τυχαία μεταξύ τετραεδρικών και οκταεδρικών κοιλοτήτων. Επιπλέον, αναφέρεται ότι η γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> περιέχει σημαντικά τμήματα κατιόντων που καταλαμβάνουν θέσεις "μη σπινελίου", δηλαδή θέσεις που είναι κενές στην ιδανική δομή σπινελίου [382,383]. Η απομάκρυνση των ΟΗ-ομάδων κατά τη διάρκεια της κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργεί επιφανειακά ακόρεστα ενταγμένα κατιόντα, όπου οι συνενώσεις τετραεδρικών (Al<sup>IV</sup>) και οκταεδρικών (Al<sup>VI</sup>) αργιλίων είναι ευρέως αποδεκτές[384]. Ωστόσο, μεταβλητές ποσότητες πεντα-εντεταγμένων αργιλίων (Al<sup>V</sup>), συγκεντρώνονται κυρίως στην επιφάνεια [385] [386]. Έχει αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα σε Al<sup>V</sup> συνδέεται αυστηρά με την κατανομή μεγέθους του πόρου, την κρυσταλλικότητα και την επιφάνεια, έτσι η υψηλή ποσότητα Al<sup>V</sup> συνεπάγεται χαμηλή κρυσταλλικότητα και υψηλή επιφάνεια [385].

Οι τρεις συντεταγμένες Al στην επιφάνεια είναι απίθανο να σχηματιστούν, παρά το γεγονός ότι η παρουσία τους αναμένεται με βάση τη στερεή δομή . Τα μερικώς μη-ενταγμένα μεταλλικά κατιόντα και ανιόντα οξειδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορούν να δράσουν ως οξέα και βάσεις, αντίστοιχα, κατά Lewis [384]. Ως θέσεις ισχυρότερων οξέων θεωρούνται ότι είναι τα σύμπλοκα Al<sup>IV</sup>, τα οποία εντοπίζονται κυρίως σε κρυσταλλογραφικά ελαττώματα και είναι υπεύθυνα για την υψηλή καταλυτική δραστικότητα των αφυδατωμένων αλουμινών.

Συνεπώς, υπάρχουν πέντε διαφορετικοί τύποι OH-ομάδων στην επιφάνεια που παρουσιάζουν ένα ξεχωριστό "καθαρό ηλεκτρικό φορτίο" (σ), ανάλογα με τον αριθμό των γειτονικών Al και την ένταξη του Al. Το μοντέλο αυτό, ωστόσο, έχει σοβαρούς περιορισμούς λόγω της ατελούς περιγραφής των επιφανειών της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παραμελεί την διεργασία υδροξυλίωσης/αποϋδροξυλίωσης της επιφάνειας που επάγεται από τις επιδράσεις της θερμοκρασίας. Πρόσφατα, χρησιμοποιώντας θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT), έχουν προταθεί ρεαλιστικά μοντέλα της επιφάνειας γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παριστούν την παραπάνω διεργασία. Αυτά τα μοντέλα δείχνουν ότι η συμπεριφορά διαφόρων τύπων επιφανειακών υδροξυ-ομάδων εξαρτάται έντονα από το τοπικό χημικό περιβάλλον, τη μορφολογία (εκτεθειμένες επιφάνειες) και τη σύνθεση του οξειδίου, οι οποίες επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις πρόδρομες ενώσεις της αλούμινας (αρχικά υλικά) και τις συνθετικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

Η γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τυπικά παρασκευάζεται με την διεργασία FSP μετά από πυρόλυση διαλύτη – πρόδρομης ένωσης. Το λαμβανόμενο οξείδιο συνήθως παρουσιάζει επιφάνεια και όγκο πόρων μικρότερο από 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> και 0,50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Επίσης, η σταθερότητά της επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον ατμό, ο οποίος επιταχύνει τον μετασχηματισμό της γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με επακόλουθο την αξιοσημείωτη πτώση της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της πυροσυσσωμάτωσης.

Η μετάβαση μετασταθών φάσεων σε α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (χωρίς πρόσθετα) γίνεται με παρασκευή ενεργών αλούμινων σε μορφολογική κατάσταση στην οποία ελαχιστοποιείται η περιοχή επαφής μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων, όπως αυτά με ινώδη κρυσταλλική δομή [158]. Είναι γνωστό ότι τα μικροκρυσταλλικά στερεά παρουσιάζουν βραδύτερη κινητική αποσύνθεσης (π.χ. διάλυση)[387].

# 4.3. Θερμοδυναμική νανοφάσεων Au, Pt, Pt και Pd

#### 4.3.1. Δομή χρυσού(Au)

Έχει σχετικά χαμηλή ζώνη σε σχέση με τη d-ζώνη και τα επίπεδα Fermi. Ο χρυσός συναντάται σε τρεις οξειδωτικές καταστάσεις +1 , +3 και +5 με ηλεκτρονιακή απεικόνιση [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>. Οι οπτικές του ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων χρυσού. Σε μεγάλο μέγεθος ο χρυσός έχει χρυσό χρώμα εξού και το όνομά του, ενώ έχει μπλε χρώμα σε φιλμάκι που αλλάζει σε πορτοκαλί με μείωση του μεγέθους του. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός. Αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από την συνολική ταλάντωση που λαμβάνει χώρα από μετάβαση ηλεκτρονίων λόγω της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η ευκολία των μετάλλων προς σχηματισμό δεσμών με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δείχνει κατά πόσο ευγενή είναι. Η ευαισθησία αυτή του μετάλλου απεικονίζεται σωστά από την ιδιότητα της επιφάνειάς του να οξειδώνεται και συνεπώς να προσροφά οξυγόνο.



Εικόνα 4-18 Απαιτούμενη ενέργεια των μετάλλων προς σχηματισμό δεσμών με το οζυγόνο της ατμόσφαιρας

Η Εικόνα 4-18 παρουσιάζει τη χημική ενέργεια που χρειάζεται το οξυγόνο να προσροφηθεί στην επιφάνεια μετάλλου ανάλογα με το μέταλλο. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα μέταλλα που είναι τοποθετημένα πάνω και αριστερά του χρυσού στο περιοδικό πίνακα έχουν αυξημένη ενέργεια χημικής προσρόφησης, ενώ τα μέταλλα που είναι γειτονικά του χρυσού δεσμεύουν το οξυγόνο ασθενέστερα από τα άλλα που βρίσκονται πιο μακριά από αυτόν. Ο χρυσός είναι το μόνο μέταλλο με μεγάλη ενδοθερμική ενέργεια προσρόφησης που πρακτικά αυτό συνεπάγεται ότι δεν μπορεί να δεσμεύσει οξυγόνο. Αυτό συνοπτικά παρουσιάζει την γενική παραδοχή ότι ο χρυσός είναι αδρανής σε ατμόσφαιρα οξυγόνου [388].



Εικόνα 4-19 Περίθλαση ακτίνων –Χ του Αυ

Οι νανοκρύσταλλοι χρυσού παρουσιάζουν τέσσερις διαφορετικές ανακλάσεις 2θ = 38,1°, 44,3°, 64,5° και 77,7°. Οι τέσσερις κορυφές αντιστοιχούν στις κανονικές ανακλάσεις Bragg (111), (200), (220) και (311) του κεντρικού κυβικού πλέγματος fcc. Η ισχυρή κορυφή περιθλάσεως στις 38,1 δείχνει ότι ο προτιμώμενος προσανατολισμός ανάπτυξης μηδενικού σθένους χρυσού σταθεροποιήθηκε στην κατεύθυνση του επιπέδου (111) (Εικόνα 4-19).

Η τάση που παρατηρείται στην Εικόνα 3.13 πιο πάνω μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα και από το χημικό δεσμό που σχηματίζεται σαν αποτέλεσμα της σύζευξης της κατάστασης σθένους του οξυγόνου και της κατάστασης d-σθένους του μετάλλου και το οποίο καλείται μοντέλο dζώνης. Ο χρυσός όπως αναφέραμε και πιο πάνω είναι d-σθένους και συνεπώς χαμηλής ενέργειας και η αντίδρασή του με το οξυγόνο το οποίο είναι p-σθένους δεν μπορεί να γίνει γιατί απωθούνται. Επομένως ο χρυσός θα μπορούσε να είναι ένας πολύ καλός καταλύτης για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ακόμα είναι ξεκάθαρο ότι η δραστικότητα του χρυσού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Επίσης νανοσωματίδια καταλυτών με μέγεθος κάτω από 5 nm παρουσιάζουν μεγάλη καταλυτική δραστικότητα. Σημαντικό ρόλο επίσης στην δραστικότητα του χρυσού παίζει και το υλικό υποστήριξης, όμως είναι ξεκάθαρο από την Εικόνα 4-20, ότι σημαντικό ρόλο στη καταλυτική δραστικότητα παίζει το μέγεθος των σωματιδίων.



Εικόνα 4-20 Ειδική επιφάνεια σε σχέση με το μέγεθος σωματιδίων

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια μεγαλώνει μικραίνοντας το μέγεθος των σωματιδίων (Εικόνα 3.15) και αυτό συνεπάγεται την αύξηση της καταλυτικής δραστικότητα όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.15[32,33,389].



Εικόνα 4-21 Καταλυτική δραστικότητα σε σχέση με το μέγεθος σωματιδίων

Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει ένα κατώτατο όριο στο μέγεθος σωματιδίων και αυτό στην καταλυτική παραγωγή οξυγόνου ορίζεται, από βιβλιογραφικά δεδομένα, στα 3 nm [390]. (Εικόνα 4-21)

# 4.3.2. Δομή λευκοχρύσου (Pt)

Οι σημαντικότερες ενώσεις Pt είναι εκείνες με αλογόνα. Δυαδικές ενώσεις είναι τα χλωρίδια (+2 και +4), το οξείδιο και το θειικό και νιτρικό άλας. Οι ενώσεις τετρασθενούς Pt είναι εύκολα διαλυτές στο νερό, εκτός από το οξείδιο του Pt, το οποίο είναι διαλυτό σε αραιό φωσφορικό οξύ και άλλα συμπυκνωμένα οξέα και είναι εύκολα διαλυτό σε αραιό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Ο δισθενής χλωριούχος λευκόχρυσος είναι αδιάλυτος σε νερό, αλκοόλη και αιθέρα αλλά είναι διαλυτός σε υδροχλωρικό οξύ [391].

Ο Pt, ο οποίος έχει κυβική συμμετρία (fcc), συνήθως έχει τρία επίπεδα χαμηλού δείκτη, δηλαδή επίπεδα (100), (110) και (111). Μεταξύ αυτών των τριών, τα επίπεδα (111) έχουν τη χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια ενώ τα επίπεδα (110) έχουν την υψηλότερη [17,29] (Εικόνα 4-22).



Εικόνα 4-22 Περίθλαση ακτίνων –Χτου Pt

### 4.3.3. Δομή παλλαδίου(Pd)

Οι διαφορετικές μορφολογίες και οι διαστάσεις των νανοϋλικών Pd είναι κρίσιμες και επιτυγχάνουν τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι διαστάσεις των νανοϋλικών διευκολύνουν τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειακών τους περιοχών, ενώ η μορφολογία τους ελέγχει τη διάταξη των επιφανειών και των επιφανειακών δομών [392–394]. Με το Pd να διαδραματίζει κεντρικό ρόλο σε ορισμένες περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, η ελεγχόμενη σύνθεση νανοϋλικών Pd είναι αυτή που είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση συγκεκριμένων καταλυτικών ιδιοτήτων.



Εικόνα 4-23 Περίθλαση ακτίνων –Χτου Pd

Οι κορυφές ανάκλασης μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα διάγραμμα pXRD (Εικόνα 4-23) σε περίπου 40,1 °, 46,6 °, 68,3 °, 82,3 ° και 86,6 °. Αυτές οι κορυφές αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311) και (222) ενός πλέγματος fcc, αντίστοιχα, που δείχνουν ότι σχηματίστηκε κρυσταλλική δομή fcc(Εικόνα 4-23).

Ως κυβικό μέταλλο (Fcc), το Pd έχει την ικανότητα να σχηματίζει μια ποικιλία γεωμετρικών σχημάτων[395]. Αυτές οι διαφορετικές μορφολογίες μπορούν να επιτευχθούν μέσω του χειρισμού είτε της θερμοδυναμικής είτε της κινητικής που εμπλέκεται στην ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η θερμοδυναμική παρέμβαση συμβαίνει κυρίως σε ρυθμούς ταχείας αναγωγής, ενώ βραδύτερη αναγωγή μεταβάλλει τη σύνθεση κινητικά, εξαιτίας μεταβολών στις συγκεντρώσεις της συσσωμάτωσης του Pd[198,394]. Δίνεται μια περίληψη των κύριων μορφών των νανοδομών Pd που έχουν παρατηρηθεί κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες. Η κρυσταλλικότητα των νανοδομών Pd παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της μορφολογίας των τελικών προϊόντων [198,394,396].

Σχήματα όπως οκτάεδρα, οκταεδροκυβικά ή κύβοι μπορεί να εξελίσσονται από μονοκρυστάλλους, εξαρτώμενοι από την αναλογία και το ρυθμό ανάπτυξης κατά μήκος των διευθύνσεων των επιπέδων {111} και {100}. Όταν τα άτομα βρίσκονται σε ζεύγος, η εξέλιξη της ανάπτυξης εξαρτάται από την παρουσία και τη σταθερότητα των πλευρών (100), (111) και (110)[198,394].

#### 4.3.4. Δομή αργύρου(Ag)

Τα σωματίδια αργύρου ανήκουν στην τάξη των σωματιδίων που συναντιούνται από μέγεθος τους 1-100 nm. Για τον άργυρο η κυρίαρχη κατάσταση οξείδωσης είναι η κατάσταση +1, αν και οι καταστάσεις +2 και +3 είναι επίσης γνωστές.



Εικόνα 4-24 Περίθλαση ακτίνων –Χτου Ag

Τυπικό διάγραμμα pXRD (Εικόνα 4-24) των σωματιδίων αργύρου που σχηματίζονται κυρίως από δείγματα που έχουν τη μορφή νανοκρύσταλλων, όπως αποδεικνύεται από τις κορυφές στις τιμές 2θ των 38,45 °, 44,48 °, 64,69 °, 77,62 °, 81,2 °, που αντιστοιχούν στα πλέγματα (111), (200) ,(220) ,(311) και (222).

Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων του αργύρου είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης [397]. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι ιδιότητες των σωματιδίων του αργύρου είναι ανάλογες με την μορφολογία. Η αλλαγή στην μορφολογία έχει σαν συνέπεια την αλλαγή της επιφάνειας και του κρυσταλλικού χαρακτήρα. Για να αυξηθούν οι ιδιότητες μπορούμε να αλλάξουμε το σχήμα, το μέγεθος ως αποτέλεσμα της μεθόδου παρασκευής που ακολουθείται. Η σχέση της μορφολογίας όπως για παράδειγμα το σχήμα με το μέγεθος έχουν μελετηθεί ευρέως και είναι πλήρως κατανοητά.

# 4.4. Θερμοκρασία Tamman

Μία σημαντική απαίτηση για οποιοδήποτε υπόστρωμα είναι αντοχή στην πυροσυσσωμάτωση κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης. Η θερμοκρασία στην οποία τα πλέγματα αρχίζουν να είναι αισθητώς κινητά ονομάζεται θερμοκρασία Tammann και εκείνη στην οποία τα άτομα επιφάνειας καθίστανται σημαντικά κινητικά είναι η θερμοκρασία Hiittig. Για απλές ενώσεις χωρίς αλλαγές φάσης στη θέρμανση και χαμηλή πίεση, η θερμοκρασία Tammann είναι περίπου 0,5\*Tm και η θερμοκρασία Hiittig περίπου 0,3\*Tm, όπου Tm είναι το σημείο τήξης των μετάλλων σε απόλυτες μονάδες.

25	26	27	28	29
Mn	Fe	Со	Ni	Cu
485°C	630°C	610℃	590°C	405°C
43	44	45	46	47
Тс	Ru	Rh	Pd	Ag
975℃	990°C	845℃	640°C	345°C
75	76	77	78	79
Re	Os	Ir	Pt	Au
1450°C	1375℃	1085°C	750°C	395°C

Εικόνα 4-25 Ομάδες μετάλλων όπου δίνεται ο ατομικός αριθμός καιη θερμοκρασία συσσωμάτωσης

Συνεπώς, τα κατάλληλα υποστρώματα πρέπει συνήθως να έχουν αρκετά υψηλά σημεία τήξης σαν ελάχιστη απαίτηση. Αξιοσημείωτη κινητικότητα εμφανίζεται περίπου στο Tm/3 για τα μέταλλα, έτσι τα μέταλλα της ομάδας IB (Cu, Ag, Au), τα οποία έχουν σημεία τήξης γύρω στους 1300 K πρέπει σχεδόν πάντοτε να υποστηρίζονται ή να έχουν καλή διασπορά στους καταλύτες για να αποφεύγεται η συσσωμάτωση.

Τα μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο, με σημεία τήξης περίπου 1800 K, θα καταστούν κινητικά σε θερμοκρασίες άνω των περίπου 500° C. Τα μέταλλα όπως η πλατίνα τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά συνήθως υποστηρίζονται ως καταλύτες για λόγους οικονομίας. Οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες μπορούν να αναπτυχθούν με άλλους μηχανισμούς και μπορεί να σταθεροποιηθούν σε υποστρώματα μέσω μηχανισμού ισχυρής αλληλεπίδρασης του μετάλλου με το υλικό υποστήριξης (SMSI) όπως θα αναπτυχθεί εκτενέστερα σε επόμενο υποκεφάλαιο (Εικόνα 4-25).

# 4.5. Μηχανισμός Αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης(4-NP)

#### 4.5.1. Μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood(LH)

Αυτός ο μηχανισμός αναγωγής περιλαμβάνει την προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη του αναγωγικού παράγοντα και του υποστρώματος της νιτροφαινόλης. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα σχηματισμού ενός ενδιάμεσου που είναι η 4-υδροξυ-αμινοφαινόλη. Το ιόν υδρογόνου από τον καταλύτη μεταφέρεται στο υπόστρωμα και το ανάγει. Ο μηχανισμός αυτός συζητήθηκε από τον Wunder [398] υιοθετώντας ισόθερμη προσρόφηση LH.

Έτσι το ιόν βοροϋδριδίου μεταφέρει υδρογόνο στην επιφάνεια με αναστρέψιμο τρόπο και ανάγεται η νιτροφαινόλη. Το στάδιο προσδιορισμού του ρυθμού συνίσταται στην αναγωγή της νιτροφαινόλης από τα επιφανειακά είδη υδρογόνου. Ο ρυθμός αντίδρασης μπορεί επομένως να σχετίζεται με τη συνολική επιφάνεια των νανοσωματιδίων, την κινητική σταθερά Κ που αυτή σχετίζεται με το ρυθμό και τις σταθερές προσρόφησης K<sub>4-NP</sub> και K<sub>BH4</sub> της νιτροφαινόλης και του βοροϋδριδίου αντίστοιχα.

Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται χρόνος επαγωγής t<sub>0</sub> της τάξης των λεπτών. Η αντιστροφή του χρόνου επαγωγής μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ρυθμός αντίδρασης που σχετίζεται άμεσα με την κινητική της επιφανειακής αντίδρασης γιατί υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του 1 / (K<sub>t0</sub>) και της συγκέντρωσης της 4-NP στο διάλυμα. Το t<sub>0</sub> δείχνει ότι ο χρόνος επαγωγής σχετίζεται με τη προσρόφηση της 4-NP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, η ταχύτητα της οποίας σχετίζεται άμεσα με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

#### 4.5.2. Κινητική αντίδρασης αναγωγής της 4-ΝΡ σε 4-ΑΡ

Ο Ballauf και άλλοι.στην μελέτη τους για την αναγωγή της νιτροφαινόλης με NaBH<sub>4</sub> εξήγησαν την κινητική της αντίδρασης της αναγωγής. Στην άμεση οδό το νιτροβενζόλιο ανάγεται σε νιτροζοβενζόλιο και διαδοχικά σε φαινυλο-υδροξυλαμίνη η οποία είναι το πρώτο σταθερό ενδιάμεσο, που τελικά οδηγείται στον σχηματισμό της ανιλίνης. Ως εκ τούτου, ξεκινώντας από ένα υπόστρωμα νιτροφαινόλης μπορεί να γραφεί σχηματικά ως 4-NP→4-νιτροζοφαινόλη→ 4υδροξυ-αμινοφαινόλη→4-AP όπως αναφέρεται από τους Gu [399] (Εικόνα 4-26).



Εικόνα 4-26 Αμεση οδός για αναγωγή της 4-NP από σωμαατίδια .Στο στάδιο Α η 4-NP αρχικά ανάγεται σε 4-νιτροζοφαινόλη και στη συνέχεια μετατρέπεται γρήγορα σε 4-υδροζυ-αμινοφαινόλη που είναι και το σταθερό ενδιάμεσο. Στο βήμα Β η 4-υδροζυαμινοφαινόλη ανάγεται στη 4-ΑΜΦ που είναι και τελικό προϊόν. Αξίζει να αναφερθεί ότι το βήμα Β χρησιμοποιείται για προσδιορισμό του ρυθμού. Ακόμα όλες οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των σωματιδίων

Στην αρχή της αντίδρασης υπάρχει ένας χρόνος επαγωγής ο οποίος αποδίδεται στην αναδιάταξη των επιφανειακών ατόμων των νανοσωματιδίων (Εικόνα 3.22 κόκκινο χρώμα). Συνεπώς, οι ενώσεις που ανταγωνίζονται για να υποβληθούν σε κύκλο προσρόφησης και εκρόφησης με τον σταθερό αριθμό θέσεων της επιφάνειας του καταλύτη είναι η 4-NP, 4-υδροξυαμινοφαινόλη (Hx) και τέλος η 4-AMΦ (Εικόνα 4-27πράσινο χρώμα ) την οποία χρησιμοποιούμε για να υπολογίσουμε το k της αντίδρασης και για τον προσδιορισμό του ρυθμού [398,400,401] (Εικόνα 4-27).



Εικόνα 4-27 Τυπική χρονική εξάρτηση της προσρόφησης της 4-υδροζυ-φαινόλης στα 400 nm. Με κόκκινο χρώμα t0 δείχνεται η περίοδος επαγωγής και με πράσινο χρώμα ο ρυθμός της αντίδρασης Κ



4.5.3. Αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη

Εικόνα 4-28 Αναγωγή 4-ΝΡ σε 4ΑΜΡ

Η συνεχής μείωση της έντασης της κορυφής στα 400 nm δείχνει την αναγωγή της 4-NP. Ο μηχανισμός αντίδρασης μπορεί να αιτιολογείται με την προσρόφηση υδρογόνου από τον καταλύτη και ακολούθως την αναγωγή της 4-NP σε 4-AP που ακολουθεί την παρακάτω εξίσωση και την εμφάνιση της απορρόφησης στα 295 nm.(Εικόνα 4-29)



Εικόνα 4-29 Απεικόνιση αναγωγής 4-νιτιοφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη

# 4.6. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου σε ένα σύστημα νερού/μεθανόλης

Η Εικόνα 4-30 παρουσιάζει τις κύριες διεργασίες σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση . Το πρώτο βήμα (Ι) είναι η απορρόφηση των φωτονίων για το σχηματισμό ζευγών οπών-ηλεκτρονίων

.



Εικόνα 4-30 Κύριες διεργασίες σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση

Πολλοί ετερογενείς φωτοκαταλύτες έχουν την ιδιότητα των ημιαγωγών και οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις προχωρούν σε υλικά ημιαγωγών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.25. Οι ημιαγωγοί έχουν ένα ενεργειακό χάσμα και η ζώνη σθένους διαχωρίζεται από την ζώνη αγωγιμότητας με συγκεκριμένο μήκος κύματος. Έτσι όταν η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος δημιουργούνται ηλεκτρόνια και οπές στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα. Έτσι τα φωτοεπαγώμενα ηλεκτρόνια και οι οπές προκαλούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις παρόμοιες με την ηλεκτρόλυση. Τα μόρια του νερού ανάγονται από τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή H<sub>2</sub> και οξειδώνονται από τις οπές προς παραγωγή O<sub>2</sub> και έτσι έχουμε τη συνολική διάσπαση του νερού.

Σημαντικότερο σημείο για τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι το μήκος του ενεργειακού χάσματος και τα επίπεδα ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Το κατώτερο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας πρέπει να είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού σε H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub> (O) V σε σχέση με το SHE), ενώ το ανώτατο επίπεδο της ζώνης σθένους πρέπει να είναι περισσότερο θετικό από το δυναμικό οξειδοανανγωγής του νερού σε O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1.23 V σε σχέση με το SHE). Έτσι συνοπτικά το ελάχιστο θεωρητικό ποσό ενέργειας που χρειάζεται για τη διάσπαση του νερού είναι 1.23 V που αντιστοιχεί σε φως μήκος κύματος 1100 nm (Εικόνα 4-31). Ενεργειακό Χάσμα ( eV) =  $1240 / \lambda(nm)$  Εξίσωση 4.9:



Εικόνα 4-31 Πορεία φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ημιαγωγών

Τα επίπεδα ζωνών διαφόρων ημιαγωγών φαίνονται στην Εικόνα 4-29 .Τα επίπεδα ζώνης έχουν τη τάση να μετατοπίζονται μεταβάλλοντας το pH (-0.059 V / pH) στα οξείδια [265,402,403]. Όπως βλέπουμε και πιο κάτω υλικά όπως TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> και ZnO έχουν την κατάλληλη δομή για χρήση τους στη διάσπαση του νερού με τροποποίηση τους με κάποιους συγκαταλύτες.

Το δεύτερο στάδιο (ΙΙ) της Εικόνα 4-30 περιλαμβάνει το διαχωρισμό φορτίου και μετανάστευση των φωτοεπαγώμενων φορέων. Η κρυσταλλικότητα της κρυσταλλικής δομής και το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζουν ισχυρά το βήμα που αναφέραμε πιο πάνω. Έτσι όσο υψηλότερη είναι η ποιότητα του κρυστάλλου τόσο λιγότερες είναι οι ατέλειες που υπάρχουν στο υλικό (Εικόνα 8). Οι ατέλειες λειτουργούν σαν κέντρα παγίδευσης και ανασυνδυασμού των φωτοεπαγώμενον οπών όπως και των ηλεκτρονίων του υλικού με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης. Εάν το μέγεθος των σωματιδίων γίνει πολύ μικρότερο από τα φωτοεπαγομενα ηλεκτρόνια και τις οπές που πρέπει να μεταναστεύσουν στην επιφάνεια, η απόσταση μικραίνει και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της πιθανότητας ανασυνδυασμού. Το τελικό στάδιο (ΙΙΙ) στην Εικόνα 4-30 περιλαμβάνει τον χαρακτήρα των χημικών αντιδράσεων της επιφάνειας (δραστικές θέσεις ) και την ειδική επιφάνεια του υλικού. Ακόμα και αν υπάρχουν

φωτοεπαγόμενες οπές και ηλεκτρόνια που παράγονται με θερμοδυναμικά επαρκή δυναμικά για τη διάσπαση του νερού, θα πρέπει να ανασυνδυαστούν μεταξύ τους εάν οι ενεργές θέσεις για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής δεν μπορούν να γίνουν στη επιφάνεια.

# 4.6.1.1. Θυσιαζόμενα αντιδραστήρια

Ο άμεσος διαχωρισμός του νερού σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> έχει πολύ χαμηλή απόδοση και αυτό λόγω της ταχύτητας της αντίδρασης που συμβαίνει στο φωτοκαταλύτη, ωστόσο υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας ένα θυσιαζόμενοπαράγοντα που δεσμεύει της οπές του φωτοκαταλύτη και συνεπώς διευκολύνει τη αναγωγη του νερού από τα φωτοηλεκτρόνια που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας [287,404,405]. Αυτοί οι θυσιαζόμενοι παράγοντες που προσθέτοντας στο διάλυμα και αυξάνου την παραγωγή υδρογόνου οξειδώνονται από της οπές προς προϊόντα που είναι λιγότερο δραστικά από το υδρογόνοΕικόνα 4-32 Μηχανισμός οξείδωση θυσιαστικού παράγοντα από τις οπές).



Εικόνα 4-32 Μηχανισμός οζείδωση θυσιαστικού παράγοντα από τις οπές

Επιπλέον είναι ενδιαφέρον να συνδυαστεί η φωτοκαταλύτική διάσπαση του υδρογόνου με τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων [287]. Αλκοόλες όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη είναι κάποια παραδείγματα θυσιαζόμενων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.

Ένα μίγμα αλκοόλης/νερού είναι ένας ικανοποιητικός δεσμευτείς οπών και συνήθως αποδίδει καλυτέρα από άλλες ενώσεις[406-409].Η χρήση μεθανόλης σύμφωνα με τον Kawai και

Sakata [407] ως παράγοντα παραγωγής υδρογόνου εξυπηρετεί διπλό σκοπό πρώτα στην αύξηση παραγωγής υδρογόνου και δεύτερο στην αποσύνθεση /εξουδετέρωση σε λιγότερες τοξικές ουσίες ως αποτέλεσμα της αποδόμησης την μεθανόλης κατά στην διεργασία [408].

Ο Herrero et.al και Wang et.al. ανάφεραν ότι ο ρόλος την μεθανόλης στην φωτο-αναγωγή των μεταλλικών ιόντων αποδίδεται σε ένα φαινόμενο που είναι γνωστό στην ηλεκτροχημεία και ως φαινόμενο διπλασιασμού ρεύματος[409,410].

Υπό υπεριώδη ακτινοβολία το εναιώρημα TiO<sub>2</sub> της μεθανόλης οξειδώνεται από της φωτοεπεγώμενες οπές και δίνει ένα είδος φωτοπεγώμενου ηλεκτρονίων. Επίσης λόγο του μεγάλου δυναμικού οξείδωσης της αυτή η ρίζα μεθανόλης μπορεί να δίνει ένα ηλεκτρόνιο στα σωματίδια TiO<sub>2</sub>[411,412]. Η Lalitha et.al. [284] ανάφερε ότι η παραγωγή υδρογόνου αυξήθηκε αυξάνοντας τη συγκέντρωση της μεθανόλη έως και 5 φορές έναντι ενός καταλύτη 1% κατά βάρος AgO/TiO<sub>2</sub> . Επιπλέον οι Lalitha et.al[284], Strataki et.al. [413] και Cui et.al. [414] ισχυρίστηκαν ότι σε χαμηλή συγκέντρωση μεθανόλης ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας από το διάλυμα στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο Rosseler et.al. [282] ισχυρίστηκαν ότι η πορσθήκης μεθανόλης ως θυσιαστικού παράγοντα βοηθά στην παραγωγή υδρογόνου.

Οι Antoniadou και Lianos [415] ανέφεραν ότι το φωτοεύμα που πάρθηκε παρουσία αιθανόλης ήταν πολύ υψηλότερο απότι στην απουσία αυτής, ενώ η τάση ανοικτού κυκλώματος ενισχύθηκε κατά περίπου 300 mV παρουσία αιθανόλης. Ωστόσο το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η ανάγκη προσθήκης συνεχούς θυσιαστικού παράγοντα για το λόγο του ότι καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

# 4.7. Ενέργεια Ενεργοποίησης

Όλα τα μόρια διαθέτουν μια ορισμένη ελάχιστη ποσότητα ενέργειας. Η ενέργεια μπορεί να έχει τη μορφή κινητικής ενέργειας ή δυναμικής ενέργειας. Όταν τα μόρια συγκρούονται, η κινητική ενέργεια των μορίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τεντώσει, να λυγίσει και τελικά να σπάσει τους δεσμούς, οδηγώντας σε χημικές αντιδράσεις. Εάν τα μόρια μετακινούνται πολύ αργά με μικρή κινητική ενέργεια ή συγκρούονται με ακατάλληλο προσανατολισμό, δεν αντιδρούν και απλά αναπηδούνε το ένα στο άλλο. Ωστόσο, αν τα μόρια κινηθούν αρκετά γρήγορα με κατάλληλο προσανατολισμό σύγκρουσης, έτσι ώστε η κινητική ενέργεια κατά τη σύγκρουση να είναι μεγαλύτερη από το ελάχιστο φραγμό ενέργειας, τότε συμβαίνει μια αντίδραση. Η ελάχιστη απαίτηση ενέργειας που πρέπει να πληρούνται για να συμβεί μια χημική αντίδραση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, *Ea*[416].



Εικόνα 4-33 Στην ελληνική μυθολογία ο Σίσυφος τιμωρήθηκε με το να αναγκαστεί να κυλήσει ένα τεράστιο ογκόλιθο πάνω σε ένα λόφο, μόνο για να το παρακολουθήσει και να επαναλαμβάνει αυτή τη κίνηση για πάντα. Αν αυτή ήταν μια χημική αντίδραση, τότε δεν θα γινότανε ποτέ, αφού τα αντιδραστήρια πρέπει να ζεπεράσουν το φράγμα ενέργειας για να φτάσουν στην άλλη πλευρά (προϊόντα)[417].

Το μονοπάτι αντίδρασης είναι παρόμοιο με αυτό που συμβαίνει στο Εικόνα 4-33. Για να φτάσετε στο άλλο άκρο του δρόμου, ένα αντικείμενο πρέπει να κυλήσει με αρκετή ταχύτητα για να κυλήσει εντελώς πάνω από το λόφο ενός ορισμένου ύψους. Όσο πιο γρήγορα κινούνται τα αντικείμενα, τόσο πιο μεγάλη είναι η κινητική ενέργεια τους. Αν το αντικείμενο κινείται πολύ αργά, δεν έχει αρκετή κινητική ενέργεια απαραίτητη για να ξεπεράσει το φράγμα. ως αποτέλεσμα, τελικά επαναφέρεται προς τα κάτω. Με τον ίδιο τρόπο, υπάρχει μια ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται προκειμένου τα μόρια να σπάσουν τους υπάρχοντες δεσμούς κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Εάν η κινητική ενέργεια των μορίων κατά τη σύγκρουση είναι μεγαλύτερη από αυτήν την ελάχιστη ενέργεια, τότε συμβαίνει διάσπαση και σχηματισμός δεσμών, σχηματίζοντας ένα νέο προϊόν (με την προϋπόθεση ότι τα μόρια έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό).



Εικόνα 4-34 Διάγραμμα αντίδρασης Εα

Η ενέργεια ενεργοποίησης (Εα), Εικόνα 4-34, είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου, επίσης γνωστή ως μεταβατική κατάσταση [418]. Σε μια χημική αντίδραση, η μεταβατική κατάσταση ορίζεται ως η υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση του συστήματος. Εάν τα μόρια στα αντιδρώντα συγκρούονται με αρκετή κινητική ενέργεια και αυτή η ενέργεια είναι υψηλότερη από την ενεργότητα της μεταβατικής κατάστασης, τότε συμβαίνει η αντίδραση και σχηματίζονται τα προϊόντα. Με άλλα λόγια, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια είναι να υπάρξει αντίδραση και αντίστροφα [419].

#### 4.7.1. Ενθαλπία, εντροπία και ενέργεια Gibbs

Στη θερμοδυναμική, η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG, ορίζεται ως (Εξίσωση 4.10):

#### $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 4.10:

Όπου:

 $\Delta G = μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης$ 

 $\Delta H = \alpha \lambda \lambda \alpha \gamma \eta$  στην ενθαλπία

 $\Delta S = αλλαγή στην εντροπία$ 

ΔG° είναι η μεταβολή της ενέργειας του Gibbs όταν η αντίδραση συμβαίνει σε κανονική κατάσταση (1 atm, 298 K, pH 7). Για να υπολογίσουμε την αλλαγή της αντίδρασης στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs που δεν συνέβη σε κανονική κατάσταση, η εξίσωση 4.11 της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μπορεί να γραφτεί ως:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \ 4.11$$

Όπου :

 $\Delta G =$  είναι αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης

 $\Delta G^{o} =$  είναι η τυπική ελεύθερη ενέργεια Gibbs

R =είναι η σταθερά ιδανικού αερίου (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Κ = είναι η σταθερά ισορροπίας

Όταν η αντίδραση είναι σε ισορροπία,  $\Delta G = 0$ . Η παραπάνω εξίσωση 4.11 γίνεται:

 $0 = \Delta G^{o} + RT \ln K 4.12$ 

Επίλυση για ΔG°:

 $\Delta G^{o} = -RT lnK 4.13$ 

Ομοίως, στη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs, Ea ορίζεται από:

$$Ea = -RT \ln K^{\#} 4.14$$

και

Ea= $\Delta H^{\#}$ -T $\Delta S^{\#}$  4.15

Όπου :
Ea είναι η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs

ΔΗ# είναι η ενθαλπία της ενεργοποίησης

 $\Delta S^{*}$ είναι η εντροπία της ενεργοποίησης

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 4.13 και 4.14 και στη συνέχεια να λύσουμε για το lnK <sup>#</sup> έχουμε την εξίσωση Eyring και την οποία θα αναλύσουμε πιο κάτω :

$$\ln K = \frac{\Delta H \#}{RT} + \frac{\Delta S \#}{R} \quad 4.16$$





Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-35, η ενθαλπία ενεργοποίησης,  $\Delta H^{\#}$ , αντιπροσωπεύει τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής κατάστασης εδάφους και της μεταβατικής κατάστασης σε μια χημική αντίδραση. Όσο υψηλότερη είναι η ενθαλπία ενεργοποίησης, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για τη δημιουργία των προϊόντων. Αξίζει να αναφερθεί, ότι αυτή η ποσότητα ενθαλπίας ενεργοποίησης,  $\Delta H^{\#}$ , είναι ανάλογη με την ποσότητα ενέργειας ενεργοποίησης, Ea, όταν συγκρίνουμε την εξίσωση Arrhenius (περιγράφεται παρακάτω) με την εξίσωση 4.17 Eyring:

$$\mathbf{Ea} = \mathbf{\Delta} \mathbf{H}^{\#} + \mathbf{RT} \quad 4.17$$

Γενικά, η αντίδραση προχωράει ταχύτερα αν τα Εα και ΔΗ<sup>#</sup> είναι μικρά. Αντίθετα, αν τα Εα και ΔΗ<sup>#</sup> είναι μεγάλα, ο ρυθμός αντίδρασης είναι πιο αργός.

#### 4.7.2. Υπολογισμός της Ε₄ χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η ταχύτητα του μορίου του αερίου ή υγρού ή και του στερεού. Η κινητική ενέργεια ενός μορίου είναι ανάλογη της ταχύτητας των μορίων. Επομένως, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η κινητική ενέργεια. καθώς, περισσότερα μόρια ,έχουν αρκετά υψηλή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα.

Το κλάσμα των μορίων με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την Εα δίνεται από τον εκθετικό όρο  $e^{-Ea}$  στην εξίσωση 4.18 Arrhenius[420]:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad 4.18$$

Όπου:

k = είναι ο ρυθμός εξέλιξης της αντίδρασης

Εα = είναι η ενέργεια ενεργοποίησης

R = είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων

T = είναι η θερμοκρασία σε Kelvin

A = είναι ο συντελεστή σταθεράς συχνότητας ή επίσης γνωστός ως προεκθετικός παράγοντας ή συντελεστής Arrhenius. Υποδεικνύει τον ρυθμό σύγκρουσης και το κλάσμα των συγκρούσεων με τον κατάλληλο προσανατολισμό για την αντίδραση.

Λογαριθμίζοντας και τις δυο πλευρές της εξισώσεως 4.19 αποδίδει τα εξής:

$$lnk = lnA - \frac{Ea}{RT}$$
 4.19

Η εξίσωση 9 έχει τη γραμμική μορφή y = mx + b. Η γραφική απεικόνιση ln k vs 1 / T δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-\frac{Ea}{RT}$  και σημείο τομής y του ln, όπως φαίνεται στη Εικόνα 4[421] (Εικόνα 4-36).



Εικόνα 4-36 Γραφική απεικόνιση ln k vs 1 / T δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-\frac{Ea}{RT}$  και σημείο τομής y του ln



Εικόνα 4-37 Κλίση και σχέση Εα

Όπως υποδεικνύεται στην Εικόνα 4-37, η αντίδραση με υψηλότερη Εα έχει μια πιο απότομη κλίση και επομένως ο ρυθμός αντίδρασης είναι πολύ ευαίσθητος στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Αντιθέτως, η αντίδραση με χαμηλότερη Εα είναι λιγότερο ευαίσθητη σε μεταβολή της θερμοκρασίας και έχει λιγότερο απότομη κλίση. Για παράδειγμα οι ελεύθερες ρίζες είναι εξαιρετικά δραστικές, η Ea για μια αντίδραση ριζών είναι 0. Δηλ. ένα γράφημα Arrhenius μιας αντίδρασης ριζών είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία [422].

# 4.7.3. Η εξίσωση Eyring χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της εντροπίας ενεργοποίησης (ΔS<sup>#</sup>) και της ενθαλπίας ενεργοποίησης (ΔH<sup>#</sup>)

Η εξίσωση Eyring δίνει έναν ακριβέστερο υπολογισμό των σταθερών ρυθμού και παρέχει μια γενική εικόνα για το πώς μια αντίδραση εξελίσσεται σε μοριακό επίπεδο. Η εξίσωση 4.20 δίνεται παρακάτω:

$$ln\frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{\#}}{R}\frac{1}{T} + ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\#}}{R} 4.20$$

Υπάρχει ένα φράγμα ενέργειας, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, στο μονοπάτι αντίδρασης. Απαιτείται κάποια ποσότητα ενέργειας για να συμβεί η αντίδραση. Η μεταβατική κατάσταση, AB, σχηματίζεται στη μέγιστη ενέργεια. Αυτό το συγκρότημα υψηλής ενέργειας αντιπροσωπεύει ένα ασταθές ενδιάμεσο. Μόλις ξεπεραστεί ο φραγμός ενέργειας, η αντίδραση είναι ικανή να προχωρήσει και να προκύψει σχηματισμός προϊόντος [423] (Εικόνα 4-38).



Εικόνα 4-38 Διάγραμμα αντίδρασης

Ο ρυθμός αντίδρασης είναι ίσος με τον αριθμό των ενεργοποιημένων συμπλοκών που αποσυντίθενται για να σχηματίσουν προϊόντα. Ως εκ τούτου, είναι η συγκέντρωση του

συμπλέγματος υψηλής ενέργειας πολλαπλασιασμένη με τη συχνότητα ν που ξεπερνά ο φραγμός [418].

ρυθμός == 
$$v[AB^{\ddagger}]$$
  
= $v[A][B]K^{\ddagger}$  4.21

Ο ρυθμός μπορεί να γραφτεί :

Ο συνδυασμός των εξισώσεων 4.21 και 4.22 δίνει:

 $k[A][B] = v[A][B]K_{\ddagger}$ 

όπου:

v = είναι η συχνότητα της δόνησης,

k = είναι η σταθερά ταχύτητας και

Κ = είναι η σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η συχνότητα των δόνησης δίνεται από:

$$v = \frac{kBT}{h} \quad 4.24$$

Όπου:

k<sub>B</sub> είναι η σταθερά Boltzmann (1.381 \*  $10^{-23}$  J / K), Τ είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin (K) και h είναι η σταθερά του Planck (6.626 \*  $10^{-34}$  Js). Αντικαθιστώντας την εξίσωση 4.24 στην εξίσωση 4.23:

$$k = \frac{K_B T}{h} K 4.25$$

Η οποία όταν λογαριθσμισθεί δίνει

$$lnk = \frac{-\Delta H^{\#}}{R} + ln\frac{k\beta}{h} + T\frac{\Delta S^{\#}}{R} \qquad 4.26$$

Οι ακόλουθες θερμοδυναμικές εξισώσεις 4.27 και 4.28 περιγράφουν περαιτέρω την σταθερά ισορροπίας:

$$\Delta G = -RT \ln K \ 4.27$$

$$\Delta G = \Delta H \# - T \Delta S \# 4.28$$

#### 4.7.4. Εφαρμογή της εξίσωσης Eyring

Η γραμμική μορφή της Εξίσωσης Eyring 4.29 δίνεται παρακάτω (Εικόνα 4-39):

$$ln\frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{\#}}{R}\frac{1}{T} + ln\frac{k\beta}{h} + \frac{\Delta S^{\#}}{R} \quad 4.29$$

Οι τιμές για  $\Delta H^{\#}$  και  $\Delta S^{\#}$  μπορούν να προσδιοριστούν από κινητικά δεδομένα που λαμβάνονται από ένα γράφημα  $ln\frac{k}{T}$  vs.  $\frac{1}{T}$ . Η εξίσωση 4.30 είναι μια ευθεία γραμμή με αρνητική κλίση,  $\frac{-\Delta H^{\#}}{R}$ , και σημείο τομής y είναι ,

$$\frac{\Delta s^{\#}}{R} + \ln \frac{k\beta}{h} \quad 4.30$$



Εικόνα 4-39 Γραμμική μορφή της Εξίσωσης Eyring

#### 4.8. Επίπεδα Fermi

#### 4.8.1. Ηλεκτρονιακή Δομή των Ημιαγωγών-Επίπεδο Fermi

Σημαντική παράμετρο στη θεωρία των ζωνών αποτελεί το επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi (Fermi energy level), η οποία συμβολίζεται με FE. Ως γνωστόν, τα ηλεκτρόνια ενός στερεού είναι δυνατόν να μετακινούνται σε διάφορα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac. Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac περιγράφει την πιθανότητα μια ορισμένη ενεργειακή στάθμη (Ε) σε δεδομένη θερμοκρασία (Τ) να είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς ίση με 1/2 και σχετίζεται άμεσα με το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων στο στερεό. Όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων παραμένει σταθερός συναρτήσει της θερμοκρασίας, το επίπεδο Fermi παραμένει επίσης σταθερό.

Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους αντιπροσωπεύοντας την ισοδύναμη στατιστικά πιθανότητα να υπάρχει κάποιος φορέας φορτίου σε μια από τις δύο ενεργειακές ζώνες (Εικόνα 4-40α). Στην περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών το επίπεδο Fermi μετακινείται ανάλογα με το είδος του επικρατούντος φορέα φορτίου. Ειδικότερα, στη περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δότη (n τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετατόπιση του επιπέδου Fermi είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η πιθανότητα κατάληψης των ενεργειακών επιπέδων στη ζώνη αγωγιμότητας έχει αυξηθεί (υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας). Έτσι, η ενέργεια του επιπέδου στο οποίο η πιθανότητα ισούται με <sup>1</sup>/<sub>2</sub> (επίπεδο Fermi) είναι πιο κοντά στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας Ε<sub>CB</sub> (Εικόνα 4-40).

Αντίστοιχα, στη περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δέκτες (p τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα της ύπαρξης ελεύθερων οπών θεωρείται αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται κοντά στη ζώνη σθένους και αυτό έτσι ώστε και πάλι η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο να είναι ακριβώς ίση με 0.5 (Εικόνα 4-40β).

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο στους ημιαγωγούς n-τύπου όσο και στους ημιαγωγούς p-τύπου, η θέση του επίπεδου Fermi αυτό μπορεί να μετατοπιστεί κατά την επαφή του ημιαγωγού για παράδειγμα με έναν ηλεκτρολύτη, όπως θα συζητηθεί παρακάτω.



Εικόνα 4-40 Η θέση του επιπέδου Fermi σε σχέση με τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για (α) έναν ενδογενή (β) ένα p-τύπου και (γ) ένα n-τύπου ημιαγωγό.

#### 4.8.2. Ενεργειακή κατανομή Fermi



Εικόνα 4-41 Συνάρτηση ενεργειακής κατανομής Fermi σε: (α) ενδογενή ημιαγωγό (β) ημιαγωγό τύπου n (γ) ημιαγωγό τύπου p[424]

Στην Εικόνα 4-41 παρουσιάζονται τρία παραδείγματα της συμπεριφοράς ημιαγωγών υλικών, κατά τη μεταβολή της στάθμης Fermi εντός της ζώνης απογύμνωσης. Παρατηρείτε ότι όταν η στάθμη πλησιάζει τη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνει η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σ' αυτή τη ζώνη, ενώ αυξάνει η συγκέντρωση των οπών όταν η στάθμη πλησιάζει τη ζώνη σθένους. Να σημειωθεί ότι η πιθανότητα να βρεθεί μια οπή σε μια ενεργειακή κατάσταση Ε, είναι **1- F(E)**.

#### 4.8.3. Επαφή Ημιαγωγού με Μέταλλο

Η θεωρία επαφής μετάλλου/ημιαγωγού στηρίζεται στη θερμοδυναμική ιδιότητα ότι σε θερμική ισορροπία το επίπεδο Fermi πρέπει να είναι το ίδιο και στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας των δυο σωμάτων. Η επαφή ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα μέταλλο, με διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό προς το υλικό με το μικρότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό, μέχρι να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (εξίσωση των επιπέδων Fermi). Στην ισορροπία, το επίπεδο Fermi είναι κοινό για το σύστημα και παίρνει ως τιμή την ενδιάμεση των αρχικών τιμών των δύο διαφορετικών επιπέδων Fermi[425].



Εικόνα 4-42 Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτροχημικού δυναμικού ενός ημιαγωγού και ενός μετάλλου (α) πριν και (β) μετά την επαφή.

Σε ένα ημιαγωγό n-τύπου που βρίσκεται σε επαφή με ένα μέταλλο, το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι μεγαλύτερο από αυτό του μετάλλου και, κατά συνέπεια, συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρόνιων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Αποτέλεσμα αυτής της μεταφοράς φορτίου είναι η επιφάνεια του ημιαγωγού στο σημείο επαφής να φορτίζεται θετικά, ενώ αυτή του μετάλλου να φορτίζεται αρνητικά. Έτσι το ηλεκτροστατικό δυναμικό στον ημιαγωγό ανυψώνεται σε σχέση με το μέταλλο και οι ενέργειες των ηλεκτρονίων χαμηλώνουν, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-42β [426].

Κατά την μετακίνηση αυτή, η στοιβάδα φορτίων που δημιουργείται και ονομάζεται στοιβάδα εκκένωσης (depletion layer). Όταν είναι σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, το επίπεδο Fermi παραμένει σταθερό σε όλο το σύστημα. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η απόσταση ανάμεσα στην άκρη της ζώνης αγωγιμότητας και της επιφάνειας του επιπέδου Fermi αυξάνει καθώς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μειώνεται.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αυτού είναι η άκρη της ζώνης αγωγιμότητας να κάμπτεται προς τα κάτω όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-42β. Εφόσον το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού δε μεταβάλλεται κατά την επαφή με το μέταλλο, η άκρη της ζώνης σθένους μετατοπίζεται παράλληλα με την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας δημιουργώντας ένα φράγμα δυναμικού που ονομάζεται φράγμα Schottky (Schottky barrier)[427,428]. Το φράγμα Schottky παίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, και αυτό μπορεί να λειτουργήσει σαν μια αποδοτική «παγίδα» ηλεκτρονίων, η οποία εμποδίζει την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής.

Για ένα σύστημα ημιαγωγού p-τύπου σε επαφή με μέταλλο, το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι χαμηλότερο από αυτό του μετάλλου, με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό δημιουργώντας έτσι μια στοιβάδα εκκένωσης από οπές. Σε αυτήν την περίπτωση, το ηλεκτροστατικό δυναμικό χαμηλώνει, ενώ οι ενέργειες των ηλεκτρονίων ανεβαίνουν με αποτέλεσμα οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κλίνουν προς τα πάνω[429].

#### 4.8.4. Δυναμικά άκρων της ζώνης των ημιαγωγών

Τα δυναμικά άκρων της ζώνης των ημιαγωγών μπορούν να εκτιμηθούν χρησιμοποιώντας την εξίσωση που σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα Mulliken. Εδώ, η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου είναι ο αριθμητικός μέσος όρος της συγγένειας των ατομικών ηλεκτρονίων και της πρώτης ενέργειας ιονισμού, και το δυναμικό CB και VB μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με μια εμπειρική εξίσωση 4.30 [430,431]:

$$E_{CB} = X - E^e - 0.5E_g$$
 4.30  
 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$  4.31

όπου  $E_{CB}$  είναι το δυναμικό ακμής CB, το X είναι η ηλεκτραρνητικότητα του ημιαγωγού, που είναι ο γεωμετρικός μέσος όρος της ηλεκτραρνητικότητας των συστατικών ατόμων,  $E^e$  είναι η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κλίμακα υδρογόνου (~ 4,5 eV ως προς ροή ενέργεια του κενού), και  $E_g$  είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [432] (Εικόνα 4-45).

#### 4.9. Work function-Work Function μετάλλων

Η Work function(WF) (Φ) είναι μια ιδιότητα των ηλεκτρονίων της επιφάνειας ενός μετάλλου και ο προσδιορισμός της έχει μεγάλη σημασία στην κατανόηση για ένα ευρύ φάσμα φαινομένων που συμβαίνουν στην επιφάνεια.



Εικόνα 4-43 α) Δυναμικό ενέργειας ενός ηλεκτρονίου σε κενό σε άπειρη απόσταση από μια μεταλλική επιφάνεια, Ε<sub>κεν</sub>(∞), και επίπεδο Fermi μετάλλου, Ε<sub>F</sub>. β) Δυναμικό του ηλεκτρόνιου κατά μήκος ενός μονοπατιού προς τη επιφάνεια του μετάλλου (διακεκομμένη γραμμή). Η διαφορά μεταζύ της ενέργειας του e έζω από τη επιφάνεια του μετάλλου, E<sub>κεν</sub>(s), και E<sub>F</sub> προσδιορισμός της WF της επιφάνειας του μετάλλου, φ<sub>m</sub> = E<sub>κεν</sub>(s) - E<sub>F</sub>.

Η WF ενός μετάλλου είναι στενά συνδεδεμένη με την ενέργεια Fermi (E<sub>f</sub>) (που ορίζεται ως η λιγότερη ενέργεια για ένα ελεύθερο σωματίδιο: που είναι το μηδέν στο παραπάνω διάγραμμα), ωστόσο η WF και η ενέργεια Fermi δεν είναι ακριβώς ίδιες).

Αρχικά ένα ηλεκτρόνιο σε ηρεμία υπό κενό βρίσκεται σε μια άπειρη απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4-43. Η συνολική ενέργεια,  $E_{o\lambda}$ , ενός τέτοιου ηλεκτρονίου είναι ίση με το δυναμικό ενέργειας, το οποίο μπορεί να οριστεί σύμφωνα με τον Cahen και τον Kahn ως η στάθμη του κενού στο άπειρο,  $E_{kev}$  (∞)[433].

Έτσι η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου έξω από το μέταλλο μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα του δυναμικού της ενέργειας, της Ε<sub>V</sub> και της κινητικής ενέργειας, Ε<sub>k</sub>

$$E_{o\lambda} = E_V + E_k 4.32$$

Καθώς η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου και της επιφάνειας του μετάλλου μειώνεται, το δυναμικό της ενέργειας του ηλεκτρονίου αυξάνεται, με αποτέλεσμα να το ηλεκτρόνιο επιβραδυνθεί, σύμφωνα με την εξίσωση 4.32 (βλ. Εικόνα 4-43 β). Εάν η κινητική ενέργεια είναι επαρκώς μεγάλη για να ξεπεράσει το δυναμικό φράγμα στη διεπιφάνεια μετάλλου / κενού το ηλεκτρόνιο θα περάσει πάνω από το φράγμα και στη συνέχεια θα χάσει γρήγορα την πιθανή ενέργεια του λόγω της αλληλεπίδρασης με το θετικά φορτισμένο πλέγμα ιόντων μέσα στο μέταλλο, έτσι υπάρχει αύξηση της κινητικής ενέργειας. Από την άλλη όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται μέσα στο μέταλλο δεν ισχύει πλέον η εξίσωση 4.32 καθώς οι αλληλεπιδράσεις με άλλα ηλεκτρόνια και το πλέγμα των ιόντων οδηγούν σε απώλεια ενέργειας και θερμική ισορροπία ,έτσι το ηλεκτρόνιο είναι πλέον παγιδευμένο μέσα στο μέταλλο.

Ακόμα σε άλλη περίπτωση αν επιλεγεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα από τα υψηλότερα κατειλημμένα επίπεδα ενέργειας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία του συστήματος, τότε η πιθανή ενέργεια αυτού του ηλεκτρονίου είναι περίπου στο επίπεδο Fermi (E<sub>F</sub>). Όσον αφορά το επίπεδο Fermi αυτό ορίζεται ως η ενέργεια στην οποία η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι 0,5 για ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία. Για τα μέταλλα σε θερμοκρασία δωματίου η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι ο,5

Ακολούθως στο ηλεκτρόνιο παρέχεται με κάποια κινητική ενέργεια, (E<sub>k</sub>), αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να ξεπεράσει το φράγμα του δυναμικού που υπάρχει στην επιφάνεια του μετάλλου. Αμέσως μετά που το ηλεκτρόνιο φεύγει από την επιφάνεια του μετάλλου, έχει ένα δυναμικό ενέργειας που μπορεί να οριστεί ως η στάθμη κενού κοντά στην επιφάνεια, E<sub>κεν</sub> (s).

Έτσι η πτώση της κινητικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου που προκαλείται από το δυναμικό φράγμα ενέργειας ορίζεται τελικός ως η WF της επιφάνειας του μετάλλου, φ<sub>m</sub>.[434](Εξίσωση 4.33)

$$\varphi_m = E_{\kappa \varepsilon \nu(s)} - E_F \ 4.33$$

Έτσι η WF είναι η ελάχιστη θερμοδυναμική ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα στερεό σε ένα σημείο στο κενό ''**αμέσως**'' έξω από την επιφάνεια του στερεού. Η λέξη '**'αμέσως''** έχει την έννοια ότι η τελική θέση των ηλεκτρονίων απέχει πολύ από την επιφάνεια σε ατομική κλίμακα.



Εικόνα 4-44 Σχέση των πειραματικών τιμών της WF στο περιοδικό σύστημα των στοιχείων. Οι μη διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε σειρές στον πίνακα των στοιχείων και διακεκομμένες γραμμές σε στήλες[435].

Η Εικόνα 4-44 δείχνει πειραματικά μετρημένες τιμές της WF για τα διάφορα μέταλλα από τον περιοδικό πίνακα. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται δείχνουν ότι οι τιμές για τη WF κυμαίνονται στην περιοχή από 2,7 έως 5,66 eV,(με γαλάζιο στην Εικόνα 4-45) αποκαλύπτοντας ότι το μέταλλο και η επιφάνεια του έχει μεγάλη επίδραση στην τιμή της WF.

Γενικά η απόθεση μετάλλου (M) στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού(π.χ. TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O) σχηματίζει ένα φράγμα Schottky που χρησιμεύει ως παγίδα για τα φωτοεπαγώμενα ηλεκτρόνια και αυτό βελτιώνει το διαχωρισμό του φορτίου στην επιφάνεια.Αυτός ο διαχωρισμός φορτίου και η εξισορρόπηση του επιπέδου Fermi στις ετεροδομές M / ημιαγωγού επηρεάζεται από τη φύση,

την ποσότητα, τη κατανομή μεγέθους, το δυναμικό αναγωγής, την ενέργεια Fermi / WF και την ηλεκτραρνητικότητα του εναποτιθέμενου μετάλλου όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4-45.



Εικόνα 4-45 Τα επίπεδα ενέργειας των μετάλλων σε σύγκριση με υλικά αναφοράς TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> Cu<sub>2</sub>O είναι Au<sup>0</sup> =+600 mV, Pd<sup>0</sup> =+1000 mV, Pt<sup>0</sup> =+1130 mV, γι αυτό και έλκουν ηλεκτρόνια=καλοί δέκτες ηλεκτρονίων ενώ ο Ag<sup>0</sup> = -240 mV και δεν δέχεται ηλεκτρόνια

Τέλος τα μέταλλα που έχουν μικρότερο δυναμικό αναγωγής από τη ζώνη αγωγιμότητας / ενέργεια Fermi του ημιαγωγού προτιμώνται, καθώς όλο και περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο μέταλλο και αυξάνουν περεταίρω την αποτελεσματικότητα του υλικού.

#### 4.10. Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριξης (SMSI)

Ο όρος "ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριξης" εισήχθη το 1978 για να περιγράψει τις δραστικές αλλαγές στις χημειορροφητικές ιδιότητες της ομάδας VIII) [436] των ευγενών μετάλλων και που παρατηρήθηκαν όταν τα μέταλλα αυτής της ομάδας υποστηρίχθηκαν κατά κύριο λόγο στη τιτανία. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτά τα μέταλλα χημειοροφούν ένα άτομο υδρογόνου ανά άτομο επιφανειακού μετάλλου. Εντούτοις, η ικανότητα χημειορόφησης H<sub>2</sub> (και CO) είτε καταστέλλεται έντονα είτε εξαφανίζεται εξ ολοκλήρου όταν αυτά τα μέταλλα

στηρίζονται επί του TiO<sub>2</sub> και ενεργοποιούνται με H<sub>2</sub>, σε συνήθεις θερμοκρασίες. Πολλή προσπάθεια έχει καταβληθεί για την κατανόηση αυτών των φαινομένων, τα οποία σε καμία περίπτωση δεν περιορίζονται μόνο στο οξείδιο του τιτανίου. Έχει καταστεί σαφές ότι η άποψη που δείχνει τα μεταλλικά σωματιδίων να ακουμπούν απλά σε μια επιφάνεια οξειδίου δεν είναι πάντα σωστή.

Σε πολλά συστήματα, το υλικό υποστήριξης μπορεί να εισβάλλει στην μεταλλική επιφάνεια, καλύπτοντας σημαντικά τμήματα του, αλλά επίσης να δημιουργεί ειδικές ζώνες επαφής με ενισχυμένες καταλυτικές ιδιότητες για κάποιες αντιδράσεις και σε άλλες περιπτώσεις, το μέταλλο διασπείρεται και καλύπτει πλήρως την επιφάνεια του οξειδίου. Αυτά τα φαινόμενα δείχνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δεσμών μετάλλου-υλικού υποστήριξης. Ο πρωταρχικός στόχος αυτού του υποκεφάλαιου θα είναι η άμεση τεκμηρίωση αυτού του δεσμού και τον θεμελιώδη χαρακτήρα του. Ο όρος "ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-με υλικό υποστήριξης" θα αναφέρεται στην ίδια τη αλληλεπίδραση-συγκόλληση και όχι στις ιδιότητες (π.χ. καταλυτική) που προκύπτουν από αυτήν την ιδιότητα. Αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά αυτής της αλληλεπίδρασης και τον ιδιοτήτων της οφείλουν την ύπαρξή της στο τρόπο διεπαφής μεταξύ μετάλλου-με υλικό υποστήριξης.

#### 4.10.1. Δημιουργία Ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υλικού υποστήριξης

Η αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριξης παρατηρήθηκε αρχικά [436] για τα μέταλλα της ομάδας VIII σε αγώγιμα μεταλλικά οξείδια (π.χ. TiO<sub>2</sub> και Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) όπως αναφέραμε και πιο πάνω. Μια σχηματική αναπαράσταση των οδών που ακολουθούνται για SMSI παρουσιάζεται στην Εικόνα 4-46. Αρχίζουν με τη αναγωγή του οξειδίου του μετάλλου του υποστρώματος με H<sub>2</sub> μέσω διαφόρων οδών:

(A1) μετατόπιση των ειδών ενεργοποιημένου υδρογόνου από την επιφάνεια του μετάλλου,[437]

(A2) άμεση έγχυση ηλεκτρονίων προς το υπόστρωμα οξειδίου μετάλλου από προσροφημένο υδρογόνο επί της μεταλλικής επιφάνειας [438] και

(A3) άμεση αναγωγή με μοριακό  $H_2[439]$ .

Πράγματι, η οδός A1 είναι καλά αποδεκτή δεδομένου ότι σωματίδια Ag [437] και Au [440] δεν ενεργοποιούν το H<sub>2</sub>, και δε σχηματίζουν SMSI αντιδρώντας με H<sub>2</sub>. Επιπλέον, η μεταφορά

164

ηλεκτρονίων από μέταλλα σε οξείδια μετάλλων μέσω της διαδρομής A2 εξαρτάται από τα επίπεδα Fermi. Οι υπολογισμοί DFT σε νανοπλειάδων Pt σε CeO<sub>2</sub> προβλέπουν μεταφορά ηλεκτρονίων από Pt στη CeO<sub>2</sub>, σχηματίζοντας κενές θέσεις οξυγόνου και οξείδωση Pt μετά την επαφή [441]. Το οξειδωμένο PtO μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί εύκολα πίσω σε μεταλλικό Pt παρουσία H<sub>2</sub>. Επιπλέον, τα οξείδια των μετάλλων (π.χ. CeO<sub>2</sub> [439] και TiO<sub>2</sub> [442]) μπορούν να αναχθούν με μοριακό H<sub>2</sub> στους ~ 500 ° C, στη διεπαφή του οξειδίου μετάλλου-μετάλλου γίνεται αναγωγή σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (οδός A3) [439].



Εικόνα 4-46 Α)-Β) -Γ) Σχηματική απεικόνιση της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υλικού υποστήριζης[443]

Όπως φαίνεται από τις οδούς B1 και B2 εικόνα 4-44, ο σχηματισμός ανηγμένων μεταλλικών κατιόντων ( $M_s$  <sup>(δ-1) +</sup>) τροποποιεί τα επίπεδα Fermi των οξειδίων του μετάλλου προωθώντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ μετάλλων και οξειδίων μετάλλων για να σχηματίσουν μικτά οξείδια (π.χ. Co-O-Ti) [444]και Au-O-Zn [445]και κράματα (πχ Pt-Zn) [446]και Au-Zn [445] (Εικόνα 4-46).

Όπως υπογραμμίζεται στη διαδρομή Γ στην εικονα 4-44, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, το ανηγμένο είδος μεταναστεύει πάνω στην μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας στρώματα "επίστρωσης" ανηγμένων οξειδίων του υλικού υποστήριξης, εκτός από τα κράματα (Au-Zn, [445] Pt-Zn [446]και Pt-Ce) και μικτά οξείδια Co-TiO<sub>2</sub> του μετάλλου και μεταλλικού οξειδίου.

Αν και ο λεπτομερής μηχανισμός σχηματισμού στρώσεων είναι ακόμα υπό συζήτηση, τέτοια στρώματα εμποδίζουν το H<sub>2</sub> και το CO να φθάσουν στην καλυμμένη μεταλλική επιφάνεια, οδηγώντας έτσι στην καταστολή της χημειορρόφησης [436]. Αυτά τα στρώματα μπορούν να απομακρυνθούν με θερμική επεξεργασία γενικά υπό οξειδωτικό περιβάλλον. Τόσο ο σχηματισμός όσο και η αφαίρεση των στρωμάτων "επίστρωσης" είναι αναστρέψιμες [436].

#### 4.10.2. Η μετανάστευση ανηγμένης τιτανίας μέσα στην επιφάνεια του μετάλλου

Η καταστολή της χημικής απορρόφησης του  $H_2$  και CO αποδόθηκε αρχικά σε μια ηλεκτρονική διαταραχή των ατόμων του μετάλλου, που προκλήθηκε από την αλληλεπίδρασή τους με κατιόντα τιτανίου στην επιφάνεια του οξειδίου. Αυτό είναι πολύ πιθανό για μικρούς μεταλλικούς κρυσταλλίτες,. Ωστόσο, η επιφάνεια ενός μεταλλικού σωματιδίου δεν μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από ιόντα τιτανίου σε απόσταση μικρότερη από μερικές ατομικές μονάδες, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μέσα στο μέταλλο. Εντούτοις, στη συνέχεια βρέθηκε χημική απορρόφηση κρυσταλλίτων μετάλλου μεγέθους 50 Α. Θεωρήθηκε ότι η τιτανία ήταν κατά κάποιο τρόπο σε άμεση επαφή με τουλάχιστον ένα τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας.

Βρέθηκε ότι το TiO<sub>2</sub> μεταναστεύει σε σημαντικές αποστάσεις και σε σύντομο χρονικό διάστημα και εμφανίζεται αρχικά στις μεταλλικές επιφάνειες. Αυτή η κινητικότητα σημαίνει ότι ανεξάρτητα από το μέγεθος ενός μεταλλικού σωματιδίου, η επιφάνειά του είναι ευάλωτη στην αλληλεπίδραση με TiO<sub>2</sub>.

Υπήρχε μια σημαντική προϋπόθεση η οποία ήταν ότι η τιτανία έπρεπε πρώτα να αναχθεί, στην επιφάνεια τη, σε χαμηλότερο σθένος, και το είδος που εμφανίζεται πάνω από το μέταλλο βρέθηκε να είναι "TiO<sub>x</sub>", με το x < 2. Αυτός ο κρίσιμος σημείο της αναγωγής του υλικού υποστήριξης είναι σε συμφωνία με προηγούμενα ευρήματα σχετικά με το τύπο του ιόν που χημειοροφάται.

Η απόσταση που καλύπτεται από τη μετανάστευση του TiO<sub>χ</sub>, είναι άξια αναφοράς. Για παράδειγμα η επιφάνεια ενός λεπτού στρώματος Ni 120 A που υποστηρίζεται σε TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει σημάδια TiO<sub>χ</sub>, μετά από 10 λεπτά έκθεση σε H<sub>2</sub> στους 425 ° C. Αυτό περιλαμβάνει τον χρόνο που απαιτείται για να αναχθεί η επιφάνεια του υποστρώματος σε TiO<sub>χ</sub>. Ένα λεπτό στρώμα μεμβράνης Pt ή Rh πάχους 30 A πάνω σε τιτανία και που είναι καλυμμένο με μισή μονοστιβάδα TiO<sub>χ</sub>, ανάγεται μετά από 2 λεπτά στους 400 ° C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αναγωγή και η μετανάστευση του TiO<sub>χ</sub> τοποθετείται στους 200° C [447,448].

Ο μηχανισμός μετανάστευσης του TiO<sub>x</sub>, στην επιφάνεια του μετάλλου δεν είναι καλά κατανοητός. Η μετανάστευση φαίνεται να συμβαίνει μέσω των ορίων των κόκκων, αφού είναι πολύ γρήγορη για να ληφθεί υπόψη η διάχυση του τιτανίου και του οξυγόνου μέσω του μετάλλου. Αυτή η μετανάστευση απαιτεί τη ρήξη του πλέγματος τιτανίου. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο αν η απώλεια της ενέργειας Madelung αντισταθμίζεται από τη δύναμη της αλληλεπίδρασης TiO<sub>χ</sub>, και επιφάνειας του μετάλλου.

Κανένα από τα φαινόμενα που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα δεν περιορίζεται μόνο στην τιτανία. Αυτό υποδηλώνει την πιθανότητα επικαλύψεως των d-τροχιακών μεταξύ κατιόντων τιτανίου και υποστηριζόμενων μεταλλικών ατόμων, αλλά είναι προφανές ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου - υλικού υποστήριξης είναι πολύ ευρύτερες. Ακόμα παρατηρείται καταστολή της χημειορρόφησης του H<sub>2</sub> σε Ir που υποστηρίζεται όχι μόνο σε τιτανία αλλά και σε οξείδια του νιοβίου, του βαναδίου και του μαγγανίου[449].Όπως τιτανία για το TiO<sub>2</sub>, το οξείδιο του μαγγανίου ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό και εισβάλει στην επιφάνεια ενός μετάλλου που εναποτέθηκε σε αυτό, και αυτή η μετανάστευση, στην πραγματικότητα, σε αυτή την περίπτωση συμβαίνει ταχύτερα από ότι με το TiO<sub>χ</sub>. Ένα λεπτό στρώμα 150 A Ni που έχει εναποτεθεί σε MnO<sub>2</sub> δείχνει σημαντικές ποσότητες MnO<sub>x</sub> στην επιφάνεια του μετά από 100 δευτερόλεπτα ανόπτησης υπό κενό στους 230 ° C. Είναι σαφές ότι το TiO<sub>2</sub>τιτανία δεν είναι το μόνο που δημιουργεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου- υλικού υποστήριζης [450,451].

Αν και ο μηχανισμός του σχηματισμού στρώματος είναι συγκρίσιμος με εκείνον που συζητείται στη Εικόνα 4-47, η διεργασία αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χρησιμοποιούμενα μεταλλικά και κεραμικά /μη κεραμικά υλικά υποστήριξης, επιπλέον των συνθηκών αναγωγής (π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση H<sub>2</sub> και συγκέντρωση CO) και τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης. Στην περίπτωση του υποστρώματος TiO<sub>2</sub>, για παράδειγμα, τα στρώματα "επίστρωσης" (Εικόνα 4-46) ανάλογα με το συνδυασμό μετάλλου –υλικού υποστήριξης, στα μέταλλα μπορούν να είναι είτε άμορφα [452] είτε κρυσταλλικά [453] ανηγμένα οξείδια του υποστρώματος ή μικτά οξείδια [444] του μετάλλου και του μετάλλου-υποστρώματος



Εικόνα 4-47 Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υλικού υποστήριζης (SMSI) μεταζύ νανοσωματιδίων και υλικού υποστήριζης με επίδραση θερμοκρασίας[454]

#### 4.10.3. Η διασπορά του TiO<sub>x</sub>, σε μέταλλα και μέταλλα σε TiO<sub>x</sub>,

Στενά συνδεδεμένο με ΤίΟ<sub>x</sub>, είναι ο σχηματισμός επιστρώματος και η αναγωγή της τιτανίας που προστίθενται σε μια μεταλλική επιφάνεια. Κανονικά, ένας διαμεσολαβητής θα συσσωρευτεί για να σχηματίσει τρισδιάστατες νησίδες, αλλά εάν υπάρχει αλληλεπίδραση μπορεί να εξαπλωθεί. Το καλυμμένο μέταλλο δεν θα είναι διαθέσιμο για χημική απορρόφηση του H<sub>2</sub> ή του CO και η καταστολή της προσρόφησης που παράγει μια δεδομένη ποσότητα οξειδίου και ένα άλλο ποσοστό έχει τη τάση να "διασπείρεται" στην επιφάνεια.

Ο Κο και ο Gorte [455]έδειξαν με αυτόν τον τρόπο ότι τόσο το  $\text{TiO}_{\chi}$  όσο και το  $\text{NbO}_{\chi}$ δείχνουν ότι επηρεάζουν μια επιφάνεια με Pt πέντε φορές πιο αποτελεσματικά από ότι η A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είτε η SiO<sub>2</sub> και ότι μία μονοστιβάδα τιτανίου ήταν επαρκής για πλήρη κάλυψη των Pt, Pd ή Rh[440]. Μελέτες που συγκρίνουν τιτανία και αλουμίνα σε νικέλιο είχαν ανάλογα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματά τους ήταν ποιοτικά παρόμοια σε σχέση με τις δυνάμεις της προσρόφησης H<sub>2</sub> και CO και την καταλυτική αποσύνθεση του μυρμηκικού οξέος. Ωστόσο, ποσοστό 0.1 % μετάλλου σε μονοστιβάδα τιτανίου ήταν ίση με ποσοστό 0.7 % σε μονοστοιβάδα αλουμίνας για την επίτευξη αυτών των αλλαγών. Οι άμεσες παρατηρήσεις του συστήματος τιτανίου / Νί, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, έδειξαν ότι μεγάλα συσσωματώματα TiO<sub>2</sub> εξελίχθηκαν σε TiO<sub>x</sub> και κάλυψαν στη συνέχεια τη μεταλλική επιφάνεια[456].

Εάν η παραπάνω γεωμετρία αναστραφεί με την εναπόθεση ενός μετάλλου πάνω σε τιτανία, η αλληλεπίδραση είναι μερικές φορές επαρκής για να επιφέρει ή να σταθεροποιήσει μια διαμόρφωση του μετάλλου. Μία μελέτη μικροσκοπίας ηλεκτρονίων από τον Baker [457] σύγκρινε Pt / τιτανία με Pt επί του υποστρώματος SiO<sub>2</sub>. Μετά την κατεργασία σε H<sub>2</sub> στους 800 ° C, τα σωματίδια Pt επί SiO<sub>2</sub> ήταν μεγάλα και σφαιρικά, ενώ εκείνα με τιτανία ήταν πολύ μικρότερα και λεπτότερα. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, τα περιθώρια πλέγματος του υποστρώματος Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ήταν ορατά σε πολλά από τα σωματίδια Pt.

Μια άλλη μελέτη έδειξε ότι η μορφολογία των σωματιδίων Pt επί του τιτανίου θα μπορούσε να μεταβληθεί αντιστρέψιμα με εναλλαγή κατεργασιών οξείδωσης και αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία (600 °C) Μετά την κατεργασία σε O<sub>2</sub>, τα σωματίδια ήταν μεγάλα και πυκνά, δηλαδή παρόμοια προς Pt σε SiO<sub>2</sub>, ενώ επεξεργασία σε H<sub>2</sub> η ανηγμένη TiO<sub>2</sub> σε Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ώθησε τα σωματίδια μετάλλου να εξαπλωθούν σε λεπτές επίπεδες δομές και διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση έλαβε χώρα εντός 10 s στους 565 °C.

#### 4.10.4. Μέταλλο σε ΤiO<sub>x</sub> και αποτελέσματα αλληλεπίδρασης με και χωρίς επικάλυψη

Όταν ένα μικρό μεταλλικό σωματίδιο είναι τοποθετημένο σε επιφάνεια TiO<sub>2</sub> έχουμε μια αβέβαιη κατάσταση, όταν το σύστημα ανάγεται με H<sub>2</sub>. Καθώς το TiO<sub>χ</sub> εξελίσσεται, έχουμε μια ισχυρή αλληλεπίδραση που έχει τη δυνατότητα να περιβάλλει το μέταλλο και να καταστρέφει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Αυτή η απλή εικόνα, στην πραγματικότητα, είναι σε συμφωνία με διάφορα χαρακτηριστικά των μετάλλων / σε καταλυτές TiO<sub>2</sub> μετά τη μείωση της θερμοκρασίας. Οι ικανότητες χημικής απορρόφησής τους σε H<sub>2</sub> και CO μειώνεται σε σχεδόν μηδενικές τιμές. Η καταλυτική τους δραστικότητα για υδρογονόλυση (δηλαδή η θραύση δεσμών άνθρακα-άνθρακα παρουσία H<sub>2</sub>) συχνά μειώνονται κατά μερικές τάξεις μεγέθους μετά από μια απλή εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειας του TiO<sub>χ</sub>.

Ένα απλό μοντέλο μπλοκαρίσματος τον επιφανειακών θέσεων, και αποκλείου τις αντιδράσεις σύνθεσης CO-H<sub>2</sub>, οι οποίες παρουσιάζουν ειδικά χαρακτηριστικά. Ορισμένες μελέτες καταλυτών μετάλλων / τιτανίας έχει διαπιστωθεί δραστική μείωση στην ενεργότητα τον υλικών για εφαρμογές όπως η υδρογονόλυσης και αφυδρογόνωσης. Έτσι συμπερασματικά, μια μη επιτυχής εναπόθεση μπορεί να ασκεί διαφορετικές επιδράσεις σε διαφορετικές αντιδράσεις.

#### 4.10.5. Η έκταση των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλων –υλικού υποστήριξης

Μέχρι πρόσφατα, φάνηκε ότι οι αλληλεπιδράσεις SMSI απαιτούσαν κατιόντα μεταβατικών μετάλλων με ηλεκτρόνια d<sup>1</sup>. Αυτό εξηγεί την ανάγκη για αναγωγή του TiO<sub>2</sub> σε "TiO<sub>x</sub>", αφού αυτή η μετατροπή Ti<sup>4+</sup> σε Ti<sup>3+</sup> με d<sup>1</sup> ηλεκτρόνια. Η απουσία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου- υλικού υποστήριξης με μερικά οξείδια μεταβατικών μετάλλων (π.χ., ZrO<sub>2</sub>) αποδόθηκε στη δυσκολία αναγωγής των κατιόντων τους στην κατάσταση d<sup>1</sup>[458].

Φαίνεται, ωστόσο, ότι ακόμη και τα [δύσκολα να αναχθούν οξείδια, non-reducible oxides, NRO], όπως το ZrO<sub>2</sub>, μπορεί μερικές φορές να υποστούν επιφανειακή αναγωγή, ιδιαίτερα όταν σε ένα υλικό υποστήριξης διοχετεύεται H<sub>2</sub>. Σε κάθε περίπτωση, η ανηγμένη επιφάνεια ζιρκόνια ("ZrO<sub>χ</sub>") αναστέλλει τη χημική απορρόφηση του H<sub>2</sub> σε διεσπαρμένο Rh [459]. Η αλουμίνα, είναι χαρακτηρισικό NRO η οποία σε αμέτρητες έρευνες δεν έδωσε στοιχεία για αναγωγή της ή καταστολή της χημειορόφησης (με υποστηριζόμενα μέταλλα όπως Pt ή Pd )[460], Ωστόσο μία από αυτές τις μελέτες,με εξαίρεση μία αναφορά αναγωγής Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από S [461].

Παρατηρήθηκε επίσης αξιοσημείωτη αναγωγική ικανότητα για το οξείδιο του λανθανίου, που περιγράφεται από τον Ryndin et al. [460] για ένα σύστημα Pd / LaO<sub>χ</sub>. Το La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ανάγεται σε «LaO<sub>χ</sub>» και η αλληλεπίδρασή του με την επιφάνεια του Pd εξασθενεί την προσρόφηση του CO αλλά όχι του H<sub>2</sub>, το οποίο είναι ικανό να ανταγωνιστεί αποτελεσματικότερα την μεταλλική επιφάνεια [462]. Αυτές οι παρατηρήσεις θυμίζουν συστήματα μετάλλων / τιτανίας. Υπάρχουν και κάποιες διαφορές. Το LaO<sub>χ</sub>, έχει μικρότερη επίδραση στην ικανότητα απορρόφησης H<sub>2</sub> από το TiO<sub>χ</sub> και αλληλεπιδρά με τις επιφάνειες Pd (100) και Pd (111), ενώ το TiO<sub>χ</sub> αλληλοεπιδρά επιλεκτικά με τη Pd (111) [463]. Τόσο το LaO<sub>χ</sub>, όσο και το TiO<sub>χ</sub>, αυξάνουν την ταχύτητα διάσπασης CO με καταλύτη Pd.

Συνοψίζοντας, είναι σαφές ότι διάφορα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων των ευγενών μετάλλων, σχηματίζουν ενδοεπιφανειακούς δεσμούς με τις επιφάνειες ανηγμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Τα πιο άμεσα στοιχεία που αποδεικνύουν αυτή την αντίδραση είναι η αυθόρμητη αύξηση της διεπιφανειακής περιοχής του μεταλλικού οξειδίου που παρατηρείται σε πολλά συστήματα και συχνά η διάσπαση των ισχυρών δεσμών, προκειμένου να συνδυαστούν αυτές οι φάσεις μεταξύ τους. Στην περίπτωση του οξειδίου του τιτανίου, το οποίο έχει λάβει την μεγαλύτερη προσοχή στην έρευνα, παρατηρούνται άμεσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων μετάλλου και ανηγμένων ιόντων τιτανίου με μια ποικιλία φασματοσκοπικών τεχνικών.

Αυτή η χημεία φαίνεται να εκτείνεται σε αρκετά άλλα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και υπό την προϋπόθεση ότι πράγματι συμβαίνει η αναγωγή της επιφάνειας. Οι καλύτερες τεκμηριωμένες περιπτώσεις (εκτός από την τιτανία) είναι τα οξείδια του νιοβίου, του μαγγανίου, του λανθάνιου και του τανταλίου[449].

#### **SMSI**: TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Όχι-SMSI: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Όταν τα μέταλλα είναι διεσπαρμένα σε τιτανία ή παρόμοια υποστρώματα, η έναρξη της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-υλικού υποστήριξης προκαλεί τη διεπιφανειακή αλλαγή του συστήματος. Αν τα σωματίδια μετάλλου είναι μεγάλα, το οξείδιο κινείται γρήγορα για να κατακλύσει την επιφάνεια τους, έτσι ώστε ο όρος "στήριξη" να μην είναι πλέον περιγραφικός. Αντίθετα με τα μικρά μεταλλικά σωματίδια, γίνονται μεγάλες μορφολογικές μεταβολές και μερικές φορές αυτές οι μεταβολές είναι ένα τρόπος για να σχηματιστούν λεπτές δομές. Σε κάθε περίπτωση, μειώνεται δραστικά η ικανότητα του μετάλλου να χημειορόφησει H<sub>2</sub> και CO, και η διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Παρατηρείται γενική απώλεια δραστικότητας για μετατροπές υδρογονανθράκων. Αλλά ο τομέας της επιστήμης των υλικών και η μελέτη αυτών των αλληλεπιδράσεων έχουν τα πιο ενδιαφέροντα ερωτήματα προς απάντηση. Οι ραγδαίες μεταναστεύσεις στο TiO<sub>χ</sub> και MnO<sub>χ</sub> είναι μηχανικά ανεξήγητες. Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων μετάλλων με ανηγμένα κατιόντα διαφορετικά από Ti<sup>3 +</sup> δεν έχουν μελετηθεί εκτενέστερα μέχρι σήμερα.

## Αποτελέσματα

### 5. Αποτελέσματα

- 5.1. Βελτιστοποίηση Διεργασίας Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας
- 5.1.1. Εναπόθεση αργύρου(Ag) σε μήτρα αλούμινας (%Ag @  $Al_2O_3$ ) με χρήση μιας κεφαλής (Single Nozzle, SN)).



Εικόνα 5-1 Πειραματική διάτα<br/>ζη παρασκευής Ag σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση αλούμινας: Aluminum-tri-sec-butoxide

Πρόδρομη ένωση αργύρου: Silver Acetate

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με ροή  $X = 5 \text{ mL min}^{-1}$  και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y = 5 L

min<sup>-1</sup> οξυγόνου (Εικόνα 5-1)(οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης όπως και το ποσοστό αργύρου παραθέτονται στον Πίνακας 5-1)

	Δομή Υλικού	Συγκέντρωση αλουμινίου( Al)	Συγκέντρωση αργύρου (Ag)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15 M	0 %
2	0.1% Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15M	0.1%
3	0.5% Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15 M	0.5%
4	1.0 % Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15M	1.0%
5	5.0 % Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15 M	5.0%

Πίνακας 5-1 Συγκεντρώσεις αργύρου @ αλουμινίου

Ακολούθως μετά από την παρασκευή των σωματιδίων έγινε οι παρακάτω χαρακτηρισμοί των υλικών:

- 1. Περίθλαση ακτινών Χ σκόνης (pXRD)
- 2. Μέσου Υπέρυθρου (FT-IR),
- 3. φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (DRS-UV-Vis),



Εικόνα 5-2 Διαγράμματα p-XRD για % Ag@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στην Εικόνα 5-2 μέσο μέγεθος γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στις 5 περιπτώσεις ήταν περίπου d = 5 nm παρόλη τη προσθήκη Ag σε διάφορες συγκεντρώσεις, του ευγενούς μετάλλου που εναποτέθηκε στην επιφάνεια για τη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στις περιπτώσεις Ag @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με διαφορετική συγκέντρωση μετάλλου 5% ,1.0%, 0, 5% και 0,1 % είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του μεγέθους του Ag στο διάγραμμα pXRD, η οποία οφείλεται στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νανοδιαστάσεων στα όρια των νανοπλειάδων.



Εικόνα 5-3 FT-IR φάσματα των υλικών Ag@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-3 δίνονται οι συχνότητες και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των υλικών, η αντιστοίχιση και απόδοση των οποίων πραγματοποιήθηκε με σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα . Νέες δονήσεις εμφανίζονται σε μήκη κύματος 1230 cm<sup>-1</sup> που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ag-C=O.

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος 600 cm<sup>-1</sup>, 1000 και 1300 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> και 3500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών (Al-O) και (Al-O-Al) και (O-H) της μήτρας της αλούμινας(Εικόνα 5-3).

Μέσω DRS (Εικόνα 5-4) μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση, τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να

αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων στο υπόστρωμα αλούμινας. Βλέπουμε να υπάρχει αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα νανοπλειάδων που προσθέτονται πάνω στην μήτρα αλούμινας δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης του αργύρου και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση. Βλέπουμε στη πιο κάτω Εικόνα 5.4 την απορρόφηση να αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση του αργύρου από τα 400-500 nm.



Εικόνα 5-4 Φάσματα DRS-Uv-Vis των υλικών Ag@Al2O3

Πίνακας 5	5-2 Συγκεντρώσεις Ag με	ε φθορισμό ακτινών Χ	
	Δομή Υλικού	Θεωρητική Συγκέντρωση %Ag	Πειραματικά Δεδομένα %Ag (XRF Data)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 %	0
2	0.1% Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1%	0.08±0.01
3	0.5% Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5%	0.17±0.02
4	1.0 % Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0%	0.37±0.05
5	5.0 % Ag @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0%	3.5±0.4

5.1.2. Εναπόθεση αργύρου (Ag) σε υπόστρωμα δημήτριας (% Ag @CeO<sub>2</sub>)







Εικόνα 5-5 Πειραματική διάταζη παρασκευής Ag σε CeO2

#### Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Δημήτριας:Cerium (III) acetate hydrate Πρόδρομη ένωση αργύρου: silver(II) acetate

Σε μίξη 0.5:0.4:0.1 acetic acid-Isooctane-butanol αντίστοιχα. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με ροή  $X = 8 \text{ mL min}^{-1}$  και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός  $Y = 5 \text{ L min}^{-1}$  οξυγόνου και με τη χρήση ενός μεταλλικού tube (20 cm) και ένα 1 cm πάνω από τη κεφαλή ψεκασμού(Εικόνα 5-5) (οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης όπως και το ποσοστό αργύρου παραθέτονται στον Πίνακας 5-3).

Πίνακας 5-3	Συγκεντρώσεις αργύρου @ σ	τη δημήτρια	
	Δομή Υλικού	Συγκέντρωση δημήτριου(Ce)	Συγκέντρωση αργύρου (Ag)
1	CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0 %
2	0.1%Ag@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.1%
3	0.25%Ag@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.25%
4	0.5%Ag@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.5%
5	5.0 %Ag@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	5.0 %



Εικόνα 5-6 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα Ag @CeO2

Στην Εικόνα 5-6 μέσο μέγεθος CeO<sub>2</sub> και με Ag 5% ,0, 5% ,0.25 % και 0,1 % και στις 5 περιπτώσεις ήταν περίπου 13.8 nm,9 nm,8.8 nm,9.6 nm και 9.7 nm ,του ευγενούς μετάλλου που εναποτέθηκε στην επιφάνεια για το δείγμα, στις περιπτώσεις Ag @ CeO<sub>2</sub> με διαφορετική συγκέντρωση μετάλλου 5% ,0, 5% ,0.25 % και 0,1 % είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του μεγέθους του Ag στο διάγραμμα pXRD, η οποία οφείλεται στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νάνοδιαστάσεων στα όρια των νανοπλειάδων. Ενώ για το 5% Ag @ CeO<sub>2</sub> είναι d = 9 nm



Εικόνα 5-7 FT-IR φάσματα των υλικών Ag@CeO2

Η λήψη των φασμάτων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-7 δίνονται οι συχνότητες και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των υλικών, η αντιστοίχιση και απόδοση των οποίων πραγματοποιήθηκε με σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος 600 cm<sup>-1</sup>, 1000 και 1300 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> και 3500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών (Ce -O) και (Ce-O- Ce) και (O-H) της μήτρας του τριοξείδιο του αλουμινίου.



Εικόνα 5-8 Φάσματα DRS-Uv-Vis

Μέσω του Uv-Vis-DRS (Εικόνα 5-8) μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να αποδείξουμε την παρουσία σωματιδίων στο υπόστρωμα δημήτριας. Βλέπουμε να υπάρχει αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα αργύρου που προστίθεται πάνω σε υπόστρωμα δημήτριας δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγω της προσθήκης του αργύρου και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση και αλλάζει και το ενεργειακό χάσμα των υλικών Ag @ CeO<sub>2</sub> (Πίνακας 5-4).

Πίνακας 5-4 Ενεργειακό χάσμα	α καταλυτών Ag @ CeO2
	Ενεργειακό Χάσμα(eV)
CeO <sub>2</sub>	3.1
0.1 % Ag @ CeO <sub>2</sub>	3
0.25 % Ag @ CeO <sub>2</sub>	2.94
0.50 % Ag @ CeO <sub>2</sub>	2.93
5.0 % Ag @ CeO <sub>2</sub>	2.86

5.1.3. Εναπόθεση χρυσού(Au) σε υπόστρωμα δημήτριας (%Au@CeO2)







Εικόνα 5-9 Πειραματική διάταξη παρασκευής Au σε CeO2

#### Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Δημήτριας: Cerium (III) acetate hydrate

Πρόδρομη ένωση χρυσού: Hydrogen tetrachloroaurate hydrate

Σε μίξη 0.5:0.4:0.1 acetic acid-Isooctane-butanol αντίστοιχα. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με ροή  $X = 8 \text{ mL min}^{-1}$  και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός  $Y = 5 \text{ L min}^{-1}$  οξυγόνου(Εικόνα 5-9) (οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης όπως και το ποσοστό χρυσού παραθέτονται στον Πίνακας 5-5 και τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας με lcm κενό πάνω από τη κεφαλή.

	Δομή Υλικού	Συγκέντρωση Δημήτριας(Ce)	Συγκέντρωση Χρυσού(Au)
	CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0 %
2	0.1%Au@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.1%
3	0.25%Au@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.25%
4	0.5%Au@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	0.5%
5	5%Au@CeO <sub>2</sub>	0.2 M	5%

Πίνακας 5-5 Συγκεντρώσεις χρυσού @ σε δημήτρια

Ακολούθως μετά από την παρασκευή των σωματιδίων έγινε οι παρακάτω χαρακτηρισμοί των υλικών:

- 1. Περίθλαση ακτινών Χ σκόνης (pXRD)
- 2. Μέσου Υπέρυθρου (FT-IR),
- 3. φθορισμός ακτινών X (XRF)
- 4. φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (DRS-Uv-Vis),


Εικόνα 5-10 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα Au@CeO2

To μέσο μέγεθος CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-10)και στις 5 περιπτώσεις ήταν δεν άλλαξε σημαντικά και κυμάνθηκε από 9-15 nm . Του ευγενούς μετάλλου για το δείγμα CeO<sub>2</sub> /Au 5% w/w = 16,3 nm,. Στις περιπτώσεις CeO<sub>2</sub> /Au, με φόρτιση μετάλλου 0.5%, 0,25% και 0,1% είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του μεγέθους , λόγω ότι στο φάσμα pXRD η οποία οφείλεται στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νάνοδιαστάσεων στα όρια του νανοπλειάδες.

Κρυσταλλική δομή	$CeO_2$	Au
CeO <sub>2</sub>	9	N.D*
0.1 % Au @ CeO <sub>2</sub>	11	$N.D^*$
0.25 % Au @ CeO <sub>2</sub>	14.4	$N.D^*$
0.5 % Au @ CeO <sub>2</sub>	11	$N.D^*$
5 % Au @ CeO <sub>2</sub>	16.24	18.3



Εικόνα 5-11 FT-IR φάσματα των υλικών Au@CeO2

Η λήψη των φασμάτων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-11 δίνονται οι συχνότητες και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των υλικών, η αντιστοίχιση και απόδοση των οποίων πραγματοποιήθηκε με σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος 600 cm<sup>-1</sup>, 1000 και 1300 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> και 3500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών (Ce -O) και (Ce-O- Ce) και (O-H) της μήτρας του τριοξείδιο του αλουμινίου.

Ακόμα οι συγκεντρώσεις του χρυσού μετρήθηκαν και με φασματοσκοπία φθορισμού και παραθέτονται στον Πίνακας 5-7. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα θεωρητικά αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα πειραματικά.

Πίνακας 5-7 Συ	γκεντρώσεις χρυσού με φθορισμό ακτινών 2	σμό ακτινών Χ	
	Δομή Υλικού	Θεωρητική Συγκέντρωση %Au	Πειραματικά Δεδομένα %Au (XRF Data)
1	CeO <sub>2</sub>	0% Au	0 % Au
2	0.1%Au@ CeO <sub>2</sub>	0.1 % Au	0.07 % Au
3	0.25%Au@ CeO <sub>2</sub>	0.25 % Au	0.24 % Au
4	0.5%Au@ CeO <sub>2</sub>	0.5 % Au	0.4 % Au
5	5%Au@ CeO <sub>2</sub>	5 % Au	4,4 % Au



Εικόνα 5-12 DRS φάσματα των υλικών Au@CeO2

Μέσω DRS (Εικόνα 5-12) μπορεί να υπολογιστή το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων υπόστρωμα δημήτριας. Βλέπουμε να υπαρχή αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα νανοπλειάδων που προσθέτονται πάνω στο υπόστρωμα δημήτρια δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης του χρυσού και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση και αλλάζει και το ενεργειακό χάσμα των υλικών Ag @ CeO<sub>2</sub> (Πίνακας 5-8). Βλέπουμε στη πιο πάνω Εικόνα 5-12 DRS φάσματα των υλικών Au@CeO<sub>2</sub>η απορρόφηση στα 540 nm να αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση του χρυσού.

Πίνακας 5-8 Ανάλυση φασμάτων Uv-Vis για % Au @ ${\rm CeO}_2$				
Δομή Υλικού	Ενεργειακό χάσμα(eV)			
CeO2	2.71			
0.1 % Au @ CeO <sub>2</sub>	2.83			
0.25 % Au @ CeO <sub>2</sub>	2.91			
0.5 % Au @ CeO <sub>2</sub>	2.93			
5 % Au @ CeO <sub>2</sub>	2.98			

5.1.4. Εναπόθεση πλατίνας(Pt) σε τιτανία (% Pt @ TiO<sub>2</sub>) με χρήση δύο κεφαλών(Double Nozzle, DN).



Εικόνα 5-13 Πειραματική διάταζη παρασκευής Pd σε TiO2 με διπλή κεφαλή

# Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Τιτάνιου: Titanium isopropoxide (TTIP)

Πρόδρομη ένωση χρυσού:platinum acetylacetonate

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με ροή και για τις δύο κεφαλές X = 5 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με

σπρέι και ο ρυθμός  $Y = 5 \text{ Lmin}^{-1}$  οξυγόνου και με κλίση 65° η κάθε κεφαλή(οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης όπως και το ποσοστό πλατίνας (Εικόνα 5-13)παραθέτονται στον Πίνακας 5-9.

	Δομή Υλικού	Συγκέντρωση τιτανίου(Ti)	Συγκέντρωση πλα (Pt)	ιτίνας
1	TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0 %	
2	0.1%Pt @ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0.1%	
3	0. 25%Pt@ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0. 25%	
4	1% Pt@ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	1%	
5	5% Pt @ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	5%	

Πίνακας 5-9 Συγκεντρώσεις πλατίνας @ τιτάνιου με τη χρήση δύο κεφαλών

Ακολούθως μετά από την παρασκευή των σωματιδίων έγινε οι παρακάτω χαρακτηρισμοί των υλικών:

- 1. Περίθλαση ακτινών Χ σκόνης (p-XRD)
- 2. Μέσου Υπέρυθρου (FT-IR),
- **3.** φθορισμός ακτινών X (XRF)
- 4. φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (DRS-UV-Vis),



Εικόνα 5-14 pXRD διαγράμματα (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pt @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-14) στις 5 περιπτώσεις ήταν  $\sim$ d = 15nm. Σε καμία από τις περιπτώσεις TiO<sub>2</sub>/Pd, με φόρτιση μετάλλου 5%, 1%, 0, 25% και 0,1% είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του μεγέθους, η οποία οφείλεται στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νάνοδιαστάσεων στα όρια του cluster και ακόμα λόγο αλληλεπικάλυψης της κύριας ανάκλασης του παλλαδίου με του τιτανίου.

Η λήψη των φασμάτων υπέρυθρου (FT-IR) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα παρουσιάζονται στη Εικόνα 5-15 δίνονται οι συχνότητες και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των υλικών, η αντιστοίχιση και απόδοση των οποίων πραγματοποιήθηκε με σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα . Νέες κορυφές εμφανίζονται σε μήκη κύματος 1650 cm<sup>-1</sup>που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών πλατίνας-με μη ιονισμένα καρβοξύλια και στα 1250 cm<sup>-1</sup>που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών πλατίνας-με C=O[11, 12].

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος 500 cm<sup>-1</sup>, 600 και 990 cm<sup>-1</sup>, 1350 cm<sup>-1</sup> και 3500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών (Ti-O) και (OH), (Ti-O-Ti), (Ti-O-Ti) και (OH) της μήτρας της τιτανίας.



Εικόνα 5-15 FT-IR φάσματα των υλικών (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pt @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Μέσω DRS (Εικόνα 5-16Α) μπορεί να υπολογιστή το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων πλατίνας στην μήτρα του τιτανίου.



*Εικόνα 5-16 Φάσματα (A)DRS-UV-VIS (B) ανάλυση Kubelka-Munk για τα δείγματα (α) TiO*<sub>2</sub>, (*b) 0.1% Pt @ TiO*<sub>2</sub> (*c) 0.25% Pt* @ *TiO*<sub>2</sub>, (*d) 1 % Pt @ TiO*<sub>2</sub> *και e) 5 % Pt @ TiO*<sub>2</sub>

Βλέπουμε να υπαρχή αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα νανοπλειάδων που προσθέτονται πάνω στην μήτρα τιτανίου δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης του παλλαδίου και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση και το ενεργειακό χάσμα επηρεάζεται μετά τη προσθήκη πλατίνας. Ακολούθως ανάλυση Kubelka –Munk (Εικόνα 5-16B) προσδιορίστηκε το ενεργειακά χάσματα των υλικών και παρουσιάζονται στον Πίνακας 5-10.

Δομή Υλικού	Ενεργειακό χάσμα(eV)
TiO2	2.94
0.1 % Pt @ TiO <sub>2</sub>	2.74
0. 25 % Pt @ TiO <sub>2</sub>	2.84
1 % Pt @ TiO <sub>2</sub>	2.66
5 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	2.42

Πίνακας 5-10 Ανάλυση φασμάτων Uv-Vis για πλατίνα @ τιτανίου με διπλή κεφαλή

Ακόμα οι συγκεντρώσεις της πλατίνας μετρήθηκαν και με φασματοσκοπία φθορισμού και παραθέτονται στον Πίνακας 5-11. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα θεωρητικά αποτελέσματα δεν έρχονται σε συμφωνία με τις πειραματικές συγκεντρώσεις.

	Δομή Υλικού	Θεωρητική	Πειραματικά Δεδομένα %Pt
		Συγκέντρωση %Pt	(XRF Data)
	<b>T</b> : 0	004 D	
1	$T_1O_2$	0% Pt	0
2	0.1% Pt@ TiO <sub>2</sub>	0.1 % Pt	$0.07\pm0.02$
3	0.25% Pt@ TiO <sub>2</sub>	0.25 % Pt	$0.13\pm0.03$
4	1% Pt@ TiO <sub>2</sub>	1 % Pt	$0.38\pm0.05$
5	5% Pt @ TiO <sub>2</sub>	5 % Pt	$2 \pm 0.3$

Πίνακας 5-11 Συγκεντρώσεις πλατίνας με φθορισμό ακτινών Χ

5.1.5. Εναπόθεση αργύρου(Ag) σε τιτανία (% Ag @ TiO<sub>2</sub>) με χρήση δύο κεφαλών(DN)).



Εικόνα 5-17 Πειραματική διάταζη παρασκευής Ag σε ΤiO2 με διπλή κεφαλή

# Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Τιτάνιου: Titanium isopropoxide (TTIP)

Πρόδρομη ένωση χρυσού:Silver acetate

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile για το τιτάνιο κ. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με ροή και για τις δύο κεφαλές X = 5 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο

ρυθμός  $Y = 5 \text{ Lmin}^{-1}$  οξυγόνου και με κλίση 65° η κάθε κεφαλή(οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης όπως και το ποσοστό άργυρου (Εικόνα 5-17)παραθέτονται στον Πίνακας 5-9.

	Δομή Υλικού	Συγκέντρωση τιτανίου(Ti)	Συγκέντρωση άργυρου(Ag)
1	TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0 %
2	0.1% Ag @ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0.1%
3	0. 5% Ag@ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	0.25%
4	1 % Ag @ TiO <sub>2</sub>	0.64 M	1%
5	$5 \% Ag (a) TiO_2$	0.64 M	5%

Πίνακας 5-12 Συγκεντρώσεις άργυρου σε τιτανία με τη χρήση δύο κεφαλών

Ακολούθως μετά από την παρασκευή των σωματιδίων έγινε οι παρακάτω χαρακτηρισμοί

των υλικών:

- 5. Περίθλαση ακτινών Χ σκόνης (p-XRD)
- 6. Μέσου Υπέρυθρου (FT-IR),
- 7. φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (DRS-UV-Vis),



Εικόνα 5-18 pXRD διαγράμματα (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Ag @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Ag @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Ag @ TiO<sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO<sub>2</sub>

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-18) στις 5 περιπτώσεις ήταν ~d = 15.7nm για τη τιτανία ενώ για προσθήκη αργύρου το μέγεθος μεταβαλλόταν σε 11 nm, 12.5 nm , 13.5 nm και 12 nm για τα υλικά με 0,1 %., 0, 5%, 1% και 5% αντίστοιχα ,και αυτό δείχνει ότι μετά τη προσθήκη αργύρου παρατηρείται μείωση του μεγέθους της τιτανίας κατά 2-4 nm Σε καμία από τις περιπτώσεις TiO<sub>2</sub>/Ag, με φόρτιση μετάλλου 5%, 1%, 0, 25% και 0,1 % είναι αδύνατος ο προσδιορισμός του μεγέθους , η οποία οφείλεται στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νάνοδιαστάσεων και ακόμα λόγο αλληλεπικάλυψης της κύριας ανάκλασης του αργύρου με του τιτανίου. Ενώ η φάση της τιτανίας είναι ανατάση /ρουτίλιο σε αναλογία 90/10 και σε όλες τις περιπτώσεις παραμένει αμετάβλητο/

Η λήψη των φασμάτων υπέρυθρου (FT-IR) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα παρουσιάζονται στη Εικόνα 5-19 δίνονται οι συχνότητες και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των υλικών, η αντιστοίχιση και απόδοση των οποίων πραγματοποιήθηκε με σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα. Νέες κορυφές εμφανίζονται σε μήκη κύματος 1650 cm<sup>-1</sup>που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών πλατίνας-με μη ιονισμένα καρβοξύλια και στα 1250 cm<sup>-1</sup>που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών πλατίνας-με μη

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος 500 cm<sup>-1</sup>, 600 και 990 cm<sup>-1</sup>, 1350 cm<sup>-1</sup> και 3500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών (Ti-O) και (OH), (Ti-O-Ti), (Ti-O-Ti) και (OH) της μήτρας της τιτανίας.



Εικόνα 5-19 FT-IR φάσματα των υλικών (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Ag @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Ag @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Ag @ TiO<sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO<sub>2</sub>

Μέσω DRS (Εικόνα 5-20Α) μπορεί να υπολογιστή το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων πλατίνας στην μήτρα του τιτανίου.



Εικόνα 5-20 Φάσματα (A)DRS-UV-VIS (B) ανάλυση Kubelka-Munk για ταδείγματα (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Ag @ TiO<sub>2</sub> (c) 0. 5% Ag @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pt @ TiO<sub>2</sub> και e) 5 % Ag @ TiO<sub>2</sub>

Παρατηρείται να υπαρχή αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα νανοπλειάδων που προσθέτονται πάνω στην μήτρα τιτανίου δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης αργύρου και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυτή αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση .Το ενεργειακό χάσμα επηρεάζεται μετά τη προσθήκη αργύρου. Ακολούθως με την ανάλυση Kubelka –Munk (Εικόνα 5-20B) προσδιορίστηκε το ενεργειακά χάσματα των υλικών και παρουσιάζονται στον Πίνακας 5-10

Δομή Υλικού	Ενεργειακό χάσμα(eV)
TiO <sub>2</sub>	2.94
0.1 % <i>Ag</i> @ TiO <sub>2</sub>	2.84
0. 5 % $Ag$ @ TiO <sub>2</sub>	2.84
1 % <i>Ag</i> @ TiO <sub>2</sub>	2.75
5% Ag @ TiO <sub>2</sub>	2.75

Πίνακας 5-13 Ανάλυση φασμάτων Uv-Vis για άργυρο @ τιτανίου με διπλή κεφαλή

# 5.1.6. Βελτιστοποίηση στις συνθήκες παρασκευής δημήτριας (CeO2)

# 1) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Δημήτρια: Cerium (III) acetate hydrate



Εικόνα 5-21 Πειραματική διάταζη παρασκευής CeO2

Σε μίξη 0.5:0.4:0.1 acetic acid-Isooctane-butanol αντίστοιχα. Ακολούθως τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm με απόσταση 1cm πάνω από τη κεφαλή. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=3,5,8 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-14.) .Πριν γίνει η διοχέτευση της πρόδρομης ένωσης για ψεκασμό αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση στους 80°C και μέχρι να γίνει διαυγές για να αποφευχθούν τα αιρούμενα στερεά που θα δημιουργούσαν προβλήματα στη διεργασία του ψεκασμού(Εικόνα 5-21).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>
(a)	CeO <sub>2</sub>	3	5
(b)	CeO <sub>2</sub>	8	5
(c)	CeO <sub>2</sub>	10	5



Εικόνα 5-22 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2

Το μέσο μέγεθος CeO<sub>2</sub> και στις 3 περιπτώσεις ήταν από 9-14 nm ,και συγκεκριμένα για την (a) 14 nm,(b) 9nm και για τη (c) 13nm και οι τρεις δημήτριες έχουν δομή φλορίτη(Εικόνα 5-22).

Πίνακας 5-14 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή CeO2

### 2) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Δημήτριας: Cerium (III) acetate hydrate





Εικόνα 5-23 Πειραματική διάταζη παρασκευής CeO2

Σε μίξη 0.5:0.4:0.1 acetic acid-Isooctane-butanol αντίστοιχα. Δεν τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm με απόσταση 1cm πάνω από τη κεφαλή. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=8 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-15) .Πριν γίνει η διοχέτευση της πρόδρομης ένωσης για ψεκασμό αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση στους 80°C και μέχρι να γίνει διαυγές για να αποφευχθούν τα αιρούμενα στερεά που θα δημιουργούσαν προβλήματα στη διεργασία του ψεκασμού(Εικόνα 5-23).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου	Κουρτίνα	
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>	οξυγόνου	
				$L \min^{-1}$	
(a)	CeO <sub>2</sub>	8	5	όχι	
(b)	CeO <sub>2</sub>	8	5	10	





Εικόνα 5-24 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2

Το μέσο μέγεθος CeO<sub>2</sub> και στις 3 περιπτώσεις ήταν κοντά στα 15 nm , και συγκεκριμένα για την (a) 16 nm και για τη (b) 17,4 nm και οι δύο δημήτριες έχουν δομή φλορίτη (Εικόνα 5-24).

### 3) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Δημήτριας : Cerium (III) acetate hydrate



Εικόνα 5-25 Πειραματική διάταξη παρασκευής CeO2

Σε μίξη 0.5:0.4:0.1 acetic acid-Isooctane-butanol αντίστοιχα. Ακολούθως τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm και τοποθετημένο ακριβός πάνω από τη κεφαλή(δεν υπήρχε το κενό του 1 cm). Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=,8 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-16). Πριν γίνει η διοχέτευση της πρόδρομης ένωσης για ψεκασμό αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση

στους 80°C και μέχρι να γίνει διαυγές για να αποφευχθούν τα αιρούμενα στερεά που θα δημιουργούσαν προβλήματα στη διεργασία του ψεκασμού(Εικόνα 5-25).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου	Κουρτίνα	
		$mL min^{-1}$	L min <sup>-1</sup>	οξυγόνου	
				$L \min^{-1}$	
(a)	CeO <sub>2</sub>	8	5	όχι	
(b)	CeO <sub>2</sub>	8	5	5	
(c)	CeO <sub>2</sub>	8	5	10	

Πίνακας 5-16 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή CeO2



Εικόνα 5-26 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα CeO2

Το μέσο μέγεθος CeO<sub>2</sub> και στις 3 περιπτώσεις ήταν από 33-38 nm ,και συγκεκριμένα για την (a) 33.4 nm,(b) 38 nm και για τη (c) 36.5nm και οι τρεις δημήτριε που έχουν τη δομή φλορίτη (Εικόνα 5-26).

- 5.1.7. Βελτιστοποίηση στις συνθήκες παρασκευής τιτανίας (TiO<sub>2</sub>)
- 1) Πειραματικές Συνθήκες:





Εικόνα 5-27 Πειραματική διάταξη παρασκευής TiO<sub>2</sub>

Πρόδρομη ένωση Τιτάνιου: 0.64 M Titanium isopropoxide (TTIP)

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα. Δεν τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm με απόσταση 1cm πάνω από τη κεφαλή. Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=3,5,7 mL min<sup>-1</sup> (Εικόνα 5-27)και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-17).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>
(a)	TiO <sub>2</sub>	3	5
(b)	TiO <sub>2</sub>	7	3
(c)	TiO <sub>2</sub>	5	5

Πίνακας 5-17Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή TiO2



Εικόνα 5-28 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα TiO2

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> και στις 3 περιπτώσεις ήταν από 22-35 nm ,και συγκεκριμένα για την (a) 22 nm,(b) 34 nm και για τη (c) 25 nm και οι τρεις τιτανίες έχουν δομή ανατάση/ρουτιλίου σε αναλογία 90/10(Εικόνα 5-28).

Μετά από υπολογισμό της καύσης και το φ για το (a) 0.75 το οποίο δείχνει οτι έχει λιγότερο καύσιμο για το,(b) 1.18 το οποίο είναι αυτό πλούσια σε οξυγόνο και καύσιμο φλόγα ενώ για το(c) 1.064 η οποία είναι στοιχειομετρική καύση.

Ф>1	Πλούσια καύσιμο)	φλόγα	(επιπλέον
Ф=1	Στοιχειομετ	ρική καύσ	τη
Φ<1	Λιγότερο κ Ο2)	αύσιμο (π	ερισσότερο

#### 2) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση τιτάνιου: 0.64 M Titanium isopropoxide (TTIP)

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα. Ακολούθως τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm με απόσταση 1cm πάνω από τη κεφαλή(Εικόνα 5-29). Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-18).



Εικόνα 5-29 Πειραματική διάταζη παρασκευής TiO2

Πίνακας 5-18 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή ΤiO2				
Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου	O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
		$mL min^{-1}$	L min <sup>-1</sup>	$L \min^{-1}$
(a)	TiO <sub>2</sub>	5	5	5/2.5
(b)	TiO <sub>2</sub>	5	5	3/1.5



Εικόνα 5-30 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα TiO2

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> και στις 2 περιπτώσεις ήταν από 19-24 nm ,και συγκεκριμένα για το (a) 24 nm και για το,(b) 19nm και η δύο τιτανίες έχουν δομή ανατάση/ρουτίλιο σε αναλογία 80/20(Εικόνα 5-30).

Μετά από υπολογισμό της καύσης και το φ για το (a) 1.064 η οποία είναι στοιχειομετρική και για το,(b) 1.18 το οποίο είναι αυτό πλούσια σε οξυγόνο και καύσιμο φλόγα.

Ф>1	Πλούσια	φλόγα	(επιπλέον
	καύσιμο)		
Ф=1	Στοιχειομε	τρική καύσ	ող
Φ<1	Λιγότερο καύσιμο (περισσότερο		
	O <sub>2</sub> )		-

- 5.1.8. Βελτιστοποίηση στις συνθήκες παρασκευής γ-Al\_2O\_3
- 1) Πειραματικές Συνθήκες:



Εικόνα 5-31 Πειραματική διάταξη παρασκευής γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Πρόδρομη ένωση αλούμινας: 0.15M & 0.30M Alumina tric sec butoxide

Σε μίξη 0.75:0.25 butanol- propanol αντίστοιχα. Τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm με απόσταση 1cm πάνω από τη κεφαλή(Εικόνα 5-31). Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y = 5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-19).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>
(a)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.15M)	5	5
(b)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3M)	5	5

Πίνακας 5-19 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή γ-Al2O3



Εικόνα 5-32 Διαγράμματα p-XRD για τα δείγματα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Το μέσο μέγεθος γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στις 2 περιπτώσεις ήταν από 13.4-5.3 nm , και συγκεκριμένα για την (a) 13.4 nm και για τη, (b) 5.3 nm και οι δυο αλούμινες έχουν δομή γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Εικόνα 5-32).

# 2) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση αλούμινας: 0.2M Alumina tric sec butoxide

Σε xylene και δεν τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm πάνω από τη κεφαλή(Εικόνα 5-33). Η πρόδρομη ένωση διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5 mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-20).



Εικόνα 5-33 Πειραματική διάταζη παρασκευής γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Πίνακας 5-20Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου	O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>
(a)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	3/1.5



Εικόνα 5-34 Διάγραμμα p-XRD για τα δείγματα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Το μέσο μέγεθος από το διάγραμμα στην Εικόνα 5-34<br/>για τη  $Al_2O_3$ ήταν 7 nm ,και αντιστοιχεί ατη δομή γ-<br/>  $Al_2O_3$ 

- 5.1.9. Βελτιστοποίηση στις συνθήκες παρασκευής ΤiO₂ και εναπόθεσης νανοπλειάδων χαλκού(Cu) με δύο κεφαλές
- 1) Πειραματικές Συνθήκες:



Εικόνα 5-35 Πειραματική διάταξη παρασκευής Cu(75cm) σε TiO<sub>2</sub> (75cm)με διπλή κεφαλή (DN)

Πρόδρομη ένωση Τιτανίου: 0.64 M Titanium isopropoxide (TTIP)

Πρόδρομη ένωση χαλκού: 0-0,33% Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα και για το χαλκό στη δεύτερη κεφαλή διαλύθηκε σε αιθανόλη. Δεν τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm πάνω από τη κεφαλή. Η πρόδρομη ένωση τιτανίου (πρώτη κεφαλή 75cm )διοχετεύτηκε με σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-21) με φλόγα . Ενώ η πρόδρομη ένωση χαλκού(δεύτερη κεφαλή 75cm) διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y=5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5.19) χωρίς φλόγα και τοποθετήθηκε στα 75 cm όπως και πρώτη κεφαλή και με γωνία η κάθε κεφαλή στις 65°. Η θερμοκρασία μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της παρασκευής και βρέθηκε πάνω από τη φλόγα στου 600°C(Εικόνα 5-35).

Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου
		mL min <sup>-1</sup>	$L \min^{-1}$
(a)	EtOH Spray 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(b)	0.8 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(c)	0. 3 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(d)	0.01 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(e)	0.05 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5

Πίνακας 5-21Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή Cu σε TiO<sub>2</sub> με DN



Εικόνα 5-36 Διαγράματα pXRD για τα Cu @ TiO2 75 cm

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-36)και στις πέντε περιπτώσεις ήταν από 14-15 nm ,και συγκεκριμένα για την (a) 14.2 nm,(b) 15.7 nm,(c) 34nm ,(d) 34nm και για τη (e) 25 nm και στα πέντε τιτανία με και χωρίς χαλκό δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στο μέγεθος τιτανία b-e έχουν δομή ανατάση ενώ μόνος το a έχει τη δομή ανατάση /ρουτιλίου σε αναλογία 95/5 και το οποίο είναι χωρίς τη προσθήκη χαλκού



Εικόνα 5-37 Φάσματα DRS-Uv-Vis τα Cu @ TiO2 75 cm

Μέσω του Uv-Vis-DRS (Εικόνα 5-37) μπορεί να υπολογιστή το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων χαλκού στην μήτρα του τιτανίου. Βλέπουμε να υπαρχή αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα χαλκού που προστίθεται πάνω στην μήτρα τιτανίας δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης του χαλκού και φαίνεται από τα φάσματα Uv-Vis DRS ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση χαλκού αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση και αλλάζει και το ενεργειακό χάσμα των υλικών Cu @ TiO<sub>2</sub> σε σχέση με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu (Πίνακας 5-22).

Πίνακας 5-22 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Cu @ TiO2 DN			
	Ενεργειακό Χάσμα(eV)		
Spray EtOH TiO <sub>2</sub> 75cm	3.1		
0.8% Cu @ TiO <sub>2</sub> 75cm	3		
0.3% Cu @ TiO <sub>2</sub> 75cm	2.98		
0.01% Cu @ TiO <sub>2</sub> 75cm	2.85		
0.05% Cu @ TiO <sub>2</sub> 75cm	2.7		

#### 2) Πειραματικές Συνθήκες:

Πρόδρομη ένωση Τιτανίου: 0.64 M Titanium isopropoxide (TTIP)

Πρόδρομη ένωση χαλκού: 0-0,33% Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2.</sub>3H<sub>2</sub>O

Σε μίξη 2.2:1 xylene- acetonitrile αντίστοιχα και για το χαλκό στη δεύτερη κεφαλή διαλύθηκε σε ethanol. Δεν τοποθετήθηκε μεταλλικός σωλήνας 20 cm πάνω από τη κεφαλή. Η πρόδρομη ένωση τιτανίου (πρώτη κεφαλή 75cm )διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5mL min<sup>-1</sup> και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y = 5 L min<sup>-1</sup> οξυγόνου(Πίνακας 5-23) με φλόγα . Ενώ η πρόδρομη ένωση χαλκού(δεύτερη κεφαλή 63 cm) διοχετεύτηκε με πνευματική σύριγγα με διαφορετικές ροές X=5mL min-1 και έγινε διασπορά της με σπρέι και ο ρυθμός Y = 5 L min-1 οξυγόνου(Πίνακας 5-23) χωρίς φλόγα και τοποθετήθηκε στα 75 cm όπως και πρώτη κεφαλή και με γωνία η κάθε κεφαλή στις 65°.Η θερμοκρασία μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της παρασκευής και βρέθηκε πάνω από τη δεύτερη κεφαλή στους 200°C(Εικόνα 5-38).



Εικόνα 5-38 Πειραματική διάταξη παρασκευής Cu(63cm) σε TiO<sub>2</sub> (75cm)με διπλή κεφαλή (DN)
Κωδικός	Υλικό	Ροή διαλύματος	Ροή οξυγόνου
		mL min <sup>-1</sup>	L min <sup>-1</sup>
(a)	EtOH Spray 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(b)	0.8 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(c)	0. 3 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(d)	0.01 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5
(e)	0.05 % Cu 75 cm @ TiO <sub>2</sub>	5	5

Πίνακας 5-23 Πειραματικές συνθήκες για παρασκευή Cu σε TiO2 με DN



Εικόνα 5-39 Διαγράμματα pXRD για τα Cu @ TiO2 63cm

Το μέσο μέγεθος TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-39)και στις πέντε περιπτώσεις ήταν από 14-15 nm ,και συγκεκριμένα για την (a) 14.2 nm,(b) 14,5 nm,(c) 13,7nm ,(d) 15,5 nm και για τη (e) 15,2 nm και στα πέντε τιτανία με και χωρίς χαλκό δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στο μέγεθος τιτανία b-

e έχουν δομή ανατάση με πολύ μικρότερη από 2% ρουτίλιο ενώ μόνος το a έχει τη δομή ανατάση /ρουτιλίου σε αναλογία 95/5 και το οποίο είναι χωρίς τη προσθήκη χαλκού.



Εικόνα 5-40 Φάσματα DRS-Uv-Vis

Μέσω του Uv-Vis-DRS (Εικόνα 5-40) μπορεί να υπολογιστή το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού από την εξίσωση Kubelka-Munk. Στην παρούσα φάση τα φάσματα DRS χρησιμοποιήθηκαν για να αναγνωρίσουμε και να απεδείχθη την παρουσία σωματιδίων χαλκού στην μήτρα του τιτανίου. Βλέπουμε να υπαρχή αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με την ποσότητα χαλκού που προστίθεται πάνω στην μήτρα τιτανίας δηλαδή υπάρχει κάποια χρωματική αλλαγή που επέρχεται λόγο της προσθήκης του χαλκού και φαίνεται από τα φάσματα Uv-Vis DRS ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση χαλκού αυξάνεται και σταδιακά η απορρόφηση και αλλάζει και το ενεργειακό χάσμα των υλικών Cu @ TiO<sub>2</sub> σε σχέση με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu (Πίνακας 5-24).

Πινακας 5-24 Ενεργειακό χασμα καταλύτων Cu @ $IIO_2$ DN			
	Ενεργειακό Χάσμα(eV)		
Spray EtOH TiO <sub>2</sub> 75cm	3.1		
0.8% Cu @ TiO <sub>2</sub> 63cm	3,1		
0.3% Cu @ TiO <sub>2</sub> 63cm	3		
0.01% Cu @ TiO <sub>2</sub> 63 cm	2.96		
0.05% Cu @ TiO <sub>2</sub> 63 cm	2,85		

П'. 5 04 E 4

# 5.2. Αξιολόγηση Επιλεγμένων Καταλυτών

5.2.1. Εναπόθεση χρυσού(Au) σε υπόστρωμα TiO<sub>2</sub> με Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας και θερμοδυναμική μελέτη της αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης

# 5.2.1.1. Περίληψη

Στο παρών υποκεφάλαιο, αναφέρουμε ένα καταλύτη με Πυρόλυση Ψεκασμού φλόγας (FSP) διασποράς διαφορετικής ποσότητας νανοσωματιδίων(NPs) -νανοπλοιάδων χρυσού (Au) σε υπόστρωμα διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Τα νανοσωματίδια x% Au @ TiO<sub>2</sub> (όπου x = 0.1,0.25,0.5 και 5%) νανοσωματίδια που χαρακτηρίζονται καλά από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης(TEM), περίθλαση ακτινών X σκόνης (pXRD), θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA), υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis DRS), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (XPS) και ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR). Επίσης στα νανοσωματίδια x% Au @ TiO<sub>2</sub> έχει γίνει εφαρμογή ως καταλύτης στερεάς φάσης για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) σε 4 αμινοφαινόλης (4-AMP) με τη χρήση του βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH<sub>4</sub>) και θερμοδυναμική μελέτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 στους 35 ° C. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη και όταν η περιεκτικότητα Au του καταλύτη ήταν 0,1, 0,25, 0,5 και 5% κατά βάρος, η καταλυτική αποτελεσματικότητα βρέθηκε να επιδεικνύει την εξαιρετική δραστικότητα των NPs-NCs.

## 5.2.1.2. Αποτελέσματα

- 5.2.1.2.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Au@ TiO2
- 5.2.1.2.1.1. Μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM)



Εικόνα 5-41 ΤΕΜ για τα σωματίδια Au @ TiO2

Η Εικόνα 5-41 ΤΕΜ δείχνει ότι τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> είναι σφαίρες με μέσο μέγεθος κοντά στα 20 nm και έρχεται σε συμφωνία με τα δεδομένα pXRD. Από την άλλη τα δεδομένα στην Εικόνα 5-41B,D παρατηρούνται σωματίδια Au διαφορετικού μεγέθους και αυτό έρχεται σε συμφωνία και με την βιβλιογραφία του FSP ότι τα σωματίδια Au δεν διασπείρονται μόνο αλλά

και συσσωματόνται δημιουργώντας μεγάλα σωματίδια με ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις[165].

5.2.1.2.1.2. Ποσοτικοποίηση του χρυσού με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF)

Το XRF επιβεβαίωσε την παρουσία στοιχειακού χρυσού. Με την παρατήρηση των φασμάτων XRF των σωματιδίων Au σε τιτανία, παρατηρήθηκαν ισχυρές κορυφές Au. Οι συγκεντρώσεις τους εκφράστηκαν σε ποσοστά (%) για το Au έναντι του TiO<sub>2</sub> και τα οποία ποσοτικοποιήθηκαν από την πρότυπη συγκέντρωση Au και Ti αντίστοιχα (βλ. Πίνακας 5-25).

Όνομα Υλικού	Θεωρητική	Πειραματική
	συγκέντρωση %Au	συγκέντρωση %Αυ
TiO2	0 % Au	0
0.1 %Au @ TiO <sub>2</sub>	0.1 % Au	$0.08 \pm 0.01$
0.25 % Au @ TiO <sub>2</sub>	0.25 % Au	0.17 ± 0.02
0.5 % Au@ TiO <sub>2</sub>	0.5 % Au	0.37 ± 0.05
5 % Au @ TiO <sub>2</sub>	5 % Au	$3.5 \pm 0.4$

Πίνακας 5-25 Ποσοτικοποίηση του χρυσού με XRF

5.2.1.2.1.3. Περίθλαση ακτινών Χ σε σκόνη (pXRD)

pXRD (Εικόνα 5-42B) των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι οι περιθλάσεις στο 2θ των 25,3 °, 37,8 °, 48 °, 53,9 °, 62,7 °, 70,3 ° και 75 ° αντιστοιχούν στις κρυσταλλική ανατάσης του TiO<sub>2</sub>. Οι περιθλάσεις 2θ 27.3 °, 36 °, 41 °, 43 °, 53 °, 61 °, και 70 ° αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση ρουτιλίου του TiO<sub>2</sub>.

Τα σωματίδια του TiO<sub>2</sub> ;έχουν σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer περίπου 20 nm για όλα τα δείγματα και αυτό έρχεται σε συμφωνία με της εικόνες ΤΕΜ που αναλύσαμε πιο πάνω.

Όλα τα νανοσωματίδια δίνουν παρόμοια διαγράμματα pXRD χωρίς κάποια περίθλαση της εναπόθεσης του Au. Ως εκ τούτου σε αυτές τις συγκεντρώσεις, τα σωματίδια Au είναι ομοιόμορφα

διασκορπισμένα με κάποιες εξαιρέσεις και παρόλα αυτά δεν έχουν επαρκείς διαστάσεις για να παράγουν τα χαρακτηριστικές ανακλάσεις(Εικόνα 5-42B).



Εικόνα 5-42 Α) Γραφική παράσταση της διεργασίας πυρόλυσης ψεκασμού με φλόγα (FSP) για Αu @ TiO<sub>2</sub>. B) Τυπικά διαγράμματα pXRD (C) Φάσματα Uv Vis-DRS

5.2.1.2.1.4. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Τα φάσματα FT-IR της σκόνης TiO<sub>2</sub> και τα δείγματα τιτανίου που περιέχουν 0,1, 0,25, 0,5 και 5% ιόντα προσμίξεων Au απεικονίζονται στην Εικόνα 5-43. Σε όλα τα φάσματα IR, μία ισχυρή ζώνη στην περιοχή 3000- 3600 cm<sup>-1</sup> κυριαρχεί. Αυτό είναι χαρακτηριστικό των δονήσεων OH ελεύθερων και συνδεδεμένων με υδρογόνο επιφανειακών υδροξυλομάδων[464]. Μόρια νερού μπορεί να συνδέονται έντονα ή ασθενώς με την επιφάνεια του τιτανίου σχηματίζοντας έναν αριθμό ευρέων δονήσεων δεσμών που αντιστοιχούν σε OH (Εικόνα 5-43).

Μια δεύτερη τυπική περιοχή του TiO<sub>2</sub> στα 1200-1700 cm<sup>-1</sup> έχει αναφερθεί και αποδίδεται σε φυσικώς προσροφημένο νερό (κάμψη H-O-H, κορυφή στα 1636 cm<sup>-1</sup>) [465] και κορυφές ανθρακικών στα 1480 και 1410 cm<sup>-1</sup>. Velu et al. παρατήρησε τις δονήσεις των ενδιάμεσης στρώσης ανθρακικών ιόντων σε υδροξείδια τύπου υδροταλκίτη σε περιοχή 870, 1360 και 640 cm<sup>-1</sup> <sup>1</sup> [466]. Το έντονο ευρύ φάσμα κάτω από 1200 cm<sup>-1</sup> οφείλεται σε δονήσεις Ti-O-Ti. Αυτές οι κορυφές εμφανίζονται ασύμμετρες, και αποδίδονται στο πλαίσιο της δόνησης Ti-O-Au. Εκτός αυτού, οι επιφανειακές υδροξυλομάδες στο TiO<sub>2</sub> αυξάνονται με την αύξηση της φόρτωσης Au, γεγονός που επιβεβαιώνεται με την αύξηση της έντασης των αντίστοιχων κορυφών. Η παρουσία δονήσεων ανθρακικών ιόντων παρατηρείτε σε όλα τα δείγματα τιτανίου με πρόσμιξη μετάλλου όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-43. Οι δονήσεις δεσμών Ο-Tí-O ανατάσης παρατηρούνται στην κλίμακα των 500-900 cm<sup>-1</sup>, με μέγιστο σε 674 cm<sup>-1</sup> [467,468].



Εικόνα 5-43 Φάσματα FT-IR του (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Au @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Au@TiO<sub>2</sub> και ε) 5,0 % Au@TiO<sub>2</sub>

5.2.1.2.1.5. Θερμοβαρυτική ανάλυση(TGA)

Τα παρασκευασθέντα υλικά FSP μπορούν να περιέχουν ίχνη ανθρακούχων υπολειμμάτων, των οποίων η ποσότητα και η φύση εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του διαλύτη[469,470].

Πληροφορίες σχετικά με τη φύση και την ποσότητα τέτοιων ειδών μπορούν να ληφθούν με ανάλυση TGA. Οι καμπύλες TGA που καταγράφηκαν με διαφορετικούς καταλύτες FSP. Η Εικόνα 5-44 δείχνει ότι όλα τα δείγματα έχασαν επιφανειακά προσροφημένο νερό στην περιοχή θερμοκρασιών 40-150 ° C. η αντίστοιχη ποσοστιαία απώλεια βάρους ακολουθεί την τάξη (3,43%) TiO2> (3,15%) 0,1% Au @ TiO2> (2,66%) 0,25% Au @ TiO2> TiO2  $\approx$  (2,38%) 5% Au @ TiO2 (0,7%). Υψηλότερη απώλεια βάρους λόγω θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην καύση οργανικών ενώσεων (CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O) που παραμένουν στην περιοχή των 150-400 ° C και στην αποσύνθεση των ανθρακικών στην επιφάνεια (μόνο σε CO<sub>2</sub>) στο εύρος 400-600 ° C. Σύμφωνα με την ανάλυση TGA, η ποσότητα των ανθρακούχων υπολειμμάτων ακολουθεί τη σειρά και είναι μεταξύ 1,6% για TiO<sub>2</sub> έως 1,92% για 5% Au @ TiO<sub>2</sub>. Περαιτέρω, η παρουσία ανθρακικών στην επιφάνεια είναι περισσότερο εμφανής στο δείγμα 5% Au @ TiO<sub>2</sub>, ενώ το TiO<sub>2</sub> περιέχει την χαμηλότερη, και σχεδόν αμελητέα ποσότητα υπολείμματος.

Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι τα θερμογράμματα μετατοπίζονται διαδοχικά με αυξανόμενο φορτίο χρυσού σε TiO<sub>2</sub> με κλίση προς τα πάνω, και συγκεκριμένα, οι αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι 193, 259, 318, 329, 352 ° C για TiO<sub>2</sub>, 0,1% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0,25% Au@TiO<sub>2</sub>, 0,5% Au@TiO<sub>2</sub> και 5% Au @ TiO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Όλα αυτά τα θερμικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι η θερμική σταθερότητα του TiO<sub>2</sub> αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε χρυσό στο TiO<sub>2</sub> [471,472].



Εικόνα 5-44 Πρότυπα θερμοβαρυτικών αναλύσεων (γραμμές) που καταγράφηκαν σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Au@TíO<sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Au @ TiO<sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO<sub>2</sub>. Ρυθμός θέρμανσης 10 ° C min<sup>-1</sup>

5.2.1.2.1.6. Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis-DRS)

Τα φάσματα απορρόφησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> που έχουν προστεθεί με Au φαίνονται Εικόνα. Αν και το σχήμα της καμπύλης του DRS φάσματος των νανοσωματιδίων Au-TiO2 δεν άλλαξε μετά την προσθήκη του Au, διαπιστώθηκε ότι η απότομη πτώση του DRS ροζ φάσματος μετατοπίστηκε για περίπου 8 nm (350 nm για TiO<sub>2</sub> και 358 nm για 5% Au @ TiO<sub>2</sub>) επίσης από την άλλη πλευρά 0.1% Au, 0.25% Au και 0.5% Au παραμένουν αμετάβλητα.

Η απότομη μείωση του φάσματος της οπτικής απορρόφησης οφείλεται στη μετάβαση του ενεργειακού χάσματος και η μακρά ουρά προκαλείται πιθανώς από ελαττώματα πλέγματος, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου [473].



Εικόνα 5-45 Έμμεσο ενεργειακό χάσμα με ανάλυση Kubelka-Munk (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Au@TiO<sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Au @ TiO<sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO<sub>2</sub>

Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> με Au (Εικόνα 5-45) υπολογίζεται από το γράφημα του hv έναντι του (ahv) <sup>1/2</sup> για τον συντελεστή απορρόφησης α. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα Eg π.χ.:

$$ahv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$
Εξίσωση 5.1

όπου hv είναι η ενέργεια προσπίπτοντων φωτονίων, και A είναι μια σταθερά(Εξίσωση 5.1). Το ενεργειακό χάσμα. των νανοσωματιδίων προσδιορίζεται ως 2.87 eV, 2.97 eV, 2.97 eV, 2.82 eV και 2.85 eV για TiO<sub>2</sub>, 0.1% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0.25% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0.5% Au @ TiO<sub>2</sub> και 5% @ TiO<sub>2</sub> αντιστοίχως από την απότομη μείωση γύρω στα 350 και 358 nm, αντίστοιχα, λόγω της μετάβασης του ενεργειακού χάσματος(Εικόνα 5-45)[474]. Επίσης, οι αυξήσεις της απορρόφησης γύρω από τα 533 nm αντιστοιχούν στις διαφορετικές ποσότητες του Au στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. Η πρόσμιξη διαφόρων ευγενών μετάλλων στο TiO<sub>2</sub> θα μπορούσε να μετατοπίσει το ενεργειακό χάσμα από την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού μήκους κύματος, αλλά δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στο διάκενο του TiO<sub>2</sub> σε αυτή την περίπτωση[475,476].

Το σύνολο των σωματιδίων Au @ TiO<sub>2</sub> παρουσίασε μεγαλύτερη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φωτός με μία ζώνη απορρόφησης στα 380-400 nm και έδειξε κορυφές στην περιοχή μήκους κύματος 450-750 nm. Το φάσμα απορρόφησης του TiO<sub>2</sub> στα 400 nm οφείλεται στη μεταφορά φορτίου από τη ζώνη σθένους (που σχηματίζεται κυρίως από τα 2p τροχιακά των οξειδίων)και στη ζώνη αγωγιμότητας που δημιουργούνται κυρίως με 3d τροχιακών t2g των κατιόντων Ti<sup>4+</sup> [477–479]

Οι αιχμές του ώμου πιθανώς οφείλονται στην απορρόφηση που προκαλείται από τον συντονισμό επιφάνειας πλασμονίου επειδή η ζώνη απορρόφησης επιφανειακών πλασμονίων βρίσκεται στις περιοχές των 533 nm για νανοκολλοειδές χρυσό. Οι ευρείες κορυφές οφείλονται στα μεγάλα σωματίδια Au. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν συμπεριφορά τόσο ημιαγωγού όσο και μεταλλική. Τα φάσματα απορρόφησης των νανοσωματιδιών εμφανίζουν ελαφρά μετατόπιση κόκκινου χρώματος καθώς το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης Au αυξάνει πάνω από τον οποίο επικαλύπτεται ένας συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου.

### 5.2.1.2.1.7. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (XPS)

Η ανάλυση χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X έγινε για τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub>, 0,1% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0,25% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0,5% Au @ TiO<sub>2</sub> και 5% Au @ TiO<sub>2</sub>. To φάσμα Ti<sub>2</sub>p που λαμβάνεται για το Ti δίνει δύο ζεύγη, τα οποία αντιστοιχούν στα σθένη Ti<sup>3+</sup> και Ti<sup>4+</sup>, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στη Εικόνα 5.42, ανιχνεύονται.Ti<sup>4+</sup> (TiO<sub>2</sub>) [480] και Ti<sup>3+</sup> (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Αν κατά πάσα πιθανότητα υπάρχει Ti<sup>2+</sup> στην επιφανεια, ο σχηματισμός Ti<sup>2+</sup> και η παραμονή του είναι πάντα θερμοδυναμικά λιγότερο ευνοϊκή από τον σχηματισμό Ti<sup>3+</sup> στην επιφάνεια[481,482].



Εικόνα 5-46 Φάσματα XPS για Ti2p (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Au@TiO<sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Au @ TiO<sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO<sub>2</sub>

Στα ίδια υλικά, παρατηρείται το φάσμα O1s, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-47. Η επιφάνεια του οξειδίου περιέχει μία ομάδα υδροξειδίου ή υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>) και οξυγόνου στην επιφάνεια της τιτανίας και έχουν ενέργεια δέσμευσης 530 eV και 532 eV αντίστοιχα[483].



Εικόνα 5-47 Φάσματα XPS για O1s(a) TiO2, (b) 0.1% Au@TíO2 (c) 0.25% Au@TiO2, (d) 0.5% Au @ TiO2 και e) 5% Au@TiO2

Στην ανάλυση των φασμάτων C1s (Εικόνα 5-48) σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε με τρεις καμπύλες Gaussian-Lorentzian, οι οποίες αντιστοιχούν στην δέσμευση του sp2 άνθρακα (sp2C), τη δέσμευση του sp άνθρακα (sp3C), και τη σύνδεση C-O[484,485].



Εικόνα 5-48 Φάσματα XPS για C1s (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Au@TíO<sub>2</sub> (c) 0.25% Au@TiO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Au @ TiO<sub>2</sub> και e) 5% Au@TiO<sub>2</sub>

Από την άλλη πλευρά, το φάσμα Au4f στην Εικόνα 5-49 μπορεί να χαρακτηριστεί από τρία ζεύγη κορυφών, (Au4f 7/2 και Au4f). Η ανάλυση του φάσματος έδειξε μερική οξείδωση της επιφάνειας του χρυσού. Πράγματι, ενώ το πρώτο και σημαντικότερο ζεύγος με ενέργεια δέσμευση σε 84 eV και 87.3 eV σχετίζεται με στοιχειακό χρυσό (Au 5/2) [486,487], τα άλλα ζεύγη σχετίζονται με τις μόνο δύο σταθερές καταστάσεις οξείδωσης χρυσού Au<sup>1+</sup> με ενέργεια δέσμευση 85,6 eV και 89,1 eV και Au<sup>3+</sup> με ενέργεια δέσμευσης 87,3 eV και 90,4 eV) [484,488].. Στο δείγμα με συγκέντρωση χρυσού 0,1% στο TiO<sub>2</sub> δεν ανιχνεύθηκε χρυσός, αυτό εξηγείτε με τη χαμηλή συγκέντρωση χρυσού στο TiO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-49 Φάσμα XPS για Au4f (a) 0.25% Au@TiO2, (b) 0.5% Au @ TiO2 και (c) 5% Au@TiO2

Η φασματοσκοπία XPS είναι γνωστή για την ανίχνευση σχετικά λεπτών στρώσεων κοντά στην επιφάνεια (τα ηλεκτρόνια προέρχονται από τα πρώτα nm κάτω από την επιφάνεια), ενώ τα εσωτερικά μεταλλικά στρώματα δεν συμβάλλουν στο φάσμα XPS. Επομένως, τα Au<sup>1+</sup> και Au<sup>3+</sup> εμφανίζονται κυρίως στην επιφάνεια των παραγόμενων σωματιδίων[489,490]. Με άλλα λόγια, η επιφάνεια των σωματιδίων είναι μερικώς οξειδωμένη με οξυγόνο, οδηγώντας σε μια μερικώς υδροξυλιωμένη (Au-OH) επιφάνεια του χρυσού μετά την εναπόθεση στο TiO<sub>2</sub>.



5.2.1.2.1.8. Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού Συντονισμού(EPR)

Εικόνα 5-50 Πειραματικά δεδομένα και συνιστώσες προσομοίωσης με Easyspin για τα νανοσωματίδια Au @ TiO2

Στην Εικόνα 5-50 δείχνει τις κύριες τιμές των γυρομαγνητικών και υπερλεπτων, τανυστών σύζευξης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία είναι ένα μέτρο της σύζευξης περιστροφήςκαι της σύζευξης ηλεκτρονικής περιστροφής με πυρηνικές περιστροφές αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές που εξήχθησαν προσομοιώσεις των πειραματικών φασμάτων σκόνης του Au @ TiO<sub>2</sub> και παρουσιάζονται στις στην Εικόνα 5-50 A - D.

Το σχεδόν διαξονικό  $Au_{25}^0$ , με g (2,24 1.987 1.88). Αυτές οι τιμές είναι οι ίδιες που αναφέρθηκαν από τους Zhu et.al. [491] και Akbari-Sharbaf et.al. [492] από τα φάσματα του διαλύματος  $Au_{25}^0$  και αναφέρονται στην συνιστώσα.

Υλικό	Συνιστώσες	g <sub>s,x</sub>	g <sub>s,x</sub>	g <sub>s,z</sub>			
0.1% Au @ TiO <sub>2</sub>	1	2.85	2.65	1.883	185	100	175
	2	2.58	2.475	1.883	120	120	175
	3	2.24	1.987	1.88	70	10	50
0.25% Au @ TiO <sub>2</sub>	1	3.8	2.15	1.88	10	20	75
	2	2.24	1.987	1.88	70	10	50
0.5% Au @ TiO <sub>2</sub>	1	2.24	1.987	1.88	70	10	50
	2	3.8	2.15	1.883	10	20	75
5% Au @ TiO <sub>2</sub>	1	3.8	2.15	1.883	10	20	75
	2	2.25	1.95	1.88	90	10	60

Ακόμα ο ανυσοτροπικός, τανυστής σύζευξης (g 2.58 2.475 και 1.883 ) αντιστοιχούν σε  $Au^{197}$  (Πίνακας 5-26) [491].

Πίνακας 5-26 Παράμετροι προσομοίωσης με Easyspin

5.2.1.2.2. Καταλυτική απόδοσης στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη

Η αναγωγή 4-NP σε 4-AMP χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί και να συγκριθεί η καταλυτική απόδοση 0.1-5% Au @ TiO<sub>2</sub>. Στα πειράματα προστέθηκε περίσσεια NaBH<sub>4</sub> για να αποφευχθεί η μείωση του ρυθμού αναγωγής έτσι ώστε η διεργασία αναγωγής να μπορεί να ανταποκριθεί στις κινητικές αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης που εφαρμόζονται επίσης σε σχέση με τη συγκέντρωση 4-NP επειδή το NaBH<sub>4</sub> είναι σε περίσσεια στο μίγμα αντίδρασης και η συγκέντρωσή του μπορεί να θεωρηθεί σταθερή καθ 'όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Καθώς προστέθηκε NaBH<sub>4</sub>, το μέγιστο απορρόφησης 4-NP στα 317 nm μετατοπίστηκε σε 400 nm λόγω του σχηματισμού ιόντος 4-νιτροφαινολικού[493,494]. Για την αναγωγή 4-NP, με την προσθήκη NaBH<sub>4</sub>, η κορυφή προσρόφησης UV-Vis του διαλύματος 4-NP στα 317 nm μετατοπίζεται στα 400 nm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-51.

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, το διάλυμα από διαυγές κίτρινο μετατρέπεται σε κίτρινο-πράσινο γρήγορα και συνεχώς απελευθερώνει φυσαλίδες όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-51, λόγω του σχηματισμού 4-νιτροφαινολικού σε αλκαλικό διάλυμα.

Εντούτοις, η μέγιστη ένταση απορρόφησης Uv-Vis στα 400 nm του 4-NP / NaBH4 παραμένει αμετάβλητη, πράγμα που δείχνει ότι είναι δύσκολο να μειωθεί το 4-NP σε 4-AP χωρίς TiO<sub>2</sub> ή 0,1-5% Au @ TiO<sub>2</sub>. Εκτός αυτού, το 4-NP ήταν αδρανές σε NaBH<sub>4</sub> και η αναγωγή δεν θα προχωρούσε χωρίς τον καταλύτη[495]. Τα φάσματα Uv-vis δείχνουν ένα ισοσβεστικό σημείο στα 313 nm, υποδηλώνοντας ότι η καταλυτική αναγωγή του 4-NP δίνει μόνο 4-AP χωρίς κανένα παραπροϊόν[496].



Εικόνα 5-51 Καταλυτική αναγωγή 4-NP σε 4-AMP για τα υλικα (a) 0.1 % Au σε TiO<sub>2</sub>, (b)0.25 % Au σε TiO<sub>2</sub>, (c)0.5 % Au σε TiO<sub>2</sub> και (d) 5% Au σε TiO<sub>2</sub> στους 25 °C

Η τυπική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis του Au @ TiO2 κατά τη διάρκεια της αναγωγής της 4-NP παρουσιάζεται στο Εικόνα 5-51. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα 4-NP μετασχηματίστηκαν στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά ιόντων 4-NP μιας κορυφής ισχυρής απορρόφησης στα 400 nm[497]. Η χαρακτηριστική κορυφή για τα ιόντα 4-NP μειώθηκε με τον χρόνο αντίδρασης. Εν τω μεταξύ, μια νέα κορυφή στα 317 nm αποδίδεται στη 4-AP.



Εικόνα 5-52 Γραμμικές σχέσεις μεταζύ του -In (C / Co) και του χρόνου αντίδρασης

Η Εικόνα 5-52 δείχνει τις γραμμικές σχέσεις μεταξύ του -In (C / C<sub>0</sub>) και του χρόνου αντίδρασης στην αντίδραση που καταλύεται από διαφορετικά δείγματα (εδώ οι C και C<sub>0</sub> αντιστοιχούν στην αρχική απορρόφηση και την απορρόφηση στο χρόνο για τις κορυφές που βρίσκονται στα 400 nm, αντίστοιχα). Όπως φαίνεται από το Εικόνα 5-52 αντίστοιχα, τα προϊόντα 0.1% Au @ TiO2 και 0.25% Au @ TiO<sub>2</sub> έδειξαν την υψηλότερη σταθερά ρυθμού  $\kappa = 1.78$  Au μmol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> και k = 1.26 Au μmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

Ο σταθερός ρυθμός k υπολογίζεται από την κλίση των γραμμικών σχέσεων μεταξύ -ln (C / C<sub>0</sub> στους 25 ° C) και του χρόνου αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, 0,5% Au @ TiO2 και 5% Au @ TiO2 έδειξαν χαμηλότερη καταλυτική δραστικότητα με σταθερά ρυθμού k = 3,47 Au μmol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> και k = 3,18 Au μmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό Au έπαιξε σημαντικό ρόλο στο ρυθμό αντίδρασης.

#### 5.2.1.2.3. Θερμοδυναμική Μελέτη καταλυτικής αναγωγής 4-NP σε 4-AMP

Οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης (k) υπολογίζονται σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης. Τα διαγράμματα C / C<sub>0</sub> συναρτήσει του χρόνου (Εικόνα 5-53) στους 5 ° C, 15 ° C, 25 ° C και 35 ° C δείχνουν καλή γραμμική συσχέτιση με το κινητικό μοντέλο για 0.1-5% Au @ TiO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-53 Διαγράμματα C / C<sub>0</sub> συναρτήσει του χρόνου για τα υλικα (a) 0.1 % Αυ σε TiO<sub>2</sub>, (b)0.25 % Αυ σε TiO<sub>2</sub>, (c)0.5 % Αυ σε TiO<sub>2</sub> και (d) 5% Αυ σε TiO<sub>2</sub>

Η αρχική συγκέντρωση της 4-NP μειώθηκε δραστικά λόγω της λειτουργίας της καταλυτικής αναγωγής και προσρόφησης. Στη συνέχεια μειώθηκε η τιμή της σταθεράς της ταχύτητας αντίδρασης, η οποία μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αυξημένη θερμοκρασία προκάλεσε τον υψηλότερο ρυθμό απορρόφησης, αλλά χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης και επομένως η υδρογονωμένη αναγωγή κυριάρχησε.

Οι τιμές των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης και των συντελεστών συσχέτισης παρατίθενται στον Πίνακας 5-27. Η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius του σταδίου καταλυτικής αναγωγής-προσρόφησης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση (5.2) [498].

$$lnK = lnA - \frac{E_a}{RT} E\xi. 5.2$$

Όπου Εα είναι ενέργεια ενεργοποίησης, Α είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας (ή απλώς ο προκαταρκτικός παράγοντας), και R είναι η γενική σταθερά αερίου. Η τιμή της Εα υπολογίζεται από την κλίση της γραμμικής γραφικής παράστασης του ln k έναντι 1 / T.



Εικόνα 5-54 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης(a) 0.1% Au @ TiO<sub>2</sub>,(b) 0.25% Au @ TiO<sub>2</sub>,(c)0. 5% Au @ TiO<sub>2</sub> και (d) 5% Au @ TiO<sub>2</sub>

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι 98,3 kJ mol<sup>-1</sup>, 47,1kJ mol<sup>-1</sup>, 56,4 kJ mol<sup>-1</sup>, 87,2 kJ mol<sup>-1</sup> και 83 kJ mol<sup>-1</sup> για TiO<sub>2</sub>, 0,1% Au @ TiO<sub>2</sub>,0,25% Au @ TiO<sub>2</sub>, 0,5% Au @ TiO<sub>2</sub> και 5% Au @ TiO<sub>2</sub> αντιστοίχως και αποκαλύπτει ότι η επιφανειακή αλληλεπίδραση εξάλειψης 0,1% Au

έχει χαμηλό ενεργειακό φραγμό σε σχέση με τις μεγαλύτερες εναποθέσεις Au στο TiO<sub>2</sub> (βλέπε Πίνακα 5.25).

Οι παράμετροι, όπως η αλλαγή της ενθαλπίας ( $\Delta H^{\#}$ ) και η αλλαγή της εντροπίας ( $\Delta S^{\#}$ ), που αποκτήθηκαν με την εξίσωση Eyring (Εξίσωση 5.3):

$$\frac{lnk}{t} = \frac{lnk_B}{t} + \frac{\Delta s^{\#}}{r} - \frac{\Delta H^{\#}}{R\left(\frac{1}{T}\right)} E\xi.5.3$$

όπου το k<sub>B</sub> είναι η σταθερά τ<br/> Boltzmann.

Η ενθαλπία ενεργοποίησης, ΔΗ <sup>#</sup>, (Εξίσωση 5.4) παίζει το ρόλο της ενέργειας ενεργοποίησης, Ea, στις εξισώσεις Arrhenius.

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right) (E\xi. 5.4)$$

Η " πειραματικής ενέργεια ενεργοποίησης", Ε<sub>a</sub>, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης", ΔΗ <sup>#</sup>.(εξίσωση 5.5)

$$k = k_B \left(\frac{T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) (E\xi.5.5)$$

Ο τύπος (Εξίσωση 5.4) μετασχηματίζεται σε (Εξίσωση 5.5) εάν η "πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης", Εα, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης" ΔΗ <sup>#</sup>[499]. Επίσης, επαναλάβετε την παραδοσιακή παράγωγο του τύπου (Εξίσωση 5.5). Η τιμή Εα προσδιορίστηκε από την εξάρτηση της θερμοκρασίας και από τη σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 5.2). Από την άλλη πλευρά, από την (Εξίσωση 45.) προκύπτει ότι:

$$\frac{d(lnk)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -T - \frac{\Delta H^{\#}}{R} (E\xi.5.6)$$

Επομένως, το ΔΗ  $^{\#}$  [500] σχετίζεται με την Εα μέσω:

$$\Delta H^{\#} = E_{\alpha} + (\cong 2.5 *)(E\xi. 5.7)$$

\* εξαρτάται από τη θερμοκρασία αντίδρασης σε Kelvin.



Εικόνα 5-55 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό τη ενθαλπίας και εντροπίας (a) 0.1% Au @ TiO<sub>2</sub>,(b) 0.25% Au @ TiO<sub>2</sub>,(c)0. 5% Au @ TiO<sub>2</sub>και (d) 5% Au @ TiO<sub>2</sub>

Οι παράμετροι της θερμοδυναμικής επιτυγχάνονται με διαγράμματα 1 / Τ όπου η κλίση μιας ευθείας γραμμής είναι -ΔH  $^{\#}$  / R(Εικόνα 5-55).



Εικόνα 5-56 Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων με τον συντελεστή συσχέτισης τους που παρατίθενται στον Πίνακας 5-27 και στην Εικόνα 5-56. Όπως μπορούμε να δούμε, οι θερμοδυναμικές παράμετροι απεικονίζουν μια εξωθερμική διεργασία με την αύξηση της τυχαίας κατά τη διάρκεια της διεργασία ς αναγωγής της 4-NP.

Υλικά	K (Au μmol <sup>-</sup> <sup>1</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>#</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>#</sup> (J mol <sup>-</sup> <sup>1</sup> K <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>		98.3	100.8	908.7
0.1 % Au @TiO <sub>2</sub>	$1.78 \ 10^{-1}$	47.1	49.6	857.9
0.25 % Au @TiO <sub>2</sub>	1.26 10 <sup>-1</sup>	56.4	58.9	714.1
0.5 % Au @TiO <sub>2</sub>	3.47 10 <sup>-1</sup>	87.2	90.1	630.1
5 % Au @TiO <sub>2</sub>	3.18 10 <sup>-1</sup>	83	85.5	665.8

Πίνακας 5-27 Κινητικές και θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Au @ TiO2

Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων και προηγούμενων αναφορών μαζί με το κλασσικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, απεικονίζεται ο μηχανισμός για αναγωγή της 4-NP από νανοσωματίδια Au @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-57) .Απεικονίζονται τα BH<sub>4</sub><sup>-</sup> και 4-NP και προσροφούνται διαδοχικά σε Au @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-57) και BH<sub>4</sub><sup>-</sup> σε 4-NP στην επιφάνειά του για την αναγωγή σε 4-αμινοφαινόλης (διεργασία εκρόφησης και 4-αμινοφαινόλης) μέσω των ενδιάμεσων 4-νιτροζοφαινόλης και 4-υδροξυλαμινοφαινόλης (και ακόμη και μέσω ενδιαμέσου υδραζίνης) και μεταφορά (+ 6e<sup>-</sup>, + 2H<sup>+</sup>).



Εικόνα 5-57 Πειραματική διεργασία αναγωγής 4-ΝΡ σε 4-ΑΜΡ

5.2.1.2.4. Σύγκριση με άλλα υλικά που βασίζονται σε Αυ και αναγωγή της 4-NP

Στην Εικόνα 5-57, παρέχουμε μια υπό όρους συλλογή των παρόντων υλικών έναντι των σχετικών υλικών που βασίζονται σε υλικά με βάση το 4-NP που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με την Εικόνα 5-58, το Au με ανθρακικό ασβέστιο νανοκλουβία [501], νανοκλουβιά Au [502] και νανοσύνθετα ανηγμένα σωματίδια Au (R-Au) [503] είναι καλύτερα για την αναγωγή της 4-NP σε σχέση 0,1% Au @ TiO<sub>2</sub>. Από την άλλη πλευρά, 0,1% Au @ TiO<sub>2</sub> είναι συγκρίσιμα με τα Wunder et al. [496] νανοκλουβιά, νανοκουτιά και μερικώς κοίλοι νανοκύβοι <sup>43</sup> Au NPs και Au NPs από τους Wunder et.al [504].



Εικόνα 5-58 Σύγκριση με τη βιβλιογραφία νανοσωματιδίων Au @ TiO2 για αναγωγή 4-NP

# 5.2.2. Νανουλικά Δημήτριας [CeO<sub>2</sub>] με ελεγχόμενη αναλογία Ce<sup>3+</sup> / Ce<sup>4+</sup> : φωτοκαταλυτική μελέτη.

## 5.2.2.1. Περίληψη

Τα νανοσωματίδια δημήτριας (CeO<sub>2</sub>) θεωρούνται πολύ καλή παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο, ο μηχανισμός δημιουργία ρίζας υδροξυλίου δεν είναι καλά κατανοητός με τα σωματίδια αυτά. Σε αυτή την εργασία, παγιδεύουμε ρίζες υδροξυλίου με DMPO και τις ανιχνεύονται με ηλεκτρονικό παραμαγνητικό συντονισμό (EPR). Αυτή η φωτοδραστικότητα αποδείχθηκε επίσης και συσχετίστηκε με φασματοσκοπία EPR, Raman και φασματοσκόπια φωτοηλεκτρονίων ακτινών X και τέλος η σημασία του Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> στην επιφάνεια της CeO<sub>2</sub> και η εξάρτηση τους στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου με τη συγκέντρωση Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4</sup> στην επιφάνεια.

#### 5.2.2.2. Αποτελέσματα

Τα δεδομένα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη (pXRD) συλλέχθηκαν για καθαρό CeO<sub>2</sub>. Όλα τα διαγράμματα pXRD στην Εικόνα 5-59 έχει διακριτές κρυσταλλικές φάσεις τύπου κυβικού δημήτριου (CeO<sub>2</sub>) που αντιστοιχούν στα (111), (200), (220) και (311). Η ανάλυση Scherrer για το XRD του CeO<sub>2</sub> δίνει d<sub>pXRD</sub> = 30 nm για όλα τα δείγματα της CeO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-59 Διαγράμματα pXRD για τα υλικά (a) CeO2-1069 (b) CeO2-1070, (c) CeO2-1071 και (d) CeO2-1072

Τα φάσματα Uv-Vis DRS στο Εικόνα 5-60 δείχνουν ευρείες ζώνες απορρόφησης που βρίσκονται στα 250-340 nm και προέρχονται από τη μετάβαση μεταφοράς φορτίου από τροχιακά  $O_2^{-}(2\rho)$  σε Ce<sup>4+</sup> (4f) σε CeO<sub>2</sub>. Αυτά τα φασματικά χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι η μετάπτωση μεταφοράς φορτίου του Ce<sup>4+</sup> επικαλύπτεται με την μετάβαση 4f<sup>1</sup>-5d<sup>1</sup> του Ce<sup>3+</sup>. Η έμμεση ζώνη ζώνης των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-60B) υπολογίζεται από το γράφημα του hv έναντι του (ahv)<sup>1/2</sup> για τον συντελεστή απορρόφησης α. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το εύρος ζώνης Eg π.χ.:

$$ahv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$
Εξισώση 5.7

Όπου hv είναι η ενέργεια των φωτονίων προσπίπτοντος, και το A είναι μια σταθερά. Το διάκενο της ενεργειακής ζώνης π.χ. των 2.50 eV, 2.65 eV, 2.60 eV και 2.60 eV για CeO<sub>2</sub>-1069 CeO<sub>2</sub>-1070, CeO<sub>2</sub>-1071 και CeO<sub>2</sub>-1072 αντιστοίχως από την απότομη μείωση γύρω στα 350 και 358 nm αντίστοιχα λόγω της μετάβασης του ενεργειακού χάσματος (Εικόνα 5-60 προσθήκη γραφήματος).



Εικόνα 5-60 Φάσματα (A) Uv-Vis DRS και (B) έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk για τα υλικά (a) CeO<sub>2</sub>-1069 (b) CeO<sub>2</sub>-1070, (c) CeO<sub>2</sub>-1071 και (d) CeO<sub>2</sub>-1072

Τα φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) για όλα τα νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-61. Σε όλα τα φάσματα, μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 3000-3600 cm<sup>-1</sup> είναι χαρακτηριστική των δονήσεων OH- συνδεδεμένες επιφανειακές υδροξυλομάδες. Οι ζώνες στα 1400 και 1630 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε σωματικά προσροφημένα μόρια νερού [505]. Μια δόνηση στα 1060 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στο Ce<sup>3+</sup> και επίσης στο Ce-O, και

δείχνει πιο συγκεκριμένα τις θέσεις  $Ce^{3+}$  που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συνθήκες στο FSP. Οι δονήσεις διέγερσης Ce-O του CeO<sub>2</sub> παράγουν ζώνες στα 453 cm<sup>-1</sup> και 560 cm<sup>-1</sup>.



Елко́va 5-61 FT-IR фа́брата (a) CeO2-1069 (b) CeO2-1070, (c) CeO2-1071 кал (d) CeO2-1072

Η φασματοσκοπία Raman όλων των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> παρουσιάζεται στην Εικόνα 5-62. Η δημήτρια παρουσιάζει μια δομή φλορίτη με μόνο έναν επιτρεπόμενο τρόπο Raman, ο οποίος έχει συμμετρία  $F_{2g}$  και μπορεί να θεωρηθεί ως ο συμμετρικός τρόπος τεντώματος των ιόντων οξυγόνου γύρω από τα ιόντα Ce<sup>4+</sup>. Για τη δομική δημήτρια, αυτή η ζώνη εμφανίζεται στα 469 cm<sup>-1</sup>. Ωστόσο, μια μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες (Πίνακας 5-28), εμφανίζεται ανάλογα με το τρόπο παρασκευής της δημητρίας. Σύμφωνα με τους Spanier et al.[141], ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων μπορεί να συμβάλλει στις αλλαγές στην κύρια θέση Raman και στο γραμμικό εύρος των κορυφών 465 cm<sup>-1</sup>, συμπεριλαμβανομένου του περιορισμού των φωνονίων, της διεύρυνσης που συνδέεται με κατανομή μεγέθους, ελαττώματα, και παραλλαγές στα φωνόνια ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων.



Εικόνα 5-62 Φάσματα Raman για (a) CeO2-1069 (b) CeO2-1070, (c) CeO2-1071 και (d) CeO2-1072

Εκτός από αυτή την κύρια ζώνη, διάφορες άλλες ζώνες μπορούν να διακριθούν σαφώς στα αντίστοιχα φάσματα. Η ζώνη σε ca. 557 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στον τρόπο που προκαλείται από Ce<sup>3+</sup> (D), που σχετίζεται με την παρουσία ελαττωμάτων πλέγματος, κυρίως κενών θέσεων οξυγόνου. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα συντιθέμενα δείγματα παρουσιάζουν μία επιπλέον ζώνη στα ca. 740 cm<sup>-1</sup>, σύμφωνα με τους Wu et al.[506], Αυτή η ζώνη συσχετίζεται με είδη οξυγόνου που παρομοιάζονται με υπεροξείδιο, που είναι προσροφημένο στις κενές θέσεις οξυγόνου, σε στενή σχέση με τα ανηγμένα είδη δημήτριας. Επίσης, οι ζώνες αυτές αποδίδονται συνήθως στην παρουσία εξωγενών κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται στο πλέγμα της δημήτριας, και έχουν σαν αποτέλεσμα να βελτιώνουν το ρυθμό διάχυσης του δομικού οξυγόνου.

Όνομα υλικού	Ce <sup>3+</sup> (469.47 cm <sup>-1</sup> )	Ce <sup>4+</sup> (557 cm <sup>-1</sup> )	Linewidth(cm <sup>-1</sup> )
1069	0.3 %	99.7 %	10.66
1070	0.9 %	99.1 %	10.15
1071	0.5 %	99.5 %	10.56
1072	0.3 %	99.7 %	10

Πίνακας 5-28 Φασματοσκοπία Raman για τα υλικά CeO2

Η έρευνα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίου ακτινών X (XPS) δείχνει ότι τα είδη Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> μπορούν να διαφοροποιηθούν με διαφορετικά φάσματα γραμμών που αντιστοιχούν σε διάφορες τελικές οξειδωτικές καταστάσεις(Εξισώσεις 5.8-5.11)[507,508]:

$$\begin{split} & Ce^{3+} = Ce^{3+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} f^2Ce^{4+}) \ E\xi \text{isomon 5.8}, \\ & f^0Ce^{4+} = f^0Ce^{4+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}) \ E\xi \text{isomon 5.9}, \\ & f^1Ce^{4+} = f^1Ce^{4+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}) \ E\xi \text{isomon 5.10} \end{split}$$

και

$$f^{2}Ce^{4+} = f^{2}Ce^{4+}/(Ce^{3+} + f^{0}Ce^{4+} + f^{1}Ce^{4+} + f^{2}Ce^{4+})$$
 Εξίσωση 5.11

Oi uyhlótepec kopupéc everyeiakýc destrúcewc, pou brískovtai perípou sta 916,9 kai 898,3  $\pm$  0,1 eV, eívai to apotélesta telikýc katástastic Ce  $3d^94f^0$  O  $2p^6$  kai eívai h dopupopiký kopupý pou szetízetai me to Ce 3d3 / 2 eívai zarakturistiký the provsíac tetrastevoúc Ce (Ce<sup>4+</sup> ióvta) se evéseic the dumítriac. Oi zamulóterec katastáseic everyeiakýc désmeustic a pou brískovtai sta 901.3, 882.7, 907.3, kai 888.5  $\pm$  0.1 eV eívai to apotélesta two telikóv katastásew Ce  $3d^94f^2$ O2p4 kai Ce  $3d^94f^1$  O2p5. Sta ožeídia the dymítriac (IV), álloi suyyrapeíc édeižav óti oi dopupóroi propavác opeílovtai se everyeiaký anóktusti se diadikasíec apólesa zákateje (shake-up). Autéc eívai oi levýc katastáseic «dovýsew».



Εικόνα 5-63 Φάσματα XPS για Ce3d (a) CeO2-1069 (b) CeO2-1070, (c) CeO2-1071 και (d) CeO2-1072

Oi πολλαπλές ενέργειες δέσμευσης αντιστοιχούν στις οπές πυρήνα διάσπαση της περιστροφικής τροχιάς 3d 5/2 και 3d 3 / 2. Αυτή η διάσπαση της περιστροφικής τροχιάς είναι περίπου 18,2 eV. Κάθε στοιχείο της περιστροφής τροχιάς του φάσματος Ce 3d του XPS κυριαρχείται από δύο χαρακτηριστικά(Εικόνα 5-63). Oi τέσσερις ενέργειες δέσμευσης που αντιστοιχούν στα ζεύγη περιστροφής-τροχιάς μπορούν να αναγνωριστούν στο φάσμα Ce 3d από τα οξείδια Ce<sup>3+</sup>, και έρχεται σε συμφωνία με άλλους συγγραφείς που μελέτησαν τα φάσματα XPS της δημήτριας. Oi υψηλότερες κορυφές της ενεργειακής δέσμευσης, που βρίσκονται σε περίπου 903,4 ± 0,1 eV και 885,2 ± 0,1 eV είναι το αποτέλεσμα τελικής κατάστασης Ce 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup>. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης που βρίσκονται σε 899,1 ± 0,1 eV και 880,9 ± 0,1 eV είναι το αποτέλεσμα της Ce 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> O 2p<sup>5</sup>.



Εικόνα 5-64 Φάσματα XPS για O1s (a) CeO2-1069 (b) CeO2-1070, (c) CeO2-1071 και (d) CeO2-1072

Στην Εικόνα 5-64, τα φάσματα O 1s οι ενέργειες δέσμευσης παρατηρήθηκαν σε περίπου 530 eV, 532 eV και 532-533eV, που αντιστοιχούν στο οξυγόνο πλέγματος, - OH υδροξυλικές ομάδες και χημικά προσροφημένο νερό, αντίστοιχα[509,510]. Επίσης, η κορυφή στα 535 eV που αντιστοιχεί στη δορυφορική κορυφή του O 1s.

Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (EPR). Η Εικόνα 5.62Α δείχνει φάσματα EPR ευρείας σάρωσης 77Κ για τα υλικά CeO<sub>2</sub>, ενώ το Σχήμα 8B δείχνει μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Όλα τα χαρακτηριστικά στα φάσματα EPR είναι χαρακτηριστικά για τα Ce<sup>3+</sup> κέντρα[511] σε διαφορετικά περιβάλλοντα συντονισμού στο κρυστάλλινο CeO<sub>2</sub>. Το οξύ φάσμα (σημειωμένο ως I στο Εικόνα 5-65Α) αποδίδεται σε κέντρα Ce<sup>3+</sup> υψηλής περιστροφής (S = 5/2) που βρίσκονται στο μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου της CeO<sub>2</sub> [511].



Εικόνα 5-65 Φάσματα EPR διαφορετικών υλικών CeO2 (A) ευρεία μαγνητική καταγραφή-σάρωση, (B) μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp. συχνότητα διαμόρφωσης = 100 KHz. T = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW.

Τα οξεία σήματα (III) με αξονική g τανυστής gx, y = 1.967, gz = 1.941, αποδίδονται στα επιφανειακά [(S = 1/2) Ce<sup>3 +</sup> -O-Ce<sup>4 +</sup>] κέντρα[511–513], Εικόνα 5-663B. Το σήμα (II) στην Εικόνα 5.63B μπορεί να αποδοθεί σε μια αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και 4f τροχιακών ιόντων Ce<sup>4 +</sup> του υποστρώματος CeO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-66 Ποσοτικοποιήσεις φασμάτων EPR για τα υλικά CeO2

Από την Εικόνα 5-66 διακρίνεται ότι η διαφορετικές συνθήκες στη διεργασία FSP αυξάνει τη συγκέντρωση των επιφανειακών σημείων  $Ce^{3+}-O-Ce^{4+}$  (S = 1/2). Η εξάρτηση από διαφορετικές συγκεντρώσεις, βλέπε Εικόνα 5.63. Μετά η συγκέντρωση της επιφάνειας  $Ce^{3+}-O-Ce^{4+}$  φτάνει τα 6 mmol ανά γραμμάριο υλικού, δηλ. Αυξάνεται ~ 7 φορές έναντι της  $CeO_2$  με διαφορετική σύνθεση. Έτσι, αλλάζοντας τις συνθήκες στο FSP βλέπουμε στη  $CeO_2$  προάγεται η αναγωγή της  $Ce^{4+}$  σε  $Ce^{3+}$ . Εδώ σαν αναφορά προστέθηκε δείγμα το οποίο ανάχθηκε με βοροϋδρίδιο
# 5.2.3. Εναπόθεση πλατίνας (Pt) με Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας σε υπόστρωμα CeO<sub>2</sub> και θερμοδυναμική μελέτη της αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης

# 5.2.3.1. Περίληψη

Στο παρών υποκεφάλαιο, αναφέρουμε ένα νέο τύπο καταλύτη με Πυρόλυση Ψεκασμού φλόγας (FSP) με την καλή διασποράς διαφορετικής ποσότητας -νανοπλοιάδω πλατίνας (Pt) σε υπόστρωμα δημήτριας (CeO<sub>2</sub>). Τα νανοσωματίδια x% Pt @ CeO<sub>2</sub> (όπου x = 0.1,0.25,0.5 και 5%) νανοσωματίδια που χαρακτηρίζονται καλά από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης(TEM), περίθλαση ακτινών X σκόνης (pXRD), υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis DRS), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτινών X (XPS) και ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR). Επίσης στα νανοσωματίδια x% Pt @ CeO<sub>2</sub> έχει γίνει εφαρμογή ως καταλύτης στερεάς φάσης για τη αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης (4-NP) σε 4 αμινοφαινόλης (4-AMP) με τη χρήση του βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH<sub>4</sub>) και θερμοδυναμική μελέτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 στους 25° C. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη και όταν η περιεκτικότητα Pt του καταλύτη ήταν 0,1, 0,25, 0,5 και 5% κατά βάρος, η καταλυτική αποτελεσματικότητα βρέθηκε να επιδεικνύει την εξαιρετική δραστικότητα των NCs(Εικόνα 5-67).



Εικόνα 5-67 Νανοσωματίδια Pt σε CeO2

## 5.2.3.2. Αποτελέσματα

- - - -

5.2.3.2.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Pt@ CeO2

•

5.2.3.2.1.1. Ποσοτικοποίηση της πλατίνας με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X (XRF)

Το XRF επιβεβαίωσε την παρουσία στοιχειακής πλατίνας. Με την παρατήρηση των φασμάτων XRF των εκτεθειμένων σε Pt . Οι συγκεντρώσεις τους εκφράστηκαν σε ποσοστά (%) για το Pt έναντι της δημήτριας ακολουθώντας πρότυπες συγκεντρώσεις Pt και Ce αντίστοιχα (βλ. Πίνακας 5-29).

Όνομα υλικού	Θεωρητική συγκέντρωση %Pt	Πειραματική συγκέντρωση %Ρί
CeO <sub>2</sub>	0 % Pt	0
).1 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	0.1 % Pt	$0.08 \pm 0.01$
.25 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	0.25 % Pt	0.17 ± 0.02
).5 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	0.5 % Pt	$0.37 \pm 0.05$
5 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	5 % Pt	$3.5 \pm 0.4$



Εικόνα 5-68 Τυπικά διαγράμματα pXRD για τα δείγματα 0-5% Pt CeO2

pXRD (Εικόνα 5-70) των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι οι περιθλάσεις  $2\theta = 32$ °, 47°, 56° και 59°(111), (200), (220), (311), (222) και (400), που αντιστοιχούν στη κυβική φάσης της CeO<sub>2</sub> και δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή παρά τη προσθήκη πλατίνας[514,515]. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η κορυφή περίθλασης της κυβικής φάσης του CeO<sub>2</sub>. Τα σωματίδια CeO<sub>2</sub> ;έχουν σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer είναι περίπου 9.3 nm για τη CeO<sub>2</sub> και 12,5 nm ,13,8 nm, 15,8 nm και 18,9 nm για τα δείγματα με 0.1% ,0.25% ,0.5% Pt και 5% Pt στο υπόστρωμα CeO<sub>2</sub> αντίστοιχα(Πίνακας 5-30).

Όλα τα νανοσωματίδια δε δίνουν καμία περίθλαση που αντιστοιχούν για Pt. Ως εκ τούτου σε αυτές τις συγκεντρώσεις, τα σωματίδια Pt δεν έχουν επαρκείς διαστάσεις για να παράγουν τα χαρακτηριστικές περιθλάσεις.

Πινακάς 5-50 Ειδική επιφάνεια και μεγεύος σωματισιών από ειδική επιφάνεια και βΛΛΦ			
Δείγμα	$SSA(m^2g^{-1})$	nm (BET)	nm (pXRD)
CeO <sub>2</sub>	102	8	9.3
0.1 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	110	7.5	12.5
0.25 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	110	7.5	13.8
0.50 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	118	7	15.8
5.0 % Pt @ $CeO_2$	116	7.2	18.9

Πίνακας 5-30 Ειδική επιφάνεια και μέγεθος σωματιδίων από ειδική επιφάνεια και pXRD

Η ανάλυση επιφάνειας BET (Εικόνα 5-69) χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί η επιφάνεια, και η μέση διάμετρο πόρων των υλικών. Από την ανάλυση επιφάνεια των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub>, 0.1 % Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.25 % Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.5 % Pt @ CeO<sub>2</sub> και 5.0 % Pt @ CeO<sub>2</sub> και 5.0 % Pt @ CeO<sub>2</sub> και έχουν μέση διάμετρο πόρων 1.46 nm, 1.4 nm, 1.45 nm, 1.46 nm και 1.46 nm αντίστοιχα . Επίσης, η επιφάνεια για των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub>, 0.1 % Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.5 % Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.25 % Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.5 % Pt @ CeO<sub>2</sub> και 5.0 % Pt @ CeO<sub>2</sub> είναι 102 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 110 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 118 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> και 116 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Το μέγεθος d σε nm μπορεί να υπολογιστεί με την εξίσωσή 5.12:

$$d = \frac{6000}{S_{BET}*\rho}$$
 Εξίσωση 5.12

Όπου ρ είναι η θεωρητική πυκνότητα των σωματιδίων της δημήτριας 7.22 g cm<sup>-3</sup> και S<sub>BET</sub> είναι η πειραματική επιφάνεια του σωματιδίου .

To μέγεθος που υπολογίστηκε για τα σωματίδια  $CeO_2$ , 0.1 % Pt @  $CeO_2$ , 0.25 % Pt @  $CeO_2$ , 0.5 % Pt @  $CeO_2$ , 0.5 % Pt @  $CeO_2$  και 5.0 % Pt @  $CeO_2$  είναι 11 nm, 8.5 nm, 8.4 nm, 10 nm και 9.3 nm αντίστοιχα.



Εικόνα 5-69 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pt @ CeO<sub>2</sub>

#### 5.2.3.2.1.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Τα φάσματα FT-IR της σκόνης δημητρίας και τα δείγματα δημητρίας που περιέχουν 0,1, 0,25, 0,5 και 5% Pt απεικονίζονται στην Εικόνα 5-70. Σε όλα τα φάσματα IR, παρατειρήται μία ισχυρή ζώνη στην περιοχή 3000- 3600 cm<sup>-1</sup> κυριαρχεί. Αυτό είναι χαρακτηριστικό των δονήσεων ελεύθερων OH και συνδεδεμένων με υδρογόνο επιφανειακών υδροξυλομάδων[464]. Μόρια νερού μπορεί να συνδέονται έντονα ή ασθενώς με την επιφάνεια της δημήτριας σχηματίζοντας έναν αριθμό ευρέων δονήσεων δεσμών που αντιστοιχούν σε OH (Εικόνα 5-70).



Εικόνα 5-70 Φάσματα FT-IR για τα δείγματα 0-5% Pt CeO2

Μια δεύτερη τυπική περιοχή της CeO<sub>2</sub> στα 1200-1700 cm<sup>-1</sup> έχει αναφερθεί και αποδίδεται σε φυσικώς προσροφημένο νερό (κάμψη H-O-H, δόνηση στα 1636 cm<sup>-1</sup>) [465] και δονήσεις ανθρακικών στα 1480 και 1410 cm<sup>-1</sup>.Ο Velu et al. παρατήρησε τις δονήσεις των ενδιάμεσων στρώσεων ανθρακικών ιόντων σε υδροξείδια τύπου υδροταλκίτη σε περιοχή 870, 1360 και 640 cm<sup>-1</sup> [466].

Οι δονήσεις διέγερσης Ce-O του CeO<sub>2</sub> παράγουν ζώνες στα 453 cm<sup>-1</sup> και 560 cm<sup>-1</sup>. Μια δόνηση στα 1060 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στο Ce<sup>3 +</sup> και συνεπώς σε Ce-O, που δείχνει το

συγκεκριμένο είδος της θέσεις Ce<sup>3+</sup> της CeO<sub>2</sub> που επίσης, η ισχυρότερη αυτή ζώνη αποδίδεται σε τριπλή εκφυλισμένη δόνηση της CeO<sub>2</sub>.

### 5.2.3.2.1.4. Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis-DRS)

Τα φάσματα UV-VIS DRS στην Εικόνα 5-71 δείχνουν ευρείες ζώνες απορρόφησης που βρίσκονται στα 250-340 nm που προέρχονται από τη μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τροχιακά O<sub>2</sub>- (2ρ) σε Ce<sup>4+</sup> (4f) σε CeO<sub>2</sub>. Αυτά τα φασματικά χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι τη μετάπτωση φορτίου της Ce<sup>4+</sup> επικαλύπτεται με την μετάβαση 4f<sup>1</sup>-5d<sup>1</sup> του Ce<sup>3+</sup> [516].Τα φάσματα απορρόφησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> που έχει προστεθεί πλατίνα φαίνονται στην Εικόνα 5-71a. Αν και το σχήμα του DRS φάσματος των νανοσωματιδίων Pt-CeO<sub>2</sub> δεν άλλαξε μετά την προσθήκη του πλατίνα, διαπιστώθηκε ότι η απότομη πτώση του DRS ροζ φάσματος μετατοπίστηκε για περίπου 56 nm (432 nm για CeO<sub>2</sub> και 488 nm για 5% Pt @ CeO<sub>2</sub>) επίσης από την άλλη πλευρά 0.1% Pt, 0.25% Pt και 0.5% Pt έχουν μικρές μεταβολές στην απορρόφηση.



Εικόνα 5-71 (a)Φάσματα Uv Vis-DRS και (β) έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk για τα δείγματα 0-5% Pt CeO2

Η απότομη μείωση του φάσματος της οπτικής απορρόφησης οφείλεται στη μετάβαση του ενεργειακού χάσματος και η μακρά ουρά προκαλείται πιθανώς από ελαττώματα πλέγματος, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου [473].

Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> που εναποτίθονται διαφορετικέ συγκεντρώσεις Pt (Εικόνα 5-71b) υπολογίζεται από το γράφημα του hv έναντι του (ahv) <sup>1/2</sup> για

τον συντελεστή απορρόφησης α. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα (Εξίσωση 5.13)Eg π.χ.:

$$ahv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$
Εξίσωση 5.13

όπου hv είναι η ενέργεια προσπιπτόντων φωτονίων, και Α είναι μια σταθερά. Το ενεργειακό χάσμα. των νανοσωματιδίων προσδιορίζεται ως (Πίνακας 5-31) 2.97 eV, 2.91 eV, 2.85 eV, 2.78 eV και 2.63 eV για CeO<sub>2</sub>, 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0.5% Pt @ CeO<sub>2</sub>και 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> αντιστοίχως από την αύξηση από τα 432 στα 488 nm, αντίστοιχα, λόγω της μετάβασης του ενεργειακού χάσματος[474].

Πίνακας 5-31 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Pt @ CeO <sub>2</sub>		
	Ενεργειακό Χάσμα(eV)	
CeO <sub>2</sub>	2.97	
0.1 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	2.91	
0.25 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	2.85	
0.50 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	2.78	
5.0 % Pt @ CeO <sub>2</sub>	2.63	

Επίσης, οι αυξήσεις της απορρόφησης γύρω από τα 500 nm αντιστοιχούν στις διαφορετικές ποσότητες του Pt στην επιφάνεια της CeO<sub>2</sub>. Η πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων στη CeO<sub>2</sub> θα μπορούσε να μετατοπίσει το ενεργειακό χάσμα από την απορρόφηση της υπεριώδης ακτινοβολίας στην περιοχή του του ορατού μήκους κύματος[517].

Το σύνολο των σωματιδίων Pt @ CeO<sub>2</sub> παρουσίασε μεγαλύτερη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φωτός με μία ζώνη απορρόφησης στα 380-400 nm και έδειξε κορυφές στην περιοχή μήκους κύματος 450-750 nm. Το φάσμα απορρόφησης του CeO<sub>2</sub> στα 400 nm οφείλεται στη μεταφορά φορτίου από τη ζώνη σθένους (που σχηματίζεται κυρίως από τα 2p τροχιακά των οξειδίων) [477].

Τα φάσματα απορρόφησης των νανοσωματιδιών εμφανίζουν ελαφρά μετατόπιση χρώματος καθώς το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης Pt αυξάνει πάνω από τον οποίο επικαλύπτεται ένας συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου. Η φασματοσκοπία Raman όλων των CeO<sub>2</sub> φαίνεται στην Εικόνα 5-72. Η Ce παρουσιάζει μια δομή φθορίτη με μόνο έναν επιτρεπόμενο τρόπο Raman, το οποίος έχει συμμετρία F2g και μπορεί να θεωρηθεί ως ο συμμετρικός τρόπος τεντώματος των ιόντων οξυγόνου γύρω από τα Ce<sup>4+</sup> ιόντα[518–520]. Για τη δομική δημήτρια, αυτή η ζώνη εμφανίζεται στα 469 cm<sup>-1</sup>. Σύμφωνα με τους Spanier et al., ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων μπορεί να συμβάλλει στις αλλαγές στην κύρια κορυφή Raman και στο γραμμικό εύρος των κορυφών 465 cm<sup>-1</sup>, συμπεριλαμβανομένου του περιορισμού του φωνονίων, της διεύρυνσης που συνδέεται με κατανομή μεγέθους, ελαττώματα, στέλεχος , παραλλαγές στη χαλάρωση φωνονίων και ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων.



Εικόνα 5-72 Φάσματα Raman για νανοσωματίδια 0-5 % CeO2

Εκτός από αυτή την κύρια ζώνη, διάφορες άλλες ζώνες μπορούν να διακριθούν σαφώς στα αντίστοιχα φάσματα. Η ζώνη σε ca. 557 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στον τρόπο που προκαλείται από Ce<sup>3+</sup> (D), που σχετίζεται με την παρουσία ελαττωμάτων πλέγματος, κυρίως κενών θέσεων οξυγόνου[518,521–523]. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα συντιθέμενα δείγματα παρουσιάζουν μία επιπλέον ζώνη στα ca. 740 cm<sup>-1</sup>. Σύμφωνα με τους Wu et.al. [506]αυτή η ζώνη συνδέεται με είδη

οξυγόνου προσροφημένα στις κενές θέσεις οξυγόνου, σε στενή σχέση με τα μειωμένα είδη δημήτρια και που ομοιάζουν με υπεροξείδιο.. Επίσης, οι ζώνες αποδίδονται συνήθως στην παρουσία εξωγενών κενών οξυγόνου που δημιουργούνται στο πλέγμα της δημήτριας, βελτιώνοντας το ρυθμό διάχυσης του δομικού οξυγόνου [524].

#### 5.2.3.2.1.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτινών X (XPS) δείχνει ότι τα είδη Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> μπορούν να διαφοροποιηθούν με διαφορετικά σχήματα γραμμών που αντιστοιχούν σε διάφορες τελικές καταστάσεις [507,508]:

$$Ce^{3+} = Ce^{3+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} f^2Ce^{4+}) E\xi$$
ίσωση 5.14,  
$$f^0Ce^{4+} = f^0Ce^{4+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}) E\xi$$
ίσωση 5.15,  
$$f^1Ce^{4+} = f^1Ce^{4+} / (Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}) E\xi$$
ίσωση 5.16

και

$$f^{2}Ce^{4+} = f^{2}Ce^{4+}/(Ce^{3+} + f^{0}Ce^{4+} + f^{1}Ce^{4+} + f^{2}Ce^{4+})$$
 Εξίσωση 5.17

Οι υψηλότερες κορυφές ενεργειακής δεσμεύσεως, που βρίσκονται περίπου στα 916,9 και 898,3  $\pm$  0,1 eV, είναι το αποτέλεσμα τελικής κατάστασης Ce  $3d^94f^0$  O  $2p^6$  και επίσης αυτή η δορυφορική ενέργεια δέσμαυσης για Ce 3d 3/2 είναι χαρακτηριστική της παρουσίας τετρασθενούς Ce (Ce<sup>4+</sup> ιόντα) σε ενώσεις της δημήτριας. Οι καταστάσεις ενεργειακής δέσμευσης που εμφανίζονται σε 901.3, 882.7, 907.3, και 888.5  $\pm$  0.1 eV είναι το αποτέλεσμα των τελικών καταστάσεων Ce  $3d^94f^2$ O2p4 και Ce  $3d^94f^1$  O2p5 αντίστοιχα.

Στη δημήτρια (IV), άλλοι συγγραφείς έδειξαν ότι οι δορυφόροι προφανώς οφείλονται σε ενεργειακή απόκτηση (δόνηση) και όχι σε απώλεια ενέργειας (shake-up). Αυτές είναι οι λεγόμενες καταστάσεις «δονήσεων»(Εικόνα 5-73).



Εικόνα 5-73 Φάσματα XPS για Ce 3d (a) 0.1% Pt @ CeO2 (b) 0.25% Pt @ CeO2, (c) 0.5% Pt @ CeO2 και (d) 5,0 % Pt @ CeO2

Oi evépyeieç désmeustic antistoicoùn stiç opéç purphua diástasti the pristroquikés trochác 3d 5/2 kai 3d 3 / 2. Auté n diástast the pristroquikés trochác eínai peristroquikés trochác ce 3d tou XPS kuriarces transféries and dús caraktigestica. H tésseric korugés pou antistoicoún sta zeún peristroquikés-trochác marcoún va ananynarista. H tésseric korugés pou antistoicoún sta zeún peristroquikés trochác marcoún sta and dús ce 3d and ta ofeidia Ce $^{3+}$ . Oi umplóteres energieses désmeustic, , pou brískontai sta 903,4  $\pm$  0,1 eV kai 885,2  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesta telikés katástasti se  $899,1 \pm 0,1$  eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesta the ce 3d $^94f^1$  O 2p $^5$ .



Εικόνα 5-74 Φάσματα XPS για O1s νανοσωματίδια (a) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pt @ CeO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα 5-74, παρουσιάζονται οι ενέργεις δέσμευσης του Ο 1s στα 530 eV, 532 eV και 532-533eV, που αντιστοιχούν στο οξυγόνο πλέγματος,- ΟΗ υδροξυλικές ομάδες και χημικά προσροφημένο νερό, αντίστοιχα[509,510]. Επίσης, η ενέργεια δέσμαυσης σε 528 eV αντιστοιχεί σε προσροφημένο οξυγόνο[525].



Εικόνα 5-75Φάσματα XPS για C1s νανοσωματίδια (a) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pt @ CeO<sub>2</sub>

Στην ανάλυση των φασμάτων C1s (Εικόνα 5-75)σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε με τρεις καμπύλες Gaussian-Lorentzian, οι οποίες αντιστοιχούν στην δέσμευση του sp2 άνθρακα (sp2C), τη δέσμευση του sp άνθρακα (sp3C), και τη σύνδεση C-O[484,485].



Εικόνα 5-76 Φάσμα XPS για Pt4f νανοσωματίδια (a) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.5% Pt @ CeO<sub>2</sub>, και (c) 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> (d)ποστοστά ειδών πλατίνας σε σχέση με τα ποσσοτά ειδών δημήτριας

Τα φάσματα Pt 4f XPS των τριών καταλυτών (Εικόνα 5-76) έδειξαν διπλές κορυφές στα 71,8 eV και 75,2 eV, τα οποία μπορούν να προσομοιωθούν σε τρεις κορυφές. Οι ενέργειες δέσμαυσης στα 70,8 -71,8 eV και 74.3-75,3 eV, 72,8 eV και 76,3 eV μπορούν να αποδοθούν στις φάσεις Pt<sup>0</sup> και PtO, αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν έγινε ανίχνευση πλατίνα για το 0.1% Pt λόγο του χαμηλού ποσοστού εναπόθεσης. Για το φάσμα με 0.25% Pt η διπλή κορυφή με 72,8 eV και 76,3 eV αντιστοιχεί PtO, ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά εναποθέσεις Pt παρατηρείται στα 70,8 -71,8 eV και 74.3-75,3 eV, 72,8 eV μόνο Pt<sup>0</sup>[526].

Τα φάσματα XPS για τα ποσοστά των ειδών πλατίνας και δημητρίας παρατηρούνται στην Εικόνα 5.72d .Παρατηρήται ότι η δημήτρια είναι σε  $Ce^{3+}$  και το ποστοστό αυξανεται με τη προσθήκη διαφορετικώνσυγκεντρώσεων πλατίνας. Όμως η πλατίνα φαίνεται σε συγκεντρώσεις 5 % πλατίνας τα είδη να είναι Pt<sup>0</sup> και PtO περιπου 50% το κάθε ένα ενώ σε συγκεντρώση 0,5 % πλατίαν φαίνεται αυτό να σχηματίζει Pt<sup>0</sup> σε ποσοστό 100% .Για το υλικό με ποσοστό 0.25 % πλατίνας παρατηρήται ο σχηματισμός 100% PtO. Εδώ αξίζει να αναφερθεί δεν ήταν εφικτή η ανχνευση πλατίνας στη συγκέντρωση 0.1% πλατίνα σε δημήτρια

#### 5.2.3.2.1.6. Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού Συντονισμού(EPR)

Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός (EPR) H [511–513],, Εικόνα 5-77Α δείχνει φάσματα EPR ευρείας σάρωσης για θερμοκρασία 77Κ για τα υλικά 0% Pt @ CeO<sub>2</sub>, ενώ η Εικόνα 8B δείχνει με μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Όλα τα χαρακτηριστικά στα φάσματα EPR είναι χαρακτηριστικά για τα Ce<sup>3+</sup> κέντρα <sup>40</sup> σε διαφορετικά περιβάλλοντα συντονισμού στο κρύσταλλο της CeO<sub>2</sub>. Το σήμα (σημειωμένο I) αποδίδεται σε κέντρα Ce<sup>3+</sup> υψηλής περιστροφής (S = 5/2) που βρίσκονται στο μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου CeO<sub>2</sub> <sup>40</sup>.



Εικόνα 5-77 Φάσματα EPR διαφόρων υλικών Pd @ CeO<sub>2</sub> (A) ευρείας μαγνητικής σάρωσης, (B) μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp. συχνότητα διαμόρφωσης = 100 KHz. T = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW.

Από την άλλη τα φάσματα (σημειωμένο III) με αξονική g τανυστή gx,y = 1.967, gz = 1.941, αποδίδονται στα επιφανειακά [(S = 1/2) Ce<sup>3+</sup> -O-Ce<sup>4+</sup>] κέντρα [511–513],, Εικόνα 5-77B. Τα φάσματα (σημειωμένα II) στο Εικόνα 5-77B μπορεί να αποδοθεί σε μια αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και 4f τροχιακών ιόντων Ce<sup>4+</sup> στη CeO<sub>2</sub>.

#### 5.2.3.2.2. Καταλυτική απόδοσης στην αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη

Η αναγωγή 4-NP σε 4-AMP χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η καταλυτική απόδοση των σωματιδίων 0.1-5% Pt @ CeO<sub>2</sub>. Σε όλα τα πειράματα προστέθηκε περίσσεια NaBH<sub>4</sub> για να αποφευχθεί η μείωση του ρυθμού αναγωγής έτσι ώστε η διεργασία αναγωγής να μπορεί να ανταποκριθεί στις κινητικές αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης που εφαρμόζονται επίσης σε σχέση με τη συγκέντρωση 4-NP επειδή το NaBH<sub>4</sub> είναι σε περίσσεια στο μίγμα αντίδρασης και η συγκέντρωσή του μπορεί να θεωρηθεί σταθερή καθ 'όλη την διάρκεια της αντίδρασης.

Καθώς προστέθηκε NaBH<sub>4</sub>, το μέγιστο απορρόφησης 4-NP στα 317 nm μετατοπίζετια στα 400 nm λόγω του σχηματισμού ιόντος 4-νιτροφαινολικού[493,494]. Για την αναγωγή 4-NP, με την προσθήκη NaBH<sub>4</sub>, η κορυφή προσρόφησης UV-Vis του διαλύματος 4-NP στα 317 nm μετατοπίζεται στα 400 nm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-78.

Αξίζει να αναφερθεί, κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, το διάλυμα από διαυγές κίτρινο μετατρέπεται σε κίτρινο-πράσινο γρήγορα και συνεχώς απελευθερώνει φυσαλίδες, λόγω του σχηματισμού 4-νιτροφαινολικού σε αλκαλικό διάλυμα.

Εντούτοις, η μέγιστη ένταση απορρόφησης Uv-Vis στα 400 nm του 4-NP / NaBH<sub>4</sub> χωρίς τη παρουσία καταλύτη παραμένει αμετάβλητη, πράγμα που δείχνει ότι είναι δύσκολο να γίνει αναγωγή η 4-NP σε 4-AP CeO<sub>2</sub> ή 0,1-5% Pt @ CeO<sub>2</sub>. Εκτός αυτού, το 4-NP ήταν αδρανές σε NaBH<sub>4</sub> και η αναγωγή δεν θα προχωρούσε χωρίς τον καταλύτη[495]. Τα φάσματα δείχνουν ένα ισοσβεστικό σημείο στα 313 nm, που αυτό είναι αποτέλεσμα ότι η καταλυτική αναγωγή του 4-NP δίνει μόνο 4-AP χωρίς κανένα παραπροϊόν[496].

Η τυπική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis των νανοσωματιδίων Pt @ CeO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της αναγωγής της 4-NP παρουσιάζεται στο Εικόνα 5.74. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα 4-NP μετασχηματίστηκαν στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά ιόντων 4-NP μιας κορυφής ισχυρής απορρόφησης στα 400 nm[497]. Η χαρακτηριστική απορρόφηση για τα ιόντα 4-NP μειώθηκε με τον χρόνο αντίδρασης. Ως εκ τούτου, μια νέα κορυφή στα 317 nm αποδίδετε στη 4-AP(Εικόνα 5-78).



Εικόνα 5-78 Διαγράμματα μετατροπης 4-NP σε 4-AMP (A) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(B) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(C)0. 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO<sub>2</sub>



Εικόνα 5-79 Γραμμικές σχέσεις μεταζύ του -In  $(C/C_0)$  και του χρόνου αντίδρασης στους 25°C

Ο σταθερός ρυθμός k όπως φαίνεται στην Εικόνα 5-79 υπολογίζεται από την κλίση των γραμμικών σχέσεων μεταξύ -ln (C / C<sub>0</sub> για 25 ° C και σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, 0,1% Pt @ CeO<sub>2</sub> και 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> έδειξαν χαμηλότερη καταλυτική δραστικότητα με σταθερά ρυθμού k = 0.28 Pt μmol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> και k = 0,018 Pt μmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό πλατίνας έπαιξε σημαντικό ρόλο στο ρυθμό αντίδρασης.

#### 5.2.3.2.2.1. Θερμοδυναμική Μελέτη καταλυτικής αναγωγής 4-NP σε 4-AMP

Οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης (k) υπολογίζονται σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης. Τα διαγράμματα C / C<sub>0</sub> συναρτήσει του χρόνου (Εικόνα 5-80) στους 5 ° C, 15 ° C, και 25 ° C δείχνουν τη γραμμική συσχέτιση με το κινητικό μοντέλο για 0.1-5% Pt @ CeO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-80 Διαγράμματα C / Co συναρτήσει του χρόνου (A) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(B) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(C)0. 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO<sub>2</sub>

Στην αρχική συγκέντρωση της 4-NP μειώθηκε δραστικά λόγω της λειτουργίας της καταλυτικής αναγωγής και προσρόφησης. Στη συνέχεια μειώθηκε η τιμή της σταθεράς της ταχύτητας αντίδρασης, η οποία μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αυξημένη θερμοκρασία προκάλεσε τον υψηλότερο ρυθμό απορρόφησης, που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσρόφησης και επομένως η αναγωγή κυριάρχησε στη διεργασία.



Εικόνα 5-81 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης(A) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(B) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(C)0. 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO<sub>2</sub>

Οι τιμές των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης και των συντελεστών συσχέτισης παρατίθενται στον Πίνακας 5-32 Κινητικές και θερμοδυναμικές παραμέτροι για τα υλικά Pt @ CeO<sub>2</sub>. Η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius του σταδίου καταλυτικής αναγωγής-προσρόφησης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση (5.18) [498].

$$lnK = lnA - \frac{E_a}{RT}$$
 Εξίσωση 5.18

Όπου Εα είναι ενέργεια ενεργοποίησης, Α είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας (ή απλώς ο προκαταρκτικός παράγοντας), και R είναι η γενική σταθερά αερίου. Η τιμή της Εα υπολογίζεται από την κλίση γραφικής παράστασης του ln k έναντι 1 / T (Εικόνα 5.77).

H τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι 98,3 kJ mol<sup>-1</sup>, 47,1 kJ mol<sup>-1</sup>, 56,4 kJ mol<sup>-1</sup>, 87,2 kJ mol<sup>-1</sup> και 83 kJ mol<sup>-1</sup> για CeO<sub>2</sub>, 0,1% Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0,25% Pt @ CeO<sub>2</sub>, 0,5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και 5%

Pt @ CeO<sub>2</sub>αντιστοίχως και αποκαλύπτει ότι η επιφανειακή αλληλεπίδραση εξάλειψης 0,1% Pt έχει χαμηλό ενεργειακό φραγμό σε σχέση με τις μεγαλύτερες εναποθέσεις Pt στο CeO<sub>2</sub> (βλέπε Πίνακας 5-31).

Οι παράμετροι, όπως η αλλαγή της ενθαλπίας ( $\Delta H^{\#}$ ) και η αλλαγή της εντροπίας ( $\Delta S^{\#}$ ), που αποκτήθηκαν με την εξίσωση Eyring (Εξίσωση 5.19):

$$\frac{lnk}{t} = \frac{lnk_B}{t} + \frac{\Delta s^{\#}}{r} - \frac{\Delta H^{\#}}{R\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{E}(\sigma\omega\sigma\eta 5.19)$$

όπου το  $k_B$  είναι η σταθερά τ Boltzmann.

Η ενθαλπία ενεργοποίησης, ΔΗ <sup>#</sup>, (Εξίσωση 5.20) παίζει το ρόλο της ενέργειας ενεργοποίησης, Ea, στις εξισώσεις Arrhenius.

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right) (E\xi. 5.20)$$

Η " πειραματικής ενέργεια ενεργοποίησης", E<sub>a</sub>, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης", ΔΗ <sup>#</sup>.

$$k = k_B \left(\frac{T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) (E\xi.5.21)$$

Ο τύπος (Εξίσωση 19) μετασχηματίζεται σε (Εξίσωση 5.21) εάν η "πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης", Εα, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης" ΔΗ <sup>#</sup>[499]. Επίσης, επαναλάβετε την παραδοσιακή παράγωγο του τύπου (Εξίσωση 5.22). Η τιμή Εα προσδιορίστηκε από την εξάρτηση της θερμοκρασίας και από τη σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 5.18). Από την άλλη πλευρά, από την (Εξίσωση 5.20) προκύπτει ότι:

$$\frac{d(lnk)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -T - \frac{\Delta H^{\#}}{R} (E\xi. 5.22)$$

Επομένως, το ΔH <sup>#</sup> [500] σχετίζεται με την Εα μέσω:

$$\Delta H^{\#} = E_{\alpha} + (\cong 2.5 *)(E\xi. 5.23)$$

\* εξαρτάται από τη θερμοκρασία αντίδρασης σε Kelvin.

Οι παράμετροι της θερμοδυναμικής επιτυγχάνονται με διαγράμματα 1 / Τ όπου η κλίση μιας ευθείας γραμμής είναι -ΔH<sup>#</sup> / R(Εικόνα 5-82).



Εικόνα 5-82 Τιμές των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων για υπολογισμό τη ενθαλπίας και εντροπίας (A) 0.1% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(B) 0.25% Pt @ CeO<sub>2</sub>,(C)0. 5% Pt @ CeO<sub>2</sub> και (D) 5% Pt @ CeO<sub>2</sub>

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων με τον συντελεστή συσχέτισης τους παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακας 5-32. Όπως μπορούμε να δούμε, οι θερμοδυναμικές παράμετροι απεικονίζουν μια εξωθερμική διεργασία κατά τη διάρκεια της διεργασίας αναγωγής 4-NP.

Υλικά	K (Pt µmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>#</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>#</sup> (J mol <sup>-</sup> <sup>1</sup> K <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub>		180	182,5	908.7
$0.1 \% Pt @CeO_2$	$1.78 \ 10^{-1}$	47.1	49.6	857.9
0.25 % Pt @CeO <sub>2</sub>	$1.26 \ 10^{-1}$	56.4	58.9	714.1
0.5 % Pt @CeO <sub>2</sub>	$3.47 \ 10^{-1}$	87.2	90.1	630.1
5 % Pt@CeO <sub>2</sub>	3.18 10 <sup>-1</sup>	83	85.5	665.8

Πίνακας 5-32 Κινητικές και θερμοδυναμικές παραμέτροι για τα υλικά Pt @ CeO2

5.2.4. Εναπόθεση παλλαδίου(Pd) σε CeO<sub>2</sub> με Πυρόλυση Ψεκασμού Φλόγας και θερμοδυναμική μελέτη αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος/μυρμηκικού νατρίου για παραγωγή υδρογόνου(H<sub>2</sub>)

# 5.2.4.1. Περίληψη

Στο παρών υποκεφάλαιο, αναφέρουμε ένα νέο τύπο καταλύτη με Πυρόλυση Ψεκασμού φλόγας (FSP) με την καλή διασποράς διαφορετικής ποσότητας παλλαδίου (Pd) σε υπόστρωμα της δημήτριας (CeO<sub>2</sub>). Τα νανοσωματίδια x% Pd @ CeO<sub>2</sub> (όπου x = 0.1,0.25,0.5 και 5%) (Εικόνα 5-83) νανοσωματίδια που χαρακτηρίζονται καλά από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης(TEM), περίθλαση ακτινών X σκόνης (pXRD), υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Uv-Vis DRS), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονιών ακτίνων X (XPS) και ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR). Επίσης στα νανοσωματίδια x% Pd @ CeO<sub>2</sub> έχει γίνει εφαρμογή ως καταλύτης στερεάς φάσης για τη αφυδρογόνωση του HCOOH/HCOONa για παραγωγή υδρογόνου και μετά έγινε θερμοδυναμική μελέτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 70° C, 80 ° C στους 90 ° C. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη και όταν η περιεκτικότητα Pd του καταλύτη ήταν 0,25%, κατά βάρος δημήτριας η παρατηρήθηκε πόλυ μικρή ενέργεια ενεργοποιήσης Ea = 17 kJ mol<sup>-1</sup> σε σχέση με το 5% Pd που ήταν Ea = 193 kJ mol<sup>-1</sup>.



Εικόνα 5-83 Νανοσωματίδια Pd σε CeO2

### 5.2.4.2. Αποτελέσματα

Στις Εικόνες Εικόνα 5-84 ΤΕΜ παρατηρήθηκαν σωματίδια δημήτριας κυβικής κρυσταλλικής δομής με μέγεθος κόντα στα 10 nm .Αξίζει να αναφερθεί ότι τα σωματίδια παλλαδίου δεν παρατηρήθηκαν σε καμία εικόνα ΤΕΜ και σε κανένα ποσοστό εναπόθεση του μετάλλου.



Егко́va 5-84 (a) CeO2, (b) 0.1% Pd @ CeO2 (c) 0. 5% Pd @ CeO2, каг (d) 5% Pd @ CeO2

Από τα διαγράμματα pXRD (Εικόνα 5-85) των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι οι περιθλάσεις  $2\theta = 32^{\circ}$ , 47°, 56° και 59°(111), (200), (220), (311), (222) και (400), αντιστοιχούν στη κυβική φάσης της CeO<sub>2</sub> και δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή παρά τη προσθήκη διαφορετικών ποσοστών πλατίνας[514,515]. Μπορεί να παρατηρηθεί από την ανάλυση της κυβικής φάσης της CeO<sub>2</sub> τα σωματίδια CeO<sub>2</sub> ;έχουν σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer περίπου 13 nm για τη CeO<sub>2</sub> και 11.7 nm ,8.5 nm, 8.3 nm και 8.3 nm για τα δείγματα με 0.1% ,0.25% ,0.5% και 5% Pd στο υπόστρωμα CeO<sub>2</sub> αντίστοιχα .



Εικόνα 5-85 pXRD διαγράμματα (α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Τα φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) για όλα τα νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> παρουσιάζονται στο Εικόνα 5-86. Σε όλα τα φάσματα, μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 3000-3600 cm<sup>-1</sup> είναι χαρακτηριστική των δονήσεων OH- που αντιστοιζούνς ε συνδεδεμένες επιφανειακές υδροξυλομάδες . Οι ζώνες στα 1400 και 1630 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε σωματικά προσροφημένα μόρια νερού . Οι δονήσεις διέγερσης Ce-O της CeO<sub>2</sub> παράγουν ζώνες στα 453 cm<sup>-1</sup> και 560 cm<sup>-1</sup>. Η δόνηση στα 1060 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στα Ce<sup>3+</sup> και συνεπώς σε Ce-O, και δείχνει πως μεταβάλλονται τα Ce<sup>3+</sup> σε σχέση με το ποσοστό παλλαδίου που εναποτίθεται στη CeO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-86 Φάσματα FT-IR του (α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>

Το XRF επιβεβαίωσε την παρουσία στοιχειακού παλλαδίου. Με την παρατήρηση των φασμάτων XRF των σωματιδίων παλλαδίου-δημητρίας, και με καμπυλη βαθμονόμησης για Pd και Ce αντίστοιχα,οι συγκεντρώσεις του παλλαδίου εκφράστηκαν σε ποσοστά (%) για το Pd έναντι της CeO<sub>2</sub> (βλ. Πίνακας **5-33**).

Ονομα υλικού	Θεωρητική	Πειραματική
	συγκέντρωση	συγκέντρωση % Pd
	<b>%</b> Pd	
CeO <sub>2</sub>	0 % Pd	0
0.1 % Pd @ $CeO_2$	0.1 % Pd	$0.09\pm0.01$
0.25 % Pd @ $CeO_2$	0.25 % Pd	$0.22\pm0.03$
0.5 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	0.5 % Pd	$0.47\pm0.05$
5 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	5 % Pd	$4.1\pm0.45$

Πίνακας 5-33 Ποσοτικοποίηση της Pd πλατίνας με XRF

Τα φάσματα UV-VIS DRS στην Εικόνα 5-87Α δείχνουν ευρείες ζώνες απορρόφησης που βρίσκονται στα 250-340 nm που προέρχονται από τη μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τροχιακά O<sub>2</sub>- (2ρ) σε Ce<sup>4+</sup> (4f) σε CeO<sub>2</sub>. Αυτά τα φασματικά χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι τη μετάπτωση φορτίου της Ce<sup>4+</sup> επικαλύπτεται με την μετάβαση 4f<sup>1</sup>-5d<sup>1</sup> του Ce<sup>3+</sup> [516].Τα φάσματα απορρόφησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> που έχει προστεθεί παλλάδιο φαίνονται στην Εικόνα 5-87Α. Αν και το σχήμα του DRS φάσματος των νανοσωματιδίων Pd -CeO<sub>2</sub> δεν άλλαξε μετά την προσθήκη του Pd, διαπιστώθηκε ότι η απότομη πτώση του DRS ροζ φάσματος μετατοπίστηκε για περίπου 50 nm (450 nm για CeO<sub>2</sub> και 500 nm για 5% Pd @ CeO<sub>2</sub>επίσης από την άλλη πλευρά 0.1% Pd, 0.25% Pd και 0.5% Pd έχουν μικρές μεταβολές στην απορρόφηση που έχουν άμεση σχέση με τη ποσότητα παλλαδίου που προστίθεται.



Εικόνα 5-87 Uv-Vis- DRS φάσματα (A)(α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 %
Pd @ CeO<sub>2</sub> (B) Έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk (a) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Η απότομη μείωση του φάσματος της οπτικής απορρόφησης οφείλεται στη μετάβαση του ενεργειακού χάσματος και η μακρά ουρά προκαλείται πιθανώς από ελαττώματα πλέγματος, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου από τη προσθήκη παλλαδίου και αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ποσοστό του [473].

Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> χωρίς και με Pd (Εικόνα 5-87B) υπολογίζεται από το γράφημα του hv έναντι του (ahv) <sup>1/2</sup> (Εξίσωση 5.24)για τον συντελεστή απορρόφησης α. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα Eg π.χ.:

$$ahv = A(hv - E_a)^{\frac{1}{2}}$$
Εξίσωση 5.24

όπου hv είναι η ενέργεια προσπίπτοντων φωτονίων, και Α είναι μια σταθερά.

Το ενεργειακό χάσμα. των νανοσωματιδίων προσδιορίζεται ως 2.97 eV, 2.91 eV, 2.85 eV, 2.78 eV και 2.63 eV για CeO<sub>2</sub>, 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub>, 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και 5% Pd @ CeO<sub>2</sub> (Πίνακας 5-34)αντιστοίχως από την αύξηση από τα 432 στα 488 nm, αντίστοιχα, λόγω της μετάβασης του ενεργειακού χάσματος[474].



Εικόνα 5-88 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Η ανάλυση επιφάνειας BET (Εικόνα 5-88) χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί η επιφάνεια, και η μέση διάμετρο πόρων των υλικών. Από την ανάλυση επιφάνεια των νανοσωματιδίων  $CeO_2$ , 0.1 % Pd @  $CeO_2$ , 0.25 % Pd @  $CeO_2$ , 0.5 % Pd @  $CeO_2$  και 5.0 % Pd @  $CeO_2$  και έχουν μέση διάμετρο πόρων 1.46 nm, 1.61 nm, 1.46 nm, 1.46 nm και 1.7 nm

αντίστοιχα . Επίσης, η επιφάνεια για των νανοσωματιδίων  $CeO_2$ , 0.1 % Pd @  $CeO_2$ , 0.25 % Pd @  $CeO_2$ , 0.5 % Pd @  $CeO_2$  και 5.0 % Pd @  $CeO_2$  είναι 102 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 131 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 126 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 113 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> και 114 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Το μέγεθος d σε nm μπορεί να υπολογιστεί με την εξίσωσή 5.25:

$$d = \frac{6000}{S_{\text{BET}}*\rho}$$
 Εξίσωση 5.25

Όπου ρείναι η θεωρητική πυκνότητα των σωματιδίων της δημήτριας 7.22 g cm<sup>-3</sup> και S<sub>BET</sub> είναι η πειραματική επιφάνεια του σωματιδίου .

To μέγεθος που υπολογίστηκε για τα σωματίδια  $\text{CeO}_2$ , 0.1 % Pd @  $\text{CeO}_2$ , 0.25 % Pd @  $\text{CeO}_2$ , 0.5 % Pd @  $\text{CeO}_2$  και 5.0 % Pd @  $\text{CeO}_2$  είναι 8.4 nm, 6.2 nm, 6.6 nm,7.3 nm και 7.3 nm αντίστοιχα και οι οποίες έρχονται σε συμφωνία με τα μεγέθη του pXRD.



Εικόνα 5-89 Φάσματα Raman για (α) CeO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (c) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (d) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Η φασματοσκοπία Raman όλων των νανοσωματιδίων CeO<sub>2</sub> φαίνεται στην Εικόνα 5-89. Η δημήτρια παρουσιάζει μια δομή φλορίτη με μόνο έναν επιτρεπόμενο τρόπο Raman, ο οποίος έχει

συμμετρία F<sub>2g</sub> και μπορεί να θεωρηθεί ως ο συμμετρικός τρόπος τεντώματος των ιόντων οξυγόνου γύρω από τα ιόντα Ce<sup>4+</sup>. Για τη δομική δημήτρια, αυτή η ζώνη εμφανίζεται στα 469 cm<sup>-1</sup>. Σύμφωνα με τους Spanier et al.[527], ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων μπορεί να συμβάλλει στις αλλαγές στην κύρια θέση Raman και στο γραμμικό εύρος των κορυφών 465 cm<sup>-1</sup>, συμπεριλαμβανομένου του περιορισμού του φωνονίων, της διεύρυνσης που συνδέεται με κατανομή μεγέθους, ελαττώματα, και παραλλαγές στα φωνόνια ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων.

Εκτός από αυτή την κύρια ζώνη, διάφορες άλλες ζώνες μπορούν να διακριθούν σαφώς στα αντίστοιχα φάσματα. Η ζώνη σε ca. 557 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται και δημιουργείται από τα Ce<sup>3+</sup> (D), και σχετίζεται με την παρουσία ελαττωμάτων του πλέγματος, κυρίως κενών θέσεων οξυγόνου. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα συντιθέμενα δείγματα παρουσιάζουν μία επιπλέον ζώνη στα ca. 740 cm<sup>-1</sup>, σύμφωνα με τους Wu et al.[506], Αυτή η ζώνη συσχετίζεται με είδη οξυγόνου που ομοιάζουν με υπεροξείδιο, που είναι προσροφημένα στις κενές θέσεις οξυγόνου, και σχετίζονται στενή με τα ανηγμένα είδη δημήτριας. Επίσης, οι ζώνες αποδίδονται συνήθως στην παρουσία εξωγενών κενών οξυγόνου που δημιουργούνται στο πλέγμα της , βελτιώνοντας το ρυθμό διάχυσης του δομικού οξυγόνου. Αξίζει να ανφερθεί ότι ανάλογα με το ποσοστό του παλλαδίου που εναποτίθεται στη δημητρία (ρόζ φάσμα 5% Pd) παρατηρήται και διατάξει της επιφάνεια της.

Πίνακας 5-34 Ενεργειακό χάσμα καταλυτών Pd @ CeO <sub>2</sub>		
	Band Gap(eV)	
CeO <sub>2</sub>	2.67	
0.1 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	2.58	
0.25 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	2.52	
0.50 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	2.35	
5.0 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	1.35	

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτινών X (XPS) δείχνει ότι τα είδη Ce<sup>3+</sup> και Ce<sup>4+</sup> μπορούν να διαφοροποιηθούν με διαφορετικά σχήματα γραμμών που αντιστοιχούν σε διάφορες τελικές καταστάσεις και παρουσιάζονται στις Εξισωσεις 5.26 μέχρι 5.29 [507,508]:

$$\begin{split} Ce^{3+} &= Ce^{3+}/\left(Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} f^2Ce^{4+}\right) E\xi \text{isomsp} \ 5.26 \\ f^0Ce^{4+} &= f^0Ce^{4+}/\left(Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}\right) E\xi \text{isomsp} \ 5.27 \\ f^1Ce^{4+} &= f^1Ce^{4+}/\left(Ce^{3+} + f^0Ce^{4+} + f^1Ce^{4+} + f^2Ce^{4+}\right) E\xi \text{isomsp} \ 5.28 \end{split}$$

και

$$f^{2}Ce^{4+} = f^{2}Ce^{4+} / (Ce^{3+} + f^{0}Ce^{4+} + f^{1}Ce^{4+} + f^{2}Ce^{4+})$$
 Exisoson 5.29

Οι υψηλότερες ενέργειες δεσμεύσεις, που βρίσκονται σε 916,9 και 898,3  $\pm$  0,1 eV, είναι το αποτέλεσμα τηςκατάστασης Ce  $3d^94f^0$  O  $2p^6$  ετσι και η δορυφορική κορυφή που σχετίζεται με τη Ce 3d 3 / 2 είναι χαρακτηριστική και αποδίδεται στη παρουσία τετρασθενούς Ce<sup>4+</sup> για τις ενώσεις της δημήτριας. Από την άλλη οι χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης που αντιστοιχούν σε 901.3, 882.7, 907.3, και 888.5  $\pm$  0.1 eV είναι αποδείδονται στις καταστάσεις Ce  $3d^94f^2O2p^4$  και Ce  $3d^94f^1O2p^5$ . (Εικόνα 5-90).



Εικόνα 5-90 Φάσματα XPS για Ce 3d (a) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Oi evépyeieç désileustic pou antistoiloún stiç opéç pupér diáspasti tiç troliáç peristroqúç seristroqúç 3d 5/2 kai 3d 3 / 2 kai eínai perípou 18,2 eV kuriarceítai apó dúo laraktiristiká. H tésseriç koruqéç pou antistoiloún sta zeúnt tiç troliáç peristroqúç kai mporoún na ananna zeúnt tiç troliáç peristroqúç kai mporoún na ananna zeúnt tiç troliáç peristroqú, sou antistoiloún sta zeúnt tiç troliáç peristroqú, sou ananna en seconda Ce 3d apó ta ode 3+, kai éloun energie désmeustic, sou 2p<sup>6</sup> di eV kai 885,2  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti teliki katástasti Ce 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup> dí cu landútere katastásei me enérgie désmeustic me enérgie désmeustic me enérgie désident to apotélesti déside ce 3d<sup>9</sup>4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup> dí cu la 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti désmeustic kai poly briskontai se 899,1  $\pm$  0,1 eV kai 880,9  $\pm$  0,1 eV eínai to apotélesti to 2p<sup>6</sup> .



Εικόνα 5-91 Φάσματα XPS για OIs (a) 0.1% Pd @ CeO2 (b) 0.25% Pd @ CeO2, (c) 0.5% Pd @ CeO2 και (d) 5,0 % Pd @ CeO2

Στην Εικόνα 5-91οι ενέγειες δέσμευσης του Ο 1s παρατηρήθηκαν σε 530 eV, 531 eV και 532-533eV, που αντιστοιχούν στο οξυγόνο πλέγματος,- ΟΗ υδροξυλικές ομάδες και χημικά προσροφημένο νερό, αντίστοιχα[509,510]. Επίσης, η απορρόφηση ενέργειας στα 528 eV που αντιστοιχεί σε προσροφημένο οξυγόνο[525]Για της δημητρίες με 0,1% Pd kai 0.25% Pd δεν παρατηρήθηκε οι ενέργεια δέσμευσης στα 531eV που αντισοιχεί σε υδροξυλομάδες.



Εικόνα 5-92 Φάσματα XPS για C1s (a) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα 5-92ανάλυση των φασμάτων C1s σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε με δύο καμπύλες Gaussian-Lorentzian, οι οποίες αντιστοιχούν στην δέσμευση του sp2 άνθρακα (sp2C), και τη δέσμευση του sp άνθρακα (sp3C)[484,485].


Εικόνα 5-93 Φάσματα XPS για Pd 3d (a) 0.5 % Pd @ CeO<sub>2</sub> (b) 5 % Pd @ CeO<sub>2</sub>(c) ποστοστά ειδών παλλαδίου σε σχέση με τα ποσσοτά ειδών δημήτριας

Η Εικόνα 5-93 δείχνει φάσματα XPS για το 0,5 % Pd @ CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-93a) και 5 % Pd @ CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-93b). Και στα δύο φάσματα XPS, οι κορυφές με ενέργεια δέσμευσης 335.48 και 340.68 eV αντιστοιχούν στις διεγέρσεις Pd3d 5 / 2 και Pd3d 3 / 2, αντίστοιχα.28. Το φάσμα στη περίπτωση 0,5 % Pd @ CeO<sub>2</sub> (Εικόνα a) η ανάλυση που έγινε μπορεί να αποδοθεί σε δύο είδη το Pd-O με ενέργεια δέσμευσης 337 eV και 342 eV και σε Pd με ενέργεια δέσμευσης 334 eV και 339 eV . Από τη άλλη το φάσμα 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-93b) η ανάλυση που έγινε μπορεί να αποδοθεί σε δύο είδη το Pd-O με ενέργεια δέσμευσης 337 eV και 342 eV και 342 eV και 342 eV αυτές οι καταστάσεις Pd-O, μπορούν να αποδοθούν σε άτομα Pd που συντονίζονται στα άτομα O της δημήτριας γιατί όπως είναι γνωστό η δημήτρια δρα σαν αποθήκη οζυγόνου. Έτσι, τα σωματίδια Pd συνδέονται με τα άτομα O των τμημάτων της δημήτριας, και τελικός σχηματίζουν δεσμούς Pd -O. Συνοψίζοντας στα φάσασματα XPS για το παλλάδιο που εναποτίθεται στη δημητρία παρατηρήται στην Εικόνα 5-93c ότι η δημήτρια είναι σε  $Ce^{3+}$  ένα μικρό ποσοστό με εξαίρεση το 0.1% παλλαδίου .Με τη προσθήκη διαφορετικών διαφορετικών συγκεντρώσεων παλλαδίου φιαίνεται η αναλογία  $Ce^{3+}$  προς  $Ce^{4+}$  να ξεκινά από το 20 % για 0.25% παλλάδιο στη δημητρία και να φτάνει το 30% για το υλικό 5% παλλάδιο στη δημήτρια.,αξίζει να αναφερθεί ότι η δημήτρια χωρίς εναπόθεση παλλαδίου έχει  $Ce^{3+}$  7% .Όμως το παλλάδιο φαίνεται σε συγκεντρώσεις 5 % να είναι  $Pd^0$  ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις φαίνεται αυτό να αλληλεπιδρά με τη δημήτρια και να σχηματίζεται PdO σε ποσοστό 27 % το  $Pd^0$  για το υλικό 0,5% παλλάδιο σε δημήτρια. Εδώ αξίζει να αναφερθεί δεν ήταν εφικτή η ανχνευση παλλαδίου στης συγκεντρώσεις 0.1% και 0.25%.

Στον ηλεκτρονικό Παραμαγνητικός Συντονισμός (EPR) η Εικόνα 5-94Α δείχνει φάσματα EPR ευρείας σάρωσης για θερμοκρασία 77Κ για τα υλικά 0% Pt @ CeO<sub>2</sub>, ενώ η Εικόνα 8B δείχνει με μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Όλα τα χαρακτηριστικά στα φάσματα EPR είναι χαρακτηριστικά για τα Ce<sup>3+</sup> κέντρα σε διαφορετικά περιβάλλοντα συντονισμού στο κρύσταλλο της CeO<sub>2</sub>. Το σήμα (σημειωμένο κίτρινο χρώμα) αποδίδεται σε κέντρα Ce<sup>3+</sup> υψηλής περιστροφής (S = 5/2) που βρίσκονται στο μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου CeO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-94 Φάσματα EPR διαφόρων υλικών Pd @ CeO<sub>2</sub> (A) ευρείας μαγνητικής σάρωσης, (B) μεγέθυνση στην περιοχή g = 2. Συνθήκες EPR: εύρος διαμόρφωσης = 10 Gpp. συχνότητα διαμόρφωσης = 100 KHz. T = 77K. ισχύς μικροκυμάτων = 10 mW.

Από την άλλη τα φάσματα (σημειωμένο γκρίζο) με αξονική g τανυστή  $g_{x,y} = 1.967$ , gz = 1.941, αποδίδονται στα επιφανειακά [(S = 1/2) Ce<sup>3 +</sup> -O-Ce<sup>4 +</sup>] κέντρα [511–513]. Τα φάσματα (σημειωμένα με πορτοκαλλί χρώμα) στην Εικόνα 5-94 μπορεί να αποδοθεί σε μια αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και 4f τροχιακών ιόντων Ce<sup>4+</sup> στη CeO<sub>2</sub>.

Στην Εικόνα 5-94B(σημειωμένα με πράσινο χρώμα) δείχνει τα φάσματα EPR στη δημήτρια και μετά από την εναπόθεση διαφόρων συγκεντρώσεων παλλαδίου επί της δημήτριας. Ταυτόχρονα με την εναπόθεση , δύο νέα είδη παρατηρούνται σε gll = 2,361 και gll = 2,230 που αποδίδονται σε  $Pd^{I}$  που αλληλεπιδρούν με τη δημήτρια .

Στο δείγμα με 5% Pd μετά την υψηλή φόρτιση του παλλαδίου, μεγάλο μέρος του ανταλλασσόμενου παλλαδίου παραμένει στη διαμαγνητική κατάσταση  $Pd^{II}$  σε gll = 2,051 ενώ το gll = 2,361 φαίνεται να μειώνεται .



Εικόνα 5-95 Καταλυτική αφυδρογόνωση HCOOH/HCOONa σε θερμοκρασίες 70°C,80°C και 90°C για τα δείγματα (a) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα Εικόνα 5-95a,b,c,d παρατηρούνται την καταλυτική αφυδρογόνωση του HCOOH/HCOONa σε αναλογία 1:11 και στις θερμοκρασίες 70°C, 80°C και 90°C και στις οποίες θα γίνει παρακάτω η θερμοδυναμική μελέτη. Σε όλες τις περιπτώσεις η παραγωγή υδρογόνου ήταν σε αναλογία με το διοξείδιο του άνθρακα (H<sub>2</sub> :CO<sub>2</sub> =1:1.). Από την Εικόνα 5.91 συμπεράνουμε ότι την μεγαλύτερη παραγωγή H<sub>2</sub> έχει με βάσει την ποσότητα αυτό με τη χαμηλότερη ποσότητα %Pd στη δημήτρια 0.1% Pd >0.25% Pd >0.5% Pd > 5% Pd .

Πίνακας 5-35 Θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Pd @ CeO2				
Υλικά	E <sub>at</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\#}(kJ mol^{-1})$	$\Delta S^{\#}(J \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	
0.1 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	72	74.5	857.9	
0.25 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	17	19.5	714.1	
$0.5 \% Pd @ CeO_2$	117	119.5	630.1	
5 % Pd @ CeO <sub>2</sub>	193	195.5	665.8	

Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης παρατίθενται στον Πίνακας 5-35. Η ενέργεια ενεργοποίησης Arrhenius της αφυδρογόνωσης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση [498](Εξίσωση 5.30).

$$lnK = lnA - \frac{E_a}{RT}$$
 Εξίσωση 5.30

Όπου Εα είναι ενέργεια ενεργοποίησης, Α είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας (ή απλώς ο προκαταρκτικός παράγοντας), και R είναι η γενική σταθερά αερίου. Η τιμή της Εα υπολογίζεται από την κλίση της γραμμικής γραφικής παράστασης του ln k έναντι 1 / T (Εικόνα 5-96 a<sub>1</sub>,b<sub>1</sub>,c<sub>1</sub> και d<sub>1</sub>).

Οι παράμετροι, όπως η αλλαγή της ενθαλπίας ( $\Delta H^{\#}$ ) και η αλλαγή της εντροπίας ( $\Delta S^{\#}$ ), που αποκτήθηκαν με την εξίσωση Eyring (Εξίσωση 5.31):

$$\frac{lnk}{t} = \frac{lnk_B}{t} + \frac{\Delta s^{\#}}{r} - \frac{\Delta H^{\#}}{R\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{E}\xi \text{isomory 5.31}$$

όπου το  $k_B$ είναι η σταθερά τ<br/> Boltzmann.

Η ενθαλπία ενεργοποίησης, ΔΗ <sup>#</sup>, (Εξίσωση 5.32) παίζει το ρόλο της ενέργειας ενεργοποίησης, Ea, στις εξισώσεις Arrhenius.

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right) (Εξίσωση 5.32)$$

Η " πειραματικής ενέργεια ενεργοποίησης", Ε<sub>a</sub>, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης", ΔΗ <sup>#</sup>(Εξίσωση 5.33).

$$k = k_B \left(\frac{T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta s^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$
(Εξίσωση 5.33)

Ο τύπος (Εξίσωση 5.34) μετασχηματίζεται σε (Εξίσωση 5.35) εάν η "πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης", Εα, χρησιμοποιείται στη θέση της θεωρητικής "ενθαλπίας ενεργοποίησης" ΔΗ <sup>#</sup>[499]. Επίσης, επαναλάβετε την παραδοσιακή παράγωγο του τύπου (Εξίσωση 5.36). Η τιμή Εα προσδιορίστηκε από την εξάρτηση της θερμοκρασίας και από τη σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 5.30). Από την άλλη πλευρά, από την (Εξίσωση 5.34) προκύπτει ότι:

$$\frac{d(lnk)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -T - \frac{\Delta H^{\#}}{R} (Εξίσωση 5.34)$$

Επομένως, το ΔH <sup>#</sup> [500] σχετίζεται με την Εα μέσω(Εξίσωση 5.35):

$$ΔH^{\#} = E_{\alpha} + (\cong 2.5 *)(Εξίσωση 5.36)$$

\* εξαρτάται από τη θερμοκρασία αντίδρασης σε Kelvin.

Οι παράμετροι της θερμοδυναμικής επιτυγχάνονται με διαγράμματα 1 / Τ όπου η κλίση μιας ευθείας γραμμής είναι - $\Delta H^{\#}$  / R.



Εικόνα 5-96 Θερμοδυναμική ανάλυση της καταλυτική αφυδρογόνωση HCOOH/HCOONa σε θερμοκρασίες 70°C,80°C και 90°C για τα δείγματα (a) 0.1% Pd @ CeO<sub>2</sub> (b) 0.25% Pd @ CeO<sub>2</sub>, (c) 0.5% Pd @ CeO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ CeO<sub>2</sub>

Οι παράμετροι της εντροπίας υπολογίζονται από διαγράμματα διαγράμματα 1 / T vs. ln k/t (Εικόνα 5-96 a<sub>2</sub>,b<sub>2</sub>,c<sub>2</sub> και d<sub>2</sub>) και βρίσκονται συνοπτικά στο Πίνακας 5-35 και Εικόνα 5-97.



Εικόνα 5-97 Θερμοδυναμικές παράμετροι για τα υλικά Pd @ CeO2

5.2.5. Εναπόθεση παλλάδιου(Pd) σε TiO<sub>2</sub> με πυρόλυση ψεκασμού φλόγας διπλής κεφαλής και παραγωγή υδρογόνου μέσω μεθανόλης/νερού

### 5.2.5.1. Περίληψη

Τα νανοϋλικά TiO<sub>2</sub> εμφανίστηκαν ως υποσχόμενοι υποψήφιοι καταλύτες για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Η ακριβής κατανόηση της δομής αυτών των καταλυτικά ενεργών θέσεων παραμένει ασαφής, καθώς και οι βασικές σχέσεις δομής-δραστικότητας που διέπουν το σχηματισμό κρυσταλλικών ελαττωμάτων, αυξημένη απορρόφηση φωτός, διαχωρισμό φορτίου και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Παρακάτω γίνεται ένας πλήρης χαρακτηρισμός με τεχνικές όπως XRF, FTIR, pXRD, XPS, Uv-Vis-DRS,Raman, EPR και ακολούθως μελετάτε η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου από νερό/μεθανόλη των διαφορετικών συγκεντρώσεων παλλαδίου στα τιτανία με τη χρήση δύο κεφαλών ως μέθοδος εναπόθεσης (Εικόνα 5-98).



Εικόνα 5-98 Πειραματική διάταζη παρασκευής Pd σε TiO2 με διπλή κεφαλή

#### 5.2.5.2. Αποτελέσματα

Το XRF επιβεβαίωσε την παρουσία στοιχειακού παλλαδίου Με την παρατήρηση των φασμάτων XRF των εκτεθειμένων σε Pd τιτανίας Παρατηρήθηκαν ισχυρές κορυφές Pd και συγκεντρώσεις τους εκφράστηκαν σε ποσοστά (%) για το Pd έναντι του TiO<sub>2</sub> ακολουθούμενη από την πρότυπη συγκέντρωση Pd και Ti αντίστοιχα (βλ. Πίνακας 5-36).

	Θεωρητική ( Pd % )	Πειραματική( Pd % )
TiO <sub>2</sub>		
0.1 % Pd @ TiO <sub>2</sub>	0.1	$0.04\pm0.01$
0.5 % Pd @ TiO <sub>2</sub>	0.5	$0.13\pm0.02$
1 % Pd @ TiO <sub>2</sub>	1	$0.26\pm0.03$
5.0 % Pd @ TiO <sub>2</sub>	5.0	$1.3\pm0.14$

Πίνακας 5-36 Ποσοτικοποίηση παλλαδίου με XRF σε Pd @ TiO<sub>2</sub> με διπλή κεφαλή



Εικόνα 5-99 ΤΕΜ για τα υλικά (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Η Εικόνα 5-99 ΤΕΜ δείχνει ότι τα νανοσωματίδια  $TiO_2$  έχουν σφαιροειδή δομή με μέσο μέγεθος κοντά στα 15 nm και έρχεται σε συμφωνία με την ανάλυση των διαγραμμάτων pXRD που παρουσίαζονται πιο κάτω. Από την άλλη τα δεδομένα στις Εικόνα 5-99d παρατηρούνται άτομα Pd κάτω του 1nm πολύ καλά στα διεσπαρμένα στη τιτανία και αυτό έρχεται σε συμφωνία και με την βιβλιογραφία σε άλλες εργασίες με την διεργασία FSP[364].



Εικόνα 5-100 pXRD διαγράμματα (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Η ανάλυση pXRD (Εικόνα 5-100) χρησιμοποιήθηκε για την αναγνώριση της σύνθεσης φάσης των δειγμάτων TiO<sub>2</sub>. Τα προφίλ περίθλασης ακτινών X του TiO<sub>2</sub> διεξήχθησαν σε μορφή σκόνης και παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-100.Τα pXRD των  $TiO_2$ , 0.1% Pd @  $TiO_2$ , 0.5% Pd @  $TiO_2$ , 1% Pd @  $TiO_2$  και 5,0 % Pd @  $TiO_2$  σε φάσεις ανατάσης και ρουτιλίου σε αναλογία 90/10 σε όλες τις περιπτώσεις. Στην Εικόνα 5-100, τα διαγράμματα pXRD εμφάνισαν ισχυρές κορυφές περιθλάσεως στους 25 ° και 48 °, υποδεικνύοντας TiO<sub>2</sub> στη φάση ανατάσης ενώ η φάση ρουτιλίου του TiO<sub>2</sub> εμφάνιζει ισχυρές κορυφές περίθλασης στους 27 °, 36 ° και 55 °

Ακολούθως εφαρμόζοντας της εξίσωση του Scherrer υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη των δειγμάτων  $TiO_2$ , 0.1% Pd @  $TiO_2$ , 0.5% Pd @  $TiO_2$ , 1% Pd @  $TiO_2$  και 5,0% Pd @  $TiO_2$ . Το μέγεθος κρυσταλλίτη της τιτανίας σε όλες της περιπτώσεις ήταν 17 nm, 12 nm,14.6 nm, 15.4 nm και 13.3 nm για τα  $TiO_2$ , 0.1% Pd @  $TiO_2$ , 0.5% Pd @  $TiO_2$ , 1% Pd @  $TiO_2$  και 5,0% Pd @  $TiO_2$  αντίστοιχα. Ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι σε καμία τον περιπτώσεων εναπόθεσης παλλαδίου στα τιτανία δεν εμφανίστηκε παλλάδιο και ο λόγος είναι στην μετάπτωση των μετάλλων από τα όρια των νάνοδιαστάσεων στα όρια των νανοπλειάδων



Εικόνα 5-101 (A)Uv-Vis- DRS φάσματα (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>(B) Έμμεσο ενεργειακό χάσμα ανάλυση Kubelka-Munk(α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Η φασματοσκοπία Uv-Vis DRS χρησιμοποιήθηκε για να βρεθεί το ενεργειακό χάσμα των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων Pd σε TiO<sub>2</sub>. Το Εικόνα 5-101(A) δείχνει τα φάσματα απορρόφησης Uv-Vis των νανοσωματιδίων Pd σε TiO<sub>2</sub> με διαφορετική ποσότητα παλλάδιου από 0.1-5%. Το ενεργειακό χάσμα (Eg) υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 5.37:

$$ahv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$
Εξίσωση 5.37

όπου hv είναι η ενέργεια προσπίπτοντων φωτονίων, και Α είναι μια σταθερά.

Η απότομη μείωση του φάσματος της οπτικής απορρόφησης οφείλεται στη μετάβαση του ενεργειακού χάσματος και η μακρά ουρά προκαλείται πιθανώς από ελαττώματα πλέγματος, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου [473].

Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  με εναπόθεση διαφορετικών συγκεντρώσεων Pd (Εικόνα 5-101(B)) υπολογίζεται από το γράφημα του hv έναντι του (ahv) <sup>1/2</sup> για τον συντελεστή απορρόφησης α. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα Eg.

Το ενεργειακό χάσμα. των νανοσωματιδίων προσδιορίζεται ως 2.9 eV, 2.6 eV, 2.4 eV, 2.3 eV και 2.2 eV για TiO<sub>2</sub>, 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub>, 0. 5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και 5% Pd @ TiO<sub>2</sub> αντιστοίχως από την αύξηση από τα 400 nm, αντίστοιχα, λόγω της προθήκης του παλλαδίου[474].



Εικόνα 5-102 Ανάλυση επιφάνειας(BET) και ανάλυση πόρων για τα νανοσωματίδια (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Η ανάλυση επιφάνειας BET (Εικόνα 5-102) χρησιμοποιήθηκε για να καθοριστεί η επιφάνεια, και η μέση διάμετρο πόρων των υλικών Pd σε TiO<sub>2</sub> με τη χρήση δύο κεφαλών. Από την ανάλυση επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> ,0.1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> , 0.5 % Pd @ TiO<sub>2</sub> ,1.0 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και 5.0 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και έχουν μέση διάμετρο πόρων 1.46 nm, 1.46 nm ,1.76 nm ,1.46 nm και 1.56 nm αντίστοιχα . Επίσης, η επιφάνεια για των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> είναι 80 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup>, 68 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> ,72m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> ,74 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> και 76 m<sup>2</sup> gr<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Το μέγεθος d σε nm μπορεί να υπολογιστεί με την εξίσωσή 5.38:

$$d = \frac{6000}{S_{BET}*\rho}$$
 Εξίσωση 5.38

Όπου ρείναι η θεωρητική πυκνότητα των σωματιδίων της τιτανίας 4.23 g cm<sup>-3</sup> και S<sub>BET</sub> είναι η πειραματική επιφάνεια του σωματιδίου .

To μέγεθος που υπολογίστηκε για τα σωματίδια  $\text{TiO}_2$ , 0.1 % Pd @  $\text{TiO}_2$ , 0.5 % Pd @  $\text{TiO}_2$ , 1.0 % Pd @  $\text{TiO}_2$  και 5.0 % Pd @  $\text{TiO}_2$  είναι 17.7 nm, 20 nm,19.7 nm,19.2 nm και 18.6 nm αντίστοιχα.



Εικόνα 5-103 Φάσματα Raman για (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>

Το Εικόνα 5-103 αντιπροσωπεύει τα φάσματα Raman για το TiO<sub>2</sub>, υπάρχουν πέντε ενεργές μορφές Raman (Eg<sub>A</sub> + B<sub>1g</sub> + A<sub>1g</sub>) με συχνότητες στα 144,4, 196, 396, 515 και 633 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά οφείλονται σε λειτουργίες ενεργού Raman της φάσης ανατάσης του TiO<sub>2</sub>. Η φάση ρουτιλίου των νανοσωματιδίων επιβεβαιώθηκε από επιπρόσθετα χαρακτηριστικά Raman στα 251 cm<sup>-1</sup>,445 cm<sup>-1</sup> και 612 cm<sup>-1</sup> (χαρακτηριστικά Raman της φάσης ρουτιλίου). Η μετατόπιση και η διεύρυνση των κορυφών των νανοσωματιδίων Raman δείχνουν ότι η αρχική συμμετρία της επιφάνειας του πλέγματος TiO<sub>2</sub> διαταράσσεται λόγω της προσθήκης Pd στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> η διεύρυνση μεγαλώνει όσο γίνεται προσθήκη παλλαδίου [442,528,529].



Εικόνα 5-104 Φάσματα FT-IR του (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>

Η Εικόνα 5-104 αντιπροσωπεύει το φάσμα FT-IR των υλικών TiO<sub>2</sub>, 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub>, 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>, οι ζώνες εμφανίστηκαν στα 3415-2360 cm<sup>-1</sup> και δείχνουν τη δόνηση κάμψης των μορίων -OH[529]. Επίσης, η ζώνη 1635 cm<sup>-1</sup>, η οποία υποδηλώνει ότι ο Η-δεσμός σχηματίστηκε στην προσρόφηση του H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια πάνω σε TiO<sub>2</sub> και TiO<sub>2-x</sub> [529]. Η κορυφή γύρω στα 638-521 cm<sup>-1</sup> δείχνει τις δόσεις κάμψης των T-O-Ti. Οι ζώνες FT-IR στην περιοχή 516 cm<sup>-1</sup> και 417 cm<sup>-1</sup> αντιπροσωπεύουν φάση ανατάση και ρουτιλίου, αντίστοιχα.

Από την άλλη πλευρά, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αλληλεπιδράσεις του υλικού θα είναι πάντα μέσα από την επιφάνεια του υλικού άλλη χαρακτηρισμοί που χρησιμοποιούνται είναι με XPS και EPR. Αυτοί οι προσδιορισμοί επέτρεψαν τον προσδιορισμό των καταστάσεων οξείδωσης του τιτανίου στην επιφάνεια TiO<sub>2</sub> μετά την προσθήκη παλλαδίου και ακόμα να προσδιοριστεί η κατάσταση οξείδωσης του παλλαδίου όταν αλληλεπιδρά με την επιφάνεια TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-104).



Егко́va 5-105 Фа́брата XPS Ti 2p тоv (a) 0.1% Pd @ TiO2 (b) 0.5% Pd @ TiO2 (c), 1 % Pd @ TiO2 каг (d) 5,0 % Pd @ TiO2

Όπως εκτιμήθηκε από τα φάσματα XPS στην Εικόνα 5-105a, b,c και d, οι χαρακτηριστικές οι ενέργειες δέσμευσης Ti 2p3 / 2 και 2p1/2 που παρατηρήθηκαν για τα Pd σε TiO<sub>2</sub>. Στις ενέργειες δέσμευσης (BE) ~458 και 463.4 eV (Εικόνα 5-105). Οι ενέργειες δέσμευσης που υποδεικνύονται δείχνουν ότι το μεγαλύτερο μέρος του τιτανίου στην επιφάνεια αυτή εμφανίζεται ως Ti<sup>4+</sup> σε οκταεδρικό συντονισμό. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε σε κάποιο ποσοστό εναπόθεσης Pd κάποια τιτανία ως Ti<sup>3+</sup> σε τετραεδρικό συντονισμό (ενέργεια δέσμευσης 457 και 462,4 eV, και η οποία σχετίζεται και με την παρουσία ύδατος ή υδροξυλίων που απορροφώνται στην επιφάνεια του υλικού).



Εικόνα 5-106 Φάσματα XPS O1s του (α) 0.1% Pd @ TiO2 (b) 0.5% Pd @ TiO2 (c), 1 % Pd @ TiO2 και (d) 5,0 % Pd @ TiO2

Τα αποτελέσματα για τις ενέργειες δέσμευσης που ελήφθησαν για τα O1s (Εικόνα 5-106), παρουσιάζουν τρία διαφορετικά συστατικά και παρατηρήθηκαν στις ενέργειες δέσμευσης 529-530 eV και 532eV, που αντιστοιχούν στο οξυγόνο που συνδέεται με το Ti οξείδιο και OH ομάδες συνδεδεμένες με Ti στην επιφάνεια αντίστοιχα. Ενώ το δείγμα με ποσοστό 5% σε παλλάδιο εμφανίζει μια ενέργεια δέσμευσης στα 533.7 eV που είναι οξυγόνο που προσροφάτε στο τιτάνιο[483].Ακόμα στο 1% ποσοστό παλλαδίου παρατηρήται μόνο ενέργεια δέσμευσης που αντιστοιχεί σε οξυγόνο που συνδέεται με το Ti.



Εικόνα 5-107 Φάσματα XPS Pd 3d του (α) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (b) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c), 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>(e) ποσοστά ειδών παλλαδίου σε σχέση με τα ποσοστά ειδών τιτανίας

Η Εικόνα 5-107 δείχνει φάσματα XPS για το 0,1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107 a), 0,5 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107b), 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107 c) και 5 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107 d). Και στα δύο φάσματα XPS, οι κορυφές με ενέργεια δέσμευσης 335.48 και 340.68 eV αντιστοιχούν στις διεγέρσεις Pd3d 5 / 2 και Pd 3d 3 / 2, αντίστοιχα..

Το φάσμα στη περίπτωση 0.1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107a,b) η ανάλυση που έγινε μπορεί να αποδοθεί σε δύο είδη το Pd με ενέργεια δέσμευσης 335 eV και το Pd-O με ενέργεια δέσμευσης 336.4 eV.To Pd-O, μπορούν να αποδοθούν σε άτομα Pd που συντονίζονται στα άτομα Ο του TiO<sub>2</sub>. Έτσι, τα σωματίδια Pd συνδέονται με τα άτομα Ο των τμημάτων του τιτανίου, και τελικός σχηματίζουν δεσμούς Pd -O. Από τη άλλη το φάσμα 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107c) και 5 % Pd @ TiO<sub>2</sub> (Εικόνα 5-107d) η ανάλυση που έγινε μπορεί να αποδοθεί σε ένα είδος το Pd με ενέργεια δέσμευσης 335 eV



Εικόνα 5-108 Φάσματα XPS για C1s του (α) 0.1% Pd @ TiO2 (b) 0.5% Pd @ TiO2 (c), 1 % Pd @ TiO2 και (d) 5,0 % Pd @ TiO2

Στην ανάλυση των φασμάτων C1s σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε με δύο καμπύλες Gaussian-Lorentzian, οι οποίες αντιστοιχούν στην δέσμευση του sp2 άνθρακα (sp2C), και τη δέσμευση του sp3 άνθρακα (sp3C)[484,485]. Στην περίπτωση του δείγματος 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub>(Εικόνα 5-108c), εκτός από τα του sp2 άνθρακα και τη δέσμευση του sp3 άνθρακα υπάρχει και άνθρακας σε ενέργεια δέσμευση 282.5 eV που είναι είδη CO ή CO<sub>2</sub> μπορεί να εμφανιστούν από την έκθεση του δείγματος στην ατμόσφαιρα.

Συνοπτικά στην Εικόνα 5-107e παρατηρείται ότι η τιτανία παραμένει σε Ti<sup>4+</sup> ακόμα και μετά την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων παλλαδίου. Όμως το παλλάδιο φαίνεται σε

μεγάλες συγκεντρώσεις να είναι  $Pd^0$  ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις φαίνεται αυτό να αλληλεπιδρά με την τιτανία και να σχηματίζεται PdO σε ποσοστό 0,22% και 0,30% σε σχέση με το  $Pd^0$  για τα υλικά 0,1% και 0,5% σε τιτανία αντίστοιχα.



Εικόνα 5-109 Φάσματα ΕΡR σε σκόνη (α) TiO<sub>2</sub>, (b) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα 5-109 δείχνει τα φάσματα EPR του  $TiO_2$  και μετά από την εναπόθεση διαφόρων συγκεντρώσεων παλλαδίου επί του τιτανίου. Ταυτόχρονα με την εναπόθεση, δύο νέα είδη παρατηρούνται σε  $g_{II} = 2,361$  και  $g_{II} = 2,230$  που αποδίδονται σε  $Pd^I$  που αλληλεπιδρούν με το  $TiO_2$ .

Στο δείγμα με 5% Pd μετά την υψηλή φόρτιση του παλλαδίου, μεγάλο μέρος του ανταλλασσόμενου παλλαδίου παραμένει στη διαμαγνητική κατάσταση Pd<sup>II</sup> σε g<sub>II</sub> = 2,051 ενώ το g<sub>II</sub> = 2,361 φαίνεται να αυξάνεται και αυτό και είναι ανάλογο με την εναπόθεση του παλλαδιου.

Η Εικόνα 5.106A παρουσιάζει τα φάσματα EPR καταγράφηκαν υπό ακτινοβολία πλήρους φως UV-VIS ( $\lambda$ > 190-1100 nm) αφαιρώντας τα υπό σκοτάδι φάσματα. Τα φάσματα EPR με τιμές g g = 2.02 και g = 2.008 οφειλόταν σε θέσεις παγίδευσης επιφανειακών οπών. Το σήμα στο g $\perp$  = 1.970, g// = 1.9482, αντιστοιχεί στην επιφάνεια Ti<sup>3+</sup>. Επίσης, το σήμα g = 1,99 έχει συστατικά του τανυστή g ταυτόσημα με εκείνα του υδατικού Ti (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> σε παγωμένο διάλυμα.



Εικόνα 5-110 Φάσματα ΕΡR του (α) σκόνης υπο φωτισμό και (b) και με τη παρουσία ισοπροπανόλης υπο φωτισμό για δείγματα (a) TiO<sub>2</sub>, (b0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (d) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και e) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Επίσης, η Εικόνα 5-110b δείχνει ένα φάσμα EPR που καταγράφηκε υπό φως UV-VIS παρουσία ενός θυσιαστή οπών (στην περίπτωση αυτή, 2-ίσοπροπανόλης). Το σήμα g = 2.035 και g = 2.014, αντιστοιχούσε στον σχηματισμό ριζών παγιδευμένων οπών στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> και που αντιστοιχεί στο Ti<sup>4</sup> +-O<sub>2</sub>-Ti<sup>4+</sup>. Τα φαρδιά σήματα EPR είναι χαρακτηριστικά Ti<sup>3+</sup> και χαρακτηρίζουν τα πλέγματα των ηλεκτρονίων, λόγω του σαφώς καθορισμένου τοπικού περιβάλλοντος στο πλέγμα TiO<sub>2</sub>, με g = 1,97 και g = 1,94 και αυτό παρατηρείται ότι μειώνεται με την προσθήκη του παλλαδίου στην επιφάνεια του τιτανίου. Επίσης, και στην Εικόνα 5-110A και στην Εικόνα 5-110B για το σήμα το g = 2.059 μπορεί να σχετίζεται με προσροφημένα μόρια οζυγόνου επειδή δεν μπορούσε να παρατηρηθεί ως επί το πλείστων χωρίς την προσθήκη αέρα. Στη συνέχεια, αναθέσαμε στο O<sub>2</sub><sup>-</sup>, επειδή οι τιμές g των O<sup>2-</sup> ριζών που παράγονται σε ZnO και ζεόλιθο αναφέρθηκαν ότι είναι 2,05 και 2,057 αντίστοιχα.

Η εξέλιξη του φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub> από νερό / μεθανόλη από της διάφορες συγκεντρώσεις Pd σε TiO<sub>2</sub> με διαφορετικές αναλογίες παλλαδίου που έγινε με διπλή κεφαλή. Η Εικόνα 5-111 δείχνει ότι ο ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> άλλαξε με την αναλογία του ποσοστού του παλλαδίου στην επιφάνεια και ο ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> του υλικού 1.3 % Pd ήταν μεγαλύτερος από εκείνον του 0.04 % Pd. Ιδιαίτερα, η συνολική φωτοκαταλυτική δραστικότητα σχετίζεται περισσότερο άμεσα με την εναπόθεση παλλαδίου στην επιφάνεια και όχι στην περιεκτικότητα σε ανατάση-ρουτίλιο του καταλύτη αφού παραμένει ο ίδιος σε όλα τα υλικά. Ο ρυθμός παραγωγής του H<sub>2</sub> αυξήθηκε με την περιεκτικότητα σε παλλάδιο από 1.3 % Pd σε TíO<sub>2</sub>> 0.26 % Pd σε TíO<sub>2</sub>>0.13 % Pd σε TíO<sub>2</sub>>0.04 % Pd σε TíO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5-111 Φωτοκαταλυτική παραγωγή Η<sub>2</sub> από μεθανόλη /νερό για τα (α) 0.1% Pd @ TiO<sub>2</sub>, (b) 0.5% Pd @ TiO<sub>2</sub> (c) 1 % Pd @ TiO<sub>2</sub> και (d) 5,0 % Pd @ TiO<sub>2</sub>

Στην εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H<sub>2</sub>, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταφερθούν σε νανοσωματίδια Pd των καταλυτών TiO<sub>2</sub> που έχουν φορτωθεί με Pd Αυτό ενισχύει την αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας 1% Pd και TiO<sub>2</sub> καθώς και η μεταφορά επιμέρους ηλεκτρονίων από την επιφάνεια και τον h<sup>+</sup> / e<sup>-</sup> διαχωρισμό, με αποτέλεσμα την πιο αποτελεσματική φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού/μεθανόλης για την εξέλιξη της παραγωγής H<sub>2</sub>.

Συμπεράσματα

## 6. Συμπεράσματα

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στόχευε στη βελτιστοποίηση της διεργασίας πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (FSP) και παρασκευή ετεροδημένων καταλυτικών νανουλικών {M<sup>0</sup>: AOx}. {μετάλλου, M<sup>0</sup>}:{οξειδίου, AOx}. Ακολούθως επιλεγμένοι από τους παρασκευασθέντες νανοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για καταλυτικές/φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Έμφαση δόθηκε στην κατανόηση και σύνδεση των μεθόδων παρασκευής των ετεροδομών με τη χρήση FSP μιας και δύο κεφαλών, με τα φυσικοχημικά και καταλυτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανουλικών. Μελετήθηκαν ως AOx=TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ως M<sup>0</sup>=Au, Ag, Pd, Pt.

Στις περισσότερες εφαρμογές που μελετήθηκαν, στις ετεροδομές  $\{M^0: AOx\}$  αναλύθηκε ο κεντρικός ρόλος των  $\{$ Strong Metal-Support Interactions, SMSI $\}$  δηλ. η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ οξειδίου π.χ. του TiO<sub>2</sub> και της CeO<sub>2</sub> που δρούσε ως υπόστρωμα, με το μεταλλικό σωματίδιο  $M^0$ , που εναποτίθεται σε αυτό. Οι SMSI βρέθηκε ότι επηρεάζουν τα επίπεδα Fermi και το ενεργειακό χάσμα για όλα τα φωτοκαταλυτικά υλικά, όπως επιβεβαιώθηκε με της τεχνικές XPS,EPR, Uv-Vis-DRS,RAMAN,pXRD, και FTIR.

Με χρήση XRF έγινε συστηματική μελέτη του ποσοστού του μετάλλου M<sup>0</sup> που εναποτίθεται σε ετεροδομές {M<sup>0</sup>: AOx}. Οταν η παρασκευή γίνεται με FSP μίας-κεφαλής (Single-Nozzle FSP) βρέθηκε ότι το {θεωρητικά υπολογισμένο κατά βάρος ποσοστό του μετάλλου που εναποτίθεται στο υπόστρωμα, Θεωρητικό κβ M} έρχεται σε συμφωνία με το {πειραματικά προσδιοριζόμενο κβ. % του μετάλλου που εναποτίθεται στο υπόστρωμα, Πειραματικό κβ. M}.

Single-Nozzle FSP → [Θεωρητικό κβ M] ~ [Πειραματικό κβ M]

Οταν η παρασκευή γίνεται με FSP δύο-κεφαλών (Double-Nozzle FSP) βρέθηκε ότι το {θεωρητικά υπολογιζόμενο κατά βάρος ποσοστό του μετάλλου που εναποτίθεται στο υπόστρωμα} αποκλίνει σημαντικά από {πειραματικά προσδιοριζόμενο κβ. % του μετάλλου που εναποτίθεται στο υπόστρωμα}.

Double-Nozzle FSP → [Θεωρητικό κβ M] >> [Πειραματικό κβ M]

[Πειραματικό κ<br/>β M] /[Θεωρητικό κβ M] ~1/2 για [Θεωρητικό κβ M]<1%

[Πειραματικό κβ M] /[Θεωρητικό κβ M] ~1/5 για [Θεωρητικό κβ M]>3%

Στα διαγράμματα pXRD παρατηρήθηκε πολύ καλά κρυσταλλωμένα νανοσωματίδια σε όλες τις περιπτώσεις παρασκευής ακόμα και μετά τη προσθήκη μετάλλου στο υπόστρωμα. Με φασματοσκοπίες XPS και EPR αποδείχθηκε η ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου με υλικό υποστήριξης και αυτό γιατί το υλικό υποστήριξης μετάβαλε την οξειδωτική του κατάσταση όπως και το μέταλλο όταν έρχονταν σε επαφή μετά την εναπόθεση. Με φασματοσκοπία Raman βρέθηκε η διατάραξη της επιφάνειας του υποστρώματος όταν αυξανόταν η προσθήκη μετάλλου στη επιφάνεια.

Τα δεδομένα ΤΕΜ δείχνουν ότι στην πλειοψηφία των ετεροδομών  $\{M^0: AOx\}$ που μελετήθηκαν, η τεχνολογία FSP επιτυγχάνει πολύ καλή νανοδιασπορά του μετάλλου  $M^0$  στο οξείδιο AOx. Εξαίρεση αποτελεί η μη ικανότητα του Au να σχηματίσει καλά διασπαρμένα νανοσωματίδια σε TiO<sub>2</sub>. Αυτό αποδίδεται στην χαμηλή θερμοκρασία Tamman του Au που οδηγεί κατά προτίμηση στην συσσωμάτωση των σωμματιδίων Au προς μεγάλα νανοσωματίδια 5-20nm. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο φαινόμενο αυτό δεν παίζει κάποιο ρόλο η πρόδρομη ένωση του Au, μιας και με διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις Au οι εικόνες ΤΕΜ παρουσιάζουν την ίδια συσσωμάτωση των Au.

Η καταλυτική αξιολόγηση των νανοετεροδομών περιελάμβανε τρείς τύπους κατάλυσης

[α] Επιφανειακή αναγωγική κατάλυση=καταλυτική αναγωγή 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου όπου έγινε και θερμοδυναμική μελέτη

[β] Επιφανειακή κατάλυση αφυδρογόνωσης ΗCOOH=παραγωγή υδρογόνου από αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου έγινε και θερμοδυναμική μελέτη

[γ] Φωτοκατάλυση=φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση διαλύματος μεθανόλης/νερού.

Ο κάθε τύπος από αυτές τις καταλυτικές διεργασίες δίνει έμφαση σε διαφορετικές ιδιότητες των καταλυτών. Ετσι η συγκριτική μελέτη των νανακαταλυτών {M<sup>0</sup>: AOx} σε διαφορετικού τύπου καταλύσεις που γίνεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, επέτρεψε την βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων. Τονίζεται οτι στη βιβλιογραφία της διεργασίας πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας δεν υπάρχουν εργασίες για θερμοδυναμική μελέτη για καταλυτική αναγωγή 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση NaBH4 ούτε και στην αφυδρογόνωση του μυρμηκικού οξέος για παραγωγή υδρογόνου. Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος σύγκρισης με τη βιβλιογραφία, μιας και υπάρχουν αξιόπιστα βιβλιογραφικά δεδομένα για ορισμένους από τους νανακαταλύτες {M<sup>0</sup>: AOx} της παρούσας διατριβής.

Μελλοντικές εργασίες που θα μπορούσαν να γίνουν με την διεργασία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας βασίζονται στην εξέλιξη του τρόπου παρασκευής των ετεροδομών και στο πεδίο εφαρμογής. Αρχικά τα οξείδια CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρουσιάστηκαν στη παρούσα διδακτορική διατριβή θα μπορούσαν να γίνουν σε υποξειδικές δομές, που αυτό θα είχε μεταβολή του ενεργειακού χάσματος σε ορατό μήκος κύματος. Επίσης θα μπορούσε να γίνει παραγωγή μεικτών μεταλλικών νανοσωματιδίων για περεταίρω βελτιστοποίηση των SMSI.

Συμπερασματικά, η Διδακτορική Διατριβή παρέχει μία μεθοδολογική βάση για την διεργασία πυρόλυσης ψεκασμού φλόγας (FSP) μίας-κεφαλής (Single-Nozzle FSP) και δύο κεφαλών (Double-Nozzle FSP) για παρασκευή ετεροδομημένων νανοσωματιδίων. Οι αναπτυχθείσες μεθοδολογίες SN-FSP και DN-FSP μπορούν άμεσα να εφαρμοσθούν σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας ετεροδομών, με εφαρμογές τόσο στην ενέργεια όσο και στην απορρύπανση.

# Βιβλιογραφία

## 7. Βιβλιογραφία

- J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, Beilstein J. Nanotechnol. 9 (2018) 1050–1074. https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98.
- [2] D.R. Boverhof, C.M. Bramante, J.H. Butala, S.F. Clancy, M. Lafranconi, J. West, S.C. Gordon, Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations, Regulatory Toxicology and Pharmacology. 73 (2015) 137–150. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.06.001.
- [3] U.S. Food, D. Administration, others, Considering whether an FDA-regulated product involves the application of nanotechnology, 2011.
- [4] E. Bleeker, F. Cassee, R. Geertsma, W. de Jong, E. Heugens, M. Koers-Jacquemijns, D. van De Meent, A. Oomen, J. Popma, A. Rietveld, others, Interpretation and implications of the European Commission's definition on nanomaterials, (2012).
- [5] B.S.I. Staff, Nanoparticles. Vocabulary, B S I Standards, 1911. https://books.google.gr/books?id=MpMHywAACAAJ.
- [6] S. Raj, U. Sumod, S. Jose, M. Sabitha, Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges, J Pharm Bioall Sci. 4 (2012) 186. https://doi.org/10.4103/0975-7406.99016.
- [7] S. Sundarrajan, S. Ramakrishna, The use of nanomaterials in smart protective clothing, in: Smart Textiles for Protection, Elsevier, 2013: pp. 127–147. https://doi.org/10.1533/9780857097620.1.127.
- [8] Organisation for Economic Co-operation and Development, ed., Nanotechnology and tyres: greening industry and transport, OECD, Paris, 2014.
- [9] N.A.C. Lah, M.N.M. Zubir, M.A. Samykano, Engineered Nanomaterial in Electronics and Electrical Industries, in: Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Elsevier, 2018: pp. 324–364. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00021-3.
- [10] S. Chen, Q. Zhang, Y. Hou, J. Zhang, X.-J. Liang, Nanomaterials in medicine and pharmaceuticals: nanoscale materials developed with less toxicity and more efficacy, European Journal of Nanomedicine. 5 (2013). https://doi.org/10.1515/ejnm-2013-0003.
- [11] M. Palombo, M. Deshmukh, D. Myers, J. Gao, Z. Szekely, P.J. Sinko, Pharmaceutical and Toxicological Properties of Engineered Nanomaterials for Drug Delivery, Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 54 (2014) 581–598. https://doi.org/10.1146/annurev-pharmtox-010611-134615.
- [12] A. Chen, S. Chatterjee, Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 5425. https://doi.org/10.1039/c3cs35518g.
- [13] H. Hosono, Nanomaterials: from research to applications, Elsevier, Amsterdam; Boston; London, 2006. http://www.dawsonera.com/depp/reader/protected/external/AbstractView/S9780080463902 (accessed November 2, 2019).
- [14] M. Zhu, G. Nie, H. Meng, T. Xia, A. Nel, Y. Zhao, Physicochemical Properties Determine Nanomaterial Cellular Uptake, Transport, and Fate, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 622–631. https://doi.org/10.1021/ar300031y.
- [15] M. Baalousha, Effect of nanomaterial and media physicochemical properties on nanomaterial aggregation kinetics, NanoImpact. 6 (2017) 55–68. https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.10.005.
- [16] C.C. Yang, Y.-W. Mai, Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials, Materials Science and Engineering: R: Reports. 79 (2014) 1–40. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001.
- [17] K. Gajanan, S.N. Tijare, Applications of nanomaterials, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 1093–1096. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.187.
- [18] G. Adlakha-Hutcheon, R. Khaydarov, R. Korenstein, R. Varma, A. Vaseashta, H. Stamm, M. Abdel-Mottaleb, Nanomaterials, Nanotechnology: Applications, Consumer Products, and Benefits, in: I. Linkov, J. Steevens (Eds.), Nanomaterials: Risks and Benefits, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009: pp. 195–207. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9491-0\_14.
- [19] P.N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, A. Barhoum, Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market, in: Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures, Elsevier, 2018: pp. 341–384. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9.
- [20] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, P. Vergnon, Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation, Journal of Colloid and Interface Science. 39 (1972) 79–89. https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90144-0.
- [21] L. Liu, A. Corma, Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles, Chem. Rev. 118 (2018) 4981–5079. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [22] T.S. Rodrigues, A.G.M. da Silva, P.H.C. Camargo, Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 5857–5874. https://doi.org/10.1039/C9TA00074G.
- [23] D. Brabazon, Nanostructured Materials, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016: p. B9780128035818041000. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04103-5.

- [24] R.W. Siegel, Nanostructured materials -mind over matter-, Nanostructured Materials. 3 (1993) 1–18. https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90058-J.
- [25] R.W. Siegel, World Technology Evaluation Center, eds., WTEC panel on nanostructure science and technology: R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices: final report, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston, 1999.
- [26] I. Paulowicz, V. Hrkac, S. Kaps, V. Cretu, O. Lupan, T. Braniste, V. Duppel, I. Tiginyanu, L. Kienle, R. Adelung, Y.K. Mishra, Three-Dimensional SnO 2 Nanowire Networks for Multifunctional Applications: From High-Temperature Stretchable Ceramics to Ultraresponsive Sensors, Adv. Electron. Mater. 1 (2015) 1500081. https://doi.org/10.1002/aelm.201500081.
- [27] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, Thin Solid Films. 361–362 (2000) 527–532. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [28] A.D. Franklin, Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications, Science. 349 (2015) aab2750–aab2750. https://doi.org/10.1126/science.aab2750.
- [29] A.O. Ivanov, O.B. Kuznetsova, Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations, Phys. Rev. E. 64 (2001) 041405. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.041405.
- [30] R. Hilzinger, W. Rodewald, Magnetic materials: fundamentals, products, properties, and applications, Publicis; VAC, VACUUMSCHMELZE, Erlangen : Hanau, Germany, 2013.
- [31] K. Fujiwara, U. Müller, S.E. Pratsinis, Pd Subnano-Clusters on TiO2 for Solar-Light Removal of NO, ACS Catalysis. 6 (2016) 1887–1893. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02685.
- [32] M. Flytzani-Stephanopoulos, B.C. Gates, Atomically dispersed supported metal catalysts, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 3 (2012) 545–574.
- [33] M. Yang, L.F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, Atomically Dispersed Au–(OH)x Species Bound on Titania Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction, Journal of the American Chemical Society. 135 (2013) 3768–3771. https://doi.org/10.1021/ja312646d.
- [34] M. Yang, S. Li, Y. Wang, J.A. Herron, Y. Xu, L.F. Allard, S. Lee, J. Huang, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, Catalytically active Au-O(OH)<em>x</em>- species stabilized by alkali ions on zeolites and mesoporous oxides, Science. 346 (2014) 1498–1501. https://doi.org/10.1126/science.1260526.
- [35] E. Yoo, T. Okada, T. Akita, M. Kohyama, I. Honma, J. Nakamura, Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources. 196 (2011) 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.024.
- [36] D.T. Whipple, R.S. Jayashree, D. Egas, N. Alonso-Vante, P.J.A. Kenis, Ruthenium cluster-like chalcogenide as a methanol tolerant cathode catalyst in air-breathing laminar flow fuel cells, Electrochimica Acta. 54 (2009) 4384–4388. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.013.
- [37] A.N. Lai, D. Guo, C.X. Lin, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, M.L. Ye, Q.L. Liu, Enhanced performance of anion exchange membranes via crosslinking of ion cluster regions for fuel cells, Journal of Power Sources. 327 (2016) 56–66. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.043.
- [38] X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, Enantioselective hydrogenation of pyruvates over polymer-stabilized and supported platinum nanoclusters, Tetrahedron. 55 (1999) 7787–7804. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00415-9.
- [39] L.F. Reyes, A. Hoel, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, C.G. Granqvist, Gas sensor response of pure and activated WO3 nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition, Sensors and Actuators B: Chemical. 117 (2006) 128–134. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.11.008.
- [40] J. Kemmler, S.O. Schopf, L. M\u00e4dler, N. Barsan, U. Weimar, New Process Technologies for the Deposition of Semiconducting Metal Oxide Nanoparticles for Sensing, Procedia Engineering. 87 (2014) 24–27. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.257.
- [41] A. Débart, A.J. Paterson, J. Bao, P.G. Bruce, α-MnO2 Nanowires: A Catalyst for the O2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 4521–4524. https://doi.org/10.1002/anie.200705648.
- [42] W.-J. Li, Z.-W. Fu, Nanostructured WO3 thin film as a new anode material for lithium-ion batteries, Applied Surface Science. 256 (2010) 2447–2452. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.085.
- [43] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss, Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics, Nature Nanotech. 9 (2014) 19–32. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.271.
- [44] Z. Zhou, W. Xiao, X. Shi, B. Ding, Q. Wang, Y. Zhan, H. Deng, Y. Du, Pore volume and distribution regulation of highly nanoporous titanium dioxide nanofibers and their photovoltaic properties, Journal of Colloid and Interface Science. 490 (2017) 74–83. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.035.
- [45] Y.B. Pottathara, Nanomaterials synthesis: design, fabrication and applications, 2019.
- [46] J. Yao, M. Yang, Y. Duan, Chemistry, Biology, and Medicine of Fluorescent Nanomaterials and Related Systems: New Insights into Biosensing, Bioimaging, Genomics, Diagnostics, and Therapy, Chem. Rev. 114 (2014) 6130–6178. https://doi.org/10.1021/cr200359p.
- [47] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in: Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Elsevier, 2018: pp. 121–139. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [48] C. Xiang, Y. Yang, R.M. Penner, Cheating the diffraction limit: electrodeposited nanowires patterned by photolithography, Chem. Commun. (2009) 859. https://doi.org/10.1039/b815603d.

- [49] S. Hong, H. Lee, J. Yeo, S.H. Ko, Digital selective laser methods for nanomaterials: From synthesis to processing, Nano Today. 11 (2016) 547–564. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.007.
- [50] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, Preparation of "amorphous" Ni 6 0 Nb 4 0 by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1017–1019. https://doi.org/10.1063/1.94213.
- [51] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics, J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 5599–5611. https://doi.org/10.1021/jp010657m.
- [52] D. Vollath, Plasma synthesis of nanopowders, J Nanopart Res. 10 (2008) 39–57. https://doi.org/10.1007/s11051-008-9427-7.
- [53] M. Grzelczak, J. Vermant, E.M. Furst, L.M. Liz-Marzán, Directed Self-Assembly of Nanoparticles, ACS Nano. 4 (2010) 3591–3605. https://doi.org/10.1021/nn100869j.
- [54] S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis, C.E. Fowler, N.H. Mendelson, S.D. Sims, D. Walsh, N.T. Whilton, Sol–Gel Synthesis of Organized Matter, Chem. Mater. 9 (1997) 2300–2310. https://doi.org/10.1021/cm970274u.
- [55] M.T. Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 8 (2003) 127–133. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4.
- [56] W.Y. Teoh, R. Amal, L. M\u00e4dler, Flame spray pyrolysis: an enabling technology for nanoparticles design and fabrication, Nanoscale. 2 (2010) 1324–1347.
- [57] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, D. Pratap Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, NN. 2 (2012) 22–48. https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01.
- [58] S.E. Pratsinis, Flame aerosol synthesis of ceramic powders, Progress in Energy and Combustion Science. 24 (1998) 197– 219. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2.
- [59] G.D. ULRICH, Flame synthesis of fine particles, Chem. Eng. News. 62 (1984) 22–29. https://ci.nii.ac.jp/naid/80002092969/en/.
- [60] M.S. Wooldridge, Gas-phase combustion synthesis of particles, Progress in Energy and Combustion Science. 24 (1998) 63–87. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00024-5.
- [61] K. Wegner, S.E. Pratsinis, Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors, Chemical Engineering Science. 58 (2003) 4581–4589. https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.07.010.
- [62] K. Wegner, S.E. Pratsinis, Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors, Powder Technology. 150 (2005) 117–122. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.11.022.
- [63] W.J. Stark, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame Made Titania/Silica Epoxidation Catalysts, Journal of Catalysis. 203 (2001) 516–524. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3365.
- [64] P.F. Miquel, C.-H. Hung, J.L. Katz, Formation of V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> -based mixed oxides in flames, J. Mater. Res. 8 (1993) 2404– 2413. https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2404.
- [65] W.J. Stark, K. Wegner, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame Aerosol Synthesis of Vanadia–Titania Nanoparticles: Structural and Catalytic Properties in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH3, Journal of Catalysis. 197 (2001) 182–191. https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3073.
- [66] T. Johannessen, S. Koutsopoulos, One-Step Flame Synthesis of an Active Pt/TiO2 Catalyst for SO2 Oxidation—A Possible Alternative to Traditional Methods for Parallel Screening, Journal of Catalysis. 205 (2002) 404–408. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3447.
- [67] J. Jensen, A study of Cu/ZnO/Al2O3 methanol catalysts prepared by flame combustion synthesis, Journal of Catalysis. 218 (2003) 67–77. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00047-2.
- [68] B.S. Marshall, I. Telford, R. Wood, A field method for the determination of zinc oxide fume in air, Analyst. 96 (1971) 569. https://doi.org/10.1039/an9719600569.
- [69] M.R. Zachariah, S. Huzarewicz, Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor, J. Mater. Res. 6 (1991) 264–269. https://doi.org/10.1557/JMR.1991.0264.
- [70] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, J American Ceramic Society. 76 (1993) 2707–2726. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x.
- [71] K. Okuyama, I. Wuled Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, Chemical Engineering Science. 58 (2003) 537–547. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00578-X.
- [72] L. M\u00e4dler, Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles, KONA. 22 (2004) 107–120. https://doi.org/10.14356/kona.2004014.
- [73] W. Lee, Y.-M. Gao, K. Dwight, A. Wold, Preparation and characterization of Titanium(IV) oxide photocatalysts, Materials Research Bulletin. 27 (1992) 685–692. https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90075-B.
- [74] L. Forni, I. Rossetti, Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites, Applied Catalysis B: Environmental. 38 (2002) 29–37. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00024-3.
- [75] R. Kriegel, J. Topfer, N. Preuo, S. Grimm, J. Boer, Flame pyrolysis: A preparation route for ultrafine powders of metastable?-SrMnO3 and NiMn2O4, J Mater Sci Lett. 13 (1994) 1111–1113. https://doi.org/10.1007/BF00633530.
- [76] M. Sokolowski, A. Sokolowska, A. Michalski, B. Gokieli, The "in-flame-reaction" method for Al2O3 aerosol formation, Journal of Aerosol Science. 8 (1977) 219–230. https://doi.org/10.1016/0021-8502(77)90041-6.
- [77] L. M\u00e4dler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, Journal of Aerosol Science. 33 (2002) 369–389. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00159-8.

- [78] C.R. Bickmore, K.F. Waldner, D.R. Treadwell, R.M. Laine, Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide, J American Ceramic Society. 79 (1996) 1419–1423. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08608.x.
- [79] A. Kilian, T.F. Morse, A Novel Aerosol Combustion Process for the High Rate Formation of Nanoscale Oxide Particles, Aerosol Science and Technology. 34 (2001) 227–235. https://doi.org/10.1080/027868201300034880.
- [80] A.T. Hunt, W.B. Carter, J.K. Cochran, Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 266–268. https://doi.org/10.1063/1.110362.
- [81] R. Jossen, Controlled synthesis of mixed oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis, (2006).
- [82] W.J. Stark, L. M\u00e4dler, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid, Chem. Commun. (2003) 588–589. https://doi.org/10.1039/b211831a.
- [83] R. Strobel, Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation, Journal of Catalysis. 213 (2003) 296–304. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00082-9.
- [84] W.J. Stark, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-Made Pt/Ceria/Zirconia for Low-Temperature Oxygen Exchange, Chemistry of Materials. 17 (2005) 3352–3358. https://doi.org/10.1021/cm050538+.
- [85] G. Saracco, F. Geobaldo, D. Mazza, G. Baldi, New Method for Catalyst Powder Manufacturing Based on Solvent Combustion, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 56 (1999) 1435–1442. https://doi.org/10.1023/A:1010183212811.
- [86] L. Fabbrini, A. Kryukov, S. Cappelli, G. Chiarello, I. Rossetti, C. Oliva, L. Forni, SrAgTiO (, 0.1) perovskite-structured catalysts for the flameless combustion of methane, Journal of Catalysis. 232 (2005) 247–256. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.012.
- [87] M.A. López-Quintela, Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 8 (2003) 137–144. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00019-0.
- [88] A.K. Ganguli, A. Ganguly, S. Vaidya, Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 474–485. https://doi.org/10.1039/B814613F.
- [89] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 53 (2007) 117–166. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [90] W.J. Crookes-Goodson, J.M. Slocik, R.R. Naik, Bio-directed synthesis and assembly of nanomaterials, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2403. https://doi.org/10.1039/b702825n.
- [91] C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh, A.N. Jie Ying, N.K. Verma, R.W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna, Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview, RSC Adv. 5 (2015) 105003–105037. https://doi.org/10.1039/C5RA19388E.
- [92] G.D. Ulrich, Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames, Combustion Science and Technology. 4 (1971) 47–57. https://doi.org/10.1080/00102207108952471.
- [93] R. Strobel, S.E. Pratsinis, Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials, J. Mater. Chem. 17 (2007) 4743. https://doi.org/10.1039/b711652g.
- [94] S. Pratsinis, History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors, Aerosol Science and Technology: History and Reviews. (2011) 475–507.
- [95] O. Mekasuwandumrong, S. Somboonthanakij, P. Praserthdam, J. Panpranot, Preparation of Nano-Pd/SiO2 by One-Step Flame Spray Pyrolysis and Its Hydrogenation Activities: Comparison to the Conventional Impregnation Method, Industrial & Engineering Chemistry Research. 48 (2009) 2819–2825. https://doi.org/10.1021/ie8012055.
- [96] V. Kruefu, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Selectivity of flame-spray-made Nb/ZnO thick films towards NO2 gas, Sensors and Actuators B: Chemical. 156 (2011) 360–367. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.046.
- [97] M. Høj, K. Linde, T.K. Hansen, M. Brorson, A.D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Flame spray synthesis of CoMo/Al2O3 hydrotreating catalysts, Applied Catalysis A: General. 397 (2011) 201–208. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.034.
- [98] C. Siriwong, N. Tamaekong, S. Phanichphant, Characterization of single phase Pt-doped Zn2TiO4 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, Materials Letters. 68 (2012) 97–100. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.026.
- [99] S.T. Aruna, N.S. Kini, K.S. Rajam, Solution combustion synthesis of CeO2–CeAlO3 nano-composites by mixture-of-fuels approach, Materials Research Bulletin. 44 (2009) 728–733. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.034.
- [100] P. Ifeacho, H. Wiggers, P. Roth, SnO2/TiO2 mixed oxide particles synthesized in doped premixed H2/O2/Ar flames, Proceedings of the Combustion Institute. 30 (2005) 2577–2584. https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.117.
- [101] C. Baker, W. Kim, J. Sanghera, R. Goswami, G. Villalobos, B. Sadowski, I. Aggarwal, Flame spray synthesis of Lu2O3 nanoparticles, Materials Letters. 66 (2012) 132–134. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.058.
- [102] R.M. Trommer, L.A. Santos, C.P. Bergmann, Nanostructured hydroxyapatite powders produced by a flame-based technique, Materials Science and Engineering: C. 29 (2009) 1770–1775. https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.02.006.
- [103] M. Aromaa, H. Keskinen, J.M. Mäkelä, The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles, Biomolecular Engineering. 24 (2007) 543–548. https://doi.org/10.1016/j.bioeng.2007.08.004.
- [104] H. Keskinen, Synthesis of nanoparticles and preparation of deposits by liquid flame spray, Tampere University of Technology, 2007.
- [105] The economic impact of titanium dioxide in Europe, Titanium Dioxide Manufacturers Association(TDMA). (n.d.). https://tdma.info/the-economic-impact-of-titanium-dioxide-in-europe/.
- [106] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 43 (2015) 599–610. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101.

- [107] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C.R. López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, J. Pérez Peña, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO2-based photocatalysts, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 2144–2155. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005.
- [108] J. Zhu, M. Zäch, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 14 (2009) 260–269. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003.
- [109] T.T. Le, M.S. Akhtar, D.M. Park, J.C. Lee, O.-B. Yang, Water splitting on Rhodamine-B dye sensitized Co-doped TiO2 catalyst under visible light, Applied Catalysis B: Environmental. 111–112 (2012) 397–401. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.023.
- [110] Y. Lin, Z. Jiang, C. Zhu, X. Hu, H. Zhu, X. Zhang, J. Fan, S.H. Lin, The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO2 photocatalyst, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 5209– 5214. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.079.
- [111] K. Lalitha, J.K. Reddy, M.V. Phanikrishna Sharma, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag2O/TiO2 catalysts from methanol:water mixtures under solar irradiation: A structure– activity correlation, International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2010) 3991–4001. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.106.
- [112] N. Wu, Enhanced TiO2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, International Journal of Hydrogen Energy. 29 (2004) 1601–1605. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.013.
- [113] G.L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO2 and Au/TiO2, Applied Catalysis B: Environmental. 84 (2008) 332–339. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012.
- [114] R. Li, Y. Weng, X. Zhou, X. Wang, Y. Mi, R. Chong, H. Han, C. Li, Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 2377–2382. https://doi.org/10.1039/C5EE01398D.
- [115] J.Y. Park, How titanium dioxide cleans itself, Science. 361 (2018) 753–753. https://doi.org/10.1126/science.aau6016.
- [116] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, Thin Solid Films. 351 (1999) 260–263. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00205-9.
- [117] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry. 32 (2004) 33–177. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [118] W. Jarernboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, Optimization of titanium dioxide film prepared by electrophoretic deposition for dye-sensitized solar cell application, Thin Solid Films. 517 (2009) 4663–4667. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.129.
- [119] X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, C.A. Grimes, Tantalum-Doped Titanium Dioxide Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Voltage, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 8095–8098. https://doi.org/10.1002/anie.200903114.
- [120] Y.-Q. Wang, S.-G. Chen, X.-H. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Koltypin, A. Gedanken, Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. 11 (2001) 521–526. https://doi.org/10.1039/b006070o.
- [121] A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Graetzel, Artificial Photosynthesis. 2. Investigations on the Mechanism of Photosensitization of Nanocrystalline TiO2 Solar Cells by Chlorophyll Derivatives, J. Phys. Chem. 98 (1994) 952–959. https://doi.org/10.1021/j100054a035.
- [122] I. Konstantinou, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, Applied Catalysis B: Environmental. 42 (2003) 319–335. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7.
- [123] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, Nano Energy. 2 (2013) 1031–1045. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002.
- [124] W. Subramonian, T.Y. Wu, Effect of Enhancers and Inhibitors on Photocatalytic Sunlight Treatment of Methylene Blue, Water Air Soil Pollut. 225 (2014) 1922. https://doi.org/10.1007/s11270-014-1922-0.
- [125] P. Henderson, Rare earth element geochemistry, Elsevier, Amsterdam; New York, 1984. http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=1838046 (accessed November 3, 2019).
- [126] Hairen Tan, Materials and Light Management for High-Efficiency Thin-Film Silicon Solar Cells, (2015). https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3672.8803.
- [127] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO 2 -Based Materials, Chem. Rev. 116 (2016) 5987–6041. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [128] A.F. Diwell, R.R. Rajaram, H.A. Shaw, T.J. Truex, The Role of Ceria in Three-Way Catalysts, in: Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1991: pp. 139–152. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62975-4.
- [129] M. Flytzani-Stephanopoulos, Nanostructured Cerium Oxide "Ecocatalysts," MRS Bull. 26 (2001) 885–889. https://doi.org/10.1557/mrs2001.229.
- [130] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 27 (2000) 179–191. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00147-8.

- [131] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, Journal of Materials Science. 36 (2001) 1105–1117. https://doi.org/10.1023/A:1004817506146.
- [132] C. Xu, X. Qu, Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, NPG Asia Mater. 6 (2014) e90–e90. https://doi.org/10.1038/am.2013.88.
- [133] S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal, Exploration of CeO2 nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications, Science of The Total Environment. 409 (2011) 2987–2992. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.019.
- [134] S. Das, J.M. Dowding, K.E. Klump, J.F. McGinnis, W. Self, S. Seal, Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine, Nanomedicine. 8 (2013) 1483–1508. https://doi.org/10.2217/nnm.13.133.
- [135] B. Nelson, M. Johnson, M. Walker, K. Riley, C. Sims, Antioxidant Cerium Oxide Nanoparticles in Biology and Medicine, Antioxidants. 5 (2016) 15. https://doi.org/10.3390/antiox5020015.
- [136] A. Kumar, S. Babu, A.S. Karakoti, A. Schulte, S. Seal, Luminescence Properties of Europium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles: Role of Vacancy and Oxidation States, Langmuir. 25 (2009) 10998–11007. https://doi.org/10.1021/la901298q.
- [137] A. Gupta, S. Das, C.J. Neal, S. Seal, Controlling the surface chemistry of cerium oxide nanoparticles for biological applications, J. Mater. Chem. B. 4 (2016) 3195–3202. https://doi.org/10.1039/C6TB00396F.
- [138] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.-W. Chan, Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with Xray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, Surface Science. 563 (2004) 74–82. https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.138.
- [139] N.J. Lawrence, J.R. Brewer, L. Wang, T.-S. Wu, J. Wells-Kingsbury, M.M. Ihrig, G. Wang, Y.-L. Soo, W.-N. Mei, C.L. Cheung, Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation, Nano Lett. 11 (2011) 2666– 2671. https://doi.org/10.1021/nl200722z.
- [140] P. Dutta, S. Pal, M.S. Seehra, Y. Shi, E.M. Eyring, R.D. Ernst, Concentration of Ce<sup>3+</sup> and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles, Chem. Mater. 18 (2006) 5144–5146. https://doi.org/10.1021/cm061580n.
- [141] F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, Cerium oxide nanoparticles: Sizeselective formation and structure analysis, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 127–129. https://doi.org/10.1063/1.1430502.
- [142] E. Ramírez-Cabrera, The influence of point defects on the resistance of ceria to carbon deposition in hydrocarbon catalysis, Solid State Ionics. 136–137 (2000) 825–831. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00507-5.
- [143] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO2-doped Ni/Al2O3 at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO2, Fuel. 85 (2006) 323–332. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013.
- [144] Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, K. Zhou, Direct Evidence for Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Cerium Oxide Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 4433–4438. https://doi.org/10.1021/jp109819u.
- [145] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials. 275 (2014) 121–135. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
- [146] E.G. Heckert, S. Seal, W.T. Self, Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 5014–5019. https://doi.org/10.1021/es8001508.
- [147] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, Hydrogen from water by reduced cerium oxide, Journal of Catalysis. 79 (1983) 493– 496. https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90346-9.
- [148] J.W.D. Ng, M. García-Melchor, M. Bajdich, P. Chakthranont, C. Kirk, A. Vojvodic, T.F. Jaramillo, Gold-supported cerium-doped NiOx catalysts for water oxidation, Nat Energy. 1 (2016) 16053. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.53.
- [149] S. Recillas, J. Colón, E. Casals, E. González, V. Puntes, A. Sánchez, X. Font, Chromium VI adsorption on cerium oxide nanoparticles and morphology changes during the process, Journal of Hazardous Materials. 184 (2010) 425–431. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.052.
- [150] S. Recillas, A. García, E. González, E. Casals, V. Puntes, A. Sánchez, X. Font, Preliminary study of phosphate adsorption onto cerium oxide nanoparticles for use in water purification; nanoparticles synthesis and characterization, Water Science and Technology. 66 (2012) 503–509. https://doi.org/10.2166/wst.2012.185.
- [151] X. Courtois, N. Bion, P. Marécot, D. Duprez, Chapter 8 The role of cerium-based oxides used as oxygen storage materials in DeNOx catalysis, in: Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 2007: pp. 235–259. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80209-6.
- [152] K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, Partial Oxidation of Methane Using the Redox of Cerium Oxide, Chem. Lett. 22 (1993) 1517–1520. https://doi.org/10.1246/cl.1993.1517.
- [153] H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, Mineralization of organic acids in aqueous suspensions of gold nanoparticles supported on cerium(iv) oxide powder under visible light irradiation, Chem. Commun. 46 (2010) 1287. https://doi.org/10.1039/b919598j.
- [154] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. García, Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO 2 Obtained by a Biopolymer Templating Method, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 6930–6933. https://doi.org/10.1021/ja2011498.
- [155] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O2 in the presence of Ceaq4+ and Feaq3+ species, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 161 (2000) 105–113. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00270-3.

- [156] M. Akia, S.M. Alavi, M. Rezaei, Z.-F. Yan, Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline γ-Al2O3, Microporous and Mesoporous Materials. 122 (2009) 72–78. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.008.
- [157] B. Huang, C.H. Bartholomew, S.J. Smith, B.F. Woodfield, Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ-alumina with controlled pore structures, Microporous and Mesoporous Materials. 165 (2013) 70–78. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.052.
- [158] J.C. Toniolo, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergmann, Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process, Materials Research Bulletin. 40 (2005) 561–571. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.019.
- [159] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, Hydrogenation of alkenes over supported gold, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 75 (1979) 385. https://doi.org/10.1039/f19797500385.
- [160] G.J. Hutchings, M. Rafiq H. Siddiqui, A. Burrows, C.J. Kiely, R. Whyman, High-activity Au/CuO–ZnO catalysts for the oxidation of carbon monoxide at ambient temperature, Faraday Trans. 93 (1997) 187–188. https://doi.org/10.1039/a606482e.
- [161] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C, Chem. Lett. 16 (1987) 405–408. https://doi.org/10.1246/cl.1987.405.
- [162] Y.-C. Yeh, B. Creran, V.M. Rotello, Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology, Nanoscale. 4 (2012) 1871–1880. https://doi.org/10.1039/C1NR11188D.
- [163] M.S. Kunz, K.R. Shull, A.J. Kellock, Colloidal Gold Dispersions in Polymeric Matrices, Journal of Colloid and Interface Science. 156 (1993) 240–249. https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1104.
- [164] J.H. Carter, G.J. Hutchings, Recent Advances in the Gold-Catalysed Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction, Catalysts. 8 (2018) 627. https://doi.org/10.3390/catal8120627.
- [165] L. M\u00e4dler, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Simultaneous deposition of Au nanoparticles during flame synthesis of TiO 2 and SiO 2, J. Mater. Res. 18 (2003) 115–120. https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0017.
- [166] P. Jansanthea, W. Chomkitichai, J. Ketwaraporn, P. Pookmanee, S. Phanichphant, Flame spray pyrolysis synthesized goldloaded titanium dioxide photocatalyst for degradation of Rhodamine B, J Aust Ceram Soc. 55 (2019) 719–727. https://doi.org/10.1007/s41779-018-0283-3.
- [167] G.L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO2 and Au/TiO2, Applied Catalysis B: Environmental. 84 (2008) 332–339. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012.
- [168] G.F. Nordberg, M. Nordberg, B.A. Fowler, L. Friberg, Handbook on the Toxicology of Metals., Elsevier Science, Burlington, 2011. http://qut.eblib.com.au/patron/FullRecord.aspx?p=299461 (accessed November 6, 2019).
- [169] C.L.S. Wiseman, F. Zereini, Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence, Science of The Total Environment. 407 (2009) 2493–2500. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.057.
- [170] G. Rosner, H.P. König, D. Coenen-Stass, INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY(IPCS): PLATINUM ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, World Health Orgnization, n.d. http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc125.htm.
- B. Cooper, Durability of platinum-containing automotive exhaust control catalysts, Platinum Metals Review. 27 (1983) 146–155.
- [172] L. Hunt, George Matthey and the Building of the Platinum Industry, Platinum Metals Review. 23 (1979) 68–77.
- [173] M. Saurat, S. Bringezu, Platinum Group Metal Flows of Europe, Part 1: Global Supply, Use in Industry, and Shifting of Environmental Impacts, Journal of Industrial Ecology. 12 (2008) 754–767. https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00087.x.
- [174] G.J. Leong, M.C. Schulze, M.B. Strand, D. Maloney, S.L. Frisco, H.N. Dinh, B. Pivovar, R.M. Richards, Shape-directed platinum nanoparticle synthesis: nanoscale design of novel catalysts: A review of shape-directed platinum nanoparticle synthesis, Appl. Organometal. Chem. 28 (2014) 1–17. https://doi.org/10.1002/aoc.3048.
- [175] A. Stepanov, A. Golubev, S. Nikitin, Y. Osin, A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles, Rev. Adv. Mater. Sci. 38 (2014) 160–175.
- [176] A.T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis, Science. 299 (2003) 1688–1691. https://doi.org/10.1126/science.1083671.
- [177] M.V. Twigg, Catalytic control of emissions from cars, Catalysis Today. 163 (2011) 33–41. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.044.
- [178] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2256. https://doi.org/10.1149/1.2050347.
- [179] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells, Top Catal. 46 (2007) 285–305. https://doi.org/10.1007/s11244-007-9000-0.
- [180] X. Yu, P.G. Pickup, Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), Journal of Power Sources. 182 (2008) 124– 132. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.075.
- [181] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G.V. Lisichkin, Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, Russ. Chem. Rev. 77 (2008) 233–257. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
- [182] H. Xin, B. Namgung, L.P. Lee, Nanoplasmonic optical antennas for life sciences and medicine, Nat Rev Mater. 3 (2018) 228–243. https://doi.org/10.1038/s41578-018-0033-8.

- [183] S.H. Lee, H.J. Ko, T.H. Park, Real-time monitoring of odorant-induced cellular reactions using surface plasmon resonance, Biosensors and Bioelectronics. 25 (2009) 55–60. https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.06.007.
- [184] C. Aymonier, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J.C. Tiller, S. Mecking, Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties, Chem. Commun. (2002) 3018–3019. https://doi.org/10.1039/b208575e.
- [185] S. Egger, R.P. Lehmann, M.J. Height, M.J. Loessner, M. Schuppler, Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material, Applied and Environmental Microbiology. 75 (2009) 2973–2976. https://doi.org/10.1128/AEM.01658-08.
- [186] R. Sankar, A. Karthik, A. Prabu, S. Karthik, K.S. Shivashangari, V. Ravikumar, Origanum vulgare mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 108 (2013) 80– 84. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.033.
- [187] R. Manikandan, B. Manikandan, T. Raman, K. Arunagirinathan, N.M. Prabhu, M. Jothi Basu, M. Perumal, S. Palanisamy, A. Munusamy, Biosynthesis of silver nanoparticles using ethanolic petals extract of Rosa indica and characterization of its antibacterial, anticancer and anti-inflammatory activities, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 138 (2015) 120–129. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.043.
- [188] I. Matsui, Nanoparticles for Electronic Device Applications: A Brief Review, J. Chem. Eng. Japan / JCEJ. 38 (2005) 535– 546. https://doi.org/10.1252/jcej.38.535.
- [189] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, J Mater Sci. 44 (2009) 1076–1081. https://doi.org/10.1007/s10853-008-3204-y.
- [190] Z.G. Que, J.G.T. Torres, H.P. Vidal, M.A.L. Rocha, J.C.A. Pérez, I.C. López, D.D.L.C. Romero, A.E.E.D.L.M. Reyna, J.G.P. Sosa, A.A.S. Pavón, J.S.F. Hernández, Application of Silver Nanoparticles for Water Treatment, in: K. Maaz (Ed.), Silver Nanoparticles - Fabrication, Characterization and Applications, InTech, 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.74675.
- [191] X. Sun, Morphology and size-controllable preparation of silver nanostructures through a wet-chemical route at room temperature, Inorg Mater. 46 (2010) 679–682. https://doi.org/10.1134/S0020168510060208.
- [192] T. Ghosh, B.M. Leonard, Q. Zhou, F.J. DiSalvo, Pt Alloy and Intermetallic Phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis As Nanomaterials and Possible Applications As Fuel Cell Catalysts, Chem. Mater. 22 (2010) 2190–2202. https://doi.org/10.1021/cm9018474.
- [193] A.M. Abdalla, S. Hossain, A.T. Azad, P.M.I. Petra, F. Begum, S.G. Eriksson, A.K. Azad, Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 82 (2018) 353–368. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.046.
- [194] H. Zhang, M. Jin, Y. Xia, Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8035. https://doi.org/10.1039/c2cs35173k.
- [195] S. Guo, E. Wang, Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, Nano Today. 6 (2011) 240–264. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.007.
- [196] C. Bianchini, P.K. Shen, Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, Chem. Rev. 109 (2009) 4183–4206. https://doi.org/10.1021/cr9000995.
- [197] G. Couturier, D.W. Kirk, P.J. Hyde, S. Srinivasan, Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and of the oxygen reduction reactions of Pt and some alloys in alkaline medium, Electrochimica Acta. 32 (1987) 995–1005. https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)90024-7.
- [198] H. Zhang, M. Jin, Y. Xiong, B. Lim, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1783–1794. https://doi.org/10.1021/ar300209w.
- [199] A. Suzuki, Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995– 1998, Journal of Organometallic Chemistry. 576 (1999) 147–168. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [200] R. Chinchilla, C. Nájera, The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry<sup>†</sup>, Chem. Rev. 107 (2007) 874–922. https://doi.org/10.1021/cr050992x.
- [201] Kitco Gold Index, Https://Www.Kitco.Com/Market/Euro\_charts.Html. (n.d.).
- [202] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 60–103. https://doi.org/10.1002/anie.200802248.
- [203] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chem. Rev. 105 (2005) 1025–1102. https://doi.org/10.1021/cr030063a.
- [204] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 12663–12676. https://doi.org/10.1021/jp051066p.
- [205] W. Niu, L. Zhang, G. Xu, Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline Palladium Nanocrystals, ACS Nano. 4 (2010) 1987–1996. https://doi.org/10.1021/nn100093y.
- [206] J.Om. Bockris, A Hydrogen Economy, Science. 176 (1972) 1323–1323. https://doi.org/10.1126/science.176.4041.1323.
- [207] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, The hydrogen economy, Physics Today. 57 (2004) 39–44.
- [208] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature. 414 (2001) 353–358. https://doi.org/10.1038/35104634.
- [209] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, Catalysis Today. 120 (2007) 246–256. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022.
- [210] H.M. Chen, C.K. Chen, R.-S. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5654. https://doi.org/10.1039/c2cs35019j.
- [211] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, Science. 300 (2003) 1127. https://doi.org/10.1126/science.1083440.
- [212] C. Fellay, P. Dyson, G. Laurenczy, A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 3966–3968. https://doi.org/10.1002/anie.200800320.
- [213] J.D. Scholten, M.H.G. Prechtl, J. Dupont, Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine-Free Ruthenium Complex in a Task-Specific Ionic Liquid, ChemCatChem. 2 (2010) 1265–1270. https://doi.org/10.1002/cctc.201000119.
- [214] P. Stathi, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, Efficient Low-Temperature H<sub>2</sub> Production from HCOOH/HCOO<sup>-</sup> by [Pd<sup>0</sup> @SiO<sub>2</sub> -Gallic Acid] Nanohybrids: Catalysis and the Underlying Thermodynamics and Mechanism, Energy Fuels. 30 (2016) 8613–8622. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01729.
- [215] Y. Deligiannakis, V. Tsikourkitoudi, P. Stathi, E. Mouzourakis, M. Louloudi, Highly efficient H2 production by a 2 nanocatalyst engineered by flame spray pyrolysis (FSP), in: ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, 2018.
- [216] T.C. Johnson, D.J. Morris, M. Wills, Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 81–88. https://doi.org/10.1039/B904495G.
- [217] J.F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, E. Fujita, Reversible hydrogen storage using CO2 and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures, Nature Chem. 4 (2012) 383–388. https://doi.org/10.1038/nchem.1295.
- [218] Q.-L. Zhu, Q. Xu, Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 478–512. https://doi.org/10.1039/C4EE03690E.
- [219] Y. Chen, Q.-L. Zhu, N. Tsumori, Q. Xu, Immobilizing Highly Catalytically Active Noble Metal Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide: A Non-Noble Metal Sacrificial Approach, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 106–109. https://doi.org/10.1021/ja511511q.
- [220] F. Valentini, V. Kozell, C. Petrucci, A. Marrocchi, Y. Gu, D. Gelman, L. Vaccaro, Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading, Energy Environ. Sci. 12 (2019) 2646–2664. https://doi.org/10.1039/C9EE01747J.
- [221] F. Joó, Breakthroughs in Hydrogen Storage-Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen, ChemSusChem. 1 (2008) 805–808. https://doi.org/10.1002/cssc.200800133.
- [222] C.J. Cleveland, C.G. Morris, eds., Handbook of energy, Elsevier, Amsterdam; Boston, 2013.
- [223] P. Mars, J.J.F. Scholten, P. Zwietering, The Catalytic Decomposition of Formic Acid, in: Advances in Catalysis, Elsevier, 1963: pp. 35–113. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60338-7.
- [224] Z. Treigerman, Y. Sasson, Further Observations on the Mechanism of Formic Acid Decomposition by Homogeneous Ruthenium Catalyst, ChemistrySelect. 2 (2017) 5816–5823. https://doi.org/10.1002/slct.201701119.
- [225] K. Tamaru, In situ surface dynamics in heterogeneous catalysis, Applied Catalysis A: General. 151 (1997) 167–177. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00263-3.
- [226] J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, Dehydrogenation of Formic Acid by Heterogeneous Catalysts, CHIMIA. 69 (2015) 348–352. https://doi.org/10.2533/chimia.2015.348.
- [227] D.A. Dowden, P.W. Reynolds, Some reactions over alloy catalysts, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 184. https://doi.org/10.1039/df9500800184.
- [228] B.A. Sexton, Observation of formate species on a copper (100) surface by high resolution electron energy loss spectroscopy, Surface Science. 88 (1979) 319–330. https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90078-5.
- [229] F. Solymosi, I. Kovács, Adsorption and reaction of HCOOH on K-promoted Pd(100) surfaces, Surface Science. 259 (1991) 95–108. https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90528-Z.
- [230] J. Trillo, Selectivities of rare earth oxide catalysts for dehydration of butanols, Journal of Catalysis. 66 (1980) 184–190. https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90020-2.
- [231] M.R. Columbia, P.A. Thiel, The interaction of formic acid with transition metal surfaces, studied in ultrahigh vacuum, Journal of Electroanalytical Chemistry. 369 (1994) 1–14. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87077-2.
- [232] M. Ojeda, E. Iglesia, Formic Acid Dehydrogenation on Au-Based Catalysts at Near-Ambient Temperatures, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4800–4803. https://doi.org/10.1002/anie.200805723.
- [233] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, Pd/C Synthesized with Citric Acid: An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid/Sodium Formate, Sci Rep. 2 (2012) 598. https://doi.org/10.1038/srep00598.
- [234] Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, Efficient Subnanometric Gold-Catalyzed Hydrogen Generation via Formic Acid Decomposition under Ambient Conditions, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 8926–8933. https://doi.org/10.1021/ja301696e.
- [235] Q.-L. Zhu, N. Tsumori, Q. Xu, Sodium hydroxide-assisted growth of uniform Pd nanoparticles on nanoporous carbon MSC-30 for efficient and complete dehydrogenation of formic acid under ambient conditions, Chem. Sci. 5 (2014) 195– 199. https://doi.org/10.1039/C3SC52448E.
- [236] K. Jiang, K. Xu, S. Zou, W.-B. Cai, B-Doped Pd Catalyst: Boosting Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid–Formate Solutions, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 4861–4864. https://doi.org/10.1021/ja5008917.
- [237] T. Mori, T. Watanuki, T. Kashiwagura, Diesel exhaust particles disturb gene expression in mouse testis, Environmental Toxicology. 22 (2007) 58–63. https://doi.org/10.1002/tox.20234.

- [238] K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, Pd and Pd–Ag Nanoparticles within a Macroreticular Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition, ACS Catal. 3 (2013) 1114–1119. https://doi.org/10.1021/cs400148n.
- [239] Y. Huang, X. Zhou, M. Yin, C. Liu, W. Xing, Novel PdAu@Au/C Core-Shell Catalyst: Superior Activity and Selectivity in Formic Acid Decomposition for Hydrogen Generation, Chem. Mater. 22 (2010) 5122–5128. https://doi.org/10.1021/cm101285f.
- [240] X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11822– 11825. https://doi.org/10.1021/ja200122f.
- [241] M. Martis, K. Mori, K. Fujiwara, W.-S. Ahn, H. Yamashita, Amine-Functionalized MIL-125 with Imbedded Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Formic Acid at Ambient Temperature, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 22805–22810. https://doi.org/10.1021/jp4069027.
- [242] H. Dai, N. Cao, L. Yang, J. Su, W. Luo, G. Cheng, AgPd nanoparticles supported on MIL-101 as high performance catalysts for catalytic dehydrogenation of formic acid, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 11060. https://doi.org/10.1039/c4ta02066a.
- [243] H. Dai, B. Xia, L. Wen, C. Du, J. Su, W. Luo, G. Cheng, Synergistic catalysis of AgPd@ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid, Applied Catalysis B: Environmental. 165 (2015) 57–62. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.065.
- [244] Y. Ping, J.-M. Yan, Z.-L. Wang, H.-L. Wang, Q. Jiang, Ag0.1-Pd0.9/rGO: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 12188. https://doi.org/10.1039/c3ta12724a.
- [245] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang, Au@Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 12721. https://doi.org/10.1039/c3ta12531a.
- [246] S.-W. Ting, S. Cheng, K.-Y. Tsang, N. van der Laak, K.-Y. Chan, Low activation energy dehydrogenation of aqueous formic acid on platinum–ruthenium–bismuth oxide at near ambient temperature and pressure, Chem. Commun. (2009) 7333. https://doi.org/10.1039/b916507j.
- [247] X. Zhou, Y. Huang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, Available hydrogen from formic acid decomposed by rare earth elements promoted Pd-Au/C catalysts at low temperature, ChemSusChem. 3 (2010) 1379–1382. https://doi.org/10.1002/cssc.201000199.
- [248] X. Yang, P. Pachfule, Y. Chen, N. Tsumori, Q. Xu, Highly efficient hydrogen generation from formic acid using a reduced graphene oxide-supported AuPd nanoparticle catalyst, Chem. Commun. 52 (2016) 4171–4174. https://doi.org/10.1039/C5CC10311H.
- [249] Y. Qin, J. Wang, F. Meng, L. Wang, X. Zhang, Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature, Chem. Commun. 49 (2013) 10028. https://doi.org/10.1039/c3cc46248j.
- [250] W. Gan, P.J. Dyson, G. Laurenczy, Heterogeneous Silica-Supported Ruthenium Phosphine Catalysts for Selective Formic Acid Decomposition, ChemCatChem. 5 (2013) 3124–3130. https://doi.org/10.1002/cctc.201300246.
- [251] Y. Zhao, L. Deng, S.-Y. Tang, D.-M. Lai, B. Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, Selective Decomposition of Formic Acid over Immobilized Catalysts, Energy Fuels. 25 (2011) 3693–3697. https://doi.org/10.1021/ef200648s.
- [252] M. Yadav, T. Akita, N. Tsumori, Q. Xu, Strong metal-molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid, J. Mater. Chem. 22 (2012) 12582. https://doi.org/10.1039/c2jm31309j.
- [253] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems, Adv. Mater. 26 (2014) 4920–4935. https://doi.org/10.1002/adma.201400288.
- [254] A. Kudo, Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation, MRS Bull. 36 (2011) 32–38. https://doi.org/10.1557/mrs.2010.3.
- [255] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 2664–2672. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009.
- [256] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 1 (2000) 1–21. https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [257] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature. 238 (1972) 37–38. https://doi.org/10.1038/238037a0.
- [258] W. Shangguan, Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts, Science and Technology of Advanced Materials. 8 (2007) 76–81. https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.09.007.
- [259] F.E. Osterloh, Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water, Chem. Mater. 20 (2008) 35–54. https://doi.org/10.1021/cm7024203.
- [260] K. Maeda, K. Domen, New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 7851–7861. https://doi.org/10.1021/jp070911w.
- [261] A. Kudo, Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting, International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 2673–2678. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.010.
- [262] A. Kudo, Photocatalysis and solar hydrogen production, Pure and Applied Chemistry. 79 (2007) 1917–1927. https://doi.org/10.1351/pac200779111917.
- [263] H. Yoneyama, Electrochemical aspects of light-induced heterogeneous reactions on semiconductors, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 18 (1993) 69–111. https://doi.org/10.1080/10408439308243416.

- [264] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 43 (2015) 599–610. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101.
- [265] Û.Â. Gurevič, Û.V. Pleskov, P.N. Bartlett, Semiconductor photoelectrochemistry, Consultants Bureau, New York; London, 2006.
- [266] M. Solakidou, A. Giannakas, Y. Georgiou, N. Boukos, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, Efficient photocatalytic watersplitting performance by ternary CdS/Pt-N-TiO2 and CdS/Pt-N,F-TiO2: Interplay between CdS photo corrosion and TiO2dopping, Applied Catalysis B: Environmental. 254 (2019) 194–205. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.091.
- [267] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO2 photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, Journal of Catalysis. 329 (2015) 355–367. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005.
- [268] Y. Yang, C. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen form ethanol over M/TiO2 catalysts (M=Pd, Pt or Rh), Applied Catalysis B: Environmental. 67 (2006) 217–222. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.007.
- [269] L. Li, L. Duan, F. Wen, C. Li, M. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, Visible light driven hydrogen production from a photoactive cathode based on a molecular catalyst and organic dye-sensitized p-type nanostructured NiO, Chem. Commun. 48 (2012) 988–990. https://doi.org/10.1039/C2CC16101J.
- [270] H. Jeong, T. Kim, D. Kim, K. Kim, Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr3Ti2O7NiO/Sr3Ti2O7: Effect of preparation method, International Journal of Hydrogen Energy. 31 (2006) 1142– 1146. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.10.005.
- [271] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template, International Journal of Hydrogen Energy. 30 (2005) 1053–1062. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.007.
- [272] Md.T. Uddin, O. Babot, L. Thomas, C. Olivier, M. Redaelli, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, W. Jaegermann, N. Rockstroh, H. Junge, T. Toupance, New Insights into the Photocatalytic Properties of RuO 2 /TiO 2 Mesoporous Heterostructures for Hydrogen Production and Organic Pollutant Photodecomposition, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 7006–7015. https://doi.org/10.1021/jp512769u.
- [273] L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, O. Vázquez-Cuchillo, I. Juárez-Ramírez, A. Cruz-López, F.J. Alejandre-Sandoval, Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO2/La:NaTaO3 prepared by sol–gel method, Catalysis Communications. 12 (2010) 268–272. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.09.032.
- [274] E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, Visible Light Induced Generation of Hydrogen from H<sub>2</sub>S in CdS-Dispersions, Hole Transfer Catalysis by RuO 2, HCA. 65 (1982) 243–248. https://doi.org/10.1002/hlca.19820650123.
- [275] K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura, M. Kakihana, A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 2378–2381. https://doi.org/10.1002/anie.200503565.
- [276] Y. Oosawa, M. Grätzel, Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO2 suspensions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 84 (1988) 197. https://doi.org/10.1039/f19888400197.
- [277] Z. Zhang, P.A. Maggard, Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO2·nH2O, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 186 (2007) 8–13. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.07.004.
- [278] E.T. Soares, M.A. Lansarin, C.C. Moro, A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B, Braz. J. Chem. Eng. 24 (2007) 29–36. https://doi.org/10.1590/S0104-66322007000100003.
- [279] F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A.A.L. Zinatizadeh, A. Akhbari, Photocatalytic Degradation of Aniline Using TiO 2 Nanoparticles in a Vertical Circulating Photocatalytic Reactor, International Journal of Photoenergy. 2012 (2012) 1–8. https://doi.org/10.1155/2012/430638.
- [280] L.B. Reutergådh, M. Iangphasuk, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO2 and us photocatalysis, Chemosphere. 35 (1997) 585–596. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00122-7.
- [281] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water Research. 44 (2010) 2997–3027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [282] O. Rosseler, M.V. Shankar, M.K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO2(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, Journal of Catalysis. 269 (2010) 179–190. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.006.
- [283] Q. Xie, Y. Wang, B. Pan, H. Wang, W. Su, X. Wang, A novel photocatalyst LaOF: Facile fabrication and photocatalytic hydrogen production, Catalysis Communications. 27 (2012) 21–25. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.06.019.
- [284] K. Lalitha, J.K. Reddy, M.V. Phanikrishna Sharma, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag2O/TiO2 catalysts from methanol:water mixtures under solar irradiation: A structure– activity correlation, International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2010) 3991–4001. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.106.
- [285] J.S. Jang, H.G. Kim, J.S. Lee, Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting, Catalysis Today. 185 (2012) 270–277. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008.
- [286] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO2, Journal of Catalysis. 273 (2010) 182–190. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012.

- [287] E. Pulido Melián, O. González Díaz, A. Ortega Méndez, C.R. López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, J. Pérez Peña, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO2-based photocatalysts, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 2144–2155. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005.
- [288] J. Kim, M. Kang, High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi2S3-loaded TiO2 composites system, International Journal of Hydrogen Energy. 37 (2012) 8249–8256. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.057.
- [289] J. Kim, Y. Sohn, M. Kang, New fan blade-like core-shell Sb2TixSy photocatalytic nanorod for hydrogen production from methanol/water photolysis, International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 2136–2143. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.002.
- [290] H. Lee, Y. Park, M. Kang, Synthesis of characterization of ZnxTiyS and its photocatalytic activity for hydrogen production from methanol/water photo-splitting, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19 (2013) 1162–1168. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.013.
- [291] D.R. Young, Priority pollutants in municipal wastewaters, Annual Report. (1978) 103–112.
- [292] M.R. Haghighi-Podeh, S.K. Bhattacharya, Fate and toxic effects of nitrophenols on anaerobic treatment systems, Water Science and Technology. 34 (1996) 345–350. https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00664-6.
- [293] N.T. Program National Toxicology, NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of p-Nitrophenol (CAS No. 100-02-7) in Swiss Webster Mice (Dermal Studies)., National Toxicology Program Technical Report Series. 417 (1993) 1.
- [294] J. Hughart, M. Bashor, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service. Industrial chemicals and terrorism: human health threat analysis, mitigation and prevention, 2007.
- [295] M.S.M.R. Waring, Aminophenols, Ullmann, S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6 (1998).
- [296] Z.-D. Ding, Y.-X. Wang, S.-F. Xi, Y. Li, Z. Li, X. Ren, Z.-G. Gu, A Hexagonal Covalent Porphyrin Framework as an Efficient Support for Gold Nanoparticles toward Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, Chem. Eur. J. 22 (2016) 17029– 17036. https://doi.org/10.1002/chem.201603212.
- [297] S. Mehmood, N.K. Janjua, F. Saira, H. Fenniri, AuCu@Pt Nanoalloys for Catalytic Application in Reduction of 4-Nitrophenol, Journal of Spectroscopy. 2016 (2016) 1–8. https://doi.org/10.1155/2016/6210794.
- [298] K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 298 (2009) 7–11. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.009.
- [299] T. Ma, W. Yang, S. Liu, H. Zhang, F. Liang, A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars, Catalysts. 7 (2017) 38. https://doi.org/10.3390/catal7020038.
- [300] B.M. Mogudi, P. Ncube, R. Meijboom, Catalytic activity of mesoporous cobalt oxides with controlled porosity and crystallite sizes: Evaluation using the reduction of 4-nitrophenol, Applied Catalysis B: Environmental. 198 (2016) 74–82. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.051.
- [301] S. Arora, P. Kapoor, M.L. Singla, Catalytic studies of palladium nanoparticles immobilized on alumina synthesized by a simple physical precipitation method, Reac Kinet Mech Cat. (2010). https://doi.org/10.1007/s11144-009-0126-x.
- [302] Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core–Shell Microgels, Chem. Mater. 19 (2007) 1062–1069. https://doi.org/10.1021/cm062554s.
- [303] N. Muthuchamy, A. Gopalan, K.-P. Lee, A new facile strategy for higher loading of silver nanoparticles onto silica for efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol, RSC Adv. 5 (2015) 76170–76181. https://doi.org/10.1039/C5RA11892A.
- [304] J.-H. Noh, R. Meijboom, Catalytic evaluation of dendrimer-templated Pd nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol using Langmuir–Hinshelwood kinetics, Applied Surface Science. 320 (2014) 400–413. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.058.
- [305] X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, Flame Synthesis of Y 2 O 3: Eu Nanophosphors Using Ethanol as Precursor Solvents, J. Mater. Res. 20 (2005) 2960–2968. https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0364.
- [306] T. Rudin, K. Wegner, S.E. Pratsinis, Towards carbon-free flame spray synthesis of homogeneous oxide nanoparticles from aqueous solutions, Advanced Powder Technology. 24 (2013) 632–642. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.11.009.
- [307] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, Current Opinion in Solid State and Materials Science. 12 (2008) 44–50. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002.
- [308] R.K. Lenka, T. Mahata, P.K. Sinha, A.K. Tyagi, Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels, Journal of Alloys and Compounds. 466 (2008) 326–329. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.028.
- [309] O. Mekasuwandumrong, S. Phothakwanpracha, B. Jongsomjit, A. Shotipruk, J. Panpranot, Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO2 nanoparticles, Powder Technology. 210 (2011) 328–331. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.017.
- [310] Y. Hu, H. Ding, C. Li, Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis, Particuology. 9 (2011) 528–532. https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.06.003.
- [311] W.Y. Teoh, L. M\u00e4dler, D. Beydoun, S.E. Pratsinis, R. Amal, Direct (one-step) synthesis of TiO2 and Pt/TiO2 nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose, Chemical Engineering Science. 60 (2005) 5852–5861. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.037.
- [312] C. Gunawan, W.Y. Teoh, C.P. Marquis, J. Lifia, R. Amal, Reversible Antimicrobial Photoswitching in Nanosilver, Small. 5 (2009) 341–344. https://doi.org/10.1002/smll.200801202.

- [313] M.J. Height, S.E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue, Applied Catalysis B: Environmental. 63 (2006) 305–312. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.018.
- [314] W. Teoh, L. Madler, R. Amal, Inter-relationship between Pt oxidation states on TiO2 and the photocatalytic mineralisation of organic matters, Journal of Catalysis. 251 (2007) 271–280. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.008.
- [315] W.Y. Teoh, J.A. Scott, R. Amal, Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 629–639. https://doi.org/10.1021/jz3000646.
- [316] W. Hou, S.B. Cronin, A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 1612–1619. https://doi.org/10.1002/adfm.201202148.
- [317] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges, Advanced Powder Technology. 22 (2011) 1–19. https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.09.011.
- [318] T. Johannessen, J.R. Jensen, M. Mosleh, J. Johansen, U. Quaade, H. Livbjerg, Flame Synthesis of Nanoparticles: Applications in Catalysis and Product/Process Engineering, Chemical Engineering Research and Design. 82 (2004) 1444– 1452. https://doi.org/10.1205/cerd.82.11.1444.52025.
- [319] R. Mueller, H.K. Kammler, S.E. Pratsinis, A. Vital, G. Beaucage, P. Burtscher, Non-agglomerated dry silica nanoparticles, Powder Technology. 140 (2004) 40–48. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.01.004.
- [320] F.O. Ernst, H.K. Kammler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, W.J. Stark, J. Ufheil, P. Novák, Electrochemically active flamemade nanosized spinels: LiMn2O4, Li4Ti5O12 and LiFe5O8, Materials Chemistry and Physics. 101 (2007) 372–378. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.06.014.
- [321] Hahnemuehle, Glass Fibre Filters with Binders, (n.d.). https://www.hahnemuehle.com/en/filtration/lab-filtration/glass-and-quartz-microfibre-filters/glass-fibre-filters-with-binders.html.
- [322] A. Camenzind, W.R. Caseri, S.E. Pratsinis, Flame-made nanoparticles for nanocomposites, Nano Today. 5 (2010) 48–65. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.12.007.
- [323] M.C. Heine, L. M\u00e4dler, R. Jossen, S.E. Pratsinis, Direct measurement of entrainment during nanoparticle synthesis in spray flames, Combustion and Flame. 144 (2006) 809–820. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.09.012.
- [324] J.J. Helble, Combustion aerosol synthesis of nanoscale ceramic powders, Journal of Aerosol Science. 29 (1998) 721–736. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10016-7.
- [325] S.E. Pratsinis, S. Vemury, Particle formation in gases: A review, Powder Technology. 88 (1996) 267–273. https://doi.org/10.1016/S0032-5910(96)03130-0.
- [326] W.Y. Teoh, Flame spray synthesis of catalyst nanoparticles for photocatalytic mineralisation of organics and Fischer— Tropsch synthesis, Doctorade Thesis. (2007).
- [327] P. Roth, Particle synthesis in flames, Proceedings of the Combustion Institute. 31 (2007) 1773–1788. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.118.
- [328] W. Widiyastuti, R. Balgis, F. Iskandar, K. Okuyama, Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions, Chemical Engineering Science. 65 (2010) 1846–1854. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.026.
- [329] J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo, M. Grant, Theory and simulation of Ostwald ripening, Phys. Rev. B. 47 (1993) 14110– 14125. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14110.
- [330] B. Niethammer, R.L. Pego, On the Initial-Value Problem in the Lifshitz--Slyozov--Wagner Theory of Ostwald Ripening, SIAM J. Math. Anal. 31 (2000) 467–485. https://doi.org/10.1137/S0036141098338211.
- [331] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, J Mater Sci. 46 (2011) 855–874. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0.
- [332] M.H. Samat, A.M.M. Ali, M.F.M. Taib, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, Hubbard U calculations on optical properties of 3 d transition metal oxide TiO 2, Results in Physics. 6 (2016) 891–896. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.006.
- [333] J.K. Dewhurst, J.E. Lowther, High-pressure structural phases of titanium dioxide, Phys. Rev. B. 54 (1996) R3673–R3675. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R3673.
- [334] K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anataseto-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique, Ultrasonics Sonochemistry. 17 (2010) 409–415. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.003.
- [335] P.I. Gouma, M.J. Mills, Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders, Journal of the American Ceramic Society. 84 (2001) 619–622. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00709.x.
- [336] G. Li, S. Ciston, Z. Saponjic, L. Chen, N. Dimitrijevic, T. Rajh, K. Gray, Synthesizing mixed-phase TiO2 nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications, Journal of Catalysis. 253 (2008) 105– 110. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.014.
- [337] J. Augustynski, The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO2, Electrochimica Acta. 38 (1993) 43–46. https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80008-N.
- [338] Y.K. Kho, A. Iwase, W.Y. Teoh, L. M\u00e4dler, A. Kudo, R. Amal, Photocatalytic H 2 Evolution over TiO 2 Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2821–2829. https://doi.org/10.1021/jp910810r.
- [339] A. Sarkar, G.G. Khan, The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures, Nanoscale. 11 (2019) 3414–3444. https://doi.org/10.1039/C8NR09666J.
- [340] J. Su, X. Zou, J.-S. Chen, Self-modification of titanium dioxide materials by Ti <sup>3+</sup> and/or oxygen vacancies: new insights into defect chemistry of metal oxides, RSC Adv. 4 (2014) 13979–13988. https://doi.org/10.1039/C3RA47757F.

- [341] D.-N. Pei, L. Gong, A.-Y. Zhang, X. Zhang, J.-J. Chen, Y. Mu, H.-Q. Yu, Defective titanium dioxide single crystals exposed by high-energy {001} facets for efficient oxygen reduction, Nat Commun. 6 (2015) 8696. https://doi.org/10.1038/ncomms9696.
- [342] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel, E. Pelizzetti, M. Visca, Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2996–3002. https://doi.org/10.1021/ja00375a010.
- [343] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 37 (2002) 91–105. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00335-6.
- [344] M. Sahu, P. Biswas, Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor, Nanoscale Res Lett. 6 (2011) 441. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-441.
- [345] X. Li, P.-L. Yue, C. Kutal, Synthesis and photocatalytic oxidation properties of iron doped titanium dioxide nanosemiconductor particles, New J. Chem. 27 (2003) 1264. https://doi.org/10.1039/b301998e.
- [346] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO <sub>2</sub>, Chem. Lett. 32 (2003) 330–331. https://doi.org/10.1246/cl.2003.330.
- [347] S.N.R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P.G. Smirniotis, Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO2, Applied Catalysis B: Environmental. 144 (2014) 333–342. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.032.
- [348] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity, Chem. Mater. 15 (2003) 2280–2286. https://doi.org/10.1021/cm0340781.
- [349] H. Guo, J. Chen, W. Weng, Z. Zheng, D. Wang, Adsorption behavior of Congo red from aqueous solution on La2O3doped TiO2 nanotubes, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20 (2014) 3081–3088. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.047.
- [350] G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, Mesostructured SiO2-doped TiO2 with enhanced thermal stability prepared by a soft-templating sol-gel route, Microporous and Mesoporous Materials. 111 (2008) 429–440. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.021.
- [351] C. McManamon, J.D. Holmes, M.A. Morris, Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO2-doped TiO2 nanoparticulate powders, Journal of Hazardous Materials. 193 (2011) 120–127. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.034.
- [352] I.E. Paulauskas, D.R. Modeshia, T.T. Ali, E.H. El-Mossalamy, A.Y. Obaid, S.N. Basahel, A.A. Al-Ghamdi, F.K. Sartain, <I>Photocatalytic Activity of Doped and Undoped Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesised by Flame Spray Pyrolysis</I>, Platin Met Rev. 57 (2013) 32–43. https://doi.org/10.1595/147106713X659109.
- [353] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami, Y. Kera, Mesoporous electrodes having tight agglomeration of single-phase anatase TiO2 nanocrystallites: Application to dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells. 61 (2000) 427–441. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00166-X.
- [354] S.-W. Yeom, S.W. Park, I. Jung, M. Kim, H.J. Ha, J.H. Shim, B. Ju, Highly flexible titanium dioxide-based resistive switching memory with simple fabrication, Appl. Phys. Express. 7 (2014) 101801. https://doi.org/10.7567/APEX.7.101801.
- [355] J. Nowotny, T. Norby, T. Bak, Reactivity between Titanium Dioxide and Water at Elevated Temperatures, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 18215–18221. https://doi.org/10.1021/jp105735x.
- [356] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 303–304. https://doi.org/10.1021/ja00443a081.
- [357] G.T. Brown, J.R. Darwent, P.D.I. Fletcher, Interfacial electron transfer in titanium dioxide colloids, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 6446–6451. https://doi.org/10.1021/ja00309a003.
- [358] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature. 238 (1972) 37–38. https://doi.org/10.1038/238037a0.
- [359] K. Madhusudan Reddy, S.V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, Materials Chemistry and Physics. 78 (2003) 239–245. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7.
- [360] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, Michael J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO2, Nature Mater. 12 (2013) 798–801. https://doi.org/10.1038/nmat3697.
- [361] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO 2, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 20382–20386. https://doi.org/10.1039/C4CP02201G.
- [362] K. Fujiwara, Y. Deligiannakis, C.G. Skoutelis, S.E. Pratsinis, Visible-light active black TiO2-Ag/TiOx particles, Applied Catalysis B: Environmental. 154–155 (2014) 9–15. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.060.
- [363] G.L. Chiarello, M.V. Dozzi, M. Scavini, J.-D. Grunwaldt, E. Selli, One step flame-made fluorinated Pt/TiO2 photocatalysts for hydrogen production, Applied Catalysis B: Environmental. 160–161 (2014) 144–151. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.006.
- [364] K. Fujiwara, U. Müller, S.E. Pratsinis, Pd Subnano-Clusters on TiO2 for Solar-Light Removal of NO, ACS Catal. 6 (2016) 1887–1893. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02685.
- [365] T. Hattori, J.-I. Inoko, Y. Murakami, Catalytic activity of lanthanide oxides in oxidation of butane, Journal of Catalysis. 42 (1976) 60–72. https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90091-9.

- [366] Z.-W. Niu, Y. Cheng, X.-R. Chen, K. Xu, G.-F. Ji, Elastic and electronic properties of Ce2O3 from first principles, Journal of Alloys and Compounds. 551 (2013) 672–676. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.136.
- [367] H. Nadaroglu, H. Onem, A. Alayli Gungor, Green synthesis of Ce2O3 NPs and determination of its antioxidant activity, IET Nanobiotechnology. 11 (2017) 411–419. https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0138.
- [368] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment, Chem. Rev. 113 (2013) 3949–3985. https://doi.org/10.1021/cr3004949.
- [369] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th ed, Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [370] J. Summers, Ausen S. A., Interaction of cerium oxide with noble metals, Journal of Catalysis. 58 (1979) 131–143. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90251-3.
- [371] J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, H. Yin, Shape control of CeO2 nanostructure materials in microemulsion systems, Materials Letters. 60 (2006) 1287–1290. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.016.
- [372] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, Y. Li, Oxygen Vacancy Clusters Promoting Reducibility and Activity of Ceria Nanorods, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3140–3141. https://doi.org/10.1021/ja808433d.
- [373] Y. Wang, H.-J. Su, S.-D. Wang, Ceria nanocube with reactive {100} exposure planes: Simple and controllable synthesis under moderate conditions, Ceramics International. 45 (2019) 15199–15204. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.004.
- [374] C. Schilling, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Hess, Experimental and Theoretical Study on the Nature of Adsorbed Oxygen Species on Shaped Ceria Nanoparticles, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 6593–6598. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02728.
- [375] C. Yang, L.-L. Yin, F. Bebensee, M. Buchholz, H. Sezen, S. Heissler, J. Chen, A. Nefedov, H. Idriss, X.-Q. Gong, C. Wöll, Chemical activity of oxygen vacancies on ceria: a combined experimental and theoretical study on CeO 2 (111), Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 24165–24168. https://doi.org/10.1039/C4CP02372B.
- [376] C. Bueno-Ferrer, S. Parres-Esclapez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides, Journal of Rare Earths. 28 (2010) 647–653. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60172-1.
- [377] S. Deshpande, S. Patil, S.V. Kuchibhatla, S. Seal, Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 133113. https://doi.org/10.1063/1.2061873.
- [378] L. Chen, P. Fleming, V. Morris, J.D. Holmes, M.A. Morris, Size-Related Lattice Parameter Changes and Surface Defects in Ceria Nanocrystals, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 12909–12919. https://doi.org/10.1021/jp1031465.
- [379] B.A. Latella, B.H. O'Connor, Detection of Minor Crystalline Phases in Alumina Ceramics Using Synchrotron Radiation Diffraction, J American Ceramic Society. 80 (1997) 2941–2944. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03216.x.
- [380] T.C. Chou, D. Adamson, J. Mardinly, T.G. Nieh, Microstructural evolution and properties of nanocrystalline alumina made by reactive sputtering deposition, Thin Solid Films. 205 (1991) 131–139. https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90294-8.
- [381] K.P. Sinha, A.P.B. Sinha, Vacancy Distribution and Bonding in Some Oxides of Spine1 Structure, J. Phys. Chem. 61 (1957) 758–761. https://doi.org/10.1021/j150552a013.
- [382] C. Pecharromán, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carreño, J. Sanz, Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 6160–6170. https://doi.org/10.1021/jp983316q.
- [383] R.S. Zhou, R.L. Snyder, Structures and transformation mechanisms of the η, γ and θ transition aluminas, Acta Crystallogr B Struct Sci. 47 (1991) 617–630. https://doi.org/10.1107/S0108768191002719.
- [384] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, Catalysis Today. 41 (1998) 191–206. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00049-2.
- [385] A.A. Tsyganenko, P.P. Mardilovich, Structure of alumina surfaces, Faraday Trans. 92 (1996) 4843. https://doi.org/10.1039/ft9969204843.
- [386] D.J. Coster, J.J. Fripiat, M. Muscas, A. Auroux, Effect of Bulk Properties on the Rehydration Behavior of Aluminas, Langmuir. 11 (1995) 2615–2620. https://doi.org/10.1021/la00007a047.
- [387] P.K. Sharma, M.H. Jilavi, D. Burgard, R. Nass, H. Schmidt, Hydrothermal Synthesis of Nanosize alpha-Al2O3 from Seeded Aluminum Hydroxide, Journal of the American Ceramic Society. 81 (2005) 2732–2734. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02687.x.
- [388] J. Kim, E. Samano, B.E. Koel, Oxygen adsorption and oxidation reactions on Au(211) surfaces: Exposures using O2 at high pressures and ozone (O3) in UHV, Surface Science. 600 (2006) 4622–4632. https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.07.057.
- [389] X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda, P. Chen, Size-Dependent Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 138–146. https://doi.org/10.1021/ja904307n.
- [390] W. Tang, H. Lin, A. Kleiman-Shwarsctein, G.D. Stucky, E.W. McFarland, Size-Dependent Activity of Gold Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Electrolyte, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 10515–10519. https://doi.org/10.1021/jp710929n.
- [391] Great Britain, Health and Safety Executive, Safety signs and signals: the health and safety (safety signs and signals) regulations 1996 : guidance on regulations., 2015.
- [392] T. Teranishi, M. Miyake, Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures, Chem. Mater. 10 (1998) 594–600. https://doi.org/10.1021/cm9705808.

- [393] A.E. Yarulin, R.M. Crespo-Quesada, E.V. Egorova, L.L. Kiwi-Minsker, Structure sensitivity of selective acetylene hydrogenation over the catalysts with shape-controlled palladium nanoparticles, Kinet Catal. 53 (2012) 253–261. https://doi.org/10.1134/S0023158412020152.
- [394] Y. Xiong, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium, Adv. Mater. 19 (2007) 3385–3391. https://doi.org/10.1002/adma.200701301.
- [395] G. Agostini, A. Piovano, L. Bertinetti, R. Pellegrini, G. Leofanti, E. Groppo, C. Lamberti, Effect of Different Face Centered Cubic Nanoparticle Distributions on Particle Size and Surface Area Determination: A Theoretical Study, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 4085–4094. https://doi.org/10.1021/jp4091014.
- [396] B. Lim, M. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction, Science. 324 (2009) 1302–1305. https://doi.org/10.1126/science.1170377.
- [397] R.J. Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase, Chem. Commun. (2004) 846–847. https://doi.org/10.1039/B400762J.
- [398] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring, ACS Catalysis. 1 (2011) 908–916. https://doi.org/10.1021/cs200208a.
- [399] S. Gu, Y. Lu, J. Kaiser, M. Albrecht, M. Ballauff, Kinetic analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 28137–28143. https://doi.org/10.1039/C5CP00519A.
- [400] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes, The Journal of Physical Chemistry C. 114 (2010) 8814– 8820. https://doi.org/10.1021/jp101125j.
- [401] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5577. https://doi.org/10.1039/c2cs35029g.
- [402] M. Grätzel, ed., Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, New York, 1983.
- [403] A.J. Nozik, Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion, Annu. Rev. Phys. Chem. 29 (1978) 189– 222. https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.001201.
- [404] N. Wu, Enhanced TiO2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution, International Journal of Hydrogen Energy. 29 (2004) 1601–1605. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.013.
- [405] R.M. Navarro, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, M.C. Álvarez-Galván, J.L.G. Fierro, Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light, in: Advances in Chemical Engineering, Elsevier, 2009: pp. 111–143. https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9.
- [406] F. Guzman, S.S.C. Chuang, C. Yang, Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 61–65. https://doi.org/10.1021/ie301177s.
- [407] T. Kawai, T. Sakata, Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980) 694. https://doi.org/10.1039/c3980000694.
- [408] L.S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, The photocatalytic reforming of methanol, Catalysis Today. 122 (2007) 46–50. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.022.
- [409] E. Herrero, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Dual Path Mechanism in Methanol Electrooxidation on a Platinum Electrode, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10423–10424. https://doi.org/10.1021/j100025a054.
- [410] S. Wang, S.P. Jiang, X. Wang, J. Guo, Enhanced electrochemical activity of Pt nanowire network electrocatalysts for methanol oxidation reaction of fuel cells, Electrochimica Acta. 56 (2011) 1563–1569. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.055.
- [411] D.A. Panayotov, S.P. Burrows, J.R. Morris, Photooxidation Mechanism of Methanol on Rutile TiO 2 Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 6623–6635. https://doi.org/10.1021/jp209215c.
- [412] J. Zhang, Y. Nosaka, Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO2 aqueous suspension investigated by OH radical detection, Applied Catalysis B: Environmental. 166–167 (2015) 32–36. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.006.
- [413] N. Strataki, V. Bekiari, D.I. Kondarides, P. Lianos, Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, Applied Catalysis B: Environmental. 77 (2007) 184–189. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.015.
- [414] W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lü, F. Qiu, Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO2 nano-film, Catalysis Communications. 5 (2004) 533–536. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.06.011.
- [415] M. Antoniadou, P. Lianos, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, Applied Catalysis B: Environmental. 99 (2010) 307–313. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.037.
- [416] P.W. Atkins, J. De Paula, Physical chemistry for the life sciences, 2nd ed, W.H. Freeman and Co.; Oxford University Press, New York : Oxford, 2011.
- [417] N. Giannopoulos, Ποιος ήταν ο «ανόητος» Σίσυφος; ..., Mixani Tou Xronou. (n.d.). https://www.mixanitouxronou.gr/piositan-o-anoitos-sisifos-itan-o-alithinos-pateras-tou-polimichanou-odissea-ke-o-monadikos-anthropos-pou-xegelase-diofores-tous-theous-tou-kato-kosmou/.
- [418] R. Chang, Physical chemistry for the biosciences, University Science, Sansalito, Calif, 2005.
- [419] R. Garrett, C.M. Grisham, Biochemistry, 5th ed, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA, 2013.

- [420] K.J. Laidler, The development of the Arrhenius equation, J. Chem. Educ. 61 (1984) 494. https://doi.org/10.1021/ed061p494.
- [421] A.G. Marangoni, Enzyme Kinetics, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2002. https://doi.org/10.1002/0471267295.
- [422] F.A. Carey, Organic chemistry, 6th ed, McGraw-Hill, Dubuque, IA, 2006.
- [423] S.R. Logan, The origin and status of the Arrhenius equation, J. Chem. Educ. 59 (1982) 279. https://doi.org/10.1021/ed059p279.
- [424] A. Di Bartolomeo, Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction, Physics Reports. 606 (2016) 1–58. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.10.003.
- [425] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications, Springer Singapore, Singapore, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9.
- [426] Γ. Νομικός, Ανάπτυξη και σχεδιασμός καινοτόμων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013. http://hdl.handle.net/10889/5959.
- [427] B.L. Sharma, ed., Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications, Springer US, Boston, MA, 1984. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4655-5.
- [428] EOLSS Encyclopedia of Life Support Systems, Eolss Publishers., n.d. https://books.google.gr/books?id=TV4dcgAACAAJ.
- [429] M. Grätzel, Heterogeneous photochemical electron transfer, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018. http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5228264 (accessed November 5, 2019).
- [430] P. Reunchan, A. Boonchun, N. Umezawa, Electronic properties of highly-active Ag 3 AsO 4 photocatalyst and its band gap modulation: an insight from hybrid-density functional calculations, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 23407–23411. https://doi.org/10.1039/C6CP03633C.
- [431] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, American Mineralogist. 85 (2000) 543–556. https://doi.org/10.2138/am-2000-0416.
- [432] Y. Liu, P. Stradins, S.-H. Wei, Van der Waals metal-semiconductor junction: Weak Fermi level pinning enables effective tuning of Schottky barrier, Sci. Adv. 2 (2016) e1600069. https://doi.org/10.1126/sciadv.1600069.
- [433] D. Cahen, A. Kahn, Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments, Adv. Mater. 15 (2003) 271–277. https://doi.org/10.1002/adma.200390065.
- [434] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces, Advanced Materials. 11 (1999) 605–625.
- [435] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, Journal of Applied Physics. 48 (1977) 4729– 4733. https://doi.org/10.1063/1.323539.
- [436] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170–175. https://doi.org/10.1021/ja00469a029.
- [437] R. Baker, Electron microscopy of supported metal particles III. The role of the metal in an SMSI interaction, Journal of Catalysis. 79 (1983) 348–358. https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90329-9.
- [438] A. Gonzalezelipe, Electron exchange in TiO2-supported silver catalysts I. Effect of the reducing pretreatments, Journal of Catalysis. 76 (1982) 254–264. https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90256-1.
- [439] N. Acerbi, S.C. Tsang, S. Golunski, P. Collier, A practical demonstration of electronic promotion in the reduction of ceria coated PGM catalysts, Chem. Commun. (2008) 1578. https://doi.org/10.1039/b718956g.
- [440] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, Gold Bull. 37 (2004) 72–124. https://doi.org/10.1007/BF03215519.
- [441] G.N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G.P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K.C. Prince, V. Matolı'n, K.M. Neyman, J. Libuda, Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles, Nature Mater. 10 (2011) 310–315. https://doi.org/10.1038/nmat2976.
- [442] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C.L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo, Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO 2 Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 7600–7603. https://doi.org/10.1021/ja3012676.
- [443] K. Fujiwara, K. Okuyama, S.E. Pratsinis, Metal–support interactions in catalysts for environmental remediation, Environ. Sci.: Nano. 4 (2017) 2076–2092. https://doi.org/10.1039/C7EN00678K.
- [444] V.A. de la Peña O'Shea, M. Consuelo Álvarez Galván, A.E. Platero Prats, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Direct evidence of the SMSI decoration effect: the case of Co/TiO2 catalyst, Chem. Commun. 47 (2011) 7131. https://doi.org/10.1039/c1cc10318k.
- [445] X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S.D. Lin, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, T.-S. Lin, Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 10251– 10258. https://doi.org/10.1021/ja3033235.
- [446] J. Silvestre-Albero, Improved Metal-Support Interaction in Pt/CeO2/SiO2 Catalysts after Zinc Addition, Journal of Catalysis. 210 (2002) 127–136. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3670.
- [447] J.B.F. Anderson, R. Burch, J.A. Cairns, The reversibility of strong metal-support interactions. A comparison of Pt/TiO2 and Rh/TiO2 catalysts, Applied Catalysis. 25 (1986) 173–180. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81234-8.

- [448] J. Cairns, J.E.E. Baglin, G.J. Clark, J.F. Ziegler, Strong metal-support interactions for Pt and Rh on Al2O3 and TiO2: Application of nuclear backscattering spectrometry, Journal of Catalysis. 83 (1983) 301–314. https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90056-8.
- [449] S. Tauster, S.C. Fung, Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA?VB, Journal of Catalysis. 55 (1978) 29–35. https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90182-3.
- [450] Y. Zhao, Y.-W. Chung, CO chemisorption over MnOx-modified Ni(111): Importance of perimeter sites in strong metalsupport interaction, Journal of Catalysis. 106 (1987) 369–377. https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90248-X.
- [451] Y. Zhao, T.-S. Lin, Y.-W. Chung, Morphology studies of MnOx-modified Ni(111) surfaces by scanning tunneling microscopy, Journal of Catalysis. 125 (1990) 207–213. https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90090-7.
- [452] A.D. Logan, E.J. Braunschweig, A.K. Datye, D.J. Smith, Direct observation of the surfaces of small metal crystallites: rhodium supported on titania, Langmuir. 4 (1988) 827–830. https://doi.org/10.1021/la00082a009.
- [453] C. Kliewer, S. Miseo, J. Baumgartner, E. Stach, D. Zakharov, Early Stage Strong Metal Support Interaction (SMSI) Effects in an Experimental Titania-Supported Platinum Catalyst An Environmental TEM Study, Microsc Microanal. 15 (2009) 1066–1067. https://doi.org/10.1017/S1431927609092113.
- [454] H. Tang, J. Wei, F. Liu, B. Qiao, X. Pan, L. Li, J. Liu, J. Wang, T. Zhang, Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and Nonoxides, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 56–59. https://doi.org/10.1021/jacs.5b11306.
- [455] C. Ko, R.J. Gorte, Evidence for diffusion of a partially oxidized titanium species into bulk platinum, Journal of Catalysis. 90 (1984) 59–64. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90084-8.
- [456] G. Zhu, B. Yang, S. Wang, Nanocrystallites-forming hierarchical porous Ni/Al2O3–TiO2 catalyst for dehydrogenation of organic chemical hydrides, International Journal of Hydrogen Energy. 36 (2011) 13603–13613. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.112.
- [457] R. Baker, E.B. Prestridge, R.L. Garten, Electron microscopy of supported metal particles I. Behavior of Pt on titanium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, and carbon, Journal of Catalysis. 56 (1979) 390–406. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90131-3.
- [458] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, Metal-support boundary sites in catalysis, Applied Catalysis A: General. 162 (1997) 1–15. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00243-3.
- [459] T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure, Applied Catalysis. 46 (1989) 1–9. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81390-1.
- [460] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, Metal-support interactions in Pt/Al2O3 and Pd/Al2O3 catalysts for CO oxidation, Applied Catalysis B: Environmental. 97 (2010) 57–71. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024.
- [461] K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, Sulfur tolerance of Pd/Al2O3 and Pd/TiO2 in naphthalene hydrogenation in the presence of dimethyldisulfide, Applied Catalysis A: General. 249 (2003) 19–26. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00207-2.
- [462] Y. Ryndin, R.F. Hicks, A.T. Bell, Yu.I. Yermakov, Effects of metal-support interactions on the synthesis of methanol over palladium, Journal of Catalysis. 70 (1981) 287–297. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90341-9.
- [463] J. Bracey, R. Burch, Enhanced activity of Pd/TiO2 catalysts for the CO/H2 reaction in the absence of strong metal-support interactions (SMSI), Journal of Catalysis. 86 (1984) 384–391. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90383-X.
- [464] J. Yu, X. Zhao, C.Y. Jimmy, G. Zhong, J. Han, Q. Zhao, The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO2/SiO2 composite nanometer thin films, Journal of Materials Science Letters. 20 (2001) 1745–1748.
- [465] B.A. Holmén, M.I. Tejedor-Tejedor, W.H. Casey, Hydroxamate Complexes in Solution and at the Goethite–Water Interface: A Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study, Langmuir. 13 (1997) 2197– 2206. https://doi.org/10.1021/la960944v.
- [466] S. Velu, D.P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, New Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Zr <sup>4+</sup> in the Layers: Synthesis and Physicochemical Properties, Chemistry of Materials. 10 (1998) 3451–3458. https://doi.org/10.1021/cm980185x.
- [467] G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo, F. Trifirò, Study of anatase–rutile transition phase in monolithic catalyst V2O5/TiO2 and V2O5–WO3/TiO2, Applied Catalysis A: General. 209 (2001) 249–256. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00773-0.
- [468] J.M. Gallardo-Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio, G. Busca, A study of anatase–supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation, Applied Catalysis B: Environmental. 22 (1999) 249–259. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00055-7.
- [469] G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca, Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame pyrolysis, Applied Catalysis B: Environmental. 72 (2007) 227–232. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.026.
- [470] G.L. Chiarello, I. Rossetti, P. Lopinto, G. Migliavacca, L. Forni, Preparation by flame spray pyrolysis of ABO3±δ catalysts for the flameless combustion of methane, Catalysis Today. 117 (2006) 549–553. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.018.
- [471] R. Panigrahi, S.K. Srivastava, Trapping of microwave radiation in hollow polypyrrole microsphere through enhanced internal reflection: A novel approach, Scientific Reports. 5 (2015). https://doi.org/10.1038/srep07638.
- [472] X. Mei, Q. Yan, P. Lu, J. Wang, Y. Cui, Y. Nie, A. Umar, Q. Wang, Synthesis of Pt/K2CO3/MgAlOx-reduced graphene oxide hybrids as promising NOx storage-reduction catalysts with superior catalytic performance, Scientific Reports. 7 (2017). https://doi.org/10.1038/srep42862.

- [473] K. Lv, H. Zuo, J. Sun, K. Deng, S. Liu, X. Li, D. Wang, (Bi, C and N) codoped TiO2 nanoparticles, Journal of Hazardous Materials. 161 (2009) 396–401. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.111.
- [474] T. Kako, Z. Zou, M. Katagiri, J. Ye, Decomposition of Organic Compounds over NaBiO 3 under Visible Light Irradiation, Chemistry of Materials. 19 (2007) 198–202. https://doi.org/10.1021/cm0611284.
- [475] J.C.-S. Wu, C.-H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 163 (2004) 509–515. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.007.
- [476] K.M. Rahulan, S. Ganesan, P. Aruna, Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO 2 nanoparticles, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2 (2011) 025012. https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/2/025012.
- [477] H. Gerischer, A. Heller, The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, The Journal of Physical Chemistry. 95 (1991) 5261–5267. https://doi.org/10.1021/j100166a063.
- [478] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO2 catalyst, Water Research. 38 (2004) 3001–3008. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.046.
- [479] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO2: Its photocatalytic performance, Materials Chemistry and Physics. 104 (2007) 454–459. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.003.
- [480] Y. Shiraishi, Y. Togawa, D. Tsukamoto, S. Tanaka, T. Hirai, Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile Titanium Dioxide, ACS Catalysis. 2 (2012) 2475–2481. https://doi.org/10.1021/cs300500p.
- [481] E. Magni, G.A. Somorjai, Electron Irradiation Induced Chemical Vapor Deposition of Titanium Chloride on Gold and on Magnesium Chloride Thin Films. Surface Characterization by AES, XPS, and TPD <sup>§</sup>, The Journal of Physical Chemistry. 100 (1996) 14786–14793. https://doi.org/10.1021/jp960941r.
- [482] C.M. Greenlief, J.M. White, C.S. Ko, R.J. Gorte, An XPS investigation of titanium dioxide thin films on polycrystalline platinum, The Journal of Physical Chemistry. 89 (1985) 5025–5028. https://doi.org/10.1021/j100269a027.
- [483] M.K. Rajumon, K. Prabhakaran, C.N.R. Rao, Adsorption of oxygen on (100), (110) and (111) surfaces of Ag, Cu and Ni: An electron spectroscopic study, Surface Science. 233 (1990) L237–L242. https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90169-9.
- [484] L. Pasquali, F. Terzi, R. Seeber, S. Nannarone, D. Datta, C. Dablemont, H. Hamoudi, M. Canepa, V.A. Esaulov, UPS, XPS, and NEXAFS Study of Self-Assembly of Standing 1,4-Benzenedimethanethiol SAMs on Gold, Langmuir. 27 (2011) 4713–4720. https://doi.org/10.1021/la105063u.
- [485] V.-D. Dao, N.T.Q. Hoa, L.L. Larina, J.-K. Lee, H.-S. Choi, Graphene–platinum nanohybrid as a robust and low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells, Nanoscale. 5 (2013) 12237. https://doi.org/10.1039/c3nr03219a.
- [486] Z. Zhang, L. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhang, P. Wang, Plasmonic Gold Nanocrystals Coupled with Photonic Crystal Seamlessly on TiO<sub>2</sub> Nanotube Photoelectrodes for Efficient Visible Light Photoelectrochemical Water Splitting, Nano Letters. 13 (2013) 14–20. https://doi.org/10.1021/nl3029202.
- [487] J. Xie, Y. Zheng, J.Y. Ying, Protein-Directed Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoclusters, Journal of the American Chemical Society. 131 (2009) 888–889. https://doi.org/10.1021/ja806804u.
- [488] X. Le Guével, B. Hötzer, G. Jung, K. Hollemeyer, V. Trouillet, M. Schneider, Formation of Fluorescent Metal (Au, Ag) Nanoclusters Capped in Bovine Serum Albumin Followed by Fluorescence and Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C. 115 (2011) 10955–10963. https://doi.org/10.1021/jp111820b.
- [489] H. Muto, K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, Estimation of Surface Oxide on Surfactant-Free Gold Nanoparticles Laser-Ablated in Water, The Journal of Physical Chemistry C. 111 (2007) 17221–17226. https://doi.org/10.1021/jp075582m.
- [490] D.P. Anderson, J.F. Alvino, A. Gentleman, H.A. Qahtani, L. Thomsen, M.I.J. Polson, G.F. Metha, V.B. Golovko, G.G. Andersson, Chemically-synthesised, atomically-precise gold clusters deposited and activated on titania, Physical Chemistry Chemical Physics. 15 (2013) 3917. https://doi.org/10.1039/c3cp44005b.
- [491] M. Zhu, C.M. Aikens, M.P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G.C. Schatz, R. Jin, Reversible Switching of Magnetism in Thiolate-Protected Au 25 Superatoms, Journal of the American Chemical Society. 131 (2009) 2490–2492. https://doi.org/10.1021/ja809157f.
- [492] A. Akbari-Sharbaf, M. Hesari, M.S. Workentin, G. Fanchini, Electron paramagnetic resonance in positively charged Au 25 molecular nanoclusters, The Journal of Chemical Physics. 138 (2013) 024305. https://doi.org/10.1063/1.4773061.
- [493] Y. Zhu, J. Shen, K. Zhou, C. Chen, X. Yang, C. Li, Multifunctional Magnetic Composite Microspheres with in Situ Growth Au Nanoparticles: A Highly Efficient Catalyst System, The Journal of Physical Chemistry C. 115 (2011) 1614–1619. https://doi.org/10.1021/jp109276q.
- [494] J. Luo, N. Zhang, R. Liu, X. Liu, In situ green synthesis of Au nanoparticles onto polydopamine-functionalized graphene for catalytic reduction of nitrophenol, RSC Adv. 4 (2014) 64816–64824. https://doi.org/10.1039/C4RA11950A.
- [495] O.A. Zelekew, D.-H. Kuo, Synthesis of a hierarchical structured NiO/NiS composite catalyst for reduction of 4-nitrophenol and organic dyes, RSC Advances. 7 (2017) 4353–4362. https://doi.org/10.1039/C6RA25013K.
- [496] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring, ACS Catalysis. 1 (2011) 908–916. https://doi.org/10.1021/cs200208a.

- [497] H. Shen, C. Duan, J. Guo, N. Zhao, J. Xu, Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on boron nitride nanosheets with enhanced catalytic performance, Journal of Materials Chemistry A. 3 (2015) 16663–16669. https://doi.org/10.1039/C5TA04188K.
- [498] M. Menzinger, R. Wolfgang, The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy, Angewandte Chemie International Edition in English. 8 (1969) 438–444. https://doi.org/10.1002/anie.196904381.
- [499] L.A. Blumenfeld, A.N. Tikhonov, Biophysical thermodynamics of intracellular processes: molecular machines of the living cell, Springer Science & Business Media, 2012.
- [500] D.L. Purich, R.D. Allison, Handbook of biochemical kinetics: a guide to dynamic processes in the molecular life sciences, Academic Press, 1999.
- [501] S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction, Langmuir. 26 (2009) 2885–2893.
- [502] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia, A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles, Nano Letters. 10 (2010) 30–35. https://doi.org/10.1021/nl903062e.
- [503] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, T. Pal, Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process, The Journal of Physical Chemistry C. 111 (2007) 4596–4605. https://doi.org/10.1021/jp067554u.
- [504] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes, The Journal of Physical Chemistry C. 114 (2010) 8814– 8820. https://doi.org/10.1021/jp101125j.
- [505] D. Damatov, J.M. Mayer, (Hydro)peroxide ligands on colloidal cerium oxide nanoparticles, Chemical Communications. 52 (2016) 10281–10284. https://doi.org/10.1039/C6CC03790A.
- [506] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury, Probing Defect Sites on CeO 2 Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O 2 Adsorption <sup>†</sup>, Langmuir. 26 (2010) 16595–16606. https://doi.org/10.1021/la101723w.
- [507] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.-W. Chan, Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with Xray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, Surface Science. 563 (2004) 74–82. https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.138.
- [508] Y.H. Leung, M.M.N. Yung, A.M.C. Ng, A.P.Y. Ma, S.W.Y. Wong, C.M.N. Chan, Y.H. Ng, A.B. Djurišić, M. Guo, M.T. Wong, F.C.C. Leung, W.K. Chan, K.M.Y. Leung, H.K. Lee, Toxicity of CeO2 nanoparticles The effect of nanoparticle properties, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 145 (2015) 48–59. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.01.017.
- [509] K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zang, H. Arandiyan, S. Xie, H. Yang, 3DOM BiVO 4 supported silver bromide and noble metals: High-performance photocatalysts for the visible-light-driven degradation of 4-chlorophenol, Applied Catalysis B: Environmental. 168–169 (2015) 274–282. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.045.
- [510] S. Chala, K. Wetchakun, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO4 photocatalyst, Journal of Alloys and Compounds. 597 (2014) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.130.
- [511] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A. Aboukais, Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study, Chemistry of Materials. 5 (1993) 793–797. https://doi.org/10.1021/cm00030a013.
- [512] X. Zhang, K.J. Klabunde, Superoxide (O2-) on the surface of heat-treated ceria. Intermediates in the reversible oxygen to oxide transformation, Inorganic Chemistry. 31 (1992) 1706–1709. https://doi.org/10.1021/ic00035a034.
- [513] B. Murugan, A.V. Ramaswamy, Defect-Site Promoted Surface Reorganization in Nanocrystalline Ceria for the Low-Temperature Activation of Ethylbenzene, Journal of the American Chemical Society. 129 (2007) 3062–3063. https://doi.org/10.1021/ja066834k.
- [514] M. Li, Y. Hu, C. Liu, J. Huang, Z. Liu, M. Wang, Z. An, Synthesis of cerium oxide particles via polyelectrolyte controlled nonclassical crystallization for catalytic application, RSC Adv. 4 (2014) 992–995. https://doi.org/10.1039/C3RA44698K.
- [515] M. Che, A.J. Tench, Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces, in: Advances in Catalysis, Elsevier, 1983: pp. 1–148. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60439-3.
- [516] D. Debnath, S.H. Kim, K.E. Geckeler, The first solid-phase route to fabricate and size-tune gold nanoparticles at room temperature, Journal of Materials Chemistry. 19 (2009) 8810. https://doi.org/10.1039/b905260g.
- [517] S. Tiwari, G. Rathore, N. Patra, A.K. Yadav, D. Bhattacharya, S.N. Jha, C.M. Tseng, S.W. Liu, S. Biring, S. Sen, Oxygen and cerium defects mediated changes in structural, optical and photoluminescence properties of Ni substituted CeO2, Journal of Alloys and Compounds. 782 (2019) 689–698. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.009.
- [518] T. Guo, J. Du, J. Li, The effects of ceria morphology on the properties of Pd/ceria catalyst for catalytic oxidation of lowconcentration methane, Journal of Materials Science. 51 (2016) 10917–10925. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0303z.
- [519] D.G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production, Catalysis Today. 282 (2017) 185–194. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.055.
- [520] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, Raman and x-ray studies of Ce  $_{1-x}$  RE  $_x$  O  $_{2-y}$ , where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 2435–2441. https://doi.org/10.1063/1.357593.

- [521] Y.M. Choi, H. Abernathy, H.-T. Chen, M.C. Lin, M. Liu, Characterization of O2–CeO2 Interactions Using In Situ Raman Spectroscopy and First-Principle Calculations, ChemPhysChem. 7 (2006) 1957–1963. https://doi.org/10.1002/cphc.200600190.
- [522] W.-W. Wang, W.-Z. Yu, P.-P. Du, H. Xu, Z. Jin, R. Si, C. Ma, S. Shi, C.-J. Jia, C.-H. Yan, Crystal Plane Effect of Ceria on Supported Copper Oxide Cluster Catalyst for CO Oxidation: Importance of Metal–Support Interaction, ACS Catalysis. 7 (2017) 1313–1329. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03234.
- [523] D. Gamarra, A.L. Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V.C. Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias, Preferential oxidation of CO in excess H2 over CuO/CeO2 catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO2 support, Applied Catalysis B: Environmental. 130–131 (2013) 224–238. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.008.
- [524] R.C. Deus, J.A. Cortés, M.A. Ramirez, M.A. Ponce, J. Andres, L.S.R. Rocha, E. Longo, A.Z. Simões, Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content, Materials Research Bulletin. 70 (2015) 416– 423. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.006.
- [525] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, S. Gross, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, A. Zattin, Introduction to XPS Studies of Metal and Metal-oxide Nanosystems, Surface Science Spectra. 10 (2003) 137–142. https://doi.org/10.1116/11.20050199.
- [526] N. Markovic, H. Gasteiger, Philip.N. Ross, Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1591. https://doi.org/10.1149/1.1837646.
- [527] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO 2 y nanoparticles as studied by Raman scattering, Physical Review B. 64 (2001). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245407.
- [528] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, Science. 331 (2011) 746–750. https://doi.org/10.1126/science.1200448.
- [529] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 5444–5450. https://doi.org/10.1002/adfm.201300486.

Παραρτήματα

## Παράρτημα Ι

Λόγος ισορροπίας της καύσης (Φ)

 $\Phi = \frac{\binom{m_{\kappa\alpha\nu\sigma\iota\mu\sigma\nu}}{m_{o\xi\epsilon\iota\delta\omega\tau\iota\kappa\acute{o}}}_{\pi\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{a}(\epsilon\varphi\alpha\rho\mu\acute{o}\zeta\sigma\nu\tau\alpha\iota\,\sigma\tau\sigma\,\sigma\acute{u}\sigma\tau)}}{\binom{m_{\kappa\alpha\nu\sigma\acute{u}\mu\sigma\nu}}{m_{o\xi\epsilon\iota\sigma\delta\omega\tau\iota\kappa\acute{o}}}_{\sigma\tauоι\chi\epsilonιομετρίκ\alpha}}$ 

Αντιδράσεις

 $C_{12}H_{28}O_4Ti + 18O_2 \rightarrow TiO_2 + 12CO_2 + 14H_2O$ 

 $C_8H_{10} + 10.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$   $CH_3CN + 2.75O_2 \rightarrow 2CO_2 + 1.5H_2O + 0.5N_2$  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ 

<mark>Καύσιμο:</mark> Διάλυμα πρόδρομης ένωσης και CH<sub>4</sub>

Οξειδωτικό: Όλες οι ροές οξυγόνου που εφαρμόζονται στο σύστημα

Στοιχειομετρικός υπολογισμός

$$m_{\kappa\alpha\nu\sigma\iota\mu\nu\nu} = (12 \cdot 12 + 28 + 4 \cdot 16 + 47.867) +$$

 $+(8 \cdot 12 + 10) + (12 \cdot 2 + 3 + 14) + (12 + 4) = 283.867 + 106 + 41 + 16 = 446.867$ 

 $m_{o\xi\epsilon\iota\delta\omega\tau\iota\kappao\acute{u}} = (18 + 10.5 + 2.75 + 2) \cdot 32 = 1064$ 

$$\binom{m_{\kappa\alpha\nu\sigma\dot{}\mu\nu\nu}}{m_{o\xiε\iota\delta\omega\tau\iota\kappa\sigma\dot{}}}_{\sigma\tauoι\chiειoμετρι\kappa\dot{}\alpha} = \frac{446.867}{1064} = 0.4199$$

Τι εφαρμόζεται στο σύστημα καύσης

	Συνθήκες
Ροή	5 ml/min
πρόδρομης	
ένωσης	

Ο2 ροή αέριου	5 l/min
διασποράς	
Πιλοτική	
φλόγα	
O <sub>2</sub>	5 l/min
CH <sub>4</sub>	2.5 l/min

Γενικά:  $\dot{m} = d \cdot \dot{V}$ 

Ροή μάζας όλων των ροών οξυγόνου που τροφοδοτούνται στο σύστημα:

Η πυκνότητα του αερίου O<sub>2</sub> σε 20°C, 1 atm:  $d_{02} = 1.331 \frac{g}{l}$ 

$$\dot{m_{02}} = 1.331 \frac{g}{l} \cdot (5+5) \frac{l}{min} = 13.31 \frac{g}{min}$$

Ροή μάζας μεθανίου που εφαρμόζεται στο σύστημα:

$$m_{CH4} = 0.656 \ \frac{g}{l} \cdot 2.5 \frac{l}{min} = 1.64 \frac{g}{min}$$

Ροή μάζας του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης of precursor solution

Πυκνότητα του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης

Σύνθεση πρόδρομου διαλύματος:

Συστατικά	Κλάσμα μάζας	Μοριακή μάζα	Πυκνότητα
			$(g \text{ cm}^{-3})$
Titanium (IV) isopropoxide	0.211	284.22	0.96
Xylene	0.557	106.16	0.86
Acetonitrile	0.232	41.05	0.786

Πυκνότητα του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης

$$\rho_{prec} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{Y_i}{\rho_{li}}} = \frac{1}{\frac{0.211}{0.96} + \frac{0.557}{0.86} + \frac{0.232}{0.786}} = \frac{1}{0.2198 + 0.6477 + 0.2952} = \frac{1}{1.1627} = 0.86 \frac{g}{ml}$$

$$\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{\pi}\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\delta}\boldsymbol{\delta}\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\eta}\boldsymbol{\varsigma}\,\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\nu}\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\eta}\boldsymbol{\varsigma}}=\ 0.86\frac{g}{ml}\cdot 5\frac{ml}{min}=4.3\ \frac{g}{min}$$

$$m_{\kappa \alpha \nu \sigma (\mu o \nu)} = m_{CH4} + m_{\pi \rho \delta \delta \rho o \mu \eta \varsigma} \epsilon_{\nu \omega \sigma \eta \varsigma} = 5.94 \ \frac{g}{min}$$

Έτσι:

$$\binom{m_{\kappa\alpha\nu\sigma(\mu\nu\nu}}{m_{o\xi\epsilon\iota\delta\omega\tau\iota\kappao\acute{\nu}}}_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{\alpha}\,(\pi\nu\nu\,\epsilon\varphi\alpha\rho\mu\acute{o}\zeta\epsilon\tau\iota\alpha\,\sigma\tau\sigma\,\sigma\acute{v}\sigma\tau\eta\mu\alpha)} = \frac{5.94}{13.31} = 0.4463$$

$$\Phi = \frac{\left(\frac{m_{\kappa\alpha\nu\sigma(\mu\nu\nu)}}{m_{o\xi\epsilon\iota\delta\omega\tau\iota\kappa\sigma\nu}}\right)_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\dot{\alpha}}(\pi\sigma\nu\epsilon\varphi\alpha\rho\mu\dot{\alpha}\zeta\epsilon\tau\alpha\iota\sigma\tau\sigma\sigma\dot{\alpha}\sigma\tau\eta\mu\alpha)}}{\left(\frac{m_{\kappa\alpha\nu\sigma(\mu\nu\nu)}}{m_{o\xi\epsilon\iota\delta\omega\tau\iota\kappa\sigma\dot{\nu}}}\right)_{\sigma\tau\sigma\iota\chi\epsilon\iota\sigma\mu\epsilon\tau\rho\iota\kappa\dot{\alpha}}} = \frac{0.4463}{0.4199} = 1.063$$

Ф>1	Πλούσια φλόγα (επιπλέον
	καύσιμο)
Ф=1	Στοιχειομετρική καύση
Φ<1	Λιγότερο καύσιμο (περισσότερο
	O <sub>2</sub> )

# Παράρτημα ΙΙ

Τυπικό κόστος Παραγωγής σωματιδίων με τη διεργασία Πυρόλυσης Ψεκασμού Φλόγας

### 1) CeO<sub>2</sub> (Δημήτρια)

**Πρόδρομη ένωση οξειδίου :** Cerium acetate hydrate (μέση τιμή 60 € 500g)

Συγκέντρωση Πρόδρομης ένωσης : 0,2 M σε 30 mL(1.9 g Cerium acetate hydrate σε 30 mL $\rightarrow$ 0,23 € )

Διαλύτες	Κόστος(€/2.5L)	Ποσότητα(mL)	Κόστος
Acetic Acid	80	15	0.48
Isooctane	120	12	0.576
2-butanol	70	3	0.084
		Σύνολο	1,14€

Συνθήκες		
Ροή Πρόδρομου	8 ml /min για 30mL→	4 min
Ροή οξυγόνου	5 L /min	
Ροή οξυγόνου(Pilot)	2 L /min	
	Σύνολο	7=28 L O <sub>2</sub>
Ροή μεθανίου(pilot)	1 L /min	4L CH <sub>4</sub>

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Μέση τιμή (€/gr)
Palladium acetylacetonate	71
Platinum acetylacetonate	70
Hydrogen tetrachloroaurate	140

Σύνολο

Αέρια	50 L αερίου(200Bar) 10000L αεριού	Μέση τιμή (€/gr)
Methane	4L	0.172
Oxygen	28L	0.224

0.396€

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Ποσοστό μετάλλου/Ce	Κόστος €
	0.1 %	0.17
Palladium	0.5%	0.85
	1%	1.7
	5%	8.5
	0.1 %	0.119
Platinum	0.5%	0.595
	1%	1.19
	5%	5.95
	0.1 %	0.202
Gold	0.5%	1.01

6

	1%	2.02
	5%	10.1
	0.1 %	0.0078
Silver	0.5%	0.039
	1%	0.078
	5%	0.39

Πρόδρομες	Ποσοστό	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Σύνολο
ενώσεις μετάλλων	μετάλλου/C e	(€/gr Ce)	αερίων	CeO <sub>2</sub>	Διαλυτών	*1.2 για
•			(€)	(€)	(€)	€ per
						gram
	0.1 %	0.17				2.3232
Palladium	0.5%	0.85	0.396	0.23	1.14	3.1392
	1%	1.7				4.1592
	5%	8.5				12.312
	0.1 %	0.119				2.262
Platinum	0.5%	0.595	0.396	0.23	1.14	2.8332
	1%	1.19	1			3.5472
	5%	5.95				9.252

	0.1 %	0.202				2.3616
Gold	0.5%	1.01	0.396	0.23	1.14	3.3312
	1%	2.02	-			4.5432
	5%	10.1				14.2392
	0.1 %	0.0078				2.12856
Silver	0.5%	0.039	0.396	0.23	1.14	2.166
	1%	0.078				2.2128
	5%	0.39				2.5872

Για τη χρήση δυο κεφαλών η τιμή αυξάνεται για κάθε υλικό κατά 1.536 € που είναι οι επιπρόσθετοι διαλύτες και τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την δεύτερη κεφαλή.

### **2) TiO**<sub>2</sub> (**Τιτανία**)

**Πρόδρομη ένωση οξειδίου :** Titanium isospropoxide (μέση τιμή  $60 \in 500$ g)

Συγκέντρωση Πρόδρομης ένωσης : 0,64 M (5.3 g Titanium isospropoxide σε 30 mL→0,633 €)

Διαλύτες	Κόστος(€/L)	Ποσότητα(mL)	Κόστος
Xylene	3.6	20.6	0.07
Acetonitrile	9.2	9.4	0.08
		Σύνολο	0.15

Συνθήκες		
Ροή Πρόδρομου	5 ml /min για 30mL→	6 min
Ροή οξυγόνου	5 L /min	
Ροή οξυγόνου(Pilot)	2 L /min	

	Σύνολο	7=42 L O <sub>2</sub>
Ροή μεθανίου(pilot)	1 L /min	6 L C <sub>4</sub>

Αέρια	50 L αερίου(200Bar)	Μέση τιμή (€)
	10000L αεριού	
Methane	6L	0.258
Oxygen	42L	0.336
Σύνολο		0.594€

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Μέση τιμή (€/gr)
Palladium acetylacetonate	71
Platinum acetylacetonate	70
Hydrogen tetrachloroaurate	140
Silver acetate	

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Ποσοστό μετάλλου/Τί	Κόστος €
	0.1 %	0.178
Palladium	0.5%	0.89

	1%	1.78
	5%	8.9
	0.1 %	0.1246
Platinum	0.5%	0.623
	1%	1.246
	5%	6.23
	0.1 %	0.21
Gold	0.5%	1.05
	1%	2.1
	5%	10.5
	0.1 %	0.0082
Silver	0.5%	0.041
	1%	0.082
	5%	0.41

Πρόδρομες	Ποσοστό	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Σύνολο
ενώσεις μετάλλων	μετάλλου/ Ti	(€/gr Ti)	αερίων	TiO <sub>2</sub>	Διαλυτών	*1.13 για
<b>F</b>			(€)	(€)	(€)	€ per
						gram

	0.1 %	0.178	0,594	0.633	0.15	1.75
Palladium	0.5%	0.89				2.56
	1%	1.78				3.57
	5%	8.9				11.6
	0.1 %	0.1246	0,594	0.633	0.15	1.7
Platinum	0.5%	0.623				2.26
	1%	1.246				2.96
	5%	6.23				8.59
	0.1 %	0.21	0,594	0.633	0.15	1.78
Gold	0.5%	1.05				2.75
	1%	2.1				3.93
	5%	10.5				13.44
	0.1 %	0.0082	0,594	0.633	0.15	1.55
Silver	0.5%	0.041				1.6
	1%	0.082				1.65
	5%	0.41				2

Για τη χρήση δυο κεφαλών η τιμή αυξάνεται για κάθε υλικό κατά 0.744€ που είναι οι επιπρόσθετοι διαλύτες και τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την δεύτερη κεφαλή.

### **3**) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Αλούμινα)

Πρόδρομη ένωση οξειδίου : Aluminium tri-sec butoxide (μέση τιμή  $84 \in 500$ g)

Συγκέντρωση Πρόδρομης ένωσης : 0,15 M (1.1 g Aluminium tri-sec butoxide σε 30 mL $\rightarrow$ 0,184 €))

Συνθήκες		
Ροή Πρόδρομου	5 ml /min για 30mL→	6 min
Ροή οξυγόνου	5 L /min	
Ροή οξυγόνου(Pilot)	2 L /min	
	Σύνολο	7=42 L O <sub>2</sub>
Ροή μεθανίου(pilot)	1 L /min	6L CH <sub>4</sub>

Διαλύτες	Κόστος(€/L)	Ποσότητα(mL)	Κόστος
Xylene	3.6	20.6	0.07
Acetonitrile	9.2	9.4	0.08
		Σύνολο	0.15€

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Μέση τιμή (€/gr)
Palladium acetylacetonate	71
Platinum acetylacetonate	70
Hydrogen tetrachloroaurate	140
Silver acetate	6

Αέρια	50 L αερίου(200Bar) 10000L αεριού	Τιμή (€)
Methane	6L	0.258
Oxygen	42L	0.336
Σύνολο		0.594€

Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων	Ποσοστό μετάλλου/Al	Κόστος €
	0.1 %	0.0224
Palladium	0.5%	0.112
	1%	0.224
	5%	1.12
	0.1 %	0.015
Platinum	0.5%	0.0777
	1%	0.1554
	5%	0.777
	0.1 %	0.0266
Gold	0.5%	0.133
	1%	0.266

	5%	1.33
	0.1 %	0.001
Silver	0.5%	0.005
	1%	0.01
	5%	0.051

Πρόδρομες	Ποσοστό	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Κόστος	Σύνολο
ενώσεις	μετάλλου/Al	(€/gr Al)	αερίων	γ-Al2O3	Διαλυτών	*9 για
μετάλλων			(€)	(€)	(€)	€ per gram
	0.1 %	0.0224	0,594	0.184	0.15	8.55
Palladium	0.5%	0.112				9.36
	1%	0.224				10.4
	5%	1.12	-			18.4
	0.1 %	0.015	0,594	0.184	0.15	8.48
Platinum	0.5%	0.0777				9.05
	1%	0.1554				9.75
	5%	0.777				15.34
	0.1 %	0.0266	0,594	0.184	0.15	8.59
Gold	0.5%	0.133	1			9.54

	1%	0.266				10.74
	5%	1.33	-			20.3
	0.1 %	0.001	0,594	0.184	0.15	8.36
Silver	0.5%	0.005				8.4
	1%	0.01				8.45
	5%	0.051				8.8

Για τη χρήση δυο κεφαλών η τιμή αυξάνεται για κάθε υλικό κατά 0.744 € που είναι οι επιπρόσθετοι διαλύτες και τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την δεύτερη κεφαλή.

# Παράρτημα III

Πειραματικές Συνθήκες και υπολογισμός ριζών •OH σε μmol/gr

## <u>Διάλυμα DMPO</u>

100 mM  $\rightarrow$  DMPO(98 % - Density: 1.015 g / mL)

m = C \* M.B. \* V

m = 0.1 mol/ L \* 113.6 g/mol \* 0.001 L

m(Density) =  $0.11369 \text{ mL} \rightarrow 113.69 \mu \text{L}$ 

m = 0.109 g μL (98 %)

#### Συνθήκες πειράματος με ΕΡΡ

UV-Vis 450 W-απόσταση από τον κρυοστάτη 60 cm

Phase 32.5

Frequency 50 KHz

CF	3395	Tc	100
SW	150	Att	0.664(4GPP)
N Step	512	Mod	22 dB
Sens	20 mV	Scan	5

### Υπολογισμός ριζών •OH σε μmol/gr

Ανάλυση δείγματος

- 1. Το δείγμα με συγκεκριμένες συνθήκες μέτρησης
- 2. Το φάσμα στο Origin→analysis →data manipulation →subtract straight line
- 3. Ακολούθως στο Origin →analysis →mathematics→integrate
- 4. Επανάληψη του βήματος 3
- 5. Επανάληψη του βήματος 4
- 6. Τέλος χρησιμοποιώ το στους υπολογισμούς

Τα βήματα 2-6 ισχύουν και για το DPPH π.χ 1mm(χρησιμοποιείται στις ίδιες συνθήκες με το δείγμα (αν όχι τότε πρέπει να πολλαπλασιαστεί στο τέλος το αποτέλεσμα των μmol/g αν γίνει αλλαγή στην sensitivity στο Log In)

Εμβαδόν DPPH	2* 10 <sup>-7</sup> spin
Εμβαδόν δείγματος	X=? spin δείγματος

#### Δείγμα που βρίσκεται στους τριχοειδή αιματοκρίτες

> 5 mg σε 10 mL νερού απιονισμένου ή υπερκάθαρο → έτσι έχω 0.5 gr /L και το τοποθετώ στους υπέρηχους για καλή διασπορά με ισχύ 2 kJ

Σε Eppendorf παίρνω 90 μL και 10 μL DMPO έτσι συνολικά έχω 0.45 gr/L.

### Ακολούθως :

από τα 0.45 gr/L παίρνω συνολικά 22 μL και βάζω από 11 μL σε δύο τριχοειδή αιματοκρίτες έτσι :

0.45 gr/  $10^6$  μL \* 22 μL = **9.9 \*10<sup>-6</sup> gr υλικού DMPO/L** στους δύο τριχοειδή αιματοκρίτες για φωτισμό

Μάζα υλικού στους τριχοειδείς αιματοκρίτες(9.9 *10 <sup>-6</sup> gr υλικού DMPO/L )	X spin(υπολογίστηκαν πιο πάνω)
1000mg	X=? spin /gr

#### Ακολούθως:

1 mol	6 * 10 <sup>23</sup> spin(Αριθμός Avogandro)
X=? mol/gr	spin /gr( που υπολογίστηκαν πιο πάνω)