

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ CeO<sub>2</sub>**

**Γ. Βαρβούτης<sup>1,2\*</sup>, Ε. Πάπιστα<sup>1</sup>, Ν. Κακλίδης<sup>1,3</sup>, Γ.Ε. Μαρνέλλος<sup>1,2,3</sup>, S.A.C. Carabineiro<sup>4</sup>, Μ. Λυκάκη<sup>5</sup>, Σ. Στέφα<sup>5</sup>, Μ. Κονσολάκης<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

<sup>2</sup> Ινστιτούτο Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>3</sup> Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

<sup>4</sup> Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal

<sup>5</sup> Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

(\*[gvarvoutis@uowm.gr](mailto:gvarvoutis@uowm.gr))

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Ο ρόλος του CO<sub>2</sub> ως ένας από τους κύριους αέριους ρύπους που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την κλιματική αλλαγή έχει αναγνωριστεί εδώ και δεκαετίες. Προς την κατεύθυνση αυτή, οι επιστημονικές προσπάθειες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη τεχνολογιών για την μείωση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Ανάμεσα στις διαθέσιμες τεχνολογίες, η χημική μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε χρήσιμα προϊόντα/καύσιμα θεωρείται ζωτικής σημασίας. Ειδικότερα, όσον αφορά στην υδρογόνωση του CO<sub>2</sub>, έχει μελετηθεί πληθώρα καταλυτικών συστημάτων ενεργοποίησης του CO<sub>2</sub>. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε φορέα CeO<sub>2</sub>, οι οποίοι εμφανίζουν επιθυμητά επιφανειακά και δομικά χαρακτηριστικά, όπως ισχυρή οξειδοαναγωγική συμπεριφορά, δομικές ατέλειες και ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα. Πρόσφατα η έρευνα έχει εστιαστεί στην ανάπτυξη νανο-δομημένων καταλυτικών συστημάτων, στοχευμένης μορφολογίας, τα οποία εμφανίζουν βελτιωμένα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> σε υποστηριγμένους καταλύτες Co ή Cu σε νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> διαφορετικής μορφολογίας. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν τη σημαντική επίδραση της ενεργού φάσης τόσο στη μετατροπή του CO<sub>2</sub> όσο και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η χημική ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub> με τη μέθοδο της υδρογόνωσης, από H<sub>2</sub> που προέρχεται μέσω της «πράσινης» ηλεκτρόλυσης του H<sub>2</sub>O, αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο επαναχρησιμοποίησης του CO<sub>2</sub> και αποτελεσματικής αποθήκευσης της πλεονάζουσας ενέργειας από ΑΠΕ μη-αδιάλειπτου χαρακτήρα (ηλιακή και αιολική ενέργεια) <sup>[1,2]</sup>, οδηγώντας στην παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως CH<sub>4</sub>, CO και CH<sub>3</sub>OH <sup>[3,4]</sup>. Εντούτοις, η σταθερότητα του μορίου CO<sub>2</sub> καθιστά την ενεργοποίησή του ιδιαίτερα απαιτητική, λόγω των θερμοδυναμικών και κινητικών περιορισμών που διέπουν την αντίδραση υδρογόνωσής του <sup>[5]</sup>. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα τα οποία μπορούν να παρακάμψουν τα παραπάνω εμπόδια, με την έρευνα να έχει επικεντρωθεί σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένους σε διάφορους φορείς. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στους καταλύτες Co και Cu, οι οποίοι εμφανίζονται ιδιαίτερα εκλεκτικοί ως προς την παραγωγή CH<sub>4</sub> και CO σε θερμοκρασίες 250-500 °C και > 550 °C, αντίστοιχα <sup>[6,7]</sup>. Παράλληλα, διάφορα οξείδια έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς, όπως TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> <sup>[8,9]</sup>. Μεταξύ αυτών, το CeO<sub>2</sub> αποτελεί ένα υλικό με χαρακτηριστικά τα οποία ευνοούν την ενεργοποίηση του μορίου του CO<sub>2</sub>, παρέχοντας ευνοϊκό περιβάλλον για τη ρόφηση του H<sub>2</sub> από τα ενεργά καταλυτικά κέντρα <sup>[4,10]</sup>, λόγω της ευκολίας πραγματοποίησης επαναλαμβανόμενων οξειδοαναγωγικών κύκλων Ce<sup>3+</sup> ↔ Ce<sup>4+</sup>, του σχηματισμού δομικών ατελειών με τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου και των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα <sup>[11]</sup>. Επιπλέον, πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες

έχουν δείξει ότι η μορφολογία των νανοσωματιδίων  $\text{CeO}_2$  (π.χ. νανο-ράβδοι (NR), νανο-πολύεδρα (NP), νανο-κύβοι (NC)) δύναται να επηρεάσει την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα <sup>[12]</sup>. Προκαταρκτικά πειράματα στην εν λόγω περιοχή έρευνας κατέδειξαν τη σημαντική επίδραση της μεθόδου παρασκευής στα μορφολογικά και αναγωγικά χαρακτηριστικά νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$ , με σημαντικό αντίκτυπο στην καταλυτική τους συμπεριφορά <sup>[13]</sup>.

Προς την κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίδραση της μορφολογίας νανο-σωματιδίων  $\text{CeO}_2$  και της φύσης του μετάλλου μετάπτωσης (Cu, Co) στην απόδοση της αντίδρασης υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$ . Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος προκειμένου να ληφθούν νανο-σωματίδια δημητριάς διαφορετικής μορφολογίας (ράβδοι, κύβοι, πολύεδρα), στα οποία ακολούθως πραγματοποιήθηκε υγρός εμποτισμός των μετάλλων Cu και Co. Τα χαρακτηριστικά υφής και δομής καθώς και η αναγωγική συμπεριφορά των προς ανάπτυξη υλικών προσδιορίστηκαν μέσω των τεχνικών BET, XRD, TEM και TPR, ενώ η καταλυτική τους συμπεριφορά αξιολογήθηκε κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$ .

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν καταλυτικά συστήματα της μορφής  $\text{M/CeO}_2\text{-NX}$  (M: Cu, Co; NX: NP – νανο-πολύεδρα, NR – νανο-ράβδοι, NC – νανο-κύβοι) με ατομική φόρτιση σε μέταλλο [ατομικός λόγος  $\text{M}/(\text{M}+\text{Ce})$ ] ίση με 0.2. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του υποστρώματος δημητριάς μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και στη συνέχεια ο εμποτισμός του μετάλλου στο υπόστρωμα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 90 °C για 12 ώρες και στη συνέχεια πύρωση στους 500 °C για 2 ώρες υπό ροή αέρα (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5 °C/min). Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας χαλαζία σταθερής κλίσης σχήματος “U” (I.D. = 1 cm). Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος εντός φούρνου υψηλών θερμοκρασιών, εξοπλισμένου με κατάλληλο σύστημα μέτρησης και ρύθμισης της θερμοκρασίας. Πριν από τη διεξαγωγή κάθε πειράματος ο καταλύτης υπόκειται σε αναγωγή στους 400 °C για 60 min υπό ροή  $\text{H}_2$  (~ 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ ). Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιούνταν 200 mg καταλύτη. Ο ογκομετρικός ρυθμός τροφοδοσίας ανέρχονταν σε 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , με μοριακή αναλογία τροφοδοσίας ίση με  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:9$ , σε  $P = 1 \text{ atm}$ . Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 200-500 °C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιούνταν με χρήση αερίου χρωματογράφου. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα θερμαινόταν συνεχώς σε θερμοκρασία ~110 °C με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης, προς αποφυγή συμπύκνωσης του παραγόμενου  $\text{H}_2\text{O}$ .

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα κύρια χαρακτηριστικά υφής, δομής και αναγωγής τόσο των φορέων δημητριάς όσο και των μικτών οξειδίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι φορείς δημητριάς παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφάνεια BET σε σχέση με τα δείγματα  $\text{M/CeO}_2$ , ακολουθώντας τη σειρά  $\text{NP} > \text{NR} > \text{NC}$ . Η ενσωμάτωση του κοβαλτίου ή του χαλκού στο πλέγμα της δημητριάς οδηγεί σε μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, χωρίς, ωστόσο, να επηρεάζεται η σειρά που παρατηρείται στα καθαρά υποστρώματα.

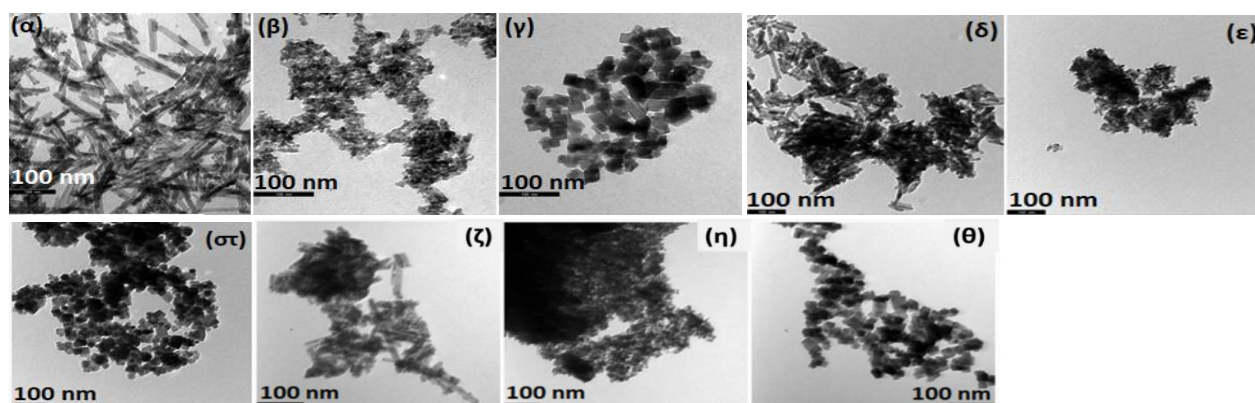
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, οι κύριες κορυφές στα καθαρά οξείδια  $\text{CeO}_2$  αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511) και (440) της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής φθορίτη της δημητριάς <sup>[14]</sup>. Υπάρχουν τρεις μικρές κορυφές χαρακτηριστικές του  $\text{Co}_3\text{O}_4$  σε  $2\theta \sim 36, 44$  και  $64^\circ$  <sup>[14,15]</sup>. Όσον αφορά στους καταλύτες  $\text{Cu/CeO}_2$ , εμφανίζονται κορυφές σε  $2\theta \sim 35.3^\circ, 38.2^\circ$  και  $62^\circ$  που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση  $\text{CuO}$ , η οποία είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα, γεγονός που υποδεικνύει ετεροδιασπορά ή συσσωμάτωση του χαλκού στην επιφάνεια της δημητριάς <sup>[15]</sup>.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηριστικά υφής, δομής και αναγωγικής ικανότητας των υπό μελέτη δειγμάτων.

Δείγμα	Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη D <sub>XRD</sub> (nm)		Κατανάλωση H <sub>2</sub> (mmol H <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )			Θερμοκρασία κορυφής (°C)	
		CeO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CuO	Κορυφή O <sub>s</sub>	Κορυφή O <sub>b</sub>	Ολικό	Κορυφή O <sub>s</sub>	Κορυφή O <sub>b</sub>
CeO <sub>2</sub> -NC	37	27 ± 1	-	0.48	0.51	0.99	555	804
CeO <sub>2</sub> -NR	79	15 ± 1	-	0.59	0.52	1.11	545	788
CeO <sub>2</sub> -NP	88	11 ± 1	-	0.41	0.58	0.99	589	809
				Κορυφές a+b	Κορυφή CeO <sub>2</sub>	Ολικό	Κορυφή a	Κορυφή b
Co/CeO <sub>2</sub> -NC	28	24 ± 1	19 ± 1	2.40	0.61	3.01	333	388
Co/CeO <sub>2</sub> -NR	72	14 ± 1	16 ± 1	2.37	0.62	2.99	318	388
Co/CeO <sub>2</sub> -NP	71	11 ± 1	15 ± 1	2.05	0.32	2.37	335	405
				Κορυφές a+b	Κορυφή CeO <sub>2</sub>	Ολικό	Κορυφή a	Κορυφή b
Cu/CeO <sub>2</sub> -NC	34	19.2	52	1.65	0.25	1.90	176	201
Cu/CeO <sub>2</sub> -NR	75	11.6	43	1.80	0.25	2.05	181	217
Cu/CeO <sub>2</sub> -NP	91	9.6	31	1.50	0.65	2.15	194	228

Τα αναγωγικά προφίλ των δειγμάτων CeO<sub>2</sub> αποτελούνται από δύο ευρείες κορυφές στους 526-551 °C και 789-813 °C, οι οποίες αποδίδονται στην αναγωγή του επιφανειακού (O<sub>s</sub>) και εσωτερικού-μη επιφανειακού (bulk) οξυγόνου (O<sub>b</sub>) της δημητριάς, αντίστοιχα [16]. Το δείγμα CeO<sub>2</sub>-NR εμφανίζει το μεγαλύτερο λόγο O<sub>s</sub>/O<sub>b</sub> (1.13), ακολουθούμενο από τα δείγματα CeO<sub>2</sub>-NP (0.94) και CeO<sub>2</sub>-NC (0.71). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν μεγαλύτερο πληθυσμό ευκόλως αναγωγίσιμων επιφανειακών ειδών οξυγόνου στο δείγμα της νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας. Όλα τα δείγματα Co/CeO<sub>2</sub> επιδεικνύουν δύο κύριες κορυφές αναγωγής στους 318-335 °C και 388-405 °C που αποδίδονται στην επακόλουθη αναγωγή του Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> σε CoO και του CoO σε μεταλλικό Co, αντίστοιχα. Επίσης, παρουσιάζουν μία ευρεία κορυφή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 800 °C, η οποία οφείλεται στην αναγωγή του ενδο-επιφανειακού οξυγόνου της δημητριάς [17]. Η αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου που λαμβάνει χώρα στους ~380 °C επικαλύπτεται από την αναγωγή του CoO. Στα δείγματα Cu/CeO<sub>2</sub> η κορυφή σε χαμηλές θερμοκρασίες στο εύρος 176-194 °C (κορυφή a) αποδίδεται στην αναγωγή των ειδών CuO<sub>x</sub>, τα οποία αλληλοεπιδρούν ισχυρά με τη δημητρία. Παράλληλα, η κορυφή a μπορεί να οφείλεται στην αναγωγή υψηλά διασπαρμένων ειδών CuO<sub>x</sub> στην επιφάνεια της δημητριάς. Η κορυφή σε υψηλή θερμοκρασία (κορυφή b) σχετίζεται με τις μεγαλύτερες συστάδες CuO που σχηματίζονται στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου [18]. Η αναγωγή των δειγμάτων Cu/CeO<sub>2</sub> λαμβάνει χώρα σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα καθαρά δείγματα CuO και CeO<sub>2</sub>. Αυτό οφείλεται στη «συνεργιστική» επίδραση μεταξύ των δύο οξειδίων που οδηγεί σε εξασθένιση των δεσμών μετάλλου-οξυγόνου [17,18]. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1 ακολουθείται η εξής σειρά όσον αφορά στην κατανάλωση του H<sub>2</sub>: Co/CeO<sub>2</sub> > Cu/CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>. Τα δείγματα Co/CeO<sub>2</sub> εμφανίζουν την υψηλότερη κατανάλωση H<sub>2</sub>, τόσο στη χαμηλή όσο και στην υψηλή περιοχή θερμοκρασιών, γεγονός που σχετίζεται με την ευκολότερη αναγωγή των ειδών CoO<sub>x</sub> καθώς και του επιφανειακού οξυγόνου της δημητριάς.

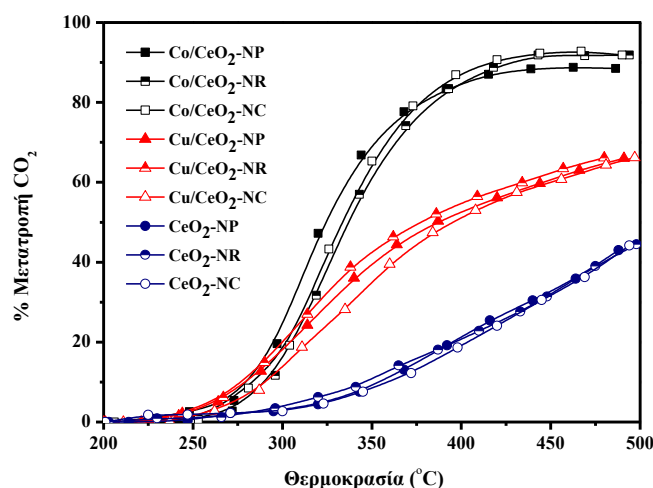
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η μορφολογία των νανο-σωματιδίων CeO<sub>2</sub> και των μικτών οξειδίων Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> και CuO/CeO<sub>2</sub>, μέσω της τεχνικής TEM. Είναι προφανές ότι η προσθήκη τόσο του κοβαλτίου όσο και του χαλκού στο πλέγμα της δημητριάς δεν επηρεάζει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.



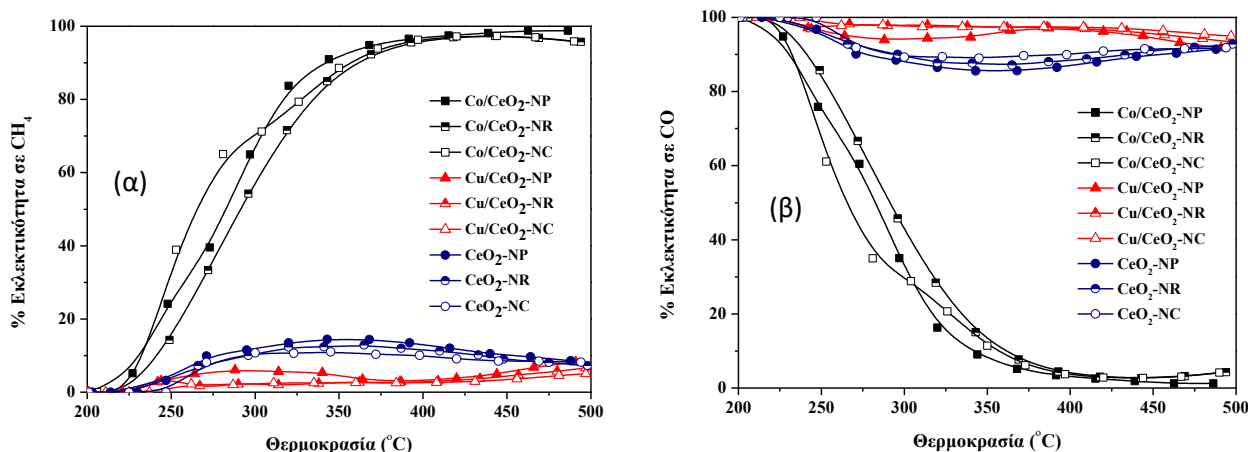
**Σχήμα 1.** Εικόνες TEM των δειγμάτων: (α)  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ , (β)  $\text{CeO}_2\text{-NP}$ , (γ)  $\text{CeO}_2\text{-NC}$ , (δ)  $\text{Co/CeO}_2\text{-NR}$ , (ε)  $\text{Co/CeO}_2\text{-NP}$ , (στ)  $\text{Co/CeO}_2\text{-NC}$ , (ζ)  $\text{Cu/CeO}_2\text{-NR}$ , (η)  $\text{Cu/CeO}_2\text{-NP}$  και (θ)  $\text{Cu/CeO}_2\text{-NC}$ .

### Αξιολόγηση καταλυτικής ενεργότητας

Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ μετατροπής του  $\text{CO}_2$  κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του σε καταλύτες  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu/CeO}_2$  και  $\text{Co/CeO}_2$ . Συγκεκριμένα, στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  οι καταλύτες  $\text{Co/CeO}_2$  εμφανίζουν βαθμό μετατροπής  $\text{CO}_2$  ίσο με 92%, οι καταλύτες  $\text{Cu/CeO}_2$  65%, ενώ αντίστοιχα οι καθαροί φορείς  $\text{CeO}_2$  43%. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση της φύσης του μετάλλου καθώς και της συνεργιστικής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα στην μετατροπή του  $\text{CO}_2$ . Η επίδραση της φύσης του μετάλλου είναι περισσότερο εμφανής στην εκλεκτικότητα των προϊόντων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι τα καθαρά υποστρώματα καθώς και τα υλικά  $\text{Cu/CeO}_2$  εμφανίζουν υψηλές τιμές εκλεκτικότητας προς  $\text{CO}$  (>85% για τα υλικά  $\text{CeO}_2$  και >95% για τα  $\text{Cu/CeO}_2$ ) και χαμηλές τιμές προς  $\text{CH}_4$  (<15% και <5%, αντίστοιχα), ενώ με την προσθήκη  $\text{Co}$  στο  $\text{CeO}_2$  η εικόνα αναστρέφεται, με την εκλεκτικότητα των υλικών  $\text{Co/CeO}_2$  σε  $\text{CH}_4$  να ανέρχεται σε 97% σε θερμοκρασίες υψηλότερες από  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Αξίζει να αναφερθεί η σχεδόν πλήρης και εκλεκτική μετατροπή του  $\text{CO}_2$  προς  $\text{CH}_4$  στα καταλυτικά συστήματα  $\text{Co/CeO}_2$ .



**Σχήμα 2.** Πειραματικές τιμές μετατροπής  $\text{CO}_2$  των υπό μελέτη καταλυτών στην αντίδραση υδρογόνωσής του. (Ογκομετρική Ροή =  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{GHSV} = 20,000\text{ h}^{-1}$ , Τροφοδοσία  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 9:1$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ).



**Σχήμα 3.** Αποτελέσματα εκλεκτικότητας της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς (α) CH<sub>4</sub> και (β) CO των υπό μελέτη καταλυτών. (Ογκομετρική Ροή = 100 cm<sup>3</sup>/min, GHSV = 20,000 h<sup>-1</sup>, Τροφοδοσία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 9:1, P = 1 atm).

Με βάση τα παρόντα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι τόσο η μετατροπή του CO<sub>2</sub> όσο και η εκλεκτικότητα ως προς τα επιμέρους προϊόντα της αντίδρασης δεν επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά υφής και δομής του φορέα. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι η καταλυτική ενεργότητα ενισχύεται σημαντικά από την προσθήκη της ενεργού φάσης στα καθαρά οξειδία CeO<sub>2</sub>, ενώ φαίνεται επίσης ότι η φύση του μετάλλου καθορίζει την εκλεκτικότητα προς τα παραγόμενα χημικά είδη. Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευθεί επί τη βάση της αναγωγικής συμπεριφοράς των επιμέρους υλικών (Πίνακας 1). Συγκεκριμένα, το γεγονός ότι η σειρά αναγωγισιμότητας των καταλυτικών υλικών (Co/CeO<sub>2</sub> > Cu/CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>) είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας, υποδεικνύει ότι η ενεργοποίηση του H<sub>2</sub> στην ενεργό καταλυτική επιφάνεια είναι καθοριστικός παράγοντας για την απόδοση και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου νανοσωματίδια CeO<sub>2</sub> διακριτής μορφολογίας (ραβδοειδούς, κυβικής και πολυεδρικής), στα οποία πραγματοποιήθηκε εναπόθεση ενεργού φάσης Co ή Cu. Τα υπό ανάπτυξη υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, με σκοπό τη μελέτη της μορφολογίας του CeO<sub>2</sub> και της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση της μετατροπής του CO<sub>2</sub> κατά την προσθήκη Cu ή Co στα καθαρά υποστρώματα, ειδικά στην περίπτωση του Co. Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν και στην εκλεκτικότητα των συστημάτων προς CH<sub>4</sub> ή CO. Ειδικότερα, οι καταλύτες Co/CeO<sub>2</sub> εμφάνισαν υψηλή καταλυτική ενεργότητα (92% μετατροπή CO<sub>2</sub>) και εκλεκτικότητα (97%) προς CH<sub>4</sub> σε θερμοκρασίες 420-500 °C, ενώ η προσθήκη Cu οδήγησε σε υψηλή εκλεκτικότητα προς CO (> 90%), με ταυτόχρονη μετατροπή CO<sub>2</sub> ίση με 67% στους 500 °C. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν κυρίως επί τη βάση της διαφορετικής αναγωγικής ικανότητας των καταλυτών, παρά των διαφορετικών τους χαρακτηριστικών δομής και υφής.

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-00094)



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Goepfert. J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 12881-12898.
- [2] M. Konsolakis. App. Catal. B: Env. 198 (2016) 49-66.
- [3] A. Trovarelli, J. Llorca. ACS Catal. 7 (2017) 4716-4735.
- [4] S. Saeidi, N. A. S. Amin, M.R. Rahimpour. J. of CO<sub>2</sub> Util. 5 (2014) 66-81.
- [5] S. Saeidi, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 80 (2017) 1292-1311.
- [6] S. Rönsch, et al. Fuel 166 (2016) 276-296.
- [7] W. Wang, S. Wang, M. Xinbin, Gong, J. Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703-3727.
- [8] S. Kattel, P. Liu, G.J. Chen. J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 9739-9754.
- [9] M.D. Porosoff, B. Yan, L.G. Chen. Energy Environ. Sci. 9 (2016) 62-73.
- [10] G. Centi, S. Perathoner. Studies in Surface Science and Catalysis 153 (2004) 1-8.
- [11] A. Trovarelli. Catalysis Reviews 38 (1996) 439-520.
- [12] S. Saeidi, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour, J. of CO<sub>2</sub> Util. 5 (2014) 66-81.
- [13] S.G. Jadhava, P.D. Vaidyaa, B. Bhanageb, J.B. Joshia. Chem. Eng. Res. & Des. 92 (2014) 2557-2567.
- [14] V. Sharma, K.M. Eberhardt, R. Sharma, J. Adams, P.A. Crozier. Chem. Phys. Lett. 495 (2010) 280-286.
- [15] P. Zhu, M. Liu, R. Zhou. Indian J. Chem. 51 (2012) 1529-1537.
- [16] S-W. Yu, H-H. Huang, C-W Tang, C-B. Wang. Int. J. of Hydrogen Energy 39 (2014) 20700-20711.
- [17] S. Jampa, et al. Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 5537-5548.
- [18] A. Aboukais, et al. Mater. Chem. Phys. 177 (2016) 570-576.