

## Μερική υποκατάσταση του La από Sr σε περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ και η επίδρασή της στην καταλυτική οξείδωση του CO και του $\text{CH}_4$

Κ. Δρόσου<sup>1,\*</sup>, Θ. Γεωργακοπούλου<sup>1</sup>, Σ. Φανουργιάκης<sup>1</sup>, Γ. Αρτεμάκης<sup>1</sup>, Ε. Νικολαράκη<sup>1</sup>,  
Α. Στρατάκης<sup>2</sup>, Χ. Ματσούκα<sup>3,4</sup>, Α. Ναλμπαντιάν<sup>4</sup>, Β. Ζασπάλης<sup>3,4</sup>, Ν. Χαρισίου<sup>5</sup>, Μ.  
Γούλα<sup>5</sup>, Ι. Γεντεκάκης<sup>1,6,\*</sup>

<sup>1</sup> Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

<sup>2</sup> Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

<sup>3</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη

<sup>4</sup> Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ

<sup>5</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

<sup>6</sup> Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/Ινστιτούτο Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ), Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

\* Corresponding authors: [yyentek@chenveg.tuc.gr](mailto:yyentek@chenveg.tuc.gr) (Ι. Γεντεκάκης); [edrosou@isc.tuc.gr](mailto:edrosou@isc.tuc.gr) (Κ. Δρόσου)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η συγκριτική μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των περοβσκιτικών υλικών  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMx) ως προς την οξείδωση του CO και την πλήρη οξείδωση του  $\text{CH}_4$  σε συνθήκες περίσσειας  $\text{O}_2$ . Συγκεκριμένα διερευνήθηκε η επίδραση της μερικής σταδιακής αντικατάστασης της Α-θέσης του μαγγανίτη  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (όπου  $\text{A}'=\text{Sr}$ ) στην δραστηριότητα των υλικών σε αντιδράσεις οξείδωσης. Για το σκοπό αυτό συντέθηκαν και μελετήθηκαν οι περοβσκίτες LSM:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.3, 0.5$  και  $0.7$ ) με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Οι φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες των υλικών αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές (πχ. XRD, BET-BJH,  $\text{H}_2$ -TPR,  $\text{H}_2$ -Chem), για την κατανόηση της συσχέτισης «δομή-ενεργότητα». Τα καταλυτικά πειράματα δραστηριότητας πραγματοποιήθηκαν βασισμένα σε συγκεκριμένα πρωτόκολλα προ-επεξεργασίας των υλικών αυτών (προ-αναγωγής και προ-οξείδωσης) ώστε να αποκτηθεί πλήρης εικόνα της καταλυτικής τους συμπεριφοράς.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καυσάερα των αυτοκινήτων, βενζινοκίνητων ή μεθανιοκίνητων, τυπικά εμπεριέχουν CO και  $\text{CH}_4$  ως αποτέλεσμα της ατελούς καύσης ή διαφυγής του καυσίμου αλλά και της διάσπασης των μεγάλων υδρογονανθρακικών μορίων σε μικρότερα. Οι καταλυτικοί μετατροπείς που χρησιμοποιούν τα αυτοκίνητα για την αντιμετώπιση των ρύπων τους είναι μεν αποτελεσματικοί στην αντιμετώπιση του CO αλλά όχι ιδιαίτερα του  $\text{CH}_4$  λόγω της δύσκολης ενεργοποίησης του τελευταίου [1,2] στα καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων που εφαρμόζονται στους καταλυτικούς μετατροπείς. Οι περοβσκίτες, με γενικό τύπο  $\text{ABO}_3$ , αποτελούν πολλά υποσχόμενα υλικά στις καταλυτικές οξειδώσεις και γενικότερα στην κατάλυση εξαιτίας των εξαιρετικών οξειδο-αναγωγικών ιδιοτήτων τους, της υψηλής κινητικότητας του οξυγόνου στο πλέγμα τους και της εξαιρετικής θερμικής και υδροθερμικής σταθερότητά τους [3,4,5]. Η ευελιξία που διαθέτουν ως υλικά να αντικαθιστούν τα κατιόντα της θέσης Α ή/και Β με άλλα κατιόντα ίδιου ή διαφορετικού σθένους (δηλ.  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_xB_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ), τους δίνει τη δυνατότητα να δημιουργούν κενά οξυγόνου (oxygen vacancies) στην επιφάνεια τους και να μεταβάλουν το σθένος των μετάλλων μετάπτωσης της Β-θέσης, τροποποιώντας κατά αυτόν τον τρόπο (α) τη κινητικότητα των ιόντων  $\text{O}_2$  στο πλέγμα τους, (β) τις επιφανειακές οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες, βελτιώνοντας κατ' επέκταση την καταλυτική τους απόδοση [1, 3-5].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε συγκριτικά η καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτικών υλικών του τύπου  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης ως προς την οξείδωση του CO και την πλήρη οξείδωση του  $\text{CH}_4$  σε συνθήκες περίσσειας  $\text{O}_2$  ώστε να διαφανεί η δυνατότητα χρήσης τέτοιων υλικών, μη-ευγενών μετάλλων στην τεχνολογία των καταλυτικών μετατροπέων, δεδομένου ότι η βιβλιογραφία έχει αποδείξει την καταλληλότητά τους σε αντιδράσεις αναγωγής των  $\text{NO}_x$  [4]. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της μερικής σταδιακής αντικατάστασης της Α-θέσης του μαγγανίτη  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (όπου  $\text{A}'=\text{Sr}$  και  $x=0, 0.3, 0.5$  και  $0.7$ ) στην δραστηριότητα και σταθερότητα των υλικών στις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και πλήρους οξείδωσης του μεθανίου. Προκειμένου να συσχετιστεί η δομή των περοβσκιτών με την ενεργότητά τους, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού όπως BET, XRD και  $\text{H}_2$ -TPR για την αξιολόγηση των

φυσικοχημικών και χημικών ιδιοτήτων τους και εφαρμόστηκαν διάφορα πρωτόκολλα προ-επεξεργασίας τους, όπως (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξειδωση.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### - Σύνθεση των περοβσκιτών LSMx

Τα περοβσκιτικά υλικά  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (εφεξής θα αναφέρονται ως LSMx, όπου  $x=0-70$  και εκφράζει την % υποκατάσταση του La από Sr, Πίνακας 1) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα νιτρικά άλατα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Για τον σχηματισμό της επιθυμητής περοβσκιτικής δομής, πραγματοποιήθηκε πύρωση των υλικών αυτών στους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [6,7].

### - Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε αυλωτό (διαμέτρου  $3.0\text{ mm}$ ) χαλαζιακό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, συνεχούς ροής. Η αντίδραση της οξειδωσης του CO μελετήθηκε υπό συνθήκες περισσειας  $\text{O}_2$  ( $1\% \text{ CO} + 5\% \text{ O}_2$ , σε He), πίεση  $1\text{ bar}$  και συνολική ροή  $F_T=160\text{ mL/min}$  (που αντιστοιχεί σε μια ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα  $w\text{GHSV} = 480,000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ ). Τα πειράματα πλήρους οξειδωσης του  $\text{CH}_4$  πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περισσειας  $\text{O}_2$  ( $1\% \text{ CH}_4$ ,  $5\% \text{ O}_2$ , σε ισορροπία με He), πίεση  $1\text{ bar}$  και συνολική ροή  $F_T=75\text{ mL/min}$  που αντιστοιχεί σε μια ταχύτητα χώρου  $w\text{GHSV}=90,000\text{ mL/g}\cdot\text{h}$ . Όλοι οι καταλύτες πριν την καταλυτική τους αξιολόγηση υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες προ-επεξεργασίας: (α) προ-αναγωγή υπό ροή  $25\% \text{ H}_2/\text{He}$  στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για  $1\text{ h}$ , και (β) προ-οξειδωση υπό ροή  $20\% \text{ O}_2/\text{He}$  στους  $400\text{ }^\circ\text{C}$  για  $1\text{ h}$ . Κινητικά πειράματα, με σταθερή σύσταση και παροχή εισόδου στον αντιδραστήρα και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (*light-off* πειράματα), κατέγραφαν την μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος  $50-400\text{ }^\circ\text{C}$  και της μετατροπής του  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε θερμοκρασιακό εύρος  $400^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ . Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε με on-line αέρια χρωματογραφία (Shimadzu 14 B, TC detector, He φέρον αέριο).

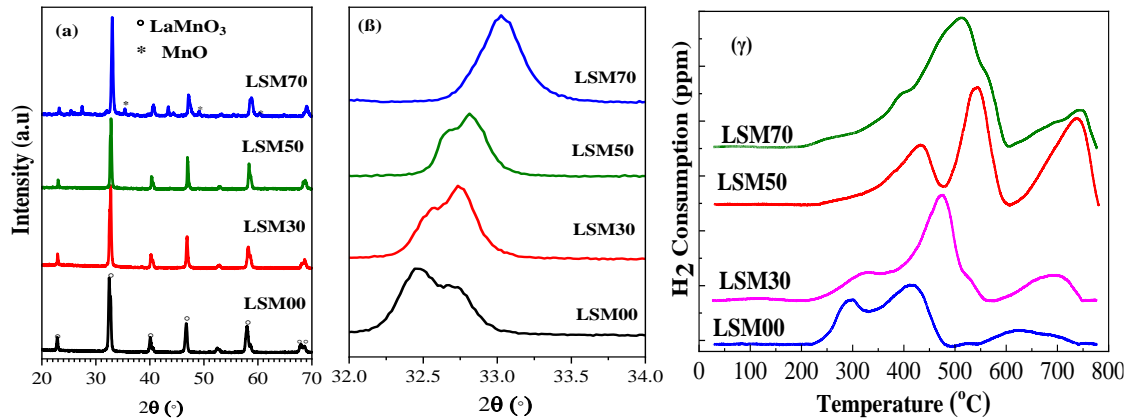
### - Χαρακτηρισμός περοβσκιτικών υλικών LSMx

Τα δομικά χαρακτηριστικά των LSMx προσδιορίστηκαν από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης  $\text{N}_2$  που πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Nova 2200e Quantochrome. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης ακτίνων X (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων στους LSMx έγινε με τη μέθοδο Rietveld χρησιμοποιώντας το λογισμικό BrukerAXS Topas (COD, Crystallography Open Database). Πειράματα *θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο* ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) καθώς και πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{-Chem}$ ) πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Quantochrome/ ChemBet Pulsar TPR/TPD, εξοπλισμένη με φασματογράφο μάζας Omnistar/Pfeiffer Vacuum. Η λεπτομερής περιγραφή της προετοιμασίας των δειγμάτων πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων  $\text{H}_2\text{-TPR}$  και  $\text{H}_2\text{-Chem}$ ., καθώς και οι διαδικασίες υπολογισμού των διαφόρων χαρακτηριστικών περιγράφονται αναλυτικά στην αναφορά [8].

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### - Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των περοβσκιτικών υλικών LSMx

Τα δομικά χαρακτηριστικά των LSMx παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1. Η ολική επιφάνεια ( $S_{\text{BET}}$ ) των LSMx κυμαίνεται από  $6.8$  έως  $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ . Από τα πειράματα XRD (Σχήμα 1α), επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός περοβσκιτικής δομής ενώ παρατηρήθηκαν και άλλες κρυσταλλικές δομές πχ. οξειδία του Mn και La. Η κύρια κορυφή εντοπίζεται μεταξύ  $2\theta = 32.4$  και  $33.1$ , καθώς παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερες γωνίες με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr (Σχήμα 1β). Επιπλέον, παρατηρείται τάση διαίρεσης της κορυφής (Σχήμα 1β) που μειώνεται προοδευτικά με την αύξηση της υποκατάστασης του La από Sr. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [9]. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων  $\text{H}_2\text{-TPR}$  δείχνουν υψηλές τιμές OSC σε όλα τα υλικά, από  $671$  έως και  $1219\text{ }\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ , παρουσιάζοντας αυξητική τάση με την αύξηση της υποκατάστασης του La από το Sr (Πίνακας 1). Οι τιμές OSC αντιπροσωπεύουν το σύνολο του ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου ως τους  $750^\circ\text{C}$  και αφορά τα οξειδο-αναγωγικά ζεύγη  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  (σε  $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) και  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  (σε  $T > 500^\circ\text{C}$ ) (Σχήμα 1γ).



**Σχήμα 1.** (α) Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X των περοβσκιτών LSMx με γωνία  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , (β) μεγεθυμένα μοτίβα XRD σε  $32^\circ < 2\theta < 34^\circ$  για τους LSMx περοβσκιτες και (γ) Προφίλ  $H_2$ -TRP των περοβσκιτών LSMx

**Πίνακας 1.** Δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες των LSMx

| Κωδικός | Χημικός τύπος           | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | Μέση διάμετρος πόρων (nm) | Ολική OSC ( $\mu mol O_2/g$ ) |
|---------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| LSM0    | $LaMnO_3$               | 12.0                  | 10.9                      | 671                           |
| LSM30   | $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ | 10.4                  | 9.84                      | 766                           |
| LSM50   | $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ | 6.8                   | 8.91                      | 886                           |
| LSM70   | $La_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ | 11.3                  | 8.79                      | 1219                          |

\*Υπολογίστηκε από τα πειράματα ισοθερμοκρασιακής χημειορόφησης υδρογόνου ( $H_2$ -Chem)

#### - Αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των υλικών LSMx

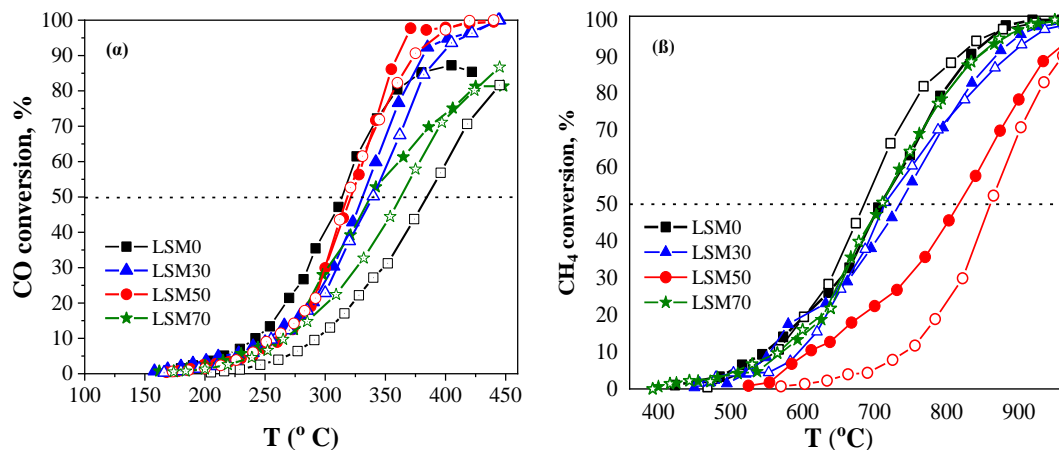
Η καταλυτική απόδοση των περοβσκιτικών υλικών LSMx αξιολογήθηκε σε δύο αντιδράσεις (α) την οξείδωση του CO και (β) την οξείδωση του  $CH_4$  σε περίσσεια  $O_2$ , σε δύο στάδια προ-επεξεργασίας, (α) προ-αναγωγής και (β) προ-οξείδωσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 2 (α) και (β), αντίστοιχα, σε μορφή διαγραμμάτων έναυσης (light-off). Συγκεκριμένα στο Σχήμα 2(α) και 2 (β) απεικονίζονται τα γραφήματα επί τοις % μετατροπής του CO και  $CH_4$ , αντίστοιχα, συναρτηθείς της θερμοκρασίας.

**Πίνακας 2.** Οι τιμές  $T_{50}$  και  $\Delta T_{50}$  των LSMx μετά από (α) προ-αναγωγή και (β) προ-οξείδωση (με βάση τα πειραματικά δεδομένα των Σχημάτων 2 (α) και (β)).

|       | CO oxidation              |                             |   | CH <sub>4</sub> oxidation |                             |   |
|-------|---------------------------|-----------------------------|---|---------------------------|-----------------------------|---|
|       | $T_{50}$ (°C)             |                             | $\Delta T_{50}$ (°C)<br>(Προ-αναγμένοι-<br>Προ-οξειδωμένοι) | $T_{50}$ (°C)             |                             | $\Delta T_{50}$ (°C)<br>(Προ-αναγμένοι-<br>Προ-οξειδωμένοι) |
|       | Προ-<br>αναγμένοι<br>LSMx | Προ-<br>οξειδωμένοι<br>LSMx |   | Προ-<br>αναγμένοι<br>LSMx | Προ-<br>οξειδωμένοι<br>LSMx |   |
| LSM0  | 314                       | 385                         | -71   | 708                       | 685                         | 23  |
| LSM30 | 331                       | 340                         | -9  | 735                       | 714                         | 21  |
| LSM50 | 322                       | 318                         | +4  | 817                       | 860                         | -43   |
| LSM70 | 337                       | 362                         | -25   | 708                       | 709                         | -1  |

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 (α), οι LSMx, ανεξάρτητα από τις συνθήκες επεξεργασίας τους, παρουσιάζουν αξιόλογη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση οξείδωσης του CO. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι προ-αναγμένοι LSMx είναι δραστικότεροι των οξειδωμένων. Η σειρά δραστηριότητας των προ-αναγμένων LSMx- με βάση την τιμή  $T_{50}$ - είναι  $LSM0 > LSM50 > LSM30 > LSM70$  ενώ των προ-οξειδωμένων είναι  $LSM50 > LSM30 > LSM70 > LSM0$ . Ομοίως, στην αντίδραση πλήρους οξείδωσης του  $CH_4$  (Σχήμα 2 (β)) οι LSMx παρουσιάζουν αξιόλογη δραστηριότητα, ανεξάρτητα από τη διαδικασία επεξεργασίας που έχουν υποστεί. Η σειρά δραστηριότητας των προ-αναγμένων LSMx είναι  $LSM0 \sim LSM70 > LSM30 > LSM50$ . Ωστόσο, όπως παρατηρείται στον Πίνακα 2, οι προ-οξειδωμένοι LSMx παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-αναγμένους, με τις καμπύλες έναυσης να είναι μετατοπισμένες -με εξαίρεση τον LSM50- σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των προ-οξειδωμένων LSMx, η σειρά δραστηριότητας

είναι  $LSM0 > LSM30 \sim LSM70 \sim LSM50$ . Συγκρίνοντας την απόδοση των  $LSMx$  στις δύο αντιδράσεις, παρατηρείται ότι κατά την αντίδραση πλήρους οξειδωσης του  $CH_4$ , η θερμοκρασία  $T_{50}$  είναι αρκετά μετατοπισμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με την οξειδωση του  $CO$ , με την μικρότερη τιμή να παρατηρείται στον προ-οξειδωμένο  $LSM0$  με  $T_{50} = 685^\circ C$  (Πίνακας 2), αποτέλεσμα αναμενόμενο καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το  $CH_4$  ενεργοποιείται δυσκολότερα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 2.** Μετατροπή  $CO$  (α) και  $CH_4$  (β) ως προς την θερμοκρασία,  $T$ , μετά από προ-αναγωγή και προ-οξειδωση των  $LSMx$  (τα ανοιχτά σύμβολα αφορούν τους καταλύτες που έχουν προ-οξειδωθεί). Πειραματικές συνθήκες: (α) 1%  $CO$ , 5%  $O_2$  σε  $He$ ,  $F_I=160$  cc/min,  $m_{cat}=20$  mg & (β) 1%  $CH_4$ , 5%  $O_2$  σε ισορροπία με  $He$ ,  $m_{cat}=50$  g,  $F_I=75$  cc/min.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα περοβσκιτικά υλικά  $LSMx$  παρουσιάζουν αξιόλογη δραστικότητα στη βαθιά οξειδωση του  $CH_4$  και του  $CO$ , με την πρώτη αντίδραση να ενεργοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες ( $T_{50} > 685^\circ C$ ) συγκριτικά με την οξειδωση του  $CO$  ( $314^\circ C < T_{50} < 337^\circ C$ ). Επιπλέον, στην αντίδραση οξειδωσης του  $CO$ , οι προ-ανηγμένοι  $LSMx$  είναι δραστικότεροι των οξειδωμένων ενώ στην αντίδραση οξειδωσης του  $CH_4$ , οι προ-οξειδωμένοι  $LSMx$  παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με τους προ-ανηγμένους. Και στις δύο αντιδράσεις, προκύπτει ότι η υποκατάσταση του  $La$  από το  $Sr$  δεν φαίνεται να βελτιώνει την καταλυτική δραστικότητα των υλικών. Ωστόσο, οι ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως οι υψηλές τιμές  $OSC$  σε συνδυασμό με την καλή καταλυτική τους δραστικότητα τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα υλικά για την εφαρμογή τους ως φορείς για την εναπόθεση ευγενών μετάλλων με σκοπό την ενίσχυση της σταθερότητας και της καταλυτικής απόδοσης των τελευταίων.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης Εθνικής Εμβέλειας «Διμερής & Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδας-Κίνας» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και από εθνικούς πόρους, ειδικότερα από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ), στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος ΕΠΙΑνΕΚ 2014-2020 (Κωδικός Έργου: Τ7ΔΚΙ-00356).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Faye J., Baylet A., Trentesaux M., et al. *Appl. Catal. B* 126 (2012) 134-143.
- [2] Gao Y., Jiang M., Yang L., Li Z., Tian F.-X., He Y. *Front. Chem.* 10 (2022) 959422.
- [3] Zhu, W., Chen, X., Liu, Z., Liang, C. *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 14646-14657.
- [4] Yentekakis, I.V., Georgiadis, A.G., Drosou, C., Charisiou, N.D., Goula, M.A. *Nanomaterials* 12 (2022)1042.
- [5] Royer, S., Duprez, D., Can, F., Courtois, X., et al. *Chem. Rev.* 114 (2014) 10292-10368.
- [6] Matsouka, C., Zaspalis, V., Nalbandian, L. (2018). *Mater. Today: Proc.* 5: 27543-27552.
- [7] Haron, W., Wisitsoraat, A., Wongnawa, S. (2014). *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5: 123-126.
- [8] Goula, G., Botzolakaki, G., Osatiashtiani, et al. (2019). *Catalysts* 9: 541.
- [9] Gálvez, M.E., Jacot, R., Scheffe, J., et al. (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17: 6629-6634.