

*Heterogeneous Catalysis*

*Electrocatalysis*

FUEL CELLS

Catalysts Promotion

Biogas valorization

Hydrogen production

Sustainable energy

NEMCA

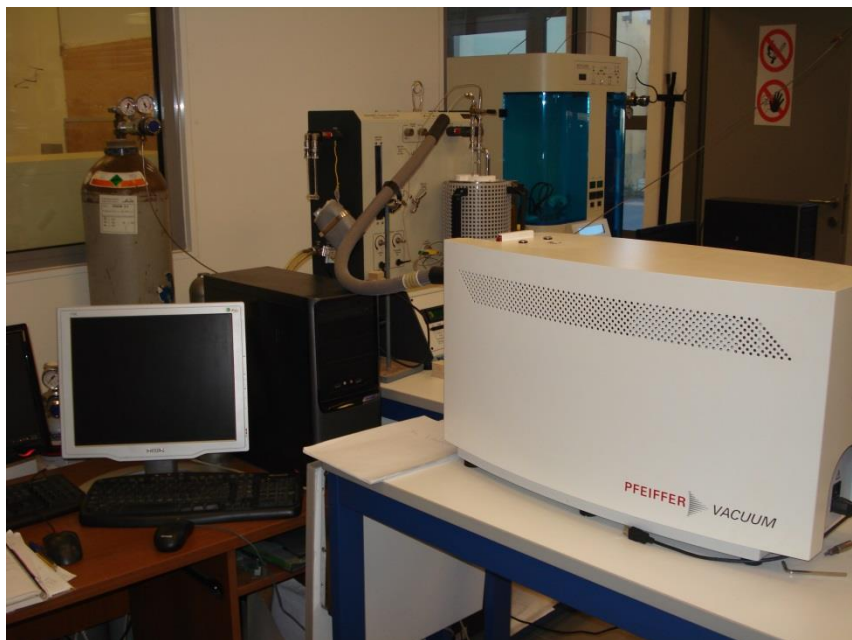
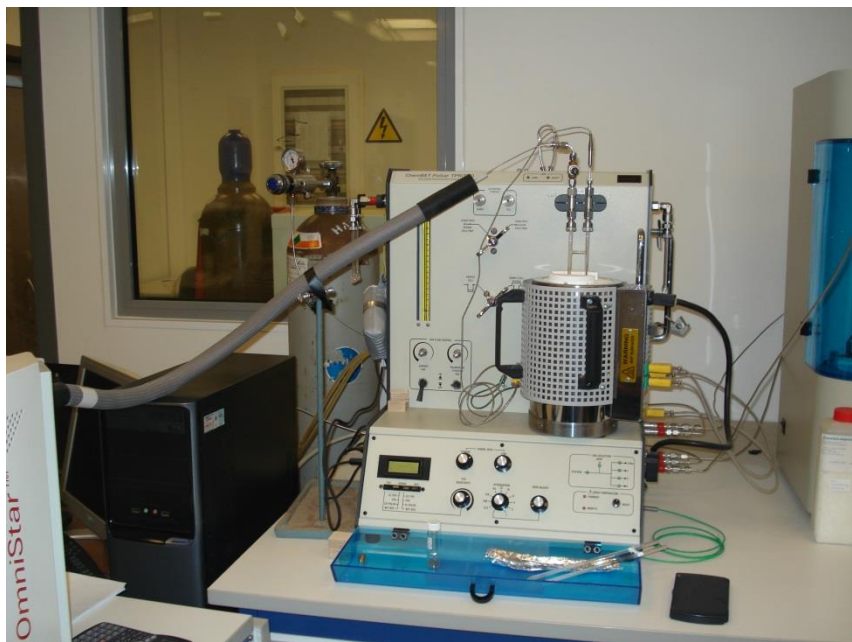
Emissions Control

DeNOx

DeN<sub>2</sub>O

Materials synthesis & characterization

Nano-materials





# Προσωπικό Εργαστηρίου ΦΧ&ΧΔ



**Lab Director (Δ/ντής):**

**Ioannis V. Yentekakis, Professor of Physical Chemistry**

(Heterogeneous Catalysis & Electrocatalysis; Surface Science; Nano-materials; Sustainable Energy; Fuel Cells; H<sub>2</sub> production; Biogas & Natural Gas Valorization)

Member of the University Council,

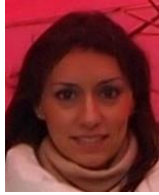
Tel(office).: +30 28210-37752 ,Tel(Lab).: +30 28210-37746, E-mail: [yyentek@isc.tuc.gr](mailto:yyentek@isc.tuc.gr)

- **Χημικός Μηχανικός (1983):** Πανεπιστήμιο Πάτρας
- **Διδάκτωρ Χημικής Μηχανικής (1987):** τμ. Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πάτρας
- **Post Doctoral Fellow, Senior Researcher (1987-1989):** Princeton University, NJ, USA
- **Post Doctoral Fellow, Senior Researcher (1990-1996):** ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ
- **Επισκέπτης Καθηγητής (1990-2016):** Cambridge University, Dept. Chemistry, UK
- **Λέκτορας (1996-2000):** Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας
- **Επίκουρος Καθηγητής (2000-2001):** Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας
- **Αναπληρωτής Καθηγητής (2001-2006):** Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Επιστημών
- **Τακτικός καθηγητής (2006-Σήμερα):** Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή ΧΜ&ΜΠ
- **Editor-in-Chief:** 2 Journals (**Nanomaterials, Frontiers in Environmental Chemistry**)
- **Editorial Board:** 10 Journals

## Δημοσιευμένο έργο:

- 10 Επιστημονικά Βιβλία
- 3 Διεθνής Επιστημονικές Πατέντες
- 123 Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά Υψηλής Απήχησης (1 στο Science)
- >150 Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Συνεδρίων και Δεκάδες προσκεκλημένες ομιλίες
- Αναφορές (Citations): >5000, H-index=43
- Επίβλεψη Διδακτορικών Διατριβών: 9, Επίβλεψη Master: 30, Επίβλεψη Διπλωματικών >80
- Ερευνητικά προγράμματα: 36 (στα 15 Επιστημονικός Υπεύθυνος), Total Budget >10.000.000€

## Μόνιμο Προσωπικό (ΕΔΙΠ):



**Μποτζολάκη Γεωργία**, Χημικός, MSc,  
Υποψήφια διδάκτωρ, E-mail: gbotzolaki@isc.tuc.gr



**Βακάκης Νίκος**, Φυσικός, MSc,  
E-mail: nvakakis@isc.tuc.gr

## Υποψήφιοι Διδάκτορες (PhD students) και άλλοι ερευνητές:

- Μποτζολάκη Γεωργία
- Ροντογιάννη Ανατολή
- Νικολαράκη Έρση
- Αρτεμάκης Γιώργος
- Δρόσου Αικατερίνη
- Φουντούλη Θεωδοσία
- Φανουργιάκης Σωτήρης
  
- Κονσολάκης Μηχάλης
- Γούλα Γραμματική
- Ματσούκα Βασιλική
- Παπαδάμ Θεοδώρα

# Τρέχοντα Ερευνητικά Έργα

**Τίτλος:** «Ανάπτυξη και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα καινοτόμου , αποδοτικής και περιβαλλοντικά φιλικής διεργασίας παραγωγής καθαρού H<sub>2</sub> και ηλεκτρικής ισχύος από βιοαέριο (T2ΕΔΚ-00955: Eco-Bio-H2-FCs)»

**Πρόγραμμα:** «ΕΡΕΥΝΩ- ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ», ΠΕΡΕΜΒΑΣΗ II, 2<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ

**Προϋπολογισμός:** €1.000.000 (total), Πολυτεχνείο Κρήτης: €208.000. **Χρηματοδότηση:** ΕΥΔΕ-ΕΤΑΚ.

**Διάρκεια:** 2020-2023.

**Επιστημονικός Υπεύθυνος:** Ιωάννης Γεντεκάκης

**Τίτλος:** «Development of new Catalysts for Efficient De-NO<sub>x</sub> Abatement of Automobile Exhaust Purification». (T7ΔΚΙ-00356: CatEfDeNO<sub>x</sub>)

**Πρόγραμμα:** GREEK-CHINESE BILATERAL RESEARCH AND INNOVATION COOPERATION

**Προϋπολογισμός:** € 424.520 (total), Πολυτεχνείο Κρήτης: €160.000. **Χρηματοδότηση:** ΓΓΕΤ.

**Διάρκεια:** 2019-2022.

**Επιστημονικός Υπεύθυνος και Συντονιστής:** Ιωάννης Γεντεκάκης

**Τίτλος:** “Καινοτόμος διεργασία προηγμένης αξιοποίησης βιοαερίου και εκπομπών CO<sub>2</sub>: πλήρης μετατροπή τους σε αιθυλένιο». (T1ΕΔΚ-00782: [ECO-ETHYLENE](https://www.eco-ethylene.tuc.gr/el/archi/)). URL: <https://www.eco-ethylene.tuc.gr/el/archi/>

**Πρόγραμμα:** «ΕΡΕΥΝΩ- ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ», ΠΕΡΕΜΒΑΣΗ II, 1<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ

**Προϋπολογισμός:** €1.000.000 (total), Πολυτεχνείο Κρήτης: €275.000 **Χρηματοδότηση:** ΕΥΔΕ-ΕΤΑΚ.

**Διάρκεια:** 2018-2022.

**Επιστημονικός Υπεύθυνος και Συντονιστής:** Ιωάννης Γεντεκάκης

## ✓ Περιβαλλοντική Κατάλυση

- Νανο-σύνθετα έξυπνα υλικά (ανάπτυξη, χαρακτηρισμός, περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές).
- Σχεδιασμός καταλυτικών διεργασιών
- Προώθηση αντιδράσεων (Ηλεκτροχημική προώθηση)

## ✓ Έλεγχος κινητών και σταθερών πηγών ρύπανσης: Καταλυτικά φίλτρα (deNO<sub>x</sub>, deN<sub>2</sub>O, CO and VOCs abatement)

## ✓ Ανανεώσιμη Ενέργεια

- Ενέργεια από βιομάζα, βιοαέριο
- Συνδυασμός επεξεργασίας υγρών αποβλήτων & παραγωγής ενέργειας

## ✓ Ενέργεια H<sub>2</sub>: Παραγωγή, διακίνηση, αποθήκευση H<sub>2</sub>

## ✓ Κυψέλες Καυσίμου (ηλεκτρισμός σε υψηλή απόδοση)

## ✓ Περιβαλλοντική διαχείριση Βιοαερίου, Φυσικού Αερίου

## ✓ Διαχείριση CO<sub>2</sub>:

- CO<sub>2</sub> Hydrogenation: Παραγωγή CH<sub>4</sub>, αλκοολών και υγρών καυσίμων
- Αναμόρφωση CH<sub>4</sub> με CO<sub>2</sub> (παραγωγή αερίου Σύνθεσης ή/και H<sub>2</sub>)

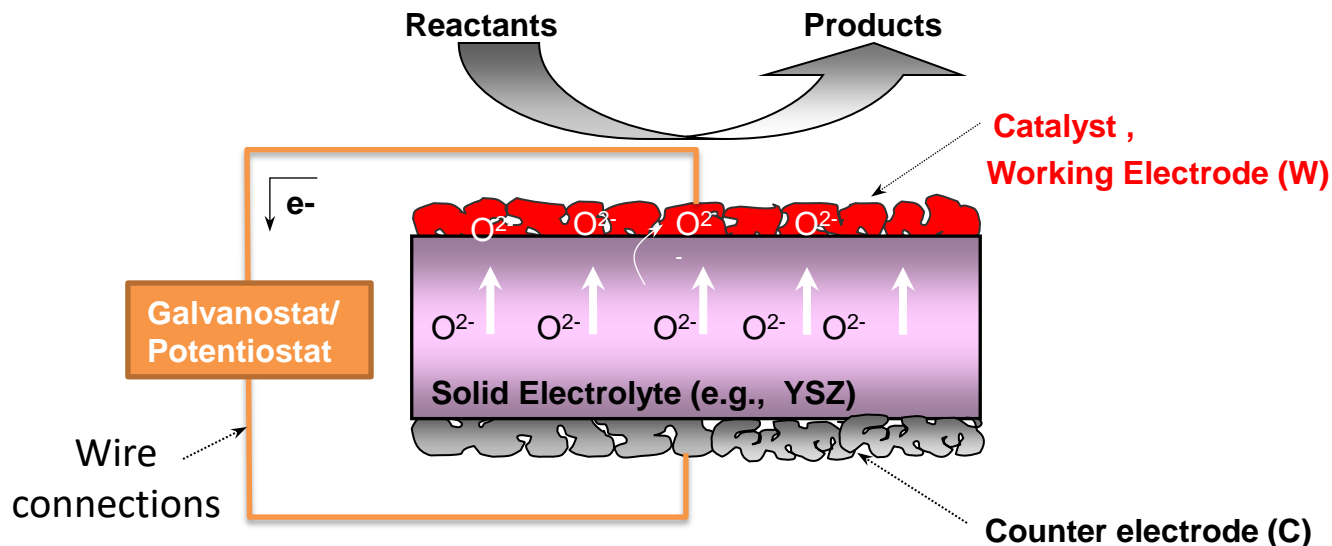
## ✓ Ενεργειακοί Κύκλοι και Κυκλική Οικονομία: Power-to-Gas Technology:

- Ηλιακή, Αιολική Ενέργεια → Διάσπαση H<sub>2</sub>O (παραγωγή H<sub>2</sub>) → Αντίδραση με CO<sub>2</sub> (παραγωγή μεθανίου) → Χρήση μεθανίου ως καύσιμο (Ενέργεια και CO<sub>2</sub>) → ξανά

# The Electrochemical Promotion (EP) concept in catalysis

## Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity (NEMCA) \*

\* C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, H.-G. Lintz, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report", *Catalysis Today*, 11 (1992) 303-445

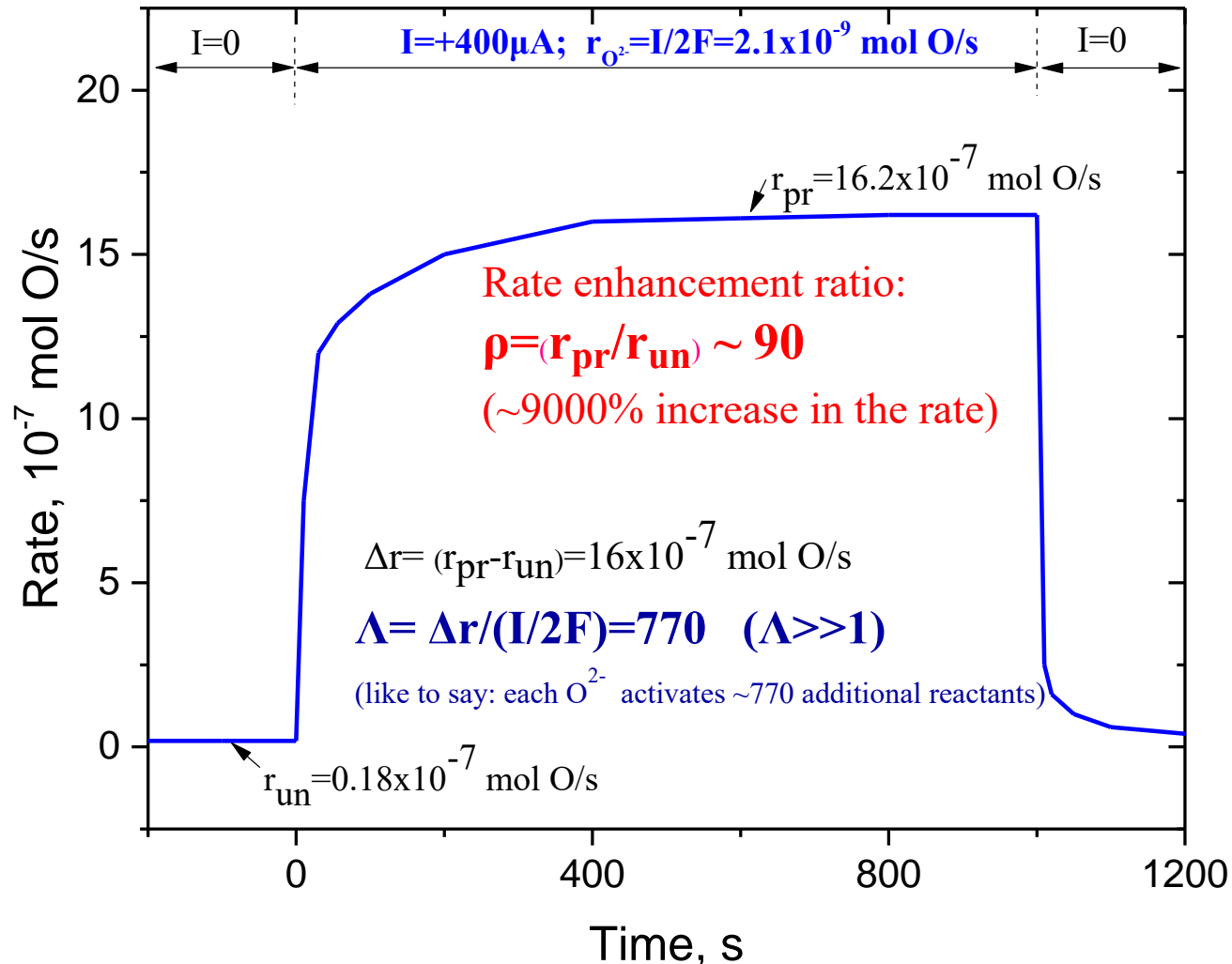


- ✓ Solid Electrolytes can be used as active catalyst supports, to alter dramatically the catalytic properties of metal catalyst films interfaced with them. The phenomenon was described by the terms EP or NEMCA
- ✓ This is achieved by means of an electrochemical cell, through which, by applying external bias, we can *in situ* transfer, in a controlled manner, ionic species onto the entire catalyst surface.
- ✓ These species will play the role of a promoter, altering the electronic properties (work function,  $e\Phi$ ) of the catalyst and thus its surface chemistry.



# A typical “Electrochemical Promotion” experiment

$C_2H_4$  oxidation over Rh/YSZ( $O^{2-}$ ) ( $T=350^\circ C$ ,  $O_2=2.5kPa$ ,  $C_2H_4=6kPa$ )



# Ατμοσφαιρική ρύπανση

Βασικοί ρύποι που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα και οι πηγές τους

Source	Pollutant (million tons /year)					
	CO	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	H/C	Particles	Total
<b>Mobile Sources:</b>						
<b>Cars</b>	<b>67.3</b>	<b>0.3</b>	<b>7.0</b>	<b>12.7</b>	<b>0.7</b>	<b>88.0</b>
<b>Others</b>	<b>3.9</b>	<b>0.1</b>	<b>1.0</b>	<b>1.1</b>	<b>0.5</b>	<b>6.6</b>
<b>Total</b>	<b>71.2</b>	<b>0.4</b>	<b>8.0</b>	<b>13.8</b>	<b>1.2</b>	<b>94.6</b>
<b>Stationary Sources:</b>						
<b>Elect. Energy production</b>	<b>0.1</b>	<b>14.0</b>	<b>3.5</b>	<b>-</b>	<b>2.3</b>	<b>19.9</b>
<b>Industry</b>	<b>0.3</b>	<b>5.5</b>	<b>3.1</b>	<b>0.1</b>	<b>3.0</b>	<b>12.0</b>
<b>House heating</b>	<b>1.3</b>	<b>1.8</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.4</b>	<b>4.6</b>
<b>Others</b>	<b>0.2</b>	<b>0.7</b>	<b>0.4</b>	<b>-</b>	<b>0.3</b>	<b>1.6</b>
<b>Total</b>	<b>1.9</b>	<b>22.0</b>	<b>7.5</b>	<b>0.7</b>	<b>6.0</b>	<b>38.1</b>
<b>Waste treatment</b>	<b>4.5</b>	<b>0.1</b>	<b>0.7</b>	<b>1.4</b>	<b>1.2</b>	<b>7.9</b>
<b>Various processes</b>	<b>7.8</b>	<b>7.2</b>	<b>0.2</b>	<b>3.5</b>	<b>5.9</b>	<b>24.6</b>
<b>Other</b>	<b>1.2</b>	<b>0.6</b>	<b>0.2</b>	<b>4.2</b>	<b>0.4</b>	<b>6.6</b>
<b>General Totals</b>	<b>86.6</b>	<b>30.3</b>	<b>16.6</b>	<b>23.6</b>	<b>14.6</b>	<b>172.8</b>

Atmospheric Pollution: consequences, current status of control and alternative technologies , I.V. Yentekakis, A. Tziola Publ.

# Τεχνολογίες Αντιμετώπισης των εκπομπών NO<sub>x</sub>/CO/HCs

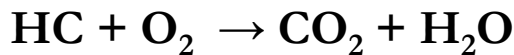
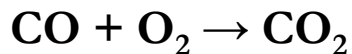
## ➤ Κινητές Πηγές (αυτοκίνητα, κλπ)

### (α) Στοιχειομετρικοί Βενζινοκινητήρες:

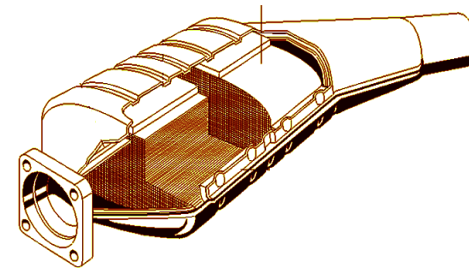
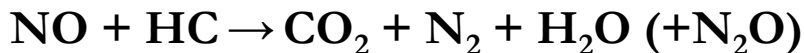
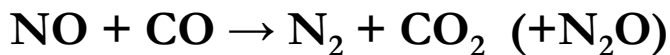
Τεχνολογία τριοδικών καταλυτικών μετατροπών:

Εκμεταλλεύεται την **συνδυασμένη** καταλυτική συμπεριφορά των μετάλλων **Pt, Pd και Rh** για την μετατροπή των NO<sub>x</sub>, CO και HCs σε N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, κάτω από καλά ελεγχόμενες στοιχειομετρικές συνθήκες, μέσω αντιδράσεων, όπως:

#### Αντιδράσεις οξειδωσης



#### Αντιδράσεις αναγωγής



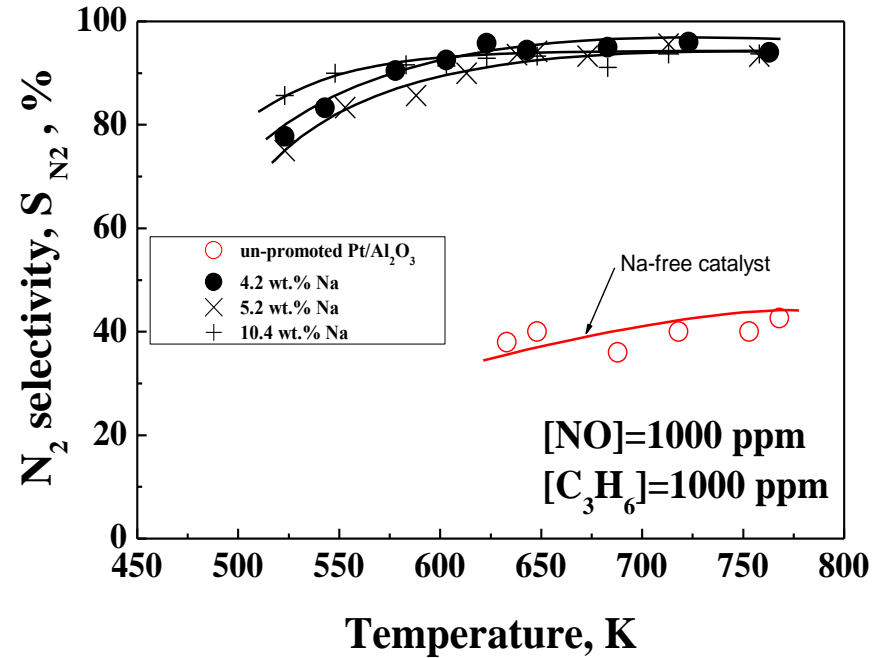
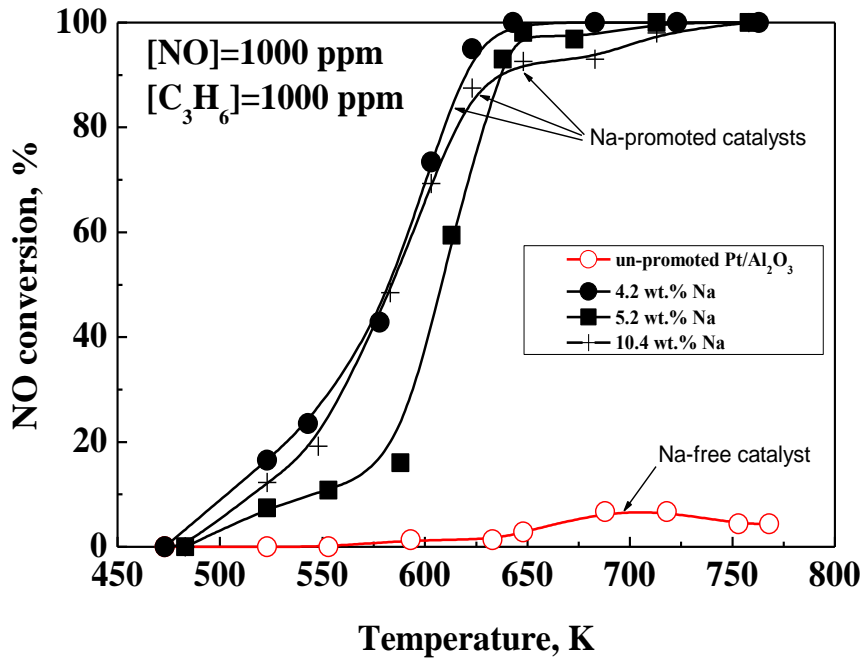
#### ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ:

- Απαραίτητη η χρήση του σπάνιου και ακριβού Rh - Υψηλό κόστος
- Η συνύπαρξη δύο ή και τριών ευγενών μετάλλων κάνει δύσκολη και σχεδόν αντιοικονομική την διαδικασία ανακύκλωσής τους.
- Μικρή αλλά αξιοσημείωτη η εκπομπή του ανεπιθύμητου N<sub>2</sub>O.

Παραδείγματα ηλεκτροθετικής προώθησης των Pt-group metals σε αντιδράσεις σχετικές με τον έλεγχο καυσαερίων (de-NOx, κλπ).

(α) αντιδράσεις μοντέλα:

NO + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> σε καταλύτη Pt(Na)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

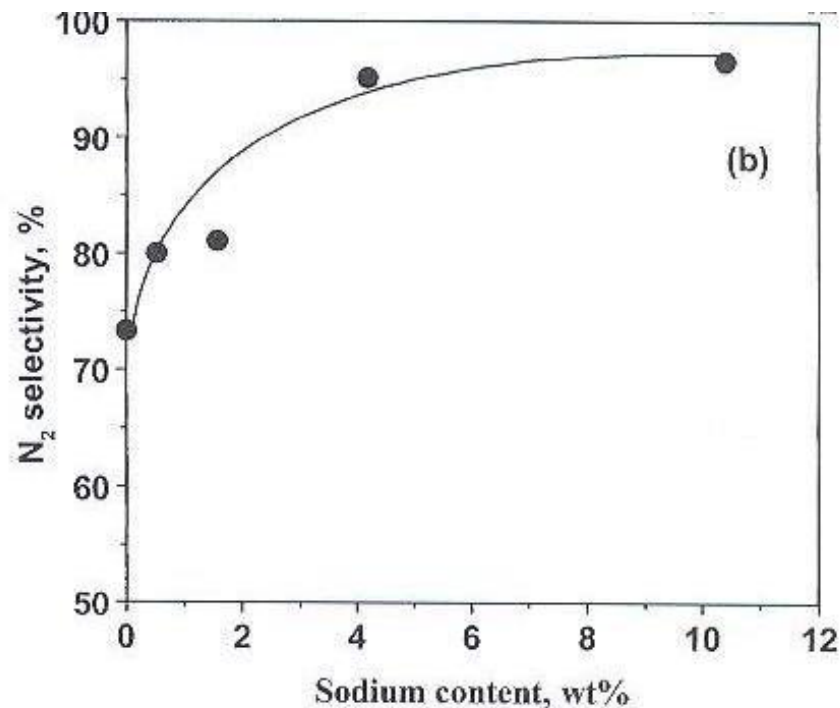
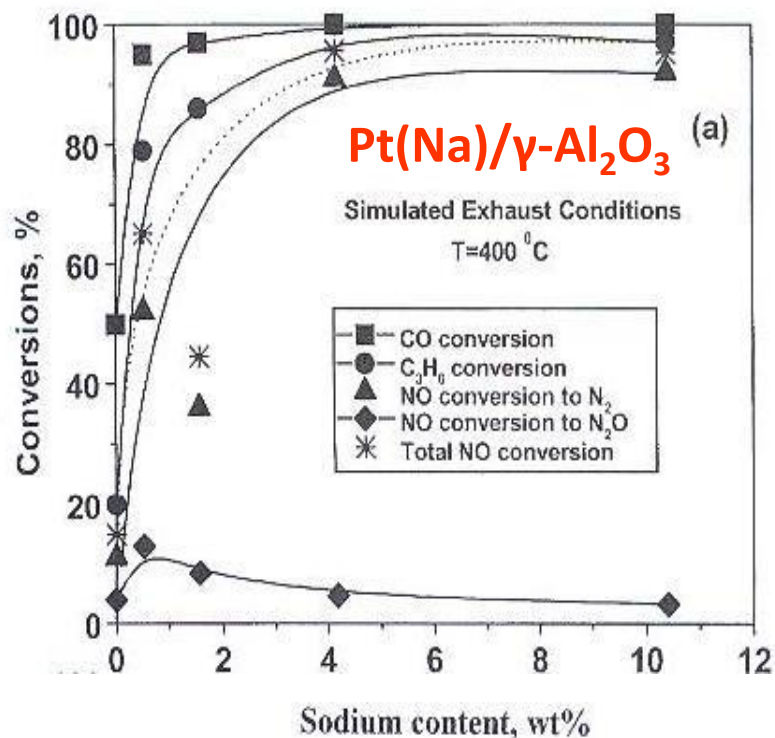


[I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbandian, Appl. Catal. B 22 (1999) 123]

Παραδείγματα ηλεκτροθετικής προώθησης των Pt-group metals σε αντιδράσεις σχετικές με τον έλεγχο καυσαερίων (de-NOx, κλπ).

(β) Ρεαλιστικά συστήματα:

Συνθήκες προσομοίωση καυσαερίων στοιχειομετρικών βενζινοκινητήρων (1000ppm NO + 1070ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 7000ppm CO + 7800ppm O<sub>2</sub>)



[M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330]

# The (Na)Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under simulated exhaust conditions (1000 ppm NO, 1067 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 7000 ppm CO, 7800 ppm O<sub>2</sub>)

\*M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, *J. Catal.*, 193 (2000) 330

The monometallic Na-promoted Pt catalyst (4wt%Na-0.5wt%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tested at simulated exhaust conditions of stoichiometric gasoline engines, offered:

CO conversion = ~100%

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Conversion = ~100%

NO<sub>x</sub> conversion = ~94%

N<sub>2</sub>-selectivity = ~95%

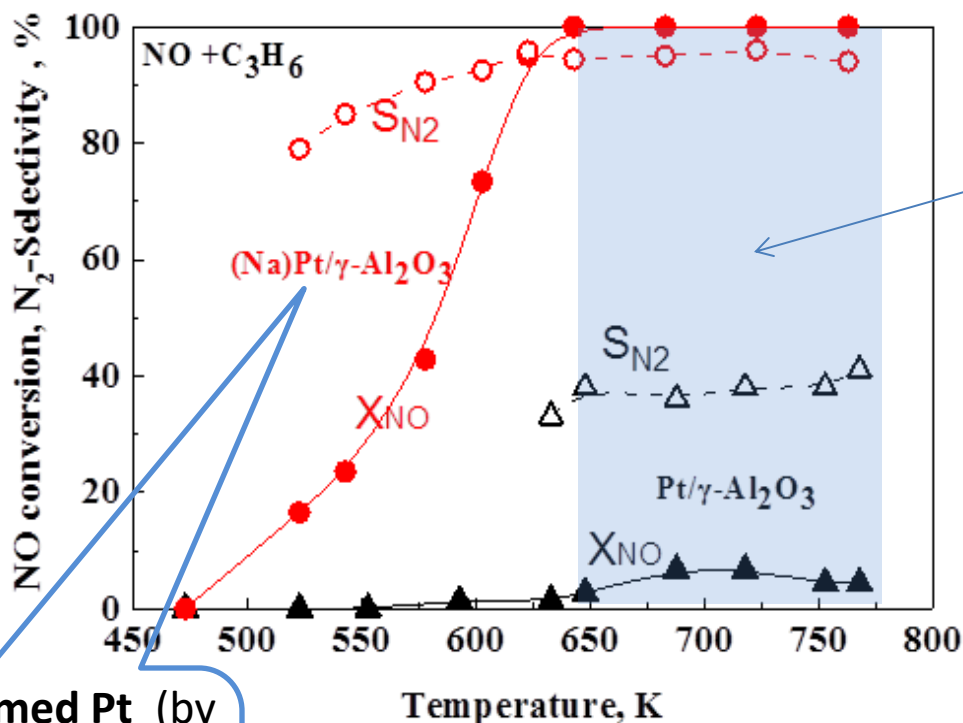
At 400°C



## Comparison of our novel (Na)Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the conventional Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



\*I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, et al., *Appl. Catal. B*, 22 (1999) 123



Typical  
Temperature  
operating  
window of  
TWCs

We have **transformed Pt** (by Na-promotion) to behave like **Rh** in three-way-catalytic chemistry.

# ➤ Καταλυτική Δραστηκότητα

## ➤ Καταλυτική Σταθερότητα

Θέματα ισοδύναμης τεράστιας σημασίας στην ετερογενή βιομηχανική κατάλυση

✓ Η βελτίωση των κλασικών μεθόδων παρασκευής καταλυτών αλλά και η προσθήκη μοντέρνων στην φαρέτρα μας, δίνει σήμερα τη δυνατότητα ανάπτυξης καταλυτών με ~100% (ατομική) διασπορά της ενεργού φάσης.

✓ Όμως, η θερμική γήρανση/συσσωμάτωση (thermal sintering) των καταλυτικών σωματιδίων παραμένει ο κύριος τρόπος απώλειας της καταλυτικής επίδοσης των βιομηχανικών καταλυτών με τεράστιο οικονομικό κόστος.

Είναι ο «φυσικός θάνατος» ενός καταλύτη.

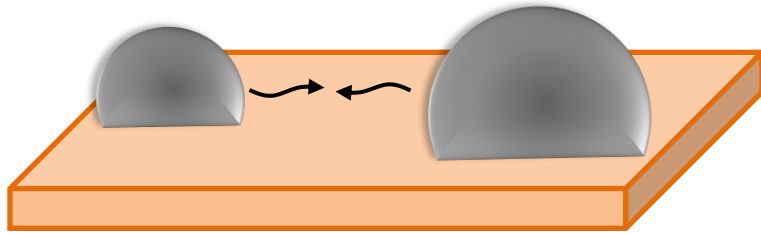
✓ Μέταλλα όπως τα **Ir, Ru, Ag, ...** με εξέχουσες καταλυτικές ιδιότητες σε διάφορες διεργασίες υψηλού περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος (πχ. methane reforming, De-NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O, TWCs, ...) δεν εφαρμόζονται στην πράξη λόγω της υψηλής τάσης τους προς θερμική συσσωμάτωση.

**Ru < Ir < Pt < Rh:** σειρά σταθερότητας των ευγενών μετάλλων στο oxidizing thermal sintering (*R.M.J. Fiedorow, B.S. Chahar, S.E. Wanke, J. Catal., 51 (1978) 193*)

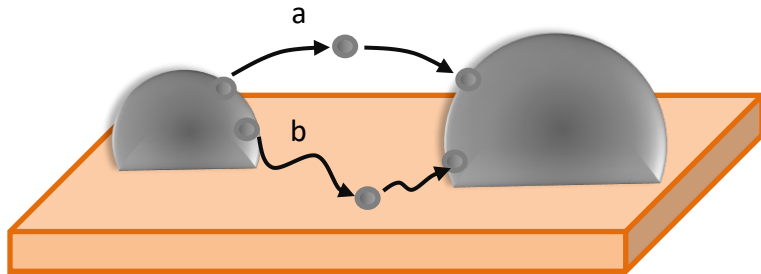


# Μηχανισμοί Θερμικής γήρανσης:

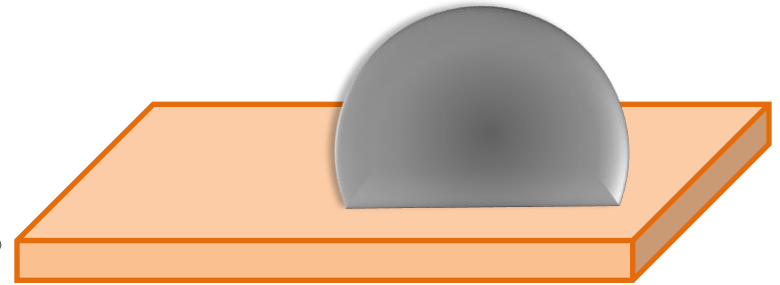
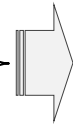
- Particle Migration and coalescence (PMC)
- Ostwald Ripening (OR)



(i) Particle migration and coalescence (PMC)

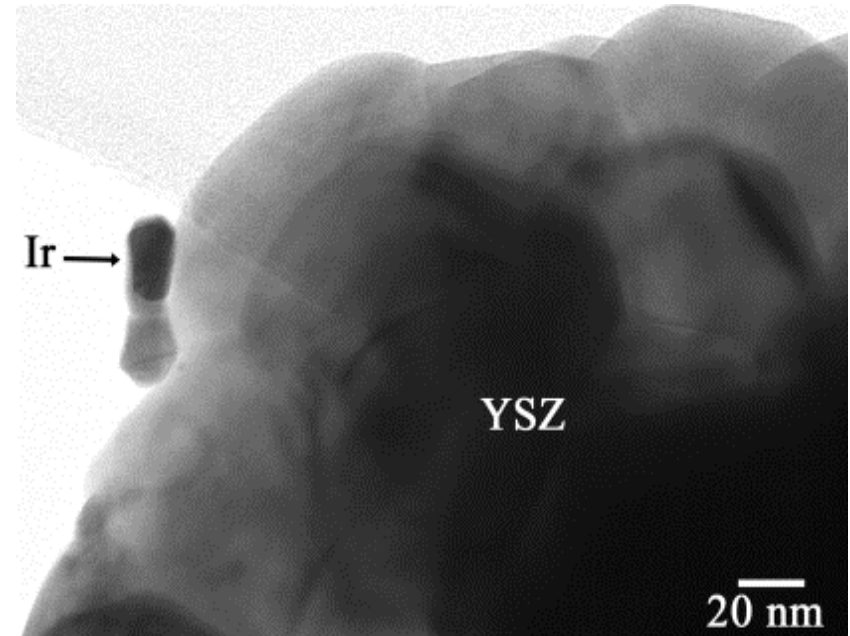
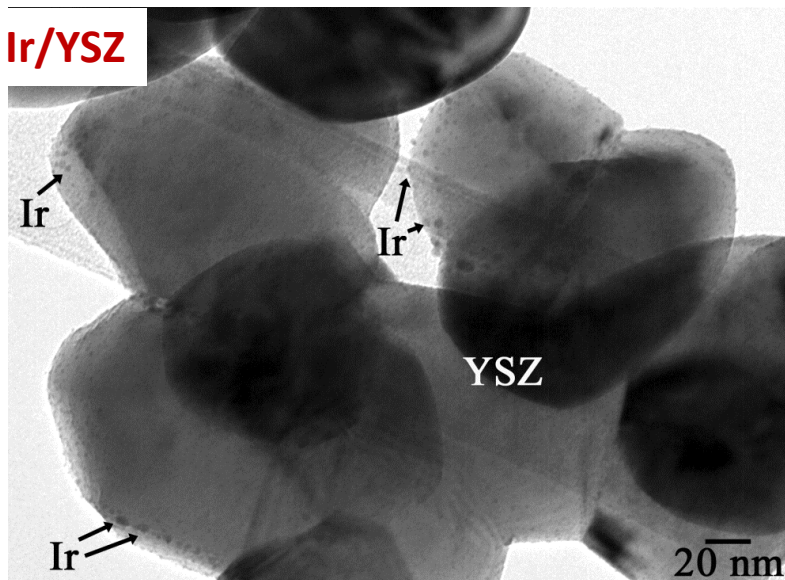
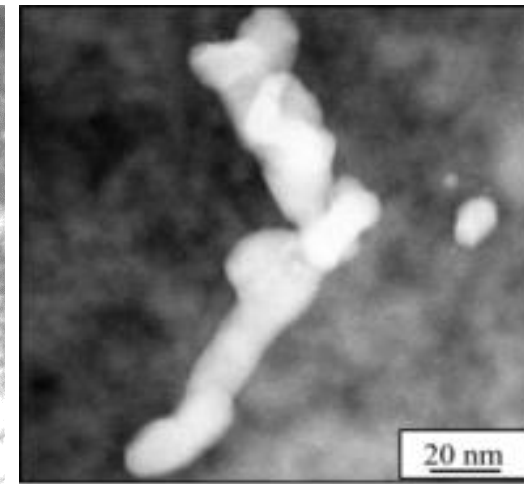
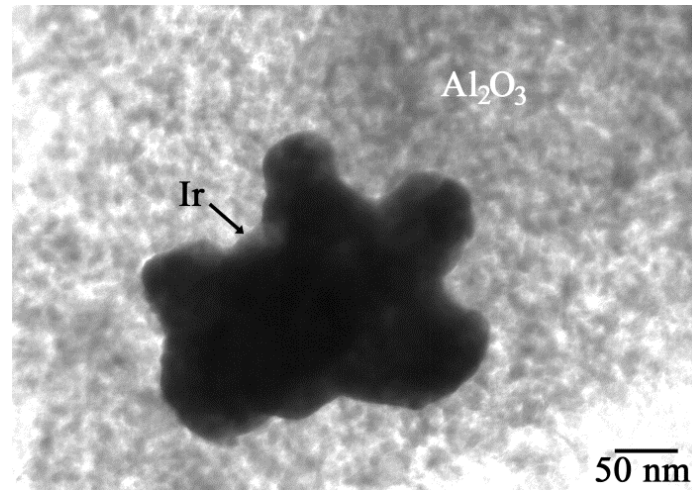
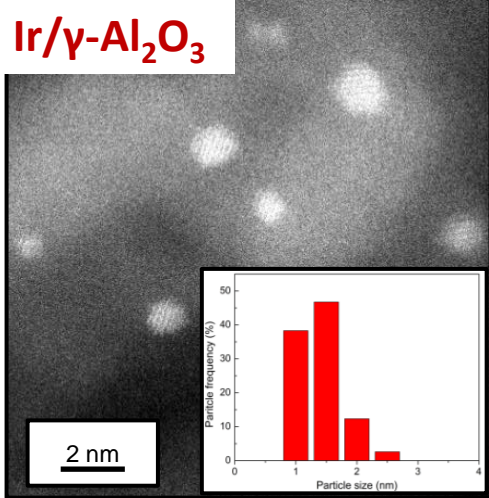


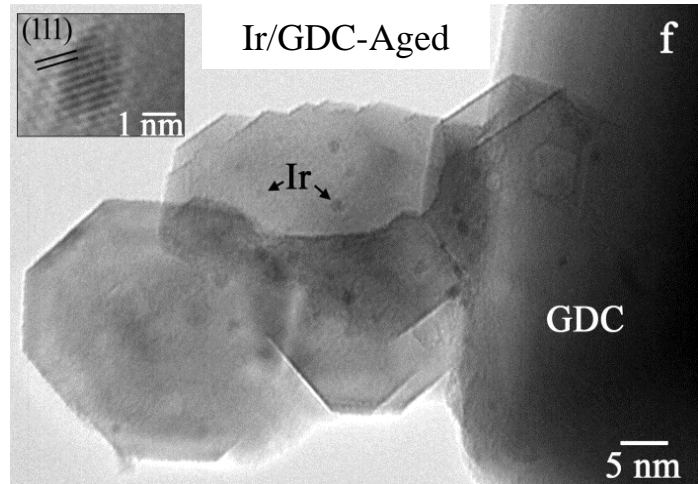
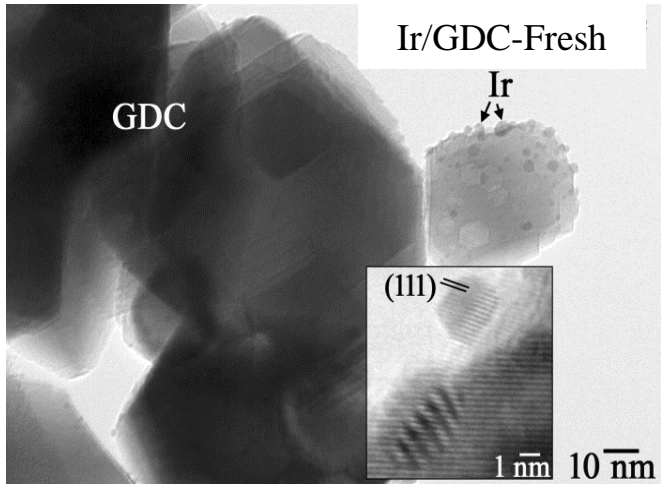
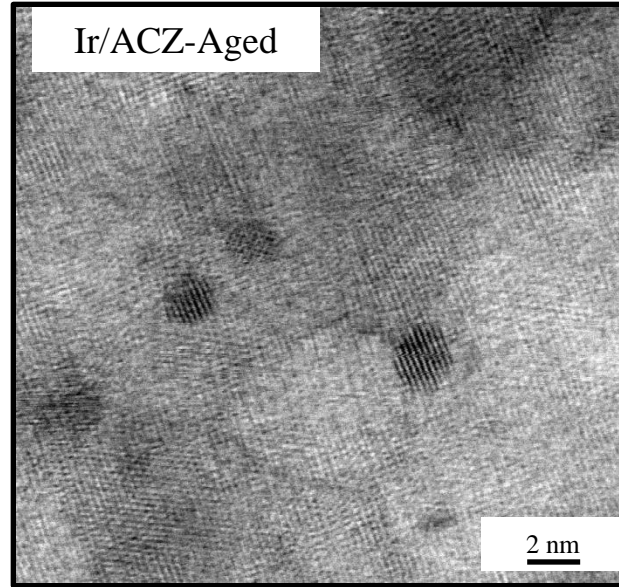
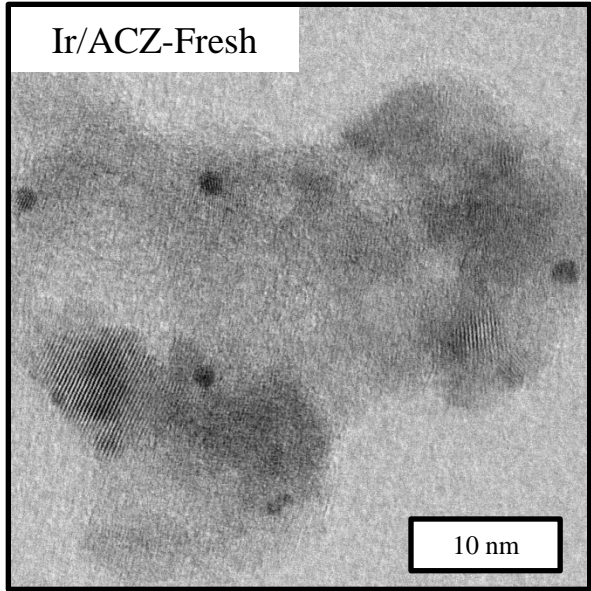
(ii) Vapor-phase-mediated (a) and support-surface-mediated (b) atomic ripening (AR)

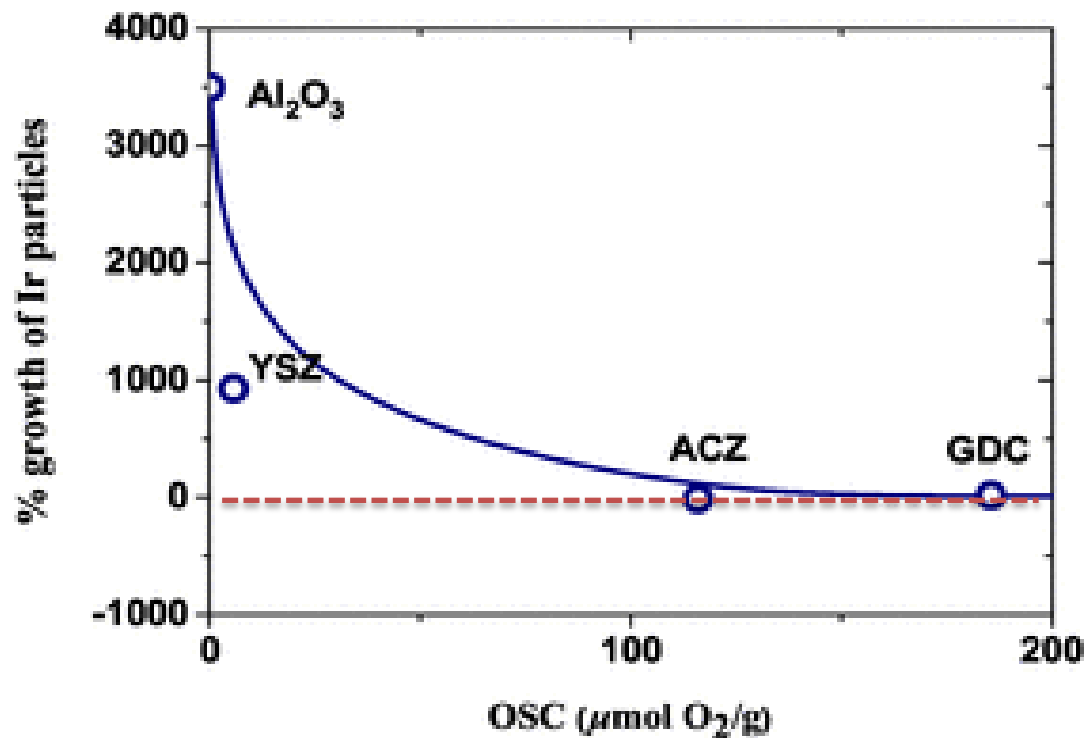


(iii) Lower dispersion with different particle's electronic properties (lower metal-support interactions) catalysts

Μελέτη θερμικής γήρανσης (@ 750°C, 2h) του **Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Ir/YSZ**, **Ir/ACZ**, **Ir/GDC**







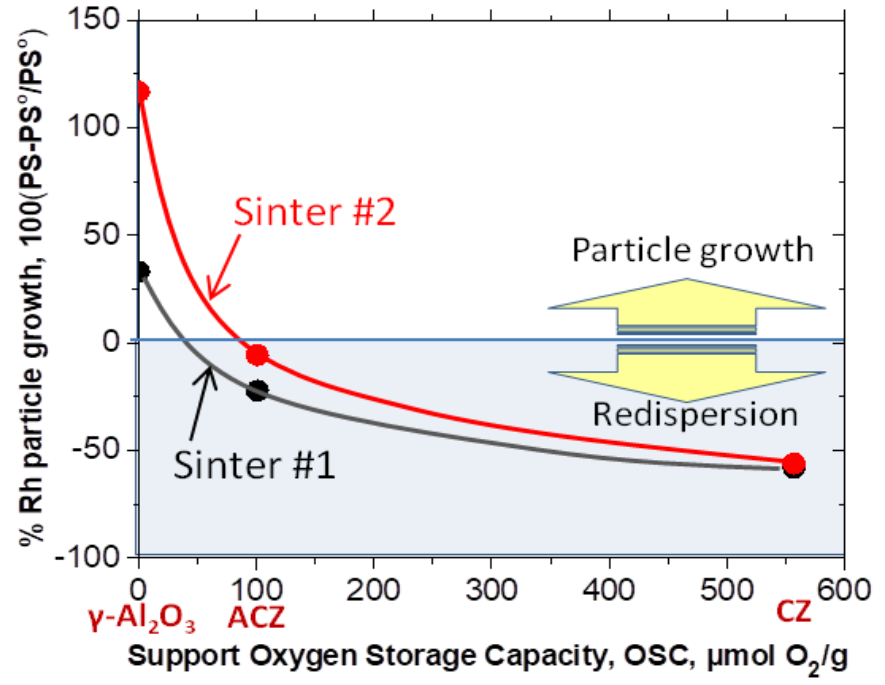
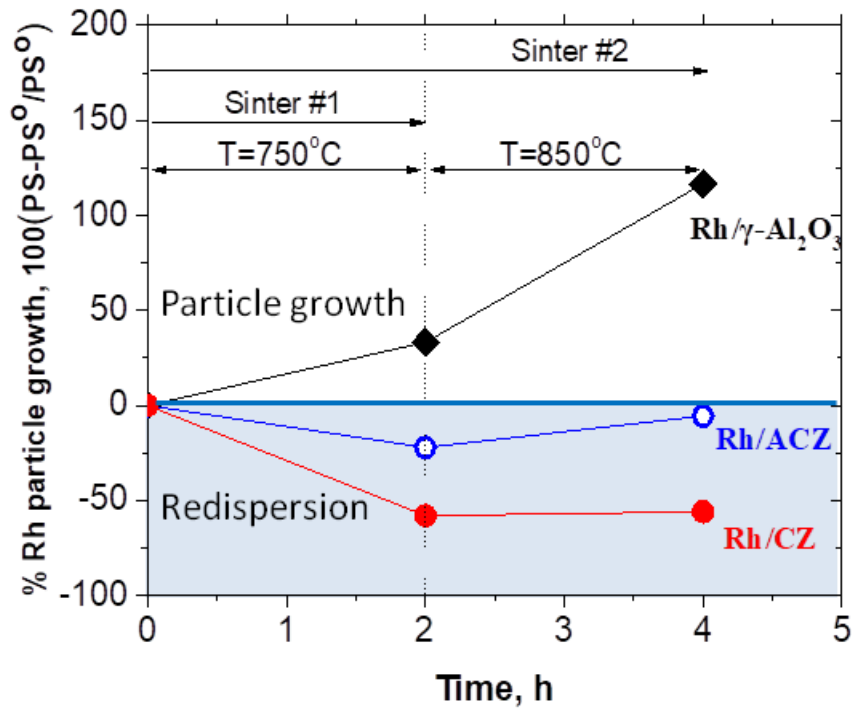
Τα χαρακτηριστικά θερμικής γήρανσης νανοσωματιδίων Ir συνδέονται ισχυρά με την τιμή του ευμετάβλητου πλεγματού O<sup>2-</sup> του φορέα (Oxygen Storage Capacity):

- ✓ Όσο μεγαλύτερη η διαθεσιμότητα του φορέα σε ευμετάβλητο πλεγματού οξυγόνο τόσο μικρότερη η τάση οξειδωτικής θερμικής συσσωμάτωσης»
- ✓ Για πρώτη φορά νανοσωματίδια Ir σταθεροποιούνται σε τόσο ψηλές T=750°C

✓ I. V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, S. Kampouri, M. J. Taylor, G. Kyriakou, R. M. Lambert, Stabilization of Catalyst particles against sintering ..., [Appl.Catal. B 192 \(2016\) 357-364](#)

✓ I. V. Yentekakis, G. Goula, S. Kampouri ,et al., [Catalysis Letters, 148 \(2018\) 341-347.](#)

# Μελέτη θερμικής γήρανσης (@ 750°C/2h+850°C/2h) του Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/ACZ, Rh/CZ



Τα χαρακτηριστικά θερμικής γήρανσης νανοσωματιδίων Rh συνδέονται ισχυρά με την τιμή του ευμετάβλητου πλεγματικού O<sup>2-</sup> του φορέα (Oxygen Storage Capacity) και την θερμοκρασία και διάρκεια γήρανσης:

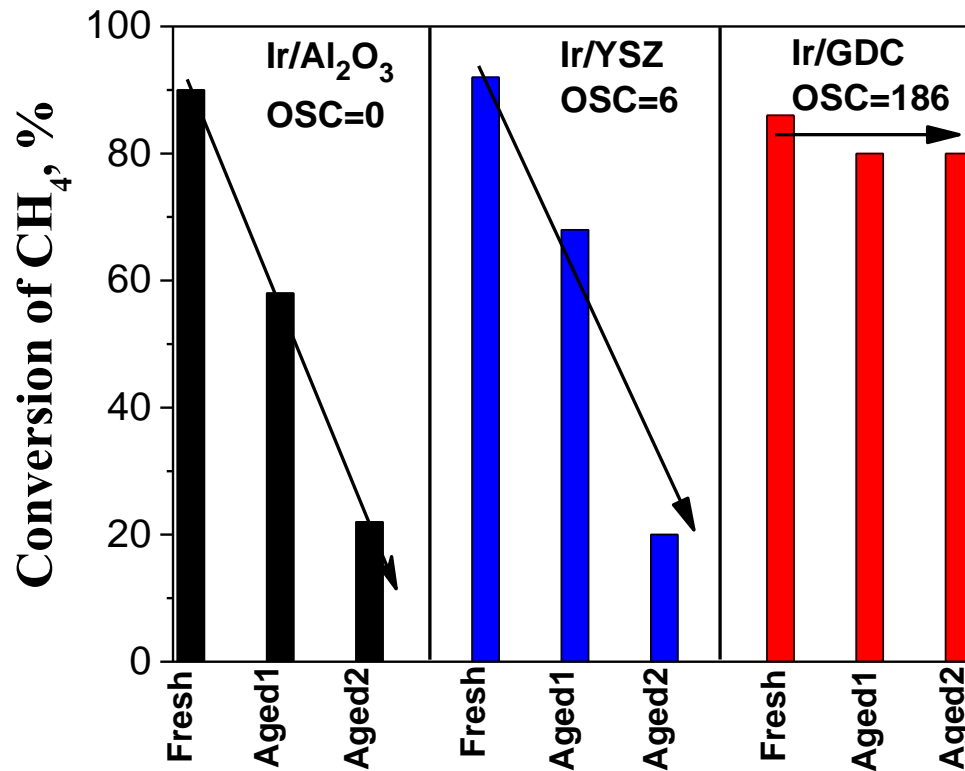
✓Όσο μεγαλύτερη η διαθεσιμότητα του φορέα σε ευμετάβλητο πλεγματικό οξυγόνο τόσο μεγαλύτερη η αντίσταση σε συσσωμάτωση που τελικά εξελίσσεται σε ΕΠΑΝΑΔΙΑΣΠΟΡΑ του Rh»

# Μια εφαρμογή:

Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης με ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου



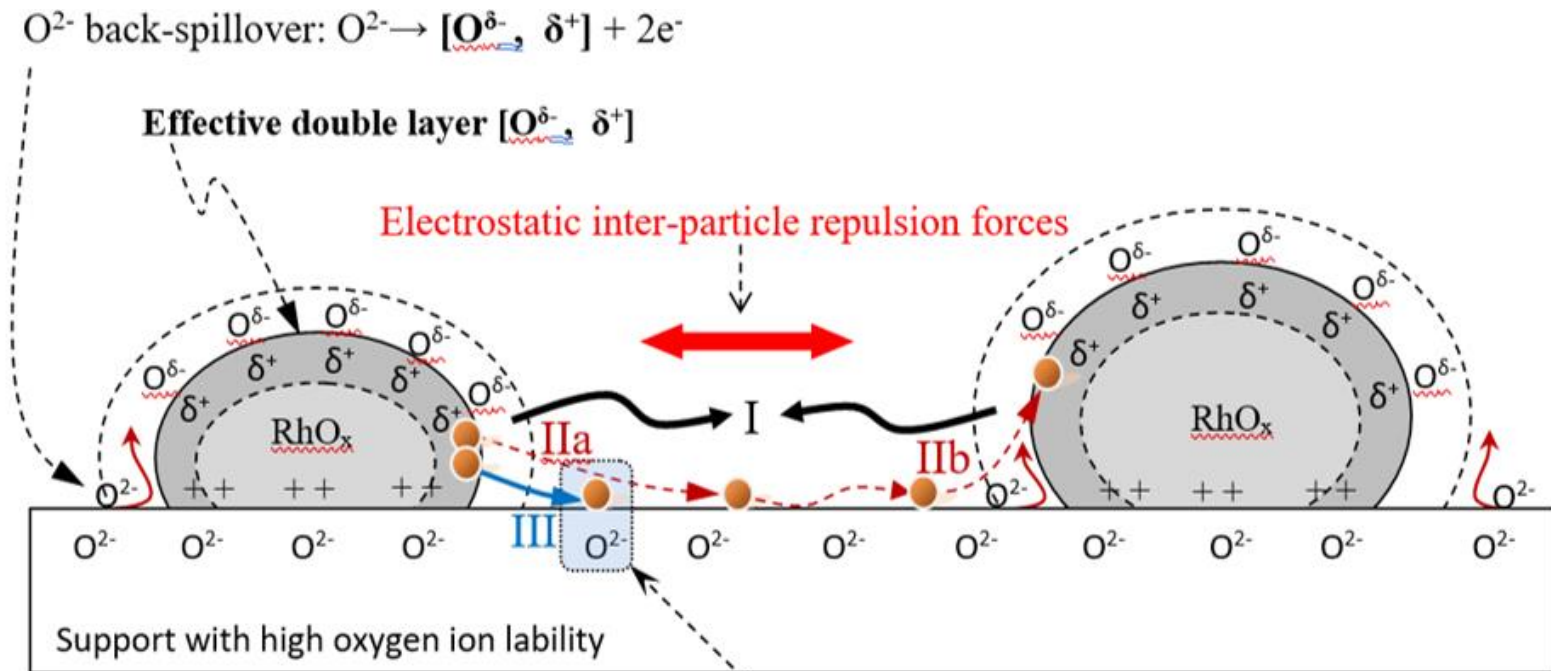
(Συνθήκες αντίδρασης: 50% CH<sub>4</sub> + 50% CO<sub>2</sub> at 750°C)



Aged1: 20% O<sub>2</sub>/He, T=750°C, for 1h

Aged2: 20% O<sub>2</sub>/He, T=750°C, for 2h

# Ερμηνευτικό μοντέλο της αντίστασης σε θερμική γήρανση και επαναδιασπορά (με τη θεώρηση της ενεργού διπλοστοιβάδας)

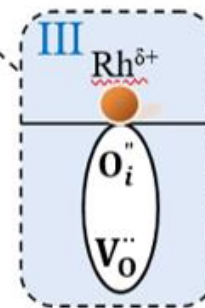


I: Particle migration and coalescence (PMC)

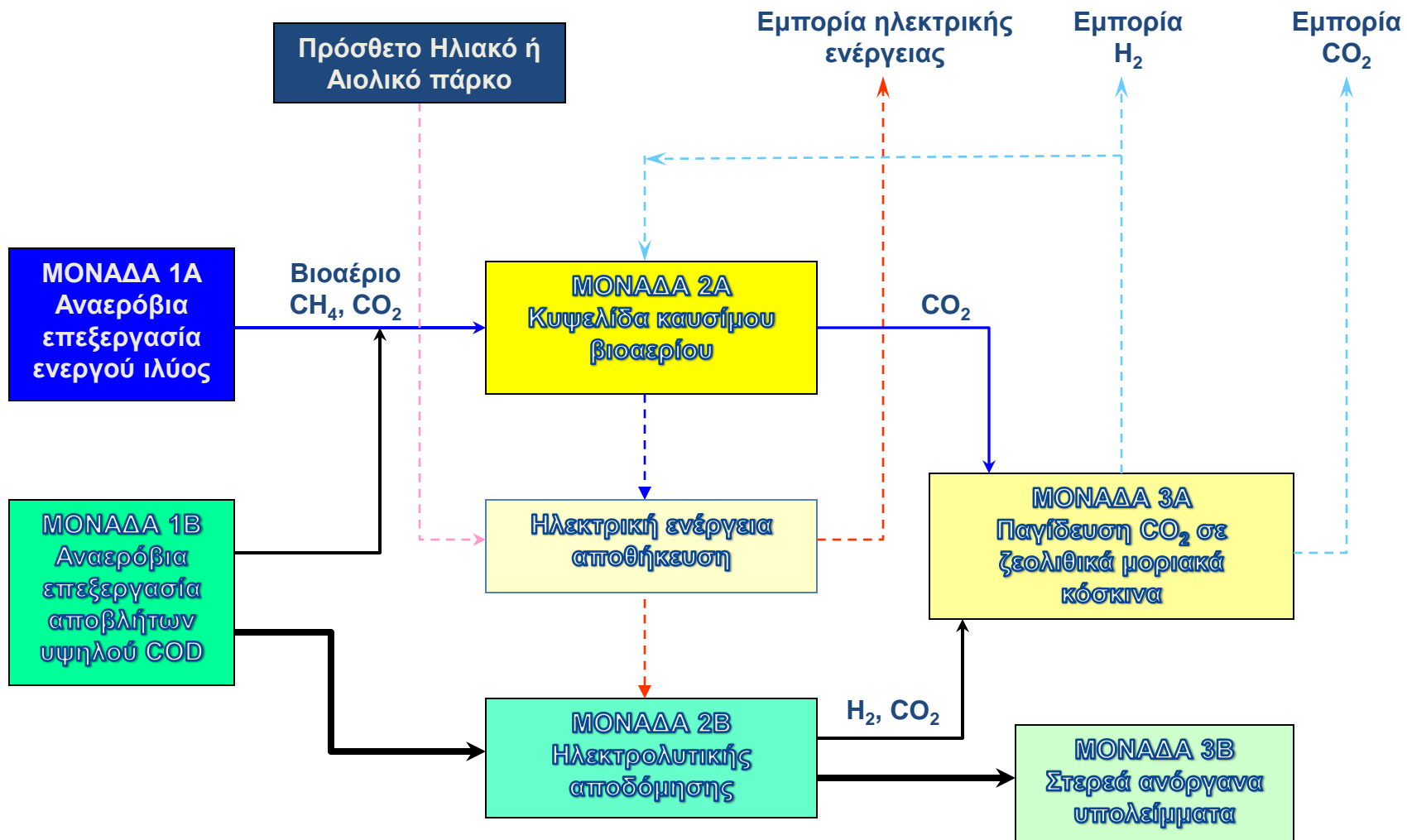
IIa and IIb: Ostwald Ripening sequence (OR)

III: Atom trapping (AT)

●: Rhodium atom



# Επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων με ταυτόχρονη Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας.



**Διάγραμμα ροής της καινοτόμου διεργασίας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού COD και ενεργού ιλύος για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.**