

Βασικά στοιχεία της Τριοδικής Καταλυτικής Χημείας

- ✓ Η τριοδική καταλυτική χημεία καταπιάνεται με τις καταλυτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα σε ένα καταλυτικό μετατροπέα, οι οποίες οδηγούν στην καταστροφή των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από τον κινητήρα του αυτοκινήτου.
- ✓ Οι επιμέρους συνεισφορές του κάθε εγγενούς μετάλλου που αποτελούν την ενεργή φάση του TWC στις αντιδράσεις καταστροφής ρύπων έχουν ως ακολούθως:

(i) Λευκόχρυσος (Pt)

- Ο Pt είναι ένας πολύ καλός καταλύτης για την μετατροπή του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων, αλλά δυστυχώς εμφανίζει μικρή έως ασήμαντη δραστικότητα και πολύ χαμηλή N_2/N_2O -εκλεκτικότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NOx.
- Είναι πολύ ανθεκτικότερος των άλλων δυο ευγενών μετάλλων σε δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) από διάφορες προσμίξεις (μεταλλικά στοιχεία, S, κλπ) που εμπεριέχουν τα καυσάερια.

(ii) Παλλάδιο (Pd)

- ✓ Το Pd είναι ένας καλός καταλύτης οξείδωσης του CO, και ακόμα καλύτερος για την οξείδωση των υδρογονανθράκων.
- ✓ Η αναγωγική του δράση όσον αφορά τα NOx δεν είναι τόσο άσχημη όσο του Pt, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. (Η δυνατότητα διασπαστικής ρόφησης των οξειδίων του αζώτου από το Pd η οποία αποτελεί το εναρκτήριο βήμα για την αναγωγή των NOx, είναι ισχυρά εξαρτωμένη από την θερμοκρασία και ευνοείται στα όρια των κρυστάλλων του Pd).
- ✓ Εφόσον όμως το Pd είναι το πιο φθηνό από τα άλλα ευγενή μέταλλα που έχει ένας καταλυτικός μετατροπέας, το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του είναι υψηλό.

(iii) Ρόδιο (Rh)

- ✓ Είναι το στοιχείο κλειδί του TWC για την αναγωγή των NOx, εφόσον έχει την ικανότητα της σχεδόν ολοκληρωτικής **διασπαστικής ρόφησης** του NO.
- ✓ Μάλιστα η N_2/N_2O -εκλεκτικότητα που επιτυγχάνει, προσεγγίζει το 100%, ιδιαίτερα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Όμως, το Rh είναι πολύ σπανιότερο (βλέπετε Πίνακα) των άλλων ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) με αποτέλεσμα να είναι και σημαντικά ακριβότερο. Ως εκ τούτου κάθε ενέργεια που θα οδηγούσε σε μερική ή ολική αντικατάστασή του στον καταλυτικό μετατροπέα –χωρίς αυτό φυσικά να σημαίνει μείωση της απόδοσης του μετατροπέα- θα είχε τεράστια οικονομικά οφέλη.
- ✓ Η μείωση της χρήσης του Rh από περιβαλλοντικής άποψης θα ήταν επίσης επιθυμητή και για τον επιπρόσθετο λόγο ότι θα αποφεύγαμε την διατάραξη άλλης μιας ισορροπίας της φύσης (ο κύριος καταναλωτής Rh σήμερα είναι ο καταλυτικός μετατροπέας που το χρησιμοποιεί σε πολύ διαφορετικά ποσοστά, Rh:Pt=1:5 από αυτά που υποδεικνύει η φύση ~1:15).

ΠΙΝΑΚΑΣ: Η αναλογία των ευγενών μετάλλων στα ορυκτά της Ν. Αφρικής

Ορυχείο	Pt	Pd	Rh
Merensky	19.6	8.3	1
UG	5.2	4.4	1
Platreef	14	15.3	1

(iv) Άλλα πιθανώς κατάλληλα ευγενή μέταλλα για αναγωγή των NOx

- ✓ Υπάρχουν και άλλα ευγενή μέταλλα που εμφανίζουν καλές ιδιότητες στις αντιδράσεις αναγωγής των NOx. Ωστόσο, για διαφορετικούς λόγους η χρήση του κάθε ενός από αυτά κρίνεται απαγορευτική. Για παράδειγμα:

• Το Ιρίδιο (Ir):

είναι καλός καταλύτης για την αναγωγή του NO σε N₂ σε ελαφρώς οξειδωτικά περιβάλλοντα. Η σπανιότητά του όμως δεν μας επιτρέπει ούτε να σκεφτούμε την χρήση του. Αν μάλιστα ληφθεί υπόψη και το γεγονός ότι αυτό σχηματίζει με ευκολία πτητικά οξείδια που γρήγορα θα οδηγήσουν στην εξαφάνισή του από τον μετατροπέα, η χρήση του γίνεται πλέον απαγορευτική.

• Το Ρουθένιο (Ru):

είναι ένας καλός καταλύτης αναγωγής του NO προς N₂, αλλά κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα που δεν είναι επιθυμητά (λόγω απώλειας καυσίμου) σε ένα καταλυτικό μετατροπέα. Ένα επίσης μειονέκτημά του είναι ο ευχερής σχηματισμός πτητικών οξειδίων του ρουθηνίου που κάνουν τον χρόνο παραμονής του στον μετατροπέα σύντομο.

Απενεργοποίηση των καταλυτικών μετατροπών

- ✓ Η απόδοση ενός καταλυτικού μετατροπέα υποβαθμίζεται με τον χρόνο για δύο κυρίως λόγους:
 - (i) εξαιτίας της σταδιακής **δηλητηρίασης** (απενεργοποίησης) των δραστικών μετάλλων, και
 - (ii) εξαιτίας της **θερμικής γήρανσης**.
- Η **δηλητηρίαση** οφείλεται στην κατασταλτική δράση ορισμένων στοιχείων που υπάρχουν στα καύσιμα όπως ο **φώσφορος (P)**, ο **μόλυβδος (Pb)**, το **θείο (S)**, το **μαγγάνιο (Mn)**, ο **άνθρακας**, κτλ, τα οποία προσροφούνται ισχυρά στην ενεργή επιφάνεια των ευγενών μετάλλων, προκαλώντας ελάττωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας και έτσι μείωση της απόδοσης του TWC.
 - Ο **P** περιέχεται σε μικρές ποσότητες στα καύσιμα (~0.002-0.1 mg/l), αλλά παράγεται και από την ανεπιθύμητη καύση των λαδιών της μηχανής, όπου είναι σε μεγαλύτερες ποσότητες (1.2 g/l).
 - Η αμόλυβδη βενζίνη περιέχει μικρές ποσότητες **Pb** (περίπου 1 mg/l).
 - Τα καυσαέρια περιέχουν περίπου 20 ppm **S** υπό μορφή SO₂.
 - Το **Mn** είναι πρόσθετο της βενζίνης με σκοπό την βελτίωση των αντικροτικών (anti- knock) ιδιοτήτων της.
- Η **Θερμική γήρανση**: Η λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί σοβαρή υποβάθμιση της απόδοσής του. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη σύντηξη των κρυσταλλιτών των ευγενών μετάλλων, δηλ., την ελάττωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη:
 - Ευνοείται κυρίως μια **κραματοποίηση του Rh με το Pd**. Το προκύπτον κράμα εμφανίζει σημαντικά μειωμένη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα στις σχετικές αντιδράσεις.
 - Θερμοκρασίες λειτουργίας μεγαλύτερες από 900°C προκαλούν σε μικρό χρονικό διάστημα εκτεταμένες καταστροφές στον καταλύτη. Αν και ο TWC λειτουργεί σε μια μέση θερμοκρασία ~400-450°C, μεγαλύτερες θερμοκρασίες της τάξης των 900°C δεν αποφεύγονται ιδιαίτερα όταν η λειτουργία του κινητήρα δεν είναι καλή (τρόπος οδήγησης, άκαυστο καύσιμο, κλπ).

Αδυναμίες της τεχνολογίας των TWCs

- ✓ Αν και η τεχνολογία των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών παρέχει μια ικανοποιητική λύση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από το αυτοκίνητο, η μακρόχρονη πλέον εμπειρία μας από την χρήση της (>40 ετών) μας υπέδειξε ορισμένες αδυναμίες τις οποίες παρουσιάζει.
- ✓ Η περιβαλλοντική κατάλυση αναζητά επίμονα λύσεις στα εν λόγω προβλήματα που παρατίθενται παρακάτω:

- (i) **Κόστος TWC, χρήση Rh:** Το κόστος των εμπορικών TWC είναι σχετικά υψηλό για δυο λόγους: έχουν σχετικά μεγάλη φόρτιση ευγενών μετάλλων και χρησιμοποιούν αναγκαστικά το σπάνιο και ακριβό Rh για την αναγωγή των NOx. Είναι λοιπόν προφανές ότι:

Οποιαδήποτε ενέργεια που θα είχε ως αποτέλεσμα την ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιεί ο καταλυτικός μετατροπέας καθώς και την μείωση ή αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh, χωρίς αυτή η ενέργεια να επιβαρύνει την αποδοτικότητα του μετατροπέα, θα μεταφραζόταν σε σημαντική ελάττωση του κόστους.

- (ii) **Παραγωγή ανεπιθύμητου N_2O :** Οι αντιδράσεις που αφορούν την αναγωγή των NOx, εκτός από τον σχηματισμό του επιθυμητού N_2 , οδηγούν δυστυχώς και στην παραγωγή του ανεπιθύμητου N_2O , σε ποσοστά που σε ορισμένες περιπτώσεις (συνθήκες) πλησιάζουν και το 20% της συνολικής μετατροπής του NO. Καθόσον είναι πλέον γνωστή η δράση του N_2O στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (τρύπα όζοντος) και η συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου: οποιαδήποτε βελτίωση της εκλεκτικότητας των μετατροπών κατά την αναγωγή των NOx προς την κατεύθυνση παραγωγής N_2 αντί για N_2O θα ήταν άκρως επιθυμητή.

(iii) Δύσκολη και σχεδόν αντισυμβατική η ανακύκλωση των TWCs: Εξαιτίας της παρουσίας τριών (συνήθως) ευγενών μετάλλων στην σύνθεση των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων, η ανακύκλωσή τους με σκοπό τον διαχωρισμό των ευγενών μετάλλων προς επαναχρησιμοποίηση απαιτεί δύσκολες και πολύπλοκες διεργασίες.

Αυτό οφείλετε κυρίως στις παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων αυτών πράγμα που δυσχεραίνει τον διαχωρισμό τους. Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια η διαδικασία της ανακύκλωσης των TWCs να παρουσιάζεται με ελαφρά θετικό ισοζύγιο έως και αντισυμβατική, μην δημιουργώντας έτσι τις προϋποθέσεις για παρακίνηση επενδύσεων προς αυτή την κατεύθυνση.

Όμως η μη-ανακύκλωση των TWCs θα δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα περιβαλλοντικής μόλυνσης και διαταραχής των ισορροπιών της φύσης, καθόσον η κατανάλωση των καταλυτικών μετατροπέων είναι τεράστια. Πρέπει να βρεθούν νέες φόρμουλες σύνθεσης TWCs που θα παρουσιάζουν εύκολη και οικονομική διαδικασία ανακύκλωσης.

(iv) Διάρκεια ζωής (ικανοποιητικής λειτουργίας) των TWCs: Οι εμπορικοί καταλυτικοί μετατροπείς έχουν ένα χρόνο ζωής (στον οποίο λειτουργούν επαρκώς) που αντιστοιχεί σε περίπου 100,000 Km χρήσης. Αυτός ο αριθμός αφορά μια υποτιθέμενη καλή λειτουργία του αυτοκινήτου σε καλό οδικό δίκτυο. Στην αντίθετη περίπτωση ο χρόνος ζωής του μετατροπέα μπορεί να μειωθεί μέχρι και στο ήμισυ.

Σε συνθήκες οδήγησης και δικτύου της Ελλάδος μια εκτίμηση του χρόνου ζωής αντίστοιχο των ~60,000 km είναι μάλλον ρεαλιστική.

Εν γένει βελτίωση των καυσίμων και αύξηση της αντοχής των TWCs στις δηλητηριάσεις θα έχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

Τα παραπάνω είναι θέματα με τα οποία καταπιάνεται η **Περιβαλλοντική Κατάλυση** προσπαθώντας να δώσει επαρκείς και οικονομικές λύσεις.

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ & ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

Η επιστήμη της **Περιβαλλοντικής Κατάλυσης** [1-7] δραστηριοποιείται με ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων που θα έχουν ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα για:

- (i) τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου,
- (ii) τις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εκπομπές (κυρίως διεργασιών καύσης),
- (iii) τις αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων, (iv) τις αντιδράσεις ελέγχου των SO_x, και εν γένει όλων αυτών των αντιδράσεων που έχουν ως στόχο τον έλεγχο εκπομπών από διάφορες διεργασίες καύσης ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων.

Εφόσον ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας προέρχεται από το αυτοκίνητο, η περιβαλλοντική κατάλυση δίνει ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις εκείνες που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ήτοι στις αντιδράσεις κυρίως των κατηγοριών (i) και (ii). Τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύσσονται πρέπει να έχουν αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες σε τέτοιο βαθμό που θα ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στα συνεχώς αυστηρότερα όρια που θεσπίζονται. Από την άλλη πλευρά επιδιώκεται τα νέα αυτά τεχνολογικά προϊόντα να είναι οικονομικότερα των υπαρχόντων.

Στην προσπάθεια της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για ανάπτυξη αποτελεσματικότερων των υπαρχόντων καταλυτικών μετατροπών αυτοκινήτων, δεν είναι υπερβολή αν πούμε ότι κάθε χρόνο καταγράφονται περισσότερες από 50 δημοσιεύσεις και περίπου 5 νέες πατέντες.

Οι προσπάθειες αυτές εντοπίζονται κυρίως στις παρακάτω κατευθύνσεις:

(i) Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό μετατροπέα, με τη χρήση ενεργών φορέων.

(ii) Στην ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων των ευγενών μετάλλων με τη χρήση προωθητών.

(iii) Χρήση προσθέτων ουσιών στο wash coat (ντοπάρισμα φορέα) που επαυξάνουν την ενεργότητα, αντοχή και εκλεκτικότητα των ευγενών μετάλλων.

(iv) Ανεύρεση εντελώς νέων καταλυτών (κατά προτίμηση μη-ευγενών μετάλλων).

✓ Παρακάτω αναφέρουμε μερικά σπουδαία αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν υπό το πρίσμα των παραπάνω κατευθύνσεων.

✓ ***Κάποιες από αυτές τις προσπάθειες είναι μάλιστα εγχώριας τεχνολογίας και τεχνογνωσίας (Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πολυτεχνείο Κρήτης).***

Πριν συγκεκριμενοποιήσουμε όμως το θέμα ας αναλύσουμε εν συντομία τους **κλασσικούς και μοντέρνους** τρόπους τους οποίους έχει αναπτύξει η επιστήμη της **ετερογενούς κατάλυσης** για να βελτιώσει (ενισχύσει) την απόδοση των καταλυτών. Το πεδίο αυτό ονομάζεται **προώθηση ή ενίσχυση στην κατάλυση** και είναι μια μακρόχρονη ιστορία στην ανάπτυξη αποτελεσματικότερων βιομηχανικών καταλυτών. Παραμένει σήμερα ένας τομέας τεράστιου ερευνητικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

Μορφή των ετερογενών καταλυτών στην πρακτική εφαρμογή:

Οι ετερογενείς καταλύτες απαρτίζονται από τρία κυρίως μέρη:

- (i) **την καταλυτικά ενεργή φάση** (active phase),
- (ii) **τον φορέα** (support ή carrier), ένα υλικό μεγάλης επιφάνειας (~10-2000 cm²/gr) πάνω στον οποίο διασπείρεται σε λεπτό διαμελισμό η ενεργός φάση, και
- (iii) **τον προωθητή** (promoter), ένα υλικό το οποίο αν και από μόνο του έχει ασήμαντη έως καθόλου καταλυτική ενεργότητα στην εν λόγω αντίδραση, χρησιμοποιούμενο ως πρόσθετο μπορεί και «μεταμορφώνει» εξαιρετικά αποτελεσματικά την ενεργό φάση, ενισχύοντας, δραματικά σε ορισμένες περιπτώσεις, τις καταλυτικές της ιδιότητες.

Τρόποι προώθησης (ενίσχυσης) καταλυτών

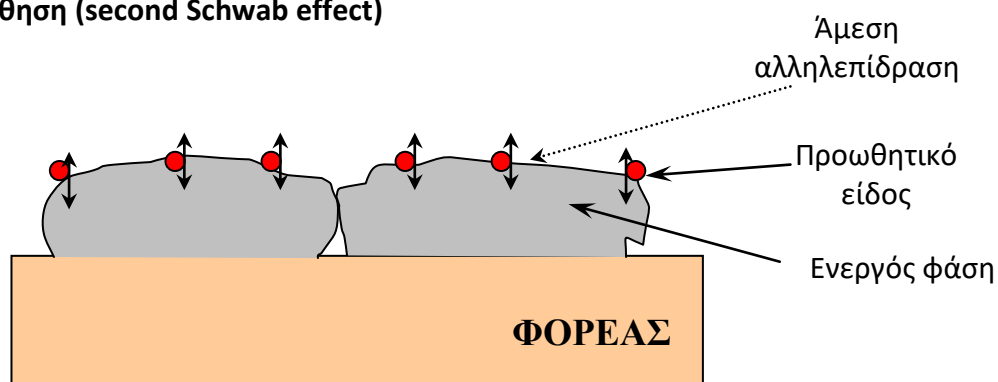
(a) Κλασσική προώθηση:

Η κλασσική προώθηση στην κατάλυση επιτυγχάνεται με δυο κυρίως τρόπους:

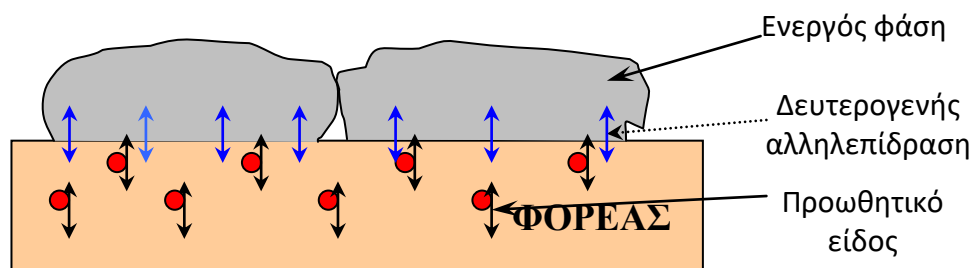
- (i) την **απευθείας ή επιφανειακή προώθηση** (second Schwab effect; surface or direct promotion) κατά την οποία ο προωθητής διασπείρετε στην **επιφάνεια** της ενεργούς φάσης, αλληλεπιδρά ηλεκτρονικά ή και στερεοχημικά απευθείας με αυτήν, επηρεάζοντας την καταλυτική συμπεριφορά των ενεργών κέντρων, και
- (ii) την **έμμεση προώθηση** (first Schwab effect; support mediated promotion) όπου η προωθητική ουσία αναμιγνύεται στον φορέα, τροποποιεί την δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φορέα, και αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργό φάση που είναι σε επαφή με τον τροποποιημένο φορέα (**φαινόμενο DIMSI: Dopant Induced Metal Support Interactions**).

Οι δυο μέθοδοι προώθησης, άμεση και έμμεση δείχνονται παραστατικά στο Σχήμα:

(α) Άμεση προώθηση (second Schwab effect)



(β) Έμμεση προώθηση (first Schwab effect)



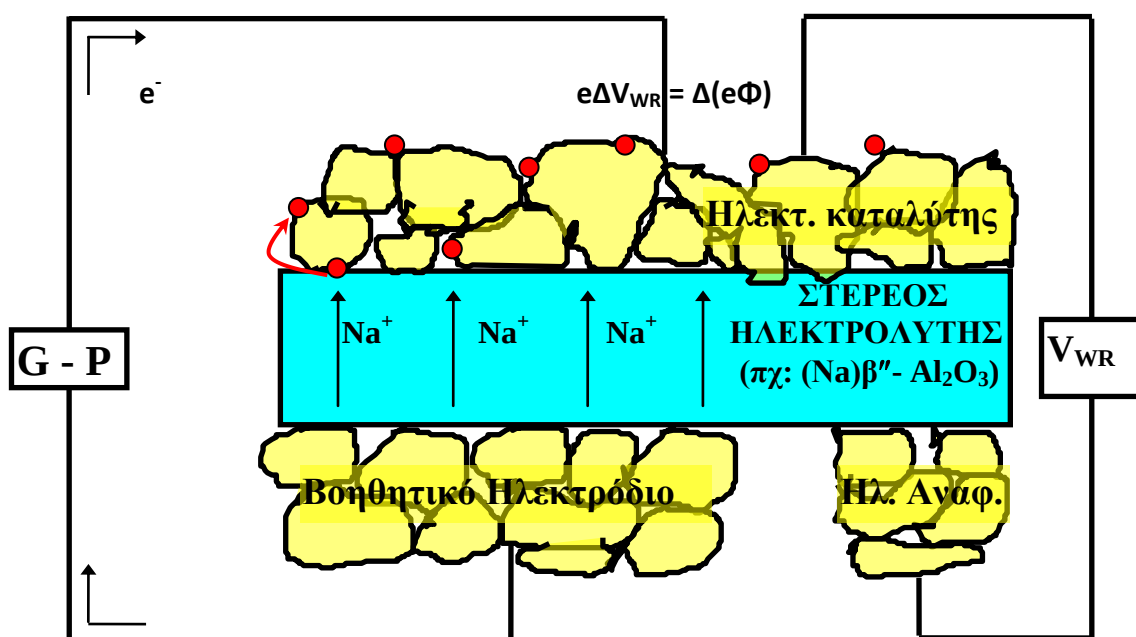
Σχήμα: Άμεσος και έμμεσος τρόπος προώθησης των καταλυτών.

- ✓ Ας σημειωθεί ότι την ετερογενή κατάλυση υπάρχουν και άλλες μέθοδοι προώθησης, όπως πχ η δημιουργία κραμάτων ενεργούς φάσεως, αλλά και κάποιες μοντέρνες μέθοδοι που έχουν πρόσφατα προταθεί και βρίσκουν ήδη ευρεία εφαρμογή.
- ✓ Αναφέρουμε χαρακτηριστικά την μέθοδο της **Ηλεκτροχημικής Προώθησης ή φαινόμενο NEMCA** [8-10], η οποία τυγχάνει τεράστιου θεωρητικού και πρακτικού ενδιαφέροντος.

(Εκτός των άλλων βρίσκει εφαρμογή στον έλεγχο των εκπομπών από την χρήση των συμβατικών καυσίμων που μας απασχολεί εδώ).

(b) Ηλεκτροχημική προώθηση ή Φαινόμενο NEMCA

Ηλεκτροχημική Προώθηση (Electrochemical Promotion) ή Φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) είναι ένας **επιτόπιος, απόλυτα ελεγχόμενος** (με ηλεκτροχημικό τρόπο) και **αντιστρεπτός** τρόπος προώθησης, επιφανειακού τύπου (τύπου α, στο παραπάνω Σχήμα), ο οποίος επιβάλλεται και ελέγχεται μέσω της χρήσης κατάλληλου ηλεκτροχημικού στοιχείου το οποίο δημιουργούμε. Δείχνεται παραστατικά στο επόμενο Σχήμα.



Εφαρμογή ρεύματος → Διοχέτευση προωθητικών ειδών προς την καταλυτική επιφάνεια

↓
Τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας της επιφάνειας → τροποποίηση των χαρακτηριστικών χημορόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια

↓
Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού:

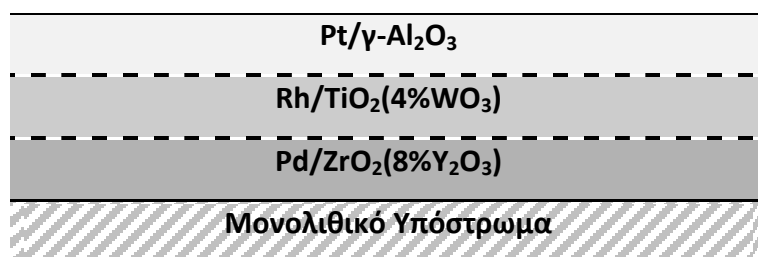
$$\ln(r/r_0) = \alpha \Delta(e\Phi) / k_b T$$

Σχήμα: Μεθοδολογία, μηχανισμός και αναπαράσταση ηλεκτροχημικού στοιχείου μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Προώθησης[8-10].

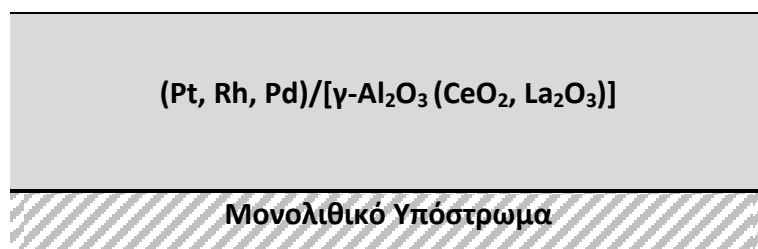
• Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων μέσω τροποποίησης των φορέων

- ✓ Οι φορείς (carriers, supports) που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση για την διασπορά των ενεργών φάσεων των καταλυτών δεν είναι πάντοτε "αθώα" υλικά. Συχνά δηλαδή μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές επιδράσεις επί των καταλυτικών ιδιοτήτων (ενεργότητα, εκλεκτικότητα) των ενεργών φάσεων που υποστηρίζονται σε αυτούς. Το φαινόμενο τιτλοφορείται στην κατάλυση ως **Metal-Support Interactions (MSI)** [11] και έχει παρατηρηθεί σε ποικιλία ετεροκαταλυτικών συστημάτων (αντίδραση/καταλύτης).
- ✓ Όσον αφορά την παρούσα περίπτωση, τον έλεγχο των εκπομπών από την χρήση συμβατικών καυσίμων, πρόσφατα, σε μια λεπτομερειακή μελέτη της επίδρασης διαφόρων συνηθισμένων φορέων επί των καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων Pt, Pd και Rh, στις αντιδράσεις της τριοδικής καταλυτικής χημείας παρατηρήθηκαν έντονες επαυξήσεις των ρυθμών και της εκλεκτικότητας από ορισμένους φορείς [12-14].
- ✓ Έτσι σχεδιάστηκε ένας "*Προηγμένης Τεχνολογίας Καταλυτικός Μετατροπέας Αυτοκινήτων (ΠΤ-ΚΜΑ)*" που είναι σημαντικά φθηνότερος και αποτελεσματικότερος των εμπορικών [15].
- ✓ Αυτός αποτελείται από μονόλιθο κορδιερίτη που είναι επικαλυμμένος από τρία διαδοχικά ενεργά στρώματα όπως δείχνεται στο ακόλουθο Σχήμα (α). Κάθε ένα από αυτά τα στρώματα περιέχει ένα από τα ευγενή μέταλλα, τα οποία είναι υποστηριγμένα σε φορείς που επιδρούν έντονα στην ενεργότητά τους [12-14], αυξάνοντάς την ενίοτε μέχρι και 2 τάξεις μεγέθους [13], σε αντιδράσεις που αφορούν την καταστροφή των ρύπων του αυτοκινήτου. Πράγματι, βρέθηκε ότι: ο Pt υποστηριγμένος σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το Rh σε $\text{TiO}_2(4\% \text{WO}_3)$ και το Pd σε $\text{ZrO}_2(8\% \text{Y}_2\text{O}_3)$, εμφανίζουν έντονα αυξημένη ενεργότητα/εκλεκτικότητα, σε σχέση με την ενεργότητα που τα μέταλλα αυτά εμφανίζουν όταν υποστηριχθούν σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, όπως συνηθίζεται στους καταλυτικούς μετατροπείς του εμπορίου (Σχήμα β).

(α)



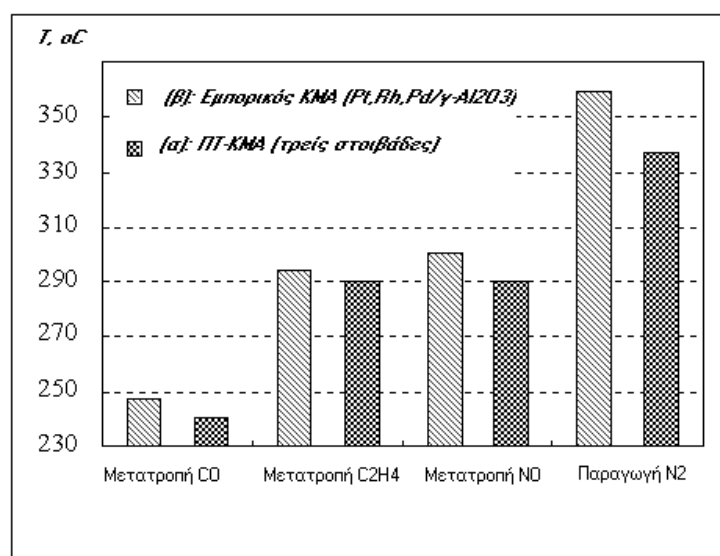
(β)



Σχήμα: (α): Ο Προηγμένης Τεχνολογίας Καταλυτικός Μετατροπέας Αυτοκινήτων[15].

(β): Ο εμπορικός καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτων [17,18].

- ✓ Οι φορείς αυτοί βρέθηκαν να είναι οι καλύτεροι από μια ομάδα έξι επιλογών που συχνά χρησιμοποιούνται ως φορείς στην κατάλυση (δηλ., $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , doped- ZrO_2 , TiO_2 και doped- TiO_2) [12-14].
- ✓ Από την άλλη πλευρά η τοποθέτηση του ενεργού στρώματος $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην εξώτατη στοιβάδα (Σχήμα 3α) έχει σαν αποτέλεσμα την προστασία των ευαίσθητων σε δηλητηρίαση μετάλλων Rh και Pd που αποτελούν τα κατώτερα στρώματα στον ΠΤ-ΚΜΑ. (Ο Pt εμφανίζεται σημαντικά ανθεκτικός στην δηλητηρίαση από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων [17,18]).
- ✓ Ο καταλυτικός μετατροπέας του εμπορίου υφίσταται με την χρήση του μια σημαντική πτώση ενεργότητας οφειλόμενη σε σύντηξη (κραματοποίηση) των ενεργών φάσεων των μετάλλων που βρίσκονται σε επαφή [17-19]. Αντίθετα, ο ΠΤ-ΚΜΑ δεν υπόκειται σε τέτοια φαινόμενα εφόσον τα ευγενή μέταλλα βρίσκονται σε σαφώς διαχωρισμένα στρώματα [15] (Σχήμα α).



Σχήμα . Τυπική συμπεριφορά εμπορικού και προηγμένης τεχνολογίας καταλυτικού μετατροπέα. Σύγκριση των θερμοκρασιών έναυσης [15].

- **Ενίσχυση καταλυτικών ιδιοτήτων μέσω επιφανειακών προωθητών.**

(α) Γενικά στοιχεία

- ✓ Όταν πάνω σε μια ενεργή φάση ενός μεταλλικού καταλύτη διασπείρουμε κάποια άλλη ουσία, ή εν γένει ροφηθεί κάποιο άλλο στοιχείο ή μόριο, υφίσταται μια ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και της ουσίας αυτής με συνέπεια την τροποποίηση της **ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του καταλύτη (work function)** για ρόφηση αντιδρώντων.
- ✓ Μια τέτοια τροποποίηση της ροφητικής ικανότητας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο (ένταση και έκταση) ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών με αποτέλεσμα έντονες αλλαγές στις καταλυτικές του ιδιότητες στην συγκεκριμένη χημική αντίδραση.
- ✓ Με ποιόν τρόπο θα επηρεαστεί η ρόφηση κάποιου αντιδρώντος εξαιτίας της ύπαρξης μιας ετερο-ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται άμεσα από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του μορίου του ροφούμενου αντιδρώντος. Μπορεί δηλαδή η ρόφηση είτε να ενισχυθεί είτε να χαλαρώσει επηρεάζοντας είτε θετικά (προώθηση) είτε αρνητικά (δηλητηρίαση) την εν λόγω αντίδραση.
- ✓ Ο μηχανισμός που μόλις περιγράψαμε αφορά το φαινόμενο της επιφανειακής προώθησης που δείξαμε παραστατικά σε προηγούμενο σχήμα.

(β) Επιφανειακή προώθηση και τριοδική καταλυτική χημεία

- ✓ Με βάση την μέθοδο της επιφανειακής προώθησης, στην προσπάθεια της ερευνητικής μας ομάδας για την ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών που θα προορίζονται για τον αποτελεσματικότερο έλεγχο των εκπομπών από την χρήση συμβατικών καυσίμων, επιτεύχθηκαν τα παρακάτω: Μέσω συστηματικών μελετών δείξαμε ότι: **ηλεκτροθετικά στοιχεία (αλκάλια, αλκαλικές γαίες) χρησιμοποιούμενα ως επιφανειακοί προωθητές, επιφέρουν μια δραματική ενίσχυση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας των μετάλλων της ομάδας του Λευκοχρύσου (Pt, Pd, Rh) τόσο στις αντιδράσεις οξείδωσης του CO και των υδρογονανθράκων, όσο και στις αντιδράσεις αναγωγής των NOx από CO, CxHy ή και H₂ [20-31].**
- ✓ Επιτεύχθηκαν αυξήσεις ενεργότητας μέχρι και δυο τάξεις μεγέθους σε σχέση με τους μη-προωθημένους καταλύτες Pt και Pd, ενώ η φτωχή (<50%) N_2/N_2O *εκλεκτικότητα* των μη-ενισχυμένων με αλκάλια Pt και Pd, έφθασε τα επίπεδα του 95% και άνω μετά την ενίσχυση [20,23,24]. **Με άλλα λόγια το Pd και ο Pt μπορούν με κατάλληλη ενίσχυση να συμπεριφερθούν όπως το Rh σε αντιδράσεις τριοδικής καταλυτικής χημείας.**
- ✓ Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά εφόσον μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή μιας νέας γενιάς καταλυτικών συνθέσεων που θα χρησιμοποιηθούν ως βάση για την **παραγωγή εξαιρετικά αποτελεσματικότερων αλλά και φθηνότερων καταλυτικών μετατροπών** (με σημαντικά μικρότερη φόρτιση ευγενών μετάλλων). Ακόμη περισσότερο να οδηγήσουν στην ολική πλέον αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβού Rh, από ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Pt ή Pd, στις συνθέσεις των εμπορικών TWCs.
- ✓ Με άλλα λόγια, **μπορούμε πλέον να προσβλέπουμε στην παραγωγή καινοτόμων τριοδικών καταλυτικών μετατροπών οι οποίοι θα απαρτίζονται από ένα μόνο ευγενές μέταλλο**, κατάλληλα όμως ενισχυμένο ώστε να είναι αποτελεσματικό σε όλες τις σχετιζόμενες αντιδράσεις καταστροφής των ρύπων [30].

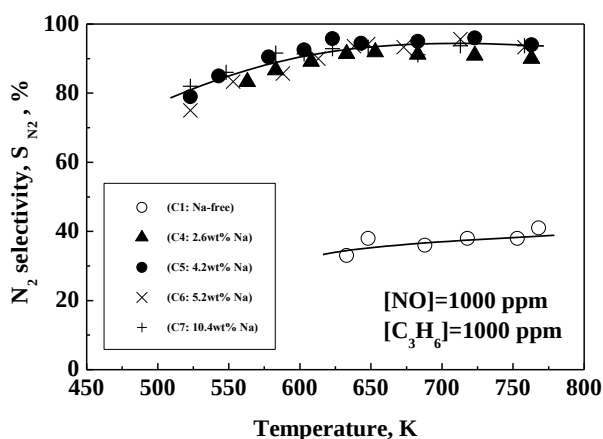
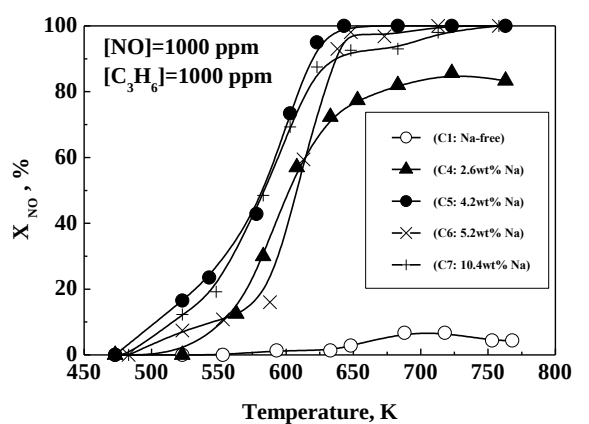
- ✓ Μια τέτοια ενέργεια θα οδηγήσει στην επίτευξη TWCs **απλούστερων συνθέσεων** οι οποίοι **θα ανακυκλώνονται και σημαντικά ευκολότερα και οικονομικότερα**, λύνοντας έτσι ένα επιπλέον βασικό πρόβλημα των σημερινών εμπορικών TWCs [30].

Καινοτόμα (state-of-the-art) αποτελέσματα:

Παρακάτω αναλύονται μερικά τυπικά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν στις εν λόγω έρευνες [20-31], για να δούμε εάν οι πιο πάνω αναφερθέντες στόχοι είναι εφικτοί, αλλά και για να κατανοήσουμε σε βάθος τον τρόπο λειτουργίας της επιφανειακής προώθησης στις σχετιζόμενες αντιδράσεις υψηλής περιβαλλοντικής σημασίας.

Μερικά τυπικά αποτελέσματα της δραματικής ενίσχυσης που επιτεύχθηκε στον Pt για την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ δείχνονται στο παρακάτω Σχήμα [20].

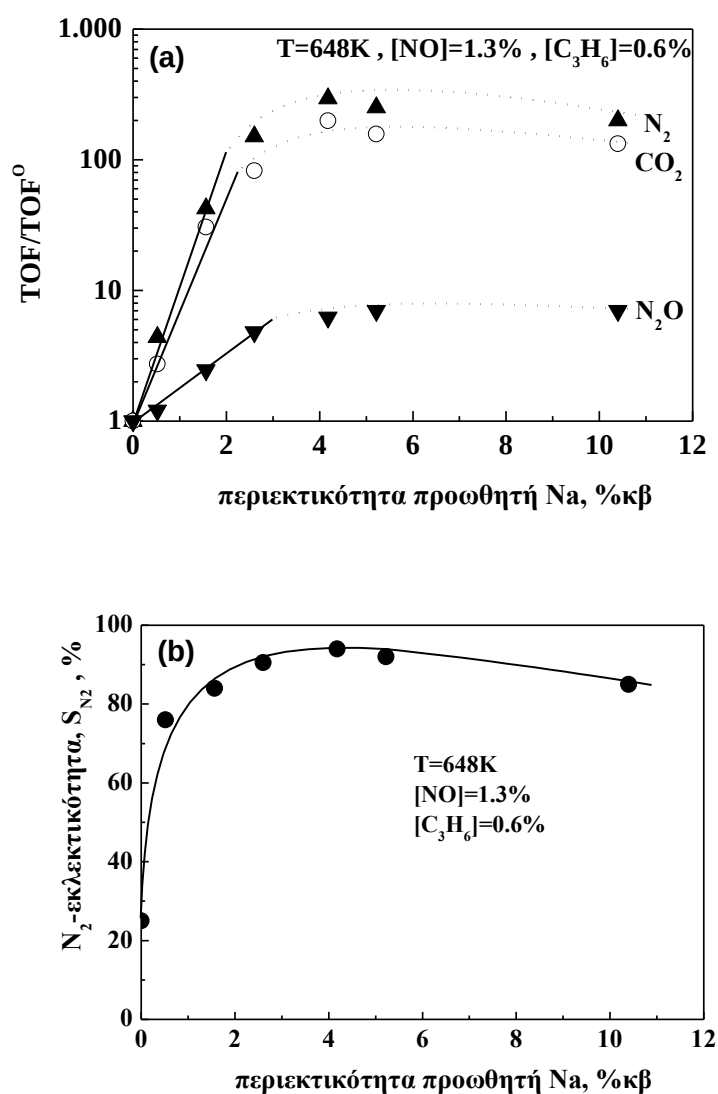
Αντίδραση: $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλύτη $\text{Pt}(\text{0-10wt\%Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$



Σχήμα: Επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του NO για προωθημένους με Na καταλύτες $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, κατά την αναγωγή του NO από C_3H_6 [20].

- ✓ Παρατηρήστε στο σχήμα ότι το αποτέλεσμα της ενίσχυσης του Pt με Na επιφέρει μια δραματική επαύξηση της ενεργότητας του ευγενούς μετάλλου η οποία μεταφράζεται από πρακτική άποψη στην πλήρη μετατροπή του NO σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \sim 360^\circ\text{C}$), στο σύνηθες θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα (η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των TWCs είναι $\sim 450^\circ\text{C}$). Πρακτικά ο μη-ενισχυμένος Pt εμφανίζεται ουσιαστικά ανενεργός στην εν λόγω αντίδραση με μετατροπή που δεν υπερβαίνει το $\sim 10\%$ στο φάσμα των $200\text{--}550^\circ\text{C}$. Ακόμα σημαντικότερη είναι ίσως η αύξηση της εκλεκτικότητας, από περίπου 20% στον μη-ενισχυμένο Pt, στα επίπεδα του 95% στον ενισχυμένο με νάτριο Pt.
- ✓ Στο παρακάτω Σχήμα, δείχνονται επιπρόσθετα αποτελέσματα της επίδρασης του Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pt για την αντίδραση της αναγωγής του NO από προπυλένιο. Ο ρυθμός των αντιδράσεων εκφράζεται σε όρους **ρυθμού αναστροφής (turnover frequency, TOF)**, δηλαδή σε «μόρια παραγόμενου προϊόντος / sec / ενεργή θέση καταλύτη». Αυτός είναι ο πλέον δόκιμος όρος έκφρασης ρυθμού που χρησιμοποιείται εκτεταμένα πλέον στην κατάλυση, δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει την ικανότητα του καταλύτη σε μια συγκεκριμένη αντίδραση και συνθήκες, χωρίς να εμπεριέχει επιδράσεις από κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. (Είναι το πλέον κατάλληλο μέγεθος για σύγκριση καταλυτών μεταξύ τους, αλλά όπως είναι κατανοητό προϋποθέτει την ακριβή γνώση των ενεργών θέσεων μιας καταλυτικής επιφάνειας. Το τελευταίο δεν είναι δύσκολο σήμερα, με την διαθεσιμότητα οργάνων υψηλής πιστότητας).
- ✓ Παρατηρήστε στο Σχήμα ότι μια ποσότητα προωθητή 4.2% κ.β. στον καταλύτη Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, βελτιστοποιεί την απόδοσή και ως προς την ενεργότητα (Σχήμα α) και ως προς την εκλεκτικότητα (Σχήμα β). Λεπτομερείς μελέτες του φαινομένου έδειξαν ότι ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα αντίδραση/καταλύτης/ενισχυτής/συνθήκες, υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα ενισχυτή που μεγιστοποιεί την απόδοση [20,24]. Στην προκειμένη περίπτωση, φόρτηση του καταλύτη με 4.2% κ.β. σε Na, αντιστοιχεί σε μια **κάλυψη** της επιφάνειας του Pt από Na $\sim 30\%$ [20].

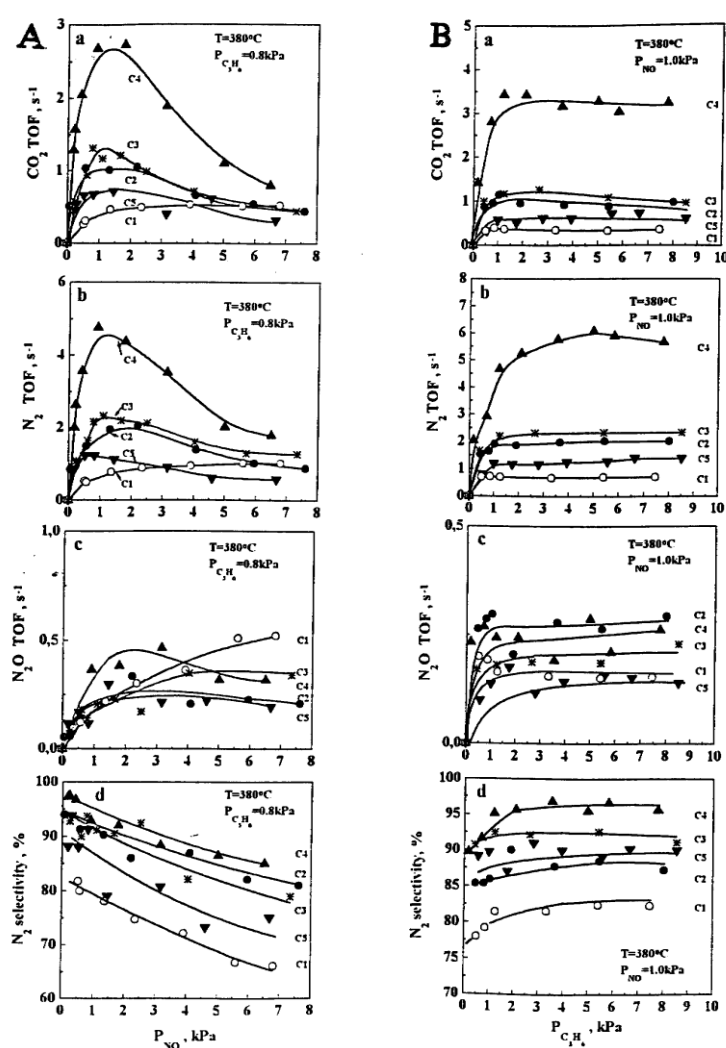
Αντίδραση: $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλύτη $\text{Pt}(\mathbf{0-10\text{wt\%Na}})/\text{Al}_2\text{O}_3$



Σχήμα: Επίδραση της ποσότητας του προωθητή Na στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt/γ-Al₂O₃, για την αντίδραση αναγωγής του NO από προπυλένιο. (α): επίδραση στην ενεργότητα (ρυθμό αναστροφής, turnover frequency), (β): επίδραση στην N₂/N₂O εκλεκτικότητα [20].

✓ Παρόμοιες προσαυξήσεις ενεργότητας και εκλεκτικότητας παρουσιάσθηκαν και κατά την ενίσχυση του Pd με Na [21]. Τυπικά αποτελέσματα δείχνονται στο επόμενο Σχήμα, όπου βλέπουμε μια 10-πλάσια προσαύξηση των ρυθμών και μια βελτίωση της εκλεκτικότητας του Pd από περίπου 70% σε τιμές >95%, για την περίπτωση της βέλτιστης φόρτισης ενισχυτή που ήταν περίπου 0.068% κβ Na.

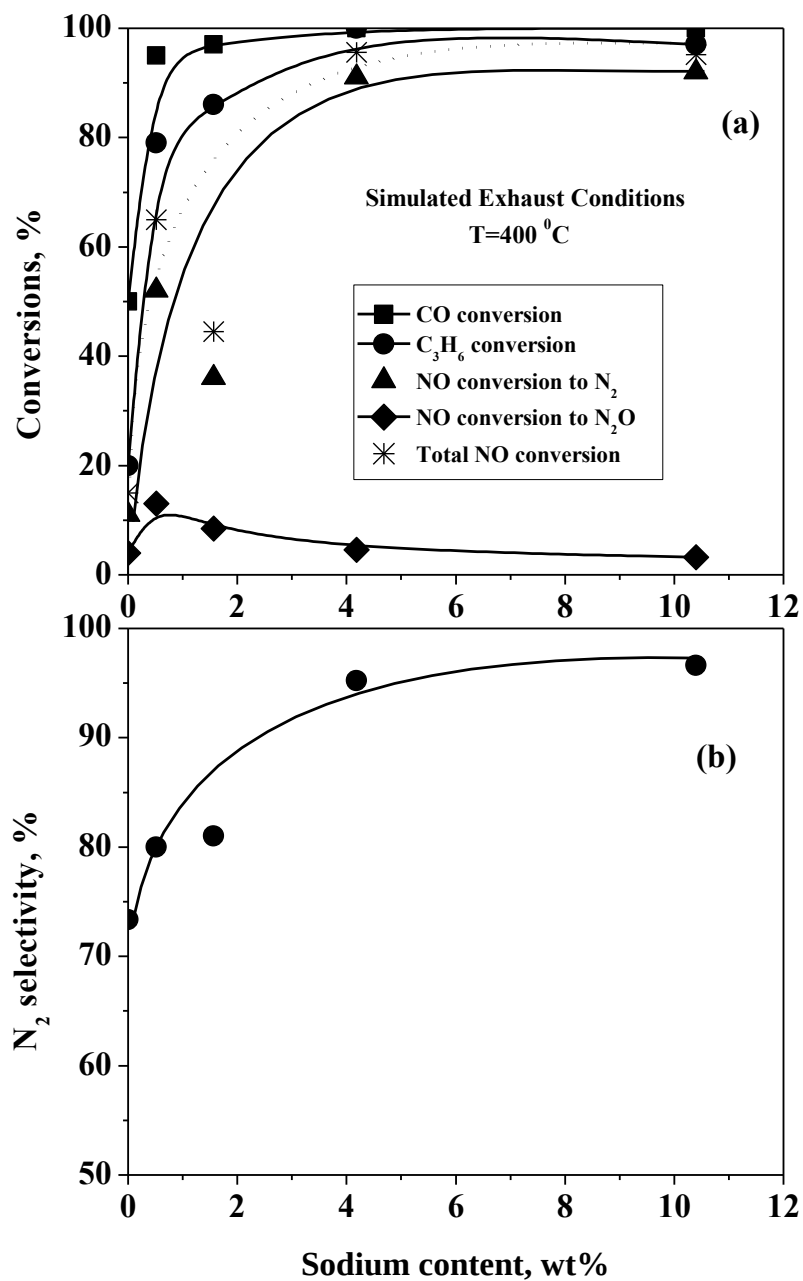
✓ Αντίδραση: $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε καταλύτη $\text{Pd}(\mathbf{0-0.1wt\%Na})/\text{Al}_2\text{O}_3$



Σχήμα: Επίδραση του προωθητή Na στην καταλυτική συμπεριφορά του Pd κατά την αναγωγή του NO από προπυλένιο: C1=μη-ενισχυμένο Pd. C2=Pd με 0.017wt% Na, C3=Pd με 0.034wt% Na, C4=Pd με 0.068wt% Na (βέλτιστη φόρτιση ενισχυτή), C5=Pd με 0.102wt% Na [21].

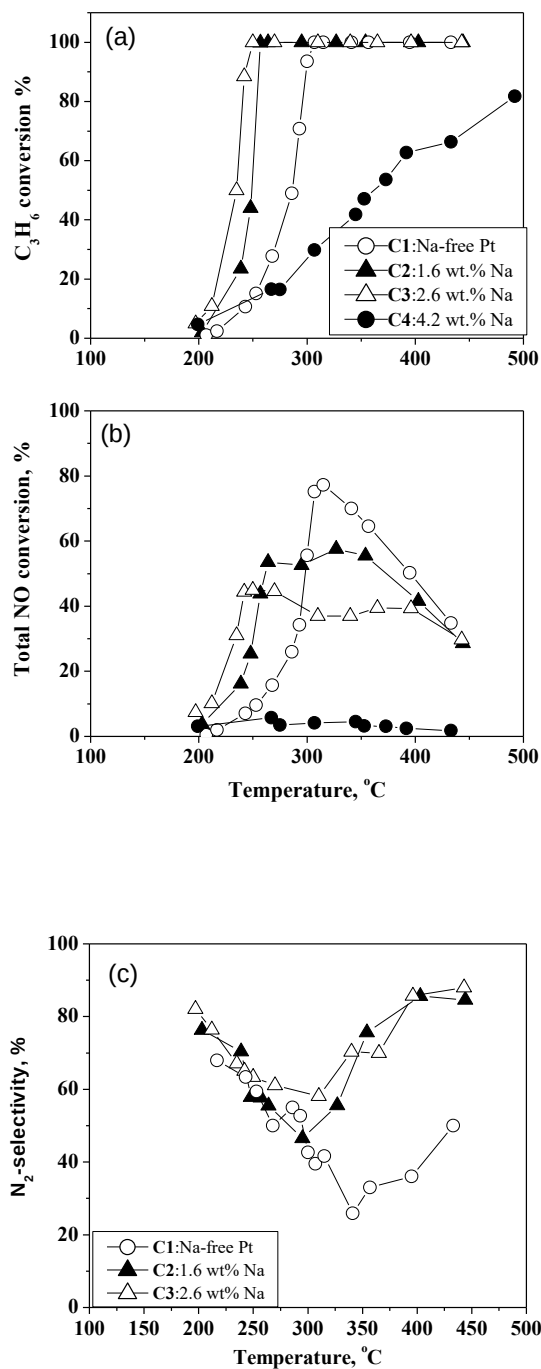
- ✓ Στα πλαίσια της εν λόγω έρευνας μελετήθηκε διεξοδικά [24,25] η συμπεριφορά όλων των αλκαλίων και ορισμένων αλκαλικών γαιών ως προωθητών σε αυτής της τεράστιας περιβαλλοντικής σημασίας αντιδράσεις αναγωγής των NOx, αλλά και στις αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων και του CO. Το φαινόμενο της ενίσχυσης αυτών των αντιδράσεων φαίνεται να είναι γενικό ανεξαρτήτως του τύπου του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροθετικού προωθητή, αν και ο τύπος του αλκαλίου παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του βέλτιστου φορτίου προωθητή και στην ένταση της προκύπτουσας προώθησης [24].
- ✓ Αναπτύχθηκε μια θεωρία επί του τρόπου δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών η οποία εξηγεί επαρκώς όλα τα παρατηρούμενα πειραματικά αποτελέσματα [20,21,24,25,28,31]. Θα αναφερθούμε σε αυτήν παρακάτω.
- ✓ Είναι επίσης μεγάλης πρακτικής σημασίας ότι οι καινοτόμες αυτές συνθέσεις καταλυτών (ενισχυμένα με αλκάλια ευγενή μέταλλα) έχουν **καταπληκτική απόδοση και σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων** (βλέπετε παρακάτω Σχήμα) [23], όπου συνυπάρχουν οι ρύποι CO, C/Hs και NO, αλλά συνυπάρχει και O₂ σε στοιχειομετρική αναλογία το οποίο ως γνωστό ανταγωνίζεται την αναγωγή του NO.
- ✓ Μεγάλης τεχνολογικής σημασίας αποτελεί επίσης το γεγονός ότι οι ενισχυμένοι με Na καταλύτες ανταποκρίνονται εκλεκτικά και υπό συνθήκες ύπαρξης **περίσσειας** οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα [28] (βλέπετε σχετικό Σχήμα) πράγμα που κάνει την χρήση αυτών των καταλυτών πιθανή και για την περίπτωση μηχανών lean-burn (δηλαδή μηχανών που λειτουργούν σε συνθήκες φτωχές σε καύσιμο – μια νέα, υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία κινητήρων αυτοκινήτων).

Καταλύτης Pt(0-10wt%Na) σε συνθήκες προσομοίωσης καυσαερίων κλασικών
βενζινοκινητήρων



Σχήμα: Συμπεριφορά του καταλύτη 4.12wt%Na-Pt/γ-Al₂O₃ στους 400°C και για συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων (1000 ppm NO, 1067 ppm C₃H₆, 7000 ppm CO, 7800 ppm O₂) [23].

Pt(Na)/ γ -Al₂O₃ σε συνθήκες Lean-burn [28].



Σχήμα: Συμπεριφορά του καταλύτη Pt(Na)/ γ -Al₂O₃ σε διάφορες φορτίσεις προωθητή Na και σε συνθήκες που προσομοιάζουν τα καυσάερια των κινητήρων Lean-burn [28].

Διπλά προωθημένοι καταλύτες

Συνέργεια επιφανειακής και δομικής προώθησης

Ένας καινοτόμος καταλύτης **0.5wt%Pd(0.25wt%K)/Al₂O₃-10wt%TiO₂**
για την αντιμετώπιση εκπομπών καύσης συμβατικών καυσίμων
(πχ. **1000 ppm NO_x + 2500 ppm CO + 7500 ppm H₂ + 6% O₂**)

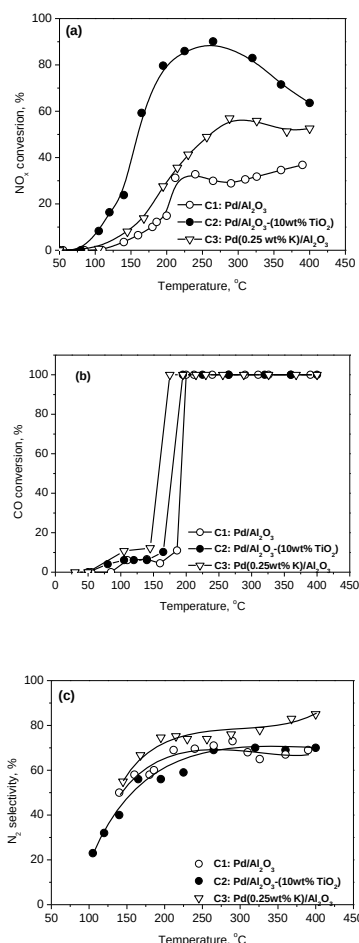
Στον Πίνακα 1 παραθέτουμε τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύξαμε και μελετήσαμε συγκριτικά στην εν λόγω μελέτη σε μια σύσταση καυσαερίων αποτελούμενη από, η οποία προσομοιάζει αρκετές διεργασίες χρήσης συμβατικών καυσίμων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Σύνθεση των καταλυτών 0.5 wt% Pd υποστηριγμένων σε Al₂O₃ και 10 wt% τροποποιημένη με TiO₂, Al₂O₃.

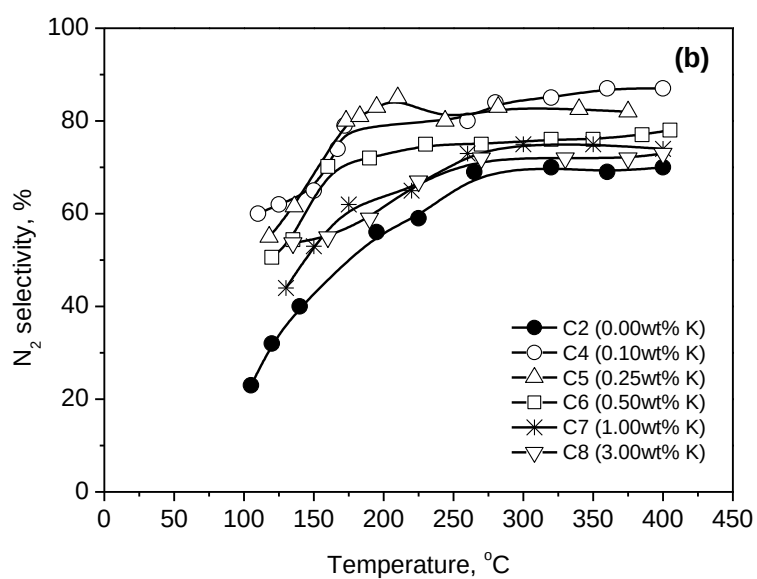
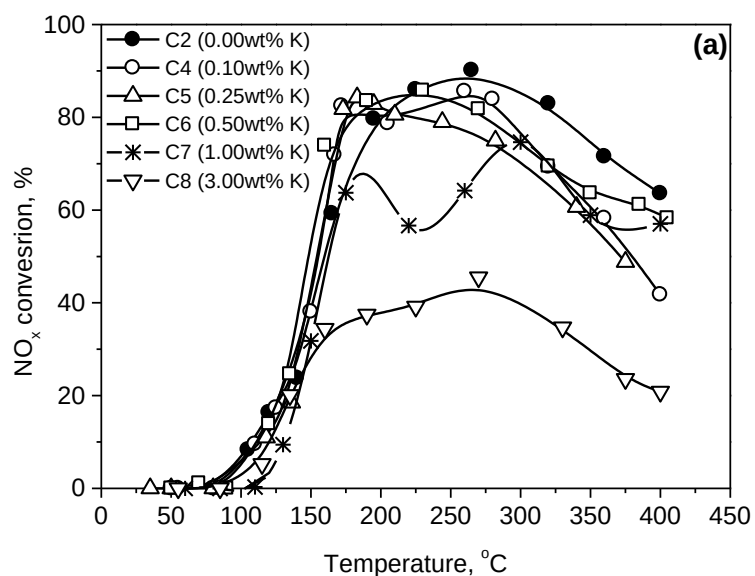
<i>Κωδικός καταλύτη και τρόπος προώθησής του</i>	<i>Σύνθεση καταλύτη</i>
C1 Original, unpromoted catalyst	0.5wt%Pd/Al ₂ O ₃
C2 Promoted by only support-mediated effects (10wt% TiO ₂ in Al ₂ O ₃ support)	0.5wt%Pd/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂
C3 Promoted by only surface-induced effects (0.25wt% K)	0.5wt%Pd(0.25wt%K)/Al ₂ O ₃
C4 Doubly promoted with 0.1wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.1wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂
C5 Doubly promoted with 0.25wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.25wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂
C6 Doubly promoted with 0.5wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(0.5wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂
C7 Doubly promoted with 1.0wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(1.0wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂
C8 Doubly promoted with 3.0wt%K and 10wt% TiO ₂	0.5wt%Pd(3.0wt%K)/Al ₂ O ₃ -10wt%TiO ₂

Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε ότι και οι δυο τρόποι προώθησης εφαρμοζόμενες ξεχωριστά {καταλύτες $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{wt\%TiO}_2$ και $\text{Pd}(0.25\text{wt\%K})/\text{Al}_2\text{O}_3$ } δίνουν καταλυτικές συνθέσεις που είναι αποτελεσματικότερες του μη-προωθημένου καταλύτη $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, όσον αφορά την αναγωγή των NO_x και την οξειδωση του CO . Είναι μάλιστα ταυτόχρονα και πιο εκλεκτικοί προς παραγωγή N_2 αντί N_2O .

Όμως, όταν συνθέσουμε καταλύτες οι οποίοι είναι ταυτόχρονα προωθημένοι με τροποποίηση του φορέα από TiO_2 και περιέχουν K , οι νέες συνθέσεις οδηγούν σε καταλύτες κατά πολύ αποτελεσματικότερους ως προς την δραστικότητα καταστροφής των ρύπων NO_x και CO αλλά και ως προς την εκλεκτικότητα σε N_2 : ο διπλά προωθημένος καταλύτης C5 με σύνθεση $0.5\text{wt\%Pd}(0.25\text{wt\%K})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{wt\%TiO}_2$ είναι ο καλύτερος.



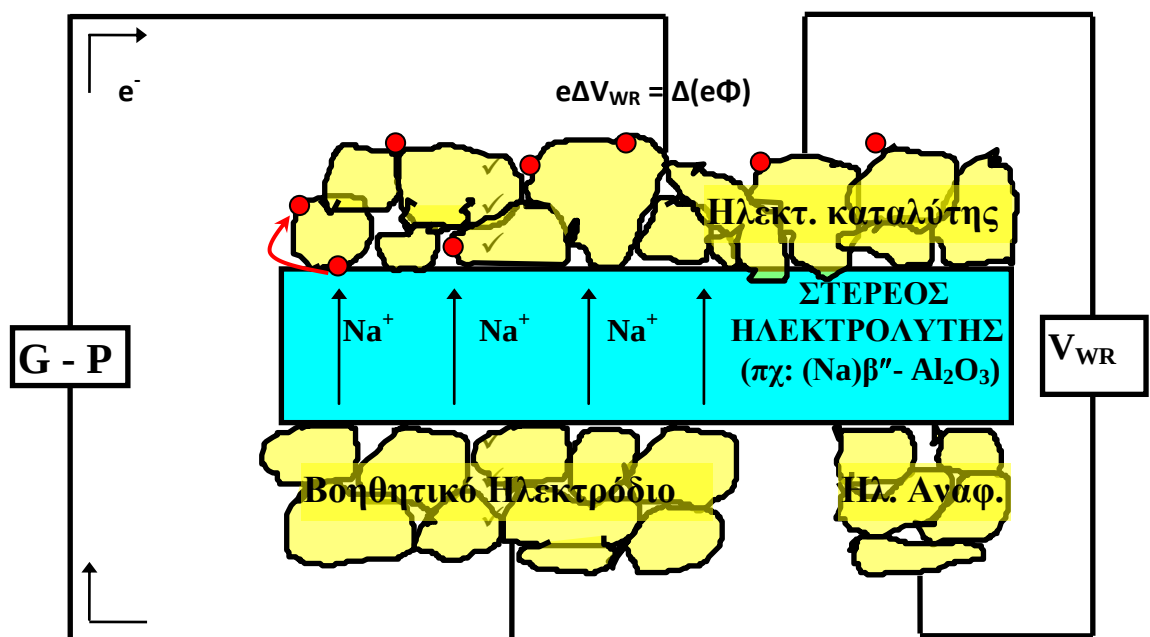
Σχήμα: Επίδραση της επιφανειακής προώθησης με K και της έμμεσης προώθησης με τροποποίηση του φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με 10% κ.β. TiO_2 στον καταλύτη $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την λειτουργία του υπό συνθήκες αντίδρασης σε μίγμα προσομοίωσης καυσαερίων της ακόλουθης σύστασης: 1000 ppm NO_x + 2500 ppm CO + 7500 ppm H_2 + 6% O_2 [31].



Σχήμα: Συμπεριφορά των διπλά προωθημένων (με TiO₂ και Na) καταλυτών Pd/γ-Al₂O₃ κατά την λειτουργία τους υπό συνθήκες αντίδρασης σε μίγμα προσομοίωσης καυσαερίων της ακόλουθης σύστασης: 1000 ppm NO_x + 2500 ppm CO + 7500 ppm H₂ + 6% O₂ [31].

Ηλεκτροχημική Προώθηση ή φαινόμενο NEMCA

- ✓ Πρόσφατα, βρέθηκε ένας νέος τρόπος προώθησης, η Ηλεκτροχημική Προώθηση (ΗΠ) ή φαινόμενο NEMCA (από το ακρωνύμιο Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) [8-10], διαμέσου του οποίου μπορούν να επιτευχθούν in situ τεράστιες προσαυξήσεις της καταλυτικής ενεργότητας ή/και της εκλεκτικότητας και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και προβλέψιμο τρόπο.
- ✓ Η ηλεκτροχημική προώθηση βασίζεται στην χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας in situ (κατά την διάρκεια επιτέλεσης της αντίδρασης) δότης προωθητή ή δέκτης επιβραδυντή, δίνοντας την δυνατότητα ελεγχόμενης ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας.
- ✓ Ο μηχανισμός της Ηλεκτροχημικής Προώθησης (ΗΠ) έχει ως ακολούθως. Εάν διαθέτουμε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη, εφαρμόζοντας ρεύμα ή τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου-καταλύτη και του βοηθητικού, προκαλούμε μεταφορά ιόντων (αυτών που μπορεί να άγει ο ηλεκτρολύτης, πχ Na, βλέπε σχήμα).



✓ Η διοχέτευση ιόντων θα ισούται σύμφωνα με τον νόμο του **Faraday** με:

$$j = I/zF$$

όπου I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα (με κάποιον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη, G-P, Σχήμα), z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά Faraday.

✓ Τα ιόντα διασκορπίζονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια, αλληλεπιδρούν ηλεκτρονικά με αυτήν με επακόλουθο την αλλαγή του **έργου εξόδου (work function)** αυτής. (**Το έργο εξόδου (Work Function)**, Φ , είναι μια σημαντική παράμετρος στην ετερογενή κατάλυση. Αντιπροσωπεύει το έργο που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο.) Για να αποκτηθεί μια εικόνα της τάξης μεγέθους αυτής της παραμέτρου, στον παρακάτω Πίνακα αναφέρεται το έργο εξόδου των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες σε πολλές αντιδράσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Έργο εξόδου των ευγενών μετάλλων σε πολυκρυσταλλική μορφή

Μέταλλο	Έργο εξόδου (Φ), eV
Pt	5.65
Ir	5.27
Pd	5.12
Rh	4.98
Ru	4.71

✓ Το έργο εξόδου είναι εν πολλής το **μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου**, της παραμέτρου δηλαδή που αντικατοπτρίζει την ευχέρεια της καταλυτικής επιφάνειας για αλληλεπιδράσεις με μόρια ή άτομα που θα ροφηθούν σε αυτή για να αντιδράσουν.

✓ Οποιαδήποτε μεταβολή του έργου εξόδου έχει ως συνέπεια την μεταβολή της έντασης (σύσφιξη ή χαλάρωση) των δεσμών χημειορόφησης των ροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια με ένα τρόπο εξαρτώμενο από τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα των ροφημένων ειδών [8-9].

- ✓ Συνεπακόλουθο αυτών των μεταβολών είναι η αλλαγή της *φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης* της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα επί του ηλεκτροχημικά προωθημένου καταλύτη, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ρυθμών με ένα εκθετικό τρόπο:

$$\ln(r/r_0) = \alpha_{EP}\Delta V_{WR}/RT \quad \text{ή} \quad r = r_0 \exp\{\alpha_{EP}\Delta V_{WR}/RT\}$$

όπου, r είναι ο προκύπτων τροποποιημένος (προωθημένος) ρυθμός, r_0 ο ρυθμός ανοικτού κυκλώματος, δηλαδή ο ρυθμός που παρουσιάζει ο καταλύτης όταν αυτός είναι ανεπηρέαστος από οποιεσδήποτε εξωτερικές ηλεκτρικές επιδράσεις (μη-προωθημένος ρυθμός), α_{EP} είναι ένας συντελεστής που παίρνει τιμές (ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα) συνήθως από -1 μέχρι 1 , και V_{WR} το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

- ✓ Η παραπάνω σχέση, η οποία έχει παρατηρηθεί πειραματικά αλλά και εξηγηθεί θεωρητικά [8,9], ονομάζεται εξίσωση NEMCA. Κατόπιν της παρατήρησης ότι μεταβολές στο δυναμικό του καταλύτη αντιστοιχούν *ένα προς ένα* σε μεταβολές του έργου εξόδου αυτού [40]:

$$e\Delta V_{WR} = \Delta(e\Phi)$$

όπου Φ το έργο εξόδου του καταλύτη, η εξίσωση NEMCA μετασχηματίζεται στην:

$$\ln(r/r_0) = \alpha_{EP}\Delta(e\Phi)/k_bT$$

η οποία δείχνει την εξάρτηση του ρυθμού από τις όποιες μεταβολές προκαλέσουμε στο έργο εξόδου του καταλύτη.

- ✓ Μπορούμε να ορίσουμε δυο παραμέτρους που έχουν σπουδαία σημασία στο νέο αυτό φαινόμενο [8,9]:

(i) τον παράγοντα προσαύξησης, Λ : $\Lambda = \Delta r / (I/zF) = (r-r_0)/(I/zF)$

όπου $\Delta r = r-r_0$ είναι η προκαλούμενη μεταβολή στον ρυθμό του καταλύτη κάτω από την επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης και I το εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα που προκαλεί αυτή τη μεταβολή.

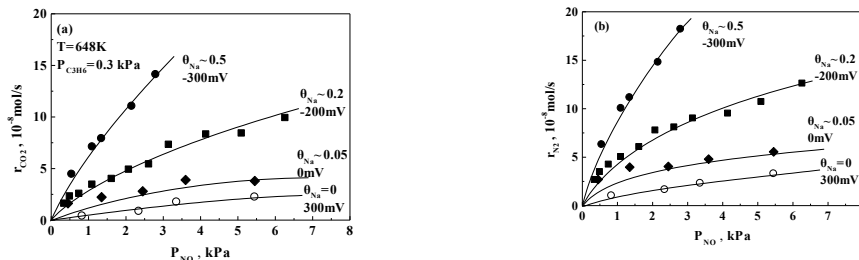
Είναι προφανές ότι εάν αυτός ο αριθμός είναι μονάδα τότε το φαινόμενο είναι καθαρά Φαρανταϊκό (δεν αποκλίνει από τον νόμο του Faraday). Σε αρκετά συστήματα που έχουν μελετηθεί σε συνθήκες ΕΠ έχουν επιτευχθεί τιμές του Λ μέχρι και 10^5 , δείχνοντας την ισχυρά μη-Φαρανταϊκή φύση του φαινομένου. Επομένως κάθε προσπάθεια εξήγησής τους με καθαρά ηλεκτροχημικές θεωρήσεις θα ήταν εσφαλμένη.

(ii) τον λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ : $\rho = r/r_0$

Αυτός δείχνει την (ποσοστιαία αν πολλαπλασιαστεί με 100) τροποποίηση του ρυθμού σε σχέση με τον ρυθμό r_0 του μη-προωθημένου καταλύτη. Με την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης έχουν επιτευχθεί προσαυξήσεις του ρυθμού μέχρι και 10,000% (δηλαδή $\rho=100$).

- ✓ Στις περισσότερες μελέτες του φαινομένου της Ε.Π. έχει χρησιμοποιηθεί YSZ (ZrO_2 σταθεροποιημένο με Y_2O_3) ως στερεός ηλεκτρολύτης, που είναι αγωγός ιόντων O^{2-} . Έχουν δοκιμαστεί όμως χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και άλλου τύπου στερεοί ηλεκτρολύτες όπως αγωγοί ιόντων Na^+ , H^+ , F^- κτλ, όπου στην κάθε περίπτωση το είδος που παίζει τον ρόλο προωθητή είναι το ιόν που μεταφέρεται.

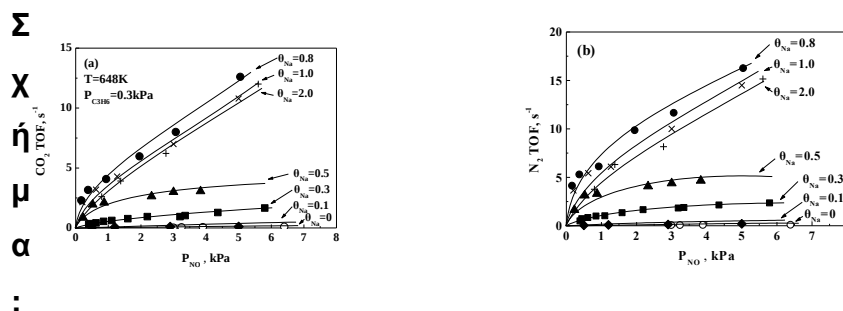
✓Ο ηλεκτρολύτης $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, που είναι ένας αγωγός ιόντων Na^+ , έχει δοκιμαστεί με επιτυχία στην προώθηση περιβαλλοντικά σπουδαίων αντιδράσεων που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων. Ένα τέτοιο παράδειγμα προώθησης της αντίδρασης $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ σε Pt [41]:



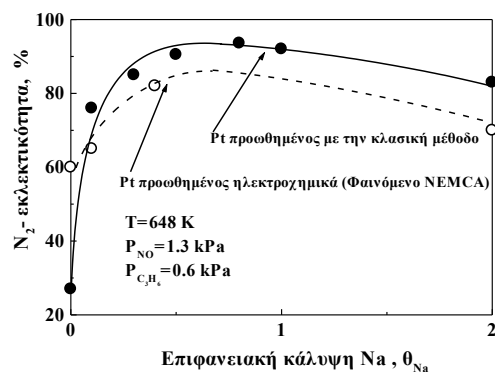
Σχήμα: Ηλεκτροχημική Προώθηση (με Na) του Pt κατά την $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ [41].

Παρατηρήστε ότι αρνητικά δυναμικά τα οποία αντιστοιχούν σε συνθήκες τέτοιες που έχει μεταφερθεί ποσότητα Na πάνω στον καταλύτη (γνωστής κάλυψης, βλέπετε άρθρο [41]) ο Pt παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς παραγωγής CO_2 και N_2 , που σημαίνει ότι ενισχύθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τον καθαρό Pt (θετικά δυναμικά +300mV).

✓Σε μια περεταίρω ερευνητική προσπάθεια έγινε μια κατ' αντιπαράθεση μελέτη του φαινομένου της Η.Π. σε ηλεκτροχημικό στοιχείο, με την κλασική-επιφανειακού-τύπου προώθηση σε συμβατικούς καταλύτες. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τις υποψίες ότι οι δυο μέθοδοι προώθησης διέπονται από τις ίδιες βασικές αρχές [42].



Σχήμα: Κλασική, επιφανειακού τύπου, προώθηση με Na του καταλύτη Pt, υψηλά διεσπαρμένου σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, για την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$.



Σχήμα: Σύγκριση της εκλεκτικότητας που εμφανίζει ο ηλεκτροχημικά προωθημένος και ο προωθημένος με κλασικές μεθόδους καταλύτης Pt κατά την αντίδραση $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$. Συνθήκες: $P_{\text{NO}}=1.3\text{ kPa}$, $P_{\text{prop}}=0.6\text{ kPa}$, $T=648\text{ K}$ [42].

- ✓ Η τεχνολογική σημασία αυτής της ανακάλυψης είναι τεράστια διότι υποδεικνύει ότι τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν από την γενικά εύκολη σε εφαρμογή, και επιτόπια (*in situ*), μελέτη της Η.Π. κάποιου καταλυτικού συστήματος μπορούν να μεταφερθούν αυτούσια και να εφαρμοστούν σε καταλύτες κλασικού τύπου. Μια τέτοια διαδικασία θα μας επιτρέψει την "ανακάλυψη" νέων, ισχυρά δραστικών και εκλεκτικών καταλυτών, που δεν είχαν μέχρι σήμερα εντοπισθεί.
- ✓ Θα πρέπει να τονιστεί η μεγάλη σημασία του φαινομένου ΗΠ τόσο για πρακτικές εφαρμογές όσο και για σκοπούς βασικής έρευνας που αφορούν την κατανόηση του τρόπου και του μηχανισμού δράσης των προωθητών στην ετερογενή κατάλυση. Το φαινόμενο NEMCA αποδεικνύεται ένα δυναμικό εργαλείο για το τελευταίο ζήτημα. Όσον δε αφορά τις πρακτικές του εφαρμογές, φάνηκε ήδη ότι μπορεί τουλάχιστον να μας εξυπηρετήσει αποτελεσματικά στον τομέα της Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για την ανάπτυξη υψηλά αποδοτικών και εκλεκτικών καταλυτικών συστημάτων στον αγώνα μας για την καταστροφή των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων. Μια πρόσφατη προσπάθεια άμεσης πρακτικής εφαρμογής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης για τον έλεγχο των καυσαερίων των αυτοκινήτων μπορεί να βρεθεί στο άρθρο [43]. Γενικότερα στην

βιβλιογραφία μπορούν να βρεθούν και άλλα ερευνητικά άρθρα που αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής της ηλεκτροχημικής προώθησης σε συστήματα σχετικά με τον έλεγχο ουσιών που εμπεριέχονται στις εκπομπές από χρήση συμβατικών καυσίμων. Τυπικά αναφέρουμε τα άρθρα [44-48].

Μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών για τις αντιδράσεις αναγωγής των NOx και οξείδωσης του CO και των H/Cs.

- ✓ Δείξαμε ότι ηλεκτροθετικοί προωθητές (αλκάλια και αλκαλικές γαίες) ανεξαρτήτως του τρόπου με τον οποίο αυτοί διασπείρονται στην επιφάνεια των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (Pt-group metals), είτε δηλαδή με την μέθοδο της κλασσικής επιφανειακής προώθησης είτε με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής προώθησης, επιφέρουν μια δραστική ενίσχυση στις καταλυτικές ιδιότητες των εν λόγω μετάλλων για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο των καυσαερίων από χρήση συμβατικών καυσίμων, δηλαδή για αντιδράσεις όπως η οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων και η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NOx). Παρακάτω περιγράφουμε εν συντομία ένα μοντέλο που αναπτύξαμε για τον τρόπο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών στα εν λόγω καταλυτικά συστήματα, που εξηγεί επαρκώς όλες τις μέχρι σήμερα πειραματικές παρατηρήσεις.
- ✓ Το μοντέλο βασίζεται στην επίδραση που έχουν οι ηλεκτροθετικοί προωθητές στην ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα των μετάλλων της ομάδας του Pt όταν βρίσκονται διάσπαρτοι στην επιφάνειά τους. Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες έχουν (σε σχέση με τα ευγενή μέταλλα) υψηλό δυναμικό ιονισμού. Αυτό σημαίνει ότι ηλεκτρόνια δύνανται να μεταβιβαστούν με ευκολία από την εξωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα (στοιβάδα σθένους) των αλκαλίων και να εμπλουτίσουν την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του εν επαφή ευγενούς μετάλλου. Μια τέτοια εξέλιξη θα έχει ως επακόλουθο την μείωση του έργου εξόδου των κρυσταλλινών του ευγενούς μετάλλου (που σημαίνει ότι διαθέτει με

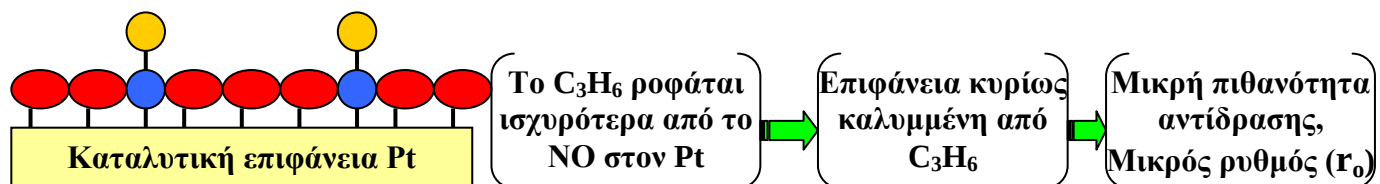
μεγαλύτερη ευκολία ηλεκτρόνια για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με μόρια ή άτομα που ροφόνται σε αυτό). Αυτό έχει θετικές ή αρνητικές συνέπειες στην ρόφηση αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του ευγενούς μετάλλου, ανάλογα με τον ηλεκτρόφιλο ή ηλεκτρόφοβο χαρακτήρα του ροφημένου είδους. Στην ουσία ενισχύεται η ρόφηση (ο δεσμός ρόφησης) των ηλεκτρόφιλων ειδών ενώ υποβαθμίζεται αυτή των ηλεκτρόφοβων ειδών (χαλαρώνει ο δεσμός ρόφησης).

- ✓ Συγκεκριμενοποιώντας την γενική αυτή θεώρηση των πραγμάτων στις καταλυτικές αντιδράσεις που μελετάμε, η προσθήκη αλκαλίου στα ευγενή μέταλλα ενισχύει την ρόφηση των ηλεκτρόφιλων ειδών NO, O₂, O, CO, N, κλπ ενώ αντίθετα χαλαρώνει τον δεσμό χημειορόφησης των ηλεκτρόφοβων H/Cs (πχ C₃H₆).
- ✓ Τι επακόλουθο θα έχουν αυτά τα γεγονότα στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναγωγής των NO_x από το προπυλένιο, για παράδειγμα, δείχτηκαν σε προηγούμενα σχήματα. Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι αναφερόμαστε στην αντίδραση αναγωγής του NO από προπυλένιο (NO+C₃H₆), πάνω σε λευκόχρυσο που τον ενισχύουμε με Na. Θυμηθείτε ότι το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα παρουσιάζει δραματική ενίσχυση με το αλκάλιο [20, 23, 24, 41, 42]. Γνωρίζουμε ότι στον καθαρό (μη-προωθημένο) Pt η ρόφηση του C₃H₆ είναι πιο ισχυρή από αυτή του NO σε τυπικές θερμοκρασίες TWCs [22].
- ✓ Έτσι όταν μιλάμε για καθαρό Pt και την αντίδραση NO+C₃H₆ εκείνο που περιμένει κάποιος να συμβαίνει είναι μια εκτεταμένη ρόφηση του προπυλενίου στην επιφάνεια και μια περιορισμένη του NO. Για μια αντίδραση μηχανισμού Langmuir-Hinshelwood, όπως είναι αυτή για την οποία μιλάμε, δηλαδή για μια αντίδραση στην οποία τα αντιδρώντα ροφόνται ανταγωνιστικά (στις ίδιες ενεργές θέσεις) το ένα με το άλλο, αυτό σημαίνει επικράτηση της ρόφησης του προπυλενίου σε βάρος της ρόφησης του άλλου αντιδρώντος (NO) και ως εκ τούτου την υποβάθμιση του ρυθμού της αντίδρασης, όπως πράγματι παρατηρείται στην πράξη (ο μη-προωθημένος Pt είναι σχεδόν ανενεργός στην εν λόγω αντίδραση [20]). Σημειώνουμε εδώ ότι μέγιστος ρυθμός σε αντιδράσεις του τύπου L-H παρατηρείται στην περίπτωση ισοκατανομής των αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια.

- ✓ Η επίδραση που έχει η προσθήκη Na στο σύστημα δείχνεται στο δεύτερο βήμα του σχήματος: Το Na αυξάνει την ηλεκτρονιακή διαθεσιμότητα του Pt. Αυτό έχει ως επακόλουθο την ενίσχυση της ρόφησης του ηλεκτόφιλου NO (ενίσχυση του δεσμού Pt-NO), με συνεπακόλουθο και την χαλάρωση του δεσμού N-O στο μόριο του ροφημένου NO, πράγμα που προκαλεί ευρεία διασπαστική ρόφηση του εν λόγω μορίου. (Ο καθαρός Pt δεν ευνοεί την διασπαστική ρόφηση του NO). Ταυτόχρονα έχουμε και μια χαλάρωση του δεσμού Pt-C₃H₆ του ηλεκτρόφοβου μορίου του προπυλενίου με συνέπεια την ελάττωση του πληθισμού του ροφημένου C₃H₆ σε κέρδος της ρόφησης του NO: μια ισοκατανομή των αντιδρόντων συστατικών αρχίζει να συμβαίνει στην επιφάνεια η οποία προηγουμένως μονοπωλιώταν από την ρόφηση του υδρογονάνθρακα. Όλα τα παραπάνω γεγονότα δρουν συνεργειστικά στην θεαματική αύξηση του ρυθμού (δες τελευταίο βήμα στο Σχήμα).

1. Αρχική κατάσταση, πριν την προσθήκη Αλκαλίου:

(● : Propene and propene fragments, ● : NO)

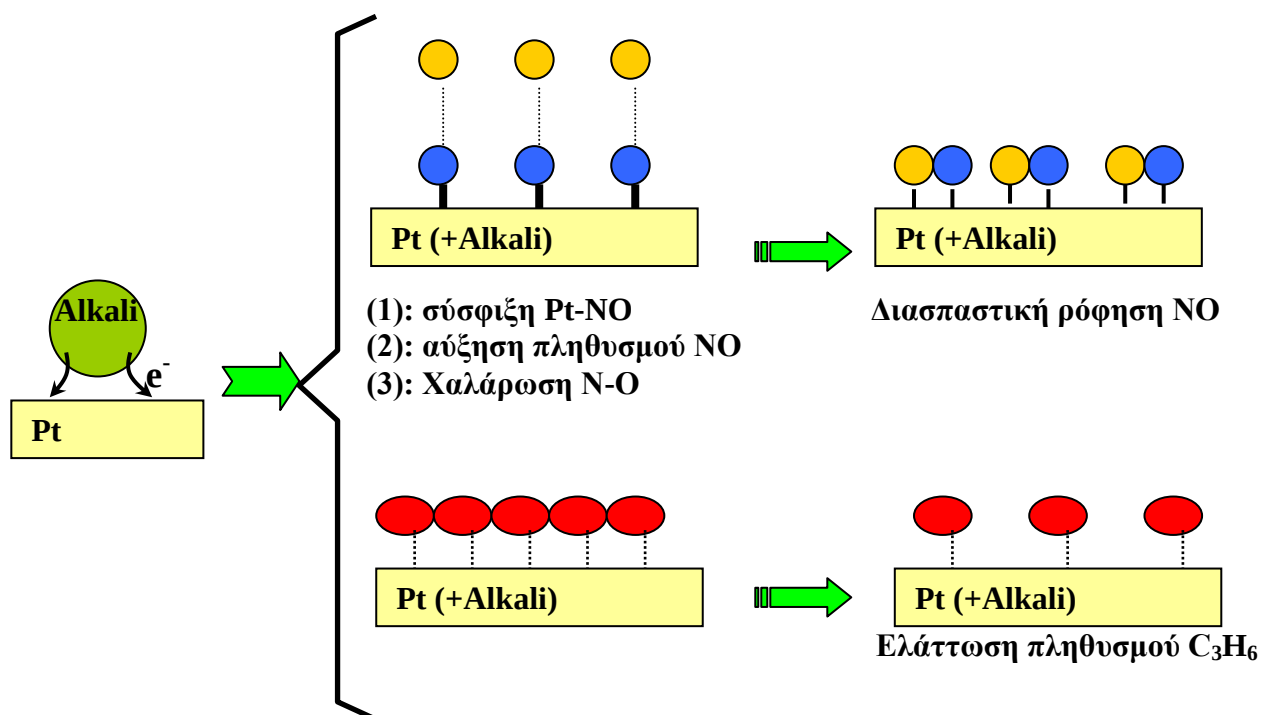


2. Προσθήκη αλκαλίου στον Pt:

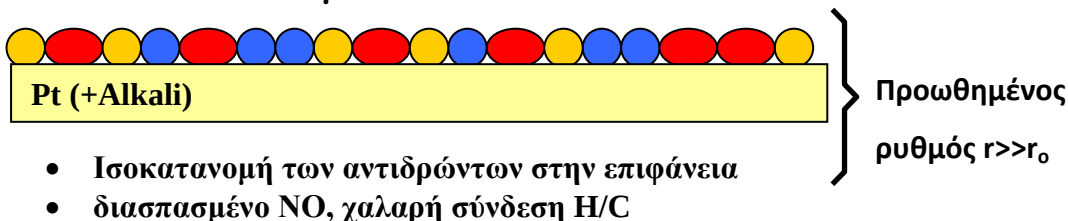
ΑΛΚΑΛΙΑ: χαμηλό δυναμικό ιονισμού

NO: ηλεκτρόφιλο μόριο

C₃H₆: ηλεκτρόφοβο μόριο



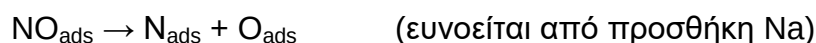
3. Τελικό Αποτέλεσμα:



Σχήμα: Μοντέλο δράσης ηλεκτροθετικών προωθητών στην αναγωγή των NO_x από H/Cs

Γιατί ευνοείτε η εκλεκτικότητα προς N₂ αντί για N₂O;

Δείξαμε ότι η προσθήκη αλκαλίου στον Pt ευνοεί την ρόφηση (και μάλιστα την διασπαστική) του NO:



✓ Στον περιγραφέντα μηχανισμό οι ρυθμοί παραγωγής N₂ και N₂O, και ως εκ τούτου η εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς το N₂, εξαρτάται άμεσα από τον βαθμό διάσπασης του NO (1^η αντίδραση). Η παρατηρούμενη πειραματικά αύξηση της εκλεκτικότητας προς N₂ οφείλεται στην εύνοια της 2^{ης} αντίδρασης από την προσθήκη Na η οποία επιφέρει αύξηση του πληθυσμού του N_{ads} σε βάρος του NO_{ads} πάνω στην επιφάνεια, με συνέπεια την εύνοια της αντίδρασης 3^{ης} που οδηγεί σε N₂, αντί της 4^{ης} αντίδρασης που οδηγεί στο ανεπιθύμητο N₂O.

✓ Το μοντέλο δράσης των ηλεκτροθετικών προωθητών που περιγράψαμε βασίστηκε καταρχάς στην επίδραση επί των χημειοροφητικών ιδιοτήτων του καταλύτη και άρα επί της τροποποίησης της ρόφησης των αντιδρώντων συστατικών και

ενδιαμέσων της αντίδρασης. Η υπόθεσή μας αυτή προβλέπετε από θεωρητικούς υπολογισμούς των Lang et al. [49] και έχει επιβεβαιωθεί από δικά μας αλλά και άλλων ερευνητών πειραματικά αποτελέσματα με σύγχρονες φασματοσκοπικές μεθόδους [35, 50, 51] όπως η θερμο-προγραμματιζόμενη εκρόφηση [35,50], και η επιτόπια φασματοσκοπία ανακλώμενης-διαχεόμενης ακτινοβολίας υπερύθρου (DRIFTS) [51].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] F. Garin, "Environmental Catalysis", Review paper, *Catalysis Today*, 89 (2004) 255.
- [2] N. Armor, "Important Targets in Environmental Catalysis", *Research on Chemical Intermediates*, 24 (1998) 105.
- [3] T. Inui, "Recent advance in catalysis for solving energy and environmental problems", *Catalysis Today* 51 (1999) 361.
- [4] P. Forzatti, "Environmental Catalysis for Stationary applications", *Catalysis Today* 62 (2000) 51.
- [5] R.J. Farrauto, R.M. Heck, "Environmental Catalysis into the 21th century", *Catalysis Today*, 55 (2000) 179.
- [6] P.C. Stair, "What is Environmental Catalysis?", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 223: 008-INOR Part 2 April 7 (2002).
- [7] G. Genti, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, "Environmental Catalysis: Trends and Outlook", *Catalysis Today* 75 (2002) 3.
- [8] 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) 303-442.
- [9] C.G. Vayenas, I.V. Yentekakis, in "Handbook in Heterogeneous Catalysis", (G. Ertl et al., Eds.), Wiley-VCH Publishers, Weinheim/New York, Vol. 3, pp. 1310-1325 (1997).
- [10] Ιωάννης. Β. Γεντεκάκης, «ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ: ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010.
- [11] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp Eds.), Wiley-VCH Publishers, Weinheim/New York (1997).
- [12] I.V. Yentekakis, C. Pliangos, V.G. Papadakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas, "Support and NEMCA Induced Promotional Effects on the Activity of Automotive Exhaust Catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 96 (1995) 375.
- [13] C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, X.E. Verykios, "Support induced Promotional Effects on the Activity of

- Automotive Exhaust Catalysts: The case of oxidation of light hydrocarbons”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14 (1997) 161.
- [14] V. G. Papadakis, C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas, “Development of High Performance, Pd-only, Three-Way Catalysts”, *Catalysis Today*, 29 (1996) 71.
- [15] X. Verykios, C.G. Vayenas, I.V. Yentekakis, E.Papadakis, C. Pliangos, “New monolithic three-way catalysts with optimal distribution of precious metals within three separate washcoat layers”, *European Patent Appl.* 9460002.3/28.01.94.
- [16] E.C. Akubuiro, X.E. Verykios, “Dopant Induced Metal-Support Interactions. 1. Influence on Chemisorptive Behaviour”, *J. Catalysis*, 103 (1987) 320.
- [17] K.C. Taylor, “Automotive Catalytic Converters” in *Catalysis Science and Technology*, Springer-Verlag, New York, (1984).
- [18] K.C. Taylor, “Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems”, *Catalysis Review Science and Engineering* 35 (1993) 457.
- [19] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, “Automotive catalytic converters: Current Status and Some Perspectives”, *Catalysis Today* 77 (2003) 419.
- [20] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 123.
- [21] I.V. Yentekakis, R. Lambert, M. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kioussis, *J. Catal.* 176(1998)82.
- [22] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, V. Kioussis, R.M. Lambert, M. Tikhov, *G-NEST Int. Journal* 1(2) (1999) 121.
- [23] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 330.
- [24] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 103.
- [25] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *J. Catal.* 198 (2001) 142.
- [26] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, A. Palermo, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 293.
- [27] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M. Konsolakis, N. Kallithrakas-Kontos, *Catal. Lett.* 81 (2002) 181.

- [28] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I.A. Rapakousios, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 229.
- [29] G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, *Catalysis Today* 127 (2007) 199.
- [30] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, I.A. Rapakousios, V. Matsouka, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 393.
- [31] M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B* 68 (2006) 59.
- [32] N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, *J. Catal.* 198 (2001) 128.
- [33] N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 115.
- [34] N. Macleod, J. Isaac, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 335.
- [35] P. Vernoux, A.Y. Leinekugel-Le-Cocq, F. Gaillard, *J. Catal.* 219 (2003) 247.
- [36] R. Burch, M.D. Coleman, *J. Catal.* 208 (2002) 435.
- [37] B. Mirkelamoglu, G. Karakas, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 84; 281 (2005) 275.
- [38] F. Dorado, A. de Lucas-Conscuegra, C. Jimenez, J.L. Valverde, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 86.
- [39] C. Wogerbauer, M. Maciejewski, M.M. Schubert, A. Baiker, *Catal. Lett.* 74 (2001) 1.
- [40] C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature* 343 (1990) 625.
- [41] I.V. Yentekakis, A. Palermo, N. Filkin, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3759.
- [42] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, A. Palermo, M. Tikhov, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 783.
- [43] S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, S. Poulston, V. Houel, P. Collier, A.G. Konstandopoulos, C. Agrafiotis, *Topics in Catalysis*, 44 (2007) 481.
- [44] I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vayenas, R.M. Lambert, *J. Catal.* 146 (1994) 292.
- [45] A. Palermo, R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekakis, O. A. Marina, C.G. Vayenas, *J. Catal.* 161 (1996) 471.
- [46] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *J. Catal.* 217 (2003) 203.

- [47] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, Solid State Ionics 175 (2004) 609.
- [48] N.C. Filkin, M.S. Tikhov, A. Palermo, R.M. Lambert, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 2680.
- [49] N.D. Lang, S. Holloway, J.K. Norskov, Surf. Sci. 150 (1985) 24.
- [50] I.R. Harkness, R.M. Lambert, J. Chem. Soc. Faraday Transactions 93 (1997) 1425.
- [51] S. Koukiou, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, Appl. Catal. B: Environmental (2007) in press.