



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρρύπανση και
Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας

Διπλωματική Εργασία

**«Απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) με
χρήση καταλυτικών υλικών υψηλής εντροπίας»**

Βίκτωρας Ακύλας

Επιβλέπων καθηγητής: Χρήστος Τράπαλης

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



**«Απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) με
χρήση καταλυτικών υλικών υψηλής εντροπίας»**

Βίκτωρας Ακύλας

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Χρήστος Τράπαλης

Διευθυντής Ερευνών του Ινστιτούτου
Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας
(INN), Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών
Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Λυκάκης Ιωάννης

Καθηγητής ΑΠΘ

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

Ευχαριστίες/ Αφιέρωση

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ. Χρήστο Τράπαλη, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας (INN) στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για την εξαιρετική συνεργασία μας, την έμπειρη καθοδήγησή και τις ουσιαστικές συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια συγγραφής της Μ.Δ.Ε.. Ευχαριστώ επίσης θερμά τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Κυριάκο Μπουρίκα και τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Λυκάκη, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν για την μελέτη και την αξιολόγηση της παρούσης διπλωματικής.

Την Μεταπτυχιακή Διπλωματική μου εργασία, την αφιερώνω στους γονείς μου Χαρά και Νίκο για την υποστήριξη, την εμπύχωση και την υπομονή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η κατάλυση από υλικά υψηλής εντροπίας είναι μία από τις σημαντικότερες αναδυόμενες ερευνητικές κατευθύνσεις τα τελευταία χρόνια στην ετερογενή κατάλυση. Συνδυάζοντας πέντε ή περισσότερα στοιχεία σε συνήθως ισοατομικές ή σχεδόν ισοατομικές αναλογίες, οι καταλύτες υψηλής εντροπίας έχει αποδειχθεί πως μπορούν να υπερτερούν των συμβατικών καταλυτών, χάρις στη μεγάλη ποικιλία ενεργών θέσεων, τη ρυθμίσιμη ηλεκτρονική δομή και τη συνεργιστική αλληλεπίδραση των στοιχείων, μεταξύ άλλων.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στις πρόσφατες ερευνητικές εξελίξεις στην απομάκρυνση με καταλύτες υψηλής εντροπίας των, επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, αέριων οξειδίων του αζώτου (NOx). Μετά από μια επισκόπηση των συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης των NOx, παρουσιάζεται αρχικά η βασική θεωρία των HEM περιλαμβάνοντας τα βασικά φαινόμενα της υψηλής εντροπίας, της παραμόρφωσης πλέγματος, της αργής διάχυσης και του φαινομένου “cocktail”. Ακολουθούν η ταξινόμηση αυτών των υλικών (βάσει της σύστασης), οι κυριότερες συνθετικές μέθοδοι - οι οποίες διακρίνονται σε ‘top-down’ και ‘bottom-up’ - και οι βασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού. Έπειτα, για την καλύτερη κατανόηση των καταλυτικών διεργασιών, αναπτύσσεται συνοπτικά η θεωρία των ενεργών καταλυτικών θέσεων και των μηχανισμών προσρόφησης στην επιφάνεια των HEM και ενδεικτικά σημαντικές εφαρμογές στην περιβαλλοντική αποκατάσταση και την παραγωγή καθαρής ενέργειας. Στη συνέχεια, γίνεται επισκόπηση της πρόσφατης ερευνητικής βιβλιογραφίας που εστιάζει στην απομάκρυνση των NOx από διάφορα καταλυτικά υλικά υψηλής εντροπίας όπως κράματα, οξείδια και περοβσκίτες. Στο τελικό κεφάλαιο, αναλύονται τα συμπεράσματα και γενικές εκτιμήσεις για τις μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις για τα HEM και ειδικότερα για HEM για την απομάκρυνση των NOx.

Συμπερασματικά, η εφαρμογή υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs) στην απομάκρυνση των NOx αντιπροσωπεύει μια πολλά υποσχόμενη ερευνητική κατεύθυνση, ιδιαίτερα για την ανάπτυξη καταλυτών ικανών να συνδυάζουν υψηλή δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υπό απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας. Ο τεράστιος συνθετικός χώρος και τα ποικίλα ατομικά περιβάλλοντα των HEM παρέχουν τις δυνατότητες για τον ορθολογικό σχεδιασμό νέων, καινοτόμων καταλυτών με τα κάθε φορά επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, η αξιοποίηση αυτού του δυναμικού προϋποθέτει βαθύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ σύστασης, τοπικής δομής, ενεργών θέσεων και καταλυτικής απόδοσης

Λέξεις – Κλειδιά

Περιβαλλοντική Κατάλυση, Απομάκρυνση NOx, Υλικά Υψηλής Εντροπίας, Καταλύτες Υψηλής Εντροπίας, Νανοϋλικά Υψηλής Εντροπίας.

NO_x Abatement Using High-Entropy Catalytic Materials

Victor Akylas

Abstract

Catalysis by high-entropy materials has emerged as one of the most important research directions in heterogeneous catalysis in recent years. By combining five or more elements, typically in equiatomic or near-equiatomic proportions, high-entropy catalysts have been shown to outperform conventional catalysts in certain applications, owing, among other factors, to their wide variety of active sites, tunable electronic structure, and synergistic interactions among their constituent elements.

The present thesis focuses on recent research advances in the removal of gaseous nitrogen oxides (NO_x), which are harmful to human health and the environment, using high-entropy catalysts. Following an overview of conventional NO_x removal methods, the fundamental theory of high-entropy materials (HEMs) is presented, including the key effects associated with high entropy, lattice distortion, sluggish diffusion, and the “cocktail” effect. This is followed by a classification of these materials based on their composition, an overview of the principal synthesis methods—categorized into top-down and bottom-up approaches—and a discussion of the main characterization techniques. To provide a better understanding of the underlying catalytic processes, the fundamental concepts concerning catalytically active sites and adsorption mechanisms on HEM surfaces are then briefly discussed, together with representative applications of HEMs in environmental remediation and clean-energy production. Subsequently, recent research literature on NO_x removal using various high-entropy catalytic materials, including alloys, oxides, and perovskites, is reviewed. The final chapter summarizes the main conclusions and provides a general assessment of future research directions for HEMs, with particular emphasis on their application in NO_x removal.

In conclusion, the application of high-entropy materials (HEMs) to NO_x abatement represents a promising research direction, particularly for the development of catalysts capable of combining high activity, selectivity, and stability under demanding operating conditions. The vast compositional space and diverse atomic environments offered by HEMs provide considerable opportunities for the rational design of novel and innovative catalysts with tailored properties for specific applications. However, fully exploiting this potential requires a deeper understanding

of the relationships among composition, local structure, active sites, and catalytic performance.

Keywords

Environmental Catalysis, NOx Abatement, High-Entropy Materials, High-Entropy Catalysts, High-Entropy Nanomaterials

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	v
Abstract	vii
Περιεχόμενα.....	ix
Κατάλογος Σχηματων	xiii
Κατάλογος Πινάκων.....	xiv
Συνοτομογραφίες & Ακρωνύμια	xv
1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Γενικά για τα NOx.....	1
1.2 Τα Υλικά Υψηλής Εντροπίας.....	3
1.2.1 Τα HEMs ως καταλύτες.....	3
1.2.2 Τα 4 «βασικά φαινόμενα»	4
Βιβλιογραφία.....	5
2. Μέθοδοι απομάκρυνσης NOx.....	6
2.1 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR)	6
2.2 Εκλεκτική μη-καταλυτική αναγωγή (SNCR).....	7
2.3 Υγρός Καθαρισμός.....	8
2.4 Δέσμη ηλεκτρονίων.....	8
2.5 Απορρόφηση / Προσρόφηση	9
2.6 Ηλεκτροχημική μέθοδος.....	10
2.7 Μη-θερμικό πλάσμα.....	10
Βιβλιογραφία.....	11
3. Βασική Θεωρία HEM.....	12
3.1 Τα 4 βασικά φαινόμενα	14
3.1.1 Το φαινόμενο υψηλής εντροπίας (high entropy effect)	15
3.1.2 Η παραμόρφωση πλέγματος (lattice distortion effect)	16
3.1.3 Το φαινόμενο της αργής διάχυσης (sluggish diffusion effect)	16
3.1.4 Το φαινόμενο «κοκτέιλ».....	17
Βιβλιογραφία.....	17

4. Ταξινόμηση των Υλικών Υψηλής Εντροπίας	19
4.1 Κράματα	19
4.2 Μεταλλικοί Ύαλοι	20
4.3 Κεραμικά Υλικά	21
4.4 Σουλφίδια	23
4.5 Διχαλκογενίδια.....	24
4.6 Υδροξείδια	24
4.7 Μεταλλοργανικά Πλαίσια (MOFs)	25
Βιβλιογραφία.....	27
5. Μέθοδοι Σύνθεσης HEM	29
5.1 Top-down μέθοδοι	31
5.1.1 Μηχανική άλεση.....	31
5.1.2 Αποκραμάτωση.....	31
5.1.3 Εκκένωση Τόξου.....	32
5.1.4 Αφαίρεση Υλικού με Λείζερ	33
5.1.5 Καθοδική Ιοντοβολή.....	35
5.2 Bottom-up Μέθοδοι.....	35
5.2.1 Καρβοθερμικό Σοκ	35
5.2.2 Αερολυτική πυρόλυση	37
5.2.3 Ηχοχημική μέθοδος	38
5.2.4 Σύνθεση με μικροκύματα	39
5.2.5 Ηλεκτροαπόθεση	40
5.2.6 Πυρόλυση σε Κλίβανο	41
5.2.7 Διαλυτοθερμική μέθοδος	42
5.2.8 Καύση διαλύματος.....	43
Βιβλιογραφία.....	45
6. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των HEM.....	47
6.1 Δομή και φάση.....	47
6.2 Στοιχειακή Σύσταση και Μορφολογία	50
6.3 Χημικές καταστάσεις επιφάνειας.....	51
6.4 Χαρακτηρισμοί in-situ και operando.....	53
Βιβλιογραφία.....	53
7. Ενεργές θέσεις και μηχανισμοί προσρόφησης στα HEM.....	54

7.1 Ενεργές θέσεις	54
7.2 Θεμελιώδεις μηχανισμοί προσρόφησης	57
7.2.1 Ηλεκτρονική επίδραση των γειτονικών ατόμων	57
7.2.2 Επίδραση της πλεγματικής παραμόρφωσης	58
7.2.3 Επίδραση των ατομικών συνόλων	59
Βιβλιογραφία	60
8. Καταλυτικές εφαρμογές των HEM.....	61
8.1 Μετατροπή CO ₂	62
8.2 Οξείδωση CO	64
8.3 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου	67
8.4 Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου	70
Βιβλιογραφία	72
9. Απομάκρυνση NO _x με καταλύτες HEM: Επισκόπηση βιβλιογραφίας	73
9.1 Καταλύτες HEO.....	73
9.1.1 Οξείδια προερχόμενα από MOFs	73
9.1.2 NiCoZnVCrO _x Οξείδια ως φορείς Οξυγόνου.....	76
9.1.3 HEOs προερχόμενα από διαστρωματωμένα διπλά υδροξείδια (LDH).	78
9.1.4 Αντίστροφη Ηλεκτρονική Διαμόρφωση Κατάστασης Διαφορετικών Μεταλλικών Θέσεων σε Οξείδια Υψηλής Εντροπίας	81
9.1.5 Απόδοση και μηχανισμός απενεργοποίησης (BiCoNiCuMn)O _x Οξειδίων	83
9.1.6 Σύνθεση κοίλων πολυέδρων εξαγωνικής φάσης οξειδίου (HEO) υψηλής εντροπίας	86
9.1.7 Καταλύτες μεμονωμένων ατόμων (single-atom) σταθεροποιημένων από HEO....	89
9.2 Περιοδικές υψηλής εντροπίας	92
9.2.1 Περιοδικές υψηλής εντροπίας για βελτιωμένη απομάκρυνση NO _x σε χαμηλές θερμοκρασίες.....	92
9.2.2 Σχέση της εκλεκτικότητας σε N ₂ με τη διάχυση των B-θέσεων σε περιοδικές. .	94
9.3 Καταλύτες HEA.....	96
9.3.1 Καταλυτικά Νανοδομημένα χωρίς Pd, Pt ή Rh, για τριτοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς.....	96
9.3.2 Ru-Rh-Pd-Pt HEA στερεού διαλύματος για την αναγωγή των NO _x	99
9.4 Καταλύτες LDH.....	102
9.4.1 Διαστρωματωμένα διπλά υδροξείδια (LDHs) ως φωτοκαταλύτες.	102
Βιβλιογραφία	105

10. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές	107
10.1 Σύνθεση	107
10.2 Θεμελιώδης κατανόηση και χαρακτηρισμός	108
10.3 Υπολογιστικές μέθοδοι.....	109
10.4 HEM καταλύτες για απομάκρυνση NOx.....	110
Βιβλιογραφία	111

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1	Βιομηχανική διεργασία εκλεκτικής μη-καταλυτικής αναγωγής	7
Σχήμα 2.2	Υγρός καθαρισμός NOx και SOx με οξειδωτικό μέσο το όζον.....	8
Σχήμα 3.1	Εντροπίες ανάμειξης για κράματα με ισοστοιχειακές συνθέσεις.....	13
Σχήμα 3.2	Τα τέσσερα βασικά φαινόμενα που διέπουν τα HEM.....	15
Σχήμα 4.1	Κρυσταλλικές δομές HEA	20
Σχήμα 4.2	Ταξινόμηση των HEM.....	21
Σχήμα 4.3	Κρυσταλλικές δομές των HEO	22
Σχήμα 4.4	Δομή των MOFs: σύνδεση μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες.....	25
Σχήμα 5.1	Οι δύο βασικές προσεγγίσεις στη σύνθεση νανοσωματιδίων	30
Σχήμα 5.2	Μέθοδος μηχανικής κραμάτωσης	31
Σχήμα 5.3	Τεχνική εκκένωσης τόξου	33
Σχήμα 5.4	Πυρόλυση με ψεκασμό αερολύματος: νεφελοποιημένος ψεκασμός και ψεκασμός σε φλόγα.....	37
Σχήμα 5.5	Πειραματικός εξοπλισμός FMBP για τη σύνθεση νανοσωματιδίων HEA.....	42
Σχήμα 5.6	Διεργασία της διαλυτοθερμικής μεθόδου.....	43
Σχήμα 6.1	Τεχνικές διάθλασης, μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας για τον χαρακτηρισμό των HEM.....	49
Σχήμα 7.1	Πολυστοιχειακή συνέργεια και κατανομή ενεργειών σύνδεσης στα HEM.....	55
Σχήμα 8.1	Κατανομή των εφαρμογών της κατάλυσης με HEM ανά πεδίο	61
Σχήμα 8.2	Παράγοντες των HEM που επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση στην οξείδωση CO	65
Σχήμα 8.3	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατροπής CO για CuCeOx-HEO	66
Σχήμα 8.4	Ειδική δραστικότητα μάζας και ανθεκτικότητα νανοπορώδους AlNiCuPtPdAu HEA.....	68
Σχήμα 8.5	Ηλεκτροχημικό κελί διάσπασης νερού με τις ημιαντιδράσεις HER και OER	69
Σχήμα 9.1	Μετατροπή NOx και εκλεκτικότητα προς N ₂ κατά την αντίδραση C ₃ H ₆ -SCR.....	74
Σχήμα 9.2	Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στη δραστικότητα αναγωγής του NO	77
Σχήμα 9.3	Διαδικασία σύνθεσης MnCoCuFe _{1-x} Ce _x HEO	79
Σχήμα 9.4	Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση NO από οξείδια υψηλής εντροπίας.....	85
Σχήμα 9.5	Μορφολογικός χαρακτηρισμός FeCoNiCuZnO και RuFeCoNiCuZnO	87
Σχήμα 9.6	Μετατροπή CO, C ₃ H ₆ και NOx στους καταλύτες PtSmMn, PtSmMnCo και PtSmMnCoNb	90
Σχήμα 9.7	Καταλυτική απόδοση και φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων HEP	93
Σχήμα 9.8	Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας σύνθεσης του περοβσκίτη	95
Σχήμα 9.9	Μετατροπή NO στους 600 °C σε αντίδραση NO-CO-C ₃ H ₆ -O ₂ υπό υγρές συνθήκες.....	97
Σχήμα 9.10	Προτεινόμενοι μηχανισμοί αναγωγής NOx σε καθαρό Rh και RuRhPdPt MASC.....	100
Σχήμα 9.11	Φωτοκαταλυτική μετατροπή NO και απόδοση απομάκρυνσης NOx σε δείγματα LDH.....	103

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 5.1 Top-down μέθοδοι σύνθεσης.....	34
Πίνακας 5.2 Bottom-up μέθοδοι σύνθεσης.....	44

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

Ακρωνύμιο / συντομογραφία	Πλήρης όρος (English)	Ελληνική απόδοση / ορισμός
AC-TEM	Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης με διόρθωση εκτροπής
BET	Brunauer–Emmett–Teller	Μέθοδος Brunauer–Emmett–Teller για προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας
BJH	Barrett–Joyner–Halenda	Μέθοδος Barrett–Joyner–Halenda για ανάλυση μεγέθους/κατανομής πόρων
BCC	Body-Centered Cubic	Κυβική ενδοκεντρωμένη κρυσταλλική δομή
CSRO	Chemical Short-Range Order	Χημική τάξη βραχείας εμβέλειας
CTS	Carbothermal Shock	Καρβοθερμικό σοκ
CV	Cyclic Voltammetry	Κυκλική βολταμμετρία
DFT	Density Functional Theory	Θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας
DOCs	Diesel Oxidation Catalysts	Καταλύτες οξείδωσης πετρελαιοκινητήρων
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με διάχυτη ανάκλαση
ECCs	Electro-chemical Catalytic Cells	Ηλεκτροχημικές-καταλυτικές κυψέλες
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Φασματοσκοπία ακτίνων X ενεργειακής διασποράς
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	Εκτεταμένη λεπτή δομή απορρόφησης ακτίνων X
FCC	Face-Centered Cubic	Κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή
FESEM	Field-Emission Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου
FMBP	Fast-Moving Bed Pyrolysis	Πυρόλυση σε κινούμενη κλίνη υψηλής ταχύτητας
FT-EXAFS	Fourier-Transform Extended X-ray Absorption Fine Structure	Εκτεταμένη λεπτή δομή απορρόφησης ακτίνων X με μετασχηματισμό Fourier
FTIR / FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier
HAADF-STEM	High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης με ανιχνευτή σκοτεινού πεδίου υψηλής γωνίας
HC-SCR	Hydrocarbon-Selective Catalytic Reduction	Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή με υδρογονάνθρακες
HE	High Entropy	Υψηλή εντροπία
HE-LDH	High-Entropy Layered Double Hydroxide(s)	Διπλά υδροξείδια υψηλής εντροπίας
HE-MOF	High-Entropy Metal–Organic Framework	Μεταλλο-οργανικό πλαίσιο υψηλής εντροπίας
HEA	High-Entropy Alloy	Κράμα υψηλής εντροπίας
HEA-NPs	High-Entropy Alloy Nanoparticles	Νανοσωματίδια κράματος υψηλής εντροπίας
HEC	High-Entropy Ceramic / Compound	Κεραμικό/ένωση υψηλής εντροπίας
HEMGs	High-Entropy Metallic Glasses	Μεταλλικά υαλώδη υλικά υψηλής εντροπίας

HEM(s)	High-Entropy Material(s)	Υλικό/υλικά υψηλής εντροπίας
HEO(s)	High-Entropy Oxide(s)	Οξείδιο/οξείδια υψηλής εντροπίας
HEP	High-Entropy Perovskite	Περοβσκίτης υψηλής εντροπίας
HEPO	High-Entropy Perovskite Oxide	Οξείδιο περοβσκίτη υψηλής εντροπίας
HETMCs	High-Entropy Transition-Metal Carbides	Καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης υψηλής εντροπίας
HCP	Hexagonal Close-Packed	Εξαγωνική πυκνότετης συσσώρευσης κρυσταλλική δομή
HER	Hydrogen Evolution Reaction	Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης υψηλής ανάλυσης
HTS	High-Throughput Screening	Διαλογή υψηλής απόδοσης
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	Φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
LDH(s)	Layered Double Hydroxide(s)	Διπλό/διπλά υδροξείδια με διαστρωματωμένη δομή
LSR	Linear Scaling Relations	Σχέσεις γραμμικής κλιμάκωσης
MASC	Multiple-Atom-Site Catalysts	Καταλύτες πολλαπλών ατομικών θέσεων
ML	Machine Learning	Μηχανική μάθηση
MOF(s)	Metal–Organic Framework(s)	Μετάλλο-οργανικό πλαίσιο/πλαίσια
NORR	Nitric Oxide Reduction Reaction	Αντίδραση αναγωγής μονοξειδίου του αζώτου
OER	Oxygen Evolution Reaction	Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου
PGMs	Platinum-Group Metals	Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου
PM	Particulate Matter	Αιωρούμενα σωματίδια
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής
SCR	Selective Catalytic Reduction	Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction	Εκλεκτική μη-καταλυτική αναγωγή
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης
STEM-EDS	Scanning Transmission Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης με φασματοσκοπία ακτίνων X ενεργειακής διασποράς
TMDCs	Transition-Metal Dichalcogenides	Διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης
TPSR	Temperature-Programmed Surface Reaction	Αντίδραση επιφάνειας προγραμματισμένης θερμοκρασίας
TPD	Temperature-Programmed Desorption	Εκρόφιση προγραμματισμένης θερμοκρασίας
TPR	Temperature-Programmed Reduction	Αναγωγή προγραμματισμένης θερμοκρασίας
TWC	Three-Way Catalyst / Converter	Καταλύτης/μετατροπέας τριπλής δράσης
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους
VOCs	Volatile Organic Compounds	Πτητικές οργανικές ενώσεις
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure	Δομή απορρόφησης ακτίνων X κοντά στην ακμή
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X
XRD	X-ray Diffraction	Περίθλαση ακτίνων X

1. Εισαγωγή

Η κατανάλωση παγκοσμίως ορυκτών καυσίμων για τις ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας, εξακολουθεί να αυξάνεται, παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η καύση υλών όπως τα παράγωγα του πετρελαίου, το φυσικό αέριο και οι γαιάνθρακες, είναι η κύρια πηγή έκλυσης στην ατμόσφαιρα ρυπαντών όπως τα οξείδια του θείου, τα αιωρούμενα σωματίδια (PM), το μονοξείδιο του άνθρακα, οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες και τα οξείδια του αζώτου (NO και NO₂). Τα τελευταία, τα οποία αναφέρονται συνήθως με τον συντομογραφικό όρο NO_x, συνιστούν κύριους αέριους ρυπαντές καθώς θεωρείται πως συμβάλλουν σε μια σειρά από επικίνδυνα περιβαλλοντικά φαινόμενα όπως, η όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος, ο σχηματισμός τροποσφαιρικού όζοντος, η καταστροφή της ζώνης του όζοντος και εμμέσως το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_x μπορεί να προξενήσει σοβαρά αναπνευστικά και καρδιαγγειακά προβλήματα. Συνεπώς, η έρευνα για συστήματα μείωσης των εκπομπών NO_x είναι μεγάλης σημασίας.

1.1 Γενικά για τα NO_x

Τα οξείδια του αζώτου παράγονται από την καύση ορυκτών καυσίμων σε **στατικές και κινητές πηγές**. Στις στατικές συμπεριλαμβάνονται τα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής και η χημική βιομηχανία, ενώ στις κινητές βενζινοκίνητα και ντιζελοκίνητα οχήματα. Η καύση ορυκτών καυσίμων γενικά δημιουργεί **αέριο μίγμα 95% NO και 5% NO₂**. Τα NO_x ανάλογα με την προέλευση τους κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους [1]. Ο πρώτος τύπος, τα **θερμικά NO_x** δημιουργούνται από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού N₂ σε υψηλές θερμοκρασίες,

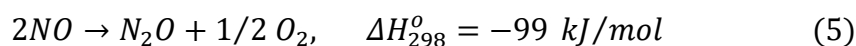
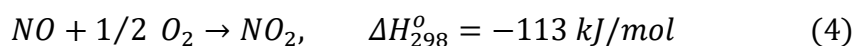


Αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω από τους 1300 K και ακολουθεί τον μηχανισμό **Zeldovich** των αλυσιδωτών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ενεργοποιημένα άτομα N* και O*,



Ο ρυθμός σχηματισμού NO ελέγχεται ουσιαστικά από την αντίδραση (2) και αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία.

Η δεύτερη κατηγορία NOx ονομάζεται **NOx καυσίμου** και σχηματίζεται από την οξείδωση του αζώτου που υπάρχει σε καύσιμα όπως ο άνθρακας και τα βαρέα κλάσματα πετρελαίου([1], [2]). Σε αντίθεση με τα θερμικά NOx, τα NOx καυσίμου σχηματίζονται σχετικά ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία σε κανονικές θερμοκρασίες καύσης. Η τρίτη κατηγορία NOx ονομάζεται **άμεσα NOx** (prompt NOx) (ονομάζονται επίσης Fenimore NO) και σχηματίζονται από την αντίδραση θραυσμάτων υδρογονανθράκων με το ατμοσφαιρικό άζωτο, με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων όπως HCN και H₂CN. Αυτά μπορούν στη συνέχεια να οξειδωθούν σε NO στην αδύναμη ζώνη της φλόγας (περιοχή της καύσης όπου η αναλογία αέρα προς καύσιμο είναι υψηλότερη από τη στοιχειομετρική αναλογία). Το NO μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω με το οξυγόνο προς NO₂ ή N₂O.



Ο σχηματισμός των άμεσων NOx είναι ανάλογος με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν ανά μονάδα όγκου και είναι ανεξάρτητος από την ταυτότητα του μητρικού υδρογονάνθρακα. Η ποσότητα του HCN που σχηματίζεται αυξάνεται με τη συγκέντρωση των ριζών υδρογονάνθρακα. Το άμεσο NOx μπορεί να σχηματιστεί σε σημαντική ποσότητα σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, πλούσιες σε καύσιμα και όπου οι χρόνοι παραμονής είναι σύντομοι.

Οι τεχνικές μείωσης των NOx μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες: **προ-καύσης, κατά την καύση και μετα-καύσης** [3,4]. Στις τεχνικές προ-καύσης

(pre-combustion) η έμφαση δίνεται στη μείωση του αζώτου στο καύσιμο, συγκεκριμένα επιλέγοντας ένα καύσιμο με χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο ή μειώνοντας την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο. Στις κατά-την-καύση τεχνολογίες (in-combustion) γίνεται ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων της καύσης ή τροποποίηση καυστήρων κτλ. Ωστόσο, με τις προ-καύσης και κατά-την-καύση τεχνικές μόνο χαμηλές αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν. Συνεπώς, **συνήθως χρησιμοποιούνται μετά-την-καύση τεχνολογίες** για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων στη μείωση των NOx [5].

1.2 Τα Υλικά Υψηλής Εντροπίας

Τα υλικά υψηλής εντροπίας (**High Entropy Materials, HEMs**) είναι μια σχετικά νέα κατηγορία υλικών τα οποία έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, για τα μοναδικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν σε μια πληθώρα εφαρμογών. Η ιδιαίτερη σύνθεση τους, τους προσδίδει μια σειρά από εξαιρετικά χαρακτηριστικά όπως άριστες μηχανικές ιδιότητες, εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και υψηλές καταλυτικές αποδόσεις [6,7].

Όσον αφορά τη σύνθεση, τα HEMs ορίζονται ως τα υλικά που περιλαμβάνουν πέντε ή περισσότερα κύρια στοιχεία, καθένα από τα οποία υπάρχει σε ποσότητες μεταξύ 5 και 35 at%. Η πρώτη χρονικά και πλέον διερευνημένη υποκατηγορία τους είναι τα **μεταλλικά κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys, HEAs)** ωστόσο η έρευνα έχει τελευταία κατευθυνθεί και προς τα **οξείδια υψηλής εντροπίας (High Entropy Oxides, HEOs)** αλλά και στα υψηλής εντροπίας καρβίδια, σουλφίδια, βορίδια, πυριτίδια και νιτρίδια [7].

1.2.1 Τα HEMs ως καταλύτες

Ένας πολλά υποσχόμενος τομέας έρευνας αφορά τον ρόλο των HEM ως **ετερογενών καταλυτών σε χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις**. Οι καταλυτικές αντιδράσεις αναμένεται να ελέγχονται με τη ρύθμιση της σύνθεσης, του επιφανειακού ατομικού συντονισμού και της ηλεκτρονικής διαμόρφωσης των HEM. Αυτές οι

μικροδομές μπορούν να επηρεάσουν άμεσα την αλληλεπίδραση μεταξύ ενδιάμεσων ειδών των αντιδράσεων (intermediates) και καταλυτών, καθορίζοντας έτσι την καταλυτική δράση και την εκλεκτικότητα [5,8].

Συνεπώς, η μηχανική των μικροδομών είναι μια εφικτή και λογική προσέγγιση για να καταστούν τα HEM πολλά υποσχόμενοι καταλύτες με επιθυμητές λειτουργίες. Παρόλο που ο τομέας των κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEA) ξεκίνησε το 2004, μόνο τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί προσοχή στην καταλυτική εφαρμογή των HEA. Η ελαχιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων HEM σε κλίμακα μικρού ή ακόμα και νανομέτρου είναι το κλειδί και η πρόκληση για την ανάπτυξη αποτελεσματικών καταλυτών HEM. Το 2018, αναφέρθηκε μια μέθοδος **θερμικού σοκ** για την κραμάτωση ανόμοιων στοιχείων σε νανოსωματίδια HEA (HEA-NPs), τα οποία ενίσχυσαν σημαντικά την άνθηση των HEM στην κατάλυση. Ένα ευρύ φάσμα πολυσυστατικών νανοκλίμακας HEA με την επιθυμητή σύνθεση και μέγεθος μπορεί να επιτευχθεί ελέγχοντας τις παραμέτρους της τεχνικής του θερμικού σοκ.

1.2.2 Τα 4 «βασικά φαινόμενα»

Τα HEM υπερβαίνουν τα χαρακτηριστικά των συμβατικών συστημάτων κραμάτων λόγω της σύστασής τους που αποτελείται από **πέντε ή περισσότερα κύρια στοιχεία**, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλα για καταλυτικές εφαρμογές. Οι σχεδόν απεριόριστοι συνδυασμοί στοιχείων και συνθέσεων στα HEM υπερνικούν τους περιορισμούς που είναι εγγενείς στα συμβατικά διμεταλλικά ή τριμεταλλικά κράματα, προσφέροντας νέες γνώσεις για τη μεθοδική ανάπτυξη καταλυτών που βασίζονται σε HEM. Βασιζόμενοι στη συνεχιζόμενη έρευνα και τις εξελίξεις στην κατανόηση των HEM, οι ερευνητές έχουν οριοθετήσει τέσσερα «βασικά» φαινόμενα που σχετίζονται με αυτά τα υλικά: **το φαινόμενο υψηλής εντροπίας, το φαινόμενο αργής διάχυσης, το φαινόμενο παραμόρφωσης πλέγματος και το φαινόμενο κοκτέιλ** [5,7,8,9].

Η παρούσα εργασία εστιάζει στη μελέτη καταλυτών υψηλής εντροπίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απομάκρυνση των NO_x, διερευνώντας τις μεθόδους σύνθεσης, χαρακτηρισμού, εφαρμογής καθώς και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Στόχος είναι η ανάδειξη των καταλυτών υψηλής εντροπίας ως πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας για τη διεργασία απομάκρυνσης των αερίων οξειδίων του αζώτου.

Βιβλιογραφία

- [1] SUN, Yongxia; ZWOLIŃSKA, Ewa; CHMIELEWSKI, Andrzej G. Abatement technologies for high concentrations of NO_x and SO₂ removal from exhaust gases: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46.2: 119-142.
- [2] ROY, Sounak; HEGDE, M. S.; MADRAS, Giridhar. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, 2009, 86.11: 2283-2297.
- [3] GHOLAMI, Fatemeh, et al. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136712.
- [4] SKALSKA, Kinga; MILLER, Jacek S.; LEDAKOWICZ, Stanislaw. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the Total Environment*, 2010, 408.19: 3976-3989.
- [5] ZHU, Zihan; XU, Bin. Purification technologies for NO_x removal from flue gas: a review. *Separations*, 2022, 9.10: 307.
- [6] WANG, Bing, et al. Understanding the enhanced catalytic activity of high entropy alloys: from theory to experiment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9.35: 19410-19438.
- [7] SUN, Liang, et al. High-entropy alloys in catalysis: progress, challenges, and prospects. *ACS Materials Au*, 2024, 4.6: 547-556.
- [8] ZHU, Zeqi, et al. Advanced development of high-entropy alloys in catalytic applications. *Small Methods*, 2026, 10.2: 2500411.
- [9] DENG, Chang, et al. High entropy materials for catalysis: a critical review of fundamental concepts and applications. *Nano Energy*, 2024, 120: 109153.

2. Μέθοδοι απομάκρυνσης NOx

Παρά το ότι **οι μέθοδοι μετά-την-καύση είναι δαπανηρές**, ο έλεγχος των εκπομπών με αυτές μπορεί να επιτύχει απόδοση απομάκρυνσης NOx που προσεγγίζει το 100%. Έχει διεξαχθεί ένας μεγάλος αριθμός ερευνών για την ανάπτυξη πολλά υποσχόμενων τεχνολογιών μετά-την-καύση, και πιο αποτελεσματικών μεθόδων για την τήρηση των αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών για τα NOx από τις τεχνολογίες ελέγχου διεργασιών. Οι μέθοδοι μετά-την-καύση περιλαμβάνουν την **εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR)**, την **εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (SNCR)**, τον **υγρό καθαρισμό**, την **προσρόφηση**, τη **δέσμη ηλεκτρονίων**, το **μη-θερμικό πλάσμα** και την **ηλεκτροχημική αναγωγή**, εκτενής αναφορά στις οποίες γίνεται στη συνέχεια

2.1 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR)

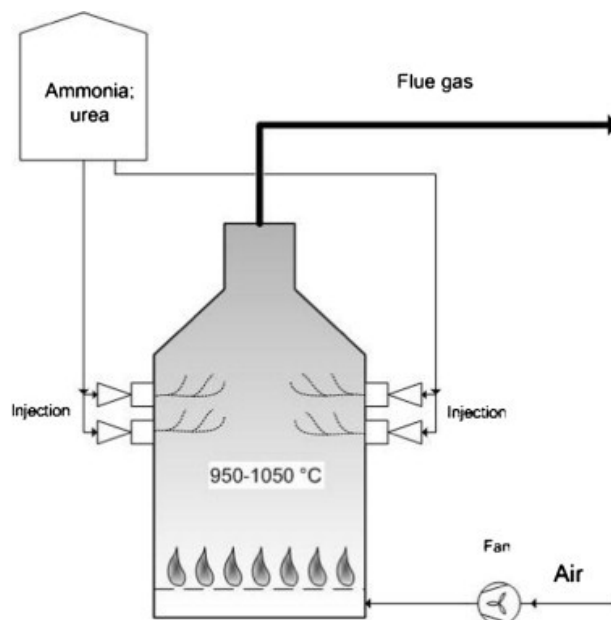
Οι τεχνολογίες ελέγχου στοχεύουν στη μείωση των επιβλαβών NOx στα καυσαέρια με μετατροπή τους προς αβλαβές N₂. Τα καυσαέρια από σταθερές και κινητές πηγές υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας περιέχουν οξυγόνο, υδρατμούς, SO₂, NOx, CO και CO₂. Μεταξύ των διαφόρων τύπων τεχνολογιών απομάκρυνσης NOx, η άμεση αποσύνθεση του NO σε N₂ και O₂ είναι μια πολύ κατάλληλη μέθοδος, καθώς είναι μια θερμοδυναμικά ιδανική αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες και μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες βιομηχανίες. Η επίτευξη αυτής της αντίδρασης παρουσία οξυγόνου είναι κινητικά δύσκολη. Ως εκ τούτου, **απαιτείται ένας αναγωγικός παράγοντας** (reductive agent) για τη μετατροπή του NO σε N₂. Η μέθοδος SCR (Selective Catalytic Reduction) έχει κάποια μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος καταλυτών και εξοπλισμού, η διάβρωση του εξοπλισμού, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η περιορισμένη διάρκεια ζωής του καταλύτη. Παρ' όλα αυτά, η υψηλή της απόδοση, η σχετικά απλή εγκατάσταση και το λογικό κόστος λειτουργίας την καθιστούν ιδανική τεχνική για την απομάκρυνση NOx από τα καυσαέρια.

Διάφοροι **αναγωγικοί παράγοντες**, όπως **HC, H₂, CO και NH₃** χρησιμοποιούνται στην SCR των NOx. Η σύνθεση και η απόδοση διαφορετικών καταλυτών στην απομάκρυνση NO με διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες έχουν διερευνηθεί σε

αρκετές μελέτες. Απαιτείται η ανάπτυξη καταλυτών αναγωγής NO_x με υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα προς το N_2 και υψηλή σταθερότητα παρουσία ενώσεων δηλητηρίασης της αντίδρασης των καυσαερίων (όπως SO_2 , H_2O) [1,2,5].

2.2 Εκλεκτική μη-καταλυτική αναγωγή (SNCR)

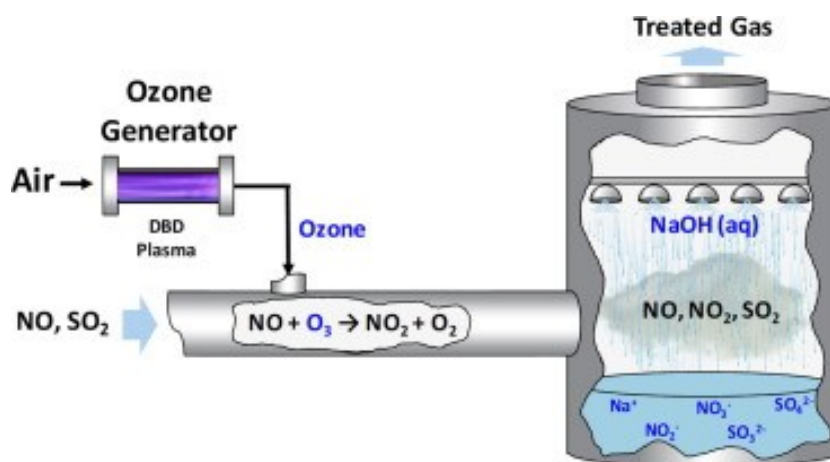
Μία από τις τεχνολογίες αναγωγής των NO_x είναι και η εκλεκτική μη καταλυτική αναγωγή (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR), η οποία **αντί να χρησιμοποιεί καταλύτη, λειτουργεί μέσω υψηλής θερμοκρασίας**. Η SNCR βασίζεται σε χημική αναγωγή των NO_x . Σε αυτή τη μέθοδο, ένα αντιδραστήριο αναγωγής εγχέεται στα θερμά καυσαέρια, αντιδρώντας εκλεκτικά με τα NO_x και μετατρέποντάς τα σε N_2 και H_2O . Η απόδοση και το παράθυρο θερμοκρασίας της αναγωγής NO_x εξαρτώνται από τον σχεδιασμό του θαλάμου, τον τύπο καυσίμου που χρησιμοποιείται και τη γεωμετρία και την απόδοση των ψεκαστήρων. Το αποτελεσματικό εύρος θερμοκρασίας της SNCR είναι μεταξύ $850\text{ }^\circ\text{C}$ και $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Η αμμωνία, η ουρία και το κυανουρικό οξύ είναι τα πιο συνηθισμένα αναγωγικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην πράξη [1,2,5].



Σχήμα 2.1 Βιομηχανική διεργασία Εκλεκτικής μη-καταλυτικής αναγωγής.

2.3 Υγρός Καθαρισμός

Οι μέθοδοι υγρού καθαρισμού (Wet Scrubbing) είναι ανταγωνιστικές με άλλες μετά-την-καύση τεχνολογίες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση SOx και NOx. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο όξινων αερίων και σωματιδίων ταυτόχρονα. Η έλλειψη καταλύτη σημαίνει ότι η καταλυτική δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση δεν αποτελεί πρόβλημα. Η απομάκρυνση των NOx με wet scrubbing γίνεται έμμεσα, καθώς το NO είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Αρχικά **το NO οξειδώνεται σε NO₂ με τη χρήση κατάλληλων οξειδωτικών μέσων**. Στη συνέχεια το NO₂ απορροφάται στο υγρό μέσο και αντιδρά σχηματίζοντας νιτρώδη και νιτρικά οξέα, τα οποία εξουδετερώνονται σε αλκαλικό διάλυμα, οδηγώντας σε διαλυτά άλατα νιτρικών/νιτρωδών. Τυπικά οξειδωτικά μέσα είναι το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το χλωριώδες νάτριο (NaClO₂) και το διοξείδιο του χλωρίου (ClO₂) [2,6].



Σχήμα 2.2 Υγρός καθαρισμός NOx και SOx με οξειδωτικό μέσο το όζον

2.4 Δέσμη ηλεκτρονίων

Η ακτινοβόληση με δέσμη ηλεκτρονίων είναι μια μη θερμική μέθοδος σχηματισμού πλάσματος. Η τεχνολογία επεξεργασίας καυσαερίων με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam) είναι μια από τις πολλά υποσχόμενες μεθόδους για την ταυτόχρονη απομάκρυνση SO₂ και NOx από τα καυσαέρια με χαμηλό κόστος και υψηλή απόδοση. Η μέθοδος περιλαμβάνει τις ακόλουθες διαδικασίες: ύγρανση και ψύξη των

καυσαερίων, έγχυση αμμωνίας στο ρεύμα για αντίδραση με SO₂ και NOx **υπό ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων** για σχηματισμό στερεών σωματιδίων και, τέλος, συλλογή και διήθηση παραπροϊόντων.

Σε μια μέθοδο δέσμης ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από υψηλή τάση σε περιοχή κενού και στη συνέχεια εγχέονται σε θάλαμο επεξεργασίας αερίου μέσω ενός λεπτού φύλλου αλουμινίου. Η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται άμεσα για τη **διάσπαση και τον ιονισμό του αερίου** υποβάθρου. Κατά τη διάρκεια του ιονισμού από τη δέσμη, παράγεται μια βροχή ηλεκτρονίων ιονισμού, παράγοντας περαιτέρω έναν μεγάλο όγκο πλάσματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την έναρξη της απομάκρυνσης διαφόρων τύπων ρυπογόνων μορίων, όπως NOx, SOx, και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) [2,3].

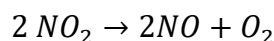
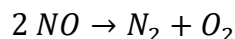
2.5 Απορρόφηση / Προσρόφηση

Τόσο οι διεργασίες απορρόφησης σε υγρή φάση (absorption) όσο και οι διεργασίες προσρόφησης σε στερεά φάση (adsorption) των NOx έχουν μελετηθεί διεξοδικά. Ωστόσο, λόγω της εξαιρετικά χαμηλής διαλυτότητας του NO σε υδατικά διαλύματα, η προ-οξείδωση είναι απαραίτητη για να ξεπεράσει η αναλογία NO₂/NOx το 50% πέρα από την αλκαλική απορρόφηση.

Όσον αφορά τις μεθόδους στερεάς προσρόφησης, έχουν μελετηθεί εκτενώς πορώδη υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι και τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOF). Σύμφωνα με τους προτεινόμενους μηχανισμούς, η αύξηση της οξύτητας ή της αλκαλικότητας της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και η κάλυψή της με οξείδια μετάλλων μπορεί να βελτιώσει δραματικά την απόδοση της προσρόφησης NO. Συνεπώς, η ανάπτυξη μεθόδων τροποποίησης προσροφητικών με υψηλότερη απόδοση και πιο λεπτομερείς μηχανισμοί συμπεριφοράς μεταξύ NOx και προσροφητικών χρειάζεται να μελετηθούν περαιτέρω [4].

2.6 Ηλεκτροχημική μέθοδος

Η τεχνολογία ηλεκτροχημικών-καταλυτικών κυψελών (Electro-chemical Catalytic Cells, ECCs) είναι μια νέα τεχνολογία που επιτρέπει την απομάκρυνση των NOx **χωρίς τη χρήση αναγωγικού μέσου**. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει αντιδράσεις άμεσης αποσύνθεσης του NO και του NO₂.



Το καθαρό υδρογόνο (H₂) χρησιμοποιείται ως αέριο ανόδου και είναι απαραίτητο για τη δημιουργία της διαφοράς στα δυναμικά αναγωγής και οξείδωσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αυτοπαραγόμενη τάση. Το οξυγόνο (O₂) χρησιμοποιείται ως αέριο καθόδου και είναι ένα οξειδωτικό που συμμετέχει στον μηχανισμό αποσύνθεσης των NOx.

Η ηλεκτροχημική τεχνολογία απομάκρυνσης των NOx βρίσκεται στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης και εξακολουθεί να απαιτεί σημαντική βελτιστοποίηση και έρευνα. Ωστόσο, πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο που είναι ιδιαίτερα βιώσιμη για χρήση σε αυτοκίνητα. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι το αναγωγικό δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ECC, ενώ η ικανότητά της να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις NOx είναι επίσης σαφώς πλεονεκτική για τον εμπορικό τομέα. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της είναι και η ικανότητα να απομακρύνει παράλληλα υδρογονάνθρακες, CO₂, και σωματίδια [2,3].

2.7 Μη-θερμικό πλάσμα

Η τεχνική του μη-θερμικού πλάσματος (non-thermal plasma) βασίζεται στη δημιουργία ενεργών ειδών υψηλής ενέργειας (e⁻, O[·], OH[·], O₃) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα οποία προκαλούν οξείδωση ή/και αναγωγή των NOx χωρίς θέρμανση του αερίου.

Ο σχηματισμός πλάσματος γίνεται με **εφαρμογή υψηλής τάσης στο αέριο**. Η **κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνεται** ενώ **το αέριο δεν θερμαίνεται** (εξ

ου και μη-θερμικό πλάσμα). Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται δραστικές ρίζες και οξειδωτικά τα οποία οξειδώνουν ή ανάγουν τα NO_x μετατρέποντας τα σε ανώτερα οξείδια ή σε ενώσεις που μπορούν να απομακρυνθούν με επακόλουθη απορρόφηση (π.χ. wet scrubbing) ή καταλυτική διεργασία. Η **λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και η μη χρησιμοποίηση καταλύτη** αποτελούν τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής. Ωστόσο το υψηλό ενεργειακό κόστος και η παραγωγή δευτερογενών ρύπων είναι η αιτία για την περιορισμένη προς το παρόν βιομηχανική εφαρμογή της [2,5].

Βιβλιογραφία

- [1] SUN, Yongxia; ZWOLIŃSKA, Ewa; CHMIELEWSKI, Andrzej G. Abatement technologies for high concentrations of NO_x and SO₂ removal from exhaust gases: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46.2: 119-142.
- [2] ROY, Sounak; HEGDE, M. S.; MADRAS, Giridhar. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, 2009, 86.11: 2283-2297.
- [3] GHOLAMI, Fatemeh, et al. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136712.
- [4] SKALSKA, Kinga; MILLER, Jacek S.; LEDAKOWICZ, Stanislaw. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the Total Environment*, 2010, 408.19: 3976-3989.
- [5] ZHU, Zihan; XU, Bin. Purification technologies for NO_x removal from flue gas: a review. *Separations*, 2022, 9.10: 307.
- [6] KANG, Myung Soo, et al. Simultaneous removal of gaseous NO_x and SO₂ by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122601.

3. Βασική Θεωρία HEM

Οι ερευνητές στο πεδίο των μεταλλικών κραμάτων πίστευαν επί μακρόν ότι η προσθήκη πολλαπλών στοιχείων στα κράματα οδηγεί στον σχηματισμό ενδιάμεσων φάσεων με πολύπλοκη δομή, γεγονός που όχι μόνο καθιστά το υλικό εύθραυστο, αλλά αυξάνει επίσης τη δυσκολία παρασκευής και ανάλυσής του. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι οι **υψηλές τιμές εντροπίας ανάμειξης στα κράματα πολλαπλών κύριων στοιχείων τους επιτρέπουν να παρουσιάζουν θερμοδυναμική σταθερότητα** υπό τη μορφή ενός **ενιαίου στερεού διαλύματος** [3].

Η έννοια των πολυσυστατικών κραμάτων και των HEM εμφανίστηκε το 2004 [1,2]. Οι Cantor et al. εξερεύνησαν κράματα με πολλαπλά πρωτεύοντα στοιχεία σε περίπου ισοδύναμες αναλογίες [10]. Οι Yeh et al. επινόησαν τον όρο «Κράματα Υψηλής Εντροπίας» για να περιγράψει υλικά που χαρακτηρίζονται από υψηλή εντροπία ανάμειξης, υποδηλώνοντας ότι οι κύριες συνθέσεις στοιχείων θα μπορούσαν να κυμαίνονται από 5 έως 35% [11]. Έκτοτε, η συζήτηση σχετικά με τους ορισμούς των HEM έχει επεκταθεί, με τους ερευνητές να σκιαγραφούν **δύο κύρια κριτήρια** που σχετίζονται με τη **σύνθεση** και την **εντροπία ανάμειξης**.

Όσον αφορά τη σύνθεση, τα HEM ορίζονται ως υλικά που **ενσωματώνουν πέντε ή περισσότερα κύρια στοιχεία, το καθένα σε ποσότητες μεταξύ 5 και 35%**. Αυτά τα υλικά δεν έχουν κυρίαρχο βασικό στοιχείο και δεν απαιτούν ισοδύναμες ατομικές αναλογίες, επιτρέποντας την συμπερίληψη διαφόρων ιχνοστοιχείων. Από θερμοδυναμικής άποψης, η εντροπία χρησιμεύει ως μια θεμελιώδης μεταβλητή κατάστασης που περιγράφει το επίπεδο αταξίας εντός του συστήματος. Σύμφωνα με τη στατιστική αρχή του Boltzmann, η εντροπία δίνεται από τον τύπο

$$S = k_B \ln W$$

όπου S δηλώνει τη συνολική εντροπία του συστήματος, k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, και W υποδεικνύει τον συνολικό αριθμό μικροκαταστάσεων. Συνήθως, η συνολική εντροπία ενός συστήματος περιλαμβάνει ηλεκτρονική εντροπία, μαγνητική εντροπία, δονητική εντροπία και διαμορφωτική εντροπία. Σε ένα στερεό διάλυμα, η **διαμορφωτική εντροπία επηρεάζει κυρίως τη συνολική εντροπία του**

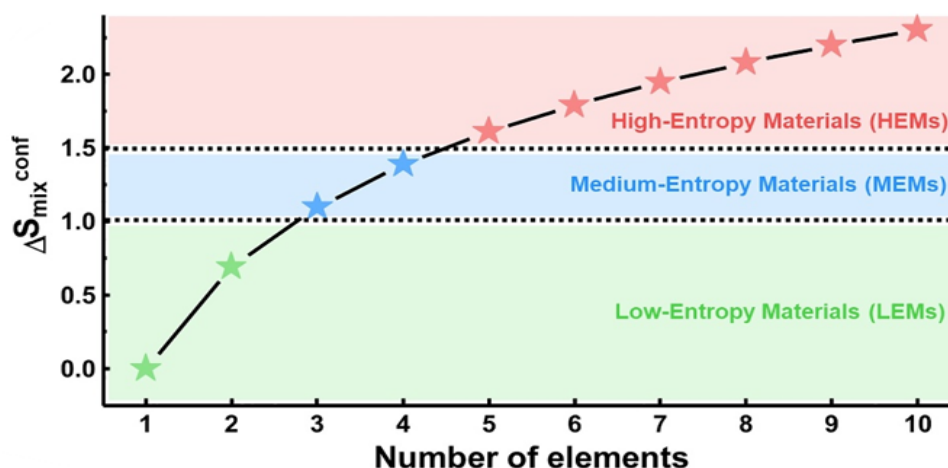
συστήματος [4]. Ως εκ τούτου, η διαμορφωτική εντροπία (configurational entropy) χρησιμοποιείται ευρέως για να χαρακτηρίσει την εντροπία ανάμιξης τέτοιων συστημάτων. Στη στατιστική θερμοδυναμική, η διαμορφωτική εντροπία μπορεί να εκφραστεί ως

$$\Delta S_{conf} = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots + x_n \ln x_n] = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

όπου ΔS_{conf} αντιπροσωπεύει την διαμορφωτική εντροπία, R είναι η σταθερά αερίου, x_i συμβολίζει το κλάσμα mol του i -στοιχείου, και n υποδεικνύει τον αριθμό των στοιχείων. Από αυτόν τον ορισμό, **το ΔS_{conf} φτάνει στο μέγιστο όταν η στοιχειακή σύνθεση σε ένα μονοφασικό στερεό διάλυμα είναι ομοιόμορφη.** Για ένα τέτοιο διάλυμα με ίσες αναλογίες στοιχείων, η μέγιστη εντροπία διάταξης μπορεί να δοθεί από

$$\Delta S_{mix} = R \ln (n)$$

όπου n αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κύριων στοιχείων.



Σχήμα 3.1. Εντροπίες ανάμειξης για κράματα με ισοστοχειακές συνθέσεις

Χρησιμοποιώντας τον παρασχεθέντα τύπο, η διαμορφωτική εντροπία για μια σειρά HEMs με ίσες μοριακές αναλογίες μπορεί να προσδιοριστεί. **Όταν $n \geq 5$, η διαμορφωτική εντροπία ξεπερνά το $1,5 R$, και έτσι τα υλικά με διαμορφωτική εντροπία μεγαλύτερη από $1,5 R$ ταξινομούνται ως HEMs (Σχήμα 3.1) [4,5,6].**

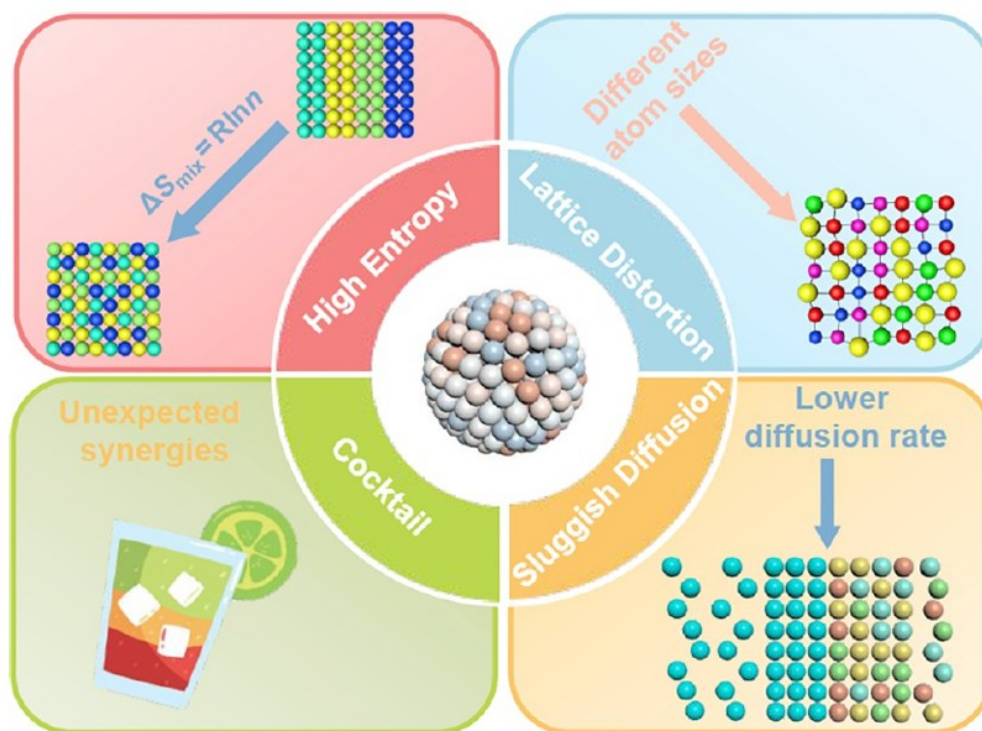
Το 2015, η έννοια της υψηλής εντροπίας εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε οξείδια πολλαπλών συστατικών, σηματοδοτώντας την αρχή της ανάπτυξης κεραμικών υψηλής εντροπίας (HECs) Η διαμορφωτική εντροπία των κεραμικών υλικών μπορεί γενικά να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\Delta S_{conf} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right)_{\text{κατιονική θέση}} + \left(\sum_{j=1}^m x_j \ln x_j \right)_{\text{ανιονική θέση}} \right]$$

όπου τα x_i και x_j υποδηλώνουν τα μοριακά κλάσματα στοιχείων που καταλαμβάνουν τις θέσεις κατιόντων και ανιόντων, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτα, ο ορισμός της διαμορφωτικής εντροπίας για τα HEC είναι ανάλογος με αυτόν για τα συστήματα HEA. Επιπλέον, η μέγιστη ΔS_{conf} επιτυγχάνεται όταν όλα τα συστατικά στοιχεία βρίσκονται σε ισοατομικές αναλογίες [9].

3.1 Τα 4 βασικά φαινόμενα

Η πολυ-στοιχειακή φύση των HEA (κραμάτων υψηλής εντροπίας) επιφέρει διάφορα φαινόμενα που είναι λιγότερο εμφανή στα συμβατικά κράματα. Μεταξύ αυτών, τέσσερα βασικά φαινόμενα —**το φαινόμενο της υψηλής εντροπίας, το φαινόμενο της έντονης παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος, το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης και το φαινόμενο «κοκτέιλ»**— βελτιστοποιούν τις ιδιότητες του υλικού μέσω αλληλεπιδράσεων σε πολλαπλές κλίμακες. Αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά ενισχύουν την καταλυτική απόδοση, προσδίδοντας στα HEA πρωτόγνωρα πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών κραμάτων [6,7].



Σχήμα 3.2 Τα 4 βασικά φαινόμενα που διέπουν τα HEM

3.1.1 Το φαινόμενο υψηλής εντροπίας (high entropy effect)

Τα HEMs είναι γνωστά για τη χαμηλή ελεύθερη ενέργεια Gibbs ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$) όπου μια σημαντική αύξηση στο ΔS_{mix} μειώνει σημαντικά την ΔG_{mix} η οποία είναι καθοριστική για τη σταθερότητα φάσης του συστήματος. Μία ανεβασμένη ΔS_{mix} προάγει έναν υψηλότερο βαθμό ατομικής αταξίας και επιτρέπει τη βέλτιστη τυχαία κατανομή των ατόμων εντός του πλέγματος. Αυτή η υψηλή εντροπία ανάμειξης στα HEMs υποστηρίζει έτσι τη σταθεροποίηση ενός **μονοφασικού στερεού διαλύματος** αντί να οδηγεί στον σχηματισμό διαμεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον, αυτό το φαινόμενο βοηθά στην ελαχιστοποίηση του διαχωρισμού φάσεων λόγω της εκτεταμένης αμοιβαίας διαλυτότητας των εμπλεκόμενων στοιχείων, η οποία σταθεροποιεί τη φάση των HEMs. Μια τέτοια σταθεροποίηση, που οφείλεται στο φαινόμενο υψηλής εντροπίας, είναι πλεονεκτική για τη διατήρηση της ακεραιότητας των καταλυτών HEMs υπό σκληρές συνθήκες, όπως υψηλή θερμοκρασία, εξαιρετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα και υψηλά ηλεκτροχημικά δυναμικά [6,7,8].

3.1.2 Η παραμόρφωση πλέγματος (lattice distortion effect)

Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος στα HEMs είναι κυρίως συνέπεια **των ποικίλων ατομικών μεγεθών των συστατικών στοιχείων τους**. Αυτή η παραμόρφωση, η οποία συμβαίνει σε ατομικό επίπεδο, **μεταβάλλει ριζικά τις θεμελιώδεις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών**. Επιπλέον, η προκύπτουσα παραμόρφωση του πλέγματος εμποδίζει την κίνηση της μετατόπισης και έτσι ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες. Η παρουσία ποικίλων στοιχείων και η ασύμμετρη φύση της δομής του πλέγματος επηρεάζουν σημαντικά το περιβάλλον ατομικού συντονισμού στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας σε θερμοδυναμικές καταστάσεις μη ισορροπίας. Τέτοιες συνθήκες μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά καταλυτικών ενεργών ειδών και να προσαρμόσουν τις ηλεκτρονικές κατανομές, μειώνοντας τα ενεργειακά φράγματα που σχετίζονται με διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις. Κατά συνέπεια, το φαινόμενο παραμόρφωσης του πλέγματος στα HEMs παίζει κρίσιμο ρόλο στη βελτιστοποίηση του περιβάλλοντος συντονισμού σε πολλαπλές καταλυτικές θέσεις και στις ενέργειες προσρόφησης βασικών ενδιάμεσων [6,7,8] .

3.1.3 Το φαινόμενο της αργής διάχυσης (sluggish diffusion effect)

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών ατομικών ειδών και η ανωμαλία των ατομικών διατάξεων στα HEM μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ατομική διάχυση. Το φαινόμενο της αργής διάχυσης οφείλεται κυρίως στις ανισότητες στη δυναμική ενέργεια και στους ρυθμούς διάχυσης μεταξύ των διακριτών στοιχείων που υπάρχουν στα HEM. Σε αντίθεση με τα παραδοσιακά δυαδικά ή τριαδικά κράματα, **κάθε κενό εντός του πλέγματος των HEM περιβάλλεται από ένα ποικίλο σύνολο ατόμων, το οποίο εμποδίζει τις συντονισμένες διαδικασίες διάχυσης**. Όταν ένα άτομο μεταναστεύει σε μια θέση κενού με κατάσταση χαμηλής ενέργειας, κατά προτίμηση παραμένει σε αυτήν την ενεργειακά ευνοϊκή θέση. Αντίθετα, εάν μετακινηθεί σε μια θέση υψηλότερης ενέργειας, θα προσπαθήσει να επιστρέψει στην αρχική του, χαμηλότερης ενέργειας θέση. Η δυναμική ενέργεια του πλέγματος ποικίλλει σημαντικά σε διαφορετικές τοποθεσίες, με αποτέλεσμα **υψηλότερες**

ενέργειες ενεργοποίησης διάχυσης, οι οποίες με τη σειρά τους επιβραδύνουν τόσο την κινητική διάχυσης όσο και τους ρυθμούς μετάβασης φάσης. Επιπλέον, η ανακατασκευή φάσης και η ανάπτυξη των κόκκων απαιτούν την ταυτόχρονη διάχυση και ανακατανομή όλων των συστατικών ατόμων. Η διαρκής καταλυτική απόδοση των HEMs αποδίδεται επομένως σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο της αργής διάχυσης, το οποίο αποτελεσματικά μετριάξει τους μετασχηματισμούς φάσης και περιορίζει τους ρυθμούς ανάπτυξης των κόκκων [6,7,8].

3.1.4 Το φαινόμενο «κοκτέιλ»

Το φαινόμενο κοκτέιλ περιγράφει ένα ξεχωριστό **συνεργιστικό φαινόμενο** που προκύπτει από τις **περίπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυσυστατικών στοιχείων των HEM**. Αυτό θα μπορούσε να επηρεάσει τις ιδιότητες των HEM σε ένα εύρος κλίμακας, από μακροσκοπικά έως ατομικά επίπεδα. Αυτό εκδηλώνεται στα μεμονωμένα χαρακτηριστικά κάθε στοιχείου εντός των HEM, όπως η θερμοδυναμική τους σταθερότητα, οι αντιστάσεις στη διάβρωση και η αντίσταση στην οξείδωση. Σε κάποιο βαθμό, αυτό το φαινόμενο μπορεί να προσδώσει μοναδικές ιδιότητες που δεν είναι εγγενείς σε κανένα μεμονωμένο συστατικό στοιχείο. Οι καταλυτικές ιδιότητες των HEM διαμορφώνονται έτσι όχι μόνο από τα μέσα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων στοιχείων, αλλά και από την αλληλεπίδραση του φαινομένου υψηλής εντροπίας, του φαινομένου παραμόρφωσης του πλέγματος και του φαινομένου αργής διάχυσης [7,8].

Βιβλιογραφία

- [1] WANG, Bing, et al. Understanding the enhanced catalytic activity of high entropy alloys: from theory to experiment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9.35: 19410-19438.
- [2] SUN, Liang, et al. High-entropy alloys in catalysis: progress, challenges, and prospects. *ACS Materials Au*, 2024, 4.6: 547-556.
- [3] ZHU, Zeqi, et al. Advanced development of high-entropy alloys in catalytic applications. *Small Methods*, 2026, 10.2: 2500411.

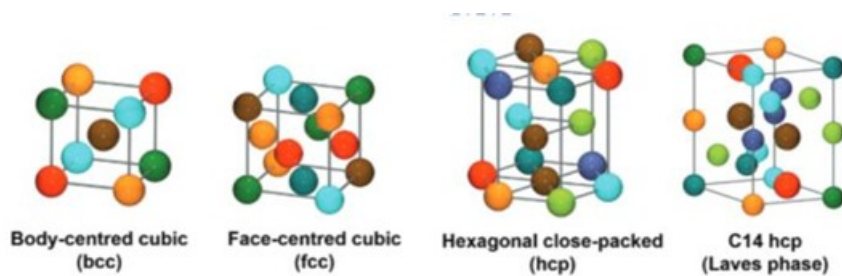
- [4] DENG, Chang, et al. High entropy materials for catalysis: a critical review of fundamental concepts and applications. *Nano Energy*, 2024, 120: 109153.
- [5] SUN, Yifan; DAI, Sheng. High-entropy materials for catalysis: A new frontier. *Science Advances*, 2021, 7.20: eabg1600.
- [6] GEORGE, Easo P.; RAABE, Dierk; RITCHIE, Robert O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4.8: 515-534.
- [7] XIN, Yue, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catalysis*, 2020, 10.19: 11280-11306.
- [8] KATTIYAR, Nirmal Kumar, et al. A perspective on the catalysis using the high entropy alloys. *Nano Energy*, 2021, 88: 106261.
- [9] LEE, Jiwoo, et al. Transition Metal-Based High-Entropy Materials for Catalysis. *MetalMat*, 2025, 2.1: e31.
- [10] CANTOR, Brain, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213-218.
- [11] YEH, Jien-Wei; YEH, An-Chou; HSU, Wei-Lin. High-entropy alloys. In: *Physical Metallurgy*. Elsevier, 2026. p. 2205-2250.

4. Ταξινόμηση των Υλικών Υψηλής Εντροπίας

Για τον αποτελεσματικό έλεγχο των καθοριστικών θερμοδυναμικών ή κινητικών παραμέτρων και τη δημιουργία υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs) με **μία μόνο φάση στερεού διαλύματος και ομοιογενή κατανομή των στοιχείων**, διατίθενται διάφορες φυσικές και χημικές μέθοδοι παραγωγής. Η μέθοδος σύνθεσης και οι συνθήκες διεξαγωγής της διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους, της δομής των φάσεων και της κατανομής της σύστασης των νανοϋλικών υψηλής εντροπίας [1]. Τα υλικά HEM είναι υλικά στα οποία η διαδικασία σταθεροποίησης της φάσης καθορίζεται από την υψηλή εντροπία διαμόρφωσης (configurational entropy). Στην περίπτωση διαμεταλλικών ενώσεων και μικροδομών πολλαπλών φάσεων, **ένα άτακτο στερεό διάλυμα με κρυσταλλική δομή μίας φάσης σταθεροποιείται όταν η εντροπία ανάμιξης είναι υψηλή** [2]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, μια ολοκληρωμένη ταξινόμηση των HEM βασίζεται στον σχεδιασμό της σύστασής τους και στις αρχές της μηχανικής εντροπίας.

4.1 Κράματα

Στην κατηγορία των υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs), τα κράματα υψηλής εντροπίας (HEAs) αποτελούν την πρώτη κατηγορία υλικών που ανακαλύφθηκε. Εκτενείς μελέτες σχετικά με τα HEAs κατά την τελευταία εικοσαετία, από την ανάπτυξή τους το 2004, έχουν αποφέρει αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένης της αυξημένης σκληρότητας και αντοχής σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά. Η θεωρία της μηχανικής εντροπίας (entropy engineering) εισήχθη αρχικά μέσω της μελέτης της σταθερότητας διαφόρων μεταλλικών φάσεων. Τα HEAs CuCoNiCrAlFe και CuCoNiCrAlFeMoTiVZr ανακαλύφθηκαν συνδυάζοντας πολλά (πέντε ή περισσότερα) στοιχεία σε ισοατομική ή σχεδόν ισοατομική αναλογία, σχηματίζοντας ένα ενιαίο στερεό διάλυμα [3]. Σύμφωνα με τους ερευνητές, **καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στοιχείων του κράματος, αυξάνεται και η εντροπική συνεισφορά, υπερβαίνοντας την ενθαλπική συνεισφορά και σταθεροποιώντας το στερεό διάλυμα** [3], το οποίο μπορεί να έχει κρυσταλλική δομή κυβική ενδοκεντρωμένη (BCC), κυβική ολοεδρικά κεντρωμένη (FCC), εξαγωνική πυκνότητας συσσώρευσης (HCP) ή ορθορομβική (ORTH).



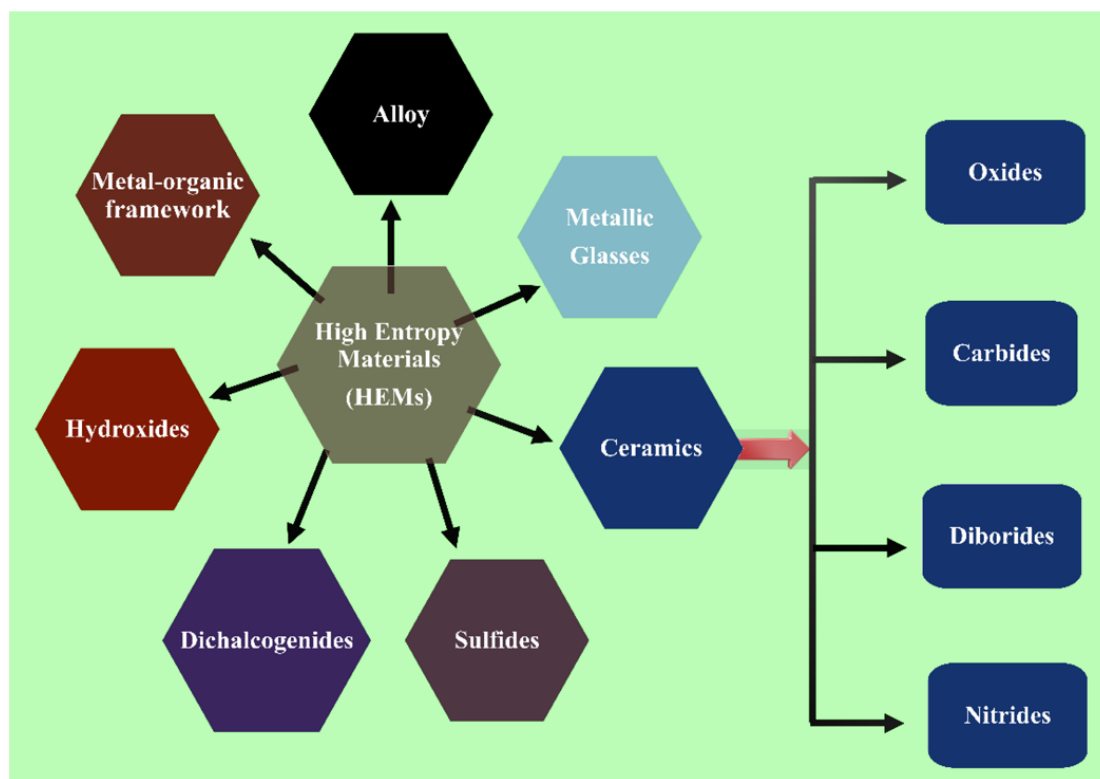
Σχήμα 4.1 Κρυσταλλικές δομές HEA

Είτε τα συστατικά τους είναι παρεμφερή είτε εντελώς διακριτά, τα HEAs μπορούν να παρουσιάσουν μια ποικιλία πρωτότυπων φαινομένων και χαρακτηριστικών. Τα συμβατικά κράματα αποτελούνται από ένα ή πολύ λίγα συστατικά, με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων στοιχείων κραμάτωσης για την επίτευξη βελτιωμένων ιδιοτήτων, όπως ο σίδηρος στους χάλυβες ή το νικέλιο στα υπερκράματα [4]. Αντιθέτως, τα κράματα υψηλής εντροπίας (HEAs) όπως τα FeMnNiCoCr, VNbMoTaW, NbCrMoTaTiZr, TaNbHfZrTiMo, YGdTbDyLu και GdTbDbTmLu παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες, όπως υψηλή θερμική και φασική σταθερότητα, υψηλή σκληρότητα, υψηλή αντοχή, καθώς και εξαιρετική ανθεκτικότητα στη φθορά, τη διάβρωση και την κόπωση, χάρη στην πολύπλοκη και τυχαία διάταξη πολυάριθμων συστατικών και τη μοναδική χημική αλληλεπίδραση σε ατομικό επίπεδο.

4.2 Μεταλλικοί Ύαλοι

Τα κράματα με βάση το μέταλλο χαρακτηρίζονται ως μεταλλικά υαλώδη υλικά (metallic glasses) όταν ψύχονται ταχέως από την υγρή κατάσταση, διατηρώντας παράλληλα μια άμορφη δομή υγρού [5]. Η δημιουργία μεταλλικών υαλωδών υλικών υψηλής εντροπίας (High-entropy metallic glasses, HEMGs) προσφέρει διάφορες δυνατότητες σε αυτό το πλαίσιο. Έχει διαπιστωθεί ότι τα HEMGs μπορούν να παρουσιάσουν πλεονεκτήματα χάρη στη δομή τους, η οποία χαρακτηρίζεται από αταξία μεγάλης εμβέλειας και υψηλή πυκνότητα ακόρεστου ατομικού συντονισμού. Αν και τα HEMGs παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές για τη βελτίωση των ατομικών διατάξεων και της καταλυτικής απόδοσης, ο στόχος του ελέγχου των λειτουργικών ατόμων και της εξισορρόπησης των συνεργιστικών τους επιδράσεων, με σκοπό την

επίτευξη ανώτερων λειτουργικών χαρακτηριστικών, παραμένει μια ερευνητική πρόκληση [6].



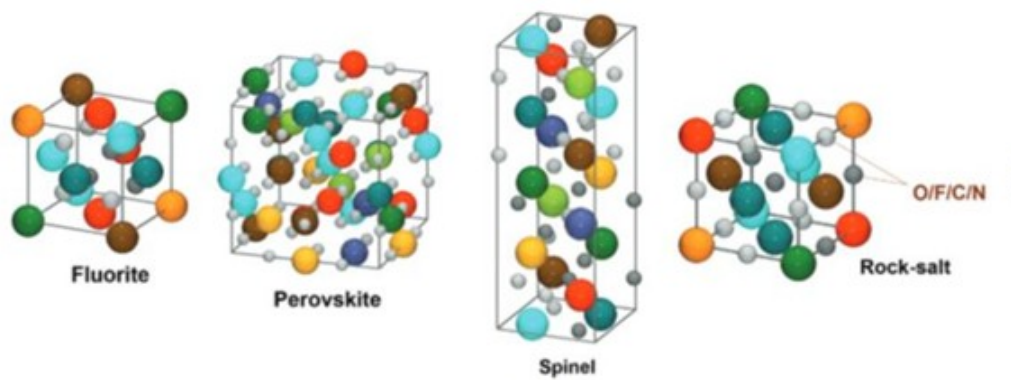
Σχήμα 4.2 Ταξινόμηση των HEM

4.3 Κεραμικά Υλικά

Η έννοια των ενώσεων υψηλής εντροπίας, ένα σχετικά νέο αντικείμενο μελέτης, αναπτύχθηκε πολύ πριν καθοριστεί η ονομασία τους. Το νιτρίδιο υψηλής εντροπίας δημιουργήθηκε το 2004, μετά την περιγραφή των κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEAs), ενώ η οικογένεια υλικών HEC αναφέρθηκε για πρώτη φορά ως οξείδια κραμάτων υψηλής εντροπίας το 2015 [17]. Σήμερα, υπάρχουν οικογένειες ενώσεων υψηλής εντροπίας, όπως νιτρίδια, καρβίδια, οξείδια και βορίδια. Πιο πρόσφατα, έχουν επίσης εντοπιστεί πυριτίδια, βοροκαρβίδια και οξυαλογονίδια υψηλής εντροπίας [7]. Τα στερεά διαλύματα παρεμβολής (interstitial solid solutions) που περιλαμβάνουν τέσσερα ή περισσότερα μεταλλικά είδη δίνουν τη θέση τους σε κεραμικά υψηλής εντροπίας (HE), τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα μηχανικά και

φυσικά χαρακτηριστικά λόγω της σταθεροποίησης μέσω εντροπίας. Παρατηρείται αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα κεραμικά HE, καθώς υπερέχουν των δυαδικών κεραμικών ως προς τη σκληρότητα, την αντοχή στη διάβρωση, την ανθεκτικότητα στη θραύση και τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [8].

Η ομάδα Rost ανέπτυξε τα HEO το 2015, επιτυγχάνοντας την ανάμειξη τουλάχιστον πέντε στοιχείων σε ένα ενιαίο πλέγμα οξειδίου [3]. Με βάση τη γενική ιδέα των HEM, τα HEO αποτελούν μια κατηγορία των HEC καθώς και ένα ξεχωριστό πεδίο έρευνας. Στο πλαίσιο αυτό, μια νέα κατηγορία μεταλλικών οξειδίων, γνωστή ως οξείδια μετάλλων πολλαπλών συστατικών (multicomponent metal oxides) —ή αλλιώς οξείδια υψηλής εντροπίας (HEOs)— έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών. Λόγω του φαινομένου της υψηλής εντροπίας διαμόρφωσης (configurational entropy), τα HEO —τα οποία αποτελούν απλά στερεά διαλύματα με τουλάχιστον πέντε κύρια άτομα μετάλλων σε ίσες ή σχεδόν ίσες ατομικές αναλογίες— κρυσταλλώνονται κατά κύριο λόγο σε μονοφασικές κρυσταλλικές δομές, όπως περοβσκίτης, σπινέλιος, δομή αλίτη (rock-salt) ή φθορίτης (Σχήμα 4.3), αντί να σχηματίζουν πολλαπλές διαμεταλλικές φάσεις.



Σχήμα 4.3 Κρυσταλλικές δομές των HEO

Υπάρχει ποικιλία τεχνικών για την παραγωγή νανοσωματιδίων HEO, συμπεριλαμβανομένων της πυρόλυσης με ψεκασμό, της συγκαθίζησης, της υδροθερμικής μεθόδου, της μεθόδου αυτό-καύσης sol-gel, της υγρής χημικής μεθόδου, της αφαίρεσης υλικού με παλμικό λέιζερ (pulse-laser ablation) και της

μηχανικής άλεσης. Η ευκολότερη και πιο αποτελεσματική τεχνική για τη σύνθεση σε μεγάλη κλίμακα είναι η αυτό-καύση sol-gel [9].

Η έννοια της υψηλής εντροπίας επεκτείνεται σε διάφορα υλικά καθώς προχωρά η έρευνα. Πρόσφατες ερευνητικές δημοσιεύσεις έχουν εστιάσει στα **καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης υψηλής εντροπίας** (HETMCs) ως τύπο προηγμένου κεραμικού υλικού. Συνήθως, τα HETMCs αποτελούνται από το στοιχείο C και πέντε ή περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης, με το στοιχείο C να καταλαμβάνει τη θέση του ανιόντος και τα μεταλλικά συστατικά να μοιράζονται τη θέση του κατιόντος. Παρόμοια με τα εντυπωσιακά χαρακτηριστικά των κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEAs), τα HETMCs παρουσιάζουν επίσης παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, αργή κινητική, φαινόμενα υψηλής εντροπίας και συνεργιστικά αποτελέσματα [3]. Λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών τήξης τους, τα καρβίδια αποτελούν έναν ακόμη μοναδικό τύπο κεραμικών εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών, τα οποία ενδέχεται να βρουν εφαρμογή στην θερμοκατάλυση.

Τα **νιτρίδια υψηλής εντροπίας** θεωρούνται μια πλατφόρμα καταλυτών επόμενης γενιάς, καθώς συνδυάζουν τα εγγενή πλεονεκτήματα των νιτρίδιων μετάλλων μετάπτωσης —καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα και ισχυρό δεσμό μετάλλου-αζώτου— με την ευελιξία ως προς τη σύσταση που χαρακτηρίζει τα υλικά υψηλής εντροπίας. Αν και η έρευνα βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες, τα νιτρίδια υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν σημαντικές προοπτικές στους τομείς της ηλεκτροκατάλυσης, της θερμικής κατάλυσης και της περιβαλλοντικής αποκατάστασης, χάρη στη δυνατότητα ρύθμισης της χημείας της επιφάνειάς τους, την ανθεκτικότητά τους και την ικανότητά τους να φιλοξενούν ένα ευρύ φάσμα ενεργών θέσεων [18].

4.4 Σουλφίδια

Τα σουλφίδια υψηλής εντροπίας αποτελούν μια ευέλικτη και ταχέως αναπτυσσόμενη κατηγορία καταλυτικών υλικών. Τα βασικά τους πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν τη συνθετική ευελιξία, τη δυνατότητα ρύθμισης της ηλεκτρονικής δομής, την αφθονία ενεργών θέσεων και την καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθιστώντας τα ελκυστικά για την παραγωγή υδρογόνου, την ηλεκτροκατάλυση του οξυγόνου, την αναγωγή του

CO₂, τη φωτοκατάλυση και την περιβαλλοντική αποκατάσταση. Παρά τις προκλήσεις που εξακολουθούν να υφίστανται όσον αφορά τη σύνθεση, την κατανόηση των μηχανισμών και τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα, οι εξελίξεις στον υπολογιστικό σχεδιασμό και στον χαρακτηρισμό *in situ* αναμένεται να επιταχύνουν την ανάπτυξή τους προς την κατεύθυνση πρακτικών καταλυτικών τεχνολογιών [18].

4.5 Διχαλκογενίδια

Μια κατηγορία στρωματομένων ενώσεων, γνωστές ως διχαλκογενίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMDCs), φέρει τον γενικό χημικό τύπο MX₂, όπου το M αντιπροσωπεύει μέταλλα μετάπτωσης (όπως τα Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta και Cr) και το X αντιπροσωπεύει στοιχεία της ομάδας των χαλκογόνων (S, Se και Te). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς εντός του επιπέδου και ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των στρωμάτων, επιτρέποντας τη δημιουργία σταθερών δισδιάστατων (2D) δομών [10]. Η εισαγωγή των TMDCs υψηλής εντροπίας έχει ανοίξει νέες προοπτικές για τον σχεδιασμό δισδιάστατων υλικών. Πρόσφατη πρωτοποριακή έρευνα κατέδειξε ότι η ενσωμάτωση πέντε ή περισσότερων μετάλλων μετάπτωσης στη δομή των TMDCs μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό σταθερών δισδιάστατων φάσεων υψηλής εντροπίας.

4.6 Υδροξείδια

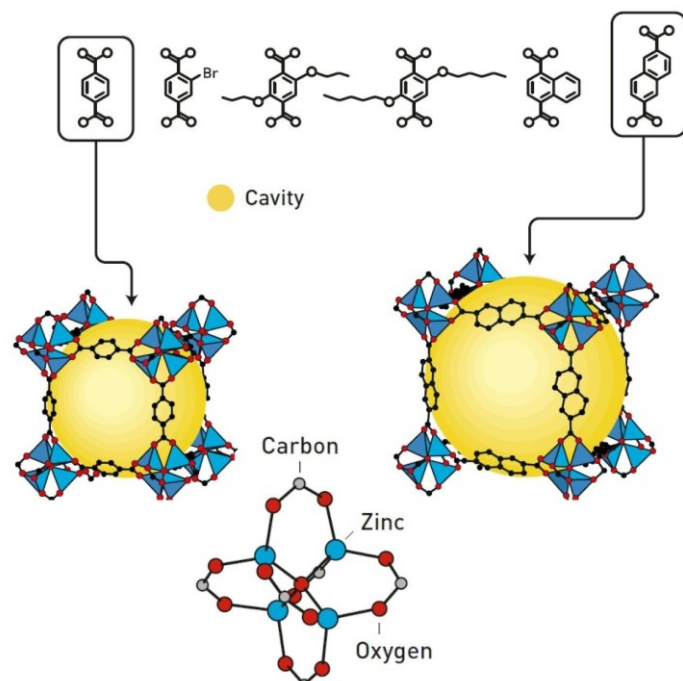
Τα πολυστρωματικά διπλά υδροξείδια υψηλής εντροπίας (High-entropy Layered Double Hydroxides, HE-LDH) θεωρούνται η πλέον υποσχόμενη λύση για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (OER) με βάση ευγενή μέταλλα μετάπτωσης [11]. Τα HE-LDH, ένας **τύπος ιοντικού ελασματοειδούς υλικού, αποτελούνται από θετικά φορτισμένες στοιβάδες τύπου βρουκίτη, οι οποίες διαθέτουν υψηλή ικανότητα παρεμβολής ανιόντων και μορίων διαλυτοποίησης**. Πρόσφατες εξελίξεις καταδεικνύουν τη δυνατότητα ρύθμισης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω του ελέγχου της σύστασης. Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση πέντε μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) σε δομές LDH έχει

οδηγήσει σε εξαιρετική απόδοση στην αντίδραση OER. Τα συνεργιστικά φαινόμενα μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων δημιουργούν άφθονα ενεργά κέντρα και βελτιστοποιούν τις ηλεκτρονικές δομές, συμβάλλοντας σε καλύτερη καταλυτική απόδοση.

Τα HE-LDH έχουν παρουσιάσει προοπτικές σε εφαρμογές διάσπασης του νερού (water splitting) με υψηλές πυκνότητες ρεύματος, σε μεμβράνες εκλεκτικού διαχωρισμού αερίων [12], σε διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας και σε συστήματα περιβαλλοντικής αποκατάστασης/δέσμευσης άνθρακα.

4.7 Μεταλλοργανικά Πλαίσια (MOFs)

Τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια υψηλής εντροπίας (High-entropy Metal Organic Frameworks, HE-MOFs) αντιπροσωπεύουν μια σημαντική εξέλιξη σε σχέση με το θεμελιώδες έργο των Yaghi και Li στα τέλη της δεκαετίας του 1990.



T

Σχήμα 4.4 Σχηματικά η δομή των MOFs όπου απεικονίζονται τα μεταλλο-ιόντα να συνδέονται μεταξύ τους με οργανικούς υποκαταστάτες.

α MOFs είναι υλικά με υψηλό πορώδες ($\sim 0,13 \text{ g/cm}^3$), μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$), τεράστιους όγκους πόρων και σαφώς καθορισμένες κατανομές μεγέθους πόρων, χαρακτηριστικά που προσδιορίζουν αυτά τα πολύ ελαφριά υλικά.

Η σημαντική αυτή κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών που είναι γνωστά ως μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOF) **αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα ή/και συσσωματώματα και οργανικούς υποκαταστάτες (Σχήμα 4.4)**. Στις αξιοσημείωτες ιδιότητές τους περιλαμβάνονται η μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι κανονικές και ελεγχόμενες δομές πόρων, καθώς και η ποικιλία χημικών συνθέσεων και λειτουργικοτήτων. Πρόσφατες εξελίξεις δείχνουν ότι η ενσωμάτωση πέντε ή περισσότερων μεταλλικών κέντρων δημιουργεί πλέγματα με υψηλή εντροπία διαμόρφωσης, οδηγώντας σε ενισχυμένη σταθερότητα και απόδοση.

Τα MOF (Μεταλλο-οργανικά Πλαίσια) σταθεροποιημένα μέσω εντροπίας έχουν επιδείξει εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα σε διεργασίες έκλυσης οξυγόνου. Η ενσωμάτωση διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) σε ακριβείς αναλογίες επέτρεψε τον καλύτερο έλεγχο της τοπολογίας του πλαισίου και του σχεδιασμού των πόρων. Η σύνθεση αυτών των υλικών έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο, με μεθόδους που κυμαίνονται από τη χρήση συνθηκών περιβάλλοντος έως τη συναρμολόγηση με τη βοήθεια υπερήχων [14], **επιτρέποντας τον ακριβή έλεγχο της δομής και της σύστασης**. Τα HE-MOF υπερέχουν έναντι των συμβατικών MOF σε εφαρμογές ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού. Πρόσφατες πρωτοποριακές έρευνες αποκάλυψαν ότι ο ορθολογικός σχεδιασμός συνδυασμών μεταλλικών κόμβων μπορεί να επιτύχει εξαιρετικά υψηλή ικανότητα δέσμευσης CO₂. Το βασικό πλεονέκτημα είναι η ενσωμάτωση πολλαπλών μεταλλικών κέντρων, γεγονός που όχι μόνο αυξάνει τη σταθερότητα μέσω φαινομένων εντροπίας, αλλά δημιουργεί επίσης συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας σε βελτιωμένες λειτουργικές ιδιότητες, όπως η εκλεκτικότητα προσρόφησης αερίων και η καταλυτική δραστηριότητα [15]. Τα υλικά αυτά **επιδεικνύουν εξαιρετική σταθερότητα υπό ακραίες συνθήκες**, διατηρώντας παράλληλα τη δομική τους ακεραιότητα και την απόδοσή τους, ξεπερνώντας έτσι σημαντικά μειονεκτήματα των συμβατικών MOF [16]. Ο συνδυασμός της σταθεροποίησης μέσω εντροπίας και του ακριβούς ελέγχου των

αναλογιών των μετάλλων επιτρέπει μια πρωτοφανή δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων του πλαισίου και των παραμέτρων απόδοσης.

Βιβλιογραφία

- [1] GONÇALVES, Josué M.; RUIZ-MONTOYA, José G. Emerging high-entropy coordination compounds and their derivatives for energy application. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11.39: 20872-20885.
- [2] SENKOV, O. N., et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509.20: 6043-6048.
- [3] YEH, J.-W., et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6.5: 299-303.
- [4] YAO, Penghui, et al. Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 522.
- [5] TAKEUCHI, Akira, et al. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams. *JOM*, 2014, 66.10: 1984-1992.
- [6] SEN, Sandipan, et al. 'Anti-sluggish' Ti diffusion in HCP high-entropy alloys: chemical complexity vs. lattice distortions. *Scripta Materialia*, 2023, 224: 115117.
- [7] FELTRIN, Ana C., et al. Review of novel high-entropy protective materials: wear, irradiation, and erosion resistance properties. *Entropy*, 2022, 25.1: 73.
- [8] MOSKOVSKIKH, Dmitry, et al. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics. *Scientific Reports*, 2020, 10.1: 19874.
- [9] LU, Z. P., et al. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics*, 2015, 66: 67-76.

- [10] WANG, Qing Hua, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7.11: 699-712.
- [11] WANG, Jing, et al. Recent progress on transition metal based layered double hydroxides tailored for oxygen electrode reactions. *Catalysts*, 2021, 11.11: 1394.
- [12] CERÓN, Maira R., et al. Surpassing the conventional limitations of CO₂ separation membranes with hydroxide/ceramic dual-phase membranes. *Journal of Membrane Science*, 2018, 567: 191-198.
- [13] MA, Yanjiao, et al. High-entropy metal–organic frameworks for highly reversible sodium storage. *Advanced Materials*, 2021, 33.34: 2101342.
- [14] QIU, Ling-Guang, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chemical Communications*, 2008, 31: 3642-3644.
- [15] RAHAMAN, Sk Jiyaur, et al. Metal-organic frameworks (MOFs): a promising candidate for stimuli-responsive drug delivery. *ES Materials and Manufacturing*, 2022, 19.5: 792.
- [16] XING, Jiangyuan, et al. High-entropy metal–organic frameworks and their derivatives: advances in design, synthesis, and applications for catalysis and energy storage. *Advanced Science*, 2025, 12.5: 2411175. [17] ROST, Christina M., et al. Entropy-stabilized oxides. *Nature communications*, 2015, 6.1: 8485.
- [18] REN, Juanna, et al. A review of high-entropy materials with their unique applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8.2: 195.

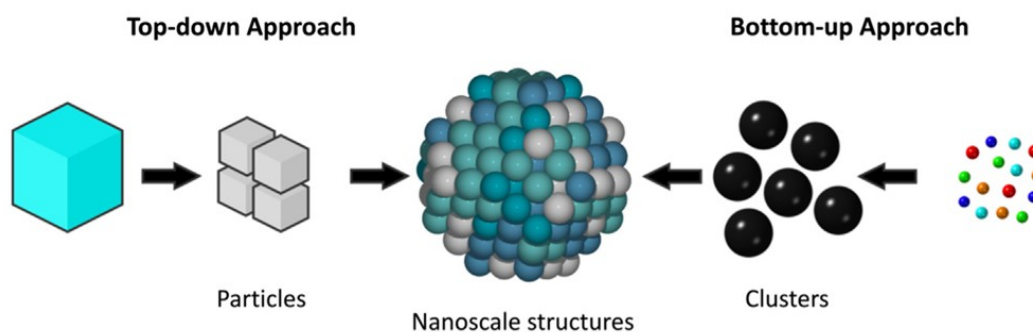
5. Μέθοδοι Σύνθεσης HEM

Η απλή και ελεγχόμενη σύνθεση καταλυτών βασισμένων στα Υψηλής Εντροπίας Υλικά είναι η βάση για την εφαρμογή τους στην Ετερογενή Κατάλυση. Καθώς, όπως είναι γενικά αποδεκτό, στις καταλυτικές αντιδράσεις συμμετέχουν μόνο τα επιφανειακά άτομα, είναι εύλογο να επιδιώκεται η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [1]. Τα τελευταία χρόνια, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει νέες ή βελτιώσει παραδοσιακές μεθόδους σύνθεσης με στόχο υλικά HEM νανοκλίμακας, των οποίων η μορφολογία, το μέγεθος και η σύνθεση να μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια [2].

Η σύνθεση νανοϋλικών υψηλής εντροπίας συνιστά μεγάλη πρόκληση λόγω της **δυσκολίας ομοιογενούς ανάμιξης στοιχείων** με διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως το σημείο τήξης, η αναμειξιμότητα και το δυναμικό αναγωγής [3,4].

Από θερμοδυναμικής άποψης, ο σχηματισμός νανοσωματιδίων υψηλής εντροπίας είναι αποτέλεσμα **ανταγωνισμού μεταξύ ενθαλπίας και εντροπίας** ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Η διαμορφωτική εντροπία των νανοσωματιδίων υψηλής εντροπίας αυξάνεται αυξανόμενου του αριθμού των στοιχείων και λειτουργεί ως κινητήρια δύναμη για μονοφασική ανάμειξη [5].

Αντιθέτως, ανάλογα με τον αριθμό και τη δύναμη των στοιχειακών αλληλεπιδράσεων, η ενθαλπία μπορεί να προάγει τον διαχωρισμό φάσεων (θετική ενθαλπία) ή την δομική τάξη (αρνητική ενθαλπία). Ενσωματώνοντας πέντε ή περισσότερα στοιχεία σε ένα κρυσταλλικό στερεό, η εντροπία του συστήματος είναι συνήθως αρκετά υψηλή για την δημιουργία της επιθυμητής μονοφασικής μορφής. Ομοίως, η υψηλή θερμοκρασία προάγει την αρνητική ΔG_{mix} , επιτρέποντας τον σχηματισμό κράματος.



Σχήμα 5.1 Οι δύο βασικές προσεγγίσεις στη σύνθεση νανοσωματιδίων

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων υψηλής εντροπίας, έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο στρατηγικές **‘εκ των άνω προς τα κάτω’ (top-down)** όσο και **‘εκ των κάτω προς τα πάνω’ (bottom up)** (Σχήμα 5.1).

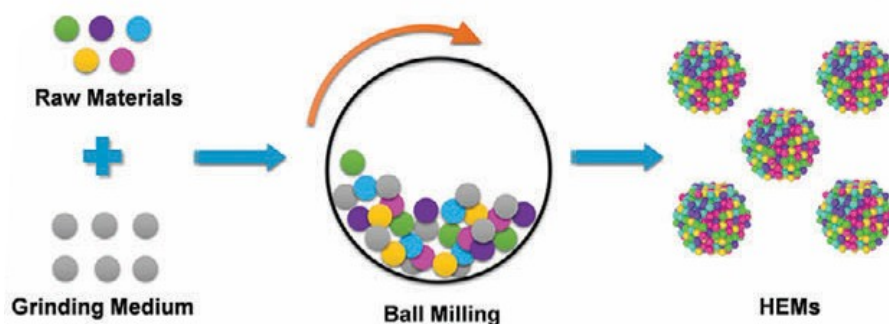
Αρχικά, η κύρια έμφαση δόθηκε σε υλικά HEA όγκου (bulk), τα οποία παράγονται χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η μηχανική κραμάτωση, η τήξη υπό κενό ή η ηλεκτροχημική επικάλυψη. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων **‘από πάνω προς τα κάτω’** είναι η απλότητά τους, καθώς χρησιμοποιούν θερμική, μηχανική ή χημική ενέργεια για να διασπάσουν μεγάλα στερεά σε νανομετρικά θραύσματα. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι δυσκολεύονται να παράγουν απομονωμένα νανοσωματίδια επειδή προσφέρουν περιορισμένο έλεγχο στις διαστάσεις, τα σχήματα και τη χημεία επιφάνειας, συχνά οδηγώντας σε νανοδομημένη σκόνη που αποτελείται από συσσωματωμένους νανομετρικούς κόκκους ή κρυσταλλίτες[4].

Αντιθέτως, οι προσεγγίσεις **‘από τα κάτω προς τα πάνω (bottom-up)** δημιουργούν νανοϋλικά υψηλής εντροπίας από μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις (precursors), παράγοντας **απομονωμένα ή διασκορπισμένα νανοσωματίδια**. Αυτές οι διαδικασίες είναι ανώτερες σε σχέση με τις μεθόδους **‘από τα πάνω προς τα κάτω’** όσον αφορά τον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων. Ωστόσο, οι μέθοδοι από το κάτω προς τα πάνω αντιμετωπίζουν προκλήσεις που σχετίζονται με τα διαφορετικά προφίλ δραστηριότητας κάθε μεταλλικού προδρόμου. Στις επόμενες ενότητες, συνοψίζουμε τις συνθετικές μεθόδους **‘από το πάνω προς τα κάτω’** και **‘από το κάτω προς τα πάνω’** για νανοϋλικά υψηλής εντροπίας.

5.1 Top-down μέθοδοι

5.1.1 Μηχανική άλεση

Η διεργασία της μηχανικής άλεσης (mechanical alloying) είναι μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή σκόνης HEA από πέντε ή περισσότερα συστατικά με μηχανική δύναμη. Οι καθαρές μεταλλικές σκόνες αναμειγνύονται σε ορισμένη αναλογία και τοποθετούνται σε **υψηλής ενέργειας σφαιρόμυλο μαζί με το μέσο άλεσης** (συνήθως σφαίρες από ανοξείδωτο χάλυβα) (Σχήμα 5.2). Υπό τις ισχυρές συγκρούσεις και αναταράξεις των σφαιρών, οι διάφορες μεταλλικές σκόνες υφίστανται επαναλαμβανόμενες διαδικασίες **ψυχρής συγκόλλησης, άλεσης και επανασυγκόλλησης**. Υπό υψηλής ταχύτητας τριβή, η επαναλαμβανόμενη διεργασία ψυχρής συγκόλλησης προκαλεί τη σύζευξη των ατόμων μετάλλου μεταξύ των επιφανειών επαφής των διαφορετικών μεταλλικών σκονών [1]. Ωστόσο, η παρουσία ακαθαρσιών στους τοίχους του σφαιρόμυλου και η εμφάνιση αντιδράσεων οξείδωσης υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διεργασία άλεσης συχνά οδηγούν στην παραγωγή κραματικών σωματιδίων με υποβέλτιστη καθαρότητα. Αυτή η πρόκληση μπορεί να μετριαστεί με τη χρήση αερίου Ar για προστασία ή με την εκτέλεση της διεργασίας σε αναγωγική ατμόσφαιρα [6].



Σχήμα 5.2 Μέθοδος μηχανικής κραμάτωσης

5.1.2 Αποκραμάτωση

Με τη μέθοδο της αποκραμάτωσης (dealloying), HEA νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν μέσω της **εκλεκτικής διάλυσης** ενός ή περισσότερων στοιχείων από τα HEA όγκου (bulk). Με αυτόν τον τρόπο, το υλικό διασπάται σε μικρότερα κομμάτια

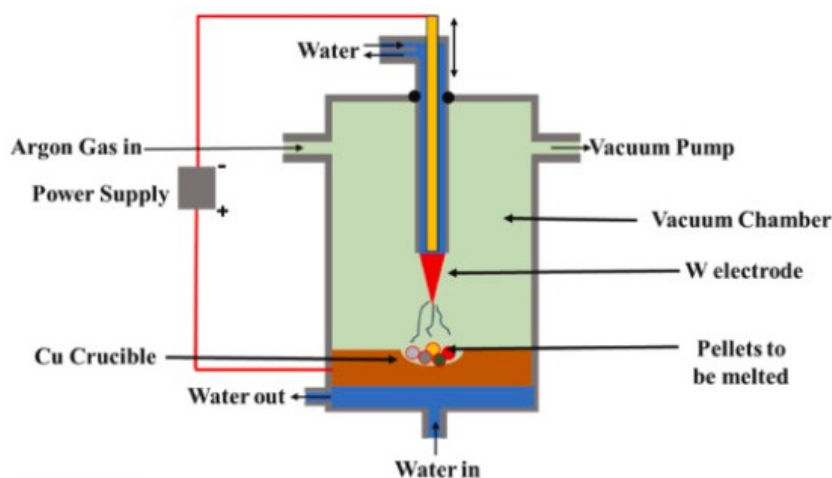
ενώ τα υπόλοιπα συστατικά μπορούν να διαμορφωθούν σε μια νανοπορώδη δικτυωτή δομή. Αυτή η διεργασία εκμεταλλεύεται τις διαφορές στο ηλεκτροχημικό δυναμικό οξειδοαναγωγής των συστατικών στοιχείων, ή στη δραστικότητά τους και στη χημική συγγένεια με συγκεκριμένα είδη. Έτσι, η αποκραμάτωση συνήθως **λαμβάνει χώρα σε διάλυμα κάτω από εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση ή παρουσία διαβρωτικών χημικών όπως είναι τα οξέα, ή ειδών που εμφανίζουν συγγένεια με συγκεκριμένα στοιχεία** για να προωθήσουν τη διάλυσή τους. Αυτή η στρατηγική είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική με HEAs που δεν περιέχουν πολύτιμα μέταλλα όπως Ir, Rh, Ru, Ag, Au και Pt λόγω της σχετικά υψηλής χημικής σταθερότητάς τους. Αντίθετα, τα ενεργά μεταβατικά μέταλλα όπως Co, Fe, Ti και Mn είναι επιρρεπή σε οξείδωση, σχηματίζοντας οξείδια ή υδροξείδια κατά την αποκραμάτωση σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα, για παράδειγμα. Επομένως, απαιτείται προσεκτικός έλεγχος αυτών των ενεργών μετάλλων όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος αποκραμάτωσης για την παραγωγή νανοδομών HEM [7]. Ωστόσο, η αποκραμάτωση συνήθως δεν ελέγχει με ακρίβεια το μέγεθος και τη μορφολογία των πόρων. Η διαχείριση του ρυθμού διάλυσης διαφόρων στοιχείων είναι η κύρια πρόκληση για τη δημιουργία υλικών υψηλής εντροπίας με επιθυμητή μικροδομή και σύσταση [4].

5.1.3 Εκκένωση Τόξου

Η μέθοδος εκκένωσης τόξου (Arc Discharge) είναι μια τεχνική φυσικής σύνθεσης στην οποία δημιουργείται ένα **ηλεκτρικό τόξο υψηλού συνεχούς ρεύματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων**, παράγοντας **εξαιρετικά θερμό πλάσμα**. Η έντονη θερμότητα από τη διεργασία, συχνά φτάνοντας σε θερμοκρασίες χιλιάδων βαθμών Κελσίου, εξατμίζει το HEM από τα ηλεκτρόδια. Το εξατμισμένο υλικό, που αποτελείται από άτομα, ιόντα ή συστάδες, ψύχεται γρήγορα και συμπυκνώνεται σε νανοδομές (NPs) καθώς κινείται μακριά από την περιοχή υψηλής θερμοκρασίας. Οι νανοδομές συλλέγονται στη συνέχεια είτε σε φίλτρα, σε υγρό μέσο είτε σε στερεό υπόστρωμα, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή και τις απαιτήσεις για μετέπειτα επεξεργασία. Αυτή η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μιας ευρείας γκάμας υλικών, συμπεριλαμβανομένων μεταλλικών κραμάτων και κεραμικών, και μπορεί να εκτελείται είτε σε κενό, είτε σε αδρανές, είτε σε αντιδραστικό αέριο περιβάλλον. Τα

NPs που παράγονται μέσω αυτής της μεθόδου είναι γνωστές για την **υψηλή καθαρότητά** τους, εφόσον χρησιμοποιείται στόχος υψηλής καθαρότητας, αν και μπορεί να εμφανίζουν μεγάλη κατανομή μεγεθών [7].

Η τεχνική της εκκένωσης σπινθήρα (spark discharge) διαφέρει από την εκκένωση τόξου στο ότι χρησιμοποιείται **παλμικό αντί για συνεχές ρεύμα**. Η θερμοκρασία στο σημείο του σπινθήρα είναι υψηλή αλλά πιο εντοπισμένη και συνολικά χαμηλότερη. Η εκκένωση σπινθήρα είναι γνωστή για την παραγωγή NPs με στενότερη κατανομή μεγεθών σε σύγκριση με την εκκένωση τόξου και θεωρείται πιο ελεγχόμενη.



Σχήμα 5.3 Η τεχνική εκκένωσης τόξου

5.1.4 Αφαίρεση Υλικού με Λείζερ

Η τεχνική αυτή (Laser Ablation) εφαρμόζει **σύντομους, υψηλής ισχύος παλμούς λέιζερ** σε έναν στερεό HEA στόχο, για να εκτινάξει σημαντικές ποσότητες υλικού από την επιφάνεια και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε κενό, αέριο ή υγρό περιβάλλον. Σε αυτή τη διεργασία, ένας παλμός λέιζερ χτυπά τον στόχο, όπου λαμβάνει χώρα απορρόφηση φωτονίων και μεταφορά ενέργειας στο πλέγμα. Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε ταχεία τοπική θέρμανση, τήξη και εξάτμιση, και, σε υψηλή ροή ακτινοβολίας λέιζερ, σχηματισμό πλάσματος. Καθώς αυτό το πλούμιο του αφαιρεθέντος υλικού ψύχεται, τα συστατικά συμπυκνώνονται, η κρυσταλλική ανάπτυξη αυτών των συμπυκνωμάτων εμποδίζεται και μπορεί να απελευθερωθεί ως νανοσωματίδια σε υγρό, δημιουργώντας έτσι απομονωμένα νανοσωματίδια.

Μέθοδος σύνθεσης (top-down)	Βασική αρχή	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα / περιορισμοί
Μηχανική άλεση (Mechanical Alloying)	Μηχανική ανάμιξη και κραματοποίηση μεταλλικών σκονών μέσω επαναλαμβανόμενων κρούσεων υψηλής ενέργειας.	Απλή μέθοδος, μεγάλη ευελιξία σύστασης, παραγωγή νανοκρυσταλλικών φάσεων.	Μεγάλος χρόνος επεξεργασίας, πιθανή επιμόλυνση και συσσωμάτωση.
Αποκραμάτωση (Dealloying)	Εκλεκτική απομάκρυνση ενός ή περισσότερων στοιχείων από ένα πολυσυστατικό κράμα.	Πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, δημιουργία νανοπορώδους δομής.	Περιορισμός στη σύσταση του αρχικού κράματος, πιθανή μεταβολή της τελικής σύστασης.
Εκκένωση Τόξου (Arc Discharge)	Εξάτμιση υλικού από ηλεκτρόδιο μέσω ηλεκτρικού τόξου και επακόλουθη συμπίκνωσή του.	Γρήγορη σύνθεση, παραγωγή νανοσωματιδίων.	Περιορισμένος έλεγχος μεγέθους και σύστασης, δύσκολη κλιμάκωση.
Αφαίρεση Υλικού με Λέιζερ (Laser Ablation)	Εξάχνωση ή απομάκρυνση υλικού από στερεό στόχο μέσω παλμού λέιζερ υψηλής ενέργειας.	Υψηλή καθαρότητα, παραγωγή νανοσωματιδίων, περιορισμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων.	Υψηλό κόστος και ενεργειακή κατανάλωση, χαμηλή παραγωγικότητα.
Καθοδική Ιοντοβολή (Sputtering)	Εκτόξευση ατόμων από στερεό στόχο μέσω βομβαρδισμού του με ιόντα και εναπόθεσή τους σε υπόστρωμα.	Καλός έλεγχος σύστασης και πάχους, υψηλή καθαρότητα και ομοιομορφία.	Υψηλό κόστος εξοπλισμού, κυρίως κατάλληλη για λεπτά υμένα.

Πίνακας 5.1 Top-down μέθοδοι σύνθεσης

Η αφαίρεση με λέιζερ προσφέρει πολλά υποσχόμενη λύση για τη δημιουργία εξαιρετικά μικρών νανοσωματιδίων HEA με αποτελεσματικότητα για κατάλυση, ανάλογα με την πρόσβαση σε κατάλληλα υλικά-στόχους HEA [4].

5.1.5 Καθοδική Ιοντοβολή

Στην καθοδική ιοντοβολή (Sputtering), ένα υλικό-στόχος (η πηγή των νανοσωματιδίων), το οποίο λειτουργεί και ως κάθοδος, **βομβαρδίζεται με ενεργητικά ιόντα**—συνήθως από ένα αδρανές αέριο όπως το πλάσμα αργού. Ο βομβαρδισμός με ιόντα εκτοπίζει άτομα από την επιφάνεια-στόχο («τα ψεκάζει», sputters). Αυτά τα άτομα στη συνέχεια ταξιδεύουν μέσω μιας αέριας φάσης και σχηματίζουν νανοσωματίδια πριν εναποτεθούν σε ένα υπόστρωμα ή να συλλεχθούν.

Η τεχνική sputtering χρησιμοποιείται ευρέως για την δημιουργία κυρίως **λεπτών υμενίων και επιστρωματώσεων**. Ωστόσο πρόσφατα, αυτή η μέθοδος έχει προσαρμοστεί και για τη σύνθεση νανοσωματιδίων (NPs) σε περιβάλλον ιοντικού υγρού. Τα ιοντικά υγρά, γνωστά για τις χαμηλές πιέσεις ατμών τους, λειτουργούν ως μέσο για τον σχηματισμό πυρήνων και την ανάπτυξη των NPs και ως σταθεροποιητής ελέγχοντας το μέγεθος και το σχήμα τους [7].

Αρκετές είναι οι παράμετροι που μπορούν να ρυθμίσουν το μέγεθος, τη μορφολογία και τη σύσταση των παραχθέντων νανοσωματιδίων. Οι υψηλότερες πιέσεις αυξάνουν τον αριθμό των συγκρούσεων και μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερα σωματίδια. Αύξηση της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής ισχύος οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού εκτοπισμού των ατόμων. Καθοριστική είναι επίσης η απόσταση στόχου-υποστρώματος, καθώς επηρεάζει την ανάπτυξη και το μέγεθος των σωματιδίων. Τέλος, η θερμοκρασία μπορεί να ρυθμίσει την σωματιδιακή πυρήνωση και κρυσταλλικότητα, ενώ η χρήση δραστικών αερίων (π.χ., οξυγόνο) μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό οξειδίων.

5.2 Bottom-up Μέθοδοι

5.2.1 Καρβοθερμικό Σοκ

Η μέθοδος καρβοθερμικού σοκ (carbothermal shock, CTS) είναι μια εξαιρετικά γρήγορη τεχνική σύνθεσης υψηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή HEM νανοσωματιδίων, ιδιαίτερα κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEA), οξειδίων, καρβιδίων και σχετικών πολυσυστατικών νανοϋλικών. Επεκτείνει τη

συμβατική καρβοθερμική αναγωγή χρησιμοποιώντας έναν **εξαιρετικά γρήγορο θερμικό παλμό (θερμικό σοκ)** - που συνήθως διαρκεί από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως δευτερόλεπτα - για να οδηγήσει σε αναγωγή, κραμάτωση και σχηματισμό νανοσωματιδίων, ενώ παράλληλα καταστέλλει τον διαχωρισμό φάσεων.

Οι Hu *et al.*, σε μια πρωτοποριακή εργασία, παρασκεύασαν με επιτυχία νανοσωματίδια HEA που περιέχουν έως και οκτώ ανόμοια στοιχεία (Pt, Pd, Ni, Co, Fe, Au, Cu και Sn) μέσω μιας μεθόδου καρβοθερμικού σοκ [8].

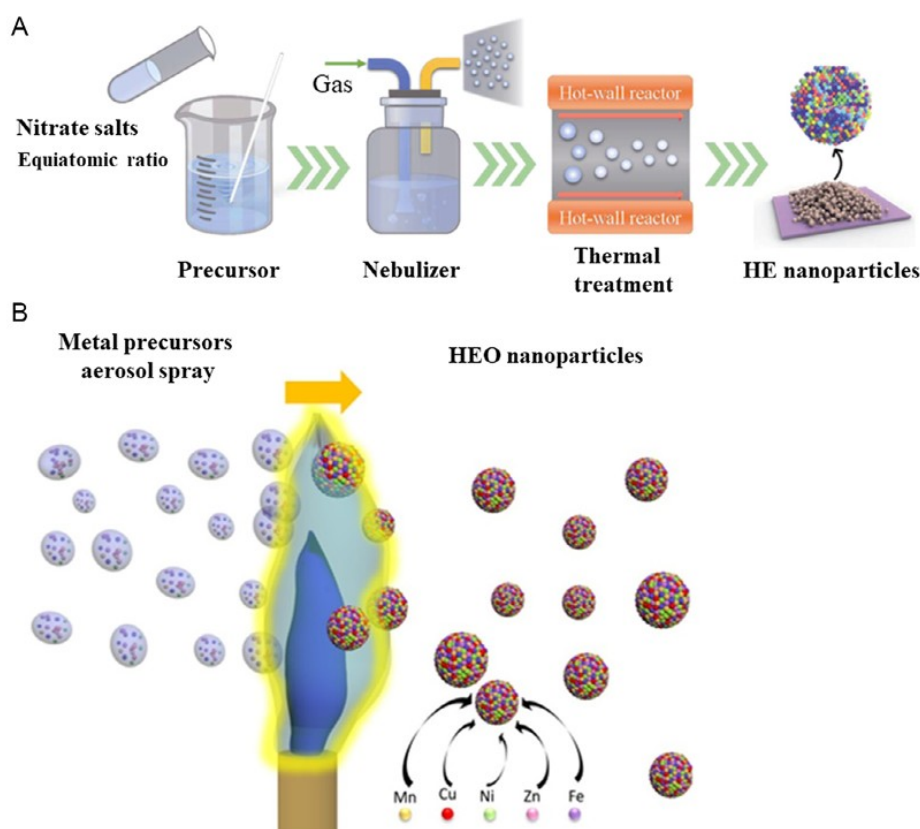
Σε αυτήν τη μέθοδο, οι πρόδρομοι μεταλλικών αλάτων συνδυάζονται σε διάλυμα και προστίθενται στάγδην σε ένα **υπόστρωμα άνθρακα**, το οποίο στη συνέχεια θερμαίνεται γρήγορα (συνήθως μέσω της εφαρμογής ρεύματος) για να προκαλέσει σοκ στο σύστημα, ακολουθούμενο από **ταχεία ψύξη που σβήνει τα μέταλλα σε μικτή κατάσταση**. Το υπόστρωμα άνθρακα αναστέλλει τη συσσωμάτωση νανοσωματιδίων. Η ακριβής ρύθμιση των συγκεντρώσεων των προδρόμων μεταλλικών αλάτων και των παραμέτρων σοκ (όπως οι ρυθμοί αύξησης, η διάρκεια και η θερμοκρασία) επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους και της κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων. Φτάνοντας σε θερμοκρασίες περίπου 2.000 K σε μόλις 55 ms και ψύχοντας εντός 10 ms, αυτή η διεργασία πέτυχε μονοφασικά νανοσωματίδια HEA 5 nm με οκτώ ανόμοια στοιχεία (Pt, Pd, Ni, Co, Fe, Au, Cu και Sn) [8]. Μια παρόμοια τεχνική σοκ απέδωσε νανοσωματίδια HEA CoMoFeNiCu με διάμετρο 22 nm.

Σε σύγκριση με τα HEA νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με υγρό εμποτισμό υποστηριγμάτων με προδρόμους μετάλλων ακολουθούμενο από θέρμανση, αυτά που συντίθενται με καρβοθερμικό σοκ εμφανίζουν βελτιωμένη διασπορά και μειωμένη συσσωμάτωση, πιθανώς λόγω της ταχείας ψύξης [4].

Ωστόσο, για υλικά με κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα (όπως τα συνήθως χρησιμοποιούμενα οξείδια μετάλλων, ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι κ.λπ.), είναι δύσκολο να επιτευχθεί ο ιδανικός ρυθμός θέρμανσης, επομένως θα είναι πιο περίπλοκο στην εφαρμογή. Επιπλέον, ο ειδικός εξοπλισμός θέρμανσης και οι συνθήκες αντίδρασης περιορίζουν την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα [2].

5.2.2 Αερολυτική πυρόλυση

Μια από τις νεότερες τεχνικές σύνθεσης που έχουν αναπτυχθεί είναι η αερολυτική πυρόλυση (aerosol pyrolysis). Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι η χρήση ακροφυσίων ψεκασμού ή νεφελοποιητών και μιας πηγής θερμότητας για την παραγωγή HEM [9]. Για να ξεκινήσει η διεργασία, παρασκευάζεται ένα διάλυμα αλάτων μετάλλων διαλύοντάς τα σε έναν κατάλληλο διαλύτη, όπως χλωριούχα μέταλλα σε αιθανόλη.



Σχήμα 5.4 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας πυρόλυσης με ψεκασμό αερολύματος για την παρασκευή HEMs: (α) πυρόλυση με νεφελοποιημένο ψεκασμό και (β) πυρόλυση με ψεκασμό σε φλόγα.

Στη συνέχεια, το διάλυμα αερολυματοποιείται χρησιμοποιώντας ακροφύσιο ψεκασμού ή νεφελοποιητή (nebulizer), και τα παραγόμενα σταγονίδια μεταφέρονται με φέρον αέριο μέσω μιας πηγής θερμότητας, όπως ένας **σωληνωτός κλίβανος ή μια φλόγα** (Σχήμα 5.4). Τα νανοσωματίδια υψηλής εντροπίας συλλέγονται μετά τη ζώνη θέρμανσης χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές σύλληψης, όπως πλέγματα ή άλλες επιφάνειες.

Στην παραπάνω διεργασία, **τα σταγονίδια λειτουργούν ως «νανοαντιδραστήρες»** όπου επιτυγχάνεται η **ανάμιξη σε επίπεδο ατόμων μη-αναμίξιμων, σε κανονικές συνθήκες, στοιχείων**. Το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί αποτελεσματικά ρυθμίζοντας τις παραμέτρους σύνθεσης όπως η συγκέντρωση της προδρόμου ένωσης, η ροή και η θερμοκρασία κατά την «πτήση».

Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι ο σχετικά γρήγορος χρόνος επεξεργασίας, με μόνο μερικά βήματα στη διεργασία, καθιστώντας την απλούστερη και εύκολη στην κλιμάκωση για τη βιομηχανία.

Επίσης, έχειδειχθεί πως είναι κατάλληλη για παρασκευή τόσο νανοσωματιδίων HEA όσο και οξειδίων, και δεν απαιτείται ιδιαίτερη μετα-επεξεργασία καθώς αυτά παράγονται ήδη σε μορφή νανομεγέθους σκόνης. Ωστόσο, μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να είναι η πιθανή παραγωγή ανεπιθύμητων πορωδών ή συσσωματωμένων νανοσωματιδίων [2, 10].

5.2.3 Ηχοχημική μέθοδος

Η ηχοχημική μέθοδος (sonochemistry) είναι μια νέα, αναδυόμενη τεχνική για την παρασκευή HEA νανοσωματιδίων. Σε αυτήν, το διάλυμα των πρόδρομων ουσιών **ακτινοβολείται με υψηλής συχνότητας υπέρηχους**. Οι υπέρηχοι προκαλούν το φαινόμενο της **ακουστικής σπηλαιώσης (acoustic cavitation)** όπου **μικροσκοπικές φυσαλίδες σχηματίζονται, μεγεθύνονται βαθμιαία και εν τέλει καταρρέουν, προκαλώντας τοπικά, σε πολύ μικρές ζώνες, εξαιρετικά υψηλές πιέσεις (~2000 atm) και θερμοκρασίες (~5000 K)**. Η όλη αυτή διεργασία διαρκεί μερικά nanoseconds [12]. Η στιγμιαία έκλυση τεράστιας ενέργειας μπορεί να ενισχύσει τις χημικές αντιδράσεις προάγοντας τη μεταφορά μάζας, επιταχύνοντας την κινητική των αντιδράσεων και τροποποιώντας τα μονοπάτια των αντιδράσεων [7,11].

Οι φυσαλίδες που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηχοβολής λειτουργούν ως **σημεία πυρήνωσης** για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και την αύξηση της επιφάνειας. Αυτό ενισχύει τη δραστηριότητα και τις ιδιότητες των HEMs, καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες

εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της καταλυτικής δράσης και της αποθήκευσης ενέργειας.

Η ηχοχημική μέθοδος επιτρέπει ταχεία και ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδραστηρίων, οδηγώντας σε καλύτερη κατανομή των στοιχείων στο τελικό υλικό. Επιπλέον, επιτρέπει τη σύνθεση των HEMs σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές. Η τοπική θέρμανση που προκαλείται από τα υπερηχητικά κύματα μπορεί να ενεργοποιήσει την αντίδραση με χαμηλότερη ενεργειακή δαπάνη και να αποτρέψει τον σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων [11].

5.2.4 Σύνθεση με μικροκύματα

Η σύνθεση με μικροκύματα (microwave synthesis) είναι μια ακόμη γρήγορη, εύκολη και εναλλακτική διεργασία για τη σύνθεση HEA και οξειδίων. Προκαλώντας **ταλάντωση υψηλής συχνότητας των διπολικών μορίων μέσα στο υλικό**, η θέρμανση με μικροκύματα δημιουργεί εσωτερική τριβή που παράγει γρήγορα και ομοιόμορφα θερμότητα σε όλο το δείγμα. Οι πρόδρομες ενώσεις είναι συνήθως **διαλυμένες σε κατάλληλο διαλύτη ή στηριγμένες σε στερεό υπόστρωμα**. Κατά τη διάρκεια αυτής της γρήγορης διεργασίας θέρμανσης, τα μεταλλικά άλατα μπορούν να αποσυντεθούν σε υγρά μέταλλα, τα οποία στη συνέχεια στερεοποιούνται σε νανοσωματίδια HEM μέσω ταχείας απόσβεσης/ψύξης. Για αποτελεσματική θέρμανση με μικροκύματα, οι πρόδρομες ουσίες ή το υπόστρωμά τους πρέπει να έχει κατάλληλες διηλεκτρικές ιδιότητες, επαρκή πυκνότητα φορέα φορτίου, μαγνητικές ιδιότητες ή/και ελαττώματα για να απορροφά αποτελεσματικά την ενέργεια μικροκυμάτων. Όπως και με άλλες στρατηγικές που βασίζονται στην ακτινοβολία, οι ιδιότητες του υλικού επηρεάζουν το μέγιστο πάχος που μπορεί να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά, καθώς η απορρόφηση ενέργειας μειώνεται με το βάθος. Επιπλέον, η απαγωγή θερμότητας γίνεται πιο δύσκολη όταν πρόκειται για μεγάλους όγκους, καθώς η διατήρηση ομοιόμορφης κατανομής θερμοκρασίας μπορεί να είναι δύσκολη [7].

Η χρήση μικροκυμάτων για σύνθεση υλικών υψηλής εντροπίας παρουσιάζει οφέλη όπως **γρήγορη και ομοιόμορφη θέρμανση, ενεργειακή απόδοση, βελτιωμένη**

καθαρότητα και **δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων** του προϊόντος. Παρ' όλα αυτά, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι προκλήσεις που αφορούν την πολυπλοκότητα του εξοπλισμού, τη δυνατότητα scale-up, τη συμβατότητα των υλικών και τους παράγοντες ελέγχου κατά την αξιολόγηση της καταλληλότητάς του για συγκεκριμένες εφαρμογές [13].

5.2.5 Ηλεκτροαπόθεση

Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι χρησιμοποιεί **ηλεκτρικό πεδίο αντί για θερμική ενέργεια** για να επιτύχει την κατάσταση υψηλής εντροπίας. Σε αυτή την ηλεκτροχημική προσέγγιση, μεταλλικά άλατα διαλύονται σε ένα **διάλυμα ηλεκτρολύτη** και **εφαρμόζεται ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ ενός υποστρώματος (κάθοδος) και ενός ξεχωριστού ηλεκτροδίου (άνοδος)**. Τα θετικά μεταλλικά ιόντα μεταναστεύουν προς την κάθοδο και ανάγονται, σχηματίζοντας συστάδες και τελικά νανοσωματίδια στην επιφάνεια της καθόδου. Βασικοί παράγοντες, όπως η εφαρμοζόμενη τάση, η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία και η σύνθεση των ηλεκτρολυτών, επηρεάζουν το μέγεθος, το σχήμα και τη σύνθεση των νανοσωματιδίων που προκύπτουν. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι ότι είναι εύκολη, οικονομικά αποδοτική τόσο από άποψη χημικών όσο και από άποψη εξοπλισμού, και εύκολα κλιμακούμενη. Γενικά, προσφέρει μια απλή οδό, για τη σύνθεση HEM, ιδιαίτερα εκείνων που περιέχουν στοιχεία με υψηλό σημείο τήξης [10, 7, 14].

Από τις προσπάθειες για βελτίωση και επέκταση της μεθόδου της ηλεκτροαπόθεσης έχει προκύψει και η τεχνική της **ηλεκτροαπόθεσης μέσω νανοσταγονιδίων (Nanodroplet-mediated Electrodeposition)**. Η κύρια διαφορά της έγκειται στο ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιορίζονται **μέσα σε νανομεγέθη υγρά σταγονίδια που λειτουργούν ως μικροσκοπικοί, απομονωμένοι αντιδραστήρες**. Τα νανοσταγονίδια σχηματίζονται με την δημιουργία ενός θερμοδυναμικά ή κινητικά σταθεροποιημένου εναιωρήματος- μικροσκοπικά σταγονίδια υγρού μέσα σε άλλο μη-αναμίξιμο υγρό. Αντί της εναπόθεσης μετάλλων από τον κύριο όγκο (bulk) ηλεκτρολύτη, η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε σταγονίδια μεγέθους νανομέτρου που

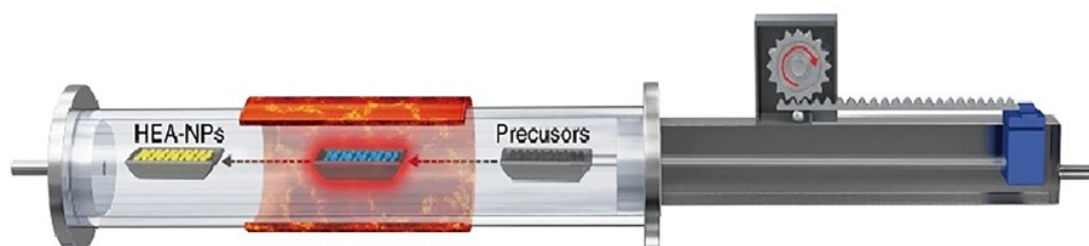
περιέχουν προδρόμους μετάλλων, επιτρέποντας εξαιρετικό έλεγχο του μεγέθους, της σύνθεσης και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων.

Για νανοσωματίδια κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEA), αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη επειδή βοηθά στην ταυτόχρονη εναπόθεση στοιχείων που κανονικά έχουν πολύ διαφορετικά δυναμικά αναγωγής

5.2.6 Πυρόλυση σε Κλίβανο

Η παραδοσιακή μέθοδος πυρόλυσης σε κλίβανο (furnace pyrolysis) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή μεταλλικών νανοσωματιδίων και έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω του απλού εξοπλισμού της, της ώριμης διεργασίας παρασκευής της και της καταλληλότητάς της για παρασκευές μεγάλης απόδοσης, παρά την πρόκληση της επίτευξης ταχείας θέρμανσης και ψύξης.

Στη διεργασία αυτή, οι πρόδρομες ενώσεις συνήθως περιέχονται σε διάλυμα μεταλλικών αλάτων (μπορεί να είναι και σε άλλες μορφές όπως π.χ. αποθεμένες πάνω σε στερεό υπόστρωμα). **Η θερμική επεξεργασία του δείγματος γίνεται σε σταθερή κλίνη** (fixed bed) μέσα σε κλίβανο, με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, οδηγώντας τις πρόδρομες ενώσεις σε θερμική διάσπαση. Για την επίτευξη ομοιόμορφων HEA NPs, απαιτείται ταυτόχρονη αναγωγή διαφορετικών αλάτων μετάλλων για την αποφυγή διαχωρισμού φάσεων. Η συμβατική στρατηγική πυρόλυσης σε σταθερή κλίνη είναι ανεπαρκής σε αυτό το θέμα, επειδή όλα τα είδη ιόντων μετάλλων υφίστανται θερμική αποσύνθεση σε διαφορετικές, συγκεκριμένες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό φάσεων. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, ερευνητές ανέπτυξαν την τεχνική της **ταχείας πυρόλυσης με κινούμενη κλίνη** (fast-moving bed pyrolysis, FMBP) [15].



Σχήμα 5.5 Σχηματικό διάγραμμα του πειραματικού εξοπλισμού FMBP για τη σύνθεση νανοσωματιδίων HEA

Η τεχνική αυτή επιτρέπει στις προδρομούς μετάλλων να φτάσουν γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 900 K σε δευτερόλεπτα) μέσω της **κίνησης της κλίνης από μια ζώνη περιβάλλοντος σε μια θερμή ζώνη**, αντί να θερμαίνεται σταδιακά ο αντιδραστήρας στην επιθυμητή θερμοκρασία (Σχήμα 5.5) . Αυτή η στρατηγική διασφαλίζει την ταυτόχρονη πυρόλυση των μικτών προδρομών μετάλλων επιτυγχάνοντας γρήγορα μια θερμοκρασία πάνω από το κατώφλι πυρόλυσης όλων των προδρομών, με αποτέλεσμα υψηλό υπερκορεσμό μονομερών και σχηματισμό μικρότερων συστάδων πυρήνων για τη δημιουργία νανοσωματιδίων HEA με ομοιόμορφη φασική δομή. Γενικά, με την FMBP αποφεύγεται ο διαχωρισμός φάσεων, παράγονται εξαιρετικά μικρά νανοσωματίδια και βελτιώνεται η ομοιομορφία των στοιχείων [4].

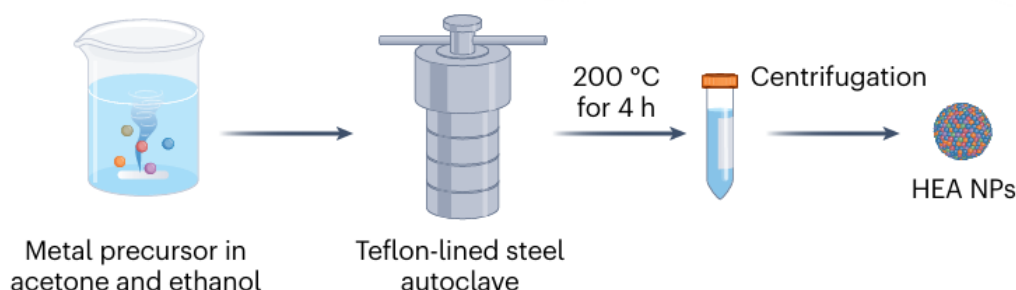
5.2.7 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική σύνθεση (solvothermal synthesis) είναι η διεργασία όπου νανοσωματίδια παρασκευάζονται με **υπέρθερμους διαλύτες σε αυτόκλειστα υψηλής πίεσης** (Σχήμα 5.6). Τα αντιδρώντα (πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις) έχουν βελτιωμένη διαλυτότητα και δραστηριότητα υπό υψηλή θερμοκρασία και πίεση και έτσι διευκολύνεται η ελεγχόμενη πυρήνωση, ανάπτυξη και δημιουργία φάσης. Η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωση του αντιδρώντος έχουν όλα επίδραση στη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων του προϊόντος [13].

Η πρόκληση στη σύνθεση HEA είναι η μετατροπή αρκετών μετάλλων —συχνά με πολύ διαφορετικά δυναμικά αναγωγής και χημική συμπεριφορά— σε ένα νανοσωματίδιο μικτού κράματος αντί για ξεχωριστές φάσεις. Η διαλυτοθερμική σύνθεση βοηθά παρέχοντας ένα ελεγχόμενο υγρό περιβάλλον, αργή διάχυση και ρυθμιζόμενη κινητική αναγωγής.

Η διαλυτοθερμική σύνθεση είναι ένα σημαντικό μέσο για την παρασκευή νανοσωματιδίων και τα κύρια χαρακτηριστικά αυτής της μεθόδου είναι η απλή λειτουργία, οι χαμηλές απαιτήσεις εξοπλισμού, το εξαιρετικά χαμηλό κόστος, η

δυνατότητα σύνθεσης ειδικής μορφολογίας και η εξαιρετική κρυσταλλικότητα των προϊόντων [2].



Σχήμα 5.6 Η διεργασία της διαλυτοθερμικής μεθόδου

5.2.8 Καύση διαλύματος

Η συνθετική μέθοδος της καύσης διαλύματος (solution combustion, SC) είναι μια τεχνική υγρής χημείας, όπου **σε διάλυμα πρόδρομων ενώσεων προστίθεται κατάλληλο καύσιμο** και η μεταξύ τους **εξώθερμη και αυτό-συντηρούμενη αντίδραση** δίνει εν τέλει στερεό, κρυσταλλικό, αφρώδες υλικό.

Αρχικά, οι μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις που περιέχουν τα επιθυμητά στοιχεία διαλύονται σε νερό ή άλλο διαλύτη. Καύσιμο, όπως π.χ. η γλυκίνη ή ουρία, και **οξειδωτικό** (συνήθως νιτρικά άλατα) προστίθενται στη συνέχεια στο διάλυμα. Το διάλυμα θερμαίνεται και σε κάποιο χρονικό σημείο η αντίδραση ξεκινά φθάνοντας στους 1000-2000 °C. Έτσι δημιουργούνται κύματα καύσης που διαδίδονται γρήγορα μέσω του μετώπου της αντίδρασης προκαλώντας την αντίδραση περαιτέρω [7]. Το στερεό προϊόν της καύσης αποτελείται από μικτά οξείδια, μερικώς ανηγμένα μέταλλα και πολυφασικά ενδιάμεσα, τα οποία πρέπει να αναχθούν για να μετατραπούν σε HEA.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να θεωρηθούν η άριστη ανάμιξη των στοιχείων, οι σύντομοι χρόνοι αντίδρασης, καθώς και το χαμηλό κόστος και η καταλληλότητα για βιομηχανικό scale-up.

Μέθοδος σύνθεσης (bottom up)	Βασική αρχή	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα / περιορισμοί
Καρβοθερμικό σοκ (Carbothermal Shock)	Ταχεία θέρμανση πρόδρομων ενώσεων σε ανθρακούχο υπόστρωμα και απότομη ψύξη για τον σχηματισμό πολυσυστατικών νανοϋλικών.	Πολύ γρήγορη σύνθεση, παραγωγή νανοσωματιδίων, υψηλή διασπορά και περιορισμένη ανάπτυξη κόκκων.	Υψηλή ενεργειακή απαίτηση, δύσκολος έλεγχος των συνθηκών και περιορισμένη κλιμάκωση.
Αερολυτική και ψεκαστική πυρόλυση (Aerosol & Spray Pyrolysis)	Μετατροπή πρόδρομου διαλύματος σε μικροσταγονίδια και θερμική αποσύνθεσή τους για τον σχηματισμό στερεών σωματιδίων.	Γρήγορη και συνεχής διεργασία, καλή ανάμιξη στοιχείων, παραγωγή σφαιρικών και πορωδών σωματιδίων.	Υψηλές θερμοκρασίες, πιθανή ανομοιογένεια σύστασης και περιορισμένος έλεγχος της μορφολογίας.
Ηχοχημική μέθοδος (Sonochemistry)	Χρήση υπερήχων για τη δημιουργία φυσαλίδων σπηλαίωσης που προκαλούν τοπικές υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, προάγοντας τη σύνθεση του υλικού.	Ταχεία σύνθεση, χαμηλές συνολικές θερμοκρασίες, μικρό μέγεθος σωματιδίων και καλή ανάμιξη.	Δύσκολος έλεγχος της σπηλαίωσης, πιθανή ανομοιογένεια και περιορισμένη κλιμάκωση.
Σύνθεση με μικροκύματα (Microwave Synthesis)	Ταχεία και ομοιόμορφη θέρμανση των πρόδρομων ενώσεων μέσω απορρόφησης μικροκυματικής ακτινοβολίας.	Πολύ μικρός χρόνος σύνθεσης, ομοιόμορφη θέρμανση, περιορισμένη ανάπτυξη κόκκων.	Περιορισμένη κλιμάκωση, ειδικός εξοπλισμός και πιθανή ανομοιογένεια θέρμανσης σε μεγαλύτερη κλίμακα.
Ηλεκτροαπόθεση μέσω νανοσταγονιδίων (Nanodroplet-mediated Electrodeposition)	Ηλεκτροχημική εναπόθεση πολλαπλών μεταλλικών στοιχείων μέσα σε περιορισμένα νανοσταγονίδια.	Πολύ καλός έλεγχος μεγέθους και σύστασης, παραγωγή ομοιόμορφων νανοσωματιδίων.	Πολύπλοκη διεργασία, ανάγκη εξειδικευμένου εξοπλισμού και περιορισμένη κλιμάκωση.
Ταχεία πυρόλυση με κινούμενη κλίνη (Fast- moving Bed Pyrolysis)	Ταχεία θερμική αποσύνθεση πρόδρομων ενώσεων σε κινούμενη κλίνη υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα.	Ταχεία και συνεχής σύνθεση, καλή ανάμιξη στοιχείων, δυνατότητα παραγωγής μεγάλης ποσότητας υλικού.	Απαιτητικός έλεγχος θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής, πιθανός σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων.

Διαλυτοθερμική μέθοδος (Solvothermal Synthesis)	Αντίδραση πρόδρομων ενώσεων σε διαλύτη υπό υψηλή θερμοκρασία και αυτογενή πίεση σε κλειστό αντιδραστήρα.	Καλή κρυσταλλικότητα, έλεγχος μεγέθους και μορφολογίας, σχετικά ήπιες συνθήκες.	Μεγάλος χρόνος σύνθεσης, περιορισμένη κλιμάκωση και ανάγκη μεταγενέστερης θερμικής κατεργασίας σε ορισμένες περιπτώσεις.
Καύση διαλύματος (Solution Combustion)	Ταχεία εξώθερμη αντίδραση μεταξύ μεταλλικών πρόδρομων ενώσεων και καυσίμου σε διάλυμα, με σχηματισμό του επιθυμητού στερεού προϊόντος.	Πολύ γρήγορη σύνθεση, χαμηλό κόστος, υψηλή πορώδους δομή και μεγάλη ειδική επιφάνεια.	Δύσκολος έλεγχος της θερμοκρασίας, πιθανή ανομοιογένεια και σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων.

Πίνακας 5.2 Bottom-up μέθοδοι σύνθεσης HEM

Βιβλιογραφία

- [1] XIN, Yue, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catalysis*, 2020, 10.19: 11280-11306.
- [2] WU, Jiwen, et al. High-entropy materials in electrocatalysis: understanding, design, and development. *Small*, 2024, 20.43: 2403162.
- [3] LI, Huining, et al. Nano high-entropy materials: synthesis strategies and catalytic applications. *Small Structures*, 2020, 1.2: 2000033.
- [4] KAR, Nabojit; SKRABALAK, Sara E. Synthetic methods for high-entropy nanomaterials. *Nature Reviews Materials*, 2025, 10.9: 638-653.
- [5] YAO, Yonggang, et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery. *Science*, 2022, 376.6589: eabn3103.
- [6] YANG, Yi-Fei, et al. High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177691.
- [7] YANG, Linlin, et al. Synthesis strategies for high entropy nanoparticles. *Advanced Materials*, 2025, 37.1: 2412337.

- [8] YAO, Yonggang, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles. *Science*, 2018, 359.6383: 1489-1494.
- [9] PHAKATKAR, Abhijit H., et al. Ultrafast synthesis of high entropy oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Langmuir*, 2021, 37.30: 9059-9068.
- [10] RITTER, Timothy G.; PAPPU, Samhita; SHAHBAZIAN-YASSAR, Reza. Scalable synthesis methods for high-entropy nanoparticles. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2024, 5.8: 2300297.
- [11] DENG, Chang, et al. High entropy materials for catalysis: a critical review of fundamental concepts and applications. *Nano Energy*, 2024, 120: 109153.
- [12] MOGHTADA, Abdolmajid; SHAHROUZIANFAR, Ali; ASHIRI, Rouholah. Low-temperature ultrasound synthesis of nanocrystals CoTiO₃ without a calcination step: effect of ultrasonic waves on formation of the crystal growth mechanism. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28.4: 1109-1117.
- [13] REN, Juanna, et al. A review of high-entropy materials with their unique applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8.2: 195.
- [14] BIAN, Haowei, et al. Facile electrodeposition synthesis and super performance of nano-porous Ni-Fe-Cu-Co-W high entropy alloy electrocatalyst. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 459: 129407.
- [15] WAN, Wenqiang, et al. Recent advances in the synthesis and fabrication methods of high-entropy alloy nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 178: 226-246.

6. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των HEM

Ο χαρακτηρισμός HEM νανοϋλικών παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις λόγω της σύνθετης πολυστοιχειακής τους σύνθεσης και των δομικών ιδιοτήτων τους. Οι συμβατικές μέθοδοι χαρακτηρισμού, όπως η XRD ή η SEM, μπορούν να δώσουν βασικές πληροφορίες για ένα HEA-NP υλικό, ωστόσο, οι περιορισμοί στην ανάλυση (resolution) καθιστούν αναγκαία την χρήση προηγμένων τεχνικών χαρακτηρισμού. Πρόσφατες πρόοδοι σε τεχνικές υψηλής- ανάλυσης περίθλασης, μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας έχουν καταστήσει δυνατή την εξέταση των υλικών σε ατομικό επίπεδο.

Στις ακόλουθες υποενότητες παρουσιάζουμε τις κυριότερες τεχνικές χαρακτηρισμού που αφορούν τρεις βασικές πλευρές των νανοϋλικών (i) δομής και φάσης, (ii) στοιχειακής σύστασης και μορφολογίας (iii) χημικές καταστάσεις επιφάνειας.

6.1 Δομή και φάση

Η αναγνώριση της κρυσταλλικής φάσης και της δομικής τάξης των νανοκρυστάλλων HEA είναι απαραίτητη για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους, όπως η μοναδική τους σταθερότητα. Τα HEA συνήθως σχεδιάζονται για να σχηματίζουν μονοφασικά στερεά διαλύματα, παρά την πολυστοιχειακή τους σύνθεση (π.χ., συνήθως μία μόνο φάση FCC ή BCC, με μια μειοψηφία από αυτά να εμφανίζουν διπλές φάσεις).

Μια επιβεβαιωμένη μονοφασική δομή υποδηλώνει επιτυχή κραματοποίηση, ενώ η εμφάνιση δευτερογενών ή διατεταγμένων φάσεων μπορεί να υποδηλώνει στοιχειακό διαχωρισμό ή ατελή ανάμειξη

Ωστόσο, ακόμη και όταν επιτυγχάνεται δομή μονοφασικής μορφής, ενδέχεται να υφίστανται **τοπικές αποκλίσεις από την ιδανική ατομική τυχαιότητα**, φαινόμενο γνωστό ως **χημική τάξη βραχείας εμβέλειας (chemical short-range order, CSRO)**. Η CSRO αναφέρεται σε λεπτές προτιμήσεις σε ατομική κλίμακα μεταξύ των συστατικών στοιχείων, οι οποίες οδηγούν σε **τοπικές παραμορφώσεις του**

κρυσταλλικού πλέγματος, τάσεις ή σχηματισμό ατελειών. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη φυσική ή καταλυτική συμπεριφορά, είναι όμως δύσκολο να ανιχνευθούν και να ποσοτικοποιηθούν.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλυτικές τεχνικές με τις οποίες μπορεί να γίνει χαρακτηρισμός δομών και φάσεων HEM νανοϋλικών.

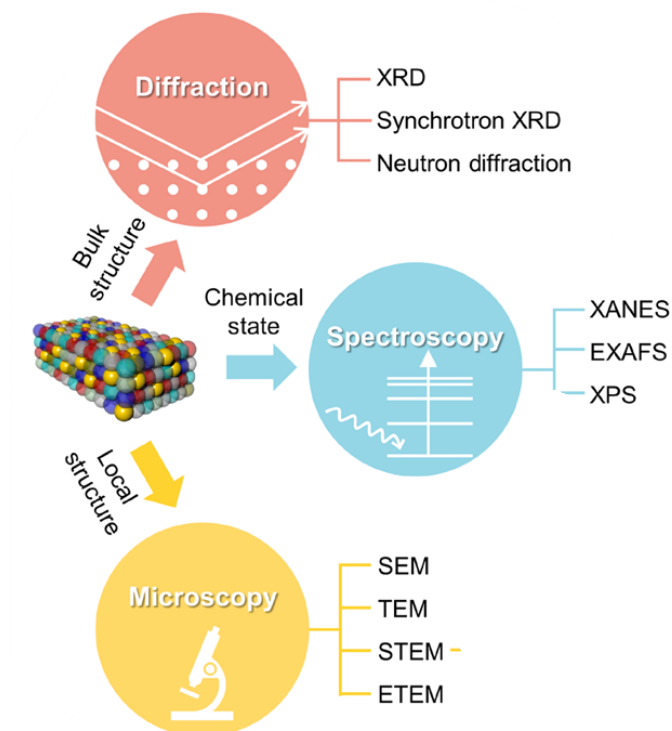
(i) XRD: Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιείται ευρέως για την αναγνώριση φάσης κρυσταλλικών υλικών, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των κελιών, την επιφάνεια του κρυστάλλου και το μέγεθος του κρυστάλλου. Τα δεδομένα XRD μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της κρυσταλλικότητας, του μεγέθους των σωματιδίων και των παραμέτρων του πλέγματος των υλικών. **Η παραμόρφωση του πλέγματος έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των κορυφών XRD**, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του βαθμού της επίπεδης παραμόρφωσης. Επιπλέον, η χρήση τεχνολογίας ακτίνων X υψηλής έντασης που βασίζεται σε σύγχροτρον, με μετασχηματισμό Fourier και εκτεταμένη λεπτή δομή απορρόφησης ακτίνων X (FT-EXAFS), μπορεί να επιτύχει υψηλότερη ακρίβεια για να αποκαλύψει τη συνολική δομή φάσης, πιθανές μη αναμίξιμες φάσεις και ακαθαρσίες. Με την εκλεκτική λειτουργία περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HR-STEM), οι κρυσταλλικές δομές μπορούν επίσης να αναγνωριστούν σε ατομικό επίπεδο με αναγνώριση κρυσταλλικού επιπέδου.

(ii) Περίθλαση νετρονίων: Παρόμοια με την περίθλαση ακτίνων X, η περίθλαση νετρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την **αναγνώριση κρυσταλλικών φάσεων**, αλλά προσφέρει ξεχωριστά πλεονεκτήματα σε συστήματα πολλαπλών συστατικών. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για τη **διαφοροποίηση στοιχείων με παρόμοιους ατομικούς αριθμούς** ή χαμηλή αντίθεση σκέδασης ακτίνων X, όπως ελαφρά στοιχεία και γειτονικά μέταλλα μετάπτωσης. Σε HEA που αποτελούνται από στοιχεία με παρόμοιους ατομικούς αριθμούς, η σκέδαση νετρονίων παρέχει συμπληρωματική αντίθεση με την XRD. Ο συνδυασμός δεδομένων περίθλασης νετρονίων και ακτίνων X ενισχύει την ακρίβεια της δομικής βελτίωσης, καθώς οι δύο τεχνικές έχουν

διαφορετικές στοιχειακές ευαισθησίες, επιτρέποντας έναν πιο αξιόπιστο προσδιορισμό των ατομικών διατάξεων εντός σύνθετων κραμάτων.

(iii) Προηγμένη απεικόνιση TEM και περίθλαση ηλεκτρονίων: Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν την οπτικοποίηση σε ατομική κλίμακα συμπυκνωμένων κραμάτων και, με αναλυτικές μεθόδους, προσδιορίζουν εάν υπάρχει ένα πρότυπο (pattern) για το ποια στοιχεία καταλαμβάνουν ποιες θέσεις. Θεωρούνται επίσης **ιδιαίτερα κατάλληλες για την ανίχνευση CSRO**.

Η σύνθεση και η δομή των HEM είναι πολύπλοκη, επομένως δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο μία μέθοδος χαρακτηρισμού για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των HEM και είναι **απαραίτητο να συνδυάζονται πολλαπλές τεχνικές για την επαλήθευση των συγκεκριμένων δομικών πληροφοριών των HEM** [1,2,3].



Σχήμα 6.1 Σχηματικό που συνοψίζει τις τεχνικές διάθλασης, μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας για τον χαρακτηρισμό των HEMs.

6.2 Στοιχειακή Σύσταση και Μορφολογία

Η μορφολογία, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους, του σχήματος και των όψεων (facets), των νανοκρυστάλλων HEA και ο τρόπος με τον οποίο τα πολλαπλά στοιχεία κατανέμονται στην επιφάνεια είναι θεμελιώδεις για την καταλυτική απόδοσή τους.

Ένα χαρακτηριστικό το οποίο ορίζει τα HEM είναι η ομοιόμορφη, σε ατομικό επίπεδο ανάμειξη όλων των στοιχείων σε δομή στερεού διαλύματος. Στόχος αυτών των χαρακτηρισμών είναι η επιβεβαίωση αυτού του είδους της δομής ή ο εντοπισμός όποιας ετερογένειας όπως η στοιχειακή ομαδοποίηση (clustering), ο επιφανειακός διαχωρισμός ή η τοπική συνθετική τάξη.

Βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού της μορφολογίας, των όψεων (facets) και της στοιχειακής κατανομής συμπεριλαμβάνουν:

(i) Μέγεθος, σχήμα, όψεις και μορφολογία: Οι τεχνικές SEM, TEM και STEM μικροσκοπίας ηλεκτρονίων είναι τα βασικά εργαλεία για την **εξέταση των νανοκρυστάλλων ως προς το μέγεθος, σχήμα και την εσωτερική δομή**. Το SEM είναι κατάλληλο για μεγαλύτερα σωματίδια ή πορώδη πλαίσια, παρέχοντας χαμηλής ανάλυσης αλλά ευρείας περιοχής έρευνες μορφολογίας και κατανομής μεγέθους, ενώ το TEM είναι απαραίτητο για την ανάλυση χαρακτηριστικών κάτω των 10 nm.

(ii) Στοιχειακό περιεχόμενο: Οι ICP-OES και ICP-MS είναι δύο προηγμένες, ευρέως χρησιμοποιούμενες **τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης**.

Η Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry, ICP-OES), ανιχνεύει το φως που εκπέμπεται από διεγερμένα άτομα, το οποίο **αποκαλύπτει την ταυτότητα και τη συγκέντρωση του στοιχείου**.

Αντίθετα, η Φασματομετρία Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, ICP-MS) ανιχνεύει ιόντα με βάση τη μάζα τους, επιτρέποντας τον **εντοπισμό των στοιχείων σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις (επίπεδα ιχνών)**. Ως αποτέλεσμα, η ICP-MS μπορεί να ανιχνεύσει **εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις** (έως και μέρη ανά τρισεκατομμύριο ή ppt), ενώ η ICP-OES είναι συνήθως αποτελεσματική έως και μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb)

(iii) **Στοιχειακή κατανομή:** Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης με φασματοσκοπία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (STEM-EDS) και φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων μπορεί επίσης να αναγνωρίσει τις **τοπικές χημικές συνθέσεις των ΗΕΑ**. Μία παραλλαγή της μεθόδου, η HAADF-STEM-EDS μπορεί να προσφέρει **οπτικοποίηση της κατανομής του κάθε στοιχείου** αποκαλύπτοντας ομοιογενή ανάμειξη ή διαχωρισμό των στοιχείων.

(iv) **Ειδική επιφάνεια και πορώδες:** Για τα πορώδη HEM, απαιτούνται μετρήσεις Brunauer–Emmett–Teller (BET) και Barrett–Joyner–Halenda (BJH) για τον προσδιορισμό της **ειδικής επιφάνειας** και του **όγκου των πόρων**, καθώς και της **κατανομής του μεγέθους των πόρων** [2,4].

6.3 Χημικές καταστάσεις επιφάνειας

Από όσο είναι γνωστό, **οι καταλυτικές αντιδράσεις συμβαίνουν στην επιφάνεια (βάθος 1-10 nm) των καταλυτών** και στη διεπιφάνεια με τις αντιδρώσες ουσίες. Επομένως είναι ιδιαίτερα σημαντικό να εξετάζουμε τις επιφανειακές χημικές καταστάσεις των καταλυτών ούτως ώστε να κατανοήσουμε τους καταλυτικούς μηχανισμούς.

Ο χαρακτηρισμός του χημικού περιβάλλοντος της επιφάνειας περιλαμβάνει **ποια στοιχεία υπάρχουν στην επιφάνεια ποσοτικά, τις καταστάσεις οξείδωσής τους, και την ηλεκτρονική δομή**. Στα κράματα πολλαπλών στοιχείων, είναι σύνηθες η σύνθεση της επιφάνειας να αποκλίνει από αυτήν του κυρίως όγκου (bulk) λόγω φαινομένων όπως ο **επιφανειακός διαχωρισμός** (ορισμένα στοιχεία προτιμούν να μεταναστεύουν σταδιακά προς ή μακριά από την επιφάνεια), η οξείδωση (σχηματισμός οξειδίου της επιφάνειας σε αντιδρώντα στοιχεία) ή η ενεργειακά προκαλούμενη μετανάστευση ή οξείδωση καθ' όλη τη διάρκεια της καταλυτικής διαδικασίας.

Έτσι, ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας είναι απαραίτητος για να γνωριστεί η «αληθινή» σύνθεση και η χημική κατάσταση, η οποία με τη σειρά της ελέγχει την καταλυτική απόδοση. Επιπλέον, η κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής, όπως οι

ιδιότητες της ζώνης σθένους και ο τροχιακός υβριδισμός μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, βοηθά στη σύνδεση της σύνθεσης του υλικού με τη χημική του δραστηριότητα.

Στις βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού των χημικών καταστάσεων και της ηλεκτρονικής δομής περιλαμβάνονται:

(i) XPS: Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) είναι μια **τεχνική για την ανάλυση επιφανειών** (ευαίσθητη στα πρώτα 5 nm ενός υλικού). Παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύνθεση στην επιφάνεια και, το σημαντικότερο, τη χημική κατάσταση αυτών των στοιχείων μέσω του καταγραφής της **ενέργειας σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τα επιφανειακά άτομα**

Για τα HEA νανοϋλικά, η τεχνική XPS μπορεί να μας δείξει εάν κάποιο συστατικό υπάρχει σε οξειδωμένη μορφή ή εάν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των στοιχείων. Επίσης, με την τεχνική αυτή μπορεί να εκτιμηθεί το επιφανειακό ατομικό ποσοστό για κάθε στοιχείο. Ασυμφωνία μεταξύ της επιφανειακής σύστασης και της σύστασης του κυρίως όγκου (bulk) μπορεί να υποδηλώνει **επιφανειακό στοιχειακό διαχωρισμό (segregation)**.

(ii) XAS: Η Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων-X (X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) χρησιμοποιείται συνήθως για τον **προσδιορισμό της χημικής κατάστασης** και του **περιβάλλοντος συντονισμού ενός στοιχείου**. Σε ένα φάσμα XAS συμπεριλαμβάνονται οι περιοχές XANES και EXAFS.

Η περιοχή XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure; Δομή λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων X κοντά στο όριο απορρόφησης) προσφέρει πληροφορίες για το **σθένος των διαφόρων στοιχείων της επιφάνειας**.

Με την περιοχή EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure: Εκτεταμένη λεπτή υφή απορρόφησης ακτίνων X) μπορούν να προσδιοριστούν το άτομο συντονισμού, ο αριθμός συντονισμού και πληροφορίες μήκους δεσμού για τον εντοπισμό πιθανής μικρής εμβέλειας ή τοπικής τάξης σε HEM [3].

6.4 Χαρακτηρισμοί in-situ και operando

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού «in situ» και «operando» είναι απαραίτητες για τη διαλεύκανση των δυναμικών δομικών και ηλεκτρονικών μεταβολών που υφίστανται τα HEA υπό συνθήκες σύνθεσης και κατάλυσης. Οι **αναλύσεις σε πραγματικό χρόνο** παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες σχετικά με την **κινητική σχηματισμού**, τις **μετατροπές φάσεων**, την **εξέλιξη των ενεργών κέντρων**, τα **ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης** και την **αναδιάταξη της επιφάνειας**, μεταξύ άλλων.

Η in situ περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι κοινές μέθοδοι για τη **μελέτη της διαδικασίας ανάπτυξης** και της **δομικής εξέλιξης των HEM κατά την παρασκευή**. Η operando Raman, η operando FT-IR και η operando XAS είναι αποτελεσματικά μέσα για τη μελέτη της ατομικής δόνησης και της ηλεκτρονικής δομής στην επιφάνεια των HEM κατά τις καταλυτικές αντιδράσεις. Με την ενσωμάτωση τεχνικών in situ/operando για την **εξερεύνηση της σχέσης δομής-δραστηριότητας των HEM**, μπορεί να επιτευχθεί μια πιο ολοκληρωμένη **κατανόηση της δομής, της σύνθεσης και των ιδιοτήτων σθένους** τους, οδηγώντας στην ανάπτυξη προηγμένων HEM με ανώτερα χαρακτηριστικά απόδοσης [3,5].

Βιβλιογραφία

- [1] SUN, Yifan; DAI, Sheng. High-entropy materials for catalysis: A new frontier. *Science advances*, 2021, 7.20: eabg1600.
- [2] ZHANG, Yiqiong; WANG, Dongdong; WANG, Shuangyin. High-entropy alloys for electrocatalysis: design, characterization, and applications. *Small*, 2022, 18.7: 2104339.
- [3] HE, Jianlong, et al. High-entropy alloy nanocrystals: from synthesis to characterization and catalytic application. *Chemical Reviews*, 2026, 126.11: 6804.
- [4] DEY, Gaurav R., et al. Colloidal nanoparticles of high entropy materials: Capabilities, challenges, and opportunities in synthesis and characterization. *ACS Nanoscience Au*, 2024, 4.1: 3-20.
- [5] WU, Jiwen, et al. High-entropy materials in electrocatalysis: understanding, design, and development. *Small*, 2024, 20.43: 2403162.

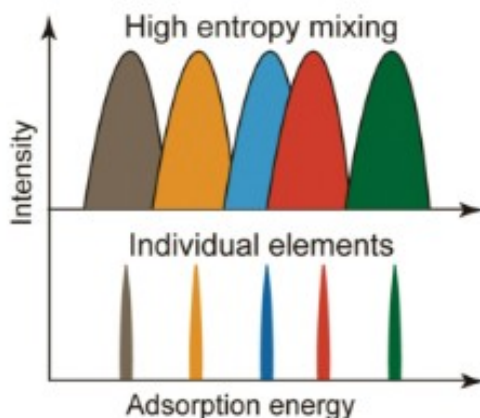
7. Ενεργές θέσεις και μηχανισμοί προσρόφησης στα HEM

7.1 Ενεργές θέσεις

Η καταλυτική απόδοση ενός ετερογενούς καταλύτη καθορίζεται ουσιαστικά από τη φύση των ενεργών θέσεων του και την ισχύ με την οποία αυτές οι θέσεις προσροφούν το αντιδρών και τα ενδιάμεσα είδη. Στους συμβατικούς καταλύτες, οι ενεργές θέσεις είναι συχνά **χημικά ομοιόμορφες** επειδή ο καταλύτης αποτελείται από ένα ή περισσότερα κύρια στοιχεία με σαφώς καθορισμένες κρυσταλλικές δομές. Αντίθετα, οι καταλύτες υψηλής εντροπίας, συμπεριλαμβανομένων των κραμάτων υψηλής εντροπίας (HEAs), των οξειδίων υψηλής εντροπίας (HEOs), των υδροξειδίων υψηλής εντροπίας και άλλων συστημάτων πολλαπλών συστατικών, διαθέτουν μια **εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία χημικά διακριτών επιφανειακών περιβαλλόντων**. Αυτή η δομική πολυπλοκότητα έχει ως αποτέλεσμα μια **ευρεία κατανομή ενεργειών προσρόφησης** και θεωρείται ένα από τα καθοριστικά χαρακτηριστικά που ευθύνονται για την εξαιρετική καταλυτική τους απόδοση [1,2].

Μία ενεργή θέση είναι μια συγκεκριμένη επιφανειακή θέση όπου συμβαίνει η προσρόφηση, η ενεργοποίηση και ο μετασχηματισμός των μορίων των αντιδρώντων. Η δραστηριότητα μίας καταλυτικής θέσης εξαρτάται κυρίως από την **τοπική ατομική του διάταξη, την ηλεκτρονική δομή, το περιβάλλον συντονισμού, την κατάσταση οξείδωσης και την αλληλεπίδραση με γειτονικά άτομα**. Σε υλικά υψηλής εντροπίας, κάθε άτομο επιφάνειας περιβάλλεται από έναν μοναδικό συνδυασμό γειτονικών στοιχείων, δημιουργώντας έναν **τεράστιο αριθμό πιθανών τοπικών ατομικών διαμορφώσεων**. Κατά συνέπεια, δύο άτομα του ίδιου στοιχείου που βρίσκονται σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του καταλύτη μπορεί να εμφανίζουν σημαντικά διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες επειδή τα χημικά περιβάλλοντά τους διαφέρουν [4].

Σε αντίθεση με τους συμβατικούς καταλύτες, όπου σχεδόν όλα τα ισοδύναμα άτομα επιφάνειας εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά προσρόφησης, οι καταλύτες υψηλής εντροπίας εμφανίζουν ένα **συνεχές φάσμα δυνάμεων προσρόφησης** (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1 Η πολυστοιχειακή συνέργεια σε καταλύτες υψηλής εντροπίας οδηγεί σε πολυδραστικές θέσεις και σε ένα μοτίβο κατανομής ενέργειας σύνδεσης ευρείας ζώνης.

Αυτό το φαινόμενο προέρχεται από την τυχαία ή μερικώς διατεταγμένη κατανομή πολλαπλών κύριων στοιχείων σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα. Οι τοπικές διακυμάνσεις στην ατομική σύνθεση τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή των μεμονωμένων επιφανειακών ατόμων μέσω φαινομένων υποκαταστάτη, παραμόρφωσης και συνόλου (επεξηγούνται παρακάτω). Ως αποτέλεσμα, κάθε ενεργή θέση διαθέτει μια ξεχωριστή ηλεκτρονική πυκνότητα, θέση ζώνης d, κατανομή φορτίου και τροχιακή επικάλυψη με προσροφημένα μόρια, οδηγώντας σε διαφορετικές ενέργειες προσρόφησης για το ίδιο είδος αντιδρώντος [3,5].

Η ποικιλομορφία των ενεργών θέσεων είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική για σύνθετες αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων, όπως είναι πολλές αντιδράσεις στην ετερογενή κατάλυση. Τα διαφορετικά στοιχειώδη βήματα αντίδρασης συχνά απαιτούν διαφορετικές ισχύες προσρόφησης. Επειδή οι καταλύτες υψηλής εντροπίας περιέχουν έναν μεγάλο πληθυσμό χημικά διαφορετικών ενεργών θέσεων, **τα μεμονωμένα βήματα αντίδρασης μπορούν να εμφανιστούν κατά προτίμηση σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του καταλύτη**. Αυτή η πολυλειτουργικότητα μειώνει τους κινητικούς περιορισμούς που σχετίζονται με τους καταλύτες μίας θέσης και ενισχύει τη συνολική καταλυτική απόδοση [2,4,6].

Επιπλέον, η συνύπαρξη πολυάριθμων τύπων ενεργών θέσεων αυξάνει την πιθανότητα **συνεργατικών καταλυτικών μηχανισμών**. Γειτονικές θέσεις με διαφορετικές ιδιότητες προσρόφησης μπορούν να διευκολύνουν τα διαδοχικά βήματα αντίδρασης μέσω της ταχείας μεταφοράς ενδιάμεσων στην επιφάνεια. Τέτοιες συνεργιστικές

αλληλεπιδράσεις συχνά απουσιάζουν σε συμβατικούς καταλύτες που αποτελούνται από χημικά ομοιογενείς ενεργές θέσεις. Η ταυτόχρονη παρουσία θέσεων οξείδωσης, θέσεων αναγωγής, θέσεων οξέος Lewis, θέσεων οξέος Brønsted και περιοχών πλούσιων σε κενά οξυγόνου επιτρέπει την ταυτόχρονη διεξαγωγή πολλαπλών οδών αντίδρασης, συμβάλλοντας σε υψηλότερη δραστηριότητα και βελτιωμένη αντίσταση στην απενεργοποίηση του καταλύτη.

Μια άλλη σημαντική συνέπεια της ετερογένειας της ενέργειας προσρόφησης είναι η δυνατότητα να ξεπεραστούν οι **σχέσεις γραμμικής κλιμάκωσης (Linear Scaling Relations, LSR)** που περιορίζουν τον συμβατικό σχεδιασμό καταλυτών. Η LSR αναφέρει ότι σε μια σύνθετη ή πολυβηματική αντίδραση, οι ενέργειες προσρόφησης των ενδιάμεσων αντιδράσεων (π.χ., O^* ή OH^*) συνδέονται γραμμικά ή κλιμακώνονται γραμμικά. Με άλλα λόγια, η **ισχυρή προσρόφηση των αντιδρώντων πιθανότατα θα οδηγήσει στην ισχυρή προσρόφηση προϊόντων** (δηλαδή, δύσκολη στην εκρόφηση), επιβραδύνοντας έτσι σημαντικά την αντίδραση. Έχουν προταθεί πολλές στρατηγικές για την παράκαμψη της LSR στο σχεδιασμό καταλυτών νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένης της εισαγωγής συν-προσροφητικών και δεσμών, προαγωγέων, υποκαταστατών και νέων κραμάτων με σύνθετη συνέργεια μεταξύ των συστατικών στοιχείων. Τα HEMs προσφέρουν σύνθετες ατομικές διαμορφώσεις, ποικίλες θέσεις προσρόφησης και ρυθμιζόμενες ενέργειες σύνδεσης που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μια σειρά από νέες ευκαιρίες σε σύγκριση με τους απλούς καταλύτες.

Παρόλο που η μεγάλη ποικιλομορφία των ενεργών θέσεων προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, παρουσιάζει επίσης **σημαντικές προκλήσεις για τον χαρακτηρισμό του καταλύτη**. Οι πειραματικές τεχνικές γενικά **μετρούν τις μέσες επιφανειακές ιδιότητες**, καθιστώντας δύσκολη την **αναγνώριση των μεμονωμένων ενεργών θέσεων** που είναι υπεύθυνες για την καταλυτική δραστηριότητα. Συνεπώς, οι προηγμένες μέθοδοι χαρακτηρισμού, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης με διόρθωση εκτροπής (AC-TEM), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (XAS), η εκτεταμένη λεπτή δομή απορρόφησης ακτίνων X (EXAFS) και η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με υπέρυθρη διάχυτη ανάκλαση in situ (DRIFTS), συνδυάζονται όλο και περισσότερο

με υπολογισμούς θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας και προσεγγίσεις μηχανικής μάθησης για τον εντοπισμό καταλυτικά σχετικών τοπικών περιβαλλόντων.

7.2 Θεμελιώδεις μηχανισμοί προσρόφησης

Η καταλυτική δράση ενός υλικού καθορίζεται όχι μόνο από τη χημική του σύνθεση αλλά και από το τοπικό ατομικό περιβάλλον που περιβάλλει κάθε ενεργή θέση. Σε καταλύτες πολλαπλών συστατικών, ιδιαίτερα σε υλικά υψηλής εντροπίας (HEMs), τα γειτονικά άτομα επηρεάζουν την προσρόφηση και την ενεργοποίηση των αντιδρώντων μορίων μέσω τριών θεμελιωδών μηχανισμών:

- ηλεκτρονική επίδραση των γειτονικών ατόμων (ligand effect)
- επίδραση της πλεγματικής παραμόρφωσης (strain effect)
- επίδραση των ατομικών συνόλων (ensemble effect)

Μαζί, αυτά τα φαινόμενα **τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή και γεωμετρία των καταλυτικών θέσεων**, με αποτέλεσμα αλλαγές στις ενέργειες προσρόφησης, τις οδούς αντίδρασης, την καταλυτική δράση και την εκλεκτικότητα. Η κατανόηση αυτών των μηχανισμών είναι απαραίτητη για τον ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών και για την εξήγηση του γιατί οι καταλύτες υψηλής εντροπίας συχνά υπερτερούν των συμβατικών υλικών.

7.2.1 Ηλεκτρονική επίδραση των γειτονικών ατόμων

Το φαινόμενο της ηλεκτρονικής επίδρασης των γειτονικών ατόμων (ligand effect) περιγράφει την **τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής ενός ενεργού ατόμου** που προκαλείται από τη χημική ταυτότητα των γειτονικών του ατόμων.

Όταν άτομα διαφορετικών στοιχείων καταλαμβάνουν γειτονικές θέσεις πλέγματος, οι διαφορές στην ηλεκτραρνητικότητα, τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους και τις τροχιακές ενέργειες οδηγούν σε μεταφορά φορτίου και τροχιακό υβριδισμό. Αυτές οι

ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταβάλλουν την τοπική πυκνότητα ηλεκτρονίων του ενεργού ατόμου.

Επειδή η προσρόφηση διέπεται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονικών τροχιακών του καταλύτη και εκείνων του προσροφημένου υλικού, οι αλλαγές στην τοπική ηλεκτρονική δομή επηρεάζουν άμεσα την ισχύ προσρόφησης. Ανάλογα με τα γειτονικά στοιχεία, η προσρόφηση των αντιδρώντων μπορεί να γίνει είτε ισχυρότερη είτε ασθενέστερη.

7.2.2 Επίδραση της πλεγματικής παραμόρφωσης

Το φαινόμενο της πλεγματικής παραμόρφωσης (strain effect) προέρχεται από ελαστικές παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος που προκαλούνται από διαφορές στο ατομικό μέγεθος μεταξύ γειτονικών στοιχείων.

Σε συμβατικά κράματα που αποτελούνται από χημικά παρόμοια άτομα, οι παραμορφώσεις του πλέγματος είναι γενικά μικρές. Ωστόσο, τα υλικά υψηλής εντροπίας περιέχουν **πολλαπλά κύρια στοιχεία με διαφορετικές ατομικές ακτίνες**. Δεδομένου ότι όλα τα άτομα καταλαμβάνουν το ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα, τα τοπικά μήκη δεσμών και οι γωνίες δεσμών δεν μπορούν να αποκτήσουν ταυτόχρονα τις προτιμώμενες τιμές τους, παράγοντας συνεχή εφελκυστική και συμπιεστική παραμόρφωση πλέγματος σε όλο το υλικό.

Αυτές οι δομικές παραμορφώσεις τροποποιούν την τροχιακή επικάλυψη μεταξύ γειτονικών ατόμων και επομένως **μεταβάλλουν την ηλεκτρονική δομή**.

Η τάση εφελκυσμού (επιμήκυνση διατομικών αποστάσεων) γενικά ενισχύει την προσρόφηση και έτσι σχηματίζονται ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-προσροφημένου μορίου. Αντίθετα, η θλιπτική παραμόρφωση (μείωση των διατομικών αποστάσεων), εξασθενίζει την προσρόφηση.

Σε υλικά υψηλής εντροπίας, τα τοπικά πεδία παραμόρφωσης είναι εξαιρετικά ετερογενή, με αποτέλεσμα **συνεχείς διακυμάνσεις στις ενέργειες προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη**. Αυτές οι ηλεκτρονικές τροποποιήσεις που

προκαλούνται από την παραμόρφωση **συμβάλλουν στην εξαιρετική καταλυτική ευελιξία των HEM.**

7.2.3 Επίδραση των ατομικών συνόλων

Σε αντίθεση με τα φαινόμενα γειτονικών ατόμων (ligand) και παραμόρφωσης (strain), τα οποία τροποποιούν κυρίως τις ηλεκτρονικές ιδιότητες μεμονωμένων ατόμων, το φαινόμενο του συνόλου (ensemble effect) είναι θεμελιωδώς γεωμετρικό.

Πολλές καταλυτικές αντιδράσεις απαιτούν **προσρόφηση σε ομάδες γειτονικών ατόμων και όχι σε ένα μόνο απομονωμένο άτομο.** Αυτές οι ομάδες γειτονικών ατόμων αναφέρονται ως **ατομικά σύνολα (ensembles).**

Διαφορετικές αντιδράσεις απαιτούν διαφορετικά μεγέθη και συνθέσεις συνόλων. Ορισμένες στοιχειώδεις αντιδράσεις συμβαίνουν σε μεμονωμένα άτομα, ενώ άλλες απαιτούν ζεύγη, τριάδες ή μεγαλύτερες συστάδες γειτονικών ατόμων για τη σταθεροποίηση των μεταβατικών καταστάσεων ή τη διάσπαση των χημικών δεσμών.

Οι καταλυτικές ιδιότητες ενός συνόλου εξαρτώνται τόσο από τη γεωμετρία του όσο και από τη στοιχειακή του σύνθεση. Η αλλαγή της ταυτότητας ενός γειτονικού ατόμου μπορεί να δημιουργήσει μια εντελώς διαφορετική θέση προσρόφησης με διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά.

Για παράδειγμα, η διάσπαση μορίων οξυγόνου απαιτεί συχνά γειτονικά άτομα μετάλλου που μπορούν να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα και με τα δύο άτομα οξυγόνου. Ομοίως, η ενεργοποίηση υδρογονανθράκων απαιτεί συχνά συνεχόμενα σύνολα αρκετών ατόμων μετάλλων μετάπτωσης

Σε καταλύτες υψηλής εντροπίας, ο τεράστιος αριθμός πιθανών ατομικών συνδυασμών δημιουργεί έναν εξαιρετικά μεγάλο πληθυσμό διακριτών συνόλων.

Επειδή διαφορετικά ενδιάμεσα αντιδράσεων προσροφούνται κατά προτίμηση σε διαφορετικά σύνολα, οι καταλύτες υψηλής εντροπίας παρέχουν φυσικά πολλαπλούς τύπους ενεργών θέσεων ικανών να καταλύουν διαφορετικά στοιχειώδη στάδια αντίδρασης ταυτόχρονα.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση των συνόλων σε HEA είναι εξαιρετικά πολύπλοκη λόγω των πολλαπλών συστατικών και της τυχαίας κατανομής των ατόμων μετάλλου. Η πολυπλοκότητα αυτή απαιτεί καινοτόμες ερευνητικές μεθόδους όπως στατιστικές μεθόδους, μηχανική μάθηση ή Μέγα-δεδομένα (big data).

Συνολικά, τα μοναδικά χαρακτηριστικά των HEM επιφανειών αυξάνουν την πιθανότητα επίτευξης βέλτιστων χαρακτηριστικών προσρόφησης για πολλαπλά αντιδρώντα και ενδιάμεσα ταυτόχρονα, επιτρέποντας ανώτερη δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα σε σύνθετες καταλυτικές αντιδράσεις όπως η αναγωγή NOx. Η κατανόηση της **σχέσης μεταξύ της τοπικής ατομικής διαμόρφωσης, της ηλεκτρονικής δομής και της ενέργειας προσρόφησης** παραμένει μία από τις κεντρικές προκλήσεις στον **ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών υψηλής εντροπίας επόμενης γενιάς [6]**.

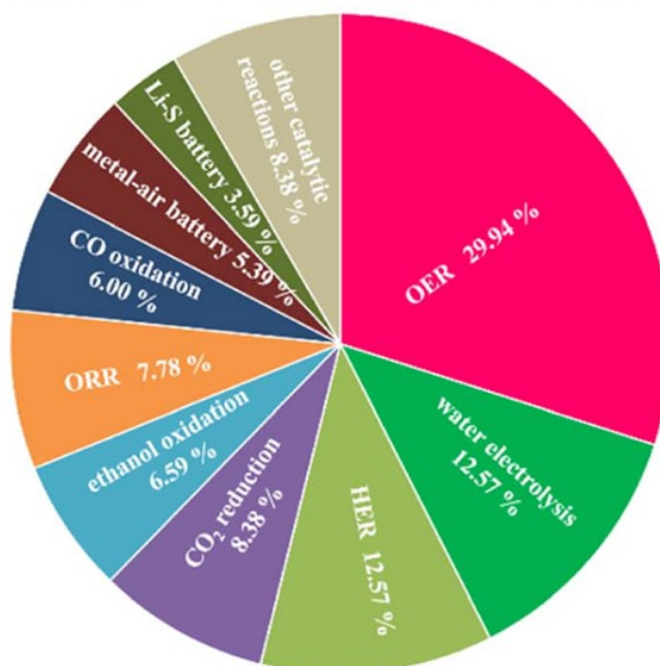
Βιβλιογραφία

- [1] KATIYAR, Nirmal Kumar, et al. A perspective on the catalysis using the high entropy alloys. *Nano Energy*, 2021, 88: 106261.
- [2] WANG, Bing, et al. Understanding the enhanced catalytic activity of high entropy alloys: from theory to experiment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9.35: 19410-19438.
- [3] SUN, Yifan; DAI, Sheng. High-entropy materials for catalysis: A new frontier. *Science Advances*, 2021, 7.20: eabg1600.
- [4] YAO, Yonggang, et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery. *Science*, 2022, 376.6589: eabn3103.
- [5] XIN, Yue, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catalysis*, 2020, 10.19: 11280-11306.
- [6] WANG, Xun, et al. Understanding high-entropy materials for catalysis applications. *Cell Reports Physical Science*, 2025, 6.12.

8. Καταλυτικές εφαρμογές των HEM

Η ανάγκη για νέους καταλύτες υψηλά δραστικούς με καλή σταθερότητα είναι μεγάλη για την περιβαλλοντική προστασία και την παραγωγή καθαρής ενέργειας. Υπάρχουν, ωστόσο, ακόμα πολλές δυσκολίες στην ανάπτυξη τους.

The application domain of HEMs in the catalytic field



Σχήμα 8.1 Κατανομή των εφαρμογών της κατάλυσης με υλικά υψηλής εντροπίας (HEM) ανά πεδίο, βάσει δεδομένων του Web of Science κατά τα τελευταία χρόνια.

Τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί πολλά υποσχόμενα συστήματα βασισμένα στα HEMs τα οποία παρουσιάζουν καλή δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα και έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Οι μοναδικές ιδιότητες των HEMs φαίνεται να τα καθιστούν **ιδιαίτερα κατάλληλα για πολυβηματικές αντιδράσεις**, όπως είναι πολλές αντιδράσεις στην περιβαλλοντική αποκατάσταση και την παραγωγή καθαρής ενέργειας.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε και αναλύουμε την εφαρμογή καταλυτών υψηλής εντροπίας σε διεργασίες μεγάλης σημασίας, την **μετατροπή του CO₂** και την **οξειδωση του CO**, όσον αφορά τον έλεγχο αερίων ρύπων, και των δυο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την **ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού**, την αντίδραση έκλυσης H₂ (Hydrogen Evolution Reaction, HER) και την έκλυση O₂ (Oxygen Evolution Reaction, OER).

8.1 Μετατροπή CO₂

Μέχρι σήμερα, οι στρατηγικές διαχείρισης του CO₂ έχουν επικεντρωθεί στη μετατροπή και την αξιοποίηση του CO₂. Ειδικότερα, η τεχνολογία υδρογόνωσης του CO₂ μέσω ετερογενούς κατάλυσης αποδεικνύεται ιδιαίτερα επωφελής για την παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας από το CO₂, όπως αλκοόλες και υδρογονάνθρακες. Η ετερογενής κατάλυση διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη μετατροπή του πλεονάζοντος ατμοσφαιρικού CO₂ σε χημικές ουσίες και καύσιμα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Προς το παρόν, οι καταλύτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη μετατροπή του CO₂ είναι κυρίως μεταλλικοί, όπως οι V₂O₅, Fe₃N κ.ά., ωστόσο η περιορισμένη θερμική τους σταθερότητα και εκλεκτικότητα περιορίζουν το πεδίο εφαρμογής τους. Τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά και η ιδιαίτερη σύσταση των HEMs τα καθιστούν ιδανικές επιλογές για αντιδράσεις μετατροπής του CO₂. Στην παρούσα ενότητα θα συνοψιστεί και θα αναλυθεί η τρέχουσα έρευνα σχετικά με τη μετατροπή του CO₂ με τη χρήση HEMs ως καταλυτών.

Αν και τα ευγενή μέταλλα, όπως το Pt/Ru, παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στη μετατροπή του CO₂, είναι **επιρρεπή σε συσσωμάτωση** σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός ανεπιθύμητο για την καταλυτική αντίδραση. Για την αντιμετώπιση αυτής της πρόκλησης, οι Furukawa *et al* ανέπτυξαν καινοτόμα έναν καταλύτη υψηλής εντροπίας, τον PtCoNiInGaSn, συνδυάζοντας συνεργατικά το ευγενές μέταλλο Pt με τέσσερα άλλα μη ευγενή μέταλλα. Στη συνέχεια, αυτός ο σύνθετος καταλύτης εναποτέθηκε επιδέξια σε υπόστρωμα CeO₂ —το οποίο διευκολύνει τη δέσμευση του CO₂— παράγοντας τον καταλύτη υψηλής εντροπίας

PtCoNiInGaSn/CeO₂. Ο αυξημένος αριθμός των συστατικών μετάλλων βελτιώνει περαιτέρω τη κινητική σταθερότητα των νανοσωματιδίων αξιοποιώντας το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης, εμποδίζοντας έτσι τη συσσωμάτωση (sintering) ή τον διαχωρισμό φάσεων των ευγενών μετάλλων. Είναι σημαντικό ότι, στο πλαίσιο της πολυμεταλλικής δομής υψηλής εντροπίας, η δημιουργία κράματος από πολλαπλά μέταλλα προκαλεί ένα φαινόμενο υψηλής εντροπίας που αυξάνει αποτελεσματικά τη θερμική σταθερότητα του καταλύτη, περιορίζοντας τη συσσωμάτωση των ατόμων Pt.

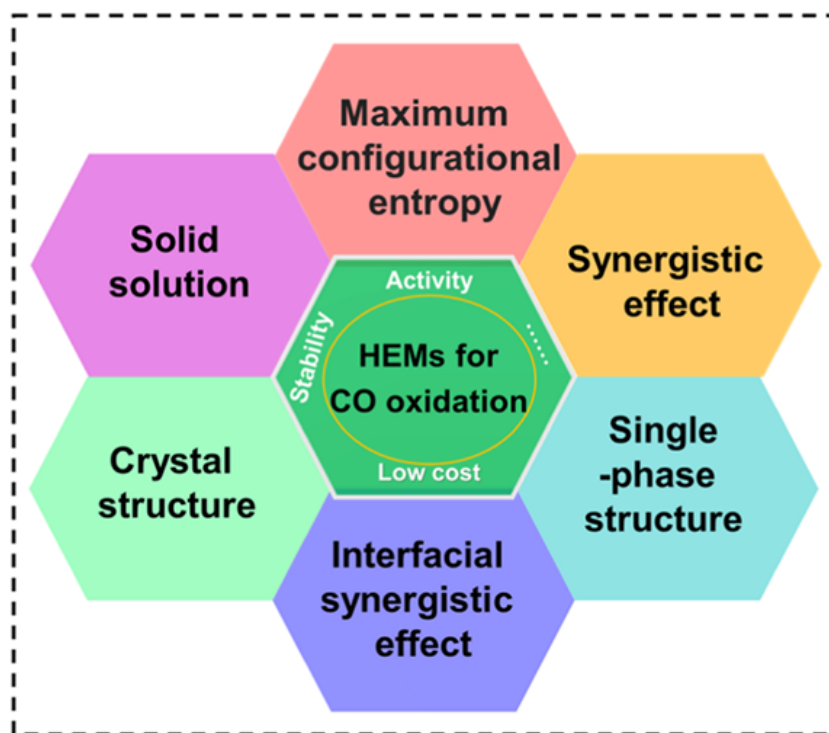
Επιπλέον, η ενσωμάτωση Ni και Co ενισχύει σημαντικά την ενεργοποίηση του CO, ενώ η προσθήκη In (Ga) στο Sn βελτιώνει τη σταθερότητα του καταλύτη. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων βελτιώνει σημαντικά την αντοχή του καταλύτη σε καταπονήσεις και τη διάρκεια ζωής του, με τη διάρκεια ζωής και την ειδική δραστηριότητα να είναι πενταπλάσιες σε σχέση με τους καλύτερους καταλύτες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, ο καταλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μέσω μιας απλής διαδικασίας αναγέννησης με χρήση CO, χωρίς να θυσιάζεται η αρχική του απόδοση.

Επιπλέον, οι καταλύτες υψηλής εντροπίας που δεν περιέχουν ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση στη μετατροπή του CO₂. Οι Zhang *et al* παρασκεύασαν έναν αναγεννήσιμο και σταθερό καταλύτη υψηλής εντροπίας με μέταλλο μετάπτωσης Zr_{0.5}(NiFeCuMnCo)O_{0.5x} για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Η αυτοαναγεννώμενη φύση του καταλύτη Zr_{0.5}(NiFeCuMnCo)O_{0.5x}, η οποία καθοδηγείται από την εντροπία βρέθηκε να είναι σταθερή στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂, διατηρώντας καλή απόδοση για 500 ώρες στους 400°C, χωρίς διαχωρισμό φάσεων ή συσσωμάτωση.

Συνοπτικά, ο συνδυασμός ευγενών μετάλλων και υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs), η παρασκευή νανοσωματιδίων υψηλής εντροπίας και ο ορθολογικός σχεδιασμός καταλυτών υψηλής εντροπίας από μη ευγενή μέταλλα θα βελτιστοποιήσουν στο μέγιστο την απόδοση της υδρογόνωσης του CO₂. Τα πλεονεκτήματα των φαινομένων υψηλής εντροπίας όχι μόνο προσδίδουν στους καταλύτες ευγενών μετάλλων ανώτερη σταθερότητα και καταλυτική δραστηριότητα, αλλά παρέχουν επίσης πλούτο ηλεκτρονίων, δημιουργώντας περισσότερες ενεργές θέσεις στους καταλύτες υψηλής εντροπίας.

8.2 Οξείδωση CO

Λόγω του καθοριστικού τους ρόλου στον καθαρισμό του αέρα από επιβλαβή αέρια, η οξείδωση του CO —μια τυπική διαδικασία ετερογενούς κατάλυσης— έχει μελετηθεί εκτενώς και εφαρμόζεται σε εμπορική κλίμακα. Εξαιτίας των ολοένα και αυστηρότερων περιορισμών στις εκπομπές των οχημάτων, οι θερμοκρασίες λειτουργίας των καταλυτών οξείδωσης CO, οι οποίοι είναι εγκατεστημένοι κοντά στον κινητήρα των οχημάτων, μπορούν να υπερβούν τους 900°C. Μέχρι στιγμής, οι καταλύτες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες: εκείνους που **βασίζονται σε ευγενή μέταλλα** (Pt, Pd και Au) και εκείνους που **βασίζονται σε οξείδια μετάλλων** (CuO, CoO και CeO₂), οι οποίοι έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί στην οξείδωση του CO. Ωστόσο, οι καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα είναι επιρρεπείς σε απώλεια της καταλυτικής τους δραστηρότητας υπό δυσμενείς συνθήκες αντίδρασης. Συνεπώς, η ανάπτυξη και παραγωγή καταλυτών οξείδωσης CO υψηλής απόδοσης —οι οποίοι μπορούν να σταθεροποιούν αποτελεσματικά τις ενεργές καταλυτικές θέσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση (sintering) και αντέχοντας στην απενεργοποίηση— αποτελεί πρόκληση ζωτικής σημασίας. Παράλληλα, ευγενή μέταλλα (π.χ. Au, Pt και Pd) ενσωματώνονται συχνά στα προαναφερθέντα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης για τη βελτίωση της καταλυτικής τους απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια, ως στερεά διαλύματα αποτελούμενα από πολλαπλά συστατικά, τα HEM (υλικά υψηλής εντροπίας) παρουσιάζουν αξιοσημείωτες προοπτικές για την οξείδωση του CO υπό διάφορες συνθήκες. Η παρούσα ενότητα θα παρουσιάσει και θα συνοψίσει τις πρόσφατες εξελίξεις, καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν τις καταλυτικές αντιδράσεις κατά τη χρήση των HEM ως καταλυτών για την οξείδωση του CO (Σχήμα 8.1).



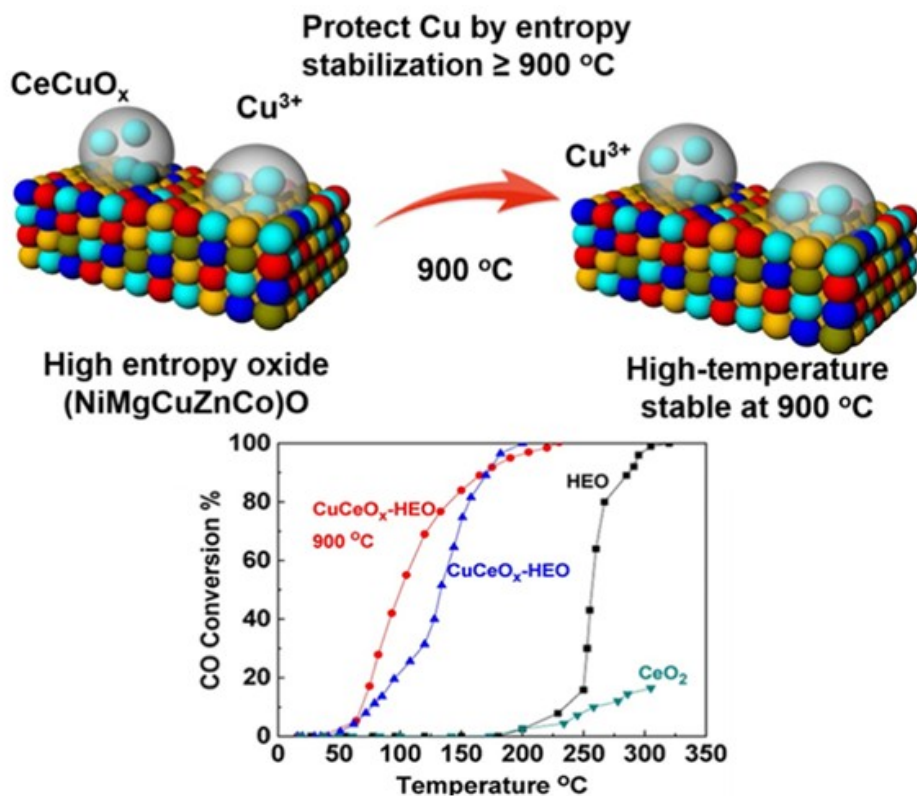
Σχήμα 8.2. Παράγοντες των HEM που επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση στην αντίδραση οξείδωσης CO

Ο Dai και η ομάδα του ανέφεραν για πρώτη φορά τη χρήση οξειδίων υψηλής εντροπίας, σταθεροποιημένων μέσω εντροπίας, ως καταλυτών για την οξείδωση του CO. Με τη χρήση της δομής υψηλής εντροπίας ως φορέα, όχι μόνο αποφεύχθηκε η συσσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου Pt σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά μειώθηκαν επίσης τα ενεργειακά φράγματα της καταλυτικής οξείδωσης του CO. Ακόμη και μετά από κατεργασία στους 900 °C, ο καταλύτης PtNiMgCuZnCoO_x διατήρησε εξαιρετική δραστηριότητα στην οξείδωση του CO.

Παράλληλα, οι Xu *et al* συνέθεσαν οξείδια φθορίτη υψηλής εντροπίας φορτισμένα με μεμονωμένα άτομα παλλαδίου (Pd₁@HEFO). Η καταλυτική δραστηριότητα και η σταθερότητα του Pd₁@HEFO στην οξείδωση του CO αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές. Τα πλεονεκτήματα των φορέων υψηλής εντροπίας αποδείχθηκαν μέσω της σύγκρισης με τον καταλύτη Pd@CeO₂.

Παρόμοια με την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂, οι καταλύτες από μέταλλα μετάπτωσης υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν επίσης εξαιρετική απόδοση στην οξείδωση του CO. Οι Chen κ.ά. ανέφεραν έναν καταλύτη οξειδίου υψηλής εντροπίας

(HEO) μη ευγενούς μετάλλου, τον CuCeO_x HEO, ο οποίος είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και προορίζεται για την οξείδωση του CO .



Σχήμα 8.3 Μετατροπή του CO εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία για $\text{CuCeO}_x\text{-HEO}$ και $\text{CuCeO}_x\text{-HEO}$ κατεργασμένου στους 900 °C στους 4 h.

Η χημεία που καθοδηγείται από την εντροπία θα μπορούσε όχι μόνο να επιτρέψει τη διάλυση ειδών Cu εντός του CeO_2 για τον σχηματισμό καταλυτικά ενεργών θέσεων, αλλά και να δημιουργήσει συνεργία διεπιφάνειας μεταξύ των οξειδίων υψηλής εντροπίας και του CuCeO_x , γεγονός που θα μπορούσε να σταθεροποιήσει τη δομή των καταλυτών και να προωθήσει την αντίδραση οξείδωσης του CO (Σχήμα 8.2).

Οι Riley *et al.* παρουσίασαν έναν καταλύτη οξειδίου υψηλής εντροπίας, **απαλλαγμένο από ευγενή μέταλλα**, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα για την οξείδωση του CO. Σε αντίθεση με τα οξείδια υψηλής εντροπίας που είχαν αναφερθεί προηγουμένως και παρασκευάζονταν μέσω πυρόλυσης σε μύλο άλεσης με σφαιρίδια (ball mill), οι Riley *et al.* παρασκεύασαν έναν μονοφασικό καταλύτη οξειδίου μετάλλων υψηλής εντροπίας $(\text{CeLaPrSmY})\text{O}_{2-y}$ με δομή φθορίτη μέσω της μεθόδου **sol-gel**. Σύμφωνα με τα πειραματικά ευρήματα, το $(\text{CeLaPrSmY})\text{O}_{2-y}$

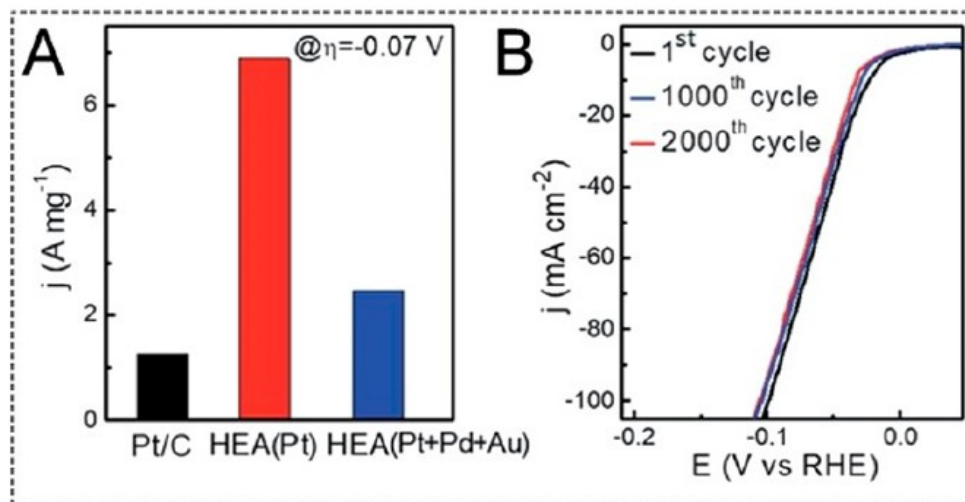
παρουσίασε επιφάνεια $138 \text{ m}^2/\text{g}$, τιμή σημαντικά ανώτερη από εκείνη των οξειδίων μετάλλων υψηλής εντροπίας που είχαν αναφερθεί προηγουμένως.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η εισαγωγή ευγενών μετάλλων σε δομές υψηλής εντροπίας οδηγεί σε **ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος**, προσδίδοντας στα HEMs (υλικά υψηλής εντροπίας) με βάση τα ευγενή μέταλλα εξαιρετική καταλυτική απόδοση στην οξείδωση του CO, ακόμη και υπό ακραίες συνθήκες. Παράλληλα, χάρη στις ιδιότητες των δομών υψηλής εντροπίας, τα HEMs που σχεδιάστηκαν ως καταλύτες οξείδωσης του CO επέδειξαν επίσης ανώτερη απόδοση, τόσο ως προς την καταλυτική δραστηριότητα όσο και ως προς τη σταθερότητα [2].

8.3 Αντίδραση έκλυσης υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πηγές καθαρής ενέργειας και η παραγωγή υδρογόνου με χαμηλό κόστος έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον παγκοσμίως. Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (Hydrogen Evolution Reaction, HER) αποτελεί **μία από τις ημιαντιδράσεις της ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού** και περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια αντιδράσεων στην επιφάνεια των καταλυτών. Τα επιμέρους στάδια της HER διαφέρουν μεταξύ όξινου και αλκαλικού περιβάλλοντος. Ωστόσο, και στα δύο περιβάλλοντα, το πρώτο στάδιο είναι η αντίδραση Volmer, κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στην επιφάνεια του καταλύτη και ακολουθεί η αλληλεπίδρασή του με ένα H^+ , με αποτέλεσμα τον σχηματισμό προσροφημένου ατόμου υδρογόνου (H^*). Η αντίδραση Volmer θεωρείται γενικά το βραδύ ή καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (rate-limiting step) της HER.

Τυπικά, οι **καταλύτες με βάση την Pt και το Pd παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα** στη συγκεκριμένη σημαντική αντίδραση. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων περιορίζει σημαντικά τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Η παρασκευή κραμάτων υψηλής εντροπίας (High-Entropy Alloys, HEAs) που περιέχουν αυτά τα ενεργά μέταλλα μπορεί να μειώσει το κόστος και, παράλληλα, να διατηρήσει την καταλυτική δραστηριότητα.



Σχήμα 8.4 (α) Ειδική δραστηριότητα μάζας (specific mass activity) για τα Pt και Pt+Pd+Au στα 0.07 V. (β) Δοκιμή ανθεκτικότητας για το AlNiCuPtPdAu νανοπορώδες HEA και Pt/C.

Οι Qiu *et al.* παρασκεύασαν εξαμελές AlNiCuPtPdAu και οκταμελές AlNiCuPtPdAuCoFe νανοπορώδες HEA, τα οποία περιέχουν τα ενεργά συστατικά Pt και Pd και παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα ως προς την HER.

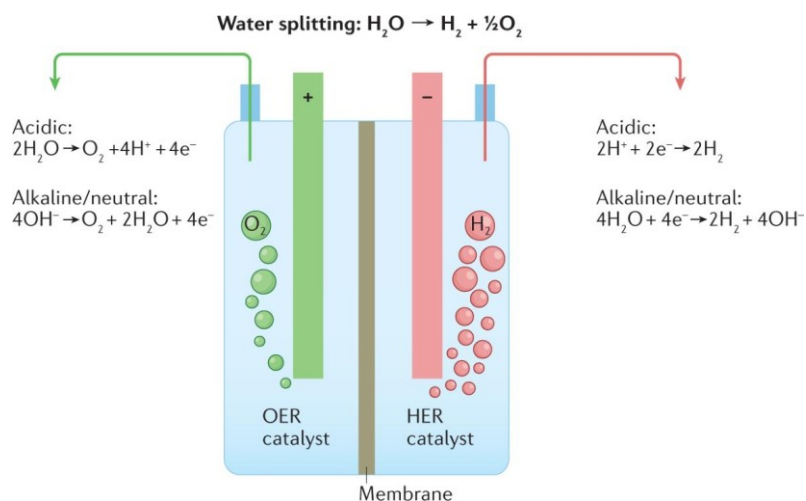
Η μαζική δραστηριότητα της Pt στα νανοπορώδη HEAs έφτασε τα 6,9 A/mg, τιμή 5,5 φορές υψηλότερη από εκείνη του εμπορικού Pt/C (Σχήμα 8.3α). Επιπλέον, τα νανοπορώδη HEAs παρουσίασαν υψηλή σταθερότητα, διατηρώντας την αρχική τους δραστηριότητα μετά από 2000 κύκλους (Σχήμα 8.3β).

Η εξαιρετική καταλυτική απόδοση αποδίδεται όχι μόνο στις **ηλεκτρονικές επιδράσεις**, τις **επιδράσεις παραμόρφωσης (strain effects)** και τις **συνεργιστικές επιδράσεις** που χαρακτηρίζουν τα HEAs, αλλά και στην **πορώδη δομή** τους, η οποία διαθέτει μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Η δομή αυτή διευκολύνει τη μεταφορά μάζας και παρέχει ένα αποτελεσματικό δίκτυο μεταφοράς ηλεκτρονίων. Εκτός από τα νανοπορώδη HEAs με βάση την Pt, νανοπορώδη HEAs με βάση το Ir παρουσιάζουν επίσης συγκρίσιμη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση με τον εμπορικό καταλύτη Pt/C. Επιπλέον, οι Dai *et al.* μελέτησαν νανوسωματίδια HEA PtAuPdRhRu για την HER. Με αρχική υπέρταση μόλις 25 mV και κλίση Tafel 62 mV/dec, η καταλυτική δραστηριότητα των συγκεκριμένων νανوسωματιδίων HEA ήταν ακόμη υψηλότερη από εκείνη του εμπορικού Pt/C. Η ανώτερη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση των

νανοσωματιδίων HEA PtAuPdRhRu αποδίδεται στην επίδραση της υψηλής εντροπίας σε νανοκλίμακα και στις ισχυρές συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν μεταξύ των διαφορετικών μεταλλικών ατόμων.

Τα μέταλλα μετάπτωσης και τα κράματά τους αποτελούν πολλά υποσχόμενους υποψήφιους καταλύτες υψηλής απόδοσης για την HER, λόγω των **μερικώς κατειλημμένων d τροχιακών τους**. Χάρη στις ερευνητικές προσπάθειες πολλών ομάδων, έχει διαπιστωθεί ότι τα μη ευγενή μέταλλα Ni, Co, Fe, Cu και Zn παρουσιάζουν ασθενή αλληλεπίδραση με τα άτομα H, ενώ τα Mo, W, Ti και Nb μπορούν να αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τα άτομα H. Η κραματοποίηση αυτών των μεταλλικών στοιχείων αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την ανάπτυξη οικονομικών και αποδοτικών καταλυτών για την HER, χάρη στις συνεργιστικές επιδράσεις που προκύπτουν, ιδιαίτερα στην περίπτωση των καταλυτών HEA, λόγω της δυνατότητας ρύθμισης της σύστασής τους.

Οι Kang και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν το HEA $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mo}_{10}\text{Co}_{35}\text{Cr}_{15}$, το οποίο αποτελεί αποδοτικό και σταθερό ηλεκτροκαταλυτικό υλικό **χωρίς ευγενή μέταλλα για την HER**, τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές συνθήκες. Για την επίτευξη της αντίδρασης απαιτούνται υπερτάσεις μόλις 107 mV και 172 mV για τους καταλύτες HEA σε όξινο και βασικό διάλυμα, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.5 Ηλεκτροχημικό κελί διάσπασης νερού με τις ημιαντιδράσεις HER και OER σε όξινο ή αλκαλικό ηλεκτρολύτη.

Επιπλέον, η αρχική υπέρταση και η κλίση Tafel του μονοφασικού HEA είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές των κραμάτων δύο φάσεων και είναι συγκρίσιμες ακόμη και με εκείνες του εμπορικού Pt/C.

Περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού επιβεβαίωσε ότι το μονοφασικό HEA παρουσιάζει χαμηλότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου και ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων HER [4].

8.4 Αντίδραση έκλυσης οξυγόνου

Σχετιζόμενη με τη HER, η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction, OER) αποτελεί την άλλη ημιαντίδραση της ηλεκτροχημικής διάσπασης του νερού, κατά την οποία παράγεται O_2 . Καθώς πρόκειται για μια σύνθετη διεργασία που περιλαμβάνει μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων και τεσσάρων πρωτονίων, η υψηλή κινητική υπέρταση αποτελεί σε μεγάλο βαθμό **σημαντικό παράγοντα περιορισμού του ρυθμού της διάσπασης του νερού** και για τον λόγο αυτό συγκεντρώνει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον (Σχήμα 8.5) [5]. Ο σχεδιασμός των καταλυτών OER επικεντρώνεται στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της **μεταφοράς ηλεκτρονίων κοντά στα καταλυτικά κέντρα**, καθώς και στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας προσρόφησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται κατά την OER, όπως τα OOH^* και O^* .

Επί του παρόντος, οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την OER είναι οι IrO_2 και RuO_2 . Για τη μείωση του κόστους των καταλυτών, η κραματοποίηση μη ευγενών μετάλλων με καταλύτες με βάση το Ir αποτελεί μια εύλογη προσέγγιση. Επιπλέον, η συνεργιστική επίδραση των κραμάτων, η οποία σχετίζεται με τις μοναδικές ηλεκτρονικές δομές τους, μπορεί να βελτιώσει την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Ο Qiu και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν επιτυχώς νανοπορώδες HEA $AlNiCoIrMo$, το οποίο περιέχει ενεργά άτομα Ir και εφαρμόστηκε τόσο στην OER όσο και στην HER υπό όξινες συνθήκες. Ως εκ τούτου, το νανοπορώδες HEA $AlNiCoIrMo$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα ως καταλύτης καθόδου και

ανόδου για την κατασκευή ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, η οποία παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από το αντίστοιχο ηλεκτρολυτικό κελί με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες Pt/C–IrO₂.

Η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα του νανοπορώδους HEA δεν οφείλεται μόνο στην πορώδη δομή του, η οποία ευνοεί τη μεταφορά των αερίων στην επιφάνεια, αλλά και στον **σχηματισμό οξειδίων/υδροξειδίων στην επιφάνειά του**. Τα συγκεκριμένα επιφανειακά είδη μπορούν να προσροφούν και να σταθεροποιούν μεγάλο αριθμό ενεργών ενδιάμεσων ειδών κατά τη διαδικασία της OER.

Όσον αφορά τους καταλύτες OER χωρίς Ir, οι Waag *et al.* απέδειξαν την εξαιρετική καταλυτική απόδοση ισομοριακών νανοσωματιδίων HEA CoCrFeMnNi. Σε δυναμικό 1,7 V (vs RHE) σε αλκαλικό διάλυμα, η μέση ειδική ως προς τη μάζα δραστηριότητα των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων HEA φτάνει τα 0,104 A/mg, τιμή συγκρίσιμη ακόμη και με εκείνη των εμπορικών καταλυτών IrO₂.

Ο Pan και οι συνεργάτες του πρότειναν επίσης έναν νέο ηλεκτροκαταλύτη OER με βάση νανοσωματίδια HEA MnFeCoNi. Μετά από ενεργοποίηση μέσω ηλεκτροχημικής κυκλικής βολταμμετρίας (cyclic voltammetry, CV), νανοφύλλα MO_x (M = Mn, Fe, Co και Ni) αναπτύσσονται απευθείας στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων HEA MnFeCoNi, σχηματίζοντας μια δομή πυρήνα–κελύφους (core–shell). Ο καταλύτης με βάση το MnFeCoNi παρουσιάζει πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm² σε χαμηλή υπέρταση 302 mV και μικρή κλίση Tafel, ίση με 83,7 mV/dec, τιμές συγκρίσιμες με εκείνες του RuO₂.

Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι η οξειδωμένη επιφάνεια που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία της OER επιτρέπει στον καταλύτη να διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια και περισσότερες ενεργές θέσεις, ενισχύοντας έτσι την καταλυτική δραστηριότητα για την OER. Επιπλέον, ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα κατά την ηλεκτρόλυση μεγάλης διάρκειας, διατηρώντας τη δραστηριότητά του για περισσότερες από 20 ώρες σε αλκαλικό διάλυμα 1 M KOH. Η υψηλή σταθερότητα αποδίδεται στη σταθεροποιητική επίδραση που προκαλεί το κέλυφος MO_x [4].

Βιβλιογραφία

- [1] ZHU, Zeqi, et al. Advanced development of high-entropy alloys in catalytic applications. *Small Methods*, 2026, 10.2: 2500411.
- [2] DENG, Chang, et al. High entropy materials for catalysis: a critical review of fundamental concepts and applications. *Nano Energy*, 2024, 120: 109153.
- [3] CUI, Peng, et al. Energy conversion and environmental protection applications of advanced high-entropy alloy nanomaterials: A perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2026, 226: 116301.
- [4] XIN, Yue, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catalysis*, 2020, 10.19: 11280-11306.
- [5] XU, Haitao, et al. Designing strategies and enhancing mechanism for multicomponent high-entropy catalysts. *Chemical Science*, 2023, 14.4: 771-790.

9. Απομάκρυνση NO_x με καταλύτες HEM: Επισκόπηση βιβλιογραφίας

Η εφαρμογή υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs) στην καταλυτική απομάκρυνση NO_x έχει αναδειχθεί ως μια σχετικά πρόσφατη ερευνητική κατεύθυνση. Η συνθετική και δομική πολυπλοκότητα των HEMs προσφέρει νέες δυνατότητες για την προσαρμογή των φυσικοχημικών και καταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών πέρα από εκείνες που επιτυγχάνονται με συμβατικούς καταλύτες. Συνεπώς, ένας αυξανόμενος αριθμός μελετών έχει διερευνήσει διαφορετικές κατηγορίες HEMs, συμπεριλαμβανομένων κραμάτων υψηλής εντροπίας, οξειδίων υψηλής εντροπίας, περοβσκιτών υψηλής εντροπίας και άλλων πολυσυστατικών υλικών, για την απομάκρυνση ή μετατροπή NO_x μέσω καταλυτικών, φωτοκαταλυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών διεργασιών. Αυτή η ενότητα εξετάζει την υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με τη χρήση HEMs για τη μείωση των NO_x, με ιδιαίτερη έμφαση στη σχέση μεταξύ της σύνθεσης των υλικών, των δομικών και ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών, των επιφανειακών ιδιοτήτων και της καταλυτικής απόδοσης.

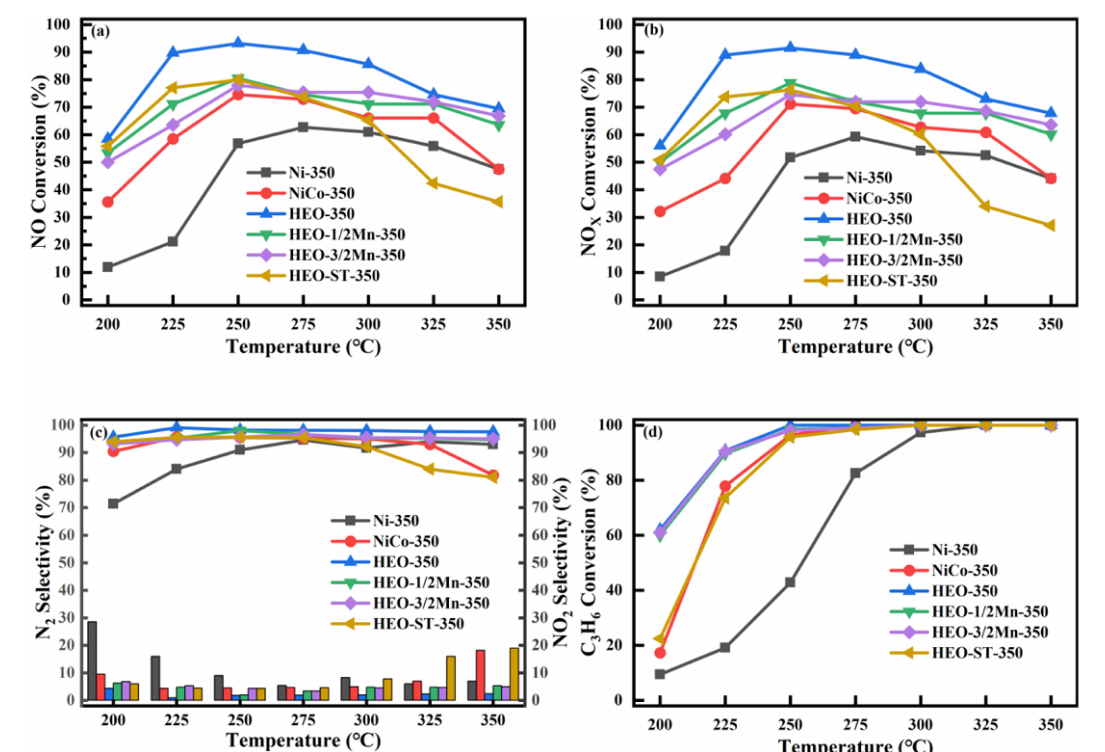
9.1 Καταλύτες HEO

9.1.1 Οξείδια προερχόμενα από MOFs

Σε αυτή τη μελέτη [1], οι Su *et al.* ανέπτυξαν έναν **καταλύτη οξειδίου υψηλής εντροπίας (HEO) —προερχόμενο από MOF—** για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με υδρογονάνθρακες (HC-SCR), αναδεικνύοντας μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για τη βελτίωση της απομάκρυνσης των NO_x σε χαμηλές θερμοκρασίες και υπό συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο. Ο καταλύτης αποτελείται από πέντε μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu και Mn) ενσωματωμένα σε ένα οξείδιο υψηλής εντροπίας μονοφασικής δομής, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα της σύνθετης σύστασης με την υψηλή πορώδη δομή και την ομοιόμορφη διασπορά των μετάλλων, χαρακτηριστικά που κληρονομήθηκαν από το πρόδρομο υλικό μεταλλο-οργανικού πλαισίου υψηλής εντροπίας (HE-MOF).

Η σύνθεση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με την αρχική παρασκευή ενός HE-MOF μέσω εμποτισμού με υπερήχους, η οποία ακολουθήθηκε από πύρωση για τη λήψη του πορώδους HEO. Μεταξύ των υλικών που συντέθηκαν, το δείγμα που πυρώθηκε στους 350 °C (HEO-350) παρουσίασε την καλύτερη δομική και καταλυτική απόδοση. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό ενός ομοιογενούς, μονοφασικού οξειδίου με ομοιόμορφα κατανεμημένα μεταλλικά κατιόντα και υψηλή ειδική επιφάνεια, περίπου 161 m² g⁻¹, παρέχοντας άφθονα προσβάσιμα ενεργά κέντρα.

Οι καταλυτικές δοκιμές έδειξαν ότι το HEO που προέκυψε από το MOF πέτυχε εξαιρετική μετατροπή των NO_x και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το N_2 κατά την αντίδραση C_3H_6 -SCR, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (Σχήμα 9.1).



Σχήμα 9.1 μετατροπή των NO_x και εκλεκτικότητα ως προς το N_2 κατά την αντίδραση C_3H_6 -SCR, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Ο καταλύτης επέδειξε επίσης **καλή αντοχή στους υδρατμούς και στο διοξείδιο του θείου**, υποδεικνύοντας τις δυνατότητές του για πρακτικές εφαρμογές επεξεργασίας καυσαερίων.

Η ανώτερη καταλυτική απόδοση αποδόθηκε στους συνεργιστικούς ρόλους των επιμέρους μεταλλικών συστατικών. Το μαγγάνιο προώθησε την οξείδωση του NO , ο χαλκός διευκόλυνε την ενεργοποίηση των υδρογονανθράκων, το κοβάλτιο ενίσχυσε την προσρόφηση του NO , ο σίδηρος περιόρισε την υπερβολική οξείδωση των υδρογονανθράκων και το νικέλιο συνέβαλε στη δομική σταθερότητα και στον κύκλο οξειδοαναγωγής. Η συνύπαρξη αυτών των λειτουργιών εντός ενός ενιαίου πλέγματος υψηλής εντροπίας επέτρεψε την αποτελεσματική συνεργασία μεταξύ των διαφόρων σταδίων της αντίδρασης.

Οι φασματοσκοπικές αναλύσεις αποκάλυψαν επιπλέον ότι ο καταλύτης διαθέτε **άφθονα όξινα κέντρα Lewis και Brønsted, καθώς και υψηλή κινητικότητα οξυγόνου**, χαρακτηριστικά απαραίτητα για τη διαδικασία HC-SCR. Πειράματα DRIFTS in situ εντόπισαν είδη νιτρικών αλάτων και οξυγονωμένα ενδιάμεσα προϊόντα υδρογονανθράκων ως βασικά είδη της αντίδρασης, υποστηρίζοντας έναν μηχανισμό στον οποίο τα ενεργοποιημένα είδη NO_x αντιδρούν με μερικώς οξειδωμένους υδρογονάνθρακες για την παραγωγή N_2 και CO_2 .

Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι ο συνδυασμός της πορώδους δομής υλικών που προέρχονται από MOF με την ευελιξία ως προς τη σύσταση των οξειδίων υψηλής εντροπίας αποτελεί μια αποτελεσματική στρατηγική για τον σχεδιασμό προηγμένων περιβαλλοντικών καταλυτών.

Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τις σημαντικές δυνατότητες των HEO που προέρχονται από MOF για τη μείωση των εκπομπών NO_x και παρέχουν πολύτιμα στοιχεία για τον ορθολογικό σχεδιασμό πολυλειτουργικών καταλυτών, ενόψει των μελλοντικών τεχνολογιών ελέγχου των εκπομπών.

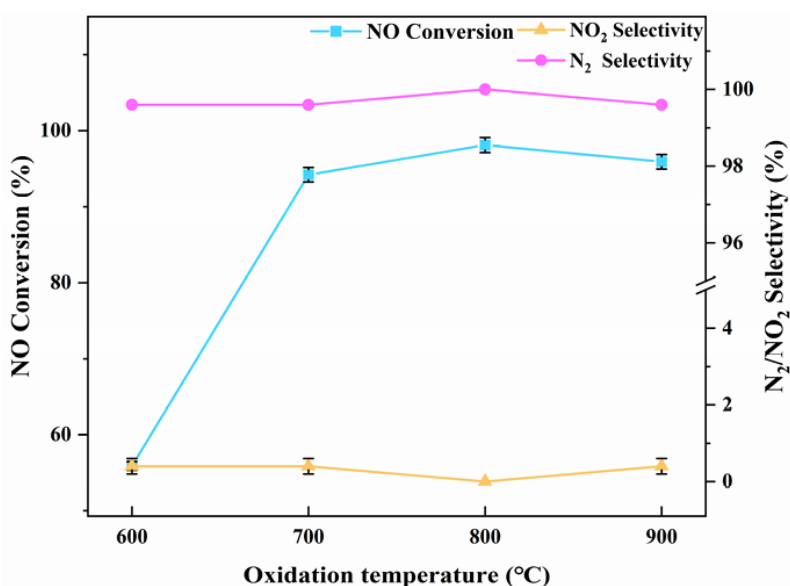
9.1.2 NiCoZnVCrOx Οξείδια ως φορείς Οξυγόνου.

Η πρόσφατη μελέτη [2] με τίτλο «High-Entropy NiCoZnVCrOx Oxides Serve as Oxygen Carriers for NO Reduction» (Οξείδια υψηλής εντροπίας NiCoZnVCrOx ως φορείς οξυγόνου για την αναγωγή του NO) διερευνά τις δυνατότητες ενός οξειδίου υψηλής εντροπίας (HEO), αποτελούμενου από Ni, Co, Zn, V και Cr, να λειτουργήσει ως **φορέας οξυγόνου για την άμεση αναγωγή του NO σε N₂**. Η εργασία ανταποκρίνεται στην αυξανόμενη ανάγκη για εναλλακτικές τεχνολογίες μείωσης των εκπομπών NO_x, οι οποίες αποφεύγουν τα μειονεκτήματα της συμβατικής μεθόδου εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής με NH₃ (NH₃-SCR), όπως η διαφυγή αμμωνίας, η δηλητηρίαση του καταλύτη και η απαίτηση για συνεχή παροχή αναγωγικού μέσου.

Οι ερευνητές συνέθεσαν το οξείδιο υψηλής εντροπίας NiCoZnVCrOx με τη **μέθοδο sol-gel**, παράγοντας ένα μονοφασικό, πολυστοιχειακό οξείδιο με ομοιογενή κατανομή των στοιχείων. Αντί να λειτουργεί ως συμβατικός καταλύτης, το υλικό **δρα ως φορέας οξυγόνου σε διαδικασία χημικού βρόχου** (chemical looping), όπου το οξυγόνο του κρυσταλλικού πλέγματος συμμετέχει άμεσα στην αναγωγή του NO. Κατά το στάδιο της αναγωγής, το NO αντιδρά με τις κενές θέσεις οξυγόνου και τα ανηγμένα μεταλλικά κέντρα σχηματίζοντας N₂, ενώ στη συνέχεια το οξείδιο αναγεννάται μέσω επαναοξείδωσης στον αέρα, επιτρέποντας την επανάληψη των κύκλων οξειδοαναγωγής. Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς οξυγόνου εξαλείφει την ανάγκη για εξωτερικά αναγωγικά αέρια κατά τη μετατροπή του NO.

Η μελέτη εξέτασε συστηματικά την επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στην απόδοση της απονιτροποίησης. Οι βέλτιστες συνθήκες αναγέννησης προσδιορίστηκαν ως εξής: θερμοκρασία οξείδωσης 800 °C (Σχήμα 9.2), παροχή οξειδωτικού αερίου 200 mL min⁻¹ και χρόνος αναγωγής 60 λεπτά. Υπό αυτές τις συνθήκες, ο ανηγμένος φορέας οξυγόνου παρουσίασε τη μέγιστη μετατροπή NO και εκλεκτικότητα ως προς το N₂, περιορίζοντας παράλληλα τον σχηματισμό του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος NO₂. Τα ευρήματα αυτά καταδεικνύουν ότι η προσεκτική βελτιστοποίηση του κύκλου οξειδοαναγωγής είναι καθοριστικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας του φορέα οξυγόνου.

Για τη διαλεύκανση του μηχανισμού αντίδρασης, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, συμπεριλαμβανομένων της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS), αναλύσεων προγραμματισμένης



Σχήμα 9.2 Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στην δραστηριότητα της αναγωγής του NO

θερμοκρασίας και της φασματοσκοπίας υπεράυθρου μετασχηματισμού Fourier με διάχυτη ανάκλαση in situ (DRIFTS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καταλυτική διαδικασία εξελίσσεται μέσω της προσρόφησης του NO σε ενεργές θέσεις της επιφάνειας, η οποία ακολουθείται από αλληλεπίδραση με το υψηλής κινητικότητας οξυγόνο του πλέγματος και τις κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται κατά το στάδιο της αναγωγής. Η πολυστοιχειακή φύση του οξειδίου υψηλής εντροπίας ευνοεί την κινητικότητα του οξυγόνου και ενισχύει την αντιστρεψιμότητα του κύκλου. Οι μετρήσεις DRIFTS προσδιόρισαν περαιτέρω τον σχηματισμό και την κατανάλωση επιφανειακών ενδιάμεσων προϊόντων νιτρικών και νιτρωδών αλάτων, ενισχύοντας την προτεινόμενη πορεία της αντίδρασης.

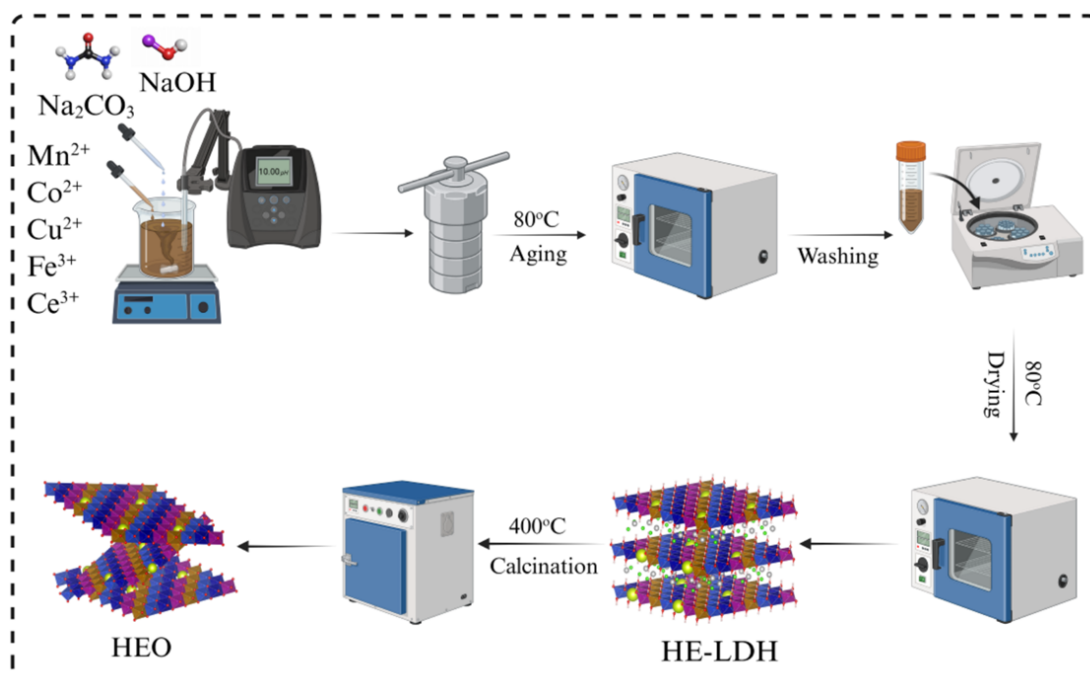
Η εξαιρετική απόδοση του φορέα οξυγόνου NiCoZnVCrO_x αποδίδεται στα εγγενή χαρακτηριστικά των οξειδίων υψηλής εντροπίας. Η τυχαία κατανομή πολλαπλών κατιόντων μετάλλων μετάπτωσης δημιουργεί ένα ευρύ φάσμα τοπικών περιβαλλόντων συντονισμού και ενεργών θέσεων οξειδοαναγωγής, ενώ η σοβαρή

παραμόρφωση του πλέγματος διευκολύνει τον σχηματισμό κενής θέσης οξυγόνου και τη μετανάστευση οξυγόνου πλέγματος. Επιπλέον, οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Ni, Co, V, Cr και Zn παρέχουν πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης που ενισχύουν την αποθήκευση και την απελευθέρωση οξυγόνου κατά τη διάρκεια του χημικού βρόχου. Αυτά τα χαρακτηριστικά βελτιώνουν τόσο την καταλυτική δραστηριότητα όσο και τη δομική σταθερότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους οξειδοαναγωγής.

Συνολικά, αυτή η εργασία καταδεικνύει ότι τα οξείδια υψηλής εντροπίας μπορούν να χρησιμεύσουν ως **αποτελεσματικοί φορείς οξυγόνου για τη μείωση του NO**, αντιπροσωπεύοντας μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση σε σχέση με τους συμβατικούς καταλύτες SCR. Αξιοποιώντας τη μοναδική οξειδοαναγωγική χημεία, την κινητικότητα του οξυγόνου και τη δομική σταθερότητα των σταθεροποιημένων με εντροπία οξειδίων, η μελέτη επεκτείνει την εφαρμογή υλικών υψηλής εντροπίας πέρα από την παραδοσιακή κατάλυση και υπογραμμίζει τις δυνατότητές τους στην απονιτροποίηση καυσαερίων με βάση χημικό βρόχο. Τα ευρήματα παρέχουν επίσης πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με το σχεδιασμό φορέων οξυγόνου υψηλής εντροπίας επόμενης γενιάς για περιβαλλοντικά βιώσιμο έλεγχο του NO_x.

9.1.3 HEOs προερχόμενα από διαστρωματωμένα διπλά υδροξείδια (LDH).

Η μελέτη "Καταλύτες οξειδίων υψηλής εντροπίας με βάση μεταβατικά μέταλλα (MnCoCuFeCe) που προέρχονται από LDH για την προώθηση της δραστηριότητας C₃H₆-SCR σε χαμηλή θερμοκρασία" [3] διερευνά την **ανάπτυξη καταλυτών οξειδίου υψηλής εντροπίας (HEO) που προέρχονται από διπλό υδροξείδιο (LDH) για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO με προπυλένιο (C₃H₆-SCR)**. Η εργασία στοχεύει στην αντιμετώπιση μιας από τις κύριες προκλήσεις της τεχνολογίας υδρογονανθράκων-SCR: την επίτευξη υψηλής μετατροπής NO και εκλεκτικότητας N₂ σε θερμοκρασίες κάτω των 250 °C. Συνδυάζοντας τα δομικά πλεονεκτήματα των προδρόμων LDH με τις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες των οξειδίων υψηλής εντροπίας, οι συγγραφείς επιδίωξαν να βελτιώσουν την απόδοση απονιτροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία.

Σχήμα 9.3 Διαδικασία σύνθεσης MnCoCuFe_{1-x}Ce_x HEO.

Μια σειρά καταλυτών οξειδίου υψηλής εντροπίας MnCoCuFe_{1-x}Ce_x συντέθηκε χρησιμοποιώντας **τροποποιημένη συγκαθίζηση ακολουθούμενη από υδροθερμική επεξεργασία των προδρόμων LDH**. Αυτή η οδός σύνθεσης παρήγαγε ομοιογενή πολυσυστατικά οξείδια με καλά διασπαρμένα μεταβατικά μέταλλα και διατηρημένες πορώδεις δομές που κληρονομήθηκαν από τον πρόδρομο LDH. Ο δομικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM) και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) επιβεβαίωσε τον επιτυχή σχηματισμό μονοφασικών οξειδίων υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν **σοβαρή παραμόρφωση πλέγματος**, ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα που **προάγει τον σχηματισμό κενών οξυγόνου** και ενισχύει την καταλυτική δράση.

Η καταλυτική απόδοση αξιολογήθηκε σε **αντιδραστήρα σταθερής κλίνης** για την αναγωγή του NO χρησιμοποιώντας προπυλένιο ως αναγωγικό παράγοντα. Μεταξύ των καταλυτών που ερευνήθηκαν, η σύνθεση Mn₁Co₁Cu₁Fe_{0.64}Ce_{0.36} παρουσίασε την υψηλότερη δράση, επιτυγχάνοντας μετατροπή NO 83,4% και εκλεκτικότητα N₂ 97,9% στους 250 °C. Επιπλέον, ο καταλύτης διατήρησε μετατροπές NO που

υπερέβαιναν το 80% σε ένα ευρύ παράθυρο θερμοκρασίας μεταξύ περίπου 200 και 250 °C, επιδεικνύοντας εξαιρετική απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες υδρογονανθράκων-SCR. Η ενσωμάτωση μιας βέλτιστης ποσότητας Ce ενίσχυσε σημαντικά την καταλυτική δράση, ενώ η υπερβολική φόρτωση Ce οδήγησε σε μειωμένη απόδοση, υπογραμμίζοντας τη σημασία της βελτιστοποίησης της σύνθεσης σε καταλύτες υψηλής εντροπίας.

Ο πλήρης χαρακτηρισμός αποκάλυψε ότι η ανώτερη δράση προέρχεται από τις **συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πέντε κατιόντων μεταβατικών μετάλλων**. Η προγραμματισμένη θερμοκρασία εκρόφηση οξυγόνου (O_2 -TPD) αναγνώρισε άφθονα εξαιρετικά δραστικά είδη οξυγόνου (O_2^- και O^-), ενώ η προγραμματισμένης θερμοκρασίας αναγωγή H_2 (H_2 -TPR) και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) κατέδειξαν βελτιωμένες ιδιότητες οξειδοαναγωγής που προκύπτουν από τη **συνύπαρξη πολλαπλών καταστάσεων οξείδωσης**. Η σοβαρή παραμόρφωση του πλέγματος που σχετίζεται με τη δομή υψηλής εντροπίας αυξάνει τη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου, διευκολύνοντας την κινητικότητα του οξυγόνου και επιταχύνοντας τον κύκλο οξείδωσης-αναγωγής που απαιτείται για τις αντιδράσεις SCR. Αυτά τα χαρακτηριστικά συλλογικά βελτιώνουν την ενεργοποίηση NO και την οξείδωση υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η επιφανειακή οξύτητα των καταλυτών διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπέρυθρης προσρόφησης πυριδίνης (Py-FTIR), η οποία επιβεβαίωσε τη συνύπαρξη τόσο των όξινων θέσεων Brønsted όσο και Lewis. Η παρουσία αυτών των συμπληρωματικών όξινων θέσεων ενισχύει την προσρόφηση NO και προάγει την ενεργοποίηση των ενδιάμεσων υδρογονανθράκων, διευκολύνοντας έτσι την αντίδραση SCR. Επιπλέον, η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με υπέρυθρη διάχυτη ανάκλαση in situ (DRIFTS) αναγνώρισε διάφορα επιφανειακά ενδιάμεσα, συμπεριλαμβανομένων γεφυρωτικών, μονοοδοντικών και διοδοντικών νιτρικών ειδών μαζί με οξικές και ενολικές ενώσεις. Τα πειράματα αντίδρασης επιφάνειας προγραμματισμένης θερμοκρασίας (TPSR) αποκάλυψαν περαιτέρω ότι τα είδη R-ONO και R-NCO είναι βασικά ενδιάμεσα που ευθύνονται για την αποτελεσματική

αναγωγή του NO σε χαμηλή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας C₃H₆-SCR.

Οι συγγραφείς αποδίδουν την εξαιρετική καταλυτική απόδοση στα θεμελιώδη χαρακτηριστικά των οξειδίων υψηλής εντροπίας. Η τυχαία κατανομή πολλαπλών μετάλλων μετάπτωσης παράγει μια μεγάλη ποικιλία τοπικών περιβαλλόντων συντονισμού και ενεργών τοποθεσιών (φαινόμενο κοκτέιλ), ενώ **η παραμόρφωση πλέγματος ενισχύει το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου και την κινητικότητα του οξυγόνου**. Ταυτόχρονα, οι ισχυρές ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Mn, Co, Cu, Fe και Ce βελτιώνουν τον κύκλο οξειδοαναγωγής και σταθεροποιούν τη δομή του καταλύτη. Η πορώδης μορφολογία που κληρονομείται από τον πρόδρομο LDH αυξάνει επίσης την επιφάνεια και διευκολύνει τη διάχυση των αντιδραστηρίων, συμβάλλοντας περαιτέρω στην καταλυτική απόδοση.

Συνολικά, αυτή η μελέτη καταδεικνύει ότι τα οξείδια μετάλλων μεταπτώσεως υψηλής εντροπίας που προέρχονται από LDH αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία καταλυτών για υδρογονάνθρακα-SCR χαμηλής θερμοκρασίας NO. Ο βελτιστοποιημένος καταλύτης Mn₁Co₁Cu₁Fe_{0.64}Ce_{0.36} συνδυάζει υψηλή μετατροπή NO, εξαιρετική εκλεκτικότητα N₂, άφθονες κενές θέσεις οξυγόνου, ενισχυμένες ιδιότητες οξειδοαναγωγής και ισορροπημένη οξύτητα επιφάνειας. Η μελέτη αναδεικνύει, επομένως, τον τρόπο με τον οποίο η πολυπλοκότητα της σύστασης και τα φαινόμενα που σχετίζονται με την υψηλή εντροπία μπορούν να αξιοποιηθούν για την υπέρβαση περιορισμών των συμβατικών μικτών οξειδίων. Αυτά τα ευρήματα παρέχουν πολύτιμες αρχές σχεδιασμού για την ανάπτυξη καταλυτών επόμενης γενιάς υψηλής εντροπίας για μείωση του NO₂ σε χαμηλή θερμοκρασία και διευρύνουν την εφαρμογή υλικών υψηλής εντροπίας στην περιβαλλοντική κατάλυση.

9.1.4 Αντίστροφη Ηλεκτρονική Διαμόρφωση Κατάστασης Διαφορετικών Μεταλλικών Θέσεων σε Οξείδια Υψηλής Εντροπίας

Στη μελέτη "Αντίστροφη Ηλεκτρονική Διαμόρφωση Κατάστασης Διαφορετικών Μεταλλικών Θέσεων σε Οξείδια Υψηλής Εντροπίας μέσω Κατασκευής Υπερλεπτής Δομής Φύλλου για την Ενίσχυση της Αναγωγής του NO από CO" (Tian et al., 2025)

[4], οι συγγραφείς ανέπτυξαν έναν καταλύτη οξειδίου υψηλής εντροπίας (HEO) με βάση μέταλλο μετάπτωσης, αποτελούμενο από Cu, Co, Mn, Fe και Ni για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από CO (CO-SCR). Η εργασία αντιμετωπίζει μια βασική πρόκληση στην κατάλυση οξειδίου υψηλής εντροπίας: πώς να **βελτιστοποιηθεί ταυτόχρονα η ηλεκτρονική δομή και η μορφολογία πολλαπλών ενεργών μεταλλικών θέσεων** για την ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης.

Ο καταλύτης συντέθηκε μέσω μιας μεθόδου sol-gel και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε επεξεργασία NaOH σε διαφορετικές θερμοκρασίες για να προσαρμοστεί η επιφανειακή του δομή. Η επεξεργασία με αλκάλια στους 60 °C μετέτρεψε τα αρχικά σωματίδια σε υπερλεπτά νανοφύλλα πάχους περίπου 3 nm, διατηρώντας παράλληλα την κρυσταλλική δομή του σπινελίου. Αυτή η μορφολογική τροποποίηση αύξησε σημαντικά την ειδική επιφάνεια, εξέθεσε περισσότερες καταλυτικά ενεργές θέσεις και δημιούργησε υψηλότερη συγκέντρωση κενών οξυγόνου, οι οποίες είναι όλες ευεργετικές για την προσρόφηση αερίων και τις επιφανειακές αντιδράσεις.

Ένα βασικό εύρημα της μελέτης είναι η αντίστροφη ηλεκτρονική διαμόρφωση κατάστασης που επιτεύχθηκε εντός του οξειδίου υψηλής εντροπίας.

Η **αντίστροφη ηλεκτρονική διαμόρφωση** κατάστασης είναι μια στρατηγική για την ταυτόχρονη **ρύθμιση των ηλεκτρονικών καταστάσεων διαφορετικών μεταλλικών ατόμων σε αντίθετες κατευθύνσεις εντός του ίδιου καταλύτη**. Αντί όλα τα μεταλλικά είδη να γίνουν είτε πιο πλούσια σε ηλεκτρόνια είτε πιο ελλειμματικά σε ηλεκτρόνια, ορισμένες μεταλλικές θέσεις αποκτούν ηλεκτρόνια, ενώ άλλες χάνουν ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί μια συμπληρωματική κατανομή ενεργών θέσεων που μπορεί να βελτιστοποιήσει διαφορετικά στοιχειώδη βήματα μιας καταλυτικής αντίδρασης.

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X και η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X αποκάλυψαν ότι η επεξεργασία με αλκάλια προκάλεσε θέσεις Cu και Mn πλούσιες σε ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα παρήγαγε θέσεις Co, Fe και Ni με έλλειψη ηλεκτρονίων. Αυτή η μοναδική ηλεκτρονική ανακατανομή ενίσχυσε τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των θέσεων και βελτιστοποίησε τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του καταλύτη. Οι υπολογισμοί της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) και τα πειράματα εκρόφησης με προγραμματισμένη θερμοκρασία έδειξαν ότι ο

Cu και ο Mn προήγαγαν κατά προτίμηση την προσρόφηση NO, ενώ τα Co, Fe και Ni ενίσχυσαν την προσρόφηση CO, δημιουργώντας συμπληρωματικές ενεργές θέσεις που επιτάχυναν την αντίδραση CO-SCR μέσω συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολλαπλών μεταλλικών ειδών.

Οι καταλυτικές δοκιμές έδειξαν ότι ο βελτιστοποιημένος καταλύτης CuCoMnFeNi-NaOH-60 παρουσίασε σημαντικά βελτιωμένη μετατροπή NO σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο υλικό, διατηρώντας παράλληλα καλή εκλεκτικότητα προς το N₂. Επιπλέον, ο καταλύτης διατήρησε αξιοσημείωτη δραστικότητα παρουσία O₂ και H₂O, υποδεικνύοντας αυξημένη αντοχή σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές των πρακτικών ρευμάτων καυσαερίων. Η βελτιωμένη απόδοση αποδόθηκε στις συνδυασμένες επιδράσεις της μορφολογίας των εξαιρετικά λεπτών νανοφύλλων, της αυξημένης συγκέντρωσης κενών οξυγόνου, της βελτιωμένης ηλεκτρονικής αγωγιμότητας και της βελτιστοποιημένης προσρόφησης και των δύο αντιδρώντων.

Αυτή η εργασία δείχνει ότι **η καταλυτική δραστικότητα των οξειδίων υψηλής εντροπίας μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά μέσω του ταυτόχρονου ελέγχου της μορφολογίας και της ηλεκτρονικής δομής και όχι μόνο των αλλαγών στη σύνθεση**. Κατασκευάζοντας μια αρχιτεκτονική εξαιρετικά λεπτών νανοφύλλων που προκαλεί εκλεκτική ανακατανομή ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών κατιόντων, οι συγγραφείς παρέχουν μια νέα στρατηγική για το σχεδιασμό καταλυτών HEO υψηλής απόδοσης για τη μείωση του NO. Η μελέτη υπογραμμίζει επίσης τη σημασία της αξιοποίησης των συνεργατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολλαπλών μεταλλικών θέσεων, ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών υψηλής εντροπίας, για τη βελτιστοποίηση των οδών προσρόφησης, ενεργοποίησης και αντίδρασης στην περιβαλλοντική κατάλυση. Αυτά τα ευρήματα προσφέρουν πολύτιμες γνώσεις για τη μελλοντική ανάπτυξη καταλυτών χωρίς ευγενή μέταλλα για την απομάκρυνση NO_x χρησιμοποιώντας CO ως αναγωγικό.

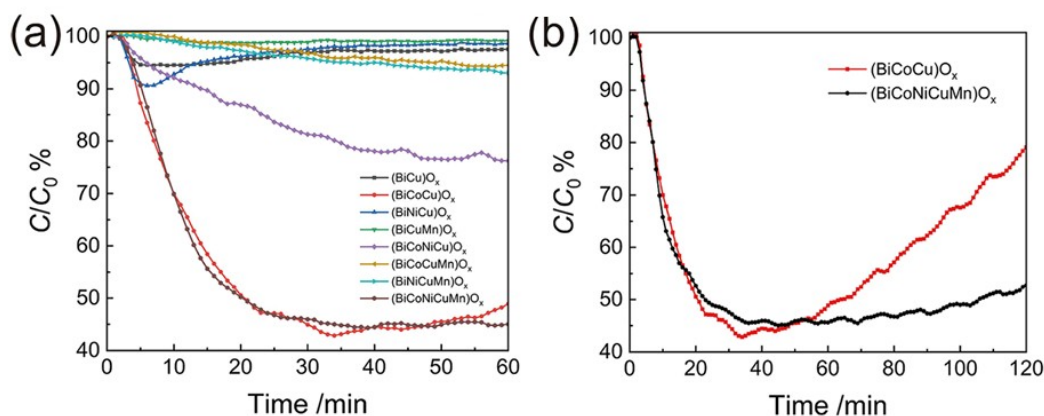
9.1.5 Απόδοση και μηχανισμός απενεργοποίησης (BiCoNiCuMn)O_x Οξειδίων

Η μελέτη [5] "Διερεύνηση της Απόδοσης και του Μηχανισμού Απενεργοποίησης της Απομάκρυνσης NO μέσω Φωτοκατάλυσης Οξειδίων Υψηλής Εντροπίας

$(\text{BiCoNiCuMn})\text{O}_x$ " των Han et al. (2025) διερευνά τόσο την φωτοκαταλυτική απόδοση όσο και τη **συμπεριφορά απενεργοποίησης** ενός πολυσυστατικού οξειδίου υψηλής εντροπίας (HEO) για την απομάκρυνση NO υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Ενώ προηγούμενες μελέτες έχουν καταδείξει το εξαιρετικό φωτοκαταλυτικό δυναμικό των οξειδίων υψηλής εντροπίας, έχει δοθεί μικρή προσοχή στους μηχανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την απενεργοποίηση του καταλύτη κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας λειτουργίας. Οι συγγραφείς, επομένως, επιδίωξαν να εντοπίσουν τους παράγοντες που περιορίζουν την ανθεκτικότητα του καταλύτη και να παρέχουν στρατηγικές για τη βελτίωση της πρακτικής εφαρμογής των φωτοκαταλυτών HEO στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Ο καταλύτης, $(\text{BiCoNiCuMn})\text{O}_x$, συντέθηκε χρησιμοποιώντας μια διεργασία άλεσης στερεάς κατάστασης δύο σταδίων ακολουθούμενη από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Ο δομικός χαρακτηρισμός επιβεβαίωσε τον επιτυχή σχηματισμό ενός μονοφασικού οξειδίου υψηλής εντροπίας που περιέχει πέντε ομοιόμορφα κατανεμημένα μεταλλικά κατίοντα. Λόγω των συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών μετάλλων, ο καταλύτης παρουσίασε ευρεία απορρόφηση ορατού φωτός, άφθονες καταλυτικά ενεργές θέσεις και ευνοϊκές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου. Υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, το υλικό πέτυχε απόδοση απομάκρυνσης NO περίπου 55%, αποδεικνύοντας ότι τα οξείδια υψηλής εντροπίας είναι πολλά υποσχόμενοι φωτοκαταλύτες για τη μείωση του NO_x στην ατμόσφαιρα.

Παρά την αρχική του δραστηριότητα, ο καταλύτης παρουσίασε σημαντική μείωση στην απόδοση κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων φωτοκαταλυτικών κύκλων. Για να διευκρινιστεί η προέλευση αυτής της απενεργοποίησης, οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν έναν συνδυασμό υπολογισμών περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT). Αυτές οι συμπληρωματικές τεχνικές αποκάλυψαν ότι η κρυσταλλική δομή παρέμεινε σε μεγάλο βαθμό αμετάβλητη μετά την αντίδραση, υποδεικνύοντας ότι η **δομική κατάρρευση ή ο διαχωρισμός φάσεων δεν ήταν υπεύθυνοι για την απενεργοποίηση του καταλύτη**. Αντ' αυτού, η κύρια αιτία αναγνωρίστηκε ως η **συσσώρευση ειδών επιφανειακού νιτρικού άλατος (NO_3^-)**, τα οποία παράγονται ως ενδιάμεσα αντίδρασης κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση NO .



Σχήμα 9.4 (α) Το διάγραμμα δεδομένων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του NO για όλα τα δείγματα εντός 60 λεπτών. (β) Το διάγραμμα δεδομένων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του NO από $(\text{BiCoNiCuMn})\text{O}_x$ και $(\text{BiCoCu})\text{O}_x$ εντός 120 λεπτών.

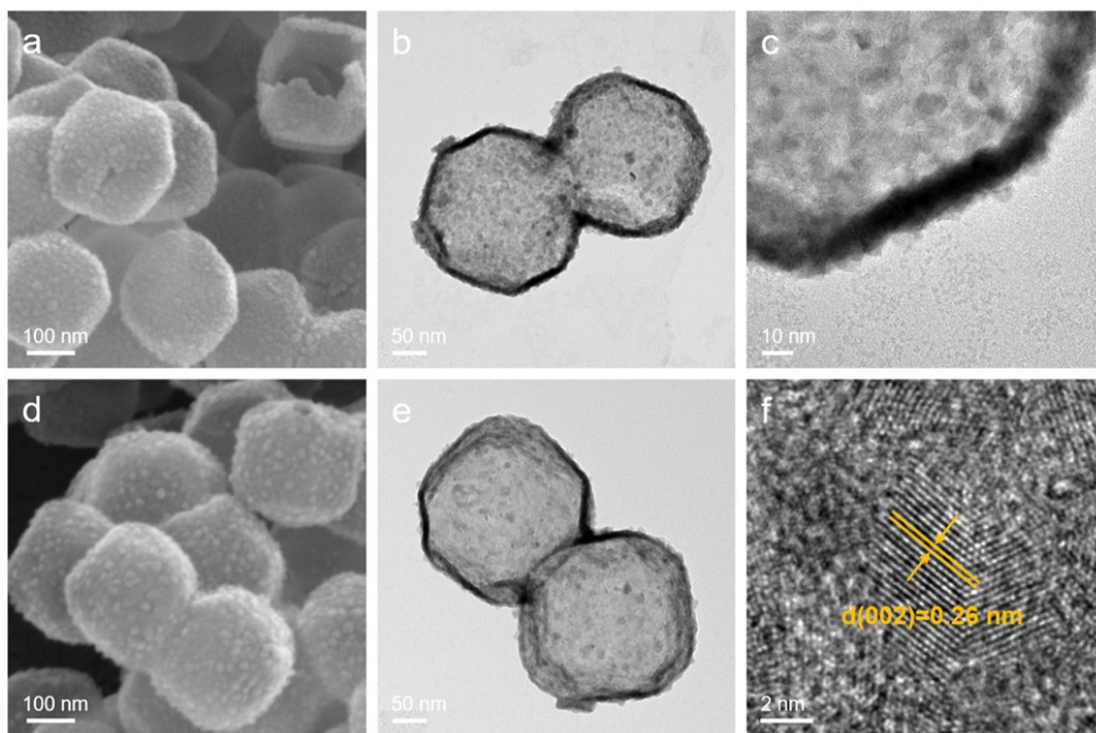
Τα εναποτιθέμενα νιτρικά είδη σχημάτισαν προοδευτικά ένα **μονωτικό επιφανειακό στρώμα** που μπλόκαρε τις ενεργές καταλυτικές θέσεις και εμπόδισε τη μεταφορά φορτίου μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και των μορίων του αντιδρώντος. Καθώς το στρώμα νιτρικών πύκνωνε, η απόδοση αξιοποίησης του φωτός μειώθηκε, ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών έγινε λιγότερο αποτελεσματικός και η προσρόφηση NO και οξυγόνου αναστέλλονταν. Οι υπολογισμοί DFT υποστήριξαν περαιτέρω αυτά τα ευρήματα αποδεικνύοντας ότι **η προσρόφηση νιτρικών είναι ενεργειακά ευνοϊκή στην επιφάνεια του HEO**, εξηγώντας τη σταδιακή συσσώρευσή του κατά τη διάρκεια παρατεταμένης φωτοκαταλυτικής λειτουργίας. Κατά συνέπεια, η απενεργοποίηση του καταλύτη αποδόθηκε κυρίως σε **επιφανειακή δηλητηρίαση από προϊόντα αντίδρασης και όχι σε μη αναστρέψιμες αλλαγές στην κρυσταλλική δομή**.

Η μελέτη αξιολόγησε επίσης στρατηγικές αναγέννησης και κατέδειξε ότι η απομάκρυνση των συσσωρευμένων νιτρικών ειδών αποκατέστησε ουσιαστικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, επιβεβαιώνοντας ότι **η απενεργοποίηση είναι σε μεγάλο βαθμό αναστρέψιμη**. Αυτό το εύρημα υποδηλώνει ότι οι περιοδικές επεξεργασίες αναγέννησης ή τα σχέδια καταλυτών που καταστέλλουν τη συσσώρευση νιτρικών θα μπορούσαν να βελτιώσουν σημαντικά τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των φωτοκαταλυτών οξειδίων υψηλής εντροπίας.

Συνολικά, αυτή η εργασία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη σχέση μεταξύ καταλυτικής απόδοσης και ανθεκτικότητας σε φωτοκαταλύτες οξειδίων υψηλής εντροπίας. Σε αντίθεση με πολλές προηγούμενες μελέτες που επικεντρώνονται κυρίως στη μεγιστοποίηση της μετατροπής NO, οι συγγραφείς τονίζουν τη σημασία της κατανόησης της διάρκειας ζωής του καταλύτη υπό ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας. Αναγνωρίζοντας τη συσσώρευση νιτρικών ως τον κυρίαρχο μηχανισμό απενεργοποίησης, η μελέτη θεσπίζει μια θεωρητική βάση για τον σχεδιασμό πιο ανθεκτικών φωτοκαταλυτών υψηλής εντροπίας μέσω βελτιωμένης μηχανικής επιφανειών, βελτιωμένης μεταφοράς φορτίου και στρατηγικών για τον μετριασμό της εναπόθεσης προϊόντων. Αυτά τα ευρήματα συμβάλλουν στην πρόοδο των οξειδίων υψηλής εντροπίας ως πρακτικών φωτοκαταλυτών για βιώσιμη απομάκρυνση NO_x και περιβαλλοντική αποκατάσταση.

9.1.6 Σύνθεση κοίλων πολυέδρων εξαγωνικής φάσης οξειδίου (HEO) υψηλής εντροπίας

Η μελέτη των Wang et al. (2026) παρουσιάζει μια νέα στρατηγική για τη σύνθεση **κοίλων πολυέδρων εξαγωνικής φάσης οξειδίου (HEO) υψηλής εντροπίας** και καταδεικνύει την εφαρμογή τους στην **ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή μονοξειδίου του αζώτου (NO) χαμηλής συγκέντρωσης σε αμμωνία (NH₃)** [6]. Σε αντίθεση με τις περισσότερες προηγούμενες μελέτες για την απομάκρυνση NO που εστιάζουν σε θερμικές ή φωτοκαταλυτικές οδούς, αυτή η εργασία διερευνά την ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής μονοξειδίου του αζώτου (NORR), προσφέροντας ένα διπλό όφελος μετριασμού των εκπομπών NO ενώ ταυτόχρονα παράγει αμμωνία ως χημική ουσία προστιθέμενης αξίας.



Σχήμα 9.5 (α) Εικόνα FESEM, (β) εικόνα TEM και (γ) μεγεθυμένη εικόνα TEM του FeCoNiCuZnO . (δ) Εικόνα FESEM, (ε) εικόνα TEM και (ς) εικόνα HRTEM του RuFeCoNiCuZnO .

Οι συγγραφείς ανέπτυξαν μια καθολική στρατηγική **χημικής χάραξης-συντονισμού** ικανή να παράγει κοίλες νανοδομές HEO με νανοπορώδη κελύφη και ρυθμιζόμενες συνθέσεις που περιέχουν μεταξύ πέντε και δέκα μεταλλικά στοιχεία. Ως αντιπροσωπευτικός καταλύτης, συντέθηκε ένα οξείδιο υψηλής εντροπίας RuFeCoNiCuZnO που διαθέτει εξαγωνική κρυσταλλική δομή και συγκρίθηκε με ένα αντίστοιχο FeCoNiCuZnO χωρίς Ru. **Η κοίλη αρχιτεκτονική παρέχει υψηλή ειδική επιφάνεια και άφθονα προσβάσιμα ενεργά κέντρα**, ενώ η σύνθεση υψηλής εντροπίας δημιουργεί ποικίλα καταλυτικά περιβάλλοντα που ενισχύουν την προσρόφηση και την ενεργοποίηση μορίων NO .

Η ηλεκτροχημική αξιολόγηση αποκάλυψε εξαιρετική καταλυτική απόδοση για το HEO που περιέχει Ru. Υπό αέριο τροφοδοσίας που περιείχε μόνο 1% κατ' όγκο NO , ο καταλύτης πέτυχε Faraday απόδοση 99,08% για την παραγωγή αμμωνίας με ρυθμό απόδοσης NH_3 $104,03 \mu\text{g h}^{-1} \text{mgcat}^{-1}$, ξεπερνώντας τόσο το HEO χωρίς Ru όσο και πολλούς προηγούμενους αναφερόμενους ηλεκτροκαταλύτες NORR. Επιπλέον, ο

καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική μακροπρόθεσμη σταθερότητα κύκλου, υποδεικνύοντας ότι η πολυσυστατική δομή υψηλής εντροπίας παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια παρατεταμένης ηλεκτροχημικής λειτουργίας.

Δομικές και φασματοσκοπικές αναλύσεις έδειξαν ότι η ενσωμάτωση του Ru τροποποιεί σημαντικά την ηλεκτρονική δομή του οξειδίου και ενισχύει την προσρόφηση του NO. Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X και οι μετρήσεις εκρόφησης προγραμματισμένες με τη θερμοκρασία του NO έδειξαν ότι το Ru μεταβάλλει το περιβάλλον συντονισμού των ενεργών θέσεων, διευκολύνοντας την ενεργοποίηση του NO και επιταχύνοντας την οδό αναγωγής προς NH_3 , ενώ παράλληλα καταστέλλει τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν τη σημασία της ηλεκτρονικής δομικής μηχανικής σε οξείδια υψηλής εντροπίας και καταδεικνύουν πώς οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολλαπλών κατιόντων μπορούν να βελτιστοποιήσουν την καταλυτική απόδοση.

Οι συγγραφείς απέδειξαν περαιτέρω την πρακτική εφαρμογή του καταλύτη ενσωματώνοντάς τον σε μια μπαταρία Zn-NO, η οποία ταυτόχρονα παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια και αμμωνία. Η μπαταρία παρείχε μέγιστη πυκνότητα ισχύος $1,18 \text{ mW cm}^{-2}$ διατηρώντας παράλληλα αποτελεσματική παραγωγή NH_3 , καταδεικνύοντας τη δυνατότητα σύζευξης της περιβαλλοντικής αποκατάστασης με τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας.

Συνολικά, αυτή η εργασία επεκτείνει το πεδίο εφαρμογής των οξειδίων υψηλής εντροπίας πέρα από την συμβατική ετερογενή κατάλυση, εισάγοντάς τα ως ηλεκτροκαταλύτες υψηλής απόδοσης για την αξιοποίηση του NO. Ο συνδυασμός μιας κοίλης πορώδους μορφολογίας, μιας σύνθεσης πολλαπλών συστατικών σταθεροποιημένης ως προς την εντροπία και μιας ηλεκτρονικής διαμόρφωσης που προκαλείται από Ru είχε ως αποτέλεσμα εξαιρετική καταλυτική δράση, εκλεκτικότητα και ανθεκτικότητα. Παρόλο που η μελέτη επικεντρώνεται στην ηλεκτροχημική μετατροπή του NO σε αμμωνία και όχι στην άμεση μείωση των NO_x για την επεξεργασία καυσαερίων, καταδεικνύει πώς **η ορθολογική συνθετική και δομική μηχανική οξειδίων υψηλής εντροπίας μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την ενεργοποίηση και μετατροπή του NO**. Συνεπώς, η εργασία παρέχει πολύτιμες αρχές

σχεδιασμού για την ανάπτυξη καταλυτών υψηλής εντροπίας επόμενης γενιάς για την αποκατάσταση οξειδίων του αζώτου και βιώσιμες τεχνολογίες κύκλου του αζώτου.

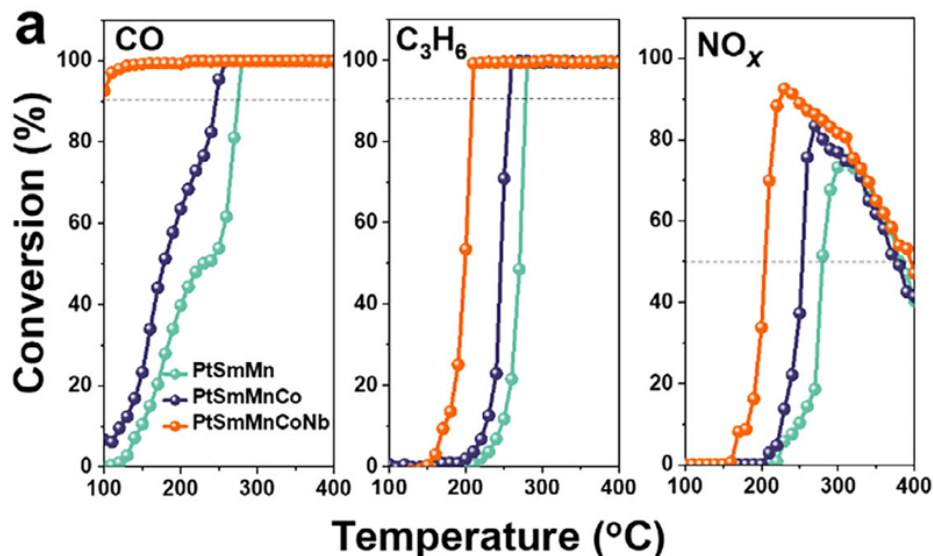
9.1.7 Καταλύτες μεμονωμένων ατόμων (single-atom) σταθεροποιημένων από HEO.

Αυτή η μελέτη [7] παρουσιάζει ένα νέο σχεδιασμό καταλύτη που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των οξειδίων υψηλής εντροπίας (HEOs) **με μονοάτομο πλατίνας (Pt)** για τη βελτίωση της καταλυτικής οξείδωσης των ρύπων των καυσαερίων ντίζελ. Οι συμβατικοί καταλύτες οξείδωσης ντίζελ (Diesel Oxidation Catalysts, DOCs) βασίζονται σε μεγάλο βαθμό σε μέταλλα της ομάδας Pt, των οποίων το υψηλό κόστος και η περιορισμένη δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες παρακινούν την ανάπτυξη καταλυτών με υψηλότερη αξιοποίηση ατόμων και βελτιωμένη απόδοση. Οι συγγραφείς καταδεικνύουν ότι **ένα πολυσυστατικό υπόστρωμα HEO μπορεί να σταθεροποιήσει μεμονωμένα άτομα Pt, τροποποιώντας ταυτόχρονα την ηλεκτρονική τους δομή**, με αποτέλεσμα την ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα και την ανθεκτικότητα.

Ο καταλύτης αποτελείται από μεμονωμένα άτομα Pt διασκορπισμένα σε ένα υπόστρωμα νανოსωματιδίων οξειδίου Sm–Mn–Co–Nb υψηλής εντροπίας. Η υψηλή διαμορφωτική εντροπία του οξειδίου σταθεροποιεί τη δομή του στερεού διαλύματος και καταστέλλει την ατομική διάχυση, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση Pt κατά τη λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα, σχεδόν όλα τα άτομα Pt **παραμένουν ατομικά διασκορπισμένα**, μεγιστοποιώντας την αξιοποίηση ευγενών μετάλλων διατηρώντας παράλληλα τη μακροπρόθεσμη δομική σταθερότητα. Η εργασία υπογραμμίζει τη σημασία του φαινομένου σταθεροποίησης της εντροπίας στη διατήρηση απομονωμένων ενεργών θέσεων υπό ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας.

Η καταλυτική αξιολόγηση έδειξε εξαιρετική δραστηριότητα οξείδωσης σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο καταλύτης πέτυχε μετατροπή CO 90% στους 100 °C, μετατροπή προπυλενίου (C₃H₆) 90% στους 208 °C και μετατροπή NOx 50% στους 203 °C περίπου, αποδεικνύοντας την ικανότητά του για την **ταυτόχρονη απομάκρυνση πολλαπλών ρύπων καυσαερίων**. Επιπλέον, οι δοκιμές ανθεκτικότητας αποκάλυψαν ότι ο καταλύτης διατήρησε τη δραστηριότητά του κατά τη διάρκεια παρατεταμένης

λειτουργίας, υποδεικνύοντας ισχυρή αντίσταση στην θερμική υποβάθμιση και την πυροσυσσώματωση Pt.



Σχήμα 9.6. Μετατροπή CO, C₃H₆ και NO_x στα PtSmMn, PtSmMnCo και PtSmMnCoNb

Μια σημαντική συμβολή της μελέτης είναι η **διευκρίνιση του καταλυτικού μηχανισμού**. Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός σε συνδυασμό με τους υπολογισμούς της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) έδειξε ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ απομονωμένων ατόμων Pt και του περιβάλλοντος πολυσυστατικού οξειδίου **δημιουργούν άφθονες διεπιφανειακές θέσεις Pt-O-Metal**. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις παράγουν είδη $\text{Pt}^{\delta+}$ πλούσια σε ηλεκτρόνια που ενισχύουν την προσρόφηση και την ενεργοποίηση των αντιδρώντων. Το πιο σημαντικό είναι ότι **το τροποποιημένο ηλεκτρονικό περιβάλλον αλλάζει την κυρίαρχη οδό οξείδωσης από τον συμβατικό μηχανισμό Mars-van Krevelen (MvK), στον οποίο το οξυγόνο του πλέγματος συμμετέχει άμεσα στην οξείδωση, σε έναν μηχανισμό Eley-Rideal (ER) που περιλαμβάνει άμεση αντίδραση μεταξύ προσροφημένων ειδών οξυγόνου και αντιδρώντων αέριας φάσης**. Αυτή η αλλαγή μηχανισμού μειώνει τα φράγματα αντίδρασης και βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική απόδοση, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα ευρήματα καταδεικνύουν ότι τα οξείδια υψηλής εντροπίας χρησιμεύουν όχι μόνο ως θερμικά σταθερά υποστρώματα αλλά και ως **ηλεκτρονικοί υποκινητές που ρυθμίζουν τις ιδιότητες των απομονωμένων ατόμων Pt**. Η συνεργιστική

αλληλεπίδραση μεταξύ του πλέγματος οξειδίου πολλαπλών συστατικών και του μονοατομικού Pt δημιουργεί ενεργές διεπαφές που δεν μπορούν να επιτευχθούν με συμβατικά δυαδικά υποστρώματα οξειδίου. Κατά συνέπεια, ο καταλύτης παρουσιάζει βελτιωμένη δραστικότητα, υψηλότερη αξιοποίηση ευγενών μετάλλων και ανώτερη σταθερότητα σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς καταλύτες οξείδωσης με βάση το Pt.

Από την άποψη της **απομάκρυνσης των NOx**, ο καταλύτης παρουσιάζει μέτρια δραστικότητα ως προς την οξείδωση των NOx και όχι ως προς την **εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR)**. Η αναφερόμενη μετατροπή των NOx κατά 50% αντιστοιχεί κυρίως στην **οξείδωση του NO σε NO₂**, ένα σημαντικό στάδιο στους καταλύτες οξείδωσης πετρελαιοκινητήρων (DOCs), καθώς διευκολύνει μεταγενέστερες τεχνολογίες απομάκρυνσης των NOx, όπως η **παθητική SCR (passive SCR)**, καθώς και την αναγέννηση των φίλτρων σωματιδίων. Επομένως, παρότι η συγκεκριμένη μελέτη δεν αφορά άμεσα την αναγωγή των NOx προς N₂, καταδεικνύει ότι τα οξείδια υψηλής εντροπίας μπορούν να ενισχύσουν αντιδράσεις οξείδωσης που είναι σημαντικές για ολοκληρωμένα συστήματα **μετεπεξεργασίας καυσαερίων**.

Συνολικά, αυτή η μελέτη παρέχει μια σημαντική στρατηγική σχεδιασμού για μελλοντικούς ετερογενείς καταλύτες ενσωματώνοντας την κατάλυση μεμονωμένου ατόμου (single-atom) με υποστρώματα οξειδίου υψηλής εντροπίας. Η εργασία καταδεικνύει πώς η σταθεροποίηση της εντροπίας, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος και η ηλεκτρονική δομική μηχανική μπορούν ταυτόχρονα να βελτιώσουν την καταλυτική δραστικότητα, την ανθεκτικότητα και την αξιοποίηση ευγενών μετάλλων. Αυτά τα ευρήματα διευρύνουν την εφαρμογή οξειδίων υψηλής εντροπίας πέρα από τα συμβατικά υποστρώματα καταλυτών και υποδεικνύουν πολλά υποσχόμενες ευκαιρίες για την ανάπτυξη καταλυτών επόμενης γενιάς για τον έλεγχο των εκπομπών των αυτοκινήτων και την επεξεργασία καυσαερίων πολλαπλών ρύπων.

9.2 Περοβσκίτες υψηλής εντροπίας

9.2.1 Περοβσκίτες υψηλής εντροπίας για βελτιωμένη απομάκρυνση NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες

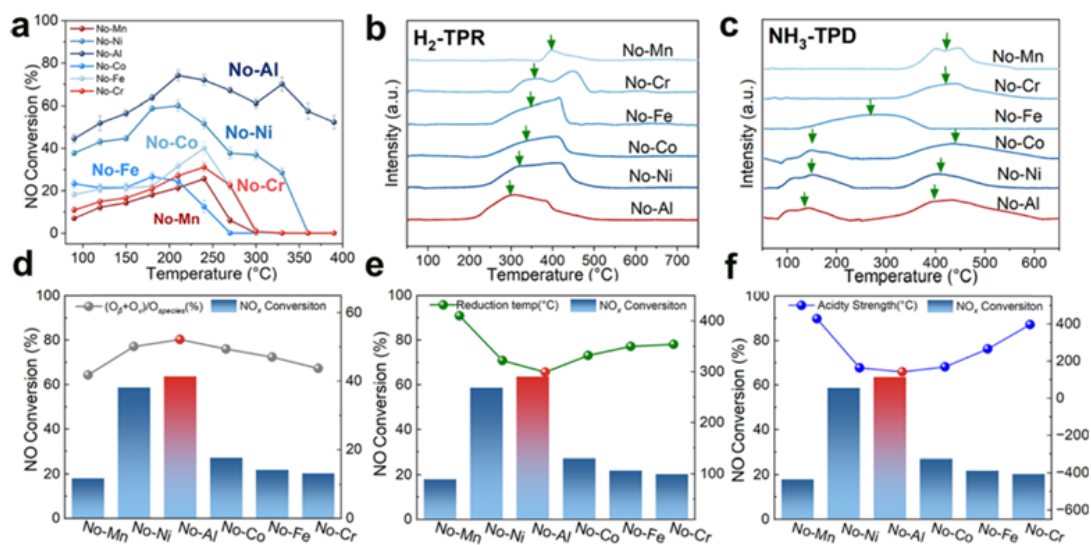
Η μελέτη αυτή [8] εξετάζει την εφαρμογή της στρατηγικής υψηλής εντροπίας σε οξείδια περοβσκίτη μετάλλων μετάπτωσης, ως προσέγγιση για την ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης για την **απομάκρυνση NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες**. Οι συγγραφείς στοχεύουν να ξεπεράσουν τη χαμηλή δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και την περιορισμένη ανθεκτικότητα των συμβατικών καταλυτών περοβσκίτη, εισάγοντας πολλαπλά κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης στη θέση B του πλέγματος του περοβσκίτη, δημιουργώντας έτσι ένα οξείδιο περοβσκίτη υψηλής εντροπίας (HEPO) με βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Η υψηλή εντροπία διαμόρφωσης σταθεροποιεί μια δομή περοβσκίτη μονοφασικής μορφής, παρά την παρουσία διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης. Αυτή η πολυσυστατική σύνθεση προκαλεί σημαντική παραμόρφωση του πλέγματος, δημιουργεί ένα ποικιλόμορφο τοπικό χημικό περιβάλλον και οδηγεί σε ευρεία κατανομή των καταλυτικά ενεργών θέσεων. Αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά βελτιώνουν την **κινητικότητα του οξυγόνου**, διευκολύνουν τον **σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου** και προάγουν τον αναστρέψιμο κύκλο οξειδοαναγωγής μεταξύ των κατιόντων των μετάλλων μετάπτωσης — παράγοντες καθοριστικοί για την αποτελεσματική μετατροπή των NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ολοκληρωμένες τεχνικές δομικής και επιφανειακού χαρακτηρισμού — συμπεριλαμβανομένων της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), της αναγωγής με προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας παρουσία υδρογόνου (H₂-TPR) και της εκρόφησης με προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας παρουσία οξυγόνου (O₂-TPD)— επιβεβαιώνουν ότι το υλικό υψηλής εντροπίας διατηρεί μια ομοιογενή κρυσταλλική δομή, παρουσιάζοντας παράλληλα ενισχυμένη ικανότητα αναγωγής και ανώτερη ενεργοποίηση του οξυγόνου σε σύγκριση με τα συμβατικά οξείδια περοβσκίτη. Ο καταλύτης διαθέτει επίσης υψηλότερη συγκέντρωση προσροφημένων στην επιφάνεια ειδών οξυγόνου και κενών θέσεων οξυγόνου,

στοιχεία που διευκολύνουν την οξείδωση του NO και τις επακόλουθες αντιδράσεις αναγωγής.

Η καταλυτική αξιολόγηση καταδεικνύει ότι ο περοβσκίτης υψηλής εντροπίας επιτυγχάνει σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας σε σχέση με τους αντίστοιχους περοβσκίτες απλής



Σχήμα 9.7 (a) Καταλυτική απόδοση των δειγμάτων HEP στην περιοχή θερμοκρασιών 90–390 °C, με εφαρμογή της στρατηγικής αποκλεισμού υψηλής εντροπίας. (b) Μεταβολή των χαρακτηριστικών κορυφών H₂-TPR των δειγμάτων HEP. (c) Μεταβολή των χαρακτηριστικών κορυφών NH₃-TPD των δειγμάτων HEP. (d) Συσχέτιση της καταλυτικής απόδοσης με τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. (e) Συσχέτιση της καταλυτικής απόδοσης με την επιφανειακή οξύτητα. (f) Συσχέτιση της καταλυτικής απόδοσης με τη συγκέντρωση των κενών οξυγόνου.

σύστασης ή χαμηλής εντροπίας. Η βελτιωμένη απόδοση αποδίδεται στις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολλαπλών μετάλλων μετάπτωσης, οι οποίες διευρύνουν την κατανομή των ενεργειών προσρόφησης για τα μόρια των αντιδρώντων και βελτιστοποιούν την ισορροπία μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Η σύνθεση υψηλής εντροπίας ενισχύει επίσης την αντοχή στην απενεργοποίηση του καταλύτη, βελτιώνοντας τη δομική σταθερότητα υπό τις συνθήκες της αντίδρασης.

Μηχανιστικές έρευνες δείχνουν ότι η ανώτερη καταλυτική δράση προκύπτει από τις συνδυασμένες επιδράσεις της αυξημένης συγκέντρωσης κενών οξυγόνου, της επιταχυνόμενης μετανάστευσης οξυγόνου στο πλέγμα, των βελτιωμένων

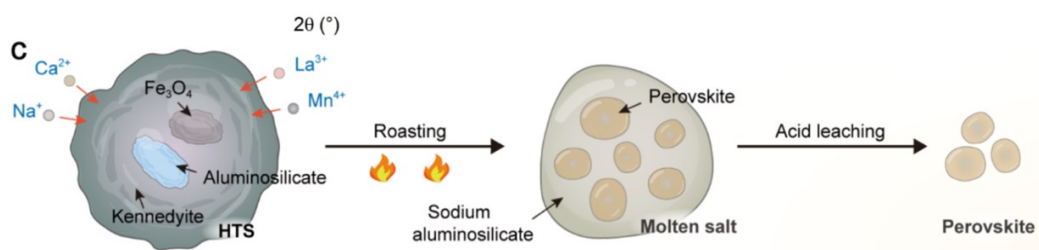
οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων και των συνεργατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων κατιόντων μεταβατικών μετάλλων. Αντί να βασίζεται σε ένα μόνο κέντρο μετάλλου υψηλής δραστηριότητας, ο καταλύτης επωφελείται από ένα ποικίλο σύνολο χημικά διακριτών ενεργών θέσεων που προάγουν πολλαπλά στοιχειώδη βήματα αντίδρασης που εμπλέκονται στην απομάκρυνση NO_x.

Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι η στρατηγική σχεδιασμού υψηλής εντροπίας αντιπροσωπεύει μια αποτελεσματική μέθοδο για τη βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης των οξειδίων του περοβσκίτη για μείωση των NO_x σε χαμηλή θερμοκρασία. Ενισχύοντας ταυτόχρονα τη δομική σταθερότητα, τη μεταφορά οξυγόνου, την οξειδοαναγωγική ικανότητα και την ποικιλομορφία των ενεργών θέσεων, τα οξείδια του περοβσκίτη υψηλής εντροπίας ξεπερνούν πολλούς από τους περιορισμούς που σχετίζονται με τους συμβατικούς καταλύτες περοβσκίτη. Η εργασία παρέχει ισχυρές ενδείξεις ότι η μηχανική εντροπίας είναι μια πολλά υποσχόμενη οδός για τον ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών επόμενης γενιάς για εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) και άλλες περιβαλλοντικές καταλυτικές εφαρμογές.

9.2.2 Σχέση της εκλεκτικότητας σε N₂ με τη διάχυση των B-θέσεων σε περοβσκίτες.

Η μελέτη "Unraveling the Relationship between N₂ Selectivity and B-Site Dispersion in High-Entropy Perovskites for Photocatalytic NO₂ Removal" (Ji et al., 2026) [9] διερευνά τους παράγοντες που διέπουν την **εκλεκτικότητα του N₂ σε φωτοκαταλύτες περοβσκίτη υψηλής εντροπίας** κατά τη διάρκεια της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής σε χαμηλή θερμοκρασία (NH₃-SCR) του NO_x υπό φωτεινή ακτινοβολία. Ενώ οι περοβσκίτες υψηλής εντροπίας έχουν επιδείξει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δράση, ο **σχηματισμός του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος N₂O** παραμένει μια σημαντική πρόκληση. Οι συγγραφείς στοχεύουν να δημιουργήσουν μια κατανόηση σε ατομικό επίπεδο για το πώς η τοπική δομή του περοβσκίτη επηρεάζει τόσο την καταλυτική δραστηριότητα όσο και την εκλεκτικότητα του προϊόντος.

Μια σειρά από οξείδια περοβσκίτη υψηλής εντροπίας με τη γενική σύνθεση $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$ συντέθηκε χρησιμοποιώντας μια **μέθοδο τετηγμένου άλατος** (Σχήμα 9.8). Ο δομικός χαρακτηρισμός επιβεβαίωσε τον σχηματισμό ενός μονοφασικού περοβσκίτη υψηλής εντροπίας με ομοιογενή κατανομή των κατιόντων B-θέσης. Μεταβάλλοντας συστηματικά τη συγκέντρωση Mn, οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι **η αύξηση της περιεκτικότητας σε Mn ενίσχυσε τη μετατροπή του NO_2 αλλά ταυτόχρονα μείωσε την εκλεκτικότητα N_2 λόγω του αυξημένου σχηματισμού N_2O** . Ο βέλτιστος καταλύτης πέτυχε περισσότερο από 99% μετατροπή NO_2 και 96,7% εκλεκτικότητα N_2 στους 150 °C υπό ακτινοβολία φωτός, επιδεικνύοντας εξαιρετική φωτοκαταλυτική απόδοση σε χαμηλή θερμοκρασία.



Σχήμα 9.8. Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας σύνθεσης του περοβσκίτη

Για να αποσαφηνιστεί η προέλευση αυτής της σχέσης δραστηρότητας-εκλεκτικότητας, οι συγγραφείς συνδύασαν υπολογισμούς της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) με τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού υπέρυθρης ανάκλασης in situ διάχυτη (DRIFTS). Τα αποτελέσματά τους αποκάλυψαν ότι ο σχηματισμός N_2O προωθείται από την υπεροξείδωση των ενδιάμεσων που προέρχονται από NH_3 , η οποία συμβαίνει όταν υψηλά ενεργά είδη πλέγματος οξυγόνου προσελκύουν έντονα πρωτόνια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης SCR. Η δραστηρότητα αυτών των ατόμων οξυγόνου πλέγματος ελέγχεται από την πόλωση σπιν των τρισδιάστατων ηλεκτρονικών καταστάσεων γειτονικών ιόντων μετάλλων μετάπτωσης B-θέσης. Κατά συνέπεια, **το τοπικό ηλεκτρονικό περιβάλλον που περιβάλλει κάθε κατιόν B-θέσης καθορίζει άμεσα εάν ο καταλύτης ευνοεί τον επιθυμητό σχηματισμό N_2 ή την ανταγωνιστική παραγωγή N_2O .**

Μια σημαντική συμβολή της εργασίας είναι ο προσδιορισμός της διασποράς της θέσης B ως βασικής παραμέτρου σχεδιασμού για τον έλεγχο της εκλεκτικότητας του καταλύτη. Η υψηλή διασπορά των κατιόντων μετάλλου μεταπτώσεως μειώνει το

σχηματισμό περιβαλλόντων οξυγόνου υψηλής αντίδρασης που προάγουν την υπερβολική οξείδωση των ενδιαμέσων της αντίδρασης. Αντίθετα, η ομαδοποίηση των μετάλλων της θέσης B δημιουργεί εντοπισμένες ηλεκτρονικές δομές που αυξάνουν την δραστικότητα του οξυγόνου και διευκολύνουν την παραγωγή N_2O . Έτσι, η **βελτίωση της ομοιόμορφης κατανομής των κατιόντων B-θέσης καταστέλλει τις ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις ενώ διατηρεί υψηλή απόδοση μετατροπής NO_2 .**

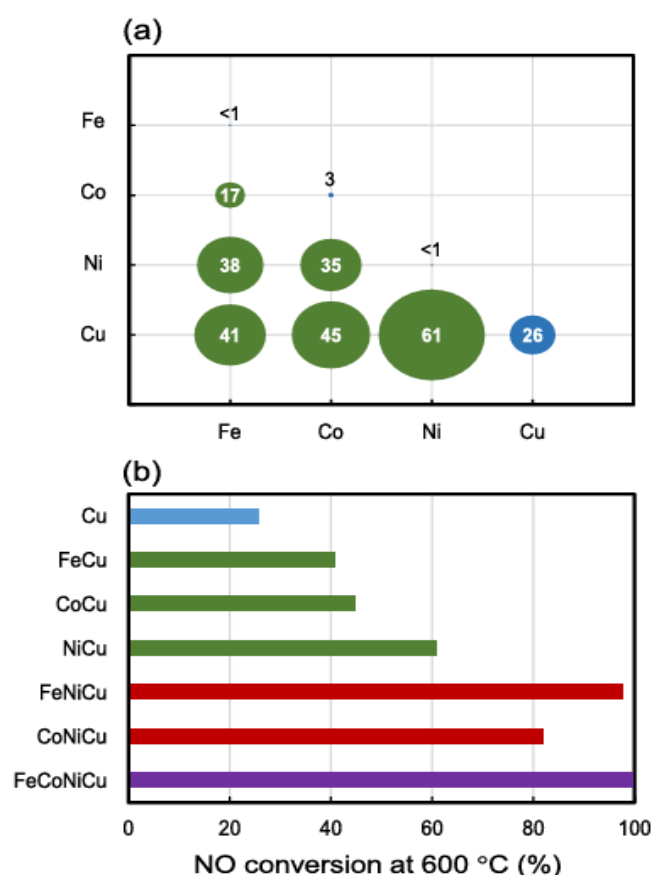
Η μελέτη καταδεικνύει ότι, στους περοβσκίτες υψηλής εντροπίας, η καταλυτική απόδοση εξαρτάται όχι μόνο από τη στοιχειακή σύνθεση αλλά και από την **κατανομή σε ατομική κλίμακα των κατιόντων** μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συνδέοντας τη διασπορά της θέσης B, την ηλεκτρονική δομή, την επιφανειακή δραστικότητα οξυγόνου και την εκλεκτικότητα αντίδρασης, οι συγγραφείς καθιερώνουν μια **θεμελιώδη σχέση δομής-ιδιότητας** που μπορεί να καθοδηγήσει τον ορθολογικό σχεδιασμό των υψηλής απόδοσης φωτοκαταλυτικών καταλυτών απομάκρυνσης NO_x . Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν ότι ο έλεγχος της τοπικής διάταξης κατιόντων είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την ταυτόχρονη επίτευξη υψηλής μετατροπής NO_x και υψηλής εκλεκτικότητας N_2 , ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις εκπομπές N_2O , παρέχοντας έτσι ένα σημαντικό πλαίσιο για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών περοβσκίτη υψηλής εντροπίας επόμενης γενιάς για περιβαλλοντική αποκατάσταση.

9.3 Καταλύτες HEA

9.3.1 Καταλυτικά Νανοδομικά χωρίς Pd, Pt ή Rh, για τριτοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς.

Σε αυτή τη μελέτη [10], οι Hirakawa *et al.* διερεύνησαν τη δυνατότητα αντικατάστασης των ακριβών μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGMs) με νανοδομικά κραμάτων πολλαπλών συστατικών **από μέταλλα μετάπτωσης της σειράς 3d**, για χρήση σε καταλύτες τριπλής δράσης (TWC) αυτοκινήτων. Οι συμβατικοί καταλύτες TWC βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στον λευκόχρυσο (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh) για τη μετατροπή —ταυτόχρονα— του μονοξειδίου

του άνθρακα (CO), των υδρογονανθράκων (HCs) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε λιγότερο επιβλαβή προϊόντα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητα αυτών των ευγενών μετάλλων έχουν δώσει το έναυσμα για την αναζήτηση εναλλακτικών καταλυτικών συστημάτων. Οι ερευνητές πρότειναν ότι τα κράματα μετάλλων μετάπτωσης πολλαπλών συστατικών θα μπορούσαν να αξιοποιήσουν τις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις και τη σταθεροποίηση φάσης που επάγεται από την εντροπία, ώστε να επιτύχουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα χωρίς τη χρήση μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου.



Σχήμα 9.9. Μετατροπή NO στους 600 °C σε στοιχειομετρική αντίδραση $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ υπό υγρές συνθήκες (5% H_2O) με τη χρήση (a) δυαδικών μεταλλικών καταλυτών και (b) μονομερών, δυαδικών, τριαδικών και τετραδικών μεταλλικών καταλυτών με βάση τον χαλκό (Cu). Οι αριθμοί στο (b) αντιπροσωπεύουν τη μετατροπή του NO (σε ποσοστό επί τοις εκατό).

Μια σειρά νανοσωματιδίων κραμάτων —αποτελούμενων από ένα, δύο, τρία ή τέσσερα στοιχεία (μονομεταλλικά, δυαδικά, τριαδικά και τετραδικά)— με βάση τον σίδηρο (Fe), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni) και τον χαλκό (Cu), συντέθηκε πάνω σε υποστρώματα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, χρησιμοποιώντας μια σύνθετη **μέθοδο πολυμερισμού** που ακολουθήθηκε από αναγωγή με υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία.

Ο δομικός χαρακτηρισμός αποκάλυψε ότι, ενώ ορισμένα δυαδικά συστήματα σχημάτισαν **δομές διαχωρισμένων φάσεων**, οι τριαδικές (FeNiCu και CoNiCu) και τετραδικές (FeCoNiCu) συνθέσεις παρήγαγαν ομοιογενή νανοσωματίδια **ενιαίου κράματος**. Ο σχηματισμός αυτών των κραμάτων στερεού διαλύματος πολλαπλών συστατικών αποδόθηκε στην ενισχυμένη σταθερότητα φάσης που επιτεύχθηκε μέσω της αύξησης του αριθμού των συστατικών στοιχείων.

Η καταλυτική απόδοση αξιολογήθηκε υπό συνθήκες που προσομοιώνουν τη λειτουργία καταλυτών τριπλής δράσης αυτοκινήτων, χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικό μείγμα NO, CO, C₃H₆, O₂ και 5% H₂O. Οι καταλύτες από κράματα πολλαπλών συστατικών επέδειξαν σημαντικά υψηλότερη δραστικότητα αναγωγής του NO σε σύγκριση με τους μονομεταλλικούς και δυαδικούς καταλύτες, ιδιαίτερα υπό συνθήκες παρουσίας υγρασίας, οι οποίες συνήθως απενεργοποιούν τους συμβατικούς καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης. Μεταξύ των συνθέσεων που εξετάστηκαν, τα τριαδικά και τετραδικά κράματα παρουσίασαν την υψηλότερη καταλυτική απόδοση, αποδεικνύοντας ότι η **αύξηση της πολυπλοκότητας της σύνθεσης βελτίωσε ουσιαστικά την απόδοση του**.

Η ανώτερη δραστικότητα των πολυσυστατικών καταλυτών αποδόθηκε κυρίως στη σταθεροποίηση του μεταλλικού Cu, το οποίο λειτουργεί ως το κύριο ενεργό είδος για την αναγωγή του NO. Στους συμβατικούς καταλύτες με βάση τον χαλκό (Cu), η έκθεση στο οξυγόνο και το νερό οδηγεί εύκολα στην οξείδωση του Cu σε λιγότερο δραστικές φάσεις οξειδίων, προκαλώντας ταχεία απώλεια της καταλυτικής δραστικότητας. Αντιθέτως, ο σχηματισμός κράματος του Cu με πολλαπλά μέταλλα μετάπτωσης ενίσχυσε την ανθεκτικότητά του στην οξείδωση και ευνόησε την αναγέννηση του μεταλλικού Cu υπό τις συνθήκες της αντίδρασης. Αυτή η σταθεροποίηση διατήρησε την ενεργό μεταλλική επιφάνεια και εξασφάλισε υψηλή καταλυτική δραστικότητα κατά τη διαδικασία της τριπλής κατάλυσης.

Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι η **αύξηση του αριθμού των συστατικών στοιχείων σε νανοσωματίδια κραμάτων μετάλλων μετάπτωσης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη σταθερότητα και τη δραστικότητα του καταλύτη** υπό ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας συστημάτων εξάτμισης αυτοκινήτων. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τις δυνατότητες των πολυσυστατικών καταλυτών κραμάτων —εμπνευσμένων από τη φιλοσοφία των κραμάτων υψηλής εντροπίας— ως οικονομικά αποδοτικών εναλλακτικών λύσεων έναντι των καταλυτών τριπλής δράσης που βασίζονται σε μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου. Επιπλέον, η εργασία αναδεικνύει πώς η πολυπλοκότητα της σύστασης και οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολλαπλών μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να σταθεροποιήσουν τις ενεργές φάσεις και να ενισχύσουν την καταλυτική απόδοση, παρέχοντας πολύτιμα στοιχεία για τον μελλοντικό σχεδιασμό βιώσιμων καταλυτών ελέγχου εκπομπών αυτοκινήτων.

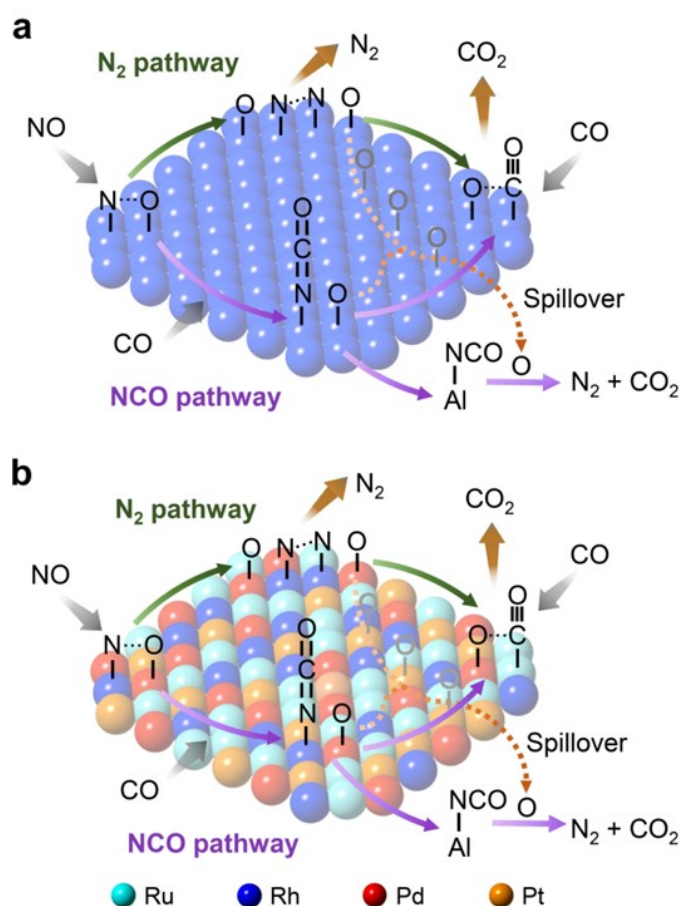
9.3.2 Ru-Rh-Pd-Pt HEA στερεού διαλύματος για την αναγωγή των NO_x

Οι Tan και Huang (2024) [11] ανέφεραν έναν νέο καταλύτη κράματος υψηλής εντροπίας (HEA) σε στερεό διάλυμα Ru–Rh–Pd–Pt για τη μείωση των NO_x από τα αυτοκινούμενα οχήματα, εισάγοντας την έννοια των Καταλυτών Πολλαπλών Ατόμων (MASC) για να εξηγήσουν την ανώτερη καταλυτική απόδοση των σύνθετων από άποψη σύνθεσης κραμάτων. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς καταλύτες, στους οποίους ένα μόνο μέταλλο εκτελεί τις περισσότερες από τις καταλυτικές λειτουργίες, ο προτεινόμενος HEA περιέχει πολλαπλά ατομικά είδη που **καταλύουν ανεξάρτητα διαφορετικά στοιχειώδη στάδια αντίδρασης**, με αποτέλεσμα την ενισχυμένη συνολική δραστικότητα. Οι συγγραφείς συνέθεσαν με επιτυχία **ομοιογενή νανοσωματίδια σε στερεό διάλυμα παρά την εγγενή μη αναμειξιμότητα των Ru, Rh, Pd και Pt**, χρησιμοποιώντας μια ελεγχόμενη στρατηγική αργής σύνθεσης που εξασφάλιζε στοιχειακή διασπορά σε ατομική κλίμακα.

Η καταλυτική απόδοση αξιολογήθηκε υπό συνθήκες αντιπροσωπευτικές της τριμερούς κατάλυσης στα αυτοκινούμενα οχήματα. Μεταξύ των ερευνηθέντων συνθέσεων, το Ru_{0.4}(Rh_{0.33}Pd_{0.33}Pt_{0.33})_{0.6} παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα, ξεπερνώντας το καθαρό Rh, το οποίο παραδοσιακά θεωρείται ο καταλύτης αναφοράς

για τη μείωση των NOx. Το βελτιστοποιημένο HEA μείωσε τη θερμοκρασία απενεργοποίησης κατά περίπου 50 °C, επιδεικνύοντας σημαντικά βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ παράλληλα μείωσε ενδεχομένως την ποσότητα του ακριβού ροδίου που απαιτείται σε συστήματα ελέγχου εκπομπών.

Για να διευκρινιστεί η προέλευση της βελτιωμένης απόδοσης, οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) in situ μαζί με τεχνικές δομικού και επιφανειακού χαρακτηρισμού.



Σχήμα 9.10 Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί αντίδρασης αναγωγής NOx σε (a) καθαρό Rh και (b) RuRhPdPt MAS. Τα διακεκομμένα βέλη είναι πιθανές οδοί διασποράς (spillover) O.

Η μηχανιστική έρευνα αποκάλυψε ότι **κάθε συστατικό στοιχείο εκτελεί μια ξεχωριστή καταλυτική λειτουργία**: το Ru προάγει κατά προτίμηση την προσρόφηση CO, το Rh παρέχει τις κύριες θέσεις για την προσρόφηση NO, τα ατομικά σύνολα Rh-Pd διευκολύνουν τη διάσπαση του NO και το Pt επιταχύνει την διαρροή οξυγόνου και την απομάκρυνση των προσροφημένων ειδών οξυγόνου. Η συνεργασία αυτών των ανεξάρτητων ενεργών θέσεων επιτρέπει στα στοιχειώδη στάδια της αντίδρασης να προχωρούν πιο αποτελεσματικά από ό,τι στους συμβατικούς μονομεταλλικούς καταλύτες, ενισχύοντας έτσι τη συνολική κινητική αναγωγής των NOx.

Μια σημαντική συμβολή αυτής της εργασίας είναι η πρόταση ενός σαφούς μηχανιστικού πλαισίου για την ετερογενή κατάλυση σε κράματα υψηλής εντροπίας. Προηγούμενες μελέτες συχνά απέδιδαν τις εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες των HEA σε γενικές έννοιες όπως το φαινόμενο κοκτέιλ ή η τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής, **χωρίς να προσδιορίζουν άμεσα τους ρόλους των μεμονωμένων στοιχείων**. Αντίθετα, αυτή η μελέτη καταδεικνύει ότι η εξαιρετική καταλυτική απόδοση προκύπτει από τη συνέργια χημικά διακριτών ατομικών θέσεων, καθεμία από τις οποίες **βελτιστοποιείται για μια συγκεκριμένη στοιχειώδη αντίδραση**. Αυτό αντιπροσωπεύει μία από τις πρώτες πειραματικά υποστηριζόμενες μηχανιστικές εξηγήσεις για την πολυλειτουργική κατάλυση σε κράματα υψηλής εντροπίας.

Συνολικά, η μελέτη υπογραμμίζει το σημαντικό δυναμικό των κραμάτων ευγενών μετάλλων υψηλής εντροπίας ως καταλυτών επόμενης γενιάς για τη μείωση των NOx από τα αυτοκινούμενα οχήματα. Αποδεικνύοντας ότι η σύνθεση των HEA μπορεί να ρυθμιστεί σκόπιμα για να αναθέσει συμπληρωματικές καταλυτικές λειτουργίες σε διαφορετικά στοιχεία, η εργασία θεσπίζει μια **ορθολογική στρατηγική σχεδιασμού** για πολυλειτουργικούς καταλύτες. Αυτά τα ευρήματα παρέχουν πολύτιμες γνώσεις για τη μελλοντική ανάπτυξη εξαιρετικά ενεργών και οικονομικά αποδοτικών καταλυτών για τη μείωση των NOx και άλλες σύνθετες ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις.

9.4 Καταλύτες LDH

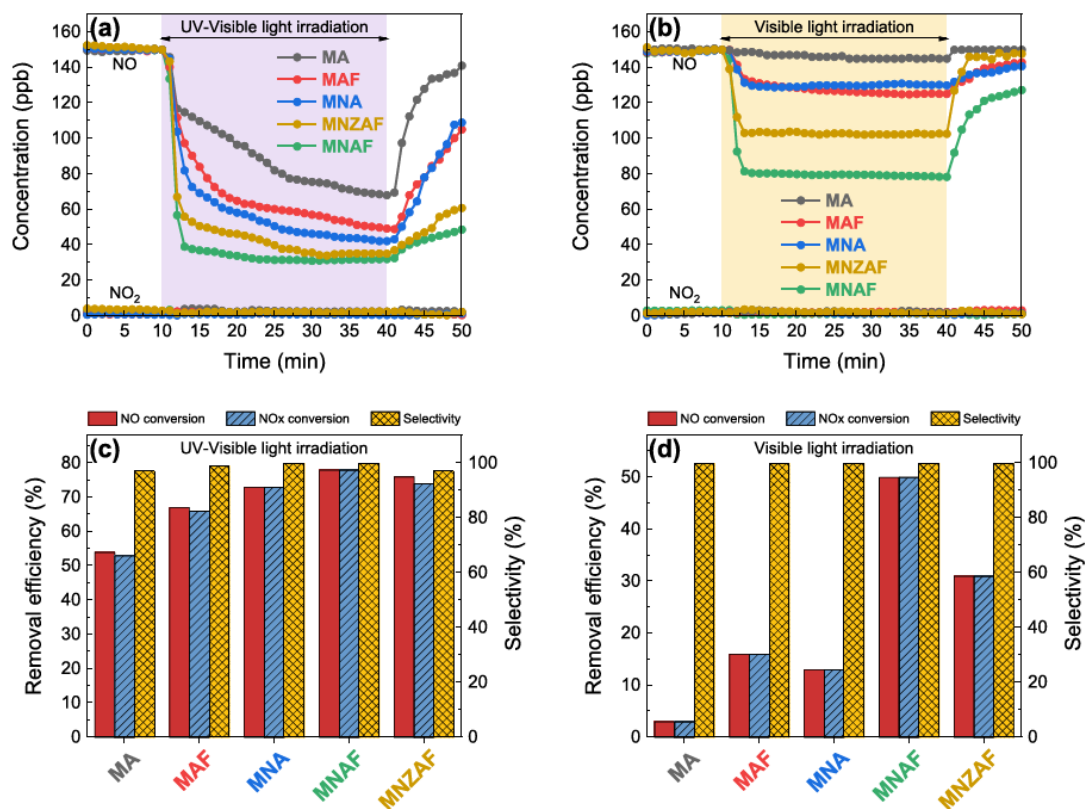
9.4.1 Διαστρωματωμένα διπλά υδροξείδια (LDHs) ως φωτοκαταλύτες.

Σε αυτή τη μελέτη, οι Ruz-Luna *et al.* εξέτασαν τη χρήση δισδιάστατων στρωματωμένων διπλών υδροξειδίων (LDHs) —στα οποία εφαρμόστηκε μηχανική εντροπίας— ως φωτοκαταλυτών ενός συστατικού που ενεργοποιούνται από το ορατό φως, με στόχο την εκλεκτική απομάκρυνση των NO_x. Η εργασία αυτή πραγματεύεται μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις στον τομέα του φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα: την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτών που ανταποκρίνονται στο ορατό φως, χωρίς να απαιτούνται πολύπλοκες αρχιτεκτονικές ετεροεπαφών ή η χρήση στοιχείων σπανίων γαιών. Οι ερευνητές πρότειναν ότι η αύξηση της διαμορφωτικής εντροπίας (configurational entropy) των LDHs, μέσω της ενσωμάτωσης πολλαπλών μεταλλικών κατιόντων, θα μπορούσε να τροποποιήσει αποτελεσματικά την ηλεκτρονική τους δομή και να ενισχύσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική τους απόδοση.

Συντέθηκε μια σειρά πολυμεταλλικών LDHs με τη χρήση μιας κλιμακώσιμης μεθόδου συν-καταβύθισης, η οποία υποστηρίχθηκε από τη διαδικασία επεξεργασίας με υδατοδιαλυτό οργανικό διαλύτη (AMOST). Ξεκινώντας από ένα συμβατικό MgAl-LDH, ενσωματώθηκαν σταδιακά Ni, Fe και Zn στο κρυσταλλικό πλέγμα-ξενιστή για την παραγωγή υλικών μέσης και υψηλής εντροπίας, διατηρώντας παράλληλα τη χαρακτηριστική δισδιάστατη στρωματωμένη μορφολογία. Ο δομικός χαρακτηρισμός επιβεβαίωσε την επιτυχή δημιουργία ομογενών πολυμεταλλικών LDHs με καλά διασπαρμένα κατιόντα και υψηλή κρυσταλλικότητα, αποδεικνύοντας ότι η διαμορφωτική εντροπία μπορεί να εισαχθεί αποτελεσματικά στις δομές των στρωματωμένων διπλών υδροξειδίων.

Η ενσωμάτωση πρόσθετων μεταλλικών κατιόντων τροποποίησε ουσιαστικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των φωτοκαταλυτών. Η μηχανική εντροπίας μείωσε το ενεργειακό χάσμα (band gap) από περίπου 3,94 eV στο αρχικό MgAl-LDH σε 2,4–2,8 eV στα πολυμεταλλικά δείγματα, επεκτείνοντας την απορρόφηση του φωτός στην περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτή η μείωση του ενεργειακού χάσματος βελτίωσε την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας και ενίσχυσε τη δημιουργία φωτοπαραγόμενων

φορέων φορτίου υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Επιπλέον, οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας έδειξαν χαμηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών στα υλικά που τροποποιήθηκαν μέσω μηχανικής εντροπίας, υποδεικνύοντας αποτελεσματικότερο διαχωρισμό φορτίων



Σχήμα 9.11 Μεταβολή των συγκεντρώσεων των αερίων NO και NO₂ κατά τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του NO υπό (a) υπεριώδη-ορατή και (b) ορατή ακτινοβολία σε δείγματα LDH. (c, d) Αποδοτικότητα απομάκρυνσης του NO και των NO_x και εκλεκτικότητα κατά τις δοκιμές DeNO_x. (M=Mg, A=Al, F=Fe, N=Ni, Z=Zn)

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αξιολογήθηκε υπό συνθήκες συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας χαμηλές συγκεντρώσεις NO που προσομοιάζουν την ατμοσφαιρική ρύπανση. Μεταξύ των καταλυτών που συντέθηκαν, το υλικό LDH (στρωματομένο διπλό υδροξείδιο) μέσης εντροπίας MgNiAlFe παρουσίασε την καλύτερη απόδοση, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του NO σε ποσοστό περίπου 48% με εκλεκτικότητα 100%, γεγονός που υποδηλώνει την πλήρη οξείδωση του NO χωρίς τον ανεπιθύμητο σχηματισμό NO₂ ως παραπροϊόντος.

Είναι αξιοσημείωτο ότι η σύνθεση μέσης εντροπίας υπερείχε τόσο του συμβατικού LDH όσο και του υλικού υψηλής εντροπίας, αποδεικνύοντας ότι η μέγιστη διαμορφωτική εντροπία (configurational entropy) δεν αντιστοιχεί απαραίτητα στη μέγιστη καταλυτική απόδοση. Αντιθέτως, φαίνεται να απαιτείται μια βέλτιστη ισορροπία μεταξύ της πολυπλοκότητας της σύστασης και της ηλεκτρονικής δομής.

Μελέτες μηχανισμού, με τη χρήση φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας, ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR), πειραμάτων δέσμευσης ριζών, ανάλυσης ευθυγράμμισης ενεργειακών ζωνών μέσω XPS/UPS και τεχνικής *in situ* DRIFTS, αποκάλυψαν ότι η μηχανική εντροπίας (entropy engineering) ευνοεί τον συνεργατικό σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) και υπεροξειδίου ($\bullet\text{O}_2^-$), οι οποίες αποτελούν τα κύρια δραστικά είδη οξυγόνου που ευθύνονται για την οξείδωση του NO . Η τροποποιημένη δομή των ενεργειακών ζωνών διευκόλυνε τόσο τη δημιουργία όσο και τον διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου, αυξάνοντας έτσι την παραγωγή ριζών και ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Ταυτόχρονα, οι βελτιστοποιημένες θέσεις των άκρων των ζωνών ευνόησαν εκλεκτικές οδούς οξείδωσης, ελαχιστοποιώντας τον σχηματισμό τοξικών ενδιάμεσων προϊόντων.

Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι η διαμορφωτική εντροπία παρέχει μια αποτελεσματική στρατηγική για τη ρύθμιση των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των στρωματωμένων διπλών υδροξειδίων, χωρίς να απαιτείται η κατασκευή ετεροεπαφών ή η τροποποίηση με ευγενή μέταλλα. Συνδυάζοντας την πολυπλοκότητα της σύστασης με δισδιάστατες νανοδομές, οι ερευνητές ανέπτυξαν αποδοτικούς φωτοκαταλύτες ενός συστατικού, οι οποίοι λειτουργούν υπό το ορατό φως και είναι ικανοί για την εκλεκτική απομάκρυνση των NO_x . Η εργασία αναδεικνύει τις σημαντικές προοπτικές των LDH που έχουν σχεδιαστεί μέσω μηχανικής εντροπίας για τον καθαρισμό του αέρα με τη χρήση ηλιακής ενέργειας και καθιερώνει τη μηχανική εντροπίας ως μια πολλά υποσχόμενη αρχή σχεδιασμού φωτοκαταλυτικών υλικών επόμενης γενιάς για την περιβαλλοντική αποκατάσταση.

Βιβλιογραφία

- [1] SU, Mingyu, et al. MOF-derived high-entropy oxide: a “catalytic engine” that ignites the HC-SCR reaction. *ACS Catalysis*, 2025, 15.21: 18493-18510.
- [2] CAI, Weiwei; ZHENG, Min. High-Entropy NiCoZnVCrO_x Oxides Serve as Oxygen Carriers for NO Reduction. *Catalysts*, 2026, 16.4: 354.
- [3] SHAHID, Sameer, et al. Transition metal (MnCoCuFeCe) based high-entropy oxides catalysts derived from LDH for promoting low-temperature C₃H₆-SCR reactivity. *Fuel*, 2026, 411: 138045.
- [4] TIAN, Xi, et al. Inverse electronic state modulation of different metal sites in high-entropy oxides through constructing ultrathin sheet structure to boost NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 367: 125115.
- [5] HAN, Yifan, et al. Investigation of the Performance and Deactivation Mechanism of NO Removal by Photocatalysis of High-Entropy Oxides (BiCoNiCuMn)O_x. *Inorganic Chemistry*, 2025, 64.51: 25281-25293.
- [6] WANG, Dongdong, et al. High-entropy hexagonal-phase oxide hollow polyhedrons for highly efficient electrocatalytic reduction of low-concentration NO. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148.8: 8711.
- [7] ZHANG, Tiantian, et al. High-Entropy Oxides Stabilized Single-Atom Pt Triggers Mechanism Transition for Efficient Catalytic Oxidation. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36.45: e75278.
- [8] ZHANG, Xuan, et al. High-entropy strategies afford transition metal perovskite oxides with enhanced low-temperature NO_x removal efficiency. *Chemical Communications*, 2025, 61.32: 5938-5941.
- [9] JI, Yilong, et al. Unraveling the relationship between N₂ selectivity and B-site dispersion in high-entropy perovskites for photocatalytic NO_x removal. *Journal of Catalysis*, 2025, 116560.

- [10] HIRAKAWA, Taiki, et al. Multicomponent 3d transition-metal nanoparticles as catalysts free of Pd, Pt, or Rh for automotive three-way catalytic converters. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3.9: 9097-9107.
- [11] TAN, Zhe; HUANG, Bo. Independent multiple-atom-site functionality in composition adjustable immiscible Ru-Rh-Pd-Pt solid-solution high-entropy alloys for NO_x reduction outperforming Rh. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63.16: e202400496.
- [12] RUZ-LUNA, A., et al. Entropy-engineered 2D layered double hydroxides as efficient single-component visible-light photocatalysts for selective NO_x removal. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, 127003.

10. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

Η πρόοδος στους καταλύτες υψηλής εντροπίας είναι ήδη πολύ σημαντική, αλλά για να προωθηθεί περαιτέρω η ανάπτυξή τους, απαιτούνται συνεχείς προσπάθειες σε πολλούς τομείς, όπως οι **μεθοδολογίες σύνθεσης**, ο **προηγμένος χαρακτηρισμός**, η **θεμελιώδης κατανόηση** και οι **υπολογιστικές μέθοδοι /μέθοδοι που βασίζονται σε δεδομένα (data driven)**.

Μια σημαντική μελλοντική κατεύθυνση στην κατάλυση υψηλής εντροπίας είναι η μετάβαση από την εμπειρικό πειραματισμό προς τον **ορθολογικό σχεδιασμό καταλυτών**. Μεγάλο μέρος της πρώιμης έρευνας σχετικά με τους καταλύτες HEM έχει επικεντρωθεί στην απόδειξη ότι τα πολυσυστατικά υλικά μπορούν να επιδείξουν υψηλή καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα. Ωστόσο, η αύξηση του αριθμού των συστατικών στοιχείων δεν οδηγεί απαραίτητα σε βελτιωμένη καταλυτική απόδοση. Ο τεράστιος συνθετικός χώρος (compositional space) των HEM καθιστά μια καθαρά **πειραματική προσέγγιση δοκιμής και σφάλματος αναποτελεσματική**. Η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να καθορίσει ποσοτικές σχέσεις μεταξύ της σύνθεσης, της τοπικής ατομικής δομής, των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, της συμπεριφοράς προσρόφησης και της καταλυτικής δραστικότητας. Σε αυτό το πλαίσιο, η αναγνώριση και ο έλεγχος συγκεκριμένων διαμορφώσεων ενεργού κέντρου θα αποκτήσουν ολοένα και μεγαλύτερη σημασία. Αντί να λαμβάνεται υπόψη μόνο η συνολική στοιχειακή σύνθεση ενός καταλύτη, θα είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί **ποιοι συνδυασμοί γειτονικών ατόμων αποτελούν καταλυτικά ενεργά σύνολα (ensembles)** και πώς εξελίσσονται τα τοπικά περιβάλλοντα συντονισμού τους υπό συνθήκες αντίδρασης.

10.1 Σύνθεση

Η ρυθμιζόμενη σύνθεση είναι επί του παρόντος η πιο εξερευνημένη πτυχή των υλικών υψηλής εντροπίας και πλέον απαιτεί ακρίβεια. Λαμβάνοντας υπόψη την μη αναμειξιμότητα που προκαλείται από τις στοιχειακές διαφορές και την πολυπλοκότητα της σύνθεσης στα υλικά υψηλής εντροπίας, οι συνθέσεις πρέπει να

συνεχίσουν να βασίζονται σε **προσεγγίσεις εκτός ισορροπίας** όσον αφορά τη θερμοκρασία, τη δύναμη, την πίεση, το ενεργειακό πεδίο κ.λπ., για να επιτευχθεί **ομοιόμορφη ανάμειξη και το μικρό μέγεθος των σωματιδίων**. Επιπλέον, πρέπει γίνει κατανοητή πως γίνεται η εξισορρόπηση των συνθέσεων εκτός ισορροπίας με ευαίσθητο δομικό ή μορφολογικό έλεγχο όσον αφορά το μέγεθος, τη φάση, το σχήμα, τις έδρες και την επιφανειακή επένδυση, κάτι που θα απαιτήσει σημαντική προσπάθεια και γνώσεις που αποκτήθηκαν από την υπάρχουσα υγρή χημεία.

10.2 Θεμελιώδης κατανόηση και χαρακτηρισμός

Μια σημαντική πτυχή της έρευνας για καταλύτες υψηλής εντροπίας που λείπει επί του παρόντος είναι η **θεμελιώδης κατανόηση των επιφανειών, των ελαττωμάτων (defects) και της στοιχειακής κατανομής** σε υλικά υψηλής εντροπίας, η οποία θα έχει βαθύ αντίκτυπο στις καταλυτικές ιδιότητες. Δεν έχουν ακόμη εδραιωθεί βασικές γνώσεις για τον διαχωρισμό, την ανακατασκευή και την ηλεκτρονική δομή των επιφανειών, ειδικά τη δυναμική τους εξέλιξη υπό συνθήκες καταλυτικής λειτουργίας. Η ενσωμάτωση σύγχρονων *in situ* ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, όπως η *in situ* υγρή και περιβαλλοντική μικροσκοπία, σε προηγμένη χημική ανάλυση ατομικής ανάλυσης και ατομική δομική απεικόνιση θα προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη **θεμελιώδη κατανόηση των ενεργών θέσεων** και των οδών αντίδρασης σε νανοϋλικά υψηλής εντροπίας για καταλυτικές εφαρμογές. Επίσης, μελλοντικά ο συνδυασμός της ατομικής ανάλυσης *in situ* περιβαλλοντικής μικροσκοπίας με τη λήψη και ανάλυση δεδομένων με τη βοήθεια ML αναμένεται να επιτρέψει την καταγραφή των κρίσιμων **δυναμικών αλλαγών των υλικών υψηλής εντροπίας κατά τη διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων**. Θα ληφθούν πληροφορίες όπως η εξέλιξη της επιφανειακής ατομικής δομής, η τάση πλέγματος, η χημική διάχυση και οι ηλεκτρονικές δομές νανοϋλικών υψηλής εντροπίας, παρέχοντας αξιόπιστα δεδομένα για θεωρητικούς υπολογισμούς και γνώσεις για την κατανόηση των οδών αντίδρασης [3].

10.3 Υπολογιστικές μέθοδοι

Η ανάπτυξη υπολογιστικών προσεγγίσεων και προσεγγίσεων που βασίζονται σε δεδομένα (data-driven) αντιπροσωπεύει μια άλλη σημαντική ερευνητική κατεύθυνση. Η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) έχει ήδη γίνει ένα σημαντικό εργαλείο για τη διερεύνηση της ηλεκτρονικής δομής και της συμπεριφοράς προσρόφησης επιφανειών υψηλής εντροπίας. Ωστόσο, ο τεράστιος αριθμός πιθανών ατομικών διαμορφώσεων καθιστά τους εξαντλητικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές, απαιτητικούς υπολογιστικά.

Ο συνδυασμός μεθόδων διαλογής υψηλής απόδοσης (high-throughput screening, HTS) με τη DFT και τη μηχανική μάθηση μπορεί να δώσει μεγάλη ώθηση στην ανακάλυψη νέων καταλυτών ή στη βελτιστοποίηση τους. Η HTS συνιστά μια πειραματική προσέγγιση όπου γίνεται χρήση ρομποτικής, υπολογιστών και αυτοματισμών για τη γρήγορη και ταυτόχρονη συνδυαστική σύνθεση εκατοντάδων δειγμάτων τα οποία υποβάλλονται σε αυτοματοποιημένο χαρακτηρισμό. Κατόπιν, γίνεται έλεγχος της καταλυτικής απόδοσης των δειγμάτων και έτσι δημιουργούνται σύνολα δεδομένων με τα οποία η DFT μπορεί να παραγάγει κατανόηση των μηχανισμών σε ατομικό επίπεδο και να ορίσει περιγραφικές παραμέτρους (descriptors) όπως η ενέργεια προσρόφησης, η ηλεκτρονική δομή, η κατανομή φορτίου κ.α. Αυτά τα σύνολα πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων τροφοδοτούνται σε μοντέλα ML που είναι ικανά να προσδιορίσουν πολύπλοκες, μη-γραμμικές σχέσεις της στοιχειακής σύστασης, των δομικών χαρακτηριστικών και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων με την καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα για κάθε δείγμα. Μετά την εκπαίδευση τους, αυτά τα μοντέλα μπορούν να πραγματοποιήσουν γρήγορους ελέγχους στον τεράστιο συνθετικό χώρο των καταλυτών υψηλής εντροπίας και να εντοπίσουν πιθανούς καταλύτες με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Με αυτή τη διαδικασία, μπορεί να επιταχυνθεί σε μεγάλο βαθμό η ανακάλυψη καταλυτών σε σχέση με τις παραδοσιακές πειραματικές μεθόδους.

Μακροπρόθεσμα, αυτές οι προσεγγίσεις θα μπορούσαν να επιτρέψουν μια μεθοδολογία **αντίστροφου σχεδιασμού** στην οποία προσδιορίζεται πρώτα μια επιθυμητή καταλυτική ιδιότητα, ακολουθούμενη από την πρόβλεψη της στοιχειακής σύνθεσης και της ατομικής διαμόρφωσης που είναι πιο πιθανό να παρέχουν αυτήν την

ιδιότητα. Μια τέτοια προσέγγιση θα αντιπροσώπευε μια θεμελιώδη μετατόπιση από την ανακάλυψη ενεργών HEM μέσω πειραματισμού προς τον ορθολογικό σχεδιασμό τους [2].

10.4 HEM καταλύτες για απομάκρυνση NO_x

Η εφαρμογή υλικών υψηλής εντροπίας (HEMs) στη μείωση των NO_x αντιπροσωπεύει μια πολλά υποσχόμενη ερευνητική κατεύθυνση, ιδιαίτερα για την ανάπτυξη καταλυτών ικανών να συνδυάζουν υψηλή δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υπό απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας. Ο μεγάλος συνθετικός χώρος και τα ποικίλα τοπικά ατομικά περιβάλλοντα των HEMs παρέχουν ευκαιρίες για ταυτόχρονη ρύθμιση των **οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων**, των **ενεργειών προσρόφησης**, της **κινητικότητας του οξυγόνου** και της **διαθεσιμότητας καταλυτικά ενεργών θέσεων**. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την επιλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR), όπου η αποτελεσματική μετατροπή NO_x απαιτεί τη συντονισμένη ενεργοποίηση των NO_x και του αναγωγικού παράγοντα μέσω πολλαπλών στοιχειωδών βημάτων αντίδρασης.

Για την πρακτική απομάκρυνση των NO_x, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη δραστηριότητα σε **χαμηλή θερμοκρασία**, **στην εκλεκτικότητα N₂**, **στην αντίσταση σε H₂O και SO₂**, **στη θερμική σταθερότητα** και **στη μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητα**. Επιπλέον, η ανάπτυξη καταλυτών που βασίζονται σε άφθονα και **φθηνά μέταλλα μετάπτωσης** θα μπορούσε να μειώσει την εξάρτηση από κρίσιμα ευγενή μέταλλα. Τελικά, η επιτυχής εφαρμογή των καταλυτών HEM για την απομάκρυνση των NO_x θα εξαρτηθεί όχι απλώς από την αύξηση της πολυπλοκότητας της σύνθεσης, αλλά από την εκμετάλλευση αυτής της πολυπλοκότητας για τη δημιουργία καλά καθορισμένων και συμπληρωματικών καταλυτικών λειτουργιών. Μια τέτοια προσέγγιση θα μπορούσε να καθιερώσει τους HEM ως μια σημαντική πλατφόρμα για την επόμενη γενιά αποτελεσματικών και ανθεκτικών καταλυτών απομάκρυνσης NO_x.

Βιβλιογραφία

- [1] YAO, Yonggang, et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery. *Science*, 2022, 376.6589: eabn3103.
- [2] LU, Yi-Bo, et al. Synthesis methods and applications of high entropy nanoparticles. *Rare Metals*, 2023, 42.10: 3212-3245.
- [3] XIN, Yue, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catalysis*, 2020, 10.19: 11280-11306.