

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

**Σ. Στέφα<sup>1</sup>, Μ. Λυκάκη<sup>1</sup>, Β. Μπίνας<sup>2</sup>, Π. Πανδής<sup>3</sup>, Β. Σταθόπουλος<sup>3</sup>, Μ. Κονσολάκης<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

<sup>2</sup>Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΤΕ-ΙΗΔΛ), Βασιλικά Βουτών, Ηράκλειο, Ελλάδα

<sup>3</sup>Γενικό Τμήμα, Σχολή Θετικών Επιστημών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ελλάδα

(\*[mkonsol@pem.tuc.gr](mailto:mkonsol@pem.tuc.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το οξειδίο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) έχει μελετηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών είτε ως καταλύτης αυτός καθαυτός είτε ως φορέας, λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών του ιδιοτήτων. Η κατάλληλη τροποποίηση του σχήματος ή/και του μεγέθους των νανο-σωματιδίων δημητρίου μέσω προηγμένων μεθόδων σύνθεσης, καθώς και η προσθήκη ετερο-ατόμων στο πλέγμα της δημητρίου μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις δομικές και οξειδοαναγωγικές της ιδιότητες και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά. Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την τροποποίηση των εγγενών ιδιοτήτων του CeO<sub>2</sub> τόσο μέσω της μεθόδου σύνθεσης (υδροθερμική, καταβύθιση) όσο και μέσω της ταυτόχρονης ή διαδοχικής προσθήκης TiO<sub>2</sub> στο πλέγμα της δημητρίου. Ο χαρακτηρισμός των μικτών οξειδίων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε μέσω των τεχνικών XRD, TEM, UV-Vis, ενώ η καταλυτική τους συμπεριφορά αποτιμήθηκε κατά την αντίδραση οξείδωσης του CO.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δημητρία (CeO<sub>2</sub>) έχει προσελκύσει έντονα το ερευνητικό ενδιαφέρον στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης λόγω των μοναδικών της ιδιοτήτων, όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα, η μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) και η κινητικότητα οξυγόνου <sup>[1,2,3]</sup>. Το δημήτριο παρουσιάζει δύο οξειδωτικές καταστάσεις (Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>) και η σχετική ευκολία με την οποία εναλλάσσεται μεταξύ αυτών συνοδευόμενη από τη δημιουργία επιφανειακών ατελειών, π.χ. κενές θέσεις οξυγόνου, θεωρείται υπεύθυνη για τις βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες <sup>[4,5]</sup>. Επιπροσθέτως, ιδιαίτερης σημασίας κρίνεται η ανάπτυξη βασισμένων στο CeO<sub>2</sub> υλικών, σε επίπεδο νανο-κλίμακας, καθώς η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί σε ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες λόγω των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των νανο-σωματιδίων <sup>[3]</sup>.

Επιπλέον, η ενσωμάτωση ετερο-ατόμων μετάλλων μετάπτωσης στο πλέγμα του CeO<sub>2</sub> επιφέρει σημαντικές φυσικοχημικές διαταραχές, μέσω των γεωμετρικού ή/και ηλεκτρονιακού τύπου αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στο μέταλλο και τον φορέα, με σημαντικό αντίκτυπο στην καταλυτική δραστηριότητα <sup>[3,6,7]</sup>.

Η προσθήκη δομικών ενισχυτών, όπως το οξειδίο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) στο πλέγμα της δημητρίου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα φυσικοχημικά και οξειδοαναγωγικά της χαρακτηριστικά και κατ' επέκταση την καταλυτική της συμπεριφορά. Ειδικότερα, τα μικτά οξείδια CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> έχουν μελετηθεί, μεταξύ άλλων, ως προς την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), την φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων, τη μερική οξείδωση του μεθανίου, την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό, την οξείδωση του CO, κλπ <sup>[8]</sup>. Η τιτάνια αποτελεί έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο φωτοκαταλυτικό ημιαγωγό ενώ ο συνδυασμός της με τη δημητρία θεωρείται ιδιαίτερα υποσχόμενος τόσο λόγω του στενού ενεργειακού διάκενου του CeO<sub>2</sub> όσο και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> <sup>[9]</sup>.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης τόσο της μεθόδου σύνθεσης (υδροθερμική, καταβύθιση) όσο και της δομικής ενίσχυσης με την ταυτόχρονη ή διαδοχική προσθήκη  $\text{TiO}_2$  στις φυσικοχημικές ιδιότητες του  $\text{CeO}_2$ . Τα μικτά οξειδία  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  χαρακτηρίστηκαν μέσω των τεχνικών XRD, TEM, UV-Vis, ενώ η καταλυτική τους συμπεριφορά αξιολογήθηκε κατά την αντίδραση οξειδωσης του CO.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν μικτά οξειδία  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της καταβύθισης και της υδροθερμικής μεθόδου, με ατομική αναλογία  $\text{Ce}/\text{Ti} = 4/1$ .

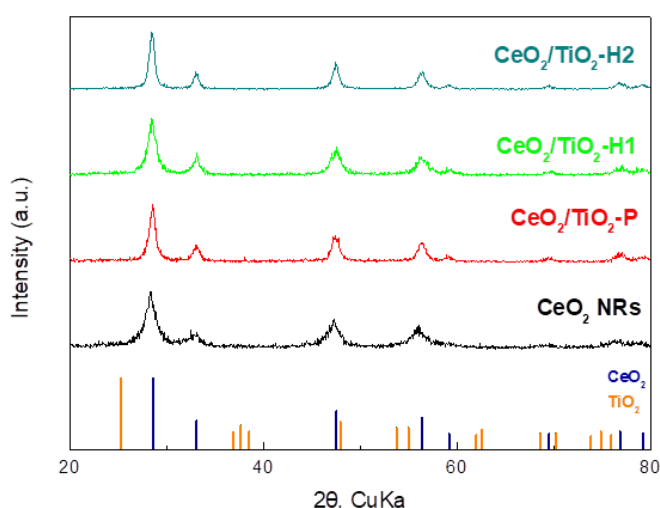
Σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της μεθόδου καταβύθισης ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ ): Ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων δημητρίου-τιτανίου και προσθήκη αμμωνίας στο παραπάνω διάλυμα έως pH 10.

Σύνθεση μικτών οξειδίων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σε ένα και δύο στάδια ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$ , αντίστοιχα): Κατά την υδροθερμική σύνθεση σε ένα στάδιο, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων δημητρίου και τιτανίου, ενώ κατά την υδροθερμική σύνθεση σε δυο στάδια, παρασκευάστηκε αρχικά το υπόστρωμα δημητρίου νανο-ραβδοειδούς μορφολογίας ( $\text{CeO}_2$  NRs) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου<sup>[10]</sup> και έπειτα, έγινε υγρός εμποτισμός του τιτανίου στο υπόστρωμα. Σε κάθε περίπτωση (καταβύθιση και υδροθερμική μέθοδος), πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 90 °C για 12 h και στη συνέχεια, πύρωση στους 500 °C για 2 h υπό ροή αέρα (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας 5°C/min).

Τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης υπό τις εξής συνθήκες αντίδρασης: 2000 rpm CO, 1 vol.%  $\text{O}_2$ , GHSV=40,000 h<sup>-1</sup> [11].

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Οι κύριες κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (400) και (331), αποδίδονται στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη της δημητρίου<sup>[12]</sup>, ενώ η φάση του οξειδίου του τιτανίου δεν εμφανίζεται στα ακτινογραφήματα, πιθανόν λόγω του μικρού ποσοστού του οξειδίου του τιτανίου σε συνδυασμό με την υψηλή διασπορά του<sup>[8]</sup>.



**Σχήμα 1.** Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  NRs,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-P}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H1}$  και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-H2}$ .

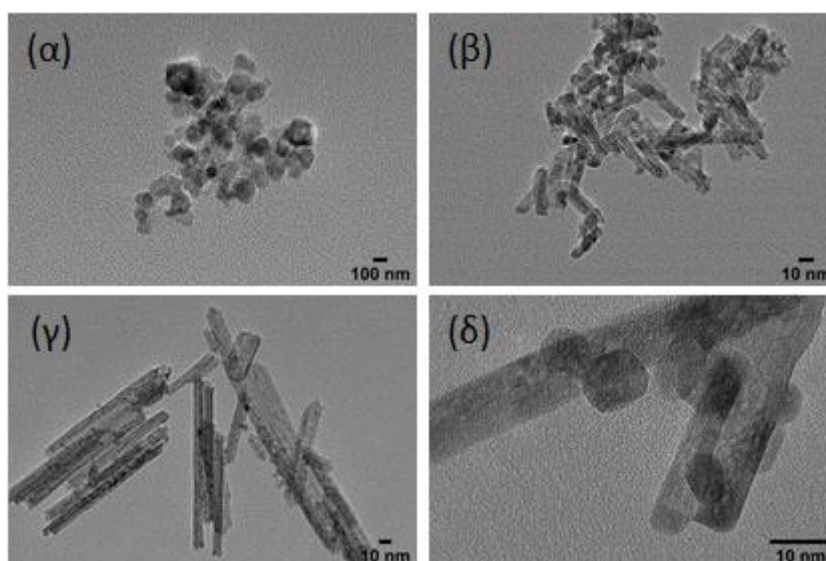
Στον Πινάκα 1 παρουσιάζεται η μέση διάμετρος των κρυσταλλινών δημητρίου, η σταθερά πλέγματος και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας για κάθε δείγμα. Στα δείγματα που περιέχουν οξείδιο του τιτανίου, παρατηρείται αύξηση της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλινών δημητρίου,

καθώς και της σταθεράς πλέγματος και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, υποδηλώνοντας την ενσωμάτωση του τιτανίου στο πλέγμα της δημητριάς.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηριστικά δομής των δειγμάτων  $CeO_2$  NRs,  $CeO_2/TiO_2$ -P,  $CeO_2/TiO_2$ -H1 και  $CeO_2/TiO_2$ -H2.

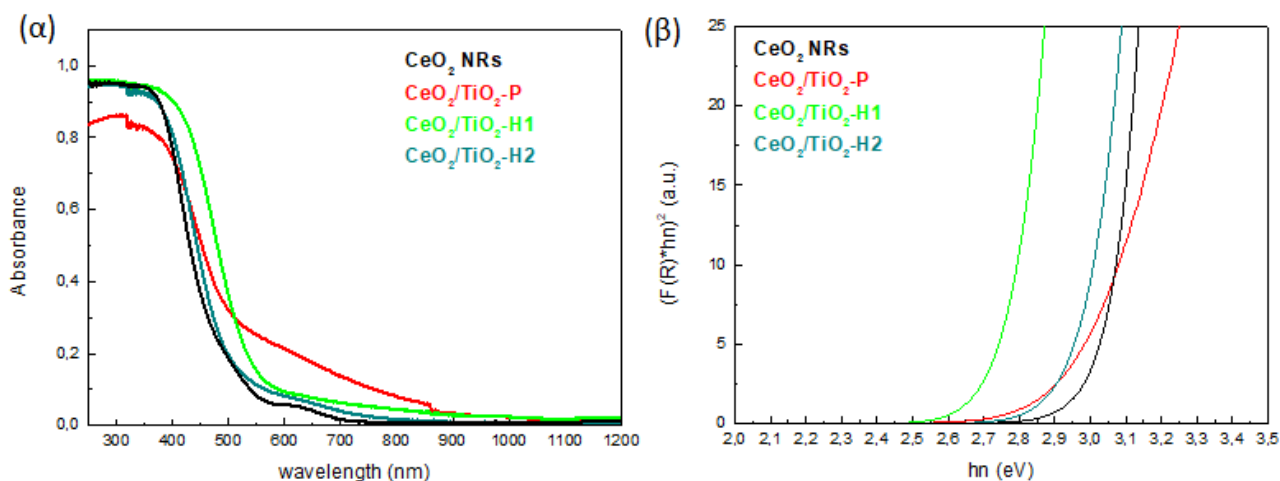
Δείγμα	Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών $CeO_2$ , $D_{XRD}$ (nm)	Σταθερά πλέγματος (nm) $a = b = c$	Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας (nm) <sup>3</sup>
$CeO_2$ NRs	8.9	15.41	3663
$CeO_2/TiO_2$ -P	12.2	21.13	9435
$CeO_2/TiO_2$ -H1	9.4	16.28	4315
$CeO_2/TiO_2$ -H2	13.49	23.36	12747

Η μορφολογία των νανο-σωματιδίων  $CeO_2$  NRs,  $CeO_2/TiO_2$ -P,  $CeO_2/TiO_2$ -H1,  $CeO_2/TiO_2$ -H2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2α, το δείγμα  $CeO_2/TiO_2$ -P εμφανίζεται με τη μορφή νανο-σωματιδίων, ακανόνιστης μορφολογίας. Στα δείγματα της υδροθερμικής μεθόδου είναι εμφανής η παρουσία νανο-ράβδων (Σχήμα 2β-δ). Ειδικότερα, στο δείγμα  $CeO_2/TiO_2$ -H1 παρατηρούνται μικρότερου μήκους νανο-ράβδοι, ενώ δεν διακρίνονται διαχωρισμένα σωματίδια  $TiO_2$  (Σχήμα 2β). Αντίθετα, το δείγμα  $CeO_2/TiO_2$ -H2 εμφανίζει την ραβδοειδή μορφολογία του καθαρού υποστρώματος  $CeO_2$  (Σχήμα 2γ) με προσκολλημένα πάνω σε αυτό τα νανο-σωματίδια  $TiO_2$  (Σχήμα 2δ).



**Σχήμα 2.** Εικόνες TEM των δειγμάτων: (α)  $CeO_2/TiO_2$ -P, (β)  $CeO_2/TiO_2$ -H1, (γ)  $CeO_2$  NRs, (δ)  $CeO_2/TiO_2$ -H2.

Στο Σχήμα 3α παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση κάτω από 400 nm, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία<sup>[13]</sup>. Επιπλέον, στην περιοχή 450 – 800 nm, παρατηρείται μεγαλύτερη απορρόφηση στο δείγμα  $CeO_2/TiO_2$ -P συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.



**Σχήμα 3.** (α) Φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα, (β) διάγραμμα  $(F(R) \cdot hn)^2$  συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων όπως προέκυψε από το μοντέλο Kubelka - Munk.

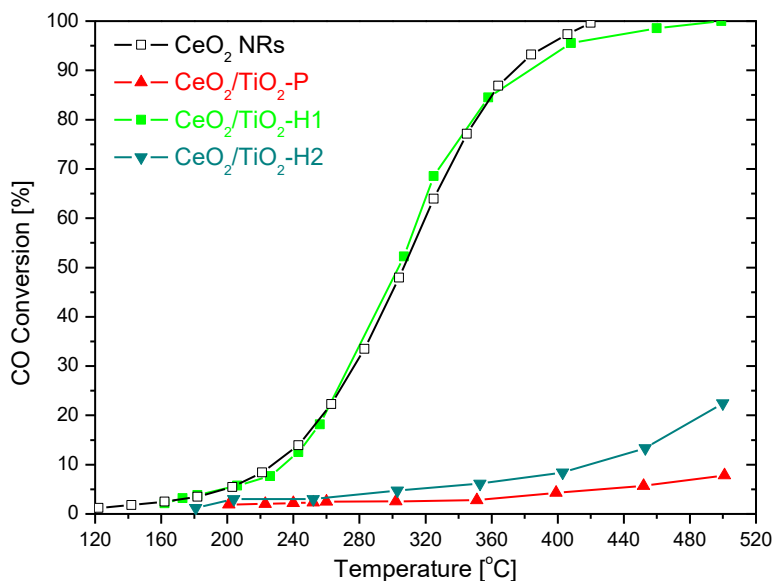
Ο Πίνακα 2 περιλαμβάνει τις τιμές του ενεργειακού χάσματος για κάθε δείγμα, το οποίο υπολογίστηκε με τη βοήθεια του διαγράμματος στο Σχήμα 3β. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία <sup>[11]</sup>, το μη επιφανειακό (bulk)  $\text{CeO}_2$  έχει ενεργειακό χάσμα 3.19 eV, ενώ τα νανο-σωματίδια  $\text{CeO}_2$  εμφανίζουν μικρότερη τιμή, της τάξεως των 2.8 eV. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, το ενεργειακό χάσμα για το καθαρό υπόστρωμα δημητριάς ( $\text{CeO}_2$  NRs) είναι 3.02 eV, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα που περιέχουν και  $\text{TiO}_2$ , το ενεργειακό χάσμα εμφανίζει μικρότερες τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν την σημαντική επίδραση της προσθήκης  $\text{TiO}_2$ , καθώς και της μεθόδου σύνθεσης στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των δειγμάτων  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

**Πίνακας 2.** Ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων  $\text{CeO}_2$  NRs,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -P,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H1 και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H2.

Δείγμα	$E_g$ (KeV)
$\text{CeO}_2$ NRs	3.02
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -P	2.96
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H1	2.72
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H2	2.96

### ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα προς μελέτη δείγματα. Το καθαρό δείγμα  $\text{CeO}_2$  NRs, καθώς και το δείγμα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H1 εμφανίζουν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή του CO σε θερμοκρασία  $\sim 400$  °C. Αντίθετα, τα δείγματα  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -P και  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -H2 εμφανίζουν σημαντικά υποδεέστερη καταλυτική συμπεριφορά με τη μέγιστη μετατροπή να μην υπερβαίνει το 20% στους 500 °C.



**Σχήμα 4.** Μετατροπή του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα δείγματα CeO<sub>2</sub> NRs, CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-P, CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H1 και CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H2.

Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη TiO<sub>2</sub> στο πλέγμα της δημητριάς δεν ευνοεί την καταλυτική δραστηριότητα του CeO<sub>2</sub>. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η μέθοδος παρασκευής των μικτών οξειδίων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> έχει σημαντική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά. Ειδικότερα, η υδροθερμική σύνθεση μικτών οξειδίων σε ένα στάδιο οδηγεί σε σημαντικά πιο δραστικά υλικά, εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες μεθόδους που μελετήθηκαν. Επί τη βάση των παρόντων αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού, η ανωτερότητα του δείγματος CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H1 μπορεί να αποδοθεί στα βελτιωμένα χαρακτηριστικά δομής (μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών CeO<sub>2</sub>) και μορφολογίας (ομοιόμορφη κατανομή CeO<sub>2</sub> και TiO<sub>2</sub>). Επιπλέον το δείγμα CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H1 εμφανίζει το μικρότερο ενεργειακό χάσμα σε σύγκριση με τα άλλα μικτά οξείδια (Πίνακας 2), γεγονός που μπορεί να ευθύνεται περαιτέρω για την βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι οι εν λόγω διαφορές στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δειγμάτων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> αναμένεται να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην φωτο-καταλυτική τους δράση, η οποία και βρίσκεται υπό μελέτη. Συμπερασματικά, τα παρόντα αποτελέσματα υποδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει η μέθοδος σύνθεσης, προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης οικονομικών και συνάμα αποτελεσματικών φωτο-καταλυτικών συστημάτων απαλλαγμένων ευγενών μετάλλων.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης (υδροθερμική, καταβύθιση), καθώς και της ταυτόχρονης ή διαδοχικής προσθήκης TiO<sub>2</sub> στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την καταλυτική συμπεριφορά του CeO<sub>2</sub>. Η υδροθερμική μέθοδος σύνθεσης οδηγεί στη δημιουργία νανο-σωματιδίων δημητριάς ραβδοειδούς μορφολογίας. Παρατηρήθηκε ότι με την ταυτόχρονη προσθήκη TiO<sub>2</sub> στο CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H1), προκύπτουν νανο-ράβδοι μικρότερου μεγέθους, χωρίς την εμφάνιση διαχωρισμένων σωματιδίων TiO<sub>2</sub>, σε αντίθεση με τις νανο-ράβδους που προκύπτουν από την διαδοχική προσθήκη TiO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H2), οι οποίες φαίνεται να διατηρούν την ραβδοειδή μορφολογία του καθαρού υποστρώματος CeO<sub>2</sub>, ενώ διακρίνονται και διαχωρισμένα σωματίδια TiO<sub>2</sub>. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω των μεθόδων XRD, TEM και UV-Vis υπέδειξε τη σημαντική επίδραση της προσθήκης TiO<sub>2</sub>

στην δομή, μορφολογία και ηλεκτρονιακή κατάσταση των δειγμάτων CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, με άμεσο αντίκτυπο στην καταλυτική συμπεριφορά. Τα παρόντα αποτελέσματα υποδεικνύουν τη σημασία της μεθόδου παρασκευής προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης προηγμένων πολυ-λειτουργικών υλικών, τα οποία δύναται να χρησιμοποιηθούν ως φωτο(καταλύτες) ή/και καταλυτικά υποστρώματα.

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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



**Ευρωπαϊκή Ένωση**  
Ευρωπαϊκό Ταμείο  
Περιφερειακής Ανάπτυξης

**ΕΠΑνΕΚ 2014-2020**  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ



**Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης**

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero. Chem. Rev. 116 (2016) 5987-6041.
- [2] M. Melchionna, P. Fornasiero. Mater. Today 17 (2014) 349–357.
- [3] M. Konsolakis. Appl. Catal. B Environ. 198 (2016) 49–66.
- [4] W.-X. Tang, P.-X. Gao. MRS Commun. 6 (2016) 311–329.
- [5] D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao. Dalton Trans.41 (2012) 14455–75.
- [6] M. Cargnello, V.V.T. Doan-Nguyen, T.R. Gordon, R.E. Diaz, E.A. Stach, R.J. Gorte, P. Fornasiero, C.B. Murray. Science 341 (2013) 771–3.
- [7] J.A. Rodriguez, P. Liu, D.J. Stacchiola, S.D. Senanayake, M.G. White, J.G. Chen. ACS Catal. 5 (2015) 6696–6706.
- [8] S. Li, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Li, G. Chen, W. Dong, Z. Wu, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu, J. Wang. Appl. Catal. B Environ. 144 (2014) 498–506.
- [9] F. Chen, P. Ho, R. Ran, W. Chen, Z. Si, X. Wu, D. Weng, Z. Huang, C. Lee. J. Alloys Compd. 714 (2017) 560–566.
- [10] M. Lykaki, E. Pachatouridou, S.A.C. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, M. Konsolakis. Appl. Catal. B Environ. 230 (2018) 18–28.
- [11] M. Lykaki, S. Stefa, S.A.C. Carabineiro, P.K. Pandis, V.N. Stathopoulos, M. Konsolakis. Catalysts 9 (2019) 371-392.
- [12] T.R. Sahoo, M. Armandi, R. Arletti, M. Piumetti, S. Bensaid, M. Manzoli, S.R. Panda, B. Bonelli. Appl. Catal. B Environ. 211 (2017) 31–45.
- [13] D.M.D.M. Prabaharana, K. Sadaiyandib, M. Mahendranc, S. Sagadevand. Mat. Res. 19 (2016) 478-482.