**ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΚΑΙ ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ**

**T. Bathena1,2, S. Svadlenak1, T. Phung1, S. Kristy1, Y. Liu 2, L. Grabow 2 K. Goulas1,\***

1 116 Johnson Hall, 105 SW 26th Street, Corvallis, OR 97330, USA, Oregon State University

2 4722 Calhoun Rd, Houston, TX 77004, USA, University of Houston

 *\** kostas.goulas@oregonstate.edu

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχή ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών είναι η κατανόηση της επιρροής της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής των κραμάτων υπό συνθήκες αντίδρασης (operando). Τα κράματα παλλαδίου-χαλκού εμφανίζουν βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με αντίστοιχους μονομεταλλικούς καταλύτες σε εφαρμογές αναβάθμισης βιομάζας καθώς και αντιρρύπανσης. Αυτή η βελτιωμένη απόδοση είναι συνέπεια της αλλαγής της ηλεκτρονιακής δομής του χαλκού από το παλλάδιο, καθώς και της γεωμετρικής μεταβολής της επιφάνειας του καταλύτη, η οποία έχει μεμονωμένα άτομα παλλαδίου σε χαλκό.

Η ηλεκτρονιακή μεταβολή των ατόμων χαλκού και παλλαδίου τεκμηριώνεται με τη χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών DFT και με τη χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων Χ στην ακμή LIII του παλλαδίου (Pd LIII XANES). Η δημιουργία κράματος αφαιρεί ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα άτομα του χαλκού και την προσθέτει στη στιβάδα d του παλλαδίου, με το παλλάδιο να ανάγεται ενώ ο χαλκός οξειδώνεται. Επιπλέον, η φασματοσκοπία λεπτής υφής (EXAFS) στις ακμές Κ των δύο στοιχείων καταδεικνύει τον εμπλουτισμό της επιφάνειας του καταλύτη με χαλκό.

Ο εμπλουτισμός της επιφάνειας σε χαλκό έχει ως συνέπεια την απομόνωση μεμονωμένων ατόμων παλλαδίου. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η ανεπιθύμητη αποκαρβονυλίωση αλδεϋδών κατά τη διεργασία αναβάθμισης αλκοολών. Επίσης, η ηλεκτρονιακή μεταβολή του χαλκού λόγω της δημιουργίας κράματος αυξάνει την ενεργότητά του για την επιθυμητή αντίδραση αφυδρογόνωσης αλκοολών, απαραίτητης για τη σύνθεση ανωτέρων αλκοολών από αιθανόλη (αντίδραση Guerbet).

Με παρόμοιο τρόπο, οι καταλύτες Pd-Cu εμφανίζουν ανώτερη ενεργότητα στις αντιδράσεις οξείδωσης Diesel. Η ύπαρξη ατόμων χαλκού, τα οποία ροφούν εκλεκτικά οξυγόνο δίπλα στα άτομα παλλαδίου, τα οποία ροφούν μονοξείδιο του άνθρακα, δημιουργεί νέα ενεργά κέντρα για την αντίδραση οξείδωσης του CO προς CO2, χωρίς αυτά να δηλητηριάζονται από το οξείδιο του αζώτου. Αντίθετα, η αφαίρεση ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον χαλκό αποδυναμώνει τη ρόφηση του οξυγόνου, με συνέπεια την αύξηση της ενεργότητας.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Κατάλυση με κράματα, Αιθανόλη, Βιομάζα, Φασματοσκοπία ακτίνων Χ

**ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

[1] Bathena, T., Phung, T., Svadlenak, S., Liu, Y., Grabow, L., Goulas, K.A., (2020) *ChemRXiv*

[2] Song, Y., Grabow, L. (2018) Ind. Chem. Eng. Res. 57 (38): 12715-12725