

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



**«Οργανωμένες Μεσοπορώδεις Ετεροδομές $Zr_{1-x}Ce_xO_2$:
Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Εφαρμογή στην
Φωτοκαταλυτική Οξειδωση Άρυλο Αλκοολών»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

Εσμεράλτα Γκότσι

Ηράκλειο 2019

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.1. Πορώδη υλικά	5
1.2. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	10
1.3. Μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων	15
1.4. Πορώδεις δομές από ZrO_2	16
2. ΣΚΟΠΟΣ.....	19
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
3.1. Σύνθεση μεσοπορώδους υλικού ZrO_2	22
3.2. Σύνθεση μεσοπορώδων ετεροδομών Ce/ZrO_2	22
3.3. Καταλυτική μελέτη.....	24
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	25
4.1. Χημική σύσταση	25
4.2. Κρυσταλλικότητα του πλέγματος.....	27
4.3. Επιφάνεια και πορώδες των υλικών.....	29
4.4. Φασματοσκοπική Μελέτη.....	32
4.5. Καταλυτική μελέτη.....	35
4.5.1. Καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης	35
4.5.2. Καταλυτική οξείδωση para-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών.....	38
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

ABSTRACT

In this thesis work, we present the synthesis of high-surface area mesoporous materials of ZrO₂–CeO₂ composition. A series of mesoporous ZrO₂-based CeO₂ nanocomposite frameworks (Ce/ZrO₂) has been successfully prepared through a polymer-assisted sol-gel copolymerization route. The pore walls of these heterostructures consist of nanocrystalline tetragonal ZrO₂ and CeO₂ components with different CeO₂ loadings, i.e. 2, 3, 5 and 10 wt %. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) and N₂ physisorption measurements indicated a well-crystalline structure with large internal BET (Brunauer, Emmett and Teller) surface area and quite narrow pore size distribution. The ZrO₂–CeO₂ composition of as-prepared samples was confirmed by elemental X-ray microanalysis (EDS) and diffuse-reflectance UV/vis spectroscopy. The obtained Ce/ZrO₂ nanocomposites demonstrated great application potential in oxidative catalysis. Catalysis studies showed that these new materials, which entail a high density of surface-active sites and open pore structure, are shown to be quite effective in the photo-oxidation of aryl alcohols. Our results indicated that the inclusion of CeO₂ compounds in mesoporous structure has a beneficial effect on the catalytic activity of these materials. Although ZrO₂ alone shows little photocatalytic activity, the Ce/ZrO₂ heterostructures possess a remarkable activity and chemical stability for the photo-oxidation of various 1-phenyl and benzyl-alcohols to the corresponding ketones and aldehydes, under $\lambda > 360$ nm light irradiation, using molecular oxygen as oxidant.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση μεσοπορώδων υλικών υψηλής ειδικής επιφάνειας που αποτελούνται από ZrO_2 και CeO_2 . Μια σειρά νανοσύνθετων πλεγμάτων με βάση το ZrO_2 και το CeO_2 (Ce/ZrO_2) έχει παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο πρότυπου υγρού-κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων. Το πλέγμα αυτών των υλικών αποτελούνται από τετραγωνικό νανοκρυσταλλικό ZrO_2 και σύμπλοκα CeO_2 σε διαφορετική περιεκτικότητα, δηλαδή 2, 3, 5 και 10% κ.β. CeO_2 . Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν μια καλά κρυσταλλωμένη δομή με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια BET και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η σύσταση των υλικών Ce/ZrO_2 επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων-X (EDS) και φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV/vis. Καταλυτικές μελέτες και δοκιμές έδειξαν ότι αυτά τα νέα υλικά Ce/ZrO_2 , τα οποία συνδυάζουν υψηλή πυκνότητα επιφανειακών ενεργών κέντρων και δομή ανοικτού πόρου, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην φωτο-οξειδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες και αλδεΐδες, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενσωμάτωση των ενώσεων CeO_2 στο μεσοπορώδες πλέγμα έχει σημαντική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά αυτών των υλικών. Ενώ το μεσοπορώδες ZrO_2 και το μακροσκοπικό στερεό Ce/ZrO_2 που περιέχει 3 wt % CeO_2 παρουσιάζουν μικρή φωτοκαταλυτική δράση, οι ετεροδομές Ce/ZrO_2 , και ειδικότερα ο καταλύτης 3% Ce/ZrO_2 , επιδεικνύουν αξιοσημείωτη δραστηριότητα στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλοαιθανόλης και διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλο-αλκοολών, κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm). Η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του 3% Ce/ZrO_2 αποδίδεται στην καλή διασπορά των ενώσεων CeO_2 μέσα στο πλέγμα και στην υψηλή εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης μέσα στους πόρους. Κινητικές μελέτες έδειξαν ότι ηλεκτρονικά φαινόμενα έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στη σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος των καταλυτικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, αρωματικές αλκοόλες που φέρουν υποκαταστάτες (σε *para* θέση) ομάδες δότες ηλεκτρονίων οξειδώνονται γρηγορότερα σχηματίζοντας τις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις σε υψηλότερη απόδοση.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιστήμη προχωράει με τόσο γρήγορους ρυθμούς που μας καθιστά πάντοτε ερασιτέχνες. Παρ' όλα αυτά δεν παύουμε ποτέ να αναζητούμε το βέλτιστο προϊόν ή τη βέλτιστη διαδικασία ανάπτυξης και να επεκτείνουμε την γνώση μας. Η έρευνα και η μελέτη στις φωτοχημικές αντιδράσεις, για παράδειγμα, αποσκοπεί προς αυτή την κατεύθυνση. Η πρώτη φωτοχημική αντίδραση διατυπώθηκε από τον Trommsdorf το 1834 ενώ η φωτοκατάλυση ως μέθοδος σύνθεσης εμφανίστηκε το 1911, και για περισσότερο από 50 χρόνια ήταν ένα επιστημονικό ερώτημα [1]. Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσει το κομμάτι της σύνθεσης, του χαρακτηρισμού και της εφαρμογής συγκεκριμένου καταλύτη $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ (Ce/ZrO₂) στην επιλεκτική φωτοκαταλυτική οξείδωση άρυλο αλκοολών προς παραγωγή κετονών. Οι κετόνες συγκαταλέγονται στις πιο διαδεδομένες οργανικές ενώσεις τόσο στη φύση, όσο και στη χημική βιομηχανία. Στην προκειμένη περίπτωση οι κετόνες, είναι άλκυλο παράγωγα της ακετοφαινόνης, η οποία είναι μια αρωματική οργανική χημική ένωση – απλούστερη αρωματική κετόνη. Η ακετοφαινόνη χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση για ρητίνες, σε αρώματα, ως αντιδραστήριο και ως πρόδρομη ένωση σε φάρμακα [2].

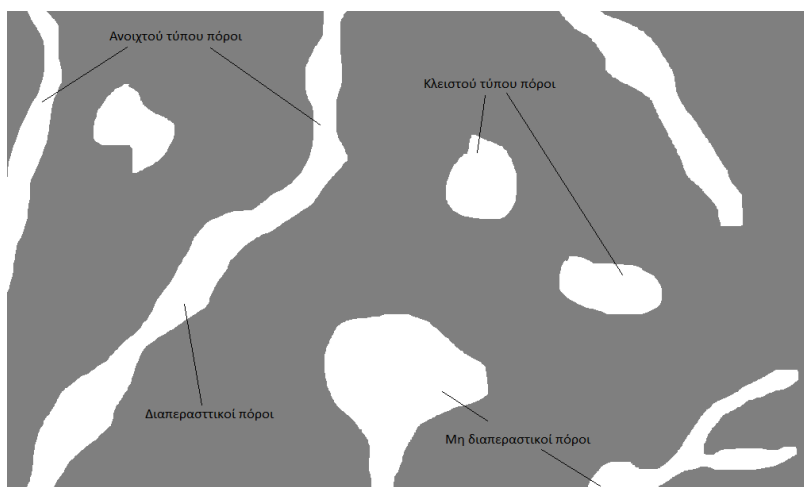
Η διάρθρωση της εργασίας έχει γίνει ως εξής: Αρχικά δίνεται μια σύντομη εισαγωγή στα πορώδη υλικά και τους μηχανισμούς σύνθεσης μεσοπορώδων καταλυτών. Έπειτα παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος και ακολουθεί η συζήτηση των αποτελεσμάτων από τον χαρακτηρισμό έως και την καταλυτική μελέτη των παρασκευασθέντων υλικών.

1.1. Πορώδη υλικά

Πορώδη υλικά είναι στερεά υλικά τα οποία διαθέτουν στην εσωτερική τους δομή ένα μεγάλο πλήθος από κενότητες ή διαύλους (πόροι). Το πορώδες ενός υλικού εκφράζει τον λόγο του όγκου των πόρων προς τον συνολικό όγκο του υλικού. Γενικά, πορώδη υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές όπως είναι ο καθαρισμός του πόσιμου νερού από τοξικά μέταλλα και τις οργανικές ενώσεις, ο διαχωρισμός μίγματος αερίων και η σύνθεση οργανικών ενώσεων με φαρμακευτική δράση. Άλλα παραδείγματα πορώδων υλικών περιλαμβάνουν καταλύτες, προσροφητικά, ηλεκτροχημικούς πυκνωτές και μέσα αποθήκευσης αερίων [3]. Επισημαίνεται ότι κατά ένα μεγάλο μέρος η δραστηριότητα των καταλυτών καθώς και η προσροφητική ικανότητα των στερεών εξαρτώνται από την ειδική τους επιφάνεια, τον ειδικό όγκο πόρων και τη κατανομή μεγέθους πόρων. Σε τέτοιου είδους πορώδη υλικά η αρχιτεκτονική των

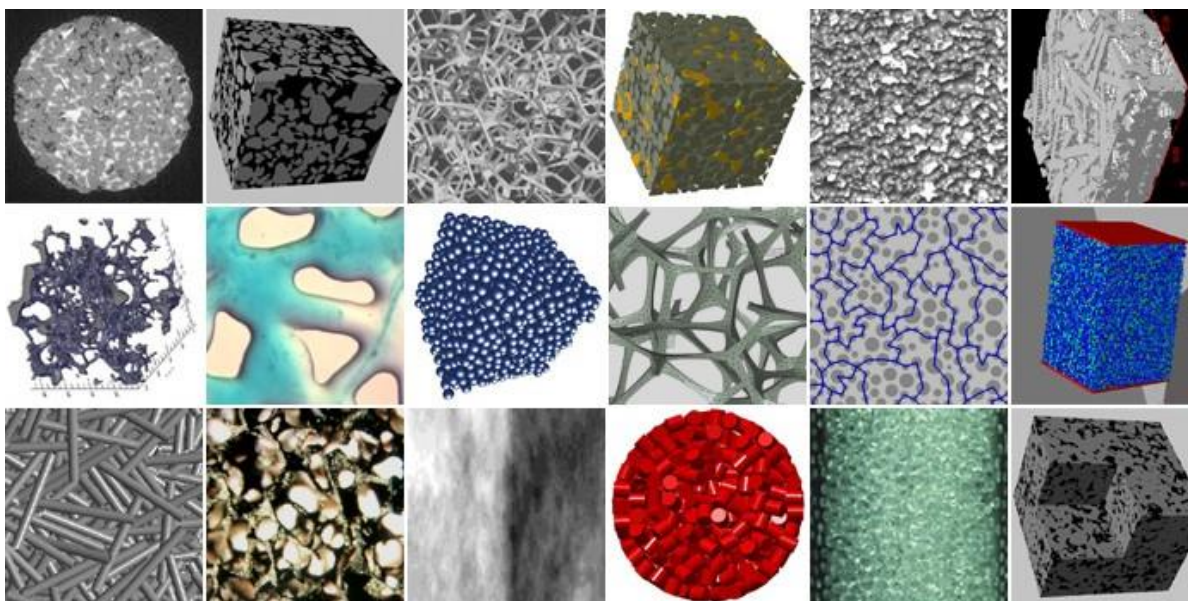
πόρων είναι δυνατόν να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό τους.

Οι πόροι γενικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη: στους ανοιχτού τύπου πόρους που συνδέονται με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού και στους κλειστού τύπου πόρους, οι οποίοι είναι απομονωμένοι στο εσωτερικό του στερεού (Σχήμα 1). Στους ανοιχτού τύπου πόρους συγκαταλέγονται και οι διαπεραστικοί πόροι, οι οποίοι έχουν δυο ανοίγματα σε διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του υλικού [3-5].



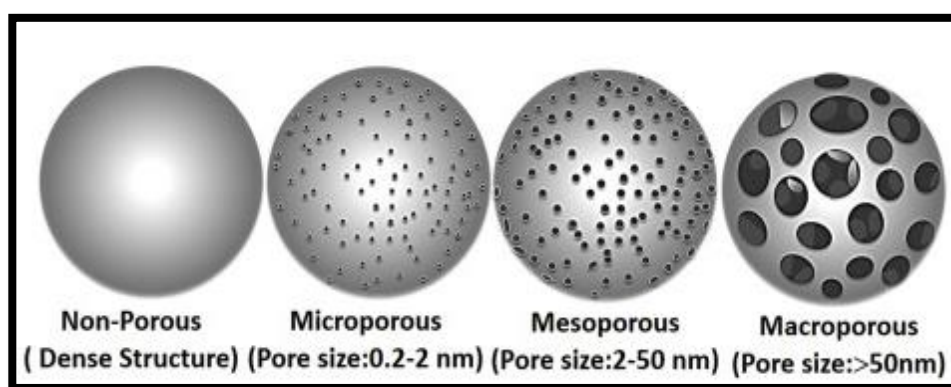
Σχήμα 1. Ανοιχτού και κλειστού τύπου πόροι σε πορώδες στερεό.

Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται οι διαφορετικές μορφολογίες των πόρων. Στις περισσότερες εφαρμογές που χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά, προτιμώνται τα ανοιχτού τύπου πορώδη υλικά. Οι ανοιχτοί, διεισδυτικού τύπου πόροι είναι απαραίτητοι, για παράδειγμα, στις βιομηχανικές εφαρμογές όπως στο φιλτράρισμα ή στο διαχωρισμό μίγματος αερίων. Τα υλικά με πόρους κλειστού τύπου χρησιμοποιούνται κυρίως για ηχομόνωση και θερμομόνωση ή για δομικά στοιχεία χαμηλής ειδικής βαρύτητας [4,6]. Συνθέτοντας υλικά με δομή ανοιχτού πόρου οι ιδιότητες των υλικών μπορούν να αλλάξουν δραματικά – δυο σημαντικές αλλαγές είναι η μείωση της πυκνότητας και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας [3].



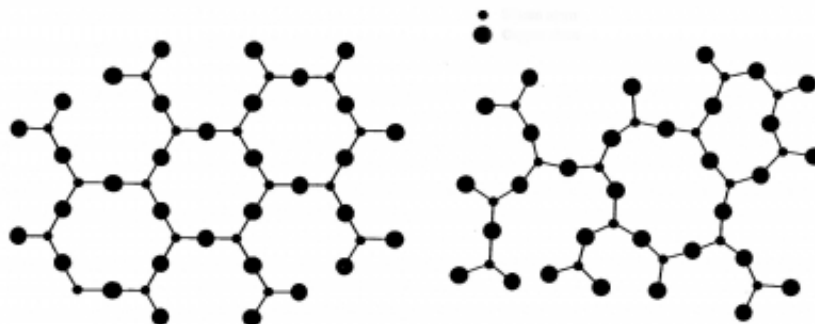
Σχήμα 2. Διάφορα είδη πορώδων υλικών [7].

Κατά IUPAC τα πορώδη στερεά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν και με βάση το μέγεθος (διάμετρο) και τη δομή του πόρου. Σύμφωνα με τη διάμετρο πόρων, ταξινομούνται σε *μικροπορώδη*, *μεσοπορώδη* και *μακροπορώδη* υλικά (Σχήμα 3). Τα μικροπορώδη είναι υλικά με μέγεθος πόρου μικρότερο από 2 nm, τα μεσοπορώδη έχουν μέγεθος πόρου από 2 έως 50 nm και τα μακροπορώδη είναι υλικά με μέγεθος πόρου μεγαλύτερο από 50 nm. Με βάση τη δομή τους ταξινομούνται σε *άμορφα*, *κρυσταλλικά* και *δομημένα* υλικά [3].



Σχήμα 3. Μη πορώδες στερεό και πορώδη στερεά κατηγοριοποιημένα με βάση τη διάμετρο των πόρων σε μικροπορώδη (<2 nm), μεσοπορώδη (2 – 50 nm) και μακροπορώδη (>50 nm) [8].

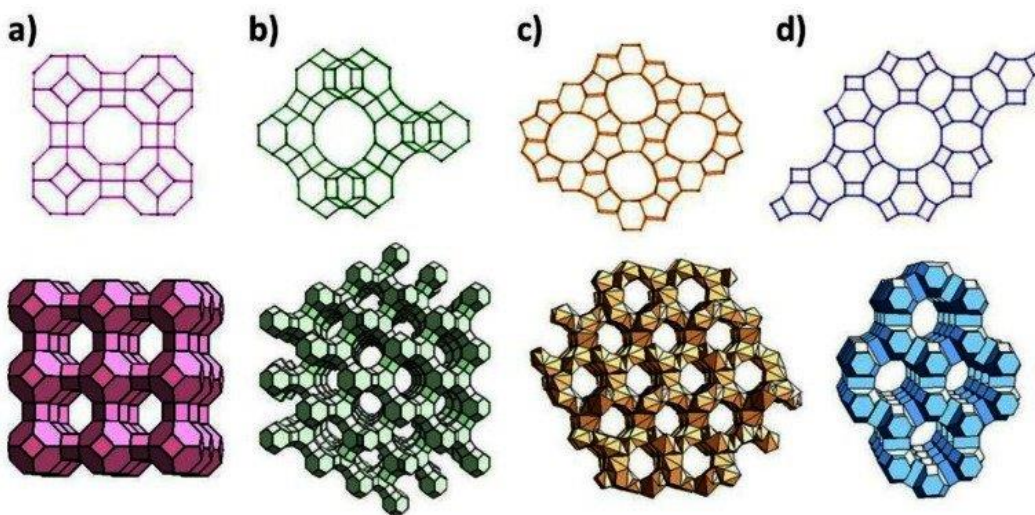
Άμορφα ονομάζονται τα υλικά τα οποία το πλέγμα τους δεν είναι κρυσταλλικό (δεν ανήκουν σε κανένα από τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα) και τα άτομα, μόρια ή ιόντα τους διατάσσονται κατά ένα τυχαίο τρόπο στη δομή τους, δηλαδή δεν παρουσιάζουν καμία εσωτερική συμμετρία και εμφανίζουν τυχαία εσωτερική διευθέτηση πόρων (Σχήμα 4). Τα υλικά αυτά συνήθως παρασκευάζονται με την τεχνική της υδρόλυσης – συμπύκνωσης (*sol-gel*) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων (π.χ. Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , $\text{Si}(\text{OMe})_4$). Το ανόργανο πολυμερικό πλέγμα σχηματίζεται με τη συμπύκνωση των υδρολυμένων μεταλλικών παραγώγων, π.χ. $\text{Si}(\text{OH})_5^-$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και $\text{P}(\text{OH})_4^+$. Η διαδικασία ανάπτυξης του συμπυκνώματος εξαρτάται κυρίως από την παρουσία και τη φύση του καταλύτη (συνήθως οξύ ή βάση), τη φύση του διαλύτη, το pH του διαλύματος, την παρουσία αλάτων, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τη θερμοκρασία [9].



Σχήμα 4. Κρυσταλλικό (αριστερά) και άμορφο (δεξιά) πολυμερικό πλέγμα [10].

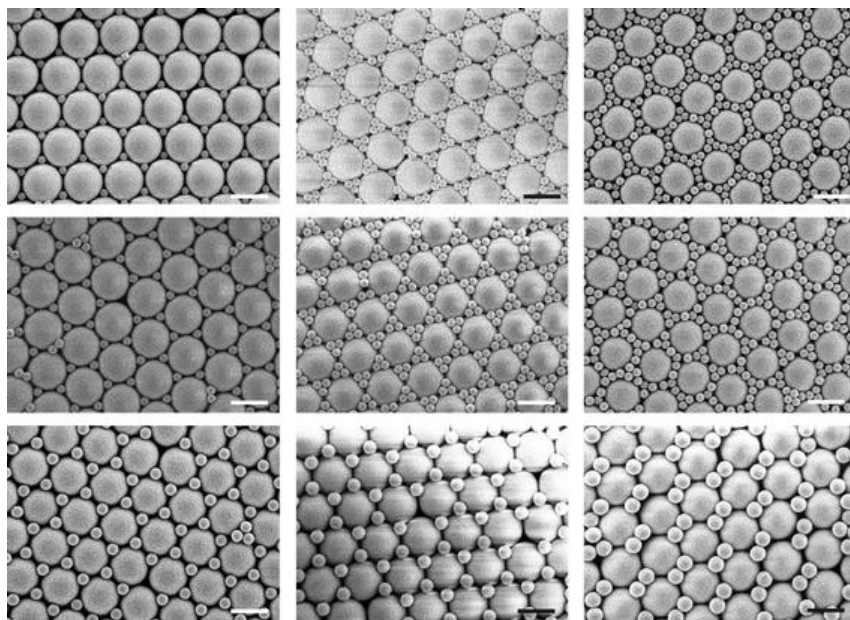
Κρυσταλλικά ονομάζονται τα υλικά που παρουσιάζουν τρισδιάστατη περιοδική διευθέτηση των ατόμων, μορίων ή ιόντων τους. Τα άτομα, μόρια ή ιόντα, σε αντίθεση με τα άμορφα υλικά, βρίσκονται σε διακριτές θέσεις μέσα στο πλέγμα και οι πόροι έχουν καθορισμένο μέγεθος και γεωμετρία (Σχήμα 4). Τυπικά παραδείγματα υλικών αυτής την κατηγορίας είναι τα φυλλόμορφα στερεά (clays), οι ζεόλιθοι (από τις ελληνικές λέξεις *ζέω* και *λίθος*) και τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal organic frameworks - MOFs) ή πολυμερή συναρμογής (coordination polymers). Τα φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ορυκτά ή προκύπτουν συνθετικά στο εργαστήριο [4,5,11]. Οι ζεόλιθοι αποτελούνται από ένα αργιλο-πυριτικό σκελετό στον οποίο η σχετική διευθέτηση των ατόμων Si και Al επιτρέπει την δημιουργία δικτύου καναλιών με καλά καθορισμένη διάμετρο πόρων (μικροπόροι). Συγκεκριμένα τα τετραεδρικός διευθετημένα άτομα Si και Al ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου σχηματίζοντας κυκλικές δομές με τη μορφή

τετρα-, εξα- ή οκτα-μελών δακτυλίων. Στους ζεόλιθους η δημιουργία της τρισδιάστατης δομής βασίζεται στην διασύνδεση των αργιλο-πυριτικών δακτυλίων μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι ένα εσωτερικό διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων (Σχήμα 5). Λόγω του χαμηλότερου σθένους του αργιλίου (Al^{3+}) ως προς το πυρίτιο (Si^{4+}), υπάρχει έλλειμμα θετικού φορτίου το οποίο αντισταθμίζεται από ενυδατωμένα ανόργανα κατιόντα ή οργανικά μόρια που βρίσκονται μέσα στις κοιλότητες του ανόργανου σκελετού. Σημαντική ιδιότητα των ζεόλιθων είναι το γεγονός ότι τα αντισταθμιστικά κατιόντα στο εσωτερικό της δομής τους μπορούν να ανταλλάγουν εύκολα με άλλα κατιόντα από το διάλυμα χωρίς να αλλοιωθεί ο σκελετός τους. Για παράδειγμα, τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορεί να είναι αυτά των αλκαλίων (Li^+ , Na^+ , K^+) ή αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου, πρωτόνια ή/και σπάνιες γαίες [12,13].



Σχήμα 5. Διάφορες μορφές πλεγμάτων του ζεόλιθου [14].

Δομημένα πορώδη, είναι τα υλικά που αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες, οι οποίες είτε μιμούνται κάποια φυσική δομή, είτε σχηματίζονται με κάποια πρότυπα. Οι πόροι στα υλικά αυτά έχουν επίσης καθορισμένη δομή και διευθέτηση (Σχήμα 6). Ο κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά, όπως είναι η μεσοπορώδης σίλικα (silica) τύπου MCM (Mobile Crystalline Material). Το πλέγμα αυτών των υλικών είναι είτε άμορφο είτε κρυσταλλικό [4].



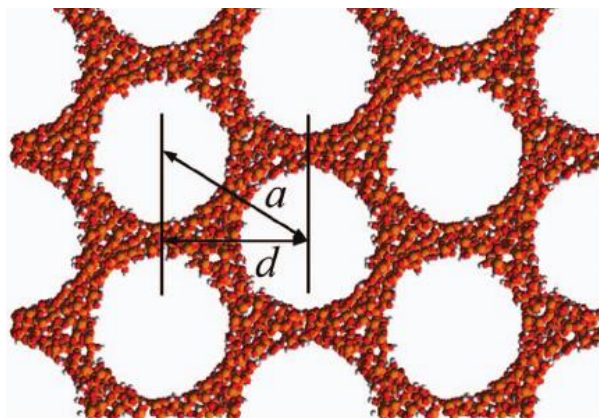
Σχήμα 6. Δομημένα πορώδη πυριτικά υλικά, με scale bar 1μm. [15].

1.2. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

Τα πρώτα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά αναφέρθηκαν για πρώτη φορά στην διεθνή βιβλιογραφία το 1992 από τους ερευνητές της εταιρίας Mobil οι οποίοι δημοσίευσαν μία νέα επαναστατική μέθοδο σύνθεσης υλικών με το όνομα M41S. Τα υλικά αυτά τελικά επικράτησε να χαρακτηρίζονται με την ονομασία MCM (Mobil Composition of Matter). Τα συγκεκριμένα, πρόκειται για πυριτικά (SiO_2) στερεά που διαθέτουν στενή και ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων στη περιοχή 1.5 – 20 nm, υψηλό βαθμό οργάνωσης των πόρων (εξαγωνική, κυβική ή φυλλόμορφη) και μεγάλη ειδική επιφάνεια ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) [16]. Η καινοτομία των ερευνητών της Mobil εντοπίζεται στην χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες (διαλύτης, συγκέντρωση, θερμοκρασία) έχουν την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται σε μικκύλια τα οποία δρουν ως δομικό καλούπι (template) για την ανάπτυξη του ανόργανου σκελετού. Η συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία έχει εφαρμοστεί τα τελευταία 20 χρόνια με αξιοσημείωτη επιτυχία για την ανάπτυξη πολλών διαφορετικών μεσοπορώδων πυριτικών στερεών [16].

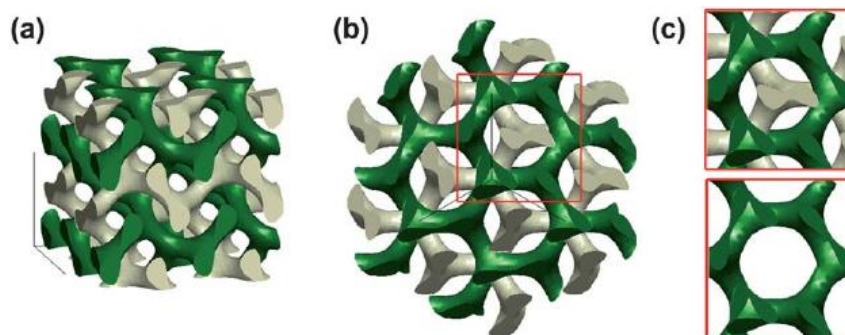
Οι κυριότερες ομάδες αυτής της οικογένειας υλικών είναι τα MCM-41, τα οποία διαθέτουν δισδιάστατη (2D) εξαγωνική δομή πόρων (Σχήμα 7), τα στερεά MCM-48 και KIT-6 (Korean Institute of Technology), τα οποία έχουν τρισδιάστατη (3D) κυβικά οργανωμένη δομή πόρων με ομάδα χώρου συμμετρίας $Ia-3d$ (Σχήμα 8), τα στερεά τύπου SBAs (Santa Barbara Amorphous) με

τριδιάστατη οργανωμένη δομή, κυβική (SBA-1, $Pm-3n$) και εξαγωνική (SBA-15, $p6mm$), και τα MCM-50 με διαδοχικά επίπεδη δομή πόρων (La) [16].



Σχήμα 7. Εξαγωνική δομή πόρων του υλικού MCM-41 [17].

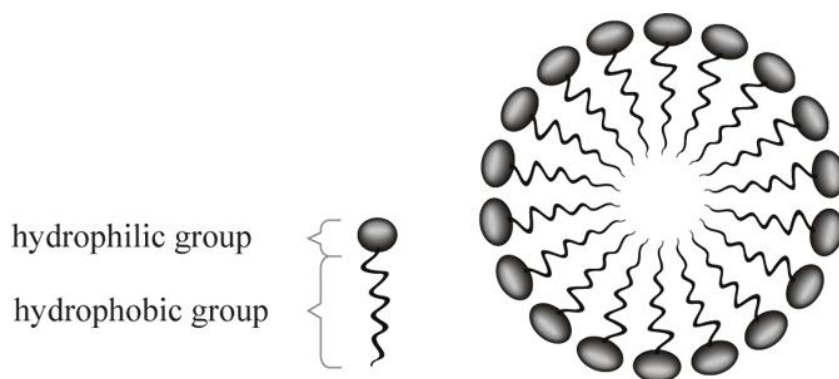
Αυτά τα υλικά διαφέρουν από τους ζεόλιθους στο γεγονός ότι εμφανίζουν οργανωμένους πόρους στη μεσοπορώδη περιοχή (2 – 30 nm) και γι' αυτό το λόγο ονομάστηκαν μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα (Mesoporous Molecular Sieves). Διαφέρουν επίσης στο γεγονός ότι τα τοιχώματα των πόρων τους συνήθως είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά [16,17].



Σχήμα 8. Κυβική δομή πόρων του υλικού KIT-6 [18].

Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος των ερευνητών της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων να σχηματίζουν μικκύλια και εκτεταμένες μεσοδομές, από εξαγωνικές σε κυβικές και σε φυλλόμορφες μεσοδομές, μέσα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό και η αιθανόλη. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος επηρεάζουν σημαντικά τη γεωμετρία των σχηματιζόμενων μικκυλίων. Συνήθως τα

επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζουν ραβδοειδή σχήματα και είναι οργανωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε το υδρόφοβο τμήμα της αλυσίδας να βρίσκεται προς το κέντρο του μικκυλίου και το υδρόφιλο τμήμα εξωτερικά, προς τον διαλύτη (Σχήμα 9). Η σύνθεση των μεσοπορώδων πυριτικών υλικών περιλαμβάνει αρχικά την αλληλεπίδραση των επιφανειοδραστικών μορίων (π.χ. αλάτων τεταρτοταγών αμινών όπως το cetyltrimethylammonium bromide C_nTAB , cetyltrimethylammonium chloride C_nTAC , cetyltrimethylammonium hydroxide C_nTAOH όπου $n = 10 - 22$) με υδρολυμένα μονομερή ή oligομερή υδροξείδια/οξειδία μετάλλων (π.χ. $Si(OH)_4$, $Al(OH)_4^-$), τα οποία υφίσταται προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια των αναπτυσσομένων μικκυλίων. Τα ανόργανα συστατικά συμπυκνώνονται μεταξύ τους παρουσία συνήθως κάποιου καταλύτη, οξέως (HCl) ή βάσης (NaOH), ή πολυμερίζονται με αντιδράσεις συναρμογής με κάποια οργανική (π.χ. αμίνη) ή ανόργανη ένωση [16-18].



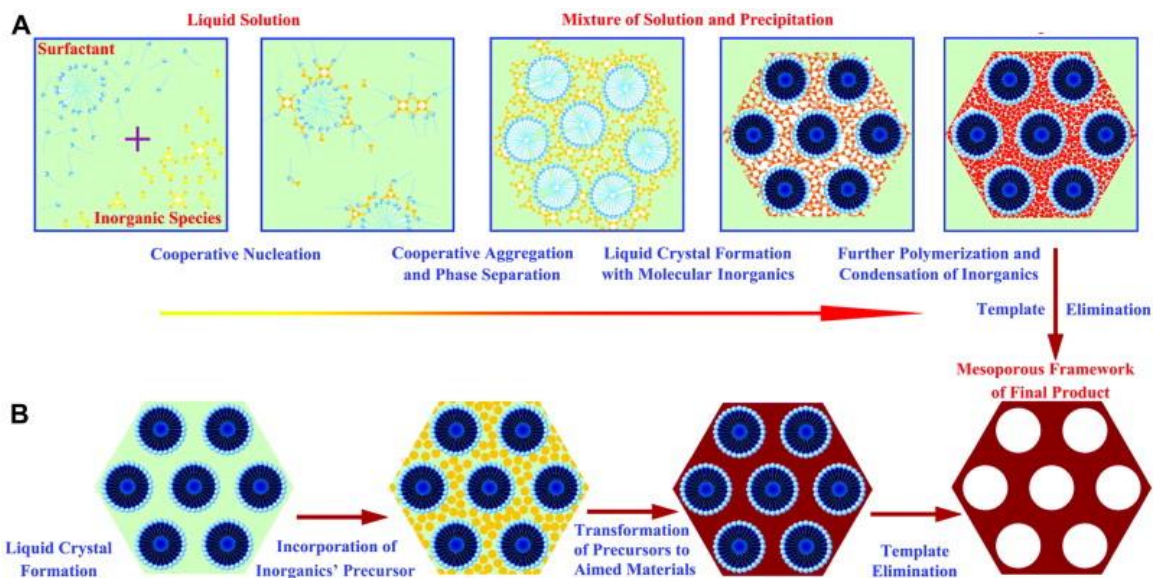
Σχήμα 9. Σχηματική απεικόνιση μικκυλίου.

Η σχηματιζόμενη ανόργανη-οργανική υβριδική δομή συγκρατείται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ θετικά φορτισμένης ομάδας του επιφανειοδραστικού και των αρνητικά φορτισμένων οξο-υδροξο-μεταλλικών ($MO_x(OH)_y^{n-}$) συστατικών [12,13]. Το διάλυμα των αντιδρώντων έπειτα υφίσταται ωρίμανση συνήθως στους $35 - 150$ °C για μερικές ώρες ή μέρες και το στερεό προϊόν διηθείται, πλένεται και ξηραίνεται. Τελικά η πορώδης δομή αυτών των υλικών προκύπτει μετά από προσεκτική απομάκρυνση των οργανικών μορίων, συνήθως με έψηση στους $500 - 600$ °C υπό ροή αέρα ή αζώτου. Με την έψηση των υλικών, το οργανικό κομμάτι απομακρύνεται αφήνοντας πίσω μια δομή από κανάλια (πόρους) με διάταξη παρόμοια με αυτή που είχαν τα μικκύλια.

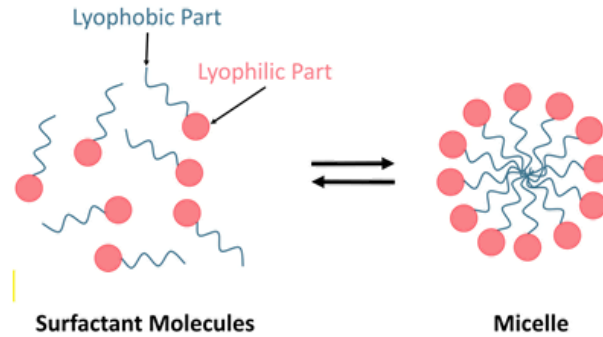
Μηχανισμοί Σύνθεσης

Οι δυο επικρατέστεροι μηχανισμοί σύνθεσης είναι ο μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης* και ο μηχανισμός *πρότυπου υγρού-κρυστάλλου*.

➤ Ο μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης* αναφέρεται στο σχηματισμό μικκυλίων από την αλληλεπίδραση των ανόργανων συστατικών με τα επιφανειοδραστικά μόρια μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (Σχήμα 10, πορεία Α). Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει η εξαγωνική ή κυβική συστοιχία, και τελικά ο σχηματισμός υγρού-κρυστάλλου με τα ανόργανα συστατικά. Στη συνέχεια, έχουμε συναρμογή και πολυμερισμό των ανόργανων συστατικών ώστε να προκύψει το μεσοπορώδες αντίγραφο (replica) μετά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών [12]. Η συν-διοργάνωση μεταξύ των ανόργανων και οργανικών συστατικών καθοδηγείται από διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις διαφορετικού είδους, π.χ. δεσμοί υδρογόνου ή/και δυνάμεις Van der Waals, και σε γενικές γραμμές, όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση, τόσο πιο διατεταγμένη/οργανωμένη είναι η προκύπτουσα μεσοδομή. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά τη σύνθεση των υλικών αυτών πραγματοποιούνται με τη μέθοδο υδροπυκτώματος-γέλη (sol-gel), η οποία πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Ο μηχανισμός της ανήκει στην κατηγορία δημιουργίας υλικού με τη χρήση μαλακού εκμαγείου (soft template) [12].



Σχήμα 10. Μηχανισμός συνεργατικής οργάνωσης (πορεία Α) και μηχανισμός πρότυπου υγρού κρυστάλλου (πορεία Β) [12].

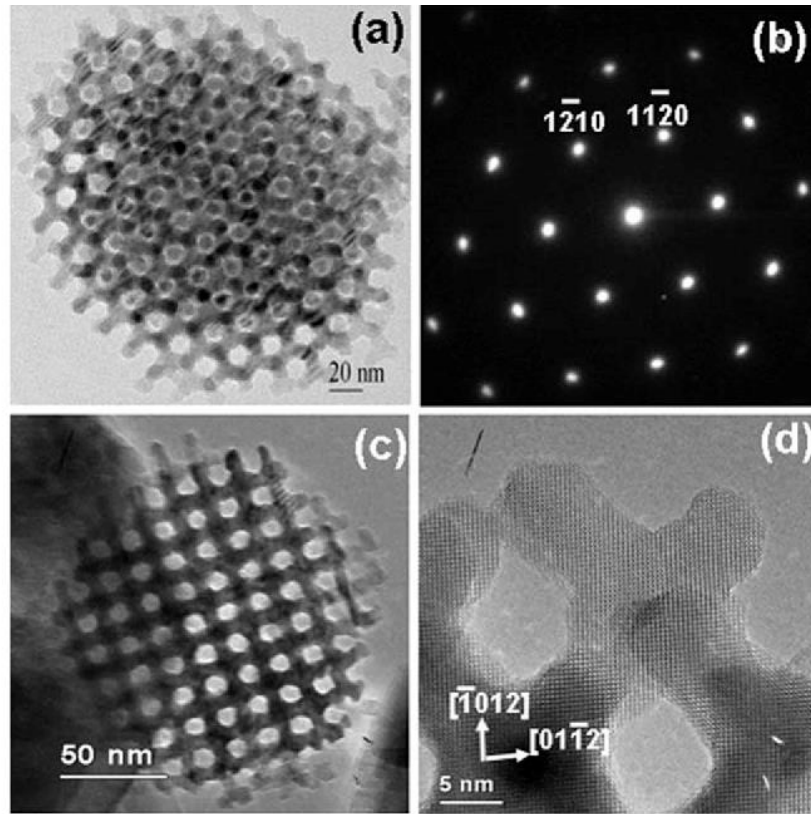


Σχήμα 12. Επιφανειοδραστικά μόρια που περιέχουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα και σχηματισμός μικκυλίων μέσα σε πολικό διαλύτη.

1.3. Μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων

Τα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά ενώ διαθέτουν μια καλά οργανωμένη δομή πόρων, από άποψη χημικής δραστηριότητας είναι φτωχά λόγω του χημικά αδρανούς πυριτικού σκελετού τους. Δεν εμφανίζουν δηλαδή ενδιαφέρουσες οξεοβασικές ή οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Προκειμένου να βελτιωθούν κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες αυτών των υλικών, όπως είναι η συνολική οξύτητα (κατά Brønsted και Lowry), ο υδρόφοβος (ή υδρόφιλος) χαρακτήρας τους, η καταλυτική τους δραστηριότητα, η θερμική τους σταθερότητα, η διαχωριστική τους ικανότητα κ.α., παρασκευάστηκαν τροποποιημένα πυριτικά υλικά τύπου MCM τα οποία περιέχουν και άλλα μεταλλικά στοιχεία στη δομή τους και κυρίως οξειδία μετάλλων μετάπτωσης [4,12,13]. Τα πιο συνήθη τροποποιημένα MCM υλικά είναι αυτά που περιέχουν στο πλέγμα τους ετεροϊόντα αργιλίου, βαναδίου, τιτανίου, χαλκού, κοβαλτίου, χρωμίου και μολυβδαινίου [12].

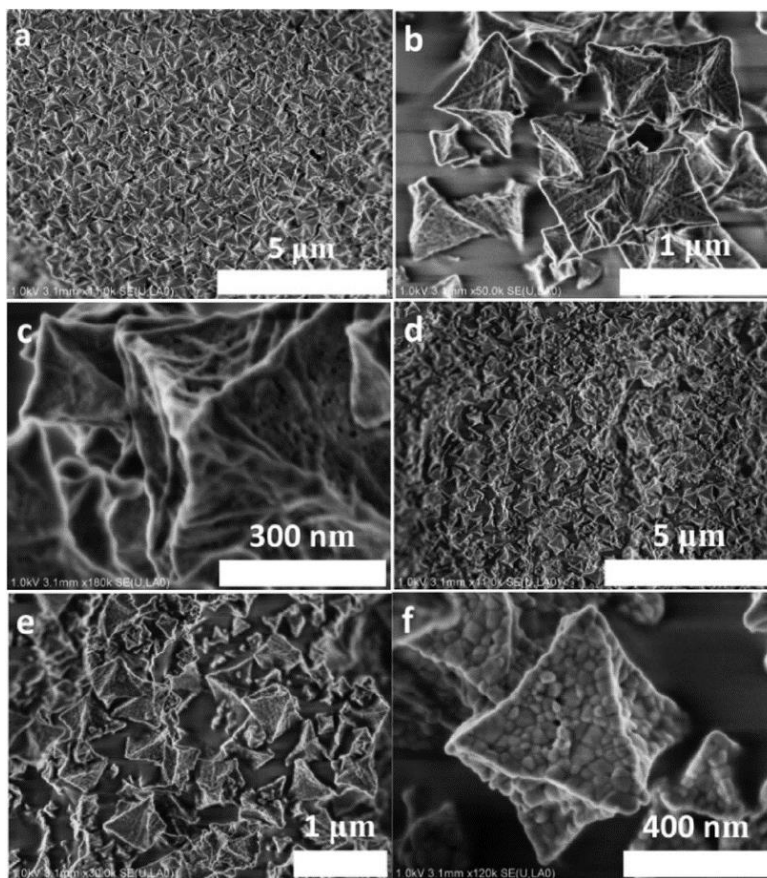
Τα τελευταία χρόνια εκτεταμένες προσπάθειες από επιστήμονες υλικών και συνθετικούς χημικούς αποσκοπούν στην ανάπτυξη μεσοπορώδων δομών μεταλλικών οξειδίων μετάπτωσης. Έτσι, για παράδειγμα, έχουν παρασκευαστεί οργανωμένα μεσοπορώδη πλέγματα όπου η δομή τους αποτελείται από οξείδιο του βαναδίου (V_2O_5), τιτάνια (TiO_2), ζιρκόνια (ZrO_2), οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3 , Σχήμα 13). Τα μεσοπορώδη πλέγματα οξειδίων μετάλλων με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ομοιόμορφους πόρους αποτελούν μια ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών με σημαντικό αντίκτυπο σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της κατάλυσης, προσρόφησης και διαχωρισμού αερίων. Τέτοιου είδους υλικά μπορούν και συνδυάζουν συμπληρωματικές λειτουργικότητες στην ανόργανη δομή όπως το πορώδες και η υψηλή καταλυτική δράση [3,4].



Σχήμα 13. Τυπικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) (a, c και d) και διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων (b) για το μεσοπορώδες οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) με οργανωμένη κυβική δομή πόρων [20].

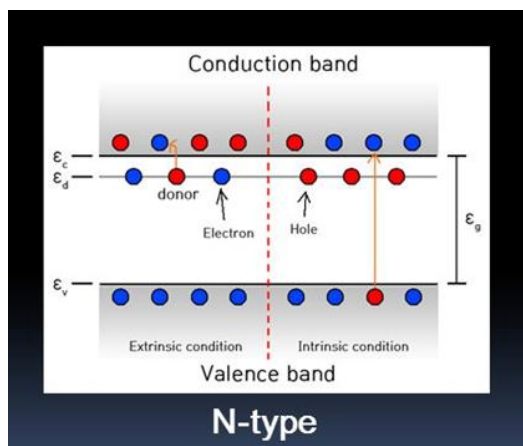
1.4. Πορώδεις δομές ZrO_2

Το οξείδιο του ζirkονίου (ζirkονία, ZrO_2) είναι ένα οξείδιο μετάλλου με ευρύ φάσμα ιδιοτήτων. Παρουσιάζει την μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και αντοχή στη θραύση σε θερμοκρασία δωματίου από τα περισσότερα κεραμικά υλικά. Επίσης έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, υψηλή πυκνότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, αντοχή σε τήγματα μετάλλων, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντοχή στην φθορά και είναι χημικά αδρανές (Σχήμα 14). Επιπλέον είναι το μοναδικό οξείδιο μετάλλου όπου η επιφάνεια του έχει τόσο οξειδωτικές, όσο και αναγωγικές ιδιότητες [21-25].



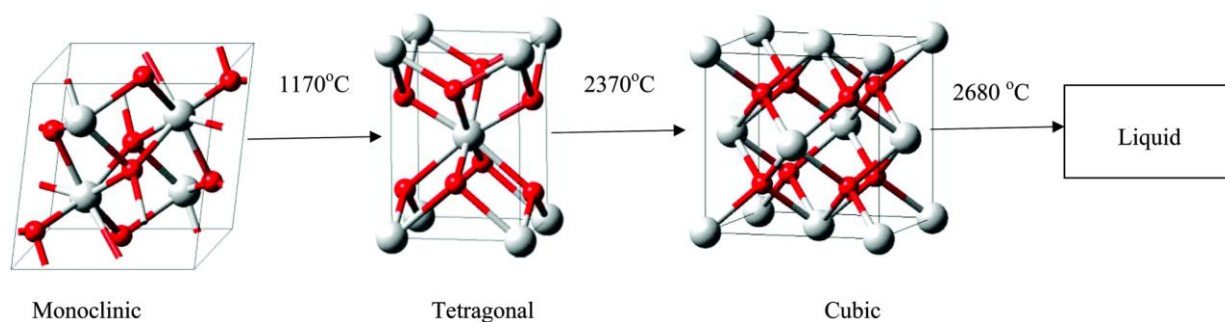
Σχήμα 14. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για το ZrO_2 [26].

Έπειτα από την ανακάλυψη του χημικού Walther Nerst το 1899 ότι το μικτό οξείδιο 15% κ.β. $Y_2O_3-ZrO_2$ συμπεριφέρεται ως αγωγός ιόντων οξειδίου (O^{2-}) σε υψηλές θερμοκρασίες, η εφαρμογή του ZrO_2 ήταν ως ημιαγωγός σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (high temperature solid oxide fuel cells ή SOFC) [21-25]. Για τα επόμενα χρόνια η χρήση του ήταν περιορισμένη σε ημιαγωγούς και πυρίμαχες εφαρμογές, αλλά οι εξαιρετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ZrO_2 έστρεψαν το ενδιαφέρον της ιατρικής κοινότητας σε αυτό. Έτσι το 1969 προτείνεται για πρώτη φορά η χρήση της ζirkονίας, στην ορθοπαιδική ως υλικό αντικατάστασης της κεφαλής του ισχίου. Είναι επίσης ευρέως γνωστό για τις χρήσεις του σε αισθητήρες οξυγόνου, σε μεμβράνες κυψελών καυσίμου, σε κοσμήματα, σε προσθετικές αποκαταστάσεις στοματογναθικού συστήματος, σε εργαλεία κοπής λόγω της μεγάλης μηχανικής αντοχής, σε ημιαγωγούς λόγω υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, σε πυρίμαχες συσκευές, σε σφραγίδες, σε περιστρεφόμενες αντλίες, και στις λυχνίες φωτισμού ως συστατικό των ραβδίων [20-24].



Σχήμα 15. Ζώνη σθένους κα ζώνη αγωγιμότητας n-τύπου ημιαγωγού.

Το ZrO_2 είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός αλλά λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος ($E_g \sim 5-6.5$ eV) δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (Σχήμα 15) [27]. Η καθαρή ζirkονία σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης είναι πολυμορφική και παρουσιάζει τρεις κρυσταλλικές φάσεις: τη μονοκλινή, την τετραγωνική και την κυβική κατά τη μετάβαση από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 16). Η μονοκλινή φάση διατηρείται σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου έως τους 1170 °C. Σε αυτή τη δομή τα άτομα ζirkονίου παρουσιάζουν επταεδρική συναρμογή. Η τετραγωνική φάση υφίσταται από τους 1170 °C έως και τους 2360 °C και αποτελεί μια τροποποιημένη μορφή της δομής του φθοριούχου ασβεστίου (CaF_2), όπου τα άτομα ζirkονίου παρουσιάζουν οκταεδρική γεωμετρία [22-24]. Η κυβική φάση είναι σταθερή σε υψηλή θερμοκρασία που κυμαίνεται από τους 2360 °C έως το σημείο τήξης στους 2680 °C. Γενικότερα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τόσο η τετραγωνική όσο και η κυβική φάση της καθαρής ζirkονίας δεν υφίστανται ως κρυσταλλικές φάσεις [22].



Σχήμα 16. Κρυσταλλικές δομές ZrO_2 [22].

Το 1970 παρατηρήθηκε πως η ανάμιξη του οξειδίου του ζirkονίου με οξείδια χαμηλότερου σθένους, όπως το οξείδιο του υτρίου (Y_2O_3), το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), εμποδίζουν τη διατήρηση της μονοκλινούς φάσης σε θερμοκρασία δωματίου και ευνοούν τη δημιουργία περισσότερων συμμετρικών διατάξεων μέσα στη δομή του πλέγματος. Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση των ιόντων Y^{3+} , $Ce^{4+/3+}$ και Mg^{2+} που δρουν ως τροποποιητές (dopants) αντικαθιστώντας τα ιόντα Zr^{4+} έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με αυτό τον τρόπο διατηρείται η ισορροπία του ηλεκτρικού φορτίου με συνέπεια τη σταθεροποίηση της τετραγωνικής και της κυβικής κρυσταλλικής δομής. Συνοπτικά, η σταθεροποίηση της τετραγωνικής ζirkονίας πραγματοποιείται με τους εξής τροποποιητές: (1) με τετρασθενείς τροποποιητές μεγαλύτερου ή μικρότερου όγκου από το ZrO_2 (π.χ. Ce^{+4}), (2) με τρισθενείς τροποποιητές (π.χ. Y^{+3}) οι οποίοι δημιουργούν κενές θέσεις οξυγόνου, και (3) με τροποποιητές που δημιουργούν έλλειψη ηλεκτρικής ουδετερότητας (π.χ. $YNbO_4$, $YTaO_4$). Η πρόσμειξη ενός υπερμεγέθους τετρασθενούς ιόντος, όπως το Ce^{4+} , σταθεροποιεί καλύτερα την τετραγωνική κρυσταλλική δομή του ZrO_2 σε σχέση με ένα τρισθενές κατιόν [28,29]. Αυτό οφείλεται στη διαστολή του πλέγματος και τη δημιουργία κενωτήτων οξυγόνου, οι οποίες συνδέονται με άτομα Zr αποσυμφορίζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα από την παρουσία οξυγόνου σε ενδιάμεσες θέσεις [28-31].

Η ζirkονία (ZrO_2) είναι ένα ευρέως γνωστό οξείδιο μετάλλου το οποίο βρίσκει εφαρμογή στις καθημερινές ανάγκες του κάθε ατόμου ξεχωριστά (στο στοματογναθικό σύστημα συγκεκριμένα) εξαιτίας και ενός ακόμα πλεονεκτηματός του το οποίο είναι η βιοσυμβατότητά του. Πάρα πολλές εταιρείες ανά τον κόσμο κατασκευάζουν τις δικές τους σκόνες ζirkονίας σε συνδυασμό με ύτριο, αλουμίνα και άφνιο. Με την μέθοδο της υδροστατικής συμπίεσης κατασκευάζουν τις μονολιθικές πλάκες ζirkονίου οι οποίες με την βοήθεια κοπτικών μηχανημάτων (milling machines) διαμορφώνονται σε οδοντοπροσθετικές αποκαταστάσεις (Σχήμα 17 και 18). Το οξείδιο του υτρίου βοηθάει στην σταθεροποίηση της τετραγωνικής φάσης της ζirkονίας, το οξείδιο του αργιλίου αποτρέπει την διάβρωση από το νερό και το οξείδιο του αφνίου μειώνει την ανάπτυξη των πόρων και την απορρόφηση χρωστικών. Όσο περισσότερη είναι η ποσότητα οξειδίου του υτρίου τόσο περισσότερο διάφανη γίνεται η πορσελάνη αλλά με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες [32,33].



Σχήμα 17. Μονολιθικές πλάκες ζirkονίου (αριστερά) και οξειδία μετάλλων σε μορφή γέλης για τελειοποίηση χρώματος (δεξιά). [34].



Σχήμα 18. Μονολιθικές κατασκευές οδοντικών αποκαταστάσεων ζirkονίου.

2. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη σύνθετων μεσοπορώδων δομών οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2) και οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και η διερεύνηση εφαρμογής των υλικών αυτών στην φωτοκαταλυτική οξείδωση άρυλο αλκοολών. Το Ce έχει την δυνατότητα να μεταβαίνει μεταξύ δυο οξειδωτικών καταστάσεων, +3 και +4, με αποτέλεσμα να αποθηκεύει ή να απελευθερώνει οξυγόνο από το πλέγμα αναλόγως της οξειδωτικής βαθμίδας στην οποία βρίσκεται. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική διότι, ως αποθήκη οξυγόνου, βρίσκει εφαρμογή στην κατάλυση προκαλώντας αναγωγή ή οξείδωση, αντίστοιχα. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι μεικτά οξείδια ZrO_2-CeO_2 παρουσιάζουν οξεοβασικές ιδιότητες που δρουν συνεργατικά με την οξειδοαναγωγική δράση του συστήματος. Το Ce^{4+} είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και παρουσιάζει μεγάλη τάση να αναχθεί προς Ce^{+3} [5,37].

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του CeO_2 στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ZrO_2 , παρασκευάστηκε μια σειρά ανόργανων ZrO_2-CeO_2 ετεροδομών (αναφέρονται ως Ce/ZrO_2) με διαφορετική περιεκτικότητα (επί τις εκατό κατά βάρος) σε CeO_2 , i.e., 2, 3, 5 και 10 wt % σε CeO_2 . Τα υλικά που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα ZrO_2 με τετραγωνική δομή στο οποίο διασπείρονται ομοιόμορφα ιόντα $Ce^{4+/3+}$ και εμφανίζουν υψηλή εσωτερική επιφάνεια με στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η χημική σύσταση και η κρυσταλλικότητα της δομής των υλικών χαρακτηρίστηκαν με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-vis) και περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Το πορώδες της δομής επιβεβαιώθηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου.

Ένα ακόμα αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η καταλυτική μελέτη αυτών των υλικών. Συγκεκριμένα, τα παρασκευασθέντα υλικά μελετήθηκαν ως καταλύτες στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης καθώς και διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βένζυλο αλκοολών σε ήπιες συνθήκες (20 °C, 1 atm), χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο (O_2) ως οξειδωτικό. Επίσης, αποσκοπείται η διερεύνηση της επίδρασης των ενσωματωμένων συμπλόκων CeO_2 (στη μεσοπορώδη μήτρα ZrO_2) στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σύνθεση μεσοπορώδους υλικού ZrO_2

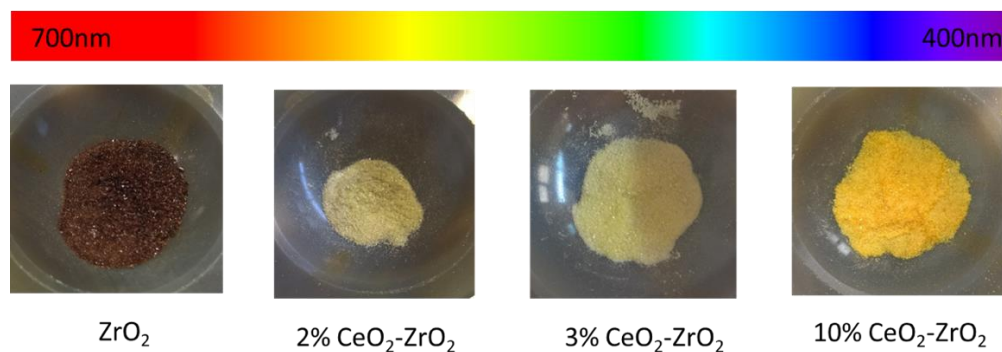
Το μεσοπορώδες ZrO_2 (αναφέρεται ως *meso-ZrO₂*) παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο πρότυπου υγρού-κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων. Συγκεκριμένα, μέσα σε κυλινδρική φιάλη των 30 mL τοποθετήθηκαν 0.5 g επιφανειοδραστικής ένωσης polyoxyethylene(20) cetyether (Brij-58) και αναμίχθηκαν με 5 mL αιθανόλη για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν 0.8 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Το μείγμα αφέθηκε υπό έντονη ανάδευση για 3 ώρες περίπου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να σχηματιστεί ένα καθαρό (διαυγές) διάλυμα. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το διάλυμα αφέθηκε για 5 ημέρες υπό στατικές συνθήκες στους 40 °C. Στη συνέχεια ξηράνθηκε στους 100 °C υπό κενό για 24 ώρες. Τα επιφανειοδραστικά μόρια μέσα στους πόρους απομακρύνθηκαν με έψηση του υλικού σε φούρνο στους 265 °C για 4 ώρες και στη συνέχεια για 6 ώρες στους 350 °C με ένα ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 0.5 °C/min.

3.2. Σύνθεση μεσοπορώδων ετεροδομών Ce/ZrO_2

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε μια σειρά από μεσοπορώδη υλικά x% Ce/ZrO_2 με διαφορετική περιεκτικότητα (x) σε CeO_2 . Η σύνθεση των ετεροδομών x% Ce/ZrO_2 πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο που παρασκευάστηκε το ZrO_2 , με τη διαφορά ότι πριν την προσθήκη της πηγής ζirkονίου, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ και το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει για 15 λεπτά. Η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης $CeCl_3$ που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.036, 0.055, 0.09 και 0.20 mmol για να προκύψουν μεσοπορώδη υλικά x% Ce/ZrO_2 με x = 2, 3, 5 και 10 wt % σε CeO_2 , αντίστοιχα (Σχήματα 18 και 19).



Σχήμα 18. Τυπικές φωτογραφίες του υλικού 5% Ce/ZrO_2 μετά την έψηση στους 100 °C υπό κενό (αριστερά) και μετά την έψηση στους 350 °C υπό οξυγόνο.

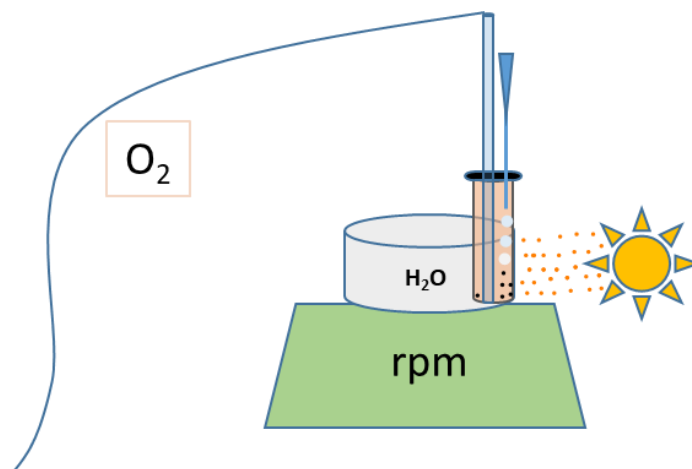


Σχήμα 19. Χρωματική διαφοροποίηση του ZrO_2 με την προσθήκη CeO_2 , από ασθενές σε έντονο κίτρινο [38,39].

Για λόγους σύγκρισης επίσης παρασκευάστηκε το μακροσκοπικό, μη-πορώδες, υλικό Ce/ZrO_2 που περιέχει 3 wt % CeO_2 (3% Ce/ZrO_2 -B) με μια διαδικασία παρόμοια με την παραπάνω χωρίς ωστόσο την προσθήκη επιφανειοδραστικών μορίων ως μαλακό εκμαγείο.

3.3. Καταλυτική μελέτη

Η καταλυτική οξείδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο αντιδραστήρα (όγκου 4 mL) συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε η ποσότητα του υποστρώματος (0.1 mmol) του καταλύτη (20 mg) και του διαλύτη (3 mL ακετονιτρίλιο). Τα παραπάνω αφήθηκαν υπό ανάδευση για περίπου 30 λεπτά στο σκοτάδι ώστε να διασκορπιστεί ομοιογενώς ο καταλύτης στο διάλυμα και έπειτα η ροή του οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης ρυθμίστηκε στα ~ 20 mL/min. Η καταλυτική αντίδραση άρχισε με την ακτινοβολία του μίγματος με λάμπα ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm) (Variac Cermax 300 W Xenon), Σχήμα 20. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το μίγμα ψυχόταν στους 20 ± 2 °C με τη βοήθεια υδατόλουτρου. Η πορεία της αντίδρασης μελετήθηκε με ποιοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης σε φασματογράφο μάζας – αέριο χρωματογράφο (GC-MS) QP2010 Ultra του οίκου SHIMADZU εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη (60 m) Mega-5 MS και χρησιμοποιώντας He ως φέρον αέριο. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση τον συντελεστή συσχέτισης των ολοκληρωμάτων των κορυφών διάχυσης –στον αέριο χρωματογράφο– προϊόντος και αντιδρώντος.



Σχήμα 20. Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Η αναγέννηση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με απομόνωση του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης με φυγοκέντριση, έκπλυση τέσσερις φορές με διάλυμα ακετονιτριλίου και αιθανόλης και θέρμανση σε φούρνο οξυγόνου στους 200 °C για 2 ώρες.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

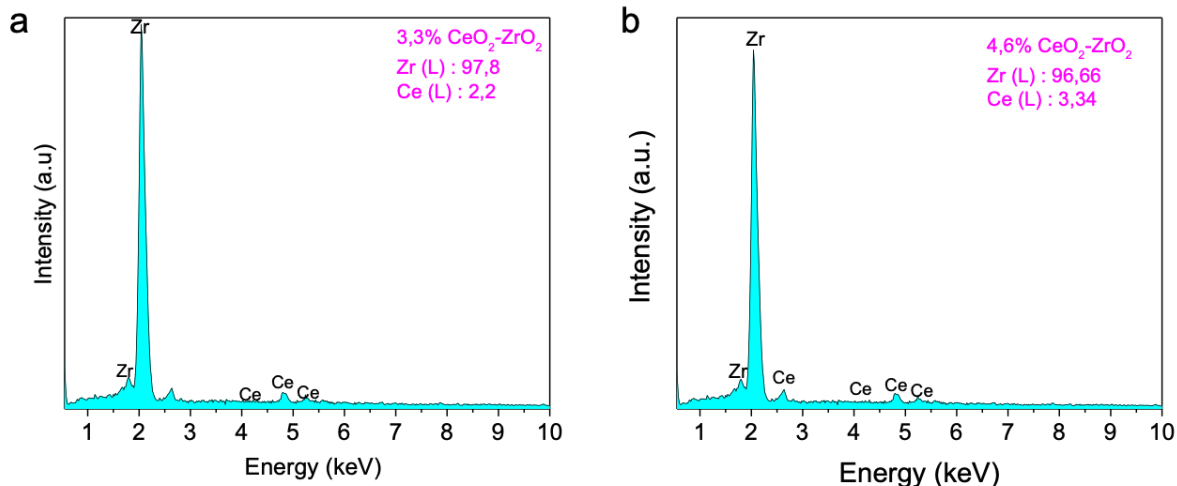
4.1. Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των υλικών που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκε με στοιχειακή φασματανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού (EDS – Emergency Dispersive Spectroscopy) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JSM-6390LV του οίκου Jeol εφοδιασμένο με αναλυτή ακτίνων-X τύπου PentaFET-x3 του οίκου Oxford Instruments (UK). Η καταγραφή των φασμάτων EDS έγινε από διαφορετικές περιοχές του δείγματος, χρησιμοποιώντας επιταχυνόμενο δυναμικό 20 kV και χρόνο συλλογής δεδομένων 60 s.

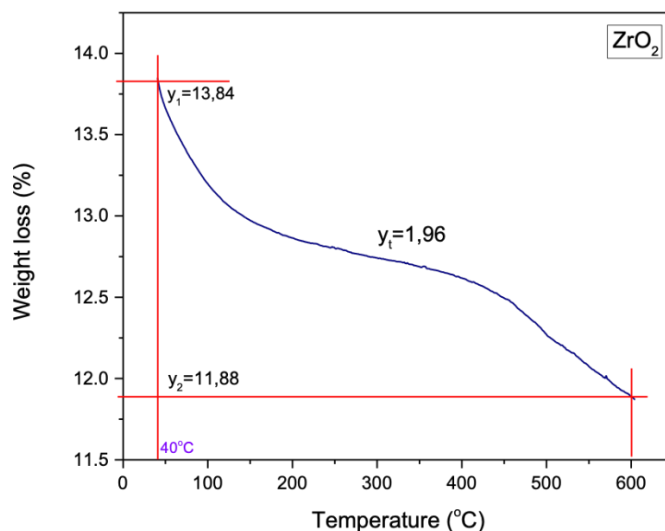
Τα φάσματα EDS επιβεβαίωσαν την παρουσία των στοιχείων Zr και Ce στα υλικά που συνθέσαμε με ατομικές αναλογίες Zr:Ce που αντιστοιχούν σε μια ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος (wt %) CeO₂ στα 3, 3.8, 4.6 και 12.4% περίπου (Πίνακας 1). Σημειώνεται ότι η περιεκτικότητα σε CeO₂, όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις EDS, είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από αυτή που αναμένεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει πιθανώς λόγω σφάλματος της μεθόδου ανάλυσης. Ωστόσο η σύνθεση των υλικών x% Ce/ZrO₂ εμφανίζει υψηλή επαναληψιμότητα και ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν πορώδη υλικά με παρόμοια χημική σύσταση (σφάλμα ±0.2 wt % CeO₂ σύμφωνα με ανάλυση EDS). Στο Σχήμα 21 φαίνονται τυπικά φάσματα EDS των σύνθετων υλικών Ce/ZrO₂ που περιέχουν 3 και 5 wt % CeO₂.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση των σύνθετων υλικών x% Ce/ZrO₂.

Δείγμα	Ατομική αναλογία (Zr:Ce)	Περιεκτικότητα σε CeO₂ (wt %)
2% Ce/ZrO ₂	97.81 : 2.19	3.0
3% Ce/ZrO ₂	97.27 : 2.73	3.8
5% Ce/ZrO ₂	96.66 : 3.34	4.6
10% Ce/ZrO ₂	90.82 : 9.88	12.4



Σχήμα 21. Τυπικά φάσματα EDS των σύνθετων υλικών (a) 3% Ce/ZrO₂ και (b) 5% Ce/ZrO₂.



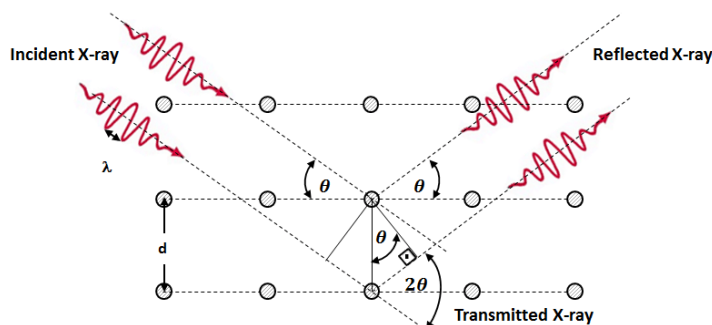
Σχήμα 22. Τυπικό διάγραμμα θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (TGA) του υλικού *meso*-ZrO₂ έπειτα από έγνηση στους 350 °C για 6 ώρες.

Επίσης η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων στα τελικά υλικά επιβεβαιώθηκε με θερμοβαρυσμετρική ανάλυση. Για τη θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Pelkin-Elmer Diamond συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκε περίπου 10 mg υλικού και το δείγμα τοποθετήθηκε μέσα σε καψάκι από αλουμίνιο, ώστε να σχηματισθεί μια ομοιόμορφη κλίνη σωματιδίων. Τα θερμογραφήματα TGA μετρήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 30–600 °C, με ρυθμό ανόδου 10 °C/min και με ροή αέρα ~100 cm³/min.

Τυπικό διάγραμμα θερμικής μεταβολής του βάρους (TGA) του υλικού *meso-ZrO₂* έπειτα από ξήρανση στους 100 °C υπό κενό και, ακολούθως, έψηση στους 350 °C υπό συνθήκες περιβάλλοντος φαίνεται στο Σχήμα 22. Στο *meso-ZrO₂* η απώλεια βάρους πραγματοποιείται κυρίως σε δύο στάδια θερμικής μεταβολής. Στο πρώτο στάδιο, από τους 30 °C μέχρι τους 250 °C περίπου, έχουμε εκρόφηση των μορίων του διαλύτη αιθανόλης και πιθανόν ύδατος τα οποία είναι φυσικά προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού. Στο δεύτερο στάδιο, από τους 250 °C μέχρι τους 600 °C, η απώλεια μάζας ~5% αποδίδεται κυρίως στην καύση των οργανικών ενώσεων οι οποίες παρέμειναν εγκλωβισμένες μέσα στους πόρους του υλικού.

4.2. Κρυσταλλικότητα του πλέγματος

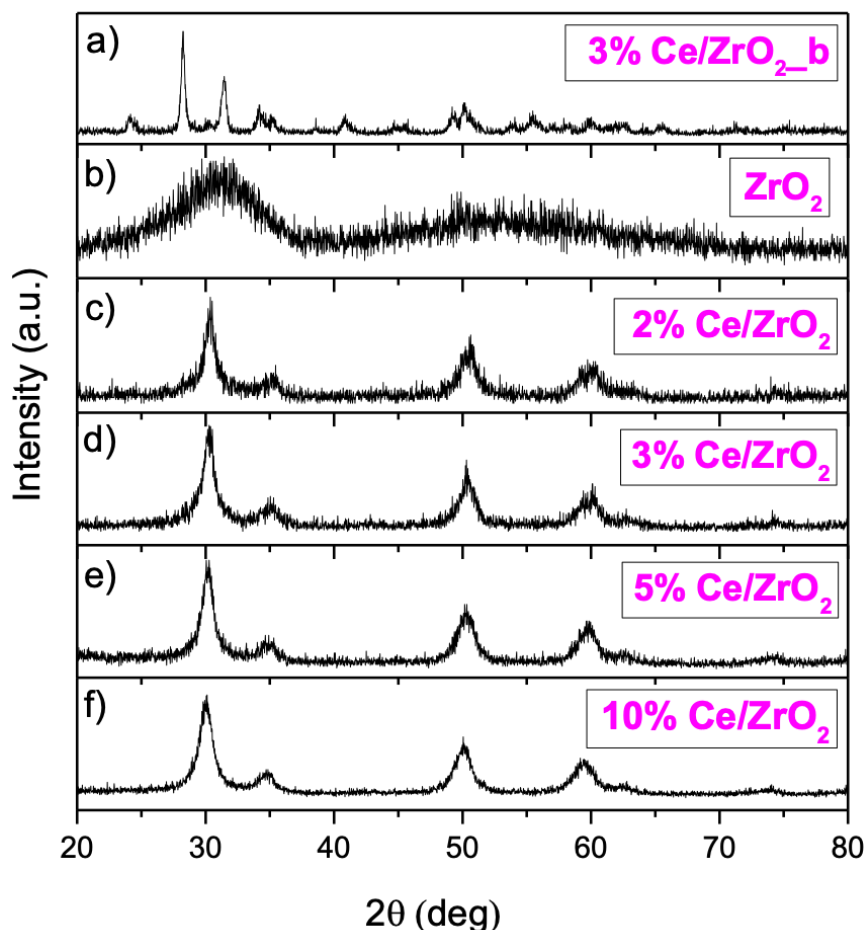
Η μελέτη των παρασκευασθέντων υλικών, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε υψηλές γωνίες (>10°). Για την καταγραφή των διαγραμμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-X της εταιρίας PANalytical X'pert Pro MPD (45 kV, 40 mA), χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu K α μήκους κύματος $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, σε γεωμετρία Bragg-Brentano.



Σχήμα 23. Περίθλαση ακτίνων σε κρυσταλλικό πλέγμα.[35]

Η περίθλαση ακτίνων-X είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Γενικά, οι κρύσταλλοι ανακλούν με διαφορετικό τρόπο τις ακτίνες-X εξαιτίας της δομής και του προσανατολισμού τους (Σχήμα 23). Η ανάλυση των ακτίνων-X πραγματοποιείται με την εξίσωση του Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, όπου n ορίζεται η τάξη της ανάκλασης (1,2,3...), d είναι η πλεγματική απόσταση, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) και 2θ είναι η γωνία περίθλασης. Η περίθλαση είναι ένα φαινόμενο διάχυσης και συμβολής των κυμάτων (ακτίνων-X ή ηλεκτρονίων) προς όλες

τις κατευθύνσεις όταν αυτά συναντάνε ένα εμπόδιο ή μια οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος [36,37].



Σχήμα 24. Διαγράμματα XRD (a) του μακροσκοπικού υλικού 3% Ce/ZrO_{2-B} και των μεσοπορώδων υλικών (b) *meso*-ZrO₂, (c) 2% Ce/ZrO₂, (d) 3% Ce/ZrO₂, (e) 5% Ce/ZrO₂ και (f) 10% Ce/ZrO₂.

Τα διαγράμματα XRD για το μεσοπορώδες υλικό *meso*-ZrO₂ και τα σύνθετα πλέγματα x% Ce/ZrO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 24. Τα διαγράμματα αυτά έδειξαν την παρουσία διαφόρων κορυφών περίθλασης Bragg, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής δομής του ZrO₂. Συγκεκριμένα, όλες οι κορυφές περίθλασης αποδίδονται ικανοποιητικά στις ανακλάσεις 011, 110, 112, 121 της δομής του ZrO₂ με τετραγωνική συμμετρία και ομάδα συμμετρίας χώρου P42/nmc (PDF no. 50-1089). Η ευρύτητα αυτών των κορυφών υποδεικνύει την νανοκρυσταλλική φύση των υλικών. Σημειώνεται ότι σε όλα τα διαγράμματα XRD δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή

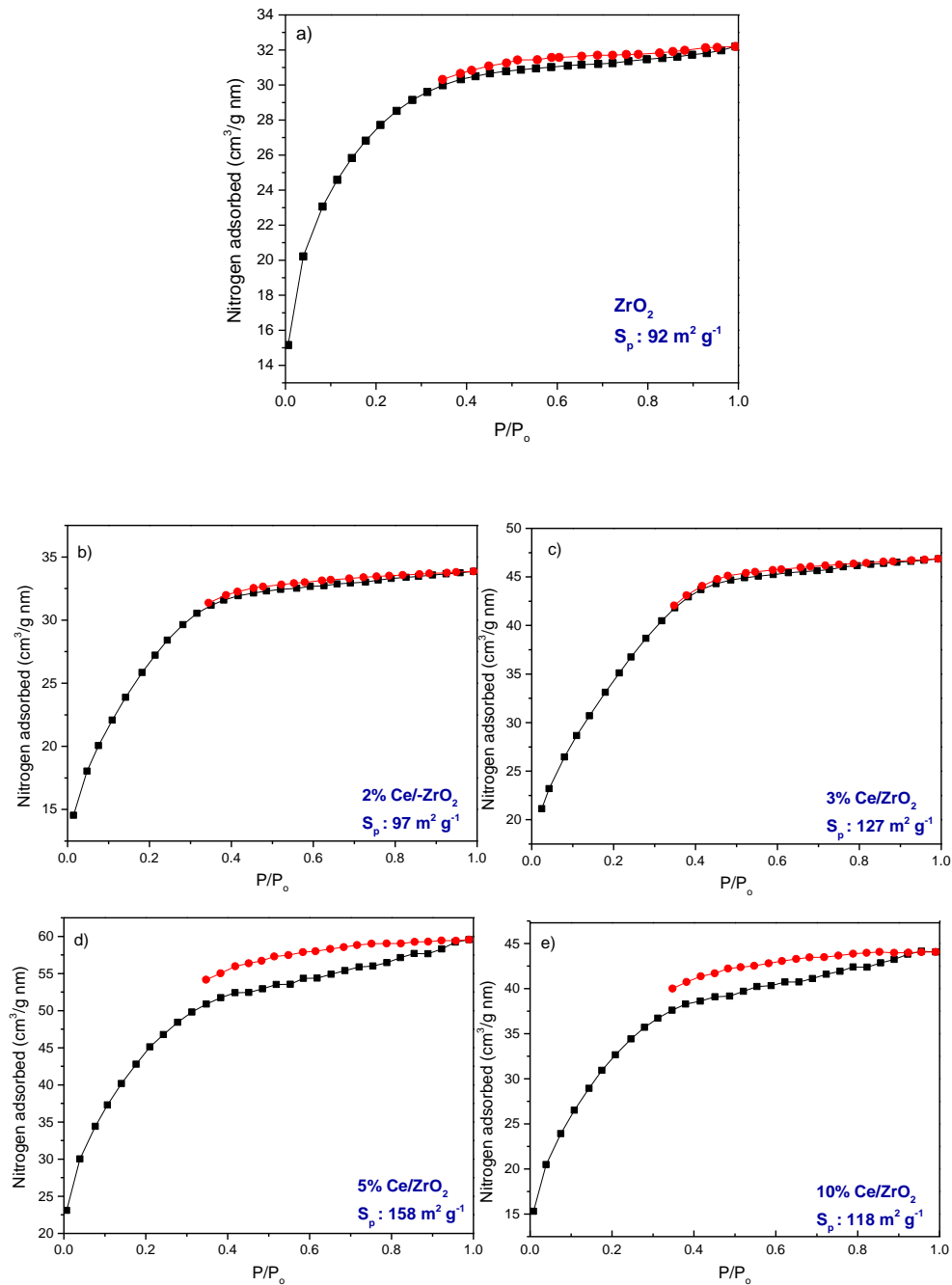
περίθλασης που να αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό CeO_2 , γεγονός το οποίο υποδεικνύει τη μοριακή διασπορά των ιόντων Ce μέσα στον ανόργανο σκελετό – αν και η απουσία αυτών των κορυφών περίθλασης λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε CeO_2 (κυρίως στα υλικά με >5 wt % CeO_2) αποτελεί μια πιθανή εξήγηση.

4.3. Επιφάνεια και πορώδες των υλικών

Το πορώδες των υλικών που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου. Για την λήψη των ισόθερων προσρόφησης και εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196 °C) χρησιμοποιήθηκε συσκευή Nova 3200e του οίκου Quantachrome (USA). Πριν από κάθε μέτρηση είναι σημαντική η διαδικασία της απαέρωσης για τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες. Η απαέρωση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση των δειγμάτων υπό κενό ($<10^{-4}$ mbar) στους 150 °C για 12 ώρες. Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο των Brunauer-Emmet-Teller (BET) στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων (P/P_0) $0.05 - 0.20$. Ο ειδικός όγκος πόρων υπολογίστηκε από τον όγκο του προσροφημένου αερίου στη μερική πίεση (P/P_0) = 0.98 . Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με την θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Nonlocal Density Functional Theory – NLDFT), θεωρώντας σχισμοειδή γεωμετρία πόρου.

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των υλικών *meso*- ZrO_2 και x% Ce/ZrO_2 φαίνονται στο Σχήμα 25. Οι ισόθερμες αυτές παρουσιάζουν τυπικές καμπύλες προσρόφησης τύπου-I με μικρό βρόχο υστέρησης τύπου H4 σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, χαρακτηριστικά των νανοπορώδων στερεών με διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων. Η ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με την μέθοδο BET έδειξε ότι τα υλικά *meso*- ZrO_2 και x% Ce/ZrO_2 διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) στο πλέγμα ZrO_2 επιφέρει σταδιακή αύξηση στην ειδική επιφάνεια από 92 m^2/g για το υλικό *meso*- ZrO_2 σε 158 m^2/g για το υλικό Ce/ZrO_2 με 5 wt % περιεκτικότητα σε CeO_2 . Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται όσον αφορά τον ειδικό όγκο των πόρων. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το μακροσκοπικό υλικό 3% Ce/ZrO_2 -B (παρασκευάστηκε χωρίς εκμαγείο) εμφάνισε μια ειδική επιφάνεια περίπου 4 m^2/g και έναν ειδικό όγκο πόρων μικρότερο από 0.02 cm^3/g . Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη σπουδαιότητα του οργανικού

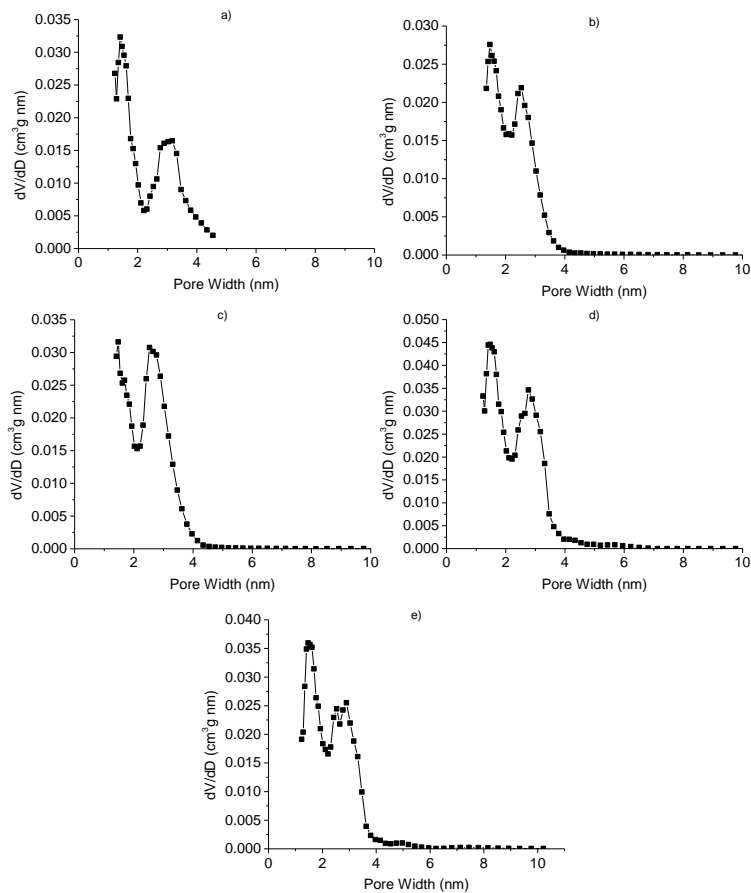
εκμαγείου στη διαδικασία ανάπτυξης των νανοπορώδων υλικών, όπου το επιφανειοδραστικό Brij-58 δρα ως δομικό καλούπι για τον σχηματισμό της πορώδους δομής.



Σχήμα 25. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (–196 °C) για τα μεσοπορώδη υλικά: (a) *meso*-ZrO₂, (b) 2% Ce/ZrO₂, (c) 3% Ce/ZrO₂, (d) 5% Ce/ZrO₂ και της 10% Ce/ZrO₂.

Πίνακας 2. Τιμές ειδικής επιφάνειας, ειδικού όγκου πόρων και επικρατέστερης διαμέτρου πόρων (D_p) σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT για τα μεσοπορώδη υλικά *meso-ZrO₂* και x% Ce/ZrO₂ και το μακροσκοπικό στερεό 3% Ce/ZrO₂-B.

Δείγμα	Επιφάνεια BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (D _p) (nm)
<i>meso-ZrO₂</i>	92	0.05	3.0
2% Ce/ZrO ₂	97	0.05	2.5
3% Ce/ZrO ₂	127	0.07	2.5
5% Ce/ZrO ₂	158	0.09	2.7
10% Ce/ZrO ₂	118	0.07	2.7
3% Ce/ZrO ₂ -B	4	<0.02	



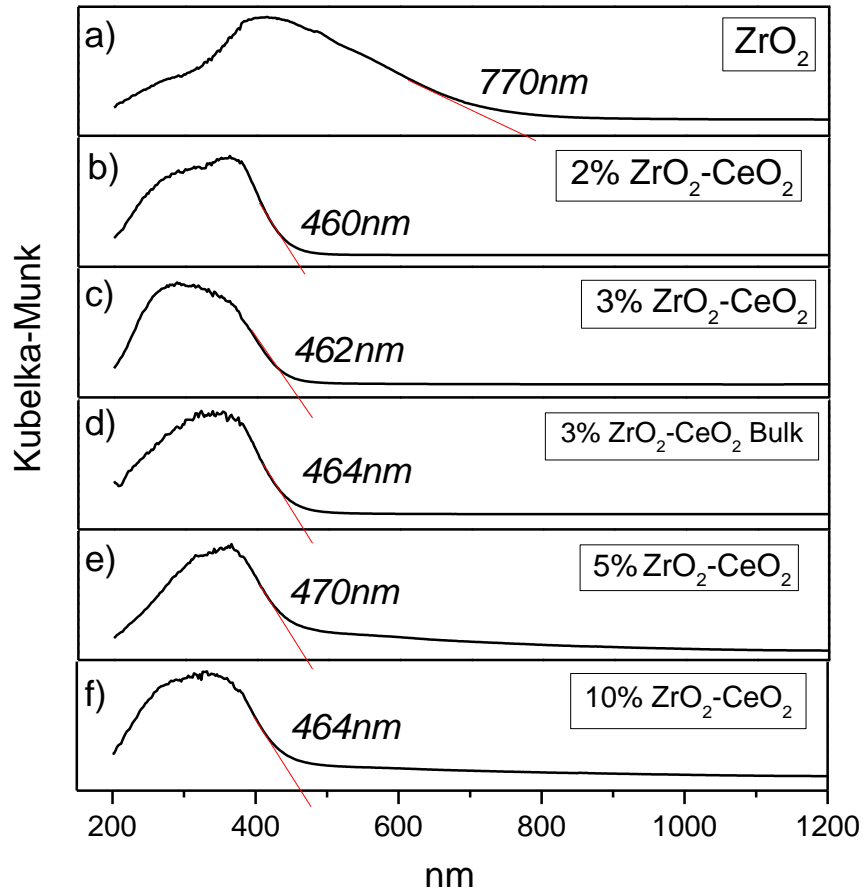
Σχήμα 26. Κατανομή μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT για τα μεσοπορώδη υλικά (a) *meso-ZrO₂*, (b) 2% Ce/ZrO₂, (c) 3% Ce/ZrO₂, (d) 5% Ce/ZrO₂ και της 10% Ce/ZrO₂.

Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται οι κατανομές όγκου των πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης. Οι καμπύλες αυτές δείχνουν μια στενή κατανομή μεγέθους πόρων για όλα τα υλικά x% Ce/ZrO₂. Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων για το υλικό *meso*-ZrO₂ υπολογίστηκε περίπου ίση με 3 nm, ενώ για τα σύνθετα υλικά x% Ce/ZrO₂ περίπου ίση με 2.5 – 2.7 nm. Στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι μορφολογικές ιδιότητες του μεσοπορώδους ZrO₂ (*meso*-ZrO₂) καθώς και των σύνθετων υλικών x% Ce/ZrO₂.

4.4. Φασματοσκοπική μελέτη

Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή 190 – 780 nm [36]. Τα φάσματα UV/vis των παρασκευασθέντων υλικών λήφθησαν σε οπτικό φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950. Το στερεό BaSO₄ χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς (100% reflectance) και τα δεδομένα της ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka–Munk: $a/S = (1-R)^2/(2R)$, όπου R είναι η ανάκλαση και a, S είναι οι σταθερές απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα.

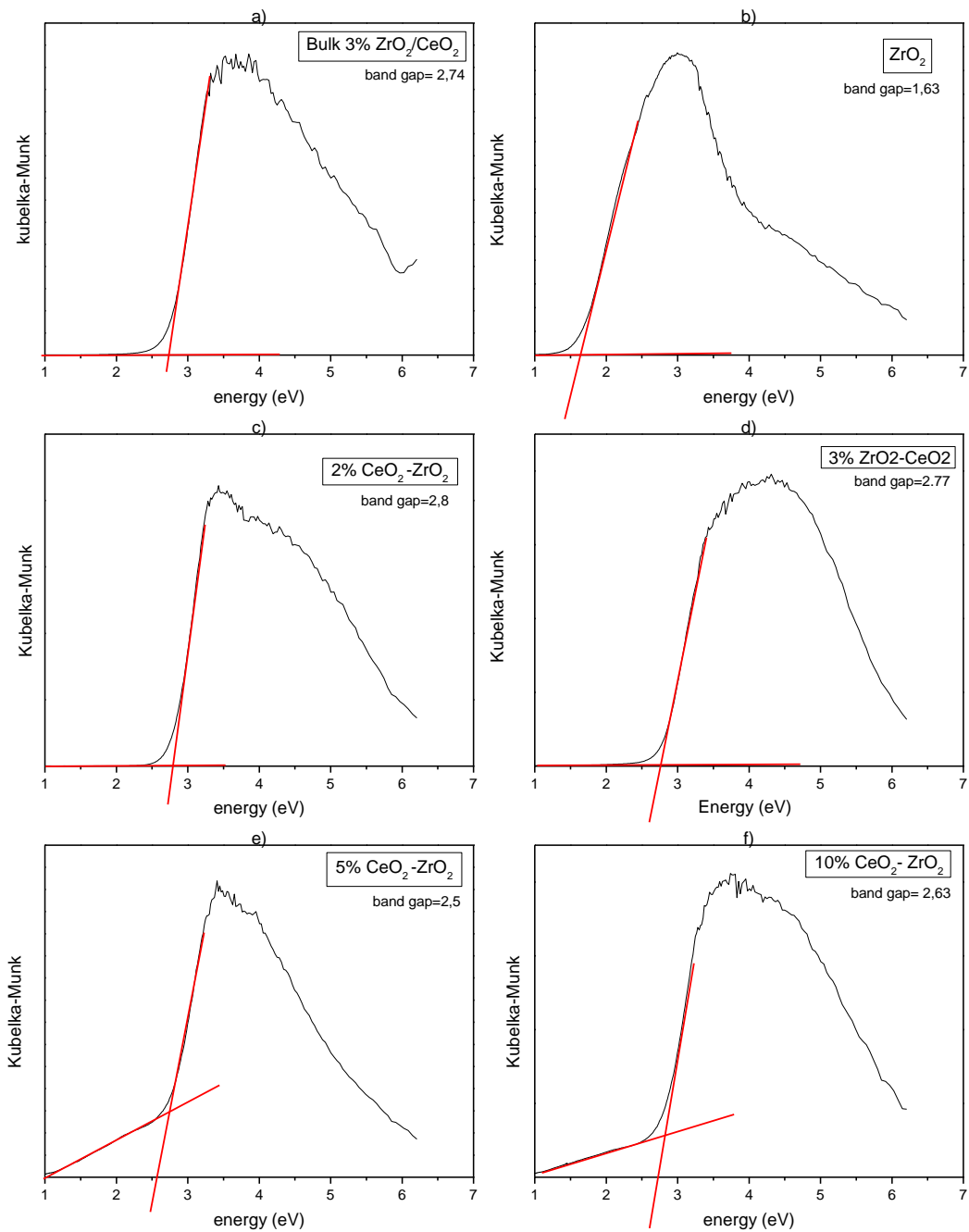
Τα φάσματα UV/vis διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης των υλικών *meso*-ZrO₂ και x% Ce/ZrO₂ φαίνονται στο Σχήμα 27. Όλα τα φάσματα UV/vis εμφανίζουν μια έντονη κορυφή απορρόφησης στην περιοχή μήκους κύματος από 210 nm έως 400 nm, η οποία οφείλεται στη μεταφορά φορτίου O(-II) → Zr(IV). Η κορυφή απορρόφησης των σύνθετων υλικών x% Ce/ZrO₂ στα ~300 nm οφείλεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση O_{2p} → Ce_{4f} στο CeO₂. Η παρουσία αυτής της κορυφής υποδεικνύει την ύπαρξη του CeO₂ σε αυτά τα υλικά κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε προηγουμένως με αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDS. Τα σύνθετα πλέγματα Ce/ZrO₂ φαίνεται να απορροφούν φως στην περιοχή του ορατού. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό χάσμα των υλικών x% Ce/ZrO₂ μειώνεται από 2.8 σε 2.5 eV περίπου καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CeO₂ (Πίνακας 3 και Σχήμα 28). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη δημιουργία κενωτήτων οξυγόνου στο πλέγμα Ce/ZrO₂, οι οποίες επιτρέπουν το σχηματισμό τοπικών ενεργειακών καταστάσεων μεταξύ της ζώνης σθένους (τροχιακό O 2p) και της ζώνης αγωγιμότητας (τροχιακό Zr 4d). Το CeO₂ είναι ένας ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό χάσμα ($E_g \sim 3.2$ eV) και, ως εκ τούτου, δεν απορροφά στην περιοχή του ορατού φάσματος [40,41].



Σχήμα 27. Φάσματα οπτικής απορρόφησης UV/vis των μεσοπορώδων υλικών *meso-ZrO₂* και x% Ce/ZrO₂ και μακροσκοπικού στερεού 3% Ce/ZrO₂-B.

Πίνακας 3. Ενεργειακά χάσματα των μεσοπορώδων υλικών *meso-ZrO₂* και x% Ce/ZrO₂ και μακροσκοπικού στερεού 3% Ce/ZrO₂-B.

Υλικό	Ενεργειακό χάσμα (eV)
<i>meso-ZrO₂</i>	1.63
2% Ce/ZrO ₂	2.80
3% Ce/ZrO ₂	2.77
3% Ce/ZrO ₂ _B	2.74
5% Ce/ZrO ₂	2.50
10% Ce/ZrO ₂	2.63

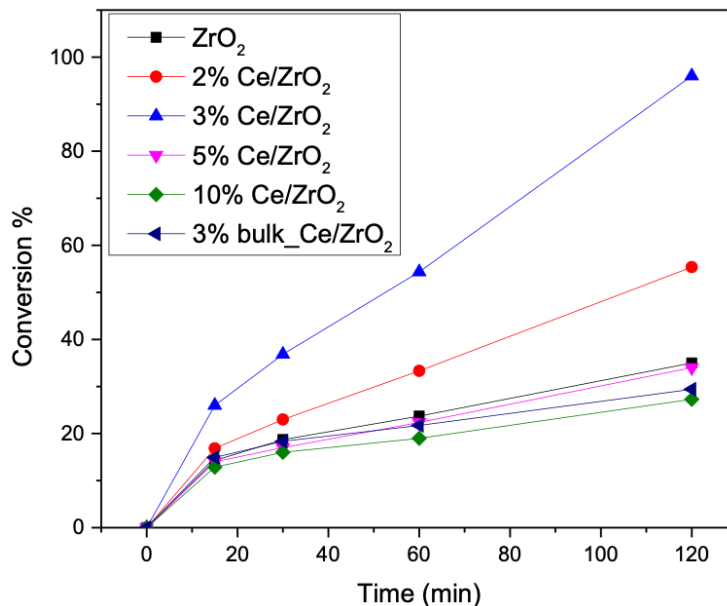


Σχήμα 28. Διαγράμματα συσχέτισης Kubelka-Munk και ενέργειας φωτονίου ($h\nu$) για τα μεσοπορώδη υλικά ZrO₂ και x% Ce/ZrO₂ και το μακροσκοπικό στερεό 3% Ce/ZrO₂-B.

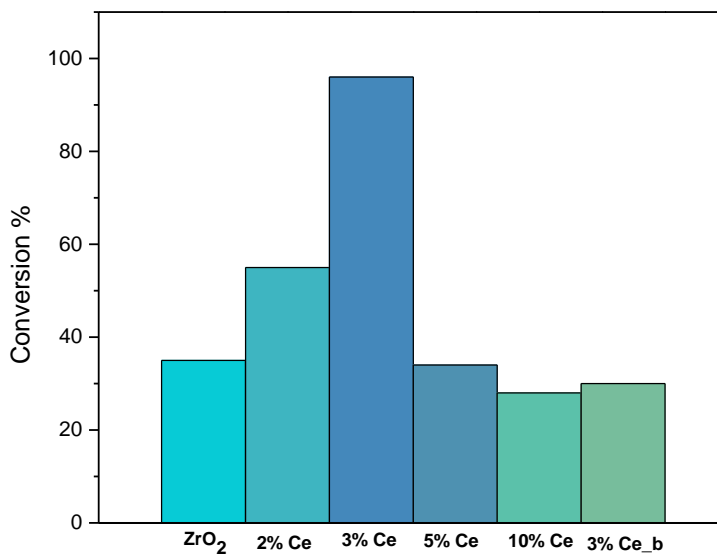
4.5. Καταλυτική Μελέτη

4.5.1. Καταλυτική οξείδωση 1-φαινυλαιθανόλης

Η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών $x\%$ Ce/ZrO₂ που παρασκευάστηκαν αρχικά αποτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την φωτοοξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη παρουσία μοριακού οξυγόνου, ως πρότυπη αντίδραση. Γενικά η επιλεκτική οξείδωση αρωματικών αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες αποτελεί μια σημαντική καταλυτική διεργασία στην βιομηχανική παραγωγή οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου των φαρμακευτικών, χρωστικών και καλλυντικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων, τα οποία συνοψίζονται στα Σχήματα 29 και 30, υποδεικνύουν ότι η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης στη σειρά των σύνθετων $x\%$ Ce/ZrO₂ υλικών σχετίζεται έντονα με τη χημική τους σύσταση. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα ($x\%$) σε CeO₂ από 2 σε 3 wt % η απόδοση μετατροπής της 1-φαινυλαιθανόλης αυξάνεται, ενώ για περιεκτικότητες CeO₂ υψηλότερες από 5% η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται δραματικά. Το υλικό που περιέχει 3 wt % CeO₂ εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα, δίνοντας ακετοφαινόνη με απόδοση ~96% μετά από 2 ώρες χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 30). Είναι αξιοσημείωτο ότι το μεσοπορώδες ZrO₂ εμφάνισε ~29% μετατροπή 1-φαινυλαιθανόλης υπό παρόμοιες συνθήκες. Εντωμεταξύ, ελεγχόμενα καταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι απουσία καταλύτη ή φωτός η παραπάνω αντίδραση οξείδωσης δεν λαμβάνει χώρα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η στοιχειακή σύσταση CeO₂-ZrO₂ των σύνθετων υλικών έχει σημαντική επίδραση στις καταλυτικές τους ιδιότητες. Φαίνεται ότι το οξείδιο CeO₂ είναι ένας συνεργατικός καταλύτης που βελτιώνει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δράση του ZrO₂. Επίσης είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το υλικό 3% Ce/ZrO₂ εμφάνισε υψηλότερη μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης από το μακροσκοπικό ανάλογό του (3% bulk_Ce/ZrO₂) υπό παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης. Η υψηλή δραστηριότητα του μεσοπορώδους 3% Ce/ZrO₂ αποδίδεται στην καλή διασπορά του συμπλόκου CeO₂ μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ζirkονίας και στην υψηλή εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης μέσα στους πόρους.

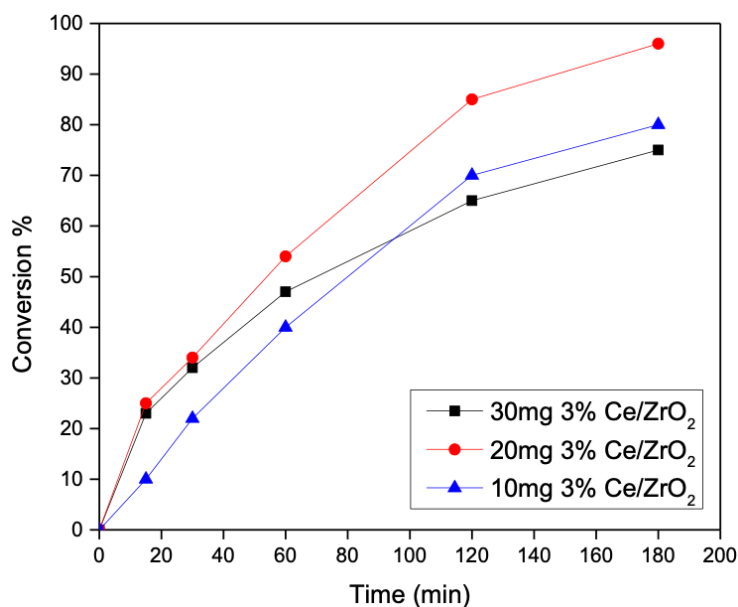


Σχήμα 29. Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη για τα μεσοπορώδη υλικά ZrO₂ και x% Ce/ZrO₂ (x = 2, 3, 5 και 10 wt.% CeO₂) και το μακροσκοπικό στερεό 3% Ce/ZrO₂-B.



Σχήμα 30. Συγκριτικά αποτελέσματα καταλυτικής μετατροπής της 1-φαινυλαιθανόλης (2 ώρες αντίδραση) για τα μεσοπορώδη υλικά ZrO₂ και x% Ce/ZrO₂ (x = 2, 3, 5 και 10 wt % CeO₂) και το μακροσκοπικό στερεό 3% Ce/ZrO₂-B (Ce_b).

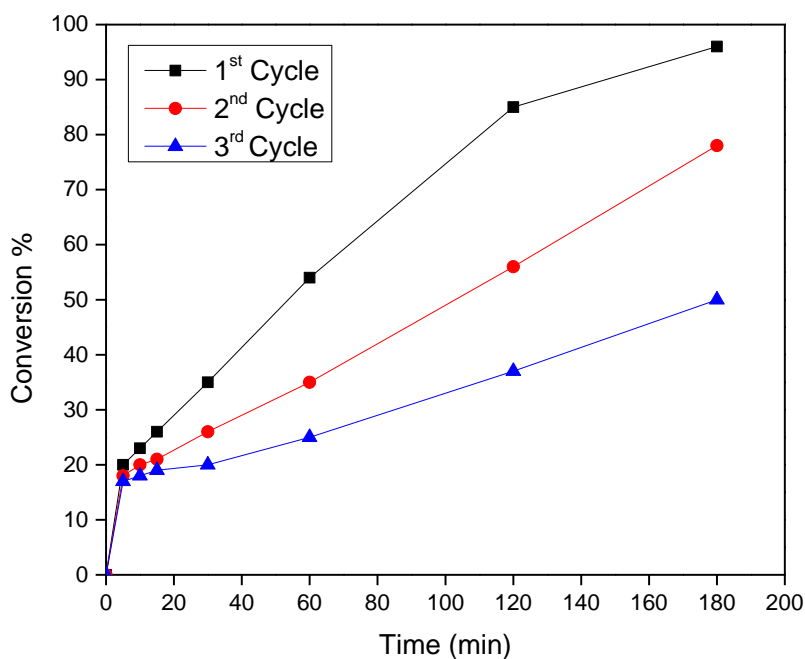
Στη συνέχεια, οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στη διερεύνηση της καταλυτικής δράσης του σύνθετου υλικού 3% Ce/ZrO₂ χρησιμοποιώντας διαφορετική μάζα καταλύτη. Στο Σχήμα 31, παρουσιάζονται τα διαγράμματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για το υλικό 3% Ce/ZrO₂ με διαφορετική συγκέντρωση, 10, 20 και 30 mg. Παρατηρούμαι ότι το υψηλότερο ποσοστό μετατροπής της 1-φαινυλαιθανόλης (~96% σε 3 ώρες) εμφανίζει η καταλυτική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε με μάζα καταλύτη 20 mg. Ενώ η απόδοση της αντίδρασης για συγκέντρωση καταλύτη 10 και 30 mg είναι περίπου 70% σε 3 ώρες.



Σχήμα 31. Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης που καταλύεται από το μεσοπορώδες υλικό 3% Ce/ZrO₂ σε τρεις διαφορετικές μάζες καταλύτη.

Η σταθερότητα του καταλύτη 3% Ce/ZrO₂ εξετάστηκε στην επαναλαμβανόμενη οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης (0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλη, 20 mg καταλύτη, 2 mL ακετονιτρίλιο, ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους φωτός ($\lambda > 360$ nm), 3 ώρες, 20 °C). Μετά το πέρας της αντίδρασης, το στερεό ανακτήθηκε με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε σχολαστικά με ακετονιτρίλιο και αιθανόλη και θερμάνθηκε σε φούρνο στους 200 °C για 2 ώρες. Τα αποτελέσματα στο Σχήμα 32 δείχνουν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα

έπειτα από δύο επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους. Στον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο η απόδοση ήταν ~96%, στον δεύτερο κύκλο φωτοκαταάλυσης ήταν ~79% και στον τρίτο κύκλο η απόδοση της αντίδρασης δεν ξεπέρασε το 50% σε 3 ώρες χρόνο αντίδρασης. Η μείωση στην απόδοση του καταλύτη πιθανόν να οφείλεται στην απώλεια μάζας κατά την διαδικασία ανάκτησης του καταλύτη.

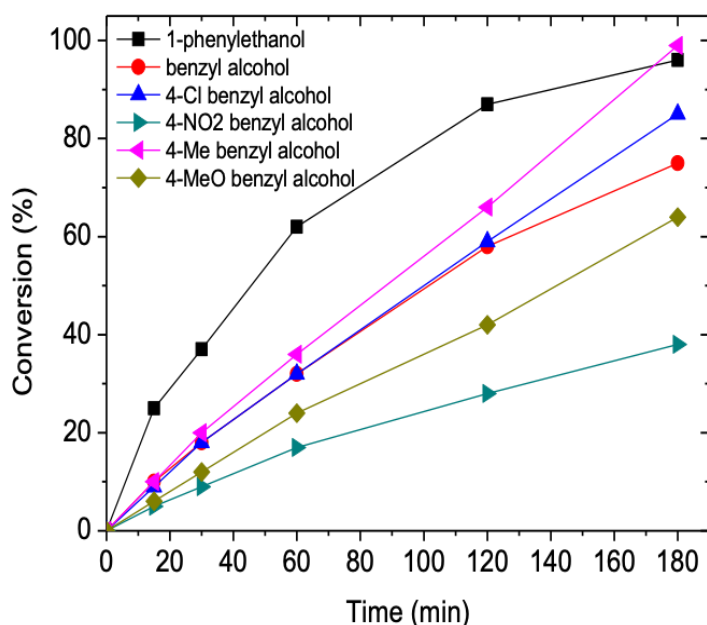


Σχήμα 32. Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης παρουσία καταλύτη σε 3% Ce/ZrO₂ τρεις διαδοχικούς κύκλους κατάλυσης.

4.5.2. Καταλυτική οξείδωση *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του υλικού 3% Ce/ZrO₂ επεκτάθηκε και στην επιλεκτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών. Τα αποτελέσματα από αυτές τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις φαίνονται στο Σχήμα 33 και τον Πίνακα 4. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης 3% Ce/ZrO₂ εμφανίζει ικανοποιητική δραστηριότητα στην οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών, η οποία μάλιστα φαίνεται να επηρεάζεται σε ένα βαθμό από την ικανότητα του *para* υποκαταστάτη να

δίνει ή να έλκει ηλεκτρόνια (υποκαταστάτης δότης και δέκτης ηλεκτρονίων). Συγκεκριμένα, η 4-μέθυλο βενζυλική αλκοόλη που φέρει ως υποκαταστάτη δότη ηλεκτρονίων ($-CH_3$) οξειδώνεται προς αντίστοιχη αλδεΐδη με απόδοση μεγαλύτερη από 99% σε 3 ώρες χρόνο αντίδρασης. Αντίθετα, η 4-χλώρο βενζυλική αλκοόλη και η 4-νιτρο βενζυλική αλκοόλη που φέρουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων ($-Cl$ και $-NO_2$) εμφανίζουν χαμηλότερη μετατροπή (85% και 38%, αντίστοιχα).



Σχήμα 33. Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση διάφορων para-υποκατεστημένων άρυλο ακλοολών που καταλύεται από το μεσοπορώδες υλικό 3% Ce/ZrO₂.

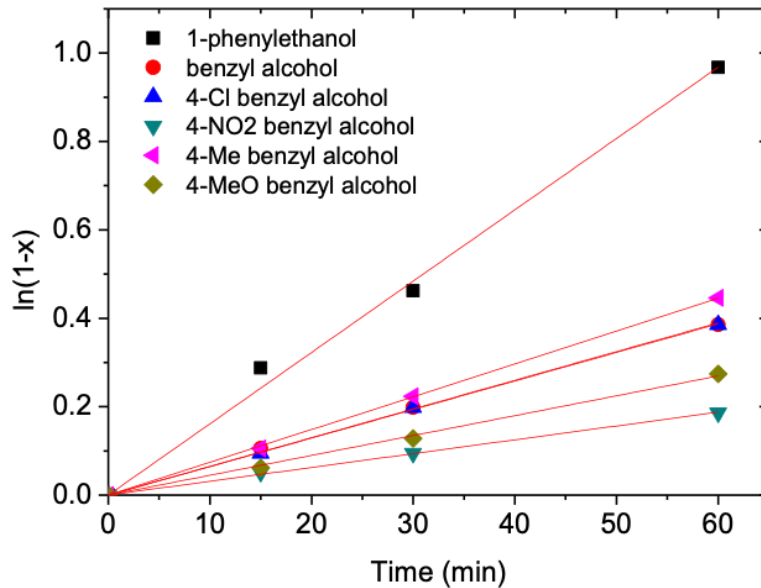
Προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρυθμό με τον οποίο βαίνει η αντίδραση οξείδωσης, υπολογίσαμε την κινητική σταθερά για κάθε καταλυτικό σύστημα λαμβάνοντας υπόψη κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως. Η παραδοχή αυτή μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή λαμβάνοντας υπόψη την περίσσεια του οξειδωτικού (O₂) στο μίγμα της αντίδρασης – έτσι, χωρίς μεγάλο σφάλμα η συγκέντρωση του οξυγόνου μπορεί να θεωρηθεί σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Συνεπώς οι κινητικές σταθερές (k) υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσεως του χρόνου t της αντίδρασης (Σχήμα 34). Τα αποτελέσματα από την κινητική μελέτη έδειξαν ότι η οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης και 4-μέθυλο βενζυλική αλκοόλης προχωρά γρηγορότερα σε

σχέση με την καταλυτική οξείδωση της 4-χλώρο βενζυλικής αλκοόλης και 4-νιτρο βενζυλικής αλκοόλης (Πίνακας 4). Η υψηλότερη κινητική οξείδωσης των αλκοολών με *para* υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, όπως η 4-μέθυλο βενζυλική αλκοόλη, αποδίδεται στην επίδραση του υποκαταστάτη να σταθεροποιεί το ενδιάμεσο προϊόν (αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον φαινολικό δακτύλιο) που πιθανόν σχηματίζεται κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης 1-φαινυλαιθανόλης και διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών παρουσία καταλύτη 3% Ce/ZrO₂.^a

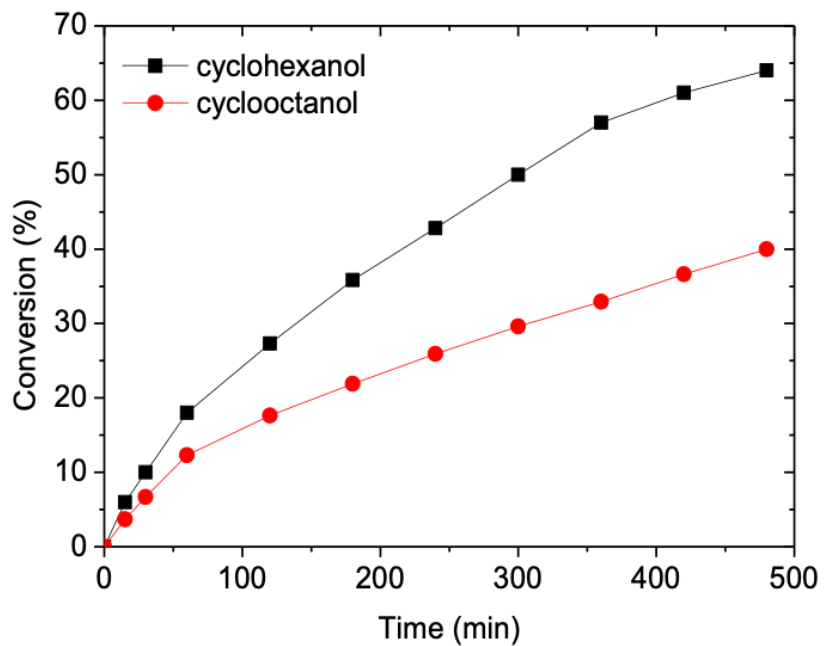
Υπόστρωμα	Βαθμός μετατροπής ^b (%)	Κινητική σταθερά, <i>k</i> (min ⁻¹)
1-φαινυλαιθανόλη	96	16.1 × 10 ⁻³
Βενζυλική αλκοόλη	75	6.5 × 10 ⁻³
4-μέθυλο βενζυλική αλκοόλη	99	7.4 × 10 ⁻³
4-χλώρο βενζυλική αλκοόλη	85	6.5 × 10 ⁻³
4-νιτρο βενζυλική αλκοόλη	38	3.1 × 10 ⁻³
4-μεθοξυ βενζυλική αλκοόλη	64	5.1 × 10 ⁻³

^a Συνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol υποστρώματος, 20 mg καταλύτης, 3 mL ακετονιτρίλιο, ροή O₂ ~ 20 mL/min, 20 °C, ακτινοβολία ορατού-υπερύθρου (λ > 360 nm) ^b Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 3 ώρες, όπως καθορίστηκε με ανάλυση GC-MS, με σφάλμα ±2%.



Σχήμα 34. Διάγραμμα ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση των *para*-υποκατεστημένων άρυλο αλκοολών που καταλύονται από το υλικό 3% Ce/ZrO₂.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 3% Ce/ZrO₂ είναι εξίσου δραστήσιος στην οξείδωση αλεικυκλικών αλκοολών, όπως η κυκλοεξανόλη και κυκλοοκτανόλη, οι οποίες αντιδρούν δύσκολα. Συγκεκριμένα αυτές οι αλκοόλες εμφανίζουν σημαντική οξειδωτική μετατροπή προς την αντίστοιχη κυκλοεξανόνη (64%) και κυκλοοκτανόνη (41%) μετά από χρόνο αντίδρασης 8 ωρών (Σχήμα 35). Τα αποτελέσματα αυτά σηματοδοτούν τη γενική εφαρμοσιμότητα του καταλύτη 3% Ce/ZrO₂ στην φωτοκαταλυτική οξείδωση των άρυλο και αλεικυκλικών αλκοολών χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό.



Σχήμα 35. Διάγραμμα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση της κυκλοεξανόλης και κυκλοοκτανόλης που καταλύονται από το μεσοπορώδες υλικό 3% Ce/ZrO₂.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκε επιτυχώς μια σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα βασιζόμενα στο οξείδιο του ζirkονίου και στο οξείδιο του δημητρίου ($x\%$ Ce/ZrO₂, $x = 2, 3, 5$ και $10 \text{ wt } \% \text{ CeO}_2$). Η σύνθεση αυτών των υλικών επιτεύχθηκε μέσω υδρόλυσης – πολυμερισμού (*sol-gel*) των πρόδρομων ενώσεων ZrOCl₂ και Ce(NO₃)₃ παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Brij58 ως εκμαγείο. Η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών πραγματοποιήθηκε με έψηση των σχηματιζόμενων υβριδικών δομών σε φούρνο O₂ στους 265 °C για 4 ώρες και στην συνέχεια για 6 ώρες στους 350 °C με ένα ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 0.5 °C min⁻¹ ώστε να προκύψουν υλικά με υψηλό πορώδες και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Χαρακτηρισμός με τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου έδειξε ότι τα υλικά $x\%$ Ce/ZrO₂ διαθέτουν μια δομή ανοιχτού πόρου με υψηλή ειδική επιφάνεια (92 – 158 m²g⁻¹) και όγκο πόρων (0.05 – 0.09 cm³g⁻¹). Η χημική σύσταση και η ηλεκτρονιακή δομή των σύνθετων πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis).

Καταλυτικές μελέτες και δοκιμές έδειξαν ότι τα υλικά $x\%$ Ce/ZrO₂ είναι δραστικά στη φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες και αλδεΐδες, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Η δραστικότητα δε των υλικών σχετίζεται έντονα με τη χημική σύσταση του πλέγματος, και ως αποτέλεσμα το υλικό $x\%$ Ce/ZrO₂ που περιέχει 3 wt % CeO₂ εμφάνισε την υψηλότερη δραστικότητα. Επίσης, η δραστικότητα του μεσοπορώδους υλικού 3% Ce/ZrO₂ βρέθηκε να είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του μακροσκοπικού στερεού 3% Ce/ZrO₂-B, το οποίο παρασκευάστηκε με παρόμοια μέθοδο αλλά χωρίς την παρουσία οργανικού εκμαγείου. Η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του υλικού 3% Ce/ZrO₂ αποδίδεται στην καλή διασπορά των ενώσεων CeO₂ μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα και στην υψηλή εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης μέσα στους πόρους. Κινητικές μελέτες έδειξαν ότι ηλεκτρονιακά φαινόμενα έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στη σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος των καταλυτικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, αρωματικές αλκοόλες που φέρουν υποκαταστάτες (σε *para* θέση) ομάδες δότες ηλεκτρονίων οξειδώνονται γρηγορότερα σχηματίζοντας τις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις σε υψηλότερη απόδοση.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Colorado, F. Fresno, M. Hernández-Alonso, R. Portela, Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. Green Energy and Technology. Springer, London 2013, 1.
2. J. McMurry, Organic Chemistry, Crete University Press 2012, 4.
3. K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Namko, Porous Materials, Kluwer Academy 1998.
4. S. L. Suib, Chem. Rec. 2017, 17, 1169.
5. W.H. Fund et al., J. Org. Chem. 1998, 63, 2873.
6. Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, Sensor 2012, 12, 5171.
7. www.poresim.org
8. A. Sharma, K. Vaghasiya, R. K. Verma, Micropor. Mesopor. Mater. 2016, 235, 195.
9. C. Kupgan et al., Lagmuir 2017, 33, 11138.
10. www.jewelpedia.com/lex15-amorfa-ylika-amorphous
11. C. Gionco et al., Appl. Catal. A: Gen. 2015, 504, 338.
12. S. Kumar et al., Mater. Today Proceeding 2017, 4, 350.
13. V. Chaudhary, S. Sharma, J Porous Mater. 2017, 24, 741.
14. Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, Sensors 2012, 12, 5170.
15. N. Vogel, C.K. Weiss, K. Landfester, Soft Matter 2012, 8, 4044-4061.
16. C. T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, Studies in Surface Science and Catalysis 2004, 148, 53.
17. Z. Wang, K. H. Liu, L. Harriger et all, J. Chem. Phys. 2014, 141, 014501.
18. L. Almar, B. Colldeforns, et all, J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 4531.
19. Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, J. Nanomater. 2016, ID2302595
20. G. S. Armatas, G. Bilis, M. Louloudi, J. Mater. Chem. 2011, 21, 2997.
21. Nasir Ali et al., Mater. Today Proceeding 2015, 2, 5771.
22. C. Gautam et al., Dalton Trans. 2016, 45, 19194.
23. A. Sinhamahapatra et al, Sci. Rep. 2016, 6, 27218.
24. J. Li, S. Meng et al., J. Adv. Ceram. 2017,6, 43.
25. X. Yan, N. Lu, B. Fan et all, CrystEngComm. 2015, 17, 6426.
26. B.C Yang et al, Appl. Surf. Sci. 2019, 473, 102.
27. E. Skliri, I. N. Lykakis, G. S. Armatas, RSC Adv. 2014, 4, 8402.

28. K. Ravindranath et al., Mater. Today Proceedings 2018, 5, 27142
29. S. Gangapadhyay et al, J. Alloys and Compounds 2014, 584, 199.
30. T. Yamaguchi et al, J. Catal. 1981, 67, 324.
31. T. Yamaguchi, Catal. Today 1994, 20, 199.
32. A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani et al, The Open Biomaterials Journal 2014, 5, 1.
33. www.gceurope.com/products/initial/
34. <http://en.aidite.com/>
35. M. Kot, In operando hard X-ray photoelectronic spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂- based RRAM, ResearchGate, 2014
36. H.-H. Perkampus, UV-vis spectroscopy and its applications, Springer-Verlag 1992.
37. Q. Luo, S. Yang, Coatings 2017, 7, 128.
38. J. Griffiths, Colour and Constitution of organic Molecules, Academic Press 1976.
39. H. Zollinger, Colour Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft
40. A. Corma et al., Nat. Mater. 2004, 3, 394.
41. T. Yamaguchi, Journal of Catalysis 1981, 67, 324-330.