

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΠΟ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ NiFe_2O_4 ΓΙΑ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ
ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΒΑΞΕΒΑΝΗ

Ηράκλειο 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1.1 Πορώδη υλικά.....	4
1.2 Μεσοπορώδη υλικά.....	6
1.2.1 Μέθοδος μαλακού εκμαγείου.....	7
1.3 Μαγνητικά νανοσωματίδια- Φερρίτες.....	8
1.3.1 Δομή φερριτών.....	9
1.4 Φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου.....	10
2. Σκοπός.....	14
3. Πειραματικό μέρος.....	15
3.1 Σύνθεση μεσοπορώδους δομής νανοσωματιδίων NiFe ₂ O ₄	15
3.1.1 Σύνθεση των νανοσωματιδίων.....	15
3.1.2 Σύνθεση μεσοπορώδους δομής.....	15
3.2 Σύνθεση του Bulk NiFe ₂ O ₄	16
3.3 Σύνθεση του Random NiFe ₂ O ₄	16
3.4 Καταλυτική μελέτη.....	16
4. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	17
4.1 Χημική Σύσταση.....	17
4.2 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD).....	18
4.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες.....	20
4.4 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis).....	21
4.5 Καταλυτική μελέτη.....	23
5. Συμπεράσματα.....	27
6. Βιβλιογραφία.....	28

ABSTRACT

This study presents the synthesis and textural characterization of porous NiFe₂O₄ nanoparticles and demonstrates their photocatalytic activity for the reduction of toxic hexavalent chromium (Cr(VI)). Nickel ferrite nanoparticles are prepared using the chemical co-precipitation method. X-ray diffraction (XRD) and N₂ physisorption measurements indicated that mesoporous structures of NiFe₂O₄ nanoparticles have a well-define cubic spinel structure and exhibit a high specific surface area (122-159 m²/g) and uniform pore size. The chemical composition of the materials was confirmed by elemental microanalysis (EDS). The as-prepared materials were studied as photocatalysts in the reduction of toxic Cr(VI) to Cr(III). Catalytic studies verified the high activity and stability of the NiFe₂O₄ mesoporous catalyst compared to the bulk-like NiFe₂O₄ solid and random aggregates of NiFe₂O₄ nanoparticles.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των πορώδων μεσοδομών από νανοσωματίδια NiFe_2O_4 για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του τοξικού εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)). Τα νανοσωματίδια φερρίτη νικελίου παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χημικής συν-καταβύθισης (co-precipitation). Πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) και φυσιορόφησης N_2 έδειξαν ότι τα μεσοπορώδη υλικά που παρασκευάστηκαν διαθέτουν μια καλά οργανωμένη δομή με υψηλή ειδική επιφάνεια (122-159 m^2/g) και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων. Η χημική σύσταση των υλικών επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-Χ (EDS). Τα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως καταλύτες στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) . Καταλυτικές μελέτες και δοκιμές έδειξαν ότι το μεσοπορώδες υλικό NiFe_2O_4 , συγκριτικά με το μακροσκοπικό ανάλογο και τα τυχαία συσσωματώματα νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 , είναι ιδιαίτερα δραστικό στη φωτοαναγωγή του Cr(VI) παρουσιάζοντας υψηλή δραστικότητα και σταθερότητα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πορώδη υλικά

Τα πορώδη υλικά είναι μία ειδική κατηγορία υλικών που εμφανίζονται σε πληθώρα διεργασιών με μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Είναι ετερογενή, πολυφασικά υλικά τα οποία διαθέτουν πόρους και συνεπώς εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Έτσι, για παράδειγμα, επιτρέπουν τη ροή, τη μεταφορά μάζας και την προσρόφηση ρευστών ανάμεσα στο πλέγμα τους. Ακριβέστερα, ως πορώδες μέσο ορίζεται η περιοχή του χώρου η οποία καταλαμβάνεται από ετερογενή (πολλών φάσεων) ύλη. Μία τουλάχιστον από τις φάσεις αντιστοιχεί σε στερεό (ή στερεά πορώδης μήτρα) και μία τουλάχιστον σε ρευστό (πόροι). Σύμφωνα δε με τον ορισμό κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ένα στερεό θεωρείται πορώδες όταν διαθέτει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Το δίκτυο των πόρων σε ένα πορώδες στερεό παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία ως προς το μέγεθος και το σχήμα των πόρων που το συνιστούν, των οποίων η μορφή και το πλήθος εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής του υλικού.

Τα πορώδη στερεά μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το μέγεθος των πόρων, τη χημική σύσταση του πλέγματος και τη δομή τους. Τα πορώδη υλικά ανάλογα με τις διαστάσεις των πόρων τους ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, ως εξής [1] :

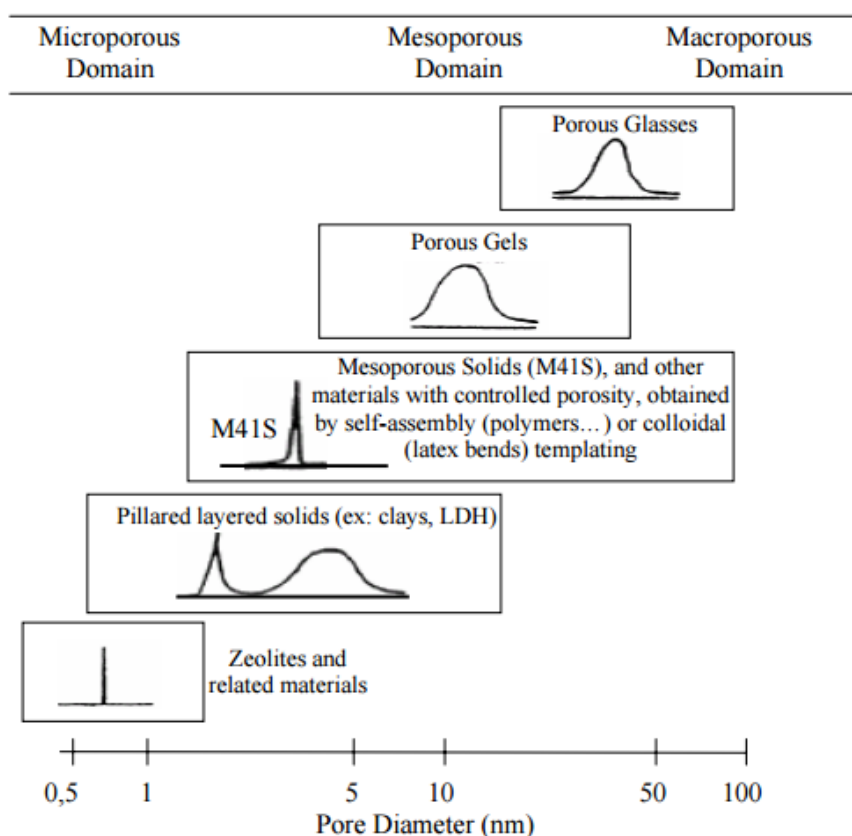
- i. *Μικροπόροι*, με διάμετρο μικρότερη από 2.0 nm,
- ii. *Μεσοπόροι*, με διάμετρο μεταξύ 2.0 nm και 50.0 nm και
- iii. *Μακροπόροι*, με διάμετρο μεγαλύτερη από 50.0 nm.

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις του επικρατέστερου πλήθους πόρων, τα υλικά ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες και χαρακτηρίζονται αντίστοιχα ως:

- i. *Μικροπορώδη*
- ii. *Μεσοπορώδη*
- iii. *Μακροπορώδη*

Βάση για την ταξινόμηση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι είναι δυνατή η σύνθεση υλικών που διαθέτουν αποκλειστικά πόρους της κάθε παραπάνω κατηγορίας. Το

είδος των πόρων χαρακτηρίζεται από διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες αναλύονται παρακάτω και προσδίδει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά τον χαρακτηρισμό του πορώδους με προσρόφηση και υγροποίηση αερίων, με συνέπεια διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, στους μικροπόρους το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του αερίου και του στερεού είναι σημαντικά υψηλότερο λόγω μικρής απόστασης των τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα τη γρήγορη (σε χαμηλές μερικές πιέσεις) πλήρωση τους. Στους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης, που συνοδεύεται από χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης μεταξύ της ισόθερμου προσρόφησης και εκρόφησης. Τέλος, οι μακροπόροι, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, πληρούνται σε τιμές μερικών πιέσεων πολύ κοντά στη μονάδα.



Σχήμα 1. Παραδείγματα μικρο-, μεσο- και μακροσκοπικών υλικών που δείχνουν περιοχές μεγέθους πόρων και τυπικές κατανομές μεγέθους πόρων.

Γενικότερα, τα πορώδη υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε οργανικά ή ανόργανα [2], ενώ μια τρίτη σημαντική κατηγορία είναι τα υβριδικά πορώδη υλικά, όπου περιλαμβάνονται τα οργανομεταλλικά πλέγματα (metal-organic frameworks, MOFs) που αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα ή πλειάδες (clusters) που συνδέονται με οργανικές γέφυρες για να σχηματίσουν τρισδιάστατες πορώδη δομές [3,4]. Τέλος, με βάση την δομή τους, τα υλικά κατηγοριοποιούνται σε άμορφα, κρυσταλλικά και δομημένα πορώδη υλικά.

Άμορφα πορώδη στερεά. Η εσωτερική διευστάθεια των πόρων και των ατόμων είναι τυχαία και παρασκευάζονται συνήθως μέσω της τεχνικής υδρόλυσης-συμπύκνωσης (sol-gel) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων [5].

Κρυσταλλικά πορώδη υλικά. Εμφανίζουν πολύ στενή κατανομή μεγέθους πόρων γιατί η γεωμετρία και το μέγεθος των πόρων καθορίζονται από την κρυσταλλική δομή. Οι πιο γνωστές κατηγορίες είναι τα φυλλόμορφα στερεά, οι ζεόλιθοι, τα πολυμερή συναρμογής ή τα οργανομεταλλικά πλέγματα [5].

Δομημένα πορώδη υλικά. Αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες, οι πόροι και τα κανάλια έχουν συγκεκριμένο μέγεθος και γεωμετρία και είναι διατεταγμένα σε τρισδιάστατη δομή. Τα πιο ευρέως γνωστά υλικά αυτής της κατηγορίας είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά (π.χ. τύπου MCM) [6].

1.2 Μεσοπορώδη υλικά

Μεσοπορώδη υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και διερευνηθεί εκτενώς, κατάλυση, αισθητήρες) τις τελευταίες δεκαετίες. Η έρευνα με υπερμοριακά-εκμαγεία στα μεσοπορώδη υλικά ξεκίνησε στην αρχές του 1990 με την ανακοίνωση του MCM-41 και την οικογένεια M41S των μοριακών κοσκίνων. Αυτά τα υλικά είναι εξαιρετικά ασυνήθιστα στα χαρακτηριστικά της υφής τους και διαθέτουν ομοιόμορφο μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 2.0 nm, ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από 1000 m²g⁻¹, και πορώδη δομή με υψηλή περιοδικότητα στη νανομετρική κλίμακα. Οι μεσοπορώδεις δομές παράγονται με υπερμοριακές συναρμολογήσεις επιφανειοδραστικών μορίων, τα οποία λειτουργούν ως εκμαγεία για τα ανόργανα συστατικά κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να γίνει με την μέθοδο μαλακού

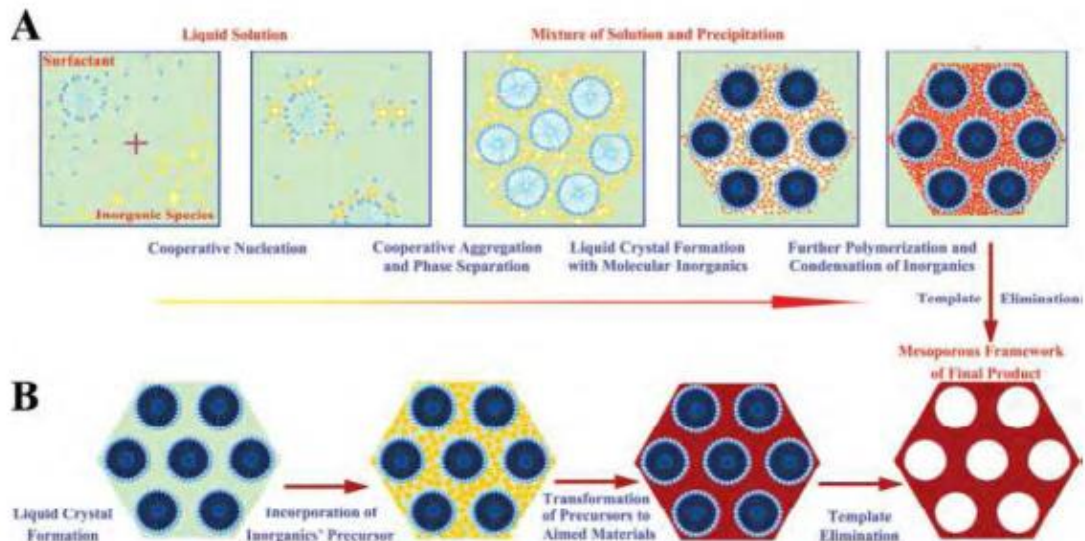
εκμαγείου όπου ανόργανες πρόδρομες ενώσεις οργανώνονται και πολυμερίζονται γύρω από υπερμοριακά συσσωματώματα, όπως διατάξεις επιφανειοδραστικών μικκυλίων.

1.2.1 Μέθοδος μαλακού εκμαγείου

Τα μαλακά εκμαγεία τυπικά περιλαμβάνουν τρισδιάστατες νανοδομές που αποτελούνται από αμφιφιλικά μόρια όπως επιφανειοδραστικά ή πολυσυσταδικά συμπολυμερή. Η ανάπτυξη αυτών των οργανωμένων νανοδομών περιλαμβάνει το σχηματισμό του μικρογαλακτώματος, των μικκυλίων και των μικκυλιακών συσσωματωμάτων. Οι οργανικές δομές που σχηματίζονται έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία και μέγεθος και στην επιφάνειά τους πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις συναρμογής, πολυμερισμού ή διασύνδεσης των ανόργανων συστατικών [7]. Εστιάζοντας στον τρόπο με τον οποίο τα οργανικά και ανόργανα συστατικά αυτο-οργανώνονται, προκύπτουν δύο πιθανοί μηχανισμοί: i) *Συνεργατική αυτο-οργάνωση* και ii) *Μηχανισμός πρότυπου υγρού κρυστάλλου*.

Στη *συνεργατική αυτο-οργάνωση*, τα ανόργανα συστατικά αλληλεπιδρούν με τα επιφανειοδραστικά μόρια, οδηγούμενα από ιοντικές δυνάμεις Coulomb ή δεσμούς υδρογόνου. Τα ανόργανα συστατικά στην επιφάνεια των μικκυλίων, πολυμερίζονται και διασυνδέονται σχηματίζοντας ένα συνεχές τρισδιάστατο πλέγμα. Κατά την αντίδραση πολυμερισμού, η γεωμετρία των επιφανειοδραστικών συσσωματωμάτων και η πυκνότητα φορτίου τόσο των ανόργανων ολιγομερών όσο και των οργανικών συστατικών επηρεάζουν τον βαθμό αλληλεπίδρασης των πρόδρομων ενώσεων μεταξύ τους και, συνεπώς, καθορίζουν την μορφολογία του τελικού υλικού.

Στο μηχανισμό *πρότυπου υγρού-κρυστάλλου* αρχικά σχηματίζεται η υγρή κρυσταλλική μεσοδομή από επιφανειοδραστικά μόρια, η οποία στην συνέχεια αλληλεπιδρά με τα ανόργανα συστατικά. Στη συνέχεια ακολουθεί ο πολυμερισμός των ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια των μικκυλίων για να σχηματισθεί το υβριδικό ανόργανο-οργανικό υλικό. Τέλος, μετά την απομάκρυνση των οργανικών μορίων, συνήθως με έψηση σε υψηλή θερμοκρασία, προκύπτει το τελικό μεσοπορώδες υλικό [7].



Σχήμα 2. Σχηματισμός μεσοπορώδων υλικών: A) μέσω συνεργατικής αυτο-οργάνωσης και B) μέσω μηχανισμού πρότυπου υγρού κρυστάλλου.

1.2 Μαγνητικά νανοσωματίδια - Φερρίτες.

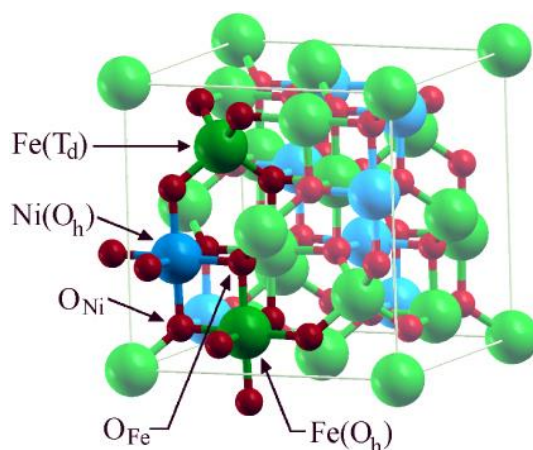
Τα μαγνητικά υλικά που έχουν συνδυασμένες ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες είναι γνωστά ως φερρίτες. Το οξείδιο του σιδήρου είναι το κύριο συστατικό των φερριτών. Η σημασία του υλικού φερρίτη είναι γνωστή στην ανθρωπότητα εδώ και πολλούς αιώνες. Στις αρχές του 12ου αιώνα οι Κινέζοι είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούσαν υποστρώματα Fe_3O_4 σε πυξίδες για ναυσιπλοΐα. Η πρακτική χρήση του φερρίτη και η μελέτη των δομικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του έχουν ξεκινήσει από το έτος 1930. Οι φερρίτες είναι μονωτικά μαγνητικά οξείδια που χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αντίσταση, χαμηλή δινορρευματική ροή και διηλεκτρικές απώλειες, υψηλό μαγνητισμό κορεσμού και μέτρια διαπερατότητα. Ως εκ τούτου οι φερρίτες είναι μοναδικά μαγνητικά υλικά που βρίσκουν εφαρμογές σε σχεδόν όλους τους τομείς. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των φερριτών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο παρασκευής, την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και την συγκέντρωση των διαφόρων πρόσθετων ενώσεων στο πλέγμα, συμπεριλαμβανομένου τις προσμείξεις και τις ακαθαρσίες. Οι φερρίτες είναι υλικά με ημιαγωγική φύση, τα οποία έχουν μεγάλη τεχνολογική σημασία χάρη στις ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται σε

πυρήνες μετασηματιστών, ράβδους κεραίας, chip μνήμης, μαγνητικά μέσα εγγραφής υψηλής πυκνότητας, μόνιμους μαγνήτες, ενεργοποιητές κ.α. Οι φερρίτες σε νανοκρυσταλλική μορφή βρίσκουν εφαρμογές σε τεχνολογικούς τομείς όπως μαγνητική καθοδήγηση φαρμάκων, απεικόνιση με μαγνητικό συντονισμό (MRI), αισθητήρες υγρασίας και αερίου, νανοκαταλύτες και μαγνητικά υγρά. Οι πολυκρυσταλλικοί φερρίτες παραμένουν το καλύτερο μαγνητικό υλικό που δεν μπορεί να αντικατασταθεί εύκολα από άλλο μαγνητικό υλικό λόγω του χαμηλού κόστους παρασκευής και των μοναδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Συνεπώς, η επεξεργασία αυτών των υλικών παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για την τροποποίηση-βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων σύμφωνα με τις επιθυμητές εφαρμογές.

1.3.1 Δομή φερριτών.

Η κρυσταλλική δομή των μικτών οξειδίων MFe_2O_4 (όπου M είναι ένα δισθενές κατιών μετάλλου μετάπτωσης, π.χ. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , κ.α.) είναι αυτή του κυβικού σπινελίου ($MgAl_2O_4$). Αποτελείται από δύο διακριτές θέσεις που ονομάζονται A και B, που καταλαμβάνονται από ιόντα μετάλλων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Τα ιόντα στις θέσεις A έχουν 4 γειτονικά άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα τετράεδρο, ενώ στις θέσεις B έχουν 6 γειτονικά άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα οκτάεδρο. Έτσι οι φερρίτες μπορούν να παρουσιαστούν στην χημική μορφή AB_2O_4 , όπου A και B αντιπροσωπεύουν τα μεταλλικά κατιόντα που έχουν τετραεδρική (A) και οκταεδρική (B) διευθέτηση, αντίστοιχα. Η δομή σπινελίου μπορεί να είναι 'κανονική' ή 'ανάστροφη' ανάλογα με την κατάταξη των κατιόντων στις θέσεις A και B. Στην κανονική σπινελική δομή όλες οι θέσεις A που σχηματίζουν τετράεδρα είναι κατειλημμένες από δισθενή ιόντα και οι θέσεις B από τρισθενή. Οι φερρίτες του καδμίου ($CdFe_2O_4$) και του ψευδαργύρου ($ZnFe_2O_4$), για παράδειγμα, είναι σπινέλια με κανονική δομή, όπου όλα τα ιόντα Cd^{2+} και Zn^{2+} είναι διευθετημένα στις θέσεις A και τα ιόντα Fe^{3+} στις θέσεις B. Στην δομή ανάστροφου σπινελίου τα τρισθενή ιόντα βρίσκονται και στις θέσεις A και στις θέσεις B ενώ τα δισθενή ιόντα μόνο στις θέσεις B. Οι φερρίτες του χαλκού ($CuFe_2O_4$) και νικελίου ($NiFe_2O_4$) είναι παραδείγματα ανάστροφης δομής σπινελίου. Δεδομένου ότι οι μαγνητικές ροπές των ιόντων στις

θέσεις A είναι παράλληλες προς εκείνες στις θέσεις B, η μαγνήτιση ενός ανάστροφου σπινελίου οφείλεται στα δισθενή ιόντα M^{2+} . Ο βαθμός αναστροφής επίσης φαίνεται να έχει αξιοσημείωτη επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες. Η δομή του σπινελίου εξαρτάται από τη μεθοδολογία σύνθεσης του δείγματος και τη θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης. Γενικότερα τα κατιόντα εμφανίζουν προτίμηση για θέσεις A ή B στο κρυσταλλικό πλέγμα ανάλογα με το μέγεθος και την ηλεκτρονική τους διαμόρφωση. Για παράδειγμα, ιόντα με μικρότερο μέγεθος (π.χ. Zn^{2+} και Cd^{2+}) προτιμούν να καταλαμβάνουν τις μικρότερες τετραεδρικές (A) θέσεις, ενώ ιόντα με μεγαλύτερο μέγεθος (π.χ. Ni^{2+} και Cu^{2+}) έχουν μεγαλύτερη προτίμηση για πιο ευρύχωρες οκταεδρικές (B) θέσεις [8].



Σχήμα 3. Δομή του $NiFe_2O_4$

1.4 Φωτοκαταλυτική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ανόργανων υλικών μελετάται από τις αρχές του 1970 και ιδιαίτερα έχει ερευνηθεί για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων, παρουσία συγκεκριμένων ημιαγωγών κάτω από έκθεση στο φως. Πολλές έρευνες στη βιβλιογραφία έχουν επικεντρωθεί στην κατανόηση του μηχανισμού ή στην ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ειδικά για την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι:

- (i) Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδο επεξεργασίας/απορρύπανσης ρυπογόνων ουσιών με χρήση της ηλιακής ενέργειας.
- (ii) Οι συνθήκες φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ήπιες (θερμοκρασία δωματίου, πίεση 1 atm) και συνήθως δεν απαιτείται προσθήκη χημικών ενώσεων.
- (iii) Η δευτερογενής παραγωγή αποβλήτων είναι ελάχιστη.

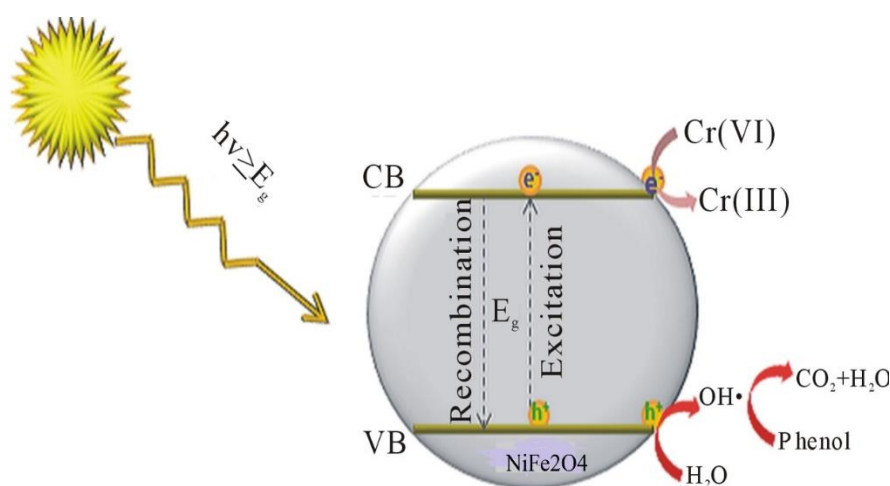
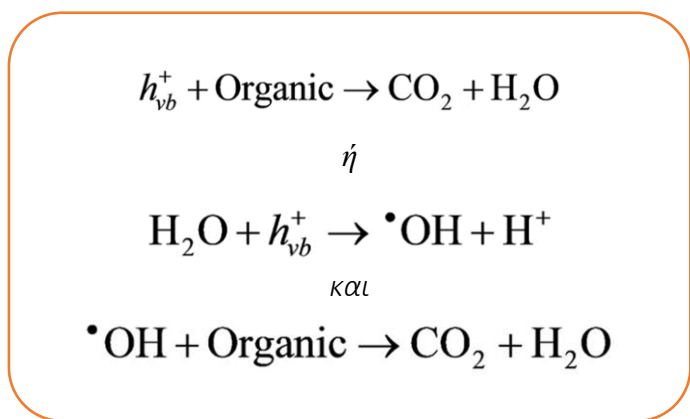
Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τρισθενές (Cr(III)) από ημιαγωγικά υλικά κάτω από ακτινοβολία UV-ορατού φωτός έχει αναφερθεί για πρώτη φορά το 1979 από τους Y. Yamashita και συνεργάτες. Μεταξύ των ημιαγωγικών υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό το σκοπό, το διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) έχει προσελκύει περισσότερο το ενδιαφέρον των ερευνητών καθώς αποτελεί έναν οικονομικό και αποτελεσματικό φωτοκαταλύτη. Το χρώμιο εμφανίζεται σε δύο κοινές καταστάσεις οξείδωσης στη φύση, Cr(III) και Cr(VI). Το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό (καρκινογόνο) για τους περισσότερους οργανισμούς (για συγκεντρώσεις υψηλότερες από 0.05 ppm) και προκαλεί ερεθισμό και διάβρωση του δέρματος. Είναι διαλυτό στο νερό και σχηματίζει δισθενή οξυανιόντα, i.e. χρωμικά (CrO₄²⁻) και διχρωμικά (Cr₂O₇²⁻) ανιόντα. Το Cr(VI) έχει τοξικότητα εκατό φορές υψηλότερη από αυτή του Cr(III) και προέρχεται κυρίως από τις βιομηχανίες επιχρωμίσωσης και κατεργασίες δέρματος. Οι συμβατικές μέθοδοι για την επεξεργασία υδάτων μολυσμένων με Cr(VI) περιλαμβάνουν χημική αναγωγή, ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση σε άνθρακα ή ενεργό άνθρακα και βακτηριακή αναγωγή. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους απαιτούν είτε δραστικές συνθήκες αντίδρασης είτε μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών. Συνεπώς η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) πάνω σε έναν ημιαγωγό παρουσία ηλιακού φωτός αποτελεί μια ελκυστική λύση. Επισημαίνεται ότι τα ιόντα Cr(III) που σχηματίζονται μπορούν να καταβυθιστούν εύκολα ή να απορροφηθούν σε μια ποικιλία ανόργανων και οργανικών υποστρωμάτων σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) σε αλκαλικό μέσο (pH=10), για παράδειγμα, διευκολύνει την ταυτόχρονη ακινητοποίηση του Cr(III) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μέσω του σχηματισμού Cr(OH)₃. Μία μεταγενέστερη ρύθμιση στο pH του διαλύματος απομακρύνει το στερεό Cr(OH)₃ και αναπαράγει τον καταλύτη,

δηλαδή αυτή η διαδικασία επιτυγχάνει τη μείωση και την ακινητοποίηση των ιόντων χρωμίου σε ένα βήμα [9].

Οι ημιαγωγοί (π.χ. TiO_2 , ZnO , CdS και ZnS) μπορούν να δράσουν ως ευαίσθητοποιητές για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής παρουσία φωτός λόγω της ηλεκτρονικής δομής τους, η οποία χαρακτηρίζεται από μια γεμάτη (με ηλεκτρόνια) ζώνη σθένους (VB) και μια κενή ζώνη αγωγιμότητας (CB). Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια της ζώνης χάσματος (bandgap, E_g) του ημιαγωγού απορροφηθεί, ένα ηλεκτρόνιο, e^- , διεγείρεται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μια οπή h^+ (Σχήμα 4). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές στη ζώνη σθένους μπορούν να ανασυνδυαστούν εκπέμποντας φωτόνια ή θερμότητα, να παγιδευτούν σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις ή να αντιδρούν με δότες και δέκτες ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Απουσία κατάλληλων φορέων για την εκμετάλλευση των ηλεκτρονίων και οπών, η ενέργεια των εξιτονίων χάνεται μέσα σε λίγα νανοδευτερόλεπτα με ανασυνδυασμό. Εάν στο διάλυμα προστεθούν οι κατάλληλοι φορείς (scavengers) δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων, ο ανασυνδυασμός των εξιτονίων εμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό και, κατά συνέπεια, ευνοούνται οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (+1.0 έως +3.5 V έναντι NHE ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH του διαλύματος), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι αναγωγικά μέσα (+0.5 έως -1.5 V έναντι NHE). Οι περισσότερες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αποικοδόμησης οργανικών μορίων χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα (π.χ. μέσω το σχηματισμό ριζών $\cdot\text{OH}$). Ωστόσο, για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορέων φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη, πρέπει επίσης να παρέχεται επίσης ένα κατάλληλο οξειδωτικό μέσο (δέκτης ηλεκτρονίων) για να αντιδράσει με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια.

Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας σε έναν ημιαγωγό μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) και οι οπές της ζώνης σθένους μπορούν να οξειδώσουν το νερό παράγοντας O_2 . Ως εκ τούτου, η συνολική φωτοκαταλυτική αντίδραση περιλαμβάνει την μετατροπή των ιόντων Cr(VI) σε Cr(III) με την οξείδωση του νερού σε μοριακό

οξυγόνο. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση, η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) είναι μια αρκετά αργή διαδικασία εξαιτίας της ιδιαίτερα αργής κινητικής οξείδωσης του νερού. Συνεπώς, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν να ανασυνδυαστούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού προτού αυτά αντιδράσουν, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας. Επομένως, η προσθήκη κατάλληλων δοτών ηλεκτρονίων (sacrificial reagents ή hole scavengers) για να αντιδράσουν μη αναστρέψιμα με τις οπές, μπορεί να αποτρέψει σε μεγάλο βαθμό τον ανασυνδυασμό των φορέων φορτίου. Εάν η αυτοθυσιαζόμενη ουσία είναι ένας οργανικός ρύπος που υπάρχει στο νερό ή στα λύματα, όπως για παράδειγμα η φαινόλη, η φωτοπαραγόμενη οπή θα οξειδώνει απευθείας είτε την μολυντική ουσία είτε το νερό για να παράγει ρίζες υδροξυλίου που είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα (Σχήμα 4). Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται στο πλαίσιο [11] :



Σχήμα 4. Βασική αρχή λειτουργίας του ημιαγωγού για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) και την οξείδωση νερού και της φαινόλης.

2. Σκοπός

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη πορώδων μεσοδομών από νανοσωματίδια NiFe_2O_4 για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του τοξικού εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)). Προκείμενου να συνθέσουμε τη μεσοπορώδη δομή χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά επιφανειοδραστικά μόρια και διαλύτες, επιλέγοντας τελικά τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε πώς τα οργανικά πολυμερή επηρεάζουν τις μορφολογικές ιδιότητες των υλικών λαμβάνοντας υπόψη ότι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος του επιφανειοδραστικού καθορίζουν τη γεωμετρία και το μέγεθος των πόρων. Η χημική σύσταση και το πορώδες της δομής των υλικών που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με πειράματα θερμικής ανάλυσης (TGA), στοιχειακής ανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπέρυθρου (UV-vis/near IR), περίθλασης ακτίνων X (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου.

Το πορώδες υλικό NiFe_2O_4 που παρασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης στην αναγωγή του Cr(VI) κάτω από ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Για να μειώσουμε το φαινόμενο επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και συνεπώς να αυξήσουμε την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε επίσης η φαινόλη ως αυτοθυσιαζόμενος παράγοντας. Συγκριτικά με το μεσοπορώδες υλικό, παρασκευάστηκε επίσης το μακροσκοπικό (bulk) στερεό NiFe_2O_4 καθώς και τυχαία συσσωματώματα νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 και μελετήθηκαν ως φωτοκαταλύτες στην αναγωγή του Cr(VI) κάτω από ίδιες συνθήκες.

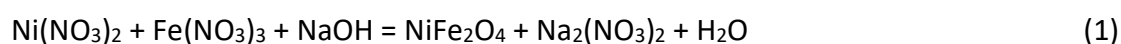
3. Πειραματικό μέρος

3.1 Σύνθεση μεσοπορώδους υλικού νανοσωματιδίων NiFe_2O_4

3.1.1 Σύνθεση των νανοσωματιδίων NiFe_2O_4

Τα νανοσωματίδια φερρίτη νικελίου (NiFe_2O_4) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της χημικής συν-καταβύθισης (co-precipitation). Συγκεκριμένα, στοιχειομετρικές ποσότητες $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (310 mg) και $\text{Fe(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (726 mg) προστέθηκαν σε 7.5

ml απιονισμένου νερού, σχηματίζοντας ένα διαυγές διάλυμα. Σε ξεχωριστό δοχείο, 1.046 g επιφανειοδραστικής ένωσης δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο (NaDBS) διαλύθηκαν σε 7.5 ml απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση στους 60 °C. Τα παραπάνω διαλύματα αναμίχθηκαν μαζί με 300 ml τουλουόλιο σε κωνική φιάλη των 500 ml, και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε να αντιδράσει για περίπου 18 ώρες. Για την απομόνωση των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1M NaOH (12 ml). Η συνολική αντίδραση σύνθεσης των νανοσωματιδίων NiFe₂O₄ είναι:



Τελικά τα νανοσωματίδια διαχωρίστηκαν από το διάλυμα με φυγοκέντρηση, επλήθηκαν διαδοχικά με νερό και αιθανόλη, και ξηράθηκαν στους 60 °C για περίπου 24 ώρες. Η κρυσταλλική δομή NiFe₂O₄ προέκυψε έπειτα από έψηση υπό άζωτο στους 350 °C για 12 ώρες.

3.1.2 Σύνθεση μεσοπορώδους δομής

Σε μια τυπική αντίδραση, 50 mg β-αλανίνης και 200 mg νανοσωματιδίων προστέθηκαν σε 2 ml απιονισμένου νερού υπό έντονη ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 4 με αραιό διάλυμα (1 M) HCl, και το μίγμα ομογενοποιήθηκε με την βοήθεια υπερήχων για 30 min περίπου και έπειτα ανάδευση για 18 ώρες. Στη συνέχεια, το στερεό προϊόν απομονώθηκε με φυγοκέντρηση με προπανόλη και ξηράθηκε σε φούρνο στους 60 °C. Έπειτα, 120 mg του προϊόντος διαλύθηκαν σε κατάλληλο διαλύτη, σχηματίζοντας ένα σταθερό κολλοειδές διάλυμα. Σε ένα ξεχωριστό δοχείο, 200 mg επιφανειοδραστικού και συγκεκριμένη ποσότητα κολλοειδούς διαλύματος αναμιγνύονται μεταξύ τους υπό έντονη ανάδευση για 2 ώρες και έπειτα τοποθετούνται στον φούρνο στους 40 °C μέχρις ότου απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης. Τέλος, το πορώδες υλικό προέκυψε με έψηση του στερεού υπολείμματος στους 350 °C υπό ροή οξυγόνου για 4 ώρες. Οι διαφορετικές επιφανειοδραστικές ενώσεις και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μεσοπορώδους υλικού NiFe₂O₄ φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Επιφανειοδραστικά και πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μεσοπορώδους $NiFe_2O_4$.

Επιφανειο-δραστικό	Χημικός τύπος	Διαλύτης (για το επιφανειοδραστικό)	Διαλύτης (για τα νανοσωματίδια)
Brij 58	$C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}H$	Αιθανόλη	Αιθανόλη
Brij-S100	$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \sim 100$	Αιθανόλη	DMF
P-123	$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	Αιθανόλη	Αιθανόλη
P-123	$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	Αιθανόλη	DMF

3.2 Σύνθεση του μακροσκοπικού υλικού $NiFe_2O_4$

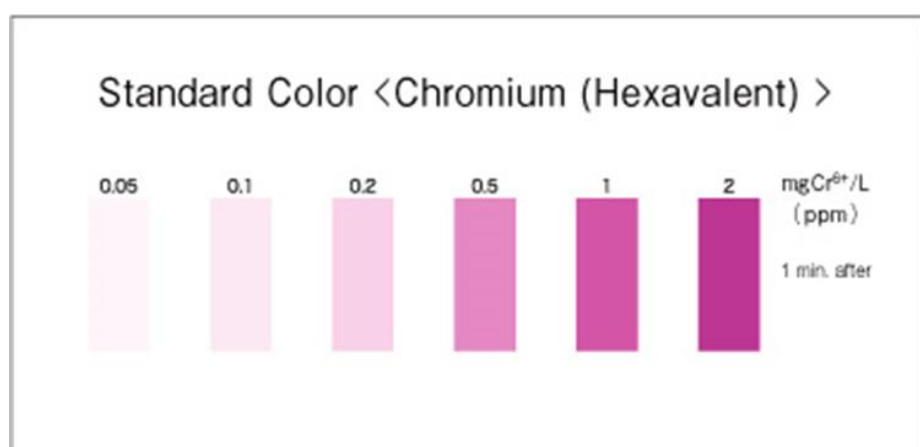
Για την σύνθεση του μακροσκοπικού (bulk) υλικού $NiFe_2O_4$ χρησιμοποιήθηκαν 310 mg της πρόδρομης ένωσης $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και 726 mg συμπλόκου $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, τα οποία αναμείχθηκαν καλά σε γουδί και έπειτα θερμάνθηκαν στους 1100 °C για 2 ώρες.

3.3 Σύνθεση του υλικού $NiFe_2O_4$ χωρίς πρότυπο

Η διαδικασία για την σύνθεση των τυχαίο συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων $NiFe_2O_4$ είναι παρόμοια με τη διαδικασία ανάπτυξης του μεσοπορώδους υλικού, αλλά χωρίς την προσθήκη επιφανειοδραστικού. Συγκεκριμένα, 120 mg νανοσωματιδίων που επεξεργάστηκαν με β-αλανίνη προστέθηκαν σε 2 ml αιθανόλης. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 40 °C. Το ξηρό προϊόν που προέκυψε θερμάνθηκε στους 350 °C για 4 ώρες.

3.4 Καταλυτική μελέτη

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε φιάλη των 100 ml χρησιμοποιώντας λάμπα 300-W Xe (Variac Cermax) ως πηγή ακτινοβολίας. Όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης διεξήχθησαν κάτω από ακτινοβολία ορατού και υπεριώδους ($\lambda \geq 360\text{nm}$) ή ακτινοβολία ορατού χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο (Asahi Techno Glass, $\lambda \geq 420\text{nm}$). Το μίγμα της αντίδρασης περιείχε 25 mg καταλύτη, 50 ml υδατικού διαλύματος 50 ppm Cr(VI) και 5 ή 10 ισοδύναμα φαινόλης. Η φιάλη τοποθετήθηκε μπροστά στη λάμπα μέσα σε υδατόλουτρο με συνεχή ροή νερού ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) για να αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια του πειράματος. Η συγκέντρωση του ιόντων Cr(VI) προσδιορίστηκε φασματοσκοπικά χρησιμοποιώντας diphenylcarbazide (DPC) ως χρωστική ουσία. Η DPC σχηματίζει μια σύμπλοκη ένωση με τα ιόντα Cr(VI), η οποία απορροφά έντονα ακτινοβολία με $\lambda = 540 \text{ nm}$ (Σχήμα 5). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν λαμβάνοντας μικρές ποσότητες (1 ml) από το μίγμα της αντίδρασης σε καθορισμένους χρόνους. Μετρώντας την απορρόφηση του συμπλόκου DPC-Cr(VI), υπολογίστηκε το ποσοστό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης.

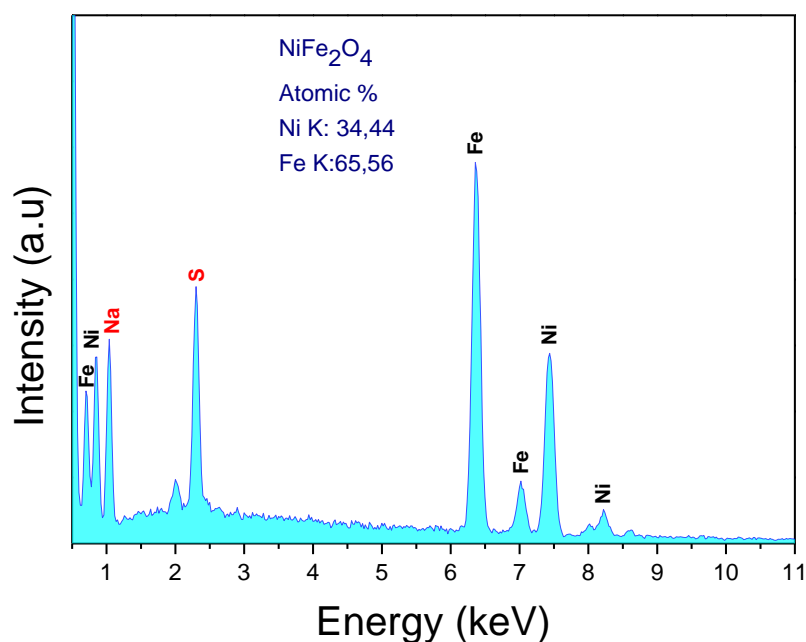


Σχήμα 5. Μεταβολή του χρώματος του συμπλόκου DPC-Cr(VI) συναρτήσει της συγκέντρωσης των ιόντων χρωμίου Cr(VI).

4. Αποτελέσματα-Συζήτηση

4.1 Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση του μεσοπορώδους υλικού NiFe_2O_4 επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-Χ (EDS). Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JSM-6390LV του οίκου Jeol εφοδιασμένο με αναλυτή ακτίνων-Χ 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 100 s. Το φάσμα του μεσοπορώδους NiFe_2O_4 παρουσιάζεται στο σχήμα 6.

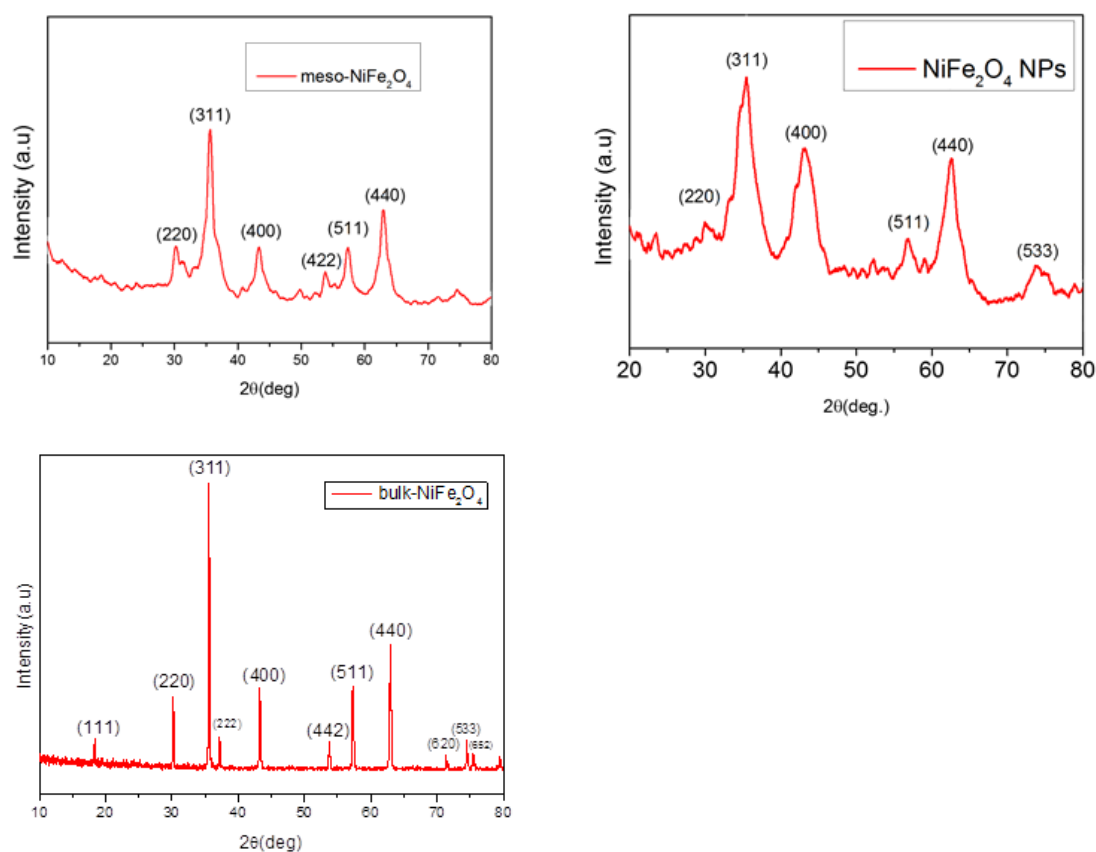


Σχήμα 6. Τυπικό φάσμα EDS του μεσοπορώδους NiFe_2O_4 .

Το υλικό NiFe_2O_4 εμφάνισε τις χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων Ni και Fe με ατομική αναλογία 34.4:65.6 η οποία είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη στοιχειομετρία του NiFe_2O_4 , i.e. 1:2. Οι επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται περίπου στα 1 και 2.3 keV αποδίδονται στα άτομα Na και S, αντίστοιχα, από το επαφανιοδραστικό NaDBS που παρέμειναν στο τελικό υλικό.

4.2 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η κρυσταλλικότητα του πλέγματος των υλικών που παρασκευάστηκαν εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD). Για την καταγραφή των διαγραμμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ της εταιρίας PANanalytical X'pert Pro MPD (45 kV και 40 mA) χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu Kα ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$), σε γεωμετρία Bragg-Brentano. Στο σχήμα 7 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 , του μεσοπορώδους υλικού NiFe_2O_4 και του μακροσκοπικού στερεού NiFe_2O_4 .



Σχήμα 7. Τυπικά διαγράμματα XRD των υλικών: α) μεσοπορώδες NiFe_2O_4 (meso- NiFe_2O_4), β) νανοσωματίδια NiFe_2O_4 και γ) μακροσκοπικό (bulk) NiFe_2O_4 .

Τα διαγράμματα XRD των νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 και του μεσοπορώδους υλικού που παρασκευάστηκε εμφάνισαν μια σειρά από ευρείες κορυφές περίθλασης Bragg, οι οποίες αποδίδονται στις ανακλάσεις (220), (311), (400), (511), (440) και (533) της

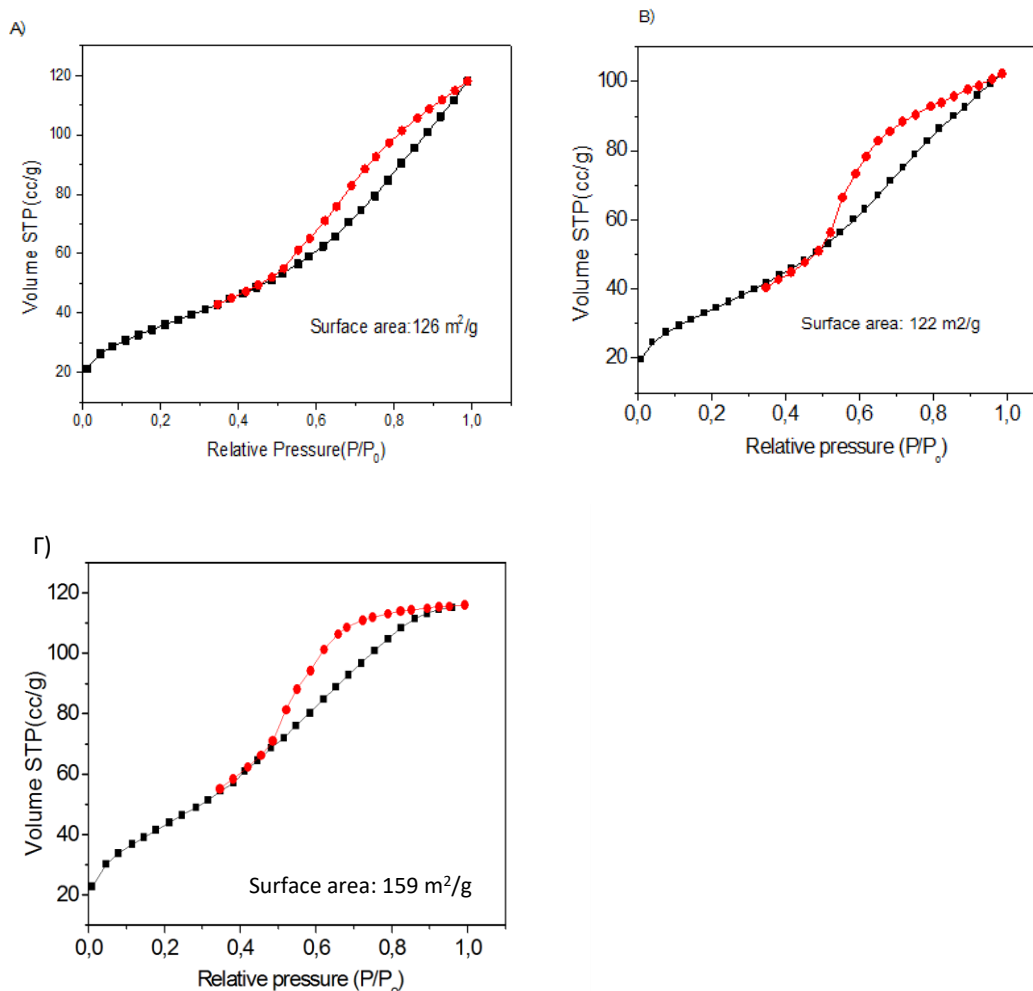
κυβικής δομής του NiFe_2O_4 με ομάδα χώρου συμμετρίας $Fd3m$. Από την εξίσωση Scherrer [12] υπολογίστηκε το μέγεθος κρυσταλλίτη περίπου $d \sim 9$ nm. Το γεγονός ότι τα διαγράμματα αυτά είναι όμοια μεταξύ τους υποδεικνύει ότι η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των πρόδρομων νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 δεν μεταβάλλονται κατά την διαδικασία σύνθεσης του μεσοπορώδους υλικού. Το διάγραμμα XRD του μακροσκοπικού στερεού NiFe_2O_4 εμφανίζει μια σειρά από οξείες κορυφές περιθλασης, οι οποίες αντιστοιχούν σε μια καλά κρυσταλλωμένη δομή NiFe_2O_4 με σχετικά μεγάλο μέγεθος κρυσταλλίτη. Το γεγονός ότι το εύρος των κορυφών αυτών είναι αρκετά μικρό καθιστά αδύνατο τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλίτη με την εξίσωση Scherrer [13].

4.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Η επιφάνεια και το πορώδες των υλικών NiFe_2O_4 που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκε με πειράματα φυσιορρόφησης N_2 . Πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε απαέρωση του δείγματος ούτως ώστε να απομακρυνθεί οποιαδήποτε προσροφημένη ουσία από την επιφάνεια του υλικού. Η απαέρωση επιτεύχθηκε με θέρμανση υπό κενό (150 °C, $<10^{-5}$ Torr) για περίπου 4 ώρες. Η λήψη των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης N_2 πραγματοποιήθηκε με συσκευή Nova Quantachrome 3200e.

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) όλων των μεσοπορώδων υλικών NiFe_2O_4 που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης παρουσιάζονται στο σχήμα 8. Όλες οι καμπύλες είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H2 με H3 σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, χαρακτηριστικά που υποδεικνύουν διασυνδεδεμένους πόρους με κυλινδρική γεωμετρία (ink-bottle like) [14]. Η παρουσία του βρόγχου υστέρησης στην περιοχή μερικών πιέσεων $P/P_0 = 0.4-1$ επιβεβαιώνει την ύπαρξη των μεσοπόρων καθώς επίσης υποδεικνύει πως η συμπύκνωση και εκρόφηση του αζώτου πραγματοποιείται μέσα στους πόρους του υλικού και όχι στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης στην περιοχή των μερικών πιέσεων $P/P_0 \sim 0.05-0.26$ με την μέθοδο BET έδειξε πως τα μεσοπορώδη υλικά διαθέτουν ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται μεταξύ $122-159$ m^2/g . Από τα

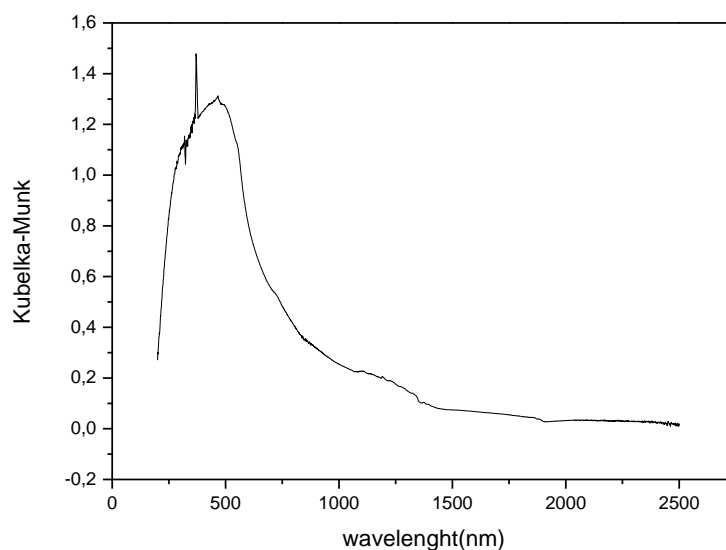
αποτελέσματα στο Σχήμα 8 συμπεραίνουμε ότι το επιφανειοδραστικό Pluronic P123 (10% w/v) σε μίγμα διαλυτών DMF/αιθανόλης είναι κατάλληλο για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 σε εκτεταμένες μεσοδομές με υψηλή εσωτερική επιφάνεια.



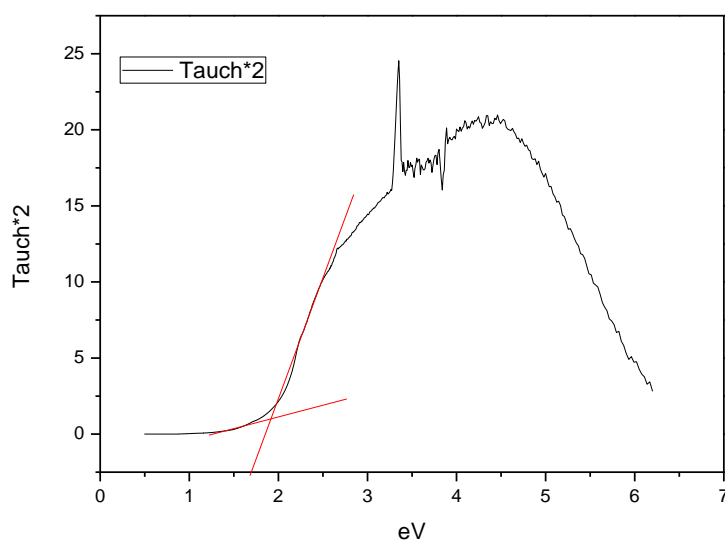
Σχήμα 8. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία 77 K για τα μεσοπορώδη υλικά NiFe_2O_4 που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης: A) Surfactant: Brij-58, Solvent: αιθανόλη, 10% w/v, B) Surfactant: P123, Solvent: αιθανόλη, 10% w/v, Γ) Surfactant: P123, Solvent: DMF, αιθανόλη, 10% w/v.

4.4 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis)

Οι οπτικές ιδιότητες της μεσοπορώδους δομής από νανοσωματίδια NiFe_2O_4 μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ορατού-υπερύθρου/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/NIR) διάχυτης ανακλαστικότητας. Από την ανάλυση των δεδομένων ανάκλασης UV-vis/NIR με την προσέγγιση Kubelka-Munk [15] παρατηρείται ότι το υλικό έντονα απορροφά μετά τα 800 nm (σχήμα 9). Προκειμένου να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα (E_g), χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα Tauc (σχήμα 10). Το ενεργειακό χάσμα για το μεσοπορώδες NiFe_2O_4 υπολογίστηκε στα 1.9 eV. Στην βιβλιογραφία το ενεργειακό χάσμα για το μακροσκοπικό NiFe_2O_4 δίνεται στα 1.6-1.7 eV [16]. Ίσως λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων (~8-9 nm) να εμφανίζεται κβάντωση στις ενεργειακές στάθμες του NiFe_2O_4 και να παρατηρείται μια μετατόπιση του οπτικού ενεργειακού χάσματος προς μεγαλύτερες ενέργειες.



Σχήμα 9. Φάσμα ορατού-υπεριώδους/εγγύς IR (UV-vis/near IR) διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης του μεσοπορώδους υλικού NiFe_2O_4 .

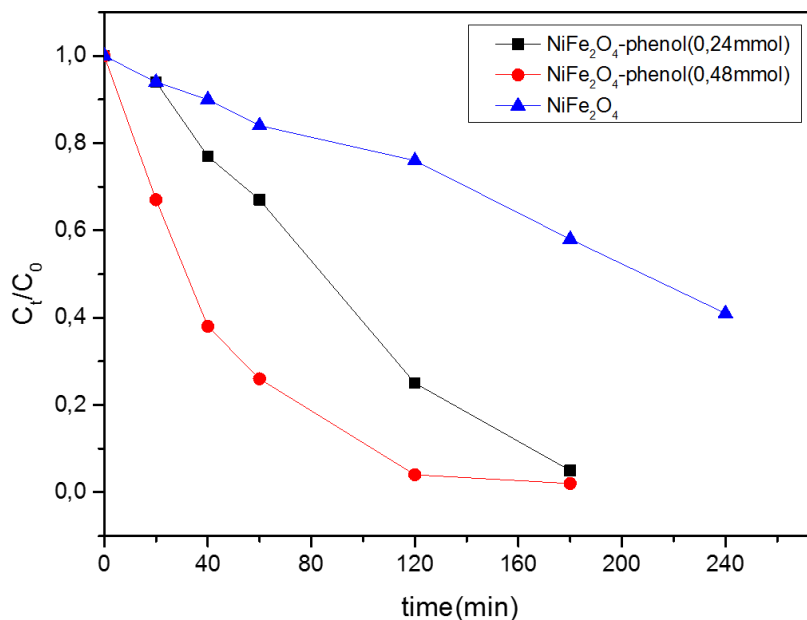


Σχήμα 10. Διάγραμμα *Tauch* για το μεσοπορώδες NiFe_2O_4 .

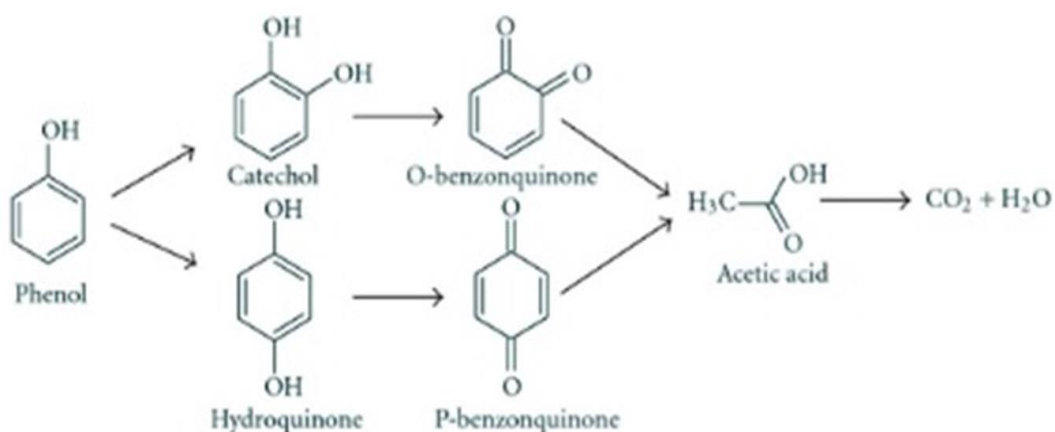
4.5 Καταλυτική μελέτη

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως καταλύτες για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Αρχικά, εξετάστηκε η δραστικότητα του μεσοπορώδους υλικού NiFe_2O_4 χωρίς προσθήκη φαινόλης ως αυτοθυσιαζόμενο παράγοντα και παρουσία 0.24 και 0.48 mmol φαινόλης στο διάλυμα της αντίδρασης. Το ποσοστό σχετικής συγκέντρωσης Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης φαίνεται στο σχήμα 11. Όπως φαίνεται στο σχήμα 11, ο μεσοπορώδης καταλύτης NiFe_2O_4 χωρίς φαινόλη χρειάστηκε 4 ώρες αντίδρασης για να μετατρέψει περίπου το 40% της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) . Συγκριτικά, παρουσία φαινόλης (0,24 mmol) σχεδόν όλη η ποσότητα Cr(VI) μετατρέπεται σε Cr(III) σε χρόνο αντίδρασης 3 ώρες. Επίσης παρατηρείται ότι διπλασιάζοντας την ποσότητα φαινόλης (0.48 mmol) ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά. Η ποσότητα της φαινόλης (0.24 και 0.48 mmol) που προστέθηκε στο διάλυμα υπολογίστηκε με βάση τη συγκέντρωση του Cr(VI) (0.048 mmol, δηλαδή πενταπλάσια και δεκαπλάσια αντίστοιχα). Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του καταλύτη παρουσία φαινόλης οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο μικρότερο

βαθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων/οπών λόγω της επιλεκτικής οξείδωσης της φαινόλης (από τις φωτοπαραγόμενες οπές) όπως φαίνεται στο σχήμα 12 [17].

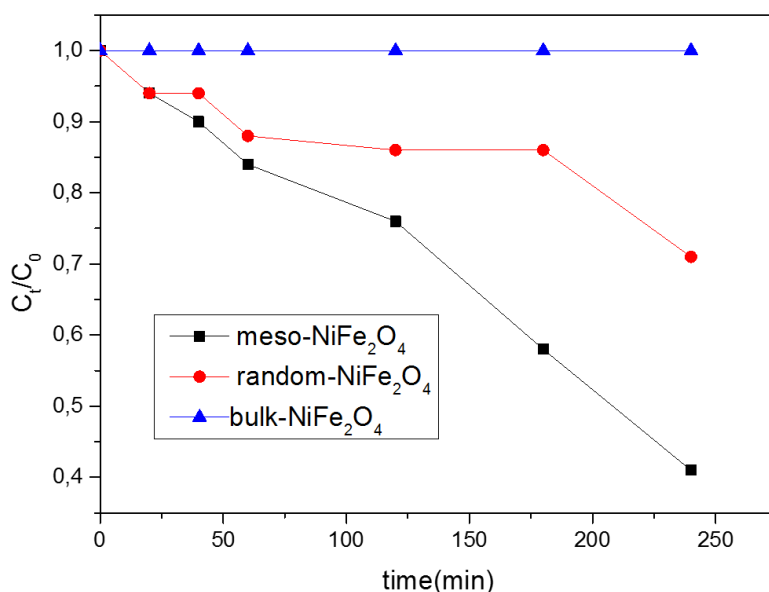


Σχήμα 11. Ποσοστό σχετικής συγκέντρωσης Cr(VI) (C_t/C_0) σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης.



Σχήμα 12. Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης της φαινόλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό

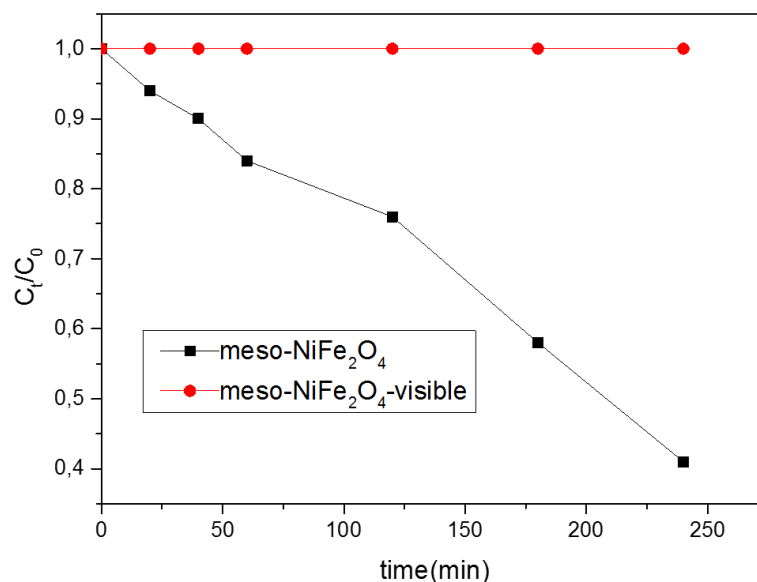
Στην συνέχεια, εξετάστηκε η δραστικότητα των τυχαίων συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 και του μακροσκοπικού στερεού NiFe_2O_4 συγκριτικά με το μεσοπορώδες υλικό. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων φαίνονται στο σχήμα 13. Παρατηρείται ότι το μακροσκοπικό υλικό NiFe_2O_4 δεν εμφανίζει κάποια δραστικότητα για την αναγωγή του Cr(VI) , προφανώς λόγω της μικρής ειδικής επιφάνειας και μεγάλου μεγέθους του κρυσταλλίτη σύμφωνα με αποτελέσματα XRD και ποροσιμετρίας N_2 . Αντίθετα το υλικό με τυχαία δομή παρουσίασε καταλυτική δραστικότητα στην αναγωγή του Cr(VI) , αρκετά χαμηλό όμως συγκριτικά με το μεσοπορώδες ανάλογο. Η μικρή δραστικότητα των τυχαίων συσσωματωμάτων NiFe_2O_4 οφείλεται, όπως παρατηρήθηκε και από την ποροσιμετρία N_2 , κυρίως στην παρουσία μικροπόρων στη δομή του υλικού, οι οποίοι δεν ευνοούν γρήγορες κινητές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης.



Σχήμα 13. Ποσοστό σχετικής συγκέντρωσης του Cr(VI) σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης.

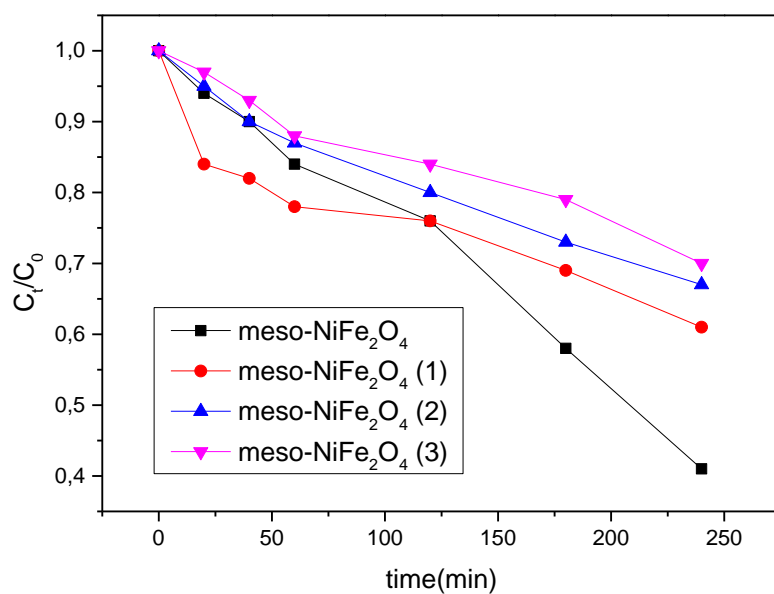
Επίσης, εξετάστηκε και η δραστικότητα του μεσοπορώδες καταλύτη NiFe_2O_4 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, χρησιμοποιώντας οπτικό φίλτρο με $\lambda \geq 420\text{nm}$ (Asahi Techno Glass). Από τα καταλυτικά αποτελέσματα στο σχήμα 14 φαίνεται ότι ο

καταλύτης NiFe_2O_4 δεν είναι δραστικός κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός αλλά χρειάζεται και υπεριώδη ακτινοβολία για να λειτουργήσει.



Σχήμα 14. Ποσοστό σχετικής συγκέντρωσης Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης.

Τέλος, μελετήθηκε η σταθερότητα του καταλύτη κάτω από διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ο καταλύτης απομακρύνθηκε με φυγοκέντριση και προστέθηκε σε φρέσκο υδατικό διάλυμα 500 ppm Cr(VI) . Όπως φαίνεται στο σχήμα 15, ο καταλύτης εμφάνισε ικανοποιητική σταθερότητα έπειτα από τρεις επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους των 4 ωρών. Η μείωση στη δραστικότητα του καταλύτη στον τρίτο καταλυτικό κύκλο μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια μάζας του στερεού NiFe_2O_4 κατά την διαδικασία απομόνωσης του από το διάλυμα της αντίδρασης.



Σχήμα 15. Ποσοστό σχετικής συγκέντρωσης Cr(VI) ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης για τρεις επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους.

5. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη μεσοπορώδων πλεγμάτων νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 μέσω της τεχνικής μαλακού εκμαγείου. Επίσης, για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν το μακροσκοπικό στερεό NiFe_2O_4 και τα τυχαία συσσωματώματα νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 . Η κρυσταλλική δομή των παρασκευασθέντων υλικών επιβεβαιώθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), τα οποία έδειξαν πως τα υλικά διαθέτουν κυβική δομή με ομάδα χώρου συμμετρίας $Fd3m$ και μέγεθος κρυσταλλίτη περίπου ~ 9 nm. Η ανάλυση των δεδομένων ποροσιμετρίας N_2 έδειξε ότι όλα τα μεσοπορώδη υλικά που παρασκευάστηκαν (χρησιμοποιώντας διαφορετικά επιφανειοδραστικά και διαλύτη) διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια και ειδικό όγκο πόρων και εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων. Η ακριβής στοιχειομετρία επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-Χ (EDS), ενώ η ηλεκτρονιακή δομή των μεσοπορώδων υλικών χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis).

Η καταλυτική δράση των παρασκευασθέντων υλικών ελέγχθηκε μέσω της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III) , κάτω από ακτινοβολία UV-ορατού ($\lambda \geq 360$ nm). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν καταλυτικές δοκιμές σε υδατικό διάλυμα 50 ppm Cr(VI) παρουσία ή μη φαινόλης στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν βελτίωση της αποδοτικότητας του καταλύτη παρουσία φαινόλης, η οποία αποδόθηκε στην ικανότητα της φαινόλης (περισσότερο από το νερό) να δεσμεύει τις οπής στη ζώνη σθένους του καταλύτη. Συγκριτικές καταλυτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για το μακροσκοπικό (bulk) στερεό NiFe_2O_4 δεν έδειξαν κάποια δραστηριότητα, ενώ για τα τυχαία συσσωματώματα νανοσωματιδίων NiFe_2O_4 παρατηρήθηκε μικρή καταλυτική δράση. Από αυτά τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η υψηλή δραστηριότητα του μεσοπορώδους NiFe_2O_4 οφείλεται κυρίως στην παρουσία μεσοπόρων και στο μικρό μέγεθος του κρυσταλλίτη. Τέλος, πειράματα σταθερότητας του καταλύτη έδειξαν ότι το μεσοπορώδες υλικό διατηρεί περίπου το 90% της αρχικής καταλυτικής δραστηριότητας μετά από τρεις επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους.

6. Βιβλιογραφία

- [1]: Borislav D. Zdravkov , Jiri J. Cermak, Martin Sefara, Josef Janku, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *CEJC 5(2) 2007 385–395 (2007)*
- [2]: Polarz, Sebastian; Smarsly, B. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 2, Number 6, December 2002, pp. 581-612(32)*
- [3]: Hong-Cai “Joe” Zhou and Susumu Kitagawa *Chem. Soc. Rev.*, 2014,**43**, 5415-5418
- [4]: O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31** (8), pp 474–484
- [5]: Hoffman, F., Cornelius, M., Morrel, J., Froba, M. Silica based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem., int. ed. , 45, 3216-51 (2006)*.
- [6]: U. Ciesla, F. Schüth, *Ordered mesoporous materials Volume 27, Issues 2–3, February 1999, Pages 131–149.*
- [7]: R. Muñoz-Espí, Y. Mastai, S. Gross, K. Landfester, *Colloidal systems for crystallization processes from liquid phase, CrystEngComm*, 2013, **15**, 2175-2191
- [8]: M. Sugimoto, The Past, Present, and Future of Ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [2] 269–80 (1999)
- [9]: L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination, *Applied Catalysis B: Environmental 17 (1998) 267-273*
- [10]: M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev. 1995, 95, 69-96*
- [11]: Y. A. Shaban, Effective Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Carbon Modified (CM)-n-TiO₂ Nanoparticles under Solar Irradiation, *World Journal of Nano Science and Engineering, 2013, 3, 154-160*
- [12]: https://en.wikipedia.org/wiki/Scherrer_equation
- [13]: N.A.S. Nogueira, V.H.S. Utuni, Y.C. Silva, P.K. Kiyohara, I.F. Vasconcelos, M.A.R. Miranda , J.M. Sasaki, X-ray diffraction and Mossbauer studies on superparamagnetic

nickel ferrite (NiFe_2O_4) obtained by the sol-gel method *Materials, Chemistry and Physics* (2015) 1-5

[14]: ERNESTA. BOUCHER, Review Porous materials: structure, properties and capillary phenomena, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 11 (1976) 1734-1750

[15]: B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 157–178

[16]: M. Meinert, G. Reiss, Electronic structure and optical band gap determination of NiFe_2O_4 , *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 115503 (4pp)

[17]: Y. A. Shaban, Effective Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Carbon Modified (CM)-n-TiO₂ Nanoparticles under Solar Irradiation, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013, 3, 154-160