

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



*ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΕΙΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ  $Ag_2S/CdS$  ΚΑΙ  
ΠΟΛΥΟΞΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΓΙΑ  
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΒΕΝΖΥΛΟ-  
ΑΛΚΟΟΛΩΝ*

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΟΡΝΑΡΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΡΜΑΤΑΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για την γενικότερη υποστήριξη, καθώς και την παροχή των κατάλληλων γνώσεων ώστε να έρθει εις πέρας η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.*

*Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεράσιμο Αρματά, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Χημείας Υλικών, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και την αμέριστη επιστημονική, υλικοτεχνική και οικονομική βοήθεια του.*

*Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεράσιμο Αρματά, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γεώργιο Κιοσέογλου και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη που δέχτηκαν να κρίνουν την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.*

*Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας Υλικών Ταμιωλάκη Γιάννη, Σκλήρη Λία, Παπαδά Ιωάννη, Βαμβασάκη Ιωάννη, Ξυλούρη Αλεξάνδρα, Αγιομυργιανάκη Αλεξάνδρα, Βελεγράκη Γεωργία, Κουτσουρούμπη Ειρήνη, Καλούδη Πάντο και Μαρκουλάκη Βάσια για το άριστο κλίμα συνεργασίας και υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.*

*Ευχαριστώ επίσης θερμά, τον λέκτορα κ. Λυκάκη Ιωάννη για την καθοριστική βοήθεια του στις καταλυτικές μελέτες, τον Νίκο Βόρδο για τις μετρήσεις μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-Χ (SAXS), τον Άγγελο Φιλλιπίδη για τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) και την Αλεξάνδρα Σιάκουλη-Γαλανοπούλου για τις μετρήσεις EDS.*

*Ευχαριστώ βαθύτατα, όλους τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου τόσο στις καλές όσο και στις δύσκολες στιγμές.*

*Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς μου και την αδερφή μου για την υποστήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια. Τους αφιερώνω την παρούσα εργασία και ελπίζω να τους κάνω υπερήφανους.*

*Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου ERC-09 (European Research Council) το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ελληνική Πολιτεία*

## Πίνακας περιεχομένων

1.1	Μεσοπορώδη Υλικά.....	6
1.2	Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών .....	7
1.2.1	Μέθοδος μαλακού εκμαγείου (Soft template).....	8
1.2.2	Μέθοδος σκληρού εκμαγείου (Nanocasting).....	10
1.2.2.1	Επίδραση της δομής του εκμαγείου .....	11
1.2.2.2	Επίδραση της επιφάνειας του πόρου .....	12
1.3	Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων .....	13
1.4	Χημικός μετασχηματισμός σε στερεά μέταλλου-χαλκογονιδίου.....	15
1.4.1	Διατήρηση της κρυσταλλικότητας.....	17
1.4.2	Θερμοδυναμικός καθορισμός ευνοϊκής ιόντο-ανταλλαγής.....	18
1.4.3	Παράγοντας καθορισμού κρυσταλλικής δομής προϊόντος χημικής μετατροπής.....	19
1.5	Πολυξομεταλλικές πλειάδες.....	20
2.	Σκοπός.....	21
3.	Πειραματικό μέρος .....	23
3.1	Σύνθεση μεσοπορώδους ετεροδομής POM/CdS (POM= $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ , $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ και $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) .....	23
3.2	Σύνθεση υβριδικού υλικού POM/Ag <sub>2</sub> S/CdS.....	24
3.3	Καταλυτική μελέτη οξείδωσης βενζυλικών αλκοολών .....	24
4.	Αποτελέσματα-Συζήτηση .....	25
4.1	Χημική σύσταση .....	25
4.2	Μεσοσκοπική οργάνωση και κρυσταλλικότητα .....	26
4.3	Επιφάνεια και πορώδες .....	31
4.4	Φασματοσκοπική μελέτη .....	33
4.4.1	Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους .....	33
4.4.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	35
4.5	Καταλυτική μελέτη .....	37
5.	Συμπεράσματα .....	49

## Abstract

Porous multicomponent semiconductor materials promise improved photocatalytic performance due to the large and accessible pore surface area and high charge separation efficiency. Here we report the synthesis of well-ordered porous polyoxometalate (POM)/Ag<sub>2</sub>S/CdS hybrid mesostructures featuring controllable composition and high photocatalytic activity *via* a two-step hard-templating and topotactic ion-exchange chemical process. Ag<sub>2</sub>S compound and polyoxometalate cluster anions with different reduction potential, such as PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> and PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, were employed as electron acceptors in these ternary heterojunction photocatalysts. Characterization by small-angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and N<sub>2</sub> physisorption measurements showed hexagonal arrays of POM–Ag<sub>2</sub>S–CdS hybrid nanorods with large internal BET surface area and uniform pores. Moreover, the Keggin structure of the incorporated POM clusters was verified by elemental X-ray spectroscopy microanalysis (EDS), infrared (IR) and diffuse-reflectance ultraviolet-visible (UV/vis) spectroscopy. These new porous heterostructures were implemented as visible-light-driven photocatalysts, displaying exceptional high activity in aerobic oxidation of various *para*-substituted benzyl alcohols to the corresponding ketones. Our catalytic experiments together with photoluminescence (PL) measurements show that the spatial separation of photogenerated electrons and holes at CdS through the potential gradient along the CdS–Ag<sub>2</sub>S–POM interfaces is responsible for the increased photocatalytic activity.

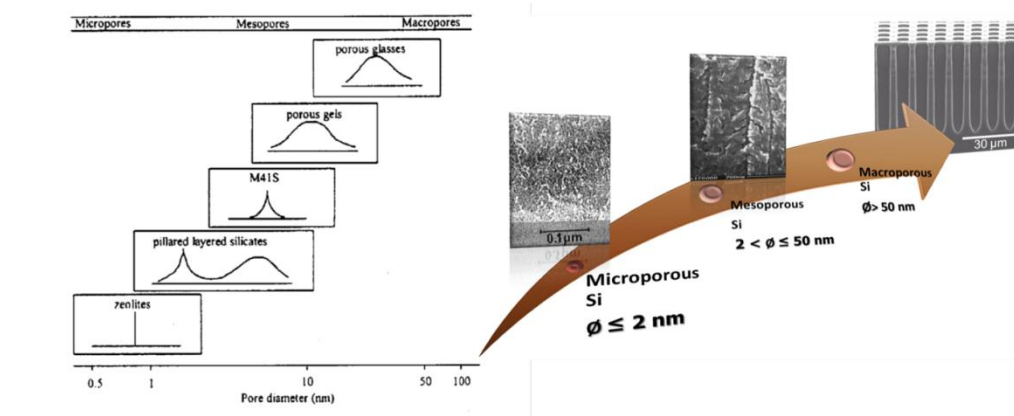
## Περίληψη

Τα μεσοπορώδη ημιαγώγιμα πλέγματα με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ικανοποιητικό διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων καλά οργανωμένων υβριδικών μεσοπορώδων υλικών από πολυοξομεταλλικές πλειάδες (POM) και ενώσεις μετάλλου-χαλκογονιδίου  $\text{Ag}_2\text{S}$  και  $\text{CdS}$  με ελεγχόμενη σύσταση και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Τα μεσοπορώδη υλικά POM/ $\text{Ag}_2\text{S}$ / $\text{CdS}$  συντέθηκαν με την μεθόδου σκληρού εκμαγείου, ακολουθούμενη από χημική μετατροπή με ιοντο-ανταλλαγή. Πειράματα μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-X (SAXS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και φυσιόροφησης  $\text{N}_2$  αποδεικνύουν ότι τα υβριδικά υλικά POM/ $\text{Ag}_2\text{S}$ / $\text{CdS}$  διαθέτουν μια καλά οργανωμένη μεσοπορώδη δομή με ειδική επιφάνεια BET  $\sim 35\text{--}60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων (4 nm). Η δομή Keggin των πολυοξομεταλλικών πλειάδων που χρησιμοποιήθηκαν, i.e.  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού (EDS), φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR). Τα μεσοπορώδη υλικά που συντέθηκαν μελετήθηκαν στην φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες, επιδεικνύοντας εξαιρετική δραστηριότητα και χημική σταθερότητα, χρησιμοποιώντας μοριακό  $\text{O}_2$  ως οξειδωτικό μέσο. Καταλυτικά πειράματα μαζί με μετρήσεις φωτοφωταύγειας (PL) έδειξαν ότι ο χωρικός διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές λόγω της βαθμίδωσης δυναμικού κατά μήκος της υβριδικής δομής POM- $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{CdS}$  είναι υπεύθυνος για την βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

# Εισαγωγή

## 1.1 Μεσοπορώδη Υλικά

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μία σημαντική οικογένεια υλικών με πολλές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), τα πορώδη υλικά μπορούν να διαχωριστούν σε μικροπορώδη με διάμετρο πόρων < 2 nm, μεσοπορώδη με διάμετρο πόρων στο εύρος 2–50 nm και μακροπορώδη με διάμετρο πόρων > 50 nm (σχήμα 1).



**Σχήμα 1.** Σχηματική απεικόνιση μεγέθους και κατανομής πόρων σε διάφορους τύπους νανοπορώδων υλικών.

Η ανάπτυξη των οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ξεχωριστά από ιάπωνες επιστήμονες και επιστήμονες της εταιρίας Mobil, αποτελεί την αφετηρία για μία συνεχή αύξηση του ενδιαφέροντος της έρευνας πάνω σε τέτοιου είδους υλικά.<sup>1-3</sup> Τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές δυνατότητες εφαρμογής σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς χάριν στις μοναδικές ιδιότητές του, όπως η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και η υψηλή περιοδικότητα των μεσοπόρων (το μέγεθος και το σχήμα των οποίων μπορεί να ελεγχθεί).<sup>4-8</sup> Για παράδειγμα, ο μεγάλος αριθμός των ενεργών κέντρων αλληλεπίδρασης σχετίζεται με την μεγάλη εσωτερική επιφάνεια που παρουσιάζουν τέτοιου είδους υλικά κάτι το οποίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα στην προσρόφηση, την κατάλυση και διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες.<sup>6,7,9</sup> Η

ομοιομορφία και η ευελιξία στο μέγεθος και το σχήμα των μεσοπόρων δημιουργεί ένα αρκετά μεγάλο προσβάσιμο χώρο εντός του υλικού όπου μεγάλα μόρια μπορούν να εισέρχονται, και ως εκ τούτου οι περιορισμοί στο μέγεθος που είχαν τεθεί στους ζεολίθους αίρονται. Κάτι τέτοιο έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη και την καλύτερη κατανόηση της χημείας μεγάλων μορίων (συμπεριλαμβανομένου του DNA) σε εφαρμογές όπως η κατάλυση, η προσρόφηση και ο διαχωρισμός.<sup>10-12</sup> Μάλιστα το μέγεθος των σωματιδίων που αποτελούν τα μεσοπορώδη υλικά εντοπίζεται κυρίως στην κλίμακα μικρομέτρου, πράγμα το οποίο ωφελεί την χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές προσρόφησης και διαχωρισμού χωρίς να χαθούν οι ιδιότητες σε νάνο-κλίμακα. Από την άλλη, η ομοιομορφία που παρουσιάζει το τοίχωμα των πόρων στη νάνο-κλίμακα οδηγεί σε έντονα επιφανειακά και κβαντικά φαινόμενα, κάτι το οποίο προσδίδει στο υλικό καλή απόδοση, για παράδειγμα, σε εφαρμογές αισθητήρων, μπαταριών λιθίου και νάνο-συσκευών.<sup>13-16</sup> Επίσης η ποικιλία στην χημική σύσταση του τοιχώματος των μεσοπόρων μπορεί να οδηγήσει σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε συσκευές φθορισμού, φωτοβολταϊκών και ηλεκτρονικών.

## 1.2 Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών

Παρ' όλες τις προσπάθειες που είχαν γίνει για την σύνθεση υλικών με μεγάλους και οργανωμένους πόρους, τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά ήταν άγνωστα μέχρι την ανακάλυψή τους το 1992.<sup>2</sup> Οι επιστήμονες της εταιρίας Mobil παρουσίασαν πρώτοι μία οικογένεια μεσοπορώδων πυριτικών υλικών (M41S) με μεγάλη ειδική επιφάνεια (πάνω από  $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) και στενή κατανομή μεγέθους πόρων με διάμετρο από 1.5 έως 10 nm. Τα υλικά τύπου MCM-41 διαθέτουν μονοδιάστατη εξαγωνική δομή πόρων με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, αλλά το πυριτικό τοίχωμα είναι άμορφο. Η σύνθεση μεσοπορώδων υλικών έχει ως κύριο σκοπό την δημιουργία μονοδιάσπαρτων πόρων μεγέθους 2–50 nm, ο οποίοι κατανέμονται με έναν περιοδικό τρόπο σε όλο το μήκος της δομής του υλικού. Για να επιτευχτεί κάτι τέτοιο έχουν αναπτυχθεί δύο τεχνικές σύνθεσης: (i) υπερμοριακά συσσωματώματα, όπως επιφανειοδραστικές περιοχές μικκυλίων (surfactants), γύρω από τις οποίες θα οργανωθούν οι πρόδρομες ανόργανες ενώσεις (μέθοδος μαλακού εκμαγείου) και (ii) εμποτισμός σε προκατασκευασμένα μεσοπορώδη υλικά όπως η μεσοπορώδης πυριτία και ο μεσοπορώδης άνθρακας (μέθοδος σκληρού εκμαγείου - nanocasting).

### 1.2.1 Μέθοδος μαλακού εκμαγείου (Soft template)

Η διαδικασία της μεθόδου σύνθεσης μαλακού εκμαγείου εντοπίζεται στην χρήση οργανικών μορίων ως δομικά καλούπια γύρω από τα οποία οργανώνεται και αναπτύσσεται το ανόργανο πλέγμα της μεσοπορώδους δομής. Η αφαίρεση αυτών των οργανικών μορίων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας πορώδους δομής, η οποία διατηρεί την γεωμετρία των –οργανικών– μικκυλίων. Τα μαλακά εκμαγεία είναι συνήθως σε υγρή (θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι) ή ρευστή μορφή (λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι) και οι μακροσκοπικές μηχανικές ιδιότητες που διαθέτουν παρουσιάζουν χαρακτηριστικά χαλαρής ύλης, όπως ρεολογικές ιδιότητες κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Με την συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί μία ευρεία κατηγορία δομών μέσω ασθενών, μη-ομοιοπολικών, διατομικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στη δομή υγρού κρυστάλλου και στα επιφανειοδραστικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα. Ακόμη ένα χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου αποτελεί η δημιουργία περιοδικών δομών αποκλειστικά σε κλίμακα νανομέτρου. Μέχρι στιγμής, μία σειρά από μαλακά εκμαγεία, συμπεριλαμβανομένου κατιονικών, ανιονικών και μη-ιονικών επιφανειοδραστικών μορίων, και διάφορα συνδυασμένα συστήματα, όπως κατιονικό-κατιονικό,<sup>17,18</sup> κατιονικό-ανιονικό,<sup>19</sup> και μη-ιονικό<sup>20,21</sup>, έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1.** Διάφοροι τύποι μεσοπορώδων υλικών.

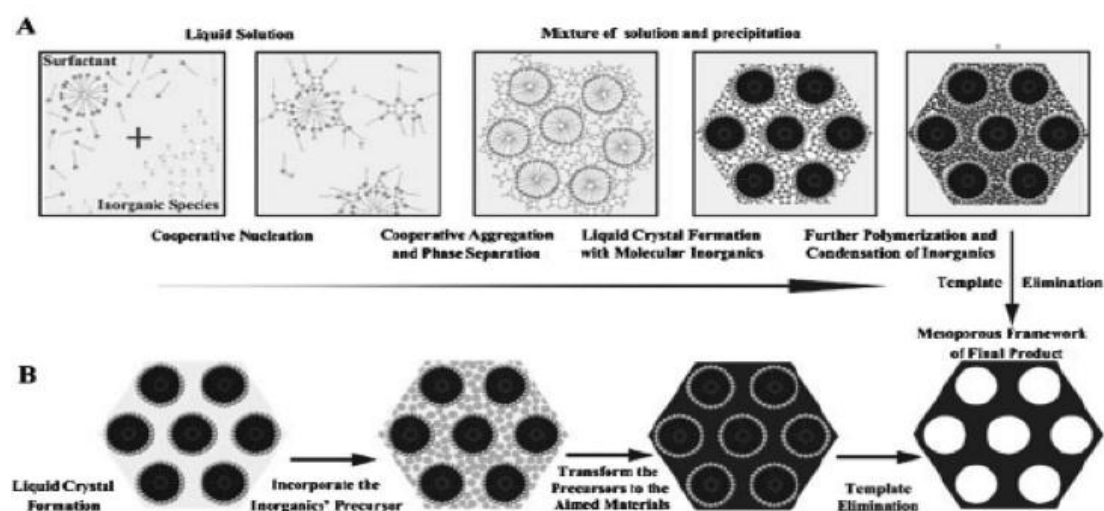
Μεσοπορώδες υλικό	Επιφανειοδραστικό μόριο	Δομή	Συμμετρία χώρου	Μέγεθος πόρου (nm)
SBA-15	(EO) <sub>20</sub> (PO) <sub>70</sub> (EO) <sub>20</sub> ( <b>P123</b> )	Εξαγωνική	<i>P6mm</i>	6.5-10
SBA-16	(EO) <sub>106</sub> (PO) <sub>70</sub> (EO) <sub>106</sub> ( <b>F127</b> )	Κυβική	<i>Im3m</i>	5-15
MCM-41	((C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br)( <b>CTAB</b> )	Εξαγωνική	<i>p6mm</i>	4-6
SBA-1	((C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br)( <b>CTAB</b> )	Κυβική	<i>Pm3n</i>	4
KIT-6	(EO) <sub>20</sub> (PO) <sub>70</sub> (EO) <sub>20</sub> ( <b>P123</b> )	Κυβική	<i>Ia3d</i>	1-2.5

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης των μεσοπορώδων υλικών με την μέθοδο μαλακού εκμαγείου λαμβάνουν χώρα διεργασίες, όπως υδρόλυση-συμπύκνωση (sol-gel)<sup>5</sup> ή ωθούμενη από εξάτμιση αυτο-οργάνωση ανόργανων και οργανικών συστατικών<sup>22,23</sup>. Η συγκεκριμένη συνθετική μέθοδος αποτελεί την κατάλληλη για την ανάπτυξη μεσοπορώδους πυριτίας (silica), λόγω του ελεγχόμενου



ρυθμού υδρόλυσης και συμπύκνωσης που παρουσιάζουν οι πυριτικές ενώσεις, ρυθμίζοντας τους παράγοντες της αντίδρασης όπως το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος.

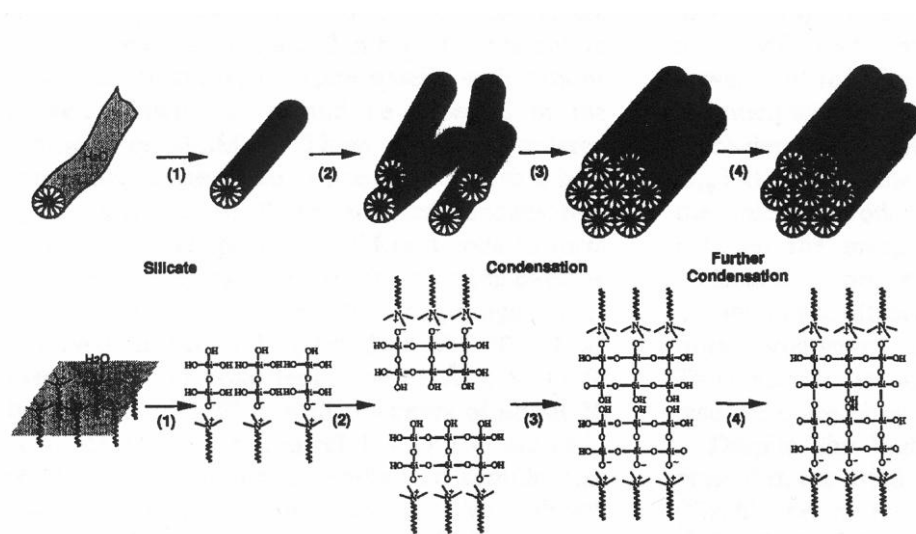
Όσον αφορά την διαδικασία σχηματισμού και τον μηχανισμό αυτο-οργάνωσης των ανόργανων και οργανικών συστατικών προτείνονται δύο κύρια μονοπάτια: (i) η *συνεργατική αυτο-οργάνωση* και (ii) ο *μηχανισμός πρότυπου υγρού κρυστάλλου*, τα οποία προτάθηκαν για πρώτη φορά από τον Beck και συνεργάτες.<sup>1</sup> Στην πρώτη πορεία η οργανωμένη φάση προκύπτει με ταυτόχρονη αλληλεπίδραση των πυριτικών συστατικών και του σχηματισμού των μικυλλίων (Σχήμα 2, πορεία A). Στην δεύτερη πορεία, αρχικά σχηματίζεται η υγρή κρυσταλλική φάση η οποία στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τα πυριτικά συστατικά (Σχήμα 2, πορεία B).



**Σχήμα 2.** Δύο συνθετικές πορείες μαλακού εκμαγείου για την παρασκευή μεσοπορώδων υλικών: (A) Συνεργατική αυτό-οργάνωση και (B) Μηχανισμός πρότυπου υγρού κρυστάλλου.<sup>24</sup>

Ο Chen και συνεργάτες του μελέτησαν τον μηχανισμό σύνθεσης του υλικού MCM-41 με μεγαλύτερη λεπτομέρεια,<sup>25</sup> καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός της μεσοδομής επιτυγχάνεται ακολουθώντας την πορεία A, δηλαδή με συνεργατική αυτό-οργάνωση. Οι ερευνητές μελέτησαν την πορεία της αντίδρασης με τις τεχνικές <sup>14</sup>N NMR και <sup>29</sup>Si MAS NMR, και πρότειναν έναν νέο μηχανισμό

σύνθεσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, τα επιφανειοδραστικά μόρια συσσωματώνονται και σχηματίζουν ραβδόμορφα μικκύλια πριν την προσθήκη των πυριτικών ενώσεων. Όταν τα πυριτικά συστατικά προστεθούν στο διάλυμα, αυτά αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των μικκυλίων προκαλώντας το σχηματισμό της εξαγωνικής δομής. Στο σχήμα 3 δίνεται έμφαση στην ωρίμανση της πηκτής (gel) κατά την διάρκεια της υδροθερμικής διαδικασίας (Σχήμα 3, πορεία 4). Κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας η πυριτία υφίσταται περαιτέρω υδρόλυση και συμπύκνωση και έτσι επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μιας καλύτερα οργανωμένης μεσοδομής.

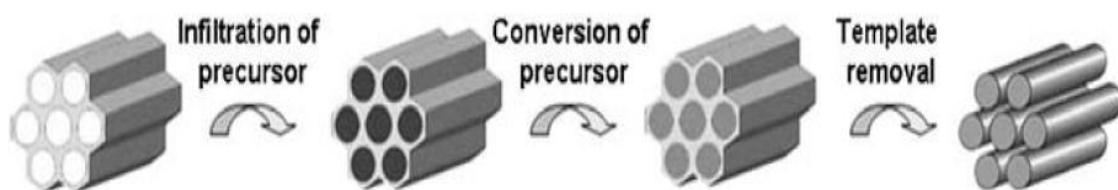


**Σχήμα 3.** Προτεινόμενος μηχανισμός αυτο-οργάνωσης μεσοπορώδους δομής MCM-41 από τους Chen και συνεργάτες.<sup>25</sup>

### 1.2.2 Μέθοδος σκληρού εκμαγείου (Nanocasting)

Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη συνθετική μέθοδο για την ανάπτυξη οργανωμένων μεσοδομών με χημική σύσταση και γεωμετρία πόρων οι οποίες είναι δύσκολο να επιτευχθούν με τη χρήση μαλακών εκμαγείων.<sup>26,27</sup> Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να οδηγήσει σε πορώδη υλικά τα οποία είναι πιστό αντίγραφο της πορώδους δομής των σκληρών εκμαγείων. Η συνθετική διαδικασία του σκληρού εκμαγείου περιλαμβάνει τρία βήματα (Σχήμα 4): (i) τον αρχικό εμποτισμό των κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων στο εσωτερικό των μεσοπόρων (η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μέσω τριχοειδών δυνάμεων), (ii) την θερμική

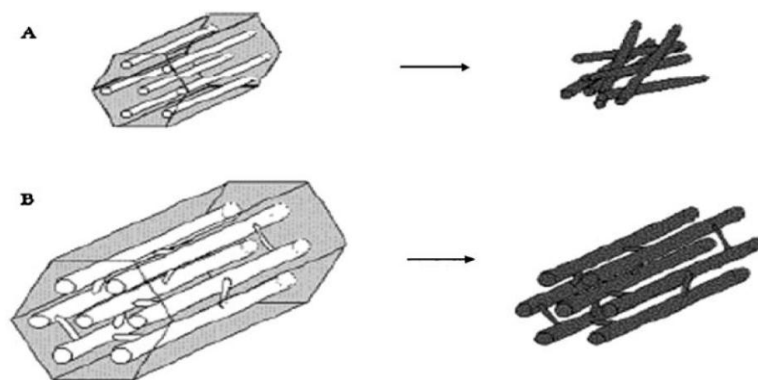
διάσπαση και πολυμερισμό του εμποτισμένου συστήματος κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ώστε η πρόδρομη ένωση να μετατραπεί σε ένα σταθερό πλέγμα, και (iii) την αφαίρεση του εκμαγείου με θέρμανση ή χημική διάβρωση, για παράδειγμα, με διάλυμα HF ή NaOH. Είναι σημαντικό η στερεοποίηση της πρόδρομης ένωσης να πραγματοποιηθεί αποκλειστικά στο εσωτερικό των μεσοπόρων του εκμαγείου και όχι στην εξωτερική του επιφάνεια για να προκύψει καλής ποιότητας οργανωμένη μεσοπορώδη δομή.



**Σχήμα 4.** Σχηματική απεικόνιση μεθόδου σκληρού εκμαγείου. Η διεργασία περιλαμβάνει τρία βήματα: i) εμποτισμό της πρόδρομης ένωσης στους μεσοπόρους, ii) στερεοποίηση της πρόδρομης ένωσης και iii) αφαίρεση του εκμαγείου.<sup>28</sup>

#### 1.2.2.1 Επίδραση της δομής του εκμαγείου

Το σύστημα των μεσοπόρων του σκληρού εκμαγείου λειτουργεί ως ένας αντιδραστήρας μεγέθους μερικών νανομέτρων και αποτελεί κριτήριο όσο αναφορά το μέγεθος και την δομή του προσδοκώμενου προϊόντος. Θεωρητικά, διαφορετικές μεσοδομές μπορούν να αναπαραχθούν με την χρήση κατάλληλου προτύπου. Η παρουσία ή μη σύνδεσης μεταξύ των μεσοπόρων συμβάλει σημαντικά στην μορφολογία του προϊόντος που θα παραχθεί. Για παράδειγμα, όταν το πρότυπο διαθέτει συνδέσμους, μέσω μικρών καναλιών στο πλέγμα μεταξύ των μεσοπόρων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας τρισδιάστατης πορώδους δομής. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται με την χρήση προτύπου SBA-15, ενώ η χρήση του MCM-41 οδηγεί σε σχηματισμό απομονωμένων νανοράβδων καθώς οι μεσοπόροι δεν συνδέονται μεταξύ τους (Σχήμα 5).



**Σχήμα 5.** Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού Α) ανεξάρτητων μεταξύ τους νανοράβδων χρησιμοποιώντας εκμαγείο MCM-41 και Β) τρισδιάστατη δομή αποτελούμενη από συνδεδεμένους μεταξύ τους νανοράβδους χρησιμοποιώντας εκμαγείο SBA-15.<sup>29</sup>

Αν για την σύνθεση μεσοπορώδων υλικών επιλεχτεί ως πρότυπο ένα εκ των SBA-1, SBA-16 ή FDU-1 το αποτέλεσμα είναι πολύ διαφορετικό. Τα συγκεκριμένα πρότυπα αποτελούνται από πόρους με την μορφή κελιών τα οποία έχουν σφαιρική γεωμετρία. Σε αυτή την περίπτωση, προκύπτουν ανεξάρτητα μεταξύ τους νανοσωματίδια. Ωστόσο, η περίπτωση κάποιου μεσοπόρου να είναι μεταξύ τους συνδεδεμένοι δεν αποκλείεται καθώς στο πυριτικό πλέγμα αυτών των υλικών υπάρχουν διάφορα κανάλια (μικροπόροι) σε τυχαία διεύθυνση· αυτά τα κανάλια συνδέουν μερικούς μεσοπόρους μεταξύ τους.<sup>30</sup> Από την άλλη, η χρήση προτύπων με κυβική τρισδιάστατη δομή όπως το MCM-48, KIT-6 και FDU-5 μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη ελικοειδών νανοράβδων.<sup>31</sup> Συγκεκριμένα, μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου προκύπτει μια πορώδη δομή η οποία αποτελείται από ένα συνδεδεμένο ζεύγος ελικοειδών νανοράβδων.

#### 1.2.2.2 Επίδραση της επιφάνειας του πόρου

Η διαδικασία της μεθόδου σκληρού εκμαγείου απαιτεί ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό πλήρωσης των μεσοπόρων του προτύπου, κάτι το οποίο συνήθως είναι σχετικά δύσκολο να επιτευχθεί. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι δυνάμεις που ωθούν τις πρόδρομες ενώσεις στο εσωτερικό των μεσοπόρων είναι κυρίως οι τριχοειδείς δυνάμεις. Η τροποποίηση της επιφάνειας των μεσοπόρων αποτελεί ένα κρίσιμο κομμάτι της διαδικασίας του εμποτισμού, καθώς με αυτό τον τρόπο μπορούν

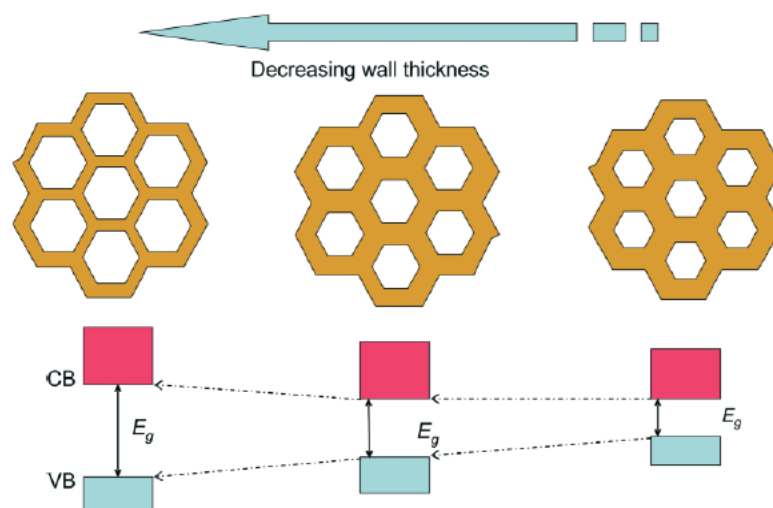
να βελτιωθούν (ενισχυθούν) οι δυνάμεις τόσο της επιφανειακής τάσης μεταξύ επιφάνειας πόρου και πρόδρομης ένωσης, όσο και της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Από την άλλη, οι ιδιότητες της επιφάνειας, κυρίως ο υδρόφιλος ή υδρόφοβος χαρακτήρας, επηρεάζουν σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις πρόδρομης ένωσης– επιφάνειας πόρου καθώς και την διάχυση και συσσωμάτωση των σύμπλοκων ενώσεων στο εσωτερικό των πόρων. Αυτά καθορίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, αν τα ιόντα της πρόδρομης ένωσης διαχυθούν και συσσωματωθούν με τυχαίο τρόπο μέσα στους μεσοπόρους είναι πιθανό τα κανάλια που ενώνουν τους μεσοπόρους να μπλοκαριστούν με αποτέλεσμα να προκύψουν μονοδιάστατες (1D) νανοδομές. Συνήθως οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι υδρόφιλες πράγμα το οποίο καθιστά την υδροφιλική συγγένεια μεταξύ της επιφάνειας του τοιχώματος του πόρου και της πρόδρομης ένωσης ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για έναν επιτυχή εμποτισμό. Πιστεύεται ότι, ανάλογα με την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται, όσο μεγαλύτερος ο υδροφιλικός χαρακτήρας της επιφάνειας των πόρων τόσο αυξάνει η πιθανότητα ώστε η πρόδρομη ένωση να διαχυθεί πιο αποτελεσματικά στο εσωτερικό του. Για να συμβεί κάτι τέτοιο είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας πληθώρας ομάδων υδροξυλίων (-OH) στην επιφάνεια των πόρων, κάτι το οποίο μπορεί να επιτευχθεί είτε με χρήση νερού ως διαλύτη, είτε με έκθεση του εκμαγείου σε ατμόσφαιρα υγρασίας (αέρα) για αρκετές ημέρες.

### 1.3 Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων

Ως χαλκογονίδια στην διεθνή βιβλιογραφία ονομάζονται ενώσεις τύπου μετάλλου-χαλκογόνου. Ο όρος χαλκογόνο συνήθως αναφέρεται στα τρία πιο βαριά στοιχεία της υποομάδας του οξυγόνου ( $16^{η5}$  ομάδα του περιοδικού πίνακα), δηλαδή θείο (S), σελήνιο (Se) και τελλούριο (Te).<sup>32</sup> Τα χαλκογονίδια διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες ανάλογα με την φύση του μετάλλου. Η πρώτη υποκατηγορία περιλαμβάνει το κάδμιο (Cd), τον ψευδάργυρο (Zn), το ίνδιο (In), τον χαλκό (Cu) κ.α. Τα μεταλλικά κατιόντα σε αυτή την κατηγορία έχουν την ιδιότητα να παραμένουν σταθερά σε υδατικό διάλυμα και ως εκ τούτου να αντιδρούν με ανιόντα θείου, τελλουρίου και σεληνίου. Η δεύτερη υποκατηγορία αποτελείται από το γερμάνιο (Ge), τον κασσίτερο (Sn), το αντιμόνιο (Sb), το μολυβδαίνιο (Mo), το βολφράμιο (W)

κ.α. Τα κατιόντα των παραπάνω μετάλλων δεν είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα και παρουσιάζουν τάση σχηματισμού πολυξομεταλλικών ανιόντων, όπως το  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Τα περισσότερα από αυτά τα κατιόντα είναι δυνατό να σχηματίσουν σύμπλοκες ενώσεις μετάλλου-χαλκογόνου, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη μεσοδομημένων υλικών.

Τα χαλκογονίδια μετάλλων αποτελούν μία σημαντική οικογένεια υλικών με ενδιαφέρουσες καταλυτικές, οπτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες.<sup>33-37</sup> Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με το πορώδες μιας δομής μπορεί να ανοίξει νέους ορίζοντες για την ανάπτυξη νέων καλά οργανωμένων πολυλειτουργικών υλικών. Πρόσφατα, εντατικές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό την σύνθεση νανοπορώδων χαλκογονιδίων μετάλλων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, όπως η υψηλή φωτοαγωγιμότητα, η έντονη οπτική απορρόφηση, η μεγάλη πυκνότητα ενεργών κέντρων αλληλεπίδρασης και η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.<sup>38-40</sup> Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση της επιφάνειας ενός πορώδους ημιαγωγού με διάφορα μόρια (δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων) μπορεί να ελεγχθεί διαμέσου οπτικών και ηλεκτρικών ερεθισμάτων.<sup>41</sup> Επίσης, ενδιαφέρον θα αποτελούσε ο συνδυασμός σε ένα υλικό της επιλεκτικότητας στο μέγεθος μιας μεσοπορώδους δομής και των εξαιρετικών οπτικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων ενός χαλκογονιδίου. Τέτοια πορώδη σύστημα θα μπορούσαν να βρουν πρακτική εφαρμογή στη φωτοκατάλυση, τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και τον επιλεκτικό διαχωρισμό μορίων. Δεδομένου ότι το πλέγμα ενός μεσοδομημένου ημιαγωγού τείνει να είναι πολύ λεπτό (1–4 nm), στο υλικό υπερισχύουν κβαντικά φαινόμενα τα οποία προσδίδουν μοναδικές ιδιότητες. Η θέση και το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος των χαλκογονιδίων (π.χ. CdS: 2,4 eV, ZnS: 0,9 eV,  $\text{MoS}_2$ : 1,2 eV) αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την τεχνολογική εφαρμογή αυτών των υλικών. Αυτό διότι, η αλληλεπίδραση των παραπάνω υλικών με ακτινοβολία ορατού ( $\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$ ) έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση ενός ηλεκτρονίου της ζώνης σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ενεργά κέντρα οξείδωσης ( $\text{h}^+$ ) και αναγωγής ( $\text{e}^-$ ). Το ενεργειακό χάσμα στα νανοδομημένα χαλκογονίδια σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος του τοιχώματος του πόρου<sup>42</sup>, με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνει καθώς μειώνεται το πάχος του τοιχώματος (Σχήμα 6). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται σε μονοδιάστατα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια, όπου η ενέργεια του χάσματος αυξάνει καθώς μικραίνει η διάμετρος των σωματιδίων.



**Σχήμα 6.** Πιθανή μεταβολή του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) ενός μεσοπορώδους ημιαγωγού συναρτήσει του πάχους του τοιχώματος. VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας.<sup>39</sup>

Ωστόσο, η μεγάλη επιτυχία που έχει επιτευχθεί στην ανάπτυξη των μεσοπορώδων πυριτικών και αλουμινοπυριτικών υλικών με διάφορα μεγέθη πόρων δεν ακολουθείτε στη σύνθεση των μεσοπορώδων χαλκογονιδίων. Η ανάπτυξη κατάλληλων τεχνικών σύνθεσης που θα οδηγήσουν σε οργανωμένα μη-οξειδικά πορώδη συστήματα αποτελεί μια ανοιχτή πρόκληση. Αυτό διότι, μία επέκταση της χημείας που χρησιμοποιείτε στη σύνθεση των πυριτικών υλικών προς στα μεσοπορώδη χαλκογονίδια δεν είναι δυνατή λόγω της θερμικής και υδρολυτικής σταθερότητας των μοριακών ενώσεων μετάλλου-χαλκογονιδίου και των διαφορών που εντοπίζονται στις αντιδράσεις πολυμερισμού στα χαλκογονίδια λαμβάνουν χώρα κυρίως αντιδράσεις συναρμογής αντί για αντιδράσεις υδρόλυσης-συμπύκνωσης (sol-gel).

#### 1.4 Χημικός μετασχηματισμός σε στερεά μετάλλου-χαλκογονιδίου

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση νανοδομημένων υλικών με χημικό μετασχηματισμό έχει κερδίσει μεγάλο ενδιαφέρον από την ερευνητική κοινότητα.<sup>43-45</sup> Αυτή η μέθοδος μπορεί να επιτρέψει την ανάπτυξη νέων πολυσυστατικών υλικών τα οποία δεν είναι εύκολο να παρασκευαστούν με συμβατικές μεθόδους. Επιπλέον, η

διαδικασία αυτή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση απροσδόκητων κρυσταλλικών δομών και, κατά συνέπεια, μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων εξαιτίας της μηχανικής τάσης που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της χημικής μετατροπής.<sup>46-48</sup>

Ανάμεσα σε διάφορους τρόπους χημικής μετατροπής, η μέθοδος της ιόντο-ανταλλαγής έχει μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά την ανάπτυξη μονοδιάστατων υλικών (π.χ. νανοσύρματα, νανοράβδοι) και λεπτών υμενίων. Σε αυτή την περίπτωση, διάφορα μεταλλοϊόντα όπως τα  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  και  $\text{Cu}^+$  έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση κατιόντων  $\text{Cd}^{2+}$  σε λεπτά υμένια  $\text{CdSe}$  και  $\text{CdS}$ .<sup>49-51</sup> Ωστόσο, η μέθοδος αυτή αποδεικνύεται γενική και μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς και σε άλλους τύπους ημιαγωγικών υλικών με διαφορετική σύσταση και μορφολογία. Για παράδειγμα, τέτοιου είδους μετατροπές έχουν αναφερθεί σε νανοκρυστάλλους<sup>52</sup> και κolloειδή συστήματα<sup>53</sup>. Όσο αναφορά τον χημικό μετασχηματισμό σε ημιαγωγούς, οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην μερική ή ολική ανταλλαγή κατιόντων ( $\text{M}^{n+}$ ) από το πλέγμα μετάλλου-χαλκογονιδίου ( $\text{M-Q}$ ,  $\text{Q} = \text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ). Γενικότερα, τα μεταλλικά κατιόντα είναι σχετικά ευκίνητα μέσα στο χαλκογονικό πλέγμα, καθιστώντας δυνατή την αντικατάστασή τους κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Πρόσφατα, ο Son και συνεργάτες του μελέτησαν την διαλυτότητα των ιόντων, την μεταβολή στον όγκο καθώς και τη μορφολογία των νανοκρυστάλλων στις αντιδράσεις  $\text{CdQ} \rightarrow \text{Pd}_x\text{Q}_y$  και  $\text{CdQ} \rightarrow \text{Pt}_x\text{Q}_y$  ( $\text{Q} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$  και  $\text{Te}$ ).<sup>54</sup> Στη συγκεκριμένη έρευνα αναφέρεται ότι η μεγάλη διαλυτότητα στο νερό των κατιόντων  $\text{Cd}^{2+}$  μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της μετατροπής και, συνεπώς, διευκολύνει την ανταλλαγή τους από ιόντα  $\text{Pt}^{2+}$  ή  $\text{Pd}^{2+}$ . Επίσης παρατηρήθηκε ότι μια μεγάλη αύξηση στον όγκο των νανοκρυστάλλων, λόγω της χημικής μετατροπής, μπορεί να οδηγήσει σε κατακερματισμό της κρυσταλλικής δομής σε μικρότερα κομμάτια.

Όσον αφορά τον μηχανισμό της ιόντο-ανταλλαγής, αυτός περιγράφεται καλύτερα από 1) τον μηχανισμό “kick out”, στον οποίο τα άτομα κινούνται πολύ γρήγορα διαμέσου της δομής του ημιαγωγού, ωστόσο τελικά να αντικαταστήσουν ένα άτομο του πλέγματος,<sup>55</sup> και 2) τον μηχανισμό “Frank-Turnbull” όπου η διαδικασία ιόντο-ανταλλαγής ξεκινά σε μία κενή θέση του ημιαγωγού.<sup>55,56</sup> Σε αυτή την περίπτωση, το άτομο της πρόσμιξης δεν αντικαθιστά ένα άτομο του πλέγματος αλλά παγιδεύεται σε μία κενή θέση μέχρι την τελική ακινητοποίησή του. Οι κυριότεροι παράγοντες για μία



επιτυχή μετατροπή ενός χαλκογονιδίου μπορούν να συνοψιστούν στους παρακάτω: i) ο θερμοδυναμικός παράγοντας ο οποίος καθορίζει την κατεύθυνση της μετατροπής (προς τα αριστερά ή δεξιά της αντίδρασης), ii) η κινητική της αντίδρασης υποκατάστασης (σκαλοπάτι ενεργοποίησης), iii) η επίδραση της μηχανικής τάσης όσον αφορά την διατήρηση της αρχικής δομής, και iv) ο μηχανισμός της μετατροπής, δηλαδή ο τρόπος διάχυσης των κατιόντων της πρόσμιξης.<sup>57</sup> Ο Alivisatos και συνεργάτες του πρόσφατα έδειξαν ότι αν η διαλυτότητα του προϊόντος (ιοντικό στερεό) είναι χαμηλότερη από αυτή του αρχικού στερεού στο διάλυμα, τότε ευνοείται –θερμοδυναμικά– η αντίδραση ιοντο-ανταλλαγής.<sup>52</sup> Μάλιστα όταν πληρείται αυτό το κριτήριο, η κινητική της αντίδρασης μπορεί να ελεγχθεί με ρύθμιση της θερμοκρασίας του διαλύματος ώστε να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης.

#### 1.4.1 Διατήρηση της κρυσταλλικότητας

Πρόσφατες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στο χημικό μετασχηματισμό νανοδομημένων υλικών, ανέδειξαν τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη διατήρηση της δομής και της κρυσταλλικότητας του αρχικού υλικού κατά την διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής. Η χημική μετατροπή νανοράβδων Te προς νανοράβδους  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , για παράδειγμα, έδειξε ότι ο σημαντικότερος παράγοντας όσον αφορά την διατήρηση της κρυσταλλικότητας είναι η μεταβολή στο μήκος των νανοράβδων και λιγότερο η μεταβολή στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας.<sup>57</sup> Σε αυτή την έρευνα, η χημική μετατροπή οδηγεί σε τοποτακτικό μετασχηματισμό των μονοκρυσταλλικών νανοράβδων Te με εξαγωνική συμμετρία σε νανοράβδους  $\text{Ag}_2\text{Te}$  με μονοκλινές σύστημα συμμετρίας. Μάλιστα, η αύξηση του όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας εξαιτίας αυτού του μετασχηματισμού υπολογίζεται περίπου 98% κάτι το οποίο θεωρητικά οδηγεί σε πλήρη ή μερική αλλαγή της μορφολογίας του αρχικού υλικού. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη έρευνα βρέθηκε ότι οι νανοράβδοι  $\text{Ag}_2\text{Te}$  που σχηματίζονται διατηρούν την μονοκρυσταλλικότητά τους παρά την μεγάλη αλλαγή του όγκο της κρυσταλλικής δομής. Η παρατήρηση αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι ενώ η μεταβολή στην πλεγματική σταθερά μεταξύ της εξαγωνικής (Te) και της μονοκλινούς ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) δομής είναι μεγάλη (52%), το μήκος των νανοράβδων αυξάνεται μόλις κατά 17%. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και με την χρήση νανοσωλήνων Te αντί νανοράβδων.

## 1.4.2 Θερμοδυναμικός καθορισμός ευνοϊκής ίοντο-ανταλλαγής

Ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την διαδικασία της ίοντο-ανταλλαγής είναι η διαφορά στην διαλυτότητα ανάμεσα στο προϊόν και το αντιδρών. Το γινόμενο διαλυτότητας,  $K_{sp}$ , ορίζεται ως παράγοντας ισορροπίας μεταξύ του ιοντικού στερεού και των ιόντων του μέσα σε ένα διάλυμα. Το  $K_{sp}$  σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος ( $\Delta G = -RT \cdot \ln K_{sp}$ ), κάτι το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα πως ένα ιοντικό στερεό με σχετικά μεγάλη  $K_{sp}$  μπορεί να μετατραπεί αυθόρμητα μέσω ίοντο-ανταλλαγής σε ένα άλλο στερεό με σχετικά μικρότερη  $K_{sp}$  (Πίνακας 2).

**Πίνακας 2.** Γινόμενο Διαλυτότητας  $K_{sp}$  στους 25 °C <sup>57</sup>

Στερεό	E=S	E=Se	E=Te	Στερεό	E=S	E=Se	E=Te
Ag <sub>2</sub> E	3 x 10 <sup>-50</sup>	1 x 10 <sup>-54</sup>	N.A	NiE	1 x 10 <sup>-21</sup>	2 x 10 <sup>-26</sup>	N.A
Bi <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	1 x 10 <sup>-100</sup>	1 x 10 <sup>-130</sup>	N.A	PbE	1 x 10 <sup>-28</sup>	1 x 10 <sup>-37</sup>	N.A
CdE	1 x 10 <sup>-28</sup>	4 x 10 <sup>-35</sup>	1 x 10 <sup>-42</sup>	PtE	9.9 x 10 <sup>-74</sup>	N.A	N.A
CuE	5 x 10 <sup>-36</sup>	2 x 10 <sup>-40</sup>	N.A	SbE	2 x 10 <sup>-93</sup>	N.A	N.A
HgE	6 x 10 <sup>-53</sup>	4 x 10 <sup>-59</sup>	N.A	SnE	1 x 10 <sup>-26</sup>	5 x 10 <sup>-34</sup>	N.A
In <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	6 x 10 <sup>-76</sup>	N.A	3 x 10 <sup>-50</sup>	ZnE	3 x 10 <sup>-25</sup>	1 x 10 <sup>-27</sup>	N.A

Ωστόσο, η θεωρία του γινομένου διαλυτότητας δεν παρέχει την ακριβή διαλυτότητα των ιοντικών στερεών καθώς η πραγματική διαλυτότητα τους εξαρτάται από μία πληθώρα παραγόντων. Για παράδειγμα, η προσθήκη ενός κατιόντος στο διάλυμα ενός ιοντικού στερεού είναι ικανή να μεταβάλει σημαντικά την διαλυτότητα του και, συνεπώς, την  $K_{sp}$ . Η θερμοκρασία επίσης αποτελεί βασική παράμετρο στην μεταβολή της διαλυτότητας των ιοντικών στερεών· η θερμοκρασία μπορεί να αυξήσει την διαλυτότητα για μία ενδόθερμη διαδικασία ιοντισμού ή να αυξήσει την διαλυτότητα για μία εξώθερμη. Επίσης, η διαλυτότητα μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του ιοντικού στερεού με ίδια στοιχειομετρία, χωρίς ωστόσο αυτή η διαφορά να είναι αρκετά μεγάλη. Επιπλέον, όταν η διάσταση του ιοντικού στερεού είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, η διαλυτότητα αυξάνει σημαντικά. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σύμφωνα με την εξίσωση (1):

$$\log K_{sp}^* = \log K_{sp,bulk} + 2 \gamma A_m / [3 \log(RT)] \quad (1)$$

όπου,  $K_{sp}$  – γινόμενο διαλυτότητας,  $\gamma$  – επιφανειακή τάση και  $A_m$  – επιφάνεια της διαλυμένης ουσίας ( $m^2 \text{ mol}^{-1}$ )

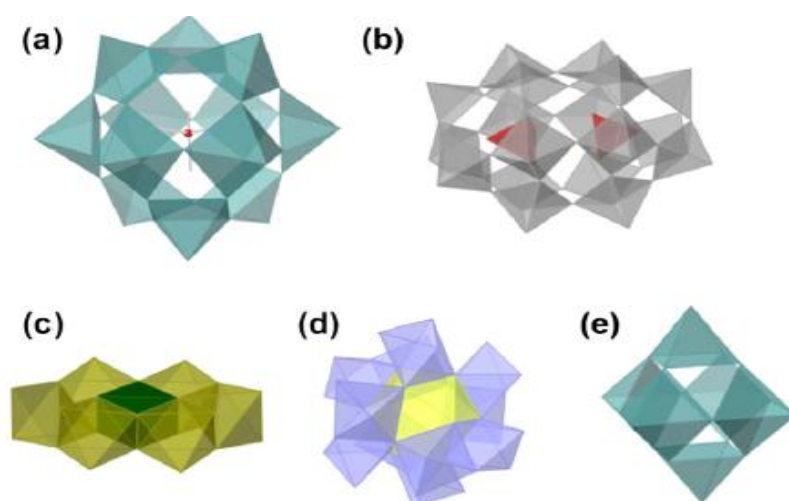
Ως εκ τούτου, πολύ λεπτοί νανοράβδοι ή μικροί νανοκρύσταλλοι εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σύγκριση με το μακροσκοπικό (bulk) ανάλογο τους.

### 1.4.3 Παράγοντας καθορισμού κρυσταλλικής δομής προϊόντος χημικής μετατροπής

Αναφερόμενοι στην διαδικασία της ιόντο-ανταλλαγής κρίνεται σκόπιμο να διευκρινίσουμε τους παράγοντες εκείνους που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή του προϊόντος. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμού της κρυσταλλικής δομής είναι ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει την δομή που θα προκύψει από μία διαδικασία ιόντο-ανταλλαγής.<sup>57</sup> Συγκεκριμένα, πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά την διαδικασία μετασχηματισμού των νανοράβδων  $\text{Ag}_2\text{Te}$  προς  $\text{PbTe}$  έδειξαν ότι η δομή των νανοράβδων  $\text{PbTe}$  που προκύπτουν χαρακτηρίζεται από κυβική συμμετρία και όχι από ορθορομβική. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στην χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της κυβικής έναντι της ορθορομβικής δομής στην περίπτωση του  $\text{PbTe}$ . Αντίθετα, στην περίπτωση μετατροπής των νανοράβδων  $\text{Ag}_2\text{Te}$  προς νανοράβδους  $\text{ZnTe}$  και  $\text{CdTe}$  δεν υπήρξε κάποια προτιμητέα κρυσταλλική δομή ανάμεσα στην δομή βουρτσίτη και δομή σφαλερίτη (zinc blende), καθώς η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μεταξύ των δύο αυτών δομών είναι αμελητέα. Παρ' όλα αυτά, στην συγκεκριμένη διαδικασία ιόντο-ανταλλαγής, ως κυρίαρχη κρυσταλλική δομή εμφανίζεται η δομή σφαλερίτη, αν και μερικά τμήματα του προϊόντος εμφανίζονται να είναι οργανωμένα σε μορφή βουρτσίτη. Η προτίμηση στην δομή σφαλερίτη αποδόθηκε στη μεγαλύτερη σταθερότητα που παρουσιάζει σε χαμηλές θερμοκρασίες.

## 1.5 Πολυοξομεταλλικές πλειάδες

Η ενσωμάτωση καλά καθορισμένων μοριακών μονάδων με αποδεδειγμένες καταλυτικές ιδιότητες, όπως οι πολυοξομεταλλικές πλειάδες (POMs), στο εσωτερικό ενός νανοπορώδους πλέγματος αποτελεί μία υποσχόμενη μέθοδο για την ανάπτυξη νέων προηγμένων καταλυτών. Οι πολυοξομεταλλικές πλειάδες, i.e. οξειδικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων του V, W, Mo και Ta, αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ανόργανων συμπλόκων με ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες.<sup>58</sup> Η αξιοσημείωτη σταθερότητα της μοριακής και ηλεκτρονικής δομής που επιδεικνύουν τα παραπάνω σύμπλοκα έναντι στην οξειδωτική, θερμική και υδρολυτική διάσπαση καθιστά αυτές τις ενώσεις κατάλληλες δομικές μονάδες για την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών με ενδιαφέρουσες καταλυτικές, μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.<sup>59</sup> Για παράδειγμα, τα 12-φωσφοβολφραμικά ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) και 12-φωσφομολυβδαινικά ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών καταλυτικών διεργασιών όπως η οξειδωτική ενυδάτωση και εστεροποίηση ολεφινών, η αλκυλίωση υδρογοναθράκων και η οξείδωση/εποξείδωση αλκενίων και αλκανίων.<sup>59</sup> Γενικότερα, οι πολυοξομεταλλικές πλειάδες μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν σε διάφορες δομές (Σχήμα 7) αλλάζοντας την στοιχειομετρία της αντίδρασης, αντικαθιστώντας ένα ή περισσότερων ατόμων της αρχικής δομής με άλλα μεταβατικά μέταλλα, και ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος.<sup>59</sup>



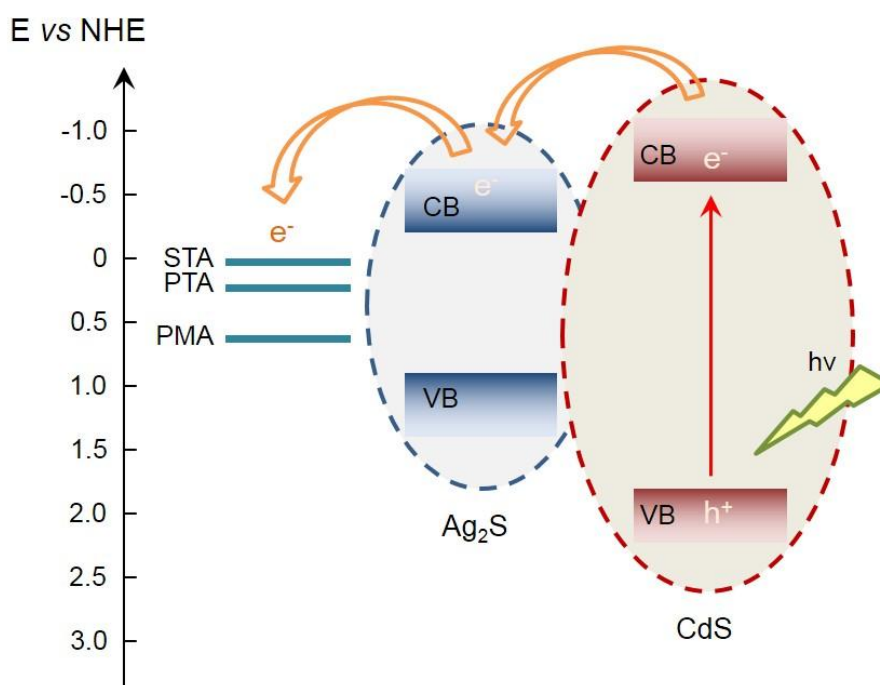
**Σχήμα 7.** Τυπικές πολυοξομεταλλικές πλειάδες: a)  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , b)  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , c)  $[\text{H}_7\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]^{2-}$ , d)  $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ , και e)  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ .<sup>59</sup>

Παρ' όλη την καλή καταλυτική δραστηριότητα των πολυξομεταλλικών πλειάδων, ο συνδυασμός αυτών των συμπλόκων με το πορώδες ενός μεσοδομημένου υλικού μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την εφαρμογή τους σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες. Οι πολυξομεταλλικές πλειάδες παρουσιάζουν μικρή επιφάνεια, ως εκ τούτου, πολύ λίγα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα για κατάλυση. Επίσης, τα παραπάνω σύμπλοκα παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες πράγμα το οποίο δυσχεραίνει τον διαχωρισμό τους από το μείγμα της αντίδρασης. Με σκοπό να ξεπεραστούν τα παραπάνω εμπόδια είναι δυνατή η αγκυροβόληση αυτών των συμπλόκων πάνω σε ένα ανόργανο υπόστρωμα με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια ή ακινητοποίηση τους μέσα σε ένα μεσοπορώδες πλέγμα. Μία τέτοια διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων υβριδικών υλικών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά όπως αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα, καλύτερη θερμική σταθερότητα και ευκολότερο διαχωρισμό από το μείγμα της αντίδρασης.

## 2. Σκοπός

Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η σύνθεση νέων υβριδικών μεσοπορώδων υλικών τα οποία θα εμπεριέχουν στη δομή τους σύμπλοκα θειούχου καδμίου ( $\text{CdS}$ ), θειούχου αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) και πολυξομεταλλικές πλειάδες για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Η ανάπτυξη μεσοπορώδων υλικών από χαλκογονίδια μετάλλων είναι μια απαιτητική διαδικασία εξαιτίας των δυσκολιών που εντοπίζονται τόσο στον πολυμερισμό και κρυστάλλωση των πρόδρομων ενώσεων όσο και στη διαδικασία απομάκρυνσης του εκμαγείου. Το  $\text{CdS}$  αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά και διαδεδομένα ημιαγώγιμα υλικά κυρίως λόγω των οπτικών και ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Το  $\text{CdS}$  διαθέτει ένα ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) στην περιοχή του ορατού φωτός (550 nm ή 2.4 eV) το οποίο το καθιστά ιδανικό για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ωστόσο, παρά την πρόοδο που έχει επιτευχθεί στην σύνθεση νανοδομημένων υλικών  $\text{CdS}$ , η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα περιορίζεται σημαντικά από το φαινόμενο της επανένωσης ηλεκτρονίου-οπής. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων στρατηγικών για την μείωση του παραπάνω φαινομένου κρίνεται απαραίτητη. Προκειμένου να επιμηκύνουμε το χρόνο ζωής των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και, συνεπώς, να βελτιώσουμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

επιλέξαμε το  $\text{Ag}_2\text{S}$  για να τροποποιήσουμε την δομή του  $\text{CdS}$ . Σύμφωνα με τον μηχανισμό της οπτικής διέγερσης, η ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Ag}_2\text{S}$  μπορεί να λειτουργεί ως «σκαλοπάτι δυναμικού» για την μετάβαση των διεγερμένων ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CdS}$  το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{Ag}_2\text{S}$  είναι πιο θετικό από αυτό του  $\text{CdS}$  (Σχήμα 8). Με αυτό τον τρόπο, ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο είναι δυνατόν να μεταπηδήσει από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CdS}$  στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Ag}_2\text{S}$ , με αποτέλεσμα τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ηλεκτρονίων από τις οπές και, κατά συνέπεια, την βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού. Η επιλογή του  $\text{Ag}_2\text{S}$  έγινε σύμφωνα με το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας και έπειτα από μία σειρά δοκιμών με διάφορα χαλκογονίδια  $\text{CuS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , και  $\text{ZnS}$ . Η ενσωμάτωση της ένωσης  $\text{Ag}_2\text{S}$  στο μεσοπορώδες πλέγμα του  $\text{CdS}$  πραγματοποιήθηκε με την διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής, όπου ένα μικρό ποσοστό κατιόντων  $\text{Ag}^+$  αντικαθιστούν, τοποτακτικά, κατιόντα  $\text{Cd}^{2+}$ . Εδώ διάφοροι παράγοντες όπως ο χρόνος αντίδρασης και η συγκέντρωση των κατιόντων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα του προϊόντος.



**Σχήμα 8.** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοδιέγερσης ηλεκτρονίων στην υβριδική δομή POM/ $\text{Ag}_2\text{S}$ / $\text{CdS}$ .

Επίσης, προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η καταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες πολυοξομεταλλικές πλειάδες (POMs), όπως  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  (STA),  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  (PTA) και  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  (PMA), ως τελικοί δέκτες ηλεκτρονίων. Η ομοιόμορφη διασπορά αυτών των σύμπλοκων ενώσεων μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα του  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  μπορεί να αυξήσει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα του υλικού συμβάλλοντας στην διαδικασία διαχωρισμού των ηλεκτρονίων από τις οπές. Συγκεκριμένα, μπορεί να ευνοηθεί μια μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CdS}$ , στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Ag}_2\text{S}$ , και τελικά στα μη δεσμικά τροχιακά (LUMO) του POM (Σχήμα 8). Ως εκ τούτου, μόρια οξυγόνου, τα οποία προσροφούνται επιλεκτικά στην επιφάνεια των POM, μπορούν αναχθούν από τα φωτο-διεγερμένα ηλεκτρόνια σχηματίζοντας υπεροξειδικές ρίζες ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Οι ρίζες οξυγόνου που δημιουργούνται από μία τέτοια αντίδραση αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση διαφόρων οργανικών υποστρωμάτων, όπως είναι οι υποκατεστημένες βενζυλικές αλκοόλες.

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Σύνθεση μεσοπορώδους ετεροδομής POM/CdS (POM= $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ , $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ και $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ )

Η σύνθεση της μεσοπορώδους ετεροδομής POM/CdS επιτεύχθηκε με την μέθοδο σκληρού εκμαγείου. Συγκεκριμένα, 1 mmol  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  και 1 mmol θειουρίας διαλύθηκαν σε 4 ml αιθανόλης. Έπειτα, στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν 4 ml εξάνιο που περιείχε διεσπαρμένα 150 mg πυριτίας SBA-15. Τα δύο διαλύματα αφέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα περίπου. Εντωμεταξύ, προϋπολογισμένη ποσότητα POM διαλύθηκε σε 1 ml αιθανόλης σε ξεχωριστό δοχείο. Τα δύο διαλύματα αναμείχθηκαν και το μείγμα που προέκυψε αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για επιπλέον 2 ώρες. Στην συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε ένα ανοιχτό δοχείο (petri dish) και αφέθηκε υπό στατικές συνθήκες στους 60 °C μέχρις ότου εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Ο πολυμερισμός των πρόδρομων ενώσεων έλαβε χώρα μέσω θερμικής διάσπασης στους 150 °C για 24 ώρες. Έπειτα, ακολούθησε η απομάκρυνση του προτύπου με χημική διάβρωση χρησιμοποιώντας

αραιό διάλυμα υδροφθωρικού οξέως (5% HF). Τέλος, το υλικό συλλέχθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε σχολαστικά με νερό και ακετόνη, και ξηράνθηκε στους 60 °C για 2 ώρες. Μία σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη υλικά POM/CdS με διαφορετικό ποσοστό σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες (2.5, 5 και 10 wt.%) παρασκευάστηκε, χρησιμοποιώντας διαφορετική συγκέντρωση POM στο μίγμα της αντίδρασης. Ως πολυοξομεταλλικές πλειάδες χρησιμοποιήθηκαν οι σύμπλοκες ενώσεις  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  (STA),  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  (PTA) και  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  (PMA).

### 3.2 Σύνθεση υβριδικού υλικού POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS

Η σύνθεση των μεσοπορώδων υβριδικών υλικών POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS (POM =  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  και  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ) πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της χημικής μετατροπής. Συγκεκριμένα, 0.1 mmol υλικού POM/CdS προστέθηκε σε 4 ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχε προϋπολογισμένη ποσότητα νιτρικού αργύρου (AgNO<sub>3</sub>). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ~30 λεπτά. Έπειτα, το στερεό προϊόν συλλέχθηκε προσεκτικά με διήθηση, και εκπλύθηκε σχολαστικά με νερό και αιθανόλη και ξηράνθηκε στους 60 °C για 2 ώρες. Παρασκευάστηκε μία σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη υλικά POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS με διαφορετικό ποσοστό σε Ag<sub>2</sub>S (5, 10 και 30 wt.%) χρησιμοποιώντας κατάλληλες ποσότητες AgNO<sub>3</sub> στο μίγμα της αντίδρασης.

### 3.3 Καταλυτική μελέτη οξειδωσης βενζυλικών αλκοολών

Η καταλυτική μελέτη οξειδωσης των βενζυλικών αλκοολών πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο αντιδραστήρα (4 ml) συνεχούς ανάδευσης. Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 1.5 ml βενζόλιο, 0.1 mmol υπόστρωμα και 15 mg καταλύτη. Η ροή του οξυγόνου ρυθμίστηκε με ακρίβεια στα 1 ml min<sup>-1</sup>. Τα παραπάνω αφέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση για 1 ώρα και στην συνέχεια έλαβε χώρα ακτινοβολία του μίγματος της αντίδρασης με λάμπα ορατού ( $\lambda > 420$  nm). Η καταλυτική αντίδραση άρχισε με την ακτινοβολία του μίγματος και τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για καθορισμένο χρόνο σε θερμοκρασία 20 °C. Η πορεία της αντίδρασης μελετήθηκε με ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης σε αέριο χρωματογράφο –

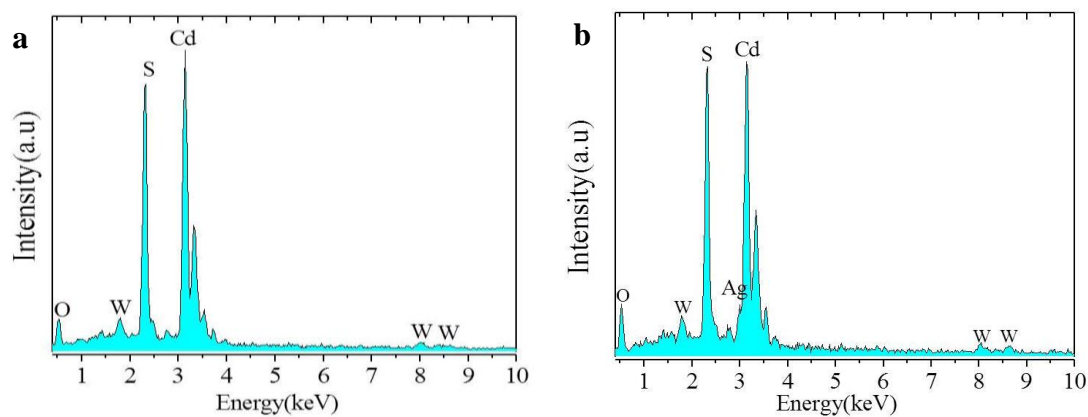


φασματογράφο μάζας του οίκου SHIMADZU (GCMS-QP2010 Ultra). Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση τον συντελεστή συσχέτισης των ολοκληρωμάτων των κορυφών διάχυσης προϊόντος και πρότυπης ουσίας.

## 4. Αποτελέσματα-Συζήτηση

### 4.1 Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των υλικών που συντέθηκαν επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή φασματανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS). Τα φάσματα EDS του υλικού STA/CdS εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές των ατόμων Cd, S, W με ατομικές αναλογίες περίπου 48.7:49.8:1.5 (Σχήμα 9a). Οι προσδιοριζόμενες αναλογίες ατόμων Cd/S/W αντιστοιχούν σε μία περιεκτικότητα σε πολυξομεταλλικές πλειάδες στο σύνθετο υλικό περίπου 5.1 wt.%, η οποία είναι πολύ κοντά σε αυτή που αναμένεται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τις ετεροδομές PTA/CdS και PMA/CdS, όπου προσδιορίστηκε μια περιεκτικότητα ~5 wt.% σε πλειάδες POM. Όσο αναφορά το υβριδικό υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, τα φάσματα EDS εμφανίζουν μια επιπλέον κορυφή η οποία αποδίδεται στο άτομο Ag (Σχήμα 9b). Οι ατομικές αναλογίες των στοιχείων Cd, S, W, Ag του υβριδικού υλικού υπολογίστηκαν περίπου 47.6:47.9:1.5:3.0, οι οποίες αντιστοιχούν σε μία περιεκτικότητα σε πλειάδες STA ~ 5.1 wt.% και σε Ag<sub>2</sub>S ~ 5 wt.%. Παρόμοια στα υβριδικά υλικά PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS το ποσοστό POM και Ag<sub>2</sub>S υπολογίστηκε να είναι κοντά στο 5 wt.%, αντίστοιχα.



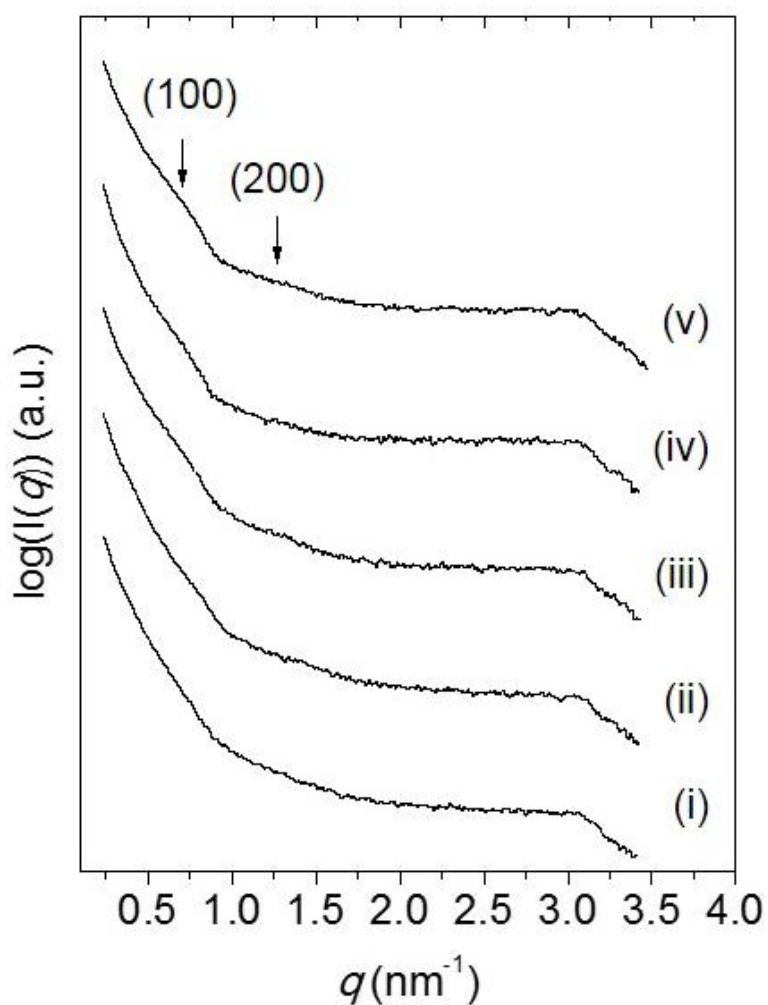
**Σχήμα 9.** Τυπικά φάσματα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) για τα υλικά (a) STA/CdS και (b) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS

## 4.2 Μεσοσκοπική οργάνωση και κρυσταλλικότητα

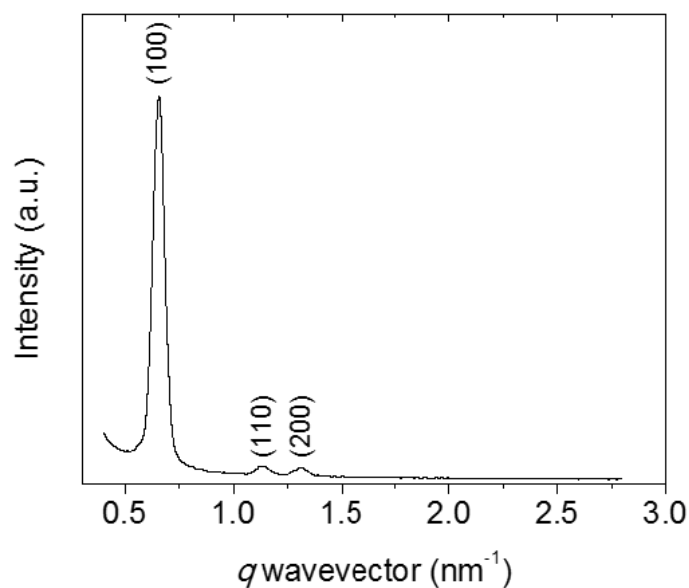
Η μελέτη των παρασκευασθέντων μεσοπορώδων υλικών, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση του βαθμού οργάνωσης της δομής τους πραγματοποιήθηκε με πειράματα μικρογωνιακής σκέδαση ακτίνων-X (SAXS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Συγκεκριμένα, τα διαγράμματα SAXS των υλικών που συνθέσαμε εμφανίζουν μια ασθενή, αλλά διακριτή, κορυφή σκέδασης στην περιοχή κυματανύσματος  $q$  ( $=4\pi\sin\theta/\lambda$ , όπου  $2\theta$  η γωνία σκέδασης και  $\lambda$  το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ( $\lambda_{Cu}=1.54098 \text{ \AA}$ )) =  $0.66 - 0.68 \text{ nm}^{-1}$  και επίσης μία επιπλέον ασθενέστερη κορυφή στην περιοχή τιμών  $1.31 - 1.32 \text{ nm}^{-1}$ , οι οποίες υποδεικνύουν μεσοσκοπική οργάνωση στα υλικά (Σχήμα 10). Αυτές οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν, σε συνδυασμό με τις εικόνες TEM, στην περίθλαση των επίπεδων (100) και (200) της εξαγωνικής συμμετρίας  $pm\bar{3}m$ , αντίστοιχα. Η γωνιακή θέση της πρώτης κορυφής περίθλασης των υβριδικών υλικών έδειξε μια μέση ενδοπλεγματική απόσταση ( $d_{100}=2\pi/q$ ) περίπου στα  $8.7 - 9.3 \text{ nm}$ . Βασιζόμενοι στις τιμές  $d_{100}$  και λαμβάνοντας υπόψη την εξαγωνική συμμετρία της υβριδικής δομής, η πλεγματική σταθερά της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a_0$ ) υπολογίζεται περίπου στα  $10.1 - 10.8 \text{ nm}$ . Σημειώνεται ότι η αντίστοιχη τιμή μοναδιαίας κυψελίδας για το πρότυπο υλικό SBA-15 υπολογίζεται  $a_0 = 11.0 \text{ nm}$  (Σχήμα 11), η οποία είναι κοντά σε αυτή των υβριδικών υλικών. Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται σαφές ότι τα παρασκευασθέντα υβριδικά υλικά αποτελούν πιστό αντίγραφο της πορώδους δομής του σκληρού εκμαγείου SBA-15.

Περαιτέρω μελέτη των υλικών που παρασκευάστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες επιβεβαίωσε την κρυσταλλικότητα της δομής τους. Στο σχήμα 12, τα διαγράμματα XRD του υλικού *meso*-CdS εμφανίζουν μία σειρά από ισχυρές κορυφές περίθλασης Bragg, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κυβικής συμμετρίας  $F-43m$  του CdS (JCPDS card no. 10-0454). Τα υβριδικά υλικά  $Ag_2S/CdS$  και  $POM/Ag_2S/CdS$  εμφανίζουν πρόσθετες κορυφές περίθλασης στα  $2\theta = 34.5, 36.8, 37.8$  και  $40.8^\circ$ , οι οποίες αποδίδονται στη σκέδαση από τα κρυσταλλικά επίπεδα ( $\bar{1}\bar{2}1$ ), (121), ( $\bar{1}03$ ) και (031) της μονοκλινούς συμμετρίας του  $Ag_2S$  (JCPDS card no. 14-0072), αντίστοιχα. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών CdS στις μεσοπορώδεις ετεροδομές  $Ag_2S/CdS$ ,  $POM/CdS$  και  $POM/Ag_2S/CdS$  υπολογίστηκε από το εύρος της κορυφής περίθλασης (111), χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer. Αυτό βρέθηκε να είναι περίπου ίσο με  $9.2 - 9.9 \text{ nm}$ . Η απουσία επιπλέον κορυφών περίθλασης στα

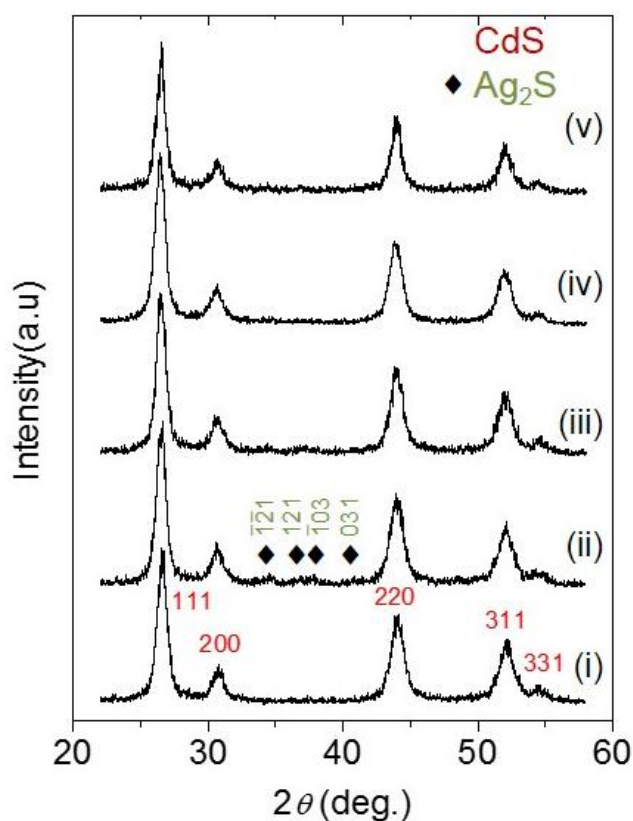
διαγράμματα XRD των υλικών POM/CdS και POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS που να αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό POM υποδεικνύει μια ομοιόμορφη διασπορά αυτών των συμπλόκων μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα. Οι μορφολογικές παράμετροι των υλικών που συντέθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 3.



**Σχήμα 10.** Διαγράμματα SAXS των μεσοπορώδων υλικών (i) *meso*-CdS, (ii) Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iii) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iv) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και (v) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.



**Σχήμα 11.** Διάγραμμα SAXS του μεσοπορώδους υλικού SBA-15. Οι κορυφές περίθλασης Bragg αντιστοιχούν σε εξαγωνική  $pm\bar{m}$  δομή με σταθερά πλέγματος  $a_0=11.0$  nm.



**Σχήμα 12.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες των μεσοπορώδων υλικών (i) *meso*-CdS, (ii) Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iii) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iv) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και (v) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.

**Πίνακας 3.** Μορφολογικές ιδιότητες των μεσοπορώδων υλικών *meso*-CdS, POM/CdS, Ag<sub>2</sub>S/CdS και POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS.

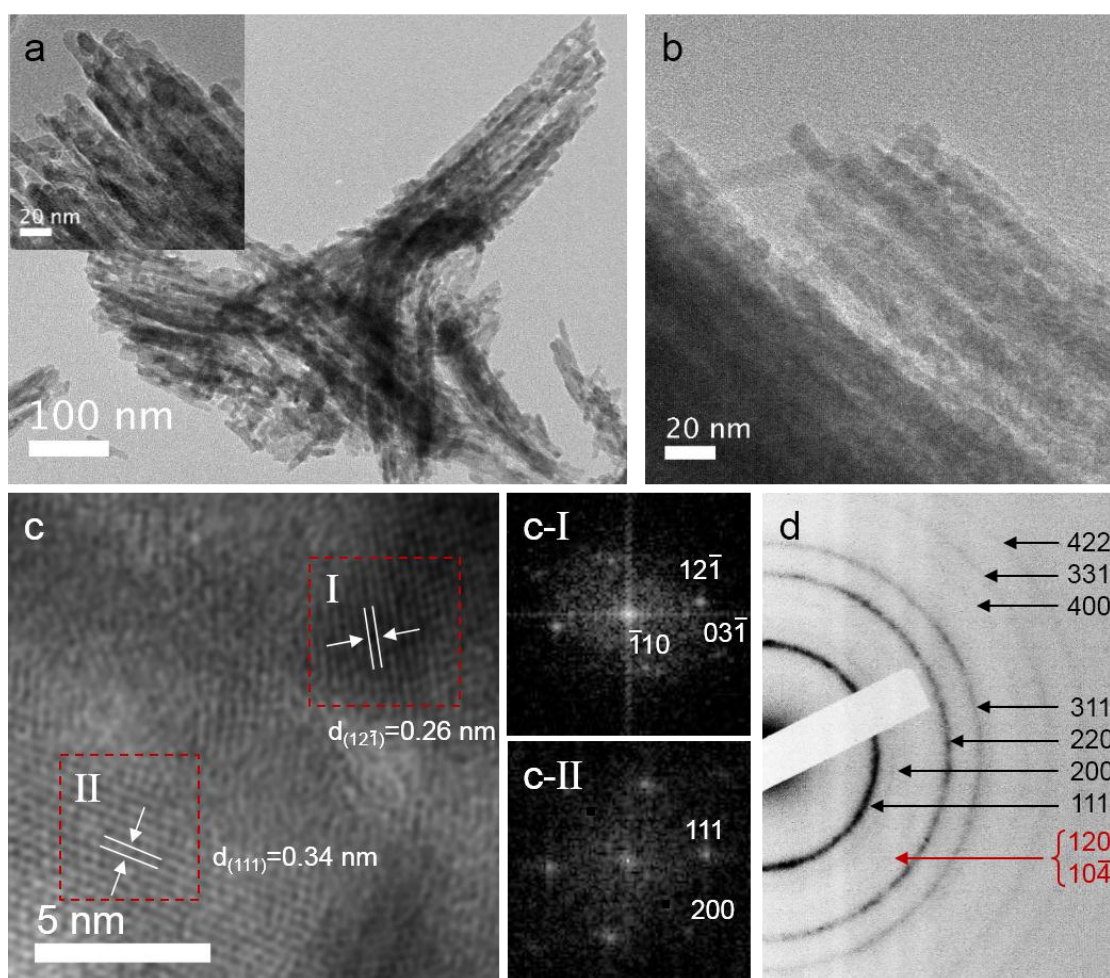
Δείγμα	Επιφάνεια (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Διάμετρος Πόρων (D <sub>p</sub> )(nm)	Όγκος Πόρων <sup>†</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Πλεγματική σταθερά (a <sub>0</sub> )	Πάχος Τοιχώματος <sup>§</sup> (nm)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη <sup>‡</sup> (nm)
<i>meso</i> -CdS	81	4.6	0.11	10.9	6.3	9.7
Ag <sub>2</sub> S/CdS	60	4.4	0.09	10.5	6.2	9.9
STA/CdS	68	4.6	0.09	10.2	5.6	9.3
PTA/CdS	38	4.6	0.06	10.3	5.7	9.6
PMA/CdS	59	4.6	0.10	10.3	5.7	9.9
STA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	51	4.4	0.08	10.8	6.5	9.3
PTA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	35	4.3	0.05	10.8	6.4	9.2
PMA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	48	4.3	0.09	10.9	6.4	9.9

<sup>†</sup>Αθροιστικός όγκος πόρων σε μερική πίεση P/P<sub>0</sub>=0.98. <sup>§</sup>Πάχος τοιχώματος (WT) σύμφωνα με την εξίσωση WT=a<sub>0</sub>-D<sub>p</sub>. <sup>‡</sup>Μέγεθος κρυσταλλίτη υπολογιζόμενο από την εξίσωση Scherrer: d<sub>p</sub>=0.9λ/Bcosθ, όπου λ το μήκος κύματος (λ<sub>cu</sub>=0.154 nm) και B το πλάτος στο μέσο ύψος της μέγιστης κορυφής στα 2θ.

Η μεσοσκοπική οργάνωση των υλικών που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκε επίσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Όπως παρατηρείται στα σχήματα 13a και 13b, το υβριδικό υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS διατηρεί σε μεγάλο βαθμό την κρυσταλλική δομή του σκληρού εκμαγείου SBA-15. Το υλικό αυτό αποτελείται από ένα πλέγμα με παράλληλα διευθετημένους νανοράβδους και μέση διάμετρο ~7 – 8 nm. Σημειώνεται ότι η διάμετρος των νανοράβδων είναι πολύ κοντά στο μέγεθος των μεσοπόρων του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 (~7.8 nm). Επίσης, οι εικόνες TEM εμφανίζουν μια ομοιόμορφη διασπορά της φάσης Ag<sub>2</sub>S στο μεσοπορώδες πλέγμα του CdS, κρίνοντας από την διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα: οι περιοχές Ag<sub>2</sub>S με μεγαλύτερη πυκνότητα (7.2 g/cm<sup>3</sup>) εμφανίζονται ως σκούρα σημεία ενώ το ελαφρύτερο CdS (4.8 g/cm<sup>3</sup>) ως γκριζα περιοχή. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η μετατροπή του CdS σε Ag<sub>2</sub>S/CdS είναι τοποτακτική καθώς διατηρείτε η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα του αρχικού υλικού CdS έπειτα από την αντίδραση της ιοντο-ανταλλαγής.

Προκειμένου να χαρακτηρίσουμε την κρυσταλλική δομή των υβριδικών υλικών, χρησιμοποιήθηκε επίσης η τεχνική υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (HRTEM) σε συνδυασμό με περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED). Όπως φαίνεται στο σχήμα 13c, το υβριδικό υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS εμφανίζει διακριτές περιοχές με κρυσταλλικά πλέγματα κατά μήκος της αξονικής διεύθυνσης των νανοράβδων με ενδοπλεγματική απόσταση μεταξύ τους ~0.34 nm και ~0.26 nm.

Περαιτέρω ανάλυση αυτών των κρυσταλλικών περιοχών με ταχύ μετασχηματισμό Fourier (Fast Fourier Transform - FFT) έδειξε ότι οι παραπάνω αποστάσεις μπορούν να αποδοθούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (111) της κυβικής συμμετρίας του CdS (άξονας ζώνης  $[01\bar{1}]$ ) και στα επίπεδα  $(12\bar{1})$  της μονοκλινούς συμμετρίας του  $\text{Ag}_2\text{S}$  (άξονας ζώνης  $[113]$ ). Σε συμφωνία με τα δεδομένα XRD, τα διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων του δείγματος STA/ $\text{Ag}_2\text{S}$ /CdS υποδηλώνουν τυχαίο προσανατολισμό των κρυστάλλων CdS και  $\text{Ag}_2\text{S}$  στην ανόργανη δομή. Οι δακτύλιοι περίθλασης ηλεκτρονίων, που φαίνονται στο σχήμα 13d, αποδίδονται ικανοποιητικά στη κρυσταλλική δομή σφαλερίτη (zinc-blende) του CdS και στη κρυσταλλική δομή ακανθίτη του  $\text{Ag}_2\text{S}$ .



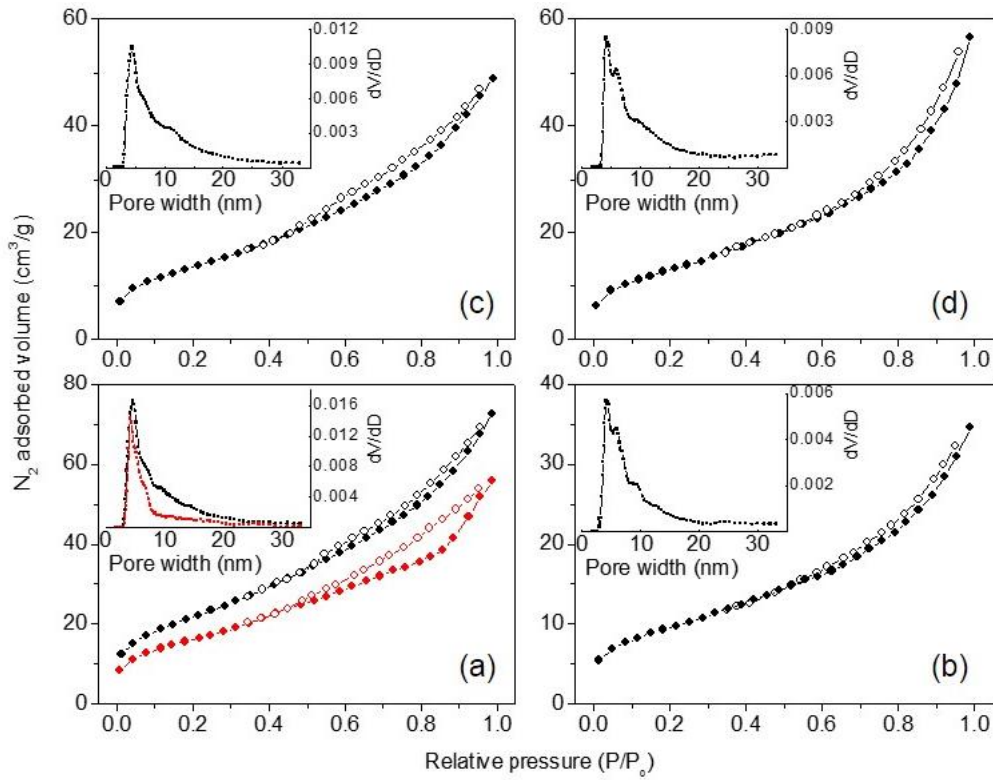
**Σχήμα 13.** (a,b) Τυπικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), (c) εικόνα υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (HRTEM) από μικρή περιοχή του δείγματος STA/ $\text{Ag}_2\text{S}$ /CdS και τα αντίστοιχα διαγράμματα μετασχηματισμού Fourier (FFT) από την σκούρα περιοχή c-I και την φωτεινή περιοχή c-II (επισημασμένα με κόκκινο τετράγωνο) και (d) διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) για το μεσοπορώδες υλικό STA/ $\text{Ag}_2\text{S}$ /CdS.

### 4.3 Επιφάνεια και πορώδες

Το πορώδες των υλικών προσδιορίστηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου. Για την λήψη των ισόθερων καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης  $N_2$  χρησιμοποιήθηκε συσκευή Nova Quantachrome 3200e. Πριν από κάθε μέτρηση έλαβε χώρα απαέρωση των υλικών υπό κενό ( $<10^{-4}$  mbar) στους  $150^\circ C$  για 18 ώρες. Οι ισόθερες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για τα υλικά που συντέθηκαν, εμφανίζουν τυπικές καμπύλες τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου  $H_3$ , σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των μεσοπορώδων στερεών με διασυνδεδεμένο σύστημα πόρων (Σχήμα 14). Η ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων  $P/P_0 = 0.08 - 0.25$ , με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) έδειξε ότι τα υβριδικά υλικά διαθέτουν ειδική επιφάνεια στην περιοχή  $40 - 80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ειδικό όγκο πόρων στην περιοχή  $0.05 - 0.11 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

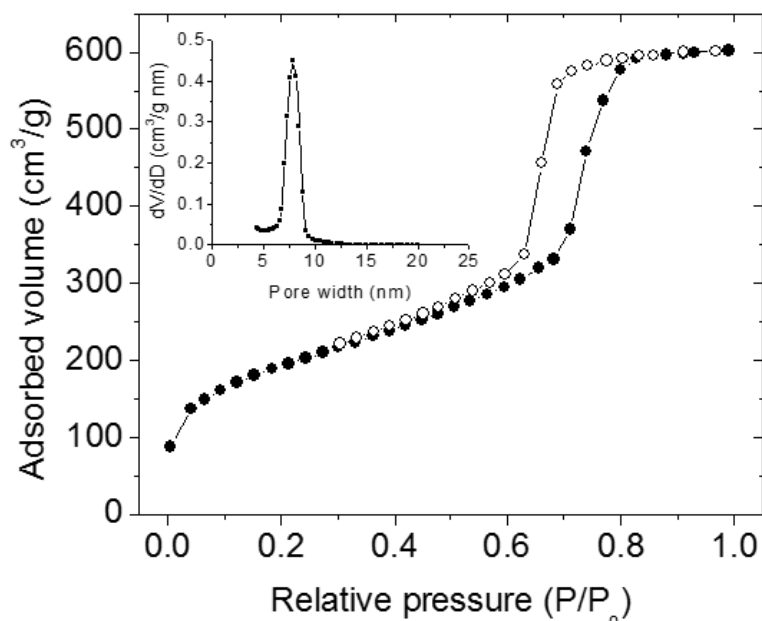
Τα υλικά αυτά εμφάνισαν μια στενή κατανομή μεγέθους πόρων με διάμετρο πόρων  $\sim 4.3 - 4.6 \text{ nm}$ , σύμφωνα με την μέθοδο Non Local Density Functional Theory (NLDFT) από τον κλάδο της ισόθερης προσρόφησης. Αυτό το μέγεθος πόρων αντικατοπτρίζει τους πόρους οι οποίοι σχηματίζονται με την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου· το πάχος τοιχώματος του πυριτικού εκμαγείου βρέθηκε να είναι ίσο με  $\sim 3.2 \text{ nm}$ , σχήμα 15. Από το εύρος των μεσοπόρων σύμφωνα με την μέθοδο NLDFT και την σταθερά της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a_0$ ) από τα δεδομένα SAXS, το πάχος τοιχώματος για τα υλικά που συντέθηκαν υπολογίστηκε περίπου  $5.7 - 6.5 \text{ nm}$ . Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά στη διάμετρο των νανοράβδων ( $7 \text{ nm}$ ) που προκύπτει από τις εικόνες TEM.





**Σχήμα 14.** Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) καθώς και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων που προσδιορίστηκε με την μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της προσρόφησης για τα μεσοπορώδη υλικά a) *meso*-CdS (μαύρο) και Ag<sub>2</sub>S/CdS (κόκκινο), b) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, c) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και d) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.





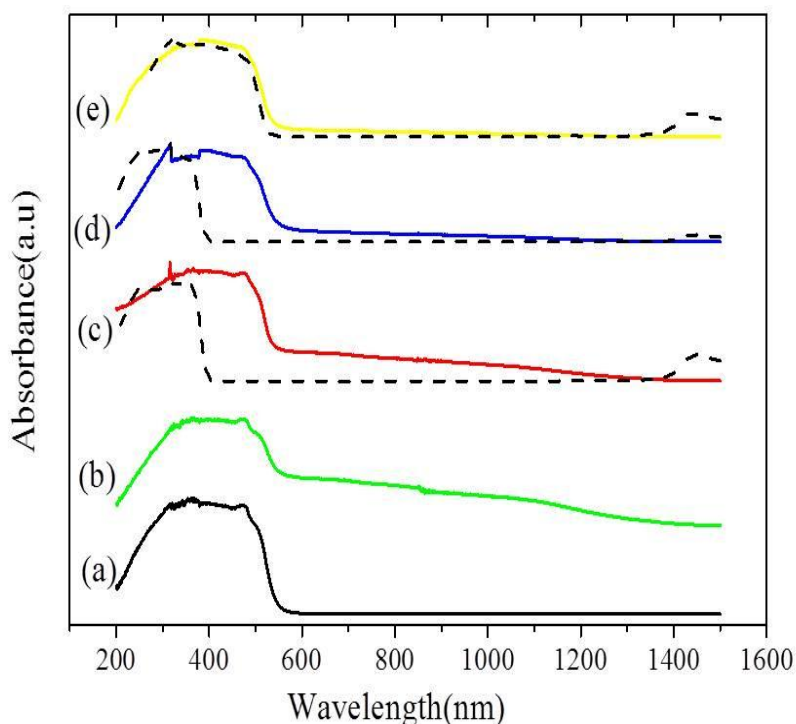
**Σχήμα 15.** Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης και εκρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για το μεσοπορώδες υλικό SBA-15. Ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με την μέθοδο BET έδωσε ειδική επιφάνεια 674 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> και ειδικό όγκο πόρων 0.96 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. (Ενθετο σχήμα) Κατανομή μεγέθους πόρων που υπολογίστηκε από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης με την μέθοδο NLDFT. Βασιζόμενοι στη διάμετρο των πόρων D<sub>p</sub> = 7.8 nm και την μοναδιαία κυψελίδα a<sub>o</sub> = 11.0 nm, το πάχος του τοιχώματος (WT) βρέθηκε να είναι ίσο με 3.2 nm, σύμφωνα με την εξίσωση WT=a<sub>o</sub>-D<sub>p</sub>.

#### 4.4 Φασματοσκοπική μελέτη

##### 4.4.1 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους

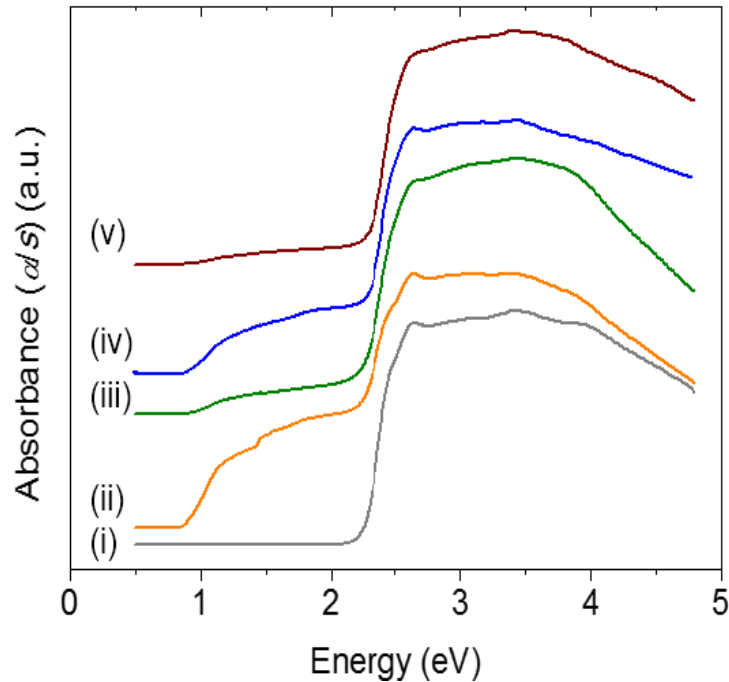
Η μοριακή δομή Keggin των πολυοξομεταλλικών πλειάδων [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> και [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> καθώς και η παρουσία των ενώσεων Ag<sub>2</sub>S στη δομή των υβριδικών υλικών επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR). Στο σχήμα 16 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης των μεσοπορώδων υλικών meso-CdS, Ag<sub>2</sub>S/CdS και POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS (POM = PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> και PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>), καθώς και των πολυοξομεταλλικών πλειάδων STA, PTA και PMA. Στα φάσματα

UV/vis των υλικών POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS, η ευρεία κορυφή στα 250 – 500 nm οφείλεται στην μεταφορά φορτίου S(-II) → Cd(II) και O(-II) → W(VI) για τα υλικά με πλειάδες PTA και STA και O(-II) → Mo(VI) για το υλικό με πλειάδες PMA. Επίσης, τα παραπάνω υλικά εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 800 – 1200 nm, η οποία αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου S(-II) → Ag(I) στο σύμπλοκο Ag<sub>2</sub>S.



**Σχήμα 16.** Φάσματα απορρόφησης ακτινοβολίας ορατού-υπεριώδους (UV/vis) συναρτήσεως του μήκους κύματος για τα δείγματα a) *meso*-CdS, b) Ag<sub>2</sub>S/CdS, c) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και STA, d) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και PTA και e) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και PMA. Τα αντίστοιχα φάσμα UV/vis των πολυξομεταλλικών πλειάδων δίνονται με διακεκομμένη γραμμή.

Ανάλυση των δεδομένων απορρόφησης με την προσέγγιση Kubelka-Munk καθιστά εύκολο τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) των υλικών που παρασκευάστηκαν (Σχήμα 17). Το υλικό *meso*-CdS εμφανίζει ένα ενεργειακό χάσμα στα 2.32 eV το οποίο είναι πολύ κοντά σε αυτό του μακροσκοπικού στερεού CdS (2.4 eV). Όσο αφορά τα υβριδικά υλικά, αυτά εμφανίζουν μια επιπλέον απορρόφηση κοντά στα 0.93 eV, η οποία αποδίδεται στο ενεργειακό χάσμα του Ag<sub>2</sub>S.

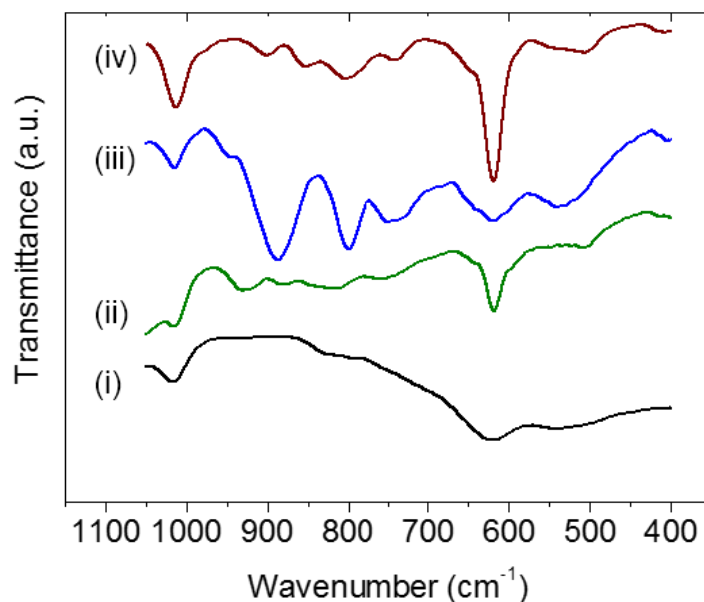


**Σχήμα 17.** Φάσματα διάχυτης ανάκλασης σε μορφή της συνάρτησης Kubelka-Munk συναρτήσεως του μήκους κύματος των μεσοπορώδων υλικών (i) *meso*-CdS, (ii) Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iii) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, (iv) STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS και (v) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.

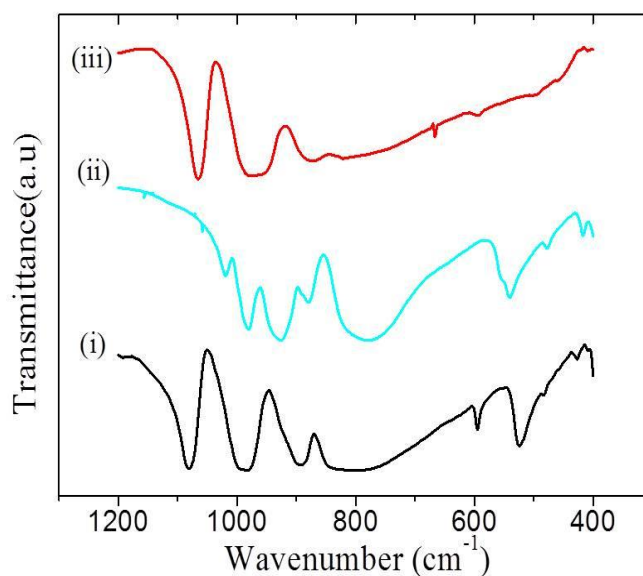
#### 4.4.2 Φασματοσκοπία υπερόθρου (FT-IR)

Η μοριακή δομή των πολυοξομεταλλικών πλειάδων μέσα στο ανόργανο πλέγμα επιβεβαιώθηκε επίσης με φασματοσκοπία υπερόθρου (FT-IR). Όπως φαίνεται στο σχήμα 18, τα υβριδικά υλικά που περιέχουν τις πλειάδες PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> και SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> εμφανίζουν έντονες κορυφές απορρόφησης στα ~891 – 935 cm<sup>-1</sup> και ~800 – 804 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες αποδίδονται αντίστοιχα στη δόνηση των δεσμών ν<sub>as</sub>(W=O<sub>d</sub>) και ν<sub>as</sub>(W–O<sub>b</sub>–W) των πολυοξομεταλλικών πλειάδων. Παρόμοια, το φάσμα IR του υλικού PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS εμφανίζει τις χαρακτηριστικές δονήσεις δεσμών ν<sub>as</sub>(Mo=O<sub>d</sub>) και ν<sub>as</sub>(Mo–O<sub>b</sub>–Mo) των πλειάδων PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> στα ~902 και ~856 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι οι πλειάδες POM διατηρούν την αρχική Keggin δομή τους μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα. Συγκριτικά με τα πολυοξομεταλλικά στερεά, τα υλικά POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS εμφανίζουν μια έντονη βαθυχρωμική/ερυθρή μετατόπιση (κατά ~40 cm<sup>-1</sup>) στη δόνηση των δεσμών

$\nu_{as}(M=O_d)$  και  $\nu_{as}(M-O_b-M)$  ( $M = W$  και  $Mo$ ). Αυτό υποδεικνύει πιθανώς ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλειάδων POM και του χαλκογονικού πλέγματος. Οι κορυφές απορρόφησης στα  $\sim 620 - 623 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με τις δονήσεις των δεσμών Cd-S του CdS. Στο σχήμα 19 παρατίθενται τα φάσματα υπερώθρου των πολυοξομεταλλικών πλειάδων που χρησιμοποιήθηκαν.



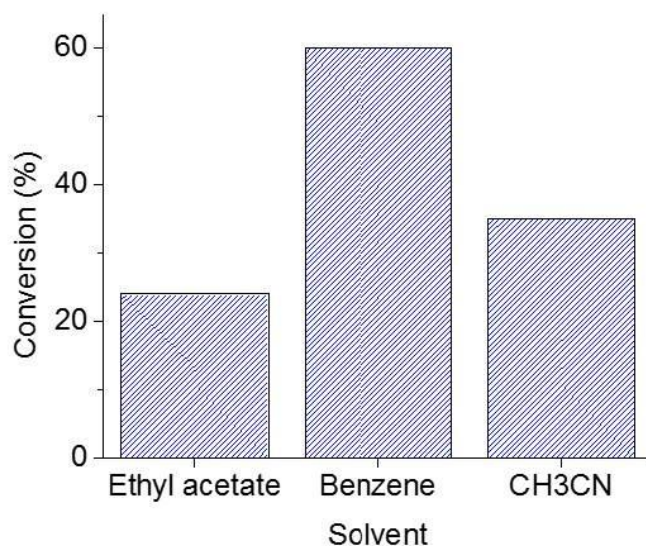
**Σχήμα 18.** Φάσματα υπερώθρου των μεσοπορώδων υλικών (i) *meso*-CdS, (ii) PTA/Ag<sub>2</sub>/CdS, (iii) STA/Ag<sub>2</sub>/CdS και (iv) PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.



**Σχήμα 19.** Φάσματα υπερώθρου των πολυοξομεταλλικών πλειάδων (i) H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], (ii) H<sub>4</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] και (iii) H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].

#### 4.5 Καταλυτική μελέτη

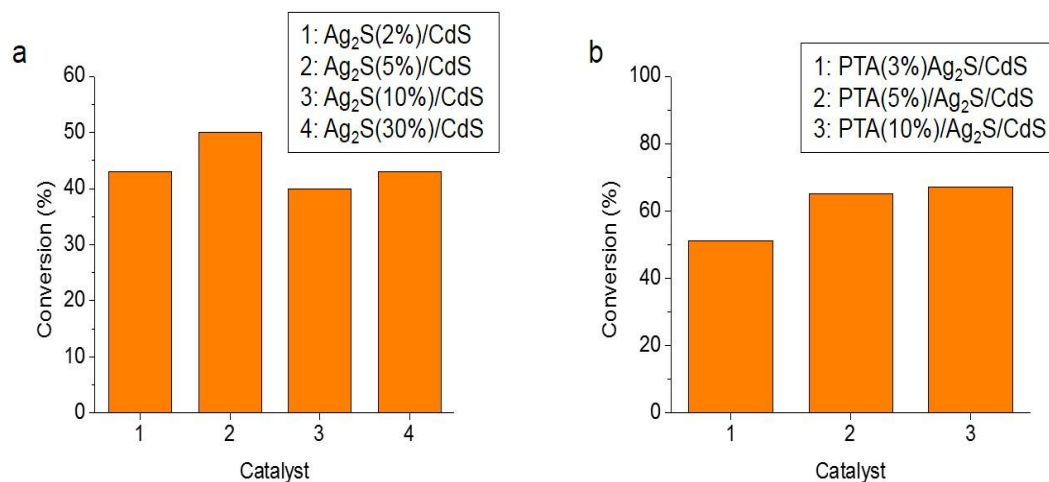
Η καταλυτική δραστηριότητα των μεσοπορώδων υλικών που παρασκευάσαμε αποτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης ως πρότυπη αντίδραση. Γενικά, η επιλεκτική οξείδωση βενζυλικών αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες ή αλδεΐδες αποτελεί μία σημαντική καταλυτική διεργασία στην βιομηχανική παραγωγή οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου φαρμακευτικών, χρωστικών και καλλυντικών προϊόντων. Οι καταλυτικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε γυάλινο αντιδραστήρα (4 ml) με χρήση ακτινοβολίας ορατού ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) και μοριακού οξυγόνου ως οξειδωτικό. Αρχικά, μελετήθηκε η δραστηριότητα του υβριδικού υλικού PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS στην φωτοοξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες. Τα καταλυτικά αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 20, υποδεικνύουν ότι το βενζόλιο είναι κατάλληλος διαλύτης για το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα, ευνοώντας την μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη με απόδοση ~60% σε χρόνο αντίδρασης 1 ώρα. Άλλοι διαλύτες όπως ο αιθανικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate) και το ακετονιτρίλιο προάγουν την καταλυτική αντίδραση, αλλά με χαμηλότερο βαθμό μετατροπής, i.e. ~24% και ~35% αντίστοιχα.



**Εικόνα 20.** Καταλυτική μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε διάφορους διαλύτες. Συνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλης, 1.5 ml διαλύτη, 15 mg καταλύτη PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, 1 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, στους 20°C και  $\lambda > 420 \text{ nm}$ .

Προκειμένου να εξακριβωθεί ο ρόλος του μοριακού οξυγόνου στις αντιδράσεις οξειδωσης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικές καταλυτικές μελέτες κάτω από τις ίδιες συνθήκες χρησιμοποιώντας ωστόσο, ροή αζώτου αντί για οξυγόνου. Τα αποτελέσματα αυτών των καταλυτικών πειραμάτων, έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική μετατροπή της 1- φαινυλαιθανόλης παρουσιάζεται δραματικά μειωμένη (~1% μετατροπή σε 1 ώρα). Επιπλέον αντιδράσεις που διεξήχθησαν χωρίς την προσθήκη καταλύτη ή την χρήση ακτινοβολίας ορατού έδειξαν ότι η οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης ουσιαστικά δεν λαμβάνει χώρα, επιβεβαιώνοντας ότι οι συγκεκριμένες αντιδράσεις αποτελούν πράγματι φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

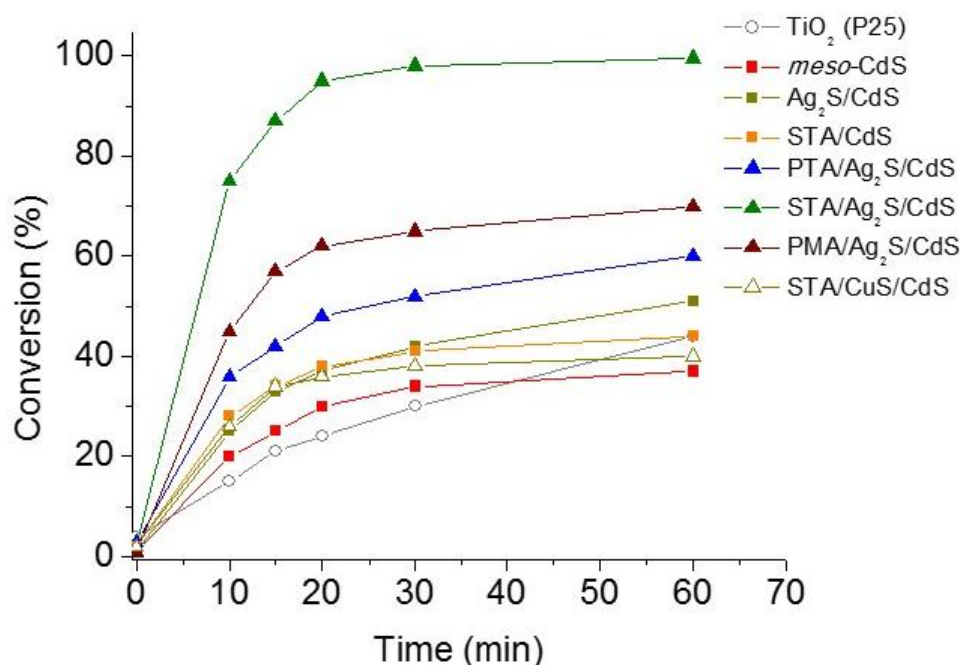
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω καταλυτικά πειράματα προκειμένου να αποτιμήσουμε την επίδραση της χημικής σύστασης του πλέγματος στη καταλυτική δραστηριότητα των υλικών. Για τον σκοπό αυτό συντέθηκε με την μέθοδο της ιοντο-ανταλλαγής μια σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη υλικά  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  τα οποία περιέχουν διαφορετικό ποσοστό  $\text{Ag}_2\text{S}$  (i.e. 2.5, 5, 10 και 30 wt.%) στη δομή τους. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 21a, εύκολα συμπεραίνεται πως μία περιεκτικότητα σε  $\text{Ag}_2\text{S}$  κοντά στο 5 wt.% είναι επαρκής ώστε να επιτευχθεί μέγιστη μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη (50%). Συγκριτικά, μια μεταβολή της περιεκτικότητας σε  $\text{Ag}_2\text{S}$  στα 2, 10 και 30 wt.% στις παραπάνω ετεροδομές οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας με αντίστοιχους βαθμούς μετατροπής 43%, 37% και 45%. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν από την μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των μεσοπορώδων υλικών  $\text{PTA}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  που φέρουν διαφορετικό ποσοστό σε πλειάδες PTA, δηλαδή 2.5, 5 και 10 wt.%. Τα αποτελέσματα στο σχήμα 21b, υποδεικνύουν μία βέλτιστη περιεκτικότητα σε πολυξομεταλλικές πλειάδες κοντά στο 5 wt.%. Περαιτέρω μείωση ή αύξηση της περιεκτικότητας σε πλειάδες PTA (3 και 10 wt.%, αντίστοιχα) ουσιαστικά δεν βελτιώνει σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες του υλικού. Ως εκ τούτου, για τις περαιτέρω καταλυτικές μελέτες επιλέχθηκαν οι υβριδικοί καταλύτες  $\text{POM}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  που περιέχουν 5 wt.% POM και 5 wt.%  $\text{Ag}_2\text{S}$ .



**Σχήμα 21.** Καταλυτική οξείδωση της 1-φαιθυλαιθανόλης χρησιμοποιώντας σύνθετο μεσοπορώδες καταλύτη (a) Ag<sub>2</sub>S/CdS με διαφορετική περιεκτικότητα σε Ag<sub>2</sub>S και (b) PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS με διαφορετική περιεκτικότητα σε πλειάδες POM (Συνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol υποστρώματος, 15 mg καταλύτη, 1.5 ml βενζόλιο, 20 °C, 1 ml/min O<sub>2</sub>, ακτινοβολία λ>420nm, 1 ώρα αντίδραση).

Η δραστηριότητα των υβριδικών καταλυτών POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS (POM= SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>, PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> και PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>) επίσης αποτιμήθηκε συγκριτικά με τα σύνθετα υλικά Ag<sub>2</sub>S/CdS και POM/CdS καθώς και με άλλους φωτοκαταλύτες υψηλής απόδοσης όπως είναι τα εμπορικά νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) μεγέθους ~20 nm. Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις διεξήχθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή χρησιμοποιώντας 0.1 mmol 1-φαιθυλαιθανόλης, 15 mg καταλύτη, 1.5ml βενζόλιο, στους 20 °C και υπό συνεχή ροή O<sub>2</sub> (1 ml/min). Όπως φαίνεται στο σχήμα 22, τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS περισσότερο και το Ag<sub>2</sub>S/CdS λιγότερο παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το μεσοπορώδες CdS (*meso*-CdS). Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν σαφή απόδειξη της σημαντικής επίδρασης των συμπλόκων Ag<sub>2</sub>S και POM στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του CdS. Συγκεκριμένα, όλες οι υβριδικές δομές POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS εμφάνισαν πολύ καλή δραστηριότητα στην φωτοοξείδωση της 1-φαιθυλαιθανόλης με βαθμό μετατροπής 61 – 99% σε χρόνο αντίδρασης 1 ώρα. Συγκριτικά, το υλικό *meso*-CdS και τα σύνθετα πλέγματα Ag<sub>2</sub>S/CdS και STA/CdS εμφάνισαν αντίστοιχους βαθμούς μετατροπής 37%, 51% και 44% σε 1 ώρα. Η υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση των ετεροδομών POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS μπορεί να αποδοθεί στον ικανοποιητικό διαχωρισμό των

διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών εξαιτίας του υβριδισμού της δομής CdS με σύμπλοκα Ag<sub>2</sub>S και POM.



**Σχήμα 22.** Διαγράμματα φωτοοξείδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τα υλικά *meso*-CdS, Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/CdS, PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/CuS/CdS και TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25).

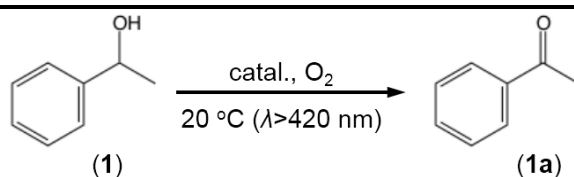
Συγκεντρωτικά αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 4, έδειξαν ότι η σχετική δραστηριότητα των υβριδικών καταλυτών ακολουθεί την παρακάτω σειρά: STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS > PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS > PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η καταλυτική δραστηριότητα αυτών των ετεροδομών σχετίζεται με το δυναμικό αναγωγής των πολυοξομεταλλικών πλειάδων με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνει καθώς το δυναμικό αναγωγής γίνεται πιο αρνητικό (SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>: 0.06 V vs. NHE και PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>: 0.22 V vs. NHE). Αυτή η συμπεριφορά πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό αναγωγής του POM τόσο περισσότερο ευνοείται (θερμοδυναμικά) η επανοξείδωση του από τα μόρια οξυγόνου. Το PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, ωστόσο, ενώ έχει μεγάλη τάση να δέχεται ηλεκτρόνια (0.65 V vs. NHE) και να σχηματίζει το ανηγμένο ανιόν PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>, παρουσιάζει γρήγορη κινητική οξείδωσης με το O<sub>2</sub> (όπως το SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>), η οποία πιθανώς επιταχύνει την



συνολική καταλυτική διεργασία. Επομένως, ο υβριδικός καταλύτης STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS εμφανίζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δίνοντας ακετοφαινόνη με >99% απόδοση μόλις σε 30 λεπτά χρόνου αντίδρασης.

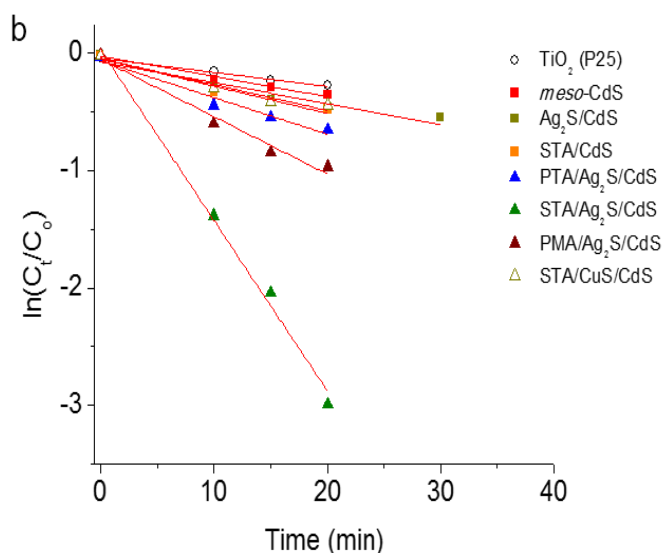
Προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρυθμό με τον οποία βαίνει η αντίδραση, υπολογίσαμε την κινητική σταθερά για κάθε καταλυτικό σύστημα θεωρώντας ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση. Οι κινητικές σταθερές ( $k$ ), που υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα του  $\ln(C_i/C_0)$  (όπου,  $C_0$  και  $C_i$  η αρχική και η τελική (σε χρόνο  $t$ ) συγκέντρωση της 1-φαινυλαιθανόλης, αντίστοιχα) συναρτήσει του χρόνου  $t$  της αντίδρασης έδειξαν ότι η οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης προχωρά γρηγορότερα για το υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS ( $k = 0.148 \text{ min}^{-1}$ ) συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες που μελετήθηκαν (πίνακας 4 και σχήμα 23). Από όσο γνωρίζουμε, αυτή είναι η υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μετατροπής της 1-φαινυλαιθανόλης που έχει αναφερθεί. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS υπερέχει των νανοσύνθετων υλικών Pd/TiO<sub>2</sub><sup>60</sup> και CdS/graphene<sup>61</sup>, των νανοϋλικών Pd-CdS<sup>62</sup> τύπου πυρήνα-φλοιού και των φυλλόμορφων νανοδομών CdS<sup>63</sup>, κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS υπερβαίνει επίσης αυτή των εμπορικών νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), ο οποίος ως γνωστόν είναι ένας δραστήριος φωτοκαταλύτης για τέτοιο είδους αντιδράσεις. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4, ο εμπορικός καταλύτης TiO<sub>2</sub> Degussa P25 εμφανίζει μία σχετικά μέτρια καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης δίνοντας αντίστοιχη μετατροπή 44% σε ακετοφαινόνη σε 1 ώρα. Σημειώνεται ότι η καταλυτική αντίδραση με τον καταλύτη TiO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε σε ακετονιτρίλιο αντί για βενζόλιο καθώς αποτελεί τον καταλληλότερο διαλύτη στην συγκεκριμένη περίπτωση.

**Πίνακας 4.** Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης παρουσία O<sub>2</sub> στους 20 °C με χρήση διάφορων καταλυτών.



Καταλύτης	Βαθμός μετατροπής <sup>†</sup> (%)	Κινητική σταθερά <sup>§</sup> (min <sup>-1</sup> )
CdS	37	0.017
Ag <sub>2</sub> S/CdS	51	0.018
STA/CdS	44	0.023
PTA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	61	0.031
STA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	>99	0.148
PMA/Ag <sub>2</sub> S/CdS	70	0.049
STA/CuS/CdS	39	0.022
TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	44 <sup>‡</sup>	0.012

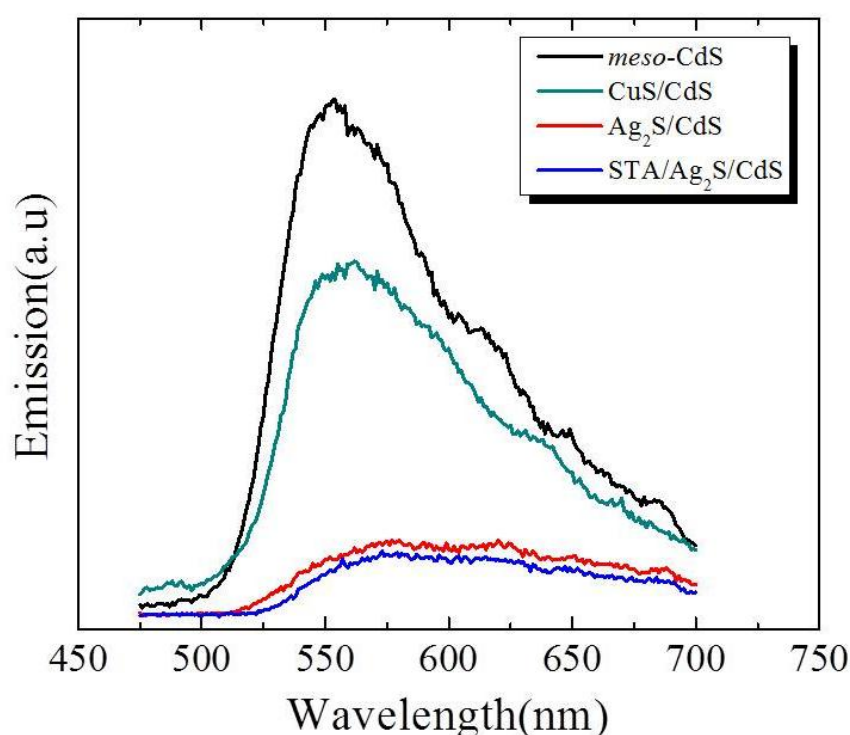
<sup>†</sup>Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 1 ώρα χρόνο αντίδρασης με 0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλη, 15 mg καταλύτη, 1 ml/min O<sub>2</sub>, 1.5 ml βενζόλιο στους 20 °C, ακτινοβολία ορατού (λ>420 nm). <sup>‡</sup>Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 1 ώρα χρόνο αντίδρασης με 0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλης, 15 mg TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), 1.5 ml CH<sub>3</sub>CN, 20 ml/min O<sub>2</sub>, ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους (λ>360 nm) <sup>§</sup>Κινητική σταθερά της αντίδρασης (*k*) θεωρώντας κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.



**Σχήμα 23.** Κινητικά διαγράμματα φωτοοξειδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης των μεσοπορώδων υλικών *meso*-CdS, Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/CdS, PTA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, PMA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, STA/CuS/CdS και των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

Για να επιβεβαιώσουμε τον ρόλο του  $\text{Ag}_2\text{S}$  στις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου, παρασκευάσαμε επίσης το υβριδικό υλικό  $\text{STA}/\text{CuS}/\text{CdS}$  ενσωματώνοντας 5 wt.%  $\text{CuS}$  στην ετεροδομή  $\text{STA}/\text{CdS}$ . Καθώς το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του  $\text{CuS}$  (0.77 vs. NHE) βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{CdS}$ , αναμένεται να μην ευνοείται (θερμοδυναμικά) η μεταφορά των φωτοηλεκτρονίων από την CB του  $\text{CdS}$  προς την CB του  $\text{CuS}$ . Σε αυτή την περίπτωση, ο μη ικανοποιητικός διαχωρισμός ηλεκτρονίου-οπής στη δομή του καταλύτη θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά την συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το υβριδικό υλικό  $\text{STA}/\text{CuS}/\text{CdS}$  που παρασκευάστηκε εμφάνισε μία εξαγωνική μεσοπορώδη δομή με ειδική επιφάνεια BET  $\sim 62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ομοιόμορφους πόρους με διάμετρο  $\sim 4.3 \text{ nm}$ . Αξιοσημείωτα, το υλικό  $\text{STA}/\text{CuS}/\text{CdS}$  παρουσίασε σημαντικά μειωμένη ταχύτητα αντίδρασης ( $k = 0.022 \text{ min}^{-1}$ ) στην φωτοοξειδωση της 1-φαινυλαιθανόλης, δίνοντας 39% απόδοση σε ακετοφαινόνη μετά από 1 ώρα. Η μειωμένη αυτή δραστηριότητα μπορεί να αποδοθεί, ως επί το πλείστον, στην δράση μόνο των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων του  $\text{CdS}$  ή της ετεροδομής  $\text{STA}/\text{CdS}$ . Για να επιβεβαιώσουμε τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ηλεκτρονίων από τις οπές στα σύνθετα υλικά, πραγματοποιήσαμε επίσης πειράματα φωτοφωταύγειας (photoluminescence - PL) σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα εκπομπής των υλικών λήφθησαν σε όργανο Jobin-Yvon Horiba FluoroMax-P με λάμπα Xenon 150W, σε εύρος μήκους κύματος 200 – 1000 nm. Όπως φαίνεται στο σχήμα 24, το μεσοπορώδες υλικό *meso*- $\text{CdS}$  εμφανίζει μία έντονη εκπομπή ακτινοβολίας στα 554 nm (2.24 eV) περίπου, όταν αυτό διεγείρεται με φωτόνια υψηλής ενέργειας (380 nm). Η φωτοεκπομπή σε αυτό το υλικό παρατηρείται κοντά στην απορρόφηση του ενεργειακού χάσματος (2.3 eV) και, συνεπώς, μπορεί να αποδοθεί στην επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους. Συγκριτικά με το φάσμα εκπομπής του *meso*- $\text{CdS}$ , το σήμα εκπομπής από τα υλικά  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  και  $\text{STA}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  είναι εμφανώς εξασθενημένο. Αυτό υποδεικνύει έναν σημαντικό περιορισμό του φαινομένου επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής μεταξύ των ενεργειακών σταθμών του  $\text{STA}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ , λόγω της μεταφοράς φωτοηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CdS}$  στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Ag}_2\text{S}$ , και τελικά στα αντιδεσμικά τροχιακά (LUMO) του POM. Αντίθετα, η ετεροδομή  $\text{CuS}/\text{CdS}$  εμφάνισε μια έντονη κορυφή φθορισμού, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή του αρχικού υλικού  $\text{CdS}$ . Παρόλα αυτά, η απόσβεση που παρατηρείται μπορεί να

αποδοθεί και σε ατέλειες του πλέγματος οι οποίες επηρεάζουν κατά έναν βαθμό την διεργασία εκπομπής. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υβριδικών υλικών μπορεί να αποδοθεί στον ικανοποιητικό διαχωρισμό του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στη δομή του POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS. Αυτή η διεργασία μπορεί να ευνοήσει το σχηματισμό περισσότερων διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών τα οποία είναι διαθέσιμα για αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης, αντίστοιχα.

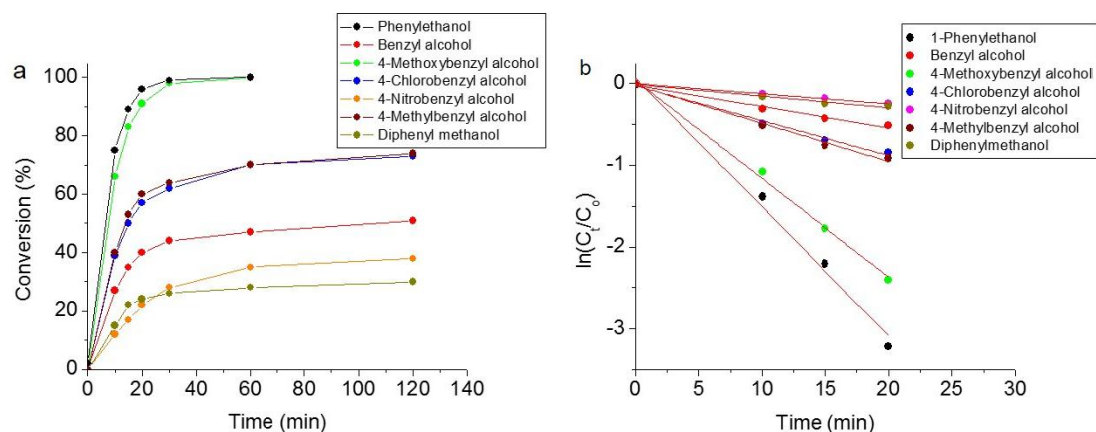


**Σχήμα 24.** Φάσματα φθορισμού (PL) των μεσοπορώδων υλικών *meso*-CdS, CuS/CdS, Ag<sub>2</sub>S/CdS και STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.

Ο υβριδικός καταλύτης STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS χρησιμοποιήθηκε επίσης στην επιλεκτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών προς τα αντίστοιχα καρβονυλικά σύμπλοκα. Τα αποτελέσματα από αυτές τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις συνοψίζονται στο σχήμα 25 και πίνακα 5. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο καταλύτης STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS επιτυγχάνει αξιοσημείωτη μετατροπή

και επιλεκτικότητα (>99%) σε σύντομο χρόνο αντίδρασης (> 1 ώρα). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την γενική εφαρμοσιμότητα των υβριδικών καταλυτών POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS στην επιλεκτική οξείδωση βενζυλικών αλκοολών χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Το γεγονός ότι αλκοόλες οι οποίες διαθέτουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων εμφανίζουν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική μετατροπή συγκριτικά με τις αλκοόλες που διαθέτουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων υποδηλώνει την ηλεκτροφιλική φύση του καταλύτη. Για παράδειγμα, οι αλκοόλες **3** (X= CH<sub>3</sub>O) και **4** (X= CH<sub>3</sub>) με ομάδες δότες ηλεκτρονίων επιδεικνύουν σημαντικά υψηλότερες μετατροπές από εκείνη της αλκοόλης **2** (X= H). Στην περίπτωση των υποκαταστατών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως στις αλκοόλες **5** (X= Cl) και **6** (X= NO<sub>2</sub>), παρατηρείται μια χαμηλότερη μετατροπή μετά από χρόνο αντίδρασης 1 ώρα (Πίνακας 5). Ωστόσο, πέρα από ηλεκτρονιακά φαινόμενα, στερικοί παράγοντες φαίνεται πως έχουν σημαντικό ρόλο στην σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος αυτών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της αλκοόλης **7** όπου ο α-υποκαταστάτης είναι μια φαινόλη, η απόδοση της φωτοοξείδωσης είναι τέσσερις φορές χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή του υποστρώματος **1**, το οποίο έχει μια μεθυλομάδα στη θέση α της αλκοόλης.

Βασιζόμενοι σε αυτά τα αποτελέσματα προτείνουμε έναν πιθανό μηχανισμό αντίδρασης για το παρόν καταλυτικό σύστημα. Αρχικά, ο ημιαγωγός CdS ακτινοβολείται υπό την επίδραση ορατού φωτός και σχηματίζονται διεγερμένα ηλεκτρόνια (e<sup>-</sup>) και οπές (h<sup>+</sup>). Τα ηλεκτρόνια (e<sup>-</sup>) μπορούν να μεταφερθούν μέσω του δυναμικού της ετεροδομής POM–Ag<sub>2</sub>S–CdS στο οξυγόνο που είναι προσροφημένο στις πλειάδες POM, δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Από την άλλη, η αλκοόλη μπορεί να οξειδωθεί σε κανιονική ρίζα (R-C<sup>+</sup>(R')-OH, R' = -H, CH<sub>3</sub>, -Ph) δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο στην οπή (h<sup>+</sup>) στο πλέγμα του CdS. Στην συνέχεια, η κανιονική ρίζα μπορεί να αντιδράσει με το υπεροξειδικό ανιόν προς σχηματισμό του αντίστοιχου καρβονυλικού προϊόντος.



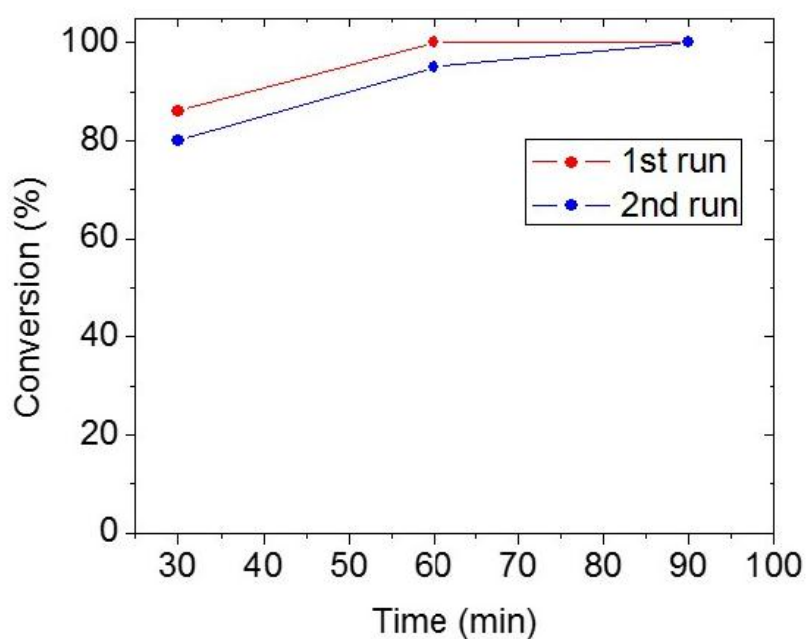
**Σχήμα 25.** (a) Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και (b) κινητικά διαγράμματα για την φωτοοξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών που καταλύεται από το υβριδικό υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS.

**Πίνακας 5.** Αποτελέσματα καταλυτικής φωτοοξείδωσης διάφορων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών στους 20 °C.

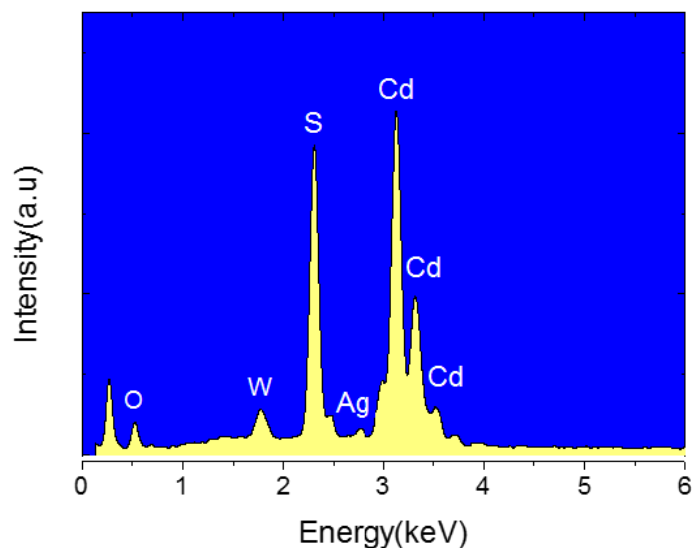
	Υπόστρωμα	Προϊόν	Μετατροπή <sup>†</sup> (%)	Κινητική σταθερά <sup>‡</sup> (min <sup>-1</sup> )
1			100	0.148
2			47	0.026
3			100 <sup>§</sup>	0.121
4			70	0.048
5			42	0.043
6			35	0.012
7			28	0.014

<sup>†</sup>Συνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol υπόστρωμα, 15 mg καταλύτη STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS, 1 ml/min O<sub>2</sub>, 1.5 ml βενζόλιο, 20°C, ακτινοβολία ορατού ( $\lambda > 420$  nm), 1 ώρα. <sup>§</sup>Σε χρόνο αντίδρασης 30 λεπτά. <sup>‡</sup>Κινητική σταθερά της αντίδρασης (*k*) θεωρώντας κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.

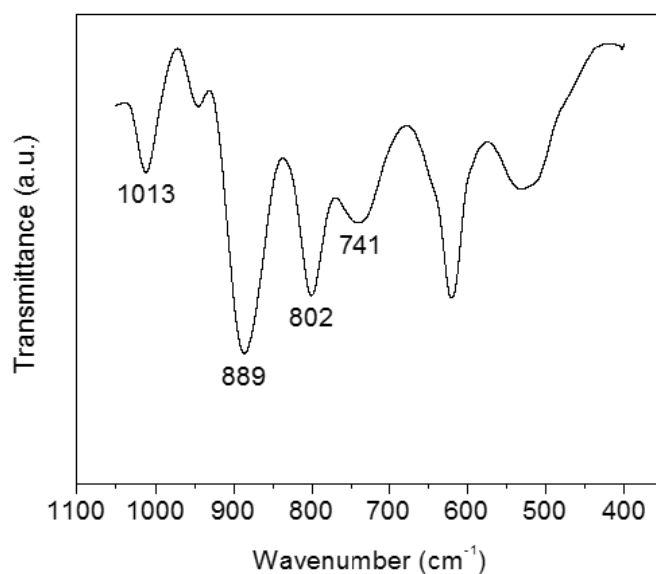
Η σταθερότητα του καταλύτη STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS εξετάστηκε στην επαναλαμβανόμενη φωτοοξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης κάτω από συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως. Τα αποτελέσματα, στο σχήμα 26, δείχνουν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει σταθερή δραστηριότητα (100% μετατροπή σε 1.5 ώρα) έπειτα από δύο διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις, επιδεικνύοντας υψηλή σταθερότητα και ανακυκλωσιμότητα. Μετά το πέρας των αντιδράσεων ο καταλύτης ανακτήθηκε από το μίγμα της αντίδρασης με φυγοκέντρηση, εκπλύθηκε με αλκοόλη, ξηράνθηκε στους 80 °C, και ακολούθως χρησιμοποιήθηκε για την επόμενη καταλυτική αντίδραση. Η σταθερότητα της δομής του αναγεννημένου καταλύτη επιβεβαιώθηκε με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης ακτίνων-X (σχήμα 27), φασματοσκοπία υπερύθρου (σχήμα 28) και ποροσιμετρία αζώτου (σχήμα 29). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν εμφανίζουν κάποια αλλαγή στην χημική σύσταση ή στο πορώδες της δομής, αποδεικνύοντας την υψηλή ανθεκτικότητα και ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη.



**Σχήμα 26.** Μελέτη ανακύκλωσης του μεσοπορώδους καταλύτη STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS (Συνθήκες αντίδρασης: 1 mmol 1-φαινυλαιθανόλη, 15 mg καταλύτη, 1 ml/min O<sub>2</sub>, 1.5 ml βενζόλιο, 20 °C, ακτινοβολία ορατού ( $\lambda > 420$  nm)).

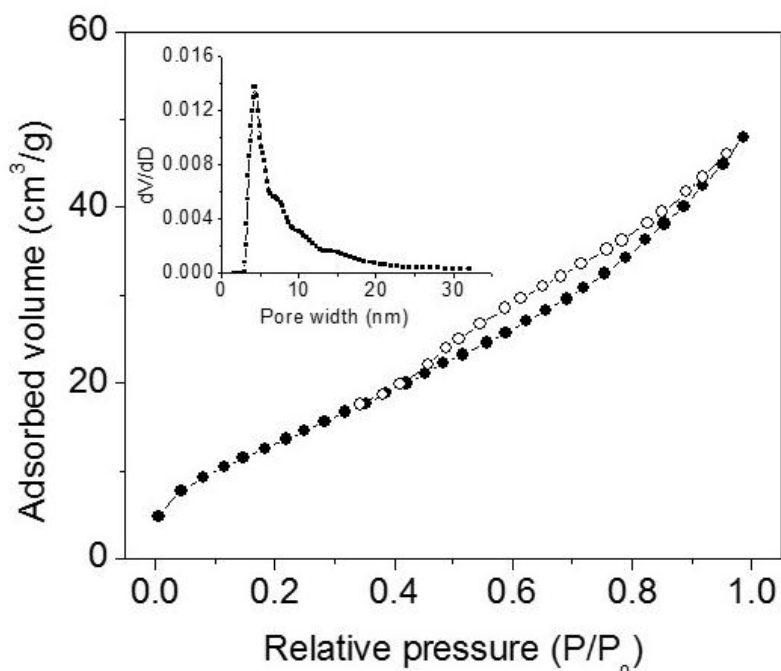


**Σχήμα 27.** Τυπικό φάσμα EDS του αναγεννημένου καταλύτη STA/A<sub>2</sub>S/CdS. Το φάσμα EDS έδειξε μια ατομική αναλογία Cd/S/W/Ag περίπου 47.6:47.9:1.6:2.9, η οποία αντιστοιχεί σε μια περιεκτικότητα σε H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> πλειάδες κοντά στα 5 wt % και σε Ag<sub>2</sub>S κοντά στα 4.8 wt %.



**Σχήμα 28.** Φάσμα υπέρυθρου του αναγεννημένου καταλύτη STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS. Οι έντονες κορυφές απορρόφησης στα ~889, ~802 and 741 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στις δονήσεις των τερματικών ν<sub>as</sub>(W=O<sub>d</sub>) δεσμών και των γεφυρωμένων ν<sub>as</sub>(W-O<sub>b</sub>-W) (corner-sharing) και ν<sub>as</sub>(W-O<sub>c</sub>-W) (edge-sharing WO<sub>6</sub> octahedral) δεσμών των πλειάδων [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>, αντίστοιχα. Η απορρόφηση στα ~1013 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση του δεσμού ν<sub>as</sub>(Si-O<sub>a</sub>) του τετράεδρου SiO<sub>4</sub> στο σύμπλοκο [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>.





**Σχήμα 29.** Ισόθερμη προσρόφηση και εκρόφηση  $N_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για τον αναγεννημένο καταλύτη STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS. Ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με την μέθοδο BET έδωσε ειδική επιφάνεια  $53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ειδικό όγκο πόρων  $0.09 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . (Ενθετο σχήμα) Κατανομή μεγέθους πόρων που υπολογίστηκε από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης με την μέθοδο NLDFT, η οποία δείχνει στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέση διάμετρο πόρων  $\sim 4.4 \text{ nm}$ .

## 5. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων καλά οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών αποτελούμενα από ενώσεις μετάλλου-χαλκογονιδίου CdS, Ag<sub>2</sub>S και πολυοξομεταλλικών πλειάδων (POM) PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> και PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Η σύνθεση των νανοδομημένων υλικών επιτεύχθηκε με χρήση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου, ακολουθούμενη από χημική μετατροπή με ιόντο-ανταλλαγή. Οι υβριδικές δομές POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS αποτελούνται από ένα οργανωμένο πλέγμα με παράλληλα διατεταγμένους νανοράβδους και εμφανίζουν υψηλή εσωτερική επιφάνεια και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η χημική σύσταση αυτών των υλικών προσδιορίστηκε με στοιχειακή ανάλυση EDS ενώ η παρουσία των

πολυξομεταλλικών πλειάδων μέσα στο σύνθετο πλέγμα επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και ορατού-υπεριώδους (UV/vis).

Η προσαρμογή ηλεκτρονιακών ζωνών των ημιαγώγιμων συστατικών της υβριδικής δομής POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS αποδεικνύεται να είναι η κινητήρια δύναμη για την υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που εμφανίζουν αυτά τα υλικά, συγκριτικά με το μεσοπορώδες *meso*-CdS και τα σύνθετα υλικά POM/CdS και Ag<sub>2</sub>S/CdS. Τα καταλυτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καταδεικνύουν τον ουσιαστικό ρόλο της σύστασης της ετεροδομής POM/Ag<sub>2</sub>S/CdS στις φωτοκαταλυτικές διαδικασίες, όπου το Ag<sub>2</sub>S και οι πολυξομεταλλικές πλειάδες λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων ευνοώντας τον χωρικό διαχωρισμό του ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής στο CdS. Ο περιορισμός του φαινομένου επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών επιβεβαιώθηκε επίσης με πειράματα φωτοφωταύγειας (PL) σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκε υβριδικό υλικό STA/CuS/CdS το οποίο εμφάνισε μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα συγκριτικά με τα δείγματα που περιέχουν Ag<sub>2</sub>S. Η μικρή δραστηριότητα σε αυτό το υλικό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του CdS στη ζώνη αγωγιμότητας του CuS δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Τα καταλυτικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι το υβριδικό υλικό STA/Ag<sub>2</sub>S/CdS είναι ένας εξαιρετικός καταλύτης για την οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών, εμφανίζοντας υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Μάλιστα, η απόδοση αυτού του υλικού υπερέχει εκείνης των εμπορικών καταλυτών, όπως το TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), αλλά και των άλλων καταλυτών υψηλής απόδοσης που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοιες αντιδράσεις. Η σχέση ανάμεσα στο προφίλ των ενεργειακών ζωνών των χαλκογονιδίων μετάλλων και των δυναμικών αναγωγής των πολυξομεταλλικών πλειάδων είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς με σκοπό τον σχεδιασμό νέων υβριδικών πολυλειτουργικών υλικών με βελτιωμένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Τέτοιου είδους νανοδομημένα υλικά μπορούν να αποτελέσουν φωτοκαταλύτες υψηλής απόδοσης βρίσκοντας εφαρμογή, για παράδειγμα, στην αποσύνθεση οργανικών ρύπων και την εκλεκτική οξείδωση υδρογονανθράκων.

## Βιβλιογραφία

- 1 Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10834-10843 (1992).
- 2 Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710-712 (1992).
- 3 Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **63**, 988-992 (1990).
- 4 Wan, Y., Shi, Y. & Zhao, D. Supramolecular Aggregates as Templates: Ordered Mesoporous Polymers and Carbons†. *Chemistry of Materials* **20**, 932-945 (2007).
- 5 Ying, J. Y., Mehnert, C. P. & Wong, M. S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 56-77 (1999).
- 6 Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews* **97**, 2373-2420 (1997).
- 7 Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **417**, 813-821 (2002).
- 8 Hartmann, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. *Chemistry of Materials* **17**, 4577-4593, doi:10.1021/cm0485658 (2005).
- 9 Taguchi, A. & Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **77**, 1-45, (2005).
- 10 Vallet-Regi, M., Rámila, A., del Real, R. P. & Pérez-Pariente, J. A New Property of MCM-41: Drug Delivery System. *Chemistry of Materials* **13**, 308-311 (2000).
- 11 Lai, C.-Y. *et al.* A Mesoporous Silica Nanosphere-Based Carrier System with Chemically Removable CdS Nanoparticle Caps for Stimuli-Responsive Controlled Release of Neurotransmitters and Drug Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 4451-4459 (2003).
- 12 Radu, D. R. *et al.* A Polyamidoamine Dendrimer-Capped Mesoporous Silica Nanosphere-Based Gene Transfection Reagent. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13216-13217 (2004).
- 13 Jiao, F. & Bruce, P. G. Mesoporous Crystalline  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>—a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **19**, 657-660 (2007).
- 14 Fang, X. *et al.* Lithium storage performance in ordered mesoporous MoS<sub>2</sub> electrode material. *Microporous and Mesoporous Materials* **151**, 418-423 (2012).
- 15 Scott, B. J., Wirnsberger, G. & Stucky, G. D. Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications. *Chemistry of Materials* **13**, 3140-3150 (2001).
- 16 Rossinyol, E. *et al.* Synthesis and Characterization of Chromium-Doped Mesoporous Tungsten Oxide for Gas Sensing Applications. *Advanced Functional Materials* **17**, 1801-1806 (2007).

- 17 Hou, K., Shen, L., Li, F., Bian, Z. & Huang, C. Hemicyanine Dye as a Surfactant for the Synthesis of Bicontinuous Cubic Mesostructured Silica. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 9452-9460 (2006).
- 18 Ryoo, R., Hyun Ko, C. & Park, I.-S. Synthesis of highly ordered MCM-41 by micelle-packing control with mixed surfactants. *Chemical Communications*, 1413-1414 (1999).
- 19 Lind, A., Spliethoff, B. & Lindén, M. Unusual, Vesicle-like Patterned, Mesoscopically Ordered Silica. *Chemistry of Materials* **15**, 813-818 (2003).
- 20 Chen, D. *et al.* Anionic surfactant induced mesophase transformation to synthesize highly ordered large-pore mesoporous silica structures. *Journal of Materials Chemistry* **16**, 1511-1519 (2006).
- 21 Kim, J. M. *et al.* Structural Design of Mesoporous Silica by Micelle-Packing Control Using Blends of Amphiphilic Block Copolymers. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2552-2558 (2002).
- 22 Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. & Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* **11**, 579-585 (1999).
- 23 Soler-Illia, G. J. d. A. A., Louis, A. & Sanchez, C. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **14**, 750-759 (2002).
- 24 Wan, Y. & Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews* **107**, 2821-2860 (2007).
- 25 Chen, C.-Y., Burkett, S. L., Li, H.-X. & Davis, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials* **2**, 27-34 (1993).
- 26 Yang, H. & Zhao, D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1217-1231 (2005).
- 27 Wan, Y., Yang, H. & Zhao, D. "Host-Guest" Chemistry in the Synthesis of Ordered Nonsiliceous Mesoporous Materials. *Accounts of Chemical Research* **39**, 423-432 (2006).
- 28 Lu, A. H., Zhao, D. & Wan, Y. in *Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials*, 1-44 (2009).
- 29 Ryoo, R., Joo, S. H., Kruk, M. & Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons. *Advanced Materials* **13**, 677-681 (2001).
- 30 Fan, J. *et al.* Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3146-3150 (2003).
- 31 Tian, B. *et al.* Facile Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous and Mesorelief Oxides with Gyroidal Structures. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 865-875 (2003).
- 32 Bouroushian, M. in *Electrochemistry of Metal Chalcogenides Monographs in Electrochemistry* Ch. 6, 309-349 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- 33 Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **271**, 933-937 (1996).
- 34 Chan, W. C. W. & Nie, S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science* **281**, 2016-2018 (1998).
- 35 Michalet, X. *et al.* Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* **307**, 538-544 (2005).

- 36 Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597-602 (2001).
- 37 Beyer, H. *et al.* PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency. *Applied Physics Letters* **80**, 1216-1218 (2002).
- 38 Bag, S., Trikalitis, P. N., Chupas, P. J., Armatas, G. S. & Kanatzidis, M. G. Porous Semiconducting Gels and Aerogels from Chalcogenide Clusters. *Science* **317**, 490-493 (2007).
- 39 Kanatzidis, M. G. Beyond Silica: Nonoxidic Mesostructured Materials. *Advanced Materials* **19**, 1165-1181 (2007).
- 40 Mohanan, J. L., Arachchige, I. U. & Brock, S. L. Porous Semiconductor Chalcogenide Aerogels. *Science* **307**, 397-400 (2005).
- 41 Meeker, K. & Ellis, A. B. Adsorption of Alkanolamines onto Semiconductor Surfaces: Cadmium Selenide Photoluminescence as a Probe of Binding and Film Reactivity toward Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 995-1001 (1999).
- 42 Armatas, G. S. & Kanatzidis, M. G. Size Dependence in Hexagonal Mesoporous Germanium: Pore Wall Thickness versus Energy Gap and Photoluminescence. *Nano Letters* **10**, 3330-3336 (2010).
- 43 Mokari, T., Aharoni, A., Popov, I. & Banin, U. Diffusion of Gold into InAs Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 8001-8005 (2006).
- 44 Yin, Y. *et al.* Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science* **304**, 711-714 (2004).
- 45 Robinson, R. D. *et al.* Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange. *Science* **317**, 355-358 (2007).
- 46 Dloczik, L. & Könenkamp, R. Nanostructure Transfer in Semiconductors by Ion Exchange. *Nano Letters* **3**, 651-653 (2003).
- 47 Jiang, X., Mayers, B., Wang, Y., Cattle, B. & Xia, Y. Template-engaged synthesis of RuSe<sub>2</sub> and Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub> nanotubes by reacting precursor salts with selenium nanowires. *Chemical Physics Letters* **385**, 472-476 (2004).
- 48 Yang, Z., Smetana, A. B., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Synthesis and Characterization of a New Tiara Pd(II) Thiolate Complex, [Pd(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>, and Its Solution-Phase Thermolysis to Prepare Nearly Monodisperse Palladium Sulfide Nanoparticles. *Inorganic Chemistry* **46**, 2427-2431 (2007).
- 49 Krustok, J., Mädasson, J., Altosaar, M. & Kukk, P. The nature of recombination centres in silver- and chlorine-doped CdS phosphors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 1013-1018 (1990).
- 50 Lokhande, C. D., Bhad, V. V. & Dhumure, S. S. Conversion of tin disulphide into silver sulphide by a simple chemical method. *Journal of Physics D: Applied Physics* **25**, 315 (1992).
- 51 Lokhande, C. D. & Gadave, K. M. A simple chemical method for conversion of CdS into Ag<sub>2</sub>S and CdSe into Ag<sub>2</sub>Se. *Materials Chemistry and Physics* **36**, 119-123 (1993).
- 52 Son, D. H., Hughes, S. M., Yin, Y. & Paul Alivisatos, A. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals. *Science* **306**, 1009-1012 (2004).
- 53 Camargo, P. H. C., Lee, Y. H., Jeong, U., Zou, Z. & Xia, Y. Cation Exchange: A Simple and Versatile Route to Inorganic Colloidal Spheres with the Same Size but Different Compositions and Properties. *Langmuir* **23**, 2985-2992 (2007).

- 54 Wark, S. E., Hsia, C.-H. & Son, D. H. Effects of Ion Solvation and Volume Change of Reaction on the Equilibrium and Morphology in Cation-Exchange Reaction of Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 9550-9555 (2008).
- 55 Gösele, U., Frank, W. & Seeger, A. Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon. *Appl. Phys.* **23**, 361-368 (1980).
- 56 Frank, F. C. & Turnbull, D. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium. *Physical Review* **104**, 617-618 (1956).
- 57 Moon, G. D., Ko, S., Xia, Y. & Jeong, U. Chemical Transformations in Ultrathin Chalcogenide Nanowires. *ACS Nano* **4**, 2307-2319 (2010).
- 58 Pope, M. T. & Müller, A. *Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications*. (Springer, 2001).
- 59 Armatas, G. S. in *New and Future Developments in Catalysis* (ed L. Suib Steven) 311-342 (Elsevier, 2013).
- 60 Pan, X. & Xu, Y.-J. Efficient Thermal- and Photocatalyst of Pd Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Achieved by an Oxygen Vacancies Promoted Synthesis Strategy. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2014).
- 61 Zhang, N. *et al.* Assembly of CdS Nanoparticles on the Two-Dimensional Graphene Scaffold as Visible-Light-Driven Photocatalyst for Selective Organic Transformation under Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 23501-23511 (2011).
- 62 Zhang, N., Liu, S. & Xu, Y.-J. Recent progress on metal core@semiconductor shell nanocomposites as a promising type of photocatalyst. *Nanoscale* **4**, 2227-2238 (2012).
- 63 Zhang, Y., Zhang, N., Tang, Z.-R. & Xu, Y.-J. Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C-H bonds under ambient conditions. *Chemical Science* **3**, 2812-2822 (2012).