



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

**«Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Μεσοδομημένων Οξο-  
Βαναδο-Βολφραμικών Πλεγμάτων. Εφαρμογές στην  
Οξειδωτική Μετατροπή Οργανικών Συμπλόκων»**

**Μεταπτυχιακή Εργασία**

**Σκλήρη Ευαγγελία**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών. Πρίν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της.

Πρώτο από όλους θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής εργασίας, κ. Γεράσιμο Αρματά, Επίκουρο Καθηγητή Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης για την πολύτιμη καθοδήγηση του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Λυκάκη, Λέκτορα Τμήματος Χημείας Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και την κ. Μαρία Βαμβακάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να απευθύνω στα μέλη του εργαστηρίου χημείας υλικών, Ιωάννη Ταμιωλάκη , Ιωάννη Κορναράκη , Ιωάννη Βαμβασάκη , Ιωάννη Παπαδά, Γεωργία Βελεγράκη , Αλεξάνδρα Αγιομυργιανάκη , Αλεξάνδρα Ξυλούρη, Ειρήνη Κουτσουρούμπη, Παντελίτσα Καλούδη και Βασιλική Μαρκουλάκη για την καθοριστική τους βοήθεια και την υποστήριξη όλο αυτό το διάστημα.

## Περιεχόμενα

<b>1. Εισαγωγή</b> .....	<b>4</b>
1.1. Πορώδη Υλικά.....	5
<b>1.2. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά</b> .....	<b>7</b>
1.3. Μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων.....	11
<b>1.4. Πορώδεις μεσοδομές από WO<sub>3</sub></b> .....	<b>13</b>
<b>2. Σκοπός</b> .....	<b>15</b>
<b>3. Πειραματικό Μέρος</b> .....	<b>16</b>
3.1. Σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτίου SBA-15.....	16
<b>3.2. Σύνθεση amino-functionalized μεσοπορώδης πυριτίας</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3. Σύνθεση των μεσοπορώδων υλικών WO<sub>3</sub> και WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (w)</b> .....	<b>17</b>
3.4. Καταλυτική μελέτη.....	18
<b>4. Αποτελέσματα – Συζήτηση</b> .....	<b>19</b>
4.1. Χημική σύσταση.....	19
<b>4.2. Μεσοσκοπική οργάνωση της δομής και κρυσταλλικότητα του πλέγματος</b> .....	<b>20</b>
<b>4.3. Επιφάνεια και πορώδες των υλικών</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4. Φασματοσκοπική μελέτη</b> .....	<b>29</b>
4.4.1 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και Raman.....	29
<b>4.5. Καταλυτικές Οξειδώσεις</b> .....	<b>31</b>
4.5.1 Καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλεθανόλης.....	31
<b>5. Συμπεράσματα</b> .....	<b>37</b>

## ABSTRACT

Ordered mesoporous tungsten(VI) oxide – vanadium oxide ( $V_2O_5$ ) nanocomposite frameworks have been successfully prepared *via* a nanocasting method, using  $NH_2$ -functionalized mesoporous SBA-15 silica as a hard template. These heterostructures possess a mesoscopic order of discernible domains of parallel-arranged uniform nanorods and exhibit relatively large internal surface area and quite narrow pore size distribution. The chemical composition and mesoporous structure of as-prepared materials were characterized by using various techniques like X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDS), ultraviolet-visible (UV-vis) and Raman spectroscopy and nitrogen porosimetry. The integration of regular porosity and  $WO_3$ - $V_2O_5$  composition makes these materials highly promising for applications in oxidation catalysis. Our results indicated that the inclusion of  $V_2O_5$  compounds in mesoporous structure has a beneficial effect on the catalytic activity of these materials. Although  $WO_3$  alone show little catalytic activity, the  $WO_3$ - $V_2O_5$  heterostructures exhibit high activity in hydrogen peroxide mediated oxidation of 1-phenylethanol under mild conditions. Indeed, the oxidation activity of  $WO_3$ - $V_2O_5$  composites is strongly related to the chemical composition of composite structure, with particular relevance of the  $V_2O_5$  content. Furthermore, the mesoporous  $WO_3$ - $V_2O_5$  catalysts demonstrated remarkable activity and stability for the oxidation of selected *para*-substituted benzyl alcohols, giving good-to-high yields (ca. 63 – 82%) within a short reaction time (0.5 – 1 h).

# 1. Εισαγωγή

## 1.1. Πορώδη Υλικά

Τα πορώδη υλικά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της ευρείας χρήσης τους σε εμπορικές εφαρμογές, όπως στη προσρόφιση, αισθητήρες και κατάλυση.[1,2,3,4] Υπάρχει μια ποικιλία πορώδων υλικών που διαφέρει ως προς τη χημική σύσταση, τη γεωμετρία, το μέγεθος των πόρων, και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πλέγματος. Γενικά, τα πορώδη υλικά περιέχουν στην εσωτερική δομή τους ένα μεγάλο πλήθος από κενότητες ή πόρους. Οι κενότητες αυτές κατανέμονται ανομοιόμορφα ή με ένα οργανωμένο τρόπο στο εσωτερικό των στερεών σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο από περιπλεγμένες κενές περιοχές (πόροι). Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC, τα πορώδη στερεά ταξινομούνται σε τρεις ομάδες με βάση την διάμετρο των πόρων: σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη.[5] Τα μικροπορώδη είναι πορώδη στερεά με μέγεθος πόρων κάτω από το 2 nm, μεσοπορώδη στερεά είναι αυτά με πόρους μεγέθους μεταξύ 2 και 50 nm, και μακροπορώδη στερεά είναι αυτά με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm. Τα πορώδη στερεά σύμφωνα με τη δομή τους μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- **Άμορφα πορώδη στερεά**, τα οποία εμφανίζουν τυχαία εσωτερική διευθέτηση πόρων. Τα υλικά αυτά συνήθως παρασκευάζονται με την τεχνική της υδρόλυσης και συμπύκνωσης (sol-gel) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Al}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$  κ.α.). Το ανόργανο πολυμερικό πλέγμα σχηματίζεται με τη συμπύκνωση των υδρολυμένων μεταλλικών παραγώγων, π.χ.  $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{P}(\text{OH})_4^+$ . Η διαδικασία ανάπτυξης του συμπυκνώματος εξαρτάται κυρίως από την παρουσία και τη φύση του καταλύτη (οξύ ή βάση), τη φύση του διαλύτη, το pH του διαλύματος, την παρουσία αλάτων, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τη θερμοκρασία.[6,7,8]
- **Κρυσταλλικά πορώδη υλικά**, στα οποία τα άτομα ή μόρια βρίσκονται σε διακριτές θέσεις μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα και οι πόροι έχουν καθορισμένο μέγεθος και διευθέτηση. Αυτή η κατηγορία των υλικών αποτελείται κυρίως από τρεις υποκατηγορίες οργανωμένων στερεών: τα φυλλόμορφα στερεά (clays), τους ζεόλιθους και τα πολυμερή συναρμογής (οργανομεταλλικά πλέγματα, metal organic frameworks - MOFs). Τα φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι είναι φυσικά

ορυκτά ή προκύπτουν συνθετικά στο εργαστήριο. Αυτά τα υλικά αποτελούνται από ένα αργιλοπυριτικό σκελετό στον οποίο η σχετική διευθέτηση των ατόμων Si και Al επιτρέπει την δημιουργία δικτύου καναλιών με καλώς καθορισμένη διάμετρο πόρων (μικροπόροι). Τα τετραεδρικός διευθετημένα άτομα Si και Al ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου σχηματίζοντας κυκλικές δομές με τη μορφή τετρα-, εξα- ή οκτα-μελών δακτυλίων. Στους ζεόλιθους η δημιουργία της τρισδιάστατης δομής βασίζεται στην διασύνδεση αυτών των αργιλοπυριτικών δακτυλίων μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι ένα εσωτερικό διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων.[9,10,11]

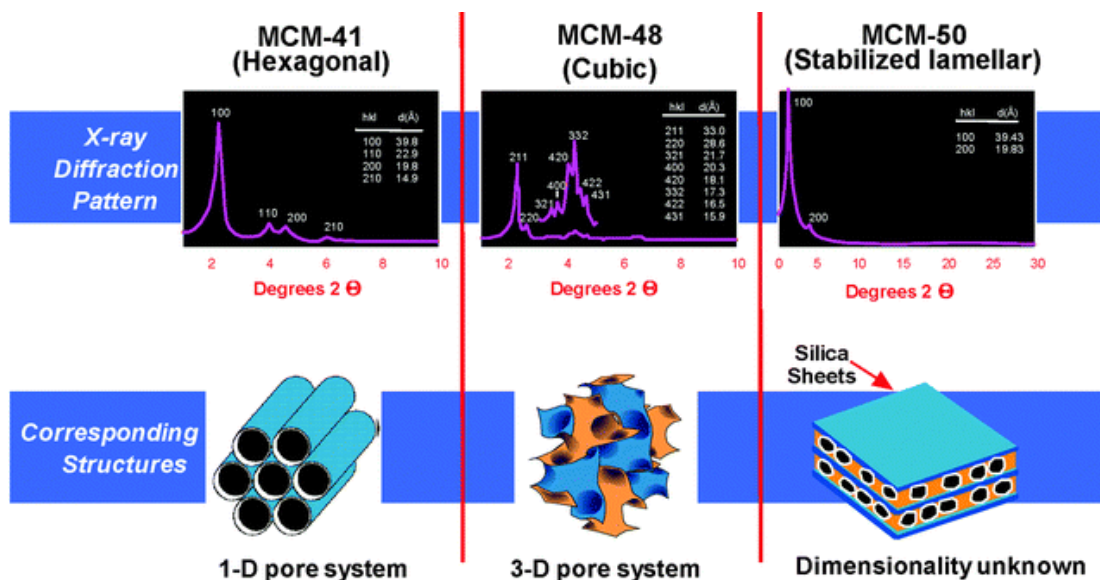
Τα συνθετικά φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι παρασκευάζονται συνήθως με την υδροθερμική διαδικασία. Συγκεκριμένα αυτή περιλαμβάνει τα εξής στάδια: (i) την υδροθερμική παρασκευή της αργιλοπυριτικής πηχτής (gel) παρουσία προτύπων υποστρωμάτων (substrates), (ii) την επαναδιαλυτοποίησή της σε νερό, συνήθως παρουσία ορισμένων ιόντων (π.χ.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) και ωρίμανση αυτής, και (iii) την κρυστάλλωση. Η σύνθεση συνήθως λαμβάνει χώρα στους 373-453 K για μερικές ημέρες ή εβδομάδες. Η επιλογή του προτύπου υποστρώματος (π.χ. τετρα-αιθυλαμμώνιο, τετρα-προπυλαμμώνιο, αιθέρες, αμίνες) στη σύνθεση των ζεόλιθων καθορίζει τις μορφολογικές τους ιδιότητες όπως είναι η ειδική επιφάνεια, ο ειδικός όγκος πόρων και το μέγεθος των πόρων.[12,13] Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή αυτών των υλικών και κατά συνέπεια τις μορφολογικές τους ιδιότητες είναι η παρουσία ιόντων, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης.

- **Δομημένα πορώδη υλικά**, τα οποία αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες οι οποίες είτε μιμούνται κάποια φυσική δομή είτε σχηματίζονται με κάποια πρότυπα. Οι πόροι στα υλικά αυτά έχουν επίσης καθορισμένη δομή και διευθέτηση. Ο κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά (π.χ. τύπου MCM).

## 1.2. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

Πριν τη δεκαετία του '90, τα υλικά με μέγεθος πόρων στην κλίμακα των νανομέτρων, όπως τα πηκτώματα πυριτίου και ενεργού άνθρακα, παρουσιάζουν τυχαία δομή πόρων με μια ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων. Το 1992, με τη χρησιμοποίηση των κατιονικών επιφανειοδραστικών ενώσεων ως δομικά καλούπια, οι επιστήμονες της Mobil παρασκεύασαν μια νέα οικογένεια μεσοπορώδων υλικών (M41S) με εξαγωνική και κυβική συμμετρία και εξαιρετικά ομοιόμορφο μέγεθος πόρων που κυμαίνονται από 2 έως 10 nm.[14] Έκτοτε, τα μεσοπορώδη υλικά έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της πρακτικής εφαρμογής τους σε διάφορους τομείς της επιστήμης, συμπεριλαμβανομένων της κατάλυσης, του μαγνητισμού, της οπτοηλεκτρονικής, της προσρόφησης και του διαχωρισμού μορίων. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του ανόργανου σκελετού και τα δομικά χαρακτηριστικά της ιεραρχημένης πορώδους δομής είναι χρήσιμα χαρακτηριστικά των πορώδων υλικών κυρίως σε τεχνολογικούς τομείς όπου η μοριακή αναγνώριση του υποστρώματος είναι απαραίτητη, όπως ο διαχωρισμός, η απομόνωση βιολογικών μορίων και η επιλεκτική προσρόφηση και κατάλυση. Σε αυτή την περίπτωση, τα μικρά μόρια «επισκέπτες» (άτομα, ιόντα ή μόρια) μπορούν να απορροφηθούν επιλεκτικά στα μεσοπορώδη κανάλια και να αλληλεπιδρούν με την εσωτερική επιφάνεια του μεσοδομημένου σκελετού. Αυτά τα στερεά διαθέτουν όχι μόνο στενή κατανομή μεγέθους πόρων (συνήθως 1.5–10 nm) αλλά και υψηλό βαθμό οργάνωσης της μεσοπορώδους δομής και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια (>1000 m<sup>2</sup>/g). Οι κυριότερες ομάδες αυτής της οικογένειας υλικών είναι τα πυριτικά υλικά MCM-41 (Mobile Crystalline Material No. 41) και SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No. 15) τα οποία έχουν εξαγωνική δομή πόρων (*p6mm*), τα MCM-48 και KIT-6 (Korean Institute of Technology No. 6) τα οποία έχουν τρισδιάστατη κυβικά οργανωμένη δομή πόρων (*Ia-3d*) και τα MCM-50 (Mobile Crystalline Material No. 50) με φυλλόμορφη δομή πόρων (*La*). Τα υλικά αυτά διαφέρουν από τους ζεόλιθους στο γεγονός ότι οι ζεόλιθοι είναι τέλειοι ανόργανοι κρύσταλλοι στη μοριακή κλίμακα ενώ τα μεσοπορώδη υλικά εμφανίζουν περιοδική διάταξη των πόρων τους και δίνουν σαφώς καθορισμένες θέσεις περίθλασης στη μεσο-κλίμακα. Τα μεσοπορώδη υλικά παρουσιάζουν καλά οργανωμένους πόρους στη μεσο-περιοχή (2–50 nm) και για αυτό ονομάστηκαν *μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα*. Επίσης, τα τοιχώματα των πόρων τους είναι άμορφα ή πολυ-κρυσταλλικά και παρουσιάζουν συνήθως μικρή υδρολυτική σταθερότητα σε

νερό ή ατμό (κυρίως τα πυριτικά άλατα). Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν κρυσταλλικό πλέγμα και παρουσιάζουν υψηλή υδροθερμική σταθερότητα.



**Σχήμα 1.** Τυπικές δομές οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών και τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X. Από αριστερά προς δεξιά απεικονίζεται η εξαγωνική, η κυβική και η φυλλόμορφη δομή πόρων.[15]

Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος των ερευνητών της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων να σχηματίζουν μικκύλια και, έπειτα, εκτεταμένες μεσοδομές, από εξαγωνικές σε κυβικές σε φυλλόμορφες, μέσα σε πολικούς διαλύτες όπως είναι το νερό και η αιθανόλη. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος και τη γεωμετρία των οργανικών μεσοδομών. Συνήθως τα επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζουν κυλινδρικές δομές και είναι οργανωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε το υδρόφοβο τμήμα της αλυσίδας να βρίσκεται προς το κέντρο του μικκυλίου και το υδρόφιλο άκρο εξωτερικά, προς τον διαλύτη. Η σύνθεση των μεσοπορώδων πυριτικών στερεών περιλαμβάνει αρχικά την αλληλεπίδραση των επιφανειοδραστικών μορίων (π.χ. αλάτων τεταρτοταγών αμινών όπως το cetyltrimethylammonium bromide  $C_nTAB$  και cetyltrimethylammonium hydroxide  $C_nTAOH$ , όπου  $n = 10-22$ ) με υδρολυμένα μονομερή ή ολιγομερή υδροξείδια/οξειδία μετάλλων (π.χ.  $Si(OH)_4$ ,  $Al(OH)_4^-$ ) τα οποία



προσροφούνται στην εξωτερική επιφάνεια των αναπτυσσομένων κυλινδρικών μικκυλίων. Τα ανόργανα συστατικά συμπυκνώνονται μεταξύ τους παρουσία συνήθως κάποιου καταλύτη, οξέως (π.χ. HCl) ή βάσης (π.χ. NaOH), ή πολυμερίζονται με αντιδράσεις συναρμογής με κάποια οργανική (π.χ. αμίνη) ή ανόργανη ένωση. Η σχηματιζόμενη ανόργανη-οργανική υβριδική δομή συγκρατείται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ θετικά φορτισμένης ομάδας του επιφανειοδραστικού και των αρνητικά φορτισμένων οξο-υδροξο-μεταλλικών ( $MO_x(OH)_y^{n-}$ ) συστατικών. Έπειτα, το διάλυμα των αντιδρώντων υφίσταται ωρίμανση συνήθως στους 35–150 °C για μερικές ώρες ή μέρες και το στερεό προϊόν διηθείται, πλένεται, και ξηραίνεται. Τελικά η πορώδη δομή αυτών των υλικών προκύπτει μετά από προσεκτική απομάκρυνση των οργανικών μορίων, συνήθως με θέρμανση στους 500–600 °C υπό συνεχή ροή αέρα ή αζώτου. Με την έψηση των υλικών, το οργανικό κομμάτι απομακρύνεται αφήνοντας πίσω μια δομή από κανάλια με διάταξη παρόμοια με αυτή που είχαν τα μικκύλια. Στη περίπτωση που η ανόργανη δομή είναι θερμικά ή οξειδοαναγωγικά ασταθή, τότε εφαρμόζονται πιο ήπιες συνθήκες για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών όπως είναι η ιοντο-ανταλλαγή και η συνεχή έκπλυση με διάλυμα αιθανόλης/HCl (soxhlet).

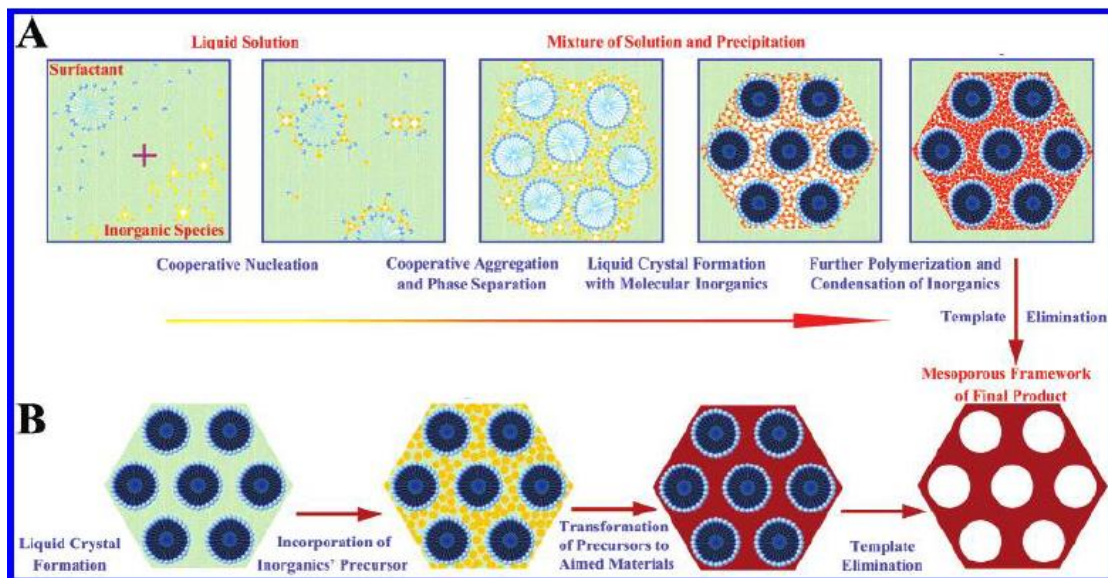
### ***Μηχανισμός πρότυπου υγρού-κρυστάλλου***

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχουν διεξαχθεί για τη διερεύνηση του σχηματισμού και τη συναρμολόγηση (assembly) των μεσοδομών με βάση την αυτο-οργάνωση των επιφανειοδραστικών μορίων. Οι δύο επικρατέστεροι μηχανισμοί είναι ο μηχανισμός *πρότυπου υγρού-κρυστάλλου* και ο μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης*. [16]

Ο μηχανισμός *πρότυπου υγρού-κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων* (liquid-crystal templating, LCT) προτάθηκε για πρώτη φορά από τους επιστήμονες της Mobil. Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό, αρχικά σχηματίζεται η υγρή κρυσταλλική μεσοδομή από επιφανειοδραστικά μόρια, η οποία στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τα ανόργανα συστατικά. Έπειτα ακολουθεί ο πολυμερισμός των ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια των μικκυλίων για να σχηματισθεί το υβριδικό ανόργανο-οργανικό υλικό. Τελικά μετά την απομάκρυνση των οργανικών μορίων προκύπτει το τελικό μεσοπορώδες υλικό (Σχήμα 2B). Μεσοπορώδη υλικά έχουν επίσης παρασκευασθεί με

συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών μορίων που είναι γενικά πολύ χαμηλότερες από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης (critical micelle concentration-CMC) όπου λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός οργανωμένων συσσωματωμάτων από διατεταγμένους υγρούς κρυστάλλους. Η συν-διοργάνωση μεταξύ των ανόργανων και οργανικών συστατικών καθοδηγείται από διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις διαφορετικού είδους, π.χ. δεσμοί υδρογόνου ή/και δυνάμεις Van der Waals, και σε γενικές γραμμές, όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση, τόσο πιο διατεταγμένη/οργανωμένη είναι η προκύπτουσα μεσοδομή.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της *συνεργατικής οργάνωσης* τα επιφανειοδραστικά μόρια αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τις ανόργανες ενώσεις με αποτέλεσμα το σχηματισμό των μικκυλίων. Με αυτό τον τρόπο, προκύπτει η εξαγωνική ή κυβική συστοιχία, και τελικά ο σχηματισμός υγρού-κρυστάλλου με τα ανόργανα συστατικά. Στη συνέχεια, έχουμε συναρμογή και πολυμερισμό των ανόργανων συστατικών ώστε να προκύψει το μεσοπορώδες αντίγραφο (replica) μετά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών (Σχήμα 2Α).



**Σχήμα 2.** Δύο κύριοι μηχανισμοί σύνθεσης των μεσοπορώδων υλικών: (Α) μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης*, (Β) μηχανισμός *πρότυπου υγρού- κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων*. [16]

### 1.3. Μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων

Παρόλο τις ελκυστικές μορφολογικές ιδιότητες που έχουν τα οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά, από άποψη χημικής δραστηριότητας τα στερεά αυτά είναι φτωχά λόγω του χημικά αδρανούς πυριτικού σκελετού τους. Δεν εμφανίζουν δηλαδή ενδιαφέρουσες οξεοβασικές ή οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Προκειμένου να βελτιωθούν κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες αυτών των υλικών, όπως είναι η συνολική οξύτητα (Lewis και Brønsted), ο υδρόφοβος (ή υδρόφιλος) χαρακτήρας τους, η καταλυτική τους δραστηριότητα, η θερμική τους σταθερότητα, η διαχωριστική τους ικανότητα κ.α., παρασκευάστηκαν τροποποιημένα πυριτικά υλικά τύπου MCM τα οποία περιέχουν στο πλέγμα τους και άλλα μεταλλικά στοιχεία, κυρίως οξειδία μετάλλων μετάπτωσης. Τα πιο συνήθη τροποποιημένα MCM υλικά είναι αυτά που περιέχουν στο πλέγμα τους ετεροϊόντα αργιλίου[17], βαναδίου[18], τιτανίου[19], χαλκού[20], κοβαλτίου[21], χρωμίου και μολυβδαινίου[22].

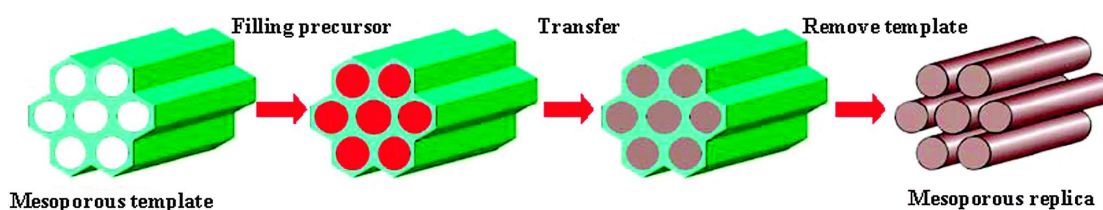
Τα τελευταία χρόνια εκτεταμένες προσπάθειες από επιστήμονες υλικών και συνθετικούς χημικούς αποσκοπούν στην ανάπτυξη μεσοπορώδων δομών από οξειδία μετάλλων μετάπτωσης. Έτσι, για παράδειγμα, έχουν παρασκευαστεί οργανωμένα μεσοπορώδη πλέγματα όπου η δομή τους αποτελείται από οξείδιο του βαναδίου ( $V_2O_5$ ), τιτανίου ( $TiO_2$ ), δημητρίου ( $CeO_2$ ), σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ), κοβαλτίου ( $Co_2O_4$ ) και χρωμίου ( $Cr_2O_3$ ). Τα μεσοπορώδη πλέγματα οξειδίων μετάλλων με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ομοιόμορφους πόρους αποτελούν μια ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών με σημαντικό αντίκτυπο σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της κατάλυσης, της ηλεκτρονικής και του διαχωρισμού.[23,24,25,26,27] Τέτοιου είδους υλικά μπορούν και συνδυάζουν συμπληρωματικά χαρακτηριστικά στην ανόργανη δομή όπως το μεσοπορώδες και η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα.

Αν και η μέθοδος *προτύπου υγρού-κρυστάλλου* μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία στη σύνθεση των πυριτικών υλικών, όπως είναι το MCM-41 και SBA-15, εντούτοις η σύνθεση των μεσοπορώδων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης αποτελεί μια ανοιχτή πρόκληση εξαιτίας της αστάθειας της μέταλλο-οξειδικής δομής σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αλλαγής φάσης (phase transition) που λαμβάνουν χώρα κατά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων.[28] Επίσης, η κινητική της υδρόλυσης και του πολυμερισμού των αλκο-/υδρο-οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης είναι πολύ γρήγορη και, κατά συνέπεια, είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Συνεπώς, τα μεσοδομημένα

οξειδία μετάλλων μετάπτωσης που προκύπτουν συνήθως εμφανίζουν πολύ μικρή περιοδικότητα (κρυσταλλικότητα) και χαμηλή θερμική σταθερότητα.[29]

### **Σκληρά εκμαγεία για μεσοπορώδη δομές (nanocasting)**

Παρά το γεγονός ότι μεσοπορώδη οξειδία μετάλλων μπορούν να συνθεθούν επιτυχώς με χρήση μαλακού εκμαγείου (επιφανειοδραστικά μόρια), το πλέγμα τους είναι άμορφο ή νανοκρυσταλλικό-άμορφο και εμφανίζει χαμηλή θερμική σταθερότητα και μικρή καταλυτική δραστηριότητα. Από την άλλη πλευρά σκληρά εκμαγεία με υψηλή θερμική σταθερότητα, όπως η μεσοπορώδης πυριτία (π.χ. SBA-15, KIT-6) ή ο μεσοπορώδης άνθρακας (π.χ. CMK-3), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση κρυσταλλικών μεσοπορώδων υλικών με διαφορετική σύσταση και γεωμετρία πόρων εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες έψησης.[30] Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει εμποτισμό και στερεοποίηση με θέρμανση κατάλληλων ανόργανων μεταλλικών αλάτων μέσα στους πόρους της πυριτίας. Το μεσοπορώδες προϊόν μπορεί να προκύψει ως αντίγραφο της πορώδους δομής της πυριτίας έπειτα από προσεκτική απομάκρυνση του πυριτικού σκελετού, π.χ. με υδατικό διάλυμα HF ή NaOH. Αν και αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα (τύπου CMK)[31], αυτή η μέθοδος γρήγορα επεκτάθηκε και στη ανάπτυξη των μεσοπορώδων μετάλλων, όπως είναι ο Pt και Ag, και οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όπως είναι το  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO, CuO,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  και  $\text{In}_2\text{O}_3$ . [32,33,34,35] Αυτές οι μεσοπορώδεις δομές εμφανίζουν ένα καλα-οργανωμένο κρυσταλλικό πλέγμα σε τρισδιάστατη εξαγωνική ( $P6mm$ ), χωροκεντρωμένη κυβική ( $Ia-3d$  και  $Im-3m$ ) ή εδροκεντρωμένη κυβική ( $Fm-3m$ ) διάταξη, η οποία προκύπτει αντίστοιχα από το μεσοπορώδες SBA-15, KIT-15, FDU-12 ή SBA-16 εκμαγείο.

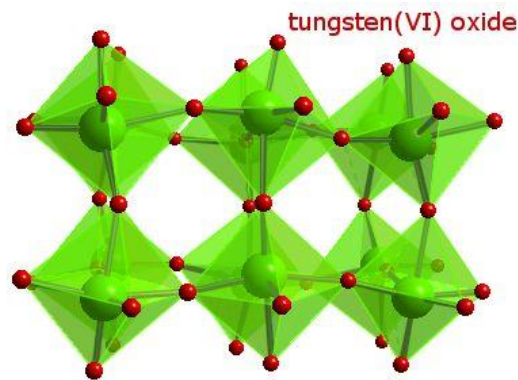


**Σχήμα 3.** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης ανόργανης μεσοδομής χρησιμοποιώντας μεσοπορώδη πυριτία SBA-15 ως σκληρό εκμαγείο.

Τα μεσοπορώδη υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως σκληρά εκμαγεία είναι οι πυριτικές δομές τύπου SBA-15 και KIT-6, τα οποία έχουν αντίστοιχα εξαγωνική και κυβική διάταξη πόρων. Στο SBA-15 οι κυλινδρικοί πόροι συνδέονται μεταξύ τους με μικρά κανάλια (μικροπόροι) που διαπερνούν το πλέγμα, σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη δομή. Για παράδειγμα, αν όλο το σύστημα των πόρων στο SBA-15 αναπαραχθεί από ένα οξειδίο μετάλλου, η τελική μορφή του προϊόντος που προκύπτει θα αποτελείται από μια σειρά από παράλληλα διευθετημένους νανοράβδους που συνδέονται μεταξύ τους με μικρές, τυχαίες, γέφυρες όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Το μέγεθος των πόρων (3–30 nm) και το πάχος του τοιχώματος (2–10 nm) του SBA-15 μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες αντίδρασης (π.χ. τύπος επιφανειοδραστικού και θερμοκρασία αντίδρασης).

#### **1.4. Πορώδεις μεσοδομές από WO<sub>3</sub>**

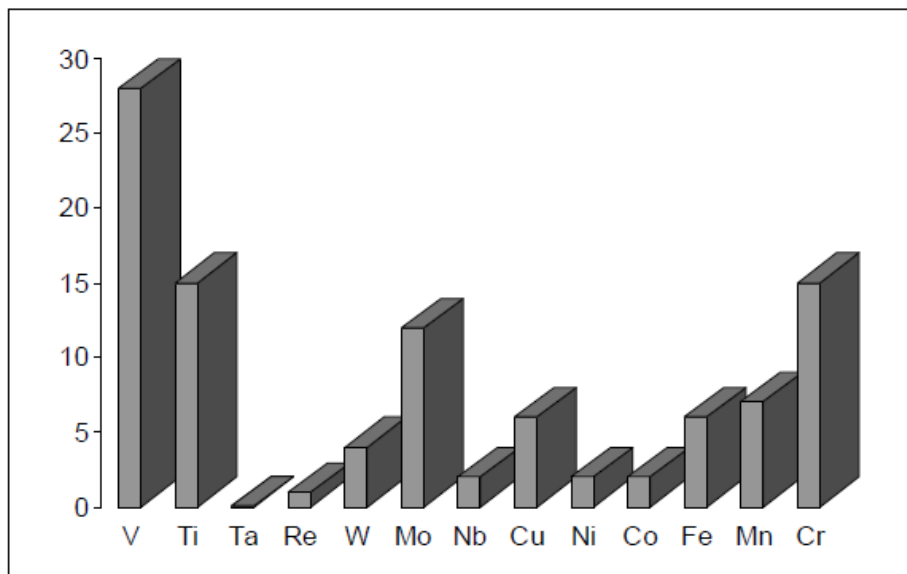
Το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO<sub>3</sub>) έχει ένα ευρύ φάσμα από ενδιαφέρουσες καταλυτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες.[36,37,38] Το WO<sub>3</sub> είναι n-τύπου ημιαγωγός και λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος (band-gap) 2,4–2,8 eV παρουσιάζει ενδιαφέρουσες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Επιπλέον είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση NO<sub>2</sub> και για την παρακολούθηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος που προκύπτει από τις εκπομπές των αυτοκινήτων.[39,40] Η πιο συνηθισμένη δομή του είναι η μονοκλινής με σταθερές πλέγματος  $a = 0,7383$  nm,  $b = 0,7512$  nm και  $c = 0,3846$  nm και ομάδα συμμετρίας P2<sub>1</sub>/n (Σχήμα 4). Γενικά για την σύνθεση του μεσοπορώδους τριοξειδίου του βολφραμίου χρησιμοποιούνται μαλακά εκμαγεία τα οποία αποτελούνται από αμφίφιλα επιφανειοδραστικά μόρια. Ακολουθώντας αυτή την μέθοδο διάφορα οργανικά μόρια έχουν χρησιμοποιηθεί για να κατευθύνουν την οργάνωση των πρόδρομων ενώσεων βολφραμίου.[41] Ωστόσο, με αυτήν την μέθοδο τα μεσοπορώδη υλικά WO<sub>3</sub> παρουσιάζουν ένα άμορφο τοίχωμα και εμφανίζουν χαμηλή θερμική σταθερότητα. Από την άλλη, χρησιμοποιώντας μεσοπορώδη υλικά ως δομικά καλούπια, λαμβάνονται μεσοπορώδη αντίγραφα WO<sub>3</sub> με σχετικά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και υψηλή κρυσταλλικότητα. Στην εργασία αυτή, ως πηγή βολφραμίου χρησιμοποιήθηκε το φωσφοροβολφραμικό οξύ (PTA) για την προετοιμασία των μεσοπορώδων αντιγράφων WO<sub>3</sub>.[42,43]



**Σχήμα 4.** Μοριακή δομή του τριοξειδίου του βολβραμίου (W – πράσινο, O – κόκκινο)

#### *Χρήση του βαναδίου στην κατάλυση*

Το βανάδιο είναι ένα από τα πιο άφθονα μέταλλα στη γη αφού απαντάται σε 152 ορυκτά, σε ορισμένα σιδηρούχα μεταλλεύματα, καθώς και σε μερικά ακατέργαστα έλαια υπό μορφή οργανικών συμπλόκων, π.χ σύμπλοκα V-πορφυρίνης.[44] Χρησιμοποιείται σε κεραμικά υλικά, στην ηλεκτρονική και σαν προσθετικό στο ατσάλι καθώς το καθιστά ανθεκτικότερο σε θεμικές καταπονήσεις και κραδασμούς. Η κυριότερη μη μεταλλουργική χρήση του βαναδίου είναι η κατάλυση, η οποία αντιπροσωπεύει το 5% της παγκόσμιας παραγωγής του. Οι επιστημονικές μελέτες που αφορούν στην καταλυτική δράση του βαναδίου περιλαμβάνουν εκλεκτική οξείδωση αλκανίων και αλκενίων.[45,46] Η σημασία του βαναδίου στην κατάλυση υπογραμμίζεται και από το παρακάτω γράφημα (σχήμα 5), το οποίο συνοψίζει την βιβλιογραφία που αφορά σε μεταλλοξειδικούς καταλύτες. Τα νούμερα στον κατακόρυφο άξονα εκφράζουν το ποσοστό στη βιβλιογραφία καταλυτών του εκάστοτε οξειδικού καταλύτη.[47]



**Σχήμα 5.** Σκιαγράφιση της καταλυτικής χρησιμότητας του βαναδίου.

## 2. Σκοπός

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη σύνθετων μεσοπορώδων δομών οξειδίου του βολφραμίου ( $\text{WO}_3$ ) και οξειδίου του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) και η διερεύνηση εφαρμογής αυτών των υλικών ως καταλύτες σε οξειδωτικές καταλυτικές διεργασίες. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του οξειδίου του βαναδίου στις καταλυτικές ιδιότητες του  $\text{WO}_3$  παρασκευάστηκε μια σειρά ανόργανων  $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  ετεροδομών με διαφορετική περιεκτικότητα σε βανάδιο. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από ένα καλά οργανωμένο πλέγμα από παράλληλα διατεταγμένους νανοράβδους και εμφανίζουν εσωτερική επιφάνεια με στενή καταμονή μεγέθους πόρων. Γενικά η ανάπτυξη τέτοιων υλικών δεν είναι εύκολη διαδικασία εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζεται στο σχηματισμό δομής στερεού διαλύματος  $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  και της υδρολυτικής αποικοδόμησης του  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Η χημική σύσταση και η κρυσταλλική δομή των υλικών χαρακτηρίστηκαν με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-vis), φασματοσκοπίας Raman, περίθλασης ακτίνων-X (XRD), και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Το πορώδες της δομής επιβεβαιώθηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου.

Η καταλυτική μελέτη αυτών των υλικών αποτελεί ένα ακόμη αντικείμενο της παρούσης εργασίας. Τα παρασκευασθέντα υλικά μελετήθηκαν ως ετερογενείς καταλύτες στην οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης καθώς και διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών σε ήπιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ως οξειδωτικό. Επίσης, με τα καταλυτικά αποτελέσματα αποσκοπείται η κατανόηση της σχέσης δομής/ενεργότητας για το παρόν καταλυτικό σύστημα.

### 3. Πειραματικό Μέρος

#### 3.1. Σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτίου SBA-15

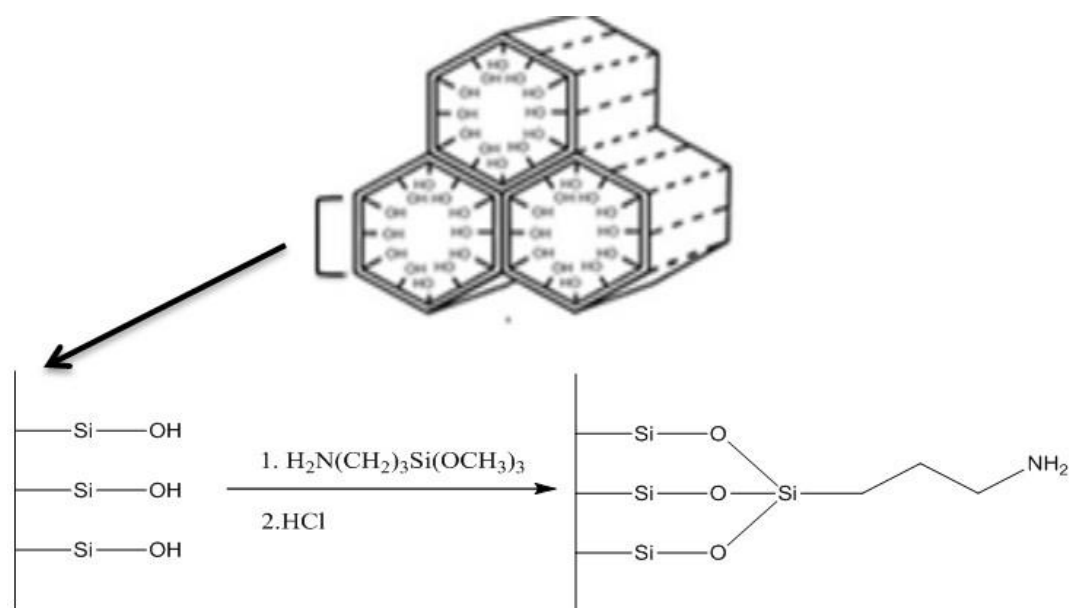
Το πυριτικό υλικό SBA-15 παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο προτύπου υγρού-κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων. Συγκεκριμένα, 2 g επιφανειοδραστικής ένωσης Pluronic P123 (EO<sub>70</sub>PO<sub>20</sub>EO<sub>70</sub>, MW<sub>av</sub>~5800) αναμίχθηκε σε μίγμα 73 ml απεσταγμένου ύδατος, 3.9 ml υδροχλωρικού οξέως (37 wt.%) και 2 ml βουτανόλης μέσα σε σφαιρική φιάλη των 250 ml. Το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση στους 35 °C ώστε να διαλυτοποιηθεί πλήρως το επιφανειοδραστικό (περίπου 1 ώρα). Στη συνέχεια, προστέθηκαν 4.3 ml διαλύματος τετρα(αιθοξυ)-ορθοσιλανίου (TEOS, 98%) και το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση στους 35 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το εναιώρημα αφέθηκε για ωρίμανση (υδροθερμική κατεργασία) στους 100 °C υπό στατικές συνθήκες μέσα σε κλειστό δοχείο πολυπροπυλενίου (PP) για 24 ώρες. Το τελικό προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε διαδοχικά με απεσταγμένο νερό και απόλυτη αιθυλική αλκοόλη, και ξηράνθηκε στο πυριαντήριο στους 80 °C για 24 ώρες. Τα υπολείμματα του επιφανειοδραστικού μέσα στους πόρους τελικά απομακρύνθηκαν με έψηση της υβριδικής δομής στους 550 °C για 6 ώρες με ένα ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 2 °C min<sup>-1</sup>.

#### 3.2. Σύνθεση τροποποιημένης πυριτίας APS-SBA-15

Η τροποποίηση της επιφάνειας της πυριτίας SBA-15 με αμινο-ομάδες (-NH<sub>2</sub>) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο (σχήμα 6): Αρχικά η μεσοπορώδης πυριτία ξηράνθηκε στους 100 °C για 12 ώρες προκειμένου να



απομακρυνθούν τυχόν φυσιοροφημένα μόρια νερού. Έπειτα, 1 g ξηρού υλικού SBA-15 προστέθηκε υπό ανάδευση σε 50 ml τολουόλιο που περιείχε 1.6 ml 3-aminopropyl triethoxysilane (>95.0%) και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση στους 110 °C για 6 ώρες. Το στερεό συλλέχθηκε έπειτα από φιλτράρισμα υπό κενό και διαδοχική έκπλυση με τολουόλιο και ακετόνη. Τελικά το τροποποιημένο υλικό, συμβολίζεται ως APS-SBA-15, αφέθηκε για ξήρανση στους 80 °C για 18 ώρες. Το τροποποιημένο πυριτικό υλικό APS-SBA-15 που παρασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια ως σκληρό εκμαγείο για τη σύνθεση των σύνθετων υλικών  $WO_3/V_2O_5$ .

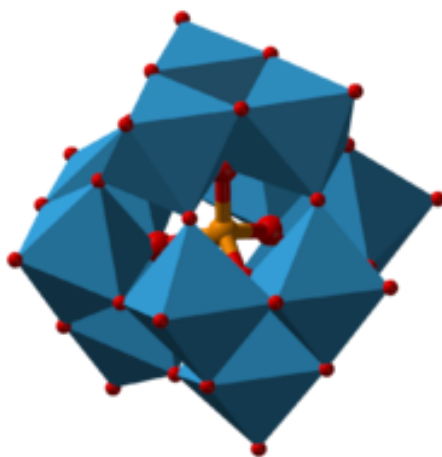


**Σχήμα 6.** Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης της επιφάνειας της μεσοπορώδους πυριτίας.

### 3.3. Σύνθεση των μεσοπορώδων υλικών *meso*- $WO_3$ και $WO_3/V_2O_5(w)$

Προϋπολογισμένες ποσότητες μεταβαναδικού αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) διαλύθηκαν σε 5 ml νερού μέσα σε σφαιρική φιάλη των 25 ml. Στην συνέχεια, προστέθηκαν 0.1 g APS-SBA-15 και το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Το προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και αφέθηκε για ξήρανση στους 80 °C για 12 ώρες. Έπειτα, το υβριδικό υλικό  $\text{VO}_3^-/\text{APS-SBA-15}$  και προϋπολογισμένες ποσότητες 12-φωσφοροβολφραμικού οξέος ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , Σχήμα 7) διαλύθηκαν σε 2 ml

άνυδρης αιθανόλης (>99.5%) μέσα σε φιαλίδιο των 20 ml και το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη. Το στερεό που απέμεινε ψήθηκε στους 550 °C για 4 ώρες με ένα ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 1 °C/min. Τελικά, ο πυριτικός σκελετός απομακρύνθηκε με υδατικό διάλυμα 2 wt.% HF σε θερμοκρασία δωματίου και το τελικό προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε με αποσταγμένο νερό και απόλυτη αιθυλική αλκοόλη αρκετές φορές και θερμάνθηκε στους 60 °C για 24 ώρες. Μια σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη υλικά  $WO_3/V_2O_5(w)$  (όπου το  $w$  εκφράζει το ποσοστό κατά βάρος 1, 4 και 6 wt.% σε  $V_2O_5$ ) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας αντίστοιχα 24, 52 και 92 mg πρόδρομης ένωσης  $NH_4VO_3$ . Μεσοπορώδες οξείδιο του βολβραμίου (*meso*- $WO_3$ ) παρασκευάστηκε σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, αλλά χωρίς την παρουσία του μεταβαναδικού αμμωνίου. Επίσης, παρασκευάστηκε μακροσκοπικό, μη πορώδες, υλικό  $WO_3/V_2O_5$  με ανάμειξη των συμπλόκων  $NH_4VO_3$  και  $H_3PW_{12}O_{40}$  σε 5 ml αιθανόλη για 30 min και, έπειτα, θέρμανση στο 40 °C μέχρι ξηρού. Το τελικό προϊόν υλικό προέκυψε με έψηση στους 550 °C για 4 ώρες. Οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων ήταν τέτοιες ώστε να προκύψει σύνθετο υλικό (αναφέρεται ως *bulk*- $WO_3/V_2O_5(4)$ ) με 4 wt.% περιεκτικότητα σε  $V_2O_5$ .



**Σχήμα 7.** Μοριακή δομή πολυοξομεταλλικού ανιόντος  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ .

### 3.4. Καταλυτική μελέτη

Οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης έγιναν σε γυάλινο αντιδραστήρα (4 mL) συνεχούς ανάδευσης (batch reactor). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε πρώτα η

ποσότητα του διαλύτη (2 mL), του υποστρώματος (0.1 mmol) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (400  $\mu$ L, 30% σε  $H_2O$ ). Τα παραπάνω αφέθηκαν υπό ανάδευση για μερικά λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκε προζυγισμένη ποσότητα καταλύτη (50 mg). Η καταλυτική αντίδραση άρχισε με την προσθήκη του καταλύτη στο μίγμα των αντιδρώντων. Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για καθορισμένο χρόνο στους 50 °C. Η πορεία της αντίδρασης μελετήθηκε με ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης σε φασματογράφο μάζας – αέριο χρωματογράφο του οίκου SHIMADZU (GCMS-QP2010 Ultra). Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση τον συντελεστή συσχέτισης των ολοκληρωμάτων των κορυφών διάχυσης –στον αέριο χρωματογράφο– προϊόντος και πρότυπης ουσίας.

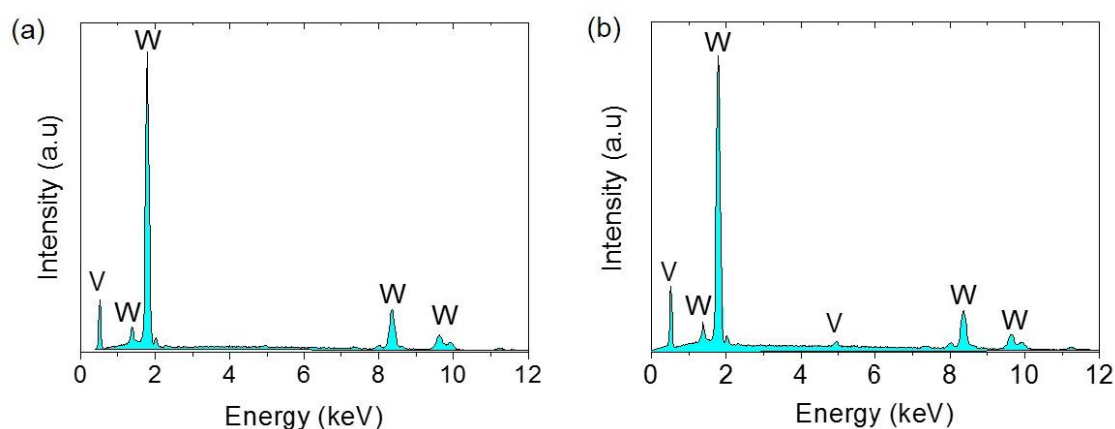
## 4. Αποτελέσματα – Συζήτηση

### 4.1. Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των στερεών  $WO_3/V_2O_5(w)$  που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκε με στοιχειακή φασματανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού (EDS) σε ηλεκτρονιοακό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Σχήμα 8). Τα φάσμα EDS επιβεβαίωσαν την παρουσία των στοιχείων W και V στα υλικά που συνθέσαμε με ατομικές αναλογίες W:V που αντιστοιχούν σε μια ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά βάρος ( $w$ )  $V_2O_5$  στα 1, 4 και 6 wt.% περίπου (Πίνακας 1). Η περιεκτικότητα σε  $V_2O_5$  που υπολογίστηκε με την ανάλυση EDS είναι μικρότερη από αυτή που αναμένεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, πιθανόν εξαιτίας της δυσκολίας εμποτισμού των πρόδρομων συμπλόκων  $NH_4VO_3$  μέσα στους πόρους της πυριτίας και της διήθησης του  $V_2O_5$  από το σύνθετο  $WO_3-V_2O_5$  πλέγμα κατά την απομάκρυνση του πυριτικού ( $SiO_2$ ) τοιχώματος με HF. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η σύνθεση των υλικών  $WO_3/V_2O_5(w)$  εμφανίζει υψηλή επαναληψιμότητα και ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν μεσοπορώδεις ετεροδομές με παρόμοια χημική σύσταση (σφάλμα  $\pm 0.2$  wt.% σε  $V_2O_5$ , σύμφωνα με EDS ανάλυση).

**Πίνακας 1.** Χημική σύσταση των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$

Δείγμα	Ατομική αναλογία (W:V)	Περιεκτικότητα σε $\text{V}_2\text{O}_5$ (wt. %)
$\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(1)$	97.52:2.48	1.0
$\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$	90.85:9.15	3.8
$\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(6)$	86.72:13.28	5.8

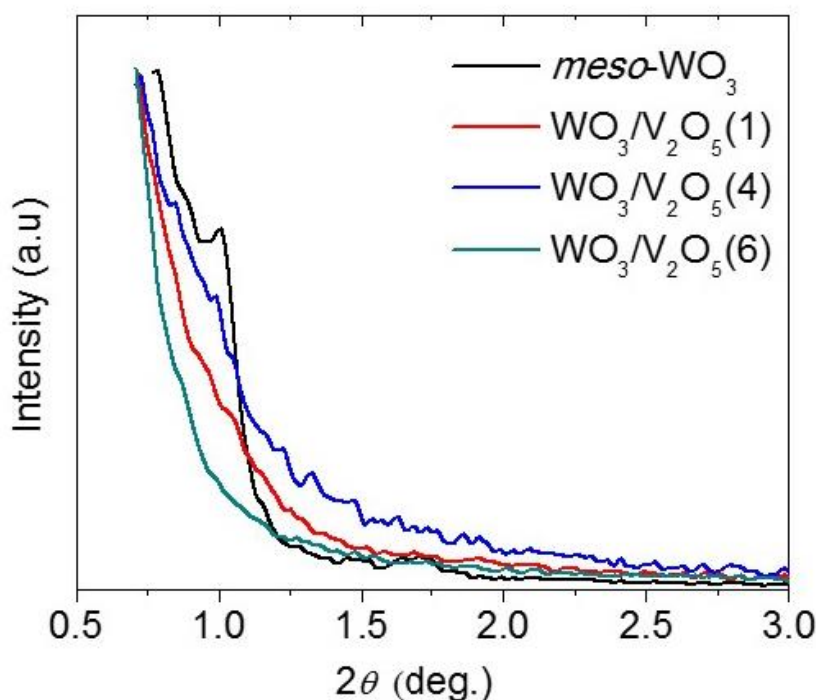


**Σχήμα 8.** Τυπικά φάσματα EDS των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών (a)  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(1)$  και (b)  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ .

## 4.2. Μεσοσκοπική οργάνωση της δομής και κρυσταλλικότητα του πλέγματος

Η μελέτη των παρασκευασθέντων υλικών, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση του βαθμού οργάνωσης της δομής τους πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε χαμηλές γωνίες και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Τα διαγράμματα XRD των μεσοπορώδων υλικών  $\text{WO}_3$  (*meso-WO<sub>3</sub>*) και  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$  ( $w = 1, 4$  και  $6$  wt. %) φαίνονται στο σχήμα 9. Συγκεκριμένα, το μεσοπορώδες υλικό *meso-WO<sub>3</sub>* εμφανίζει μια έντονη κορυφή περίθλασης στην περιοχή  $2\theta \sim 1^\circ$ , η οποία αποδίδεται στην ανάκλαση Bragg 100 της εξαγωνικής δομής. Βασιζόμενοι στην

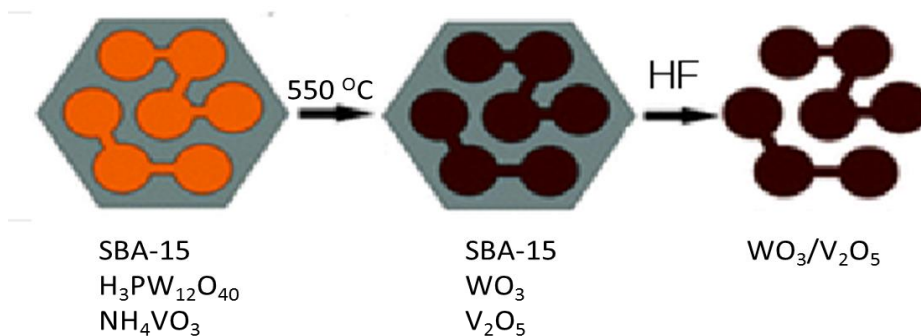
εξαγωνική συμμετρία ( $\rho 6mm$ ) της ανόργανης δομής, υπολογίστηκε το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a_0$ ) από τη διαστρωματική απόσταση  $d_{100}$  του κρυσταλλικού επιπέδου (100) σύμφωνα με τη σχέση  $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$ . Το μέγεθος της εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας στο υλικό *meso*- $WO_3$  βρέθηκε ίσο με  $\sim 10.2$  nm, το οποίο είναι κοντά σε αυτό της τροποποιημένης πυριτίας APS-SBA-15 ( $a_0 = 10.7$  nm). Η εξαγωνική πλεγματική σταθερά των πυριτικών υλικών SBA-15 και APS-SBA-15 υπολογίστηκε από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες (Σχήμα 11).



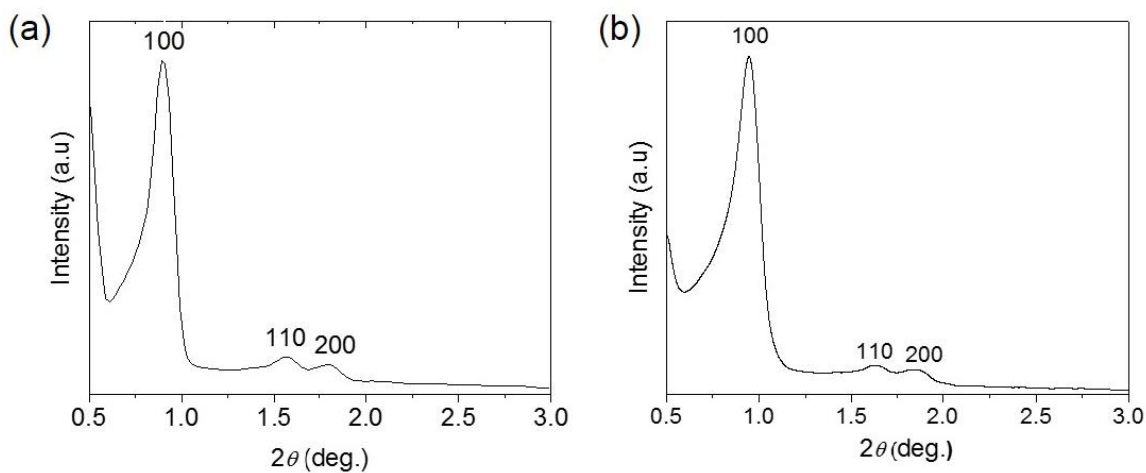
**Σχήμα 9.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες των μεσοπορώδων υλικών *meso*- $WO_3$  και  $WO_3/V_2O_5(w)$  ( $w = 1, 4$  και  $6$  wt. %).

Τα σύνθετα υλικά  $WO_3/V_2O_5(w)$  δεν εμφάνισαν κάποια κορυφή περίθλασης σε χαμηλές γωνίες γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μιας μη καλά οργανωμένης μεσοδομής. Συγκριτικά με το *meso*- $WO_3$ , η απουσία αυτής της κορυφής στα σύνθετα υλικά αποδίδεται στον εκφυλισμό της εξαγωνικής συμμετρίας. Συγκεκριμένα, τόσο οι οργανικές ομάδες κατά την ακινητοποίησή τους στην επιφάνεια της πυριτίας όσο και τα σύμπλοκα βαναδίου ( $NH_4VO_3$ ) κατά τον εμποτισμό τους στο μεσοπόρο μπορεί να μπλοκάρουν κάποιους από τους μικροπόρους στα τοιχώματα της πυριτίας, απομονώνοντας τα μεσοπορώδη κανάλια μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο θα έχει ως αποτέλεσμα οι νανοράβδοι  $WO_3/V_2O_5$  που δημιουργούνται μέσα στα κανάλια του

APS-SBA-15 να μη συνδέονται επαρκώς μεταξύ τους και κατά την απομάκρυνση του προτύπου να σχηματίζονται πορώδη δομές με ατέλειες όσον αφορά την εξαγωνική διάταξη (βλέπε σχήμα 10).

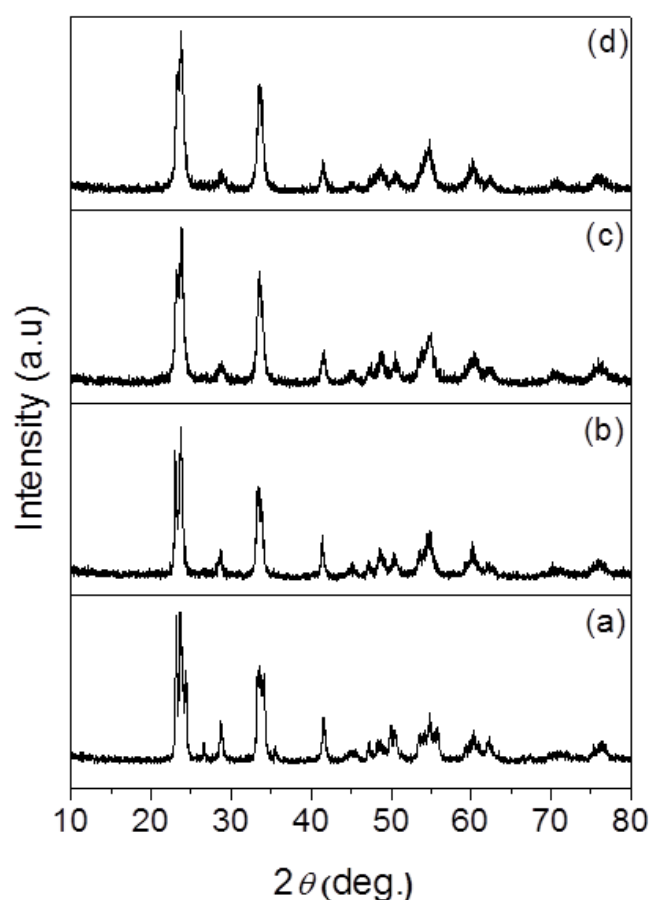


**Σχήμα 10.** Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού εξαγωνικού μεσοδομημένου υλικού  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  χρησιμοποιώντας σκληρό εκμαγείο SBA-15.

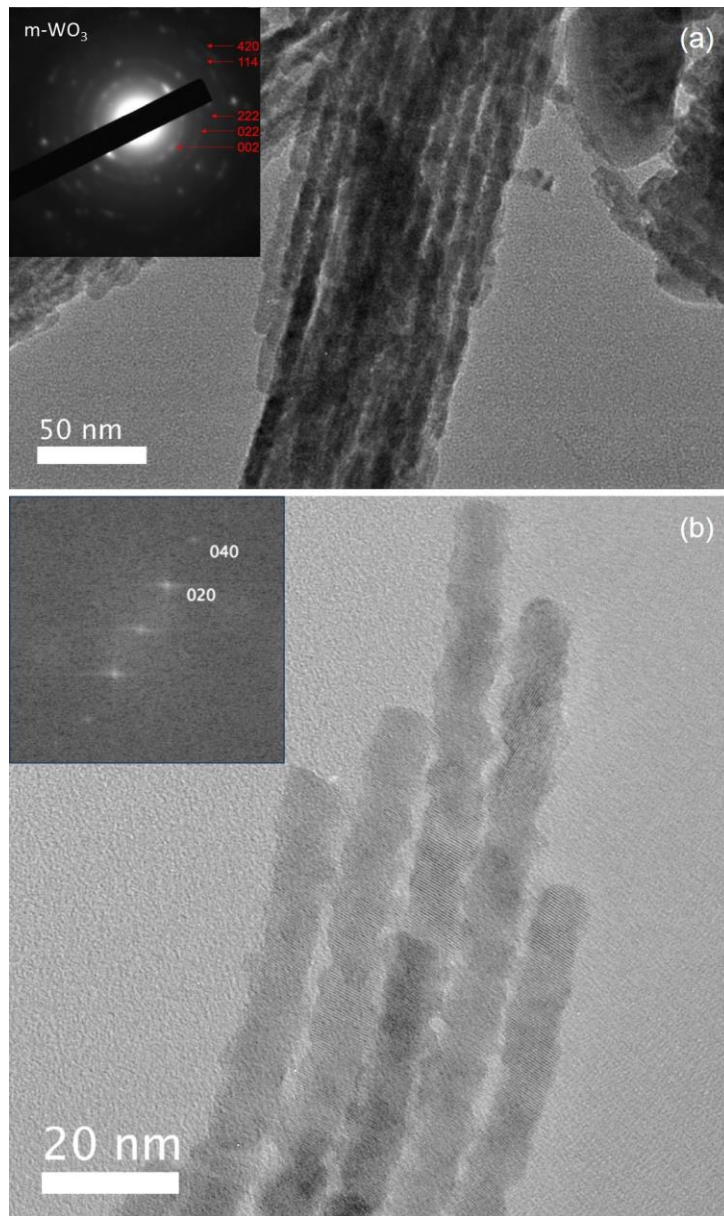


**Σχήμα 11.** Διαγράμματα περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε χαμηλές γωνίες των μεσοπορώδων υλικών (a) SBA-15 και (b) APS-SBA-15, τα οποία εμφανίζουν τρεις έντονες ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά πλέγματα (100), (110) και (200) της εξαγωνικής  $p6mm$  δομής. Η διαστρωματική απόσταση  $d_{100}$  αντιστοιχεί σε εξαγωνική πλεγματική σταθερά  $a_0 = 11.2\text{ nm}$  για το SBA-15 και  $a_0 = 10.7\text{ nm}$  για το APS-SBA-15.

Στο σχήμα 12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) σε υψηλές γωνίες ( $>10^\circ$ ) για το μεσοπορώδες *meso*-WO<sub>3</sub> και τα σύνθετα υλικά WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(*w*). Τα διαγράμματα XRD έδειξαν την παρουσία διαφόρων κορυφών περίθλασης Bragg, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής δομής του WO<sub>3</sub>. Όλες οι κορυφές περίθλασης αποδίδονται ικανοποιητικά στη κρυσταλλική δομή του WO<sub>3</sub> με μονοκλινή συμμετρία και σταθερές πλέγματος  $a = 7.297$  nm,  $b = 7.539$  nm και  $c = 7.688$  nm (PDF#71-2141). Η ευρύτητα αυτών των κορυφών υποδεικνύει την νανοκρυσταλλική φύση των υλικών. Σημειώνεται ότι σε όλα τα διαγράμματα XRD δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή περίθλασης που να αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, γεγονός το οποίο υποδεικνύει τη μοριακή διασπορά αυτών των συμπλόκων μέσα στον ανόργανο σκελετό – αν και η απουσία αυτών των κορυφών περίθλασης λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (κυρίως στα υλικά με 1 και 4 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) δεν μπορεί να παραβλεφθεί.



**Σχήμα 12.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των μεσοπορώδων υλικών (a) *meso*-WO<sub>3</sub>, (b) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1), (c) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) και (d) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(6).



**Σχήμα 13.** Τυπικές εικόνες TEM και αντίστοιχο διάγραμμα FFT για το δείγμα  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ . Πάνω αριστερά φαίνεται το διάγραμμα περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED).

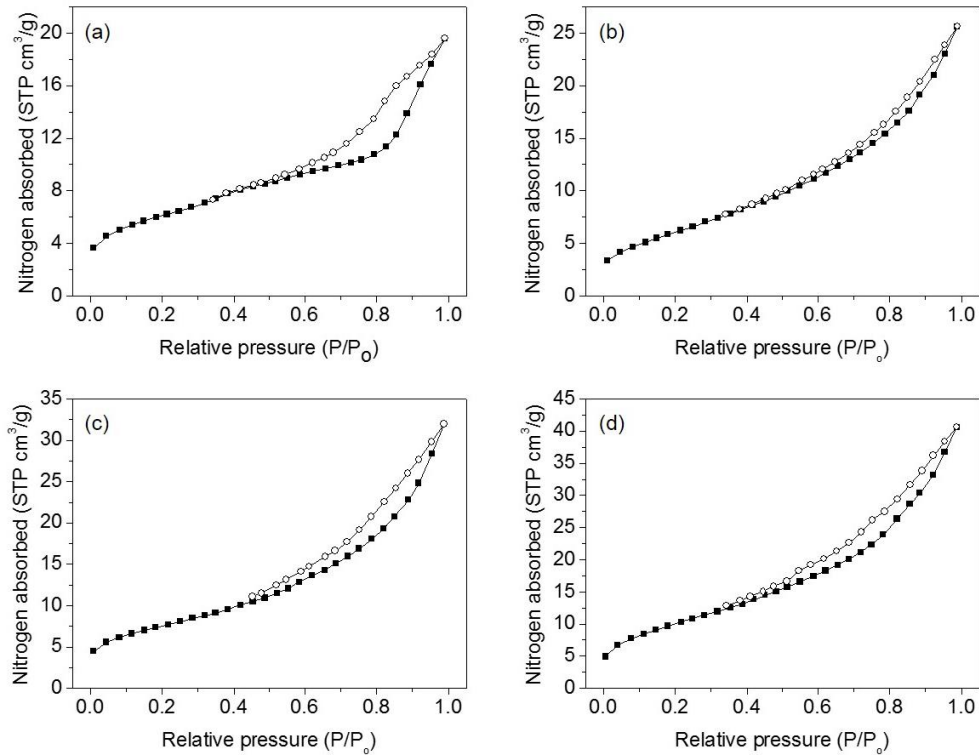
Οι εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) έδειξαν ξεκάθαρα ότι η εξαγωνική δομή του πυριτικού εκμαγείου διατηρήθηκε σε ένα μεγάλο βαθμό στα υλικά που συνθέσαμε. Στα σχήμα 13 φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM για το μεσοπορώδες υλικό  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ , όπου μπορούμε να διακρίνουμε την παράλληλη διευθέτηση ομοιόμορφων νανοράβδων. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας των δειγμάτων επιβεβαιώθηκε επίσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υψηλής διακριτικής



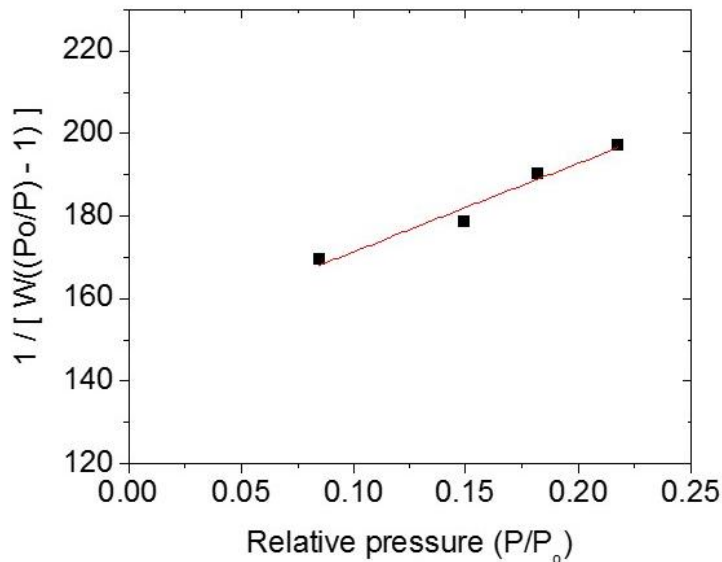
ικανότητας (HRTEM) και περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED). Συγκεκριμένα, η εικόνα HRTEM, στο σχήμα 13b, εμφανίζει μια σειρά από πλεγματικά όρια (lattice fringes) κατά μήκος των νανοράβδων που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (020) της κρυσταλλική φάσης  $\text{WO}_3$  με μονοκλινή συμμετρία. Σε καλή συμφωνία με την υψηλή κρυσταλλικότητα του πλέγματος, το διάγραμμα SAED εμφανίζει μια σειρά από ομόκεντρους δακτυλίους, οι οποίοι αποδίδονται ικανοποιητικά στη πολυκρυσταλλική φάση του  $\text{WO}_3$  (μονοκλινής δομή με ομάδα συμμετρίας  $P2_1/n$ ) (ένθετο, σχήμα 13α).

### 4.3. Επιφάνεια και πορώδες των υλικών

Το μεσοπορώδες των υλικών που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου. Στο σχήμα 14 φαίνονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) σαν συνάρτηση της μερικής πίεσης ( $P/P_0$ ) των υλικών *meso*- $\text{WO}_3$  και  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$ . Οι ισόθερμες είναι τύπου IV και παρουσιάζουν φαινόμενα υστέρησης τύπου  $\text{H}_3$  σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των μεσοπορώδων υλικών. Γενικά η παρουσία βρόγχου υστέρησης στην περιοχή  $P/P_0 = 0.85-0.4$  σχετίζεται με τη τριχοειδή συμπύκνωση και εξάτμιση του αζώτου μέσα στους μεσοπόρους των στερεών. Ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης έδειξε ότι το υλικό *meso*- $\text{WO}_3$  έχει μια Brunauer-Emmett-Teller (BET) ειδική επιφάνεια ίση με  $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ειδικό όγκο πόρων ίσο με  $0.03 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Στα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$  η ειδική επιφάνεια είναι στη περιοχή  $23-37 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ο ειδικός όγκος πόρων είναι στη περιοχή  $0.04-0.06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Είναι αξιοσημείωτο ότι η ειδική επιφάνεια των σύνθετων υλικών αυξάνει σταδιακά καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε  $\text{V}_2\text{O}_5$  στο πλέγμα από 1 μέχρι 6 wt %, πιθανόν εξαιτίας της μικρότερης πυκνότητας της φάσης  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $3.3 \text{ g cm}^{-3}$ ) συγκριτικά με το τριοξείδιο του βολφραμίου ( $7.2 \text{ g cm}^{-3}$ ). Το μακροσκοπικό υλικό *bulk*- $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  (παρασκευάστηκε χωρίς πρότυπο) εμφάνισε μια ειδική επιφάνεια περίπου  $9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (σχήμα 15) και έναν ειδικό όγκο πόρων μικρότερο από  $0.01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη σπουδαιότητα του σκληρού εκμαγείου στη διαδικασία ανάπτυξης των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών, όπου η πυριτία SBA-15 δρα ως δομικό καλούπι για τον σχηματισμό της πορώδους δομής.



**Σχήμα 14.** Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N<sub>2</sub> στους 77 K για τα μεσοπορώδη υλικά (a) *meso*-WO<sub>3</sub> και (b) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1), (c) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) και (d) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(6).



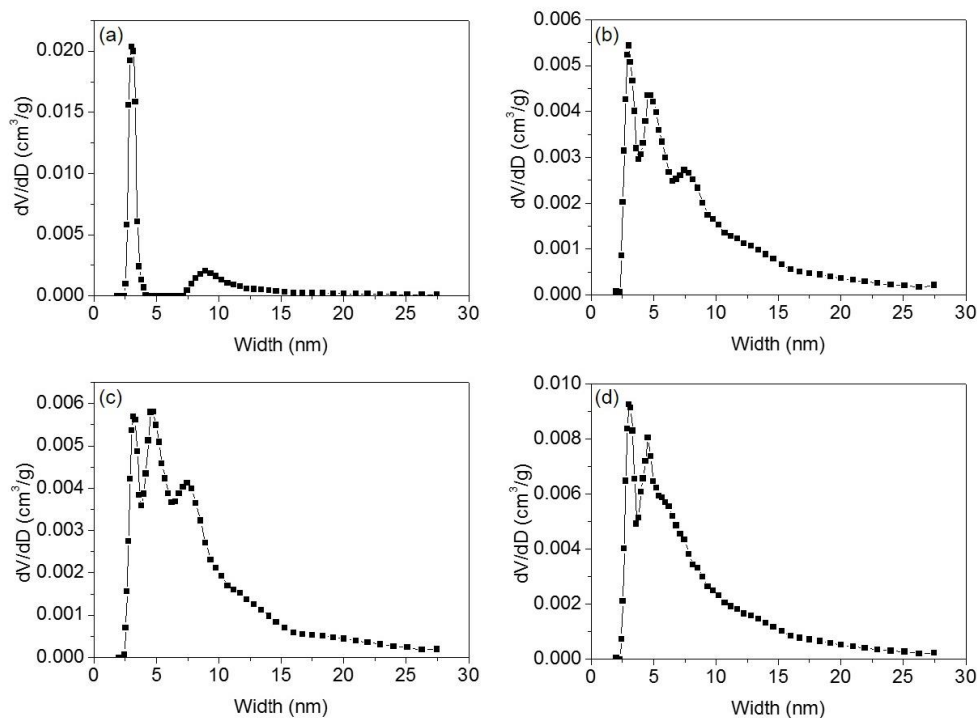
**Σχήμα 15.** Διάγραμμα BET για το πορώδες υλικό *bulk*-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) (W – είναι η προσροφημένη ποσότητα N<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) και P και P<sub>0</sub> – είναι η πίεση ισορροπίας και πίεση κορεσμού του αζώτου, αντίστοιχα). Η κλίση (213.69) της ευθείας και η τεταγμένη (150) της αρχής δίνουν μία επιφάνεια περίπου ίση με 9 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (R<sub>sq</sub>=0.9822).

**Πίνακας 2.** Μορφολογικές ιδιότητες των μεσοπορώδων υλικών *meso*-WO<sub>3</sub> και WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(*w*) καθώς και του μακροσκοπικού στερεού *bulk*-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4).

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων <sup>†</sup> , (cm <sup>3</sup> /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
<i>meso</i> -WO <sub>3</sub>	22	0.03	3.0, 8.9
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1)	23	0.04	3.0, 4.6, 7.6
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	27	0.05	3.1, 4.6, 7.5
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (6)	37	0.06	3.0, 4.5
<i>bulk</i> -WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	9	<0.01	-

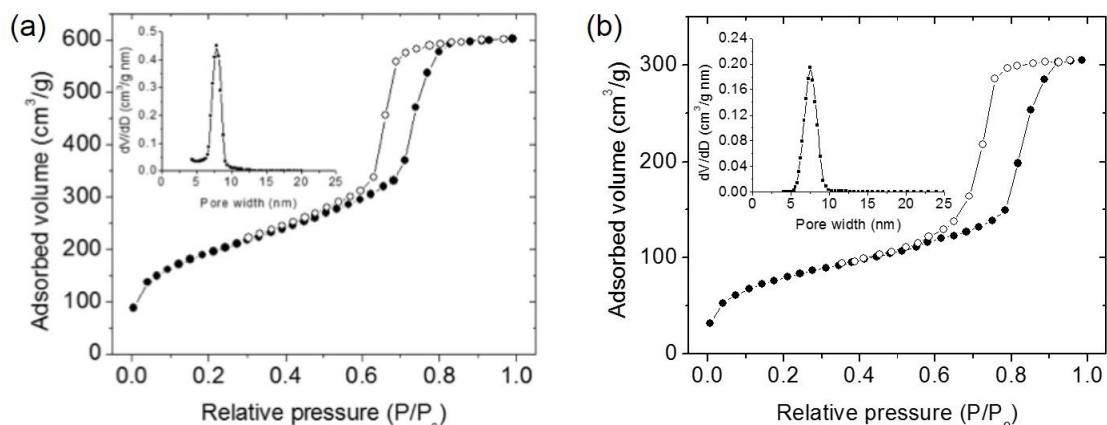
<sup>†</sup>Αθροιστικός όγκος πόρων σε μερική πίεση P/P<sub>0</sub>=0.95.

Η κατανομή μεγέθους πόρων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) από τον κλάδο της ισοθέρμου προσρόφησης (σχήμα 16). Το μεσοπορώδες υλικό *meso*-WO<sub>3</sub> παρουσιάζει μια διμερή κατανομή (δύο μεγίστων) μεγέθους πόρων με μέγιστο στα ~3 και ~9 nm, αντίστοιχα. Το μέγεθος των πόρων στα 3 nm αντικατοπτρίζει τους πόρους που σχηματίζονται μετά την απομάκρυνση του πυριτικού τοιχώματος, ενώ οι πόροι με μέγεθος κοντά στα 9 nm αντιστοιχούν στα διάκενα που σχηματίζονται εξαιτίας της μερικής διασύνδεσης των νανοράβδων (βλέπε σχήμα 10). Το πάχος του τοιχώματος του πυριτικού πλέγματος υπολογίστηκε από αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου και περίθλασης ακτίνων-X και βρέθηκε να είναι περίπου 3 nm (σχήμα 17). Τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(*w*) (*w*= 1, 4 και 6 wt. %) εμφανίζουν μια τριμερή κατανομή (τριών μεγίστων) μεγέθους πόρων με μέγιστο στα ~3, ~4.5 και ~7.5 nm αντίστοιχα. Το μέγεθος των πόρων στα 3–4 nm αντικατοπτρίζει τους πόρους που σχηματίζονται μετά την απομάκρυνση του πυριτικού τοιχώματος; πιθανόν κάποιοι από αυτούς αυξάνουν σε μέγεθος (κοντά στα 4 nm) εξαιτίας της διάβρωσης του WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> πλέγματος από το διάλυμα HF. Το μέγεθος των πόρων κοντά στα 7.5 nm αντιστοιχεί στα διάκενα που σχηματίζονται εξαιτίας της μερικής διασύνδεσης των νανοράβδων. Όλες οι μορφολογικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων υλικών παρατίθενται στον Πίνακα 2.



**Σχήμα 16.** Κατανομές μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της προσρόφησης για τα μεσοπορώδη υλικά (a) *meso*-WO<sub>3</sub> και (b) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1), (c) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) και (d) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(6).

Βασιζόμενοι στην παραδοχή της εξαγωνικής δομής, για το υλικό *meso*-WO<sub>3</sub>, ήταν δυνατόν να υπολογίσουμε το πάχος του τοιχώματος του πλέγματος (WT) σύμφωνα με την σχέση:  $WT = a_0 - D_p$  (όπου,  $a_0$  είναι το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και  $D_p$  η διάμετρος των μεσοπόρων). Από την υπολογιζόμενη τιμή του WT γίνεται σαφές ότι η διάμετρος των νανοράβδων είναι περίπου ίση με 7.2 nm, η οποία είναι πολύ κοντά στη διάμετρο των μεσοπόρων (7.8 nm) του SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο (βλέπε σχήμα 17).



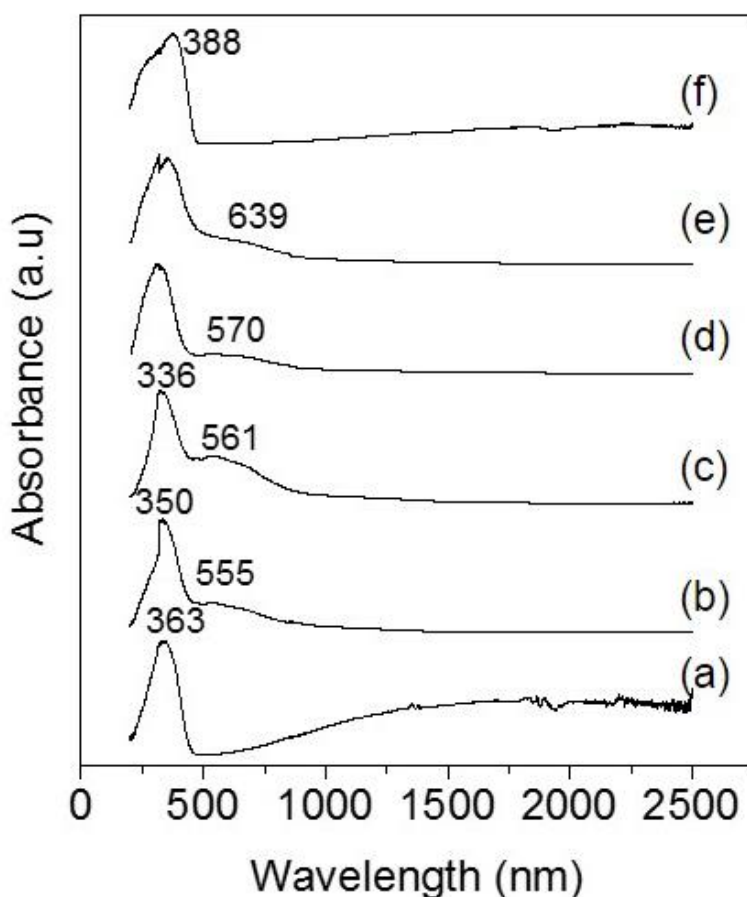
**Σχήμα 17.** Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης  $N_2$  και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων NLDFT για τα πυριτικά υλικά (a) SBA-15 και (b) APS-SBA-15. Το υλικό SBA-15 έχει ειδική επιφάνεια  $674 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , ειδικό όγκο πόρων  $0.96 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  και στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στα  $7.8 \text{ nm}$ . Το υλικό APS-SBA-15 έχει ειδική επιφάνεια  $286 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ειδικό όγκο πόρων  $0.47 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  και παρουσιάζει στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στα  $7.5 \text{ nm}$ . Το πάχος του τοιχώματος της τροποποιημένης πυριτίας (APS-SBA-15) υπολογίστηκε από τη σχέση  $WT=a_0-D_p$  και βρέθηκε  $\sim 3.2 \text{ nm}$ .

## 4.4. Φασματοσκοπική μελέτη

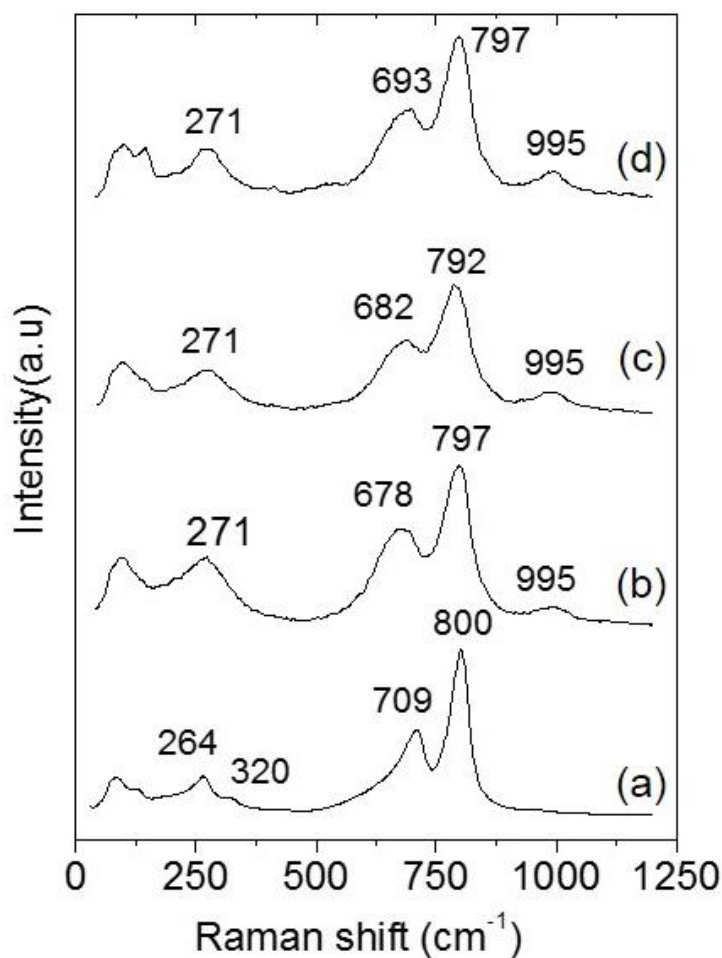
### 4.4.1 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και Raman

Η παρουσία του πεντοξειδίου του βαναδίου  $V_2O_5$  μέσα στα σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και φασματοσκοπία Raman. Στο σχήμα 18 φαίνονται τα φάσματα UV/vis διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης των υλικών *meso*- $WO_3$  και  $WO_3/V_2O_5(w)$  ( $w = 1, 4$  και  $6 \text{ wt. } \%$ ), καθώς επίσης και του μακροσκοπικού στερεού *bulk*- $WO_3/V_2O_5(4)$  και πολυκρυσταλλικού  $WO_3$ . Σε όλα τα φάσματα UV/vis των μεσοπορώδων υλικών παρατηρούμε μια ευρεία κορυφή απορρόφησης στα  $\sim 363\text{--}388 \text{ nm}$ , η οποία οφείλεται στη μεταφορά φορτίου  $O(-II) \rightarrow W(VI)$ . Η κορυφή απορρόφησης των σύνθετων υλικών  $WO_3/V_2O_5(w)$  στα  $555\text{--}640 \text{ nm}$  αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου  $O(-II) \rightarrow V(V)$ . Η παρουσία αυτής της κορυφής υποδεικνύει την ύπαρξη του  $V_2O_5$  σε αυτά τα υλικά κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται όπως φαίνεται παρακάτω με φασματοσκοπία Raman.

Τα φάσματα Raman των μεσοπορώδων υλικών *meso-WO<sub>3</sub>* και *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(w)* ( $w=1, 4$  και  $6$  wt. %), στο σήμα 19, παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές δονήσεις του *WO<sub>3</sub>* στην περιοχή  $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . [48] Οι έντονες κορυφές στα  $709$  και  $800\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές κορυφές Raman του κρυσταλλικού *WO<sub>3</sub>* στη μονοκλινή φάση. Αυτές αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών *W–O–W* και μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης  $\nu(\text{W–O})$ , κάμψης  $\delta(\text{W–O})$  και παραμόρφωση  $\gamma(\text{O–W–O})$ , αντίστοιχα. Οι κορυφές στα  $265$  και  $320\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης  $\delta(\text{O–W–O})$  του πλέγματος του *WO<sub>3</sub>*. [49,50,51] Η δομή του *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* στα σύνθετα υλικά *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(w)* επιβεβαιώθηκε από την εμφάνιση της χαρακτηριστική κορυφής στα  $995\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί στην δόνηση τάσεως του δεσμού *V=O*, δηλαδή του βαναδίου με τερματικό οξυγόνο. [52]



**Σχήμα 18.** Φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV/vis) διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης των μεσοπορώδων υλικών (a) *meso-WO<sub>3</sub>* και (b) *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1)*, (c) *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4)* και (d) *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(6)*, καθώς και (e) του μακροσκοπικού *bulk-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4)* στερεού και (f) του πολυκρυσταλλικού *WO<sub>3</sub>*.



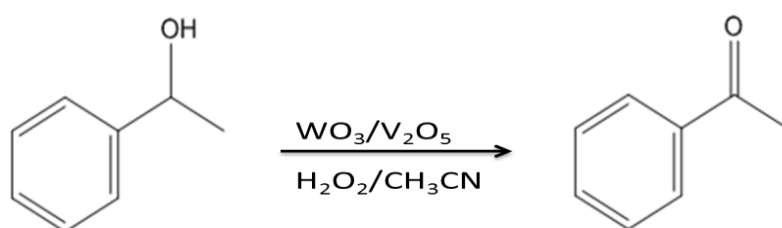
**Σχήμα 19.** Φάσματα Raman των μεσοπορώδων υλικών (a) *meso*-WO<sub>3</sub> και (b) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1), (c) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) και (d) WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(6).

## 4.5. Καταλυτική μελέτη

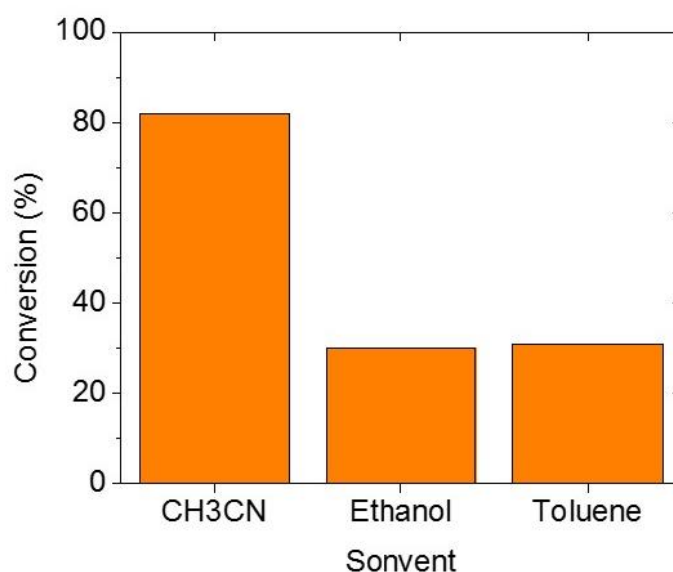
### 4.5.1 Καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης

Η καταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων υλικών WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(*w*) αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας την οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης (σχήμα 20) ως πρότυπη αντίδραση. Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις διεξήχθησαν υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή χρησιμοποιώντας 0.1 mmol υπόστρωμα, 50 mg καταλύτη, 40 ισοδύναμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 wt.% σε H<sub>2</sub>O), 2 ml διαλύτη, στους 50 °C. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό διότι είναι οικονομικό και φιλικό ως προς το περιβάλλον, ενώ κατά την οξείδωση τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται είναι το

νερό και οξυγόνο. Αρχικά επιτεύχθηκε βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης πραγματοποιώντας οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης σε διάφορους διαλύτες παρουσία καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ . Όπως φαίνεται στο σχήμα 21, η μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά όταν η αντίδραση διεξαχθεί μέσα σε ακετονιτρίλιο (82% σε 2 ώρες). Άλλοι διαλύτες όπως τολουόλιο και αιθανόλη προάγουν την μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη, αλλά με σημαντικά χαμηλότερη απόδοση (30% και 29%, αντίστοιχα).



**Σχήμα 20.** Καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης σε 1-φαινυλαιθανόνη (ακετοφαινόνη) παρουσία καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$ .

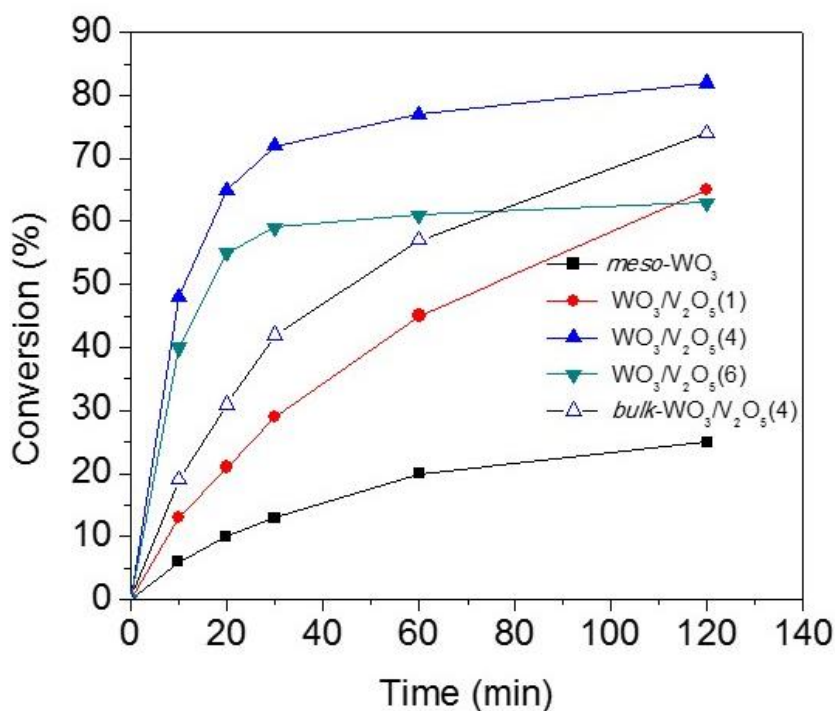


**Σχήμα 21.** Καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης σε διάφορα μέσα παρουσία καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ .

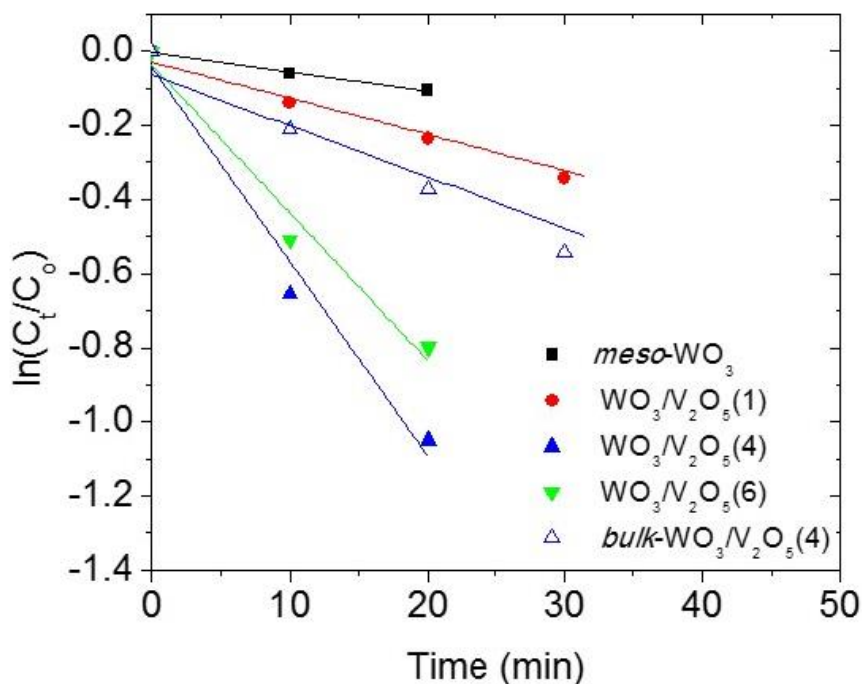
Στη συνέχεια, οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στη διερεύνηση της καταλυτικής δραστηριότητας των σύνθετων  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(w)$  υλικών, τα οποία περιέχουν διαφορετικό ποσοστό σε  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Στο σχήμα 22, παρουσιάζονται τα διαγράμματα οξείδωσης της 1-



φαινυλαιθανόλης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τα μεσοπορώδη υλικά *meso-WO<sub>3</sub>* και *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(w)* (*w*= 1, 4 και 6 wt.%) και το μακροσκοπικό στερεό *bulk-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4)*. Είναι προφανές ότι η καταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* υλικών σχετίζεται έντονα με την ποσότητα του ενσωματωμένου οξειδίου του βαναδίου. Συγκεκριμένα, τα υλικά με 1 και 6 wt.% *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* παρουσίασαν μια μέτρια προς υψηλή απόδοση μετατροπής της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη (66 και 63% σε 2 ώρες, αντίστοιχα), ενώ το υλικό που περιείχε 4 wt.% *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα, δίνοντας ακετοφαινόνη με απόδοση 82% μετά από 2 ώρες χρόνο αντίδρασης. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μεσοπορώδες τριοξείδιο του βολφραμίου (*meso-WO<sub>3</sub>*) παρουσίασε την χαμηλή δραστηριότητα υπό παρόμοιες συνθήκες (~25% μετατροπή σε 2 ώρες). Εντωμεταξύ, ελεγχόμενα καταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι απουσία του καταλύτη η παραπάνω αντίδραση οξειδωσης δεν λαμβάνει χώρα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η στοιχειακή σύσταση *WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* των σύνθετων πλεγμάτων έχει μια σημαντική επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών. Φαίνεται ότι το οξείδιο *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* είναι ένας συνεργατικός καταλύτης, όπου οι δεσμοί *V-O-W* δρουν ως καταλυτικές θέσεις για την ενεργοποίηση του δεσμού *C-OH* της 1-φαινυλαιθανόλης.



**Σχήμα 22.** Διαγράμματα οξείδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης σαν συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τα μεσοπορώδη υλικά *meso-WO<sub>3</sub>* και *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(w)* (*w*= 1, 4 και 6 wt.%) και το μακροσκοπικό στερεό *bulk-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4)*.



**Σχήμα 23.** Διαγράμματα ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου  $C_0$ ,  $C_t$  η αρχική και τελική (σε χρόνο  $t$ ) συγκέντρωση της 1-φαινυλαιθανόλης, αντίστοιχα) για την καταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης που καταλύεται από τα μεσοπορώδη υλικά *meso-WO<sub>3</sub>* και *WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(w)* (*w*= 1, 4 και 6 wt.%) και το μακροσκοπικό στερεό *bulk-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4)*.

Προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρυθμό με τον οποίο προχωράει η αντίδραση οξείδωσης, υπολογίσαμε την κινητική σταθερά για κάθε καταλυτικό σύστημα λαμβάνοντας υπόψη κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως. Η παραδοχή αυτή μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή λαμβάνοντας υπόψη την περίσσεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου· έτσι, χωρίς μεγάλο σφάλμα, η συγκέντρωσή του  $H_2O_2$  μπορεί να θεωρηθεί σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι κινητικές σταθερές ( $k$ ), που υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα του  $\ln(C_t/C_0)$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  της αντίδρασης (σχήμα 23), έδειξαν ότι η οξείδωση προχωρά γρηγορότερα για το σύνθετο υλικό  $WO_3/V_2O_5(4)$  ( $0.052 \text{ min}^{-1}$ ) σε σχέση με τα σύνθετα υλικά  $WO_3/V_2O_5(1)$  ( $0.010 \text{ min}^{-1}$ ) και  $WO_3/V_2O_5(6)$  ( $0.040 \text{ min}^{-1}$ ) και το μεσοπορώδες *meso-WO<sub>3</sub>* ( $0.005 \text{ min}^{-1}$ ). Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το υλικό  $WO_3/V_2O_5(4)$  εμφάνισε επίσης

γρηγορότερη κινητική αντίδρασης από εκείνη του μακροσκοπικού στερεού *bulk*-WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4), η οποία διαφαίνεται στην τέσσερις φορές υψηλότερη ταχύτητα οξείδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης (0.052 vs. 0.013 min<sup>-1</sup>). Η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα του μεσοπορώδους WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) αποδίδεται στη καλή διασπορά του συμπλόκου V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> μέσα στο πλέγμα WO<sub>3</sub>, στην υψηλή κρυσταλλικότητα του WO<sub>3</sub> και στην εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης.

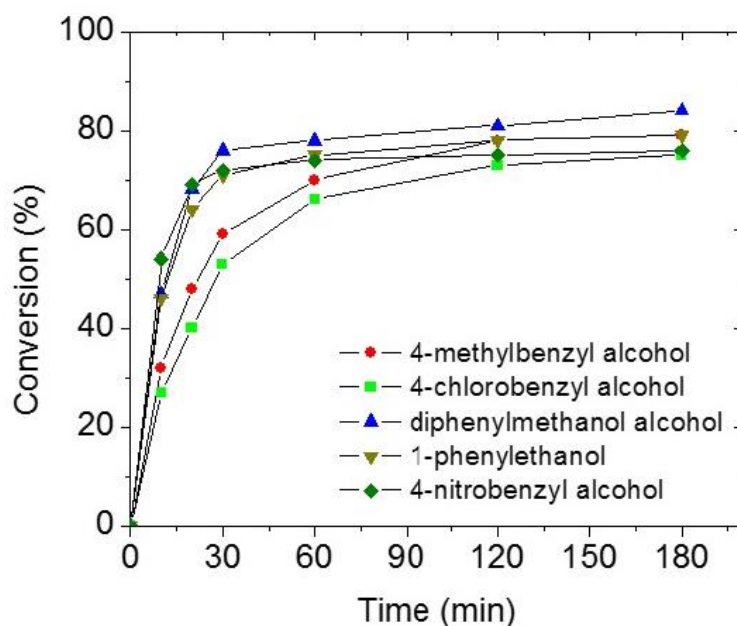
**Πίνακας 3.** Αποτελέσματα καταλυτικής οξείδωσης 1-φαινυλαιθανόλης παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στους 50 °C.

Καταλύτης	Βαθμός μετατροπής <sup>†</sup> (%)	Κινητική σταθερά, <i>k</i> (min <sup>-1</sup> )
<i>meso</i> -WO <sub>3</sub>	25	0.005
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1)	66	0.010
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	82	0.052
WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (6)	63	0.040
<i>bulk</i> -WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (4)	74	0.013

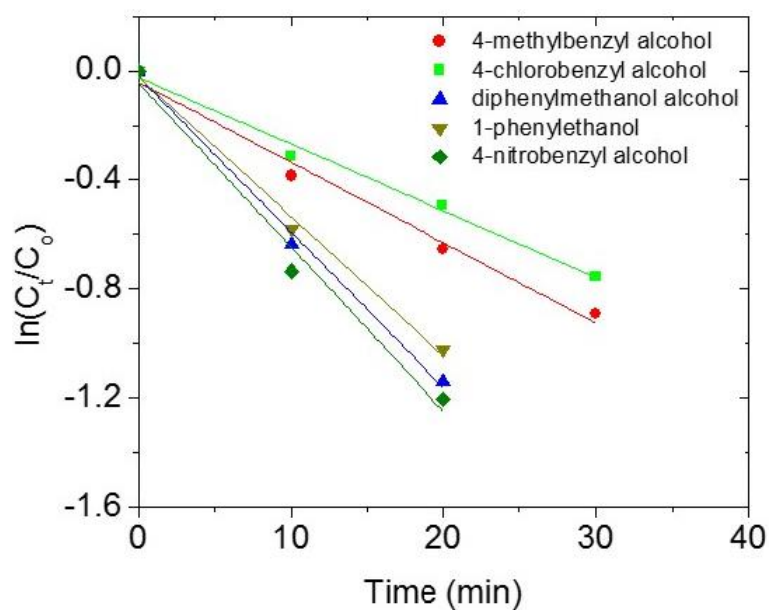
<sup>†</sup>Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 2 ώρες.

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του μεσοπορώδους υλικού WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) επεκτάθηκε και στην οξείδωση άλλων υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων των δευτεροταγών βενζυλικών αλκοολών. Τα διαγράμματα της καταλυτικής οξείδωσης διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης φαίνονται στη σχήμα 24 και τα αποτελέσματα των καταλυτικών οξειδώσεων συνοψίζονται στον πίνακα 4. Από τα αποτελέσματα στον πίνακα 4 συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) εμφανίζει πολύ καλή δραστηριότητα στην οξείδωση των βενζυλικών αλκοολών, χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό. Μάλιστα, η δραστηριότητα του καταλύτη φαίνεται να μην επηρεάζεται σημαντικά από την ικανότητα των *para* υποκαταστατών να δίνουν ή να έλκουν ηλεκτρόνια (δότες και δέκτες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα). Για παράδειγμα, μια υψηλή μετατροπή παρατηρείται για τις αλκοόλες **2** (X= -CH<sub>3</sub>) και **5** (X= -Ph), οι οποίες είναι πλούσιες σε ηλεκτρόνια. Παρόμοια, οι αλκοόλες **3** και **4** που φέρουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων (X= -Cl, -NO<sub>2</sub>, αντίστοιχα) εμφανίζουν ικανοποιητική

μετατροπή. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την γενική εφαρμοσιμότητα του καταλύτη  $WO_3/V_2O_5(4)$  στην οξείδωση των δευτεροταγών βενζυλικών αλκοολών.



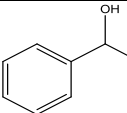
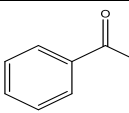
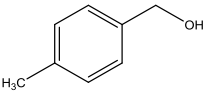
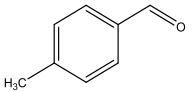
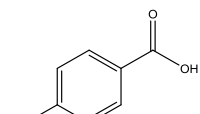
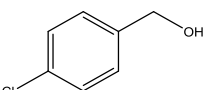
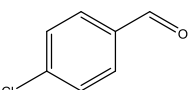
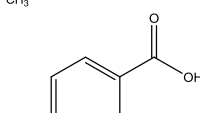
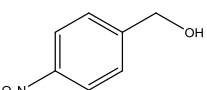
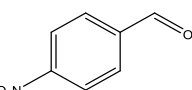
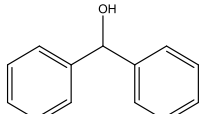
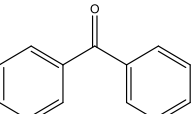
**Σχήμα 24.** Διαγράμματα οξείδωσης διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών σαν συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για το μεσοπορώδες υλικό  $WO_3/V_2O_5(4)$ .



**Σχήμα 25.** Διαγράμματα της ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου  $C_0$ ,  $C_t$  η αρχική και τελική (σε χρόνο  $t$ ) συγκέντρωση του υποστρώματος, αντίστοιχα) για την

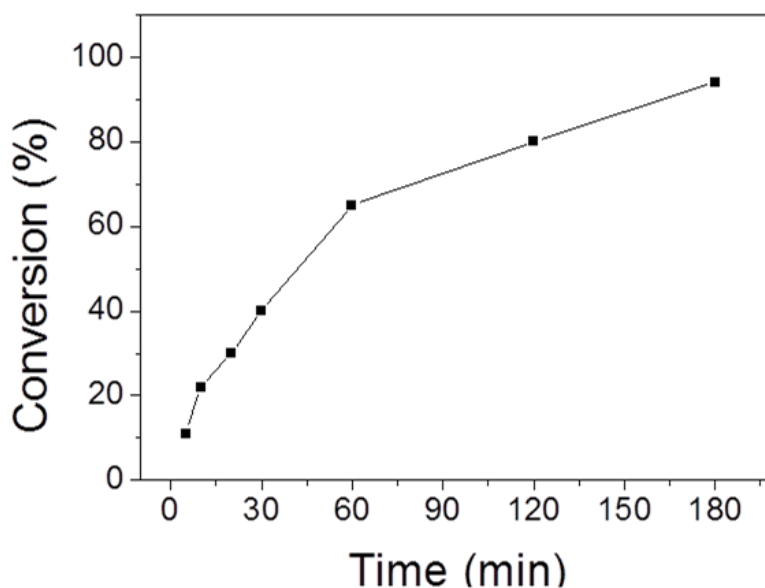
καταλυτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών που καταλύονται από το σύνθετο υλικό WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4).

**Πίνακας 4.** Ετερογενής οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών παρουσία H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στους 50 °C που καταλύονται από το σύνθετο μεσοπορώδες υλικό WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4).

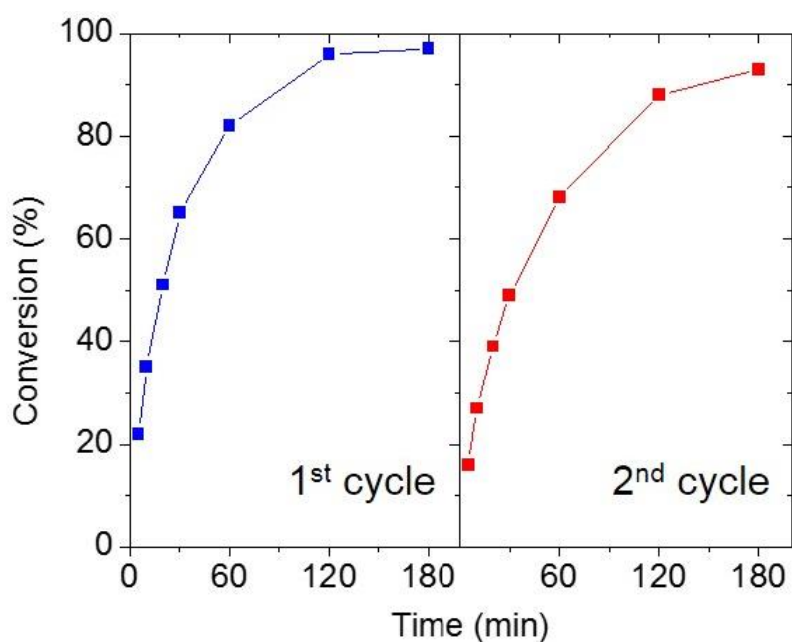
	Αλκοόλη	Προϊόν (A)	Προϊόν (B)	Απόδοση (%) (A:B)	Μετ. (%) / Χρόνος (h)	Κιν. σταθ. <i>k</i> (min <sup>-1</sup> )
1				78	78/2	0.052
2				50/28	78/2	0.029
3				56/17	73/2	0.024
4				72	72/0.5	0.060
5				89	89/2	0.057

Ο καταλύτης WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4) μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από το μίγμα της αντίδρασης και να επαναχρησιμοποιηθεί για την επόμενη καταλυτική αντίδραση. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το στερεό ανακτήθηκε με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε σχολαστικά με ακετονιτρίλιο και αιθανόλη και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80 °C για 2 ώρες. Η μελέτη ανακύκλωσης του καταλύτη πραγματοποιήθηκε υπό παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή 0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλη, 50 mg καταλύτη, 2 ml ακετονιτρίλιο, στους 50 °C για 2 ώρες, χρησιμοποιώντας τόσο υπεροξείδιο του υδρογόνου (40 eq.) όσο και υπεροξείδιο του τριτοταγούς βουτυλίου (tBuOOH) (40 eq.) ως οξειδωτικό. Μάλιστα το tBuOOH αποδείχθηκε ότι δίνει παρόμοια καταλυτικά αποτελέσματα με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ca. 80% και 94% μετατροπή σε 2 και 3 ώρες, αντίστοιχα, σχήμα 26) χωρίς ωστόσο να επηρεάζει τη δομή του καταλύτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 27, ο αναγεννημένος καταλύτης παρουσιάζει σχεδόν σταθερή δραστηριότητα

(ca. 93–97% μετατροπή σε 3 ώρες) έπειτα από δύο επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους.

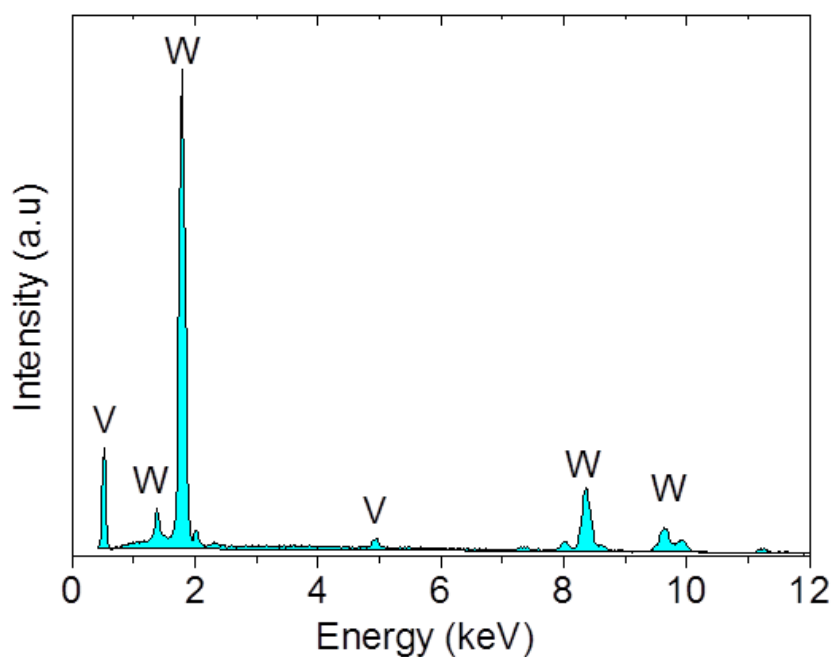


**Σχήμα 26.** Διάγραμμα οξείδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης σαν συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για το μεσοπορώδες υλικό  $WO_3/V_2O_5(4)$  παρουσία tBuOOH ως οξειδωτικό.

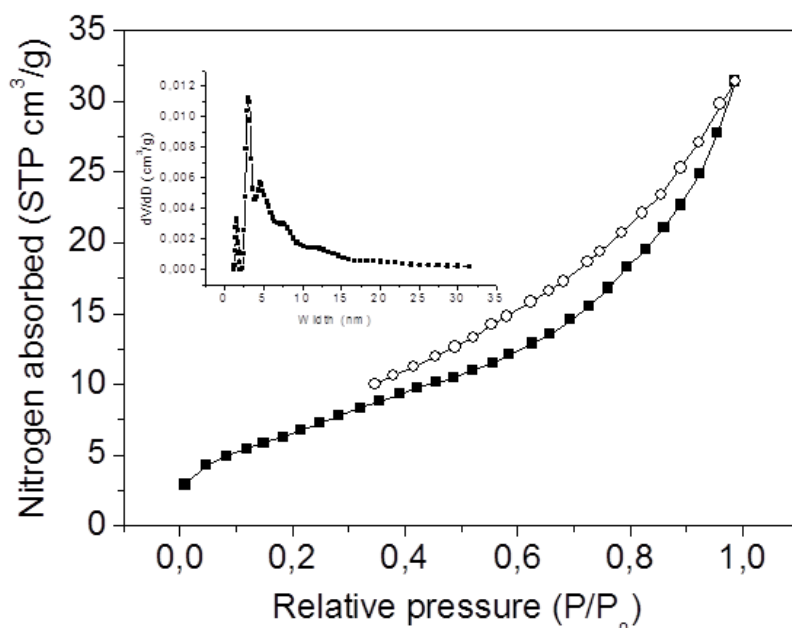


**Σχήμα 27.** Ανακύκλωση του καταλύτη  $WO_3/V_2O_5(4)$  στην οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης.

Η σταθερότητα της δομής του καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  επιβεβαιώθηκε με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης με ακτίνες-X (EDS) και ποροσιμετρία αζώτου. Η ανάλυση EDS δεν έδειξε κάποια σημαντική αλλαγή στη χημική σύσταση του υλικού έπειτα από δύο συνεχόμενες καταλυτικές αντιδράσεις, υποδεικνύοντας μια μέση ατομική αναλογία  $\text{W}/\text{V} \sim 92.7:7.3$ , η οποία αντιστοιχεί σε μια περιεκτικότητα  $\text{V}_2\text{O}_5$  περίπου 3 wt.% (Σχήμα 28). Επίσης, μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου του αναγεννημένου καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  επιβεβαίωσαν το μεσοπορώδες της δομής και τη στενή κατανομή μεγέθους πόρων του αρχικού υλικού (Σχήμα 29). Από την ισόθερμο προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) προκύπτει μια επιφάνεια BET περίπου ίση με  $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ένας συνολικός όγκος πόρων περίπου ίσος με  $0.05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους των πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFIT έδειξε μια τριμερή κατανομή (τριών μεγίστων) μεγέθους πόρων με μέγιστα στα  $\sim 3$ ,  $\sim 4.5$  και  $\sim 7.5 \text{ nm}$  αντίστοιχα.



**Σχήμα 28.** Τυπικό φάσμα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) του αναγεννημένου καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ .



**Σχήμα 29.** Ισόθερμη προσρόφηση και εκρόφηση αζώτου και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων του αναγεννημένου καταλύτη  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ .

## 5. Συμπεράσματα

Παρασκευάστηκαν νέα οργανωμένα σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα που περιέχουν νανοκρυσταλλικό  $\text{WO}_3$  και οξείδιο του βαναδίου ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σκληρού εκμαγείου (nanocasting). Προκειμένου να συνθέσουμε τα σύνθετα υλικά  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  χρησιμοποιήσαμε διπλό εμποτισμό των πρόδρομων ενώσεων του βολφραμίου ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) και του βαναδίου ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) σε τροποποιημένη (με αμινοομάδες,  $-\text{NH}_2$ ) εξαγωνική μεσοπορώδη πυριτία SBA-15. Τα σύνθετα υλικά ( $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ) που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και φυσιορόφησης αζώτου. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι οι ετεροδομές  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  διατηρούν σε σημαντικό βαθμό την κρυσταλλική δομή του πυριτικού εκμαγείου SBA-15, εμφανίζοντας ένα οργανωμένο πλέγμα από παράλληλα διατεταγμένους νανοράβδους. Η χημική σύσταση αυτών των υλικών προσδιορίστηκε με στοιχειακή ανάλυση EDS ενώ η παρουσία των συμπλόκων  $\text{V}_2\text{O}_5$  μέσα στο σύνθετο πλέγμα επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία UV/vis και Raman. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, το οξείδιο  $\text{V}_2\text{O}_5$  διασπείρεται



ομοιόμορφα μέσα στο τοίχωμα των πόρων, σχηματίζοντας κατά κύριο λόγο μια δομή στερεού διαλύματος ( $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ).

Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι τα μεσοπορώδη υλικά  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  μπορεί να είναι αποτελεσματικοί καταλύτες, εμφανίζοντας εξαιρετική δραστικότητα στην οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλικών αλκοολών, χρησιμοποιώντας οξειδωτικό υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς και υπεροξείδιο του τριτοταγούς βουτυλίου (tBuOOH). Η δραστικότητα δε των υλικών σχετίζεται έντονα με τη χημική σύσταση του τοιχώματος, και ως αποτέλεσμα το υλικό  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  που περιέχει 4 wt.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  εμφάνισε την υψηλότερη δραστικότητα. Επίσης, η δραστικότητα του μεσοπορώδους υλικού  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  βρέθηκε να είναι υψηλότερη από εκείνη του μακροσκοπικού στερεού *bulk*- $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$ , το οποίο παρασκευάστηκε με παρόμοια μέθοδο αλλά χωρίς την παρουσία προτύπου. Η υψηλή καταλυτική δραστικότητα του  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  αποδίδεται στη καλή διασπορά του συμπλόκου  $\text{V}_2\text{O}_5$  μέσα στο πλέγμα  $\text{WO}_3$ , στην υψηλή κρυσταλλικότητα του  $\text{WO}_3$  και στην εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Ο καταλύτης  $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5(4)$  μπορεί να ανακτηθεί εύκολα από το μίγμα της αντίδρασης και να επαναχρησιμοποιηθεί για την επόμενη καταλυτική αντίδραση χωρίς να χάσει την δραστικότητά του. Η σταθερότητα του καταλύτη επιβεβαιώθηκε με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης με ακτίνες-X (EDS) και ποροσιμετρίας αζώτου

## 6. Βιβλιογραφία

- [1] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **77**, 1.
- [2] S. M. Zhu, H. S. Zhou, T. Miyoshi, M. Hibino, I. Honma and M. Ichihara, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 2012.
- [3] A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V. L. Zholobenko, *J. Catal.*, 2002, **206**, 230.
- [4] Y. J. Han, G. D. Stucky and A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9897.
- [5] X. Wang, X. Bu, P. Feng, in “*Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Porous Inorganic Materials*”, John Wiley & Sons, 2006.
- [6] D.C. Bradley, E. Pitzer, W.J. Koves, Symp. Ser. 1988, **411**, 398.
- [7] R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, **145**, 1.
- [8] J.F. Brinker, G.W. Scherer in “*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press, Boston, 1990.
- [9] Y. Yazama in “*Zeolites, Clays and Heteropoly Acids in Organic Reactions*”, I. Izumi, K. Urabe, M. Onaka (eds), Kodansha Ltd and UCH Pub. Inc., Tokyo, 1992.
- [10] F. Cavani, F. Trifino, A. Vaccari, *Catal. Today* 1991, **11**, 173.
- [11] W.M. Meier, D.H. Olson in “*Atlas of Zeolites Structure Types*” 3rd ed., *Pub. Structure Composition of the International Zeolites Association by Butterworth, London*, 1992.
- [12] R.M. Barrer, *Stud. Surf. Sci. Catalysis*, 1986, **28**, 4
- [13] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson in “*Innovation in Zeolite Materials Science*“, P.J. Grobet, W.J. Mortimer, E.F. Vansant (eds), *Stud. In Surf. Sci. and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1988, **37**, 13.
- [14] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 1992, **359**, 710.
- [15] Kresge CT, Roth WJ. *Chemical Society Reviews* , 2013,**42**(9),3663.
- [16] S. Dai, C. E. Barnes, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry: Mesoporous Materials*, Marcel Dekker, 2004.
- [17] M. Janicke, D. Kumar, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, **84**, 243.
- [18] P. Van der Voort, M. Baltes, E.F. Vansant, *Catal. Today*, 2001, **68**, 119.
- [19] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, **147**.

- [20] M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Micropor. And Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, 309.
- [21] J.F. Diaz, K.J. Balkus, F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* 1997, **9**, 61.
- [22] S. Koner, K. Chaudhari, T.K. Das, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **150**, 295.
- [23] D. Grosso D. et al. *Nature Mater.* 2004, **3**, 787.
- [24] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 1999, **11**, 2813.
- [25] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Engin. Mater.* 2002, **4**, 269.
- [26] C. Garcia, Y.M. Zhang, F. DiSalvo, U. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 1526.
- [27] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Nature* 1998, **396**, 152.
- [28] F. Schüth, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3184.
- [29] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* 1998, **396**, 152.
- [30] A.-H. Lu, F. Schuth, *Adv. Mater.* 2006, **18**, 1793.
- [31] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 7743.
- [32] Y. Sakamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3107.
- [33] B.Z. Tian et al., *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1370.
- [34] W. Yue, W.Z. Zhou, *Chem. Mater.* 2007, **19**, 2359.
- [35] S. Laha, R. Ryoo, *Chem. Commun.* 2003, **17**, 2138.
- [36] E. B. Franke, C. L. Trimble, J. S. Hale, M. Schubert and J. A. Woollam, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 5777.
- [37] J. Khalack and P. V. Ashrit, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 211112.
- [38] R. H. Jin, H. X. Li and J. F. Deng, *J. Catal.*, 2001, **203**, 75.
- [39] Y. Shimizu, M. Egashira, *MRS Bull.* 1999, **24**, 18.
- [40] L.G. Teoh, Y.M. Hon, J. Shieh, W.H. Lai, M.H. Hon, *Sens. Actuators* ,2003, B **96** , 219.
- [41] Rossinyol E, Arbiol J, Peiró F, Cornet A, Morante JR, Tian B, et al. *Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical.* 2005, **109**(1), 57.

- [42] Rossinyol E, Arbiol J, Peiró F, Cornet A, Morante JR, Tian B, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, **109**(1), 57.
- [43] Usami Y, Hongo T, Yamazaki A. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **158**, 13.
- [44] J.M. Lopez Nieto et. al., *J. Catal.*, **189** (2000), 147
- [45] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, “*Chemistry, Spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*”, *Catalysis Today*, 2003, **78**, 25.
- [46] K. Wada et. al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998, **94**, 1771
- [47] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today*, 2003, **78**, 25
- [48] Díaz-Reyes J, Delgado-Macuil RJ, Dorantes-García V, Pérez-Benítez A, Balderas-López JA, Ariza-Ortega JA. *Materials Science and Engineering: B*. 2010, **174**, 182.
- [49] P. Tagtstrom, U. Jansson, *Thin Solid Films*, 1999 , **352**, 107
- [50] G.A. de Wijs, R.A. de Groot, *Electrochim. Acta* ,2001, **46**, 1989
- [51] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J.C. Bernude, Elb. El Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane, *Thin Solid Films*, 2000, **358**, 40
- [52] H. Koduru, H. Obili, G. Cecilia G. *Nano Lett.* 2013, **3**, 1.