

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

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

Εσμεράλντα Γκότσι

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων καθηγητής κ. Γεράσιμος Αρματάς

Τετάρτη 09/10/2019

12:30

Αίθουσα B2 Κτίριο Τμήματος Χημείας,

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περίληψη:

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση μεσοπορώδων υλικών υψηλής ειδικής επιφάνειας που αποτελούνται από ZrO_2 και CeO_2 . Μια σειρά νανοσύνθετων πλεγμάτων με βάση το ZrO_2 και το CeO_2 (Ce/ZrO_2) έχει παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο πρότυπου υγρού-κρυστάλλου επιφανειοδραστικών μορίων. Το πλέγμα αυτών των υλικών αποτελούνται από τετραγωνικό νανοκρυσταλλικό ZrO_2 και σύμπλοκα CeO_2 σε διαφορετική περιεκτικότητα, δηλαδή 2, 3, 5 και 10% κ.β. CeO_2 . Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν μια καλά κρυσταλλωμένη δομή με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια BET και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η σύσταση των υλικών Ce/ZrO_2 επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή

μικροανάλυση ακτίνων-Χ (EDS) και φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV/vis. Καταλυτικές μελέτες και δοκιμές έδειξαν ότι αυτά τα νέα υλικά Ce/ZrO₂, τα οποία συνδυάζουν υψηλή πυκνότητα επιφανειακών ενεργών κέντρων και δομή ανοικτού πόρου, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην φωτο-οξειδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες και αλδεύδες, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενσωμάτωση των ενώσεων CeO₂ στο μεσοπορώδες πλέγμα έχει σημαντική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά αυτών των υλικών. Ενώ το μεσοπορώδες ZrO₂ και το μακροσκοπικό στερεό Ce/ZrO₂ που περιέχει 3 wt % CeO₂ παρουσιάζουν μικρή φωτοκαταλυτική δράση, οι ετεροδομές Ce/ZrO₂, και ειδικότερα ο καταλύτης 3% Ce/ZrO₂, επιδεικνύουν αξιοσημείωτη δραστηριότητα στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της 1-φαινυλοαιθανόλης και διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλο-αλκοολών, κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm). Η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του 3% Ce/ZrO₂ αποδίδεται στην καλή διασπορά των ενώσεων CeO₂ μέσα στο πλέγμα και στην υψηλή εσωτερική επιφάνεια, η οποία μπορεί να ευνοήσει γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης μέσα στους πόρους. Κινητικές μελέτες έδειξαν ότι ηλεκτρονικά φαινόμενα έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στη σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος των καταλυτικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, αρωματικές αλκοόλες που φέρουν υποκαταστάτες (σε *para* θέση) ομάδες δότες ηλεκτρονίων οξειδώνονται γρηγορότερα σχηματίζοντας τις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις σε υψηλότερη απόδοση.