

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

**«Οργανωμένες Μεσοπορώδεις Δομές με Αυτο-
συναρμολόγηση Νανοδομημάτων Cu_2S και CuInS_2 για
Φωτοκαταλυτικές Εφαρμογές»**

Καλούδη Παντελίτσας

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Αρματάς

Παρασκευή, 6^η Νοεμβρίου 2015,

ώρα 12:00

Αίθουσα Β2, Κτίριο Χημείας,

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Abstract

Semiconductor materials with large and accessible pore surface area hold promise for applications in photocatalysis, solar energy conversion and size-selective separation and chemical sensing. Compared to semiconductor nanoparticles and bulk-like structures, open-pore networks of semiconductive composition are expected to elucidate advantageous characteristics such as rapid mass transport within the pore channels and interfacial transfer of electron along the framework.

In this work, we report the synthesis of ordered mesoporous networks of interconnected Cu_2S and In-loaded Cu_2S nanoparticles. To produce the mesoporous Cu_2S nanoparticle assemblies (MCSN), we used aggregating self-assembly of thiol-stabilized Cu_2S nanoparticles, followed by oxidative polymerization with H_2O_2 in the presence of block copolymer template (Brij-58). The synthesis of In-doped Cu_2S assembled structures (MICSN) with different composition (2–48 mol% In) was accomplished by a topotactic ion-exchange process of Cu_2S mesoporous with In^{3+} ions. The porous structure of MCSN and MICSN materials was characterized by a combination of small-

angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed the formation of a network structure consisting of connected 6–7 nm Cu₂S and CuInS₂ nanocrystals. The architectural rigidity and permanent porosity of these materials was verified by N₂ physisorption measurements; analysis of the N₂ adsorption data reveals that template-free MCSN and MICSN samples have BET surface areas of ~16–57 m²g⁻¹ and narrow-sized pores of 5–6 nm. The chemical composition and optical properties of these ensemble structures were characterized by elemental X-ray microanalysis (EDS) and infrared (IR) and diffuse-reflectance ultraviolet-visible (UV/vis) spectroscopy. The high surface area, rich S–S network and visible light response render these new ensemble structures suitable for photocatalytic and environmental remediation applications. Catalytic results showed that MCSN and MICSN assemblies exhibit high activity for the oxidative decomposition of organic pollutants (methylene blue) with molecular O₂ and the reduction of toxic Cr(VI) in water.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μεσοπορώδη ημιαγώγιμα πλέγματα με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση περιοδικά οργανωμένων μεσοπορώδων πλεγμάτων από νανοσωματίδια Cu₂S (MCSN) και Cu₂S ντοπαρισμένα με In (MICSN). Τα μεσοπορώδη υλικά MCSN συντέθηκαν μέσω οξειδωτικού πολυμερισμού νανοσωματιδίων Cu₂S σταθεροποιημένα με μόρια θειογλυκολικού οξέος παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Brij-58 (C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀-OH) σε υδατικό διάλυμα. Η παρασκευή των σύνθετων υλικών MICSN, τα οποία περιέχουν διαφορετικό ποσοστό In στη δομή τους (από 2 μέχρι 48 mol%), επιτεύχθηκε με χημική μετατροπή με ιοντο-ανταλλαγή με ιόντα In. Πειράματα μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-X (SAXS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρίας N₂ έδειξαν ότι τα υλικά MCSN και MICSN που λαμβάνονται μετά την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού διαθέτουν μια οργανωμένη μεσοπορώδη δομή με ειδική επιφάνεια BET ~16–57 m²g⁻¹ και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων ~5–6 nm. Η χημική σύσταση και η μοριακή δομή των μεσοπορωδών υλικών που συντέθηκαν επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού (EDS) και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR), αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά εμφάνισαν ένα

ενεργειακό χάσμα $\sim 1 - 1.1$ eV σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/NIR). Τα μεσοπορώδη υλικά που συντέθηκαν μελετήθηκαν στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue χρησιμοποιώντας μοριακό O_2 ως οξειδωτικό μέσο, καθώς και στην αναγωγή του τοξικού Cr(VI) σε μη τοξικό Cr(III) σε υδατικό διάλυμα, επιδεικνύοντας εξαιρετική δραστηριότητα.