

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

«Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομημένων πλεγμάτων Cu/CeO για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου»

Μαρκουλάκη Βασιλική

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Αρματάς

Παρασκευή, 30^η Οκτωβρίου 2015,

ώρα 14:00

Αίθουσα B2, Κτίριο Χημείας,

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Abstract

Porous cerium-rich metal oxide materials have recently emerged as promising candidates for photocatalytic oxygen evolution reaction (OER). The high catalytic activity of such materials could be attributed to the nanoscale structure, large internal surface area and, most importantly, the ability to adsorb and desorb molecular oxygen into the crystal lattice. As a result, oxygen cavities can be formed which play a significant role in catalytic processes.

In this thesis work we report the synthesis of ordered mesoporous CeO₂ and Cu/CeO₂ composite frameworks with different content of CuO and demonstrate their activity for photocatalytic O₂ production *via* UV–vis light-driven oxidation of water. Mesoporous Cu/CeO₂ have been successfully prepared by a nanocasting route, using mesoporous silica (SBA-15) as a rigid template. Two different synthetic pathways were used to obtain porous Cu/CeO₂ composites: the first one involved the presence of moisture in the silica template, and in the second pathway, the silica template was dried at elevated temperature (150 °C). X-ray diffraction (XRD), electron transition microscopy (TEM) and N₂ porosimetry analyses revealed that as-prepared samples have a mesoporous structure composed of parallel arranged nanorods, with high

surface area and narrow pore size distribution. Interestingly, we found that in the absence of moisture (within the silica pores), the present method gives porous Cu/CeO₂ composites with improved textural characteristics (surface area and pore volume). The molecular structure and optical properties of composite frameworks were investigated with Raman and UV–vis/NIR diffuse reflectance spectroscopy. Catalytic results indicated that incorporation of CuO clusters in the CeO₂ lattice improved the photochemical properties. As a result, the Cu/CeO₂ mesoporous catalyst containing ~38 wt% of CuO loading reach a high OER activity with an oxygen evolution rate of ~19.6 μmol h⁻¹ (or 392 μmol h⁻¹ g⁻¹), which compares favorable with that obtained from non-porous Cu/CeO₂ counterpart and pure mesoporous CeO₂.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα εμπλουτισμένα με δημήτριο (Ce) οξειδία μετάλλων είναι υλικά πολλά υποσχόμενα σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού προς παραγωγή οξυγόνου. Η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα αυτών των υλικών οφείλεται κυρίως στη νανοδιάστατη δομή και στην υψηλή επιφάνεια που κατέχουν, αλλά κυρίως και στη μοναδική ικανότητά τους να προσροφούν/εκροφούν οξυγόνο στο πλέγμα τους, σχηματίζοντας κενότητες οξυγόνου, οι οποίες αποτελούν ενεργά κέντρα για αντιδράσεις κατάλυσης.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση του μεσοπορώδους CeO₂ και των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂ με διαφορετική περιεκτικότητα σε CuO, και αποτιμάται η καταλυτική τους δράση στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου. Τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά Cu/CeO₂ παρασκευάστηκαν μέσω της διαδικασίας νανοχύτευσης (nanocasting), χρησιμοποιώντας εξαγωνική μεσοπορώδη πυριτία (SBA-15) ως σκληρό εκμαγείο. Προκειμένου να συνθέσουμε τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν δύο συνθετικά μονοπάτια, παρουσία ή απουσία υγρασίας στο πυριτικό εκμαγείο. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρίας N₂ απέδειξαν ότι τα παρασκευασθέντα υλικά εμφανίζουν οργανωμένη δομή αποτελούμενη από παράλληλα διατεταγμένες νανοράβδους, υψηλή ειδική επιφάνεια και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Τα υλικά που συντέθηκαν παρουσία υγρασίας εμφάνισαν υψηλότερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων από αυτά που συντέθηκαν υπό την απουσία υγρασίας. Η μοριακή δομή και οι οπτικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman και UV–vis/NIR. Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι η ενσωμάτωση σωματιδίων CuO στο πλέγμα του CeO₂ μπορεί να

βελτιώσει σημαντικά τις φωτοχημικές ιδιότητες του υλικού. Έτσι, ο καταλύτης που περιέχει ~38 wt% περιεκτικότητα σε CuO εμφάνισε υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δίνοντας ένα μέσο ρυθμό παραγωγής οξυγόνου ~19.6 $\mu\text{mol h}^{-1}$ (or 392 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360 \text{ nm}$). Η δραστηριότητα δε αυτού του υλικού ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή του ανάλογου μακροσκοπικού στερεού (38% CuO/CeO₂) και του μεσοπορώδους CeO₂.