

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

**«Μεσοπορώδεις Ετεροδομές Ag₂S/CdS και
Πολυοξομεταλλικών Πλειάδων για Φωτοκαταλυτική
Οξείδωση Βενζυλο-αλκοολών»**

Κορναράκης Ιωάννης

Μεταπτυχιακός Φοιτητής

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Αρματάς

Δευτέρα, 17/02/2014,

ώρα 11:00μμ - 13:00 μ.μ.

Αίθουσα Β2,

Κτίριο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

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 Ag₂S και CdS με ελεγχόμενη σύσταση και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Τα μεσοπορώδη υλικά POM/Ag₂S/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 φυσιορόφησης N₂ αποδεικνύουν ότι τα υβριδικά υλικά POM/Ag₂S/CdS διαθέτουν μια καλά οργανωμένη μεσοπορώδη δομή με ειδική επιφάνεια BET ~35–60 m²g⁻¹ και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων (4 nm). Η δομή Keggin των πολυοξομεταλλικών πλειάδων που χρησιμοποιήθηκαν, i.e. PW₁₂O₄₀³⁻, SiW₁₂O₄₀⁴⁻, PMo₁₂O₄₀³⁻, επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού (EDS),

φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και φασματοσκοπία υπερύθρου (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 οξυγόνο 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–Ag₂S–CdS είναι υπεύθυνος για την βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των υλικών.

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)/Ag₂S/CdS hybrid mesostructures featuring controllable composition and high photocatalytic activity *via* a two-step hard-templating and topotactic ion-exchange chemical process. Ag₂S compound and polyoxometalate cluster anions with different reduction potential, such as PW₁₂O₄₀³⁻, SiW₁₂O₄₀⁴⁻ and PMo₁₂O₄₀³⁻, 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 N₂ physisorption measurements showed hexagonal arrays of POM–Ag₂S–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–Ag₂S–POM interfaces is responsible for the increased photocatalytic activity.