

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



**Ανάπτυξη Σύνθετων Νανοδομημένων
Πλεγμάτων Cu/CeO₂ για τη Φωτοκαταλυτική
Διάσπαση του Νερού προς Παραγωγή Οξυγόνου**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΣΙΛΙΚΗ Ι. ΜΑΡΚΟΥΛΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΡΜΑΤΑΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Επ. Καθηγητή κ. Αρματά Γεράσιμο, για την πολύτιμη επιστημονική βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας, καθώς και για την άριστη συνεργασία μας αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Μήλιο Κωνσταντίνο (τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης) και κ. Λυκάκη Ιωάννη (τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης), για την ευγένεια και την προθυμία την οποία έδειξαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή. Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μήλιο, για την παροχή κάποιων ενώσεων που χρησιμοποίησα σε αρχικά στάδια των πειραμάτων σύνθεσης.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερος τον κ. Παπαδάκη Στέφανο (Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, τμήμα Βιολογίας) για τη βοήθεια που μου προσέφερε στη διεξαγωγή μετρήσεων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, καθώς και την Raluca Buiculescu (εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, τμήμα Χημείας), για την ευγενική παραχώρηση πειραματικών συσκευών και την καθοδήγησή της, για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ όλους τους συνεργάτες-μέλη του εργαστηρίου Χημείας Υλικών για τις συμβουλές που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε μαζί. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους: Παπαδά Ιωάννη (πρώην μέλος του εργαστηρίου), Βαμβασάκη Ιωάννη και Κορναράκη Ιωάννη, για την πολύτιμη βοήθειά τους και την υπομονή τους.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο φιλικό και συγγενικό μου περιβάλλον που με στήριξε όλον αυτό τον καιρό. Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στους πιο κοντινούς μου ανθρώπους, τους γονείς μου, Γιάννη και Ελένη, την αδερφή μου Τίνα, αλλά και στο σύντροφό μου Βαγγέλη, για την πολύτιμη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια για την εκπλήρωση των στόχων μου.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο:

ΘΑΛΗΣ - Πολυπυρηνικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων: ανάπτυξη συνθετικών στρατηγικών, δραστηριότητα και εφαρμογές σε μαγνητικά και καταλυτικά υλικά (MIS: 377365). Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Μαρκουλάκη Ι. Βασιλική

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 O₂ evolution rate of ~19.6 μmol h⁻¹ (or 392 μmol h⁻¹ g⁻¹) with an apparent quantum efficiency of 17.6% at λ = 365 ± 10 nm, which compares favorable with that obtained from non-porous Cu/CeO₂ counterpart and pure mesoporous CeO₂.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα εμπλουτισμένα με δημήτριο (Ce) οξείδια 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 CeO_2 και των σύνθετων υλικών Cu/CeO_2 με διαφορετική περιεκτικότητα σε CuO , και αποτιμάται η καταλυτική τους δράση στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου. Τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά Cu/CeO_2 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 N_2 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 CeO_2 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 $\sim 19.6 \mu\text{mol h}^{-1}$ (ή $392 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), με κβαντική απόδοση 17.6% σε μήκος κύματος $365 \pm 10 \text{ nm}$, 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/CeO_2) και του μεσοπορώδους CeO_2 .

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Εισαγωγή	7
1.1. Εισαγωγή στα νανοϋλικά	7
1.2. Πορώδη υλικά	7
1.3. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	10
1.4. Το νανοδομημένο CeO ₂	11
1.5. Εφαρμογές του CeO ₂	14
1.6. Η συνθετική μέθοδος της νανοχύτευσης (nanocasting)	16
1.7. Καταλυτικές διεργασίες	18
1.7.1. Βασικές αρχές ετερογενούς φωτοκατάλυσης	18
1.7.2. Κβαντική απόδοση	19
1.7.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού	20
1.7.4. Συνεργατική κατάλυση σε μεσοδομημένα σύνθετα υλικά	21
1.7.5. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού προς παραγωγή O ₂	22
2. Σκοπός	23
3. Πειραματικό μέρος	24
3.1. Σύνθεση του πυριτικού εκμαγείου SBA-15(PVA-enhanced)	24
3.2. Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών <i>mp</i> -CeO ₂ και Cu/CeO ₂	25
3.3. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών	27
3.4. Καταλυτική μελέτη	28
4. Αποτελέσματα – Συζήτηση	30
4.1. Χαρακτηρισμός του πυριτικού εκμαγείου SBA-15(PVA-enhanced)	30
4.1.1. Δομή και οργάνωση	30
4.1.2. Πορώδες και επιφάνεια	31
4.2. Χαρακτηρισμός των μεσοδομών <i>mp</i> -CeO ₂ και Cu/CeO ₂ -M	32
4.2.1. Χημική σύσταση	32
4.2.2. Μεσοσκοπική δομή	33
4.2.3. Πορώδες και επιφάνεια	36
4.2.4. Μοριακή σύσταση και ηλεκτρονική δομή	38
4.3. Χαρακτηρισμός των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών Cu/CeO ₂ -D	40

4.3.1. Χημική σύσταση	40
4.3.2. Κρυσταλλική δομή.....	41
4.3.3. Πορώδες και επιφάνεια	42
5. Καταλυτική μελέτη	43
5.1. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις OER για τις μεσοδομές <i>mp</i> -CeO ₂ και Cu/CeO ₂ -M	43
5.2. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις OER για τις μεσοδομές Cu/CeO ₂ -D	49
5.3. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκατάλυσης OER	51
6. Συμπεράσματα.....	52
Παράρτημα.....	54
Βιβλιογραφία	61

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Εισαγωγή στα νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά κατέχουν μορφολογικά χαρακτηριστικά μικρότερα των 100 nm, σε τουλάχιστον μία διάσταση. Γενικότερα, υλικά που έχουν διαστάσεις στην περιοχή των νανομέτρων παρουσιάζουν διαφορετικές και ασυνήθιστες ιδιότητες από τα μακροσκοπικά (bulk) ανάλογά τους. Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των νανοδιάστατων υλικών είναι η υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, η οποία μπορεί να προσδώσει στη τελική δομή κβαντικά φαινόμενα, όπως φθορισμός και υπεραγωγιμότητα. Τέτοια υλικά μπορεί να εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος διαφόρων μορφολογιών, όπως νανοσωλήνες, νανοκαλώδια, νανοσωματίδια και σχηματισμούς σφαιρικών ή δενδριτικών συσσωματωμάτων [1]. Τελευταία, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υλικά της νανομετρικής κλίμακας, καθότι βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε βιομηχανίες ηλεκτρικών, φαρμακευτικών και χημικών-μηχανικών στιλβωτών. Υπάρχουν διάφορες συνθετικές μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να συντεθούν νανοδομημένα υλικά σε μορφή λεπτών υμενίων, επιστρώσεων (coatings), νανοσωματιδίων, αλλά και νανοπορώδων υλικών.

1.2. Πορώδη υλικά

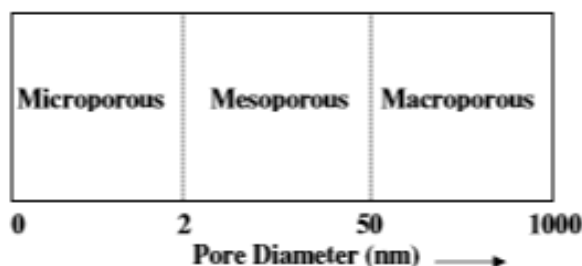
Πορώδες θεωρείται ένα στερεό υλικό το οποίο περιέχει ένα μεγάλο πλήθος από κοιλότητες ή διαύλους (πόροι), οι οποίοι κατανέμονται ομοιόμορφα ή με τυχαίο τρόπο στο εσωτερικό του, σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο κενών περιοχών. Τα πορώδη στερεά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως η κατάλυση, προσρόφηση, ιοντο-ανταλλαγή, αισθητήρες, μοριακά κόσκινα και αποθήκευση ενέργειας, χάρις στην υψηλή ειδική επιφάνεια, το ομοιόμορφο μέγεθος πόρων και τις επιφανειακές τους ιδιότητες. Η συμπεριφορά και η δραστηριότητα του υλικού καθορίζονται κυρίως από μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η κατανομή μεγέθους των πόρων. Η ειδική επιφάνεια σε αυτά τα υλικά μπορεί να είναι υψηλότερη από 1000 m² ανά γραμμάριο στερεού. Το πορώδες επηρεάζει σημαντικά τη χημική δράση και τη φυσική αλληλεπίδραση της επιφάνειας του υλικού με μόρια ξενιστές (π.χ. αντιδρώντα). Γενικότερα, πορώδη υλικά με υψηλή επιφάνεια είναι σημαντικά σε εφαρμογές ως καταλύτες, υποστρώματα καταλυτών, αισθητήρες, μεμβράνες, ηλεκτρόδια και θερμοκοιμονωτές. Η επιστήμη και

τεχνολογία των πορώδων υλικών προοδεύει σταθερά και επεκτείνεται προς διαφορετικές κατευθύνσεις. Μέχρι στιγμής, έχουν καταγραφεί διάφορα συνθετικά μονοπάτια για τη σύνθεση δομημένων νανοπορώδων υλικών με διαφορετική μορφολογία και χημική σύσταση.

Ταξινόμηση των πορώδων υλικών

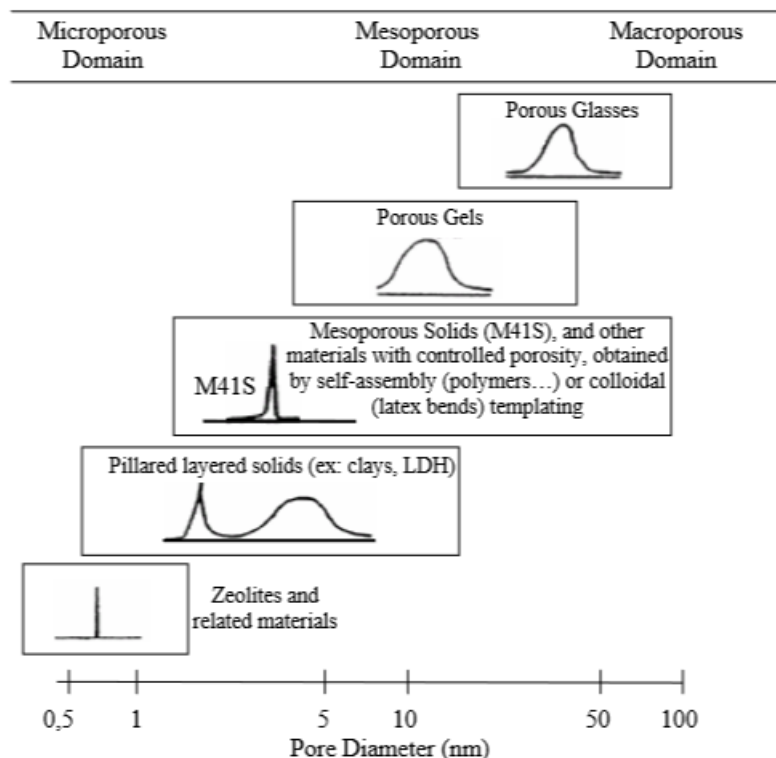
Σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων, τα πορώδη υλικά ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες [1]. Αυτές είναι:

- (α) μικροπορώδη, με διάμετρο πόρων μικρότερη των 2 nm,
- (β) μεσοπορώδη, με διάμετρο πόρων από 2 έως 50 nm και
- (γ) μακροπορώδη, με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη των 50 nm.



Σχήμα 1. Ταξινόμηση πορώδων υλικών κατά IUPAC σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων.

Στις μέρες μας, τα μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα με καλά καθορισμένο μέγεθος πόρου από 2 έως 50 nm τυγχάνουν μεγάλης προσοχής. Συγκριτικά με τους ζεολίθους (μικροπορώδη στερεά), τα δομημένα μεσοπορώδη υλικά ξεπερνούν τους περιορισμούς του μεγέθους των μικροπόρων και επιτρέπουν τη διάχυση μεγαλύτερων μορίων στο εσωτερικό τους, τα οποία είναι επιθυμητά σε συγκεκριμένες διεργασίες χημικών μετατροπών (π.χ. εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων για την παραγωγή βιοντίζελ).



Σχήμα 2. Παραδείγματα μικρο-, μεσο- και μακροπορώδων υλικών και τυπικές κατανομές μεγέθους πόρων.

Τα μικροπορώδη και μεσοπορώδη στερεά συνήθως περιγράφονται με τον όρο ‘νανοπορώδη’ στερεά. Αυτά τα στερεά εμφανίζουν δομικές ιδιότητες ανάλογα με τις διαφορετικές συνθήκες και τη συνθετική διαδικασία παρασκευής τους. Γενικά, σύμφωνα με τη δομή τους, τα πορώδη στερεά μπορεί να ταξινομηθούν σε κάποιες από τις εξής κατηγορίες:

I) *Άμορφα πορώδη υλικά*, 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. Al_2O_3 , MgO , $AlPO_4$, $Si(OMe)_4$, $Ti(OEt)_4$, $Al(OEt)_3$, $Zr(OEt)_4$ κ.α.). 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 [2,3,4].

II) *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

κατηγορίες οργανωμένων στερεών: τα φυλλόμορφα στερεά (clays), τους ζεόλιθους και τα οργανομεταλλικά πλέγματα (metal organic frameworks - MOFs) ή πολυμερή συναρμογής (coordination polymers). Τα φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ορυκτά ή προκύπτουν συνθετικά στο εργαστήριο, και αποτελούνται από ένα αργίλο-πυριτικό σκελετό στον οποίο η σχετική διευθέτηση των ατόμων Si και Al επιτρέπει την δημιουργία δικτύου καναλιών με καλά καθορισμένη διάμετρο πόρων (μικροπόροι) [5, 6]. Γενικά, τα συνθετικά φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι παρασκευάζονται με την υδροθερμική ή διαλυτοθερμική μέθοδο.

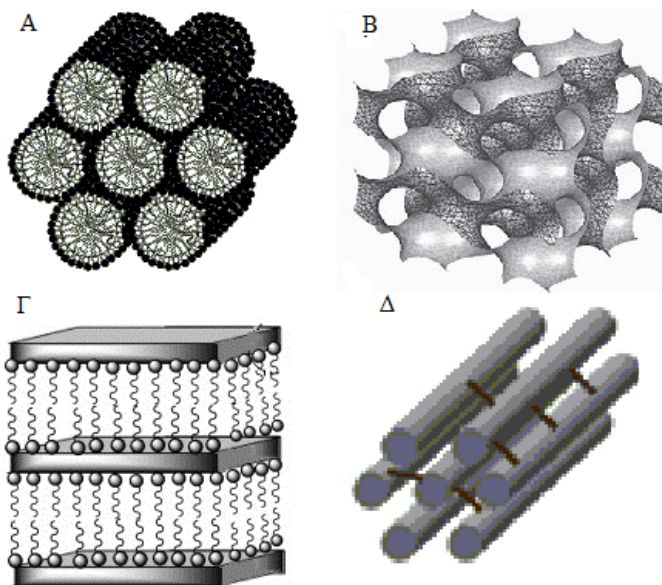
III) *Δομημένα πορώδη υλικά*, τα οποία αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες οι οποίες είτε μιμούνται κάποια φυσική δομή είτε σχηματίζονται με κάποια πρότυπα. Οι πόροι στα υλικά αυτά έχουν επίσης καθορισμένη δομή και γεωμετρία. Ο κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά (π.χ. τύπου MCM). Επειδή σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η ανάπτυξη μεσοπορώδων οξειδίων μετάλλων, συγκεκριμένα οξειδίου του δημητρίου και χαλκού, η ειδική κατηγορία των μεσοπορώδων στερεών αναπτύσσεται αναλυτικότερα παρακάτω.

1.3. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

Τα πρώτα μεσοπορώδη υλικά αναφέρθηκαν στην διεθνή βιβλιογραφία το 1992 από ερευνητές της εταιρίας Mobil οι οποίοι δημοσίευσαν μία νέα –επαναστατική– μέθοδο σύνθεσης υλικών με το όνομα M41S [7]. Τα υλικά αυτά τελικά επικράτησε να χαρακτηρίζονται με την ονομασία MCM (Mobil Composition of Matter). Τα συγκεκριμένα, πρόκειται για πυριτικά στερεά που διαθέτουν στενή και ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων στη περιοχή 1.5 – 20 nm, υψηλό βαθμό οργάνωσης των πόρων και υψηλή ειδική επιφάνεια ($>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Η καινοτομία αυτής της μεθόδου εντοπίζεται στη χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες (διαλύτης, συγκέντρωση, θερμοκρασία) έχουν την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται σε μικύλλια τα οποία δρουν ως δομικό καλούπι (template) για την ανάπτυξη του ανόργανου σκελετού. Η συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία έχει εφαρμοστεί τα τελευταία 20 χρόνια με αξιοσημείωτη επιτυχία για την ανάπτυξη πολλών διαφορετικών μεσοπορώδων πυριτικών στερεών. Οι κυριότερες ομάδες αυτής της οικογένειας υλικών είναι τα

MCM-41 [8], τα οποία διαθέτουν δισδιάστατη (2D) εξαγωνική δομή πόρων, τα MCM-48 και KIT-6 (Korean Institute of Technology) τα οποία έχουν τρισδιάστατη (3D) κυβικά οργανωμένη δομή πόρων με ομάδα χώρου συμμετρίας $Ia-3d$, τα στερεά τύπου SBAs (Santa Barbara Amorphous) με τρισδιάστατη οργανωμένη δομή, κυβική (SBA-1, $Pm-3n$) και εξαγωνική (SBA-15, $ρ6mm$), και τα MCM-50 με διαδοχικά επίπεδη δομή πόρων (La) (Σχήμα 3).



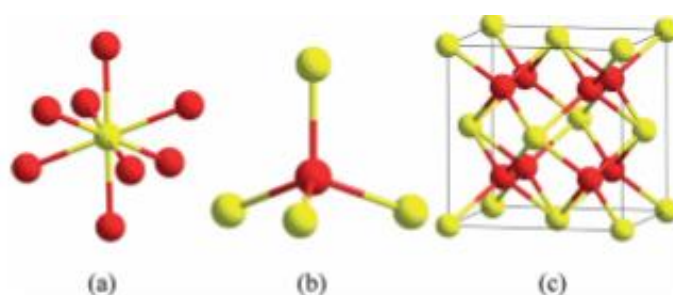
Σχήμα 3. Τυπικές δομές οργανωμένων μεσοπορώδων στερεών: Α) MCM-41, Β) MCM-48, Γ) MCM-50 και Δ) SBA-15 (πορώδης δομή).

1.4. Το οξειδίου του δημητρίου

Το δημήτριο (Ce) με ατομικό αριθμό 58, είναι το δεύτερο χημικό στοιχείο από τη σειρά των λανθανιδών. Είναι ένα στοιχείο που υπάρχει σε μεγάλη αφθονία στο φλοιό της γης, τόσο όσο και τα πλέον βιομηχανικά στοιχεία Ni, Cu και Zn. Η κατανομή των ηλεκτρονίων του στα 4f τροχιακά (η ηλεκτρονική του δομή είναι: $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$) είναι υπεύθυνη για την οξειδοαναγωγική (redox) συμπεριφορά του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2), όπου παρατηρείται εναλλαγή μεταξύ των δύο οξειδωτικών καταστάσεων Ce^{4+} και Ce^{3+} .

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή του CeO_2 , κάθε άτομο δημητρίου ενώνεται με οκτώ (8) άτομα οξυγόνου και κάθε άτομο οξυγόνου ενώνεται με τέσσερα (4) άτομα δημητρίου (σχήμα 4). Η μοναδιαία κυψελίδα Ce_4O_8 έχει μέγεθος $\sim 5.4 \text{ \AA}$ και

εδροκεντρωμένη (fcc) κυβική δομή φθορίτη. Οι κρυσταλλίτες στο CeO_2 μπορεί να αποτελούνται από μερικές ή και πολύ περισσότερες μοναδιαίες κυψελίδες, πράγμα που καθορίζεται από τη συνθετική μέθοδο που ακολουθείται για την ανάπτυξη του υλικού. Οι κρυσταλλίτες είναι οι μοναδιαίοι δομικοί λίθοι των σωματιδίων γενικότερα. Το νανοδομημένο οξείδιο του δημητρίου μπορεί να είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό (το τελευταίο είναι πιο σύνηθες). Αυτή η ιεραρχική δόμηση των μοναδιαίων κυψελίδων σε κρυσταλλίτες, και των κρυσταλλιτών σε σωματίδια, μπορεί να εξελιχθεί σε διάταξη των σωματιδίων σε μεγαλύτερες δομές όπως ράβδους, φύλλα, κύβους κλπ [9].

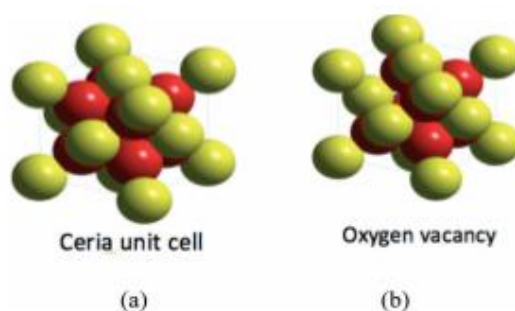


Σχήμα 4. Δομική ανάλυση κρυστάλλων οξειδίου του δημητρίου. (a) Ένα άτομο δημητρίου (κίτρινο) ενώνεται με οκτώ άτομα οξυγόνου (κόκκινο), (b) ένα άτομο οξυγόνου ενώνεται με τέσσερα άτομα δημητρίου και (c) η πρωταρχική μοναδιαία κυψελίδα του οξειδίου του δημητρίου.

Το οξείδιο του δημητρίου είναι ένας ευρέως γνωστός οξειδοαναγωγικός καταλύτης, λόγω των πλεγματικών ατελειών που διαθέτει στη δομή του. Οι πλεγματικές αυτές ατέλειες μπορεί να είναι είτε ανηγμένα κατιόντα Ce (Ce^{3+}) είτε κενότητες οξυγόνου (οι οποίες αναφέρονται παρακάτω αναλυτικότερα). Νανοδιάστατα υλικά CeO_2 τυγχάνουν μεγάλου ενδιαφέροντος καθώς εμφανίζουν υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, και έτσι πολλά άτομα Ce που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων μπορούν να λάβουν μέρος σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Γενικά, σωματίδια οξειδίων μετάλλων, όπως το CeO_2 , όταν βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων εμφανίζουν μεγάλο αριθμό από πλεγματικές ατέλειες. Για παράδειγμα, αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση των ιόντων Ce ή/και στα επίπεδα οξυγόνου (πλεγματικές ατέλειες), μπορούν να οδηγήσουν σε προσωρινή παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής και σε αλλαγές στο μέγεθος του πλέγματος.

Κενότητες οξυγόνου

Η κενότητα οξυγόνου ορίζεται ως μία κενή θέση οξυγόνου στην πλεγματοειδή δομή του υλικού (σχήμα 5). Εφόσον το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο θα πρέπει πάντα να διατηρείται κατά την εμφάνιση στοιχειομετρικών ατελειών, η αποβολή ενός ατόμου οξυγόνου θα πρέπει να αντισταθμίζεται από την αναγωγή δύο ιόντων Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Η θέση αυτών των ιόντων (Ce^{4+}) μπορεί να είναι είτε γειτονική είτε απομακρυσμένη από την κενότητα οξυγόνου, και εξαρτάται από το μέγεθος, τη δομή και τον τρόπο σύνθεσης του κρυσταλλικού πλέγματος του CeO_2 [10]. Γενικότερα, το αν σχετίζεται το πλήθος των κενοτήτων οξυγόνου με το ηλεκτρικό φορτίο των ατόμων του Ce, παραμένει ένα ερώτημα. Παρ' όλα αυτά είναι γενικά αποδεκτό ότι το ποσοστό των ατόμων Ce σε ανηγμένη οξειδωτική κατάσταση αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους του σωματιδίου.



Σχήμα 5. (a) Η μοναδιαία κυψελίδα και (b) κενότητα οξυγόνου (λείπει το πάνω αριστερά άτομο οξυγόνου) του CeO_2 .

Το CeO_2 ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα οξείδια μετάλλων λόγω της ικανότητάς του να αποθηκεύει ή να απελευθερώνει οξυγόνο, καθώς και της διπλής οξειδωτικής κατάστασης που εμφανίζουν τα ιόντα Ce. Οι ιδιότητες αυτές του επιτρέπουν να συμμετέχει σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ως οξειδωτικός ή αναγωγικός παράγοντας. Ουσιαστικά, νανοδιάστατα υλικά CeO_2 περιέχουν στο πλέγμα τους ένα μίγμα κατιόντων Ce^{4+} και Ce^{3+} , η αναλογία των οποίων, όπως επισημάνθηκε παραπάνω, εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Γενικότερα, μικρού μεγέθους σωματίδια εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ιόντα Ce^{3+} λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο και, κατά συνέπεια, εμπεριέχουν μεγάλο αριθμό από πλεγματοειδείς ατέλειες (κενότητες οξυγόνου). Η κινητικότητα των ατόμων οξυγόνου και η ικανότητα να αποθηκεύουν και να αποδεσμεύουν οξυγόνο παίζουν σημαντικό ρόλο

στη καταλυτική δράση (ενεργότητα) του υλικού CeO_2 , κυρίως λόγω των κβαντικών διεργασιών απεντοπισμού των ηλεκτρονίων των Ce 4f τροχιακών. Σε οξειδωτικό ή αναγωγικό περιβάλλον, τα μορφολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων CeO_2 , όπως η ειδική επιφάνεια και η πλεγματική σταθερά και συμμετρία μπορούν εύκολα να αλλάξουν. Για παράδειγμα, σε σωματίδια CeO_2 με μέγεθος ~ 3 nm η αποβολή ενός μόνο οξυγόνου μπορεί να επιφέρει σημαντική τάση στο πλέγμα, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της πλεγματικής σταθεράς και το σχηματισμό κενότητων οξυγόνου. Οι κενότητες οξυγόνου σε αυτά τα σωματίδια συνήθως ευνοούν τη δραστηριότητα του υλικού.

1.5. Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια το CeO_2 έχει μελετηθεί εκτενώς ως καταλύτης και βασικό συστατικό σε ηλιακά κελιά [11]. Για παράδειγμα, πολλές εμπορικές καταλυτικές διεργασίες σε αέρια φάση [10] χρησιμοποιούν το CeO_2 ως καταλύτη και λειτουργούν σε θερμοκρασίες άνω των 200°C , χρησιμοποιώντας είτε οξειδωτικές είτε αναγωγικές συνθήκες. Ο εμπλουτισμός της δομής του CeO_2 με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης, όπως το V, Cu, Ti, Cr και Mn, αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο για την βελτίωση των καταλυτικών του ιδιοτήτων.

Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από τις πιο γνωστές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές του CeO_2 [9]. Αυτές περιλαμβάνουν τη χημική-μηχανική διαδικασία στίλβωσης (CMP) σε οπτικά στοιχεία και ημιαγωγούς, την κατάλυση, τους καταλυτικούς μετατροπείς, τα πρόσθετα καυσίμων, τα κελιά καυσίμων, κ.ά.

Χημική μηχανική στίλβωση (CMP)

Ο σκοπός της διαδικασίας CMP σε οπτικά στοιχεία είναι η απομάκρυνση των ζημιών που γίνονται κατά την πρωταρχική διεργασία λείανσης και ο σχηματισμός μιας διάφανης επιφάνειας. Γενικά, ένα κομμάτι γυαλιού πιέζεται πάνω σε ένα υλικό στίλβωσης και τα δύο κινούνται το ένα σχετικά ως προς το άλλο. Το CeO_2 αντικατέστησε τη χρήση οξειδίου του σιδήρου στις αρχές του 1960 λόγω της ικανότητάς του να καταλύει την ενυδάτωση των επιφανειών SiO_2 . Αυτό το ένυδρο στρώμα SiO_2 είναι μαλακότερο από το γυαλί και μπορεί να λειαινεί τις επιφάνειες χωρίς να δημιουργεί εκδορές (χαμηλή επιφανειακή τραχύτητα) [9].

Καταλυτικές διαδικασίες συνθετικού αερίου (syngas), καταλυτικοί μετατροπείς

Το συνθετικό αέριο (syngas), το οποίο είναι ένα μίγμα κυρίως υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO), είναι ένα εμπορικό, πολύτιμο προϊόν που χρησιμοποιείται στη σύνθεση αμμωνίας (για λιπάσματα), στη παραγωγή υδρογονανθράκων και στη διαδικασία αποθείωσης των καυσίμων [9]. Η αναμόρφωση των ατμών μεθανίου είναι η κύρια εμπορική πηγή του συνθετικού υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (730–1100 °C) και χρησιμοποιεί νερό για τη μερική οξυγόνωση του μεθανίου σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το CeO_2 χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Εφαρμογές σε κελιά καυσίμων και ηλεκτροχημικές συσκευές

Οι κυψέλες κελιών καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs) αποτελούν άκρως αποτελεσματικές μονάδες (>85%) παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και είναι μία οικονομική και ελκυστική επιλογή αντικατάστασης της διαδικασίας ανάφλεξης καυσίμου. Οι κυψέλες SOFCs αποτελούνται από μία άνοδο, έναν αγωγίμο ηλεκτρολύτη ιόντων και μία κάθοδο. Ένα καύσιμο (π.χ. υδρογόνο) παρέχεται στην άνοδο και ένα οξειδωτικό (συνήθως αέρας) παρέχεται στην κάθοδο. Κατά την λειτουργία των κυψελών καυσίμου SOFCs, το οξυγόνο ανάγεται και μετατίθεται στο στερεό ηλεκτρολύτη για να αντιδράσει με το υδρογόνο. Ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη μεταφορά μόνο ιόντων οξυγόνου, ενώ τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο. Το CeO_2 μπορεί να αποτελεί ενεργό συστατικό της ανόδου ή και της καθόδου. Το 2012 παρήχθησαν και διανεμήθηκαν περίπου 45700 τέτοιου τύπου κελιά καυσίμων, αριθμός διπλάσιος από ότι το 2011. Άλλες χρήσεις του CeO_2 σε ηλεκτροχημικά συστήματα είναι οι μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, κεραμικοί παραγωγείς οξυγόνου και αισθητήρες αερίων [9].

Μελλοντικές εφαρμογές

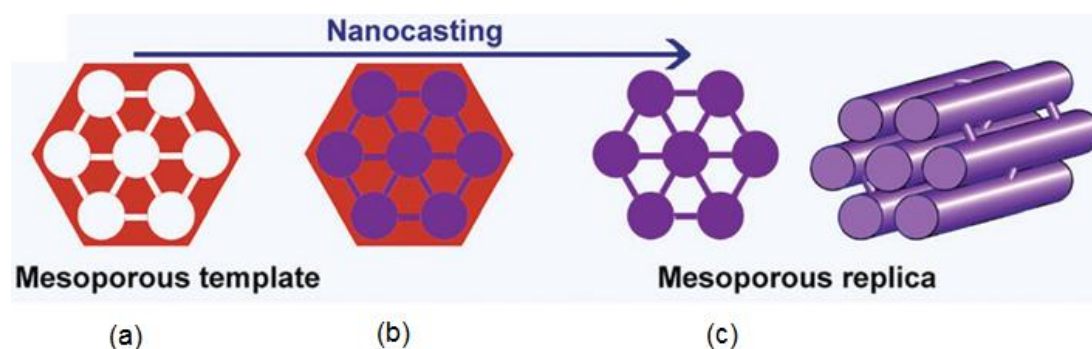
Υπάρχουν τρεις συγκεκριμένες εφαρμογές που αφορούν το οξείδιο του δημητρίου και υλικά που βασίζονται σε αυτό, οι οποίες μπορούν να διερευνηθούν μελλοντικά. Οι εφαρμογές αυτές στοχεύουν στο περιβάλλον, σε μελλοντικές ανάγκες για ενεργειακές πηγές και στην αντιμετώπιση ανθρώπινων ασθενειών. Το νανοδομημένο CeO_2 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες χημικής καύσης (Chemical Looping

Combustion – CLC) αλλά και στη φαρμακοβιομηχανία ως θεραπευτικός παράγοντας. Υψίστης σημασίας όμως είναι η διερεύνηση για τη χρήση του στη φωτόλυση και θερμόλυση του νερού. Τα τελευταία χρόνια οι προσπάθειες αντικατάστασης των καυσίμων υδρογονανθράκων αυξάνονται προς αποφυγή και ελάττωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Πλέον, το υδρογόνο θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος. Η αποτελεσματική φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο από διάφορα υλικά, όπως το TiO_2 , Fe_2O_3 και CeO_2 , αποτελεί αντικείμενο επισταμένων ερευνών.

1.6. Η συνθετική μέθοδος νανοχύτευσης (nanocasting)

Γενικά, υπάρχουν δύο είδη εκμαγείων που χρησιμοποιούνται στη νανοχύτευση [12], τα μαλακά και τα σκληρά εκμαγεία. Πρωταρχικά αναπτύχθηκε η νανοχύτευση με μαλακά εκμαγεία. Τέτοια εκμαγεία θεωρούνται οι οργανικές αμφιφιλικές ενώσεις, που περιλαμβάνουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα όπως τα επιφανειοδραστικά και συμπολυμερή, τα οποία επιτρέπουν το σχηματισμό υγρών κρυστάλλων σε ένα διαλύτη. Σε αυτό το σημείο, εννοιολογικά και μόνο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν εμπίπτουν στη διαδικασία της νανοχύτευσης όλα τα συνθετικά μονοπάτια που υποβοηθούνται από επιφανειοδραστικά, αφού πολλοί τρόποι σύνθεσης βασίζονται σε συνεργατικές δράσεις μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης και, συνεπώς, τα ανόργανα συστατικά δεν αντιγράφουν μια προσχηματισμένη –οργανική– δομή. Για παράδειγμα, στη σύνθεση της μεσοπορώδους πυριτίας, η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού μπορεί να διαφέρει, από χαμηλή -ακόμη και μικρότερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μυκιλλιοποίησης- μέχρι και υψηλή (πλήρως ανεπτυγμένη φάση υγρού-κρυστάλλου). Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο συνθετικός μηχανισμός ποικίλλει και μπορεί να είναι συνεργατικός ή μέσω προτύπου υγρού-κρυστάλλου (TLCT). Η πρώτη συνθετική οδός δεν αποτελεί πραγματική μέθοδο νανοχύτευσης, καθ' ότι τα μαλακά εκμαγεία δεν παρέχουν ένα σταθερό καλούπι, αλλά δρουν περισσότερο ως νανο-αντιδραστήρες. Αντίθετα, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα σκληρό εκμαγείο (πορώδες υλικό), η σύνθεση περιλαμβάνει απευθείας χύτευση (εμποτισμό) των πρόδρομων ενώσεων στους πόρους του εκμαγείου, στερεοποίηση του οξειδίου μετάλλου, και επιλεκτική απομάκρυνση του προτύπου. Αυτή η διαδικασία δίνει ένα πορώδες υλικό που είναι συγγενές και ακριβές αρνητικό αντίγραφο του εκμαγείου. Η σύνθεση με νανοχύτευση

είναι αρκετά ενδιαφέρουσα διότι αφορά την ‘αντιγραφή’ σε νανομετρική κλίμακα και την παραγωγή υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι το γεγονός ότι η σύνθεση είναι ελεγχόμενη, αφού οι δομές των εκμαγείων είναι συγκεκριμένες. Αντίθετα οι δομές των μαλακών προτύπων είναι πιο ευέλικτες και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το διαλύτη, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και άλλες παραμέτρους, πράγμα που καθιστά την πρόβλεψη της δομής του τελικού αντίγραφου πιο δύσκολη.



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της νανοχύτευσης (nanocasting): a) Σχηματισμός του εκμαγείου, b) εμπλοτισμός των πρόδρομων ενώσεων και στερεοποίηση μέσα στους πόρους, και c) επιλεκτική απομάκρυνση του εκμαγείου προς λήψη της τελικής μεσοπορώδους δομής.

Το μονοπάτι της νανοχύτευσης για τη δημιουργία πορώδων υλικών περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα: α) το σχηματισμό του εκμαγείου, β) τον εμπλοτισμό των πρόδρομων ενώσεων και στερεοποίηση, και γ) την επιλεκτική απομάκρυνση του εκμαγείου, όπως φαίνεται στο σχήμα 6. Στο πρώτο βήμα, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως σκληρά εκμαγεία είναι ανόργανα, δομημένα πορώδη υλικά, όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι, η πορώδης ανοδική αλουμίνα, η μεσοπορώδης πυριτία, ο μεσοπορώδης άνθρακας ή τα νανοσωματίδια οργανικών πολυμερών (π.χ. πολυστυρενίου). Η πορώδης δομή του σκληρού εκμαγείου μπορεί να μεταφερθεί στη στερεά δομή των υλικών που προκύπτουν, αφού τα τοιχώματα του εκμαγείου αντιστοιχούν στον κενό χώρο (πόροι) των τελικών υλικών. Για να ελεγχθούν οι μορφολογικές και δομικές ιδιότητες των προϊόντων, προτιμώνται εκμαγεία με ελεγχόμενη μορφολογία. Ένα από τα πιο ευέλικτα σκληρά εκμαγεία είναι η δομημένη μεσοπορώδης πυριτία (π.χ. τύπου MCM-41 και SBA-15), αφού μπορεί να συντεθεί σε διάφορα σχήματα, όπως σφαίρες, ίνες, ράβδους, και με διαφορετική γεωμετρία και

μέγεθος πόρων. Ακόμη, το εκμαγείο θα πρέπει να μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα χωρίς να επηρεάσει τη χύτευση, κάτι που γίνεται συνήθως με θερμική οξείδωση (καύση) ή χημική διάβρωση (κατεργασία με οξύ ή βάση).

Όσον αφορά τις πρόδρομες ενώσεις θα πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις. Αυτές είναι: 1) Προκειμένου να εμποτιστούν κατά το βέλτιστο βαθμό στους πόρους του εκμαγείου, οι πρόδρομες ενώσεις θα πρέπει να είναι σε αέρια, διαλυτή ή υγρή μορφή και να αλληλεπιδρούν ευνοϊκά με τα τοιχώματα του εκμαγείου. 2) Η μετατροπή τους στο επιθυμητό προϊόν (π.χ. οξείδιο μετάλλου) θα πρέπει να συνοδεύεται από μικρή μεταβολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. 3) Επίσης, δεν θα πρέπει να αντιδρούν χημικά με την επιφάνεια του εκμαγείου.

1.7. Καταλυτικές διεργασίες

1.7.1. Βασικές αρχές ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Ο όρος φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει τη διεργασία κατά την οποία ένα υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται παρουσία φωτός, με συνέπεια να αυξάνει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Επομένως, η κύρια διαφορά μεταξύ μιας συμβατικής καταλυτικής διεργασίας και μιας φωτοκαταλυτικής εντοπίζεται στον τρόπο ενεργοποίησης του υλικού. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης η ενεργοποίηση γίνεται με τη χρήση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας [13,14,15].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες: α) ομογενείς και β) ετερογενείς. Η παρούσα εργασία εστιάζεται σε ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Σε αυτές, είναι απαραίτητη η ύπαρξη διεπιφάνειας μεταξύ του φωτοκαταλύτη (στερεό) και της υγρής ή αέριας φάσης στην οποία περιέχονται όλα τα αντιδραστήρια. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγώγιμα υλικά, λόγω της ιδιαίτερης ηλεκτρονικής τους δομής, καθώς και της ικανότητάς τους να απορροφούν φως και να διεγείρονται, με αποτέλεσμα να παράγονται και να μεταφέρονται ηλεκτρικά φορτία μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών. Εξ' ορισμού, οι ημιαγωγοί είναι μη αγώγιμα υλικά λόγω του ενεργειακού χάσματος που υπάρχει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας που τους χαρακτηρίζουν. Κατά συνέπεια, για να είναι εφικτή η παραγωγή και η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ζωνών, απαιτείται ενέργεια η οποία, στην περίπτωση των

ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στη φωτοκατάλυση, παρέχεται από την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών αυτών. Η δημιουργία των φωτοπαραγόμενων φορτίων ($e^- - h^+$) είναι αναγκαία προϋπόθεση για την εκκίνηση όλων των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Για την αποδοτική συνέχιση της διεργασίας όμως απαιτείται η ελαχιστοποίηση των διεργασιών επανασύνδεσής τους.

Πληθώρα ημιαγωγικών υλικών, κυρίως οξειδία μετάλλων (όπως το WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) και θειούχες ενώσεις μετάλλων (όπως το CuS , CdS , MoS_2) έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες, ωστόσο, λίγοι από αυτούς είναι πραγματικά αποτελεσματικοί. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες αύξησης της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών τροποποιώντας τις ηλεκτρονικές ή/και οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών με εναπόθεση μετάλλων, ευαισθητοποίηση με χρωστικές, ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης ή μη μεταλλικά στοιχεία και σύνθεση σύνθετων ημιαγωγών [15].

1.7.2. Κβαντική απόδοση

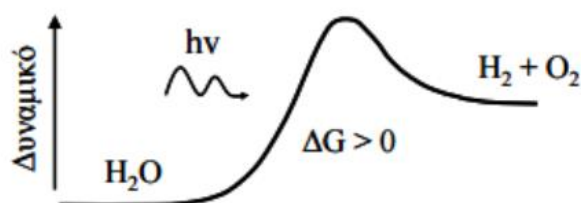
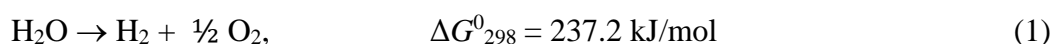
Η απόδοση ενός ημιαγωγού σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από αντιδράσεις απενεργοποίησης, όπως για παράδειγμα η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Η αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και είναι κατά πολύ ταχύτερη από την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου. Γενικότερα, οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του ημιαγωγού. Ο ρυθμός επανασύνδεσης των φορέων μπορεί, ωστόσο, να μειωθεί σημαντικά παγιδεύοντας τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές με ενώσεις δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα, οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εκφράζεται συνήθως με την κβαντική απόδοση (quantum efficiency, QE), η οποία ορίζεται ως το πηλίκο των μορίων των προϊόντων (π.χ. υδρογόνου ή οξυγόνου) που παράγονται στη μονάδα του χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στο σύστημα σε δεδομένο χρόνο. Το παραπάνω σύνολο προϊόντων εκφράζεται σε mol, ενώ ο αριθμός των προσπίπτων φωτονίων σε einstein (1 einstein αντιστοιχεί σε 1 mol φωτονίων). Γενικά, η κβαντική απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται από τη φύση του

φωτοκαταλύτη, τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος αλλά και από τη φύση της αντίδρασης.

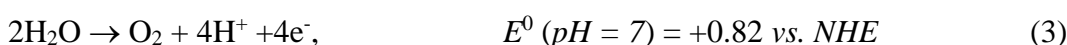
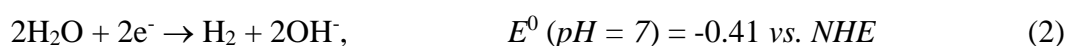
1.7.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού

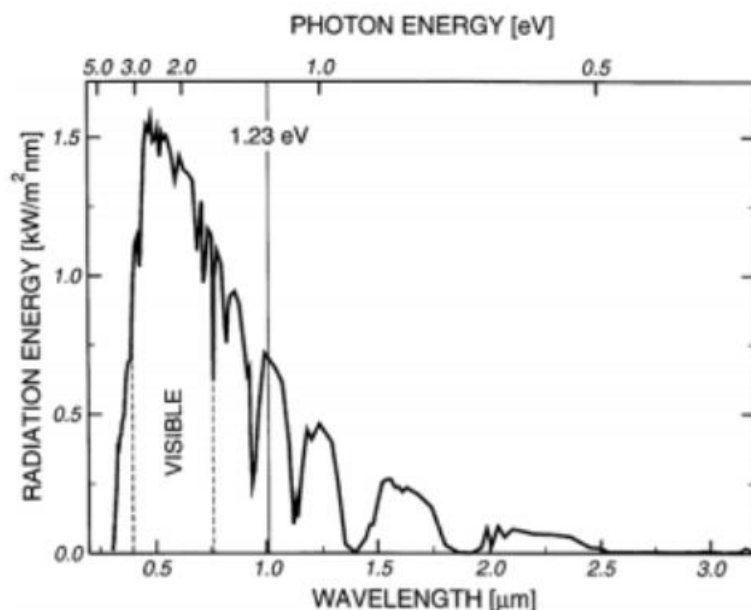
Η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο συνοδεύεται από μια μεγάλη αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs και, συνεπώς, δεν ευνοείται θερμοδυναμικά σε θερμοκρασία δωματίου. Για το λόγο αυτό, απαιτείται η παροχή ενέργειας (θερμικής, φωτονικής κλπ.) για την ανύψωση του χημικού δυναμικού και την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Η ενέργεια των φωτονίων δύναται να μετατραπεί σε χημική (σχήμα 7), όπως συμβαίνει στη φωτοσύνθεση από τα φυτά και για αυτό το λόγο ονομάζεται και ‘τεχνητή φωτοσύνθεση’ [16].



Σχήμα 7. Αντίδραση μετατροπής φωτονικής ενέργειας σε χημική.

Η απευθείας παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου από τη φωτολυτική διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φωτονίων με υψηλή ενέργεια (~6.5–4 eV) [2], η οποία αντιστοιχεί σε μήκη κύματος στην περιοχή 190–310 nm. Η ενέργεια αυτή, ωστόσο, κείται έξω από το φάσμα της διαθέσιμης ακτινοβολίας στη Γη (350–1100 nm ή 3.5–1.1 eV), οπότε και δεν παρουσιάζει κανένα πρακτικό ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει παρά τα γεγονός ότι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην αρχική (H₂O) και την τελική (H₂, O₂) κατάσταση της αντίδρασης είναι μόλις 1.23 eV, κάτι που σημαίνει ότι φωτόνια με $\lambda < 1000 \text{ nm}$ μπορούν θεωρητικά, να προκαλέσουν τη διάσπαση του νερού [17].





Σχήμα 8. Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσεως του μήκους κύματος και της ενέργειας των φωτονίων.

Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για άμεση φωτόλυση του νερού είναι το αποτέλεσμα ύπαρξης ενός φράγματος δυναμικού, το οποίο οφείλεται στην ενδιάμεση δημιουργία ριζών (εξ. 2 και 3, σχήμα 7). Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με χρήση κατάλληλων (φωτο)καταλυτικών διεργασιών. Εφόσον το νερό δεν απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία (εκτός από το χαμηλής ενέργειας υπέρυθρο τμήμα της), η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με χρήση κατάλληλων υλικών τα οποία λειτουργούν σαν ενδιάμεσοι φορείς και επιτρέπουν τη διάσπαση του νερού. Σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του ημιαγωγού είναι το δυναμικό της ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητάς του σε σχέση με το δυναμικό αναγωγής (H_2O/H_2) και οξειδωσης (H_2O/O_2) του νερού.

1.7.4. Συνεργητική καταλυτική δράση σε σύνθετα υλικά

Η συνεργητική καταλυτική δράση, η οποία παρατηρείται στην παρούσα εργασία, ορίζεται ως ένα συγκεκριμένο είδος συνεργασίας μεταξύ των συστατικών ή των ενεργών κέντρων ενός καταλύτη [18], η οποία μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά. Συνεργητικά καταλυτικά φαινόμενα εμφανίζονται μεταξύ διαφορετικών καταλυτικών συστατικών ενός σύνθετου υλικού, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της καταλυτικής του δραστηριότητας.

Μεσοπορώδη μίγματα οξειδίων μετάλλων τα οποία συντίθενται με τη μέθοδο της νανοχύτευσης συνήθως παρουσιάζουν μια καλά ορισμένη κρυσταλλική δομή από δύο ή περισσότερα διαφορετικά συστατικά και εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες [18]. Μάλιστα, έχει αναφερθεί ότι η σχετική αναλογία και η διασπορά των οξειδικών φάσεων στο μεσοπορώδες πλέγμα επηρεάζουν σημαντικά την κινητική και το μηχανισμό των καταλυτικών αντιδράσεων, βελτιώνοντας την καταλυτική συμπεριφορά του υλικού.

1.7.5. Φωτοκαταλυτική οξείδωση νερού προς παραγωγή οξυγόνου

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction - OER) είναι μία χημική διαδικασία που συμβαίνει σε ποικίλες ηλεκτροχημικές συσκευές, όπως οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου-αέρα και τα ηλιακά καύσιμα. Η αντίδραση OER παρουσιάζει την ηλεκτροχημική οξείδωση του νερού προς παραγωγή μοριακού οξυγόνου:



Ωστόσο η κινητική αυτής της αντίδρασης είναι αργή και, συνήθως, είναι το καθοριστικό βήμα στην ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού λόγω του ενεργειακού κόστους (ενέργεια ενεργοποίησης και ενθαλπία της προσρόφησης) που απαιτείται για τη διάσπαση των υδροξυλομάδων (HO^-) και το σχηματισμό δεσμών O–O [19, 20]. Τα τελευταία χρόνια, έχει συντεθεί και μελετηθεί μία ευρεία ποικιλία ημιαγωγικών υλικών, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως ανοδικοί καταλύτες για την παραγωγή αέριου οξυγόνου. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι τα οξείδια πολύτιμων μετάλλων, όπως το RuO_2 και IrO_2 [21], οι περοβσκίτες, όπως το BiFeO_3 [22] και SrTiO_3 [23], και τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, όπως το BiVO_4 [24], CoO_x [25], MnO_x [26], FeO_x [23] και WO_3 [27].

Όσον αφορά τα μεσοπορώδη οξείδια σπάνιων γαιών, ωστόσο, δεν έχει διεξαχθεί σημαντική έρευνα στη σύνθεση και στην αποτίμηση της φωτοκαταλυτικής (OER) τους δράσης. Παρ' όλο που αυτά τα υλικά επιδεικνύουν χαμηλή απορρόφηση ηλιακής ενέργειας (απορροφούν φως στην υπεριώδη περιοχή), είναι πολλά υποσχόμενα στο τομέα των φωτοβολταϊκών και της φωτοκατάλυσης λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, της χημικής σταθερότητας και της οξειδοαναγωγικής τους δράσης [28, 29].

2. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και σύνθετων μεσοπορώδων πλεγμάτων CeO_2 που ενσωματώνουν ιόντα χαλκού στη δομή τους (Cu/CeO_2) για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Τα υλικά αυτά παρασκευάστηκαν με τη συνθετική μέθοδο της νανοχύτευσης (nanocasting), χρησιμοποιώντας εξαγωνική μεσοπορώδη πυριτία SBA-15 ως σκληρό εκμαγείο. Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της επιφάνειας του πυριτικού εκμαγείου στη σύνθεση των υλικών (δηλαδή εάν η παρουσία ή απουσία υγρασίας στο πυριτικό πλέγμα βοηθά στον καλύτερο εμποτισμό των πρόδρομων ενώσεων στους πόρους του προτύπου), παρασκευάστηκαν δύο σειρές υλικών που η κάθε μια περιλαμβάνει σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα Cu/CeO_2 με διαφορετική περιεκτικότητα (επί τις εκατό κατά βάρος) σε CuO . Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε μεσοπορώδη πυριτία ως εκμαγείο η οποία αρχικά είχε θερμανθεί στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες ή είχε εκτεθεί στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον για 2 ημέρες, ώστε να προκύψουν δύο σειρές υλικών $\text{Cu/CeO}_2\text{-D}$ και $\text{Cu/CeO}_2\text{-M}$, αντίστοιχα.

Η δομή και το πορώδες των υλικών μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού, όπως η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), η ποροσιμετρία αζώτου, η φασματοσκοπία Raman και ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/NIR) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Η καταλυτική μελέτη των υλικών Cu/CeO_2 αποτελεί επίσης αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, τα παρασκευασθέντα υλικά μελετήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού προς παραγωγή μοριακού οξυγόνου, κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360\text{ nm}$). Επίσης, αποσκοπείται η διερεύνηση της επίδρασης των ενσωματωμένων πλειάδων CuO (στη μεσοπορώδη μήτρα CeO_2) στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σύνθεση του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 (PVA-enhanced)

Η εξαγωνική μεσοπορώδης πυριτία SBA-15 παρασκευάστηκε με υδροθερμική κατεργασία στους 100 °C για δύο ημέρες, σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται από τους J. Zhu και συνεργάτες [30]. Κατά τη διαδικασία αυτή, η πυριτία εμπλουτίστηκε με υδατικό διάλυμα 3% wt πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA), προς βελτίωση τους πορώδους της δομής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων πολυβινυλικής αλκοόλης στο διάλυμα της αντίδρασης μπορεί να επαυξήσει σημαντικά την επιφάνεια και τον όγκο πόρων του υλικού, ενώ η δομή και το μέγεθος των μεσοπόρων παραμένουν ίδια [30]. Πειράματα ποροσιμετρίας αζώτου απέδειξαν ότι η πολυβινυλική αλκοόλη δημιουργεί επιπρόσθετους πόρους διαμέτρου περίπου 2 nm στα τοιχώματα των πόρων της πυριτίας. Αυτός είναι ένας εύκολος και αποτελεσματικός τρόπος βελτίωσης του πορώδους του πυριτικού υλικού, ο οποίος μπορεί να ευνοήσει την διάχυση των υποστρωμάτων μέσα στο σύστημα πόρων, χαρακτηριστικό το οποίο είναι εξαιρετικά σημαντικό σε καταλυτικές εφαρμογές. Επίσης, προσφέρει πλεονεκτήματα σε στρατηγικές νανοχύτευσης καθώς το πορώδες αντίγραφο εμφανίζει ένα καλά συνδεδεμένο τρισδιάστατο πλέγμα (υψηλή δομική σταθερότητα) μετά την απομάκρυνση του εκμαγείου. Χάριν συντομίας, η εν λόγω εξαγωνική μεσοδομημένη πυριτία αναφέρεται ως SBA-15 (PVA-enhanced) στην παρούσα εργασία.

Προκειμένου να συνθέσουμε το υλικό SBA-15(PVA-enhanced), σε σφαιρική φιάλη των 250 mL, 2 g συμπολυμερές Pluronic P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀, EO: αιθυλενοξειδίο, PO: προπυλενοξειδίο) διαλύθηκαν σε 90 mL υδατικού διαλύματος HCl συγκεντρώσεως 2M υπό έντονη ανάδευση. Έπειτα, η φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στους 35 °C, για περίπου 30 λεπτά. Παράλληλα, σε μια ξεχωριστή φιάλη, 0.12 g PVA (poly vinyl-alcohol) διαλύθηκαν σε 12 mL απιονισμένου νερού (στους 5 °C περίπου). Στη συνέχεια, η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο αυξήθηκε στους 90–98 °C και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 10 λεπτά ακόμα. Αυτό έγινε προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων πολυβινυλικής αλκοόλης στο υδατικό διάλυμα. Το διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης προστέθηκε, με αργό ρυθμό, στο διάλυμα του επιφανειοδραστικού και έπειτα προστέθηκαν στάγδην, 4.52 ml πηγής πυριτίου (Tetraorthosilicate-TEOS). Το μίγμα που σχηματίστηκε αφέθηκε να αντιδράσει στους

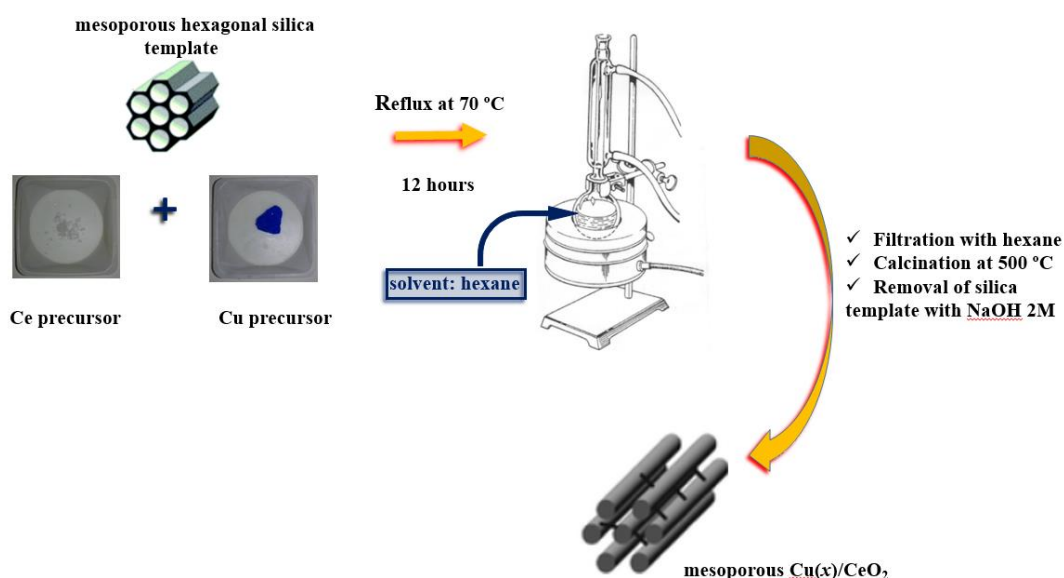
35 °C για περίπου 24 ώρες. Το μίγμα στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και θερμάνθηκε στους 100 °C για 24 ώρες, υπό στατικές συνθήκες. Το λευκό στερεό προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό, πλύθηκε διαδοχικά με νερό και αιθανόλη, και ξηράνθηκε στους 100 °C για περίπου 18 ώρες. Τελικά, η μεσοπορώδης πυριτία SBA-15(PVA-enhanced) λαμβάνεται με έψηση του υβριδικού υλικού (που περιέχει επιφανειοδραστικά) στους 500 °C για 4 ώρες, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 2 °C min⁻¹.

3.2. Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών *mp*-CeO₂ και Cu/CeO₂

Το μεσοπορώδες CeO₂ (*mp*-CeO₂) και τα σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα Cu/CeO₂ παρασκευάστηκαν με την τεχνική της νανοχύτευσης (nanocasting). Η συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν αυτή του εμποτισμού υπό συνθήκες reflux και της θερμικής διάσπασης των πρόδρομων ενώσεων μέσα στους πόρους του πυριτικού εκμαγείου [31,32]. Συγκεκριμένα, προζυγισμένες με ακρίβεια ποσότητες πρόδρομων ενώσεων δημητρίου, (Ce(NO₃)₃·6H₂O (>99.5%, Alfa Aesar), και χαλκού, Cu(NO₃)₂·5H₂O (98%, Alfa Aesar), μαζί με 0.15 g SBA-15(PVA-enhanced) προστέθηκαν σε 1.5 mL εξάνιο (≥99.5%, Sigma-Aldrich). Σε όλα τα πειράματα η συνολική ποσότητα των νιτρικών αλάτων ήταν σταθερή και ίση με 1.21 mmol. Το ιξώδες μίγμα που προέκυψε κονιορτοποιήθηκε σε ένα αχάτινο γουδί προς ομογενοποίηση των συστατικών του, και η πάστα που σχηματίστηκε προστέθηκε σε 5 mL εξάνιο, μέσα σε σφαιρική φιάλη των 50 mL. Έπειτα, το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 12 ώρες σε συνθήκες reflux στους 70 °C. Το στερεό προϊόν απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε σχολαστικά με εξάνιο και ξηράνθηκε στο φούρνο στους 70 °C. Το κοκκώδες υλικό (πούδρα) που προέκυψε, θερμάνθηκε στους 500 °C για 5 ώρες, με έναν ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 2 °C min⁻¹. Τελικά, η απομάκρυνση του πυριτικού σκελετού επιτεύχθηκε με δύο πλύσεις του υβριδικού υλικού σε υδατικό διάλυμα 2M NaOH, διάρκειας 2 ωρών η κάθε μια.

Οι ποσότητες του Cu(NO₃)₂·5H₂O που χρησιμοποιήθηκαν στο μίγμα της αντίδρασης ήταν 100, 132, 180 και 193 mg, ώστε να προκύψει μία σειρά σύνθετων υλικών Cu(*x*)/CeO₂ με *x* = 16, 26, 38 και 45% κατά βάρος (wt%) σε CuO, αντίστοιχα. Η χημική σύσταση των σύνθετων υλικών προσδιορίστηκε με φασματανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS). Δύο σειρές σύνθετων υλικών Cu/CeO₂

παρασκευάσθηκαν σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, χρησιμοποιώντας, ωστόσο, διαφορετική –τροποποιημένη– μεσοπορώδη πυριτία. Η πρώτη σειρά υλικών, Cu/CeO₂-D όπως θα συμβολίζονται στο εξής, παρασκευάσθηκε χρησιμοποιώντας πορώδη πυριτία θερμασμένη στους 150 °C για 3 ώρες και η δεύτερη σειρά υλικών, Cu/CeO₂-M όπως θα συμβολίζονται στο εξής, χρησιμοποιώντας πυριτία που είχε εκτεθεί στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον για 2 ημέρες. Επίσης, μεσοπορώδες CeO₂ (*mp*-CeO₂) παρασκευάσθηκε με μια διαδικασία παρόμοια με την παραπάνω χωρίς ωστόσο την προσθήκη νιτρικού χαλκού και χρησιμοποιώντας πορώδη πυριτία θερμασμένη στους 150 °C ως σκληρό εκμαγείο. Για λόγους σύγκρισης επίσης παρασκευάσθηκε το μακροσκοπικό, μη-πορώδες, υλικό Cu(38)/CeO₂ (*b*-Cu(38)/CeO₂) με θερμική διάσπαση των σύμπλοκων ενώσεων Ce(NO₃)₃·6H₂O και Cu(NO₃)₂·5H₂O στους 500 °C για 5 ώρες.



Σχήμα 9. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σύνθεσης των μεσοπορώδων υλικών *mp*-CeO₂ και Cu(*x*)/CeO₂ (*x* = 16, 26, 38 και 45 wt% CuO).

3.3. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών

Στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων-Χ

Η χημική σύσταση των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂ (D/M) προσδιορίσθηκε με φασματική ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-Χ (EDS). Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JSM-6390LV του οίκου

Jeol εφοδιασμένο με αναλυτή ακτίνων-X τύπου PentaFET-x3 του οίκου Oxford Instruments (UK). Η καταγραφή των φασμάτων EDS έγινε από διαφορετικές περιοχές του δείγματος, χρησιμοποιώντας επιταχυνόμενο δυναμικό 20 kV και χρόνο συλλογής δεδομένων 100 s.

Περίθλαση ακτίνων-X

Για την καταγραφή του διαγράμματος XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-X της εταιρίας PANalytical X'pert Pro MPD (45 kV και 40 mA) χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu K α μήκους κύματος $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, σε γεωμετρία Bragg-Brentano.

Ποροσιμετρία αζώτου

Το πορώδες των υλικών προσδιορίστηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N $_2$ μετρήθηκαν σε θερμοκρασία υγρού N $_2$ (77 K), σε ογκομετρικό αναλυτή NOVA 3200e (Quantachrome, USA). Πριν από κάθε μέτρηση είναι σημαντική η διαδικασία της απαέρωσης για τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες. Η απαέρωση έγινε με θέρμανση του δείγματος στους 150 °C υπό κενό ($< 10^{-5}$ Torr) για 12 ώρες. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (BET) [33] στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων (P/P $_0$) 0.05 – 0.24. Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με τη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Non-Local Density Functional Theory – NLDFT) [34] από τα δεδομένα προσρόφησης, θεωρώντας κυλινδρική γεωμετρία πόρου για το πυριτικό εκμαγείο SBA-15(PVA-enhanced) και σχισμοειδή γεωμετρία πόρου για τα μεσοπορώδη υλικά *mp*-CeO $_2$ και Cu/CeO $_2$ (D/M).

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης

Η μεσοπορώδης δομή των παρασκευασθέντων υλικών μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Οι εικόνες TEM καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM της εταιρίας JEOL (JEM-2100), με επιταχυνόμενο δυναμικό 200 kV. Πριν από την ανάλυση TEM, το δείγμα σε μορφή

λεπτεπίλεπτης σκόνης διασπάρθηκε, με τη βοήθεια υπερήχων, σε ~2 mL αιθανόλης και στη συνέχεια μία σταγόνα αυτού του διαλύματος εναποτέθηκε σε δειγματοφορέα Cu καλυπτόμενο από λεπτό υμένιο άνθρακα.

Φασματοσκοπία Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έγιναν στους 25 °C με φασματόμετρο micro-Raman Nicolet Almega XR, το οποίο χρησιμοποιεί ως πηγή εκπομπής μπλε λέιζερ μήκους κύματος 473 nm (15 mW).

Φασματοσκοπία UV-vis/near-IR

Τα φάσματα UV-vis/near-IR λήφθηκαν σε οπτικό φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950. Το στερεό BaSO₄ χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς (100% reflectance) και τα δεδομένα της ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka–Munk:

$$a/S = (1-R)^2/(2R) \quad (5)$$

όπου, R είναι η ανάκλαση και *a*, *S* είναι οι σταθερές απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα.

3.4. Καταλυτική μελέτη

Η καταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασθέντων υλικών μελετήθηκε σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού προς παραγωγή οξυγόνου (oxygen evolution reaction – OER). Οι αντιδράσεις OER έλαβαν χώρα μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα όγκου 100 mL στους 20 ±2 °C με τη βοήθεια υδατόλουτρου. Σε ένα τέτοιο τυπικό πείραμα φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού, 50 mg καταλύτη προστέθηκαν σε 50 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 0.1 M NaOH και 0.02 M Na₂S₂O₈. Το παραπάνω μίγμα αρχικά απαερώθηκε υπό Ar για τουλάχιστον 40 λεπτά, προς απομάκρυνση του προσροφημένου/διαλυμένου οξυγόνου. Η καταλυτική αντίδραση άρχιζε με την ακτινοβολία του μίγματος με λάμπα ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm) (Variac Cermax Xe 300W). Το παραχθέν O₂ αναλύθηκε με αέριο χρωματογράφο (GC) GC-2014 του οίκου Shimadzu εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και χρησιμοποιώντας Ar ως φέρον αέριο. Ο ποσοτικός

προσδιορισμός του οξυγόνου έγινε με βάση τον συντελεστή συσχέτισης των ολοκληρωμάτων των κορυφών διάχυσης στον αέριο χρωματογράφο. Η αναγέννηση του καταλύτη έγινε με διήθηση υπό κενό και ξήρανση στους 70 °C για περίπου 12 ώρες.

Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης (QE), η μέση ένταση του προσπίπτοντος φωτός (ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας) μετρήθηκε με χρήση φωτομέτρου StarLite εξοπλισμένο με θερμικό ανιχνευτή FL400A-BB-50 της εταιρείας Ophir Optronics Ltd. Η μέση ένταση της ακτινοβολίας βρέθηκε να είναι 41.6 mW cm⁻² για μήκος κύματος $\lambda = 365 \pm 10$ nm, ενώ για την περιοχή μηκών κύματος 360 – 780 nm βρέθηκε να είναι 0.51 W cm⁻².

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

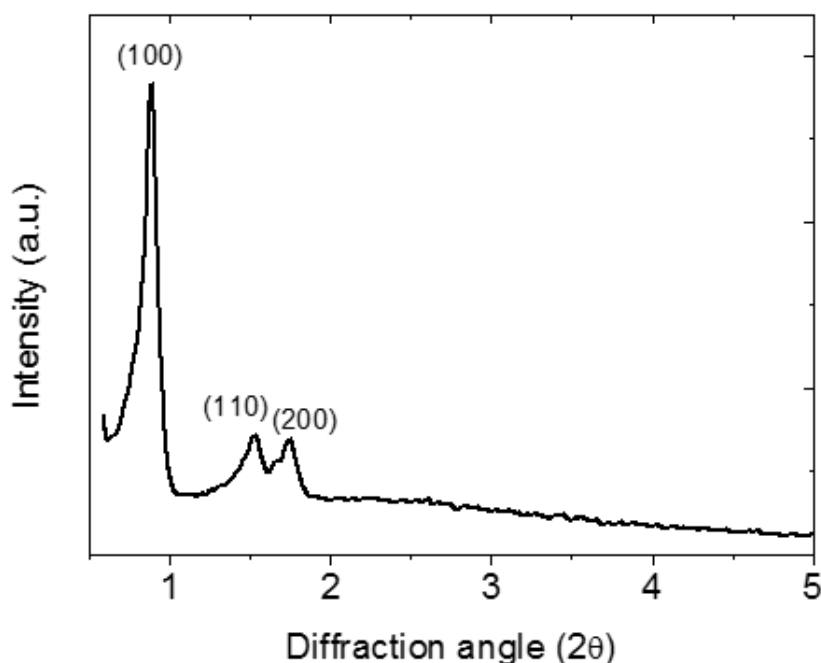
4.1. Χαρακτηρισμός του πυριτικού εκμαγείου SBA-15(PVA-enhanced)

4.1.1. Δομή και οργάνωση

Η μελέτη του πυριτικού εκμαγείου που παρασκευάστηκε, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση του βαθμού οργάνωσης της δομής του, έγινε με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) σε χαμηλές γωνίες ($2\theta < 10^\circ$). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 10. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα XRD σε χαμηλές γωνίες διακρίνονται τρεις έντονες κορυφές περίθλασης Bragg σε γωνίες $2\theta = 0.89^\circ$, 1.52° και 1.75° , οι οποίες αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα (100), (110) και (200), αντίστοιχα, της εξαγωνικής δομής με ομάδα χώρου $p6mm$. Από τη γωνιακή θέση της πρώτης κορυφής περίθλασης (100) γίνεται να υπολογισθεί η ενδοπλεγματική απόσταση d , μέσω του νόμου του Bragg (εξ. 6).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

όπου ως n ορίζεται ως η τάξη της ανάκλασης (1,2,3...), λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) και 2θ η γωνία περίθλασης.

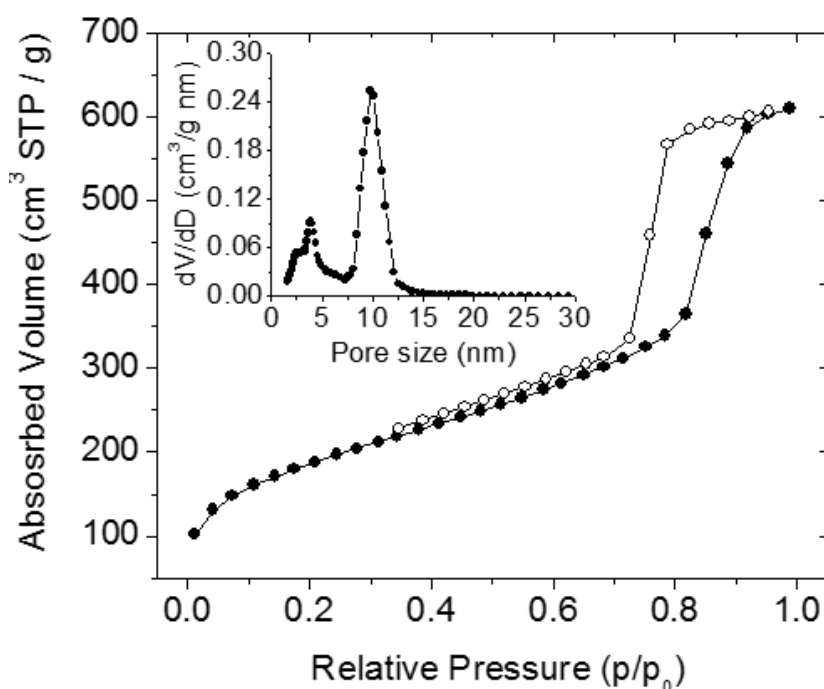


Σχήμα 10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε χαμηλές γωνίες του μεσοπορώδους πυριτικού εκμαγείου SBA-15(PVA-enhanced).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το μεσοπορώδες πυριτικό εκμαγείο έχει ενδοπλεγματική απόσταση $d = 9.92 \text{ nm}$, η οποία αντιστοιχεί σε εξαγωνική δομή $p6mm$ με πλεγματική σταθερά $a_0 \sim 11.6 \text{ nm}$.

4.1.2. Πορώδες και επιφάνεια

Η ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης N_2 του υλικού SBA-15(PVA-enhanced) παρουσιάζει καμπύλη τύπου-IV με ένα βρόχο υστέρησης τύπου- H_1 σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC (Σχήμα 11). Η καμπύλη αυτή είναι χαρακτηριστική των μεσοπορώδων στερεών που διαθέτουν στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η ισόθερμη προσρόφησης εμφανίζει οξεία κλίση προς τα πάνω στη περιοχή μερικών πιέσεων (P/P_0) $\sim 0.80 - 0.85$, χαρακτηριστική της τριχοειδούς συμπύκνωσης μέσα σε μεσοπόρους με ομοιόμορφη διάσταση. Η ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με τη μέθοδο BET έδειξε ότι το εμπλουτισμένο με πολυβινυλική αλκοόλη πυριτικό εκμαγείο διαθέτει ειδική επιφάνεια $S_{\text{BET}} = 670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και ειδικό όγκο πόρων $V_p = 0.95 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Η κατανομή μεγέθους πόρων βρέθηκε να είναι ιδιαίτερα στενή με επικρατέστερη διάμετρο πόρων $D_p = 9.8 \text{ nm}$.

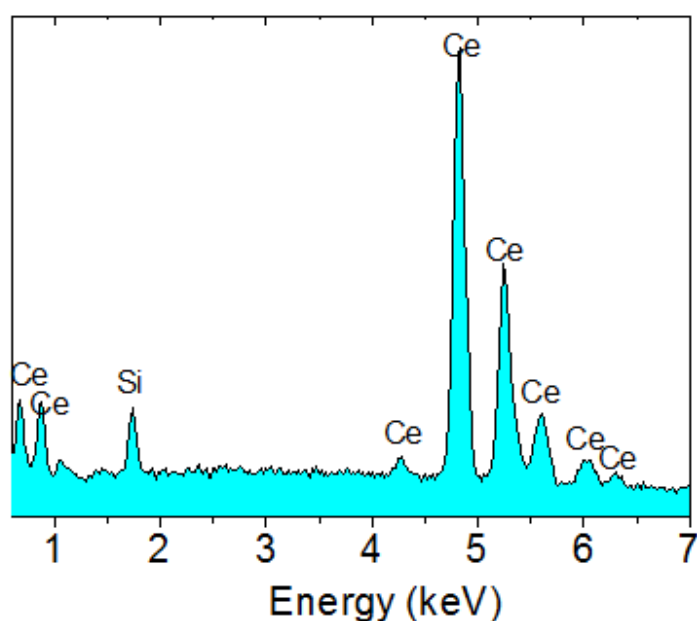


Σχήμα 11. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων NLDFIT (ένθετο) για το μεσοπορώδες πυριτικό εκμαγείο SBA-15(PVA-enhanced).

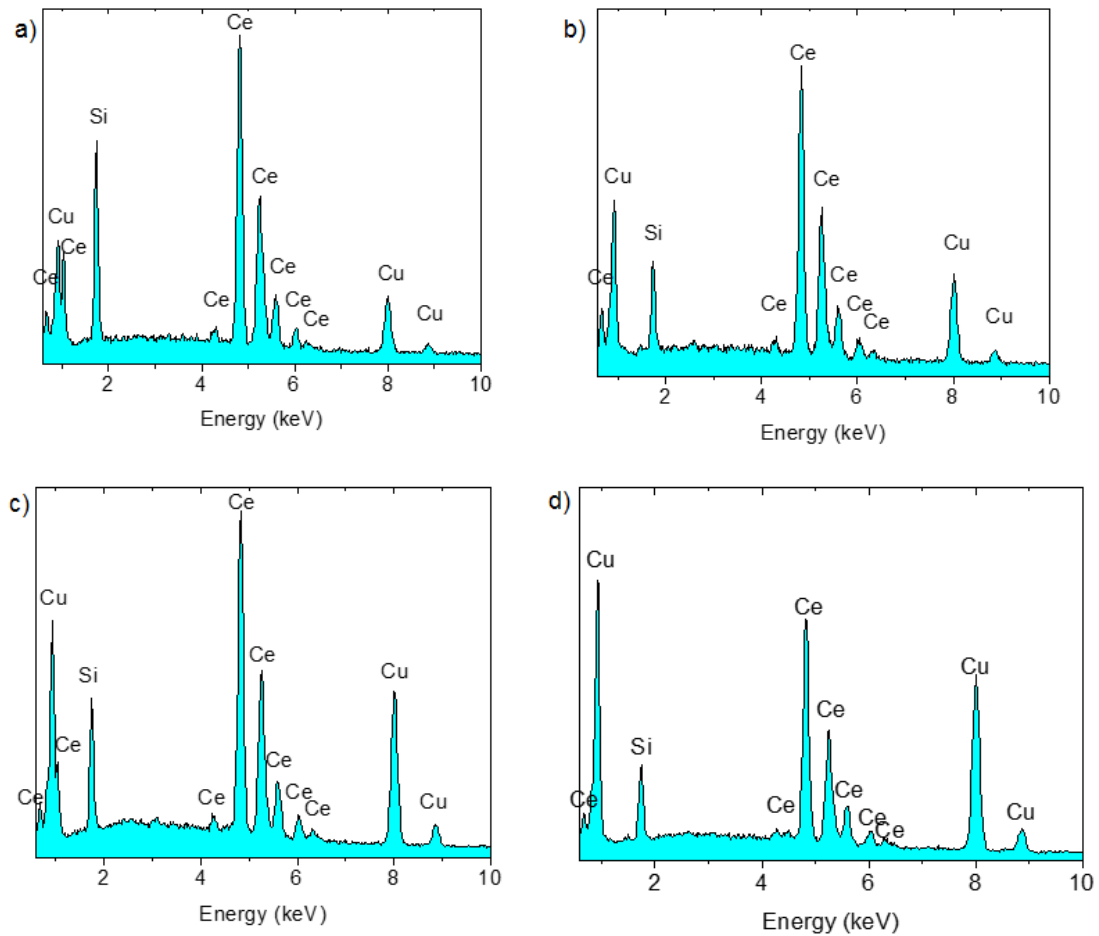
4.2. Χαρακτηρισμός των μεσοπορώδων υλικών $mp\text{-CeO}_2$ και $\text{Cu/CeO}_2\text{-M}$

4.2.1. Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση των σύνθετων υλικών $\text{Cu/CeO}_2\text{-M}$ προσδιορίστηκε με στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων-X (EDS). Τα αποτελέσματα EDS απέδειξαν την παρουσία ατόμων Ce και Cu σε αναλογίες από 0.56 έως 2.45, οι οποίες αντιστοιχούν σε περιεκτικότητα σε CuO ~16, ~26, ~38 και ~45 wt% (βλ. πίνακα 1). Σημειώνεται ότι σε όλα τα δείγματα η περιεκτικότητα CuO , όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις EDS, είναι λίγο χαμηλότερη από αυτή που αναμένεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (κατά 4–5%). Αυτό συμβαίνει πιθανώς λόγω του μερικού εμποτισμού του νιτρικού χαλκού στους πόρους της πυριτίας ή τη διήθηση των σωματιδίων CuO κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης του πυριτικού σκελετού με NaOH . Τα φάσματα EDS έδειξαν την παρουσία κορυφών Si σε μικρή ένταση, υποδεικνύοντας ότι το πυριτικό εκμαγείο έχει απομακρυνθεί σε ικανοποιητικό βαθμό από τα μεσοδομημένα υλικά (< 10 wt%).



Σχήμα 12. Τυπικό φάσμα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) για το μεσοπορώδες $mp\text{-CeO}_2$.

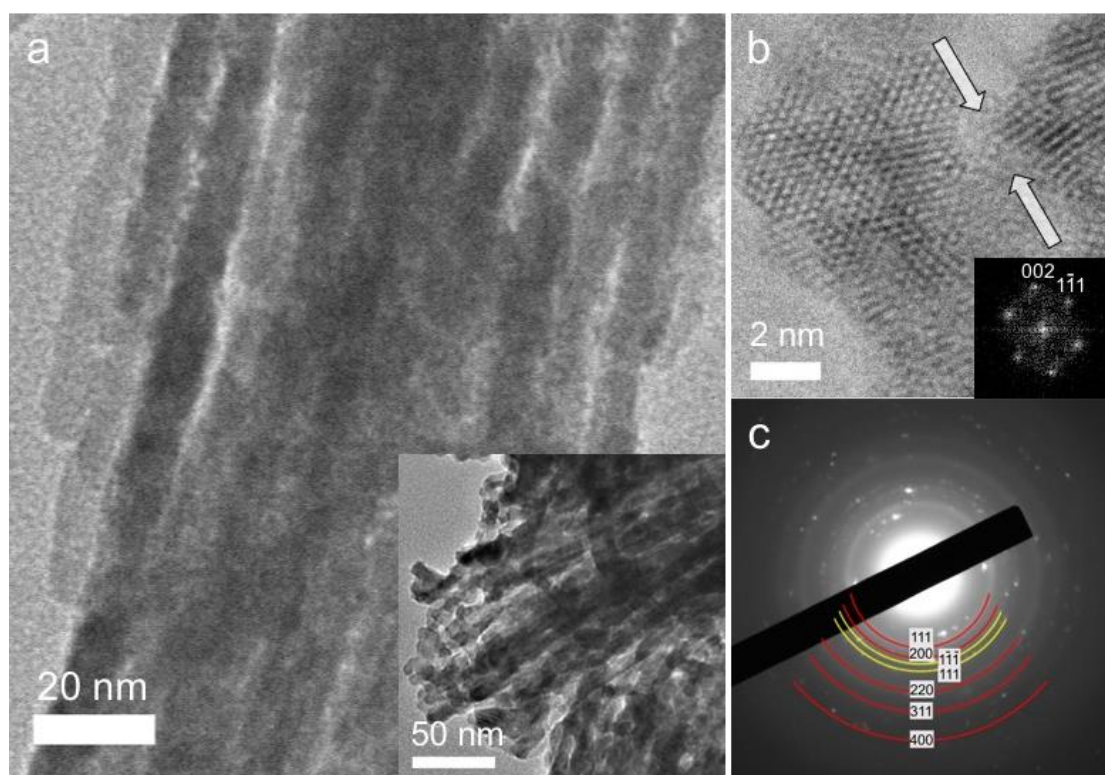


Σχήμα 13. Τυπικά φάσματα ενεργειακού διασκοπισμού ακτίνων-X (EDS) για τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά: (a) Cu(16)/CeO₂-M, (b) Cu(26)/CeO₂-M, (c) Cu(38)/CeO₂-M και (d) Cu(45)/CeO₂-M.

4.2.2. Μεσοσκοπική δομή

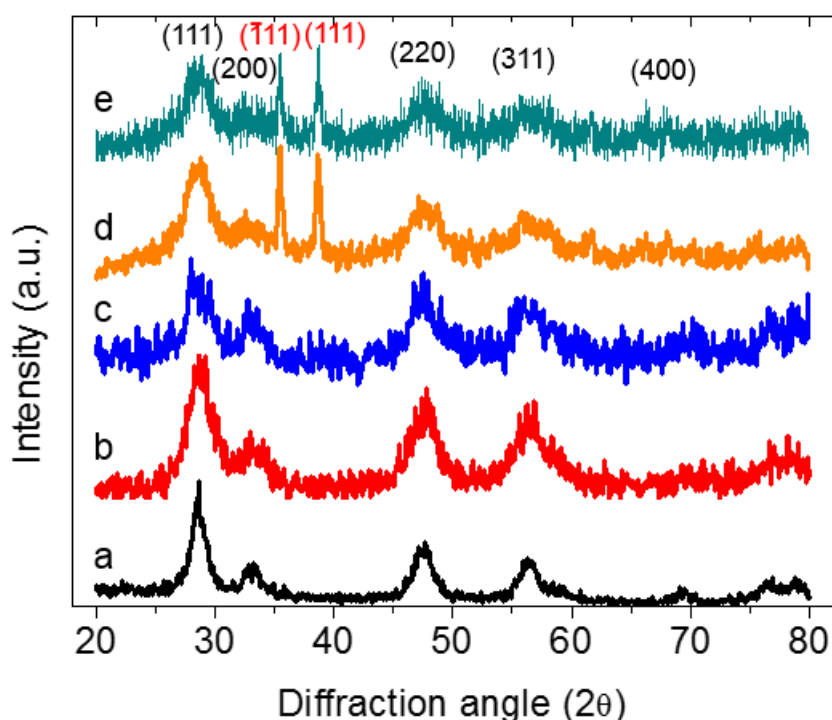
Τυπικές εικόνες TEM του μεσοπορώδους υλικού Cu(38)/CeO₂-M παρατίθενται στο σχήμα 14. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η δομή του Cu(38)/CeO₂-M αποτελείται από ομοιόμορφες νανοράβδους οι οποίες τακτοποιούνται παράλληλα μεταξύ τους. Η περιοδική αυτή διάταξη είναι σύμφωνη με την κατεύθυνση [110] της εξαγωνικής δομής του πυριτικού εκμαγείου. Σύμφωνα με αναλύσεις TEM, η μέση διάμετρος των νανοράβδων βρέθηκε να είναι περίπου 8 nm, τιμή αρκετά κοντά σε αυτή της διαμέτρου των πόρων της πυριτίας (~9.8 nm), γεγονός που αποδεικνύει καλή ‘αναπαραγωγή’ (replication) της μεσοδομής του πυριτικού εκμαγείου. Για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής του υλικού Cu(38)/CeO₂-M, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική υψηλής

ευκρίνειας ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (HRTEM) σε συνδυασμό με περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (selected-area electron diffraction – SAED). Τυπική εικόνα HRTEM, η οποία πάρθηκε από μία μικρή περιοχή του δείγματος, απεικονίζει μια σειρά από κρυσταλλικά πλέγματα με ενδοπλεγματική απόσταση (d) ~ 2.7 Å και ~ 3.1 Å, αντίστοιχα (ένθετο σχήματος 14b). Ανάλυση αυτών των κρυσταλλικών περιοχών με ταχύ μετασχηματισμό Fourier (Fast Fourier Transform - FFT) έδειξε ότι οι παραπάνω αποστάσεις μπορούν να αποδοθούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (002) και ($1\bar{1}1$) της κυβικής δομής του CeO_2 (άξονας ζώνης [011]). Η εικόνα HRTEM επίσης φανερώνει την παρουσία συνδετικών γεφυρών μεταξύ των νανοράβδων, οι οποίες συμβάλλουν στη δομική συνοχή της πορώδους δομής. Το σχήμα 14c δείχνει ένα τυπικό διάγραμμα SAED του υλικού $\text{Cu}(38)/\text{CeO}_2\text{-M}$ στο οποίο διακρίνονται μια σειρά από ομόκεντρους δακτυλίους περίθλασης Debye-Scherrer. Οι δακτύλιοι περίθλασης αποδίδονται ικανοποιητικά στη κυβική δομή φθοριτή του CeO_2 (κόκκινη σήμανση) και στο μονοκλινές πλέγμα του CuO (κίτρινη σήμανση).



Σχήμα 14. (a) Τυπικές εικόνες TEM, (b) εικόνα TEM υψηλής ευκρίνειας (Ένθετο: το αντίστοιχο διάγραμμα μετασχηματισμού Fourier – FFT), και (c) διάγραμμα SAED του μεσοπορώδους υλικού $\text{Cu}(38)/\text{CeO}_2\text{-M}$. Στην εικόνα (b), τα λευκά βέλη δείχνουν γέφυρα μεταξύ γειτονικών νανοράβδων.

Η κρυσταλλικότητα της δομής των παρασκευασθέντων υλικών *mp*-CeO₂ και Cu/CeO₂-M μελετήθηκε επίσης με περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (Σχήμα 15). Απεδείχθη ότι τα προϊόντα αποτελούνται από κρυσταλλίτες CeO₂ και CuO με μικρό μέγεθος. Σε όλα τα διαγράμματα XRD εμφανίζονται ευρείς κορυφές περίθλασης Bragg, οι οποίες αποδίδονται στις ανακλάσεις (111), (200), (220), (311) και (400) του CeO₂ με δομή φθορίτη (JCPDF no. 34-0394, space group: *Fm3m*). Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO₂, που υπολογίστηκε από την εξίσωση του Scherrer [35] και το εύρος στο μέσο ύψος της ανάκλασης (111), βρέθηκε να είναι ~5 nm για το μεσοπορώδες *mp*-CeO₂ και ~3–4 nm για τα σύνθετα υλικά Cu/CeO₂-M. Η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών στα σύνθετα υλικά πιθανώς οφείλεται στην περιορισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων CeO₂ λόγω της παρουσίας των σωματιδίων CuO.



Σχήμα 15. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες των μεσοπορώδων υλικών: (a) *mp*-CeO₂, (b) Cu(16)/CeO₂-M, (c) Cu(26)/CeO₂-M, (d) Cu(38)/CeO₂-M και (e) Cu(45)/CeO₂-M.

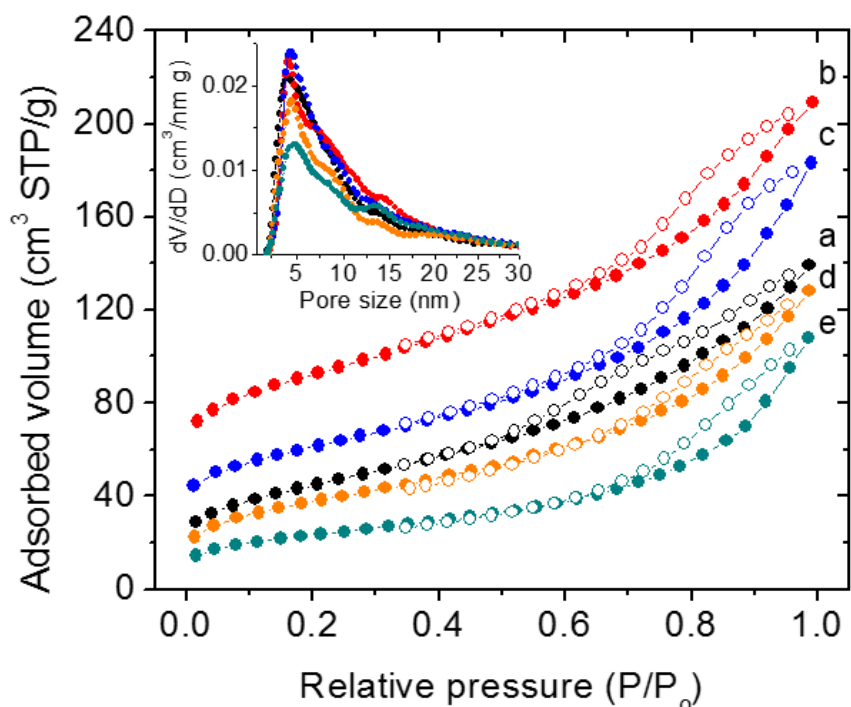
Επιπρόσθετα, τα διαγράμματα XRD των σύνθετων υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε CuO (δηλαδή των δειγμάτων Cu(38)/CeO₂-M και Cu(45)/CeO₂-M) εμφανίζουν έντονες κορυφές περίθλασης στις ~35.5° ($\bar{1}11$) και ~38.7° (111), οι οποίες αποδίδονται στην κρυσταλλική φάση του CuO (JCPDS no. 5-0661, space group: *C2/c*).

Οι κορυφές αυτές αποτελούν σαφή ένδειξη ότι το οξειδίο του Cu(II) αναπτύσσεται μέσα στα κρυσταλλικό πλέγμα του CeO₂. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα από μετρήσεις TEM υψηλής ευκρίνειας και περιθλάσης ηλεκτρονίων. Το γεγονός ότι οι ανακλάσεις του CuO στα διαγράμματα XRD των υλικών Cu(16)/CeO₂-M και Cu(26)/CeO₂-M δεν είναι εμφανείς οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητα σε CuO και την υψηλή διασπορά των πλειάδων CuO στο πλέγμα CeO₂ αυτών των υλικών.

4.2.3. Πορώδες και επιφάνεια

Στο σχήμα 16 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ και τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων NLDFT για το μεσοπορώδες *mp*-CeO₂ και για τα σύνθετα υλικά Cu/CeO₂-M. Οι ισόθερμες καμπύλες είναι τύπου-IV με υστέρηση τύπου-H₃, υποδηλώνοντας μεσοπορώδεις δομές με σχισμοειδή γεωμετρία πόρου [36]. Τα σύνθετα υλικά Cu/CeO₂-M βρέθηκε ότι έχουν ειδική επιφάνεια (S_{BET}) από 83 έως 164 m² g⁻¹ και ειδικό όγκο πόρων (V_p) από 0.17 έως 0.25 cm³ g⁻¹. Το μεσοπορώδες *mp*-CeO₂ εμφάνισε ειδική επιφάνεια 142 m² g⁻¹ και ειδικό όγκο πόρων 0.21 cm³ g⁻¹. Για τα σύνθετα υλικά με περιεκτικότητα CuO έως 26%, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας με την αύξηση της περιεκτικότητας CuO πιθανώς οφείλεται στη χαμηλότερη πυκνότητα μάζας του CuO (6.3 g cm⁻³) σε σχέση με το CeO₂ (7.2 g cm⁻³). Όσον αφορά το Cu(45)/CeO₂-M, η μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου πόρων μπορεί να ερμηνευθεί από πιθανή μερική καταστροφή της δομής των πόρων.

Η διάμετρος των πόρων (D_p) στα παρασκευασθέντα υλικά υπολογίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης (θεωρώντας σχισμοειδή γεωμετρία πόρου) και βρέθηκε ότι είναι περίπου 4–5 nm (ένθετο σχήματος 16). Αυτό το μέγεθος πόρων αντικατοπτρίζει τον κενό χώρο ανάμεσα στις συνδεδεμένες νανοράβδους, ο οποίος σχηματίζεται με την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στα 9–11 nm στα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων αντιστοιχεί στα μεγάλα κενά που σχηματίζονται μεταξύ των μερικώς συνδεδεμένων νανοράβδων. Στον πίνακα 1 συνοψίζονται οι μορφολογικές ιδιότητες του μεσοπορώδους υλικού *mp*-CeO₂ και των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-M.



Σχήμα 16. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77 K και τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT (ένθετο) για τα μεσοπορώδη υλικά (a) mp - CeO_2 , (b) $Cu(16)/CeO_2$ -M, (c) $Cu(26)/CeO_2$ -M, (d) $Cu(38)/CeO_2$ -M και (e) $Cu(45)/CeO_2$ -M. Για λόγους ευκρίνειας, οι ισόθερμες καμπύλες των υλικών (α), (b) και (c) είναι μετατοπισμένες παράλληλα προς τον άξονα y κατά 5, 40 και 20 cm^3/g , αντίστοιχα.

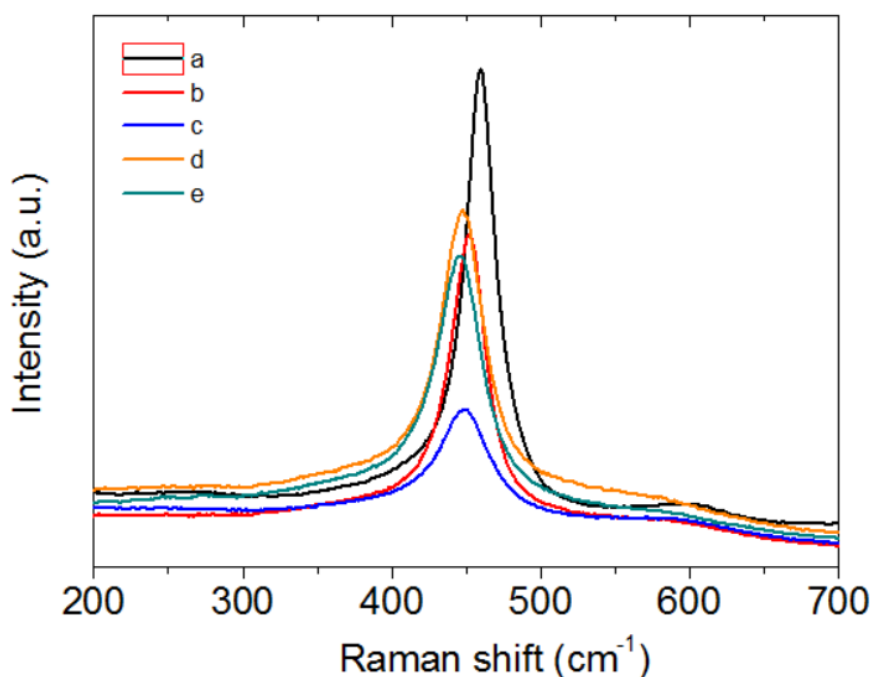
Πίνακας 1. Αναλυτικά δεδομένα για τη χημική σύσταση και τις μορφολογικές ιδιότητες των υλικών mp - CeO_2 και Cu/CeO_2 -M.

Δείγμα	Ατομική αναλογία ^a (Ce:Cu)	Περιεκτ/τα σε CuO (wt%)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	D_p (nm)	d_p^b (nm)	E_g (eV)
mp - CeO_2			142	0.21	4.1	5.7	3.14
$Cu(16)/CeO_2$ -M	71:29	16	164	0.25	4.2	3.4	3.03
$Cu(26)/CeO_2$ -M	56:44	26	150	0.24	4.6	3.2	2.83
$Cu(38)/CeO_2$ -M	43:57	38	135	0.20	4.7	3.3	1.51
$Cu(45)/CeO_2$ -M	36:64	45	83	0.17	4.8	3.2	1.50

^aΣύμφωνα με μετρήσεις EDS. ^bΜέγεθος κρυσταλλίτη CeO_2 βασισμένο στην εξίσωση Scherrer $d_p = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και β είναι το πλάτος στο μέσο ύψος (FWHM) της κορυφής περίθλασης σε γωνία 2θ .

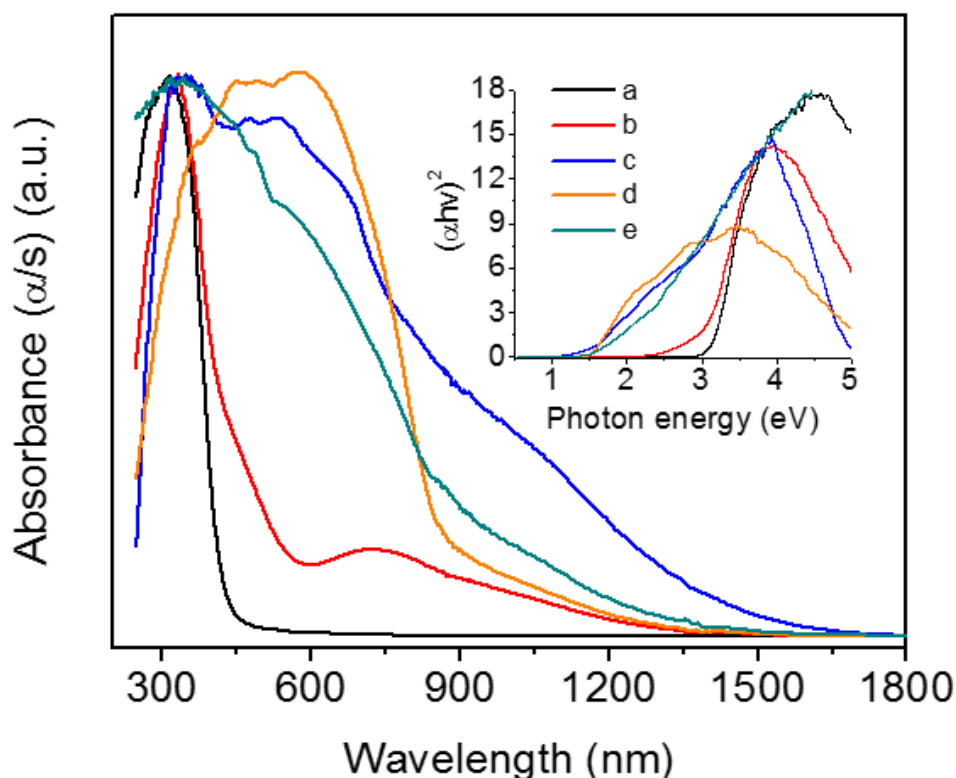
4.2.4. Μοριακή σύσταση και ηλεκτρονική δομή

Η μοριακή και ηλεκτρονική δομή των παρασκευασθέντων υλικών διερευνήθηκαν με φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερώθρου (UV-vis/NIR) στερεάς κατάστασης, αντίστοιχα. Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των οξειδίων μετάλλων. Τα φάσματα Raman των παρασκευασθέντων υλικών, τα οποία φαίνονται στο σχήμα 17, εμφανίζουν μία έντονη κορυφή απορρόφησης στην περιοχή 445 – 459 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση των μονάδων $\{\text{CeO}_8\}$ στο CeO_2 . Συγκριτικά με το φάσμα Raman του μεσοπορώδους $mp\text{-CeO}_2$, η κορυφή απορρόφησης του δεσμού Ce–O στα σύνθετα υλικά μετατοπίζεται σε λίγο χαμηλότερους κυματάριθμους και γίνεται πιο ευρεία καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του υλικού σε CuO. Αυτό συμβαίνει λόγω της παραμόρφωσης του πλέγματος και της δημιουργίας πλεγματικών ατελειών (θέσεις Ce^{3+} και κενότητες οξυγόνου) [37,38]. Η ευρεία κορυφή μεταξύ 585 cm^{-1} και 600 cm^{-1} σχετίζεται με τις κενότητες οξυγόνου στο πλέγμα CeO_2 [39]. Στα φάσματα Raman των υλικών που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε CuO (δηλαδή των Cu(38)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$ και Cu(45)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$) φαίνεται μια κορυφή απορρόφησης στα 276 cm^{-1} περίπου, η οποία αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού Cu–O (δόνηση συμμετρίας A_{1g}) του CuO [40].



Σχήμα 17. Φάσματα Raman των μεσοπορώδων υλικών: (a) $mp\text{-CeO}_2$, (b) Cu(16)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$, (c) Cu(26)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$, (d) Cu(38)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$ και (e) Cu(45)/ $\text{CeO}_2\text{-M}$.

Στο φάσμα απορρόφησης UV–vis/NIR του υλικού *mp*-CeO₂ φαίνεται μία έντονη κορυφή περίπου στα 395 nm, η οποία αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό χάσμα ~3.14 eV (σχήμα 18). Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση O_{2p} → Ce_{4f} στο CeO₂. Τα σύνθετα υλικά Cu/CeO₂-M φαίνεται να απορροφούν φως στην περιοχή του ορατού. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό χάσμα των υλικών Cu/CeO₂-M μειώνεται από 3.03 eV σε 1.50 eV καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε CuO. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη δημιουργία κενοτήτων οξυγόνου στο πλέγμα CeO₂, οι οποίες επιτρέπουν το σχηματισμό τοπικών ενεργειακών καταστάσεων μεταξύ της ζώνης σθένους (τροχιακό O 2p) και της ζώνης αγωγιμότητας (τροχιακό Ce 4f) [41]. Επίσης, η ενσωμάτωση των πλειάδων CuO που απορροφούν φως κοντά στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος ($E_g \sim 1.5$ eV) είναι μια άλλη πιθανή αιτία.

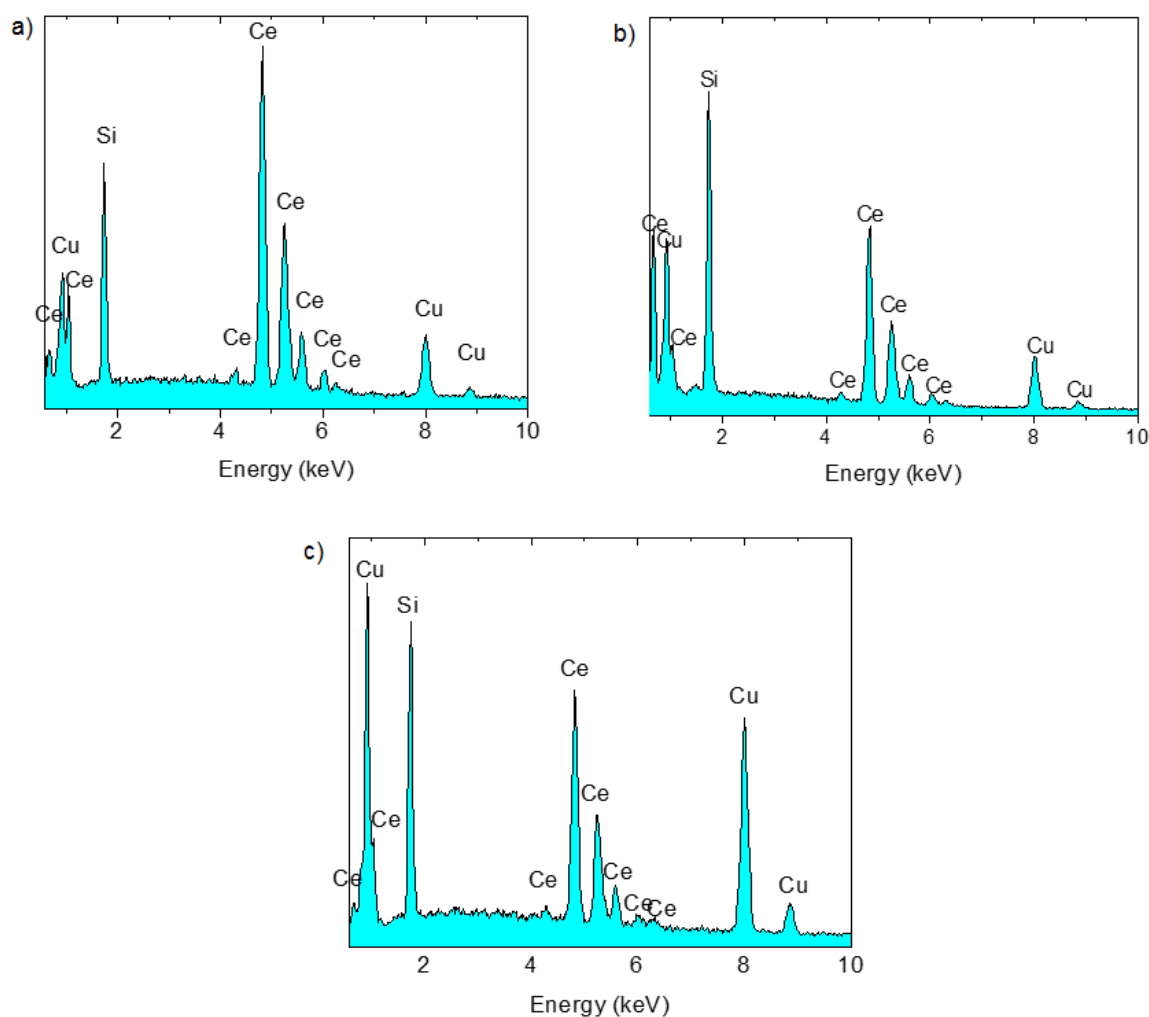


Σχήμα 18. Φάσματα οπτικής απορρόφησης για τα μεσοπορώδη υλικά: (a) *mp*-CeO₂, (b) Cu(16)/CeO₂-M, (c) Cu(26)/CeO₂-M, (d) Cu(38)/CeO₂-M και (e) Cu(45)/CeO₂-M. Στο ένθετο σχήμα φαίνονται οι καμπύλες $(\alpha h\nu)^2$ vs ενέργεια φωτονίου ($h\nu$), όπου α είναι η σταθερά απορρόφησης, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα του φωτός.

4.3. Χαρακτηρισμός των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών Cu/CeO₂-D

4.3.1. Χημική σύσταση

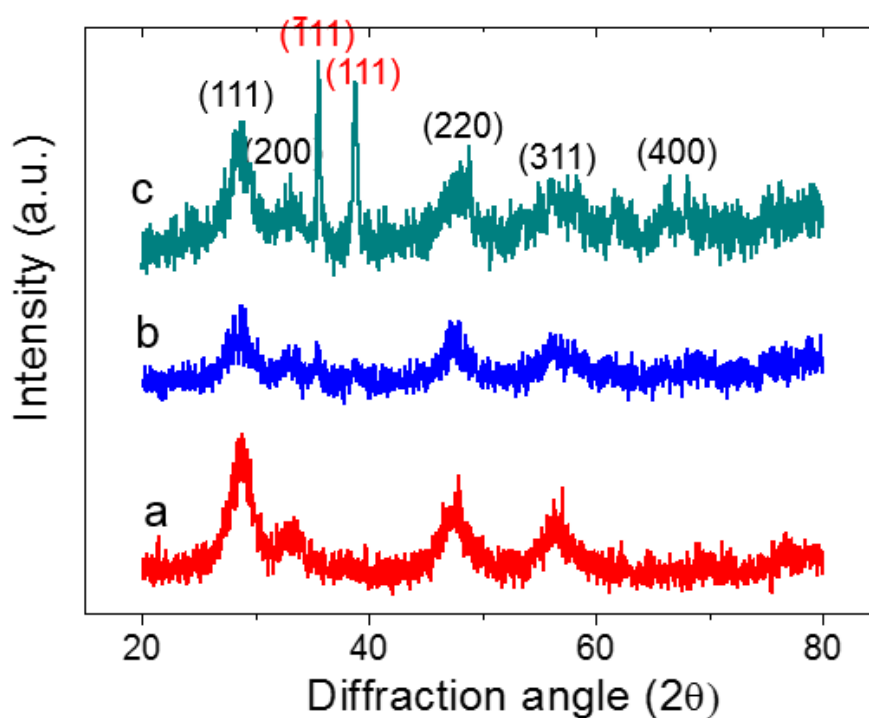
Η χημική σύσταση των υλικών Cu/CeO₂-D προσδιορίστηκε με την τεχνική της φασματανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X. Τα φάσματα EDS επιβεβαίωσαν την παρουσία Ce και Cu στα σύνθετα υλικά με ατομικές αναλογίες 2.33, 1.32 και 0.56, οι οποίες αντιστοιχούν σε ~16, ~26 και ~45% κατά βάρος περιεκτικότητα σε CuO, αντίστοιχα (βλ. πίνακα 2). Σημειώνεται ότι, παρόμοια με τα υλικά Cu/CeO₂-M, το ποσοστό του οξειδίου CuO που ενσωματώνονται μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα είναι ελαφρώς χαμηλότερο (4–5 wt%) από εκείνο που αναμένεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Τα φάσματα EDS έδειξαν επίσης την παρουσία μικρού υπολείμματος SiO₂ στα τελικά προϊόντα (< 10 wt%).



Σχήμα 19. Τυπικά φάσματα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X για τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά (a) Cu(16)/CeO₂-D, (b) Cu(26)/CeO₂-D και (c) Cu(45)/CeO₂-D.

4.3.2. Κρυσταλλική δομή

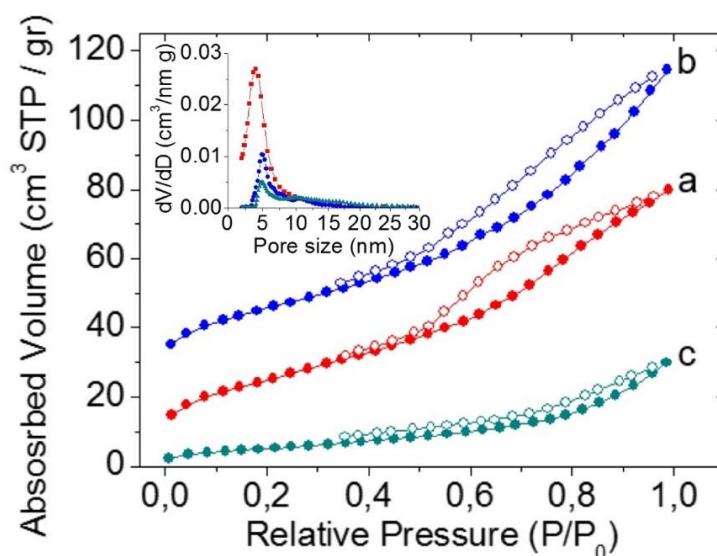
Σαφής απόδειξη της κρυσταλλικότητας της δομής των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-D προκύπτει από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) σε ευρείες γωνίες ($2\theta > 10^\circ$) (Σχήμα 20). Παρόμοια με τα υλικά Cu/CeO₂-M, τα διαγράμματα XRD των υλικών Cu/CeO₂-D εμφάνισαν ευρείες κορυφές περίθλασης Bragg, οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (111), (200), (220), (311) και (400) του κυβικού CeO₂ (JCPDF no. 34-0394, space group: *Fm3m*). Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO₂, που υπολογίστηκε από την εξίσωση του Scherrer, είναι περίπου 2.8–2.6 nm. Επιπλέον, το διάγραμμα XRD του σύνθετου υλικού Cu(45)/CeO₂-D εμφάνισε έντονες κορυφές περίθλασης περίπου στις 35.7° ($\bar{1}11$) και 38.7° (111), οι οποίες αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του CuO (JCPDS no. 5-0661, space group: *C2/c*).



Σχήμα 20. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε υψηλές γωνίες για τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά (a) Cu(16)/CeO₂-D, (b) Cu(26)/CeO₂-D και (c) Cu(45)/CeO₂-D.

4.3.3. Πορώδες και επιφάνεια

Στο σχήμα 21 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 και τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων για τα υλικά CuO/CeO_2-D . Οι ισόθερμες καμπύλες είναι τύπου-IV και παρουσιάζουν υστέρηση τύπου- H_3 , χαρακτηριστικά των μεσοπορώδων υλικών με σχισμοειδή γεωμετρία πόρου [36]. Οι σύνθετες μεσοδομές Cu/CeO_2-D διαθέτουν ειδική επιφάνεια (S_{BET}) από 17 έως $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και ειδικό όγκο (V_p) από 0.04 έως $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, τιμές οι οποίες είναι χαμηλότερες από εκείνες των αντίστοιχων υλικών CuO/CeO_2-M που παρασκευάστηκαν παρουσία υγρασίας στο πυριτικό εκμαγείο. Φαίνεται, λοιπόν ότι η απουσία υγρασίας κατά τη σύνθεση δεν ευνοεί τον εμποτισμό των σύμπλοκων ενώσεων Ce και Cu στους πόρους της πυριτίας και, κατά συνέπεια, τον σχηματισμό καλά οργανωμένης μεσοδομής. Στην περίπτωση, ωστόσο, που η πυριτία εκτίθεται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, η επιφάνειά της γίνεται περισσότερο υδρόφιλη και οι σύμπλοκες ενώσεις Ce και Cu (πολικές ενώσεις) εισχωρούν και διαχέονται καλύτερα στους πόρους του εκμαγείου. Παρόμοια με τα υλικά CuO/CeO_2-M , παρατηρούμε ότι η προσθήκη CuO στο πλέγμα των υλικών CuO/CeO_2-D επιφέρει σταδιακή μείωση στην ειδική επιφάνεια και τον ειδικό όγκο των πόρων. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε μερική καταστροφή της δομής και απώλεια της συνεκτικότητας των νανοράβδων κατά την απομάκρυνση του εκμαγείου.



Σχήμα 21. Ισόθερμες προσρόφησης–εκρόφησης N_2 στους 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT (ένθετο) για τα μεσοπορώδη υλικά: (a) $Cu(16)/CeO_2-D$, (b) $Cu(26)/CeO_2-D$ και (c) $Cu(45)/CeO_2-D$. Για λόγους ευκρίνειας, η ισόθερμη καμπύλη του υλικού (b) είναι μετατοπισμένη παράλληλα προς τον άξονα y κατά $20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Στο ένθετο του σχήματος 21 φαίνονται οι κατανομές όγκου των πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της ισοθέρμου προσρόφησης. Οι καμπύλες αυτές δείχνουν μια στενή κατανομή μεγέθους πόρων για την σειρά των υλικών Cu/CeO₂-D με επικρατέστερη διάμετρο πόρων (D_p) ~ 4 – 4.9 nm. Στον πίνακα 2 συνοψίζονται οι μορφολογικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων υλικών Cu/CeO₂-D.

Πίνακας 2. Αναλυτικά δεδομένα για τη χημική σύσταση και τις μορφολογικές ιδιότητες των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών Cu/CeO₂-D.

Δείγμα	Ατομική αναλογία ^a (Ce:Cu)	Περ/τητα σε CuO (wt.%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm)	d_p^b (nm)
Cu(16)/CeO ₂ -D	70:30	16	91	0.20	4.0	2.8
Cu(26)/CeO ₂ -D	57:43	26	26	0.14	4.9	2.8
Cu(45)/CeO ₂ -D	36:64	45	17	0.04	4.8	2.6

^aΣύμφωνα με μετρήσεις EDS. ^bΜέγεθος κρυσταλλίτη CeO₂ βασισμένο στην εξίσωση Scherrer $d_p = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και β είναι το πλάτος στο μέσο ύψος της κορυφής περίθλασης σε γωνία 2θ .

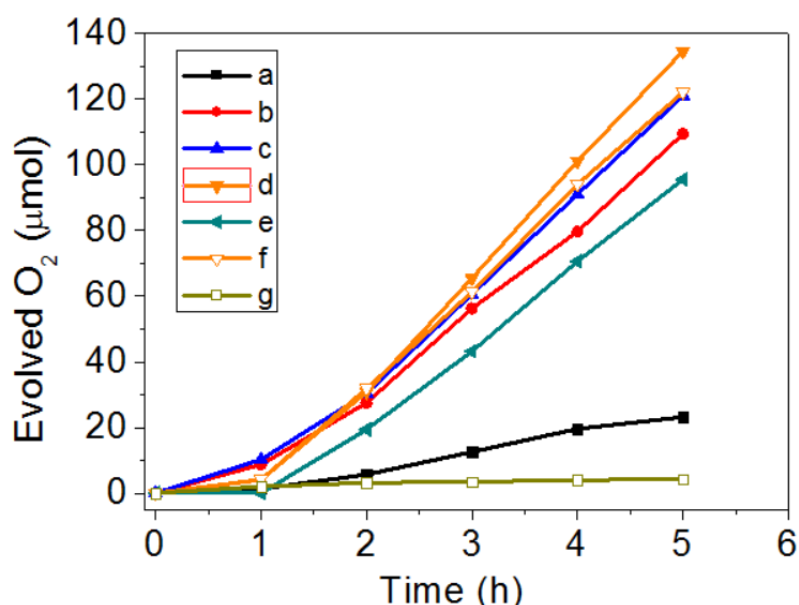
5. Καταλυτική μελέτη

5.1. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις OER για τα μεσοπορώδη υλικά *mp*-CeO₂ και Cu/CeO₂-M

Για την αποτίμηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-M, έλαβαν χώρα πειράματα φωτο-οξειδωσης του νερού, κάτω από ακτινοβολία UV-vis ($\lambda > 360$ nm), χρησιμοποιώντας S₂O₈²⁻ ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Για λόγους σύγκρισης, παρόμοια πειράματα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του νερού προς παραγωγή οξυγόνου (αντιδράσεις OER) έλαβαν χώρα για το μεσοπορώδες *mp*-CeO₂ και το μακροσκοπικό υλικό *b*-Cu(38)/CeO₂.

Από τα δεδομένα παραγωγής O₂, στο σχήμα 22, φαίνεται ότι το μεσοπορώδες σύνθετο υλικό Cu(38)/CeO₂-M εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, δίνοντας ένα μέσο ρυθμό παραγωγής O₂ περίπου στα 19.6 $\mu\text{mol h}^{-1}$ (ή 392 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) με κβαντική απόδοση (QE) 17.6% σε μήκος κύματος $\lambda = 365 \pm 10$ nm. Η κβαντική

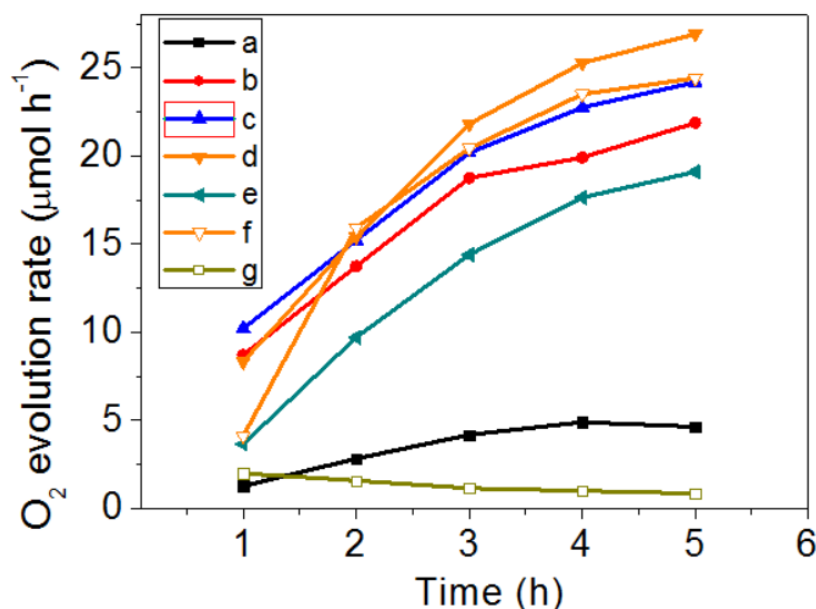
απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του νερού βρέθηκε να είναι περίπου 1.3% κατά την ακτινοβολία του δείγματος με ορατό-υπεριώδες φως (360–780 nm). Η δραστηριότητα των καταλυτών αποτιμήθηκε επίσης με όρους συχνότητας αναστροφής (turnover frequency - TOF) (βλ. πίνακα 3). Το TOF υπολογίστηκε ως ο αριθμός των μορίων O₂ που παρήχθησαν ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των ατόμων του καταλύτη, θεωρώντας ότι κάθε άτομο λαμβάνει μέρος στη φωτοκατάλυση. Το μεσοπορώδες Cu(38)/CeO₂-M εμφάνισε την υψηλότερη τιμή TOF, η οποία είναι περίπου $2.23 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Αυτή η καταλυτική δραστηριότητα υπερέρχει κατά πολύ σε σχέση με αυτή του μεσοπορώδους *mp*-CeO₂ (~3.6 μmol h⁻¹, TOF ~ 1.01×10^{-6}). Από αυτό το γεγονός μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η παρουσία σωματιδίων CuO βελτιώνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του CeO₂.



Σχήμα 22. Καμπύλες παραγωγής O₂ για τα μεσοπορώδη υλικά (a) *mp*-CeO₂, (b) Cu(16)/CeO₂-M, (c) Cu(26)/CeO₂-M, (d) Cu(38)/CeO₂-M, (e) Cu(45)/CeO₂-M, (f) 2^{ος} καταλυτικός κύκλος για το Cu(38)/CeO₂-M, και (g) *b*-Cu(38)/CeO₂.

Η κινητική παραγωγής O₂ για καθένα από τους καταλύτες που μελετήθηκαν (σχήμα 23) δείχνει ότι ο ρυθμός παραγωγής οξυγόνου στα σύνθετα υλικά αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, φτάνοντας για παράδειγμα τα 26.9 μmol h⁻¹ O₂ μετά από 5 ώρες ακτινοβολίας του δείγματος Cu(38)/CeO₂-M. Αυτό υποδεικνύει την μεγάλη τάση που έχουν οι συγκεκριμένοι καταλύτες να οξειδώσουν το νερό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φωτοκαταλυτική δράση του Cu(38)/CeO₂ (~392 μmol h⁻¹ g⁻¹) είναι

συγκρίσιμη με αυτή των νανοράβδων Au/BiFeO₃ (~380 μmol h⁻¹ g⁻¹) [42], των μικροσωματιδίων Pt/SrTiO₃:Rh (~137 μmol h⁻¹ g⁻¹) [43] και των νανοσωματιδίων Au/CeO₂ (~233 μmol h⁻¹ g⁻¹) [44], καθώς επίσης πλησιάζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της μεσοπορώδους ετεροδομής Au/BiFeO₃ (~586 μmol h⁻¹ g⁻¹) [22].



Σχήμα 23. Διαγράμματα ρυθμού παραγωγής O₂ για τα μεσοπορώδη υλικά (a) *mp*-CeO₂, (b) Cu(16)/CeO₂-M, (c) Cu(26)/CeO₂-M, (d) Cu(38)/CeO₂-M, (e) Cu(45)/CeO₂-M και το μακροσκοπικό στερεό (g) *b*-Cu(38)/CeO₂. (f) Δεύτερος καταλυτικός κύκλος για το σύνθετο υλικό Cu(38)/CeO₂-M.

Η ενσωμάτωση σωματιδίων CuO στο πλέγμα του CeO₂ μπορεί να περιορίσει την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων (e⁻) και οπών (h⁺) που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση του δείγματος, εξαιτίας της διεπιφανειακής ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το CeO₂ στο CuO, βελτιώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δράση. Επίσης, η ενσωμάτωση σωματιδίων CuO θα μπορούσε να είναι χρήσιμη για τον σχηματισμό των ιόντων Ce³⁺ και, κατά συνέπεια, τον σχηματισμό πλεγματικών ατελειών οξυγόνου στη δομή του CeO₂. Αυτά τα κατιόντα, γενικότερα, αναγνωρίζονται ως δραστικά κέντρα για αντιδράσεις φωτοκατάλυσης [45]. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε CuO, σχηματίζονται περισσότερες επαφές (junctions) CuO-CeO₂ και κενότητες οξυγόνου στο πλέγμα του CeO₂. Έτσι, διαχωρίζονται τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται. Η παρουσία κενοτήτων οξυγόνου έχει προηγουμένως επιβεβαιωθεί με φασματοσκοπία Raman. Όσον αφορά τη χαμηλή

φωτοκαταλυτική δράση του σύνθετου υλικού Cu(45)/CeO₂-M, αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα σωματίδια CuO καλύπτουν (επισκιάζουν) μεγάλο μέρος της επιφάνειας του CeO₂, και κατά συνέπεια μειώνουν την ικανότητα απορρόφησης UV ακτινοβολίας.

Τέλος, η εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του σύνθετου υλικού Cu(38)/CeO₂-M μπορεί να αποδοθεί στη νανοδιάστατη δομή του, η οποία ευνοεί τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια στερεό-ηλεκτρολύτης, και στην υψηλή ειδική επιφάνεια, η οποία ευνοεί τη διάχυση των ηλεκτρολυτών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σαφή απόδειξη για τα παραπάνω προκύπτει από τη συγκριτική μελέτη της ενεργότητας των δύο καταλυτών, του μεσοπορώδους Cu(38)/CeO₂-M και του μακροσκοπικού *b*-Cu(38)/CeO₂ ανάλογού του. Το υλικό *b*-Cu(38)/CeO₂, το οποίο παρασκευάστηκε χωρίς τη χρήση πυριτικού εκμαγείου, έχει την ίδια σύσταση (~38 wt% σε CuO) και κρυσταλλική δομή με το σύνθετο μεσοπορώδες Cu(38)/CeO₂-M, αλλά εμφανίζει μικρότερη ειδική επιφάνεια (~42 m² g⁻¹). Όπως φαίνεται στο σχήμα 23, ο καταλύτης *b*-Cu(38)/CeO₂ εμφανίζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δίνοντας ένα μέσο ρυθμό παραγωγής O₂ περίπου 1.3 μmol h⁻¹, τιμή πολύ χαμηλότερη από αυτή του αντίστοιχου μεσοπορώδους υλικού.

Πίνακας 3. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα OER του μεσοπορώδους *mp*-CeO₂, των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-M και του μακροσκοπικού στερεού *b*-Cu(38)/CeO₂.

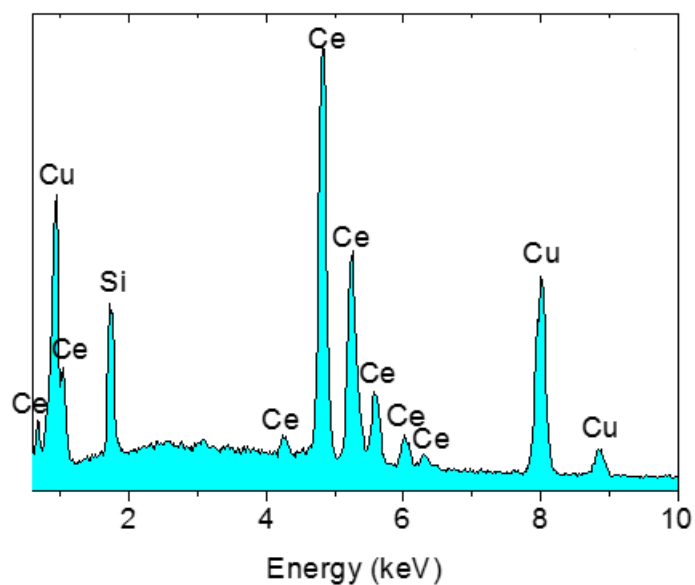
Καταλύτης	Ρυθμός παραγωγής O ₂ (μmol h ⁻¹)	Παραχθέν O ₂ , 5 h (μmol)	TOF ^a (s ⁻¹)
<i>mp</i> -CeO ₂	1.0	5.3	1.01 × 10 ⁻⁶
CuO(16)/CeO ₂	16.7	109.5	1.77 × 10 ⁻⁵
CuO(26)/CeO ₂	18.5	120.9	1.89 × 10 ⁻⁵
CuO(38)/CeO ₂	19.6 (0.9) ^b	134.7	2.23 × 10 ⁻⁵
CuO(45)/CeO ₂	13.1	95.6	1.24 × 10 ⁻⁵
<i>b</i> -CuO(38)/CeO ₂	1.3	6.7	8.88 × 10 ⁻⁷

^aΑριθμός των μορίων O₂ που παρήχθησαν ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των ατόμων του καταλύτη, θεωρώντας ότι κάθε άτομο λαμβάνει μέρος στη κατάλυση.

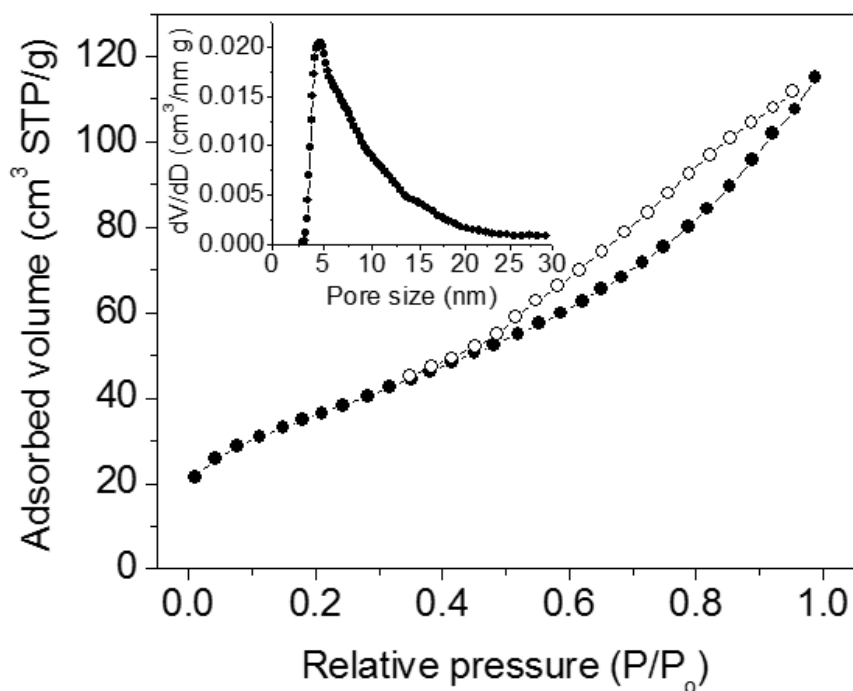
^bΜέσος ρυθμός παραγωγής O₂ κατά την ακτινοβόληση του δείγματος με ορατό φως (λ > 420 nm).

Επίσης, προκειμένου να διερευνηθεί η ικανότητα του καταλύτη Cu(38)/CeO₂-M να μετατρέπει την ενέργεια του ορατού φωτός διεξήχθησαν φωτοκαταλυτικές μελέτες οξειδωσης του νερού κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός ($\lambda > 420$ nm). Τα καταλυτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το μεσοπορώδες Cu(38)/CeO₂-M εμφανίζει μέσο ρυθμό παραγωγής O₂ ~0.9 $\mu\text{mol h}^{-1}$, ο οποίος είναι σημαντικά χαμηλότερος από αυτόν που λαμβάνεται κατά την ακτινοβολία του δείγματος με ορατό-υπεριώδες (UV-vis) φως. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η διέγερση μόνο του CuO (αφού το CeO₂ δεν απορροφά φως στην περιοχή του ορατού) δεν επαρκεί για την αποτελεσματική φωτο-οξειδωση του νερού προς παραγωγή O₂ και, συνεπώς, χρειάζονται και τα δύο συστατικά, CeO₂ και CuO, ώστε να απορροφήσουν φωτόνια και να πυροδοτήσουν τις φωτοχημικές διεργασίες. Μπορούμε, λοιπόν, να συμπεράνουμε ότι η φωτοκαταλυτική ικανότητα του σύνθετου υλικού Cu(38)/CeO₂-M είναι αποτέλεσμα της συνεργητικής καταλυτικής δράσης των συστατικών του, CeO₂ και CuO. Στον πίνακα 3 συνοψίζονται οι ρυθμοί παραγωγής, οι τιμές TOF και οι συνολικές ποσότητες οξυγόνου που παρήχθησαν στις φωτοκαταλυτικές μελέτες.

Επιπρόσθετα, ο καταλύτης Cu(38)/CeO₂-M βρέθηκε να είναι ιδιαίτερα σταθερός και δεν αποσυντίθεται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Αυτό προέκυψε ύστερα από δεύτερο καταλυτικό κύκλο στον εν λόγω καταλύτη, όπου διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός παραγωγής O₂ παραμένει περίπου ίδιος (σχήμα 23). Η συνολική ποσότητα παραχθέντος O₂ μετά από ακτινοβολία δέκα (10) ωρών ήταν περίπου 260.5 μmol (ή ~5.8 mL), η οποία αντιστοιχεί σε ένα μέσο ρυθμό παραγωγής O₂ ~26 $\mu\text{mol h}^{-1}$. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X και ποροσιμετρίας N₂ επιβεβαίωσαν ότι ο επαναχρησιμοποιημένος καταλύτης διατηρεί τη χημική σύσταση και τις δομικές του ιδιότητες. Μετρήσεις EDS έδειξαν ότι ο επαναχρησιμοποιούμενος καταλύτης είχε περιεκτικότητα ~36 wt% σε CuO (σχήμα 24). Πειράματα φυσιόρφησης N₂ απέδειξαν ότι δεν υπήρξε σημαντική αλλαγή στη μεσοπορώδη δομή του καταλύτη ύστερα από 10 ώρες χρόνο αντίδρασης, αφού η ειδική επιφάνεια και ο ειδικός όγκος πόρων βρέθηκαν να είναι 131 m² g⁻¹ και 0.19 cm³ g⁻¹, αντίστοιχα (σχήμα 25). Από το διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων (ένθετο σχήματος 25) το μέγεθος των πόρων του αναγεννημένου καταλύτη υπολογίζεται περίπου στα 4.8 nm.



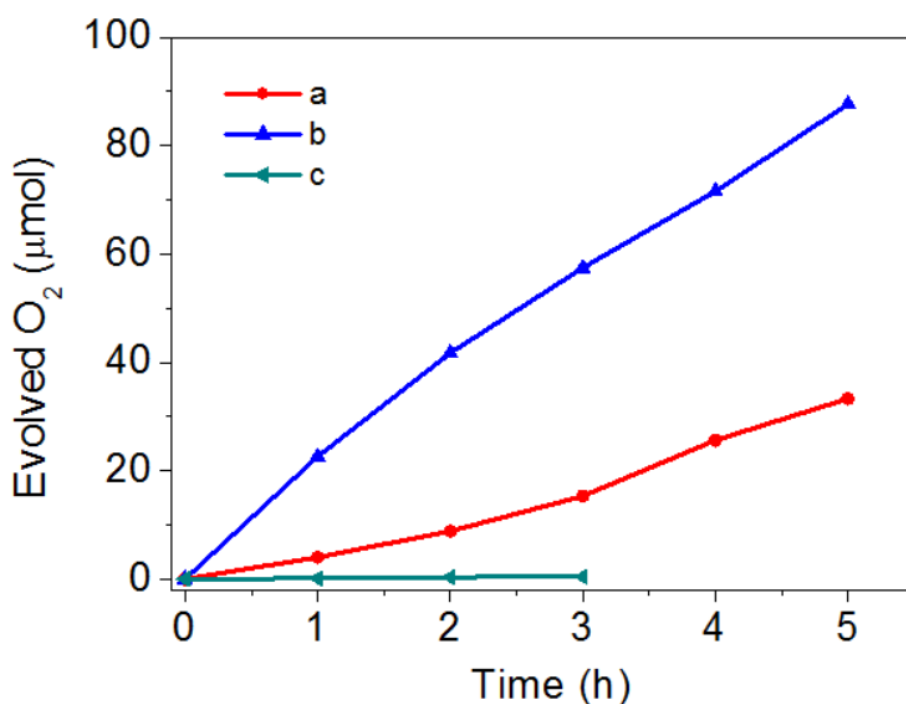
Σχήμα 24. Τυπικό φάσμα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) για τον σύνθετο μεσοπορώδη καταλύτη Cu(38)/CeO₂-M μετά από 10 ώρες χρόνο αντίδρασης.



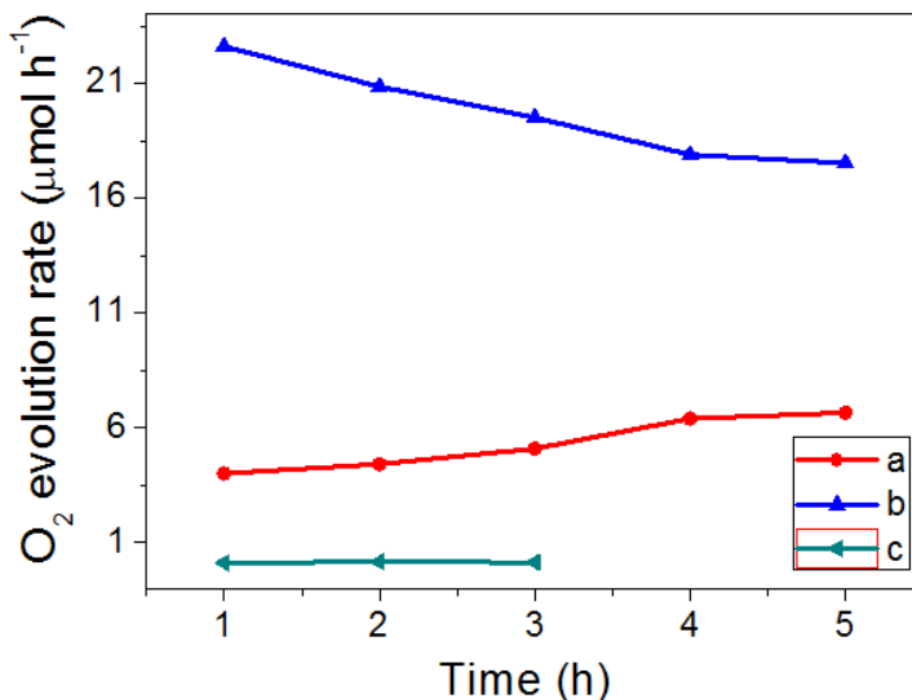
Σχήμα 25. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης–εκρόφησης N₂ στους 77 K και το αντίστοιχο διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων (ένθετο) σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFIT, που υπολογίστηκε από την καμπύλη προσρόφησης, για τον μεσοπορώδη καταλύτη Cu(38)/CeO₂-M μετά από 10 ώρες φωτοκατάλυσης.

5.2. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις OER για τις μεσοδομές Cu/CeO₂-D

Για την αποτίμηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-D έγιναν, όμοια με πριν, πειράματα φωτο-οξειδωσης του νερού, κάτω από ακτινοβολία UV-vis ($\lambda > 360$ nm), χρησιμοποιώντας S₂O₈²⁻ ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Από τα δεδομένα παραγωγής O₂ του σχήματος 27 φαίνεται ότι το σύνθετο υλικό Cu(26)/CeO₂-D εμφανίζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, παρουσιάζοντας ένα μέσο ρυθμό παραγωγής O₂ ~16.5 $\mu\text{mol h}^{-1}$ (ή 330 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Η κινητική παραγωγής O₂ για καθένα από τους καταλύτες που μελετήθηκαν (σχήμα 27) δείχνει ότι ο ρυθμός παραγωγής οξυγόνου παραμένει περίπου σταθερός. Ωστόσο, η δραστηριότητα των καταλυτών Cu/CeO₂-D είναι αξιοσημείωτα χαμηλότερη από αυτή των υλικών Cu/CeO₂-M. Η χαμηλή δραστηριότητα των υλικών Cu/CeO₂-D οφείλεται στην χαμηλή επιφάνεια και όγκο πόρων που παρουσιάζουν.



Σχήμα 26. Καμπύλες παραγωγής O₂ για τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά: (a) Cu(16)/CeO₂-D, (b) Cu(26)/CeO₂-D και (c) Cu(45)/CeO₂-D.



Σχήμα 27. Διαγράμματα ρυθμού παραγωγής O₂ για τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά: (a) Cu(16)/CeO₂-D, (b) Cu(26)/CeO₂-D και (c) Cu(45)/CeO₂-D.

Πίνακας 4. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα OER των σύνθετων υλικών Cu/CeO₂-D.

Καταλύτης	Ρυθμός παραγωγής O ₂ (μmol h ⁻¹)	Παραχθέν O ₂ , 5 h (μmol)	TOF ^a (s ⁻¹)
Cu(16)/CeO ₂ -D	5.3	33.3	5.37×10^{-6}
Cu(26)/CeO ₂ -D	16.7	87.6	1.37×10^{-5}
Cu(45)/CeO ₂ -D	0.1	0.4 ^b	8.72×10^{-8}

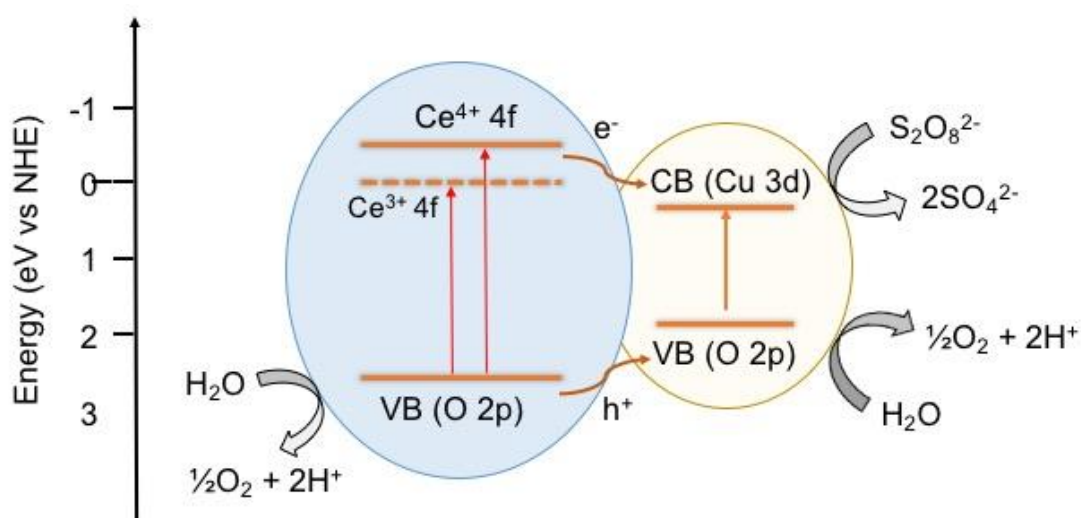
^aΑριθμός των μορίων O₂ που παρήχθησαν ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των ατόμων του καταλύτη, θεωρώντας ότι κάθε άτομο λαμβάνει μέρος στη κατάλυση.

^bΠαραχθέν O₂ για 3 h χρόνο αντίδρασης.

5.3. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκατάλυσης OER

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, προτείνεται ένας μηχανισμός για την φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου από τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά Cu/CeO₂ (M/D) (σχήμα 28). Αρχικά, κατά την ακτινοβολία του καταλύτη με ακτινοβολία UV-vis, δημιουργούνται ηλεκτρόνια (e⁻) και οπές (h⁺) στη

ζώνη αγωγιμότητας (CB) και στη ζώνη σθένους (VB), αντίστοιχα, των ημιαγωγών CeO_2 and CuO . Λόγω της βαθμίδωσης δυναμικού στη διεπιφάνεια CuO-CeO_2 , τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται στα 4f τροχιακά του Ce του CeO_2 μπορούν να μεταφερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του CuO και να καταναλωθούν από τα ιόντα $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ενώ οι οπές που κινούνται στη ζώνη σθένους του CeO_2 και CuO οξειδώνουν το νερό προς σχηματισμό O_2 [32]. Σημειώνεται ότι τα κατιόντα Ce^{3+} στο πλέγμα CeO_2 (τα οποία σχηματίζονται από κενότητες οξυγόνου) έχουν την ικανότητα να παγιδεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, επιβραδύνοντας τον ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής.



Σχήμα 28. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκατάλυσης OER στη διεπιφάνεια του καταλύτη Cu/CeO_2 (M/D) κατά την ακτινοβόληση με UV-vis ($\lambda > 360$ nm) φως (VB: ζώνη σθένους και CB: ζώνη αγωγιμότητας).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν επιτυχώς μεσοπορώδες CeO_2 (*mp-CeO}_2*) και σύνθετα μεσοπορώδη υλικά Cu/CeO_2 που ενσωματώνουν διαφορετική ποσότητα ιόντων Cu στην δομή τους. Η σύνθεση αυτών των υλικών επιτεύχθηκε με τη τεχνική της νανοχύτευσης, χρησιμοποιώντας εξαγωνική μεσοπορώδη πυριτία SBA-15 ως σκληρό εκμαγείο. Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της παρουσίας ή μη υγρασίας στο πυριτικό πλέγμα κατά τη σύνθεση των υλικών, παρασκευάστηκαν δύο σειρές σύνθετων υλικών Cu/CeO_2 χρησιμοποιώντας πυριτία που αρχικά είχε θερμανθεί στους

150 °C για 3 ώρες (Cu/CeO₂-D) ή είχε εκτεθεί στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον για 2 ημέρες (Cu/CeO₂-M).

Το κρυσταλλική δομή και το πορώδες των υλικών *mp*-CeO₂ και Cu/CeO₂ (D/M) χαρακτηρίστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρία N₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν μια οργανωμένη δομή από παράλληλα διατεταγμένες νανοράβδους και εμφανίζουν υψηλή ειδική επιφάνεια και στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Παρατηρήθηκε ότι οι σύνθετες μεσοδομές Cu/CeO₂ που συντέθηκαν παρουσία υγρασίας εμφάνισαν ψηλότερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων συγκριτικά με τα αντίστοιχα υλικά που συντέθηκαν παρουσία υγρασίας. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η υγρασία αυξάνει τον υδρόφιλο χαρακτήρα του εσωτερικού των πόρων της πυριτίας και, έτσι, εμποτίζονται καλύτερα οι σύμπλοκες ενώσεις Ce και Cu. Η παρουσία οξειδίου CuO στο πορώδες πλέγμα των υλικών επιβεβαιώθηκε επίσης με πειράματα στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων-X (EDS) και φασματοσκοπίας Raman, ενώ η ηλεκτρονιακή δομή των ημιαγώγιμων ετεροδομών Cu/CeO₂ χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/NIR).

Η καταλυτική δράση των παρασκευασθέντων υλικών αποτιμήθηκε μέσω της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του νερού προς παραγωγή μοριακού οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction – OER), κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm). Καταλυτικές μελέτες φωτο-οξείδωσης του νερού κατέδειξαν την υψηλή δραστηριότητα των σύνθετων πλεγμάτων Cu/CeO₂ για παραγωγή O₂. Συγκριτικά, τα υλικά που συντέθηκαν παρουσία υγρασίας εμφάνισαν υψηλότερη καταλυτική δράση από αυτά που παρασκευάστηκαν απουσία υγρασίας, κυρίως λόγω της υψηλότερης επιφάνειας και όγκου πόρων που διαθέτουν. Μάλιστα, ο σύνθετος καταλύτης Cu/CeO₂ που περιέχει 38% κατά βάρος CuO παρουσίασε την ψηλότερη δραστηριότητα με ρυθμό παραγωγής O₂ ~19.6 mol h⁻¹ (ή 392 μmol h⁻¹ g⁻¹) και κβαντική απόδοση (QE) ~17.6% σε μήκος κύματος $\lambda = 365$ nm. Η δραστηριότητα του υλικού Cu(38)/CeO₂ είναι συγκρίσιμη με αυτή των νανοράβδων Au/BiFeO₃ (~380 μmol h⁻¹ g⁻¹) [42] και των νανοσωματιδίων Au/CeO₂ (~233 μmol h⁻¹ g⁻¹) [44]. Η υψηλή καταλυτική ενεργότητα αυτού του υλικού αποδίδεται στη παρουσία ιόντων Ce³⁺ (και κενωτήτων οξυγόνου) που ευνοούν φωτοκαταλυτικές διαδικασίες, καθώς και στην υψηλή επιφάνεια και πορώδες που ευνοούν γρήγορες κινητικές διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Ακόμη, η ύπαρξη επαφών CuO–CeO₂ αποτρέπει τη γρήγορη

επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών, ευνοώντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του CeO_2 στη ζώνη αγωγιμότητας του CuO .

Ο εμπλουτισμός του πλέγματος CeO_2 με ιόντα χαλκού φαίνεται ότι είναι μία οικονομική και ελκυστική επιλογή για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Τα σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα Cu/CeO_2 αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί OER καταλύτες και θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή ως ανοδικοί καταλύτες στη φωτοοξείδωση νερού προς παραγωγή οξυγόνου.

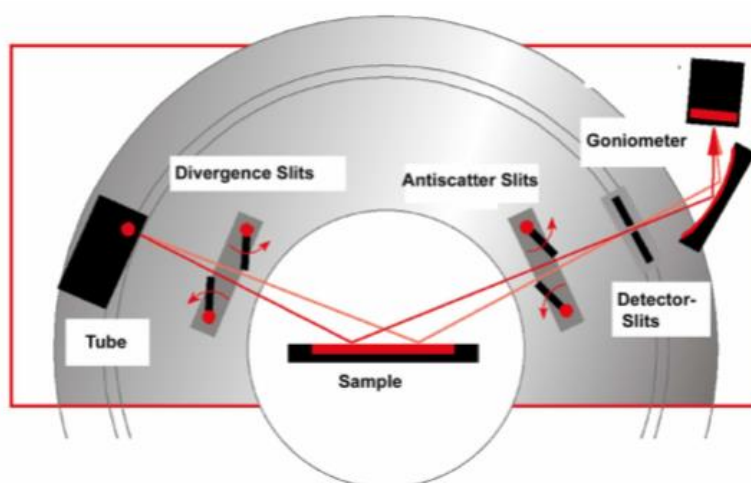
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών

Παρακάτω παρατίθενται οι βασικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση των μορφολογικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων υλικών της παρούσας εργασίας.

Περίθλαση Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction – XRD)

Ο χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων-Χ είναι μία από τις πιο συνήθεις τεχνικές χαρακτηρισμού κρυσταλλικών υλικών σε μορφή σκόνης. Η τεχνική αυτή παρέχει ένα χαρακτηριστικό «αποτύπωμα» του δείγματος, το οποίο χρησιμοποιείται ώστε να ταυτοποιηθεί η δομή των ατόμων του υλικού καθώς και οι διατομικές αποστάσεις και γωνίες. Γι' αυτό το λόγο, αποτελεί μία από τις πιο σπουδαίες τεχνικές χαρακτηρισμού της επιστήμης των υλικών.



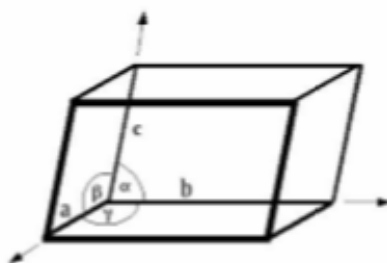
Σχήμα 29: Γενική πειραματική διάταξη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.

Στο σχήμα 29 απεικονίζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού οργάνου περίθλασης ακτίνων-Χ. Η ανάλυση ξεκινάει τοποθετώντας το δείγμα μεταξύ μιας πηγής ακτίνων-Χ και ενός ανιχνευτή. Οι ακτίνες-Χ παράγονται κατά τη δημιουργία ενός υψηλού επιταχυνόμενου δυναμικού διαμέσου ενός μεταλλικού στόχου. Ο χαλκός αποτελεί την συνηθέστερη πηγή ακτίνων-Χ, με μήκος κύματος $\lambda(K\alpha) = 1.5405 \text{ \AA}$. Η ανάλυση διεξάγεται καθώς μεταβάλλεται η γωνία (θ) μεταξύ της πηγής ακτίνων-Χ και

του δείγματος, και οι ακτίνες-X που σκεδάζουν ανιχνεύονται στην απέναντι πλευρά μέσω ενός ανιχνευτή.

Οι αρχές που διέπουν την περίθλαση ακτίνων-X είναι γνωστές εδώ και περίπου 100 χρόνια. Σε γενικές γραμμές, οι ακτίνες-X οι οποίες προσπίπτουν στο δείγμα συνήθως ανακλώνται έξω από αυτό και σκεδάζονται προς όλες τις κατευθύνσεις (καταστρεπτική συμβολή). Όσο η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων αλλάζει, οι ανακλώμενες ακτίνες αλληλεπιδρούν επικοιδομητικά προς σχηματισμό μιας περιθλώμενης δέσμης, η οποία εξαρτάται από τη κρυσταλλική δομή του στερεού. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από το νόμο του Bragg (εξ. 6). Όταν ικανοποιείται η εξίσωση Bragg, τότε ο ανιχνευτής καταγράφει κορυφές αυξημένης έντασης. Το τελικό διάγραμμα αντιπροσωπεύει την σάρωση σε ένα προκαθορισμένο εύρος γωνιών 2θ και τις αντίστοιχες εντάσεις τους.

Η ανάλυση νανοπορώδων υλικών με την τεχνική αυτή είναι χρήσιμη διότι μπορούμε να ταυτοποιήσουμε έτσι τη δομή του υλικού. Το προκύπτον διάγραμμα περίθλασης, σε χαμηλές γωνίες, είναι αποτέλεσμα του προσανατολισμού των πόρων μεταξύ τους. Στα μικροπορώδη στερεά (π.χ. ζεόλιθοι) τα οποία τυπικά κατέχουν δομή σε ατομικό επίπεδο, το διάγραμμα περίθλασης προδίδει το ατομικό κρυσταλλικό πλέγμα σε ανακλάσεις που συμβαίνουν σε γωνίες $2\theta > 10^\circ$. Στα μεσοπορώδη υλικά, στα οποία η ενδοπλεγματική απόσταση d είναι μεγαλύτερη, οι ανακλάσεις που ικανοποιούν την εξίσωση Bragg παρατηρούνται σε μικρότερες γωνίες, π.χ. στο εύρος $2\theta \approx 0.5 - 10^\circ$. Και στις δύο περιπτώσεις, από την γωνιακή θέση των κορυφών περίθλασης μπορούμε να υπολογίσουμε τις πλεγματικές σταθερές a , b και c καθώς και τις γωνίες α , β και γ της μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 30).

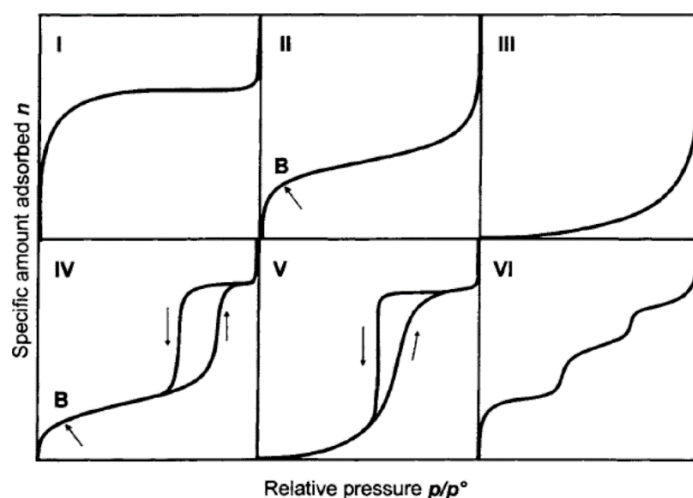


Σχήμα 30. Πλεγματικές σταθερές και γωνίες μοναδιαίας κυψελίδας.

Ποροσιμετρία N₂

Η ποροσιμετρία N₂ είναι πιθανώς η πιο κοινή χρησιμοποιούμενη τεχνική για το χαρακτηρισμό νανοπορώδων υλικών. Με την τεχνική αυτή λαμβάνονται πληροφορίες για την ειδική επιφάνεια, το ειδικό όγκο πόρων και την κατανομή μεγέθους των πόρων ενός υλικού. Η αρχή που διέπει την ποροσιμετρία N₂ είναι η φυσιορόφηση των μορίων αζώτου σε μία στερεά επιφάνεια, όπου οι κύριες δυνάμεις της προσρόφησης είναι οι διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals.

Η ανάλυση του δείγματος περιλαμβάνει αρχικά την διαδικασία της απαέρωσης, συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. 150 °C) υπό κενό (< 10⁻⁴ Torr), ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια του δείγματος. Έπειτα, το δείγμα, μέσα σε γυάλινο σωλήνα, ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-192° C), και ο όγκος του σωλήνα προσδιορίζεται ογκομετρικά με ένα αδρανές αέριο (συνήθως He). Στη συνέχεια, προϋπολογισμένες δόσεις αερίου αζώτου προστίθενται στο σωλήνα και η πίεση κάθε φορά μετράται και καταγράφεται. Η ποσότητα του αζώτου που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφορά στην πίεση μέσα στο σωλήνα πριν και μετά την κάθε προσθήκη καινούργιας ποσότητας αζώτου. Τα δεδομένα του προσροφώμενου αερίου (σε cm³ ή mmol ανα g στερεού) σαν συνάρτηση της πίεσης (P) ή της μερικής πίεσης (P/P₀) σε σταθερή θερμοκρασία δημιουργούν την ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης. Παρόμοια, καταγράφεται και η ισόθερμη καμπύλη εκρόφησης, η οποία προκύπτει από την ανίχνευση της σχετικής πίεσης και του υγρού αζώτου που εξατμίζεται από τους πόρους.



Σχήμα 31. Τύποι ισόθερων καμπυλών προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC.

Σύμφωνα με την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης ταξινομούνται σε έξι γενικές κατηγορίες, οι καμπύλες των οποίων φαίνονται στο σχήμα 31. Η μορφή της ισόθερμου εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού, από την γεωμετρία των πόρων και τον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις από τη μορφή της ισόθερμου προσρόφησης μπορούμε να ταυτοποιήσουμε την πορώδη υφή του προσροφητικού υλικού. Γενικά, τα μικροπορώδη υλικά εμφανίζουν ισόθερμες τύπου I, τα μεσοπορώδη υλικά εμφανίζουν ισόθερμες τύπου IV και V, ενώ τα μακροπορώδη ή μη πορώδη υλικά εμφανίζουν ισόθερμες τύπου II, III και VI.

Μία ισόθερμη καμπύλη τύπου IV εκφράζει την προσρόφηση αζώτου σαν συνάρτηση τη μερικής πίεσης (P/P_0) σε ένα μεσοπορώδες υλικό, και αποτελείται από τρεις χαρακτηριστικές περιοχές. Η πρώτη περιοχή στην ισόθερμη καμπύλη (κάτω γόνατο) δείχνει το σημείο στο οποίο τα μόρια του αζώτου τείνουν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του πόρου σχηματίζοντας ένα λεπτό –μονομοριακό– στρώμα. Σε αυτή την περίπτωση, η ειδική επιφάνεια μπορεί να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (BET), η οποία βασίζεται στην πολυστρωματική προσρόφηση μορίων. Η δεύτερη περιοχή σε μια ισόθερμη καμπύλη είναι η περιοχή στην οποία το αέριο N_2 αρχίζει να προσροφάται βαθμιαία στην επιφάνεια του προσροφητικού (με την αύξηση της πίεσης) σε πολλαπλά στρώματα και γεμίζει με υγροποιημένο άζωτο τον εναπομείναντα όγκο πόρων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως τριχοειδής συμπύκνωση. Η πληροφορία από αυτή την περιοχή χρησιμοποιείται για να υπολογισθεί η κατανομή μεγέθους των πόρων, λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση του Kelvin, η οποία σχετίζει την διάμετρο του πόρου με τη μερική πίεση (τάση ατμών) και το ποσό του προσροφημένου αζώτου. Η μέθοδο των Barret-Joyner-Halenda (BJH) εφαρμόζεται συνήθως για την αποτίμηση της κατανομής μεγέθους πόρων σε μεσοπορώδη υλικά, λαμβάνοντας υπόψη δεδομένα από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης ή εκρόφησης. Εντούτοις, η μέθοδος BJH συνήθως υποεκτιμά το μέγεθος των πόρων κατά 1 nm περίπου στα μεσοπορώδη υλικά τύπου MCM σε σύγκριση με τις πραγματικές τιμές όπως αυτές προκύπτουν από μετρήσεις TEM. Η πιο πρόσφατη προσέγγιση των Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS), ωστόσο, εισάγει κάποιες διορθώσεις. Η τελευταία περιοχή ενδιαφέροντος στην ισόθερμη, είναι η περιοχή στην οποία συμβαίνει πλήρωση των πόρων με συμπυκνωμένο άζωτο και η προσρόφηση πραγματοποιείται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων. Τα δεδομένα από

αυτή την περιοχή δίνουν τα χαρακτηριστικά της υφής του υλικού και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του συνολικού όγκου των πόρων.

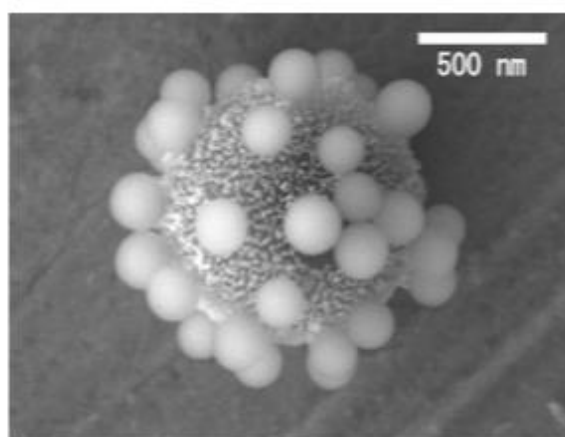
Τυπικά, μετά τη μέτρηση της ισόθερμης προσρόφησης, το προσροφώμενο άζωτο εκροφάται από το υλικό με σταδιακή ελάττωση της μερικής πίεσης, και μετράται η ισόθερμη εκρόφησης. Ο συσχετισμός μεταξύ των δύο ισόθερμων καθορίζει την μορφή της υστέρησης η οποία δίνει πληροφορίες για τον μηχανισμό της προσρόφησης και εκρόφησης καθώς και για την γεωμετρία των πόρων. Για παράδειγμα, η παρουσία υστέρησης σε χαμηλές μερικές πιέσεις υποδηλώνει ότι οι πόροι ενός υλικού δεν έχουν εντελώς κυλινδρικό σχήμα. Γενικότερα, η υστέρηση συνήθως παρατηρείται σε υλικά με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από $\sim 40 \text{ \AA}$.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)

Σε αντίθεση με τις άλλες τεχνικές που παρέχουν δομικές και χημικές πληροφορίες, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει υψηλής ευκρίνειας εικόνες της επιφάνειας ενός υλικού, σε μικρομετρική κλίμακα. Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στην εστίαση μίας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ($\sim 15 - 30 \text{ keV}$) πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες της ατόμων του δείγματος και κάποια από αυτά σκεδάζουν έντονα και διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης (οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια). Όμως είναι πιθανόν, ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μια μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης να διαφύγουν από την επιφάνεια του δείγματος (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM.

Στη τεχνική SEM, η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα ηλεκτρονιακό κανόνι που βασίζεται στην θερμιονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος (π.χ. W). Η δέσμη των ηλεκτρονίων που παράγεται έχει ενέργεια τυπικά $1-40 \text{ keV}$, και εστιάζεται σε μια μικρή περιοχή του δείγματος μέσω ενός η περισσοτέρων ηλεκτρομαγνητικών φακών. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα δείγματα θα πρέπει να είναι αγωγά έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια της δέσμης να μπορούν να διαχέονται στον όγκο του δείγματος και να μην συσσωρεύονται σε μια μικρή περιοχή. Τυπικά, σε μονωτικά ή ημιαγωγά υλικά, αρχικά εναποτίθεται στην επιφάνειά τους ένα λεπτό στρώμα

αγώγιμου μετάλλου, π.χ. χρυσός (διαδικασία *sputtering*). Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν την αγώγιμη επιφάνεια του δείγματος και η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ τους επιφέρει την σκέδαση ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται καταλήγουν σε έναν ανιχνευτή, ο οποίος μπορεί να σχηματίσει μια τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της υφής ενός υλικού. Ακολούθως δίνεται ένα παράδειγμα μιας εικόνας SEM.

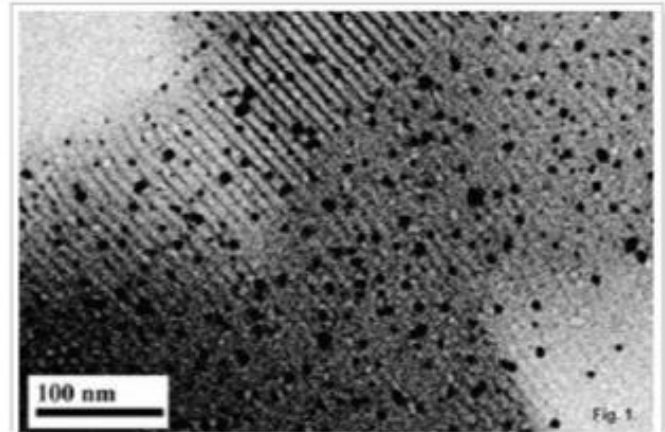


Σχήμα 32. Εικόνα SEM μιας μεγάλης σφαίρας πυριτίας (SiO₂) με μικρότερες σφαίρες γύρω από αυτή [46].

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy – TEM)

Η τεχνική TEM χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους και της γεωμετρίας των πόρων σε ένα νανοπορώδες υλικό. Η υψηλή μεγέθυνση συχνά επιτρέπει την απευθείας οπτικοποίηση των καναλιών των πόρων και των ανοιγμάτων στα μεσοπορώδη υλικά. Το όργανο TEM δημιουργεί εικόνες, «βομβαρδίζοντας» το δείγμα με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (100–400 keV). Τα ηλεκτρόνια αυτά εστιάζονται από δύο ηλεκτρομαγνητικούς (συμπυκνωτές) φακούς σε μια παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από το δείγμα. Για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να διέλθουν μέσα από ένα δείγμα, το δείγμα θα πρέπει να έχει πάχος από 50 έως 100 nm, δηλαδή να είναι εξαιρετικά λεπτό. Κατόπιν, το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δυο προβολικούς φακούς και προβάλλεται σε μια φθορίζουσα οθόνη. Η μεγέθυνση στο TEM μπορεί να ξεπεράσουν το πραγματικό

μέγεθος κατά 150,000 φορές. Η εικόνα σε ένα TEM οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος, όπου οι περιοχές με χαμηλότερη πυκνότητα εμφανίζονται φωτεινές, ενώ οι περιοχές με υψηλότερη πυκνότητα όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζουν ισχυρότερα εμφανίζονται σκουρόχρωμες.



Σχήμα 33. Εικόνα TEM μιας μεσοπορώδους πυριτίας που περιέχει πλειάδες Pt [47].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. S. Liu, G. F. Chen in “Porous Materials: Processing and Applications”, Elsevier Inc, 2014.
- [2] D. C. Bradley, E. Pitzer, W. J. Koves. Bulk crush testing of catalysts. *Symp. Ser.* **1988**, *411*, 398-406.
- [3] R.C. Mehrotra in “Sol-Gel Processing and Applications” Springer science, **1994**.
- [4] J. F. Brinker, G. W. Scherer in “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press, Boston, 1990.
- [5] 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.
- [6] F. Cavani, F. Trifino, A. Vaccari. Preparation of Solid Catalysts. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173-301.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- [8] S. Polarz, M. Antonietti. Porous materials via nanocasting procedures: innovative materials and learning about soft-matter organization. *Chem. Commun.* **2002**, *22*, 2593-2604.
- [9] K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, B. Stadler. Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom? *Environ. Sci.: Nano* **2014**, *1*, 390–405.
- [10] E. Grulke, K. Reed, M. Beck, X. Huang, A. Cormack, S. Seal. Nanoceria: factors affecting its pro- and anti- oxidant properties. *Environ. Sci.: Nano* **2014**, *1*, 429–444.

-
- [11] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.-Y. Chane-Ching. Hierarchically mesostructured doped CeO₂ with potential for solar-cell use. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 394–397.
- [12] A.-H. Lu, F. Schuth. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. *Adv. Mater* **2006**, *18*, 1793–1805.
- [13] H. Kisch in “Photocatalysis-Fundamentals and Applications”, N. Serpone and E. Pelizzetti (Eds.), Wiley Interscience: New York, 1989.
- [14] J.-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **1999**, *53*, 115-119.
- [15] D. I. Kontarides in “Photocatalysis”, Gabriele Centi (Ed.), Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 2009.
- [16] A. Kudo. Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Catalysis Surveys from Asia* **2003**, *7*, 31-38.
- [17] E. Amouyal. Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1995**, *38*, 249-276.
- [18] J. Shi. On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 2139–2181.
- [19] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550–557.
- [20] R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, Y. Nakato. Molecular Mechanisms of Photoinduced Oxygen Evolution, PL Emission, and Surface Roughening at Atomically Smooth (110) and (100) *n*-TiO₂ (Rutile) Surfaces in Aqueous Acidic Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12975–12983.
- [21] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797–828.

-
- [22] I. T. Papadas, J. A. Christodoulides, G. Kioseoglou, G. S. Armatas. A high surface area ordered mesoporous BiFeO₃ semiconductor with efficient water oxidation activity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1587–1593.
- [23] J. Shi, J. Ye, L. Ma, S. Ouyang, D. Jing, L. Guo. Site-Selected Doping of Upconversion Luminescent Er³⁺ into SrTiO₃ for Visible-Light-Driven Photocatalytic H₂ or O₂ Evolution. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7543–7551.
- [24] T. W. Kim, K.-S. Choi. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. *Science* **2014**, *343*, 990–994.
- [25] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J. K. Nørskov, A. T. Bell. Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13521–13530.
- [26] L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams, S. W. Boettcher. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17253–17261.
- [27] B. Liu, C.-H. Kuo, J. Chen, Z. Luo, S. Thanneeru, W. Li, W. Song, S. Biswas, S. L. Suib, J. He. Ligand-Assisted Co-Assembly Approach toward Mesoporous Hybrid Catalysts of Transition-Metal Oxides and Noble Metals: Photochemical Water Splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9061–9065.
- [28] E. N. S. Muccillo, R. A. Rocha, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. Muccillo, M. C. Steil. Electrical Conductivity of CeO₂ Prepared from Nanosized Powders. *J. Electroceramics* **2004**, *13*, 609–612.
- [29] M. Melchionna, P. Fornasiero. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Mater. Today* **2014**, *17*(7), 349–357.
- [30] J. Zhu, K. Kailasam, X. Xie, R. Schomaecker, A. Thomas. High-Surface-Area SBA-15 with Enhanced Mesopore Connectivity by the Addition of Poly(vinyl alcohol). *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2062–2067.
- [31] Y. Hoang, S. Yongbeom, G.-N. Remy, S. Kaliaguine, F. Kleitz. One-step impregnation hard templating synthesis of high-surface-area nanostructured mixed metal oxides (NiFe₂O₄, CuFe₂O₄ and Cu/CeO₂). *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10473–10475.

-
- [32] V. I. Markoulaki, I. T. Papadas, I. Kornarakis, G. S. Armatas. Synthesis of Ordered Mesoporous Cu/CeO₂ Composite Frameworks as Anode Catalysts for Water Oxidation. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 1971-1984.
- [33] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [34] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark. Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671-3679.
- [35] A. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
- [36] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing in “Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles Methodology and Applications”, Academic Press, NY, USA 1999.
- [37] V. D. Araújo, W. Avansi, H. B. de Carvalho, M. L. Moreira, E. Longo, C. Ribeiroand, M. I. B. Bernardi. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1150–1154.
- [38] X. Lu, D. Zheng, P. Zhang, C. Liang, P. Liu, Y. Tong. Facile synthesis of free-standing CeO₂ nanorods for photoelectrochemical applications. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7721–7723.
- [39] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sugiyama, A. K. Subramani, H. Wagata, N. Matsushita, M. Yoshimura. Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19789–19793.
- [40] W. Wang, Q. Zhou, X. Fei, Y. He, P. Zhang, G. Zhang, L. Peng, W. Xie. Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2232–2237.
- [41] J. Wang, S. Lin, Z. Han, Y. Liu. Glutamine-assisted synthesis of Cu-doped CeO₂ nanowires with an improved low-temperature CO oxidation activity. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28619–28623.

-
- [42] S. Li, J. Zhang, M. G. Kibria, Z. Mi, M. Chaker, D. Ma, R. Nechache, F. Rosei. Remarkably enhanced photocatalytic activity of laser ablated Au nanoparticle decorated BiFeO₃ nanowires under visible-light. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5856–5858.
- [43] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo. A. Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped SrTiO₃ under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8992–8995.
- [44] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. García. Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6930–6933.
- [45] F. Liang, Y. Yu, W. Zhou, X. Xua, Z. Zhu. Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 634–640.
- [46] A. Ohnuma, R. Abe, T. Shibayama, B. Ohtani. Heterodimeric particle assemblies: Preparation of anisotropically connected spherical silica particles *via* surface-bound gold nanoparticles. *Chem. Commun.* **2007**, *33*, 3491-3493.
- [47] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature* **2002**, *416*, 304-307.