



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης



Πανεπιστήμιο
Κύπρου

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ
ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}$: υδροθερμική σύνθεση,
φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα**

ΕΥΑΝΘΙΑ ΜΑΣΤΟΡΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης



Πανεπιστήμιο
Κύπρου

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ
ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}$: υδροθερμική σύνθεση,
φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα**

ΕΥΑΝΘΙΑ ΜΑΣΤΟΡΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Εισαγωγή στο ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» Σεπτέμβριος 2021

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΑΣΗΣ

Θέμα: « ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ Cu_2O/ZnS : υδροθερμική σύνθεση,
φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δραστικότητα »

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από την Επιτροπή
Προγράμματος Σπουδών (ΕΠΣ):

1 ΤΑΣΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

2 ΜΑΝΟΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

3 ΧΑΤΖΗΚΑΚΟΥ ΣΩΤΗΡΙΟΣ

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας στις

Ο Διευθυντής του Δ.Π.Μ.Σ. Ο/Η Γραμματέας

Καθηγητής _____

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων προκαλεί σοβαρές και ανεπανόρθωτες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο οικοσύστημα. Ως εκ τούτου, αυτό το θέμα προκάλεσε την ευρεία προσοχή μεταξύ περιβαλλοντικών επιστημόνων και ειδικών για την πρόληψη της ρύπανσης αλλά και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος μέσω νέων τεχνολογιών. Τα λύματα οργανικών χρωστικών είναι εξαιρετικά τοξικά με υψηλή χημική σταθερότητα προκαλώντας σοβαρή ρύπανση στο νερό.

Ο ημιαγωγός Cu_2O έχει δειχθεί ότι διάφορες ιδιότητες, όπως οπτικές και καταλυτικές, σχετίζονται άμεσα με τη μορφολογία των κρυσταλλιτών και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα που αναπτύσσονται σε κάθε περίπτωση. Συγκεκριμένα, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών με βάση το Cu_2O εξαρτάται από το σχήμα των κρυσταλλιτών, για αυτό το λόγο έχουν γίνει πολλές μελέτες με στόχο την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Επειδή ο περιορισμός της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σπάνια αναφέρεται και συζητείται στη βιβλιογραφία, είναι απαραίτητο να εξεταστούν περισσότερες ετεροσυνδέσεις ημιαγωγών για να δείξουμε ότι τέτοια συμβάντα συμβαίνουν συχνότερα από όσο νομίζουμε. Η ομάδα του M.H. Huang στο Πανεπιστήμιο της Ταϊβάν έχει συμμετάσχει κυρίως στη μελέτη αυτού του θέματος. Η ομάδα έχει αναπτύξει μια μεγάλη ποικιλία ημιαγωγικών ειδών σε κρυσταλλίτες Cu_2O διαφόρων σχημάτων.

Στην παρούσα μελέτη, υιοθετήσαμε ένα παρόμοιο πρωτόκολλο, με τις μόνες διαφορές να είναι η αλληλουχία των συνθέσεων καθώς και η ευρύτερη σύνθεση των υβριδίων $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}$. Συγκεκριμένα, προσπαθήσαμε να αναπτύξουμε κρυστάλλους Cu_2O πάνω από το πλέγμα ZnS . Το συνθετικό πρωτόκολλο και για τους δύο ημιαγωγούς περιλάμβανε υδροθερμικές διεργασίες. Μια ευρεία ποικιλία τεχνικών φυσικοχημικού χαρακτήρισμού υιοθετήθηκε για τη μορφολογική και χημική ταυτοποίηση των δειγμάτων που προέκυψαν. Αυτές περιλαμβάνουν περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (XPS), φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis, ανάλυση Raman, καθώς και φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS). Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν

για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας, της δομής και των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών. Τα παρασκευασμένα δείγματα δοκιμάστηκαν ως πιθανά φωτοκαταλυτικά συστήματα για τον αποχρωματισμό της χρωστικής Orange G σε υδατικό διάλυμα υπό ακτινοβολία φωτός μήκους κύματος 360 nm.

ABSTRACT

Pollution of aqueous resources is causing a serious and irreparable impact on human health and ecosystems. Hence, this issue aroused the widespread attention among environmental scientists and experts to not only prevent pollution but also remediate the environment through new technologies. Wastewater from organic dye industry is highly toxic with high chemical stability causing serious water pollution.

Cu₂O nanocrystals with different shapes have strongly shown facet-dependent optical and catalytic properties. Specifically, the photocatalytic activity of Cu₂O-based semiconducting species is strongly dependent from the shape of the crystallites, thus, many studies have been focused towards the optimization of photocatalytic performance. Because photocatalytic activity suppression is rarely reported and discussed in the literature, it is necessary to examine more semiconductor heterojunctions to show that such events occur more often than we think. The group of M.H. Huang at the University of Taiwan has been mostly involved in the study of this topic. The group has grown a wide variety of semiconducting species onto Cu₂O crystallites of various shape.

In the present study, we adopted an analogous protocol, with the only differences being the sequence of synthetic routes as well as the wider composition of the Cu₂O/ZnS hybrids. Specifically, we attempted to grow Cu₂O crystals over the ZnS lattice. The synthetic protocol for both semiconductors involved hydrothermal processes. A wide variety of physicochemical characterization techniques was adopted to comprehend the chemical speciation of the resulting samples. These include X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis spectroscopy, Raman analysis as well as diffuse reflectance spectroscopy (DRS). These methods were used to characterize the morphology, structure, and properties of the nanocomposites. The prepared samples were tested as potential photocatalytic systems towards the decolorization of Orange G dye in aqueous solution under 360-nm light irradiation.

Κατάλογος Συντομογραφιών

Ζώνη αγωγιμότητας	Conduction band, CB
Ζώνη σθένους	Valence band, VB
Δραστικές μορφές οξυγόνου	Reactive oxygen species, ROS
Υπεριώδης ακτινοβολία	Ultraviolet, UV
Εγγύς-υπέρυθρη	Near-infrared, NIR
Σουλφασαλαζίνη	Sulfasalazine, SSZ
Συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων	Surface plasmon resonance, SPR
Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου	Normal hydrogen electrode, NHE
Μπλε του μεθυλίου	Methyl blue, MB
Ροδαμίνη Β	Rhodamine, RhB
Πορτοκαλί του μεθυλίου	Methyl orange, MO
Orange G	OG
Μικροκύματα	Microwave, MW
Συμπύκνωση αδρανούς αερίου	Inert gas condensation, IGC
Διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης	Transition metal dichalcogenides, TMD
Φωτοηλεκτροχημικά	Photoelectrochemical, PEC
Δίοδος εκπομπής φωτός	Light-emitting diode, LED
Νανοσύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας	Metal matrix nanocomposites, MMNC
Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	X-ray photoelectron spectroscopy, XPS
Περίθλαση ακτίνων X	X-ray Powder Diffraction, XRD
Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	Scanning electron microscopy, SEM

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή.....	12
1.1 Φωτοκατάλυση	12
1.2. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης	13
1.2.1 Αύξηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας	16
1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία.....	19
1.4 Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης	21
1.4.1 Φωτοκαταλύτης για την διάσπαση του νερού	21
1.4.2 Φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση της χρωστικών	21
1.5 Ημιαγωγοί ως φωτοκαταλύτες.....	26
1.5.1 Cu_2O	27
1.5.2 CuO	29
1.5.3 CuS	30
1.5.4 ZnS	30
1.6 Μέθοδοι σύνθεσης φωτοκαταλυτικών υλικών.....	32
1.6.1 Υδροθερμική μέθοδος.....	33
1.6.2 Sol-gel μέθοδος.....	36
1.6.3 Η μέθοδος επίδρασης μικροκυμάτων	38
1.6.4 Μέθοδος σύνθεσης συν-καταβύθισης	39
1.6.5 Διαλυτοθερμική μέθοδος.....	40
1.6.6 Συμπύκνωση αδρανούς αερίου	42
1.6.7 Μέθοδος αποκόμισης με laser	43
1.6.8 Μέθοδος υπερήχων	43
1.6.9 Εκκένωση σπινθήρα	45
1.6.10 Σύνθεση μέσω χρήσης δομών-μήτρας (Template Synthesis).....	45
1.7 Παραγωγή των νανοσύνθετων.....	46
1.7.1 Νανοσύνθετα	46
1.7.2 Μεταλλικά νανοσύνθετα	47
1.7.3 Πολυμερικά νανοσύνθετα.....	48
1.8 Εφαρμογές διμεταλλικών νανοδομών.....	48
1.9 Τεχνικές χαρακτηρισμού	50
1.9.1 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).....	50
1.9.2 Φασματοσκοπία Raman.....	53
1.9.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM.....	54

1.9.4 Περίθλαση ακτίνων X, XRD.....	56
2 Πειραματικό μέρος.....	57
2.1 Αντιδραστήρια	57
2.2 Σύνθεση ZnS	57
2.3 Σύνθεση Cu ₂ O.....	58
2.4 Σύνθεση Cu ₂ O _(in situ) -ZnS.....	59
2.5 Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	59
2.6 Φωτοκαταλυτικά τέστ.....	60
3 Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	62
3.1 Σύνθεση υλικών	62
3.2 Περίθλαση ακτίνων X, XRD.....	64
3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM	68
3.4 Οπτικές ιδιότητες και δονητικός χαρακτηρισμός.....	70
3.4.1 Δεδομένα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης	70
3.4.2 Δονητικός χαρακτηρισμός με Raman	72
3.4.3 Επιφανειακή ανάλυση (XPS).....	75
3.4.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα	84
4 Συμπεράσματα	87
Βιβλιογραφία.....	89

1 Εισαγωγή

1.1 Φωτοκατάλυση

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοϋλικά έχουν αναδειχθεί ως ένας από τους κύριους παράγοντες επιρροής στην τεχνολογία και τη βιοϊατρική. Όπως είναι γνωστό τα νανοϋλικά μπορούν να διαμορφωθούν σε πολλές μορφές, όπως ράβδοι, λεπτές ταινίες (thin films), σκόνη κ.λπ. Όπως είναι γνωστό, τα νανοϋλικά μπορούν να αναπτυχθούν σε διάφορες αλλότροπες μορφές, που ειδικά για τα στοιχεία με πλούσια ηλεκτρονιακή δομή στη στιβάδα σθένους, σχετίζεται και με τον υβριδισμό τους (βλέπε περίπτωση άνθρακα ή και φωσφόρου). Αναφερόμενοι σε νανοδομές που περιέχουν πέραν του ενός στοιχείου, μπορεί κάποιος να συναντήσει στη βιβλιογραφία νανοδομές μηδενικής διάστασης (νανοσφαίρες), μονοδιάστατα υλικά (νανοράβδοι), διδιάστατα (φυλλοειδείς δομές), καθώς και τρισδιάστατα (κύβιοι, ρομβόεδρα κλπ).[1]

Τα νανοδομημένα υλικά μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους με αποτέλεσμα διαφορετικά σχήματα, μεγέθη και ιδιότητες. Η μεγάλη ειδική επιφάνειά τους τα κάνει ιδανικά σε εφαρμογές που σχετίζονται με διάφορα πεδία, όπως: φορείς φαρμάκων, απομάκρυνση ρύπων στο περιβάλλον, καταλυτικές διεργασίες στην παραγωγή ενέργειας και στην βιομηχανία. Μιλώντας για καταλυτικές διεργασίες, κάποιος μπορεί να αναφέρει μια ευρεία γκάμα περιπτώσεων. Σε περιπτώσεις όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, τότε αναφερόμαστε στην ομογενή κατάλυση. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου οι συνιστώσες βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις, τότε μιλάμε για ετερογενή κατάλυση. Μία υποκατηγορία του όρου «κατάλυση» είναι και η φωτοκατάλυση, στην οποία η προϋπόθεση είναι το βασικό καταλυτικό σύστημα να έχει συγκεκριμένες οπτικές ιδιότητες. Οι τελευταίες σχετίζονται άμεσα με την επιτυχή ή όχι απορρόφηση φωτεινής ενέργειας από την εκάστοτε πηγή φωτός, που έχει συγκεκριμένο φάσμα εκπομπής (φυσικό ηλιακό φως, λάμπα εργαστηρίου κλπ). Χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες των ημιαγωγών, η φωτοκατάλυση έχει χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η αποδόμηση ρύπων από την ατμόσφαιρα και υδατικά περιβάλλοντα. Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή ενέργειας. Ορισμένα νανοϋλικά όπως τα οξειδία, οι ημιαγωγοί, τα μέταλλα και το γραφένιο έχουν δείξει μεγάλη επίδραση στις

διαδικασίες φωτοκατάλυσης λόγω των ενισχυμένων και ελεγχόμενων οπτικών ιδιοτήτων τους, γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικούς φωτοκαταλύτες. Στον **Πίνακα 1** βλέπουμε μερικά από τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.[1]

Πίνακας 1. Μερικά από τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση.[1]

Nanoparticles	Irradiation	Mechanism of photocatalysis enhancement
TiO ₂ /WO ₃	Sun light/solar UV-visible light	Heterogeneous
ZnO/Ag	UV (320–400 nm)	Heterogeneous/SPR
WO ₃ /TiO ₂	UV (365 ± 5 nm)	Heterojunctional-electrical layered system
p-type -FeOOH/n-type WO ₃ ·H ₂ O	UVA (365 nm)	Semiconductors
Zinc and copper co-doped WO ₃	Visible light (>420 nm)	Heterogeneous
N-TiO ₂	Visible light	Doping
Fe-doped response TiO ₂ film	Visible light	Doping
Graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) with graphene oxide (GO)	Visible light	Heterogeneous
TiO ₂ /graphene oxide (GO) composite nanofibers	Visible light	Heterogeneous
Gold-doped PdO NPs	(UV) 254 nm	“UV + H ₂ O ₂ ” system batch system
Ag NPs on Cd(II) boron imidazolate	UV	SPR
Ag NPs	UV	SPR
Ag-polymer core-shell NPs	UVA	SPR
Gd-doped PbSe NPs	Visible light irradiation	Doping
M _x Bi _{2-x} Ti ₂ O ₇ (M: Fe, Mn)	UV light (≥320 nm) Visible light (≥ 400 nm)	Heterogeneous
Ni-doped CuS	Visible light	Doping
Na-doped ZnO	Solar irradiation	Doping

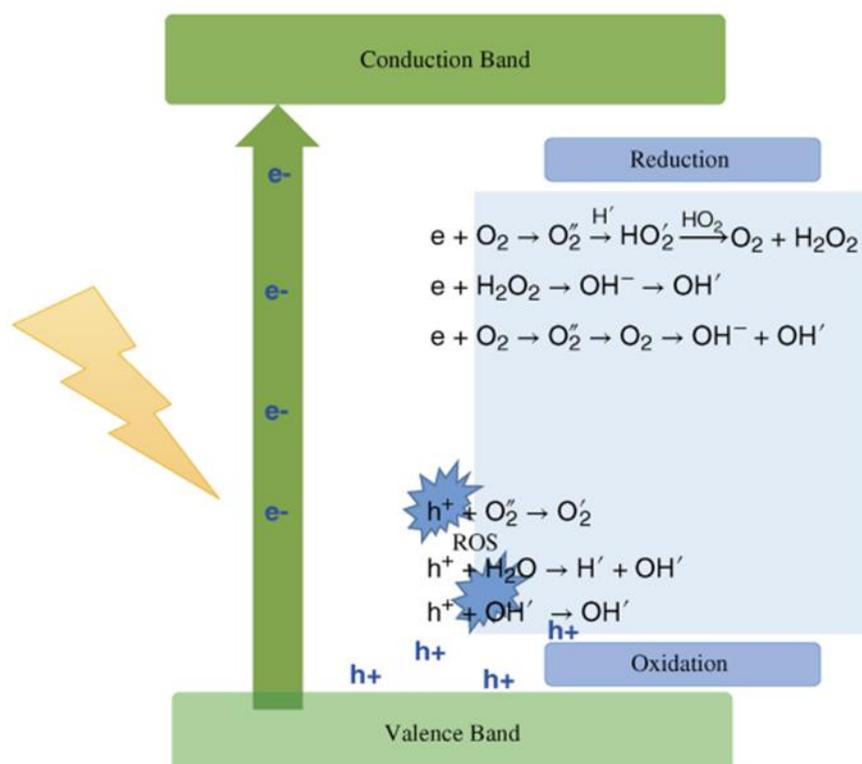
1.2. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση είναι ένας όρος που αφορά μια σειρά χημικών αντιδράσεων, που συνήθως λαμβάνουν χώρα μέσω απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η διεργασία αυτή προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών ζωνών του ημιαγώγιμου

φωτοκαταλύτη. Αυτό θα προκαλέσει διέγερση των ατόμων των ακτινοβολημένων υλικών που οδηγεί στην δημιουργία ριζών που επηρεάζουν το χημικό περιβάλλον. Η διαδικασία φωτοκατάλυσης μπορεί να χωριστεί σε δύο κύρια μέρη: το αναγωγικό και το οξειδωτικό μονοπάτι. Όταν ένα ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβολείται με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από την ζώνη σθένους (Valence band, VB) στην ζώνη αγωγιμότητας (Conduction band, CB). Τα ηλεκτρόνια δύνανται να λάβουν χώρα σε αναγωγικές διεργασίες. Σε αυτές, η εκκινούσα δύναμη είναι η διαφορά ενέργειας (ή δυναμικού) μεταξύ του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας και του αντίστοιχου δυναμικού αναγωγής μιας συγκεκριμένης ημιαντίδρασης. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ως κλίμακα δυναμικού αυτή όπου το μηδέν είναι το δυναμικό αναγωγής των πρωτονίων. Παράλληλα, το ηλεκτρονιακό έλλειμμα που παραμένει στη ζώνη σθένους (θετικές οπές) δύναται να συμμετάσχει σε οξειδωτικές διεργασίες, οι οποίες ουσιαστικά «θεραπεύουν» την ηλεκτρονιακή ανεπάρκεια στη συγκεκριμένη ζώνη.[1]

Ως αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής διέγερσης, τα ηλεκτρόνια και οι οπές που δημιουργούνται οδηγούν στον σχηματισμό δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive oxygen species, ROS). Αυτές αφορούν είτε παροδικά ενδιάμεσα με μικρό χρόνο ζωής (ανιοντικές ρίζες οξυγόνου $O_2^{\bullet-}$, ρίζες υδροξυλίου $\bullet OH$) ή ουδέτερα μόρια (υπεροξειδίο υδρογόνου, H_2O_2). Τα προαναφερθέντα είδη έχουν βασικά οξειδωτικό χαρακτήρα και μπορούν πχ να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση ενός οργανικού ρύπου. Είναι πασιφανές ότι οι αρχικές ενώσεις που υφίστανται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις προς παραγωγή ROS, είναι μόρια που περιέχουν άτομο(α) οξυγόνου στη δομή τους. Τέτοια είναι το μοριακό οξυγόνο και το νερό. Σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες στην υγρή φάση, το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο δύναται να αναχθεί προς νερό με μηχανισμό τεσσάρων (4) ηλεκτρονίων. Αντίστοιχα, το νερό μπορεί να οξειδωθεί προς οξυγόνο μέσω της συμμετοχής τεσσάρων οπών στο μηχανιστικό μονοπάτι. Το είδος των ROS εξαρτάται από τον τύπο του υλικού και την ενέργεια των φωτονίων. Μια τυπική διαδικασία φωτοκατάλυσης φαίνεται στην **Εικόνα 1**. Ο σχηματισμός των ROS είναι το σημαντικό

αποτέλεσμα στην φωτοκατάλυση, καθώς μπορεί να προκαλέσει διάφορες αντιδράσεις όπως την αποικοδόμηση μιας χρωστικής, επίσης έχει και αντιβακτηριακή δράση.[1]



Εικόνα 1. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διαδικασίας συμπεριλαμβανομένων των χημικών αντιδράσεων.[1]

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης μπορεί να αξιολογηθεί από την επίδρασή της στο περιβάλλον, όπως η αποικοδόμηση ρύπων ή η αντιβακτηριακή δραστηριότητα. Έμμεσα η συζήτηση εμπλέκει την κινητική μιας αντίδρασης και τις αντίστοιχες εξισώσεις που διέπουν το ρυθμό μείωσης του πληθυσμού ενός χημικού είδους. Ο συνηθέστερος τρόπος αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι η σύγκριση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών-αναλυτών με την εκάστοτε συγκέντρωση σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους μετά την έναρξη της ακτινοβολίας. Αναφερόμενοι σε διεργασίες πρώτης τάξης, χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση: $\ln C_t = -kt + \ln C_0$, όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη για $t=0$, C_t είναι

η συγκέντρωση του αναλύτη σε τυχαία χρονική στιγμή, k είναι η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης και t ο χρόνος.[1]

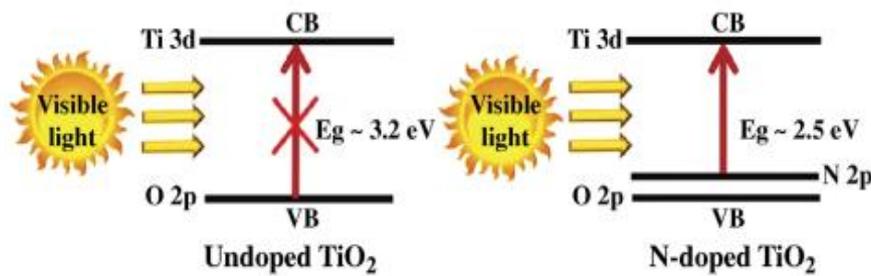
Η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης εξαρτάται από τον επιτυχή διαχωρισμό των φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών). Ένα από τα κύρια προβλήματα της φωτοκατάλυσης είναι ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου-οπής, καθώς μειώνει την φωτοκαταλυτική δράση, η οποία και χαρακτηρίζεται από τα οξειδοαναγωγικά μονοπάτια που αναφέρθηκαν παραπάνω. Μια από τις προσεγγίσεις που έχουν εφαρμοστεί για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός φορέων είναι η δημιουργία εξωτερικού κυκλώματος (bias), που διασφαλίζει το διαχωρισμό μεταξύ οπών και ηλεκτρονίων (διατάξεις φωτοηλεκτροκατάλυσης). Έχει αποδειχτεί ότι η φωτοηλεκτροκατάλυση όχι απλά επιβραδύνει την αποδιέγερση αλλά επιτρέπει επίσης την ηλεκτροχημική οξείδωση που αυξάνει σημαντικά τον ρυθμό της φωτοαποικοδόμησης.[1]

Ένας άλλος αποτελεσματικός τρόπος για να καθυστερήσει η αποδιέγερση είναι η χρήση ετερογενών δομών ή ετεροεπαφών (ένα μείγμα διαφορετικών υλικών). Αυτό επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν σε άλλα άτομα της δομής και να μην επιστρέφουν στις θετικά φορτισμένες οπές. Οι ετερογενείς δομές μπορεί να περιλαμβάνουν μέταλλο πχ., Au ή Ag, έτσι τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στην επιφάνεια της δομής και διαχωρίζονται αποτελεσματικά από τις οπές, ως εκ τούτου παράγονται περισσότερα ROS και αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης.[1]

1.2.1 Αύξηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας

Η ακτινοβολία που εφαρμόζεται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες συχνά κυμαίνεται από μήκη κύματος που ανήκουν στην υπεριώδη (ultraviolet, UV), ορατή (visible) έως και την εγγύς-υπέρυθρη (near-infrared, NIR). Είναι πολύ σημαντικό η ενέργεια της εφαρμοζόμενης ακτινοβολίας να ταιριάζει ή να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος που έχει το ημιαγώγιμο υλικό. Ορισμένες αναφερόμενες τεχνικές που εφαρμόζονται για την ενίσχυση της απορρόφησης είναι:

1. Χημικός εμβολιασμός (Ντόπινγκ, doping): Το ντόπινγκ με ένα στοιχείο που έχει υψηλή οπτική απορρόφηση είναι ένας από τους αποτελεσματικούς τρόπους αλλαγής του ενεργειακού χάσματος ώστε να ταιριάζει με την ενέργεια της επιθυμητής ακτινοβολίας και ως εκ τούτου να έχουμε καλύτερη απορρόφηση ακτινοβολίας που ενισχύει την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Για παράδειγμα, ο χημικός εμβολιασμός τιτανίας (TiO_2) με άζωτο έχει δειχθεί ότι μειώνει το ενεργειακό χάσμα από 3.2 σε 2.5 eV και ως εκ τούτου επιτρέπει την απορρόφηση του ηλιακού φωτός (**Εικόνα 2**). Σε ορισμένες περιπτώσεις, το ίδιο το ντόπινγκ είχε ως αποτέλεσμα την δραστική μείωση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού. Όταν στα λεπτά υμένια TiO_2 πραγματοποιήθηκε ο χημικός εμβολιασμός τους με Cu, τότε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μειώθηκε, πιθανώς από την μεγάλη ποσότητα Cu.[1]



Εικόνα 2. Διαγράμματα ενεργειακής στάθμης για μη ντοπαρισμένο και N-ντοπαρισμένο TiO_2 . [1]

Μεγαλύτερη ποσότητα Cu θα μπορούσε πραγματικά να καταστρέψει τις θέσεις του ενεργού καταλύτη ή θα μπορούσε να επιταχύνει την αποδιέγερση ηλεκτρονίων και ιόντων.[1]

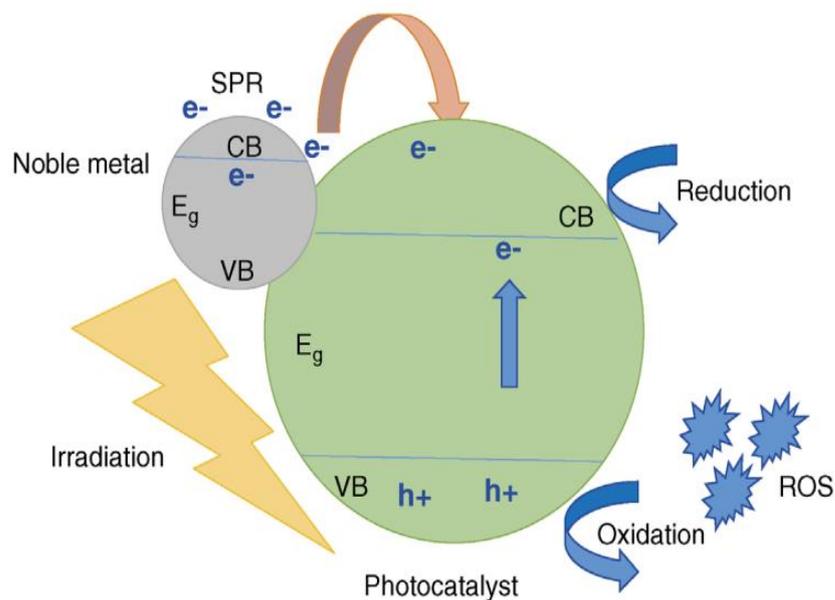
2. Φωτοευαισθητοποίηση ημιαγωγών: Αναφέρεται ότι η συμμετοχή ημιαγωγού στη διαδικασία φωτοκατάλυσης, είτε ως προσθήκη είτε ως μέρος μιας ετερογενούς δομής, θα ενίσχυε σε μεγάλο βαθμό την φωτοκατάλυση, με αποτέλεσμα έναν υψηλό ρυθμό

οξειδωσης (ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις). Αυτό οφείλεται στο μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Σε μια έρευνα που πραγματοποίησε ο Samua το 2017 απέδειξε πως η εφαρμογή του $M_xBi_{2-x}Ti_2O_7$, όπου M: Fe, Mn, ενίσχυσε την φωτοκατάλυση αποικοδομώντας το πορτοκαλί του μεθυλίου.[2] Σε μια άλλη έρευνα που πραγματοποίησε ο Khataee το 2015, τα νανοδομημένα PbSe με πρόσμειξη Gd, έδειξαν υψηλή αποτελεσματικότητα υπό ορατό φως σε περιεκτικότητα 8% Gd για την αποδόμηση της σουλφασαλαζίνης (sulfasalazine, SSZ). Αυτή η περιεκτικότητα σε Gd βρέθηκε να είναι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε ντόπινγκ με ενεργειακό χάσμα 2,8 eV σε σύγκριση με τα δείγματα που περιείχαν 4% (2.7 eV), 12% (2.5 eV) και 20% (4.7 eV).[3] Αυτό δείχνει ότι το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος δεν είναι στην πραγματικότητα ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη φωτοκατάλυση, καθώς η υψηλή συγκέντρωση ιόντων Gd προκαλεί την αποδιέγερση, έτσι μειώνεται η δράση της φωτοκατάλυσης ακόμη και αν το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο.[1]

3. Φωτοκατάλυση υποβοηθούμενη από πλασμόνια (Plasmonic enhanced photocatalysis): Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μία από τις αποτελεσματικές διαδικασίες για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι η χρήση ευγενών μετάλλων ως τμήμα ετερογενούς δομής όπως το Au και το Ag για τη συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (surface plasmon resonance, SPR). Είναι πολύ γνωστό ότι κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός ή κοντά στην υπέρυθη περιοχή, τα ευγενή μέταλλα παράγουν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία διεγείρονται στην επιφάνειά τους και ως εκ τούτου διευρύνουν το εύρος της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Πρόσφατα, οι ερευνητές εστίασαν στα νανοδομημένα Ag (Ag NPs) ως έναν εξαιρετικό φωτοκαταλύτη εξαιτίας του χαμηλού τους ηλεκτρονιακού ενεργειακού χάσματος που βελτιώνει την απορρόφηση.[1]

Η φωτοκαταλυτική δράση των νανοδομημένων Ag μπορεί να εφαρμοστεί για την αποικοδόμηση οργανικών χρωστικών από λύματα. Υψηλό ήταν το αποτέλεσμα

αποικοδόμησης της χρωστικής (94%), γεγονός που αποδεικνύει ότι τα νανοσωματίδια Ag απορροφούν έντονα την UV ακτινοβολία και παράγουν ηλεκτρόνια τα οποία διεγείρονται και έτσι προάγεται η φωτοκατάλυση. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια αργύρου διακόσμησαν το κρυσταλλικό πλέγμα τιτανίας και ο υβριδικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε για τη φωτο-αποικοδόμηση ακεταλδεύδης, ενός τυπικού ατμοσφαιρικού ρυπαντή. Μια γενική απεικόνιση της φωτοκατάλυσης συμπεριλαμβανομένου του φαινομένου SPR φαίνεται στην **Εικόνα 3**.^[1]



Εικόνα 3. Μηχανισμός πλάσμονικής φωτοκατάλυσης που περιλαμβάνει φαινόμενο SPR.^[1]

1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία

Κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης ορισμένοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν το περιβάλλον μέσο και ως εκ τούτου να ελέγξουν την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Αυτοί οι παράγοντες είναι: το pH, η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη, ο ρυθμός ανάδευσης, το δυναμικό της ημιαντίδρασης, η απόδοση φωτός και η

απόσταση μεταξύ των πηγών φωτός και του μέσου. Στο ντοπαρισμένο με νανοσωματίδια χρυσού PdO φωτοκαταλυτικό σύστημα, βρέθηκε ότι το pH του μέσου έχει μεγάλη επίδραση στην αποικοδόμηση της τετροδοτοξίνης υπό ακτινοβολία UV.[4] Καθώς το pH του μέσου μειώθηκε από 11 σε 5, η απόδοση αποικοδόμησης αυξήθηκε σημαντικά από 55 σε 95%. Αυτό οφείλεται στον υψηλό αριθμό ανιόντων OH που παράγονται μέσω του υψηλού pH και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνει η αναστολή στην παραγωγή ορισμένων ROS που προκαλούν την αποικοδόμηση.[1]

Ομοίως, όταν χρησιμοποιήθηκαν νανοσφαίρες TiO₂ στη φωτοηλεκτροκατάλυση για την προσρόφηση του Cr (VI), η απόδοση προσρόφησης αυξήθηκε από 65,4 σε 100% όταν το pH μειώθηκε από 12 σε 2. Περισσότερα ιόντα υδρογόνου σε χαμηλό pH βοηθούν στη δημιουργία περισσότερων ROS που ενισχύουν την απορρόφηση. Συμπεραίνεται επίσης ότι το χαμηλό pH βοηθά επίσης το βαρύ μέταλλο να προσροφηθεί γύρω από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Από την άλλη πλευρά, άλλες μελέτες έδειξαν ότι το υψηλό pH του μέσου είναι πιο κατάλληλο στην φωτοκατάλυση. Στη φωτοκατάλυση του TiO₂ σε pH 11, η αποικοδόμηση της τετρακυκλίνης έφτασε το 72%, ενώ σε pH 2 έφτασε το 46%. Αυτό σχετιζόταν επίσης με την παραγωγή ROS, καθώς το υδροξύλιο (OH) προβλεπόταν ότι θα αυξανόταν με την αύξηση του pH του μέσου και ως εκ τούτου θα αυξανόταν η δράση της φωτοκατάλυσης.[1]

Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη είναι πολύ σημαντική για την αξιολόγηση της δράσης της φωτοκατάλυσης. Όσο αφορά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του SSZ παρουσία των νανοσωματιδίων PdO ντοπαρισμένων με Au, φάνηκε ότι οι υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις του SSZ είχαν ως αποτέλεσμα μικρότερο ρυθμό αποικοδόμησης και αντίστροφα.[1]

1.4 Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης

1.4.1 Φωτοκαταλύτης για την διάσπαση του νερού

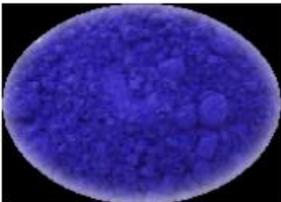
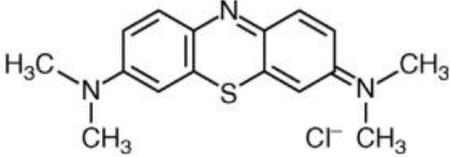
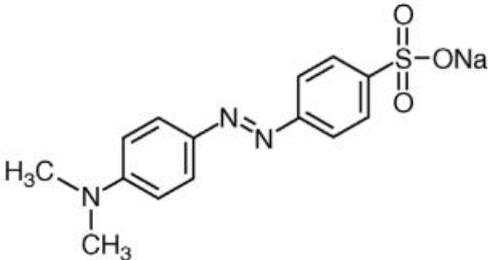
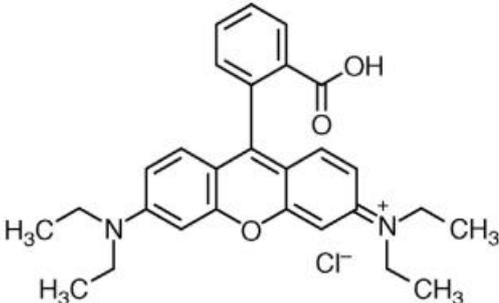
Όπως είναι γνωστό, η διάσπαση του νερού είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και συνήθως χρησιμοποιείται η ηλεκτρόλυση για τη λήψη των αερίων οξυγόνου και υδρογόνου. Το υδρογόνο (H_2), ένα από τα προϊόντα διάσπασης του νερού, θεωρείται εναλλακτική πηγή ενέργειας που μπορεί να θεωρηθεί ως ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον. Ο μηχανισμός για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του νερού περιλαμβάνει την απορρόφηση ηλιακού φωτός, τη δημιουργία ηλεκτρονίων-οπών και τις καταλυτικές οξειδοαναγωγικές ημιαντιδράσεις για την ανάπτυξη του H_2 ή του O_2 . Για την παραγωγή H_2 , το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας πρέπει να είναι χαμηλότερο (σε πιο αρνητικό δυναμικό) από το ζεύγος οξειδοαναγωγής H^+/H_2 (0.00 V έναντι του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου, normal hydrogen electrode, NHE) και το πάνω μέρος της ζώνης σθένους πρέπει να είναι υψηλότερο από το ζεύγος οξειδοαναγωγής H_2O/O_2 (+1.23V έναντι NHE). Έτσι, η ανάπτυξη αμιγών και υβριδικών ημιαγωγικών νανοδομών με ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την παραγωγή υδρογόνου έχει κερδίσει μεγάλη προσοχή.[1]

1.4.2 Φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση της χρωστικών

Οι βαφές συγκαταλέγονται στη μεγαλύτερη ομάδα τοξικών οργανικών ενώσεων, που αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των οργανικών βαφών έχει μεγάλη σημασία στην επεξεργασία του νερού. Οι συνθετικές βαφές όπως μπλε του μεθυλίου (methyl blue, MB), ροδαμίνη Β (rhodamine B, RhB) και πορτοκαλί του μεθυλίου (methyl orange, MO) (βλέπε **Πίνακα 2**), χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία χαρτιού και κλωστοϋφαντουργίας. Τα λύματα που περιέχουν αυτές τις βαφές πρέπει να υποβάλλονται σε επαρκή επεξεργασία πριν από την απόρριψη στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη χαμηλού κόστους και αποτελεσματικών προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση οργανικών χρωστικών από τα λύματα αποβλήτων είναι σημαντικής περιβαλλοντικής σημασίας.[1]

Τα τελευταία χρόνια, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν δώσει αυξανόμενη προσοχή στην αποικοδόμηση των βαφών στο νερό με ετερογενή φωτοκατάλυση. Αν και οι περισσότερες χρωστικές μπορούν εύκολα να διασπαστούν με ετερογενή φωτοκατάλυση, ο ρυθμός αποικοδόμησης εξαρτάται από την οικογένεια της χρωστικής και τον χρησιμοποιούμενο ημιαγωγό φωτοκατάλυσης. Η φωτοδιέγερση του ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη μπορεί να λάβει χώρα άμεσα, στο σενάριο όπου το ενεργειακό του χάσμα «ταιριάζει» με την ενέργεια φωτονίων της πηγής ακτινοβολίας. Εναλλακτικά, και σε διαφορετικές συνθήκες, τα ίδια τα μόρια της χρωστικής μπορούν να παίζουν το ρόλο του ευαισθητοποιητή, διεγερόμενα είτε από υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Σε επόμενο στάδιο, παράγεται έμμεσα η διεγερμένη κατάσταση του ημιαγωγού, μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ των συνιστωσών. Η ευαισθητοποίηση συναντάται σε περιπτώσεις όπου ο ημιαγωγός έχει αρκετά μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από την ενέργεια φωτονίων της πηγής. Αναφερόμενοι στην κλασσική περίπτωση της άμεσης φωτοδιέγερσης του ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη, τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών μετακινούνται στην επιφάνεια του νανοδομημένου υλικού όπου ξεκινούν αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής με προσροφημένους ρύπους.[1]

Πίνακας 2. Η χημική δομή των ευρέως χρησιμοποιούμενων βαφών και τα μέγιστα της ζώνης απορρόφησής τους (λ_{\max}).[1]

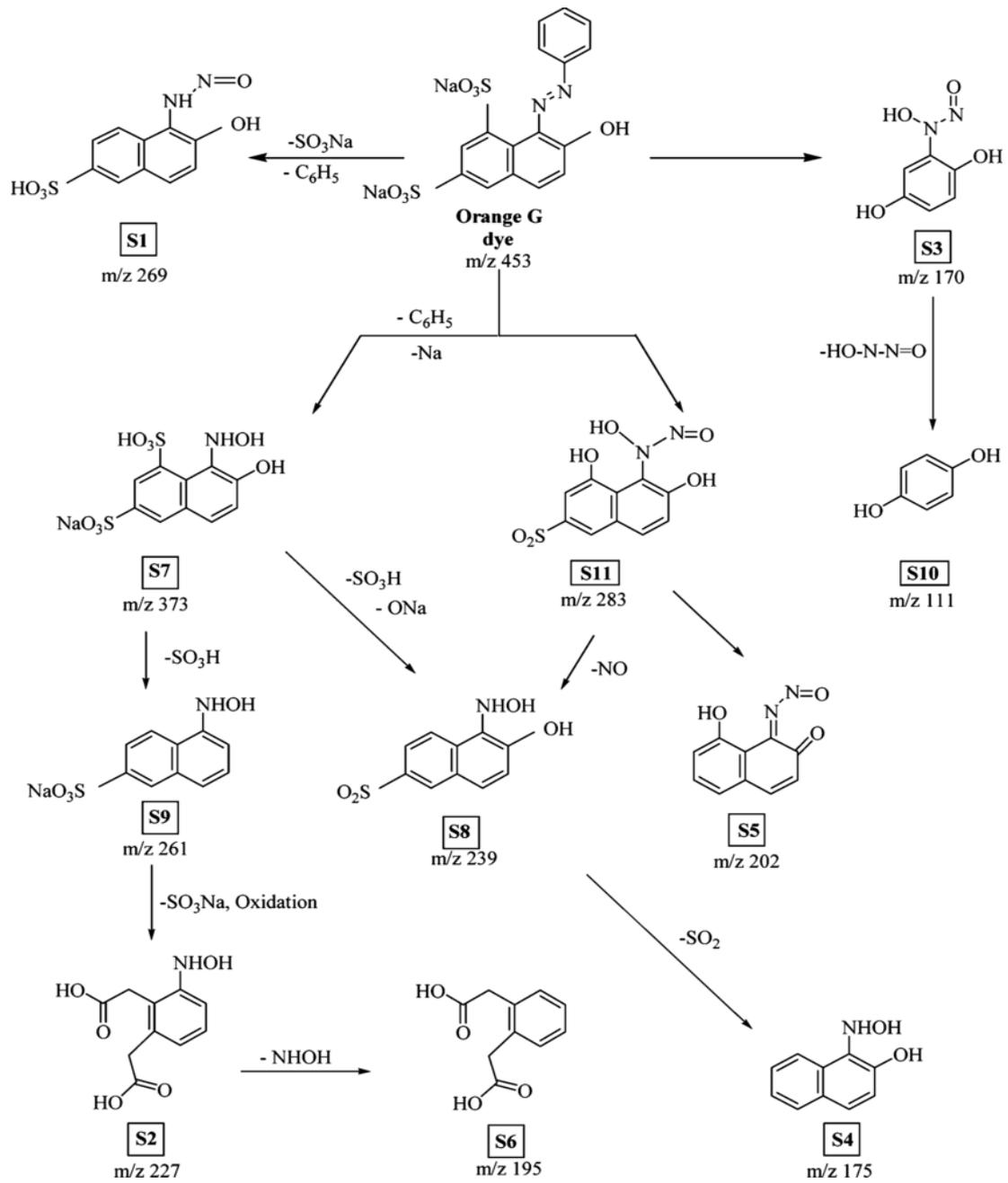
Dyes	Chemical structure	λ_{\max} (nm)
Methylene blue 		660
Methyl orange 		520 (Red form) 440 (Yellow form)
Rhodamine B 		551

1.4.2.1 Αζωχρωστικές

Μια από τις κατηγορίες των χρωστικών είναι και οι αζωχρωστικές. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την παρουσία μιας ή περισσότερων αζω-ομάδων ($N=N$) συνδεδεμένες με αρωματικούς δακτυλίους. Είναι η μεγαλύτερη και πιο σημαντική κατηγορία συνθετικών οργανικών βαφών.[5] Οι αζωχρωστικές αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 50% όλων των βαφών σε κοινή χρήση λόγω της χημικής σταθερότητας και της ευελιξίας τους. Τα περισσότερα από αυτά τα μόρια είναι μη βιοαποδομήσιμα, τοξικά και δυνητικά καρκινογόνα.[6] Οι πολύπλοκες και σταθερές μοριακές δομές καθιστούν τις περισσότερες αζωχρωστικές ανθεκτικές στη βιολογική ή και χημική αποδόμηση, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τις

συμβατικές μεθόδους φυσικής, χημικής και βιολογικής επεξεργασίας αναποτελεσματικές και δαπανηρές για την απομάκρυνσή τους από το νερό.[5] Αρκετές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης, όπως φωτοκατάλυση με μεσολάβηση TiO_2 , αντίδραση Fenton ή φωτο-Fenton, και άλλες οξειδωτικές αντιδράσεις με χρήση υπερμαγγανικού καλίου και αντιδραστηρίου οξόνης/ Co^{2+} , έχουν εξεταστεί για την αποικοδόμηση των βαφών.[6]

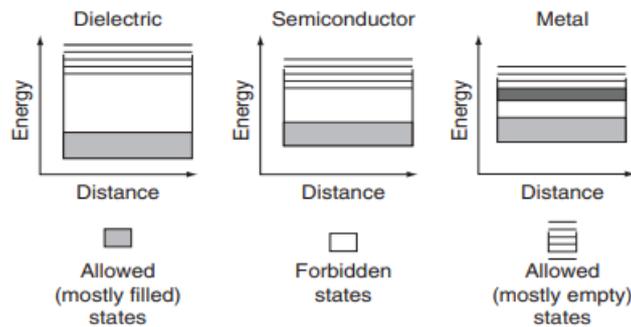
Ένα παράδειγμα αζωχρωστικής είναι η Orange G (OG). Η συγκεκριμένη χρωστική έχει μοριακό βάρος 452 g/mol και το μέγιστο απορρόφησης στην ορατή περιοχή (λ_{max}) βρίσκεται στα 478 nm. Χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, τροφίμων και δέρματος. Λόγω της ευρείας χρήσης, της χαμηλής βιοδιασπασιμότητας και της υψηλής τοξικότητάς της χρωστικής, η παρουσία της στα λύματα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα καθώς και προβλήματα στην υγεία που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση και την ανοργανοποίηση της OG σε υδατικά περιβάλλοντα. Μεταξύ των διεργασιών που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι και οι ετερογενείς αντιδράσεις τύπου Fenton που χρησιμοποιούν καταλύτες οξειδωσης μπορούν να προσφέρουν μια αποτελεσματική πηγή ριζών υδροξυλίου για την αποικοδόμηση του OG.[7] Η αποικοδόμηση της Orange G παρατίθεται στην **Εικόνα 4**. [8]



Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση της αποικοδόμησης της OG.[8]

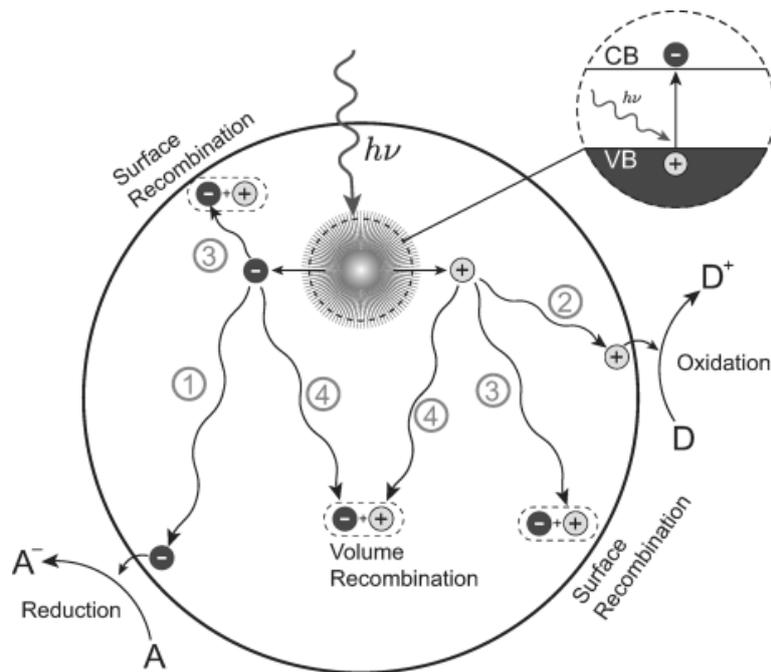
1.5 Ημιαγωγοί ως φωτοκαταλύτες

Οι ημιαγωγοί είναι ένας ελκυστικός τύπος υλικών για εφαρμογές συλλογής φωτός λόγω του ενεργειακού χάσματος που έχουν, το οποίο αντιστοιχεί σε μήκη κύματος που ανήκουν στην υπεριώδη και ορατή περιοχή (**Εικόνα 5**).[9],[10] Οι ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης σθένους καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση, ενώ οι καταστάσεις πάνω από το χάσμα σχηματίζουν τη ζώνη αγωγιμότητας και δεν είναι κατειλημμένες σε $T=0$ K.[9]



Εικόνα 5 . Δομές ζωνών ενός διηλεκτρικού, ενός ημιαγωγού και ενός μετάλλου. Οι σκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν ενεργειακά επίπεδα τα οποία είναι γεμάτα με ηλεκτρόνια (δύο ανά κατάσταση, λόγω της αρχής αποκλεισμού Pauli).[10]

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ορισμένα ηλεκτρόνια διεγείρονται θερμικά στη CB και η προκύπτουσα κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας χαρακτηρίζεται από το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού. Με την απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από τη VB στη CB, αφήνοντας έτσι πίσω μια οπή. Κατά συνέπεια, ο πρωταρχικός ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκατάλυση είναι να απορροφά ένα προσπίπτον φωτόνιο, να δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής και να διευκολύνει το διαχωρισμό και τη μεταφορά του. Η διεγερση των ηλεκτρονίων από την χαμηλότερη ενεργειακά ζώνη και ο σχηματισμός οπών - ακολουθείται από διάφορα μονοπάτια αποδιέγερσης (**Εικόνα 6**).[9]



Εικόνα 6. Διάφοροι τρόποι αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων.[9]

1.5.1 Cu₂O

Ως άφθονο και μη τοξικό υλικό, το Cu₂O (ένας τυπικός ημιαγωγός τύπου p) έχει προσελκύσει αυξανόμενη προσοχή στη φωτοκατάλυση, τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού, την παραγωγή φωτορευμάτων και ούτω καθεξής.[11] Το Cu₂O έχει ενεργειακό χάσμα περίπου 2,0 eV. Όσο αφορά τη χρήση του ημιαγωγού σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, έχει βρεθεί ότι η θεωρητική απόδοση μετατροπής φωτός σε υδρογόνο είναι 18%.[12],[13] Μπορεί να φωτοδιεγερθεί είτε από υπεριώδες είτε από ορατό φως, βρίσκεται σε αφθονία και είναι μη τοξικό.[12],[14]

Το Cu₂O έχει επίσης βρεθεί ότι είναι ένας αποδοτικός φωτοκαταλύτης για τη φωτοχημική αποσύνθεση του νερού σε O₂ και H₂ και φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.[15] Οι νανοκρύσταλλοι Cu₂O με διαφορετικές δομές και μορφολογίες έχουν συντεθεί με διάφορες μεθόδους όπως υγρές χημικές (wet chemical), ηλεκτροεναπόθεση, διαλυθερμικές μεθόδους και έχουν μελετηθεί οι καταλυτικές, ηλεκτρικές

και άλλες ιδιότητές τους.[11] Το σοβαρό μειονέκτημα για το Cu_2O είναι η χαμηλή σταθερότητά του σε υδατικά διαλύματα επειδή τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του Cu_2O βρίσκονται εντός του ενεργειακού χάσματος, το οποίο περιορίζει τη χρήση του Cu_2O ως φωτοκάθοδος για φωτοηλεκτροχημικά συστήματα (Photoelectrochemical, PEC). Σε αυτή την περίπτωση, το Cu_2O μπορεί να αναχθεί σε Cu , οδηγώντας σε σημαντική απώλεια της φωτοδραστικότητας.[13] Μια ιδανική λύση είναι να βρεθεί ένα ημιαγωγικό υλικό που όχι μόνο ταιριάζει με το Cu_2O σε ενεργειακό επίπεδο αλλά και να απαλλάσσει το Cu_2O από τον ηλεκτρολύτη.[13] Ένα ακόμη πρόβλημα είναι ο γρήγορος ανασυνδυασμός του ηλεκτρονίου με την οπή και η φωτοδιάβρωση του Cu_2O τα οποία εμποδίζουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική εφαρμογή του. Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων έχουν αξιοποιηθεί εκτεταμένες μέθοδοι για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του Cu_2O , όπως ο χημικός εμβολιασμός (Au , Ag , Pt κ.λπ.) και η χρήση ημιαγωγών-συνκαταλυτών με ευρύ ενεργειακό χάσμα (WO_3 , ZnO και TiO_2).[16]

Το Cu_2O δείχνει ορισμένη ένταση απορρόφησης στην περιοχή μήκους κύματος 200-600 nm.[16] Το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού έχει διάφορα χαρακτηριστικά λόγω των στοιχειομετρικών αποκλίσεων που προκύπτουν από τις μεθόδους και τις παραμέτρους σύνθεσής του. Έχει συντεθεί επιτυχώς με πολλές μεθόδους, όπως ηλεκτρόλυση, αναγωγή αλάτων χαλκού ή οξειδίου του χαλκού, θερμική οξείδωση, υδροθερμική, μηχανοχημική προσέγγιση και μεθόδους ακτινοβόλησης. Διάφορες προσεγγίσεις έχουν αναφερθεί για την κατασκευή νανοκρυσταλλών Cu_2O με ποικίλες μορφολογίες, όπως κύβοι, πυραμίδες, σύρματα, κουτιά, κλουβιά, ρομβόεδρα και οκτάεδρα.[17]

Τα μονοδιάστατα (1D) νανοϋλικά όπως τα νανοςύρματα, οι νανοσωλήνες και οι νανοζώνες είναι εξαιρετικά ελκυστικά δομικά στοιχεία για συσκευές λόγω των εγγενών ανισοτροπιών και της αποτελεσματικής μεταφοράς ηλεκτρονίων και εξιτονίων στη μικρότερη διάσταση. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει πως οι δομές 1D Cu_2O είναι πιο ελπιδοφόρες για τη χρήση τους ως εξαρτήματα σε ηλεκτρονικές συσκευές νανοκλίμακας,[18]

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναφερθεί ορισμένες μελέτες σχετικά με την σύνθεση ελεγχόμενων σχημάτων: μικρο- και νανοκρυστάλλων Cu_2O , όπως τα νανοςύρματα,

πολυπόδες, νανοκύβοι, οκτάεδρα και κυβοκτάεδρα. Σε καθεμία από αυτές τις μορφολογίες η ανάπτυξη συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών επιπέδων ενοείται σε σχέση με άλλα. Συνολικά, η κρυσταλλογραφική μελέτη έχει επικεντρωθεί σε τρία βασικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα, τα {111}, {100} και {110}. Έχει βρεθεί ότι υπάρχει εξάρτηση μεταξύ της μορφολογίας των κρυσταλλιτών και της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας αυτών. Συγκεκριμένα, τα οκτάεδρα Cu_2O εμφανίζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από τους κύβους, επειδή η κορυφή {111} είναι πιο ενεργή από την {100} λόγω των ελεύθερων δεσμών (dangling bonds) της {111} επιφάνειας, ενώ η {100} κορυφή έχει κορεσμένους χημικούς δεσμούς.[19]

1.5.2 CuO

Το CuO είναι ένας ανόργανος ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα 1,85 eV.[20] Είναι μη τοξικό και τα συστατικά του είναι διαθέσιμα σε αφθονία. Το CuO έχει λάβει ευρεία προσοχή λόγω των διαφόρων εφαρμογών του σε ηλεκτρονικές και οπτικοηλεκτρικές συσκευές όπως υλικά ηλεκτροδίων ιόντων λιθίου, ετερογενείς καταλύτες, αισθητήρες αερίων και ηλιακά κύτταρα.[21] Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το ζεύγος $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ οδηγούν σε οξειδωτικούς μετασχηματισμούς οργανικών ενώσεων. Η μοναδική ηλεκτρονική δομή του Cu επιτρέπει την αλληλεπίδραση με το μοριακό O_2 επιτρέποντας στον Cu να συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες και οργανικές ενώσεις.[22] Οι μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των φιλμ CuO βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στη μορφολογία, το μέγεθος, την ειδική επιφάνεια και μερικές φορές εξαρτώνται αυστηρά από τη μέθοδο παρασκευής. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για την παρασκευή CuO , όπως εναπόθεση παλμικού λέιζερ, ηλεκτροαπόθεση, μέθοδος προσρόφησης και αντίδρασης διαδοχικής ιοντικής στιβάδας (SILAR), χημική εναπόθεση ατμού, sol-gel μέθοδος, θερμική οξείδωση, διαλυτοθερμική μέθοδος. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η ηλεκτροαπόθεση είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες προσεγγίσεις λόγω των πλεονεκτημάτων της στον γρήγορο ρυθμό εναπόθεσης, τη δυνατότητα ελέγχου (controllability), τη μη τοξικότητα και την απλότητα.[23]

1.5.3 CuS

Ως σημαντικός ημιαγωγός τύπου p, ο θειούχος χαλκός (CuS) παρουσιάζει πολλές ασυνήθιστες ηλεκτρονικές, οπτικές και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες και έχει μεγάλες δυνατότητες σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως οπτικά φίλτρα και υπεριοδικά υλικά, καταλύτες, διακόπτες κλίμακας νανομέτρων, υλικά καθόδου υψηλής χωρητικότητας σε μπαταρίες λιθίου, υπεραγωγοί χαμηλής θερμοκρασίας, υλικά σε χημικούς αισθητήρες και θερμοηλεκτρικά ψυκτικά υλικά. Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση του CuS έχει γίνει με διάφορες μορφολογίες, όπως: των νανοσωματιδίων, των νανοιφάδων, των νανοσωλήνων, των μικροσφαιριδίων, δομές που μοιάζουν με λουλούδια, νανοςύρματα, νανοράβδοι, δομές που μοιάζουν με αχινούς και νανοκορδέλες. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του CuS είναι η θερμόλυση πρόδρομων ουσιών που προέρχονται από θειολικό άλας μίας πηγής, η μέθοδος θυσιαστήριας φάσης (sacrificial templating method), ακτινοβολία υπερήχων και μικροκυμάτων, ηλεκτροαπόθεση, χρήση μικκυλίων και μικρογαλακτωμάτων, διεργασία χημικής αντίδρασης ατμού, υδροθερμική και διαλυτοθερμική κατεργασία. Σημειώνεται ότι στις αντιδράσεις χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορες επιφανειοδραστικές ενώσεις και όλα παίζουν κρίσιμους ρόλους στον μορφολογικό έλεγχο των νανοϋλικών CuS. Ωστόσο, η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών αυξάνει αναπόφευκτα την πολυπλοκότητα της αντίδρασης, δύναται να προκαλέσει ακαθαρσίες στα προϊόντα και αποτελεί μειονέκτημα από την άποψη της πράσινης χημείας. Έτσι, η ανάπτυξη μιας εύκολης, αποτελεσματικής και χωρίς επιφανειοδραστική προσέγγιση για την ελεγχόμενη σύνθεση νανοϋλικών CuS είναι ιδιαίτερα επιθυμητή.[24]

1.5.4 ZnS

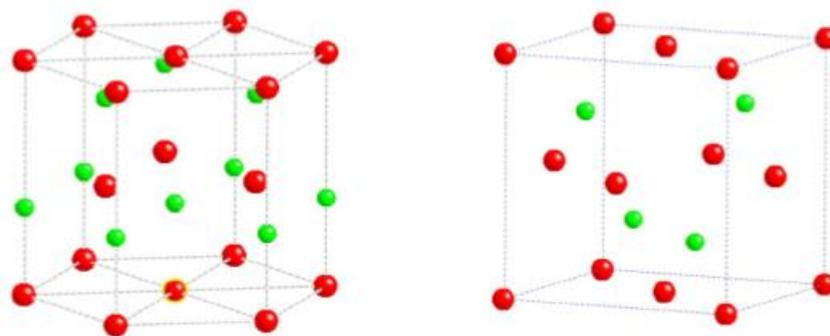
Τα σουλφίδια μετάλλων χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της φωτοκατάλυσης λόγω της μοναδικής κρυσταλλικής δομής τους και των εξαιρετικών φωτοηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.[25] Το ZnS είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, οπότε και απορροφά αποκλειστικά στην υπεριώδη περιοχή. Έχει παραδοσιακά δείξει αξιοσημείωτη ευελιξία

θεμελιωδών ιδιοτήτων, συμπεριλαμβανομένης της παρουσίας πολικής επιφάνειας, εξαιρετικών ιδιοτήτων μεταφοράς, καλής θερμικής σταθερότητας και υψηλής ηλεκτρονικής κινητικότητας κ.λπ. Αυτές οι μοναδικές φυσικές ιδιότητες όχι μόνο οδηγούν σε πλούσιες μορφολογίες ZnS που σχηματίζονται σε νανοκλίμακα, αλλά καθιστούν το ZnS έναν από τους σημαντικότερους ημιαγωγούς στη βιομηχανία ηλεκτρονικών.[26] Συνήθως παρατηρείται σε δύο δομικούς τύπους, την κυβική και την εξαγωνική (**Εικόνα 7**).[27],[28] Η εξαγωνική έχει μια δομή βουρτσίτη (wurtzite) ενώ η κυβική έχει μια δομή μίγματος ψευδαργύρου. Για την κυβική και την εξαγωνική δομή του ZnS, το ενεργειακό χάσμα είναι 3.68 eV και 3.80 eV, αντίστοιχα.[27] Σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, η πιο σταθερή δομή είναι το μείγμα ψευδαργύρου, ενώ μετατρέπεται σε δομή βουρτζίτη σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1000 °C.[29]

Όσο αφορά τις φωτοφυσικές ιδιότητες, έχουν πρόσφατα αναφερθεί ορισμένα χαρακτηριστικά φωταύγειας, όπως ηλεκτροφωταύγεια, φωτοφωταύγεια, μηχανική φωταύγεια και θερμική φωταύγεια για τα νανοσωματίδια ZnS. Ως εκ τούτου, οι κβαντικές κουκκίδες ZnS χρησιμοποιούνται συνήθως σε επίπεδες οθόνες, δίοδος εκπομπής φωτός (light-emitting diode, LEDs) και παράθυρα υπερύθρων, λόγω της μεγάλης ενέργειας δέσμησης εξιτονίων των 40 meV.[29]

Οι νανοδομές ZnS, όπως νανοκρύσταλλοι, νανοζώνες, νανοράβδοι, νανοσωματίδια, 2D νανοφύλλα, 3D νανοάνθη, νανοσωλήνες και νανοςύρματα, παρουσιάζουν εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρονικές επιδόσεις. Η εξαγωνική δομή είναι μια θερμοδυναμικά μετασταθής δομή, η οποία είναι πάντα σταθερή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και η κυβική δομή είναι μια θερμοδυναμικά σταθερή δομή σε χαμηλές θερμοκρασίες.[27] Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για νανοϋλικά με συγκεκριμένα σχήματα, λόγω της προσδοκίας για νέες ιδιότητες. Έχουν παρασκευαστεί μονοδιάστατα (1D) νανοϋλικά ZnS, όπως νανοράβδοι, νανοςύρματα, νανοσωλήνες και νανοκορδέλες.[30] Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση των νανοσωματιδίων ZnS: sol-gel, υδροθερμική/διαλυτοθερμική (με θερμική αγωγή ή με επίδραση μικροκυμάτων), υπέρηχοι,

μέθοδος θερμικής αποσύνθεσης, χημική εναπόθεση ατμών, μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης και μέθοδος χημικής καθίζησης.[27]

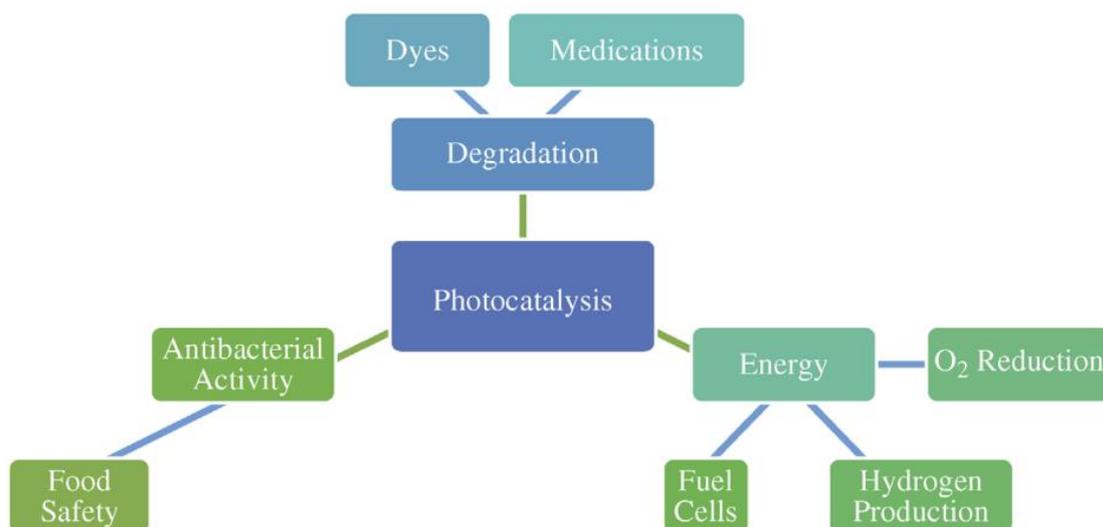


Εικόνα 7. Δύο δομικοί τύποι του ZnS, εξαγωνική (αριστερά), κυβική (δεξιά). Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το Zn και οι πράσινες το S.[28]

1.6 Μέθοδοι σύνθεσης φωτοκαταλυτικών υλικών

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την σύνθεση των φωτοκαταλυτικών υλικών λόγω των εφαρμογών τους σε διαδικασίες όπως η επεξεργασία λυμάτων, η οποία περιλαμβάνει την αποικοδόμηση οργανικών βαφών και πτητικών οργανικών ενώσεων, αντιβακτηριακή και αντιοξειδωτική δράση, εφαρμογές ηλιακών κυττάρων, αυτοκαθαρισμό, παραγωγή υδρογόνου, συσκευασία τροφίμων, βιοϊατρικές και ιατρικές εφαρμογές (**Εικόνα 8**). Πολυάριθμες μελέτες έχουν εξηγήσει ότι οι εγγενείς ιδιότητες των φωτοκαταλυτικών υλικών μπορούν να προσαρμοστούν αποτελεσματικά ελέγχοντας το μέγεθος, το σχήμα, τη σύνθεση, την κρυσταλλικότητα και τη δομή τους. Η ανάπτυξη υλικών νανοκλίμακας βασίζεται σε παράγοντες όπως τα θερμοδυναμικά και κινητικά εμπόδια στην αντίδραση. Επηρεάζεται επίσης από κενές θέσεις, ελαττώματα και ανακατασκευή επιφανειών. Οι περισσότερες συνθετικές μέθοδοι για τη σύνθεση νανοϋλικών χρησιμοποιούν συμβατική θέρμανση λόγω της ανάγκης για πυρήνωση με έναρξη υψηλής θερμοκρασίας που ακολουθείται από ελεγχόμενη προσθήκη προδρόμου στην αντίδραση.[1]

Η παρασκευή φωτοκαταλυτικών νανოსύνθετων υλικών μπορεί ιδανικά να χωριστεί σε τρία κύρια στάδια: (i) σύνθεση ενός αποτελεσματικού φωτοκαταλύτη, (ii) τη χημική τροποποίηση της επιφάνειάς του για ενίσχυση της δραστηριότητας και (iii) ενσωμάτωσή του στην καταλληλότερη μήτρα-ξενιστή σύμφωνα με την τελική εφαρμογή.[1]



Εικόνα 8. Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές των νανοσωματιδίων.

1.6.1 Υδροθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική σύνθεση έχει αναγνωριστεί ως η πιο δημοφιλής, συγκεντρώνοντας το ενδιαφέρον από επιστήμονες και ερευνητές διαφορετικών ειδικοτήτων, ιδιαίτερα τα τελευταία 15 χρόνια. Η λέξη «υδροθερμική» έχει γεωλογική προέλευση, μια αυτονόητη λέξη, που σημαίνει νερό και θερμότητα.[1] Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Βρετανό γεωλόγο Roderick Murchison (1792-1871) για να περιγράψει τη δράση του νερού σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση, επιφέροντας αλλαγές στο φλοιό της γης που οδηγούν στη δημιουργία πετρωμάτων και ορυκτών.[31] Η σύνθεση υπό υδροθερμικές συνθήκες πραγματοποιείται συνήθως κάτω από την υπερκρίσιμη θερμοκρασία του νερού (374 °C).[1]

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαφορετικών χημικών ενώσεων και υλικών χρησιμοποιώντας φυσικές και χημικές διεργασίες κλειστού συστήματος σε διαλύματα με θερμοκρασίες πάνω από 100 °C και πιέσεις πάνω από 1 atm. Επιτρέπει την διάλυση των συστατικών που είναι μη διαλυτά υπό κανονικές συνθήκες. Αυτή η μέθοδος είναι επωφελής λόγω της παραγωγής υψηλής απόδοσης και καθαρών προϊόντων.[1] Η υδροθερμική σύνθεση ήταν επιτυχής για την παρασκευή σημαντικών στερεών, όπως μικροπορώδεις κρύσταλλοι, υπεριοντικοί (superionic) αγωγοί, χημικοί αισθητήρες οξειδίων, ηλεκτρονικά αγωγιμα στερεά, σύνθετα κεραμικά οξείδια και σύνθετα κεραμικά φθοριούχα, μαγνητικά υλικά και φωσφόροι φωταύγειας. Θεωρείται επίσης μια συνθετική διεργασία για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων, πηκτωμάτων (gels), λεπτών ταινιών (thin films), ελικοειδών και χειρόμορφων δομών και ιδιαίτερα υλικών με αλληλουχία στοίβαξης.[31]

Επιπλέον, παράγει κρυστάλλους υψηλής ποιότητας και μας προσφέρει τη δυνατότητα να ελέγχουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων που προκύπτουν. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν το υψηλό κόστος εξοπλισμού και δεν είναι δυνατή η παρακολούθηση της διαδικασίας ανάπτυξης κρυστάλλου.[32]

Κάποια από τα φωτοκαταλυτικά υλικά που έχουν συντεθεί με τη χρήση υδροθερμικών μεθόδων, είναι η τιτανία, ο άργυρος, παράγωγα γραφενίου, θειούχο κάδμιο και θειούχο νικέλιο, μικτά οξείδια μετάλλων, οξείδια μετάλλων σπάνιων γαιών κ.λπ. Παρακάτω αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της υδροθερμικής σύνθεσης.[31]

Πλεονεκτήματα υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής σύνθεσης:

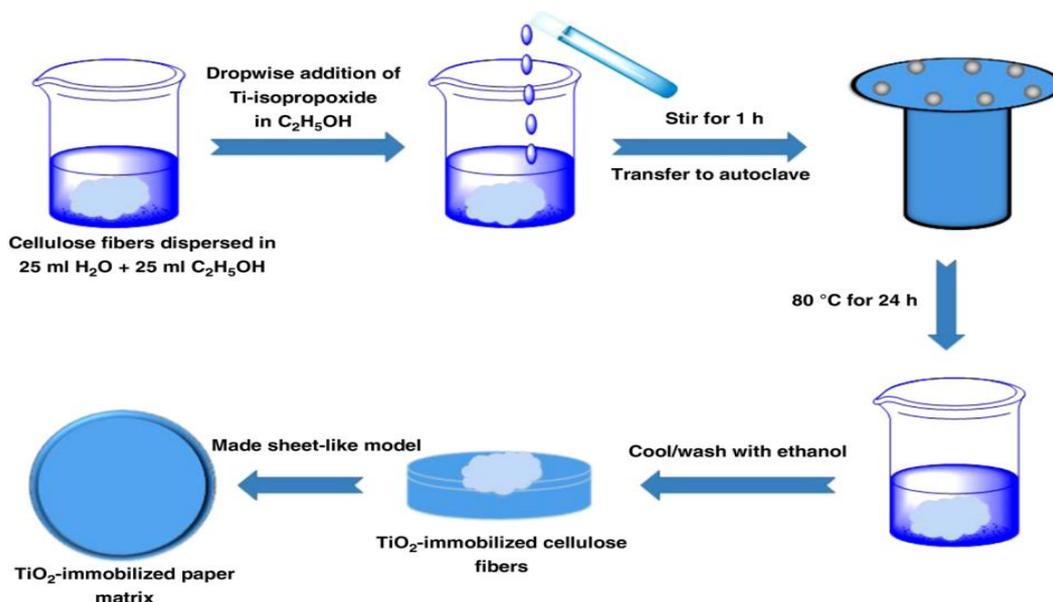
- Το μεγαλύτερο μέρος του υλικού μπορεί να γίνει διαλυτό σε κατάλληλο διαλύτη με θέρμανση και πίεση του συστήματος κοντά στο κρίσιμο σημείο του.
- Η σύνθεση υλικών καθώς και στερεών που δεν μπορούν να ληφθούν μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης (solid-state synthesis), μπορούν να ληφθούν μέσω της υδροθερμικής και της διαλυτοθερμικής σύνθεσης.

- Προϊόντα ενδιάμεσης ή μετασταθούς κατάστασης και ειδικής φάσης μπορούν να παραχθούν εύκολα με αυτήν την σύνθεση.
- Εύκολος και ακριβής έλεγχος του μεγέθους, της κατανομής σχήματος και της κρυσταλλικότητας του τελικού προϊόντος μέσω προσαρμογής των παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, ο χρόνος αντίδρασης, ο τύπος διαλύτη, ο τύπος τασιενεργού και ο τύπος πρόδρομου.
- Θα ληφθούν ουσίες με χαμηλά σημεία τήξης, υψηλές πιέσεις ατμών και που τείνουν να υποστούν πυρόλυση.[31]

Μειονεκτήματα υδροθερμικής/διαλυτοθερμικής σύνθεσης:

- Η ανάγκη για ακριβά αυτόκλειστα (autoclaves).
- Θέματα ασφάλειας κατά τη διαδικασία αντίδρασης.
- Αδυναμία να παρατηρηθεί η διαδικασία της αντίδρασης.[31]

Στην **Εικόνα 9**, βλέπουμε την σύνθεση του υβριδικού υλικού TiO_2 /γραφένιο που πραγματοποίησε η ομάδα του Shixiong μέσω της υδροθερμικής μεθόδου.[33]



Εικόνα 9. Σχηματικό διάγραμμα υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης.[33]

1.6.2 Sol-gel μέθοδος

Μία από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους που υιοθετήθηκαν για τη σύνθεση φωτοκαταλυτικών υλικών είναι η μέθοδος sol-gel υπό κατάλληλες πειραματικές συνθήκες.[1] Η μέθοδος sol-gel αποτελείται από δύο λέξεις: sol και gel. Το sol είναι ένα σταθερό εναιώρημα κολλοειδούς στερεού σωματιδίου σε υγρό. Η διασκορπισμένη φάση στο sol είναι τόσο μικρή που υπάρχουν μόνο van der Waals δυνάμεις. Στο gel, η συγκέντρωση του στερεού είναι μεγαλύτερη από του υγρού. Στα περισσότερα συστήματα gel, υπάρχουν ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Ο συνδυασμός αυτών των δύο λειτουργικών δικτύων ονομάζεται μέθοδος sol-gel.[32]

Η διαδικασία sol-gel περιλαμβάνει τον συνδυασμό χημικών αντιδράσεων που μετατρέπουν ένα ομοιογενές διάλυμα αντιδρώντων σε ένα πολυμερές απεριόριστου μοριακού βάρους. Αυτό το πολυμερές αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο ατόμων. Το πολυμερές είναι ισότροπο, ομοιογενές και ομοιόμορφο. Διάφορες παράμετροι χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη κατάλληλης δομής των φωτοκαταλυτικών υλικών.[1]

Η μέθοδος sol-gel για την επεξεργασία υλικών συνδυάζεται με άλλες χαρακτηριστικές μεθόδους σύνθεσης προκειμένου να προσαρμοστεί η μορφολογία και οι ιδιότητες των υλικών. Για παράδειγμα, αναφέρονται οι υδροθερμική μέθοδος, ηλεκτροϊννοποίηση (electrospinning), επίδραση υπερήχων και ούτω καθεξής. Μια ποικιλία φωτοκαταλυτικών υλικών συντίθεται με την μέθοδο της sol-gel, η οποία περιλαμβάνει παραδοσιακά υλικά οξειδίων τιτανίου, φερρίτες, υλικά με πρόσμειξη αλουμινίου και ούτω καθεξής.[1] Παρακάτω θα αναλυθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου sol-gel:

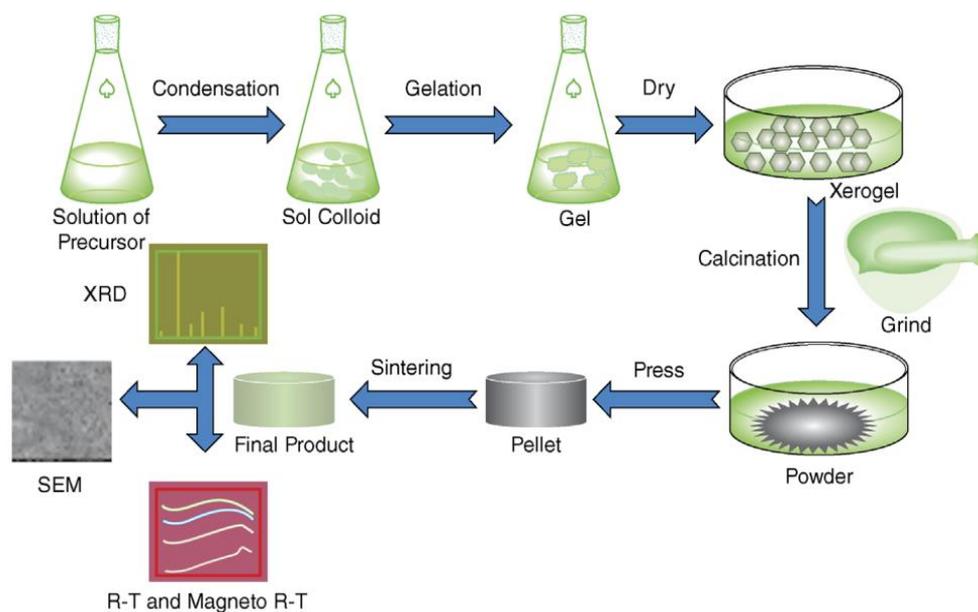
- Τα αρχικά υλικά είναι σε μοριακό επίπεδο και τα τελικά προϊόντα που παρασκευάζονται είναι ομοιογενή.
- Τα προϊόντα έχουν σχετικά υψηλότερη καθαρότητα.
- Ελεγχόμενος βαθμός πορώδους.
- Μια εύκολη μέθοδος στην προετοιμασία διαφόρων μεγεθών και βολική στην εκτέλεση.

- Επιτρέπει τη σύνθεση σε χαμηλή θερμοκρασία.
- Επιτρέπει τον λεπτό έλεγχο της χημικής σύνθεσης του προϊόντος, ιδιαίτερα κατάλληλη για την παρασκευή υλικών πολλαπλών συστατικών.
- Επιτρέπει μικρές ποσότητες προσμείξεων να εισάγονται στο κολλοειδές διάλυμα και καταλήγουν να διασπείρονται ομοιόμορφα στο τελικό προϊόν.[31]

Μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel:

- Ο χρόνος αντίδρασης είναι σχετικά μεγαλύτερος.
- Οι οργανικοί διαλύτες ενδέχεται να είναι επιβλαβείς για το ανθρώπινο σώμα.[31]

Στην **Εικόνα 10**, βλέπουμε μια σχηματική απεικόνιση της sol-gel μεθόδου.[1]

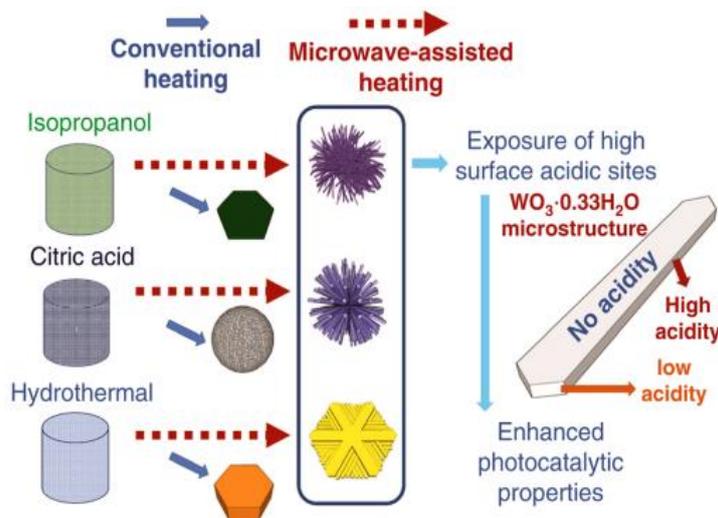


Εικόνα 10. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου sol-gel.[1]

1.6.3 Η μέθοδος επίδρασης μικροκυμάτων

Η μέθοδος επίδρασης μικροκυμάτων (microwave, MW) μπορεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα της ανομοιογένειας της θέρμανσης. Είναι γνωστό ότι η αλληλεπίδραση διηλεκτρικών υλικών, υγρών ή στερεών με τα μικροκύματα οδηγεί σε διηλεκτρική θέρμανση. Η χρήση διάταξης που εκπέμπει μικροκύματα στο μίγμα μιας αντίδρασης παρέχει αυξημένη κινητική στην αντίδραση και ταχεία - όσο αφορά το ρυθμό - αρχική θέρμανση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης. Αυτό παρέχει επίσης ενεργειακή απόδοση μειώνοντας τον χρόνο αντίδρασης από ώρες σε λεπτά σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης (μέσω θερμικής αγωγής), και δίνει ως αποτέλεσμα καθαρά προϊόντα με υψηλότερες αποδόσεις. Επιλέγοντας προσεκτικά τους διαλύτες και τα αντιδρώντα, οι πρόδρομες ουσίες μπορούν να θερμανθούν επιλεκτικά για να παράγουν συγκεκριμένες νανοδομές. Ως αποτέλεσμα, η χρήση της ακτινοβολίας MW ως αποτελεσματικής, φιλικής προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμης μεθόδου θέρμανσης για την παραγωγή νανοϋλικών έχει αυξηθεί σημαντικά. Ακόμη και οικιακοί φούρνοι μικροκυμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανοσωματιδίων.[1]

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της μεθόδου είναι η έρευνα που πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα μας το 2020.[34] Αναφέρονται επίσης συζευγμένες συνθέσεις όπως η υδροθερμική σύνθεση μικροκυμάτων, η διαλυτοθερμική σύνθεση μικροκυμάτων και η σύνθεση sol-gel μικροκυμάτων. Πολλά φωτοκαταλυτικά υλικά έχουν παρασκευαστεί με μικροκύματα όπως υλικά με βάση το γραφίτη, υλικά με βάση τον Zn και Ti, Στην **Εικόνα 11**, εξετάζεται επίσης η εφαρμογή αυτών των νανοϋλικών στην κατάλυση.[1]



Εικόνα 11. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου του φούρνου μικροκυμάτων.[1]

1.6.4 Μέθοδος σύνθεσης συν-καταβύθισης

Οι αντιδράσεις συν-καταβύθισης περιλαμβάνουν την ταυτόχρονη εμφάνιση διεργασιών πυρήνωσης, ανάπτυξης, τραχύνσεως και/ή συσσώρευσης. Τα προϊόντα είναι γενικά αδιάλυτα είδη που σχηματίζονται υπό συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού. Η πυρηνοποίηση είναι το βασικό βήμα ώστε να σχηματιστεί ένας μεγάλος αριθμός μικρών σωματιδίων. Δευτερεύουσες διεργασίες, όπως η ωρίμανση και η συσσώρευση Oswald, επηρεάζουν δραματικά το μέγεθος, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των προϊόντων.[1] Τυπικές συνθετικές μέθοδοι συνκαταβύθισης είναι:

- Μέταλλα που σχηματίζονται από υδατικά διαλύματα, με αναγωγή από μη υδατικά διαλύματα, ηλεκτροχημική αναγωγή και αποσύνθεση μεταλλουργικών προδρόμων.
- Οξείδια που σχηματίζονται από υδατικά και μη υδατικά διαλύματα.
- Χαλκογονίδια μετάλλων που σχηματίζονται από αντιδράσεις μοριακών προδρόμων.
- Συγκαθίζηση υποβοηθούμενη από μικροκύματα/υπερήχους (sonication).[31]

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου αναφέρονται παρακάτω:

- Απλή και γρήγορη προετοιμασία.
- Εύκολος έλεγχος του μεγέθους και της σύνθεσης των σωματιδίων.
- Διάφορες δυνατότητες τροποποίησης της κατάστασης της επιφάνειας των σωματιδίων και της συνολικής ομοιογένειας.
- Χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης.
- Ενεργειακή απόδοση.
- Δεν περιλαμβάνει χρήση οργανικού διαλύτη.[31]

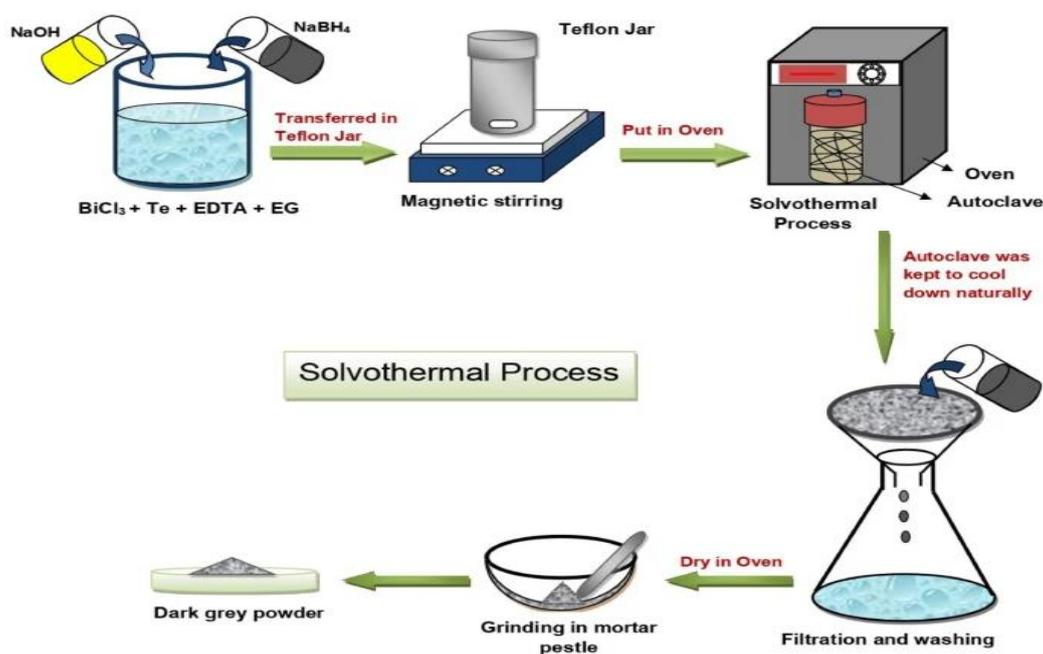
Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου αναφέρονται παρακάτω:

- Δεν ισχύει για μη φορτισμένα άτομα/ομάδες.
- Ακαθαρσίες μπορεί επίσης να καθιζάνουν με το προϊόν.
- Χρονοβόρος διαδικασία.
- Προβλήματα επαναληψιμότητας από παρτίδα σε παρτίδα.
- Αυτή η μέθοδος δεν λειτουργεί καλά εάν τα αντιδρώντα έχουν πολύ διαφορετικούς ρυθμούς καθίζησης.[31]

1.6.5 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική μέθοδος είναι μια τεχνική όπου ο διαλύτης είναι μη υδατικός. Η θερμοκρασία της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από ό,τι στην υδροθερμική μέθοδο και αυτό οφείλεται στα υψηλότερα σημεία βρασμού συγκεκριμένων οργανικών διαλυτών, όπως διμεθυλοφορμαμίδιο κλπ.[35] Αυτή η μέθοδος είναι ευνοϊκή για την παρασκευή μιας ποικιλίας υλικών όπως μέταλλα, ημιαγωγοί, κεραμικά και πολυμερή. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη χρήση ενός διαλύτη υπό μέτρια έως υψηλή πίεση (συνήθως μεταξύ 1 atm και 10 000 atm και θερμοκρασία (συνήθως μεταξύ 100 και 1000 °C) που διευκολύνουν την αλληλεπίδραση των πρόδρομων ουσιών κατά τη σύνθεση. Εάν χρησιμοποιείται νερό ως

διαλύτης, η μέθοδος ονομάζεται «υδροθερμική σύνθεση» (βλέπε παρ.1.6.1). Η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διάφορων γεωμετριών, συμπεριλαμβανομένων των λεπτών ταινιών (thin films), της σκόνης, των μονοκρυστάλλων και των νανοκρυστάλλων. Επιπλέον, η μορφολογία [σφαίρα (0D), ράβδος (2D) ή σύρμα (1D)] των σχηματισμένων κρυστάλλων ελέγχεται με χειρισμό του υπερκορεσμού του διαλύτη, της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας και της κινητικότητας. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία θερμοδυναμικά σταθερών και μετασταθών καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένων νέων υλικών που δεν μπορούν να σχηματιστούν εύκολα από άλλες συνθετικές οδούς (Εικόνα 12).[1],[36]



Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση της διαλυτοθερμικής μεθόδου.[36]

1.6.6 Συμπύκνωση αδρανούς αερίου

Η συμπύκνωση αδρανούς αερίου (inert gas condensation, IGC) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Στην IGC, τα μέταλλα εξατμίζονται σε έναν εξαιρετικά υψηλό θάλαμο κενού γεμάτο με ήλιο ή αέριο αργό σε πολύ υψηλή πίεση. Τα εξατμισμένα άτομα μετάλλου χάνουν την κινητική τους ενέργεια από συγκρούσεις με το αέριο και συμπυκνώνονται σε μικρά σωματίδια. Αυτά τα σωματίδια στη συνέχεια αναπτύσσονται με πήξη και συνένωση Brownian και τελικά σχηματίζουν νανοκρυστάλλους.[31]

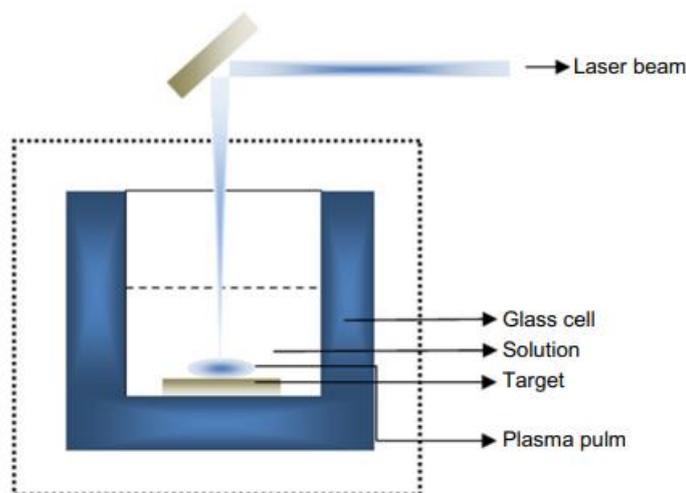
Η συμπύκνωση αερίου ήταν η πρώτη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανοκρυσταλλικών μετάλλων και κραμάτων. Συναθροίσεις ατόμων (clusters) σχηματίζονται στην περιοχή της πηγής στην αέρια φάση και αναπτύσσονται με τη συνένωση και την ενσωμάτωση ατόμων από την αέρια φάση. Το μέγεθος του συμπλέγματος ή των σωματιδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον χρόνο παραμονής και μπορεί να επηρεαστεί από την πίεση του αερίου, το είδος του αδρανούς αερίου (He, Ar ή Kr) και από τον ρυθμό εξάτμισης/πίεση ατμών. Με την αύξηση της πίεσης του αερίου, της τάσης ατμών και της μάζας του αδρανούς αερίου, το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται. Τα νανοσωματίδια μεγέθους από 2 έως 50 nm διώχονται από τη ροή αερίου και εναποτίθενται στην επιφάνεια της συσκευής συλλογής ως σκόνη χαμηλής πυκνότητας και χωρίς συσσωμάτωση.[31]

Αν και η συμπύκνωση αερίου, συμπεριλαμβανομένων των παραλλαγών, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή μιας ποικιλίας μεταλλικών και κεραμικών υλικών, μέχρι στιγμής οι ποσότητες έχουν περιοριστεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Η μέθοδος είναι εξαιρετικά αργή. Οι ποσότητες μετάλλων είναι κάτω από 1 g/ημέρα, ενώ οι ποσότητες των οξειδίων μπορεί να φτάσουν τα 20 g/ημέρα για απλά οξείδια, όπως το CeO₂ ή το ZrO₂. Αυτές οι ποσότητες επαρκούν για δοκιμές υλικών αλλά όχι για βιομηχανική παραγωγή.[31]

1.6.7 Μέθοδος αποκόμισης με laser

Η αποκόμιση πρόδρομων ενώσεων με λέιζερ (laser ablation) θεωρείται μια εύκολη, φιλική προς το περιβάλλον και εξαιρετικά ελεγχόμενη top-down μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Η αποκόμιση με λέιζερ είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για τη σύνθεση μόνο ή διμεταλλικών νανοσωματιδίων, κolloειδών νανοσωματιδίων και ακόμη και ημιαγωγών.[37]

Η μέθοδος με λέιζερ είναι η διαδικασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση υλικού από μια στερεή (ή περιστασιακά υγρή) επιφάνεια με μονοχρωματική ακτινοβολία υψηλής έντασης (**Εικόνα 13**). Σε χαμηλή ροή (flux) ακτινοβολήσης, το υλικό θερμαίνεται από την απορροφούμενη ενέργεια λέιζερ και εξατμίζεται ή εξαχνώνεται. Σε υψηλή ροή λέιζερ, το υλικό συνήθως μετατρέπεται σε πλάσμα.[31] Παραδείγματα της μεθόδου αυτής είναι η σύνθεση των νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους Ag-Cu για την ανίχνευση του δείκτη διάθλασης κ.λπ.[37]



Εικόνα 13. Προετοιμασία των νανοσωματιδίων από laser σε διάλυμα.[31]

1.6.8 Μέθοδος υπερήχων

Η χρήση διατάξεων που εκπέμπουν υπερήχους σε ένα υγρό μέσο έχει γίνει ένα σημαντικό εργαλείο για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Όταν τα υγρά ακτινοβολούνται με

υπερηχητική ακτινοβολία, θα σχηματιστεί υπερηχητική σπηλαίωση (cavitation). Η σπηλαίωση με υπερήχους παράγει μια ποικιλία φυσικών και χημικών επιδράσεων, όπως υψηλή θερμοκρασία, πίεση και ρυθμό ψύξης, τα οποία παρέχουν ένα μοναδικό περιβάλλον για χημικές αντιδράσεις υπό ακραίες συνθήκες. Ο υπέρηχος είναι μια εκλεπτυσμένη μέθοδος για την παρασκευή νανοσωματιδίων με ελεγχόμενες μορφολογίες.[31]

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- Τα νανοσωματίδια συντίθενται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Ο ρυθμός αντίδρασης που επιτυγχάνεται με χρήση υπερήχων είναι αρκετά υψηλός. Έτσι, απαιτείται λιγότερος χρόνος για την παραγωγή νανοσωματιδίων.
- Είναι απλή και γρήγορη μέθοδος.
- Μπορούν να συντεθούν διάφορα σχήματα νανοσωματιδίων, για παράδειγμα, νανοζώνες (nanobelts), νανοσωματίδια και πυρήνα-σε-κέλυφος και σύμπλοκο-σε-σύμπλοκο διμεταλλικά νανοσωματίδια.[31]

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- Τα ευαίσθητα στη θερμότητα υλικά δεν μπορούν να αντέξουν την ακουστική σπηλαίωση.
- Είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία.
- Η παραγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι δύσκολη.
- Αν και είναι μια μέθοδος που αποδίδει νανοσωματίδια σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, η παροχή ενέργειας που απαιτείται για τη διεξαγωγή της ηχοχημικής σύνθεσης είναι αρκετά υψηλή και επομένως η απόδοση ανά μονάδα ενέργειας που παρέχεται είναι χαμηλή.[31]

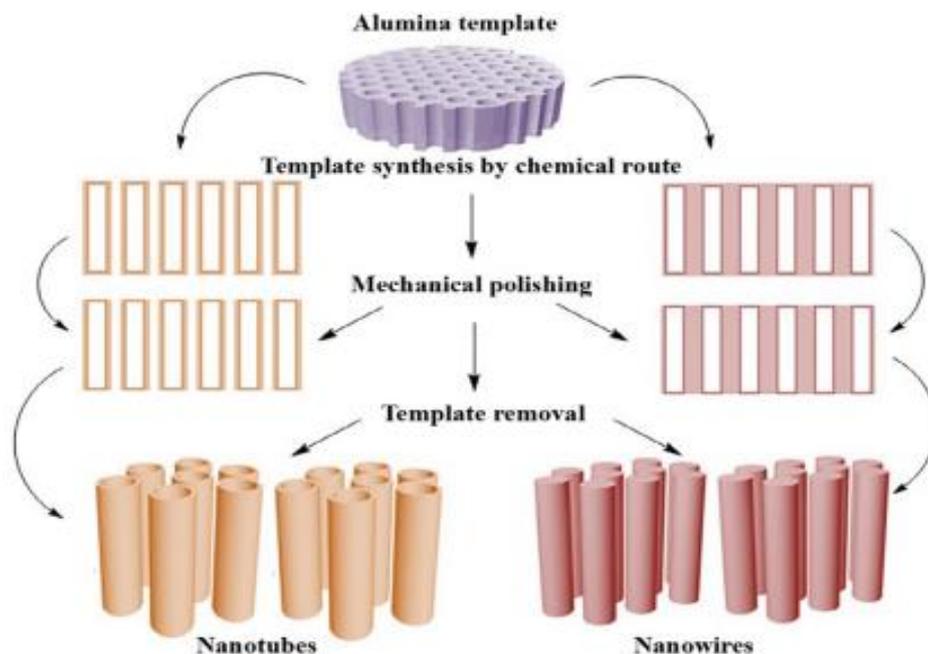
1.6.9 Εκκένωση σπινθήρα (Spark Discharge)

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με χρήση εκκένωσης σπινθήρα είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για χαμηλού κόστους παραγωγή νανοδομημένων προηγμένων υλικών σε βιομηχανική κλίμακα. Ένας ηλεκτρικός σπινθήρας είναι μια απότομη ηλεκτρική εκκένωση που συμβαίνει όταν ένα επαρκώς υψηλό ηλεκτρικό πεδίο δημιουργεί ένα ιονισμένο, ηλεκτρικά αγώγιμο κανάλι μέσω ενός κανονικά μονωτικού μέσου, συχνά αέρα ή άλλων αερίων ή μειγμάτων αερίων.[31] Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτής της μεθόδου είναι:

- Η δυνατότητα σύνθεσης πολύ μικρών πρωτογενών νανοσωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 10 nm από μέταλλα, οξείδια, ημιαγωγούς και υλικά άνθρακα.
- Υψηλή χημική καθαρότητα των συντιθέμενων νανοσωματιδίων με χαμηλή περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες.
- Η σχετική απλότητα της εφαρμογής της μεθόδου.
- Ο χαμηλός ρυθμός παραγωγής ήταν ένας περιοριστικός παράγοντας.[31]

1.6.10 Σύνθεση μέσω χρήσης δομών-μήτρας (Template Synthesis)

Με την αυξανόμενη έμφαση στην πράσινη χημεία, γίνεται όλο και πιο σημαντική η ανάπτυξη μιας φιλικής προς το περιβάλλον, εύκολης μεθόδου για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Έχει αναφερθεί ότι η σύνθεση δομών-μήτρας είναι μια από τις πιο υποσχόμενες μεθόδους για την παρασκευή μονοδιασπαρμένων ανόργανων νανοσωματιδίων, στα οποία οι ομοιόμορφοι κενοί χώροι των πορωδών υλικών χρησιμοποιούνται ως ξενιστές για να περιορίσουν τα συντιθέμενα νανοσωματίδια ως επισκέπτες (**Εικόνα 14**). Ο ρόλος της μήτρας είναι διπλός. Πρώτον, επιτρέπει την ανάπτυξη της δομής με την καλύτερη δυνατή αναπαραγωγιμότητα και παίζει το ρόλο ενός σκελετού για να οργανώσει τις διαφορετικές λειτουργίες μιας διάταξης, τις ενεργές συνιστώσες και τις διαφορετικές διεπιφάνειες.[31]



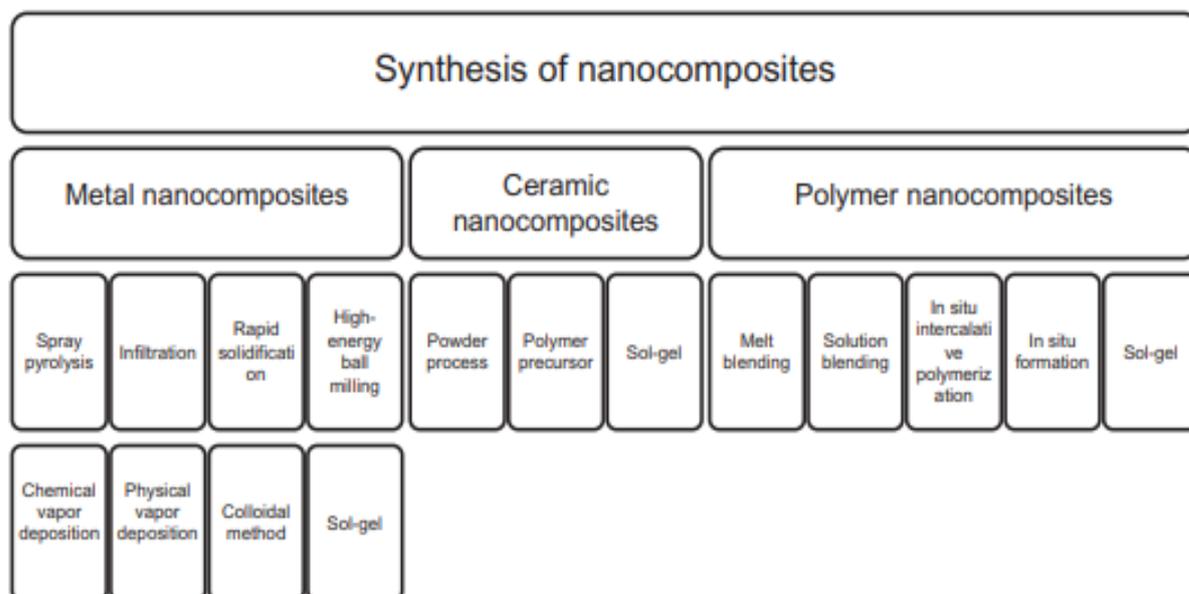
Εικόνα 14. Σύνθεση μέσω δομών-μητρών σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους.[31]

1.7 Παραγωγή των νανοσύνθετων

1.7.1 Νανοσύνθετα

Ένα νανοσύνθετο είναι ένα πολυφασικό στερεό υλικό στο οποίο μία από τις φάσεις έχει μία, δύο ή τρεις διαστάσεις μικρότερες από 100 nm ή δομές με επαναλαμβανόμενες αποστάσεις νανοκλίμακας μεταξύ των διαφορετικών φάσεων που αποτελούν το υλικό. Με την ευρεία έννοια, αυτός ο ορισμός μπορεί να περιλαμβάνει πορώδη μέσα, κολλοειδή, πηκτώματα και συμπολυμερή, αλλά συνήθως θεωρείται ότι σημαίνει τον συνδυασμό στερεού μιας χύδην μήτρας και νανοδιάστατων φάσεων που διαφέρουν στις ιδιότητες λόγω διαφορών στη δομή και τη χημεία. Με βάση τις ιδιότητες, τα νανοσύνθετα ταξινομούνται σε δύο ευρείες κατηγορίες: τα λειτουργικά υλικά (με βάση τις ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες) και τα δομικά υλικά (με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες). Τα πρόσφατα χρόνια, τα νανοσύνθετα χρησιμοποιούνται στην ιατρική, στη μηχανική, στη μεταφορά φαρμάκων, στην αντιδιαβρωτική

προστασία, ως υλικά μείωσης διαπερατότητας αερίων σε συσκευασίες και στην προστασία από την UV ακτινοβολία.[32] Οι τεχνικές ανάπτυξης νανοσύνθετων κεραμικών, μετάλλων και πολυμερών απεικονίζονται στην **Εικόνα 15**.[31]



Εικόνα 15. Τεχνικές κατασκευής νανοσύνθετων.[31]

1.7.2 Μεταλλικά νανοσύνθετα

Τα νανοσύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal matrix nanocomposites, MMNC) αναφέρονται σε υλικά που αποτελούνται από όλκιμο πλέγμα μετάλλου ή κράματος στο οποίο εμφυτεύεται κάποιο ενισχυτικό υλικό νανομεγέθους. Αυτά τα υλικά συνδυάζουν μεταλλικά και κεραμικά χαρακτηριστικά, δηλαδή ολκιμότητα και σκληρότητα, με υψηλή αντοχή και μέτρο. Έτσι, τα MMNC είναι κατάλληλα για την παραγωγή υλικών με υψηλή αντοχή σε διαδικασίες διάτμησης/συμπίεσης και με λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίας.[31]

1.7.2.1 Διμεταλλικά νανοσύνθετα

Μία υποκατηγορία σε αυτή την ενότητα είναι τα νανοσύνθετα υλικά, που αποτελούνται από ανόργανα νανοσωματίδια και βιοπολυμερή και τα οποία έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή τις τελευταίες δεκαετίες. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές και

καταλυτικές ιδιότητες των νανοσύνθετων είναι διαφορετικές από αυτές των επιμέρους συστατικών. Το όριο μεγέθους αυτής της επίδρασης έχει προταθεί για να είναι <5 nm για την καταλυτική δραστηριότητα, <20 nm για να καταστήσει το σκληρό μαγνητικό υλικό μαλακό, <50 nm για το δείκτη διάθλασης και <100 nm για τον υπερπαραμαγνητισμό. Τέτοιες νανοσύνθετες δομές έχουν βρεθεί ως δομικές συνιστώσες ειδών κοχυλίων. Η αναγκαιότητα των διμεταλλικών νανοσύνθετων έγκειται στην πολυλειτουργικότητά τους. Τα διμεταλλικά νανοσύνθετα έχουν ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως οι αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις φραγμού, τα UV πηκτώματα προστασίας, τα λιπαντικά, η αντοχή των υλικών σε γρατσουνιές / τριβή, κ.λπ. Παράγουν ακόμη και ανώτερες ίνες αντοχής και μεμβράνες.[32]

1.7.3 Πολυμερικά νανοσύνθετα

Τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε νανοδομημένα υλικά και σε υλικά νανοφάσης/νανοσωματιδίων. Τα νανοδομημένα υλικά είναι συμπυκνωμένα αδρανή χύδην υλικά τα οποία έχουν μέγεθος νανομέτρων, ενώ τα υλικά νανοφάσης είναι συνήθως νανοσωματίδια διασποράς. Η τοποθέτηση ανόργανων νανοσωματιδίων ως πρόσθετων σε μια μήτρα πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα νανοσύνθετα πολυμερών με καλύτερες ιδιότητες απόδοσης από τα παραδοσιακά σύνθετα πολυμερή πλήρωσης (βελτιωμένη θερμική αντίσταση, αντίσταση στη φλόγα, αντοχή στην υγρασία, μειωμένη διαπερατότητα, διάχυση φορτίου και χημική αντίσταση).[31]

1.8 Εφαρμογές διμεταλλικών νανοδομών

Πέραν των περιπτώσεων όπου ένα μεταλλικό κατιόν σχηματίζει τρισδιάστατα δίκτυα με ετεροάτομα (TiO_2 , MoS_2 , Cu_2S κλπ), υπάρχουν στη βιβλιογραφία και περιπτώσεις μικτών οξειδίων ή σουλφιδίων. Η πιο απλή περίπτωση αφορά μίγματα δύο διαφορετικών συνιστωσών, οι οποίες έχουν συντεθεί σε πρότερο στάδιο. Για παράδειγμα, αναφερόμαστε σε περιπτώσεις ανάπτυξης μικτών νανοδομών (δύο οξείδια, δύο σουλφίδια, οξείδιο/σουλφίδιο κλπ).

Επιπροσθέτως, η εναλλακτική στρατηγική αφορά την ανάπτυξη κρυσταλλινών που περιέχουν στο κοινό πλέγμα και τα δύο μεταλλικά κατιόντα. Η συνθετική πορεία είναι ανάλογη αυτής των νανοδομών με ένα μεταλλικό κατιόν, με τη διαφορά ότι είναι παρούσα και μια δεύτερη πρόδρομη ένωση μετάλλου στο μίγμα της αντίδρασης. Για παράδειγμα, ένα μικτό οξειδίο μπορεί κάλλιστα να συντεθεί μέσω της γνωστής sol-gel πορείας. Αν η αντίδραση είναι ενός σταδίου, αναμένεται να σχηματιστεί ένα κρυσταλλικό πλέγμα με συγκεκριμένη δομή, εφόσον τα δύο μεταλλικά είδη και το ετεροάτομο (οξυγόνο, θείο, σελήνιο κλπ) είναι στη σωστή στοιχειομετρία. Εναλλακτικά, μπορούν να ληφθούν υλικά χωρίς στοιχειομετρική αναλογία και ύπαρξη δομικών ατελειών. Επίσης, υπάρχει και το σενάριο της αντίδρασης δύο σταδίων. Συγκεκριμένα, σε μία δομή που περιέχει ένα συγκεκριμένο μεταλλικό κατιόν (πχ TiO_2 , ZnS κλπ), δύναται να λάβει χώρα χημικός εμβολιασμός με ένα δεύτερο μεταλλικό κατιόν. Το τελευταίο αναμένεται να «ενσωματωθεί» στο μεταλλικό πλέγμα, ειδικά στις περιπτώσεις ύπαρξης δομικών ατελειών (μη στοιχειομετρία συνιστωσών) και με την κατάλληλη θερμική ανόπτηση. Αναφερόμενοι για μία εκ των πιθανών εφαρμογών, την κατάλυση, η χρήση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων καθιστά δυνατή όχι μόνο την επίτευξη καλύτερης καταλυτικής δραστηριότητας, αλλά βοηθά επίσης στην παραγωγή νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια αποκαλύπτουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές, χημικές, βιολογικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Η χρήση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε συνέργεια, όταν τα σωματίδια χρησιμοποιούνται για κατάλυση. Ο συνδυασμός δύο διαφορετικών μετάλλων ενισχύει τις ιδιότητές τους, οι οποίες μπορεί να είναι διαφορετικές από εκείνες των καθαρών στοιχειωδών σωματιδίων. [38]

Μιλώντας για εφαρμογές αυτών των μικτών συστημάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε μια πλατιά γκάμα πεδίων. Αυτές αφορούν τη χρήση τους ως υλικά ηλεκτροδίων σε μπαταρίες ιόντων νατρίου [39], στη φωτοθερμική θεραπεία νεοπλασιών [40], στην ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου [41], στην ανάπτυξη ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών στερεάς φάσης [42] και στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρυπαντών.[43]

Συγκριτικά, το μεγαλύτερο μέρος της σχετικής βιβλιογραφίας αφορούν τη χρήση απλών ή μικτών οξειδίων/σουλφιδίων στη φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού προς υδρογόνο. Μέχρι στιγμής, οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες που μελετήθηκαν είναι ημιαγωγοί με βάση οξείδιο του μετάλλου (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CeO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , CuO κ.λπ.) ή μεταλλικά διχάλκογονίδια (MoS_2 , WSe_2 , MoSe_2 κ.λπ.) και σύνθετα υλικά ($\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-xN}_x$, SrTiO_3 , $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ κ.λπ.). Ο Πίνακας 3 συνοψίζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παραγωγής υδρογόνου διαφορετικών καταλυτών, βασισμένων σε διχάλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides, TMD).[44]

Πίνακας 3. Συγκριτική περίληψη διαφόρων νανοσύνθετων διχάλκογονιδίων μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.[44]

Photocatalyst	Synthesis method	Light source	H ₂ production rate (mMg ⁻¹ /h)
CdS/WS ₂ @MoS ₂	Hydrothermal	150-W xenon-arc lamp	209.79
CdS/WS ₂	Sonochemical	Visible light, Xe lamp (300 W)	14.1
ZnS/WS ₂	Sonochemical and solvothermal	Visible light, Xe lamp (300 W)	0.124
MoSe ₂ /TiO ₂	Solvothermal	Visible light, Xe lamp (300 W)	0.468
WS ₂ /g-C ₃ N ₄	Light-assisted growth method	Visible light, Xe lamp (300 W)	4.79
MoS ₂ -graphene NS/ZnS	One pot hydrothermal	Xe lamp	2.26
WS ₂ /TiO ₂	–	Xe lamp	2.57
MoS ₂ NS/Ag	Hydrothermal	Xe lamp	36
WS ₂ NS/g-C ₃ N ₄ (NS)	Impregnation-sulfidation	Xe lamp	0.12
VS ₂ /g-C ₃ N ₄	Hydrothermal	The AM 1.5 solar simulator (100 mW/cm ²)	0.0874

1.9 Τεχνικές χαρακτηρισμού

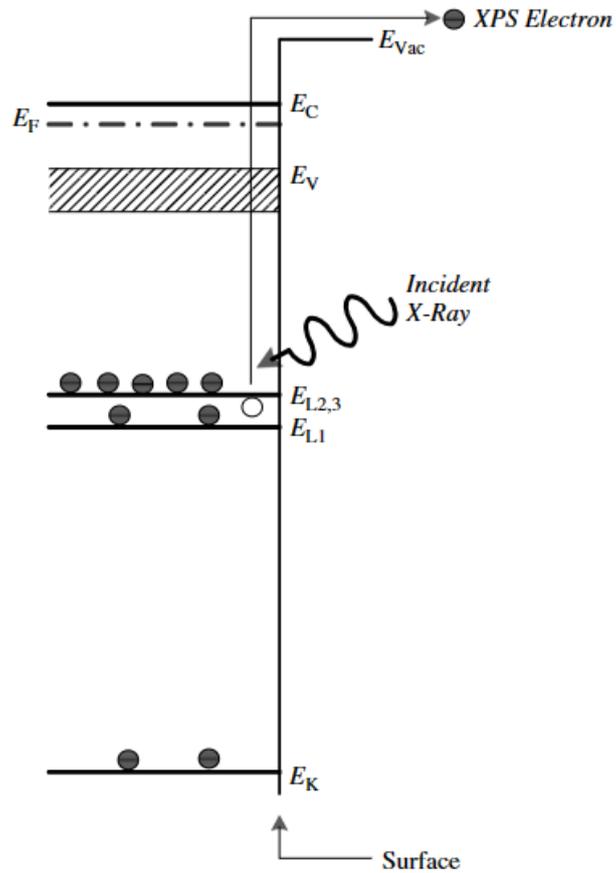
1.9.1 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X είναι μια υψηλής ενέργειας έκδοση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου που ανακαλύφθηκε από τον Hertz το 1887. Χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση χημικών δειγμάτων, επιτρέπει την ανίχνευση όλων των στοιχείων εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο. Όταν φωτόνια χαμηλής ενέργειας (≤ 50 eV) προσπίπτουν σε ένα στερεό, μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους. Το φαινόμενο είναι

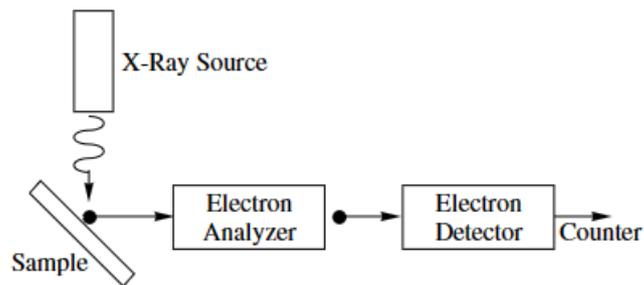
γνωστό ως φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS). Στο XPS τα φωτόνια που αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του πυρήνα είναι ακτίνες X. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να εκπέμπονται από οποιοδήποτε τροχιακό με φωτοεκπομπή που υπερβαίνει την ενέργεια δέσμησης. Η μέθοδος απεικονίζεται με το διάγραμμα του ενεργειακού χάσματος στην **Εικόνα 16** και την **Εικόνα 17**. Οι ακτίνες X με ενέργεια 1 μέχρι 2 keV διεγείρουν φωτοηλεκτρόνια από το δείγμα. Η μετρούμενη ενέργεια του εκτοξευόμενου ηλεκτρονίου στο φασματόμετρο E_{sp} σχετίζεται με την ενέργεια δέσμησης E_b , που αναφέρεται στην ενέργεια Fermi E_F , όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια των ακτίνων X και το ϕ_{sp} η συνάρτηση του φασματοφωτόμετρου (3 έως 4 eV).[45]

$$E_b = h\nu - E_{sp} - q\phi_{sp}$$

Με το E_b να εξαρτάται από την ενέργεια των ακτίνων X, είναι σημαντικό η προσπίπτουσα ενέργεια των ακτίνων X να είναι μονοχρωματική. Το φασματόμετρο και το δείγμα συνδέονται αναγκάζοντας τα επίπεδα Fermi τους να ευθυγραμμιστούν. Η ενέργεια Fermi των μετάλλων είναι καλά καθορισμένη. Πρέπει να δίνεται προσοχή στην ανάλυση δεδομένων XPS από ημιαγωγούς και μονωτές επειδή το E_F μπορεί να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα.[45]



Εικόνα 16. Ηλεκτρονικές διεργασίες στη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X.[45]



Εικόνα 17. Σχηματική μέτρηση XPS.[45]

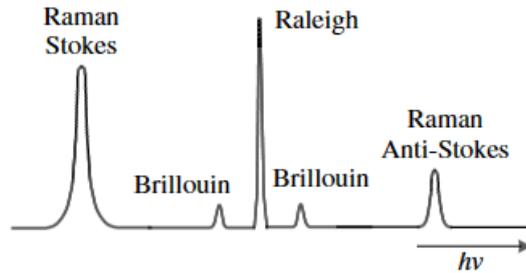
Η τεχνική είναι επιφανειακή, οπότε και το βάθος ανάλυσης δεν ξεπερνά τα 10 nm περίπου. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση οργανικών, πολυμερών και οξειδίων. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται για να παρακολουθήσουμε την οξείδωση των στοιχείων. Το XPS

έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στη βιομηχανία ημιαγωγών. Έχει παίξει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της χημείας και των μηχανισμών αντίδρασης. Η τεχνική XPS έχει εφαρμοστεί στην πρόσφυση ρητινών σε μεταλλικές επιφάνειες και διάχυση νικελίου μέσω χρυσού. Πρόσφατα, το XPS βρήκε χρήση στις μετρήσεις του πάχους των οξειδίων.[45]

1.9.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια δονητική φασματοσκοπική τεχνική που μπορεί να ανιχνεύσει τόσο οργανικές όσο και ανόργανες ουσίες και να μετρήσει την κρυσταλλικότητα των στερεών. Δεδομένου ότι η μονοχρωματική δέσμη φωτός μπορεί να εστιαστεί σε μικρή διάμετρο, μπορεί κάποιος να πάρει πληροφορία για τις δονητικές ιδιότητες του υλικού από μικρή περιοχή (κάτω από ένα τετραγωνικό μικρόμετρο). Ο βασικός κανόνας θετικής ενεργότητας κατά Raman απαιτεί να μεταβάλλεται η πολωσιμότητα κατά τη δονητική μετάβαση ενός χημικού δεσμού, κοντά στη θέση ισορροπίας.[45]

Όταν το μονοχρωματικό φως προσπίπτει στην επιφάνεια ενός δείγματος, λαμβάνει χώρα κατά βάση ισοενεργειακή σκέδαση φωτονίων, ακτινικά προς όλες τις κατευθύνσεις. Αυτό σημαίνει ότι το σκεδαζόμενο φως έχει ίδιο μήκος κύματος με αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (ελαστική σκέδαση Rayleigh). Σε ένα πολύ μικρό ποσοστό φωτονίων, μία συγκριτικά ασθενέστερη σκέδαση λαμβάνει χώρα, σε μήκη κύματος ελαφρώς διαφορετικά από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αναφερόμαστε εδώ στο κλασσικό φαινόμενο Raman, το οποίο αποτελείται από τις σκεδάσεις Stokes και anti-Stokes. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης κατά Raman ακτινοβολίας είναι η ενέργεια δόνησης/κάμψης ενός δεσμού. Η αλληλεπίδραση του προσπίπτοντος φωτός με τα οπτικά φωνόνια ονομάζεται σκέδαση Raman ενώ η αλληλεπίδραση με ακουστικά φωνόνια έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση Brillouin. Τα οπτικά φωνόνια έχουν υψηλότερες ενέργειες από τα ακουστικά φωνόνια που δίνουν μεγαλύτερες μετατοπίσεις ενέργειας φωτονίων, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 18**, αλλά ακόμη και για τη σκέδαση Raman η μετατόπιση ενέργειας είναι μικρή.[45]



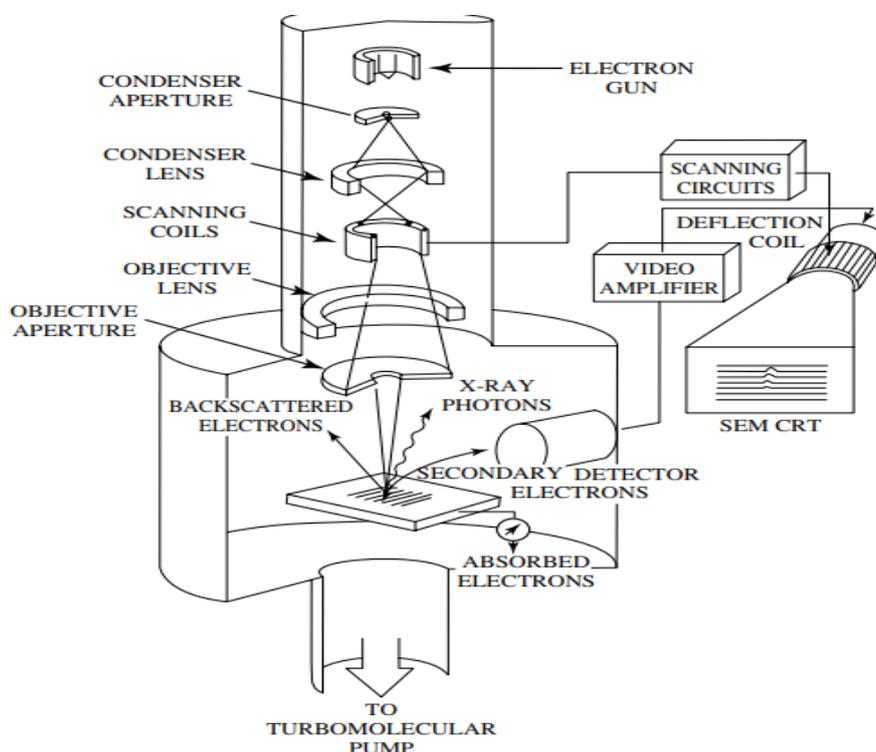
Εικόνα 18. Κατανομή ενέργειας σκεδαζόμενου φωτός.[45]

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο αντίστοιχο φαινόμενο Raman και αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Raman το 1928. Εάν το προσπίπτον φωτόνιο μεταδίδει ενέργεια στο πλέγμα με τη μορφή ενός φωνονίου (εκπομπή φωνονίου) τότε εμφανίζεται ως φωτόνιο χαμηλότερης ενέργειας. Αυτή η μετατόπιση της συχνότητας προς τα κάτω είναι γνωστή ως σκέδαση με μετατόπιση Stokes. Στη σκέδαση με μετατόπιση Anti-Stokes το φωτόνιο απορροφά ένα φωνόνιο και αναδύεται με υψηλότερη ενέργεια. Η σκέδαση anti-Stokes είναι πολύ πιο “αδύναμη” από τη σκέδαση Stokes, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες.[45]

1.9.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam) για να παράγει μια μεγενθυμένη εικόνα του δείγματος. Τα δύο κύρια ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι: σάρωσης (scanning) και διέλευσης (transmission). Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης και διέλευσης, μια δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα και η παραγωγή της εικόνας λαμβάνει χώρα με διαφορετική αρχή λειτουργίας. Στην πρώτη περίπτωση, παράγονται οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, μέσω της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων και του συμπαγούς (bulk) δείγματος. Αυτά συλλέγονται από ένα φωτοεαίσθητο ανιχνευτή, που τίθεται πάνω από το δείγμα. Στο μικροσκόπιο διέλευσης, το δείγμα είναι συνήθως ένα υπέρλεπτο υμένιο, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων της δέσμης.

Ο βαθμός εκτροπής της δέσμης συνδέεται άρρηκτα με την πυκνότητα μάζας του λεπτού υμενίου. Τα ηλεκτρόνια με χαμηλό ή μέτριο βαθμό εκτροπής καταφθάνουν στο κάτω μέρος της διάταξης και προσπίπτουν σε μια φθορίζουσα οθόνη, οπότε και παράγεται το μεγενθυμένο είδωλο του αντικειμένου (στην προκειμένη περίπτωση η νανοδομή). Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων, ένα σύστημα φακών, πηγία σάρωσης, έναν συλλέκτη ηλεκτρονίων και έναν σωλήνα απεικόνισης καθοδικών ακτίνων (CRT). Η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι συνήθως 10-30 keV για τα περισσότερα δείγματα, αλλά για τα μονωτικά δείγματα η ενέργεια μπορεί να είναι τόσο χαμηλή όσο μερικές εκατοντάδες eV. Η χρήση ηλεκτρονίων έχει δύο βασικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα οπτικά μικροσκόπια: α) είναι δυνατές πολύ μεγαλύτερες μεγεθύνσεις καθώς τα μήκη κύματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερα από τα μήκη κύματος των φωτονίων και β) το βάθος του πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Στην **Εικόνα 19** βλέπουμε μια σχηματική απεικόνιση του μηχανήματος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning electron microscope, SEM).[45]

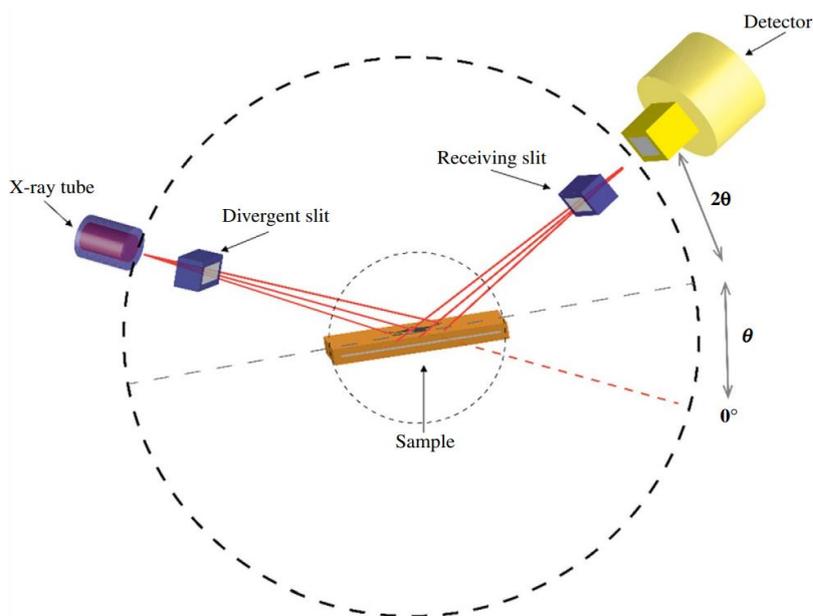


Εικόνα 19. Σχηματική απεικόνιση του μικροσκοπίου SEM.[45]

1.9.4 Περίθλαση ακτίνων X, XRD

Μέσω της επέκτασης των εφαρμογών των ακτινοβολιών ακτίνων X, εισήχθη η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X ως μια ισχυρή τεχνική για τη μελέτη διαφορετικών πτυχών υλικών σε νανομετρική κλίμακα,. Η περίθλαση ακτίνων X μπορεί να προσφέρει την ευκαιρία αξιολόγησης πολύ μικρών δομών χιλιάδες φορές μικρότερες από αυτές που παρέχονται από τις μικροσκοπικές τεχνικές. Με άλλα λόγια, αυτή η μέθοδος είναι συγκρίσιμη με ένα μικροσκόπιο ατομικής ανάλυσης, ικανό να δείχνει άτομα και ηλεκτρόνια.[46]

Η περίθλαση ακτίνων X (X-ray powder diffraction, XRD) είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική που παρέχει χημικές πληροφορίες για στοιχειακή ανάλυση καθώς και για ανάλυση της φάσης (**Εικόνα 20**).[46],[47] Εκτός από τον χημικό χαρακτηρισμό, το XRD είναι εξαιρετικά χρήσιμο για να μετράει τις τάσεις καθώς και για ανάλυση της υφής. Τα δείγματα που θα αναλυθούν με χρήση του XRD πρέπει να είναι κρυσταλλικά, ωστόσο η τεχνική μπορεί να παρέχει τον βαθμό κρυσταλλικότητας σε δείγματα, όπως ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται για τη μαζική ανάλυση δειγμάτων, αλλά με την εμφάνιση νέων οπτικών συστημάτων, η ανάλυση λεπτής μεμβράνης μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με τη χρήση XRD. Η τεχνική χρησιμοποιεί τον νόμο περίθλασης του Bragg.[47]



Εικόνα 20. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης XRD.[46]

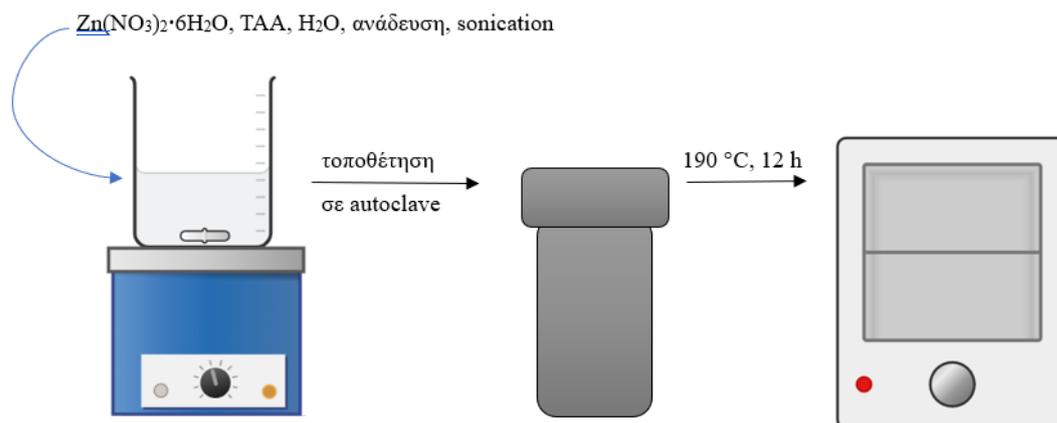
2 Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των χημικών ενώσεων είναι: μονοένυδρος οξείκος χαλκός (II) [Cu(acetate)monohydrate], καθαρότητας $\geq 98\%$ της Sigma Aldrich, L-ασκορβικό οξύ της Sigma Aldrich, κιτρικό νάτριο (sodium citrate-tri 2H₂O) της Sigma Aldrich, θειοακεταμίδιο (CH₃CSNH₂), καθαρότητας $\geq 99.0\%$ της Sigma Aldrich, πολυβινυλοπυρρολιδόνη [PVP, MW \approx 55.000] της Sigma Aldrich, εξαένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (Zn(NO₃)₂·6H₂O), καθαρότητας $\geq 98\%$ της Sigma Aldrich, χρωστική πορτοκαλί G (Orange G) [C.I. 16230] της Sigma Aldrich. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι: νερό για χρωματογραφία (υπερκάθαρο) (LC-MC Grade) [H₂O] της Sigma Aldrich, μεθανόλη (CH₃OH), καθαρότητας $\geq 99.9\%$ της Sigma Aldrich, αιθανόλη (CH₃CH₂OH) καθαρότητας $\geq 99.9\%$ της Sigma Aldrich.

2.2 Σύνθεση ZnS

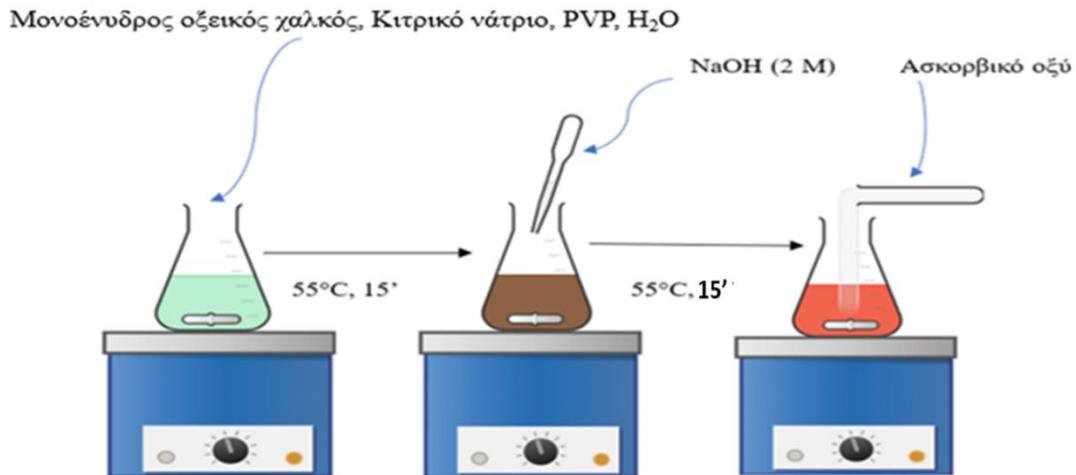
Για την σύνθεση του ZnS, αρχικά ζυγίστηκαν 0,153 gr Zn(NO₃)₂·6H₂O και 0,115 gr θειοακεταμίδιο (Thioacetamide, TAA) και τοποθετήθηκαν σε ένα γυάλινο φιαλίδιο με 10 mL απεσταγμένο H₂O. Το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι να γίνει ομοιογενές. Στην συγκεκριμένη έρευνα η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν η υδροθερμική, σε αντίθεση με το πρωτόκολλο που χρησιμοποίησε ο Sabbah και η ομάδα του το 2022,[48] όπου ως διαλύτη χρησιμοποιούσε ένα μίγμα νερού/αιθυλενογλυκόλης. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε συσκευή υπερήχων (sonication) για 30 λεπτά. Έπειτα έγινε η μεταφορά του διαλύματος σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) και η θέρμανση του πραγματοποιήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 190 °C για 12 ώρες. Τέλος, στο διάλυμα πραγματοποιείται φυγοκέντριση αρχικά με νερό και έπειτα με μεθανόλη και ξηραίνεται στους 60 °C για 24 ώρες.[48] Παρακάτω μπορούμε να δούμε την σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε (**Εικόνα 21**).



Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας.

2.3 Σύνθεση Cu_2O

Σε μια κωνική φιάλη προστέθηκαν 0,17 gr μονοένυδρος οξεικός χαλκός (II) [$Cu(\text{acetate})\text{monohydrate}$], 0,1 gr κιτρικό οξύ, 0,06 gr πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) και 45 mL απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο στους 55 °C για 15 λεπτά με ανάδευση. Έπειτα, προστέθηκαν 10 mL NaOH (2 M) και παρέμεινε για 15 ακόμη λεπτά στις ίδιες συνθήκες. Σε αυτό το στάδιο το χρώμα του διαλύματος άλλαξε από κυανό σε καφέ. Μόλις πέρασαν τα 15 λεπτά προστέθηκαν 5 mL ασκορβικό οξύ (0.6 M) και το διάλυμα παρέμεινε για 45 λεπτά ακόμη στους 55 °C. Το χρώμα άλλαξε σε κεραμιδί/κόκκινο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι φυγοκεντρίσεις με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και το δείγμα ξηράθηκε στους 40 °C για 24 ώρες.[49] Στην **Εικόνα 22** υπάρχει η σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε.



Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας για την σύνθεση του Cu₂O.

2.4 Σύνθεση Cu₂O_(in situ)-ZnS

Σε αυτή τη συνθετική πορεία, η διαδικασία δημιουργίας του δυαδικού φωτοκαταλύτη γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η σύνθεση του ZnS (βλέπε Παράγραφο 2.1). Στο δεύτερο στάδιο, προστίθενται 0,070 gr ZnS (το οποίο έχει ήδη συντεθεί), 0,170 gr μονοένυδρος οξειικός χαλκός (II) , 0,1 gr κιτρικό οξύ, 0,06 gr PVP σε μια κωνική φιάλη με 45 ml απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα τοποθετείται για ανάδευση στους 55 °C για 15 λεπτά. Έπειτα, προστίθενται 10 mL NaOH (2 M) και το διάλυμα παραμένει στους 55 °C για 15 λεπτά ακόμη. Στην συνέχεια προστίθενται 5 mL ασκορβικό οξύ (0,06 M) και το διάλυμα παραμένει στους 55 °C για 45 λεπτά. Τέλος, πραγματοποιείται η φυγοκέντριση με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και το δείγμα ξηραίνεται στους 40 °C για 24 ώρες. Συντέθηκαν υβριδικά υλικά με θεωρητική αναλογία μάζας: ZnS 9-Cu₂O 91%, ZnS 20-Cu₂O 80%, ZnS 33-Cu₂O 67%, ZnS 50-Cu₂O 50%, ZnS 67-Cu₂O 33%, ZnS 80-Cu₂O 20%, ZnS 91-Cu₂O 9%,

2.5 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Για την ανάλυση των δειγμάτων με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιήθηκε η μονάδα BRUKER AXS (D8 ADVANCE), εξοπλισμένη με σωλήνα ακτίνων X από Cu. Η μορφολογία των δειγμάτων αξιολογήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Πεδίου (FE-SEM, Zeiss SUPRA 35 VP και JEOL μοντέλο JSM-7610F). Τα

πειράματα φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα υπερ-υψηλού κενού (UHV) το οποίο ήταν εξοπλισμένο με κανόνι ακτίνων X για μετρήσεις XPS. Σε όλες τις μετρήσεις XPS χρησιμοποιήθηκε μη μονοχρωματισμένη γραμμή MgK α στα 1253,6 eV και ενέργεια διέλευσης αναλυτή 15 eV, δίνοντας πλήρες πλάτος 67 στο μισό μέγιστο (FWHM) 0,85 eV για την κορυφή Ag3d $_{5/2}$. Τα φάσματα XPS αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας μια ρουτίνα προσαρμογής, η οποία μπορεί να αποσυνελιζεί κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές κορυφές Gaussian-Lorentzian μετά από αφαίρεση υποβάθρου Shirley. Τα σφάλματα στα ποσοτικά μας δεδομένα εντοπίζονται στην περιοχή ~10%, (περιοχές αιχμής), ενώ η ακρίβεια για τις ενέργειες σύνδεσης BEs είναι ~0,1 eV.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανελαστικής σκέδασης φωτός χρησιμοποιώντας τη διάταξη HR800 (JY-Horiba) micro-Raman. Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν 514 nm και η ισχύς λέιζερ που εστιάστηκε στο δείγμα από το αντικειμενικό μικροσκόπιο 100x ήταν 0,1 mW. Η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέχθηκε από τον ίδιο αντικειμενικό φακό, πέρασε μέσα από ένα ακραίο φίλτρο που απέρριπτε τα ελαστικά διασκορπισμένα φωτόνια και εστιαζόταν στην οπή εισόδου του μονοχρωμάτορα. Τα ανελαστικά σκεδασμένα φωτόνια ανιχνεύθηκαν από έναν ψυχόμενο με υγρό άζωτο ανιχνευτή 2D-CCD μετά από διάθλαση από σχάρα 1800 αυλακώσεων/mm.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) για το χαρακτηρισμό του υλικού παρήχθησαν με τη χρήση ενός φασματοφωτόμετρο Shimadzu 2600 που φέρει ένα IRS2600 ενσωμάτωση σφαίρας (Κιότο, Ιαπωνία) στην περιοχή μήκους κύματος 200–800 nm σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας BaSO $_4$ (Nacal Tesque, εξαιρετικά καθαρό αντιδραστήριο, Κιότο, Ιαπωνία), ως δείγμα αναφοράς.

2.6 Φωτοκαταλυτικά τεστ

Για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών τεστ, προστέθηκαν 0,075 gr είτε αμιγούς φωτοκαταλύτη ή υβριδικού ZnS-Cu $_2$ O σε 95 mL υπερκάθαρο νερό σε σφαιρική φιάλη των 250 mL. Το διάλυμα τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων (sonication) στο σκοτάδι για 1 ώρα. Παράλληλα, ετοιμάζεται το διάλυμα της χρωστικής, Orange G. Σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι

των 50 ml προστίθενται 0,00019 gr Orange G με 5 mL υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα της χρωστικής τοποθετείται επίσης για ανάδευση στο σκοτάδι για 1 ώρα. Έπειτα η χρωστική μαζί με το φωτοκαταλύτη τοποθετούνται σε ογκομετρικό γυάλινο φιαλίδιο των 200 mL το οποίο είναι τυλιγμένο με αλουμινόχαρτο και βρίσκεται μέσα σε υδατόλουτρο. Στο γυάλινο φιαλίδιο/αντιδραστήρα, εμβαπτίζεται μία λάμπα των 6 watt με φάσμα εκπομπής στα 360 nm. Πριν τη φωτοβόληση με μια σύριγγα των 10 mL λαμβάνεται δείγμα των 3 mL και φυλάσσεται σε ένα γυάλινο φιαλίδιο, σε σκοτεινό μέρος. Μόλις περάσουν τα 30 λεπτά ξανά γίνεται η παραλαβή δείγματος με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε και παραπάνω και ξεκινάει η φωτοβόληση του διαλύματος. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται στα 0, 15, 30 και 45 λεπτά (sampling out). Τα δείγματα κάθε φορά φιλτράρονται και μετράται η απορρόφησή τους μέσω φασματοφωτόμετρου απορρόφησης στο ορατό.

3 Αποτελέσματα-Συζήτηση

3.1 Σύνθεση υλικών

Αναφερόμενοι στα συνθετικά πρωτόκολα ανάπτυξης μεταλλοσουλφιδίων, έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές όπως άλεση με σφαιρίδια, πυρόλυση εκνεφώματος (spray pyrolysis) ή θερμικές αντιδράσεις στην υγρή φάση (σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα αλλά και σε κανονικές συνθήκες πίεσης). Πρόδρομες ουσίες, όπως ένα άλας μετάλλου και μία θειοένωση, αντιδρούν προς παραγωγή νανοσωματιδίων μεταλλοσουλφιδίων. Ένας αντιπροσωπευτικός συνδυασμός είναι το νιτρικό άλας ενός μετάλλου και η θειουρία. Οι κρυσταλλικές δομές των προϊόντων επηρεάζονται από τη γραμμομοριακή αναλογία του μεταλλικού άλατος και της θειουρίας. Για την περίπτωση της σύνθεσης θειούχου νικελίου με τη μέθοδο της πυρόλυσης εκνεφώματος, μια αναλογία 1:2 δίνει τις κρυσταλλικές δομές των Ni_7S_6 , Ni_3S_4 και Ni_3S_2 . Σε διαφορετικές αναλογίες, όπως 1:4 και 1:8, η εξαγωνική δομή α -NiS και η κυβική Ni_3S_4 σχηματίζονται, αντίστοιχα.[50] Εναλλακτικά, μια πλειάδα υδροθερμικών προσεγγίσεων έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή μεταλλοσουλφιδίων. Η ανάμιξη των κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων και η θερμική κατεργασία σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα έχει οδηγήσει στην παραγωγή πάμπολλων σχετικών νανοδομών.

Όσο αφορά τη θειουρία, μηχανιστικά, έχει προταθεί ότι στο θερμοκρασιακό παράθυρο 140-180 °C λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα η τήξη και η ισομερείωση προς το θειοκυανικό αμμώνιο. Πάνω από τους 180-185 °C, έχει ανιχνευθεί η παραγωγή υδρόθειου, μέσω της θερμικής αποικοδόμησης της πρόδρομης θειοένωσης. Πέραν αυτού, έχουν βρεθεί NH_3 , CS_2 , $HNCS$ και H_2NCN . Σε παρόμοια θερμοκρασία (175-180 °C), αποικοδομείται και μία άλλη θειοένωση, το θειοακεταμίδιο. Έχει βρεθεί ότι η θερμική διάσπαση του μορίου αποδίδει υδρόθειο και ακετονιτρίλιο. Στο τέλος της ημέρας, τα θειούχα ανιόντα συμπλέκονται ηλεκτροστατικά με τα μεταλλικά κατιόντα, με τελικό αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός κρυσταλλικού πλέγματος μεταλλοσουλφιδίου. Στην παρούσα εργασία, επιχειρήθηκε με επιτυχή τρόπο η σύνθεση θειούχου ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, όπως περιγράφεται στο Πειραματικό Μέρος, το ένυδρο νιτρικό άλας του ψευδαργύρου αναμίχθηκε με θειοακεταμίδιο σε υδατικό περιβάλλον και θερμάνθηκε υπό αυτόκλειστες συνθήκες σε θερμοκρασία ελαφρώς

υψηλότερη από αυτήν της αποικοδόμησης, που αναφέρθηκε λίγο παραπάνω. Όπως αναμενόταν, λήφθηκε μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, ο φυσικός χαρακτηρισμός της οποίας απέδειξε την επιτυχή σύνθεση του μεταλλοσουλφιδίου (βλέπε παρακάτω).

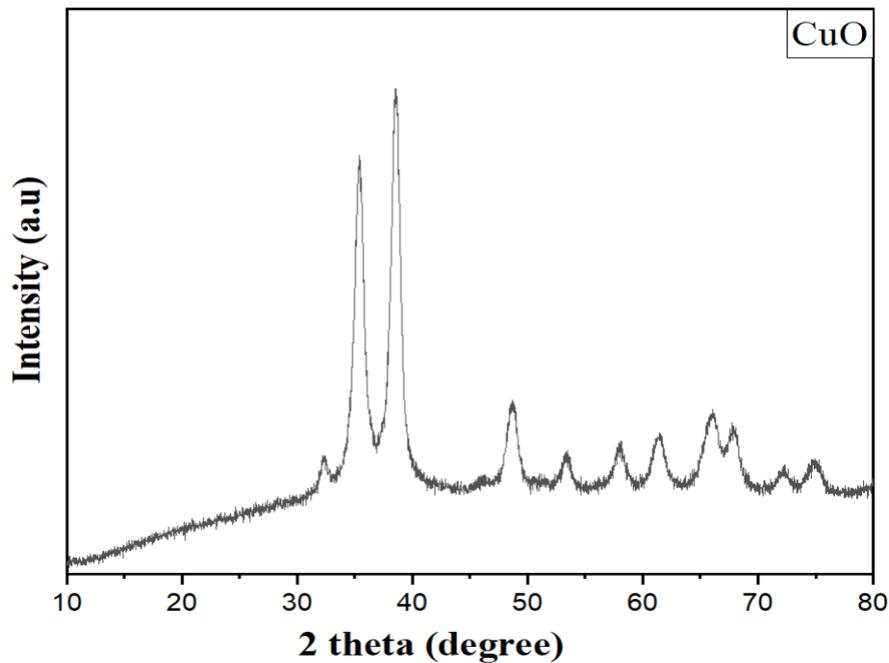
Όσο αφορά την ανάπτυξη αμιγών μεταλλο-οξειδίων, έχουν υιοθετηθεί διάφορες προσεγγίσεις που σχετίζονται με αναγωγή πρόδρομων μεταλλικών αλάτων. Μία κλασική συνθετική προσέγγιση είναι η sol-gel. Στην παρούσα εργασία, συνετέθη το οξείδιο του υποχαλκού (Cu_2O), μέσω αναγωγικής αντίδρασης χρησιμοποιώντας τον οξεικό χαλκό (II) ως πρόδρομη ένωση. Μιας και η αντίδραση έλαβε χώρα σε αλκαλικό περιβάλλον, υπήρχε πάντα το σενάριο της καταβύθισης του στερεού $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Έχει βρεθεί ότι η συνύπαρξη χηλικών συνιστωσών, όπως ιόντα EDTA, κιτρικά κ.ά., βοηθά στην αναστολή σχηματισμού του υδροξειδίου και την ακόλουθη αναγωγική διεργασία. Στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε κιτρικό νάτριο ως χηλικός παράγοντας, σε αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργήθηκε μέσω της προσθήκης διαλύματος NaOH . Το πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνη χρησιμοποιείται συνήθως ως σταθεροποιητής (stabilizer). Μέσω αλληλεπιδράσεων που σχετίζονται με φυσική προσρόφηση, ο σταθεροποιητής αναστέλλει/επιβραδύνει την επανασυσσώματωση των νανοκρυσταλλιτών σε ένα υγρό μέσο. Ως αναγωγικός παράγοντας για τη μετατροπή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή, χρησιμοποιήθηκε το ασκορβικό οξύ, το οποίο και μετατρέπεται στην ανηγμένη του μορφή, το διυδρο-ασκορβικό οξύ, χάνοντας δύο ηλεκτρόνια. Με οπτική παρατήρηση και μόνο, υπήρχε η βεβαιότητα λήψης του επιθυμητού προϊόντος, του Cu_2O , λόγω του χαρακτηριστικού κεραμιδί/κόκκινου χρώματος του στερεού. Σημειώνεται εδώ ότι υπήρξαν ανεπιτυχείς προσπάθειες σύνθεσης του οξειδίου του υποχαλκού, όπου και απομονώθηκε σκόνη σκούρου μαύρου χρώματος. Δομικός χαρακτηρισμός του στερεού (XRD) έδειξε ότι είχε συντεθεί το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, CuO (βλέπε αντίστοιχη ενότητα παρακάτω).

Στις προσπάθειες σύνθεσης των υβριδικών υλικών, υιοθετήθηκε ένα πρωτόκολλο δύο σταδίων. Σε αυτό συντέθηκε σε πρώτη φάση ο ένας ημιαγωγός, απομονώθηκε και σε ακόλουθο στάδιο έγινε προσπάθεια ανάπτυξης του δεύτερου ημιαγωγού στο κρυσταλλικό πλέγμα του

πρώτου. Η επιλογή ήταν να δοκιμαστεί το αντίστροφο πρωτόκολλο, σε σχέση με τις εργασίες του M.H. Huang του Πανεπιστημίου Tsing Hua της Ταϊβάν.[51],[52] Σε αυτές, οι ερευνητές συνέθεσαν αρχικά κρυσταλλίτες Cu_2O σε διάφορες μορφολογίες (κύβοι, οκτάεδρα και ρομβικά δωδεκάεδρα). Στα κρυσταλλικά πλέγματα του οξειδίου του υποχαλκού που απομονώθηκαν, έγινε εναπόθεση ενός δεύτερου ημιαγωγού σε μικρό κλάσμα μάζας. Στην παρούσα εργασία, δοκιμάστηκε η σύνθεση κρυσταλλιτών ZnS σε πρώτη φάση. Παρουσία αυτού του ημιαγωγικού υλικού, έγιναν προσπάθειες εναπόθεσης παραγώγων χαλκού στο κρυσταλλικό πλέγμα του μεταλλοσουλφιδίου, σε διάφορες αναλογίες μάζας των συνιστωσών. Οι συνθήκες του δεύτερου σταδίου ήταν παρόμοιες με αυτές της περίπτωσης σύνθεσης του αμιγούς οξειδίου του υποχαλκού. Από οπτική παρατήρηση και μόνο, τα υβριδικά υλικά είχαν ένα χρώμα μαύρο. Σε ένα ξεχωριστό σενάριο, αν δύο ημιαγωγοί (με λευκό και κόκκινο χρώμα, αντίστοιχα) είχαν αναμιχθεί/ομογενοποιηθεί στη στερεά ή ακόμα και στην υγρή φάση, κάποιος θα περίμενε ότι οι υβριδικές δομές θα ήταν αποχρώσεις του κόκκινου, του λευκού ή του ροζ. Η μη λήψη των παραπάνω αποχρώσεων (αναλόγως της σύστασης) υποδηλώνει ότι δυνητικά μπορεί να έχουν σχηματιστεί και επιπλέον χημικά είδη, που δίνουν διαφορετικές οπτικές ιδιότητες.

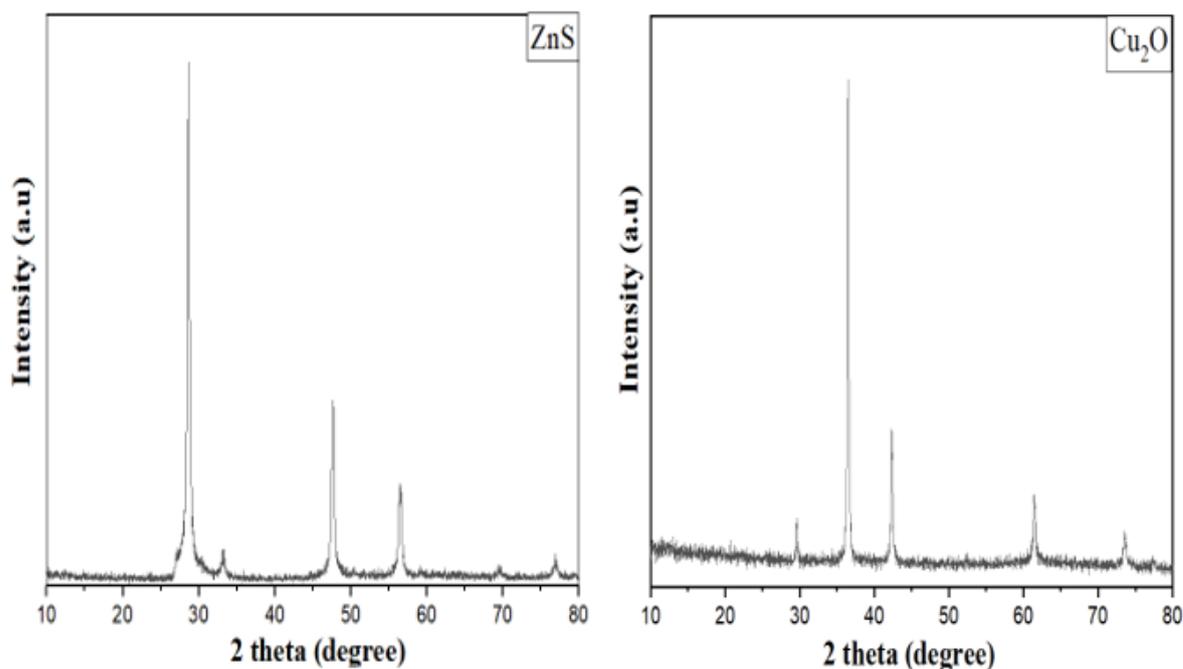
3.2 Περίθλαση ακτίνων X, XRD

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, υπήρχαν αρχικά κάποιες συνθετικές αποτυχίες, όσο αφορά τη παραγωγή του αμιγούς Cu_2O . Η υποψία ότι λήφθηκε το οξείδιο του χαλκού σε διαφορετική οξειδωτική βαθμίδα επιβεβαιώθηκε από το δομικό χαρακτηρισμό, μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD). Στην **Εικόνα 23** δείχνεται το φάσμα XRD του οξειδίου του δυσθενούς χαλκού. Παρατηρήθηκαν κορυφές με διαφορετική ένταση στο παράθυρο γωνιών μεταξύ 30 και 80 μοίρες. Συγκεκριμένα, εμφανίστηκαν περιθλάσεις κρυσταλλογραφικών επιπέδων στις παρακάτω 2θ γωνίες (σε παρένθεση οι δείκτες Miller): 32.4° (110), 35.6° (002), 38.7° (111), 48.7° (112), 53.6° (020), 58.7° (202), 61.7° (113), 66.1° (310), 68.2° (220) και 75.2° (004).[53]



Εικόνα 23. Φάσμα XRD του CuO.

Στη συζήτηση που ακολουθεί, παραθέτονται και σχολιάζονται τα φάσματα XRD των αμιγών ημιαγωγών (ZnS και Cu₂O), όπως και των υβριδικών υλικών με διαφορετική θεωρητική αναλογία μάζας των συνιστωσών. Όσο αφορά το φάσμα περίθλασης του αμιγούς θείουχου ψευδαργύρου, οι κορυφές εμφανίζονται στις παρακάτω γωνίες 2θ: 28,6°, 33,1°, 47,7°, 56,6°, 69,7° και 76,8° (**Εικόνα 24**). Αυτές αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220), (311), (400), και (331) αντίστοιχα. Αποδεικνύουν ότι έχει συντεθεί το ZnS με κυβική δομή.[30] Όσον αφορά το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu₂O), οι κορυφές παρατηρούνται στις παρακάτω γωνίες: 29,5°, 36,4°, 42,3°, 61,4°, 73,5° και 77,3°. Αυτές αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (110), (111), (200), (220), (311) και (222) αντίστοιχα. Αποδεικνύουν ότι έχει συντεθεί το Cu₂O, επιτυχώς (**Εικόνα 24**).[54]



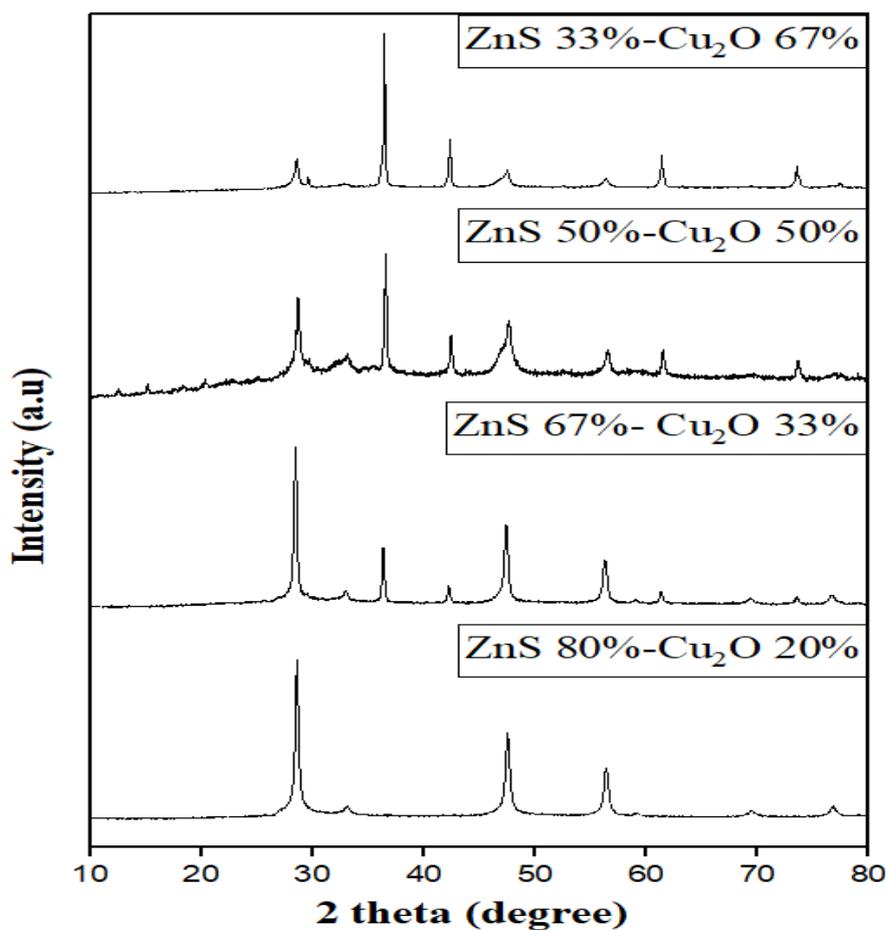
Εικόνα 24. Φάσματα XRD των αμιγών ημιαγωγών ZnS (αριστερά) και Cu₂O (δεξιά).

Στην **Εικόνα 25** παρουσιάζονται τα XRD φάσματα των δυαδικών υβριδικών συστημάτων που συντέθηκαν σε διάφορες θεωρητικές αναλογίες συνιστωσών: ZnS 33%- Cu₂O 67%, ZnS 50%- Cu₂O 50%, ZnS 67%- Cu₂O 33% και ZnS 80%- Cu₂O 20%. Στο υβριδικό δείγμα με αναλογία ZnS 80%- Cu₂O 20%, είναι εμφανείς όλες οι κορυφές του κρυσταλλικού ZnS, συγκεκριμένα στις: 28,6°, 33,1°, 47,7°, 56,6°, 69,7° και 76,8°. Επιπλέον των προαναφερόμενων κορυφών, παρατηρούνται δύο ασθενέστερες περιθλάσεις, μία συνιστώσα ως όμως στις 27,1 μοίρες περίπου και μία δεύτερη, στις 59,1 μοίρες περίπου. Αυτές δεν αποδίδονται σε περιθλάσεις του κρυσταλλικού Cu₂O, αλλά δυνητικά σε κάποιο άλλο είδος. Η μη εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του Cu₂O, ιδιαίτερα της έντονης κορυφής στις 36.4 μοίρες, θα μπορούσε να εξηγηθεί λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλικού οξειδίου στην υβριδική δομή.

Με περαιτέρω αύξηση της θεωρητικής περιεκτικότητας του οξειδίου του υποχαλκού (ή παραγώγων αυτού), αλλάζει και η υφή των φασμάτων. Στο δείγμα με θεωρητική αναλογία ZnS 67%- Cu₂O 33%, αναδεικνύονται επιπλέον κορυφές πέραν αυτών που αποδίδονται στο

πλέγμα του ZnS. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται μια σχετικά έντονη κορυφή στις $36,4^\circ$ και κάποιες συγκριτικά πιο ασθενείς στις $42,3^\circ$, $59,1^\circ$, $61,4^\circ$ και $73,5^\circ$ μοίρες. Οι περισσότερες από αυτές θα μπορούσαν να αποδοθούν στο Cu_2O . Η κορυφή στις $59,1^\circ$ δεν είναι ούτε του Cu_2O ούτε του ZnS, αλλά αποδίδεται δυνητικά σε κάποιο άλλο είδος. Επίσης, στο διάγραμμα δεν υπάρχει η κορυφή στις $77,3^\circ$. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, οι κορυφές του αμιγούς Cu_2O εμφανίζονται στις $29,5^\circ$, $36,4^\circ$, $42,3^\circ$, $61,4^\circ$, $73,5^\circ$ και $77,3^\circ$, αντίστοιχα.

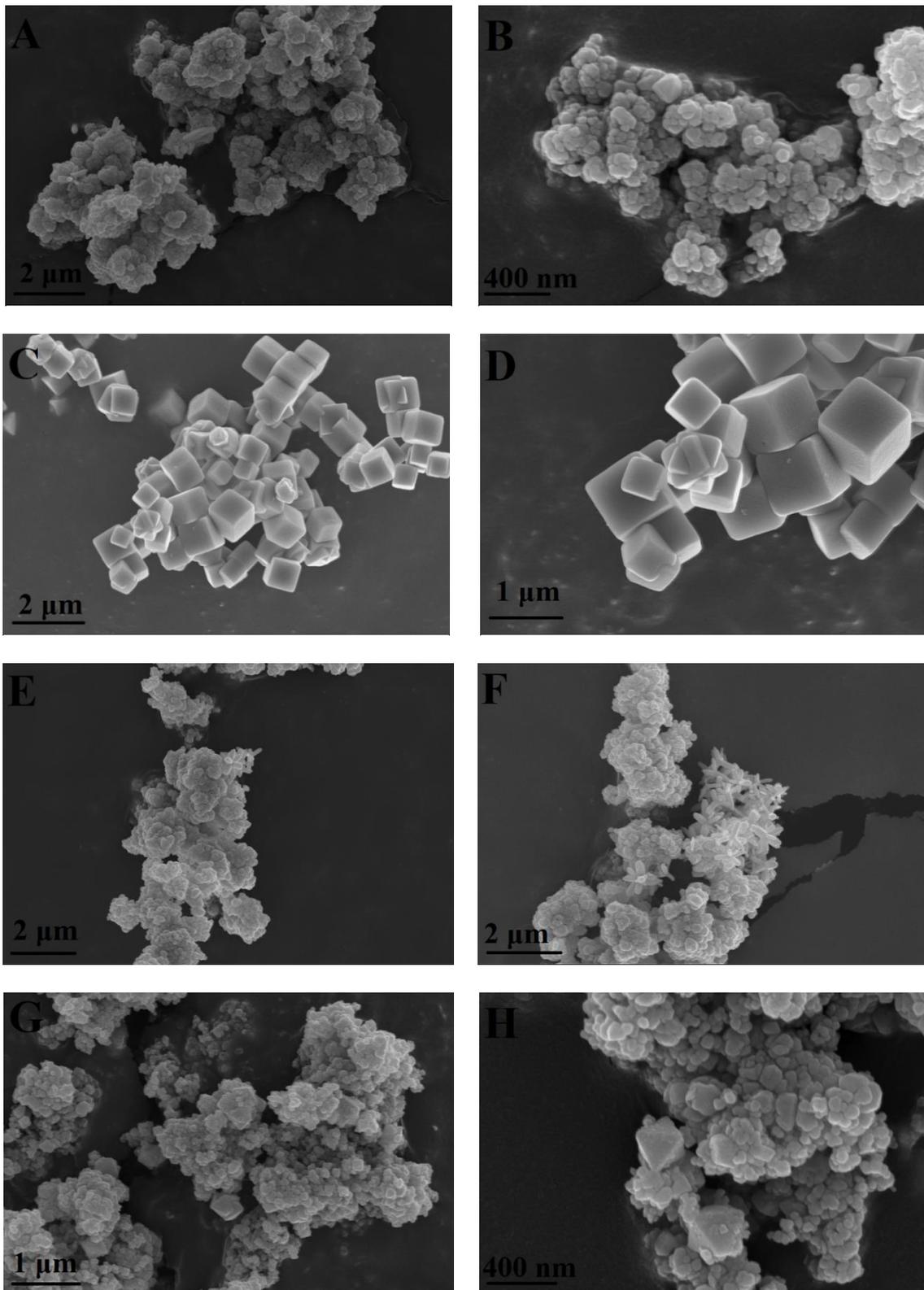
Όσον αφορά, το φάσμα XRD του υβριδικού δείγματος ZnS 50%- Cu_2O 50%, παρατηρούνται επιπλέον περιθλάσεις, που οδηγούν είτε σε σχηματισμό ώμων ή γενικά σε κάποια διαπλάτυνση κορυφών. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει μια τύπου μερικώς άμορφη δομή, όταν συγκρίνεται με τα προαναφερθέντα δείγματα. Τέλος, στο διάγραμμα με την αναλογία ZnS 33%- Cu_2O 67% παρατηρούνται πιο ασθενείς οι κορυφές του ZnS, ενώ οι κορυφές στις $47,7^\circ$ και $69,7^\circ$ δεν εμφανίζονται. Εμφανίζεται με κάποια μικρή μετατόπιση μια πεπλατυσμένη κορυφή στις $28,6^\circ$, δίπλα της βρίσκεται μια μικρή κορυφή στις $29,6^\circ$. Όλες οι άλλες κορυφές εμφανίζονται και στα διαγράμματα του ZnS και του Cu_2O .



Εικόνα 25. Φάσματα XRD δυαδικών συστημάτων: ZnS 33%- Cu₂O 67%, ZnS 50%-Cu₂O 50%, ZnS 67% -Cu₂O 33%, ZnS 80%-Cu₂O 20%

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM

Όσο αφορά τη μορφολογία των αμιγών ή υβριδικών νανοδομών, τα δείγματα εξετάστηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι νανοδομές του αμιγούς ZnS έχουν κρυσταλλικό χαρακτήρα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται προσεγγιστικά στο εύρος μεταξύ 50 και 200 nm (**Εικόνα 26 A, B**). Συγκριτικά, στην περίπτωση του δείγματος του αμιγούς Cu₂O (**Εικόνα 26 C, D**), η μορφολογία των κρυστάλλων έδειξε ότι ήταν πιο ομοιογενής, όσο αφορά το εύρος μεγέθους των γεωμετρικών σχημάτων. Συγκεκριμένα, φαίνεται ξεκάθαρα ότι συντέθηκαν κρυσταλλίτες Cu₂O με κυβική μορφολογία. Οι κυβικές δομές είχαν μήκος έδρας μεταξύ 600 και 800 nm, για τις περισσότερες των νανοδομών.



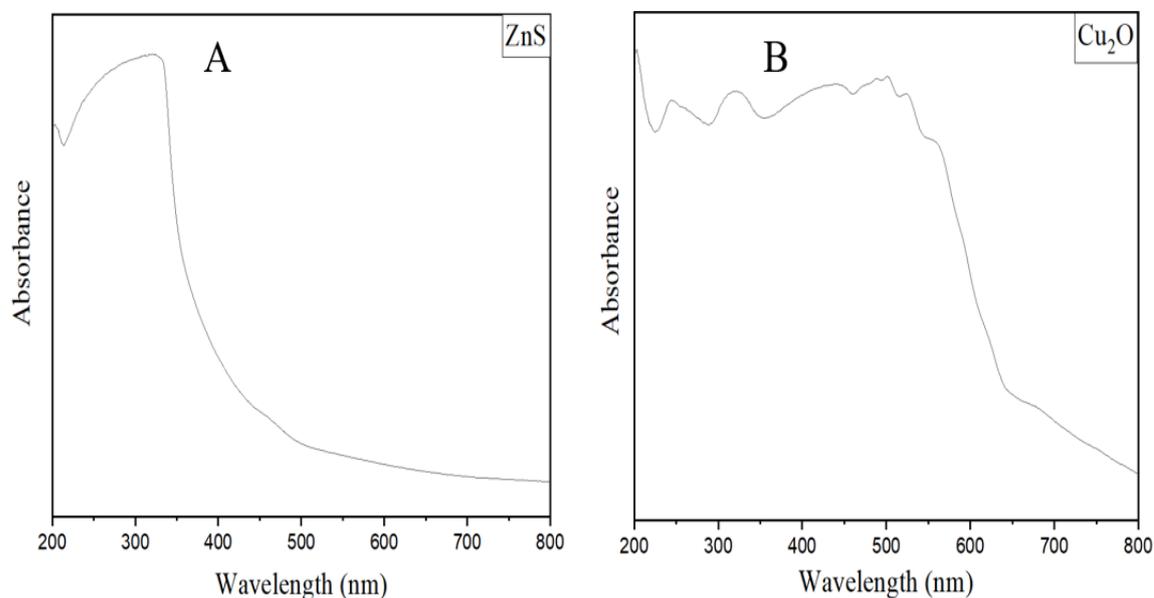
Εικόνα 26. Εικόνες SEM των δειγμάτων (A,B) ZnS, (C,D) Cu₂O, (E,F) ZnS 80 %-Cu₂O 20%, (G,H) ZnS 67%-Cu₂O 33%.

Στη περίπτωση του υβριδικού ZnS 80%-Cu₂O 20% (**Εικόνα 26 E, F**), η δομή των κρυσταλλιτών είναι η ίδια με την περίπτωση του ZnS. Πιθανότατα, επειδή ο ZnS υπερτερεί του Cu₂O. Τέλος, το υβριδικό σύστημα ZnS 67%-Cu₂O 33% έχει μίγμα δομών μεταξύ νανοσφαιριδίων και συσσωμάτων (**Εικόνα 26 G, H**).

3.4 Οπτικές ιδιότητες και δονητικός χαρακτηρισμός

3.4.1 Δεδομένα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης

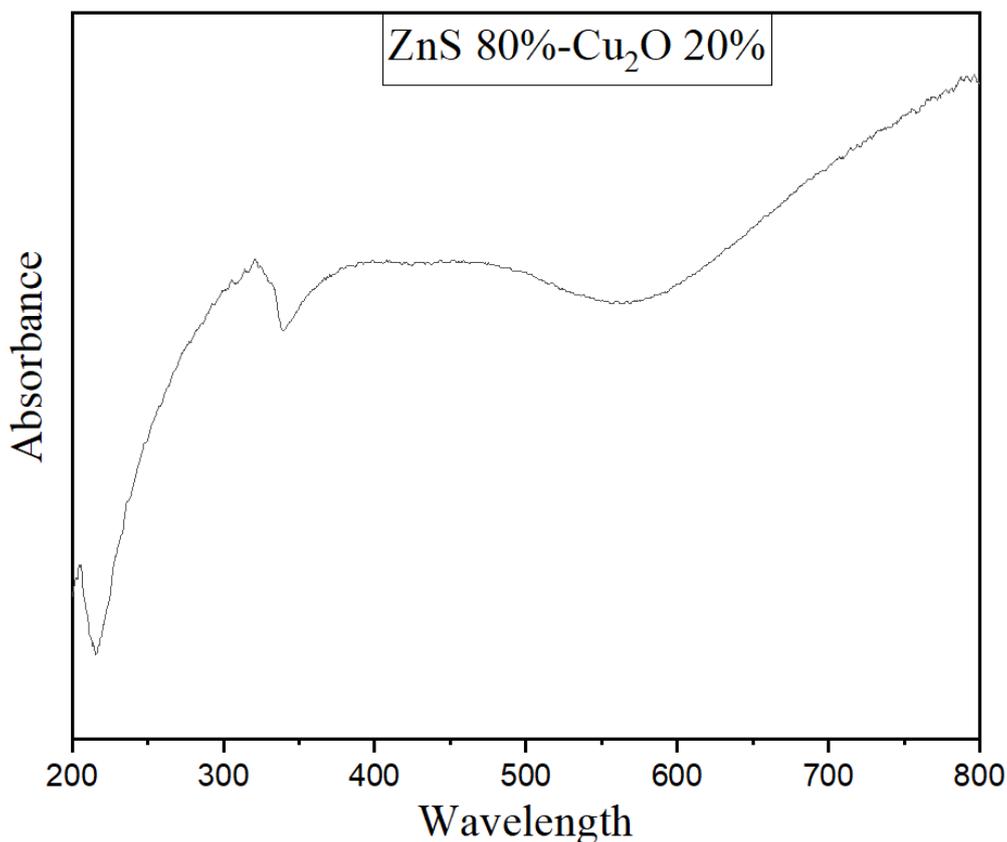
Οι οπτικές ιδιότητες των αμιγών ημιαγωγών καθώς και του υβριδικού συστήματος ZnS 80%-Cu₂O 20% αξιολογήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS). Στην **Εικόνα 27 B** απεικονίζεται το φάσμα Kubelca-Munk του αμιγούς Cu₂O, όπου το άκρο απορρόφησης του βρέθηκε να εμφανίζεται στα 630-650 nm περίπου. Σε αντιστοίχιση, το ενεργειακό χάσμα βρέθηκε να είναι περίπου στα 1,91-1,96 eV. Από την άλλη πλευρά, το ZnS έχει άκρο απορρόφησης στα 460 nm περίπου με ενεργειακό χάσμα 2,7 eV (**Εικόνα 27 A**).



Εικόνα 27. Kubelka-Munk των αμιγών Cu₂O (**A**) και ZnS (**B**).

Στην περίπτωση του υβριδικού ZnS 80%-Cu₂O 20%, το φάσμα Kubelka-Munk παρουσιάζεται στην **Εικόνα 28**. Η υφή του είναι διαφορετική, σε σχέση με τα φάσματα των

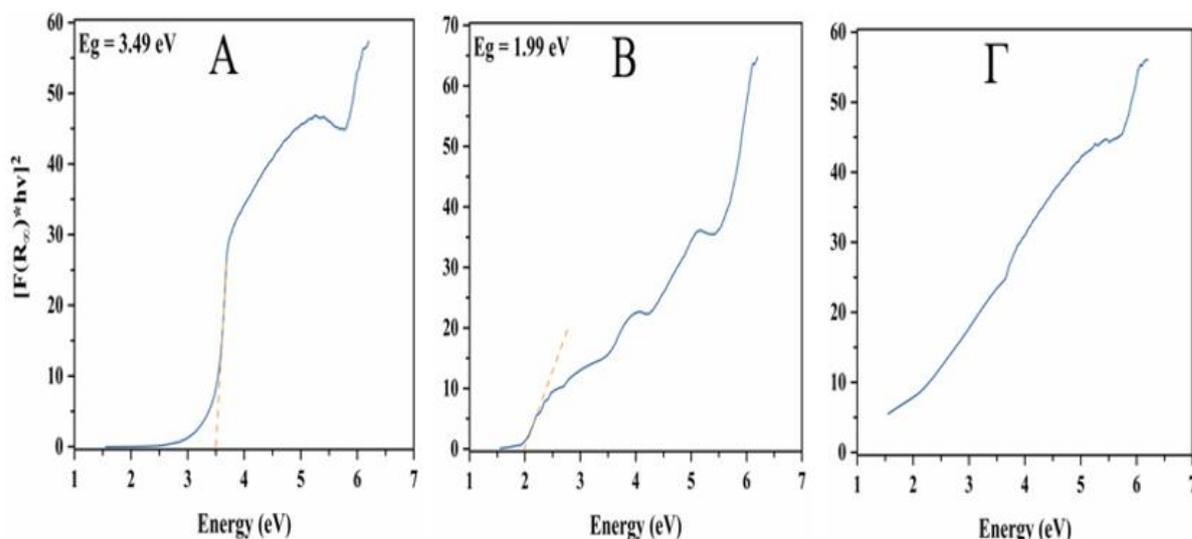
αμιγρών ημιαγωγών που παρουσιάζουν απότομη μείωση απορρόφησης (absorption edge) σε συγκεκριμένη περιοχή μήκους κύματος. Το φάσμα του υβριδικού δείγματος δείχνει έντονη απορρόφηση σε όλη τη γκάμα σάρωσης (από 200 έως 800 nm). Αυτό υποδηλώνει ότι το ενεργειακό χάσμα είναι σε ενέργειες πάνω από τα 800 nm (περίπου 1.5 eV σε αντιστοιχία).



Εικόνα 28. Φάσμα UV-vis φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS) του ZnS 80%-Cu₂O 20%.

Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων των δειγμάτων υπολογίστηκαν μέσω των γραφημάτων Tauc (Εικόνα 29, Α, Β, Γ). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας προσδιορίστηκε φέρνοντας την εφαπτομένη στο ευθύ τμήμα της καμπύλης προς τον άξονα x. Το σημείο τομής είναι το ενεργειακό χάσμα του δείγματος σε eV. Όσο αφορά τους αμιγείς ημιαγωγούς, Cu₂O και ZnS, οι τιμές των ενεργειακών τους χάσμάτων βρέθηκαν να

είναι 1.99 eV και 3.49 eV, αντίστοιχα. Για το υβριδικό υλικό, το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 1.5 eV.



Εικόνα 29. Γραφική παράσταση $Tauc$ ως προς την ενέργεια των ZnS (A), Cu_2O (B), ZnS 80%- Cu_2O 20% (Γ).

3.4.2 Δονητικός χαρακτηρισμός με Raman

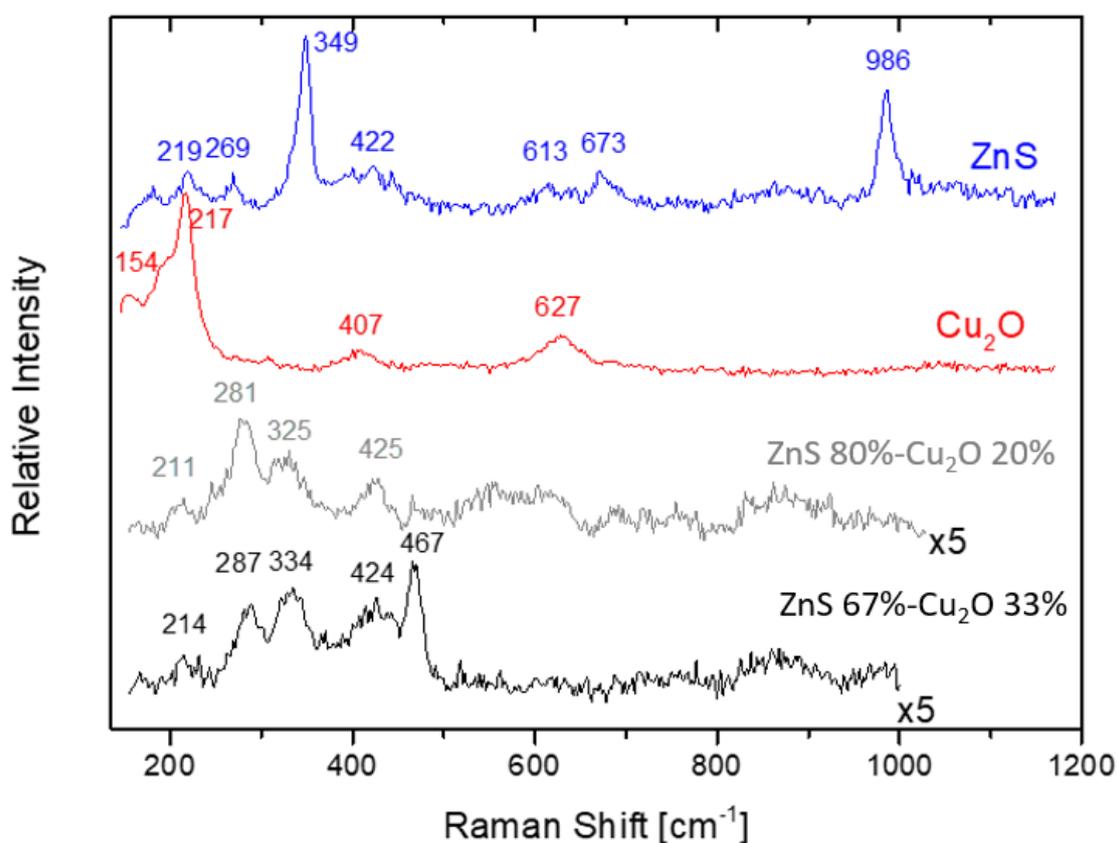
Οι δονητικές ιδιότητες των αμιγών ημιαγωγών και μερικών εκ των υβριδικών δειγμάτων μελετήθηκαν με τη τεχνική Raman. Εφόσον υπάρχει ενεργότητα κατά Raman για μια συγκεκριμένη δόνηση/κάμψη ενός δεσμού, η τεχνική αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την εξαγωγή συμπερασμάτων που σχετίζονται με τις χημικές συνιστώσες που απαρτίζουν ένα δείγμα. Στην **Εικόνα 30**, απεικονίζονται τα φάσματα Raman των εξεταζόμενων δειγμάτων, τα οποία ελήφθησαν μέσω διέγερσης με μονοχρωματική ακτινοβολία 514 nm. Με γαλάζιο χρωματισμό, φαίνεται το αντίστοιχο φάσμα του αμιγούς θειούχου ψευδαργύρου. Οι συνιστώσες στα 219 cm^{-1} , 269 cm^{-1} , 349 cm^{-1} , 422 cm^{-1} , 613 cm^{-1} και 673 cm^{-1} αποδίδονται σε δονητικές μεταβάσεις του κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος ZnS.[55] Σημειώνεται εδώ ότι η κορυφή με μέγιστο στα 986 cm^{-1} δεν ανήκει σε δονητική μετάβαση του κρυσταλλικού πλέγματος ZnS, αλλά δημιουργείται μέσω της ακτινοβόλησης του δείγματος. Η

φωτοδημιουργούμενη αυτή κορυφή θα μπορούσε να αποδοθεί σε δονητικές καταστάσεις θεϊκού ψευδαργύρου.[56] Το αντίστοιχο φάσμα Raman του αμιγούς Cu_2O απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα στην **Εικόνα 30**. Οι παρατηρούμενες κορυφές στα 154 cm^{-1} , 217 cm^{-1} , 407 cm^{-1} και 627 cm^{-1} έχουν δειχθεί και σε παρόμοια βιβλιογραφία και ενισχύει σθεναρά ότι συνετέθηκε επιτυχώς το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού.[57]

Τα αντίστοιχα φάσματα των υβριδικών δειγμάτων δεν φαίνονται να είναι προσθετικά με την πρώτη παρατήρηση. Σημειώνεται ότι αν είχαμε δύο ξεχωριστούς ημιαγωγούς και λαμβάναμε το υβριδικό μίγμα μέσω ομογενοποίησης, τότε θα περιμέναμε να παρατηρήσουμε όλες τις κορυφές που προαναφέρθηκαν. Το ότι η υφή των φασμάτων είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή ενός «προσθετικού» φάσματος, θα μπορούσε να σημαίνει ότι νέα χημικά είδη παράγονται στην υδροθερμική αντίδραση μεταξύ νανοσωματιδίων ZnS και ιόντων δισθενούς χαλκού. Προσπαθώντας να εξετάσουμε τα δείγματα ποιοτικά και χρησιμοποιώντας μια αφαιρετική προσέγγιση, θεωρούμε ότι τα υβριδικά δείγματα δεν περιέχουν οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO . Η δομή αυτή παρουσιάζει μια έντονη Raman συνιστώσα περίπου στα 439 cm^{-1} , οπότε η απουσία αυτής στα φάσματα των υβριδικών δειγμάτων αποκλείει την μερική οξείδωση του πλέγματος ZnS προς ZnO . [58] Η ύπαρξη Cu_2O , στα υβριδικά δείγματα που εξετάστηκαν, δεν μπορεί να πιστοποιηθεί με σιγουριά μέσω της τεχνικής Raman. Ωστόσο, παρατηρούνται ασθενείς μάντες στα 211 cm^{-1} και 214 cm^{-1} , αντίστοιχα για κάθε δείγμα. Αυτές είναι στην ίδια περιοχή με την έντονη κορυφή του αμιγούς οξειδίου του υποχαλκού στα 217 cm^{-1} . Περαιτέρω χαρακτηρισμός χρειάζεται για την σίγουρη απόδοση των μαντών στη συγκεκριμένη δομή οξειδίου.

Μια ενδιαφέρουσα φασματική περιοχή είναι αυτή στο εύρος μεταξύ 400 cm^{-1} και 500 cm^{-1} . Ειδικά στο υβριδικό δείγμα που περιέχει κατά 33wt% συνιστώσα χαλκού, παρατηρείται μία κορυφή στα 467 cm^{-1} . Κορυφές που εμφανίζονται σε παρόμοια περιοχή και σχετίζονται πιθανά με δομές με βάση το χαλκό είναι αυτές που αποδίδονται σε δομές τύπου Cu_xS ($x = 1-2$). Συγκεκριμένα, αναφερόμαστε στις δύο ακραίες περιπτώσεις CuS (Copper-deficient, $x=1$) και Cu_2S (Copper-rich, $x=2$). Επιπλέον, συναντώνται και σουλφίδια χαλκού με μη

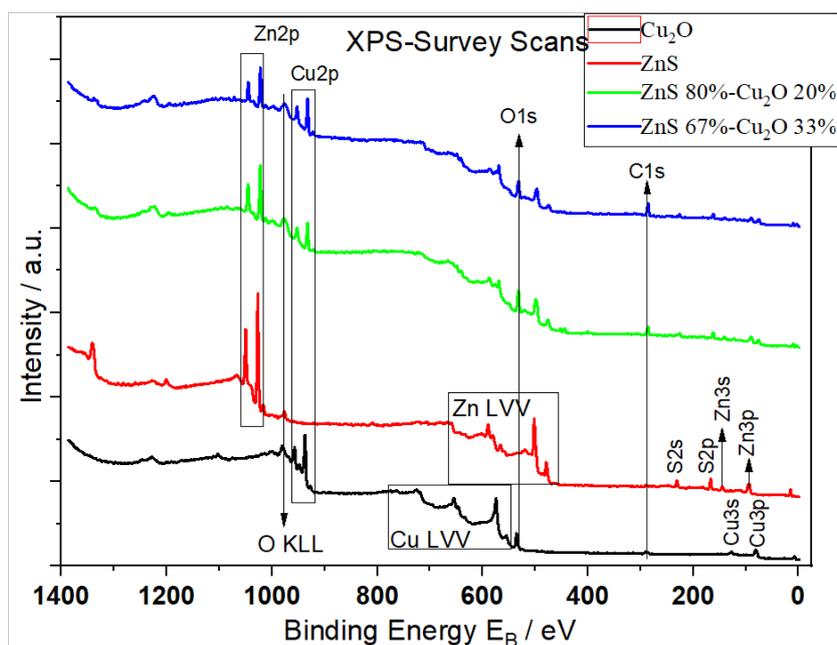
στοιχειομετρική αναλογία, ακόμα και άμορφες δομές. Στην εργασία του Yeryukon και των συνεργατών του, μελετήθηκαν οι δονητικές ιδιότητες κρυστάλλων Cu_xS . [59] Μία άλλη ερευνητική ομάδα [60] απέδωσε μία κορυφή στα 475 cm^{-1} σε γέφυρες θείου S-S στη δομή του δισθενούς σουλφιδίου του χαλκού. Η μετατοπισμένη κατά 8 cm^{-1} κορυφή, στη δική μας περίπτωση, θα μπορούσε να σημαίνει ότι δεν έχει σχηματιστεί CuS στα υβριδικά δείγματα που εξετάστηκαν. Στην εργασία του Kumar et al., [61] έχει δειχθεί ότι μία συνιστώσα με μέγιστο στα 465 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις του Cu_2S . Παράλληλα, στην εργασία του Stroyuk και των συνεργατών του, η μπάντα στη περιοχή $450\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δομές Cu_2S , όπως και μη στοιχειομετρικές αναλογίες στην κρυσταλλική δομή $(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$. [47] Στην ίδια εργασία, αναφερόμενοι στη περιοχή $400\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ και μέγιστο στα $420\text{-}430 \text{ cm}^{-1}$, οι ερευνητές αποδίδουν τη μπάντα σε άμορφο Cu_{2-x}S .



Εικόνα 30. Φάσματα Raman των ημιαγωγών: ZnS , Cu_2O , ZnS 80%- Cu_2O 20%, ZnS 67%- Cu_2O 33%.

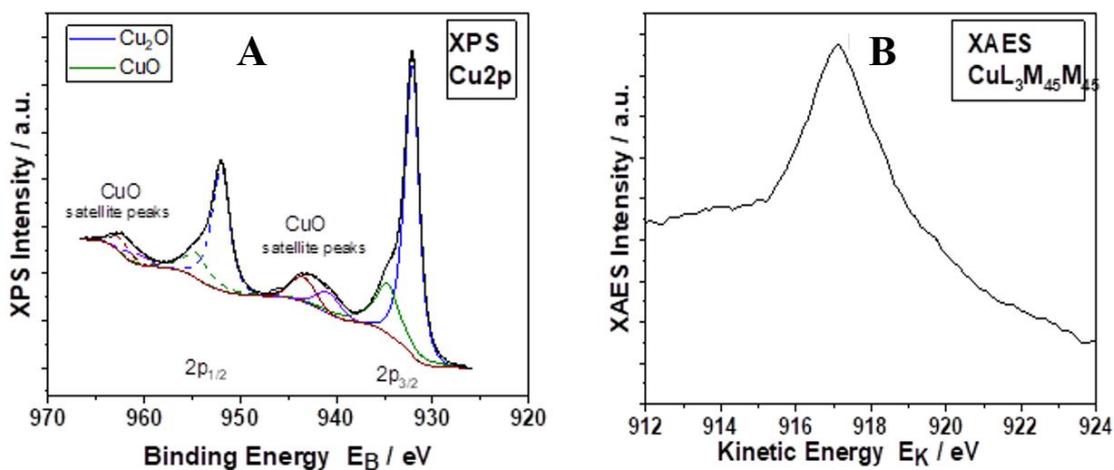
3.4.3 Επιφανειακή ανάλυση (XPS)

Οι χημικές καταστάσεις και η σύσταση του δείγματος που συντέθηκε επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Η **Εικόνα 31** δείχνει τις φασματικές σαρώσεις XPS για τους δύο αμιγείς ημιαγωγούς και δύο υβριδικά δείγματα, τα ZnS 80%-Cu₂O 20% και ZnS 67%-Cu₂O 33, αντίστοιχα. Τονίζεται ότι σε όλα τα δείγματα ανιχνεύονται ιχνοποσότητες άνθρακα (συνιστώσα στα 284 eV περίπου), που θεωρούνται ως επιφανειακή μόλυνση.



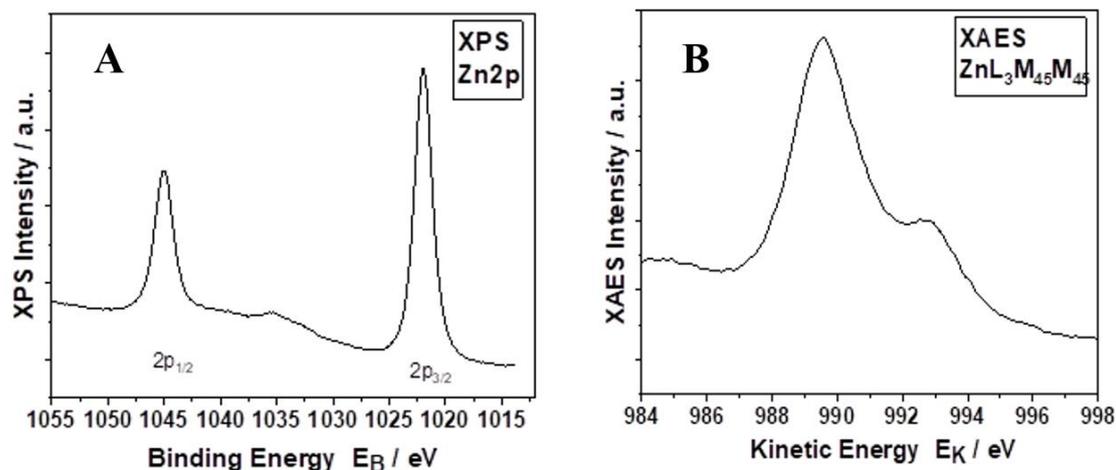
Εικόνα 31. Φασματικές σαρώσεις XPS των δειγμάτων: Cu₂O, ZnS, ZnS 80%-Cu₂O 20%, ZnS 67%-Cu₂O 33%.

Στο δείγμα αμιγούς Cu₂O, ανιχνεύονται βασικά οι συνιστώσες του χαλκού και του οξυγόνου. Αναλόγως, ψευδάργυρος και θείο ανιχνεύονται στο δείγμα του δεύτερου αμιγούς ημιαγωγού, όπως αναμενόταν. Στα υβριδικά δείγματα, διακρίνονται όλες οι προαναφερθείσες στοιχειακές συνιστώσες, με εντάσεις που σχετίζονται και με τις συστάσεις των δειγμάτων. Αυτό που δεν είναι ξεκάθαρο από τη γενική εικόνα είναι σε ποιες οξειδωτικές βαθμίδες βρίσκονται τα χημικά στοιχεία και ποιο είναι το χημικό περιβάλλον σε κάθε υποπερίπτωση.



Εικόνα 32. (A) Φάσμα XPS της συνιστώσας χαλκού (Cu2p) του αμιγούς Cu₂O. (B) Το αντίστοιχο φάσμα των κορυφών Auger CuL₃M₄₅M₄₅ (XAES).

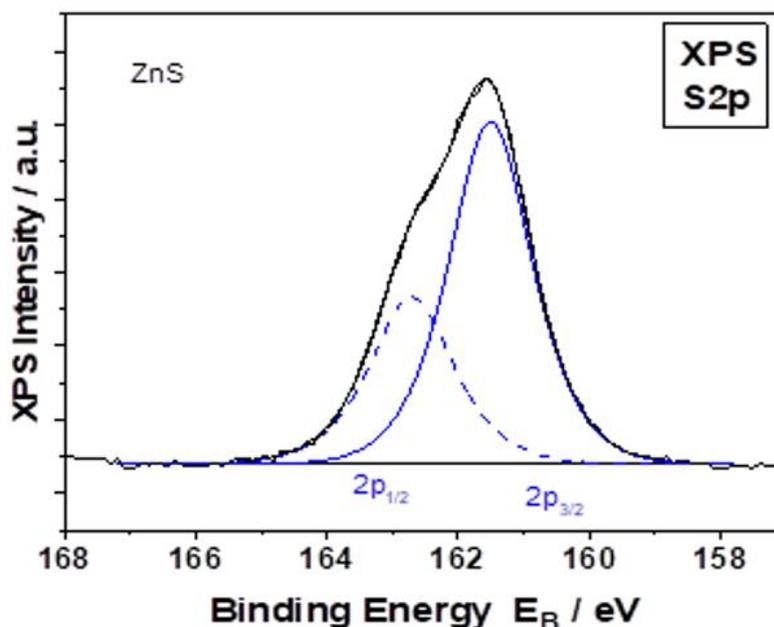
Όσο αφορά το δείγμα του αμιγούς Cu₂O, η πραγματική του σύσταση μπορεί να εκτιμηθεί μέσω αποσυνέλεξης (deconvolution) των κορυφών των στοιχείων που το απαρτίζουν. Στην **Εικόνα 32**, φαίνονται αντίστοιχα το φάσμα XPS που αφορά το τροχιακό 2p του χαλκού (Cu2p) και το φάσμα Auger (X-ray Auger electron spectroscopy, XAES) των CuL₃M₄₅M₄₅ κορυφών. Στο φάσμα XPS, η κορυφή Cu2p αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Συγκεκριμένα, η μία αποδίδεται σε μονοσθενή χαλκό (Cu⁺), όπου η ενέργεια σύζευξης είναι στα 932.2eV και η δεύτερη (σε μικρότερη ατομική αναλογία) σε δισθενή χαλκό (Cu²⁺), όπου αντίστοιχα η ενέργεια σύζευξης είναι στα 933.8 eV. Και τα δύο χημικά είδη αφορούν δομές οξειδίων.[62] Όσο αφορά την κινητική ενέργεια της CuL₃M₄₅M₄₅ XAES κορυφής, αυτή εντοπίζεται με μέγιστο στα 917.1eV. Εδώ, χρησιμοποιείται η τροποποιημένη παράμετρος Auger, α', η οποία ορίζεται ως το άθροισμα της ενέργειας σύζευξης της συνιστώσας Cu2p_{3/2} (**Εικόνα 32 A**) και της κινητικής ενέργειας της μετάπτωσης CuL₃M₄₅M₄₅ Auger (**Εικόνα 32 B**). Η τιμή της παραμέτρου προσδίδει ακριβή πληροφορία για το χημικό είδος (chemical speciation) του δείγματος. Προκύπτει να είναι 1849.3±0.1eV, μια τιμή που βασικά υποδεικνύει την ύπαρξη οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού (Cu₂O).[63]



Εικόνα 33. (A) Φάσμα XPS της συνιστώσας ψευδαργύρου (Zn2p) του αμιγούς ZnS. (B) Το αντίστοιχο φάσμα των κορυφών Auger $ZnL_3M_{45}M_{45}$ (XAES).

Στην **Εικόνα 33**, φαίνονται αντίστοιχα το φάσμα XPS που αφορά το τροχιακό 2p του ψευδαργύρου (Zn2p) και το φάσμα Auger (X-ray Auger electron spectroscopy, XAES) των $ZnL_3M_{45}M_{45}$ κορυφών. Η ενέργεια σύζευξης της $Zn2p_{3/2}$ συνιστώσας έχει μέγιστο στα 1021.9 eV και η αντίστοιχη κινητική ενέργεια στο φάσμα Auger είναι στα 989.6eV. Συνεπώς, η παράμετρος Auger (α') υπολογίζεται στα 2011.5 ± 0.1 eV.[64]

Όσο αφορά την αποσυνέλεξη της κορυφής S2p του δείγματος αμιγούς ZnS, αυτή αναλύεται σε μια διπλέτα με διαχωρισμό σπιν-τροχιάς (spin-orbit splitting) στα 1.2eV (**Εικόνα 34**). Η συνιστώσα $S2p_{3/2}$ έχει μέγιστο στα 161.5eV. Όλα αυτά τα φασματικά χαρακτηριστικά είναι σε πλήρη συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα, που αποδίδουν το χημικό είδος σε σουλφίδιο του δισθενούς ψευδαργύρου (ZnS).[65]

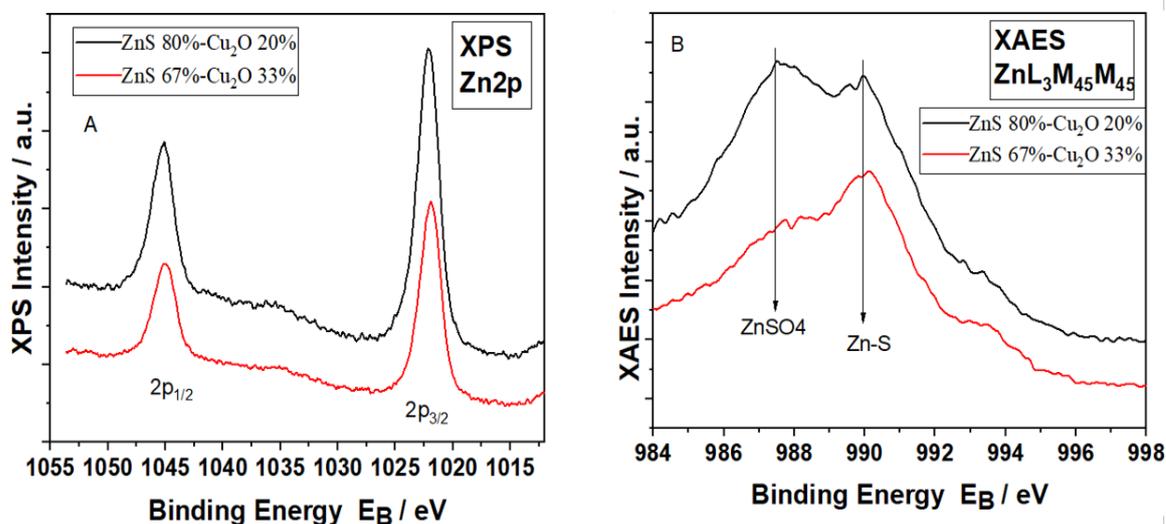


Εικόνα 34: Φάσμα XPS της συνιστώσας S2p του αμιγούς θειούχου ψευδαργύρου.

Όσο αφορά τα υβριδικά υλικά που χαρακτηρίστηκαν μέσω επιφανειακής ανάλυσης, η εικόνα ήταν συγκριτικά πιο περίπλοκη. Στην περίπτωση της συνιστώσας του ψευδαργύρου, η υφή των φασμάτων για τα δείγματα ZnS 80%-Cu₂O 20% και ZnS 67%-Cu₂O 33% (**Εικόνα 35**) ήταν διαφορετική από την αντίστοιχη του αμιγούς ZnS (**Εικόνα 33**). Πιο προφανείς διαφορές παρατηρήθηκαν στις υφές των φασμάτων Auger. Παρατηρώντας ειδικά τα φάσματα των υβριδικών υλικών (**Εικόνα 35**), πέραν της κύριας κορυφής που αποδίδεται στη δομή ZnS, είναι ξεκάθαρη η ανάδειξη μίας δεύτερης κορυφής (ή ώμου) που εντοπίζεται περίπου στα 987.0eV. Αυτή αποδίδεται στο χημικό είδος του θειϊκού ψευδαργύρου (ZnSO₄).[66] Επιπλέον, η παράμετρος Auger υπολογίστηκε στα 2012.0eV, παίρνοντας υπ'όψιν τη συνιστώσα ZnL₃M₄₅M₄₅ Auger που αποδίδεται στην κορυφή Zn-S. Η τιμή αυτή είναι κατά 0.5eV υψηλότερη από την αντίστοιχη του αμιγούς ZnS.

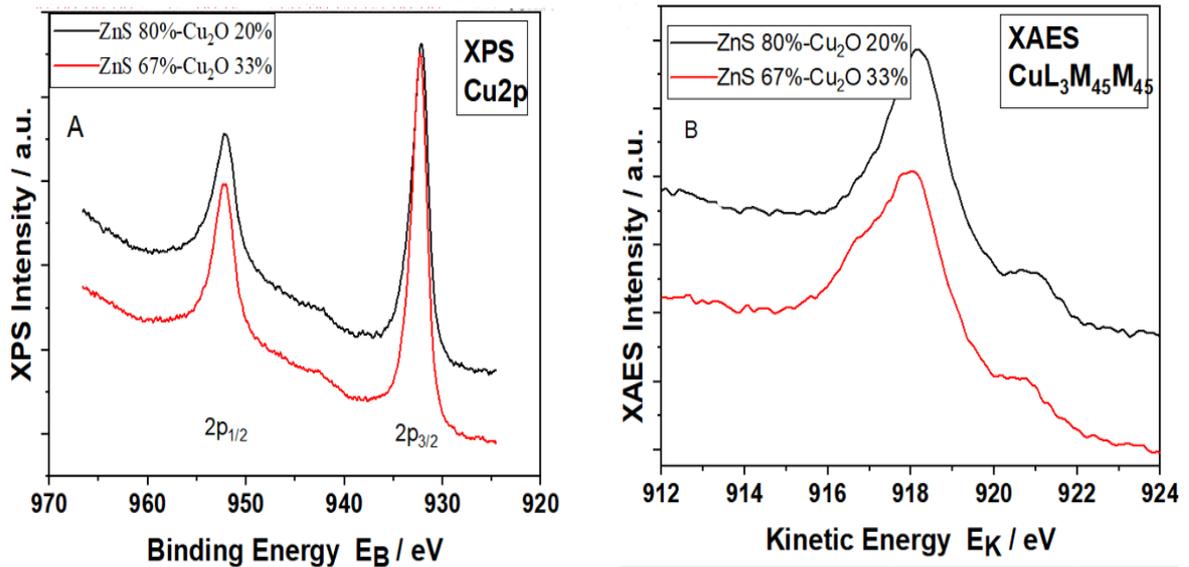
Επιπλέον, η παράμετρος Auger υπολογίστηκε στα 2012.0eV, παίρνοντας υπ'όψιν τη συνιστώσα ZnL₃M₄₅M₄₅ Auger που αποδίδεται στην κορυφή Zn-S. Η τιμή αυτή είναι κατά

0.5eV υψηλότερη από την αντίστοιχη του αμιγούς ZnS. Η αύξηση της τιμής της παραμέτρου Auger είναι μια ένδειξη αλλαγής του χημικού περιβάλλοντος σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.



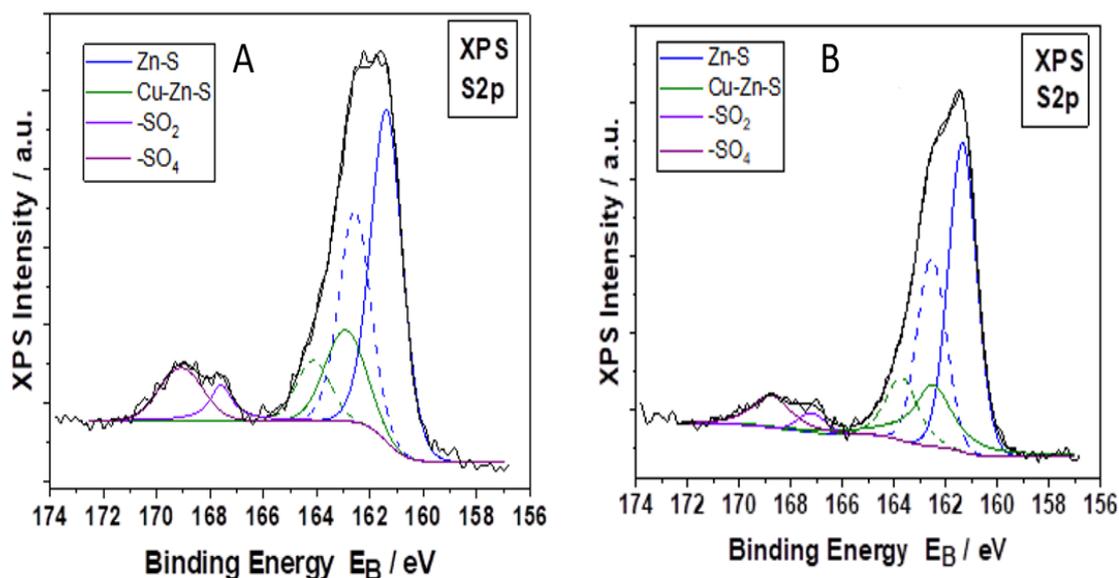
Εικόνα 35: (A) Φάσματα XPS (Zn2p) των υβριδικών δειγμάτων ZnS 80%-Cu₂O 20% και ZnS 67%-Cu₂O 33% (B) Φάσματα Auger (ZnL₃M₄₅M₄₅) των υβριδικών δειγμάτων.

Αντίστοιχα, τα φάσματα XPS και XAES των υβριδικών δειγμάτων που αφορούν τη συνιστώσα του χαλκού (Cu2p) απεικονίζονται στην **Εικόνα 36**. Είναι πασιφανές ότι η υφή των φασμάτων XPS (Cu2p) των υβριδικών δειγμάτων είναι διαφορετική από την αντίστοιχη του αμιγούς Cu₂O (βλέπε **Εικόνα 32**). Στη περίπτωση των υβριδικών δειγμάτων, ανιχνεύεται χαλκός σε μία μόνο οξειδωτική βαθμίδα και συγκεκριμένα στη μονοσθενή (Cu⁺¹). Στο μέγιστο της κορυφής, η ενέργεια σύζευξης υπολογίστηκε στα 932.2eV (Cu2p_{3/2} συνιστώσα). Δεν παρατηρείται η παρουσία οξειδίου του δισθενούς χαλκού, όπως δείχθηκε αντίστοιχα για την περίπτωση του αμιγούς δείγματος.



Εικόνα 36. (Α) Φάσματα XPS (Cu2p) των υβριδικών δειγμάτων ZnS 80%-Cu₂O 20% και ZnS 67%-Cu₂O 33% (Β) Φάσματα Auger (CuL₃M₄₅M₄₅) των υβριδικών δειγμάτων.

Επιπλέον, η κινητική ενέργεια στο φάσμα Auger (CuL₃M₄₅M₄₅) έχει συγκριτικά κατά περίπου 0.5 eV υψηλότερη τιμή, από την αντίστοιχη του δείγματος αναφοράς (αμιγές Cu₂O). Συνεπώς, η παράμετρος Auger υπολογίζεται στα 1850.3 eV, τιμή που είναι κατά 1 eV υψηλότερη από την αντίστοιχη του δείγματος αναφοράς. Ενισχύεται, έτσι, η πρόταση της αλλαγής του χημικού περιβάλλοντος στα υβριδικά δείγματα, σε σχέση με τους αμιγείς ημιαγωγούς. Η διαφορετική «χημική εικόνα» υποστηρίζεται σθεναρά αν συγκρίνει κάποιος τα φάσματα XPS (S2p) των υβριδικών δειγμάτων (Εικόνα 37) με το αντίστοιχο φάσμα του αμιγούς ZnS (Εικόνα 34).



Εικόνα 37. Αποσυνέλεξη φασμάτων XPS (S2p) των υβριδικών δειγμάτων ZnS 80%-Cu₂O 20% **(A)** και ZnS 67%-Cu₂O 33% **(B)**.

Πέραν της κύριας συνιστώσας που αποδίδεται στο πλέγμα ZnS, μία επιπλέον συνιστώσα παρατηρείται στα υβριδικά δείγματα. Αυτή η συνιστώσα προτείνεται ότι έχει να κάνει με μια δομή μικτού σουλφιδίου, όπου μονοσθενής χαλκός έχει παρεισφρήσει στο πλέγμα του θειούχου ψευδαργύρου. Άρα, υπάρχουν περιοχές (domains) όπου συναντάται η κρυσταλλική δομή του ZnS, ενώ σε άλλες περιοχές έχουμε τη μικτή φάση, όπως και ιχνοποσότητες θειϊκού ψευδαργύρου. Κατά την αποσυνέλεξη των φασμάτων XPS S2p των υβριδικών δειγμάτων, προκύπτουν δύο διπλέτες. Η κορυφή S2p_{3/2} με ενέργεια σύζευξης στα 161.5 eV αποδίδεται στο πλέγμα ZnS, ενώ η κορυφή στα 162.9eV μπορεί να αποδοθεί σε μία μικτή φάση τύπου Cu_xZn_yS_z. [67] Επιπλέον, καταγράφονται χαμηλότερης έντασης συνιστώσες που δυνητικά θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ιοντικά είδη που περιέχουν ομάδες -SO₂ (μέγιστο στα 167.5 eV) και -SO₄ (μέγιστο στα 168.8 eV). [68] Ειδικά, η ύπαρξη θειϊκών ανιόντων ενισχύεται σθεναρά και από τα δεδομένα των φασμάτων XAES (βλέπε **Εικόνα 35**). Η εκατοστιαία ατομική αναλογία των χημικών ειδών (ανά χημικό στοιχείο) δείχνεται στον

Πίνακα 4. Τα δεδομένα προέκυψαν με τη σχετική σύγκριση των εμβαδών των εκάστοτε κορυφών. Αντίστοιχα, στον **Πίνακα 5**, αναγράφονται οι % ατομικές αναλογίες των δειγμάτων με την προϋπόθεση ότι αυτά αποτελούνται από ψευδάργυρο, χαλκό και θείο. Άρα, εδώ, δεν μας ενδιαφέρει το χημικό είδος αλλά μόνο η σχετική αναλογία των στοιχείων. Αντίστοιχα, οι κινητικές ενέργειες των κορυφών Auger, οι ενέργειες σύζευξης των διαφόρων κορυφών φωτοηλεκτρονίων XPS και οι τροποποιημένες τιμές παραμέτρων Auger συνοψίζονται στον **Πίνακα 6** για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 4. Η % συγκέντρωση των Cu2p και S2p που προέρχονται από την αποσυνέλεξη κορυφών XPS.

peaks	assignments	% concentration			
		Cu ₂ O	ZnS	ZnS 80%-Cu ₂ O 20%	ZnS 67%-Cu ₂ O 33%
Cu2p	Cu ⁺¹	66.5	-	100	100
	Cu ⁺²	33.5	-		
S2p	Zn-S	-	100	65.6	65.1
	Cu-Zn-S	-	-	21.5	26.1
	-SO ₂	-	-	4.4	2.4
	-SO ₄	-	-	5.5	6.5

Πίνακας 5. Οι % ατομικές αναλογίες των δειγμάτων Cu₂O, ZnS, Cu₂O 80%-ZnS 20% και Cu₂O 67%-ZnS 33%.

	Cu	Zn	S
Cu ₂ O	100		
ZnS	-	52.6	47.4
ZnS 80%-Cu ₂ O 20%	18.0	37.8	44.3
ZnS 67%-Cu ₂ O 33%	26.4	31.2	42.7

Πίνακας 6. Οι κινητικές ενέργειες των κορυφών Auger, οι ενέργειες σύζευξης των διαφόρων κορυφών φωτοηλεκτρονίων XPS και οι τροποποιημένες τιμές παραμέτρων Auger για τα δείγματα: Cu₂O, ZnS, Cu₂O 80%-ZnS 20% και Cu₂O 67%-ZnS 33%.

	Cu			Zn		
	Eb/eV Cu2p _{3/2}	Ek/eV CuL ₃ M ₄₅ M ₄₅	Modified Auger parameter	Eb/eV Zn2p _{3/2}	Ek /eV ZnL ₃ M ₄₅ M ₄₅	Modified Auger parameter
Cu ₂ O	932.8	916.5	1849.3	-	-	
ZnS	-	-		1021.9	989.6	2011.5
ZnS 80%- Cu ₂ O 20%	932.2	918.1	1850.3	1022.1	990.0	2012.1
ZnS 67%- Cu ₂ O 33%	932.3	918.0	1850.3	1022.0	990.0	2012.0

3.4.4 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των αμιγών και υβριδικών συστημάτων, όσο αφορά την ικανότητα να οδηγήσουν σε αποικοδόμηση μιας οργανικής αζω-χρωστικής, εκτιμήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους ορατού. Στην περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα «καθαρή» φωτοχημεία, κάποιος αναμένει τη διάσπαση του κεντρικού δεσμού $-N=N-$, που δίνει και την εκτεταμένη συζυγία του χρωμοφόρου προς το ορατό φάσμα. Πιθανή διάσπαση του δεσμού άζωτο-άζωτο, θα δώσει ιδεατά δύο φωτοπροϊόντα και συγκεκριμένα δύο παράγωγα ανιλίνης. Ξεκινώντας, λοιπόν, από μία ένωση που απορροφά έντονα στο ορατό φάσμα και παρουσιάζει μάλιστα απορρόφησης με μέγιστο στα 480 nm, φωτοχημικά δύναται να συμβεί μια χημική μετατροπή που οδηγεί σε απορροφήσεις μετατοπισμένες προς το υπεριώδες. Είναι γνωστό ότι τα παράγωγα ανιλίνης παρουσιάζουν $\pi\pi^*$ διεγέρσεις, που δίνουν αντίστοιχες μπάντες απορρόφησης αρκετά χαμηλότερα από τα 350 nm. Άρα, με την υπόθεση της καθαρής φωτοχημείας, μια κινητική μελέτη της αποικοδόμησης μιας αζωχρωστικής με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού θα δώσει δραστική μείωση της ορατής μπάντας στα 480 nm και αύξηση απορρόφησης στην περιοχή 300-320 nm, προσεγγιστικά. Αν συμβαίνει αυτή η περίπτωση, είναι το ιδεατό για κάποιον που μελετά φωτοκαταλυτικά συστήματα, ως προς την κινητική της αποικοδόμησης αναλυτών. Η ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου είναι ένας δείκτης μιας καθαρής φωτοχημείας.

Όσο αφορά συγκεκριμένα τα μηχανιστικά μονοπάτια αποικοδόμησης μιας αζωχρωστικής, δεν είναι πάντα «ρόδινα» τα πράγματα, μιλώντας για τον αριθμό των φωτοπροϊόντων. Αυτά σχετίζονται άμεσα με τη χημική δομή του αναλύτη, την ύπαρξη τυχόν πιο ευπαθών δεσμών σε σχέση με το δεσμό άζωτο-άζωτο και βέβαια με το ίδιο το φάσμα εκπομπής της πηγής φωτός. Στην περίπτωση, λοιπόν, της μη καθαρής φωτοχημείας, έχει δειχθεί από άλλες εργασίες ότι υπάρχει η πιθανότητα διατήρησης του αζω-χρωμοφόρου και απλά διασπώνται άλλοι δεσμοί που δεν οδηγούν στη μείωση της έκτασης του συζυγιακού δικτύου. Με άλλα λόγια, η αρχική ένωση και το(α) φωτοπροϊόν(τα) έχουν ένα παρόμοιο φάσμα απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φάσματος (400-700 nm). Σε αυτή την υπο-περίπτωση, η χρήση της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού ως εργαλείο για την εξαγωγή

ποσοτικών δεδομένων, που αντανακλούν στο ρυθμό αποικοδόμησης της ίδιας της αρχικής ουσίας δεν θα δώσει ακριβή αποτελέσματα.

Στο δια ταύτα, πρέπει να υπάρχει καθαρή φωτοχημεία ώστε να έχουν βάση τα δεδομένα μείωσης της απορρόφησης με το χρόνο, σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος (συνήθως στο λ_{\max}). Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε μία σωληνωτή λάμπα με ισχύ 6 Watt (**Εικόνα 38**), η οποία εμβαπτιζόταν στο αιώρημα της αντίδρασης. Το φάσμα εκπομπής είναι σχετικά στενό, όπου βασικά φωτόνια με μήκος κύματος 360 nm εκπέμπονταν από τη συγκεκριμένη πηγή. Το μειονέκτημα, βεβαίως, της πηγής ήταν η σχετικά χαμηλή ισχύς. Πέραν των αμιγών ημιαγωγών, μελετήθηκαν και άλλα επτά (7) υβριδικά δείγματα, με διαφορετική θεωρητική σύσταση.

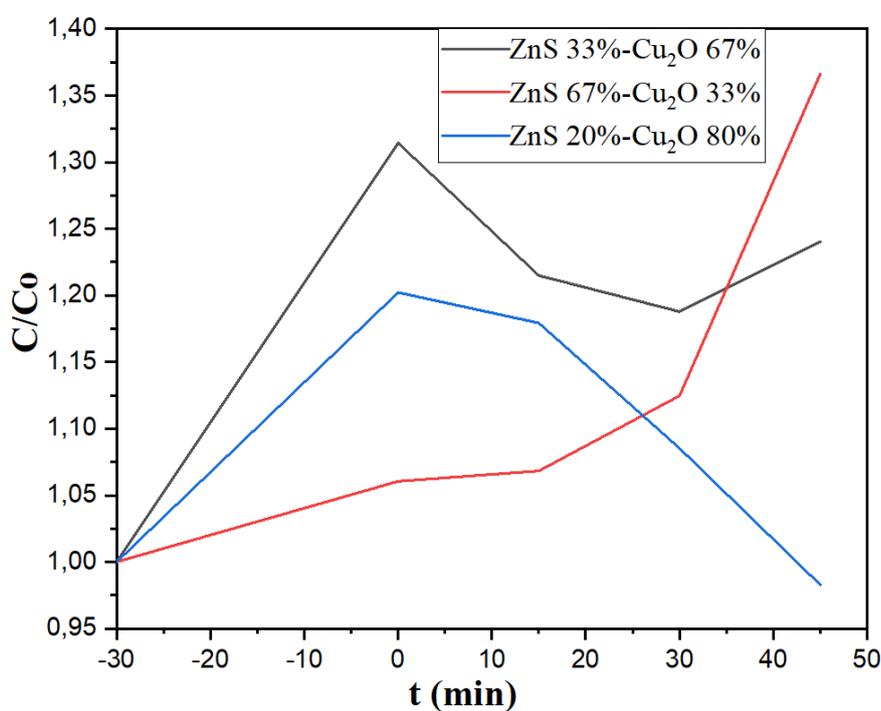


Εικόνα 38. Λάμπα ακτινοβολήσης αιωρημάτων ισχύος 6 Watt

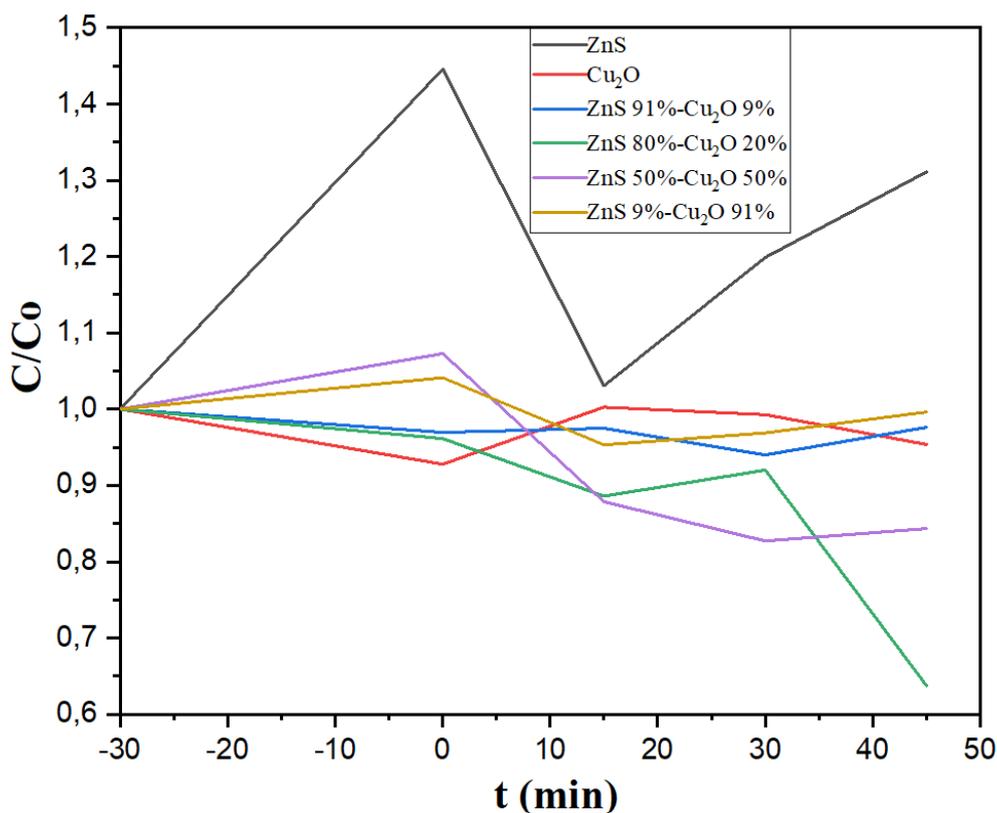
Αυτά είναι τα ZnS 91%-Cu₂O 9%, ZnS 80%-Cu₂O 20%, ZnS 67%-Cu₂O 33%, ZnS 50%-Cu₂O 50%, ZnS 33%-Cu₂O 67%, ZnS 20%-Cu₂O 80% και ZnS 9%-Cu₂O 91%,

αντίστοιχα. Οι καμπύλες κινητικής απεικονίζονται στις **Εικόνες 39** και **40** Πριν την έναρξη της φωτοβόλησης, όλα τα αιωρήματα που περιέχουν το φωτοκαταλύτη και την οργανική χρωστική παρέμειναν σε σκοτεινό χώρο, ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης. Στην **Εικόνα 39**, παραθέτονται οι καμπύλες των υβριδικών δειγμάτων που, συγκριτικά, δεν έδειξαν εικόνα εκθετικής μείωσης της συγκέντρωσης του αναλύτη, με το σημείο αναφοράς να ορίζεται ως το $t = -30$ λεπτά. Αυτά είναι τα δείγματα ZnS 33%-Cu₂O 67%, ZnS 67%-Cu₂O 33% και ZnS 20%-Cu₂O 80%. Ειδικά, το δείγμα ZnS 67%-Cu₂O 33% έδειξε αύξουσα απορρόφηση (λ_{max} στα 480 nm) κατά το χρονικό διάστημα φωτοβόλησης $t = 0-45$ λεπτά. Οι καμπύλες των αμιγρών ημιαγωγών και οι αντίστοιχες των υπόλοιπων υβριδικών υλικών δείχνονται στην **Εικόνα 40**. Όσο αφορά το βαθμό μείωσης της απορρόφησης μέχρι τη χρονική στιγμή $t = 45$ λεπτά, προκύπτει μία φθίνουσα ανισότητα ενεργότητας φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Αυτή είναι:

ZnS 80%-Cu₂O 20% > ZnS 50%-Cu₂O 50% > Cu₂O > ZnS 91%-Cu₂O 9% > ZnS 9%-Cu₂O 91% > ZnS.



Εικόνα 39. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της Orange G. ZnS 33%-Cu₂O 67%, ZnS 67%-Cu₂O 33% και ZnS 20%-Cu₂O 80%.



Εικόνα 40. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της Orange G. ZnS, Cu₂O, ZnS 91%-Cu₂O 9%, ZnS 80%-Cu₂O 20%, ZnS 50%-Cu₂O 50% και ZnS 9%-Cu₂O 91%.

4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, συντέθηκαν με επιτυχή τρόπο οι αμιγείς ημιαγωγοί θειούχος ψευδάργυρος και οξειδίο του μονοσθενούς χαλκού. Στη δεύτερη περίπτωση, ο επιφανειακός χαρακτηρισμός του μεταλλικού οξειδίου μέσω της τεχνικής XPS έδειξε τη συνύπαρξη σε μικρό ποσοστό του οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO). Το χημικό αυτό είδος δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθεί με τις άλλες τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού (XRD και Raman). Ο δομικός χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών με XRD δεν έδειξε τυπικές κορυφές που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε κρυσταλλική δομή του Cu₂O. Η μορφολογία των κρυστάλλων εκτιμήθηκε μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι νανοδομές του αμιγούς ZnS έχουν κρυσταλλικό χαρακτήρα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται προσεγγιστικά στο εύρος μεταξύ 50 και 200 nm. Αντίστοιχα, οι κρυσταλλίτες του Cu₂O δείχνουν κυβική

μορφολογία με μέγεθος έδρας μεταξύ 600 και 800 nm. Τέτοιες κυβικές κρυσταλλικές δομές δεν παρατηρούνται στα υβριδικά υλικά, που βάζει πλέον στο κάδρο της συζήτησης ότι κάποιο άλλο χημικό είδος παράγεται από τη αντίδραση κρυσταλλιτών ZnS με τα ιόντα δισθενούς χαλκού. Τα ενεργειακά χάσματα των αμιγών και υβριδικών δειγμάτων υπολογίστηκαν μέσω της τεχνικής DRS. Όσο αφορά τους αμιγείς ημιαγωγούς, Cu₂O και ZnS, οι τιμές των ενεργειακών τους χασμάτων βρέθηκαν να είναι 1.99 eV και 3.49 eV, αντίστοιχα. Για το υβριδικό υλικό ZnS 80%-Cu₂O 20%, το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 1.5 eV, ενώ το φάσμα απορρόφησης εκτείνεται σε όλο το παράθυρο ενεργειών, από τα 200 έως τα 800 nm. Ο χαρακτηρισμός μέσω Raman βάζει στο τραπέζι το πιθανό σχηματισμό σουλφιδίων του μονοσθενούς χαλκού, σε κρυσταλλική ή ακόμα και σε άμορφη κατάσταση. Η εικόνα ξεδιαλώνεται αρκετά μέσω της τεχνικής XPS, όπου αποκλείεται ο σχηματισμός οξειδίων χαλκού στην περίπτωση των υβριδικών υλικών. Προτείνεται ότι, πέραν των περιοχών που αποδίδονται στο κρυσταλλικό πλέγμα ZnS, σχηματίζεται επιπλέον μία μικτή φάση Zn-S-Cu, όπου ιόντα μονοσθενούς χαλκού πιθανά έχουν κάνει δεσμούς-γέφυρες με ιόντα θείου. Περαιτέρω, ανιχνεύονται και ιχνοποσότητες θειϊκού ψευδαργύρου. Όσο αφορά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, αυτή φαίνεται ότι βελτιστοποιείται σε συγκεκριμένα παράθυρα περιεκτικότητας του μονοσθενούς χαλκού, που ενσωματώνεται στο πλέγμα του θειούχου ψευδαργύρου. Αυτό υποστηρίζεται από το γεγονός ότι δύο παραπλήσιες συστάσεις υβριδικών δειγμάτων (ZnS 80%-Cu₂O 20% και ZnS 67%-Cu₂O 33%) έχουν τόσο διαφορετική συμπεριφορά, όσο αφορά τα δεδομένα εξέλιξης της απορρόφησης του $\lambda_{\max}=478$ nm με το χρόνο. Περαιτέρω μελέτη χρειάζεται για την πλήρη διελεύκανση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των δειγμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] T. Tatarchuk, A. Peter, B. Al-Najar, J. Vijaya, and M. Bououdina, “Photocatalysis: Activity of Nanomaterials,” *Nanotechnol. Environ. Sci.*, vol. 1–2, pp. 209–292, 2018, doi: 10.1002/9783527808854.ch8.
- [2] G. F. Samu, Á. Veres, B. Endrődi, E. Varga, K. Rajeshwar, and C. Janáky, “Bandgap-engineered quaternary $MxBi_{2-x}Ti_2O_7$ (M: Fe, Mn) semiconductor nanoparticles: Solution combustion synthesis, characterization, and photocatalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 208, pp. 148–160, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.036.
- [3] A. Khataee *et al.*, “Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: Kinetics, intermediate identification and phyto-toxicological studies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 30, pp. 134–146, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.05.014.
- [4] A. Fakhri and M. Naji, “Degradation photocatalysis of tetrodotoxin as a poison by gold doped PdO nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanocomposites and evaluation of its antibacterial activity,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 167, pp. 58–63, 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.12.027.
- [5] S. P. Sun, C. J. Li, J. H. Sun, S. H. Shi, M. H. Fan, and Q. Zhou, “Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 1052–1057, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.080.
- [6] R. Xu *et al.*, “A novel method treating organic wastewater: Air-bubble cavitation passing small glass balls,” *Chem. Eng. J.*, vol. 164, no. 1, pp. 23–28, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.07.063.
- [7] T. V. Thanh Do *et al.*, “One-pot fabrication of magnetic biochar by $FeCl_3$ -activation of lotus seedpod and its catalytic activity towards degradation of Orange G,” *Mater. Res. Express*, vol. 9, no. 10, 2022, doi: 10.1088/2053-1591/ac9819.
- [8] M. A. Meetani, M. A. Rauf, S. Hisaindee, A. Khaleel, A. Alzamly, and A. Ahmad, “Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS,” *RSC Adv.*, vol. 1, no. 3, pp. 490–497, 2011, doi: 10.1039/c1ra00177a.
- [9] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, “Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 29, pp. 7372–7408, 2013, doi: 10.1002/anie.201207199.
- [10] M. Shur, “Semiconductors,” *Electr. Eng. Handb.*, pp. 153–162, 2004, doi: 10.1016/B978-012170960-0/50015-3.
- [11] L. Pan *et al.*, “ Cu_2O film via hydrothermal redox approach: Morphology and photocatalytic performance,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16335–16343, 2014, doi: 10.1021/jp408056k.
- [12] B. Yuan, X. Liu, H. Fu, J. Liu, Q. Zhu, and M. Wu, “One-step synthesis of flower-like Cu_2O photoelectric materials by hydrothermal method,” *Sol. Energy*, vol. 188, no. June, pp. 265–270, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.06.014.
- [13] J. Bai *et al.*, “A novel 3D ZnO/Cu_2O nanowire photocathode material with highly efficient photoelectrocatalytic performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 45, pp. 22996–23002, 2015, doi: 10.1039/c5ta07583a.
- [14] J. Lv *et al.*, “Effect of seed layer on optical properties and visible photoresponse of

- ZnO/Cu₂O composite thin films,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13983–13987, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.010.
- [15] Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, and W. Ho, “Interfacial hydrothermal synthesis of Cu@Cu₂O core - Shell microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 49, pp. 20896–20902, 2009, doi: 10.1021/jp9083647.
- [16] J. L. Chen *et al.*, “Cu₂O-loaded TiO₂ heterojunction composites for enhanced photocatalytic H₂ production,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1247, p. 131294, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131294.
- [17] M. Valodkar, A. Pal, and S. Thakore, “Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 523–528, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.089.
- [18] Y. Tan, X. Xue, Q. Peng, H. Zhao, T. Wang, and Y. Li, “Controllable fabrication and electrical performance of single crystalline Cu₂O nanowires with high aspect ratios,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 3723–3728, 2007, doi: 10.1021/nl0721259.
- [19] Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang, D. Gao, and A. W. Xu, “Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 11, pp. 5073–5079, 2010, doi: 10.1021/jp9110037.
- [20] Y. C. Zhang, J. Y. Tang, G. L. Wang, M. Zhang, and X. Y. Hu, “Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor,” *J. Cryst. Growth*, vol. 294, no. 2, pp. 278–282, 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.06.038.
- [21] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V. K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, and A. Stephen, “Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 1, pp. 91–98, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.08.011.
- [22] A. Nezamzadeh-Ejhieh and S. Hushmandrad, “Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 388, no. 1–2, pp. 149–159, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.042.
- [23] Y. Wang *et al.*, “Fabrication of nanostructured CuO films by electrodeposition and their photocatalytic properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 414–421, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.144.
- [24] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, and X. na, “Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures,” *Powder Technol.*, vol. 198, no. 2, pp. 267–274, 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2009.11.018.
- [25] M. Xu *et al.*, “Design of a ZnS/CdS/rGO composite nanosheet photocatalyst with multi-interface electron transfer for high conversion of CO₂,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 18, pp. 4606–4617, 2021, doi: 10.1039/d1se00974e.
- [26] Y. Feng, N. Feng, G. Zhang, and G. Du, “One-pot hydrothermal synthesis of ZnS-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic properties,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 2, pp. 214–222, 2014, doi: 10.1039/c3ce41423j.
- [27] Z. Hamed, K. E. Ahmed, and H. Elsheikh, “Synthesis and Characterization of ZnS Nanoparticles by Chemical Precipitation Method,” *Aswan Univ. J. Environ. Stud.*, vol. 0, no. 0, pp. 0–0, 2021, doi: 10.21608/aujes.2021.66918.1014.
- [28] T. Zhai, X. Fang, H. Zeng, X. Xu, Y. Bando, and D. Golberg, “Vapor-phase synthesis of one-dimensional ZnS, CdS, and Zn_xCd_{1-x}S nanostructures,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, no. 11, pp. 2027–2053, 2010, doi: 10.1351/PAC-CON-09-09-18.

- [29] S. Ali, S. Saleem, M. Salman, and M. Khan, "Synthesis, structural and optical properties of ZnS–ZnO nanocomposites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 248, no. November 2019, p. 122900, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122900.
- [30] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu, and Y. Qian, "Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 1, pp. 24–27, 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.11.001.
- [31] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. Thomas, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [32] G. Sharma *et al.*, "Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review," *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 257–269, 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2017.06.012.
- [33] S. Min, J. Hou, Y. Lei, X. Ma, and G. Lu, "Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO₂/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1375–1382, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.169.
- [34] I. Tzanidis *et al.*, "Rapid Microwave-Assisted Synthesis of CdS/Graphene/MoS_x Tunable Heterojunctions and Their Application in Photocatalysis," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 29, pp. 6643–6651, 2020, doi: 10.1002/chem.202000131.
- [35] C. R. M. Grovenor, *Semiconducting Materials*. 2017.
- [36] K. Rani, V. Gupta, Ranjeet, and A. Pandey, "Improved thermoelectric performance of Se-doped n-type nanostructured Bi₂Te₃," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, no. 13, pp. 1–17, 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10490-y.
- [37] R. Rajeev, R. Datta, A. Varghese, Y. N. Sudhakar, and L. George, "Recent advances in bimetallic based nanostructures: Synthesis and electrochemical sensing applications," *Microchem. J.*, vol. 163, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.microc.2020.105910.
- [38] A. Hameed, M. Batool, Z. Liu, M. A. Nadeem, and R. Jin, "Layered Double Hydroxide-Derived Nanomaterials for Efficient Electrocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Perspective," *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3311–3328, 2022, doi: 10.1021/acsenenergylett.2c01362.
- [39] L. Cao, X. Gao, B. Zhang, X. Ou, J. Zhang, and W. Luo, "Liang Cao, # Xuanwen Gao, # Bao Zhang, Xing Ou, * Jiafeng Zhang, and Wen-Bin Luo *," 2020.
- [40] J. Liu *et al.*, "Rapid Degradation and High Renal Clearance of Cu₃BiS₃ Nanodots for Efficient Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy in Vivo," *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4587–4598, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b00745.
- [41] W. Chen *et al.*, "Hierarchical porous bimetal-sulfide bi-functional nanocatalysts for hydrogen production by overall water electrolysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 560, pp. 426–435, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.10.099.
- [42] L. Liu *et al.*, "Fabrication of dual-hollow heterostructure of Ni₂CoS₄ sphere and nanotubes as advanced electrode for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 564, pp. 313–321, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.12.074.
- [43] W. L. Kebede, D. H. Kuo, F. T. Bekena, and L. W. Duresa, "Highly efficient In–Mo(O,S)₂ oxy-sulfide for degradation of organic pollutants under visible light irradiation: An example of photocatalyst on its dye selectivity," *Chemosphere*, vol. 254, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126823.

- [44] D. Monga, S. Sharma, N. P. Shetti, S. Basu, K. R. Reddy, and T. M. Aminabhavi, “Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials,” *Mater. Today Chem.*, vol. 19, 2021, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100399.
- [45] D. K. Schroder, *Material and Device Semiconductor Material and Device*, vol. 44, no. 4. 2006.
- [46] S. R. Falsafi, H. Rostamabadi, and S. M. Jafari, *X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients*. Elsevier Inc., 2020.
- [47] S. Nasrazadani and S. Hassani, *Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries*. Elsevier Ltd., 2015.
- [48] A. Sabbah *et al.*, “Boosting photocatalytic CO₂ reduction in a ZnS/ZnIn₂S₄ heterostructure through strain-induced direct Z-scheme and a mechanistic study of molecular CO₂ interaction thereon,” *Nano Energy*, vol. 93, no. November 2021, p. 106809, 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106809.
- [49] B. Dai, Y. Li, J. Xu, C. Sun, S. Li, and W. Zhao, “Photocatalytic oxidation of tetracycline, reduction of hexavalent chromium and hydrogen evolution by Cu₂O/g-C₃N₄ S-scheme photocatalyst: Performance and mechanism insight,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 592, no. April, p. 153309, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153309.
- [50] A. Balakrishnan, J. D. Groeneveld, S. Pokhrel, and L. Mädler, “Metal Sulfide Nanoparticles: Precursor Chemistry,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 27, no. 21, pp. 6390–6406, 2021, doi: 10.1002/chem.202004952.
- [51] G. Naresh *et al.*, “Facet-Dependent Photocatalytic Behaviors of ZnS-Decorated Cu₂O Polyhedra Arising from Tunable Interfacial Band Alignment,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 3, pp. 3582–3589, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b19197.
- [52] T. Y. Liang *et al.*, “Inactive Cu₂O Cubes Become Highly Photocatalytically Active with Ag₂S Deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 9, pp. 11515–11523, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c00342.
- [53] S. Sundar, G. Venkatachalam, and S. J. Kwon, “Biosynthesis of copper oxide (Cu₂O) nanowires and their use for the electrochemical sensing of dopamine,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10, 2018, doi: 10.3390/nano8100823.
- [54] J. L. Chen, S. Y. Xie, L. J. Yue, F. L. Gong, and Y. H. Zhang, “Facile synthesis of Cu₂O/TiO₂ (P25) composites with enhanced photocatalytic H₂ evolution activity,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 14, pp. 18900–18911, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06407-2.
- [55] W. G. Nilsen, “Raman spectrum of cubic ZnS,” *Phys. Rev.*, vol. 182, no. 3, pp. 838–850, 1969, doi: 10.1103/PhysRev.182.838.
- [56] G. Falgayrac, S. Sobanska, and C. Brémard, “Raman diagnostic of the reactivity between ZnSO₄ and CaCO₃ particles in humid air relevant to heterogeneous zinc chemistry in atmosphere,” *Atmos. Environ.*, vol. 85, pp. 83–91, 2014, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.11.073.
- [57] W. Xiang, M. Lei, S. Wang, W. Zhang, and Y. Dong, “In-situ synthesis of ultrafine Cu₂O nanoparticles onto MnO₂ nanosheets for efficient non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide,” *J. Appl. Electrochem.*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s10800-023-01893-0.
- [58] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. A. Balandin, “Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, 2005, doi: 10.1063/1.1944222.

- [59] N. A. Yeryukov *et al.*, “Synthesis and characterization of Cu_xS ($x = 1-2$) nanocrystals formed by the Langmuir-Blodgett technique,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 40, pp. 23409–23414, 2014, doi: 10.1021/jp507355t.
- [60] Y. Havryliuk *et al.*, “Raman characterization of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals: phonon confinement effect and formation of Cu_xS phases,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 54, pp. 30736–30746, 2018, doi: 10.1039/c8ra05390a.
- [61] P. Kumar and R. Nagarajan, “An elegant room temperature procedure for the precise control of composition in the Cu-S system,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 19, pp. 9204–9206, 2011, doi: 10.1021/ic201133a.
- [62] C. K. Wu, M. Yin, S. O’Brien, and J. T. Koberstein, “Quantitative analysis of copper oxide nanoparticle composition and structure by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 25, pp. 6054–6058, 2006, doi: 10.1021/cm061596d.
- [63] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, and C. J. Powell, “Experimental determination of electron inelastic mean free paths in 13 elemental solids in the 50 to 5000 eV energy range by elastic-peak electron spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, no. 11, pp. 833–845, 2005, doi: 10.1002/sia.2102.
- [64] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, and Y. Qian, “Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by γ -irradiation,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 4, pp. 1213–1218, 2001, doi: 10.1021/cm0006143.
- [65] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, and T. R. Spalding, “Analysis of Nanocrystalline ZnS Thin Films by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 9, no. 1, pp. 54–61, 2002, doi: 10.1116/11.20030117.
- [66] B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, “Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina,” *J. Catal.*, vol. 86, no. 2, pp. 266–279, 1984, doi: 10.1016/0021-9517(84)90372-5.
- [67] P. Kalinauskas *et al.*, “The Influence of Removal of Secondary Phases and Dissolution By-Product from the Surface of Cu_2ZnSnS_4 Film on the Photoelectrochemical Response of This Film,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 2, p. 026513, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6cef.
- [68] H. Peisert, T. Chassé, P. Streubel, A. Meisel, and R. Szargan, “Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 68, no. C, pp. 321–328, 1994, doi: 10.1016/0368-2048(94)02129-5.