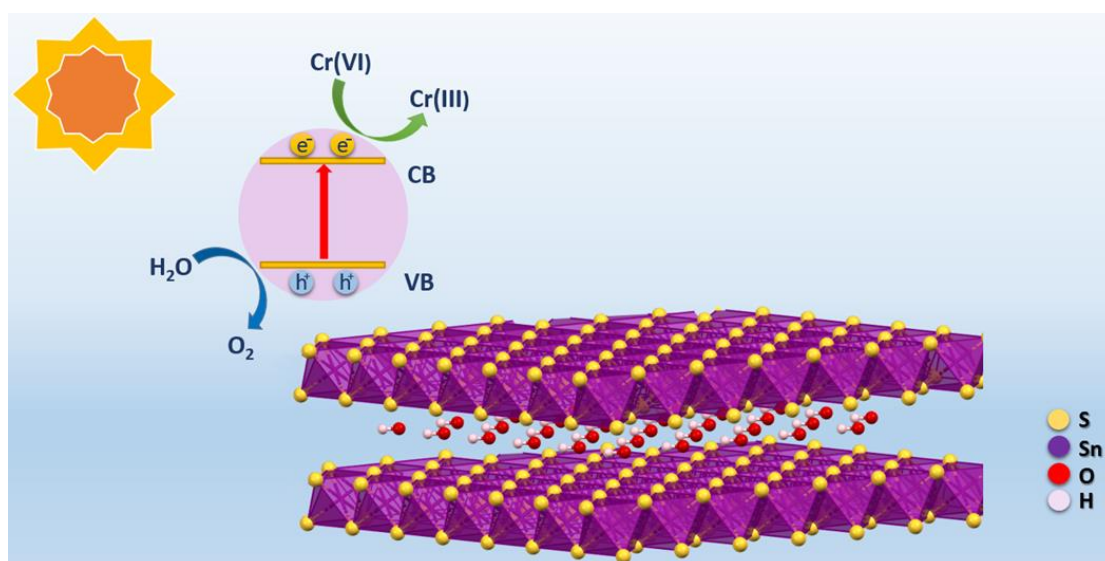




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«Νέες ενώσεις παρεμβολής του SnS_2 και μελέτη απομάκρυνσης
εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα»



Καραγιάννη Βασιλική
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του Τμήματος Χημείας: 23-03-2021

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Αναπληρωτής Καθηγητής Εμμανουήλ Μάνος

Θέμα: «Νέες ενώσεις παρεμβολής του SnS_2 και μελέτη απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
2. Αλέξιος Δούβαλης, Καθηγητής
3. Δημοσθένης Γκιώκας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	10
1.1 Στόχοι της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής	10
1.2 Ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα.....	11
1.2.1 Χρώμιο (Cr).....	12
1.2.2 Τρισθενές χρώμιο, Cr(III).....	12
1.2.3 Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI).....	13
1.3 Μεταλλοχαλκογονίδια – Μεταλλοσουλφίδια	14
1.3.1 Δομικά χαρακτηριστικά.....	15
1.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης	16
1.3.2.1 Σύνθεση στερεάς κατάστασης (solid-state synthesis)	16
1.3.2.2 Διαλυτοθερμική σύνθεση (solvothermal synthesis)	17
1.3.2.3 Χημική μεταφορά ατμών (chemical vapor transport, CVT)	19
1.3.2.4 Σύνθεση με μικροκύματα (microwave-assisted synthesis).....	20
1.3.2.5 Σύνθεση με την χρήση υπερήχων (sonochemical synthesis).....	22
1.3.2.6 Σύνθεση με την χρήση ιοντικών υγρών (ionic liquids, ILs)	23
1.3.3 Ιδιότητες και Εφαρμογές	23
1.3.3.1 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	24
1.3.3.1.1 Φωτοκατάλυση (Photocatalysis).....	24
1.3.3.1.2 Ρόφηση (Sorption).....	25
1.3.3.2 Εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας	26
1.3.3.2.1 Μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium ion batteries, LIBs).....	26
1.3.3.2.2 Μπαταρίες ιόντων νατρίου (Sodium ion batteries, SIBs).....	26
1.3.3.2.3 Μπαταρίες ιόντων μαγνησίου (Magnesium ion batteries, MIBs).....	27
1.3.3.2.4 Φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (Dye-sensitized solar cells, DSSCs).....	27
1.4 Φυλλόμορφες δομές	28
1.4.1 Ιοντοανταλλάκτες μεταλλοσουλφιδίων	29
1.4.2 Υλικά KMS ($K_{2x}M_xSn_{3-x}S_6$).....	30
1.4.3 Δισουλφίδια μετάλλων με παρεμβαλλόμενα αλκαλικά ιόντα	31
1.4.4 Σουλφίδιο του μολυβδαινίου (IV) (MoS_2).....	32
1.4.5 Σουλφίδιο του κασσιτέρου (IV) (SnS_2)	34
1.4.5.1 Ιδιότητες και Εφαρμογές	34
1.4.5.1.1 Ρόφηση και Φωτοκατάλυση (sorption and photocatalysis).....	35
1.4.5.1.2 Αποθήκευση ενέργειας (energy storage)	36

1.4.5.1.3 Παραγωγή υδρογόνου (hydrogen production).....	37
1.4.5.1.4 Ανίχνευση αερίων (gas-sensing).....	37
2. Πειραματικό Μέρος.....	39
2.1 Αντιδραστήρια.....	39
2.2 Συνθετικές Πορείες	40
2.2.1 $\text{SnS}_2(\text{DIMA})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ (SnS_2/DIMA):	40
2.2.2 $\text{SnS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.6}(\text{DIMA})_{0.1}$ ($\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$):	40
2.2.3 SnS_2 (σύνθεση στερεάς κατάστασης):.....	40
2.2.4 Υλικά που προέκυψαν μετά τη κατεργασία με Cr(VI) ($\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$)	41
2.2.5 Υλικά που προέκυψαν μετά την τροποποίηση του SnS_2/DIMA με διάφορα μέταλλα ($\text{Cd-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Ag-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Pb-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Hg@-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Cu-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Ni-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Zn-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Co-SnS}_2/\text{DIMA}$) ...	41
2.2.6 Υλικά που προέκυψαν μετά την τροποποίηση του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με διάφορα μέταλλα ($\text{Cd-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$).....	41
2.2.7 Απομόνωση του σύνθετου υλικού με αλγινικό ασβέστιο ($\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$).....	41
2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού των υλικών	43
Περίθλαση Ακτίνων-Χ από Δείγματα Σκόνης (PXRD):	43
Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR):.....	43
Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR):	43
Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου:.....	43
Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS):.....	43
Φασματοσκοπία Mössbauer ^{119}Sn (Mössbauer Spectroscopy).....	43
Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	43
Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy):.....	44
Μέτρηση ζ-δυναμικού (zeta-potential):.....	44
Φασματοσκοπία Στερεάς και Υγρής Κατάστασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis liquid/solid Spectroscopy):.....	44
2.4 Διαδικασία Απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα	45
2.4.1 Χρωμικά και διχρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).....	46
2.4.2 Διαδικασία απομάκρυνσης Cr(VI) Υπό Ροή.....	47
3. Αποτελέσματα και συζήτηση	48
3.1 Σύνθεση και απομόνωση των υλικών	48
3.1.1 Σύνθεση του υλικού SnS_2/DIMA	48
3.1.2 Απομόνωση του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	48

3.1.3 Σύνθεση του υλικού SnS_2 (στερεάς κατάστασης)	49
3.1.4 Απομόνωση των Υλικών μετά την κατεργασία με Cr(VI)	50
3.1.5 Απομόνωση των υλικών metal ions- SnS_2/DIMA (metal ions: Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).....	50
3.1.6 Απομόνωση των υλικών metal ions- $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (metal ions: Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}).....	51
3.1.7 Απομόνωση του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	52
3.2 Χαρακτηρισμός των υλικών	55
3.2.1 Χαρακτηρισμός των Μεταλλοσουλφιδίων.....	55
3.2.1.1 Περιθλάση Ακτίνων-Χ από δείγματα Σκόνης (PXRD).....	55
3.2.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας	63
3.2.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.....	65
3.2.1.4 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	72
3.2.1.5 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας	75
3.2.1.6 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση.....	75
3.2.1.7 Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου.....	77
3.2.1.8 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{119}Sn	79
3.2.1.9 Φασματοσκοπία Raman.....	85
3.2.1.10 Μετρήσεις ζ-δυναμικού	88
3.3 Μελέτες Απομάκρυνσης Cr(VI) με Πειράματα Διαλείποντος Έργου	90
3.3.1 Απομάκρυνση χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-})	90
3.3.1.1 Κινητική Μελέτη.....	90
3.3.1.2 Ισόθερμος Απομάκρυνσης Cr(VI)	93
3.3.1.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας	95
3.3.1.4 Μελέτη Απομάκρυνσης Cr(VI) σε μεταβλητό pH	96
3.3.2 Απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	97
3.3.2.1 Κινητική μελέτη.....	97
3.3.2.2 Ισόθερμος Απομάκρυνσης Cr(VI)	101
3.3.2.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας	102
3.3.2.4 Μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) σε σχετικά πυκνά διαλύματα HNO_3	103
3.4 Μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) υπό ροή.....	103
3.5 Προτεινόμενος Μηχανισμός Απομάκρυνσης Cr(VI) από το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	104
3.6 Σύγκριση του υλικού με άλλα Μεταλλοσουλφίδια για την απομάκρυνση Cr(VI)	106
4. Συμπεράσματα και συζήτηση	109

5. Βιβλιογραφία	113
------------------------------	------------

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Αν. Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνου, στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέπων καθηγητή μου, κύριο Εμμανουήλ Μάνο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ' αρχής αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα αλλά και για την επιστημονική του καθοδήγηση, τις υποδείξεις του, το αμείωτο ενδιαφέρον του και πάνω απ' όλα την άριστη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου έρευνας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Αλέξιο Δούβαλη και Αναπληρωτή Καθηγητή Δημοσθένη Γκιώκα, οι οποίοι δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στον κ. Ευάγγελο Αντρέου του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (EDS), στον κ. Αλέξιο Δούβαλη και κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ^{119}Sn Mössbauer και τις μετρήσεις ρόφησης αζώτου και τέλος στην Δρ. Παναγιώτα Ζυγούρη του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο, Ευαγγέλου Δημήτρη, Αναστασιάδη Νικόλαο, Μακρή Ελένη και Γκίκα Γιάννη για την εξαιρετική συνεργασία και την καλή επικοινωνία. Ιδιαίτερες ευχαριστίες, θα ήθελα να απευθύνω στη Δρ. Αναστασία Πουρνάρα, για την πολύτιμη στήριξη και βοήθεια της στην εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Θέλω, τέλος, να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τον σύντροφό μου και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους, την κατανόηση και την συμπαράστασή τους καθ' όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Στην εποχή μας, η ρύπανση και η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στον υδροφόρο ορίζοντα οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς και βιομηχανικές δραστηριότητες. Ανάμεσα σε διάφορους επικίνδυνους ρυπαντές, το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) είναι εξαιρετικά τοξικό, καθώς παρουσιάζει έντονη καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση. Το Cr(VI) χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές διεργασίες όπως είναι η επιμετάλλωση, η παραγωγή βαφών κ.ά., οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την ρύπανση του νερού. Το επιτρεπτό όριο του Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι 50 µg/L, συνεπώς καθίσταται απολύτως απαραίτητη η μείωση των επιπέδων του Cr(VI) από το νερό κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Μια πληθώρα από συμβατικές μεθόδους έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του χρωμίου από υδατικά διαλύματα, ωστόσο αυτού του είδους οι μέθοδοι απαιτούν ειδικό εξοπλισμό, γεγονός που τις καθιστά λιγότερο ελκυστικές για την χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές. Στον αντίποδα, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική απομάκρυνσης του Cr(VI) λόγω της ευκολίας στη χρήση και του χαμηλού κόστους που παρέχει. Τα μεταλλοχαλκογονίδια έχουν αξιοποιηθεί ευρέως για τέτοιου είδους περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, περιγράφονται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο νέων μεταλλοσουλφιδίων, των **SnS₂(DIMA)_{0.7}(H₂O)_{0.3}** (SnS₂/DIMA) και **SnS₂(H₂O)_{0.6}(DIMA)_{0.1}** (SnS₂/H₂O) που αποτελούν ενώσεις παρεμβολής του SnS₂. Τα υλικά αυτά παρουσίασαν εξαιρετικά γρήγορη και εκλεκτική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα διαφόρων τιμών pH και τροποποιήθηκαν με διάφορα μέταλλα με σκοπό την ελεγχόμενη ρύθμιση των ενεργειών χάσματός τους. Επίσης συντέθηκε το σύνθετο υλικό SnS₂/H₂O με αλγινικό ασβέστιο (CA), **CA@SnS₂/H₂O**, το οποίο αξιολογήθηκε για την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα υπό ροή σε στήλη. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τέτοιου είδους μελέτη δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία όσον αφορά τα μεταλλοχαλκογονίδια. Το σύνθετο υλικό παρουσίασε εξαιρετική αποτελεσματικότητα και ικανότητα επαναχρησιμοποίησης στα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό συνεχή ροή.

Abstract

Nowadays, the accumulation of heavy metals in water is mainly due to anthropogenic and industrial activities. Among different hazardous pollutants, Cr(VI) is highly toxic and extensively used in industrial processes such as metal plating, dye industries etc. and leads to the contamination of the groundwater. The tolerable limit of Cr(VI) is 50 µg/L in drinkable water. Therefore, it is of great importance that the level of Cr(VI) from contaminated water should be reduced below the acceptable limit. A number of conventional processing techniques can be used to remove Cr(VI) from an aqueous solution; however, these procedures are expensive and require specified equipment, making them less preferable for industrial applications. In contrast, reduction of Cr(VI) to Cr(III) ions is one of the highly promising approaches owing to its cost-effectiveness, and the ease of operation. Metal chalcogenides have been widely used for this purpose.

Herein, we report the synthesis and characterization of new modified SnS₂ phases, **SnS₂(DIMA)_{0.7}(H₂O)_{0.3}** (SnS₂/DIMA) and **SnS₂(H₂O)_{0.8}(DIMA)_{0.1}** (SnS₂/H₂O). These materials have performed rapid and efficient removal of Cr(VI) from acidic, neutral and alkaline solutions and in the presence of various competitive ions. Also, SnS₂/DIMA and SnS₂/H₂O have been doped with metals in order to modify their band gap energies. In addition, a composite material based on SnS₂/H₂O and **calcium alginate** has been applied for the removal of Cr(VI) under continuous flow conditions, with such study first time reported for metal chalcogenides. Specifically, the **CA@SnS₂/H₂O** has been used as stationary phase in columns that have been utilized for Cr(VI) removal from chrome-plating wastewater samples. Regeneration of the stationary phase was also possible and the column could be reused several times with minimal loss of its capacity.

1. Εισαγωγή

1.1 Στόχοι της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής

Την σημερινή εποχή, η ρύπανση των υδάτων από τοξικά ιόντα μετάλλων αποτελεί ένα σοβαρό και παγκόσμιο πρόβλημα που έχει άμεση επίδραση στην υγεία των ανθρώπων, στα ζώα και στο περιβάλλον. Ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα που προκαλεί μεταλλάξεις και καρκινογενέσεις αποτελεί το χρώμιο στην οξειδωτική βαθμίδα Cr(VI) το οποίο συναντάται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα. Σε αντίθεση με το Cr(VI), το Cr(III) είναι σχετικά αβλαβές και μπορεί να απομακρυνθεί από τα υδατικά διαλύματα ως στερεό Cr_2O_3 και $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [1-3]. Επομένως, ο αποτελεσματικός εντοπισμός του Cr(VI) και η απομάκρυνση του από τα υδατικά απόβλητα καθίστανται επιτακτικοί.

Η τεχνική της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), που μπορεί να ευνοείται από την επίδραση του φωτός ή/και από την παρουσία αναγωγικών κέντρων αποτελεί μια αποτελεσματική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο απορρύπανσης [4].

Υλικά που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα για αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) αποτελούν οι φυλλόμορφοι ημιαγωγοί μεταλλοσουλφιδίων (LMSs) [5]. Η απορρύπανση μέσω αναγωγής στα LMSs οφείλεται κυρίως: α) στις μικρές και τροποποιήσιμες ενέργειες χάσματος (band gaps), β) στις ιδιαίτερες φυλλόμορφες δομές οι οποίες επιτρέπουν την παρεμβολή ιόντων/μορίων και γ) στους S^{2-} υποκαταστάτες που δρουν ως αναγωγικά. Επίσης, τα LMSs διαθέτουν κι άλλα πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος σύνθεσής τους, η σταθερότητά τους σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα και η ικανότητα επαναχρησιμοποίησής τους [1,4]. Από τα LMSs που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, τα πιο καλά μελετημένα υλικά για την αναγωγή του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα είναι το SnS_2 και το MoS_2 [3,4].

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας έγινε δυνατή η απομόνωση μια νέας ένωσης παρεμβολής του SnS_2 με διμεθυλαμίνη (DIMA). Έτσι, ο αρχικός στόχος της μεταπτυχιακής έρευνας ήταν η μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με το SnS_2 /DIMA. Ωστόσο παρατηρήθηκε ότι το υλικό αυτό δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την απομάκρυνση Cr(VI). Η αρχική μας σκέψη ήταν ότι η αμίνη ίσως δρα παρεμποδιστικά στη διαδικασία απομάκρυνσης του Cr(VI). Για τον λόγο αυτό, το υλικό τροποποιήθηκε, πιο συγκεκριμένα με χρήση οξέος εξουδετερώθηκε η αμίνη, έτσι ώστε ο ενδιάμεσος χώρος μεταξύ των φύλλων SnS_2 να καταλαμβάνεται πλέον κατά βάση από μόρια H_2O . Το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την απομάκρυνση Cr(VI) από τα υδατικά

διαλύματα και κατά συνέπεια πραγματοποιήθηκαν εκτεταμένες μελέτες προς αυτή τη κατεύθυνση. Πέρα όμως από μελέτες με πειράματα διαλείποντος έργου που κατά κόρον έχουν αναφερθεί με μεταλλοσουλφιδικά υλικά, στην παρούσα εργασία αποτέλεσε σημαντικός στόχος η χρήση ενός μεταλλοσουλφιδίου, του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, σε πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό συνεχή ροή, που προσομοιάζουν μεθόδους απορρύπανσης που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία. Ωστόσο το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι λεπτόκοκκο και μη κατάλληλο ως πληρωτικό υλικό σε στήλες και άρα αδύνατο να χρησιμοποιηθεί σε πειράματα απορρύπανσης υπό ροή. Για αυτό το σκοπό το υλικό τροποποιήθηκε με αλγινικό ασβέστιο (CA). Το σύνθετο υλικό $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ έχει τη μορφή σφαιριδίων μήκους μερικών χιλιοστών και είναι κατάλληλο ως πληρωτικό υλικό σε στήλες. Πράγματι, στήλες βασισμένες στο σύνθετο υλικό $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ έδειξαν πολύ καλή απόδοση για απομάκρυνση Cr(VI) από δείγματα βιομηχανικών αποβλήτων υπό ροή.

Ως δευτερεύον στόχος της μεταπτυχιακής έρευνας ήταν η τροποποίηση της ενέργειας χάσματός των υλικών SnS_2/DIMA και $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με πειράματα ενσωμάτωσης (doping) διαφόρων μεταλλοϊόντων, προκειμένου να διευρυνθεί το πεδίο των εφαρμογών τους.

Με σκοπό την βαθύτερη κατανόηση των παραπάνω στόχων της συγκεκριμένης διατριβής, στην εισαγωγή που ακολουθεί θα γίνει αναφορά στην ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα και στις διάφορες μορφές του Cr. Επίσης θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα δομικά χαρακτηριστικά, οι μέθοδοι σύνθεσης, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των μεταλλοχαλκογονιδίων-μεταλλοσουλφιδίων, αλλά και η κατηγορία των φυλλόμορφων δομών των μεταλλοσουλφιδίων, ειδικότερα του SnS_2 .

1.2 Ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί έντονη αύξηση της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, που προέρχεται κατά κύριο λόγο από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η ρύπανση των υδάτων δημιουργείται με την απελευθέρωση ουσιών στο περιβάλλον, οι οποίες είτε διαλύονται είτε κατακάθονται στον πυθμένα των υδάτων και επιφέρουν αισθητή αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων [6].

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Cr(VI) , Cd(II) , As(V) θεωρούνται από τους πιο βασικούς ρύπους των υδάτων και προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα φυσικών, αλλά και ανθρωπογενών πηγών. Οι πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης είναι τα βιομηχανικά απόβλητα, οι βιομηχανικές διαδικασίες, τα αστικά λύματα και οι

γεωργικές δραστηριότητες. Αυτά τα τοξικά ιόντα εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως μέσω της τροφής και του νερού, και λιγότερο μέσω της εισπνοής ατμοσφαιρικών ρύπων, μέσω της χρήσης καλλυντικών, φαρμάκων, ακόμη και μέσω αντικειμένων όπως είναι τα παιδικά παιχνίδια, των οποίων οι βαφές περιέχουν μόλυβδο [6,7].

1.2.1 Χρώμιο (Cr)

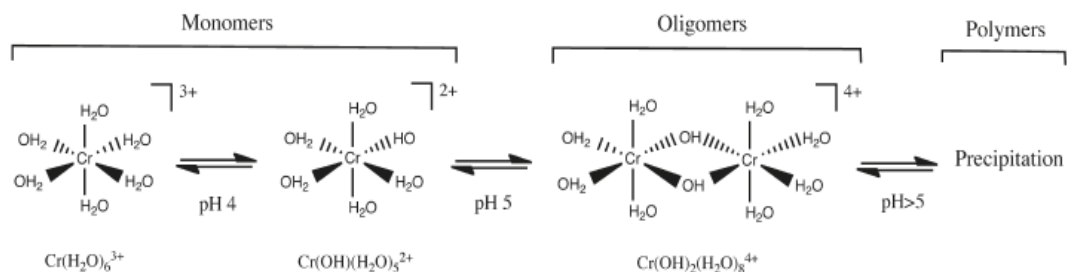
Το χρώμιο είναι το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο στον φλοιό της Γης. Ο ατομικός αριθμός του είναι 24 στον Περιοδικό Πίνακα, η ατομική του μάζα είναι 51.996 και μπορεί να εντοπιστεί σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις από -2 έως +6. Έχει τρεις θερμοδυναμικά σταθερές μορφές το Cr(0), το Cr(III) και το Cr(VI), αλλά σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι πιο σταθερό στην τρισθενή και εξασθενή μορφή του [8]. Το Cr(0) βρίσκεται αποκλειστικά στην μεταλλική του μορφή και συνήθως εμπεριέχεται σε κράματα με βάση τον σίδηρο, όπως είναι το ατσάλι. Τα υλικά που περιέχουν Cr(0) έχουν γενικά υψηλή αντοχή, ωστόσο η σταδιακή οξείδωση κραμάτων που περιέχουν Cr οδηγεί στην απελευθέρωση Cr(III) στο νερό και στο έδαφος. Από αυτές τις τρεις μορφές του χρωμίου, το Cr(VI) απορροφάται πολύ πιο εύκολα απ' ό,τι το Cr(III) και έχει αποδειχτεί ότι προκαλεί καρκίνο σε πειραματόζωα, αλλά και σε εκτεθειμένους εργάτες [8,9].

1.2.2 Τρισθενές χρώμιο, Cr(III)

Το Cr(III) σχηματίζει σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 6, με τους υποκαταστάτες να βρίσκονται σε οκταεδρική γεωμετρία. Το εξαϋδατο-χρώμιο (III) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ είναι το κυρίαρχο στοιχείο σε ανόργανα άλατα του Cr(III) υπό πολύ όξινες συνθήκες pH. Σε τιμές pH πάνω από το 4, τα μόρια αυτά υδρολύονται και σχηματίζοντας διαλυτά και μη-διαλυτά oligομερή, και πολυμερικά προϊόντα (Εικόνα 1). Τα επιφανειακά ύδατα περιέχουν ένα μίγμα από διαλυτά μονομερή και oligομερή προϊόντα του Cr(III). Η ήπια οξύτητα και η απουσία οργανικών μορίων στο πόσιμο νερό περιορίζουν την ύπαρξη του Cr(III) λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας. Αυτό ισχύει στην περίπτωση που δεν υπάρχουν άλλοι υποκαταστάτες για να αντικαταστήσουν το H_2O . Ο σχηματισμός σταθερών συμπλοκών του Cr(III) με μικρά σε μέγεθος οργανικά μόρια, που βρίσκονται σε πηγές εκπομπής ή σημεία ρύπανσης, μπορεί να ενισχύσει την διαλυτότητα του Cr(III) ακόμα και σε ουδέτερο pH [9].

Επιδημιολογικές μελέτες αποδεικνύουν ότι το ανόργανο Cr(III) είναι μη-τοξικό και μη-καρκινογόνο, και έτσι έχει εγκριθεί ως συμπλήρωμα διατροφής (Chromium Picolinate). Τα σύμπλοκα του Cr(III) δεν έχουν τοξικό χαρακτήρα λόγω της

ανικανότητας τους να εισέλθουν στα κύτταρα, της έλλειψης ενδοκυτταρικής συσσώρευσης και της μεγάλης σταθερότητας των ενταγμένων πολυδοντικών υποκαταστατών που εμποδίζουν την δέσμευσή τους σε κυτταρικά μακρομόρια [9,10].

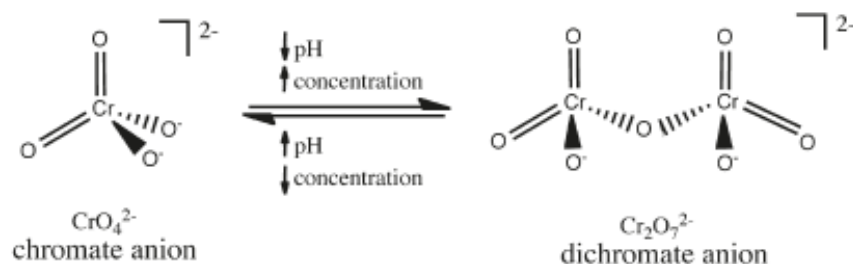


Εικόνα 1. Η υδρόλυση και ο πολυμερισμός του Cr(III). Οι τιμές pH είναι σχετικές [9].

1.2.3 Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)

Χαρακτηριστικά παραδείγματα μορφών του Cr(VI) είναι τα διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), τα όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) και τα χρωμικά (CrO_4^{2-}), των οποίων η ύπαρξη εξαρτάται από την οξύτητα ή βασικότητα του υδάτινου μέσου (Εικόνα 2). Τα χρωμικά ανιόντα (CrO_4^{2-}) αποτελούν την επικρατέστερη μορφή του Cr(VI) σε αραιά διαλύματα ουδέτερου pH και βρίσκονται σε ισορροπία με την πρωτονιωμένη τους μορφή HCrO_4^- σε αναλογία 3:1 [9,11]. Σύμφωνα με έρευνες και πειράματα σε ζώα το Cr(VI) έχει αποδειχτεί τοξικό και καρκινογόνο, και θεωρείται υπεύθυνο για την εμφάνιση πολλών μεταλλάξεων και τερατογεννήσεων [8,10]. Σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα, η ρύπανση από το τοξικό Cr είναι πιο εκτεταμένη λόγω της ευρείας εφαρμογής του σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς όπως η παραγωγή τσιμέντου, η επιμετάλλωση, η κατασκευή κραμάτων, οι χρωστικές κ.ά. [7,11]. Πιο συγκεκριμένα, η αποτέφρωση και η εκπομπή καυσαερίων ρυπαίνουν το περιβάλλον με μικρά σωματίδια Cr(VI) και Cr(III), γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού του χρωμίου στην επιφάνεια των υδάτων [9].

Τα επιτρεπτά όρια συνολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 100 και 50 $\mu\text{g/L}$ (US-EPA και EU αντίστοιχα) [12]. Στα όρια αυτά περιέχεται και το Cr(VI) και το Cr(III), διότι αυτές οι μορφές του χρωμίου μπορούν να μετατραπούν η μία στην άλλη στο νερό, όπως και στο ανθρώπινο σώμα, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες [9]. Γι' αυτό καθίσταται αναγκαία η γρήγορη και αποτελεσματική απομάκρυνσή του από το νερό.



Εικόνα 2. Οι δομές των χρωμικών και διχρωμικών ιόντων [9].

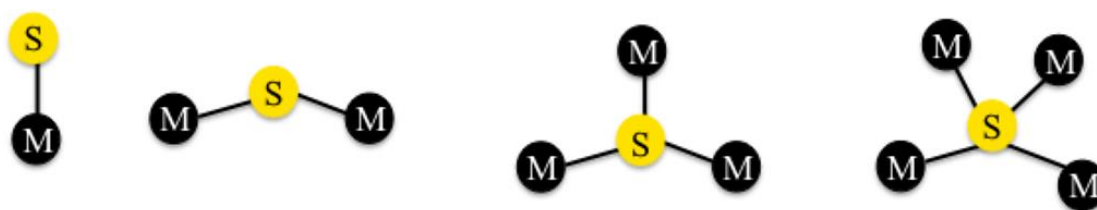
Μια πληθώρα από συμβατικές μεθόδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του Cr(VI) από ένα υδατικό διάλυμα, όπως η ιοντοανταλλαγή, η ρόφηση, η χημική καταβύθιση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, οι βιολογικοί, χημικοί και ηλεκτροχημικοί αναγωγικοί μέθοδοι. Οι χημικές προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την αναγωγή του Cr(VI) με τη χρήση αλάτων με βάση τον σίδηρο και το θείο. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα, όπως είναι η βιομηχανική, διότι είναι χρονοβόρες και απαιτούν ένα μεγάλο ποσό ενέργειας [13]. Στον αντίποδα, η φωτοκαταλυτική αναγωγή των ιόντων του Cr (VI) (υποβοηθούμενη από το ηλιακό φως) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο, χάρη στην αποτελεσματικότητά της, στο χαμηλό κόστος και στην ευκολία της εφαρμογής της [14]. Τα τελευταία χρόνια τα φυλλόμορφα μεταλλοσουλφίδια έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω του μεγάλου πεδίου της εφαρμογής τους στον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό των υδάτων από ρύπους και στην αποθήκευση ενέργειας.

1.3 Μεταλλοχαλκογονίδια – Μεταλλοσουλφίδια

Τα Μεταλλοχαλκογονίδια (MChs) είναι ενώσεις που αποτελούνται από μέταλλα, χαλκογόνα (S, Se και Te) και άλλα στοιχεία. Τα MChs εμπλουτίζουν την οικογένεια των δισδιάστατων (2D) υλικών διότι παρέχουν ποικίλα φυλλόμορφα υλικά που διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων που καθορίζονται από την κρυσταλλική τους δομή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορες εφαρμογές. Οι ενώσεις αυτές μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες για τον σχηματισμό υλικών με νέες δομές, δομές με παρεμβαλλόμενα μόρια (intercalated) κλπ. [14]. Τα MChs αντιπροσωπεύουν μια κατηγορία υλικών που έχουν ένα μεγάλο πεδίο εφαρμογών και αυτό οφείλεται στις μη-γραμμικές οπτικές τους ιδιότητες, ιδιότητες φθορισμού, καθώς και σε άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες [15].

Τα μεταλλοσουλφίδια (MSs, όπου $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{V κ.ά.}$) ανήκουν στην κατηγορία των χαλκογονιδίων και είναι ενώσεις όπου το ανόργανο ανιόν σουλφιδίου (S^{2-})

συνδέεται με ένα μέταλλο. Τα MSs είναι φθηνά και άφθονα καθώς υπάρχουν στη φύση, όπως είναι για παράδειγμα ο μολυβδαινίτης (MoS_2), ο χαλκοσίτης (Cu_2S), ο πυρίτης (Fe_2S), το Heazlewoodite (Ni_3S_2) κ.ά. Τα σουλφίδια παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα και αγωγιμότητα λόγω της σύνδεσης του μετάλλου με τα ανιόντα S^{2-} [16,17]. Γενικά το σουλφίδιο (S^{2-}) είναι ένα ισχυρό πυρηνόφιλο που μπορεί να συνδεθεί με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης δημιουργώντας έτσι μια ποικιλία μεταλλοσουλφιδικών κέντρων (M/S) με διαφορετικές συστάσεις και δομές, με τερματικούς αλλά και γεφυρωτικούς $\mu_2\text{-S}$, $\mu_3\text{-S}$ και $\mu_4\text{-S}$ τρόπους ένταξης (Εικόνα 3) [18].



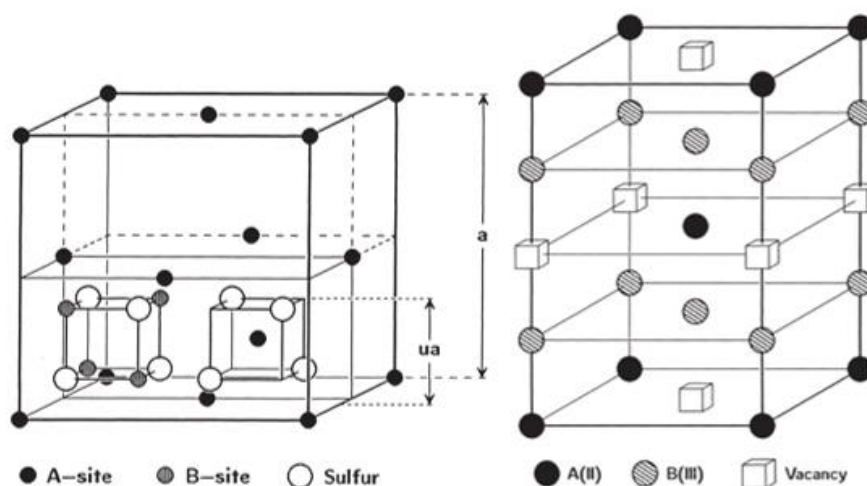
Εικόνα 3. Τρόποι σύνδεσης του θείου (S, κίτρινο) με ένα μέταλλο (M, μαύρο) [18].

1.3.1 Δομικά χαρακτηριστικά

Τα μεταλλοσουλφίδια χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες, τα δυαδικά σουλφίδια (CdS , ZnS κ.ά.), τα τριαδικά σουλφίδια (ZnIn_2S_4 , CuInS κ.ά.) και στα πολυαδικά σουλφίδια ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ κ.ά.) [19]. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία από δυαδικές ενώσεις των χαλκογονιδίων από τη στιγμή που ένα χαλκογόνο έχει την δυνατότητα να συνδεθεί με διαφορετικά μέταλλα και μεταλλοειδή. Ένα μεγάλο μέρος των δυαδικών ενώσεων ακολουθεί τα πολύ βασικά δομικά συστήματα, ενώ δεν είναι ασυνήθιστες και οι πιο περίπλοκες δομές. Οι πιο κύριες δομές που παρατηρούνται είναι οι τρισδιάστατες (3D) δομές, κυρίως η κυβική δομή τύπου NaCl και ZnS (Zinc Blende), ή η εξαγωνική δομή NiAs και του $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ καθώς και δισδιάστατα φυλλόμορφα-πλέγματα που σχετίζονται με την δομή του CdI_2 [20].

Τα περισσότερα στοιχεία των μετάλλων μετάπτωσης αντιδρούν με τα χαλκογόνα και δίνουν διχαλκογονίδια με χημικό τύπο MX_2 και ακριβή στοιχειομετρία 1:2, που κρυσταλλώνουν είτε σε 2D ή 3D δομές. Οι δισδιάστατες δομές αποτελούνται από φύλλα που βρίσκονται το ένα πάνω στο άλλο (sandwiched). Τα άτομα πάνω στα φύλλα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς (X-M-X), ενώ τα φύλλα συγκροτούνται με ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Τέτοιου είδους δομές ευνοούν την παρεμβολή ιόντων, ακόμη και μορίων, ανάμεσα από τα φύλλα όπως π.χ. Li^+ , Na^+ και Mg^{2+} . Μέσα στα φύλλα, τα μεταλλικά ιόντα εντάσσονται είτε σε οκταεδρική δομή (δομή CdI_2) είτε σε δομή τριγωνικού πρίσματος [17,20].

Οι τριαδικές ενώσεις των χαλκογονιδίων με δύο διαφορετικά μέταλλα ή μεταλλοειδή, είναι ποικίλες. Ένα παράδειγμα είναι οι ενώσεις με χημικό τύπο AB_2X_4 ($A, B =$ κατιόντα μετάλλων, $X = S, Se, Te$) που υιοθετούν είτε την κυβική δομή σπινελίου, είτε δομές με ατέλειες όπως του τύπου $NiAs$. Τα μεταλλικά ιόντα και η πολικότητα του ανιόντος είναι αυτά που καθορίζουν το είδος της δομής. Στην κλειστή κυβική διάταξη των ανιόντων στο πλέγμα του θειο-σπινελίου, τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν τους «κενούς» χώρους σε οκταεδρική και τετραεδρική διάταξη (Εικόνα 4Α). Ωστόσο, στην κλειστή εξαγωνική διάταξη των δομών του τύπου $NiAs$, τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν τους κενούς χώρους σε οκταεδρική διάταξη (Εικόνα 4Β). Η προτίμηση που παρουσιάζουν τα μεταλλικά ιόντα για την συμπλήρωση των κενών χώρων με οκταεδρική ή τετραεδρική διάταξη φαίνεται ότι επηρεάζει την δομή. Η δομή σπινελίου χρειάζεται ένα είδος ιόντος, όπως π.χ. ο Cu^{2+} , που υιοθετεί τετραεδρική ένταξη και ένα δεύτερο ιόν όπως το Ti^{3+} , που είναι σταθερό σε οκταεδρική γεωμετρία [21].



Εικόνα 4. Αριστερά: Οι δύο τρόποι ένταξης του S στη δομή του θειο-σπινελίου, δεξιά: η σειρά στοίβαξης των μετάλλων της μονοκλινικής δομής $NiAs$ για την στοιχειομετρία AB_2X_4 [21].

1.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης

1.3.2.1 Σύνθεση στερεάς κατάστασης (solid-state synthesis)

Η σύνθεση σε στερεά κατάσταση αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο σύνθεσης ανόργανων υλικών. Η παραδοσιακή σύνθεση στερεάς κατάστασης περιλαμβάνει την άμεση αντίδραση στοιχειομετρικής αναλογίας των καθαρών στοιχείων και πρόδρομων ενώσεων σε στερεά κατάσταση, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($1000^\circ C$). Τα αντιδρώντα ζυγίζονται με μια συγκεκριμένη αναλογία, αναμιγνύονται, τοποθετούνται σε πρέσα προς τον σχηματισμό παστίλιας και θερμαίνονται προς

τον σχηματισμό του προϊόντος. Τα προϊόντα βρίσκονται συνήθως σε μορφή σκόνης, και με παρατεταμένη ανόπτηση είναι δυνατή η απόκτηση μεγάλων κρυστάλλων και καθαρών τελικών προϊόντων [20]. Υπάρχουν συγκεκριμένες προϋποθέσεις που αφορούν την ανάμιξη, την θέρμανση, τον φούρνο, το σκεύος που χρησιμοποιείται για την αντίδραση κ.ά.

Αρχικά η ανάμιξη των αντιδρώντων είναι το πιο σημαντικό μέρος μιας σύνθεσης στερεάς κατάστασης, διότι είναι απαραίτητη η αύξηση της επιφάνειας των αντιδρώντων που συνεπάγεται στην αύξηση της επιφάνειας του στερεού και κατά συνέπεια η αύξηση της συγκέντρωσης του προϊόντος. Οι πιο κοινοί τρόποι ανάμειξης είναι η ανάμειξη σε γουδί και η ανάμειξη με την χρήση μύλου (ball milling). Αφού γίνει η σωστή ανάμειξη των αντιδρώντων το επόμενο βήμα είναι η πελετοποίηση τους με την χρήση πρέσας, έτσι ώστε να μειωθεί η απόσταση μεταξύ των ατόμων και να αυξηθεί η κινητική της αντίδρασης, ή αλλιώς με άλλα λόγια, να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής τους και να μειωθεί ο χρόνος της αντίδρασης [22].

Ακόμη, η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο σε μια αντίδραση στερεάς κατάστασης. Αν η θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή είναι πιθανόν να μην ολοκληρωθεί η αντίδραση, ενώ αν είναι αρκετά υψηλή μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Συνεπώς, πριν από μια σύνθεση στερεάς κατάστασης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι θερμοκρασίες τήξης, αποσύνθεσης, οι πιέσεις ατμών κ.ά. των αντιδρώντων καθώς επίσης και η φύση των σκευών όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Επίσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης των αντιδρώντων επηρεάζουν τον σχηματισμό και την φύση του επιθυμητού προϊόντος. Ο βέλτιστος ρυθμός θέρμανσης έχει βρεθεί ότι είναι 6-10°C/min [22].

Τέλος, ένας ακόμη παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη σε μια αντίδραση στερεάς κατάστασης είναι η επιλογή της κατάλληλης ατμόσφαιρας. Υπάρχουν διάφοροι τύποι περιβάλλοντος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως είναι η αμετάβλητη ατμόσφαιρα, η μεταβλητή ατμόσφαιρα (flowing air), moist air, αδρανής ατμόσφαιρα (άζωτο, αργό και ήλιο), αναγωγική ατμόσφαιρα (H₂ ή μίγμα H₂-Ar) ή αντιδραστικά αέρια (F₂, HF ή CO₂). Η επιλογή αυτή γίνεται με βάση το τελικό προϊόν που επιθυμούμε, όπως π.χ. η αδρανής ατμόσφαιρα χρησιμοποιείται κυρίως για την προστασία του προϊόντος από οξείδωση ή υδρόλυση [22].

1.3.2.2 Διαλυτοθερμική σύνθεση (solvothermal synthesis)

Μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές που έχει εφαρμοστεί για την σύνθεση μεταλλοχαλκογονιδίων είναι η διαλυτοθερμική σύνθεση. Η διαλυτοθερμική σύνθεση

ορίζεται ως η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε έναν διαλύτη σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού του και πιέσεις πάνω από 1 bar. Στην περίπτωση όπου ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό ονομάζεται υδροθερμική σύνθεση. Ένα πλεονέκτημα της συνθετικής αυτής μεθόδου είναι ο σχηματισμός νέων φάσεων οι οποίες είναι δύσκολο να σχηματιστούν σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της θερμοδυναμικής σταθερότητας διαφόρων γνωστών φάσεων (π.χ. δυαδικά μεταλλοσουλφίδια). Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε αυτόκλειστα δοχεία που διατηρούνται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (100-300°C) για κάποιο χρονικό διάστημα (από λίγες ώρες έως μερικές ημέρες) και απαιτούν σχετικά υψηλές πιέσεις [15,22,23].

Οι διαλυτοθερμικές συνθήκες παρέχουν ένα ειδικό περιβάλλον για ποικίλες χημικές αντιδράσεις και προάγουν τον σχηματισμό κρυστάλλων με ελεγχόμενα μεγέθη και μορφολογίες. Ο πιο άμεσος τρόπος σύνθεσης δυαδικών μεταλλοχαλκογονιδίων είναι ο συνδυασμός στοιχειακών μετάλλων και χαλκογόνων (S, Se, Te) σε υψηλές θερμοκρασίες, ωστόσο τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν βρίσκονται στην νανοκλίμακα. Η θερμοκρασία καθώς και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται παίζουν μεγάλο ρόλο στην σύνθεση μεταλλοχαλκογονιδίων [15]. Η χρήση διαλυτών οδηγεί σε καλύτερη ανάμιξη των αντιδρώντων λόγω της διαλυτοποίησης τους, [23].

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση ανόργανων υλικών είναι συνήθως υδατικά διαλύματα απλών αλάτων όπως είναι τα χλωριούχα, νιτρικά ή οξικά άλατα των μετάλλων. Ανάλογα με την κάθε σύνθεση, τα άλατα μπορούν να μεταβούν στα αντίστοιχα υδροξείδια των μετάλλων χρησιμοποιώντας μια βάση (π.χ. NaOH, KOH ή NH₄OH), καθώς επίσης, μπορούν να προστεθούν άλλες ουσίες (για την ρύθμιση του pH, αναγωγή ή οξειδωση, επίστρωση κ.ά.) πριν την σύνθεση [23].

Η διαλυτοθερμική σύνθεση συνήθως λαμβάνει χώρα σε ένα δοχείο αντίδρασης που ονομάζεται αυτόκλειστο, όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω (Εικόνα 5). Τα αυτόκλειστα δοχεία είναι κατασκευασμένα από ένα σκληρό κράμα μετάλλων, όπως το ατσάλι, για να μπορεί να αντέξει την πίεση που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Γενικά, τα αυτόκλειστα περιέχουν ένα δοχείο από Teflon (PTFE, polytetrafluoroethylene) για την παροχή ενός αδρανούς μέσου για την διεξαγωγή της αντίδρασης. Η πίεση είναι συνήθως αυτογενής και ανάλογα την ποσότητα αντιδρώντων που περιέχει το Teflon μπορεί να ληφθεί πίεση μερικών εκατοντάδων bar, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο όγκος του αυτόκλειστου ποικίλλει από λίγα χιλιοστόλιτρα για εργαστηριακή σύνθεση, σε χιλιάδες λίτρα για μαζική βιομηχανική παραγωγή [23].



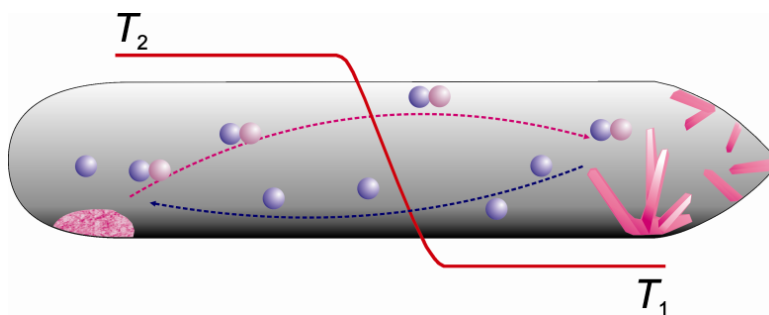
Εικόνα 5. Αυτόκλειστο δοχείο από αστάλι με Teflon που χρησιμοποιείται σε διαλυτοθερμικές και υδροθερμικές μεθόδους σύνθεσης.

1.3.2.3 Χημική μεταφορά ατμών (chemical vapor transport, CVT)

Η χημική μεταφορά ατμών είναι μια από τις πρώτες μεθόδους που αναπτύχθηκαν για την σύνθεση νέων υλικών, ειδικότερα για την σύνθεση πολύ καλής ποιότητας μονοκρυστάλλων ή τον καθαρισμό υλικών από μια σύνθεση στερεάς κατάστασης. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας μεταλλοχαλκογονιδίων [24].

Στην χημική μεταφορά ατμών μια συμπυκνωμένη φάση, τυπικά ένα στερεό, εξατμίζεται υπό την παρουσία ενός αερίου (μέσο μεταφοράς) και εναποτίθεται σε ένα άλλο σημείο συνήθως υπό την μορφή κρυστάλλων (Εικόνα 6). Η εναπόθεση λαμβάνει χώρα εάν υπάρχουν διαφορετικές εξωτερικές συνθήκες για την χημική ισορροπία στην περιοχή κρυστάλλωσης και στην περιοχή εξάτμισης του στερεού, γι' αυτό συνήθως εφαρμόζονται διαφορετικές θερμοκρασίες για την εξάτμιση και την κρυστάλλωση [25].

Πιο αναλυτικά, η μέθοδος αυτή αποτελείται από δύο βασικά βήματα, αρχικά, η κρυσταλλική ή ημικρυσταλλική σκόνη της ένωσης MX_2 παρασκευάζεται με την θέρμανση των στοιχείων σε στοιχειομετρική αναλογία μέσα σε ένα κλειστό σωλήνα πυριτίου υπό κενό. Στο δεύτερο στάδιο, η σκόνη της ένωσης MX_2 μαζί με μια ένα μέσο μεταφοράς ατμών, όπως είναι το ιώδιο, τοποθετείται στην μεριά με την υψηλότερη θερμοκρασία μιας αμπούλας πυριτίου διατηρώντας την κλίση της θερμοκρασίας 25-50°C κατά μήκος του σωλήνα. Συνήθως αναπτύσσεται με αργό ρυθμό ένας μεγάλος μονοκρύσταλλος στην μεριά του σωλήνα με την χαμηλότερη θερμοκρασία. Το MX_2 αντιδρά με το αέριο ιώδιο και σχηματίζεται ένα αέριο ενδιάμεσο προϊόν MI_2 , το οποίο αποσυντίθεται και οδηγεί στον σχηματισμό κρυστάλλων της ένωσης MX_2 [24].

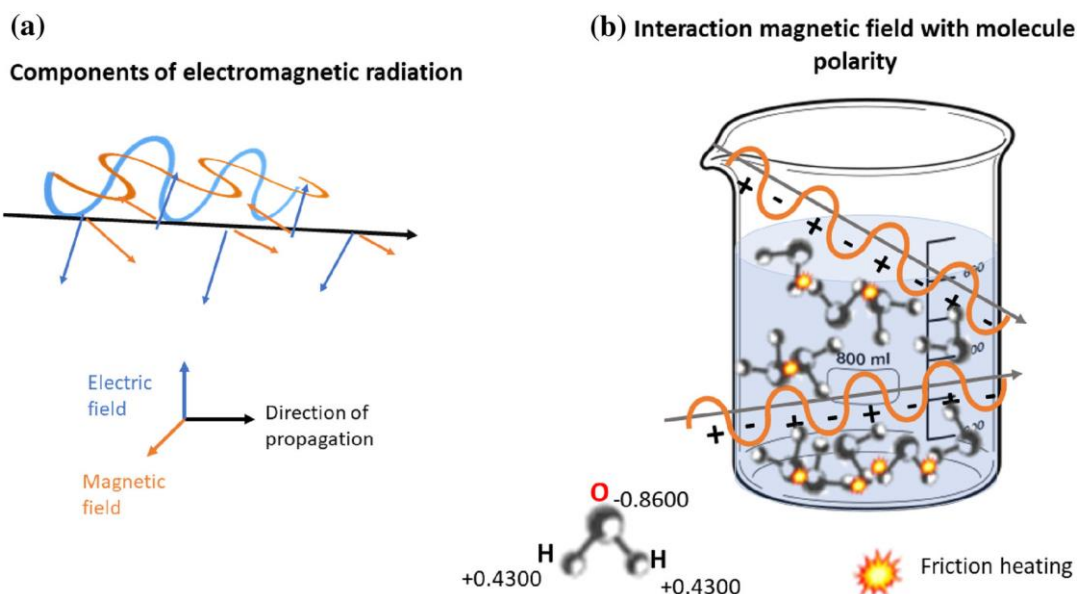


Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση μιας αντίδρασης CVT για τον σχηματισμό κρυστάλλων ενός στερεού [25].

1.3.2.4 Σύνθεση με μικροκύματα (microwave-assisted synthesis)

Η χημεία των μικροκυμάτων έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό όσον αφορά την σύνθεση ανόργανων υλικών στην υγρή φάση. Τα πλεονεκτήματά της είναι η μεγάλη ταχύτητα της αντίδρασης, το μικρό κόστος επεξεργασίας και η μεγάλη απόδοση. Η αποτελεσματική θέρμανση της ύλης γίνεται με ενέργεια μέσω ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια περιοχή συχνοτήτων από 0.3 έως 2.45 GHz. Ο μηχανισμός θέρμανσης αποτελείται από δύο βασικές διαδικασίες, την διπολική πόλωση και την ιοντική μεταγωγή. Η συχνότητα που χρησιμοποιείται για την αποτελεσματική θέρμανση των υλικών είναι αυτή των 2.45GHz με ενέργεια 1 J/mol, και αποτελεί την ιδανική συχνότητα για την μετατροπή της ενέργειας των μικροκυμάτων σε θερμική ενέργεια, η οποία ωστόσο, είναι πολύ χαμηλή για την ρίξη των χημικών δεσμών [26,27]. Η ισχύς των μικροκυμάτων, ο χρόνος της αντίδρασης και η αναλογία των αντιδρώντων επηρεάζουν τον σχηματισμό κρυσταλλικών μεταλλοσουλφιδίων [28]

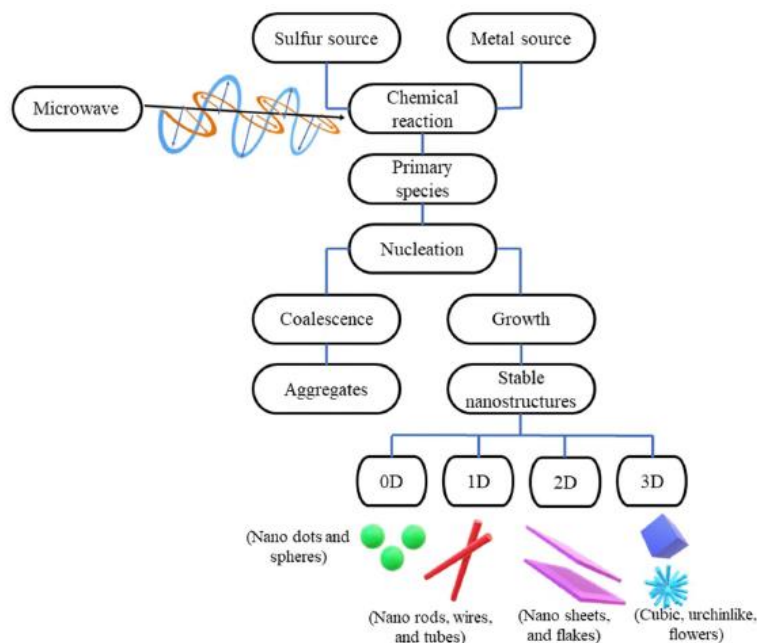
Υπάρχουν δύο διαδικασίες θέρμανσης ενός διαλύματος με μικροκύματα, πρώτα η ενέργεια των μικροκυμάτων απορροφάται, μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και έπειτα λαμβάνει χώρα η μοριακή τριβή όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7. Οι δύο αυτές διαδικασίες βασίζονται στην ευθυγράμμιση των μορίων με το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων. Στην περίπτωση που το μοριακό δίπολο δεν έχει αρκετό χρόνο να ευθυγραμμιστεί με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο των μικροκυμάτων ή δεν διατηρεί μια συχνότητα συγκρίσιμη με αυτή των μικροκυμάτων, δεν υφίσταται θέρμανση [29].



Εικόνα 7. α) Οι συνιστώσες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των μικροκυμάτων και β) η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των μικροκυμάτων με την πολικότητα του μορίου [29].

Η σύνθεση μεταλλοσουλφιδίων με μικροκύματα περιλαμβάνει μια σειρά χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μέσα σε έναν διαλύτη, του οποίου τα αντιδρώντα αποτελούνται κυρίως από μια πηγή μεταλλοϊόντων, μια πηγή ιόντων S και αρκετές φορές ένα μέσο σύμπλεξης. Σε γενικές γραμμές, ο σχηματισμός των σουλφιδίων αποτελείται από δύο βασικά στάδια, την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη όπου η πηγή του μεταλλοϊόντος διαχωρίζεται στα επιμέρους ιόντα, ανάλογα τον διαλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί. Έπειτα η ένωση που περιέχει την πηγή του S υδρολύεται, με τον μηχανισμό και την ταχύτητα της υδρόλυσης να εξαρτώνται από το pH του μέσου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το μέσο σύμπλεξης αιχμαλωτίζει τα μεταλλοϊόντα προς τον σχηματισμό ενός συμπλόκου, το οποίο υπό συγκεκριμένες συνθήκες υδρολύεται.

Η ακτινοβολία των μικροκυμάτων δεν επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, αλλά παρέχει μια ώθηση στο να ξεπεραστεί αυτό το φράγμα, ολοκληρώνοντας την αντίδραση πιο γρήγορα απ' ό,τι με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Έπειτα λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη όπου η ταχύτητα της αντίδρασης επηρεάζει σημαντικά τον σχηματισμό διαφορετικών μορφολογιών των μεταλλοσουλφιδίων. Για την επίτευξη ομοιόμορφων μορφολογικών χαρακτηριστικών στα τελικά προϊόντα, τα στάδια πυρηνοποίησης και ανάπτυξης θα πρέπει να είναι διαφορετικά. Η ακτινοβολία μικροκυμάτων μπορεί να επιταχύνει το στάδιο της πυρηνοποίησης, έχοντας ως αποτέλεσμα τον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της κρυσταλλικής δομής των τελικών προϊόντων (Εικόνα 8) [29].



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού νανοδομημένων μεταλλοσουλφιδίων [29].

1.3.2.5 Σύνθεση με την χρήση υπερήχων (sonochemical synthesis)

Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην χημική σύνθεση κρυσταλλικών νανοδομημένων υλικών μικρού μεγέθους και μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Σε ένα ετερογενές σύστημα υγρού-στερεού, οι υπέρηχοι μπορούν να αυξήσουν την δραστηριότητα των μετάλλων σε σκόνη έως και 10^5 φορές περισσότερο. Η χημική επίδραση των υπερήχων δεν προέρχεται από την άμεση αλληλεπίδραση τους με τις πρόδρομες ενώσεις, αλλά από την ηχητική σπηλαιώση. Σπηλαιώση είναι το φαινόμενο σχηματισμού φυσαλίδων μέσα σε ένα υγρό και εμφανίζεται συνήθως όταν ένα υγρό υποβάλλεται σε ταχείες μεταβολές της πίεσης που προκαλούν τον σχηματισμό των φυσαλίδων, σε περιοχές όπου η πίεση είναι σχετικά χαμηλή. Όταν ένα υγρό εκτίθεται σε ισχυρή διέγερση υπερήχων, οι φυσαλίδες θα υποστούν σχηματισμό, ανάπτυξη και ρήξη [27].

Η ρήξη των φυσαλίδων επιφέρει έντονη τοπική θέρμανση ($\sim 5000\text{K}$), υψηλές πιέσεις (πάνω από 1800atm) και τεράστιους ρυθμούς ψύξης (10^{10} K/s) επιτρέποντας την έναρξη πολλών χημικών αντιδράσεων. Τα κύρια πλεονεκτήματα της σύνθεσης με υπερήχους είναι η μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης, οι ελεγχόμενες συνθήκες της αντίδρασης και η ικανότητα παραγωγής υψηλής καθαρότητας νανοκρυστάλλων με ομοιόμορφα σχήματα και μικρή κατανομή μεγέθους [22,27].

Η μέθοδος που έχει αναφερθεί για την σύνθεση μεταλλοχαλκογονιδίων με υπερήχους περιλαμβάνει την υπερήχηση ενός υδατικού διαλύματος του αλατος του

μετάλλου παρουσία των πηγών του χαλκογόνου όπως η θειουρία, το θειοακεταμίδιο, η σελενουρία κ.ά. Οι ρίζες του S/Se που παράγονται σχηματίζουν H_2S ή H_2Se , το οποίο αλληλεπιδρά με τα μεταλλικά ιόντα, οδηγεί σε πιο γρήγορη κινητική και σχηματίζει νανοδομές με ποικίλες μορφολογίες (ράβδοι, κύβοι, σφαίρες κ.ά.). Ωστόσο, η βιομηχανική εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου είναι περιορισμένη διότι η παραγωγή υλικών σε μεγάλη κλίμακα απαιτεί καλύτερη τεχνική υποστήριξη [22].

1.3.2.6 Σύνθεση με την χρήση ιοντικών υγρών (ionic liquids, ILs)

Τις τελευταίες δεκαετίες τα ιοντικά υγρά (ILs) έχουν συγκεντρώσει αρκετό ενδιαφέρον στον τομέα της έρευνας. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να διαλύσουν διάφορα στερεά (π.χ. στοιχεία, οξείδια, σουλφίδια) σε μέτριες θερμοκρασίες, σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς να είναι αναγκαία η χρήση ειδικών σκευών για την αντίδραση (π.χ. αυτόκλειστα, διατάξεις υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης). Τα ιοντικά υγρά είναι σταθεροί και αδρανείς διαλύτες, ή συμπεριφέρονται ως αντιδρώντα που μετατρέπονται από την χημική αντίδραση με τις ουσίες που διαλύονται [30]. Υπάρχουν ιοντικά υγρά που περιέχουν μέταλλα (MILs) και αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία πρόδρομων ενώσεων για την σύνθεση μεταλλοχαλκογονιδίων, διότι μπορούν να συμπεριφερθούν ταυτόχρονα ως διαλύτες, ως πρόδρομη ένωση του μετάλλου και ως μήτρα για τον σχηματισμό σωματιδίων [31].

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες και ασυνήθιστες ιδιότητες όπως το ότι δεν είναι εύφλεκτα, διαθέτουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, ηλεκτρονική και ιοντική αγωγιμότητα, αμελητέα πίεση ατμών καθώς και ένα ευρύ φάσμα ηλεκτροχημικής σταθερότητας. Επίσης είναι αποτελεσματικοί διαλύτες για οργανικές και ανόργανες ενώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιβάλλον με μεγάλο κενό και τέλος, είναι δυνατή η χρήση τους σε περιβάλλοντα όπου το νερό και άλλοι πολικοί διαλύτες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν [31].

1.3.3 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Τα μεταλλοχαλκογονίδια αντιπροσωπεύουν μια κατηγορία υλικών που διαθέτει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών λόγω των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων, της αφθονίας τους στην φύση, της δυνατότητας τροποποίησης των ενεργειών χάσματος και της στοιχειακής τους σύστασης, της καταλυτικής σταθερότητας και των οπτοηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Συνεπώς βρίσκουν εφαρμογή στους τομείς της φωτοκατάλυσης, της ρόφησης, της αποθήκευσης και παραγωγής ενέργειας [32].

1.3.3.1 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά και κρίσιμα περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα λύματα των βιομηχανιών καθώς και τα οικιακά απόβλητα περιέχουν αρκετές τοξικές και άγνωστες ουσίες που υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού. Πιο συγκεκριμένα, οι χρωστικές, τα βαρέα μέταλλα, τα φάρμακα, τα είδη προσωπικής υγιεινής και τα παρασιτοκτόνα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από το νερό με τις γνωστές μεθόδους καθαρισμού των υδάτων [32]. Η φωτοκατάλυση και η ρόφηση αποτελούν δύο από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές καθαρισμού των λυμάτων από τοξικούς ανόργανους και οργανικούς ρύπους.

1.3.3.1.1 Φωτοκατάλυση (Photocatalysis)

Η φωτοκατάλυση συνήθως προαπαιτεί έναν ημιαγώγιμο καταλύτη ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά υπό υπεριώδεις ή ορατή ακτινοβολία, ωθώντας τα ηλεκτρόνια να «επιτεθούν» στον ρύπο-στόχο. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέοι βελτιωμένοι φωτοκαταλύτες που διαθέτουν ελεγχόμενες ενέργειες χάσματος, οι οποίες είναι ενεργές στην ορατή περιοχή του φάσματος [32]. Οι φωτοκαταλύτες μεταλλοσουλφιδίων μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορους τομείς όπως είναι η παραγωγή υδρογόνου, η αναγωγή του CO₂ και η απορρύπανση [33]. Ορισμένα μεταλλοσουλφίδια που έχουν αναπτυχθεί για φωτοκατάλυση στο ορατό φως είναι το CdS, ο CuS, ο ZnS, ο Bi₂S₃ και το Sb₂S₃. Οι νανοδομημένοι ημιαγωγοί λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας έχουν γρηγορότερη μετανάστευση ηλεκτρονίων απ' ότι έχουν τα ογκώδη υλικά. Ένας τρόπος παραγωγής νέων φωτοκαταλυτών είναι η εισαγωγή μεταλλοϊόντων σε ημιαγωγούς μεταλλοσουλφιδίων με μεγάλο εύρος ενέργειας χάσματος, όπως είναι για παράδειγμα ο ZnS τροποποιημένος με ιόντα Ga, και παρουσιάζουν εξαιρετικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην αποδόμηση οργανικών ρύπων από το νερό [34].

Πίνακας 1. Μέθοδοι σύνθεσης, εφαρμογές και η απόδοση των πιο μελετημένων μεταλλοσουλφιδίων ως φωτοκαταλύτες [33].

Φωτοκαταλύτης	Μέθοδος σύνθεσης	Εφαρμογή	(nm)	Απόδοση
WS₂/Bi₂S₃	Διαλυτοθερμική	Αναγωγή CO ₂	>420	CH ₄ : 9.55 μmol/g/h, CH ₃ OH: 6.95 μmol/g/h
CuIn₆S₈	Διαλυτοθερμική	Αναγωγή CO ₂	>420	CH ₄ : 38.2 μmol/g/h
MoS₂/TiO₂	Υδροθερμική	Αναγωγή CO ₂	>420	CH ₃ OH: 10.6 μmol/g/h
SnS₂/SnO₂	Σουλφονίωση	Αναγωγή CO ₂	>420	CO: 48.01 μmol/g/h
Au/CdS	Διαλυτοθερμική	Αποδόμηση MB	>420	Ποσοστό αποδόμησης: 51.7%
WO_{2.72}/ZnIn₂S₄	Διαλυτοθερμική	Αποδόμηση υδροχλωρικής τετρακυκλίνης	>420	Ποσοστό αποδόμησης: 79.2%
CdS/MIL-53 (Fe)	Διαλυτοθερμική	Αποδόμηση RhB	>420	Ποσοστό αποδόμησης: 92.5%
Bi₂QO₆/Bi₂S₃	Ιοντοανταλλαγή	Αποδόμηση X3B	>420	Σταθερά ταχύτητας: 6.6 ×10 ⁻³ /min
SnS₂@SnO₂	Ιοντοανταλλαγή	Αναγωγή Cr(VI)	>420	Αναγωγή Cr(VI): 90%
CdS@MoS₂	Ιοντοανταλλαγή	Παραγωγή H ₂	Όλο το φάσμα	H ₂ : 4.16 mmol/g/h
MoS₂/CdS	Διαλυτοθερμική	Παραγωγή H ₂	>420	H ₂ : 37.31 mmol/g/h
CdS/ZnS	Προσρόφηση ιοντικής στοιβάδας	Παραγωγή H ₂	>380	H ₂ : 6.5 mmol/g/h

1.3.3.1.2 Ρόφηση (Sorption)

Η ρύπανση υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία στην κοινωνία καθώς έχει μεγάλο αντίκτυπο στο περιβάλλον και στην υγεία των ανθρώπων. Σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, η ρόφηση με τη χρήση μεταλλοσουλφιδίων έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος λόγω το ότι είναι μια τεχνική χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον. Τα εξαιρετικά ροφητικά χαρακτηριστικά αποδίδονται στα άτομα S τα οποία αλληλεπιδρούν με τα βαρέα μέταλλα μέσω διαφόρων διαδικασιών [35]. Επίσης οι φυλλόμορφες δομές των μεταλλοσουλφιδίων βρίσκουν εφαρμογή στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος λόγω της σταθερότητάς τους, της μεγάλης ροφητικής ικανότητας τους και της εξαιρετικής τους εκλεκτικότητας για μαλακά όξινα κατιόντα. Πιο συγκεκριμένα, έχουν μελετηθεί φυλλόμορφες δομές με ανιοντικές ομάδες στα φύλλα και κατιονικές ομάδες παρεμβαλλόμενες ανάμεσα από τα φύλλα, όπως π.χ. το KZTS

που παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα ρόφησης και εκλεκτικότητας Pb^{2+} ακόμη και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων [36].

1.3.3.2 Εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας

Η ενέργεια αποτελεί ένα από τα πιο σοβαρά θέματα που προβληματίζουν τους επιστήμονες τον 21^ο αιώνα καθώς σχετίζεται με την καθημερινότητα των ανθρώπων και την παγκόσμια οικονομία. Παρόλο που η ενέργεια που βασίζεται στη καύση θα συνεχίσει να διαδραματίζει έναν κυρίαρχο ρόλο στις ζωές μας στο προσεχές μέλλον, η επικείμενη ανεπάρκεια, η αύξηση των τιμών και η αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης των ορυκτών καυσίμων ωθεί τους ανθρώπους στην ανακάλυψη νέων βιώσιμων, χαμηλού κόστους και καθαρών μορφών ενέργειας (π.χ. ηλιακή ενέργεια, αιολική ενέργεια, ενέργεια υδρογόνου κ.ά.). Τα μεταλλοσουλφίδια χάρη στην ποικιλία των δομών που εμφανίζουν και στις εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους, ελκύουν την προσοχή των ερευνητών όσον αφορά τις συσκευές αποθήκευσης ενέργειας [17].

1.3.3.2.1 Μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium ion batteries, LIBs)

Τα τελευταία χρόνια, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium ion batteries, LIBs) αποτελούν μια από τις βασικές πηγές ενέργειας για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και είναι επίσης τα πιο αξιόπιστα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας για τα ηλεκτρικά οχήματα και τα έξυπνα δίκτυα. Τα μεταλλοσουλφίδια έχουν μεγάλη πιθανότητα να βρουν εφαρμογή σε LIBs εξαιτίας της ικανότητάς τους να δεσμεύουν ιόντα Li, του χαμηλού κόστους παρασκευής και της μεγάλης διάρκειας ζωής της LIB. Οι φυλλόμορφες δομές των μεταλλοχαλκογονιδίων προσφέρουν ένα βολικό περιβάλλον για την φιλοξενία ιόντων, όπως είναι το Li^+ , το Na^+ και το Mg^{2+} , χάρη στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals που συγκροτούν τα φύλλα μεταξύ τους. Ακόμη, μη-φυλλόμορφα μεταλλοσουλφίδια όπως είναι το FeS_2 , NiS_2 , CoS_2 και GeS έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον χάρη στις υψηλές θεωρητικές τους χωρητικότητες, το χαμηλό κόστος και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά [17].

1.3.3.2.2 Μπαταρίες ιόντων νατρίου (Sodium ion batteries, SIBs)

Οι μπαταρίες ιόντων νατρίου SIBs έχουν αναδυθεί ως μια εναλλακτική επιλογή για τις μπαταρίες ιόντων λιθίου LIBs, ειδικότερα για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα λόγω των άφθονων πηγών νατρίου, του χαμηλού κόστους και του παρόμοιου μηχανισμού λειτουργίας με τις LIBs. Ωστόσο, τα ιόντα Na^+ είναι πιο μεγάλα και βαριά (ακτίνα 1.02 Å και μάζα 22.99 g/mol) συγκριτικά με τα ιόντα Li^+ (ακτίνα 0.59 Å και μάζα 6.94 g/mol) καθιστώντας δύσκολη την επιλογή των

κατάλληλων υλικών για την χρήση τους ως ηλεκτρόδια με ικανότητα γρήγορης και σταθερής εισαγωγής/εξαγωγής ιόντων νατρίου. Ως μια αποτελεσματική στρατηγική, μεταλλοσουλφίδια όπως το MoS_2 , WS_2 , SnS_2 , FeS_2 , Sb_2S_3 , CoS_2 και TiS_2 έχουν αξιοποιηθεί για την αποθήκευση ιόντων Na^+ . Η τροποποίηση των παραπάνω υλικών με άλλα υλικά όπως το γραφένιο, ή ο έλεγχος της δομής τους (π.χ. 2H- MoS_2 και 1T- MoS_2) φαίνεται να έχουν μεγάλη επίδραση στην απόδοση των υλικών ως ηλεκτρόδια για SIBs [17].

1.3.3.2.3 Μπαταρίες ιόντων μαγνησίου (Magnesium ion batteries, MIBs)

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μαγνησίου φαίνεται πως έχουν πολλές δυνατότητες όσον αφορά την αντίστροφη ηλεκτροχημική αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας χάρη στην υψηλή ειδική θεωρητική τους χωρητικότητα (2205 mAh/g), την ασφαλή λειτουργία τους, τον σεβασμό προς το περιβάλλον και το χαμηλό κόστος τους. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις LIBs τα πιο σημαντικά εμπόδια στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Mg είναι η κινητικά αργή εισαγωγή/εξαγωγή των ιόντων Mg^{2+} στο υλικό της καθόδου και η ασυμβατότητα ανόδου/ηλεκτρολύτη λόγω της μεγάλης ικανότητας πόλωσης του δισθενούς κατιόντος Mg^{2+} . Η αναζήτηση των κατάλληλων υλικών καθόδου και ανόδου είναι δύσκολη, καθώς λίγα είναι τα υλικά που προσφέρουν μια ικανοποιητική χωρητικότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Την τελευταία δεκαετία, τα μεταλλοσουλφίδια έχουν διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο στην πρόοδο των MIBs [17]. Για παράδειγμα, το MoS_2 έχει μελετηθεί εκτενώς ως υλικό-δέκτης ιόντων Mg^{2+} , λόγω της ιδιαίτερης φυλλόμορφης δομής του και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μορφολογία και η δομή των υλικών καθόδου παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των επαναφορτιζόμενων MIBs [37].

1.3.3.2.4 Φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (Dye-sensitized solar cells, DSSCs)

Η ενεργειακή κρίση αυξάνεται καθώς αναπτύσσονται οι ανάγκες του ανθρώπου και η οικονομία. Για τον λόγο αυτό, η ανάπτυξη και η δημιουργία καθαρών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι ύψιστης σημασίας για την κάλυψη των αναγκών της κοινωνίας. Με τη χρήση φωτοβολταϊκών (PV) κυττάρων είναι δυνατή η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια με πολλά υποσχόμενες αποδόσεις. Τα κύτταρα PV τρίτης γενιάς, περιλαμβάνουν προηγμένα λεπτά φιλμ ηλιακών κυττάρων, όπως είναι τα DSSCs. Τα μεταλλοσουλφίδια παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα και αγωγιμότητα λόγω της συνδυαστικής επίδρασης του μετάλλου και των ατόμων S, καθιστώντας τα υλικά αυτά ιδανικούς

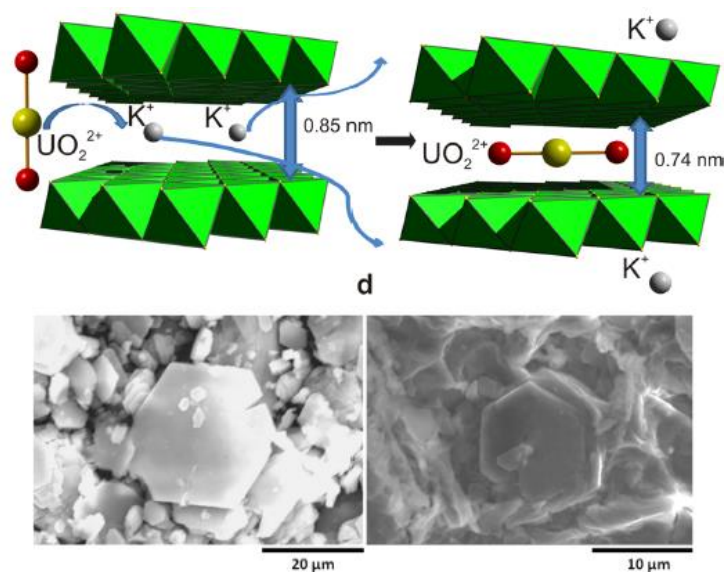
υποψήφιους για την αντικατάσταση του Pt στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο των DSSCs [16,32]. Ακόμη, η τροποποίηση των χαλκογονιδίων με άλλα υλικά, όπως είναι τα υλικά με βάση τον άνθρακα τα οποία έχουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενισχύει τις ιδιότητες τους στη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη [16].

Τα φωτοευαίσθητα ηλιακά κύτταρα με χρωστική ουσία (DSSCs) είναι μια αναδυόμενη κατηγορία φωτοβολταϊκών συσκευών και έχουν μεγάλη απήχηση στην έρευνα λόγω του μικρού κόστους κατασκευής τους, της απόδοσής τους, της εντυπωσιακής φωτοηλεκτρονικής τους δραστηριότητας, της εύκολης τροποποίησής τους και το ότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον [16,32]. Ένα DSSC αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη, α) από το μεσοπορώδες ημιαγώγιμο υλικό ανόδου (π.χ. TiO_2), β) τη φωτοευαίσθητη χρωστική ουσία (sensitizer S, π.χ. χρωστική N719), γ) τον ηλεκτρολύτη που περιέχει τον οξειδοαναγωγικό μεσολαβητή (R/R^+ , π.χ. I^-/I_3^-) και δ) το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode CE, π.χ. λευκόχρυσος Pt) [16].

1.4 Φυλλόμορφες δομές

Τα φυλλόμορφα MSs αποτελούνται από τρία στοιβαγμένα ατομικά φύλλα (S-M-S). Σε αυτές τις ενώσεις, τα άτομα μεταξύ των φύλλων συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα φύλλα συγκροτούνται με ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals'. Τέτοιου είδους δομές ευνοούν την παρεμβολή ιόντων, ακόμη και μορίων ανάμεσα από τα φύλλα όπως π.χ. Li^+ , Na^+ και Mg^{2+} [17,24].

Τα TMDCs (transition metal di-chalcogenides) όπως είναι το MoS_2 , έχουν μια φυλλόμορφη δομή όπου τα φύλλα του μετάλλου μετάπτωσης βρίσκονται σε οκταεδρική διάταξη ανάμεσα σε δύο φύλλα του χαλκογόνου (S, Se, Te). Η παρεμβολή ή εισαγωγή ιόντων στο κενό μεταξύ των φύλλων δίνει την δυνατότητα τροποποίησης των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού. Επομένως, εφόσον ο αριθμός των φύλλων σχετίζεται με τις φυσικές ιδιότητες του υλικού, καθίσταται επίσης δυνατή η ρύθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του [38]. Παρακάτω αναλύονται τα χαρακτηριστικά ορισμένων φυλλόμορφων μεταλλοσουλφιδίων, οι μέθοδοι σύνθεσης, οι ιδιότητες και οι πιο γνωστές εφαρμογές τους.



Εικόνα 9. α) Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού παρεμβολής ιόντων ουρανίου UO_2^{2+} από το KMS-1 μέσω ανταλλαγής αυτών με ιόντα καλίου. Τα πράσινα πολύεδρα απεικονίζουν τις οκταεδρικές μονάδες $(\text{Mn},\text{Sn})\text{S}_6$ και β) Εικόνες SEM των κρυστάλλων του αρχικού υλικού (αριστερά) και των ανταλλαγμένων UO_2^{2+} (δεξιά) KMS-1 [39].

1.4.1 Ιοντοανταλλάκτες μεταλλοσουλφιδίων

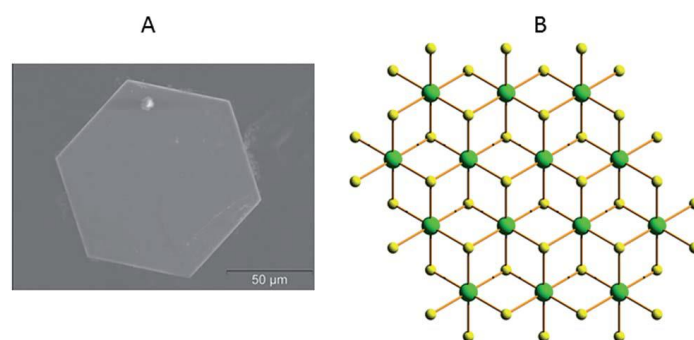
Τα μεταλλοσουλφίδια με αρνητικά φορτισμένες φυλλόμορφες δομές και ελεύθερα κατιόντα μεταξύ των φύλλων αποτελούν την πιο καλά μελετημένη κατηγορία των MSIEs. Οι ιοντοανταλλάκτες μεταλλοσουλφιδίων (metal sulfide ion-exchangers, MSIEs) αποτελούν μια νέα προσθήκη στον τομέα των ιοντοανταλλακτικών υλικών. Η εκκολαπτόμενη αυτή κατηγορία υλικών παρουσιάζει εξαιρετική εκλεκτικότητα και γρήγορη κινητική ρόφησης λόγω α) της εύκολης διάχυσης των ιόντων και την εύκολη πρόσβασή τους ανάμεσα στα φύλλα, και β) του σχηματισμού ισχυρών δεσμών μεταξύ των ενσωματωμένων μεταλλικών ιόντων και του S^{2-} ως υποκαταστάτη. Χωρίς να απαιτούν κάποια είδους τροποποίηση, ξεπερνούν και τα πιο αποτελεσματικά υλικά που είναι τροποποιημένα με θείο (S) [40].

Τα MSIEs αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία ροφητικών υλικών. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία δομών, από φυλλόμορφες και 3D κρυσταλλικές δομές έως και πορώδη άμορφα υλικά και αερογέλες. Έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά στον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων από διάφορα βαρέα μέταλλα (π.χ. Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} και Co^{2+}) και άλλα ιόντα που σχετίζονται με τα πυρηνικά απόβλητα (π.χ. UO_2^{2+} , Cs^+ , και Sr^{2+}). Οι μοναδικές ιδιότητες των MSIEs πηγάζουν από τους υποκαταστάτες S^{2-} οι οποίοι προσδίδουν στα υλικά αυτά την εγγενή εκλεκτικότητα για μαλακά ή σχετικά μαλακά μεταλλικά ιόντα. Δεν απαιτείται η τροποποίησή τους με επιπλέον λειτουργικές ομάδες, εφόσον έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες ρόφησης για μαλακά μεταλλικά

ιόντα, που ξεπερνούν ακόμη και τα καλύτερα υλικά που έχουν τροποποιηθεί με S. Επίσης, σκληρά ιόντα όπως είναι το H^+ , το Na^+ και το Ca^{2+} αλληλεπιδρούν ασθενώς με τους υποκαταστάτες S^{2-} έτσι δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιοντοανταλλακτικές τους ιδιότητες όπως συμβαίνει στα τυπικά οξειδωτικά υλικά. Έτσι, τα MSIEs μπορούν να δρουν αποτελεσματικά όσον αφορά την ρόφηση βαρέων μετάλλων σε μια μεγάλη κλίμακα pH και υπό την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αλάτων [40].

1.4.2 Υλικά KMS ($K_{2x}M_xSn_{3-x}S_6$)

Αυτά τα υλικά έχουν ως γενικό τύπο τον $K_{2x}M_xSn_{3-x}S_6$ ($M = Mn^{2+}$, KMS-1 και Mg^{2+} , KMS-2, $x = 0.5-1$). Η σύνθεσή τους μπορεί να γίνει σε μεγάλη κλίμακα είτε μέσω της μεθόδου σύνθεσης στερεάς κατάστασης, είτε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Είναι εξαιρετικά σταθερά σε πολύ όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα [40,41]. Η δομή τους βασίζεται σε οκτάεδρα " Sn/M " S_6 (τύπου CdI_2) με τον Sn^{4+} και το M^{2+} να καταλαμβάνουν την ίδια θέση, και τρεις ενταγμένους υποκαταστάτες S^{2-} . Ο χώρος μεταξύ των φύλλων καταλαμβάνεται από ιόντα K^+ που δικαιολογούν το αρνητικό φορτίο του μεταλλοσουλφιδίου. Υπάρχει παραπάνω χώρος ανάμεσα στα φύλλα από αυτόν που χρειάζονται τα κατιόντα K^+ με αποτέλεσμα τα ιόντα αυτά να είναι ασταθή και εξαιρετικά ευκίνητα, δίνοντας τους την δυνατότητα να ανταλλάσσονται με διάφορα κατιόντα. Στην πραγματικότητα, τα υλικά KMS προέρχονται από το δισουλφίδιο του κασσιτέρου SnS_2 αλλά με μια διαφορετική κατανομή μεταξύ του Sn^{4+} και του M^{2+} (Mn^{2+} ή Mg^{2+}) [40].



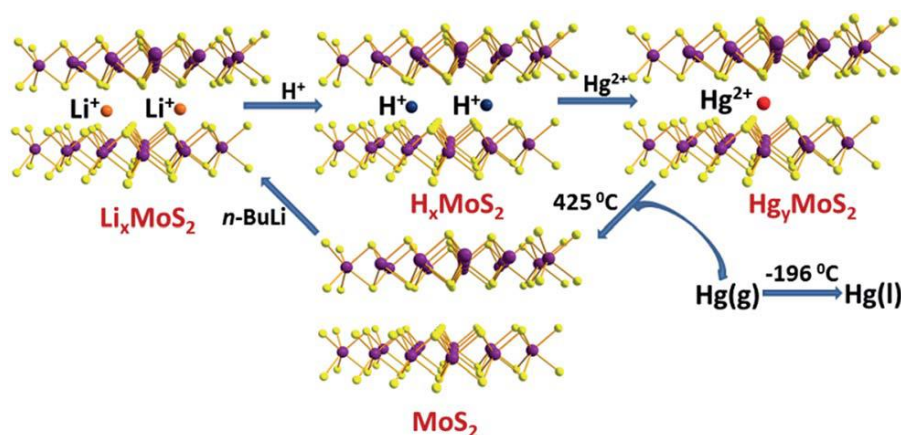
Εικόνα 10. α) Εικόνα (SEM) από έναν κρύσταλλο του υλικού KMS-1, β) Σχηματική αναπαράσταση ενός μέρους της φυλλόμορφης δομής του (S, κίτρινο, Sn/Mn, πράσινο) [40].

Η μοναδική διαφορά μεταξύ των KMS-1 και 2 είναι το στοίβαγμα των φύλλων. Τα KMS-1 και 2 έχουν μελετηθεί για τις ιοντοανταλλακτικές τους ιδιότητες με κατιόντα πυρηνικών αποβλήτων όπως το Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} και UO_2^{2+} και ιόντα βαρέων μετάλλων

όπως ο Hg^{2+} , Pb^{2+} και Cd^{2+} που αποτελούν τους πιο γνωστούς ρύπους σε βιομηχανικά απόβλητα [40].

1.4.3 Δισουλφίδια μετάλλων με παρεμβαλλόμενα αλκαλικά ιόντα

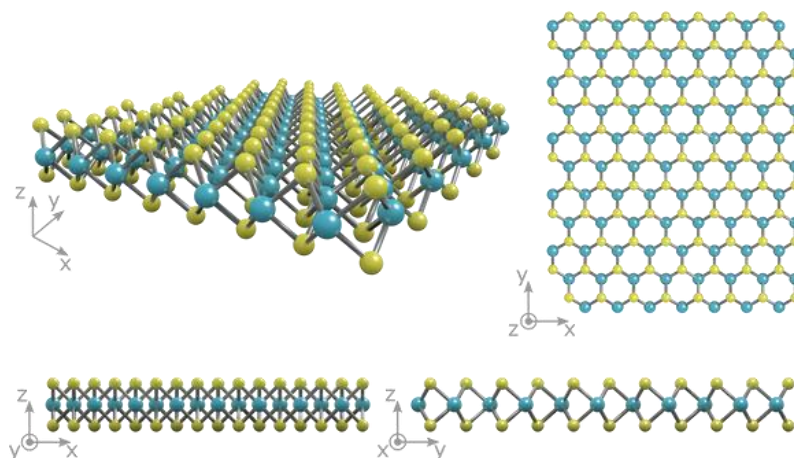
Ο πιο συχνός τρόπος σύνθεσης φυλλόμορφων MSIEs είναι η μερική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων ενός δισουλφιδίου, όπως το SnS_2 ή MoS_2 , μέσω της κατεργασίας του με ένα αναγωγικό μέσο που περιέχει ένα αλκαλικό ιόν (A^+) (π.χ. n-βουτυλολίθιο). Έτσι δημιουργείται ένα ανιονικό φύλλο, και το αρνητικό του φορτίο αντισταθμίζεται από τα κατιόντα που παρέχει το αναγωγικό μέσο. Τα κατιόντα που εισάγονται μεταξύ των φύλλων μπορούν να ανταλλαχθούν γρήγορα και τοποτακτικά από μια πληθώρα ανόργανων ή οργανικών κατιονικών ειδών [24,40]. Τα πρώτα MSIEs που μελετήθηκαν το 1979 από τον R. Schöllhorn και τους συνεργάτες του, ήταν τα δισουλφίδια μετάλλων με παρεμβαλλόμενα αλκαλιόντα, πιο συγκεκριμένα, τα φυλλόμορφα ενυδατωμένα σουλφίδια του Sn $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{SnS}_2]^{x-}$ ($\text{A}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν επιφανειακές ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες για μια σειρά ορισμένων ανόργανων κατιόντων όπως είναι το Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} και το Ni^{2+} όπου η εισαγωγή των ιόντων στην ένωση επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD). Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια ενυδάτωσης του εισερχομένου κατιόντος, τόσο πιο μεγάλη είναι η απόσταση μεταξύ των φύλλων, γεγονός που αποδεικνύει την ενσωμάτωση των κατιόντων ως ένυδρα σύμπλοκα στο κενό μεταξύ των φύλλων. Ωστόσο, τέτοιου είδους υλικά είναι αρκετά επιρρεπή στην οξείδωση έχοντας ως αποτέλεσμα να μετατρέπονται στο αρχικό SnS_2 . Λίγα χρόνια μετά τον R. Schöllhorn, το 1998, μελετήθηκαν οι ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες του Li_xMoS_2 ($0.25 \leq x \leq 1.9$) από τον A. E. Gash και τους συνεργάτες του. Το υλικό αυτό είναι εξαιρετικά δραστικό σε όξινα pH για την ρόφηση Hg^{2+} (Εικόνα 11) [40].



Εικόνα 11. Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης/εκρόφησης Hg^{2+} για το υλικό Li_xMoS_2 . Mo: μωβ, S: κίτρινο [40].

1.4.4 Σουλφίδιο του μολυβδαινίου (IV) (MoS_2)

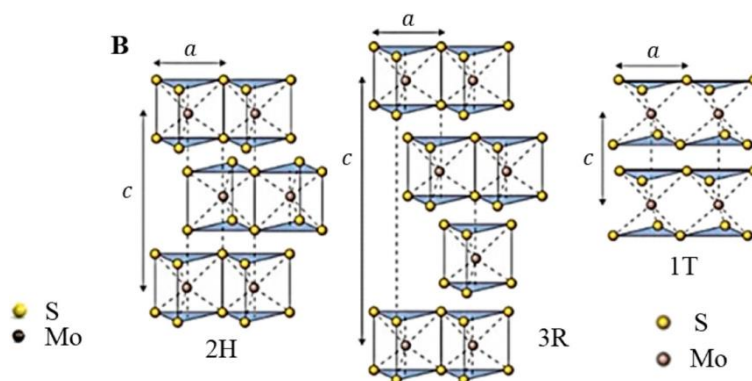
Το σουλφίδιο του μολυβδαινίου (IV) αποτελεί ένα τυπικό διχαλκογονίδιο μετάλλου μετάπτωσης (TMDC) και συναντάται στη φύση ως το ορυκτό μολυβδαινίτης. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12, κάθε στρώμα αποτελείται από δύο φύλλα θείου (S) και ένα εσωτερικό φύλλο μολυβδαινίου σχηματίζοντας την φυλλόμορφη δομή S-Mo-S. Τα άτομα Mo και S ενώνονται μεταξύ τους μέσω ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών, ενώ κάθε φύλλο αλληλεπιδρά με το άλλο μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων Van der Waals [42]. Τα κορεσμένα άτομα S πάνω στο φύλλο (εκτός αυτών που βρίσκονται στα άκρα) σταθεροποιούν χημικά το bulk MoS_2 , σχηματίζοντας επίσης μονά φύλλα MoS_2 που μπορούν να υιοθετήσουν μια από τις παρακάτω κρυσταλλικές δομές: α) τριγωνική πρισματική (1H και 3R φάσεις) και β) την οκταεδρική (1T φάση), ανάλογα με την διάταξη των ατόμων και το στοιβαγμένο των φύλλων [42,43].



Εικόνα 12. Η κρυσταλλική δομή του MoS_2 , Mo: μπλε, S: κίτρινο, [<https://www.ossila.com/en-eu/pages/molybdenum-disulfide-mos2>].

Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 13), η οκταεδρική διάταξη στην 1T φάση παρουσιάζει ένα τύπο στοιβαγμένου φύλλου, ενώ οι 2H και 3R φάσεις αντιπροσωπεύουν την τριγωνική πρισματική διάταξη, με την 2H και 3R φάσεις να έχουν δύο και τρεις τύπους στοιβαγμένων φύλλων αντίστοιχα. Η ηλεκτρονική απεικόνιση του Mo^{4+} είναι $4d^2$, με αποτέλεσμα το MoS_2 στην 2H φάση να είναι ημιαγωγός, θερμοδυναμικά σταθερό και να βρίσκεται συχνά στη φύση, ενώ στις 1T και 3R φάσεις είναι αγωγός λόγω των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και σπάνια βρίσκεται στη φύση [42]. Λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φύλλων, καθίσταται δυνατή η φυσικοχημική αποφλοιώση του bulk MoS_2 προς ενός ή μερικών 2D νανοφύλλων MoS_2 . Ανάλογα την μέθοδο αποφλοιώσης που εφαρμόζεται οι φάσεις μπορούν να μετασχηματιστούν προς μια προς την άλλη υπό διαφορετικές συνθήκες. Για παράδειγμα, από την 2H στην 1T φάση μέσω παρεμβολής ιόντων Li^+

κατά την αποφλοιώση, ή μέσω ακτινοβόλησης ηλεκτρονίων και από την 1T και 3R στην 2H μέσω ανόπτησης (annealing) [42,43].



Εικόνα 13. Οι τρεις φάσεις του MoS_2 , S: κίτρινο, Mo: μαύρο [42].

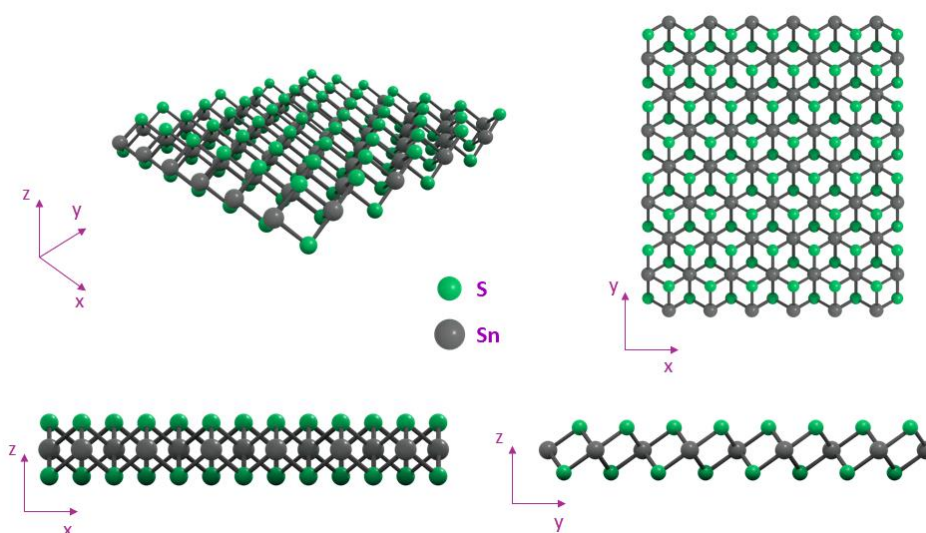
Συνήθως τα 2D νανοφύλλα του MoS_2 συντίθεται με έξι μεθόδους: την μηχανική αποφλοιώση, την υγρή αποφλοιώση, την χημική αποφλοιώση, την ηλεκτροχημική αποφλοιώση, την χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και την υδροθερμική σύνθεση. Οι πρώτες τέσσερις μέθοδοι συμπεριλαμβάνονται στην γενική κατηγορία των μεθόδων “top-down” όπου τα φύλλα MoS_2 προκύπτουν από την αποφλοιώση του bulk υλικού, μέσω διάσπασης των ασθενών αλληλεπιδράσεων Van der Waals μεταξύ των φύλλων. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι κατατάσσονται στην κατηγορία “bottom-up” όπου συντίθεται τα φύλλα MoS_2 με την χρήση πρόδρομων αντιδραστηρίων Mo και S [42].

Τα αποφλοιωμένα νανοφύλλα MoS_2 διαθέτουν τελείως διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από το bulk MoS_2 και αυτό οφείλεται κυρίως στον περιορισμό της μεταφοράς του φορτίου στα φύλλα. Παραδείγματος χάριν, το bulk MoS_2 είναι ένας ημιαγωγός με ενέργεια χάσματος 1.2eV, ενώ η ενέργεια χάσματος για την φάση 2H μετά την αποφλοιώση αλλάζει και γίνεται 1.9eV, λόγω μείωσης του αριθμού των φύλλων. Κατά συνέπεια, το MoS_2 στην 2H φάση εμφανίζει ισχυρή φωτοφωταύγεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές και φωτονικές εφαρμογές, όπως η χρήση του ως αισθητήρας field effect transistor (FET) για την ανίχνευση ρυπαντών στο περιβάλλον. Από την άλλη, η μεταλλική φάση 1T παρουσιάζει σημαντική ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά και αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο φθηνό καταλύτη για την παραγωγή υδρογόνου (Hydrogen evolution reaction, HER) [43]. Τέλος, τα αποφλοιωμένα νανοφύλλα MoS_2 περιέχουν άτομα S στην επιφάνεια τους με αποτέλεσμα να εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα για βαρέα μέταλλα όπως ο Hg^{2+}

και ο Ag^+ , μεγάλη χωρητικότητα ρόφησης και γρήγορη κινητική λόγω της εύκολης πρόσβασης στις θέσεις που περιέχουν S [43,44].

1.4.5 Σουλφίδιο του κασσιτέρου (IV) (SnS_2)

Το σουλφίδιο του κασσιτέρου (IV) είναι ένας ημιαγωγός με ενέργεια χάσματος 2.2-2.4 eV, και κρυσταλλώνεται στην εξαγωνική δομή ιωδιούχου καδμίου (CdI_2). Είναι άφθονο στη φύση, μη-τοξικό και χημικά σταθερό σε όξινα αλλά και σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Η δομή του αποτελείται από φύλλα, που βρίσκονται το ένα πάνω στο άλλο, με τον Sn να εντάσσεται με 6 άτομα S σχηματίζοντας ένα κανονικό οκτάεδρο. Κάθε φύλλο με άτομα Sn βρίσκεται ανάμεσα από δύο φύλλα ατόμων S (sandwiched), όπου κάθε φύλλο S-Sn-S αλληλεπιδρά με το άλλο μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων Van der Waals (Εικόνα 14) [1,20,45].



Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση της δομής του SnS_2 , αριστερά: πάνω όψη, δεξιά: πλάγια όψη [https://www.ossila.com/en-eu/products/tin-disulfide].

1.4.5.1 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Ως ένας σημαντικός ημιαγωγός, το SnS_2 είναι γνωστό για τις οπτικές του ιδιότητες και βρίσκει εφαρμογή ως φωτοαισθητήρας, φωτοαγωγός, υλικό φωταύγειας ακόμη και ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες λιθίου (LIBs) κ.ά. Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης η ενέργεια χάσματος του SnS_2 κυμαίνεται από 2.2 έως 2.4 eV, είναι μη-τοξικό, χαμηλού κόστους και χημικά σταθερό σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα. Έτσι, έχει την δυνατότητα να αξιοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης για την αποδόμηση οργανικών ρύπων (όπως οι χρωστικές), αναγωγή του τοξικού ρύπου Cr(VI) , ρόφηση βαρέων μετάλλων, ανίχνευση αερίων και παραγωγή υδρογόνου [46].

1.4.5.1.1 Ρόφηση και Φωτοκατάλυση (sorption and photocatalysis)

Μεταξύ διαφόρων τεχνολογιών καθαρισμού υδάτων, η ρόφηση θεωρείται η πιο κατάλληλη μέθοδος λόγω της απλότητας και της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας που παρέχει. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση με τη βοήθεια ενός καταλύτη αποτελεί μια πιο ελκυστική μέθοδο διότι παρέχει την δυνατότητα ολοκληρωτικής αποδόμησης του οργανικού ρύπου σε CO_2 , H_2O και ανόργανες ουσίες χωρίς να αφήνει πίσω βλαβερά κατάλοιπα. Όπως είναι γνωστό, για να ξεκινήσει μια καταλυτική διεργασία αναγκαία προϋπόθεση είναι η ρόφηση του ρύπου πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Ένας φωτοκαταλύτης που διαθέτει υψηλή ροφητική ικανότητα δεν θα έχει μόνο βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό την παρουσία φωτός, αλλά θα μπορεί να μειώνει την συγκέντρωση των ρύπων ακόμη και σε ημέρες όπου δεν επαρκεί το ηλιακό φως. Συνεπώς, ένας καταλύτης με υψηλή ροφητική ικανότητα και φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι ο κατάλληλος για την αποτελεσματική απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και οργανικών ρυπαντών. Συνήθως, για να επιτευχθεί η μέγιστη ροφητική ικανότητα και καταλυτική δραστηριότητα προτείνεται ο συνδυασμός ενός ροφητή και ενός φωτοκαταλύτη [46].

Το SnS_2 έχει χρησιμοποιηθεί για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση χρωστικών ρύπων που προέρχονται από βιομηχανίες πολυμερών, υφασμάτων, δέρματος και χαρτικών. Αυτού του είδους οι χρωστικές αφού διαλυθούν στο νερό, είναι δύσκολο να αφαιρεθούν αφού έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι σταθερές όταν εκτίθενται στο φως, καθώς και σε βιολογικούς, χημικούς και άλλους παράγοντες. Ένας πιο αποτελεσματικός τρόπος απομάκρυνσης χρωστικών ρύπων από το νερό, απλός και με σεβασμό προς το περιβάλλον, είναι η ανάπτυξη αποτελεσματικών ροφητών. Έτσι τα διαλυμένα μόρια των χρωστικών θα εναποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του ροφητή μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων Van der Waals, ανάλογα πάντα με την φύση της επιφάνειας του υλικού και των χρωστικών [1].

Οι νανοδομές του SnS_2 έχουν αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλοι φωτοκαταλύτες για την απομάκρυνση τοξικών ρύπων από το νερό όπως το Cr(VI) , καθώς επίσης αποτελούν ιδανικοί ροφητές για βαρέα μέταλλα όπως ο Pb^{2+} και το Cd^{2+} , και για οργανικούς ρύπους όπως είναι το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB), η ροδαμίνη Β (Rhodamine B, RhB) και το πορτοκαλί του μεθυλίου (Methyl Orange, MO) υπό την παρουσία ή απουσία του φωτός [1,46]. Επίσης, η εισαγωγή ιόντων στη δομή του SnS_2 έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες παρέχοντας περισσότερες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του υλικού [47].

Πιο συγκεκριμένα, τα νανοφύλλα SnS_2 που παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου μπορούν να ανάγουν αποτελεσματικά, έως και 95%, το Cr(VI) σε Cr(III) μέσα σε ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα, παρουσιάζοντας καλή επαναχρησιμότητα. Επίσης, τα νανοφύλλα SnS_2 έχουν την δυνατότητα να απομακρύνουν οργανικές χρωστικές όπως η RhB και το MB από υδατικά διαλύματα στο σκοτάδι, και στο φως, αποδεικνύοντας ότι ακολουθούν τον μηχανισμό της χημειορόφησης έναντι της φωτοκατάλυσης. Η ρόφηση της χρωστικής RhB από την επιφάνεια του SnS_2 γίνεται μέσω χημειορόφησης σχηματίζοντας ένα μονό φύλλο της χρωστικής, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του θετικού φορτίου της χρωστικής και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του SnS_2 [1]. Επιπλέον, μια σειρά από νανοδομές SnS_2 συντέθηκαν μέσω απλών διαδικασιών reflux. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα υλικά σε χαμηλή θερμοκρασία είχαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και εξαιρετική ροφητική ικανότητα απ' ότι τα υλικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα νανολουλούδια SnS_2 παρασκευασμένα στους 120°C σε διαλύτη αιθυλενογλυκόλη παρουσιάζουν την υψηλότερη ροφητική ικανότητα για κατιονικές χρωστικές όπως το MB, καθώς και για βαρέα μέταλλα όπως ο Pb^{2+} και το Cd^{2+} . Ακόμη, το υλικό εμφανίζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την ανιονική χρωστική MO υπό την παρουσία φωτός [46].

1.4.5.1.2 Αποθήκευση ενέργειας (energy storage)

Συγκριτικά με άλλα φυλλόμορφα υλικά, το SnS_2 θεωρείται ως η πιο πιθανή εναλλακτική έναντι των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα όσο αφορά τις μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium Ion Batteries, LIBs) και μπαταρίες ιόντων νατρίου (Sodium Ion Batteries, SIBs). Χάρη στην φυλλόμορφη δομή του και της μεγάλης απόστασης μεταξύ των φύλλων ($c = 0.59\text{nm}$) αποτελεί ένα ιδανικό υλικό για την παρεμβολή ιόντων λιθίου [48,49]. Από δομικής άποψης, η δομή SnS_2 με παρεμβαλλόμενα μόρια είναι ενεργειακά ευνοημένη για την παρεμβολή ιόντων λιθίου. Προφανώς η αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων καθώς επίσης και η μείωση των διαστάσεων του SnS_2 είναι ευνοϊκές για την ελάττωση του φράγματος διάχυσης του λιθίου. Έτσι οι δομές μικρών διαστάσεων του SnS_2 (π.χ. νανοράβδοι, νανοπλάκες) θα διαθέτουν μια ενισχυμένη ενέργεια σύνδεσης και ταυτόχρονα μια αυξημένη κινητικότητα των ιόντων Li^+ που θα βελτιώνει την χωρητικότητα των υλικών ανόδου με μεγάλη πυκνότητα ισχύος και γρήγορους ρυθμούς φόρτισης/εκφόρτισης. Όσον αφορά τις μπαταρίες ιόντων νατρίου, το SnS_2 αποτελεί επίσης έναν ιδανικό υποψήφιο ως υλικό ανόδου σε επαναφορτιζόμενες SIBs. Η εισαγωγή του νατρίου στην φυλλόμορφη δομή του SnS_2 είναι ενεργειακά πιο αργή

διεργασία σε σχέση με αυτή του λιθίου, λόγω του μεγάλου μεγέθους και της μεγάλης μάζας του ιόντος Na [49].

1.4.5.1.3 Παραγωγή υδρογόνου (hydrogen production)

Τα τελευταία χρόνια, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ημιαγωγικών υλικών έχει λάβει μεγάλο ενδιαφέρον, αφού θεωρείται μια οικονομικά εφικτή προσέγγιση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε καθαρό καύσιμο υδρογόνο [50,51]. Μερικά φυλλόμορφα μεταλλοσουλφίδια όπως είναι το SnS_2 , χάρη στο ιδιαίτερο στοιβαγμένο των τριών ατομικών φύλλων (S-M-S) μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals, θεωρούνται πιθανά υλικά για την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου [50]. Προκειμένου να ενισχυθούν οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του SnS_2 έχουν προταθεί ορισμένες λύσεις όπως είναι η εισαγωγή ιόντων (doping) (π.χ. In^{3+} [52]), η σύζευξη με άλλα υλικά (π.χ. TiO_2 , SnO_2 , Ag_2S [53]), η τροποποίηση της ενέργειας χάσματος [54,55] κ.ά. Γενικά, προτιμάται η ελάττωση της ενέργειας χάσματος τέτοιου είδους ημιαγωγών για να διευρύνεται το ορατό φάσμα απόκρισής τους, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος επίτευξης αυτού του σκοπού είναι η εισαγωγή ατόμων ή ανιόντων (π.χ. N, S, C και F) τα οποία ρυθμίζουν την οπτική απόκριση σε μήκη κύματος μικρότερα των 500nm, επηρεάζοντας επίσης σε μικρό βαθμό την θερμική σταθερότητα του υλικού [55].

1.4.5.1.4 Ανίχνευση αερίων (gas-sensing)

Ένας ανιχνευτής αερίου μπορεί να ανιχνεύσει αέριες ουσίες που βρίσκονται στο περιβάλλον και σχετίζονται άμεσα με την υγεία του ανθρώπου. Τα φυλλόμορφα υλικά είναι αρκετά ελκυστικά στον τομέα των ανιχνευτών αερίων λόγω των ασυνήθιστων ηλεκτρονικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Η ανάπτυξη οικονομικών και γρήγορων ανιχνευτών αερίων σε θερμοκρασία δωματίου με μεγάλη ευαισθησία στην κλίμακα των ppb (parts per billion) είναι η βασική πρόκληση αυτού του αναπτυσσόμενου πεδίου [56,57]. Το SnS_2 χάρη στην μικρή ενέργεια χάσματος που διαθέτει, τη μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο και της μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την ανίχνευση βλαβερών αερίων. Μεταξύ άλλων τοξικών αερίων ουσιών, το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) που προέρχεται κυρίως από την καύση και εκπομπή καυσίμων και η αμμωνία (NH_3), η οποία είναι ένα από τα πιο κοινά χημικά που παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες, αποτελούν ορισμένα από τα πιο βλαβερά αέρια [57,58].

Πιο συγκεκριμένα, οι ανιχνευτές αερίων με νανοσωματίδια SnS_2 που έχουν συντεθεί μέσω της υδροθερμικής μεθόδου παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία, υψηλή απόκριση/ταχύτητα ανάκτησης, υψηλή επαναληψιμότητα και εκλεκτικότητα για το NO_2 σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό συμβαίνει διότι τα μόρια του αερίου NO_2 ροφούνται πάνω στην επιφάνεια του SnS_2 μέσω φυσιορρόφησης, με συνέπεια η ρόφηση/εκρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του υλικού να γίνεται πολύ γρήγορα [59]. Επιπλέον, τα 2D νανοφύλλα SnS_2 που παρασκευάζονται μέσω της χημικής αποφλοιώσης του bulk SnS_2 μετά την παρεμβολή ιόντων Li^+ , παρουσιάζουν βελτιωμένη και ταχεία ανίχνευση NH_3 σε θερμοκρασία δωματίου. Η μεγάλη ευαισθησία στην ρόφηση της NH_3 αποδίδεται στα ελεύθερα άτομα S στην επιφάνεια του υλικού [60].

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια, μέταλλα, άλατα μετάλλων και οι οργανικοί διαλύτες ήταν εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν. Το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε στην σύνθεση και στις αντιδράσεις προέρχεται από ιοντοανταλλακτική στήλη.

Τα μέταλλα, άλατα των μετάλλων και οι διαλύτες που αξιοποιήθηκαν για την σύνθεση του μεταλλοσουλφιδίου ήταν: μεταλλικός κασσίτερος (**Sn**) σε μορφή θραυσμάτων (granular), στοιχειακό θείο (**S**) σε μορφή σκόνης, το διένυδρο άλας του χλωριούχου κασσιτέρου (II) (**SnCl₂•2H₂O**) και η διμεθυλαμίνη (40%) (**DIMA**).

Τα υδατικά διαλύματα Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκαν στις μελέτες απομάκρυνσης Cr(VI) παρασκευάστηκαν από τα άλατα καλίου, K₂Cr₂O₇ και K₂CrO₄. Στα πειράματα ανίχνευσης Cr(VI) εκτός από απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε και φυσικό μεταλλικό νερό και θαλασσινό νερό. Επιπλέον, για τον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) παρασκευάστηκε διάλυμα 1,5-Diphenylcarbazide με την χρήση πυκνού H₂SO₄ και καθαρής ακετόνης. Η ρύθμιση του pH, όπου αυτή ήταν απαραίτητη, έγινε με αραιά υδατικά διαλύματα HCl ή NaOH.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων στα πειράματα ανταγωνιστικής φωτοκατάλυσης Cr(VI) χρησιμοποιήθηκε φυσικό μεταλλικό νερό, καθώς και τα εξής άλατα: χλωριούχο νάτριο (**NaCl**), βρωμιούχο κάλιο (**KBr**), νιτρικό νάτριο (**NaNO₃**), θειικό νάτριο (**Na₂SO₄**), όξινο ανθρακικό νάτριο (**NaHCO₃**) και φωσφορικό δικάλιο (**K₂HPO₄**).

Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των υλικών με διάφορα μέταλλα ήταν τα εξής: νιτρικό κάδμιο (**Cd(NO₃)₂**), νιτρικός άργυρος (**AgNO₃**), νιτρικός μόλυβδος (**Pb(NO₃)₂**), χλωριούχος υδράργυρος (**HgCl₂**), τριένυδρος νιτρικός χαλκός (**Cu(NO₃)₂•3H₂O**), εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο (**Ni(NO₃)₂•6H₂O**), εξαένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος (**Zn(NO₃)₂•6H₂O**), εξαένυδρο νιτρικό κοβάλτιο (**Co(NO₃)₂•6H₂O**).

Για την απομόνωση του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε το αλγινικό νάτριο (**Alginate Sodium Salt**) και το χλωριούχο ασβέστιο (**CaCl₂**).

2.2 Συνθετικές Πορείες

Ακολουθούν οι πειραματικές πορείες για την απομόνωση του μεταλλοσουλφιδίου, του πρωτονιωμένου υλικού, του υλικού από την αντίδραση στερεάς κατάστασης, των υλικών μετά την απομάκρυνση Cr(VI), των υλικών μετά την τροποποίηση τους με διάφορα μέταλλα και του σύνθετου υλικού με αλγινικό ασβέστιο.

2.2.1 $\text{SnS}_2(\text{DIMA})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ (SnS_2/DIMA): Σε δοχείο Teflon προστέθηκαν Sn σε μορφή θραυσμάτων (200 mg, 1.68 mmol), S στοιχειακό σε σκόνη (162 mg, 5.04 mmol), σε αναλογία 1:3 και 2 ml μίγματος διμεθυλαμίνης (0.30 mL DIMA, 40%) και απιονισμένου νερού (1.70 ml). Το μίγμα τοποθετήθηκε στους υπερήχους για 5 λεπτά. Έπειτα το δοχείο Teflon σφραγίστηκε ερμητικά μέσα στον αυτόκλειστο περιέκτη από ατσάλι, και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 180°C για τέσσερις ημέρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το προϊόν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, φυγοκεντρήθηκε και ακολούθησαν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό (3 x 5ml) και ακετόνη (1 x 2 ml). Τέλος, το πορτοκαλί προϊόν ξηράνθηκε στους 80°C για περίπου 4 ώρες. Απόδοση: 0.179 g.

2.2.2 $\text{SnS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.6}(\text{DIMA})_{0.1}$ ($\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$): Το υλικό SnS_2/DIMA (300 mg, 1.365 mmol), τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη των 50 ml και προστέθηκαν 30 ml HCl 1M. Το μίγμα αναδεύτηκε για μια ημέρα σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια απομονώθηκε μέσω φυγοκέντρωσης. Έπειτα ακολούθησαν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό (2 x 5 ml) και με ακετόνη (1 x 2 ml) και το πορτοκαλί υλικό ξηράνθηκε στους 50°C για μια ημέρα. Απόδοση: 0.243 g.

2.2.3 SnS_2 (σύνθεση στερεάς κατάστασης): Σε γουδί από αχάτη τοποθετήθηκαν 489.68 mg Sn σε σκόνη και 277.94 mg στοιχειακό S σε σκόνη (αναλογία Sn:S, 1:2.1) και αναμίχθηκαν έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιογενές μίγμα. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό καλούπι και έπειτα σε πρέσα προς τον σχηματισμό παστίλιας υπό πίεση 9 Tons για περίπου 15 λεπτά. Ακολουθώντας αφαιρέθηκε η παστίλια από το ειδικό καλούπι, θρυμματίστηκε σε τρία μέρη, τοποθετήθηκε σε αμπούλα quartz, ο οποίος σφραγίστηκε υπό συνθήκες κενού (10^{-3} Torr) και έπειτα τοποθετήθηκε σε σωληνοειδή φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Το θερμοκρασιακό προφίλ που ακολουθήθηκε περιλάμβανε: θέρμανση από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 500°C σε διάρκεια 8 ωρών, έπειτα παραμονή στους 500°C για 24 ώρες και τέλος ψύξη από τους 500°C έως τους 50°C σε διάρκεια 8 ωρών. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το πορτοκαλί προϊόν συλλέχθηκε σπάζοντας προσεκτικά την αμπούλα quartz. Απόδοση: 0.52 g.

2.2.4 Υλικά που προέκυψαν μετά τη κατεργασία με Cr(VI) (CrO_4^{2-} - $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Η απομόνωση των υλικών μετά τη κατεργασία με Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας διαλύματα συγκεντρώσεων 500 ppm CrO_4^{2-} pH~7 και 500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pH~3, ώστε να επιτευχθεί κορεσμός. Η διαδικασία απομόνωσης γίνεται ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα 10 mL προστίθεται το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (10 mg ή 0.05 mmol). Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε μαγνητική ανάδευση για τριάντα λεπτά και τα υλικά απομονώνονται μέσω φυγοκέντρησης όπου και εκπλένονται με απιονισμένο νερό και λίγη καθαρή ακετόνη. Τέλος ξηραίνονται στους 80°C για δύο ώρες.

2.2.5 Υλικά που προέκυψαν μετά την τροποποίηση του SnS_2/DIMA με διάφορα μέταλλα ($\text{Cd-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Ag-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Pb-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Hg@-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Cu-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Ni-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Zn-SnS}_2/\text{DIMA}$, $\text{Co-SnS}_2/\text{DIMA}$)

Η απομόνωση των τροποποιημένων με διάφορα μεταλλικά ιόντα υλικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας αναλογίες ($\text{SnS}_2/\text{DIMA}:\text{M}$) 1:0.6 για τον Ag^+ , και 1:0.3 για τα Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , και Zn^{2+} . Η τροποποίηση γίνεται ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα 10 ml του αντίστοιχου άλατος του μετάλλου προστίθεται το υλικό SnS_2/DIMA (30 mg ή 0.136 mmol). Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε μαγνητική ανάδευση για δύο ώρες και τα υλικά μετά τη τροποποίηση απομονώνονται μέσω φυγοκέντρησης όπου και εκπλένονται με απιονισμένο νερό και λίγη καθαρή ακετόνη. Τέλος ξηραίνονται στους 80°C για τέσσερις ώρες.

2.2.6 Υλικά που προέκυψαν μετά την τροποποίηση του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με διάφορα μέταλλα ($\text{Cd-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Η απομόνωση των υλικών μετά την τροποποίηση με διάφορα μέταλλα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαλύματα με αναλογίες 1:1 για το Cd^{2+} και Ag^+ , 1:0.05 για τον Pb^{2+} και 1:0.2 για τον Cu^{2+} . Η τροποποίηση γίνεται ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα 10 mL του αντίστοιχου άλατος του μετάλλου προστίθεται το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (30 mg ή 0.151 mmol) και το μίγμα υποβάλλεται σε μαγνητική ανάδευση overnight. Τα υλικά μετά την τροποποίηση απομονώνονται μέσω φυγοκέντρησης όπου και εκπλένονται με απιονισμένο νερό και λίγη καθαρή ακετόνη. Τέλος, ξηραίνονται στους 80°C για τέσσερις ώρες.

2.2.7 Απομόνωση του σύνθετου υλικού με αλγινικό ασβέστιο ($\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Προκειμένου να γίνει η μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) υπό ροή σε στήλη ήταν απαραίτητη η κατεργασία του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με αλγινικό νάτριο (SA) και η σφαιροποίησή του μέσα σε διάλυμα CaCl_2 . Αναγκαία προϋπόθεση ήταν η ρύθμιση

του pH του υλικού, έτσι ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό σχήμα των σφαιριδίων. Η ρύθμιση του pH έγινε με τη χρήση απιονισμένου νερού μέσω φυγοκέντρωσης, έως ότου η τιμή του pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 6. Η πορεία σύνθεσης του υλικού είχε ως εξής: 510 mg του υλικού **SnS₂/H₂O** τοποθετούνται σε 10 mL απιονισμένου νερού υπό ανάδευση για περίπου μισή ώρα, έπειτα προστίθενται 60 mg αλγινικού νατρίου και το μίγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 1-2 ώρες. Η σφαιροποίηση του υλικού έγινε σε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 2% w/v με τη χρήση πιπέτας Pasteur. Τα καφέ σφαιρίδια αφέθηκαν στο λουτρό για μισή ώρα, έπειτα διαχωρίστηκαν από το διάλυμα μέσω διήθησης σε ηθμό Buchner όπου ακολούθησαν αρκετές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και τέλος ξήρανση στους 60°C overnight.

2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού των υλικών

Περιθλαση Ακτίνων-Χ από Δείγματα Σκόνης (PXRD): Οι μετρήσεις περιθλασης ακτίνων-Χ σε δείγματα σκόνης πραγματοποιήθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο Bruker D2-Phaser XRD (με πηγή CuK α , $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Οι τεχνικές περιθλασης, ιδιαίτερα αυτές που χρησιμοποιούν ακτίνες-Χ, αποτελούν τις πιο σημαντικές μεθόδους για τον προσδιορισμό της δομής.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR): Για τον προσδιορισμό της διμεθυλαμίνης των μεταλλοσουλφιδίων ελήφθησαν φάσματα πρωτονίου σε διάλυμα D₂O-H₂SO₄. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, 10 mg της υπό προσδιορισμό ένωσης προστέθηκαν σε 473 μL D₂O όπου είχαν προστεθεί 27 μL πυκνού H₂SO₄. Το δείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για μια ημέρα. Έπειτα, φυγοκεντρήθηκε και το υπερκείμενο διάλυμα απομονώθηκε για την διεξαγωγή της μέτρησης. Για λόγους σύγκρισης και υπολογισμού του ποσοστού της διμεθυλαμίνης στα δύο δείγματα, προστέθηκαν 10 μL πυριδίνης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο 400MHz της Bruker.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FTIR): Οι μετρήσεις ATR-IR στερεών δειγμάτων καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} σε Agilent Cary 630 FTIR.

Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου: Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ πραγματοποιήθηκαν στους 77K σε ποροσίμετρο Quantachrome NovaTouch_LX2. Πριν την ανάλυση του κάθε δείγματος προηγήθηκε απαέρωση στους 150°C υπό κενό για σχεδόν δεκαέξι ώρες. Η ειδική επιφάνεια (SSA) υπολογίστηκε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) από τα δεδομένα ρόφησης αζώτου σε σχετικές πιέσεις 0.1-0.3 (P/P₀).

Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS): Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-6390LV εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή Oxford INCA PentaFET-x3 ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (EDS).

Φασματοσκοπία Mössbauer ¹¹⁹Sn (Mössbauer Spectroscopy): Τα φάσματα συλλεχθηκαν σε φασματόμετρο Mössbauer με πηγή CaSnO₃, εφοδιασμένο με κρυοστάτη λουτρού υγρού αζώτου, της εταιρίας THOR Instruments για την μέτρηση δειγμάτων σε θερμοκρασίες RT και 77K. Η προσαρμογή (fitting) των φασμάτων έγινε με τη χρήση του προγράμματος IMSG.

Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA): Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν σε θερμοβαρυμετρικό αναλυτή SETSYS

Evolution. Η θερμική ανάλυση έγινε υπό άζωτο από τους 20 έως και τους 580°C, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται με βήμα 10°C/min.

Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy): Τα φάσματα Raman ελήφθησαν σε όργανο LabRam Soleil Micro Raman, με ακτίνα laser 532 nm και ισχύ 0.93 mV, grating 1800, 100 μm slit και ανάλυση 1.2 cm⁻¹.

Μέτρηση ζ-δυναμικού (zeta-potential): Το ζ-δυναμικό μετρήθηκε σε ένα Malvern Zetasizer Nano ZS, σε τριχοειδή κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων με την τεχνική μικρο-ηλεκτροφόρησης Laser-Doppler.

Φασματοσκοπία Στερεάς και Υγρής Κατάστασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis liquid/solid Spectroscopy): Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού σε στερεά κατάσταση ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2600i με σφαίρα ολοκλήρωσης για μετρήσεις ανάκλασης, τύπου ISR-2600Plus, με εύρος μέτρησης από 220 έως 1400 nm.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού υγρής κατάστασης ελήφθησαν και αυτά σε θερμοκρασία δωματίου σε φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60 UV-Vis, από τα 200 έως τα 800 nm, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο εξάρτημα για υγρά δείγματα. Όλα τα διαλύματα Cr(VI) για τις μελέτες απομάκρυνσης Cr(VI) προσδιορίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis. Όταν η συγκέντρωση του Cr ήταν μικρότερη από 1 ppm, ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Diphenylcarbazide ή DPC.

Μέθοδος DPC: Η μέθοδος βασίζεται στο σχηματισμό του συμπλόκου Cr (III)-diphenylcarbazone το οποίο παράγεται μέσω της οξείδωσης του DPC από το Cr (VI) σε αρκετά όξινες συνθήκες (pH~1). Το κατιονικό σύμπλοκο του Cr(III) διαθέτει κόκκινο, ιώδες χρώμα και απορροφά στην ορατή περιοχή, επομένως μπορεί να προσδιοριστεί μέσω φασματοσκοπίας Uv-Vis. Το Cr(VI) μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ακόμα και για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 ppb, με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου. Η παρασκευή του διαλύματος DPC έχει ως εξής: 100 μL διαλύματος DPC (20 mg DPC, 9.9 mL καθαρής ακετόνης και 100 μL πυκνού H₂SO₄ προστίθενται σε 1 mL φιλτραρισμένου διαλύματος Cr(VI).

Προσδιορισμός Συντελεστή Γραμμομοριακής Απορρόφησης

Για την ανάλυση των δεδομένων αναγωγής/ρόφησης του Cr(VI) ήταν απαραίτητος ο ακριβής προσδιορισμός του συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας (ε), τόσο για τα χρωμικά CrO₄²⁻ όσο και για τα διχρωμικά Cr₂O₇²⁻ ιόντα, έτσι ώστε να υπάρχει η γραμμική συσχέτιση της απορρόφησης που μετρείται συναρτήσει της

συγκέντρωσης των διαλυμάτων. Ο συντελεστής ϵ ήταν απαραίτητο να προσδιοριστεί και για την μέθοδο DPC. Θεωρητικά, είναι δυνατό να υπολογιστεί η συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας από τον Νόμο των Beer-Lambert ($A = \epsilon b [C]$) γνωρίζοντας την τιμή της απορρόφησης που μετράται, του μήκους της κυψελίδας (συνήθως 1 cm) και την τιμή του ϵ της κάθε ουσίας. Αυτό όμως είναι δύσκολο, γιατί υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στις τιμές του ϵ για την ίδια ουσία σε διαφορετικά φασματοφωτόμετρα.

Για τον ακριβή προσδιορισμό του ϵ χρησιμοποιείται πάντα η μέθοδος της καμπύλης αναφοράς. Η εύρεση των συντελεστών γραμμομοριακής απορροφητικότητας για τα CrO_4^{2-} , τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και το σύμπλοκο Cr(III)-DPC έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε προηγούμενες εργασίες της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου. Οι τιμές που έχουν αναφερθεί είναι: $\epsilon = 3.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pH~3 στα 350 nm, $\epsilon = 4.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pH~7 στα 370 nm και $\epsilon = 39.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pH~1 στα 545 nm για διχρωμικά, χρωμικά και Cr(III)-DPC αντίστοιχα.

2.4 Διαδικασία Απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα

Όλες οι μελέτες που αφορούν την απομάκρυνση του Cr(VI) για τα υλικά **SnS_2/DIMA** και **$\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** πραγματοποιήθηκαν με πειράματα διαλείποντος έργου (batch), σε θερμοκρασία δωματίου και διατηρώντας την αναλογία υλικού και διαλύματος σταθερή, $\text{m/V} \sim 1000 \text{ g/L}$. Επίσης, η πορεία απομόνωσης/καθαρισμού των διαλυμάτων ήταν κάθε φορά η ίδια και περιλάμβανε: φυγοκέντρωση στις 4000 rpm και περαιτέρω καθαρισμό του υπερκείμενου υγρού με φίλτρο κατακράτησης στερεών σωματιδίων, πριν τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης του αναλύτη στο διάλυμα. Σε περιπτώσεις χαμηλής συγκέντρωσης του Cr (κάτω από 1 ppm) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DPC, όπου προστίθενται 100 μL διαλύματος DPC (20 mg DPC, 9.9 mL καθαρής ακετόνης και 100 μL (π) H_2SO_4 σε 1 mL φιλτραρισμένου διαλύματος Cr(VI)).

Οι παρακάτω μελέτες πραγματοποιήθηκαν μόνο για το υλικό **$\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** , διότι μετά από πειράματα με το αρχικό υλικό **SnS_2/DIMA** παρατηρήθηκε ότι δεν ήταν τόσο αποτελεσματικό λόγω της DIMA, η οποία δρα παρεμποδιστικά σε pH~7. Σε pH~3 λόγω του όξινου περιβάλλοντος απομακρύνεται ένα ποσοστό της DIMA από την ένωση, με αποτέλεσμα η απόδοση του να αυξάνεται συγκριτικά με αυτή σε pH~7. Έτσι, η μελέτη της απομάκρυνσης του Cr(VI) τόσο σε όξινο, όσο και σε ουδέτερο pH επικεντρώθηκε κυρίως στο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Για λόγους σύγκρισης, διενεργήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) και για το υλικό **SnS_2 (solid-state)**. Επίσης,

διενεργήθηκαν πειράματα υπό την παρουσία φωτός, αλλά και στο σκοτάδι, τόσο για τα CrO_4^{2-} σε pH~7 όσο και για τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε pH~3, με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 1 ppm και χρόνους αντίδρασης τα 20 και 60 λεπτά. Παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση στο σκοτάδι είναι αργή σε σχέση με αυτή που διεξάγεται στο φως, για τον λόγο αυτό όλα τα πειράματα διεξήχθησαν υπό την παρουσία φωτός για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση.

2.4.1 Χρωμικά και διχρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

Για τον προσδιορισμό της κινητικής της απομάκρυνσης των CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ διεξήχθησαν πειράματα σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης, από 1 λεπτό έως 60 λεπτά. Πιο συγκεκριμένα, 10 mg των υλικών $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν σε 10 mL διαλύματος CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχικής συγκέντρωσης: 1 ppm, pH~7 και pH~3 αντίστοιχα) σε φιαλίδιο και το μίγμα διατηρήθηκε υπό έντονη μαγνητική ανάδευση. Για το υλικό SnS_2/DIMA και SnS_2 (solid-state), 10 mg του υλικού προστέθηκαν σε 10 mL διαλύματος CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (αρχικής συγκέντρωσης: 1 ppm, pH~7 και pH~3 αντίστοιχα) σε φιαλίδιο και το μίγμα διατηρήθηκε υπό έντονη μαγνητική ανάδευση για 20 λεπτά και 60 λεπτά για το δείγμα SnS_2/DIMA , και 10 λεπτά, 20 λεπτά και 60 λεπτά για το υλικό SnS_2 (solid-state).

Μετά το πέρας των προκαθορισμένων χρονικών διαστημάτων, τα υπερκείμενα διαλύματα διαχωρίστηκαν από το στερεό μέσω φυγοκέντρησης, καθαρίστηκαν και αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε Cr(VI) με φασματοσκοπία UV-Vis. Τα δείγματα μετρήθηκαν με την μέθοδο της DPC, καθώς οι τελικές συγκεντρώσεις ήταν πολύ μικρότερες του 1 ppm ως προς το Cr(VI) (άχρωμα διαλύματα).

Τα πειράματα απομάκρυνσης χρωμικών και διχρωμικών με μεταβλητό pH, σε εύρος 0-10, διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1 ppm και χρόνο ανάδευσης τα δέκα λεπτά και είκοσι λεπτά αντίστοιχα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1 ppm, σε όξινα διαλύματα HNO_3 με συγκεντρώσεις 2M, 3M και 6M. Η τιμή του pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε από αραιά διαλύματα HCl και NaOH, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν και σε αυτήν την περίπτωση με την μέθοδο DPC σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Η μελέτη της απομάκρυνσης των CrO_4^{2-} σε pH~7 από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων 0.2 mM, 1 mM, 2 mM, 4 mM, 6 mM, 8 mM, 10 mM, 12 mM, 14 mM, 16 mM, 18 mM και 20 mM πραγματοποιήθηκε με χρόνο ανάδευσης τα 10 λεπτά. Οι τελικές συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis, αφού είχε προηγηθεί αραιώση έως και 100 φορές.

Η μελέτη της απομάκρυνσης των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε $\text{pH} \sim 3$ από διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων 0.05 mM, 0.1 mM και 1 mM έως 10 mM πραγματοποιήθηκε με χρόνο ανάδευσης τα 20 λεπτά. Οι τελικές συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis, αφού είχε προηγηθεί αραίωση έως και 100 φορές.

Η μελέτη της απομάκρυνσης Cr(VI) υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση CrO_4^{2-} 1 ppm σε $\text{pH} \sim 7$, που περιείχε 100 και 1000 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος (Br^- , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} και SO_4^{2-}) με χρόνο αντίδρασης τα δέκα λεπτά. Επίσης, έγινε μελέτη με μίγμα ανταγωνιστικών ιόντων σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 1 ppm σε $\text{pH} \sim 7$ με δύο τύπους εμφιαλωμένου νερού (Εμφιαλωμένο νερό Α: Cl^- 4.29 mg/L, NO_3^- 1.93 mg/L, HCO_3^- 244 mg/L και SO_4^{2-} 9.16 mg/L και Εμφιαλωμένο νερό Β: Cl^- 1.23 mg/L, NO_3^- 0.72 mg/L και SO_4^{2-} 2.75 mg/L). Όσον αφορά την εκλεκτικότητα για τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ διενεργήθηκαν τα αντίστοιχα πειράματα με ανταγωνιστικά ιόντα όπως ακριβώς στην μελέτη για τα CrO_4^{2-} , εκτός από την περίπτωση των HCO_3^- . Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων σε διάλυμα θαλασσινού νερού ($\text{pH} \sim 7.67$) με αρχική συγκέντρωση CrO_4^{2-} 200 ppb και 1 ppm, και χρόνο αντίδρασης τα είκοσι λεπτά. Οι τελικές συγκεντρώσεις όλων των διαλυμάτων προσδιορίστηκαν με φασματοσκόπια UV-Vis, εφαρμόζοντας την μέθοδο DPC.

2.4.2 Διαδικασία απομάκρυνσης Cr(VI) Υπό Ροή

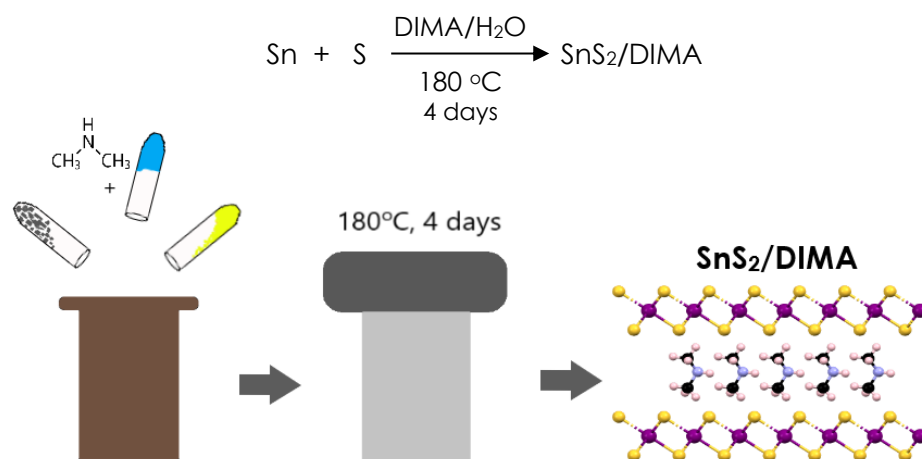
Η απομάκρυνση Cr(VI) υπό ροή σε στήλη έγινε με τη χρήση του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Πριν την διαδικασία της απομάκρυνσης η στήλη πλύθηκε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1M για την ενεργοποίησή της. Η ταχύτητα ροής του διαλύματος ρυθμίστηκε με αντλία στο 1 ml/min. Αρχικά διήλθαν 100 mL διαλύματος από την στήλη σε 3 διαδοχικούς κύκλους, συλλέγοντας και ανακυκλώνοντας το αρχικό διάλυμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε όσες φορές χρειάστηκε ανακυκλώνοντας το διάλυμα, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος που διέρχεται από την στήλη να είναι κάτω από το επιτρεπτό όριο (50 ppb/ EU limit). Έπειτα, η στήλη αναγεννήθηκε με HCl 1M, εκπλύθηκε με H_2O έως ότου το pH του H_2O που διέρχεται από την στήλη να έχει την τιμή 3. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού υγρής κατάστασης, χρησιμοποιώντας την μέθοδο DPC.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Σύνθεση και απομόνωση των υλικών

3.1.1 Σύνθεση του υλικού SnS_2/DIMA

Ο αρχικός στόχος της έρευνας μας ήταν η απομόνωση καινούργιων ανιοντικών σουλφιδίων Sn(IV) για χρήση τους ως ιοντοανταλλακτικά υλικά. Έτσι ξεκινήσαμε διαλυτοθερμικές συνθέσεις με την παρουσία διμεθυλαμίνης (DIMA), στοχεύοντας σε υλικά με ανιονικά φορτισμένα φύλλα και κατιόντα διμεθυλαμμωνίου μεταξύ των φύλλων. Αναπάντεχα όμως απομονώσαμε υλικό με χημικό τύπο **SnS_2/DIMA** όπως αποδείχτηκε μεσώ διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού, που αποτελεί μια καινούργια ένωση παρεμβολής του SnS_2 . Η σύνθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά σε Teflon μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο από αστάλι σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

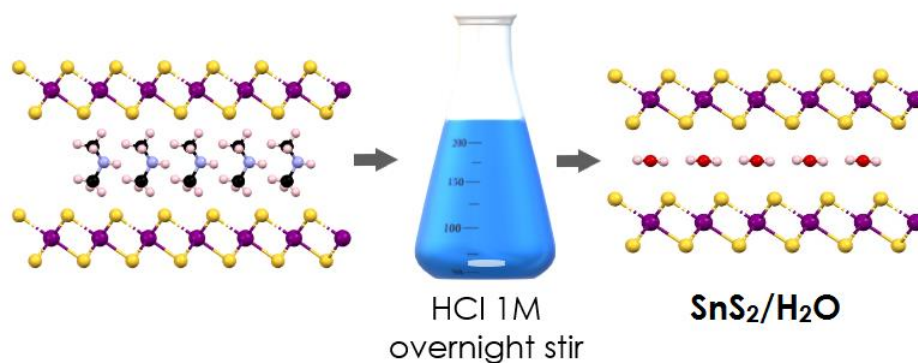
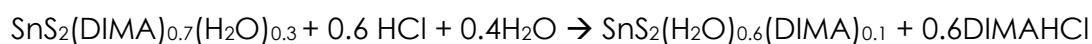


Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης σύνθεσης του υλικού **SnS_2/DIMA** .

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το πορτοκαλί προϊόν ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα απομονώθηκε μέσω φυγοκέντρησης, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ακετόνη και ξηράνθηκε για περίπου 2 ώρες στους 80°C .

3.1.2 Απομόνωση του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$

Για λόγους σύγκρισης και μελέτης της απομάκρυνσης Cr(VI) , απομονώθηκε και το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ μετά από κατεργασία του υλικού SnS_2/DIMA με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 1 M, με το οξύ να βρίσκεται σε δέκα φορές μεγαλύτερη περίσσεια συγκριτικά με το αρχικό υλικό. Η στοιχειομετρική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως εξής:

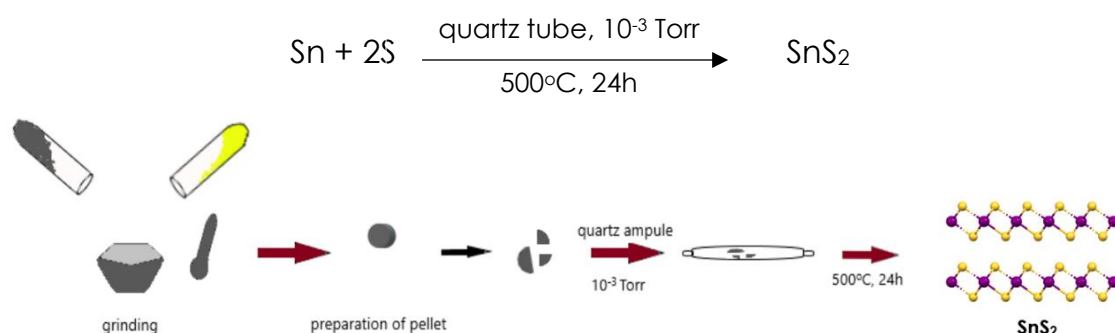


Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση της απομόνωσης του υλικού **SnS₂/H₂O**.

Η πρωτονίωση ολοκληρώνεται σε μια ημέρα και το υλικό φυγοκεντρείται, εκπλένεται με απιονισμένο H₂O και ακετόνη και ξηραίνεται στους 50°C. Η δομή και η κρυσταλλικότητα του υλικού φαίνεται να αλλάζουν μετά την κατεργασία με οξύ, γεγονός που οφείλεται στην απομάκρυνση της DIMA ως DIMAH⁺Cl⁻ από την δομή του υλικού ενώ παράλληλα εισέρχονται μόρια H₂O, μικρότερου μεγέθους σε σχέση με αυτά της DIMA, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόσταση μεταξύ των φύλλων της ένωσης.

3.1.3 Σύνθεση του υλικού SnS₂ (στερεάς κατάστασης)

Για λόγους σύγκρισης των υλικών όσον αφορά τα δομικά τους χαρακτηριστικά και την απόδοσή τους στην απομάκρυνση Cr(VI) από όξινα και βασικά διαλύματα, το υλικό SnS₂ συντέθηκε μέσω της σύνθεσης στερεάς κατάστασης σε αμπούλα quartz, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του υλικού **SnS₂**.

Η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 24 ώρες και το πορτοκαλί προϊόν συλλέγεται από την αμπούλα quartz και αποθηκεύεται χωρίς να προηγηθεί κάποιου είδους έκπλυση

ή ξήρανση. Η δομή και η κρυσταλλικότητα του υλικού ταιριάζουν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για την εξαγωγική κρυσταλλική φάση του SnS_2 .

3.1.4 Απομόνωση των Υλικών μετά την κατεργασία με Cr(VI)

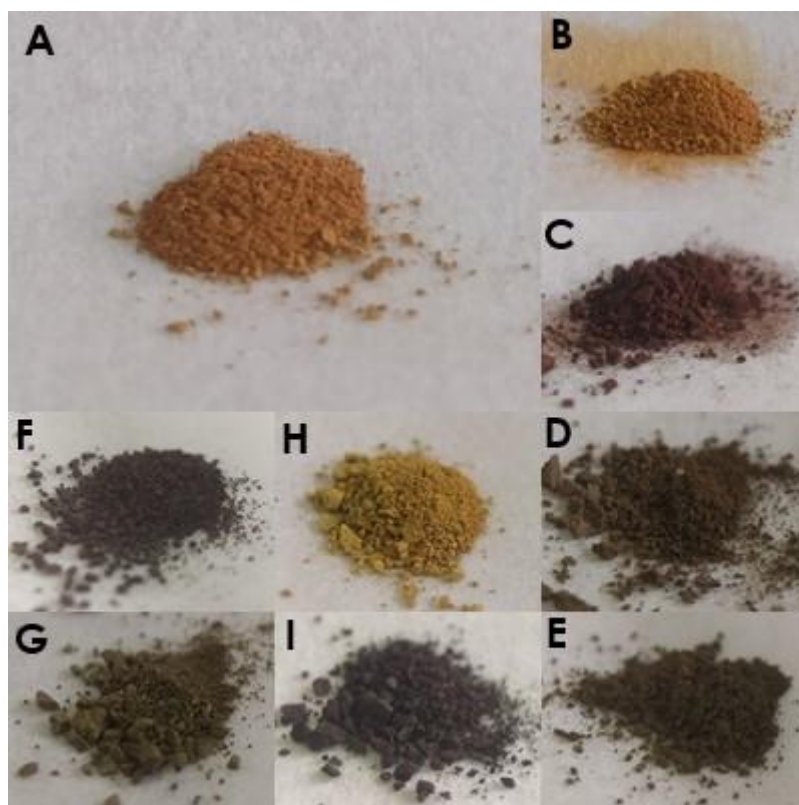
Για την απομόνωση των υλικών μετά την κατεργασία με Cr(VI), πραγματοποιήθηκε κατεργασία του υλικού με 500 ppm CrO_4^{2-} pH~7 και 500 ppm $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pH~3. Τα αντίστοιχα υλικά, $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ απομονώθηκαν μέσω φυγοκέντρησης και εκπλύθηκαν με νερό και με καθαρή ακετόνη. Το υλικό μετά την κατεργασία με Cr(VI) δεν παρουσίασε καμία χρωματική αλλαγή.

3.1.5 Απομόνωση των υλικών metal ions-SnS₂/DIMA (metal ions: Cd²⁺, Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺)

Το υλικό **SnS₂/DIMA** τροποποιήθηκε με διάφορα μέταλλα με σκοπό την διεύρυνση του πεδίου των εφαρμογών του. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2) παρουσιάζονται αναλυτικά οι αναλογίες του **SnS₂/DIMA** ως προς το κάθε μέταλλο που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του υλικού, καθώς και τα χρώματα των υλικών που προέκυψαν μετά την τροποποίηση.

Πίνακας 2. Οι αναλογίες υλικού: μετάλλου κατά τη διαδικασία τροποποίησης και τα χρώματα των υλικών που προκύπτουν μετά την τροποποίηση του δείγματος **SnS₂/DIMA** με μέταλλα.

Μέταλλο	Cd ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺
Αναλογία SnS ₂ /DIMA:Μέταλλο	1 : 0.3	1 : 0.6	1 : 0.3	1 : 0.3	1 : 0.3	1 : 0.3	1 : 0.3	1 : 0.3
Χρώμα	πορτοκαλί	Καφέ σκούρο	Σκούρο πράσινο	Σκούρο πράσινο	μαύρο	Σκούρο πράσινο	κίτρινο	μαύρο



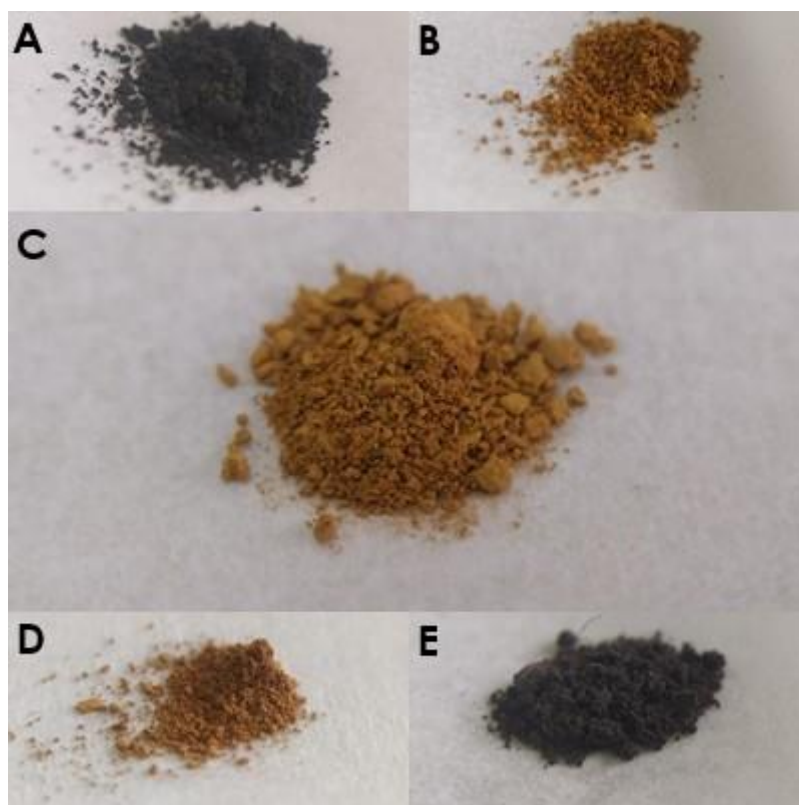
Εικόνα 18. Εικόνες του δείγματος SnS_2/DIMA τροποποιημένο με μέταλλα: Α) SnS_2/DIMA , Β) $\text{Cd-SnS}_2/\text{DIMA}$, Γ) $\text{Ag-SnS}_2/\text{DIMA}$, Δ) $\text{Pb-SnS}_2/\text{DIMA}$, Ε) $\text{Hg-SnS}_2/\text{DIMA}$, ΣΤ) $\text{Cu-SnS}_2/\text{DIMA}$, Ζ) $\text{Ni-SnS}_2/\text{DIMA}$, Η) $\text{Zn-SnS}_2/\text{DIMA}$, Θ) $\text{Co-SnS}_2/\text{DIMA}$.

3.1.6 Απομόνωση των υλικών metal ions- $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (metal ions: Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+})

Για λόγους σύγκρισης των δύο υλικών, το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τροποποιήθηκε επίσης με μέταλλα. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) παρουσιάζονται αναλυτικά οι αναλογίες του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ ως προς το κάθε μέταλλο καθώς και τα χρώματα των υλικών που προέκυψαν μετά την τροποποίηση.

Πίνακας 3. Οι αναλογίες υλικού: μετάλλου κατά τη διαδικασία τροποποίησης και τα χρώματα των υλικών που προκύπτουν μετά την τροποποίηση του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με μέταλλα.

Μέταλλο	Cd^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Αναλογία $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$:Μέταλλο	1 : 1	1 : 1	1 : 0.05	1 : 0.2
Χρώμα	πορτοκαλί	μαύρο	πορτοκαλί	μαύρο



Εικόνα 19. Εικόνες του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένο με μέταλλα: Α) $\text{Cu-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, Β) $\text{Pb-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, Γ) $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, Δ) $\text{Cd-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, Ε) $\text{Ag-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διεξήχθησαν πειράματα τροποποίησής του με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb^{2+} οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 4 παρακάτω.

Πίνακας 4. Αναλογίες του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ ως προς Pb^{2+} .

Αναλογία $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O} : \text{Pb}$	1 : 1	1 : 0.2	1 : 0.1	1 : 0.05
---	-------	---------	---------	----------

3.1.7 Απομόνωση του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$

Ένας από τους βασικούς στόχους της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε πειράματα συνεχούς ροής για την απομάκρυνση του Cr(VI) . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι προσπάθειές μας να χρησιμοποιήσουμε το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ χωρίς καμία τροποποίηση (ακόμη και με απλή ανάμειξή του με αδρανή υλικά όπως η άμμος) σε στήλη, ήταν ανεπιτυχείς. Αυτό συνέβη διότι το υλικό είναι λεπτόκοκκο και δημιουργεί καλό αιώρημα στο νερό, με συνέπεια να περνάει από την στήλη και χάνεται ένα μέρος του. Για τον λόγο αυτό, η τοποθέτηση του υλικού σε στήλη καθιστούσε αναγκαία την τροποποίηση του με το αλγινικό ασβέστιο (CA), ένα πολυμερές. Στην αρχή διεξήχθησαν πειράματα τροποποίησης του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με ποσότητα αλγινικού νατρίου 2% και 5% w/w, σε συνδυασμό με

εργαστηριακή άμμο, αλλά τα αποτελέσματα παρέμειναν ίδια. Η φύση του υλικού δεν ήταν κατάλληλη για την εφαρμογή του σε στήλη. Έτσι δοκιμάσαμε να τροποποιήσουμε το υλικό με 10% w/w αλγινικό νάτριο και να σχηματίσουμε beads μέσα σε διάλυμα 2% w/v CaCl_2 . Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές, έως ότου να ήταν επαρκής η ποσότητα των beads για την στήλη.

Στο πρώτο στάδιο, σε 10ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν 510 mg του υλικού και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για μισή ώρα. Έπειτα προστέθηκαν 60 mg αλγινικού νατρίου για την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 έως 2 ώρες. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε το λουτρό CaCl_2 και με την χρήση πιπέτας Pasteur προστέθηκε το μίγμα σταγόνα-σταγόνα για να δημιουργηθούν τα beads. Τα beads αφέθηκαν στο λουτρό για μισή ώρα, διηθήθηκαν σε ηθμό Buchner (Εικόνα 20) και τέλος ακολούθησε ξήρανση στους 60°C overnight (Εικόνα 21).



Εικόνα 20. Αριστερά: Τα beads του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ στο λουτρό CaCl_2 , δεξιά: τα beads μετά την διήθηση.



Εικόνα 21. Φωτογραφία μικροσκοπίου των στεγνών beads του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Έπειτα, τα καφέ beads του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τοποθετήθηκαν σε στήλη, καταλαμβάνοντας ύψος 3 cm (Εικόνα 22), εκπλύθηκαν με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1M (10 mL) και έπειτα με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες. Το σύνθετο υλικό $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ δοκιμάστηκε σε πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό συνεχή ροή, με τη χρήση βιομηχανικών αποβλήτων χρωμίου τελικής συγκέντρωσης 330 ppb.



Εικόνα 22. Τα beads του σύνθετου υλικού $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τοποθετημένα στην στήλη.

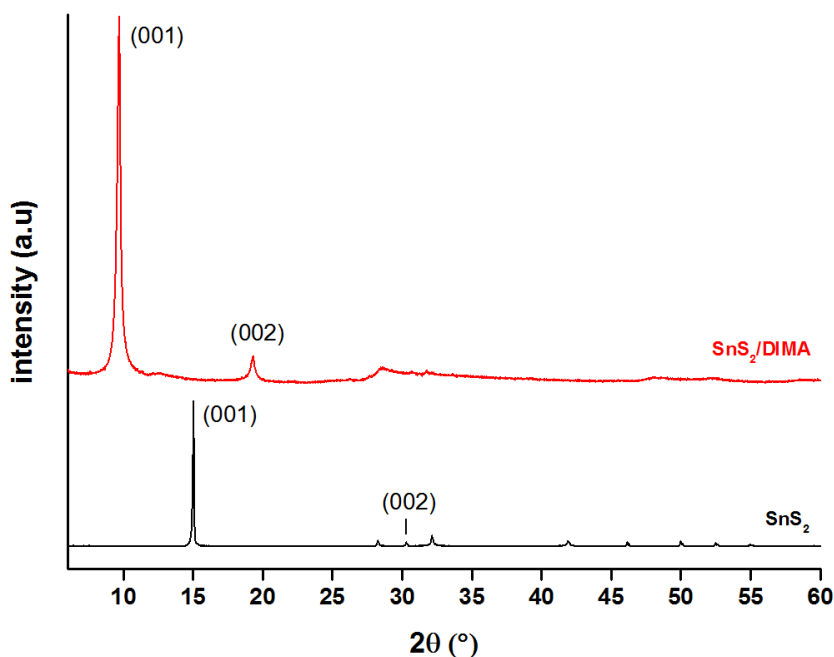
3.2 Χαρακτηρισμός των υλικών

3.2.1 Χαρακτηρισμός των Μεταλλοσουλφιδίων

Στη συγκεκριμένη εργασία συντέθηκαν τρία διαφορετικά μεταλλοσουλφίδια, το **SnS₂/DIMA**, **SnS₂/H₂O** και το **SnS₂** που προέρχεται από την αντίδραση στερεάς κατάστασης. Αν και το υλικό **SnS₂/H₂O** επιλέχθηκε ως το πιο κατάλληλο υλικό για την μελέτη των εφαρμογών αναγωγής Cr(VI), παρακάτω θα παρουσιαστεί και ο αναλυτικός χαρακτηρισμός που έλαβε χώρα για τα υπόλοιπα υλικά.

3.2.1.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ από δείγματα Σκόνης (PXRD)

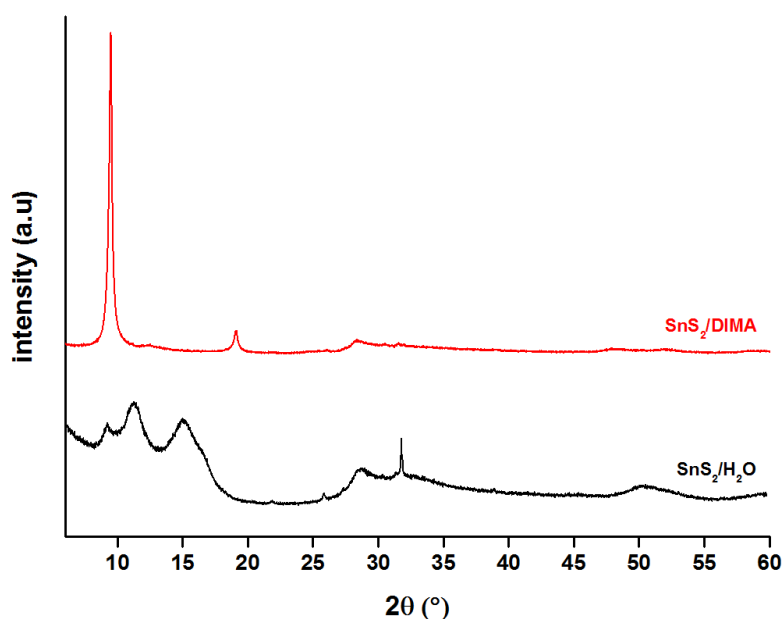
Δεδομένου ότι δεν ήταν δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλων από τα δείγματα **SnS₂/DIMA**, **SnS₂/H₂O** και **SnS₂**, ο δομικός τους χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ από δείγματα σκόνης. Η περίθλαση ακτίνων-Χ από δείγματα σκόνης χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων μετά τη κατεργασία τους με Cr(VI) και την τροποποίησή τους με διάφορα μέταλλα.



Εικόνα 23. Περιθλασίγραμμα XRD των δειγμάτων: κόκκινο **SnS₂/DIMA** και μαύρο **SnS₂**.

Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα της ένωσης παρεμβολής **SnS₂/DIMA** (κόκκινο) και του δείγματος **SnS₂** (μαύρο) που προέρχεται από την αντίδραση στερεάς κατάστασης. Στο μαύρο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης της φάσης SnS₂ στις γωνίες 2θ= 15.06°, 28.29°, 30.27°, 32.14°, 41.92°, 46.14°, 49.99°, 52.53° και 55.06° οι οποίες

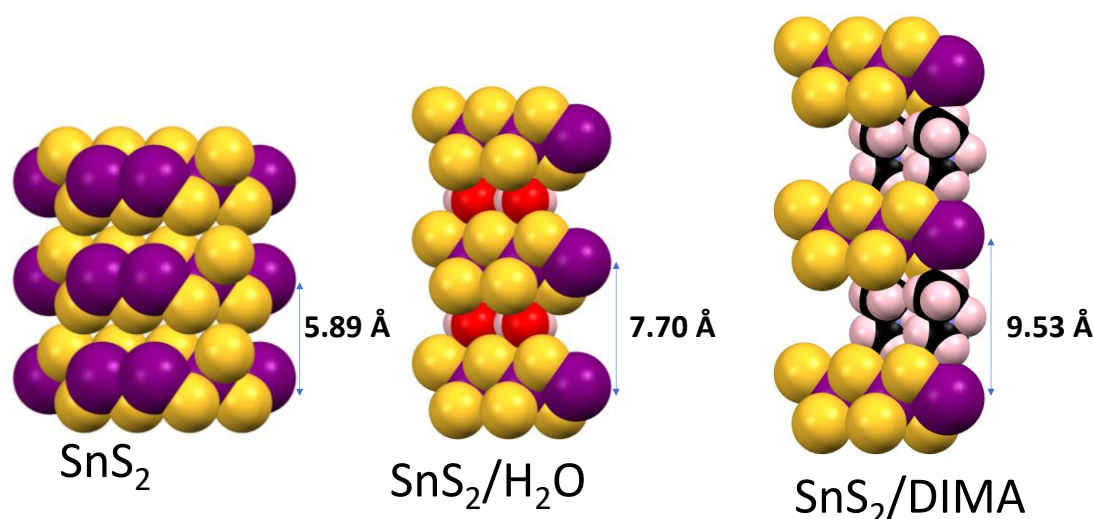
ταυτοποιούν την κρυσταλλική δομή του υλικού SnS_2 (ομάδα συμμετρίας χώρου $P-3m1$, $a=3.65 \text{ \AA}$, $c= 5.89 \text{ \AA}$, $V= 67.86 \text{ \AA}^3$). Στο κόκκινο περιθλασίγραμμα παρατηρούνται οι κορυφές περίθλασης της ένωσης παρεμβολής SnS_2/DIMA στις γωνίες $2\theta= 9.7^\circ, 19.2^\circ, 28.28^\circ$. Η κύρια κορυφή περίθλασης της ένωσης παρεμβολής που εντοπίζεται στις $2\theta= 9.7^\circ$ έχει μεγάλη ένταση και σχετικά μικρή διαπλάτυνση και αντιστοιχεί στην περίθλαση από το (001) επίπεδο. Κατά συνέπεια, η τιμή d ($9.53 \text{ \AA}$) που αντιστοιχεί στην κορυφή αυτή ισούται με το μήκος του c άξονα. Η τιμή του c άξονα είναι πολύ μεγαλύτερη για το SnS_2/DIMA σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για το SnS_2 , που προφανώς οφείλεται στην παρεμβολή των μορίων DIMA μεταξύ των φύλλων SnS_2 στην πρώτη ένωση.



Εικόνα 24. Περιθλασίγραμμα XRD των δειγμάτων: κόκκινο SnS_2/DIMA και μαύρο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Στην Εικόνα 24 απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ της ένωσης παρεμβολής SnS_2/DIMA (κόκκινο) και του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (μαύρο) που προκύπτει μετά την κατεργασία του SnS_2/DIMA με οξύ. Στο μαύρο περιθλασίγραμμα διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ που εντοπίζονται στις $2\theta= 9.39^\circ, 11.44^\circ, 15.26^\circ, 28.62^\circ$ και στις 50.26° . Οι κορυφές περίθλασης που παρατηρούνται στις θέσεις $2\theta= 25.8^\circ$ και 31.78° αντιστοιχούν σε κάποια κρυσταλλική φάση του μεταλλικού στοιχείου Sn, το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις, λόγω της μορφολογίας του (θραύσματα), ήταν δύσκολο να απομακρυνθεί μετά την σύνθεση του υλικού SnS_2/DIMA και συνεπώς παρέμεινε ως μη επιθυμητή φάση στα υλικά SnS_2/DIMA και $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Οι κορυφές περίθλασης του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διαμορφώνονται με σχετικά μικρές εντάσεις, αλλά κυρίως με μεγάλη διαπλάτυνση καμπυλών με αποτέλεσμα να αλληλεπικαλύπτονται κυρίως

στην περιοχή των γωνιών 9° έως και τις $18^\circ 2\theta$. Ο σχηματισμός αυτών των κορυφών περίθλασης οφείλεται στην συνύπαρξη διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του SnS_2 , πιο συγκεκριμένα στην ένωση παρεμβολής του SnS_2 με DIMA ($2\theta = 9.39^\circ$), στην ένωση παρεμβολής του SnS_2 με μόρια H_2O ($2\theta = 11.44^\circ$) και στην κρυσταλλική δομή του SnS_2 , που προκύπτουν μετά την κατεργασία του δείγματος SnS_2/DIMA με οξύ. Οι παραπάνω δομές απεικονίζονται με μοντέλα space filling στην παρακάτω εικόνα:

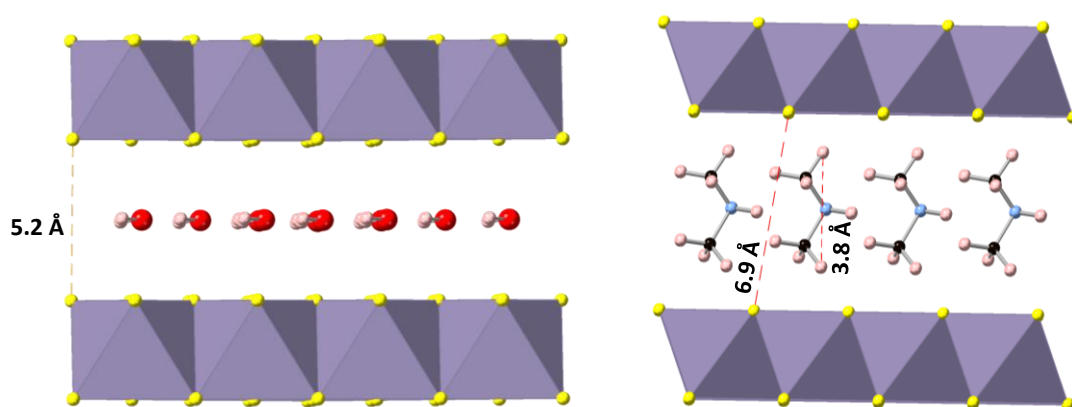


Εικόνα 25. Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του SnS_2 και των πιθανών δομών του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και SnS_2/DIMA με μοντέλο space filling. Sn μωβ, S κίτρινο, C μαύρο, N μπλε και H ροζ.

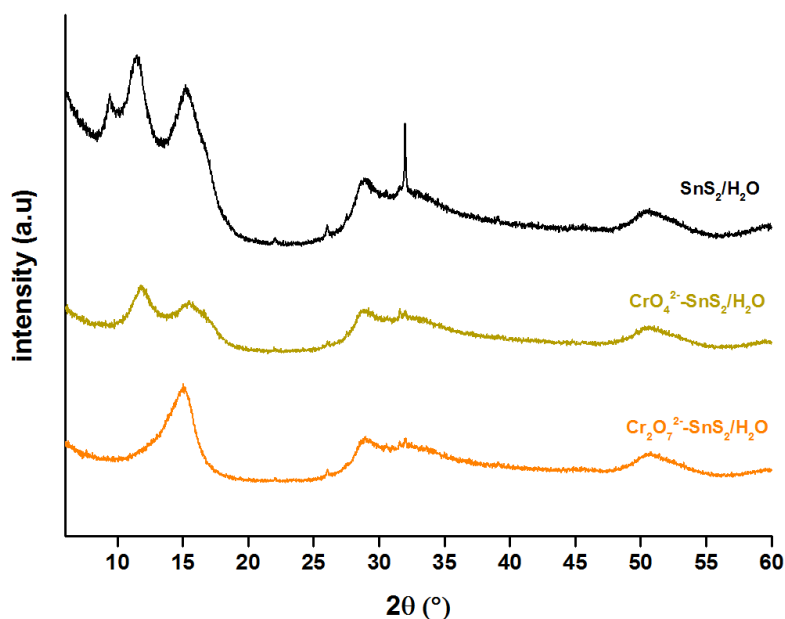
Όπως φαίνεται από την Εικόνα 25, το πιο ογκώδες μόριο διμεθυλαμίνης προκαλεί τη μεγαλύτερη διεύρυνση του χώρου μεταξύ των φύλλων SnS_2 . Παρόλα αυτά σημαντική διεύρυνση του χώρου μεταξύ των φύλλων SnS_2 παρατηρείται ακόμα και με παρεμβολή μορίων νερού.

Στην Εικόνα 25 όπου απεικονίζονται τα μοντέλα space filling, φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα μόρια παρεμβολής έχουν ταιριαστό μέγεθος σε σχέση με τον κενό χώρο μεταξύ των φύλλων. Ωστόσο, αξίζει να σχολιάσουμε πιο λεπτομερώς το μέγεθος των μορίων που παρεμβάλλονται σε σχέση με την διάσταση του χώρου μεταξύ των φύλλων. Παρατηρώντας τη δομή του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διαπιστώνεται ότι η διάσταση του κενού χώρου μεταξύ των φύλλων που ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ των κοντινότερων ατόμων των γειτονικών φύλλων, δηλαδή των ατόμων S (Εικόνα 26), αφαιρώντας τις ομοιοπολικές ακτίνες των ατόμων, είναι πολύ κοντά στο μέγεθος ενός μορίου νερού. Συγκεκριμένα η απόσταση μεταξύ των κοντινότερων ατόμων S γειτονικών φύλλων στο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι $5.2 \text{ \AA}$ και με αφαίρεση των ομοιοπολικών ακτίνων των δυο ατόμων S ($2 \times 1.05 \text{ \AA}$), ο καθαρός κενός χώρος μεταξύ των φύλλων στο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ βρίσκεται $\sim 3.1 \text{ \AA}$. Αυτή η διάσταση είναι κοντά στο μέγεθος ενός

μορίου νερού ($2.7\text{-}2.8\text{ \AA}$), πράγμα που επιβεβαιώνει την ορθότητα του δομικού μοντέλου για την ένωση $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Από την άλλη, η απόσταση των κοντινότερων ατόμων S μεταξύ γειτονικών φύλλων του SnS_2/DIMA είναι $6.9\text{ \AA}$ (Εικόνα 26), οπότε μετά από αφαίρεση των ομοιοπολικών ακτίνων των δυο ατόμων S ($2 \times 1.05\text{ \AA}$), ο καθαρός κενός χώρος μεταξύ των φύλλων βρίσκεται ίσος με $4.8\text{ \AA}$. Η απόσταση μεταξύ των πιο μακρινών ατόμων της DIMA, δηλαδή 2 ακριανών ατόμων H, είναι $3.8\text{ \AA}$, οπότε προσθέτοντας στην απόσταση αυτή τις ομοιοπολικές ακτίνες για τα δύο άτομα H ($2 \times 0.31\text{ \AA}$), το μέγεθος της DIMA υπολογίζεται ως $4.42\text{ \AA}$. Κατά συνέπεια, ο καθαρός κενός χώρος μεταξύ των φύλλων του SnS_2/DIMA με διάσταση $4.8\text{ \AA}$, όπως βρίσκεται από το προτεινόμενο δομικό μοντέλο, είναι επαρκής για την παρεμβολή ενός μορίου DIMA.

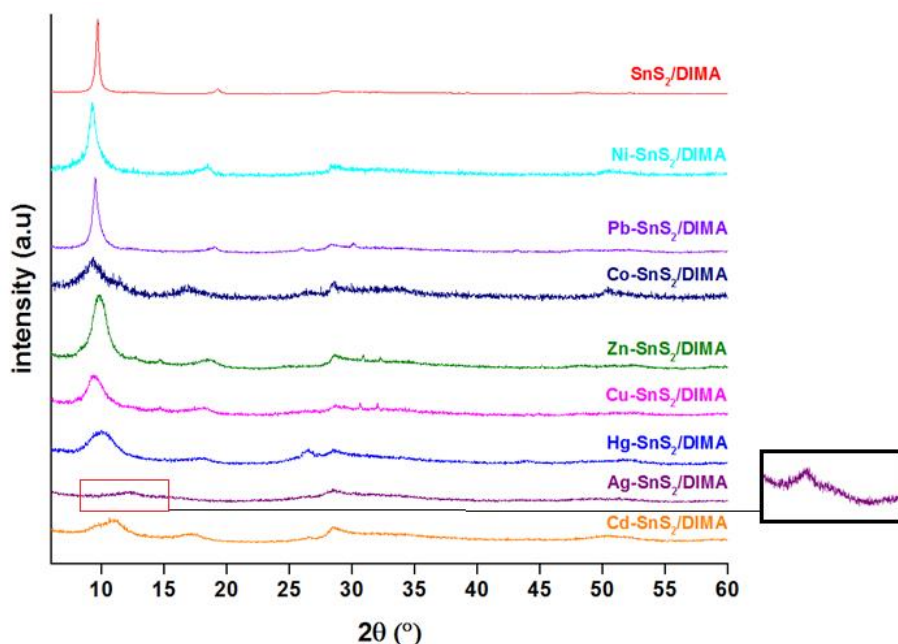


Εικόνα 26. Τα δομικά μοντέλα των δομών των $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και SnS_2/DIMA (με πολυεδρική απεικόνιση των δομικών μονάδων SnS_6), όπου δείχνονται οι αποστάσεις μεταξύ των κοντινότερων ατόμων των γειτονικών φύλλων των υλικών αυτών, καθώς και η απόσταση μεταξύ των ακριανών ατόμων H στο μόριο DIMA.



Εικόνα 27. Περιθλασίγραμμα XRD των δειγμάτων: μαύρο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, βαθύ κίτρινο $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ουδέτερο διάλυμα) και πορτοκαλί $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (όξινο διάλυμα).

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (μαύρο), $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (βαθύ κίτρινο) και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (πορτοκαλί). Στο πορτοκαλί περιθλασίγραμμα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ που προκύπτει μετά την απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) σε όξινο διάλυμα από το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Οι κορυφές περίθλασης του δείγματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ απεικονίζονται στις γωνίες $2\theta = 15.03^\circ$, 29° και 50.73° . Η βασική κορυφή περίθλασης του δείγματος στη γωνία $2\theta = 15.03^\circ$ φαίνεται να αντιστοιχεί σε μια φάση χωρίς να παρεμβάλλεται κανένα μόριο μεταξύ των φύλλων SnS_2 . Ωστόσο η παραπάνω κορυφή είναι ευρεία εκτεινόμενη από $10.38\text{--}18.5^\circ$ που προφανώς δείχνει παρουσία και φάσης με παρεμβαλλόμενα μόρια νερού εκτός από τη φάση χωρίς μόρια παρεμβολής. Στο περιθλασίγραμμα του δείγματος $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta = 11.87^\circ$, 15.4° , 28.95° και 50.71° οι οποίες εμφανίζουν σχετικά χαμηλή ένταση και μεγάλη διαπλάτυνση. Τα δεδομένα αυτά επίσης δείχνουν την παρουσία μείγματος φάσεων με μόρια νερού παρεμβαλλόμενα (η ένυδρη φάση αντιστοιχεί στην κορυφή στις 11.87°) και χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο μόριο μεταξύ των φύλλων (κορυφή στις 15.4°). Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι η κορυφή στις 9.4° (που αντιστοιχεί στην ένωση SnS_2/DIMA) απουσιάζει από τα περιθλασίγραμμα των υλικών μετά τη κατεργασία με χρωμικά ή διχρωμικά ανιόντα, που φανερώνει ότι έχει απομακρυνθεί τελείως η διμεθυλαμίνη από τα υλικά.



Εικόνα 28. Περιθλασίγραμμα XRD των δειγμάτων: κόκκινο **SnS₂/DIMA**, κυανό **Ni-SnS₂/DIMA**, μωβ ανοιχτό **Pb-SnS₂/DIMA**, μπλε σκούρο **Co-SnS₂/DIMA**, πράσινο **Zn-SnS₂/DIMA**, ροζ **Cu-SnS₂/DIMA**, μπλε **Hg-SnS₂/DIMA**, μωβ σκούρο **Ag-SnS₂/DIMA** και πορτοκαλί **Cd-SnS₂/DIMA**.

Στην Εικόνα 28 απεικονίζονται τα περιθλασίγραμμα του δείγματος SnS₂/DIMA το οποίο έχει υποστεί τροποποίηση με διάφορα μέταλλα. Στο διάγραμμα περίθλασης του υλικού **Pb-SnS₂/DIMA** (ανοιχτό μωβ) διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του δείγματος στις γωνίες $2\theta = 9.5^\circ$, 19° και 28.35° . Η βασική κορυφή περίθλασης του δείγματος χαρακτηρίζεται από μεγάλη ένταση και μικρή διαπλάτυνση. Οι περιθλάσεις στις θέσεις $2\theta = 26^\circ$, 30.11° , 43.14° και 51.16° αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του PbS. Με βάση το περιθλασίγραμμα της αρχικής ένωσης (κόκκινο διάγραμμα) δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του υλικού μετά την τροποποίηση, πέρα από τον σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης PbS.

Στο περιθλασίγραμμα του δείγματος **Ni-SnS₂/DIMA** (κυανό) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του υλικού στις θέσεις $2\theta = 9.24^\circ$, 18.3° , 28.42° και 50.51° . Η βασική κορυφή του δείγματος στη γωνία $2\theta = 9.24^\circ$ παρουσιάζει υψηλή ένταση και σχετικά μικρή διαπλάτυνση. Με βάση το περιθλασίγραμμα της αρχικής ένωσης (κόκκινο διάγραμμα) δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του υλικού μετά την τροποποίηση.

Στην περίπτωση τροποποίησης του δείγματος SnS₂/DIMA με **Co²⁺** (σκούρο μπλε διάγραμμα), παρατηρείται η κύρια κορυφή περίθλασης στις $2\theta = 9.37^\circ$ η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή ένταση και πολύ μεγάλη διαπλάτυνση, λόγω αλληλεπικάλυψής της από την κορυφή περίθλασης που βρίσκεται στη θέση $2\theta =$

10.76°. Η μεγάλη διαπλάτυνση της κορυφής στις 9.37° επιβεβαιώνει τον σχηματισμό φυλλόμορφων δομών όπου ανάμεσά τους παρεμβάλλονται μόρια H₂O.

Στο περιθλασίγραμμα του δείγματος **Hg-SnS₂/DIMA** (ανοιχτό μπλε) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του υλικού στις θέσεις 2θ= 9.95°, 18°, 26.39°, 28.49° με την κορυφή που εμφανίζεται στις 2θ= 9.95° να αποτελεί την κύρια κορυφή περίθλασης του υλικού. Η μεγάλη διαπλάτυνση της κορυφής στις 9.95° και η μετατόπισή της σε σχέση με την βασική κορυφή της αρχικής ένωσης (9.7°, κόκκινο διάγραμμα) επιβεβαιώνει τον σχηματισμό φυλλόμορφων δομών όπου ανάμεσά τους παρεμβάλλονται μόρια H₂O.

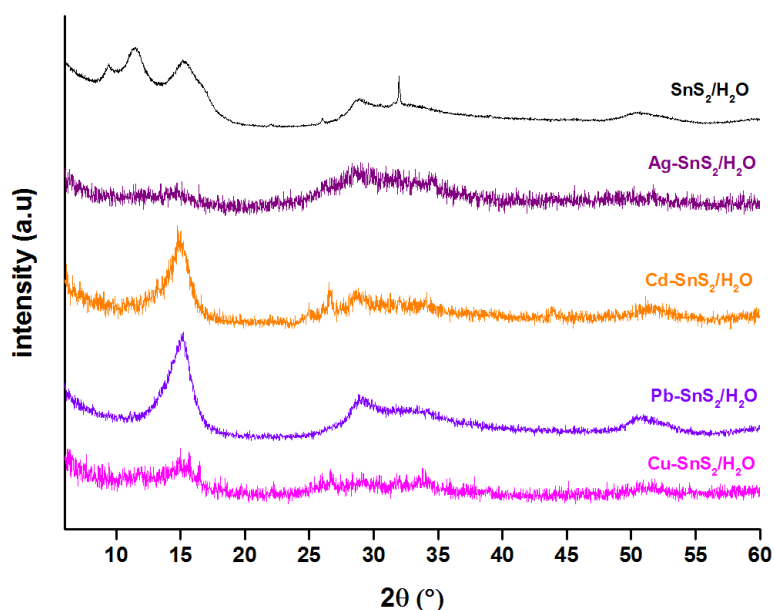
Στην περίπτωση τροποποίησης του δείγματος SnS₂/DIMA με **Cu²⁺** (ροζ διάγραμμα), η κύρια κορυφή περίθλασης του υλικού παρατηρείται στις 2θ= 9.35°, ενώ η δευτερεύουσα κορυφή περίθλασης εντοπίζεται στη θέση 2θ= 18.02°. Η μεγάλη διαπλάτυνση της κορυφής στις 9.35° και η μετατόπισή της σε σχέση με την βασική κορυφή της αρχικής ένωσης (9.7°, κόκκινο διάγραμμα) επιβεβαιώνει τον σχηματισμό φυλλόμορφων δομών όπου ανάμεσά τους παρεμβάλλονται μόρια H₂O. Από την ταυτοποίηση του δείγματος διακρίνονται οι κύριες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις φάσεις Cu₂S και CuS₂ στις θέσεις 2θ= 31.98° και 30.67° αντίστοιχα.

Όσον αφορά την τροποποίηση του δείγματος SnS₂/DIMA με Ag⁺, από το διάγραμμα περίθλασης του υλικού **Ag-SnS₂/DIMA** (μωβ σκούρο διάγραμμα) διακρίνονται δύο χαμηλής έντασης και με μεγάλη διαπλάτυνση κορυφές περίθλασης στις θέσεις 2θ= 12.11° και 28.49°.

Στο περιθλασίγραμμα του δείγματος **Zn-SnS₂/DIMA** (πράσινο διάγραμμα) διακρίνεται η κύρια κορυφή περίθλασης στη θέση 2θ= 9.75° και η δευτερεύουσα κορυφή περίθλασης στις 2θ= 18.56°. Η μεγάλη διαπλάτυνση της κορυφής στις 9.75° και η μετατόπισή της σε σχέση με την βασική κορυφή της αρχικής ένωσης (9.7°, κόκκινο διάγραμμα) επιβεβαιώνει τον σχηματισμό φυλλόμορφων δομών όπου ανάμεσά τους παρεμβάλλονται μόρια H₂O.

Στην περίπτωση τροποποίησης του δείγματος SnS₂/DIMA με **Cd²⁺** (πορτοκαλί διάγραμμα), οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του δείγματος εμφανίζονται στις θέσεις 2θ= 11.02°, 17.13°, 26.51° και 28.56° οι οποίες είναι χαμηλής έντασης και έχουν μεγάλη διαπλάτυνση. Η μεγάλη διαπλάτυνση της βασικής κορυφής στις 11.02° και η μετατόπισή της σε σχέση με την βασική κορυφή της αρχικής ένωσης (9.7°, κόκκινο διάγραμμα) επιβεβαιώνει τον σχηματισμό φυλλόμορφων δομών όπου ανάμεσά τους παρεμβάλλονται μόρια H₂O. Η κορυφή περίθλασης που εντοπίζεται

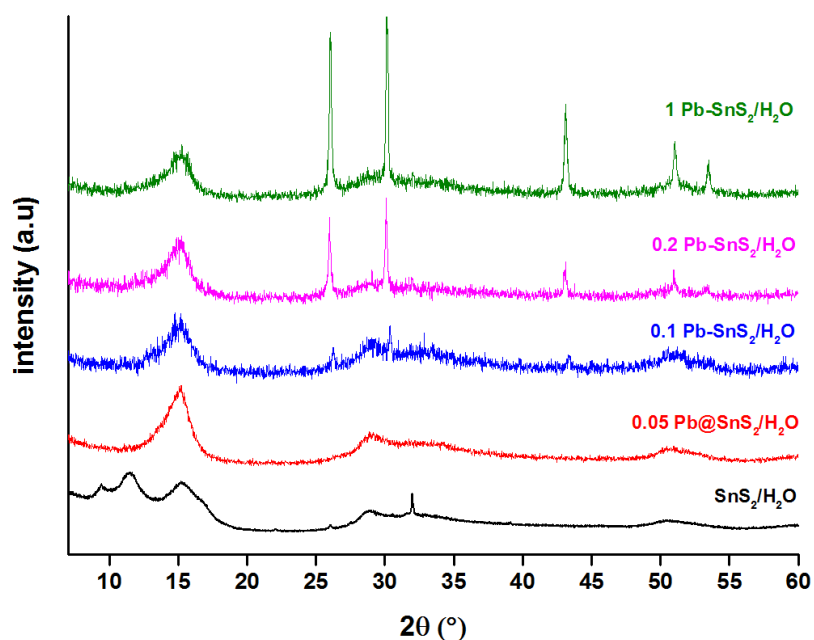
στη γωνία $2\theta = 26.51^\circ$ αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή περίθλασης της κρυσταλλικής φάσης CdS.



Εικόνα 29. Περιθλασίγραμμα XRD των δειγμάτων: μαύρο **SnS₂/H₂O**, μωβ σκούρο **Ag-SnS₂/H₂O**, πορτοκαλί **Cd-SnS₂/H₂O**, μωβ ανοιχτό **Pb-SnS₂/H₂O** και ροζ **Cu-SnS₂/H₂O**.

Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ του δείγματος **SnS₂/H₂O** το οποίο έχει τροποποιηθεί με διάφορα μέταλλα. Στο περιθλασίγραμμα του υλικού **Pb-SnS₂/H₂O** (ανοιχτό μωβ) διακρίνονται οι κορυφές περίθλασης στις θέσεις $2\theta = 15.12^\circ$, 28.98° και 50.8° . Η κορυφή του δείγματος στη γωνία $2\theta = 15.12^\circ$ δείχνει παρουσία μιας φάσης ισοδομική με το SnS₂, δηλαδή χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο μόριο μεταξύ των φύλλων.

Παρόμοιο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ εμφανίζεται και για το δείγμα **Cd-SnS₂/H₂O** με την κύρια φάση να είναι αυτή χωρίς μόρια παρεμβολής μεταξύ των φύλλων. Τα υλικά μετά την κατεργασία με Cu²⁺ και Ag⁺ παρουσιάζουν πολύ χαμηλή κρυσταλλικότητα, πράγμα το οποίο δεν επιτρέπει ανάλυση των δομικών τους χαρακτηριστικών.

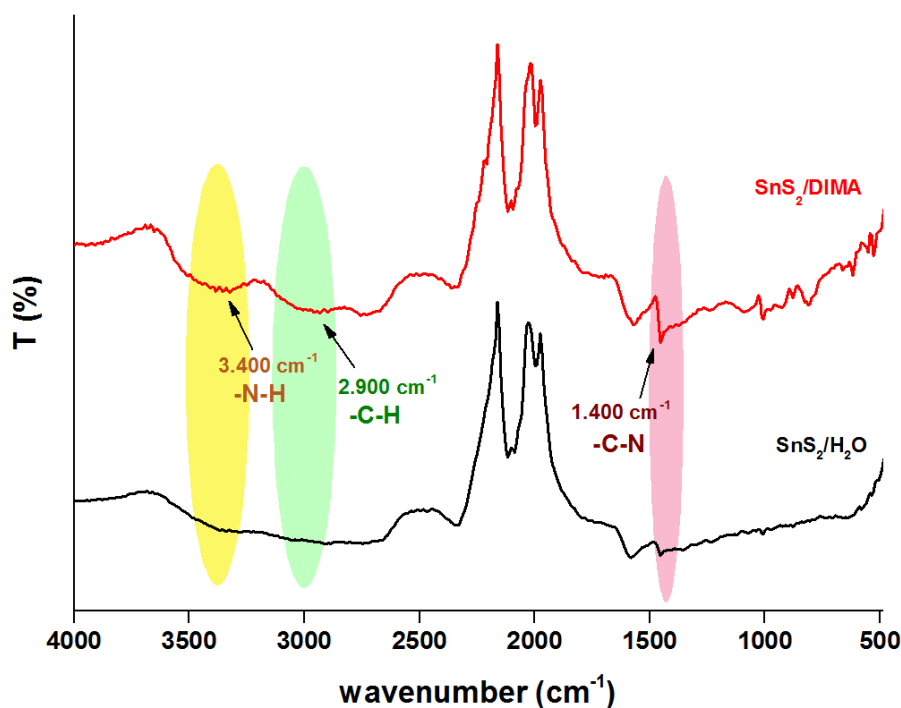


Εικόνα 30. Περιθλασίγραμμα του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένο με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb^{2+} .

Για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διεξήχθησαν πειράματα τροποποίησής του με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb^{2+} . Τα περιθλασίγραμμα των υλικών που προέκυψαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 30. Στα τρία πρώτα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (πράσινο, ροζ και μπλε) η βασική κορυφή των υλικών εντοπίζεται στη γωνία $2\theta = 15.07^\circ$. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του PbS εμφανίζονται στις $2\theta = 26^\circ, 30.16^\circ, 43.15^\circ, 50.98^\circ, 53.55^\circ$. Η μοναδική περίπτωση στην οποία δεν εμφανίζεται η κρυσταλλική φάση του PbS είναι στην αναλογία υλικού- Pb^{2+} 1: 0.05.

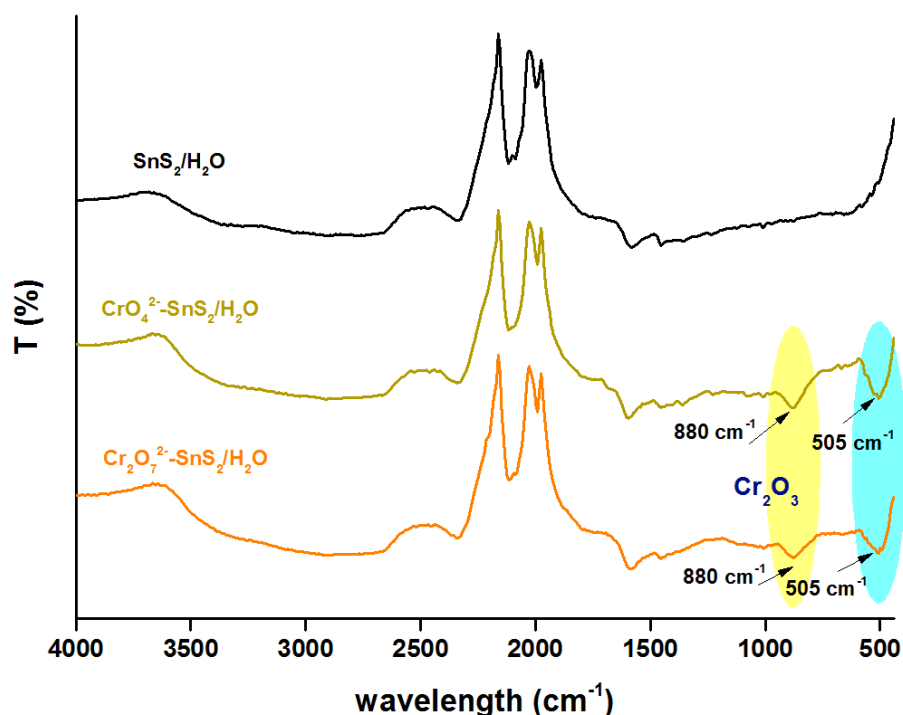
3.2.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

Τα μεταλλοσουλφίδια που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν επίσης με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και τη διάταξή τους στον χώρο [61].



Εικόνα 31. Φάσματα υπερύθρου των δειγμάτων: κόκκινο SnS_2/DIMA και μαύρο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Στην Εικόνα 31 παρουσιάζεται το φάσμα IR του δείγματος SnS_2/DIMA στο οποίο παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στους $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ η οποία αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού N-H, χαρακτηριστικό των δευτεροταγών αμινών, μια κορυφή στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ που αφορά στην δόνηση τάσης δεσμού C-H των μεθυλομάδων ($-\text{CH}_3$) που φέρει η διμεθυλαμίνη και τέλος μια κορυφή στους 1400 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην δόνηση του δεσμού C-N. Όπως παρατηρείται στο φάσμα του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, οι κορυφές στους 3400 και 2900 cm^{-1} απουσιάζουν, ενώ η κορυφή στους 1400 cm^{-1} είναι χαμηλής έντασης. Αυτή η διαφοροποίηση στα δύο υλικά, SnS_2/DIMA και $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, επιβεβαιώνει την επιτυχή απομάκρυνση ενός μεγάλου μέρους της διμεθυλαμίνης μέσω της κατεργασίας του δείγματος SnS_2/DIMA με οξύ.



Εικόνα 32. Φάσματα υπερύθρου των δειγμάτων: μαύρο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, κίτρινο $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και πορτοκαλί $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Στην Εικόνα 32 παρουσιάζονται τα φάσματα IR των υλικών μετά την απομάκρυνση του Cr(VI) από ουδέτερο και όξινο διάλυμα. Στο κίτρινο φάσμα IR του δείγματος $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, το οποίο προκύπτει μετά την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων από ουδέτερο διάλυμα ($\text{pH} = 7$) με το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, παρουσιάζονται δύο νέες δονήσεις δεσμών κάτω από τους 1000 cm^{-1} , πιο συγκεκριμένα στους 880 και 505 cm^{-1} που οφείλονται σε Cr_2O_3 [62]. Αντίστοιχα, στο πορτοκαλί φάσμα IR του δείγματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, που προκύπτει μετά την απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων από όξινο διάλυμα ($\text{pH} = 3$) με το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, διακρίνονται επίσης δύο νέες δονήσεις δεσμών κάτω από τους 1000 cm^{-1} που δείχνουν σχηματισμό Cr_2O_3 .

3.2.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Τα φάσματα UV-Vis των μεταλλοσουλφιδίων και των τροποποιημένων υλικών μετρήθηκαν σε στερεά κατάσταση με την μέθοδο διάχυτης ανάκλασης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μετατροπή της ανάκλασης σε απορρόφηση μέσω της εξίσωσης Kubelka-Munk. Η εξίσωση Kubelka-Munk συσχετίζει το συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ϵ με το συντελεστή σκέδασης s του υλικού σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon}{s} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Το ενεργειακό χάσμα μπορεί να υπολογιστεί από την γραφική παράσταση του μεγέθους $[f(R) \cdot E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσει του $E(\lambda)$, όπου:

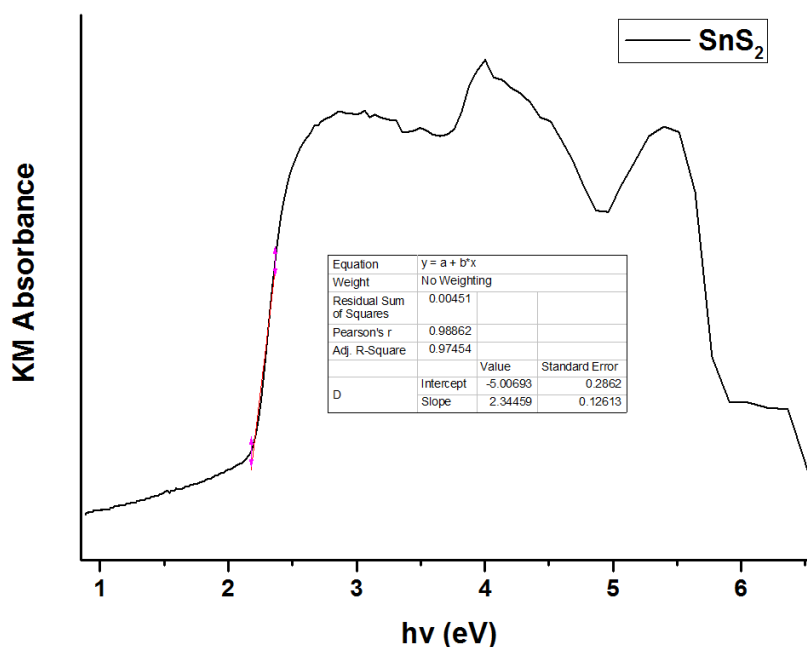
$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{(Εξίσωση 2)}$$

η ενέργεια που αντιστοιχεί σε φωτόνιο μήκους κύματος λ σε eV με $h = 4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s τη σταθερά του Planck και $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/s τη ταχύτητα του φωτός. Για κάθε μετρούμενη ανακλαστικότητα R που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος λ , υπολογίζεται η έκφραση:

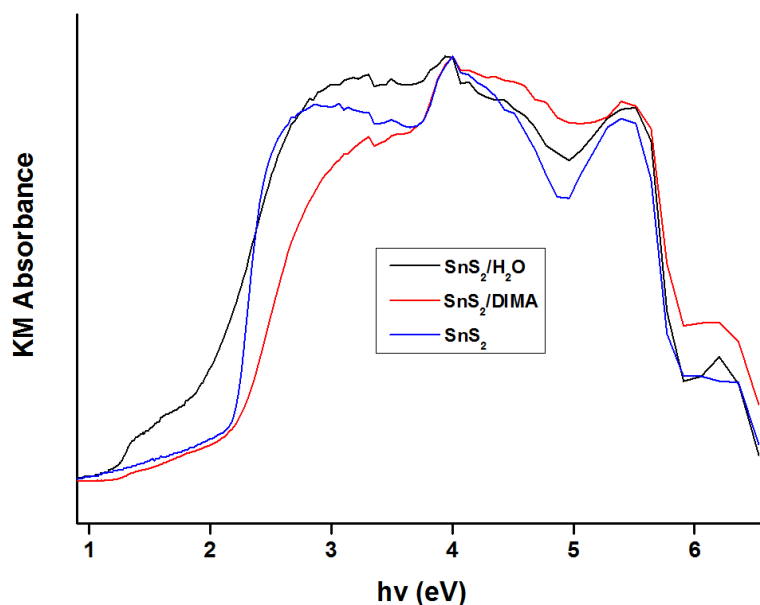
$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(Εξίσωση 3)}$$

από την εξίσωση Kubelka-Munk [63].

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ενέργειας χάσματος (band gap energy) των υλικών. Ως ενέργεια χάσματος ορίζεται η ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ενέργεια χάσματος υπολογίζεται από την γραμμική περιοχή της γραφικής παράστασης της Εξίσωσης 3, ως το σημείο τομής της εφαπτόμενης ευθείας με τον άξονα των x όπως φαίνεται στο παράδειγμα που ακολουθεί παρακάτω (Εικόνα 33).

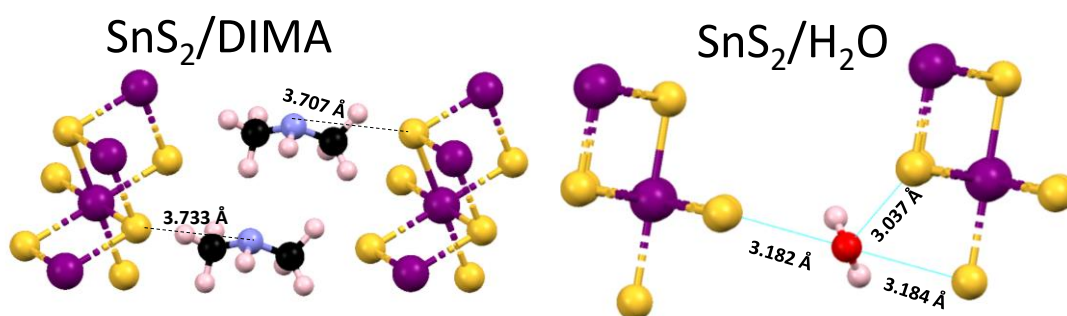


Εικόνα 33. Φάσμα υπεριώδους-ορατού και ο τρόπος υπολογισμού της ενέργειας χάσματος του δείγματος **SnS₂**.



Εικόνα 34. Φάσμα υπεριώδους ορατού των δειγμάτων: μαύρο **SnS₂/H₂O**, κόκκινο **SnS₂/DIMA** και μπλε **SnS₂**.

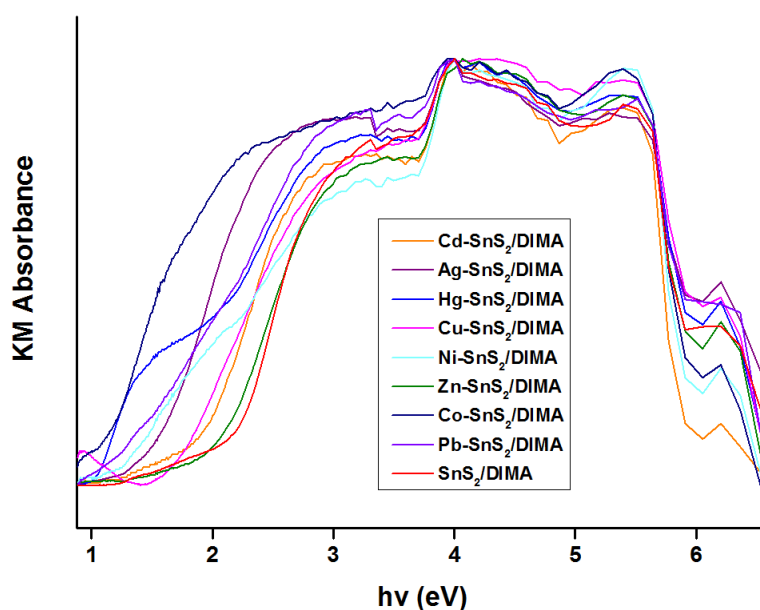
Στην Εικόνα 34 παρουσιάζονται τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων **SnS₂/H₂O**, **SnS₂/DIMA** και **SnS₂**. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5, οι ενέργειες χάσματος του **SnS₂/DIMA** και του **SnS₂** έχουν την ίδια τιμή (~2.1 eV). Ωστόσο αυτό δεν ισχύει για το δείγμα **SnS₂/H₂O** του οποίου η band gap έχει τιμή 1.60 eV αρκετά πιο χαμηλή σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Μια πιθανή εξήγηση για τη μειωμένη τιμή ενέργειας χάσματος για το **SnS₂/H₂O** είναι οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φύλλων μέσω των παρεμβαλλόμενων μορίων νερού (Εικόνα 35). Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι πολύ πιο ασθενείς για το δείγμα **SnS₂/DIMA** (Εικόνα 35).



Εικόνα 35. Απεικόνιση των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φύλλων **SnS₂** και παρεμβαλλόμενων μορίων στις ενώσεις **SnS₂/DIMA** και **SnS₂/H₂O**.

Πίνακας 5. Οι τιμές των ενεργειών χάσματος των υλικών SnS_2 , SnS_2/DIMA και $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Υλικό	Ενέργεια χάσματος (eV)
SnS_2	2.13
SnS_2/DIMA	2.14
$\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.60



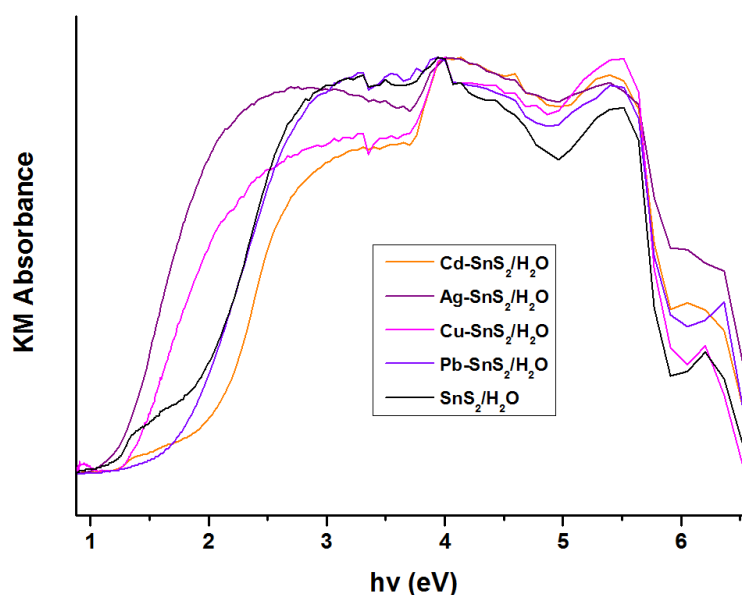
Εικόνα 36. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων: κόκκινο SnS_2/DIMA , μωβ ανοιχτό $\text{Pb-SnS}_2/\text{DIMA}$, μπλε σκούρο $\text{Co-SnS}_2/\text{DIMA}$, πράσινο $\text{Zn-SnS}_2/\text{DIMA}$, ροζ $\text{Cu-SnS}_2/\text{DIMA}$, μπλε ανοιχτό $\text{Hg-SnS}_2/\text{DIMA}$, μωβ σκούρο $\text{Ag-SnS}_2/\text{DIMA}$, κυανό $\text{Ni-SnS}_2/\text{DIMA}$ και πορτοκαλί $\text{Cd-SnS}_2/\text{DIMA}$.

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζονται τα φάσματα-υπεριώδους ορατού του δείγματος SnS_2/DIMA , το οποίο έχει υποστεί τροποποίηση με διάφορα μέταλλα. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6, οι τιμές των ενεργειών χάσματος των δειγμάτων μετά την τροποποίηση είναι αρκετά πιο χαμηλές σε σχέση με την αρχική τιμή της ενέργειας χάσματος του δείγματος SnS_2/DIMA . Η μεγάλη αυτή αλλαγή των τιμών των ενεργειών χάσματος συνδέεται με την αλλαγή του χρώματος στα τροποποιημένα δείγματα (Εικόνα 18). Το δείγμα SnS_2/DIMA έχει πορτοκαλί χρώμα, ενώ τα υλικά που προκύπτουν μετά την τροποποίηση με Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} και Zn^{2+} έχουν χρώμα πορτοκαλί, σκούρο καφέ, σκούρο πράσινο, σκούρο πράσινο, μαύρο, σκούρο πράσινο, μαύρο και κίτρινο αντίστοιχα (βλέπε Πίνακα 2 και Εικόνα 18). Όσο πιο σκουρόχρωμο είναι το δείγμα, τόσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της ενέργειας χάσματος που διαθέτει. Επίσης, η τιμή της ενέργειας χάσματος επηρεάζεται και από το μέταλλο το οποίο προστίθεται στην ένωση. Για παράδειγμα, ο Pb^{2+} είναι ένα βαρύ μέταλλο, συνεπώς διαθέτει περισσότερα ηλεκτρόνια, άρα η ενέργεια χάσματος του θα είναι

μικρή. Ωστόσο, στην τροποποίηση του SnS_2/DIMA με Pb^{2+} παρατηρείται ο σχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης PbS , η οποία επηρεάζει την τιμή της ενέργειας χάσματος. Το ίδιο ισχύει και για την τροποποίηση της ένωσης παρεμβολής SnS_2/DIMA με άλλα βαρέα μέταλλα όπως το Cd^{2+} , ο Hg^{2+} , το Co^{2+} , ο Cu^{2+} , ο Zn^{2+} και το Ni^{2+} , όπου παρατηρείται ότι η ενέργεια χάσματος τους είναι αρκετά μειωμένη σε σχέση με την τιμή της αρχικής ένωσης παρεμβολής (2.14 eV). Τέλος, ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την ενέργεια χάσματος των τροποποιημένων υλικών είναι ο σχηματισμός νέων φυλλόμορφων δομών οι οποίες παρεμβάλλονται από μόρια H_2O . Κατά αυτόν τον τρόπο, μειώνεται η ενέργεια χάσματος των υλικών, όπως παρατηρείται στην περίπτωση τροποποίησης του SnS_2/DIMA με τα μέταλλα Co^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} και Cd^{2+} .

Πίνακας 6. Οι τιμές των ενεργειών χάσματος για το δείγμα **SnS_2/DIMA** τροποποιημένο με μέταλλα (**Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}**).

Υλικό	Ενέργεια χάσματος (eV)
Cd-SnS₂/DIMA	1.80
Ag-SnS₂/DIMA	1.47
Hg-SnS₂/DIMA	1.03
Cu-SnS₂/DIMA	1.66
Ni-SnS₂/DIMA	1.15
Zn-SnS₂/DIMA	1.97
Co-SnS₂/DIMA	1.02
Pb-SnS₂/DIMA	1.08

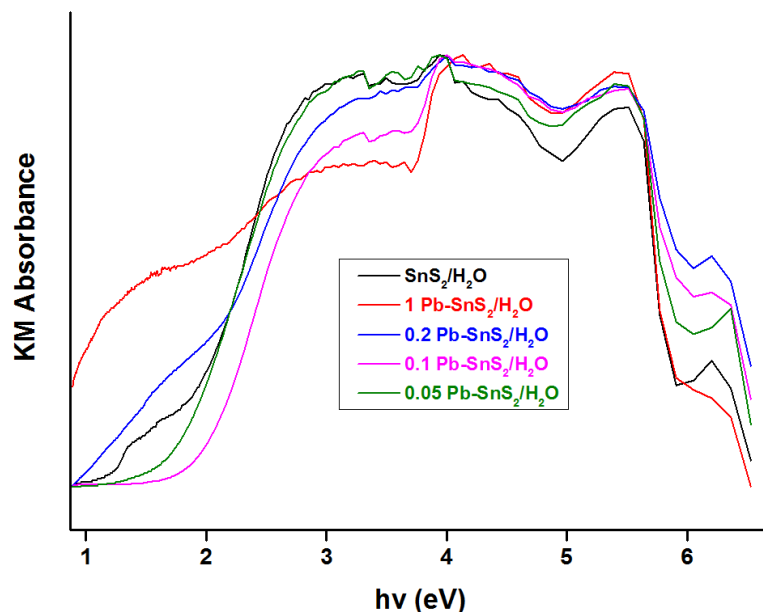


Εικόνα 37. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων: μαύρο **SnS₂/H₂O**, μωβ σκούρο **Ag-SnS₂/H₂O**, πορτοκαλί **Cd-SnS₂/H₂O**, μωβ ανοιχτό **Pb-SnS₂/H₂O** και ροζ **Cu-SnS₂/H₂O**.

Με βάση την Εικόνα 37 και τον Πίνακα 7 παρατηρείται ότι οι τιμές των ενεργειών χάσματος του δείγματος **SnS₂/H₂O** που έχει τροποποιηθεί με Cd^{2+} και Pb^{2+} δεν αλλάζουν. Αντιθέτως στην περίπτωση τροποποίησης του δείγματος με Ag^+ και Cu^{2+} οι τιμές των ενεργειών χάσματος μειώνονται αρκετά. Η αλλαγή των τιμών των ενεργειών χάσματος των δειγμάτων **Ag-SnS₂/H₂O** και **Cu-SnS₂/H₂O** σχετίζεται με την αλλαγή του χρώματος τους από πορτοκαλί σε μαύρο και στις δύο περιπτώσεις (Εικόνα 19). Αντίθετα στα υλικά **Cd-SnS₂/H₂O** και **Pb-SnS₂/H₂O** το χρώμα τους δεν διαφοροποιείται σε σχέση με αυτό του αρχικού δείγματος.

Πίνακας 7. Οι τιμές των ενεργειών χάσματος για το υλικό **SnS₂/H₂O** τροποποιημένο με μέταλλα (Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

Υλικό	Ενέργεια χάσματος (eV)
Ag-SnS₂/H₂O	1.12
Cd-SnS₂/H₂O	1.74
Pb-SnS₂/H₂O	1.62
Cu-SnS₂/H₂O	1.29

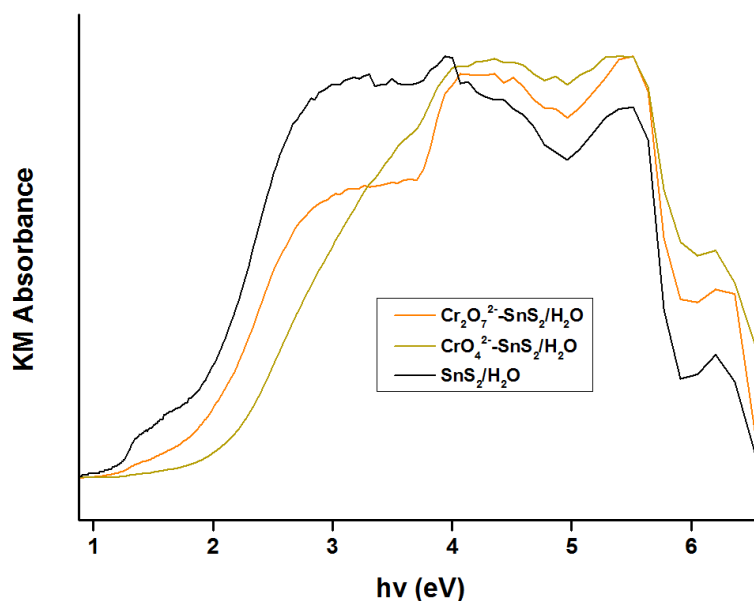


Εικόνα 38. Φάσματα υπεριώδους-ορατού του δείγματος **SnS₂/H₂O** τροποποιημένο με Pb²⁺ σε διαφορετικές αναλογίες.

Στην Εικόνα 38 απεικονίζεται το φάσμα υπεριώδους-ορατού του δείγματος **SnS₂/H₂O** τροποποιημένο με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb²⁺. Σύμφωνα με τον Πίνακα 8, παρατηρείται πως με την μείωση της συγκέντρωσης του Pb²⁺ στο δείγμα η τιμή της ενέργειας χάσματος αυξάνεται. Συμπερασματικά, ανάλογα με την συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται κάθε φορά είναι δυνατός ο έλεγχος της τιμής της ενέργειας χάσματος. Ωστόσο θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε σχετικά μεγάλες αναλογίες Pb:υλικού σχηματίζεται η κρυσταλλική φάση PbS (Εικόνα 30) που μπορεί να επηρεάζει τις παρατηρούμενες ενέργειες χάσματος.

Πίνακας 8. Οι τιμές των ενεργειών χάσματος για το υλικό **SnS₂/H₂O** τροποποιημένο με Pb²⁺ σε διαφορετικές αναλογίες.

Αναλογία	Ενέργεια χάσματος (eV)
1 : 1	0.489
1 : 0.2	0.894
1: 0.1	1.88
1 : 0.05	1.62



Εικόνα 39. Φάσματα υπεριώδους-ορατού των δειγμάτων: μαύρο $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, κίτρινο $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και πορτοκαλί $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Τα υλικά που προέκυψαν μετά την κατεργασία του $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με Cr(VI) σε ουδέτερο και όξινο διάλυμα χαρακτηρίστηκαν επίσης με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και τα φάσματά τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 36. Σύμφωνα με τον Πίνακα 8, η τιμή της ενέργειας χάσματος για το δείγμα $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ αυξάνεται συγκριτικά με αυτή του αρχικού δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.60 eV), κάτι για το οποίο δεν υπάρχει μια προφανής εξήγηση, ενώ για το δείγμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ η τιμή της ενέργειας χάσματος παραμένει σχεδόν αμετάβλητη.

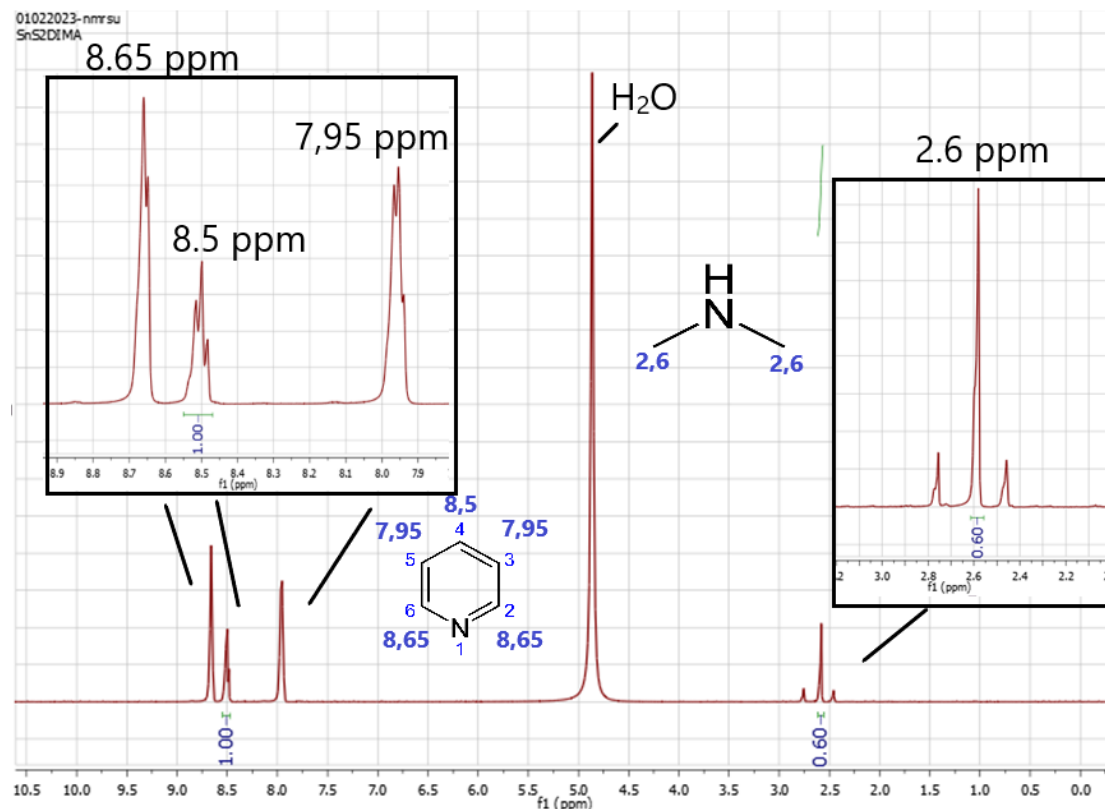
Πίνακας 9. Οι τιμές των ενεργειών χάσματος για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ μετά την απομάκρυνση Cr(VI) από όξινο και ουδέτερο διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και CrO_4^{2-} αντίστοιχα.

Υλικό	Ενέργεια χάσματος (eV)
$\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	2.01
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.66

3.2.1.4 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

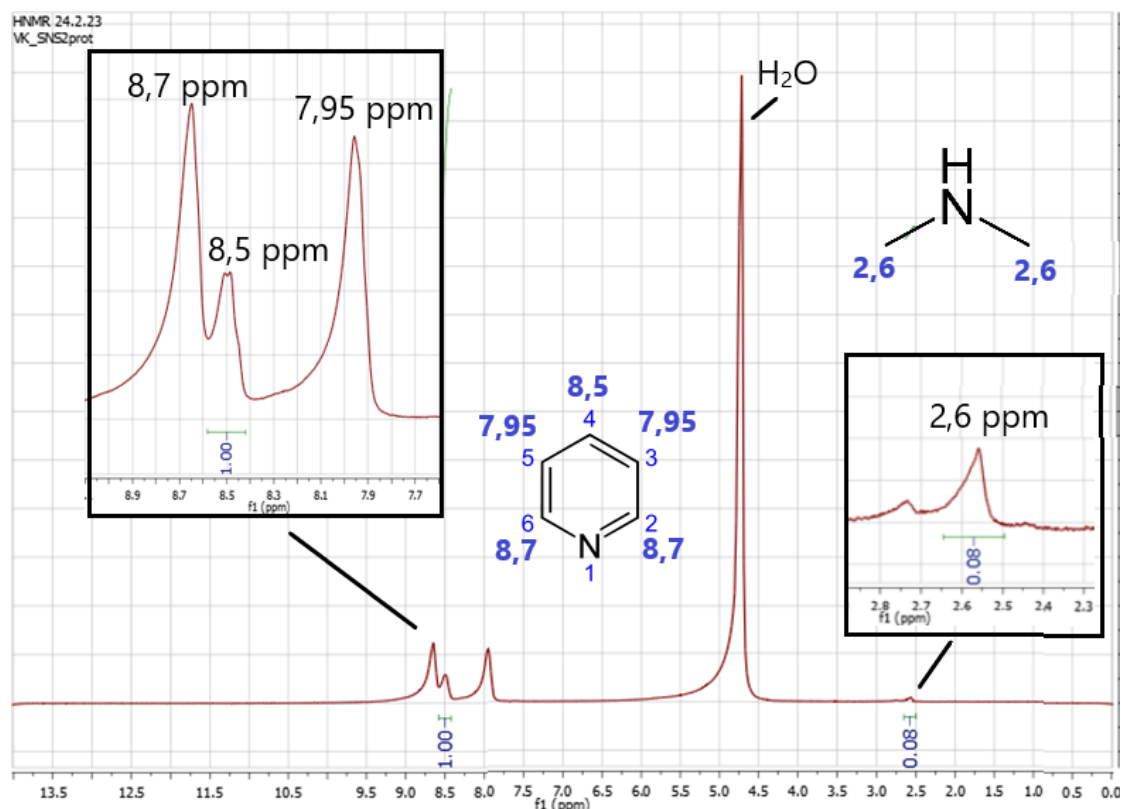
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR, αξιοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και προσδιορισμό της διμεθυλαμίνης στις ενώσεις που περιγράφονται στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για την μελέτη ενώσεων που περιέχουν στοιχεία με μαγνητικούς πυρήνες και ειδικότερα υδρογόνο, παρέχοντας πληροφορίες για τη μοριακή δομή, το χημικό περιβάλλον, τη σύνδεση μεταξύ των ατόμων και τις διαπυρηνικές αποστάσεις. Είναι σαφές ότι η φασματοσκοπία NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

την άμεση ανίχνευση συγκεκριμένων πυρήνων (π.χ. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) και για την ποσοτική εκτίμησή τους [64]. Για λόγους σύγκρισης της ποσότητας διμεθυλαμίνης στα δύο υλικά, κατά την προετοιμασία των δειγμάτων προστέθηκαν 10 μL πυριδίνης που χρησιμεύει ως εσωτερικό πρότυπο.



Εικόνα 40. Φάσμα ^1H NMR του δείγματος SnS_2/DIMA σε διαλύτη $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Στην Εικόνα 40 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR του δείγματος SnS_2/DIMA μετά από κατεργασία με $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 7.95, 8.5 και 8.65 ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια της πυριδίνης, ενώ η κορυφή που βρίσκεται στα 2.6 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια της διμεθυλαμίνης. Με βάση την ολοκλήρωση της κορυφής της πυριδίνης που βρίσκεται στα 8.5 ppm (η οποία αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο), η ολοκλήρωση της κορυφής της διμεθυλαμίνης στα 2.6 ppm δίνει την τιμή 0.60. Συνεπώς η αναλογία πυριδίνης-διμεθυλαμίνης στο δείγμα SnS_2/DIMA είναι 1 : 0.6.



Εικόνα 41. Φάσμα ^1H NMR του δείγματος **SnS₂/H₂O** σε διαλύτη $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

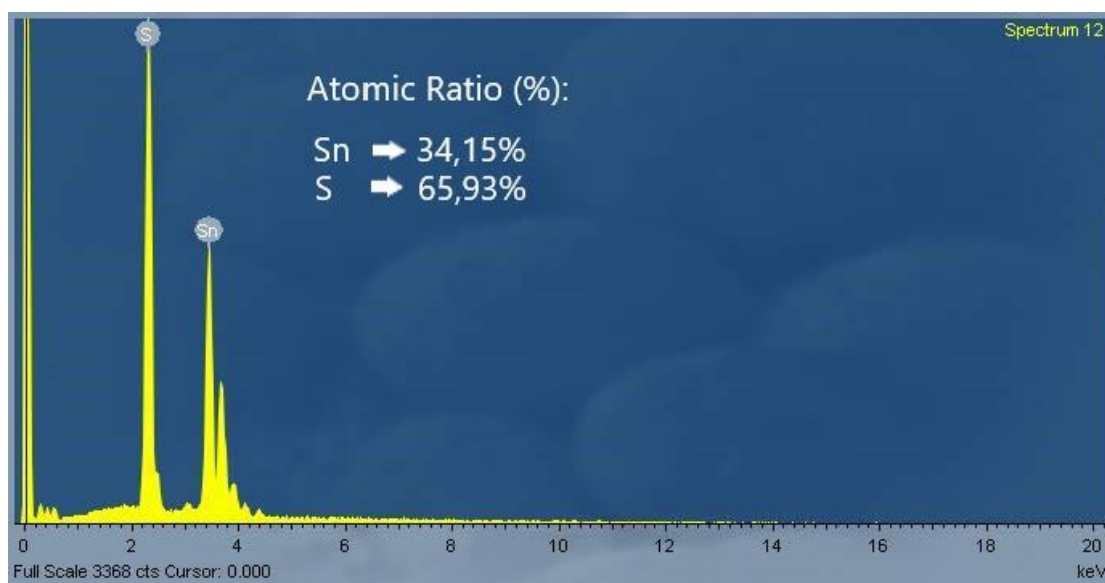
Στην Εικόνα 41 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR του δείγματος **SnS₂/H₂O** μετά από κατεργασία με $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Οι κορυφές που παρατηρούνται στα 7.95, 8.5 και 8.7 ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια της πυριδίνης, ενώ η κορυφή στα 2.6 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια της διμεθυλαμίνης. Ωστόσο, η κορυφή της διμεθυλαμίνης δεν είναι διακριτή όπως στο φάσμα του δείγματος **SnS₂/DIMA**. Με βάση λοιπόν την ολοκλήρωση της κορυφής της πυριδίνης που βρίσκεται στα 8.5 ppm, η ολοκλήρωση της κορυφής της διμεθυλαμίνης που βρίσκεται στα 2.6 ppm δίνει την τιμή 0.08. Συνεπώς η αναλογία πυριδίνης-διμεθυλαμίνης στο υλικό **SnS₂/H₂O** είναι 1 : 0.08.

Από την σύγκριση των δύο φασμάτων ^1H NMR και της αναλογίας πυριδίνης : διμεθυλαμίνης που υπολογίζεται σε κάθε υλικό επιβεβαιώνεται η επιτυχής απομάκρυνση ενός μεγάλου μέρους της διμεθυλαμίνης. Με βάση τα αποτελέσματα από τη φάσματα ^1H NMR, στο υλικό **SnS₂/H₂O** η διμεθυλαμίνη είναι 7.5 φορές λιγότερη σε σχέση με το αρχικό υλικό **SnS₂/DIMA**.

3.2.1.5 Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας

Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDS) αξιοποιήθηκε ως τεχνική χαρακτηρισμού για τον υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ Sn και S. Στην τεχνική ανάλυσης διασποράς ενέργειας, οι ακτίνες-X παράγονται από τον βομβαρδισμό του δείγματος με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, έχοντας ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση εσωτερικών ηλεκτρονίων και την εκπομπή ακτίνων-X, καθώς ηλεκτρόνια από ανώτερες στοιβάδες μεταπίπτουν στις οπές των εσωτερικών επιπέδων. Αυτές οι ακτίνες-X είναι χαρακτηριστικές του στοιχείου που υπάρχει στο δείγμα. Το φάσμα μπορεί να αναλυθεί τόσο για τον ποιοτικό όσο και για τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων που είναι παρόντα στο υλικό [65].

Από τη στοιχειακή ανάλυση EDS για το δείγμα **SnS₂/DIMA** προκύπτει η αναλογία S : Sn, 1:1.93 (~2) η οποία επιβεβαιώνει τον επιτυχή σχηματισμό της φάσης SnS₂. Η αναλογία αυτή προέρχεται από τον μέσο όρο 6 διαφορετικών μετρήσεων στοιχειακής ανάλυσης EDS (Εικόνα 42).



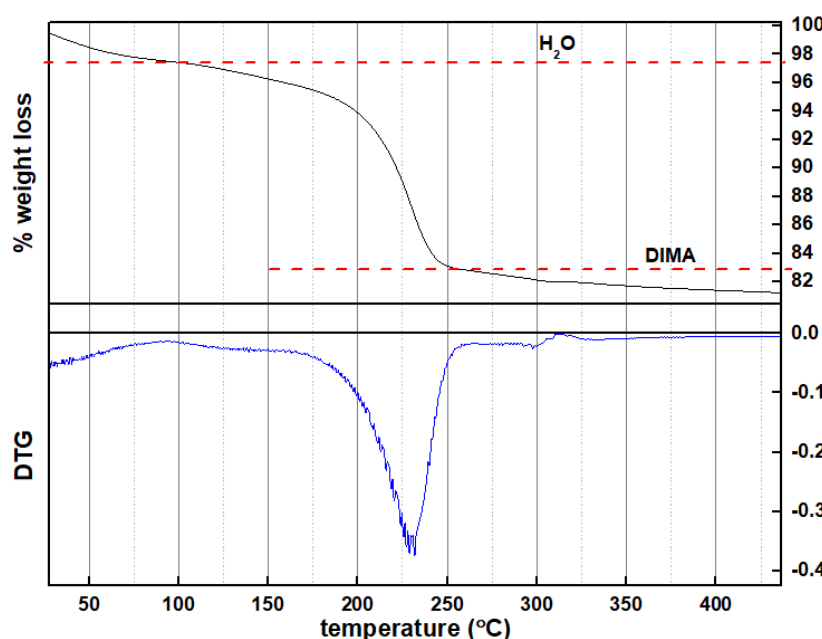
Εικόνα 42. Η ανάλυση EDS για το δείγμα **SnS₂/DIMA**.

3.2.1.6 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

Οι μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης ελήφθησαν για τα δείγματα **SnS₂/DIMA** και **SnS₂/H₂O**, με σκοπό τον ακριβή υπολογισμό της ποσότητας του νερού και της διμεθυλαμίνης. Στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (αέρας, άζωτο κ.ά.) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του δείγματος. Η TGA αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας και της σύστασης των υλικών. Συνεπώς, μέσω των διαγραμμάτων TG-DTG είναι

δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός του οργανικού μορίου και του νερού που εμπεριέχεται σε κάθε δείγμα.

Στην Εικόνα 43 απεικονίζεται το διάγραμμα TG και DTG (πρώτη παράγωγος) του δείγματος **SnS₂/DIMA**. Στο διάγραμμα TG διακρίνονται 3 στάδια απώλειας βάρους. Η πρώτη απώλεια βάρους, 2.6%, μέχρι τους ~100°C οφείλεται στην απομάκρυνση του H₂O, η δεύτερη απώλεια βάρους, 14.6%, μέχρι τους ~261°C οφείλεται στην απομάκρυνση της διμεθυλαμίνης και τέλος η τρίτη απώλεια βάρους, 5.3%, μέχρι τους 580 °C οφείλεται σε διάσπαση του SnS₂. Οι τιμές αυτές μπορούν να αντιστοιχηθούν στο χημικό τύπο **SnS₂(DIMA)_{0.7}(H₂O)_{0.3}** (θεωρητική τιμή % H₂O ~ 2.5, % DIMA~14.4).

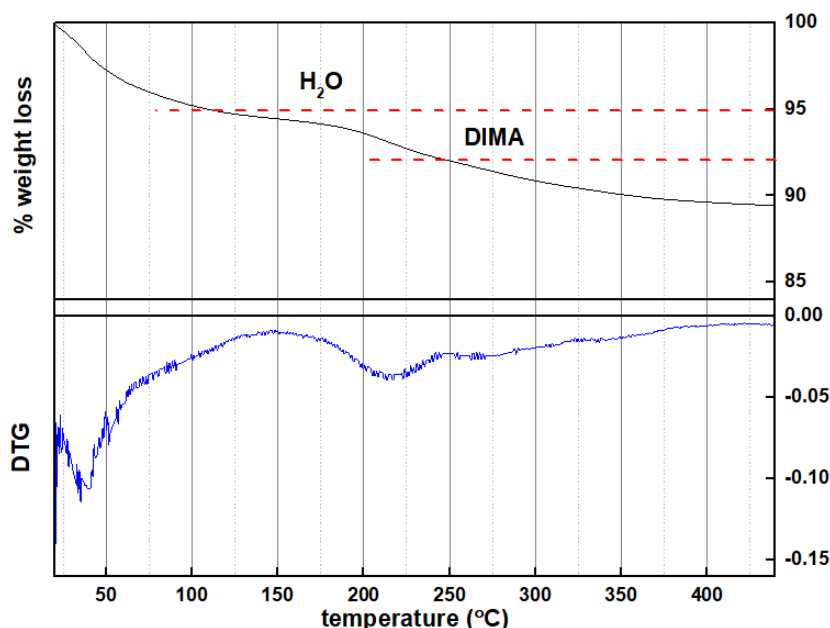


Εικόνα 43. Τα δεδομένα TG (πάνω) και DTG πρώτης παραγώγου (κάτω) του υλικού **SnS₂/DIMA** μετρούμενα υπό ατμόσφαιρα N₂.

Στην Εικόνα 44 παρουσιάζεται το διάγραμμα TG και DTG (πρώτη παράγωγος) του δείγματος **SnS₂/H₂O**. Στο διάγραμμα TG διακρίνονται 3 στάδια απώλειας βάρους. Η πρώτη απώλεια βάρους, ~ 5.5%, μέχρι τους ~145°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του H₂O, η δεύτερη απώλεια βάρους, ~2.5%, μέχρι τους ~249°C οφείλεται στην απομάκρυνση της διμεθυλαμίνης και τέλος η τρίτη απώλεια βάρους, ~6.7%, μέχρι τους 580 °C οφείλεται σε διάσπαση του SnS₂. Οι τιμές αυτές μπορούν να αντιστοιχηθούν στο χημικό τύπο **SnS₂(H₂O)_{0.6}(DIMA)_{0.1}** (θεωρητική τιμή % H₂O ~5.5, % DIMA~2.3)

Κατά συνέπεια με βάση τα δεδομένα TGA η ένωση SnS₂/DIMA έχει ~7 φορές μεγαλύτερη ποσότητα DIMA από την SnS₂/H₂O. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε καλή

συμφωνία με τα ^1H NMR δεδομένα που δείχνουν ~7.5 φορές μεγαλύτερη ποσότητα DIMA για το SnS_2/DIMA σε σχέση με το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.



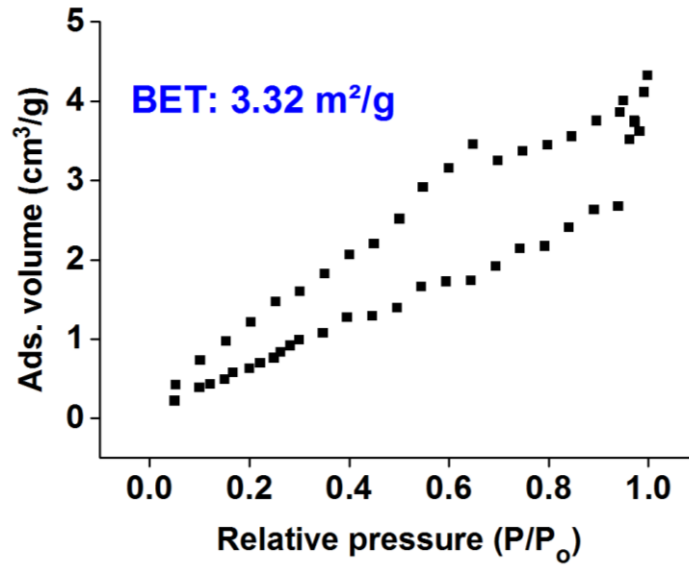
Εικόνα 44. Τα δεδομένα TG (πάνω) και DTG πρώτης παραγώγου (κάτω) του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ μετρούμενα υπό ατμόσφαιρα N_2 .

3.2.1.7 Μετρήσεις Ρόφησης Αζώτου

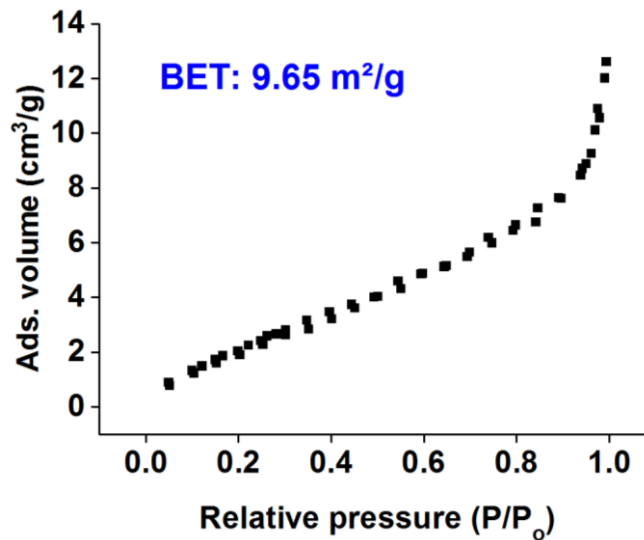
Οι μετρήσεις ρόφησης αζώτου πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα SnS_2/DIMA και $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ με σκοπό τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας. Ως ειδική επιφάνεια ενός υλικού, ορίζεται η επιφάνεια της μονάδας της μάζας του και συνήθως εκφράζεται σε m^2/g . Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται μέσω της εξίσωσης BET:

$$\frac{P/P_0}{N(1 - P/P_0)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C - 1}{N_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Σε αυτή τη μέθοδο η ισόθερμη ρόφησης μετατρέπεται σε γράφημα BET $[(P/P_0)/N(1 - P/P_0)]$ προς P/P_0 , όπου: N είναι ο αριθμός μορίων N_2 που προσροφούνται σε μερική πίεση P/P_0 , N_m ο αριθμός μορίων N_2 που απαιτούνται για τον σχηματισμό μονοστρώματος και C η σταθερά BET με τιμή $C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$, όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N_2 αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος [66,67]. Οι ισόθερμες ρόφησης των δύο υλικών προσδιορίστηκαν με αέριο N_2 στους 77 K και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 45. Η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το **SnS₂/DIMA**.



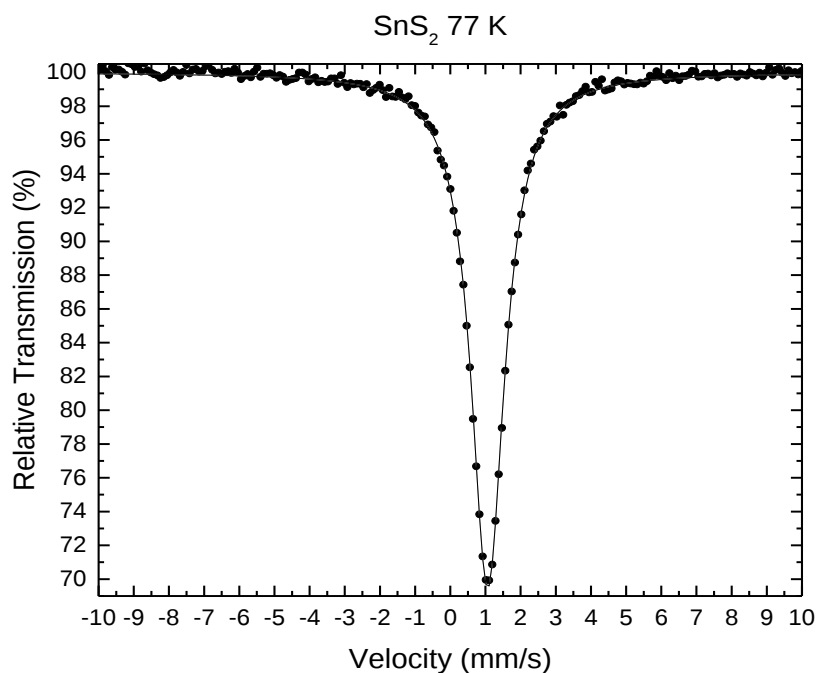
Εικόνα 46. Η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K για το **SnS₂/H₂O**.

Στην Εικόνα 45 απεικονίζεται η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης N₂ για το δείγμα **SnS₂/DIMA**. Το υλικό παρουσίασε πολύ μικρή ειδική επιφάνεια BET στα 3.65 m²/g. Ενώ στην Εικόνα 46 παρουσιάζεται η ισόθερμος ρόφησης-εκρόφησης για το δείγμα **SnS₂/H₂O**, το οποίο παρουσίασε μικρή, αλλά λίγο μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET σε σχέση με το αρχικό υλικό SnS₂/DIMA, στα 9.65 m²/g. Αυτή η αύξηση στην τιμή της ειδικής επιφάνειας BET οφείλεται στην απομάκρυνση της διμεθυλαμίνης από την ένωση ελευθερώνοντας με αυτόν τον τρόπο ένα μεγάλο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας του δείγματος SnS₂/H₂O.

3.2.1.8 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{119}Sn

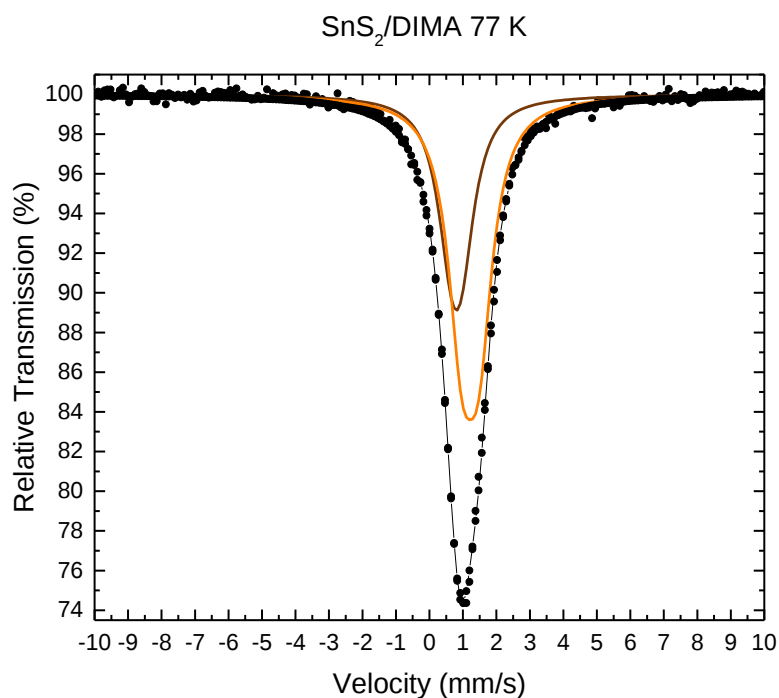
Η φασματοσκοπία ^{119}Sn Mössbauer χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική χαρακτηρισμού για την διάκριση και τη μελέτη των περιβαλλόντων των ατόμων κασσιτέρου (^{119}Sn) σε κάθε κρυσταλλική φάση που αυτά διαμορφώνονται προκειμένου να εξαγάγουμε συμπεράσματα για τη φύση του σθένους των υπό μελέτη δειγμάτων **SnS_2/DIMA , $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και SnS_2 .**

Σε μια μέτρηση της φασματοσκοπίας ^{119}Sn Mössbauer η φύση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του υλικού καθορίζεται από το είδος των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων, οι οποίες αποσαφηνίζονται μέσω των φυσικών ποσοτήτων της ισομερούς μετατόπισης (IS), της τετραπολικής διάσπασης (QS) ή μετατόπισης (2ε) και του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου (HMF), αντίστοιχα. Αυτές οι ποσότητες ερμηνεύουν το είδος των ατόμων ή ιόντων Sn στις φάσεις του δείγματος που μελετάται, το σθένος που παρουσιάζουν αυτά, την οργάνωση και τη συμμετρία της δομής στην οποία βρίσκονται τοποθετημένα, καθώς και τη μαγνητική τους τάξη που διακρίνονται σε ένα φάσμα. Με πιο απλά λόγια αποτελούν το χαρακτηριστικό γνώρισμα ή τη ταυτότητα των ατόμων ή ιόντων Sn που βρίσκονται στην δομή του υλικού, η οποία λαμβάνεται και στη συνέχεια συγκρίνεται με τη βιβλιογραφία καθώς και με άλλες συναφείς τεχνικές χαρακτηρισμού για την αξιόπιστη ταυτοποίηση του υλικού. Σε κάθε συνεισφορά διαφορετικών ατόμων ή ιόντων Sn αντιστοιχεί μια συνιστώσα στο φάσμα Mössbauer του υλικού και σε κάθε συνιστώσα αντιστοιχεί μια ομάδα αυτών των ποσοτήτων (IS, QS ή 2ε, HMF) καθώς και ένα ποσοστό εμβαδού απορρόφησης (%) από το συνολικό εμβαδό απορρόφησης του φάσματος. Στον Πίνακα 10 παρατίθενται οι τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων των συνιστωσών που προέκυψαν από την καλύτερη προσαρμογή των φασμάτων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στην θερμοκρασία των 77 K. Σε όλα τα φάσματα οι τιμές του HMF είναι μηδενικές, γεγονός αναμενόμενο για την μορφή των ιόντων του Sn που δεν φέρουν μαγνητική ροπή.



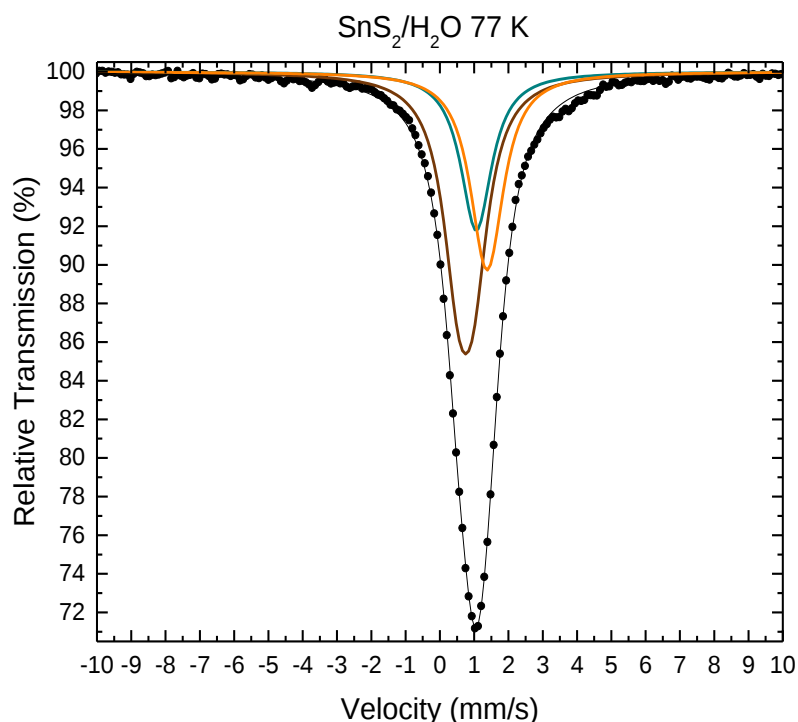
Εικόνα 47. Το φάσμα Mössbauer του δείγματος **SnS₂** σε θερμοκρασία 77 K.

Στην Εικόνα 47 απεικονίζεται το φάσμα Mössbauer του δείγματος SnS₂ σε θερμοκρασία 77 K. Στο φάσμα του πρώτου δείγματος παρατηρείται ότι η κυρίαρχη φάση που σχηματίζεται αφορά σε ιόντα Sn που αντιστοιχούν σε μία συνιστώσα με σαφώς ορισμένες τιμές υπέρλεπτων παραμέτρων IS και QS, η οποία καταλαμβάνει το 100% του φάσματος, αντιστοιχεί στην κρυσταλλική δομή του SnS₂ μέσω της κεντρικής μονής κορυφής (singlet) που εμφανίζεται στο φάσμα του υλικού SnS₂. Οι τιμές της IS=1.06 mm/s και QS=0 mm/s, είναι χαρακτηριστικές για το σθένος και το συμμετρικό περιβάλλον των ιόντων Sn(IV) που αντιπροσωπεύει η συνιστώσα αυτή. Το φάσμα του SnS₂ χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για την ανάλυση και των φασμάτων των υπόλοιπων υλικών.



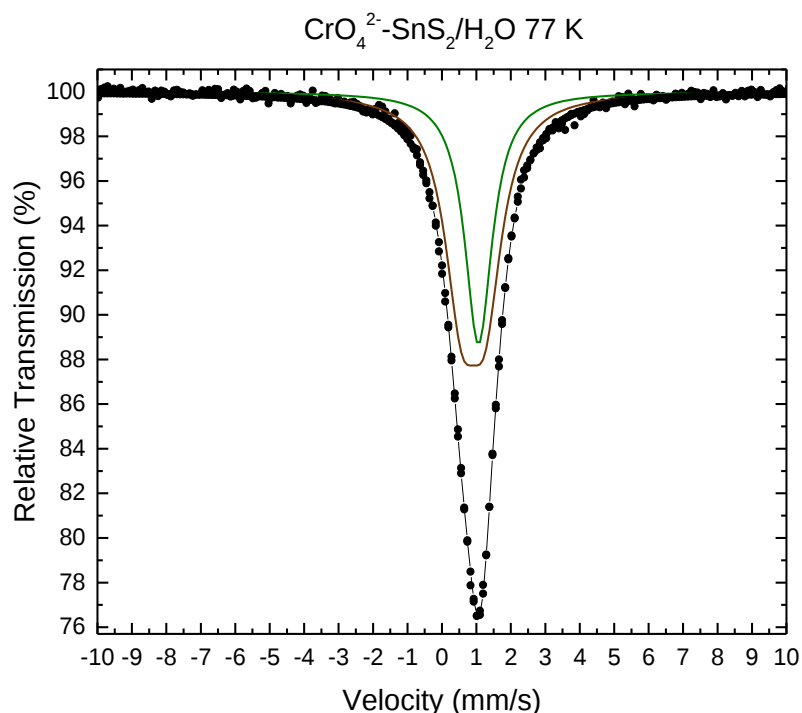
Εικόνα 48. Το φάσμα Mössbauer του δείγματος **SnS₂/DIMA** σε θερμοκρασία 77 K.

Στην Εικόνα 48 παρουσιάζεται το φάσμα Mössbauer του δείγματος **SnS₂/DIMA** στην θερμοκρασία 77 K. Από τη διαμόρφωση του φάσματος παρατηρούνται δύο διαφορετικές συνιστώσες Sn(IV) με πορτοκαλί και καφέ χρώματα στο φάσμα. Η πορτοκαλί συνιστώσα είναι μεγαλύτερη σε ένταση και εμβαδό απορρόφησης από την μωβ, έχει επίσης και μεγαλύτερες τιμές υπέρλεπτων παραμέτρων IS και QS από την μωβ. Η συγκεκριμένη συνιστώσα καταλαμβάνει το 63% του εμβαδού απορρόφησης του φάσματος, αντιστοιχεί στη φάση στην οποία στο περιβάλλον των ιόντων κασσιτέρου (¹¹⁹Sn) παρεμβάλλονται μόρια διμεθυλαμίνης που βρίσκονται στο δείγμα SnS₂/DIMA. Η καφέ συνιστώσα καταλαμβάνει το 37% του φάσματος, και αντιστοιχεί στη φάση εκείνη, όπου το περιβάλλον των ιόντων (¹¹⁹Sn) αποτελείται από τα μόρια H₂O που υπάρχουν στο δείγμα.



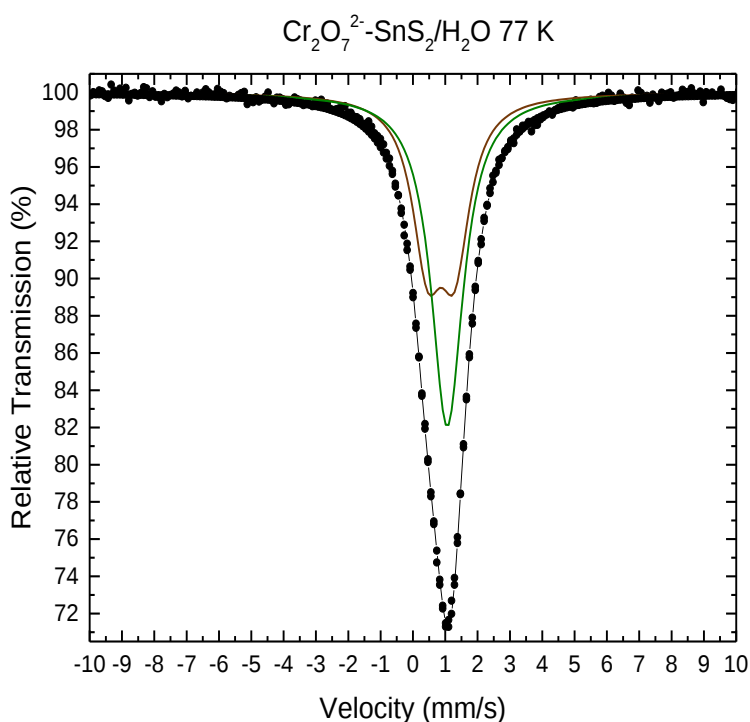
Εικόνα 49. Το φάσμα Mössbauer του δείγματος **SnS₂/H₂O** σε θερμοκρασία 77 K.

Το φάσμα Mössbauer του δείγματος **SnS₂/H₂O** στους 77 K παρουσιάζεται στην Εικόνα 49. Από τη διαμόρφωση του φάσματος παρατηρούνται τρεις συνιστώσες Sn(IV). Η πορτοκαλί συνιστώσα έχει την μεγαλύτερη τιμή IS, καταλαμβάνει το 30% του φάσματος, και αντιστοιχεί στη φάση όπου στο περιβάλλον των ιόντων κασσιτέρου (¹¹⁹Sn) βρίσκονται μόρια διμεθυλαμίνης που έχουν απομείνει στο δείγμα. Η πορτοκαλί συνιστώσα είναι μεγαλύτερη σε ένταση συγκριτικά με την πράσινη συνιστώσα και έχει μεγαλύτερες τιμές QS και IS σε σχέση με την πράσινη συνιστώσα. Η πράσινη συνιστώσα καταλαμβάνει το 23% του φάσματος, απεικονίζεται μέσω μιας μονής κορυφής (singlet) και αντιστοιχεί στην φάση του κρυσταλλικού SnS₂. Η τρίτη συνιστώσα που παρατηρείται με καφέ χρώμα είναι η μεγαλύτερη σε ένταση από όλες, έχει τη μεγαλύτερη τιμή QS και τη μικρότερη τιμή IS και καταλαμβάνει το 47% του φάσματος. Αυτή η συνιστώσα αντιστοιχεί στην φάση εκείνη, στην οποία στο περιβάλλον των ιόντων κασσιτέρου (¹¹⁹Sn) βρίσκονται μόρια H₂O που υπάρχουν στο δείγμα.



Εικόνα 50. Το φάσμα Mössbauer του δείγματος $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασία 77 K.

Το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ μετά την απομάκρυνση Cr(VI) σε όξινο και ουδέτερο διάλυμα χαρακτηρίστηκε επίσης μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer. Στην Εικόνα 50 παρουσιάζεται το φάσμα Mössbauer του δείγματος $\text{CrO}_4^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ στη θερμοκρασία των 77 K, που προκύπτει μετά την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}) από ουδέτερο διάλυμα. Από τη διαμόρφωση του φάσματος παρατηρούνται δύο συνιστώσες Sn(IV) . Η πράσινη συνιστώσα καταλαμβάνει το 36% του φάσματος, απεικονίζεται μέσω μιας μονής κορυφής (singlet) και αντιστοιχεί στην φάση του κρυσταλλικού SnS_2 . Η δεύτερη συνιστώσα που παρατηρείται με καφέ χρώμα είναι η μεγαλύτερη σε ένταση, έχει μεγαλύτερη QS και μικρότερη IS και καταλαμβάνει το 64% του φάσματος. Αυτή η συνιστώσα αντιστοιχεί στην φάση εκείνη, στην οποία στο περιβάλλον των ιόντων κασσιτέρου (^{119}Sn) βρίσκονται μόρια H_2O που υπάρχουν στο δείγμα.



Εικόνα 51. Το φάσμα Mössbauer του δείγματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασία 77 K.

Στην Εικόνα 51 παρουσιάζεται το φάσμα Mössbauer του δείγματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{-SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ στη θερμοκρασία των 77 K, που προκύπτει μετά την απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) από όξινο διάλυμα. Από τη διαμόρφωση του φάσματος παρατηρούνται δύο συνιστώσες Sn(IV) με πράσινο και καφέ χρώματα στο φάσμα. Η πράσινη συνιστώσα καταλαμβάνει το 54% του φάσματος, απεικονίζεται μέσω μιας μονής κορυφής (singlet) και αντιστοιχεί στην φάση του κρυσταλλικού SnS_2 . Η δεύτερη συνιστώσα που παρατηρείται με καφέ χρώμα είναι η μικρότερη σε ένταση, έχει μεγαλύτερη QS και μικρότερη IS και καταλαμβάνει το 46% του φάσματος. Αυτή η συνιστώσα αντιστοιχεί στην φάση εκείνη, στην οποία στο περιβάλλον των ιόντων κασσιτέρου (^{119}Sn) βρίσκονται μόρια H_2O που υπάρχουν στο δείγμα.

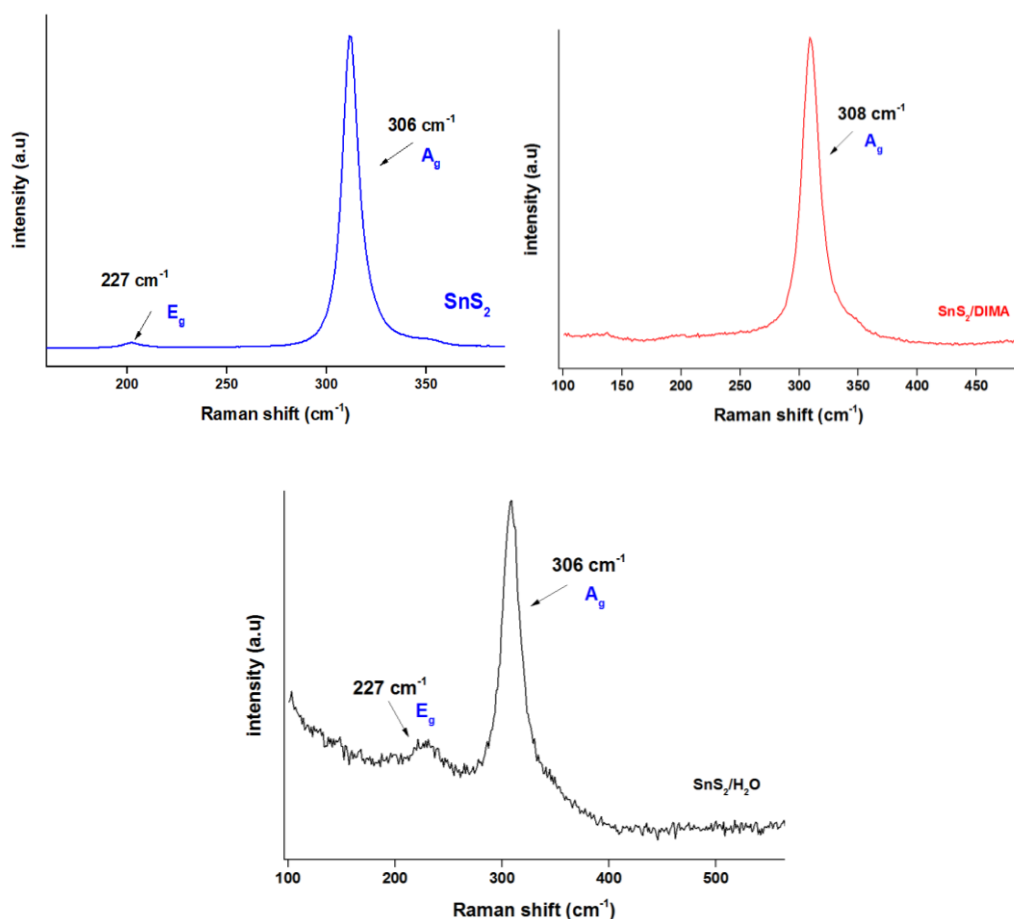
Πίνακας 10. Οι τιμές των υπέρλεπτων παραμέτρων (IS η ισομερής μετατόπιση, $\Gamma/2$ το μισό πλάτος των κορυφών των καμπυλών, QS η τετραπολική διάσπαση, και Area το εμβαδό της περιοχής σχετικής απορρόφησης που καταλαμβάνει κάθε συνιστώσα στο φάσμα) που προέρχονται από την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των δειγμάτων που συλλέγονται στην θερμοκρασία των 77 K

Δείγμα	Συνιστώσες	I.S. (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	QS (mm/s)	Area (%)	Χρώμα
SnS₂	SnS ₂	1.06	0.58	0.00	100	Μαύρο
SnS₂/DIMA	DIMA-SnS ₂ /DIMA	1.21	0.49	0.51	63	Πορτοκαλί
	H ₂ O-SnS ₂ /DIMA	0.80	0.49	0.31	37	Καφέ
SnS₂/H₂O	H ₂ O-SnS ₂ /H ₂ O	0.75	0.55	0.43	47	Καφέ
	SnS ₂	1.06	0.55	0.00	23	Πράσινο
	DIMA-SnS ₂ /H ₂ O	1.37	0.55	0.21	30	Πορτοκαλί
CrO₄²⁻@SnS₂/H₂O	H ₂ O-CrO ₄ ²⁻ -SnS ₂ /H ₂ O	0.90	0.58	0.69	64	Καφέ
	SnS ₂	1.06	0.48	0.00	36	Πράσινο
Cr₂O₇²⁻@SnS₂/H₂O	H ₂ O- Cr ₂ O ₇ ²⁻ -SnS ₂ /H ₂ O	0.87	0.56	0.84	46	Καφέ
	SnS ₂	1.06	0.60	0.00	54	Πράσινο

3.2.1.9 Φασματοσκοπία Raman

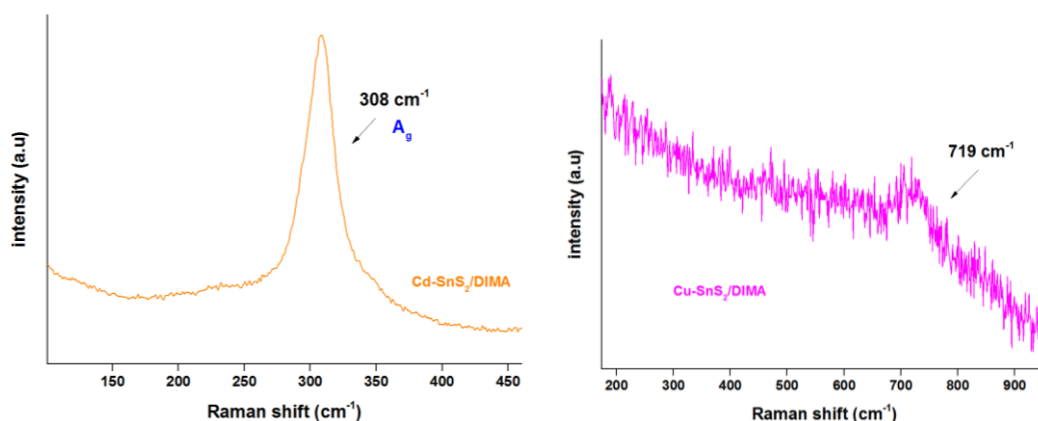
Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων **SnS₂/DIMA**, **SnS₂/H₂O**, **SnS₂**, **Cd-SnS₂/DIMA**, **Cu-SnS₂/DIMA**, **Cd-SnS₂/H₂O** και **Pb-SnS₂/H₂O**. Η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στην συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός, η συχνότητα δηλαδή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτήν της προσπίπτουσας. Με τη τεχνική αυτή είναι δυνατή η ανίχνευση των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των χημικών ουσιών [68].

Η μοναδιαία κυψελίδα του SnS₂ αποτελείται από τρία άτομα (S-Sn-S), συνεπώς οι τρόποι δόνησης του μορίου είναι 9. Οι 3 τρόποι δόνησης αντιστοιχούν στην διπλά εκφυλισμένη συμμετρία E όπου τα τρία άτομα είναι παράλληλα με στο επίπεδο του φύλλου και οι άλλοι 3 τρόποι αντιστοιχούν στη μη-εκφυλισμένη συμμετρία A όπου τα άτομα είναι κάθετα στο επίπεδο του φύλλου. Μόνο οι δύο τρόποι δόνησης είναι ενεργοί στο Raman, ο E_g και ο A_g [69,70].



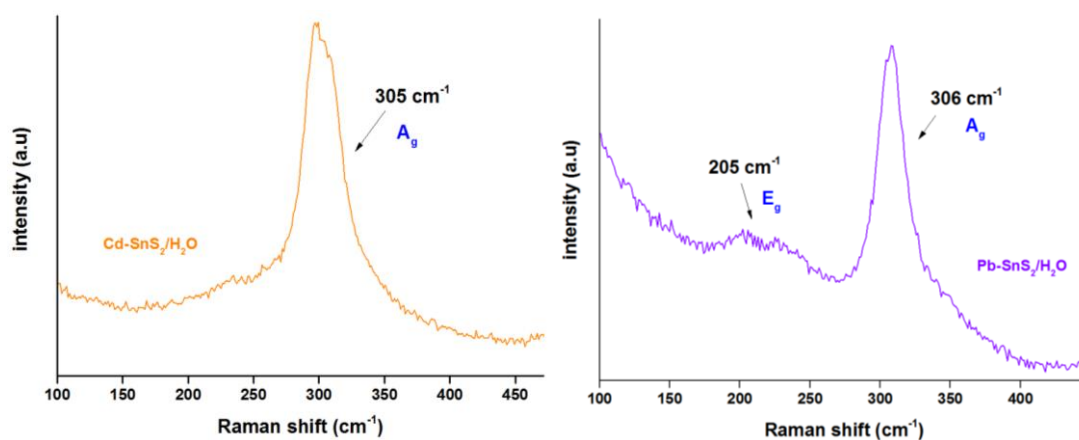
Εικόνα 52. Τα φάσματα Raman των δειγμάτων **SnS₂**, **SnS₂/DIMA** και **SnS₂/H₂O**.

Στην Εικόνα 52 απεικονίζονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων **SnS₂**, **SnS₂/DIMA** και **SnS₂/H₂O**. Για το δείγμα **SnS₂** (μπλε φάσμα) παρατηρούνται κορυφές στις εξής θέσεις: 202 cm⁻¹ (χαμηλής έντασης, οξεία) και 310 cm⁻¹ (υψηλής έντασης, οξεία). Η ασθενής κορυφή στη θέση 202 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε διαμοριακό περιστροφικό τρόπο δόνησης E_g και αυτή στη θέση 310 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε τρόπο δόνησης A_g. Στο φάσμα Raman του δείγματος **SnS₂/DIMA** (κόκκινο φάσμα) διακρίνεται μια οξεία κορυφή υψηλής έντασης στους 308 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί σε τρόπο δόνησης A_g. Τέλος, για το δείγμα **SnS₂/H₂O** (μαύρο φάσμα) διακρίνονται οι κορυφές στις εξής θέσεις: 227 cm⁻¹ (χαμηλής έντασης, οξεία) και 306 cm⁻¹ (υψηλής έντασης, οξεία). Η ασθενής κορυφή στη θέση 227 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε τρόπο δόνησης E_g και αυτή στη θέση 306 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε τρόπο δόνησης A_g. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στον τρόπο δόνησης E_g εξαφανίζεται όταν μειώνεται το πάχος των φύλλων του SnS₂ κάτω από την νανοκλίμακα, λόγω μείωσης του αριθμού των διαθέσιμων κέντρων για σκέδαση παράλληλη στο κέντρο των φύλλων [71,72]. Από τα φάσματα Raman, επιβεβαιώνεται ο επιτυχής σχηματισμός της φάσης SnS₂.



Εικόνα 53. Τα φάσματα Raman των δειγμάτων **Cd-SnS₂/DIMA** και **Cu-SnS₂/DIMA**.

Στην Εικόνα 53 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για το δείγμα **SnS₂/DIMA** το οποίο έχει τροποποιηθεί με Cd²⁺ και Cu²⁺. Στο φάσμα του δείγματος **Cd-SnS₂/DIMA** (πορτοκαλί φάσμα) παρατηρείται μια οξεία κορυφή υψηλής έντασης στη θέση 308 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στον τρόπο δόνησης A_g, ενώ φαίνεται να απουσιάζει η κορυφή στη θέση ~205 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στον τρόπο δόνησης E_g. Στο φάσμα του δείγματος **Cu-SnS₂/DIMA** (ροζ φάσμα) διακρίνεται μια ασθενής κορυφή στους 719 cm⁻¹.



Εικόνα 54. Τα φάσματα Raman των δειγμάτων **Cd-SnS₂/H₂O** και **Pb-SnS₂/H₂O**.

Στην Εικόνα 54 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του υλικού **SnS₂/H₂O** μετά την τροποποίηση του με Cd²⁺ και Pb²⁺. Στο πορτοκαλί φάσμα του δείγματος **Cd-SnS₂/H₂O** παρατηρείται μια οξεία κορυφή υψηλής έντασης στους 305 cm⁻¹ που οφείλεται στον τρόπο δόνησης A_g. Αντιθέτως, στο φάσμα Raman του δείγματος **Pb-SnS₂/H₂O** παρατηρείται η κορυφή στους 205 cm⁻¹ που οφείλεται στον τρόπο δόνησης E_g και μια οξεία κορυφή υψηλής έντασης στους 306 cm⁻¹ που οφείλεται στον τρόπο δόνησης A_g.

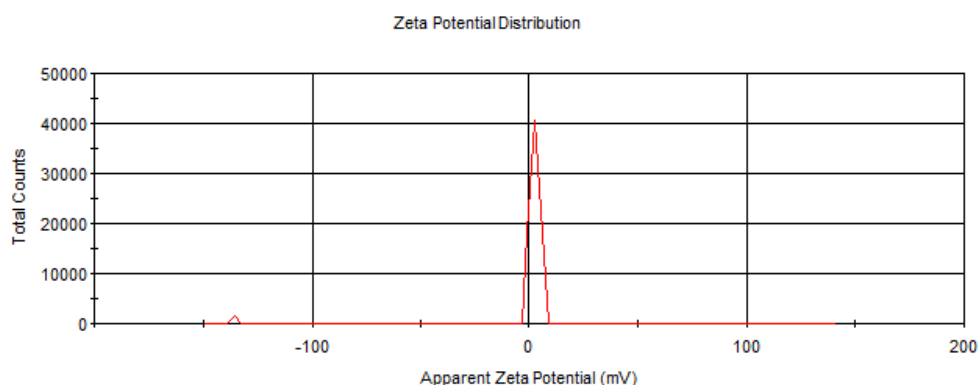
3.2.1.10 Μετρήσεις ζ-δυναμικού

Για την μέτρηση του επιφανειακού φορτίου των υλικών ελήφθησαν μετρήσεις ζ-δυναμικού. Οι τιμές του φορτίου των υλικών φαίνονται στον Πίνακα 11.

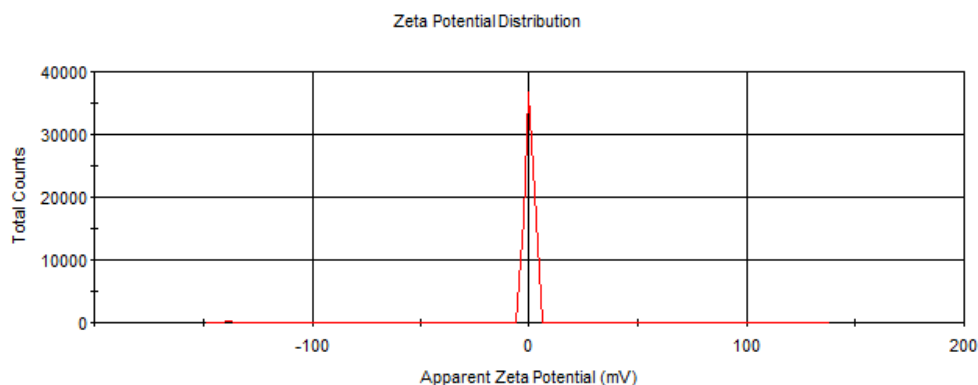
Το δείγμα **SnS₂/DIMA** φέρει μικρό θετικό επιφανειακό φορτίο, ενώ τα δείγματα **SnS₂/H₂O** και **SnS₂** έχουν τιμή επιφανειακού φορτίου που προσεγγίζει το μηδέν. Στις Εικόνες 55, 56 και 57 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ζ-δυναμικού των δειγμάτων **SnS₂/DIMA**, **SnS₂/H₂O** και **SnS₂** αντίστοιχα.

Πίνακας 11. Οι τιμές των επιφανειακών φορτίων των υλικών **SnS₂/DIMA**, **SnS₂/H₂O** και **SnS₂**.

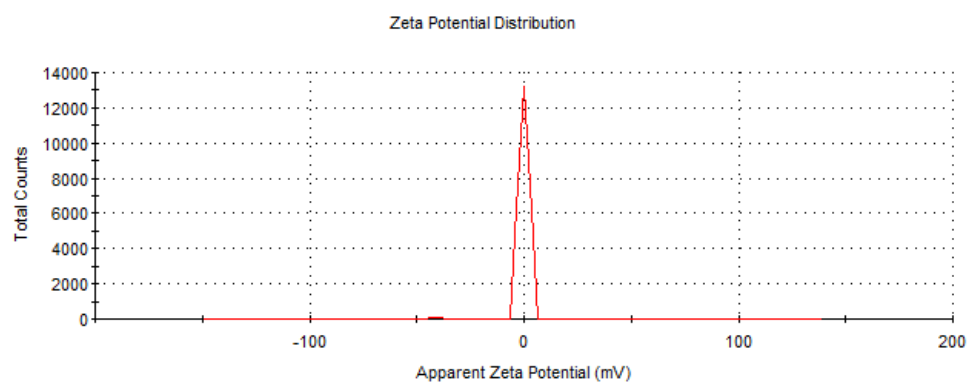
Υλικό	Z-potential
SnS₂/DIMA	2.82
SnS₂/H₂O	0.185
SnS₂	0.0378



Εικόνα 55. Το διάγραμμα ζ-δυναμικού του δείγματος **SnS₂/DIMA**.



Εικόνα 56. Το διάγραμμα ζ-δυναμικού του υλικού **SnS₂/H₂O**.



Εικόνα 57. Το διάγραμμα ζ-δυναμικού του υλικού **SnS₂**.

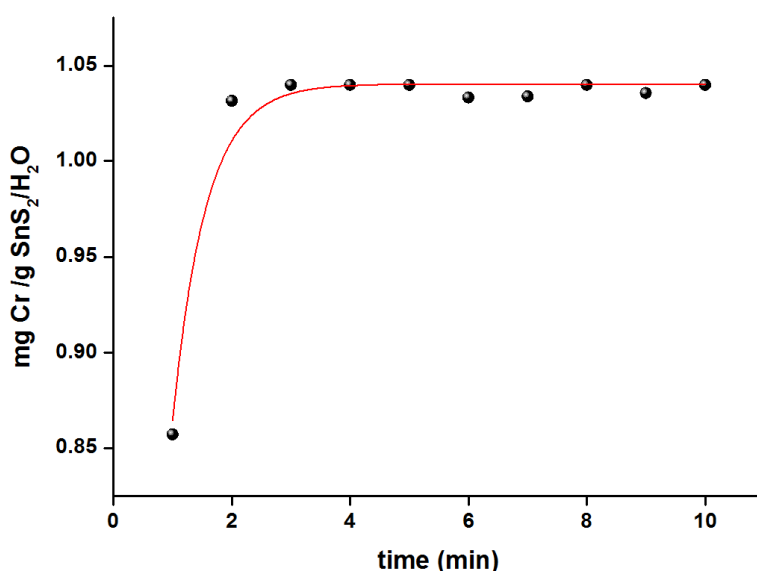
3.3 Μελέτες Απομάκρυνσης Cr(VI) με Πειράματα

Διαλείποντος Έργου

3.3.1 Απομάκρυνση χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-})

3.3.1.1 Κινητική Μελέτη

Η πρώτη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την απομάκρυνση του Cr(VI) υπό βασικές συνθήκες (CrO_4^{2-} σε $\text{pH} \sim 7$) ήταν η κινητική. Τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση της μεθόδου DPC, δείχνουν μία ταχεία κινητική απομάκρυνσης των CrO_4^{2-} , με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει στο 100 % στα πρώτα τρία λεπτά αντίδρασης. Τα κινητικά δεδομένα ακολουθούν το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης του Lagergren (Εξίσωση 5) με σταθερά ταχύτητας $k = 1.778 \text{ s}^{-1}$. Ως χρόνος επίτευξης της ισορροπίας θεωρήθηκαν τα 10 λεπτά και με αυτό το δεδομένο έλαβαν χώρα και τα υπόλοιπα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI).



Εικόνα 58. Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την απομάκρυνση CrO_4^{2-} από το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{initial}} = 1 \text{ ppm}$, $\text{pH} \sim 7$). Η κόκκινη γραμμή δείχνει την προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης του Lagergren.

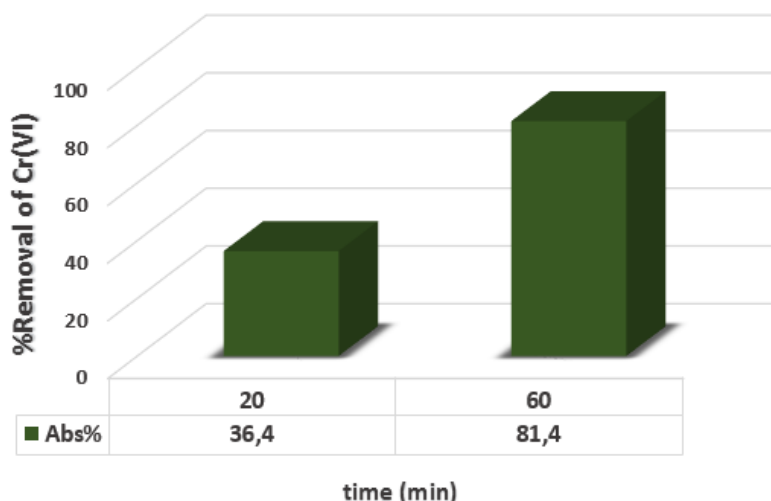
$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_L t)]$$

(Εξίσωση 5)

Όπου q_e = η ποσότητα (mg/g) του ανιόντος που απομακρύνεται στην ισορροπία και K_L η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης [73].

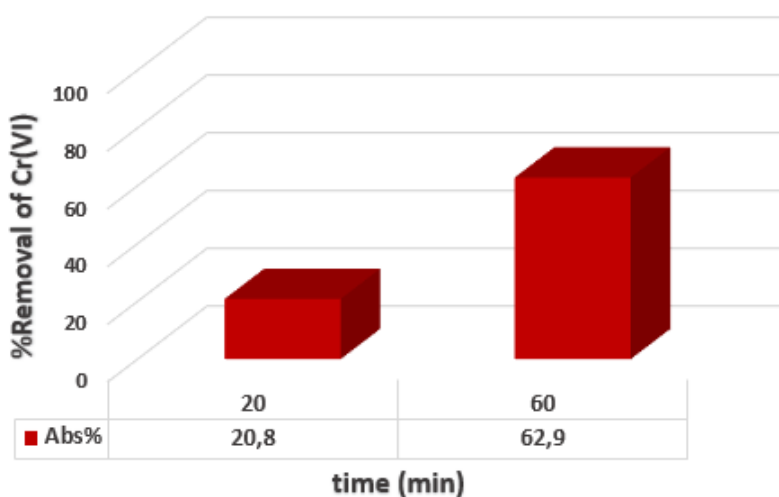
Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης CrO_4^{2-} υπό την απουσία φωτός, για λόγους σύγκρισης της ικανότητας απομάκρυνσης Cr(VI) του δείγματος

SnS₂/H₂O. Τα ποσοστά κυμαίνονται στο 36.4% για χρόνο ανάδευσης τα 20 λεπτά και 81.4% για χρόνο ανάδευσης τα 60 λεπτά. Τα αποτελέσματα αυτά φανερώνουν πως το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) είναι αρκετά μειωμένο σε σχέση με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν υπό την παρουσία φωτός.



Εικόνα 59. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης CrO₄²⁻ (pH~7) από το δείγμα **SnS₂/H₂O** υπό την απουσία φωτός.

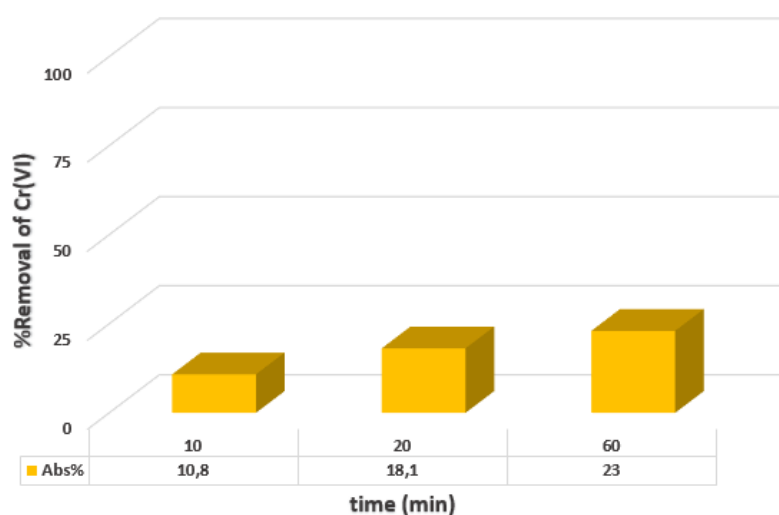
Επίσης, έλαβαν χώρα πειράματα απομάκρυνσης CrO₄²⁻ σε pH~7 και για το δείγμα **SnS₂/DIMA** υπό την παρουσία φωτός. Οι χρόνοι ανάδευσης που μελετήθηκαν ήταν τα 20 και τα 60 λεπτά, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) που αντιστοιχεί στον κάθε χρόνο είναι 20.8 και 62.9%.



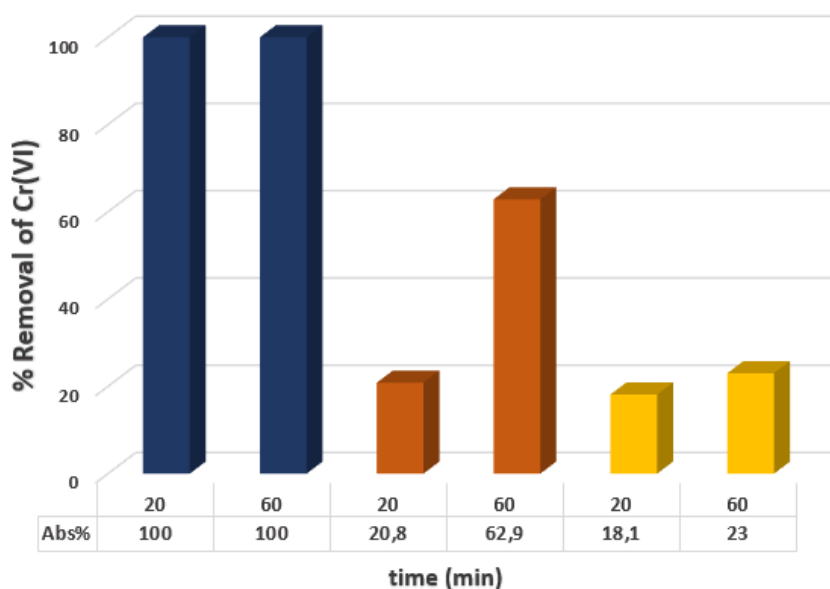
Εικόνα 60. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης CrO₄²⁻ (pH~7) από το δείγμα **SnS₂/DIMA**.

Ακόμη, το δείγμα **SnS₂** που συντέθηκε μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς για τον χαρακτηρισμό των επιμέρους

υλικών που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκε επίσης για την αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση CrO_4^{2-} σε $\text{pH} \sim 7$, υπό την παρουσία φωτός. Το υλικό για χρόνους ανάδευσης 10, 20 και 60 λεπτά παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) στα 10,8, 18,1 και 23%.



Εικόνα 61. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης CrO_4^{2-} ($\text{pH} \sim 7$) από το δείγμα SnS_2 .



Εικόνα 62. Συγκριτικό διάγραμμα: οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης CrO_4^{2-} ($\text{pH} \sim 7$) από τα δείγματα: μπλε $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, πορτοκαλί SnS_2/DIMA και κίτρινο SnS_2 .

3.3.1.2 Ισόθερμος Απομάκρυνσης Cr(VI)

Ο προσδιορισμός της ισοθέρμου απομάκρυνσης CrO_4^{2-} πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις CrO_4^{2-} σε pH~7 (0.2 mM, 1 mM, 2 mM, 4 mM, 6 mM, 8 mM, 10 mM, 12 mM, 14 mM, 16 mM, 18 mM και 20 mM). Η ισόθερμος αποτελείται από δύο στάδια, των οποίων τα δεδομένα προσομοιάζονται αποτελεσματικά με το μοντέλο Langmuir και με το μοντέλο Langmuir-Freundlich (Sips) αντίστοιχα.

Μοντέλο Langmuir:

$$q = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

(Εξίσωση 6)

Βασικές παραδοχές:

- α) η μέγιστη ρόφηση αντιστοιχεί σε μια κορεσμένη μονοστοιβάδα του ιόντος,
- β) όλες οι θέσεις στην επιφάνεια του ροφητικού υλικού είναι ισοδύναμες και η ενέργεια της ρόφησης είναι σταθερή σε όλες τις ενεργές θέσεις, δηλαδή η επιφάνεια είναι ομοιογενής, και
- γ) τα ιόντα εισέρχονται σε συγκεκριμένες θέσεις και όπου και δεν μετακινούνται.

Μοντέλο Langmuir-Freundlich (Sips):

$$q = q_m \frac{(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}}$$

(Εξίσωση 7)

Η ισόθερμος Langmuir-Freundlich μετατρέπεται στο μοντέλο Freundlich σε εύρος χαμηλών συγκεντρώσεων με την μορφή γραμμικής ισοθερμής και είναι ισοδύναμο με το μοντέλο Langmuir για $n=1$.

Μοντέλο Freundlich:

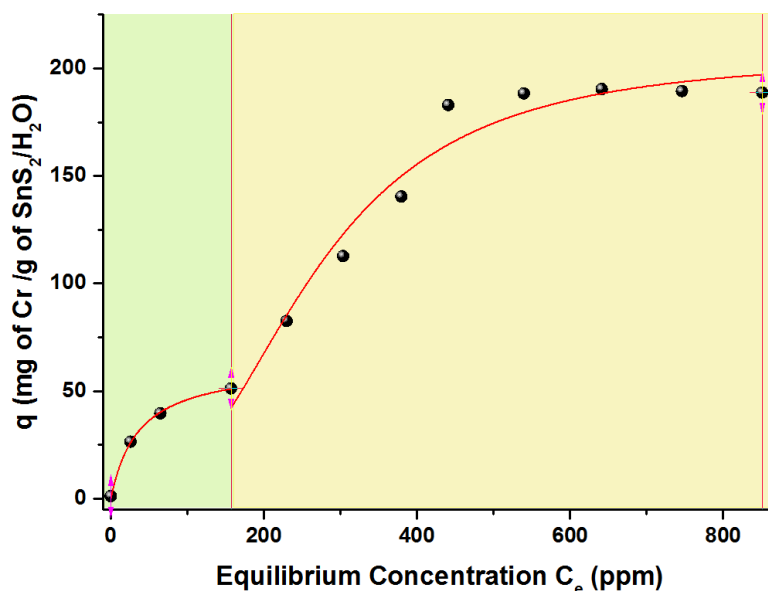
$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

(Εξίσωση 8)

Το μοντέλο Freundlich προϋποθέτει ρόφηση σε μια ετερογενή επιφάνεια, όπου οι θέσεις ρόφησης εμφανίζουν ένα φάσμα διαφορετικών ενεργειών δέσμευσης. Όπου q (mg/g) είναι η ποσότητα του ιόντος που έχει απομακρυνθεί στην συγκέντρωση ισορροπίας C_e (ppm), q_m είναι η μέγιστη ποσότητα του ιόντος που έχει απομακρυνθεί, b (L/mg) είναι η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια ρόφησης και $1/n$ η σταθερά Freundlich [73].

Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr που υπολογίστηκε κατά το πρώτο στάδιο από την εξίσωση Langmuir, ανέρχεται στα **62.35 ± 1.86 mg Cr /g $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** , η οποία είναι σε καλή συμφωνία με την παρατηρούμενη πειραματικά στα **~ 51 mg Cr /g $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** . Στο δεύτερο στάδιο, η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του υλικού που υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Langmuir-Freundlich ανέρχεται στα **205.59 ± 12.68 mg Cr /g $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** , η οποία είναι επίσης σε καλή συμφωνία από την παρατηρούμενη πειραματικά στα **~ 188.64 mg Cr /g $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** .

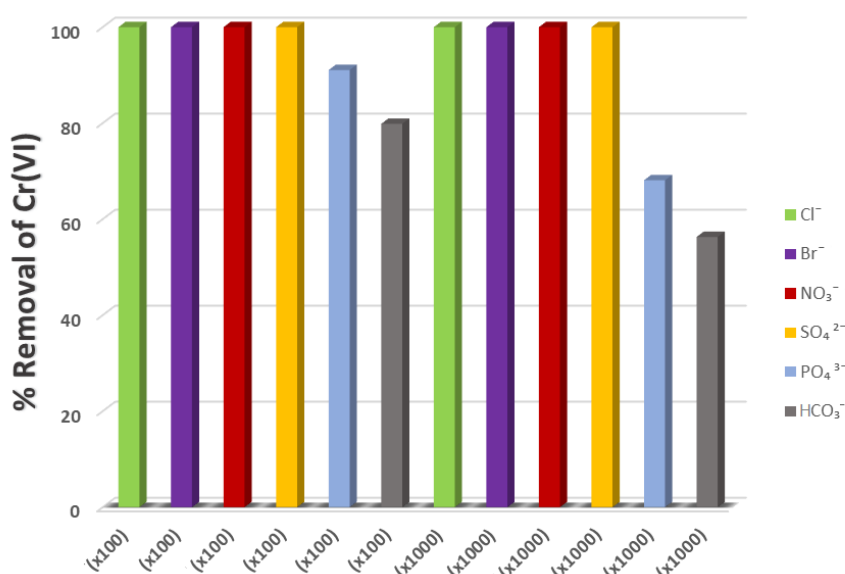
Η μορφή της ισόθερμης δύο σταδίων μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα που συμβαίνουν στην εξωτερική επιφάνεια του μεταλλοσουλφιδίου (πρώτο στάδιο- μικρές αρχικές συγκεντρώσεις) και στο χώρο μεταξύ των φύλλων (δεύτερο στάδιο- μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις). Παρόμοιες μορφές ισόθερμων έχουν παρατηρηθεί για ρόφηση Cr(VI) από MOFs [73].



Εικόνα 63. Η ισόθερμος απομάκρυνσης CrO_4^{2-} για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (pH~7). Στο πράσινο περίγραμμα απεικονίζεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων του πρώτου σταδίου με το μοντέλο Langmuir και δεξιά στο κίτρινο περίγραμμα του δεύτερου σταδίου με το μοντέλο Langmuir-Freundlich (Sips).

3.3.1.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας

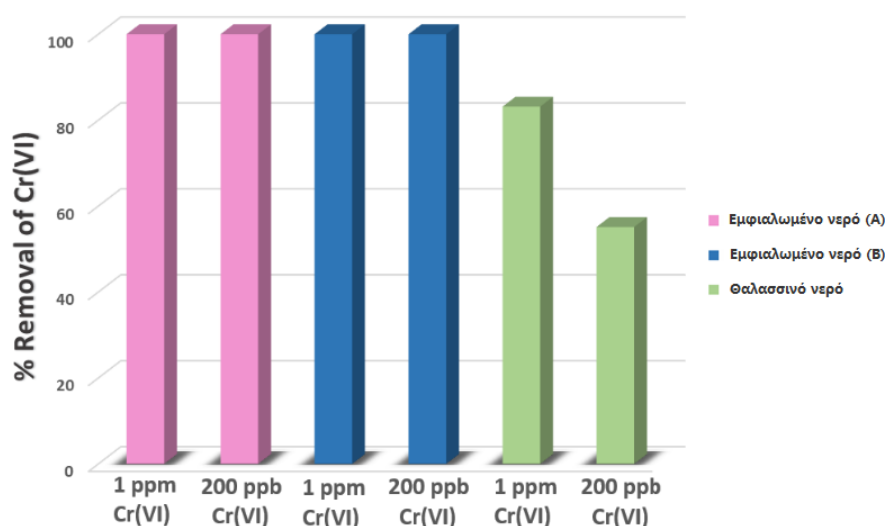
Τα βιομηχανικά απόβλητα είναι πιθανό να περιέχουν μια ποικιλία από ανιόντα όπως Cl^- , Br^- , NO_3^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Έτσι μελετήθηκε η απομάκρυνση χρωμικών σε μίγματα $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Br}^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ και $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ σε $\text{pH} \sim 7$ προκειμένου να αξιολογηθεί η εκλεκτικότητα του υλικού **SnS₂/H₂O** για τα CrO_4^{2-} . Με τον ίδιο σκοπό διεξήχθη και μελέτη σε διαλύματα πολλαπλών ανταγωνιστικών ιόντων, συγκεκριμένα δύο τύπων εμφιαλωμένου νερού (Δείγμα Α: Cl^- 4.29 mg/L, NO_3^- 1.93 mg/L, HCO_3^- 244 mg/L και SO_4^{2-} 9.16 mg/L) (Δείγμα Β: Cl^- 1.23 mg/L, NO_3^- 0.72 mg/L και SO_4^{2-} 2.75 mg/L), καθώς και θαλασσινού νερού επιμολυσμένα με Cr(VI) 1 ppm και 200 ppb. Η συγκέντρωση του Cr(VI) στα μεμονωμένα πειράματα ήταν σταθερή (1 ppm ή 200 ppb), ενώ οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων κυμάνθηκαν σε επίπεδα έως και 1000 φορές μεγαλύτερες.



Εικόνα 64. Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής απομάκρυνσης Cr(VI) ($\text{pH} \sim 7$) του δείγματος **SnS₂/H₂O**. Στον άξονα x απεικονίζεται η γραμμομοριακή αναλογία των ανταγωνιστικών ιόντων.

Στην Εικόνα 64 παρουσιάζεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων ανταγωνιστικής απομάκρυνσης Cr(VI) του δείγματος **SnS₂/H₂O**. Τα αποτελέσματα έδειξαν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) στις περιπτώσεις Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} ακόμη και σε χίλιες φορές μεγαλύτερη περίσσεια (ποσοστά απομάκρυνσης 100%). Αυτό υποδεικνύει την υψηλή εκλεκτικότητα του δείγματος **SnS₂/H₂O** για τα CrO_4^{2-} έναντι των ιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Ωστόσο, στην περίπτωση των ιόντων HCO_3^- και PO_4^{3-} η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν μειωμένη σε σχέση με τα άλλα ιόντα. Τα HCO_3^- και PO_4^{3-} ιόντα μειώνουν την αποτελεσματικότητα του υλικού σε

γραμμομοριακή αναλογία 100:1 στα 79.86% και 91.07% αντίστοιχα, ενώ σε γραμμομοριακή αναλογία 1000:1 στα 56.3% και 68.11% αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, ακόμα και αυτά τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι πολύ ικανοποιητικά και δείχνουν την εξαιρετική αποτελεσματικότητα του υλικού για απομάκρυνση Cr(VI).



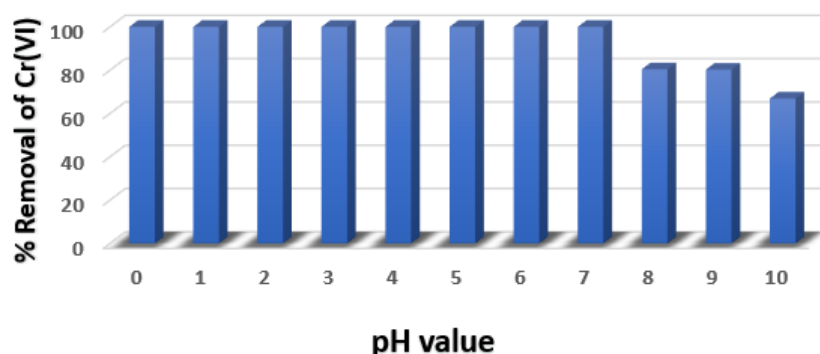
Εικόνα 65. Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής απομάκρυνσης Cr(VI) σε μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Στον άξονα x απεικονίζεται συγκέντρωση του Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε.

Όσον αφορά τα μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) (με αρχική συγκέντρωση 1 ppm και 200 ppb) για τα δείγματα A και B εμφιαλωμένου νερού ήταν 100%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ ενθαρρυντικά, δεδομένου της ταυτόχρονης ανταγωνιστικής δράσης και της μεγάλης συγκέντρωσης HCO_3^- και SO_4^{2-} στα δείγματα εμφιαλωμένου νερού. Τέλος, στην περίπτωση απομάκρυνσης Cr(VI) σε θαλασσινό νερό, τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπό την παρουσία μικρής συγκέντρωσης χρωμίου (200 ppb) το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει τα 83.15%, ενώ σε υψηλότερη συγκέντρωση (1 ppm) το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στα 55.15%. Τα αποτελέσματα με το θαλασσινό νερό είναι επίσης εντυπωσιακά λαμβάνοντας υπόψη τις τεράστιες συγκεντρώσεις διαφόρων παρεμποδιστικών ιόντων σε δείγματα θαλασσινού νερού.

3.3.1.4 Μελέτη Απομάκρυνσης Cr(VI) σε μεταβλητό pH

Η επίδραση της τιμής του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ μελετήθηκε σε ένα εύρος τιμών pH (0-10). Τα αποτελέσματα φανερώνουν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) 100% σε pH από 0 έως 7 ($C_{\text{in}} = 1 \text{ ppm Cr(VI)}$). Η αποτελεσματικότητα του δείγματος φαίνεται να

διατηρείται σε υψηλά επίπεδα (~80%) ακόμα και στις τιμές pH= 8 και 9, ενώ στην τιμή pH= 10 η ικανότητα απομάκρυνσης μειώνεται στο ~67%.

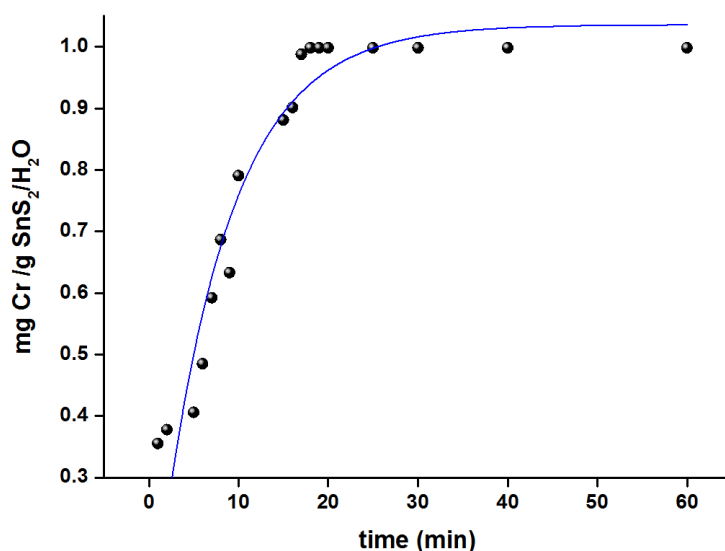


Εικόνα 66. Η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση Cr(VI) από το δείγμα **SnS₂/H₂O** σε pH από 0-10 ($C_{in}=1$ ppm Cr(VI)).

3.3.2 Απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων (Cr₂O₇²⁻)

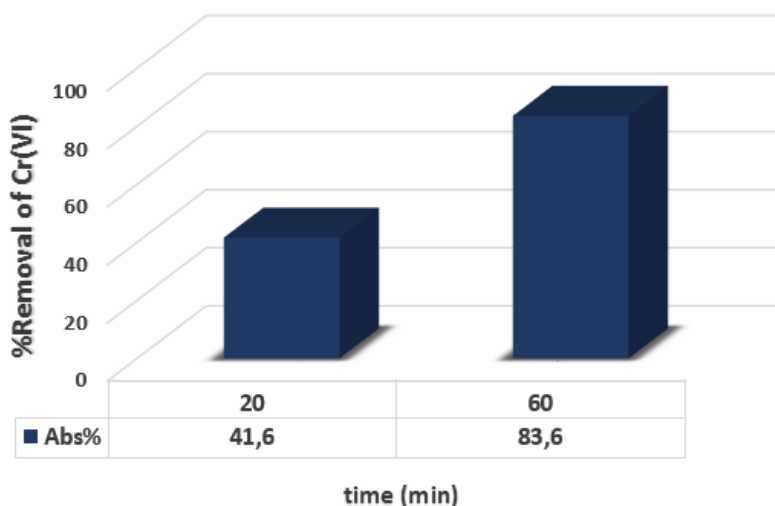
3.3.2.1 Κινητική μελέτη

Η μελέτη απομάκρυνσης των Cr₂O₇²⁻ πραγματοποιήθηκε όπως και στην περίπτωση των CrO₄²⁻. Τα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν μέσω της μεθόδου DPC και υποδεικνύουν μια γρήγορη κινητική απομάκρυνσης Cr(VI), με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει το 100% στα δεκαεπτά λεπτά αντίδρασης ($C_{in}=1$ ppm, pH~3). Τα κινητικά δεδομένα ακολουθούν το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης του Lagergren με σταθερά ταχύτητας $k=0.132\text{ s}^{-1}$. Ως χρόνος επίτευξης της ισορροπίας θεωρήθηκαν τα 20 λεπτά και με αυτό το δεδομένο έλαβαν χώρα και τα υπόλοιπα πειράματα απομάκρυνσης Cr₂O₇²⁻ σε pH~3.



Εικόνα 67. Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης για την απομάκρυνση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{initial}} = 1 \text{ ppm}$, $\text{pH} \sim 3$). Η μπλε γραμμή δείχνει την προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης του Lagergren.

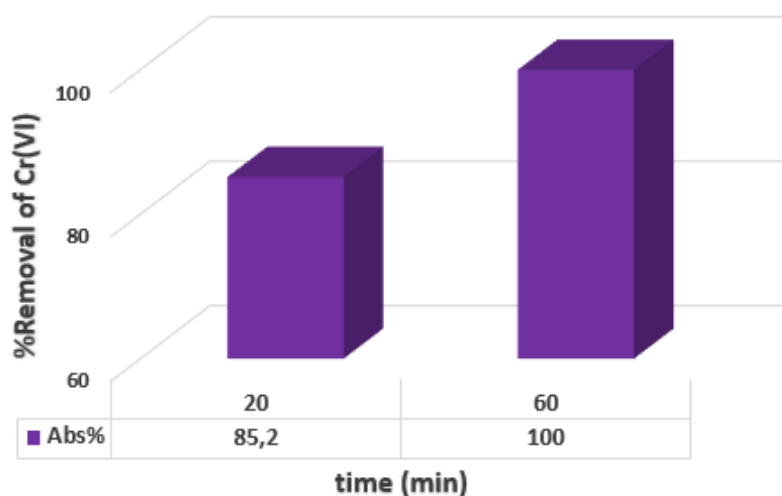
Επίσης, έλαβαν χώρα πειράματα απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ υπό την απουσία φωτός, για λόγους σύγκρισης της ικανότητας απομάκρυνσης του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Τα ποσοστά κυμαίνονται στο 41.6% για χρόνο ανάδευσης τα 20 λεπτά και 83.6% για χρόνο ανάδευσης τα 60 λεπτά. Τα αποτελέσματα αυτά φανερώνουν πως το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) είναι αρκετά μειωμένο σε σχέση με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν υπό την παρουσία φωτός.



Εικόνα 68. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{pH} \sim 3$) από το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ υπό την απουσία φωτός.

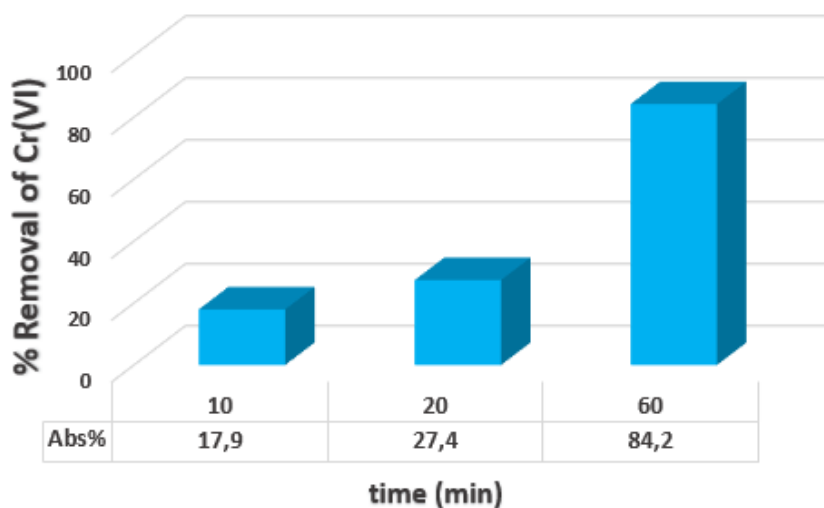
Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε $\text{pH} \sim 3$ και για το δείγμα SnS_2/DIMA υπό την παρουσία φωτός. Οι χρόνοι ανάδευσης που

μελετήθηκαν ήταν τα 20 και τα 60 λεπτά, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) που αντιστοιχεί στον κάθε χρόνο είναι 85.2 και 100%.

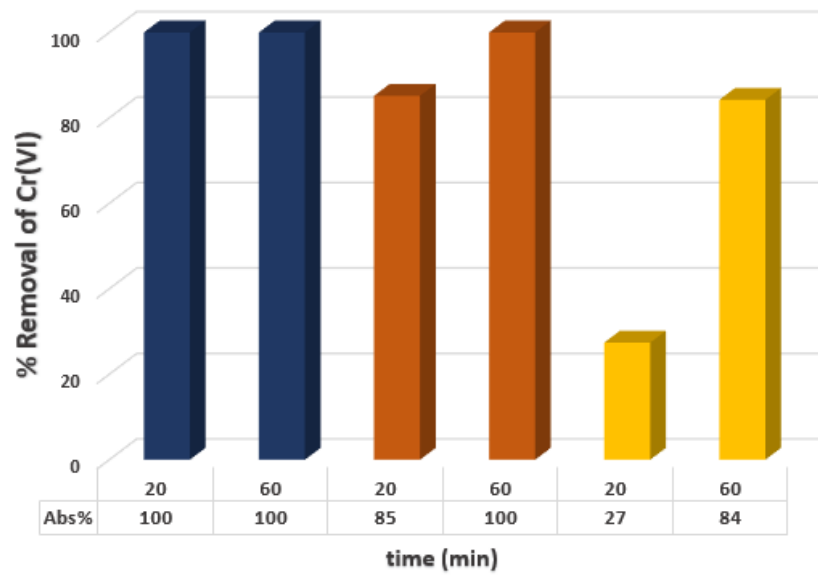


Εικόνα 69. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (pH~3) από το δείγμα SnS_2/DIMA .

Τέλος, το δείγμα SnS_2 μελετήθηκε επίσης για την αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε pH~3, υπό την παρουσία φωτός. Το υλικό για χρόνους ανάδευσης 10, 20 και 60 λεπτά παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) στα 17.9, 27.4 και 84.2%.



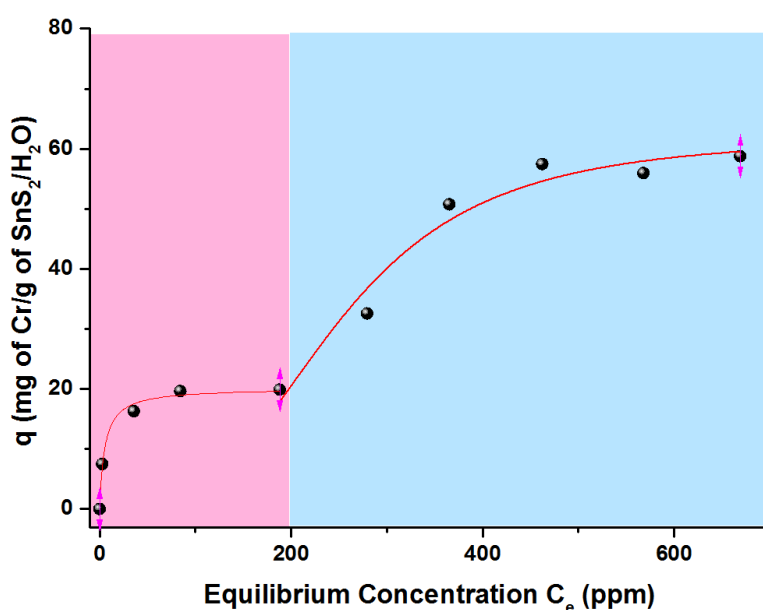
Εικόνα 70. Οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (pH~3) από το δείγμα SnS_2 .



Εικόνα 71. Συγκριτικό διάγραμμα: οι χρόνοι ανάδευσης και τα ποσοστά απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{pH} \sim 3$) από τα δείγματα: μπλε $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, πορτοκαλί SnS_2/DIMA και κίτρινο SnS_2 .

3.3.2.2 Ισόθερμος Απομάκρυνσης Cr(VI)

Η μελέτη της απομάκρυνσης των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε pH~3 από διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων (0.05 mM, 0,1 mM και 1 mM έως 10 mM) πραγματοποιήθηκε με χρόνο ανάδευσης τα 20 λεπτά. Οι τελικές συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis, αφού είχε προηγηθεί αραιώση έως και 100 φορές. Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τα θεωρητικά μοντέλα ισοθέρμων Langmuir και Langmuir-Freundlich (Sips). Οι βασικές παραδοχές και οι εξισώσεις των μοντέλων Langmuir και Langmuir-Freundlich (Sips) αποτυπώθηκαν σε προηγούμενη υποενότητα.



Εικόνα 72. Η ισόθερμος απομάκρυνσης $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ (pH~3). Στο ροζ περίγραμμα απεικονίζεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων του πρώτου σταδίου με το μοντέλο Langmuir και δεξιά στο μπλε περίγραμμα του δεύτερου σταδίου με το μοντέλο Langmuir-Freundlich (Sips).

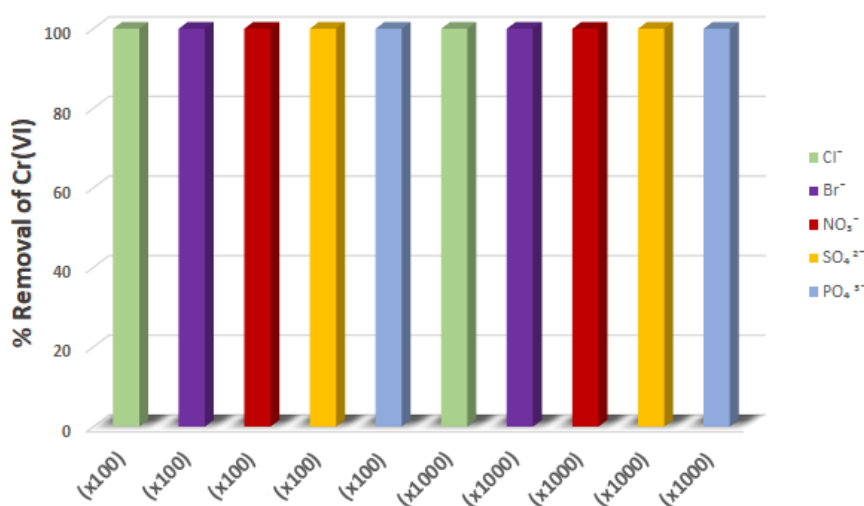
Στην Εικόνα 72 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ισοθέρμου του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ για την απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων σε pH~3. Η ισόθερμος αποτελείται από δύο στάδια, των οποίων τα δεδομένα προσομοιάζονται αποτελεσματικά με το μοντέλο Langmuir (ροζ περίγραμμα) και με το μοντέλο Langmuir-Freundlich (Sips) (μπλε περίγραμμα), αντίστοιχα.

Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr που υπολογίστηκε κατά το πρώτο στάδιο από την εξίσωση Langmuir, ανέρχεται στα $20.18 \pm 0.65 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, η οποία δεν διαφέρει από την παρατηρούμενη πειραματική τιμή στα $\sim 19.94 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$. Στο δεύτερο στάδιο, η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του υλικού που υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Langmuir-Freundlich ανέρχεται στα 61.99 ± 4.77

mg Cr /g SnS₂/H₂O, η οποία δεν διαφέρει από την παρατηρούμενη πειραματικά στα **~58.73 mg Cr /g SnS₂/H₂O**.

3.3.2.3 Μελέτη Εκλεκτικότητας

Για τη μελέτη της εκλεκτικότητας του δείγματος **SnS₂/H₂O** ως προς τα Cr₂O₇²⁻, πραγματοποιήθηκαν μεμονωμένα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) σε μίγματα ανταγωνιστικών ιόντων αντίστοιχα με αυτά στην μελέτη απομάκρυνσης των CrO₄²⁻. Η μελέτη σε μίγματα HCO₃⁻ δεν διεξήχθη, καθώς σε όξινες συνθήκες τα μόρια αντιδρούν και παράγουν CO₂. Έτσι μελετήθηκε η απομάκρυνση διχρωμικών σε μίγματα Cr₂O₇²⁻/Cl⁻, Cr₂O₇²⁻/Br⁻, Cr₂O₇²⁻/NO₃⁻, Cr₂O₇²⁻/PO₄³⁻ και Cr₂O₇²⁻/SO₄²⁻ σε pH~3 προκειμένου να αξιολογηθεί η εκλεκτικότητα του υλικού **SnS₂/H₂O**. Η συγκέντρωση του Cr(VI) στα μεμονωμένα πειράματα ήταν σταθερή (1 ppm), ενώ οι συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων κυμάνθηκαν σε επίπεδα έως και 1000 φορές μεγαλύτερες.

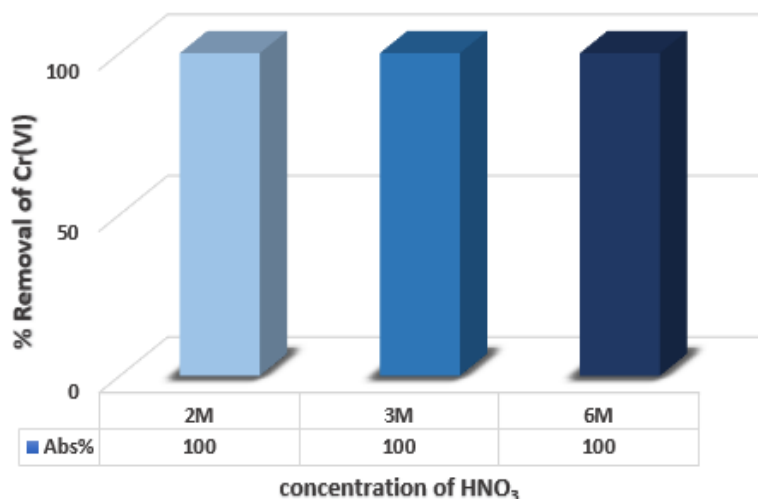


Εικόνα 73. Τα αποτελέσματα ανταγωνιστικής απομάκρυνσης Cr₂O₇²⁻ (pH~3) του δείγματος **SnS₂/H₂O**. Στον άξονα x απεικονίζεται η γραμμομοριακή αναλογία των ανταγωνιστικών ιόντων.

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα υπολογίστηκαν με την μέθοδο DPC και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως το δείγμα **SnS₂/H₂O** παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) σε όξινες συνθήκες, ακόμη και υπό την παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων. Το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) φτάνει το 100% σε όλες τις συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών ιόντων.

3.3.2.4 Μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) σε σχετικά πυκνά διαλύματα HNO₃

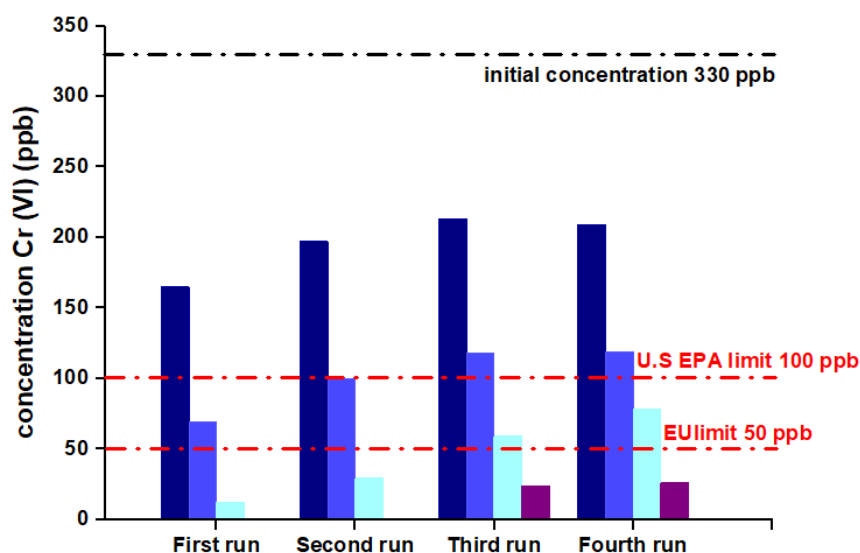
Το υλικό **SnS₂/H₂O** μελετήθηκε κατά την απομάκρυνση Cr(VI) σε σχετικά πυκνά διαλύματα νιτρικού οξέος (2M, 3M και 6M). Οι τελικές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν με την μέθοδο DPC και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υλικό είναι ικανό να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(VI) από πολύ όξινα υδατικά διαλύματα, με ποσοστό απομάκρυνσης 100% και στις τρεις συγκεντρώσεις HNO₃ που μελετήθηκαν.



Εικόνα 74. Τα αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr(VI) από σχετικά πολύ πυκνά υδατικά διαλύματα HNO₃ μέσω του υλικού **SnS₂/H₂O**.

3.4 Μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) υπό ροή

Η απομάκρυνση Cr(VI) υπό ροή σε στήλη έγινε με τη χρήση του σύνθετου **CA@SnS₂/H₂O**. Το διάλυμα Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από βιομηχανικά απόβλητα επιχρωμίωσης και αραιώθηκε κατάλληλα έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να ήταν 330 ppb (pH~3). Πριν την διαδικασία της απομάκρυνσης η στήλη πλύθηκε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1M για την ενεργοποίησή της. Η ταχύτητα ροής του διαλύματος ρυθμίστηκε με αντλία στο 1 ml/min.



Εικόνα 75. Τα δεδομένα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό ροή με στήλη του υλικού **CA@SnS₂/H₂O** (ταχύτητα ροής 1 ml/min) με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα επιχρωμίωσης 330 ppb.

Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά. Στην Εικόνα 75 παρουσιάζονται οι διαδοχικοί κύκλοι και οι τελικές τους συγκεντρώσεις σε Cr. Τα δεδομένα υποδεικνύουν πως το σύνθετο υλικό **CA@SnS₂/H₂O** διαθέτει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό ροή, διότι με μόλις 3 ή 4 διαδοχικούς κύκλους καταφέρνει να μειώσει την συγκέντρωση του Cr κάτω από το επιτρεπτό όριο (100 ppb US-EPA και 50 ppb EU limit). Οι τιμές των τελικών συγκεντρώσεων κάθε διαδοχικού κύκλου απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12).

Πίνακας 12. Οι τελικές συγκεντρώσεις (σε ppb) κάθε διαδοχικού κύκλου κατά την απομάκρυνση Cr(VI) υπό ροή σε στήλη με το υλικό **CA@SnS₂/H₂O**.

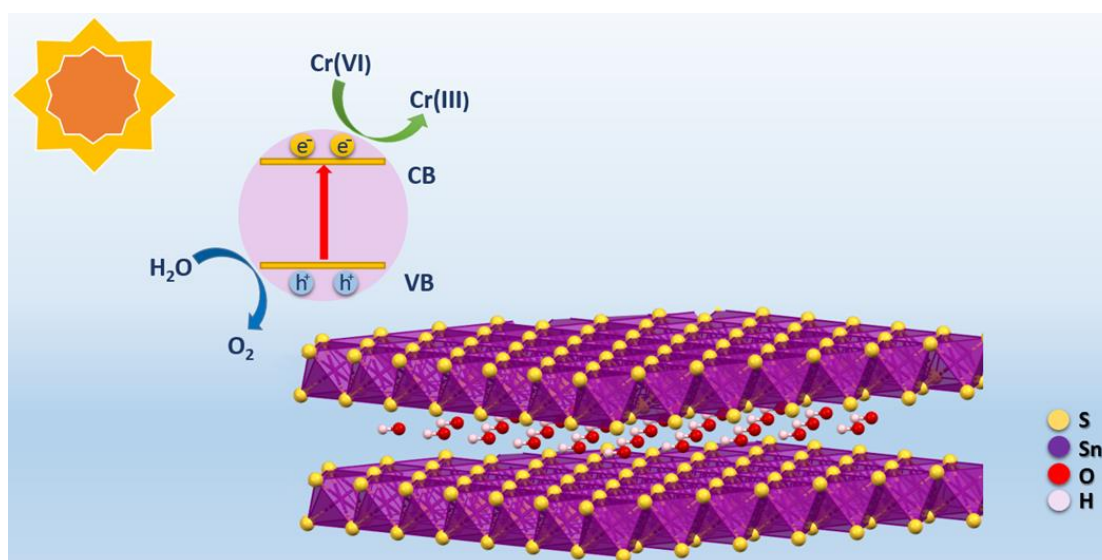
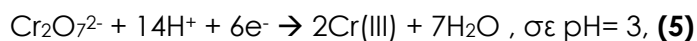
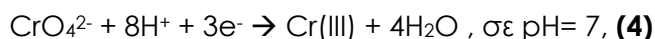
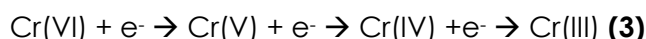
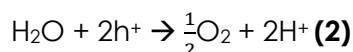
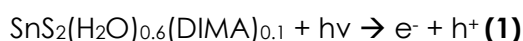
Run	Κύκλος 1	Κύκλος 2	Κύκλος 3	Κύκλος 4
Πρώτο	165 ppb	69 ppb	12 ppb	-
Δεύτερο	197 ppb	100 ppb	29 ppb	-
Τρίτο	213 ppb	118 ppb	59 ppb	24 ppb
Τέταρτο	209 ppb	119 ppb	78 ppb	26 ppb

3.5 Προτεινόμενος Μηχανισμός Απομάκρυνσης Cr(VI) από το SnS₂/H₂O

Το υλικό SnS₂/H₂O διαθέτει μια ενέργεια χάσματος της τάξης των 1.60 eV, συνεπώς έχει την δυνατότητα να διεγείρει ηλεκτρόνια και οπές. Μέσω των πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(VI) παρατηρείται ότι υπό την παρουσία ηλιακού φωτός, η αποτελεσματικότητα του υλικού αυξάνεται. Συνεπώς, η απομάκρυνση του Cr(VI)

από το δείγμα $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα πιθανότατα να πραγματοποιείται μέσω της αναγωγής του χρωμίου από Cr(VI) σε Cr(III) . Το Cr(VI) έχει ένα δυναμικό οξειδοαναγωγής με τιμή $E^\circ_{(\text{Cr(VI)})} = +1.33 \text{ eV}$, επομένως μπορεί να αναχθεί εύκολα.

Αρχικά, τα ηλεκτρόνια/οπές διεγείρονται στο δείγμα μέσω της παρουσίας του ηλιακού φωτός (Αντίδραση 1), έχοντας ως αποτέλεσμα την μετανάστευσή τους στην επιφάνεια του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ προκειμένου να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι οπές συμμετέχουν στην αντίδραση οξείδωσης του H_2O και παράγεται H^+ (Αντίδραση 2), ενώ τα ηλεκτρόνια ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(V) , έπειτα σε Cr(IV) και τελικά σε Cr(III) (Αντίδραση 3) ανάλογα με τις συνθήκες pH που επικρατούν στο διάλυμα (Αντιδράσεις 4 και 5). Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της αναγωγής:



Εικόνα 76. Προτεινόμενος μηχανισμός απομάκρυνσης Cr(VI) μέσω του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Εκτός από το φως, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να υποβοηθηθεί και από τους υποκαταστάτες S^{2-} που μπορεί να οξειδωθούν πχ. προς SO_4^{2-} . Οι

υποκαταστάτες S^{2-} έχουν δυναμικό αναγωγής $E^{\circ}(SO_4^{2-}/S^{2-}) = -0.22 \text{ V}$ και άρα έχουν την δυνατότητα να ανάγουν το $Cr(VI)$, του οποίου το δυναμικό αναγωγής είναι αρκετά μεγαλύτερο ($E^{\circ}(CrO_4^{2-}/Cr(III)) = 1.23 \text{ V}$). Το γεγονός ότι η ένωση παρεμβολής SnS_2/H_2O μπορεί να απομακρύνει το $Cr(VI)$ ακόμα και απουσία φωτός, έστω και με μειωμένο ποσοστό, πιθανά οφείλεται στην οξειδοαναγωγική δράση των υποκαταστατών S^{2-} . Η αναγωγή $Cr(VI)$ σε $Cr(III)$ από την ένωση SnS_2/H_2O είτε σε όξινο είτε σε ουδέτερο διάλυμα αποδεικνύεται και από την διαπίστωση της ύπαρξης Cr_2O_3 μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Εικόνα 32). Τέλος το γεγονός ότι η SnS_2/H_2O έχει πολύ καλύτερη απόδοση για την απομάκρυνση του $Cr(VI)$ μπορεί να αποδοθεί μάλλον στην πιο χαμηλή ενέργεια χάσματος (1.6 eV) σε σχέση την ενέργεια χάσματος ($\sim 2.1 \text{ eV}$) για τα $SnS_2/DIMA$ και $SnS_2 (\text{solid state})$, που οδηγεί στην πιο αποτελεσματική απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας για το πρώτο υλικό και άρα σε πιο ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση. Η πιθανότητα να εισέρχονται ανιόντα $Cr(VI)$ μεταξύ των φύλλων του SnS_2/H_2O δεν είναι πιθανή βάση των σχετικών μεγεθών των χρωμικών ή διχρωμικών ιόντων και του κενού χώρου μεταξύ των φύλλων, δεδομένου ότι η διάμετρος για τα ένυδρα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι 4.8 και $6.4 \text{ \AA}$ αντίστοιχα και ο καθαρός κενός χώρος μεταξύ των φύλλων (αν δε λάβουμε υπόψη τα μόρια νερού) για το SnS_2/H_2O είναι $3.1 \text{ \AA}$. Δε μπορούμε όμως να αποκλείσουμε κάτω από ορισμένες συνθήκες, όπως υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις $Cr(VI)$ (δες δεδομένα ισοθέρμων), να συμβαίνει διεύρυνση του κενού χώρου με αποτέλεσμα τα ανιόντα $Cr(VI)$ να αλληλεπιδρούν και με την εσωτερική επιφάνεια των φύλλων.

3.6 Σύγκριση του υλικού με άλλα Μεταλλοσουλφίδια για την απομάκρυνση $Cr(VI)$

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να γίνει μία σύντομη σύγκριση του υλικού SnS_2/H_2O με άλλα μεταλλοσουλφίδια που διαθέτουν αντίστοιχες ιδιότητες αναγωγής $Cr(VI)$ στη βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των διάφορων μεταλλοσουλφιδίων που έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση $Cr(VI)$.

Για την διαδικασία της απομάκρυνσης $Cr(VI)$, CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$, μέσω αναγωγής έχουν αναπτυχθεί αρκετά μεταλλοσουλφίδια, καθώς και τροποποιημένα υβριδικά τους υλικά για την ενίσχυση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, όσον αφορά την απομάκρυνση $Cr(VI)$ σε $pH = 7$ (CrO_4^{2-}), το υλικό SnS_2/H_2O (**205 mg/g Cr**) παρουσιάζει συγκρίσιμη μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης με αυτή του υβριδικού υλικού LDH- Mo_3S_{13} (225 mg/g Cr) [74], ενώ συγκριτικά με άλλα υλικά όπως τα MOFs,

το υλικό παρουσιάζει ανώτερη ικανότητα απομάκρυνσης, όπως π.χ. από το Al-MOF-1 το οποίο διαθέτει μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) 124 mg/g Cr [75]. Το υλικό SnS₂/H₂O διαθέτει μια σχετικά γρήγορη κινητική και είναι αποτελεσματικό σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών pH, ακόμη και σε πάρα πολύ όξινα διαλύματα, χαρακτηριστικά τα οποία δεν παρατηρούνται σε πολλά από τα υλικά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα. Επίσης, διαθέτει και μεγάλη εκλεκτικότητα έναντι παρεμποδιστικών ιόντων τα οποία συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα πραγματικά λύματα Cr(VI). Τέλος, το υλικό SnS₂/H₂O μπορεί να αξιοποιηθεί για την απομάκρυνση Cr(VI) υπό συνεχή ροή σε στήλη παρουσιάζοντας μεγάλη αποτελεσματικότητα, χαρακτηριστικό το οποίο δεν διαθέτουν τα συμβατικά μεταλλοσουλφίδια της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 13. Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των μεταλλοσουλφιδίων που έχουν μελετηθεί για την αναγωγή Cr(VI), συγκριτικά με το δείγμα **SnS₂/H₂O**.

Υλικό	mg υλικού	C _{initial} (Cr(VI))	Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης	Πηγή φωτός	Αναφορά
SnS ₂ quantum dots	500	50 mg/L	92% (120 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[76]
Ultrathin SnS ₂ nanosheets	500	50 mg/L	81% (180 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[77]
2D SnS ₂ nanosheets	100	50 mg/L	96.5% (210 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[78]
MoS ₂	10	10 mg/L	72.77% (180 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[79]
MoS ₂ /SnS ₂	10	120 mg/L	99.9% (60 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[80]
SnS ₂ (H ₂ O) _{0.6} (DIMA) _{0.1}	10	1 mg/L	100% (3 min, CrO ₄ ²⁻ , 17 min, Cr ₂ O ₇ ²⁻)	sunlight	This work
CNT@MoS ₂ /SnS ₂	50	50 mg/L	100% (90 min)	Xe lamp λ> 400 nm	[81]
MoS ₂ @Co ₃ S ₄	25	10 mg/L	90% (49.8 min)	Xe lamp	[82]
MoS ₂ -In ₂ S ₃	20	20 mg/L	100% (30 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[83]
Ag-MoS ₂	20	50 mg/L	100% (100.2 min)	Xe lamp λ> 420 nm	[84]
ZnIn ₂ S ₄ /WS ₂	100	10 mg/L	96.3% (120 min)	LED white light	[85]
MoS ₂ /ZnS/ZnO	20	10 mg/L	98.7% (90 min)	Xe lamp	[86]
MoS ₂ /Sb ₂ S ₃	50	50 mg/L	99% (120 min)	visible λ> 400 nm	[87]

3D ZnIn ₂ S ₄ /CdS	50	50 mg/L	100% (30 min)	Xe lamp λ > 400 nm	[⁸⁸]
1T@2H-MoS ₂ /Ag	10	50 mg/L	97% (79.8 min)	visible-light λ > 400 nm	[⁸⁹]
C fibers@MoS ₂	100	10 mg/L	100% (160.2 min)	Xe lamp	[⁹⁰]
GO/g-C ₃ N ₄ /MoS ₂	20	10 mg/L	100% (60 min)	Xe lamp	[⁹¹]
MoS ₂ /RGO	100	100 mg/L	92% (120 min)	Xe lamp	[⁹²]
LDH-MoS ₃ S ₁₃	10	1 mg/L	99.99% (48 h)	visible	[⁷⁴]
ZnIn ₂ S ₄ /SnS ₂	50	50 mg/L	100% (70.02 min)	visible light	[⁹³]
MoS ₂ /g-C ₃ N ₄	20	10 mg/L	81% (49.8 min)	simulated sunlight	[⁹⁴]
ZnIn ₂ S ₄ /MoS ₂	100	10 mg/L	82.8% (120 min)	LED white light	[⁹⁵]
ZnIn ₂ S ₄ /SnO ₂	30	50 mg/L	100% (79.8 min)	visible light	[⁹⁶]

4. Συμπεράσματα και συζήτηση

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τρία διαφορετικά μεταλλοσουλφίδια: το **$\text{SnS}_2(\text{DIMA})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ (SnS_2/DIMA)**, το **$\text{SnS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.6}(\text{DIMA})_{0.1}$ ($\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$)** και το **SnS_2** . Το υλικό SnS_2 συντέθηκε μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς για τον χαρακτηρισμό και τις μελέτες απομάκρυνσης Cr(VI) . Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, η εξαγωνική κρυσταλλική φάση του SnS_2 χαρακτηρίζεται από την βασική κορυφή περίθλασης του που εντοπίζεται στη θέση $2\theta = 15.06^\circ$, με απόσταση πλεγμάτων επιπέδων $d = 5.89 \text{ \AA}$. Στα πλαίσια της μελέτης απομάκρυνσης Cr(VI) διεξήχθησαν πειράματα για το υλικό SnS_2 , τόσο για τα διχρωμικά όσο και για τα χρωμικά ιόντα και το υλικό παρουσίασε μια όχι και τόσο ικανοποιητική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) , 84.2% σε $\text{pH}=3$ και 23% σε $\text{pH}=7$ για 60 λεπτά ανάδευσης. Αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται στην σχετικά μεγάλη ενέργεια χάσματος που διαθέτει, της τάξης των 2.13 eV και συνεπώς έχει περιορισμένη ικανότητα να διεγείρει ηλεκτρόνια ή οπές υπό την παρουσία φωτός και άρα περιορισμένη δυνατότητα για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) .

Το υλικό SnS_2/DIMA όπως αποδείχτηκε μέσω διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού αποτελεί μια καινούργια ένωση παρεμβολής του SnS_2 . Η σύνθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά σε Teflon μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο. Με σκοπό την τροποποίηση της ενέργειας χάσματος του υλικού, η οποία είναι της τάξης των 2.14 eV, έλαβαν χώρα πειράματα τροποποίησης του με μέταλλα, πιο συγκεκριμένα με Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Zn^{2+} . Από τα φάσματα UV-Vis των υλικών που προέκυψαν μετά την τροποποίηση επιβεβαιώθηκε η επιτυχής αλλαγή της ενέργειας χάσματος προς μικρότερες τιμές.

Ένας από τους στόχους της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της ένωσης παρεμβολής SnS_2/DIMA στην απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Στην αρχή διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου για το υλικό αυτό με σκοπό την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων από ουδέτερα υδατικά διαλύματα ($\text{pH}\sim 7$), ωστόσο τα αποτελέσματα δεν ήταν τα αναμενόμενα. Το υλικό στα 60 λεπτά ανάδευσης είχε απομακρύνει το 62.9% του Cr(VI) που εμπεριέχονταν στο διάλυμα. Το ίδιο πείραμα έλαβε χώρα και για την απομάκρυνση διχρωμικών ιόντων από όξινο διάλυμα ($\text{pH}\sim 3$) και τα αποτελέσματα ήταν αρκετά πιο ενθαρρυντικά. Το υλικό SnS_2/DIMA κατάφερε μέσα σε 60 λεπτά να απομακρύνει 100% το Cr(VI) από το διάλυμα, ωστόσο παρατηρήθηκε ότι η τιμή του pH μετά την ανάδευση άλλαξε από 3 σε 8.5. Αυτή η αύξηση στην τιμή του pH του διαλύματος συνδέεται άμεσα με την απομάκρυνση

ενός μέρους της διμεθυλαμίνης που παρεμβάλλεται στην ένωση SnS_2/DIMA λόγω των όξινων συνθηκών. Για τον λόγο αυτό, αποφασίσαμε να κατεργαστούμε το υλικό SnS_2/DIMA με οξύ με σκοπό την απομάκρυνση της διμεθυλαμίνης από την δομή της ένωσης, και την αντικατάστασή της με μόρια H_2O . Έτσι προέκυψε το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Η νέα ένωση παρεμβολής $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ αποδείχτηκε μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, αποτελείται από τρία είδη φυλλόμορφων δομών, την καθαρή κρυσταλλική φάση του εξαγωνικού SnS_2 , την φάση στην οποία τα φύλλα του SnS_2 παρεμβάλλονται από μόρια H_2O και τέλος από την φάση στην οποία τα φύλλα του SnS_2 παρεμβάλλονται από μόρια της διμεθυλαμίνης που δεν έχουν απομακρυνθεί από το διάλυμα. Αυτή η διαφοροποίηση του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε σχέση με την ένωση παρεμβολής SnS_2/DIMA προσδίδει στο υλικό διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως η αρκετά χαμηλότερη τιμή της ενέργειας χάσματος του, σε σχέση με αυτή του υλικού SnS_2/DIMA , η οποία κυμαίνεται στα 1.6 eV. Μια πρώτη μελέτη για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ αφορούσε την τροποποίησή του με διάφορα μέταλλα, με σκοπό την περεταίρω μείωση της ενέργειας χάσματος του. Πράγματι, η τροποποίηση του υλικού με Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} καθώς και διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb^{2+} οδήγησε σε ακόμα πιο χαμηλές τιμές ενεργειών χάσματος στα τροποποιημένα υλικά. Η νέα ένωση παρεμβολής $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ αξιολογήθηκε επίσης για την αποτελεσματικότητά της στην απομάκρυνση Cr(VI) από όξινα και ουδέτερα διαλύματα. Τα πρώτα πειράματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά και συνεπώς ακολούθησε πλήρης μελέτη απομάκρυνσης Cr(VI) από το υλικό αυτό καθώς και η εφαρμογή του ως πληρωτικό υλικό σε στήλη για την απομάκρυνση Cr(VI) υπό ροή.

Όσον αφορά τα CrO_4^{2-} , το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ παρουσίασε εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από ουδέτερο διάλυμα με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει το **100%** στα πρώτα **3 λεπτά** ανάδευσης (**$k = 1.778 \text{ s}^{-1}$**). Η ισόθερμη του υλικού σε $\text{pH} \sim 7$ αποτελείται από δύο στάδια, στα οποία το υλικό διαθέτει μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) η οποία ανέρχεται στα **$62.35 \pm 1.86 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** για το πρώτο στάδιο και στα **$205.59 \pm 12.68 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** για το δεύτερο στάδιο. Η τιμή απομάκρυνσης χρωμικών (**$205.59 \pm 12.68 \text{ mg Cr/g}$**) για το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, όχι μόνο ανάμεσα σε μεταλλοσουλφίδια αλλά και άλλου τύπου υλικά, όπως MOFs. Τα αποτελέσματα της μελέτης της εκλεκτικότητας του υλικού έδειξαν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης (**100%**), υποδεικνύοντας την υψηλή εκλεκτικότητα του δείγματος $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ για τα CrO_4^{2-} έναντι των ιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} ακόμη και σε **χιλίες φορές** μεγαλύτερη

περίσσεια. Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα εμφιαλωμένου νερού επιμολυσμένων με 1 ppm και 200 ppb Cr(VI), το υλικό κατάφερε να δεσμεύσει το 100% της αρχικής ποσότητας χρωμίου, παρά την επιρροή πολλαπλών ανταγωνιστικών ιόντων. Όσον αφορά δείγματα θαλασσινού νερού τα αποτελέσματα έδειξαν πως για μικρή αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (200 ppb), το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει τα 83.15%, ενώ για υψηλότερη αρχική συγκέντρωση (1 ppm) το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στα 55.15%. Τέλος, το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διαθέτει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) (1 ppm) 100% σε pH από 0 έως 7. Η αποτελεσματικότητα του δείγματος φαίνεται να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα (~80%) ακόμα και στις τιμές pH= 8 και 9, ενώ στην τιμή pH= 10 η ικανότητα απομάκρυνσης μειώνεται στο ~67%.

Στην περίπτωση των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ παρουσίασε γρήγορη κινητική με το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) να είναι **100%** σε **17 λεπτά** ανάδευσης (**$k = 0.132 \text{ s}^{-1}$**). Η ισόθερμη αποτελείται από δύο στάδια, με μέγιστες ικανότητες απομάκρυνσης Cr(VI) να ανέρχονται στα **$20.18 \pm 0.65 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** για το πρώτο στάδιο, και στα **$61.99 \pm 4.77 \text{ mg Cr /g SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$** για το δεύτερο στάδιο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της εκλεκτικότητας του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε pH~3 έδειξαν εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) με ποσοστό απομάκρυνσης 100%, παρά τις μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες των ανταγωνιστικών ιόντων (έως και 1000 φορές περίσσεια). Το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ διατηρεί την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) στο 100% ακόμη και σε σχετικά πολύ πυκνά διαλύματα HNO_3 συγκέντρωσης 2M, 3M και 6M. Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) υπό την απουσία ηλιακού φωτός και παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) σε όξινο αλλά και σε ουδέτερο διάλυμα ήταν αρκετά μειωμένο σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα που έλαβαν χώρα υπό την παρουσία φωτός (81.4% σε pH~7 και 83.6% σε pH=3 για 60 λεπτά ανάδευσης). Επομένως, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης Cr(VI) από το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ σχετίζεται με αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, και πιο συγκεκριμένα την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) που υποβοηθάται από το φως και από την παρουσία αναγωγικών κέντρων (S^{2-}). Ο συνολικός μηχανισμός μπορεί να ονομασθεί ως αναγωγική καταβύθιση (reductive precipitation) που έχει παρατηρηθεί για διάφορα φυλλόμορφα μεταλλοσουλφίδια [74]. Πράγματι στα υλικά που απομονώθηκαν μετά την κατεργασία με χρωμικά ή διχρωμικά ανιόντα διαπιστώθηκε μέσω φασματοσκοπίας ATR-IR η παρουσία Cr_2O_3 που προφανώς σχηματίζεται μέσω αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III). Το γεγονός ότι το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι πιο αποτελεσματικό για την απομάκρυνση Cr(VI) από τα SnS_2/DIMA

και SnS_2 (solid state) αποδίδεται στην πολύ μικρότερη ενέργεια χάσματος για το πρώτο υλικό (~1.6 eV) σε σχέση με την αντίστοιχη ενέργεια για τα άλλα υλικά (~2.1 eV), γεγονός που οδηγεί σε πολύ πιο αποτελεσματική απορρόφηση ηλιακού φωτός για το υλικό $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ και άρα πιο αποτελεσματική φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) .

Τέλος, πέρα από τα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) με πειράματα διαλείποντος έργου αξιολογήθηκε επίσης η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) του υλικού $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ τροποποιημένο με αλγινικό ασβέστιο. Το σύνθετο υλικό $\text{CA@SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$ έχει τη μορφή σφαιριδίων και όπως αποδεικνύεται από τα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) συνεχούς ροής αποτελεί ένα κατάλληλο πληρωτικό υλικό για στήλες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύνθετο υλικό κατάφερε να μειώσει την συγκέντρωση του Cr(VI) από δείγματα βιομηχανικών αποβλήτων κάτω από το επιτρεπτό όριο (U.S-EPA 100 ppb και EU. 50 ppb) επαναλαμβανόμενα σε πολλαπλές χρήσεις της στήλης.

Συνοψίζοντας, η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αποκαλύπτει μια απλή, εύκολη και οικονομική μέθοδο σύνθεσης νέων ενώσεων παρεμβολής του SnS_2 . Η συγκεκριμένη συνθετική μέθοδος θα μπορούσε να αξιοποιηθεί μελλοντικά για την απομόνωση μιας σειράς από νέες ενώσεις παρεμβολής μεταλλοχαλκογονιδίων, με ποικίλες ιδιότητες που μπορεί να καθορίζονται από τα δομικά χαρακτηριστικά, το μέγεθος κλπ. του παρεμβαλλόμενου μορίου. Από την μελέτη της απομάκρυνσης Cr(VI) , βρέθηκε ότι όλα τα υλικά που απομονώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι ικανά να απομακρύνουν το Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, αλλά το πιο αποτελεσματικό υλικό αποδείχτηκε το $\text{SnS}_2/\text{H}_2\text{O}$, το οποίο είναι υποσχόμενο για διεργασίες απορρύπανσης στη βιομηχανία. Τέλος, με την τροποποίηση των ενώσεων παρεμβολής με διάφορα μέταλλα καθίσταται δυνατός ο έλεγχος της τιμής της ενέργειας χάσματος, η οποία ενδεχομένως να βελτιώνει την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) των υλικών.

5. Βιβλιογραφία

1. Mondal S, Das S, Gautam UK. Defect-rich, negatively-charged SnS₂ nanosheets for efficient photocatalytic Cr(VI) reduction and organic dye adsorption in water. *J Colloid Interface Sci.* 2021;603:110-119. doi:10.1016/j.jcis.2021.06.092
2. Ma L, Islam SM, Liu H, et al. Selective and Efficient Removal of Toxic Oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by Layered Double Hydroxide Intercalated with MoS₂. *Chem Mater.* 2017;29(7):3274-3284. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00618
3. Sun H, Wu T, Zhang Y, Ng DHL, Wang G. Structure-enhanced removal of Cr(vi) in aqueous solutions using MoS₂ ultrathin nanosheets. *New J Chem.* 2018;42(11):9006-9015. doi:10.1039/c8nj01062e
4. Guo X, Zhang F, Zhang Y. Review on the advancement of SnS₂ in photocatalysis. Published online 2023. doi:10.1039/d2ta09741a
5. Huang Y, Sutter E, Sadowski JT, et al. Tin disulfide-an emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: Materials properties and device characteristics. *ACS Nano.* 2014;8(10):10743-10755. doi:10.1021/nn504481r
6. Verma R. Heavy metal water pollution-A case study Heavy metal water pollution- A case study. *Recent Res Sci Technol.* 2017;5(January 2013):98-99.
7. Yang P, Shu Y, Zhuang Q, Li Y, Gu J. Metal-Organic Frameworks Bearing Dense Alkyl Thiol for the Efficient Degradation and Concomitant Removal of Toxic Cr(VI). *Langmuir.* 2019;35(49):16226-16233. doi:10.1021/acs.langmuir.9b03057
8. Kirti Shekhawat, Sreemoyee Chatterjee BJ. Chromium toxicity and its health hazards. *Int J Adv Res.* 2015;3(July 2015):167.
9. Zhitkovich A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chem Res Toxicol.* 2011;24(10):1617-1629. doi:10.1021/tx200251t
10. Costa M, Klein CB, Costa M, Klein CB. Critical Reviews in Toxicology Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans. 2008;8444. doi:10.1080/10408440500534032
11. Rapti S, Pournara A, Sarma D, et al. Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite. *Chem Sci.* 2016;7(3):2427-2436. doi:10.1039/c5sc03732h

12. Rapti S, Sarma D, Diamantis SA, et al. All in one porous material: Exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr⁴⁺ MOF. *J Mater Chem A*. 2017;5(28):14707-14719. doi:10.1039/c7ta04496h
13. Han L, Zhong Y lei, Su Y, et al. Nanocomposites based on 3D macroporous biomass carbon with SnS₂ nanosheets hierarchical structure for efficient removal of hexavalent chromium. *Chem Eng J*. 2019;369:1138-1149. doi:10.1016/j.cej.2019.03.096
14. Wang P, Yang Y, Pan E, et al. Emerging Phases of Layered Metal Chalcogenides. *Small*. 2022;18(13):1-15. doi:10.1002/smll.202105215
15. Zhu J, Wang H. Synthesis of Metal Chalcogenide Nanoparticles. X.
16. Tapa AR, Xiang W, Zhao X. Metal Chalcogenides (M_xE_y; E = S, Se, and Te) as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: An Overview and Guidelines. *Adv Energy Sustain Res*. 2021;2(10):2100056. doi:10.1002/aesr.202100056
17. Liu Y, Li Y, Kang H, Jin T, Jiao L. Design, synthesis, and energy-related applications of metal sulfides. *Mater Horizons*. 2016;3(5):402-421. doi:10.1039/c6mh00075d
18. Maiti BK, Maia LB, Moura JJG. Sulfide and transition metals - A partnership for life. *J Inorg Biochem*. 2022;227(November 2021). doi:10.1016/j.jinorgbio.2021.111687
19. Wang J, Lin S, Tian N, Ma T, Zhang Y, Huang H. Nanostructured Metal Sulfides: Classification, Modification Strategy, and Solar-Driven CO₂ Reduction Application. *Adv Funct Mater*. 2021;31(9):1-39. doi:10.1002/adfm.202008008
20. Bouroushian M, Editor. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides: Monographs in Electrochemistry*.; 2010.
21. Wold A, Dwight K. Ternary Transition Metal Chalcogenides AB₂X₄. *Solid State Chem*. 1993;4(lii):222-235. doi:10.1007/978-94-011-1476-9_12
22. Tyagi AK, Raghumani S. Ningthoujam. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*.; 2021.
23. Nunes D, Pimentel A, Santos L, et al. Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. In: *Metal Oxide Nanostructures*. ; 2019:21-57. doi:10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3
24. Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. *Handbook of Layered Materials*.; 2004.

doi:10.1201/9780203021354

25. *Advanced Topics on Crystal Growth.*; 2013. doi:10.5772/46151
26. Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*. 2010;2(8):1358-1374. doi:10.1039/b9nr00377k
27. Gao MR, Xu YF, Jiang J, Yu SH. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem Soc Rev*. 2013;42(7):2986-3017. doi:10.1039/c2cs35310e
28. Liao XH, Zhu JJ, Chen HY. Microwave synthesis of nanocrystalline metal sulfides in formaldehyde solution. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2001;85(1):85-89. doi:10.1016/S0921-5107(01)00647-X
29. Becerra-Paniagua DK, Díaz-Cruz EB, Baray-Calderón A, et al. Nanostructured metal sulphides synthesized by microwave-assisted heating: a review. *J Mater Sci Mater Electron*. 2022;33(29):22631-22667. doi:10.1007/s10854-022-09024-9
30. Grasser MA, Pietsch T, Brunner E, Ruck M. Exploration of metal sulfide syntheses and the dissolution process of antimony sulfide in phosphonium-based ionic liquids. *Dalt Trans*. 2022;51(10):4079-4086. doi:10.1039/d1dt04165g
31. Balischewski C, Choi HS, Behrens K, et al. Metal Sulfide Nanoparticle Synthesis with Ionic Liquids - State of the Art and Future Perspectives. *ChemistryOpen*. 2021;10(2):272-295. doi:10.1002/open.202000357
32. Yadav S, Yashas SR, Shivaraju HP. Transitional metal chalcogenide nanostructures for remediation and energy: a review. *Environ Chem Lett*. 2021;19(5):3683-3700. doi:10.1007/s10311-021-01269-w
33. Carabineiro AC, Fan J, Lv K, Zhang S, Ou X, Xiang Q. Chemosphere Research progress in metal sulfides for photocatalysis : From activity to stability. 2022;303(January). doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135085
34. Lai CH, Lu MY, Chen LJ. Metal sulfide nanostructures: Synthesis, properties and applications in energy conversion and storage. *J Mater Chem*. 2012;22(1):19-30. doi:10.1039/c1jm13879k
35. Kromah V, Zhang G. Aqueous adsorption of heavy metals on metal sulfide nanomaterials: Synthesis and application. *Water (Switzerland)*. 2021;13(13):1-26. doi:10.3390/w13131843
36. Mao J, Liu J. I F E S sciences for life High adsorption capacity and selectivity of layered metal sulfide (KZTS) for effective removal of lead ions from

- wastewater. *J Mater Sci.* 2021;56(32):18233-18247. doi:10.1007/s10853-021-06486-w
37. Liang Y, Feng R, Yang S, Ma H, Liang J, Chen J. Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS₂ Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode. Published online 2011:640-643. doi:10.1002/adma.201003560
 38. Singh AK, Kumar P, Late DJ, Kumar A, Patel S, Singh J. 2D layered transition metal dichalcogenides (MoS₂): Synthesis, applications and theoretical aspects. *Appl Mater Today.* 2018;13:242-270. doi:10.1016/j.apmt.2018.09.003
 39. Manos MJ, Kanatzidis MG. Layered metal sulfides capture uranium from seawater. *J Am Chem Soc.* 2012;134(39):16441-16446. doi:10.1021/ja308028n
 40. Manos MJ, Kanatzidis MG. Metal sulfide ion exchangers: Superior sorbents for the capture of toxic and nuclear waste-related metal ions. *Chem Sci.* 2016;7(8):4804-4824. doi:10.1039/c6sc01039c
 41. Manos MJ, Kanatzidis MG. Highly efficient and rapid Cs⁺ uptake by the layered metal sulfide K₂Mn_xSn_{3-x}S₆ (KMS-1). *J Am Chem Soc.* 2009;131(18):6599-6607. doi:10.1021/ja900977p
 42. Liu C, Wang Q, Jia F, Song S. Adsorption of heavy metals on molybdenum disulfide in water: A critical review. *J Mol Liq.* 2019;292. doi:10.1016/j.molliq.2019.111390
 43. Wang Z, Mi B. Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets. *Environ Sci Technol.* 2017;51(15):8229-8244. doi:10.1021/acs.est.7b01466
 44. Livne T, Yechezkel Y, Sarkar AK, Zucker I. Sustainable Design of Molybdenum Disulfide Nanocomposites for Silver Recovery. *ACS Sustain Chem Eng.* 2022;10(31):10417-10425. doi:10.1021/acssuschemeng.2c03596
 45. Dante RC. *Metal Sulfides*. Elsevier Ltd.; 2016. doi:10.1016/b978-0-08-100619-1.00006-7
 46. Zhang G, Du X, Wang Y, Wang H, Wang W, Fu Z. Controllable synthesis of SnS₂ nanostructures with high adsorption and photocatalytic activities. *Mater Sci Semicond Process.* 2017;64:77-84. doi:10.1016/j.mssp.2017.03.010
 47. Yu J, Xu CY, Ma FX, Hu SP, Zhang YW, Zhen L. Monodisperse SnS₂ nanosheets for high-performance photocatalytic hydrogen generation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(24):22370-22377. doi:10.1021/am506396z

48. Du Y, Yin Z, Rui X, et al. A facile, relative green, and inexpensive synthetic approach toward large-scale production of SnS₂ nanoplates for high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*. 2013;5(4):1456-1459. doi:10.1039/c2nr33458e
49. Wei Z, Wang L, Zhuo M, Ni W, Wang H, Ma J. Layered tin sulfide and selenide anode materials for Li- and Na-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2018;6(26):12185-12214. doi:10.1039/c8ta02695e
50. Fu W, Wang J, Zhou S, Li R, Peng T. Controllable Fabrication of Regular Hexagon-Shaped SnS₂ Nanoplates and Their Enhanced Visible-Light-Driven H₂ Production Activity. *ACS Appl Nano Mater*. 2018;1(6):2923-2933. doi:10.1021/acsanm.8b00563
51. Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*. 2014;43(22):7520-7535. doi:10.1039/c3cs60378d
52. Yongqian L, Shuyan S, Weiqiang F, Yan X, Hongjie Z. Facile synthesis and assemblies of flowerlike SnS₂ and In³⁺-Doped SnS₂: Hierarchical structures and their enhanced photocatalytic property. *J Phys Chem C*. 2009;113(4):1280-1285. doi:10.1021/jp8079974
53. Jing L, Xu Y, Zhang M, et al. Novel Ag₂S quantum dot modified 3D flower-like SnS₂ composites for photocatalytic and photoelectrochemical applications. *Inorg Chem Front*. 2018;5(1):63-72. doi:10.1039/c7qi00513j
54. Xia FF, Yang FL, Hu J, Zheng CZ, Yi HB, Sun JH. Enhanced visible light absorption performance of SnS₂ and SnSe₂ via surface charge transfer doping. *RSC Adv*. 2018;8(70):40464-40470. doi:10.1039/c8ra08834a
55. Li G, Su R, Rao J, et al. Band gap narrowing of SnS₂ superstructures with improved hydrogen production. *J Mater Chem A*. 2015;4(1):209-216. doi:10.1039/c5ta07283b
56. Yan W, Lv C, Zhang D, et al. Enhanced NO₂ Sensitivity in Schottky-Contacted n-Type SnS₂ Gas Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(23):26746-26754. doi:10.1021/acsaami.0c07193
57. Yang Z, Su C, Wang S, et al. Highly sensitive NO₂ gas sensors based on hexagonal SnS₂ nanoplates operating at room temperature. *Nanotechnology*. Published online 2020. doi:10.1088/1361-6528/ab5271

58. Kwak D, Lei Y, Maric R. Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta*. 2019;204(June):713-730. doi:10.1016/j.talanta.2019.06.034
59. Sun J, Xiong W, Zhang J, Zhang Y, Xie B. SnS₂ nanoparticle-based gas sensor with highly sensitive NO₂ detection at room temperature. *Mater Lett*. 2022;308(PB):131214. doi:10.1016/j.matlet.2021.131214
60. Qin Z, Xu K, Yue H, et al. Enhanced room-temperature NH₃ gas sensing by 2D SnS₂ with sulfur vacancies synthesized by chemical exfoliation. *Sensors Actuators, B Chem*. 2018;262:771-779. doi:10.1016/j.snb.2018.02.060
61. Κουή Μ, Αβδελίδης Ν, Θεοδωρακάς Π, Χειλάκου Ε. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. Μη Καταστρεπτικές Και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης Των Υλικών. Published online 2015:191-215. <http://hdl.handle.net/11419/6175>
62. Bumajdad A, Al-Ghareeb S, Madkour M, Sagheer F Al. Non-noble, efficient catalyst of unsupported α-Cr₂O₃ nanoparticles for low temperature CO Oxidation. *Sci Rep*. 2017;7(1):2-11. doi:10.1038/s41598-017-14779-x
63. Landi S, Segundo IR, Freitas E, Vasilevskiy M, Carneiro J, Tavares CJ. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun*. 2022;341. doi:10.1016/j.ssc.2021.114573
64. Field LD, Sternhell S, Kalman JR. *Organic Structures from Spectra Fourth Edition*.; 2013.
65. Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F. 8. Physical Techniques in Inorganic Chemistry. In: *Inorganic Chemistry*. ; 2010.
66. Islamoglu T, Idrees KB, Son FA, et al. Correction: Are you using the right probe molecules for assessing the textural properties of metal–organic frameworks? *J Mater Chem A*. Published online 2022. doi:10.1039/d2ta90022j
67. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*. Published online 1938. doi:10.1021/ja01269a023
68. Skoog H& C. *Principles of Instrumental Analysis (6ed)* - Skoog, Holler & Crouch.; 2007.
69. Julien C, Pérez-Vicente C. Vibrational studies of lithium-intercalated SnS₂. *Solid State Ionics*. 1996;89(3-4):337-343. doi:10.1016/0167-2738(96)00270-6
70. Smith AJ, Meek PE, Liang WY. Raman scattering studies of SnS₂ and SnSe₂. *J*

- Phys C Solid State Phys.* Published online 1977. doi:10.1088/0022-3719/10/8/035
71. Wang Z, Pang F. In-plane growth of large ultra-thin SnS₂ nanosheets by tellurium-assisted chemical vapor deposition. *RSC Adv.* Published online 2017. doi:10.1039/c7ra02599h
 72. Yang D, Li B, Hu C, et al. Controllable Growth Orientation of SnS₂ Flakes for Low-Noise, High-Photoswitching Ratio, and Ultrafast Phototransistors. *Adv Opt Mater.* Published online 2016. doi:10.1002/adom.201500506
 73. Pournara AD, Evangelou DA, Roukounaki C, et al. Highly efficient sorption and luminescence sensing of oxoanionic species by 8-connected alkyl-amino functionalized Zr⁴⁺ MOFs. *Dalt Trans.* 2022;51(45):17301-17309. doi:10.1039/d2dt02848d
 74. Celik A, Li D, Quintero MA, et al. Removal of CrO₄²⁻, a Nonradioactive Surrogate of ⁹⁹TcO₄⁻, Using LDH-Mo₃S₁₃Nanosheets. *Environ Sci Technol.* Published online 2022. doi:10.1021/acs.est.1c08766
 75. Evangelou D, Pournara A, Tziasiou C, Andreou E, Armatas GS, Manos MJ. Robust Al³⁺ MOF with Selective As(V) Sorption and Efficient Luminescence Sensing Properties toward Cr(VI). *Inorg Chem.* Published online 2022. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c03199
 76. Tu JR, Shi XF, Lu HW, Yang NX, Yuan YJ. Facile fabrication of SnS₂ quantum dots for photoreduction of aqueous Cr(VI). *Mater Lett.* 2016;185:303-306. doi:10.1016/j.matlet.2016.09.002
 77. Wei R, Hu J, Zhou T, Zhou X, Liu J, Li J. Ultrathin SnS₂ nanosheets with exposed {0 0 1} facets and enhanced photocatalytic properties. *Acta Mater.* 2014;66:163-171. doi:10.1016/j.actamat.2013.11.076
 78. Liu Y, Mi X, Wang J, et al. Two-dimensional SnS₂ nanosheets exfoliated from an inorganic-organic hybrid with enhanced photocatalytic activity towards Cr(vi) reduction. *Inorg Chem Front.* 2019;6(4):948-954. doi:10.1039/c9qi00020h
 79. Zhang Y, Yang X, Zhang P, et al. Morphology-tunable & template-free fabrication of MoS₂ nanostructures with enhanced photoreduction activities for Cr(VI). *J Photochem Photobiol A Chem.* Published online 2019. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.01.016
 80. Qiang T, Chen L, Xia Y, Qin X. Dual modified MoS₂/SnS₂ photocatalyst with Z-scheme heterojunction and vacancies defects to achieve a superior

- performance in Cr (VI) reduction and dyes degradation. *J Clean Prod.* 2021;291:125213. doi:10.1016/j.jclepro.2020.125213
81. Dong R, Zhong Y, Chen D, et al. Morphology-controlled fabrication of CNT@MoS₂/SnS₂ nanotubes for promoting photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light. *J Alloys Compd.* Published online 2019. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.032
 82. Qiu J, Zheng W, Yuan R, et al. A novel 3D nanofibrous aerogel-based MoS₂@Co₃S₄ heterojunction photocatalyst for water remediation and hydrogen evolution under simulated solar irradiation. *Appl Catal B Environ.* Published online 2020. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118514
 83. Wang L, Zan L. Noble metal-free MoS₂-modified In₂S₃ for excellent visible-NIR-light-driven photocatalytic of Cr⁶⁺ removal in alkaline wastewater. *J Nanoparticle Res.* Published online 2020. doi:10.1007/s11051-020-05057-5
 84. Sun K, Jia F, Yang B, Lin C, Li X, Song S. Synergistic effect in the reduction of Cr(VI) with Ag-MoS₂ as photocatalyst. *Appl Mater Today.* Published online 2020. doi:10.1016/j.apmt.2019.100453
 85. Pudkon W, Kaowphong S, Pattisson S, et al. Microwave synthesis of ZnIn₂S₄/WS₂ composites for photocatalytic hydrogen production and hexavalent chromium reduction. *Catal Sci Technol.* Published online 2019. doi:10.1039/c9cy01553a
 86. Zhao D, Wu T, Zhou Y. Dual II Heterojunctions Metallic Phase MoS₂/ZnS/ZnO Ternary Composite with Superior Photocatalytic Performance for Removing Contaminants. *Chem - A Eur J.* Published online 2019. doi:10.1002/chem.201901715
 87. Yuan X, Wang H, Wang J, et al. Near-infrared-driven Cr(vi) reduction in aqueous solution based on a MoS₂/Sb₂S₃ photocatalyst. *Catal Sci Technol.* Published online 2018. doi:10.1039/c7cy02531a
 88. Zhang G, Chen D, Li N, et al. Preparation of ZnIn₂S₄ nanosheet-coated CdS nanorod heterostructures for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI). *Appl Catal B Environ.* Published online 2018. doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.017
 89. Liu H, Wu R, Tian L, Kong Y, Sun Y. Synergetic photocatalytic effect between 1T@2H-MoS₂ and plasmon resonance induced by Ag quantum dots. *Nanotechnology.* Published online 2018. doi:10.1088/1361-6528/aabf56

90. Li H, Peng Z, Wang M, Zhao Z, Wang C, Fu X. Novel C fibers@MoS₂ nanoplates core-shell composite for efficient solar-driven photocatalytic degradation of Cr(VI) and RhB. *J Alloys Compd.* Published online 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.206
91. Wu M hong, Li L, Xue Y cheng, et al. Fabrication of ternary GO/g-C₃N₄/MoS₂ flower-like heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for water remediation. *Appl Catal B Environ.* Published online 2018. doi:10.1016/j.apcatb.2018.01.063
92. Zhang R, Wan W, Li D, Dong F, Zhou Y. Three-dimensional MoS₂/reduced graphene oxide aerogel as a macroscopic visible-light photocatalyst. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal.* Published online 2017. doi:10.1016/S1872-2067(16)62568-8
93. Pan J, Guan Z, Yang J, Li Q. Facile fabrication of ZnIn₂S₄/SnS₂ 3D heterostructure for efficient visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI). *Chinese J Catal.* Published online 2020. doi:10.1016/S1872-2067(19)63422-4
94. Wu Z, He X, Xue Y, et al. Cyclodextrins grafted MoS₂/g-C₃N₄ as high-performance photocatalysts for the removal of glyphosate and Cr (VI) from simulated agricultural runoff. *Chem Eng J.* Published online 2020. doi:10.1016/j.cej.2020.125747
95. Pudkon W, Bahruji H, Miedziak PJ, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic H₂ production and Cr(vi) reduction of a ZnIn₂S₄/MoS₂ heterojunction synthesized by the biomolecule-assisted microwave heating method. *Catal Sci Technol.* Published online 2020. doi:10.1039/d0cy00234h
96. Li X, Chen D, Li N, et al. Hollow SnO₂ nanotubes decorated with ZnIn₂S₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic activity. *J Alloys Compd.* Published online 2020. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155772