



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΜΣ Τμήματος Χημείας

Κατεύθυνση Φυσικοχημείας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*«Υδροθερμική σύνθεση ιεραρχικών
νανοδομών $CdS@Zn_3In_2S_6$, φυσικοχημικός
χαρακτηρισμός και εφαρμογή αυτών στη
φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της
χρωστικής Orange G»*

Κατσαμήτρος Ανδρέας

Χημικός

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2025

Μέρος της παρούσας διπλωματικής διατριβής έχει δημοσιευτεί στο περιοδικό *Molecules* του εκδοτικού οίκου MDPI, με αξιολόγηση από κριτές και ανήκει στην ειδική έκδοση «*Photocatalytic Materials and Photocatalytic Reactions, 2nd Edition*»:

Katsamitros A., Karamoschos N., Sygellou L., Andrikopoulos K.S., Tasis D.
«Construction of Hierarchical 2D-3D@3D Zn₃In₂S₆@CdS Photocatalyst for Boosting Degradation of an Azo Dye». *Molecules* **2025**, *30*, 1409.
<https://doi.org/10.3390/molecules30071409>.

Επίσης, μέρος της διπλωματικής έχει παρουσιαστεί με ομιλία σε δύο εθνικά/διεθνή συνέδρια:

- ❖ 14^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 29-31 Μαΐου, 2024
- ❖ 4^ο Διεθνές Συνέδριο Χημείας, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Ερευνών «Δημόκριτος», Αθήνα, 29 Σεπτεμβρίου-1 Οκτωβρίου, 2025.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Τμήματος Χημείας», του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθ. κ. Δημήτριου Τάση (Τομέας Φυσικοχημείας). Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθ. κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη και τον Καθ. κ. Σίσκο Μιχάλη για την αποδοχή της συμμετοχής ως μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ κ. Σύγγελο Λαμπρινή (Υπεύθυνη Εργαστηρίου Επιφανειών, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) και τον Αναπλ. Καθ. Ανδρικόπουλο Κωνσταντίνο (Τμήμα Φυσικής Παν. Πατρών) για τη λήψη φασμάτων XPS και Raman, αντίστοιχα, καθώς και την Δρ. κ. Παπαχριστοδούλου Χριστίνα για την λήψη φασμάτων XRD (Παν. Ιωαννίνων)

Ευχαριστώ, επίσης τον Υποψ. Διδάκτορα κ. Καραμόσχο Νικόλαο για τη βοήθεια στην υλοποίηση των πειραμάτων και Υποψ. Διδάκτορα κ. Λύκο Χρήστο (ομάδα Καθ. κ. Ι. Κωνσταντίνου, Τομέας Βιομηχ. Χημείας) για τη λήψη φασμάτων DRS. Επίσης, ευχαριστώ τον μεταδιδάκτορα κ. Γιούση Θεοδόση (ομάδα Καθ. κ Μ. Προδρομίδα, Τομέας Αναλ. Χημείας) για την λήψη φασμάτων SEM.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τον Καθ. κ. Σίσκο Μιχάλη για την παραχώρηση του εργαστηρίου για τις μετρήσεις με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Περίληψη

Οι όλο και αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις, σε συνδυασμό με τη συνεχή ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων αναζήτηση εναλλακτικών διεργασιών για μη ενεργοβόρες χημικές μετατροπές, καθιστούν αναγκαία αφενός την υιοθέτηση «πράσινων» και ανανεώσιμων μορφών ενέργειας και αφετέρου την ανάπτυξη προηγμένων νανοδομημένων υλικών ως καταλυτικά συστήματα. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης συντέθηκαν, μέσω υδροθερμικής μεθόδου, νανοδομές βασισμένες σε υβριδικά συστήματα CdS και $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, με στόχο την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με ενισχυμένη φωτοαπόκριση, για την αποδόμηση ενός οργανικού ρύπου. Η μορφολογία και η δομή των υλικών εξετάστηκαν με σύγχρονες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως XRD, SEM-EDS, XPS, Raman, DRS και UPS, ώστε να αποκαλυφθούν οι σχέσεις μεταξύ σύστασης, μικροδομής και οπτικών ιδιοτήτων. Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά αξιολογήθηκε με τη χρήση της αζω-χρωστικής Orange G ως πρότυπου ρύπου, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Ο στόχος ήταν η επίτευξη πλήρους αποικοδόμησης της ένωσης στην υγρή φάση, με τη διαδικασία να παρακολουθείται μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνδυασμένη παρουσία CdS και $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ ενισχύει τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών και οδηγεί σε αυξημένη απόδοση αποικοδόμησης συγκριτικά με τα αντίστοιχα αμιγή υλικά, και ιδιαίτερα τα δείγματα πλούσια στο συστατικό του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Έγινε μια προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού αποικοδόμησης αλλά και το τύπο της ετεροεπαφής και διαπιστώθηκε ότι σχηματίστηκε ετεροεπαφή τύπου σχήματος S. Συμπερασματικά, τα κατασκευασμένα υβριδικά νανοδομημένα συστήματα αναδεικνύονται ως υποσχόμενες λύσεις για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών ενώσεων από υδάτινα περιβάλλοντα και η παρούσα μελέτη ρίχνει φως και προσφέρει

εναλλακτικές για την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών τεχνολογιών νέας γενιάς.

Abstract

The ever-increasing energy demands, combined with the continuous pollution of aquatic ecosystems and the search for alternative processes for non-energy-intensive chemical transformations, make both the adoption of ‘green’ and renewable energy sources and the development of advanced nanostructured materials as catalytic systems a necessity. In this study, nanostructures based on CdS and $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ hybrid systems were synthesized via a hydrothermal method, aiming to obtain photocatalysts with enhanced photoresponse, for the degradation of an organic pollutant. The morphology and structure of the materials were investigated using state-of-the-art characterization techniques such as XRD, SEM-EDS, XPS, Raman, DRS, and UPS, in order to elucidate the relationships between composition, microstructure, and optical properties. The photocatalytic performance was evaluated using the azo dye Orange G as a model pollutant under visible light irradiation. The objective was to achieve complete degradation of the compound in the liquid phase, with the process being monitored by ultraviolet–visible absorption spectroscopy. The results revealed that the combined presence of CdS and $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ promoted more efficient electron–hole separation and significantly improved the degradation performance compared to the pristine materials, with $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ -rich samples showing particularly high activity. Furthermore, efforts were made to gain insight into the degradation mechanism and the type of heterojunction formed, with the analysis indicating the construction of an S-scheme heterojunction. In conclusion, the fabricated hybrid nanostructured systems emerge as promising candidates for the removal of persistent organic pollutants from aqueous environments, while this work sheds light on alternative pathways for the development of next-generation efficient photocatalytic technologies.

Περιεχόμενα

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1 Εισαγωγή	1
1.1 Αρχές φωτοκατάλυσης.....	5
1.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.....	9
1.3 Παράγοντες επίδρασης φωτοκαταλυτικής απόδοσης	13
1.3.1 Επίδραση pH.....	13
1.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης χρωστικής.....	15
1.3.3 Επίδραση συγκέντρωσης φωτοκαταλύτη	16
1.3.4 Επίδραση έντασης φωτός και χρόνου ακτινοβολίας.....	17
1.3.5 Επίδραση θερμοκρασίας	18
1.3.6 Άλλοι παράγοντες	19
1.4 Εφαρμογές φωτοκατάλυσης	20
1.4.1 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ανόργανων και οργανικών ρύπων.....	21
1.4.1.1 Αποικοδόμηση χρωστικής Orange G.....	22
1.5 Στρατηγικές βελτίωσης φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.....	26
1.5.1 Χημικός εμβολιασμός (Doping)	27
1.5.2 Ετεροεπαφές ημιαγωγών	28
1.5.2.1 Τύποι ετεροεπαφών (heterojunctions).....	30
1.5.2.2 Επίδραση μορφολογίας στις ετεροεπαφές.....	36
1.5.3 Χρήση μεταλλικών συγκαταλυτών	37

1.6	Ημιαγωγοί.....	39
1.6.1	Zn ₃ In ₂ S ₆ (ZIS)	39
1.6.2	Θειούχο κάδμιο (CdS).....	42
1.7	Συνθετικές πορείες νανοσωματιδίων	45
1.8	Σκοπός της διπλωματικής.....	46
2	Φυσικοχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών-Βασικές αρχές λειτουργίας	48
2.1	Περίθλαση Ακτινών X (X-Ray Diffraction-XRD)	49
2.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς με Ακτίνες X (Scanning Electron Microscopy-SEM-Electron Dispersive Spectroscopy-EDS).....	51
2.3	Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy).....	55
2.4	Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτινών X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS).....	58
2.5	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy-DRS).....	59
2.6	Φασματοσκοπία Υπεριώδους Φωτοηλεκτρονίου (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy-UPS).....	61
2.7	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis spectroscopy).....	63
B.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	65
3	Πειραματικό μέρος.....	65
3.1	Αντιδραστήρια και πειραματικές διατάξεις/όργανα	65

3.2	Συνθετικές πορείες.....	66
3.2.1	Σύνθεση $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (ZIS)	67
3.2.2	Σύνθεση CdS	68
3.2.2.1	Σύνθεση CdS με θειουρία.....	68
3.2.2.2	Σύνθεση CdS με θειοακεταμίδιο.....	69
3.2.3	Σύνθεση υβριδίων $\text{CdS}@\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	69
3.2.4	Σύνθεση υβριδίων $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6@\text{CdS}$	70
3.3	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός	71
3.4	Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση Orange G	73
4	Αποτελέσματα - Συζήτηση	75
4.1	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός	75
4.1.1	XRD	75
4.1.2	SEM-EDX	78
4.1.3	XPS	82
4.1.4	Raman.....	86
4.2	Οπτικές ιδιότητες και αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής ενεργότητας	88
4.2.1	DRS	88
4.2.2	UPS	90
4.2.3	Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.....	93
5	Συμπεράσματα-Επίλογος.....	98

Βιβλιογραφία	100
Παράρτημα Α	111
Παράρτημα Β	114

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εισαγωγή

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, το περιβάλλον αντιμετωπίζει αυξανόμενες προκλήσεις ρύπανσης, οι οποίες απορρέουν κυρίως από την αδιάλειπτη βιομηχανική ανάπτυξη και τις ολοένα αυξανόμενες καταναλωτικές συνήθειες του ανθρώπινου πληθυσμού. Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα συνιστάται στην αντίχρεωση αυξημένων συγκεντρώσεων φαρμακευτικών και άλλων χημικών ουσιών σε υδάτινα οικοσυστήματα, όπως ποτάμια και λίμνες. Μεταξύ άλλων, η απόρριψη ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων από βιομηχανικές εγκαταστάσεις επιτείνει τη μόλυνση των υδροβιοτόπων, οδηγώντας στη συσσώρευση τοξικών και εν δυνάμει μεταλλαξιογόνων ουσιών. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας, η οποία χρησιμοποιεί εκτενώς συνθετικές βαφές, με βάση αρωματικές ενώσεις στις παραγωγικές διεργασίες της, με τα περισσότερα από τα οργανικά υπολείμματα να καταλήγουν τελικά στο περιβάλλον υπό τη μορφή λυμάτων [1]. Η αυξανόμενη εναπόθεση τέτοιων τοξικών ή/και μεταλλαξιογόνων ουσιών μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση της ποιότητας ζωής της κοινωνίας, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων. Προς αυτήν την κατεύθυνση, έχουν αναπτυχθεί διάφορες διεργασίες απομάκρυνσης/αποικοδόμησης επικίνδυνων ουσιών, όπως η προσρόφηση, η κροκίδωση και κυρίως οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Οι τελευταίες εφαρμόζονται κυρίως για τη αποικοδόμηση είτε οργανικών είτε ανόργανων ρύπων μέσω της επιτόπιας (in-situ) παραγωγής

οξειδωτικών παροδικών ενδιάμεσων [2]. Τα εν λόγω μεταβατικά ενδιάμεσα ανήκουν στη γενική ομάδα των δραστικών ειδών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τις ρίζες υδροξυλίου, όπως και αυτές τηςθειικής ομάδας. Στην οικογένεια των AOPs, διάφορες στρατηγικές παρόμοιας φιλοσοφίας έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, με τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες να είναι η διεργασία Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), η ηλεκτροκατάλυση, η οζονόλυση και η φωτοκατάλυση, αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, τα σχηματιζόμενα ROS καταλύουν την οξειδωτική αποικοδόμηση των ρύπων, με την ανοργανοποίηση, δηλαδή την πλήρη αποικοδόμηση ως προς CO_2 και νερό, να αποτελεί το ιδανικό σενάριο της όλης διαδικασίας.

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον επιλογή για την επίτευξη ενός μεγάλου συνόλου χημικών μετασχηματισμών, οι οποίοι συσχετίζονται στενά με συστήματα μετατροπής ενέργειας. Όσον αφορά την ετερογενή φωτοκατάλυση, οι ημιαγώγιμοι καταλύτες είναι κυρίως διασπαρμένοι σε υδατικά περιβάλλοντα. Η ακτινοβολήση υπό κατάλληλη πηγή φωτεινής ενέργειας μπορεί να προκαλέσει μια ακολουθία φυσικοχημικών διεργασιών, όπως η δημιουργία και διάσπαση εξιτονίων, η μετανάστευση φορέων φορτίου και ο συνακόλουθος σχηματισμός ROS μέσω οξειδοαναγωγικών ημιαντιδράσεων [3]. Στις απαρχές της συστηματικής μελέτης του φωτός ως αντιδραστήριο (φωτοκατάλυση), πριν από πενήντα περίπου χρόνια, διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO και η τιτανία TiO_2 , χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς ως φωτοκαταλύτες λόγω του γεγονότος ότι τα οξείδια αυτά είναι άφθονα, χαμηλού κόστους και σταθερά σε χημικές και θερμικές διεργασίες [4]. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, οι εν λόγω ημιαγωγοί οξειδίων εμφανίζουν περιορισμούς όσον αφορά την απορρόφησή τους στην περιοχή του ορατού φωτός. Για παράδειγμα, η TiO_2 διαθέτει ένα ευρύ ενεργειακό χάσμα

($E_g \approx 3.2$ eV), και συνεπώς απορροφά κυρίως στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος ($\lambda < 390$ nm). Έτσι, αυτή η περιορισμένη φωτοαπόκριση στο ορατό φάσμα οδήγησε στη σταδιακή μετατόπιση του ερευνητικού ενδιαφέροντος προς ημιαγώγιμα υλικά με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, όπως το θειούχο κάδμιο CdS και άλλα σουλφίδια [5]. Το CdS έχει κερδίσει ευρεία αναγνώριση λόγω της κατάλληλης δομής ζωνών του ($E_g \approx 2.4$ eV), η οποία επιτρέπει την απορρόφηση στην ορατή περιοχή (~517 nm), και κατά συνέπεια, τις διάφορες οξειδοαναγωγικές ημιαντιδράσεις της φωτοκατάλυσης. Ωστόσο, η φωτοενεργότητα του CdS παρεμποδίζεται από δύο σημαντικά μειονεκτήματα. Αφενός, η περιορισμένη φωτοενεργότητα οφείλεται στο φαινόμενο του ταχέως επανασυνδυασμού φορέων φορτίου, όπως και στην πλειοψηφία των ημιαγωγών στην αμιγή τους κατάσταση, και αφετέρου στην εγγενή έντονη φωτοδιάβρωση, λόγω των εκτεθειμένων ατόμων θείου στο πλέγμα. Για την αντιμετώπιση αυτών των περιορισμών με την πάροδο των ετών, έχουν αναπτυχθεί σύνθετες νανοδομημένες ετεροδομές, στις οποίες το CdS συνδυάζεται με άλλους ημιαγώγιμους νανοδομημένους φορείς, ώστε να ενισχυθεί η φωτοενεργότητά του. Τα υβριδικά αυτά συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ετεροδομημένοι φωτοκαταλύτες σε διάφορες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές [6]. Έχει προταθεί ότι το πρόσθετο ημιαγώγιμο συστατικό δρα ως προστατευτικό στρώμα προς την κατεύθυνση της αναστολής της διαδικασίας διάβρωσης.

Με αυτή τη συνεχή αναζήτηση για νέα υλικά, μια νέα οικογένεια τριμερών μικτών σουλφιδίων μετάλλων αναδύθηκε ως δυνητικά οπτικά ενεργά συστήματα, με το γενικό χημικό τύπο $Zn_xIn_2S_{3+x}$ (ZIS_x , $x = 1-5$) [7]. Τα αναφερόμενα οπτικά ενεργειακά χάσματα τους εκτιμήθηκαν ότι κυμαίνονται μεταξύ 2.46 και 2.86 eV. Όπως και το CdS, οι ημιαγωγοί ZIS_x παρουσιάζουν γρήγορο ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων ειδών, αλλά σε αντίθεση με το CdS, οι ημιαγωγοί ZIS_x έχουν

χαμηλή τοξικότητα και υψηλή φωτοχημική σταθερότητα. Οι ευνοϊκές ιδιότητες αποδίδονται στη μοναδική στρωματοειδή δομή τους, η οποία προστατεύει τις θέσεις θείου από τη φωτοοξείδωση, ενώ ταυτόχρονα βοηθά τη δημιουργία κενών θέσεων θείου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Από αυτή την οικογένεια, ο ημιαγωγός ZnIn_2S_4 είναι το πιο μελετημένο σύστημα [8]. Ωστόσο, ομόλογα αυτής της σειράς, όπως ο $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (θα αναφέρεται ως ZIS), έχουν εναλλακτικά προταθεί ως δυνητικά φωτοενεργά καταλυτικά συστήματα [9-14]. Όσον αφορά τη ρύθμιση των οπτικών ιδιοτήτων και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του μητρικού ημιαγωγού, οι ερευνητές έχουν αναπτύξει μερικά υβριδικά υλικά με βάση τον $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ και άλλους συγκαταλύτες. Στο πλαίσιο αυτό, ο στόχος ήταν να διευκολυνθεί η διάσταση ηλεκτρονίων/οπών και η επακόλουθη μετανάστευση φορέων φορτίου στις οξειδοαναγωγικές καταλυτικές θέσεις του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει ορισμένες ενδιαφέρουσες εργασίες σχετικά με τη συμμετοχή των συστημάτων με βάση το $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ σε πληθώρα φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Αυτές περιλαμβάνουν την παραγωγή του υδρογόνου [15-20], την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 [21], την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) [22], την παραγωγή του H_2O_2 [23], τον μετασχηματισμό οργανικών ουσιών [24] και την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων [25-29]. Παρ' όλα αυτά, η σύζευξη του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ με νανοδομές χαλκογονιδίων του καδμίου (π.χ. CdS) για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς. Στην πρόσφατη εργασία των Luan κ.ά. [20], οι συγγραφείς ένωσαν το σεληνιούχο κάδμιο CdSe με πρόσμιξη ινδίου In με μικροσφαιρίδια $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Το υβρίδιο που προέκυψε επέδειξε ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την παραγωγή του υδρογόνου.

Εδώ, σε συνέχεια της ερευνητικής δραστηριότητας της ομάδας μας για το ZnIn_2S_4 (διδ. διατριβή Ν. Καραμόσχου) [30], επικεντρωθήκαμε στην ανάπτυξη νέων

υβριδίων με βάση το ZIS χρησιμοποιώντας το CdS ως συν-καταλύτη [31]. Συγκεκριμένα, το αμιγές ZIS καθώς και τα υβρίδια ZIS/CdS συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής μέθοδου, ενώ για το χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκαν πληθώρα φυσικοχημικών τεχνικών, όπως περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS). Η φωτοκαταλυτική απόδοσή των υβριδίων αξιολογήθηκε στον τομέα της αποικοδόμησης οργανικών χρωστικών ουσιών υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Η χρωστική ήταν η Orange G, μια αζωοργανική ένωση, και η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα με παρακολούθηση της κινητικής αποικοδόμησης μέσω των φασματοσκοπικών μετρήσεων απορρόφησης. Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην κατανόηση της συσχέτισης μεταξύ της χημικής σύστασης και της φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων νέας γενιάς.

1.1 Αρχές φωτοκατάλυσης

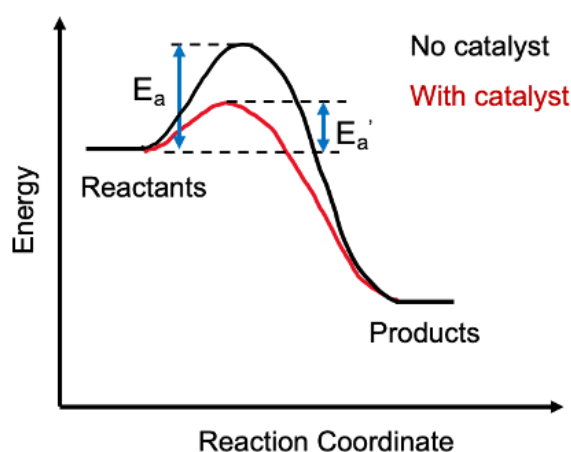
Στην καθημερινότητά μας, το φως δεν περιορίζεται μονάχα στο να φωτίζει τον κόσμο γύρω μας, αλλά αποτελεί κινητήρια δύναμη για μια σειρά από θεμελιώδεις φωτοχημικές και φωτοφυσικές διεργασίες. Από τη φωτοσύνθεση μέχρι την διάσπαση του όζοντος, οι φωτοχημικές διεργασίες επηρεάζουν καθοριστικά το περιβάλλον του πλανήτη καθιστώντας τον τελικά βιώσιμο. Η φωτοσύνθεση είναι η πιο χαρακτηριστική βιολογική φωτοδιεργασία, όπου τα φυτά, φύκη και ορισμένα βακτήρια δεσμεύουν την ηλιακή ακτινοβολία (απορρόφηση) και τη μετατρέπουν σε χημική. Παραπροϊόν της διεργασίας είναι το πολύτιμο οξυγόνο. Μια άλλη σημαντική φωτοδιεργασία που

εμφανίζεται στην καθημερινότητα περιλαμβάνει τη φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση, όπου έκθεση στο φως και συγκεκριμένα στην υπεριώδη ακτινοβολία αποικοδομεί πλαστικά (σε βάθος χρόνου), προκαλεί αποχρωματισμό υλικών αλλά και προκαλεί τη τρύπα του όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Άλλες φωτοδιεργασίες περιλαμβάνουν τον φωτοπολυμερισμό ρητινών, την ανάπτυξη φωτογραφιών σε φιλμ καθώς και την παραγωγή βιταμίνης D στο δέρμα.

Με την πρόοδο της επιστήμης, οι ερευνητές κατόρθωσαν να μιμηθούν και να αξιοποιήσουν αυτές τις φωτοδιεργασίες για τεχνολογικές εφαρμογές, ανοίγοντας νέους δρόμους στην παραγωγή και αποθήκευση πράσινης ενέργειας καθώς και στην προστασία του περιβάλλοντος, μέσω της αξιοποίησης της άφθονης και ανανεώσιμης πηγής ενέργειας που προσφέρεται από τον ήλιο. Μια χαρακτηριστική διεργασία είναι και η φωτοκατάλυση. Οι Honda και Fujishima ήταν οι πρώτοι που κατόρθωσαν να διασπάσουν το νερό στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο, το 1972 εισάγοντας την ηλεκτροχημική φωτόλυση, όπως την αποκαλούσαν, μια πρόιμη μορφή της φωτοκατάλυσης [32]. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ως φωτο-άνοδο τον ημιαγωγό τιτανία TiO_2 και έπειτα από ακτινοβολήση, το παραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής οξείδωσε το νερό σε ιόντα H^+ , ενώ παράλληλα παράχθηκε μοριακό οξυγόνο. Στη συνέχεια, τα ιόντα αυτά μετακινήθηκαν προς την κάθοδο αποτελούμενο από πλατίνα και ανάχθηκαν σε μοριακό υδρογόνο.

Γενικά, ως κατάλυση ορίζεται η επιτάχυνση μια αντίδρασης χρησιμοποιώντας ουσίες με ενεργές δομές και μεγάλη ειδική επιφάνεια, τους καταλύτες. Συμμετέχουν στην αντίδραση αλληλεπιδρώντας με τα αντιδρώντα (π.χ. μέσω φυσικής προσρόφησης) δημιουργώντας κάποιο ενδιάμεσο, αλλά με το πέρας της αναγεννάται στην αρχική του μορφή, χωρίς να καταναλώνεται κατά τη διάρκεια. Αυτό το ενδιάμεσο χρειάζεται

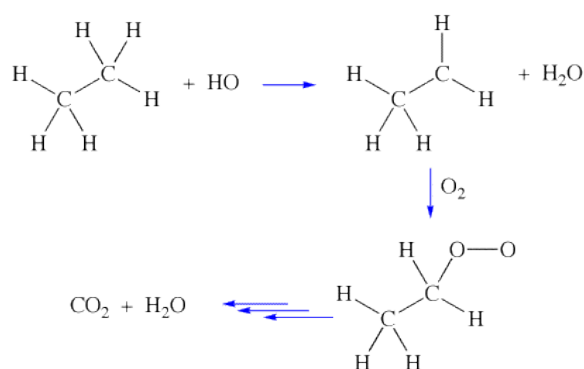
κάποια ελάχιστη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) για να σχηματιστεί η οποία ενέργεια μειώνεται παρουσία καταλύτη, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1**. Παρόλα αυτά, ο καταλύτης δεν πραγματοποιεί μια αντίδραση που δε θα μπορούσε θερμοδυναμικά να πραγματοποιηθεί χωρίς αυτόν, παρά μόνο την επιταχύνει. Η κατάλυση ανάλογα με τις φάσεις των αντιδρώντων και του διαλυτικού μέσου, διαχωρίζεται σε δυο κατηγορίες, την ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Παράλληλα, η κατάλυση συχνά ταξινομείται με βάση την πηγή ενέργειας που κινεί τις αντιδρασεις στην φωτοκατάλυση, θερμοκατάλυση, ηλεκτροκατάλυση, βιοκατάλυση και ούτω καθεξής.



Σχήμα 1. Τρόπος δράσης καταλύτη προς μείωση της E_a .

Αντίστοιχα, η φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μια φωτοαντίδρασης, δηλαδή μιας αντίδρασης η οποία για να πραγματοποιηθεί απαιτεί την απορρόφηση φωτεινής ενέργειας (υπεριώδους ή ορατού φωτός), παρουσία ενός ημιαγώγιμου φωτοακαταλύτη. Επειδή συνήθως χρησιμοποιείται το νερό ως διαλυτικό μέσο και, παράλληλα, αξιοποιείται η ανανεώσιμη ηλιακή ενέργεια, όλα αυτά καθιστούν την διεργασία της φωτοκατάλυσης φιλική προς το περιβάλλον, φθηνή, ενώ αποτελεί και μια υψηλά αποτελεσματική τεχνολογία. Αξιοσημείωτα, η φωτοκατάλυση έχει πολλές εφαρμογές

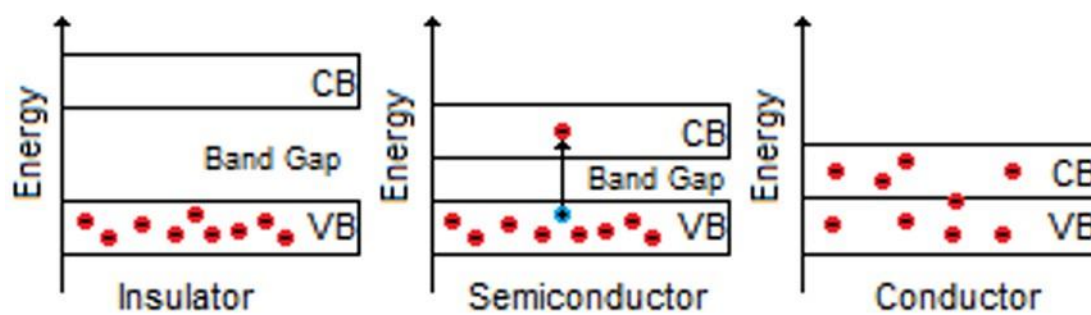
που πηγάζουν από τις φωτοκαταλυτικές δυνατότητες των ίδιων των φωτοκαταλυτών. Αυτές περιλαμβάνουν α) την διάσπαση νερού για παραγωγή πράσινου υδρογόνου ως καθαρής πηγής ενέργειας σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, β) φωτοκαταλυτική αναγωγή CO₂, δηλαδή αναμόρφωση σε χρήσιμα καύσιμα (όπως μεθάνιο και μεθανόλη), γ) φωτοκαταλυτική παραγωγή του οξειδωτικού H₂O₂, δ) αντιμικροβιακή δραστηριότητα και ε) φωτοκαταλυτική δέσμευση αζώτου (nitrogen fixation) δηλαδή αναγωγή σε αμμωνία που αποτελεί κύριο συστατικό των λιπασμάτων. Μια ακόμη εφαρμογή που θα γίνει και λόγος σε αυτήν την εργασία είναι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, όπως στο **Σχήμα 2**, (φαρμακευτικές ουσίες, μικροπλαστικά, χρωστικές κτλ.) αλλά και φωτοκαταλυτική αναγωγή βαρέων μετάλλων (π.χ. εξασθενές χρώμιο, δισθενής μόλυβδος, δισθενής υδράργυρος, δισθενές κάδμιο) σε λιγότερο τοξικές μορφές.



Σχήμα 1. Ανοργανοποίηση αιθανίου προς CO₂ και H₂O μέσω ριζών υδροξυλίου.

Αρχικά, τα υλικά, ανάλογα με την ικανότητα κινητικότητας φορέων και την δομή των ενεργειακών ζωνών, δηλαδή τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και της ζώνης αγωγιμότητας (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), μπορούν να διαχωριστούν σε μονωτές,

ημιαγωγούς και αγωγούς (μέταλλα). Οι μονωτές κατέχουν ένα ευρύ ενεργειακό χάσμα ($>4\text{eV}$) και έτσι για να μεταβεί το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται φωτόνιο υψηλής ενέργειας (**Σχήμα 3**). Αντίθετα, στους αγωγούς, οι ζώνες αλληλεπικαλύπτονται (0eV) και τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο πλέγμα χωρίς να απαιτείται πρόσθετη ενέργεια, δίνοντας τους την ιδιότητα να είναι αγωγοί των φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων). Για αυτό το λόγο, ως φωτοκαταλύτες στις εν λόγω διεργασίες χρησιμοποιούνται ημιαγωγικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα στη περιοχή μεταξύ 1.5 και 4 eV , προσεγγιστικά.

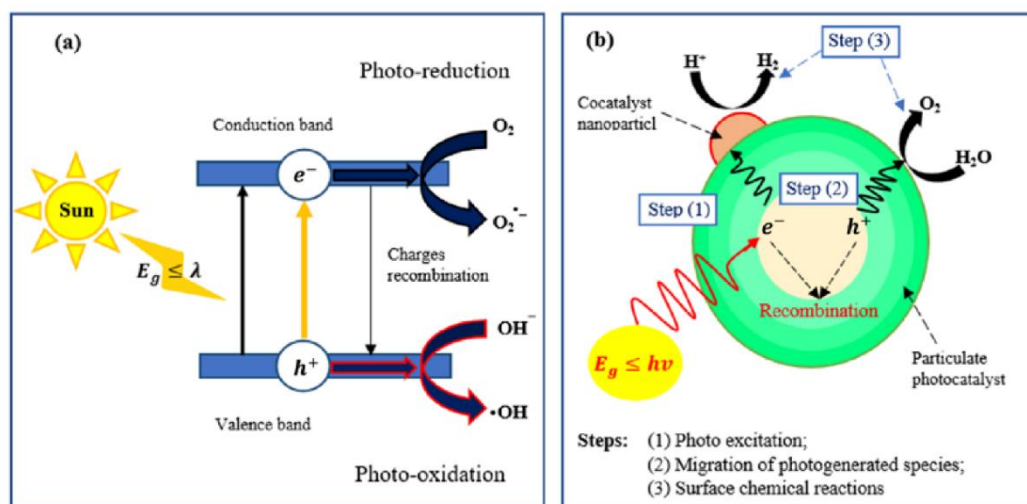


Σχήμα 3. Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος στα διάφορα υλικά.

1.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Γενικότερα, η φωτοκατάλυση περιλαμβάνει κάποια βασικά στάδια (**Σχήμα 4**). Αρχικά, ο φωτοκαταλύτης ακτινοβολείται με μια πηγή φωτός (υπεριώδες ή ορατό) κατάλληλης ενέργειας, συχνά προσομοιώνοντας την ακτινοβολία του ήλιου, και ακολουθεί η απορρόφηση του φωτονίου από τον ημιαγωγό. Έπειτα, ακολουθεί η φωτοδιέγερση ηλεκτρονίου, αν και μόνο αν το προσπίπτον φωτόνιο διαθέτει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος ($h\nu \geq E_g$) ώστε να μπορέσει να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας. Ουσιαστικά, ένα ηλεκτρόνιο e^- διεγείρεται από

τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω στην ζώνη σθένους ένα ηλεκτρονιακό έλλειμμα, την οπή h^+ . Στη συνέχεια, αφού προηγηθεί ο διαχωρισμός των φορέων φορτίων της εξιτονικής μορφής (φωτοπαραγόμενο ζεύγος e^-/h^+), ακολουθεί η «μετανάστευση» αυτών από την κυρίως μάζα του σωματιδίου προς την επιφάνειά του. Εκεί, συμμετέχουν σε επιφανειακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αντιδρώντας με το νερό και το διαλυμένο οξυγόνο και παράγουν δραστικές ενδιάμεσες ρίζες οξυγόνου. Αυτές περιλαμβάνονται στα δραστικά είδη οξυγόνου (reactive oxygen species-ROS), οι οποίες είναι η υδροξυλική ρίζα $HO\bullet$, η υδροϋπεροξυλική ρίζα $HOO\bullet$, το οξυγόνο απλής κατάστασης (singlet oxygen) 1O_2 , το υπεροξειδικό ανιόν $\bullet O_2^-$, καθώς και το οξειδωτικό υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 [33]. Ωστόσο, παράλληλα με την μετανάστευση των φωτοπαραγόμενων ειδών στις επιφανειακές αντιδράσεις του ημιαγωγού, συμβαίνει και το φαινόμενο του ανασυνδυασμού. Έτσι το e^- επανασυνδυάζεται με την οπή h^+ στη ζώνη σθένους, οδηγώντας έτσι στον περιορισμό της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.

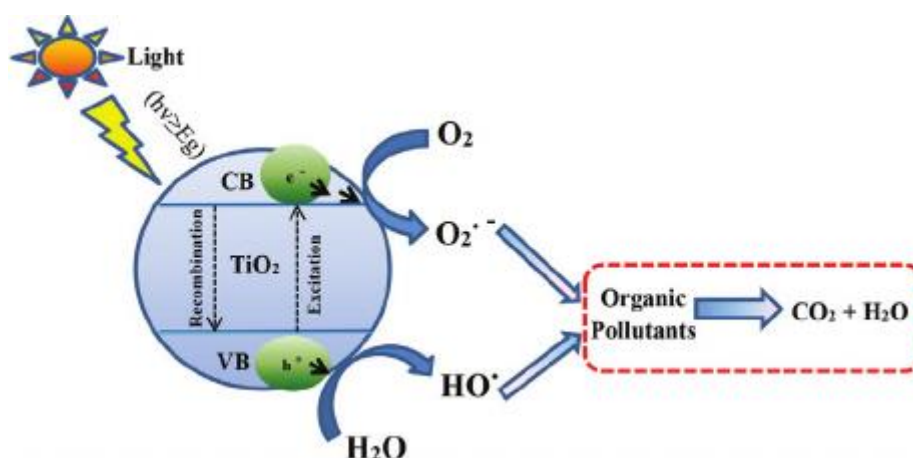


Σχήμα 4. Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις σε ημιαγωγούς: **(α)** διαδικασία φωτοκατάλυσης και **(β)** τρία βασικά στάδια φωτοκατάλυσης σε ημιαγωγούς [34].

Παρ' όλα αυτά, έχουν εφαρμοστεί διάφοροι μέθοδοι παρασκευής και τροποποίησης φωτοκαταλυτών που περιορίζουν αυτό το φαινόμενο και θα ζητηθεί παρακάτω. Συνεπώς, σημαντική προϋπόθεση για να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργό το υλικό θα πρέπει έχει την κατάλληλη δομή ενεργειακών δομών, έτσι ώστε να μπορέσει να εκμεταλλευτεί την πλειονότητα του ορατού φωτός και παράλληλα να περιορίζεται το φαινόμενο του ανασυνδυασμού των ειδών. Εκτός από αυτό, θα πρέπει, ανάλογα με την εφαρμογή, οι διάφορες οξειδοαναγωγικές ημιαντιδράσεις να ευνοούνται θερμοδυναμικά. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να κατέχουν δυναμικά οξειδοαναγωγής τέτοια ώστε να περικλείονται των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Επιπλέον, τα δυναμικά των οξειδωτικών αντιδράσεων να είναι κοντά στη ζώνη σθένους ενώ τα δυναμικά των αναγωγικών αντιδράσεων να είναι κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Καθώς στη ζώνης σθένους βρίσκεται η h^+ , εκεί πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης νερού (Water Oxidation Reaction - WOR), ενώ στη ζώνη σθένους βρίσκεται το e^- και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction - ORR).

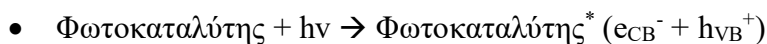
Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών ενώσεων μπορεί γίνει είτε έμμεσα είτε άμεσα. Ο μηχανισμός της έμμεσης ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αφορά τις ακόλουθες διεργασίες. Όπως προαναφέρθηκε, αρχικά πραγματοποιείται η φωτοπαραγωγή και μετανάστευση του ζεύγους e^-/h^+ ύστερα από τη διέγερση του ημιαγωγού. Οι φωτοπαραγόμενες h_{VB}^+ στην ζώνη σθένους, που συμμετέχουν σε οξειδωτικές αντιδράσεις, αντιδρούν με τον νερό και με τα ιόντα OH^- παράγοντας ρίζες $HO^\bullet$. Εναλλακτικά, το νερό μπορεί να αντιδράσει με 4 οπές παράγοντας μοριακό οξυγόνο. Από την άλλη, τα φωτοπαραγόμενα e_{CB}^- στη ζώνη αγωγιμότητας, που συμμετέχουν σε αναγωγικές αντιδράσεις, αντιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο αλλά και με το οξυγόνο που προέρχεται από το οξειδωτικό

μονοπάτι, παράγοντας ανιοντικές ρίζες $O_2^{\bullet-}$ (superoxide ion) με μηχανισμό ενός ηλεκτρονίου. Έπειτα οι $O_2^{\bullet-}$ πρωτονιώνονται σχηματίζοντας υδροπεροξυλικές ρίζες $HO_2^{\bullet}$, από τις οποίες προκύπτει το ισχυρό οξειδωτικό H_2O_2 το οποίο με τη σειρά του ανάγεται σε υδροξυλικές ρίζες $HO^{\bullet}$. Αυτές οι ρίζες έχουν ισχυρά οξειδωτικό χαρακτήρα και συμμετέχουν ενεργά στην αποικοδόμηση ενός ρύπου. Όλες οι αντιδράσεις που δύνανται να πραγματοποιηθούν για την αποικοδόμηση οργανικών (Σχήμα 5) στην επιφάνεια του καταλύτη παρατίθενται συνοπτικά παρακάτω.

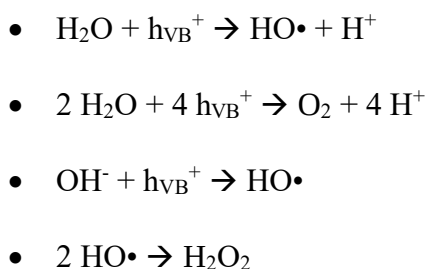


Σχήμα 5. Παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου [35].

❖ Εναρκτήριο βήμα:



❖ Οξειδωτικό μονοπάτι:



- Χρωστική + HO• → ενδιάμεσα προϊόντα → CO₂ + H₂O (πλήρης ανοργανοποίηση)
- Χρωστική + h_{νB}⁺ → προϊόντα οξείδωσης

❖ Αναγωγικό μονοπάτι:

- O₂ + 2 e_{CB}⁻ → O₂•⁻
- O₂•⁻ + H⁺ ↔ HO₂•
- 2 HO₂• → H₂O₂ + O₂
- H₂O₂ → 2 HO•
- e_{νB}⁻ + H₂O₂ → HO• + OH⁻
- Χρωστική/χρωστική/φαρμακευτικές ουσίες + O₂•⁻ → ενδιάμεσα προϊόντα → CO₂ + H₂O (πλήρης ανοργανοποίηση)
- Χρωστική + e_{CB}⁻ → προϊόντα αναγωγής

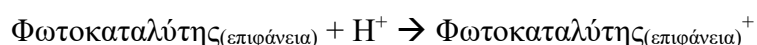
1.3 Παράγοντες επίδρασης φωτοκαταλυτικής απόδοσης

Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως pH, θερμοκρασία, κατάλληλο σύστημα, συγκέντρωση, κτλ. Επομένως, για τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας είναι αναγκαία η βελτιστοποίηση στις κατάλληλες συνθήκες.

1.3.1 Επίδραση pH

Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος στην ετερογενή φωτοκατάλυση και για την φωτοαποικοδόμηση ρύπων καθώς επηρεάζει διάφορες ιδιότητες του συστήματος,

όπως είναι η θέση και το δυναμικό οξειδοαναγωγής της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, το μέγεθος συσσωματωμάτων του φωτοκαταλύτη, τον βαθμό ιοντισμού και τη δομή της χρωστικής, και ιδιαίτερα το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη. Αυτό διότι, σημαντική προϋπόθεση για να γίνει η αποικοδόμηση, είναι η προσρόφηση της χρωστικής πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, τόσο το φορτίο της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι χρωστικές βαφές μπορεί να είναι ανιονικές, κατιονικές ή ουδέτερες, επηρεάζονται από το pH του συστήματος και έχουν άμεση επίδραση στην ταχύτητα της διεργασίας της προσρόφησης και επακολούθως στην κινητική της φωτοαποικοδόμησης. Η επίδραση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το ισοηλεκτρικό σημείο (Point Zero Charge – PZC) του φωτοκαταλύτη, το οποίο σημείο διαφέρει από υλικό σε υλικό. Εν ολίγοις, σε τιμές $\text{pH} < \text{PZC}$ η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη αποκτά θετικό φορτίο, ενώ σε τιμές $\text{pH} > \text{PZC}$ αποκτά αρνητικό φορτίο, σύμφωνα με τις εξισώσεις παρακάτω:



Έτσι, ανάλογα το φορτίο του φωτοκαταλύτη ευνοείται ή όχι η έλξη και προσρόφηση της χρωστικής.

Επιπλέον, το pH μπορεί να επιδράσει στην όλη διαδικασία του φωτοκαταλυτικού αποχρωματισμού της χρωστικής βαφής. Σε χαμηλό pH, ως κύρια είδη οξείδωσης λειτουργούν οι θετικές οπές h^+ , ενώ σε ουδέτερο ή υψηλότερο pH ευθύνονται κυρίως οι ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}^\bullet$. Στην ειδική περίπτωση των άζω βαφών, ο άζω δεσμός ($-\text{N}=\text{N}-$) είναι ιδιαίτερα ευάλωτος στην ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από υδροξυλορίζες, και άρα σε βασικό pH έχει παρατηρηθεί αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης. Αντιθέτως, σε χαμηλό pH όπου υπερτερεί η συγκέντρωση των

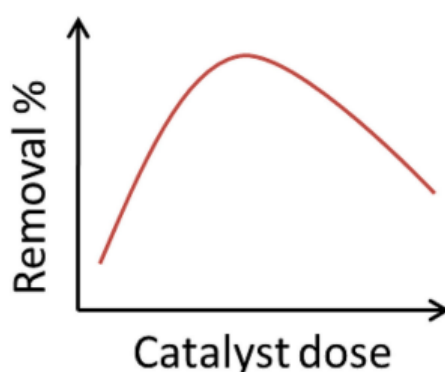
υδρογονοκατιόντων, τα H^+ αλληλοεπιδρούν με τον άζω δεσμό ελαττώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δεσμού και κατά συνέπεια την δραστικότητα των $OH^\bullet$ [36].

1.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης χρωστικής

Όπως ειπώθηκε, η διεργασία της προσρόφησης της χρωστικής βαφής είναι σημαντική και αναγκαία προϋπόθεση για την φωτοκατάλυση καθώς πραγματοποιείται στην επιφάνεια του και όχι σε όλη τη μάζα του αιωρήματος και έτσι η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής είναι σημαντικός παράγοντας. Ωστόσο, για μια δεδομένη ποσότητα καταλύτη, η αύξηση της συγκέντρωσης πέρα από ένα κατώφλι οδηγεί στη μείωση της ποσοστιαίας φωτοαποικοδόμησης. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση της ποσότητας της χρωστικής, όλο και περισσότερα μόρια προσροφούνται στην επιφάνειά του καταλύτη ενώ την ίδια στιγμή λιγότερα φωτόνια φτάνουν στην επιφάνεια του. Αφενός γιατί το φως ταξιδεύει μια απόσταση ίση με το πάχος του αντιδραστήρια και σε πυκνό διάλυμα δεν μπορεί να το διαπεράσει και αφετέρου γιατί σε πυκνά διαλύματα παύει να ισχύει η γραμμική σχέση απορρόφησης-συγκέντρωσης (νόμος Beer-Lambert) και έτσι οι μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο δεν είναι οι πραγματικές. Έτσι, παράγονται όλο και λιγότερες υδροξυλορίζες οδηγώντας στην μείωση της αποδοτικότητας. Σε περίπτωση που η χρωστική διεγείρεται αισθητά υπό την επίδραση ορατού φωτός, η ίδια παράγει επιπλέον δραστικές ρίζες που μπορούν να διαστρεβλώσουν την πραγματική ενεργότητα του ίδιου του φωτοκαταλύτη. Οπότε, δημιουργούνται συνθήκες κατά τις οποίες τα φωτόνια συλλέγονται αποκλειστικά από καταλύτη [37].

1.3.3 Επίδραση συγκέντρωσης φωτοκαταλύτη

Όπως είναι αναμενόμενο, η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη επηρεάζει επίσης στην φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής. Με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνεται και η ποσότητα των ενεργών κέντρων στο σύστημα διαθέσιμα για την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Συνεπώς, παράγεται επιπλέον ποσότητες από το ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής και άρα μεγαλύτερη ποσότητα $\text{OH}\cdot$ που οδηγεί σε αποτελεσματικότερο αποχρωματισμό της χρωστικής. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση της χρωστικής, αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη πέρα από ένα κρίσιμο σημείο (**Σχήμα 6**), έχει σαν αποτέλεσμα το αιώρημα να γίνει πυκνό και θολό που έχει σημαντική επίδραση στην διαπερατότητα του φωτός και άρα ελάχιστα από τα φωτόνια φτάνουν στην επιφάνεια όλων των νανοσωματιδίων του φωτοκαταλύτη. Επίσης, ένα άλλο πρόβλημα που δημιουργείται είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων των σωματιδίων του καταλύτη με αύξηση της συγκέντρωσης που έχει άμεση επίδραση ειδική επιφάνεια και στα διαθέσιμα ενεργά κέντρα και έτσι μειώνεται η φωτοενεργότητα [38].



Σχήμα 6. Επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη στην αποτελεσματικότητα της φωτοαποικοδόμησης.

1.3.4 Επίδραση έντασης φωτός και χρόνου ακτινοβολίας

Άλλοι εξίσου σημαντικοί παράγοντες στον αποχρωματισμό των χρωστικών βαφών αποτελούν η πηγή φωτός αλλά και ο χρόνος επαφής. Όπως έχει ειπωθεί, αναγκαία προϋπόθεση για να διεγερθεί ο φωτοκαταλύτης και να σχηματιστεί το ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής είναι η ενέργεια προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα να είναι $h\nu > E_g$. Επομένως, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο μήκος κύματος για τον εκάστοτε ημιαγωγό, γιατί κάθε ημιαγωγός μπορεί και απορροφά μόνο μέχρι ένα κομμάτι του φάσματος εκπομπής της πηγής. Με την αύξηση της έντασης των εκπεμπόμενων φωτονίων αυξάνεται και η πιθανότητα διέγερσης του φωτοκαταλύτη, διαθέτοντας μεγαλύτερη ποσότητα του ζεύγους e^-/h^+ . Επιπλέον, συχνό φαινόμενο, ιδίως σε αμιγείς και με χαμηλό ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλύτες, είναι ο ανασυνδυασμός αυτού του εξιτονικού ζεύγους. Σε χαμηλές εντάσεις φωτός είναι πιο συχνός και επιδρά αρνητικά στη δημιουργία ελεύθερων ριζών και επομένως και στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Έτσι, έχει παρατηρηθεί με αύξηση της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός, επιταχύνεται και η αποικοδόμηση.

Από την άλλη, με αύξηση στον χρόνο επαφής ή χρόνο φωτοαντίδρασης αυξάνεται και το απόλυτο ποσοστό αποικοδόμησης, με τη καμπύλη ανηγμένης συγκέντρωσης σε σχέση με το χρόνο να γίνεται λιγότερο απότομη σε μεγάλα χρονικά διαστήματα φωτοβολήσης. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης της μορφής $\ln C/C_0 = -kt$, όπου C συγκέντρωση χρωστικής σε χρόνο t , C_0 αρχική συγκέντρωση χρωστικής και k σταθερά ταχύτητας. Έτσι υπάρχει μια μεταβαλλόμενη σχέση του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσης με το χρόνο, βαίνοντας σε όλο και μικρότερες τιμές με τη πάροδο της φωτοεπαγόμενης διεργασίας.

Ωστόσο, το ποσοστό αποικοδόμησης φτάνει ως ένα βαθμό συνήθως και περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή (ύπαρξη πλατώ ή πλήρης αποικοδόμηση). Αυτό εξηγείται στο ότι καθώς προχωράει η αντίδραση, ο ρυθμός μείωσης μειώνεται και παρατηρείται μια μορφή καμπύλης εκθετικού χαρακτήρα [38].

1.3.5 Επίδραση θερμοκρασίας

Γενικά, οι αντιδράσεις κατάλυσης επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς η σταθερά ταχύτητας αυξάνεται ως αποτέλεσμα της αύξησης της κινητικής ενέργειας των μορίων οδηγώντας σε πιο συχνές και αποτελεσματικές συγκρούσεις. Στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικών, οι αντιδράσεις συνήθως λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, γιατί σε θερμοκρασίες κάτω των 0 °C παρατηρείται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης λόγω μείωσης του ρυθμού εκρόφησης των προϊόντων αποικοδόμησης από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη που οδηγεί στην μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης ως αποτέλεσμα των καταλυμένων ενεργών κέντρων. Από την άλλη πλευρά, εάν η θερμοκρασία αυξηθεί πέρα από τους 80 °C, η προσρόφηση των αντιδραστηρίων γίνεται περιοριστικός παράγοντας, καθώς η προσρόφηση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία, δηλαδή απελευθερώνει θερμότητα και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, με αύξηση θερμοκρασίας ευνοείται η αντίθετη πορεία, της εκρόφησης της χρωστικής. Ωστόσο, επειδή γίνεται μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, χρησιμοποιείται μια χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στην θερμοκρασία δωματίου, για να εξαλειφθεί το ενδεχόμενο είτε θερμικής αποικοδόμησης ή και εξάτμισης του υδατικού μέσου και άρα λήψη λανθασμένων αποτελεσμάτων. Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα της

υψηλής θερμοκρασίας, είναι η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, γεγονός που οδηγεί στη μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας καθώς το οξυγόνο είναι αναγκαίο για την παραγωγή δραστικών ριζών [38].

1.3.6 Άλλοι παράγοντες

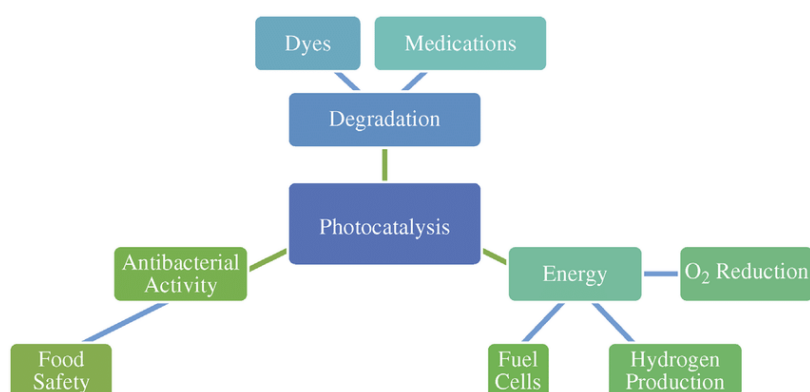
Άλλοι εξίσου σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του συστήματος για αποικοδόμηση χρωστικών η παρουσία οξειδωτικών καθώς και η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη. Έχει παρατηρηθεί παρουσία οξειδωτικών, όπως το H_2O_2 (υπεροξειδίου του υδρογόνου) συμβάλλει θετικά στο ρυθμό αποικοδόμησης καθώς, όπως αναλύθηκε παραπάνω στο μηχανισμό, μπορεί να συμμετάσχει στη δημιουργία οξυγόνου και δραστικών ριζών που εν γένει επιταχύνει την αποικοδόμηση.

Σημαντικό, είναι να απορροφά στο ορατό φως για να μπορεί να αξιοποιηθεί όλο το άφθονο ηλιακό φως αλλά και να μην έχει μικρό ενεργειακό χάσμα ώστε να ευνοείται ο ανασυνδυασμός των φορέων. Πολλές φορές γίνονται συζεύξεις μεταξύ ημιαγωγών και άλλες τεχνικές ώστε να εξαιρεθούν αυτά τα αρνητικά φαινόμενα όπως ο ανασυνδυασμός, η φωτοδιάβρωση κ.ά. Επίσης, σημαντικό χαρακτηριστικό είναι και η μορφολογία του υλικού, όπως ειδική επιφάνεια, πορώδες, κρυσταλλικότητα και μέγεθος σωματιδίων που μπορούν να έχουν άμεση επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Φωτοκαταλύτες με υψηλή ειδική επιφάνεια, κατέχουν αναλογικά με το μέγεθος περισσότερα ενεργά κέντρα για προσρόφηση μορίων χρωστικής και άρα ενισχύεται η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Επιπλέον, τα κρυσταλλικά υλικά διαθέτουν οργανωμένες δομές στον κρύσταλλο που βοηθάει στον ταχύτατο

διαχωρισμό και μετανάστευση φορτίου οδηγώντας σε βελτιωμένο ρυθμό αποικοδόμησης [37].

1.4 Εφαρμογές φωτοκατάλυσης

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης έχει εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων, μέσω της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε νέα χημικά είδη στη βάση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (**Σχήμα 7**). Αυτές περιλαμβάνουν εφαρμογές όπως καθαρισμό υδάτων μέσω αποικοδόμησης οργανικών χρωστικών και φαρμάκων καθώς και απομάκρυνση ανόργανων (π.χ. εξασθενές χρώμιο και ουράνιο), διάσπαση νερού για παραγωγή ενέργειας και πράσινου υδρογόνου, αποθήκευση ενέργειας με την παραγωγή H_2O_2 , καθαρισμό του αέρα μέσω της αναγωγής CO_2 σε μεθάνιο και του μοριακού αζώτου σε αμμωνία (για λιπάσματα) κ.ά. Αρκετές από αυτές βρίσκουν τεράστιο ενδιαφέρον στη μετάβαση από την έρευνα στο εργαστήριο στη βιομηχανία (scale-up) ως εναλλακτικές πράσινες και οικονομικές διεργασίες. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και συγκεκριμένα την αποικοδόμηση της χρωστικής βαφής Orange G.



Σχήμα 7. Οι πιο σημαντικές εφαρμογές της φωτοκατάλυσης.

1.4.1 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ανόργανων και οργανικών ρύπων

Η φωτοκατάλυση, ως μια από τις AOPs, έχει αποκτήσει ευρύ ενδιαφέρον για τον καθαρισμό των υδάτων από ρύπους είτε με πλήρη απομάκρυνση αυτών είτε με τη μετατροπή τους σε λιγότερο βλαβερές μορφές. Στην περίπτωση των ανόργανων ρύπων, και συγκεκριμένα των βαρέων μετάλλων με τη φωτοκατάλυση ανάγονται από τις τοξικές μορφές τους σε λιγότερο ή και καθόλου τοξικές. Έχουν δημοσιευτεί διάφορες δουλειές τα τελευταία χρόνια. Αντιπροσωπευτικά, ο Ning Liu και οι συνεργάτες [39] στόχευσαν στην ακινητοποίηση και απομάκρυνση των ευδιάλυτων και τοξικών οξυκατιόντων ουρανίου (UO_2^{2+}) μέσω της αναγωγής U(VI) σε U(IV) από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας UO_2 το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό και καθιζάνει, μειώνοντας την κινητικότητα και τοξικότητα. Αντίστοιχα, οι Priyanka Sane κ.ά. [40] ασχολήθηκαν με την φωτοκαταλυτική αναγωγή του υψηλής τοξικότητας και καρκινογενούς εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο είναι λιγότερο τοξικό ενώ λόγω της δυσδιαλυτότητας μπορεί να απομακρυνθεί καθιζάνοντας ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$ σε ουδέτερο και βασικό pH. Με την ίδια λογική, οι Dinesh Kumar κ.ά. [41] μελέτησαν την απομάκρυνση των τοξικών ιόντων καδμίου Cd^{2+} , η οποία μπορεί να γίνει είτε μέσω της αναγωγής σε μεταλλικό κάδμιο είτε μέσω φωτοκαταλυτικής προσρόφησης, μετατρέποντας σε λιγότερο διαλυτή μορφή.

Στον αντίποδα, οι οργανικοί ρύποι είναι πιο συχνοί στα υδατικά οικοσυστήματα (ποταμοί κλπ.), λόγω των διάφορων βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων, ενώ προέρχονται από μια μεγάλη γκάμα κατηγοριών. Σε αντίθεση με τα ανόργανα ιόντα τα οποία είναι πιο εύκολο να απομακρυνθούν ή να αδρανοποιηθούν ακόμη και μέσω συμβατικών μεθόδων όπως προσρόφηση και καθίζηση μέσω μεταβολής pH και άλλων

συνθηκών, οι οργανικές ενώσεις είναι πιο σταθερές σε ήπιες συνθήκες και πολλές είναι τοξικές και καρκινογόνες, ενώ υπάρχει δυσκολία διαχωρισμού. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση τους συμβαίνει κυρίως μέσω της οξειδωσης όπου είτε μετατρέπονται σε λιγότερο βλαβερές ουσίες, μέσω της διάσπασης ευπαθών δεσμών, είτε οδηγούνται σε πλήρη ανοργανοποίηση, δηλαδή μετατροπή σε CO₂ και H₂O, έπειτα από σταδιακές «επιθέσεις» των φωτοπαραγόμενων ειδών οξυγόνου. Οι οργανικοί ρύποι μπορεί να είναι φαινολικές ενώσεις (φαινόλη, δισφαινόλη), ουσίες από προϊόντα φαρμάκων αντιβιοτικών και προσωπικής υγιεινής (ιβουπροφαίνη, παρακεταμόλη, τετρακυκλίνη), εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα (ατραζίνη), πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds-VOCs, όπως τολουόλιο, βενζόλιο, φορμαλδεΰδη), επιφανειοδραστικές ουσίες και εργοστασιακά οργανικά (πολυαιθυλενογλυκόλη). Μια άλλη σημαντική κατηγορία, που αποτελεί και επίκεντρο αυτής της διπλωματικής εργασίας, είναι οι οργανικές χρωστικές που προέρχονται από την κλωστοϋφαντουργία και τη βιομηχανία (μπλε του μεθυλίου, ροδαμίνη Β, πορτοκαλί του μεθυλίου ή ηλιανθίνη, Orange G).

1.4.1.1 Αποικοδόμηση χρωστικής Orange G

Η Orange G (ή Orange 10) είναι μια συνθετική όξινη χρωστική βαφή, ανιονικής μορφής και ανήκει στην κατηγορία των αζω-χρωστικών, η χημική δομή της οποίας φαίνεται στο **Σχήμα 8**. Έχει εμφάνιση ανοιχτό πορτοκαλί ενώ η ύπαρξη σουλφονικών ομάδων προσδίδει στο μόριο έντονη υδατοδιαλυτότητα που μπορεί να φτάσει έως 80-100mg/mL σε ουδέτερο και όξινο pH, μια σημαντική ιδιότητα για τη φωτοκαταλυτικές εφαρμογές στα προτιμητέα υδατικά συστήματα. Οι κύριες εφαρμογές της αζω-χρωστικής είναι στις βιομηχανίες χρωμάτων, μέσω της παραγωγής δείκτη pH για το

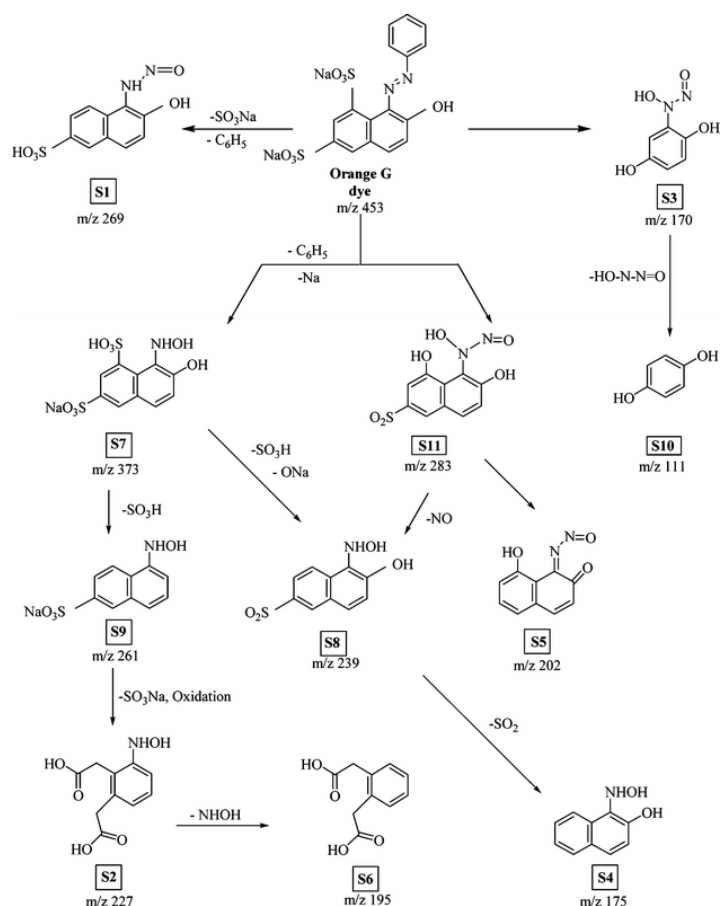
χρωματισμό της κερατίνης όπως στο τεστ Παπανικολάου και στο τεστ Alexander για χρώση γύρης, στην κλωστοϋφαντουργία και βιομηχανία δερμάτων, σε βιολογικές εφαρμογές για χρώση ιστών και κυττάρων στην ηλεκτροφόρηση. Ωστόσο, έρευνες έχουν δείξει ότι συγκεκριμένες αζω-ενώσεις, όπως η Orange G, ίσως έχουν επιπτώσεις στην υγεία καθώς είναι πιθανό να είναι καρκινογόνες και μεταλλοξιογόνες [42]. Έτσι, είναι απαραίτητη η μελέτη για καθαρισμό των υδάτων και απομάκρυνση τέτοιων ενώσεων από τα κοινά απόβλητα και δη η φωτοκαταλυτική τους αποικοδόμηση. Η χημική της δομή φαίνεται παρακάτω ενώ η φωτοκαταλυτική της αποικοδόμηση έχει μελετηθεί με διάφορα συστήματα, παράγοντας αξιόλογα αποτελέσματα.



Σχήμα 8. Χημική δομή και η μορφή ως σκόνη της χρωστικής Orange G.

Οι M.A. Meetani κ.ά. [43] συνέθεσαν τον υβριδικό φωτοκαταλύτη τιτανίας αναμιγμένο με 20% οξείδιο του χρωμίου ή χρωμικό οξύ (CrO₃) και το χρησιμοποίησαν για την μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησης (αποχρωματισμού) του διαλύματος Orange G υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας οδηγώντας σε 70% ποσοστό αποικοδόμησης σε πέντε ώρες. Τα διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα αποικοδόμησης αναλύθηκαν με ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας και φασματοσκοπία μάζας (LC/MS). Η κύρια χρωμοφόρος ομάδα φαίνεται να είναι ο αζω-δεσμός, η διάσπαση

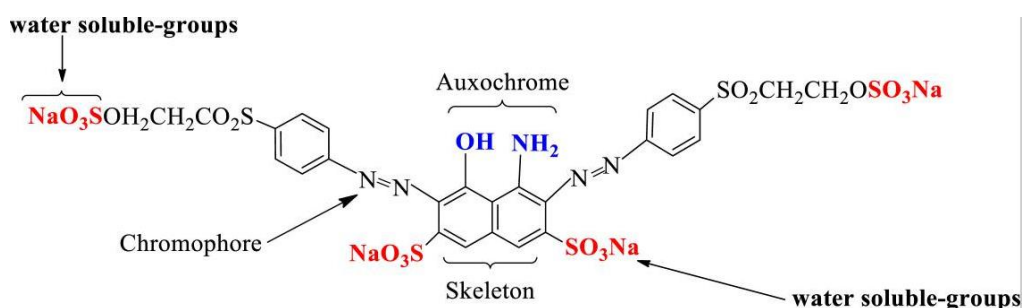
του οποίου οδηγεί στον αποχρωματισμό (**Σχήμα 9**). Πρόσφατα, άλλες ομάδες, όπως οι Mo κ.ά. [44] και Bakather κ.ά. [45] χρησιμοποίησαν συστήματα μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (metallic organic frameworks-MOFs) για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση Orange G πετυχαίνοντας 97.9% ποσοστό αποικοδόμησης στη 1 ώρα και 95% στις 2 ώρες, αντίστοιχα.



Σχήμα 9. Πιθανά αρχικά στάδια φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής Orange G [44].

Για να αποσαφηνισθεί η επίδραση στη φωτοκαταλυτική διεργασία η δομή της χρωστικής, λαμβάνει χώρα μια ανάλυση της γενικής δομής. Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 10** που αποτελεί μια τυχαία δομή (διαφορετική της Orange G), η γενική δομή μιας αζω-χρωστικής με πιθανές ενεργές ομάδες είναι:

- ο δεσμός (C=N=N-) που είναι το χρωμοφόρο και το οποίο συμβάλει στο χρώμα της χρωστικής σε συνδυασμό με το εκτεταμένο π σύστημα,
- ο αρωματικός σκελετός με συνήθως πολλαπλούς αρωματικούς δακτυλίους, προσδίδοντας ένα εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα,
- οι υδατοδιαλυτές ομάδες όπως η ομάδα -SO₃Na στην περίπτωση της Orange G, και
- η ομάδα -OH ή -NH₂, που ονομάζεται «αυζόχρωμα» (auxochrome= αυξάνω+χρώμα), δηλαδή αυξάνει την ένταση του χρώματος της βαφής μέσα από την αλληλεπίδραση των ζευγών ηλεκτρονίων του με το χρωμοφόρο. Δεν παράγει όμως χρώμα από μόνο του.



Σχήμα 10. Γενική δομή μιας δραστικής αζω-χρωστικής [46].

Η συνολική ανοργανοποίηση των χρωστικών βαφών (πλήρης αποικοδόμηση του μορίου σε H₂O και CO₂) μπορεί να επιτευχθεί μέσω της διαδικασίας φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με τις δραστικές υδροξυλορίζες, που παράγονται από τον ημιαγωγό, και δρουν σε διάφορες περιοχές της δομής της χρωστικής. Ο αποχρωματισμός συνήθως είναι απλώς η συνέπεια της αποικοδόμησης της χρωμοφόρου ομάδας και όχι του πλήρους μορίου. Στις αζω-χρωστικές, όπως και η

Orange G ο αποχρωματισμός εμφανίζεται μετά την προσβολή του αζω-δεσμού ($C-N=N-$). Συνεπώς, ο αποχρωματισμός των βαφών μπορεί να παρέχει ενδείξεις για τις επιδόσεις του φωτοκαταλύτη, αλλά δεν σημαίνει απαραίτητα την πλήρη ανοργανοποίηση του μορίου. Προκειμένου να βελτιωθεί ο χαρακτηρισμός της διαδικασίας, χρησιμοποιείται συχνά ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC), η οποία προσδιορίζει ποσοτικά την ποσότητα άνθρακα σε οργανικά μόρια που υπάρχουν στο νερό, καθώς και ανάλυση των προϊόντων με φασματοσκοπία μάζας [47].

1.5 Στρατηγικές βελτίωσης φωτοκαταλυτικής ενεργότητας

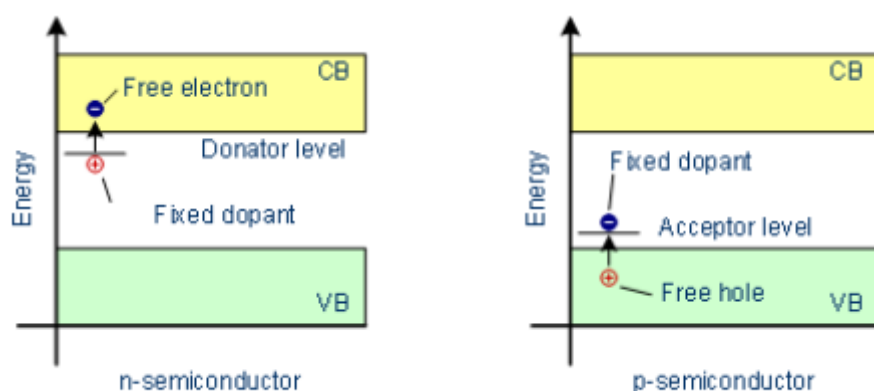
Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα στους αμιγείς ημιαγωγούς, όπως η τιτανία, περιορίζεται από τον ταχύ ανασυνδυασμό του φωτοπαραγόμενου ζεύγους, ενώ αρκετοί από αυτούς διαθέτουν ένα στενό ενεργειακό χάσμα και έχουν ικανότητα απορρόφησης μέχρι το υπεριώδες. Για τη εξάλειψη αυτών των αρνητικών χαρακτηριστικών, έχουν αναπτυχθεί διάφορες στρατηγικές βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των αμιγών ημιαγωγών, όπως η δημιουργία υβριδικών δομών με ετεροεπαφές (heterojunction), ο χημικός εμβολιασμός/τροποποίηση (doping) με μεταλλικά ή μη μεταλλικά στοιχεία και η εναπόθεση μεταλλικών συν-καταλυτών (metal co-catalysts). Κάθε στρατηγική συμβάλει με το δικό της τρόπο στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, μέσω του περιορισμού του φαινομένου του ανασυνδυασμού και γενικότερα την ενίσχυση και το συνδυασμό των οπτικών ιδιοτήτων.

1.5.1 Χημικός εμβολιασμός (Doping)

Το ντοπάρισμα (doping) αναφέρεται στην εισαγωγή ξένων ατόμων (dopants) στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού κατά την οποία πραγματοποιείται τροποποίηση ενεργειακών επιπέδων, πετυχαίνοντας τη διεύρυνση της απορρόφησης φωτός στο ορατό και τη δημιουργία «παγίδων» των φωτοπαραγόμενων ειδών, ελαχιστοποιώντας το φαινόμενο του ανασυνδυασμού. Η πρόσμιξη αυτή συνήθως προστίθεται κατά της διάρκεια της σύνθεσης του ημιαγωγού ώστε να ενσωματωθεί στον κρύσταλλο του χωρίς την αλλαγή της δομής. Το ντοπάρισμα μπορεί να γίνει είτε με μέταλλα (π.χ. Fe, Cu, Ag) είτε με αμέταλλα (π.χ. N, C, S) και ο ημιαγωγός που έχει υποστεί ντοπάρισμα ονομάζεται εξωγενής (extrinsic). Αν ο προσμίκτης έχει περισσότερα ή λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους από το άτομο του ημιαγωγού που αντικαθιστά τότε το ντοπάρισμα αποκαλείται τύπου n και p, αυξάνοντας έτσι τους αρνητικούς (ηλεκτρόνια) και τους θετικούς φορείς φορτίου (οπές), αντίστοιχα. Ωστόσο, οι χημικά εμβολιασμένοι ημιαγωγοί είναι ηλεκτρικά ουδέτεροι. Οι όροι n- και p-doping αναφέρονται μόνο στους περισσότερους φορείς φορτίου. Με την αυξανόμενη ποσότητα των προσμείξεων, ο αριθμός των φορέων φορτίου αυξάνεται στον κρύσταλλο ημιαγωγών.

Οι ημιαγωγοί τύπου n δημιουργούνται με doping, μέσω χρήσης ενός στοιχείου δότη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια είναι οι κύριοι φορείς και οι οπές φορείς σε έλλειμμα, και για αυτό ονομάζεται τύπου n (negative) λόγω του αρνητικού φορτίου του ηλεκτρονίου. Σε έναν ημιαγωγό τύπου n, το επίπεδο Fermi είναι μεγαλύτερο από αυτό του αμιγούς ημιαγωγού και βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας παρά στη ζώνη σθένους (**Σχήμα 11α**). Οι πιο κοινές προσμίξεις n-doping είναι ο φώσφορος, το αρσενικό, σελήνιο, πυρίτιο, κτλ. Από την άλλη, οι ημιαγωγοί τύπου p

δημιουργούνται με doping με χρήση ενός στοιχείου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι οπές είναι οι κύριοι φορείς και τα ηλεκτρόνια φορείς σε έλλειμμα, και για αυτό ονομάζεται τύπου p (positive) λόγω το θετικού φορτίου της οπής. Σε έναν ημιαγωγό τύπου n, το επίπεδο Fermi είναι μικρότερο από αυτό του εγγενούς ημιαγωγού και βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους παρά στη ζώνη αγωγιμότητας (**Σχήμα 11β**). Οι πιο κοινές προσμίξεις p-doping είναι το βόριο, το αργίλιο, κάδμιο, βηρύλλιο, κτλ. Επομένως, το n-doping βελτιώνει την αναγωγική ικανότητα (παραγωγή H_2 , αναγωγή CO_2) και το p-doping την οξειδωτική ικανότητα (αποικοδόμηση ρύπων). Συχνά όμως για να βελτιωθούν περαιτέρω δημιουργούνται ετεροεπαφές μεταξύ p και n ημιαγωγούς εκμηδενίζοντας και τυχόν φαινόμενα ανασυνδυασμού φορέων.

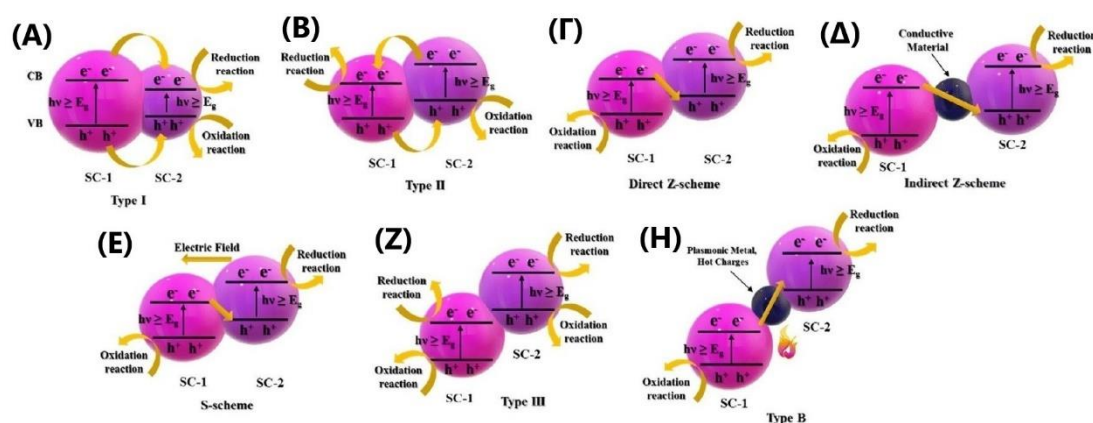


Σχήμα 11. Επίδραση doping στη μπάντα ενέργειας **α)**n-doping, **β)**p-doping.

1.5.2 Ετεροεπαφές ημιαγωγών

Οι περισσότεροι ημιαγωγοί δεν είναι τόσο φωτοκαταλυτικά αποδοτικοί στην αμιγή τους μορφή. Για τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει στραφεί στη σύνθεση μικτών, σύνθετων, φωτοκαταλυτών που συνήθως προέρχονται από σταδιακή σύνθεση σε υβριδικές δομές. Αυτή η προσέγγιση είναι διαφορετική από την απλή ανάμιξη είτε

στη στερεά ή υγρή φάση, δύο, τριών ή και παραπάνω αμιγών ημιαγωγών. Όταν δύο ημιαγωγοί με κατάλληλα ευθυγραμμισμένες ενεργειακές ζώνες έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, δημιουργείται ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στην διεπιφάνειά τους. Έτσι, οι οπτικές και ημιαγωγίμες ιδιότητες των επιμέρους φωτοκαταλυτών συνδυάζονται τροποποιώντας τα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών και ρυθμίζοντας την ροή του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου/οπής. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργούνται περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια ή/και οι οπές «παγιδεύονται», έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του φαινομένου του ανασυνδυασμού, ενώ παράλληλα αυξάνεται η κινητικότητά τους. Επομένως, η κατασκευή ετεροεπαφών είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής αποδοτικότητας και παρακάτω παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι που έχουν χρησιμοποιηθεί (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Κατηγοριοποίηση ετεροεπαφών με βάση την μεταφορά φορτίου [48].

1.5.2.1 Τύποι ετεροεπαφών (heterojunctions)

Με βάση τη θέση των ζωνών σθένους (valence band-VB) και αγωγιμότητας (conduction band-CB) των δύο ημιαγωγών υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι ετεροεπαφών:

τύπου I (επικαλυπτόμενο χάσμα-straddling gap), τύπου II (μετατοπισμένο χάσμα-staggered gap) και τύπου III («σπασμένο» χάσμα-broken gap).

Στην ετεροεπαφή τύπου I (**Σχήμα 12Α**), οι ζώνες του ενός ημιαγωγού εσωκλείουν τις ζώνες του άλλου ημιαγωγού, μικρότερου ενεργειακού χάσματος, δημιουργώντας έτσι «επικαλυπτόμενο» ενεργειακό διάγραμμα. Όταν το μικτό σύστημα διεγερθεί με φως κατάλληλης ενέργειας, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος e^-/h^+ από την CB και VB του ημιαγωγού με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, μεταπηδά στην CB και VB, αντίστοιχα, του ημιαγωγού με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται συσσώρευση φορτίου στο ένα συστατικό και άρα όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνειά του. Αυτός ο τύπος ετεροεπαφής γρήγορα εγκαταλείφθηκε λόγω της μειωμένης φωτοκαταλυτικής αποδοτικότητας. Αφενός, το φαινόμενο του ανασυνδυασμού ενισχύεται σημαντικά σε αυτήν την περίπτωση λόγω της συσσώρευσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους σε έναν ημιαγωγό και δη σε αυτόν με το πιο στενό ενεργειακό χάσμα και αφετέρου όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στον ίδιο ημιαγωγό οδηγώντας σε περισσότερο κατελιμμένα ενεργά κέντρα, ενώ το άλλο συστατικό ουσιαστικά χρησιμεύει μόνο στην παραγωγή περαιτέρω ειδών. Ωστόσο, χρησιμοποιείται συχνά σε LED, laser και κβαντικά πηγάδια όπου απαιτείται εγκλωβισμός ηλεκτρονίων και οπών στο ίδιο υλικό.

Η ετεροεπαφή τύπου II (**Σχήμα 12Β**), είναι η πιο αποδοτική από τις τρεις ενώ πλέον είναι η πιο κοινή στην κατασκευή σύνθετων υλικών. Σε αυτή σχηματίζεται μετατοπισμένη ενεργειακή δομή, καθώς οι δύο επιμέρους ημιαγωγοί έχουν συνήθως παρόμοιο ενεργειακό χάσμα καθώς οι ζώνες τους δεν είναι ευθυγραμμισμένες αλλά είναι τοποθετημένες εναλλάξ (π.χ. η σειρά VB_1, VB_2, CB_1, CB_2). Σε αυτήν την περίπτωση, πάλι με φως κατάλληλης ενέργειας διεγείρονται και οι δύο ημιαγωγοί όπου

τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια ρέουν από τη CB του ημιαγωγού με το υψηλότερο δυναμικό στην CB του άλλου ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές ρέουν από τη VB του δεύτερου (με το μικρότερο δυναμικό) στη VB του άλλου. Από θερμοδυναμικής άποψης, η βελτιωμένη ικανότητα διαχωρισμού φορέων φορτίου επιτυγχάνεται με κόστος τη μειωμένη οξειδοαναγωγική ικανότητα, γεγονός που είναι δυσμενές για την φωτοκαταλυτική αντίδραση. Καθώς το ηλεκτρόνιο μετακινείται από το υλικό του ημιαγωγού με υψηλότερο δυναμικό σε αυτό με χαμηλότερο δυναμικό, αποκτά ασθενέστερο δυναμικό αναγωγής, και αντίστοιχα, μία οπή αποκτά ασθενέστερο δυναμικό οξείδωσης μέσω αυτής της διαδικασίας μεταπήδησης. Έτσι, η ετεροεπαφή τύπου II, παρόλο που επιτυγχάνει βελτιωμένη διαχωριστική ικανότητα φορτίων, παρουσιάζει ένα μειονέκτημα από θερμοδυναμικής άποψης καθώς παρέχει μειωμένη οξειδοαναγωγή ικανότητα. Για αυτό το λόγο, έγιναν αρκετές μελέτες βελτίωσης της συγκεκριμένης στρατηγικής οδηγώντας σε βελτιωμένες μορφές της ετεροεπαφής τύπου II: οι υποκατηγορίες Z-Σχήμα (Z-scheme) και Σχήμα S (S-scheme) με βάση τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου, από όπου προέκυψαν και οι ονομασίες τους.

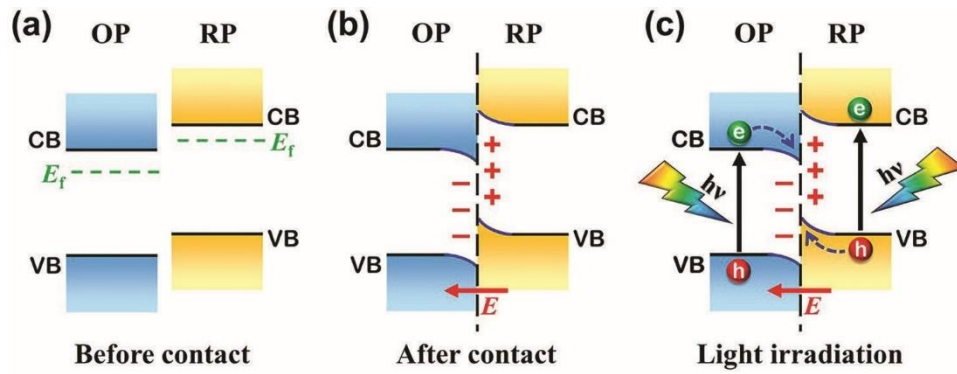
Η έννοια του φωτοκαταλυτικού συστήματος τύπου σχήμα Z προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Bard το 1979 [49]. Το σχήμα Z (**Σχήμα 12Γ-Δ**) είναι εμπνευσμένο από τη διεργασία της φωτοσύνθεσης στα φυτά, όπου φωτόνια απορροφώνται χρησιμοποιώντας τα φωτοσυστήματα I και II (PS-I και PS-II) αντίστοιχα. Συνολικά, λαμβάνει χώρα οξείδωση του νερού και αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε υδατάνθρακες και οξυγόνο υπό το ηλιακό φως. Αρχικά, τα ηλεκτρόνια στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) ενός συμπλέγματος παραγωγής οξυγόνου που ονομάζεται φωτοσύστημα II (PS II) διεγείρονται στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό του (LUMO) υπό την επίδραση ηλιακού φωτός. Στη συνέχεια, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στο LUMO του PS II μεταφέρονται στο HOMO της

αναγωγής φερρεδοξίνης-NAPD που έχει ονομαστεί ως φωτοσύστημα I (PS I) μέσω του μεσολαβητή ηλεκτρονίων. Έπειτα, τα ηλεκτρόνια στο HOMO του PS I διεγείρονται στο LUMO του. Ως αποτέλεσμα, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οι οπές βρίσκονται στο LUMO του PS I και στο HOMO του PS II, αντίστοιχα. Τέλος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στο LUMO του PS I χρησιμοποιούνται έμμεσα για τη σκοτεινή αντίδραση αναγωγής του CO₂, ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές στο HOMO του PS II χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του H₂O. Έτσι, το φωτοκαταλυτικό σύστημα του «σχήματος Z» δείχνει την ισχυρή αναγωγιμότητα του PS I και την ισχυρή οξειδωτικότητα του PS II. Τελικά, όλη αυτή η «χαμένη» φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια, μέσω της παραγωγής ATP και NADPH που χρησιμοποιούνται ως αποθήκες ενέργειας για τις μη φωτοχημικές (σκοτεινές) αντιδράσεις. Μία τέτοια είναι η αναγωγική μετατροπή του CO₂ σε υδατάνθρακες, όπως αναφέρθηκε.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα μοναδικά πλεονεκτήματα του φυσικού φωτοκαταλυτικού συστήματος σχήματος Z, τα τεχνητά φωτοκαταλυτικά συστήματα σχήματος Z έχουν διερευνηθεί ευρέως τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Ως εκ τούτου, μιμούμενη τη φωτοσύνθεση, στην ειδική περίπτωση ετεροεπαφής τύπου II με διάταξη σχήματος Z, οι εσωτερικές ζώνες της δομής βρίσκονται σε κοντινή ενεργειακή θέση (π.χ. η CB₁ και η VB₂). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του ενός ημιαγωγού να μετακινούνται στη ζώνη σθένους του άλλου, όπου συναντούν τις οπές και ανασυνδυάζονται. Με τον τρόπο αυτό, συσσωρεύονται ηλεκτρόνια σε υψηλότερο δυναμικό και οπές σε χαμηλότερο, γεγονός που ενισχύει την οξειδοαναγωγική ικανότητα του συστήματος και διευκολύνει την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS). Το Σχήμα Z είναι προτιμότερη από την ετεροεπαφή τύπου II, καθώς διατηρεί τις ισχυρές αναγωγικές και οξειδωτικές ικανότητες του

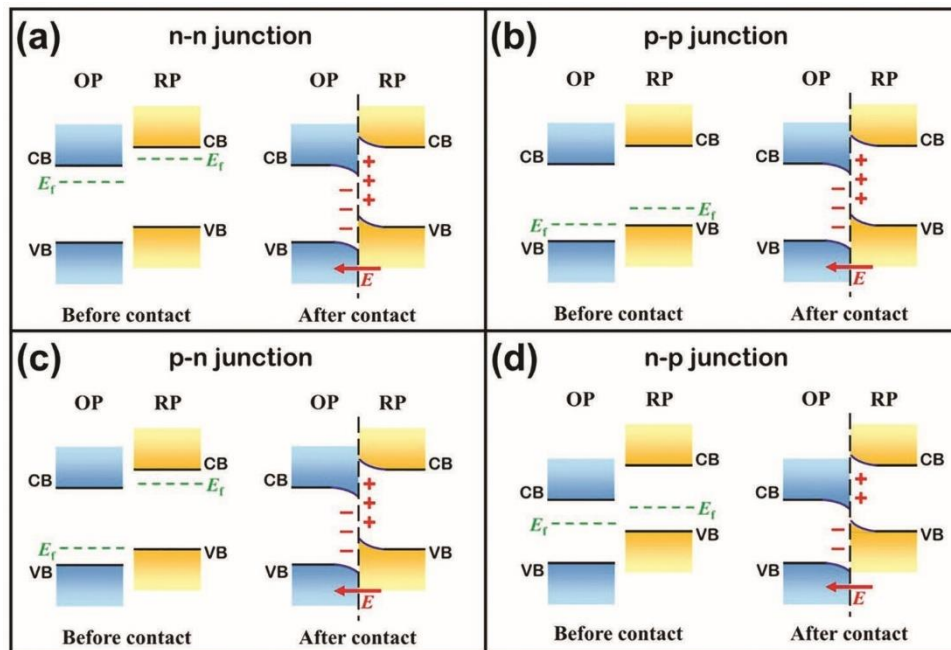
ηλεκτρονίου και της οπής, αντίστοιχα. Ακολουθώς, το Σχήμα Z μπορεί να διαχωριστεί περαιτέρω σε δύο τύπους: στο έμμεσο Σχήμα Z (**Σχήμα 12Δ**), όπου η μεταφορά φορτίων τύπου Z επιτυγχάνεται μέσω ενδιάμεσου μεταφορέα ηλεκτρονίων, ενός αγωγίμου υλικού, και στο άμεσο σχήμα Z (**Σχήμα 12Γ**), όπου δεν χρησιμοποιείται τέτοιος μεταφορέας ηλεκτρονίων.

Παρόλο τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορέων φορτίου στο σχήμα Z, το ανεπιθύμητο φαινόμενο του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών μεταξύ των υψηλότερων ενεργειακών επιπέδων της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και των χαμηλότερων επιπέδων της ζώνης σθένους (VB) δεν αποφεύχθηκε πλήρως. Έτσι, εισήχθη περαιτέρω μια υποκατηγορία, το σχήμα S (**Σχήμα 12Ε**) κατά το οποίο ένας φωτοκαταλύτης οξείδωσης (oxidation photocatalyst-OP) συνδυάζεται με έναν φωτοκαταλύτη αναγωγής (reduction photocatalyst-RP). Πριν από την επαφή (**Σχήμα 13**), ο φωτοκαταλύτης οξείδωσης έχει υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης, ενώ ο φωτοκαταλύτης αναγωγής έχει υψηλότερο δυναμικό αναγωγής. Μετά την επαφή, οι ενεργειακές ζώνες κοντά στη διεπιφάνεια μεταβάλλονται σταδιακά: οι εσωτερικές καμπυλώνουν προς τα μέσα, ενώ οι εξωτερικές καμπυλώνουν προς τα έξω. Έτσι, η μεταφορά ηλεκτρονίων στο σχήμα S μοιάζει με «σκαλοπάτι» από μακροσκοπική οπτική, ενώ από μικροσκοπική άποψη μοιάζει με το γράμμα «N». Αυτή η παραμόρφωση των ζωνών δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο με κατεύθυνση φορτίου από τον RP στον OP. Αυτή η αλλαγή στη ροή του φορτίου εγγυάται ότι δεν θα υπάρξει ανασυνδυασμός του φωτοπαραγόμενου ζεύγος από τις εξωτερικές ζώνες (παρά μόνο από τις εσωτερικές).



Σχήμα 13. Διεργασίες μεταφοράς φορτίου σε ετεροεπαφή τύπου S-Scheme: **α)** πριν από την επαφή, **β)** μετά την επαφή και **γ)** μεταφορά των φωτοδιεγερμένων φορέων φορτίου υπό ακτινοβολία φωτός [50].

Η ετεροεπαφή τύπου S μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις υποκατηγορίες (Σχήμα 14), καθώς οι OP και RP μπορεί να είναι είτε τύπου n ή τύπου p (βλέπε παραπάνω): α) ετεροεπαφή n-n, β) ετεροεπαφή p-p, γ) ετεροεπαφή p-n και δ) ετεροεπαφή n-p. Ωστόσο, η ετεροεπαφή n-p υπερτερεί των υπολοίπων λόγω του αποτελεσματικότερου ηλεκτρικού πεδίου, λόγω της κατεύθυνσης του φορτίου από τον n στον p καθώς η CB του n βρίσκεται σε υψηλότερο δυναμικό αναγωγής, και το VB του p σε υψηλότερο δυναμικό οξειδωσης, διευκολύνοντας την παραμονή των φορέων (e^- , h^+) στα ενεργειακά επίπεδα με το κατάλληλο δυναμικό για αντιδράσεις [50,51].



Σχήμα 14. Τέσσερις τύποι ετεροεπαφών S-scheme: **α)** n-n επαφή, **β)** p-p επαφή, **γ)** p-n επαφή και **δ)** n-p επαφή. CB, VB και E_f αντιστοιχούν στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, το μέγιστο της ζώνης σθένους και το επίπεδο Fermi, αντίστοιχα [50].

Ένας άλλος τύπος ετεροεπαφής είναι τύπου III (**Σχήμα 12Z**), μοιάζει με την ετεροσύνδεση τύπου II, με τη διαφορά ότι τα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και της ζώνης σθένους (VB) τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε τα ενεργειακά χάσματα των ημιαγωγών συστατικών να μην τέμνονται, σχηματίζοντας αυτό το διαχωρισμένο σχήμα (broken gap), όπου κάθε ημιαγωγός τελικά πραγματοποιεί ξεχωριστά τις δικές του οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ως αποτέλεσμα, απαιτείται ισχυρότερη κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά φορτίου. Για να παρακαμφθεί αυτό, οι ερευνητές εφάρμοσαν μια μοναδική στρατηγική διασύνδεσης των δύο ημιαγωγών μέσω νανοσωματιδίων πλασμονικών μετάλλων, όπως ο άργυρος και ο χρυσός. Τα νανοσωματίδια αυτά δημιουργούν «θερμούς» φορείς φορτίου (hot charges,) δηλαδή ηλεκτρόνια ή οπές που έχουν υπερβολική ενέργεια αμέσως μετά τη φωτοδιέγερση και

πριν χαθούν μέσω χαλάρωσης στις κατώτατες ενεργειακές στάθμες της ζώνης. Ως αποτέλεσμα, διευκολύνεται η μεταφορά φορτίου δημιουργώντας μια «γέφυρα» μεταξύ των δύο συστατικών. Μια τέτοια υποκατηγορία διαμόρφωσης ονομάστηκε «ετεροσύνδεση τύπου B» (Σχήμα 12H), και είναι το ανάλογο του έμμεσου σχήματος Z.

1.5.2.2 Επίδραση μορφολογίας στις ετεροεπαφές

Η μορφολογία και η δομή των ετεροεπαφών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη δραστηριότητα των καταλυτών όπως και η διάσταση και η διαμόρφωση των επιμέρους ημιαγωγών μπορούν επίσης να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα του σχηματισμού ετεροεπαφής. Παρακάτω επισημαίνονται κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων διαμορφώσεων (διαστάσεων):

- Οι διαμορφώσεις 0D, όπως κβαντικές κουκίδες (quantum dots), νανοσωματίδια, κατέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και επιτρέπουν την ενεργοποίηση περισσότερων ενεργών κέντρων και τη μείωση των αποστάσεων μετανάστευσης των e^-/h^+ . Ωστόσο, τείνουν να συσσωματώνονται και μπορεί να έχουν περιορισμένη σταθερότητα σε διάλυμα.
- Οι διαμορφώσεις 1D, όπως νανοσύρματα, νανοράβδοι, νανοσωλήνες, λειτουργούν ως πολύ αποτελεσματική μεταφορά φορτίου κατά μήκος του άξονα. Η ομοιογενής σύνθεση όμως σε μαζική κλίμακα είναι δύσκολη.
- Οι διαμορφώσεις 2D, νανοφύλλα (όπως γραφένιο) είναι μεταξύ των κατάλληλων υποψηφίων για εφαρμογές φωτοκατάλυσης λόγω των ευνοϊκών δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Ο συνδυασμός ετεροσυνδέσεων

2D/2D επιτρέπει την αύξηση της ειδικής επιφάνειας αυξάνοντας την απόδοση μεταφοράς φορτίου. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει τεράστια ομοιογένεια και συχνά σχηματίζουν συσσωματώματα

- Οι διαμορφώσεις 3D, όπως νανοπλέγματα, νανολουλούδια με πορώδεις δομές, επιτρέπουν την αύξηση της αποδοτικότητας της χρήσης ενέργειας βελτιώνοντας τη μεταφορά των αντιδρώντων ενώσεων στις θέσεις αντίδρασης. Εντούτοις, η αναλογία επιφάνειας προς όγκο είναι μικρότερη από τα 0D–2D νανοϋλικά, ενώ η κινητικότητα των ηλεκτρονίων ή των οπών μπορεί να είναι περιορισμένη.

Από αυτή την άποψη, πολλές βελτιωμένες ιδιότητες μπορούν να ληφθούν μέσω του συνδυασμού διαφορετικών διαμορφώσεων, όπως 0D/1D, 0D/2D, 0D/3D, 1D/2D, 1D/3D, 2D/2D, 2D/3D αυξάνοντας το εύρος των φωτοκαταλυτικών δραστηριοτήτων. Ωστόσο, από αυτές ποιο ισχυρές συνδέσεις είναι αυτές με 2D γιατί δημιουργείται καλύτερη επαφή και μεταφορά φορτίου. Από την άλλη οι συνδέσεις με 3D, είναι σταθερές αλλά προσφέρουν περιορισμένη κατευθυνόμενη μεταφορά φορτίων και άρα χαμηλότερη απόδοση.

1.5.3 Χρήση μεταλλικών συν-καταλυτών

Η φόρτωση/ενσωμάτωση μικρών ποσοτήτων ευγενών μετάλλων, όπως παλλάδιο, χρυσό, άργυρο και πλατίνα, στην επιφάνεια του αμιγούς ημιαγωγού συμβάλλει στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών. Όπως και στις έμμεσες ετεροεπαφές παραπάνω που αποτελούν μια πολυδιάστατη δομή Schottky μορφής «σάντουιτς», σχηματίζεται μια σύνδεση μεταξύ ημιαγωγού-αγωγού που

ονομάζεται «φράγμα» Schottky που εμποδίζουν την επιστροφή ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, αλλά διαφέρει από τις παραπάνω ετεροεπαφές διότι στους αγωγούς επιτρέπεται η ελεύθερη μεταφορά φορτίου χωρίς την απορρόφηση ενέργειας. Τα μεταλλικά σωματίδια συχνά λειτουργούν ως κέντρα συλλογής ηλεκτρονίων, επιταχύνοντας τις επιφανειακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Αυτό εξηγείται λόγω της μεγάλης τιμής του έργου εξόδου (διαφορά ενέργειας μεταξύ επιπέδου Fermi και κενού). Επιπλέον, ευγενή μέταλλα όπως τα Au και Ag παρουσιάζουν φαινόμενα επιφανειακού πλασμονίου (surface plasmon resonance-SPR), δηλαδή το φαινόμενο δημιουργίας εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και ταλάντωσης των ηλεκτρονίων του μετάλλου, βελτιώνοντας την απορρόφηση στο ορατό φως, γεγονός που αυξάνει περαιτέρω τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα υπό ακτινοβολία φωτός. Υπό το φαινόμενο πλασμονίου, τα θερμά ηλεκτρόνια (hot charges) στη ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών βοηθούν στη φωτοαναγωγή του O_2 για την παραγωγή υπεροξειδικών ιόντων ($\cdot O_2^-$), ενώ οι οπές που συσσωρεύονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μετάλλων βοηθούν στη φωτοοξείδωση μορίων H_2O για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($OH^\cdot$).

Τα ημιαγώγιμα υλικά τύπου n χρησιμοποιούνται γενικά στη δημιουργία φραγμάτων τύπου Schottky και ιδιαίτερα όταν το έργο εξόδου του μετάλλου είναι υψηλότερο, γιατί οι ημιαγωγοί τύπου p έχουν πλεόνασμα σε θετικές οπές, οι οποίες θα προσέλκυαν ηλεκτρόνια από την πλευρά του μετάλλου, οδηγώντας σε ουδετεροποίηση του ημιαγώγιμου υλικού. Δεδομένου ότι τα μέταλλα είναι από τη φύση τους πιο αγώγιμα από τα οξείδια, εμφανίζουν χαμηλότερη ενέργεια Fermi (E_{Fermi}) σε σύγκριση με τα ημιαγώγιμα υλικά.

Οι δομές των υλικών τύπου Schottky κατατάσσονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: συμβατικές (διάσπαρτη εναπόθεση νανοσωματιδίων μετάλλου σε όλη την επιφάνεια των ημιαγώγιμων υλικών), πυρήνα–κελύφους (core–shell), δισδιάστατων νανοφύλλων (2D nano-sheet) και δομές πολλαπλών συνδέσεων (multi-junction) [52].

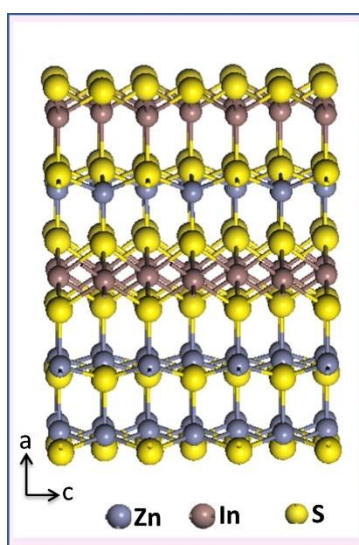
1.6 Ημιαγωγοί

Από τις απαρχές της φωτοκατάλυσης μέχρι σήμερα, πολλά φωτοκαταλυτικά συστήματα έχουν συντεθεί, αμιγή και υβριδικά, και αξιολογηθεί φωτοκαταλυτικά. Παράλληλα, έχουν ξεπεραστεί διάφορα εμπόδια ενώ η όλη διαδικασία έχει βελτιωθεί αρκετά. Η τιτανία, που έχει μελετηθεί διεξοδικά, παρόλο που στο υπεριώδες φάσμα (UV) λειτουργεί αρκετά αποτελεσματικά, στο ορατό φως, που είναι το πλέον ενδιαφέρον, έχει ελάχιστη ενεργότητα λόγω του ευρέος ενεργειακού χάσματος. Από την άλλη, το θειούχο κάδμιο κατέχει ένα στενό, γενικά, ενεργειακό χάσμα, αλλά η εγγενής φωτοδιάβρωσή του και το μείζον ζήτημα του ανασυνδυασμού στους αμιγείς ημιαγωγούς, το καθιστά ανενεργό φωτοκαταλυτικά, όπως και ο ημιαγωγός $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$.

1.6.1 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (ZIS)

Το $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, ονομαζόμενο ως ZIS, είναι ένα μικτό σουλφίδιο ψευδαργύρου και ινδίου και ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των τριαδικών χαλκογονιδίων, αποτελούμενο από δύο μέταλλα σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες και ένα χαλκογόνο (π.χ. S, Se, Te). Επίσης, ανήκει ομόλογη σειρά με γενικό τύπο $\text{Zn}_x\text{In}_2\text{S}_{3+x}$, όπου $x = 1-5$, οι οποίοι ημιαγωγοί είναι πολυστρωματικοί και, συχνά, στη βιβλιογραφία η δομή

τους περιγράφεται ως επαναλαμβανόμενες στρώσεις (φάσεις) ZnS και In_2S_3 (**Σχήμα 15**). Έτσι, το x υποδηλώνει τον αριθμό των στρώσεων του Zn^{2+} ανάμεσα από τα στρώματα In^{3+} , μέσω της στοιχειομετρικής αναλογίας Zn/In κατά τη συνθετική πορεία. Τον τελευταίο καιρό αποτελεί αντικείμενο αυξανόμενου ενδιαφέροντος για εφαρμογές όπως η μετατροπή ενέργειας και η φωτοκατάλυση, λόγω της μοναδικής ηλεκτρονικής του δομής, των κατάλληλων ενεργειακών χασμάτων και θέσεων των ενεργειακών ζωνών, καθώς και των ρυθμιζόμενων οπτικών του ιδιοτήτων.



Σχήμα 15. Κρυσταλλική δομή εξαγωνικού $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ [24].

Το ZIS είναι το τρίτο κατά σειρά μέλος της οικογένειας. Το ZIS έχει παρατηρηθεί να εμφανίζει δομή νανοσφαιρών σαν λουλούδια, αποτελούμενα από φυλλοειδείς δομές. Η διάμετρος της υπερδομής υπερβαίνει τα 500 nm. Είναι ένας ημιαγωγός n τύπου που διαθέτει έμμεσο ενεργειακό χάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2.7-2.8 eV καθιστώντας το ικανό να απορροφά φως στο ορατό φάσμα (400–700 nm), για αυτό και παρουσιάζει συνήθως ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Η παρουσία του In^{3+} συμβάλλει στην ελάττωση του ενεργειακού χάσματος σε σύγκριση με καθαρά δυαδικά θειούχα

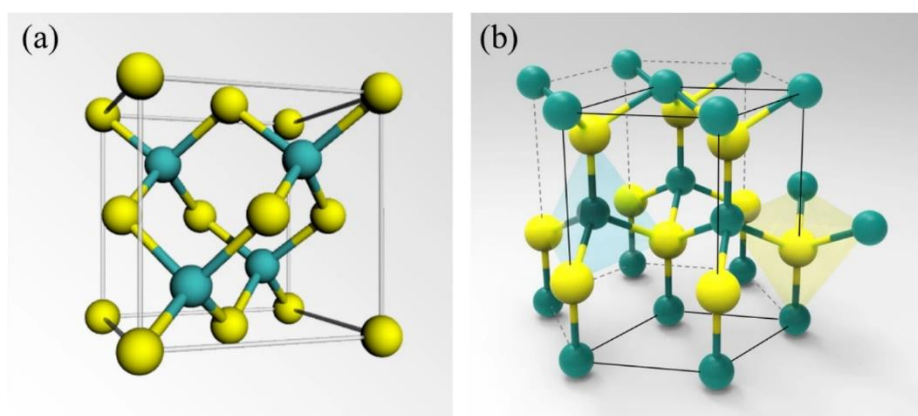
όπως το ZnS. Λόγω της ικανότητάς του να απορροφά φως στο ορατό, το ZIS έχει αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, όπως διάσπαση νερού για παραγωγή υδρογόνου, αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και παραγωγή H_2O_2 . Οι κυριότεροι τύποι ετεροεπαφών που χρησιμοποιούνται είναι τύπου-II, σχήμα Z και σχήμα S.

Οι Yan Wu κ.α. [25] συνέθεσαν υβριδικά υλικά ZIS και φθοριομένου γραφιτικού νιτρίδιου υδροθερμικά και τα δοκίμασαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 και αποικοδόμηση της χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου, με τα αποτελέσματα να δείχνουν ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση, ειδικότερα στα δείγματα πλούσια σε ZIS. Σε μια άλλη εργασία των Sugang Meng κ.ά. [24] οι ερευνητές συνέθεσαν υδροθερμικά υβρίδια ZIS, χρησιμοποιώντας συν-καταλύτη ευγενές μέταλλο πλατίνα Pt^0 . Έτσι σχηματίστηκε ετεροεπαφή Schottky ενισχύοντας τη ροή των ηλεκτρονίων από το ZIS στην πλατίνα, μειώνοντας το φαινόμενο ανασυνδυασμού και βελτιώνοντας την απόδοση. Λίγο αργότερα, οι Jiangi Sun κ.ά. [26] συνέθεσαν υβρίδια ZIS@AgBr σχήματος Z με απλή υδροθερμική μέθοδο για ταυτόχρονη αναγωγή εξασθενούς χρωμίου και οξείδωση του αντιβιοτικού μετρονιδαζόλη. Τα ποσοστά χημικού μετασχηματισμού προσέγγισαν το 94.8% και 98.2% στη μία ώρα ακτινοβολήσης, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας την αποτελεσματικότητα της ετεροεπαφής στην παραγωγή και διαχωρισμό των φορέων. Τα τελευταία δύο χρόνια, έχουν δημοσιευθεί λίγες εργασίες που αφορούν την ανάπτυξη υβριδικών υλικών με βάση το ZIS και κάποιο άλλο ημιαγωγό με οξειδωτικό χαρακτήρα (τύπου p). Οι Wendi Liu κ.ά. [53] σχημάτισαν υβρίδια ZIS@WS_2 με μεγάλη ειδική επιφάνεια και τα δοκίμασαν για φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 . Το πλούσιο σε ZIS υβρίδιο έδειξε ρυθμό παραγωγής 30.21 mmol/g/h σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Από την άλλη, οι Chunsheng Ding κ.ά. [54] χρησιμοποίησαν μια άλλη μέθοδο σύνθεσης, της αυτοοργάνωσης μέσω της απλής ανάμιξης των δύο νανοσωματιδίων ZIS και οξειδίου του κασσιτέρου SnO_2 .

Αυτός ο φωτοκαταλύτης παρουσίασε εντυπωσιακό ρυθμό παραγωγής H_2O_2 , ο οποίος ανέρχεται στα 80,7 $\mu\text{mol/g/min}$ χωρίς τη χρήση θυσιαστήριων ενώσεων.

1.6.2 Θειούχο κάδμιο (CdS)

Το CdS, σε αντίθεση με το ZIS, είναι ένας αρκετά μελετημένος ημιαγωγός, συγκεκριμένα ένας τύπου II-IV, σε διάφορες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική στην τέχνη και τη βιομηχανία (π.χ. Cadmium Yellow) λόγω της ζωνικής πορτοκαλί απόχρωσης και ανθεκτικής χρωματικής απόδοσης. Ωστόσο, τόσο το κάδμιο όσο και οι ενώσεις του είναι τοξικές και καρκινογόνες και πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή. Το CdS είναι ένα πολυμορφικό υλικό καθώς εμφανίζεται με δύο κύριες κρυσταλλικές δομές: εξαγωνικός βουρτσίτης και κυβικό πλέγμα τύπου zinc blende (σφαλερίτης), όπως φαίνεται στην **Σχήμα 16**. Μεταξύ αυτών η πιο σταθερή φάση είναι αυτή του βουρτσίτη.

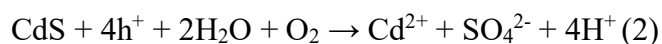


Σχήμα 16. Κρυσταλλικό πλέγμα CdS: (α) κυβικός σφαλερίτης και (β) εξαγωνικός βουρτσίτης [55].

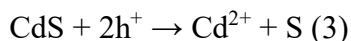
Είναι ένας ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα 2.25-2.42 eV, έχοντας τη δυνατότητα απορρόφησης στο ορατό φως (μέχρι τα 550 nm). Παρόλα αυτά πάσχει από ταχύτατο ανασυνδυασμό και εγγενή φωτοδιάβρωση, λόγω των ευάλωτων επιφανειακών ατόμων θείου, η άμεση έκθεση των οποίων στο φως μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωτικές/διαβρωτικές διεργασίες από τις παραγόμενες οπές στην εξωτερική επιφάνεια του CdS. Αυτό το γεγονός περιορίζει την σταθερότητα και τις εφαρμογές του ημιαγωγού ως αμιγής φωτοκαταλύτης. Παρακάτω φαίνονται οι διάφορες αντιδράσεις της φωτοδιάβρωσης του CdS:



Αερόβιες συνθήκες:



Αναερόβιες συνθήκες:



Είναι επίσης ένας ημιαγωγός τύπου n, με ένα στενό ενεργειακό χάσμα ικανό να απορροφά και να αξιοποιεί την ηλιακή ενέργεια και για αυτό συνήθως συνδυάζεται με άλλα υλικά με ευρύ ενεργειακό χάσμα και με ισχυρές οξειδωτικές ή αναγωγικές ικανότητες. Έτσι, ένας μεγάλος αριθμός εργασιών έχουν λάβει χώρα για να συνδυάσουν αυτά τα χαρακτηριστικά του CdS με άλλα υλικά, χρησιμοποιώντας τα τελευταία ως προστατευτικά νανοστρώματα για την αποφυγή της φωτοδιάβρωσης αλλά και ως μέσα για τον κατάλληλο διαχωρισμό φορέων. Το CdS έχει συντεθεί σε διάφορες μορφολογίες, όπως νανοσφαίρες, νανοςύρματα, νανοφύλλα αλλά και κβαντικές κουκκίδες (QDs) [56].

Οι υβριδικές νανοδομές με βάση το CdS έχουν πολλές εφαρμογές στην φωτοκατάλυση, όπως παραγωγή H_2 και H_2O_2 , αλλά εκεί που εξέχουν είναι στην αποικοδόμηση χρωστικών βαφών, εξαιτίας της θέσης των ζωνών και την ικανότητα απορρόφησής τους στο ορατό. Σε προηγούμενη εργασία της ομάδας [30], συντέθηκαν υβρίδια $ZnIn_2S_4@CdS$ με απλή υδροθερμική μέθοδο δύο σταδίων και μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση χρωστικής και παραγωγή H_2O_2 , σε ξεχωριστά πειράματα. Τα υβρίδια πλούσια σε CdS αποδείχθηκαν αποτελεσματικά για την παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου, ενώ τα υβρίδια εμπλουτισμένα με $ZnIn_2S_4$ φάνηκαν πιο αποτελεσματικά για τη φωτοαποικοδόμηση οργανικής βαφής αζω-ένωσης. Αντίστοιχα, οι Erhuan Zhang κ.ά. [57] παρασκεύασαν υβριδικές δομές $CdS@ZnIn_2S_4$ με διαλυτοθερμική μέθοδο και προέκυψαν νανοφύλλα $ZnIn_2S_4$ πάνω σε νανοσωματίδια κούφιων κύβων CdS. Τα δείγματα έδειξαν εξαιρετική αποδοτικότητα τόσο για παραγωγή H_2 όσο και H_2O_2 από καθαρό νερό. Από την άλλη, οι Guohui Wang κ.ά. [58] συνέθεσαν υβριδικούς φωτοκαταλύτες CdS/WS_2 με υδροθερμική μέθοδο, όπου το υβρίδιο με 30% WS_2 παρατηρήθηκε να αποικοδομεί τη χρωστική ροδαμίνη Β σχεδόν ποσοτικά σε διάστημα 40 λεπτών όπως και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Τα πειράματα σταθερότητας επιβεβαίωσαν περαιτέρω τη δημιουργία σχήματος Ζ λόγω της εξάλειψης των οπών, που θα οδηγούσαν στην οξείδωση του θείου. Τέλος, οι Debika Gogoi κ.ά. [59] σχημάτισαν υβρίδιο μεταξύ αποφλοιωμένου γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$) και νανοράβδων CdS σε ίσες αναλογίες και δοκιμάστηκε για την φωτοκαταλυτική του δράση στην αποικοδόμηση διαφόρων βαφών, δείχνοντας υψηλή δραστηριότητα. Το χρονικό διάστημα ποσοτικής αποικοδόμησης κυμαίνονταν μεταξύ 10 και 30 λεπτά, κάνοντάς το ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τον καθαρισμό των υδάτων από χρωστικές βαφές.

1.7 Συνθετικές πορείες νανοσωματιδίων

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης των νανοσωματιδίων είναι καθοριστική, καθώς κάθε τεχνική μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική μορφολογία, βαθμό κρυσταλλικότητας και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιο συνήθεις τεχνικές σύνθεσης.

Sol-Gel (Διάλυμα-πήκτωμα)

Σχηματισμός οξειδίων (TiO_2 , ZnO , SiO_2) μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης μεταλλικών αλκοξειδίων ή ανόργανων αλάτων και ενδιάμεσου σχηματισμού γέλης. Προσφέρει νανοσωματίδια υψηλής καθαρότητας και καλό έλεγχο σύνθεσης και μορφολογίας αλλά απαιτείται παρατεταμένος χρόνος ξήρανσης.

Υδροθερμική / διαλυτοθερμική Σύνθεση

Χημικές αντιδράσεις σε διαλύματα υπό αυξημένη πίεση και θερμοκρασία σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Η θέρμανση μπορεί να γίνει με θερμική αγωγή, σε συμβατικό φούρνο ή μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας μικροκυμάτων από το μέσο. Η σύνθεση σε φούρνο, προσφέρει ελεγχόμενη κρυσταλλικότητα και παραγωγή νανοδομών (ράβδοι, φύλλα). Είναι μια αρκετά εύκολη διαδικασία και αρκετά γρήγορη χωρίς ακριβό εξοπλισμό. Σε αντίθεση, τα μικροκύματα προκαλούν ταχεία και ομοιόμορφη θέρμανση μέσω διέγερσης μορίων σε υψηλές συχνότητες. Είναι μια ταχεία σύνθεση σε λίγα λεπτά και προκύπτουν μικρό μέγεθος κρυστάλλων αλλά απαιτεί ακριβό εξοπλισμό παραγωγής μικροκυμάτων.

Χημική Καταβύθιση (Precipitation)

Ταυτόχρονη προσθήκη και ανάμιξη αντιδραστηρίων αλάτων για σχηματισμό αδιάλυτων νανοσωματιδίων από διάλυμα υπό τη μορφή ιζήματος. Είναι μια φθηνή και απλή μέθοδος αλλά παρουσιάζει δυσκολία ελέγχου μεγέθους και μορφολογίας και κρυσταλλικότητας.

Σύνθεση με υπερήχους (Sonochemical)

Σπηλαίωση από υπερήχους που πραγματοποιούνται τοπικές εκρήξεις που προάγουν αντιδράσεις και σχηματίζονται νανοσωματίδια λόγω υψηλής τοπικής θερμοκρασίας και πίεσης. Παράγονται σωματίδια μικρότερου μεγέθους και προσφέρει καλή διασπορά και μορφολογικό έλεγχο.

Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD)

Εναπόθεση νανοσωματιδίων από ατμούς πρόδρομων ενώσεων σε θερμαινόμενη επιφάνεια. Προκύπτουν καθαρά και ομοιογενή φιλμ/σωματίδια αλλά το κόστος είναι υψηλό ενώ η διαδικασία είναι πολύπλοκη και απαιτείται ειδικός εξοπλισμός.

1.8 Σκοπός της διπλωματικής

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη σουλφιδικών νανοδομών, του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ και του CdS , καθώς και υβριδικών συστημάτων. Η αρχική επιδίωξη, ήταν η σύνθεση υλικών με υψηλή κρυσταλλικότητα και με μεγάλη απόδοση αντίδρασης, μέσω της βελτιστοποίησης τη υδροθερμικής πορείας. Αυτό δύναται να επιτευχθεί με τον έλεγχο των συνθηκών αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, το pH, αλλά και την δοκιμή και χρήση των κατάλληλων πρόδρομων

ενώσεων. Στη συνέχεια, επιδιώχθηκε ο εκτενής χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών και οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων μέσω μιας πληθώρας τεχνικών, όπως XRD, SEM, DRS, XPS, Raman, UPS κτλ. Κατά αυτόν τον τρόπο, εξακριβώθηκαν οι ιδιότητές τους, όπως η μορφολογία των νανοδομών, το ενεργειακό χάσμα και το επιφανειακό φορτίο των στοιχείων. Σαν τελικό σκοπός, ήταν η εξέταση των δειγμάτων για την οξειδωτική αποικοδόμηση υδατικού διαλύματος της χρωστικής αζω-ένωσης Orange G υπό την επίδραση ορατού φωτός. Τέλος, έγινε μια προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού παραγωγής των δραστικών ειδών οξυγόνου που συνέβαλε στη μετέπειτα δημιουργία της ετεροεπαφής.

2 Φυσικοχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών- Βασικές αρχές λειτουργίας

Μετά τη σύνθεση των υλικών έπεται ο χαρακτηρισμός αυτών με φυσικοχημικές μεθόδους. Ο χαρακτηρισμός είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο που δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες του υλικού και κατά συνέπεια για τις εφαρμογές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Έτσι, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός συνήθως επιδιώκει να καθορίσει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες. Αυτές περιλαμβάνουν την καθαρότητα, τη μορφολογία των νανοσωματιδίων, τις οπτικές ιδιότητες (φάσμα απορρόφησης, φθορισμός, φωσφορισμός, περίθλαση κτλ.), την σύσταση των χημικών ειδών, τη διάταξη ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και τα δυναμικά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και κατά συνέπεια του ενεργειακού χάσματος. Η τελευταία πληροφορία είναι ιδιαίτερα σημαντική για την φωτοκατάλυση, όπως ειπώθηκε και παραπάνω.

Συνεπώς, υπάρχει μια πληθώρα από φυσικοχημικές μέθοδοι. Στην παρούσα εργασία αυτές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς με ακτίνες X (SEM-EDS), η φασματοσκοπία Ράμαν (Raman), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η φασματοσκοπία διαφορικής ανάκλασης (DRS) και η εξίσου σημαντική φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου (UPS). Επίσης, για τη διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας (παρακολούθηση συγκέντρωσης αναλύτη με το χρόνο), χρησιμοποιήθηκε και η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), μέσω της λήψης φασμάτων απορρόφησης της χρωστικής Orange G.

2.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction-XRD)

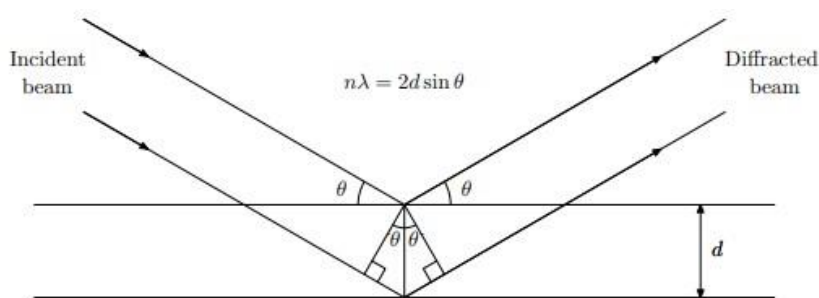
Με την ανακάλυψη των ακτίνων X από τον W.C. Roentgen το 1895, «άνοιξε» ένα νέο μονοπάτι τεχνικών χαρακτηρισμού. Μία από αυτές είναι και το XRD, που ήρθε στο προσκήνιο με τις έρευνες των Laue, Friedrich και Knipping το 1912 πάνω στην περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους [60]. Οι ακτίνες X ή Ρέντγκεν είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας που μπορούν να διαπεράσουν τα περισσότερα αντικείμενα με μήκος κύματος που εκτείνεται από 0,01-10 nm, στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτινοβολίας.

Η τεχνική XRD είναι ευέλικτη και μη καταστροφική, δηλαδή το υλικό δεν αλλοιώνεται, και παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τον βαθμό κρυσταλλικότητας, τη χημική σύσταση, καθώς και τη δομή, τον προσανατολισμό και το σχήμα του κρυστάλλου. Ένα φάσμα XRD δίνει πληροφορίες για το κρυσταλλικό πλέγμα και τα επίπεδα του υλικού, για αυτό το λόγο είναι περισσότερο χρήσιμο σε κρυσταλλικά υλικά σε αντίθεση με τα άμορφα. Το κρυσταλλικό πλέγμα διαμορφώνεται με βάση το τρόπο που είναι διατεταγμένα τα διάφορα άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα, δηλαδή τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του κρυστάλλου σε όλες τις τρεις διαστάσεις. Ουσιαστικά, η αρχή λειτουργίας της μεθόδου μπορεί να εξηγηθεί εισάγοντας την εξίσωση του νόμου του Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \text{ ή αλλιώς } d = n \lambda / 2 \sin \theta.$$

Αυτός ο νόμος (**Σχήμα 17**) περιγράφει τις συνθήκες για τη γωνία πρόσπτωσης (θ) κατά την οποία παρατηρείται παρεμβολή μεταξύ των ακτίνων X από περίθλαση και συμβαίνει ενισχυτική συμβολή. Ο όρος ενισχυτική συμβολή, στη θεωρία των κυμάτων, παραπέμπει στην περίπτωση που δύο κύματα, όπως είναι και οι ακτίνες X, βρίσκονται

στο ίδιο σημείο την ίδια στιγμή, τα πλάτη τους συναθροίζονται δημιουργώντας ένα μεγαλύτερο κύμα το οποίο προσδίδει και εντονότερο σήμα. Συνεπώς, για ένα δεδομένο ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) και την απόσταση μεταξύ γειτονικών επιπέδων περίθλασης (d -spacing), υπάρχει μια συγκεκριμένη γωνία που συμβαίνει ενισχυτική συμβολή. Το n αντιπροσωπεύει την τάξη της αντίδρασης ($n= 1, 2, 3$ κτλ.). Έτσι, σε μια τυπική μέτρηση XRD (σε σκόνη), γίνεται περίθλαση ακτίνων X με ένα σκανάρισμα γωνιών (π.χ. από 5 έως 80 μοίρες) και η κάθε επιλεγόμενη γωνία δίνει το δικό της σήμα διαφορετικής έντασης, δημιουργώντας το φάσμα σχηματίζοντας κορυφές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την χημική ανάλυση και ταυτοποίηση του εκάστοτε υλικού.



Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg [61].

Η τεχνική XRD έχει δύο παραλλαγές ανάλογα με τη μορφή του δείγματος, δηλαδή αν είναι με τη μορφή μονοκρυστάλλου (single-crystal XRD) ή σκόνης (powder XRD). Με την τεχνική μονοκρυστάλλου XRD αποκαλύπτονται οι ακριβείς θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο και έτσι μπορούν να προσδιοριστούν οι γωνίες και τα μήκη δεσμών. Όμως, αυτή η τεχνική δίνει μεν ακριβείς πληροφορίες για τον μονοκρύσταλλο αλλά δεν αντιπροσωπεύει απαραίτητα όλη τη μάζα του δείγματος και για αυτό για να αποσαφηνισθεί πλήρως η δομική σύσταση του υλικού πρέπει να γίνουν πρόσθετες

μέθοδοι χαρακτηρισμού. Σε αντίθεση, η τεχνική XRD σκόνης χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο δείγμα πολυκρυσταλλικού υλικού («bulk» μέθοδος χαρακτηρισμού). Όπως προαναφέρθηκε, συλλέγεται μια «γκάμα» από σήματα διαφορετικής έντασης με το σκανάρισμα γωνιών, δημιουργώντας έτσι ένα φάσμα που είναι σαν «δακτυλικό αποτύπωμα» (fingerprint). Αυτές οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα δίνουν πληροφορίες για τη φάση, αν είναι πολύμορφο υλικό όπως η τιτανία (βρουκίτης, ανατάσης, ρουτίλιο) και παρουσιάζει διαφορετικές γεωμετρίες, αλλά και το βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού καθώς και το καθορισμό της καθαρότητας με σύγκριση φασμάτων XRD από τη βιβλιογραφία. Επίσης ο χαρακτηρισμός μέσω XRD σκόνης είναι πιο γρήγορη και πιο εύκολη τεχνική από ότι αυτή για μονοκρυστάλλους.

2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς με Ακτίνες X (Scanning Electron Microscopy-SEM-Electron Dispersive Spectroscopy-EDS)

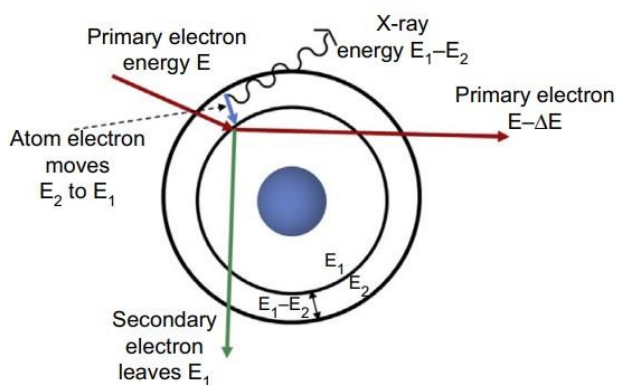
Υπάρχουν διάφορες επιφανειακές τεχνικές, οι οποίες προσφέρουν και την ανάλογη διακριτική ικανότητα, δηλαδή το ελάχιστο μήκος στο οποίο μπορούν να διακρίνουν διπλανά αντικείμενα (lateral resolution) και το βάθος λήψης πληροφοριών (depth resolution). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια άλλη επιφανειακή τεχνική χαρακτηρισμού, μη καταστρεπτική, κατά την οποία χρησιμοποιείται ειδική οργανολογία με ενσωματωμένους αντικειμενικούς φακούς που κατευθύνουν τη δέσμη ηλεκτρονίων για την λήψη εικόνων της επιφανειακής μορφολογίας του υλικού. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία ήρθε για να άρει το περιορισμό της οπτικής μικροσκοπίας να διακρίνει αντικείμενα με μέγεθος μικρότερο των 200 nm, γεγονός που οφείλεται στο

καθορισμένο μήκος κύματος λ του ορατού φωτός, από 400 μέχρι 700 nm. Υπάρχουν δύο είδη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, το μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και το μικροσκόπιο διέλευσης (TEM). Στη πρώτη περίπτωση, η δημιουργία εικόνας προέρχεται από την οπισθοσκέδαση των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης σε ένα bulk υλικό, ενώ στη δεύτερη, η αρχή λειτουργίας σχετίζεται με διαφορετικό βαθμό εκτροπής της δέσμης που διέρχεται από ένα υπέρλεπτο υμένιο (δείγμα). Στη παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκε η μικροσκοπία σάρωσης, οπότε αυτή θα αναλυθεί περαιτέρω.

Ο γενικός τρόπος λειτουργίας του SEM βασίζεται σε δέσμες ηλεκτρονίων που εστιάζονται σε ένα σημείο με χρήση διαφόρων φακών και αυτή η δέσμη «σκανάρει» όλη την επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας σήματα, που συλλέγονται από κάποιον ανιχνευτή και σχηματίζουν την εικόνα. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα SEM είναι συνήθως 1-30 keV. Η κινητική ενέργεια της ηλεκτρονιακής δέσμης σχετίζεται με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου στη πηγή των ηλεκτρονίων. Πριν τη λήψη εικόνων πρέπει να γίνει προετοιμασία του δείγματος, όπου μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται πάνω σε ένα μεταλλικό δισκίο (wafer) κρατώντας το δείγμα σταθερό. Λόγω της εμφάνισης επιφανειακής φόρτισης στην περίπτωση δειγμάτων χαμηλής αγωγιμότητας, λαμβάνει χώρα επίστρωση με κάποιο λεπτό φιλμ από αγωγίμο υλικό (χρυσός, άνθρακας, κλπ.). Αυτό το υπέρλεπτο στρώμα βοηθάει στην απομάκρυνση τυχόν εντοπισμένου ηλεκτροστατικού φορτίου στην επιφάνεια.

Τα σήματα που χρησιμοποιούνται για να αποδοθεί η εικόνα, προέρχονται κυρίως από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons-BSEs) και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons-SEs), τα οποία είναι αποτέλεσμα της

αλληλεπίδρασης της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων, που αποτελούν τα πρωτογενή ηλεκτρόνια, με την επιφάνεια του δείγματος (**Σχήμα 18**). Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι πρωτογενή ηλεκτρόνια τα οποία αφού προσπίπτουν στην επιφάνεια του υλικού, διαχέονται σε γωνίες 90° - 180° και αναδύονται από την επιφάνεια προς τα πίσω. Τα δευτερογενή είναι ηλεκτρόνια που προέρχονται από το ίδιο το υλικό και κατά τη σύγκρουση, ελαστική ή ανελαστική, με τα πρωτογενή ηλεκτρόνια εξοστρακίζονται από το δείγμα προς τα έξω. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι πιο άφθονα σε σχέση με τα οπισθοσκεδαζόμενα, αλλά είναι λιγότερα ενεργητικά και επομένως δίνουν πιο ασθενές σήμα. Εκτός από αυτά τα σήματα, υπάρχουν και ανιχνευτές για τις χαρακτηριστικές ακτίνες X. Οι ακτίνες X παράγονται όταν τα πρωτογενή ηλεκτρόνια απεντοπίζουν κάποιο ηλεκτρόνιο από ένα άτομο του δείγματος και μετέπειτα ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας μεταπηδά στη θέση του πρώτου, σχηματίζοντας ακτίνα X συγκεκριμένης ενέργειας ($\Delta E = E_1 - E_2$). Αυτά τα σήματα ακτίνων X μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για στοιχειακή ανάλυση, αφού κάθε στοιχείο συνδέεται με ακτίνες X συγκεκριμένης ενέργειας.



Σχήμα 18. Παραγόμενα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X [62].

Ένα τυπικό μικροσκόπιο SEM περιλαμβάνει το «κανόνι» ηλεκτρονίων που αποτελείται από την πηγή ηλεκτρονίων και την άνοδο, τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (συγκεντρωτικό και το αντικειμενικό) για να εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων σε ένα σημείο, το θάλαμο κενού στο οποίο βρίσκεται τοποθετημένο το δείγμα και μια γκάμα από ανιχνευτές που συλλέγουν τα σήματα που εκλύονται από το δείγμα (τα οπισθοσκεδαζόμενα, τα δευτερογενή και τις ακτίνες X). Το σύστημα αυτό είναι συνδεδεμένο με κάποιο υπολογιστή για την εμφάνιση των απεικονίσεων και τη ρύθμιση των παραμέτρων [62].

Κάποια μικροσκόπια SEM είναι ενσωματωμένα με EDX φασματομέτρο τα οποία συλλέγουν τις παραγόμενες χαρακτηριστικές ακτίνες X από την αλληλεπίδραση του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων, όπως προαναφέρθηκε. Εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές, εκλύονται και συνεχείς ακτίνες X οι οποίες συμβαίνουν σε όλες τις ενέργειες φωτονίου (από 40-30 eV) οι οποίες σχηματίζουν ένα φόντο κάτω από τις χαρακτηριστικές ακτίνες X και μαζί σχηματίζουν το φάσμα ακτίνων X. Αυτές οι χαρακτηριστικές ακτίνες X έχουν καθορισμένη ενέργεια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση της ατομικής σύστασης του δείγματος, καθώς κάθε χημικό στοιχείο παράγει ακτίνες X συγκεκριμένης και μοναδικής ενέργειας. Εξαιρέση αποτελούν το H και το He τα οποία δεν εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες X καθώς παράγουν φωτόνιο μη επαρκούς ενέργειας. Έτσι δίνει και την ποσοστιαία ατομική σύσταση του δείγματος για μια καθορισμένη φωτογραφία, και άρα καθορισμένη περιοχή στο δείγμα, που έχει επιλεγεί στο SEM [63].

2.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Η δονητική φασματοσκοπία είναι μια άλλη τεχνική χαρακτηρισμού επιφάνειας του υλικού, μη καταστροφική, η οποία είναι κλάδος της μοριακής φασματοσκοπίας. Περιλαμβάνει τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (infrared-IR spectroscopy) και τη φασματοσκοπία Raman. Και οι δύο τεχνικές παρέχουν πληροφορίες για τη δομή της χημικής ένωσης, τα χημικά στοιχεία και τις χαρακτηριστικές ομάδες της επιφάνειας μέσα από τις χαρακτηριστικές θεμελιώδεις δονήσεις. Κάποιες δονήσεις είναι ενεργές κατά Raman και άλλες ενεργές στο IR, με βάση διάφορους κανόνες επιλογής. Γενικά, η κύρια διαφορά τους είναι ότι η φασματοσκοπία Raman λειτουργεί καλύτερα σε συμμετρικές δονήσεις μη πολικών ομάδων, ενώ η φασματοσκοπία IR λειτουργεί καλύτερα σε ασύμμετρες δονήσεις πολικών ομάδων. Έτσι η υπέρυθρη φασματοσκοπία και η φασματοσκοπία Raman περιλαμβάνουν τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τις μοριακές δονήσεις με τη διαφορά στον τρόπο με τον οποίο η ενέργεια φωτονίων μεταφέρεται στο μόριο αλλάζοντας την κατάσταση δόνησης του.

Η φασματοσκοπία IR μετρά τις μεταβάσεις μεταξύ των μοριακών δονητικών ενεργειακών επιπέδων ως αποτέλεσμα της απορρόφησης της ακτινοβολίας mid-IR, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτός και ύλης είναι μια συνθήκη συντονισμού μεταβάλλοντας την διπολική ροπή κατά τη μετάβαση. Από την άλλη, η φασματοσκοπία Raman εξετάζει την ανελαστική σκέδαση φωτός δύο φωτονίων, και επειδή έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από τη δονητική κβαντική ενέργεια, χάνει μέρος της ενέργειάς του στη μοριακή δόνηση, με την υπόλοιπη ενέργεια να διασκορπίζεται ως φωτόνιο με μειωμένη συχνότητα. Στην περίπτωση αυτή, η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτός και ύλης είναι μια κατάσταση εκτός συντονισμού μεταβάλλοντας την πολωσιμότητα του μορίου. Οι δονητικές ζώνες IR και Raman χαρακτηρίζονται από τη συχνότητά τους

(ενέργεια), την ένταση (πολικός χαρακτήρας ή ικανότητα πόλωσης) και το σχήμα της ζώνης (περιβάλλον δεσμών). Επομένως, ακριβώς επειδή τα δονητικά ενεργειακά επίπεδα είναι μοναδικά για κάθε μόριο, τα φάσματα IR και Raman παρέχουν ένα «δακτυλικό αποτύπωμα» για κάθε συγκεκριμένο μόριο [64].

Κατά το Raman, το φαινόμενο της σκέδασης φωτός συμβαίνει κατά την πρόσπτωση της ακτινοβολίας στο μόριο δημιουργώντας δίπολα ως αποτέλεσμα της πολωσιμότητας, δηλαδή της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους του δεσμού από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η σκέδαση περιλαμβάνει κυρίως τη Rayleigh με ένταση 10^{-3} της προσπίπτουσας και ένα μικρό ποσοστό τη σκέδαση κατά Raman με ένταση 10^{-6} της προσπίπτουσας.

Σε μια τυπική μέτρηση Raman σε νανοδομημένα υλικά, συνήθως χρησιμοποιείται πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας laser για την ακτινοβολία του δείγματος, που εκτείνεται από 441 nm (μπλε περιοχή) έως 1064 nm (εγγύς υπέρυθρο). Τόσο η συνιστώσα Rayleigh όσο και το φαινόμενο Raman είναι διεργασίες που περιλαμβάνουν τη σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός ($h\nu_L$), από μια «εικονική κατάσταση» (virtual state). Το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται στιγμιαία μέσω μιας μετάβασης από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια εικονική κατάσταση και ένα νέο φωτόνιο δημιουργείται και διασκορπίζεται μέσω μιας μετάβασης από αυτήν την εικονική κατάσταση. Για τη Rayleigh, το σκεδασμένο φωτόνιο προκύπτει από μια μετάβαση από την εικονική κατάσταση πίσω στη θεμελιώδη κατάσταση και είναι μια ελαστική σκέδαση ενός φωτονίου που δεν έχει ως αποτέλεσμα καμία αλλαγή στην ενέργεια (δηλαδή, συμβαίνει στη συχνότητα του λείζερ). Για το συγκριτικά πιο ασθενές φαινόμενο Raman, το σκεδαζόμενο φωτόνιο προκύπτει από μια μετάβαση από την εικονική κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση της μοριακής δόνησης και

είναι μια ανελαστική σύγκρουση μεταξύ φωτονίου και μορίου, καθώς το μόριο αποκτά διαφορετική ενέργεια δόνησης ($\tilde{\nu}_m$) και το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει τώρα διαφορετική ενέργεια και συχνότητα. Άρα δημιουργείται μια μετατόπιση Raman στη συχνότητα (Raman shift, cm^{-1}) και κατασκευάζονται φάσματα με βάση της έντασης των κορυφών. Υπάρχουν δύο τύποι σκέδασης Raman, η Stokes και η anti-Stokes. Τα μόρια αρχικά στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση προκαλούν σκέδαση Stokes Raman $hc(\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_m)$ ενώ τα μόρια σε αρχική κατάσταση διεγερμένης δόνησης προκαλούν σκέδαση Raman anti-Stokes $hc(\tilde{\nu}_L + \tilde{\nu}_m)$. Η αναλογία έντασης των Stokes σε σχέση με τις ζώνες Raman anti-Stokes περιγράφεται από τον νόμο του Boltzmann σε καθορισμένη θερμοκρασίες (ενέργειες). Οι γραμμές Stokes Raman είναι πολύ πιο έντονες από τις anti-Stokes αφού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη βασική κατάσταση [65].

Στα νανοϋλικά, χρησιμοποιείται το micro-Raman με χρήση εστιασμένης δέσμης όπου η συλλογή πληροφορίας γίνεται μέσω φακών μικροσκοπίου από μια μικρή περιοχή του δείγματος. Σε αυτήν την περίπτωση, συνήθως το φάσμα Raman περιλαμβάνει συνήθως κορυφές από τη Stokes περιοχή και συγκεκριμένα από 150-950 cm^{-1} . Γενικά, για μετατόπιση Raman 0-200 cm^{-1} αναφέρεται σε Raman χαμηλών συχνοτήτων και οι κορυφές δίνουν δομικές πληροφορίες για αλλότροπα και πολύμορφα, ενώ για $>200 \text{ cm}^{-1}$ είναι η περιοχή αποτυπώματος (fingerprint region) δίνει χημικές πληροφορίες. Όταν υπάρχει μεταβολή στην πολωσιμότητα εμφανίζονται κορυφές σε συγκεκριμένους κυματάριθμους που αντιστοιχούν στις ανάλογες ενεργές κατά Raman δονήσεις (Raman active modes), όπως δόνηση τάσης. Επομένως, δίνει πληροφορίες για τα υπάρχοντα άτομα, δεσμούς και οξειδωτικές βαθμίδες. Επίσης, το micro-Raman δίνει πληροφορίες για αν το δείγμα είναι κρυσταλλικό ή άμορφο [66].

2.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS)

Μια άλλη εξίσου χρήσιμη τεχνική επιφανειακής ανάλυσης, μη καταστροφική, είναι το XPS. Αρχικά το δείγμα τοποθετείται σε εξαιρετικά υψηλό κενό (UHV) και βομβαρδίζεται με ακτίνες X χαμηλής ενέργειας. Τυπική πηγή ακτίνων X είναι MgKα (1253.6 eV) ή AlKα (1486.6 eV). Τα φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται δίνουν σήμα συγκεκριμένης ενέργειας τα οποία σχηματίζουν το φάσμα XPS, όπου κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο χημικό είδος. Ανάλογα με το τύπο του χημικού δεσμού και τον υβριδισμό των ατόμων, προκύπτει και διαφορετική ενέργεια σύζευξης (binding energy), η οποία μετρείται σε eV. Ουσιαστικά, είναι η ενέργεια που απαιτείται ώστε να εξοστρακιστεί το φωτοηλεκτρόνιο. Σε ένα φάσμα XPS υπάρχουν τριών ειδών κορυφές, επιπέδου πυρήνα (core level), κορυφές Auger και κορυφές ζώνης σθένους (VB). Οι κορυφές επιπέδου πυρήνα αφορούν φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τα ατομικά επίπεδα των ατόμων που εμπλέκονται, για παράδειγμα C 1s κορυφή αναφέρεται σε ηλεκτρόνιο από την στιβάδα 1 s του άνθρακα. Η δεσμική ενέργεια (E_B) αυτών μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση Αϊνστάιν:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi$$

όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτίνας X, E_k είναι η μετρούμενη κινητική ενέργεια από το όργανο XPS και ϕ είναι το έργο εξόδου του οργάνου (work function). Οι τιμές δεσμικών ενεργειών στο φάσμα XPS είναι χαρακτηριστικές για κάθε χημικό είδος και μπορεί εύκολα να γίνει ταυτοποίηση εκτός του H. Επίσης, οι εντάσεις (ολοκληρώματα) των κορυφών είναι ανάλογες της ποσότητας των ατόμων και έτσι μπορεί να υπολογιστεί η ατομική σύσταση του δείγματος. Ανάλογα με την οξειδωτική

κατάσταση του ατόμου, παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις στην E_B , τις χημικές μετατοπίσεις, στοιχεία τα οποία μπορούν να βοηθήσουν στην εξακρίβωση της δομής του δείγματος. Κάποιες ευρείες κορυφές που εμφανίζονται, πχ C KLL, O KLL, οφείλονται σε ηλεκτρόνια Auger. Αυτά δημιουργούνται όταν γίνεται σύγκρουση ηλεκτρονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ηλεκτρόνιο στην 1 s, το οποίο εκδιώχεται από το άτομο σχηματίζοντας ένα έλλειμα. Έπειτα ένα ηλεκτρόνιο μεγαλύτερου ενεργειακού επιπέδου μεταβαίνει στη θέση του, έχοντας ως αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ενέργεια. Αυτή η ενέργεια μεταφέρεται σε κάποιο ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους δίνοντας του την κατάλληλη ενέργεια για να «αποδράσει» από το άτομο. Αυτό το ηλεκτρόνιο λέγεται Auger. Όμως αυτές οι κορυφές δεν έχουν σημαντική αναλυτική αξία. Η επιφανειακή ευαισθησία του XPS είναι το αποτέλεσμα του περιορισμένου βάθους κάτω από την επιφάνεια του δείγματος από το οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν ελαστικά (χωρίς απώλεια ενέργειας). Αυτό το βάθος εξαρτάται από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου, αλλά τυπικά, τα σήματα προέρχονται από μια περιοχή $<100 \text{ \AA}$ κάτω από την επιφάνεια [67].

2.5 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy-DRS)

Η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης είναι μια μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού οπτικών ιδιοτήτων των υλικών, όπως ο προσδιορισμός του άκρου απορρόφησης του υλικού (absorption edge, nm), το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας (band gap) κτλ. Ουσιαστικά, το όργανο DRS είναι ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis ενσωματωμένο με ένα αξεσουάρ συλλογής της ισχύος

της διαχυμένης ακτινοβολίας. Ανάκλαση ορίζεται ως ο λόγος της ισχύος διαχυμένης ακτινοβολούμενης προς την ισχύ προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης βασίζεται στην θεωρία των Kubelka-Munk (1931). Σύμφωνα με αυτήν, ένα επίπεδο δείγμα πάχους X , το οποίο είναι ικανό να σκεδάσει και να απορροφήσει ακτινοβολία, ακτινοβολείται κατά την $-x$ διεύθυνση με ένταση μονοχρωματικής διάχυτης ακτινοβολίας I . Μετά από μαθηματική ανάλυση που οδηγεί σε υπερβολικές λύσεις, ορίζεται η ανάκλαση R του δείγματος. Για ένα δείγμα επαρκούς πάχους (δηλαδή όταν περαιτέρω αύξηση του πάχους δεν μεταβάλλει την ανάκλαση), η ανάκλαση τείνει σε μια οριακή τιμή, η οποία συμβολίζεται με R_{∞} . Έτσι:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = K/S,$$

Όπου K και S είναι οι συντελεστές απορρόφησης και σκέδασης και το $F(R_{\infty})$ είναι η ανάκλαση (remission) ή συνάρτηση Kubelka-Munk. Έτσι η ανάκλαση είναι ο λόγος K/S . Επίσης, $R_{\infty} = R_{\text{δείγμα}} / R_{\text{πρότυπο}}$ [68].

Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται θειικό βάριο (BaSO_4) και τοποθετείται σε κατάλληλες κυψελίδες. Λαμβάνονται τα φάσματα απορρόφησης και ανάκλασης ως προς το μήκος κύματος (200-800 nm) και λαμβάνεται η τιμή της άκρης απορρόφησης (absorption edge). Για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος του υλικού, χρησιμοποιείται η γραφική T_{auc} . Σε αυτή το ενεργειακό χάσμα E_g και συντελεστής απορρόφησης α συνδέονται με τη σχέση:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g),$$

όπου h η σταθερά Planck, ν η συχνότητα δόνησης και A συντελεστής αναλογίας. Το n εξαρτάται από τη άμεση ή έμμεση μετάβαση και για:

- άμεση επιτρεπτή μετάβαση → $n=1/2$
- άμεση απαγορευμένη μετάβαση → $n=3/2$
- έμμεση επιτρεπτή μετάβαση → $n=2$
- έμμεση απαγορευμένη μετάβαση → $n=3$

Στην εξίσωση Tauc, ο συντελεστής απορρόφησης α αντικαθίσταται από τη συνάρτηση Kubelka–Munk $F(R_\infty)$. Έτσι η σχέση γράφεται:

$$(h\nu F(R_\infty))^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Κατασκευάζοντας τη γραφική παράσταση του $(h\nu F(R_\infty))^{1/n}$ ως προς την ενέργεια φωτονίου $h\nu$ (σε eV), προκύπτει μια χαρακτηριστική καμπύλη. Το band gap (E_g) προσδιορίζεται από το σημείο καμψής της καμπύλης, όπου σχηματίζεται μια σχεδόν κατακόρυφη ευθεία, η οποία προεκτεινόμενη τέμνει τον άξονα. Μπορεί όμως να υπολογιστεί και από την πρώτη παράγωγο της καμπύλης, όπου η μέγιστη τιμή της υποδεικνύει την ενέργεια E_g . Το $h\nu$ σχετίζεται με το μήκος κύματος λ σύμφωνα με την γνωστή εξίσωση $h\nu = 1239.7/\lambda$, όπου λ τα μήκη κύματος του λαμβανόμενου φάσματος απορρόφησης [69,70].

2.6 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Φωτοηλεκτρονίου (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy-UPS)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου είναι μια μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού επιφάνειας. Το UPS μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή των ζωνών του υλικού (ενέργειες ιονισμού, HOMO). Σε μια τυπική μέτρηση, το δείγμα διεγείρεται από ακτινοβολία προσπίπτοντος φωτονίου He I ή He II (21.2 και 40.8 eV),

όπου ένα άτομο ιονίζεται και εκπέμπει ένα φωτοηλεκτρόνιο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη εύρεση του έργου εξόδου (work function). Επειδή χρησιμοποιείται ως πηγή φωτόνιο χαμηλής ενέργειας, έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του στερεού υλικού, και έτσι μπορεί να βρεθεί η δομή των ζωνών του. Καθώς οι ζώνες σθένους σε ένα στερεό είναι λιγότερο ενεργητικές, περιέχουν τα πιο ασθενώς συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, που μπορούν να αποσπαστούν πιο εύκολα. Αυτά τα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τη συντριπτική πλειοψηφία των μοναδικών ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων στα υλικά. Ως εκ τούτου, οι ζώνες σθένους συμβάλλουν σημαντικά στην πυκνότητα των καταστάσεων (density of states-DOS), δηλαδή τον αριθμό των διαφορετικών καταστάσεων σε ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο στο οποίο τα ηλεκτρόνια επιτρέπεται να καλύψουν, γύρω από το επίπεδο Fermi. Συγκεκριμένα, το UPS εξετάζει την πυκνότητα των καταστάσεων στο επίπεδο Fermi. Επομένως, το DOS μηδέν στο επίπεδο Fermi είναι μια ιδιότητα των ημιαγωγών και αντικατοπτρίζει το ενεργειακό χάσμα. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι η κινητική ενέργεια (KE) του φωτοηλεκτρονίου πάνω από το δείγμα μπορεί να μετρηθεί από το όριο αποκοπής του φάσματος (μείωση της κορυφής δευτερογενούς ηλεκτρονίου) ως αρχή της κλίμακας κινητικής ενέργειας. Σε μια τέτοια κλίμακα, το επίπεδο Fermi θα εμφανιστεί στην ενέργεια $h\nu - \epsilon_{\text{δείγματος}}$, όπου θα είναι το άκρο του φάσματος. Ουσιαστικά, η UPS προσφέρει δομική ευαισθησία γιατί δίνει πληροφορίες για τις ιδιότητες της περιοχής σθένους η οποία περιλαμβάνει πληροφορίες για τους χημικούς δεσμούς.

Το έργο εξόδου μπορεί να υπολογιστεί αν μετρηθεί το πλάτος (Width, W) στο φάσμα δεσμικής ενέργειας ως προς την ένταση, από την αρχή των δευτερογενών ηλεκτρονίων (onset ή low KE cutoff) μέχρι το άκρο Fermi E_F και αφαιρώντας το W από την ενέργεια του προσπίπτοντος UV φωτός $h\nu$: $\phi_m = h\nu - W$, που είναι η ενέργεια

ιονισμού. Επίσης, το άκρο Fermi ισούται με το μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας (valence band maximum-VBM). Επιπλέον, σε ένα φάσμα UPS ο άξονας x δείχνει τη δεσμική ενέργεια ενώ ο άξονας y την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων με την αντίστοιχη δεσμική ενέργεια. Συνήθως γίνεται διαφοροποίηση μεταξύ κορυφών μικρών και μεγάλων eV όπου αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους (valence band like) και σε ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων (core like), αντίστοιχα [71].

2.7 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού είναι και αυτή μια μη καταστροφική τεχνική χαρακτηρισμού των οπτικών ιδιοτήτων του υλικού, μετρώντας κυρίως την απορρόφηση. Ουσιαστικά, είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός της απορροφούμενης φωτεινής ενέργειας από ένα υλικό σε συνάρτηση του μήκους κύματος λ. Έτσι, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης.

Κατά την πρόσπτωση φωτός στο υλικό και ανάλογα με το υλικό και το μήκος κύματος αυτού του φωτός αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και έτσι παρατηρούνται διάφορα φαινόμενα, όπως απορρόφηση, ανάκλαση, σκέδαση ή διάθλαση. Επομένως, η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης μπορεί να συσχετιστεί με τις εντάσεις από τα αντίστοιχα φαινόμενα στα οποία διαχωρίζεται μέσω της σχέσης:

$$I_0 = A\% + T + R + S,$$

όπου $A\%$ είναι η απορρόφηση ($A\%=1-10^{-A}$), T είναι η διαπερατότητα, R η ανακλαστικότητα και S είναι η σκέδαση. Για την μέτρηση της απορρόφησης, μετριέται ο λόγος του φωτός που διαπέρασε το δείγμα προς το προσπίπτον φως μέσω του νόμου Beer-Lambert. Συγκεκριμένα, ο νόμος λέει ότι ο λόγος της έντασης του φωτός που μετριέται μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα (I) ως προς την ένταση του προσπίπτοντος φωτός (I_0) εξαρτάται από το μήκος (l) που «ταξιδεύει» το φως μέσα στο δείγμα και ένα συντελεστή απόσβεσης (attenuation coefficient- k_λ), ο οποίος σχετίζεται με το υλικό το οποίο διαπερνά το φως και το μήκος κύματος:

$$I/I_0=e^{-k_\lambda l}=T,$$

όπου T η διαπερατότητα (transmittance), ενώ η απορρόφηση (absorbance A) μπορεί να υπολογιστεί ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της T :

$$A=k_\lambda l=εcl=-\log I/I_0,$$

όπου ϵ είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ή συντελεστής απόσβεσης του υλικού και c η συγκέντρωση των απορροφητικών ειδών στο δείγμα. Έτσι, ο νόμος Beer-Lambert θέτει ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και απορρόφησης του δείγματος. Όμως, αυτή η γραμμικότητα δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα, λόγω του ότι το φως δεν διαπερνά το διάλυμα επαρκώς. Επίσης, ο νόμος θεωρεί ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική. Επιπλέον, σε ένα σύστημα όπου περισσότερες της μίας ένωσης απορροφούν στο ίδιο παράθυρο ενέργειας, ισχύει η προσθετικότητα, άρα η απορρόφηση σε ένα δεδομένο μήκος κύματος θα ισούται με την απορρόφηση των επιμέρους ειδών [72].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3 Πειραματικό μέρος

3.1 Αντιδραστήρια και πειραματικές διατάξεις/όργανα

Στο παρακάτω **Σχήμα 19** φαίνονται τα όργανα και τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση και τα φωτοκαταλυτικά πειράματα.



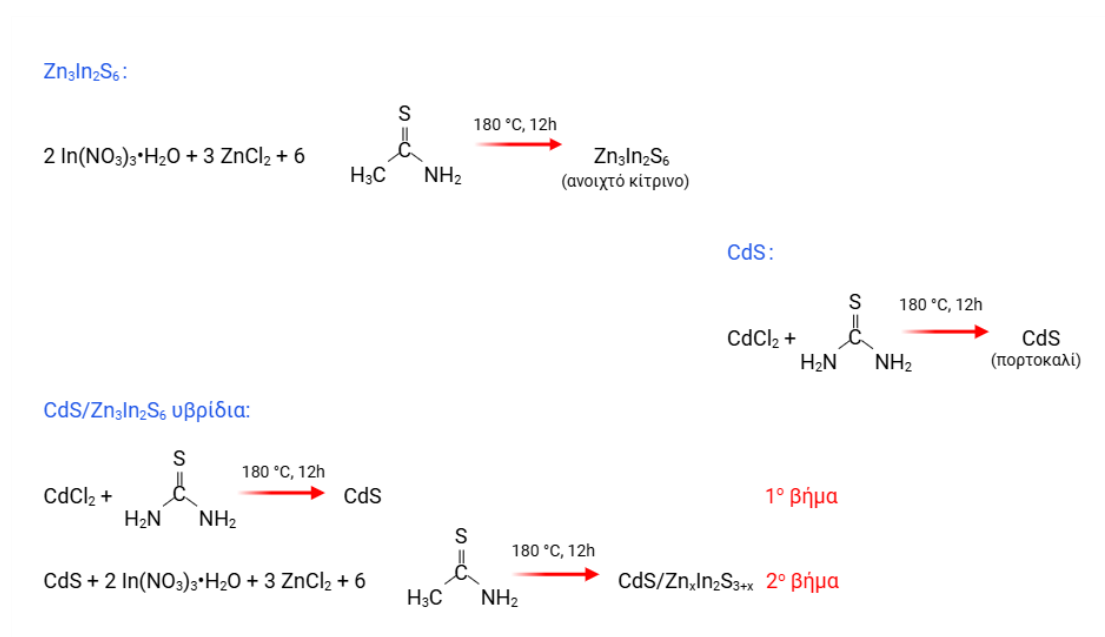
Σχήμα 19. Α) Φυγόκεντρος, Β) Διάταξη φωτοκατάλυσης μαζί με τον αντιδραστήρα, Γ) Λουτρό υπερήχων, Δ) Φασματοφωτόμετρο UV/VIS, Ε) Φούρνος αντίδρασης και ΣΤ) Φορείς ανοξείδωτου χάλυβα υδροθερμικής αντίδρασης και αυτόκλειστα Teflon.

Τα ακόλουθα αντιδραστήρια και διαλύτες προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν. Αυτά είναι εξάνδρο

νιτρικό ίνδιο (III) ($\text{In}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl_2), θειοακεταμίδιο (CH_3CSNH_2 , TAA), μεθανόλη, χλωριούχο κάδμιο (CdCl_2), θειουρία (NH_2CSNH_2), χρωστική Orange G, αζίδιο του νατρίου (NaN_3) και ισοπροπανόλη ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, IPA). Επίσης ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το απιονισμένο νερό.

3.2 Συνθετικές πορείες

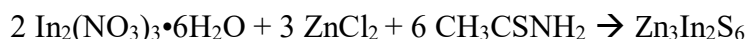
Στο παρακάτω **Σχήμα 20** φαίνεται η στοιχειομετρία των αντιδράσεων για τη σύνθεση των αμιγών υλικών αλλά και το υβριδίων σε δύο στάδια.



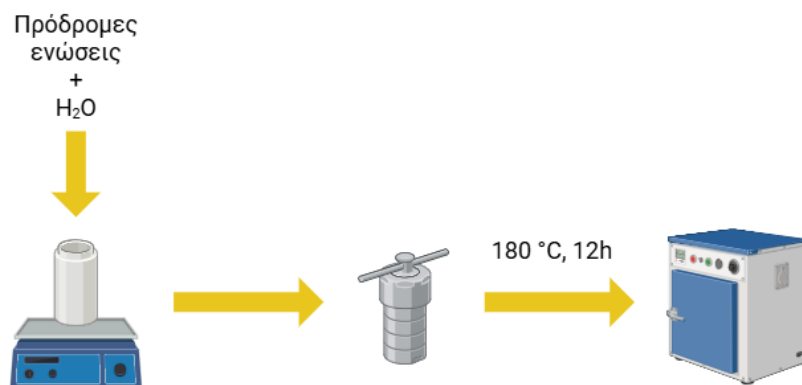
Σχήμα 20. Στοιχειομετρία και συνθήκες αντιδράσεων.

3.2.1 Σύνθεση $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (ZIS)

Για την σύνθεση του ZIS χρησιμοποιήθηκε μια απλή υδροθερμική μέθοδος (Σχήμα 21). Αρχικά ζυγίστηκαν ποσότητες από τις πρόδρομες χημικές ενώσεις: 636 mg (2 mmol) εξάυδρο νιτρικού ίνδιου (III) ($\text{In}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 408 mg (3 mmol) χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl_2) και διπλάσια περίσσεια 900 mg (12 mmol) θειοακεταμιδίου (CH_3CSNH_2 , TAA), σύμφωνα με την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης.



Οι ζυγισμένες ποσότητες προστέθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως μαζί με 12 ml απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα με μαγνητάκι για 5 λεπτά και μετά στο μπάνιο υπερήχων για 2 λεπτά μέχρι να διαλυτοποιηθούν πλήρως [25]. Έπειτα, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο Teflon των 25 ml, σφραγίστηκε στο αυτόκλειστο ανοξείδωτου χάλυβα (Teflon-lined stainless steel autoclave) και τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 180 °C για 12 ώρες. Την επόμενη μέρα, το αιώρημα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε σωληνάκι falcon των 25 ml προς φυγοκέντρωση στις 6000 rpm για 5 λεπτά και εκπλύθηκε εναλλάξ με απιονισμένο νερό και μεθανόλη, από δύο φορές το καθένα. Με την τελική έκπλυση, αποχύθηκε το υπερκείμενο υγρό και το προκύπτον ίζημα τοποθετήθηκε για ξήρανση στο πυριαντήριο στους 90 °C. Την επόμενη μέρα συλλέχθηκε ως ανοιχτή κίτρινη σκόνη και τοποθετήθηκε σε σωληνάκι erpendorf.



Σχήμα 21. Σχηματική απεικόνιση υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης.

3.2.2 Σύνθεση CdS

3.2.2.1 Σύνθεση CdS με θειουρία

Για την υδροθερμική σύνθεση του CdS, υιοθετήθηκε και τροποποιήθηκε το πρωτόκολλο προηγούμενης εργασίας [73]. Αρχικά ζυγίστηκαν ποσότητες από τις πρόδρομες χημικές ενώσεις: 242 mg (1,3 mmol) χλωριούχου καδμίου (CdCl₂) και 100 mg (1,3 mmol) θειουρίας (NH₂CSNH₂), σε αναλογία 1:1 σύμφωνα με την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης.



Οι ζυγισμένες ποσότητες προστέθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως μαζί με 12 ml απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα με μαγνητάκι για 5 λεπτά και μετά στο μπάνιο υπερήχων για 2 λεπτά μέχρι να διαλυτοποιηθούν πλήρως. Έπειτα, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο Teflon των 25 ml, σφραγίστηκε στο αυτόκλειστο ανοξείδωτου χάλυβα (Teflon-lined stainless steel autoclave) και τοποθετήθηκε στο

φούρνο στους 180 °C για 12 ώρες. Την επόμενη μέρα, το αιώρημα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε σωληνάκι falcon των 25 ml προς φυγοκέντρωση στις 6000 rpm για 5 λεπτά και εκπλύθηκε εναλλάξ με απιονισμένο νερό και μεθανόλη, από δύο φορές το καθένα. Με την τελική έκπλυση, αποχύθηκε το υπερκείμενο υγρό και το προκύπτον ίζημα τοποθετήθηκε για ξήρανση στο πυριαντήριο στους 90 °C. Την επόμενη μέρα συλλέχθηκε ως πορτοκαλί σκόνη και τοποθετήθηκε σε σωληνάκι erpendorf.

3.2.2.2 Σύνθεση CdS με θειοακεταμίδιο

Για αυτό τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε η ίδια παραπάνω πορεία, με μόνη διαφορά αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκε ως πηγή θείου, αντί για θειουρία, θειοακεταμίδιο (98 mg, 1,3 mmol). Τελικά συλλέχθηκε πάλι πορτοκαλόχρωμη σκόνη.



3.2.3 Σύνθεση υβριδίων CdS@Zn₃In₂S₆

Για αυτή τη σειρά υβριδίων, χρησιμοποιήθηκε το προηγουμένως συντεθειμένο αμιγές Zn₃In₂S₆ και πάνω σε αυτό συντέθηκε το CdS υδροθερμικά. Συντέθηκαν δύο συστάσεις οι οποίες ήταν 99%Zn₃In₂S₆/1%CdS και 1%Zn₃In₂S₆/99%CdS. Για την παρασκευή των υβριδίων, με θεωρητική συνολική ποσότητα 200 mg, στην πρώτη σύσταση ζυγίστηκαν 198 mg αμιγούς Zn₃In₂S₆. Η απαιτούμενη θεωρητική ποσότητα CdS των 2mg προήλθε από τις αντίστοιχες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεών του, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία. Επειδή οι ποσότητες ήταν μικρές, ζυγίστηκαν 8 mg CdCl₂ και 9 mg θειουρίας και διαλυτοποιήθηκαν σε 8 και 9 ml απιονισμένο νερό

αντίστοιχα (1:1 σύσταση). Στη συνέχεια, συλλέχθηκαν με σιφώνιο 2.6 ml διαλύματος CdCl_2 και 1.1 ml διαλύματος ουρίας και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως μαζί με το αιώρημα $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Οι πρόδρομες ενώσεις (άλας καδμίου και θειοένωση) διαλυτοποιήθηκαν συνολικά σε 12 ml απιονισμένο νερό και έπειτα ακολουθήθηκε η ίδια πορεία. Για τη σύσταση 1% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ /99% CdS , μιας και το $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ ήταν σε μικρή ποσότητα (2 mg), παρασκευάστηκε αρχικά διάλυμα με 7 mg $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ σε 7 ml απιονισμένου νερού. Από το διάλυμα αυτό λήφθηκαν 2 ml, τα οποία προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, στο ίδιο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 251 mg CdCl_2 και 104 mg θειουρίας, που αντιστοιχούν σε θεωρητική ποσότητα 198 mg CdS . Τα αντιδραστήρια διαλυτοποιήθηκαν σε 12 ml απιονισμένου νερού και η διαδικασία συνεχίστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως.

3.2.4 Σύνθεση υβριδίων $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6@\text{CdS}$

Για αυτή τη σειρά υβριδίων, χρησιμοποιήθηκε το προηγουμένως συντεθειμένο αμιγές CdS και πάνω σε αυτό συντέθηκε το $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Αρχικά συντέθηκαν τα αντίστοιχα με πάνω υβρίδια, 1% CdS /99% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ και 99% CdS /1% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ για να συγκριθούν μεταξύ τους και να διαπιστωθεί με ποια υβρίδια θα συνεχιστούν τα πειράματα. Έτσι στη συνέχεια συντέθηκαν και τα εξής υβρίδια: 4% CdS /96% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, 16% CdS /86% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, 50% CdS /50% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, 84% CdS /16% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ και 96% CdS /4% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Ακολουθήθηκε η ίδια πορεία όπως για το $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ με τη διαφορά ότι υπήρχε και έτοιμο αμιγές CdS , σε μια σύνθεση δύο σταδίων. Παρακάτω παρατίθεται ένας συνοπτικός πίνακας με τις αναλυτικές ποσότητες για κάθε υβρίδιο, εφόσον οι πορείες είναι ίδιες για όλα, με μόνο τη σύσταση να αλλάζει. Οι σκόνες που προέκυψαν είχαν ενδιάμεσα χρώματα, ανάλογα με τη σύσταση. Για λόγους ευκολίας

τα υβρίδια αυτά ονομάστηκαν ως «ZIS x %κβ», όπου το x υποδηλώνει το θεωρητικό κλάσμα μάζας του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$.

Πίνακας 1. Ποσότητες σύνθεσης υβριδικών δειγμάτων.

Υβρίδιο	Ποσότητα CdS (mg)	Ποσότητα $\text{In}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Ποσότητα ZnCl_2 (mg)	Ποσότητα TAA (mg)
1%CdS/99% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	2	203	131	288
4%CdS/96% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	8	197	126	279
16%CdS/86% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	32	173	111	245
50%CdS/50% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	100	103	66	146
84%CdS/16% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	168	33	21	47
96%CdS/4% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	192	8	5	12
99%CdS/1% $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$	198	1.8	1.3	2.7

3.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε μορφή σκόνης καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας μονάδα BRUKER AXS (D8 ADVANCE), εξοπλισμένη με σωλήνα ακτίνων X Cu. Η μορφολογία των υβριδίων αξιολογήθηκε με απεικόνιση με

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) (μοντέλο JSM-6510LV) (μονάδα μικροσκοπίας UoI).

Για τα φάσματα ανελαστικής σκέδασης Raman χρησιμοποιήθηκε το σύστημα micro-Raman T-64000 (Horiba). Επιλέχθηκε το μήκος κύματος 514.5 nm για τη διέγερση των δειγμάτων που φωτίστηκαν μέσω μιας δέσμης λέιζερ ισχύος ~0.1 mW κατάλληλα εστιασμένη από μικροσκόπιο 50x με αντικειμενικό φακό. Η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέχθηκε από τον ίδιο αντικειμενικό φακό και κατευθύνθηκε σε ένα μόνο φασματογράφο εξοπλισμένο με ανιχνευτή CCD (καταχωρητής ολίσθησης- Charged-Coupled Device) ψυχόμενου με υγρό άζωτο μετά τη διέλευση από ένα φίλτρο στην άκρη. Η χρησιμοποιούμενη διαμόρφωση επέτρεψε την καταγραφή των φασμάτων δόνησης της πλευράς Stokes για πάνω από $\sim 180\text{ cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα $\sim 7\text{ cm}^{-1}$.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS) του συντεθειμένου καταλύτη (σκόνη) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu 2600 που φέρει σφαίρα ενσωμάτωσης IRS-2600 (Κιότο, Ιαπωνία) σε μήκος κύματος 200-800 nm σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας θεικό βάριο BaSO_4 (Nacalai Tesque, υπερκάθαρο αντιδραστήριο, Κιότο, Ιαπωνία) ως δείγμα αναφοράς.

Η επιφανειακή χημική σύσταση των νανοσωματιδίων μετρήθηκε με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Τα δείγματα σε μορφή σκόνης εναιωρήθηκαν σε ακετόνη σε μπάνιο υπερήχων και εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα ITO (γυαλί επικαλυμμένο με οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο κενού αέρος εξαιρετικά υψηλού εξοπλισμένου με ημισφαιρικό αναλυτή SPECS Phoibos 100 και πηγή ακτίνων X διπλής ανόδου Mg/Al. Τα φάσματα συλλέχθηκαν με πηγή ακτίνων X Mg K α (1253.6 eV) και τα δεδομένα

υποβλήθηκαν σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας το λογισμικό Specs Lab Prodigy. Τα φάσματα XPS βαθμονομήθηκαν σύμφωνα με την αναφορά C 1s (284.6 eV). Η προσαρμογή έγινε χρησιμοποιώντας φόντο Shirley και περιερίχθηκε με ένα μικτό προφίλ Gaussian-Lorentzian.

3.4 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση Orange G

Σε ένα τυπικό πείραμα για φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση Orange G, αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα της χρωστικής Orange G, όπου κατάλληλη ποσότητα χρωστικής διαλυτοποιήθηκε σε τέτοιο όγκο νερού έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα 0.33 mg/ml Orange G. Έπειτα, 3 ml του διαλύματος χρωστικής αναμίχθηκαν μαζί με άλλα 97 ml απιονισμένο νερό σε μια σφαιρική φιάλη των 250 ml και τοποθετήθηκαν στο μπάνιο υπερήχων για 5 λεπτά. Στη συνέχεια, 50 mg του φωτοκαταλύτη προστέθηκαν στη σφαιρική και παρέμεινε στο μπάνιο υπερήχων για άλλα 5 λεπτά. Το προκύπτον εναιώρημα μεταφέρθηκε σε ένα αντιδραστήρα των 250 ml (Lenz, Germany). Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε στον προσομοιωτή ηλιακού φωτός αποτελούμενο από 2 λάμπες 800 W η καθεμία (φάσμα εκπομπής στο ορατό τμήμα), με συνεχή ανάδευση και σύστημα ψύξης νερού κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή στους 23 °C. Στην αρχή, το εναιώρημα παρέμεινε υπό ανάδευση στο σκοτάδι για 30 λεπτά πριν την ακτινοβολία. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (-30, 0, 15, 30, 45, 60, 90, και 120 λεπτά), δείγμα 3 ml συλλέγεται από τον αντιδραστήρα με μια σύριγγα των 10 ml, φιλτράρεται με φίλτρο 0.22 μm PTFE και φυλάσσεται σε ένα γυάλινο φιαλίδιο σε σκοτεινό σημείο. Τελικά, με τη χρήση ενός φασματοφωτόμετρου, μετρήθηκε η απορρόφηση των δειγμάτων στα 480 nm και κατασκευάστηκε καμπύλη της σχετικής συγκέντρωσής τους (C/C_0) ως προς το χρόνο, μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και κάποια πειράματα παγιδευτών διαφόρων ειδών (scavengers), χρησιμοποιώντας τον φωτοκαταλύτη με την καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, συγκεκριμένα το υβρίδιο 4%CdS/96%Zn₃In₂S₆. Η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με τη μόνη διαφορά την προσθήκη μικρής ποσότητας από τον παγιδευτή, ονομαστικά 65 mg αζίδιο του νατρίου (NaN₃) και 0.76 ml ισοπροπανόλη (CH₃CHOHCH₃, IPA), αντίστοιχα.

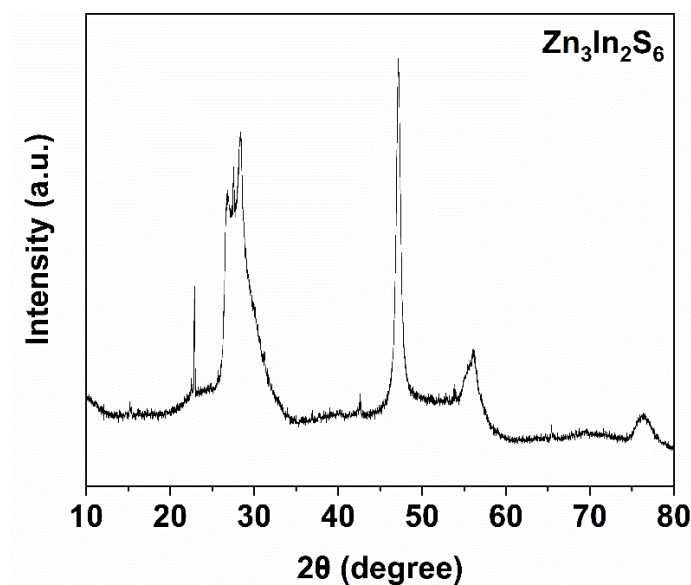
Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα φωτοκαταλυτικής σταθερότητας με 4 συνεχόμενους κύκλους, χρησιμοποιώντας πάλι τον φωτοκαταλύτη με την καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, συγκεκριμένα το υβρίδιο 4%CdS/96%Zn₃In₂S₆. Άρα, στην αρχή, ακολουθώντας την ίδια πορεία, προστέθηκαν τριπλάσιες ποσότητες από τα συστατικά, δηλαδή 291 ml απιονισμένο νερό, 9 ml διάλυμα χρωστικής Orange G και 150 mg του υβριδίου. Με το πέρας του πρώτου κύκλου φωτοκαταλυτικού πειράματος και τη λήψη μετρήσεων, το υπολειπόμενο ελαιώρημα που παρέμεινε στον αντιδραστήρα συλλέγεται σε σωληνάκια falcon των 50 ml και φυγοκεντρείται για 5 λεπτά στις 6000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται ενώ το στερεό ίζημα διασπείρεται σε μια μικρή ποσότητα νερού και μεταφέρεται σε ένα τρυβλίο και τοποθετείται για ξήρανση στου 90 °C όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα, αποξύνεται το στερεό από το τρυβλίο και ζυγίζεται η εναπομένουσα ποσότητα. Ανάλογα με την ποσότητα που συλλέχθηκε, προστίθενται και κατάλληλοι όγκοι από το νερό και το διάλυμα Orange G διατηρώντας έτσι την περιεκτικότητα καταλύτη σταθερή (0.5 mg/ ml). Έτσι επαναλαμβάνεται το πείραμα άλλες τρεις φορές ακολουθώντας την ίδια πορεία.

4 Αποτελέσματα - Συζήτηση

4.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

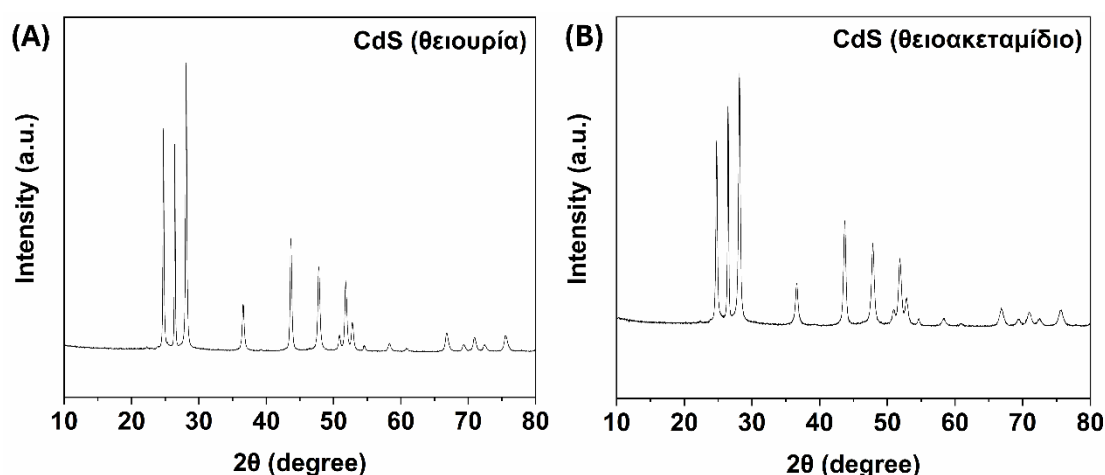
4.1.1 XRD

Σε ένα πρώιμο στάδιο χαρακτηρισμού, ως μια ένδειξη για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας της σύνθεσης, οι αμιγείς ημιαγωγοί καθώς και τα υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD) μέσω της ταυτοποίησης των μοιρών περίθλασης με τη βιβλιογραφία. Όσον αφορά τον αμιγή ημιαγωγό $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (Σχήμα 22), οι χαρακτηριστικές κορυφές εντοπίστηκαν στις 22.9° , 26.8° , 28.4° , 47.2° , 56.1° και 76.3° , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (005), (100), (102), (110), (203) και (213), που απαντώνται και στη βιβλιογραφία, αντίστοιχα [74].



Σχήμα 22. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων X (XRD) του ZIS.

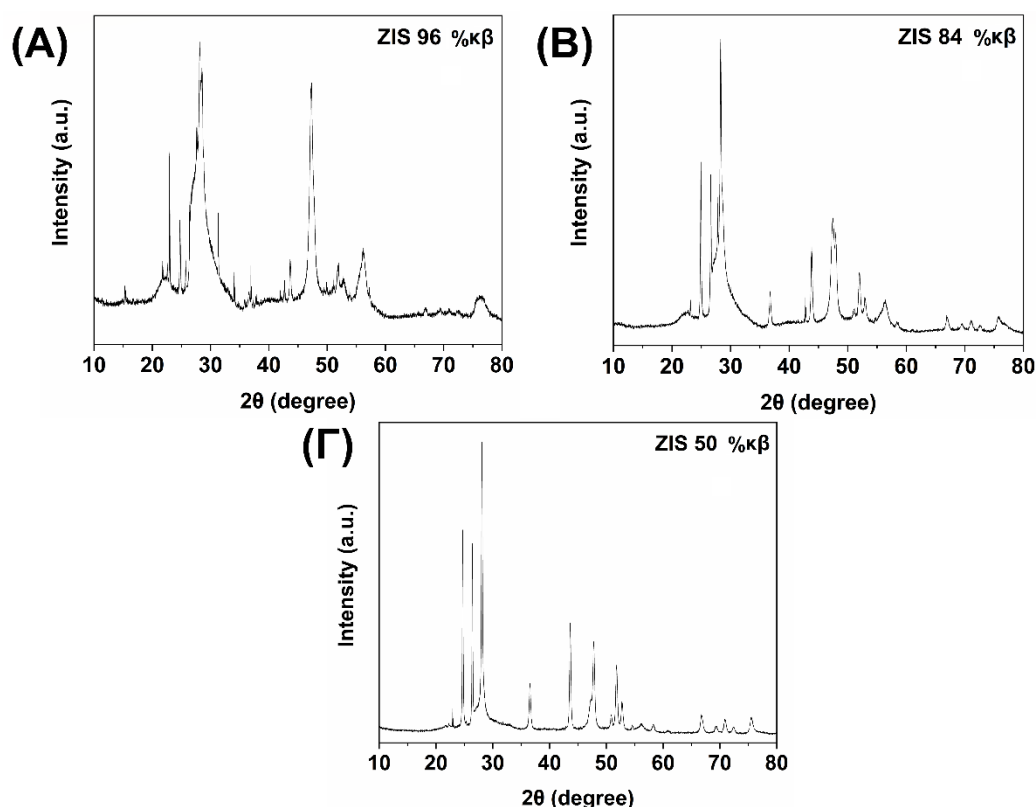
Κατά τον ίδιο τρόπο, ταυτοποιήθηκε και το προφίλ κρυσταλλικότητας του αμιγούς CdS. Τα δείγματα CdS με τις δύο διαφορετικές πηγές θείου (θειουρία και θειοακεταμίδιο) εμφάνισαν ακριβώς τις ίδιες κορυφές με μόνη διαφορά στην ένταση των κορυφών της τριπλέτας στη περιοχή 25-30 μοίρες. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν οι τυπικές κορυφές περίθλασης της εξαγωνικής φάσης βουρτσίτη (**Σχήμα 23**) στις 24.7°, 26.4°, 28.1°, 36.6°, 43.6°, 47.8°, 50.8°, 51.8°, 52.8°, 54.5°, 58.3°, 66.7°, 69.3°, 70.9°, 72.4° και 75.5°, οι οποίες, με τον ίδιο τρόπο, αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (203), (210), (211), (114) και (105).



Σχήμα 23. XRD: **(A)** CdS με θειουρία και **(B)** CdS με θειοακεταμίδιο.

Στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν τα δείγματα με ποσοστιαία μάζα 1% και 99% ως προς το ZIS, και με τις δύο συνθετικές πορείες, όσο αφορά την αλληλουχία σύνθεσης των ημιαγωγικών συνιστωσών (Παράγραφοι 2.3.3 και 2.3.4). Τα γραφήματα που προέκυψαν ήταν παρόμοια με ίδιες κορυφές και με τις δύο συνθετικές πορείες

(**Σχήμα Π1, Παράρτημα Α**). Μιας και η κρυσταλλική δομή και η υφή των φασμάτων XRD των υβριδικών υλικών ήταν παρόμοια ανεξαρτήτως συνθετικού πρωτοκόλου και επιλογής πρόδρομης θειοένωσης, πάρθηκαν υπόψη άλλες παράμετροι για την επιλογή πρωτοκόλου σύνθεσης CdS, όπως και για την αλληλουχία σύνθεσης των υβριδίων. Με περαιτέρω μελέτη με φωτοκαταλυτικά πειράματα, επιλέχθηκαν, αρχικά, το CdS με θειουρία ως βάση για τα υβρίδια, ενώ η σύνθεση CdS στο πρώτο στάδιο φάνηκε πιο αποδοτική (βλέπε παρακάτω). Όσον αφορά και τα υπόλοιπα υβρίδια, αυτά που είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε ένα συγκεκριμένο ημιαγώγιμο είδος εμφανίζουν κυρίως τις αντίστοιχες κορυφές περίθλασης του περίσσιου συστατικού, λόγω ακριβώς της μεγαλύτερης ποσότητας. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 24**, στα οποία απεικονίζονται τα XRD προφίλ των δειγμάτων «ZIS 96 %κβ», «ZIS 84 %κβ» και «ZIS 50 %κβ», αντίστοιχα, ενώ τα υπόλοιπα υπάρχουν στο παράρτημα στο τέλος της διπλωματικής. Ορισμένες μικρές κορυφές μπορεί να αποδοθούν στην παρουσία συστατικών CdS χαμηλού ποσοστού κατά μάζα, οι οποίες υποδεικνύονται με διακεκομμένα σύμβολα. Οι κύριες κορυφές που παρατηρούνται έχουν μέγιστα στις 24.9°, 26.6°, 36.8°, 43.8°, 51.0°, 52.0°, 53.0°, 58.4°, 66.9°, 69.5°, 71.2°, 72.8° και 75.7°, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι κορυφές χαμηλής έντασης παρατηρήθηκαν πιο καθαρά στο δείγμα «ZIS 84 %κβ» και στο δείγμα «ZIS 50 % κβ», γεγονός που υποστηρίζει το συγκριτικά υψηλότερο κλάσμα CdS στο συγκεκριμένο υβρίδιο. Δείγματα με θεωρητικό κλάσμα ZIS μικρότερο από 50 %κβ έδειξαν κυρίως τις κορυφές περίθλασης του συστατικού CdS, που ίσως οφείλεται σε μειωμένη απόδοση σύνθεσης του ZIS συστατικού ή σε εντονότερη ένταση περίθλασης του CdS σε σχέση με το ZIS.



Σχήμα 24. XRD υβριδίων: **(A)** ZIS 96 %κβ, **(B)** ZIS 84 %κβ και **(Γ)** ZIS 50 %κβ.

4.1.2 SEM-EDX

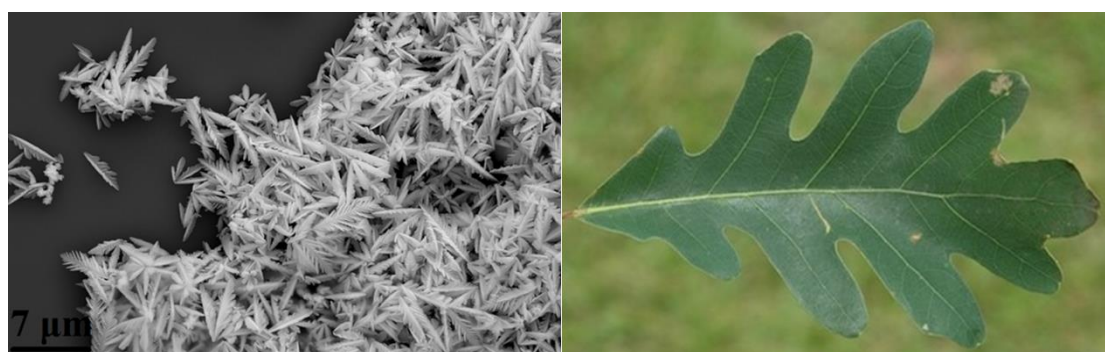
Η μορφολογία των συντεθειμένων νανοδομημένων υλικών αξιολογήθηκε μέσω απεικόνισης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Για τα σωματίδια αμιγούς ZIS, στο **Σχήμα 25**, παρατηρήθηκαν σφαιρικές μορφολογίες τύπου άνθους, οι οποίες αναπτύχθηκαν μέσω της συναρμολόγησης λεπτών κρυσταλλικών «φύλλων». Αυτή η μορφολογία του ZIS θυμίζει έντονα ένα παράδειγμα στον μακρόκοσμο, τη μορφολογία των άνθων του λουλουδιού ταγέτη. Η κατανομή μεγέθους των σφαιρικών κρυσταλλιτών κυμαίνονται περίπου μεταξύ 1 και 5 μm . Τα φύλλα δομής 2D συνδέθηκαν με τυχαίο τρόπο δημιουργώντας τελικά αυτή τη σφαιρική 3D μορφολογία, σχηματίζοντας εσωτερικά πόρους που προσφέρουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και

έτσι αυξημένα ενεργά προσροφητικά κέντρα για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής.



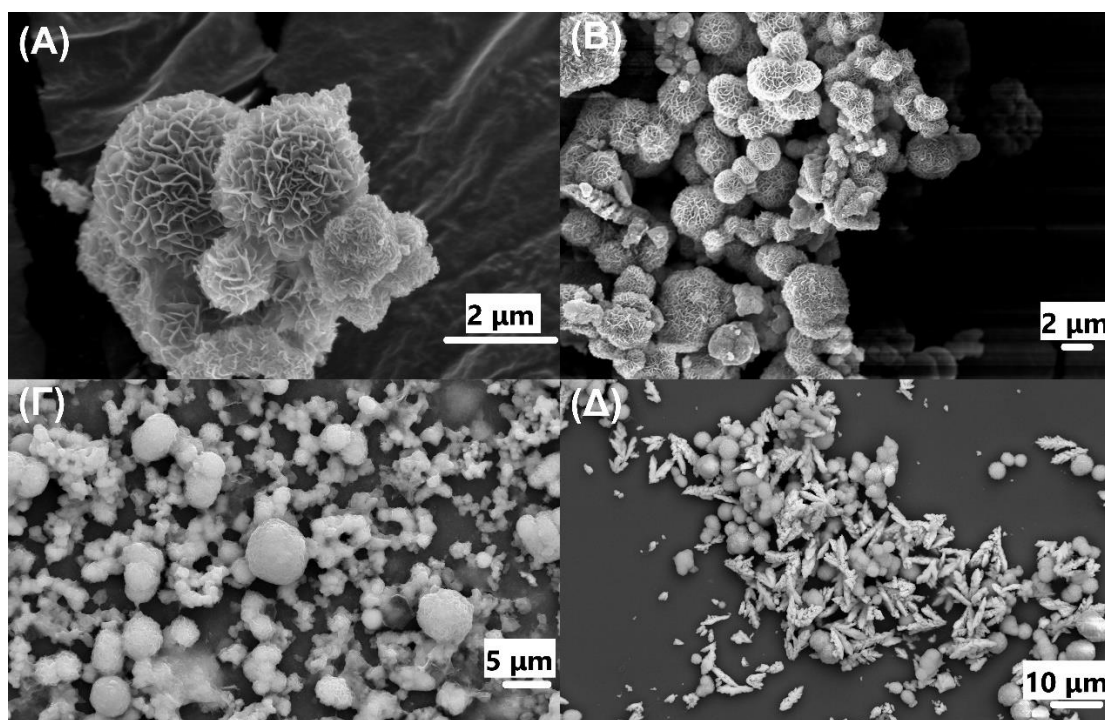
Σχήμα 25. Εικόνα SEM με σφαίρες μορφολογίας άνθους του ZIS και λουλούδι ταγέτης (marigold).

Από την άλλη, η μορφολογία των κρυσταλλιτών αμιγούς CdS εμφάνισε δομή που μοιάζει με φύλλο βελανιδιάς, με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα (**Σχήμα 26**). Οι διαστάσεις του κάθε μεμονωμένου φύλλου είναι περίπου 5μm μήκος και πάχος μικρότερου των 100nm. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν και δομές, σε πολύ μικρό ποσοστό όπου 5 με 6 μεμονωμένα φύλλα ενώνονται και σχηματίζουν μια δομή λουλουδιού με πέταλα.



Σχήμα 26. Εικόνα φυλλοειδών μορφών CdS και φύλλο βελανιδιάς.

Η υδροθερμική ανάπτυξη των κρυσταλλιτών ZIS πάνω στην επιφάνεια των ήδη συντεθειμένων σωματιδίων CdS οδήγησε στη δημιουργία ετεροδομών, όπου κατά περιοχές παρατηρήθηκαν φαινόμενα διαχωρισμού φάσης σε ορισμένες περιοχές (ανάπτυξη ξεχωριστών κρυσταλλιτών), ένα μοτίβο που ήταν πιο εμφανές σε χαμηλότερα ποσοστά κατά μάζα ZIS. Τα υβριδικά δείγματα που αναλύθηκαν με SEM είναι τα δύο από αυτά που εμφάνισαν καλύτερη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση, το ZIS 99 %κβ και το ZIS 96%κβ, καθώς και το ZIS %50κβ για να αποσαφηνισθεί η ύπαρξη ομοιογένειας σε δείγμα με ίσο κλάσμα μάζας.

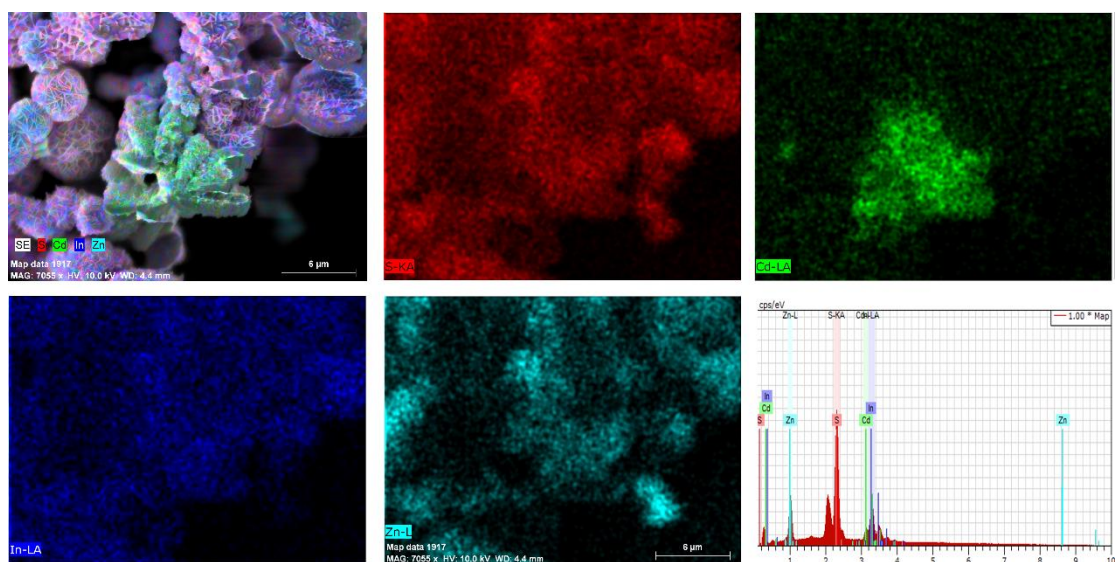


Σχήμα 27. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM υβριδικών δειγμάτων CdS/ZIS: (A),(B) ZIS 96 %κβ, (Γ) ZIS 99 %κβ και (Δ) “ZIS 50 %κβ.

Όσον αφορά το δείγμα ZIS 96 %κβ (Σχήμα 27A-B), οι κρυσταλλίτες τύπου άνθους αναπτύχθηκαν κοντά σε συσσωματώματα CdS δημιουργώντας συνδυασμένες δομές.

Στο δείγμα ZIS 99 %κβ (**Σχήμα 27Γ**) εμφανίστηκαν σφαίρες σε διάφορα μεγέθη αλλά δεν παρατηρήθηκαν δομές άνθρων, καθώς οι σφαίρες είχαν μια πιο λεία επιφάνεια. Στην περίπτωση του δείγματος ZIS 50 %κβ, στο **Σχήμα 27Δ**, παρατηρήθηκαν δομές άνθρων ZIS και φύλλων CdS σε περίπου ίση αναλογία, αλλά ο διαχωρισμός φάσεων είναι εμφανής καθώς παρατηρούνται αυτές οι ξεχωριστές δομές χωρίς κάποια άμεση αλληλεπίδραση σε δομικό επίπεδο.

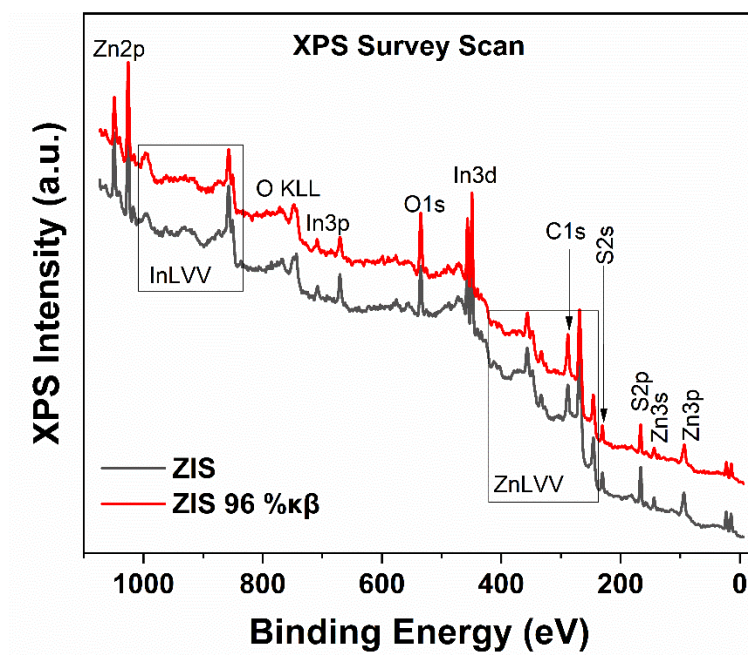
Η χαρτογράφηση στοιχείων μέσω συνδυαστικής απεικόνισης με SEM/EDX έδειξε ότι τα χημικά στοιχεία ψευδάργυρος (Zn), ίνδιο (In) και θείο (S) ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένα στις καταγεγραμμένες ετεροδομές, όπως στην προκειμένη αντιπροσωπευτική περίπτωση του ZIS 96 %κβ. (**Σχήμα 28**) Αντίθετα, το συστατικό κάδμιο παρουσίασε κάπως χαμηλότερη ομοιομορφία κατανομής, εμφανίζοντας φαινόμενα μερικού διαχωρισμού φάσης. Αυτό ήταν πιο εμφανές στο υβριδικό δείγμα με θεωρητικό ποσοστό ZIS 50 %κβ.



Σχήμα 28. Εικόνα SEM του δείγματος ZIS 96 %κβ με χρωματισμένες περιοχές που αντιστοιχούν στα αντίστοιχα παρόντα χημικά στοιχεία μέσω της συνδυαστικής απεικόνισης με το EDX.

4.1.3 XPS

Έπειτα, η χημική ιχνηλάτηση (speciation) και η ανάλυση επιφάνειας των μελετώμενων δειγμάτων αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS). Οι γενικές σαρώσεις (survey scans) του αμιγούς δείγματος ZIS και του δείγματος ZIS 96 %κβ έδειξαν τα εμπλεκόμενα στοιχεία, δηλαδή ψευδάργυρο, ίνδιο, θείο και κάδμιο (**Σχήμα 29**). Το στοιχειακό συστατικό του καδμίου καταγράφηκε μόνο στην περίπτωση των υβριδικών δομών, το οποίο περιέχεται αποκλειστικά στο CdS. Σημειώνεται ότι ανιχνεύθηκε τυχαίος άνθρακας (adventitious carbon) στις γενικές σαρώσεις, το οποίο αποτελεί ένα συχνό φαινόμενο καθώς είναι σχεδόν πάντα παρόν και αποδίδεται στην έκθεση των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα, ως κορυφή «C1s». Ως εκ τούτου, το στοιχείο του άνθρακα δεν θα ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό του ποσοστού ατομικής συγκέντρωσης των στοιχείων. Από την ολοκλήρωση κορυφών των ανιχνευθέντων στοιχείων υπολογίστηκε το σχετικό ποσοστό ατομικής συγκέντρωσης κάθε στοιχείου. Όσον αφορά το αμιγές ZIS, οι εκτιμώμενες σχετικές ατομικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, του ινδίου και του θείου ήταν 31.0 % (27.3 %), 19.6 % (18.2 %) και 49.4 % (54.5 %) αντίστοιχα (**Πίνακας 2**). Στις παρενθέσεις δίνονται οι θεωρητικές τιμές ατομικής συγκέντρωσης για το ιδανικό πλέγμα του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (αναλογία 3/11, 2/11 και 6/11 αντίστοιχα). Στο υβριδικό υλικό που περιείχε θεωρητικό ποσοστό ZIS 96 %κβ, οι αντίστοιχες ατομικές συγκεντρώσεις εκτιμήθηκαν σε 31.7 %, 19.9 % και 47.5 %, αντίστοιχα. Επιπλέον, εκτιμήθηκε συγκέντρωση καδμίου 0.9 %. Οι παραπάνω τιμές συμφωνούν καλά με τις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τη στοιχειομετρία των στοιχείων.



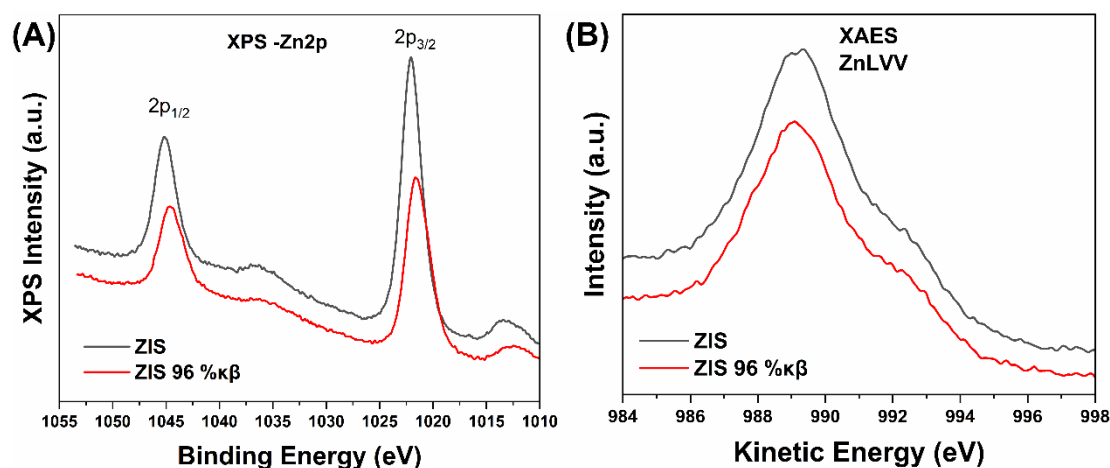
Σχήμα 29. Γενικές σαρώσεις XPS αμιγούς ZIS και ZIS 96 %κβ.

Πίνακας 2. Σχετικές ατομικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, θείου, ινδίου και καδμίου από την ανάλυση XPS. Στις παρενθέσεις δίνονται οι θεωρητικές τιμές ατομικής συγκέντρωσης.

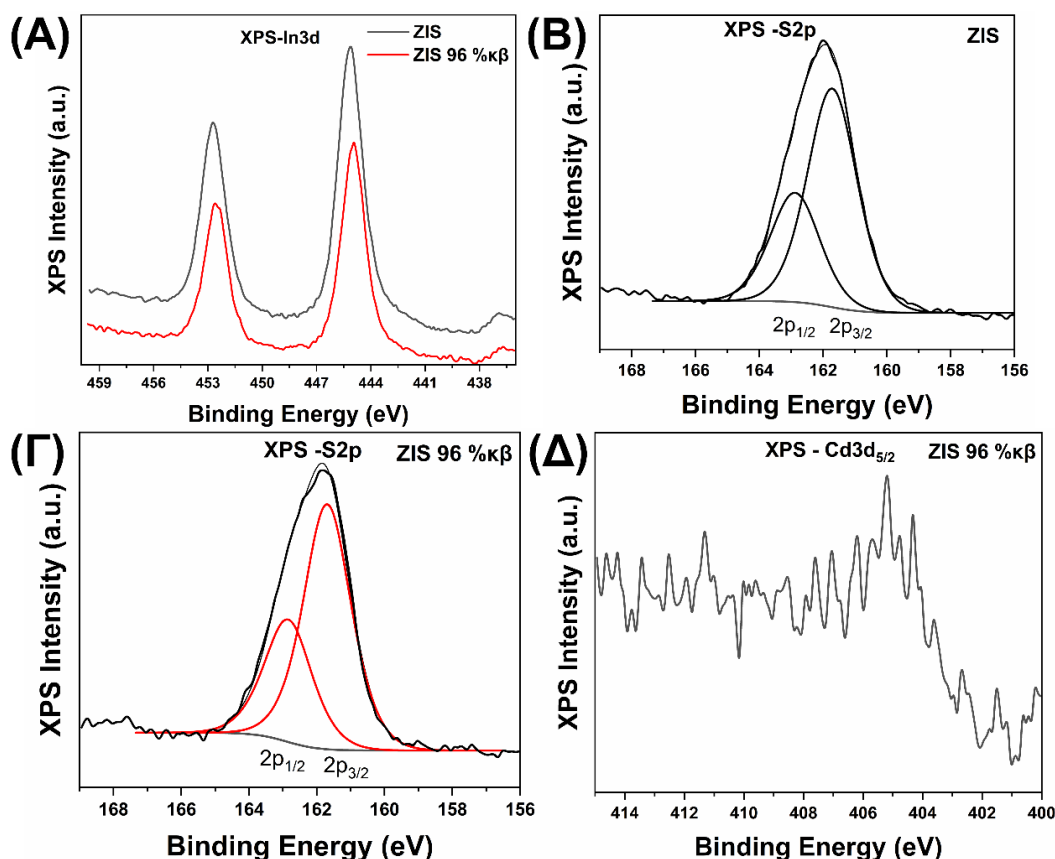
Δείγματα	Zn	S	In	Cd
ZIS	31.0 (27.3)	49.4(54.5)	19.6(18.2)	-
ZIS 96 %κβ	31.7	47.5	19.9	0.9

Στο **Σχήμα 30Α-Β** παρουσιάζονται οι κορυφές επιπέδου πυρήνα (core level) Zn 2p από XPS καθώς και οι κορυφές ηλεκτρονίων Auger (XAES) Zn L₃M₄₅M₄₅ για τα

μελετώμενα δείγματα. Η ενέργεια σύζευξης (binding energy) της κορυφής Zn 2p_{3/2} παρουσίασε μέγιστο στα 1022.1 eV για τον αμιγή ZIS, ενώ η αντίστοιχη κορυφή του υβριδικού ZIS 96 %κβ ήταν στα 1021.9 eV (**Σχήμα 30Α**) [21]. Η παρατήρηση μιας ελαφράς μετατόπισης της κορυφής (κατά περίπου 0.2 eV) προς χαμηλότερες τιμές δεσμικής ενέργειας θα μπορούσε να υποδηλώσει αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην περιοχή του Zn μέσα στην ετεροδομή. Όσον αφορά τα XAES δεδομένα (**Σχήμα 30Β**), η κορυφή Auger Zn L₃M₄₅M₄₅ ήταν κεντραρισμένη στα 989.2 eV. Ακριβείς πληροφορίες για την χημική κατάσταση των στοιχείων σε μια ένωση μπορούν να εξαχθούν με τον υπολογισμό της τροποποιημένης παραμέτρου Auger (άθροισμα των παραπάνω μέγιστων τιμών κορυφών). Η τιμή του παραμέτρου Auger εκτιμήθηκε στα 2011.1 eV, κάτι που υποδεικνύει έντονα την παρουσία ιόντων Zn²⁺ στο πλέγμα του θειούχου ψευδαργύρου-ινδίου.



Σχήμα 30. (A) Zn2p XPS κορυφές επιπέδου πυρήνα αμιγούς ZIS και ZIS 96 %κβ (B) Zn L₃M₄₅M₄₅ κορυφές XAES αμιγούς ZIS και ZIS 96 %κβ.

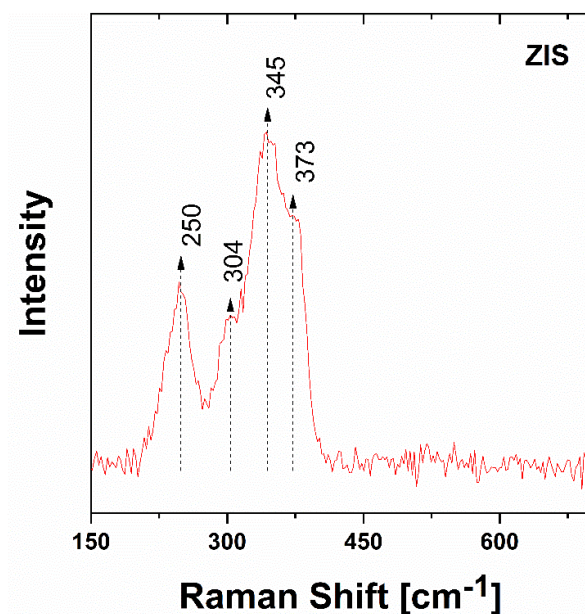


Σχήμα 31. (A) In3d XPS κορυφές επιπέδου πυρήνα του αμιγούς ZIS και του ZIS 96 %κβ, (B) S2p XPS κορυφές επιπέδου πυρήνα του αμιγούς ZIS, (Γ) S2p XPS κορυφές του ZIS 96 %κβ και (Δ) Cd 3d_{5/2} προφίλ του ZIS 96 %κβ.

Μια παρόμοια ελαφρά μετατόπιση κορυφής, περίπου 0.2 eV, παρατηρήθηκε και για το In 3d (**Σχήμα 31A**). Η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής In 3d_{5/2} ήταν κεντραρισμένη στα 445.1 eV για τον αμιγή ZIS, ενώ η αντίστοιχη κορυφή του υβριδικού ZIS 96%κβ ήταν στοιχισμένη στα 444.9 eV. Οι παρατηρούμενες τιμές ενέργειας σύζευξης των φασμάτων In 3d αντιστοιχούν στην οξειδωτική κατάσταση In(III). Ομοίως, τα φάσματα S 2p εμφάνισαν διπλή κορυφή με τα μέγιστα να μετατοπίζονται κατά περίπου 0.2 eV (**Σχήματα 31B και 31Γ**). Συνολικά, η παρατήρηση αυτής της ασθενούς μετατόπισης στις κορυφές Zn 2p, In 3d και S 2p

υποδηλώνει μία πιθανή διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιακής πυκνότητας) από το CdS στο ZIS [75]. Η ανίχνευση του συστατικού καδμίου (Cd 3d) στο υβριδικό δείγμα (**Σχήμα 31Δ**) παρουσίασε ασθενή ένταση, λόγω του χαμηλού ατομικού ποσοστού καδμίου. Η κορυφή Cd 3d_{5/2} ήταν κεντραρισμένη στα 405.3 eV, γεγονός που υποστηρίζει έντονα την ύπαρξη δισθενών ειδών καδμίου μέσα στο πλέγμα του CdS.

4.1.4 Raman



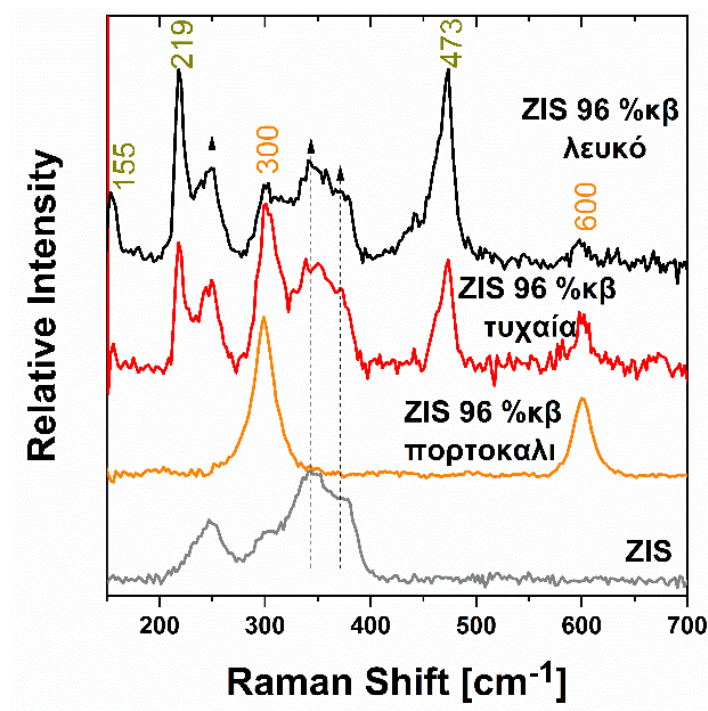
Σχήμα 32. Φάσμα Raman του αμιγούς ZIS.

Ο δονητικός χαρακτηρισμός των συνιστωσών των ετεροδομών αξιολογήθηκε με φασματοσκοπία Raman. Το φάσμα Raman του αμιγούς δείγματος Zn₃In₂S₆ δίνεται στο **Σχήμα 32**. Ορισμένα μοτίβα δόνησης εντοπίστηκαν στην περιοχή ~200–420 cm⁻¹, όπου διακρίνονται αρκετές κορυφές περίπου στα 250, 304, 345 και 375 cm⁻¹,

σχηματίζοντας ένα ευρύ φασματικό χαρακτηριστικό. Το φάσμα συμφωνεί πλήρως με εκείνο προηγούμενων εργασιών [76,77]. Η ζώνη στα $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ αποδόθηκε στον A_{1g} τρόπο δόνησης του κρυστάλλου. Οι υπόλοιπες ζώνες πάνω από 250 cm^{-1} αποδόθηκαν σε υπέρθεση των δονήσεων των ενώσεων ZnS και In_2S_3 με άμορφα χαρακτηριστικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από ατέλειες στο οκταεδρικό και τετραεδρικό υποπλέγμα κατιόντων.

Όσον αφορά την ετεροδομή ZIS 96 %κβ, η οπτική παρατήρηση των κόκκων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου εξοπλισμένου με φακούς υψηλής μεγέθυνσης ($50\times$ ή $100\times$). Περιοχές λευκού/ανοιχτού κίτρινου χρώματος ήταν άφθονες στο στερεό δείγμα, ενώ περιοχές πορτοκαλί χρώματος, με μέγεθος μερικών μικρομέτρων, ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένες σε πολύ μικρότερη αφθονία. Επιλέχθηκαν φάσματα Raman από διάφορα σημεία της σκόνης (**Σχήμα 33**). Το φάσμα Raman του αμιγούς ZIS συμπεριλήφθηκε επίσης για σύγκριση. Τα φάσματα Raman των απομονωμένων πορτοκαλί κόκκων παρουσίασαν πολύ έντονες ζώνες συντονισμού Raman στα 300 cm^{-1} και 600 cm^{-1} , που είναι τυπικές των πρώτης τάξης ταλαντώσεων του CdS και του υπερτόνου του (overtone). Τα φάσματα Raman που λήφθηκαν από τις άφθονες περιοχές λευκού/ανοιχτού κίτρινου χρώματος παρουσίασαν αρκετές ταλαντώσεις, οι οποίες μπορεί να αποδοθούν στον αμιγή ZIS (υποδεικνύονται με βέλη στο γράφημα), το αμιγές CdS καθώς και σε δακτυλίους θείου S_8 (κορυφές στα 155, 219, 473 cm^{-1}) και πιθανώς σε αλυσίδες θείου (ώμος περίπου στα 460 cm^{-1}) που συνδέουν τα κατίοντα Zn/In [78]. Παρά το χαμηλό ποσοστό μάζας του συστατικού CdS , το διπλό φάσμα που αναφέρθηκε καταγράφηκε και στις περιοχές λευκού/ανοιχτού κίτρινου χρώματος του σκόνης. Σημειώνεται ότι τα πρόσθετα στοιχειακού θείου εμφανίζουν ενισχυμένη ένταση λόγω των ισχυρών ιδιοτήτων σκέδασης και όχι λόγω του αξιοσημείωτου ποσοστού μάζας τους. Η ύπαρξη ιχνών

στοιχειακού θείου υποστηρίχθηκε από το γεγονός ότι η ανάλυση XPS δεν κατέγραψε τέτοια είδη.



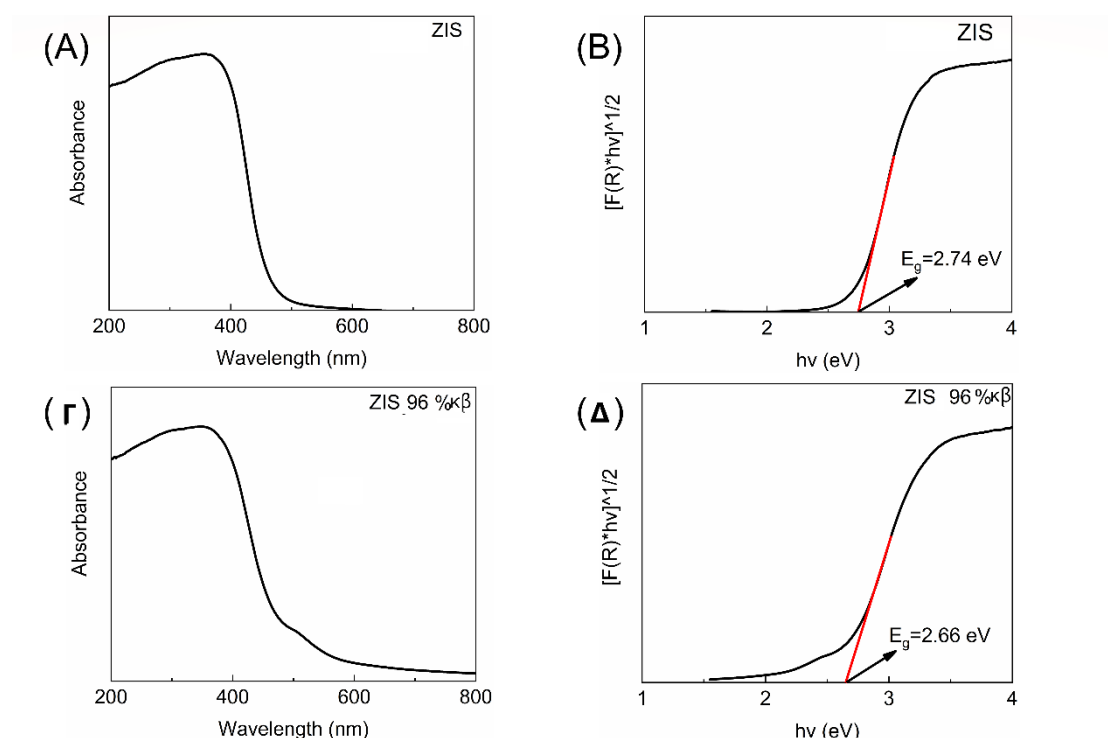
Σχήμα 33. Χαρτογράφηση του υβριδίου ZIS 96 %κβ σε τρεις διαφορετικές περιοχές του δείγματος

4.2 Οπτικές ιδιότητες και αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής ενεργότητας

4.2.1 DRS

Η φασματοσκοπία διαχυμένης ανάκλασης (DRS) χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση των οπτικών ιδιοτήτων των μελετηθέντων δειγμάτων. Στο **Σχήμα 34Α**,

παρουσιάζεται το φάσμα ανάκλασης του καθαρού $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, το οποίο εμφανίζει απότομη άκρη απορρόφησης στο εύρος περίπου από 400 έως 500 nm. Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα του καθαρού ημιαγωγού υπολογίστηκε μέσω της εφαπτομένης γραμμής στο διάγραμμα της συνάρτησης Kubelka–Munk ως προς την ενέργεια (**Σχήμα 34B**) [79]. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος εκτιμήθηκε στα 2.74 eV, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτονίου ορατού φάσματος περίπου στα 452 nm. Οι οπτικές ιδιότητες του καθαρού CdS έδειξαν ενεργειακό χάσμα 2.23 eV [30]. Όσον αφορά το δείγμα ZIS 96 %κβ, τα αντίστοιχα δεδομένα DRS και του ενεργειακού χάσματος παρουσιάζονται στα **Σχήματα 34 Γ-Δ**. Φάνηκε ότι το ενεργειακό χάσμα της ετεροδομής μειώθηκε ελαφρώς κατά περίπου 0.08 eV, οδηγώντας σε ενεργειακό επίπεδο διέγερσης στα περίπου 466 nm.

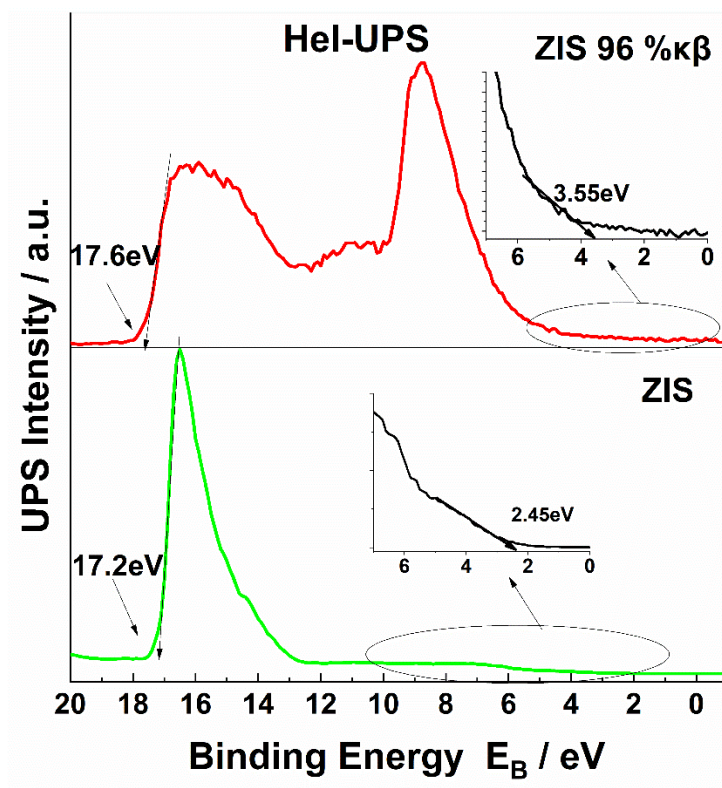


Σχήμα 34. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) και εκτίμηση του ενεργειακού χάσματος μέσω της εξίσωσης Kubelka-Munk: (**A, B**) του αμιγούς ZIS και (**C, D**) του υβριδίου ZIS 96 %κβ.

4.2.2 UPS

Η φασματοσκοπία του υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου (UPS) χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των δυναμικών των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας στα εξεταζόμενα δείγματα. Τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από το UPS επέτρεψαν τον προσδιορισμό δύο βασικών παραμέτρων: Πρώτον, το όριο υψηλής δεσμικής ενέργειας (high binding energy cut-off), το οποίο ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ενέργειας διέγερσης $h\nu$ και του άκρου του φάσματος των δευτερογενών ηλεκτρονίων, E_{cutoff} , της αριστερής πλευράς του φάσματος. Δεύτερον, η μέγιστη τιμή της ζώνης σθένους (V_{BM}), η οποία προσδιορίζεται ως η εμφάνιση μη μηδενικής πυκνότητας καταστάσεων στο φάσμα UPS. Η ενέργεια του V_{BM} (E_{VBM}) προσδιορίστηκε από την τομή της εφαπτομένης στην κλίση του δεξιού τμήματος της καμπύλης UPS με τον άξονα των τετμημένων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 35**. Έτσι, το δυναμικό ιονισμού (ionization potential-IP) του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση: $\text{IP} = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_{\text{VBM}})$. Επισημαίνεται ότι το δυναμικό ιονισμού είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ ζώνης σθένους και επιπέδου κενού (vacuum level). Επιπλέον, η παράμετρος E_{VBM} , όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ ζώνης σθένους και επιπέδου Fermi, η οποία υπολογίζεται από το Σχήμα 35 (εφαπτομένη στο δεξιό τμήμα). Η ενέργεια διέγερσης του ηλίου He I είναι $h\nu = 21.22 \text{ eV}$. Άρα, για τον αμιγή ZIS, οι υπολογισμοί δίνουν $\text{IP} = 21.22 - (17.2 - 2.45) = 6.47 \text{ eV}$ (το «μηδέν» της κλίμακας είναι το επίπεδο κενού). Αν κάποιος χρησιμοποιήσει ως το «μηδέν» της κλίμακας το δυναμικό αναγωγής πρωτονίων, τότε προκύπτει ότι η ζώνη σθένους βρίσκεται στα $+1.97 \text{ eV}$ (NHE). Αντίστοιχα, οι τιμές για το υβρίδιο ZIS 96 %κβ είναι $\text{IP} = 21.22 - (17.6 - 3.55) = 7.17 \text{ eV}$ και $+2.67 \text{ eV}$. Επίσης, με τη χρήση των τιμών των δυναμικών ζώνης σθένους και τις αντίστοιχες τιμές των ενεργειακών χασμάτων των δειγμάτων (μέσω DRS),

κάποιος μπορεί να υπολογίσει τα δυναμικά των ζωνών αγωγιμότητας ως εξής: για το ZIS, $CB = -0.77$ eV και για το ZIS 96 %κβ, $CB = +0.01$ eV.



Σχήμα 35. Φάσμα UPS του αμιγούς ZIS και του υβριδίου ZIS 96 %κβ.

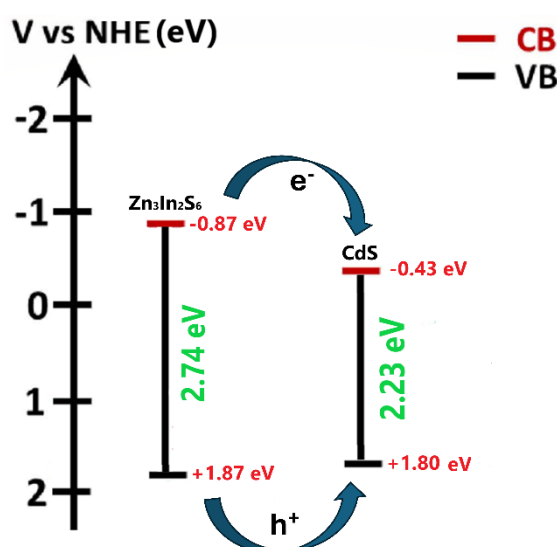
Όσο αφορά την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος, λόγω έλλειψης δεδομένων UPS για το αμιγές CdS, θα χρησιμοποιηθεί και μια άλλη μέθοδος υπολογισμού των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας μέσω των εξισώσεων:

- $E_{CB} = X - E^C - 1/2 E_g$ (1)

- $E_{VB} = E_g + E_{CB}$ (2),

όπου το E_{CB} και το E_{VB} είναι τα αντίστοιχα δυναμικά των ζωνών ενός ημιαγωγού, το X είναι η απόλυτη ηλεκτραρνητικότητα, το E^C είναι η ενέργεια των ελεύθερων

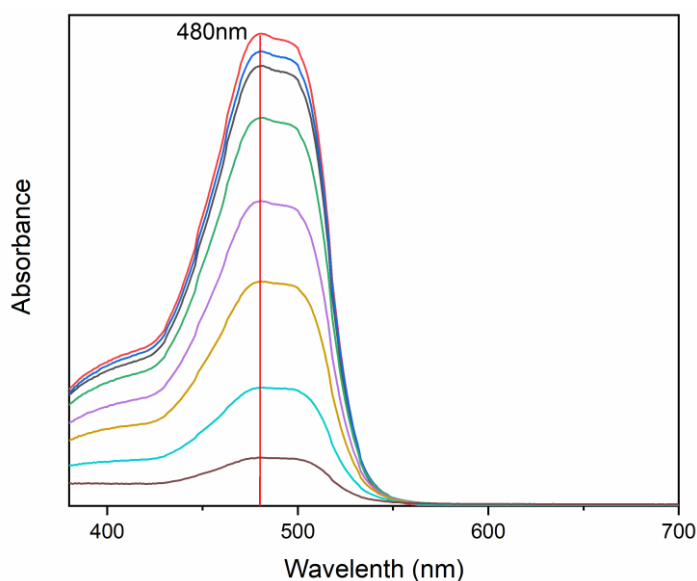
ηλεκτρονίων στην κλίμακα του υδρογόνου (4.5 eV) και το E_g είναι το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα. Αντλώντας δεδομένα από τη βιβλιογραφία, οι τιμές ηλεκτρωνηκότητας για τα συστατικά ZIS και CdS ήταν 5 eV [80] και 5.19 eV [81], αντίστοιχα. Με χρήση των παραπάνω εξισώσεων, τα επίπεδα CB και VB του ZIS υπολογίστηκαν ότι είναι -0.87 eV και +1.87 eV, αντίστοιχα. Αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα δεδομένα UPS, που αντλήθηκαν και παρουσιάστηκαν λίγο παραπάνω. Όσο αφορά τα ενεργειακά επίπεδα του CdS με χάσμα $E_g=2.23$ eV, ήταν -0.43 eV και +1.80 eV, αντίστοιχα. Προκύπτει, λοιπόν, ένα ενεργειακό διάγραμμα ζωνών, στο οποίο φαίνεται ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ZIS είναι υψηλότερα από αυτή του CdS (Σχήμα 36). Αυτό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με την υπόθεση που είχαμε κάνει, παίρνοντας υπόψη τις ασθενείς μετατοπίσεις των κορυφών στα φάσματα XPS. Λόγω της συμφωνίας των δεδομένων UPS και υπολογισμών στη παρούσα ενότητα, προτείνουμε ότι τελικά λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ZIS προς την αντίστοιχη του CdS και με αντίθετη κατεύθυνση μεταφορά οπών. Έτσι, οι αναγωγικές και οι οξειδωτικές ημιαντιδράσεις προτείνεται ότι προέρχονται από τη συνιστώσα του CdS, υποδεικνύοντας μια διαμόρφωση τύπου Type I.



Σχήμα 36. Ενεργειακό διάγραμμα ετεροεπαφής μεταξύ ZIS και CdS.

4.2.3 Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής ενεργότητας

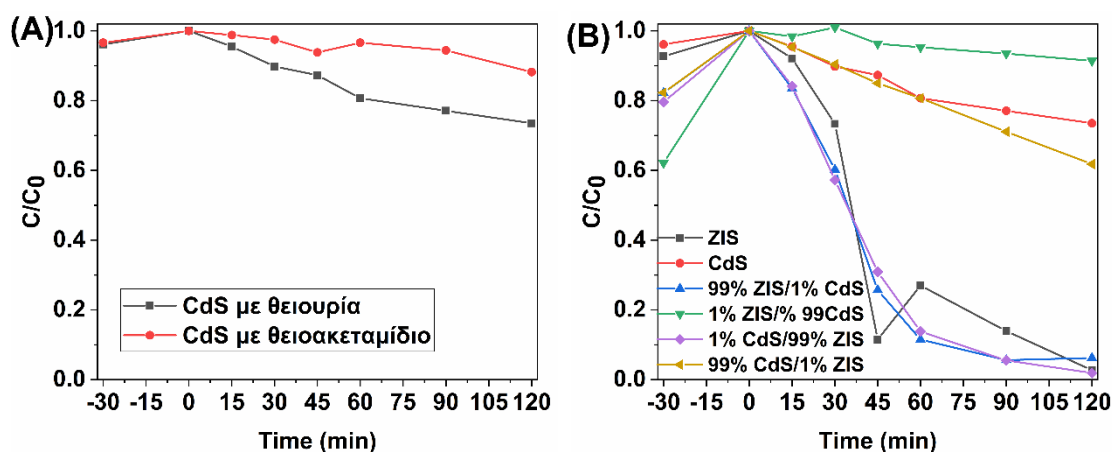
Η φωτοκαταλυτική απόδοση τόσο των καθαρών όσο και των ετεροδομημένων υλικών αξιολογήθηκε παρακολουθώντας την κινητική φωτοδιάσπασης μιας οργανικής αζω-χρωστικής, συγκεκριμένα της Orange G. Όπως περιγράφεται στην πειραματική πορεία, παρακολουθήθηκε η κινητική αποικοδόμησης της βαφής (αποχρωματισμού του πορτοκαλόχρωμου διαλύματος) πραγματοποιώντας μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης UV–Vis. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ελήφθησαν δείγματα και παρακολουθήθηκε η απορρόφηση της βαφής στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$ (Σχήμα 37).



Σχήμα 37. Ορατό φάσμα απορρόφησης της χρωστικής Orange G σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

Αρχικά, όπως είχε περιγραφεί και στην πειραματική πορεία, εξετάστηκε η επίδραση της πηγής θείου στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα του CdS. Έπειτα από την

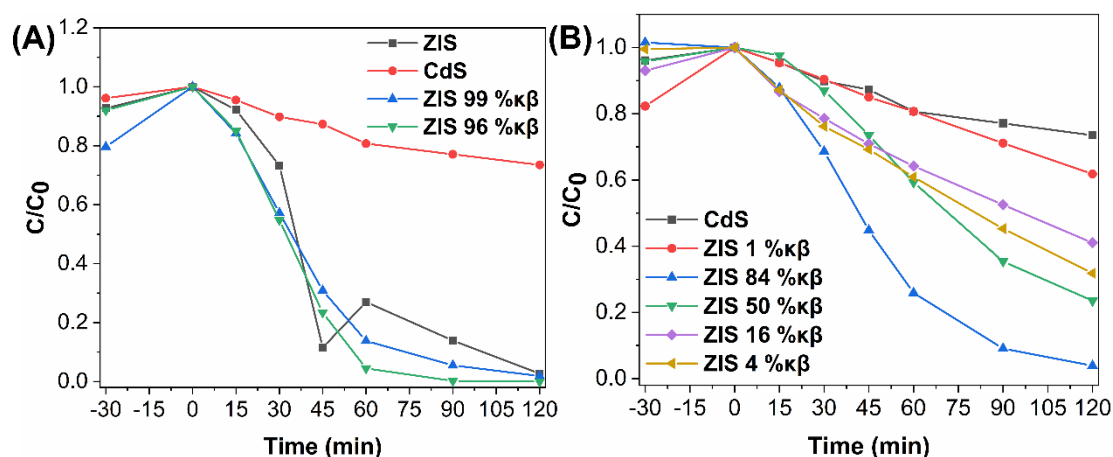
ακτινοβολήση, το CdS κατασκευασμένο από θειουρία εμφάνισε ισχυρότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα στην αποικοδόμηση της Orange G σε σχέση αυτό που προέκυψε από το θειοακεταμίδιο (**Σχήμα 38A**). Έπειτα, χρησιμοποιώντας το βελτιστοποιημένο CdS, εξετάστηκε η επίδραση της αλληλουχίας σύνθεσης των υβριδικών δειγμάτων στην αποικοδόμηση της χρωστικής. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν συνολικά τέσσερα υβριδικά υλικά με τις 2 στρατηγικές, με κλάσμα μάζας ZIS 99% και 1%, αντίστοιχα (**Σχήμα 38B**). Συγκρίνοντας τις καμπύλες των δειγμάτων πλούσιων σε ZIS, προκύπτει μία ενισχυμένη δραστικότητα στο υβρίδιο από την σύνθεση του ZIS πάνω στην επιφάνεια του CdS. Υιοθετώντας αυτό το πρωτόκολλο αλληλουχίας σύνθεσης, συντέθηκαν και οι υπόλοιπες συστάσεις των υβριδικών δομών.



Σχήμα 38. (A) Επίδραση της πηγής θείου στην ενεργότητα του CdS και (B) Επίδραση της σειράς σύνθεσης των επιμέρους συστατικών των υβριδίων στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα.

Στο **Σχήμα 39A** παρουσιάζονται τα προφίλ αποικοδόμησης των αμιγών ημιαγωγών και δύο από τις πιο αποδοτικές ετεροδομές. Οι αντίστοιχες καμπύλες των υπολοίπων υβριδικών υλικών φαίνονται στο **Σχήμα 39B**. Διαπιστώθηκε ότι τα υβρίδια εμπλουτισμένα με ZIS έδειξαν βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση για τη διάσπαση

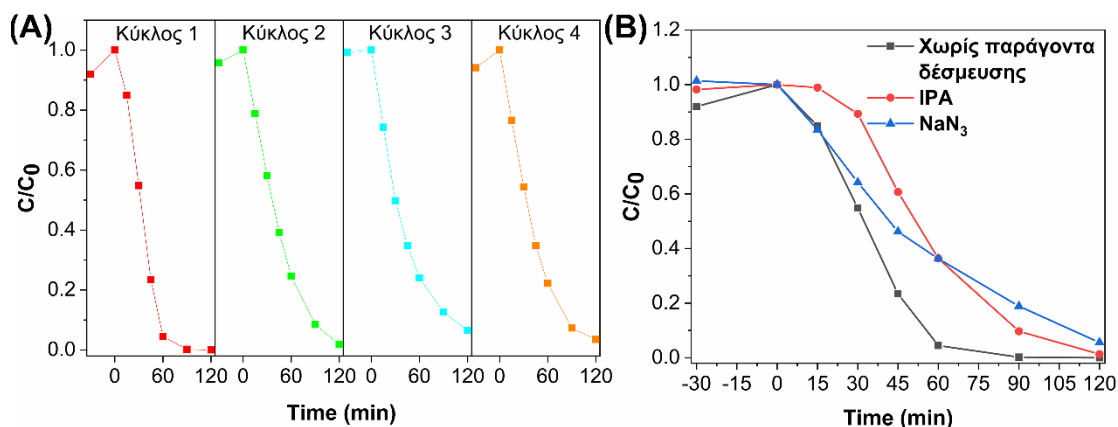
της βαφής σε σύγκριση με εκείνα εμπλουτισμένα με CdS. Αυτό συμφωνεί έντονα με τα ευρήματα της προηγούμενης εργασίας μας [30]. Η βέλτιστη φωτοκαταλυτική απόδοση επιτεύχθηκε με την κατασκευή υβριδίων $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6@\text{CdS}$ που περιείχαν 4 %κβ θεωρητικό ποσοστό CdS. Μετά από 60 λεπτά έκθεσης σε ακτινοβολία, ένα υψηλό ποσοστό της περιεκτικότητας της χρωστικής (95.5% της αρχικής συγκέντρωσης) είχε διασπαστεί. Για σύγκριση, η φωτοκαταλυτική απόδοση των μελετημένων δειγμάτων (για $C_{\text{dye}} = C_{0,\text{dye}/2}$) ταξινομείται κατά φθίνουσα σειρά δραστηριότητας ως εξής: ZIS 96 %κβ > ZIS 99 %κβ > αμιγές ZIS > ZIS 84 %κβ > ZIS 50 %κβ > ZIS 4 %κβ > ZIS 16 %κβ > ZIS 1 %κβ > αμιγές CdS.



Σχήμα 39. (A) Προφίλ αποικοδόμησης χρωστικής των αμιγών ZIS και CdS, και των καλύτερων υβριδίων ZIS 99%κβ και ZIS 96%κβ, (B) Προφίλ αποικοδόμησης χρωστικής των υπόλοιπων υβριδίων.

Η κατεργασία του βελτιστοποιημένου υβριδίου ZIS 96 %κβ υπό τέσσερις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους σταθερότητας έδειξε τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του δείγματος μετά τη διαδικασία ανάκτησης. Στο **Σχήμα 40Α** παρουσιάζονται τα προφίλ αποδόμησης της χρωστικής για τέσσερις (4) διαδοχικούς

κύκλους του ανακτηθέντος φωτοκαταλύτη. Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη διατήρηση της απόδοσης, με μικρή μείωση της ικανότητας διάσπασης της βαφής μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης. Συγκεκριμένα, στον τρίτο κύκλο παρουσιάστηκε μια μικρή μείωση της απόδοσης. Ωστόσο, για μικρότερους χρόνους ακτινοβολίας ($t = 60$ λεπτά), σημειώνεται ότι η ποσότητα της διασπώμενης βαφής μειώθηκε κάπως ακόμα και στον δεύτερο κύκλο. Γενικά, η παρατηρούμενη μεταβολή στην απόδοση μπορεί να αποδοθεί σε πιθανά φαινόμενα φυσικής προσρόφησης στις καταλυτικές θέσεις της ετεροδομής. Επιπλέον, η διερεύνηση του πιθανού μηχανισμού που οδηγεί στη διάσπαση της βαφής μέσω ROS (δραστικών ειδών οξυγόνου) πραγματοποιήθηκε μέσω φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, παρουσία ουσιών «παγιδευτών» ειδών (scavengers). Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 40B**, παρατηρήθηκε μερική αναστολή της διάσπασης της βαφής με τη χρήση τόσο ισοπροπανόλης IPA (scavenger για οπές και ρίζες υδροξυλίου) όσο και αζιδίου νατρίου. Το τελευταίο αναλαμβάνει την παγίδευση τόσο των ριζικών υδροξυλίου όσο και του οξυγόνου απλής κατάστασης [82]. Τελικά, παρόμοια προφίλ αποικοδόμησης καταγράφηκαν και για τις δύο αυτές ουσίες. Συνεπώς, υποθέτουμε ότι τα παροδικά ενδιάμεσα που ευθύνονται για την οξειδωτική διάσπαση της χρωστικής Orange G είναι κυρίως οι ρίζες υδροξυλίου, με το οξυγόνο απλής κατάστασης να παίζει δευτερεύοντα ρόλο σε όλη τη διαδικασία.



Σχήμα 40. (Α) Διαδοχικοί κύκλοι φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της χρωστικής του ZIS 96 %κβ και **(Β)** Πειράματα παγιδευτών για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής παρουσία του ZIS 96 %κβ.

Λαμβάνοντας υπόψη τις συμπληρωματικές πληροφορίες από τις αναλύσεις UPS, τους υπολογισμούς και τα πειράματα με παγιδευτές (scavengers), μπορούμε να διαμορφώσουμε ένα πιθανό μηχανιστικό σχήμα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης. Μετά το στάδιο διέγερσης των ημιαγωγών, τα ηλεκτρόνια και οι οπές «συσσωρεύονται» στις ενεργειακές ζώνες του CdS. Οι όποιες οξειδοαναγωγικές διεργασίες προτείνεται ότι προκύπτουν από τα ενεργά καταλυτικά κέντρα του θείουχου καδμίου. Αναγωγικά ή οξειδωτικά μονοπάτια οδηγούν σε παραγωγή ριζών υδροξυλίου, που φαίνονται να είναι ο κύριος παράγοντας αποικοδόμησης της οργανικής χρωστικής. Ωστόσο, η μερική αναστολή της διάσπασης παρουσία παγιδευτών ριζών υδροξυλίου υποδηλώνει ότι το μεταβατικό αυτό ενδιάμεσο δεν είναι ο αποκλειστικός παράγοντας για την οξειδωτική διάσπαση της βαφής.

5 Συμπεράσματα-Επίλογος

Συνοπτικά, σε αυτήν την ερευνητική προσπάθεια στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος, ένας αποδοτικός καταλύτης $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6@\text{CdS}$ χωρίς ευγενή μέταλλα και με γεωμετρία 2D-3D@3D συντέθηκε επιτυχώς μέσω της υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης. Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων αξιολογήθηκε μέσω περιθλασιγραμμάτων XRD, που έδειξαν να είναι σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία. Η ανάλυση XPS υπέδειξε ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τα σημεία Zn και In στο $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ αυξήθηκε ελαφρώς, υποδηλώνοντας ένα ασθενές μοτίβο μεταφοράς φορτίου από τη ζώνη αγωγιμότητας του CdS σε αυτή του $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. Συμπληρωματικές πληροφορίες από Raman και χαρτογράφηση EDX έδειξαν έντονα την ομοιογενή κατανομή των εμπλεκόμενων μεταλλικών ιόντων σε περιοχές των μερικών μm . Ωστόσο, παρατηρήθηκε κάποιος διαχωρισμός φάσεων σε υβρίδια με μικρά ποσοστά ZIS (π.χ. 50 %κβ). Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα αποικοδόμησης της χρωστικής έδειξαν την ενίσχυση της δραστηρότητας των υβριδικών δομών, σε σχέση με τους ημιαγωγούς αναφοράς, ZIS και CdS. Τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική ενεργότητα έδειξε το υβρίδιο με θεωρητικό ποσοστό σε CdS 4 %κβ, το οποίο παρουσίασε τον υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης της αζω-χρωστικής, με το μεγαλύτερο μέρος του αναλύτη να αποικοδομείται εντός 60 λεπτών. Αντιθέτως, τα υβρίδια εμπλουτισμένα σε CdS εμφάνισαν χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση στην εν λόγω φωτοκαταλυτική εφαρμογή. Η φωτοκαταλυτική απόδοση του ανακτημένου καταλύτη παρέμεινε αμετάβλητη για έως και τέσσερις κύκλους, καθιστώντας το ιδανικό φωτοκαταλύτη για επαναχρησιμοποίηση, μειώνοντας έτσι το γενικό κόστος. Παράλληλα, πειράματα με παγιδευτές ριζών υπέδειξαν ότι οι υδροξυλομάδες ήταν τα κυρίαρχα είδη για την οξειδωτική αποδόμηση της αζω-χρωστικής. Επιπλέον, σε συνδυασμό με τα

αποτελέσματα των τεχνικών DRS, UPS, αλλά και υπολογισμών, προέκυψε ένα ενεργειακό διάγραμμα ζωνών, που προτείνει μια διαμόρφωση Type I. Επισημαίνεται ότι τα δεδομένα XPS (ασθενές φαινόμενο μεταβολής ηλεκτρονιακής πυκνότητας) έρχονται σε κάποια αντίθεση με τα δεδομένα UPS, στα οποία δίνεται μεγαλύτερη βαρύτητα. Συνεπώς, τα σημαντικά ευρήματα της παρούσας μελέτης παρέχουν νέες προοπτικές για την ανάπτυξη αποδοτικών και χωρίς ευγενή μέταλλα φωτοκαταλυτών για την αποδόμηση οργανικών ρύπων μέσω μηχανισμού που βασίζεται στα ROS.

Βιβλιογραφία

- [1] Uddin F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. *Cellulose* **2021**, 28, 10715–10739. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04228-4>.
- [2] Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* **2015**, 1, 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [3] Yang X., Wang D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>.
- [4] Khodja A.A., Sehili T., Pilichowski J.-F., Boule P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, 141, 231–239. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00423-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00423-3).
- [5] Guan G., Kida T., Kusakabe K., Kimura K., Fang X., Ma T., Abe E., Yoshida A. Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on CdS/ETS-4 composite. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.002>.
- [6] Li Q., Guo B., Yu J., Ran J., Zhang B., Yan H., Gong J.R. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10878–10884. <https://doi.org/10.1021/ja2025454>.
- [7] Shen S., Zhao L., Guo L. Zn_mIn₂S_{3+m} (m = 1–5, integer): A new series of visible light-driven photocatalysts for splitting water to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 10148–10154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.171>.
- [8] Pan Y., Yuan X., Jiang L., Yu H., Zhang J., Wang H., Guan R., Zeng G. Recent advances in synthesis, modification and photocatalytic applications of micro/nano-structured zinc indium sulfide. *Chem. Eng. J.* **2018**, 354, 407–431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.028>.
- [9] Wu Y., Wang H., Tu W., Wu S., Chew J.W. Effects of composition faults in ternary metal chalcogenides (Zn_xIn₂S_{3+x}, x = 1–5) layered crystals for visible-light-driven catalytic

- hydrogen generation and carbon dioxide reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *256*, 117810. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117810>.
- [10] Han H., Yang Y., Liu J., Zheng X., Wang X., Meng S., Zhang S., Fu X., Chen S. Effect of Zn Vacancies in $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ Nanosheets on Boosting Photocatalytic N_2 Fixation. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 11275–11284. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02202>.
- [11] Du Z., Gong K., Yu Z., Yang Y., Wang P., Zheng X., Wang Z., Zhang S., Chen S., Meng S. Photoredox Coupling of CO_2 Reduction with Benzyl Alcohol Oxidation over Ternary Metal Chalcogenides ($\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{3+m}$, $m = 1-5$) with Regulable Products Selectivity. *Molecules* **2021**, *28*, 6553. <https://doi.org/10.3390/molecules28186553>.
- [12] Gunawan D., Yuwono J.A., Kumar P.V., Kaleem A., Nielsen M.P., Tayebjee M.J.Y., Oppong-Antwi L., Wen H., Kuschnerus I., Chang S.L.Y., Wang Y., Hocking R.K., Chan T.-S., Toe C.Y., Scott J., Amal R. Unraveling the structure-activity-selectivity relationships in furfuryl alcohol photoreforming to H_2 and hydrofuroin over $\text{Zn}_x\text{In}_2\text{S}_{3+x}$ photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, *335*, 122880. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122880>.
- [13] Luo J., Wei X., Qiao Y., Wu C., Li L., Chen L., Shi J. Photoredox-Promoted Co-Production of Dihydroisoquinoline and H_2O_2 over Defective $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2210110. <https://doi.org/10.1002/adma.202210110>.
- [14] Chen B., Wang Y., Shen S., Zhong W., Lu H., Pan Y. Lattice Defects and Electronic Modulation of Flower-Like $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ Promote Photocatalytic Degradation of Multiple Antibiotics. *Small Methods* **2024**, *8*, 2301598. <https://doi.org/10.1002/smt.202301598>.
- [15] Meng S., Cui Y., Wang H., Zheng X., Fu X., Chen S. Noble metal-free 0D-1D NiS_x/CdS nanocomposite toward highly photocatalytic contaminations removal and hydrogen evolution under visible light. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12671–12683. <https://doi.org/10.1039/C8DT02406E>.
- [16] Duan S., Zhang S., Chang S., Meng S., Fan Y., Zheng X., Chen S. Efficient photocatalytic hydrogen production from formic acid on inexpensive and stable phosphide/ $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ composite photocatalysts under mild conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 21803–21820. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.179>.

- [17] Meng S., Wu H., Cui Y., Zheng X., Wang H., Chen S., Wang Y., Fu X. One-step synthesis of 2D/2D-3D NiS/Zn₃In₂S₆ hierarchical structure toward solar-to-chemical energy transformation of biomass-relevant alcohols. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 266, 118617. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118617>.
- [18] Liu T., Xiong Y., Wang X., Xue Y., Liu W., Tian J. Dual cocatalysts and vacancy strategies for enhancing photocatalytic hydrogen production activity of Zn₃In₂S₆ nanosheets with an apparent quantum efficiency of 66.20%. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, 640, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.043>.
- [19] Li Y., Li H., Li S., Li M., He P., Xiao Y., Chen J., Zhou Y., Ren T. Boosting the photocatalytic hydrogen evolution performance by fabricating the NiO/Zn₃In₂S₆ p-n heterojunction. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, 642, 158622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158622>.
- [20] Luan W., Yan Y., Wang J., Zong Y., Zhao R., Han J., Wang L. Fabrication of In-doped CdSe/Zn₃In₂S₆ type II heterojunction composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 356, 129907. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129907>.
- [21] She H., Wang Y., Zhou H., Li Y., Wang L., Huang J., Wang Q. Preparation of Zn₃In₂S₆/TiO₂ for Enhanced CO₂ Photocatalytic Reduction Activity Via Z-scheme Electron Transfer. *ChemCatChem* **2019**, 11, 753–759. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801745>.
- [22] Wang D., Xua Y., Jing L., Xie M., Song Y., Xu H., Li H., Xie J. In situ construction efficient visible-light-driven three-dimensional Polypyrrole/Zn₃In₂S₆ nanoflower to systematically explore the photoreduction of Cr(VI): Performance, factors and mechanism. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 384, 121480. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121480>.
- [23] Fan Q.-Q., Niu C.-G., Guo H., Huang D.-W., Dong Z.-T., Yang Y.-Y., Liu H.-Y., Li L., Qin M.-Z. Insights into the role of reactive oxygen species in photocatalytic H₂O₂ generation and OTC removal over a novel BN/Zn₃In₂S₆ heterojunction. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 438, 129483. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129483>.

- [24] Meng S., Ye X., Zhang J., Fu X., Chen S. Effective use of photogenerated electrons and holes in a system: Photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and hydrogen production. *J. Catal.* **2018**, *367*, 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.003>.
- [25] Wu Y., Wang H., Tu W., Liu Y., Wu S., Tan Y.Z., Chew J.W. Construction of hierarchical 2D-2D $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ /fluorinated polymeric carbon nitride nanosheets photocatalyst for boosting photocatalytic degradation and hydrogen production performance. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *233*, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.105>.
- [26] Sun J., Hou Y., Yu Z., Tu L., Yan Y., Qin S., Chen S., Lan D., Zhu H., Wang S. Visible-light-driven Z-scheme $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ /AgBr photocatalyst for boosting simultaneous Cr (VI) reduction and metronidazole oxidation: Kinetics, degradation pathways and mechanism. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *419*, 126543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126543>.
- [27] Wang C., Liu H., Wang G., Fang H., Yuan X., Lu C. Photocatalytic removal of metronidazole and Cr (VI) by a novel $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$ S-scheme heterojunction: Performance, mechanism insight and toxicity assessment. *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 138167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138167>.
- [28] Yang L., Li A., Dang T., Wang Y., Liang L., Tang J., Cui Y., Zhang Z. S-scheme $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ microsphere for efficient photocatalytic H_2 evolution with simultaneous photodegradation of bisphenol A. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *612*, 155848. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155848>.
- [29] Wang H., Li M., You Z., Chen Y., Liu Y. An innovative $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ homojunction photocatalyst with enhanced interfacial charge transfer for the highly efficient degradation of tetracycline under visible radiation. *J. Environ. Manag.* **2024**, *365*, 121605. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121605>.
- [30] Karamoschos N., Katsamitros A., Sygellou, L., Andrikopoulos K.S., Tasis D. Composition-Regulated Photocatalytic Activity of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4@\text{CdS}$ Hybrids for Efficient Dye Degradation and H_2O_2 Evolution. *Molecules* **2024**, *29*, 3857. <https://doi.org/10.3390/molecules29163857>.

- [31] Guo F., Sun H., Shi Y., Zhou F., Shi W. CdS nanoparticles decorated hexagonal Fe₂O₃ nanosheets with a Z-scheme photogenerated electron transfer path for improved visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chin. J. Chem. Eng.* **2022**, *43*, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.03.055>.
- [32] Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [33] Ahuja T., Brighu U., Saxena K. Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. *J. Water Proc. Engin.* **2023**, *53*, 103759. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103759>.
- [34] Bahadoran A., Liu Q., Ramakrishna S., Sadeghi B., De Castro M.M., Cavaliere P.D. Hydrogen Production as a Clean Energy Carrier through Heterojunction Semiconductors for Environmental Remediation. *Energies* **2022**, *15*, 3222. <https://doi.org/10.3390/en15093222>.
- [35] Kumar S., Kakarla R.R., Reddy C.V., Haque E., Sadhu V., Naveen S. Polymeric Semiconductors as Efficient Photocatalysts for Water Purification and Solar Hydrogen Production. *Nanophotocatal. Environ. Appl.* **2019**, *31*, 125-153. https://doi.org/10.1007/978-3-030-04949-2_6.
- [36] Ajmal A., Majeed I., Malik R.N., Idrisc H., Nadeem M.A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RCS Adv.* **2014**, *4*, 37003. <https://doi.org/10.1039/C4RA06658H>.
- [37] Khan S., Noor T., Iqbal N., Yaqoob L. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega* **2024**, *9*, 21751–21767. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>.
- [38] Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J. Indust. Engin. Chem.* **2021**, *97*, 111-128. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>.

- [39] Liu N., Zhang H., Zhu J., Liu Q., Yu J., Chen R., Li Y., Li R., Wang J. Photocatalysis uranium (VI) reduction at Cu₂O/WO₃/FTO Z-scheme heterojunction systems. *J. Environ. Chem. Engin.* **2024**, *12*, 112185. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112185>.
- [40] Sane P., Chaudhari S., Nemade P., Sontakke S. Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized TiO₂. *J. Environ. Chem. Engin.* **2018**, *6*, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.060>.
- [41] Kumar D. Pandey J., Kumar A. Enhanced photocatalytic removal of Cd(II) from aqueous solution using Bi/S co-doped carbon quantum dots. *Mater. Sci. Energy Techno.* **2024**, *7*, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2023.06.004>.
- [42] Doughmi O., Salihi M., Hsini A., Hsissou R., Moussout H., Albourine A., Shaim A. Development and investigation of a new polyaniline@oak acorn biocomposite as a potential adsorbent for efficiently removing orange G dye from aqueous solution. *Mater. Sci. Engin. B* **2024**, *307*, 117493. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117493>.
- [43] Meetani M.A., Rauf M.A., Hisaindee S., Khaleel A., AlZamly A., Ahmad A. Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 490-497. <https://doi.org/10.1039/C1RA00177A>.
- [44] Mo L., Chen G., Wang H. Degradation of Orange G Using PMS Triggered by NH₂-MIL-101(Fe): An Amino-Functionalized Metal–Organic Framework. *Molecules* **2024**, *29*, 1488. <https://doi.org/10.3390/molecules29071488>.
- [45] Bakather O.Y. ZnO/ZIF-8 nanocomposite for orange G dye degradation: synthesis, characterization, photocatalytic activity, and mechanism. *Phys. Scr.* **2024**, *99*, 045008. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad2d9e>.
- [46] Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon* **2020**, *6*, e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [47] Boskabadi M.R., Rogé V., Bazargan A., Sargazi H., Barborini E. An Introduction to Photocatalysis. In *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*. Bazargan, A., Ed. *IWA Publishing: London* **2022**, Κεφάλαιο 1, pp 1–36. <https://doi.org/10.2166/9781789061932Y>.

- [48] Bai Y., Zheng H., Shen X., Hu K., Huang W., Liu J. g-C₃N₄ Based Composite Materials for Photo-Fenton Reaction in Water Remediation: A Review of Synthesis Methods, Mechanism and Applications. *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202400802. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400802>.
- [49] Bard A.J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *J. Photochem.* **1979**, *10*, 59-75. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(79\)80037-4](https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80037-4).
- [50] Zhang L., Zhang J., Yu H., Yu J. Emerging S-Scheme Photocatalyst. *Adv. Mater.* **2021**, *34*, 2107668. <https://doi.org/10.1002/adma.202107668>.
- [51] Balapure A., Dutta J.R., Ganesan R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. *RCS Appl. Interf.* **2024**, *1*, 43-69. <https://doi.org/10.1039/D3LF00126A>.
- [52] Kumari P., Bahadur N., Kong L., O'Dell L.A., Merenda A., Dumée L.F. Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance – a review. *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 2309-2323. <https://doi.org/10.1039/D1MA01062J>.
- [53] Liu W., Xiong Y., Liu Q., Chang X., Tian J. The construction of S-scheme heterostructure in ultrathin WS₂/Zn₃In₂S₆ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *J. Colloid Interf. Sci.* **2023**, *651*, 633-644. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.200>.
- [54] Ding C., Ruan X., Xu M., Meng D., Fang G., Jiao D., Zhang W., Leng J., Jiang Z., Ba K., Xie T., Jin S., Zheng W., Ravi S.K., Cui X. Step-Scheme SnO₂/Zn₃In₂S₆ Catalysts for Solar Production of Hydrogen Peroxide From Seawater. *Small* **2024**, *20*, 2406959. <https://doi.org/10.1002/sml.202406959>.
- [55] An B.G., Kim H.R., Chang Y.W., Park J.G., Pyun J.C. Photosensors-based on cadmium sulfide (CdS) nanostructures: a review. *J. Korean Ceram. Soc.* **2021**, *58*, 631-644. <https://doi.org/10.1007/s43207-021-00141-5>.

- [56] Li J.-Y., Li Y.-H., Qi M.-Y., Lin Q., Tang Z.-R., Xu Y.-J. Selective Organic Transformations over Cadmium Sulfide-Based Photocatalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6262-6280. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01567>.
- [57] Zhang E., Zhu Q., Huang J., Liu J., Tan G., Sun C., Li T., Liu S., Li Y., Wang H., Wan X., Wen Z., Fan F., Zhang J., Ariga K. Visually resolving the direct Z-scheme heterojunction in CdS@ZnIn₂S₄ hollow cubes for photocatalytic evolution of H₂ and H₂O₂ from pure water. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *293*, 120213. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120213>.
- [58] Wang G., Dou K., Cao H., Du R., Liu J., Tsidaeva N. Designing Z-scheme CdS/WS₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic degradation of organic dyes and photoreduction of Cr (VI): Experiments, DFT calculations and mechanism. *Separ. Purif. Technol.* **2022**, *291*, 120976. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120976>.
- [59] Gogoi D., Makkar P., Korde R., Das M.R., Ghosh N.N. Exfoliated gC₃N₄ supported CdS nanorods as a S-scheme heterojunction photocatalyst for the degradation of various textile dyes. *Adv. Powder Technol.* **2022**, *33*, 103801. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103801>.
- [60] Epp J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Huebschen G., Altpeter I., Tschuncky R., Herrmann H.-G., Eds. Woodhead Publishing: Cambridge, UK **2016**, Κεφάλαιο 4, pp 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [61] Sochi T. High Throughput Software for Powder Diffraction and its Application to Heterogeneous Catalysis. *arXiv* **2010**, arXiv:1012.4506. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1012.4506>.
- [62] Inkson B.J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Huebschen G., Altpeter I., Tschuncky R., Herrmann H.-G., Eds. Woodhead Publishing: Cambridge, UK **2016**, Κεφάλαιο 2, pp 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.

- [63] Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4^η έκδοση, Springer: New York, NY **2018**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [64] Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Inc. **2011**, Κεφάλαιο 1, pp 1–20. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00806-1>.
- [65] Gloerfelt-Tarp F., Mieog J.C., Bigland M., Wheeler S., Palmer W.M., Kretzschmar T. Predicting Tea Tree Oil Distillate Composition Using Portable Spectrometric Technology. In *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Larkin, P. J., Ed., Elsevier Inc. 2011, Κεφάλαιο 2, pp 21–40. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3>.
- [66] Gouadec G., Colombari P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Progress Crystal Growth* **2007**, 53, 1-56. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
- [67] Briggs D., McGill R.A. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handbook of Adhesion*, 2^η έκδοση. Packham D.E., Ed. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK **2005**, Κεφάλαιο 22. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
- [68] Torrent J., Barrón V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Soil Science Society of America Book Series*, 5^η έκδοση. Soil Science Society of America, Inc. **2008**, Κεφάλαιο 13, pp 367–385. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>.
- [69] Shimadzu. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors: Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra. *Shimadzu Corporation: Kyoto, Japan*.
- [70] Morales A.E., Mora E.S., Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex Fis. S* **2007**, 53, 18-22.
- [71] Woodruff D.P., Delchar T.A. Electron Spectroscopies. In *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press: Cambridge, UK **1994**, Κεφάλαιο 3, pp 105–265. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511623172>.
- [72] Yurdakal S., Garlisi C., Özcan L., Bellardita M., Palmisano G. (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. In *Heterogeneous*

Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives; Elsevier: Amsterdam, Netherlands **2019**, Κεφάλαιο 4, pp 87–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3>.

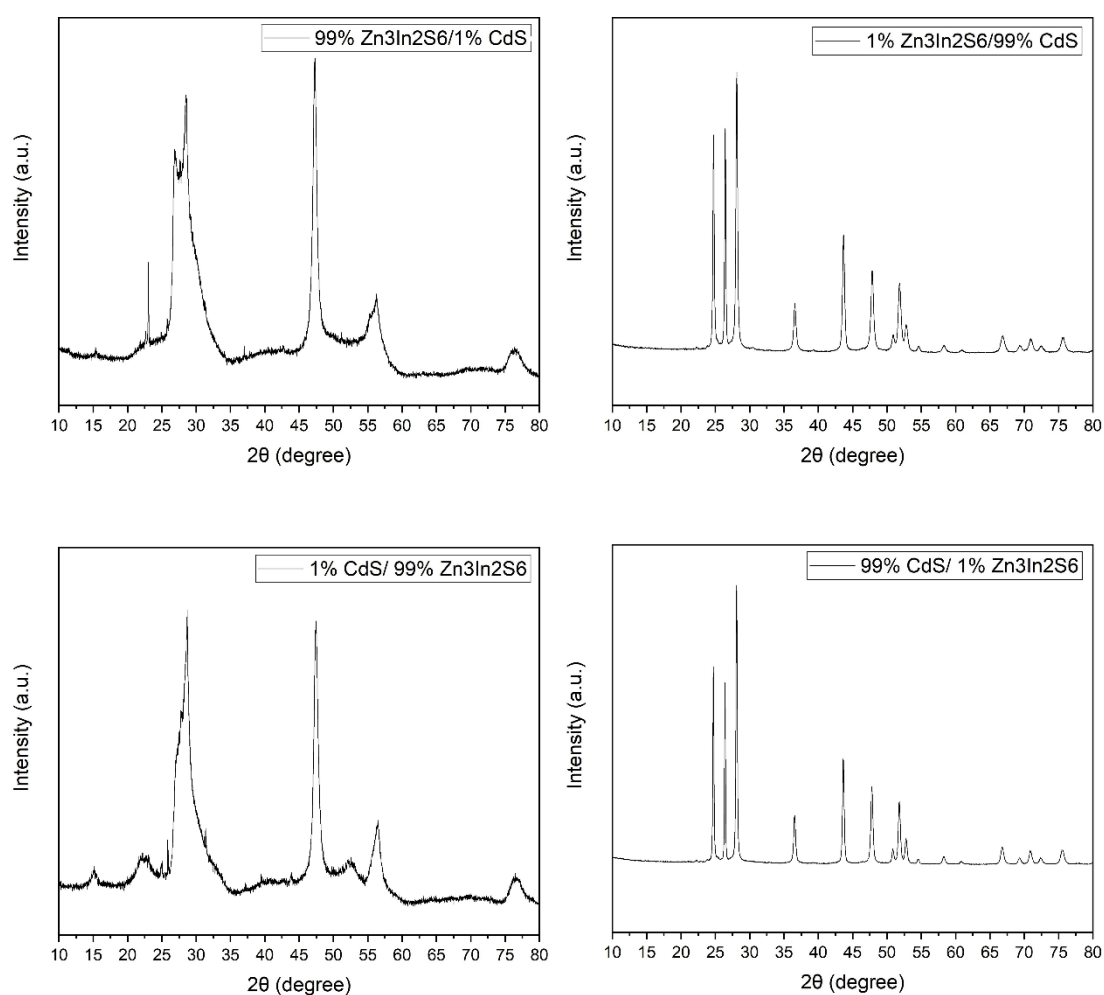
- [73] Yuvaraj S., Fernandez A.C., Sundararajan M., Dash C.S., Sakthivel P. Hydrothermal synthesis of ZnO–CdS nanocomposites: Structural, optical and electrical behavior. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.274>.
- [74] Fu W., Li N., Shi M., Zhao G., Zhang S., Yin F., Ma J. Zn₃In₂S₆ hollow nanoflower with sulfur vacancies: Efficient photocatalytic co-production of H₂O₂ and benzaldehyde. *Separ. Purif. Technol.* **2025**, *360*, 131192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131192>.
- [75] Ruan X., Zhao S., Xu M., Meng D., Jiang Z., Jin S., Cui X., Ravi S.K. Iso-Elemental ZnIn₂S₄/Zn₃In₂S₆ Heterojunction with Low Contact Energy Barrier Boosts Artificial Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *Adv. Energy Mater.* **2024**, *14*, 2401744. <https://doi.org/10.1002/aenm.202401744>.
- [76] Jing L., Xie M., Xu Y., Tong C., Li H., Gates I.D., Hu J. Multifunctional 3D MoS_x/Zn₃In₂S₆ nanoflower for selective photothermal-catalytic biomass oxidative and non-selective organic pollutants degradation. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *318*, 121814. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121814>.
- [77] Razzetti C., Lottici P.P., Bini S., Curti M. Raman Scattering in nZnS-In₂S₃ Layered Compounds. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *177*, 525-532. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221770229>.
- [78] Kalampounias A.G., Andrikopoulos K.S., Yannopoulos S.N. Probing the sulfur polymerization transition in situ with Raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8460–8467. <https://doi.org/10.1063/1.1566938>.
- [79] Liang Y., Xiong J., Yang Q., Wang S. Bagasse cellulose-based S-type Bi₂O₃/Zn₃In₂S₆ photocatalyst for efficient and stable degradation of 2,4-dichlorophenol under visible light. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *651*, 976–986. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.08.028>.

- [80] Huo H., Li Y., Wang S., Tan S., Li X., Yi S., Gao L. Construction of Highly Active $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (110)/g- C_3N_4 System by Low Temperature Solvothermal for Efficient Degradation of Tetracycline under Visible Light. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 13221. <https://doi.org/10.3390/ijms232113221>.
- [81] Peng J., Xu J., Wang Z., Ding Z., Wang S. Developing an Efficient NiCo_2S_4 Cocatalyst for Improving Visible Light H_2 Evolution Performance of CdS Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25919-25926. <https://doi.org/10.1039/C7CP05147F>.
- [82] Paraschoudi E.N., Bairamis F., Sygellou L., Andrikopoulos K.S., Konstantinou I., Tasis D. Construction of Pd-Co-Doped CdS Heterojunctions as Efficient Platforms in Photocatalysis. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300568. <https://doi.org/10.1002/chem.202300568>.

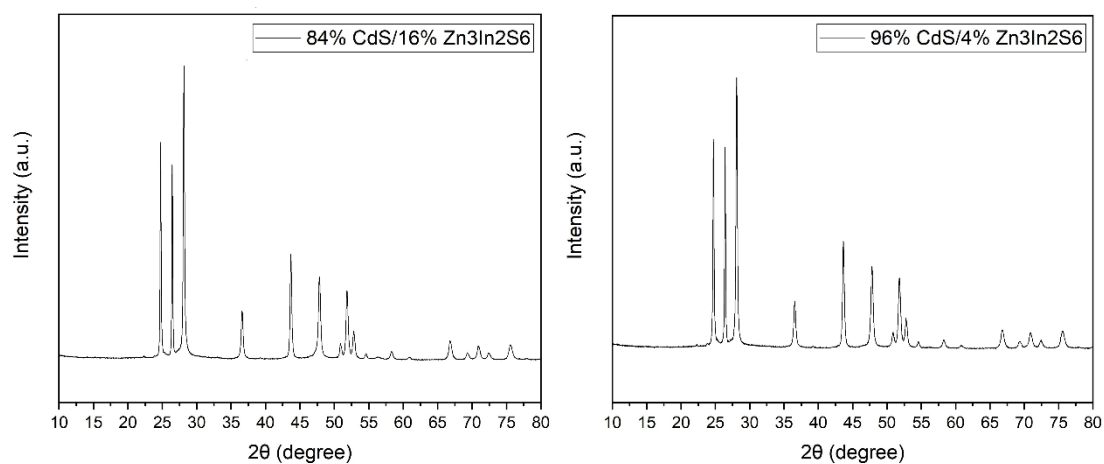
Παράρτημα Α

Εδώ παρατίθενται κάποια σχήματα (XRD, SEM και κινητικών), συμπληρωματικά ως προς το κυρίως κείμενο των πειραματικών αποτελεσμάτων.

XRD

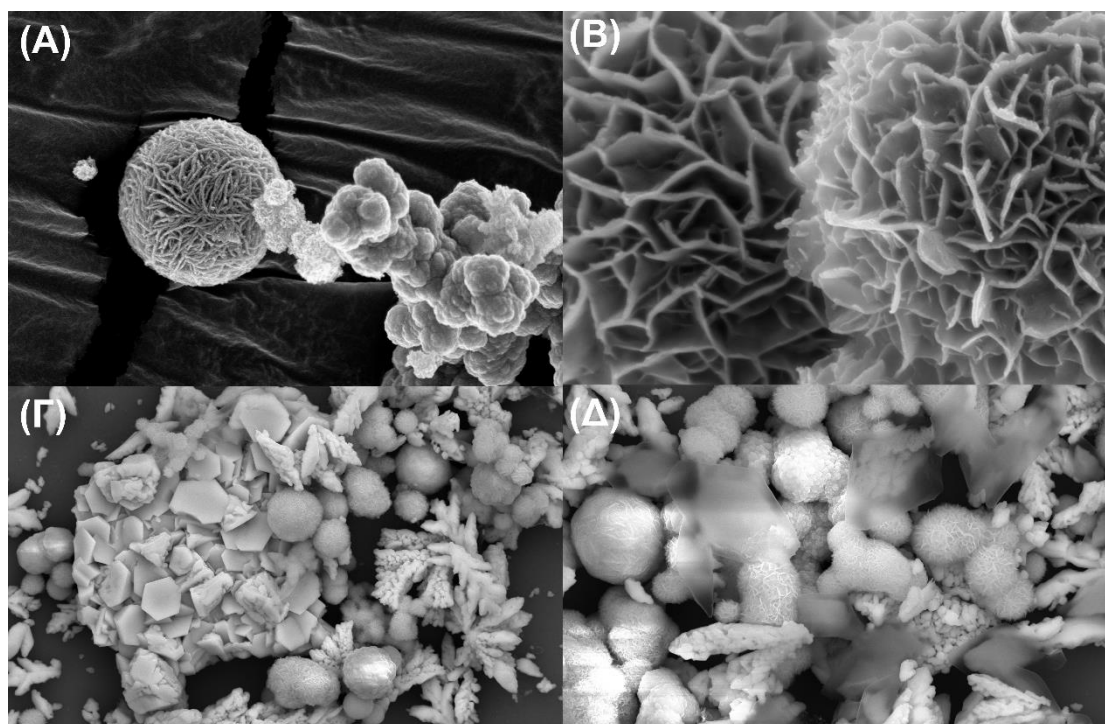


Σχήμα Π1. Σύγκριση XRD των υβριδίων με θεωρητικό ποσοστό ZIS 99 και 1% και με τις δύο συνθετικές πορείες.



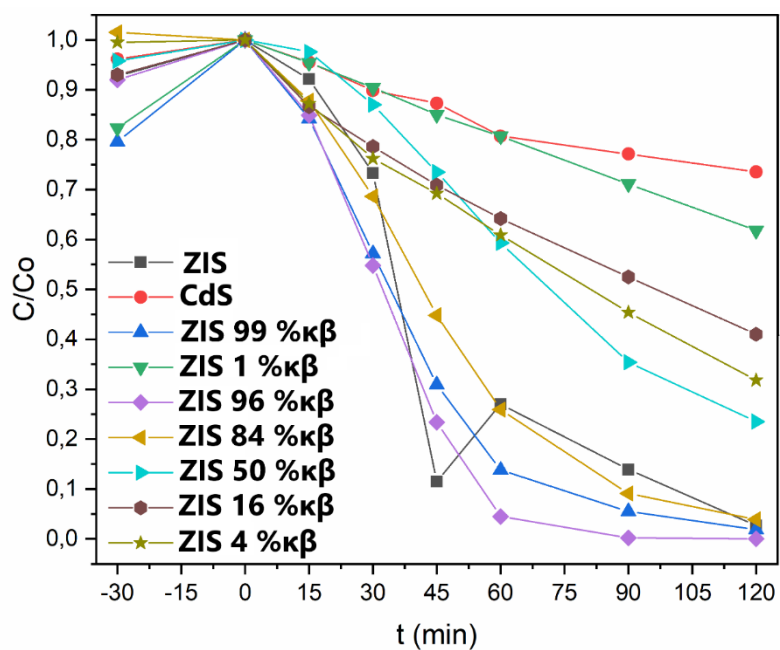
Σχήμα Π2. XRD των υπόλοιπων υβριδίων ZIS 16 %κβ και ZIS 4 %κβ.

SEM



Σχήμα Π3. SEM: (A-B) ZIS 96 %κβ και (Γ-Δ) ZIS 50 %κβ.

Φωτοκαταλυτικά πειράματα



Σχήμα Π4. Κινητικές φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης Orange G όλων των αμιγών και υβριδικών φωτοκαταλυτών συγκεντρωτικά.

Παράρτημα Β

Εδώ παρατίθενται κάποιες συντομογραφίες και αγγλικοί όροι που μπορεί να μην είναι κατανοητοί.

- ❖ **AOPs:** Advanced Oxidation Processes (προηγμένες διεργασίες οξείδωσης)
- ❖ **ROS:** Reactive Oxygen Species (δραστικά είδη οξυγόνου)
- ❖ **E_g:** bandgap (ενεργειακό χάσμα)
- ❖ **CdS:** Cadmium Sulfide (θειούχο κάδμιο)
- ❖ **ZIS:** Zn₃In₂S₆
- ❖ **XRD:** X-Ray Diffraction (περίθλαση ακτίνων X)
- ❖ **SEM:** Scanning Electron Microscopy (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης)
- ❖ **EDS (ή EDX):** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς με ακτίνες X)
- ❖ **XPS:** X-ray Photoelectron Spectroscopy (φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X)
- ❖ **DRS:** Diffuse Reflectance Spectroscopy (φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης)
- ❖ **UPS:** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοηλεκτρονίου)
- ❖ **eV:** electronvolt
- ❖ **h⁺:** hole (οπή)
- ❖ **e⁻:** electron (ηλεκτρόνιο)
- ❖ **VB:** Valence Band (ζώνη σθένους)
- ❖ **CB:** Conduction Band (ζώνη αγωγιμότητας)
- ❖ **Αζω-δεσμός:** -N=N-

- ❖ **UV/Vis:** UltraViolet/Visible (υπεριώδες/ορατό)
- ❖ **Heterojunction:** ετεροεπαφή
- ❖ **Doping:** χημικός εμβολιασμός
- ❖ **HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital (υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό)
- ❖ **LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital (χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό)
- ❖ **IPA:** IsoPropyl Alcohol (ισοπροπανόλη)
- ❖ **Scavenger:** παγιδευτής (ριζών)