

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



***ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΕΣ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΕΙΣ ΔΟΜΕΣ ΜΕ ΑΥΤΟ-  
ΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  $Cu_2S$  ΚΑΙ  
 $CuInS_2$  ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ***

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΝΤΕΛΙΤΣΑ ΚΑΛΟΥΔΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΡΜΑΤΑΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης.*

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής εργασίας κ. Γεράσιμο Αρματά, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά του.*

*Ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Κιοσέογλου και την Επίκουρη καθηγήτρια κ. Κέλλυ Βελώνια που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.*

*Ευχαριστώ θερμά τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας Υλικών, Ταμιωλάκη Ιωάννη, Κορναράκη Ιωάννη, Παπαδά Ιωάννη, Βαμβασάκη Ιωάννη, Σκλήρη Ευαγγελία, Ξυλούρη Αλεξάνδρα, Αγιομυργιανάκη Αλεξάνδρα, Βελεγράκη Γεωργία, Κουτσοουρούμπη Ειρήνη και Μαρκουλάκη Βασιλική για την βοήθεια και την υποστήριξή τους όλο αυτό το διάστημα.*

*Ευχαριστώ πολύ τις στενές μου φίλες Γεωργία και Σοφία, για τη φιλία τους όλα αυτά τα χρόνια, και τον Νικήτα, που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζει σε όλες τις προσπάθειες και τις επιλογές μου.*

*Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα εργασία στους γονείς μου και τα αδέρφια μου. Δεν θα τα είχα καταφέρει χωρίς την συμπαράσταση και υποστήριξη που μου έδειξαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Ελπίζω να συνεχίσω να τους κάνω υπερήφανους.*

*Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: **ERC Grant Schemes (MIS 374071) - Περιοδικά Οργανωμένες Μεσοπορώδεις Δομές με Αυτο-συναρμολόγηση Νανοσωματιδίων Μετάλλου και Οξειδίου Μετάλλου για Εφαρμογές στη Κατάλυση και Διαχωρισμό Αερίων (ERC-09)**. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.*



**Ευρωπαϊκή Ένωση**  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
**ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ**  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



**ΕΣΠΑ**  
**2007-2013**  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 Πορώδη υλικά.....	6
1.2 Μεσοπορώδη στερεά .....	7
1.2.1 Μηχανισμός προτύπου υγρού-κρυστάλλου.....	9
1.3 Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων .....	11
1.4 Νανοδομημένα $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	12
1.5 Χημικός μετασχηματισμός σε στερεά μέταλλου-χαλκογονιδίου.....	13
1.5.1 Διατήρηση της κρυσταλλικότητας.....	15
1.5.2 Θερμοδυναμικός καθορισμός ευνοϊκής ιοντο-ανταλλαγής .....	15
2. ΣΚΟΠΟΣ .....	17
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	19
3.1 Σύνθεση νανοδομημένων $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	19
3.2 Σύνθεση μεσοδομών από νανοδομημένα $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	19
3.3 Σύνθεση σύνθετων μεσοδομών από νανοδομημένα $\text{Cu}_2\text{S}$ ντοπαρισμένα με In .....	20
3.4 Σύνθεση νανοδομημένων $\text{CuInS}_2$ .....	21
3.5 Καταλυτική μελέτη .....	21
3.5.1 Διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue .....	21
3.5.2 Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.....	21
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	22
4.1 Χημική σύσταση.....	22
4.2 Θερμοβαρμετρική ανάλυση.....	24
4.3 Μεσοσκοπική δομή και κρυσταλλικότητα του πλέγματος .....	26
4.4 Επιφάνεια και πορώδες.....	30
4.5 Φασματοσκοπική μελέτη .....	33
4.5.1 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis) .....	33
4.5.2 Φασματοσκοπία υπερώδους (FT-IR) .....	34
4.6 Καταλυτική μελέτη .....	36
4.6.1 Διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue.....	36
4.6.2 Αναγωγή ιόντων Cr(VI).....	41
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	45
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	46

## ABSTRACT

Semiconductor materials with large and accessible pore surface area hold promise for applications in photocatalysis, solar energy conversion and size-selective separation and chemical sensing. Compared to semiconductor nanoparticles and bulk-like structures, open-pore networks of semiconductive composition are expected to elucidate advantageous characteristics such as rapid mass transport within the pore channels and interfacial transfer of electron along the framework.

In this work, we report the synthesis of ordered mesoporous networks of interconnected  $\text{Cu}_2\text{S}$  and In-loaded  $\text{Cu}_2\text{S}$  nanoparticles. To produce the mesoporous  $\text{Cu}_2\text{S}$  nanoparticle assemblies (MCSN), we used aggregating self-assembly of thiol-stabilized  $\text{Cu}_2\text{S}$  nanoparticles, followed by oxidative polymerization with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of block copolymer template (Brij-58). The synthesis of In-doped  $\text{Cu}_2\text{S}$  assembled structures (MICSN) with different composition (2–48 mol% In) was accomplished by a topotactic ion-exchange process of  $\text{Cu}_2\text{S}$  mesoporous with  $\text{In}^{3+}$  ions. The porous structure of MCSN and MICSN materials was characterized by a combination of small-angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed the formation of a network structure consisting of connected 6–7 nm  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{CuInS}_2$  nanocrystals. The architectural rigidity and permanent porosity of these materials was verified by  $\text{N}_2$  physisorption measurements; analysis of the  $\text{N}_2$  adsorption data reveals that template-free MCSN and MICSN samples have BET surface areas of  $\sim 16\text{--}57\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and narrow-sized pores of 5–6 nm. The chemical composition and optical properties of these ensemble structures were characterized by elemental X-ray microanalysis (EDS) and infrared (IR) and diffuse-reflectance ultraviolet-visible (UV/vis) spectroscopy. The high surface area, rich S–S network and visible light response render these new ensemble structures suitable for photocatalytic and environmental remediation applications. Catalytic results showed that MCSN and MICSN assemblies exhibit high activity for the oxidative decomposition of organic pollutants (methylene blue) with molecular  $\text{O}_2$  and the reduction of toxic Cr(VI) in water.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μεσοπορώδη ημιαγώγιμα πλέγματα με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση περιοδικά οργανωμένων μεσοπορώδων πλεγμάτων από νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  (MCSN) και  $\text{Cu}_2\text{S}$  ντοπαρισμένα με In (MICSN). Τα μεσοπορώδη υλικά MCSN συντέθηκαν μέσω οξειδωτικού πολυμερισμού νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ , σταθεροποιημένα με μόρια θειογλυκολικού οξέος, παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Brij-58 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{-OH}$ ) σε υδατικό διάλυμα. Η παρασκευή των σύνθετων υλικών MICSN, τα οποία περιέχουν διαφορετικό ποσοστό In στη δομή τους (από 2 έως 48 mol%), επιτεύχθηκε με χημική μετατροπή με ιοντο-ανταλλαγή με ιόντα In. Πειράματα μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-X (SAXS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρίας  $\text{N}_2$  έδειξαν ότι τα υλικά MCSN και MICSN που λαμβάνονται μετά την απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού διαθέτουν μια οργανωμένη μεσοπορώδη δομή με ειδική επιφάνεια BET  $\sim 16\text{--}57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και ομοιόμορφο μέγεθος πόρων  $\sim 5\text{--}6 \text{ nm}$ . Η χημική σύσταση και η μοριακή δομή των μεσοπορώδων υλικών που συντέθηκαν επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού (EDS) και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR), αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά εμφάνισαν ένα ενεργειακό χάσμα  $\sim 1 - 1.1 \text{ eV}$  σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπέρυθρου (UV-vis/NIR). Τα μεσοπορώδη υλικά που συντέθηκαν μελετήθηκαν στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue χρησιμοποιώντας μοριακό  $\text{O}_2$  ως οξειδωτικό μέσο, καθώς και στην αναγωγή του τοξικού Cr(VI) σε μη τοξικό Cr(III) σε υδατικό διάλυμα, επιδεικνύοντας εξαιρετική δραστηριότητα.

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Πορώδη Υλικά

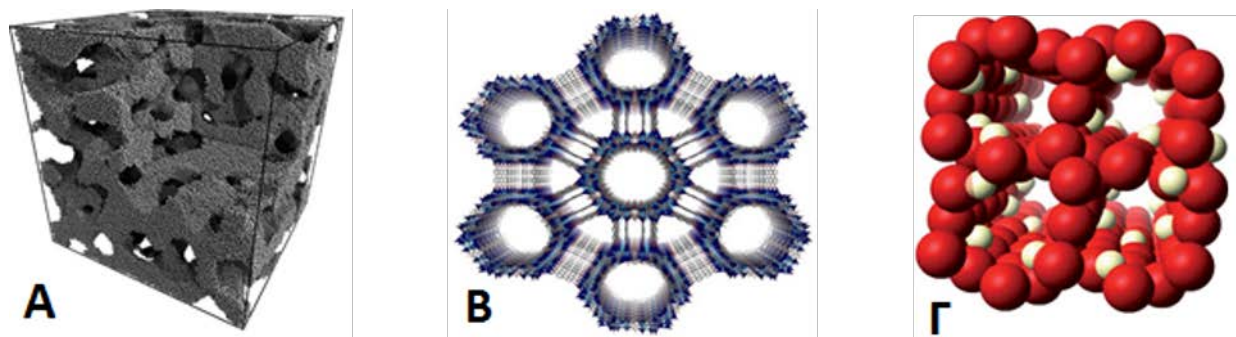
Τα πορώδη υλικά αποτελούν μία σημαντική κατηγορία υλικών με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, όπως κατάλυση, προσρόφηση και διαχωρισμός. Στην εσωτερική τους δομή περιέχουν ένα μεγάλο πλήθος από κενότητες ή διαύλους (πόροι). Οι κενότητες μπορεί να κατανέμονται είτε ομοιόμορφα είτε με τυχαίο τρόπο στο εσωτερικό των στερεών σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο πόρων. Με αυτόν τον τρόπο επιτρέπουν τη ροή, τη μεταφορά μάζας και την προσρόφηση ρευστών μέσα στη δομή τους.

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC, τα πορώδη στερεά ταξινομούνται ανάλογα με την διάμετρο του πόρου σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη [1]. Τα μικροπορώδη στερεά έχουν πόρους με διάμετρο μικρότερη από 2 nm, τα μεσοπορώδη στερεά έχουν πόρους μεγέθους μεταξύ 2 και 50 nm, ενώ τα μακροπορώδη στερεά έχουν πόρους με διάμετρο μεγαλύτερη από 50 nm. Βάση για την ταξινόμηση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι κάθε κατηγορία πορώδων υλικών παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφηση και, κατά συνέπεια, διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά.

Επίσης, σύμφωνα με τη δομή τους, τα πορώδη στερεά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- *Άμορφα πορώδη στερεά*, τα οποία εμφανίζουν τυχαία εσωτερική διευθέτηση πόρων. Τα υλικά αυτά συνήθως παρασκευάζονται με την τεχνική της υδρόλυσης και συμπύκνωσης (sol-gel) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων.
- *Κρυσταλλικά πορώδη υλικά*, στα οποία τα άτομα ή μόρια βρίσκονται σε διακριτές θέσεις μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα και οι πόροι έχουν καθορισμένο μέγεθος και διευθέτηση. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από τρεις κατηγορίες οργανωμένων στερεών: τα φυλλόμορφα στερεά (clays), τους ζεόλιθους και τα οργανομεταλλικά πλέγματα (metal organic frameworks - MOFS) ή πολυμερή συναρμογής (coordination polymers).
- *Δομημένα πορώδη υλικά*, τα οποία αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες οι οποίες είτε μιμούνται κάποια φυσική δομή είτε σχηματίζονται με κάποια πρότυπα. Οι πόροι στα υλικά αυτά έχουν επίσης καθορισμένο μέγεθος και γεωμετρία. Ο κυριότερος

εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά (π.χ. τύπου MCM).



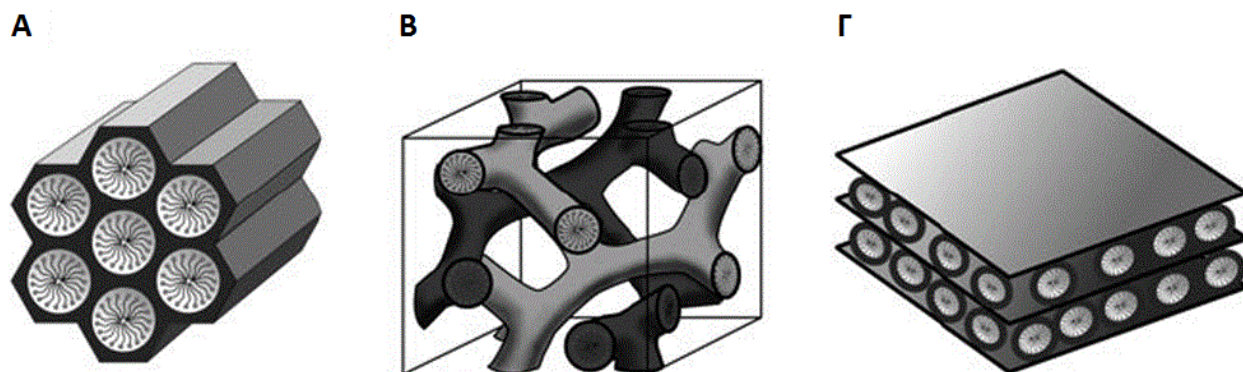
**Σχήμα 1.** Α) Άμορφα μεσοπορώδη [2], Β) Κρυσταλλικά μεσοπορώδη [3] και Γ) Δομημένα μεσοπορώδη [4].

## 1.2 Μεσοπορώδη στερεά

Οι ερευνητές της εταιρείας Mobil παρουσίασαν πρώτοι το 1992 μια νέα οικογένεια μεσοπορώδων πυριτικών υλικών με το όνομα M41S [5], τα οποία τελικά επικράτησε να χαρακτηρίζονται με την ονομασία MCM (Mobil Composition of Matter). Τα υλικά αυτά διαθέτουν στενή και ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων στην περιοχή 1.5–30 nm, υψηλό βαθμό οργάνωσης των πόρων (εξαγωνική, κυβική ή φυλλόμορφη) και μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Η καινοτομία των ερευνητών της Mobil εντοπίζεται στην χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες (π.χ. διαλύτης, συγκέντρωση αντιδρώντων, θερμοκρασία, pH διαλύματος) έχουν την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται σε μικκύλια τα οποία δρουν ως δομικό καλούπι (template) για την ανάπτυξη του ανόργανου σκελετού. Η συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών διαφορετικών μεσοπορώδων πυριτικών στερεών, όπως το MCM-41 το οποίο διαθέτει δισδιάστατη (2D) εξαγωνική δομή πόρων, τα MCM-48 και KIT-6 (Korean Institute of Technology) τα οποία έχουν τρισδιάστατη (3D) κυβικά οργανωμένη δομή πόρων με ομάδα χώρου  $Ia-3d$  (space group No. 230), τα στερεά τύπου SBAs (Santa Barbara Amorphous) με τρισδιάστατη οργανωμένη δομή, κυβική (SBA-1,  $Pm-3n$ ) και εξαγωνική (SBA-15,  $p6mm$ ) και τα MCM-50 με διαδοχικά επίπεδη δομή πόρων ( $L\alpha$ ) (Σχήμα 2). Αυτά τα υλικά διαφέρουν από τους



ζεόλιθους στο γεγονός ότι εμφανίζουν οργανωμένους πόρους στη μεσοπορώδη περιοχή, γι' αυτό και κατά αναλογία ονομάστηκαν μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα (Mesoporous Molecular Sieves). Διαφέρουν επίσης στο γεγονός ότι τα τοιχώματα των πόρων τους συνήθως είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά.



**Σχημα 2.** Τυπικές δομές οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών: A) εξαγωνική, B) κυβική και Γ) φυλλόμορφη [6].

Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος των ερευνητών της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων να σχηματίζουν μικκύλια και εκτεταμένες νανοδομές, για παράδειγμα εξαγωνικές, κυβικές ή φυλλόμορφες, μέσα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό και η αιθανόλη. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος και τη γεωμετρία των μικυλλίων και, κατά συνέπεια, τη γεωμετρία του πόρου. Συνήθως τα επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζουν ραβδοειδές σχήμα και είναι οργανωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε το υδρόφοβο τμήμα της αλυσίδας να βρίσκεται προς το κέντρο του μικυλλίου και το υδρόφοβο άκρο εξωτερικά, προς τον διαλύτη. Η σύνθεση των μεσοπορώδων πυριτικών στερεών περιλαμβάνει αρχικά την αλληλεπίδραση επιφανειοδραστικών μορίων (π.χ. αλάτων τεταρτοταγών αμινών όπως το cetyltrimethylammonium bromide  $C_nTAB$ , όπου  $n=10-22$ ) με υδρολυμένα μονομερή ή ολιγομερή υδροξείδια/οξειδία μετάλλων (π.χ.  $Si(OH)_4$ ,  $Al(OH)_4^-$ ,  $TiO_x(OH)_{4-x}$ ) τα οποία υφίστανται προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια των αναπτυσσόμενων κυλινδρικών μικυλλίων. Τα ανόργανα συστατικά συμπυκνώνονται μεταξύ τους μέσω της διαδικασίας sol-gel παρουσία συνήθως κάποιου καταλύτη, οξέως (HCl) ή βάσης

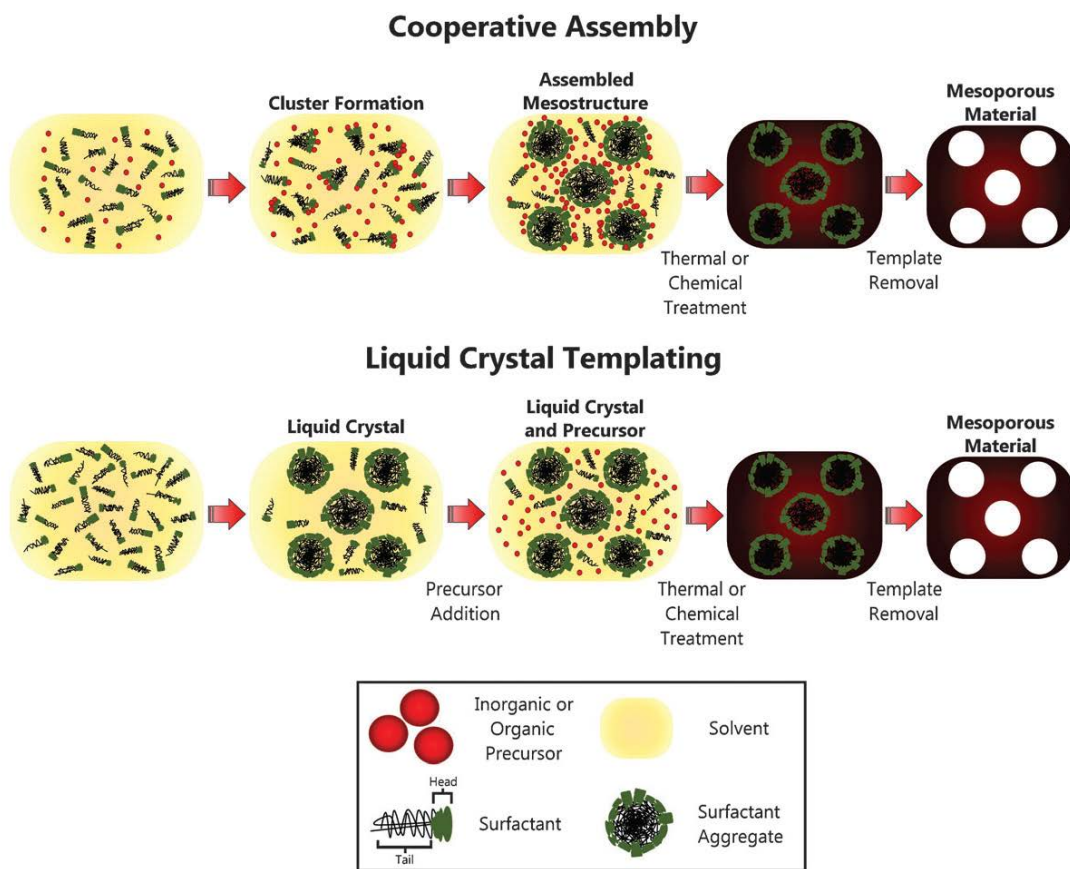
(NaOH), ή πολυμερίζονται με αντιδράσεις συναρμογής με κάποια οργανική ή ανόργανη ένωση. Η σχηματιζόμενη ανόργανη-οργανική υβριδική δομή συγκρατείται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της θετικά φορτισμένης ομάδας του επιφανειοδραστικού και των αρνητικά φορτισμένων οξο-υδροξο-μεταλλικών ( $\text{MO}_x(\text{OH})_y^{n-}$ ) συστατικών. Το διάλυμα των αντιδρώντων υφίσταται ωρίμανση συνήθως στους 35 – 150 °C για μερικές ώρες ή ημέρες και το στερεό προϊόν διηθείται, πλένεται και ξηραίνεται. Τελικά η πορώδη δομή αυτών των υλικών προκύπτει μετά από προσεκτική απομάκρυνση των οργανικών μορίων, συνήθως με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (500–600 °C) υπό ροή αέρα ή αζώτου. Με την έψηση των υλικών, τα οργανικά συστατικά απομακρύνονται αφήνοντας πίσω μια δομή από κανάλια με διάταξη παρόμοια με αυτή που είχαν τα μικύλλια. Στην περίπτωση που η ανόργανη δομή είναι θερμικά ασταθής, τότε εφαρμόζονται πιο ήπιες συνθήκες για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών όπως είναι η ιοντο-ανταλλαγή και η συνεχής έκπλυση με διάλυμα αιθανόλης (soxhlet).

### 1.2.1 Μηχανισμός προτύπου υγρού-κρυστάλλου

Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες για τον μηχανισμό σχηματισμού αυτών των μικυλλίων. Οι μηχανισμοί που περιγράφουν καλύτερα την ανάπτυξη των μεσοπορώδων υλικών είναι ο μηχανισμός *προτύπου υγρού-κρυστάλλου* (liquid-crystal templating) και ο μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης* (cooperative assembly), οι οποίοι προτάθηκαν από τον Beck και συνεργάτες αμέσως μετά την ανακάλυψη των MCM-41 [7].

Στο μηχανισμό *προτύπου υγρού-κρυστάλλου* αρχικά σχηματίζεται η υγρή κρυσταλλική μεσοδομή από επιφανειοδραστικά μόρια, η οποία στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τα ανόργανα συστατικά. Στη συνέχεια ακολουθεί ο πολυμερισμός των ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια των μικυλλίων για να σχηματισθεί το υβριδικό ανόργανο-οργανικό υλικό. Τέλος, μετά την απομάκρυνση των οργανικών μορίων προκύπτει το τελικό μεσοπορώδες υλικό (Σχήμα 3). Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι τα μεσοπορώδη υλικά μπορούν να δημιουργηθούν ακόμα και σε συγκέντρωση επιφανειοδραστικών μορίων μικρότερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλιοποίησης (critical micelle concentration, CMC). Επίσης, μεσοπορώδεις δομές μπορεί να σχηματιστούν με επιφανειοδραστικά μόρια που έχουν μικρό μήκος ανθρακικών αλυσίδων όπως το  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , τα οποία δεν σχηματίζουν σταθερά μικύλλια σε νερό.

Σύμφωνα με το μηχανισμό *συνεργατικής οργάνωσης*, τα επιφανειοδραστικά μόρια αρχικά βρίσκονται σαν μονομερή στο διάλυμα και αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τα ανόργανα πυριτικά συστατικά. Η προσθήκη πυριτικών ανιόντων και ο πολυμερισμός τους προσελκύει όλο και περισσότερα οργανικά μόρια, τα οποία έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν τα επιφανειοδραστικά μόρια να οργανώνονται σε μικύλλια τα οποία με τη σειρά τους συσσωματώνονται σε καλά οργανωμένες διατάξεις που δρουν ως δομικό καλούπι για τον σχηματισμό του πυριτικού σκελετού (Σχήμα 3).



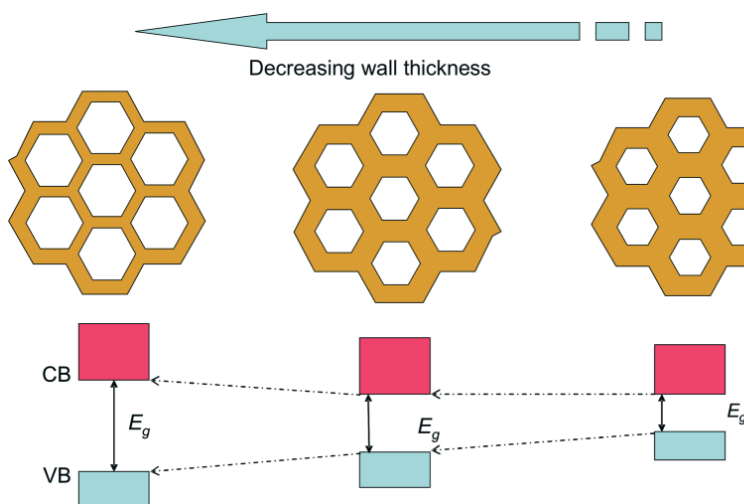
**Σχήμα 3.** Δύο μηχανισμοί σύνθεσης μεσοπορώδων υλικών: μηχανισμός *συνεργατικής οργάνωσης* (cooperative assembly) και μηχανισμός *προτύπου υγρού-κρυστάλλου* (liquid-crystal templating) [8].

### 1.3 Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων

Ο θειούχος χαλκός ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ανήκει σε μια οικογένεια υλικών, τα χαλκογονίδια μετάλλων. Ως χαλκογονίδια στην διεθνή βιβλιογραφία ονομάζονται ενώσεις τύπου μετάλλου-χαλκογόνου. Ο όρος χαλκογόνο συνήθως αναφέρεται στα τρία πιο βαριά στοιχεία της υποομάδας του οξυγόνου ( $16^{\text{ης}}$  ομάδας του περιοδικού πίνακα), δηλαδή θείο (S), σελήνιο (Se) και τελλούριο (Te) [9]. Τα χαλκογονίδια διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες ανάλογα με τη φύση του μετάλλου. Η πρώτη υποκατηγορία περιλαμβάνει το κάδμιο (Cd), τον ψευδάργυρο (Zn), το ίνδιο (In), τον χαλκό (Cu) κ.α.. Τα μεταλλικά κατιόντα σε αυτή την κατηγορία έχουν την ιδιότητα να παραμένουν σταθερά σε υδατικό διάλυμα και ως εκ τούτου να αντιδρούν με ανιόντα θείου ( $\text{S}^{2-}$ ), τελλουρίου ( $\text{Te}^{2-}$ ) και σεληνίου ( $\text{Se}^{2-}$ ). Η δεύτερη υποκατηγορία αποτελείται από το γερμάνιο (Ge), τον κασσίτερο (Sn), το αντιμόνιο (Sb), το μολυβδαίνιο (Mo), το βολφράμιο (W) κ.α.. Τα κατιόντα των παραπάνω μετάλλων δεν είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα και παρουσιάζουν τάση σχηματισμού πολυξομεταλλικών ανιόντων, όπως το  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Τα περισσότερα από αυτά τα κατιόντα είναι δυνατό να σχηματίσουν πλειάδες μετάλλου-χαλκογόνου, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών.

Τα χαλκογονίδια μετάλλων αποτελούν μία σημαντική οικογένεια υλικών με ενδιαφέρουσες καταλυτικές, οπτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες [10-14]. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με το πορώδες μιας δομής μπορεί να ανοίξει νέους ορίζοντες για την ανάπτυξη νέων πολυλειτουργικών υλικών. Πρόσφατα, εντατικές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό την σύνθεση νανοπορώδων χαλκογονιδίων μετάλλων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, όπως η υψηλή αγωγιμότητα, η έντονη οπτική απορρόφηση, η μεγάλη πυκνότητα ενεργών κέντρων αλληλεπίδρασης και η υψηλή εσωτερική επιφάνεια [15-17]. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση της επιφάνειας ενός πορώδους ημιαγωγού με διάφορα μόρια, δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων, μπορεί να ελεγχθεί διαμέσου οπτικών και ηλεκτρικών ερεθισμάτων [18]. Ενδιαφέρον, επίσης, θα αποτελούσε ο συνδυασμός μιας μεσοπορώδους δομής και των εξαιρετικών οπτικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων ενός χαλκογονιδίου. Τέτοια πορώδη συστήματα θα μπορούσαν να βρουν πρακτική εφαρμογή στη φωτοκατάλυση, τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και τον εκλεκτικό διαχωρισμό μορίων. Δεδομένου ότι το πλέγμα ενός μεσοδομημένου ημιαγωγού τείνει να είναι πολύ λεπτό (περίπου 1–4 nm), στο υλικό υπερισχύουν κβαντικά φαινόμενα τα οποία προσδίδουν μοναδικές ιδιότητες. Η θέση και το

μέγεθος του ενεργειακού χάσματος των χαλκογονιδίων (π.χ.  $\text{Cu}_2\text{S}$ : 1.2 eV,  $\text{CdS}$ : 2.4 eV,  $\text{ZnS}$ : 0.9 eV,  $\text{MoS}_2$ : 1.2 eV) αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την τεχνολογική εφαρμογή αυτών των υλικών. Η αλληλεπίδρασή τους με ακτινοβολία ορατού ( $\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$ ) έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση ενός ηλεκτρονίου της ζώνης σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ενεργά κέντρα οξείδωσης ( $\text{h}^+$ ) και αναγωγής ( $\text{e}^-$ ). Το ενεργειακό χάσμα στα νανοδομημένα χαλκογονίδια σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος του τοιχώματος του πόρου [19], με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνει καθώς μειώνεται το πάχος του τοιχώματος (Σχήμα 4). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται σε μονοδιάστατα ημιαγωγιμα νανოსωματίδια όπου η ενέργεια του χάσματος αυξάνει καθώς μικραίνει η διάμετρος των σωματιδίων.



**Σχήμα 4.** Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) ενός μεσοπορώδους ημιαγωγού συναρτήσει του πάχους του τοιχώματος [16].

#### 1.4 Νανοςωματίδια $\text{Cu}_2\text{S}$

Ο θειούχος χαλκός(I) είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με εφαρμογές στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα, στην αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου, σε πλασμονικές διατάξεις, ενώ ταυτόχρονα έχει χαμηλή τοξικότητα και είναι οικονομικό [20-22]. Είναι ένας ημιαγωγός τύπου p, λόγω των κενών θέσεων του χαλκού στο πλέγμα, με ενεργειακό χάσμα περίπου 1.1 – 1.2 eV και πολλές έρευνες έχουν γίνει για την χρήση του σε ηλιακά κελιά

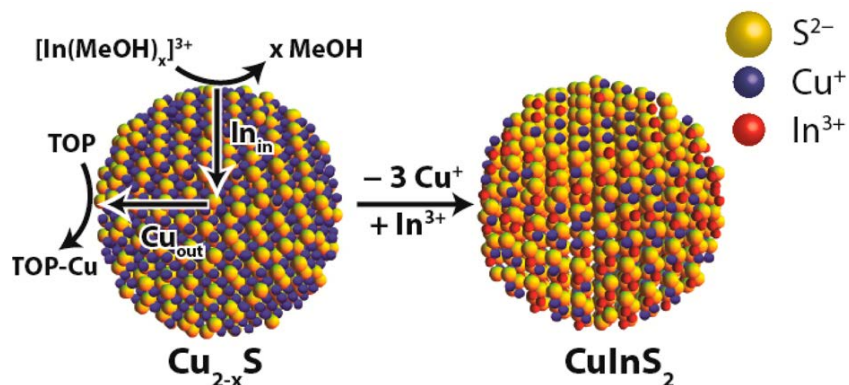
[23-26], νανοηλεκτρονικές συσκευές (διακόπτες) [27-29] και αισθητήρες [30,31]. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί πολλές μέθοδοι για τη σύνθεση νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος. Για παράδειγμα, διάφορες μορφολογίες  $\text{Cu}_2\text{S}$  έχουν συντεθεί, όπως νανοράβδοι [32], νανοσωλήνες [33], νανο-ίνες [34], νανο-νιφάδες [35], νανο-τοιχώματα [36], νανο-κλωβοί [37], σχήμα λουλουδιών [38], σφαίρες [39] κ.α. Ο στοιχειομετρικός παράγοντας (2-x) στο  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  κυμαίνεται από 1 έως 2, δηλαδή από το  $\text{Cu}_2\text{S}$  (chalcocite) μέχρι το  $\text{CuS}$  (covellite). Οι ενδιάμεσες φάσεις περιλαμβάνουν τα  $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$  (yarrowite),  $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$  (spionkopite),  $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  (geerite),  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  (anilite),  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (digenite) και  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  (djurleite). Το ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  φαίνεται να εξαρτάται από την στοιχειομετρία, και αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η τιμή του x (π.χ.  $E_g = 1.5 \text{ eV}$  για το  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $E_g = 2.0 \text{ eV}$  για το  $\text{CuS}$ ) [40-42]. Γενικά, ο έλεγχος της σύνθεσης των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  βοηθά στη ρύθμιση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, οι δυσκολίες στον έλεγχο της σύνθεσης, οι προσμίξεις στο προϊόν και οι συνθήκες της αντίδρασης είναι μερικές από τις προκλήσεις που υπάρχουν για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### 1.5 Χημικός μετασχηματισμός σε στερεά μετάλλου-χαλκογονιδίου

Η σύνθεση νανοδομημένων υλικών με χημικό μετασχηματισμό έχει κερδίσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια από την ερευνητική κοινότητα, καθώς μπορεί να επιτρέψει την ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών τα οποία δεν είναι εύκολο να παρασκευαστούν με συμβατικές μεθόδους [43-45]. Επιπλέον, η διαδικασία αυτή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση απροσδόκητων κρυσταλλικών δομών και, κατά συνέπεια, μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων εξαιτίας της μηχανικής τάσης (στο πολυμερικό πλέγμα) που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής μετατροπής [46-48].

Οι περισσότερες έρευνες για τον χημικό μετασχηματισμό σε ημιαγωγούς έχουν επικεντρωθεί στην μερική ή ολική ανταλλαγή κατιόντων ( $\text{M}^{n+}$ ) από το πλέγμα μετάλλου-χαλκογονιδίου ( $\text{M-Q}$ ,  $\text{Q}=\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ). Για παράδειγμα, ο van der Stam και η ομάδα του μελέτησαν τους παράγοντες που ευνοούν την μερική ανταλλαγή κατιόντων  $\text{Cu}^+$  από νανοσωματίδια  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  με ιόντα  $\text{In}^{3+}$  προς σχηματισμό  $\text{CuInS}_2$ , αντί για την ολική ανταλλαγή κατιόντων  $\text{Cu}^+$  σε  $\text{In}_2\text{S}_3$  [49]. Στην έρευνά τους παρατήρησαν ότι η απόσπαση των κατιόντων

$\text{Cu}^+$  και η ενσωμάτωση των ιόντων  $\text{In}^{3+}$  πραγματοποιούνται μέσω διαφορετικών χημικών διαδικασιών, σε αντίθεση με άλλες γνωστές αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής (π.χ. ανταλλαγή  $\text{Zn}^{2+}$  με  $\text{Cd}^{2+}$  σε νανοκρυστάλλους  $\text{ZnSe}$ ) [50]. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της ιοντο-ανταλλαγής περιγράφεται ως εξής: αρχικά κατιόντα  $\text{Cu}^+$  (μαλακό οξύ κατά Lewis) αποσπώνται από το πλέγμα των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  παρουσία τριοκτυλοφωσφίνης (TOP) (μαλακή βάση κατά Lewis), ενώ στη συνέχεια κατιόντα  $\text{In}^{3+}$  (σκληρό οξύ κατά Lewis) μεταφέρονται στην επιφάνεια των σωματιδίων μαζί με τα μόρια του διαλύτη (μεθανόλη) και ακολούθως ενσωματώνονται στις κενές θέσεις των κατιόντων  $\text{Cu}^+$  (Σχήμα 5). Η παρουσία της τριοκτυλοφωσφίνης στην παραπάνω διαδικασία είναι απαραίτητη προκειμένου να λάβει χώρα η ιοντο-ανταλλαγή - η τριοκτυλοφωσφίνη σταθεροποιεί τα κατιόντα  $\text{Cu}^+$  στο διάλυμα.



**Σχήμα 5.** Σχηματική απεικόνιση των βημάτων που πραγματοποιούνται κατά τη μετατροπή των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  σε  $\text{CuInS}_2$  [49].

Σαν συνέπεια των ξεχωριστών χημικών μονοπατιών για την απόσπαση του  $\text{Cu}$  και την ενσωμάτωση του  $\text{In}$ , ο ρυθμός απόσπασης των ιόντων  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}_{\text{out}}$ ) και ο ρυθμός ενσωμάτωσης των ιόντων  $\text{In}^{3+}$  ( $\text{In}_{\text{in}}$ ) πρέπει να είναι εξισορροπημένοι, διαφορετικά τα νανοσωματίδια είτε θα διαλυθούν ( $\text{Cu}_{\text{out}}$  πιο γρήγορα από  $\text{In}_{\text{in}}$ ) είτε η ιοντο-ανταλλαγή δεν θα πραγματοποιηθεί (πολύ αργός ρυθμός  $\text{Cu}_{\text{out}}$ ). Συγκριτικά, έγιναν αρκετά πειράματα ιοντο-ανταλλαγής με μικρές αλλαγές στις συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. θερμοκρασίες υψηλότερες των 50–100 °C, υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων  $\text{In}^{3+}$ , διαφορετικοί υποκαταστάτες για την απόσπαση του  $\text{Cu}$ ), αλλά απέτυχαν να μετατρέψουν επιτυχώς τους νανοκρυστάλλους  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  σε  $\text{CuInS}_2$  διότι ο ρυθμός

απόσπασης των ιόντων  $\text{Cu}^+$  ήταν πάρα πολύ γρήγορος σε σχέση με τον ρυθμό ενσωμάτωσης των ιόντων  $\text{In}^{3+}$ , με αποτέλεσμα την διάλυση των σωματιδίων.

### 1.5.1 Διατήρηση της κρυσταλλικότητας

Οι αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής είναι συχνά τοποτακτικές, δηλαδή η κρυσταλλική δομή (ανιονικό πλέγμα) των αρχικών σωματιδίων διατηρείται μετά το πέρας της αντίδρασης [51-55]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές, οι οποίες καθορίζονται από την διευθέτηση των ανιόντων ( $\text{S}^{2-}$ ) και τη συγκέντρωση του Cu (x) στο πλέγμα. Το υλικό  $\text{CuInS}_2$  κρυσταλλώνεται σε δύο κρυσταλλικές μορφές, τον ροκεσίτη (roquesite) και τον βουρτσίτη (wurtzite). Ο ροκεσίτης είναι παράγωγο του σφαρελίτη (zinc blende) όπου τα ανιόντα θείου ( $\text{S}^{2-}$ ) βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη (face-centered cubic, fcc), ενώ ο βουρτσίτης έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας (hexagonal close-packed, hcp). Αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής με σωματίδια  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  (djurleite) και  $\text{Cu}_{2.0-1.94}\text{S}$  (high-chalcocite) αναμένεται να καταλήξουν σε υλικά με κρυσταλλική δομή βουρτσίτη, λόγω της εξαγωνικής συμμετρίας της αρχικής κρυσταλλικής δομής.

Όσον αφορά το θειούχο ίνδιο ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), αυτό εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές φάσεις, που συμβολίζονται ως  $\alpha$ ,  $\beta$ , και  $\gamma$ , όπου η  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  είναι σταθερή μέχρι τους 693 K [56]. Και στις τρεις αυτές φάσεις, τα ανιόντα  $\text{S}^{2-}$  βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική διάταξη, ενώ τα κατιόντα  $\text{In}^{3+}$  έχουν διαφορετική διευθέτηση στο πλέγμα.

### 1.5.2 Θερμοδυναμικός καθορισμός ευνοϊκής ιοντο-ανταλλαγής

Ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής είναι η διαφορά στη διαλυτότητα ανάμεσα στο προϊόν και το αντιδρών. Το γινόμενο διαλυτότητας,  $K_{sp}$ , ορίζεται ως παράγοντας ισορροπίας μεταξύ του ιοντικού στερεού και των ιόντων του μέσα σε ένα διάλυμα. Το  $K_{sp}$  σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος ( $\Delta G = -RT \cdot \ln K_{sp}$ ), κάτι το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα πως ένα ιοντικό στερεό με σχετικά μεγάλη  $K_{sp}$  μπορεί να μετατραπεί αυθόρμητα μέσω ιοντο-ανταλλαγής σε ένα άλλο στερεό με σχετικά μικρότερη  $K_{sp}$  (Πίνακας 1).



**Πίνακας 1.** Γινόμενο διαλυτότητας  $K_{sp}$  διαφόρων χαλκογονιδίων στους 25 °C [57].

Στερεό	E=S	E=Se	E=Te	Στερεό	E=S	E=Se	E=Te
Ag <sub>2</sub> E	3 x 10 <sup>-50</sup>	1 x 10 <sup>-54</sup>	N.A	NiE	1 x 10 <sup>-21</sup>	2 x 10 <sup>-26</sup>	NA
Bi <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	1 x 10 <sup>-100</sup>	1 x 10 <sup>-130</sup>	N.A	PbE	1 x 10 <sup>-28</sup>	1 x 10 <sup>-37</sup>	NA
CdE	1 x 10 <sup>-28</sup>	4 x 10 <sup>-35</sup>	1 x 10 <sup>-42</sup>	PtE	9.9 x 10 <sup>-74</sup>	N.A	NA
CuE	5 x 10 <sup>-36</sup>	2 x 10 <sup>-40</sup>	N.A	SbE	2 x 10 <sup>-93</sup>	N.A	NA
HgE	6 x 10 <sup>-53</sup>	4 x 10 <sup>-59</sup>	N.A	SnE	1 x 10 <sup>-26</sup>	5 x 10 <sup>-34</sup>	NA
In <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	6 x 10 <sup>-76</sup>	NA	3 x 10 <sup>-50</sup>	ZnE	3 x 10 <sup>-25</sup>	1 x 10 <sup>-27</sup>	NA

Ωστόσο, η θεωρία του γινομένου διαλυτότητας δεν παρέχει την ακριβή διαλυτότητα των ιοντικών στερεών καθώς η πραγματική διαλυτότητά τους εξαρτάται από μία πληθώρα παραγόντων. Για παράδειγμα, η προσθήκη ενός κατιόντος στο διάλυμα ενός ιοντικού στερεού είναι ικανή να μεταβάλει σημαντικά την διαλυτότητά του και, κατά συνέπεια, την  $K_{sp}$ . Η θερμοκρασία επίσης αποτελεί βασική παράμετρο στην μεταβολή της διαλυτότητας των ιοντικών στερεών, καθώς μπορεί να αυξήσει την διαλυτότητα για μία ενδόθερμη διαδικασία ιοντισμού ή να μειώσει την διαλυτότητα για μία εξώθερμη. Επίσης, η διαλυτότητα μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του ιοντικού στερεού με ίδια στοιχειομετρία, χωρίς ωστόσο αυτή η διαφορά να είναι αρκετά μεγάλη. Επιπλέον, όταν η διάσταση του ιοντικού στερεού είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, η διαλυτότητα αυξάνει σημαντικά. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σύμφωνα με την εξίσωση (1):

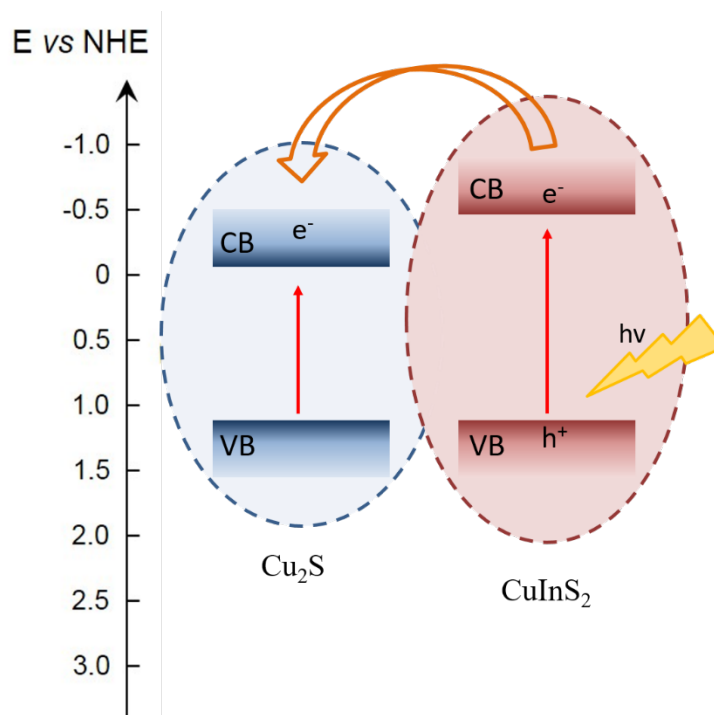
$$\log K_{sp}^* = \log K_{sp,bulk} + 2 \gamma A_m / [3 \log(RT)] \quad (1)$$

όπου,  $K_{sp}$ : γινόμενο διαλυτότητας,  $\gamma$ : επιφανειακή τάση και  $A_m$ : επιφάνεια της διαλυμένης ουσίας (m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>)

Ως εκ τούτου, πολύ λεπτοί νανοράβδοι ή μικρά νανοσωματίδια εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σύγκριση με τα μακροσκοπικά (bulk) ανάλογά τους.

## 2. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτελεί η σύνθεση νέων μεσοπορώδων υλικών τα οποία θα αποτελούνται από συνδεδεμένα νανοσωματίδια σουλφιδίου του χαλκού(I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) και σουλφιδίου του χαλκού ινδίου ( $\text{CuInS}_2$ ) για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Η ανάπτυξη μεσοπορώδων πλεγμάτων από χαλκογονίδια μετάλλων είναι μια απαιτητική διαδικασία εξαιτίας των δυσκολιών που εντοπίζονται τόσο στον πολυμερισμό, όσο και στην κρυστάλλωση των πρόδρομων ενώσεων. Το  $\text{Cu}_2\text{S}$  είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό με ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (1033 nm ή 1.2 eV), το οποίο το καθιστά ιδανικό για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ωστόσο, παρά την πρόοδο που έχει επιτευχθεί στην σύνθεση νανοδομημένων υλικών  $\text{Cu}_2\text{S}$ , η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα φαίνεται να περιορίζεται σημαντικά από το φαινόμενο της επανένωσης ηλεκτρονίου-οπής. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων στρατηγικών για την μείωση του παραπάνω φαινομένου κρίνεται απαραίτητη. Προκειμένου να επιμηκύνουμε το χρόνο ζωής των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και, συνεπώς, να βελτιώσουμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα επιλέξαμε τα ιόντα  $\text{In}^{3+}$  για να τροποποιήσουμε την δομή του  $\text{Cu}_2\text{S}$  και να συνθέσουμε υβριδικά πλέγματα από νανοσωματίδια  $\text{CuInS}_2/\text{Cu}_2\text{S}$ . Σύμφωνα με τον μηχανισμό της οπτικής διέγερσης, η ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Cu}_2\text{S}$  μπορεί να δρα ως ένα «σκαλοπάτι δυναμικού» για την μετάβαση των διεγερμένων ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CuInS}_2$  (το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{Cu}_2\text{S}$  είναι πιο θετικό από αυτό του  $\text{CuInS}_2$ , Σχήμα 6). Με αυτό τον τρόπο, ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο είναι δυνατόν να μεταπηδήσει από την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{CuInS}_2$  στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{Cu}_2\text{S}$ , με αποτέλεσμα τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ηλεκτρονίων από τις οπές και, κατά συνέπεια, την βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού. Η ενσωμάτωση των συμπλόκων  $\text{CuInS}_2$  στο μεσοπορώδες πλέγμα του  $\text{Cu}_2\text{S}$  πραγματοποιήθηκε με την διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής, όπου ένα μικρό ποσοστό κατιόντων  $\text{In}^{+3}$  αντικαθιστούν, τοποτακτικά, κατιόντα  $\text{Cu}^+$ . Εδώ διάφοροι παράγοντες όπως ο χρόνος αντίδρασης και η συγκέντρωση των κατιόντων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα του προϊόντος. Επίσης η χημική σύσταση και το πορώδες της δομής των υλικών χαρακτηρίστηκε με πειράματα θερμικής ανάλυσης (TGA), στοιχειακής ανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/nearIR), περίθλασης ακτίνων-X (XRD), μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-X (SAXS), ποροσιμετρίας αζώτου και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).



**Σχήμα 6.** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοδιέγερσης ηλεκτρονίων στην ετεροδομή  $\text{CuInS}_2/\text{CuS}$ .

Η μελέτη αυτών των υλικών ως καταλύτες σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αποτελεί ένα ακόμη αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Τα παρασκευασθέντα υλικά μελετήθηκαν ως καταλύτες στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue καθώς και στην αναγωγή ιόντων  $\text{Cr(VI)}$  σε υδατικό διάλυμα.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων $\text{Cu}_2\text{S}$

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ , σε σφαιρική φιάλη των 250 mL θερμάνθηκαν 100 mL απιονισμένου ύδατος στους 85 °C υπό ροή αζώτου για 30 λεπτά. Κατόπιν, προστέθηκαν 2 mmol θειογλυκολικό οξύ ( $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) και συνεχίστηκε η ανάδευση για άλλα 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκε 1 mmol  $\text{CuCl}_2$  και, χρησιμοποιώντας διάλυμα 1M  $\text{NaOH}$ , το pH του διαλύματος προσαρμόστηκε στο 9.0. Η ανάδευση συνεχίστηκε για μία ώρα υπό ροή αζώτου και ακολούθως προστέθηκαν 0.5 mmol θειοακεταμίδιο ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), το οποίο είχε προηγουμένως διαλυθεί σε 2 mL απιονισμένο νερό. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Το χρώμα του διαλύματος άρχισε να γίνεται καφέ μετά από λίγα λεπτά, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Τελικά ο διαλύτης συμπυκνώθηκε μέχρις τελικού όγκου 5 mL σε περιστροφικό αποστακτήρα κενού για να προκύψει κολλοειδές διάλυμα νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  συγκέντρωσης  $680 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 3.2 Σύνθεση μεσοδομών από νανοσωματίδια $\text{Cu}_2\text{S}$

Η σύνθεση των μεσοπορώδων πλεγμάτων από νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$ , MCSN όπως θα συμβολίζονται στο εξής, επιτεύχθηκε με οξειδωτικό πολυμερισμό νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων. Συγκεκριμένα, 1.5 g επιφανειοδραστικού polyethylene glycol hexadecyl ether (Brij-58,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{-OH}$ ) διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένου νερού υπό ανάδευση. Έπειτα στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν 5 mL κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  και το μίγμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκαν, με αργό ρυθμό, 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6% βάρος κατ' όγκο (w/v) σε νερό) και το διάλυμα αφέθηκε για ανάδευση για 1 ώρα. Κατόπιν, το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε φούρνο στους 60 °C και αφέθηκε υπό στατικές συνθήκες μέχρις ότου εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Τέλος, το ξηρό προϊόν θερμάνθηκε στους 130 °C υπό ροή αζώτου για περίπου 2 ώρες με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών, το υβριδικό μεσοδομημένο υλικό (που περιέχει επιφανειοδραστικά) προστέθηκε σε 15 mL αιθανόλης και το μίγμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για 30 λεπτά. Έπειτα, το στερεό προϊόν συλλέχθηκε προσεκτικά με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε σχολαστικά

με αιθανόλη και ξηράθηκε στους 40 °C για 2 ώρες. Η διαδικασία της πλύσης επαναλήφθηκε άλλες τρεις φορές χρησιμοποιώντας, ωστόσο, απιονισμένο νερό ως διαλύτη και 10 λεπτά χρόνο ανάδευσης.

Σημειώνεται ότι η παραπάνω διαδικασία περιλαμβάνει τις βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης των μεσοπορώδων υλικών (όσον αφορά την ειδική επιφάνεια και ειδικό όγκο πόρων), οι οποίες βρέθηκαν έπειτα από μια σειρά δοκιμών μεταβάλλοντας τις παραμέτρους σύνθεσης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα ανάπτυξης μεσοπορώδων υλικών Cu<sub>2</sub>S χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες (0.2, 0.5, 1 και 2 g) επιφανειοδραστικού Brij 58 καθώς και διάφορα επιφανειοδραστικά, όπως το Brij S20 (polyethylene glycol octadecyl ether), Brij S100 (polyoxyethylene(100) stearyl ether), Pluronic P-123 ((ethylene glycol)<sub>20</sub>-*b*-(propylene glycol)<sub>70</sub>-*b*-(ethylene glycol)<sub>20</sub>) και Pluronic F-127 ((ethylene glycol)<sub>100</sub>-*b*-(propylene glycol)<sub>65</sub>-*b*-(ethylene glycol)<sub>100</sub>). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλύοντας το επιφανειοδραστικό Brij 58 σε αιθανόλη και τετραϋδροφουράνιο (THF). Τέλος, έγιναν δοκιμές με διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3%, 5% και 10% (βάρος κατ' όγκο) σε νερό.

### 3.3 Σύνθεση σύνθετων μεσοδομών από νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S ντοπαρισμένα με In

Η σύνθεση των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών από νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S ντοπαρισμένα με In, MICSN όπως θα συμβολίζονται στο εξής, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής μετατροπής με ιοντο-ανταλλαγή. Συγκεκριμένα, 0.4 mmol υλικού MCSN προστέθηκε σε 10 mL τολουόλιο. Έπειτα στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν 300 mg InCl<sub>3</sub> σε 1 mL αιθανόλης και 250 μL τριοκτυλοφωσφίνης (trioctylphosphine, TOP) και το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για καθορισμένο χρόνο υπό ροή αζώτου. Γενικά, μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης ευνοεί την ανάπτυξη σύνθετων υλικών CuInS<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>S με υψηλότερη περιεκτικότητα σε In. Έπειτα, το στερεό προϊόν συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και ξηράθηκε στους 60 °C για 6 ώρες. Παρασκευάστηκε μια σειρά από σύνθετα μεσοπορώδη υλικά, MICSN-n με διαφορετικό ποσοστό (mol%) σε In, i.e. 1.8, 4.0, 13.9, 31.2 και 47.6% (βασιζόμενο στα αποτελέσματα EDS), μεταβάλλοντας τον χρόνο αντίδρασης από περίπου 12, σε 24, σε 48, σε 72, και σε 96 ώρες, αντίστοιχα.

### 3.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων CuInS<sub>2</sub>

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων CuInS<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε ως εξής [58]: σε σφαιρική φιάλη των 250 mL διαλύθηκαν 0.2 mmol CuCl και 0.2 mmol InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O σε 2 mL δωδεκανο-1-θειόλη (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>S) και 8 mL 1-οκταδεκένιο (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>). Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80 °C υπό ροή αζώτου για 30 λεπτά. Κατόπιν, θερμάνθηκε γρήγορα στους 220 °C και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 4 ώρες. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και τα νανοσωματίδια CuInS<sub>2</sub> συλλέχθηκαν με φυγοκέντριση (5 λεπτά σε 10000 rpm) προσθέτοντας μικρή ποσότητα αιθανόλης. Το προϊόν ξηράνθηκε στους 80 °C για περίπου 12 ώρες.

### 3.5 Καταλυτική μελέτη

#### 3.5.1 Διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue

Η καταλυτική μελέτη διάσπασης του Methylene Blue (MB) πραγματοποιήθηκε ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 50 mL υδατικού διαλύματος MB (40 mg L<sup>-1</sup>) και 45 mg καταλύτη. Η ροή του οξυγόνου ρυθμίστηκε στα 25 mL min<sup>-1</sup>. Η καταλυτική αντίδραση άρχισε με την ακτινοβολία του μίγματος με λάμπα Xe (Variac Cermax 300 W), υπό την παρουσία φίλτρου ορατού ( $\lambda > 420$  nm), και τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για καθορισμένο χρόνο. Η πορεία της αντίδρασης μελετήθηκε με ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης σε φασματόμετρο ορατού-υπεριώδους (UV-vis) του οίκου Perkin Elmer (Lambda 950). Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση το μέγιστο της απορρόφησης του αντιδρώντος στα 664 nm.

#### 3.5.2 Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

Η μελέτη της αναγωγής των ιόντων Cr(VI) πραγματοποιήθηκε ως εξής: σε σφαιρική φιάλη των 100 mL τοποθετήθηκαν 50 mL υδατικού διαλύματος Cr(VI) (100 mg L<sup>-1</sup>) και 25 mg καταλύτη. Σε καθορισμένους χρόνους πάρθηκε δείγμα (0.5 mL) από το μίγμα της αντίδρασης, προστέθηκαν 100  $\mu$ L διαλύματος διφαινυλοκαρβαζιδίου (diphenylcarbazide, 0.5 wt% σε

ακετόνη) και το μίγμα αναδεύτηκε για τουλάχιστον 15 λεπτά για την πλήρη ανάπτυξη του χρώματος. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε φασματοφωτομετρικά με βάση την απορρόφηση του συμπλόκου Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδιο στα 550 nm.

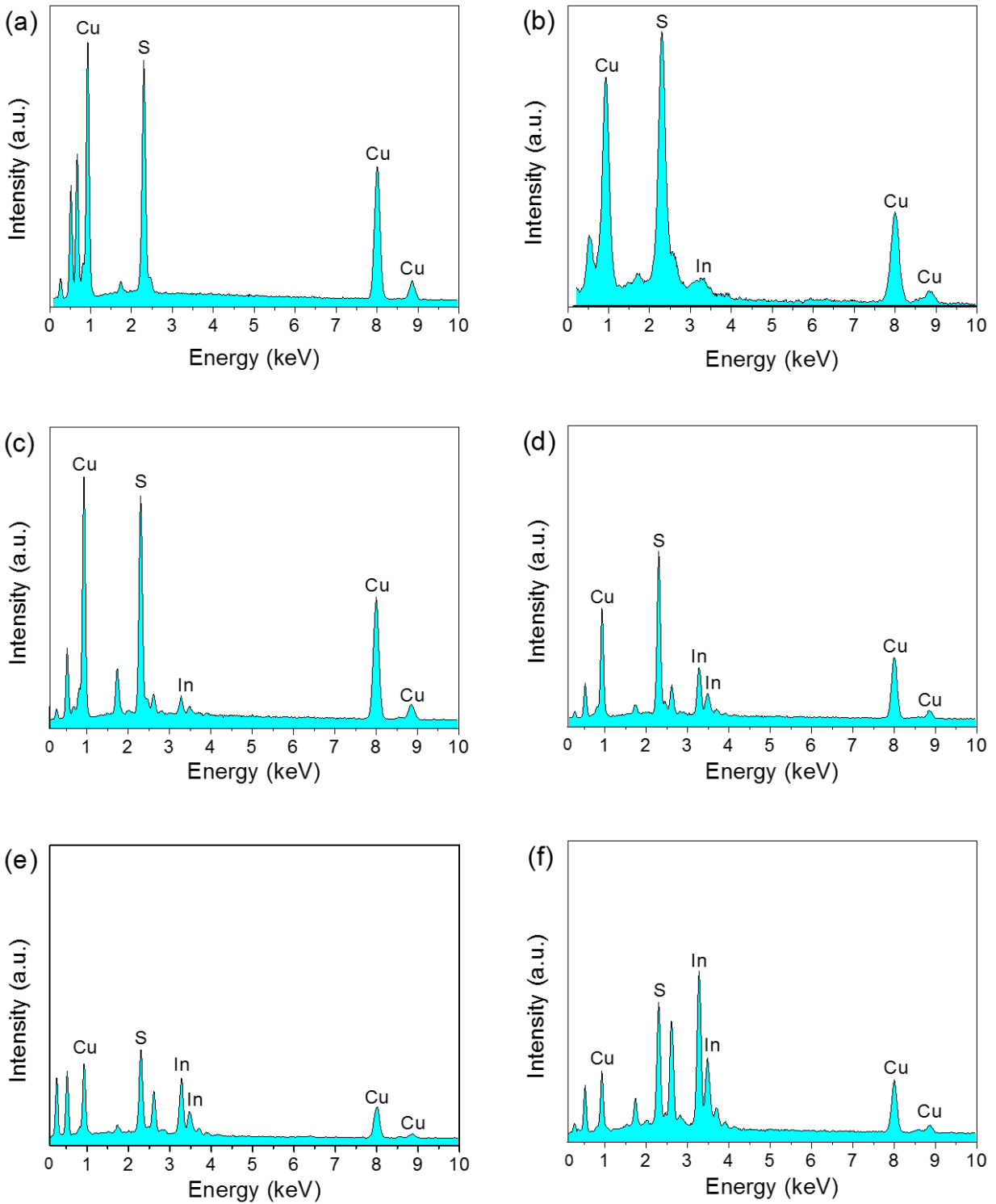
## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση των υλικών που συντέθηκαν επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Σχήμα 7). Τα φάσματα EDS του υλικού MCSN εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές των ατόμων Cu και S με ατομική αναλογία περίπου 1.5:1. Η αναλογία αυτή αποκλίνει από το 2:1 που αναμένεται για το  $\text{Cu}_2\text{S}$ , γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία περίσσειας  $-\text{S}-\text{S}-$  δεσμών ή πρόσθετης φάση  $\text{CuS}$  ( $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}^{2-})(\text{S}_2)^-$ ) στη δομή του τελικού υλικού. Όσον αφορά τα μεσοπορώδη υλικά  $\text{Cu}_2\text{S}$  ντοπαρισμένα με In (MICSN), τα φάσματα EDS εμφάνισαν μια επιπλέον κορυφή η οποία αποδίδεται στο άτομο του ινδίου. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται οι ατομικές αναλογίες των στοιχείων Cu:In:S των σύνθετων υλικών MICSN καθώς και η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε In (mol %).

**Πίνακας 2.** Χημική σύσταση των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών MICSN.

Δείγμα	Ατομική αναλογία Cu:In:S	Περιεκτικότητα σε In (mol %)
MICSN-1	54.89:1.75:43.36	1.8
MICSN-2	51.05:3.87:45.07	4.0
MICSN-3	41.01:12.17:46.81	13.9
MICSN-4	36.45:23.76:39.78	31.2
MICSN-5	33.14:32.23:34.63	47.6



**Σχήμα 7.** Τυπικά φάσματα EDS για το μεσοπορώδες υλικό (a) MCSN και τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά (b) MICSN-1, (c) MICSN-2, (d) MICSN-3, (e) MICSN-4 και (f) MICSN-5.

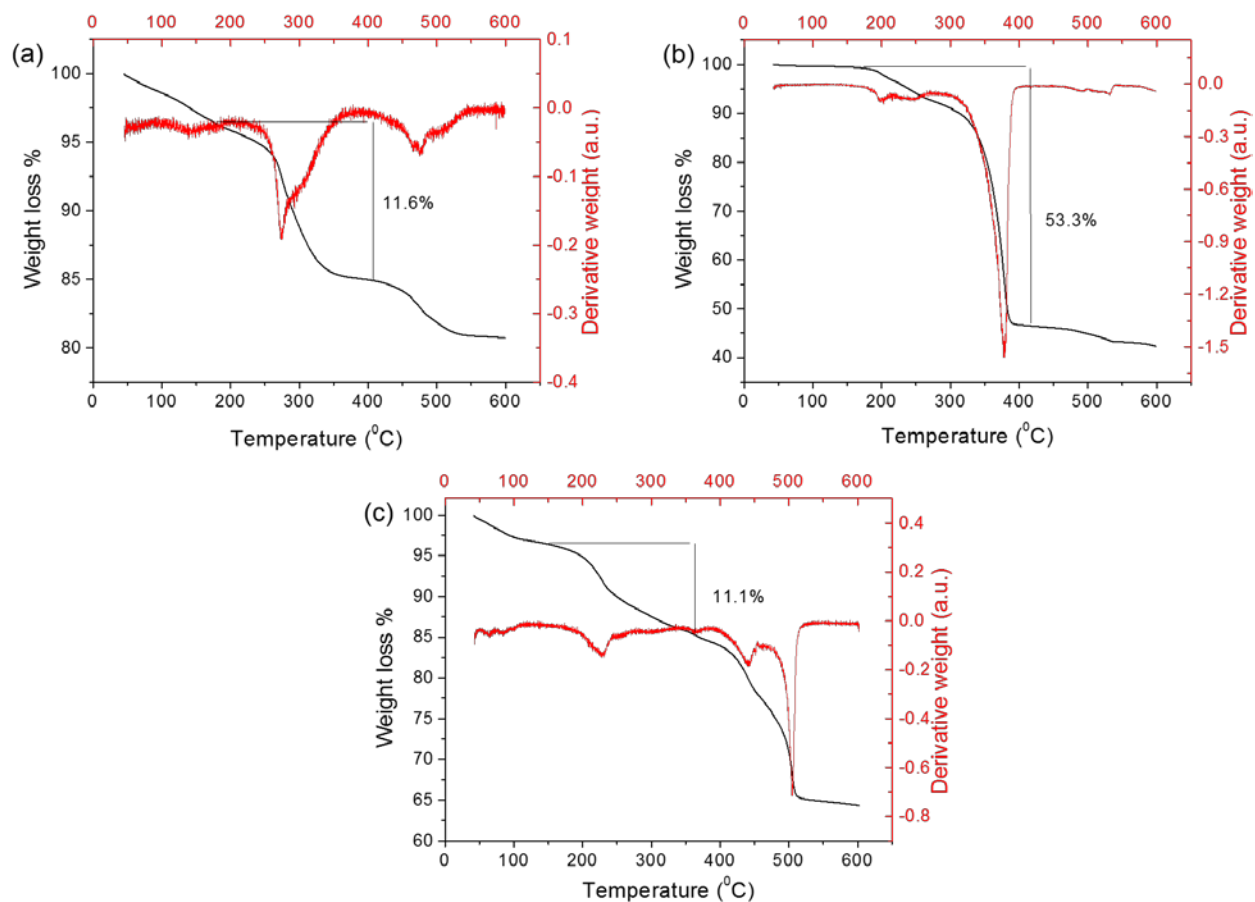


## 4.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση

Η μέθοδος της θερμικής ανάλυσης του μεσοδομημένου υλικού MCSN χρησιμοποιήθηκε για να διευκρινιστεί η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών στο τελικό υλικό. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) είναι μια αναλυτική τεχνική που καταγράφει την μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας του υλικού και του ποσοστού των πτητικών συστατικών του. Για τη θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Pelkin-Elmer Diamond συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg υλικού και τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε καπάκια από αλουμίνιο, ώστε να σχηματίσουν ομοιόμορφη κλίνη σωματιδίων. Τα θερμογραφήματα TGA μετρήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 40 – 600 °C, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 5 °C min<sup>-1</sup> και σε ροή αζώτου περίπου 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Τα θερμογραφήματα TGA των νανοσωματιδίων Cu<sub>2</sub>S, του μεσοδομημένου υλικού MCSN που περιέχει επιφανειοδραστικό και του μεσοπορώδους MCSN φαίνονται στο Σχήμα 8. Στα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S η απώλεια βάρους πραγματοποιείται κυρίως σε τρία στάδια θερμικής μεταβολής από τους 50 °C μέχρι τους 550 °C (Σχήμα 8a). Στο πρώτο στάδιο, από τους 50 °C μέχρι τους 160 °C περίπου έχουμε εκρόφηση των μορίων του διαλύτη (ύδατος) τα οποία ήταν φυσικά προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού. Στο δεύτερο στάδιο, από τους 160 °C μέχρι τους 420 °C περίπου, η απώλεια μάζας (~11.6%) αποδίδεται κυρίως στη θερμική αποδόμηση των οργανικών υποκαταστατών (ligands) που είναι ακινητοποιημένα στην επιφάνεια των σωματιδίων. Στο τρίτο στάδιο, στην περιοχή θερμοκρασιών 420 – 550 °C, η απώλεια μάζας οφείλεται στην θερμική αποδόμηση του χαλκογονιδίου Cu<sub>2</sub>S. Στο υβριδικό υλικό MCSN που περιέχει επιφανειοδραστικό, η απώλεια βάρους (~53.3%) στην περιοχή θερμοκρασιών 180 – 420 °C, η οποία είναι δυνατό να συμβαίνει σε δύο ή περισσότερα στάδια όπως φαίνεται στην καμπύλη του ρυθμού της θερμικής μεταβολής του βάρους DTG, αποδίδεται στην θερμική διάσπαση του επιφανειοδραστικού (Σχήμα 8b). Το θερμογράφημα TGA για το υλικό MCSN έπειτα από διαδοχικές πλύσεις με αιθανόλη και νερό έδειξε μικρή απώλεια μάζας (11.1%) από τους 150 °C μέχρι τους 380 °C, η οποία αποδίδεται στη διάσπαση των μορίων του επιφανειοδραστικού και των υποκαταστατών τα οποία παρέμειναν εγκλωβισμένα μέσα στους πόρους του υλικού (Σχήμα 8c). Σημειώνεται ότι πρόσθετες προσπάθειες για την περαιτέρω

απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού, ενώ μειώνουν σημαντικά το ποσοστό των οργανικών μορίων στο τελικό υλικό (<10%), οδηγούν σε σημαντική αποδόμηση της πορώδους δομής (ειδική επιφάνεια πόρου <math>20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>).

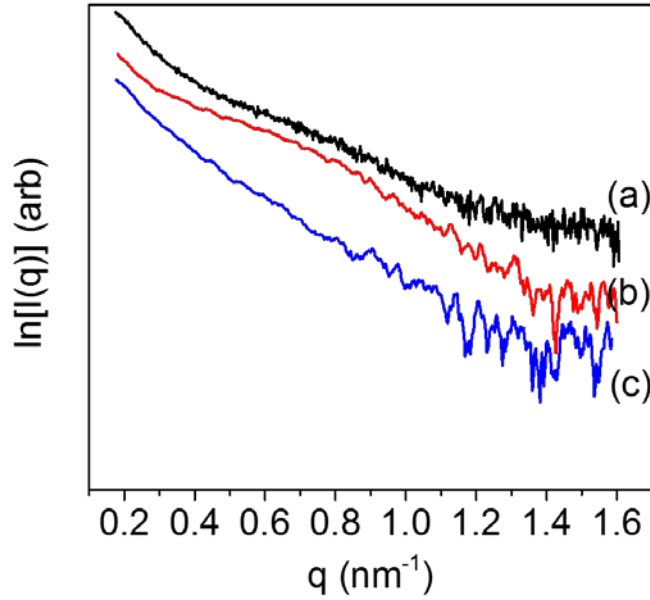


**Σχήμα 8.** Διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) (a) των νανοσωματιδίων Cu<sub>2</sub>S (b) του μεσοδομημένου υλικού MCSN που περιέχει επιφανειοδραστικά και (c) του μεσοπορώδους MCSN έπειτα από διαδοχικές πλύσεις με αιθανόλη και νερό. Επίσης, με κόκκινη γραμμή φαίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα του ρυθμού μεταβολής του βάρους (DTG).

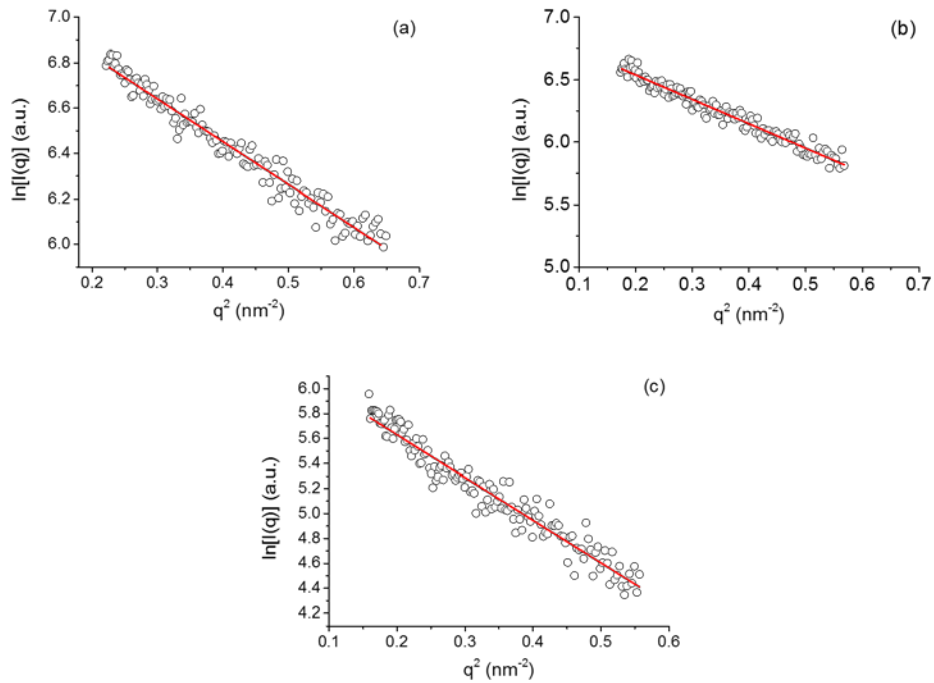
### 4.3 Μεσοσκοπική δομή και κρυσταλλικότητα του πλέγματος

Η μελέτη των παρασκευασθέντων υλικών, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση του βαθμού οργάνωσης της μεσοπορώδους δομής και της κρυσταλλικότητας του πλέγματος πραγματοποιήθηκε με πειράματα μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων-X (SAXS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Για την καταγραφή των διαγραμμάτων SAXS χρησιμοποιήθηκε συσκευή Rigaku S-MAX 300, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K<sub>α</sub> (80 kV και 40 mA). Συγκεκριμένα, το διάγραμμα SAXS του υλικού MCSN εμφανίζει μία ασθενή, αλλά διακριτή, κορυφή σκέδασης στην περιοχή  $q = 0.60 - 0.65 \text{ nm}^{-1}$  (όπου  $q$  είναι το κυματάνυσμα σκέδασης ίσο με  $4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  είναι η γωνία σκέδασης και  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ( $\lambda_{\text{Cu}}=1.54098 \text{ \AA}$ )), η οποία υποδεικνύει μεσοσκοπική οργάνωση (Σχήμα 9, μαύρη γραμμή). Η γωνιακή θέση της κορυφής αυτής έδειξε μία μέση διασωματιδιακή απόσταση ( $d_{\text{SAXS}}=2\pi/q$ ) περίπου στα 11 nm. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο σχήμα 9 (μπλε γραμμή), η κορυφή αυτή χάνεται στο σύνθετο υλικό MICSN-2, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η αντικατάσταση του Cu από In προκαλεί μερική αποδόμηση του μεσοδομημένου πλέγματος. Ο εκφυλισμός της δομής των πόρων των υλικών MICSN με την προσθήκη ιόντων In στο πλέγμα Cu<sub>2</sub>S, θα δούμε παρακάτω ότι, επιβεβαιώνεται με πειράματα ποροσιμετρίας αζώτου.

Η προσέγγιση Guinier αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδος για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων ενός υλικού από δεδομένα σκέδασης ακτίνων-X. Ο υπολογισμός αυτός δίνει με ικανοποιητική ακρίβεια το μέγεθος των σωματιδίων με διάμετρο 1–100 nm. Στα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S και το μεσοπορώδες υλικό MCSN, η ανάλυση Guinier έδειξε μια μέση τιμή διαμέτρου ( $D_{\text{SAXS}}$ ) περίπου στα 6.0 nm και 6.1 nm, αντίστοιχα (Σχήμα 10a και 10b). Από τις υπολογιζόμενες τιμές  $D_{\text{SAXS}}$  γίνεται σαφές ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων Cu<sub>2</sub>S δεν μεταβάλλεται κατά την διαδικασία του οξειδωτικού πολυμερισμού και της απομάκρυνσης των επιφανειοδραστικών. Για το μεσοπορώδες υλικό MICSN-2, η μέση διάμετρος των σωματιδίων υπολογίστηκε στα 7.5 nm περίπου. Η αύξηση στην διάμετρο των νανοσωματιδίων Cu<sub>2</sub>S ντοπαρισμένα με In αποδίδεται στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα των κατιόντων In<sup>3+</sup> ( $r = 80 \text{ pm}$ ) συγκριτικά με αυτή των ιόντων Cu<sup>+</sup> ( $r = 77 \text{ pm}$ ) και Cu<sup>2+</sup> ( $r = 73 \text{ pm}$ ).

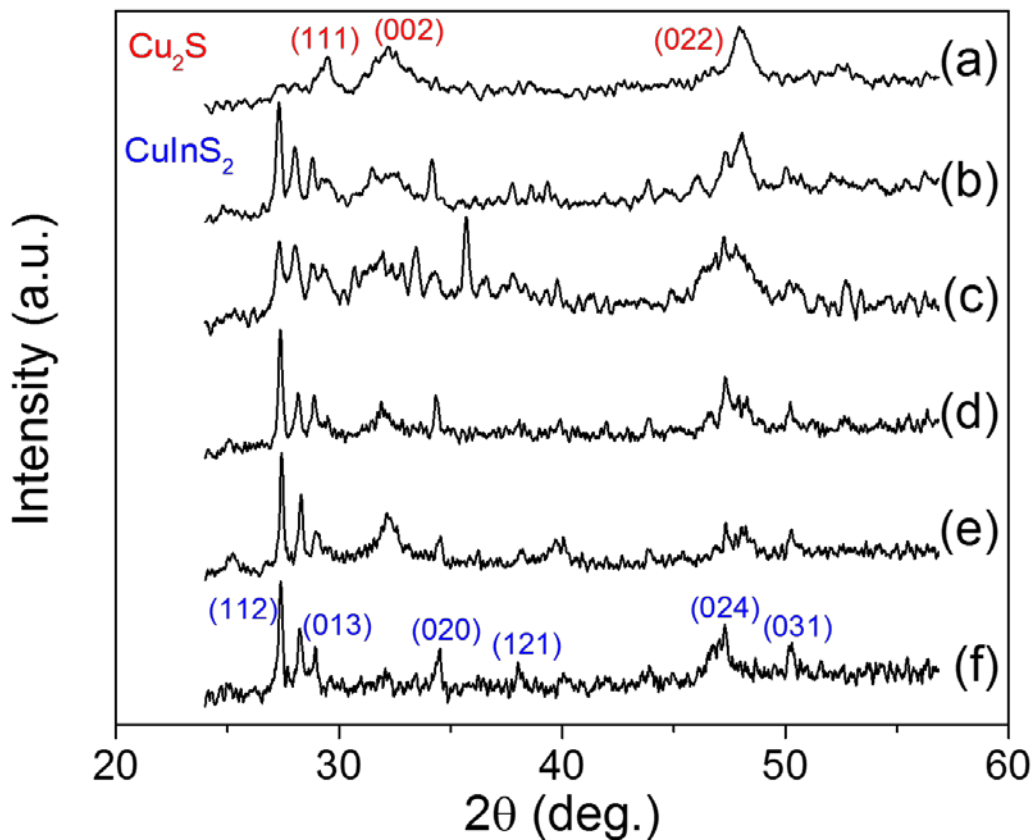


**Σχήμα 9.** Μικρογωνιακή σκέδαση ακτίνων-X (SAXS) των (a) νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  και των μεσοπορώδων υλικών (b) MCSN και (c) MICSN-2.



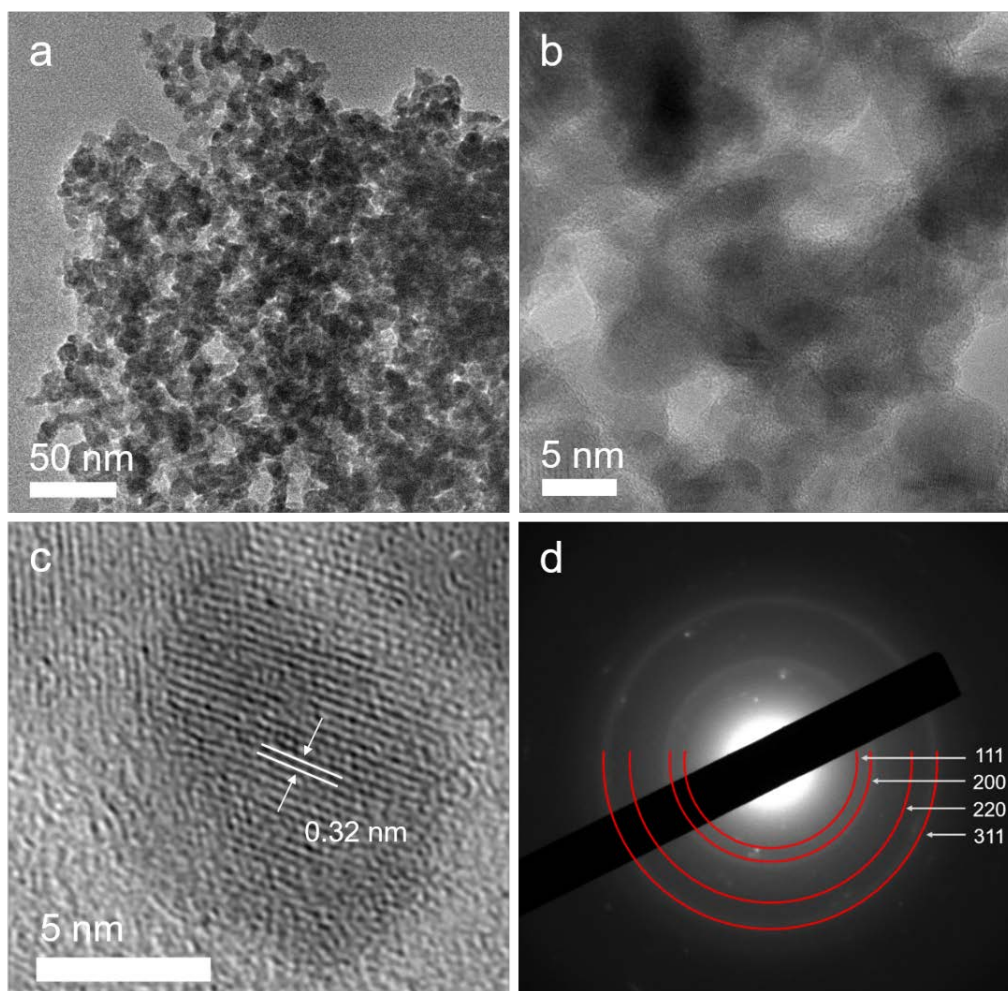
**Σχήμα 10.** Διαγράμματα Guinier [ $I(q)=I(0)\exp(-q^2R_g^2/3)$ , όπου  $R_g$  η γυροειδή ακτίνα Guinier (για σφαιρικό σωματίδιο:  $D_{\text{SAXS}}=2R_g/\sqrt{(3/5)}$ )] των (a) νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  και των μεσοπορώδων υλικών (b) MCSN και (c) MICSN-2. Η αντίστοιχη κόκκινη γραμμή προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα.

Περαιτέρω μελέτη των υλικών που παρασκευάστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες ( $2\theta > 20^\circ$ ) επιβεβαίωσε την κρυσταλλικότητα της δομής τους (Σχήμα 11). Το διάγραμμα XRD του υλικού MCSN εμφάνισε μια σειρά από ευρείες κορυφές περίθλασης Bragg, οι οποίες αντιστοιχούν στην κυβική δομή του  $\text{Cu}_2\text{S}$  με ομάδα χώρου  $Fm-3m$  και σταθερές πλέγματος  $a_0 = b_0 = c_0 = 5.6 \text{ \AA}$ . Τα σύνθετα υλικά MICSN εμφάνισαν πρόσθετες κορυφές περίθλασης Bragg στην περιοχή γωνιών  $2\theta = 25 - 55^\circ$ , οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (112), (013), (020), (121), (024) και (031) της τετραγωνικής δομής του  $\text{CuInS}_2$  με ομάδα χώρου  $I4-2d$  και σταθερές πλέγματος  $a_0 = b_0 = 5.5 \text{ \AA}$  και  $c_0 = 11.1 \text{ \AA}$ . Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η μετατροπή του  $\text{Cu}_2\text{S}$  σε  $\text{CuInS}_2$  είναι τοποτακτική καθώς διατηρείται η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα του αρχικού υλικού  $\text{Cu}_2\text{S}$  έπειτα από την αντίδραση της ιοντο-ανταλλαγής.



**Σχήμα 11.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες των υλικών: (a) MCSN, (b) MICSN-1, (c) MICSN-2, (d) MICSN-3, (e) MICSN-4 και (f) MICSN-5.

Η μεσοπορώδη δομή του υλικού MCSN χαρακτηρίστηκε επίσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Όπως φαίνεται στο σχήμα 12a και 12b, το υλικό έχει μια πορώδη δομή από διασυνδεδεμένα μεταξύ τους νανοσωματίδια. Με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής, η διάμετρος των νανοσωματιδίων βρέθηκε να είναι 6 – 7 nm, η οποία είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτή από μετρήσεις SAXS. Τυπικές εικόνες TEM υψηλής ακρίβειας (HRTEM) έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια που αποτελούν το υλικό εμφανίζουν μια σειρά από πλεγμιακά επίπεδα με απόσταση μεταξύ των επιπέδων  $\sim 3.2 \text{ \AA}$  (Σχήμα 12c), η οποία συμφωνεί με το κρυσταλλικό επίπεδο (111) της δομής του  $\text{Cu}_2\text{S}$  (digenite).



**Σχήμα 12.** (a και b) Τυπικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), (c) εικόνα TEM υψηλής ευκρίνειας (HRTEM) και (d) διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) για το μεσοπορώδες υλικό MCSN.

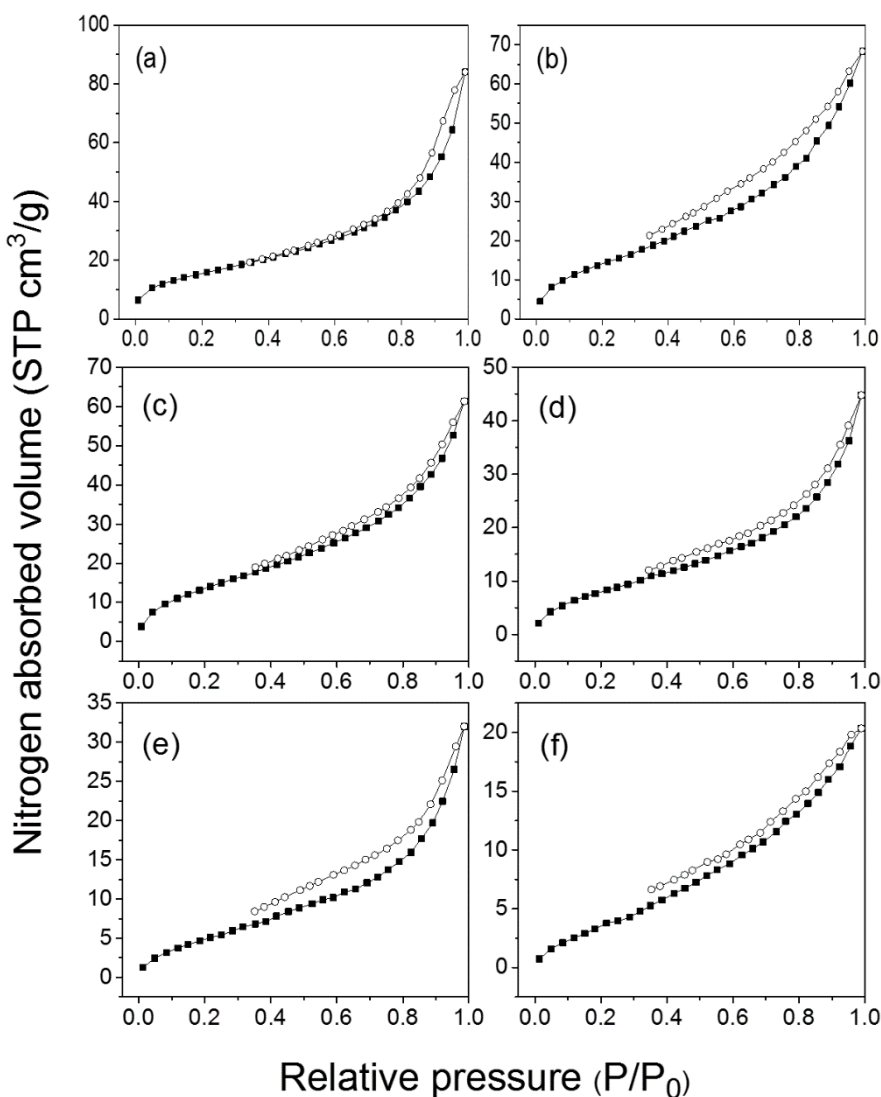
Η κρυσταλλικότητα του υλικού χαρακτηρίστηκε επίσης με πειράματα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED). Το διάγραμμα (SAED), στο σχήμα 12d, δείχνει μία σειρά από ευρείς δακτυλίους περίθλασης Debye-Scherrer, οι οποίοι αποδίδονται ικανοποιητικά στις ανακλάσεις (111), (200), (220) και (311) της κυβικής φάσης  $\text{Cu}_2\text{S}$  (digenite) (JCPDS no. 02-1284, ομάδα χώρου  $Fm-3m$ ,  $a_0 = 5.6 \text{ \AA}$ ). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με αποτελέσματα από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και υψηλής ευκρίνειας TEM (HRTEM). Η ομοιόμορφη ένταση των δακτυλίων Debye-Scherrer στο διάγραμμα SAED υποδηλώνει σαφώς ένα τυχαίο προσανατολισμό των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  στο μεσοπορώδες υλικό MCSN.

#### 4.4 Επιφάνεια και πορώδες

Το πορώδες των υλικών που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκε με πειράματα φυσιορόφησης αζώτου. Για την λήψη των ισόθερων καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης  $\text{N}_2$  χρησιμοποιήθηκε συσκευή Nova Quantachrome 3200e. Πριν από κάθε μέτρηση είναι σημαντική η διαδικασία της απαέρωσης για τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες. Η απαέρωση έγινε με θέρμανση των δειγμάτων υπό κενό ( $<10^{-4} \text{ mbar}$ ) στους  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (BET) στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων  $P/P_0 = 0.05 - 0.25$ . Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με τη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT), θεωρώντας σχισμοειδή γεωμετρία πόρου.

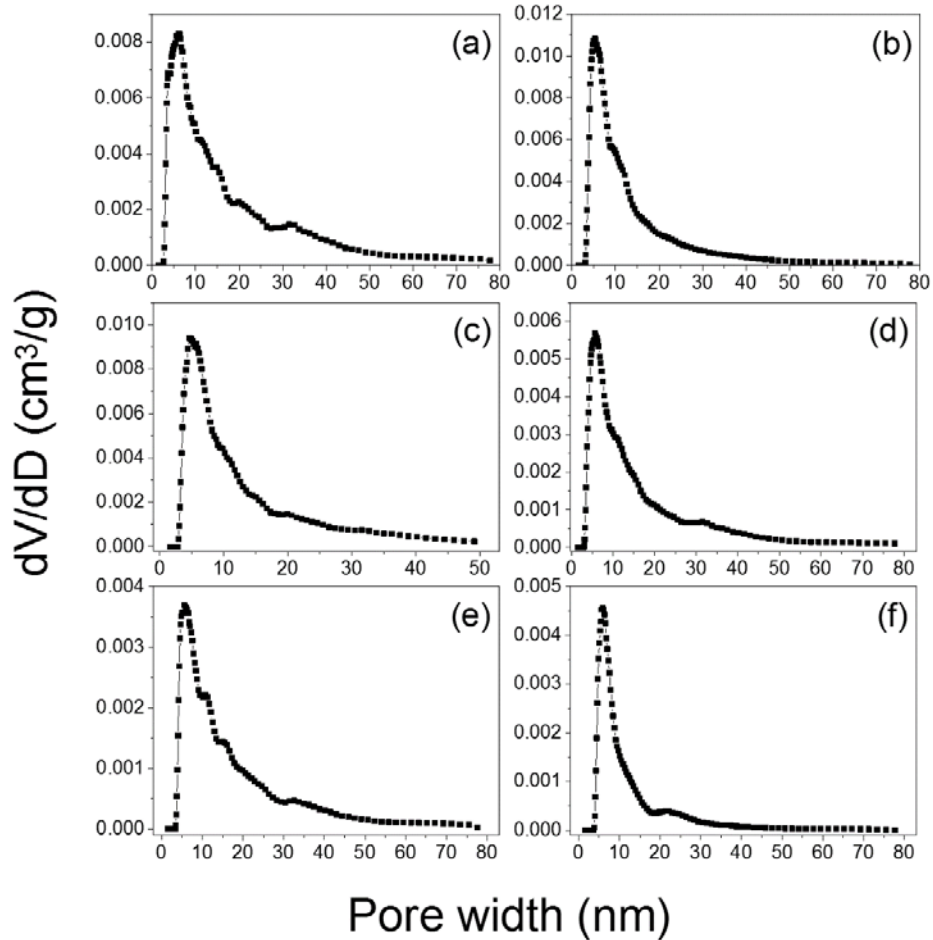
Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για τα μεσοπορώδη υλικά MCSN και MICSN παρουσιάζουν τυπικές καμπύλες τύπου-IV με ένα βρόγχο υστέρησης τύπου- $\text{H}_3$ , σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, χαρακτηριστικός των μεσοπορώδων στερεών με διασυνδεδεμένο σύστημα πόρων με σχισμοειδή γεωμετρία πόρου (Σχήμα 13). Η παρουσία του βρόγχου υστέρησης στην περιοχή μερικών πιέσεων  $P/P_0 = 0.4 - 0.98$  υποδηλώνει ότι η συμπύκνωση και εκρόφηση του αζώτου γίνεται κυρίως μέσα στους μεσοπόρους του υλικού (μεταξύ των διασυνδεδεμένων νανοσωματιδίων) και όχι στα ενδιάμεσα κενά μεταξύ των συσσωματωμάτων. Ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με τη μέθοδο BET

έδειξε ότι το υλικό MCSN έχει ειδική επιφάνεια  $\sim 57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και ειδικό όγκο πόρων  $\sim 0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Στα σύνθετα υλικά MICSN η ειδική επιφάνεια και ο ειδικός όγκος πόρων μειώνονται σταδιακά καθώς αυξάνει η αντικατάσταση των ιόντων Cu με In, πιθανόν επειδή το In έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή μάζα από το Cu ( $114.8 \text{ vs. } 63.5 \text{ g mol}^{-1}$ ) και, συνεπώς, το πορώδες πλέγμα γίνεται βαρύτερο. Συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια και ειδικός όγκος πόρων των υλικών MICSN είναι στην περιοχή  $16 - 56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και  $0.03 - 0.11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 13.** Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου στους 77 K για τα μεσοπορώδη υλικά: (a) MCSN, (b) MICSN-1, (c) MICSN-2, (d) MICSN-3, (e) MICSN-4 και (f) MICSN-5.





**Σχήμα 14.** Κατανομές μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της προσρόφησης για τα μεσοπορώδη υλικά: (a) MCSN, (b) MICSN-1, (c) MICSN-2, (d) MICSN-3, (e) MICSN-4 και (f) MICSN-5.

Η ανάλυση του μεγέθους των πόρων με τη μέθοδο DFT από τον κλάδο της προσρόφησης έδειξε μια στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στα ~6 nm για το υλικό MCSN και ~4.7 – 5.8 nm για τα υλικά MICSN (Σχήμα 14). Είναι φανερό ότι το μέγεθος των πόρων μειώνεται με την διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής, γεγονός το οποίο αποδίδεται σε μικρή συρρίκνωση της μεσοπορώδους δομής. Βασιζόμενοι στην παραδοχή ότι η διασωματιδιακή απόσταση  $d_{SAXS}$  σχετίζεται με το τοίχωμα του πλέγματος (WT) και τη διάμετρο των μεσοπόρων ( $D_p$ ) σύμφωνα με την σχέση:  $d_{SAXS}=WT+D_p$ , ήταν δυνατόν να υπολογίσουμε το μέσο πάχος του τοιχώματος πόρων για το υλικό MCSN. Χρησιμοποιώντας αυτή την εξίσωση λάβαμε ένα μέγεθος πλέγματος (WT) περίπου στα 5 nm, το οποίο είναι πολύ κοντά στη διάμετρο των

νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  (~6 nm). Από αυτά τα αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι το πλέγμα του υλικού MCSN αποτελείται από ένα μόνο στρώμα νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Στον Πίνακα 3 παρατίθενται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET, του ειδικού όγκου των πόρων και της επικρατέστερης διαμέτρου από την κατανομή μεγέθους των πόρων με τη μέθοδο DFT των μεσοπορώδων υλικών MCSN και MICSN.

**Πίνακας 3.** Μορφολογικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων υλικών.

<b>Δείγμα</b>	<b>Επιφάνεια (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Διάμετρος Πόρων, <math>D_p</math> (nm)</b>	<b>Όγκος Πόρων<sup>†</sup> (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>
MCSN	57	6.0	0.13
MICSN-1	56	5.3	0.11
MICSN-2	54	4.7	0.10
MICSN-3	33	5.6	0.07
MICSN-4	21	5.7	0.05
MICSN-5	16	5.8	0.03

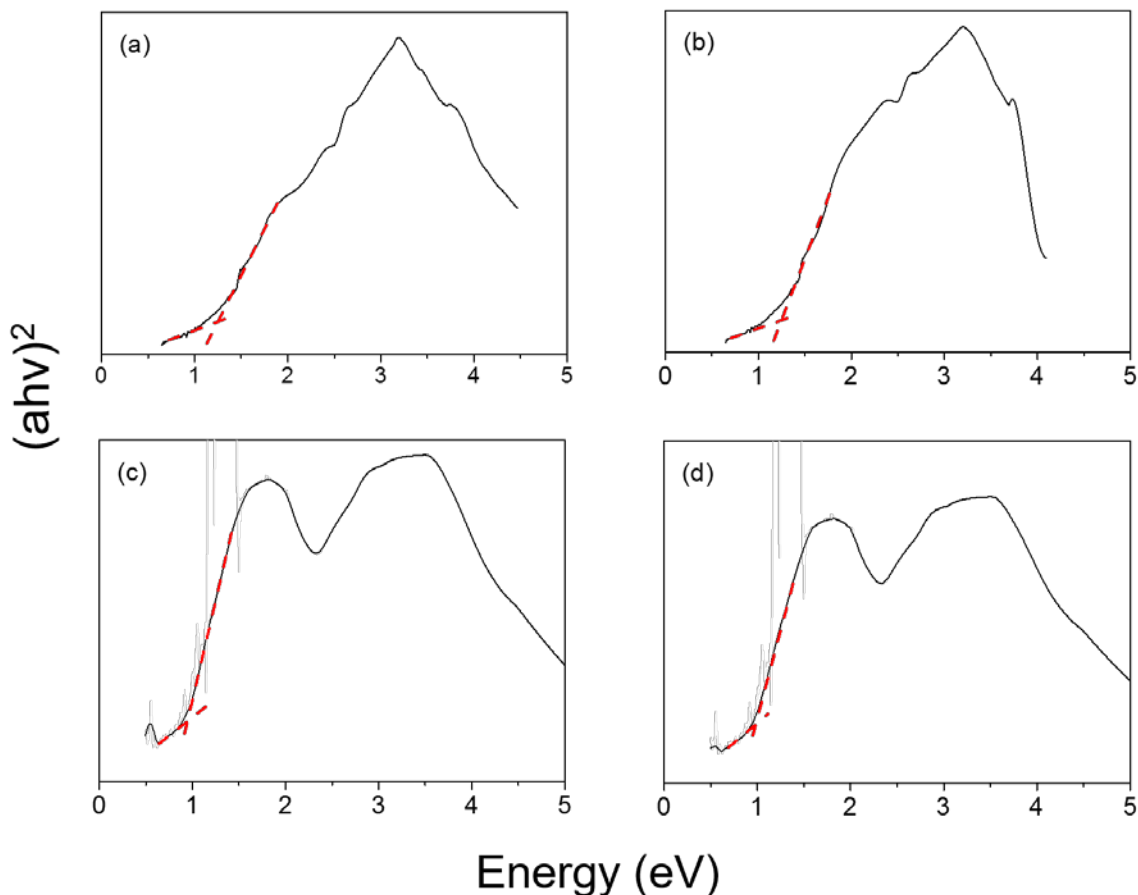
<sup>†</sup>Αθροιστικός όγκος πόρων σε μερική πίεση  $P/P_0=0.98$ .

## 4.5 Φασματοσκοπική μελέτη

### 4.5.1 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV/vis)

Η ηλεκτρονιακή δομή των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  και των μεσοπορώδων υλικών MCSN και MICSN χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους/εγγύς υπερύθρου (UV-vis/NIR) διάχυτης ανακλαστικότητας. Από την ανάλυση των δεδομένων διάχυτης ανάκλασης UV-vis/NIR με την προσέγγιση Kubelka-Munk προκύπτει ένα ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) ~ 1.1 eV για τα πρόδρομα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  και το μεσοπορώδες υλικό MCSN (Σχήμα 15). Όσο αφορά τα σύνθετα υλικά MICSN-3 και MICSN-5, το ενεργειακό χάσμα προσδιορίζεται περίπου στα ~1 eV, το οποία είναι πολύ κοντά σε αυτό των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Επίσης, τα υλικά

αυτά παρουσιάζουν μια διακριτή απορρόφηση στην περιοχή 2 – 2.2 eV, η οποία μπορεί να αποδοθεί στις διαζωνικές μεταβάσεις (interband transitions) του  $\text{CuInS}_2$  και, πιθανόν, του  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

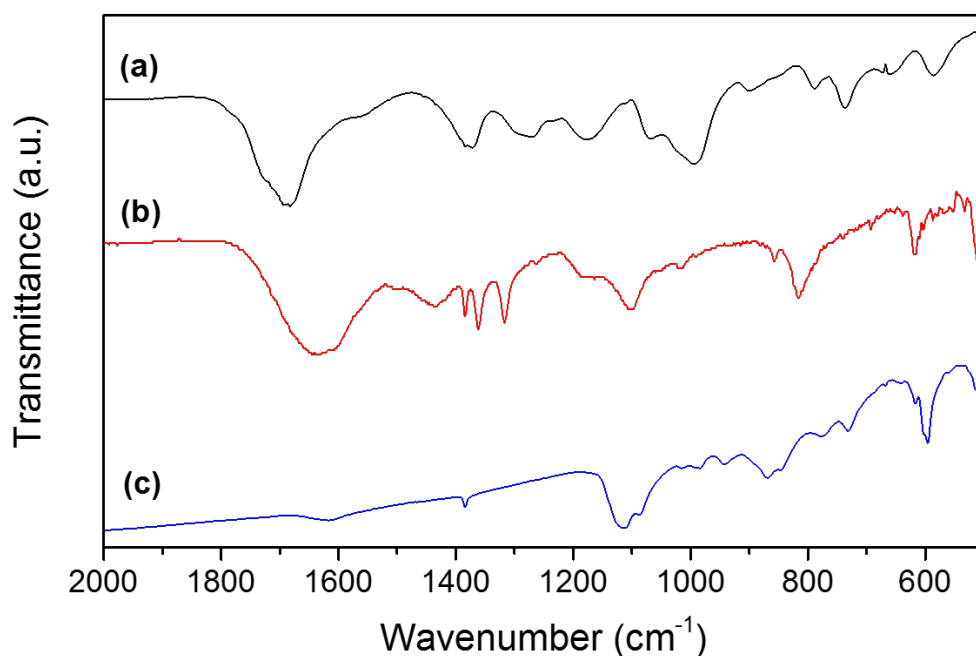


**Σχήμα 15.** Τυπικά φάσματα οπτικής απορρόφησης UV-vis/NIR σε μορφή της συνάρτησης Kubelka-Munk συναρτήσεως του μήκους κύματος για (a) τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  και τα μεσοπορώδη υλικά (b) MCSN, (c) MICSN-3 και MICSN-5.

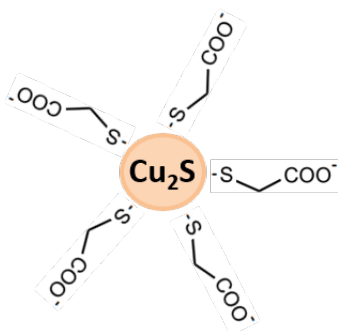
#### 4.5.2 Φασματοσκοπία υπερώθρου (FT-IR)

Η συναρμογή του υποκαταστάτη θειογλυκολικού οξέος ( $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) με τα πρόδρομα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία υπερώθρου (FT-IR). Όπως φαίνεται στο σχήμα 16, τα σύμπλοκα θειογλυκολικού οξέος εμφανίζουν μία έντονη κορυφή απορρόφησης στα  $1630 - 1685 \text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στη δόνηση της καρβοξυλικής ομάδας ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ). Η δόνηση αυτή δεν μετατοπίζεται στα παρασκευασθέντα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$ , γεγονός το οποίο

οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η καρβοξυλομάδα δεν αλληλεπιδρά, άρα ο υποκαταστάτης συναρμόζεται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μέσω της ομάδας θειόλης (Σχήμα 17). Έτσι, η καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη μένει ελεύθερη για να αλληλεπιδράσει με τα οξυγόνα του επιφανειοδραστικού κατά την διαδικασία της αυτο-οργάνωσης. Η απουσία αυτής της κορυφής στο φάσμα IR του υλικού  $\text{Cu}_2\text{S}$  που συντέθηκε με μια μέθοδο παρόμοια με αυτή των νανοσωματιδίων χωρίς, ωστόσο, την παρουσία υποκαταστατών (ligands) επιβεβαιώνει ότι η απορρόφηση αυτή οφείλεται στο θειογλυκολικό οξύ.



**Σχήμα 16.** Φάσματα υπερώθρου (a) του θειογλυκολικού οξέος και των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$  (b) παρουσία και (c) απουσία υποκαταστάτη.

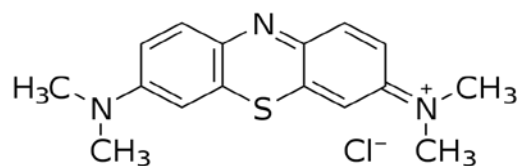


**Σχήμα 17.** Σχηματική απεικόνιση συναρμογής του υποκαταστάτη θειογλυκολικού οξέος ( $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## 4.6 Καταλυτική μελέτη

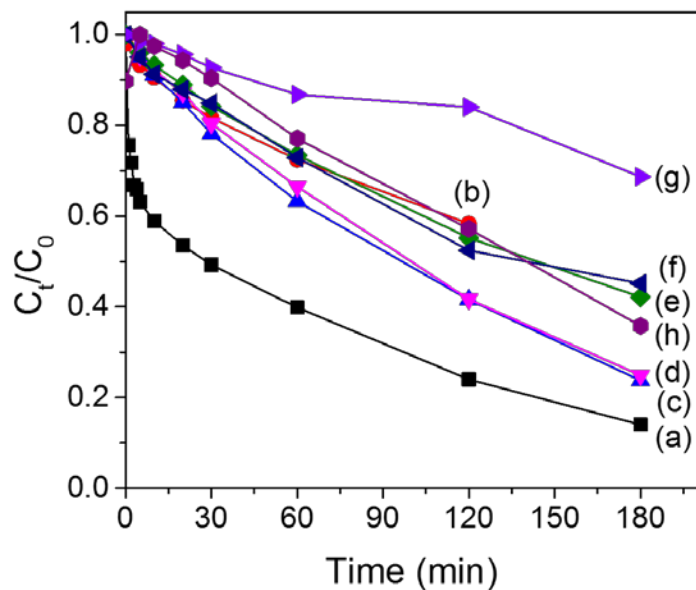
### 4.6.1 Διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως καταλύτες στην οξειδωτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue (MB) (Σχήμα 18) χρησιμοποιώντας ακτινοβολία ορατού. Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις διεξήχθησαν σε γυάλινο αντιδραστήρα (100 ml) υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή 40 mg L<sup>-1</sup> υδατικού διαλύματος MB, 45 mg καταλύτη και υπό συνεχή ροή O<sub>2</sub> (~25 ml min<sup>-1</sup>).

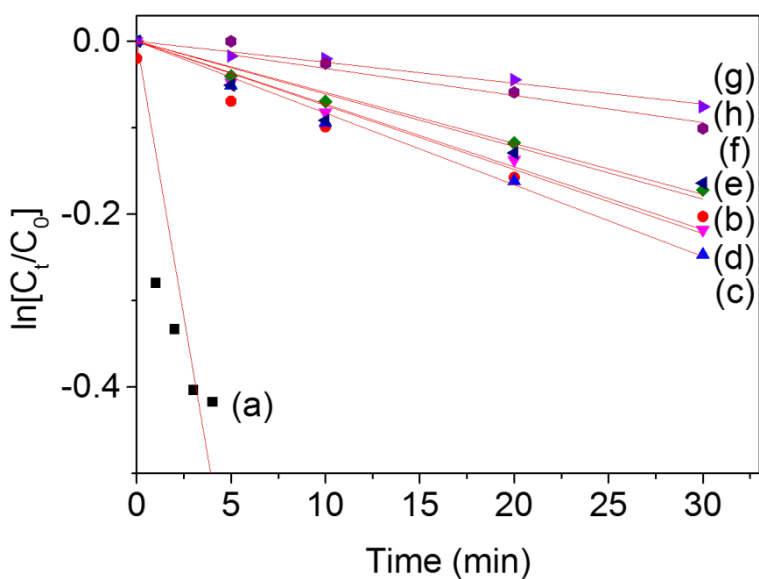


**Σχήμα 18.** Συντακτικός τύπος του οργανικού ρύπου Methylene Blue.

Τα καταλυτικά αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 19, υποδεικνύουν ότι τα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S εμφανίζουν μια εμφανώς υψηλότερη καταλυτική απόδοση συγκριτικά με τα υπόλοιπα πορώδη υλικά (Σχήμα 19). Ωστόσο, τα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S σχηματίζουν σταθερό κolloειδές διάλυμα σε υδατικό διάλυμα, λόγω των υδρόφιλων υποκαταστατών που περιέχουν στην επιφάνειά τους, και συνεπώς είναι δύσκολο να απομονωθούν από το μίγμα της αντίδρασης. Εναλλακτικά, τα μεσοπορώδη υλικά MICSN-1 και MICSN-2 που περιέχουν ~2 και ~4 mol% In, αντίστοιχα, στη δομή τους εμφάνισαν ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα, παρουσιάζοντας ένα βαθμό μετατροπής ~75–76% σε 3 ώρες, ο οποίος είναι ελαφρά χαμηλότερος από τον βαθμό μετατροπής που λαμβάνεται από τα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S (~86%). Η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης στη σειρά των σύνθετων υλικών MICSN σχετίζεται έντονα με τη χημική σύσταση του πλέγματος, και μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε In. Επιπλέον αντιδράσεις που διεξήχθησαν χωρίς την προσθήκη καταλύτη ή την χρήση ακτινοβολίας ορατού έδειξαν ότι η διάσπαση του MB γίνεται σε μικρό ποσοστό (<10%), επιβεβαιώνοντας ότι οι συγκεκριμένες αντιδράσεις αποτελούν πράγματι φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του MB παρατίθενται στον πίνακα 4.



**Σχήμα 19.** Διαγράμματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Methylene Blue συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τα νανοσωματίδια (a)  $\text{Cu}_2\text{S}$  και (h)  $\text{CuInS}_2$  και τα μεσοπορώδη υλικά (b) MCSN, (c) MICSN-1, (d) MICSN-2, (e) MICSN-3, (f) MICSN-4 και (g) MICSN-5.



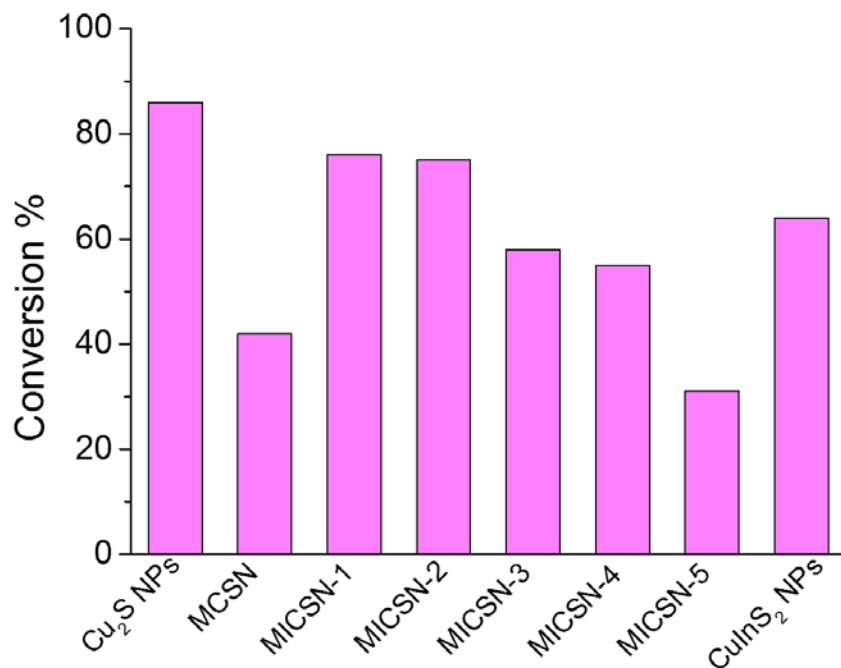
**Σχήμα 20.** Διάγραμμα της ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου  $C_0$ ,  $C_t$  η αρχική και τελική (σε χρόνο  $t$ ) συγκέντρωση του MB, αντίστοιχα) για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB που καταλύεται από τα νανοσωματίδια (a)  $\text{Cu}_2\text{S}$  και (h)  $\text{CuInS}_2$  και τα μεσοπορώδη υλικά (b) MCSN, (c) MICSN-1, (d) MICSN-2, (e) MICSN-3, (f) MICSN-4 και (g) MICSN-5. Οι αντίστοιχες κόκκινες γραμμές προσομοιάζουν τα πειραματικά δεδομένα.

Οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων ( $k$ ), που υπολογίστηκαν από το διάγραμμα του  $\ln(C_t/C_0)$  σαν συνάρτηση του χρόνου  $t$ , έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση προχωρά γρηγορότερα για τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $k = 0.127 \text{ min}^{-1}$ ) και το σύνθετο μεσοπορώδες υλικό MICSN-1 ( $k = 0.008 \text{ min}^{-1}$ ). Επίσης, φαίνεται ότι η ταχύτητα της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από τη χημική σύσταση του πλέγματος, και μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε In (Σχήμα 20). Μάλιστα, τα νανοσωματίδια  $\text{CuInS}_2$  εμφάνισαν την χαμηλότερη δραστηριότητα ( $k = 0.003 \text{ min}^{-1}$ ). Η υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών MICSN-1 και MICSN-2 μπορεί να αποδοθεί στον ικανοποιητικό διαχωρισμό των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών εξαιτίας της βαθμίδωσης δυναμικού στην επαφή  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuInS}_2$  (Σχήμα 6). Όσον αφορά τα υλικά με υψηλότερο ποσοστό σε In, η χαμηλή δραστηριότητά τους πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία περίσσειας ιόντων  $\text{In}^{3+}$  το οποία δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών και στη χαμηλή ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν.

**Πίνακας 4.** Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης MB παρουσία  $\text{O}_2$  στους  $20^\circ\text{C}$ .

<b>Καταλύτης</b>	<b>Βαθμός μετατροπής† (%)</b>	<b>Κινητική σταθερά, <math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
$\text{Cu}_2\text{S}$ NPs	86	0.127
$\text{CuInS}_2$ NPs	64	0.003
MCSN	42	0.007
MICSN-1	76	0.008
MICSN-2	75	0.007
MICSN-3	58	0.006
MICSN-4	55	0.005
MICSN-5	31	0.002

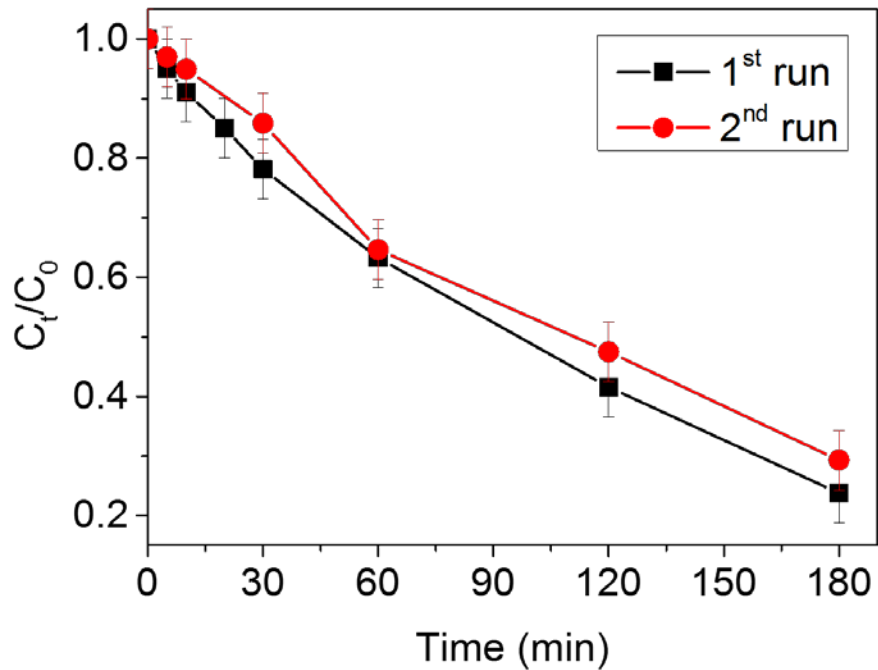
†Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 180 λεπτά χρόνο αντίδρασης.



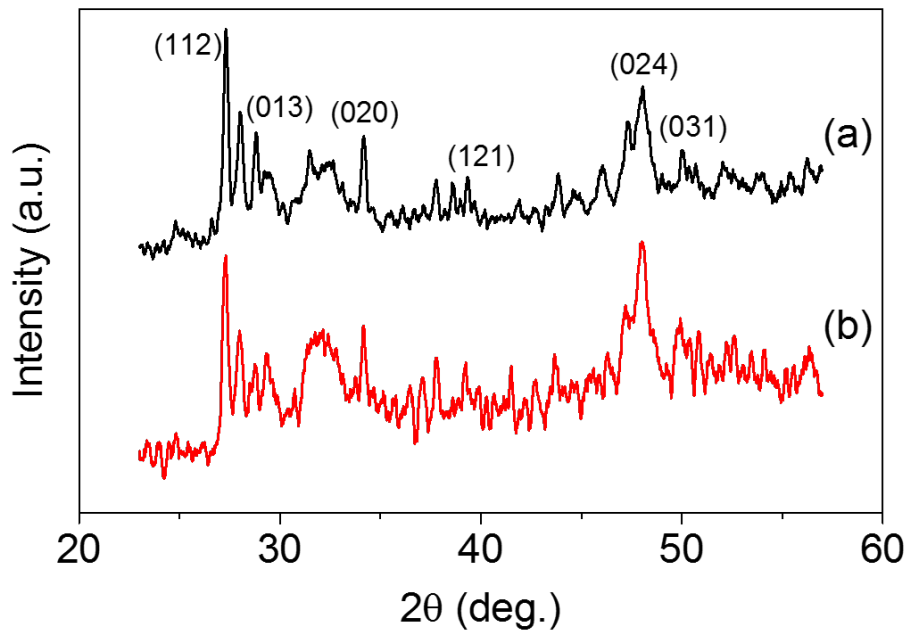
**Σχήμα 21.** Καταλυτική διάσπαση του MB σε διάφορα υλικά.

Η σταθερότητα του καταλύτη MICSN-1 εξετάστηκε στην επαναλαμβανόμενη φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB κάτω από συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει σχεδόν σταθερή δραστηριότητα έπειτα από δύο επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους (Σχήμα 22), επιδεικνύοντας υψηλή σταθερότητα και ανακυκλωσιμότητα. Η σταθερότητα της δομής του αναγεννημένου καταλύτη επιβεβαιώθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 23). Τα αποτελέσματα XRD δεν έδειξαν κάποια αλλαγή στη κρυσταλλική δομή, αποδεικνύοντας την υψηλή ανθεκτικότητα του καταλύτη.





**Σχήμα 22.** Μελέτη ανακύκλωσης του καταλύτη MICSN-1 στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB.

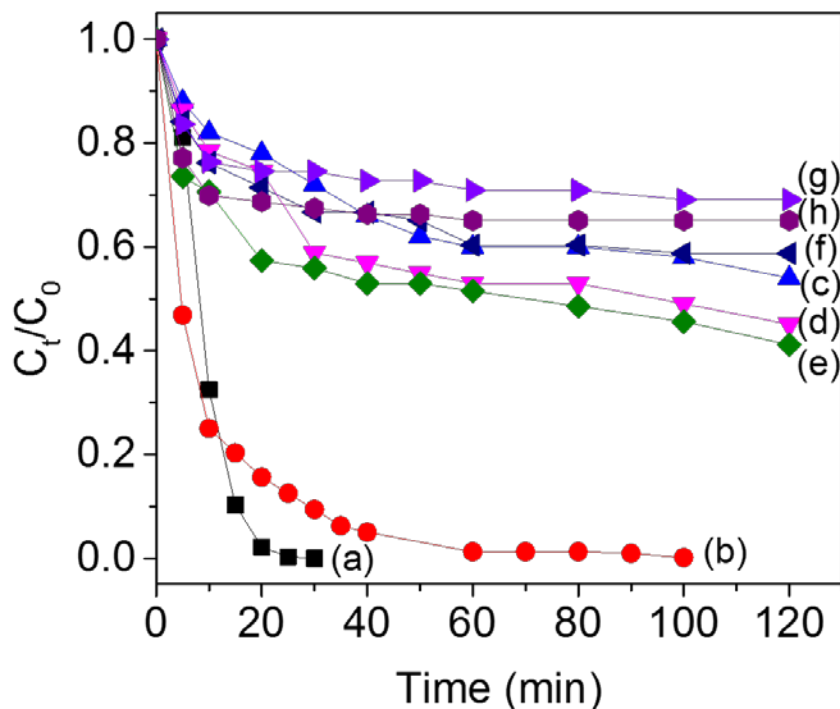


**Σχήμα 23.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (a) του παρασκευασθέντος και (b) του αναγεννημένου καταλύτη MICSN-1.

#### 4.6.2 Αναγωγή ιόντων Cr(VI)

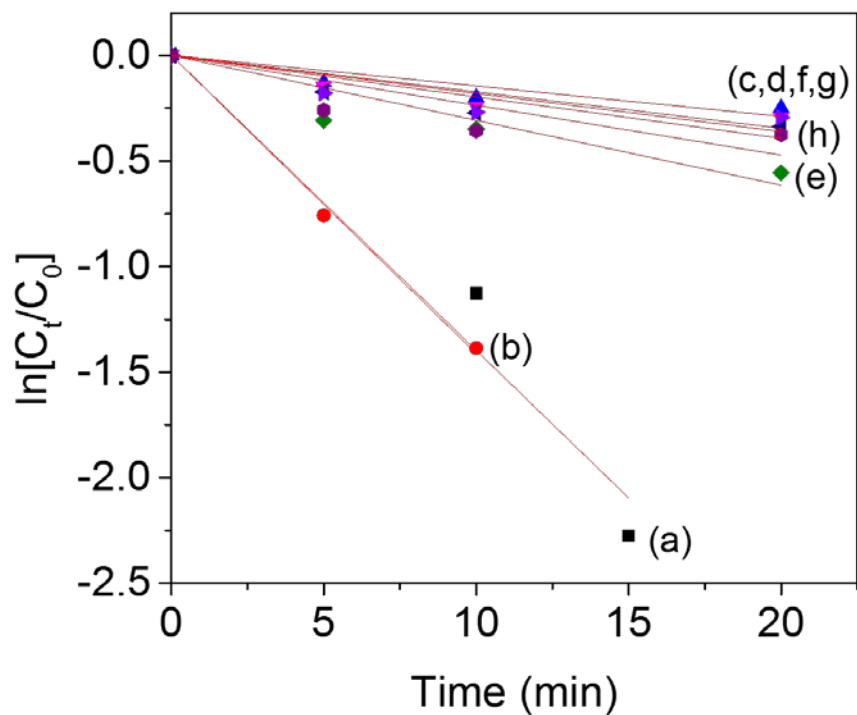
Τα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν επίσης ως καταλύτες στην αναγωγή των ιόντων Cr(VI) σε Cr(III). Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις διεξήχθησαν υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή  $100 \text{ mg L}^{-1}$  υδατικού διαλύματος Cr(VI) και  $25 \text{ mg}$  καταλύτη.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα αναγωγής του Cr(VI), στο σχήμα 24, τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  και το μεσοπορώδες υλικό MCSN εμφάνισαν μια εμφανώς καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα υλικά, η οποία διαφαίνεται στο υψηλό βαθμό αναγωγής του Cr(VI), περίπου 99% και 94%, αντίστοιχα, σε μόλις 30 λεπτά χρόνου αντίδρασης. Ωστόσο, παρόμοια με την καταλυτική αντίδραση διάσπασης του MB, τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  είναι δύσκολα να ανακτηθούν από το μίγμα της αντίδρασης. Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η δραστηριότητα των σύνθετων καταλυτών MICSN μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{In}^{3+}$  μέσα στο πλέγμα  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



**Σχήμα 24.** Διαγράμματα αναγωγής του Cr(VI) συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης για τα νανοσωματίδια (a)  $\text{Cu}_2\text{S}$  και (h)  $\text{CuInS}_2$  και τα μεσοπορώδη υλικά (b) MCSN, (c) MICSN-1, (d) MICSN-2, (e) MICSN-3, (f) MICSN-4 και (g) MICSN-5.

Προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρυθμό με τον οποίο βαίνει η αντίδραση, υπολογίσαμε την κινητική σταθερά για κάθε καταλυτικό σύστημα θεωρώντας ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση. Οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων ( $k$ ), που υπολογίστηκαν από το διάγραμμα του  $\ln(C_t/C_0)$  σαν συνάρτηση του χρόνου  $t$ , έδειξαν υψηλή ταχύτητα αντίδρασης για τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  και το μεσοπορώδες MCSN (Σχήμα 25).



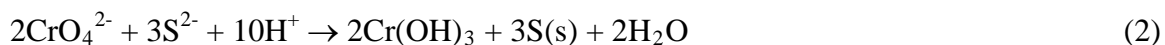
**Σχήμα 25.** Διάγραμμα της ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου  $C_0$ ,  $C_t$  η αρχική και τελική (σε χρόνο  $t$ ) συγκέντρωση του  $\text{Cr(VI)}$ , αντίστοιχα) για την αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  που καταλύεται από τα νανοσωματίδια (a)  $\text{Cu}_2\text{S}$  και (h)  $\text{CuInS}_2$  και τα μεσοπορώδη υλικά (b) MCSN, (c) MICSN-1, (d) MICSN-2, (e) MICSN-3, (f) MICSN-4 και (g) MICSN-5. Οι αντίστοιχες κόκκινες γραμμές προσομοιάζουν τα πειραματικά δεδομένα.

**Πίνακας 5.** Αποτελέσματα αναγωγής του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα.

Καταλύτης	Βαθμός μετατροπής <sup>†</sup> (%)	Κινητική σταθερά, <i>k</i> (min <sup>-1</sup> )
Cu <sub>2</sub> S NPs	100 <sup>‡</sup>	0.140
CuInS <sub>2</sub> NPs	35	0.024
MCSN	100 <sup>§</sup>	0.141
MICSN-1	46	0.014
MICSN-2	55	0.017
MICSN-3	59	0.031
MICSN-4	41	0.020
MICSN-5	31	0.018

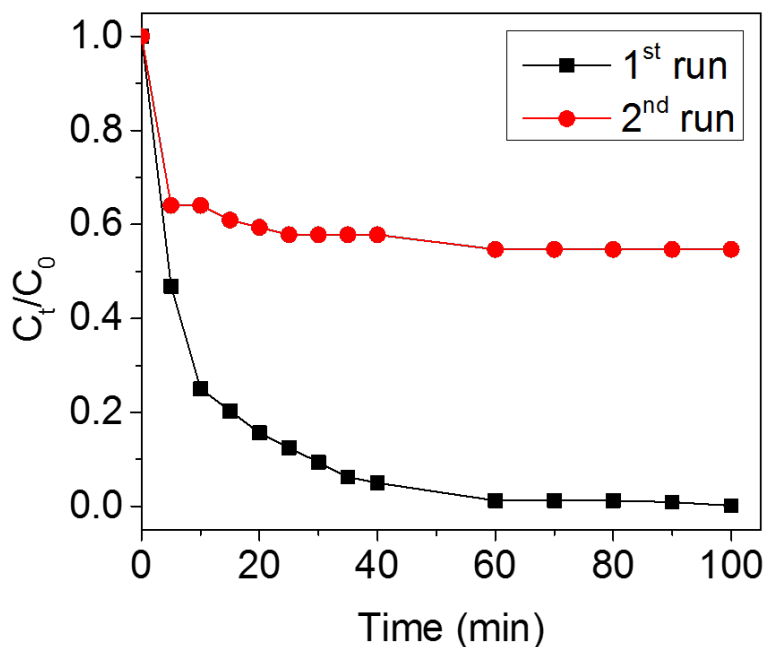
<sup>†</sup>Βαθμός καταλυτικής μετατροπής σε 180 λεπτά χρόνο αντίδρασης. <sup>‡</sup>Σε 30 λεπτά χρόνο αντίδρασης. <sup>§</sup>Σε 100 λεπτά χρόνο αντίδρασης.

Η σταθερότητα του καταλύτη MCSN εξετάστηκε στην επαναλαμβανόμενη αναγωγή του Cr(VI), κάτω από συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως. Ο καταλύτης MCSN ανακτήθηκε με φυγοκέντρηση από το μίγμα της αντίδρασης και επαναχρησιμοποιήθηκε για την επόμενη καταλυτική αντίδραση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει σημαντικά μειωμένη δραστηριότητα έπειτα από δύο διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις (Σχήμα 26). Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X δεν έδειξαν κάποια αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του καταλύτη μετά την αντίδραση αναγωγής (Σχήμα 27). Ωστόσο, πειράματα στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων-X επιβεβαίωσαν την παρουσία Cu και S με ατομική αναλογία περίπου 0.9:1, η οποία είναι εμφανώς διαφορετική από αυτή του υλικού πριν την κατάλυση (~1.5:1). Βασιζόμενοι σε αυτά τα αποτελέσματα, προτείνουμε ότι η αναγωγή των ιόντων Cr(VI) από τα νανοσωματίδια Cu<sub>2</sub>S σε υδατικό διάλυμα οφείλεται στην αποδόμηση του χαλκογονικού πλέγματος (Cu–S–Cu δεσμός) ως αποτέλεσμα της παρακάτω αντίδρασης:

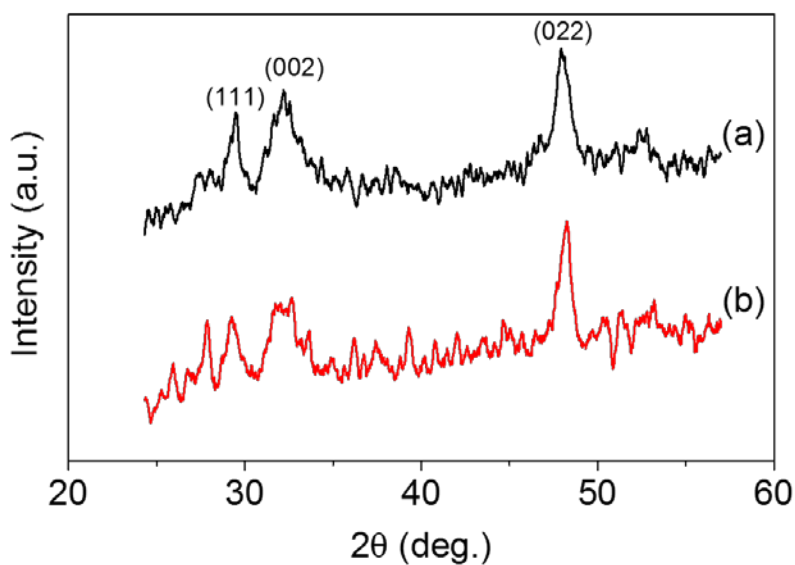


Παρόμοια αποτελέσματα αναγωγής του Cr(VI) από το H<sub>2</sub>S σε υδατικό μέσο αναφέρθηκαν από τους Kim και συνεργάτες [59]. Αυτοί πρότειναν ότι το στοιχειακό θείο είναι το κύριο τελικό προϊόν της οξειδωσης του σουλφιδίου (S<sup>2-</sup>) με Cr(VI); άλλα προϊόντα οξειδωσης του S<sup>2-</sup> περιλαμβάνουν τα ιόντα S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Από τη χημική αντίδραση (2) μαζί με το

γεγονός ότι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού In-S (288 kJ/mol) είναι μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού Cu-S (274 kJ/mol), η δραστηκότητα του MCSN αναμένεται να είναι υψηλότερη από αυτή των υλικών MICSN, κάτι το οποίο αποδεικνύεται από τα καταλυτικά πειράματα.



**Σχήμα 26.** Μελέτη ανακύκλωσης του καταλύτη MCSN στην αναγωγή του Cr(VI)



**Σχήμα 27.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες των υλικών: (a) MCSN και (b) του αναγεννημένου καταλύτη MCSN.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων μεσοπορώδων πλεγμάτων από νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  (MCSN) και νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  ντοπαρισμένα με In (MICSN) με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ομοιόμορφους πόρους. Η σύνθεση αυτών των υλικών επιτεύχθηκε με χρήση της μεθόδου μαλακού εκμαγείου, ακολουθούμενη από χημική μετατροπή με ιοντο-ανταλλαγή. Το μεσοπορώδες υλικό MCSN διαθέτει μια οργανωμένη μεσοπορώδη δομή, η οποία φαίνεται να εκφυλίζεται μερικώς μετά τη διαδικασία ιοντο-ανταλλαγής με In (MICSN). Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), μικρογωνιακή σκέδαση ακτίνων-X (SAXS), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis) και ποροσιμετρία αζώτου.

Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια  $\text{Cu}_2\text{S}$  είναι εξαιρετικοί καταλύτες και παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα στην οξειδωτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue παρουσία  $\text{O}_2$ . Ωστόσο, επειδή είναι δύσκολο να ανακτηθούν από το μίγμα της αντίδρασης (διότι σχηματίζουν σταθερό κolloειδές διάλυμα), τα καταλυτικά αποτελέσματα ανέδειξαν την χρήση των μεσοπορώδων υλικών MCSN και MICSN ως εναλλακτικούς καταλύτες. Συγκεκριμένα, το σύνθετο μεσοπορώδες πλέγμα  $\text{Cu}_2\text{S}$  που περιέχει 2 mol% In (MICSN-1) εμφάνισε αξιοσημείωτη δραστικότητα και σταθερότητα στην οξειδωτική διάσπαση του οργανικού ρύπου Methylene Blue (MB), παρουσιάζοντας βαθμό μετατροπής ~76% σε 3 ώρες χρόνο αντίδρασης. Επίσης βρέθηκε ότι η απόδοση και η ταχύτητα της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των ιόντων  $\text{In}^{3+}$  στο πλέγμα  $\text{Cu}_2\text{S}$ , και μειώνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε In.

Τα μεσοπορώδη υλικά MCSN και MICSN που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν στη αναγωγή του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα. Το MCSN εμφάνισε εξαιρετική δραστικότητα με βαθμό μετατροπής ~94% σε 30 λεπτά χρόνο αντίδρασης. Ωστόσο, πειράματα ανακύκλωσης του καταλύτη, έδειξαν ότι δραστικότητα μειώνεται δραστικά έπειτα από δύο διαδοχικούς καταλυτικούς κύκλους. Η μείωση αυτή στην δραστικότητα του καταλύτη αποδόθηκε στην αποδόμηση του πλέγματος  $\text{Cu}_2\text{S}$  από το Cr(VI) και, συγκεκριμένα, στην οξείδωση των ιόντων σουλφιδίων  $\text{S}^{2-}$  από τα ιόντα Cr(VI).

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wang, X., Bu, X., Feng, P. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Porous Inorganic Materials*, John Wiley & Sons (2006).
- [2] Gubbins, K. E. Development of improved molecular models of amorphous nano-porous materials. Available at: <http://chumba.che.ncsu.edu/research.html>
- [3] An, J., Farha, O. K., Hupp, J. T., Pohl, E., Yeh, J. I., Rosi, N. L. Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nat. Commun.*, **3**, 604 (2012).
- [4] Tamiolakis, I., Fountoulaki, S., Vordos, N., Lykakis, I. N., Armatas, G. S. Mesoporous Au-TiO<sub>2</sub> nanoparticle assemblies as efficient catalysts for the chemoselective reduction of nitro compounds. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14311-14319 (2013).
- [5] Kresge, C.T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
- [6] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Froba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3216-51 (2006).
- [7] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
- [8] Petkovich, N. D., Stein, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3721-3739 (2013).
- [9] Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides Monographs in Electrochemistry* Ch. 6, 309-349, Springer Berlin Heidelberg (2010).
- [10] Alivasatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots. *Science*, **271**, 933-937 (1996).
- [11] Chan, W. C. W., Nie, S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*, **281**, 2016-2018 (1998).

- [12] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Sundaresan, G., Wu, A. M., Gambhir, S. S., Weiss, S. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science*, **307**, 538-544 (2005).
- [13] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, **413**, 597-602 (2001).
- [14] Beyer, H., Nurnus, J., Böttner, H., Lambrecht, A., Roch, T., Bauer, G. PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1216-1218 (2002).
- [15] Bag, S., Trikalitis P., Chupas, P. J., Armatas, G. S., Kanatzidis, M. G. Porous Semiconducting Gels and Aerogels from Chalcogenide Clusters. *Science*, **317**, 490-493 (2007).
- [16] Kanatzidis, M. G. Beyond Silica: Nonoxidic Mesostructured Materials. *Adv. Mater.*, **19**, 1165-1181 (2007).
- [17] Mohanan, J. L., Arachchige, I. U., Brock, S. L. Porous Semiconductor Chalcogenide Aerogels. *Science*, **307**, 397-400 (2005).
- [18] Meeker, K., Ellis, A. B. Adsorption of Alkanolamines onto Semiconductor Surfaces: Cadmium Selenide Photoluminescence as a Probe of Binding and Film Reactivity toward Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 995-1001 (1999).
- [19] Armatas, G. S., Kanatzidis, M. G. Size Dependence in Hexagonal Mesoporous Germanium: Pore Wall Thickness versus Energy Gap and Photoluminescence. *Nano Lett.*, **10**, 3330-3336 (2010).
- [20] Luther, J. M., Jain, P. K., Ewers, T., Alivasatos, A. P., Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. *Nat. Mater.*, **10**, 361-366 (2011).
- [21] Zhao, Y. X., Pan, H. C., Lou, Y. B., Qiu, X. F., Zhu, J. J., Burda, C. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4253-4261 (2009).
- [22] Hsu, S. W., Bryks, W., Tao, A. R. Effects of Carrier Density and Shape on the Localized Surface Plasmon Resonances of Cu<sub>2-x</sub>S Nanodisks. *Chem. Mater.*, **24**, 3765-3771 (2012).



- [23] Tang, J., Huo, Z., Brittman, S., Gao, H., Yang, P. Solution-Processed Core-Shell Nanowires for Efficient Photovoltaic Cells. *Nature Nanotechnol.*, **6**, 568-572 (2011).
- [24] Pan, C., Niu, S., Ding, Y., Dong, L., Yu, R., Liu, Y., Zhu, G., Wang, Z. L. Enhanced Cu<sub>2</sub>S/CdS Coaxial Nanowire Solar Cells by Piezo-Phototronic Effect. *Nano Lett.*, **12**, 3302-3307 (2012).
- [25] Xu, Q., Huang, B., Zhao, Y., Yan, Y., Noufi, R., Wei, S. H. Crystal and Electronic Structures of Cu<sub>2-x</sub>S Solar Cell Absorbers. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 061906 (2012).
- [26] Wu, Y., Wadia, C., Ma, W. L., Sadtler, B., Alivasatos, A. P. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals. *Nano Lett.*, **8**, 2551-2555 (2008).
- [27] Sakamoto, T., Sunamura, H., Kawaura, H., Hasegawa, T., Nakayama, T., Aono, M. Nanometer-Scale Switches Using Copper Sulfide. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3032-3034 (2003).
- [28] Sakamoto, T., Iguchi, N., Aono, M. Nonvolatile Triode Switch Using Electrochemical Reaction in Copper Sulfide. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 252104 (2010).
- [29] Nayak, A., Tsuruoka, T., Terabe, K., Hasegawa, T., Aono, M. Switching Kinetics of a Cu<sub>2</sub>S-Based Gap-Type Atomic Switch. *Nanotechnology*, **22**, 235201 (2011).
- [30] Lee, H., Yoon, S. W., Kim, E. J., Park, J. In-Situ Growth of Copper Sulfide Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Application as Novel Solar Cell and Amperometric Glucose Sensor Materials. *Nano Lett.*, **7**, 778-784 (2007).
- [31] Sagade, A. A., Sharma, R., Sulaniya, I. Enhancement in Sensitivity of Copper Sulfide Thin Film Ammonia Gas Sensor: Effect of Swift Heavy Ion Irradiation. *J. Appl. Phys.*, **105**, 043701 (2009).
- [32] Larsen, T. H., Sigman, M., Ghezelbash, A., Doty, R. C., Korgel, B. A. Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a Single Source Thiolate-Derived Precursor. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5638-5639 (2003).
- [33] Wu, C., Yu, S. H., Chen, S., Liu, B. Large scale synthesis of uniform CuS nanotubes in ethylene glycol by a sacrificial templating method under mild conditions. *J. Mater. Chem.*, **16**, 3326-3331 (2006).

- [34] Du, W., Qian, X., Ma, X., Gong, Q., Cao, H., Yin, J. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets. *Chem. – A Eur. J.*, **13**, 3241-3247 (2007).
- [35] Zhang, H. T., Wu, G., Chen, X. H., Controlled synthesis and characterization of covellite (CuS) nanoflakes. *Mater. Chem. Phys.*, **98**, 298-303 (2006).
- [36] Feng, X., Li, Y., Liu, H., Cui, S., Wang, N., Jiang, L., Liu, X., Yuan, M. Controlled growth and field emission properties of CuS nanowalls. *Nanotechnology*, **18**, 145706 (2007).
- [37] Xu, H. L., Wang, W. Z., Zhu, W., Zhou, L. Synthesis of octahedral CuS nanocages via a solid-liquid reaction. *Nanotechnology*, **17**, 3649-3654 (2006).
- [38] Ji, H., Cao, J., Feng, J., Chang, X., Ma, X., Liu, J., Zheng, M. Fabrication of CuS nanocrystals with various morphologies in the presence of a nonionic surfactant. *Mater. Lett.*, **59**, 3169-3172 (2005).
- [39] Zhu, H., Ji, X., Yang, D., Ji, Y., Zhang, H. Novel CuS hollow spheres fabricated by a novel hydrothermal method. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **80**, 153-156 (2005).
- [40] Nair, M. T. S., Guerrero, L., Nair, P. K. Conversion of chemically deposited CuS thin films to  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  and  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  by annealing. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1164-1169 (1998).
- [41] Reijnen, L., Meester, B., Goossens, A., Schoonman. Atomic Layer Deposition of  $\text{Cu}_x\text{S}$  for Solar Energy Conversion. *J. Chem. Vapor Deposition*, **9**, 15-20 (2003).
- [42] Nascu, C., Pop, I., Ionescu, V., Indrea, E., Bratu, I. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. *Mater. Lett.*, **32**, 73-77 (1997).
- [43] Mokari, T., Aharoni, A., Popov, I., Banin, U. Diffusion of Gold into InAs Nanocrystals. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 8001-8005 (2006).
- [44] Yin, Y., Rioux, R. M., Erdonmez, C. K., Hughes, S., Somorjai, G. A., Alivisatos, A. P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science*, **304**, 711-714 (2004).
- [45] Robinson, R. D., Sadtler, B., Demchenko, D. O., Erdonmez, C. K., Wang, L.W., Alivisatos, A.P.. Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange. *Science*, **317**, 355-358 (2007).

- [46] Dloczik, L., Könenkamp, R. Nanostructure Transfer in Semiconductors by Ion Exchange. *Nano Lett.*, **3**, 651-653 (2003).
- [47] Jiang, X., Mayers, B., Wang, Y., Cattle, B. & Xia, Y. Template-engaged synthesis of RuSe<sub>2</sub> and Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub> nanotubes by reacting precursor salts with selenium nanowires. *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 472-476 (2004).
- [48] Yang, Z., Smetana, A. B., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Synthesis and Characterization of a New Tiara Pd(II) Thiolate Complex, [Pd(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>, and Its Solution-Phase Thermolysis to Prepare Nearly Monodisperse Palladium Sulfide Nanoparticles. *Inorg. Chem.*, **46**, 2427-2431 (2007).
- [49] Van der Stam, W., Berends, A. C., Rabouw, F. T., Willhammar, T., Ke, X., Meeldijk, J. D., Bals, S., de Mello Donega, C. Luminescent CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots by Partial Cation Exchange in Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals. *Chem. Mater.*, **27**, 621-628 (2015).
- [50] Groeneveld, E., Witteman, L., Lefferts, M., Ke, X., Bals, S., van Tendeloo, G., Donega, C. D. M. *ACS Nano*, **7**, 7913-7930 (2013).
- [51] Beberwyck, B. J., Surendranath, Y., Alivasatos, A. P. Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19759-19770 (2013).
- [52] Son, D. H., Hughes, S. M., Yin, Y., Alivasatos, A. P. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals. *Science*, **306**, 1009-1012 (2004).
- [53] van der Stam, W., Gantapara, A. P., Akkerman, Q. A., Soligno, G., Meeldijk, J. D., van Roij, R., Dijkstra, M., de Mollo Donega, C. Self-Assembly of Colloidal Hexagonal Bipyramid- and Bifrustum-Shaped ZnS Nanocrystals into Two-Dimensional Superstructures. *Nano Lett.*, **14**, 1032-1037 (2014).
- [54] Li, H., Zanella, M., Genovese, A., Povia, M., Falqui, A., Giannini, C., Manna, L. Sequential Cation Exchange in Nanocrystals: Preservation of Crystal Phase and Formation of Metastable Phases. *Nano Lett.*, **11**, 4964-4970 (2011).
- [55] Van der Stam, W., Akkerman, Q. A., Ke, X., van Huis, M. A., Bals, S., de Mello Donega, C. Solution-processable ultrathin size- and shape-controlled colloidal Cu<sub>2-x</sub>S nanosheets. *Chem. Mater.*, **27**, 283-291 (2015).

- [56] Diehl, R. W. G. *Structure of Crystals*, American Chemical Society Monograph Series, American Chemical Society: Washington, DC, 1935.
- [57] Moon, G. D., Ko, S., Xia, Y., Jeong, U. Chemical Transformations in Ultrathin Chalcogenide Nanowires. *ACS Nano*, **4**, 2307-2319 (2010).
- [58] Shen, F., Que W., He Y., Yuan Y., Yin X., Wang G. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO Microspheres via Hybridization with CuInSe<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4087-4092 (2012).
- [59] Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E. C., Xu, F. Chromium(VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Aqueous Media: Stoichiometry and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2219-2225 (2001).