



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ NI/CDS ΩΣ**  
**ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ**  
**ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΟΡΑΤΟΥ ΦΩΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΤΖΑΝΟΥΛΑΚΗΣ ΘΕΧΟΑΡΗΣ**

**ΕΠΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ: ΑΡΜΑΤΑΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ (Τ.Ε.Τ.Υ)**  
**ΜΗΛΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (ΤΜ. ΧΗΜΕΙΑΣ)**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή	3
1.1	Πορώδη υλικά	3
1.1.1	Κατηγοριοποίηση με βάση τη χημική σύσταση του πλέγματος	3
1.1.2	Κατηγοριοποίηση με βάση την δομή	3
1.1.3	Κατηγοριοποίηση με βάση το μέγεθος των πόρων	3
1.2	Μεσοπορώδη υλικά	5
1.3	Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών	5
1.3.1	Μέθοδος μαλακού εκμαγείου (soft template)	6
1.4	Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων (MCh)	7
1.5	Χημικός μετασχηματισμός MCh	9
1.6	Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού προς παραγωγή H <sub>2</sub>	11
1.6.1	CdS ως φωτοκαταλύτης	13
2	Σκοπός	14
3	Πειραματικό μέρος	15
3.1	Σύνθεση νανοσωματιδίων CdS	15
3.2	Οργάνωση νανοσωματιδίων CdS στη μεσοπορώδη δομή	15
3.3	Φωτοεναπόθεση Ni σε μεσοπορώδη CdS	16
3.4	Καταλυτική μελέτη	17
4	Αποτελέσματα – Συζήτηση	18
4.1	Χημική σύσταση	18
4.2	Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	20
4.3	Ειδική επιφάνεια και πορώδες	21
4.4	Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)	23
4.5	Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL)	24
4.6	Καταλυτική μελέτη	25
5	Συμπεράσματα	29
6	Βιβλιογραφία	30

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή, περιγράφεται και παρουσιάζεται η σύνθεση μεσοπορώδων ημιαγωγών πλεγμάτων από νανοσωματίδια Ni/CdS με διαφορετικά ποσοστά Ni στο κρυσταλλικό πλέγμα του θειούχου καδμίου (CdS). Το αρχικό μεσοπορώδες παρασκευάζεται με οξειδωτικό πολυμερισμό (διάλυμα 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) νανοσωματιδίων CdS, σταθεροποιημένα με μόρια 3-μερκαπτοπροπionικού οξέος και παρουσία επιφανειοδραστικού Brij-58 σε υδατικό διάλυμα. Το μεσοπορώδες αυτό εμπλουτίζεται με ιόντα Ni<sup>2+</sup> με την μέθοδο της φωτοεναπόθεσης. Η χημική σύσταση των υλικών προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X και φυσιορρόφηση N<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η κρυσταλλική δομή των υλικών διαπιστώθηκε ότι είναι κυβική (zinc blende), όπως επίσης και ότι έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια (164 – 203 m<sup>2</sup>/g) και ότι εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων με μέση διάμετρο ~6.1 nm. Τα μεσοπορώδη αυτά μελετήθηκαν ως καταλύτες για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού προς μοριακό υδρογόνου. Διαπιστώθηκε πως η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του αρχικού μεσοπορώδους CdS αυξάνεται ραγδαία από την στιγμή που εμπλουτίζεται με Ni. Ο πιο αποδοτικό καταλύτης ήταν αυτός με αναλογία ~10%Ni/CdS, δίνοντας μέσο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου ~0.93mmol/h. Για να διαπιστωθεί ο τρόπος με τον οποίο το Ni συμβάλει στην καταλυτική συμπεριφορά του CdS, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας(PL).

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Πορώδη υλικά

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μία σημαντική οικογένεια υλικών που εμφανίζουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε μία πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, όπως η ιοντοαλλαγής, η προσρόφηση, ο διαχωρισμός αερίων και η κατάλυση. [1] Ως πορώδη υλικά, θεωρούνται εκείνα τα οποία στη δομή τους περιέχουν ένα μεγάλο πλήθος κενοτήτων, καναλιών (διαύλων) ή διακένων [2] και χαρακτηρίζονται από διεπιφάνειες στερεού – αερίου. Η κατανομή των κενοτήτων μπορεί να είναι είτε οργανωμένη, είτε με τυχαίο τρόπο, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα συνεχές δίκτυο πόρων. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται δυνατή η μεταφορά μάζας, η ροή καθώς και η προσρόφηση ρευστών στο εσωτερικό τους.

Τα πορώδη υλικά ταξινομούνται ανάλογα με την χημική σύσταση του πλέγματός τους, το μέγεθος των πόρων τους και την δομή τους.

### 1.1.1 *Κατηγοριοποίηση με βάση τη χημική σύσταση του πλέγματος*

Ανάλογα με τη χημική σύσταση του πλέγματος, τα πορώδη υλικά, γενικά, ταξινομούνται σε οργανικά και ανόργανα, τα οποία αποτελούν και την κύρια κατηγορία. [3] Ωστόσο, υπάρχουν και υβριδικά πορώδη υλικά των οποίων το πλέγμα περιέχει κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης, συνδεδεμένα με οργανικές γέφυρες, όπως οργανομεταλλικά πλέγματα, MOFs. [4]

### 1.1.2 *Κατηγοριοποίηση με βάση την δομή*

#### **Άμορφα πορώδη στερεά**

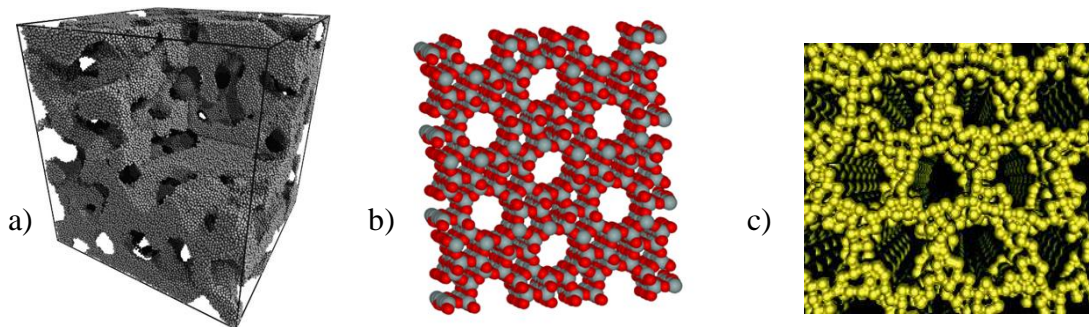
Τα άμορφα πορώδη στερεά εμφανίζουν τυχαία εσωτερική διευθέτηση πόρων και ατόμων στο πλέγμα τους και παρασκευάζονται συνήθως μέσω της τεχνικής υδρόλυσης – συμπύκνωσης (sol – gel) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων.

#### **Κρυσταλλικά πορώδη στερεά**

Τα άτομα/μόρια καταλαμβάνουν διακριτές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και οι πόροι διαθέτουν καθορισμένο μέγεθος και διευθέτηση. Οι πιο γνωστές κατηγορίες είναι τα φυλλόμορφα στερεά (clays), οι ζεόλιθοι, τα πολυμερή συναρμογής και τα οργανομεταλλικά πλέγματα.

#### **Δομημένα πορώδη υλικά**

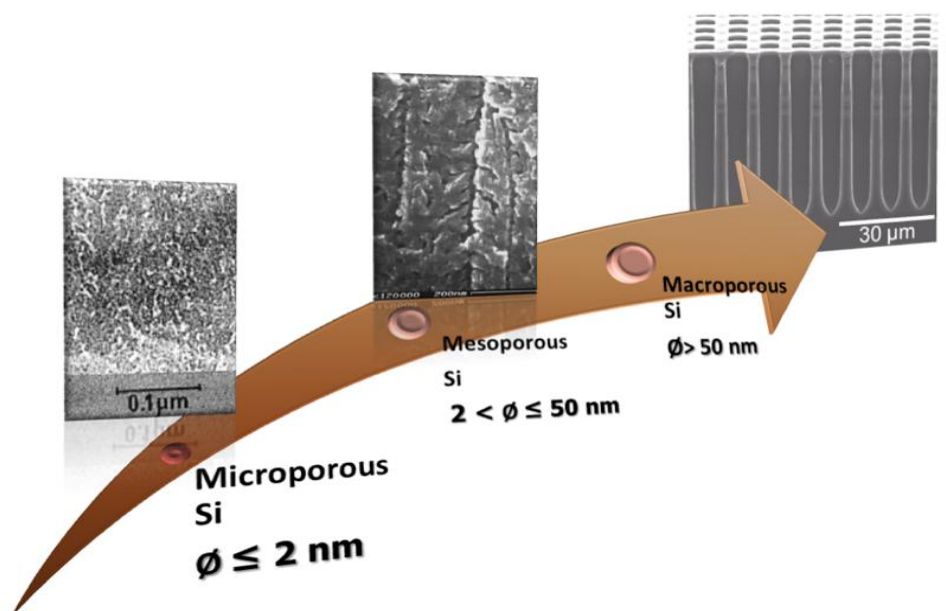
Τα δομημένα πορώδη υλικά αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες, οι οποίες μιμούνται κάποια φυσική δομή ή σχηματίζονται μέσω προτύπων. Επιπλέον, οι πόροι τους έχουν καθορισμένο μέγεθος και γεωμετρία. Τα περισσότερο γνωστά υλικά αυτής της κατηγορίας είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά.



**Σχήμα 1** Κατηγορίες πορώδων υλικών με βάση την δομή του πλέγματος. a) Άμορφα μεσοπορώδη [5], b) Κρυσταλλικά μεσοπορώδη [6] και c) Δομημένα μεσοπορώδη υλικά [7]

### 1.1.3 Κατηγοριοποίηση με βάση το μέγεθος των πόρων

Σύμφωνα, με τον ορισμό κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), τα πορώδη στερεά ταξινομούνται με βάση την διάμετρο των πόρων σε μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη. Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες πορώδων υλικών παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφιση αερίου και επομένως εμφανίζει διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά. Τα μακροπορώδη στερεά έχουν πόρους με διάμετρο μεγαλύτερη των 50nm, τα μεσοπορώδη έχουν πόρους μεγέθους από 2 έως 50nm, ενώ τα μικροπορώδη έχουν πόρους με διάμετρο μικρότερη των 2nm. [3]



**Σχήμα 2** Κατηγοριοποίηση των πορώδων υλικών βάσει της διαμέτρου των πόρων [8]

## 1.2 Μεσοπορώδη υλικά

Τα μεσοπορώδη υλικά, όπως αναφέρθηκα και προηγουμένως, διαθέτουν διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm. Γενικά, αυτά τα υλικά διακρίνονται στα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά και στα μη οργανωμένα. Ως οργανωμένα ορίζονται τα υλικά τα οποία διαθέτουν περιοδική κατανομή ομοιόμορφων πόρων, ενώ η διευθέτηση των ατόμων τους μέσα στο πλέγμα μπορεί να είναι με οργανωμένο ή τυχαίο τρόπο. Από την άλλη, τα μη οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά μπορεί να χαρακτηρίζονται από στενή ή ευρεία κατανομή πόρων. Ωστόσο, ούτε κατανέμονται περιοδικά στο υλικό, ούτε τα άτομα έχουν οργανωμένη διευθέτηση στο πλέγμα. [9]

Τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά αποτελούν πολλά υποσχόμενα υλικά λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζουν. Περιέχουν έναν αρκετά σημαντικό αριθμό κέντρων αντίδρασης, τα οποία σχετίζονται άμεσα με την υψηλή εσωτερική ειδική επιφάνεια που διαθέτουν. Η εσωτερική ειδική επιφάνεια αποτελεί πλεονέκτημα στην προσρόφηση, την κατάλυση και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες. Εξίσου σημαντική είναι η περιοδική κατανομή των ομοιόμορφων πόρων τους καθώς και το ρυθμιζόμενο μέγεθος αυτών. Τα χαρακτηριστικά αυτά, καθιστούν τα μεσοπορώδη υλικά κατάλληλα για μια πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, όπως η προσρόφηση και ο διαχωρισμός αερίων, η διανομή φαρμάκων και DNA σε βιολογικούς οργανισμούς όπως και η κατάλυση σημαντικών χημικών αντιδράσεων. Πρόσφατα έχει φανεί ότι η ανάπτυξη μεσοπορώδων υλικών μπορεί να φέρει αρκετά ενδιαφέρουσες ανακαλύψεις στην εξέλιξη των διατάξεων παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας. [10]

## 1.3 Σύνθεση μεσοπορώδων υλικών

Η σύνθεση μια καινούριας οικογένειας πυριτικών και αργιλοπυριτικών μεσοπορώδων υλικών παραγματοποιήθηκε από τους ερευνητές της εταιρίας Mobil το 1992. [11,12] Τα υλικά αυτά ονομάστηκαν οργανωμένα μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα και συμβολίζονται ως M41S. Μέχρι τώρα, τα πιο μελετημένα υλικά αυτής της οικογένειας αποτελούν τα MCM – 41 (Mobil Composition of Matter, No 41), τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια ( $> 1000 \text{ m}^2 / \text{gr}$ ) και διαθέτουν δισδιάστατη εξαγωνική δομή ομοιόμορφων πόρων με διάμετρο 1,5 – 10 nm. [13] Ωστόσο, η πρώτη καταγραφή τέτοιων οργανωμένων μεσοπορώδων υλικών πραγματοποιήθηκε το 1971 από τον C.Vincent και συνεργάτες του, στα πλαίσια μιας πατέντας της εταιρίας Sylvania Electric Products Inc, χωρίς όμως να δοθεί σημασία στο χαρακτηρισμό του υλικού που παρασκευάστηκε. [3,14]

Η ανάπτυξη των μεσοπορώδων υλικών επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής τεχνικών σύνθεσης, κύριος στόχος των οποίων αποτελεί η δημιουργία περιοδικά κατανεμημένων ομοιόμορφων πόρων διαμέτρου 2 – 50 nm. Οι κύριες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τον σκοπό αυτό είναι δύο. Η πρώτη είναι τα υπερμοριακά συσσωματώματα (supermolecular aggregates), όπως διατάξεις επιφανειοδραστικών μικκυλίων γύρω από τα οποία οργανώνονται οι πρόδρομες ενώσεις (μέθοδος μαλακού εκμαγείου), ενώ η δεύτερη είναι η χρήση προκατασκευασμένων

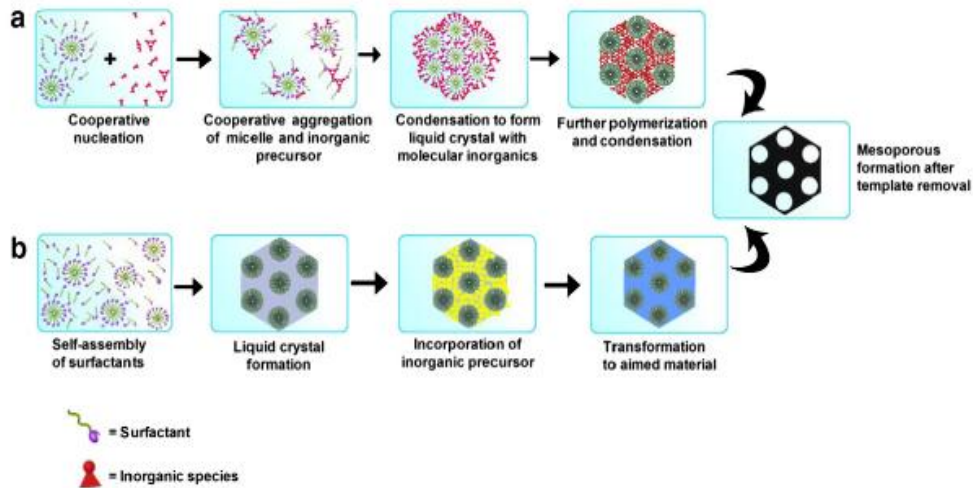
μεσοπορώδων στερεών, όπως πυρίτια ( $\text{SiO}_2$ ) και ο άνθρακας (π.χ. CMK – 3) (μέθοδος σκληρού εκμαγείου). [10]

### 1.3.1 Μέθοδος μαλακού εκμαγείου (*soft template*)

Καθοριστικό ρόλο στη μέθοδο σύνθεσης μαλακού εκμαγείου έχουν οργανικά επιφανειοδραστικά μόρια, τα οποία δρουν ως εκμαγεία (templates) ή δομικά καλούπια (structure-directing agents). Τα μόρια αυτά αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα και έχουν την ικανότητα να συσσωματώνονται παρουσία διαλύτη με αποτέλεσμα να αυτό-οργανώνονται σε μικκύλια. Τα μαλακά εκμαγεία είναι συνήθως σε υγρή (θερμοτροποπικοί υγροί κρύσταλλοι) ή ρευστή (λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι) κατάσταση. Στην μέθοδο μαλακού εκμαγείου τα καθοριστικά βήματα για τη δημιουργία μεσοπορώδων δομών είναι τρία. Αρχικά, πραγματοποιείται αυτό-οργάνωση των μικκυλίων σε τρισδιάστατες (3D) σφαιρικές και δισδιάστατες (2D) ραβδοειδείς διατάξεις, οι οποίες βοηθούν στη δημιουργία πόρων, καθορίζοντας έτσι τόσο το μέγεθος όσο και το σχήμα των πόρων. Στην συνέχεια, επιτυγχάνεται η οργάνωση και ανάπτυξη του ανόργανου πλέγματος της μεσοπορώδους δομής γύρω από τις αυτό-οργανωμένες διατάξεις των μικκυλίων. Τέλος, απομακρύνονται τα οργανικά συστατικά δημιουργώντας την πορώδη δομή, η οποία διατηρεί τη γεωμετρία και το μέγεθος των μικκυλίων που αφαιρέθηκαν. Με τη μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα η δημιουργία περιοδικών δομών σε κλίμακα νανομέτρων. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος μπορούν να καθορίσουν τη γεωμετρία των μικκυλίων και συνεπώς τη γεωμετρία καθώς και το μέγεθος του πόρου. [9]

Εστιάζοντας στον τρόπο με τον οποίο τα οργανικά και ανόργανα τμήματα αυτό-οργανώνονται, προκύπτουν δύο πιθανοί μηχανισμοί. Ο πρώτος μηχανισμός είναι η συνεργατική αυτό-οργάνωση και ο δεύτερος είναι ο μηχανισμός πρότυπου υγρού κρυστάλλου (Liquid Crystal Templating, LCT). Ο τελευταίος, είχε προταθεί από τους Kresge και Beck το 1992 για την σύνθεση του MCM – 41. Ωστόσο, μερικά χρόνια αργότερα, ο Chen και οι συνεργάτες διαπίστωσαν πως ο κατάλληλος μηχανισμός ανάπτυξης ήταν αυτός της συνεργατικής αυτό-οργάνωσης. [15]

Στο μηχανισμό πρότυπου υγρού κρυστάλλου, τα οργανικά μόρια αυτό-οργανώνονται δημιουργώντας μια κρυσταλλική υγρή φάση, η οποία στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τις ανόργανες πρόδρομες ενώσεις. Τα ανόργανα συστατικά πολυμερίζονται στην επιφάνεια των αυτό-οργανωμένων μικκυλίων σχηματίζοντας μια υβριδική δομή οργανικής και ανόργανης χημικής σύστασης. Με την απομάκρυνση του οργανικού τμήματος προκύπτει η μεσοπορώδης δομή. [9]



**Σχήμα 3** Σχηματισμός μεσοπορώδων δομών: a) μέσω συνεργατικής αυτό-οργάνωσης και b) μέσω μηχανισμού πρότυπου υγρού κρυστάλλου [9]

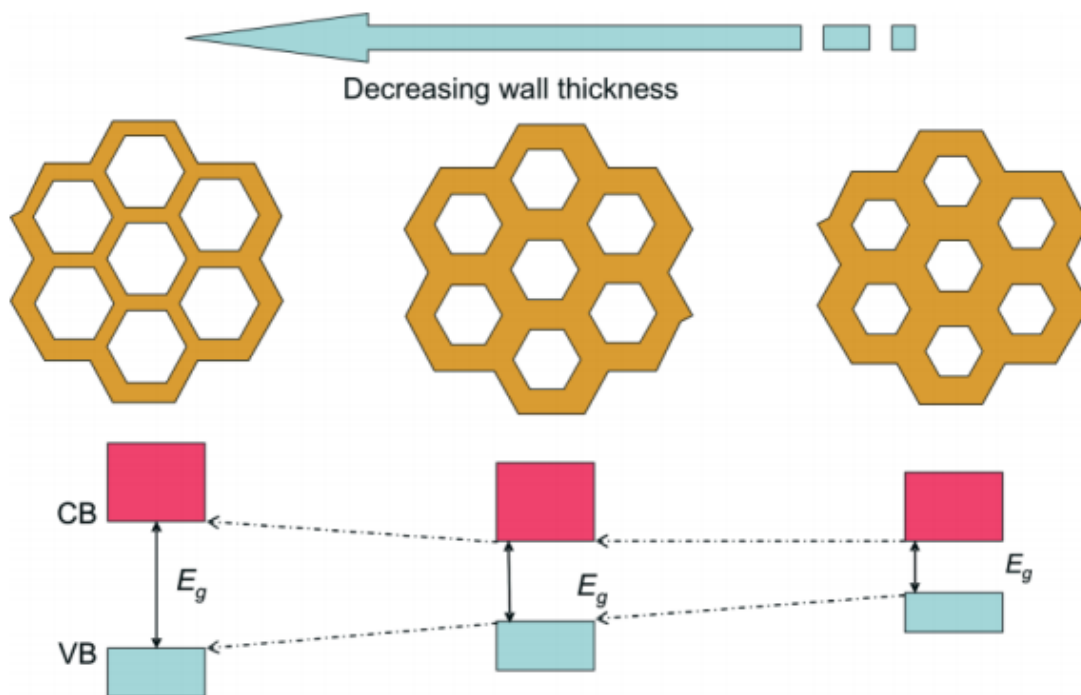
#### 1.4 Μεσοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων

Το θειούχο κάδμιο (CdS) ανήκει σε μια ειδική κατηγορία υλικών, εκείνης των χαλκογονιδίων μετάλλων (Metal Chalcogenides, MCh). Τα MCh μπορεί να είναι σχετικά απλές ενώσεις αποτελούμενες από άτομα μετάλλων και σουλφιδίων/σεληνιδίων/τελλουρίων ή περισσότερο σύνθετες ενώσεις, οι οποίες περιέχουν διαφορετικά στοιχεία μετάλλων και χαλκογόνων σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες και αναλογίες. Λόγω του μεγάλου εύρους των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, τα υλικά αυτά σχετίζονται με μία πληθώρα προϋπάρχουσων αλλά και μελλοντικών εφαρμογών. Τέτοιες εφαρμογές αφορούν κυρίως ηλεκτρονικά, οπτικά αλλά και μαγνητικά συστήματα, καταλυτικές αντιδράσεις, ορυκτά καύσιμα, μετατροπή ενέργειας, καθώς και μπαταρίες.

Ο όρος χαλκογόνο αναφέρεται στα στοιχεία θείο (S), σελήνιο (Se) και τελλούριο (Te), δηλαδή στα τρία πιο βαριά στοιχεία της υπομονάδας του οξυγόνου. [16] Τα MCh διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη χημική φύση του μετάλλου. Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνεται το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), το ίνδιο (In), ο χαλκός (Cu) κτλ. Οι ιοντικές μορφές αυτών των μετάλλων είναι ιδιαίτερα σταθερές σε υδατικό περιβάλλον και επομένως μπορούν να αντιδρούν με ανιόντα θείου ( $S^{2-}$ ), σεληνίου ( $Se^{2-}$ ) καθώς και τελλουρίου ( $Te^{2-}$ ). Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από το γερμάνιο (Ge), το μολυβδαίνιο (Mo), το αντιμόνιο (Sb), τον κασσίτερο (Sn), το βολφράμιο (W) κτλ. Τα κατιόντα των συγκεκριμένων μετάλλων είναι ασταθή σε υδατικό περιβάλλον και έχουν την τάση να σχηματίζουν πολυοξομεταλλικές πλειάδες (πχ  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ). Χρησιμοποιούνται συνήθως ως πρόδρομες ενώσεις για την σύνθεση νανοδομημένων υλικών καθώς σχηματίζουν πλειάδες μετάλλου – χαλκογόνου. [10]



Τα νανοπορώδη χαλκογονίδια μετάλλων εμφανίζουν σημαντικές οπτικές ηλεκτρονικές αλλά και καταλυτικές ιδιότητες. [17,18] Διαθέτουν υψηλή εσωτερική επιφάνεια με μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων. Χάρη την θέση και το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος ( $\sim 0,9 - 2,4$  eV), απορροφούν έντονα στην περιοχή του ορατού και εγγύς υπεριώδους φάσματος, αποτελώντας πολλά υποσχόμενα ημιαγωγικά υλικά. Η αλληλεπίδραση τους με την ηλιακή ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ενεργά κέντρα οξειδωσης ( $h^+$ ) στην ζώνη σθένους και κέντρα αναγωγής ( $e^-$ ) στην ζώνη αγωγιμότητας. [19–21] Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, βρίσκουν εφαρμογή στην φωτοκατάλυση ως ημιαγωγικά υλικά, στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και στο διαχωρισμό διαφορετικών μορίων. Όταν οι διαστάσεις των ημιαγωγικών υλικών προσεγγίζουν την ακτίνα διέγερσης Bohr, οι φυσικές τους ιδιότητες αλλάζουν σημαντικά, εμφανίζοντας παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των νανοτελειών (QDs). Σε αυτή την περίπτωση υπερισχύουν κβαντικά φαινόμενα προκαλώντας, για παράδειγμα υποχρωμική μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης και ισχυρή φωταύγεια ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. [22]



**Σχήμα 4** Μεταβολή του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) ενός μεσοπορώδους ημιαγωγού συναρτήσει του πάχους του τοιχώματος (ανάλογη μεταβολή του ενεργειακού χάσματος παρατηρείται σε ημιαγωγούς νανοκρυστάλλους. VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας [20])

## 1.5 Χημικός μετασχηματισμός MCh

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση νανοδομημένων υλικών μέσω χημικού μετασχηματισμού έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, καθώς προκύπτουν νέα σύνθετα υλικά τα οποία δεν μπορούν να αναπτυχθούν με τη βοήθεια συμβατικών μεθόδων. [23-25] Η διαδικασία αυτή μπορεί να επιφέρει την εμφάνιση απροσδόκητων κρυσταλλικών δομών και συνεπώς, την εμφάνιση μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων, κυρίως λόγω της μηχανικής τάσης που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της χημικής μετατροπής. [26-28]

Ο πιο εκτενώς μελετημένος τρόπος χημικής μετατροπής, όσον αφορά την ανάπτυξη μονοδιάστατων υλικών (πχ. νανοράβδοι, νανοσύρματα και λεπτών υμενίων) είναι αυτός της ιοντοανταλλαγής. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου, διάφορα μεταλλοϊόντα (πχ  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση κατιόντων  $\text{Cd}^{2+}$  σε λεπτά υμένια  $\text{CdSe}$  και  $\text{CdS}$ . [29-31] Η μέθοδος αυτή είναι γενικά και μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς και σε άλλους ημιαγωγούς με διαφορετική χημική σύσταση και μορφολογία. Για παράδειγμα, τέτοιου είδους μετατροπές έχουν αναφερθεί σε νανοκρυστάλλους [32] και κολλοειδή συστήματα. [33] Οι περισσότερες έρευνες για το χημικό μετασχηματισμό σε ημιαγωγούς έχουν επικεντρωθεί στην μερική ή ολική ανταλλαγή κατιόντων ( $\text{M}^{n+}$ ) από το πλέγμα MCh ( $\text{M} - \text{Q}$ ,  $\text{Q} = \text{S}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ). Τα μεταλλικά κατιόντα είναι ευκίνητα μέσα στο πλέγμα του χαλκογονιδίου, με αποτέλεσμα η αντικατάστασή τους, υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης να καθίσταται εφικτή. Παραδείγματος χάριν, τα κατιόντα  $\text{Cd}^{2+}$  εμφανίζουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της μετατροπής, και συνεπώς διευκολύνεται η ανταλλαγή τους από κατιόντα  $\text{Pt}^{2+}$  και  $\text{Pd}^{2+}$ . Σημειώνεται πως μεγάλη αύξηση στον όγκο των νανοκρυστάλλων, λόγω της χημικής μετατροπής, μπορεί να οδηγήσει στον κατακερματισμό της κρυσταλλικής δομής σε μικρότερα κομμάτια. [34]

Ο μηχανισμός της ιοντο-ανταλλαγής περιγράφεται από το μηχανισμό “kick out”, στον οποίο τα άτομα κινούνται πολύ γρήγορα διαμέσου της δομής του ημιαγωγού, μέχρις ότου τελικά να αντικαταστήσουν ένα άτομο του πλέγματος.[35] και το μηχανισμό “Franck – Turnbull”, όπου η διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής ξεκινάει σε μία κενή θέση του πλέγματος. [35-36] Στην δεύτερη περίπτωση, το άτομο της πρόσμιξης δεν αντικαθιστά ένα άτομο του πλέγματος αλλά παγιδεύεται σε μία κενή θέση μέχρι την τελική ακινητοποίησή του. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την επιτυχή μετατροπή ενός MCh είναι οι εξής:

- i. Ο θερμοδυναμικός παράγοντας, ο οποίος καθορίζει την κατεύθυνση της μετατροπής
- ii. Η κινητική της αντίδρασης υποκατάστασης
- iii. Η επίδραση της μηχανικής τάσης, όσον αφορά την διατήρηση της αρχικής δομής και
- iv. Ο μηχανισμός των κατιόντων της πρόσμιξης [37]

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

**Πίνακας 1** Γινόμενο διαλυτότητας  $K_{sp}$ , σε θερμοκρασία δωματίου 25°C για διάφορα MCh [37]

Ένας σημαντικός θερμοδυναμικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία της ιοντο-ανταλλαγής είναι η διαφορά της διαλυτότητας ανάμεσα στο αντιδρών και στο προϊόν. Το γινόμενο διαλυτότητας, το οποίο συμβολίζεται ως  $K_{sp}$ , ορίζεται ως ο παράγοντας ισορροπίας μεταξύ ιοντικού στερεού και των ιόντων του μέσα σε ένα διάλυμα. Το  $K_{sp}$  σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος  $\Delta G = -RT \ln K_{sp}$ . Αυτό σημαίνει ότι ένα ιοντικό στερεό με μεγάλη  $K_{sp}$ , μπορεί να μετατραπεί αυθόρμητα μέσω ιοντο-ανταλλαγής σε προϊόν με σχετικά μικρότερη  $K_{sp}$ . [37] Έχοντας εξασφαλίσει την χαμηλότερη διαλυτότητα του προϊόντος, η κινητική της αντίδρασης μπορεί να ελεγχθεί με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του διαλύματος ώστε να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. [32] Παρόλα αυτά, η διαλυτότητα των ιοντικών στερεών δεν μπορεί να εκφραστεί με απόλυτη ακρίβεια μέσω της  $K_{sp}$ , καθώς η πραγματική διαλυτότητα τους εξαρτάται και από άλλους παράγοντες. Για παράδειγμα, η προσθήκη ενός κατιόντος στο διάλυμα του ιοντικού στερεού μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά τη διαλυτότητα, και κατά συνέπεια την  $K_{sp}$ . Η θερμοκρασία επίσης αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα, καθώς η μεταβολή της, επηρεάζει αισθητά την διαλυτότητα του στερεού - για μια ενδόθερμη διαδικασία ιοντισμού μπορεί να την αυξήσει, ενώ για μια εξώθερμη μπορεί να την μειώσει. Επιπλέον, η διαλυτότητα μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του ιοντικού στερεού με την ίδια στερεοχημεία, χωρίς ωστόσο αυτή η διαφορά να είναι μεγάλη. Τέλος, όταν η διάσταση του ιοντικού στερεού είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, η διαλυτότητα αυξάνει σημαντικά. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της εξίσωσης:

$$\log K_{sp}^* = \log K_{sp,bulk} + \frac{2\gamma A_m}{3 \log(RT)} \quad \text{όπου,}$$

$K_{sp}$ : γινόμενο διαλυτότητας

$\gamma$ : επιφανειακή τάση

$A_m$ : επιφάνει διαλυμένης ουσίας ( $m^2 \text{ mol}^{-1}$ )

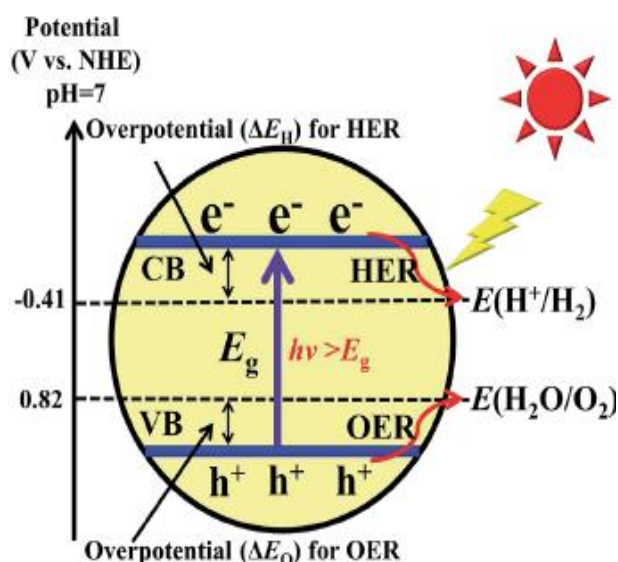
Με αυτό τον τρόπο, πολύ λεπτοί νανοράβδοι ή μικρά νανοσωματίδια εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σύγκριση με τα μακροσκοπικά (bulk) ανάλογά τους.

## 1.6 Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού προς παραγωγή H<sub>2</sub>

Το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) θεωρείται ως η κορυφαία πηγή ενέργειας και το ιδανικό καύσιμο. Κατά την καύση του, εκλύονται σημαντικά ποσά ενέργειας, μεγαλύτερα από αυτά της καύσης των υδρογονοανθράκων (πετρέλαιο), ενώ δεν επιβαρύνει με ρύπους την ατμόσφαιρα, αφού το προϊόν της καύσης του αποτελεί το νερό. Η παραγωγή του H<sub>2</sub> πραγματοποιείται κυρίως μέσω της χρήση ημιαγωγών (φωτοκαταλύτες και φωτοηλεκτροχημικά κελιά), οι οποίοι χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας. Η δράση αυτών καθορίζεται από πέντε βασικές φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες είναι

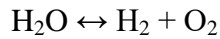
- i. Απορρόφηση ηλιακής ενέργειας (φωτός)
- ii. Διαχωρισμός φορέων φορτίου
- iii. Μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια στερεού/ηλεκτρολύτη
- iv. Επανασύνδεση φορτίων και
- v. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Όταν ένας ημιαγωγός απορροφήσει φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ), τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητάς του αφήνοντας στην ζώνη σθένους θετικό φορτίο, το οποίο αποτελεί την οπή ( $h^+$ ). Τα παραγόμενα φορτία μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη όπου πραγματοποιείται μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων προκειμένου το νερό να αναχθεί σε αέριο υδρογόνο. Ωστόσο, η επανασύνδεση  $e^- - h^+$  περιορίζει σημαντικά την παραγωγή υδρογόνου. [38]

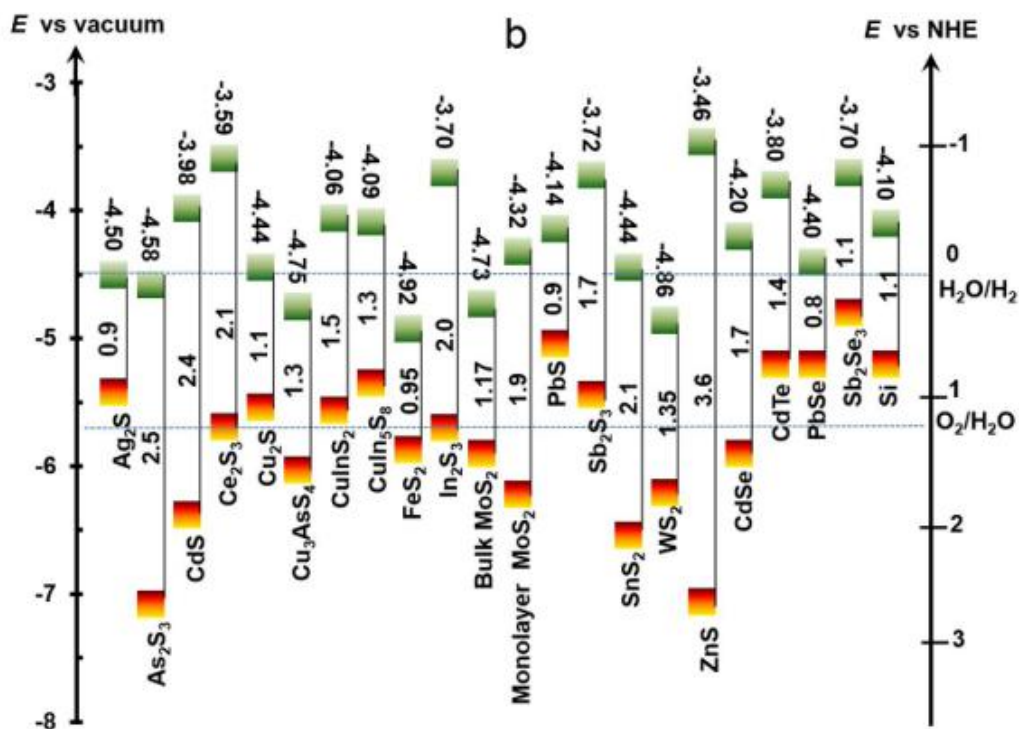


**Σχήμα 5** Βασική αρχή δράσης ημιαγωγών για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή H<sub>2</sub>. [39] Τα δυναμικά παραγωγής  $E(H^+/H_2O)$  και οξείδωσης  $E(H_2O/O_2)$  του νερού, φαίνονται σε pH = 7.

Προκειμένου ένας ημιαγωγός να δράσει ως καταλύτης για την διάσπαση του νερού σε H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>, θα πρέπει το ενεργειακό χάσμα (E<sub>g</sub>) να έχει ελάχιστη τιμή 1,23 eV. Η τιμή αυτή, αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό που απαιτείται για την διάσπαση του H<sub>2</sub>O σε θερμοκρασία 298 K. [38]



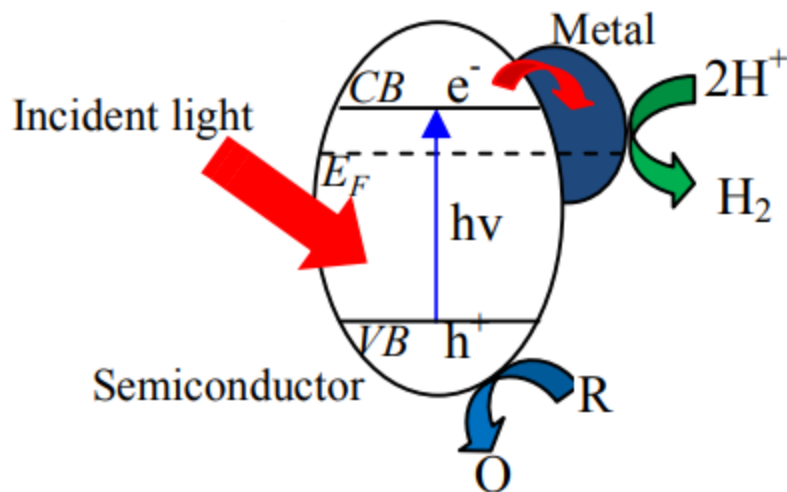
Επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση αυτή είναι η ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού να είναι σε πιο αρνητικές τιμές από της αναγωγής του H<sub>2</sub>O και η ζώνη σθένους να βρίσκεται σε πιο θετικές τιμές από αυτή της οξείδωσης του H<sub>2</sub>O.



Σχήμα 6 Θέσεις ενεργειακών σταθμών συγκεκριμένων ημιαγωγών (E vs NHE, pH=0) [38]

### 1.6.1 CdS ως φωτοκαταλύτης

Το CdS θεωρητικά μπορεί να δράσει ως φωτοκαταλύτης καθώς διαθέτει ενεργειακό χάσμα στα 2,4 eV, με τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητάς του να βρίσκονται στο κατάλληλο δυναμικό ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά η διάσπαση του νερού. Επιπλέον, το οπτικό μήκος διείσδυσης της ακτινοβολίας ( $\delta_p$ ) είναι περίπου ίσο με 62nm σε μήκος κύματος 500nm, ενώ το μέσο μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων βρίσκεται στην κλίμακα των μικρομέτρων. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής κινητικής της οξείδωσης του H<sub>2</sub>O, παρατηρείται συσσώρευση των φωτοπαραγόμενων οπών, οδηγώντας στο φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης. Για αυτό το λόγο, γίνεται χρήση παραγόντων που δεσμεύουν τις οπές (hole scavengers), οι οποίοι εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη κινητική από αυτή της οξείδωσης του H<sub>2</sub>O και προστατεύουν το πλέγμα του CdS από τη διάβρωση. Όμως, το CdS εμφανίζει στην επιφάνειά του ατέλειες, οι οποίες δεσμεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη δραστηριότητα ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub>. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται συγκαταλύτες (πχ. Νανοδομημένα Pd, Pt, PdS, MoS<sub>2</sub>) οι οποίοι ελκύουν τα ηλεκτρόνια, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο το διαχωρισμό ηλεκτρονίων – οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού. [38]



**Σχήμα 7** Φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού προς παραγωγή H<sub>2</sub> κάνοντας χρήση συγκαταλύτη Pt. [40]

## 2 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μεσοπορώδων δομών από νανοσωματίδια θείουχου καδμίου (meso-CdS) και σύνθετων οργανωμένων μεσοδομών Ni/CdS, προκειμένου να μελετηθεί η δραστηριότητα τους ως προς την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. Η ανάπτυξη τέτοιων μεσοπορώδων υλικών είναι μια αρκετά απαιτητική διαδικασία. Οι δυσκολίες εντοπίζονται τόσο στην σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκογονιδίων μετάλλων με ομοιόμορφο μέγεθος και υψηλή κρυσταλλικότητα, όσο και στην αυτό-οργάνωση και το πολυμερισμό αυτών των δομικών μονάδων σε οργανωμένες μεσοδομές. Τα νανοσωματίδια αυτά είναι αρκετά ευαίσθητα σε θερμική κατεργασία και ως εκ τούτου, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, καθώς και οι οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες είναι ιδιαίτερα ευπαθείς. Το CdS είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό με άμεσο ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) στην περιοχή του ορατού φωτός (~2,4eV ή 512nm), το οποίο το καθιστά κατάλληλο για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ωστόσο, λόγω του φαινομένου επανένωσης ηλεκτρονίου – οπής, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοδομημένων υλικών μειώνεται αισθητά. Προκειμένου, να περιοριστεί το φαινόμενο αυτό, συντέθηκαν σύνθετα μεσοπορώδη πλέγματα από νανοσωματίδια Ni/CdS, μέσω τροποποίησης της κρυσταλλικής δομής του CdS με τα κατιόντα  $Ni^{2+}$ .

Έρευνες έχουν δείξει ότι υλικά που περιέχουν Ni, όπως τα σουλφίδια νικελίου, δρουν αποτελεσματικά ως φωτο-καταλύτες για την διάσπαση του νερού. Έτσι, διάφορες δομές CdS, εμπλουτισμένες με Ni έχουν μελετηθεί. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών, έδειξαν ότι η δράση ενός υλικού που περιέχει νικέλιο μπορεί να συναγωνιστεί αυτή ενός που περιέχει πλατίνα. Αξίζει να αναφερθεί ότι το πρώτο είναι εξαιρετικά φθηνότερο υλικό.

Η ενσωμάτωση του νικελίου στα μεσοπορώδη CdS, πραγματοποιήθηκε στην μορφή νανοσωματιδίων  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, μέσω της μεθόδου φωτοεναπόθεσης. Το τελικό προϊόν, χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου από νερό. Η χημική σύσταση και το πορώδες της δομής των συντιθέμενων υλικών χαρακτηρίστηκαν με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπίας ορατού υπεριώδους (UV-Vis) περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρίας αζώτου.

### 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

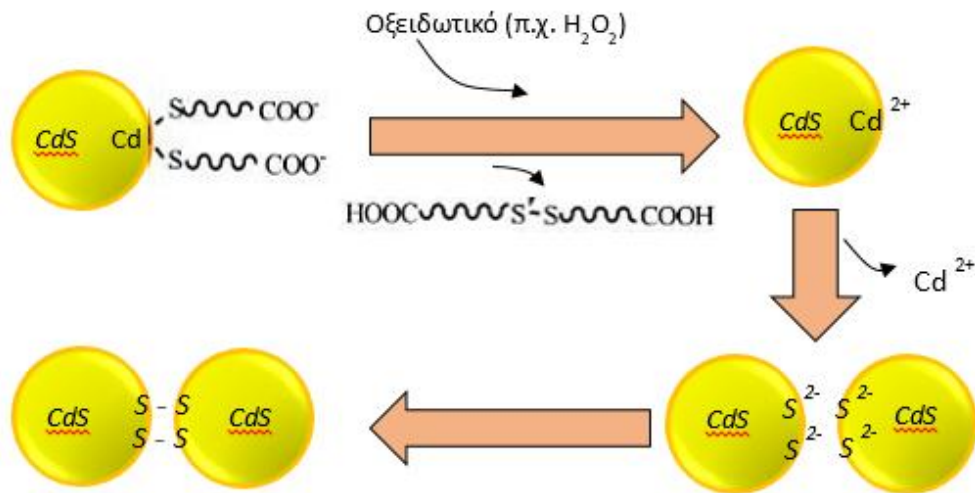
#### 3.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων CdS

Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων CdS πραγματοποιήθηκε μέσω τεχνικών υγρής σύνθεσης. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το διχλωριούχο κάδμιο ( $\text{CdCl}_2$ ) και το ένυδρο θειούχο νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), ως πηγή κατιόντος καδμίου ( $\text{Cd}^{2+}$ ) και ανιόντος θείου ( $\text{S}^{2-}$ ), αντίστοιχα. Ως παράγοντας κάλυψης χρησιμοποιήθηκε το 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (MPA) προκειμένου να εξασφαλιστεί το επιθυμητό μέγεθος νανοσωματιδίων CdS, καθώς και ο σχηματισμός σταθερού κολλοειδούς διαλύματος σε pH ~ 10-11. Συγκεκριμένα για μια τυπική σύνθεση, 5,5 mmol  $\text{CdCl}_2$  και 5,5 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$  διαλύθηκαν χωριστά σε 80ml και 20ml απιονισμένου ύδατος αντίστοιχα, υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πλήρη διάλυση στο καθαρό υδατικό διάλυμα  $\text{CdCl}_2$  προστέθηκαν με αργό ρυθμό 11mmol MPA και ακολούθως στάγδην ποσότητα υδροξειδίου του αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ούτως ώστε το pH του διαλύματος να ρυθμιστεί μεταξύ 10 και 11. Κατόπιν προστέθηκε σταδιακά το υδατικό διάλυμα θειούχου νατρίου. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Ύστερα από το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα απέκτησε ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Τέλος, τα νανοσωματίδια CdS, κίτρινου χρώματος ελήφθησαν έπειτα από καταβύθιση με προσθήκη 2-προπανόλης, φυγοκέντριση (10,000 r.p.m., 15 λεπτά) και ξήρανση του ιζήματος στους 40°C για 24 ώρες. Η αναλογία Cd:MPA:S πρέπει να είναι 1:2:1 ώστε η διάμετρος των νανοσωματιδίων να είναι 4-5nm.

#### 3.3 Οργάνωση νανοσωματιδίων CdS σε μοσεπορώδεις δομές

Η οργάνωση των νανοσωματιδίων CdS σε μοσεπορώδεις δομές πραγματοποιήθηκε με το μηχανισμό πρότυπο υγρού κρυστάλλου. Αρχικά, η ποσότητα των νανοσωματιδίων που παράχθηκαν διαλύονται σε 2,5ml απιονισμένου ύδατος και χρήση 2mmol MPA, δημιουργώντας ένα διαυγές κολλοειδές διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό, προστίθενται 5ml υδατικού διαλύματος επιφανειοδραστικού Brij-58 ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα. Στην συνέχεια προστίθενται 3ml διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1% w/w) για τον ήπιο οξειδωτικό πολυμερισμό των νανοσωματιδίων. Ο πολυμερισμός παρατηρήθηκε μετά από ανάδευση για 1 ώρα, με την μετατροπή του κολλοειδούς διαλύματος σε διάλυμα γέλης (gel). Στην συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 40°C για διάστημα 3-4 ημερών, ώστε να λάβει χώρα αργή εξάτμιση του διαλύτη. Τέλος για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων, το δείγμα μετά την εξάτμιση του διαλύτη κατεργάστηκε με 20ml αιθανόλης υπό ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία 40°C και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 3 διαδοχικές πλύσεις με 20ml απιονισμένου ύδατος για 15 λεπτά η κάθε μία. Το τελικό προϊόν συλλέχθηκε μετά από μία τελευταία έκπλυση με αιθανόλη και ξήρανση στους 40°C για 24 ώρες.





**Σχήμα 8** Μηχανισμός οξειδωτικού πολυμερισμού των νανοσωματιδίων CdS

### 3.3 Φωτοεναπόθεση Νικελίου σε μεσοπορώδη CdS

Διάλυμα  $NiCl_2$  σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιείται ως πηγή Ni ώστε να πραγματοποιηθεί η φωτοεναπόθεση. Συγκριμένα, παρασκευάστηκε μια σειρά σύνθετων υλικών με διαφορετικό %Ni. Ποσότητα μεσοπορώδους (0,1g) διαλύθηκε σε 20 ml διαλύματος τριαιθυλαμίνης (TEA) (12,5% v/v, 25 περίπου φορές περισσότερο σε σύγκριση με το CdS). Στην συνέχεια, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος  $NiCl_2$  που αντιστοιχεί στο επιθυμητό ποσοστό Ni στο τελικό προϊόν. Το μίγμα αφήνεται 30 λεπτά, για απαέρωση ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο, με ροή αερίου Ar. Έπειτα, ακτινοβολείται για 3 ώρες με χρήση μονοχρωματικής λάμπας (50 W UV-LED) σε μήκος κύματος 365nm. Η λήψη του τελικού προϊόντος, γίνεται μετά από φυγοκέντριση του μίγματος και ξήρανση του ιζήματος στους 40°C για 18 ώρες

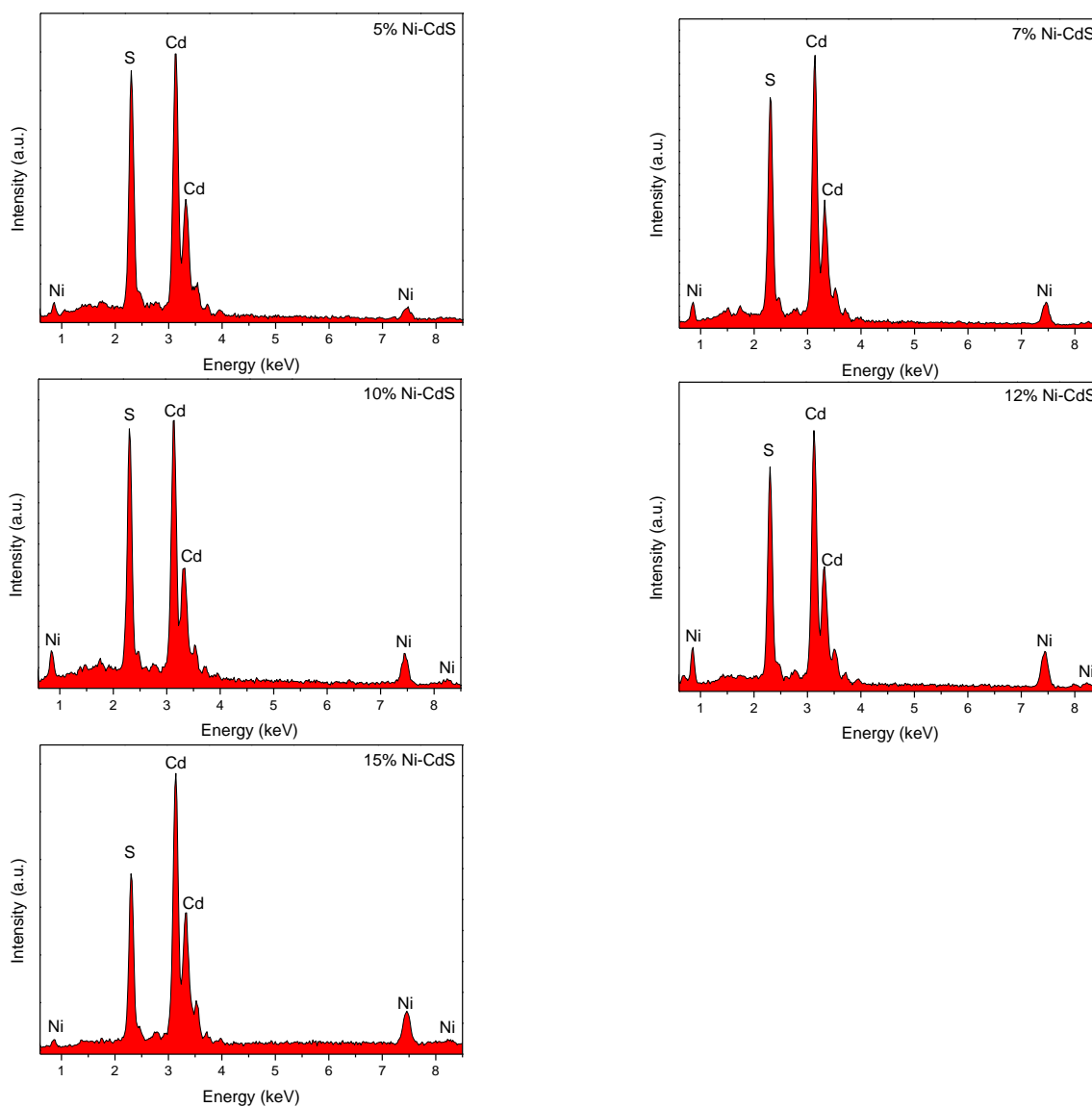
### 3.4 Καταλυτική μελέτη

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιήθηκε σε αεροστεγώς κλειστό γυάλινο αντιδραστήριο χρησιμοποιώντας λάμπα Variac Cermax 300-W Xe. Όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης έλαβαν χώρα με χρήση φίλτρου ορατού (Asahi Techno Glass,  $\lambda \geq 420$  nm) με την ένταση της λάμπας ρυθμισμένη στο 70%. Το μίγμα της αντίδρασης περιείχε 20mg καταλύτη διασκορπισμένα σε 20ml υδατικού διαλύματος 5M NaOH και 10% (v/v) αιθανόλη. Πριν από κάθε ακτινοβολήση, το μίγμα αφήνεται 30 λεπτά, για απαέρωση ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο, με ροή αερίου Ar. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε υδατόλουτρο συνεχούς ροής για διατήρηση της θερμοκρασίας του πειράματος στους  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  και τέλος η λάμπα τίθεται σε λειτουργία. Η συγκέντρωση του παραγόμενου  $\text{H}_2$  μετρήθηκε ως συνάρτηση του χρόνου σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2014, εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και χρησιμοποιώντας Ar ως φέρον αέριο.

## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση του πρωταρχικού υλικού meso-CdS και των σύνθετων πλεγμάτων Ni/CdS επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS). Οι μετρήσεις έγιναν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), τύπου JSM-6390LV του οίκου JEOL, εφοδιασμένο με αναλυτή ακτίνων-X τύπου INCA PentaFETx3 του οίκου Oxford Instruments (UK). Η καταγραφή των φασμάτων EDS έγινε από διαφορετικές περιοχές του δείγματος, χρησιμοποιώντας επιταχυνόμενο δυναμικό 20kV και χρόνο συλλογής δεδομένων 60sec. Τα φάσματα EDS των μεσοπορώδων υλικών Ni/CdS παρουσιάζονται στο σχήμα 9.



**Σχήμα 9** Τυπικά φάσματα EDS των υλικών: 5% Ni/CdS, 7% Ni/CdS, 10% Ni/CdS, 12% Ni/CdS και 15% Ni/CdS

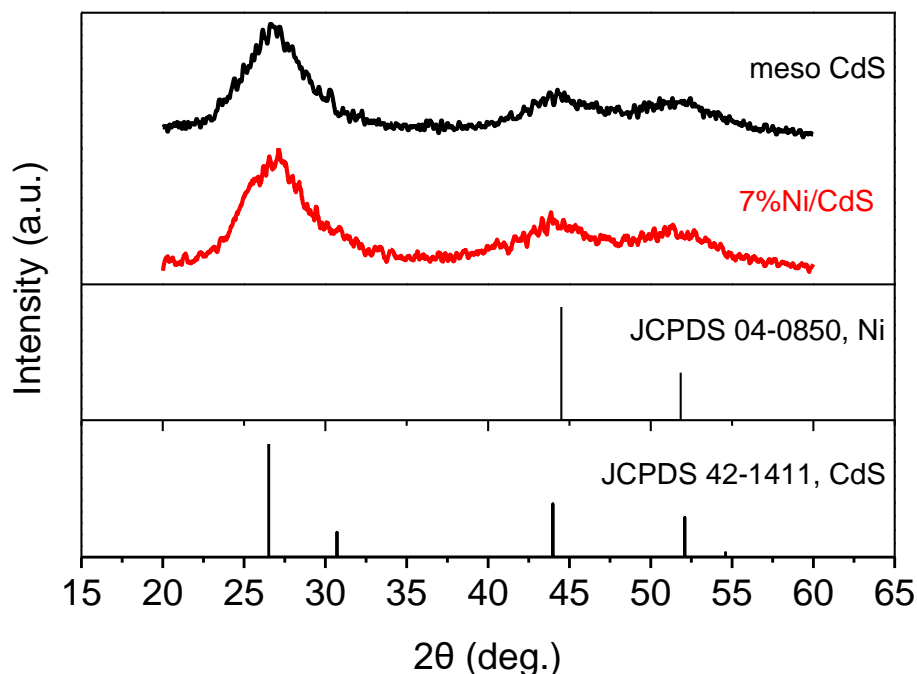
Όλα τα φάσματα εμφανίζουν τις σχετικές κορυφές για τα στοιχεία Cd και S με Cd/S ατομική αναλογία πολύ κοντά στο 1:1, γεγονός που αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία της CdS ένωσης. Σχετικά με τα σύνθετα μεσοπορώδη υλικά Ni/CdS, τα φάσματα EDS παρουσιάζουν επιπλέον κορυφές περίπου στα 1 και 7 KeV, οι οποίες αποδίδονται στα άτομα του Ni. Στον πίνακα 2 συνοψίζονται οι ατομικές αναλογίες των στοιχείων Cd:S:Ni, το θεωρητικό %mmol Ni καθώς και το πειραματικό %mmol Ni των μεσοπορώδων υλικών Ni/CdS. Αναλύοντας τα παραπάνω δεδομένα, γίνεται κατανοητό πως όλη η ποσότητα Ni ενσωματώνεται στο αρχικό μεσοπορώδες CdS.

Δείγμα	%mmol Ni (θεωρητικό)	Ατομική αναλογ Cd:S:Ni	%mmol Ni (σύμφωνα με μετρήσεις EDS)
5% Ni/CdS	5	47.64:46.31:6.06	4.9
7% Ni/CdS	7	45.43:43.45:11.12	9
10% Ni/CdS	10	43.91:42.83:13.25	10.9
12% Ni/CdS	12	43.00:42.67:14.32	11.9
15% Ni/CdS	15	42.84:39.24:17.84	14.5

**Πίνακας 2** Χημική σύσταση των σύνθετων μεσοπορώδων υλικών Ni/CdS

#### 4.2 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η κρυσταλλικότητα του πλέγματος των υλικών που μελετήθηκαν εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD). Για την καταγραφή των διαγραμμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-X της εταιρίας PANalytical X'Pert Pro X-ray (45kV και 40mA), χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu K $\alpha$ , μήκους κύματος  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD σε ευρείες γωνίες ( $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ ) για τα μεσοπορώδη υλικά meso-CdS και 7%Ni/CdS. Σχετικά με το πρώτο, παρατηρούνται ευρείες κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις αντανakλάσεις (100), (200) και (311) της κυβικής δομής (zinc-blende) του μεσοπορώδους CdS (JCPDS no.42-1411). Όσον αφορά το σύνθετο υλικό (7% Ni/CdS), δεν παρατηρούνται επιπλέον κορυφές στα φάσματα XRD, διότι το Ni είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένο στο πλέγμα του CdS, διατηρώντας την αρχική μορφολογία.



**Σχήμα 10** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) σε ευρείες γωνίες για τα δείγματα meso-CdS και 7% Ni/CdS

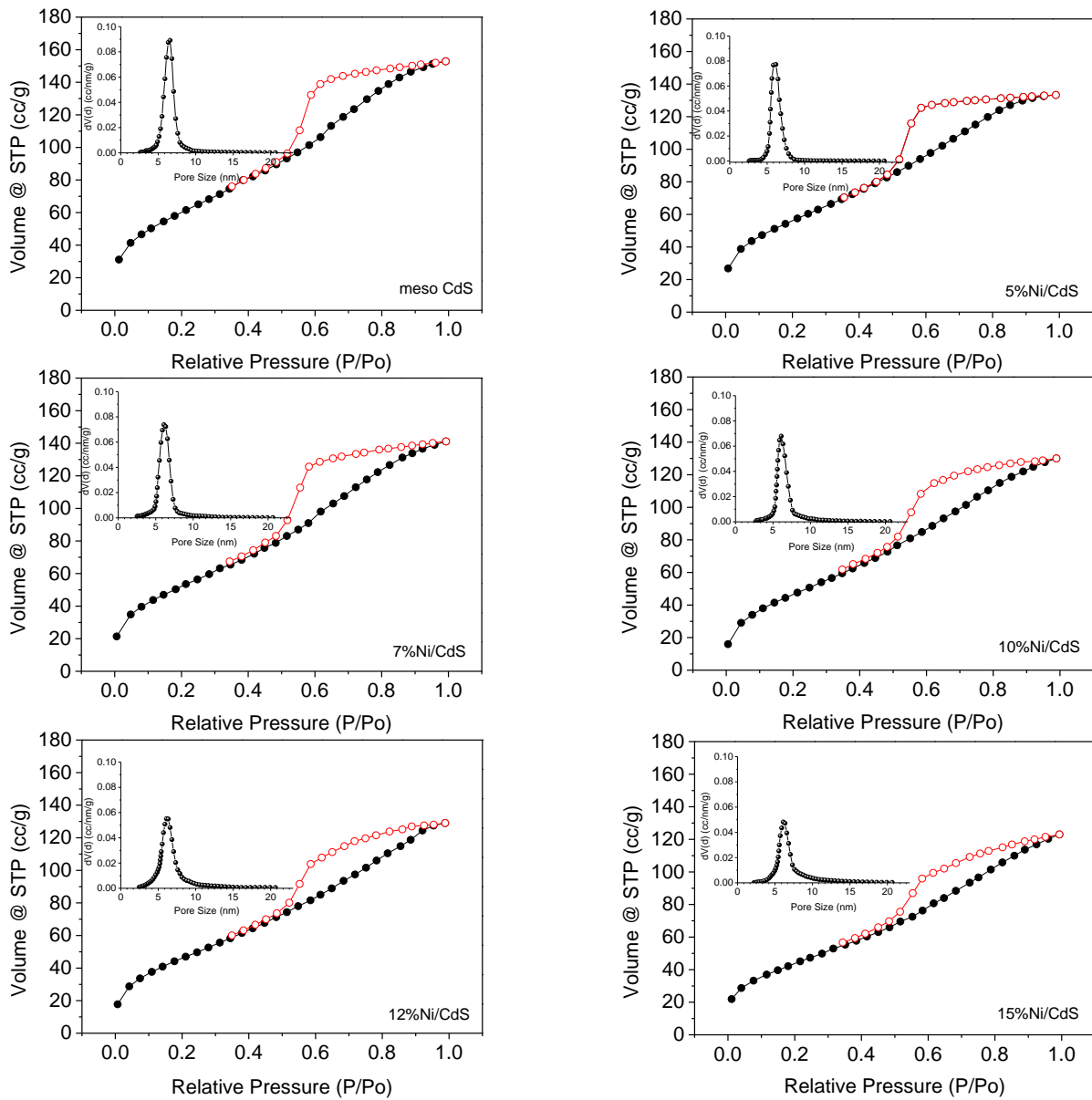
### 4.3 Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Η επιφάνεια και το πορώδες των υλικών meso-CdS και Ni/CdS προσδιορίστηκαν με πειράματα φυσιορρόφησης N<sub>2</sub>. Πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε απαέρωση του δείγματος, ώστε να απομακρυνθεί οποιαδήποτε προσροφημένη ουσία τόσο από την επιφάνεια του υλικού όσο και από το εσωτερικό των πόρων. Η απαέρωση επιτεύχθηκε με θέρμανση υπο κενό (80°C, <math>10^{-5}</math> Torr) για 15 ώρες. Η λήψη των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης N<sub>2</sub> έλαβε χώρα με συσκευή Quantachrome NOVA 3200e.

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K), όλων των μεσοπορώδων υλικών παρουσίασαν τυπικές καμπύλες ισόθερμης τύπου IV με βρόγχο υστέρηση τύπου H<sub>2</sub>, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, χαρακτηριστικά που αποδεικνύουν διασυνδεδεμένους πόρους με κυλινδρική γεωμετρία. Παρατηρείται επίσης μια μικρή προσρόφηση στην περιοχή μερικών πιέσεων  $P/P_0 = 0,4 - 0,6$ , που αντιστοιχεί συμπύκνωση Ni σε ομοιόμορφους πόρους. Μέσω της μεθόδου Brunauer–Emmett–Teller (BET), υπολογίζεται ότι τα μεσοπορώδη υλικά διαθέτουν ειδική επιφάνεια και ειδικό όγκο πόρων, που κυμαίνεται μεταξύ 164–207 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> και 0.19–0.21 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, τα οποία είναι ελάχιστα μικρότερα από αυτά του meso-CdS (223 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0.24 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). Το μέγεθος των πόρων σε αυτά τα υλικά υπολογίστηκε με βάση την μέθοδο NLDFT. Το meso-CdS εμφανίζει μέγεθος πόρων ~6,6nm ενώ τα σύνθετα υλικά Ni/CdS ~6,1nm. Η μείωση αυτή στην ειδική επιφάνεια, τον όγκο καθώς και το μέγεθος των πόρων οφείλεται στο γεγονός ότι το Ni είναι προσκολλημένο στους πόρους του CdS.

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Διάμετρος πόρων (nm)
Meso-CdS	223	0.24	6.6
5% Ni/CdS	207	0.21	6.1
7% Ni/CdS	19	0.21	6.1
10% Ni/CdS	179	0.195	6.1
12% Ni/CdS	176	0.195	6.1
15% Ni/CdS	164	0.181	6.1

**Πίνακας 3** Μορφολογικές ιδιότητες δειγμάτων



**Σχήμα 11** Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης (77K) καθώς και κατανομή μεγέθους πόρων των υλικών: meso-CdS, 5% Ni/CdS, 7% Ni/CdS, 10% Ni/CdS, 12% Ni/CdS και 15% Ni/CdS

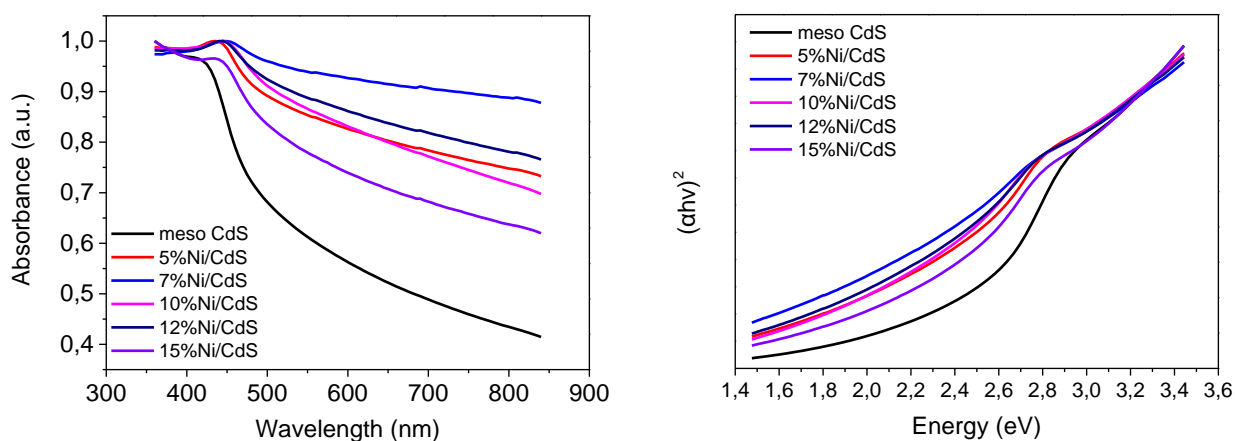
#### 4.4 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)

Η ηλεκτρονιακή δομή των υλικών meso-CdS και Ni/CdS διερευνήθηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) στερεάς κατάστασης. Τα φάσματα λήφθηκαν σε οπτικό φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950. Ως υλικό αναφοράς (100% ανάκλαση) χρησιμοποιήθηκε το θεικό βάριο (BaSO<sub>4</sub>) και τα δεδομένα της ανάκλασης μετατράπηκαν σε απορρόφηση μέσω της εξίσωσης Kubelka-Munk:

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{όπου}$$

R: ανάκλαση

$\alpha, S$ : σταθερά απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα



**Σχήμα 12** Φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης

Δείγμα	Ενεργειακό χάσμα (eV)
Meso-CdS	2.64
5% Ni/CdS	2.56
7% Ni/CdS	2.54
10% Ni/CdS	2.49
12% Ni/CdS	2.53
15% Ni/CdS	2.54

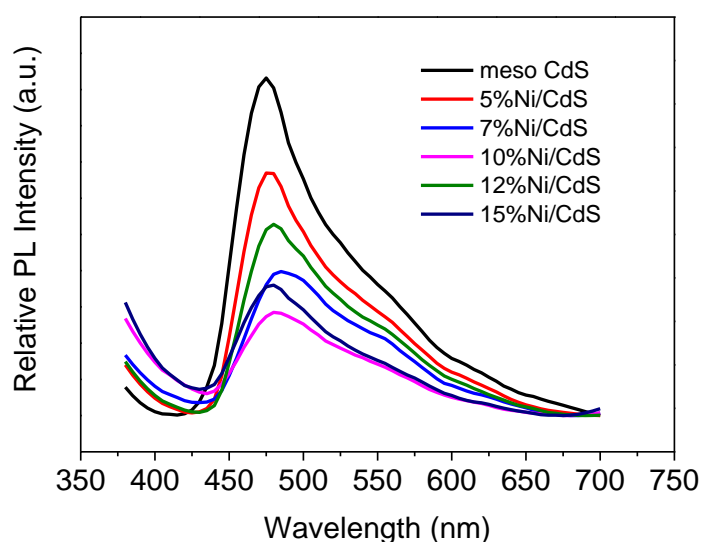
**Πίνακας 4** Τιμές ενεργειακού χάσματος των παρασκευασθέντων υλικών



Από το φάσμα ορατού-υπεριώδους, παρατηρείται ότι τα Ni/CdS παρουσιάζουν ομοιόμορφη ηλεκτρονιακή δομή που μοιάζει με αυτή του meso-CdS. Από τα διαγράμματα του σχήματος 12, παρατηρείται ότι το meso-CdS απορροφά έντονα σε μήκος κύματος ακτινοβολίας ~470nm, η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονική διέγερση από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του CdS και αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό χάσμα ~2,64 eV. Η διαφορά της τιμής αυτής σε σύγκριση με το ενεργειακό χάσμα του μακροσκοπικού στερεού CdS (~2,4eV), πιθανώς οφείλεται σε κβαντικά φαινόμενα λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των σωματιδίων CdS (~ 4-5nm). Σε σύγκριση με το meso-CdS, τα εμπλουτισμένα με Ni υλικά, παρουσιάζουν μια μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμική μετατόπιση) καθώς αυξάνεται το ποσοστό του Ni. Αυτό συμβαίνει διότι σχηματίζονται νέες ενεργειακές καταστάσεις μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του CdS. Έτσι, παρατηρείται μείωση στο ενεργειακό χάσμα των σύνθετων υλικών.

#### 4.5 Φασματοσκοπία φωτοφωτάυγειας (PL)

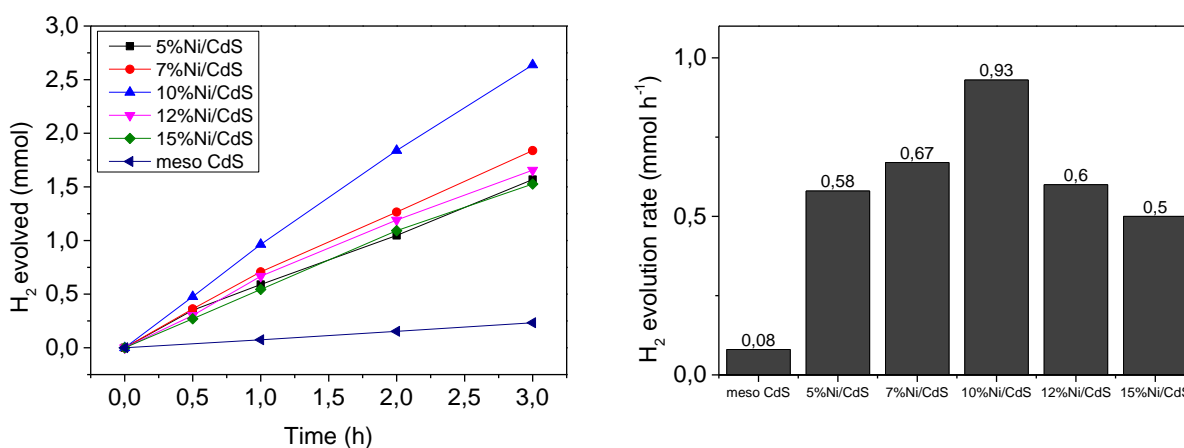
Επιπλέον διευκρίνηση της ηλεκτρονιακής δομής των υλικών περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία φωτοφωτάυγειας (PL). Το μήκος κύματος διέγερσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 360nm καθώς σε αυτό το μήκος κύματος λαμβάνει χώρα διέγερση του CdS, δηλαδή σχηματισμός ηλεκτρονίων και οπών. Όπως φαίνεται στο σχήμα 13 όσο αυξάνεται το ποσοστό Ni, τόσο μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται. Το μέγιστο της εκπομπής του φάσματος εντοπίζεται περίπου στα 470nm, δηλαδή πολύ κοντά στο ενεργειακό χάσμα του υλικού. Συνεπώς, το PL περιγράφει την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας στην ζώνη σθένους του CdS. Η μείωση της έντασης οφείλεται που παρατηρείται οφείλεται στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων λόγω της μεταφοράς τους στο Ni.



**Σχήμα 13** Φάσματα φωτοφωτάυγειας για τα μεσοπορώδη υλικά meso-CdS και Ni-CdS σε θερμοκρασία δωματίου.

#### 4.6 Καταλυτική μελέτη

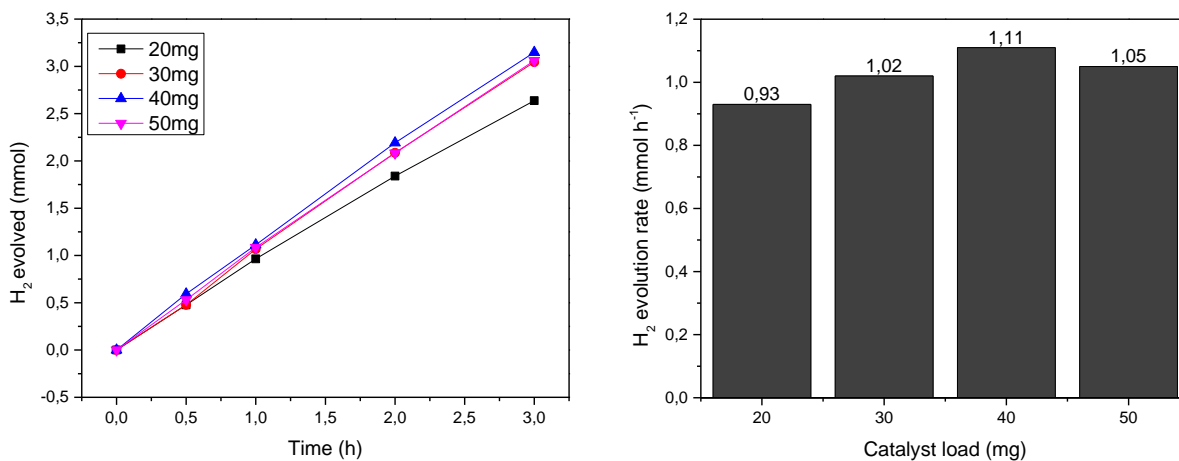
Τα μεσοπορώδη υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως καταλύτες για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα NaOH (5M) και 10% v/v αιθανόλη, σε γυάλινο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία ορατού φωτός ( $\lambda \geq 420$  nm). Αρχικά εξετάστηκε η δραστηριότητα του meso-CdS συγκριτικά με τα υλικά με διαφορετικό ποσοστό Ni, ώστε να διαπιστωθεί εάν τα σύνθετα υλικά Ni/CdS αποτελούν αποδοτικότερους καταλύτες. Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου για κάθε υλικό φαίνεται στο σχήμα 14.



**Σχήμα 14** Διάγραμμα παραγωγής H<sub>2</sub> συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης και ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> για τα μεσοπορώδη υλικά.

Απουσία ορατής ακτινοβολίας, δεν πραγματοποιείται φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού καθώς δεν παρατηρείται παραγωγή H<sub>2</sub>. Ωστόσο, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, όλα τα δείγματα φαίνεται να είναι δραστικά καθώς προκαλούν την παραγωγή H<sub>2</sub>. Το meso-CdS εμφανίζει την μικρότερη δραστηριότητα, με ρυθμό παραγωγής 0,08mmol/h. Η φωτοεναπόθεση Ni, φαίνεται ότι ενισχύει αρκετά την φωτοκαταλυτική δράση των υλικών. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του Ni, ο ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> αυξάνει μέχρι ένα μέγιστο στο 10% mmol. Το δείγμα αυτό εμφανίζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά δίδοντας ρυθμό παραγωγής H<sub>2</sub> στα 0,93mmol. Η ελάττωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού Ni μπορεί να οφείλεται στην πιθανή δημιουργία επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής, όσο και στην παρεμπόδιση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το CdS με αποτέλεσμα την παραγωγή μικρότερου αριθμού φορέων φορτίου.

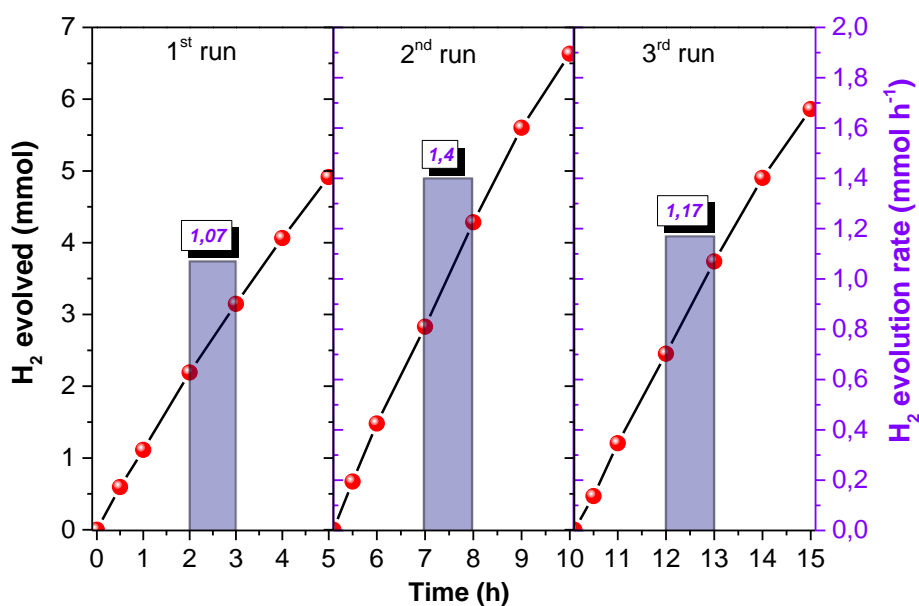
Στην συνέχεια, λαμβάνει χώρα μια σειρά πειραμάτων ώστε να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη.



**Σχήμα 15** Διάγραμμα παραγωγής H<sub>2</sub> και ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> για διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη 10% Ni/CdS

Όπως φαίνεται στο σχήμα 14, με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, αυξάνει σταδιακά ο ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub>, με μέγιστο τα 40mg καταλύτη. Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη επιφέρει μείωση στο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλή συγκέντρωση καταλύτη παρεμποδίζει την απορρόφηση ακτινοβολίας, λόγω σκέδασης του φωτός από τα σωματίδια CdS. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο αριθμός των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αναγωγή του νερού.

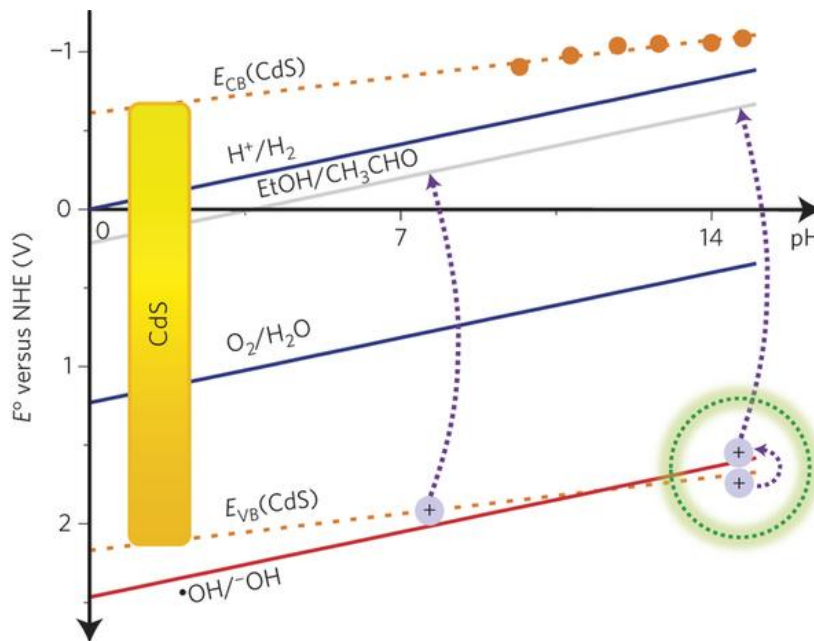
Τέλος πραγματοποιήθηκε εξέταση σταθερότητας του καταλύτη 10% Ni/CdS. Έλαβε χώρα μια σειρά πειραμάτων, όπου ο κάθε κύκλος φωτοκατάλυσης είχε διάρκεια 5 ωρών.



**Σχήμα 16** Διάγραμμα παραγωγής H<sub>2</sub> συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και ρυθμός παραγωγής H<sub>2</sub> (mmol/h) του καταλύτη 10% Ni/CdS (40mg σε 20ml υδατικού διαλύματος NaOH 5M και 10% v/v αιθανόλη) για 3 συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους.

Αυτή η σειρά πειραμάτων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι κατά τον δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο ο καταλύτης εμφανίζει την μεγαλύτερη δραστηριότητα, ενώ στο τρίτο μειώνεται δραστικά.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH (5M) με την βοήθεια αιθανόλης (10% v/v). Θεωρείται ότι το ζευγάρι  $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$  μπορεί να καταστείλει την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής, αντιδρώντας με τις οπές αντί για το νερό. Σε πολύ βασικά διαλύματα, λαμβάνει χώρα οξείδωση του  $\text{OH}^-$  σε  $\cdot\text{OH}$  από τις οπές στην ζώνη σθένους, λόγω δυναμικού. Στην συνέχεια, η  $\cdot\text{OH}$  οξειδώνει την αιθανόλη σε ακεταλδεΐδη πιο γρήγορα από την φωτοπαραγόμενη οπή. Τελικά, η δέσμευση των οπών είναι περισσότερο αποτελεσματική με αυτό το σύστημα και παρεμποδίζεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα δυναμικά, που οφείλονται για αυτή τη σειρά αντιδράσεων.



**Σχήμα 17** Δυναμικά αναγωγής συναρτήσει pH [41]

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη μεσοπορώδων πλεγμάτων νανοσωματιδίων CdS και Ni/CdS μέσω του μηχανισμού πρότυπου υγρού κρυστάλλου και της φωτοεναπόθεσης Ni. Η κρυσταλλική δομή των υλικών διαπιστώθηκε ότι είναι κυβική (zinc blende). Συνεπώς, μετά την προσθήκη Ni στο meso-CdS, διατηρείται η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα του αρχικού υλικού. Η ανάλυση πορωσιμετρίας N<sub>2</sub>, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια (164 – 203 m<sup>2</sup>/g) και όγκο πόρων (0.18-0.24cm<sup>3</sup>/g) καθώς και ότι εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων με μέση διάμετρο ~6.1 nm.. Η παρουσία Ni, επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), ενώ η ηλεκτρονακή δομή των μεσοπορώδων χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους (UV-Vis).

Σχετικά με την καταλυτική δράση των υλικών που μελετήθηκαν, βρέθηκε ότι αποτελούν αποτελεσματικούς καταλύτες για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του νερού προς παραγωγή μοριακού υδρογόνου, υπό ακτινοβολία ορατού ( $\lambda \geq 420\text{nm}$ ). Τα εμπλουτισμένα με Ni, μεσοπορώδη CdS, εμφάνισαν μεγαλύτερη απόδοση από το μεσοπορώδες CdS. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 10%Ni/CdS, εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα σε υδατικό διάλυμα NaOH (5M) και 10% v/v αιθανόλη. Μέσω φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας (PL), διαπιστώθηκε ότι οι τόσο οι καταλύτες όσο και το υψηλό pH του διαλύματος, αποτρέπουν την γρήγορη επανασύνδεση ηλεκτρονίων – οπών, ευνοώντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους, στην ζώνη αγωγιμότητας και στην συνέχεια στο Ni. Πειράματα σταθερότητα έδειξαν ότι κατά τον δεύτερο καταλυτικό κύκλο ο καταλύτης εμφανίζει μέγιστη δραστηριότητα σε σχέση με τον πρώτο και τον τρίτο (κάθε καταλυτικός κύκλος έχει διάρκεια 5 ωρών).

## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.E..Davis, Nature**417**, 813-821 (2002)
- [2] J. Rouguerol et al., Pure and Appl. Chem**66** 1739-1758 (1994)
- [3] S. Polarz et al., J. Nanosci. Nanotechnol.**6**,581-612 (2002)
- [4] E. Neofotistou et al., Chem. Eur. J.**15**,4523-4527 (2009)
- [5] <http://chumba.che.ncsu.edu/research.html>
- [6] I. Tamiolakis et al., J.Mater. Chem. A**1**,14311-14319 (2013)
- [7] S.C. Warren et al., Science**320**, 1748-175 (2008)
- [8]<http://greman.univ-tours/fr/axis-3/porous-silicon-for-dummies-page-1-272607.kjsp>
- [9] N. Pal, A. Bhaumik, Science**189-190**, 21-41 (2013)
- [10] Y.Shi et al., Chem.Soc.Rev. **40**,3854-3878 (2011)
- [11] J.S. Beck et. Al., J,Am. Chem. Soc. **114**, 10834-10843 (1992)
- [12] C.T Kresge et al., Nature**359**, 710-712 (1992)
- [13] F. Rouguerol et al., *adsorption be Powders & Porous Solids, principles, methodology and applications*, Academic Press, Ch. 12.3, 415-417
- [14] F. Di Renzo et al., Microporous Materials**10**, 283-286 (1997)
- [15] C.Y Chen et al., Microporoy Materials**2**, 27-34 (1993)
- [16] M. Bouroushian, Electrochemisrty of Metal Chalcogenides Monographs in Electrochemistry, Ch 1, 309-349
- [17] A.P Alivasatos et al., Science**271**, 933-937 (1996)
- [18] W.C. W Chan et al., Science**281**, 2016-2018 (1998)
- [19] S.bag et al., Science**317**, 490-493 (2007)
- [20] M.G. Kanatzidis, Adv. Mater.**19**, 1165-1181 (2007)
- [21] J.L. Mohonan et al., Science**307**, 397-400 (2005)
- [22] G.S. Armatas et al., Nano Lett.**10**, 3330-3336 (2010)
- [23] T. Mokari et al., Angew. Chem. Int. Ed.**45**, 8001-8005 (2006)
- [24] Y. Yin et al., Science**304**, 711-714 (2004)
- [25] R.D Robinson, et al., Science**317**, 355-358 (2007)

- [26] L. Dloczi et al., Nano Lett.**3**, 651-653 (2003)
- [27] X. Jiang et al., Chem. Phys. Lett.**385**, 472-476 (2004)
- [28] Z. Yang et al., Inorg. Chem.**46**, 2427-2431 (2007)
- [29] J. Krustok et al., J.Phys Chem. Solids**51**, 1013-1018 (1990)
- [30] C. D. Lokhande et al., J. Phys D. Appl. Phys.**25**, 315 (1992)
- [31] C. D. Lokhande et al., Mater. Chem. Phys.**36**, 119-123 (1993)
- [32] D. H. Son et al., Science**306**, 1009-1012 (2004)
- [33] P. H. C. Camargo et al., Langmuir**23**, 2985-2992 (2008)
- [34] S.E. Wark et al., J. Am. Chem. Soc.**130**, 9550-9555 (2008)
- [35] U. Gösele et al., Appl. Phys.**23**, 361-368 (1980)
- [36] F.C Fran et al., Phys. Rev.**104**, 617-618 (1956)
- [37] G.D Moon et al., ACS Nano**4**, 2307-2319 (2010)
- [38] J. Li, N. Wu, Catal. Sci. Technol.**5**, 1360-1384 (2015)
- [39] X. Li et al., J. Mater. Chem. **A3**, 2485-2534 (2015)
- [40] M. Luo et al., J. Mater. Chem. **A3**, 13884-13891 (2015)
- [41] Simon, T. et al., J. Nat. Mater. **13**, 1013–1018 (2014)