



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΜΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ (ΜΟΡΦΟΣΥΝΘΕΣΗ) ΓΙΑ
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

ΜΑΡΙΑ-ΒΕΡΟΝΙΚΑ ΣΟΦΙΑΝΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΜΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ (ΜΟΡΦΟΣΥΝΘΕΣΗ) ΓΙΑ
ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ**

ΜΑΡΙΑ-ΒΕΡΟΝΙΚΑ ΣΟΦΙΑΝΟΥ

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ημερομηνία αίτησης της κ.: Μαρίας-Βερόνικας Σοφιανού 21-01-2010

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 779^Α/ 19-02-10

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Καθηγητής Τιβέριος Βαϊμάκης

Μέλη:

Καθηγητής Τριαντάφυλλος Αλμπάνης

Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Χρήστος Τράπαλης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 19-03-2010

Θέμα: «Ανάπτυξη της τιτανίας με επιλεγμένη μορφολογία (μορφοσύνθεση) για οξείδωση αέριων ρύπων»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:
547^Α/29-01-2014

1. Καθηγητής Τιβέριος Βαϊμάκης
2. Καθηγητής Τριαντάφυλλος Αλμπάνης
3. Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Χρήστος Τράπαλης
4. Καθηγητής Θωμάς Μπάκας
5. Αναπληρωτής Καθηγητής Δημήτριος Πετράκης
6. Αναπληρωτής Καθηγητής Ιωάννης Κωνσταντίνου
7. Επίκουρος Καθηγητής Βασίλειος Σάκκας

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 24-02-2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	13
Abstract.....	15
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.1 Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι κυριότερες πηγές τους	19
1.2 Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	24
2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	26
2.1 Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	27
2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το μηχανισμό της φωτοκατάλυσης	31
2.2.1 Η ποσότητα, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη.....	31
2.2.2 Ο σχεδιασμός του χώρου πραγματοποίησης των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης (φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας)	31
2.2.3 Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	31
2.2.4 Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος.....	32
2.2.5 Οξυγόνο.....	32
2.2.6 pH.....	32
2.2.7 Θερμοκρασία.....	33
2.2.8 Επίδραση των ιόντων	33
2.2.9 Απενεργοποίηση του καταλύτη	33
2.3 Διοξείδιο του Τιτανίου.....	34
2.4 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2	37
2.5 Μέθοδοι αύξησης της απόδοσης του φωτοκαταλύτη.....	41
2.5.1 Προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων.....	41
2.5.2 Ενίσχυση με κατιόντα μετάλλου.....	41
2.5.3 Εναπόθεση μετάλλου	43
2.5.4 Ενίσχυση με ανιόντα	45
2.5.5 Ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών (Dye sensitization) ..	46
2.5.6 Σύνθετοι ημιαγωγοί	46
2.5.7 Μορφοσύνθεση.....	47

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	49
3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών	49
3.1.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-ray Diffractometry, XRD).....	49
3.1.2 Μέθοδος Rietveld (Rietveld Refinement)	52
3.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	58
3.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	61
3.1.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy, Raman).....	64
3.1.6 Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N ₂ Porosimetry).....	66
3.1.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	69
3.1.8 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS).....	71
3.1.9 Θεωρία Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)	74
3.1.10 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence Spectroscopy, PL)	76
3.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα	77
3.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του αέριου ρύπου μονοξειδίου του αζώτου (NO oxidation).....	78
3.2.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του αέριου ρύπου της ακεταλδεΰδης (CH ₃ CHO decomposition).....	80
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	81
4.1 Παρασκευή μικροπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και μικροδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες	81
4.2 Παρασκευή κοίλων μικροσφαιρών από νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και από νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες	82
4.3 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες	83

4.4 Παρασκευή νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες..	83
4.5 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις Mg^{2+}	84
4.6 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις Mn^{4+}	85
4.7 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες και επικρατούσες τις {001} έδρες.....	85
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΗΤΗΣΗ	89
5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτών.....	89
5.1.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-ray Diffractometry, XRD).....	89
5.1.1.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	89
5.1.1.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	91
5.1.1.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	92
5.1.1.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων.....	93
5.1.1.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	94
5.1.1.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	97
5.1.1.7 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.....	99
5.1.2 Μέθοδος Rietveld (Rietveld Refinement)	101
5.1.3 Υπολογισμός εμβαδού και το ποσοστό των {101}, {001} και {010} εδρών στον κρύσταλλο του ανατάση.....	108
5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	114

5.1.4.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	116
5.1.4.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	118
5.1.4.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	121
5.1.4.4 Δείγματα με όψη ναοραβδίων.....	125
5.1.4.5 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	126
5.1.4.6 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	132
5.1.3.7 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με όψη ναοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα ναοσωματίδια Ag.....	134
5.1.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy, Raman).....	137
5.1.5.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	138
5.1.5.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	140
5.1.5.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	141
5.1.5.4 Δείγματα με όψη ναοραβδίων.....	142
5.1.5.5 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	143
5.1.5.6 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	147
5.1.5.7 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με όψη ναοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα ναοσωματίδια Ag.....	150
5.1.6 Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N_2 Porosimetry).....	151
5.1.6.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	151
5.1.6.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	152

5.1.6.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	153
5.1.6.4 Δείγματα με όψη ναοραβδίων.....	154
5.1.6.5 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	155
5.1.6.6 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη ναοπλακιδίων & ναοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	158
5.1.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	163
5.1.7.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών καθώς και ναοκρυστάλλων	163
5.1.7.2 Δείγματα της σειράς ναοραβδίων	165
5.1.7.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+}	166
5.1.7.4 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+}	169
5.1.8 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS) και Θεωρία Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)	171
5.1.8.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών, ναοκρυστάλλων καθώς και ναοραβδίων.....	172
5.1.8.2 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+}	175
5.1.8.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+}	179
5.1.8.3 Δείγματα της σειράς ναοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα ναοσωματίδια Ag.....	183
5.1.9 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence Spectroscopy, PL).....	185
5.1.9.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών, ναοκρυστάλλων καθώς και ναοραβδίων.....	185
5.1.9.2 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+}	189
5.1.9.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+}	192

5.1.9.3 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag	194
5.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα	198
5.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του αέριου ρύπου μονοξειδίου του αζώτου (NO oxidation).....	198
5.2.1.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	198
5.2.1.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	200
5.2.1.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	201
5.2.1.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων.....	203
5.2.1.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	204
5.2.1.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	207
5.2.1.7 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag	210
5.2.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του αέριου ρύπου της ακεταλδεΐδης (CH₃CHO decomposition)	215
5.2.2.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής	215
5.2.2.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών	216
5.2.2.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	218
5.2.2.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων.....	220
5.2.2.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	220
5.2.2.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής.....	223

5.2.2.7 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag	226
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	232
6.1 Συμπεράσματα.....	232
6.2 Προοπτικές	234
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	235

Πρόλογος

Η διδακτορική διατριβή με τίτλο “ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΜΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ (ΜΟΡΦΟΣΥΝΘΕΣΗ) ΓΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ” πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Νανοσύνθετων και Νανολειτουργικών Υλικών στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δημόκριτος” υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Δρ. Τ. Βαϊμάκη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων του Τμήματος Χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους κυρίους Δρ. Τ. Βαϊμάκη και τον ερευνητή Α' Δρ. Χ. Τράπαλη του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” για τις υποδείξεις και συμβουλές τους κατά τη διάρκεια του ερευνητικού μου έργου καθώς και για όλη τη πολύτιμη στήριξη τους. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Α' κ. Δρ. Β. Ψυχάρη του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” για το χρόνο που μου διέθεσε προκειμένου να με διδάξει κρυσταλλογραφία αλλά και για όλες τις υποδείξεις του για το σωστό κρυσταλλογραφικό προσδιορισμό όλων των δειγμάτων της συγκεκριμένης διατριβής. Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τη συνεργαζόμενη ερευνήτρια κ. Δρ. Τ. Γιαννακοπούλου του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” για τη μετάδοση των γνώσεων της όσο αφορά τη διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης ορατού/υπεριώδους καθώς και της φασματοσκοπίας Raman. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μ. Τάσση και τον ερευνητή Α' Δρ. Σ. Θάνο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” για τους θεωρητικούς υπολογισμούς του ενεργειακού χάσματος ορισμένων δειγμάτων με βάση τη Θεωρία Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) καθώς και τον ερευνητή Α' Δρ. Ν. Μπούκο για τη μελέτη των δειγμάτων με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).

Τα περισσότερα πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δημόκριτος” με ερευνητικό υπεύθυνο κ. Δρ. Χ. Τράπαλη. Οι μετρήσεις της ποροσιμετρίας αζώτου και της μεθόδου BET καθώς και της φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας και φωτοηλεκτρονίων ακίνων X πραγματοποιήθηκαν στο Wuhan University of Technology στη Κίνα. Τέλος ορισμένα φωτοκαταλυτικά πειράματα για τη διάσπαση των ατμών της ακεταλδεΐδης πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημείας του “Leibniz” Πανεπιστημίου στο Ανόβερο της Γερμανίας, υπό την εποπτεία του καθηγητή κ. D. Bahnemann.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου Δημήτρη και Κάρολ-Ανν και ειδικότερα τον αδερφό μου Σπύρο και τη φίλη μου Άλκηστη για όλη την ψυχολογική υποστήριξη και τη συμπαράσταση που μου πρόσφεραν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η παρασκευή κρυστάλλων τιτανίας (TiO_2) με επικρατούσα τη φάση του ανατάση και επιλεγμένη μορφολογία (μορφοσύνθεση) για την οξειδωση/διάσπαση αέριων ρύπων.

Η διαδικασία της μορφοσύνθεσης, είναι μια τεχνική η οποία δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Βασίζεται στη διαμόρφωση του σχήματος ενός κρυστάλλου κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του μέσα σε ένα υπέρκορο ρευστό. Η ανάπτυξη των επιθυμητών εδρών του κρυστάλλου επιτυγχάνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική ενέργεια των εδρών αυτών να είναι η ελάχιστη και η επιθυμητή μορφολογία του κρυστάλλου να είναι ουσιαστικά το «σχήμα ισορροπίας» του.

Το διοξείδιο του τιτανίου ή αλλιώς η τιτανία (TiO_2) αποτελεί έναν ευρέως μελετημένο ημιαγωγό λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που βρίσκει στη σύγχρονη επιστήμη και τεχνολογία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης, ως φωτοβολταϊκό στοιχείο, ως αισθητήρας ανίχνευσης αερίων καθώς και ως φωτονικός κρύσταλλος. Ο ανατάσης, το ρουτήλιο καθώς και ο μπρουκίτης είναι οι τρεις βασικές κρυσταλλικές φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου. Από τις τρεις αυτές φάσεις, ο ανατάσης είναι η πιο δραστική όσον αφορά τη φωτοκατάλυση. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της τιτανίας δεν επηρεάζεται μόνο από τη κρυσταλλική της φάση, αλλά επίσης και από τη μορφολογία του κρυστάλλου, το μέγεθος του καθώς και από τη παρουσία ετεροατόμων.

Στη παρούσα εργασία, παρασκευαστήκαν κρύσταλλοι του ανατάση σε μικρο και νανοκλίμακα με επικρατούσες τις $\{001\}$ ή $\{101\}$ ή $\{010\}$ έδρες του κρυστάλλου. Η δημιουργία των κρυστάλλων επιτεύχθηκε με τη χρήση αυτόκλειστου και την παρουσία χημικών ενώσεων, που προωθούν την ανάπτυξη των επιθυμητών εδρών κατά τη διεργασία κρυσταλλικής ανάπτυξης του ανατάση. Ο κρύσταλλος του ανατάση όταν ευρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει επικρατούσες τις $\{101\}$ έδρες του. Όταν όμως ο ανατάσης συντίθεται, παρουσία υδροφθορικού οξέος διαμορφώνεται ως επικρατούσα έδρα η $\{001\}$, ενώ ο συνδυασμός oleylamine και ελαϊκού οξέος συντελεί στην ανάπτυξη της $\{010\}$ έδρας

αυτού. Ως πηγή τιτανίου χρησιμοποιήθηκε το τετραφθοριούχο τιτάνιο (TiF_4) ή το ισοπροποξειδίο του τιτανίου [$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$] τα οποία διαλύονταν είτε σε νερό είτε σε αιθανόλη. Οι κρυσταλλικές μορφολογίες που προέκυψαν μελετήθηκαν και έγινε συγκριτική μελέτη της μικροδομής και των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων.

Αρχικά βελτιστοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής των κρυσταλλικών μορφολογιών με επικρατούσες τις $\{001\}$ ή $\{101\}$ ή $\{010\}$ έδρες. Αφού προσδιορίστηκε η αποδοτικότερη δομή ως προς τη φωτοκατάλυση, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στοχευόμενες διεργασίες προκειμένου να αυξηθεί περαιτέρω η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της μορφολογίας αυτής, είτε με τη πρόσμιξη ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου στο πλέγμα του ανατάση, είτε με τη φωτοεναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου στις $\{101\}$ έδρες του κρυστάλλου. Η δομή και η μορφολογία των κρυστάλλων, μελετήθηκε με μεθόδους XRD, Rietveld Refinement, SEM, TEM, XPS, Raman, BET N_2 adsorption/desorption, ενώ το ενεργειακό τους χάσμα προσδιορίστηκε με τις μεθόδους DRS, DFT και PL. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα αξιολογήθηκε με βάση την οξειδωση του ανόργανου αέριου ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου (NO) καθώς και στη διάσπαση του οργανικού αέριου ρύπου της ακεταλδεΐδης (CH_3CHO).

Οι επικρατούσες έδρες στο κρύσταλλο του ανατάση καθόρισαν τη διαμόρφωση της μορφολογίας στα δείγματα. Συγκεκριμένα οι κρύσταλλοι με επικρατούσες τις $\{001\}$, ή $\{010\}$ ή $\{101\}$ έδρες είχαν μορφολογία πλακιδίων, ραβδίων και τέλος διπλής διπυραμιδικής μορφής αντίστοιχα. Οι μικροκρύσταλλοι του ανατάση με επικρατούσες τις $\{001\}$ και $\{101\}$ έδρες παρουσίασαν το μεγαλύτερο μέγεθος και τη μικρότερη ειδική επιφάνεια της τάξης των $1.2\text{-}2\text{ m}^2/\text{g}$. Οι κοίλες μικροσφαίρες παρασκευασμένες από νανοκρυστάλλους του ανατάση με επικρατούσες είτε τις $\{001\}$ είτε τις $\{101\}$ έδρες, είχαν διάμετρο περίπου $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ και ειδική επιφάνεια από $2.2\text{-}4\text{ m}^2/\text{g}$. Οι νανοκρύσταλλοι του ανατάση με επικρατούσες τις $\{001\}$ ή $\{101\}$ ή $\{010\}$ έδρες παρουσίασαν αυξημένες τιμές όσον αφορά την ειδική τους επιφάνεια, η οποία ήταν της τάξης των $66\text{-}140\text{ m}^2/\text{g}$. Η ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις είτε με ιόντα μαγνησίου είτε μαγγανίου αύξησαν σημαντικά την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων αυτών και οι τιμές κυμάνθηκαν από 133 μέχρι $286\text{ m}^2/\text{g}$. Η επιτυχής διαδικασία πρόσμιξης επιβεβαιώθηκε με τη τεχνική φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Όλοι οι κρύσταλλοι του ανατάση χωρίς προσμίξεις εμφάνισαν ενεργειακό χάσμα στα 3.2 eV , ενώ οι κρύσταλλοι με προσμίξεις εμφάνισαν μειωμένο ενεργειακό χάσμα. Η μείωση αυτή

ήταν ανάλογη με το ποσοστό των προσμίξεων μέσα στο κρύσταλλο. Οι κρύσταλλοι με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων εμφάνισαν πλασματική ιδιοσυχνότητα απορρόφησης (plasmon resonance absorption) σε μήκη κύματος άνω των 400 nm.

Όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων, αποδόθηκε λαμβάνοντας υπόψη και τη βιβλιογραφία, σε επιλεκτική προσρόφηση των αερίων ρύπων σε συγκεκριμένες έδρες του κρυστάλλου και στη συνέχεια στην οξείδωση/διάσπαση αυτών. Συγκεκριμένα το NO εμφάνισε επιλεκτική προσρόφηση στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση ενώ η ακεταλδεΰδη εμφάνισε επιλεκτική προσρόφηση στις {001} έδρες. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι ότι οι κρύσταλλοι με επικρατούσες τις {101} έδρες εμφάνισαν αυξημένη φωτονική αποδοτικότητα στην οξείδωση του NO ενώ οι κρύσταλλοι με επικρατούσες τις {001} έδρες εμφάνισαν αυξημένη φωτονική αποδοτικότητα στη διάσπαση της CH₃CHO. Η προσθήκη ιόντων μαγνησίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση καθώς και η φωτοεναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου στις {101} έδρες του κρυστάλλου, αύξησε τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων αυτών σε σύγκριση με τον καθαρό κρύσταλλο του ανατάση με έκθεση σε UVA ακτινοβολία, ενώ τα δείγματα με προσμίξεις ιόντων μαγγανίου στο πλέγμα εμφάνισαν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με έκθεση στην ορατή ακτινοβολία.

Abstract

The aim of the present PhD thesis was to develop titania (TiO₂) crystals, in the anatase phase, through morphosynthesis routes and to evaluate their photocatalytic activity in air pollutants oxidation/degradation.

The process of morphosynthesis is a technique which is not particularly widespread. It takes place in a supersaturated fluid during the crystal growth process. The development of the crystal habit with the desired exposed facets is obtained only when the surface energy of these facets is the smallest in comparison to the rest of crystal facets and the desired morphological structure is substantially the "equilibrium shape" of the crystal.

Titanium dioxide or titania (TiO₂) is a widely studied semiconductor due to its variable applications, used as a photocatalyst, photovoltaic, sensors and photonic crystal. Anatase, rutile and brookite are the three crystal allomorphs of TiO₂. From these three phases, anatase has, in most cases, higher photocatalytic activity than the

other ones. The photocatalytic activity of titania is not only influenced by its phase but also from the shape and the size of the crystal structures as well as of the presence of other heteroatom's.

In this present study anatase phase crystals with dominant {001} either {101} or {010} facets in the micro and nanoscale were fabricated. These crystals structures were managed with the use of Teflon lined autoclaves and the presence of chemical compounds that promote the formation of these specific facets. The anatase crystal structure in the equilibrium state has dominant {101} facets, however in the presence of hydrofluoric acid the dominant crystal facets are the {001}, whereas the combination of oleic acid and oleylamine, promotes the formation of dominant {010} anatase crystal facets. As a titanium precursor titanium tetrafluoride (TiF_4) or titanium isopropoxide [$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$] was used and added in water or ethanol. The crystal morphologies that were produced were studied according to their structure and their photocatalytic activity.

At first, the fabrication procedures of the anatase crystals with dominant {001} either {101} or {010} were determined. From all the samples, the structure with the best photocatalytic activity was selected. In order to further enhance the photocatalytic activity of this structure with the highest photonic efficiency several methods were applied. The first approach was to induce in the anatase lattice of the nanocrystals magnesium or manganese ions. The second approach was to photodeposit silver nanospheres on the {101} facets of the nanocrystals. The morphological structure of the crystals was examined with the use of the following techniques XRD, Rietveld Refinement, SEM, TEM, XPS, Raman, BET N_2 adsorption/desorption. Their energy gap was determined with DRS, DFT and PL measurements. The photocatalytic activity of all samples was evaluated by oxidizing the inorganic nitrogen monoxide (NO) gas as well as decomposing the organic acetaldehyde gas (CH_3CHO).

The dominant facets of the anatase crystals determined the morphology of the samples. More specifically, the crystals with dominant {001} either {010} or {101} facets had morphological structure of plates, rods and lastly ditetragonal dipyramidal respectively. The anatase microcrystals with exposed their {001} or {101} facets exhibited the biggest size as well as the smallest specific surface area which was in the range of 1.2-2 m^2/g . The hollow microspheres fabricated by anatase nanocrystals with either exposed {001} or {101} facets, were approximately 1 μm in diameter and their specific surface area was from 2.2 to 4 m^2/g . Furthermore, the anatase

nanocrystals with exposed their {001} or {101} or {010} facets had the smallest dimension and the highest specific surface area, which was in the range of 140-66 m²/g. The induced ions in the anatase lattice of the nanocrystals increased the specific surface area from 133 to 286 m²/g. This successful ion doping process was confirmed by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. All anatase crystals had energy gaps at 3.2 eV, whereas the doped crystals exhibited smaller energy gaps. This decrease was equivalent to the concentration of dopants into the anatase crystal. The crystals with deposited silver nanoparticles on the {101} facets exhibited plasmon resonance absorption at wavelength above 400 nm.

As far as the photocatalytic activity of the samples is concerned, it was observed that the examined air pollutants selectively absorb on specific crystals facets of the anatase crystal and they are further oxidized/decomposed by these particular facets. More specifically, the NO gas is selectively adsorbed on the {101} crystal facets whereas acetaldehyde gas selectively is adsorbed on the {001} crystal facets of the anatase crystals. As a consequence all the anatase crystals that had dominant {101} facets exhibited a high photonic efficiency regarding the NO oxidation whereas those crystals with dominant {001} facets showed a high photonic efficiency for the decomposition of the acetaldehyde gas. Doping the anatase crystals with magnesium ions or photodepositing silver nanoparticles on the {101} facets of the anatase crystals enhanced significantly the photocatalytic activity of these samples under UVA irradiation in comparison to the pure anatase samples. The samples that were doped with manganese ions exhibited photocatalytic activity under visible light.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα τέλη του Γενάρη του 1971, η αποστολή Απόλλων 14 οδήγησε τους αστροναύτες Alan Shepard και Edgar Mitchell για μια βόλτα στο φεγγάρι. Το ταξίδι της επιστροφής, λίγες μέρες αργότερα, ήταν μια εμπειρία ζωής. Η θέα της γης σαν «γαλάζιο πετράδι κρεμασμένο στο βελούδινο σκοτάδι» άφησε ανεξίτηλα σημάδια στην ζωή των δύο αστροναυτών. Αυτοί, όπως και πολλοί άλλοι αστροναύτες διαφόρων εθνικοτήτων, μαγεύτηκαν από την «απερίγραπτη ομορφιά» αλλά και «τρομοκρατήθηκαν από την εύθραυστη όψη» της γήινης ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα, σύμφωνα με τις δηλώσεις τους, να επιστρέψουν στην γη διαφορετικοί άνθρωποι απ' ό τι ήταν όταν ξεκίνησαν. Η κατάκτηση του διαστήματος, όπως αυτή αποτυπώνεται στις περίφημες φωτογραφίες, αποτέλεσε ταυτόχρονα και την γέννηση μιας παγκόσμιας συνείδησης για το περιβάλλον της γης [1,2,3,4].

Καθώς τίποτε δεν παραμένει για πολύ αμετάβλητο, έτσι και η ατμόσφαιρα της γης εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου. Η σύσταση της δεν επηρεάζεται μονάχα από τις κύριες χημικές και βιολογικές επιδράσεις που τη διαμόρφωσαν αλλά επίσης και από τις μεγάλες ποσότητες αερίων σωματιδίων από τη δράση των ηφαιστείων και θερμών πηγών. Ένα νέο στοιχείο το οποίο επηρεάζει αισθητά το φυσικό περιβάλλον είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες της βιομηχανικής εποχής. Οι αυξημένες ενεργειακές ανάγκες του 18^{ου} αιώνα συνέβαλαν στη χρήση απολιθωμένων καυσίμων υλών, η δε χρήση τους πήρε τρομακτικές διαστάσεις στον εικοστό αιώνα. Η σύσταση της ατμόσφαιρας έχει υποστεί αλλοίωση εξαιτίας των ρύπων που εκπέμπονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και έρχονται να προστεθούν σε αυτούς που εκπέμπονται από φυσικές πηγές. Η αύξηση στη συγκέντρωση αερίων που έχουν μικρή συμμετοχή στη σύσταση της ατμόσφαιρας, παρόλο που η βασική σύσταση της ατμόσφαιρας σε άζωτο και οξυγόνο (το 99% του ατμοσφαιρικού αέρα) παραμένει αμετάβλητο, προκαλούν μη βιώσιμες συνθήκες στη Γή. Η ανθρώπινη υγεία και ευεξία, η ευστάθεια του κλίματος, το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον είναι αρκετά ευαίσθητα σε μικρές μεταβολές των αερίων ρύπων ακόμη και της τάξεως του 0.04%. [5,6,7,8,9].

1.1 Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι κυριότερες πηγές τους

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα [10].

Για να εκφράσουμε τα επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούμε συνήθως δύο μονάδες συγκέντρωσης, είτε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ είτε μέρη ανά εκατομμύριο όγκου ή απλά μέρη ανά εκατομμύριο (πολλές φορές δανειζόμαστε από την αγγλική βιβλιογραφία την σύντμηση ppmv = Parts Per Million by Volume ή απλά ppm). Συγκέντρωση 1 μέρος ανά εκατομμύριο όγκου σημαίνει ότι αντιστοιχεί μία μονάδα όγκου του ρύπου σε κάθε 10^6 μονάδες όγκου αέρα. Παρ' όλο που συγκέντρωση ίση με 1 ppm ακούγεται μικρή, για πολλούς αέριους ρύπους υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες τιμές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα [11].

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο επιτρέπει τη καλύτερη ανάμιξη των ρύπων με τον καθαρό αέρα και κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Η χλωρίδα της γης αποτελεί την μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά την συμβολή τους στην μετατροπή, μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακος της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη.

Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή «φυσικών» ρύπων. Η δράση των βενθικών και φυτοπλακτονικών οργανισμών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειούχων ενώσεων. Επιπλέον, η μηχανική δράση των κυμάτων προκαλεί τη διάβρωση των πετρωμάτων και την παραγωγή σωματιδίων με μέγεθος ικανό ώστε να είναι δυνατή η αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, ο άνεμος συμπαρασύρει

υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας, έτσι, συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ). Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ωστόσο και από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τα στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατό να φτάσουν ή και να ξεπεράσουν τα θεσπισμένα όρια προστασίας. Αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων αποτελεί η μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας [12].

Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί και η καύση της βιομάζας. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στις εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λιβαδικές εκτάσεις και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες πυρκαγιές συναντάμε συχνά κατά τις θερινές περιόδους του έτους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώνονται, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες, λόγω των κεραυνών. Τέλος, μιλώντας για φυσικές πηγές ρύπων, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τα ηφαίστεια. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Τα σύννεφα που σχηματίζονται από τα σωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα και παράλληλα να διασπαρθούν σε μεγάλες εκτάσεις .

Τρεις είναι οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης: η βιομηχανική δραστηριότητα (συμπεριλαμβανομένου και του τομέα παραγωγής ενέργειας), οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις [13].

Η βιομηχανία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερίων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται οδηγούν στην παραγωγή εξίσου μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό που πλησιάζει το 100%.

Μέσα στην πληθώρα των ρυπογόνων δραστηριοτήτων μιας σύγχρονης πόλης, η χρήση του ιδιωτικού αυτοκινήτου αποτελεί την σημαντικότερη συνεισφορά του πολίτη στην ρύπανση της περιοχής. Παρά την μικρή, σχετικά, συνεισφορά κάθε μεμονωμένου αυτοκινήτου, η ρύπανση λόγω του μεγάλου αριθμού τους είναι συσσωρευτική με αποτέλεσμα να αποτελεί την μεγαλύτερη απειλή για την ποιότητα του αέρα στις μεγαλουπόλεις.

Η καύση στη μηχανή του αυτοκινήτου δεν είναι τέλεια με αποτέλεσμα να εκπέμπονται ρύποι από την εξάτμιση του αυτοκινήτου (κυρίως υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα). Επιπρόσθετα, λόγω των υψηλών πιέσεων και

θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην μηχανή το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα αντιδρούν σχηματίζοντας οξειδία του αζώτου.

Η συνεισφορά της θέρμανσης των κτιρίων στα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει καθαρά εποχικό χαρακτήρα και έγκειται στην παραγωγή καπνού, διοξειδίου του θείου και, σε μικρότερο ποσοστό, οξειδίων του αζώτου.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που κατά κύριο λόγο απασχολούν τις ανά τον κόσμο υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος είναι οι παρακάτω: το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξειδία του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες, το όζον, ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια και ο μόλυβδος. Η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζεται στη μελέτη της επίδρασης της φωτοκατάλυσης σε έναν ανόργανο και ένα οργανικό ρύπο, που ανήκουν αντίστοιχα στα οξειδία του αζώτου και στους πτητικούς υδρογονάνθρακες.

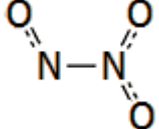
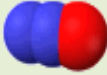


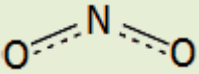
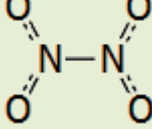
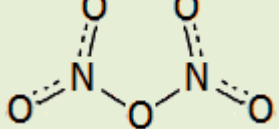

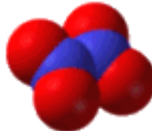

Υπάρχουν έξι γνωστά οξειδία του αζώτου (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , και N_2O_5).

Με τον όρο οξειδία του αζώτου εννοούνται οι ενώσεις του αζώτου με το οξυγόνο.

- Μονοξείδιο του αζώτου (NO)
- Διοξείδιο του αζώτου (NO_2)
- Υποξείδιο του αζώτου (N_2O), Ιλαρυντικό αέριο
- Τριοξείδιο του διαζώτου (N_2O_3)
- Τετροξείδιο του διαζώτου (N_2O_4)
- Πεντοξείδιο του διαζώτου (N_2O_5)
- Τα τελευταία τα τρία οξειδία είναι ασταθή.
- Τα άλλα σταθερά οξειδία (NO , NO_2) είναι εξαιρετικά τοξικά

Οι χημικοί τύποι και οι κύριες φυσικές και χημικές ιδιότητες παρουσιάζονται σχηματικά στον επόμενο Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Οξειδία του αζώτου και συνοπτική περιγραφή των ιδιοτήτων τους

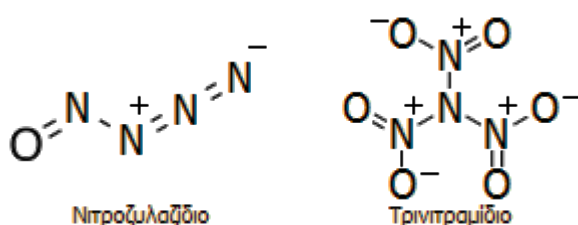
$\text{N} \equiv \text{N} - \text{O}$	$\text{N} \equiv \text{O}$	
		
<p>Υποξείδιο του αζώτου ή οξείδιο διαζώτου (Nitrous oxide), N₂O: Άχρωμο αέριο, σ.τ. - 90,86°C, σ.ζ. -88,48°C, πρακτικώς χημικώς αδρανές σε συνήθειες θερμοκρασίες. Διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες (>600°C). Χρησιμοποιείται ως αναισθητικό αέριο.</p>	<p>Μονοξείδιο του αζώτου (Nitric oxide), NO: Άχρωμο αέριο, σ.τ. - 164°C, σ.ζ. -152°C Χημικώς δραστικό. Αντιδρά αμέσως με το οξυγόνο του αέρα παρέχοντας το τοξικό NO₂. Διασπάται στα συστατικά του σε υψηλές θερμοκρασίες (1100-1200°C). Δρα ως υποκατάστατης. Παρουσιάζει έντονη βιοχημική δράση.</p>	<p>Τριοξείδιο του διαζώτου (Dinitrogen trioxide), N₂O₃: Βαθυκύανο στερεό ή υγρό σ.τ. -100,1°C, σ.ζ. 3°C Σταθερό μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ανυδρίτης του νιτρώδους οξέος (HNO₂). Αντιδρά με το νερό παρέχοντας νιτρώδες οξύ το οποίο διασπάται σύντομα σε NO και HNO₃. Διασπάται σταδιακά πάνω από το σ.τ. σε NO και NO₂.</p>
		
		
<p>Διοξείδιο του αζώτου (Nitrogen dioxide), NO₂: Έντονα πορτοκαλόχρωμο αέριο, σ.ζ. 21°C. Χημικώς δραστικό, ισχυρό οξειδωτικό, χαρακτηριστικής γλυκιάς οσμής (σε χαμηλές συγκεντρώσεις), τοξικό. Βρίσκεται σε ισορροπία με το N₂O₄. Αντιδρά με το νερό παρέχοντας HNO₂ και HNO₃.</p>	<p>Τετροξείδιο του διαζώτου (Dinitrogen tetroxide), N₂O₄: Άχρωμο αέριο/πορτοκαλόχρωμο υγρό, σ.τ. -11°C, σ.ζ. 21°C. Βρίσκεται πάντοτε σε ισορροπία με το διοξείδιο του αζώτου και έχει τις ίδιες χημικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ως υγρό καύσιμο (οξειδωτικό)</p>	<p>Πεντοξείδιο του διαζώτου ή νιτρικός ανυδρίτης (Dinitrogen tetroxide, nitric acid anhydrite), N₂O₅: Λευκό κρυσταλλικό στερεό, σ.τ. 41°C, σ.ζ. (εξαχνώνεται) 47°C Ισχυρό οξειδωτικό, αντιδρά με το νερό παρέχοντας νιτρικό οξύ.</p>

Άλλες ενώσεις αζώτου - οξυγόνου λιγότερο γνωστές είναι:

α) Το **νιτροζυλαζίδιο** (nitrosylazide) με μοριακό τύπο N_4O . Παρασκευάζεται με αντίδραση νιτροζυλοχλωριδίου (NOCl) με νατραζίδιο (NaN_3). Πρόκειται για ένα ελαφρά κίτρινο στερεό, σταθερό μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($<-50^\circ C$).

β) Το **τρινιτραμίδιο** (trinitramide) με μοριακό τύπο N_4O_6 του οποίου η ύπαρξη αποδείχθηκε μόλις πρόσφατα (2010). Θεωρείται πως θα μπορούσε να αποτελέσει δραστηκότατο προωθητικό πυραύλων.

Οι συντακτικοί τύποι αυτών των δύο ενώσεων είναι:



Σχήμα 1.1.1: Συντακτικοί τύποι του νιτροζυλαζιδίου (N_4O) και τρινιτραμιδίου (N_4O_6).

Από τα έξι γνωστά οξειδία του αζώτου μόνο δύο είναι εκείνα που έχουν ιδιαίτερο ρόλο στα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης: το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου. Για το λόγο αυτό έχει επικρατήσει, ο όρος «οξειδία του αζώτου (NO_x)», να χρησιμοποιείται για να δηλώσει μόνο τα δύο αυτά οξειδία. Το NO είναι αέριο, άχρωμο και άγευστο ενώ το NO₂ έχει καστανοκόκκινο χρώμα και ιδιάζουσα οσμή. Τα οξειδία του αζώτου παράγονται από τη χρήση καυσίμων, κυρίως σε αυτοκίνητα αλλά και σε βιομηχανικούς καυστήρες και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή των NO_x γίνεται είτε από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης είτε από την οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα. Το μεγαλύτερο μέρος από τις εκπομπές NO_x γίνεται με τη μορφή του NO, το οποίο όμως οξειδώνεται γρήγορα προς NO₂. Το διοξείδιο του αζώτου, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, αντιδρά με υδρογονάνθρακες και οδηγεί στην παραγωγή όζοντος και τη δημιουργία φωτοχημικού νέφους. Επίσης, το NO₂ έχει συμβολή στην όξινη βροχή καθώς και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο σχετίζεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη. Το διοξείδιο του αζώτου, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι ερεθιστικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Λόγω της

μετατροπής του σε οξύ προκαλεί διάβρωση στα μέταλλα και τα υλικά, ενώ είναι τοξικό και για τη βλάστηση. Τέλος, προκαλεί μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας καθώς μέσα από φωτοχημικές αντιδράσεις συντελεί στη δημιουργία φωτοχημικού νέφους πάνω από τις πόλεις [14,15,16].

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων, με σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, είναι οι πτητικοί υδρογονάνθρακες (Volatile Organic Compounds, VOCs). Ο όρος αναφέρεται σε χημικές ουσίες που συγκρατούν διοξείδιο του άνθρακα που συμμετέχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις στον περιβαλλοντικό αέρα. Είναι οργανικές ενώσεις που μπορούν να βρεθούν στη φάση ατμού στις περιβαλλοντικές θερμοκρασίες. Κύρια πηγή υδρογονανθράκων είναι η χλωρίδα και κυρίως τα δέντρα, ενώ μόνο το 15% των εκπομπών προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το μεγαλύτερο ποσοστό πηγάζει από την καύση ορυκτών καυσίμων και από τις διαφεύγουσες εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης και από δυλιστήρια πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, κύρια πηγή τους είναι οι κεντρικές θερμάνσεις και η βιομηχανία ενώ το καλοκαίρι το μεγαλύτερο ποσοστό τους προέρχεται από τα αυτοκίνητα [17,18,19]. Επιπλέον τα VOCs έχουν διάφορες πηγές που σχετίζονται με οικοδομικά υλικά όπως η διαδικασία βαψίματος, η χρήση διαλυτών, η αποθήκευση καυσίμων, η κάλυψη με τάπητα, οι κόλλες, τα μηχανοκίνητα οχήματα, ο καπνός του τσιγάρου, τα λουτρά και τα καλλυντικά, οι προμήθειες καθαρισμού. Γενικά, παράγονται όταν ορισμένα προϊόντα καταναλώνονται. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι η εσωτερική συγκέντρωση των περισσότερων VOCs είναι δύο έως δέκα φορές υψηλότερη από των υπαίθριων. Μετριοούνται με τη χρησιμοποίηση της μεθόδου δειγματοληψίας και ανάλυσης και το ποσό όλων των μετρήσεων αναφέρεται ως TVOCs (συνολικές πτητικές οργανικές ενώσεις, Total Volatile Organic Compounds). Με τη συνδρομή τους σχηματίζονται, δευτερογενώς, όζον, φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη και διάφορα φωτοχημικά οξειδωτικά.

1.2 Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει μεγάλες επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο [20]. Μπορεί να διαβρώσει τα υλικά και να καταστρέψει ιστορικά αλλά και σύγχρονα κτίρια και μνημεία. Κύρια υπεύθυνη για αυτές τις καταστροφές είναι η όξινη βροχή, η οποία οφείλεται στη μείωση του pH του νερού της βροχής λόγω διάλυσης στις σταγόνες ενώσεων του θείου και το αζώτου. Και η φυσική βροχή είναι

ελαφρά όξινη λόγω του διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αλλά η παρουσία των προαναφερθέντων ρύπων επιδεινώνει την κατάσταση.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να ξεράνει τα φυτά ή να περιορίσει την ανάπτυξή τους. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος προέρχεται και πάλι από την όξινη βροχή αλλά σ' αυτή την περίπτωση σημαντική είναι και η συνεισφορά από τους ρύπους που υπάρχουν στον αέρα. Παραδείγματος χάριν, όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου ή του όζοντος είναι υψηλά, έχει παρατηρηθεί υπανάπτυξη ή και νέκρωση ορισμένων φυτών.

Ορισμένοι ατμοσφαιρικοί ρύποι, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου, είναι γνωστοί επίσης και ως αέρια του θερμοκηπίου και είναι υπεύθυνοι για το ευρέως γνωστό φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα αέρια αυτά, απορροφούν την μεγάλη μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία και επανεκπέμπουν θερμική ακτινοβολία θερμαίνοντας την επιφάνεια του πλανήτη. Αποτέλεσμα του συνολικού φαινομένου είναι η αύξηση της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας της Γης. Η αύξηση αυτή της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη μας έχει συμβάλλει στην αλλαγή του κλίματος, που έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ζωνών, λόγω της μετακίνησης των βροχοπτώσεων από τον ισημερινό προς τον βορρά με επακόλουθο την ερημοποίηση σε περιοχές κάτω από την εύκρατη ζώνη. Επίσης η κλιματική αλλαγή, είναι υπεύθυνη για την άνοδο της στάθμης των θαλασσών καθώς και για τη μείωση των υδάτινων πόρων, που δημιουργεί δραματικές συνθήκες σε περιοχές που οι ανάγκες άρδευσης και ύδρευσης είναι μεγαλύτερες.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει γνωστός ο όρος του συνδρόμου αρρώστου κτιρίου (sick building syndrome). Ο όρος γενικά αναφέρεται σε καταστάσεις στις οποίες οι κάτοικοι των κτιρίων βιώνουν ενοχλήσεις που μπορούν να εξελιχθούν σε οξύτατα προβλήματα υγείας, που έχει συνδεθεί με το χρόνο που ξοδεύουν σε ένα κτίριο, ενώ την ίδια στιγμή καμία συγκεκριμένη ασθένεια ή αιτία αυτών των προβλημάτων δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Οι καταγγελίες αναφέρονται για ένα ιδιαίτερο δωμάτιο ή μια περιοχή ενός κτιρίου, ή και σε πολλές περιπτώσεις σε ολόκληρα κτίρια. Τα συμπτώματα του συνδρόμου είναι ενοχλήσεις στα μάτια και στο αναπνευστικό σύστημα, με τους πονοκεφάλους και τα συμπτώματα υπνηλίας να είναι συνήθως παρόντα σε όλες της περιπτώσεις. Οι τύποι και η δριμύτητα όμως αυτών των συμπτωμάτων ποικίλλουν πολύ μεταξύ των ατόμων, ακόμα και αυτών που βρίσκονται μέσα στο ίδιο κτίριο, ενδεχομένως λόγω διαφορετικών συνθηκών στους διάφορους χώρους του κτιρίου, ή της διαφορετικής ευαισθησίας των ατόμων. Μερικά

άτομα μπορεί να μην εμφανίζουν συμπτώματα, ή να εμφανίζουν διαφορετικά συμπτώματα από κάποιους άλλους χρήστες του ίδιου κτιρίου.

Οι σημαντικότερες όμως επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που εμφανίζονται στην υγεία των ανθρώπων και ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες ευπαθείς ομάδες, χαρακτηριστικά αναφέρονται στα παρακάτω παραδείγματα:

α) Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την αιμογλοβίνη του αίματος και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε ανωμαλίες της όρασης, κακή εκτίμηση του χώρου και του χρόνου και πιθανόν σε αναισθησία και θάνατο.

β) Το διοξείδιο του θείου επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

γ) Κάποιες ενώσεις υδρογονανθράκων έχουν καρκινογόνο δράση.

δ) Το όζον είναι εξαιρετικά τοξικό και η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ζάλη, εμετούς κ.ά.

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Από την ετυμολογία της λέξης «φωτοκατάλυση» γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι πρόκειται για μια διεργασία επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη [21]. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της κάθε χημικής αντίδρασης. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ο καταλύτης ενεργοποιείται φωτονικά ενώ στην περίπτωση των απλών καταλυτικών διεργασιών, η ενεργοποίηση του καταλύτη είναι θερμική, με αύξηση δηλαδή της θερμοκρασίας.

Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα [22]. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι σε υγρή μορφή όπως το ίδιο το καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση καλείται ομογενής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ομογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποτελούν οι αντιδράσεις αποικοδόμησης υγρών αποβλήτων με χρήση αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Οι παραπάνω φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα φωτοκαταλυόμενα υγρά απόβλητα. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα είναι σε υγρή ή αέρια μορφή, σε άλλη, δηλαδή, φάση, τότε η διεργασία που πραγματοποιείται είναι η

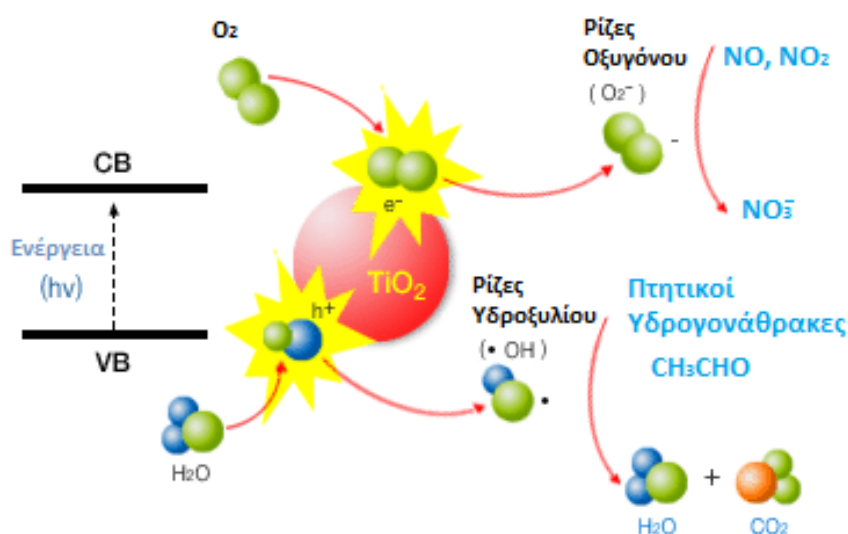
ετερογενής φωτοκατάλυση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια αρκετά διαδεδομένη και με πολύ ικανοποιητική σε απόδοση μέθοδος. Μια ακόμα κατηγοριοποίηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών γίνεται ανάλογα με το που πραγματοποιείται η αρχική διέγερση [23]. Όταν διεγείρεται αρχικά ο φωτοκαταλύτης, τότε η φωτοκατάλυση ονομάζεται άμεση. Ενώ όταν διεγείρεται αρχικά ένα μόριο που έχει ροφηθεί στον καταλύτη, η φωτοκαταλυτική διεργασία ονομάζεται ευαισθητοποιημένη, ή αλλιώς φωτοευαισθητοποίηση. Η ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση πραγματοποιείται κυρίως υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας ($\lambda > 400\text{nm}$).

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικές αρχές και η διαδικασία της ηλεκτρονιακής διέγερσης μορίων και ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή φωτοκατάλυση διότι οι ρύποι (μονοξειδίο του αζώτου και ακεταλδεΐδης) και ο φωτοκαταλύτης (μικρο και νάνο δομές του ανατάση) που μελετώνται είναι σε διαφορετική φάση αντίστοιχα. Επίσης, λόγω των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, ημιαγωγός TiO_2 στη κρυσταλλική φάση του ανατάση με ευρύ ενεργειακό φάσμα, γίνεται μια αναφορά στη θεωρία των ημιαγωγών και στα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν ώστε να θεωρούνται αποτελεσματικοί σε πολλές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

2.1 Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ξεκινά με τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (VB: Valence Band) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB: Conduction Band) κατά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (Eg: Band Gap). Η διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (e^- CB) έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών (h^+) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (h^+ VB). Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών [$(e^-$ CB) και (h^+ VB)], μπορούν στη συνέχεια να ακολουθήσουν δυο πορείες: είτε μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού όπου και έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, προκαλώντας την αναγωγή και την οξειδωσή τους αντίστοιχα, είτε μπορούν να επανασυνδεθούν (*recombination*) με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας (θερμότητα). Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου μπορεί να συμβεί είτε στην κύρια μάζα του σωματιδίου (bulk) είτε στην επιφάνεια του. Τέλος, ένα άλλο φαινόμενο το οποίο και αποτελεί πιθανή πορεία της φωτοκαταλυτικής

διεργασίας είναι η επανεκχώρηση (*backdonation*) του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου από την προσροφημένη ένωση στον ημιαγωγό.



Σχήμα 2.1.1: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης του διοξειδίου του τιτανίου.

Σε γενικές γραμμές, δύο διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί σχετικά με τον ρόλο των φορέων φορτίου στη φωτοκαταλυτική οξειδωση-διάσπαση των αέριων ρύπων. Ο πρώτος υποστηρίζει την ικανότητα τους να έρχονται σε άμεση επαφή με τους ρύπους που βρίσκονται ήδη προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού, προκαλώντας έτσι την οξειδωση και την αναγωγή τους, φαινόμενο το οποίο και είναι ιδιαίτερα πιθανό όταν το ποσοστό προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια είναι πολύ υψηλό [24,25].

Ο δεύτερος προϋποθέτει το σχηματισμό των ιδιαίτερα δραστικών ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και ριζών οξυγόνου ($\cdot\text{O}_2$) στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια την αντίδραση αυτών με τα προσροφημένα μόρια του αέριου ρύπου [26]. Ο σχηματισμός των οξειδοαναγωγικών αυτών ριζών αποδίδεται στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια και στα μόρια νερού-ομάδες υδροξυλίου και οξυγόνου που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Σύμφωνα δε με τους θεωρητικούς ισχυρισμούς που υποστηρίζουν την ισχύ του εν λόγω μηχανισμού, οι ομάδες υδροξυλίου παίζουν καθοριστικό ρόλο για τη μετέπειτα πορεία του μηχανισμού φωτοκατάλυσης καθώς φαίνεται να δεσμεύουν τις φωτοεπαγόμενες θετικές οπές, σχηματίζοντας έτσι τις ρίζες υδροξυλίου, και να εμποδίζουν την επανασύνδεση των φορέων φορτίου καθώς επιτρέπουν στα

φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου για να σχηματίσουν τις ιδιαίτερα οξειδωτικές ρίζες οξυγόνου.

Παρά την ενδελεχή και συνεχή έρευνα στον τομέα αυτό είναι γεγονός ότι μέχρι σήμερα ο ακριβής μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των χημικών ενώσεων παραμένει αδιευκρίνιστος. Ωστόσο ανεξάρτητα από την ακριβή πορεία της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε όλες τις περιπτώσεις υπογραμμίζεται ο καθοριστικός ρόλος των φαινομένων της διεπιφανειακής μεταφοράς και της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Hoffman et al.(1995) [27] και των Colombo και Bowman (1996) [28] οι διεργασίες αυτές αποτελούν ισχυρά ανταγωνιστικές πορείες, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση του συστήματος καθώς επηρεάζουν τον χρόνο ζωής των διάφορων ειδών που εμπλέκονται στη διεργασία. Χαρακτηριστικά δε αναφέρεται ότι οι χρόνοι σχηματισμού των φορέων φορτίου (charge-carrier generation) είναι της τάξης των fs, της παγίδευσης (charge-carrier trapping) και της επανασύνδεσης (charge-transfer recombination) κυμαίνονται μεταξύ 10-100 ns και της μεταφοράς τους στη διεπιφάνεια στερεού-αερίου (interfacial charge transfer) φτάνουν έως και τα ms.

Η σημασία των ανταγωνιστικών φαινομένων στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας διαπιστώνεται και από τον ορισμό της κβαντικής απόδοσης του φωτοκαταλύτη, (ϕ quantum yield), μέγεθος το οποίο εκφράζει το ποσοστό της φωτεινής ενέργειας που μετατρέπεται σε χημική [29]. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό (Εξίσωση 2.1.1) η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι ίση με το πηλίκο των αντιδρώντων μορίων που μετατρέπονται σε προϊόντα προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται από το σύστημα:

$$\phi = \frac{\text{αριθμός μετατρεπόμενων μορίων}}{\text{αριθμό των απορροφούμενων φωτονίων}} \quad (2.1.1)$$

Το παραπάνω σύνολο προϊόντων εκφράζεται σε mol, ενώ ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων σε einstein (1 einstein αντιστοιχεί σε 1 mol φωτονίων). Για να είναι αποδοτική μια φωτοκαταλυτική διεργασία θα πρέπει να υπάρξει αποδοτικός διαχωρισμός των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και θα πρέπει αυτά στη συνέχεια να μεταφερθούν στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών, ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα

επανασύνδεσή τους. Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν λαμβάνει χώρα επανασύνδεση των φορτίων, η κβαντική απόδοση παίρνει την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των αντίθετα φορισμένων φορτίων αποτελεί γεγονός λαμβάνοντας χώρα τόσο μέσα στην κύρια μάζα (bulk) του ημιαγωγού όσο και στην επιφάνεια του, και γι' αυτό το λόγο η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχει τιμή πάντα μικρότερη της μονάδας.

Κλειδί στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης της πιθανότητας επανασύνδεσης των φορέων φορτίων και στην αύξηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων φαίνεται να αποτελεί ο στερεός ημιαγωγός, η επιλογή και τα χαρακτηριστικά του οποίου αποδεικνύεται ότι επηρεάζουν την πορεία και την απόδοση της φωτοκατάλυσης [30]. Ο ημιαγωγός παρέχει τη στερεή επιφάνεια πάνω στην οποία δύναται να προσροφηθούν και να αντιδράσουν οι χημικές ενώσεις, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει την έναρξη, διάδοση και τον τερματισμό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μέσω της ικανότητας του να απορροφά φωτόνια και να παράγει οξειδοαναγωγικά μέσα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών τα δομικά και επιφανειακά-μορφολογικά χαρακτηριστικά του ημιαγωγού επηρεάζουν τόσο την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, όσο και τους ρυθμούς μεταφοράς των e^-_{CB} και h^+_{VB} στην επιφάνεια του ημιαγωγού και των οξειδοαναγωγικών δράσεων τους με τα προσροφημένα μόρια ρύπου αλλά και την πιθανότητα επανασύνδεσης τους. Οι ενεργειακές θέσεις των στοιβάδων του ημιαγωγού, το κρυσταλλικό πλέγμα και η ύπαρξη ρωγμών ή γενικότερα άλλων ατελειών, το μέγεθος των σωματιδίων, η τραχύτητα, η πολυπλοκότητα και γενικότερα η έκταση της επιφάνειας του ημιαγωγού πάνω στην οποία θα προσροφηθούν οι χημικές ενώσεις, αναφέρονται ανάμεσα στους σημαντικότερους παράγοντες που φαίνεται να επιδρούν στην πορεία των επιμέρους ανταγωνιστικών φαινομένων και να καθορίζουν την τελική τιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσης [31,32]. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού αλλά και η ρύθμιση των μορφολογικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών έχει θεμελιώδη σημασία στη διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης και δύναται να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική και κατ' επέκταση σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του συστήματος.

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το μηχανισμό της φωτοκατάλυσης

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης επηρεάζεται τόσο από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών όσο και από τα χαρακτηριστικά του καταλύτη και των υπό διάσπαση ουσιών. Οι βασικοί παράγοντες είναι: η ποσότητα, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και το είδος του φωτοκαταλύτη, ο σχεδιασμός του χώρου πραγματοποίησης των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης (φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας), το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, το οξυγόνο, το pH, η θερμοκρασία, η επίδραση των ιόντων και τέλος η απενεργοποίηση του καταλύτη. Ακολουθεί μια σύντομη παρουσίαση καθενός εξ' αυτών.

2.2.1 Η ποσότητα, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή επιδρά θετικά στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης [33,34,35,36]. Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Εάν η ποσότητα του καταλύτη υπερβεί τη βέλτιστη τιμή υπάρχει περίπτωση ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου.

2.2.2 Ο σχεδιασμός του χώρου πραγματοποίησης των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης (φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας)

Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολία του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή [37,38]. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες. Στις περιπτώσεις που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.

2.2.3 Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη, για το TiO_2 με ενεργειακό χάσμα στα 3.23 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 385 nm [39]. Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να

χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα του.

2.2.4 Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού οξειδωτικών ριζών στον καταλύτη, καθώς και την πιθανότητα αντίδρασης αυτών με τον ρύπο [40,41]. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στη μείωση του ρυθμού παραγωγής των οξειδωτικών ριζών. Η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι ρίζες αυτές παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη.

2.2.5 Οξυγόνο

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η επανασύνδεση των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος όταν διαβιβάζεται υπό μορφή φυσαλίδων σε αυτό [42]. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την αποικοδόμηση τους.

2.2.6 pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης [43,44]. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge -ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για

$pH > pH_{pzc}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH [45,46].

2.2.7 Θερμοκρασία

Συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της δυνατής επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και των οπών, εκλύεται ενέργεια, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας [47]. Η ενδιάμεση ψύξη ενδείκνυται, αφού θα υπάρξει μία δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης εάν αυξηθεί η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C, η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή δεν ευνοείται, οδηγώντας σε μία ελαττούμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης. Σε θερμοκρασίες των 20–80 °C, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμοκρασία.

2.2.8 Επίδραση των ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου-οξυγόνου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολία [48]. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία σχετικά με τις πιθανές επιδράσεις διαφόρων ανιόντων και κατιόντων. Δύο πιθανοί μηχανισμοί είναι ότι είτε κάποια ιόντα καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης είτε επηρεάζουν την προσρόφηση και απορροφώντας το υπεριώδες φως.

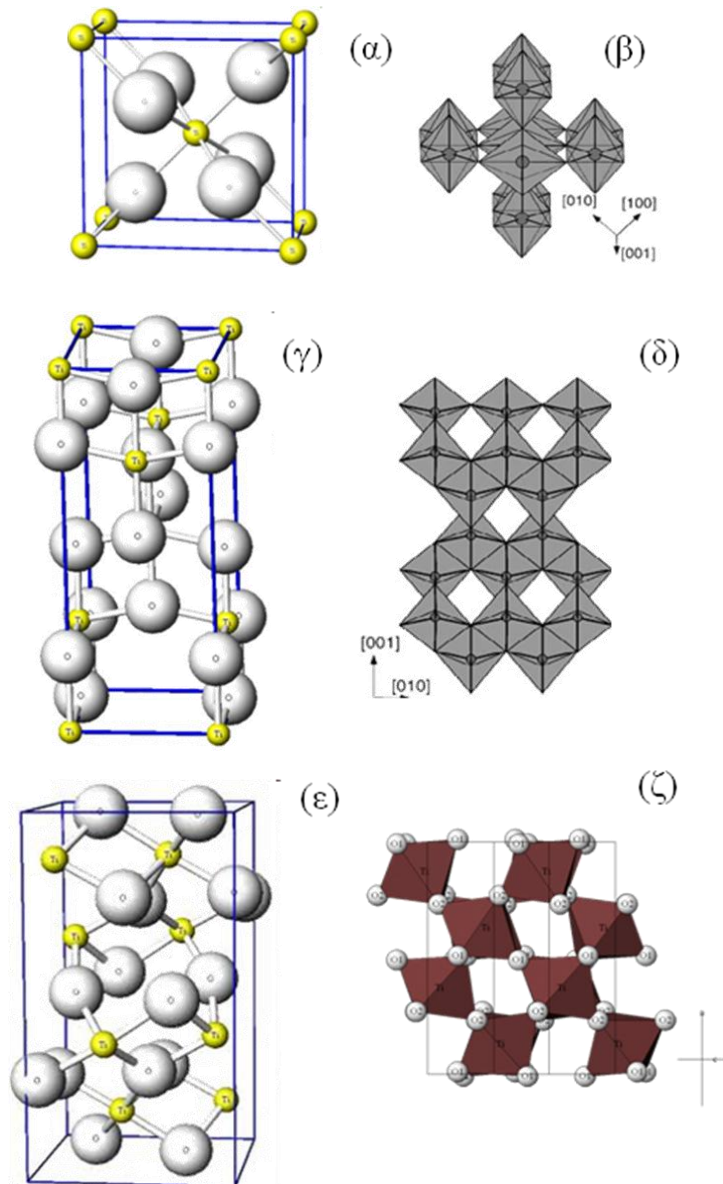
2.2.9 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Ένας άλλος παράγοντας ιδιαίτερα σημαντικός στους αέριους ρύπους είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη. Κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία παρατηρείται μείωση της απόδοσης του καταλύτη και σταδιακή απενεργοποίηση του [49,50]. Συχνά λόγω ατελούς φωτοαποδόμησης του ρύπου, παρατηρείται η παραγωγή και η ισχυρή προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Για να

αντιμετωπιστεί το πρόβλημα εκπλένεται η επιφάνεια του καταλύτη με νερό, με σκοπό την απομάκρυνση των ενδιάμεσων προϊόντων αλλά κυρίως για την επαναδημιουργία των οξειδωτικών ριζών [51,52].

2.3 Διοξείδιο του Τιτανίου

Το TiO_2 είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός και αυτό οφείλεται στον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται συνήθως είναι το ρουτήλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής δομής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβική δομή. Ο μπρουκίτης είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πιο σταθερή δομή του TiO_2 είναι το ρουτήλιο, όμως η χρήση της δομής του ανατάσης οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την φωτοκαταλυτική συμπεριφορά, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Οι μοναδιαίες κυψελίδες των τριών αυτών κρυσταλλικών μορφών, του ρουτηλίου, του ανατάσης και του μπρουκίτη, απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2.1 καθώς και η οκταεδρική διάταξη των ατόμων οξυγόνου στη σφαίρα συναρμογής του Ti μέσα στην κυψελίδα για κάθε δομή. Οι κίτρινες σφαίρες απεικονίζουν τα άτομα του τιτανίου ενώ με γκρι σφαίρες παριστάνονται τα άτομα του οξυγόνου μέσα στη κυψελίδα. Το ρουτήλιο και ο ανατάσης κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα ενώ ο μπρουκίτης στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Οι κυριότερες κρυσταλλογραφικές παράμετροι και κρυσταλλικές ιδιότητες παρατίθενται στο Πίνακα 2.3.1.



Σχήμα 2.2.1: Απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας του ρουτηλίου (α), του ανατάση (γ) και του μπρουκίτη (ε), καθώς επίσης των οχταέδρων του τιτανίου με τα γειτονικά οξυγόνα για το ρουτήλιο (β), τον ανατάση (δ) και τέλος για τον μπρουκίτη (ζ).

Πίνακας 2.3.1: Ιδιότητες του ρουτηλίου, του ανατάση και του μπρουκίτη.

Ιδιότητες	Ρουτήλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a=b=4.587 Å c=2.953 Å	a=b=3.782 Å c=9.502 Å	a=9.174 Å b=5.449 Å c=5.138 Å
Συμμετρία κρυστάλλου (Συμμετρία χώρου)	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	2/m 2/m 2/m
Πυκνότητα	4.2 Kg/m ³	3.9 Kg/m ³	4.1 Kg/m ³
Δείκτης διάθλασης	n _ω =2.605-2.613 n _ε =2.899-2.901	n _ω =2.561 n _ε =2.488	n _α =2.583 n _β =2.584 n _γ =2.700
Σκληρότητα σύμφωνα με τη κλίμακα Mosh	6-7	5.5-6	5.5-6
Σημείο τήξης	1843 C°	Μετατρέπεται σε Ρουτήλιο όταν T>600C°	1843 C°

Οι διαφορές στη δομή των τριών αυτών μορφών οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση. Η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική από τις δυο [53,54,55]. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα των ριζών υδροξυλίου και οξυγόνου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών και ανόργανων μορίων στον ημιαγωγό. Η μεγάλη δραστηριότητα του ανατάση σε σχέση με αυτή του ρουτηλίου οφείλεται και στο ότι η στάθμη Fermi του ανατάση είναι μεγαλύτερη κατά 0.1eV από αυτή του ρουτηλίου [56].

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι το φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές στο κρύσταλλο του ανατάση είναι χωρικά διαχωρισμένα. Συγκεκριμένα, οι οπές μεταναστεύουν στις {001} έδρες ενώ τα ηλεκτρόνια στις {101} έδρες του κρύσταλλου [57,58,59]. Επιπλέον χαρακτηριστικό της {101} έδρας είναι ότι

ευνοείται η προσρόφηση των μορίων οξυγόνου στην επιφάνεια αυτή και πραγματοποιείται η αναγωγή των μορίων αυτών από τα υπάρχοντα ηλεκτρόνια σε οξειδωτικές ρίζες [60]. Είναι γνωστό ότι το νερό υπό μορφή ιόντων (dissociated water) προσροφάται στις {001} έδρες ενώ μοριακό νερό προσροφάται στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση [61,62,63,64]. Η κατευθυνόμενη αυτή ροή των φορέων φορτίου σε διαφορετικές έδρες στον κρύσταλλο επιδρά στην απόδοση των αντιδράσεων που επηρεάζονται αποκλειστικά από ηλεκτρόνια ή οπές. Επιπλέον, επιτυγχάνεται και η επιλεκτική επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών και ανόργανων μορίων στο κρύσταλλο του ανατάση. Ο λεπτομερής μηχανισμός περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ (Κεφ. 2.4).

Το ενεργειακό χάσμα του ρουτηλίου είναι 3.02 eV, ενώ του ανατάση είναι 3.23 eV [65,66]. Από τις τιμές αυτές, προκύπτουν και τα κατώφλια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, στα οποία απορροφούν που είναι στα 410nm και 385nm, αντίστοιχα. Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται και στις δυο μορφές του TiO₂ αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το TiO₂ πρέπει να είναι στο εγγύς υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, για την περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες [67,68,69].

2.4 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂

Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης του TiO₂ πραγματοποιείται με την απορρόφησης φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ($E_{hv} > 3.23$ eV).



Τότε τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικών οπών και ελευθέρων ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Τα αντίθετα αυτά φορτία μπορούν είτε να επανασυνδεθούν, μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια και να αντιδράσουν με μόρια δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες.

Πιο αναλυτικά η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών έχει ως εξής. Τα ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί μεταναστεύουν στις {101} έδρες του κρύσταλλου του ανατάση όπου αντιδρούν με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου [70] δημιουργώντας υπεροξειδικά ιόντα (O_2^-):



Τα υπεροξειδικά ιόντα είναι βάσεις και σχηματίζουν ρίζες $\cdot HO_2$ αφού αντιδράσουν με τα ίχνη νερού που προέρχεται από τη σχετική υγρασία της ροής του ρύπου μέσα στον φωτοαντιδραστήρα [71,72,73,74]. Η ρίζα $\cdot HO_2$ μπορεί να υποστεί δυσαναλογική ομόλυση (homolytic disproportionation), σύμφωνα με την αντίδραση, και να δώσει H_2O_2 :



Ή μπορεί να αντιδράσει με το NO, το οποίο είναι προσροφημένο στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση σχηματίζοντας NO_2 και ρίζες υδροξυλίου $\cdot OH$ [70,75], σύμφωνα με την αντίδραση:



Το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης μπορεί περαιτέρω να αντιδράσει προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος που είναι το νιτρικό οξύ (HNO_3).



Όλες οι ρίζες αζώτου (NO , NO^2) οξειδώνονται προς το σχηματισμό νιτρικών (NO_3^-) ενώ το οξυγόνο O_2 ανάγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φωτοκαταλυτική οξείδωση το αερίου NO δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου εξαιτίας της μη δυνατής

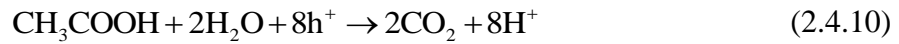
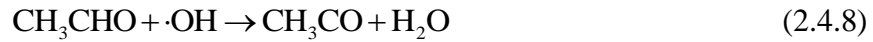
δημιουργίας της ρίζας $\cdot\text{HO}_2$ σε αδρανές περιβάλλον αζώτου [75]. Επίσης, μελέτες έχουν δείξει ότι οι σταθερές του ρυθμού της αντίδρασης πρώτης τάξης του NO και του NO₂ υπό τη παρουσία του φωτοκαταλύτη TiO₂ είναι ανεξάρτητες και δεν επηρεάζονται από την αναλογία των δυο αερίων στο αέριο μίγμα. Γεγονός που σημαίνει ότι η πορεία της μιας αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την πορεία της άλλης κατά την φωτοκαταλυτική πειραματική διαδικασία.

Όλες οι χημικές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν πραγματοποιούνται στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως το αέριο NO προσροφάται επιλεκτικά στις {101} έδρες του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα, η απόσταση του δεσμού N \cdots Ti, του ατόμου του αζώτου του προσροφημένου μορίου NO και του επιφανειακού ατόμου του Ti από το κρύσταλλο του ανατάση στην {101} έδρα είναι 2.0 Å ενώ για την {001} έδρα είναι 2.21 Å. Επιπλέον, σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες το NO₂ έχει πιο σταθερή προσρόφηση στην {101} έδρα με $\Delta E_{\text{ads}} = -125.56$ kcal/mol και πιο δυνατή κατά 117.32 kcal/mol σε σύγκριση με την {001} έδρα ($\Delta E_{\text{ads}} = -8.24$ kcal/mol). Οι αποστάσεις δεσμού μεταξύ του ατόμου N του προσροφημένου μορίου NO₂ και του επιφανειακού ατόμου του Ti από την {001} έδρα του κρυστάλλου είναι 2.62 Å ενώ για την {001} έδρα είναι 2.14 Å, μικρότερη κατά 0.48 Å [70]. Τέλος, η προσρόφηση του μοριακού οξυγόνου στην {101} έδρα του κρυστάλλου του ανατάση είναι η πιο δυνατή, με ενέργεια -107.27 kcal/mol, σε σύγκριση με την αντίστοιχη προσρόφηση στην {001} έδρα ($\Delta E_{\text{ads}} = -9.19$ kcal/mol), με ενέργεια μεγαλύτερη κατά 98.08 kcal/mol. Η απόσταση δεσμού του O \cdots Ti μεταξύ του ατόμου O από το μοριακό οξυγόνο και του ατόμου του Ti από την έδρα {001} είναι 2.74 Å ενώ από την {101} έδρα είναι 1.97 Å.

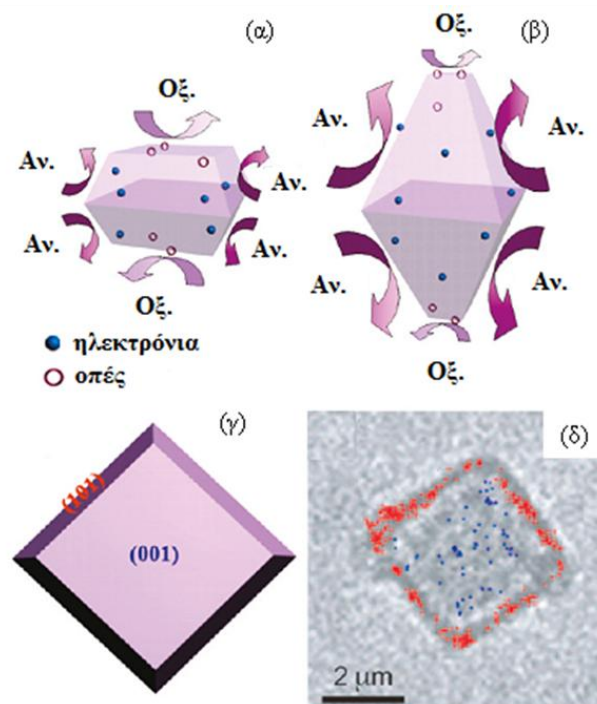
Οι οπές που έχουν σχηματιστεί από τη διέγερση των ηλεκτρονίων μεταναστεύουν στις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση αντιδρούν με το διαχωρισμένο νερό υπό μορφή ιόντων (dissociative water), το οποίο είναι προσροφημένο στη παραπάνω έδρα, δημιουργώντας δραστικές ρίζες υδροξυλίου. Οι δραστικές αυτές ρίζες έχουν ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα σε πολλές οργανικές ενώσεις. Οι δραστικές αυτές ρίζες έχουν ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα σε πολλές οργανικές ενώσεις [76,77].



Προγενέστερες μελέτες έχουν δείξει ότι η αέρια ακεταλδεύδη διασπάται φωτοκαταλυτικά είτε από τις ρίζες υδροξυλίου είτε απευθείας από τις φωτοπαραγόμενες οπές [78,79,80,81], σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι παραπάνω στοιχειομετρικές αντιδράσεις βασίζονται στην υπόθεση ότι μονάχα οι ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και οι οπές συμμετέχουν στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης. Κατά τη διάρκεια της διάσπασης της ακεταλδεΐδης σχηματίζεται οξικό οξύ το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται περαιτέρω με τελικό προϊόν το διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι όταν η παρουσία των οπών είναι μεγαλύτερη σε συγκέντρωση από τον αριθμό των προσροφημένων μορίων ακεταλδεΐδης στην επιφάνεια του TiO_2 , τότε η αντίδραση διάσπασης της αέριας ακεταλδεΐδης, που συνδέεται με την άμεση διάσπαση της από τις οπές, χωρίς τη δημιουργία του ενδιάμεσου προϊόντος οξικού οξέος, είναι επικρατέστερη με τελικό προϊόν το διοξείδιο του άνθρακα [79,80].



Σχήμα 2.4.1: Σχηματική απεικόνιση των περιοχών οξείδωσης (Οξ.) και αναγωγής (Αν.) στο κρύσταλλο του ανατάση με μικροδομή πλακιδίων (α) και μικροδομής διτετραγωνικής διπυραμιδικής (β). Μικροδομή πλακιδίου του ανατάση με τις {001} έδρες (γ). Μικροφωτογραφία TEM υψηλής ανάλυσης του κρυστάλλου του ανατάση

με μικροδομή πλακιδίου σε διάλυμα μεθανόλης όπου απεικονίζεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στο κρύσταλλο καθώς ακτινοβολείται με δέσμη λέιζερ 488 nm και υπεριώδη ακτινοβολία.. Με κόκκινες τελείες απεικονίζεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στις {101} ενώ με μπλε τελείες στις {001} έδρες του κρυστάλλου.

2.5 Μέθοδοι αύξησης της απόδοσης του φωτοκαταλύτη

Για την αύξηση της απόδοσης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στην επίδραση στην οξειδωση-διάσπαση των αέριων ρύπων έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις που στοχεύουν κυρίως στην επίδραση σε δύο βασικούς μηχανισμούς της φωτοκατάλυσης:

α) στον ρυθμό επανασύνδεσης διεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών, ή αλλιώς στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό τους,

β) στην απορρόφηση μεγαλύτερου ποσοστού του ηλιακού φάσματος.

Οι τροποποιήσεις που έχουν εξετασθεί και αναπτύσσονται στη συνέχεια είναι: η προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων, η ενίσχυση με κατιόντα μετάλλου, η εναπόθεση μετάλλου, η ενίσχυση με ανιόντα, η ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών, η δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών και τέλος η μορφοσύνθεση.

2.5.1 Προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων

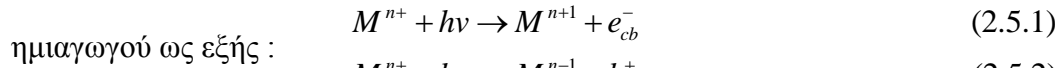
Η προσθήκη μορίων που είναι δότες ηλεκτρονίων (αναφέρονται και ως θυσιαζόμενες ενώσεις στη βιβλιογραφία) στο αντιδρών διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων – οπών [82,83,84,85,86]. Οι δότες ηλεκτρονίων αντιδρούν αναντιστρεπτά με τις φωτοπαραχθέντες οπές με αποτέλεσμα την ενίσχυση του διαχωρισμού οδηγώντας σε μεγαλύτερη κβαντική απόδοση. Καθώς όμως οι δότες ηλεκτρονίων καταναλώνονται κατά τη διεργασία αυτή, η συνεχής αναπλήρωσή τους είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.

2.5.2 Ενίσχυση με κατιόντα μετάλλου

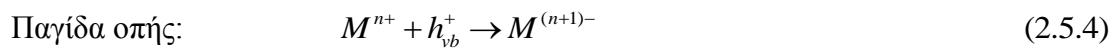
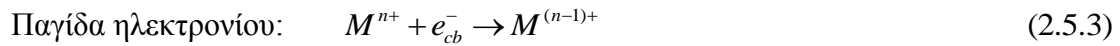
Για να πραγματοποιηθεί διεύρυνση της απόκρισης ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα στο ορατό φως, μπορούν να γίνουν κατάλληλες τροποποιήσεις στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η συνηθέστερη μέθοδος τροποποίησης είναι η δημιουργία νέων ζωνών μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Αυτό επιτυγχάνεται ενισχύοντας τον φωτοκαταλύτη με προσμίξεις ξένων κατιόντων (doping), τα οποία μπορεί να έχουν σθένος είτε μεγαλύτερο είτε μικρότερο από το

σθένος του ημιαγωγού. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργούνται στάθμες δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ στη δεύτερη δημιουργούνται στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους [87].

Εκτεταμένη έρευνα πραγματοποιήθηκε από τους Choi et al [88], οι οποίοι μελέτησαν 21 διαφορετικά κατιόντα για την ενεργοποίηση του TiO₂ στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και παρατήρησαν ότι εισάγοντας μέταλλα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂ δημιουργούνται ενεργειακά επίπεδα μέσα στο ενεργειακό χάσμα του

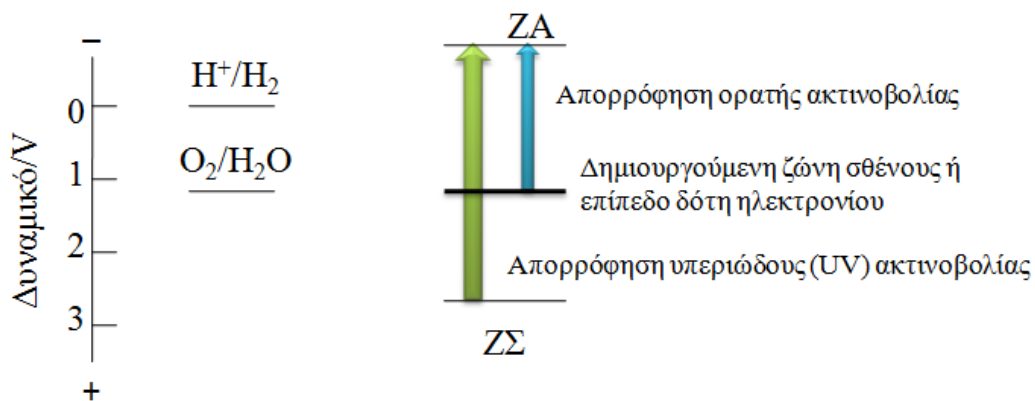


Όπου τα Mⁿ και Mⁿ⁺ μέταλλα και ιόντα μετάλλου αντίστοιχα. Τα μεταφερόμενα φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, από το μέταλλο στον ημιαγωγό μπορούν εναλλακτικά να επανασυνδεθούν ως εξής:



Το ενεργειακό επίπεδο Mⁿ⁺ / M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺, πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από το ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, ενώ το ενεργειακό επίπεδο Mⁿ⁺ / M⁽ⁿ⁺¹⁾⁻ πρέπει να είναι λιγότερο θετικό από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπου ο διαχωρισμός των φορέων φορτίων είναι πολύ σημαντικός, τα μέταλλα πρέπει να εμφυτεύονται κοντά στη επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η πλήρη γνώση των χαρακτηριστικών της δομής και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ημιαγωγών είναι απαραίτητη για την κατανόηση της φωτοχημικής τους συμπεριφοράς. Επίσης, η λεπτομερής διαδικασία παρασκευής κάθε δείγματος φαίνεται να έχει πολύ σημαντική επίδραση στον καθορισμό των ιδιοτήτων του [89,90].



Σχήμα 2.5.1: Ενίσχυση φωτοκαταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης για απόκριση στην ορατή περιοχή του φάσματος.

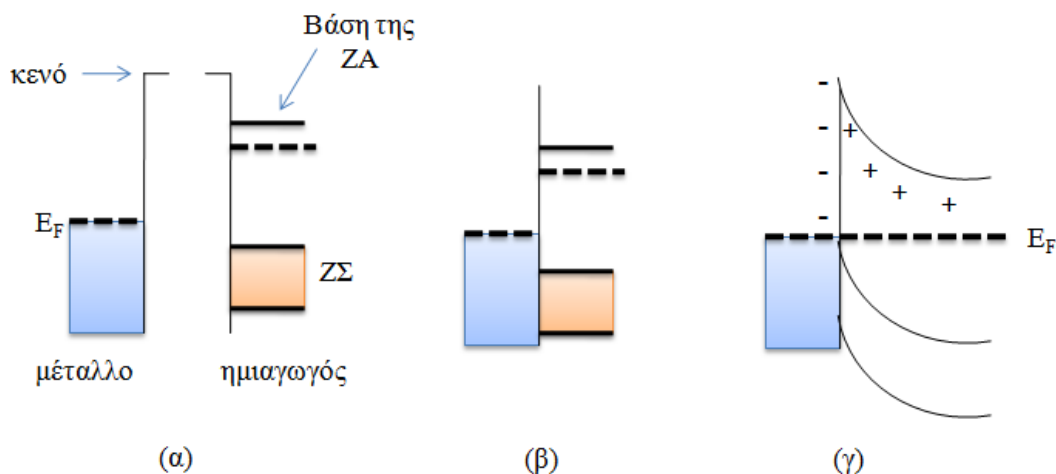
Στη παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν κατιόντα μετάλλων από την ομάδα αλκαλικών γαιών καθώς και των μετάλλων μετάπτωσης. Από την ομάδα αλκαλικών γαιών χρησιμοποιήθηκε το μαγνήσιο. Παρόλο που η χρήση των μετάλλων της ομάδα αυτής ως στοιχείων πρόσμιξης δεκτών στους ημιαγωγούς δεν είναι ευρέως διαδεδομένη, βιβλιογραφικά έχει αποδειχθεί ότι είναι αρκετά αποτελεσματική. Συγκεκριμένα, το μαγνήσιο έχει την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του, έχει χαμηλό κόστος, εύκολη προετοιμασία και είναι μη τοξικό [91,92,93]. Επίσης από την ομάδα των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιήθηκε το μαγγάνιο διότι βιβλιογραφικά έχει προσδιοριστεί ως το στοιχείο πρόσμιξης της ομάδας αυτής με την υψηλότερη δραστηριότητα σε διάφορες αντιδράσεις όπως στην άμεση διάσπαση του NO [94], στην οξείδωση του CO [95], στην οξείδωση του CH₄ [96] και στη συνολική οξείδωση/διάσπαση ποικίλων πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs) [97,98].

2.5.3 Εναπόθεση μετάλλου

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων (Pt, Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Re, Hg και Ag) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο [99,100,101,102]. Κατά συνέπεια, λόγω της μείωσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων μέσα στον ημιαγωγό παρατηρείται αύξηση της οξύτητας των υδροξυλομάδων, που επηρεάζει την φωτοενεργότητα του ημιαγωγού [103]. Ταυτόχρονα ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό δημιουργείται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σε μια ικανή

παγίδα ηλεκτρονίων, παρεμποδίζοντας τη επανασύνδεση των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Η μεταφορά αυτών των ηλεκτρονίων στα σωματίδια του μετάλλου έχει επιβεβαιωθεί με μελέτες φωτοαγωγιμότητας [104] και ESR [105].

Αναλυτικότερα, όταν ένας ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με ένα μέταλλο δημιουργείται ένα φράγμα στην επαφή (φράγμα Schottky) από όπου απομακρύνονται φορτία. Έτσι δημιουργείται μια περιοχή απογύμνωσης στην επαφή. Το Σχήμα 2.5.2 δείχνει την επαφή ενός ημιαγωγού τύπου-n και ενός μετάλλου. Κατά την επαφή οι στάθμες Fermi συμπίπτουν μετά την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ημιαγωγό στη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου. Θετικά φορτισμένα ιόντα δοτών αφήνονται πίσω στη περιοχή του ημιαγωγού που είναι πλέον σχεδόν γυμνή από ηλεκτρόνια με συνέπεια στη συσσώρευση οπών στην περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού η οποία οδηγεί στη κάμψη των ζωνών προς τα άνω.

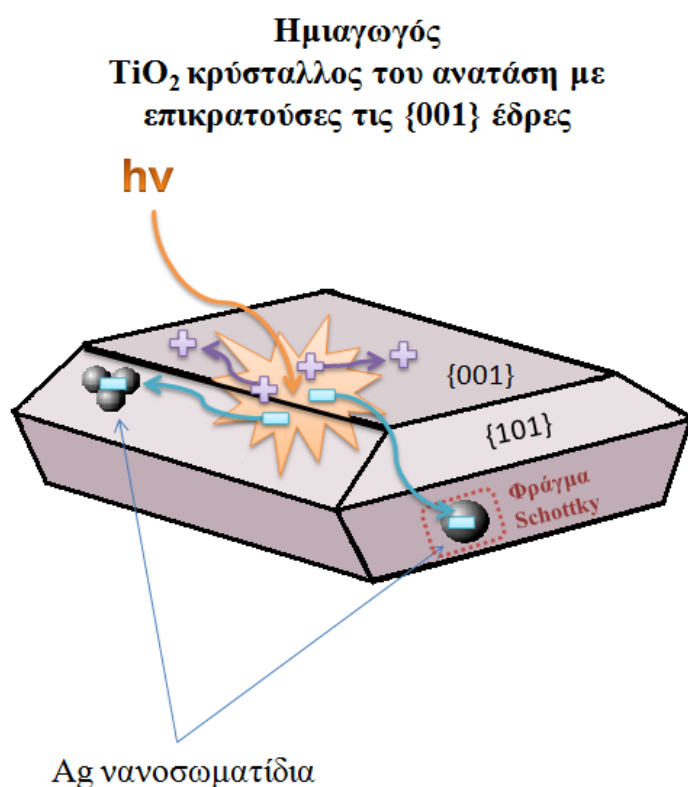


Σχήμα 5.5.2: Ανορθούμενο φράγμα δυναμικού μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού τύπου-n (α) Πριν της επαφής (β) αμέσως μετά την επαφή (γ) μετά την αποκατάσταση ισορροπίας κατά τη συσσώρευση φορέων στην διεπιφάνεια η οποία αυξάνει την πυκνότητα των οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού με συνέπεια την κάμψη των ζωνών κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η στάθμη Fermi δείχνεται με διακεκομμένη γραμμή.

Οι διασπαρμένοι κρυσταλλίτες του μετάλλου μπορούν επίσης να συμπεριφερθούν και ως κλασικοί θερμικοί καταλύτες, επηρεάζοντας έτσι τον ρυθμό των ‘σκοτεινών’ αντιδράσεων ή και την εκλεκτικότητα των προϊόντων. Το φαινόμενο αυτό

παρατηρείται συνήθως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που εμπειρεύουν αέρια όπως οξυγόνο ή υδρογόνο ως αντιδρώντα ή προϊόντα.

Στη διεθνή βιβλιογραφία ως σημαντική παράμετρος της βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας αναφέρεται το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου στην επιφάνεια του ημιαγωγού [106,107]. Συγκεκριμένα, μεγάλες φορτίσεις μετάλλου οδηγούν σε μείωση της ακτινοβολούμενης επιφάνειας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Το αρνητικό στην προσθήκη των μετάλλων αυτών είναι η κατακόρυφη αύξηση του κόστους του φωτοκαταλύτη ιδιαίτερα στην περίπτωση της πλατίνας που έχει αναδειχθεί και ως η πιο αποτελεσματική. Στη παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο άργυρος εξαιτίας του χαμηλού του κόστους σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα [108,109].



Σχήμα 2.5.3: Σχηματικά η μετακίνηση των ηλεκτρονίων στο φράγμα Schottky μετά από ακτινοβολήση σωματιδίου ημιαγωγού-φωτοκαταλύτη τροποποιημένου με μέταλλο.

2.5.4 Ενίσχυση με ανιόντα

Τα τελευταία χρόνια ερευνάται η πιθανότητα ενίσχυσης του διοξειδίου του τιτανίου με ανιόντα (N, F, C, S, P κ.λ.π.) [110,111,112,113]. Η ενίσχυση με τα ιόντα αυτά

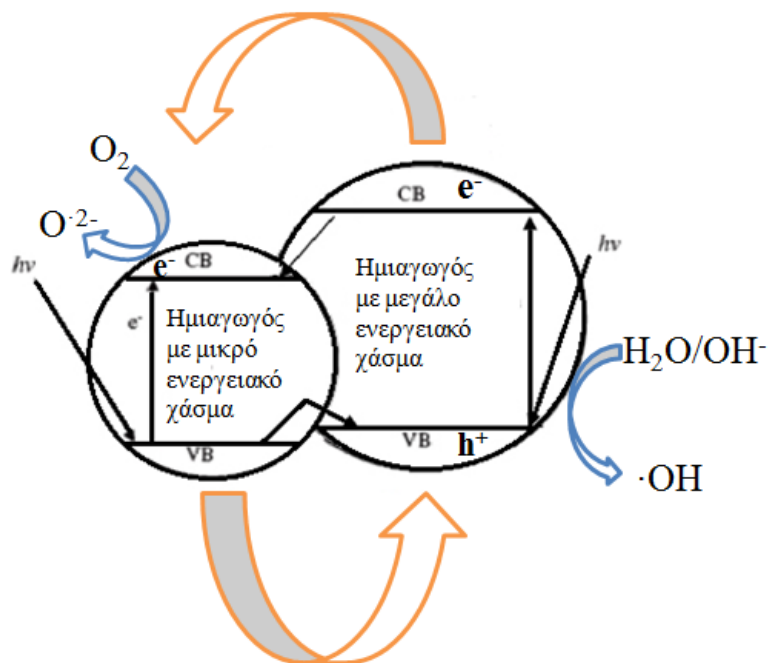
δύναται να επεκτείνει την απορρόφηση του φωτός από την τιτανία προς την ορατή περιοχή του φάσματος, αλλά επιπλέον τα ιόντα αυτά, σε αντίθεση με τα ιόντα μετάλλων, ενδεχομένως δεν λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης. Η επίδραση που έχουν όταν εισαχθούν στη δομή του διοξειδίου του τιτανίου είναι να μετατοπίζουν την ζώνη σθένους υψηλότερα. Έχει βρεθεί ότι τα ανιόντα F, C και P δεν είναι και τόσο αποτελεσματικά όσο το θείο και το άζωτο. Το θείο λόγω του μεγάλου μεγέθους είναι δύσκολο να εισαχθεί επιτυχώς στην κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Αντιθέτως η ενίσχυση με άζωτο δίνει τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

2.5.5 Ευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών (Dye sensitization)

Η χρήση χρωστικών ουσιών με σκοπό την αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας από ημιαγωγούς είναι διαδεδομένη τόσο στα ηλιακά κελιά όσο και στους ημιαγωγούς [114,115,116,117,118]. Η χρωστική διεγείρεται από την ορατή ακτινοβολία, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταπίπτει στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού όπου μπορεί να συμμετέχει σε περαιτέρω αντιδράσεις (οξειδωση αέριων ρύπων κ.α.). Για την επαναφορά της χρωστικής από την οξειδωμένη κατάσταση είναι απαραίτητη η ύπαρξη στο διάλυμα ενός φορέα ηλεκτρονίων (electron mediator ή relay).

2.5.6 Σύνθετοι ημιαγωγοί

Τα τελευταία χρόνια πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί στη χρήση σύνθετων ημιαγωγών [119,120,121]. Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στην διεύρυνση του φάσματος του απορροφούμενου φωτός προς την ορατή περιοχή. Όταν ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα συζευχθεί με έναν ημιαγωγό με μικρό ενεργειακό χάσμα του οποίου η ζώνη αγωγιμότητας είναι υψηλότερα από τον πρώτο, το φωτοπαραχθέν ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τον δεύτερο στον πρώτο ημιαγωγό αλλά και η οπή από τον πρώτο μπορεί να μεταπίπτει στο δεύτερο ημιαγωγό. Έτσι το κέρδος είναι διπλό καθώς ο σύνθετος ημιαγωγός απορροφά και ορατή ακτινοβολία αλλά και ο διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών είναι αποτελεσματικότερος. Ο μηχανισμός αυτός (Σχήμα 2.5.4.) μοιάζει με αυτόν της χρήσης χρωστικών ουσιών που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.



Σχήμα 2.5.4:Μεταφορά φορτίου σε ένα σύνθετο ημιαγωγό.

2.5.7 Μορφοσύνθεση

Μια νέα προσέγγιση, η οποία αποσκοπεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας του διοξειδίου του τιτανίου, είναι η μέθοδος της μορφοσύνθεσης, της ανάπτυξης δηλαδή κρυστάλλων της τιτανίας με επιλεγμένη μορφολογία. Στη παρούσα διατριβή αυτός ο παράγοντας αξιοποιήθηκε αρχικά για την τροποποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του ανατάση και στη συνέχεια σε συνδυασμό με μεταλλικές προσμίξεις.

Γενικότερα, ο όρος μορφοσύνθεση μπορεί να απλοποιηθεί αρκετά και να συσχετιστεί με τον όρο της κρυστάλλωσης, η οποία περιλαμβάνει μια σειρά διεργασιών όπου το τελικό αποτέλεσμα, είναι ο σχηματισμός μιας νέας φάσης μέσα σε ομογενές διάλυμα [122,123]. Αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για τον σχηματισμό της νέας φάσης είναι η ύπαρξη του υπερκορεσμού, μιας κατάστασης θερμοδυναμικά ασταθούς. Στην κατάσταση αυτή σε κάποια σημεία του διαλύματος τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αρχίζουν να διατάσσονται με τρόπο χαρακτηριστικό της νέας φάσης. Σχηματίζεται έτσι μια νέα επιφάνεια, η οποία διαχωρίζει τα μόρια τα οποία έχουν τη δομή της νέας φάσης από τα υπόλοιπα. Οι πυρήνες αυτοί των νέων δομικών μονάδων είτε επαναδιαλύονται στο διάλυμα είτε, ξεπερνώντας ένα ενεργειακό φράγμα, αναπτύσσονται και δημιουργούν την νέα φάση. Οι διεργασίες που οδηγούν στον

σχηματισμό της νέας φάσης (υπερκορεσμός, πυρηνογένεση, κρυσταλλική ανάπτυξη), πολλές φορές συμβαίνουν σχεδόν ταυτόχρονα.

Η μέθοδος της μορφοσύνθεσης εφαρμόζεται σε κρυστάλλους, όπου οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους επηρεάζονται σημαντικά σε σύγκριση με το σχήμα τους, την επικράτηση δηλαδή επιθυμητών εδρών στο κρύσταλλο εις βάρος άλλων. Συνήθως οι επιθυμητές επικρατούσες έδρες στο κρύσταλλο του ανατάση, είναι οι {001}, οι {010} και οι {101}. Οι έδρες αυτές έχουν χαρακτηριστικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις οι οποίες επηρεάζουν αισθητά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου [124,125]. Η δημιουργία των εδρών αυτών είναι δυνατή με τη χρήση συγκεκριμένων χημικών ενώσεων κατά τη διαδικασία κρυσταλλικής ανάπτυξης των πυρήνων, οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή ενεργεία των επιθυμητών αυτών εδρών και τις καθιστούν σταθερότερες σε σχέση με τις υπόλοιπες έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Γενικότερα ισχύει ότι το σχήμα ενός κρυστάλλου ο οποίος αναπτύσσεται μέσα σε ένα υπέρκορο ρευστό είναι το «σχήμα ισορροπίας» και η ανάπτυξη των εδρών του κρυστάλλου γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική ενέργεια του να είναι ελάχιστη. Μερικές από τις χημικές ενώσεις, οι οποίες επηρεάζουν τη ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλικών εδρών του ανατάση είναι το υδροφθορικό οξύ (HF), το οποίο είναι υπεύθυνο για την επικράτηση των {001} εδρών, το ελαϊκό οξύ ($C_{18}H_{34}O_2$) και η oleylamine ($C_{18}H_{37}N$) που υπό διάφορες αναλογίες σχηματίζονται ποικίλες μορφολογίες όπως ράβδοι, ρόμβοι, dog-bones [126]. Η χρήση των μεταλλικών προσμίξεων σαν μέθοδος μορφογένεσης βασίζεται στην πιθανή διαφοροποίηση των διαστάσεων της κυψελίδας, που εξαρτάται από το ποσοστό των προσμίξεων, και αναμένεται να επηρεάσουν τον τρόπο ανάπτυξης των εδρών [127].

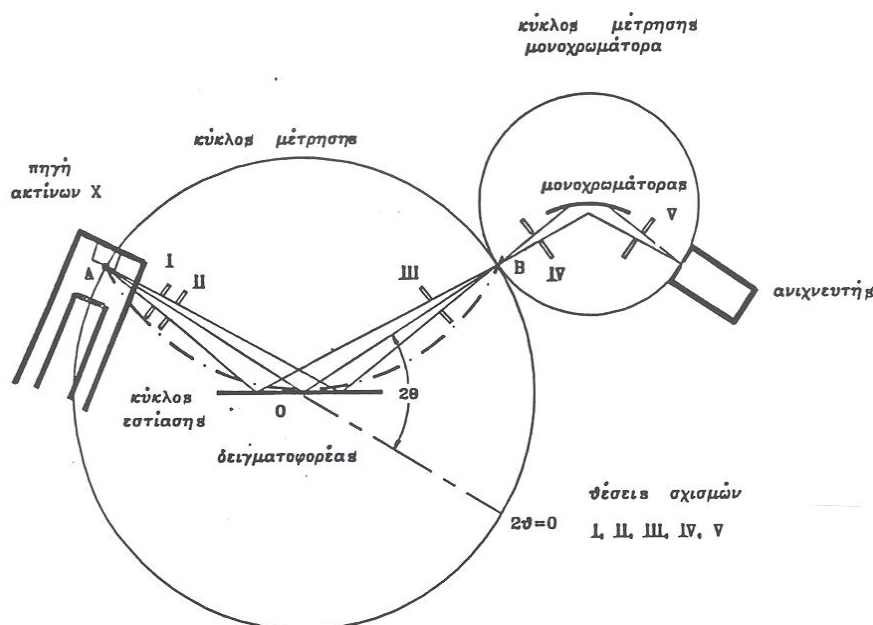
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών καθώς και οι πειραματικές συνθήκες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

3.1.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-ray Diffractometry, XRD)

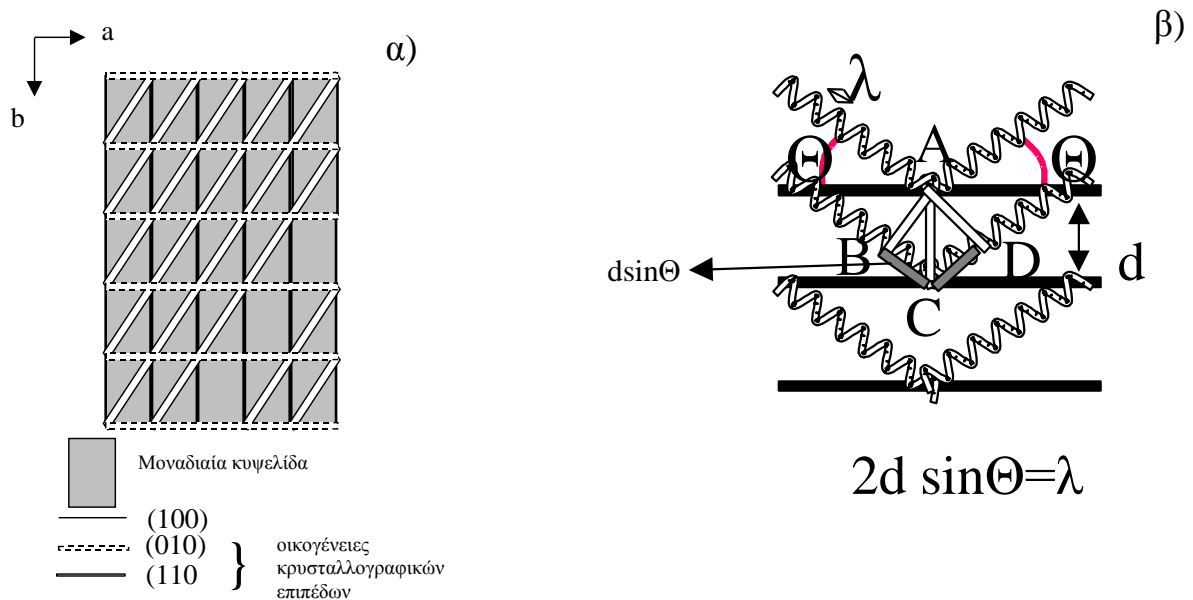
Για τη μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X, χρησιμοποιήθηκε το πλήρως αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο D500 της SIEMENS, του οποίου η σχηματική παρουσίαση των βασικών του μονάδων γίνεται στο Σχήμα 3.1.1.



Σχήμα 3.1.1: περιθλασίμετρο D500 της SIEMENS.

Συγκεκριμένα, τα κύρια μέρη του περιθλασίμετρου είναι: α) η πηγή ακτίνων-X, β) ο δειγματοφορέας, γ) ο μονοχρωμάτορας και δ) ο ανιχνευτής. Το κάθε κονιορτοποιημένο δείγμα τοποθετείται σε επίπεδο δειγματοφορέα. Μία αποκλίνουσα δέσμη ακτινοβολίας-X από την πηγή, αφού περάσει μέσα από κατάλληλα διαφράγματα B-I και B-II (Σχ. 3.1.1), περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια, συγκλίνει και περνά από το διάφραγμα B-III, ευθυγραμμίζεται περνώντας μέσα από κατάλληλες διατάξεις (Soller slits), προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα (από μονοκρυσταλλο γραφίτη), όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας K_{β} και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον απαριθμητή (σχισμή B-IV). Η σχισμή του

απαριθμητή (και φυσικά και ο απαριθμητής) κινείται πάνω στον κύκλο μέτρησης M (κύκλος με κέντρο το σημείο O στο Σχήμα 3.1.1), έτσι ώστε να σαρώνει το επιθυμητό εύρος των γωνιών 2Θ . Η σάρωση είναι τύπου $\Theta/2\Theta$ δηλαδή αν η επιφάνεια του δειγματοφορέα σχηματίζει γωνία Θ με την διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στο κύκλο μέτρησης σε γωνία 2Θ ως προς την αρχική δέσμη. Για να έχουν η επιφάνεια του δείγματος και ο ανιχνευτής σε κάθε χρονική στιγμή αυτή τη γωνιακή σχέση θα πρέπει ο ανιχνευτής να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή κίνηση από τον δειγματοφορέα. Επομένως με τον τύπο σάρωσης $\Theta/2\Theta$ η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο. Η ανάγκη για αυτή τη σχετική κίνηση προέρχεται από το νόμο του Bragg, πάνω στον οποίο βασίζεται η παρούσα τεχνική.



Σχήμα 3.1.2: α) Σχηματική παράσταση περιοδικής δομής. Μοναδιαία Κυψελίδα-Οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων. β) Νόμος του Bragg

Τα δείγματα που μελετώνται είναι σε πολυκρυσταλλική μορφή, δηλαδή αποτελούνται από πολλούς μικρούς μονοκρυστάλλους [128]. Ως γνωστόν το χαρακτηριστικό γνώρισμα κάθε μονοκρυστάλλου είναι η περιοδική δομή. Η περιγραφή μιας περιοδικής δομής (σχ. 3.1.2 α) μπορεί να γίνει είτε με βάση τη δομική της μονάδα, δηλ. τη μοναδιαία κυψελίδα είτε με βάση τις οικογένειες των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Κάθε οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από τους δείκτες Miller (hkl) και αποτελείται από ένα σύνολο παράλληλων και ισαπεχόντων

επιπέδων. Η απόσταση των διαδοχικών επιπέδων συμβολίζεται με d . Η εικόνα του κρυστάλλου που βασίζεται στη ιδιότητα της περιοδικότητας είναι χρήσιμη για την εξαγωγή των εξισώσεων που δίνουν την αναμενόμενη ένταση από ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων- X , ενώ η εικόνα που βασίζεται στην περιγραφή με τις οικογένειες των κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι χρήσιμη για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και το σχεδιασμό των πειραματικών συσκευών. Όπως αποδεικνύεται οι δυο περιγραφές είναι ισοδύναμες.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων- X θα σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά επίπεδα αν η συνολική διαφορά διαδρομής αυτών των δύο κυμάτων ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας [129]. Συγκεκριμένα (Σχήμα 3.1.2 β) επειδή $AC=d$, $BC+CD=d\sin\theta+d\sin\theta= n\lambda \Rightarrow 2 d\sin\theta= n\lambda$. Από όπου προκύπτει ότι η σχέση της προσπίπτουσας με την σκεδαζόμενη δέσμη είναι σχέση προσπίπτουσας με ανακλώμενη δέσμη. Σ' αυτή τη σχέση οφείλουν την ονομασία τους, "ανακλάσεις Bragg", οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός περιθλασιγράμματος ακτίνων- X από κρυσταλλικά δείγματα. Η γωνιακή θέση του ανιχνευτή πάνω στο κύκλο μέτρησης καταγράφεται ως προς την διεύθυνση της αρχικής δέσμης, που ορίζει και το μηδέν της κλίμακας των γωνιών. Η γωνιακή θέση εκφράζεται σαν 2θ . Το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων- X μέσα από το πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι η λήψη του περιθλασιγράμματος (διάγραμμα περίθλασης), το οποίο έχει τη μορφή διαδοχικών κορυφών (Bragg peaks, Σχήμα). Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο τυχαίο προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών μέσα στο δείγμα. Στην αντίθετη περίπτωση το δείγμα εμφανίζει προσανατολισμό και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα για ανάλυση θα πρέπει να γίνουν κατάλληλες διορθώσεις στις τιμές της έντασης.

Η περίθλαση των ακτίνων- X σε κρυσταλλικά δείγματα σκόνης μας δίνει ουσιαστικά τρεις τύπους πληροφορίας:

- 1. Τη γωνιακή θέση των γραμμών περίθλασης, από την οποία παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου.*
- 2. Τις εντάσεις των γραμμών περίθλασης, από τις οποίες παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των ατόμων που περιέχονται στη μοναδιαία κυψελίδα, τη διάταξή τους καθώς και για το αν υπάρχει προσανατολισμός των σωματιδίων. Η*

συνδυασμένη χρήση των θέσεων των γραμμών περίθλασης και των σχετικών τιμών έντασης αξιοποιείται για την ταυτοποίηση των υπό μελέτη δειγμάτων.

3. Το σχήμα των γραμμών περίθλασης, που σχετίζεται με τις διαστάσεις των σωματιδίων και με παραμορφώσεις των κρυσταλλιτών καθώς και με διαπλάτυνση των γραμμών, λόγω του ίδιου του περιθλασίμετρου.

Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης. Για τη παραγωγή των ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε λυχνία αντικαθόδου Cu, που τροφοδοτείται με τάση 40 kV και ένταση ρεύματος 35 mA από τη γεννήτρια. Οι σχισμές της συσκευής ήταν στις $1.0^\circ/1.0^\circ/1.0^\circ$, η σχισμή του ανιχνευτή ήταν 0.15° , ενώ η σχισμή του μονοχρωμάτορα ήταν και αυτή 0.15° . Η σάρωση έγινε στο διάστημα $20^\circ-100^\circ$ με βήμα 0.03° και χρόνο 10 δευτερόλεπτα. Η ταυτοποίηση των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD).

3.1.2 Μέθοδος Rietveld (Rietveld Refinement)

Η μέθοδος Rietveld (Rietveld profile analysis) είναι μια τεχνική για τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων της κυψελίδας (a, b, c, α , β , γ) και της δομής (κλασματικές συντεταγμένες, παράγοντες πλήρωσης των θέσεων, θερμικές παράμετροι) χρησιμοποιώντας ολόκληρο το διάγραμμα περίθλασης από δείγματα σκόνης. Η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό άγνωστων δομών. Αντίθετα, χρησιμοποιεί γνωστά πρότυπα δομών για τις διάφορες κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στο υπό μελέτη υλικό. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης ενός προτεινόμενου μοντέλου δομής, με την τροποποίηση μίας σειράς από παραμέτρους, ώστε το προφίλ που προκύπτει υπολογιστικά να αντιστοιχεί κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο στο παρατηρούμενο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων-X.

Στη συνέχεια, επιδιώκεται μέσω αλληπάλληλων κύκλων υπολογισμού με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων η καλύτερη δυνατή συμφωνία μεταξύ της πειραματικής τιμής σε κάθε σημείο του διαγράμματος περίθλασης (y_0) και της αντίστοιχης θεωρητικά υπολογισμένης (y_c). Η θεωρητικά υπολογισμένη τιμή σε κάθε σημείο είναι η συνισταμένη της συμβολής όλων των επιμέρους συνεισφορών που προκύπτουν από το προτεινόμενο μοντέλο κρυσταλλικής δομής για τη υπό μελέτη κρυσταλλική φάση. Ουσιαστικά, με τη μέθοδο αυτή επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος Qy που δίνεται από τη σχέση:

$$Q_y = \sum_i w_i (y_{0i} - y_{ci})^2 \quad (3.1.1)$$

όπου $w_i = 1/y_{0i}$ είναι το στατιστικό βάρος της μέτρησης σε κάθε σημείο του διαγράμματος περίθλασης i . Η άθροιση γίνεται πάνω σε όλα τα πειραματικά σημεία i για όλη την περιοχή σάρωσης. Με αυτή τη διαδικασία λοιπόν γίνεται μία επαναληπτική προσαρμογή των προσδιοριστέων παραμέτρων μέχρι να ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ των παρατηρούμενων πειραματικών τιμών και των θεωρητικά υπολογισμένων, με βάση κάποιο ή κάποια πρότυπα δομών. Για την έκφραση του βαθμού ταύτισης πειραματικού και υπολογιζόμενου αποτελέσματος χρησιμοποιούνται ευρέως ορισμένοι δείκτες αξιοπιστίας που προσδιορίζονται με την ολοκλήρωση κάθε κύκλου υπολογισμών. Οι δείκτες αυτοί είναι: R_p (pattern), R_{wp} (weighted pattern) και R_{exp} (expected) που ορίζονται ως εξής:

$$R_p = \frac{\sum |y_{0i} - y_{ci}|}{\sum y_{0i}}, R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{0i})^2} \right)^{1/2}, R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum w_i (y_{0i})^2} \right)^{1/2} \quad (3.1.2)$$

όπου N το πλήθος των ανακλάσεων και P το πλήθος των ενεργοποιημένων παραμέτρων των οποίων βελτιώνετε η τιμή. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου Rietveld χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα δομής, από τη βάση δεδομένων ICDD, των ενώσεων που βρέθηκαν από τη διαδικασία της ταυτοποίησης των φάσεων, με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF. Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων πλέγματος και δομής, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Full Prof Suite. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής η ανάλυση επικεντρώθηκε στον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων των δομών των νάνο και μικροκρυσταλιτών. Σε όλες τις περιπτώσεις ως μοντέλο της κύριας φάσης χρησιμοποιήθηκε εκείνο του τετραγωνικού και συγκεκριμένα του ανατάση [Powder Diffraction File 2,(PDF-2), No. 021-1272 card]. Σαν αρχικό πρότυπο δομής χρησιμοποιήθηκαν οι διαστάσεις κυψελίδας και οι θέσεις ατόμων που δίνονται στην αναφορά [130]. Συγκεκριμένα, ομάδα συμμετρίας χώρου $I4_1/amd$ και σταθερές $a = b = 3.7852 \text{ \AA}$, $c = 9.5139 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, όγκος κυψελίδας (cell volume) 134.10 \AA^3 , και θέσεις ατόμων (x,y,z), επιλογή αρχής κυψελίδας 2:

Ti (4b): 0.5, 0.75, 0.375

O(8e): 0.5, 0.75, 0.16577

Η μελέτη της μικροδομής των κρυσταλλινών πραγματοποιήθηκε με επεξεργασία της κατανομής της έντασης σε μια κορυφή ανάκλασης Bragg με τον ακόλουθο τρόπο.

Η ανάλυση της κατανομής της έντασης για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλινών από μία κορυφή/ανάκλαση Bragg γίνεται με τη συνάρτηση PSEUDO-VOIGT.

$$PSEUDO-VOIGT : \Omega_5(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.1.3)$$

Όπου $L'(x)$ και $G'(x)$ κατανομές Lorentzian και Gaussian αντίστοιχα:

$$LORENTZIAN : \Omega_1(x) = L(x) = \frac{\alpha_L}{1+b_L x^2} \quad (3.1.4)$$

$$\text{όπου: } \alpha_L = \frac{2}{\pi H} \quad (3.1.5) \quad \text{και} \quad b_L = \frac{4}{H^2} \quad (3.1.6)$$

$$GAUSSIAN : \Omega_0(x) = G(x) = \alpha_G \exp(-b_G x^2) \quad (3.1.7)$$

$$\text{όπου: } a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (3.1.8) \quad \text{και} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2} \quad (3.1.9)$$

και οι δύο συναρτήσεις στην παραπάνω σχέση είναι κανονικοποιημένες.

Στην συνάρτηση PSEUDO-VOIGT το H (το πλάτος της γραμμής, εκφρασμένο ως το μέγιστο πλάτος στο μισό του μέγιστου ύψους, FWHM) είναι κοινό και για τις δύο συναρτήσεις, σύμφωνα με την αναφορά: P. Thompson, D.E. Cox and J. B. Hastings, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79 [131].

Ενώ τα περισσότερα προγράμματα προσδιορίζουν το FWHM ο ακριβέστερος προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλινών γίνεται χρησιμοποιώντας το Ολοκληρωτικό πλάτος β (Integral Breadth).

Ορισμός Ολοκληρωτικού πλάτους β : ισούται με το ολοκλήρωμα της κατανομής της έντασης γύρω από μία ανάκλαση Bragg διαιρεμένου με το ύψος της καμπύλης της έντασης. Ποιοτικά η τιμή του ισοδυναμεί με το πλάτος ενός ορθογωνίου που έχει το ίδιο εμβαδό και ύψος ίσο με αυτό μιας κορυφή Bragg [132].

Επειδή στις σχέσεις που χρησιμοποιούμε οι κατανομές είναι κανονικοποιημένες συναρτήσεις, το εμβαδό είναι μονάδα και το ύψος της κορυφής είναι α_L και α_G για

Lorentzian και Gaussian κατανομές αντίστοιχα (σχέσεις 3.1.6, 3.1.8). Επομένως τα ολοκληρωτικά πλάτη για τις δύο κατανομές θα είναι:

$$\beta_L = \frac{1}{a_L} = \frac{\pi H_L}{2} = 1.57 H_L \quad (3.1.10)$$

$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = 1.06 H_G \quad (3.1.11)$$

Για τον υπολογισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί το μέρος της διαπλάτυνσης της κορυφής που οφείλετε μόνο στο μέγεθος του κρυσταλλίτη ή να «αφαιρεθεί» η συνεισφορά του οργάνου στη διαπλάτυνση μιας κορυφής. Μαθηματικά αυτή η «αφαίρεση» γίνεται με τη διαδικασία αποσυνέλιξης. Αυτό πρακτικά γίνεται ως εξής

Η συνεισφορά της συνιστώσας Lorentz στο ολοκληρωτικό πλάτος της κατανομής για τον υπολογισμό του μεγέθους υπολογίζεται από τη σχέση:

$$(\text{Beta_L,size}) = (\text{Beta_L,sample}) - (\text{Beta_L,ref}) \quad (3.1.12)$$

Η συνεισφορά της συνιστώσας Gauss στο ολοκληρωτικό πλάτος της κατανομής για τον υπολογισμό του μεγέθους υπολογίζεται από τη σχέση:

$$(\text{Beta_G,size})^2 = (\text{Beta_G,sample})^2 - (\text{Beta_G,ref})^2 \quad (3.1.13)$$

Η τιμή του συνολικού ολοκληρωτικού πλάτους υπολογίζεται από τη συνεισφορά β_G (=Beta_G,size) και β_L (=Beta_L,size), χρησιμοποιώντας τον De Keijser τύπο (J.Appl. Cryst. 1982, 15, 308-31) [133]:

$$y = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G} \quad (3.1.14)$$

$$\beta = \frac{\beta_G}{-\frac{1}{2} y \sqrt{\pi} + \frac{1}{2} (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.234 y \exp(-2.176 y)} \quad (3.1.15)$$

Είναι γνωστό ότι οι οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις Bragg που παρατηρούνται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X είναι αποτέλεσμα της έκτασης της περιοδικής επανάληψης της δομής κάθετα προς τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Ο Scherer απέδειξε ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη ή

γενικότερα η έκταση της περιοδικής επανάληψης μέσα σε κάθε κρυσταλλίτη και το συνολικό ολοκληρωτικό πλάτος β συνδέονται με τη σχέση [134]:

$$\text{crystallite size} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \vartheta} \quad (3.1.16)$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας των ακτίνων X (1.5418 Å) και k σταθερά με τιμή περίπου 1.0 που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου. Η διαπλάτυνση των κορυφών διαφοροποιείται σημαντικά από τις τιμές διαπλάτυνσης που αντιστοιχούν στη διακριτική ικανότητα του οργάνου, όταν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών είναι μικρότερα από 1000 Å (=0.1μm) [135]. Η διαπλάτυνση γίνεται σημαντική για μεγέθη κρυσταλλιτών με τάξη μεγέθους nano (1nano=10Å) και σε αυτό το αποτέλεσμα βασίζεται η αξία της τεχνικής στη μελέτη των νανοσωματιδίων. Επιπλέον θα πρέπει να τονισθεί ότι το μέγεθος που προσδιορίζεται από την παραπάνω σχέση αντιστοιχεί σε ένα μέγεθος που εκφράζει τη έκταση κρυσταλλικής τελειότητας (coherence length) κατά τη συγκεκριμένη διεύθυνση. Οπότε σε κάποιες περιπτώσεις όταν η έκταση κρυσταλλικής τελειότητας αντιστοιχεί στη πραγματική διάσταση ενός κρυσταλλίτη η τιμή αυτή αντιστοιχεί και στο μέγεθος του κρυσταλλίτη. Στις άλλες περιπτώσεις ή αντιστοιχεί σε μέγεθος κρυσταλλίτη που ανήκει σε ένα συσσωμάτωμα ή εκφράζει την πυκνότητα ατελειών στο υπό μελέτη δείγμα.

Η εξάρτηση από τη γωνία θ των H_G και H_L περιγράφονται από τις σχέσεις:

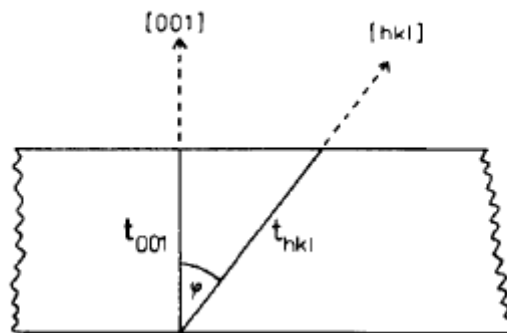
$$H_G^2 = (U + D_{st}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.1.17)$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{[Y + F(S)]}{\cos \theta} \quad (3.1.18)$$

Λόγω της σχέσης 3.1.16, οι όροι που εξαρτώνται από $\cos \theta$ επηρεάζονται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών, ενώ οι όροι που εξαρτώνται από την $\tan \theta$ επηρεάζονται από τις τάσεις που αναπτύσσονται στους κρυσταλλίτες (αυτό ισχύει διότι η διαπλάτυνση των κορυφών που οφείλεται στις αναπτυσσόμενες τάσεις προσδιορίζεται από τη σχέση (3.1.19)).

$$-2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (3.1.19)$$

Γενικά η μεταβολή της διαπλάτυνσης των κορυφών σαν συνάρτηση της γωνίας θ είναι ομαλή και περιγράφεται με αρκετή ακρίβεια από τις σχέσεις 3.1.17 και 3.1.18. Η παράμετρος D_{st} εκφράζει την επίδραση στη Gaussian συνιστώσα της διαπλάτυνσης των τάσεων και η I_g την επίδραση στην αντίστοιχη συνιστώσα του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Στο συγκεκριμένο πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του μεγέθους των κρυσταλλιτών, τα διαθέσιμα μοντέλα λαμβάνουν υπόψη μόνο τη συνεισφορά στη διαπλάτυνση του μεγέθους του κρυσταλλίτη στη Lorentzian συνιστώσα. Οπότε για κάθε μοντέλο που χρησιμοποιείται εισάγεται η κατάλληλη συνάρτηση $F(S)$ στη σχέση (3.1.18). Όταν δεν υπάρχει διαπλάτυνση οι παράμετροι D_{st} , I_g και $F(S)$ έχουν μηδενικές τιμές και κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης προσδιορίζονται οι παράμετροι U , V , W , X και Y . Μέσα από μία τέτοια διαδικασία προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές αυτών των παραμέτρων που αντιπροσωπεύουν τη διακριτική ικανότητα του οργάνου κυρίως από ψημένα δείγματα τιτανίας. Στην περίπτωση που παρατηρείται διαπλάτυνση στις κορυφές λόγω τάσεων ή μεγέθους κρυσταλλιτών προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός αυτών των μεγεθών, με τη μέθοδο Rietveld, εισάγονται στο μοντέλο οι τιμές που ισούνται με τις τιμές της διακριτικής ικανότητας του οργάνου, κατά τη διάρκεια βελτιστοποίησης μένουν σταθερές και μεταβάλλονται μόνο οι μεταβλητές που προσδιορίζουν ανάλογα με το μοντέλο τις παραμέτρους D_{st} ή $F(S)$.



Σχήμα 3.1.3: Μοντέλο Greaves για προσδιορισμό διαστάσεων κρυσταλλιτών με όψη πλακιδίων.

Στην περίπτωση που οι κρυσταλλίτες έχουν μέγεθος με διαστάσεις $< 1000 \text{ \AA}$ και ανισοτροπία στο μέγεθος στις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, προκαλείται διαπλάτυνση στις κορυφές διαφορετική για κάθε οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων. Ένα απλό μοντέλο είναι η περίπτωση πλακιδίων του Σχήματος 3.1.3, όπου θεωρώντας ότι ο κρυσταλλίτης έχει μικρή διάσταση παράλληλα προς τη διεύθυνση [001], το μέγεθος του κρυσταλλίτη για τις υπόλοιπες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις θεωρείται ότι δίνεται από τη σχέση (3.1.22) [136]:

$$t_{hkl} = \frac{t_{001}}{\cos \varphi} \quad (3.1.20)$$

Σ' αυτή την περίπτωση η συνάρτηση $F(S) = Y_s + Z \cos \varphi$ καθώς και το μέγεθος το κρυσταλλίτη παράλληλα προς τη διεύθυνση [001] υπολογίζεται από τη σχέση 3.1.18 με $\beta = 1.57(Y_s + Z)$ και κάθετα με $\beta = 1.57Y_s$. Αυτό το μοντέλο είναι προσεγγιστικά καλό για την κάθετη και παράλληλη διεύθυνση αλλά ανεπαρκές για τις ενδιάμεσες διευθύνσεις. Γι' αυτό το λόγο έχει εισαχθεί το πιο γενικό μοντέλο που η περιγραφή του σχήματος γίνεται με σφαιρικές αρμονικές. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση διαμορφώνεται ως εξής:

$$F(S) = \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h) \quad (3.1.21)$$

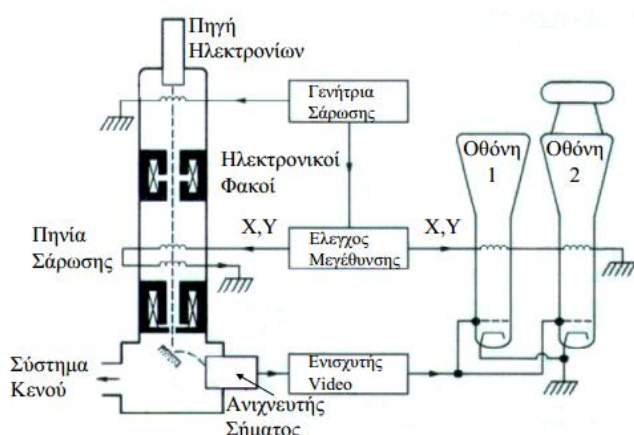
όπου οι συντελεστές a_{lmp} είναι οι όροι που μεταβάλλονται κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης με τη μέθοδο Rietveld και $y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές που εξαρτώνται από την ομάδα Laue της δομής και στη συγκεκριμένη περίπτωση που είναι 4/mmm, οι συναρτήσεις είναι $Y_{00}, Y_{20}, Y_{40}, Y_{44+}, Y_{44-}, Y_{60}, Y_{64+}, Y_{64-}$ με $a_{44-} = 0$ και $a_{64-} = 0$. Οι γωνίες αυτές προσδιορίζουν τις πολικές συντεταγμένες Θ_h, Φ_h της διεύθυνσης \mathbf{h} ως προς τους τρεις κρυσταλλογραφικούς άξονες $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

3.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας [137,138]. Με τη διαδικασία

αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από τη επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής του SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδευτερογενή.

Με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι δυνατή η παροχή πληροφοριών για τη μορφολογία και τη τοπογραφία των επιφανειών των νάνο και μικροκρυστάλλων TiO_2 , οι οποίες είναι απαραίτητες για τη κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Επομένως, μια εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι το πρώτο βήμα για τη μελέτη της μορφολογίας των νάνο και μικροκρυστάλλων.



Σχήμα 3.1.4: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και φωτογραφία ενός FEI Inspect Microscope .

Στο Σχήμα 3.1.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με το συγκεντρικό και τον αντικειμενικό φακό χρησιμεύει για τη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm πάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της ηλεκτρονικής δέσμης που φθάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονικής δέσμης που προσπίπτει

στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm.

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων, που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι, ώστε η ηλεκτρονική δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία x), η ηλεκτρονική δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική θέση. Μετά τη συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία y) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία x . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με τη δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται ψηφιακά. Με τον τρόπο αυτό η μετακίνηση και η τοποθέτηση της ηλεκτρονικής δέσμης είναι ακριβής και επαναλήψιμη. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για να οδηγήσουν την ηλεκτρονική δέσμη στις διευθύνσεις x και y χρησιμοποιούνται επίσης για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z), για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος, όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται και σε μια συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση

$$M=W/w \quad (3.1.22)$$

όπου W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και w το εύρος μιας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w . Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη

μεγέθυνση. Ωστόσο, μια ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10 έως 200.000x.

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιαστεί έτσι, ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιταχυνθεί η μείωση της πίεσης περιβάλλοντος στα 10^{-4} torr ή και χαμηλότερα. Η υποδοχή του δείγματος, ή έδρανο (stage), μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις x, y και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες.

Η λήψη απεικονίσεων των μη αγωγικών δειγμάτων TiO_2 έγινε με επικάλυψη του δείγματος με λεπτό φιλμ χρυσού, που παράχθηκε με εξάχνωση του μετάλλου στο κενό. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας. Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν με τη χρήση του οργάνου FEI Inspect Microscope με δυναμικό επιτάχυνσης στα 20 kV.

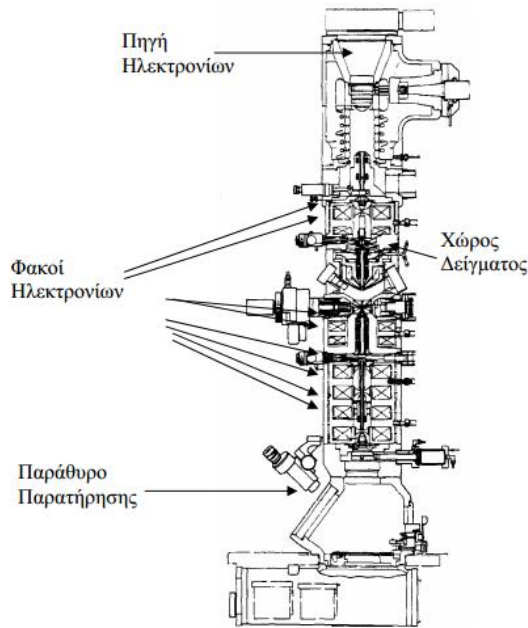
3.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι τεχνικές μικροσκοπίας επιτρέπουν την απευθείας παρατήρηση και μέτρηση των διαστάσεων των σωματιδίων ενός στερεού υλικού ή/και τη λήψη εικόνων-ειδώλων για τον προσδιορισμό της κατανομής των σωματιδίων, από τη μέτρηση του συνολικού αριθμού τους για κάθε μέγεθος πάνω στην εικόνα. Επιπλέον, η χρήση ηλεκτρονικών μικροσκοπίων διέλευσης πραγματοποιείται με σκοπό ένα πιο λεπτομερή προσδιορισμό των επιφανειών των κρυσταλλιτών ύστερα από τη μέτρηση των ενδοατομικών αποστάσεων της υπό μελέτης επιφάνειας.

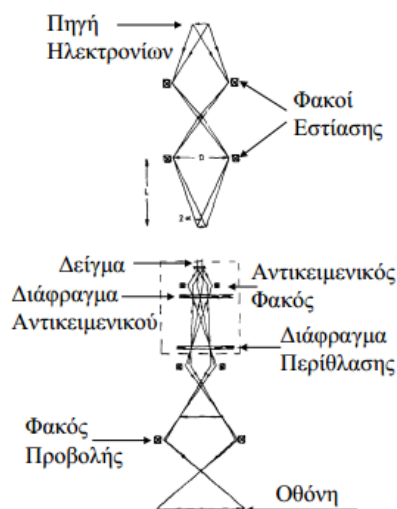
Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος [139,140]. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα μικροσκόπιο είναι 100-400 kV.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μια κάθοδο, είτε με θερμική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται, με τη βοήθεια

συγκεντρωτικών φακών (επίσης μαγνητικού τύπου), σε μια φθορίζουσα οθόνη. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από άτομα του δείγματος, για τούτο και το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα βέβαια, και με τη πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεση του (π.χ. 5-100 nm για ηλεκτρόνια 100kV) .



Σχήμα 3.1.5: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης και φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM με ultrathin window energy dispersive X-ray (EDX) analyzer και Gatan imaging filter (GIF200) για μικροανάλυση με electron energy loss spectroscopy (EELS) .



Σχήμα 3.1.6: Η πορεία των ηλεκτρονίων σένα μικροσκόπιο διέλευσης.

Η μορφή ενός μικροσκοπίου φαίνεται στο Σχήμα 3.1.5, όπου διακρίνονται και τα βασικά μέρη του. Παράλληλα στο Σχήμα 3.1.6 φαίνεται σε σχηματικό διάγραμμα η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.

Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων, (ή ηλεκτρικό πυροβόλο), το οποίο είτε είναι με θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμοηλεκτρονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Για τη αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, η πρώτη αυτή βαθμίδα βρίσκεται σε υπερύψηλο κενό (της τάξης του 10^{-10} mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV).

Ακολουθούν, συνήθως δύο, συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονα τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξης των 10^{-7} και 10^{-4} mbar, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μια περιοχή διαστάσεων ολίγων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2), στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο.

Το αντικείμενο, στη περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, έχει τη μορφή λεπτού δίσκου, το πάχος του οποίου είναι από μερικές δεκάδες μέχρι εκατοντάδες nm. Η πλευρική διάσταση των δειγμάτων, το οποίο έχει τη μορφή δίσκου, είναι μερικά mm. Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζεται η διατήρηση του κενού, και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μεταπτώσεων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται (σύμφωνα με το νόμο του Bragg), σε διαφορετικές γωνίες, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής του.

Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος (περίθλαση Franhofer), η οποία αποτελεί το μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Αυτό επιτρέπει να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή του αντικειμένου, με ένα τρόπο ανάλογο εκείνου που χρησιμοποιείται στη περίπτωση της περίθλαση ακτίνων X. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια διέρχονται από ένα ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου

σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο (ως αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier του προηγούμενου) αποτελεί μεγεθυσμένη απεικόνιση (σε ευθύ χώρο) του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (φακός προβολής), προβάλλεται, μετά από μια τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγινε με τη χρήση του οργάνου Philips CM 20 εξοπλισμένο με φίλτρο εικόνας Gatan GIF 200 και δυναμικό επιτάχυνσης στα 200 kV.

3.1.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy, Raman)

Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) χρησιμοποιείται για ταυτοποίηση, ανάλυση της χημικής σύστασης καθώς και της δομής των στερεών, υγρών και αέριων υλικών που δίνει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τα εξεταζόμενα συστήματα. Στη παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε η τεχνική αυτή για το δομικό χαρακτηρισμό όλων των νάνο- και μικροκρυσταλλικών δειγμάτων. Η Raman τεχνική στηρίζεται στο φαινόμενο σκέδασης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από ένα διαφανές μέσο και προσκρούει στα μόρια του μέσου αυτού [141,142,143]. Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολία του δείγματος με ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή έγγυς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια ακτινοβολίας το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται υπό κάποια γωνία (συνήθως 90°) με ένα κατάλληλο φασματόμετρο. Οι εντάσεις των γραμμών Raman αντιστοιχούν περίπου στο 0.001 % της έντασης της πηγής. Κατά συνέπεια η ανίχνευση και η μέτρηση τους είναι κάπως πιο δύσκολες σε σχέση με τα φάσματα υπέρυθρου.

Στη φασματοσκοπία Raman, η φασματική διέγερση προκαλείται συνήθως με ακτινοβολία μήκους κύματος πολύ μακριά από τη περιοχή, στην οποία απορροφά ο αναλυτής. Η αύξηση της ενέργειας ενός μορίου, όταν αυτό αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο από τη πηγή, είναι ίση με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu$ (όπου h είναι η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της δέσμης). Η διαδικασία που περιγράφεται δεν είναι κβαντισμένη, δεν εξαρτάται δηλαδή από τη συχνότητα της ακτινοβολίας της πηγής. Το μόριο μπορεί να αποκτήσει ενέργεια τιμής οποιασδήποτε από ένα άπειρο πλήθος τιμών ή εικονικών καταστάσεων (virtual states), μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Το μόριο, το οποίο θα συναντήσει το φωτόνιο, μπορεί να βρίσκεται στο πρώτο δονητικό επίπεδο

της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης. Σε θερμοκρασία δωματίου το κλάσμα των μορίων στην κατάσταση αυτή είναι μικρό.

Μεταβολές επίσης μπορεί να αποδοθούν στη σκέδαση Rayleigh. Να σημειωθεί ότι στη σκέδαση Rayleigh δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας και οι συγκρούσεις μεταξύ του φωτονίου και του μορίου χαρακτηρίζονται ως ελαστικές.

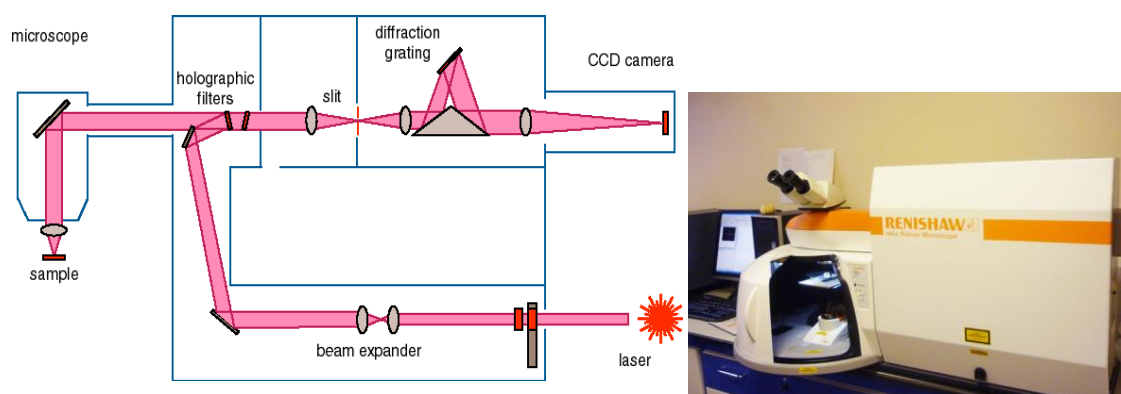
Τέλος, οι ενεργειακές μεταβολές που παράγουν τις εκπομπές Stokes και anti-Stokes διαφέρουν από την ακτινοβολία Rayleigh κατά συχνότητες που αντιστοιχούν σε $\pm\Delta E$, ως προς την ενέργεια του πρώτου δονητικού επιπέδου της θεμελιώδους κατάστασης. Σημειώνεται ότι εάν ο δεσμός είναι ενεργός στο υπέρυθρο, η ενέργεια απορρόφησης του θα είναι επίσης ΔE . Δηλαδή, η μετατόπιση της συχνότητας κατά Raman ταυτίζεται με τη συχνότητα της κορυφής της απορρόφησης.

Σημειώνεται επίσης ότι οι σχετικοί πληθυσμοί των δυο ανώτερων ενεργειακών επιπέδων είναι τέτοιοι, ώστε η εκπομπή Stokes είναι πιθανότερη από την anti-Stokes. Επιπλέον η σκέδαση Rayleigh έχει σημαντικά μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί από τη σκέδαση Raman, επειδή είναι πιθανότερη η μεταφορά ενέργειας σε μόριο που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση και η επανεκπομπή της, λόγω της επιστροφής αυτών των μορίων στη θεμελιώδη κατάσταση. Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes και anti-Stokes αυξάνει με τη θερμοκρασία επειδή, κάτω από τις συνθήκες αυτές, ένα μεγαλύτερο τμήμα μορίων θα βρίσκεται στη πρώτη δονητική διεγερμένη κατάσταση.

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το O_2 , το H_2 κ.λπ, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR ή μικροκυμάτων, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, ενώ παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους. Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού (rule of mutual exclusion)

που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου inVia Raman Microscope (Renishaw) με ακτινοβολία Ar^+ laser 514.5 nm, διακρισιμότητα 1.1 cm^{-1} και ισχύς ακτινοβολίας στα 50 mW.



Σχήμα 3.1.7: Φασματόμετρο Raman και φωτογραφία ενός inVia Raman Microscope (Renishaw).

3.1.6 Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N_2 Porosimetry)

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην προσρόφηση αερίου σε στερεό. Συγκεκριμένα όταν ένα δείγμα στερεού περιβάλλεται με ένα προσροφημένο στρώμα αερίου, με την κατάλληλη οργανολογία μπορεί να προσδιορισθεί η ειδική επιφάνεια αλλά και η εσωτερική δομή των πόρων σε ατομικό επίπεδο [144,145,146,147]. Επομένως το φαινόμενο της προσρόφησης αερίου σε στερεές επιφάνειες είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για να πάρει κανείς πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών.

Οι κλασικές θεωρίες προσρόφησης θεωρούν ότι τα μόρια του αερίου προσροφώνται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίσουν ένα μονόστρωμα, δηλαδή ένα στρώμα πάχους ενός μορίου το οποίο καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού, προτού αρχίσει να σχηματίζεται ένα δεύτερο στρώμα. Μετρώντας το ποσό του αερίου που απαιτείται για

το σχηματισμό ενός μονοστρώματος μπορεί να υπολογισθεί η επιφάνεια του στερεού, γνωρίζοντας τις διαστάσεις του μορίου.

Το μοντέλο BET θεωρεί όλες τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια ισοδύναμες ενεργειακά, και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών προσροφημένων μορίων καθώς και τη μείωση των δυνάμεων προσρόφησης στα εξωτερικά στρώματα εφόσον η απόσταση από την επιφάνεια μεγαλώνει, αμελητέες.

Εξισώνοντας το ρυθμό προσρόφησης των μορίων με το ρυθμό εκρόφησης και αθροίζοντας για άπειρο αριθμό στρωμάτων, έχουμε:

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (3.1.23)$$

όπου V_a ο όγκος που έχει προσροφηθεί, V_m ο όγκος του αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος, C μια σταθερά, P η πίεση του αερίου και P_0 η πίεση κορεσμού του αερίου. Η σταθερά C δίνεται από τη σχέση:

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (3.1.24)$$

όπου q_1 η θερμότητα προσρόφησης του πρώτου στρώματος, q_L η θερμότητα υγροποίησης, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Η εξίσωση (3.1.23) μπορεί να γραφτεί σε γραμμική μορφή ως εξής:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1.25)$$

από την οποία φαίνεται ότι η γραφική παράσταση του λόγου $P/[V_a(P_0 - P)]$ έναντι του λόγου P/P_0 θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με τεταγμένη επί την αρχή $1/V_m C$ και κλίση $(C-1)/V_m C$ από τις οποίες υπολογίζονται τα V_m και C . Από τον όγκο που απαιτείται για ένα μονόστρωμα υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια γνωρίζοντας την επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο και υποθέτοντας ότι τα μόρια στοιβάζονται κοντά το ένα στο άλλο για το σχηματισμό του στρώματος:

$$s = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (3.1.26)$$

όπου σ το εμβαδόν της επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα προσροφημένο μόριο (16.2 Å για το άζωτο, 21.0 Å για το κρυπτό, 14.2 Å για το αργό σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και 17.0 Å για το διοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία παγωμένου νερού), N_A ο αριθμός του Avogadro, m η μάζα του δείγματος και V_0 ο μοριακός όγκος του αερίου (22414 cm³).

Εάν μετά τη δημιουργία του μονοστρώματος στην επιφάνεια, προσροφηθεί επιπλέον ποσότητα αερίου, πράγμα το οποίο επιτυγχάνεται με συνεχή αύξηση της πίεσης του, το πάχος του στρώματος αυξάνεται θεωρητικά μεν επ' άπειρον, πρακτικά δε μέχρι την συμπύκνωση του αερίου πάνω στην επιφάνεια, δηλαδή μέχρι τη μετατροπή του σε υγρό, σε πίεση ίση με την πίεση κορεσμού του. Σε περίπτωση που το στερεό έχει πόρους, τότε η συμπύκνωση ξεκινά μέσα στους πόρους πριν τη συμπύκνωση στην επιφάνεια ξεκινώντας από αυτούς με τη μικρότερη διάμετρο και στη συνέχεια στους πόρους με αύξοντα μέγεθος.



Σχήμα 3.1.8: Φωτογραφία συσκευής Micrometrics ASAP 2020.

Το δείγμα, αφού ξηραθεί στους 180 °C και αφαιρεθεί κάθε ίχνος υγρασίας, τοποθετείται σ' ένα γυάλινο σωλήνα ειδικής κατασκευής και συνδέεται αεροστεγώς στη συσκευή. Ένας ίδιος κενός γυάλινος σωλήνας συνδέεται επίσης στην συσκευή. Οι δύο σωλήνες βρίσκονται συνεχώς υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και

πίεσεως. Η μόνη διαφορά μεταξύ τους είναι η παρουσία του δείγματος στον ένα από αυτούς.

Αρχικά, στα δύο δοχεία γίνεται εκκένωση για την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, μετρείται ο νεκρός όγκος, δηλαδή ο όγκος του δοχείου που δεν καταλαμβάνεται από το δείγμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται αέριο ήλιο το οποίο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο και προσροφάται ελάχιστα από τα περισσότερα υλικά. Μετά από εκ νέου εκκένωση, τα δύο δοχεία βυθίζονται σε υγρό άζωτο και η θερμοκρασία τους μειώνεται στους 77K. Κατά την τελική φάση της ανάλυσης, αέριο άζωτο διοχετεύεται στα δοχεία μέχρι συγκεκριμένης και προκαθορισμένης πίεσης. Λόγω της προσρόφησης μορίων του αερίου στην επιφάνεια του δείγματος η πίεση στο δοχείο που περιέχει το δείγμα ελαττώνεται πράγμα που οδηγεί σε επιπλέον προσθήκη αερίου ώστε αυτή να διατηρηθεί σταθερή. Συνεχείς επαναλήψεις οδηγούν στην αποκατάσταση ισορροπίας στην πίεση αυτή. Ο όγκος που συνολικά προσροφήθηκε υπολογίζεται από την πτώση πίεσης σε κάθε επανάληψη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για την επόμενη τιμή σχετικής πίεσης μέχρι τη συμπύκνωση του αερίου στην επιφάνεια σε σχετική πίεση ίση με τη μονάδα. Σαν αποτέλεσμα της όλης διαδικασίας παίρνουμε τα ζεύγη $(P/P_0, Y)$ της σχετικής πίεσης και του αντίστοιχου προσροφημένου όγκου. Η γραφική παράσταση αυτών μας δίνει την ισόθερμο προσρόφησης για το συγκεκριμένο δείγμα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία από την οποία με βάση τη μέθοδο BET ($0.05 < P/P_0 < 0.3$) πήραμε πληροφορίες για την ειδική επιφάνεια. Η κατανομή πόρων του υλικού, μελετήθηκε με τη μέθοδο BJH και συγκεκριμένα από το κλάδο της εκρόφησης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής Micrometrics ASAP 2020.

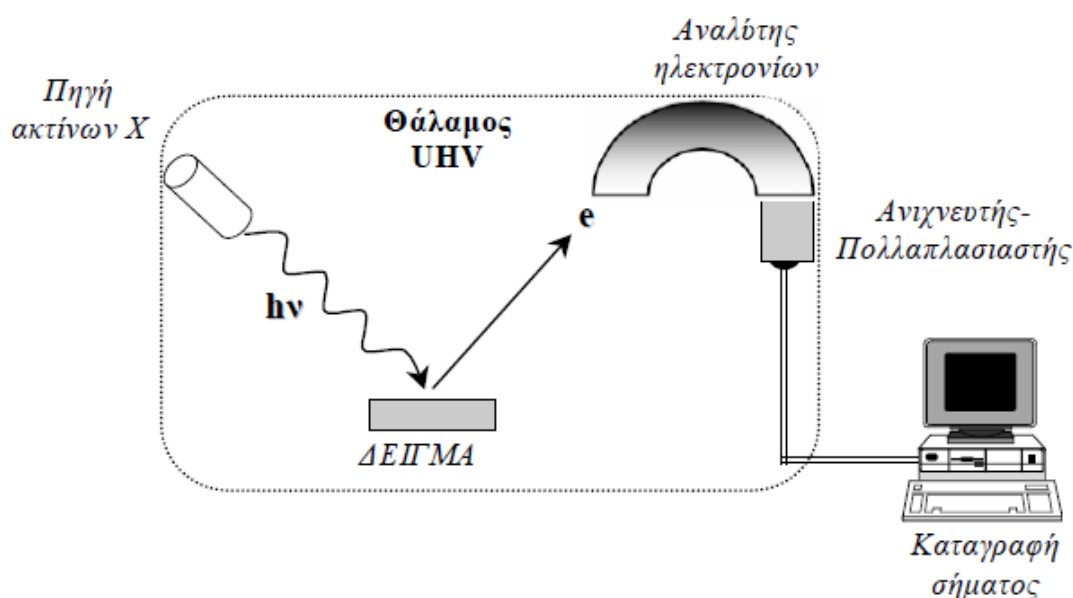
3.1.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός στερεού. Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες πολύ υψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας $h\nu$) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές κορυφές που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής

δομής του ατόμου [148,149]. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$E_k = h\nu - E_b - \Delta\Phi \quad (3.1.27)$$

όπου $h = 6.62 \cdot 10^{-23}$ Js η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Η γεωμετρία ενός συστήματος XPS απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.9.



Σχήμα 3.1.9: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος XPS.

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες X κατάλληλης ενέργειας, το στερεό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της E_k αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το στερεό. Η εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου γίνεται σε 3 στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται απορρόφηση των ακτίνων X και διέγερση του ηλεκτρονίου από την βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια και τέλος η διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό.

Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των κορυφών δίνει πληροφορίες

για την χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από το βαθμό οξειδωσης του ατόμου καθώς επίσης και από το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο.

Ηλεκτρόνια από άτομα σε κατάσταση υψηλής οξειδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επί πλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακής μετατόπισης.

Αυτή η τεχνική έχει αρκετά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι ότι: Η πρωτεύουσα δέσμη δεν προκαλεί καταστροφή των δειγμάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με ευαίσθητα υλικά. Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος. Η συλλογή δεδομένων είναι ταχεία. Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του $\pm 10\%$. Υπάρχει υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων. Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων. Ωστόσο, η XPS δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει φτωχή depth resolution.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε υψηλό κενό με τη χρήση του οργάνου VG ESCALAB 210 εξοπλισμένο με ανιχνευτή πολλαπλών καναλιών. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με δέσμη ακτίνων X MgK α (1253.6 nm).

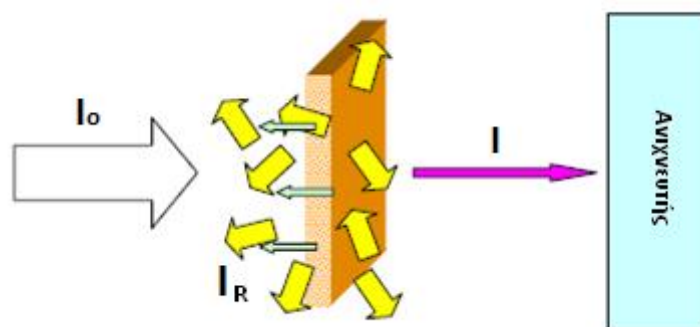
3.1.8 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS)

Η τεχνική της διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης υπεριώδους/ορατού χρησιμοποιείται για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος ($E_{\text{gap}}=E_g$) των υπό εξέταση δειγμάτων. Η φασματοσκοπία απορρόφησης βασίζεται στη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος 200 έως 900 nm. Συνήθως η απορρόφηση της ορατής ή της υπεριώδους ακτινοβολίας οφείλεται στη διέγερση δεσμικών ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια τα μήκη κύματος των απορροφήσεων μπορούν να συσχετισθούν με τους τύπους των δεσμών στα εξεταζόμενα σωματίδια [150,151,152]. Έτσι, η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για τη ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Ωστόσο, πολύ μεγαλύτερη είναι η χρησιμότητα της

φασματομετρίας ορατού υπεριώδους, στον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχουν τις ομάδες αυτές.

Τρεις τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων παίρνουν μέρος κατά την απορρόφηση της ορατής και της υπεριώδης ακτινοβολίας. Οι τρεις αυτές κατηγορίες περιλαμβάνουν τις μεταπτώσεις: (1) π, σ και n ηλεκτρονίων, (2) d και f ηλεκτρονίων και (3) ηλεκτρόνια μεταφοράς φορτίου.

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση διαπερατότητας T, ή της απορρόφησης A ή της ανακλαστικότητας R των υλικών. Όταν γνωρίζουμε την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 και μπορούμε να μετρήσουμε την ένταση της διερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας I και της ανακλώμενης I_R τότε μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαπερατότητα (T Transmittance), την ανακλαστικότητα (R Reflectance) και την απορρόφηση (A absorbance) του υλικού που ακτινοβολείται.



Σχήμα 3.1.10: Πορεία της δέσμης ακτινοβολίας καθώς προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος και ανακλάται, διέρχεται ή σκεδάζεται από αυτό.

Οι σχέσεις σύμφωνα με τις οποίες υπολογίζονται η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα είναι:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ και } R = \frac{I_R}{I_0} \quad (3.1.28)$$

Η απορρόφηση μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση που συνδέει τα 3 μεγέθη:

$$A = 1 - T - R \quad (3.1.29)$$

Η δέση της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό ανακλάται όχι μόνο από την επιφάνειά του αλλά και από τα εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα από τον όγκο του υλικού. Το είδος της ανάκλασης, η οποία

αντιστοιχεί σε πολλαπλές ανακλάσεις πάνω σε τραχείες και θαμπές επιφάνειες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια, ονομάζεται διάχυτη ανάκλαση (Diffuse Reflectance).

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, όταν το φως προσπίπτει πάνω σε μια επιφάνεια μπορεί να ανακλαστεί, να διαθλαστεί ή να απορροφηθεί από το υλικό της επιφάνειας. Η θεωρία Kubelka Munk (1931) [153,154,155] αναπτύχθηκε με σκοπό να εξηγήσει την μεταφορά της ακτινοβολίας λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πολλαπλές σκεδάσεις που συμβαίνουν όταν η ακτινοβολία ανακλάται, διέρχεται και απορροφάται από την επιφάνεια του υλικού. Με την βοήθειά της μπορούμε να υπολογίσουμε με σχετική ακρίβεια την ανακλαστικότητα μιας επιφάνειας οποιουδήποτε υλικού. Η εξίσωση Kubelka-Munk έχει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (3.1.30)$$

όπου K είναι μια σταθερά χαρακτηριστική του υλικού που ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης και έχει μονάδες αντίστροφου μήκους, S είναι ο συντελεστής σκέδασης (είναι χαρακτηριστική σταθερά, έχει μονάδες αντίστροφου μήκους και η τιμή του εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας όπως και ο συντελεστής απορρόφησης K) και R_{∞} είναι η ανακλαστικότητα για «άπειρο» πάχος του στρώματος του υπό εξέταση υλικού. Το πάχος ονομάζεται έτσι επειδή έχει τιμή να μην μικρή αλλά αρκετά μεγάλη ώστε να μην αλλάζει το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας όταν κάτω από τη εξεταζόμενη επιφάνεια υπάρχει και άλλη επιφάνεια διαφορετικού υλικού. Συνήθως μετράμε την R_{∞} δηλαδή όχι την απόλυτη ανακλαστικότητα αλλά την τιμή της σε σχέση με ένα πρότυπο υλικό που θεωρούμε πως έχει ανακλαστικότητα 100%. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανακλαστικότητα σε κάθε μήκος κύματος είναι συνάρτηση του λόγου K/S και όχι των απολύτων τιμών των δύο μεγεθών K και S και για το λόγο αυτό οι απόλυτες τιμές τους δεν μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση Kubelka - Munk.

Η οπτική διάταξη αποτελείται από μια κοιλότητα, τη σφαίρα ολοκλήρωσης, της οποίας το εσωτερικό είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένο με ένα υλικό υψηλής ανακλαστικότητας (π.χ. $BaSO_4$). Η σφαίρα διαθέτει μικρές οπές που λειτουργούν ως θύρες εισόδου και εξόδου ούτως ώστε η ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό της, να προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα και εν συνεχεία να συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Πιο αναλυτικά, οι ακτίνες φωτός προσπίπτουν σε ένα σημείο του εσωτερικού τοιχώματος και ύστερα από πολλαπλές σκεδαζόμενες ανακλάσεις

διαχέονται ομοιόμορφα σε όλα τα υπόλοιπα σημεία της σφαίρας. Με αυτό τον τρόπο στον ανιχνευτή φτάνει ένα ολοκληρωμένο σήμα που όμως δεν περιέχει καμία χωρική πληροφορία. Η διάχυση της ακτινοβολίας εντός της κοιλότητας είναι πλήρης και συμμετρική εξαιτίας του γεωμετρικού σχήματος της σφαίρας και της ανακλαστικής επιφάνειας Lambert που καλύπτει το εσωτερικό της. Η επιφάνεια Lambert είναι πλήρως ανακλαστική, διασφαλίζει ομοιόμορφη γωνιακή εξάπλωση του φωτός και ταυτόχρονα ο συντελεστής ανακλαστικότητας της σφαίρας είναι ανεξάρτητος του μήκους κύματος.

Όλα τα φάσματα ανακλαστικότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το UV-2100 Shimadzu Japan φασματόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης. Το ενεργειακό τους χάσμα υπολογίζεται με βάση τη θεωρία των Kubelka-Munk. Το ενεργειακό χάσμα κάθε υλικού υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και συγκεκριμένα είναι το σημείο τομής της εφαπτομένης ευθείας (κλίσης) στην περιοχή απορρόφησης με τον άξονα x.



Σχήμα 3.1.11: Φωτογραφία ενός το UV-2100 Shimadzu Japan φασματόμετρου.

3.1.9 Θεωρία Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Η θεωρία των «συναρτησιακών της πυκνότητας» (Density Functional Theory), DFT, αντίθετα, με τη Hartree-Fock και τις post-Hartree-Fock μεθόδους, δε βασίζεται σε μια πολυηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση για την εύρεση των ιδιοτήτων (π.χ. ενέργειας) ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος, αλλά σε συναρτησιακά της πυκνότητας. Με τον όρο συναρτησιακό εννοούμε μια απεικόνιση στην οποία σε κάθε συνάρτηση αντιστοιχούμε έναν αριθμό [156]. Η μέθοδος DFT έχει βρει ευρεία εφαρμογή στα στερεά, αλλά και στα άτομα και στα μόρια λόγω του ότι δεν χρειάζεται μεγάλη

υπολογιστική ισχύ. Η παρούσα θεωρία εφαρμόστηκε για το θεωρητικό προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων του ανατάση με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου αντίστοιχα.

Οι πρώτοι που προσπάθησαν να περιγράψουν τις ιδιότητες των πολυηλεκτρονικών συστημάτων μέσω της ηλεκτρονική πυκνότητας ήταν οι Thomas και Fermi χωρίς όμως μεγάλη επιτυχία. Το 1964 οι Hohenberg και Kohn [157] έδειξαν ότι αυτό ήταν καταρχήν δυνατό να γίνει και μάλιστα επακριβώς, μέσω ενός θεωρήματος που έλεγε ότι υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία μεταξύ βασικής κατάστασης και ηλεκτρονικής πυκνότητας. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση ενός πολυηλεκτρονικού συστήματος η οποία εξαρτάται από $3N$ μεταβλητές (όταν δε λάβουμε υπόψη το σπιν), με N τον αριθμό των ηλεκτρονίων, μπορεί να αντικατασταθεί με την ηλεκτρονική πυκνότητα που εξαρτάται από 3 μεταβλητές. Για το λόγο αυτό, η ελαχιστοποίηση του συναρτησιακού της ενέργειας $E(\Psi) = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle = E[\rho]$ μπορεί να γίνει συναρτήσει της ρ . Το πρόβλημα είναι ότι δεν έγινε εφικτό να εκφραστούν όλοι οι όροι της ενέργειας συναρτήσει της ρ , και πιο συγκεκριμένα η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου- ηλεκτρονίου. Έτσι, ο Kohn αποφάσισε να επαναφέρει την κυματοσυνάρτηση [158].

Η θεωρητική μελέτη του ενεργειακού χάσματος του ανατάση με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου έγινε μέσω της Θεωρίας Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Οι αριθμητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα ανοικτού κώδικα Quantum Espresso [159], στο οποίο οι κυματοσυναρτήσεις Kohn-Sham εκφράζονται σαν ένας γραμμικός συνδυασμός επίπεδων κυμάτων. Για τα άτομα Ti, O και Mn χρησιμοποιήθηκαν τα Vanderbilt ultrasoft ψευδοδυναμικά που υπολογίστηκαν με το ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation) συναρτησιακό πυκνότητας Perdew–Zunger (PZ), ενώ για το Mg χρησιμοποιήθηκε το Von Barth-Car norm-conserving ψευδοδυναμικό το οποίο και αυτό υπολογίστηκε με το PZ συναρτησιακό πυκνότητας. Επιπρόσθετα, για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιήθηκε η Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας (Local Density Approximation), LDA [160] με έναν παράγοντα Hubbard, U, (LDA+U), ο οποίος επιλέχθηκε να είναι 8 eV, ώστε το ενεργειακό χάσμα της καθαρής ανατάσης να είναι 3.24 eV κοντά στην πειραματική τιμή 3.239 eV [161].

Οι δομές προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας σουπερ-κυψελίδες (supercells) του ανατάση στις οποίες το Mg^{2+} είχε αντικαταστήσει κάποιο Ti, σε διάφορες αναλογίες.

Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 4, 5, και 12, κυψελίδες ώστε να επιτευχθούν ατομικές αναλογίες Mg^{2+}/Ti 1/16, 1/20 και 1/48 αντίστοιχα. Οι πλεγματικές σταθερές ήταν $a=b=3.785 \text{ \AA}$ και $c=38.056 \text{ \AA}$, 47.57 \AA και 114.168 \AA για τις 4, 5, και 12 αντίστοιχα. Οι σουπερ-κυψελίδες (supercells) που χρησιμοποιήθηκαν, στη περίπτωση των προσμίξεων με ιόντα μαγγανίου, ήταν 4 και 12, κυψελίδες ώστε να επιτευχθούν ατομικές αναλογίες Mn^{4+}/Ti 1/16, και 1/48 αντίστοιχα. Οι πλεγματικές σταθερές ήταν $a=b=3.785 \text{ \AA}$ και $c=38.056 \text{ \AA}$ και 114.168 \AA για τις 4 και 12 αντίστοιχα. Τέλος, έγιναν οι υπολογισμοί της πυκνότητας καταστάσεων και του ενεργειακού χάσματος.

3.1.10 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence Spectroscopy, PL)

Φωτοφωταύγεια είναι το φαινόμενο που παρατηρείται έπειτα από διέγερση του δείγματος με φωτόνια. Ανάλογα με τη φύση της διέγερσης υπάρχει η φωταύγεια έπειτα από διέγερση με θέρμανση και ονομάζεται θερμοφωταύγεια (thermoluminescence), έπειτα από διέγερση με ηλεκτρόνια προερχόμενα από σωλήνα καθόδου καθοδοφωταύγεια (cathodoluminescence) κ.α. Σε όλες τις τεχνικές, τα μόρια του αναλυτή διεγείρονται και δίνουν χημικές ουσίες των οποίων τα φάσματα εκπομπής παρέχουν πληροφορίες, οι οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με το ενεργειακό τους χάσμα, τη δομή των κρυστάλλων, τη γενικότερη ποιότητα τους καθώς και τη ομοιομορφία τους.

Ένα υλικό έπειτα από διέγερση με φωτόνια μεταβαίνει από τη βασική κατάσταση (ground state) σε κατάσταση διέγερσης, λόγω απορρόφησης φωτονίων. Κατά την επιστροφή στη βασική κατάσταση αυτό δε μπορεί να εκπέμψει περισσότερη ενέργεια από αυτή που απορροφά με αποτέλεσμα να την αποβάλει με τη μορφή φωτοφωταύγειας [162,163]. Για αυτό το λόγο, το μήκος κύματος φωταύγειας πρέπει να είναι ίσο ή μεγαλύτερο με το μήκος κύματος που απορροφάται (μήκος κύματος διέγερσης). Έτσι, μήκη κύματος διέγερσης στο υπεριώδες μπορεί να προκαλέσουν φωτοφωταύγεια σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερη ενέργεια), δηλαδή στο ορατό φάσμα. Κατά τη διάρκεια της έκθεσης στο υπεριώδες τα δείγματα είτε εκπέμπουν φωτόνια στο ορατό (χρώμα), είτε παραμένουν αδρανή. Η φωταύγεια χωρίζεται σε φθορισμό (fluorescence) και φωσφορισμό (phosphorescence). Η εκπομπή φωτονίων κατά τη διέγερση ονομάζεται φθορισμός (fluorescence) [164].

Εάν το δείγμα συνεχίζει να εκπέμπει φωτόνια και έπειτα από το σβήσιμο της πηγής (λάμπας), τότε παρατηρείται φωσφορισμός.



Σχήμα 3.1.12: Φωτογραφία ενός φασματόμετρου F-7000 Hitachi Japan.

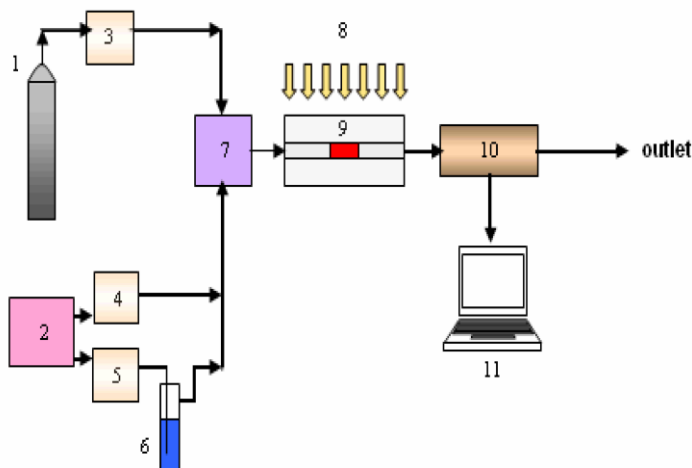
Η φωτοφωταύγεια (φθορισμός και φωσφορισμός) μελετήθηκε σε σκοτεινό δωμάτιο και τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε μαύρη βάση, αδρανή στις υπεριώδεις ακτίνες. Κατά την έκθεση και έπειτα από αυτήν παρατηρήθηκε το χρώμα, η ένταση και η κατανομή του φθορισμού και του φωσφορισμού αντίστοιχα. Αυτό έγινε για την παρατήρηση της φωταύγειας των δειγμάτων καθώς και τον εντοπισμό πιθανών σημείων με διαφορετική φωταύγεια. Έπειτα στα σημεία αυτά έγιναν μετρήσεις με εργαστηριακές μεθόδους. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα φωταύγειας πάρθηκαν με τη χρήση του φασματόμετρου F-7000 Hitachi Japan. Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν στα 300 nm, το βήμα σάρωσης ήταν 1200 nm ανά λεπτό και τέλος το εύρος των σχισμών της διέγερσης καθώς και της εκπομπής ήταν 5.0 nm.

3.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε με βάση την οξείδωση του αέριου ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου (NO oxidation) με βάση το τροποποιημένο ISO standard ISO/DIS 22197-1 καθώς και με τη διάσπαση του αέριου ρύπου της ακεταλδευδης (CH₃CHO decomposition).

3.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του αέριου ρύπου μονοξειδίου του αζώτου (NO oxidation)

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών, για ανόργανους ρύπους, μελετήθηκε με βάση την οξείδωση του αέριου ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου ακολουθώντας το τροποποιημένο ISO standard ISO/DIS 22197-1. Όλα τα δείγματα, τα οποία είναι σε μορφή σκόνης, τοποθετήθηκαν και στη συνέχεια πιέστηκαν σε ειδικά διαμορφωμένα καλούπια. Η εκτεθειμένη επιφάνεια του δείγματος μέσα στο καλούπι ήταν 20 cm^2 . Όλα τα δείγματα, στα ειδικά διαμορφωμένα καλούπια, ακτινοβολήθηκαν υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV-A, λάμπες Philips Cleo Compact 15w) με ένταση ακτινοβολίας ίση με 10 W/m^2 για τρεις ημέρες. Η προ-ακτινοβολήση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε προκειμένου να αφαιρεθούν τυχόν οργανικές ουσίες από την εκτεθειμένη επιφάνεια των δειγμάτων.



Σχήμα 3.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της πρότυπης φωτοκαταλυτικής διάταξης για την οξείδωση του NO αέριου ρύπου. 1) φιάλη παροχής NO, 2) πεπιεμένος αέρας, 3,4,5) ροόμετρο, 6) υγραντήρας, 7) μίκτης αερίων, 8) πηγή ακτινοβολίας, 9) φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας συνεχούς ροής, 10) αναλυτής αερίων, 11) Η/Υ.

Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φωτοαντιδραστήρα συνεχούς ροής με την επιφάνεια τους παράλληλη στο οπτικό παράθυρο του αντιδραστήρα και ακτινοβολήθηκαν υπό υπεριώδη ακτινοβολία (λάμπες Philips Cleo Compact 15w UVA) και ορισμένα υπό ορατή (λάμπα nordex T5 8W 4000K). Το παράθυρο αυτό

είναι κατασκευασμένο από quartz προκειμένου να περνά ελεύθερα η υπεριώδης ακτινοβολία. Η απόσταση μεταξύ του δειγματοφορέα και του οπτικού παραθύρου είναι 5 mm και από αυτό το σημείο περνά ο αέριος ρύπος. Ο φωτοαντιδραστήρας συνεχούς ροής είναι κατάλληλα σχεδιασμένος ώστε να περνάει ο αέριος ρύπος μονάχα από το κενό ανάμεσα στην επιφάνεια του δείγματος και του οπτικού παραθύρου. Τα υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένος ο αντιδραστήρας δεν προσροφούν το αέριο μονοξείδιο του αζώτου καθώς επίσης είναι ανθεκτικά στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πριν την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ο ρύπος εισέρχεται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υπό συνθήκες σκότους προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία (προσρόφηση-εκρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια των δειγμάτων). Στη συνέχεια τα δείγματα ακτινοβολούνται με υπεριώδη ακτινοβολία με ένταση 10 W/m^2 για μία ώρα και ορισμένα υπό ορατή ακτινοβολία με ένταση 8000 lux. Η συγκέντρωση του αέριου ρύπου είναι 1 ppm όπως ορίζει το ISO. Ο καταλύτης προσροφά το μονοξείδιο του αζώτου (NO) στην επιφάνεια και στη συνέχεια το οξειδώνει προς το σχηματισμό αρχικά διοξειδίου του αζώτου (NO_2) και τελικά σε νιτρικά (NO_3^-). Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων προσδιορίζεται από το ποσοστό μείωσης του μονοξειδίου του αζώτου. Η μείωση του αέριου NO καθώς και η παραγωγή του αέριου NO_2 καταγράφονται ηλεκτρονικά από το ειδικό πρόγραμμα του αέριου αναλυτή APNA-370 HORIBA .

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των δειγμάτων αξιολογήθηκε με τον υπολογισμό της φωτονικής αποδοτικότητας ζ (%). Ο υπολογισμός του συγκεκριμένου μεγέθους υπολογίστηκε με βάση τη παρακάτω συνάρτηση:

$$\zeta = \frac{n_{\text{degraded molecules}}}{n_{\text{available photons}}} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} AX[\text{ppm}]dt}{q_{n,p}\Delta T} \times 100\% \quad (3.2.1)$$

Όπου t_0 είναι η χρονική στιγμή έναρξης της ακτινοβολήσης των δειγμάτων, t_1 είναι η χρονική στιγμή της λήξης. Το ΔT ισούται με τη διαφορά t_1-t_0 , A είναι ο συντελεστής απόδοσης της ροής του αερίου ($3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$) και είναι ίσος με $2.08 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{sec}^{-1}$. X είναι είτε η διαφορά της αρχικής από τη καταγραφόμενη συγκέντρωση του NO/NOx είτε η συγκέντρωση του παραχθέν NO_2 εκφρασμένο σε μονάδες ppm. Τέλος $q_{n,p}$ είναι η ροή φωτονίων της επιφάνειας των δειγμάτων εκφρασμένο σε ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) και υπολογίζεται σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$q_{n,p} = \frac{E\lambda S}{N_A h c} \quad (3.2.2)$$

Όπου E είναι η ένταση της ακτινοβολίας (W/m^2), S είναι η εκτεθειμένη επιφάνεια των δειγμάτων αφού έχουν πιεστεί στους δειγματοφορείς (m^2), λ είναι το μήκος κύματος της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (m), N_A είναι ο αριθμός του Avogadro (mol^{-1}), h είναι η σταθερά του Planck ($\text{J}\cdot\text{s}$) και τέλος c είναι η ταχύτητα του φωτός (m/s).

Η ροή του αερίου μονοξειδίου του αζώτου μέσα στον φωτοαντιδραστήρα ήταν $3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$ και η σχετική υγρασία 50%. Η φωτονική αποδοτικότητα όλων των δειγμάτων υπολογίστηκε ύστερα από τη λήξη της ακτινοβόλησης τους.

3.2.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του αερίου ρύπου της ακεταλδεΐδης (CH_3CHO decomposition)

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών, για οργανικούς αέριους ρύπους, μελετήθηκε με βάση την οξείδωση του αερίου ρύπου της ακεταλδεΐδης. Η πειραματική διαδικασία καθώς και διάταξη, ήταν η ίδια με αυτή που εφαρμόστηκε στη περίπτωση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων του αερίου NO. Η μόνη διαφορά έγκειται στη συγκέντρωση του ρύπου, δηλαδή ατμών ακεταλδεΐδης, η οποία ήταν 60 ppm καθώς και στη ροή του αερίου μέσα στον φωτοαντιδραστήρα συνεχούς ροής, όπου ήταν της τάξης των 100 mL/min με 50% σχετική υγρασία. Ο καταλύτης προσροφά την ακεταλδεΐδη στην επιφάνεια και στη συνέχεια τη διασπά με τελικό προϊόν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων προσδιορίζεται από το ποσοστό μείωσης της αέριας ακεταλδεΐδης. Η μείωση του αερίου καταγράφεται ηλεκτρονικά από το ειδικό πρόγραμμα του αερίου χρωματογράφου Hewlett Packard 5890 series II. Η μέθοδος υπολογισμού της φωτονικής αποδοτικότητας όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε πανομοιότυπα με τη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO αερίου ρύπου. Η φωτονική αποδοτικότητα όλων των δειγμάτων υπολογίστηκε ύστερα από τη λήξη της ακτινοβόλησης τους.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέθοδοι σύνθεσης καθώς και μορφοσύνθεσης όλων των δειγμάτων που μελετηθήκαν στην παρούσα διατριβή. Η μορφοσύνθεση ήταν επιτυχής για τις περιπτώσεις παρασκευής κρυστάλλων του ανατάση με όψη μικρο και νανοπλακιδίων με επικρατούσες τις {001} έδρες, μικρο και νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής με επικρατούσες τις {101} έδρες, κοίλων μικροσφαιρών από νανοπλακίδια με επικρατούσες τις {001} έδρες ή από νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής με επικρατούσες τις {101} έδρες, νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες, νανοπλακιδίων με επικρατούσες τις {001} έδρες καθώς και νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου, τέλος νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια αργύρου στις {101} έδρες και επικρατούσες τις {001} έδρες.

4.1 Παρασκευή μικροπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και μικροδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες

Για τη παρασκευή των μικροπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες, 3 mmol τετραφθοριούχου τιτανίου (TiF_4 από την Alfa Aesar Chemicals) προστέθηκαν σε 50 mL απεσταγμένου νερού. Ακολούθησε ανάδευση έως ότου το διάλυμα έγινε διαυγές. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0.03 mol υδροφθορικού οξέος (HF 40% από τη Merck) καθώς η ανάδευση του διαλύματος συνεχίστηκε για 1 ώρα επιπλέον. Το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο εσωτερικά επενδυμένο από Teflon και στη συνέχεια ακολουθήσε θέρμανση αυτών στους 180 °C για 24 ώρες. Τα αρχικώς παρασκευασμένα μικροπλακίδια του ανατάση συλλέχτηκαν μέσω της φυγοκέντρωσης του διαλύματος, ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές και τέλος ξηράνθηκαν στο πυραντήριο στους 70°C για 12 ώρες. Προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα F^- από τις {001} έδρες των κρυστάλλων του ανατάση πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διαδικασίες καθαρισμού. Στη πρώτη διαδικασία, πραγματοποιήθηκε ανάδευση αυτών σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH 5M) για μισή ώρα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε

φυγοκέντρωση προκειμένου να απομονωθούν τα μικροπλακίδια από το διάλυμα και έκπλυση αυτών με απεσταγμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Τέλος τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 70°C για 12 ώρες για τη ξήρανση τους. Στη δεύτερη διαδικασία, πραγματοποιήθηκε έψηση των όπως παρασκευασμένων μικροπλακιδίων σε φούρνο από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως στους 600 °C, με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min, και παραμονή στους 600 °C για 90 λεπτά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στη θερμοκρασία αυτή το φθόριο απομακρύνεται από τις έδρες των κρυστάλλων [165,166].

4.2 Παρασκευή κοίλων μικροσφαιρών από νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και από νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες

Για τη παρασκευή των κοίλων μικροσφαιρών από νανοπλακίδια του ανατάση με εκτεθειμένες τις {001} έδρες προστέθηκαν 3 mmol ισοπροποξειδίου του τιτανίου [Ti(C₃H₇O)₄ 97% από Alfa Aesar Chemicals] σε 50 mL απεσταγμένου νερού. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια 0.03 mol υδροφθορικού οξέος (HF 40% από τη Merk) προστέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση. Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίστηκε για 1 ώρα επιπλέον. Το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο επενδυμένο από Teflon και θερμάνθηκαν μέχρι τους 180 °C για 24 ώρες. Προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα F⁻ από τις {001} έδρες των κρυστάλλων του ανατάση, ακολουθήθηκε, ακριβώς η ίδια προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία: είτε έκπλυση με NaOH είτε έψηση στους 600 °C).

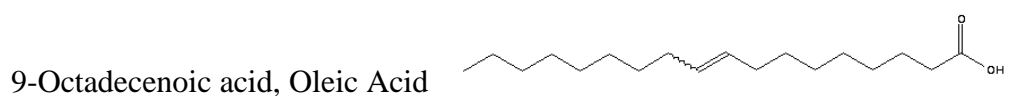
Η θέρμανση των κοίλων μικροσφαιρών οδήγησε στον ανασχηματισμό των νανοπλακιδίων του ανατάση στη δομή της κατάστασης ισορροπίας τους δηλαδή στη νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο σχηματισμός των κοίλων μικροσφαιρών οφείλεται στη χρήση του υδροφθορικού οξέος κατά τη διαδικασία υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου του τιτανίου [167,168,169,170]. Αρχικά σχηματίζονται συμπαγείς σφαίρες εξαιτίας της ταχείας υδρόλυσης του ισοπροποξειδίου του τιτανίου στο νερό ως διαλύτη. Στη συνέχεια η προσθήκη του υδροφθορικού οξέος στο διάλυμα προκαλεί εσωτερική διαλυτοποίηση των σφαιρών και ταυτόχρονη μεταφορά της μάζας του πυρήνα στη επιφάνεια των σφαιρών.

4.3 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες

Για την παρασκευή των νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες ακολουθήθηκε, πανομοιότυπα, η ίδια πειραματική διαδικασία παρασκευής των κοίλων μικροσφαιρών που αναφέρθηκε προηγουμένως, χρησιμοποιώντας τις ίδιες αναλογίες ισοπροποξειδίου του τιτανίου και υδροφορτικού οξέος. Η μόνη διαφορά σε όλη την πειραματική διαδικασία ήταν ότι ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απόλυτη αιθανόλη (C₂H₅OH από τη Merk) αντί νερό. Η χρήση της αιθανόλης ως διαλύτη επιβράδυνε τη διαδικασία υδρόλυσης του αλκοξειδίου. Η ελεγχόμενη αυτή υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου καθώς και παρουσία του υδροφορτικού οξέος στο διάλυμα συντέλεσαν στο σχηματισμό των νανοπλακιδίων του ανατάση. Τέλος, η διαδικασία έψησης των νανοπλακιδίων οδήγησε στο σχηματισμό της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφολογίας του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες.

4.4 Παρασκευή νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες

Για τη παρασκευή των νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες, 30 mmol ελαϊκού οξέος (9-Octadecenoic acid, 9-δεκαοκτενοϊκό οξύ, C₁₈H₃₄O₂ από τη Sigma Aldrich) καθώς και 20 mmol oleylamine (1-Amino-9-octadecene, 1-αμινο-9-δεκαοκτενιο, C₁₈H₃₇N από τη Sigma Aldrich) διαλύθηκαν σε 50 mL απόλυτης αιθανόλης (C₂H₅OH από τη Merk) σε θερμοκρασία δωματίου.



Στη συνέχεια υπό συνεχή ανάδευση προστέθηκαν 3 mmol ισοπροποξειδίου του τιτανίου [Ti(C₃H₇O)₄ 97% από την Alfa Aesar Chemicals]. Το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα επιπλέον και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο επενδυμένο εσωτερικά με Teflon όπου και θερμάνθηκαν στους 180 °C για 24 ώρες. Τα νανοραβδία του ανατάση συλλέχθηκαν μέσω της φυγοκέντρωσης του διαλύματος και ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απόλυτη αιθανόλη καθώς και απεσταγμένο νερό. Τέλος τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο και ξηράθηκαν στους 70°C για 12 ώρες.

4.5 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις Mg^{2+}

Για τη παρασκευή των νανοπλακιδίων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} και επικρατούσες τις {001} έδρες, 3 mmol ισοπροποξείδιο του τιτανίου [$Ti(C_3H_7O)_4$ 97% από την Alfa Aesar Chemicals] προστέθηκαν σε 50 mL απόλυτης αιθανόλης (C_2H_5OH από τη Merck). Πραγματοποιήθηκε ανάδευση του διαλύματος για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια προστέθηκε ένυδρο νιτρικό μαγνήσιο [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99% από τη Merck] υπό συνεχή ανάδευση, σε διάφορες αναλογίες προκειμένου η συγκέντρωση της πρόσμιξης Mg/Ti να κυμαίνεται στα 2-6 at%. Έπειτα από μία ώρα ανάδευσης του παραπάνω διαλύματος έγινε προσθήκη στάγδην 0.03 mol υδροφθορικού οξέος (HF 40% από τη Merck) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα επιπλέον και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο επενδυμένο εσωτερικά με Teflon όπου και θερμάνθηκαν στους 180 °C για 24 ώρες. Τα παρασκευασθέντα μικροπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} συλλέχτηκαν μέσω της φυγοκέντρωσης του διαλύματος, ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές και τέλος ξηράθηκαν στο πυραντήριο στους 70°C για 12 ώρες. Προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα F^- από τις {001} έδρες των κρυστάλλων του ανατάση εφαρμόστηκαν οι δύο προαναφερθείσες διαδικασίες καθαρισμού. Στη πρώτη διαδικασία, πραγματοποιήθηκε ανάδευση αυτών σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ($NaOH$ 5M) για μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση προκειμένου να απομονωθούν τα μικροπλακίδια από το διάλυμα και πλύθηκαν με απεσταγμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Τέλος τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 70°C για 12 ώρες για τη ξήρανση τους. Στη δεύτερη διαδικασία πραγματοποιήθηκε έψηση των μικροπλακιδίων σε φούρνο στους 600 °C για 90 λεπτά με ρυθμό θέρμανσης 5°C/λεπτό που οδήγησε στο σχηματισμό νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις Mg^{2+} .

4.6 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες με προσμίξεις Mn^{4+}

Για τη παρασκευή των νανοπλακιδίων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} και επικρατούσες τις {001} έδρες εφαρμόστηκε η ίδια πειρατική διαδικασία σύνθεσης με αυτή των νανοπλακιδίων με προσμίξεις Mn^{4+} . Η μόνη διαφορά στη διαδικασία παρασκευής είναι ότι χρησιμοποιήθηκε ένυδρο νιτρικό μαγγάνιο [$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 99% από την Aldrich] ως πηγή μαγγανίου υπό διάφορες αναλογίες προκειμένου η συγκέντρωση της πρόσμιξης Mn/Ti να κυμαίνεται στην περιοχή από 2-7 at%. Τέλος, η διαδικασία απομάκρυνσης του προσροφημένου φθορίου από τις {001} έδρες των κρυστάλλων μέσω της έψησης αυτών οδήγησε στη νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική μορφολογία του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες.

4.7 Παρασκευή νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες και επικρατούσες τις {001} έδρες

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η φωτοεναπόθεση των νανοςφαιρών Ag στις {101} έδρες των κρυστάλλων του ανατάση, αρχικά παρασκευάστηκαν τα νανοπλακίδια με επικρατούσες τις {001} έδρες σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία σύνθεσης που αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.3. Στη συνέχεια αφού τα νανοπλακίδια ξηράνθηκαν έπειτα από τη διαδικασία καθαρισμού τους με καυστικό νάτριο, τοποθετήθηκαν σε απαεριομένη απόλυτη μεθανόλη (CH_3OH από τη Merk) και πραγματοποιήθηκε ανάδευση υπό θερμοκρασία δωματίου και συνθήκες σκότους έως ότου επετεύχθη καλή διασπορά των νανοπλακιδίων μέσα στο διαλύτη. Στη συνέχεια προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$ 99% από τη Merk) έτσι ώστε η συγκέντρωση του διαλύματος να είναι 5 mM. Η ανάδευση του διαλύματος υπό συνθήκες σκότους συνεχίστηκε για μια ώρα. Έπειτα το υπό συνεχές ανάδευση διάλυμα, σε θερμοκρασία δωματίου, ακτινοβολήθηκε με UVA (365 nm) πηγή ακτινοβολίας και εντάσεως 10 W/m^2 για 1, 2, 5, 10 και 20 λεπτά αντίστοιχα. Τα διακοσμημένα νανοπλακίδια με νανοσωματίδια Ag συλλέχτηκαν μέσω της φυγοκέντρωσης του διαλύματος. Ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απεσταγμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα νιτρικού αργύρου τα οποία ήταν περίσσεια στο διάλυμα. Τέλος, τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο και ξηράθηκαν στους 70°C για 12 ώρες.

Πίνακας 4.1: Παρουσίαση και κωδική ονομασία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

Κωδικός Δείγματος	Μορφολογία Δείγματος
MP-NC	Μικροπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα-φθοριωμένα)
MP-W	Μικροπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
MP-C	Μικροδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
MS-NC	Μικροσφαίρες από νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα-φθοριωμένα)
MS-W	Μικροσφαίρες από νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
MS-C	Μικροσφαίρες από νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική δομή του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα-φθοριωμένα)
NP-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NR	Νανοράβδια του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες
NP-Mg²⁺ 2 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mg²⁺ 2 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-Mg²⁺ 2 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)

NP-Mg²⁺ 5.1 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 5.1 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 5.1 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 5.1 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 6.2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 6.2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mg ²⁺ 6.2 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 2 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 6 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 6 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)

NP-Mn⁴⁺ 6 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 6 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 7 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Αρχικώς παρασκευασμένα - φθοριωμένα)
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	Νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 7 at% και επικρατούσες τις {001} έδρες (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-C	Νανοδιτετραγωνική Διπυραμιδική μορφή του ανατάση με προσμίξεις Mn ⁴⁺ 7 at% και επικρατούσες τις {101} έδρες (Ψημένα)
NP -W- Ag 1min	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 1 min ακτινοβολήση με UVA (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP -W- Ag 2min	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 2 min ακτινοβολήση με UVA (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP -W- Ag 5min	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 5 min ακτινοβολήση με UVA (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP -W- Ag 10min	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 10 min ακτινοβολήση με UVA (Ξεπλυμένα με NaOH)
NP -W- Ag 20min	Νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 20 min ακτινοβολήση με UVA (Ξεπλυμένα με NaOH)

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΗΤΗΣΗ

5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτών

Στο παρών κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα μεγέθη και οι παράμετροι όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, και τα οποία προσδιορίστηκαν με τις διάφορες φυσικοχημικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη τους. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι μελέτης και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

5.1.1 Περίθλαση Ακτίνων X (X-ray Diffractometry, XRD)

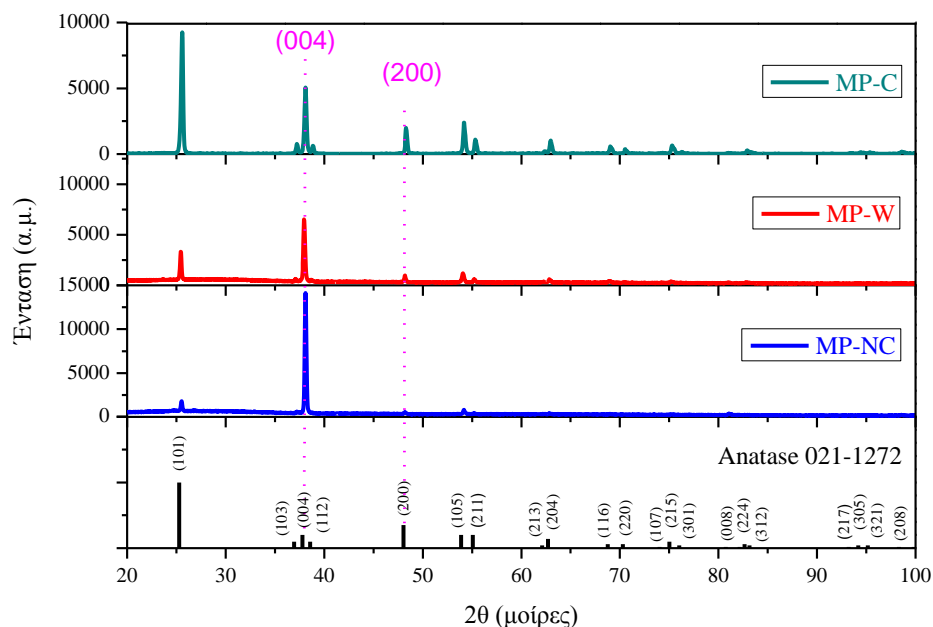
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X έχουν χωριστεί σε ομάδες σύμφωνα κάθε φορά με τη μορφολογία των κρυστάλλων του ανατάση, προκειμένου να είναι πιο εύκολη και κατανοητή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τη μικροδομή των δειγμάτων.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X όλων των δειγμάτων κυριαρχεί η φάση του ανατάση [JCPDS card No. 021-1272], χωρίς την παρουσία κάποιας άλλης φάσης του TiO_2 όπως αυτών του ρουτηλίου ή του μπρουκίτη ή και οποιασδήποτε άλλης πρόσθετης ένωσης/ακαθαρσίας. Οι θέσεις και οι σχετικές τιμές εντάσεων για κάθε ανάκλαση Bragg του ανατάση, για το πρότυπο διάγραμμα JCPDS card No. 021-1272, παρουσιάζεται στο κάτω μέρος κάθε σχήματος με κατακόρυφες μαύρες γραμμές. Σε όλα τα σχήματα που ακολουθούν, με διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, τα διαγράμματα περίθλασης από τα ψημένα, τα ξεπλυμένα και τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα παρουσιάζονται με πράσινες, κόκκινες και μπλε συνεχείς γραμμές αντίστοιχα.

5.1.1.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.1.1 από τις αποκλίσεις των σχετικών εντάσεων από τις αναμενόμενες σε σχέση με αυτές των προτύπων διαγραμμάτων περίθλασης, συμπεραίνεται η ύπαρξη ή μη προσανατολισμού στο δείγμα, και έμμεσα η μορφολογία των κρυσταλλιτών. Για το δείγμα MP-NC (Σχήμα 5.1.1) η κορυφή που αποδίδεται στη (004) ανάκλαση εμφανίζει πολύ μεγάλη ένταση σε σύγκριση με τις εντάσεις των υπολοίπων ανακλάσεων. Ειδικότερα η ένταση της κορυφή της (200)

ανάκλασης είναι πολύ μικρή. Οι προαναφερθείσες παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι οι κρύσταλλοι του ανατάση έχουν προτιμητέο προσανατολισμό κατά τον άξονα c.



Σχήμα 5.1.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

Από όλη τη σειρά δειγμάτων που μελετήθηκαν, μόνο σε αυτά τα δείγματα παρατηρήθηκε στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X έντονος προσανατολισμός. Παρόλες τις προσπάθειες παρασκευής δειγμάτων για μέτρηση με τις ακτίνες-X, με μικρότερο προσανατολισμό, σε όλα τα δείγματα MP ο προσανατολισμός παράλληλα προς τα επίπεδα (001) παρέμεινε έντονος. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μικροκρυσταλλίτες έχουν τη μορφή πλακιδίων, δηλαδή οι {001} επιφάνειες των κρυσταλλιτών του ανατάση είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις {101} επιφάνειες του, που υποδηλώνει ότι οι κρυσταλλίτες έχουν τη μορφή μικροπλακιδίων όπως επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις SEM (Σχήμα 5.1.26).

Μετά την έκπλυση των δειγμάτων με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH 5M) προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από τις {001} έδρες των κρυστάλλων παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί στην (004) ανάκλαση του δείγματος MP-W. Το γεγονός αυτό οφείλεται

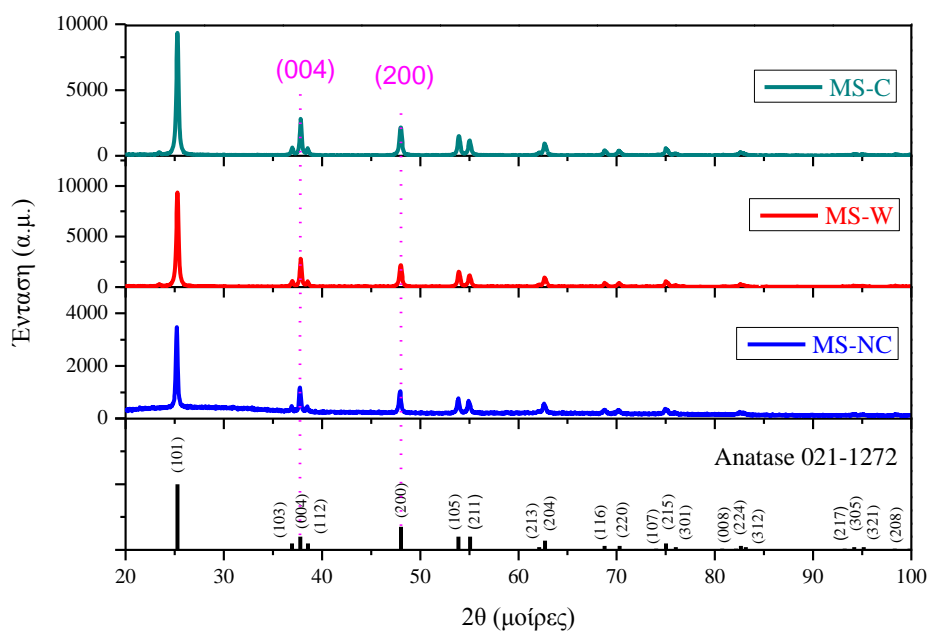
στην αύξηση των διαστάσεων των μικροπλακιδίων κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c.

Για το δείγμα με κωδικό MP-C η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στη (004) ανάκλαση έχει μειωθεί αισθητά. Συγκεκριμένα, όλες οι εντάσεις των ανακλάσεων ακολουθούν τα ίδια ποσοστά εντάσεων του κρυστάλλου στη κατάσταση ισορροπίας του, σύμφωνα με τη κάρτα του ανατάση [JCPDS card No. 021-1272, ICDD], που υποδηλώνει ότι η κατανομή των κρυσταλλιτών πλησιάζει προς αυτή της τυχαίας κατανομής τους, που έμεσα συνδέεται με ομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος κρυσταλλιτών.

Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι τα μικροπλακίδια μετά την έψηση που υποβλήθηκαν, προκειμένου να απομακρυνθεί το προσροφημένο φθόριο από τις {001} έδρες του κρυστάλλου, επανέκτησαν τη μικροδομή που έχει συνήθως ο ανατάσης στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στη κατάσταση αυτή οι {101} έδρες είναι επικρατούσες σε σύγκριση με τις μη σταθερές {001} έδρες και η μορφολογία του κρυστάλλου είναι η διτετραγωνική διπυραμιδική μορφή.

5.1.1.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

Στο Σχήμα 5.1.2 απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών. Οι εντάσεις των γραμμών περίθλασης, για τα δείγματα MS-NC, MS-W και MS-C, είναι σύμφωνες με τα ποσοστά εντάσεων της κάρτας του ανατάση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει κάποιος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται παρακάτω από τις μικροφωτογραφίες SEM (Σχήμα 5.1.45) όπου είναι εμφανές ότι οι κοίλες μικροσφαίρες είναι παρασκευασμένες από νανοπλακίδια με τυχαίο προσανατολισμό. Επίσης, δεν παρατηρείται καμία διαπλάτυνση στο σχήμα των γραμμών περίθλασης, που σημαίνει ότι οι διαστάσεις των μικροσφαιρών είναι της τάξης των μm. Συγκεκριμένα η διαπλάτυνση των εντάσεων περίθλασης της σειράς αυτής δειγμάτων οφείλεται αποκλειστικά στο ίδιο το περιθλασίμετρο και αντιστοιχεί στη διακριτική ικανότητα του οργάνου.

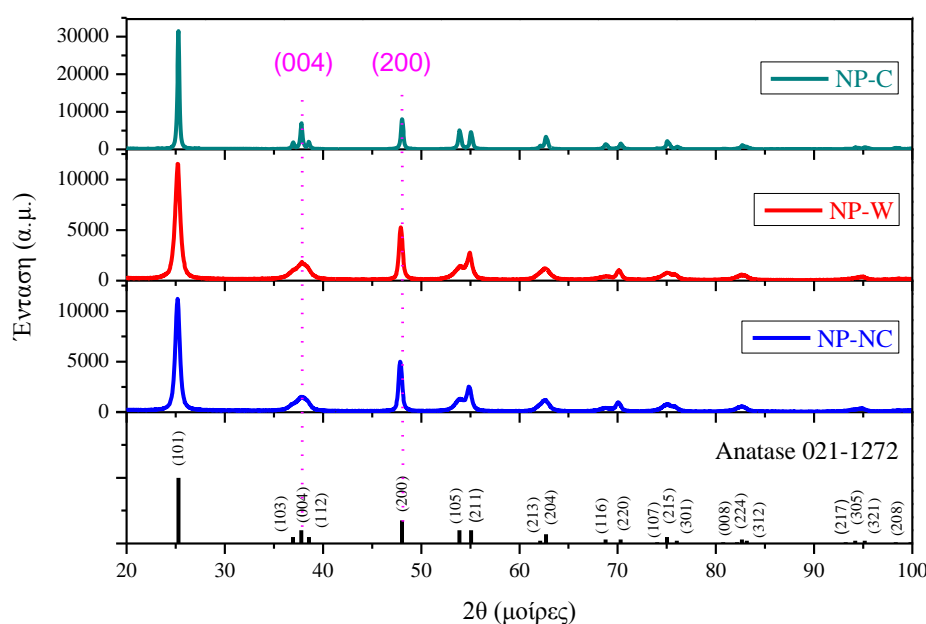


Σχήμα 5.1.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

5.1.1.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στα διαγράμματα περίθλασης από τα δείγματα NP-NC και NP-W (μονοφασικά δείγματα ανατάση, Σχήμα 5.1.3) παρατηρείται ανισοτροπική διαπλάτυνση της κατανομής της έντασης γύρω από τις ανακλάσεις Bragg, η οποία είναι διαφορετική για κάθε οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων, αποτέλεσμα που όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.1.1, συνδέεται με την ανισοτροπική ανάπτυξη των κρυσταλλιτών στις διάφορες κρυσταλλικές διευθύνσεις. Συγκεκριμένα, παρατηρείται διεύρυνση της κορυφής που οφείλεται στη (004) ανάκλαση ενώ η κορυφή της (200) ανάκλασης εμφανίζεται στενή. Με βάση αυτή την παρατήρηση συμπεραίνεται ότι οι κρυσταλλίτες έχουν μικρή διάσταση παράλληλα προς τον άξονα c, ενώ αντίθετα παράλληλα προς τον a άξονα είναι αισθητά μεγαλύτεροι, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι κρυσταλλίτες έχουν μορφή πλακιδίων, όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω και στις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.30 (α-δ)). Με βάσει τη συστηματικότερη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης και των μετρήσεων TEM, θα διαπιστωθεί στη συνέχεια ότι τα πλακίδια έχουν διαστάσεις σε νανοκλίμακα.

Βάσει αυτής της παρατήρησης η (001) επιφάνεια του κρυστάλλου του ανατάση και σε αυτή την περίπτωση είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την (101) επιφάνεια του. Μετά την έψηση του δείγματος, δεν παρατηρείται καμία διεύρυνση των κορυφών στο διάγραμμα ακτίνων X που αντιστοιχεί στο ψημένο δείγμα NP-C. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι ότι οι κρύσταλλοι πλέον είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και συγκεκριμένα στη νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική μορφή με επικρατούσες τις {101} έδρες του κρυστάλλου, γεγονός που επιβεβαιώνεται παρακάτω στις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.30(ε-ζ)) .

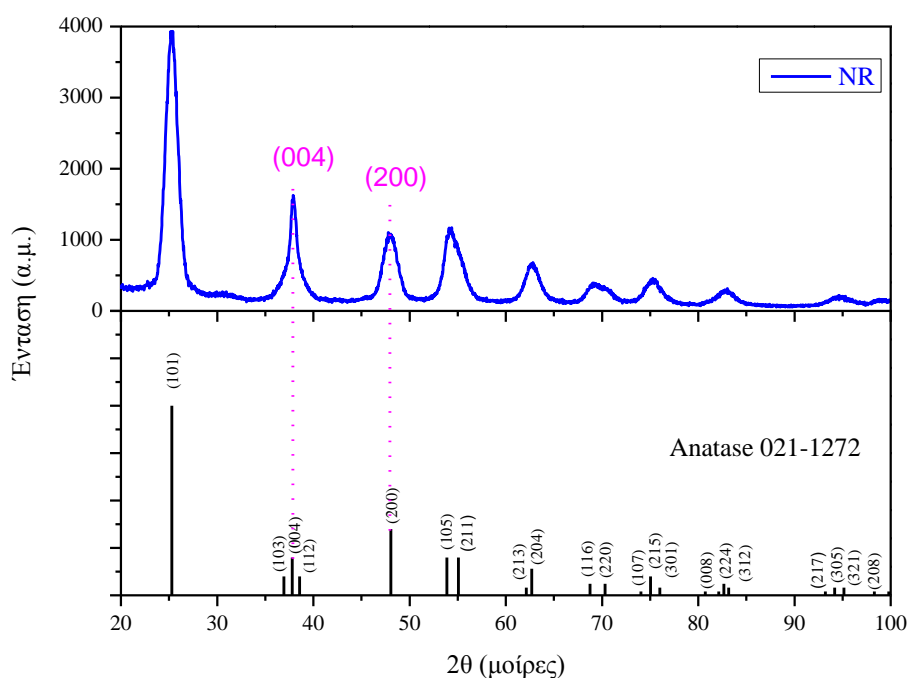


Σχήμα 5.1.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

5.1.1.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Στο δείγμα με κωδικό όνομα NR (μονοφασικό δείγμα ανατάση, Σχήμα 5.1.4) παρατηρείται ότι η κορυφή περίθλασης (004) παρουσιάζεται στενή ενώ σε αντιδιαστολή η κορυφή περίθλασης (200) παρουσιάζεται πεπλατισμένη. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών είναι μεγαλύτεροι παράλληλα προς τον άξονα c σε σχέση με τις διαστάσεις του προς τον άξονα a ή b του κρυστάλλου. Έτσι, η μορφολογία του δείγματος NR είναι της δομής νανοραβδίων

με επικρατούσες τις {010} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση, όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω στις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.32).



Σχήμα 5.1.4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {010} έδρες. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

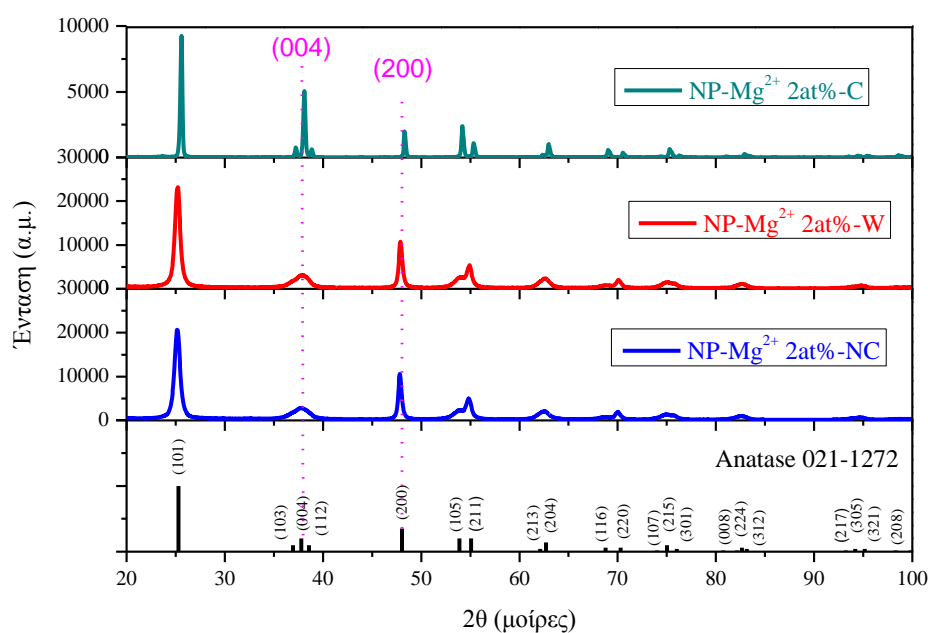
5.1.1.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοπλακιδίων με προσμίξεις Mg^{2+} υπό διάφορες αναλογίες, Σχήμα 5.1.5-7, μονάχα η φάση του ανατάση είναι παρούσα [JCPDS card No. 021-1272 ICDD]. Δεν παρατηρούνται καθόλου κορυφές περίθλασης που να αντιστοιχούν στην παρουσία προσμίξεων ενώσεων μαγνησίου μέσα στους κρυστάλλους. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι τα ιόντα μαγνησίου είναι καλά διεσπαρμένα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση.

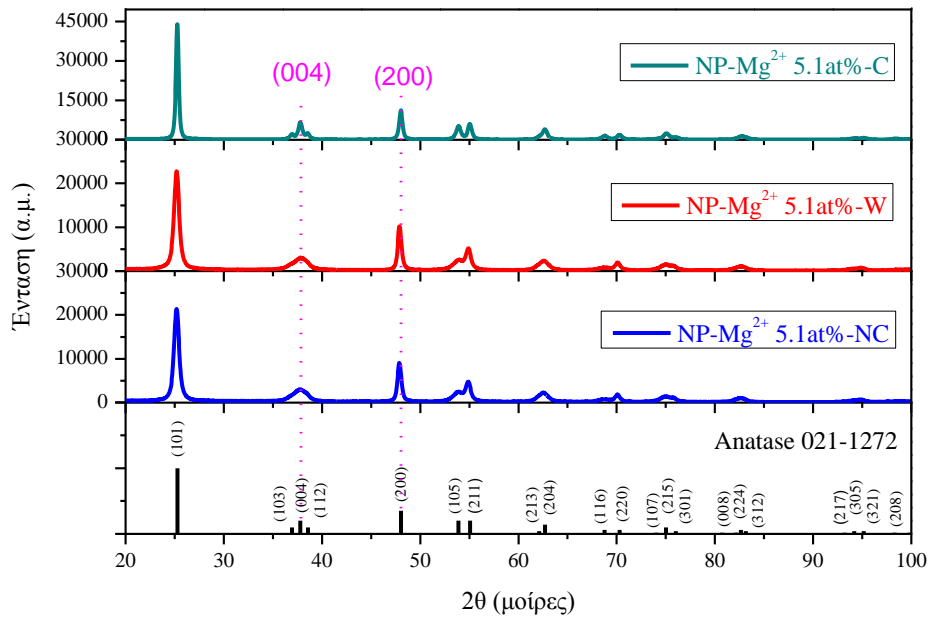
Για τα δείγματα με κωδικούς NP- Mg^{2+} 2at%-NC, NP- Mg^{2+} 2at%-W, NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC, NP- Mg^{2+} 5.1at%-W, NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC και NP- Mg^{2+} 6.2at%-W παρατηρείται ανισοτροπική ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τον c άξονα αφού παρατηρείται διεύρυνση της κορυφής που οφείλεται στη (004) ανάκλαση ενώ η κορυφή της (200) ανάκλασης εμφανίζεται στενή (Σχήματα 5.1.5-7). Όλα τα

προαναφερθέντα δείγματα έχουν τη μορφολογία νανοπλακιδίων, όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω και στις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 35-37).

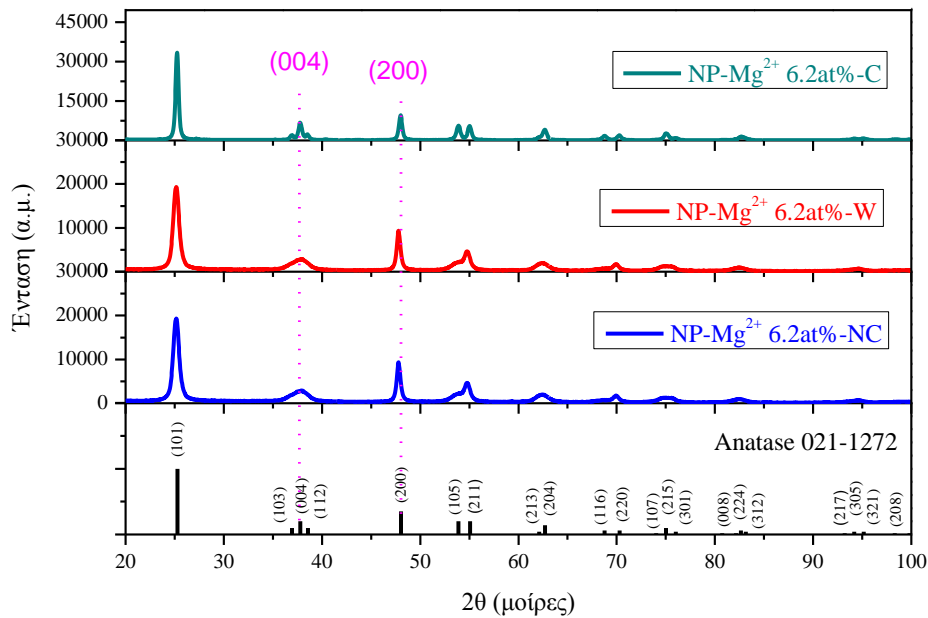
Η διαπλάτυνση των κορυφών για τα ψημένα δείγματα με κωδικούς NP-Mg²⁺ 2at%-NC, NP-Mg²⁺ 5.1at%-NC και NP-Mg²⁺ 6.2at%-NC δεν εμφανίζει ανισοτροπία, υποδηλώνοντας ότι όλα δείγματα μετά την κατεργασία έψησης τους επανήλθαν στη κατάσταση ισοροπίας που αντιστοιχεί στη μορφολογία της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής.



Σχήμα 5.1.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 2 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).



Σχήμα 5.1.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).



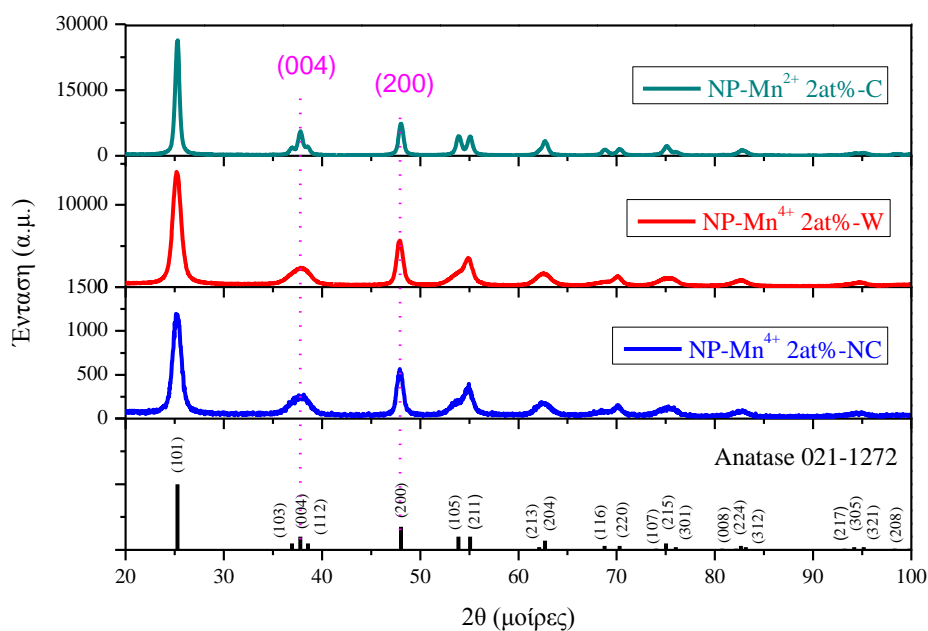
Σχήμα 5.1.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

5.1.1.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

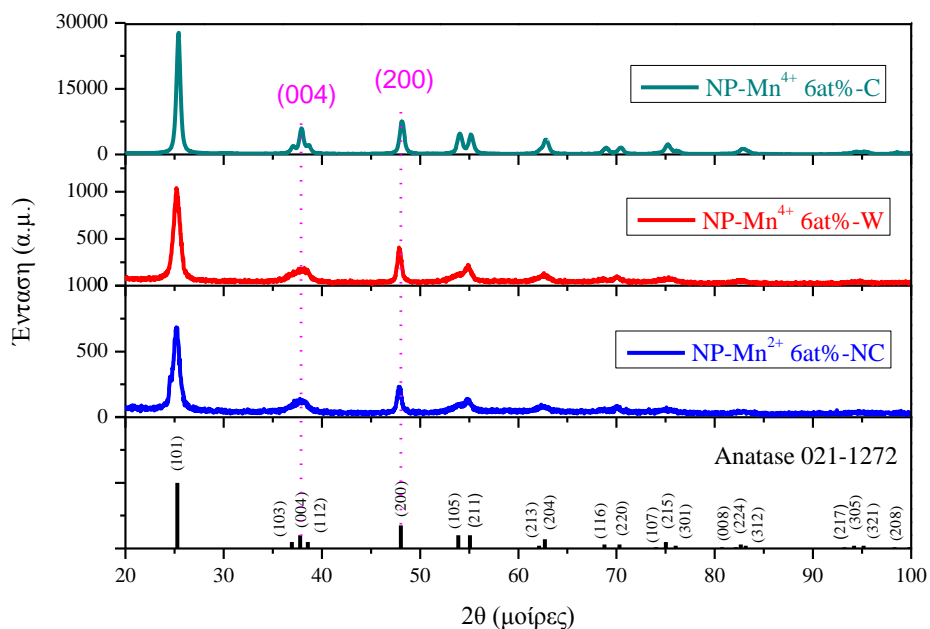
Σε όλα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς δειγμάτων των κρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} υπό διάφορες αναλογίες, Σχήματα 5.1.8-10, μόνο η φάση του ανατάση είναι παρούσα [JCPDS card No. 021-1272 ICDD]. Δεν παρατηρούνται δηλαδή, και σε αυτή τη διαδικασία παρασκευής με ιοντικές προσμίξεις, καθόλου κορυφές περίθλασης που να αντιστοιχούν σε πρόσθετες ενώσεις του μαγγανίου. Τα ιόντα μαγγανίου, και σε αυτή τη περίπτωση, έχουν καλή διασπορά μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση με αποτέλεσμα να μην επηρεάζουν τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων της σειράς αυτής.

Τα δείγματα με κωδικούς NP- Mn^{4+} 2at%-NC, NP- Mn^{4+} 2at%-W, NP- Mn^{4+} 6at%-NC, NP- Mn^{4+} 6at%-W, NP- Mn^{4+} 7at%-NC και NP- Mn^{4+} 7at%-W παρουσιάζουν ανισοτροπική ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τον c άξονα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται διεύρυνση της κορυφής που οφείλεται στη (004) ανάκλαση ενώ η κορυφή της (200) ανάκλασης εμφανίζεται στενή. Τα δείγματα αυτά έχουν τη μορφολογία νανοπλακιδίων, όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω στις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.38).

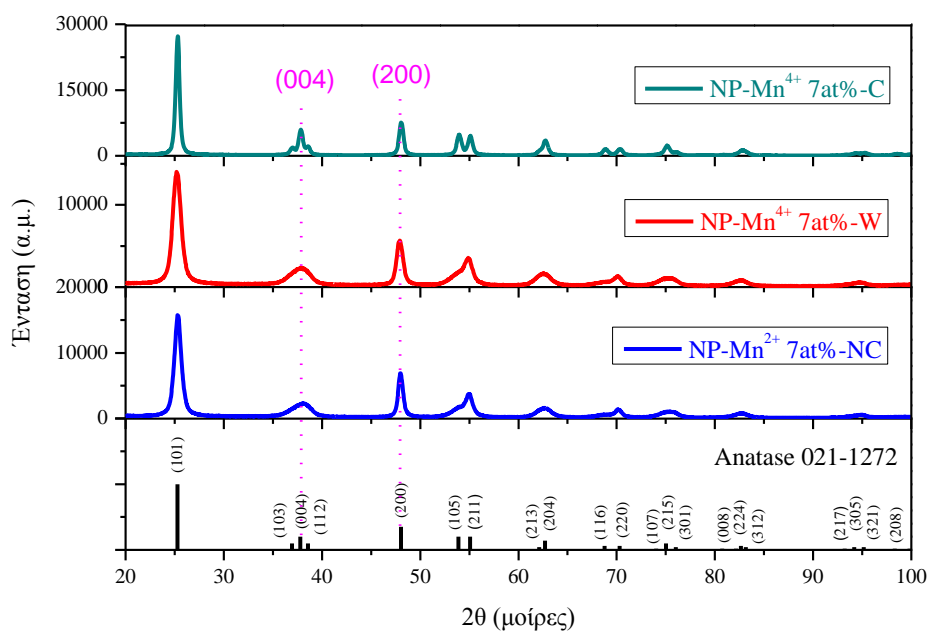
Καμία διεύρυνση κορυφών δεν παρατηρείται για τα ψημένα δείγματα με κωδικούς NP- Mn^{4+} 2at%-NC, NP- Mn^{4+} 6 at%-NC και NP- Mn^{4+} 7at%-NC υποδηλώνοντας ότι όλα δείγματα μετά την κατεργασία έψησης τους επανήλθαν στη κατάσταση ισορροπίας με τη μορφολογία της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής.



Σχήμα 5.1.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).



Σχήμα 5.1.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 6 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).



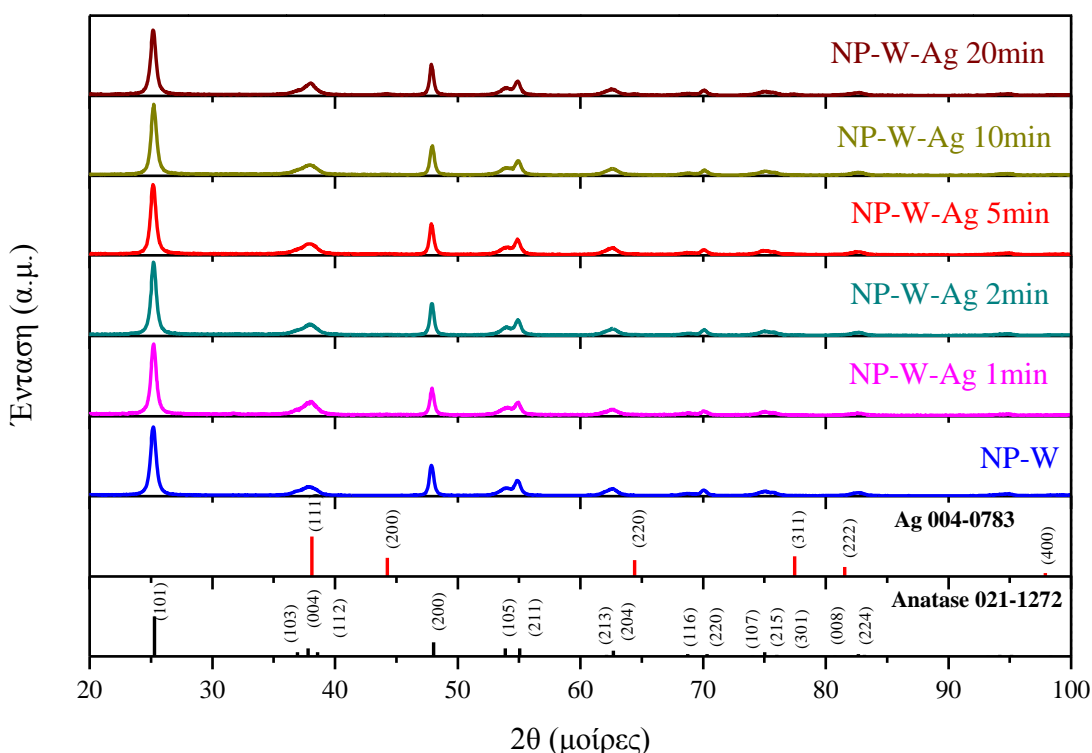
Σχήμα 5.1.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 7 at%. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

5.1.1.7 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

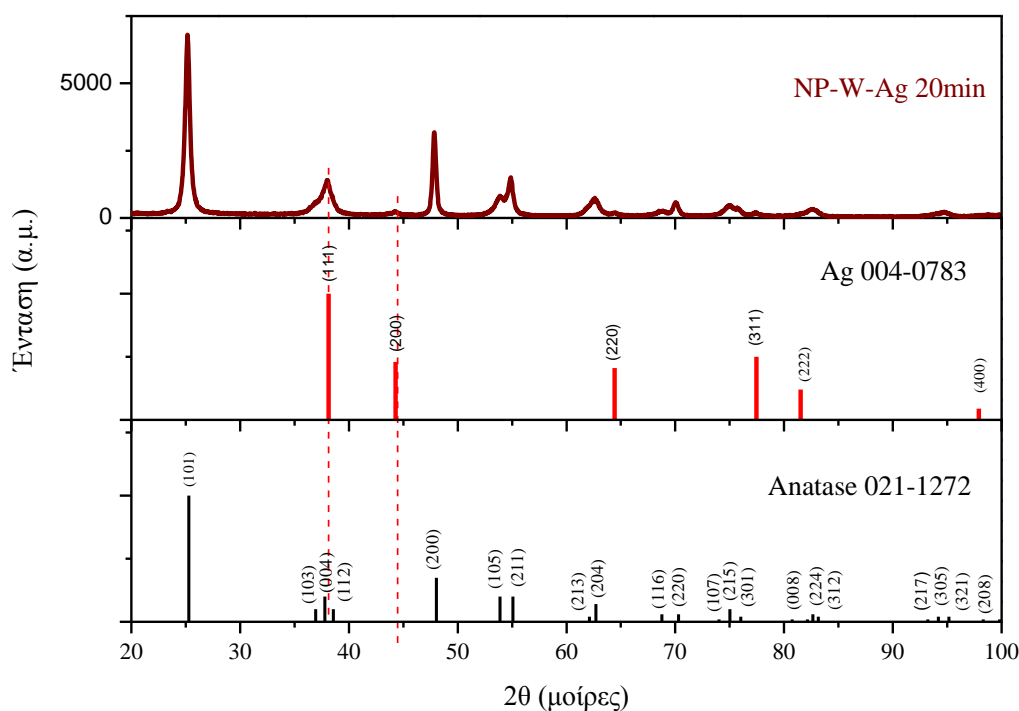
Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag, Σχήμα 5.1.11, παρατηρείται ότι η φάση του ανατάση διατηρήθηκε καθ'όλη τη διαδικασία φωτοαναγωγής του μεταλλικού αργύρου πάνω στις {101} έδρες των πλακιδίων [JCPDS card No. 021-1272 ICDD]. Τα δείγματα με μικρούς χρόνους ακτινοβόλησης, με κωδικούς NP-W-Ag 1min, NP-W-Ag 2min, NP-W-Ag 5min, NP-W-Ag 10min, δεν παρουσιάζουν καμία κορυφή περίθλασης η οποία να αντιστοιχεί σε μεταλλικό άργυρο. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι ότι οι νανοσωματίδια αργύρου είναι πολύ μικρά σε διάσταση καθώς επίσης πολύ καλά διασπαρμένα πάνω στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων. Μονάχα στο τελευταίο δείγμα, Σχήμα 5.1.11 και 5.1.12, με κωδικό NP-W-Ag 20 min παρατηρούνται κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν σε μεταλλικό άργυρο [JCPDS card No. 004-0783 ICCDD]. Επιπλέον, κορυφές περίθλασης που αναφέρονται σε οξειδία του αργύρου όπως Ag_2O και AgO είναι απύσες σε όλα τα δείγματα. Η

παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι ο άργυρος είναι αποκλειστικά σε μεταλλική μορφή μέσα στα δείγματα.

Τέλος, όλα τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων παρουσιάζουν ανιστροπική ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τον *c* άξονα αφού έχουν τη μορφολογία νανοπλακιδίων. Γεγονός που υποδεικνύει ότι οι κρύσταλλοι διατήρησαν την μορφολογία τους ακόμη και ύστερα από την διαδικασία φωτοεναπόθεσης των νανοσωματιδίων στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων, όπως θα παρατηρήσουμε παρακάτω στις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.39-40).



Σχήμα 5.1.11: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση και Ag 004-0783 είναι η κάρτα του αργύρου από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).



Σχήμα 5.1.12: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες και φωτοεναποθετημένα νανოსωματίδια Ag στις {101} έδρες ύστερα από 20 min ακτινοβόλησης με UVA. Όπου Anatase 021-1272 είναι η κάρτα του ανατάση και Ag 004-0783 είναι η κάρτα του αργύρου από το διεθνές κέντρο δεδομένων περίθλασης (ICDD).

5.1.2 Μέθοδος Rietveld (Rietveld Refinement)

Οι παράμετροι δομής και μικροδομής όλων των κρυσταλλιτών όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν, αναλύθηκαν με τη μέθοδο Rietveld, η οποία εφαρμόστηκε σε όλα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των αντίστοιχων δειγμάτων, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο FullProf. Με τη μέθοδο Rietveld, επιπλέον από τον ακριβή τρόπο προσδιορισμού, της σύστασης και της δομής των υπό μελέτη δειγμάτων, προσδιορίζεται και η μικροδομή των κρυσταλλιτών τους. Στους Πίνακες 5.1 και 5.2, παρατίθενται οι τιμές των διαστάσεων κυψελίδας a , b , c , των δεικτών αξιοπιστίας (R_p , R_{wp} και R_B) της ανάλυσης Rietveld και οι τιμές των διαστάσεων των κρυσταλλιτών αντίστοιχα. Επίσης δίνονται οι διαστάσεις S_L και S_S (Κεφ. 3.1.2) και οι τιμές εμβαδών των επιφανειών των κρυσταλλιτών (5.1.4,5,18,20). Σε όλα τα διαγράμματα Rietveld που παρουσιάζονται στη συνέχεια (Σχήματα 5.1.13-16), η

κόκκινη γραμμή απεικονίζει τις πειραματικές τιμές των εντάσεων όπως ακριβώς μετρήθηκαν από το περιθλασίμετρο ακτίνων X, ενώ η μαύρη συνεχής γραμμή απεικονίζει τις υπολογισμένες εντάσεις του διαγράμματος περίθλασης από το θεωρητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε. Οι κάθετες πράσινες γραμμές απεικονίζουν τις περιθλάσεις Bragg και τέλος η συνεχής μπλε γραμμή απεικονίζει τη διαφορά ανάμεσα των πειραματικών και των υπολογισμένων τιμών των εντάσεων του διαγράμματος περίθλασης.

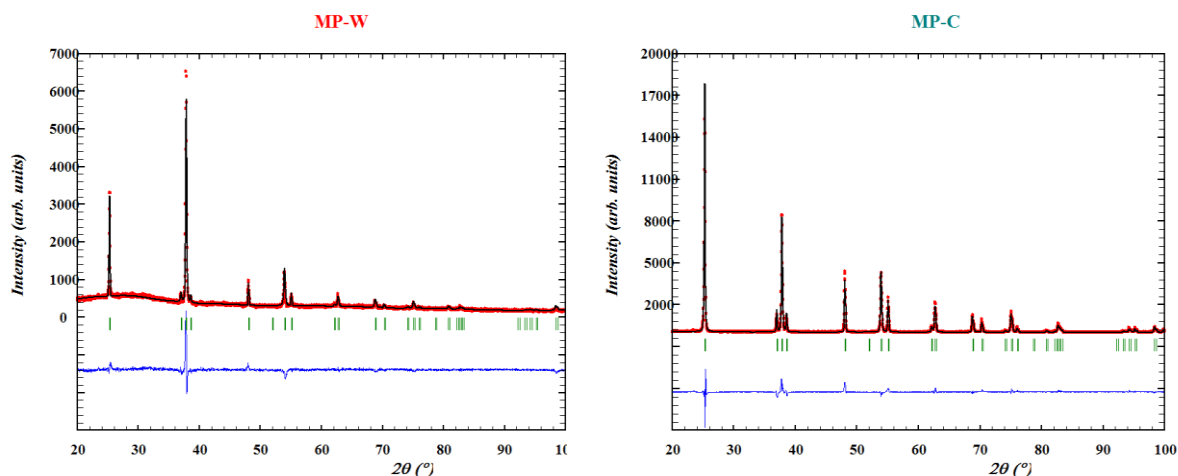
Όπως αναφέρθηκε (Κεφ. 5.1.1.1), το δείγμα με μορφολογία μικροπλακιδίου MP-NC, εμφανίζει έντονο προσανατολισμό (Σχήμα 5.1.1). Στα διαγράμματα περίθλασης που προέρχονται από δείγματα με έντονο προσανατολισμό είναι δυνατός μόνο ο χαρακτηρισμός και όχι η ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld. Για τα υπόλοιπα δείγματα με όψη μικροπλακιδίων, (MP-C, MP-W, Σχήμα 5.1.13) παρ' όλο που τα διαγράμματα περίθλασης εμφανίζουν προσανατολισμό, είναι λιγότερο έντονος και επομένως είναι δυνατή η ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X είναι αξιόπιστος για μεγέθη κρυσταλλιτών έως 100 nm. Στα δείγματα αυτά οι κρυσταλλίτες έχουν πολύ μεγαλύτερο μέγεθος (όπως διαπιστώνεται και από την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία Σχήμα 5.1.20), αλλά εμφανίζουν ανισοτροπία σχήματος. Τα καλύτερα αποτελέσματα, με βάση τους δείκτες αξιοπιστίας της ανάλυσης Rietveld, προκύπτουν για το μοντέλο διαπλάτυνσης κορυφών των σφαιρικών αρμονικών, χωρίς το αποτέλεσμα για το μέγεθος των κρυσταλλιτών να έχει φυσική σημασία.

Τα δείγματα με όψη μικροσφαίρες (MS-NC, MS-W, MS-C, Σχήμα 5.1.14), δίνουν διαγράμματα περίθλασης χωρίς ανισοτροπία στη διαπλάτυνση των κορυφών και με τιμές που είναι κοντά στη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Γι' αυτό το λόγο, οι τιμές FWHM του δείγματος MS-W που προκύπτουν από την ανάλυση Rietveld, χρησιμοποιήθηκαν ως τιμές αναφοράς. Με βάση και τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία τα μεγέθη των κρυσταλλιτών είναι ~2000 Å, που δικαιολογούν την απουσία διαπλάτυνσης και λόγω σχήματος την μη παρατήρηση ανισοτροπίας στη διαπλάτυνση.

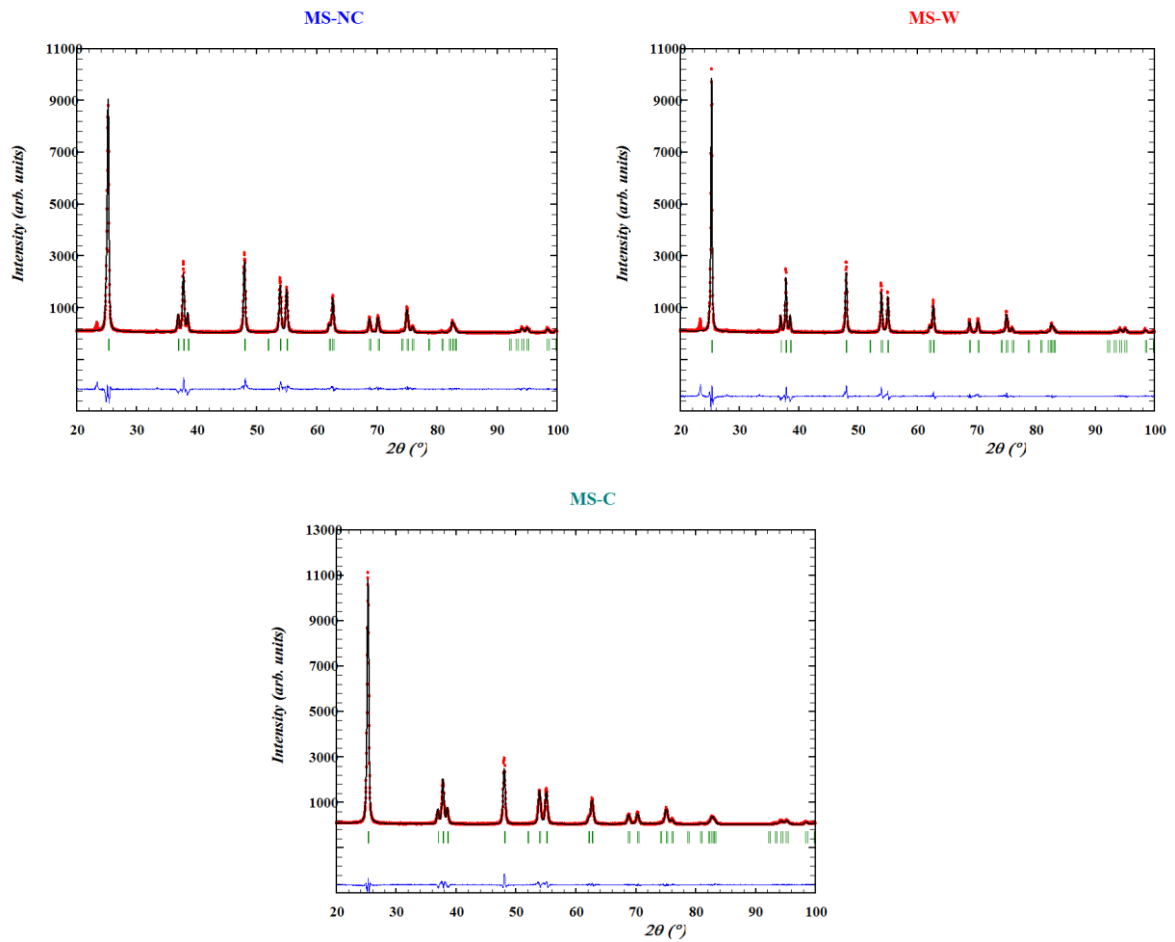
Η παρασκευή με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4.4 οδήγησε στην ανάπτυξη νανοραβδίων. Λόγω της ανισότροπης διαπλάτυνσης της κατανομής των εντάσεων γύρω από τις ανακλάσεις Bragg, που παρατηρείται στα διαγράμματα περίθλασης (Σχήμα 5.1.15) από την ανάλυση τους με τη μέθοδο Rietveld, προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες αναπτύσσονται με διάσταση μεγαλύτερη κατά μήκος του άξονα

c. Συγκεκριμένα το μέγεθος παράλληλα προς τον c κρυσταλλογραφικό άξονα είναι 12.56 nm και παράλληλα προς τον a άξονα είναι 5.94 nm.

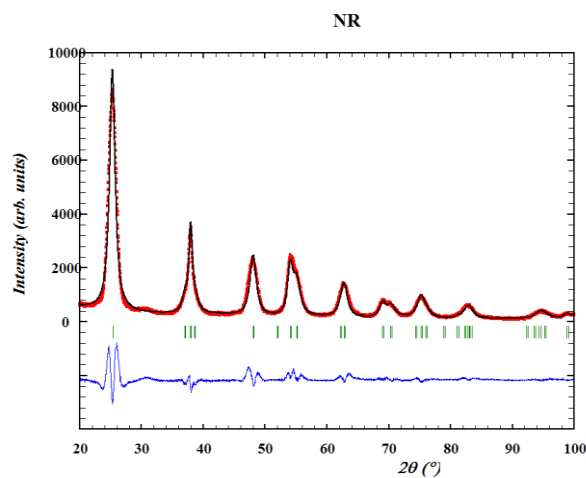
Σύμφωνα με τη μέθοδο παρασκευής η οποία αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4.3, αναπτύχθηκαν νανοκρυσταλλίτες. Από την ανάλυση της ανισότροπης διαπλάτυνσης της κατανομής των εντάσεων γύρω από τις κορυφές των ανακλάσεων Bragg των διαγραμμάτων περίθλασης (Σχήματα 5.1.16), προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες έχουν όψη νανοπλακιδίων. Οι διαστάσεις S_L και S_S (Κεφ. 3.1.2) για τα δείγματα NP-NC και NP-W είναι 45.78, 6.39, 43.10 και 7.63 nm αντίστοιχα (Πίνακας 5.2). Η ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης με την μέθοδο Rietveld για τα δείγματα που προέκυψαν μετά από ψήσιμο, δίνει ότι οι κρυσταλλίτες έχουν μεγαλύτερο μέγεθος και στα όρια των δυνατοτήτων ανάλυσης αυτού του μοντέλου (Σχήμα 5.1.16). Εφαρμόζοντας την ίδια μέθοδο παρασκευής και την ίδια μέθοδο ανάλυσης των διαγραμμάτων περίθλασης και για τα δείγματα με προσμίξεις Mg^{2+} και Mn^{4+} , προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες και σε αυτές τις περιπτώσεις έχουν όψη νανοπλακιδίων με διαστάσεις S_L από 12.75 nm μέχρι 51.59 nm και S_S από 6.38 nm μέχρι 7.97 nm (Πίνακας 5.2).



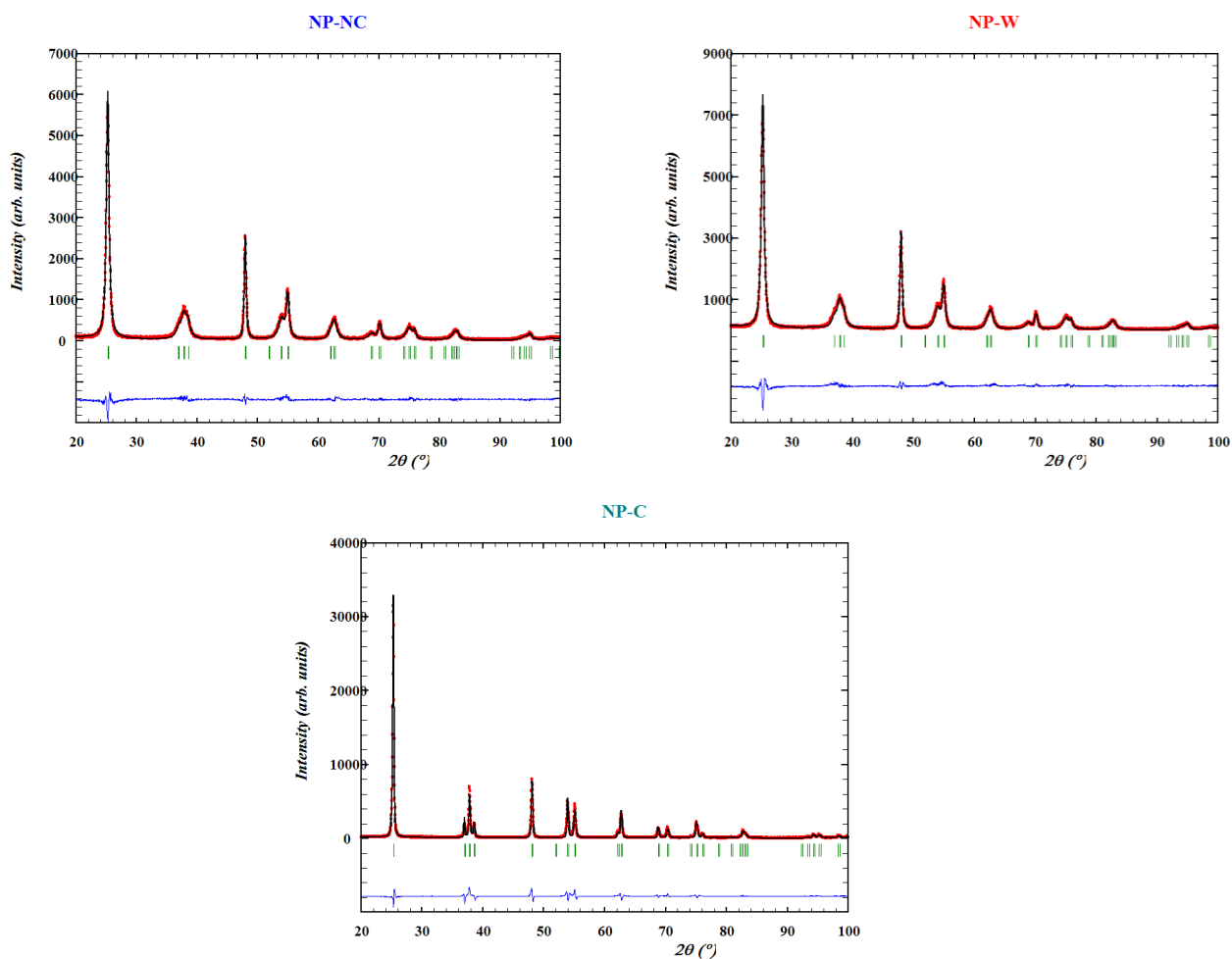
Σχήμα 5.1.13: Διάγραμμα Rietveld των μικροπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (ξεπλυμένα με NaOH, MP-W) και της μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες (ψημένα, MP-C).



Σχήμα 5.1.14: Διάγραμμα Rietveld των κοίλων μικροσφαιρών από νανοπλακίδια του ανατάση με επικρατούσες τις $\{001\}$ έδρες (αρχικώς παρασκευασμένα-φθοριωμένα, MS-NC και ξεπλυμένα με NaOH, MS-W) και των κοίλων μικροσφαιρών από νανοδιτετραγωνική διπυραμιδική μορφή του ανατάση με επικρατούσες τις $\{101\}$ έδρες (ψημένα, MS-C).



Σχήμα 5.1.15: Διάγραμμα Rietveld και των νανοραβδίων του ανατάση με επικρατούσες τις $\{010\}$ έδρες (NR).



Σχήμα 5.1.16: Διάγραμμα Rietveld των νανοπλακιδίων του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες (αρχικώς παρασκευασμένα-φθοριωμένα, NP-NC και ξεπλυμένα με NaOH, NP-W) και της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες (ψημένα, NP-C).

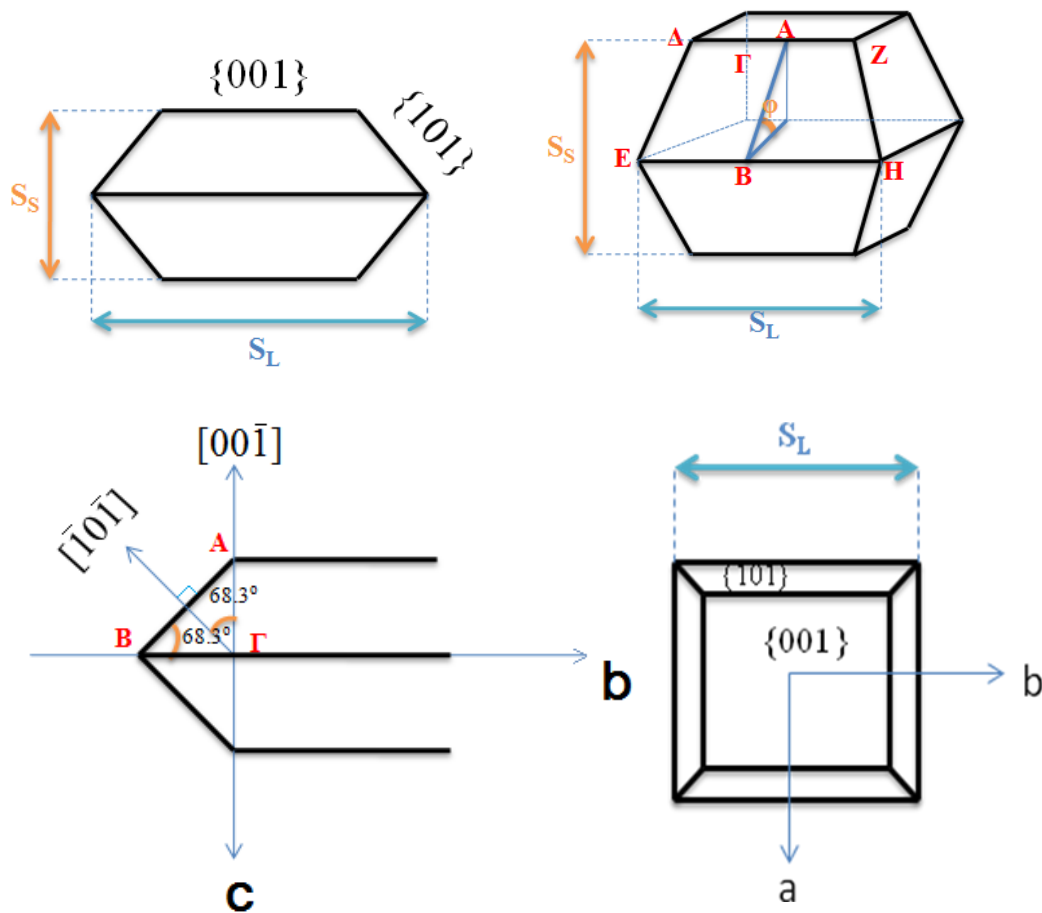
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld.

Κωδικός Δείγματος	a	b	c	V	R _p	R _{wp}	R _B
MP-W	3.7852(1)	3.7852(1)	9.5107(3)	136.271(8)	78.4	36.4	34.1
MP-C	3.78506(4)	3.78506(4)	9.5106(1)	136.256(3)	13.7	17.4	7.53
MS-NC	3.79176(5)	3.79176(5)	9.5125(2)	136.766(4)	13.9	17.8	7.41
MS-W	3.7872(2)	3.7872(2)	9.5113(4)	136.42(1)	23.8	30.5	10.9
MS-C	3.78642(6)	3.78642(6)	9.5116(2)	136.368(4)	9.48	12.6	2.73
NP-NC	3.7937(1)	3.7937(1)	9.5111(6)	136.88(1)	10.1	13.5	3.85
NP-W	3.79399(9)	3.79399(9)	9.5027(4)	136.786(8)	11.0	13.9	6.52
NP-C	3.784(5)	3.784(5)	9.5116(1)	136.193(3)	14.3	17.7	3.46
NR	3.7853(2)	3.7853(2)	9.4832(5)	135.88(1)	15.2	17.7	5.56
NP-Mg²⁺ 2 at%-NC	3.7956(6)	3.7956(6)	9.5057(3)	136.944(6)	9.31	10.9	4.37
NP-Mg²⁺ 2 at%-W	3.79912(8)	3.79912(8)	9.5076(5)	137.226(8)	11.6	13.5	5.35
NP-Mg²⁺ 2 at%-C	3.7874(5)	3.7874(5)	9.5182(2)	136.531(4)	12.1	14.9	3.55
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-NC	3.79719(7)	3.79719(7)	9.5102(4)	137.124	11.6	13.5	2.45
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-W	3.79552(7)	3.79552(7)	9.5074(4)	136.963(6)	10.3	12.2	5.19
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-C	3.78551(6)	3.78551(6)	9.5089(2)	136.263(4)	10.9	13.6	2.87
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-NC	3.7976(8)	3.7976(8)	9.5116(5)	137.175(8)	10.9	12.7	4.04

NP-Mg²⁺ 6.2 at%-W	3.80341(9)	3.80341(9)	9.515(5)	137.643(9)	12.8	14.4	6.05
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-C	3.78799(5)	3.78799(5)	9.5134(2)	136.506(3)	12.2	14.7	6.01
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-NC	3.7965(1)	3.7965(1)	9.505(8)	136.10(1)	13.5	15.9	7.11
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	3.7962(1)	3.7962(1)	9.5102(7)	137.053	12.7	15.1	5.07
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-C	3.78571(6)	3.78571(6)	9.5101(2)	136.294(4)	10.8	12.9	2.24
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	3.79783(9)	3.79783(9)	9.5057(6)	137.10(1)	11.5	13.6	4.74
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	3.7978(1)	3.7978(1)	9.5099(6)	137.17(1)	12.6	14.7	4.74
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-C	3.78576(6)	3.78576(6)	9.5087(2)	136.278(4)	11.1	13.5	3.01
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	3.7963(2)	3.7963(2)	9.5113(9)	137.080	13.3	15.5	5.06
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	3.7976(1)	3.7976(1)	9.5101(6)	137.15(1)	11.1	13.1	3.69
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-C	3.78571(6)	3.78571(6)	9.5076(2)	136.259(4)	11.5	13.7	3.17

5.1.3 Υπολογισμός εμβαδού και το ποσοστό των {101}, {001} και {010} εδρών στον κρύσταλλο του ανατάση

Για τον υπολογισμό του εμβαδού καθώς και το ποσοστό των (001) και (101) επιφανειών των δειγμάτων με μικροδομή πλακιδίων, χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες και οι μεγαλύτερες φαινομενικές διαστάσεις για τους κρυσταλλίτες, όπως αυτοί υπολογίστηκαν από τη μέθοδο Rietveld. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση υπολογίστηκε από την ανάκλαση (200) ενώ η μικρότερη από την (004).



Σχήμα 5.1.17: Σχηματική απεικόνιση της μέγιστης (S_L) και της ελάχιστης (S_s) φαινομενικής διάστασης στο κρύσταλλο του ανατάση και της αρχής υπολογισμού των εμβαδών που αντιστοιχούν στις {001} και {101} έδρες.

Το παραλληλόγραμμο ΔΕΖΗ είναι ισοσκελές τραπέζιο, όπου η πλευρά ΕΗ αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση, S_L , του κρυστάλλου. Η ΑΓ διάσταση ισούται με $S_s/2$. Η γωνία φ , είναι ίση με 68.3° και είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των [001] και [101] διευθύνσεων.

Για το ορθογώνιο τρίγωνο ABΓ ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$AB = \frac{A\Gamma}{\sin \varphi} = \frac{S_s}{2 \sin \varphi} \quad (5.1.1)$$

Για το ισοσκελές τραπέζιο ΔΕΖΗ ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\Delta Z = S_L - 2B\Gamma = S_L - \frac{2\left(\frac{S_s}{2}\right)}{\tan \varphi} = S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi} \quad (5.1.2)$$

$$E_{\Delta EZH} = \frac{(EH + \Delta Z)A\Gamma}{2} = \frac{\left(S_L + S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi}\right) \frac{S_s}{2 \sin \varphi}}{2} = \frac{\left(2S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi}\right) S_s}{4 \sin \varphi} \quad (5.1.3)$$

Εφόσον στον κρύσταλλο του ανατάση υπάρχουν τέσσερις ισοδύναμες (101) επιφάνειες που έχουν το σχήμα του ισοσκελούς τραπέζιου ΔΕΖΗ, για τον συνολικό υπολογισμό των εμβαδών των επιφανειών αυτών, η τιμή $E_{\Delta EZH}$ πολλαπλασιάζεται με τον αριθμό 4. Με τον τρόπο αυτό διαμορφώνονται οι παρακάτω σχέσεις:

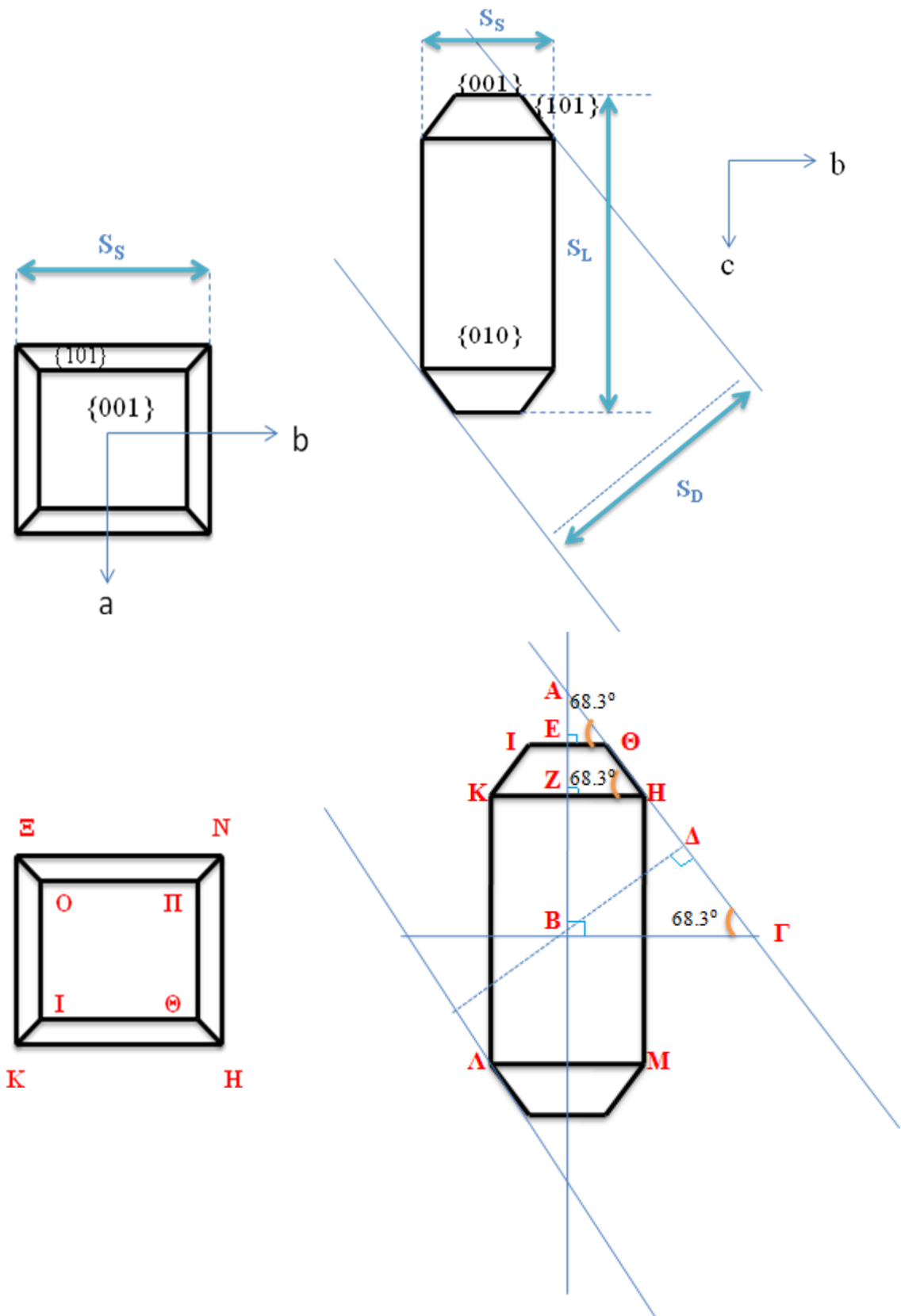
$$E_{\{101\}} = 4 \left[\frac{\left(2S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi}\right) S_s}{4 \sin \varphi} \right] = \frac{\left(2S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi}\right) S_s}{\sin \varphi} \quad (5.1.4)$$

Το εμβαδό για τις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση υπολογίστηκε με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$E_{\{001\}} = \frac{S_L^2 - E_{\{101\}}}{S_L^2} = 1 - \frac{E_{\{101\}}}{S_L^2} = 1 - \frac{\left(2S_L - \frac{S_s}{\tan \varphi}\right) S_s}{S_L^2 \sin \varphi} = 1 - \left(2 - \frac{1}{\tan \varphi} \frac{S_s}{S_L}\right) \frac{S_s}{S_L \sin \varphi}$$

$$E_{\{001\}} = 1 - \left(2 - \frac{A}{\tan \varphi}\right) \frac{A}{\sin \varphi} = 1 - \left(2 - \frac{A}{\tan 68.3^\circ}\right) \frac{A}{\sin 68.3^\circ} \quad (5.1.5)$$

Όπου $A = \frac{S_s}{S_L}, \varphi = 68.3^\circ$ (5.1.6)



Σχήμα 5.1.18: Σχηματική απεικόνιση της μέγιστης (S_L), της ελάχιστης (S_S) και της διαγώνιας (S_D) φαινομενικής διάστασης στο κρύσταλλο του ανατάση και της αρχής υπολογισμού των εμβαδών που αντιστοιχούν στις {001} και {101} έδρες.

Για τον υπολογισμό του εμβαδού καθώς και το ποσοστό των (001), (101) και (010) επιφανειών των δειγμάτων με μικροδομή νανοραβδίων, χρησιμοποιήθηκε η μικρότερη, η μεγαλύτερη και η διαγώνιος φαινομενική διάσταση για τους κρυσταλλίτες, όπως αυτοί υπολογίστηκαν από τη μέθοδο Rietveld. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση υπολογίστηκε από την (200), η μικρότερη από την (004), ενώ η διαγώνιος από τη (101) ανάκλαση Bragg.

Στο ορθογώνιο τρίγωνο ABΓ ισχύει η σχέση:

$$\sin 68.3^\circ = \frac{B\Delta}{B\Gamma} = \frac{\frac{S_D}{2}}{B\Gamma} = \frac{S_D}{2B\Gamma} \quad (5.1.7)$$

$$B\Gamma = \frac{S_D}{2 \sin 68.3^\circ}$$

Στο ορθογώνιο τρίγωνο ABΓ ισχύει η σχέση:

$$\tan 68.3^\circ = \frac{AB}{B\Gamma} \quad (5.1.8)$$

$$AB = \tan 68.3^\circ B\Gamma = \tan 68.3^\circ \frac{S_D}{2 \sin 68.3^\circ} = \frac{S_D}{2 \cos 68.3^\circ}$$

Το ευθύγραμμο τμήμα EB είναι ίσο με:

$$EB = \frac{S_L}{2} \quad (5.1.9)$$

Άρα για το ευθύγραμμο τμήμα AE ισχύει ότι:

$$AE = AB - EB = \frac{S_D}{2 \cos 68.3^\circ} - \frac{S_L}{2} = \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ} \quad (5.1.10)$$

Για το ορθογώνιο τρίγωνο AZH ισχύει ότι:

$$\tan 68.3^\circ = \frac{AZ}{ZH} \quad (5.1.11)$$

$$AZ = ZH \tan 68.3^\circ = \frac{S_S}{2} \tan 68.3^\circ$$

Από το ορθογώνιο τρίγωνο AEΘ ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\tan 68.3^\circ = \frac{AE}{E\Theta}$$

$$E\Theta = \frac{AE}{\tan 68.3^\circ} = \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ} = \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{2 \sin 68.3^\circ} \quad (5.1.12)$$

Άρα για τα ευθύγραμμα τμήματα ΙΘ και ΕΖ προκύπτουν οι σχέσεις:

$$I\Theta = 2E\Theta = 2 \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{2 \sin 68.3^\circ} = \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{\sin 68.3^\circ} \quad (5.1.13)$$

$$EZ = AZ - AE = \frac{S_S}{2} \tan 68.3^\circ - \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ} = \frac{S_S \sin 68.3^\circ - S_D + S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ} \quad (5.1.14)$$

Για τον υπολογισμό του εμβαδού ισοσκελούς τραπεζίου ΙΘΗΚ ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία:

$$E_{I\Theta H K} = \frac{(KH + I\Theta)EZ}{2} = \frac{\left(S_S + \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{\sin 68.3^\circ} \right) \frac{S_S \sin 68.3^\circ - S_D + S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ}}{2} \quad (5.1.15)$$

Άρα το εμβαδό των {101} εδρών στο κρύσταλλο του ανατάση με μορφολογία νανοραβδίων είναι:

$$E_{\{101\}} = 8E_{I\Theta H K} = 4 \left(S_S + \frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{\sin 68.3^\circ} \right) \frac{S_S \sin 68.3^\circ - S_D + S_L \cos 68.3^\circ}{2 \cos 68.3^\circ} \quad (5.1.16)$$

Για τον υπολογισμό του εμβαδού του ορθογωνίου ΚΗΛΜ ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία:

$$E_{K\eta\lambda\mu} = KH \cdot HM = S_S 2(AB - AZ) = \frac{S_D^2 - S_D S_S \sin 68.3^\circ}{\cos 68.3^\circ} \quad (5.1.17)$$

Άρα το εμβαδό των {010} εδρών στο κρύσταλλο του ανατάση με μορφολογία νανοραβδίων είναι:

$$E_{\{010\}} = 4 \frac{S_D^2 - S_D S_S \sin 68.3^\circ}{\cos 68.3^\circ} \quad (5.1.18)$$

Το εμβαδό του τετραγώνου ΙΘΟΠ είναι ίσο με:

$$E_{\{100\}} = I\Theta^2 = \left(\frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{\sin 68.3^\circ} \right)^2 \quad (5.1.19)$$

Άρα το εμβαδό των {001} εδρών στο κρύσταλλο του ανατάση με μορφολογία νανοραβδίων είναι:

$$E_{\{001\}} = 2E_{\{100\}} = 2 \left(\frac{S_D - S_L \cos 68.3^\circ}{\sin 68.3^\circ} \right)^2 \quad (5.1.20)$$

Πίνακας 5.2: Διαστάσεις των νανοκρυστάλλων (όπου S_S είναι η φαινομενική μικρότερη διάσταση η οποία αντιστοιχεί στην (004) ανάκλαση Bragg στη περίπτωση των νανοπλακιδίων ενώ για τα νανοραβδία αντιστοιχεί στην (200) ανάκλαση Bragg, S_L είναι η φαινομενική μεγαλύτερη διάσταση στον κρύσταλλο η οποία αντιστοιχεί στην (200) ανάκλαση Bragg στη περίπτωση των νανοπλακιδίων ενώ για τα νανοραβδία αντιστοιχεί στην (004) ανάκλαση Bragg) και τα εμβαδά των εδρών που είναι παρούσες στον αντίστοιχο κρύσταλλο.

Κωδικός Δείγματος	S_S (nm)	S_L (nm)	$E_{\{001\}}$ %	$E_{\{101\}}$ %	$E_{\{010\}}$ %
NP-NC	6.39	45.78	69.14	30.86	0
NP-W	7.63	43.10	60.54	39.46	0
NR	5.94	12.58	1.37	33.82	64.81
NP-Mg²⁺ 2 at%-NC	7.00	45.25	65.68	34.32	0
NP-Mg²⁺ 2 at%-W	5.81	51.59	75.20	24.80	0
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-NC	7.97	46.06	61.46	38.54	0
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-W	6.56	43.84	66.84	33.16	0
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-NC	4.83	51.15	79.30	20.70	0
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-W	5.88	36.64	64.23	35.77	0
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-NC	4.34	21.40	54.54	45.45	0
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	4.37	15.49	35.70	64.3	0
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	4.51	30.84	68.50	31.50	0
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	4.69	31.74	67.30	32.70	0
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	3.68	12.75	34.29	65.71	0
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	4.83	23.73	54.45	45.55	0

5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

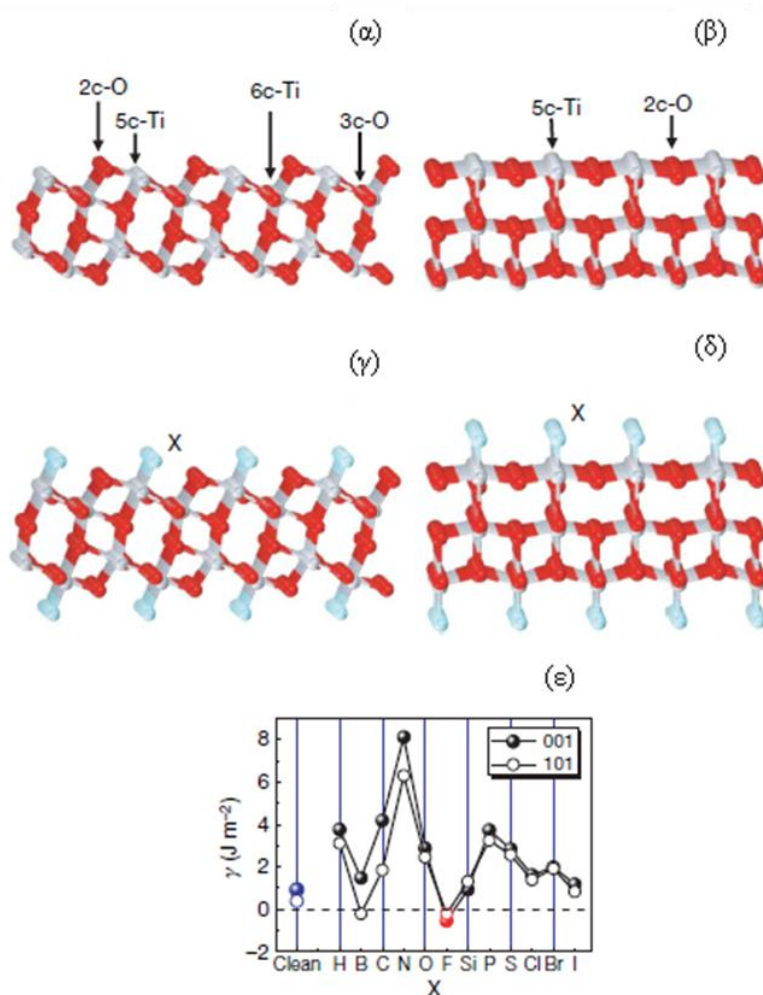
Η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και με τη ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας. Η μέθοδος της επιλεγμένης περιοχής (ηλεκτρονίων) περίθλασης (SAED) εφαρμόστηκε προκειμένου να προσδιοριστούν οι υπό μελέτη επιφάνειες των κρυστάλλων του ανατάση. Η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας των δειγμάτων της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag έγινε με τη τεχνική της φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς ακτίνων-X (EDS).

Βάσει των συμμετριών του κρυστάλλου του ανατάση, οι δύο επίπεδες, τετράγωνες επιφάνειες είναι $\{001\}$ έδρες και οι οκτώ ισοσκελείς τραπεζοειδείς επιφάνειες είναι οι $\{101\}$ έδρες. Η χρήση του υδροφθορικού οξέος, κατά τη διαδικασία παρασκευής των κρυστάλλων, έχει διττό ρόλο. Αρχικά, καθυστερεί τη ταχεία υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης του τιτανίου (TiF_4 ή $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$), η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία σύνθεσης. Στη συνέχεια, μειώνει την επιφανειακή ενέργεια γ των $\{001\}$ εδρών ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την ανισοτροπική ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τη $[001]$ διεύθυνση.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά τον σχηματισμό των ανόργανων κρυστάλλων υπό συνθήκες ισορροπίας, η τελική μορφολογία τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σειρά των τιμών των επιφανειακών ενεργειών του κρυστάλλου [171]. Η βασική κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη κρυστάλλων με επιθυμητή μορφολογία είναι η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας η οποία θα οδηγήσει τον κρύσταλλο σε διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης, ειδικότερα των κρυσταλλογραφικών του επιπέδων, επιτυγχάνοντας έτσι τη στοχευόμενη μικροδομή [172]. Κρυσταλλογραφικά επίπεδα τα οποία αναλογούν σε υψηλές επιφανειακές ενέργειες μειώνονται ταχέως κατά την διαδικασία ανάπτυξης του κρυστάλλου προκειμένου να επικρατήσουν οι επιφάνειες με τη χαμηλότερη τιμή επιφανειακής ενέργειας και το βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης. Για το κρύσταλλο του ανατάση η σειρά των επιφανειακών ενεργειών για τα κρυσταλλογραφικά του επίπεδα είναι $\gamma\{001\}$ (0.90 Jm^{-2}) $>$ $\gamma\{010\}$ (0.53 Jm^{-2}) $>$ $\gamma\{101\}$ (0.44 Jm^{-2}) [173,174].

Η υψηλή τιμή γ για τη (001) επιφάνεια αποδίδεται κυρίως στις υψηλές ενέργειες σύνδεσης (D_0) του H-H ($436.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) και O-O ($498.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) [175]. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας ένα στοιχείο με χαμηλή ενέργεια σύνδεσης (D_0) και

ταυτόχρονα με ισχυρή ικανότητα πρόσδεσης με το Ti, μπορεί να είναι ένα αποτελεσματικό μέσο για τη σταθεροποίηση της (001) επιφάνειας. Το φθόριο αποτελεί ένα τέτοιο στοιχείο όπου $D_0^{F-F}=158,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $D_0^{F-Ti}=569,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [176]. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί βιβλιογραφικά η επίδραση που επιφέρουν στη μορφολογία του κρυστάλλου 12 μη μεταλλικά άτομα (H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br και I) όταν προσροφώνται στην επιφάνεια του κρυστάλλου του ανατάση. Οι τιμές γ για τα διαφορετικά αυτά άτομα που είναι προσροφημένα στο κρύσταλλο του ανατάση απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.19. Από τα 12 αυτά μη μεταλλικά άτομα, το φθόριο είναι αυτό που δίνει τη χαμηλότερη τιμή επιφανειακής ενέργειας που αντιστοιχεί στην (001) επιφάνεια, καθιστώντας την και πιο σταθερή κατά την διαδικασία ανάπτυξης του κρυστάλλου [138].

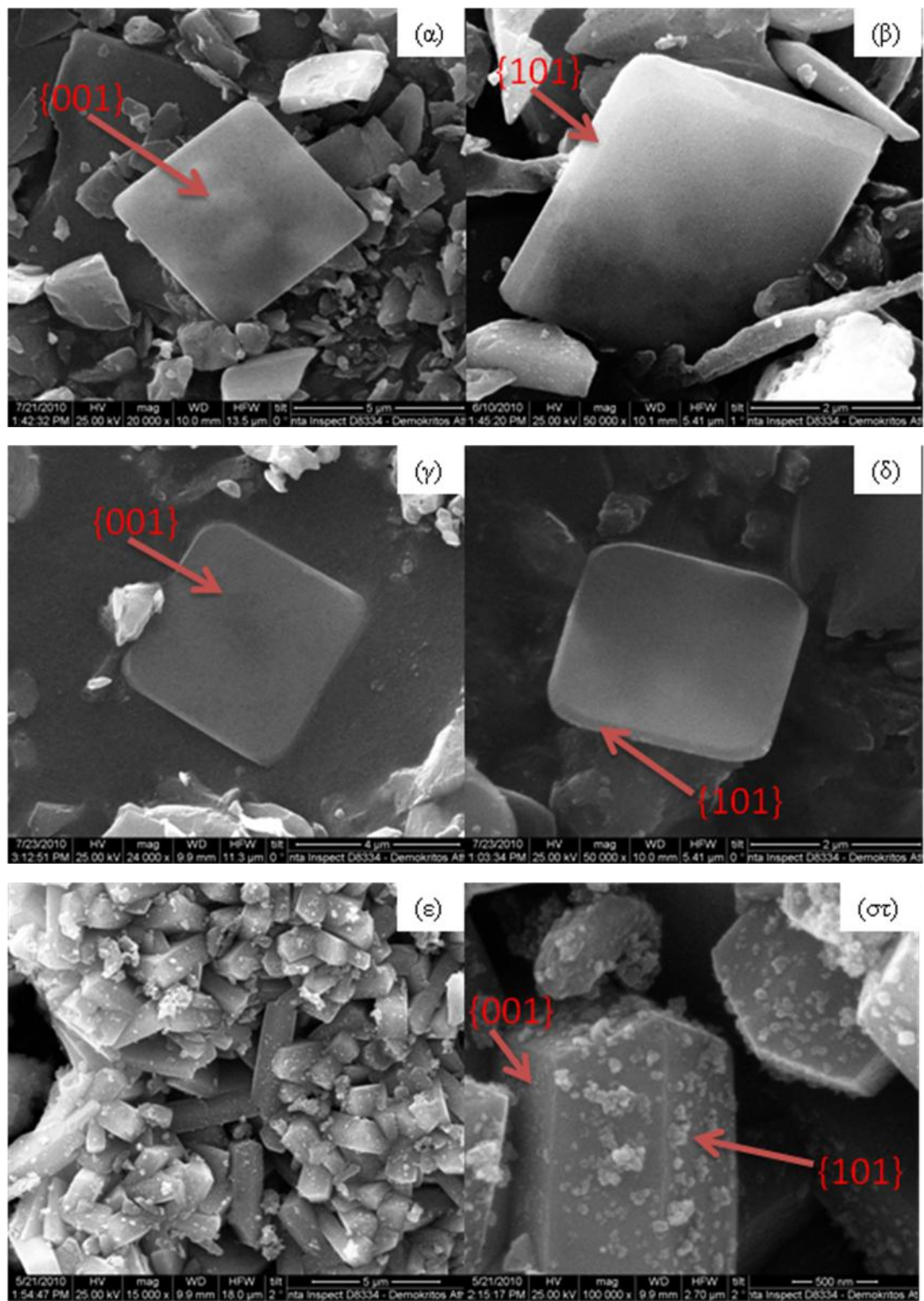


Σχήμα 5.1.19: Καθαρή (001) και (101) επιφάνεια του κρυστάλλου του ανατάση (α,β), προσροφημένα άτομα X πάνω στη (001) και (101) επιφάνεια (γ,δ), υπολογισμένες τιμές γ των επιφανειακών ενεργειών των αντίστοιχων (001) και (101) επιφανειών, για X= H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br και I.

5.1.4.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Οι μικροφωτογραφίες SEM της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.20. Σύμφωνα με τις μικροφωτογραφίες, το μέσο μήκος των όπως παρασκευασμένων (MP-NC), των ξεπλυμένων (MP-W) καθώς και των ψημένων (MP-C) κρυστάλλων είναι 4.5, 3.5, και 4.7 μm αντίστοιχα. Το μέσο πάχος των κρυσταλλιτών από τα ίδια δείγματα σύμφωνα με την προαναφερθείσα σειρά είναι 400, 500 nm και 1.2 μm αντίστοιχα. Είναι εμφανές από τις μικροφωτογραφίες ότι οι μικροκρυσταλλίτες έχουν την όψη πλακιδίων και συγκεκριμένα μικροπλακιδίων, δηλαδή οι $\{001\}$ επιφάνειες των κρυσταλλιτών του ανατάση είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις $\{101\}$ επιφάνειες του. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με την προγενέστερη ανάλυση των διαγραμμάτων XRD των αντίστοιχών δειγμάτων (Κεφ. 5.1.1.1).

Η μορφολογία των μικροκρυστάλλων που έχουν ξεπλυθεί με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH), προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από τις $\{001\}$ έδρες του κρυστάλλου του ανατάση, έχει διατηρηθεί (Σχήμα 5.1.20(γ,δ)). Η απομάκρυνση των ιόντων F^- από τις έδρες των μικροκρυστάλλων με τη διαδικασία της έψησης τους στους 600 °C προκάλεσε την αλλαγή στη μορφολογία των κρυστάλλων. Δημιουργήθηκαν συσσωματώματα καθώς επίσης και οι $\{101\}$ έδρες των κρυστάλλων διευρύνθηκαν και το πάχος των μικροκρυστάλλων αυξήθηκε (Σχήμα 5.1.20(ε,στ)). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης του δείγματος αυτού (Σχήμα 5.1.1) στο οποίο δεν εμφανίζεται ανισοτροπία, υποδηλώνοντας ότι όλα δείγματα μετά την κατεργασία έψησης τους επανήλθαν στη κατάσταση ισοτροπίας.

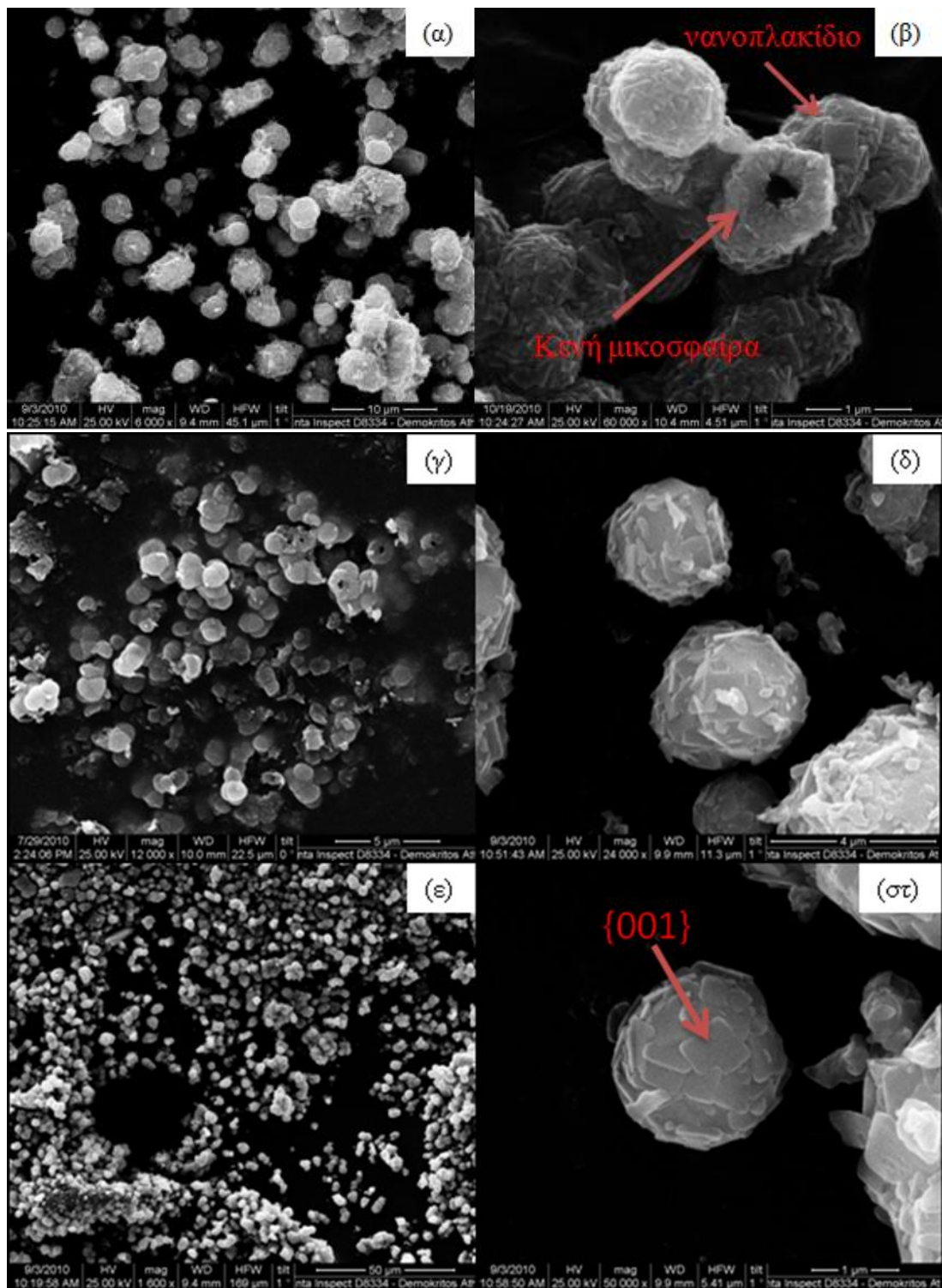


Σχήμα 5.1.20: Μικροφωτογραφίες (SEM) της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση, (α,β) MP-NC, (γ,δ) MP-W, (ε,στ) MP-C.

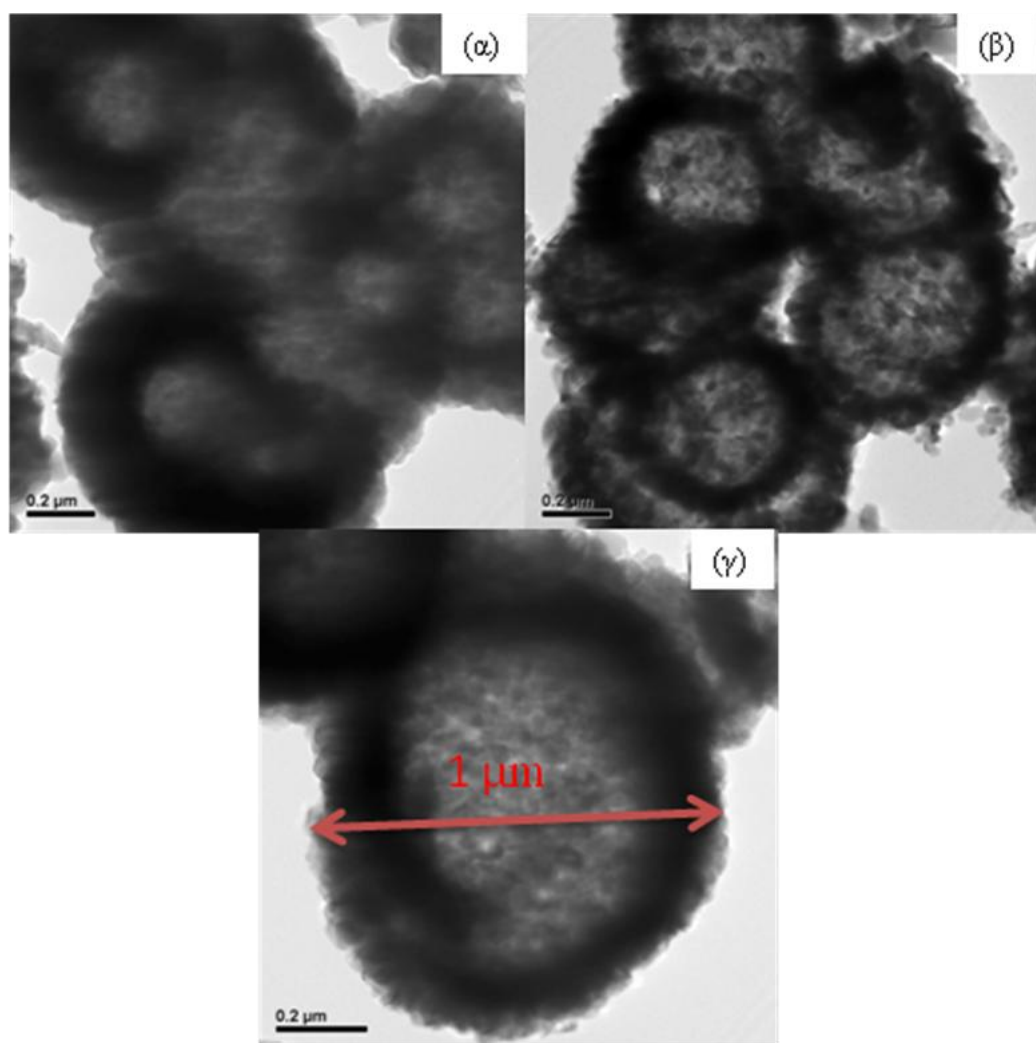
5.1.4.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

Στα Σχήματα 5.1.21 και 5.1.22 όπου απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες SEM και TEM αντίστοιχα των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση, είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει κάποιος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Οι κοίλες μικροσφαίρες είναι παρασκευασμένες από νανοπλακίδια με επικρατούσες τις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.21 (β), (δ), (στ). Η διάμετρος του κοίλων μικροσφαιρών είναι περίπου 1-2 μm (Σχήμα 5.1.22(γ)). Τα νανοπλακίδια είναι περίπου 200 nm. Η μορφολογία των ξεπλυμένων με υδατικό διάλυμα NaOH καθώς και των ψημένων στους 600 °C μικροσφαιρών έχει διατηρηθεί ίδια με αυτή των όπως παρασκευασθέντων δειγμάτων. Οι παρατηρήσεις αυτές είναι σε συμφωνία με την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD των δειγμάτων αυτών (Σχήμα 5.1.2) όπου ο τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών είναι εμφανής καθώς και η υπόθεση ότι οι διαστάσεις των μικροσφαιρών είναι της τάξης των μm επειδή δεν παρατηρούμε διαπλάτυνση στις κορυφές.

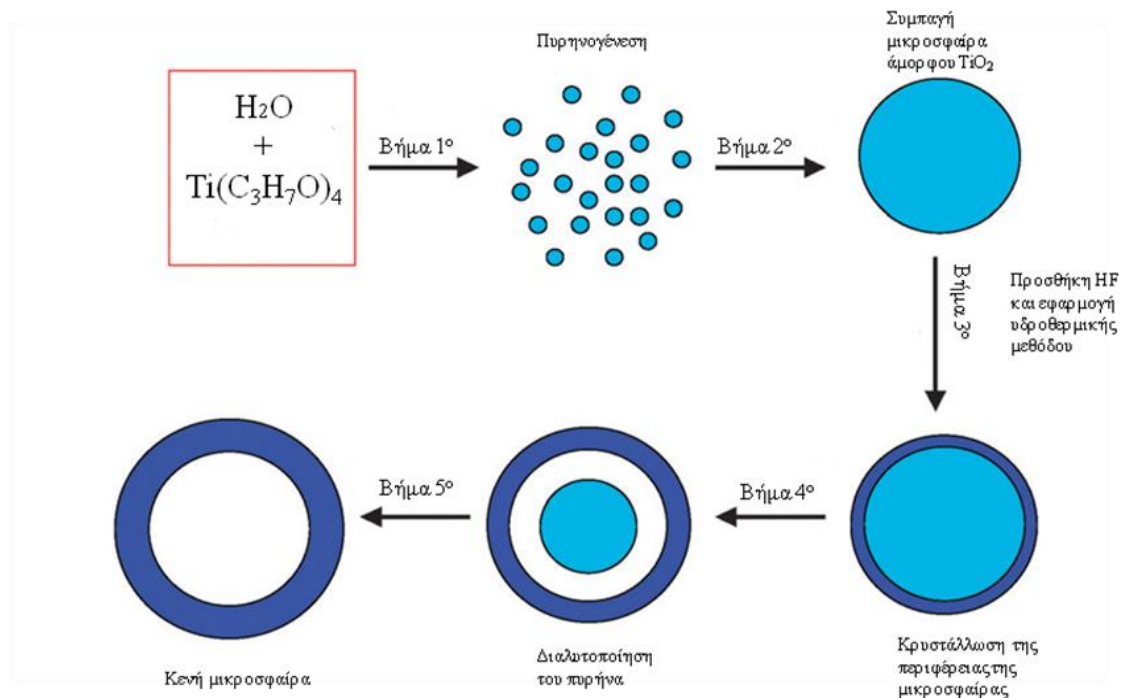
Στη μικροφωτογραφία TEM (Σχήμα 5.1.22) η περιφέρεια των μικροσφαιρών απεικονίζεται με πιο σκούρα απόχρωση σε σύγκριση με το εσωτερικό τους. Αυτό υποδηλώνει ότι το εσωτερικό τους είναι κοίλο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο μηχανισμός σχηματισμού των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση οφείλεται στο φθόριο [177,178]. Όταν το ισοπροποξειδίο του τιτανίου προστίθεται στο νερό πραγματοποιείται ταχεία υδρόλυση του αλκοξειδίου και σχηματίζονται συμπαγείς σφαίρες. Η προσθήκη υδροφθορίου στο διάλυμα επάγει τόσο τη διάλυση του εσωτερικού των μικροσφαιρών όσο και την επακόλουθη μεταφορά μάζας από τον πυρήνα προς την περιφέρεια των σφαιρών. Στη συνέχεια με τη χρήση της υδροθερμικής μεθόδου πραγματοποιείται η κρυστάλλωση των κοίλων μικροσφαιρών και δημιουργούνται στη περιφέρεια τους τα νανοπλακίδια των ανατάση με εκτεθειμένες τις {001} έδρες. Η όλη διαδικασία σχηματισμού των μικροσφαιρών απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1.23.



Σχήμα 5.1.21: Μικροφωτογραφίες (SEM) της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση, (α,β) MS-NC, (γ,δ) MS-W, (ε,στ) MS-C.



Σχήμα 5.1.22: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση, (α) MS-NC, (β) MS-W, (γ) MS-C.



Σχήμα 5.1.23: Μηχανισμός σχηματισμού των μικροσφαιρών παρασκευασμένα από νανοπλακίδια του ανατάση.

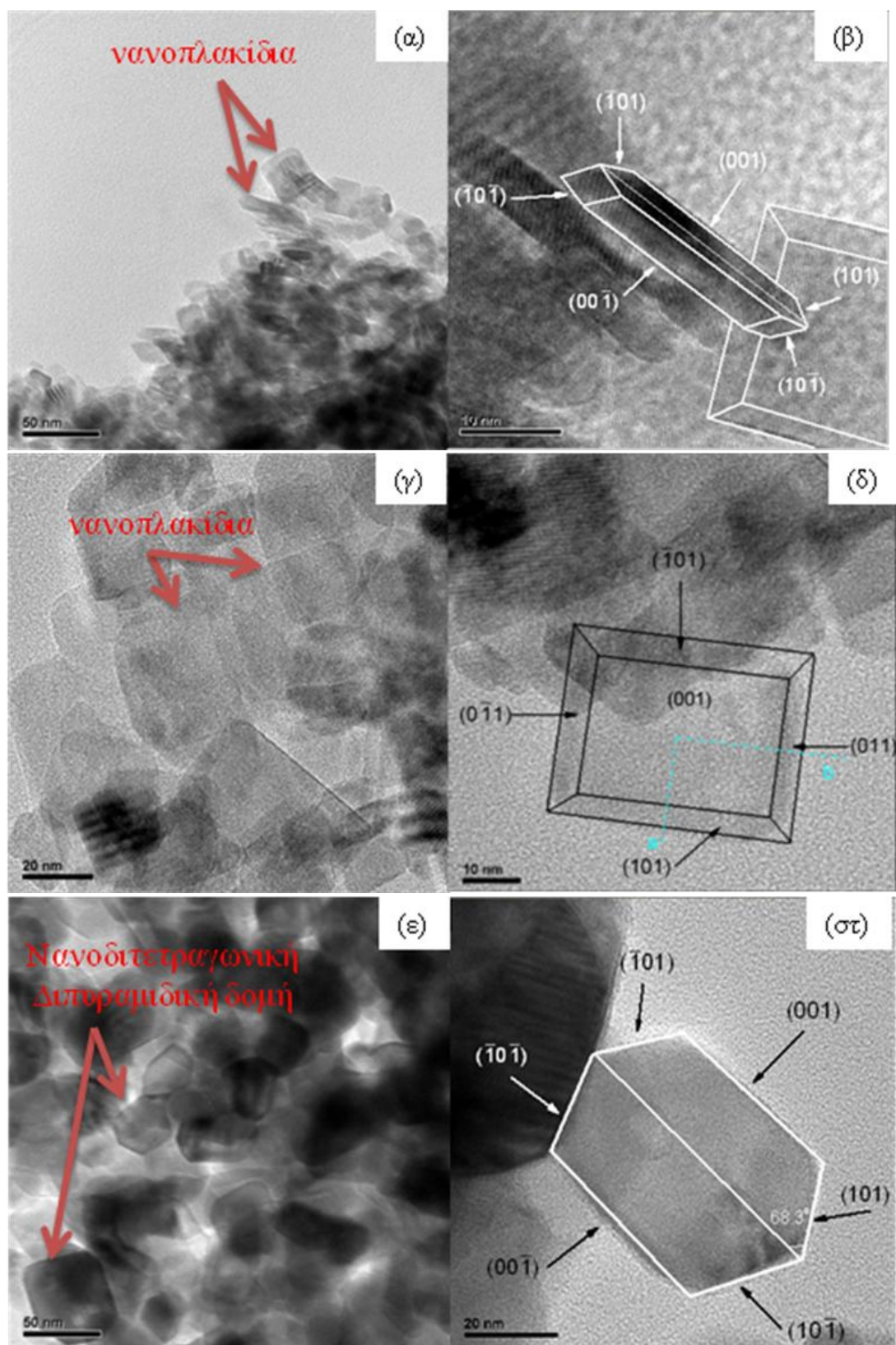
5.1.4.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Οι μικροφωτογραφίες TEM των νανοκρυστάλλων του ανατάση με επικρατούσες τις $\{001\}$ ή τις $\{101\}$ έδρες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.24. Η μέση τιμή του μήκους των αρχικώς παρασκευασμένων (NP-NC) και ξεπλυμένων (NP-W) νανοπλακιδίων ήταν 43.9 και 42.2 nm αντίστοιχα, ενώ για τα ψημένα δείγματα (NP-C) ήταν 50 nm. Η μέση τιμή του πάχους των δειγμάτων με κωδικούς NP-NC, NP-W και NP-C ήταν 6.4, 7.2 και 28 nm αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με τις υπολογισμένες τιμές που έδωσε η μέθοδος Rietveld, για τα όπως παρασκευασμένα και πλυμένα νανοπλακίδια, με πολύ μικρή απόκλιση μεταξύ των δύο τιμών. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση για το δείγμα με κωδικό NP-NC είναι 45.78 nm και για το δείγμα NP-W είναι 43.10 nm. Η μικρότερη φαινομενική διάσταση για τα προαναφερθέντα δείγματα είναι 6.39 nm και 7.63 nm αντίστοιχα.

Όπως παρατηρείται από τις μικροφωτογραφίες, οι μεγάλες τετράγωνες επιφάνειες των νανοπλακιδίων είναι οι $\{001\}$ έδρες και οι μικρές ισοσκελή τραπεζοειδής επιφάνειες είναι οι $\{101\}$ έδρες του κρυστάλλου του ανατάση (Σχήμα 5.1.24(δ)). Η γωνία μεταξύ της $\{001\}$ και $\{101\}$ έδρας είναι ίση με 68.3° (Σχήμα 5.1.24(στ)).

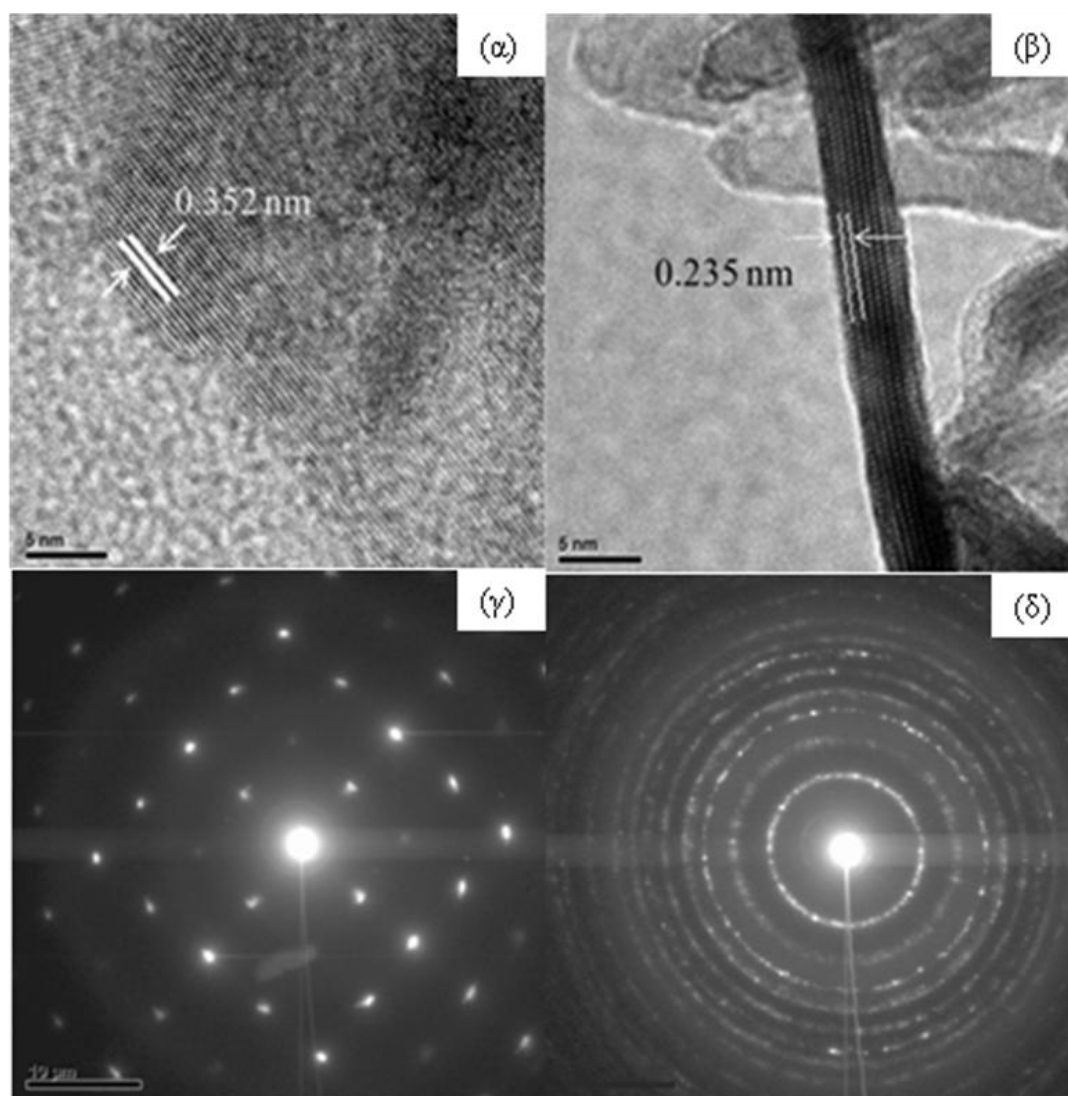
Είναι προφανές ότι οι νανοκρύσταλλοι μετά την έψηση τους στους 600 °C έχουν αλλάξει μορφολογία, η δομή των νανοπλακιδίων έχει μετατραπεί σε αυτή της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής. Η νέα αυτή μορφολογία έχει μεγαλύτερες διαστάσεις από τα όπως παρασκευασθέντα ή πλυμένα δείγματα. Συγκεκριμένα, οι {101} έδρες των νανοκρυστάλλων έχουν γίνει μεγαλύτερες και οι {001} έδρες έχουν γίνει μικρότερες. Αυτές οι αλλαγές προκαλούνται από τη θερμική επεξεργασία των νανοπλακιδίων προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από τις {001} έδρες. Ο κρύσταλλος του ανατάση τείνει να φτάσει στη κατάσταση θερμοδυναμικής του ισορροπίας καθώς τα νανοπλακίδια συσσωματώνονται μεταξύ τους. Με τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται επέκταση των θερμοδυναμικά επικρατέστερων {101} εδρών ($0,44 \text{ J/m}^2$) και συρρίκνωση των θερμοδυναμικά ασταθών {001} εδρών ($0,90 \text{ J/m}^2$) (Σχήμα 5.1.24(στ)). Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X (Σχήμα 5.1.3) όπου η ανισοτροπία των νανοκρυστάλλων κατά των άξονα c έχει χαθεί και οι κρύσταλλοι δεν έχουν πλέον τη δομή των νανοπλακιδίων.

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα από τις μικροφωτογραφίες TEM και της μεθόδου Rietveld είναι σε συμφωνία και το τελικό συμπέρασμα είναι ότι οι κρυσταλλίτες είναι πλακίδια, με διαστάσεις νανοκλίμακας και εμφανίζουν ανισοτροπία μεγέθους με τη μικρότερη διάσταση παράλληλα προς τον c κρυσταλλογραφικό άξονα και τη μεγαλύτερο παράλληλα προς τον a ή b. Αποτέλεσμα αυτής της μορφολογίας είναι ότι η (001) επιφάνεια των κρυστάλλων του ανατάση είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την (101) επιφάνεια τους.



Σχήμα 5.1.24: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση, (α,β) NP-NC, (γ,δ) MP-W, (ε,στ) MP-C.

Στο Σχήμα 5.1.25(α) απεικονίζονται οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις στην πάνω πλευρά του νανοπλακιδίου και είναι της τάξης των 0.352 nm υποδηλώνοντας ότι οι πλάγιες τραπεζοειδή επιφάνειες είναι οι ισοδύναμες (101) επιφάνειες. Επίσης, οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις ανάμεσα στις δύο παράλληλες επιφάνειες των νανοπλακιδίων είναι ισοδύναμες με 0.235 nm υποδηλώνοντας ότι η πάνω επίπεδη τους επιφάνεια είναι η (001) (Σχήμα 5.1.25(β)). Η απεικόνιση της επιλεγμένης περιοχής περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) από ένα μεμονωμένο νανοπλακίδιο (Σχήμα 5.1.25(γ)) δείχνει ότι τα νανοπλακίδια είναι μονοκρυσταλλοί. Η εικόνα της περίθλασης από ένα μέρος του δείγματος δίνει χαρακτηριστικά πολυκρυσταλλικού δείγματος, που αντιστοιχεί αποκλειστικά στη φάση του ανατάση (Σχήμα 5.1.25 (δ)).

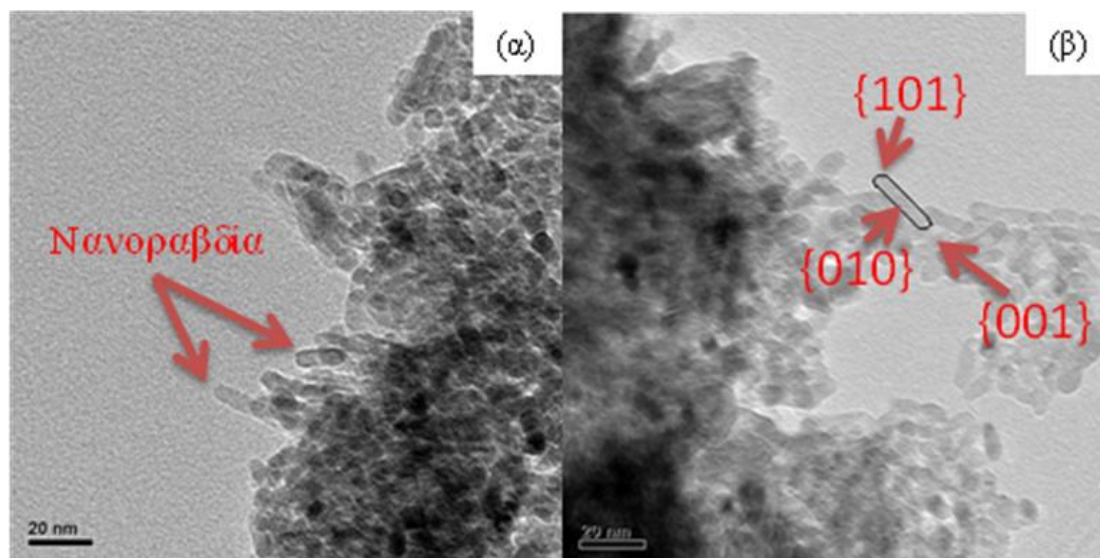


Σχήμα 5.1.25: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση του δείγματος NP-W, (α) ενδοπλεγματικές αποστάσεις της (101) επιφάνειας,

(β) ενδοπλεγματικές αποστάσεις της (001) επιφάνειας, (γ,δ) επιλεγμένη περιοχή (ηλεκτρονίων) περίθλασης (SAED).

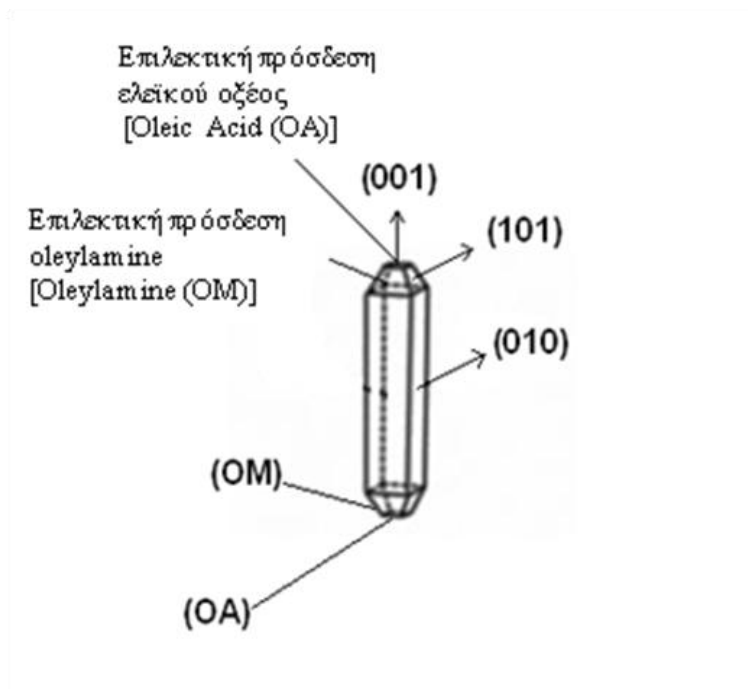
5.1.4.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Τα νανοραβδία είναι αναπτυγμένα κατά τη [001] διεύθυνση και έχουν επικρατούσα τη {010} έδρα του κρυστάλλου του ανατάση όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.26. Η ανάπτυξη αυτή των κρυστάλλων κατά τον άξονα c επιβεβαιώνεται επίσης και από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 5.1.4). Η μέση τιμή του μήκους και του πλάτους των νανοραβδίων είναι 13.3 nm και 4.6 nm αντίστοιχα. Η τιμή αυτή έρχεται σε συμφωνία με υπολογισμένη με τη μέθοδο Rietveld, όπου η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση των δειγμάτων είναι 12.58 nm ενώ η μικρότερη είναι 5.94 nm.



Σχήμα 5.1.26: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των νανοραβδίων του ανατάση (α,β) NR.

Η παρουσία oleylamine και ελαϊκού οξέος στο διάλυμα κατά τη διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων του ανατάση μέσα στο αυτόκλειστο συντέλεσαν στη δημιουργία νανοραβδίων. Το ελαϊκό οξύ [Oleic Acid (OA)] προσδένεται επιλεκτικά στις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση, ενώ η oleylamine [Oleylamine (OM)] προσδένεται επιλεκτικά στις {101} έδρες περιορίζοντας έτσι την ανάπτυξη του κρυστάλλου προς τις αντίστοιχες διευθύνσεις [179,180]. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι η ευνοημένη ανάπτυξη των {010} εδρών στο κρυστάλλο του ανατάση και ο σχηματισμός των νανοραβδίων (Σχήμα 5.1.27).

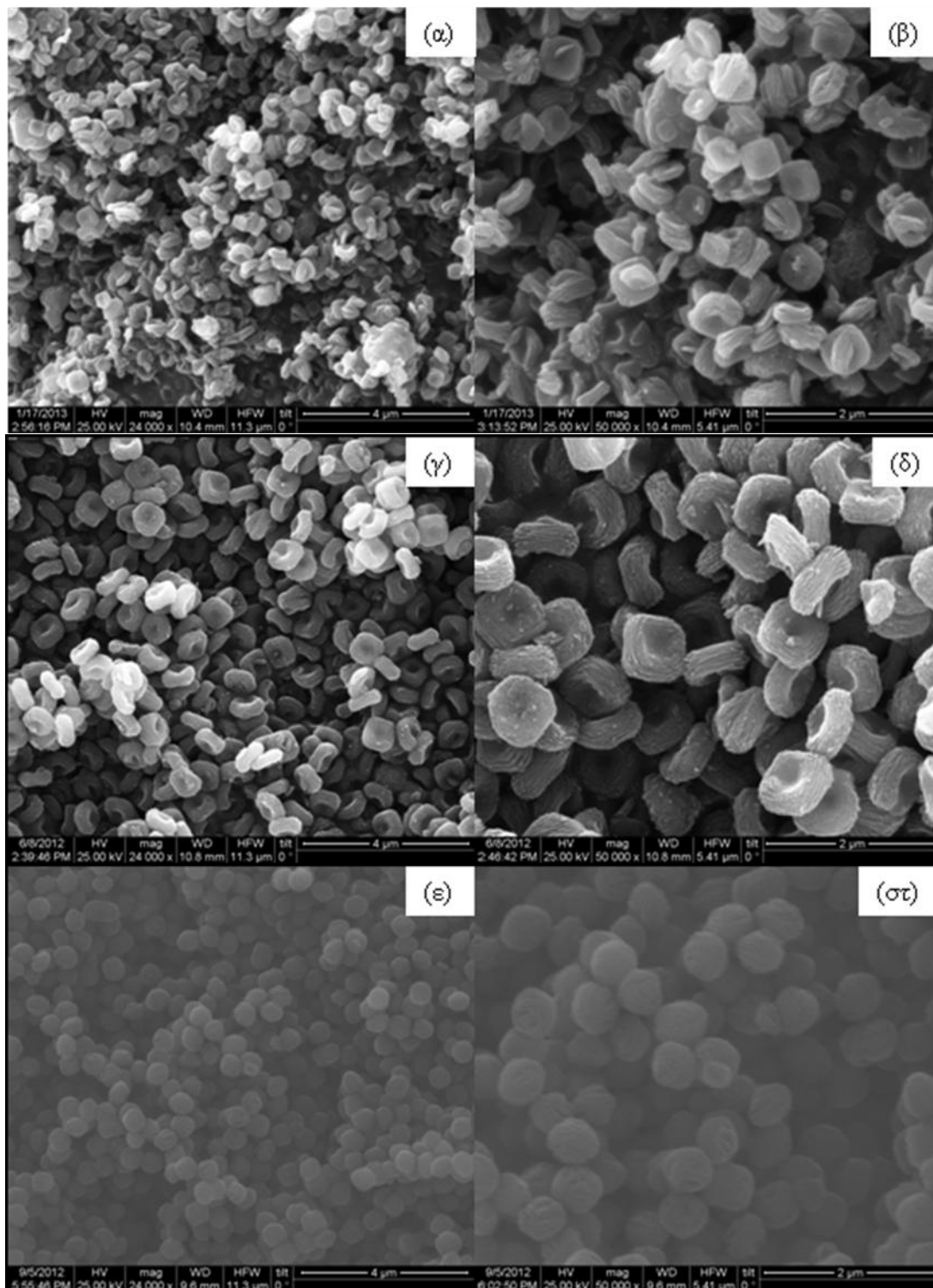


Σχήμα 5.1.27: Μηχανισμός σχηματισμού των νανοραβδίων του ανατάση.

5.1.4.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Με την προσπάθεια εναπόθεσης προσμίξεων ιόντων μαγνησίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση, η μορφολογία των νανοπλακιδίων άλλαξε εντελώς. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοπλακίδια έχουν ενωθεί σχηματίζοντας συστάδες το ένα πάνω από το άλλο δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό ένα ξεχωριστό, μεγαλύτερο νανοκρυστάλλο (Σχήματα 5.1.28-31). Η πυκνότητα των στοιβαγμένων νανοπλακιδίων είναι υψηλότερη στην περιφέρεια του νέων παρασκευασθέντων νανοκρυστάλλων. Η παρατήρηση αυτή πηγάζει συγκεκριμένα από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.29(β), 5.1.30(β)) όπου το χρώμα του νανοκρυστάλλου είναι πιο σκούρο, σε σύγκριση με το εσωτερικό του τμήμα. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των ιόντων μαγνησίου μέσα στο πλέγμα του ανατάση η μορφολογία των νανοκρυστάλλων αλλάζει και πάλι. Τα νανοπλακίδια έχουν στοιβαχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν παρόμοια μορφολογία με αυτή του αχινού, με τη διαφορά όμως ότι τα αγκάθια του έχουν αντικατασταθεί από νανοπλακίδια (Σχήμα 5.1.31(β)). Οι προαναφερθείσες μικροφωτογραφίες SEM και TEM των δειγμάτων συμφωνούν με τα αποτελέσματα της μεθόδου περίθλασης

ακτίνων X, όπου η διαπλάτυνση συγκεκριμένων ανακλάσεων Bragg αποδόθηκαν στη μορφολογία κρυσταλλιτών με όψη νανοπλακιδίων (Κεφ. 5.1.1.6).



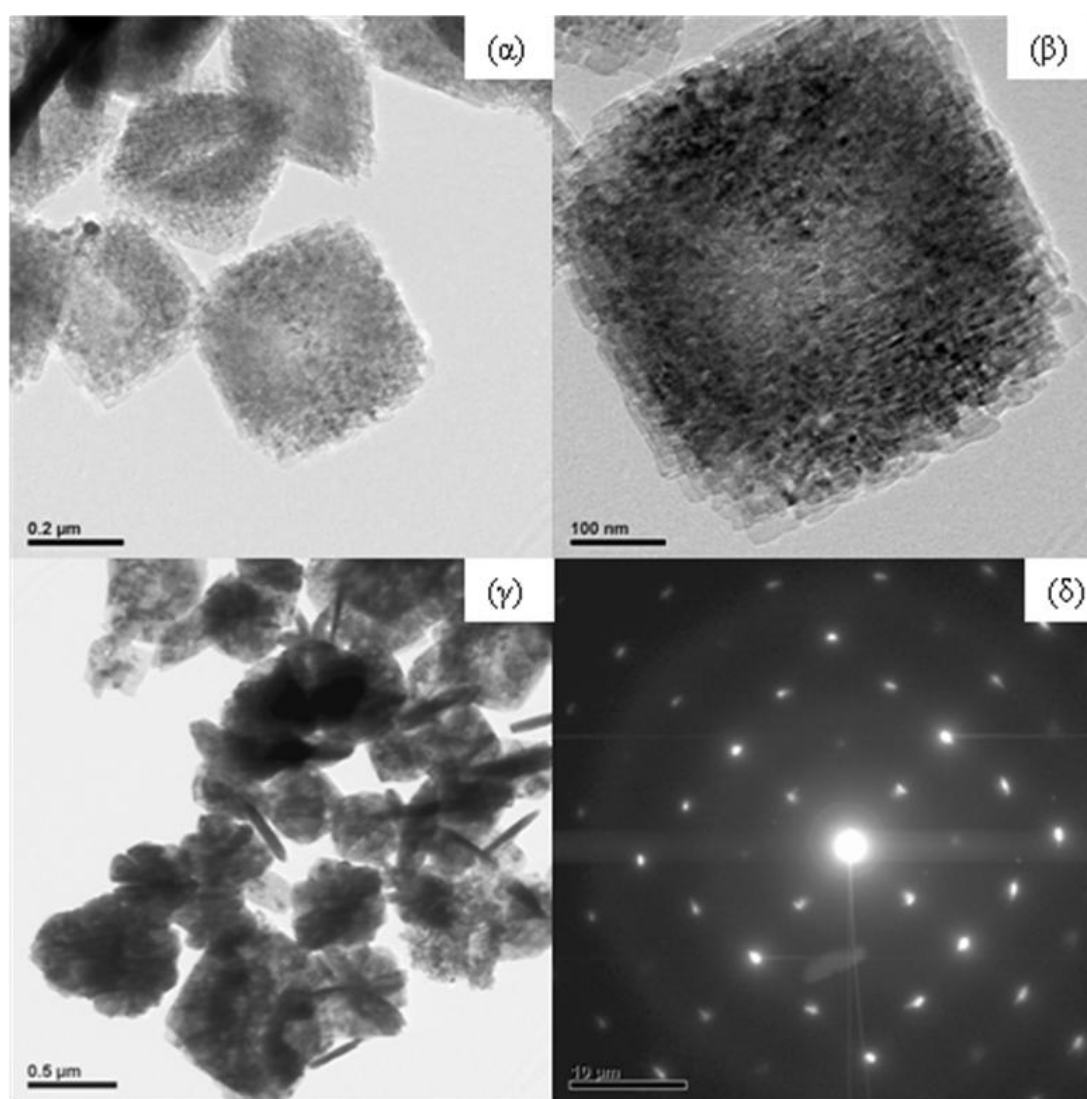
Σχήμα 5.1.28: Μικροφωτογραφίες (SEM) της σειράς της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺, (α,β) NP-Mg²⁺ 2at%-W, (γ,δ) NP-Mg²⁺ 5.1at%-W, (ε,στ) NP-Mg²⁺ 6.2at%-W.

Η απεικόνιση της επιλεγμένης περιοχής περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) των νανοκρυστάλλων του ανατάση με το χαμηλότερο ποσοστό προσμίξεων ιόντων μαγνησίου (Σχήμα 5.1.29(δ)) δείχνει ότι τα νανοπλακίδια ευθυγραμμίζονται τέλεια το ένα πάνω από το άλλο σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο ένα μονοκρύσταλλο. Καθώς η περιεκτικότητα των ιόντων μαγνησίου ως προσμίξεις μέσα στο πλέγμα ανατάση αυξάνεται, περισσότερα νανοπλακίδια στοιβάζονται καθιστώντας το κρύσταλλο πιο πυκνό και πιο παχύ (Σχήμα 5.1.30(α,β)). Η αντίστοιχη απεικόνιση επιλεγμένης περιοχής περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) (Σχήμα 5.1.30(δ)) λόγω της παρατήρησης πολλαπλών κορυφών περίθλασης δείχνει ότι τα νανοπλακίδια αρχίζουν να χάνουν την τέλεια ευθυγράμμιση τους και ο νέος κρύσταλλος δεν μπορεί να θεωρηθεί πλέον ως μονοκρύσταλλος. Με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των ιόντων μαγνησίου, τα νανοπλακίδια που απαρτίζουν το νέο κρύσταλλο είναι τυχαία προσανατολισμένα όπως επιβεβαιώνεται και από τη αντίστοιχη επιλεγμένη περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) των νανοκρυστάλλων (Σχήμα 5.1.31(δ)), όπου η μεγάλη διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης υποδηλώνει πολυκρυσταλλικό δείγμα.

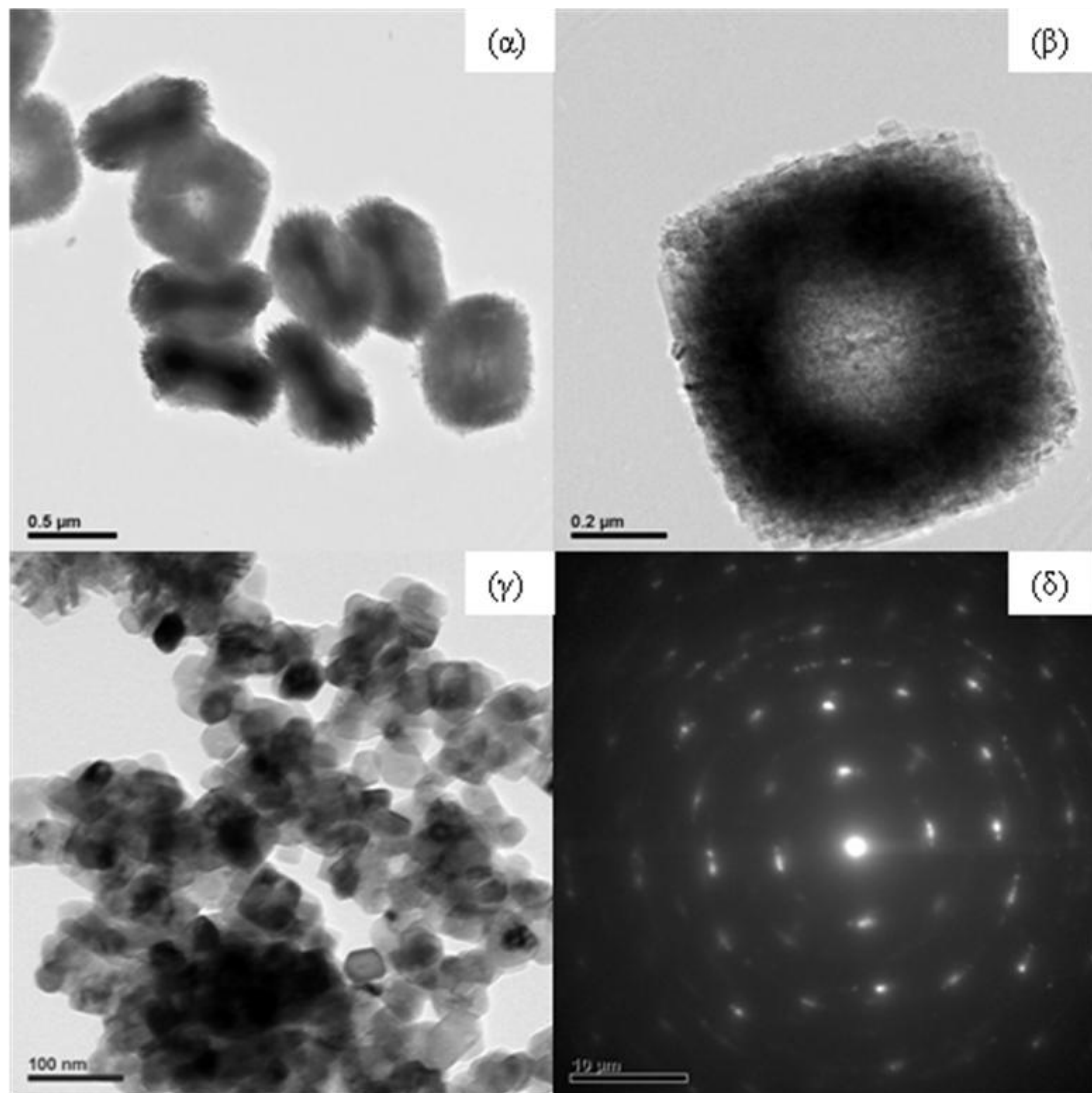
Η μορφολογία, των ξεπλυμένων με υδατικό διάλυμα NaOH νανοκρυστάλλων του ανατάση υπό διάφορες αναλογίες προσμίξεων ιόντων μαγνησίου, διατηρείται η ίδια με αυτή των αρχικά παρασκευασμένων δειγμάτων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα Σχήματα 5.1.29-31 (α,β), καθώς επίσης και από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Σχήματα 5.1.5-7), τα οποία αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 5.1.1.6. Ύστερα από την έψηση των αρχικά παρασκευασμένων δειγμάτων στους 600 °C η μορφολογία των κρυστάλλων δεν διατηρήθηκε. Συγκεκριμένα, οι κρύσταλλοι έχασαν την ανισοτροπία τους, επανήλθαν στη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τους και συσσωματώθηκαν μεταξύ τους (Σχήματα 5.1.35-37 (γ)). Η παρατήρηση αυτή της μη διατήρησης της ανισοτροπίας των κρυστάλλων συμφωνούν και με τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης των ψημένων δειγμάτων (Σχήματα 5.1.5-7).

Η μέση τιμή του μήκους των αρχικώς παρασκευασμένων κρυστάλλων με κωδικό NP-Mg²⁺ 2at%-NC, NP-Mg²⁺ 5.1at%-NC και NP-Mg²⁺ 6.2at%-NC είναι 459.5, 800 και 600 nm αντίστοιχα, ενώ η μέση τιμή του πάχους των ίδιων δειγμάτων είναι 137.5, 250, 537.5 nm αντίστοιχα. Οι ξεπλυμένοι κρύσταλλοι με κωδικό Mg²⁺ 2at%-W, NP-Mg²⁺ 5.1at%-W και NP-Mg²⁺ 6.2at%-W έχουν μέση τιμή μήκους 406, 600 και 562.5 nm και μέση τιμή πάχους 100, 275 και 500 nm αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές προέκυψαν

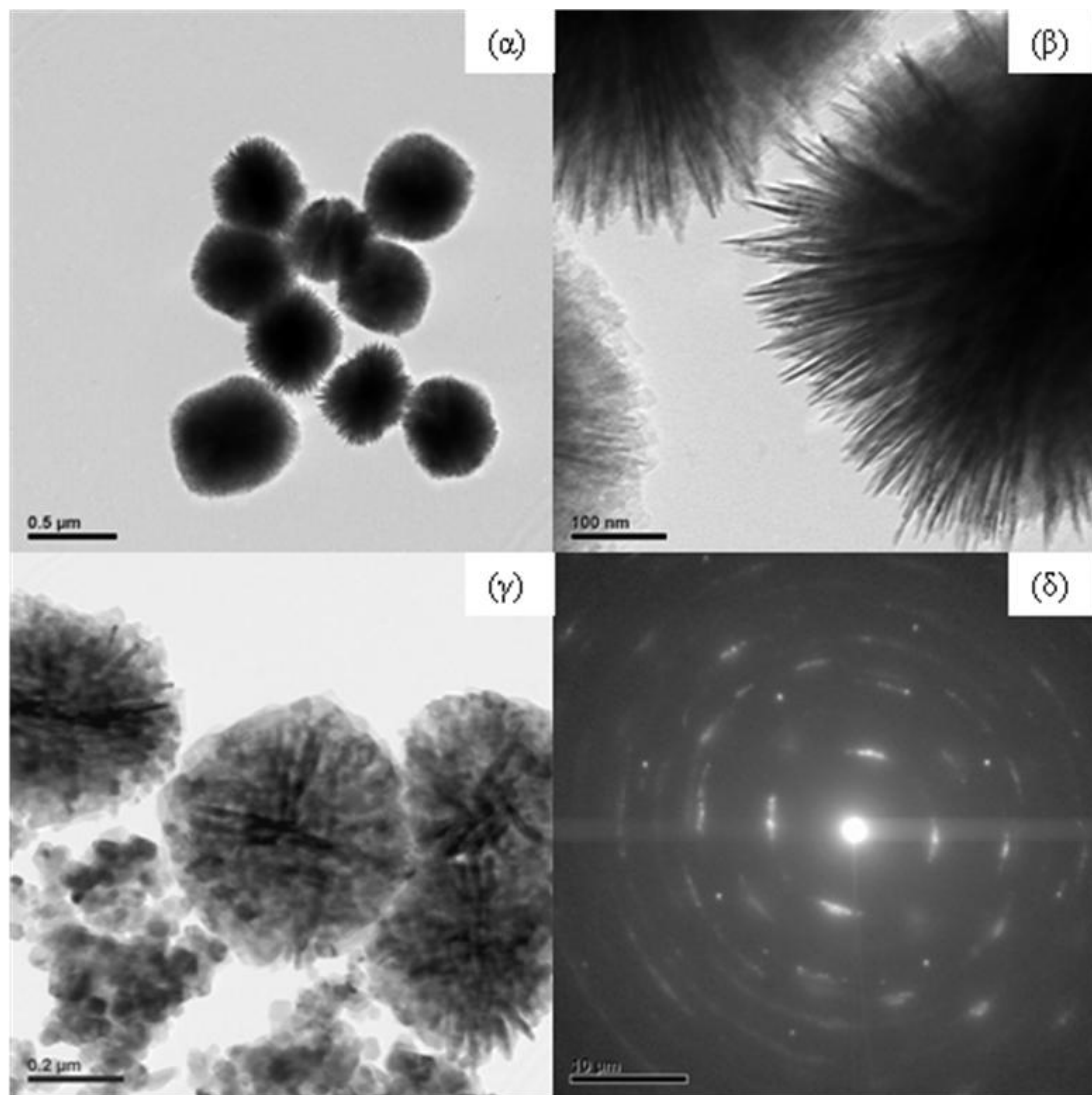
από τις μικροφωτογραφίες SEM και TEM των δειγμάτων αυτών. Με βάση τη μέθοδο Rietveld υπολογίστηκαν τα μεγέθη των νανοπλακιδίων από τα οποία απαρτίζονται οι προαναφερόμενοι κρύσταλλοι. Συγκεκριμένα, για τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα με κωδικό NP-Mg²⁺ 2at%-NC, NP-Mg²⁺ 5.1at%-NC και NP-Mg²⁺ 6.2at%-NC η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση είναι 45.25, 46.06 και 51.15 nm και η μικρότερη είναι 7.00, 7.97 και 4.83 nm αντίστοιχα. Τα ξεπλυμένα δείγματα Mg²⁺ 2at%-W, NP-Mg²⁺ 5.1at%-W και NP-Mg²⁺ 6.2at%-W έχουν 51.59, 43.84 και 36.64 nm μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση και μικρότερη 5.81, 6.56 και 5.88 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.29: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺, (α) NP-Mg²⁺ 2at%-NC, (β) NP-Mg²⁺ 2at%-W, (γ) NP-Mg²⁺ 2at%-C, (δ) επιλεγμένη περιοχή (ηλεκτρονίων) περίθλασης (SAED) του δείγματος NP-Mg²⁺ 2at%-W.



Σχήμα 5.1.30: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} , (α) NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC, (β) NP- Mg^{2+} 5.1at%-W, (γ) NP- Mg^{2+} 5.1at%-C, (δ) επιλεγμένη περιοχή (ηλεκτρονίων) περίθλασης (SAED) του δείγματος NP- Mg^{2+} 5.1at%-W.

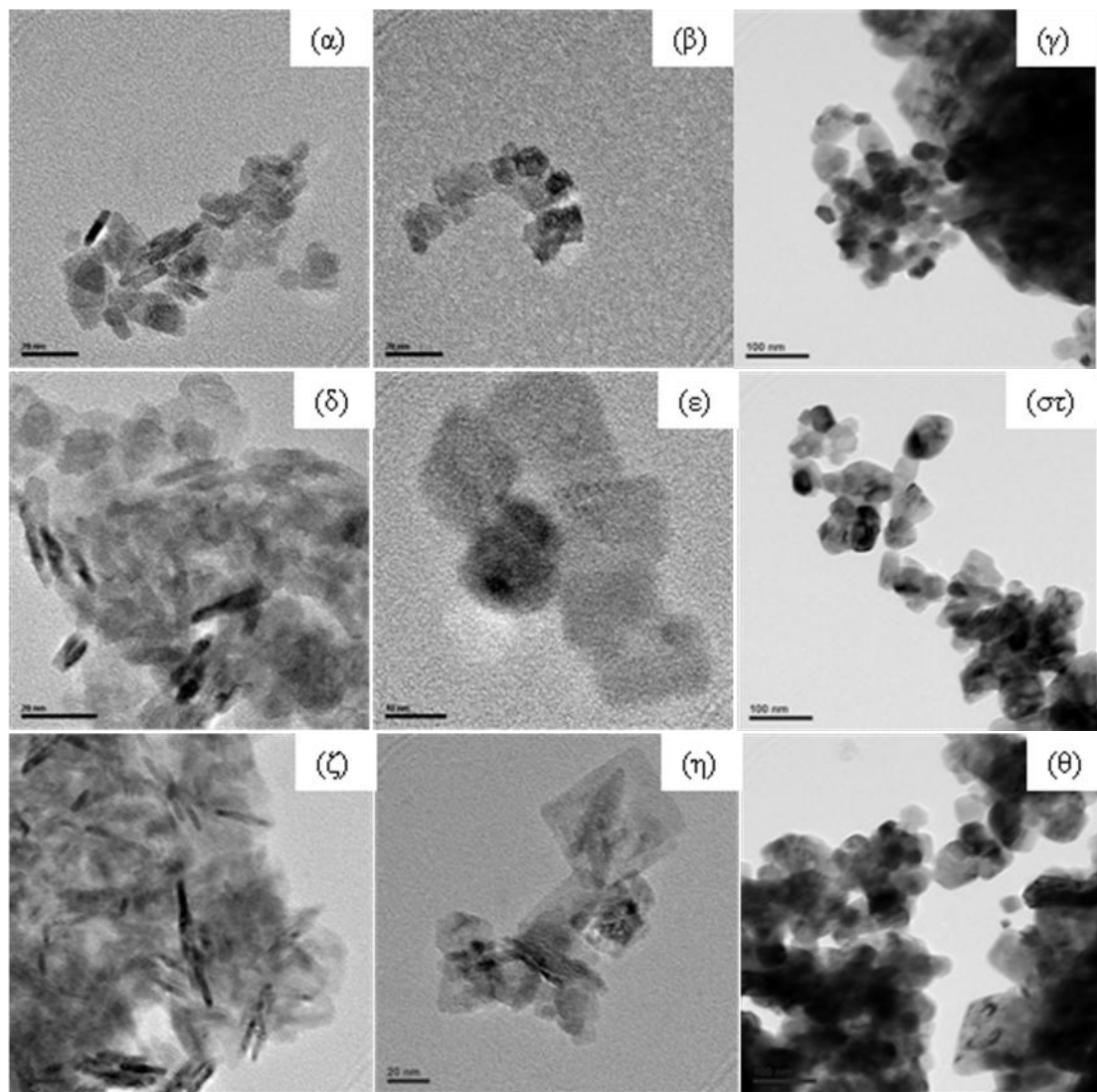


Σχήμα 5.1.31: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} , (α) NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC, (β) NP- Mg^{2+} 6.2at%-W, (γ) NP- Mg^{2+} 6.2at%-C, (δ) επιλεγμένη περιοχή (ηλεκτρονίων) περίθλασης (SAED) του δείγματος NP- Mg^{2+} 6.2at%-W.

5.1.4.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στο Σχήμα 5.1.32 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες TEM από τα νανοπλακίδια του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} υπό διάφορες αναλογίες. Η μορφολογία των νανοπλακιδίων έχει διατηρηθεί ίδια με αυτή των καθαρών κρυστάλλων του ανατάση ακόμη και μετά τη προσθήκη προσμίξεων ιόντων μαγγανίου μέσα στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Συγκεκριμένα, η δομή όλων των πλυμένων δειγμάτων με υδατικό διάλυμα NaOH (Σχήμα 5.1.32(β,ε,η)) είναι ίδια με αυτή των αρχικώς παρασκευασμένων δειγμάτων (Σχήμα 5.1.32(α,δ,ζ)), και έχουν όψη νανοπλακιδίων. Μετά την έψηση των δειγμάτων στους 600 °C η μορφολογία των νανοπλακιδίων καταστρέφεται και οι κρύσταλλοι δημιουργούν συσσωματώματα επανερχόμενοι στην κατάσταση θερμοδυναμικής τους ισορροπίας (Σχήμα 5.1.32(γ,στ,θ)). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με την ερμηνεία των διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των αντίστοιχών δειγμάτων (Σχήμα 5.1.8-10) από τα οποία βγήκε το πόρισμα ότι οι κρυσταλλίτες έχουν όψη νανοπλακιδίων.

Σύμφωνα με τις μικροφωτογραφίες TEM, η μέση τιμή του μήκους των νανοπλακιδίων με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-NC, NP- Mn^{4+} 2at%-W, NP- Mn^{4+} 6at%-NC, NP- Mn^{4+} 6at%-W, NP- Mn^{4+} 7at%-NC, NP- Mn^{4+} 7at%-W είναι 20.39, 14.78, 28.18, 30, 11.4 και 22 nm αντίστοιχα και η μέση του πάχους των ίδιων δειγμάτων είναι 3.74, 4.15, 4, 4.32, 2.8 και 4.3 nm αντίστοιχα. Οι διαστάσεις αυτές των νανοπλακιδίων έρχονται σε συμφωνία με τις διαστάσεις που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Rietveld. Η μεγαλύτερη φαινομενική διάσταση για τα δείγματα με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-NC, NP- Mn^{4+} 2at%-W, NP- Mn^{4+} 6at%-NC, NP- Mn^{4+} 6at%-W, NP- Mn^{4+} 7at%-NC, NP- Mn^{4+} 7at%-W είναι 21.40, 15.49, 30.84, 31.74, 12.75 και 23.727 αντίστοιχα. Η μικρότερη φαινομενική διάσταση για τα δείγματα με την προαναφερθείσα σειρά κωδικών είναι ίση με 4.34, 4.37, 4.51, 4.66, 3.68 και 4.83 nm αντίστοιχα.

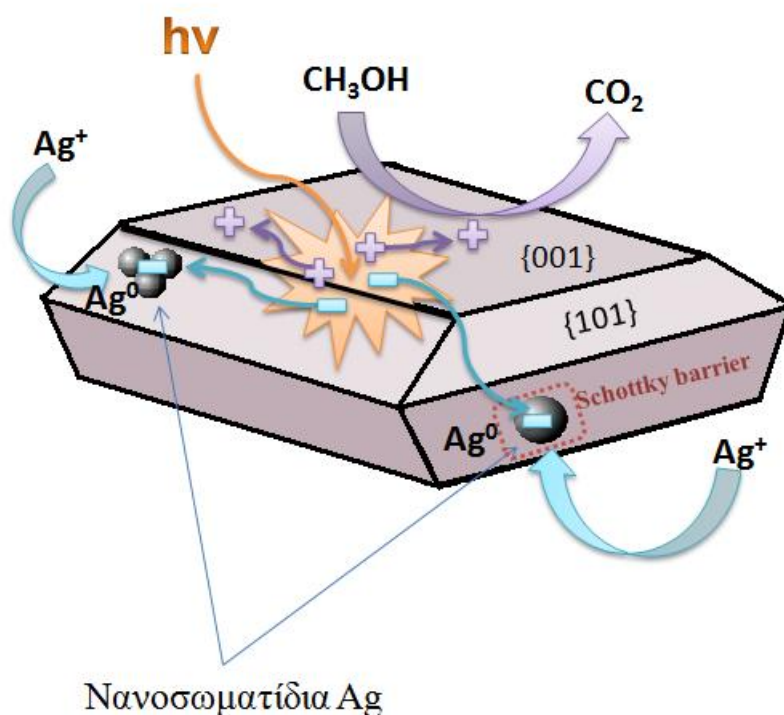


Σχήμα 5.1.32: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} , (α) NP- Mn^{4+} 2at%-NC, (β) NP- Mn^{4+} 2at%-W, (γ) NP- Mn^{4+} 2at%-C, (δ) NP- Mn^{4+} 6at%-NC, (ε) NP- Mn^{4+} 6at%-W, (στ) NP- Mn^{4+} 6at%-C, (ζ) NP- Mn^{4+} 7at%-NC, (η) NP- Mn^{4+} 7at%-W, (θ) NP- Mn^{4+} 7at%-C.

5.1.3.7 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

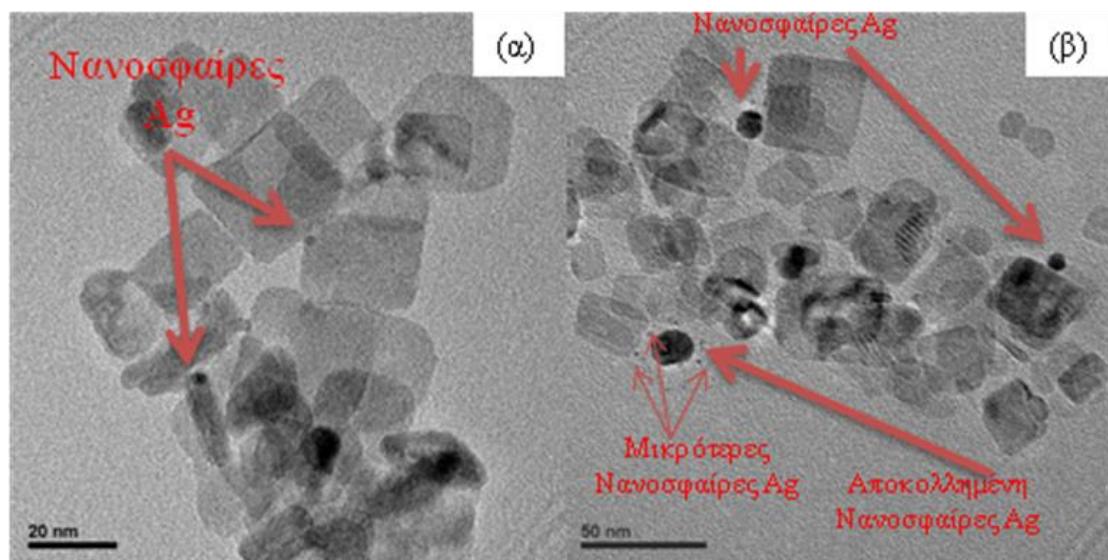
Καθώς ακτινοβολούνται τα νανοπλακίδια του ανατάση με UV-A ακτινοβολία, τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών διαχωρίζονται χωρικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος. Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς τις {101} έδρες ενώ οι οπές μεταναστεύουν στις {001} έδρες των νανοπλακιδίων. Αυτό σημαίνει ότι οι αντιδράσεις αναγωγής λαμβάνουν χώρα στις {101} έδρες και οι αντιδράσεις οξειδώσεως λαμβάνουν χώρα στις {001} έδρες [57, 58, 59]. Στο παρών σύστημα επιφανειακής τροποποίησης των κρυσταλλιτών, τα ηλεκτρόνια που παρευρίσκονται στην επιφάνεια των νανοπλακιδίων δρουν τόσο ως αναγωγικοί παράγοντες για τη μετατροπή των ιόντων Ag^+ σε μεταλλικό Ag, όσο και ως αρνητικά φορτία για την έλξη στις {101} έδρες των υπολοίπων ιόντων Ag^+ που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα [181]. Οι οπές από την άλλη πλευρά καταναλώνονται για την οξείδωση της μεθανόλης στο διάλυμα (Σχήμα 5.1.33).

Νανοπλακίδιο του ανατάση με επικρατούσες τις {001} έδρες

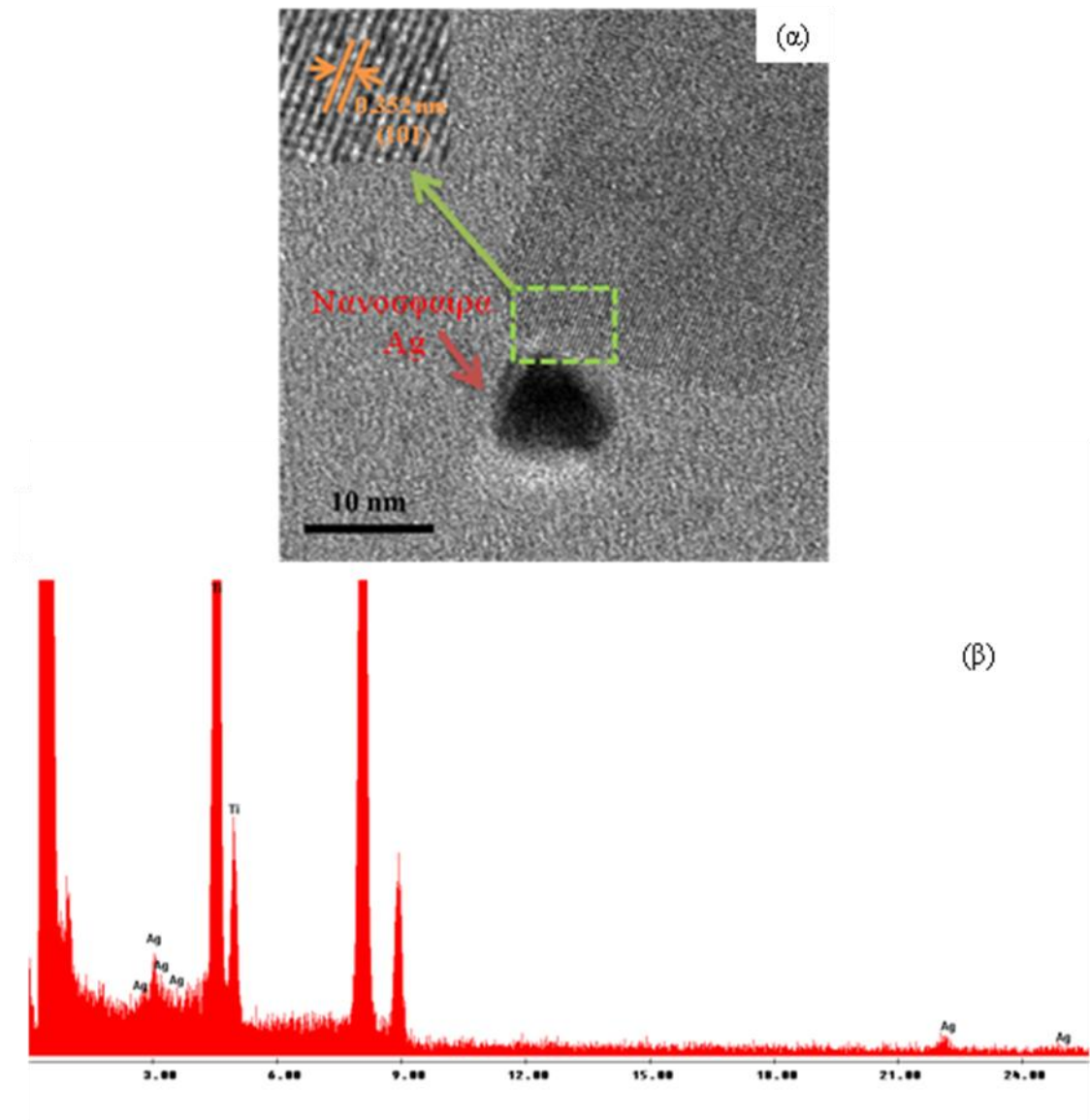


Σχήμα 5.1.33: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου φωτοεναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου στις {101} έδρες του νανοπλακιδίου του ανατάση.

Μόλις δημιουργηθούν οι πρώτοι πυρήνες μεταλλικών ατόμων Ag, τότε μπορούν να σχηματιστούν αποκλειστικά εντοπισμένα στη $\{101\}$ έδρες των νανοπλακιδίων νανοσωματίδια μεταλλικού Ag, απλώς και μόνο με τη ταυτόχρονη συνάθροιση ατόμων Ag (Σχήμα 5.1.35). Επιπλέον, η μεθανόλη έχει την ιδιότητα να προσροφάται στις $\{001\}$ έδρες των νανοπλακιδίων και στη συνέχεια να οξειδώνεται από υπάρχουσες οπές. Το φαινόμενο αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρεμποδίζει τόσο τη μετανάστευση των ατόμων Ag καθώς και την προσέγγιση των ιόντων Ag^+ σε αυτές τις συγκεκριμένες έδρες. Ωστόσο, καθώς η ακτινοβολία παρατείνεται, μαζί με την αύξηση του μεγέθους των νανοσφαιρών Ag παρατηρήθηκε επίσης σχηματισμός κάποιων απομονωμένων νανοσωματίδιων Ag, τα οποία αποτελούνταν από μικρότερα νανοσωματίδια, τα οποία είχαν αποσπαστεί από τη $\{101\}$ έδρα (Σχήμα 5.1.34 (β)). Για το πρώτο λεπτό ακτινοβολίας τα νανοσωματίδια Ag είναι περίπου 5 nm σε (Σχήμα 5.1.40 (α)). Στη συνέχεια, στα 2, 5, 10 και 20 λεπτά ακτινοβολίας των νανοπλακιδίων με ακτινοβολία UV-A, τα νανοσωματίδια Ag έχουν διάμετρο 7, 9, 16 και 20 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.34: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag. (α) αντιστοιχεί στο μικρότερο χρόνο ακτινοβολίας (1 min), (β) αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο χρόνο ακτινοβολίας (20 min).



Σχήμα 5.1.35: Μικροφωτογραφίες (TEM) της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag. Φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδιο αργύρου, η οποία αντιστοιχεί σε χρόνο ακτινοβολήσης 10 min, αποκλειστικά στην επιφάνειας (101) του νανοπλακιδίου. Η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας των δειγμάτων έγινε με τη τεχνική της φασματοσκοπίας ενέργειας διασποράς ακτίνων-X (EDS).

5.1.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy, Raman)

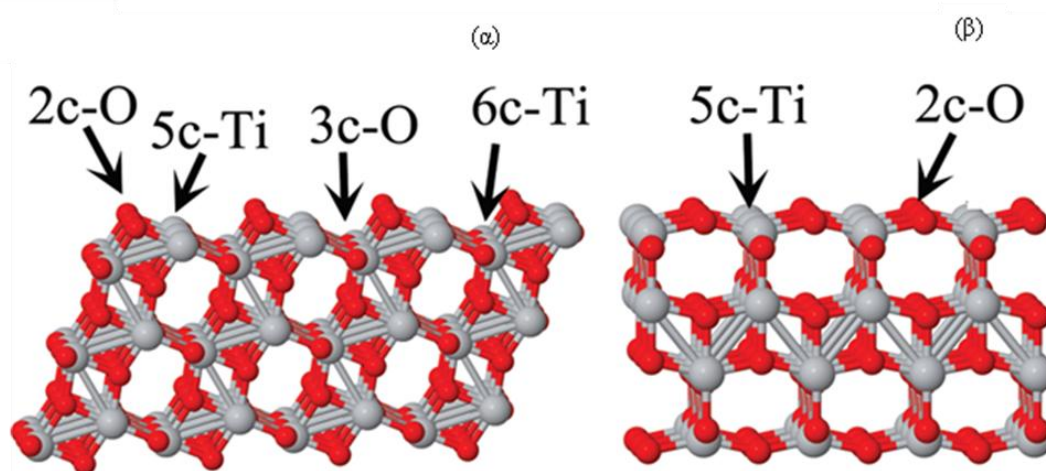
Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία των κρυστάλλων του ανατάση η οποία σχετίζεται με τις χαρακτηριστικές δονήσεις μοριακών δεσμών. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο ότι οι μοριακοί δεσμοί είναι διαφορετικοί σε κάθε κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι ότι όταν στον κρύσταλλο του ανατάση υπάρχουν συγκεκριμένες επικρατούσες έδρες, τότε οι κορυφές Raman του δείγματος διαφοροποιούνται μεταξύ τους ανάλογα με το ποσοστό κάθε φορά των εκτεθειμένων εδρών.

Ο ανατάσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο κεφάλαιο της μεθόδου Rietveld (Κεφ. 3.1.2), έχει ομάδα συμμετρίας χώρου $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) τετραγωνικής δομής που περιέχει δώδεκα άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα με σταθερές $a=b=3.7852 \text{ \AA}$, $c=9.5139 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Σύμφωνα με την θεωρία ομάδων, αυτή η ομάδα συμμετρίας χώρου έχει έξι ενεργές επιτρεπτές δονήσεις Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) που εμφανίζονται στους κυματάρθμους 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}), and 639 cm^{-1} (E_g) αντίστοιχα.

Ο κρύσταλλος του ανατάση σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Wulf construction), όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, έχει διπυραμιδική διτετραγωνική μορφολογία, η οποία αποτελείται από 8 επικρατούσες τραπεζοειδής ισοσκελείς $\{101\}$ έδρες και 2 $\{001\}$ έδρες σε σχήμα τετραγώνου στις δύο κορυφές του κρυστάλλου.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, ότι οι δεσμοί επί της $\{101\}$ έδρας είναι κυρίως κορεσμένοι 6c-Ti και 3c-O δεσμοί, και ακόρεστοι 5c - Ti και 2c - O δεσμοί [167]. Ενώ, οι δεσμοί επί της $\{001\}$ έδρας είναι μονάχα οι ακόρεστοι 5c- Ti και 2c -O δεσμοί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.36. Θεωρείται ότι οι κορεσμένοι 6c-Ti και 3c-O δεσμοί συμμετάσχουν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης στις οποίες οφείλεται η εμφάνιση των E_g κορυφών ενώ οι ακόρεστοι 5c- Ti και 2c -O δεσμοί εμφανίζουν τις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης στις οποίες οφείλεται η εμφάνιση των κορυφών B_{1g} και A_{1g} , αντίστοιχα. Βάσει αυτών των παρατηρήσεων είναι πιθανό ότι η μορφολογία των κρυσταλλιτών θα αντανακλάται στο αντίστοιχο φάσμα Raman τους. Έτσι, οι κρυσταλλίτες με όψη πλακιδίων με επικρατούσες $\{001\}$ έδρες θα εμφανίσουν πιο έντονες δονήσεις B_{1g} και A_{1g} , ενώ οι εντάσεις των E_g κορυφών θα είναι μειωμένες. Και αντίστροφα, οι κορυφές E_g στους κρυσταλλίτες με όψη

διτετραγωνικής διπυραμιδικής με επικρατούσες τις $\{101\}$ έδρες θα είναι πιο έντονες καθώς οι B_{1g} και A_{1g} δονήσεις θα είναι εξασθετισμένες. Οι δεσμοί επί της $\{010\}$ δεν έχουν προσδιοριστεί ακόμη αναλυτικά καθώς το τελευταίο χρόνο έχει προσεγγίσει τη προσοχή της ερευνητικής κοινότητας για την εκτενέστερη μελέτη της επιφάνειας αυτής. Για το λόγο αυτό η ερμηνεία των φασμάτων Raman, για το προσδιορισμό της μορφολογίας των κρυσταλλιτών με επικρατούσες τις $\{010\}$ έδρες, συνδυάζεται με τα αποτελέσματα των μεθόδων περίθλασης ακτίνων X και μικροσκοπίας TEM, οι οποίες προηγήθηκαν της μεθόδου αυτής.



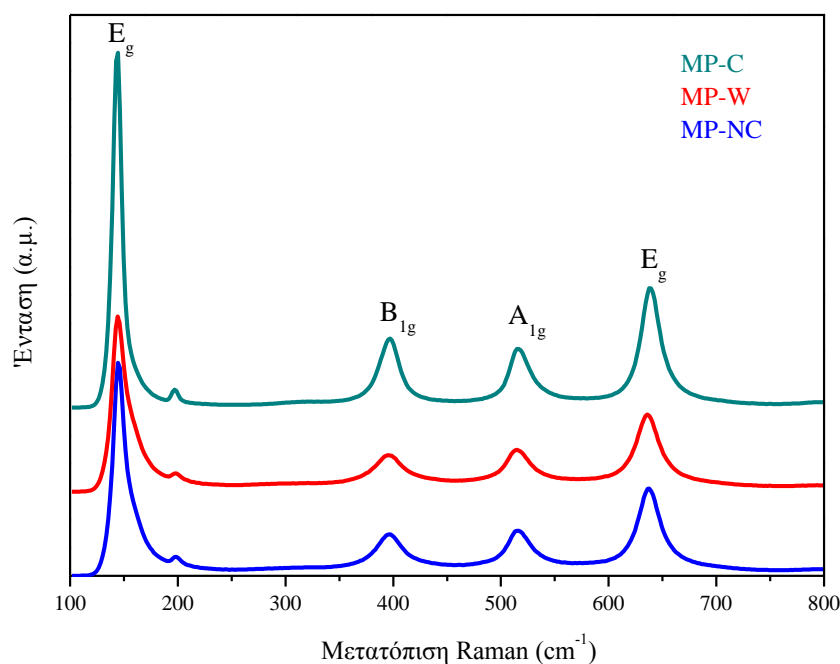
Σχήμα 5.1.36: Απεικόνιση των δεσμών στην (101) επιφάνεια (α) και (001) επιφάνεια (β) του κρυστάλλου του ανατάση.

5.1.5.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στο Σχήμα 5.1.37 απεικονίζονται τα φάσματα Raman της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται πέντε κορυφές, οι $E_g:141\text{ cm}^{-1}$, $E_g:197\text{ cm}^{-1}$, $B_{1g}:395\text{ cm}^{-1}$, $A_{1g}:514\text{ cm}^{-1}$, $E_g:636\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται εξ ολοκλήρου στη φάση του ανατάση [182]. Οι E_g κορυφές αντιστοιχούν στη συμμετρική δόνηση του O-Ti-O, που αποδίδονται στο 6c-Ti και 3c-O [183,184]. Η B_{1g} κορυφή αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση κάμψης του O-Ti-O, ενώ η κορυφή A_{1g} προκαλείται από τη αντισυμμετρική δόνηση κάμψης του O-Ti-O [169,170].

Τα φάσματα Raman που αντιστοιχούν στα αρχικώς παρασκευασμένα (MP-NC) και ξεπλυμένα (MP-W) με NaOH δείγματα μικροκρυστάλλων του ανατάση εμφανίζουν σχετικά πιο έντονες B_{1g} και A_{1g} σε σύγκριση με τις E_g δονήσεις. Το αποτέλεσμα

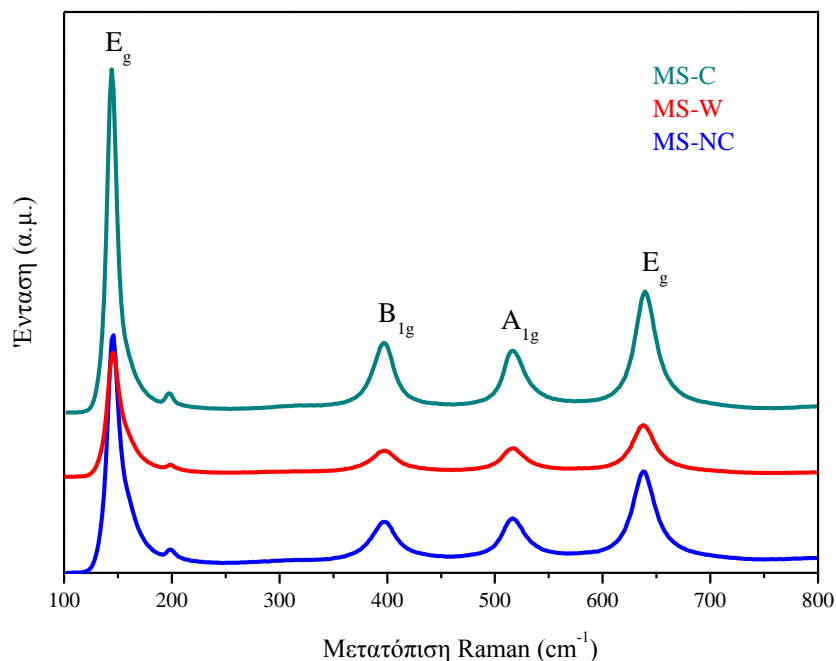
αυτό, σύμφωνα με τη συζήτηση που προηγήθηκε, οφείλεται στο ότι οι μικροκρύσταλλοι έχουν όψη μικροπλακιδίων, αφού οι αυξημένες τιμές των εντάσεων αυτών των δονήσεων οφείλονται στην επικράτηση των {001} εδρών στους μικροκρύσταλλους του ανατάση. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί επίσης με τα αποτελέσματα της μελέτης των ίδιων δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X (Σχήμα 5.1.1) και της μικροσκοπίας SEM (Σχήμα 5.1.20 (α-δ)). Ύστερα από την έψηση των δειγμάτων (MP-C) στους 600 °C παρατηρείται διαφοροποίηση του φάσματος Raman σε σύγκριση με τα φάσματα των όπως παρασκευασμένων και ξεπλυμένων μικροκρυστάλλων. Αναλυτικότερα, η σχετική ένταση της κορυφής $E_g:141\text{ cm}^{-1}$ και $E_g:636\text{ cm}^{-1}$ διπλασιάζεται σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κορυφές των δειγμάτων με κωδικό MP-NC και MP-W. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αλλαγή της μορφολογίας του κρυστάλλου. Όπως έχει αναφερθεί οι E_g κορυφές οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις των κορεσμένων 6c-Ti και 3c-O δεσμών, οι οποίοι είναι παρόν στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Καθώς αυξάνονται οι έδρες αυτές στον κρύσταλλο του ανατάση παρατηρείται και ταυτόχρονη αύξηση των κορυφών αυτών στα φάσματα Raman. Η μορφολογία των μικροκρυστάλλων έχει αλλάξει και έχουν πάρει την όψη του κρυστάλλου του ανατάση σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με όψη διτετραγωνική διπυραμιδική. Το πόρισμα αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 5.1.1) και της μικροσκοπίας SEM (Σχήμα 5.1.20 (ε-στ)), όπου είναι εμφανής η αύξηση των επιφανειών {101} των μικροκρυστάλλων.



Σχήμα 5.1.37: Φάσματα Raman της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

5.1.5.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

Τα φάσματα Raman της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.38 όπου είναι εμφανής οι πέντε κορυφές κορυφές, οι E_g :141 cm^{-1} , E_g :197 cm^{-1} , B_{1g} :395 cm^{-1} , A_{1g} :514 cm^{-1} , E_g :636 cm^{-1} της φάσης του ανατάση. Τα φάσματα Raman των αρχικώς παρασκευασμένων (MS-NC) και ξεπλυμένων (MS-W) δειγμάτων με NaOH είναι παρόμοια αφού η μορφολογία των κοίλων αυτών μικροσφαιρών είναι πανομοιότυπη. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις μικροφωτογραφίες SEM (Σχήμα 5.1.21(α-δ)) και TEM (Σχήμα 5.1.22(α,β)) των ίδιων δειγμάτων. Η έψηση των κοίλων μικροσφαιρών (MS-C) προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από τις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση επηρέασε το φάσμα Raman των συγκεκριμένων δειγμάτων. Αναλυτικότερα, οι εντάσεις των κορυφών E_g διπλασιάστηκαν σε σύγκριση με τις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών για τα αρχικώς παρασκευασμένα και ψημένα δείγματα. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη μετατροπή της μορφολογίας των κρυστάλλων του ανατάση σε αυτή που αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισοροπίας, όπου αξάνεται η επιφάνεια των {101} εδρών. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.22(γ)) των ίδιων δειγμάτων.

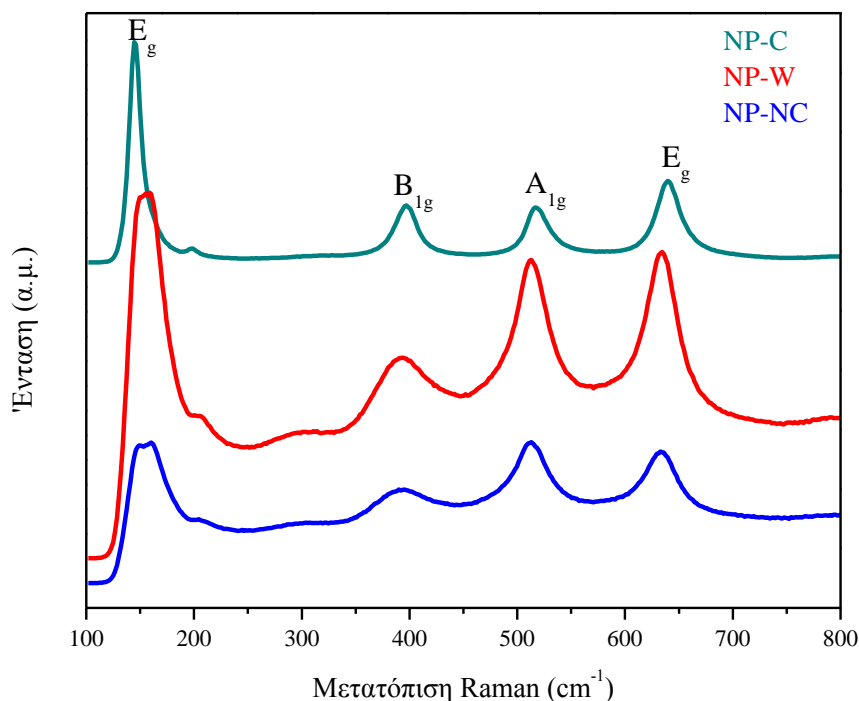


Σχήμα 5.1.38: Φάσματα Raman της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.

5.1.5.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Σε όλα τα φάσματα Raman (Σχήμα 5.1.44) της σειράς των νανοκρυστάλλων εμφανίζονται οι πέντε κορυφές της φάσης του ανατάση, οι E_g :141 cm^{-1} , E_g :197 cm^{-1} , B_{1g} :395 cm^{-1} , A_{1g} :514 cm^{-1} , E_g :636 cm^{-1} . Οι εντάσεις των E_g κορυφών των ψημένων δειγμάτων (NP-C), που αντιστοιχούν στο κρύσταλλο του ανατάση σε κατάσταση ισορροπίας, είναι οι μεγαλύτερες σε ένταση. Η μείωση των εντάσεων των E_g κορυφών που αντιστοιχούν στα δείγματα με κωδικό NP-NC και NP-W, οφείλεται στην εκτεταμένη ανάπτυξη των {001} εδρών και έχουν την όψη νανοπλακιδίων. Το πόρισμα αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα διαγράμματα XRD (Σχήμα 5.1.3) και τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.24(α-δ)). Οι νανοκρύσταλλοι (NP-C), οι οποίοι έχουν ψηθεί στους 600 °C προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από την επιφάνεια του ανατάση, έχουν τη μορφολογία της διπυραμιδικής διτετραγωνικής μορφής με επικρατούσες τις {101} έδρες. Όπως έχουμε αναφέρει στην αρχή του κεφαλαίου αυτού και διαπιστώνεται και στο Σχήμα 5.1.36., στον κρύσταλλο του ανατάση, όταν οι {001} έδρες είναι επικρατούσες, οι εντάσεις που αντιστοιχούν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης O-Ti-O, E_g , εξασθενούν

ενώ οι αντίστοιχες των συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων κάμψεως O-Ti-O, B_{1g} και A_{1g} , ενισχύονται. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων της περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 5.1.3) και της μικροσκοπίας TEM (Σχήμα 5.1.24(ε,στ)) και για αυτή την κατηγορία δειγμάτων.

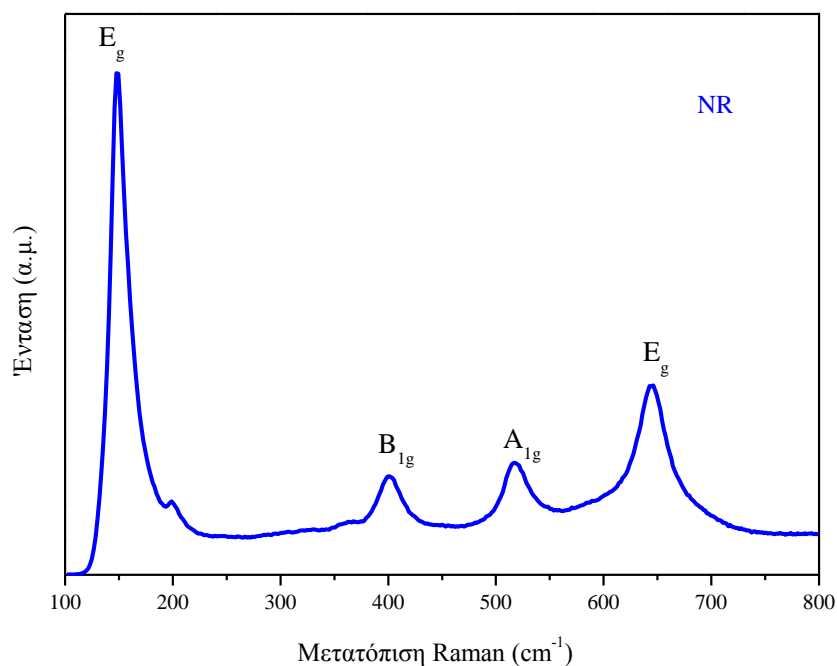


Σχήμα 5.1.39: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση.

5.1.5.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Στο Σχήμα 5.1.40 απεικονίζεται το φάσμα Raman των νανοκρυστάλλων του ανατάση με όψη νανοραβδίων. Η ύπαρξη των πέντε κορυφών (E_g :141 cm^{-1} , E_g :197 cm^{-1} , B_{1g} :395 cm^{-1} , A_{1g} :514 cm^{-1} , E_g :636 cm^{-1}) της φάσης του ανατάση χαρακτηρίζουν το δείγμα ως μονοφασικό. Οι E_g κορυφές του δείγματος, οι οποίες οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των κορεσμένων 6c-Ti και 3c-O δεσμών, εμφανίζονται αρκετά πιο έντονες σε σύγκριση με την ένταση των κορυφών B_{1g} και A_{1g} , οι οποίες αποδίδονται στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης των ακόρεστων 5c-Ti και 2c-O δεσμών. Η μορφολογία των κρυστάλλων αυτών δεν μπορεί να προσδιοριστεί με βεβαιότητα μέσω της φασματοσκοπίας Raman διότι η όψη αυτή των νανοκρυστάλλων του ανατάση δεν έχει ερευνηθεί αρκετά από την επιστημονική κοινότητα και δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία τα οποία να προσδιορίζουν με ακρίβεια

τους δεσμούς των ατόμων στην {010} έδρα, καθώς η έδρα αυτή δεν υπάρχει στο στους κρυστάλλους του ανατάση που σχηματίζονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στην περίπτωση αυτή θα είναι σημαντική η βοήθεια των τεχνικών περίθλασης ακτίνων-X και μικροσκοπίας TEM στην ερμηνεία της διαφοροποίησης των τιμών των εντάσεων σε σχέση με τη μορφολογία των κρυσταλλιτών.



Σχήμα 5.1.40: Φάσμα Raman της σειράς των νανοραβδίων του ανατάση.

5.1.5.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

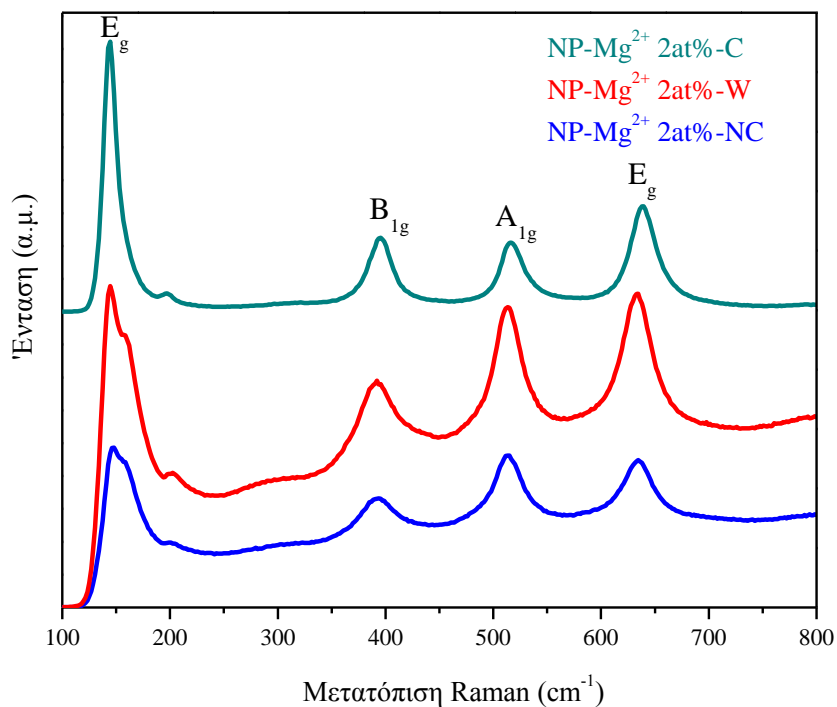
Από τα Σχήματα 5.1.41, 5.1.42 και 5.1.43, τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} με διάφορες αναλογίες, είναι εμφανής οι πέντε κορυφές E_g : 141 cm^{-1} , E_g : 197 cm^{-1} , B_{1g} : 395 cm^{-1} , A_{1g} : 514 cm^{-1} , E_g : 636 cm^{-1} που αποδίδονται στη φάση του ανατάση. Για όλα τα αρχικώς παρασκευασμένα και ξεπλυμένα δείγματα με υδατικό διάλυμα NaOH σε όλες τις αναλογίες προσμίξεων ιόντων μαγνησίου παρατηρείται μια διχάλα στη κορυφή E_g με κυματάρυθμο 141 cm^{-1} . Η παρατήρηση αυτή πιθανά να αποδίδεται στις δονήσεις δεσμού O-Mg-O καθώς το Mg^{2+} αντικαθιστά σε πλεγματικές θέσεις ιόντα Ti^{4+} , όπως θα αναλυθεί στο παρακάτω κεφάλαιο της μεθόδου XPS (Κεφ 5.1.6). Η

διχάλα αυτή εξαφανίζεται από τη κορυφή αυτή για όλα τα ψημένα δείγματα νανοκρυστάλλων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου. Μια πιθανή αιτία του φαινομένου αυτού είναι ότι με τη θέρμανση των δειγμάτων τα ιόντα μαγνησίου από τις επιφανειακές πλεγματικές θέσεις του τιτανίου να εισχωρούν βαθύτερα μέσα στο κρύσταλλο με αποτέλεσμα να μην γίνονται αντιληπτές με τη φασματοσκοπία Raman. Όσον αφορά την ανάλυση των φασμάτων Raman για το μορφολογικό προσδιορισμό των δειγμάτων παρατηρείται ότι όλα τα αρχικώς παρασκευασθέντα δείγματα με κωδικό NP-Mg²⁺ 2at%-NC, NP-Mg²⁺ 5.1at%-NC και NP-Mg²⁺ 6.2at%-NC έχουν έντονη την A_{1g}. Με βάση τα συμπεράσματα της μελέτης των δειγμάτων αυτών με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 5.1.5-7) και μικροσκοπίας TEM (Σχήματα 5.1.29-31(a)), στα δείγματα αυτά επικρατούν οι έδρες {001} των κρυστάλλων του ανατάση, με αποτέλεσμα οι αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης να υπερισχύουν σε αριθμό έναντι των υπολοίπων επιφανειακών δονήσεων και να ενισχύεται η ένταση της A_{1g}.

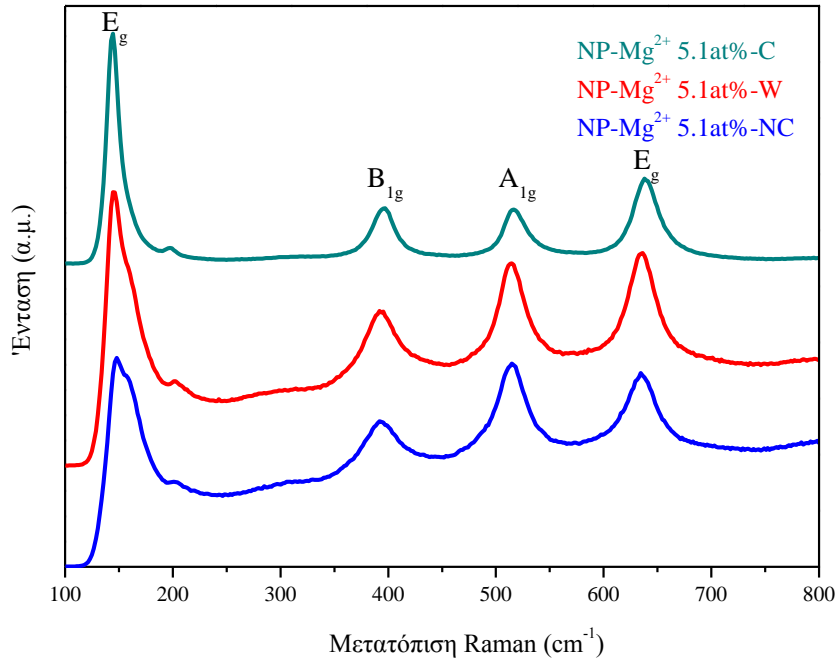
Έπειτα από την έκπλυση των δειγμάτων με υδατικό διάλυμα NaOH, οι κορυφές των φασμάτων Raman, που αντιστοιχούν στα δείγματα με κωδικό NP-Mg²⁺ 2at%-W, NP-Mg²⁺ 5.1at%-W και NP-Mg²⁺ 6.2at%-W, διαφοροποιούνται ελάχιστα. Συγκεκριμένα, οι E_{1g} κορυφές εμφανίζονται ελάχιστα πιο έντονες, που σημαίνει ότι οι {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση είναι ελαφρώς μεγαλύτερες αλλά οι κρυσταλλίτες διατηρούν την όψη των νανοπλακιδίων. Η παρατήρηση συμφωνεί με τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD (Σχήματα 5.1.5-7) αλλά και από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.29-31(β)) των ίδιων δειγμάτων.

Τέλος, τα ψημένα δείγματα με κωδικό NP-Mg²⁺ 2at%-C, NP-Mg²⁺ 5.1at%-C και NP-Mg²⁺ 6.2at%-C, εμφανίζουν τις E_{1g} ως τις κύριες κορυφές των φασμάτων Raman. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αλλαγή της μορφολογίας των κρυστάλλων του ανατάση από νανοπλακίδια με επικρατούσες τις {001} έδρες στη διτετραγωνική διπυραμιδική δομή με επικρατούσες τώρα τις {101} έδρες. Όλες οι κορυφές του φασμάτων Raman των δειγμάτων αυτών είναι επίσης πιο έντονες και παρουσιάζουν μια ελαφριά μετατόπιση των κορυφών του ανατάση προς μεγαλύτερους κυματάρθμους σε σύγκριση με τις κορυφές των υπόλοιπων δειγμάτων, εξαιτίας της υψηλής κρυσταλλικότητας και της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων του ανατάση. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Σχήματα 5.1.5-7) αλλά και από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.29-31(γ)) των ίδιων δειγμάτων. Σε όλα τα φάσμα των δειγμάτων δεν

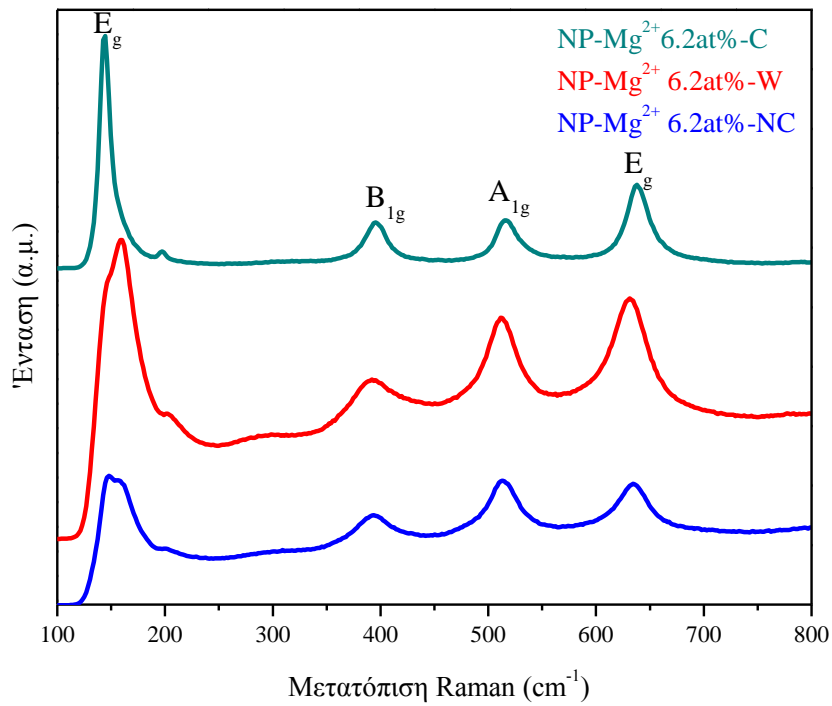
παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αποδίδονται στην πρόσμιξη των ιόντων μαγνησίου στο κρύσταλλο του ανατάση.



Σχήμα 5.1.41: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.1.42: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%.



Σχήμα 5.1.43: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2 at%.

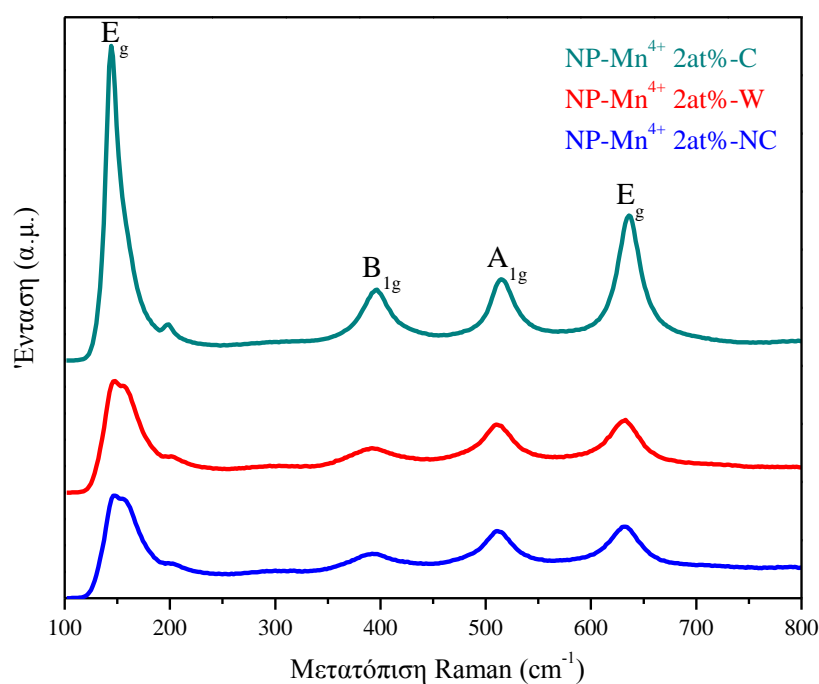
5.1.5.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Τα Σχήματα 5.1.44, 5.1.45 και 5.1.46 αναφέρονται στη σειρά δειγμάτων των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} υπό διάφορες αναλογίες. Οι πέντε κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα Raman οφείλονται στην αποκλειστική παρουσία της φάσης του ανατάση (E_g :141 cm^{-1} , E_g :197 cm^{-1} , B_{1g} :395 cm^{-1} , A_{1g} :514 cm^{-1} , E_g :636 cm^{-1}). Στα φάσματα Raman των αρχικώς παρασκευασμένων καθώς και των ξεπλυμένων δειγμάτων με NaOH, παρατηρείται μια μικρή διχάλα στη κορυφή E_g :141 cm^{-1} . Το φαινόμενο αυτό διαπιστώθηκε και στα αντίστοιχα δείγματα νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις ιόντων μανησίου. Η παρατήρηση αυτή μπορεί πιθανά να αποδίδεται στην ύπαρξη του Mn^{4+} στη πλεγματική θέση του Ti^{4+} στα επιφανειακά στρώματα των κρυσταλλιτών του ανατάση. Η διχάλα αυτή πάυει να εμφανίζεται σε όλα τα ψημένα δείγματα στους 600 °C της σειράς αυτής. Μια πιθανή εξήγηση για την εξαφάνιση της είναι ότι η έψηση των συγκεκριμένων δειγμάτων προκαλεί τη μεταφορά των ιόντων μαγγανίου στο εσωτερικό των κρυστάλλων του ανατάση χωρίς να είναι πλέον ορατή η δόνηση του επιφανειακού δεσμού O-Mn-O. Σε όλα όμως τα φάσματα των δειγμάτων δεν παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αποδίδονται στη πρόσμιξη των ιόντων μαγγανίου στο πλέγμα του ανατάση.

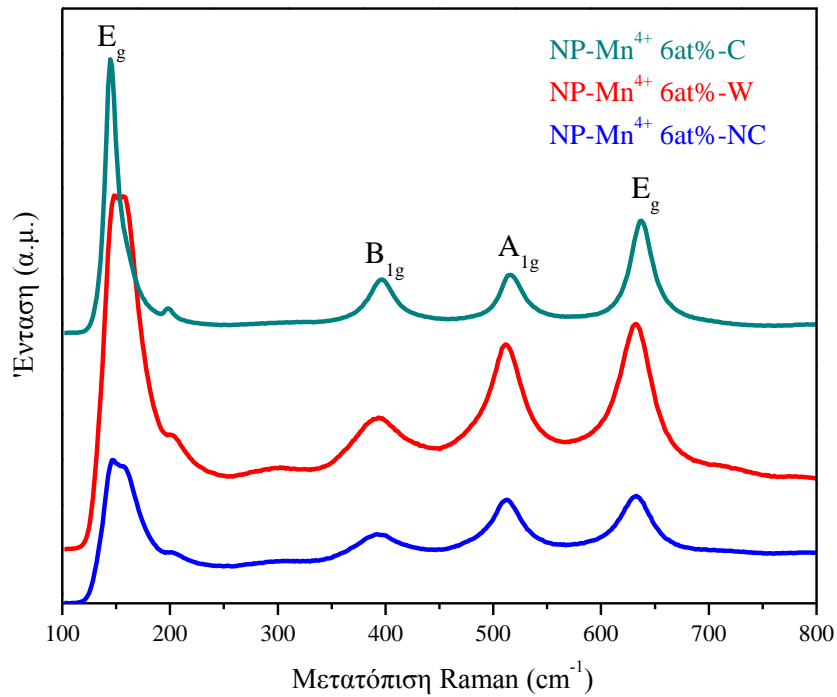
Τα δείγματα με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-NC, NP- Mn^{4+} 6at%-NC και NP- Mn^{4+} 7at%-NC, τα οποία αντιστοιχούν στα αρχικώς παρασκευασμένα νανοπλακίδια, έχουν έντονη την A_{1g} εξαιτίας της επικράτησης των εδρών {001}. Στη συνέχεια, οι E_g κορυφές των φασμάτων Raman που αντιστοιχούν στα πλυμένα νανοπλακίδια, με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-W, NP- Mn^{4+} 6at%-W και NP- Mn^{4+} 7at%-W, αυξάνονται ελαφρώς. Το φαινόμενο αυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί, οφείλεται στην ελάχιστη αύξηση των {101} εδρών των νανοπλακιδίων του ανατάση με προσμίξεις ιόντων μαγγανίου. Οι παρατηρήσεις αυτές που αφορούν τα αρχικώς παρασκευασμένα και ξεπλυμένα δείγματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα διαγράμματα XRD (Σχήματα 5.1.8-10) και τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.32(α,β,δ,ε,ζ,η)).

Όλα τα ψημένα δείγματα, με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-C, NP- Mn^{4+} 6at%-C και NP- Mn^{4+} 7at%-C, εμφανίζουν έντονες κορυφές με δεσπόζουσες τις δονήσεις E_g , εξαιτίας της μορφολογικής αλλαγής των κρυσταλλιτών σε αυτή της κατάστασης θερμοδυναμικής τους ισορροπίας με όψη διπλή διπυραμιδική. Η ένταση της αυξάνεται σχεδόν τέσσερις φορές περισσότερο ύστερα από την έψηση των

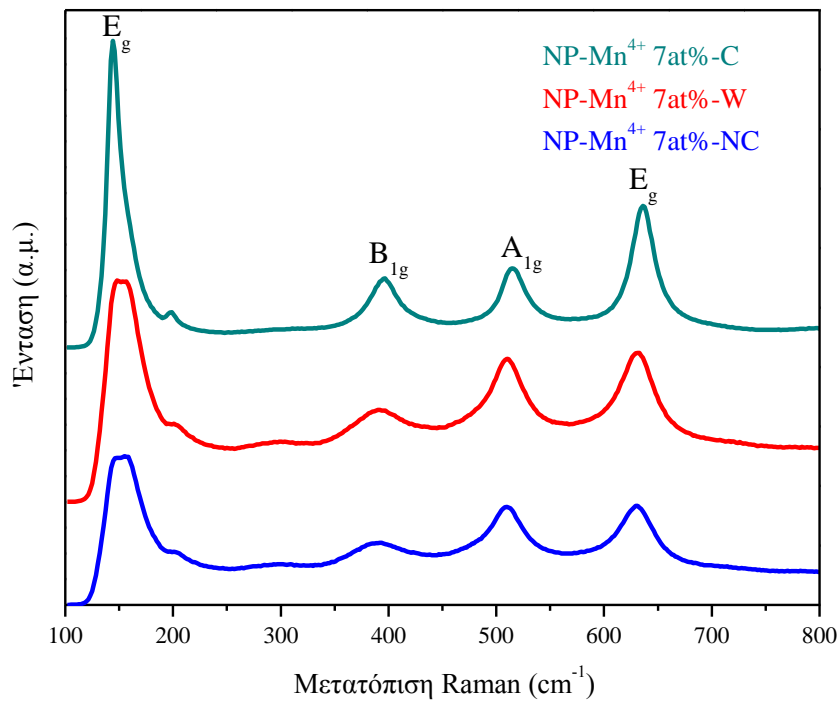
δειγμάτων. Οι E_g κορυφές οφείλονται αποκλειστικά στις επιφανειακές συμμετρικές δονήσεις O-Ti-O των {101} εδρών, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην αρχή αυτού του κεφαλαίου. Επιβεβαίωση αυτού του φαινομένου είναι τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (Σχήματα 5.1.8-10) των ίδιων δειγμάτων όπου δεν παρατηρείται καμία ανισοτροπία των κορυφών περίθλασης τους. Τέλος οι μικροφωτογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.32(γ,στ,θ)) των αντίστοιχων δειγμάτων φανερώνουν τη δημιουργία συσσωματωμάτων η οποία εξηγεί την ελαφριά μετατόπιση των φασμάτων Raman των δειγμάτων αυτών προς μεγαλύτερες τιμές κυματάριθμων



Σχήμα 5.1.44: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2 at%.



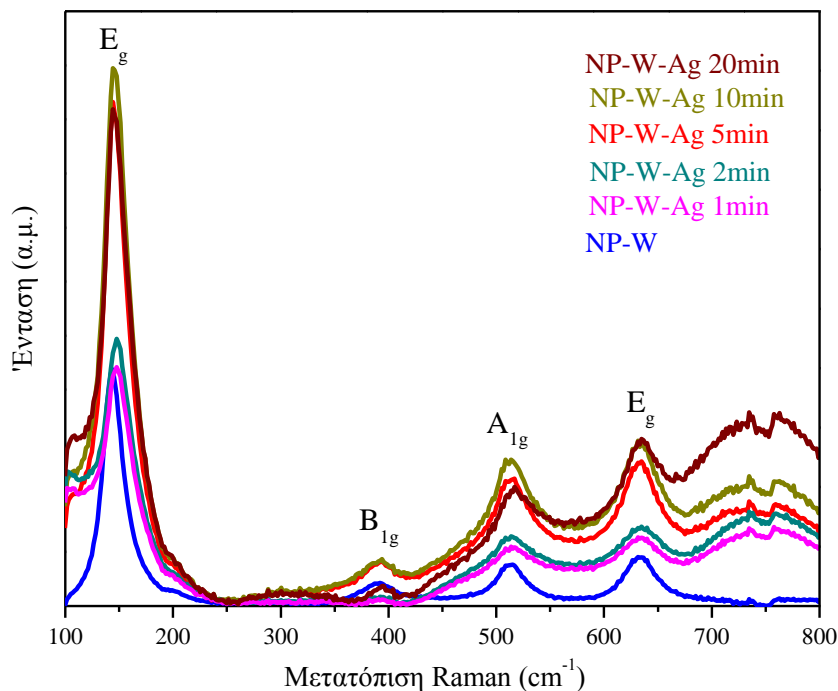
Σχήμα 5.145: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 6 at%.



Σχήμα 5.146: Φάσματα Raman της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 7 at%.

5.1.5.7 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

Στο Σχήμα 5.1.47 απεικονίζονται τα φάσματα Raman της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες τους. Είναι εμφανείς οι τέσσερις κορυφές δόνησης, οι E_g :141 cm^{-1} , B_{1g} :395 cm^{-1} , A_{1g} :514 cm^{-1} , E_g :636 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται αποκλειστικά στη φάση του ανατάση. Όλα τα δείγματα με άργυρο εμφανίζουν αυξημένες εντάσεις σε σύγκριση με τα καθαρά νανοπλακίδια του ανατάση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman [surface enhanced Raman scattering effect (SERS)] [185]. Συγκεκριμένα, η επίδραση SERS περιλαμβάνει ηλεκτρομαγνητική και χημική ενίσχυση. Κανένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο μεταξύ των νανοσφαιρών αργύρου και του TiO_2 μπορεί να οδηγήσει στην σύζευξη των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων τους. Το λέιζερ αργού του φασματομέτρου Raman εκπέμπει στα 514.5 nm και είναι στην περιοχή της πλασματικής απορρόφησης (Plasmon resonance) των σωματιδίων Ag. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Ag διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Τα ηλεκτρόνια αυτά ενισχύουν της σκέδασης Raman όπου προκαλείται συντονισμός καθώς και ισχυρά τοπικά πεδία. Τέλος, η διαπλατισμένη κορυφή των δειγμάτων με Ag μεταξύ 700 και 900 cm^{-1} αποδίδεται στα διάφορα είδη ανθρακικών στην επιφάνεια τους [186].



Σχήμα 5.1.47: Φάσματα Raman της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

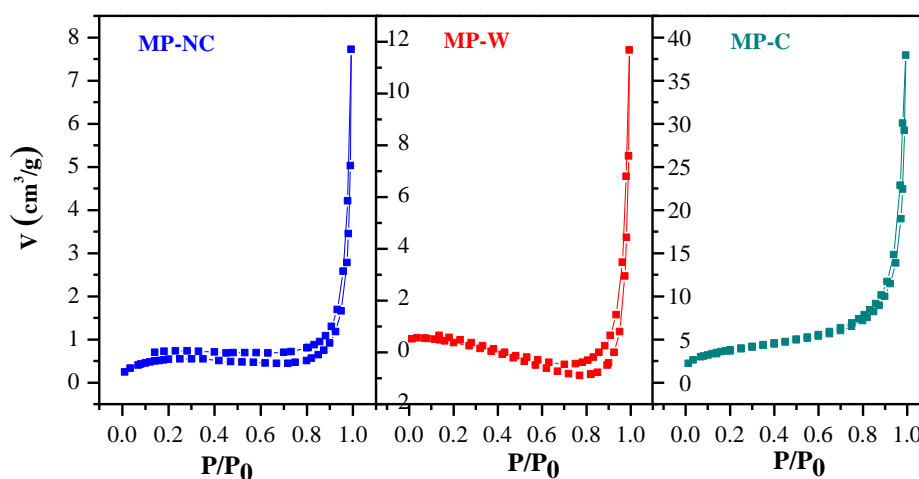
5.1.6 Ποροσιμετρία Αζώτου, Μέθοδος BET (N₂ Porosimetry)

Η τεχνική της ποροσιμετρίας αζώτου (μέθοδος BET) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας καθώς και τη διάμετρο των πόρων όλων των δειγμάτων.

5.1.6.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στο Σχήμα 5.1.48 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση. Οι ισόθερμες αυτές είναι χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά. Η υπολογισμένη ειδική επιφάνεια των δειγμάτων με κωδικό MP-NC είναι 2 m²/g, MP-W είναι 1.2 m²/g και MP-C είναι 1.2 m²/g. Τα αρχικώς παρασκευασμένα μικροπλακίδια του ανατάση έχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Ύστερα από την επεξεργασία των δειγμάτων, προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από τις {001} έδρες του κρυστάλλου με πύρωση, όπως παρατηρείται η ειδική επιφάνεια του μειώνεται. Μετά την έψηση του κρυστάλλου στους 600 °C, το μέγεθος του κρυστάλλου αυξάνεται,

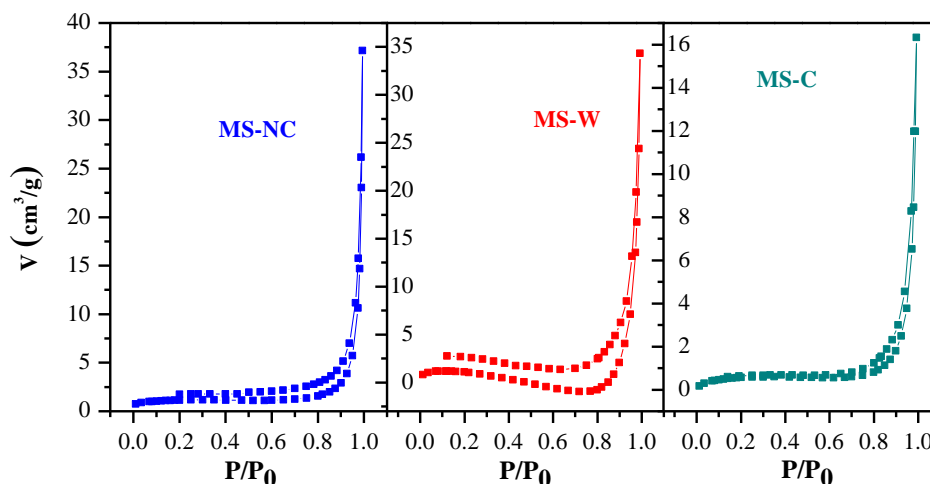
όπως παρατηρήθηκε και από τις μικροφωτογραφίες SEM των αντίστοιχων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, το μέσο μήκος/πάχος των αρχικώς παρασκευασμένων (MP-NC), των ξεπλυμένων (MP-W) καθώς και των ψημένων (MP-C) κρυστάλλων είναι 4.5 μm /400nm, 3.5 μm /500nm και 4.7 μm /1.2 μm αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.48: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

5.1.6.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

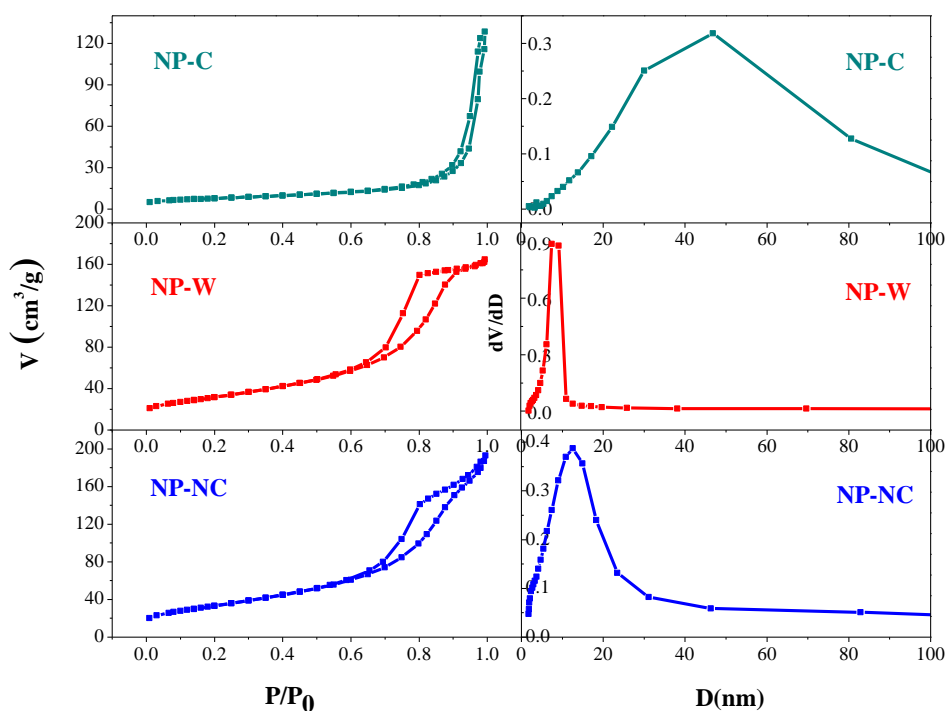
Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση είναι χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά (Σχήμα 5.1.49). Η υπολογισμένη ειδική επιφάνεια των δειγμάτων με κωδικούς MS-NC, MS-W και MS-C είναι 4, 3.3 και 2.2 m^2/g αντίστοιχα. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μειώνεται ύστερα από την έκπλυση τους με καυστικό νάτριο. Η έψηση των δειγμάτων μειώνει σημαντικά την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων, σχεδόν στη μισή τιμή. Παρόλο που οι μικροφωτογραφίες SEM και TEM των αντίστοιχων δειγμάτων δεν δείχνουν κάποια μεταβολή στο μέγεθος των μικροσφαιρών, η αλλαγή αυτή στην ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μπορεί να οφείλεται στην διαφοροποίηση της διαμόρφωσης των μικροσφαιρών αυτών. Συγκεκριμένα, στις μικροφωτογραφίες TEM των δειγμάτων με κωδικό MS-W και MS-C (Σχήμα 5.1.28(β,γ)) η περιφέρεια της σφαίρας φαίνεται να έχει λεπτύνει και το εσωτερικό της φαίνεται πιο έντονα. Προφανώς μετά την επεξεργασία των δειγμάτων που υποβλήθηκαν, προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα φθόρια, απομακρύνθηκε επίσης και άμορφη ποσότητα TiO_2 από την επιφάνεια των σφαιρών. Το γεγονός αυτό φαίνεται να προκάλεσε μείωση της ειδικής επιφάνειας αυτών των δειγμάτων.



Σχήμα 5.1.49: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.

5.1.6.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

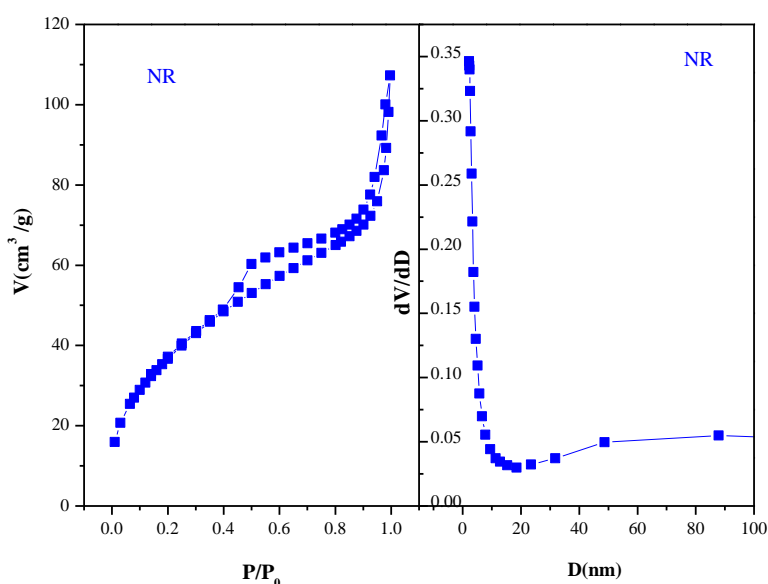
Στο Σχήμα 5.1.50 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση καθώς και η κατανομή των πόρων των ίδιων δειγμάτων. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων με κωδικούς NP-NC και NP-W έχουν τη χαρακτηριστική μορφή πορώδους υλικού. Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων της διαφορικής κατανομής για το δείγμα με κωδικό NP-NC και NP-W βρίσκεται στην περιοχή μικροπορώδους με διάμετρο πόρων 8.9 και 8.8 nm αντίστοιχα. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του δείγματος NP-C αντιστοιχεί σε μη πορώδη υλικά. Η υπολογισμένη ειδική επιφάνεια των δειγμάτων με κωδικούς NP-NC, NP-W και NP-C είναι 121.5, 113.2 και 28.1 m²/g αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης με τις τεχνικές Raman (Σχήματα 5.1.3, 5.1.39, 5.1.43), περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 5.1.3)) και μικροσκοπίας TEM (Σχήμα 5.1.24) των αντίστοιχων δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των τεχνικών αυτών, και ιδιαίτερα των δύο τελευταίων έδειξαν ότι τα πλυμένα δείγματα είναι ελαφρώς μεγαλύτερα σε σύγκριση με τα αρχικώς παρασκευασμένα, ενώ τα ψημένα έχουν διαμορφώσει συσσωματώματα και οι διαστάσεις των κρυστάλλων έχουν μεγαλώσει αρκετά.



Σχήμα 5.1.50: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση.

5.1.6.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Η ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης για το δείγμα των νανοραβδίων είναι χαρακτηριστική για πορώδη υλικά (Σχήμα 5.1.51). Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων της διαφορικής κατανομής του ίδιου υλικού εμφανίζει υψηλή κατανομή στη περιοχή των μεσοπόρων (3.7 nm). Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων αυτών είναι 140.6 m²/g. Η αυξημένη αυτή τιμή οφείλεται στο ιδιαίτερα μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών. Σύμφωνα με τις μικροφωτογραφίες TEM ή της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld των δειγμάτων το μέσο μήκος των νανοραβδίων είναι 13.3 nm ενώ το μέσο πλάτος τους είναι 4.6 nm και 12.58 nm και 5.94 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.51: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα των νανοραβδίων του ανατάση.

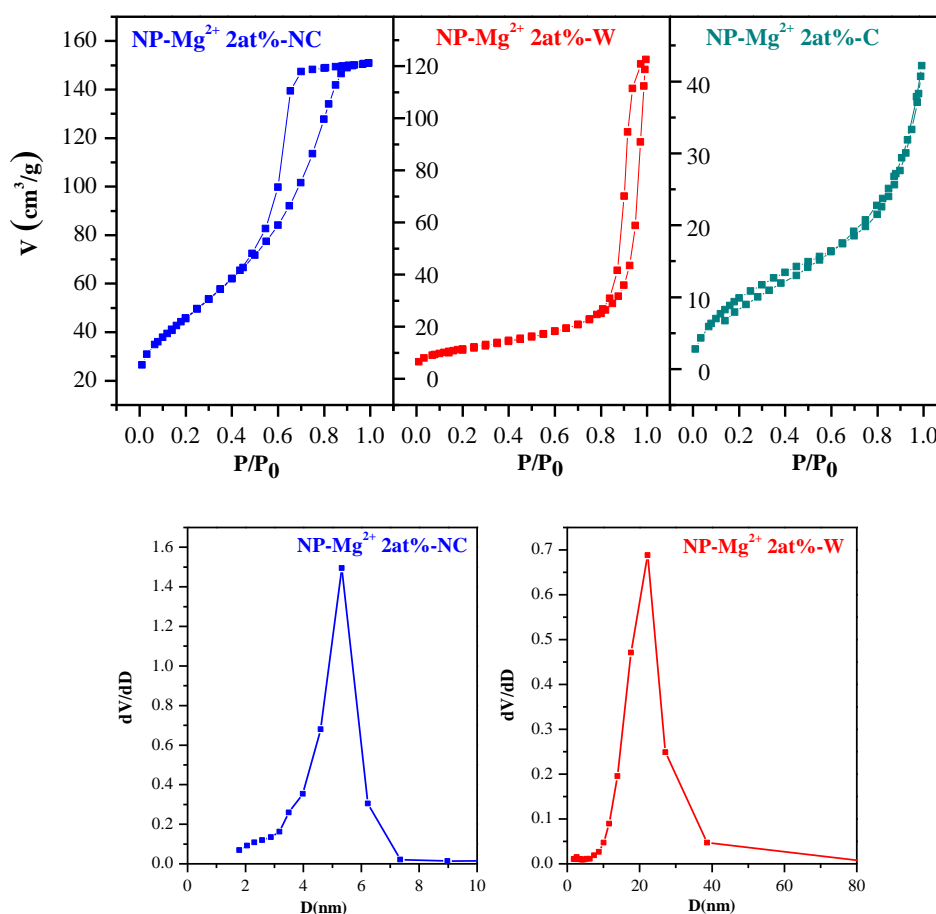
5.1.6.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στα Σχήματα 5.1.51, 5.1.52, 5.1.53 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} υπό διάφορες αναλογίες καθώς και η κατανομή των πόρων των ίδιων δειγμάτων. Τα δείγματα με κωδικούς NP- Mg^{2+} 2at%-NC, NP- Mg^{2+} 2at%-W, NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC, NP- Mg^{2+} 5.1at%-W, NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC και NP- Mg^{2+} 6.2at%-W έχουν καμπύλες υστέρησης χαρακτηριστικές για πορώδη υλικά. Επίσης, οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των δειγμάτων με κωδικούς NP- Mg^{2+} 2at%-C, NP- Mg^{2+} 5.1at%-C αντιστοιχούν σε μη πορώδη υλικά ενώ το NP- Mg^{2+} 6.2at%-C αντιστοιχεί σε μεσοπορώδες υλικό.

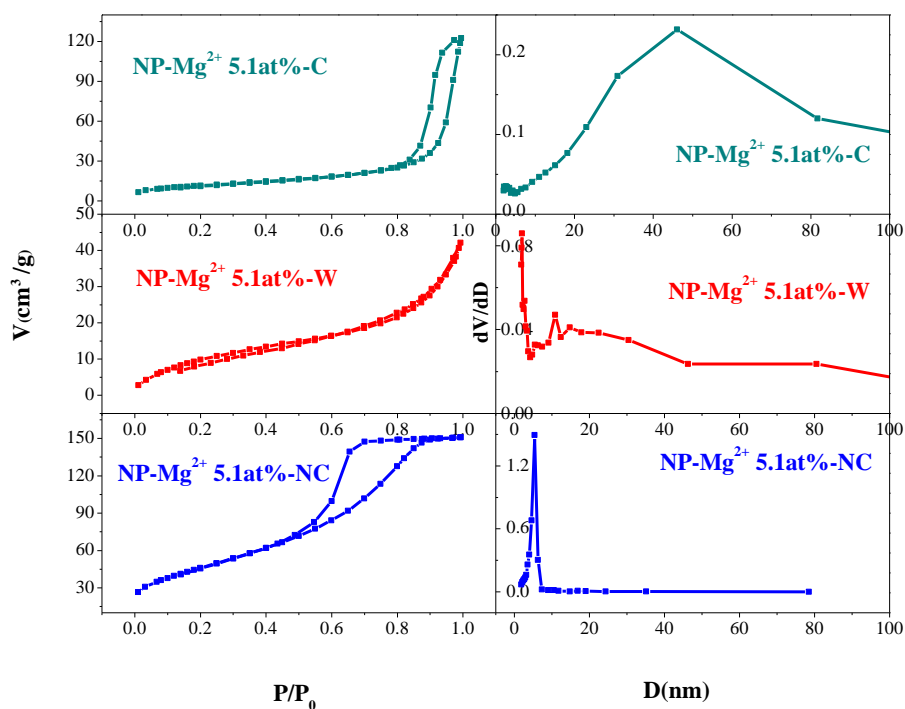
Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων της διαφορικής κατανομής για τα δείγματα NP- Mg^{2+} 2at%-NC, NP- Mg^{2+} 2at%-W NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC NP- Mg^{2+} 5.1at%-W, NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC και NP- Mg^{2+} 6.2at%-W είναι στη περιοχή των μεσοπόρων, αφού οι τιμές τους είναι 7.7, 7.9, 5.5, 5.4, 3.8 και 3.8 nm αντίστοιχα.

Η ειδική επιφάνεια όλων των δειγμάτων με κωδικούς NP- Mg^{2+} 2at%-NC, NP- Mg^{2+} 2at%-W, NP- Mg^{2+} 2at%-C, NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC, NP- Mg^{2+} 5.1at%-W, NP- Mg^{2+} 5.1at%-C, NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC, NP- Mg^{2+} 6.2at%-W και NP- Mg^{2+} 6.2at%-C είναι αντίστοιχα 133.6, 118.6, 51.43, 168.6, 142.2, 41.7, 202.3, 173.7 και 47.6 m^2/g .

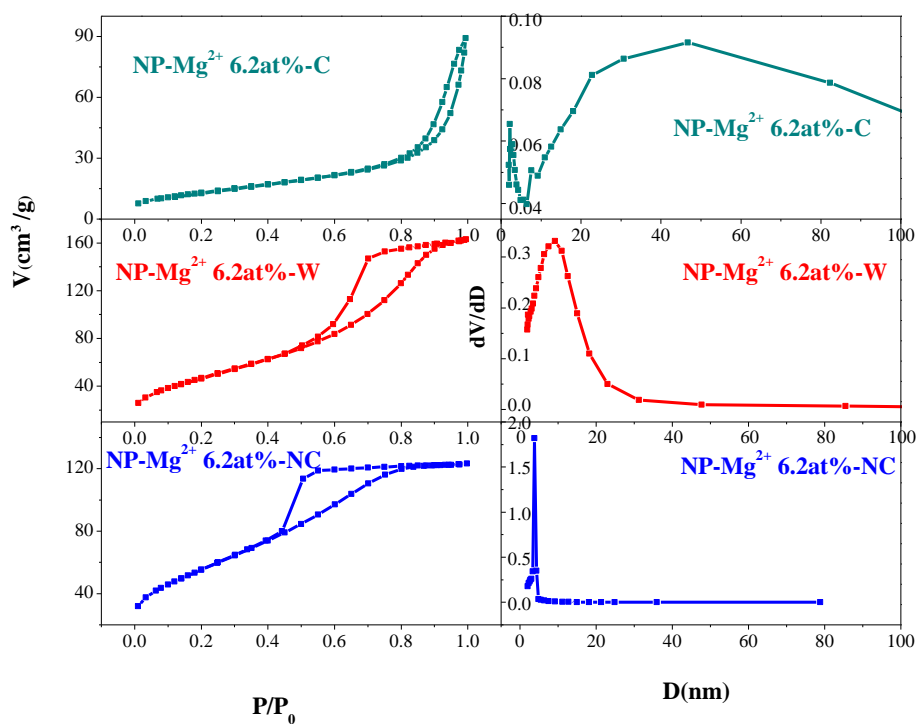
Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των ιόντων μαγνησίου μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση, η μορφολογία των κρυστάλλων αλλάζει δραστικά όπως παρατηρήθηκε στις μικρογραφίες TEM (Σχήματα 5.1.29-31(α,β)). Η αύξηση αυτή της περιεκτικότητας του στοιχείου της πρόσμιξης δημιούργησε πιο συμπυκνωμένους κρυστάλλους με περισσότερες συστάδες από νανοπλακίδια τα οποία απαρτίζουν το κάθε κρύσταλλο ξεχωριστά. Απόρροια του φαινομένου αυτού ήταν η αύξηση της τιμής της ειδικής επιφάνεια των δειγμάτων. Επιπλέον, και για αυτή τη σειρά δειγμάτων παρατηρείται ότι οι κρύσταλλοι οι οποίοι ξεπλύθηκαν με υδατικό διάλυμα NaOH έχουν ελαφρώς μικρότερη ειδική επιφάνεια από τα όπως παρασκευασμένα δείγματα. Ενώ οι κρύσταλλοι που ψήθηκαν στους 600 °C παρουσιάζουν δραματική μείωση της ειδικής τους επιφάνειας εξαιτίας της καταστροφής της αρχικής τους μορφολογίας και το σχηματισμό συσσωμάτων, όπως επιβεβαιώνεται από τις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες TEM των δειγμάτων αυτών (Σχήμα 5.1.29-31(γ)).



Σχήμα 5.1.52: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.1.53: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%.



Σχήμα 5.1.54: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2 at%.

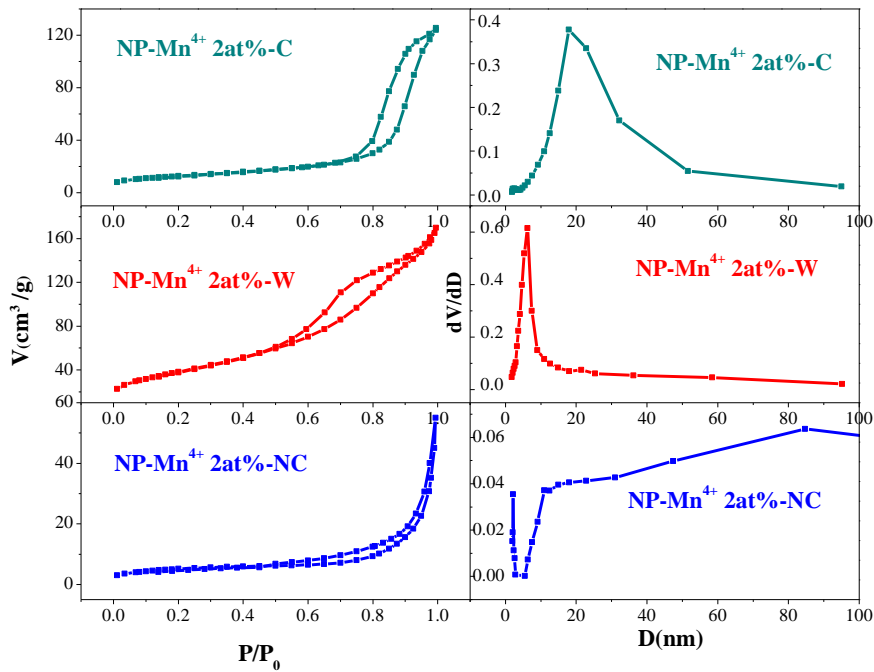
5.1.6.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+} και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στα Σχήματα 5.1.55-57 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση υπό διάφορες αναλογίες προσμίξεων ιόντων μαγγανίου στο πλέγμα του ανατάση. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που αντιστοιχούν στα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 2at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 2at%-W, NP-Mn⁴⁺ 6at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W, NP-Mn⁴⁺ 7at%-NC και NP-Mn⁴⁺ 7at%-W είναι χαρακτηριστικές για πορώδη υλικά. Τα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 2at%-C, NP-Mn⁴⁺ 6at%-C και NP-Mg²⁺ 7at%-C έχουν ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά.

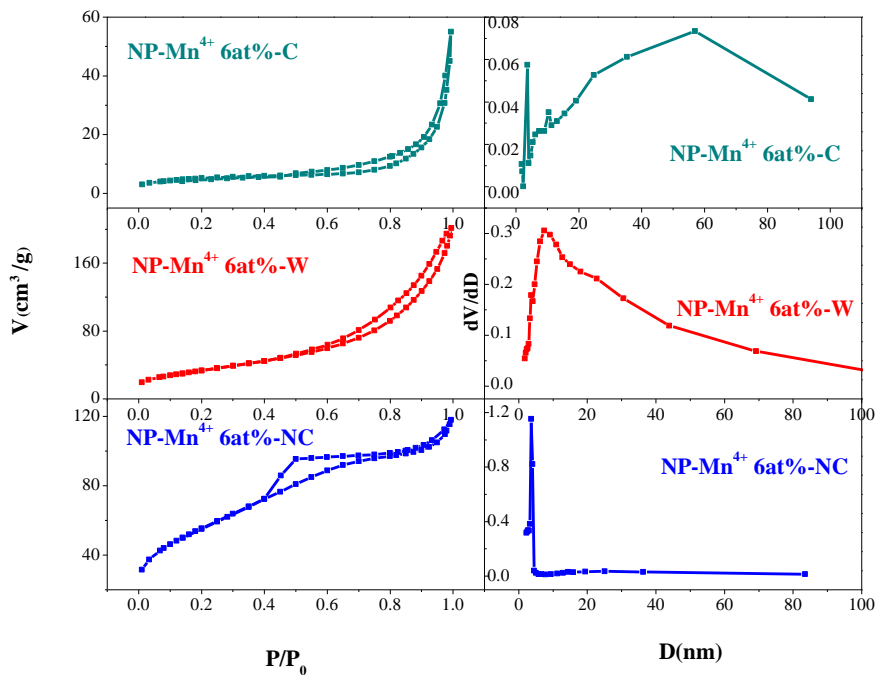
Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων της διαφορικής κατανομής για τα δείγματα NP-Mn⁴⁺ 2at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 2at%-W, NP-Mn⁴⁺ 6at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W, NP-Mn⁴⁺ 7at%-NC και NP-Mn⁴⁺ 7at%-W είναι στη περιοχή των μικροπορών, αφού οι τιμές τους είναι 5.8, 6.9, 3.3, 8.6, 4.2 και 8.9 nm αντίστοιχα.

Η ειδική επιφάνεια όλων των δειγμάτων με κωδικούς NP-Mn⁴⁺ 2at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 2at%-W, NP-Mn⁴⁺ 2at%-C, NP-Mn⁴⁺ 6at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W, NP-Mn⁴⁺ 6at%-C, NP-Mn⁴⁺ 7at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 7at%-W και NP-Mg²⁺ 7at%-C είναι αντίστοιχα 173.6, 139.5, 45.3, 203.1, 123.2, 18.9, 286.06, 135.5 και 16.7 m²/g.

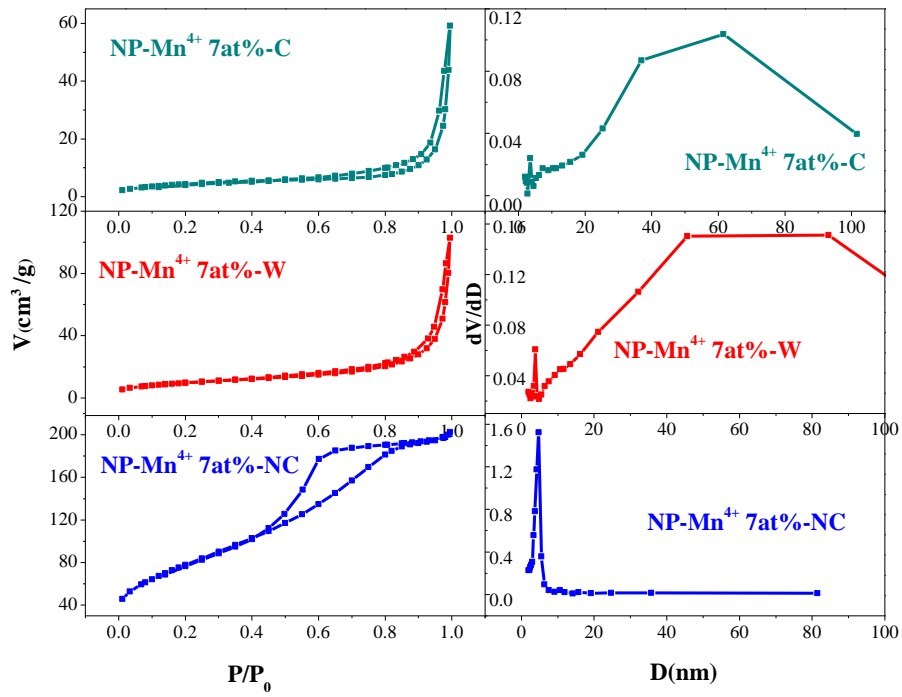
Οι αρχικώς παρασκευασμένοι νανοκρυστάλλοι έχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνονται τα ποσοστά των προσμίξεων Mn^{4+} μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση τα νανοπλακίδια γίνονται πιο λεπτά σε σύγκριση με τα καθαρά νανοπλακίδια του ανατάση, όπως διαπιστώθηκε από τις μικροφωτογραφίες TEM (Σχήμα 5.1.32) των δειγμάτων καθώς και από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rietveld (πίνακας 5.2), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων αυτών. Ύστερα από την επεξεργασία των νανοκρυστάλλων, για την απομάκρυνση των προσροφημένων ιόντων φθορίου από τις {001} έδρες τους, η ειδική τους επιφάνεια μειώνεται, σε μικρό βαθμό μετά την έκπλυση τους με υδατικό διάλυμα NaOH και δραστικά ύστερα από την έψηση τους στους 600°C.



Σχήμα 5.155: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2 at%.



Σχήμα 5.156: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 6 at%.



Σχήμα 5.1.57: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και κατανομή πόρων BJH για τα δείγματα της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 7 at%.

Πίνακας 5.3: Συνοπτικός Πίνακας αποτελεσμάτων τεχνικών χαρακτηρισμού Rietveld(S_L/S_S διαστάσεις μικροκρυσταλλίτη), SEM/TEM(διαστάσεις σωματιδίου, μήκος/πάχος), BET(ειδική επιφάνεια/διάμετρος πόρων).

Κωδικός Δείγματος	S_L/S_S (nm)	Μήκος/Πάχος (μm , nm)	Ειδική επιφάνεια (m^2/g) BET	Διάμετρος μέγιστης κατανομής (nm) BET
	Rietveld	SEM/TEM		
MP-NC	-	4.5(μm)/ 400(nm)	2	-
MP-W	-	3.5(μm)/ 500(nm)	1.2	-
MP-C	-	4.7(μm)/ 1.2(μm)	1.2	-
MS-NC	-	1.1(μm)/ 330(nm)	4	-
MS-W	-	1.2(μm)/ 330(nm)	3.3	-
MS-C	-	2(μm)/ 200(nm)	2.2	-
NP-NC	45.78(nm)/ 6.39(nm)	43.9(nm)/ 6.4(nm)	121.5	8.9
NP-W	43.10(nm)/ 7.63(nm)	42.2(nm)/ 7.2(nm)	113.2	8.8
NP-C	-	50(nm)/ 28(nm)	28.1	17.6
NR	12.58(nm)/ 5.94(nm)	13.3(nm)/ 4.6(nm)	140.6	3.7
NP-Mg²⁺ 2 at%-NC	45.25(nm)/ 7.00(nm)	459.5(nm)/ 137.5(nm)	133.3	7.7
NP-Mg²⁺ 2at%-W	51.59(nm)/ 5.81(nm)	406(nm)/ 100(nm)	118.6	7.9
NP-Mg²⁺ 2 at%-C	-	-	51.43	-
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-NC	46.06(nm)/ 7.97(nm)	800(nm)/ 250(nm)	168.6	5.5

NP-Mg²⁺ 5.1 at%-W	43.84(nm)/ 6.56(nm)	600(nm)/ 275(nm)	142.2	5.4
NP-Mg²⁺ 5.1 at%-C	-	-	41.7	13.5
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-NC	51.15(nm)/ 4.83(nm)	600(nm)/ 537.5(nm)	202.3	3.6
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-W	36.64(nm)/ 5.88(nm)	562(nm)/ 500(nm)	173.7	5.8
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-C	-	-	47.6	8.6
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-NC	21.40(nm)/ 4.34(nm)	20.39(nm)/ 3.74(nm)	173.6	5.8
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	15.49(nm)/ 4.37(nm)	14.78(nm)/ 4.15(nm)	139.5	6.9
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-C	-	-	45.3	15.9
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	30.84(nm)/ 4.51(nm)	28.18(nm)/ 4(nm)	203.1	3.3
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	31.74(nm)/ 4.69(nm)	30(nm)/ 4.32(nm)	123.2	8.6
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-C	-	-	18.9	10.1
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	12.75(nm)/ 3.68(nm)	11.4(nm)/ 2.8(nm)	286.06	4.3
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	23.73(nm)/ 4.83(nm)	22(nm)/ 4.3(nm)	135.5	8.9
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-C	-	-	16.7	9.1

5.1.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια όλων των δειγμάτων.

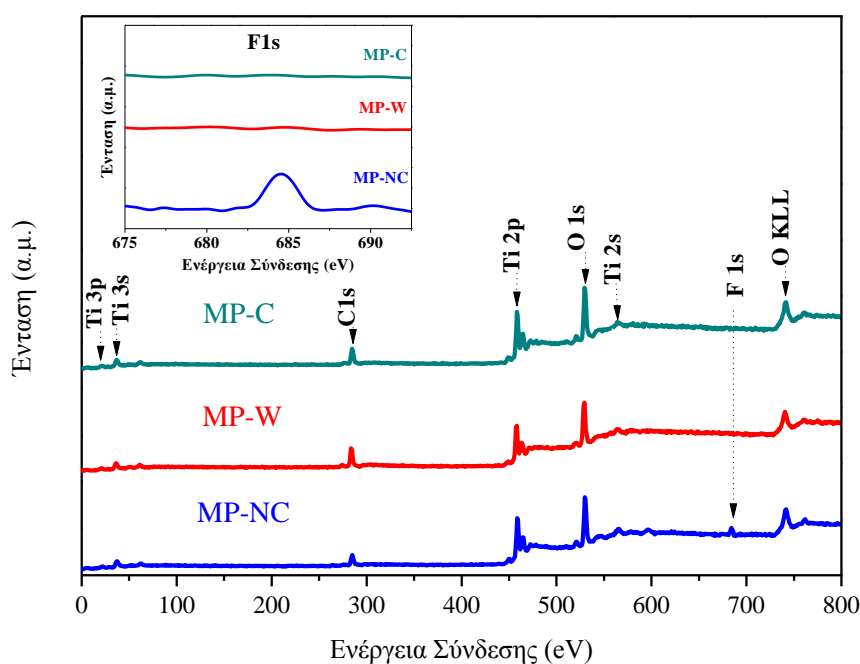
5.1.7.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών καθώς και νανοκρυστάλλων

Από τα Σχήματα 5.1.58 και 5.1.59 τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των μικροκρυστάλλων, των κοίλων μικροσφαιρών καθώς και των νανοκρυστάλλων του ανατάση παρατηρούνται οι κορυφές Ti 2p, O 1s, F 1s και C 1s με ενέργειες σύνδεσης 458 , 531 , 684 και 285 eV αντίστοιχα [140,187]. Αναλυτικότερα, οι κορυφές με ενέργειες σύνδεσης ίση με 458.9 και 464.4 eV, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.60, αποδίδονται στο 2p_{3/2} και 2p_{1/2} ηλεκτρόνια του Ti και οφείλονται στην παρουσία του Ti⁴⁺. Σε όλα τα φάσματα υπάρχουν ένθετα τα υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS των 1s ηλεκτρονίων του στοιχείου F. Η ενέργεια σύνδεσης του είναι 684.5 eV, η οποία τιμή αποδίδεται στα προσροφημένα ιόντα F⁻ πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ (\equiv Ti – F). Δεν παρατηρείται καμία κορυφή με ενέργεια σύνδεσης στα 688.5 eV, η οποία οφείλεται στην πρόσμιξη του φθορίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση [188,189,190]. Η κορυφή του άνθρακα αποδίδεται στα υπολείμματα άνθρακα από το ισοπροποξύδιο του τιτανίου το οποίο δεν απομακρύνθηκε όλο κατά τη διαδικασία παραγωγής των δειγμάτων καθώς επίσης και από τη παρουσία υδρογονανθράκων από το περιβάλλον και τη συσκευή μέτρησης.

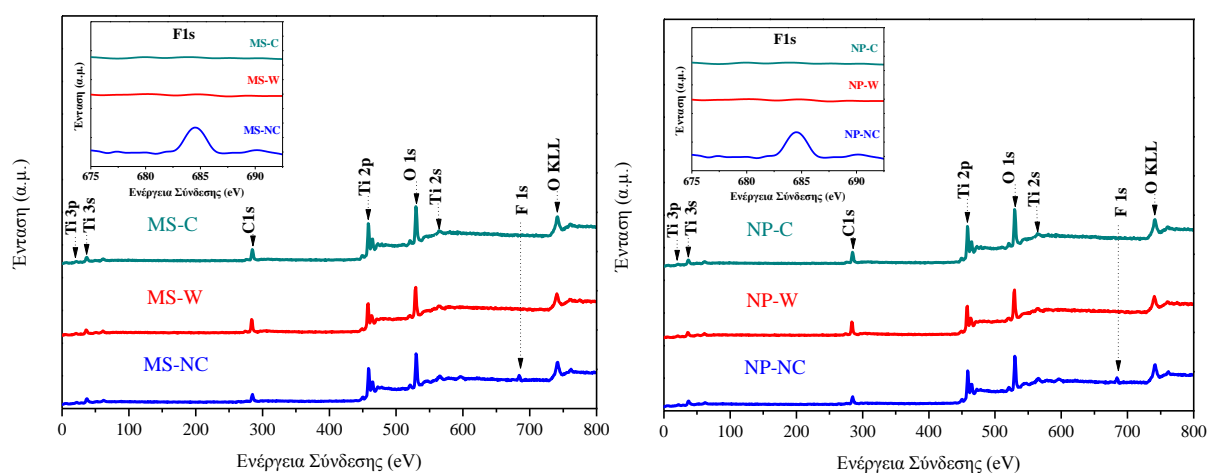
Ως εκ τούτου, από τα παραπάνω αποτελέσματα των φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, συμπεραίνεται ότι το φθόριο δεν εισχωρεί ένθετα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανατάση ή δεν αντικαθιστά κάποια άτομα οξυγόνου του πλέγματος κατά τη διαδικασία σχηματισμού των κρυστάλλων, αλλά υπάρχει μόνο στην επιφάνεια τους σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς Ti-F [191]. Η χρήση αυτόκλειστων επιταχύνει την κρυστάλλωση του TiO₂ λόγω της *in situ* διαδικασίας διάλυσης-ανακρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι ατέλειες καθώς και οι προσμίξεις στο κρυσταλλικό πλέγμα των κρυστάλλων του ανατάση [192]. Επίσης, η φθορίωση της επιφάνειας του TiO₂ μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί μέσω μιας απλής αντίδραση

αντικατάστασης μεταξύ των επιφανειακών υδροξυλίων του TiO_2 και των ανιόντων του φθορίου (F^-), λόγω της υψηλής ενέργειας δεσμού του τιτανίου με το φθόριο [193]. Η επιφανειακή αυτή τροποποίηση του ανατάση με φθόριο διευκολύνεται από το ισχυρά όξινο περιβάλλον μέσα στα αυτόκλειστα [194].

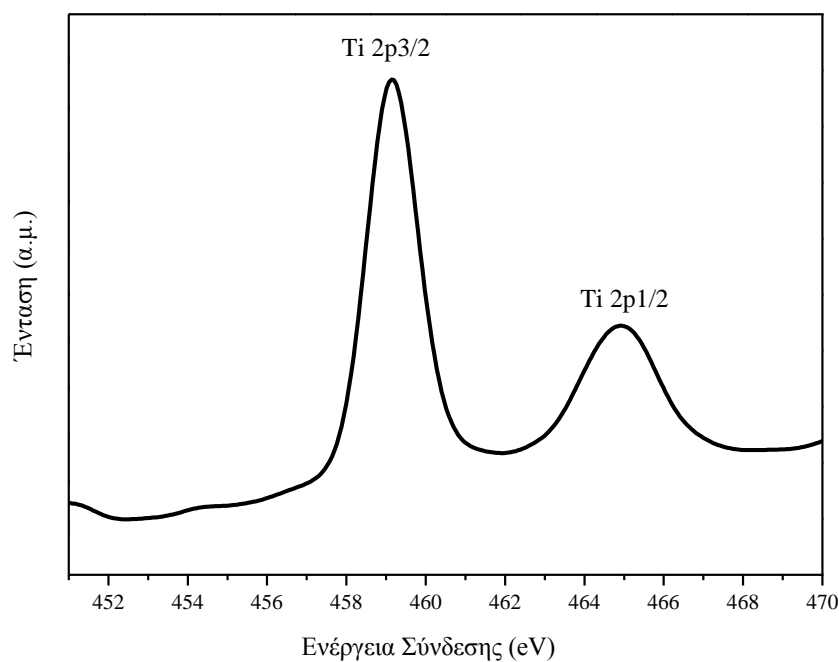
Ύστερα από τη έκπλυση των αρχικώς παρασκευασμένων δειγμάτων με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ή ύστερα από την έψηση τους στους $600\text{ }^\circ\text{C}$, η κορυφή $\text{F } 1s$ δεν εμφανίζεται πλέον στα υψηλής ανάλυσης φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X των αντίστοιχων δειγμάτων. Το υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου απομακρύνει επιτυχώς τα προσροφημένα φθόρια από την επιφάνεια των κρυστάλλων ενώ η διαδικασία έψησης τους το εξατμίζει. Η εύκολη αυτή απομάκρυνση του φθορίου οφείλεται στο γεγονός ότι το F^- δεν είναι προσροφημένα σταθερά στην επιφάνεια της τιτανίας [195,196,197].



Σχήμα 5.1.58: Φάσματα XPS της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση, στο ένθετο υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS των ηλεκτρονίων $1s$ του F .



Σχήμα 5.1.59: Φάσματα XPS της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών (MS-NC,W,C) και νανοκρυστάλλων (NP-NC,W,C) του ανατάση, στο ένθετο υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS των ηλεκτρονίων 1s του F.

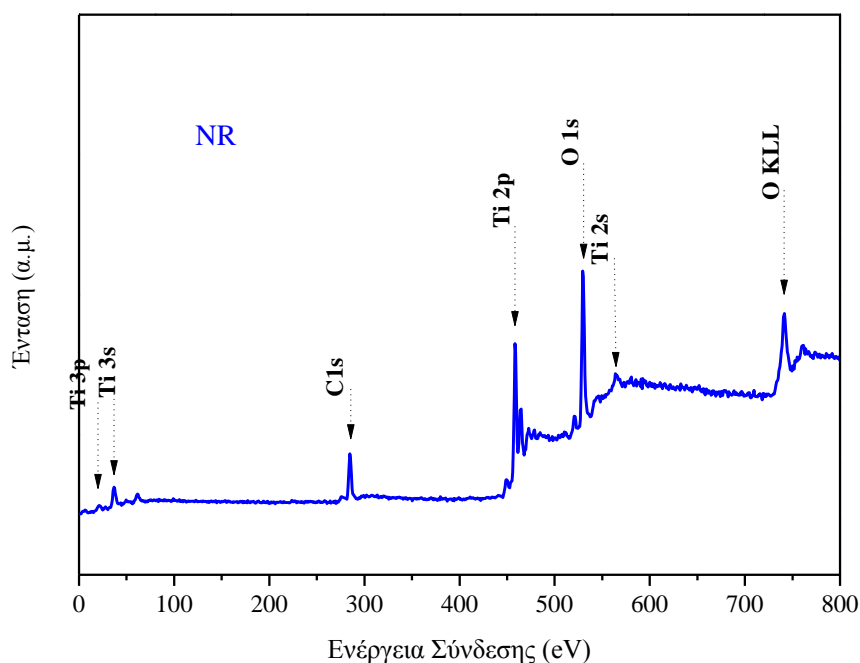


Σχήμα 5.1.60: Φάσματα XPS υψηλής ανάλυσης των ηλεκτρονίων 2p_{3/2} και 2p_{1/2} του τιτανίου καθώς και των ηλεκτρονίων 1s του οξυγόνου.

5.1.7.2 Δείγματα της σειράς νανοραβδίων

Το Σχήμα 5.1.61 αναπαριστά το φάσμα XPS της σειράς των νανοραβδίων. Όλες οι κορυφές, οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα αντιστοιχούν σε στοιχεία του καθαρού

TiO₂. Συγκεκριμένα, όπως έχει ήδη αναφερθεί οι κορυφές με ενέργειες σύνδεσης ίση με 458.9 και 464.4 eV αποδίδονται στο ηλεκτρόνια 2p_{3/2} και 2p_{1/2} του τιτανίου. Η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 531 eV αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια 1s του οξυγόνου και αντιπροσωπεύει το οξυγόνο που συνδέεται με το άτομο του Ti με δεσμό Ti -O-Ti. Επιπλέον, η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 285 eV αποδίδεται στο C 1s. Η κορυφή αυτή οφείλεται στο δεσμό C-C όπου συνήθως εμφανίζεται από τη παρουσία υπολειμμάτων της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό του TiO₂. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το ισοπροποξείδιο του τιτανίου.

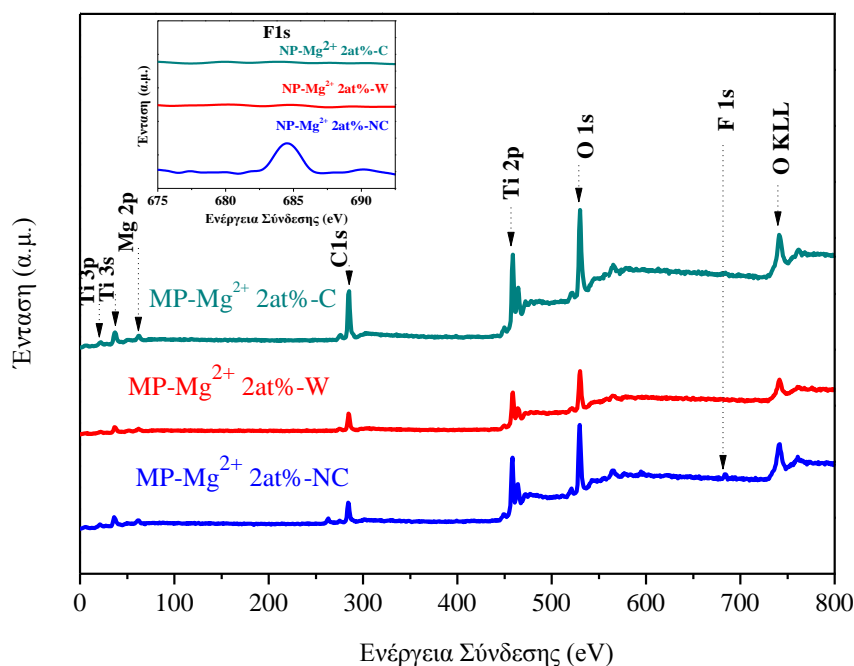


Σχήμα 5.1.61: Φάσματα XPS της σειράς των νανοραβδίων του ανατάση.

5.1.7.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg²⁺

Το Σχήμα 5.1.62 απεικονίζει τα φάσματα XPS για τη σειρά δειγμάτων των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ με τη μικρότερη αναλογία. Δεν παρατίθενται τα υπόλοιπα φάσματα XPS των δειγμάτων με μεγαλύτερη αναλογία προσμίξεων ιόντων μαγνησίου καθώς είναι πανομοιότυπα με αυτό το φάσμα. Αναλυτικότερα, οι κορυφές με ενέργεια σύνδεσης 459.8 eV και 464,98 eV, οι οποίες όπως έχει ήδη αναφερθεί, οφείλονται στα ηλεκτρόνια 2p_{3/2} και 2p_{1/2} του Ti

αντίστοιχα. Οι ενέργειες σύνδεσης των κορυφών αυτών στο καθαρό TiO_2 εντοπίζονται στα 458.9 eV και 464.4 eV αντίστοιχα. Η ελαφρώς θετική αυτή μετατόπιση της ενέργειας σύνδεσης του τιτανίου για τα τροποποιημένα δείγματα οφείλεται στην παρουσία του μαγνησίου στο πλέγμα του ανατάση. Οι υπόλοιπες παρατηρούμενες κορυφές O 1s, F 1s και C 1s με ενέργειες σύνδεσης 531, 684 και 285 eV αντίστοιχα, είναι πανομοιότυπες με αυτές που είναι παρούσες για τα καθαρά δείγματα του τιτανίου χωρίς προσμίξεις. Επίσης διαπιστώθηκε ότι έκπλυση των όπως παρασκευασθέντων δειγμάτων με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ή η έψηση τους στους 600 °C απομάκρυνε επιτυχώς τα προσροφημένα ιόντα φθορίου από την επιφάνεια των κρυστάλλων.



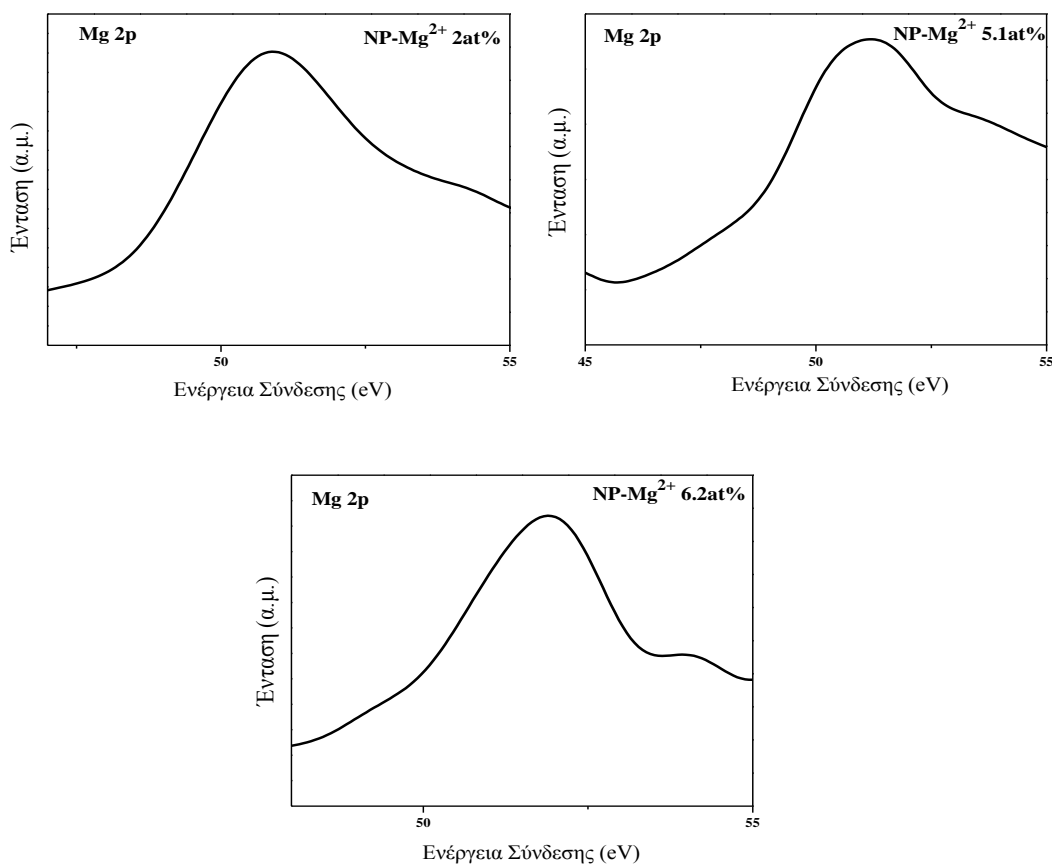
Σχήμα 5.1.62: Φάσματα XPS της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2 at%, στο ένθετο υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS των ηλεκτρονίων 1s του F.

Τα υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS του στοιχείου Mg της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2, 5.1, 6.2 at%, τα οποία έχουν υποστεί έψηση, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.63. Η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 51.5 eV αποδίδεται στα 2p ηλεκτρόνια του στοιχείου Mg. Το κατιόν Mg^{2+} συνδέεται με το οξυγόνο του πλέγματος του ανατάση [146,198].

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, ότι η ακτίνα του Mg^{2+} (65 pm) είναι ελάχιστα μικρότερη από εκείνη του Ti^{4+} (68 pm) [199,200,201]. Απόρροια αυτού είναι ότι τα ιόντα Mg^{2+} μπορούν εύκολα να εισέλθουν στο πλέγμα του TiO_2 και να αντικαταστήσουν τις πλεγματικές θέσεις του Ti^{4+} . Όταν το Mg^{2+} αντικαθιστά μια πλεγματική θέση του Ti^{4+} , η ακόλουθη αντίδραση λαμβάνει χώρα [146]:



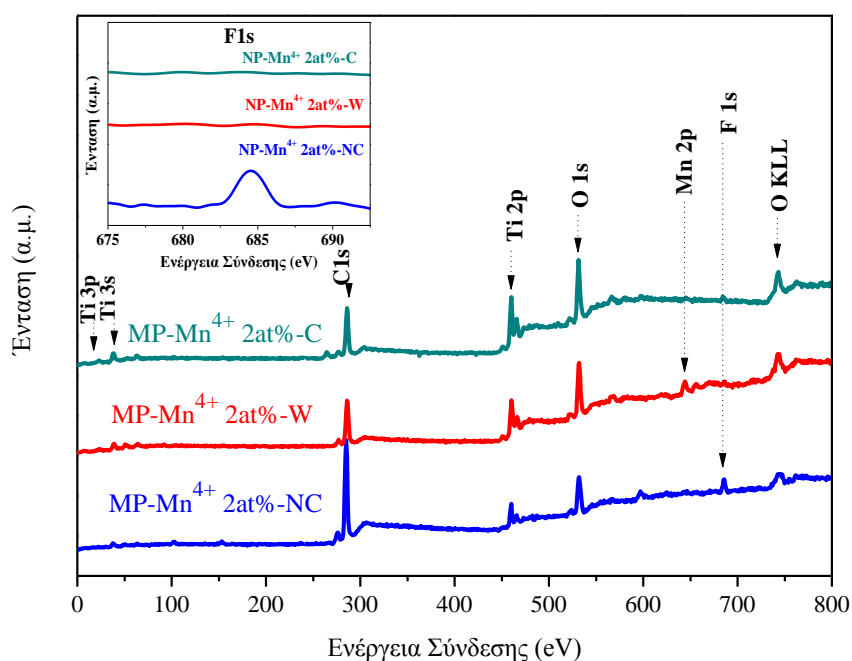
Όπου Mg_{Ti}'' είναι η αντικατάσταση ενός Mg^{2+} σε ένα πλεγματικό σημείο του Ti^{4+} , το O_0^x παριστά το O^{2-} στο δικό του πλεγματικό σημείο (δηλαδή στο πλεγματικό σημείο του οξυγόνου). Ως εκ τούτου, όταν ένα Mg^{2+} αντικαθιστά ένα Ti^{4+} , η πυκνότητα των οπών αυξάνεται σε όλα τα δείγματα του ανατάση με προσμίξεις μαγνησίου ενώ ταυτόχρονα η πυκνότητα των ηλεκτρονίων μειώνεται. Η σημασία του φαινομένου αυτού για τα συγκεκριμένα δείγματα θα αναλυθεί εκτενέστερα στο κεφάλαιο της φωτοκατάλυσης (Κεφ. 5.2).



Σχήμα 5.1.63: Υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS της σειράς των ψημένων νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2, 5.1, 6.2 at% του στοιχείου Mg.

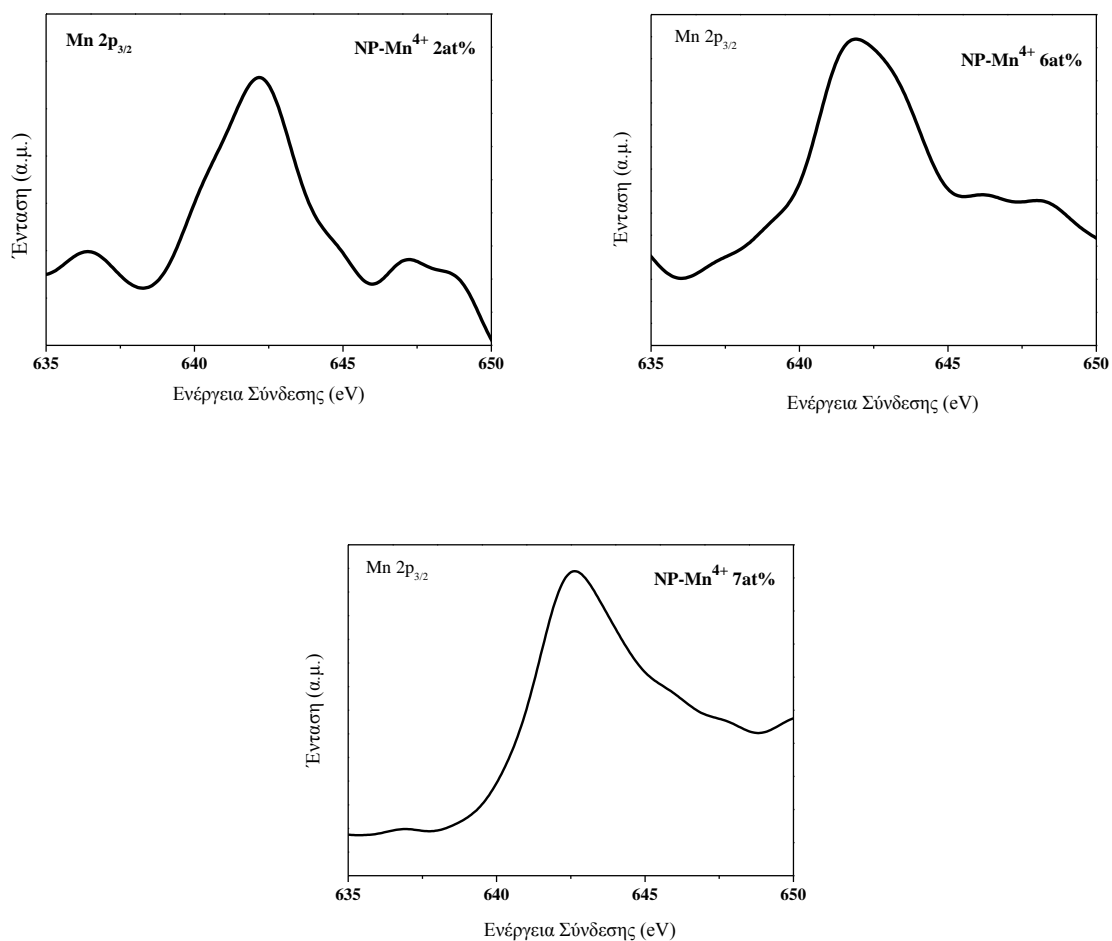
5.1.7.4 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+}

Το Σχήμα 5.1.64 απεικονίζει τα φάσματα XPS για τη σειρά δειγμάτων των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} με τη μικρότερη αναλογία. Είναι εμφανείς οι κορυφές με ενέργεια σύνδεσης 458.5 eV και 464.1 eV, οι οποίες αποδίδονται στα ηλεκτρόνια 2p_{1/2} και Ti 2p_{3/2} αντίστοιχα του τιτανίου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων 2p_{3/2} και 2p_{1/2} που αποδίδονται στο τιτάριο για το καθαρό TiO₂ εντοπίζονται στα 458.9 eV και 464.4 eV αντίστοιχα. Η παρατηρούμενη αυτή μετατόπιση προς μικρότερες τιμές για τα συγκεκριμένο δείγμα οφείλεται στην παρουσία του μαγγανίου στο πλέγμα ανατάση. Η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 531 eV αποδίδεται στους δεσμούς οξυγόνου του πλέγματος του ανατάση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 285 eV αποδίδεται στο C 1s. Τέλος, η κορυφή η οποία εμφανίζεται στο ένθετο του σχήματος με ενέργεια σύνδεσης 684.5 eV αποδίδεται στα προσροφημένα ιόντα F⁻ πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, τα οποία απομακρύνονται επιτυχώς ύστερα από την έκπλυση των δειγμάτων με υδατικό διάλυμα NaOH ή την έψηση τους στους 600 °C.



Σχήμα 5.1.64: Φάσματα XPS της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2 at%, στο ένθετο υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS των ηλεκτρονίων 1s του F.

Τα φάσματα υψηλής ανάλυσης XPS ης σειράς των ψημένων νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2, 6, 7 at%. του στοιχείου Mn απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.65. Η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης 642.4 eV αποδίδεται στα ηλεκτρόνια $2p_{3/2}$ του στοιχείου Mn, που αντιστοιχεί στο Mn^{4+} το οποίο αντικαθιστά το Ti^{4+} στις πλεγματικές θέσεις του ανατάση [202]. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, ότι η ακτίνα του Mn^{4+} (67 pm) είναι ελάχιστα μικρότερη από εκείνη του Ti^{4+} (68 pm) [203]. Απόρροια αυτού είναι ότι τα Mn^{4+} ιόντα μπορούν εύκολα να εισέλθουν στο πλέγμα του TiO_2 και να αντικαταστήσουν τις πλεγματικές θέσεις του Ti^{4+} [204,205,206]. Παρόλο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία σύνθεσης των δειγμάτων αυτών Mn^{2+} τα αποτελέσματα της μεθόδου XPS προσδιόρισε ότι η οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου του Mn είναι 4+. Το Mn^{2+} οξειδώνεται εύκολα υπό την παρουσία οξυγόνου στο περιβάλλον και αυτόματα μετατρέπεται σε Mn^{4+} πριν ακόμη τοποθετηθεί το τελικό διάλυμα μέσα στο αυτόκλειστο για το σχηματισμό των νανοκρυστάλλων. Συγκεκριμένα η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σχηματισμό του Mn^{2+} είναι $\Delta G_f^0 = -362.9$ kJ/mol ενώ για το σχηματισμό του Mn^{4+} είναι -465.2 kJ/mol. Άρα το Mn^{2+} θα οξειδωθεί σε Mn^{4+} προκειμένου να μειωθεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος



Σχήμα 5.1.65: Υψηλής ανάλυσης φάσματα XPS της σειράς των ψημένων νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2, 6, 7 at%. του στοιχείου Mn.

5.1.8 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS) και Θεωρία Συναρτησιακών Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Η τεχνική της διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης υπεριώδους/ορατού χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος (Energy gap= E_g) όλων των δειγμάτων. Το ενεργειακό τους χάσμα υπολογίστηκε με βάση τη θεωρία των Kubelka-Munk [123-125]. Το ενεργειακό χάσμα κάθε υλικού υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση $(F(R) \cdot E)^{1/2} = f(eV)$ και συγκεκριμένα είναι το σημείο τομής της εφαπτομένης ευθείας (κλίσης) στην περιοχή απορρόφησης με τον άξονα x. Η ευθεία γραμμή-κλίση παρουσιάζεται κάθε φορά με το ίδιο χρώμα του αντίστοιχου κωδικού του δείγματος και το σημείο τομής αναγράφεται στον άξονα x με το αντίστοιχο χρώμα.

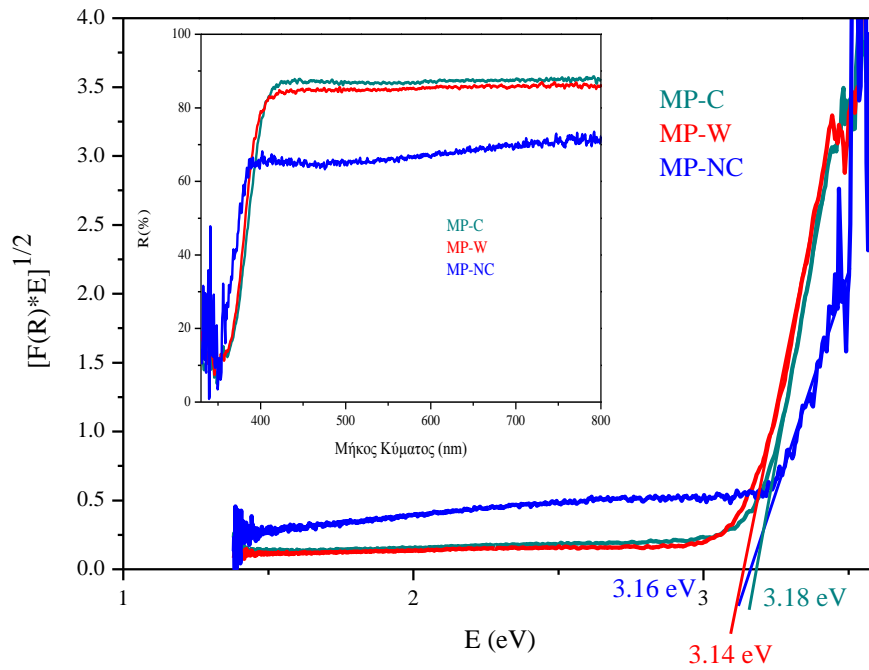
5.1.8.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών, νανοκρυστάλλων καθώς και νανοραβδίων

Από τα Σχήματα 5.1.66-69 τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των μικροκρυστάλλων, των κοίλων μικροσφαιρών καθώς και των νανοκρυστάλλων και των νανοραβδίων του ανατάση, παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα απορροφούν γύρω στα ~ 3.2 eV. Συγκεκριμένα, για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση, το δείγμα με κωδικό MP-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.16 eV, το δείγμα με κωδικό MP-W έχει 3.14 eV, το δείγμα με κωδικό MP-C έχει 3.18 eV.

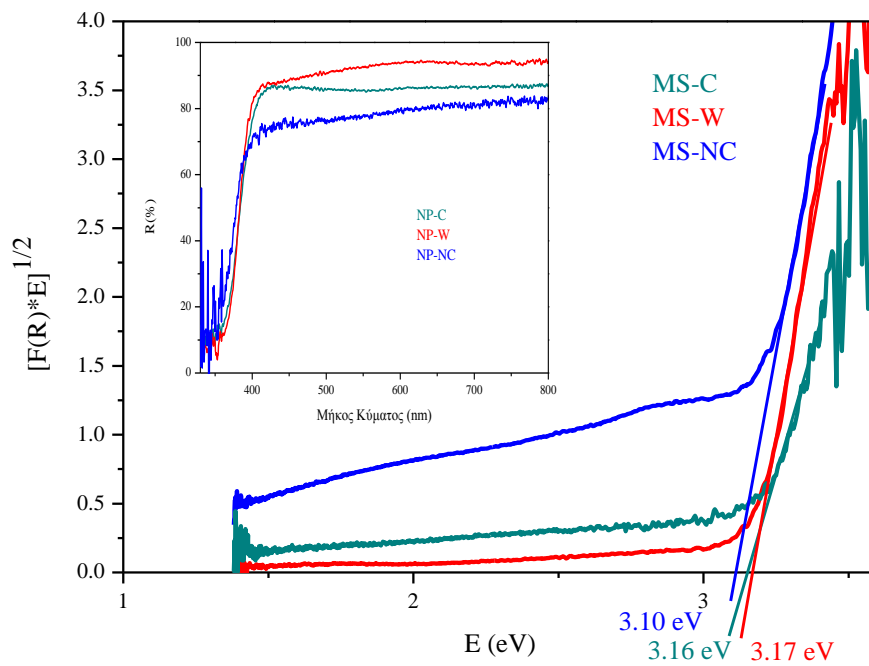
Για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση, το δείγμα με κωδικό MS-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.10 eV, το δείγμα με κωδικό MS-W έχει 3.17 eV, ενώ το δείγμα με κωδικό MS-C έχει 3.16 eV.

Για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση, το δείγμα με κωδικό NP-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.14 eV, το δείγμα με κωδικό NP-W έχει 3.18 eV, ενώ το δείγμα με κωδικό NP-C έχει 3.20 eV. Τέλος, τα νανοραβδία του ανατάση, με κωδικό NR, έχουν ενεργειακό χάσμα 3.23 eV.

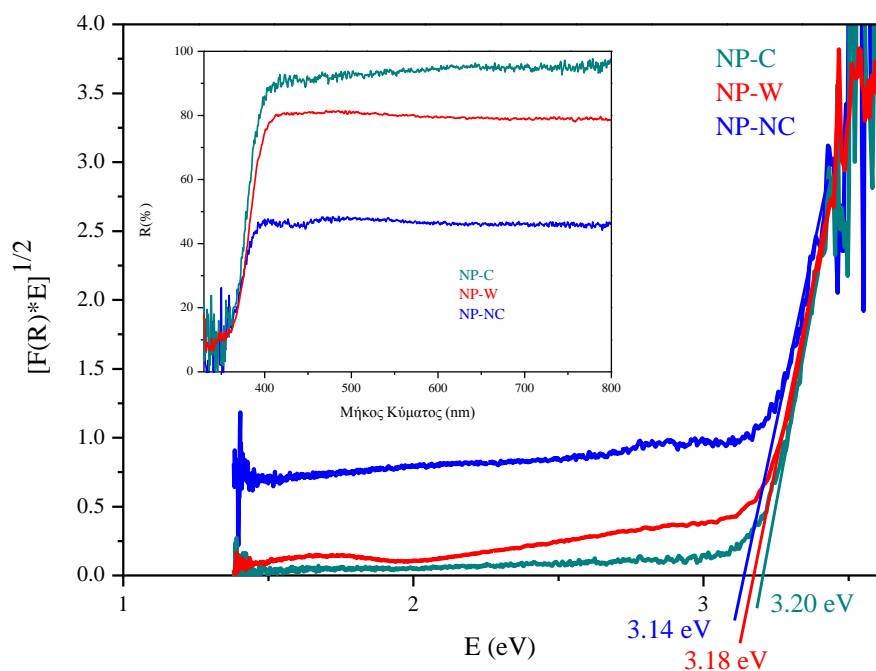
Όλα τα προαναφερθέντα δείγματα του ανατάση ανεξαρτήτως μορφολογίας έχουν σχετικά την ίδια τιμή ενεργειακού χάσματος γεγονός που υποδηλώνει ότι η δομή των νανοκρυστάλλων δεν επηρεάζει τη διαμόρφωση του ενεργειακού τους χάσματος. Επίσης, τα δείγματα που έχουν προσροφημένα ιόντα φθορίου στις {001} έδρες των κρυστάλλων του ανατάση δεν παρουσιάζουν κάποια μεταβολή στο ενεργειακό τους χάσμα [207]. Τα προσροφημένα φθόρια δεν εισάγουν επιπλέον ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων. Γι' αυτό και η τιμή παραμένει η ίδια για όλα τα δείγματα του ανατάση είτε αυτά έχουν προσροφημένα ιόντα φθορίου στις {001} έδρες των κρυστάλλων είτε οι κρύσταλλοι είναι απολύτως καθαροί. Επιπλέον τα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερη ανακλαστικότητα σε σύγκριση με τα ξεπλυμένα με NaOH και τα ψημένα δείγματα γεγονός που αποδίδεται στην πιο σκούρα απόχρωση των δειγμάτων αυτών.



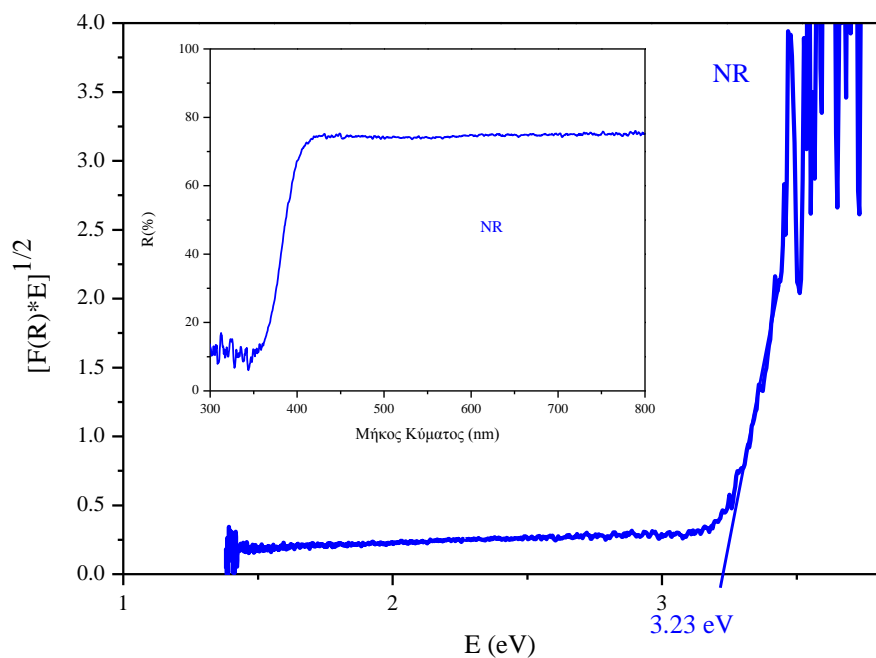
Σχήμα 5.1.66: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση.



Σχήμα 5.1.67: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.



Σχήμα 5.1.68: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση.



Σχήμα 5.1.69: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των νανοραβδίων του ανατάση.

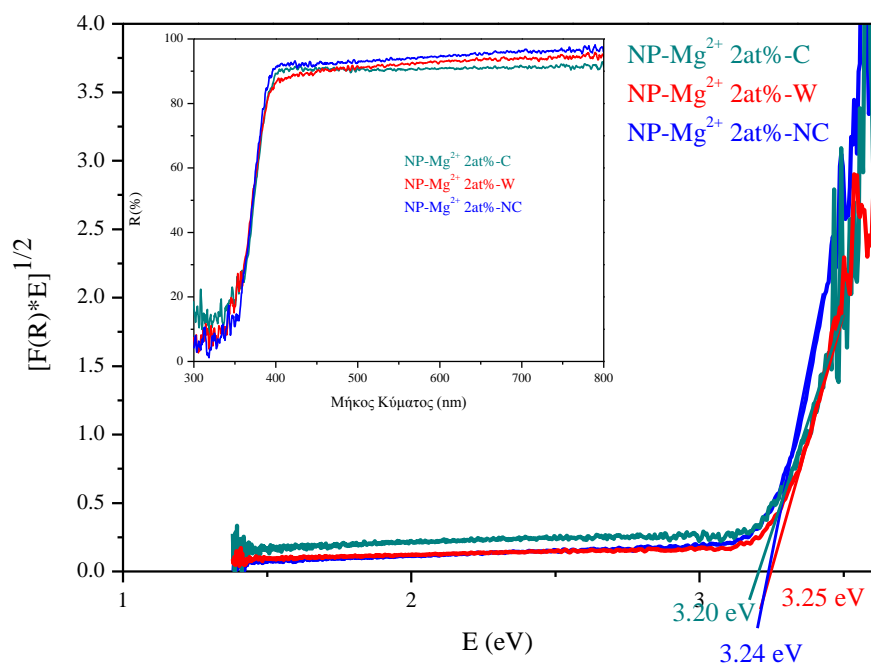
5.1.8.2 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+}

Από τα Σχήματα 5.1.70-72, τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} υπό διάφορες αναλογίες, είναι εμφανές ότι καθώς το ποσοστό πρόσμιξης αυξάνει μέσα στο κρύσταλλο τότε υπάρχει μεταβολή του ενεργειακού χάσματος προς μικρότερες τιμές συνεπώς σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.24 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-W έχει 3.25 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-C έχει 3.20 eV.

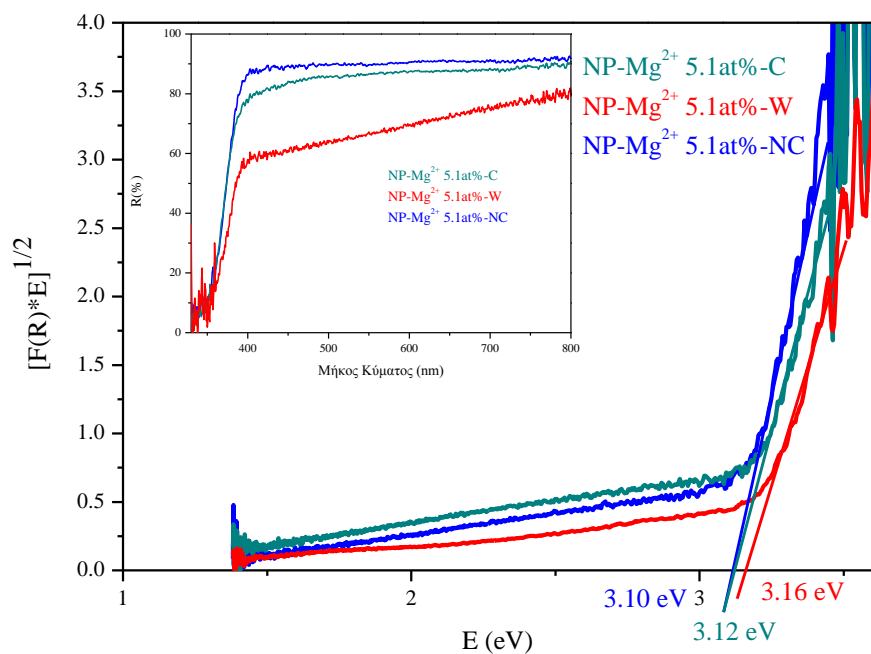
Για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.10 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-W έχει 3.16 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-C έχει 3.12 eV.

Τέλος, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.08 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-W έχει 3.10 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-C έχει 3.06 eV.

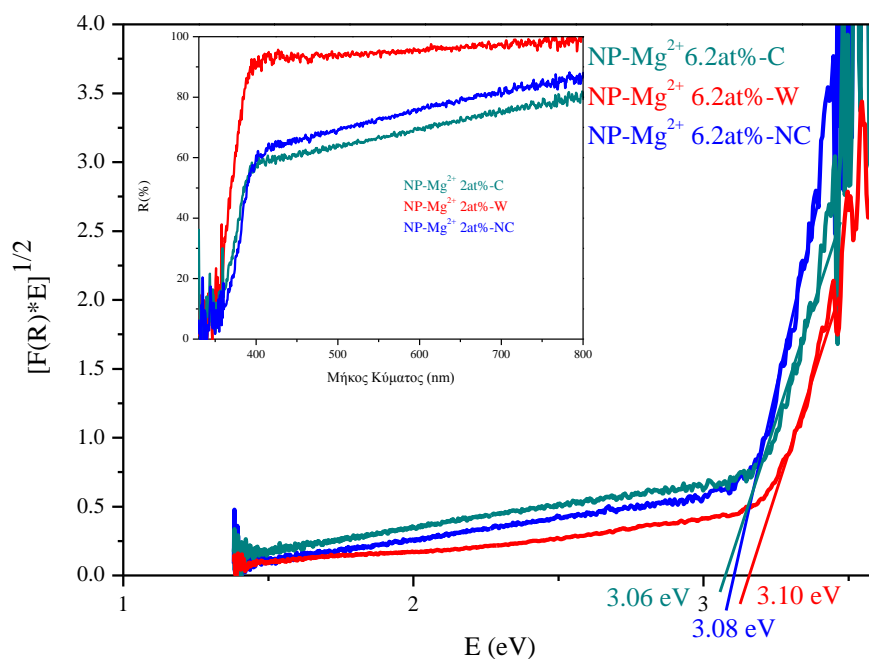
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μείωση αυτή του ενεργειακού χάσματος των ναοκρυστάλλων του ανατάση, οφείλεται στον εμπλουτισμό του κρυσταλλικού πλέγματος του ανατάση με Mg^{2+} . Οι προσμίξεις αυτές ονομάζονται δέκτες διότι δέχονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ενδογενούς ναοκρυστάλλου για να συμπληρώσουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα δημιουργώντας έτσι οπές στη ζώνη σθένους. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται επιπλέον ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος του ενδογενούς ανατάση [208,209,210]. Ειδικότερα, η επιπλέον αυτή ενεργειακή στάθμη που δημιουργήθηκε μέσα στο ενεργειακό χάσμα των ναοκρυστάλλων, έχει μετατοπίσει τη στάθμη Fermi μεταξύ της στάθμης του δέκτη και του άνω ορίου της ζώνης σθένους. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό των δεκτών παρατηρείται και ταυτόχρονη αλλαγή του ενεργειακού χάσματος των ναοκρυστάλλων εξαιτίας αυτής της αλλαγής της στάθμης δεκτών εντός του ενεργειακού χάσματος των ναοκρυστάλλων. Οι ημιαγωγοί με δέκτες είναι γνωστοί και ως ημιαγωγοί p-τύπου.



Σχήμα 5.1.70: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2 at%.



Σχήμα 5.1.71: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%.

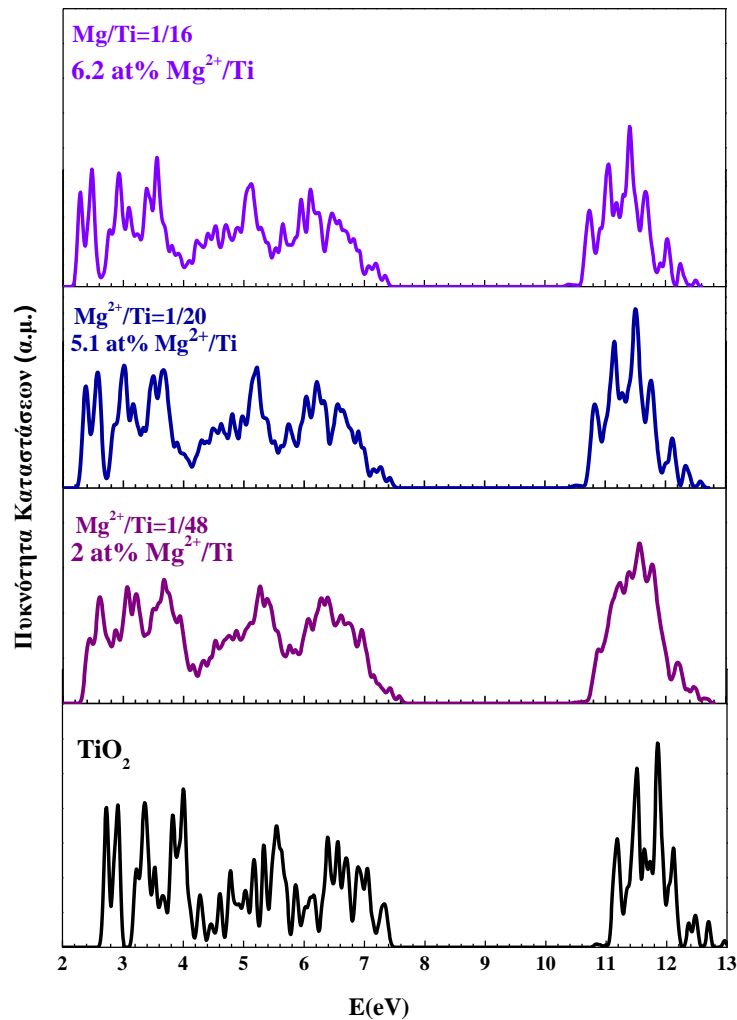


Σχήμα 5.1.72: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας (R%) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2 at%.

Στον Πίνακα 5.5 είναι καταγεγραμμένες οι τιμές του ενεργειακού χάσματος του καθαρού ανατάση αλλά και των δειγμάτων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου όπως αυτές υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη θεωρία DFT. Στο Σχήμα 5.1.97 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του καθαρού δείγματος ανατάση και αυτών με προσμίξεις Mg^{2+} . Παρατηρείται ότι καθώς οι ποσότητα του Mg^{2+} αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα μειώνεται και μετατοπίζεται ελαφρώς προς της ενέργειες του ορατού φωτός.

Πίνακας 5.5: Ενεργειακό χάσμα eV για το καθαρό ανατάση και των δειγμάτων με προσμίξεις Mg^{2+} υπό διάφορες αναλογίες.

Αναλογία Mg^{2+}/Ti	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
0 (καθαρός ανατάσης)	3.24
1/48 2at% Mg^{2+}/Ti	3.23
1/20 5.1at% Mg^{2+}/Ti	3.10
1/16 6.2at% Mg^{2+}/Ti	3.05



Σχήμα 5.1.73: Πυκνότητα καταστάσεων για τα δείγματα με προσμίξεις Mg^{2+} σε διάφορες αναλογίες σε σύγκριση με την καθαρή ανατάση.

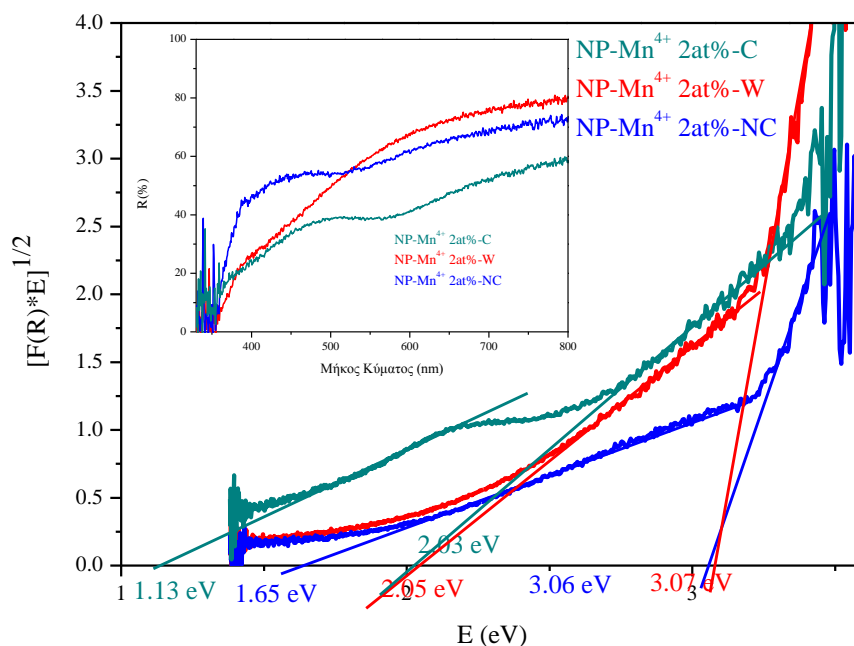
5.1.8.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn⁴⁺

Τα Σχήματα 5.1.74-76 αναφέρονται στη σειρά δειγμάτων των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ υπό διάφορες αναλογίες, είναι εμφανές ότι καθώς το ποσοστό πρόσμιξης αυξάνει μέσα στον κρύσταλλο τότε υπάρχει μεταβολή του ενεργειακού χάσματος προς τα ορατά μήκη κύματος της ακτινοβολίας (1.65-3.18 eV). Επίσης σε όλα σχήματα της σειράς αυτής δειγμάτων παρατηρούνται δύο απορροφήσεις εξαιτίας της ενδιάμεσης στάθμης των δεκτών εντός του ενεργειακού χάσματος των ναοκρυστάλλων Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη διέγερση των 3d ηλεκτρονίων του Mn στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ [211,212].

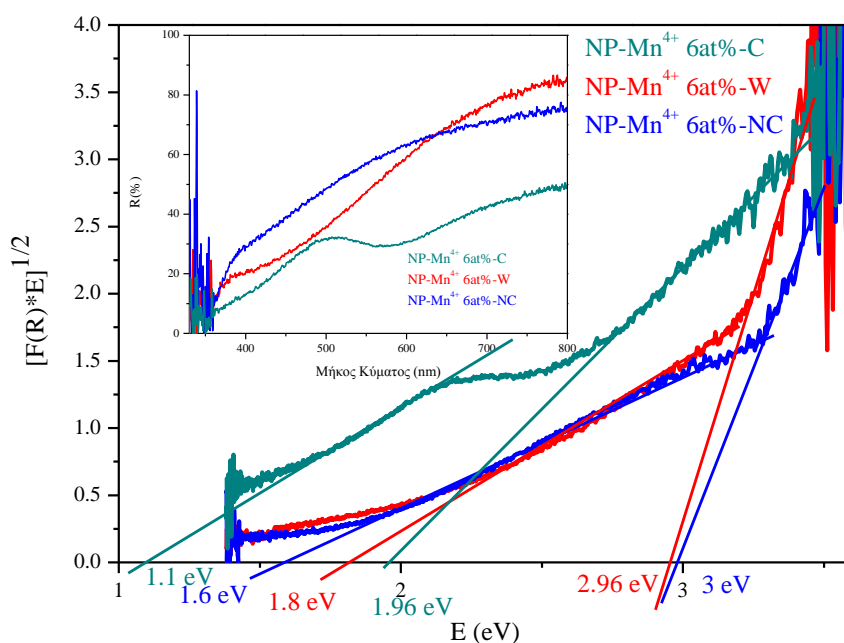
Συγκεκριμένα, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 2at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.06 eV και τη δεύτερη στα 1.65 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 2at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.07 eV και τη δεύτερη στα 2.05 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 2at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 2.03 eV και τη δεύτερη στα 1.13 eV.

Για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 6at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 6at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.00 eV και τη δεύτερη στα 1.60 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 6at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 2.96 eV και τη δεύτερη στα 1.80 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 6at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 1.96 eV και τη δεύτερη στα 1.11 eV.

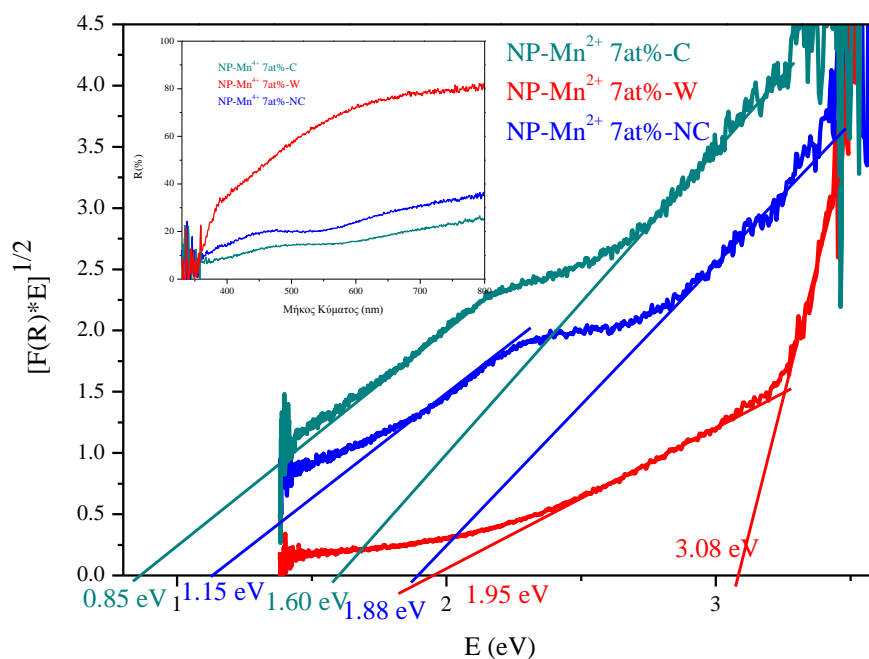
Τέλος, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 7at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 7at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 1.88 eV και τη δεύτερη στα 1.65 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 7at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.08 eV και τη δεύτερη στα 1.95 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn⁴⁺ 7at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 1.60 eV και τη δεύτερη στα 0.85 eV.



Σχήμα 5.1.74: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας ($R\%$) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2 at%.



Σχήμα 5.1.75: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας ($R\%$) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 6 at%.

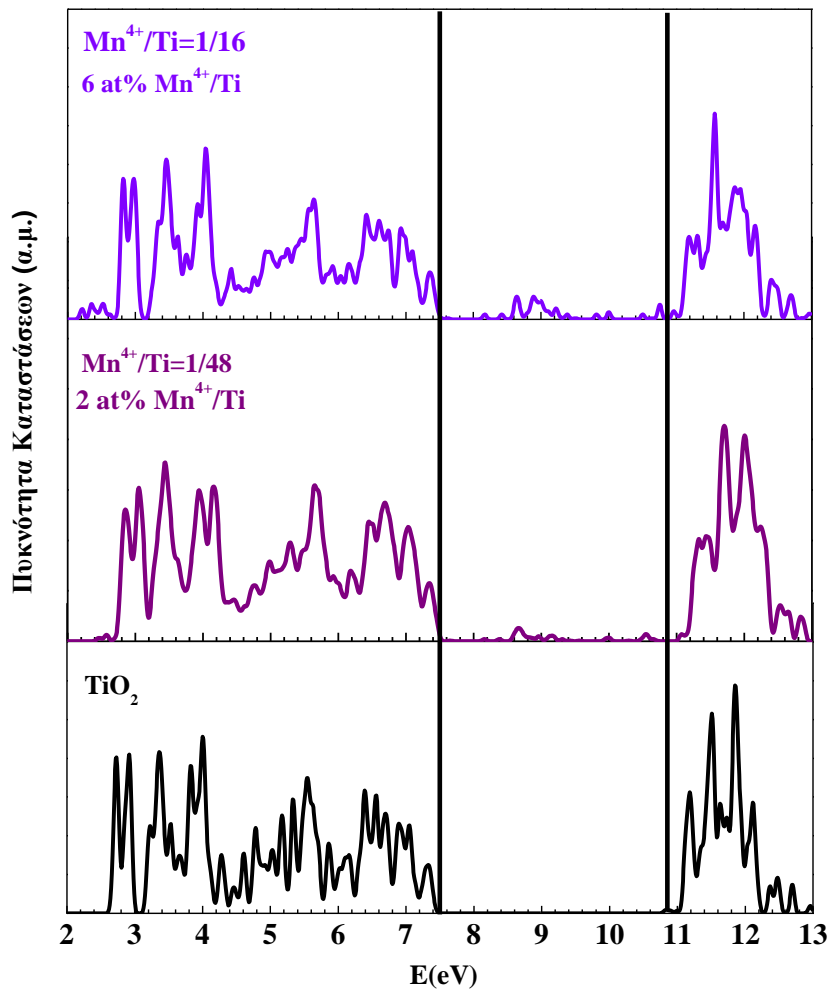


Σχήμα 5.1.76: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ και στο ένθετο φάσματα ανακλαστικότητας ($R\%$) της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 7 at%.

Στον Πίνακα 5.4 αναγράφονται οι τιμές του ενεργειακού χάσματος του καθαρού ανατάση καθώς και των δειγμάτων του ανατάση με προσμίξεις ιόντων Mn^{4+} , οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τη θεωρία DFT. Στις τιμές αυτές αναγράφεται η τιμή του ενεργειακού χάσματος χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι ενδιάμεσες στάθμες οι οποίες έχουν δημιουργηθεί από τις προσμίξεις των ιόντων μαγγανίου μέσα στο κρύσταλλο (Σχήμα 5.1.77). Στο Σχήμα 5.1.101 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας των προαναφερθέντων δειγμάτων. Καθώς η ποσότητα του Mn^{4+} αυξάνεται μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση, το ενεργειακό χάσμα μειώνεται και εμφανίζονται ενδιάμεσες στάθμες μεταξύ των ενεργειών 8.40 και 9.40 eV.

Πίνακας 5.6: Ενεργειακό χάσμα eV για το καθαρό ανατάση και των δειγμάτων με προσμίξεις Mn^{4+} υπό διάφορες αναλογίες.

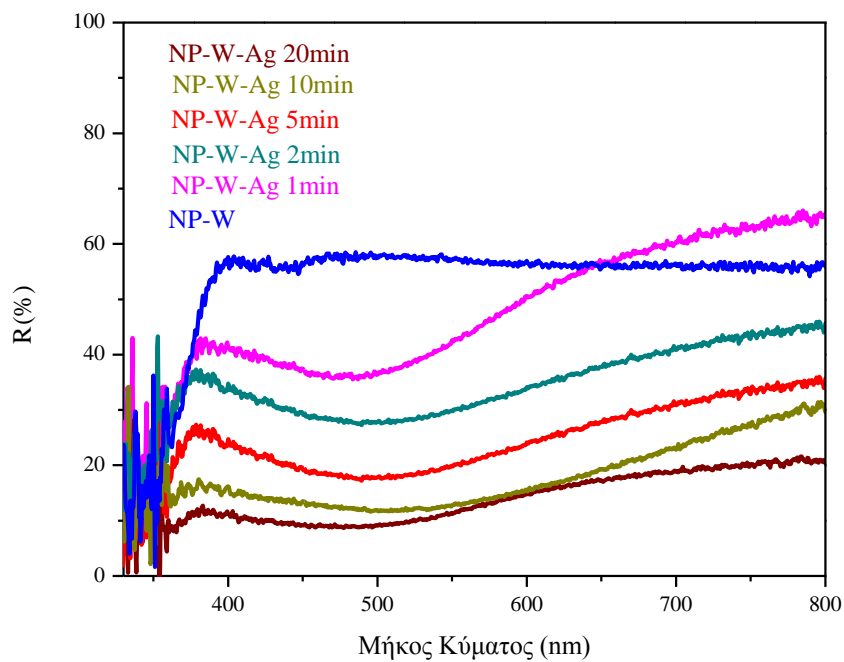
Αναλογία Mn^{4+}/Ti	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
0 (καθαρός ανατάσης)	3.24
1/48 2at% Mn^{4+}/Ti	3.20
1/16 6at% Mn^{4+}/Ti	3.10



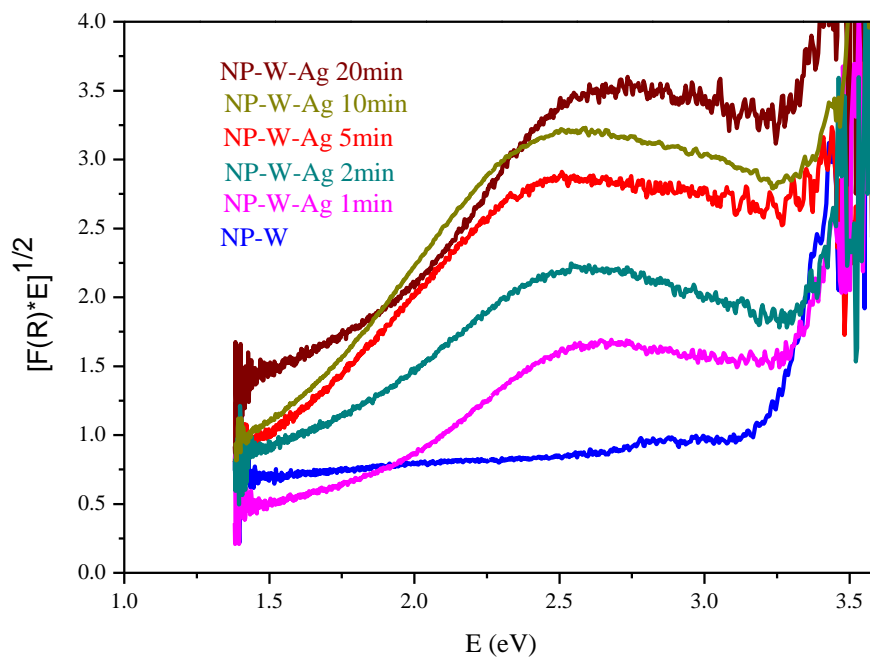
Σχήμα 5.1.77: Πυκνότητα καταστάσεων για τα δείγματα με προσμίξεις Mn^{4+} σε διάφορες αναλογίες σε σύγκριση με την καθαρή ανατάση.

5.1.8.3 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

Τα Σχήματα 5.1.79 και 5.1.80 αναφέρονται στη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag. Όλα τα δείγματα της σειράς αυτής έχουν ενεργειακό χάσμα ίσο με 3.18 eV, το οποίο αντιστοιχεί στη τιμή του ενεργειακού χάσματος του δείγματος με κωδικό NP-W. Γεγονός που υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια αργύρου πάνω στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων δεν επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων. Ειδικότερα, σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται ισχυρή απορρόφηση πλασμονικού συντονισμού (Plasmon resonance absorption) σε μήκη κύματος άνω των 400 nm. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα νανοσωματίδια αργύρου προκαλεί μια συλλογική ταλάντωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του μετάλλου ως συνέπεια της οπτικής τους διέγερσης. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα όταν το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας υπερβαίνει κατά πολύ τη διάμετρο των νανοσφαιρών Ag. Η απορρόφηση μεταξύ 400 και 800 nm αυξάνει και μια μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερες ενέργειες είναι αισθητή. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του μεγέθους των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο φαινόμενο του πλασμονικού συντονισμού στην επιφάνεια του μεταλλικού αργύρου. Καθώς ο χρόνος ακτινοβολίας των δειγμάτων με UVA ακτινοβολία για την φωτοεναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου πάνω στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων παρατείνεται, παρατηρείται και ταυτόχρονη αύξηση στο μέγεθος των νανοσφαιρών. Ωστόσο, για το τελευταίο δείγμα με κωδικό NP-W-Ag-20min μια μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερες ενέργειες είναι εμφανής, η οποία προκαλείται από τα μικρότερα νανοσωματίδια Ag που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τη μικρογραφία του TEM (Σχήμα 5.1.34), που αντιστοιχεί σε αυτό το συγκεκριμένο δείγμα. Στο δείγμα αυτό συνυπάρχουν αποκολλημένα νανοσωματίδια Ag καθώς και πολύ μικρότερα νανοσωματίδια Ag.



Σχήμα 5.1.79: Φάσματα ανακλαστικότητας ($R\%$) της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.



Σχήμα 5.1.80: Γραφική παράσταση $(F(R)*E)^{1/2}=f(eV)$ της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

5.1.9 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (Photoluminescence Spectroscopy, PL)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων όλων των δειγμάτων, οι οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με το ενεργειακό τους χάσμα, τη δομή των κρυστάλλων, τη γενικότερη ποιότητα τους καθώς και τη ομοιομορφία τους.

Η τιτανία κατέχει ένα αρκετά ιοντικό πλέγμα όπου η ζώνη σθένους αποτελείται κυρίως από οξυγόνα με 2p τροχιακά. Η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση είναι εντοπισμένη στα πλεγματικά σημεία του O^{2-} . Η ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται κυρίως από διεγερμένες καταστάσεις του Ti^{4+} .

Το φωτοδιεγερμένο ζεύγος ηλεκτρονίου και οπής από ένα φωτόνιο, πιθανά να επανασυνδεθεί κατά την πορεία μετανάστευσης του από το εσωτερικό του κρυστάλλου στις {101} και {001} έδρες αντίστοιχα. Ο ρυθμός αυτός επανασύνδεσης εξαρτάται από την ηλεκτρονική καθώς και τη μικροδομή των δειγμάτων. Εξαιτίας του μεγάλου εύρους απορρόφησης του TiO_2 , το φάσμα εκπομπής του είναι χαρακτηριστικό και αρκετά εύκολα υπολογίζονται τα μήκη κύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στα μέγιστα του φάσματος εκπομπής.

5.1.9.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων, κοίλων μικροσφαιρών, νανοκρυστάλλων καθώς και νανοραβδίων

Από τα Σχήματα 5.1.81, 5.1.82, 5.1.83 και 5.1.84 τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των μικροκρυστάλλων, των κοίλων μικροσφαιρών, των νανοκρυστάλλων καθώς και των νανοραβδίων του ανατάση, η κορυφή που παρατηρείται στα 398 nm, η οποία αντιστοιχεί σε ~3.12 eV, οφείλεται στην εκπομπή της μετάβασης του ενεργειακού χάσματος με εκπομπή φωτός αντίστοιχη στο ενεργειακό χάσμα του ανατάση (387.5 nm) [213]. Συγκεκριμένα, για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση, το δείγμα με κωδικό MP-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.123 eV, το δείγμα με κωδικό MP-W έχει 3.123 eV, το δείγμα με κωδικό MP-C έχει 3.131 eV.

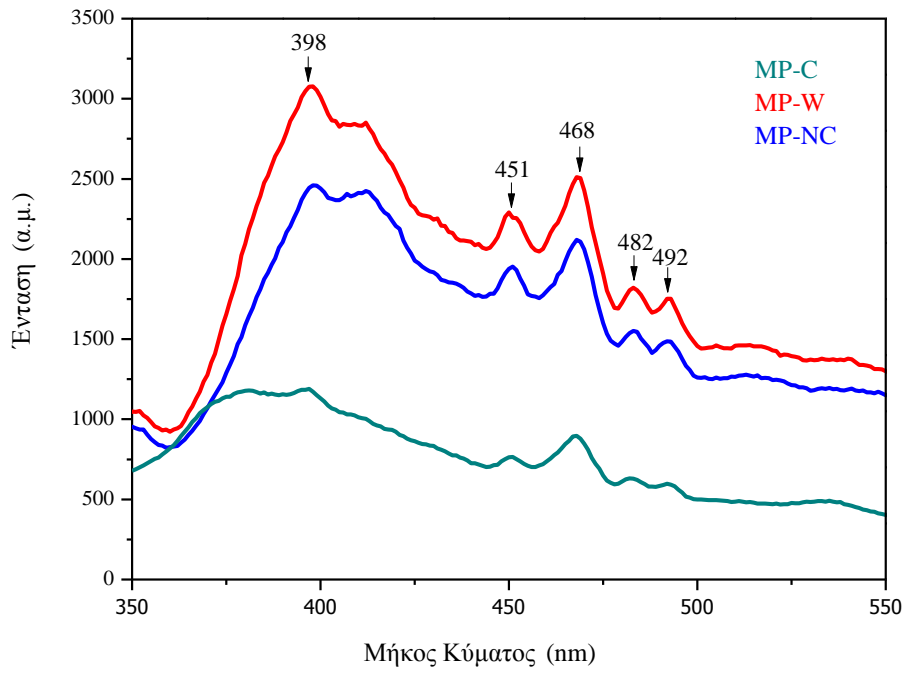
Για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση, το δείγμα με κωδικό MS-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.115 eV, το δείγμα με κωδικό MS-W έχει 3.123 eV, ενώ το δείγμα με κωδικό MS-C έχει 3.115 eV.

Για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση, το δείγμα με κωδικό NP-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.125 eV, το δείγμα με κωδικό NP-W έχει 3.115 eV, ενώ το δείγμα με κωδικό NP-C έχει 3.123 eV. Τέλος, τα νανοραβδία του ανατάση, με κωδικό NR, έχουν ενεργειακό χάσμα 3.131 eV. Η πληροφορία αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα

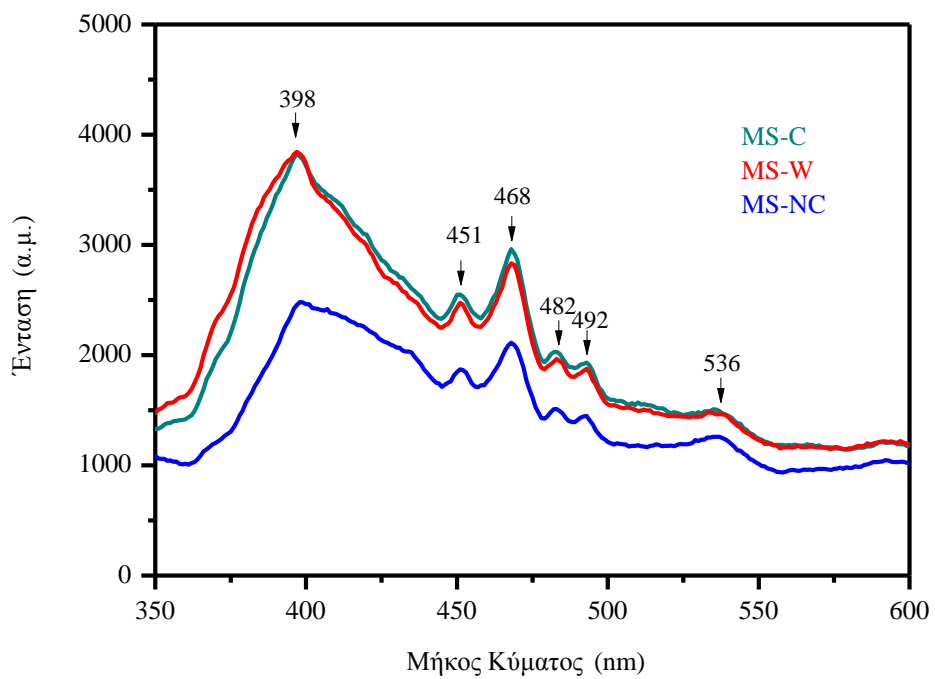
αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Σχήματα 5.1.66, 5.1.67, 5.1.68, 5.1.69) των αντίστοιχων δειγμάτων.

Οι κορυφές στα 451, 468, 482, 492, 536, οποίες αντιστοιχούν σε ενέργειες 2.75, 2.65, 2.58, 2.52, 2.31 eV, οφείλονται, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στη ψευδο-ελεύθερη (quasi-free) επανασύνδεση στην άκρη του ενεργειακού χάσματος, στο επιφανειακό κέντρο (shallow-trap) επανασύνδεσης κοντά στο στην απορρόφηση του ενεργειακού χάσματος και στο εσωτερικό κέντρο (deep-trap) επανασύνδεσης μακριά από το ενεργειακό χάσμα. Η παρατήρηση αυτών των τριών μηχανισμών εκπομπής, οφείλεται σε εκπομπές επιφανειακών καταστάσεων (surface state emissions) [214]. Οι επιφανειακές καταστάσεις εντοπίζονται συνήθως μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού όπου μπορεί να παγιδευτεί το φωτοδιεγερμένο ηλεκτρόνιο και να προκαλέσουν εκπομπές με μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι κενές θέσεις οξυγόνου καθώς και τα επιφανειακά υδροξύλια είναι κυρίαρχες παγίδες για τα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα. Οι παγιδευμένοι αυτοί φορείς συμβάλλουν στην εκπομπή φωταύγειας σε μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην ορατή ακτινοβολία.

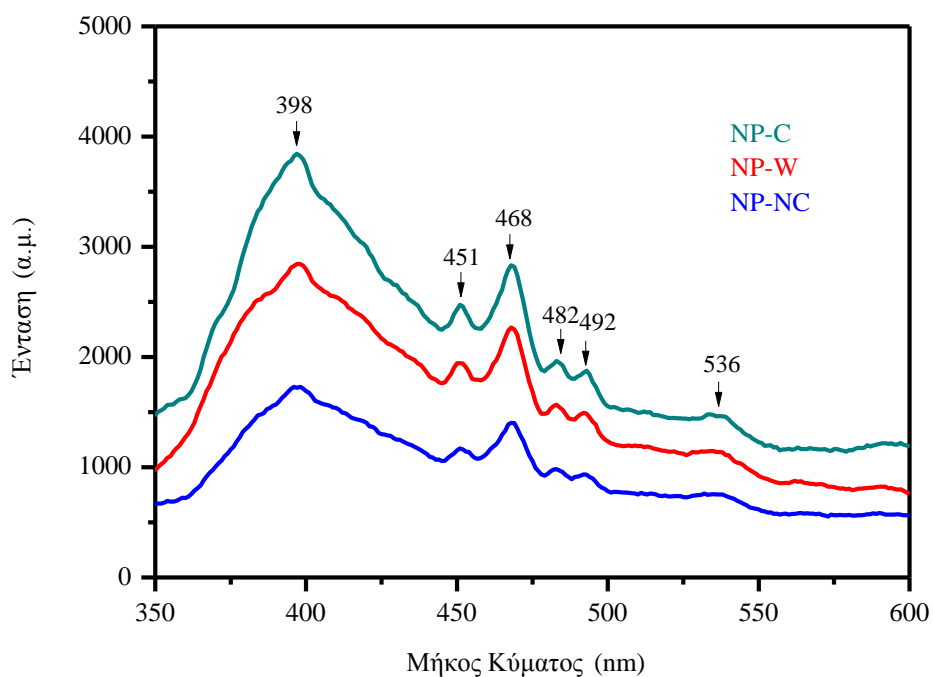
Αναλυτικότερα, όλες οι κορυφές πέρα από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ανατάση, αποδίδονται σε εκπομπές επιφανειακών καταστάσεων, οι οποίες οφείλονται στην επανασύνδεση του ηλεκτρονίου και της οπής και τη δημιουργία δεσμών μέσα στο πλέγμα των νανοκρυστάλλων του ανατάση. Οι κορυφές στα 398 και 468 nm είναι πιο έντονες από τις υπόλοιπες διότι κυριαρχούν οι εκπομπές εξιτονίων. Οι κορυφές στα 451, 468, 482 και 492 nm οφείλονται στην αποδιέγερση από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των Ti^{4+} 3d καταστάσεων του πλέγματος του ανατάση στα βαθύτερα κέντρα επανασύνδεσης που δημιουργούνται από τις ομάδες υδροξυλίων (OH^-) [215,216,217]. Οι κορυφές στα 536 και 592 nm οφείλονται στην αποδιέγερση από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των κενών θέσεων οξυγόνων του πλέγματος του ανατάση στη ζώνη σθένους. Η απεικόνιση αυτών των μεταβάσεων βρίσκεται στο Σχήμα 5.1.85.



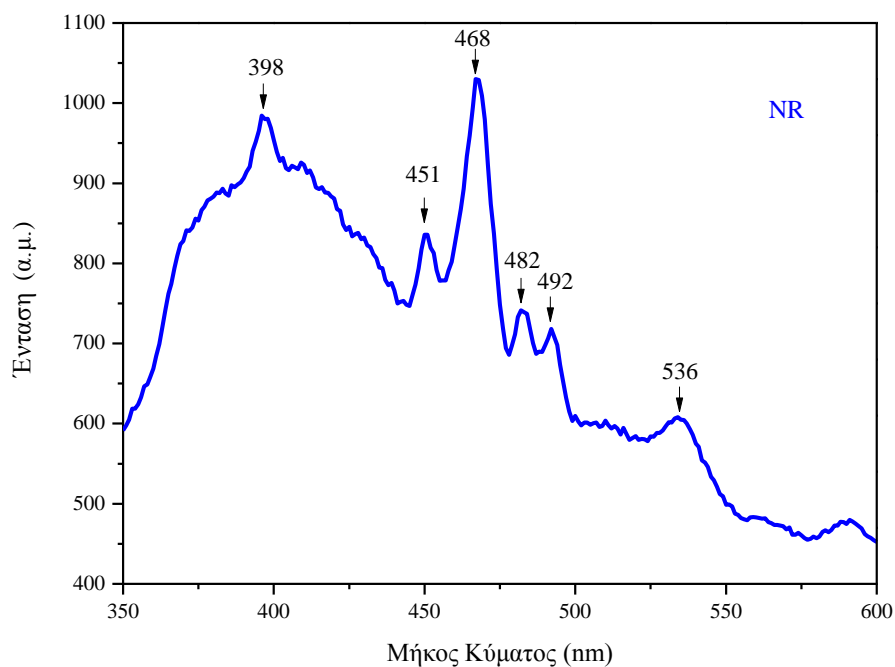
Σχήμα 5.1.81: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των μικροκρυστάλλων του ανατάση.



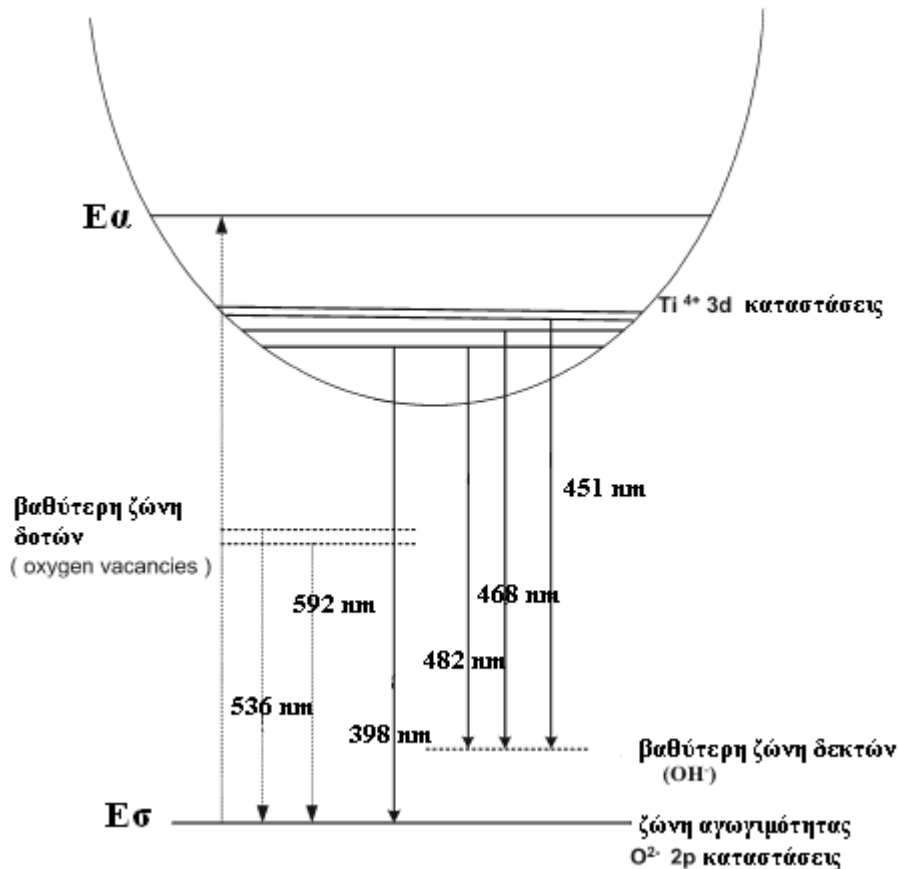
Σχήμα 5.1.82: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.



Σχήμα 5.1.83: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση.



Σχήμα 5.1.84: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοραβδίων του ανατάση.



Σχήμα 5.1.85: Μηχανισμός αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων στο κρύσταλλο του ανατάση.

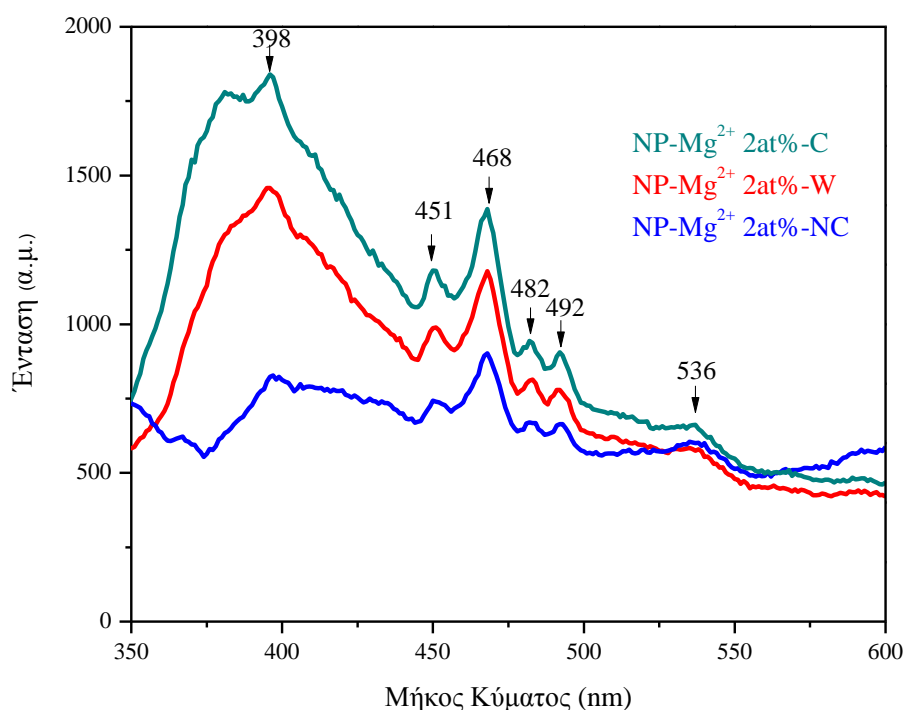
5.1.9.2 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg^{2+}

Από τα Σχήματα 5.1.86, 5.1.87 και 5.1.88, τα οποία αναφέρονται για τη σειρά δειγμάτων των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} υπό διάφορες αναλογίες, είναι εμφανές ότι καθώς το ποσοστό πρόσμιξης αυξάνεται μέσα στο κρύσταλλο τότε υπάρχει μεταβολή του ενεργειακού χάσματος προς μικρότερες τιμές και συνεπώς σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.131 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-W έχει 3.139 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 2at%-C έχει 3.131 eV.

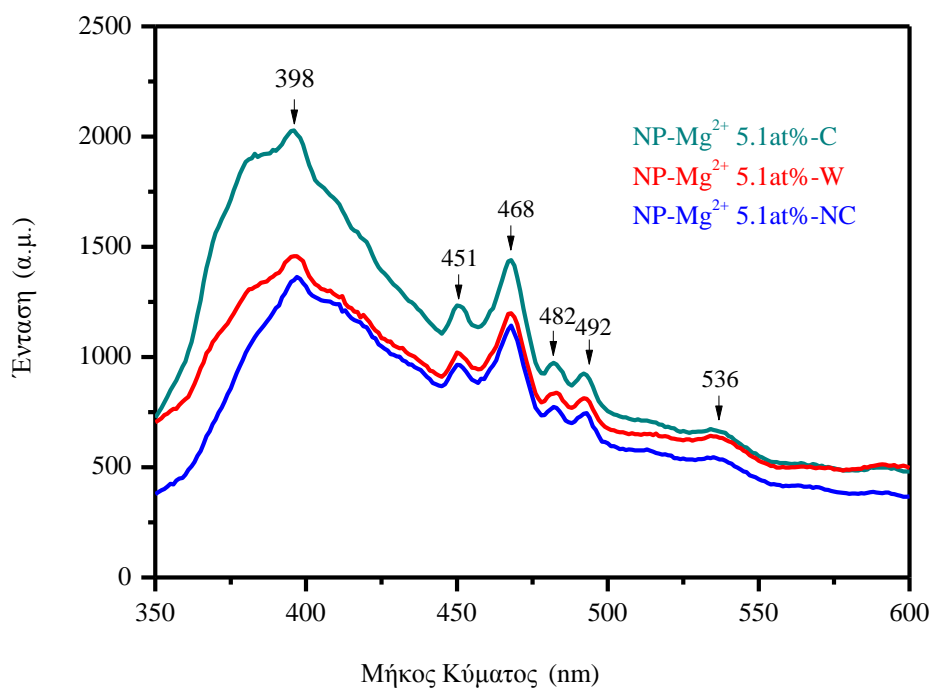
Για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.123 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-W έχει 3.131 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 5.1at%-C έχει 3.123 eV.

Τέλος, για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-NC έχει ενεργειακό χάσμα 3.131 eV, το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-W έχει 3.131 eV και το δείγμα με κωδικό NP- Mg^{2+} 6.2at%-C έχει 3.123 eV. Οι τιμές αυτές του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων αυτών αποκλίνουν με τις υπολογισμένες τιμές των αντίστοιχων δειγμάτων με βάση τη διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης υπεριώδους/ορατού (Σχήματα 5.1.70-72) εξαιτίας του γεγονότος ότι η μέθοδος της φωτοφωταύγιας δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στον ακριβή προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων.

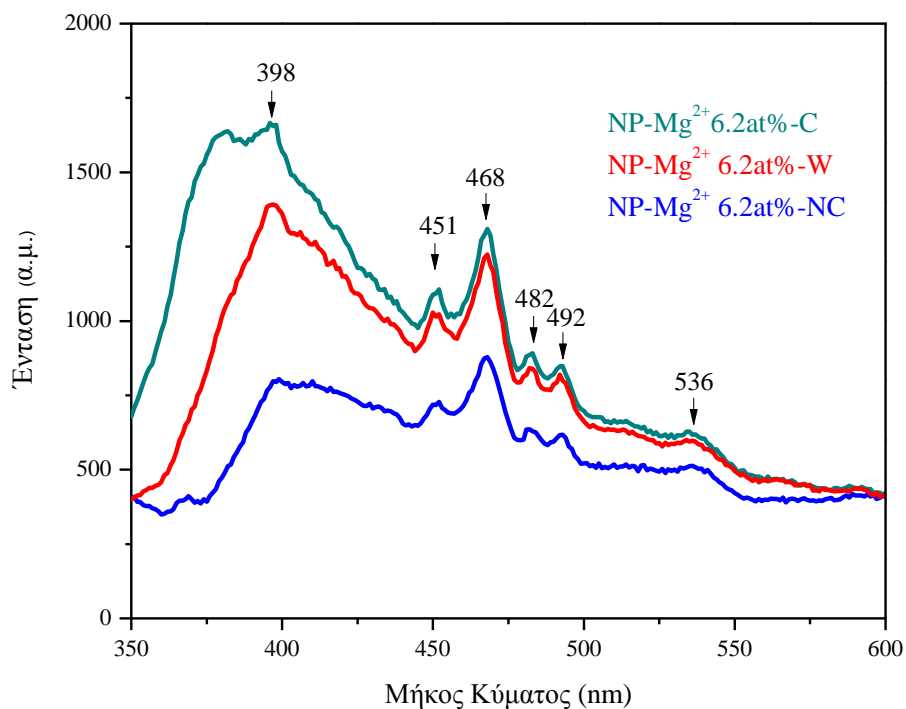
Οι κορυφές στα 398 και 468 nm αποδίδονται στην ύπαρξη εξιτονίων, οι κορυφές στα 451, 468, 482 και 492 nm οφείλονται στην αποδιέγερση από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των Ti^{4+} 3d καταστάσεων του πλέγματος του ανατάση στα βαθύτερα κέντρα επανασύνδεσης δημιουργημένα από τις ομάδες υδροξυλίων (OH^-). Οι κορυφές στα 536 και 592 nm οφείλονται στην αποδιέγερση από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των κενών θέσεων οξυγόνων του πλέγματος του ανατάση στη ζώνη σθένους..



Σχήμα 5.1.86: Φάσματα φωτοφωταύγιας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2 at%.



Σχήμα 5.1.87: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 5.1 at%.



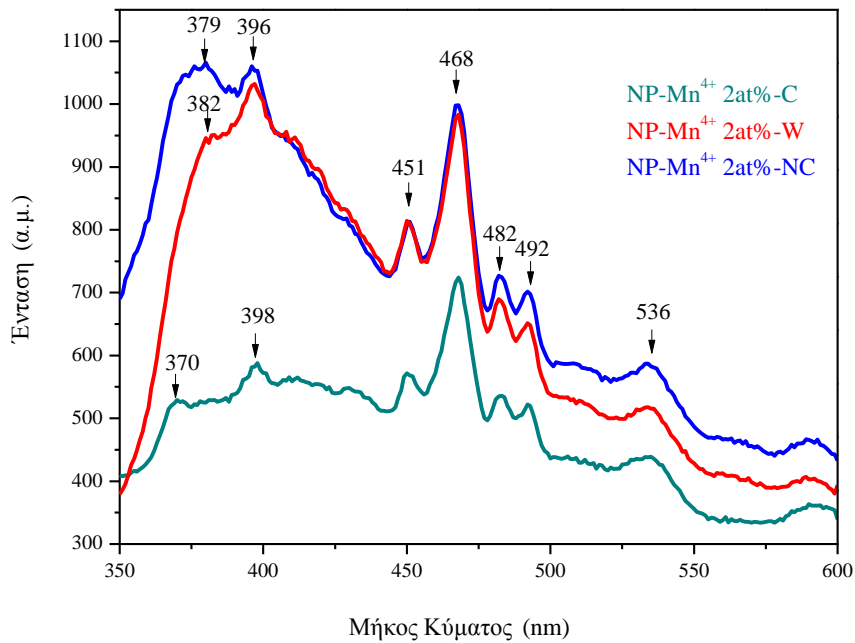
Σχήμα 5.1.88: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 6.2 at%.

5.1.9.3 Δείγματα της σειράς ναοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn^{4+}

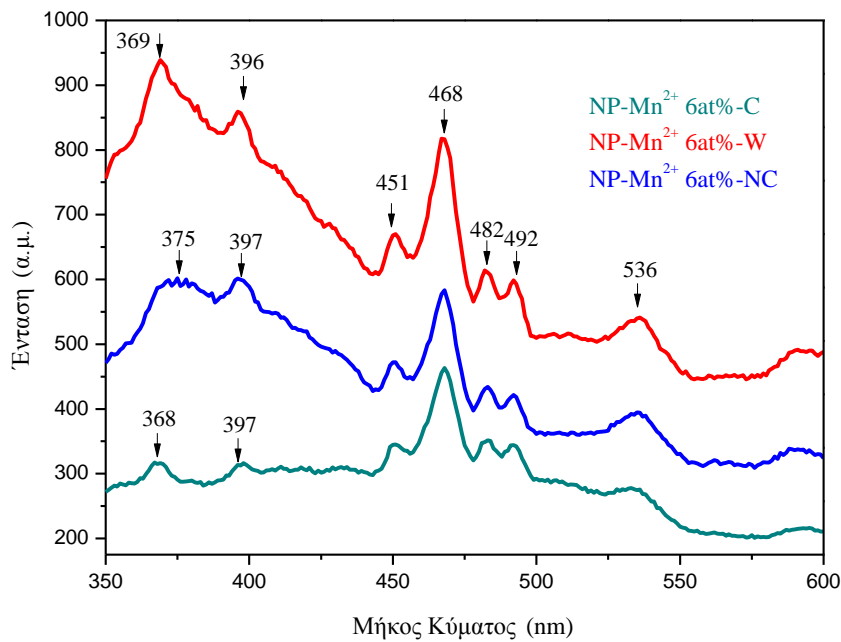
Τα Σχήματα 5.1.89, 5.1.90 και 5.1.91 αναφέρονται στη σειρά δειγμάτων των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} υπό διάφορες αναλογίες. Σε όλα τα σχήματα της σειράς αυτής δειγμάτων παρατηρούνται δύο έντονες κορυφές εξαιτίας της ενδιάμεσης στάθμης των δεκτών εντός του ενεργειακού χάσματος των ναοκρυστάλλων. Αντίστοιχα χαρακτηριστικά που έχουν αποδοθεί στο ίδιο φαινόμενο, παρατηρούνται επίσης στα Σχήματα 5.1.74-76 των αντίστοιχων δειγμάτων, τα οποία αναφέρονται στη διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης υπεριώδους/ορατού. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη διέγερση των 3d ηλεκτρονίων του Mn στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αναλυτικότερα, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 2at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.271 eV και τη δεύτερη στα 3.131 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.246 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 2at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.35 eV και τη δεύτερη στα 3.115 eV.

Για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 6at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 6at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.306 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 6at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.360 eV και τη δεύτερη στα 3.131 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 6at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.369 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Τέλος, για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 7at%, το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 7at%-NC έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.369 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 7at%-W έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.360 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Το δείγμα με κωδικό NP- Mn^{4+} 7at%-C έχει τη πρώτη απορρόφηση στα 3.369 eV και τη δεύτερη στα 3.123 eV. Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα φωτοφωταύγειας των δειγμάτων αυτών οφείλονται σε εκπομπές επιφανειακών καταστάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Αναλυτικότερα οι κορυφές στα 398 και 468 nm αποδίδονται στην ύπαρξη εξιτονίων, οι κορυφές στα 451, 468, 482 και 492 nm οφείλονται στην αποδιέγερση από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των Ti^{4+} 3d καταστάσεων του πλέγματος του ανατάση στα βαθύτερα κέντρα επανασύνδεσης δημιουργημένα από τις ομάδες υδροξυλίων (OH^-). Οι κορυφές στα 536 και 592 nm οφείλονται στην αποδιέγερση

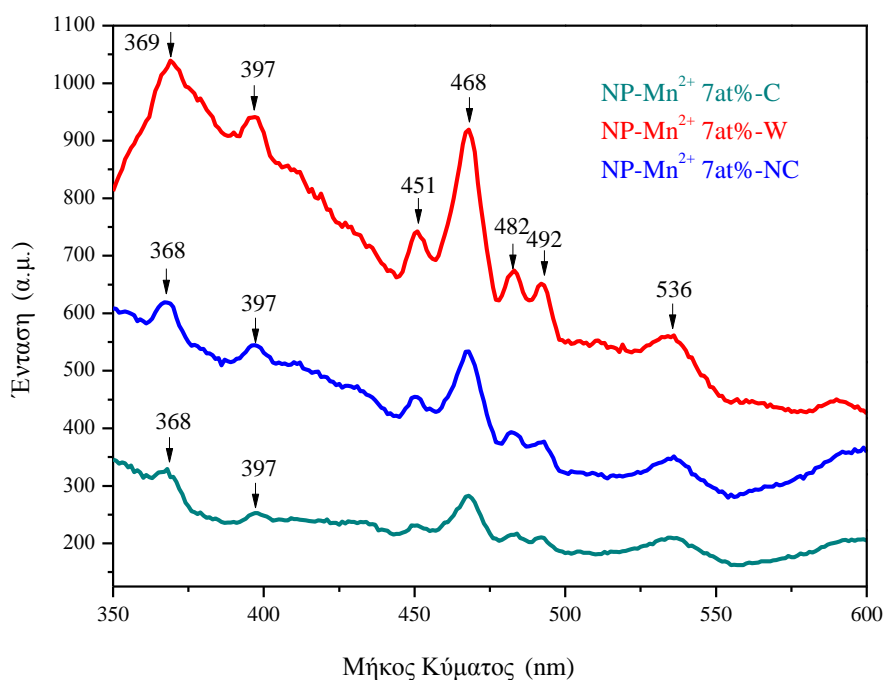
από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των κενών θέσεων οξυγόνων του πλέγματος του ανατάση στη ζώνη σθένους.



Σχήμα 5.1.89: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.1.90: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 6 at%.

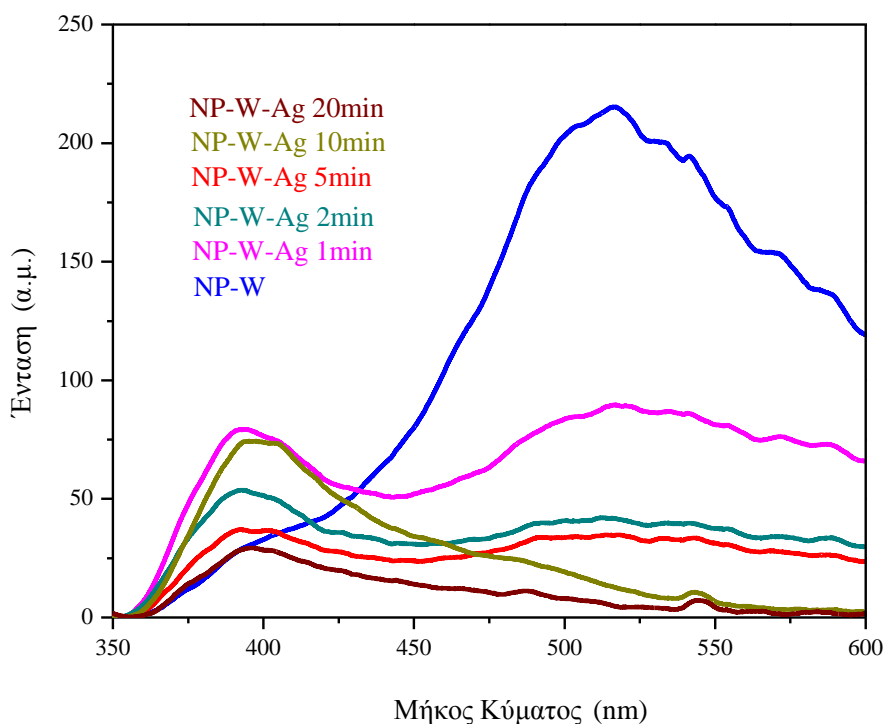


Σχήμα 5.1.91: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 7 at%.

5.1.9.3 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

Το Σχήμα 5.1.92 αναφέρεται στη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag. Μία κορυφή παρατηρείται για όλα τα δείγματα στα 398 nm, η οποία ισοδυναμεί με 3.12 eV, και οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων. Μία κορυφή στα 513 nm περίπου, η οποία ισοδυναμεί με 2.42 eV, παρατηρείται για το καθαρό δείγμα των νανοκρυστάλλων του ανατάση (NP-W) και για τα δύο δείγματα με μικρούς χρόνους ακτινοβόλησης. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην αποδιέγερση των ηλεκτρονίων από τις χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης των κενών θέσεων οξυγόνων του πλέγματος του ανατάση στη ζώνη σθένους, όπως αναφέρθηκε στην αρχή το κεφαλαίου. Καθώς ο χρόνος ακτινοβόλησης των δειγμάτων με UVA ακτινοβολία για την φωτοεναπόθεση των νανοσφαιρών αργύρου πάνω στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων παρατείνεται, παρατηρείται και ταυτόχρονη μείωση της έντασης της φωταύγειας του δείγματος. Είναι γνωστό, από τη βιβλιογραφία, ότι η ένταση της φωταύγειας των διακοσμημένων με άργυρο νανοπλακιδίων επηρεάζεται από δύο παράγοντες [218]. Ο πρώτος παράγοντας είναι η

μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα νανοπλακίδια στα νανοσωματίδια αργύρου και το δεύτερο είναι η πλασμονική απορρόφηση (plasmon resonance). Το φαινόμενο αυτό έγινε επίσης αντιληπτό με βάση τη τεχνική διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης υπεριώδους/ορατού των αντίστοιχων δειγμάτων (Σχήμα 5.1.80). Η εναπόθεση αργύρου ευνοεί τη μεταφορά των φωτο-επαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών σχηματίζοντας ένα φράγμα Schottky στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού [219]. Συνεπώς, τα δείγματα διακοσμημένα με νανοσωματίδια αργύρου έχουν χαμηλότερες εντάσεις φωτοφωταύγειας από το καθαρό δείγμα νανοπλακιδίων, γεγονός που οφείλεται στο χαμηλότερο ποσοστό επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, εξαιτίας της παρουσίας των νανοσωματιδίων αργύρου πάνω στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων.



Σχήμα 5.1.92: Φάσματα φωτοφωταύγειας της σειράς των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

Πίνακας 5.8: Ενεργειακό χάσμα (E_g) των δειγμάτων με διαφορετικές μορφολογίες όπως υπολογίστηκε από τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάλυσης υπεριώδους ορατού (UV/vis DRS) καθώς και από τη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL).

Κωδικός Δείγματος	E_g (eV) (DRS)	E_g (eV) (PL)
MP-NC	3.16	3.123
MP-W	3.14	3.123
MP-C	3.18	3.131
MS-NC	3.10	3.115
MS-W	3.17	3.115
MS-C	3.16	3.115
NP-NC	3.14	3.123
NP-W	3.18	3.115
NP-C	3.20	3.123
NR	3.23	3.131
NP-Mg ²⁺ 2 at%-NC	3.24	3.131
NP-Mg ²⁺ 2 at%-W	3.25	3.139
NP-Mg ²⁺ 2 at%-C	3.20	3.131
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-NC	3.10	3.123
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-W	3.16	3.131
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-C	3.12	3.123
NP-Mg ²⁺ 6.2 at%-NC	3.08	3.131
NP-Mg ²⁺ 6.2 at%-W	3.10	3.131
NP-Mg ²⁺ 6.2 at%-C	3.06	3.123
NP-Mn ⁴⁺ 2 at%-NC	3.06/1.65	3.271/3.131

NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	3.07/2.05	3.246/3.123
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-C	2.03/1.13	3.350/3.115
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	3/1.6	3.306/3.123
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	2.96/1.8	3.360/3.131
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-C	1.96/1.1	3.369/3.123
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	1.88/1.15	3.369/3.123
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	3.8/1.95	3.360/3.123
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-C	1.6/0.85	3.369/3.123
NP -W- Ag 1min	3.18	3.123
NP -W- Ag 2min	3.18	3.123
NP -W- Ag 5min	3.18	3.123
NP -W- Ag 10min	3.18	3.123
NP -W- Ag 20min	3.18	3.123

5.2 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των δειγμάτων μελετήθηκε ως προς την οξείδωση του αερίου ανόργανου ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου (NO) καθώς και ως προς τη διάσπαση του αερίου οργανικού ρύπου της ακεταλδεΐδης (CH₃CHO). Οι μηχανισμοί της φωτοκατάλυσης για αυτούς τους ρύπους έχουν παρουσιασθεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3.2.

5.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του αερίου ρύπου μονοξειδίου του αζώτου (NO oxidation)

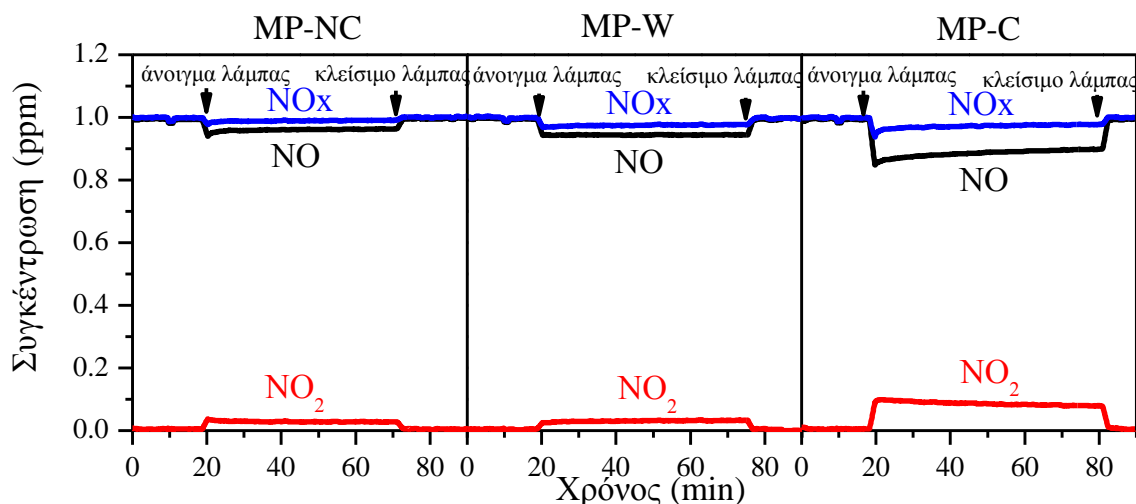
Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του αερίου μονοξειδίου του αζώτου (NO) όλων των δειγμάτων ακολουθώντας το τροποποιημένο πρότυπο ISO ISO/DIS 22197-1.

Οι συγκεντρώσεις των αερίων καταγράφηκαν μέσα στον φωτοαντιδραστήρα συνεχούς ροής αερίου κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων υπό UV-A και μερικών υπό ορατή ακτινοβολία. Η αρχική συγκέντρωση του αερίου NO είναι 1 ppm, όπως υπαγορεύει το ISO πρότυπο. Στα πρώτα 20 λεπτά του φωτοκαταλυτικού πειράματος το αέριο περνά πάνω από την επιφάνεια του δείγματος υπό συνθήκες σκότους προκειμένου να επιτευχθεί η σταθεροποίηση του αερίου στην επιθυμητή συγκέντρωση. Στη συνέχεια το δείγμα ακτινοβολείται για μία ώρα και έπειτα εφαρμόζονται πάλι οι συνθήκες σκότους για 20 λεπτά, προκειμένου να επανέλθει η συγκέντρωση του αερίου ρύπου στη αρχική του τιμή.

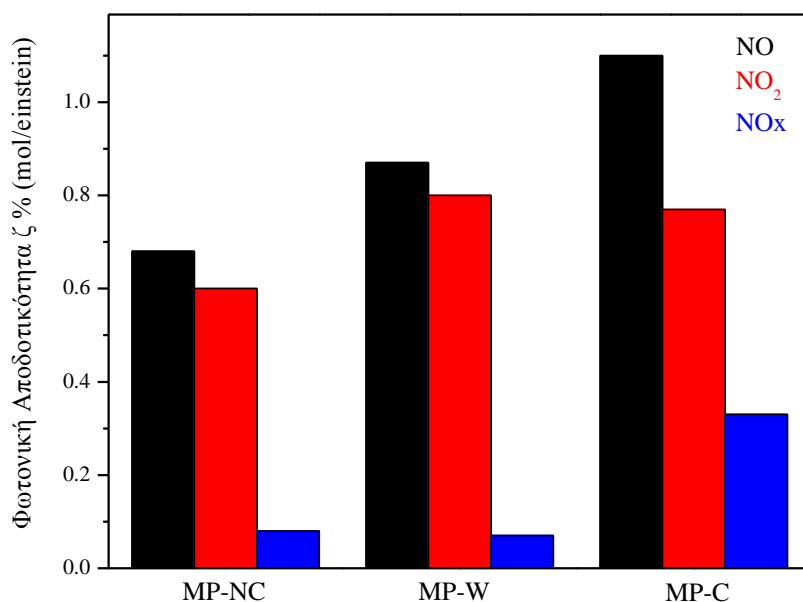
5.2.1.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Στο Σχήμα 5.2.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αερίων NO, NO₂ και NO_x όλων των δειγμάτων για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση. Όπως φαίνεται τα αρχικώς παρασκευασμένα και ξεπλυμένα δείγματα μικροπλακιδίων με επικρατούσες τις {001} έδρες παρουσιάζουν μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση του αερίου NO ρύπου σε σύγκριση με το ψημένο δείγμα μικροκρυστάλλων του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το ραβδόγραμμα της φωτονικής τους αποδοτικότητας (Σχήμα 5.2.2.), η σειρά της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας είναι MP-C>MP-W>MP-NC. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας, όσον αφορά την οξείδωση του αερίου NO, για τα δείγματα MP-C είναι 1.10 mol/einstein, για τα δείγματα MP-W

είναι 0.87 mol/einstein και τέλος για τα MP-NC είναι 0.68 mol/einstein. Τα ψημένα δείγματα παρουσιάζουν 40% αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους δραστηρότητας σύμφωνα με τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα.



Σχήμα 5.2.1: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

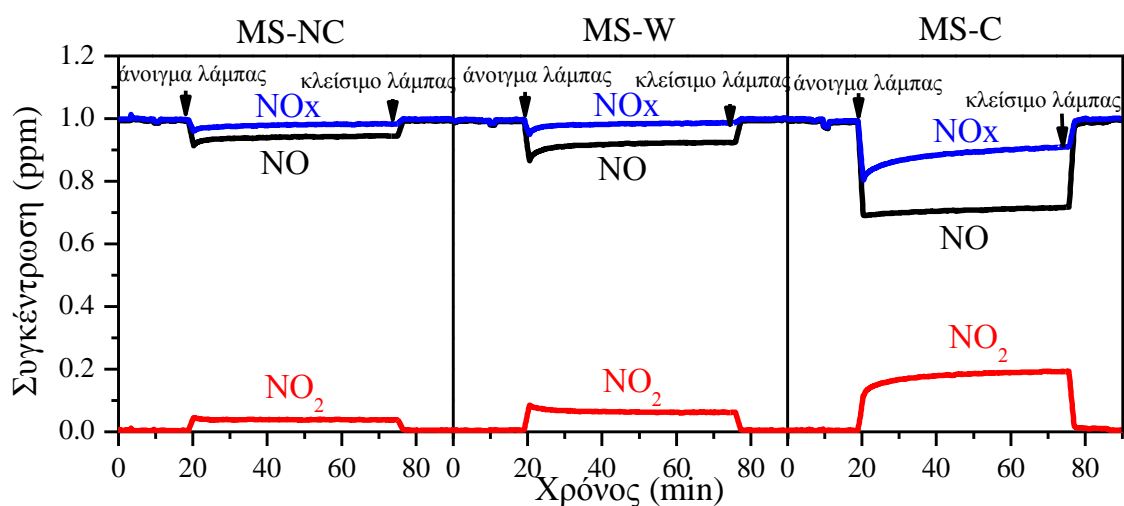


Σχήμα 5.2.2: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

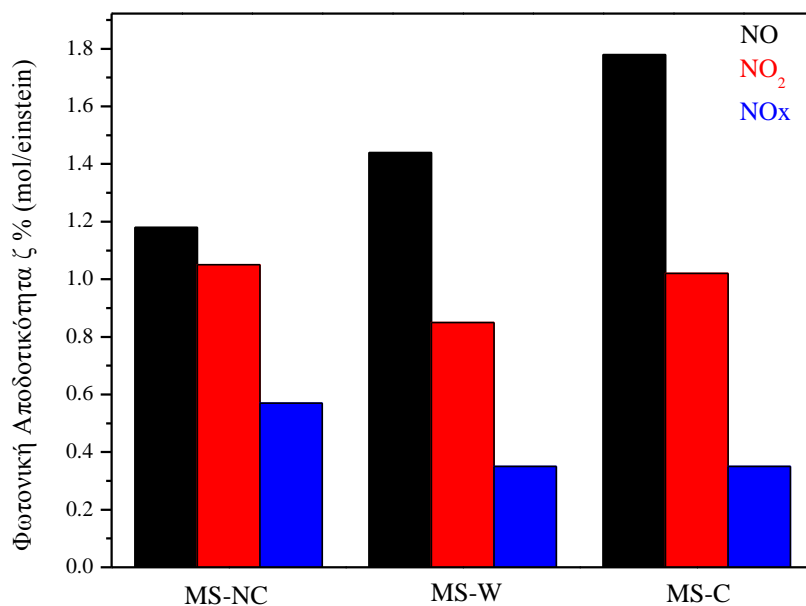
5.2.1.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

Οι συγκεντρώσεις των αέριων NO, NO₂ και NO_x κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τη σειρά δειγμάτων των κοίλων μικροσφαιρών, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.2.3. Οι αρχικώς παρασκευασμένες μικροσφαίρες, με επικρατούσες τις {001} έδρες, έχουν τη μικρότερη μείωση της συγκέντρωσης του NO κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας του δείγματος. Μικρή βελτίωση παρουσιάζουν οι ξεπλυμένες μικροσφαίρες με επικρατούσες τις {001} έδρες, ενώ αισθητή αύξηση παρουσιάζουν οι ψημένες μικροσφαίρες με επικρατούσες τις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση.

Η σειρά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των παραπάνω δειγμάτων σύμφωνα με το ραβδόγραμμα της υπολογισμένης φωτονικής τους αποδοτικότητας (Σχήμα 5.2.4) είναι MS-C>MS-W>MS-NC. Συγκεκριμένα, η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας σύμφωνα με την οξείδωση του NO για τα δείγματα MS-C είναι 1.18 mol/einstein, για τα MS-W είναι 1.02 mol/einstein ενώ για τα MS-NC είναι 0.85 mol/einstein. Η έψηση των κοίλων μικροσφαιρών αύξησε τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα σε σύγκριση με τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα 30%.



Σχήμα 5.2.3: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.



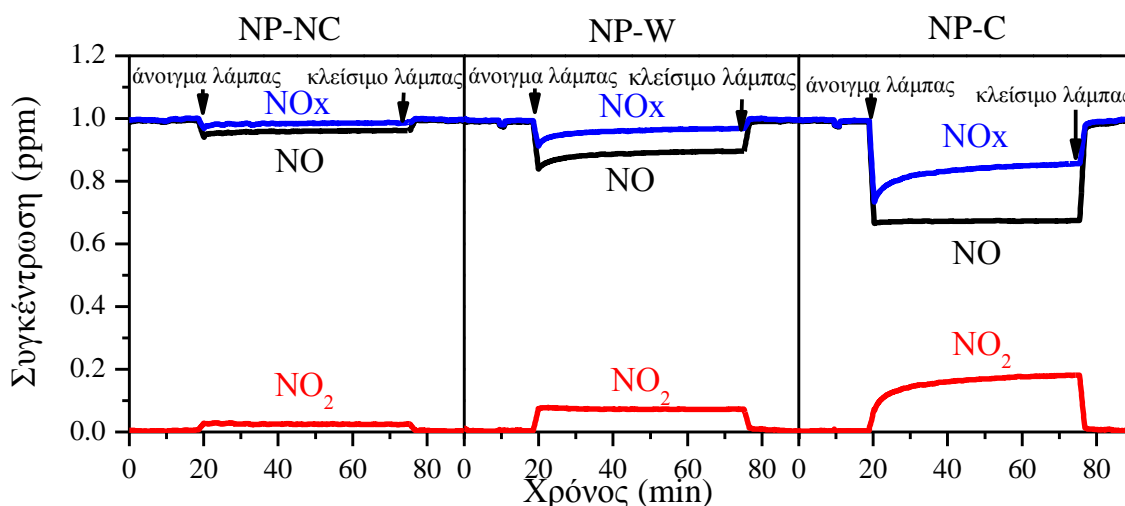
Σχήμα 5.2.4: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.

5.2.1.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

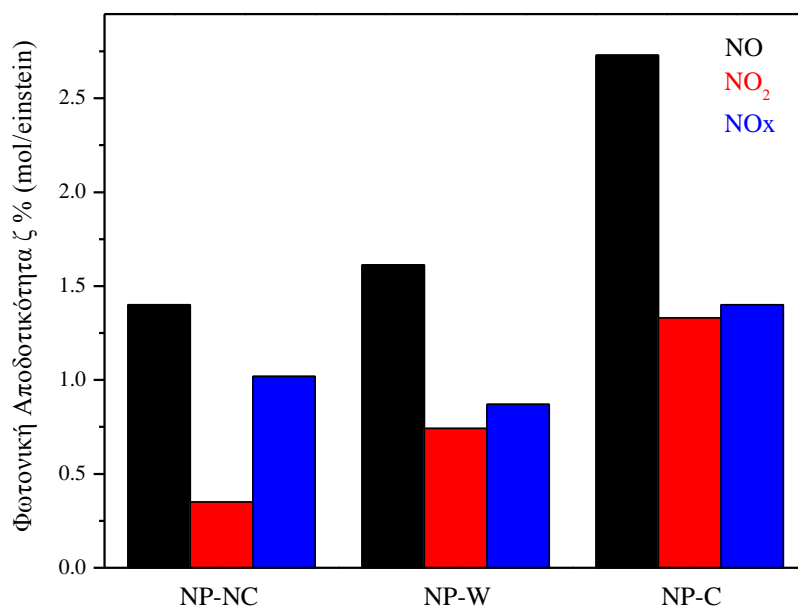
Στο Σχήμα 5.2.5 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των αερίων NO, NO₂ και NO_x, για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, για την οξείδωση του αερίου NO. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τη παρουσιάζει το ψημένο δείγμα των νανοκρυστάλλων (NP-C) με τη διτετραγωνική διπυραμιδική μορφή και με επικρατούσες τις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Από τα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης του δείγματος η συγκέντρωση του αερίου NO από 1 ppm κατέβηκε στα 0.6 ppm, με σταθερή πορεία οξείδωσης μέχρι το τερματισμό ακτινοβολήσης του δείγματος. Την πιο μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει το αρχικώς παρασκευασμένο δείγμα NP-NC. Η έκπλυση των δειγμάτων με υδατικό διάλυμα NaOH, προκειμένου να απομακρυνθούν τα προσροφημένα F από τις {001} έδρες του κρυστάλλου, βελτιώνει σημαντικά τη οξείδωση του NO.

Στο Σχήμα 5.2.6 παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο σχήμα η σειρά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων

είναι, NP-C>NP-W>NP-NC. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας που αντιστοιχεί στο αέριο NO για το δείγμα NP-C είναι 2.73 mol/einstein, για το NP-W είναι 1.61 mol/einstein ενώ για το NP-NC είναι 1.02 mol/einstein. Η έψηση των αρχικώς παρασκευασμένων δειγμάτων σχεδόν τριπλασίασε τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.



Σχήμα 5.2.5 Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση.

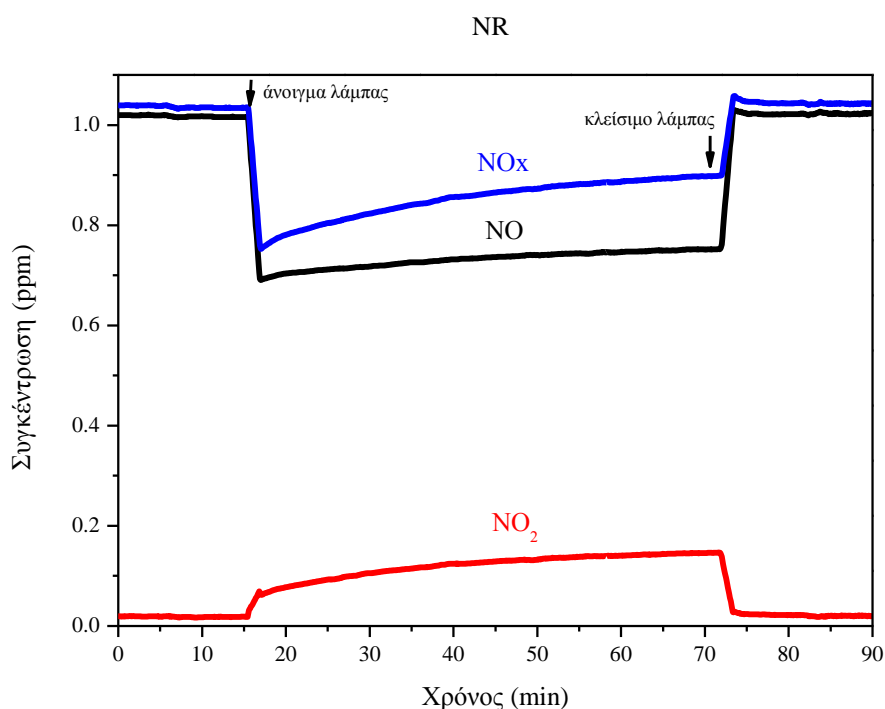


Σχήμα 5.2.6: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση.

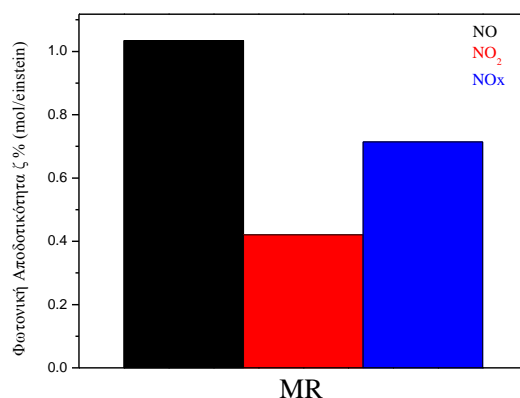
5.2.1.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των NO, NO₂ και NO_x αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής για τα νανοραβδία του ανατάση απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2.7. Η συγκέντρωση του αέριου ρύπου NO στα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης του δείγματος από 1 ppm μειώνεται μέχρι τα 0.7 ppm. Με τη πάροδο όμως του χρόνου η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη έχει αρχίσει να κοραίνεται από τα παραγόμενα νιτρικά τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO. Το φαινόμενο αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου αρχίζει να αυξάνεται καθώς ο χρόνος ακτινοβολήσης του δείγματος παρατείνεται.

Στο Σχήμα 5.2.8 απεικονίζεται το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας η οποία αντιστοιχεί στο αέριο NO είναι ίση με 1.04 mol/einstein. Η τιμή αυτή είναι ίδια τάξης μεγέθους με την αντίστοιχη τιμή των αρχικώς παρασκευασμένων νανοκρυστάλλων του ανατάση.



Σχήμα 5.2.7 Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τα νανοραβδία του ανατάση.



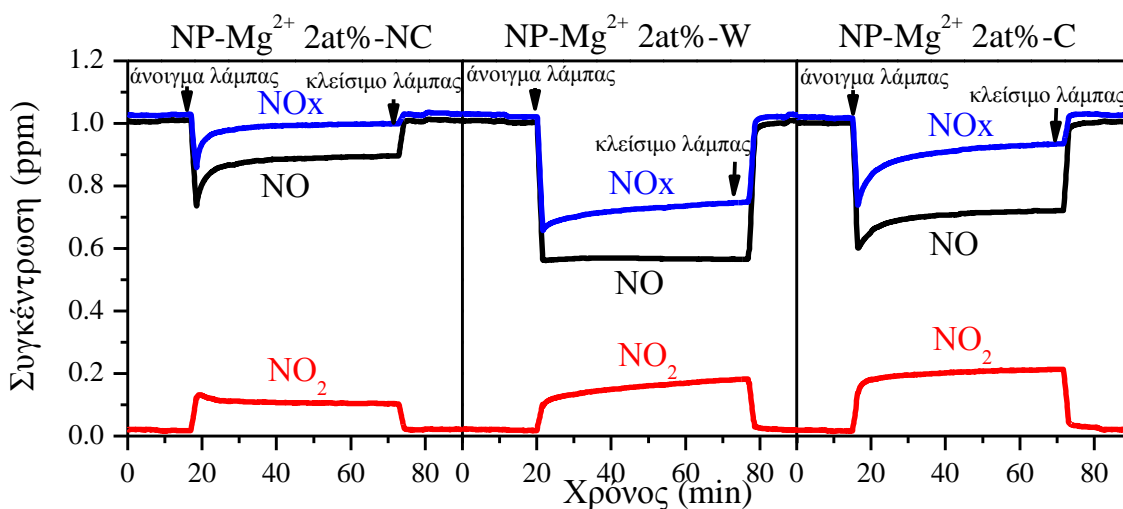
Σχήμα 5.2.8: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τα νανοραβδιά του ανατάση.

5.2.1.5 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg²⁺ και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

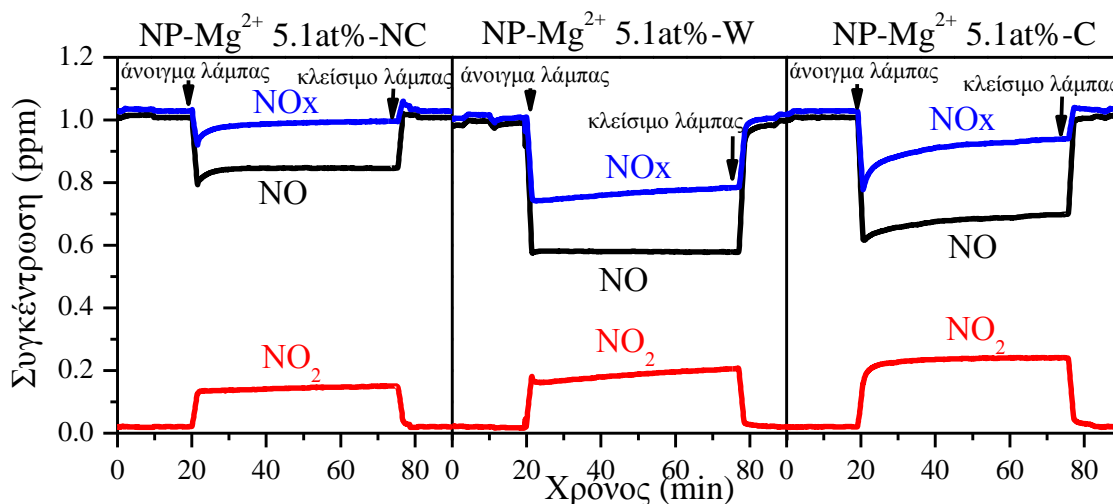
Στα Σχήματα 5.2.9-11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των NO, NO₂ και NO_x αέριων ρύπων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ υπό διάφορες αναλογίες. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων, καθώς αυξάνεται το ποσοστό προσμίξεων ιόντων μαγνησίου μέσα στο κρύσταλλο, βελτιώνεται. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους. Αρχικά, η διαφορά της ηλεκτροαρνητικότητας του τιτανίου με το μαγνήσιο και ο σχηματισμός του δεσμού Ti-O-Mg στα επιφανειακά στρώματα του κρυστάλλου, εμποδίζουν την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους του ηλεκτρονίου και της οπής, αυξάνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων [156]. Επίσης οι προσμίξεις ιόντων αλκαλικών γαιών μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση προκαλούν παραμορφώσεις στο πλέγμα του κρυστάλλου δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό ατέλειες. Η παρουσία ατελειών στους νανοκρυστάλλους συμβάλλουν στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των δειγμάτων καθώς και αυτές παρεμποδίζουν την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίων [157]. Όταν όμως το ποσοστό των προσμίξεων μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων μειώνεται. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει ένα βέλτιστο ποσοστό προσμίξεων στο κρύσταλλο του ανατάση το οποίο όταν αυτή η τιμή ξεπεραστεί, οι προσμίξεις πλέον λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης των

φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών [220]. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι η αισθητή μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των δειγμάτων αυτών.

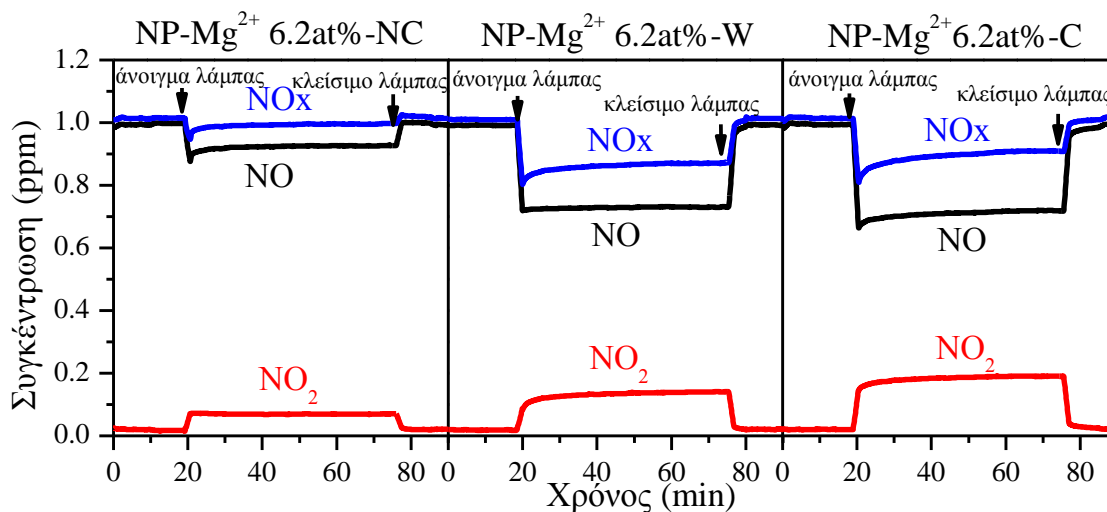
Στο Σχήμα 5.2.12 απεικονίζεται η φωτονική αποδοτικότητα όλων δειγμάτων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου υπό διάφορες αναλογίες. Τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασαν τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα NP-Mg^{2+} 2at%-NC, NP-Mg^{2+} 5.1at%-NC και NP-Mg^{2+} 6.2at%-NC με τιμές φωτονικής αποδοτικότητας 0.47, 0.60 και 0.26 mol/einstein αντίστοιχα. Βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά παρουσίασαν τα ψημένα δείγματα της σειράς, με φωτονική αποδοτικότητα 1.05 mol/einstein για το NP-Mg^{2+} 2at%-C, 1.17 mol/einstein για το NP-Mg^{2+} 5.1at%-C και 1.00 mol/einstein για το NP-Mg^{2+} 6.2at%-C. Τη καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα. Το δείγμα NP-Mg^{2+} 2at%-W έχει φωτονική αποδοτικότητα ίση με 1.53 mol/einstein, το NP-Mg^{2+} 5.1at%-W έχει 1.45 mol/einstein και τέλος το NP-Mg^{2+} 6.2at%-W έχει 0.94 mol/einstein.



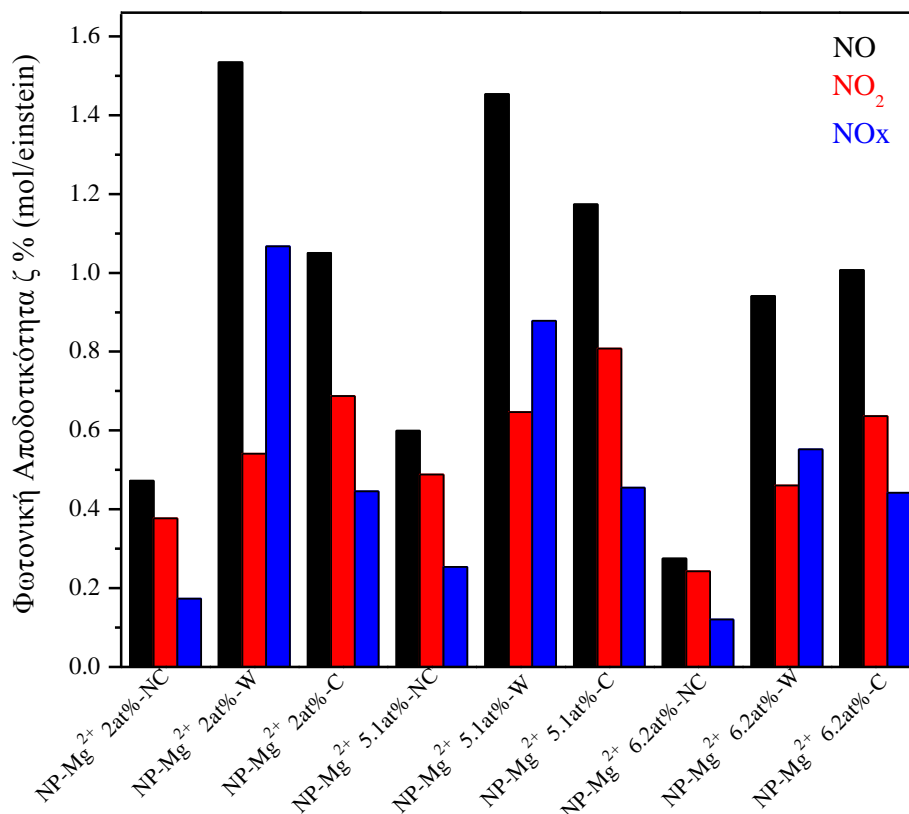
Σχήμα 5.2.9: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 2 at%.



Σχήμα 5.2.10: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 5.1 at%.



Σχήμα 5.2.11: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg^{2+} 6.2 at%.



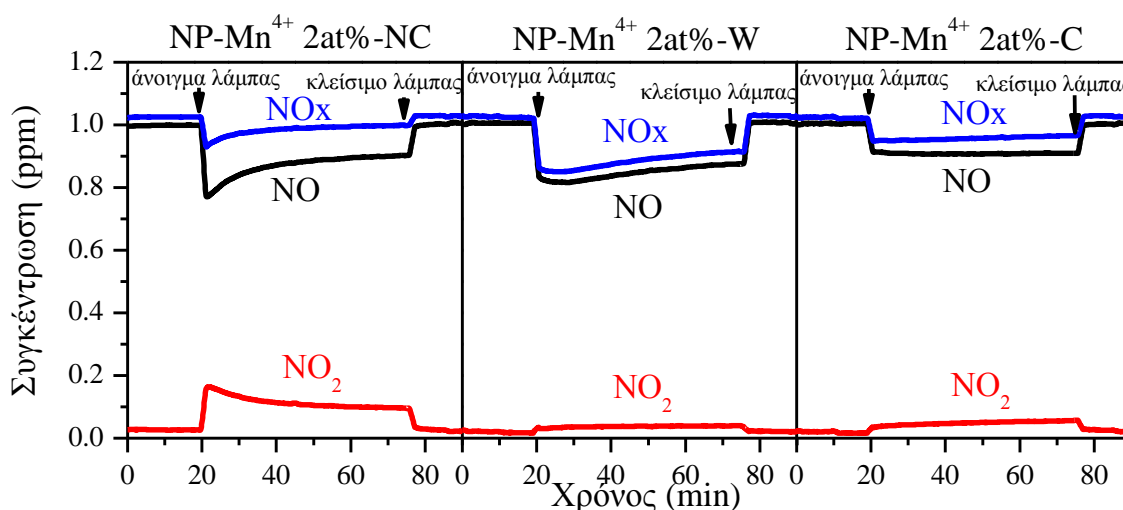
Σχήμα 5.2.12: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ υπό διάφορες αναλογίες.

5.2.1.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn⁴⁺ και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

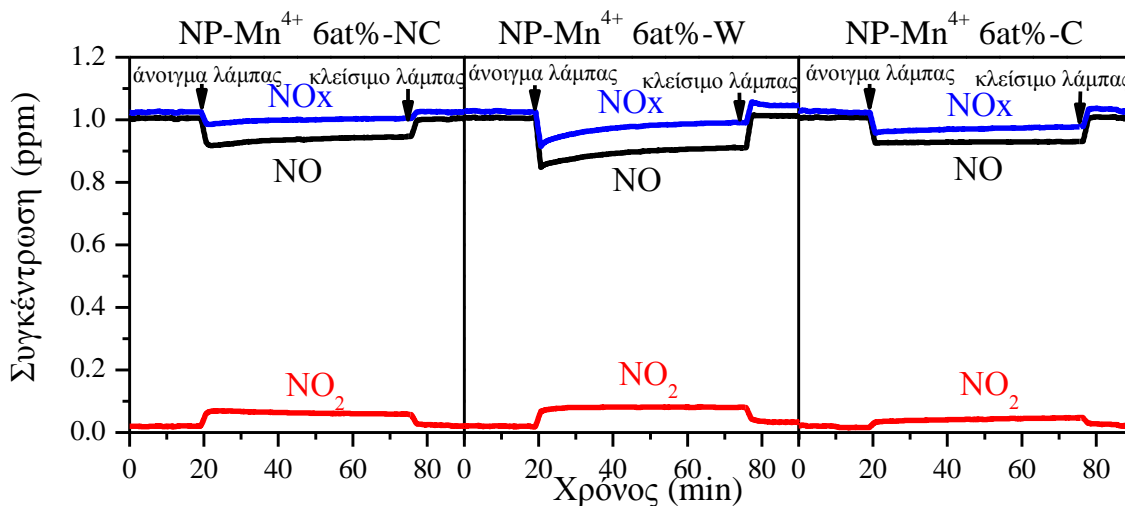
Τα δείγματα αυτής της σειράς είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργά για UV-A ακτινοβολία αλλά είναι τα μόνα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή και είναι φωτοκαταλυτικά ενεργά στην ορατή ακτινοβολία. Η μεταβολή συγκεντρώσεων των αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ υπό διάφορες αναλογίες παρατίθενται στα Σχήματα 5.2.13-15. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ορατή ακτινοβολία παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα. Το δείγμα με τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά ήταν το NP- Mn⁴⁺ 2at%-W, το οποίο περιείχε και το μικρότερο ποσοστό προσμίξεων ιόντων μαγγανίου στον κρύσταλλο του ανατάση. Η αύξηση του ποσοστού των προσμίξεων μέσα στο

πλέγμα του ανατάση σε αυτή την περίπτωση, αύξησε τα κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, μειώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων αυτών.

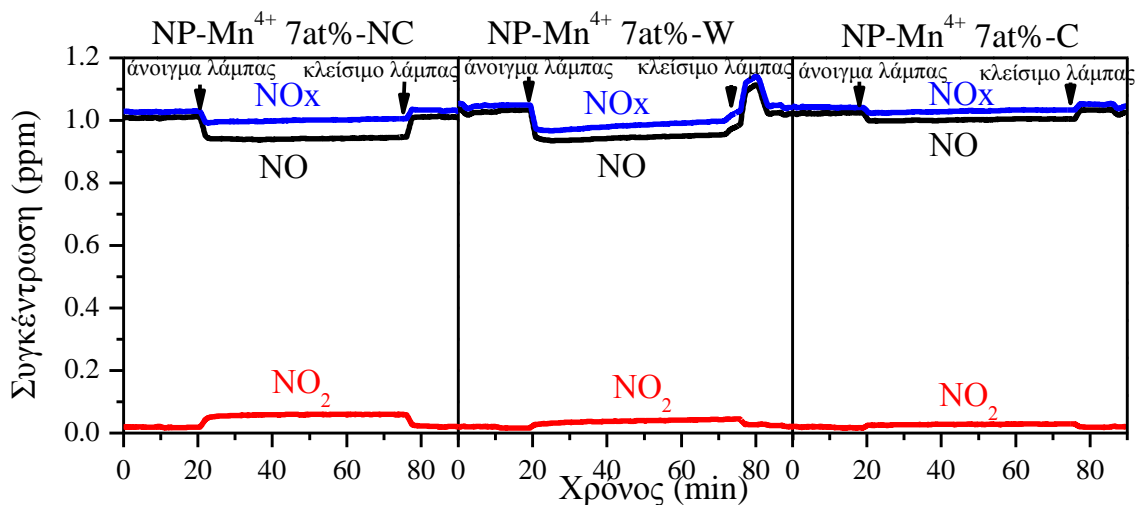
Στο Σχήμα 5.2.16 παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα με τις τιμές της φωτονικής αποδοτικότητας όλων των δειγμάτων με προσμίξεις ιόντων μαγκανίου. Η υπολογισμένη φωτονική αποδοτικότητα, όσο αφορά το NO αέριο, για τα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 2at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 2at%-W και NP-Mn⁴⁺ 2at%-C είναι 0.47, 0.56, 0.54 mol/einstein αντίστοιχα. Για τα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 6at%-NC είναι 0.25 mol/einstein, NP-Mn⁴⁺ 6at%-W είναι 0.42 mol/einstein και NP-Mn⁴⁺ 6at%-C είναι 0.28 mol/einstein. Τέλος τα δείγματα με το μέγιστο ποσοστό προσμίξεων, με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 7at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 7at%-W και NP-Mn⁴⁺ 7at%-C, έχουν φωτονική αποδοτικότητα για το αέριο NO 0.25, 0.28 και 0.12 mol/einstein αντίστοιχα.



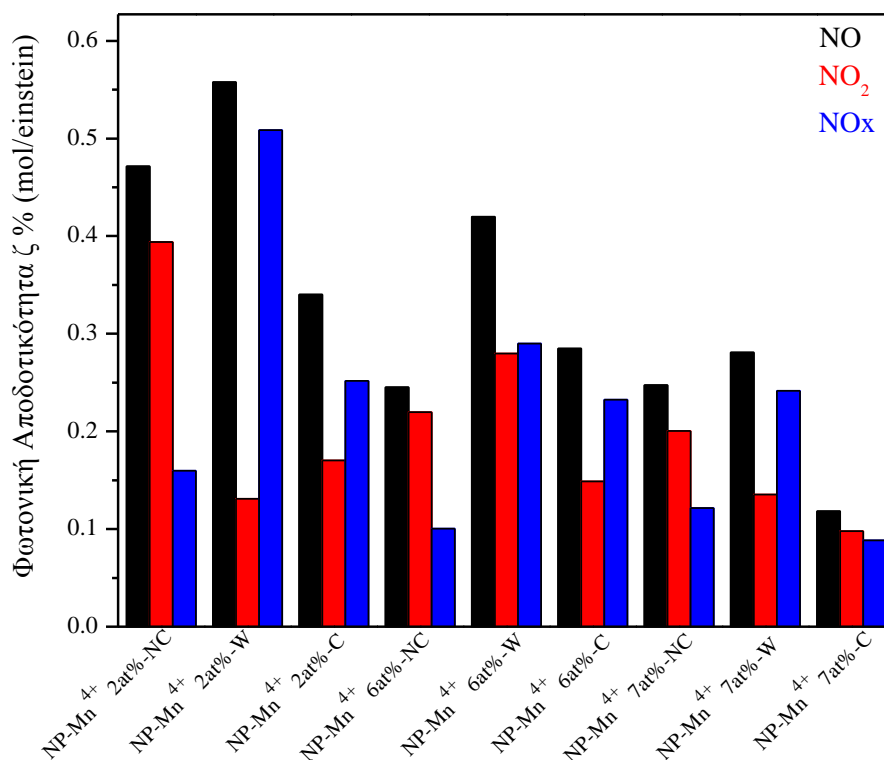
Σχήμα 5.2.13: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.2.14: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 6 at%.



Σχήμα 5.2.15: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn^{4+} 7 at%.



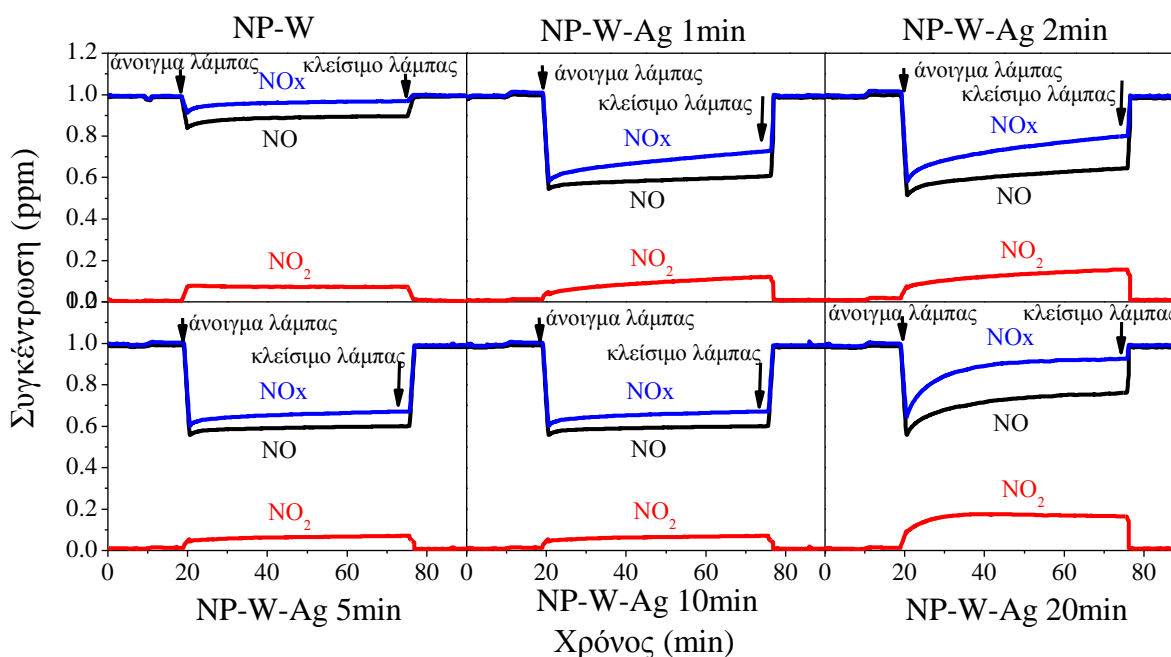
Σχήμα 5.2.16: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ υπό διάφορες αναλογίες.

5.2.1.7 Δείγματα της σειράς νανοπλακιδίων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

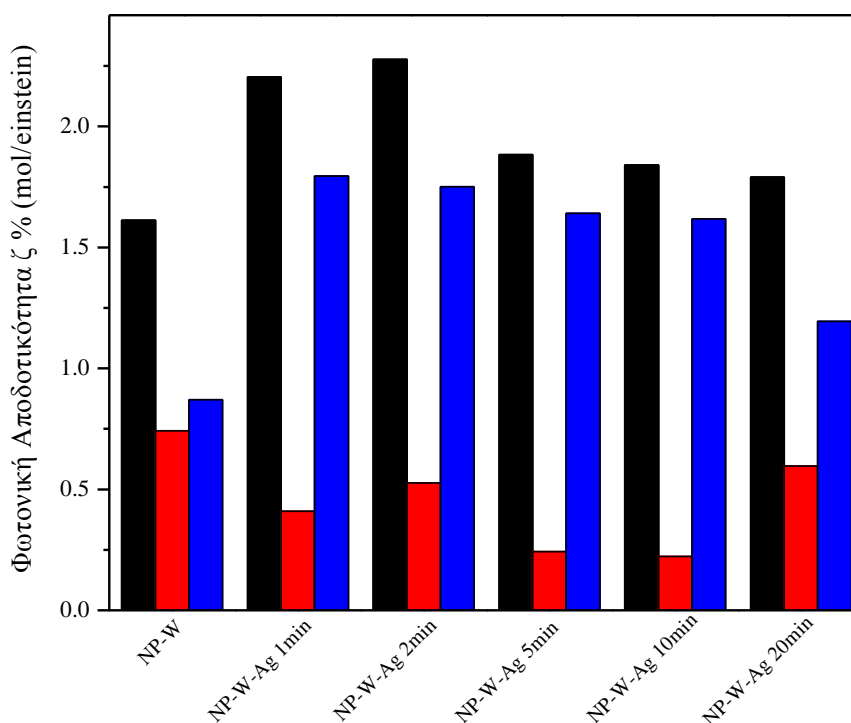
Το Σχήμα 5.2.17 απεικονίζει τις καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων NO, NO₂ και NO_x κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, των πλυμένων νανοπλακιδίων του ανατάση καθώς και αυτών με διακοσμημένες νανοσωματίδια Ag. Από την πτώση της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων, είναι προφανές ότι η φωτοκαταλυτική δράση των διακοσμημένων νανοπλακιδίων έχει ενισχυθεί. Η παρουσία των νανοσωματιδίων Ag στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων συνετέλεσαν στο βέλτιστο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να μεταναστεύουν στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση και στη συνέχεια αποθηκεύονται από τα νανοσωματίδια αργύρου που είναι προσκολλημένα σε αυτές τις έδρες. Κατά συνέπεια, τα δείγματα εμφάνισαν αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση και υψηλότερη φωτονική

αποδοτικότητα σε σύγκριση με τα καθαρά νανοπλακίδια του ανατάση. Βέβαια, υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος για τα νανοσωματίδια Ag που ευνοούν τη φωτοκαταλυτική δράση, καθώς όμως το μέγεθος τους αυξάνει, είναι πιθανό να καλύπτουν δραστικές θέσεις στην επιφάνεια TiO_2 και έτσι να μπλοκάρουν φωτοκαταλυτικά κέντρα [108]. Κατά συνέπεια η φωτοκαταλυτική δράση τους να είναι ελαφρώς μειωμένη, αλλά εξακολουθεί να είναι καλύτερη από τα καθαρά νανοπλακίδια του ανατάση.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2.18, όπου απεικονίζεται το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας όλων των δειγμάτων με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag, το δείγμα των νανοπλακιδίων με το βέλτιστο μέγεθος νανοσωματίδιων αργύρου στις {101} έδρες τους είναι το NP-W-Ag 2min. Τα νανοσωματίδια Ag που αντιστοιχούν στο δείγμα αυτό είναι 7 nm σε διάμετρο ύστερα από 2 λεπτά φωτοεναπόθεσης τους υπό UV-A ακτινοβολία. Σε αυτό το μέγεθος οι νανοσωματίδια δεν μπλοκάρουν τις δραστικές θέσεις του φωτοκαταλύτη και αποθηκεύουν τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια με το βέλτιστο δυνατό τρόπο. Η φωτονική αποδοτικότητα του συγκεκριμένου δείγματος για την οξείδωση του NO είναι 2.28 mol/einstein. Γενικότερα, η φωτονική αποδοτικότητα όλων των δειγμάτων, όσο αφορά το NO αέριο, με κωδικό NP-Ag 1min, NP-Ag 2min, NP-Ag 5min, NP-Ag 10min και NP-Ag 20min είναι 2.20, 2.28, 1.88, 1.84 και 1.79 mol/einstein αντίστοιχα.



Σχήμα 5.2.17: Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.



Σχήμα 5.2.18: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για την οξείδωση του NO υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές είναι χωρικά διαχωρισμένα στο κρύσταλλο του ανατάση. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια μεταναστεύουν στις {101} ενώ οι οπές στις {001} έδρες του κρυστάλλου [57-59]. Επιπλέον χαρακτηριστικό της {101} έδρας είναι ότι ευνοείται η προσρόφηση των μορίων οξυγόνου σ' αυτή την επιφάνεια και πραγματοποιείται η αναγωγή των μορίων αυτών από τα υπάρχοντα ηλεκτρόνια σε οξειδωτικές ρίζες [60]. Επίσης είναι γνωστό ότι το νερό (υπό μορφή ριζών, H-OH, dissociative water) προσροφάται στις {001} έδρες ενώ το μοριακό νερό προσροφάται στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση [61-64]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 2.4 οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις για την οξείδωση του NO η οποία λαμβάνει χώρα στις {101} έδρες είναι οι παρακάτω.



Τα υπεροξειδικά ιόντα (O_2^{-}) είναι βάσεις και σχηματίζουν ρίζες $\cdot HO_2$ αφού αντιδράσουν με τα ίχνη νερού που προέρχεται από τη σχετική υγρασία της ροής του ρύπου μέσα στον φωτοαντιδραστήρα [71-74]. Στη συνέχεια αυτά αντιδρούν με το αέριο NO στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση σχηματίζοντας NO_2 και ρίζες υδροξυλίου $\cdot OH$ [70,75], σύμφωνα με την αντίδραση:



Το προϊόν της παραπάνω αντίδρασης μπορεί περαιτέρω να αντιδράσει προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος που είναι το νιτρικό οξύ (HNO_3).



Όλες οι ρίζες αζώτου (NO , NO_2) οξειδώνονται προς το σχηματισμό νιτρικών (NO_3^{-}) ενώ το οξυγόνο O_2 ανάγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η φωτοκαταλυτική οξείδωση του αερίου NO δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί απουσία οξυγόνου επειδή δεν είναι δυνατό να δημιουργηθούν οι ρίζες $\cdot\text{HO}_2$ σε αδρανές περιβάλλον αζώτου [75].

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, εξηγείται και η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των ψημένων δειγμάτων του ανατάση σε σύγκριση με τα αρχικώς παρασκευασμένα ή ξεπλυμένα δείγματα. Η μορφολογία των ψημένων δειγμάτων είναι η διτετραγωνική διπυραμιδική μορφή με εκτεθειμένες τις $\{101\}$ έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Έτσι, περισσότερα μόρια NO μπορούν να προσροφηθούν στις έδρες αυτές και οξειδωθούν περαιτέρω. Από όλες τις μορφολογίες των καθαρών κρυστάλλων του ανατάση την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα την έχει η μορφολογία της νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής μορφής, εξαιτίας των νανοδιαστάσεων των δειγμάτων αυτών. Όσο αφορά τα δείγματα των νανοκρυστάλλων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου στο πλέγμα του ανατάση, την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα με επικρατούσες τις $\{001\}$ έδρες και όχι τα ψημένα αντίστοιχα δείγματα με επικρατούσες τις $\{101\}$ έδρες. Ο λόγος της διαφοροποίησης αυτής έγκειται στο γεγονός ότι η μορφολογία των δειγμάτων μετά την έψηση τους στους $600\text{ }^\circ\text{C}$, για την απομάκρυνση του φθορίου, καταστράφηκε και δημιουργήθηκαν συσσωματώματα νανοκρυστάλλων. Όλα τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα των καθαρών κρυστάλλων του ανατάση και αυτών με προσμίξεις, παρουσίασαν τη χειρότερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Εξίσου μειωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασε το δείγμα με τα νανοραβδία του ανατάση με επικρατούσες τις $\{010\}$ έδρες. Ο λόγος του φαινομένου αυτού είναι ότι αρχικά το ποσοστό των $\{101\}$ εδρών των κρυστάλλων αυτών είναι μικρό. Δεν έχουν τη δυνατότητα πολλά μόρια NO και NO_2 να προσροφηθούν και στη συνέχεια να οξειδωθούν προς το σχηματισμό νιτρικών ιόντων. Επίσης στα δείγματα αυτά είναι προσροφημένα ιόντα φθορίου στις $\{001\}$ έδρες, τα οποία προφανώς δεν δημιουργούν ένα κατάλληλο περιβάλλον όπου τα μόρια του NO να μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

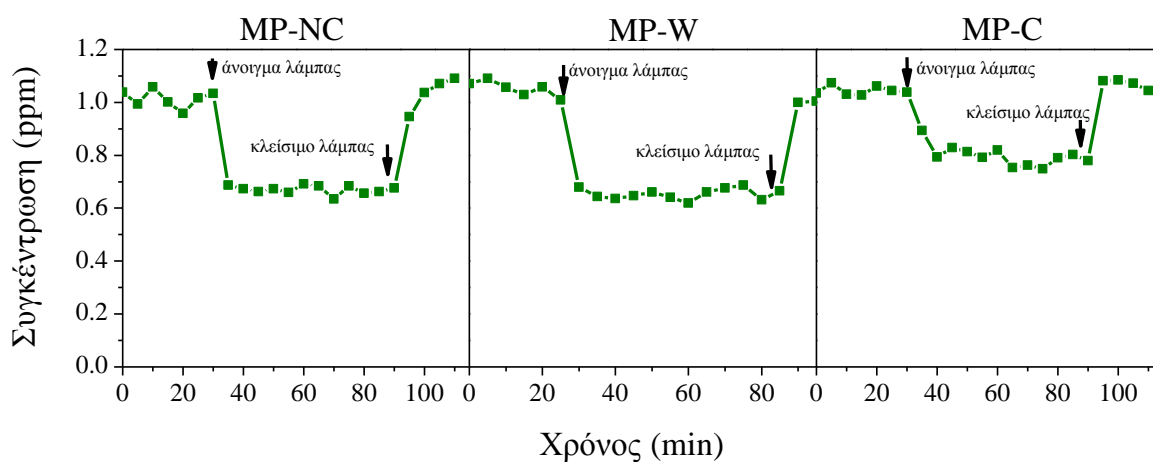
5.2.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση του αέριου ρύπου της ακεταλδεΐδης (CH₃CHO decomposition)

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της αέριας ακεταλδεΐδης (CH₃CHO) όλων των δειγμάτων. Η συγκέντρωση του αέριου ρύπου καταγράφηκε κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων υπό UV-A και μερικών υπό ορατή ακτινοβολία. Η φωτονική αποδοτικότητα όλων των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με το τύπο του κεφαλαίου 3.2.1 και με βάση τη μεταβολή των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσεως των δειγμάτων.

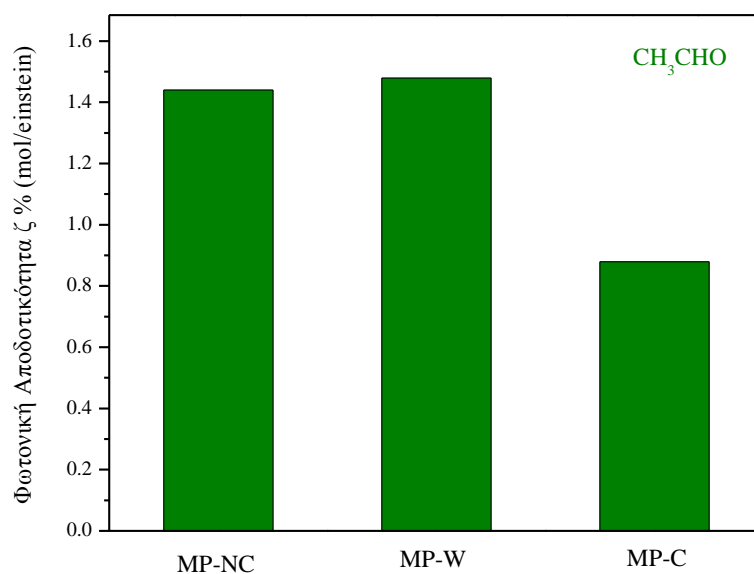
5.2.2.1 Δείγματα της σειράς μικροκρυστάλλων με όψη μικροπλακιδίων & μικροδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

Η συγκέντρωση των ατμών ακεταλδεΐδης κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τη σειρά δειγμάτων των μικροκρυστάλλων του ανατάση, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.2.19. Τα ψημένα δείγματα, με επικρατούσες τις {101} έδρες, έχουν τη μικρότερη μείωση της συγκέντρωσης της CH₃CHO κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσεως του δείγματος. Αρκετή βελτίωση παρουσιάζουν τα αρχικώς παρασκευασμένα καθώς επίσης και τα ξεπλυμένα δείγματα, με επικρατούσες τις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση.

Η σειρά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των παραπάνω δειγμάτων σύμφωνα με το ραβδόγραμμα της υπολογισμένης φωτονικής τους αποδοτικότητας (Σχήμα 5.2.20) είναι MP-W>MP-NC>MP-C. Συγκεκριμένα, η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας σύμφωνα με την οξείδωση της ακεταλδεΐδης για το δείγμα MS-W είναι 1.78 mol/einstein, για το MP-NC είναι 1.44 mol/einstein ενώ για το MS-NC είναι 1.05 mol/einstein. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ψημένων δειγμάτων μειώθηκε κατά 40% σε σύγκριση με τη τιμή του ξεπλυμένου δείγματος.



Σχήμα 5.2.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

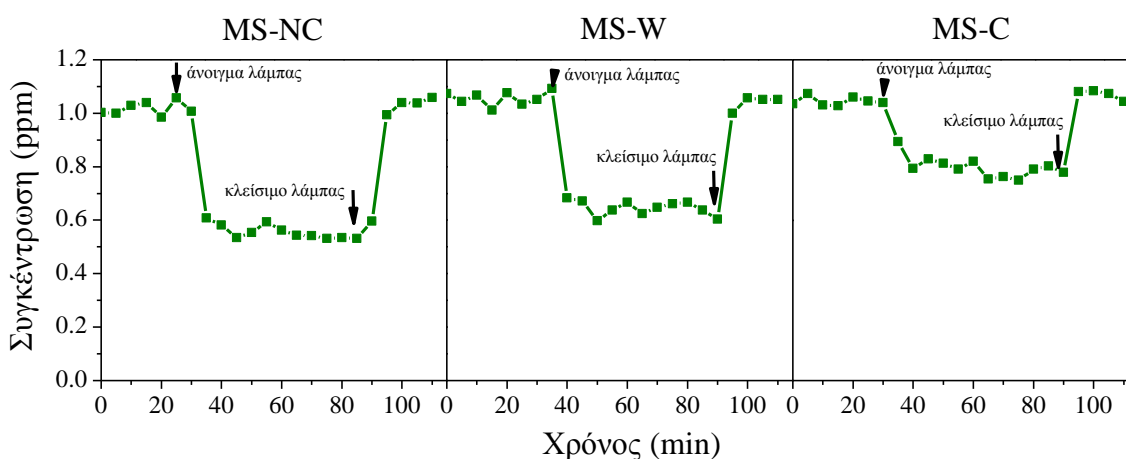


Σχήμα 5.2.20: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των μικροκρυστάλλων του ανατάση.

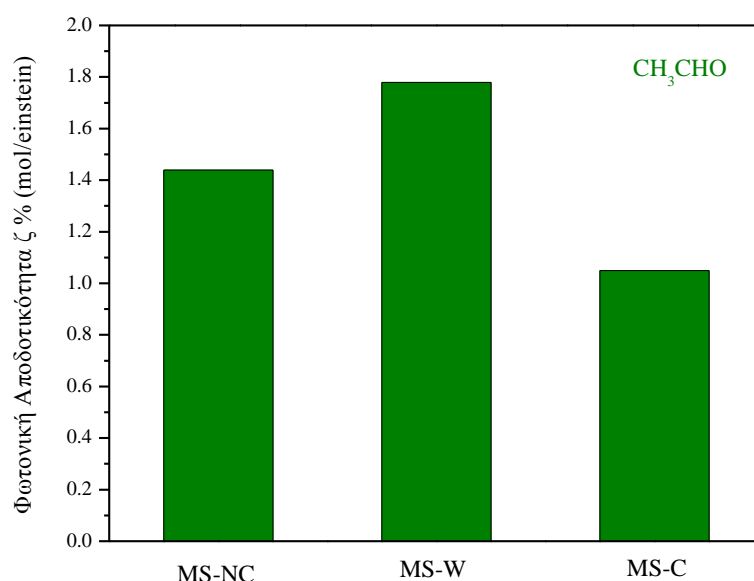
5.2.1.2 Δείγματα με όψη κοίλων μικροσφαιρών

Στο Σχήμα 5.2.21 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ατμών ακεταλδεΐδης όλων των δειγμάτων για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση. Τα αρχικώς

παρασκευασμένα και ξεπλυμένα δείγματα με επικρατούσες τις {001} έδρες παρουσιάζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στη διάσπαση του αέριου ρύπου της CH_3CHO σε σύγκριση με το ψημένο δείγμα των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση με επικρατούσες τις {101} έδρες. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το ραβδόγραμμα της φωτονικής τους αποδοτικότητας (Σχήμα 5.2.22), η σειρά της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας είναι $\text{MS-W} > \text{MS-NC} > \text{MS-C}$. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας για το δείγμα MS-W είναι $1.10 \text{ mol/einstein}$, για το MS-NC είναι $0.87 \text{ mol/einstein}$ και τέλος για το MS-C είναι $0.68 \text{ mol/einstein}$. Η φωτονική αποδοτικότητα των δειγμάτων, μετά την έψηση τους προκειμένου να απομακρυνθεί το προσροφημένο φθόριο από τις {001} έδρες του κρυστάλλου, μειώθηκε σε σύγκριση με του ξεπλυμένου δείγματος κατά 38%.



Σχήμα 5.2.21: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.



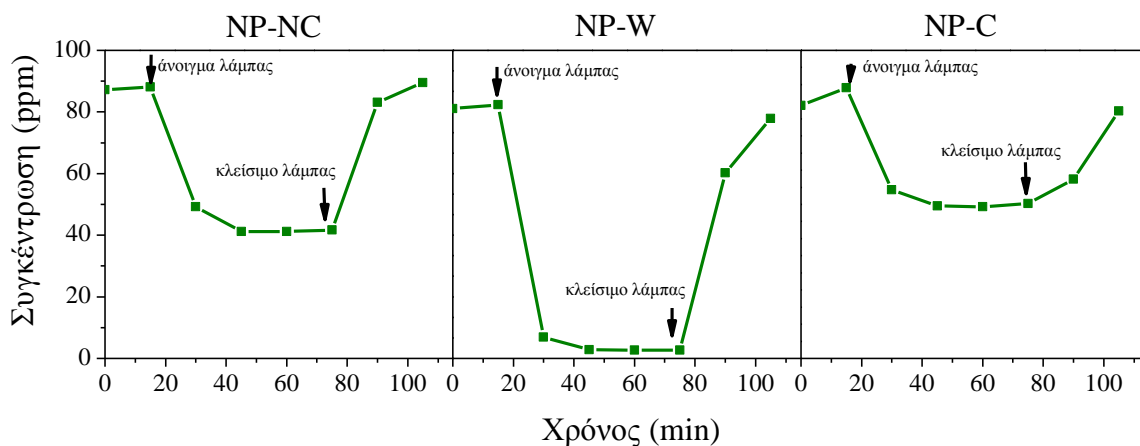
Σχήμα 5.2.22: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των κοίλων μικροσφαιρών του ανατάση.

5.2.1.3 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

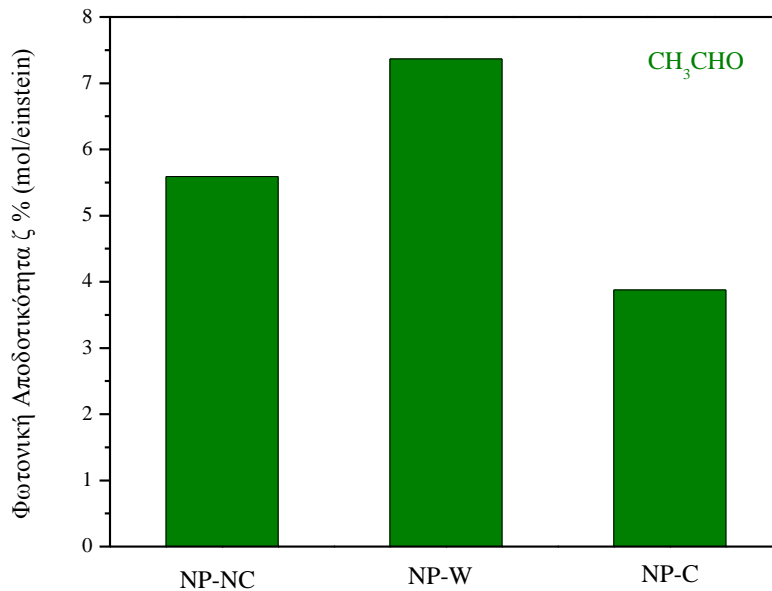
Στο Σχήμα 5.2.23 απεικονίζεται η συγκέντρωση των ατμών ακεταλδεΐδης, για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών τους πειραμάτων. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα την παρουσιάζει το ξεπλυμένο δείγμα των νανοκρυστάλλων (NP-W), η μορφολογία των οποίων είναι νανοπλακίδια με εκτεθειμένες τις {001} έδρες. Παρόμοια φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζουν τα αρχικώς παρασκευασθέντα δείγματα (NP-NC) με εκτεθειμένες τις {001} έδρες. Αρκετά μειωμένη δράση εμφάνισαν τα ψημένα δείγματα (NP-C) με τη διτετραγωνική διπυραμιδική μορφή και επικρατούσες τις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση.

Στο Σχήμα 5.2.24 παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση. Η σειρά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των δειγμάτων είναι, NP-W>NP-NC>NP-C. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας για το δείγμα NP-W είναι 7.37 mol/einstein, για το NP-NC είναι 5.59 mol/einstein ενώ για το NP-C είναι 3.88

mol/einstein. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ψημένου δείγματος σε σύγκριση με τα ξεπλυμένα νανοπλακίδια μειώθηκε κατά 48%.



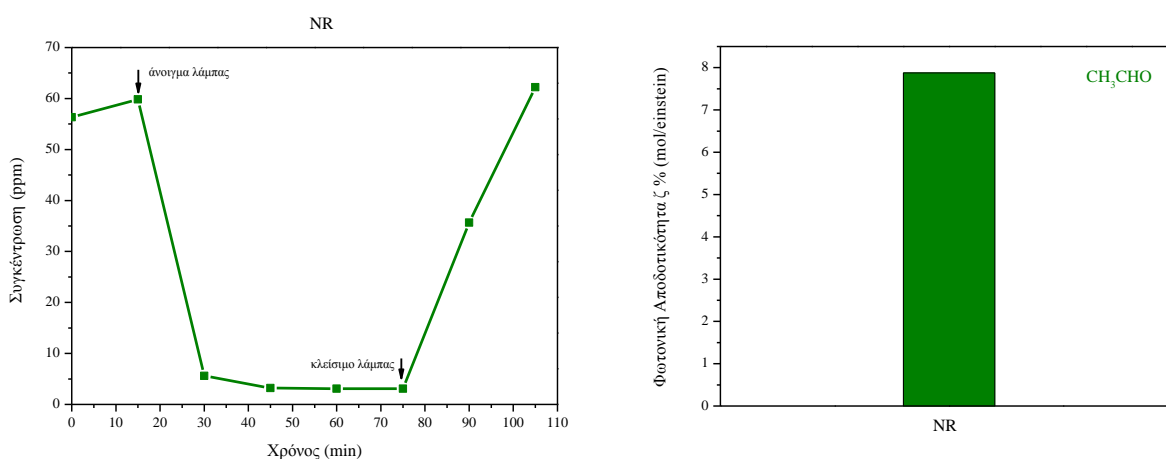
Σχήμα 5.2.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση.



Σχήμα 5.2.24: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση.

5.2.1.4 Δείγματα με όψη νανοραβδίων

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του αέριου ρύπου της ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής για τα νανοραβδία του ανατάση καθώς και το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης απεικονίζονται στο Σχήμα 5.2.25. Η τιμή της φωτονικής αποδοτικότητας είναι ίση με 7.88 mol/einstein.



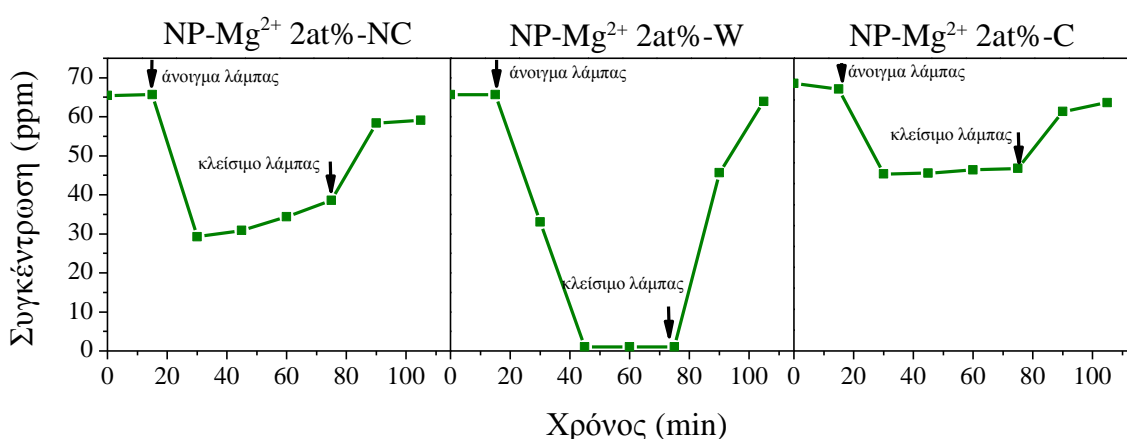
Σχήμα 5.2.25: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία και ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία των νανοραβδίων του ανατάση.

5.2.2.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mg²⁺ και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

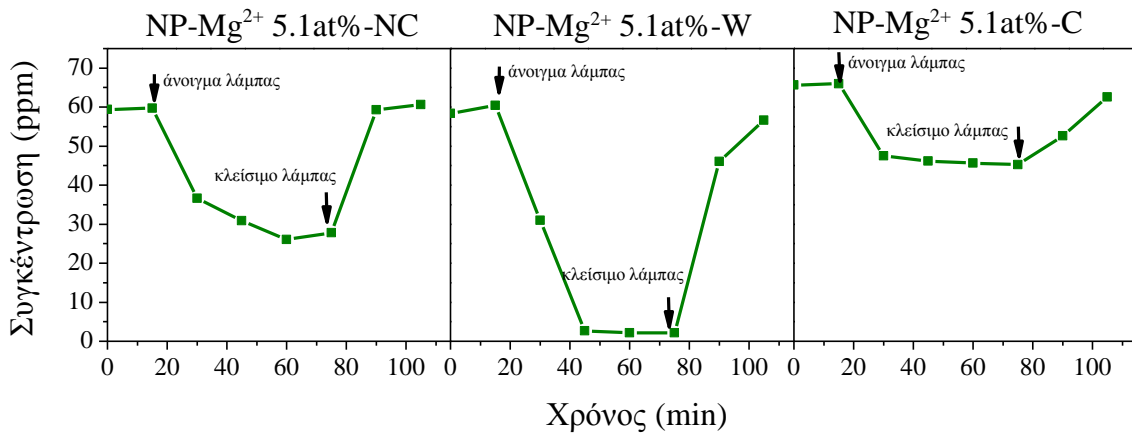
Στα Σχήματα 5.2.26-28 παρουσιάζεται η μεταβολή των ατμών ακεταλδεΐδης κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ υπό διάφορες αναλογίες. Η ελάχιστη ποσότητα πρόσμιξης ιόντων μαγνησίου μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων. Η συμπεριφορά αυτή όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οφείλεται στη διαφορά της ηλεκτροαρνητικότητας του τιτανίου με το μαγνήσιο. Ο σχηματισμός του δεσμού Ti-O-Mg στα επιφανειακά στρώματα του κρυστάλλου, εμποδίζουν την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους του ηλεκτρονίου και της οπής. Επιπλέον οι παραμορφώσεις στο πλέγμα του ανατάση από τις προσμίξεις των ιόντων αλκαλικών

γαιών μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση προκαλούν με τον τρόπο αυτό ατέλειες. Οι ατέλειες αυτές συμβάλουν στην καθυστέρηση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων με τις οπές. Όταν όμως το ποσοστό των προσμίξεων μέσα στο κρύσταλλο του ανατάση υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων μειώνεται. Οι προσμίξεις πλέον λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των δειγμάτων αυτών.

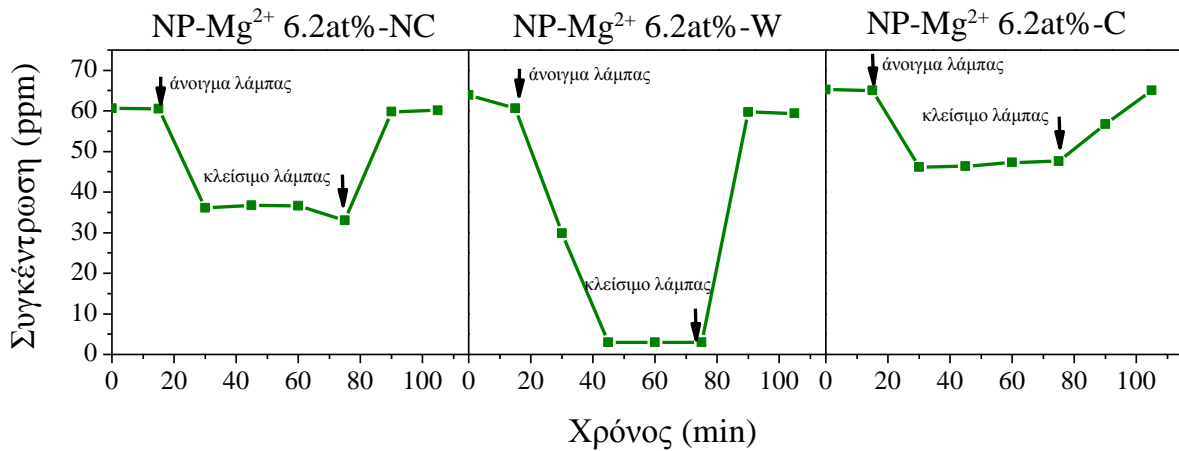
Στο Σχήμα 5.2.29 απεικονίζεται η φωτονική αποδοτικότητα όλων δειγμάτων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου υπό διάφορες αναλογίες. Τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασαν τα ψημένα δείγματα NP-Mg²⁺ 2at%-C, NP-Mg²⁺ 5.1at%-C και NP-Mg²⁺ 6.2at%-C με τιμές φωτονικής αποδοτικότητας 2.95, 2.85 και 2.65 mol/einstein αντίστοιχα. Βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά παρουσίασαν τα αρχικώς παρασκευασμένα δείγματα της σειράς, με φωτονική αποδοτικότητα 4.68 mol/einstein για το NP-Mg²⁺ 2at%-NC, 4.23 mol/einstein για το NP-Mg²⁺ 5.1at%-NC και 3.62 mol/einstein για το NP-Mg²⁺ 6.2at%-NC. Τη καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα. Το δείγμα NP-Mg²⁺ 2at%-W έχει φωτονική αποδοτικότητα ίση με 8.21 mol/einstein, το NP-Mg²⁺ 5.1at%-W έχει 7.24 mol/einstein και τέλος το NP-Mg²⁺ 6.2at%-W έχει 7.16 mol/einstein.



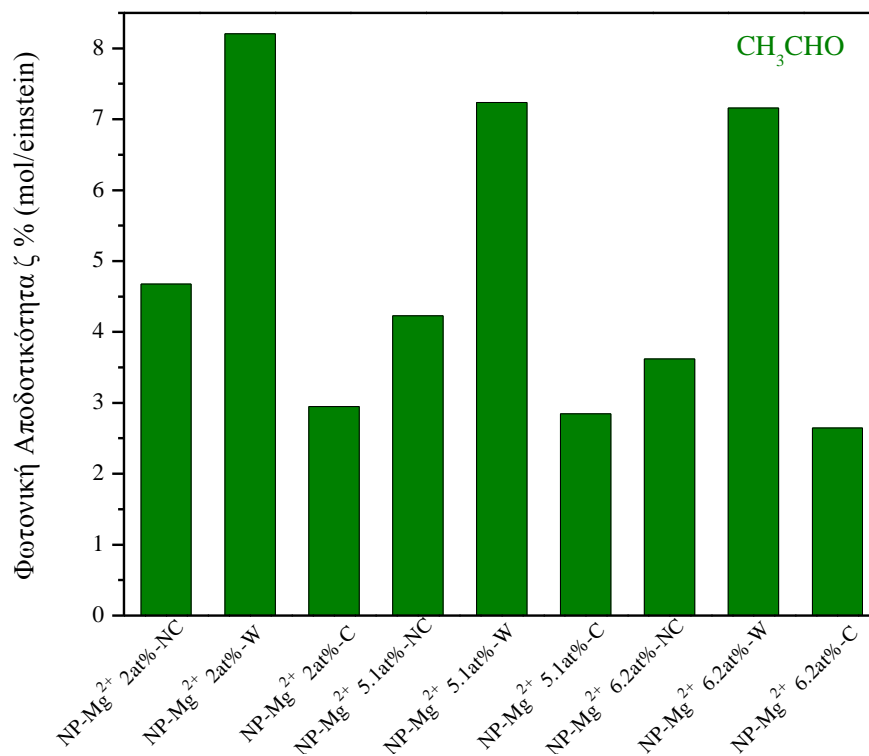
Σχήμα 5.2.26: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεϋδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.2.27: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 5.1 at%.



Σχήμα 5.2.28: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των ναοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ 6.2 at%.



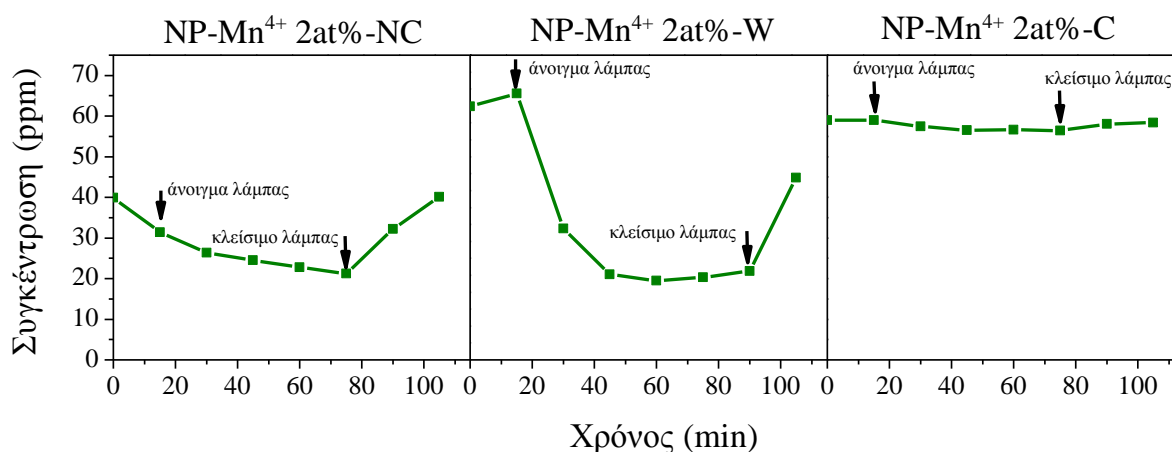
Σχήμα 5.2.29: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mg²⁺ υπό διάφορες αναλογίες.

5.2.1.6 Δείγματα της σειράς νανοκρυστάλλων με προσμίξεις Mn⁴⁺ και όψη νανοπλακιδίων & νανοδιτετραγωνικής διπυραμιδικής

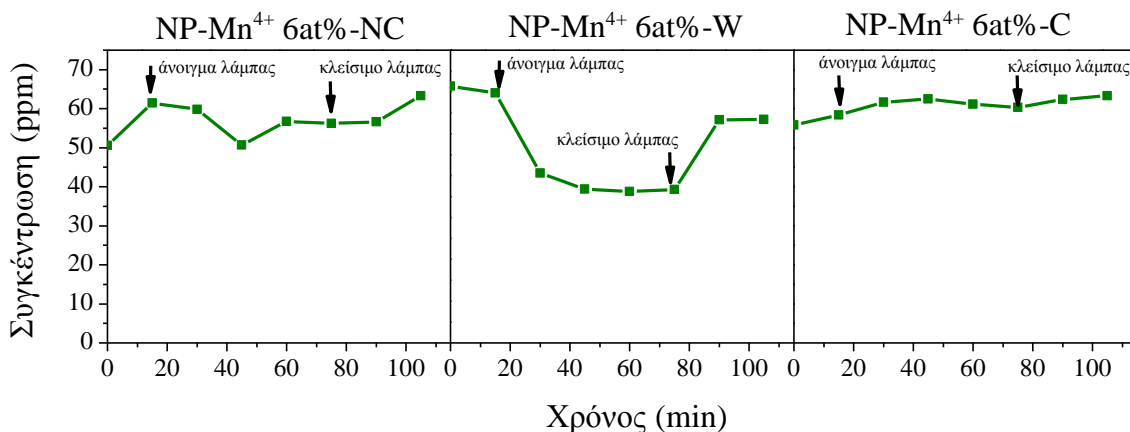
Στα Σχήματα 5.2.30-32 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ υπό διάφορες αναλογίες. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ορατή ακτινοβολία παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα. Τα ίδια δείγματα παρουσίασαν επίσης τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στην οξείδωση του NO αερίου. Το δείγμα που παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά ήταν το NP-Mn⁴⁺ 2at%-W, το οποίο περιείχε και το μικρότερο ποσοστό προσμίξεων ιόντων μαγγανίου στο κρύσταλλο του ανατάση. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού των προσμίξεων μέσα

στο πλέγμα του ανατάση διότι οι προσμίξεις αποτελούν κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών.

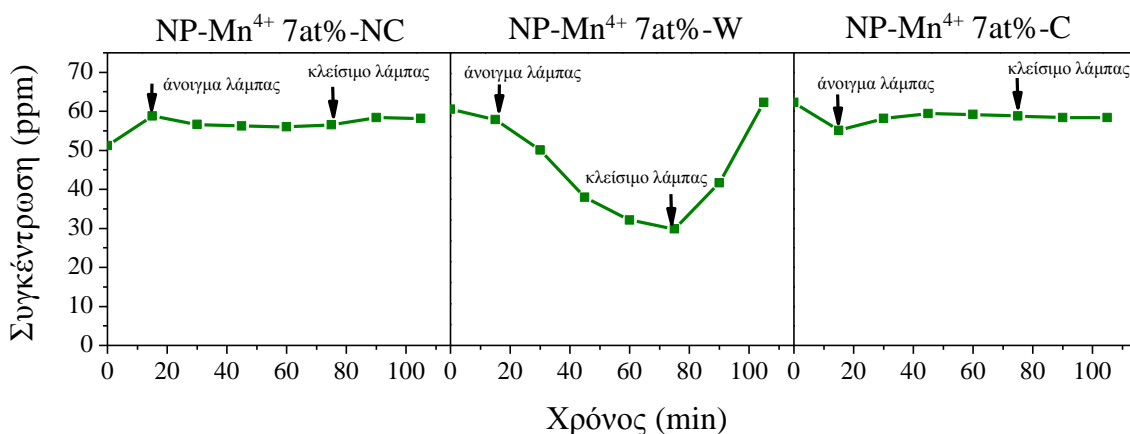
Στο Σχήμα 5.2.33 παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα με τις τιμές της φωτονικής αποδοτικότητας όλων των δειγμάτων με προσμίξεις ιόντων μαγκανίου. Η υπολογισμένη φωτονική αποδοτικότητα για τα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 2at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 2at%-W και NP-Mn⁴⁺ 2at%-C είναι 1.59, 6.51, 0.18 mol/einstein αντίστοιχα. Για τα δείγματα με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 6at%-NC είναι 0.80 mol/einstein, NP-Mn⁴⁺ 6at%-W είναι 3.32 mol/einstein και NP-Mn⁴⁺ 6at%-C είναι 0.21 mol/einstein αντίστοιχα. Τέλος τα δείγματα με το μέγιστο ποσοστό προσμίξεων, με κωδικό NP-Mn⁴⁺ 7at%-NC, NP-Mn⁴⁺ 7at%-W και NP-Mn⁴⁺ 7at%-C, έχουν φωτονική αποδοτικότητα 0.15, 2.76 και 0.12 mol/einstein αντίστοιχα.



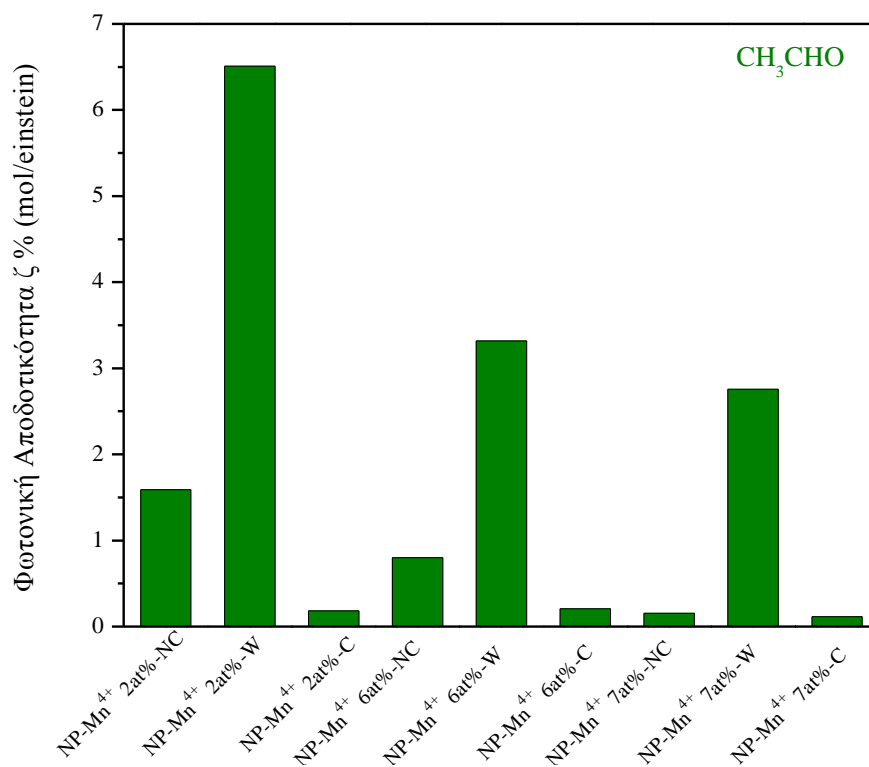
Σχήμα 5.2.30: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 2 at%.



Σχήμα 5.2.31: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 6 at%.



Σχήμα 5.2.32: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό ορατή ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ 7 at%.



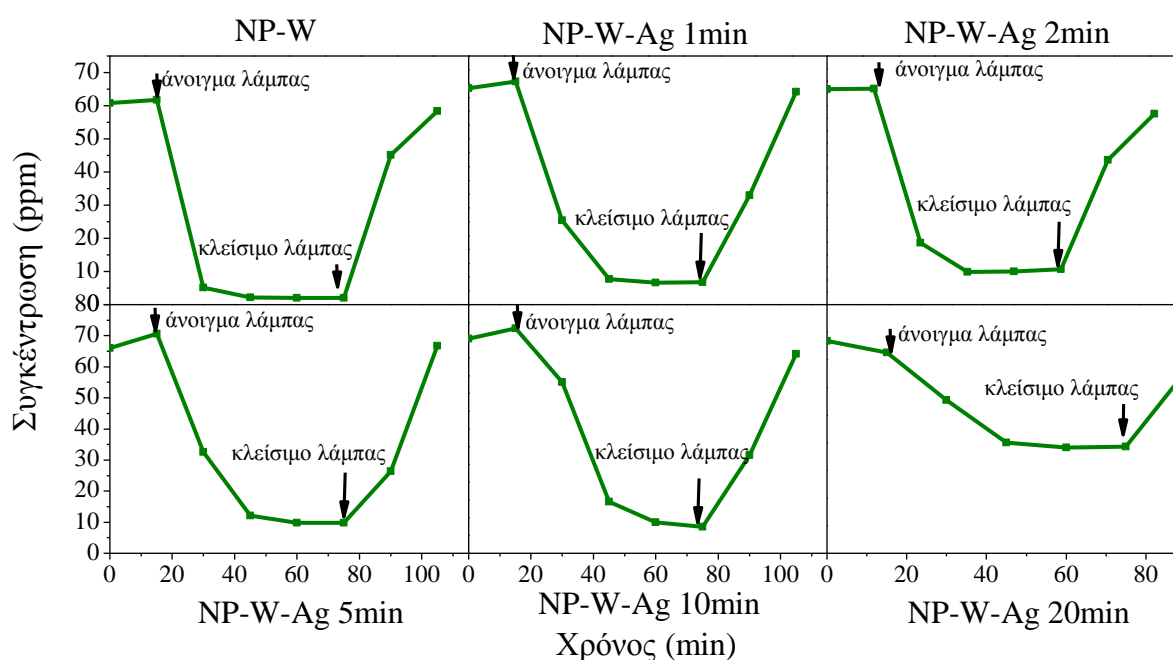
Σχήμα 5.2.33: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοκρυστάλλων του ανατάση με προσμίξεις Mn⁴⁺ υπό διάφορες αναλογίες.

5.2.2.7 Δείγματα της σειράς ναοπλακιδίων και φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag

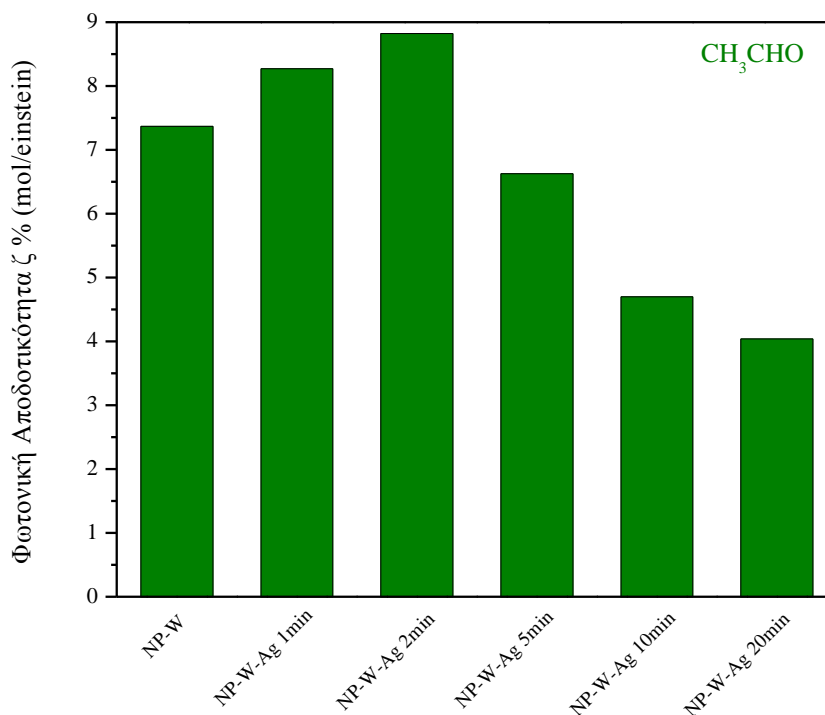
Το Σχήμα 5.2.34 απεικονίζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αέριου ρύπου της ακεταλδεΐδης κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, των πλυμένων ναοπλακιδίων του ανατάση καθώς και αυτών με «διακοσμημένα» νανοσωματίδια Ag. Βελτιωμένη παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δράση των ναοπλακιδίων με εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag. Η παρουσία των νανοσωματιδίων Ag στις {101} έδρες των δειγμάτων συνετέλεσαν στο βέλτιστο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα ηλεκτρόνια έχουν τη τάση να μεταναστεύουν στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση και στη συνέχεια να αποθηκεύονται από τις νανοσωματίδια αργύρου που είναι προσκολλημένες σε αυτές τις έδρες. Κατά συνέπεια, τα δείγματα εμφάνισαν αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση και υψηλότερη φωτονική αποδοτικότητα σε σύγκριση με το καθαρά ναοπλακίδια

του ανατάση. Βέβαια, υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος για τα νανοσωματίδια Ag. Η φωτοκαταλυτική δράση τους μειώνεται αρκετά καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται και όπως αναφέρθηκε καλύπτουν δραστικά κέντρα του φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα η παρουσία τους να έχει αρνητική επίδραση [108].

Το Σχήμα 5.2.35, απεικονίζει το ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας όλων των δειγμάτων, το δείγμα των νανοπλακιδίων με το βέλτιστο μέγεθος νανοσωματιδίων αργύρου στις {101} έδρες τους είναι το NP-W-Ag 2min. Τα νανοσωματίδια Ag που αντιστοιχούν στο δείγμα αυτό είναι 7 nm σε διάμετρο ύστερα από 2 λεπτά φωτοεναπόθεσης τους υπό UV-A ακτινοβολία. Η φωτονική αποδοτικότητα του συγκεκριμένου δείγματος για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης είναι 8.83 mol/einstein. Η φωτονική αποδοτικότητα όλων των δειγμάτων, με κωδικό NP-Ag 1min, NP-Ag 2min, NP-Ag 5min, NP-Ag 10min και NP-Ag 20min είναι 8.27, 8.83, 6.63, 4.70 και 4.04 mol/einstein αντίστοιχα.



Σχήμα 5.2.34: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ατμών ακεταλδεΐδης μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

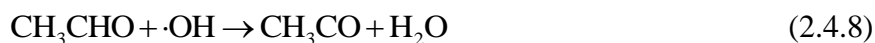


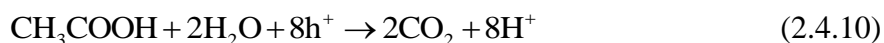
Σχήμα 5.2.35: Ραβδόγραμμα της φωτονικής αποδοτικότητας για τη διάσπαση των ατμών ακεταλδεΐδης υπό UV-A ακτινοβολία για τη σειρά των νανοπλακιδίων του ανατάση με φωτοεναποθετημένα νανοσωματίδια Ag.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και όπως έχει αναφερθεί ήδη και στο Κεφ.2.4, οι σπές που έχουν σχηματιστεί από τη διέγερση των ηλεκτρονίων μεταναστεύουν στις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση και αντιδρούν με το νερό υπό μορφή H-OH, το οποίο είναι προσροφημένο στη συγκεκριμένη έδρα, δημιουργώντας δραστικές ρίζες οξυγόνου. Οι δραστικές αυτές ρίζες έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση σε πολλές οργανικές ενώσεις [76,77].



Μελέτες έχουν δείξει ότι η ακεταλδεΐδη διασπάται φωτοκαταλυτικά είτε από τις ρίζες υδροξυλίου είτε απευθείας από τις φωτοπαραγόμενες σπές [78-81], σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Η παραπάνω στοιχειομετρία έχει υιοθετηθεί με την υπόθεση ότι μονάχα οι ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και οι οπές συμμετέχουν στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης. Κατά τη διάρκεια της διάσπασης της ακεταλδεΐδης σχηματίζεται οξικό οξύ το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται περαιτέρω με τελικό προϊόν το διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι όταν η παρουσία των οπών είναι μεγαλύτερη σε συγκέντρωση από τον αριθμό των προσροφημένων μορίων ακεταλδεΐδης στην επιφάνεια του TiO_2 τότε η αντίδραση διάσπασης της ακεταλδεΐδης, η οποία συνδέεται με την άμεση διάσπαση της από τις οπές, είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός [79,80]. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, εξηγείται και η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των ξεπλυμένων δειγμάτων του ανατάση σε σύγκριση με τα αρχικώς παρασκευασμένα ή ψημένα δείγματα. Η μορφολογία των ξεπλυμένων δειγμάτων είναι πλακιδία με εκτεθειμένες τις $\{001\}$ έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Έτσι, περισσότερα μόρια ακεταλδεΐδης μπορούν να προσροφηθούν στις έδρες αυτές και να διασπαστούν περαιτέρω. Από όλες τις μορφολογίες των καθαρών κρυστάλλων του ανατάση, την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα την έχουν τα δείγματα με μορφολογία νανοπλακιδίων, εξαιτίας των νανοδιαστάσεων των δειγμάτων αυτών. Όσον αφορά τα δείγματα των νανοκρυστάλλων με προσμίξεις ιόντων μαγνησίου ή μαγγανίου στο πλέγμα του ανατάση, την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρουσίασαν τα ξεπλυμένα δείγματα με επικρατούσες τις $\{001\}$ έδρες και με το μικρότερο ποσοστό προσμίξεων. Όλα τα ψημένα δείγματα των καθαρών κρυστάλλων του ανατάση, των νανοραβδίων με επικρατούσες τις $\{010\}$ έδρες και αυτών με προσμίξεις, παρουσίασαν τη χειρότερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Ο λόγος του φαινομένου αυτού είναι ότι αρχικά το ποσοστό των $\{001\}$ εδρών των κρυστάλλων αυτών είναι μικρό και έτσι δεν έχουν τη δυνατότητα πολλά μόρια ακεταλδεΐδης να προσροφηθούν και στη συνέχεια να διασπαστούν. Επίσης τα δείγματα με τις προσμίξεις ιόντων μαγνησίου και μαγγανίου, ύστερα από την έψηση τους στους $600\text{ }^\circ\text{C}$, για την απομάκρυνση του φθορίου, η μορφολογία τους καταστράφηκε και δημιουργήθηκαν συσσωματώματα νανοκρυστάλλων.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός Πίνακας τιμών της φωτονικής αποδοτικότητας(ζ% mol/einstein) για τους αέριους ρύπους NO, NO₂, NO_x και CH₃CHO όλων των δειγμάτων.

Κωδικός Δείγματος	ζ% NO (mol/einstein)	ζ% NO ₂ (mol/einstein)	ζ% NO _x (mol/einstein)	ζ% CH ₃ CHO (mol/einstein)
MP-NC	0.68	0.60	0.08	1.44
MP-W	0.87	0.80	0.07	1.48
MP-C	1.1	0.77	0.33	0.88
MS-NC	1.44	0.85	0.35	1.44
MS-W	1.78	1.02	0.75	1.78
MS-C	1.05	1.18	0.57	1.05
NP-NC	1.02	0.35	1.40	7.37
NP-W	1.61	0.74	0.87	5.59
NP-C	2.73	1.33	1.40	3.88
NR	1.04	0.42	0.71	7.88
NP-Mg ²⁺ 2 at%-NC	0.47	0.38	1.73	4.68
NP-Mg ²⁺ 2 at%-W	1.53	0.54	1.07	8.21
NP-Mg ²⁺ 2 at%-C	1.05	0.69	0.45	2.95
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-NC	0.60	0.49	0.25	4.23
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-W	1.45	0.65	0.88	7.24
NP-Mg ²⁺ 5.1 at%-C	1.17	0.81	0.46	2.85
NP-Mg ²⁺ 6.2 at%-NC	0.28	0.24	0.12	3.62

NP-Mg²⁺ 6.2 at%-W	0.94	0.46	0.55	7.16
NP-Mg²⁺ 6.2 at%-C	1.00	0.64	0.44	2.65
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-NC	0.47	0.39	0.16	1.59
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-W	0.56	0.13	0.51	6.51
NP-Mn⁴⁺ 2 at%-C	0.34	0.17	0.25	0.18
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-NC	0.25	0.22	0.10	0.80
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-W	0.42	0.28	0.29	3.32
NP-Mn⁴⁺ 6 at%-C	0.28	0.15	0.23	0.21
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-NC	0.25	0.20	0.12	0.15
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-W	0.58	0.14	0.54	2.76
NP-Mn⁴⁺ 7 at%-C	0.12	0.10	0.09	0.12
NP -W- Ag 1min	2.20	0.41	1.79	8.27
NP -W- Ag 2min	2.28	0.53	1.75	8.83
NP -W- Ag 5min	1.88	0.24	1.64	6.63
NP -W- Ag 10min	1.84	0.22	1.61	4.70
NP -W- Ag 20min	1.79	0.60	1.19	4.04

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ανάπτυξη της τιτανίας (TiO_2) της κρυσταλλική δομής του ανατάση με επιλεγμένη μορφολογία (μορφοσύνθεση) κρυσταλλιτών μικρο και νάνο διαστάσεων καθώς και η επιδρασή τους στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Τα δείγματα έδειξαν ότι η μορφολογία τους επηρεάζει σημαντικά τις φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Η χρήση σχετικά μεγάλων θερμοκρασιών και πιέσεων, με τη βοήθεια αυτόκλειστων καθώς και η παρουσία ιόντων F^- κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης των δειγμάτων συνετέλεσε στην ανάπτυξη των $\{001\}$ εδρών και την επικράτηση τους στον κρύσταλλο του ανατάση. Η χρήση της oleylamine καθώς και του ελαϊκού οξέος συνετέλεσαν στη δημιουργία νανοκρυστάλλων με μορφολογία νανοραβδίων με επικρατούσες τις $\{010\}$ έδρες του κρυστάλλου του ανατάση. Οι κρύσταλλοι που παρασκευάστηκαν ήταν αποκλειστικά στη φάση του ανατάση σύμφωνα με τα πειράματα περίθλαση ακτίνων X καθώς και της φασματοσκοπίας Raman. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ανισοτροπία σχήματος, σε όλους τους αρχικώς παρασκευασμένους και ξεπλυμένους κρυστάλλους με υδατικό διάλυμα NaOH, με τη μεγαλύτερη (σχήματος ραβδίων) ή μικρότερη (σχήματος πλακιδίων) διάσταση κατά τον άξονα c σύμφωνα με την εφαρμογή της μεθόδου Rietveld στην ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλαση ακτίνων X (XRD) καθώς και από τις μικροφωτογραφίες SEM και TEM. Τα δείγματα αυτά παρουσίασαν αυξημένη ειδική επιφάνεια σύμφωνα με τη μέθοδο BET. Η ανισοτροπία αυτή παύει να υπάρχει όταν οι κρύσταλλοι έχουν υποστεί έψηση στους 600 °C. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία και με την ανάλυση των μετρήσεων Raman καθώς οι κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στη φάση του ανατάση, γίνονται πιο στενές και μεγαλύτερες σε ένταση, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μορφολογία του κρυστάλλου είναι ίδια με αυτή στην οποία βρίσκεται και σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η έψηση των δειγμάτων συνέβαλε στη δημιουργία συσσωματωμάτων των κρυστάλλων μειώνοντας έτσι δραματικά την ειδική τους επιφάνεια σύμφωνα με τις μετρήσεις με τη μέθοδο BET. Η μορφολογία των αρχικώς παρασκευασμένων και πλυμένων κρυστάλλων έχουν μορφή πλακιδίων, γεγονός που διαπιστώθηκε από τη περίθλαση ακτίνων X, της φασματοσκοπία Raman, από τη ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) καθώς και από τη ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM).

Η εκπλύση των δειγμάτων με υδατικό διάλυμα NaOH καθώς και η έψηση τους στους 600 °C απομάκρυνε αποτελεσματικά τα προσροφημένα ιόντα F⁻ από τις {001} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση, σύμφωνα με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Επιπλέον με τη χρήση της τεχνικής αυτής επιβεβαιώθηκε η παρουσία ιόντων Mg²⁺ και Mn⁴⁺ γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία των προσμίξεων και την επιτυχή μορφοσύνθεση νανοκρυσταλλιτών ανατάση με προσμίξεις. Όλοι οι κρύσταλλοι του ανατάση εμφάνισαν ενεργειακό χάσμα στα 3.2 eV, ενώ οι κρύσταλλοι με προσμίξεις εμφάνισαν μειωμένο ενεργειακό χάσμα σύμφωνα με τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Η μείωση αυτή ήταν ανάλογη με το ποσοστό των προσμίξεων μέσα στο κρύσταλλο. Οι κρύσταλλοι με «διακοσμημένα» νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες των νανοπλακιδίων εμφάνισαν πλασματική ιδιοσυχνότητα απορρόφησης (plasmon resonance absorption) σε μήκη κύματος άνω των 400 nm. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνονται επίσης από τη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας όπου προσδιορίστηκε το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα των κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι με «διακοσμημένα» νανοσωματίδια Ag στις {101} έδρες εμφάνισαν σταδιακή μείωση στη φωτοφωταύγεια καθώς το μέγεθος των νανοσφαιρών αυξάνεται. Απόρροια του φαινομένου αυτού είναι η καθυστέρηση στην επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών.

Όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των δειγμάτων, το NO εμφάνισε επιλεκτική οξειδωση στις {101} έδρες του κρυστάλλου του ανατάση ενώ η ακεταλδεΐδη εμφάνισε επιλεκτική διάσπαση στις {001} έδρες, έτσι οι κρύσταλλοι με επικρατούσες τις {101} έδρες εμφάνισαν αυξημένη φωτονική αποδοτικότητα στην οξειδωση του NO, ενώ οι κρύσταλλοι με επικρατούσες τις {001} έδρες εμφάνισαν αυξημένη φωτονική αποδοτικότητα στη διάσπαση της CH₃CHO. Βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές στο κρύσταλλο του ανατάση είναι διαχωρισμένα. Οι οπές μεταναστεύουν στις {001} έδρες του κρυστάλλου ενώ τα ηλεκτρόνια στις {101} έδρες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την προαναφερθήσα παρατήρηση οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα ηλεκτρόνια σε συνεργασία με τα οξυγόνα συμβάλλουν στην οξειδωση του NO, ενώ οι οπές σε συνεργασία με τα υδροξύλια διασπούν την ακεταλδεΐδη. Η νάνο διτετραγωνική-διπυραμιδική μορφή (NP-C) εμφάνισε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στη οξειδωση του NO. Τα πλυμένα νανοπλακίδια με προσμίξεις Mg²⁺ (NP-Mg²⁺ 2at%-W) καθώς και τα νανοπλακίδια με διακοσμημένες με νανοσωματίδια Ag τις {101} έδρες (NP-Ag

2min) εμφάνισαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στη διάσπαση της CH_3CHO . Όλοι οι κρύσταλλοι με προσμίξεις Mn^{4+} εμφάνισαν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ορατή ακτινοβολία, που είναι και τα μοναδικά δείγματα της σειράς.

6.2 Προοπτικές

Τα υλικά που παρήχθησαν και μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες διεργασίες επιλεκτικής οξειδωσης/διάσπασης ανόργανων και οργανικών αέριων ρύπων, με βάση τις ελεγχόμενες μεθόδους μορφοσύνθεσης και το συνακόλουθο μεταβλητό ποσοστό των επιφανειών των επικρατούσων εδρών στους κρυσταλλίτες του ανατάση. Το βέλτιστο ποσοστό της επιφάνειας των επιθυμητών εδρών μπορεί επίσης να προσδιοριστεί πειραματικά.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των κρυστάλλων με επικρατούσες τις $\{001\}$ έδρες ως προς την αποκλειστική παραγωγή υπεροξειδικών ιόντων (O_2^-) μπορεί να μελετηθεί με τη μέθοδο της χημειοφωταύγειας λουμινόλης (Luminol Chemiluminescence). Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των κρυστάλλων με επικρατούσες τις $\{101\}$ έδρες ως προς την αποκλειστική παραγωγή ριζών υδροξυλίων μπορεί να μελετηθεί με τη μέθοδο της χημειοφωταύγειας τερεφθαλικού οξέος (Terephthalic acid Chemiluminescence).

Όλα τα δείγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη παραγωγή υδρογόνου καθώς και ως φωτοβολταϊκά στοιχεία. Επίσης μπορούν να δοκιμαστούν στη διάσπαση άλλων οργανικών ρύπων, όπως του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), της ακετόνης ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), της φορμαλδεύδης (CH_2O), ή ακόμη και στη οξείδωση άλλων ανόργανων αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2).

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. D. Ahrens, *Meteorology Today*, Brooks/Cole (1999).
- [2] R. A. Dobbins, *Atmospheric Motion and Air Pollution*, John Wiley and Sons. (1979).
- [3] L. D. Fox, W. R. Boubel, D. B. Turner, C. A. Stern, *Fundamentals of Air Pollution*, Third Edition, Academic Press, (1994).
- [4] Godish Thad, *Air Quality*, Second Edition, Lewis Publishers INC., Chelsea, Michigan, U.S.A. (1994).
- [5] R. G. Griffin, *Principles of Air Quality Management*, Lewis Press, (1994).
- [6] R. Hardy, P. Wright, J. Gribbin, J.Kington, *The Weather book*, Harrow House Limited, (1982) .
- [7] G. M. Masters, *Introduction to Environmental Engineering and Science*, Prentice Hall International Ed., U.S.A (1991).
- [8] J.H. Seinfeld, S.N.Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, (1998).
- [9] United Nations Environment Programme (UNEP): *Urban Air Pollution in Megacities of the World*. Blackwell Publishers.
- [10] Γ. Σ. Βασιλικιώτης, *Χημεία Περιβάλλοντος*, εκδ. University Studio Press, Θεσσαλονίκη (1989).
- [11] Ι. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες*. Εκδόσεις Τζιόλα (1999).

[12] Δ. Μελάς, Διασπορά Αερίων Ρύπων, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, (1997).

[13] Ν. Μουσιόπουλος, Φαινόμενα μεταφοράς στην ατμόσφαιρα, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, (1991).

[14] M. L. Bell, A. McDermott, S. L. Zeger, J. M. Samet, F. Dominici, Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, *J. Am. Med. Assoc.* 292 (2004) 2372.

[15] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, (1998).

[16] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, third ed., Oxford University Press, (2000).

[17] C. Goss, S. Newsom, J. Schildcrout, L. Sheppard, J. Kaufman, Effect of Ambient Air Pollution on Pulmonary Exacerbations and Lung Function in Cystic Fibrosis, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 7 (2004) 816.

[18] J. Sunyer, Urban air pollution and chronic obstructive pulmonary disease: a review, *Eur. Resp. J.* 5 (2001) 1024.

[19] G.C. Allen, A. El-Turki, K.R. Hallam, D. McLaughlin, M. Stacey, *Br. Corros. J.* 35 (2000) 35.

[20] Σ. Πασχαλίδης - Φοντικάκης, Μ. Πασχαλίδης, Δ. Μελάς, *Επιδράσεις των ρύπων στον άνθρωπο, στα φυτά, στα ζώα και στα υλικά*, Περισκόπιο της επιστήμης, (1993).

[21] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 54 (1999) 115.

-
- [22] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The photo – Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993) 75.
- [23] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, TiO₂ – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Appl. Catal. B: Environmental*, 49 (2004) 1.
- [24] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, Time-Dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO₂ Films in Air, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 2117.
- [25] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37.
- [26] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their role in photocatalytic reactions, *New J. Chem.* 26 (2002) 1167.
- [27] M. R Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, T. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem Review*, 95 (1995) 69.
- [28] D. P. Colombo, R. M. Jr, Bowman, Does interfacial charge transfer compete with charge carrier's recombination? A femtosecond diffuse reflectance investigation of TiO₂ nanoparticles, *J.Phys.Chem.*, 100 (1996) 18445.
- [29] N. Serpone, E. Pelizzeti, Adsorption-desorption, related mobility and reactivity in photocatalysis, In *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, Wiley, N.Y. (1989).
- [30] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, Springer (2002).
- [31] M. A. Fox, Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors, *Acc Chem Res*, 16 (1983) 314.

-
- [32] A. G. Linsebigler, A. G. Lu, J. T. Jr. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem Review* 95 (1995) 735.
- [33] M. Apro, Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry, *Appl. Chem.* 72 (2000) 1265.
- [34] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution, *J. Phys. Chem. B* 109 (2001) 2417.
- [35] R. Basca, J. Kiwi, T. Ohno, P. Alberts, V. Nadtonchenko, Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ active in peroxidation testing in biomolecules under visible light, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5994.
- [36] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, Hydroxyapatite supported Ag-TiO₂ as E. Coli disinfection photocatalyst, *Water Research* 41 (2007) 379.
- [37] Household water treatment options in developing countries: solar disinfection (SODIS), Centers of disease control and prevention, January (2008).
- [38] Household water treatment and safe storage, World health organization, May (2008).
- [39] D. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *environmental science and technology* 25 (1991) 1522.
- [40] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photo induced reactivity of TiO₂, *Progress in solid state chemistry* 32 (2004) 33.
- [41] K. Wang, Y. Hsieh, L. Chen, The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solutions of cresols and nitrophenols, *J. Hazard. Mater.* 59 (1998) 251.

[42] Y. Wang, C. Hong, TiO₂ mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of oxygen, *Water Research* 34 (2000) 2791.

[43] U. Diebold, The surface science of TiO₂, *Surface Science Report* 48 (2003) 53.

[44] M. Kosmulski, J. B. Rosenholm, Electroacoustic study of Adsorption of Ions on Anatase and Zirconia from very concentrated electrolytes , *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11681.

[45] Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by ionorganic ions, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 108 (1997) 37.

[46] J. W. Bullard, M. J. Chima, Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces, *Langmuir* 24 (2006) 10264.

[47] V. Augugrialo, V. Loddo, L. Palmosano, M. Sciavello, Performance of heterogeneous photocatalytic systems: influence of operational variable on photoactivity of aqueous suspensions of TiO₂, *J. of Catalysis* 153 (1995) 32.

[48] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications, Bck Inc.

[49] K.V.S. Rao, M. Subrahmanyam, P. Boule, Immobilized TiO₂ pphotocatalyst diring long term use: decrease of its activity, *Appl. Catalysis B Environmental* 49 (2004) 239.

[50] S. Hager, R. Bauer, Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics of air purification by near UV irradiated titanium dioxide, *Chemosphere* 38 (1999) 1549.

[51] R. Mendez Roman, N. Cardona Martinez, Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catal. Today* 40 (1998) 353.

[52] I Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, Highly efficient TiO₂ film photocatalyst. Degradation of gaseous acetaldehyde, Chem. Lett. (1994) 732.

[53] D. Q. Zhang, G. S. Li, H. B. Wang, K. M. Chan and J. G. Yu, Biocompatible Anatase Single-Crystal Photocatalysts with Tunable Percentage of Reactive Facets, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 1130.

[54] A. Feldhoff, C. Mendive, T. Bredow and D. W. Bahnemann, Direct measurement of size, three-dimensional shape, and specific surface area of anatase nanocrystals, ChemPhysChem 8 (2007) 805.

[55] X. N. Wang, B. B. Huang, Z. Y. Wang, X. Y. Qin, X. Y. Zhang, Y. Dai and M. H. Whangbo, Synthesis of Anatase TiO₂ Tubular Structures Microcrystallites with a High Percentage of {001} Facets by a Simple One-Step Hydrothermal Template Process, Chem.Eur. J. 16 (2010) 7106.

[56] A. Wold, Photocatalytic properties of TiO₂, Chem. Mater., 5 (1993) 280.

[57] W. Q. Fang, X. Q. Gong, H. G. Yang, On the Unusual Properties of Anatase TiO₂ Exposed by Highly Reactive Facets J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 725.

[58] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO₂ Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 7197.

[59] Y. F. Li, Z. P. Liu, L. Liu, W. Gao, Mechanism and Activity of Photocatalytic Oxygen Evolution on Titania Anatase in Aqueous Surroundings J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13008.

[60] N. Wu, J. Wang, D. N. Tafen, H. Wang, J. G. Zheng, J. P. Lewis, X. Liu, S. S. Leonard, A. Manivannan, Shape-enhanced Photocatalytic Activity of Single-crystalline Anatase TiO₂(101) Nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6679.

[61] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rptzinger, M. Grätzel, Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2954.

[62] A. Fahmi and C. Minot, A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces, *Surf. Sci.* 304 (1994) 343.

[63] T. Bredow and K. Jug, Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces, *Surf. Sci.* 327 (1995) 398.

[64] G. S. Herman, Z. Dohnálek, N. Ruzycki, U. Diebold, Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase-TiO₂ (101) *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2788.

[65] Dimitris I. Kondarides, "Photocatalysis", Prepared for the "Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)", UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K.

[66] Z. Wang, U. Helmersson and P.-O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 50.

[67] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas and C. C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991.

[68] A. B. Meinel and M. P. Meinel, *Applied Solar Energy: An Introduction*, Addison- Wesley, Pub. Co. (1977).

[69] F. Daniels, *Direct Use of Sun's Energy*, Yale University Press, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, (1973).

[70] R. Wanbayor, V. Ruangpornivisuti, Adsorption of di-, tri- and polyatomic gases on the anatase TiO₂ (0 0 1) and (1 0 1) surfaces and their adsorption abilities, *J. Mol. Struct –Theochem.* 52 (2010) 103.

[71] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 798.

[72] W. Kubo, T. Tatsuma, Detection of H₂O₂ Released from TiO₂ Photocatalyst to Air, *Anal. Sci.* 20 (2004) 591.

[73] T. Hirakawal, Y. Nosaha, Selective Production of Superoxide Ions and Hydrogen Peroxide over Nitrogen- and Sulfur-Doped TiO₂ Photocatalysts with Visible Light in Aqueous Suspension Systems, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15818.

[74] K. Hashimoto, K. Wasada, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera, Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium(IV) oxide nanocrystals large size areas, *J. Photochem. Photobiol., A* 136 (2000) 103.

[75] S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, P. Wiesen, J. Kleffmann, Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2341.

[76] H. Einaga. A. Ogata, Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: effect of catalyst support and reaction conditions, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1236.

[77] S. Matsuda and H. Hatano, Photocatalytic removal of NO_x in a circulating fluidized bed system, *Powder Technol.* 151 (2005) 61.

[78] T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂ with photodeposited metals and metal oxides, *J. Photochem. Photobiol., A* 160 (2003) 93.

[79] Z. Y. Liu, X. T. Zhang, S. S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8547.

[80] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol., A* 98 (1996) 79.

[81] H. M. Hou, H. Miyafuji, S. Saka, Photocatalytic activities and mechanism of the supercritically treated TiO₂-activated carbon composites on decomposition of acetaldehyde, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 8295.

[82] M. Kawai, T. Kawai, S. Naito and K. Tamaru, The mechanism of photocatalytic reaction over Pt/TiO₂: Production of H₂ and aldehyde from gaseous alcohol and water, *Chem. Phys. Lett.*, 110 (1984) 58.

[83] A. Sobczynski, T. Jakubowska and S. Zielinski, *Monat. Chemie*, 120 (1989) 101.

[84] M. Anpo and M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.*, 216 (2003) 505.

[85] N.L.Wu, M.S.Lee, Z.J.Pon and J.Z.Hsu, Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution, *J. Photochem. Photobiol. A*, 163 (2004) 277.

-
- [86] A.A Nada, M.H.Barakat, H.A.Hamed, N.R.Mohamed and T.N. Veziroglu, Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO_2 photocatalysts, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 687.
- [87] D. Gringue, D. Horowitz, E Garnier, *Ber. Buns.*, Stabilization of CdS and CdSe photoelectrodes modified by a catalyst-containing polythiophene coating, *Phys. Chem.* 91 (1987) 402.
- [88] W. Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 84 (1994) 13669.
- [89] M. I Litter, J.A. Navio, Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 98 (1996) 171.
- [90] A. Kudo, Photocatalyst materials for water splitting, *catalysis surveys from Asia*, 7 (2003) 31.
- [91] M. A. Behnajady, B. Alizade, N. Modirshahla, Synthesis of Mg-doped TiO_2 nanoparticles under different conditions and its photocatalytic activity, *J. Photochem. and Photobiol.* 87 (2011) 1308.
- [92] P. Wang, A.M. Wang, H.F. Zhang, B.Z. Ding, Z.Q Hu, Hydrogenation characteristics of Mg- TiO_2 (rutile) composite, *J. of All. and Comp.* 313 (2000) 218.
- [93] K. T. Ranjit, B. Viswanathan, Photocatalytic reduction of nitrite and nitrite ions over doped TiO_2 catalyst, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 107 (1997) 215.
- [94] T. Ishihara, M. Ando, K. Sada, K. Takiishi, K. Yamada, H. Nishiguchi, Y. Takita, Direct decomposition of NO into N_2 and O_2 over $\text{La}(\text{Ba})\text{Mn}(\text{In})\text{O}_3$ perovskite oxide, *J.Catal.* 220 (2003) 104.

[95] A.K.H. Nohman, D. Duprez, C. Kappenstein, S.A.A. Mansour, M.I. Zaki, in: B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Preparation of manganese oxide catalysts using novel NH_4MnO_4 and manganese hydroxide precursors. Comparison of Unsupported and Alumina Supported Catalysts, Preparation of Catalysts V 63 (1991) 617.

[96] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knozinger, Structure and redox properties of $\text{MnO}_x/\text{Yttrium-stabilized zirconia (YSZ)}$ catalyst and its used in CO and CH_4 oxidation, Appl. Catal. A 243 (2003) 67.

[97] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykiosy, Evaluation of $\gamma\text{-MnO}_2$ as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal Catalyst, J. Catal. 178 (1998) 214.

[98] C. Reed, Y. Xi, S.T. Oyama, Distinguishing between reaction intermediates and spectators: A kinetic study of acetone oxidation using ozone on a silica-supported manganese oxide catalyst, J. Catal. 235 (2005) 378.

[99] A. Brudnik, M. Bukko, M. Radecka, A. Trenczek-Zaja, K. Zakrewska, Microstructure and optical properties of photoactive $\text{TiO}_2:\text{N}$ thin films, Vacuum 82 (2008) 936.

[100] J. Yuan, M. X. Chen, J. W. Shi, W. F. Shangguan, Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO_2 from urea and titanium tetrachloride, Intr. J. of Hydro. Energ. 31 (2006) 1326.

[101] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO_2 Photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, Appl. Catal. A: Gen 265 (2004) 115.

[102] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. Kamat, Catalysis with TiO_2/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4943.

[103] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. Kamat, Semiconductor metal composite nanostructures. To what extent metal nanoparticles (Au, Pt, Ir) improve the photocatalytic activity of TiO₂ films?, *J. Am. Chem. Soc* 105 (2001) 11439.

[104] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. Kamat, Mass-Transfer and Kinetic Studies during the Photocatalytic Degradation of an Azo Dye on Optically Transparent Electrode Thin Film, *J. Am. Chem. Soc* 107 (2003) 7479.

[105] M. Jacob, H. Levanon, P. V. Kamat, Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level, *Nano Lett* 3 (2003) 353.

[106] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2733.

[107] M. Sathis, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *Int. J. Of Hydr. Energ.* 31 (2006) 891.

[108] H. Tada, T. Ishida, A. Takao, S. Ito, Drastic Enhancement of TiO₂-Photocatalyzed Reduction of Nitrobenzene by Loading Ag Clusters, *Langmuir*, 20 (2004) 7898-7900.

[109] C. Hu, Y. Q. Lan, J. H. Qu, X. X. Hu, A. Wang, Ag/AgBr/TiO₂ Visible Light Photocatalyst for Destruction of Azodyes and Bacteria, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 4066-4072.

[110] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (2007) 401.

[111] S. Sato, R. Nakamura and S. Abe, Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping, *App. Catal. A: General*, 284 (2005) 131.

[112] Y. Zhao, X. Qiu and C. Burda, The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2629.

[113] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J. M. Thomas, Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catal. Today*, 122 (2007) 51.

[114] K. Hirano, E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi and M. Kaneko, Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, *J. Photochem. Photobiol. A*:136 (2000) 157.

[115] K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Amandan and P. Maruthamuthu, Dye sensitized hydrogen evolution from water, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 669.

[116] R. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 166 (2004) 115.

[117] Z.-C. Bi and H.-T. Tien, Photoproduction of hydrogen by dye-sensitized systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 717.

[118] H. Osora, W. Li, L. Otero and M. A. Fox, Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ thin films by a polyimide bearing pendent substituted-Ru(bpy)₃²⁺ groups, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 43 (1998) 232.

[119] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735.

-
- [120] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Research*, 1 (1999) 439.
- [121] M. Ashokkumar and P. Maruthamuthu, Photocatalytic hydrogen production with semiconductor particulate systems: an effort to enhance the efficiency, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991) 591.
- [122] S. Mann, Materials that naturally assemble themselves, *Chem. Commun.* (2004) 1.
- [123] A. Collins, D. Carriazzo, S. A. Davis, S. Mann, Spontaneous template-free assembly of ordered macroporous titania, *Chem. Commun.* (2004) 568.
- [124] J. B. Li, L. Wang, Shape Effects on Electronic States of Nanocrystals, *Nano Letters* 3 (2003) 1357.
- [125] C. T. Dinh, T. D. Nguyen, F. Kleitz, T. O. Do, A solvothermal single-step route towards shape-controlled titanium dioxide nanocrystals, *The Cand. J. of Chem. Eng.* 90 (2012) 8.
- [126] C.T Dinh, T. D. Mgyuen, F. Kleitz, T. O. Do, Shape controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals, *ACS Nano* 3 (2009) 3737.
- [127] A. V. Milovsky, O. V. Kononov, *Minerology*, Mir Publishers, Moscow (1985).
- [128] David, K. Shankland, L.B. McCusker and Ch. Baerlocher, *Structure determination from powder diffraction data IUCr Monographs on crystallography*, Edt. W.I.F. 2002. Oxford Science publications.
- [129] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, (Addison–Wesley, Reading MA/Dover, Mineola NY) (1969/1990)
- [130] Th. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase TiO₂, *Ultramicroscopy* 81 (2000) 263-270.

-
- [131] P. Thompson, D.E. Cox and J. B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 79.
- [132] A. J. C. Wilson, *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry*, (1963), Philips Technical Library.
- [133] Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 308.
- [134] B.D. Cullity & S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition, Prentice Hall 2001.
- [135] H.B. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York, John Wiley & Sons Mc London (1954).
- [136] C. Greaves, Rietveld analysis of powder neutron diffraction data displaying anisotropic crystallite size broadening, *J. Appl. Cryst.* 18 (1985) 48-50.
- [137] Skoog, Holler, Nilman, *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt College Publishers, 1998.
- [138] R.Kellner, J.M.Mermet, M.Otto, H.M.Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH (1997)
- [139] Williams, D and Carter, C. B. (1996). *Transmission Electron Microscopy. 1 – Basics*. Plenum Press
- [140] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer (2008).
- [141] D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag (1989).

[142] G. Placzek, Rayleigh Streuung und Raman Effekt, In: Hdb. der Radiologie, Vol. VI., 2 (1934) 209.

[143] J. R. Lombardi, R. L. Birke, A Unified Approach to Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 5605.

[144] Ξ. Ε. Βερούκιος, Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2002).

[145] J. C. P. Broekhoff and J. H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts. IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. A. Fundamental equations, *J. Catal.*, 9 (1967) 8.

[146] J. C. P. Broekhoff and J. H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts. X. Calculations of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. B. Applications, *J. Catal.*, 9 (1967) 15.

[147] Α. Θ. Σδούκος Φ. Ι. Πομώνης, Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας, ιωάννινα (2002).

[148] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis* 2nd edit., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1996)

[149] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Verlag (1995).

[150] Θ. Π. Χατζηιάννου, Μ.Α. Κουπάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα (2005).

[151] U. Pal, D. Samantha, S. Ghorai, A. K. Chaudhuri, Optical Constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenate thin films, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6368.

[152] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630.

[153] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd ed. Cambridge University Press: Cambridge (1978).

[154] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeit. Fur Techn. Physik.* 12 (1931) 593.

[155] A. B. Murphy, modified Kubelka-Munk model for calculations of the reflectance of coatings with optical -rough surfaces, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 3571.

[156] N.I. Gidopoulos, *Foundations of Density Functional Theory VOL. 2, part 1, Chapter 6*, pp. 52-69 (2003).

[157] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* B864 (1964) 136.

[158] W. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *J. Phys. Rev.* A1133 (1965) 140.

[159] P. Giannozzi et al., <http://www.quantum-espresso.org>.

[160] K. A. Brueckner, J. L. Gammel and H. Weitzner, Theory of Finite Nuclei, *Phys. Rev.* 110 (1958) 431.

[161] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat Shah and Yao-Hsuan Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 1.

[162] H. Haug, S. W. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors (5th ed.). World Scientific. (2009).

[163] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer (2012).

[164] M. Kira, S. W. Koch, Semiconductor Quantum Optics, Cambridge University Press (2011).

[165] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets, Nature 453 (2008) 638.

[166] M.V. Sofianou, V. Psycharis, N. Boukos, T. Vaimakis, R. Dilert, D. Bahnemann, C. Trapalis, Tuning the Photocatalytic Selectivity of TiO₂ Anatase Nanoplates by Altering the Exposed Crystal Facets Content, J. Applied Catalysis B: Environmental 142-143 (2013) 761.

[167] M.V. Sofianou, C. Trapalis, V. Psycharis, N. Boukos, T. Vaimakis, J. G. Yu, W. G. Wang, Study of TiO₂ Anatase Nano and Microstructures with Dominant {001} Facets for NO Oxidation, Environ. Sci. Pollut. Res19 (2012) 3719.

[168] J.C. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L.Z. Zhang, Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. Chem. Mater. 14 (2002) 3808.

[169] J.G. Yu, J.J. Fan, K.L. Lv, Anatase TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells, Nanoscale 2 (2010) 2144.

[170] J.G. Yu, Q. J. Xiang, J.R. Ran, S. Mann One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets. CrystEngComm. 12 (2010) 872.

-
- [171] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworths. London,(1971).
- [172] D. Yuvaraj, K. Narasimha Rao, K. Barai, Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation, *Solid State Commun.* 149 (2009) 349.
- [173] U. Diebold, The surface structure of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [174] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces, *Phys. Rev. B: Condens.Matter* 65 (2002) 119901.
- [175] K. F. Zmbov, J. L. Margrave. Mass spectrometric studies at high temperatures. XVI. Sublimation pressures for TiF₃ (g) and the stabilities of TiF₂ (g) and TiF (g). *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2893.
- [176] K. P. Huber, G Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* 642 Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- [177] S. W. Liu, J. G. Yu, M. T. Jaroniec, Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914.
- [178] X. Yu, J. Yu, B. Cheng and B. Huang Microwave-Hydrothermal Preparation and Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Photocatalyst Ag-TiO₂ Nanocomposite Hollow Spheres, *Chem.–Eur. J.* 15 (2009) 6731.
- [179] J. Pan, G. Liu, G. Q. M. Lu, H. M. Cheng, On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2133.
- [180] C. T. Dihn, T. D. Nguyen, F. Kleitz, T. O. Do, A solvothermal single-step route towards shape-controlled titanium dioxide nanocrystals, *The Canad. J. of Chem. Eng.* 90 (2012) 8.

-
- [181] C. T. Dinh, T. D. Nguyen, F. Kleitz, T. O. Do, A new route to size and population control of silver clusters on colloidal TiO₂ nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2228.
- [182] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on TiO₂ anatase nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 912.
- [183] M. J. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature raman spectroscopy, *Sci. of Sinter.* 41 (2009) 67.
- [184] F. Tian, Y. P. Zhang, J. Zhang, C. X. Pan, Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7515.
- [185] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides, P. Falaras, Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, *Apl. Catal. B. Environ.* 42 (2003) 187.
- [186] G. I. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3838.
- [187] Y. L. Su, X.W. Zhang, M.H. Zhou, S. Han and L.C. Lei, Preparation of high efficient photoelectrode of N–F-codoped TiO₂nanotubes, *J. Photochem. Photobiol. A* 194 (2008) 152.
- [188] Q. J. Xiang, K. L. Lv and J. G. Yu, Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (0 0 1) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air, *Appl. Catal., B* 96 (2010) 557.
- [189] H. Park and W. Choi, Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 4086.

-
- [190] S. W. Liu, J.G. Yu and S. Mann, Synergetic Co-doping in Fluorinated $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ Hollow Microspheres *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10712.
- [191] K. L. Lv, B. Cheng, J. G. Yu, G. Liu, Fluorine ions-mediated morphology control of anatase TiO_2 with enhanced photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5349–5362
- [192] K. L. Lv, X. F. Li, K. J. Deng, J. Sun, X. H. Li, M. Li, Effect of phase structures on the photocatalytic activity of surface fluorinated TiO_2 , *Appl. Catal. B* 95 (2010) 383.
- [193] H Park, W Choi, Effects of TiO_2 Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J Phys. Chem. B* 108 (2004) 4086.
- [194] J. G. Yu, Q. J. Xiang, J. R. Ran, S. Mann, One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO_2 hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets, *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 872.
- [195] S. W. Liu, J. G. Yu, M. Jaroniec, Tunable Photocatalytic Selectivity of Hollow TiO_2 Microspheres Composed of Anatase Polyhedra with Exposed {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11914.
- [196] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, Tunable photocatalytic selectivity of TiO_2 films consisted of flower-like microspheres with exposed {001} facets, *Chem. Commun.* 47 (2011) 4532.
- [197] J. Y. Feng, M. C. Yin, Z. Q. Wang, S. C. Yan, L. J. Wan, Z. S. Li, Z. G. Zou, Facile synthesis of anatase TiO_2 mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion, *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 3425.
- [198] P. Peshev, M. Khrussanova, D. Chakarov, M. Terzieva, Ts. Marinova, Surface composition of Mg- TiO_2 mixtures for hydrogen storage, prepared by different methods, *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 207.

-
- [199] J. I. Langford, D. Louër, Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with cylindrical crystallites, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 20.
- [200] R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd Ed, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1964.
- [201] Y. X. Li, S. Q. Peng, F. G. Jiang, G. X. Lu, S. B. Li, J. Serb. Effect of doping TiO₂ with alkaline-earth metal ions on its photocatalytic activity, *Chem. Soc.* 4 (2007) 393.
- [202] H. Y. Li, D. J. Wang, H. M. Fan, T. G. Jiang, X. G. Li, T. F. Xie, Synthesis of ordered multivalent Mn-TiO₂ nanospheres with tunable size: a high performance visible light photocatalyst, *Nano Res* 5 (2010) 460.
- [203] F. Kapteijn, A. D. Vanlangeveld, J. A. Mouljin, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, Alumina-supported manganese oxide catalysts: I. characterization: Effect of precursor and loading. *J. Catal.* 150 (1994) 94.
- [204] D. A. Pena, B. S. Uphade, P. G. Smirniotis, TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. I. evaluation and characterization of first row transition metals. *J. Catal.* 221 (2004) 221, 421.
- [205] P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. *Appl. Catal. B* 76 (2007) 123.
- [206] C. Poinignon, G. Berthomé, B. Prélot, F. Thomas, F. Villiéras, Manganese dioxides surface properties studied by XPS and gas adsorption. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1611.
- [207] K. Pomoni, M. V. Sofianou, T. Georgakopoulos, N. Boukos, C. Trapalis, Electrical conductivity studies of anatase TiO₂ with dominant highly reactive {001} facets, *J. of Alloys and Compounds* 548 (2013) 194.

-
- [208] M. A. Behnajady, B. Alizade, N. Modirshahla, Synthesis of Mg-Doped TiO₂ Nanoparticles under different conditions and its photocatalytic activity, *Photochemistry and Photobiology* 87 (2011) 1308.
- [209] T. S. Rao, T. A. Segne, T. Susmitha, A. B. Kiran, C. Subrahmanyam, Photocatalytic Degradation of Dichlorvos in visible light by Mg²⁺-TiO₂ nanocatalyst, *Advances in Materials Science and Engineering* (2012) 1.
- [210] M.V. Sofianou, M. Tassi, N. Boukos, S. Thanos, T. Vaimakis, J.G. Yu, C. Trapalis, Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of Mg²⁺-Doped Anatase Nanocrystals with Exposed {001} Facets, *J. Catalysis Today*, (in press).
- [211] H. Y. Li, D. J. Wang, H. M. Fan, T. F. Jiang, X. G. Lin, T. F. Xie, Synthesis of ordered multivalent Mn-TiO₂ nanospheres with tunable size: a high performance visible-light photocatalyst, *Nano Res.* 5 (2011) 460.
- [212] A. L. J. Pereira, L. Gracia, A. Beltran, P. N. Lisboa-Filho, J. H.D. da Silva, J. Andres, Structural and electronic effects of incorporating Mn in TiO₂ films grown by sputtering: anatase versus rutile, *J of Physical Chemistry C* 116 (2012) 8753.
- [213] J. G. Yu, Q. J. Xiang, J. R. Ran, S. Mann, One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets, *CrystEngComm.* 12 (2010) 872.
- [214] S. Mathew, A. K. Prasad, T. Benoy, P. P. Rakesh, M. Hari, T. M. Libish, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, UV-Visible photoluminescence of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method, *J. Fluoresc* 22 (2012) 1563.
- [215]] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, Gu Feng, H. Jiang, W. Shao, L. Zhang, Y. He, Synthesis and Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles, *Mater Lett* 61(2007) 79.
- [216] Mochizuki S, *Physica B* (2003).

[217] D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, Facile Synthesis and Characterization of Luminescent TiO₂ Nanocrystals, *Adv Mater* 17 (2005) 1991.

[218] A. Takai, P. V. Kamat, Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO₂-silver interface, *ACS Nano*. 5 (2011) 7369.

[219] A. L. Linsebigler, G. Lu, Jr JT. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.

[220] R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd Ed, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1964).