



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Παρασκευή μικρό-σωλήνων  $TiO_2$  με συνδυασμό της  
τεχνικής της ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)  
και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβάπτισης (dip -  
coating) για περιβαλλοντικές εφαρμογές**

**ΓΕΩΡΓΙΑ ΤΑΤΣΗ**

**Χημικός**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Παρασκευή μικρό-σωλήνων  $TiO_2$  με συνδυασμό της  
τεχνικής της ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)  
και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβάπτισης (dip -  
coating) για περιβαλλοντικές εφαρμογές**

**ΓΕΩΡΓΙΑ ΤΑΤΣΗ**  
**Χημικός**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του κ. ....: .....-.....-.....

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

.....

Θέμα:

«.....»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: ....<sup>A</sup> /.....-

....

1. ....
2. ....
3. ....

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις .....-.....-.....

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας  
Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος  
Ζωή-Βαλεντίνα Βαμβέτσου

**Αφιερώνεται στους γονείς μου**

**Αχιλλέα και Όλγα**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Παρασκευή σωλήνων TiO<sub>2</sub> με συνδυασμό της τεχνικής της ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning) και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβάπτισης (dip - coating) για περιβαλλοντικές εφαρμογές», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Βαϊμάκη Τιβέριου.


Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας Καθηγητή κ. Βαϊμάκη Τιβέριο για την πολύτιμη βοήθεια στο σχεδιασμό και την εκπλήρωση των πειραμάτων, καθώς επίσης για τις υποδείξεις και τη βοήθεια στη συγγραφή της μεταπτυχιακής εργασίας.

Τα περισσότερα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο βιομηχανικής Χημείας, ενώ μέρος των πειραμάτων έγιναν στο εργαστήριο γενικής και ανόργανης χημείας και στο εργαστήριο κρυσταλλογραφίας του τμήματος Φυσικής του πανεπιστημίου Ιωαννίνων καθώς και στο ερευνητικό ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» στην Αθήνα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι.) για τα πειράματα που διεξήχθησαν στην μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), στη μονάδα Περίθλασης Ακτίνων-Χ κόνεως (XRD), στη μονάδα Θερμικής Ανάλυσης (TG, DTG, DSC) καθώς και στη μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης/Διέλευσης (TEM).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη που με βοήθησαν με τις συμβουλές και τις υποδείξεις τους κατά αλφαβητική σειρά τον κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη, τον κ. Παπαγεωργίου Γεώργιο και τον κ. Πετράκη Δημήτριο από το τμήμα χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων καθώς και τον κ. Τράπαλη Χρήστο από το ινστιτούτο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» στην Αθήνα. Επίσης τον κ. Δελλιγιανάκη Ιωάννη για τη λήψη μικροφωτογραφιών TEM καθώς και τον κ. Ευαγγελάκη για την επεξήγηση των φασμάτων XPS από το τμήμα φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ευχαριστώ επίσης την κ. Τοντόροβα Νάντια για τις μετρήσεις διάσπασης αέριων ρύπων και DRS (UV -Vis) , την κ. Παπαχριστοδούλου Χριστίνα, τον Μητσιώνη Αναστάσιο, τον Λευτέρη Μουζουράκη καθώς και τον Νίκο Παναγιωτόπουλο.



Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για την υποστήριξή τους : Αντιγόνη Μαργέλλου, Ελένη Τσαούση, Εύη Παππά, Πολίνα Ντάσκαρη, Γιώργος Σκούρας, Κώνστας Παναγιώτης και Φειδίας Μπαϊράμης.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης αποκτά σήμερα όλο και μεγαλύτερη σημασία και αυτό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο αριθμό των δημοσιεύσεων που ασχολούνται με θεωρητικά ζητήματα και πρακτικές εφαρμογές σε αυτές τις αντιδράσεις.

Το κυριότερο μειονέκτημα του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι το υψηλό ενεργειακό του χάσμα που επιτρέπει τη διέγερση του μόνο με υπεριώδη ακτινοβολία ( $< 400\text{nm}$ ), το ποσοστό της οποίας είναι μικρότερο από 5% της συνολικής έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη γη.

Οι μικρο ή νάνο- σωλήνες  $\text{TiO}_2$  προσελκύουν τεράστια προσοχή λόγω της ισχυρής ικανότητας οξειδωσης τους και χημική αδράνεια, καθιστώντας τους υποψήφιους για χρήση στη φωτοκατάλυση. Ωστόσο πολλές μελέτες αναφέρουν ότι δεν εμφανίζουν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση αν και δείχνουν υψηλή απορρόφηση φωτός καθώς και υψηλή ειδική επιφάνεια.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή παρασκευάστηκαν σωλήνες διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) με συνδυασμό της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβάπτισης. Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με τις μεθόδους FT – IR, TG – DSC, BET ( ποροσιμετρία  $\text{N}_2$ ), SEM, TEM, XRD, XPS και UV – Vis DRS. Η διάμετρος των σωλήνων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν κυμαίνεται από 2 έως 4  $\mu\text{m}$  και εμφανίζουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με το Degussa P25. Επίσης τα παρασκευασμένα δείγματα αποτελούνται από διασπασμένη τιτανία ανατάση – ρουτιλίου (~ 90% ανατάση) και ανιχνεύτηκε ποσότητα άνθρακα που οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία έψης τους ( $450^\circ\text{C}$ ). Όλα τα δείγματα φαίνεται να απορροφούν στην περιοχή του ορατού φωτός έχοντας μικρότερο ενεργειακό χάσμα συγκρινόμενα με το Degussa P25. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα δοκιμάστηκε ως προς την απόδοσή τους στην διάσπαση αέριων ρύπων ( $\text{NO}$ ) και υγρών ρύπων (χρωστική Methylene Blue). Ως προς τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες συγκρίθηκαν με το βιομηχανικό Degussa P25. Παρατηρήθηκε αυξημένη οξειδωση προς  $\text{NO}$  και αντίθετα χαμηλότερη ικανότητα αποικοδόμησης του MB σε σχέση με το Degussa P25.

## **ABSTRACT**

Nowadays, the use of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is becoming increasingly important in photocatalytic reactions and this is reflected in the growing number of publications dealing with theoretical aspects and practical applications in these reactions.

The main disadvantage of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the high energy band gap that allows its activation only under UV irradiation ( $<400\text{nm}$ ), which amount is less than 5% of the intensity of solar radiation reaching the earth.

Especially, nano- or microtubes of  $\text{TiO}_2$  attracted tremendous attention because of their strong oxidizing capability and chemical inertness, rendering them prospective for use in photocatalysis. It has reported that  $\text{TiO}_2$  nanotubes by themselves do not exhibit high photocatalytic properties although they show high light absorption as well as from their high surface area high adsorption ability.


In this thesis,  $\text{TiO}_2$  tubes were synthesized by the combination of electrospinning and dip – coating method. All samples were studied by the FT – IR, TG – DSC,  $\text{N}_2$  porosimetry, SEM, TEM, XRD, XPS and UV – Vis DRS techniques. The diameter of the prepared  $\text{TiO}_2$  tubes ranges from 2 to 4  $\mu\text{m}$  and have lower surface area compared to Degussa P25. The prepared samples are consisted of biphasic titania both anatase - rutile (~ 90% anatase) and through XPS and EPR techniques an amount of carbon was detected due to the low calcination temperature ( $450^\circ\text{C}$ ). All samples seem to absorb in the visible light region having lower energy band gap compared to Degussa P25. The photocatalytic activity was tested on the removal of gas NO pollutant and liquid Methylene Blue dye pollutant. The photocatalytic activity of all materials was compared with commercial Degussa P25. A increased oxidation of NO and a limited degradation of Methylene Blue was observed.



## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>1. Εισαγωγή</b> .....	10
1.1. Γενικά για τη ρύπανση του περιβάλλοντος.....	10
1.2. Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.....	11
1.3. Φωτοκατάλυση .....	12
1.4. Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.....	13
1.5 Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO <sub>2</sub> ).....	15
1.5.1. Η ιστορία του τιτανίου.....	15
1.5.2. Ιδιότητες του τιτανίου .....	17
1.5.3. Γενικά για το διοξείδιο του τιτανίου .....	19
1.5.4. Οι κρυσταλλικές δομές του διοξειδίου του τιτανίου.....	21
1.5.5. Φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου.....	28
1.5.6. Θεωρία των ζωνών.....	29
1.6 Σωλήνες του διοξειδίου του τιτανίου.....	34
1.7. Η διαδικασία της τεχνικής electrospinning (ηλεκτροστατική ινοποίηση ή ηλεκτροκώλησης).....	35
1.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία του electrospinning.....	37
1.8.1. Οι ιδιότητες των διαλυμάτων .....	37
1.8.2. Οι μεταβλητές της τεχνικής.....	42
1.8.3. Παράμετροι περιβάλλοντος.....	48
1.9. Εφαρμογές του electrospinning.....	49
1.10. Επίστρωση με εμβάπτιση (Dip – Coating).....	54
Βιβλιογραφία.....	57
<b>2. Υλικά και μέθοδοι</b> .....	63
2.1. Παρασκευή σωλήνων διοξειδίου του τιτανίου.....	63
2.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών.....	66
2.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform infrared spectroscopy, FT-IR).....	67
2.2.2. Θερμική ανάλυση (Thermal analysis,TA).....	73
2.2.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N <sub>2</sub> porosimetry).....	76

2.2.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM).....	81
2.2.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy, TEM) .....	83
2.2.6. Περίθλαση ακτίνων – X (X – Ray Diffractometry, XRD).....	86
2.2.7. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες – X (X-ray photoelectron spectroscopy XRS).....	92
2.3. Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα .....	97
2.3.1 Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης υπεριώδους – ορατού (UV – Vis Diffuse Reflectance spectroscopy, UV – Vis DRS).....	97
2.3.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων (μονοξειδίου του αζώτου NO).....	101
2.3.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής Methylene Blue.....	106
Βιβλιογραφία.....	111
<b>3. Αποτελέσματα και συζήτηση .....</b>	<b>114</b>
3.1. Φασματοσκοπία υπερόθρου (Fourier Transform infrared spectroscopy, FT-IR).....	114
3.2. Θερμική ανάλυση (Thermal analysis,TA).....	119
3.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N <sub>2</sub> porosimetry).....	126
3.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM).....	132
3.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission electron microscopy, TEM).....	136
3.6. Περίθλαση ακτίνων – X (X – Ray Diffractometry, XRD).....	138
3.7. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες – X (X-ray photoelectron spectroscopy XPS).....	140
3.8. Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα των υλικών.....	146
3.8.1 Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης υπεριώδους – ορατού (UV – Vis Diffuse Reflectance spectroscopy, UV – Vis DRS).....	146
3.8.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων (μονοξειδίου του αζώτου NO).....	149
3.8.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής Methylene Blue.....	154
4. Συμπεράσματα και προοπτικές.....	164
4.1. Συμπεράσματα.....	164



4.2. Προοπτικές.....	167
Βιβλιογραφία.....	168

## **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

### **1.1 Γενικά για τη ρύπανση του περιβάλλοντος**

Η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι μια ευρεία έννοια, η οποία περιλαμβάνει τη ρύπανση των διαφόρων βιολογικών συστατικών των φυσικών στοιχείων του πλανήτη, ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Δεν είναι δηλαδή τίποτε άλλο, παρά η αλλοίωση της μορφής του περιβάλλοντος και της ισορροπίας του ανθρώπου με τη φύση. Ο ίδιος ο άνθρωπος είναι υπεύθυνος γι' αυτή την καταστροφή, ο οποίος από τα παλιά χρόνια μέχρι και σήμερα εκμεταλλεύεται αλόγιστα τη γη. Η ρύπανση του περιβάλλοντος συνήθως ταξινομείται σε διάφορες γνωστές κατηγορίες όπως η ρύπανση του αέρα, των υδάτων και του εδάφους. Η έννοια αυτή όμως εμπερικλείει επίσης την ηχορύπανση, θερμική ρύπανση, ρύπανση από ακτινοβολία, μικροβιακή ρύπανση, ρύπανση από τοξικές ουσίες, οργανική ρύπανση, ρύπανση από πετρελαιοειδή κ.α.

Οι αιτίες που συμβάλλουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος είναι αναρίθμητες και οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες, όπως τα ηφαίστεια, πυρκαγιές και βιολογικές δραστηριότητες, όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Αρχικά στους ανθρωπογενείς παράγοντες αξίζει να αναφερθεί η χρήση του μεγάλου αριθμού φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων και άλλων χημικών ουσιών στις γεωργικές καλλιέργειες από τον άνθρωπο για την αύξηση της παραγωγής, που οδηγούν στην ολοένα και αυξανόμενη ρύπανση του εδάφους. Επιπλέον η δημιουργία πολλών εργοστασίων χωρίς την εφαρμογή κατάλληλων μέτρων προστασίας, λόγω έλλειψης νομοθεσίας, έδωσαν στον άνθρωπο όλα όσα χρειαζόταν, όμως του στέρησαν ένα υγιές περιβάλλον.

Έτσι λοιπόν το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τα εργοστάσια καθώς και η καύση ορυκτών καυσίμων, αποτελούν αιτίες για τη ρύπανση του αέρα, ενώ η ρύπανση των υδάτων συνδέεται άμεσα με τα βιομηχανικά απόβλητα που τις περισσότερες φορές χύνονται στις θάλασσες και τα ποτάμια και προκαλούν μόλυνση σε αυτά.

Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντιθέτως, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς πηγές προκαλεί πολλές φορές μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον.

Έτσι τα τελευταία χρόνια, γίνεται λόγος για τις λεγόμενες προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) , οι οποίες αποτελούν ελπιδοφόρες εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της ρύπανσης του αέρα, των υδάτων και του εδάφους και εστιάζουν στην παραγωγή δραστικών ριζών υδροξυλίου (OH<sup>•</sup>), με τη βοήθεια υπεριώδους ακτινοβολίας (ηλιακής ή τεχνητής) [122].

## **1.2 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης**

Ο όρος προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze [1] ως διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος. Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ένα ισχυρό, μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντας αυτές, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2,8 V), σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, με εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους ακόμα και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στην χημική οξείδωση [2]. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερά αντίδρασης της τάξης των  $10^6$  έως  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [3,4].

Οι ΠΟΜΑ είναι κατάλληλες για την αποδόμηση διαλελυμένων οργανικών ρύπων όπως αλογονωμένων υδρογονανθράκων, αρωματικών συστατικών (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλης, νιτροφαινόλων, επιφανειοδραστικών ουσιών, φυτοφαρμάκων, κ.τ.λ. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν και ανόργανους ρύπους όπως κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη [5].

Οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου και τις μη φωτοχημικές (Πίνακας 1.2). Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού

φωτός. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις.

Επίσης ταξινόμηση των ΠΟΜΑ μπορεί να γίνει ανάλογα με την φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα

**Πίνακας 1.2:** Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ

Φωτοχημικές	Μη φωτοχημικές
TiO <sub>2</sub> /UV-A Φωτο-Φέντον (UV-A,B) O <sub>3</sub> /UV-C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C	Οξονισμός με ή χωρίς H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Υγρή οξείδωση Υπέρηχοι Αντιδραστήριο Φέντον (Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Ηλεκτροχημική οξείδωση Ραδιόλυση Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες

με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι έχουμε τις ΠΟΜΑ που βασίζονται:

- Στο υπεροξείδιο του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Το όζον O<sub>3</sub>
- Την φωτοκατάλυση
- Την τεχνολογία υπερήχων
- Την ηλεκτροχημική οξείδωση
- Τις «θερμές» ΠΟΜΑ (υγρή οξείδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη, υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση και υγρή περοξειδική οξείδωση)
- Την οξείδωση με δέσμη ηλεκτρονίων

### **1.3 Φωτοκατάλυση**

Με τον όρο «κατάλυση» εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται «φωτοκατάλυση» [6]. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: (α) στις ομογενείς και (β) στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα

τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η δημοφιλέστερη από τις δύο διεργασίες αφού τα τελευταία χρόνια κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση εξαιτίας της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό ενεργειακών και περιβαλλοντικών εφαρμογών. Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγωγικών υλικών ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ( $h\nu > E_g$ ).

Στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διεργασίες με πορώδη καταλύτη σύμφωνα με τους Hougen και Watson πραγματοποιείται η εξής διαδικασία [7-9]:

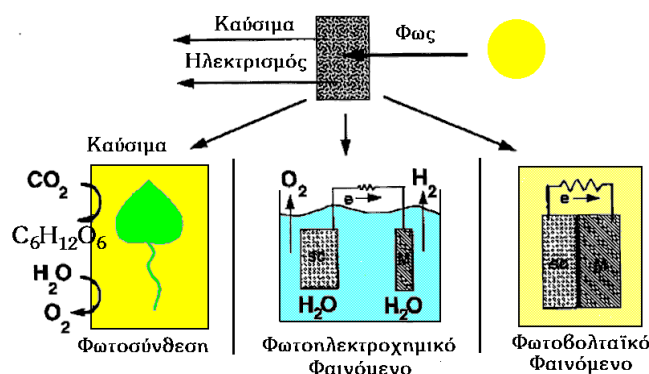
- α) μεταφορά μάζας (εξωτερική διάχυση) της μη επιθυμητής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη.
- β) μεταφορά μάζας (εσωτερική διάχυση) από το εξωτερικό του καταλύτη προς τους πόρους με μοριακή ροή τύπου Knudsen.
- γ) χημειορόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη
- δ) χημική αντίδραση στους πόρους του καταλύτη
- ε) εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης
- στ) μεταφορά των προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη και από εκεί στον κύριο όγκο της αέριας/υγρής φάσης
- ζ) απομάκρυνση της προσροφημένης ουσίας στον καταλύτη και επαναχρησιμοποίηση αυτού (ανάκτηση).

#### **1.4 Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης**

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (σχήμα 1.4.1). Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία [11-13], στα οποία ο φωτισμός, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ( $E_g < h\nu$ ), ενός ημιαγωγικού ηλεκτροδίου τοποθετημένου εντός κατάλληλου ηλεκτρολυτικού

διαλύματος, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και τις οπές ( $h^+$ ). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά ηλεκτρόνια και οι οπές δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

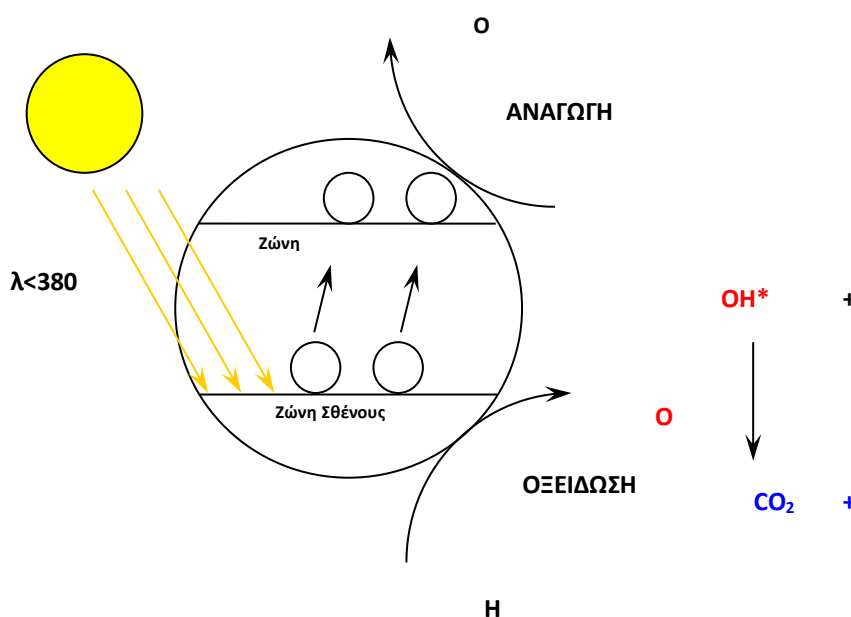
Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (σχήμα 1.4.2). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί όπως και προηγουμένως ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και οπές ( $h^+$ ). Σε υδατικά διαλύματα



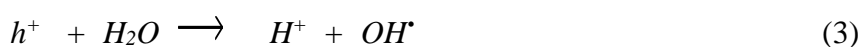
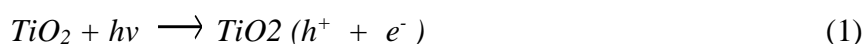
**Σχήμα 1.4.1:** Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα  $OH^-$  ή με τα μόρια του  $H_2O$  που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ( $OH^\bullet$ ). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομούν προς  $CO_2$  και ανόργανα άλατα (αντιδράσεις 1-5).





**Σχήμα 1.4.2:** Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός



## 1.5 Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>)

### 1.5.1 Η ιστορία του τιτανίου

Το τιτάριο ανακαλύφθηκε σαν κράμα μετάλλου από τον William Gregor, έναν ερασιτέχνη γεωλόγο, στην Κορνουάλλη, στην Αγγλία το 1791. Ο Gregor παρατήρησε την παρουσία ενός νέου στοιχείου μέσα στον ιλμενίτη, όταν ανακάλυψε μαύρη άμμο σε ένα ρέμα στην κοντινή κοινότητα του Μάνακαν, η οποία ελκύνονταν από μαγνήτη. Η ανάλυση της άμμου καθόρισε την παρουσία δύο μεταλλικών οξειδίων, του οξειδίου του σιδήρου (που εξηγεί την έλξη στο μαγνήτη) και ενός άσπρου μεταλλικού οξειδίου σε ποσοστό 45,25% που δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Το μη αναγνωρισμένο οξύδιο, περιείχε ένα μέταλλο που δεν ταίριαζε με τις ιδιότητες οποιουδήποτε άλλου γνωστού στοιχείου μέχρι τότε.

Περίπου την ίδια περίοδο, ο Franz Joseph Muller, παρήγαγε μια παρόμοια ουσία, την οποία επίσης δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ανακαλύφθηκε πάλι, ανεξάρτητα το 1795 από τον Γερμανό φαρμακοποιό Martin Heinrich Klaproth, σαν ορυκτό στην Ουγγαρία. Ο Klaproth διαπίστωσε ότι εντόπισε ένα νέο στοιχείο και το ονόμασε τιτάριο από τους τιτάνες, τους γιους της θεάς γης κατά την μυθολογία. Αφού πληροφορήθηκε για την προηγούμενη ανακάλυψη του Gregor, έλαβε ένα δείγμα από το Μάνακαν και επιβεβαίωσε ότι περιείχε τιτάριο.

Οι διαδικασίες που απαιτούνται για να εξαχθεί το τιτάριο από τα διάφορα μεταλλεύματά του είναι επίπονες και δαπανηρές, δεν είναι δυνατό να αναχθεί με τον κοινό τρόπο, δηλαδή με θέρμανση παρουσία άνθρακα, επειδή αυτός παράγει καρβίδιο του τιτανίου. Καθαρό μεταλλικό τιτάριο (99.9% καθαρότητα) παράχθηκε αρχικά το 1910 από Matthew A. Hunter θερμαίνοντας  $\text{TiCl}_4$  με νάτριο μέσα σε ένα χαλύβδινο δοχείο πίεσεως στους 700–800 °C, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Hunter. Το μέταλλο τιτανίου δεν χρησιμοποιήθηκε εκτός εργαστηρίου μέχρι το 1946 όταν ο William Justin Kroll απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου με μαγνήσιο, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Kroll. Αν και η έρευνα συνεχίζεται για να βρεθούν αποδοτικότερες και λιγότερο δαπανηρές διαδικασίες η διαδικασία Kroll χρησιμοποιείται ακόμα για την εμπορική παραγωγή του τιτανίου.

Τιτάριο πολύ υψηλής καθαρότητας παράχθηκε σε μικρές ποσότητες όταν οι Anton Eduard van Arkel and Jan Hendrik de Boer ανακάλυψαν την ιωδική μέθοδο το 1925. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση με ιώδιο και τη μετατροπή των σχηματιζόμενων ατμών πάνω από ένα πυρακτωμένο νημάτιο σε καθαρό μέταλλο.

Συνοψίζοντας, το τιτάριο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά νέο υλικό για την εφαρμοσμένη μηχανική. Ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα από τα υπόλοιπα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα μέταλλα, ενώ η εμπορική του εφαρμογή αρχίζει προς το τέλος του 1940 όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.[14],[15]

### **1.5.2 Ιδιότητες του τιτανίου**

Το τιτάνιο είναι ένα γυαλιστερό μέταλλο, με χρώμα άσπρο-αργυροειδές (εικόνα 1.5.2.1). Στον περιοδικό πίνακα συμβολίζεται με Ti και έχει ατομικό αριθμό 22 (εικόνα 1.5.2.2). Είναι ελαφρύ και ταυτοχρόνως ισχυρό μέταλλο με χαμηλή πυκνότητα, και αναγνωρίζεται για τη σχέση δύναμης έναντι του βάρους του. Όταν είναι καθαρό, είναι αρκετά όλκιμο. Το καθαρό μέταλλο είναι ελαφρύ και έχει εξαιρετική δύναμη και αντοχή στη διάβρωση. Έχει παραπλήσια χημική συμπεριφορά με το πυρίτιο και το ζιρκόνιο. Σε υψηλές θερμοκρασίες καίγεται στην ατμόσφαιρα και στο καθαρό άζωτο. Είναι όλκιμο και εύπλαστο όταν θερμαίνεται. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στα πυκνά οξέα [16]. Δεν προσβάλλεται από τις βάσεις [17] Τα γενικά χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στο πίνακα 1.5.2.1.

Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι είναι αδρανές και βιοσυμβατό τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Έχει παρατηρηθεί όμως ότι ορισμένες ενώσεις του αλλά και το ίδιο το μέταλλο, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό [18].

Το τιτάνιο, επειδή συνδυάζει μικρό βάρος και ανθεκτικότητα στη διάβρωση, χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως τρυπάνια, ποδήλατα, μπαστούνια του γκολφ, ρολόγια χειρός, φορητοί υπολογιστές, κοσμήματα, κινητά τηλέφωνα [16]. Σχηματίζει ανθεκτικά και ελαφρά κράματα με πολλά άλλα μέταλλα όπως με το σίδηρο, το αργίλιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο κ.ά. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροδιαστημική βιομηχανία για την κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων. Επίσης χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές, στην πετροχημική βιομηχανία, σε μονάδες αφαλάτωσης, χαρτοπολτού, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη γεωργία, στην ιατρική για την κατασκευή ορθοπεδικών υλικών, στην οδοντιατρική για την κατασκευή εμφυτευμάτων κλπ.

Το σχετικά υψηλό σημείο τήξης, πάνω από 1649 °C, το καθιστά χρήσιμο ως πυρίμαχο μέταλλο. Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή (ελεύθερο) στη φύση αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του που είναι μεν διασπαρμένα σε όλη τη Γη αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων [19].



Εικόνα 1.5.2.1: Το μέταλλο του τιτανίου

Periodic Table  
of the Elements

1	2																	10
1	2																	10
3	4																	10
11	12																	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113						

\* Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

\* Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Εικόνα 1.5.2.2: Θέση του Ti στον περιοδικό πίνακα

Πίνακας 1.5.2.1: Γενικά χαρακτηριστικά του τιτανίου

ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	
ΟΝΟΜΑ, ΣΥΜΒΟΛΟ, ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	Τιτάνιο, Ti, 22
ΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ	Μεταβατικό μέταλλο
ΟΜΑΔΑ, ΠΕΡΙΟΔΟΣ, ΤΜΗΜΑ	4,4,d
ΕΜΦΑΝΙΣΗ	Άσπρο, αργυρό χρώμα
ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	47,867g/mol
ΔΙΑΤΑΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΑΝΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ	2, 8, 10, 2

Είναι το 9<sup>ο</sup> αφθονότερο στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης [20]. Οι κυριότερες ιδιότητες του τιτανίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακας 1.5.2.2. Είναι παραμαγνητικό αφού έλκεται αμυδρά από μαγνήτη και παρουσιάζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα.[14],[15]

**Πίνακας 1.5.2.2:** Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου

<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	
<b>ΦΑΣΗ</b>	<b>ΣΤΕΡΕΟ</b>
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	4.506g/cm <sup>3</sup>
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1668 °C
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	3287 °C
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ	14,15 KJ/mol
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ	425 KJ/mol
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	(25 °C) 25.06 J/mol K

Η πιο σημαντική χημική ιδιότητα του τιτανίου είναι η άριστη αντίστασή του στη διάβρωση. Είναι σχεδόν τόσο ανθεκτικό όσο ο λευκόχρυσος, αντιστέκεται στην οξείδωση από υγρά και αέρια χλωρίου, αλλά και στην οξείδωση που προκαλεί το θαλασσινό νερό. Το καθαρό τιτάνιο δεν είναι διαλυτό στο νερό αλλά είναι διαλυτό σε συγκέντρωση οξέων. Το τιτάνιο όταν καίγεται στον αέρα και σε θερμοκρασία 610 °C ή υψηλότερη, παράγεται το διοξείδιο του τιτανίου. Είναι επίσης ένα από τα λίγα στοιχεία που καίγεται σε καθαρό αέριο αζώτου, στους 800 °C παράγοντας νιτρίδιο του τιτανίου, το οποίο προκαλεί θραύση. Επίσης, είναι ανθεκτικό στην αραίωση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ, μαζί με αέριο χλωρίου, χλωρίδια, και πολλά οργανικά οξέα.

### **1.5.3 Γενικά για το διοξείδιο του τιτανίου**

Το οξείδιο του τιτανίου ( εικόνα 1.5.3) ανήκει στα κεραμικά οξείδια, τα οποία ονομάζονται έτσι καθώς περιέχουν μια σημαντική ποσότητα οξυγόνου ως βασικό συστατικό. Το TiO<sub>2</sub> (πίνακας 1..5.3) ανήκει στα ιοντικά ή ετεροπολικά κεραμικά και είναι ημιαγωγός. Πρόκειται για ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο. Το μέταλλο και το αμέταλλο φέρουν ανόμοια ηλεκτρικά φορτία, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται

ηλεκτροστατική έλξη, η οποία και συνεισφέρει κατά το μεγαλύτερο μέρος στο δεσμό του κεραμικού. Η σταθερότερη δομή συναντάται σε πυκνότερης διάταξης ιόντα, δηλαδή σε διάταξη τέτοια ώστε τα θετικά ιόντα να βρίσκονται πλησιέστερα σε αρνητικά και έτσι οι εξασκούμενες μεταξύ τους ηλεκτροστατικές έλξεις να δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές.



**Εικόνα 1.5.3:** Σκόνη του  $\text{TiO}_2$

**Πίνακας 1.5.3** Ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$

Ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου	
Χημικός τύπος	$\text{TiO}_2$
Μοριακή μάζα	79,87 gr/mol
Εμφάνιση	Άσπρο, στερεό
Πυκνότητα	4,23gr/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	1850 °C
Σημείο βρασμού	2500 °C

Το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές γιατί:

1. Είναι αδρανές.
2. Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση.
3. Απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό

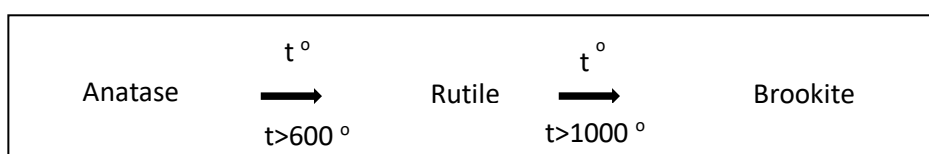
4. Υπάρχουν αρκετά αποθέματα οπότε δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια.
5. Είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο
6. Ημιαγωγός
7. Αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση (P25)

#### **1.5.4 Οι κρυσταλλικές δομές του διοξειδίου του τιτανίου**

Το  $\text{TiO}_2$  είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις κρυσταλλικές δομές (εικόνα 1.5.4.1 – 1.5.4.4) [21] :

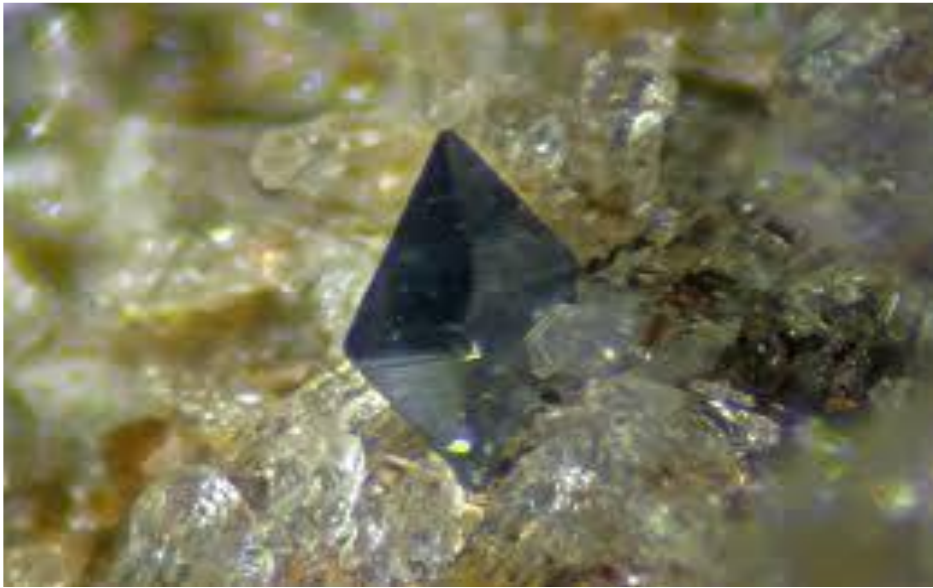
- **ανατάσης**
- **ρουτίλιο**
- **μπρουκίτης**

Σε υψηλές θερμοκρασίες ( $t > 1000$  °C) το ρουτίλιο μετατρέπεται σε μπρουκίτη, ενώ η μετατροπή του ανατάσης σε ρουτίλιο μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 1.5.4). [22]



**Σχήμα 1.5.4** Η αλλαγή φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου





Εικόνα 1.5.4.1: Κρύσταλλος ανατάση

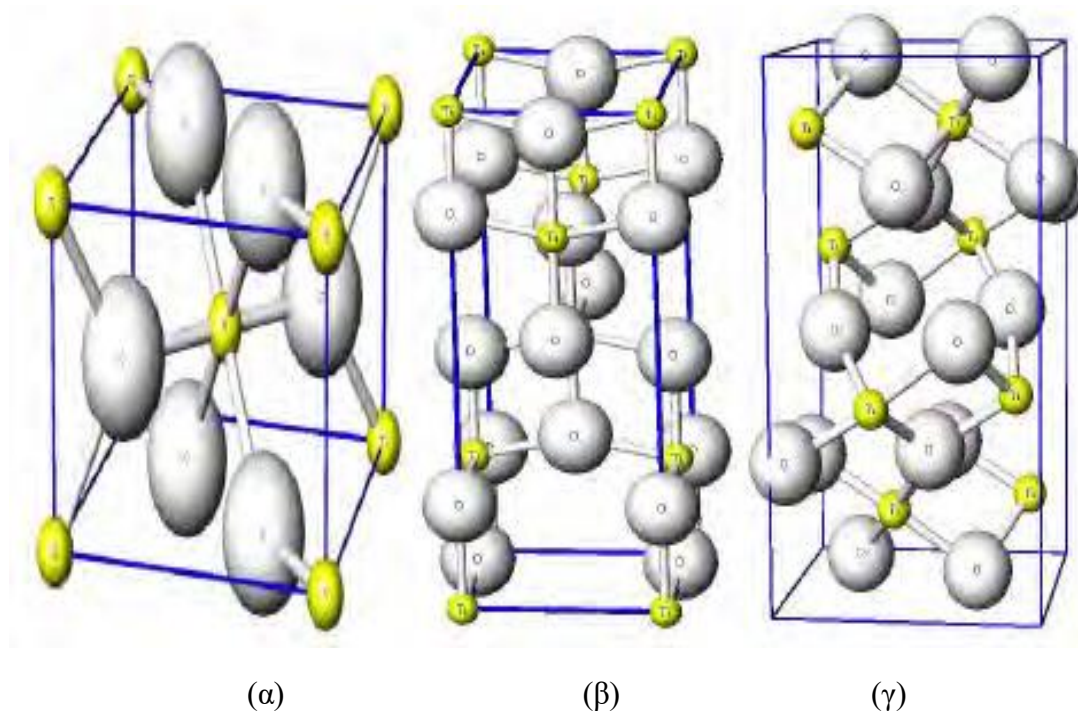


Εικόνα 1.5.4.2: Κρύσταλλος ρουτιλίου





**Εικόνα 1.5.4.3:** Κρύσταλλοι Μπρουκίτη (έγχρωμος) επί χαλαζία



**Εικόνα 1.5.4.4:** Κρυσταλλική δομή ρουτίλιου (α), ανατάση (β), μπρουκίτη (γ).

Το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις δομές, ενώ ο ανατάσης είναι η πιο σπάνια. Ο ανατάσης χρησιμοποιείται ευρέως στην εργαστηριακή έρευνα. Η ανατάση έχει πολλές ίδιες ή περίπου ίδιες ιδιότητες με το ρουτίλιο, όπως γυαλάδα, σκληρότητα και πυκνότητα. Παρόλα αυτά και εξαιτίας των διαφορών στη δομή τους ο

ανατάσης και το ρουτίλιο διαφέρουν ελαφρά στις κρυσταλλικές τους παραμέτρους. [23]

Η δομή του μπρουκίτη, είναι περισσότερο σύνθετη, έχει μεγαλύτερο όγκο κυψελίδας και μικρότερη πυκνότητα, από ότι οι άλλες δύο ενώ ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.

Και οι τρεις φάσεις έχουν μελετηθεί για τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Η διαφορά για τις τρεις διαφορετικές δομές, μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες κατά το σχηματισμό τους. Οι φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου μπορούν να περιέλθουν στη φάση του μπρουκίτη, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για τον ανατάση η θερμοκρασία αυτή είναι γύρω στους 750 °C και για το ρουτίλιο γύρω στους 915 °C [24].

Στο ρουτίλιο η δομή βασίζεται σε οκτάεδρα οξειδίου του τιτανίου όπου δύο πλευρές του κάθε οκταέδρου μοιράζονται με άλλα οκτάεδρα και σχηματίζουν αλυσίδες. Οι αλυσίδες αυτές «τακτοποιούνται» σε μια τεταρτοταγή συμμετρία. Στον ανατάση, τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις πλευρές και ως εκ τούτου τον 4ης τάξης άξονα.

Οι κρύσταλλοι του ανατάση ξεχωρίζουν και έτσι δεν μπορούν να μπερδευτούν εύκολα με καμία άλλη φάση. Διαμορφώνουν οκτώ τετραγωνικές διπυραμίδες που καταλήγουν σε αιχμηρά επιμηκυμένα σημεία. Η επιμήκυνση αυτή κάνει τη μορφή αυτή του κρυστάλλου να ξεχωρίζει από άλλα οκτάεδρα κρύσταλλα, αλλά και πάλι υπάρχει σχετική ομοιότητα.

Σε κάθε δομή, δύο δεσμοί μεταξύ των ατόμων του τιτανίου και του οξυγόνου είναι ελαφρά μεγαλύτεροι από τους άλλους τέσσερις. Στον ανατάση παρατηρείται μια μετρήσιμη απόκλιση της γωνίας δεσμού από τις 90°. Στο ρουτίλιο, τα γειτονικά οκτάεδρα μοιράζονται μια γωνία κατά τις κατευθύνσεις τύπου-«110», ενώ στον ανατάση σχηματίζουν (001) επίπεδα. [22]

Στο ρουτίλιο, οι μικροκρύσταλλοι έχουν μια πολύ καλά καθορισμένη μορφή πρίσματος, επιδεικνύοντας τις (110), (001) και (100) κατευθύνσεις, με την (110) κατεύθυνση να είναι η πιο σταθερή. Όσο για τον ανατάση, οι μικροκρύσταλλοι επιδεικνύουν τις (101), (001) και (010) κατευθύνσεις, με την (101) κατεύθυνση να είναι η πιο θερμοδυναμικά σταθερή [22].

Οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων Ti-O και O-O για τις τρεις κρυσταλλικές δομές είναι: α) για το ρουτίλιο 1,91-1,94 Å και 2,43 Å αντίστοιχα, β) για τον ανατάση 1,92-1,95 Å και 2,43 Å αντίστοιχα και γ) για το μπρουκίτη είναι 1,87-2,04 Å και 2,49 Å αντίστοιχα. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης των τροχιακών σε ένα δεσμό μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Αναμένεται, λοιπόν, η αλληλεπίδρασης των τροχιακών να είναι πιο ισχυρή στο ρουτίλιο, ακολουθεί ο ανατάσης και τελευταίος έρχεται ο μπρουκίτης [22]. Στον πίνακα 1.5.4 αναφέρονται όλες οι σημαντικές ιδιότητες για καθένα από τους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής του TiO<sub>2</sub>, ώστε να μπορέσουμε να τους συγκρίνουμε [25].

**Πίνακας 1.5.4:** Σύγκριση των 3 κρυσταλλικών δομών του διοξειδίου του τιτανίου

Ιδιότητες	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνικό σύστημα	Τετραγωνικό σύστημα	Ορθοροβικό σύστημα
Σταθερά κρυστ. πλέγματος (a)	4.58 Å	3.78 Å	9.18 Å
Σταθερά κρυστ. πλέγματος (b)	-	-	5.45 Å
Σταθερά κρυστ. πλέγματος (c)	2.95 Å	9.49 Å	5.15 Å
Πυκνότητα	4.2 gr/cm <sup>3</sup>	3.9 gr/cm <sup>3</sup>	4.1 gr/cm <sup>3</sup>
Δείκτης διάθλασης (n) (633nm)	2.71	2.52	-
Σκληρότητα	6.0-7.0	5.5-6.0	5.5-6.0
Διηλεκτρική σταθερά (ε)	114	31	78

Από τις κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του τιτανίου εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι του ανατάση [26]. Η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου σε σχέση με αυτή της δομής του ανατάση, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής- ηλεκτρονίου στην δομή του ρουτιλίου, καθώς επίσης και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων (OH<sup>-</sup> και H<sub>2</sub>O) στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγωγικού υλικού. Παρ' όλα αυτά πρέπει να τονισθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου το ρουτίλιο δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τον ανατάση, π.χ. η οξειδωση των CN<sup>-</sup> και αναγωγή των χρωμικών [27].

Η δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον λιγότερο δραστική. Η δομή του ανατάση αντιθέτως θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Λόγω του ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<600 °C) παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση [28].

Μια άλλη εξήγηση γιατί η δομή του ανατάση είναι φωτοκαταλυτικά πιο ενεργή απ' ό,τι αυτή του ρουτιλίου είναι η διαφορά που παρουσιάζουν στο ενεργειακό τους χάσμα ( $E_g$ ). Για τον ανατάση είναι  $E_g = 3.2\text{eV}$  το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV (388 nm), ενώ για το ρουτίλιο είναι  $E_g = 3.0\text{eV}$  το οποίο αντιστοιχεί σε ιώδη ακτινοβολία (413). Η ζώνη σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια (περίπου 2.9eV) που σημαίνει ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές που δημιουργούνται στη ζώνη αυτή και κατά συνέπεια οι ρίζες υδροξυλίου έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας όμως του ρουτιλίου, είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μια πολύ σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) σε ρίζα ανιόντος του υπεροξειδίου ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Η ικανότητα αυτών των παραγόμενων ριζών να καταστρέψουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου σημαντική [27].

Τα τελευταία χρόνια μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός των 2 μορφών είναι πιο αποδοτικός καθώς θεωρείται ότι έτσι δημιουργούνται οι απαραίτητες προϋποθέσεις για τον εγκλωβισμό δραστικών φορτίων στις κρυσταλλικές ατέλειες των υλικών [29, 30].

Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται πλέον πιο πολύ εξαιτίας των σημαντικά καλύτερων φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων είναι το P25 της εταιρίας που παράγεται με υδρόλυση του  $\text{TiCl}_4$  σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη από 1200 °C) παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου (αντίδραση 6). Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μείγμα ανατάση – ρουτιλίου σε αναλογία 75:25% (99.5% καθαρό

TiO<sub>2</sub>) σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη του P25 έχει ενεργή επιφάνεια 55±15 m<sup>2</sup>/gr και μέση διάμετρο γύρω στα 0.1 μm [31].



Ο λόγος που το P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση μπορεί να μεταπηδήσει στο λιγότερο θετικό ρουτιλίου, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση. Αυτό συμβαίνει καθώς η ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά από αυτή του ανατάση και έτσι είναι δυνατή η μετακίνηση ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση προς την ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου. Η κίνηση αυτή αντιστοιχεί σε εγκλωβισμό φορτίων και μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> στην κρυσταλλική φάση του ανατάση και αύξηση του χρόνου ζωής του ζεύγους οπής ηλεκτρονίου στο ετερογενές κρυσταλλικό σύστημα.

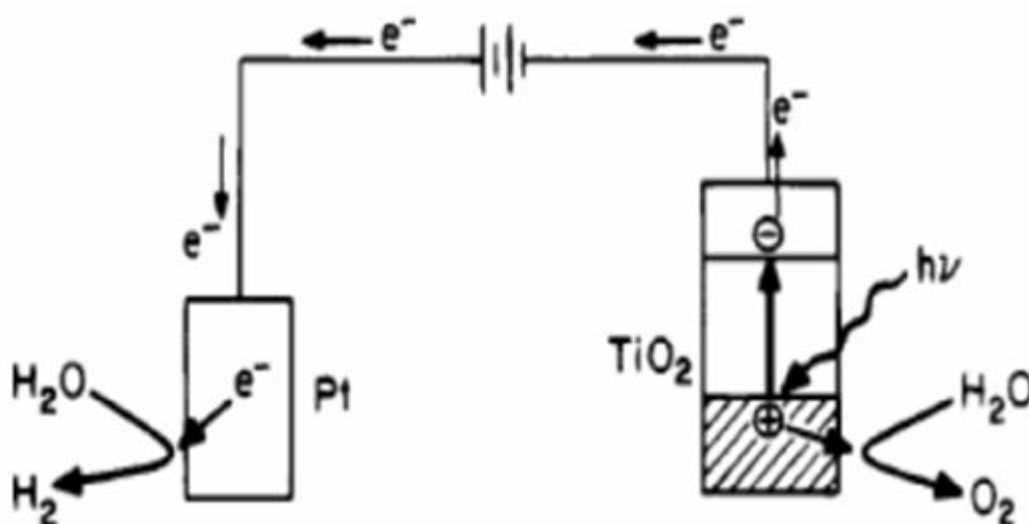
Με την ακτινοβολία του ετερογενούς συστήματος ανατάση/ρουτιλίου, τα φωτογεννημένα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς την ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου και συμμετέχουν σε αντιδράσεις αναγωγής με προσροφημένα μόρια από το περιβάλλον του καταλύτη. Η συγκέντρωση των ομάδων O<sub>2</sub><sup>-</sup> που δημιουργούνται στην επιφάνεια του ανατάση μειώνεται καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των οποίων βρίσκεται κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου στο ενεργειακό διάγραμμα. Οι οπές συσσωρεύονται στις ζώνες σθένους των δύο φάσεων, καθώς αυτές βρίσκονται στο ίδιο περίπου ενεργειακό επίπεδο και συμμετέχουν στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου OH<sup>•</sup>. Λόγω μειωμένης επανασύνδεσης φορτίων e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> αυξάνεται η συγκέντρωση των δραστικών αυτών ομάδων στην επιφάνεια του ετερογενούς συστήματος.

Έρευνες έδειξαν ότι η θετική αλληλεπίδραση μεταξύ του ανατάση και του ρουτιλίου που οδηγεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης, σχετίζεται με την επαφή των σωματιδίων και εξαρτάται από την σχετική ενέργεια Fermi του ανατάση και του ρουτιλίου πριν από την μεταξύ τους επαφή και από το μέγεθος των σωματιδίων [30]. Το Degussa P25 έχει εφαρμοστεί παγκοσμίως λόγω της αξιοπρόσεκτης δραστηριότητας στην UV ακτινοβολία. Η δραστηριότητα του αυτή αποδίδεται στην κρυσταλλικότητά του, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και την καθαρότητα του. Είναι δραστικό κυρίως στην UV ακτινοβολία, η οποία όμως αποτελεί μόνο το 5% της

ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η χρήση UV λαμπτήρων είναι πολύ δαπανηρή [32]. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που οι διάφορες ομάδες ερευνητών συνεχίζουν να μελετούν τροποποιημένους καταλύτες διοξειδίου του τιτανίου για αυξημένη απόδοση κάτω από την ορατή ακτινοβολία.

### 1.5.5 Φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα του  $\text{TiO}_2$  ανακαλύφθηκε το 1972 από τον Fujishima και τον Honda. Παρατηρήθηκε ότι όταν το νερό επικαθόταν σε ένα ηλεκτρόδιο  $\text{TiO}_2$  και παράλληλα γινόταν έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία το νερό διασπάται σε  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$ . Το ηλεκτροχημικό κύκλωμα που απεικονίζεται στο σχήμα 1.5.5 αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα με διοξείδιο του τιτανίου και ένα με πλατίνα. Όταν η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  ακτινοβολείται με φως τότε ρεύμα ηλεκτρονίων πηγαίνει από το ηλεκτρόδιο του Pt στο ηλεκτρόδιο του  $\text{TiO}_2$  μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Η κατεύθυνση του ρεύματος αποκάλυψε ότι η οξειδωτική αντίδραση έγινε στο ηλεκτρόνιο του  $\text{TiO}_2$  και η αναγωγική αντίδραση στο άλλο ηλεκτρόδιο. Αυτό δείχνει ότι το νερό διασπάται με τη βοήθεια της UV ακτινοβολίας σε οξυγόνο και υδρογόνο χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης. Στο ένα ηλεκτρόδιο (Pt) εκλύεται  $\text{H}_2$  και στο άλλο ( $\text{TiO}_2$ ) εκλύεται  $\text{O}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση (7) [33-35],



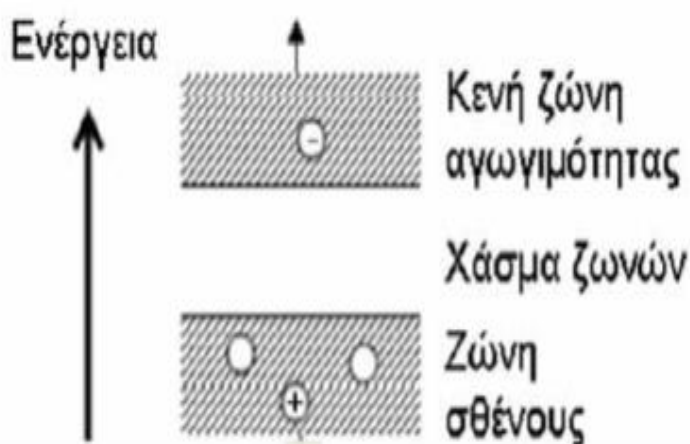
**Σχήμα 1.5.5:** Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτροχημικού φωτοστοιχείου (φωτοκατάλυση νερού με ένα σύστημα  $\text{TiO}_2$  ηλεκτροδίων)

### **1.5.6 Θεωρία των ζωνών**

Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα άτομο τελείως απομονωμένο, τότε έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά. Έστω ότι δυο άτομα συνέρχονται και σχηματίζουν ένα σύστημα με μορφή μορίου. Τότε το μόριο που θα σχηματιστεί θα έχει δυο πυρήνες στους οποίους σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα τροχιακά στα οποία θα αναφέρεται ο σχηματισμός του μορίου θα ανήκουν σε δυο κέντρα.

Τα τροχιακά αυτά θα είναι δυο, το ένα δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Συνεπώς θα έχουμε σύστημα τροχιακών δυο κέντρων. Στην περίπτωση τριών ατόμων για το σχηματισμό μορίου, μέσω της ίδιας λογικής θα έχουμε το σχηματισμό ενός συστήματος τριών κέντρων με τα αντίστοιχα τροχιακά που θα είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικά εάν έχουμε  $N$  ηλεκτροθετικά άτομα που συνέρχονται για το σχηματισμό δεσμών έχουμε σύστημα  $N$  κέντρων όπου θα υπάρξουν  $N$  τροχιακά τα οποία θα τοποθετούνται το ένα κοντά στο άλλο αλληλεπικαλυπτόμενα και θα σχηματίζουν μια ζώνη [ 36, 37]. Αφού σχηματιστούν οι ζώνες και δημιουργηθούν τα συστήματα ατόμων για το σχηματισμό μεταλλικού δεσμού στην στερεά κατάσταση, θα πρέπει να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά.

Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξώτατη στιβάδα του ατόμου και περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους καλείται ζώνη σθένους και μπορεί να είναι πλήρως ή μερικά κατειλημμένη. Οι κατώτερες ζώνες αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών στιβάδων του ατόμου, είναι πλήρως κατειλημμένες, δεν επικαλύπτονται και ονομάζονται εσωτερικές ζώνες. Η πρώτη μη κατειλημμένη ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας και περιλαμβάνει τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις που μπορούν να καταλάβουν διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας υφίσταται ένα ενεργειακό κενό το οποίο ονομάζεται χάσμα απαγορευμένης ενέργειας. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που χρειάζεται για να επιτευχθεί ηλεκτρική αγωγιμότητα, ή αλλιώς ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους να ενεργοποιηθούν τόσο, ώστε να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροαγώγιμων υλικών (μετάλλων) είναι δυνατόν να είναι άδεια η ζώνη αγωγιμότητας χωρίς όμως να υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας (σχήμα 1.5.6) [36].



**Σχήμα 1.5.6:** Σχηματική απεικόνιση ζώνη σθένους, αγωγιμότητας και ενεργειακού χάσματος

Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι το κριτήριο διαχωρισμού των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) μεγαλύτερο των 4 eV όπως για παράδειγμα το διαμάντι, όπου  $E_g = 5.3$  eV, εξηγώντας έτσι γιατί οι μονωτές παρουσιάζουν αμελητέα συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας. Σε υλικά που χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, το ενεργειακό χάσμα έχει ενδιάμεση τιμή και συνήθως εκτείνεται σε λιγότερο από 4 eV και η πυκνότητα ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας (ή των οπών στη χαμηλότερη) είναι συνήθως μικρότερη από  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

Οι ημιαγωγοί γενικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητά τους να δέχονται μικροπροσθήκη άλλων στοιχείων αντικαθιστώντας αυτά του κρυσταλλικού τους σκελετού και να μειώνουν αυτό το ενεργειακό χάσμα. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι:

- Ημιαγωγοί τύπου i (intrinsic). Είναι ημιαγωγοί καθαροί χωρίς μικροπρόσθετα. Η ικανότητα παραγωγής ενεργών ριζών σε αυτούς εξαρτάται αποκλειστικά από τις φυσικές τους ιδιότητες. Στους αγωγούς αυτούς ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται είναι ίσος με τον αριθμό των οπών που δημιουργούνται.

- Ημιαγωγοί τύπου n (negative). Είναι ημιαγωγοί οι οποίοι μπορούν να υποβοηθούνται στη δημιουργία ενεργών ριζών από διάφορες ουσίες- μικροπρόσθετα ανιονικού χαρακτήρα (π.χ. S, P, N, F, As, Sb). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου οι κύριοι μεταφορείς φορτίου θεωρούνται τα ηλεκτρόνια.



• Ημιαγωγοί τύπου p (positive). Είναι ημιαγωγοί οι οποίοι μπορούν να υποβοηθούνται στη δημιουργία ενεργών ριζών από διάφορες ουσίες- μικροπρόσθετα κατιονικού χαρακτήρα (π.χ. Ag, Al). Στους ημιαγωγούς αυτούς οι κύριοι μεταφορείς φορτίου είναι οι θετικές οπές.

Το  $\text{TiO}_2$  είναι ημιαγωγός τύπου n. Η αγωγιμότητά του οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από το περιβάλλον του  $\text{Ti}^{4+}$  και είναι ελεύθερα λόγω της έλλειψης οξυγόνου που παρατηρείται στην κρυσταλλική δομή των περισσότερων μεταλλικών οξειδίων.

Η ιδιότητά του ως ημιαγωγού που παρουσιάζει αγωγιμότητα μετά από ακτινοβολία με UV ακτινοβολία επιτρέπει στο  $\text{TiO}_2$  να συμμετάσχει σε μια σειρά από φωτοχημικές διεργασίες όπως [44, 45]:

- παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (φωτοβολταϊκά)
- διάσπαση του νερού και παραγωγή υδρογόνου (water splitting)
- αναγωγή του  $\text{CO}_2$  έως οργανικών ουσιών και οξυγόνο (artificial photosynthesis)
- δημιουργία υπερυδροφιλικών επιφανειών (superhydrophilicity)
- διάσπαση οργανικών ρύπων (photo-degradation).

Ο λεπτομερής μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης φαίνεται στις σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  όπου προκαλείται η διάσπαση ρύπων (π.χ. χρωστικών ουσιών).

Στην πρώτη εξίσωση έχουμε φωτοδιέγερση του καταλύτη και διαχωρισμό φορτίου με το σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίου ( $e_{cb}^-$ ) - οπής ( $h_{vb}^+$ ) στην επιφάνεια του καταλύτη (Εξ. 7). Είναι δεδομένο ότι τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και οι οπές ( $h^+$ ) παράγονται όταν ακτινοβολείται ο καταλύτης με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος ζωνών της (π.χ. 3,2 eV για το  $\text{TiO}_2$ ) (Εξ. 7).

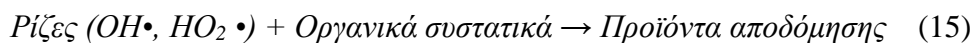
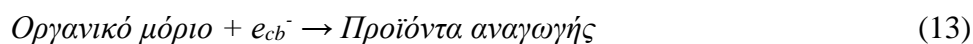
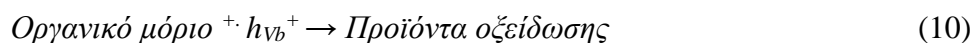
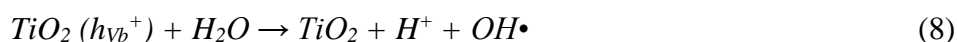
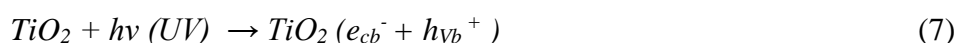
Οι φωτοπαραγόμενες οπές ( $h^+$ ) που ξεφεύγουν από την επανασύνδεση φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη και αντιδρούν με τα προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου  $\text{OH}^-$  ή το νερό  $\text{H}_2\text{O}$  και με οξείδωση μας δίνουν ρίζες  $\text{OH}\cdot$  (Εξ. 8, 9). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που

βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα . Επίσης οι φωτοδιεγερμένες οπές μπορούν να οξειδώσουν απευθείας τα προσροφούμενα οργανικά μόρια στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα (Εξ. 10).

Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια e<sub>cb</sub><sup>-</sup> μπορούν να μειώσουν τη χρωστική ουσία ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως το O<sub>2</sub>, που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> μέσω αναγωγικών αντιδράσεων ή είναι διαλυμένο στο νερό, υποβαθμίζοντάς το σε ανιονική ρίζα του υπεροξειδίου O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Εξ. 11, 12). Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια e<sub>cb</sub><sup>-</sup> μπορούν επίσης να αντιδράσουν απευθείας με προσροφούμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων (Εξίσωση 13) [39].

Παράλληλα με τη δημιουργία φωτοδημιουργούμενων θετικά φορτισμένων οπών h<sub>vb</sub><sup>+</sup> και φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων e<sub>cb</sub><sup>-</sup> πραγματοποιείται και η επανασύνδεσή τους (Εξ. 14). Επειδή όμως η πρώτη αντίδραση είναι πιο γρήγορη επικρατεί. Οι ρίζες OH<sup>•</sup> είναι υπεύθυνες για την ετερογενή φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων όπως οι χρωστικές ουσίες (Εξ. 15).

Οι σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ημιαγωγών-καταλυτών που λαμβάνουν χώρα μπορούν να εκφραστούν ως εξής: [38, 39]



Το πλεονέκτημα της χρήσης του  $\text{TiO}_2$  στη ετερογενούς φωτοκατάλυσης αφορά την ενεργοποίηση του μόνο με το υπεριώδες τμήμα της ακτινοβολίας. Επειδή όμως, μόνο το (3,5-8,0)% της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη, εμπίπτει κοντά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (300-400nm), για το λόγο αυτό και προστίθενται προσμίξεις [40] στο συγκεκριμένο υλικό. Διαφορετικά, απαιτείται η χρήση τεχνητών πηγών, οι οποίες εκπέμπουν στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Μια σημαντική απαίτηση δε, για την επίτευξη της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας του  $\text{TiO}_2$ , είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειάς του, η οποία εξαρτάται από το κρυσταλλικό μέγεθος των δομών [41].

Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 1.5.6, ο οποίος περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών ενώσεων, που έχουν αποδομηθεί από τον ημιαγωγό  $\text{TiO}_2$  [42], καθώς και τα παραπροϊόντα που παράγονται μετά τη φωτοκαταλυτική αντίδραση.

**Πίνακας 1.5.6:** Σύνολο χημικών ενώσεων, που έχουν αποδομηθεί από τον ημιαγωγό  $\text{TiO}_2$  [51].

Ένωση	Φωτοκαταλύτης	Πηγή φωτός	Παραπροϊόντα
$\text{CCl}_4$	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	1000W Xe arc lamp	$\text{CO}$ , $\text{CO}_2$
Αιθανόλη	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	20W, NEC blacklight flourescent tube, solar parabolic trough	Δεν αναλύθηκαν
$\text{AgNO}_3$	$\text{TiO}_2$ anatase and rutile	400W high pressure mercury lamp	Κανένα
Βενζίνη	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	Επτά 15 W blacklightblue fluorescent bulbs	Φαινόλη
Φαινόλη	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	UV-B and UV-C 15 W	Δεν αναλύθηκαν
4- χλωρο-φαινόλη	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	Τεχνητό UV φως	Hydroquinone, benzoquinone, hydroxybenzoquinone, phenol, 4-chlorocatechol, 2,4 dihydroxybiphenyl
Μπλε του Μεθυλενίου (χρωστική)	Degussa P-25, $\text{TiO}_2$	100 W, Mercury lamp μέτριας πίεσης	Δεν αναλύθηκαν

### **1.6 Σωλήνες διοξειδίου του τιτανίου**

Οι μικρο ή νάνο- σωλήνες  $\text{TiO}_2$  έχουν αποκτήσει μεγαλύτερη σημασία στην έρευνα που αφορά τα φωτοβολταϊκά ηλιακά κελιά (DSSCs), τους αισθητήρες αερίου υδρογόνου, και την φωτοηλεκτρόλυση [123-125]. Επίσης προσελκύουν τεράστια προσοχή λόγω της ισχυρής ικανότητας οξείδωσης τους και χημική αδράνεια, καθιστώντας τους υποψήφιους για χρήση στη φωτοκατάλυση [127]. Έχει αναφερθεί ότι δεν εμφανίζουν υψηλή φωτοκαταλυτική δράση αν και δείχνουν υψηλή απορρόφηση φωτός καθώς και υψηλή ειδική επιφάνεια [128]. Λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής απόδοσης, της χημική αδράνεια και της φωτοσταθερότητα, οι νανοσωλήνες  $\text{TiO}_2$  είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα υλικά για εφαρμογές ηλιακής ενέργειας. Οι σωλήνες  $\text{TiO}_2$  έχουν επίσης μεγάλη σημασία στο πεδίο των βιοϊατρικών

συσκευών για την ενίσχυση της βιοσυμβατότητας των εμφυτευμάτων τιτανίου. Επιφανειακή τροποποίηση του τιτανίου και των κραμάτων του με τη μορφή βιοδραστικών νανοσωλήνων  $\text{TiO}_2$  έδειξαν αύξηση στην οστεοενσωμάτωση [126].

Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τη σύνθεση σωλήνων  $\text{TiO}_2$  όπως η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμού [129], η μέθοδος ατμού-υγρού-στερεού [130], η μέθοδος template [131], και τέλος η υδροθερμική μέθοδος [132]. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η υδροθερμική μέθοδος διευκολύνει τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων, τη μορφολογία, τη δομή και τις επιφανειακές χημικές ιδιότητες.

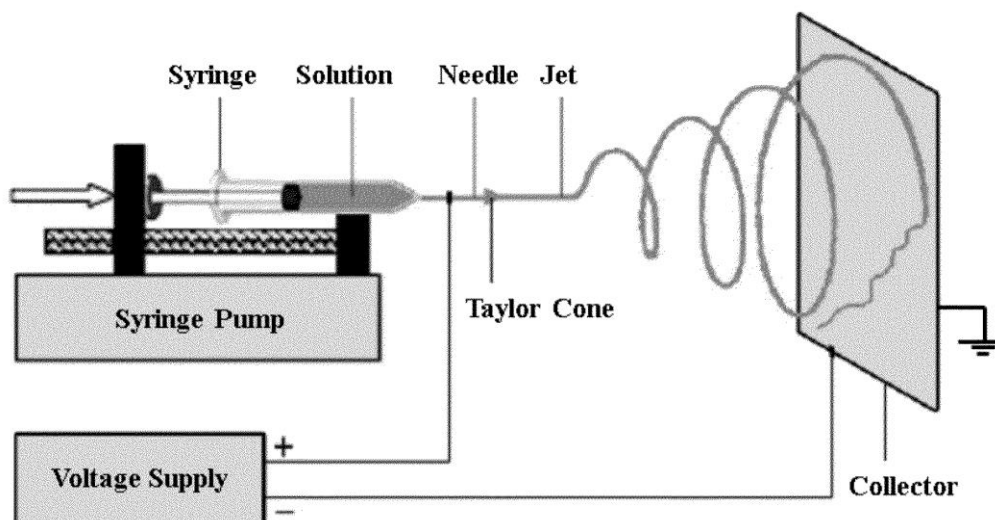
Τέλος ιδιαίτερο ενδιαφέρον προσελκύουν οι νανοσωλήνες  $\text{TiO}_2$  σε σειρά, οι οποίοι παρασκευάζονται με μια απλή ηλεκτροχημική ανοδίωση από ένα μεταλλικό φύλλο τιτανίου. Το εύρημα αυτό τόνωσε την έντονη ερευνητική δραστηριότητα που επικεντρώνονται στην ανάπτυξη, την τροποποίηση, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές αυτών των μονοδιάστατων νανοδομών. Η μέθοδος αυτή επιχειρεί να καλύψει όλες αυτές τις πτυχές, καθώς της βασικές αρχές και βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά του  $\text{TiO}_2$ , με ολοκληρωμένο τρόπο και επίσης υποδεικνύει πιθανές μελλοντικές κατευθύνσεις του πεδίου [133].

## **1.7 Η διαδικασία της τεχνικής electrospinning (ηλεκτροστατική ινοποίηση ή ηλεκτρόκλωση)**

Από το 1934-1944, δημοσιεύτηκαν μια σειρά από πατέντες [67-70], που περιγράφουν μία πειραματική διάταξη για την παραγωγή ινών πολυμερών χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροστατική δύναμη. Η μέθοδος αυτή έχει ονομαστεί electrospinning. Η μέθοδος electrospinning φαίνεται να είναι η μόνη μέθοδος που μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω για μαζική παραγωγή συνεχών νανοϊνών από διάφορα πολυμερή.

Κατά τη διαδικασία electrospinning μια υψηλή τάση χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει μία ηλεκτρικά φορτισμένη δέσμη του διαλύματος πολυμερούς ή του τήγματος, η οποία στεγνώνει ή στερεοποιείται για να αφήσει μια ίνα πολυμερούς [71, 72]. Ένα ηλεκτρόδιο τοποθετείται στη σύριγγα που φέρει το διάλυμα πολυμερούς και το άλλο συνδέεται με ένα συλλέκτη. Τα νήματα πολυμερούς σχηματίζεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που φέρουν ηλεκτρικά φορτία αντίθετης πολικότητας. Το διάλυμα ή

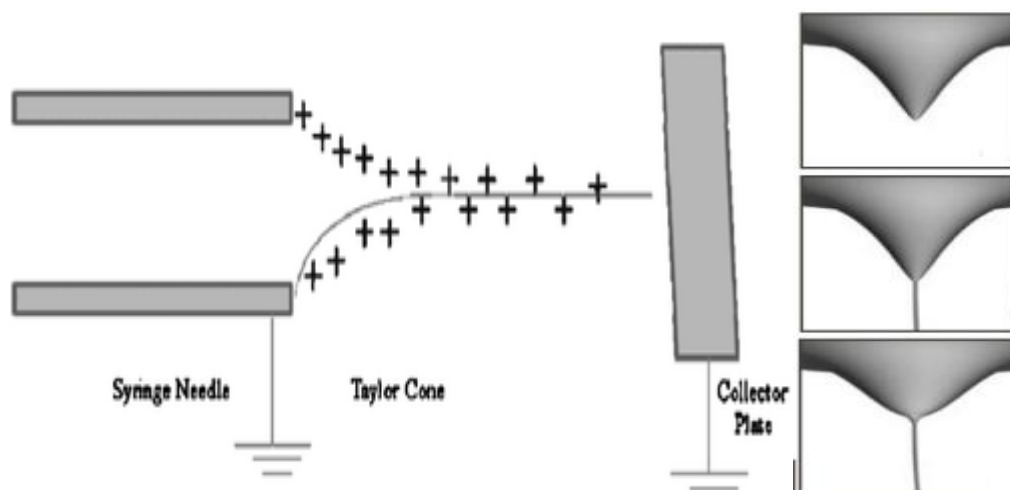
το τήγμα πολυμερούς εξωθείται από λεπτό μεταλλικό στόμιο (βελόνα) το οποίο είναι συνδεδεμένο, συνήθως, με το θετικό πόλο τροφοδοτικού υψηλής τάσης. Απέναντι από τη βελόνα τοποθετείται, σε απόσταση 7-20 cm, συνήθως μεταλλική πλάκα που συνδέεται με τον αντίθετο πόλο του τροφοδοτικού (εικόνα 1.7.1).



**Εικόνα 1.7.1:** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας του electrospinning

Καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται, η ημισφαιρική επιφάνεια του υγρού στο άκρο του τριχοειδούς σωλήνα επιμηκύνεται και σχηματίζεται ένα κωνικό σχήμα γνωστό ως ο κώνος Taylor [73]. Με περαιτέρω αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου, επιτυγχάνεται μία κρίσιμη τιμή στην οποία η απωστική ηλεκτροστατική δύναμη υπερνικά την επιφανειακή τάση και ο φορτισμένος πίδακας του υγρού εκτινάσσεται από την άκρη του κώνου Taylor. Ο πίδακας του πολυμερούς υποβάλλεται σε μια διαδικασία αστάθειας και επιμήκυνσης, η οποία επιτρέπει στον πίδακα να γίνει πολύ μακρύς και λεπτός.

Το διάλυμα πολυμερούς περιέχει αρχικά θετικά και αρνητικά ιόντα τα οποία κατανέμονται ομοιόμορφα. Όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση στην άκρη της βελόνας και ο συλλέκτης είναι γειωμένος, τα θετικά ιόντα συσσωρεύονται στην άκρη της βελόνας και τελικά η δέσμη θα εκτοξευτεί προς τον αντίθετα φορτισμένο συλλέκτη (εικόνα 1.7.2). Επειδή τα νήματα περιέχουν πολλά θετικά φορτία, η απωστική δύναμη μεταξύ αυτών των ιόντων έχει σαν αποτέλεσμα την επιμήκυνση των ινών. Καθώς οι ίνες επιμηκύνονται, η επιφάνεια γίνεται όλο και μεγαλύτερη και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξάτμιση του διαλύτη.



**Εικόνα 1.7.2:** Σχηματική απεικόνιση της κωνικής δομής ρευστού (Taylor cone) κατά την διαδικασία του electrospinning

## **1.8 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία electrospinning**

Πολλοί παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν τον μετασχηματισμό των διαλυμάτων πολυμερών σε νανοΐνες μέσω electrospinning. Αυτοί οι παράμετροι περιλαμβάνουν

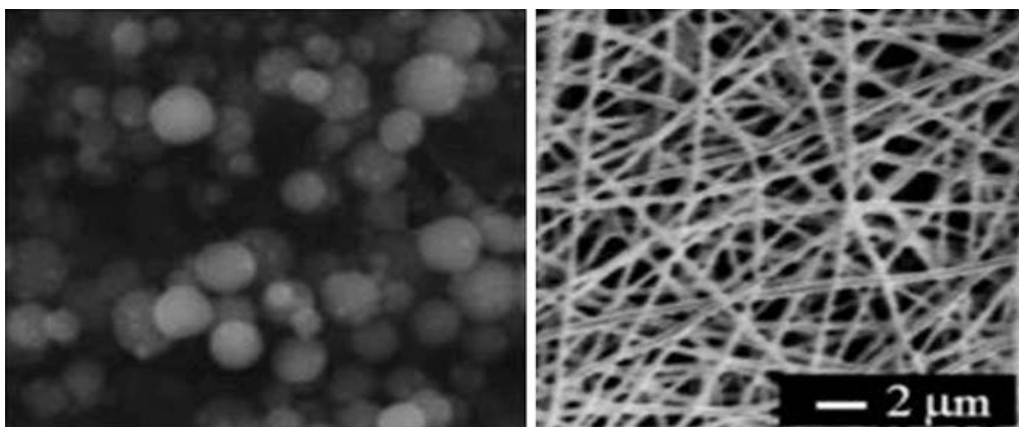
- (α) τις ιδιότητες των διαλυμάτων όπως το ιξώδες, η αγωγιμότητα και η επιφανειακή τάση, το μοριακό βάρος και τη συγκέντρωση
- (β) τις μεταβλητές της τεχνικής όπως το ηλεκτρικό δυναμικό στην άκρη της βελόνας, ο συλλέκτης, η ταχύτητα ροής και η απόσταση μεταξύ του άκρου και του συλλέκτη, και
- (γ) τις παραμέτρους του περιβάλλοντος όπως θερμοκρασία διαλύματος και την υγρασία [74].

### **1.8.1 Οι ιδιότητες των διαλυμάτων**

- Το ιξώδες

Το ιξώδες αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την μορφολογία των ινών. Έχει αποδειχθεί ότι συνεχείς και ομαλές ίνες δεν μπορούν να ληφθούν σε χαμηλές τιμές ιξώδους ενώ σε πολύ υψηλές τιμές ιξώδους δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η εκτόξευση του υγρού από την άκρη της βελόνας [53, 54]. Γενικά η τιμή του ιξώδους

μπορεί να ρυθμιστεί προσαρμόζοντας την συγκέντρωση του πολυμερούς. Έτσι διαφορετικά προϊόντα μπορούν να ληφθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8.1.1.



**Εικόνα 1.8.1.1:** Εικόνες SEM του πολυακρυλονιτριλίου (PAN) με την μέθοδο electrospinning με διαφορετικές τιμές ιξώδους ρυθμίζοντας την συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς. Οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς αριστερά και δεξιά είναι 1.3 και 15 wt/% αντίστοιχα. Το μοριακό βάρος του πολυακρυλονιτριλίου (PAN) είναι 150.000

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το ιξώδες, η συγκέντρωση και το μοριακό βάρος του πολυμερούς συνδέονται μεταξύ τους. Για διάλυμα χαμηλούς ιξώδους κυρίαρχο ρόλο παίζει η επιφανειακή τάση σχηματίζοντας ίνες με «χάντρες». Αντίθετα για διαλύματα με κατάλληλη τιμή ιξώδους μπορούν να ληφθούν συνεχείς ίνες [50, 55-59].

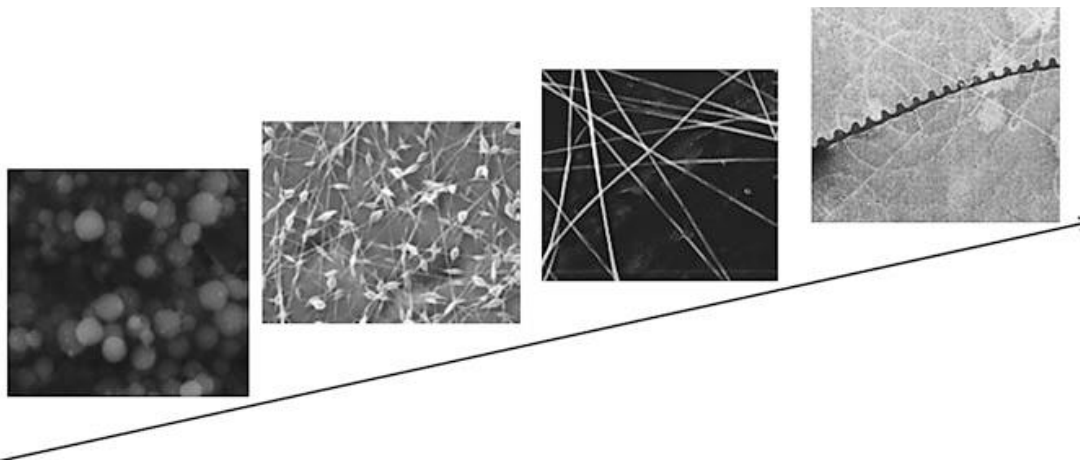
- Η συγκέντρωση

Η συγκέντρωση του διαλύματος πολυμερούς παίζει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό ινών κατά την διαδικασία του electrospinning. Τέσσερις κρίσιμες συγκεντρώσεις πρέπει να αναφερθούν:

1. Αν η συγκέντρωση είναι πολύ χαμηλή τότε θα λαμβάνονται σωματίδια πολυμερούς και θα παρατηρείται ηλεκτροψεκασμός λόγω χαμηλού ιξώδους και υψηλής επιφανειακής τάσης του διαλύματος [46].
2. Καθώς η συγκέντρωση είναι λίγο υψηλότερη παρατηρείται ένα μείγμα σωματιδίων και ινών [47, 48].
3. Αν η συγκέντρωση είναι η κατάλληλη τότε λείες ίνες θα παρατηρηθούν [47, 48].



4. Και τέλος αν η συγκέντρωση είναι πολύ υψηλή τότε λαμβάνονται με μορφολογία έλικας-κορδέλας [49]. (εικόνα 1.8.1.2)

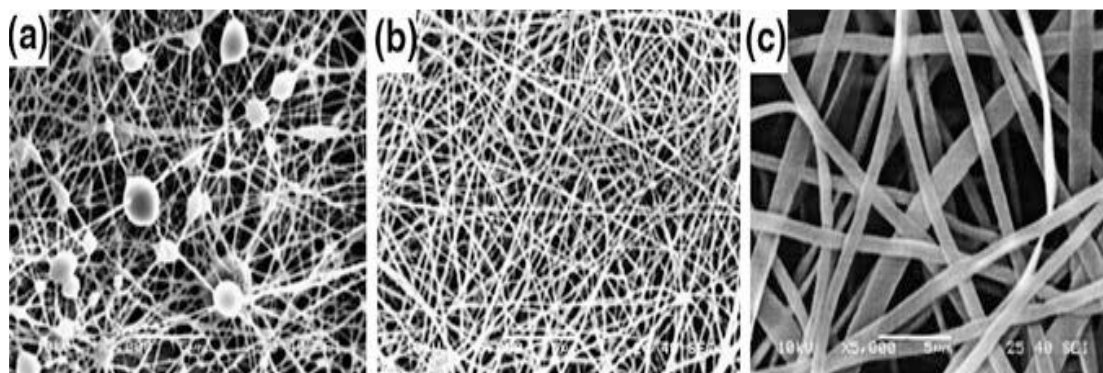


**Εικόνα 1.8.1.2:** Εικόνες SEM διαφορετικών συγκεντρώσεων κατά την διαδικασία electrospinning

Συνήθως με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος του πολυμερούς, αυξάνεται και η διάμετρος των ινών εφόσον η συγκέντρωση είναι κατάλληλη για την διαδικασία του electrospinning. Όταν ένα στερεό πολυμερές διαλύεται σε έναν διαλύτη, το ιξώδες του διαλύματος είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του πολυμερούς τόσο μεγαλύτερης διαμέτρου θα είναι οι νανοϊνες. Στην πραγματικότητα, ο Deitzel et al. επεσήμανε ότι η διάμετρος των ινών αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης του [75]. Ο Demir et al. περαιτέρω διαπίστωσε ότι η διάμετρος των ινών είναι ανάλογη προς την κυβική δύναμη της συγκέντρωσης του πολυμερούς [76].

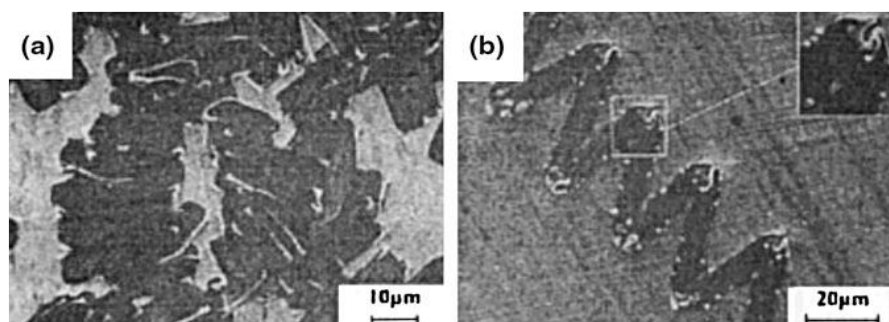
- Μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος έχει επίσης σημαντική επίδραση στον σχηματισμό ινών με την μέθοδο του electrospinning. Κρατώντας σταθερή την συγκέντρωση και μειώνοντας το μοριακό βάρος το πολυμερές έχει την τάση να σχηματίζει σωματίδια αντί ινών. Με αύξηση του μοριακού βάρους το πολυμερές σχηματίζει ομαλές και λείες ίνες. Με περαιτέρω αύξηση του λαμβάνονται ίνες με την μορφολογία μικρό-κορδέλας (εικόνα 1.8.1.3) [50].



**Εικόνα 1.8.1.3:** Φωτογραφίες SEM για διαφορετικά μοριακά βάρη πολυμερούς (a) 9000-10000 gr/mol, (b) 13000-23000 gr/mol, (c) 31000-50000 gr/mol (η συγκέντρωση του διαλύματος: 25wt. %)

Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι πολύ υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές ευνοεί το σχηματισμό μικρό-κορδέλας ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8.1.4 [51].



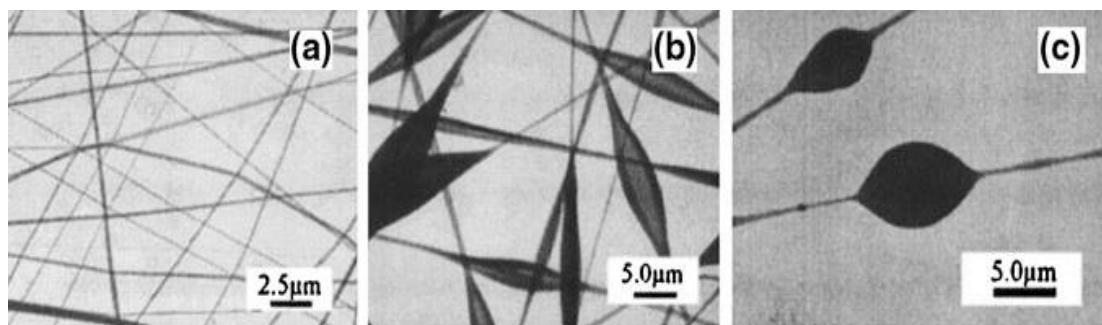
**Εικόνα 1.8.1.4:** Φωτογραφίες SEM της μορφολογίας του πολυακρυλαμιδίου με πολύ υψηλό μοριακό βάρος ( $9 \times 10^6$ ). Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 2 wt. % (a) και 2.5 wt. % (b)

Έχει παρατηρηθεί ότι το υψηλό μοριακό βάρος δεν είναι πάντα ιδανικό για την τεχνική του electrospinning εάν υπάρχουν επαρκής διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που μπορούν να επιτύχουν την σύμπλεξη μεταξύ των αλυσίδων [52].

- Επιφανειακή τάση

Γενικά η επιφανειακή τάση μπορεί να παρεμποδίσει την διαδικασία του electrospinning εξαιτίας της αστάθειας της σταγόνας με αποτέλεσμα τον ψεκασμό σωματιδίων [109]. Το 2004, ο Yang και ο Wang διερεύνησαν την επίδραση της επιφανειακής τάσης στις μορφολογίες των ινών που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο

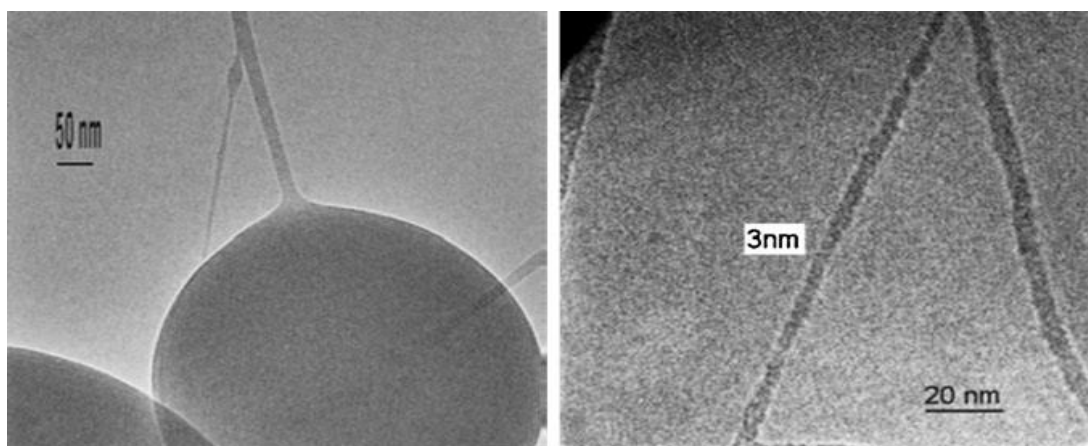
του electrospinning χρησιμοποιώντας διάλυμα πολυβύνιλοπυρρολιδόνης ( PVP) σε αιθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο ( DMF ) και διχλωρομεθάνιο( MC ) (εικόνα 1.8.1.5) [49]. Βρήκαν ότι οι διαφορετικοί διαλύτες μπορούν να συμβάλλουν σε διαφορετικές επιφανειακές τάσεις. Με σταθερή συγκέντρωση, και μειώνοντας την επιφανειακή τάση του διαλύματος, οι ίνες με «χάντρες» μπορούν να μετατραπούν σε λείες ίνες. Επίσης έδειξαν ότι η επιφανειακή τάση και το ιξώδες προσαρμόζονται μεταβάλλοντας την αναλογία των διαλυτών.



**Εικόνα 1.8.1.5:** Φωτογραφίες TEM των ιών PVP σε αιθανόλη (a), DMF (b) και MC (c). Η συγκέντρωση του PVP είναι σταθερή και στους 3 διαλύτες (4 wt. % )

- Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα καθορίζεται κυρίως από τον τύπο του πολυμερούς, τον διαλύτη και τα άλατα που προστίθενται. Καθώς η αγωγιμότητα αυξάνεται μεγαλύτερο φορτίο μεταφέρεται στην σταγόνα στην άκρη της βελόνας με αποτέλεσμα δημιουργίας ιών μικρής διαμέτρου λόγω αστάθειας. Σε διαλύματα με χαμηλή αγωγιμότητα έχουν παρατηρηθεί ίνες με σφαιρίδια, όμως με την προσθήκη αλάτων η ομοιομορφία των ιών αυξάνεται και υπάρχει και μείωση των σφαιριδίων. Πολλές φορές υψηλή αγωγιμότητα μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση οργανικών οξέων ως διαλύτης. Για παράδειγμα, οι Χου et al. [60] χρησιμοποίησαν μυρμηκικό οξύ ως διαλύτης για να διαλυθεί το νάιλον και λαμβάνει πολύ λεπτές με χάντρες ίνες (3 nm) (εικόνα 1.8.1.6). Στη μελέτη τους, μικρή ποσότητα πυριδίνης έχει επίσης προστεθεί στο διάλυμα για την εξάλειψη των σφαιριδίων.

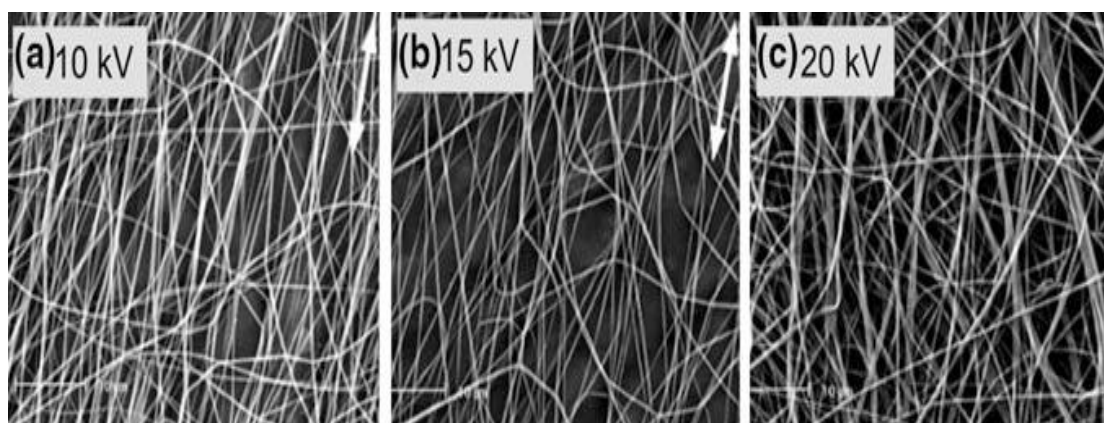


**Εικόνα 1.8.1.6:** Φωτογραφίες SEM ινών νάλιον σε μυρμηκικό οξύ. Αριστερά χωρίς προσθήκη πυριδίνης, δεξιά με προσθήκη 0.44% πυριδίνης

## 1.8.2 Οι μεταβλητές της τεχνικής

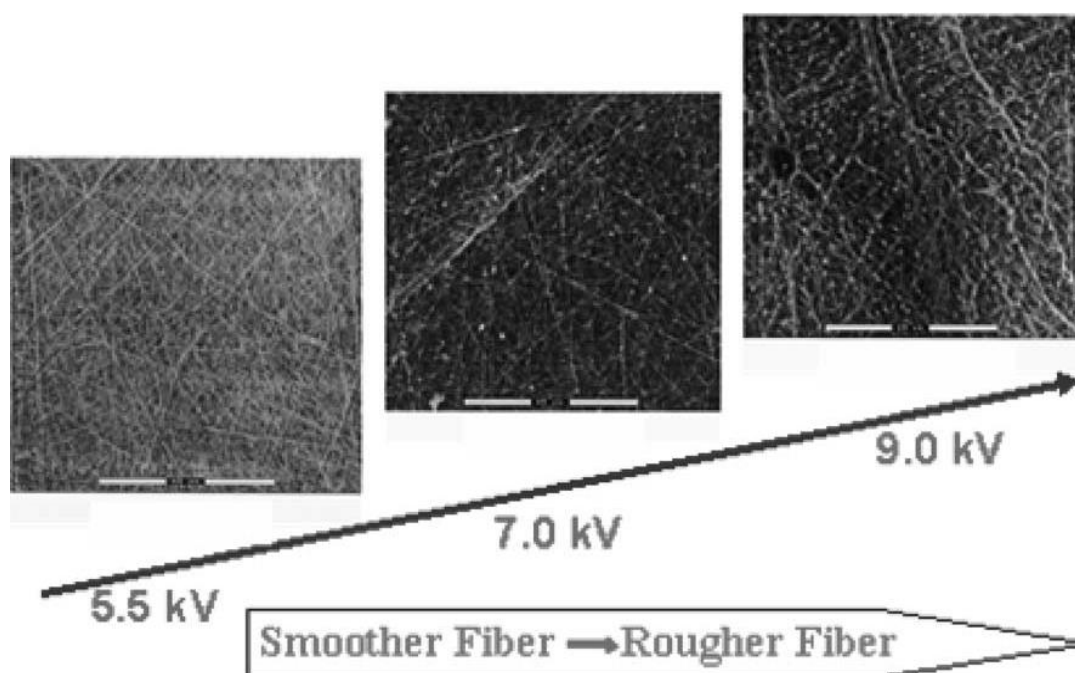
- Εφαρμοζόμενο Δυναμικό

Κατά την διαδικασία του electrospinning η εφαρμοζόμενη τάση αποτελεί κρίσιμο παράγοντα. Ο φορτισμένος πίδακας εκτινάσσεται από τον κώνο Taylor μόνο όταν το δυναμικό που εφαρμόζεται είναι μεγαλύτερο από την οριακή τάση. Ωστόσο η συσχέτιση του δυναμικού και της διαμέτρου των ινών είναι αμφιλεγόμενη. Για παράδειγμα, οι Reneker και Chun [61] έχουν δείξει ότι δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου με τη διάμετρο των ινών. Αρκετές ομάδες όμως έχουν πρότείνει ότι υψηλότερες τάσεις διευκόλυνε το σχηματισμό μεγάλης διαμέτρου ινών. Πολλές ομάδες επίσης πρότειναν ότι υψηλότερη τάση μπορεί να αυξήσει την ηλεκτροστατική απωστική δύναμη στον φορτισμένο πίδακα, ευνοώντας τη μείωση της διαμέτρου των ινών. Για παράδειγμα, οι Yuan et al. [62] ερεύνησαν την επίδραση της τάσεως στην μορφολογία των ινών πολυσυλφόνης (PSF) σε διμεθυλακεταμίδιο (DMAc) /ακετόνη (εικόνα 1.8.2.1). Ορισμένες ομάδες έδειξαν επίσης ότι υψηλότερη τάση δίνει μεγαλύτερη πιθανότητα σχηματισμού σφαιριδίων [46, 63, 64]. Οι Deitzel et al. διερεύνησαν την επίδραση του ηλεκτρικού φορτίου στη μορφολογία των ινών πολυαιθυλενογλυκόλης (PEO) [77]. Ανέφεραν ότι με την αύξηση του το ηλεκτρικό δυναμικό οι ίνες έγιναν πιο τραχείς. Τα αποτελέσματα φαίνεται στην εικόνα 1.8.2.2. Έτσι, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η τάση επηρεάζει την διάμετρο των ινών αλλά



**Εικόνα 1.8.2.1:** Φωτογραφίες SEM ινών PSF σε DMAc/acetone με διαφορετικό εφαρμοζόμενο δυναμικό. Οι διάμετρος των ινών είναι (a)  $344 \pm 51$  nm, (b)  $331 \pm 26$  nm, (c)  $323 \pm 22$  nm

ποικίλλει ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς και με την απόσταση μεταξύ της άκρης και του συλλέκτη [65].

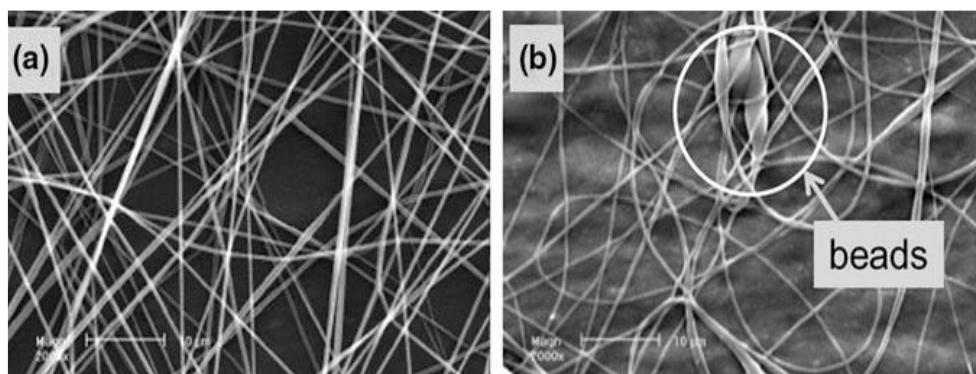


**Εικόνα 1.8.2.2:** Εικόνες SEM ινών PEO με διαφορετικό ηλεκτρικό δυναμικό

- Ταχύτητα ροής

Ο ρυθμός ροής του διαλύματος πολυμερούς είναι μία άλλη σημαντική παράμετρος της διαδικασίας. Σε γενικές γραμμές, χαμηλότερη ταχύτητα ροής συνιστάται καθώς το

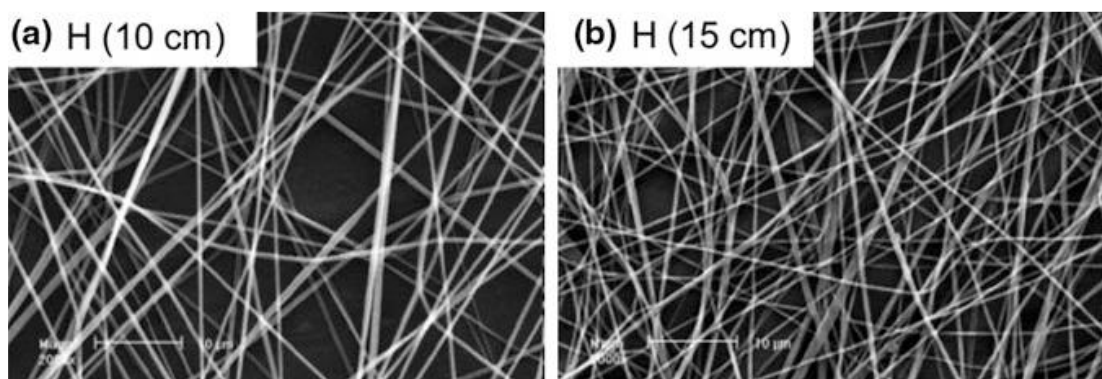
διάλυμα θα έχει αρκετό χρόνο για την πόλωση. Εάν ο ρυθμός ροής είναι πολύ υψηλός τότε εμφανίζονται χοντρές ίνες με «χάντρες» που οφείλονται στον σύντομο χρόνο εξάτμισης του διαλύτη. Για παράδειγμα, οι Yuan et al. [63] διερεύνησαν την επίδραση του ρυθμού ροής για τις μορφολογίες των ινών πολυσυλφόνης (PSF) σε διμεθυλακεταμίδιο (DMAc) σε 10 kV (εικόνα 1.8.2.3). Στη μελέτη τους, οι ίνες με χάντρες και με χοντρές διαμέτρους παρατηρήθηκαν όταν ο ρυθμός ροής είναι 0,66 mL/h.



**Εικόνα 1.8.2.3:** Φωτογραφίες SEM ινών PSF/DMAc με ταχύτητα ροής (a) 0.40 και (b) 0.60 ml/h

- Απόσταση της βελόνας από τον συλλέκτη

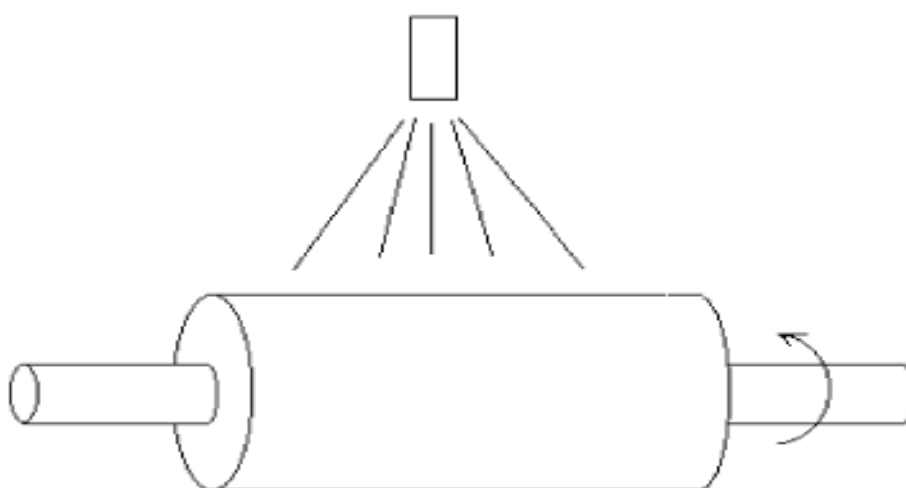
Έχει αποδεχθεί ότι η απόσταση μεταξύ του συλλέκτη και της άκρης της βελόνας επηρεάζει την μορφολογία και την διάμετρο των ινών. Εάν η απόσταση είναι πολύ μικρή, η ίνα δεν θα έχουν αρκετό χρόνο για να στερεοποιηθεί πριν φθάσει στον συλλέκτη, ενώ αν η απόσταση είναι πολύ μεγάλη, μπορεί να παρατηρηθούν ίνες με «χάντρες». Μία σημαντική πτυχή του electrospinning είναι η εξάτμιση του διαλύτη. Για παράδειγμα, οι Yuan et al. [62] απέδειξαν ότι η μεγάλη απόσταση ευνοεί τις ίνες με μικρή διάμετρο όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8.2.4.



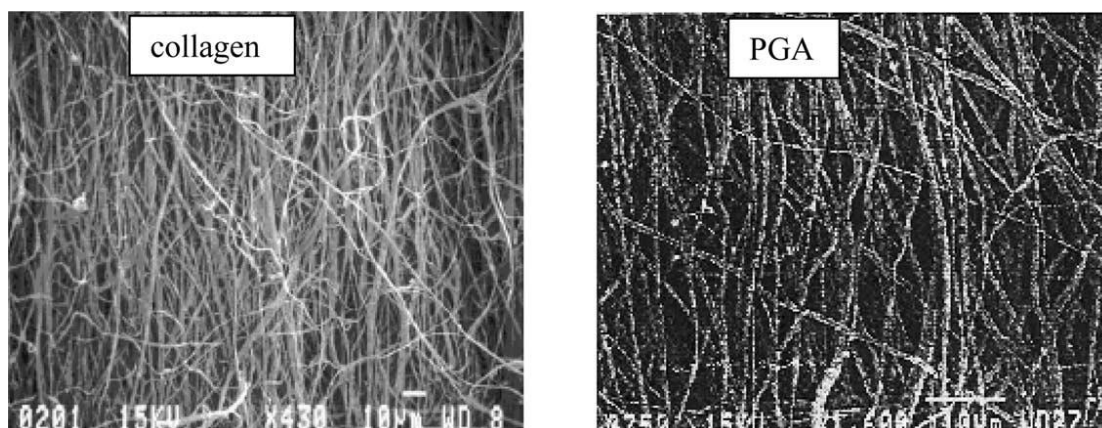
**Εικόνα 1.8.2.4:** Φωτογραφίες SEM ινών PSF/DMAc σε διαφορετικές αποστάσεις (a) 10cm με διάμετρο ινών  $438 \pm 72$  nm και (b) 15cm με διάμετρο ινών  $368 \pm 59$  nm

- Συλλέκτης

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του electrospinning, ο συλλέκτης χρησιμοποιείται ως αγώγιμο υπόστρωμα για την συλλογή των φορτισμένων ινών. Ερευνητές από το πανεπιστήμιο της Βιρτζίνιας [78-79] έχουν χρησιμοποιήσει την τεχνική με κυλινδρικό συλλέκτη (εικόνα 1.8.2.5) για να ληφθούν ευθυγραμμισμένες ίνες με electrospinning (πολυγλυκολίδιο-PGA) σε 1000 στροφές ανά λεπτό ταχύτητα περιστροφής και κολλαγόνου τύπου I 4500 rpm ταχύτητα περιστροφή. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στην εικόνα 1.8.2.6. Όπως φαίνεται από την εικόνα ευθυγραμμισμένες ίνες επιτεύχθηκαν μόνο σε κάποιο βαθμό.



**Εικόνα 1.8.2.5:** Κυλινδρικός συλλέκτης



**Εικόνα 1.8.2.6:** Ίνες κολλαγόνου και PGA με κυλινδρικό συλλεκτη

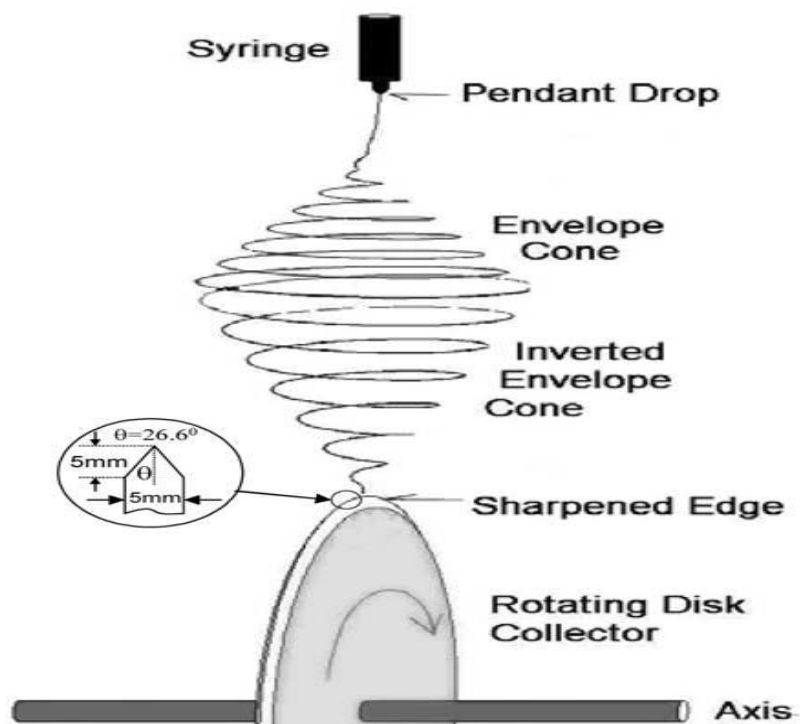
Ο μηχανισμός αυτής της τεχνικής δεν έχει εξηγηθεί λεπτομερώς, ωστόσο ορισμένοι δίνουν την παρακάτω εξήγηση. Όταν η γραμμική ταχύτητα στην επιφάνεια του περιστρεφόμενου κυλίνδρου ταιριάζει με αυτή της εξάτμισης του πίδακα, οι ίνες παραλαμβάνονται στην επιφάνεια του κυλίνδρου σφιχτά με μια περιφερειακή κατεύθυνση, με αποτέλεσμα μια πολύ καλή ευθυγράμμιση. Η ταχύτητα αυτή ονομάζεται ως ταχύτητα ευθυγράμμισης. Εάν η επιφανειακή ταχύτητα του κυλίνδρου είναι πιο αργή από την ταχύτητα της ευθυγράμμισης, τότε οι ίνες θα συλλέγονται τυχαία. Από την άλλη πλευρά, πρέπει να υπάρχει ένα όριο ταχύτητα περιστροφής καθώς σε υψηλή ταχύτητα θα καταστρέψει τις ίνες.

Μια σημαντική εξέλιξη στην παραγωγή ευθυγραμμισμένων ιών με electrospinning ερευνήθηκε από τους Theron A. et al [80], οι οποίοι περιέγραψαν μια νέα προσέγγιση για την ευθυγράμμιση των ιών με ένα συλλέκτη με αιχμηρή άκρη όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8.2.7. Στην άκρη επικεντρώνεται ουσιαστικά το ηλεκτρικό πεδίο, έτσι ώστε οι ίνες να τυλίγονται συνεχώς στην άκρη του περιστρεφόμενου τροχού.

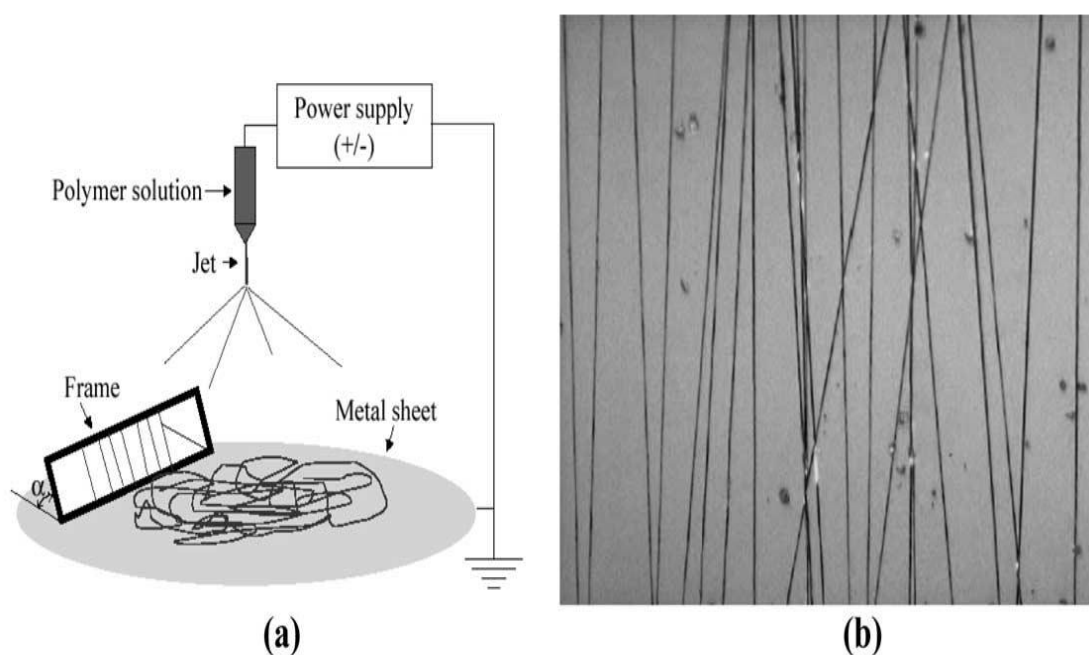
Μια άλλη προσέγγιση για την ευθυγράμμιση των ιών βρίσκεται στην τοποθέτηση ενός πλαισίου κάτω από τον πίδακα του πολυμερούς (εικόνα 1.8.2.8 α). Η εικόνα 1.8.2.8 (β) απεικονίζει τις ίνες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEO) με ένα πλαίσιο αλουμινίου και παρατηρήθηκαν υπό ένα οπτικό μικροσκόπιο. Έχει παρατηρηθεί ότι διαφορετικά υλικά πλαισίου οδηγεί σε διαφορετικές ευθυγραμμίσεις ιών. Για παράδειγμα, το αλουμινένιο πλαίσιο ευνοεί την καλύτερη ευθυγράμμιση των ιών από ένα ξύλινο πλαίσιο. Η εικόνα 1.8.2.9 δείχνει εικόνες SEM των ιών χρησιμοποιώντας ένα ξύλινο πλαίσιο και ένα πλαίσιο από αλουμίνιο αντίστοιχα με τη ίδια γωνία κλίσης



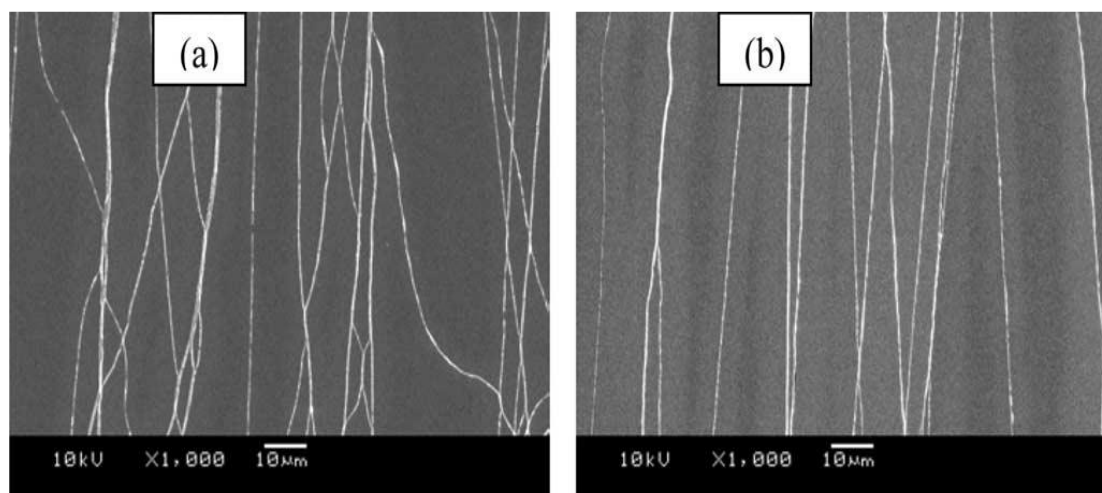
στο πλαίσιο. Όπως μπορεί να φανεί από το σχήμα, το πλαίσιο από αλουμίνιο οδήγησε σε πολύ καλύτερη ευθυγράμμιση από ότι το ξύλινο πλαίσιο.



Εικόνα 1.8.2.7 : Συλλέκτης με αιχμηρή άκρη



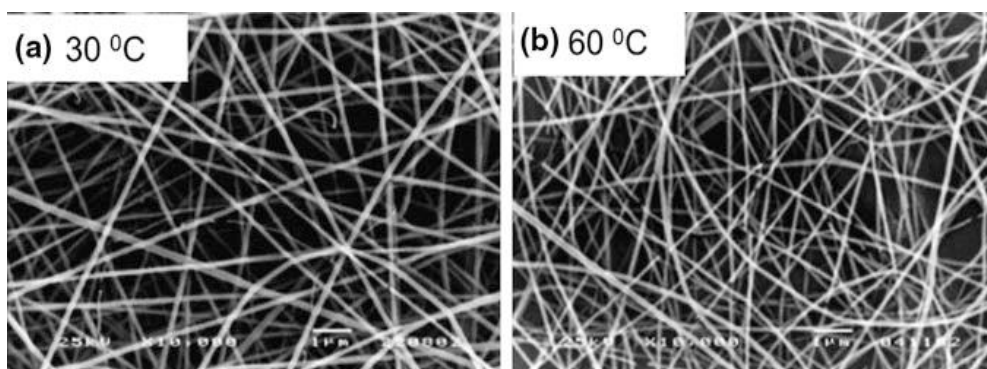
Εικόνα 1.8.2.8: (α) electrospinning με πλαίσιο (β) ίνες PEO με πλαίσιο αλουμινίου



**Εικόνα 1.8.2.9:** Παραγωγή ιών με την μέθοδο electrospinning με πλαίσιο (α)ξύλινο και (β)πλαίσιο από αλουμίνιο

### 1.8.3 Παράμετροι περιβάλλοντος

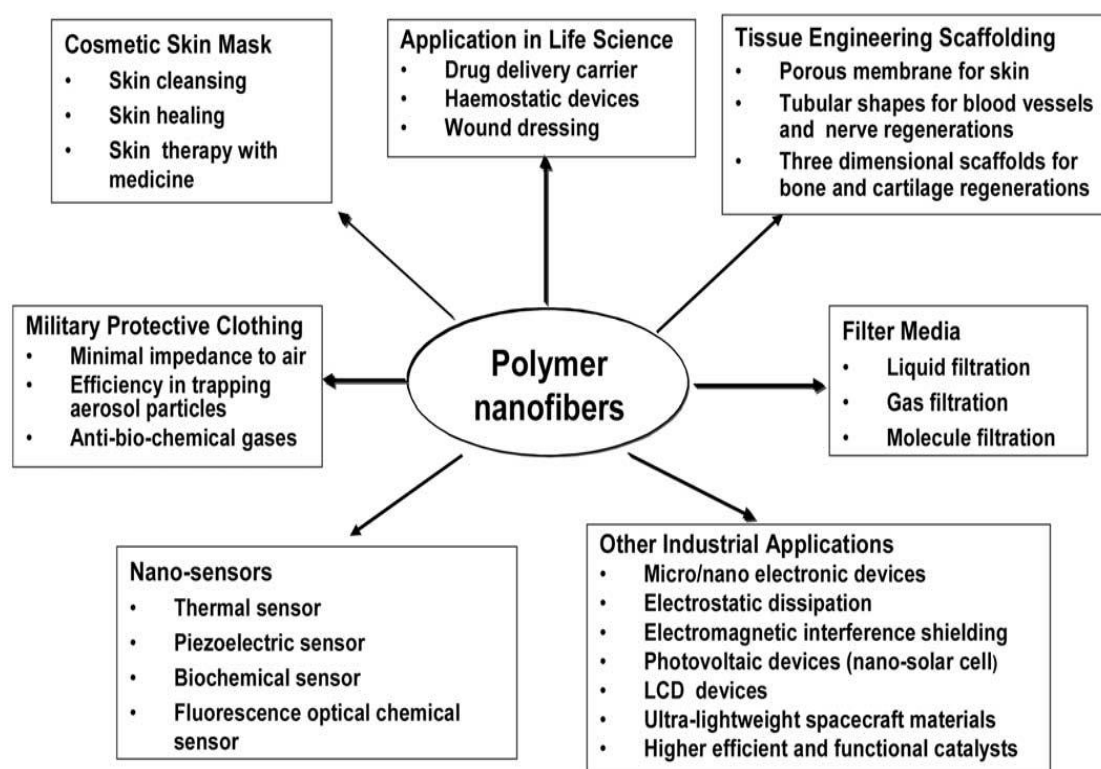
Οι παράγοντες περιβάλλοντος όπως η θερμοκρασία και η υγρασία επίσης επηρεάζουν την μορφολογία και την διάμετρο των ιών. Για παράδειγμα, οι Miturpatham et al. [66] απέδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την δημιουργία ίνας με λεπτότερη διάμετρο (εικόνα 1.8.3). Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα τη γρηγορότερη εξάτμιση του διαλύτη και ταυτόχρονα την ελάττωση στου ιξώδους. Όσον αφορά την υγρασία, χαμηλή υγρασία αυξάνει την ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη. Αντίθετα υψηλή υγρασία οδηγεί στην δημιουργία ιών με μεγάλη διάμετρο όμως μπορεί να βοηθήσει στην αποφόρτιση των παρασκευασμένων ιών [110, 111]



**Εικόνα 1.8.3:** Φωτογραφίες SEM ιών πολυαμιδίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 30°C με διάμετρο ιών 98nm και (b) 60°C με διάμετρο ιών 90nm

## 1.9 Εφαρμογές του electrospinning

Οι ίνες βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς και έχουν επεκταθεί σταδιακά, ιδίως κατά τα τελευταία χρόνια. Οι περισσότερες εφαρμογές βρίσκονται στον τομέα των συστημάτων διήθησης και στην ιατρική κυρίως σε μοσχεύματα και σε αγγεία. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν τεχνητό μέλος ιστού, την ηλεκτρομαγνητική προστασία, και υγρούς κρυστάλλους. Στην εικόνα 1.9.1 απεικονίζονται σχηματικά κάποιες εφαρμογές.



**Εικόνα 1.9.1:** Πιθανές εφαρμογές από νανοϊνες πολυμερών με electrospinning

- Εφαρμογές στην διήθηση

Η διήθηση είναι απαραίτητη σε πολλούς τομείς της μηχανικής. Ινώδη υλικά χρησιμοποιούνται για φίλτρα και παρέχουν πλεονεκτήματα όπως υψηλής απόδοση διήθησης και χαμηλή αντίσταση του αέρα [81]. Η αποδοτικότητα της διήθησης συνδέεται στενά με το μέγεθος της ίνας. Τα δομικά στοιχεία ενός φίλτρου πρέπει να ταιριάζουν με το μέγεθος των σωματιδίων που πρόκειται να παγιδευτούν στο φίλτρο. Ένας άμεσος τρόπος για την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης φίλτρων είναι με τη χρήση ινών σε μέγεθος νανόμετρο. Σε γενικές γραμμές, λόγω της πολύ υψηλής ειδικής

επιφάνειας μικροσκοπικά σωματίδια της τάξης του  $<0.5$  nm μπορούν εύκολα να παγιδευτούν σε φίλτρα δομημένα με νανοϊνες και ως εκ τούτου, η απόδοση φιλτραρίσματος μπορεί να βελτιωθεί.

- Εφαρμογές στην Βιοϊατρική

Από βιολογικής άποψη, σχεδόν όλα τα ανθρώπινα όργανα και οι ιστοί, έχουν ινώδεις μορφές ή δομές. Παραδείγματα περιλαμβάνουν: τα οστά, η οδοντίνη, το κολλαγόνο, ο χόνδρος και το δέρμα. Όλα αυτά χαρακτηρίζονται από καλά ινώδεις δομές σε κλίμακα νανομέτρων.

- Εφαρμογές στην ιατρική: τεχνητά μέλη

Νανοϊνες πολυμερών που κατασκευάζεται μέσω electrospinning έχουν προταθεί για έναν αριθμό εφαρμογών σε τεχνητά μέλη όπως αιμοφόρα αγγεία, αγγειακή του μαστού, κλπ [82-88]. Επιπλέον, οι νανοϊνες πολυμερών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ένα λεπτό πορώδες φιλμ επάνω σε ένα σκληρό εμφύτευμα ιστού στο ανθρώπινο σώματος [89-92]. Αυτό το υμένιο επικάλυψης με ινώδη δομή λειτουργεί ως ενδιάμεση φάση μεταξύ του εμφυτεύματος και ιστού και αναμένεται να μειώσει αποτελεσματικά την ακαμψία του ιστού και του εμφυτεύματος και ως εκ τούτου εμποδίζει την βλάβη εμφυτεύματος μετά τη εμφύτευση.

- Μήτρες ιστών και οργάνων

Για τη θεραπεία των ιστών ή των οργάνων σε δυσλειτουργία σε ένα ανθρώπινο σώμα, μία από τις προκλήσεις στον τομέα της μηχανικής των ιστών και των βιοϋλικών είναι ο σχεδιασμός του ιδανικού ικριώματος που μπορούν να μιμούνται τη δομή και τις βιολογικές λειτουργίες της φυσικής μήτρα (ECM). Ανθρώπινα κύτταρα μπορούν να οργανωθούν και να αποδίδουν καλά γύρω από ίνες με διαμέτρους μικρότερες από εκείνες των κυττάρων [93]. Σε αυτό το πλαίσιο, ινώδη ικριώματα νανοκλίμακας μπορούν να παρέχουν ένα βέλτιστο πρότυπο για τα κύτταρα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μηχανική των ιστών είναι η δημιουργία βιοσυμβατών τρισδιάστατων ικριωμάτων για την εσωτερική ανάπτυξη των κυττάρων που οδηγεί σε βιομήτρες για επισκευής και αντικατάστασης ιστών. Πρόσφατα, οι άνθρωποι έχουν αρχίσει να δίνουν προσοχή σε

ικριώματα με συνθετικά βιοπολυμερή και βιοδιασπώμενες νανοϊνες πολυμερών [94-96]. Πιστεύεται ότι μετατρέποντας τα βιοπολυμερή σε ίνες που μιμούνται φυσικές δομές τελικά θα ενισχυθεί η χρησιμότητα αυτών των υλικών.

- Θεραπεία τραυμάτων

Νανοϊνες πολυμερών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη θεραπεία τραυμάτων ή εγκαυμάτων του δέρματος ενός ανθρώπου. Με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου, λεπτές ίνες πολυμερών ψεκάζονται απευθείας στο τραύμα με αποτέλεσμα να σχηματίσει ένας ινώδης επίδεσμος (εικόνα 1.9.2) ο οποίος η οποία μπορεί να επουλώσει τις πληγές με φυσιολογική ανάπτυξη του δέρματος και την εξάλειψη σχηματισμού ουλών [97-100]. Οι συνηθισμένοι επίδεσμοι τραύματος συνήθως έχουν μεγέθη πόρων που κυμαίνονται από 500 nm έως 1 mm, αρκετά μικροί για να προστατέψουν την πληγή από βακτηριακή διείσδυση.



**Εικόνα 1.9.3:** Νανοϊνες για την επούλωση τραυμάτων

- Εφαρμογές στην φαρμακευτική

Σε γενικές γραμμές, όσο μικρότερες είναι οι διαστάσεις του φαρμάκου τόσο καλύτερα μπορεί να απορροφηθεί από τον άνθρωπο. Χορήγηση φαρμάκων με νανοΐνες πολυμερών βασίζεται στην αρχή ότι ρυθμός διάλυσης ενός φαρμάκου αυξάνει με αύξηση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων του φαρμάκου. Δεδομένου ότι το φάρμακο και ο φορέας μπορούν να αναμιχθούν μαζί για την δημιουργία νανοΐνων με electrospinning, οι πιθανές λειτουργίες του φαρμάκου που προκύπτουν είναι: (1) φάρμακο προσκολλάται στην επιφάνεια του φορέα ο οποίος είναι σε μορφή νανοΐνων, (2) τόσο το φάρμακο όσο και ο φορέας έχουν μορφή νανοΐνων και ως εκ τούτου, το τελικό προϊόν θα περιέχει δύο ειδών νανοΐνες που μπλέκονται μεταξύ τους, (3) μείγμα φαρμάκου και φορέα ενσωματώνονται σε ένα είδος ινών που περιέχουν και τα δύο συστατικά, και (4) ο φορέας με την μέθοδο electrospinning μετατρέπεται σε σωληνοειδή μορφή στα οποία είναι έγκλειστα τα σωματίδια του φαρμάκου. Οι λειτουργίες (3) και (4) προτιμώνται.

- Εφαρμογές στην κοσματολογία

Οι τρέχουσες μάσκες περιποίησης του δέρματος που εφαρμόζονται ως τοπικές κρέμες, λοσιόν ή αλοιφές περιλαμβάνουν σκόνες ή υγρά σπρέι είναι πιο πιθανό να μεταφερθούν σε ευαίσθητες περιοχές του προσώπου όπως ο μύτη και τα μάτια από ότι τα ινώδη υλικά. Νανοΐνες πολυμερών έχουν προστεθεί σε μάσκες φροντίδας του δέρματος για τη θεραπεία της επούλωσης του δέρματος, τον καθαρισμό του δέρματος, ή άλλες θεραπευτικές ή ιατρικές ιδιότητες με ή χωρίς διάφορα πρόσθετα [101]. Αυτές οι μάσκες με πολύ υψηλή ειδική επιφάνειας διευκολύνουν το ρυθμό της μεταφοράς των προσθέτων στο δέρμα. Η καλλυντική μάσκα από νανοΐνες μπορεί να εφαρμοστεί απαλά και ανώδυνα καθώς και απευθείας στο δέρμα για να παρέχει επούλωση ή θεραπεία στο δέρμα.

- Εφαρμογή στον ρουχισμό

Η προστατευτική ενδυμασία των στρατιωτικών ως επί το πλείστον συμβάλει στη επιβίωση, βιωσιμότητα, αποτελεσματικότητα και προστασία από τις ακραίες καιρικές συνθήκες, βαλλιστικά, και NBC (πυρηνικά, βιολογικά και χημικά) πολέμου [102]. Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, υφάσματα από νανοΐνες είναι σε θέση να

εξουδετερώσουν χημικούς παράγοντες, την αντίσταση του αέρα και την διαπερατότητα υδρατμών προς το ενδυμάτων. Οι νανοϊνες με την μέθοδο electrospinning έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλό πορώδες και ταυτόχρονα πολύ μικρό μέγεθος πόρων, παρέχοντας καλή αντίσταση στη διείσδυση χημικών παραγόντων σε μορφή αερολύματος [103].

- Ηλεκτρικές και οπτικές εφαρμογές

Οι αγώγιμες νανοϊνες αναμένεται να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή μικροσκοπικών ηλεκτρονικών συσκευών ή μηχανημάτων. Η ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι ανάλογη προς το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, συνεπώς οι αγώγιμες νανοϊνες είναι αρκετά κατάλληλες για χρήση ως πορώδες ηλεκτρόδιο στην ανάπτυξη μπαταρία υψηλής απόδοσης [104-105]. Αγώγιμες νανοϊνες έχουν επίσης εφαρμογή στην ηλεκτροστατική απαγωγή, στην προστασία από τη διάβρωση, τις ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές φωτοβολταϊκή διάταξη, κλπ.

Οι Waters et al. [106] αναφέρονται στη χρήση νανοϊνών στην ανάπτυξη μίας συσκευής υγρών κρυστάλλων στο οποίο εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ ενός χωρίσματος το οποίο είναι ουσιαστικά διαφανές στην προσπίπτουσα ακτινοβολία και ενός χωρίσματος το οποίο είναι σημαντικά αδιαφανής. Το κύριο μέρος αυτής της συσκευής υγρών κρυστάλλων αποτελείται από ένα στρώμα νανοϊνών διαποτισμένες με ένα υλικό από υγρούς κρυστάλλους που έχει πάχος μόνο μερικές δεκάδες μικρά. Η στιβάδα που βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, μεταβάλλει τη διαπερατότητα της συσκευής. Το μέγεθος των ινών που χρησιμοποιείται καθορίζει την ευαισθησία των δεικτών διάθλασης μεταξύ του υλικού υγρών κρυστάλλων και των ινών, και συνεπώς ρυθμίζει τη διαπερατότητα της συσκευής. Προφανώς οι ίνες σε νανοκλίμακα είναι αναγκαία σε αυτού του είδους των συσκευών.

- Άλλες εφαρμογές του electrospinning

Νανοϊνες από πολυμερή θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη αισθητήρων καθώς αυξάνουν την ειδική επιφάνεια και συνεπώς αυξάνουν την ευαισθησία τους. Νανოსωλήνες που κατασκευάζονται από διάφορα υλικά συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα, μετάλλων και πολυμερών είναι σημαντικοί σε

πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Πολύ λεπτές ίνες που παρασκευάζονται από electrospinning μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την ανάπτυξη των διαφόρων νανοσωλήνων [107, 108]. Σε γενικές γραμμές, ο σωλήνας επικαλύπτεται σε πρότυπες νανοϊνες, και ο νανοσωλήνας σχηματίζεται μόλις αφαιρεθεί η μήτρα μέσω θερμικής αποδόμησης ή εκχύλισης. Για το σκοπό αυτό, ο νανοϊνες πρέπει να είναι σταθερές κατά τη διάρκεια της επικάλυψης και να είναι αποικοδομήσιμες ή εκχυλίσιμες χωρίς να καταστρέφεται η στιβάδα επικάλυψης.

### 1.10 Επίστρωση με εμβάπτιση ( Dip-coating )

Η διαδικασία κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Jenaer Glaswerk Schott & Gen. το 1939 για τις μεμβράνες πυριτίου προερχόμενες από την μέθοδο sol-gel [112]. Σε μια διαδικασία επικάλυψης με εμβάπτιση, ένα υπόστρωμα εμβαπτίζεται σε ένα υγρό διάλυμα και στη συνέχεια αποσύρεται από το διάλυμα με ελεγχόμενη ταχύτητα (εικόνα 1.10). Το πάχος επικάλυψης γενικά αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας απόσυρσης. Το πάχος καθορίζεται από την ισορροπία των δυνάμεων στο σημείο στασιμότητας επί της επιφανείας του υγρού. Μια πιο γρήγορη ταχύτητα απόσυρσης το υπόστρωμα έλκει περισσότερο ρευστό επάνω στην επιφάνεια του καθώς δεν έχει τον χρόνο να ρεύσει προς τα κάτω, μέσα στο διάλυμα. Το πάχος επηρεάζεται κυρίως από το ιξώδες του υγρού, την πυκνότητα του ρευστού, και την επιφανειακή τάση [113,114,117]. Το πάχος της επικάλυψης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Landau-Levich [118] (εξίσωση 16).

$$h = 0.94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (16)$$

Όπου:

$h$  = πάχος επικάλυψης



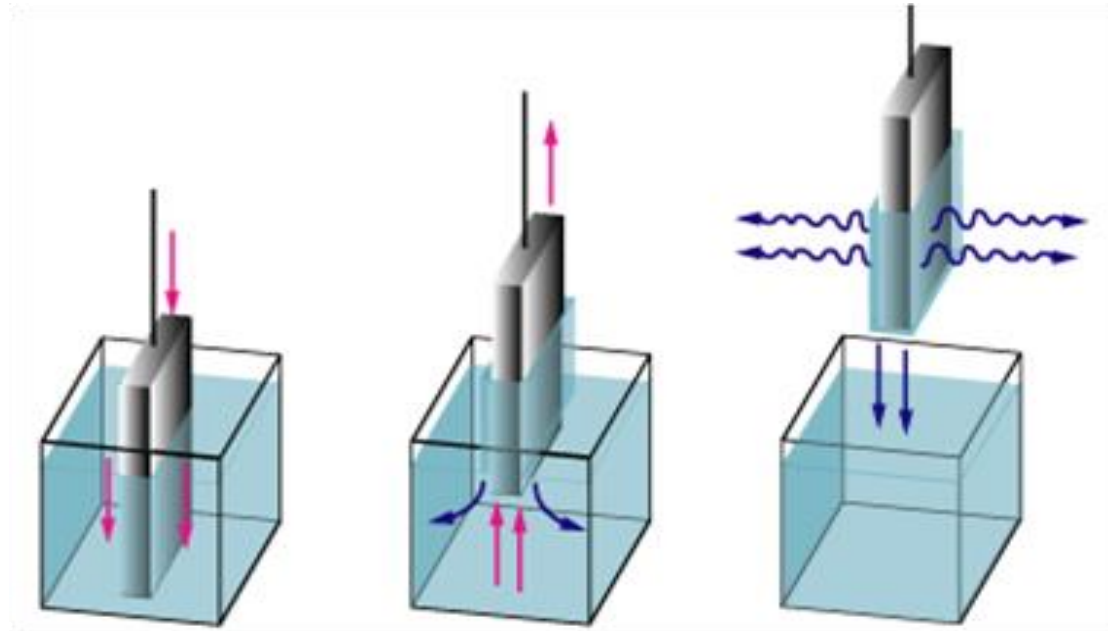
$\eta$  = ιξώδες

$\gamma_{LV}$  = επιφανειακή τάση υγρού-ατμού

$\rho$  = πυκνότητα

$g$  = βαρύτητα

Ενώ η διαδικασία επικάλυψης με επίστρωση αποτελεί μία εξαιρετική μέθοδο για την παραγωγή υψηλής ποιότητας, ομοιόμορφες επικαλύψεις, απαιτεί ακριβή έλεγχο και ένα καθαρό περιβάλλον. Η εφαρμοζόμενη επικάλυψη μπορεί να παραμείνει σε υγρή φάση για αρκετά λεπτά μέχρις ότου ο διαλύτης εξατμιστεί.



**Εικόνα 1.10:** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας dip-coating

Αυτή η διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί με θερμαινόμενη ξήρανση. Μόλις ένα στρώμα επίστρωσης στερεοποιηθεί, ένα άλλο στρώμα μπορεί να εφαρμοστεί από πάνω του με μια νέα διαδικασία εμβάπτισης-επικάλυψης. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται ένα υπόστρωμα με πολλές στρώσεις του υλικού επίστρωσης.

Η διαδικασία επίστρωσης με εμβάπτιση μπορεί να διαχωριστεί σε πέντε στάδια: [115, 116]

1. Βύθιση (Immersion): Το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα του υλικού επίστρωσης με σταθερή ταχύτητα.
2. Εκκίνηση (Start-up): Το υπόστρωμα έχει παραμείνει μέσα στο διάλυμα για μια στιγμή και έχει αρχίσει να ανασύρεται.

3. Εναπόθεση (Deposition): Το λεπτό στρώμα εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα, ενώ ταυτόχρονα «τραβιέται» προς τα πάνω. Η απόσυρση πραγματοποιείται με σταθερή ταχύτητα. Η ταχύτητα καθορίζει το πάχος της επικάλυψης.
4. Αποστράγγιση (Drainage): Η περίσσεια υγρού θα «στραγγίξει» από την επιφάνεια του υποστρώματος.
5. Εξάτμιση (Evaporation): Ο διαλύτης εξατμίζεται από το υγρό, και σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα του υλικού επίστρωσης. Για πτητικούς διαλύτες, όπως οι αλκοόλες, η εξάτμιση αρχίζει ήδη κατά τα βήματα 3,4.

Στη συνεχή διαδικασία, τα στάδια πραγματοποιούνται αμέσως το ένα μετά το άλλο.

Λόγω της απλότητάς της, αυτή η μέθοδος προσφέρεται για αυτοματοποίηση. Το πάχος της επίστρωσης ελέγχεται από το ιξώδες και το ρυθμός απόσυρσης του διαλύματος. Τα δοχεία που φέρουν το διάλυμα επίστρωσης κατασκευάζονται σε όλα τα σχήματα και πολλά μεγέθη.

Η διαδικασία του dip -coating έχει κάποια μειονεκτήματα μεταξύ των οποίων το πάχος της μεμβράνης μπορεί να ποικίλει από πάνω προς τα κάτω ("wedge effect") και οι ατμοί από την εξάτμιση του διαλύτη πάνω από το δοχείο έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση τμημάτων επίστρωσης από το υπόστρωμα.

Η μέθοδος επίστρωσης με εμβάπτιση χρησιμοποιείται για τα ηλιακά συστήματα ελέγχου ενέργειας και για αντί-ανακλαστικά επιστρώματα στα παράθυρα. Η τεχνική επίστρωσης με εμβάπτιση εφαρμόζεται επίσης για οπτικές επικαλύψεις, π.χ. για λάμπες, για οπτικά φίλτρα ή για καθρέφτες, κατασκευάζοντας πολυστρωματικά συστήματα έως και 30 ή 40 επιστρώσεις με πολύ υψηλή ακρίβεια [119-121].

**Βιβλιογραφία**

- [1] Glaze, W. H., Kang, J. W., Chaplin, D. H. *Science Engineering* (1987), 9, 355-352
- [2] Andreozzi, R., Carpio V., Insola A., Marotta A., *Catalysis Today* (1999), 53, 51-59
- [3] Haag W. R., Yao C. D., *Environmental Science & Technology* (1992), 26, 1005-1013
- [4] Buxton G.V., Greenstock C. L., Helman W. P., Roos A. B., *Journal of Physical Chemistry* (1988), 17, 513-886
- [5] Munter R., *Proceedings of the Estonian academy of Science and chemistry* (2001), 50, 59-80
- [6] Αντωνιάδου Μαρία, PhD, Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις, (2012), Πάτρα
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Review* 1 (2000) 1.
- [8] O. A. *Hougen* and K. M. *Watson*, "Chemical Process Principles," vol. III, Wiley, New York, 1943.
- [9] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.* (1995), 95, 69.
- [10] Goswami G. Vol. 10. American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, (1995), 10, 165-209.
- [11] Memming, R., "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion", *Topics in Current Chemistry*, (1988) 143, 79.
- [12] Πούλιος, Ι. "Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτρο-χημικών διεργασιών", *Τεχνικά Χρονικά*, (1993) 13, 49.
- [13] Pleskov, Y., "Solar Energy Conversion, A Photoelectrochemical Approach", Springer Verlag, (1990)
- [14] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, (2004), 32, 33-177
- [15] [https://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)
- [16] Heiserman D.L. (1992). *Exploring Chemical Elements and Their Compounds*. Tab Books.
- [17]. Housecroft C.E., Sharpe A. G. (2005). *Inorganic chemistry* (3η έκδοση). Pearson Education Limited.
- [18] Mackay K.M., Mackay R.A., Henderson W. (2002). *Introduction to modern inorganic chemistry* (1η έκδοση). CRC Press.
- [19] Wiberg E., Nils Wiberg N., Holleman A.F. (2001). *Inorganic chemistry*. Academic Press.
- [20] Μπαζάκης Ι.Α.. *Γενική Χημεία*. Αθήνα.

- [22] Σπηλιοπούλου Φωτεινή, Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, «Φωτοβολταϊκά στοιχεία οξειδία του ψευδαργύρου ZnO ευαισθητοποιημένα με οργανικές ενώσεις», Πάτρα, 2009
- [23] Devilliers David, Semiconductor Photocatalysis: Still an Active Research Area despite Barriers to Commercialization, *Energieia*, (2006), 17, 3
- [24] Gole L. James, Stout D. John, Burda Clemens, Lou Yongbing, Chen Xiaobo, J. Phys. Chem. B, (2004) 108, 1230-1240.
- [25] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/minerals.html>,
- [26] Palmisano L., Sclafani A., J. Heterogeneous Photocatalysis, Schiavello M., 9ed.) Vol 3, Wiley & Sons, 1997
- [27] Fujishima A. Tryk D.A., Springer, (1999), 2, 196
- [28] Hermann J.M., J. Catalysis Today, (1999), 53,115
- [29] Yu J., Yu J. C., Leung M.K-P, Ho W., Cheng B., Zhao X., Zhao J., J. Catalysis, (2003) , 217, 69
- [30] Sun B. Smirniotis P.G., J. Catalysis Today, (2003), 88, 1
- [31] Mills A. and Le Hunte S., J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry, (1997), 108, 1-35
- [32] Devilliers D. *Energieia*, (2006), 17, 1
- [33] Fujishima, A., and Honda, K., J. Chem. Soc., (1971), 74, 355
- [34] Fujishima, A., and Honda, K., J. Institute of Industrial Science, (1970), 22, 478
- [35] Fujishima, A., Sugiyama, E., and Honda, K., Bull. Chem. Soc., (1971), 44, 304
- [36] Ι. Τσαγκάρης, Γ. Τσαγκάρης, Σ. Πετλεπές, “Θεμελιώδης Αρχές της Ατομικής και Μοριακής Δομής”, Ιωάννινα, (1987).
- [37] J.I. Pancove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications Inc., New York, (1971).
- [38] Πούλιος Ι., “Έτερογενής Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτρο- καταλυτική Αποικοδόμηση Ρύπων”, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, (2004)
- [39] Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis, Applied Catalysis B: Environmental, (2004), 49, 1-14
- [40] T. V. Gerven, G. Mulc, J. Moulijn, A. Stank, Chemical Engineering and Processing, (2007), 46 781–789.
- [41] C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, Catalysis Today, (2004), 96, 119–126.
- [42] Θ. Μανιός, Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, (2003) Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.
- [43] Ε. Θουλιώτης, Φυσική και τεχνικές εφαρμογές του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- [44] T. Lindgren: In Search of the Holy Grail of Photoelectrochemistry: A Study of Thin Film Electrodes for Solar Hydrogen Generation, (2004), PhD. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Sweden
- [45] X. Rocquefelte, F. Goubin, Y. Montardi, N. Viadere, A. Demoyrgues, A. Tressayd, M. Whangbo, S. Jobic, *Inorganic Chemistry*, (2005), 44, 3589.
- [46] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan NC, *Polymer*, (2001) 42, 261–272.
- [47] Eda G, Shivkumar S (2007) *J. Appl. Polym. Sci.*, (2007), 106, 475–487
- [48] Lee KH, Kim HY, Bang HJ, Jung YH, Lee SG, *Polymer*, (2003), 44, 4029–4034.
- [49] Yang Q, Li Z, Hong Y, Zhao Y, Qiu S, Wang C, Wei Y (2004) *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, (2004), 42, 3721–3726.
- [50] Koski A, Yim K, Shivkumar S, *Mater Lett*, (2004), 58, 493–497.
- [51] Zhao YY, Yang QB, Lu XF, Wang C, Wei Y, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, (2005), 43, 2190–2195.
- [52] McKee MG, Layman JM, Cashion MP, Long TE (2006) *Science*, (2006) 311, 353–355.
- [53] Larrondo L, St. John Manley R., *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.* (1981), 19, 909–920.
- [54] Sukigara S, Gandhi M, Ayutsede J, Micklus M, Ko F, *Polymer*, (2003), 44, 5721–5727.
- [55] Ding B, Kim H-Y, Lee S-C, Shao C-L, Lee D-R, Park S-J, Kwag G-B, Choi K-J, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, (2002), 40, 1261–1268.
- [56] Ki CS, Baek DH, Gang KD, Lee KH, Um IC, Park YH, *Polymer*, (2005), 46, 5094–5102.
- [57] Kim K-H, Jeong L, Park H-N, Shin S-Y, Park W-H, Lee S-C, Kim T-I, Park Y-J, Seol Y-J, Lee Y-M, Ku Y, Rhyu I-C, Han S-B, Chung C-P, *J. Biotechnol.*, (2005), 120, 327–339.
- [58] Lee JS, Choi KH, Ghim HD, Kim SS, Chun DH, Kim HY, Lyoo WS, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2004), 93, 1638–1646.
- [59] Zhang Y, Ouyang H, Lim CT, Ramakrishna S, Huang Z-M, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* (2005), 72, 156–165.
- [60] Huang C, Chen S, Lai C, Reneker Darrell H, Qiu H, Ye Y, Hou H, *Nanotechnology*, (2006), 17, 1558–1563.
- [61] Reneker DH, Chun I, *Nanotechnology*, (1996), 7, 216–223
- [62] Yuan X, Zhang Y, Dong C, Sheng J, *Polym. Int.*, (2004), 53, 1704–1710.
- [63] Buchko CJ, Chen LC, Shen Y, Martin DC, *Polymer*, (1999), 40, 7397–7407.
- [64] Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, Erman B, *Polymer*, (2002), 43, 3303–3309.
- [65] Yördem OS, Papila M, Mencelog˘lu YZ, *Mater. Des.*, (2008), 29, 34–44.
- [66] Mit-uppatham C, Nithitanakul M, Supaphol P, *Macromol. Chem. Phys.*, (2004), 205, 2327–2338.
- [67] Formhals A. US patent 1,975,504, 1934.

- [68] Formhals A. US patent 2,160,962, 1939
- [69] Formhals A. US patent, 2,187,306, 1940.
- [70] Formhals A. US patent, 2,323,025, 1943.
- [71] Kim, J-S., Reneker, D. H., *Polymer Eng. & Sci.*, (1999), 39, 849.
- [72] Fang, X., Reneker, D. H., J., *Macromol. Sci-Phys.*, (1997), 36, 169.
- [73] Taylor GI., *Proc. R. Soc.*, (1969), 313, 453–475.
- [74] Doshi J, Reneker DH. *J Electrostatics*, (1995), 35, 151–160
- [75] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB., *Polymer*, (2001), 42, 261–272.
- [76] Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, Erman B., *Polymer*, (2002), 43, 3303–3309.
- [77] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB., *Polymer*, (2001), 42, 261–272.
- [78] Boland ED, WnekGE, Simpson DG, Palowski KJ, Bowlin GL, *J. Macromol. Sci. Pu.r Appl. Chem.*, (2001), 38, 1231–1243.
- [79] Matthews JA, WnekGE, Simpson DG, Bowlin GL., *Biomacromolecules*, (2002), 3, 232–238.
- [80] Theron A, Zussman E, Yarin AL., *Nanotechnology*, (2001), 12, 384–390.
- [81] Tsaia PP, Schreuder-Gibson H, Gibson P., *Journal of Electrostatics*, (2002), 54, 333–341.
- [82] Berry JP. US patent 4965110, 1990.
- [83] Bornat A. US Patent 4689186. 1987.
- [84] Hohman MM, Shin M, Rutledge G, Brenner MP., *Applications. Physics of Fluids*, (2001), 13, 2221–2236.
- [85] Martin GE, Cockshott ID, Fildes FJT. US patent 4044404, 1977.
- [86] Martin GE, Cockshott ID, Fildes FJT. US patent 4878908, 1989.
- [87] Scopelianos AG. US patent, 5522879, 1996.
- [88] Stenoien MD, Drasler WJ, Scott RJ, Jenson ML. US patent.5866217, 1999.
- [89] Athreya SA, Martin DC., *Sensors and Actuators A—Physical*, (1999), 72, 203–216.
- [90] Buchko CJ, Chen LC, Shen Y, Martin DC. *Polymer*, (1999), 40, 7397–7407.
- [91] Buchko CJ, Slattery MJ, Kozloff KM, Martin DC., *J. Mat. Res.*, (2000), 15, 231–242.
- [92] Buchko CJ, Kozloff KM, Martin DC., *Biomaterials*, (2001), 22, 1289–1300.
- [93] Laurencin CT, Ambrosio AMA, Borden MD, Cooper Jr JA, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, (1999), 1, 19–46.
- [94] Buchko CJ, Chen LC, Shen Y, Martin DC., *Polymer*, (1999), 40, 7397–7407.
- [95] Fertala A, Han WB, Ko FK., *J. Biomed. Mater. Res.* (2001), 57, 48–58.
- [96] Huang L, McMillan RA, Apkarian RP, Pourdeyhimi B, Conticello VP, Chaikof EL., *Macromolecules*, (2000), 33, 2989–2997.

- [97] Coffee RA. PCT/GB97/01968, 1998.
- [98] Jin HJ, Fridrikh S, Rutledge GC, Kaplan D., Abstracts of Papers American Chemical Society, (2002), 224, 408.
- [99] Martindale D. Scientific American (2000), 34–6.
- [100] Smith D., Reneker DH. PCT/US00/27737. 2001.
- [101] Smith D, Reneker DH, Schreuder GH, Mello C, Sennett M, Gibson P. PCT/US00/27776, 2001.
- [102] Chamberlain G, Joyce M. Design News (1990), 20.
- [103] Gibson PW, Schreuder-Gibson HL, Riven D., AI.Ch. E. J., (1999), 45, 190–195.
- [104] Norris ID, Shaker MM, Ko FK, Macdiarmid AG., Synthetic Metals, (2000), 114, 109–114.
- [105] Yun KS, Cho BW, Jo SM, Lee WI, Park KY, Kim HS, Kim US, Ko SK, Chun SW, Choi SW. PCT/KR00/00501, 2001.
- [106] Waters CM, Noakes TJ, Pavery I, Hitomi C. US patent 5088807, 1992.
- [107] Bognitzki M, Hou H, Ishaque M, Frese T, Hellwig M, Schwarte C, et al., Adv. Mater., (2000), 12, 637–640.
- [108] Hou HQ, Jun Z, Reuning A, Schaper A, Wendorff JH, Greiner A., Macromolecules, (2002), 35, 2429–2431.
- [109] Hohman M.M, Shin M, Rutledge G, Brenner M.P., Phys. Fluids, (2001), 13, 2221–2236.
- [110] Li D, Xia Y., Adv. Mater., (2004), 16, 1151–1170.
- [111] Li M, Mondrinos M.J, Gandhi M.R, Ko F.K, Weiss A.S, Lelkes P.I., Biomaterials, (2005), 26, 5999–6008.
- [112] Geffcken W, Berger E, Jena, (1939), 736, 411
- [113] [ytca.com/dip\\_coating](http://ytca.com/dip_coating)
- [114] C. Jeffrey Brinker Chapter 10/ Dip Coating, Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, 233-261
- [115] [wikipedia.org/wiki/Dip-coating](http://wikipedia.org/wiki/Dip-coating)
- [116] Rahaman, M.N. (2007). Ceramic Processing. Boca Raton: CRC Press, 242–244
- [117] Quéré, David, Annual Review of Fluid Mechanics, (1999), 31, 347–384
- [118] L. D. Landau, B. G. Levich, Acta Physiochim, (1942), 17, 42-54
- [119] O. Stern Z. Elektrochem. (1924), 30, 508
- [120] H. Schröder, Academic Press, New York - London, (1969), 5, 87 - 141
- [121] H. Dislich, Angew. Chem. Int. Ed. 6 (1971) 363
- [122] Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I. G., Applied Catalysis B Environmental, (2001), 29, 167
- [123] A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Titorencu, V. Trusca, E. Vasile, Bioelectrochemistry, (2012), 87, 124–131

- [124] M.S. Al Hoshana, A.A. BaQaisb, M.I. Al-Hazaa, A.M. Al-Mayouf, *Electrochim.Acta*, (2012), 62, 390–395.
- [125] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, K.O. Varghese, C.A.Grimes, *Nanotechnology*, (2007), 18, 11.
- [126] K. Das, S. Bose, A.J. Bandyopadhyay, *Biomed, Mater. Res.*, (2009), 90, 225–237.
- [127] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, *Nano Lett.*, (2007), 7, 1286
- [128] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Ariani, *J. Mater. Sci.*, (2004), 39, 4239
- [129] S.K. Pradhan, P.J. Reucroft, F. Yang, A. Dozier, *J. Cryst. Growth*, (2003), 256, 83.
- [130] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 3165.
- [131] A. Sadeghzadeh Attar, S.H. Mirdamadi, F. Hajiesmaeilbaigi, M. Sasani Ghamsari, *J. Mater. Sci. Technol.*, (2007), 23, 611.
- [132] L. Zhao-Hui, S. Xun-Jia, H. Gen-Liang, B. Song, X. Zhou, J. Hai-Peng, *Mater. Lett.*, (2012), 89, 309.
- [133] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, Dhayalan Velauthapillai, S. Agilana, R. Balasundaraprabhu, *Optik.*, (2015), 126, 2491–2494

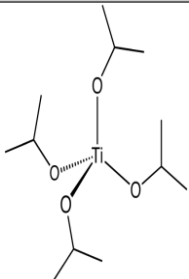
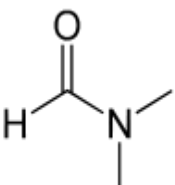
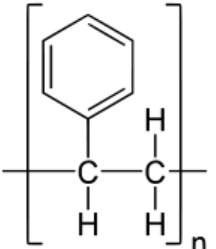
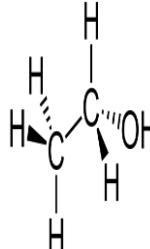


## 2.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Παρασκευή σωλήνων διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>)

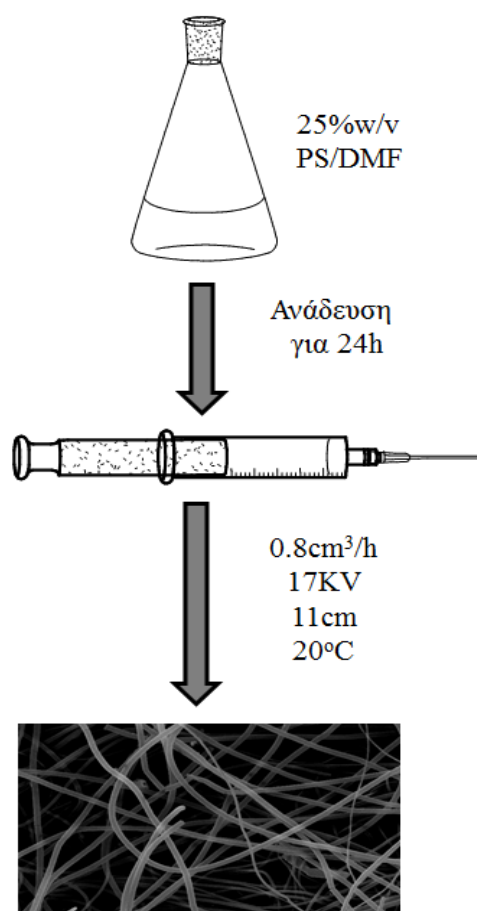
Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και συνοπτικά τα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 2.1: Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων

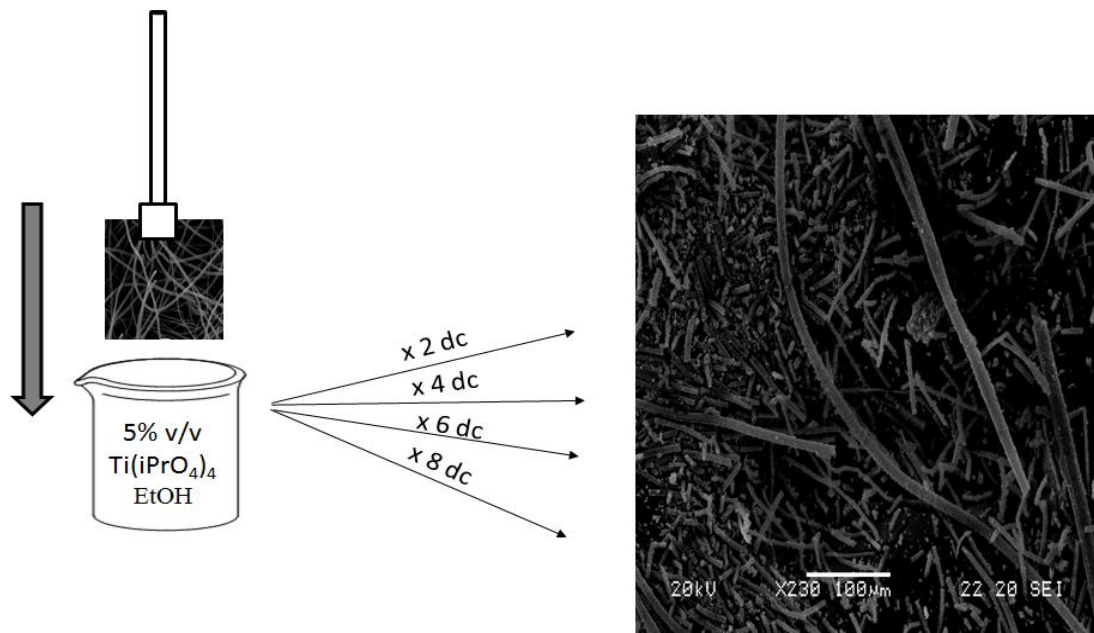
Εμπορικό όνομα	Ti(iPrO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Ισοπροπο- ξειδίο του τιτανίου	DMF Διμέθυλο- φορμαμίδιο	PS Πολύστυρένιο	Αιθανόλη EtOH
Όνομασία κατά IUPAC	Titanium (IV) isopropoxide	N,N-Dimethyl- methan-amide	Poly (1- phenylethene)	Ethanol
Μοριακός τύπος	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	[CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Φυσική κατάσταση	Υγρό	Υγρό	Στερεό	Υγρό
M.B.	284,22	73,09	192.000	46,07
Εταιρία παραγωγής	Sigma Aldrich	Merck	Sigma Aldrich	Merck
Πυκνότητα	0,96	0,948	0,96 - 1,04	0,789
Καθαρότητα %	97 %	99 %	-	99,5 %
Συντακτικός τύπος				

Παρασκευάζεται διάλυμα 40ml πολυστυρενίου 25% w/v σε δυμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24h. Στην συνέχεια υποβάλλεται σε electrospinning με ταχύτητα ροής ρευστού  $0.8\text{cm}^3/\text{h}$ , απόσταση βελόνας από τον συλλέκτη 11cm, εφαρμοζόμενη τάση 17 KV και θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . Οι ίνες που παρασκευάστηκαν χωρίζονται σε 4 ίσα μέρη και υποβάλλονται σε διαδικασία επίστρωσης με εμβάπτιση (dip-coating) σε διάλυμα 5%v/v ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε αιθανόλη και η διαδικασία της εμβάπτισης επαναλαμβάνεται 2, 4, 6 και 8 φορές αντίστοιχα. Μετά από κάθε εμβάπτιση τα δείγματα αφήνονται για 1min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Τα τέσσερα δείγματα πυρώνονται με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  για 3 ώρες στους  $450^\circ\text{C}$ .

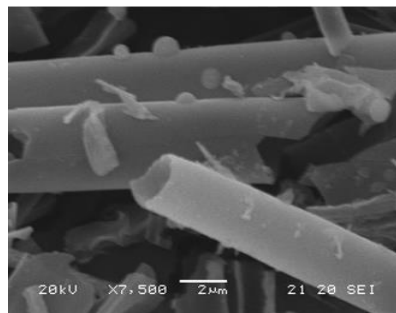
Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται το εμπορικό προϊόν Degussa P25 με το οποίο συγκρίνονται τα δείγματα ως προς τη φωτοκαταλυτική τους ικανότητα. Οι κωδικές ονομασίες φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 2.2.



**Εικόνα 2.1.1** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής ιών PS



↓ Έψηση στους 450° C  
για 3 ώρες



Εικόνα 2.1.2: Σχηματική απεικόνιση παρασκευής σωλήνων  $\text{TiO}_2$

Πίνακας 2.2: Κωδικές ονομασίες των δειγμάτων

A/A	Κωδική ονομασία	Επανάληψη διαδικασίας Dip-coating
1	T2	2
2	T4	4
3	T6	6
4	T8	8

## 2.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν είναι:

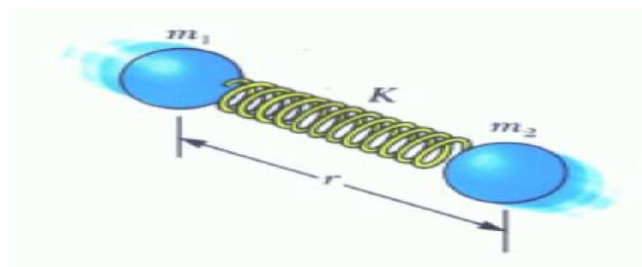
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν στα δείγματα
- Θερμική ανάλυση (TA) για την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων
- Ποροσιμετρία αζώτου (BET) για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για την μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για την μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων
- Περίθλαση ακτίνων  $-X$  (XRD) για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων
- Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X(XPS) για την μελέτη της ατομικής σύστασης, τη δομή και την οξειδωτική κατάσταση των δειγμάτων

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών έγινε με τις εξής μεθόδους:

- Μέτρηση UV-Vis (DRS) για την μέτρηση του φάσματος απορρόφησης και τον υπολογισμό του χάσματος ζώνης (band gap) των δειγμάτων
- Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων μονοξειδίου του αζώτου (NO)
- Φωτοκαταλυτική διάσπαση χρωστικών (methylene blue)

### 2.2.1 Φασματοσκοπία υπερόθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Η θεωρία των μοριακών διεγέρσεων περιγράφεται απλά με το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από δυο σφαίρες μάζας  $m$ , συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται από μια σταθερά  $k$  (εικόνα 2.2.1.1).



Εικόνα 2.2.1.1: Ταλάντωση διατομικού μορίου

Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου, δίνεται από την σχέση:

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.1)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά δύναμη, και  $\mu$  είναι η ανοιγμένη μάζα που δίνεται από την σχέση:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{ma} + \frac{1}{mb} \quad (2.2)$$

$ma$ ,  $mb$  είναι οι μάζες των σφαιρών.

Επιπλέον, η ενέργεια του συστήματος, σύμφωνα με την θεωρία του κλασσικού αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από την σχέση

$$E = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.3)$$

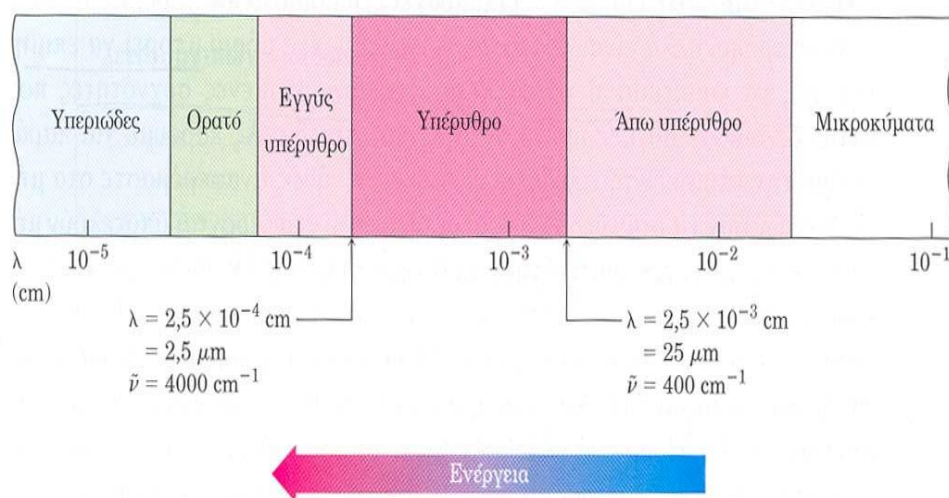
όπου  $x$  είναι η μετατόπιση του ελατηρίου. Επειδή το  $x$  μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, κάθε τιμή ενέργειας κατά την κλασσική άποψη είναι επιτρεπτή,

συμπέρασμα, όμως, που κβαντομηχανικά δεν ευσταθεί. Έτσι, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$E = (n + 1/2) h\nu \quad (2.4)$$

όπου  $\nu$  είναι η συχνότητα δόνησης και  $n$  είναι ο κβαντικός αριθμός που παίρνει τιμές (0,1, 2, ...). Συνεπώς, η ενέργεια του κβαντομηχανικού ταλαντωτή μπορεί να είναι μόνο ακέραιο πολλαπλάσιο του  $1/2 h\nu$ . Η ενέργεια με  $n=0$ ,  $E_0=1/2 h\nu$ , ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν, γιατί είναι ανεξάρτητη από τις θερμικές κινήσεις των μορίων.

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό, πρόκειται δηλαδή για μήκη κύματος από  $\lambda=0.78$  έως  $1000\mu\text{m}$ . Η υπέρυθη περιοχή διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο ( $12500$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), το μέσο υπέρυθρο ( $4000$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$ ) και τέλος το άπω υπέρυθρο ( $400$  έως  $20\text{ cm}^{-1}$ ) (εικόνα 2.2.1.2) [1,2,3].



Εικόνα 2.1.1.2: Περιοχή υπέρυθρου

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου συνεπάγεται την αλληλεπίδραση ενός μορίου με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Οφείλεται σε μεταπτώσεις των μορίων από μια δονητική ή περιστροφική κατάσταση σε μια άλλη. Όταν ένα οργανικό μόριο ακτινοβολείται με ενέργεια υπέρυθρου, ορισμένες συχνότητες απορροφώνται από το μόριο. Οι συχνότητες απορρόφησης αντιστοιχούν στις ποσότητες ενέργειας που απαιτούνται για να αυξηθεί το πλάτος συγκεκριμένων μοριακών δονήσεων, όπως οι τάσεις και οι κάμψεις των δεσμών. Δεδομένου ότι κάθε λειτουργική ομάδα αποτελείται

από ένα συγκεκριμένο συνδυασμό δεσμών, παρουσιάζει και ένα χαρακτηριστικό σύνολο απορροφήσεων στο υπέρυθρο. Παρατηρώντας, λοιπόν, ποιες συχνότητες απορροφώνται από ένα μόριο και ποιες όχι, είναι δυνατό να προσδιορίσουμε τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριο [4].

Για να συμβεί απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο πρέπει να υπάρξει αλλαγή στη διπολική ροπή που χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο τρόπο δόνησης, δηλαδή το μόριο πρέπει να περιέχει ένα δίπολο το οποίο να δονείται με συχνότητα ίση με τη συχνότητα του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η μόνιμη διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση [8]:

$$\mu_0 = e x r \quad (2.5)$$

όπου  $e$  το φορτίο και  $r$  η απόσταση που χωρίζει τα θετικά από τα αρνητικά φορτία.

Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες αλλά αλλάζουν συνεχώς ως αποτέλεσμα των διαφόρων δονητικών και περιστροφικών κινήσεων που εκτελεί ένα μόριο. Βέβαια, όσα περισσότερα άτομα περιλαμβάνει ένα μόριο τόσες περισσότερες δονήσεις θα πραγματοποιεί. Για παράδειγμα ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα, θα πραγματοποιεί  $3N-6$  δονήσεις ενώ ένα γραμμικό  $3N-5$ . Οι δονήσεις που εκτελεί ένα μόριο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: σε δονήσεις τάσης (stretching) και σε δονήσεις κάμψης (bending). Χαρακτηριστικό των δονήσεων τάσης είναι η μεταβολή της αποστάσεως μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους και μπορεί να είναι δύο ειδών, συμμετρική και ασύμμετρη. Οι δονήσεις κάμψης από την άλλη χαρακτηρίζονται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging) και συστρεφόμενη (twisting) [8].

Έως το τέλος της δεκαετίας του 1960 τα φασματοφωτόμετρα τα οποία χρησιμοποιούνταν για την καταγραφή φασμάτων απορρόφησης στην περιοχή του υπέρυθρου ήταν φασματοφωτόμετρα διασποράς. Τα τυπικά μέρη τους απαρτίζονταν από την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, τον θάλαμο υποδοχής του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα ο οποίος διαχώριζε την ακτινοβολία και τέλος τον ανιχνευτή.

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας ο μονοχρωμάτορας αντικαταστάθηκε από το ιντερφερόμετρο Michelson και την χρήση του μαθηματικού μοντέλου των μετασχηματισμών Fourier [5]. Έτσι σήμερα η κλασσική διάταξη απορρόφησης

υπερύθρου στηρίζεται πλέον στο συμβολόμετρο Michelson και ονομάζεται για συντομία FT-IR (Fourier Transform InfraRed).

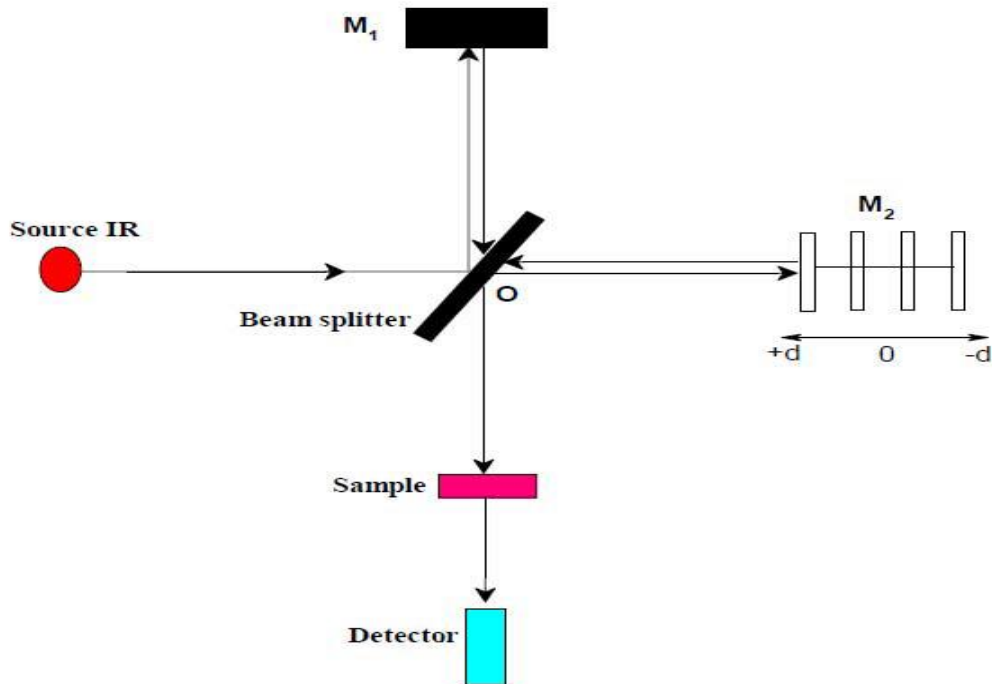
Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.

Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson (Σχήμα 2.1.1). Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία  $45^\circ$ , ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά.

Η ακτινοβολία που παράγεται από την IR πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M1 και το άλλο μισό στο M2. Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση L από το διαχωριστή. Η δέσμη ανακλάται και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή, αφού διανύσει απόσταση (L+d), ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Έτσι, η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι  $\delta=2d$ . Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με την διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο έχουμε επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή.





Σχήμα 2.1.1: Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson.

Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου  $\Delta L$  η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο η ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο  $\Delta L/\lambda$ . Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής [6].

Η χρήση οργάνων μετασχηματισμού Fourier παρουσιάζει αρκετά και σημαντικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο πλεονέκτημα σχετίζεται με την ικανότητα μέτρησης ασθενών σημάτων γνωστό και ως πλεονέκτημα Jaquinot (Jaquinot advantage), επειδή τα όργανα μετασχηματισμού Fourier αποτελούνται από λίγα μόνο οπτικά στοιχεία και καμία σχισμή δεν εξασθενίζει την ακτινοβολία. Κατά συνέπεια, η ισχύς της ακτινοβολίας, η οποία φθάνει στον ανιχνευτή, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή

των οργάνων που διασπείρουν την ακτινοβολία και συνεπώς ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι επίσης μεγαλύτερος.

Ένα δεύτερο πλεονέκτημα των οργάνων μετασχηματισμού Fourier είναι και η εξαιρετικά υψηλή διακριτική τους ισχύς και η επαναληψιμότητα ως προς το μήκος κύματος, τα οποία καθιστούν δυνατή την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων, όπου θα ήταν δύσκολος ο προσδιορισμός των μεμονωμένων φασματικών χαρακτηριστικών λόγω της πυκνότητας των γραμμών και των φασματικών επικαλύψεων.

Ένα τρίτο πλεονέκτημα μπορεί να αποδοθεί στο ότι όλη η πληροφορία, που βρίσκεται στην ακτινοβολία, φθάνει συγχρόνως στον ανιχνευτή. Το χαρακτηριστικό αυτό καθιστά δυνατή τη συλλογή δεδομένων για ολόκληρο το φάσμα σε ένα δευτερόλεπτο ή και λιγότερο.

Συνοπτικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι προτιμάται η φασματοφωτομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) επειδή και αυτή στηρίζεται στη χρήση του IR, επιτυγχάνεται αυξημένη διακριτική ικανότητα (R), αυξημένη ευαισθησία (S/N), απαιτείται μικρότερος χρόνος για τη λήψη δεδομένων και ταυτόχρονα έχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια.

Τα απύρωτα δείγματα που μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) προετοιμάστηκαν ως εξής: 1mg στερεάς προσδιοριζόμενης ουσίας λειοτρίφτηκε σε γουδί από αχάτη με 100mg KBr και στην συνέχεια η σκόνη συμπίεστηκε υπό κενό σε υδραυλικό πιεστήριο μέσα σε ειδικό υποδοχέα, έτσι ώστε να γίνει ένα διαφανές δισκίο, το οποίο τελικά τοποθετήθηκε στην πορεία της δέσμης της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το KBr χρησιμοποιείται διότι έχει πλεονέκτημα έναντι του NaCl να μην απορροφά καθόλου στο IR και επομένως δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

Το υγρό δείγμα (διάλυμα πολυστυρενίου) μελετήθηκε ως εξής: αρχικά φτιάχτηκε παστίλια (διαφανή δισκία) KBr υπό κενό στον ειδικό υποδοχέα και στην συνέχεια προστέθηκε 1 σταγόνα από το υγρό δείγμα. Τέλος για την μέτρηση του και την απόκτηση του φάσματος τοποθετήθηκε και αυτό στην πορεία της δέσμης του IR [7]. Τα φάσματα IR ελήφθησαν με την χρήση της συσκευής Perkin Elmer, Spectrum BX (FT-IR system) με 8 σαρώσεις στην περιοχή 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.2 Θερμική ανάλυση (Thermal analysis TA)**

Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis TA) σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) ορίζεται [19]: « ένα σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετράται μια ιδιότητα του δείγματος ή των προϊόντων μιας αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία σε καθορισμένο χρόνο»

Ο προγραμματισμός θερμοκρασίας του δείγματος μπορεί να περιλάβει ένα από τα παρακάτω [34]:

- (α) θέρμανση ή ψύξη με ένα καθορισμένο ρυθμό
- (β) διατήρηση του δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία
- (γ) οποιαδήποτε εναλλαγή μεταξύ των α και β

Επίσης, η ατμόσφαιρα του δείγματος μπορεί να είναι στατική ή δυναμική αποτελούμενη από [34]:

- (α) ένα αδρανές αέριο π.χ. ήλιο ή
- (β) ένα δραστικό αέριο π.χ. οξυγόνο ή
- (γ) μίγματα αερίων π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας ή
- (δ) κενό π.χ.  $10^{-6} - 10^{-3}$  Torr

Τα πλεονεκτήματα των TA έναντι των άλλων αναλυτικών τεχνικών συνοψίζονται στα εξής σημεία [21,22]

1. Οι ιδιότητες του δείγματος μπορούν να μελετηθούν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, κάνοντας χρήση ποικίλων προγραμμάτων θέρμανσης.
2. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σχεδόν σε οποιαδήποτε μορφή: , υγρή, στερεή (άμορφη ή κρυσταλλική) ή πηκτή (gel) κάνοντας χρήση διαφόρων υποδοχέων κατασκευασμένων από ποικίλα υλικά ( π.χ. λευκόχρυσο, αλούμινα, κτλ.).
3. Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, π.χ. της τάξεως 0.1 μg -10 mg. Όμως μη ομογενή δείγματα, σε συνδυασμό με τις μικρές ποσότητες που

απαιτούνται για την ανάλυση, δημιουργούν ορισμένες φορές προβλήματα στην εξασφάλιση αντιπροσωπευτικού δείγματος.

4. Η προετοιμασία του δείγματος είναι συνήθως απλή και προβλέπει τη λειοτριβήση και ομογενοποίηση των στερεών.
5. Το περιβάλλον (ατμόσφαιρα) του δείγματος καθορίζεται από τον αναλυτή.
6. Ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι μερικές ώρες.
7. Το κόστος αγοράς και λειτουργίας των ΤΑ οργάνων είναι σχετικά μικρό

Στα μειονεκτήματα των ΤΑ έναντι των άλλων αναλυτικών τεχνικών (π.χ. φασματοσκοπικών ή ηλεκτροχημικών) περιλαμβάνονται τα εξής [35]:

1. Είναι μη εκλεκτικές τεχνικές. Γι' αυτό πολλές φορές συμπληρώνονται με άλλες τεχνικές π.χ. IR ή μικροσκοπική ανάλυση. Επιπλέον, μπορούν να συνδυαστούν με άλλες τεχνικές για την ανάλυση των εκλυόμενων κατά την θερμική διεργασία του δείγματος αερίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι συνδυασμοί των ΤΑ με τη φασματοσκοπία μάζας και την υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), TG-MS και TG-FTIR αντίστοιχα.

2. Σε ποσοτικές μετρήσεις η ευαισθησία και ακρίβεια των ΤΑ τεχνικών ξεπερνά συνήθως το  $\pm 2\%$

Μεταξύ των διάφορων τεχνικών ΤΑ οι πιο σημαντικές και συχνά εφαρμοζόμενες είναι:

- Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetry, TG) κατά την οποία η μεταβολή της μάζας του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας, η οποία προγραμματίζεται (θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερή ταχύτητα, σε ειδική ατμόσφαιρα αερίου [23,24]). Οι αλλαγές του βάρους καταγράφονται ως καμπύλη TG. Με βάση τις θερμοσταθμικές καμπύλες μπορούμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά τις μεταβολές του βάρους κατά τη θέρμανση του δείγματος. Επίσης μας επιτρέπουν να βρούμε την θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να διασπάται η ουσία, τη πορεία της διάσπασης, την θερμοκρασία σχηματισμού ενός ενδιάμεσου προϊόντος, την θερμοκρασία στο τέλος της αντίδρασης, το βάρος του υπολείμματος και τα πτητικά συστατικά. Για να γίνουν ευκολότερα αντιληπτές οι μικρές αλλαγές κλίσης στις καμπύλες TG σχεδιάζεται και η παράγωγος της καμπύλης TG ως προς το χρόνο, δηλαδή η παραγοντική θερμοσταθμική καμπύλη (Derivative Thermogravimetry Curve,

DTG). Οι καμπύλες αυτές αποτελούν τη γραφική παράσταση της ταχύτητας της μεταβολής του βάρους του δείγματος  $dW/dt(\text{mg}/\text{min})$  σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ή το χρόνο. Αυτό επιτυγχάνεται με τον παραγοντικό θερμοζυγό [25]. Η λειτουργία του στηρίζεται είτε στην αρχή της επαγωγής, είτε στην αρχή των μετασχηματιστών [20].

- Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis DTA) [26-28] είναι η παλιότερη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Σαν ιδέα, αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1887 από τον Le Chatelier [29] καθώς ήταν ο πρώτος που σύγκρινε τις θερμοκρασίες δύο θερμομέτρων, εκ των οποίων το ένα ήταν στο δείγμα και το άλλο έξω από αυτό ενώ και τα δύο θερμαίνονταν σε κοινό λουτρό λαδιού. Στη συνέχεια το 1889 αναπτύχθηκε σαν μέθοδος θερμικής ανάλυσης από τον Roberts – Austen [30] ο οποίος πρότεινε τη καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας  $\Delta T$ , χρησιμοποιώντας θερμοζεύγος αναφοράς σε συνάρτηση με τον χρόνο ή τη θερμοκρασία με σκοπό την ανίχνευση των των συντελούμενων αλλαγών. Η μέθοδος αναπτύχθηκε στη συνέχεια, κυρίως βελτιώνοντας την πειραματική διευθέτηση και τις μεθόδους καταγραφής [31-33]. Συνεπώς κατά τη τεχνική DTA μελετάται η διαφορά θερμοκρασία  $\Delta T$  ( $\mu\text{V}$  ή  $^{\circ}\text{C}$ ) μεταξύ του δείγματος (S, Sample) και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς (R, Reference) το οποίο είναι συνήθως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το δείγμα καθώς και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας [20].

- Κατά τη τεχνική Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Differential Scanning Calorimetry DSC) το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από ανεξάρτητες πηγές θερμότητας η δε θερμοκρασία πρέπει να κρατηθεί ίδια στο δείγμα S και το δείγμα αναφοράς R. Το ποσό θερμότητας που πρέπει να προστεθεί στο S ή R για να επιτευχθεί αυτή η εξισορρόπηση θερμοκρασίας, καταγράφεται σταθερά σε όλο το εύρος της θερμοκρασίας και δίνεται το μέτρο του ποσού ενέργειας που απορροφάται ή εκλύεται (Ενθαλπία  $\Delta H$ ,  $\text{mJ}/\text{sec}$ ) σε ορισμένη μετάπτωση. Δηλαδή δίνει απευθείας θερμιδομετρικές μετρήσεις. Διακρίνονται δύο τύποι DSC:

(α) DSC ροής θερμότητας όπου οι υποδοχείς του δείγματος και του υλικού αναφοράς θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό σε ενιαίο χώρο

(β) DSC αντιστάθμισης ισχύος όπου οι δύο υποδοχείς δείγματος και υλικού αναφοράς θερμαίνονται από ανεξάρτητες πηγές θερμότητας όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή [20].

Η θερμική ανάλυση των πρόδρομων υλικών που παρασκευάστηκαν (απύρωτα δείγματα) πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό Netzsch STA 449C. Τα χωνευτήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από Pt. Οι καμπύλες θερμικής μεταβολής βάρους TG, διαφορικής θερμικής μεταβολής βάρους DTG και διαφορικής θερμιδομετρικής σάρωσης DSC ελήφθησαν με ρυθμό ανόδου 10K/min. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν περίπου 25mg.

### **2.2.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N<sub>2</sub> porosimetry)**

Μία από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό του πορώδους των μεσοπορωδών και μικροπορωδών υλικών είναι η προσρόφηση αζώτου στους 77 K. Η προσρόφηση αερίων έχει εφαρμοστεί ευρέως για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους των πόρων των πορωδών στερεών με επιφάνειες μεγαλύτερες από 2 m<sup>2</sup> /g. Η διεργασία της προσρόφησης η οποία παίρνει μέρος στην επιφάνεια του στερεού, βασίζεται κυρίως στην φυσική προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου, πάνω στην επιφάνειά τους σε θερμοκρασία ζέσης του υγρού αζώτου (T=77 K). Κάθε προσροφημένο μόριο καλύπτει στην επιφάνεια του πορώδους υλικού εμβαδόν ίσο με τη διατομή του. Γνωρίζοντας το εμβαδό της διατομής του προσροφημένου αερίου (π.χ. για το N<sub>2</sub>=16.2 Å<sup>2</sup> /μόριο) και υπολογίζοντας τον αριθμό των μορίων του αερίου που απαιτούνται για να επιτύχουμε μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός πορώδους υλικού, υπολογίζουμε το εμβαδόν της επιφάνειας του στερεού.

Η προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητικό) σε σταθερή θερμοκρασία περιγράφεται από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης. Οι ισόθερμοι προσρόφησης είναι διαγράμματα της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε κατάσταση ισορροπίας ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης P/P<sub>0</sub> σε σταθερή θερμοκρασία. P είναι η πίεση ισορροπίας και P<sub>0</sub> είναι η τάση ατμών (πίεση υγροποίησης) του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος. Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου εκφράζεται συνήθως σε μονάδες μάζας (g) ή όγκου ανηγμένου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP) [8,9].

Οι ισόθερμες έχουν ταξινομηθεί κατά IUPAC με βάση το σχήμα τους σε έξι γενικές κατηγορίες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.3.1 [10,11]:

- Μορφή I: Είναι γνωστή ως ισόθερμος Langmuir και εμφανίζεται σε μικροπορώδη υλικά τα οποία υφίσταται βαθμιαία προσρόφηση στην επιφάνεια τους και σχηματισμό μονομοριακού στρώματος (μονοστρώματος) του προσροφημένου μορίου

- Μορφή II: Εμφανίζεται σε μη πορώδη στερεά. Η ισόθερμος της μορφής αυτής παρουσιάζει αύξηση του προσροφημένου αερίου πέρα από το σημείο καμπής B ( $P/P_0 \sim 0.1-0.3$ ) που αντιστοιχεί στο σχηματισμό του μονοστρώματος.

- Μορφή III: Εμφανίζεται επίσης σε μη πορώδη υλικά, και οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις (δυνάμεις συνάφειας) στο προσροφητικό υλικό που είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου - προσροφητικού (δυνάμεις συνοχής).

- Μορφή IV: Είναι αυτή που παρατηρείται συνήθως κατά τη μελέτη της προσρόφησης στις επιφάνειες των μεσοποροδών υλικών. Το σχήμα της δείχνει πολυστρωματική προσρόφηση η οποία όμως ακολουθείται από υγροποίηση (τριχοειδή συμπίκνωση) του προσροφημένου αερίου στους μεσοπόρους του προσροφητικού. Η βασική διαφορά από την ισόθερμο τύπου II είναι ότι από το σημείο Γ αρχίζει επιπλέον και τριχοειδής συμπίκνωση στους μικρότερους πόρους, η οποία με αύξηση της πίεσης έως την τάση κορεσμού του αερίου ( $P/P_0=1$ ), οδηγεί σε προοδευτική πλήρωση ( $\Gamma\Delta Z$ ) όλων των πόρων με υγρό και στην εμφάνιση σημείου κορεσμού. Ο βρόγχος υστέρησης ( $\Gamma\Delta Z\eta\Gamma$ ) αποτελεί το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ισόθερμων τύπου IV.

- Μορφή V: Η ισόθερμος αυτή τείνει σε κάποιο σημείο κορεσμού σε υψηλές μερικές πιέσεις και λαμβάνονται όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου - προσροφητικού είναι αρκετά μικρές. Είναι παρόμοια με την ισόθερμο τύπου III αλλά με τάση κορεσμού.

- Μορφή VI: Μη συνηθισμένη μορφή βηματικής προσρόφησης που παρατηρείται σε ομοιόμορφα, μη πορώδη υλικά [9].

Το σχήμα της ισόθερμης δίνει απευθείας πληροφορίες για:

α) τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας (ασθενείς ή ισχυρές αλληλεπιδράσεις),

β) τη μονοστρωματική - πολυστρωματική προσρόφηση,

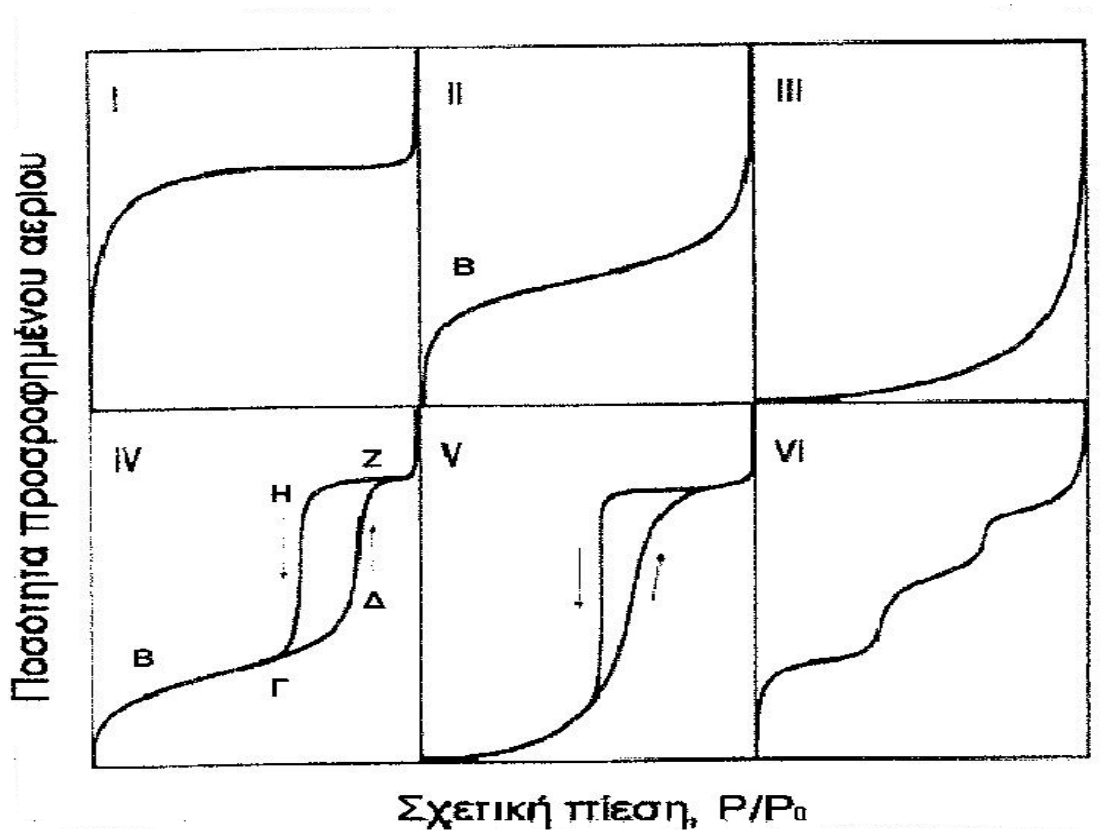
- γ) την πλήρωση και το άδειασμα των πόρων,
- δ) τη δομή των πόρων (μέγεθος και σχήμα) και
- ε) την προσρόφηση κατά στρώμα.

Ειδικότερα, η διεργασία της προσρόφησης στους μεσοπόρους, κυριαρχείται από την προσρόφηση κατά στρώματα και την τριχοειδή συμπύκνωση, ενώ η πλήρωση των μικροπόρων ελέγχεται από ισχυρές αλληλεπιδράσεις [8].

Οι ισόθερμες εκρόφησης παρουσιάζουν συχνά υστέρηση σε σχέση με τις ισόθερμες προσρόφησης. Ο βρόγχος υστέρησης οφείλεται σε φαινόμενα συμπύκνωσης – εξάτμισης στους πόρους. Η μορφή του βρόγχου υστέρησης είναι ενδεικτική για το σχήμα των πόρων. Έτσι οι καμπύλες που εμφανίζουν υστέρηση μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης έχουν ταξινομηθεί κατά IUPAC σε τέσσερις κατηγορίες οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 2.2.3.2. Οι βρόγχοι τύπου H1 και H2 συναντώνται σε υλικά τα οποία αποτελούνται από συσσωματωμένα ή συμπαγή σφαιρικά σωματίδια με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα (τύπος H1) ή μη (τύπος H2). Η υστέρηση αποδίδεται συνήθως στο διαφορετικό μέγεθος του στομίου και του κυρίου σώματος του πόρου καθώς και στην επίδραση του δικτύου σχηματισμού πόρων. Οι βρόγχοι H3 και H4 παρατηρούνται συνήθως σε υλικά με στενόμακρους πόρους σχήματος σχισμής με ομοιόμορφες διαστάσεις (H4) ή μη (H3) [9,11].

Η θεωρία της προσρόφησης σε μία επιφάνεια αναπτύχθηκε από τον Langmuir. Αυτός θεώρησε ότι η προσρόφηση ανταποκρίνεται σε μια δυναμική ισορροπία μεταξύ του αερίου και του της στερεής επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος, πάχους ενός μορίου. Οι Brunnauer, Emmett και Teller (BET) επέτειναν αυτή την θεωρία και εισήγαγαν τη θεωρία της προσρόφησης πολλαπλών μοριακών στρωμάτων δίνοντας μια εξίσωση που φέρει το όνομά τους και περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (π.χ. N<sub>2</sub>) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητικού:





**Σχήμα 2.2.3.1:** Τυπικές μορφές ισόθερμες προσρόφησης σύμφωνα με τη κατάταξη IUPAC [11]

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)}{VmC} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.6)$$

$P$ : η μερική πίεση του προσροφημένου αερίου

$P_0$ : η τάση ατμών του στη θερμοκρασία του πειράματος

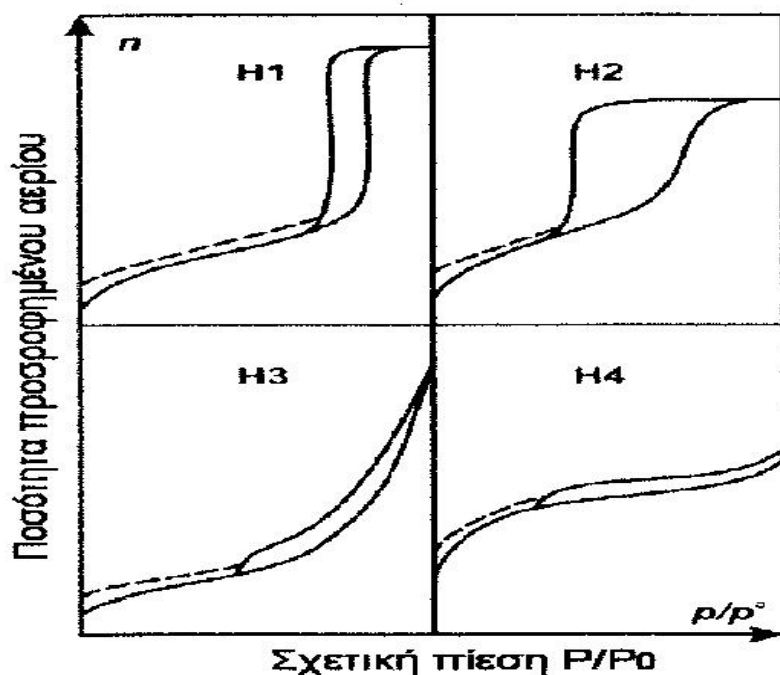
$V$ : ο όγκος του προσροφημένου αερίου σε πίεση  $P$

$V_m$ : ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού

$C$ : σταθερά της σχέσης BET

Η εξίσωση BET εκφράζεται στην γραμμική της μορφή ( $y=ax+b$ , με  $x=P/P_0$ ) από την οποία η γραμμή BET είναι ευθεία. Αυτό συμβαίνει με πολύ καλή ακρίβεια στην περιοχή  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$ , όταν η ισόθερμος προσρόφησης είναι του τύπου II ή IV. Από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή, υπολογίζονται οι παράμετροι

$V_m$  και  $C$ . Στη συνέχεια με τη βοήθεια της σχέσης (2.7) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια σε  $m^2/g$  :



**Σχήμα 2.2.3.2:** Βρόχοι υστέρησης σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC κατά την φυσική προσρόφηση σε πορώδη υλικά [11]

$$S = \frac{V_m \left( \frac{cc}{g} \right)}{V_i \left( \frac{cc}{mol} \right)} \omega (A^2/\mu\text{όριο}) NA (\mu\text{ορια}/\text{mol}) \quad S = 4.365 V_m (m^2/g) \quad (2.7)$$

Όπου  $V_m$ : ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού,  $V_i$ : ο γραμμομοριακός όγκος,  $\omega$ : το εμβαδό της διατομής του προσροφημένου αερίου και  $NA$ : ο αριθμός Avogadro

Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου πραγματοποιήθηκαν στην συσκευή “AUTOSORB-1 της Quantachrome στους 77K”. Πριν από κάθε μέτρηση τα πυρωμένα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία απαέρωσης η οποία περιλάμβανε θέρμανση στους 80°C για 6 ώρες υπό πίεση  $10^{-3}$  mbar. Η διαδικασία απαέρωσης είναι αναγκαία για τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες ώστε να μετρηθεί η καθαρή επιφάνεια του δείγματος [12]. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν σε H/Y όπου επεξεργάστηκαν με κατάλληλο λογισμικό και η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με την μέθοδο BET.

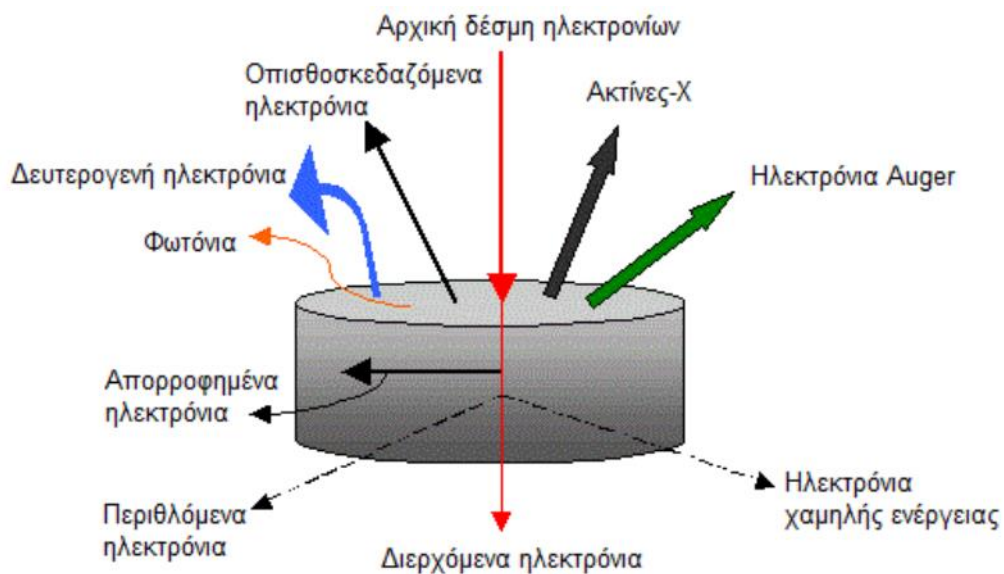
### **2.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μια από τις σύγχρονες μεθόδους μελέτης της μικροδομής ποικίλων υλικών. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μελετάται η μορφολογία των υλικών, όπως το μέγεθος, το σχήμα και η διάταξη των σωματιδίων, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους και οι ασυνέχειες της επιφάνειας. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) μελετά τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μιας ισχυρής ενεργειακά και καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος (βάθος αλληλεπίδρασης : 100nm – 5μm). Η δέσμη των ηλεκτρονίων έχει χαρακτηριστικό μήκος κύματος της τάξης του 0,01 nm [13,14].

Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προσπέσει στο δείγμα, μπορεί να προκαλέσει διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων, μέσα από τις οποίες είναι δυνατή η άντληση πληροφοριών για το δείγμα που εξετάζεται. Τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται διαφορετικά, ανάλογα με την αλληλεπίδρασή τους με το δείγμα (εικόνα 2.2.4.1). Αν το δείγμα είναι λεπτό, ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων διέρχεται από αυτό χωρίς απώλεια ενέργειας. Πολλά ηλεκτρόνια λόγω της αλληλεπίδρασής τους με το δείγμα υφίστανται σκέδαση και χάνουν μέρος της κινητικής τους ενέργειας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια με τη μικρότερη κινητική ενέργεια θα παραμείνουν μέσα στο δείγμα. Ένα άλλο κλάσμα των ηλεκτρονίων περιθλάται από κατάλληλα προσανατολισμένα κρυσταλλικά επίπεδα και παρέχουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (diffracted electrons).

Κάποια ηλεκτρόνια διεγείρουν χαρακτηριστικές δονήσεις του στερεού, οι οποίες μελετώνται αναλύοντας την απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων συγκρούεται με τα άτομα του στερεού και ανακλάται προς τα πίσω (back scattering). Η οπισθοσκέδαση είναι εντονότερη όσο αυξάνει η μάζα του δείγματος. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων προκαλεί τη δημιουργία ακτινών-X και δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger. Αρκετά ηλεκτρόνια χάνουν διαδοχικά ενέργεια σε διαδοχικές ανακλαστικές συγκρούσεις. Αυτά ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons). Για πολλά από αυτά η τελευταία απώλεια ενέργειας συμβαίνει στην επιφάνεια, ακριβώς πριν διαφύγουν από το στερεό. Τέλος, προκαλείται εκπομπή φωτονίων, η οποία δημιουργεί καθοδοφωταύγεια

(cathodoluminescence) και προκύπτει από ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και θετικών ιόντων [14, 15].

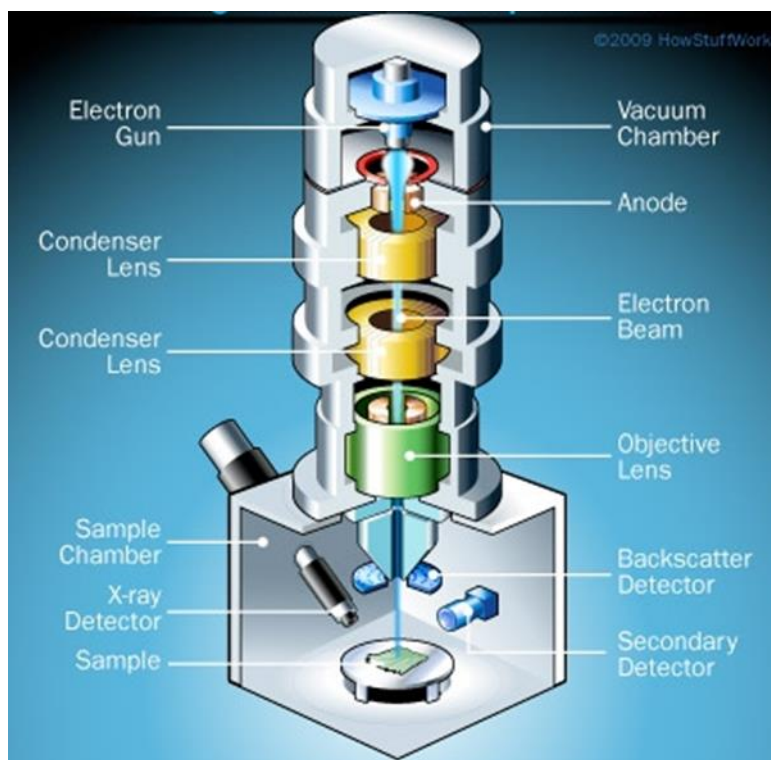


**Εικόνα 2.2.4.1:** Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων-δείγματος στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Κατά βάση ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από μια πηγή ηλεκτρονίων από την οποία ένα ρεύμα ηλεκτρονίων δημιουργείται και επιταχύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια ενός θετικού δυναμικού, μια σειρά από μεταλλικά διαφράγματα και μαγνητικούς φακούς που επιτρέπουν την εστίαση του ρεύματος ηλεκτρονίων σε μια λεπτή, μονοχρωματική δέσμη, ειδικό δειματοφορέα και διάφορους ανιχνευτές που μπορούν να καταγράψουν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις του δείγματος με τη μονοχρωματική δέσμη (εικόνα 2.2.4.2).

Η τεχνική SEM λειτουργεί με βάση τη σάρωση του δείγματος με μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των ανακλώμενων (back scattered) και των δευτερογενών (secondary) ηλεκτρονίων. Οι κατάλληλοι ανιχνευτές στο θάλαμο του δείγματος, οι οποίοι συλλέγουν τα ηλεκτρόνια, σχηματίζουν το είδωλο σε καθοδικό σωλήνα αναπαράγοντας με αυτόν τον τρόπο τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας του δείγματος με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από τη διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας. Τα μέρη της επιφάνειας που είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά ενώ αν είναι κάθετα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται σκοτεινά. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές ενέργειες (10-50 keV) και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση αυτού, καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται [16].



**Εικόνα 2.2.4.2:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Η μορφολογία των σωλήνων  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκαν με την φωτογράφιση τους σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 5600.

### **2.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscope – TEM)**

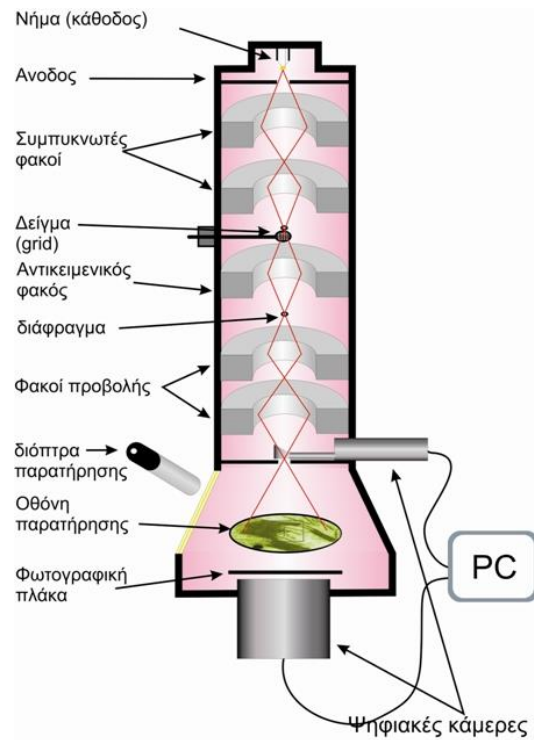
Σε ένα συμβατικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80-120 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φτάνουν μέχρι τα 3 MV.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στην συνέχεια με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση δέσμης. Μετά το δείγμα τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με την βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (επίσης μαγνητικού πεδίου) σε μια φθορίζουσα οθόνη. Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό ανάλογα βέβαια και με την πυκνότητα και την στοιχειακή σύνθεση του (π.χ. 5-100nm για ηλεκτρόνια 100kV). Η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνεται στο σχήμα 2.2.5.1 και στο σχήμα 2.2.5.2 απεικονίζεται η πορεία των ηλεκτρονίων.

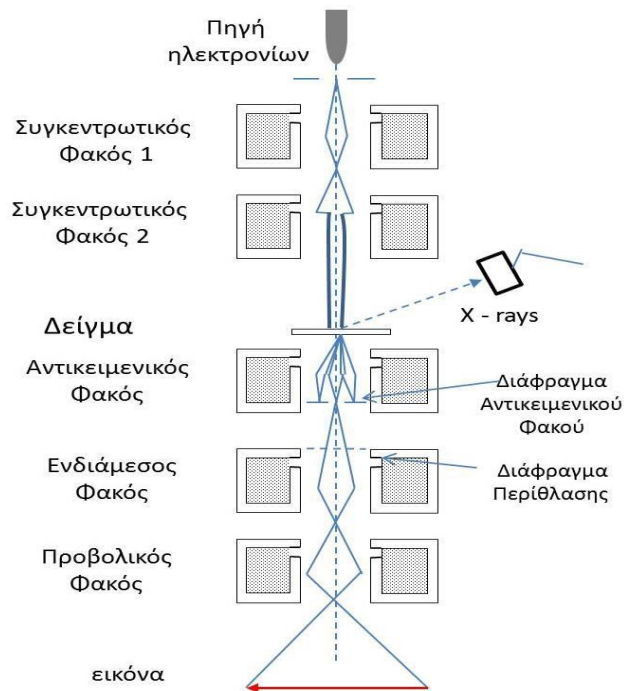
Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων, (ή ηλεκτρικό πυροβόλο), το οποίο είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμοηλεκτρονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στη εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκεται 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 του  $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  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 μικρόμετρων στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο.

Το αντικείμενο στην περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, έχει την μορφή λεπτού δισκίου, το πάχος του οποίου είναι από μερικές δεκάδες μέχρι εκατοντάδες nm. Για τη προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως: λέπτυνση με δέσμη ηλεκτρονίων, χρήση μικροτόμων υψηλής λεπτότητας, χημική λέπτυνση, σχισμός παράλληλα σε κρυσταλλικά επίπεδα και βομβαρδισμός με δέσμες ιόντων. Η πλευρική διάσταση του δείγματος το οποίο έχει συνήθως τη μορφή δισκίου είναι μερικά mm. Το δείγμα εισάγεται στον θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων. 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.



**Εικόνα 2.2.5.1 :** Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM)



**Σχήμα 2.2.5.2:** Πορεία ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης

Ο αντικειμενικός φακός ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου δείγματος (περίθλαση Fraunhofer), η οποία αποτελεί το μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Αυτό επιτρέπει να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή του αντικειμένου με έναν τρόπο ανάλογο εκείνου που χρησιμοποιείται στη περίπτωση της περίθλασης 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 μία τελευταία μεγέθυνση σε φθορίζουσα οθόνη για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

Η μορφολογία των σωλήνων  $\text{TiO}_2$  μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, TEM που λήφθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υψηλής διακριτικής ικανότητας JEOL 2010 με πηγή ηλεκτρονίων κρύσταλλο  $\text{LaB}_6$  και τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων 200 kV. Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις TEM παρασκευάστηκαν με εξάτμιση μιας σταγόνας αιωρήματος του δείγματος σε αιθανόλη (μετά από ανάδευση με χαμηλής ισχύος υπερήχους) πάνω σε διάτρητο φιλμ με άνθρακα υποστηριγμένο σε ένα κυκλικό πλέγμα χαλκού διαμέτρου 3 mm και 300 mesh.

### **2.2.6. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffractometry, XRD)**

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, πολύ μικρού μήκους κύματος το οποίο περιλαμβάνεται στην περιοχή από 10 έως 0.01 nm. Τα όρια αυτά επιπροσθούν με δύο άλλες περιοχές των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων: την περιοχή των υπεριωδών ακτίνων και την περιοχή των ακτίνων  $\gamma$  αντιστοίχως. Για μία εποπτική εικόνα των ορίων του μήκους κύματος των ακτίνων X παρατίθεται το σχήμα 1. Η μόνη διαφορά αυτών των ακτίνων από τις ακτίνες X του ίδιου μήκους κύματος, είναι ο διαφορετικός τρόπος παραγωγής τους. Οι ακτίνες  $\gamma$  εκπέμπονται κυρίως κατά τη μεταστοιχείωση ραδιενεργών ατόμων, οι υπεριώδης ακτίνες ακτινοβολούνται από πολύ θερμά σώματα ή εκπέμπονται από ιονισμένα αέρια, ενώ οι ακτίνες-X παράγονται κυρίως κατά την πρόσκρουση ταχύτητα κινούμενων ηλεκτρονίων σε μεταλλικό σώμα.



Ιδιότητες που έχουν οι ακτίνες X και δεν έχουν οι άλλες φωτεινές ακτίνες είναι:

1. Η μεγάλη διαπεραστική τους ικανότητα, που οφείλεται στο πολύ μικρό μήκος κύματος που έχουν. Όταν βομβαρδίσουμε ένα υλικό σώμα, π.χ. έναν ανθρώπινο οργανισμό με ακτίνες X, το διαπερνούν σε βαθμό που εξαρτάται από το μήκος κύματός τους και από την πυκνότητα του σώματος. Τα κόκαλα π.χ. έχουν πιο μεγάλη πυκνότητα από τις σάρκες και γι' αυτό οι ακτίνες X, ενώ διαπερνούν τις σάρκες, δεν διαπερνούν τα κόκαλα.

2. Ιονίζουν τα σώματα που διαπερνούν κι έτσι προκαλούν βιολογικές επιδράσεις στους ζωντανούς ιστούς.

3. Προκαλούν το φθορισμό διαφόρων σωμάτων

Οι ακτίνες X αντιδρούν με την ύλη όταν προσπίπτουν σε αυτή. Η ύλη απορροφά μέρος των ακτίνων X, και κατά μεγάλο μέρος τις σκεδάζει ή τις περιθλά ή τις ανακλά. Αναλόγως με το τι συμβαίνει κατά την αλληλεπίδραση ακτίνων X και ύλης εμφανίζονται τα εξής φαινόμενα:

- Compton
- Bragg σκέδαση ή Thomson φαινόμενον
- Fluorescence (Φθορισμός)
- Φαινόμενο Beer
- Δημιουργία Photoelectrons

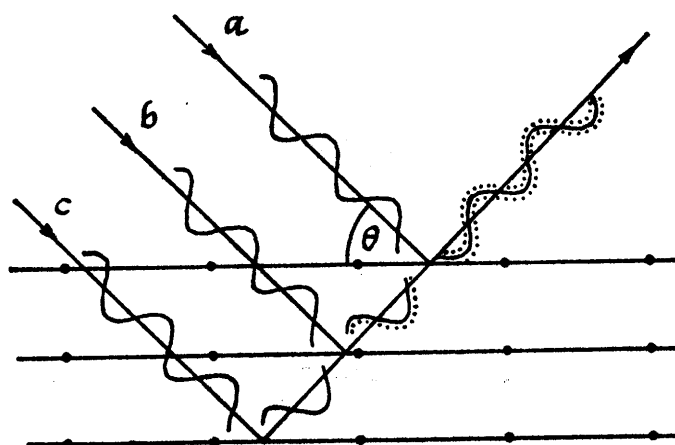
Στη οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

- της διάθλασης από πρίσματα και
- της περίθλασης από κατάλληλο φράγμα.

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις της επιστήμης. Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg [18] έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 2.2.6.1).



**Σχήμα 2.2.6.1:** Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα

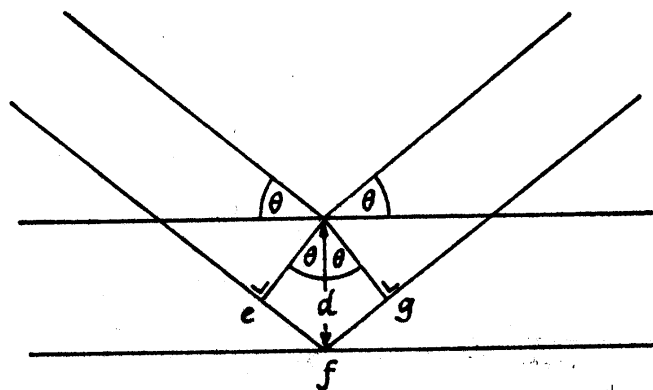
Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η a ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

όπου:  $n$  ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων  $X$ ,  $d$  η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και  $\theta$  η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 2.2.6.2).

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά  $d$ . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- κρατούμε σταθερό το  $\theta$  και μεταβάλλουμε το  $\lambda$  (Μέθοδος Laue)
- κρατούμε σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλουμε τη γωνία  $\theta$  (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).



**Σχήμα 2.2.6.2:** Ανάκλαση ακτίνων  $X$

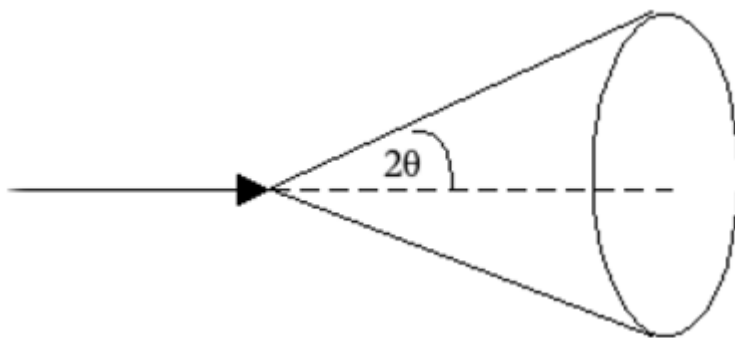
#### Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)

Στη μέθοδο αυτή (σχήμα 2.2.6.3) ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών  $\mu\text{m}$ ), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία εδώ, κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες. Θα συμπεριφέρεται δηλαδή σαν ανεξάρτητος κρύσταλλος. Όμως τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή όμως ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης  $\theta$  λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος.

Έτσι όταν οι ακτίνες –  $X$  προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια

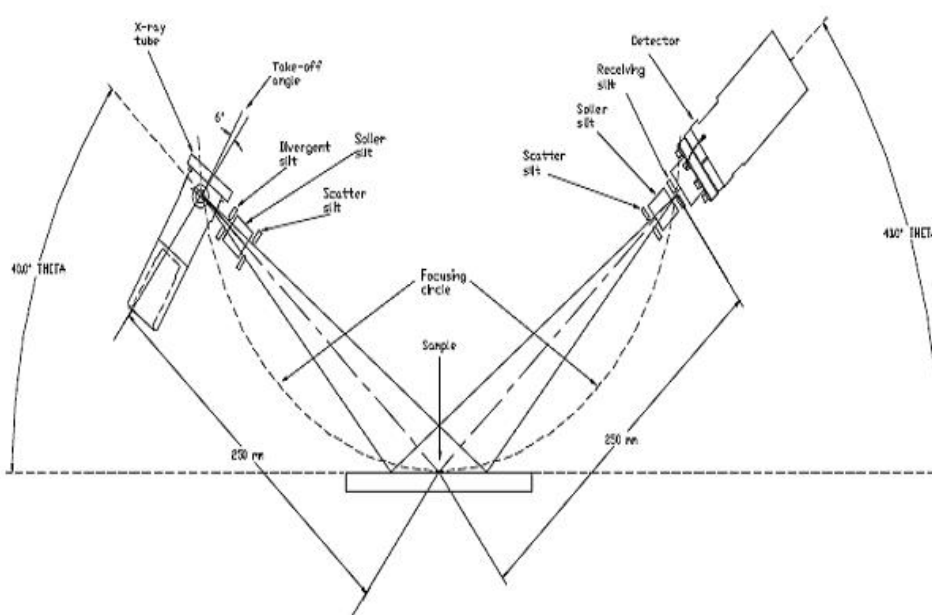
εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης  $d$ , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg  $\lambda=2d\sin\theta$  θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έλθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Έτσι θα έχουμε ανακλάσεις για πολλά επίπεδα πάντα βέβαια σε διαφορετικές γωνίες. Πόσα επίπεδα θα έχουμε εξαρτάται από το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματισθεί κατά τη άλεση ο αρχικός κρύσταλλος. Αν είχαμε ενιαίο μονοκρύσταλλο και μονοχρωματική ακτινοβολία θα παίρναμε μία μόνον ανάκλαση εφόσον περιστρέφαμε τον κρύσταλλο μόνο κατά έναν άξονα. Όταν αναφερόμαστε σε μία ανάκλαση εννοούμε μία ζώνη ανακλάσεων. Π.χ. όταν πρόκειται για την 200 εννοούμε και τις 400, 600. κ.λ.π. ή όταν πρόκειται για την 111 εννοούμε και συμπεριλαμβάνουμε όλα τα πολλαπλάσια της 222, 333, κ.λ.π.

Αν έχουμε μια μονοχρωματική δέσμη, ανεξάρτητα από την γωνία με την οποία προσπίπτει στο δείγμα, πάντα θα υπάρχουν ορισμένοι κόκκοι με τον κατάλληλο προσανατολισμό ώστε να ικανοποιούν την συνθήκη Bragg και να δώσουν έτσι σύμφωνη σκέδαση. Στη μέθοδο της σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης ( $2\theta$ ). Ένα συγκεκριμένο επίπεδο μπορεί να έχει οποιοδήποτε προσανατολισμό. Στην πραγματικότητα έχουμε τέτοια επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό. Συνεπώς ο γεωμετρικός τόπος σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας  $4\theta$  για καθεμιά από τις γωνίες θετικής συμβολής.



**Σχήμα 2.2.6.3** : Μέθοδος Κόνεως: Μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης ( $2\theta$ ).

Η συνηθέστερη μέθοδος στην λήψη διαγραμμάτων κόνεως είναι η μέθοδος με Περιθλασίμετρο κόνεως, το οποίο χρησιμοποιεί την τεχνική Bragg-Brentano (σχήμα 2.2.6.4). Στη διάταξη αυτή αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων – X αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα ή με πιο πολύπλοκες διατάξεις (divergent slit, soller slit scatter slit), προσπίπτει στο δείγμα περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και κατευθύνεται στον ανιχνευτή (Detector), όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπτώσεως της δέσμης επί του δείγματος είναι  $\theta$ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλωμένη δέσμη είναι πάντα  $2\theta$ . Οι δυνατότητες των οργάνων για τη γεωμετρία Bragg-Brentano είναι να χρησιμοποιούν κάθετη διάταξη  $\theta/2\theta$ , οριζόντια  $\theta/2\theta$  ή κάθετη  $\theta/\theta$ . Δεν πρέπει εδώ να γίνεται σύγχυση με την σχέση  $\theta/2\theta$ , η οποία αφορά στη γωνία μεταξύ προσπίπτουσας – ανακλωμένης και η οποία είναι πάντα σταθερή. Στη δεύτερη περίπτωση η γωνία  $\theta$  είναι πάλι η γωνία πρόσπτωσης, δηλαδή η γωνία, την οποία σχηματίζει η δέσμη ακτίνων – X με την επιφάνεια του δείγματος, αλλά η γωνία  $2\theta$  ή  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει ο μετρητής με το μηδέν του οργάνου. Δηλαδή στην περίπτωση χρησιμοποίησης οργάνου με διάταξη  $\theta/2\theta$ , τότε ενώ η προσπίπτουσες γωνίες είναι  $\theta$ , ο μετρητής τις καταγράφει σαν  $2\theta$ , γεγονός το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επεξεργασία των μετρήσεων διότι η εξίσωση Bragg ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) απαιτεί οι γωνίες να δίνονται σε  $\theta$  και όχι σε  $2\theta$ . Στην περίπτωση διατάξεως  $\theta/\theta$  ο ανιχνευτής καταγράφει αμέσως την τιμή της γωνίας πρόσπτωσης.



**Σχήμα 2.2.6.4:** Σχηματική διάταξη Γεωμετρία Bragg-Brentano

Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων δειγμάτων για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες X σε συσκευή XRD Bruker P8 Advance μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu-Ka ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) στην περιοχή γωνιών  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  και με ταχύτητα σάρωσης  $2^\circ/\text{min}$ . Ο έλεγχος γωνιομέτρου έγινε με πρότυπο δείγμα  $\text{SiO}_2$ . Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης μετά τη θερμική τους κατεργασία ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των οργανικών που περιείχαν. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD, International Center for Diffraction Data) ενώ ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών έγινε με τη βοήθεια της σχέσης του Sherrer [17]:

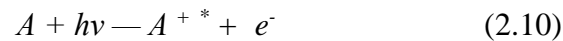
$$d (\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{b \cos\theta} \quad (2.9)$$

όπου  $d$  το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε  $\text{\AA}$ ,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X ( $0.154056 \text{ nm}$ ),  $b$  το εύρος της επικρατέστερης κορυφής στο μισό της έντασης της (FWHM) σε rad,  $k$  η σταθερά σχήματος και  $\theta$  η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής σε degrees

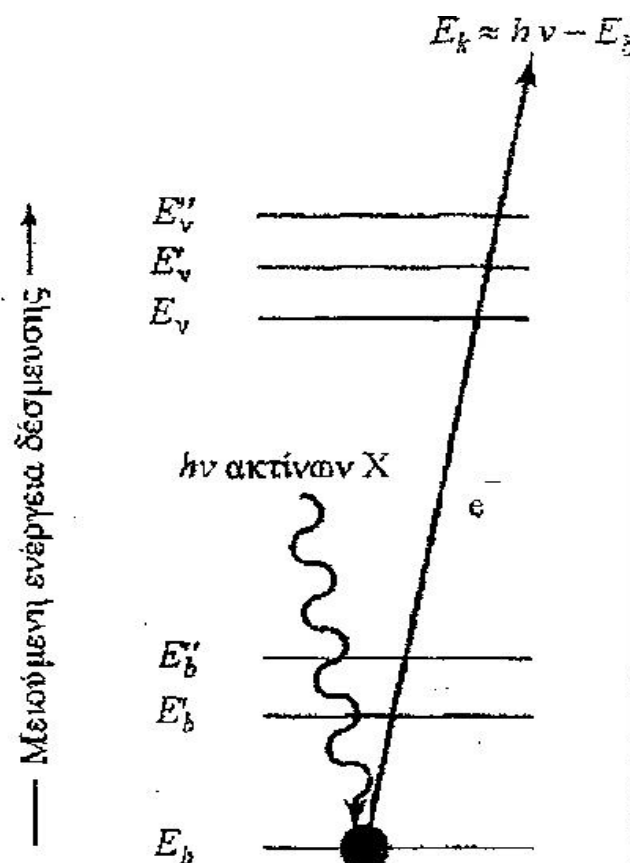
### **2.2.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X(XPS)**

Οι αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου (όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$  προσπίπτει σε ένα υλικό, προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων από αυτό, τα οποία ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια ) βρίσκουν εφαρμογή στην φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων.

Το Σχήμα 2.2.7.1 αποτελεί σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της φωτοεκπομπής. Οι τρεις χαμηλότερες γραμμές, που προσδιορίζονται ως 1s, 2s και 2p, αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ηλεκτρονιακών στιβάδων K και L του ατόμου. Οι ανώτερες γραμμές αντιπροσωπεύουν μερικά από τα ενεργειακά επίπεδα της εξωτερικής στιβάδας ή των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ένα από τα φωτόνια μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X γνωστής ενέργειας  $h\nu$ , εκτοπίζει ένα ηλεκτρόνιο  $e^-$  από ένα K τροχιακό  $E_b$ . Η αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



όπου το  $A$  μπορεί να είναι άτομο, μόριο ή ιόν και  $A^{+*}$  είναι ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο ιόν με φορτίο θετικότερο κατά μία μονάδα από το φορτίο του  $A$ ,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js η σταθερά του Planck,  $\nu$  η συχνότητα και το γινόμενο τους  $h\nu$  η ενέργεια του φωτονίου. Σύμφωνα με το μοντέλο του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου η ενέργεια  $h\nu$  απορροφάται από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο, κατά την εκπομπή του οποίου τα υπόλοιπα ενεργειακά τροχιακά θεωρείται ότι παραμένουν ανεπηρέαστα. Έτσι η ενέργεια σύνδεσης μπορεί να ληφθεί ίση με τη ενεργειακή διαφορά μεταξύ του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται αρχικά το ηλεκτρόνιο και ενός ενεργειακού επιπέδου αναφοράς.



Σχήμα 2.2.7.1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της φωτοεκπομπής

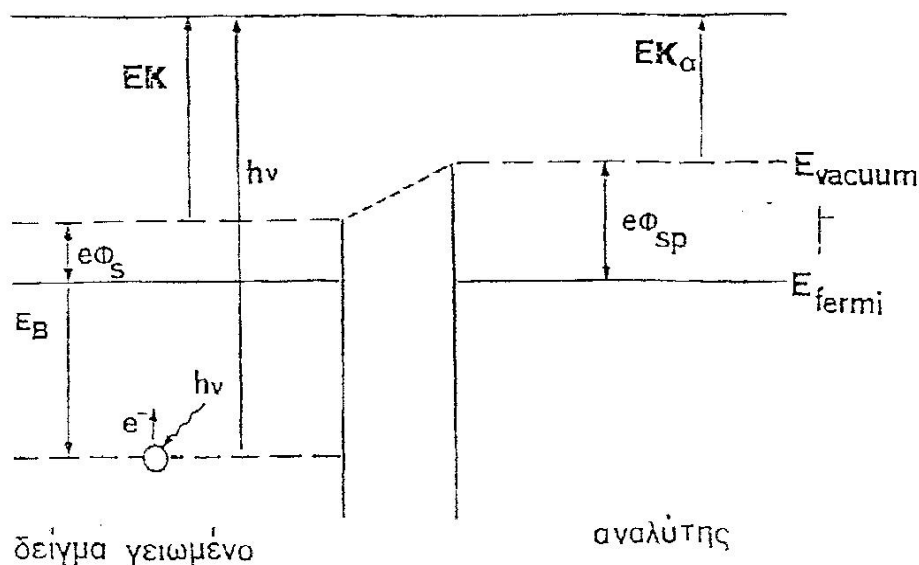
Κατά την φωτοεκπομπή από στερεά ως επίπεδο αναφοράς λαμβάνεται το επίπεδο Fermi. Έστω  $E_k$  η κινητική ενέργεια ενός φωτοηλεκτρονίου, που προήλθε από κάποιο εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο, όταν φθάνει λίγο έξω από την επιφάνεια του δείγματος

(αλλά όχι στον ανιχνευτή) χωρίς να έχει υποστεί μη ελαστικές σκεδάσεις μέσα στο στερεό. Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 2.2.7.2.,

$$E_k = h\nu - EB - e\Phi_s \quad (2.11)$$

όπου  $EB$  η ενέργεια σύνδεσης ως προς το επίπεδο Fermi και  $e\Phi_s$  το έργο εξόδου του στερεού. Στην εξίσωση αυτή,  $e\Phi_s$  είναι η αποκαλούμενη ως συνάρτηση έργου (work function) ή έργο εξόδου, που στην ουσία αποτελεί ένα διορθωτικό παράγοντα για το ηλεκτροστατικό περιβάλλον μέσα στο οποίο δημιουργείται και μετρείται το ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου είναι χαρακτηριστική για το άτομο και το τροχιακό από το οποίο εκτοξεύθηκε.

Οι ενέργειες σύνδεσης που προκύπτουν από την εξίσωση (2.11) αντιπροσωπεύουν μόνον κατά προσέγγιση την αρχική ενέργεια που είχαν τα ηλεκτρόνια μέσα στο άτομο πριν τον φωτοϊονισμό. Η κύρια αιτία των αποκλίσεων είναι το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της φωτοεκπομπής τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια δεν παραμένουν αδιάφορα (μοντέλο του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου), αλλά αντιδρούν στην επικείμενη δημιουργία της οπής στο εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο στην τελική κατάσταση. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τα λεγόμενα φαινόμενα τελικής κατάστασης, δηλαδή από την μια πλευρά μικρές (της τάξης των μερικών eV) μεταβολές στην μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης και από την άλλη τροποποίηση της μορφής των κορυφών των φωτοηλεκτρονίων (ασυμμετρία, δορυφορικές κορυφές).



**Σχήμα 2.2.7.2:** Ενεργειακό διάγραμμα για την κίνηση φωτοηλεκτρονίων μεταξύ δείγματος και αναλύτη, για δείγματα με μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Στην ίδια κατηγορία, των φαινομένων τελικής κατάστασης, ανήκει και η πολλαπλότητα (διπλές κορυφές) που εμφανίζεται λόγω της δημιουργίας της οπής σε ορισμένα εσωτερικά τροχιακά.

Το δείγμα βρίσκεται σε ωμική επαφή με τον αναλύτη, συνήθως διαμέσου κοινής γείωσης, έτσι ώστε τα επίπεδα Fermi των δύο να ευθυγραμμίζονται. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων κατά την έξοδο τους από την επιφάνεια δίνεται από τη σχέση (2.11). Για να φθάσουν στον αναλύτη τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να ξεπεράσουν το ενεργειακό εμπόδιο που οφείλεται στο δυναμικό επαφής δείγματος - αναλύτη  $e\Delta V = e\Phi_{av} - e\Phi_s$ , όπου  $e\Phi$  είναι το έργο εξόδου. Έτσι, η μετρούμενη κινητική ενέργεια στον αναλύτη θα είναι ίση με  $E_k - e\Delta V$ , δηλαδή:

$$E_k = h\nu - EB - e\Phi_{av} \quad (2.12)$$

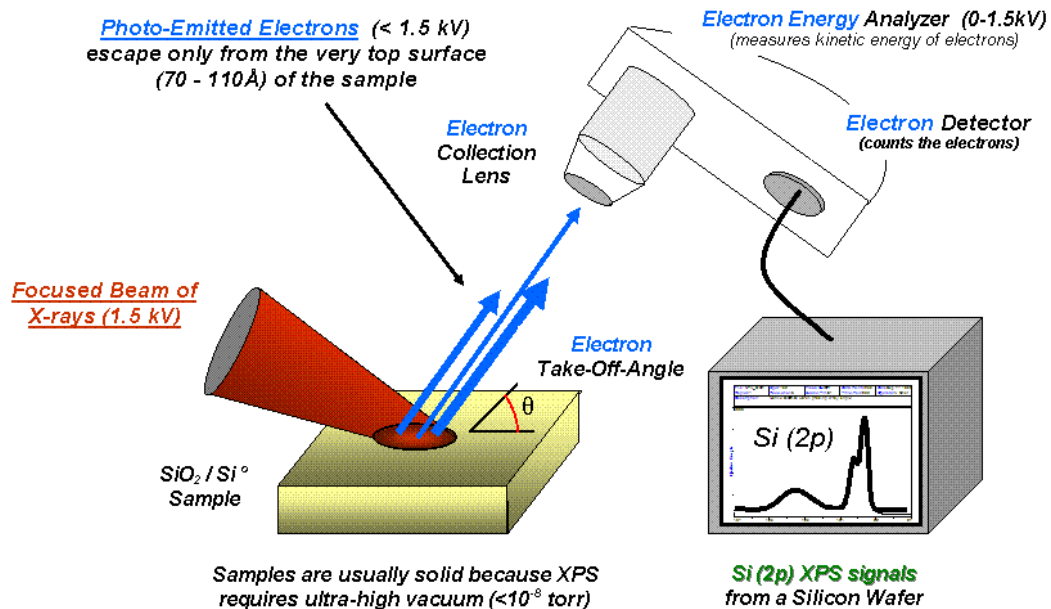
Στην πράξη το  $e\Phi_{av}$  θεωρείται σταθερό και για την διευκόλυνση του υπολογισμού των ενεργειών σύνδεσης εφαρμόζεται στον αναλύτη δυναμικό ίσο και αντίθετο με το  $e\Phi_{av}$ . Ο υπολογισμός της ενέργειας σύνδεσης απλοποιείται τώρα στην σχέση :

$$EB = h\nu - E_k \quad (2.13)$$

Η χρήση της φασματοσκοπίας XPS ξεκίνησε πρώτα από τον Σουηδό φυσικό K. Siegbahn, ο οποίος για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1981. Ο Siegbahn επέλεξε να ονομάσει την τεχνική, ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία για χημική ανάλυση επειδή σε αντίθεση με τις δύο άλλες ηλεκτρονιακές φασματοσκοπίες, η XPS δεν παρέχει πληροφορίες μόνο για την ατομική σύσταση του δείγματος, αλλά και για τη δομή και την οξειδωτική κατάσταση των εξεταζόμενων ενώσεων. Στην φασματοσκοπία XPS ακτινοβολία διέγερσης είναι μαλακές ακτίνες-X. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-X είναι του μαγνησίου MgKα με ενέργεια  $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$  και του αλουμινίου AlKα με  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ .

Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια γενικά εξέρχονται από την επιφάνεια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος από αυτά συλλέγονται από το βασικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης, τον ενεργειακό αναλύτη ηλεκτρονίων. Εκεί τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής ενέργειας. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά με καταγραφικό, είτε ψηφιακά με

ηλεκτρονικό υπολογιστή (σχήμα 2.2.7.3). Από την τεχνική XPS παίρνουμε πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια καρδιάς του ατόμου, τα οποία έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης, αλλά μπορούμε να ‘δούμε’ ηλεκτρόνια και από την ζώνη σθένους, τα οποία έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης.



**Σχήμα 2.2.7.3:** Σχηματική απεικόνιση της Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (XPS)

## **2.3 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα**

Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των υλικών μελετήθηκε ως προς το ενεργειακό χάσμα (Energy Gap) και την ικανότητα τους να διασπούν τόσο αέριους ρύπους (NO) όσο και υγρούς ρύπους (χρωστικές, Dyes).

### **2.3.1 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους – ορατού (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)**

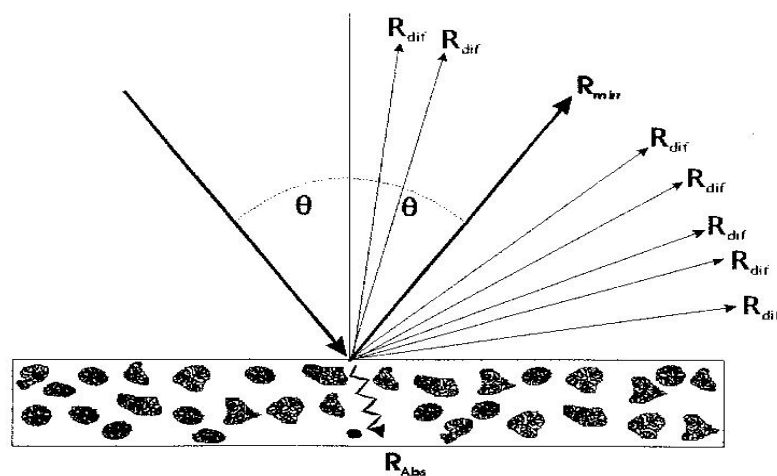
Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) είναι φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην ανάκλαση από ένα κονιοποιημένο δείγμα ακτινοβολίας της περιοχής του υπεριώδους, ορατού και εγγύς υπεριώδους φωτός. Είναι μέθοδος ανάλυσης αδιαφανών στερεών υλικών, η οποία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία και το σθένος χημικών ειδών που βρίσκονται σε ένα στερεό δείγμα, την ποσότητα στην οποία περιέχονται στην καταλυτική επιφάνεια και τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα στηριγμένα είδη μεταξύ τους και με το φορέα. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφονται μεταπτώσεις d-d και μεταφοράς φορτίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως in situ τεχνική ενώ παρέχει τη δυνατότητα για ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Μειονέκτημα της τεχνικής αποτελεί το γεγονός της ύπαρξης ευρέων και αλληλεπικαλυπτόμενων ζωνών απορρόφησης που αυξάνουν την πολυπλοκότητα και τη δυσκολία της ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με άλλες τεχνικές ανάλυσης στερεών καθώς συχνά δεν μπορεί να δώσει άμεσα και αδιαμφισβήτητα συμπεράσματα.

Κατ' αρχάς η επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολείται είτε με διάχυτο φως είτε με μια δέσμη παράλληλων ακτίνων υπό σταθερή γωνία πρόσπτωσης. Κατόπιν καταγράφεται ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας από το απείρου πάχους δείγμα προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από ένα ιδανικό μη απορροφητικό δείγμα αναφοράς ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος, R (σχήμα 3.2.1.1).

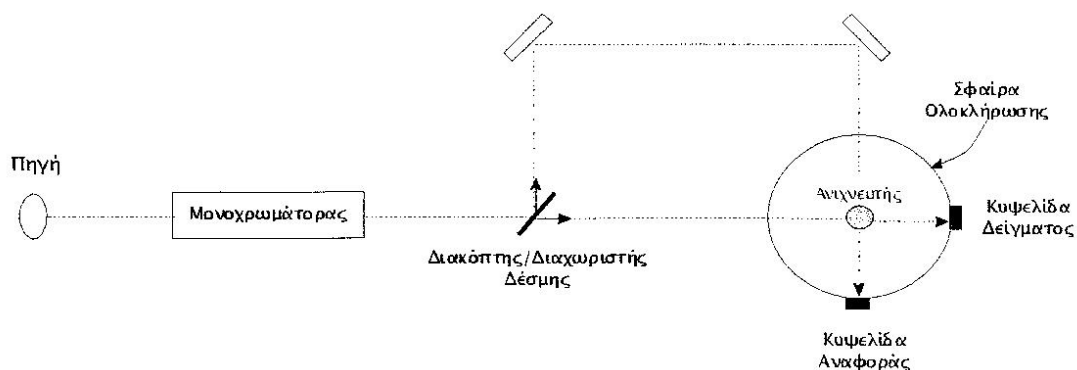
Η ακτινοβόληση των δειγμάτων που βρίσκονται σε μορφή σκόνης οδηγεί σε διάχυση της ακτινοβολίας από το δείγμα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα κονιοποιημένο δείγμα υφίσταται μερικώς απορρόφηση από το δείγμα, μερικώς σκέδαση ενώ ένα μικρό μέρος είναι δυνατό να υποστεί κατοπτρική ανάκλαση. Ο

παράγοντας της ανάκλασης είναι δυνατό να καταστεί αμελητέος με κατάλληλη ρύθμιση των γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης ακτινοβολίας και ανίχνευσης της ακτινοβολίας καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μικρές ανακλαστικές επιφάνειες στο δείγμα.

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα συλλέγεται και ανιχνεύεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης, η οποία είναι ειδικά σχεδιασμένη διάταξη για τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης. Τα χαρακτηριστικά της σφαίρας ολοκλήρωσης περιγράφονται σε επόμενη παράγραφο. Τα βασικά μέρη μιας διάταξης DRS φαίνονται στο Σχήμα 2.3.1.2.



**Σχήμα 2.3.1.1:** Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης: Τρόποι αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας κατά την πρόσπτωση σε αδιαφανές στερεό δείγμα ( $R_{\text{mirr}}$  κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία,  $R_{\text{dif}}$  διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία,  $R_{\text{Abs}}$  ακτινοβολία που απορροφάται από το δείγμα).



**Σχήμα 2.3.1.2:** Διάταξη φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης.

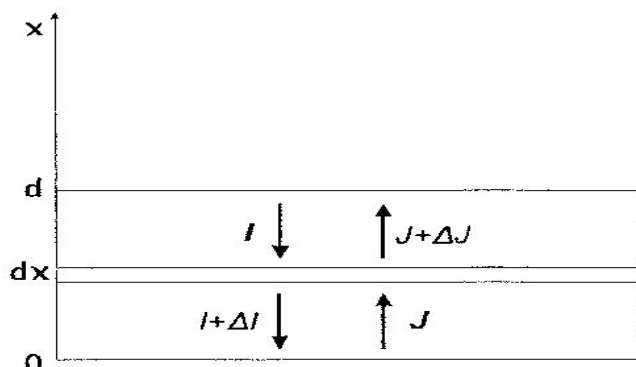
Η γενική εξίσωση που περιγράφει την αλλαγή στην ένταση μιας δέσμης ακτινοβολίας δεδομένου μήκους κύματος κατά τη διέλευση από ένα στοιχειώδες τμήμα  $ds$  ενός μέσου είναι η εξίσωση μεταφοράς ακτινοβολίας (Εξίσωση 2.20).

$$\frac{-dI}{\kappa\rho dS} = I - \frac{j}{\kappa} \quad (2.20)$$

Στην παραπάνω εξίσωση  $I$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε δεδομένο μήκος κύματος,  $dI/dS$  η μεταβολή της έντασης με το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας  $dS$ ,  $\rho$  η πυκνότητα του μέσου,  $\kappa$  ένας συντελεστής εξασθένησης που αντιστοιχεί στη συνολική απώλεια λόγω απορρόφησης και σκέδασης και  $j$  η συνάρτηση σκέδασης [38, 39].

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί εισάγοντας απλοποιήσεις που σχετίζονται με παραμέτρους που προκύπτουν από τις πειραματικές συνθήκες. Οι προτάσεις που οδηγούν στην απλοποίηση της εξίσωσης μεταφοράς ακτινοβολίας εισήχθησαν αρχικά από τον Schuster [36] το 1905 και επεκτάθηκαν από τους Kubelka και Munk [37] το 1931 θεμελιώνοντας θεωρητικά τη μέθοδο DRS.

Με βάση τη θεωρία των Schuster-Kubelka-Munk η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη ροή ακτινοβολίας αντικαθίστανται από δύο προσεγγιστικές ροές ακτινοβολίας  $I$  και  $J$ , οι οποίες είναι κάθετες στο επίπεδο της μακροσκοπικής επιφάνειας του στερεού δείγματος και έχουν αντίθετη φορά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3.1.3. Η ροή  $I$  αντιστοιχεί στη μονοχρωματική διάχυτη ακτινοβολία ενώ η ροή  $J$  αντιστοιχεί στη ροή της διάχυτα σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.



**Σχήμα 2.3.1.3:** Ροή ακτινοβολίας στην επιφάνεια ενός στερεού δείγματος σύμφωνα με την προσέγγιση των Kubelka-Munk

Αν το δείγμα θεωρηθεί ότι διαθέτει άπειρο πάχος, η διάχυτη ανάκλαση του δείγματος ( $R_\infty$ ) σχετίζεται με δύο πειραματικά προσδιοριζόμενα μεγέθη: το συντελεστή φαινόμενης απορρόφησης ( $K$ ) και το συντελεστή φαινόμενης σκέδασης ( $S$ ). Η σχέση που τα συνδέει καλείται εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk (Εξίσωση 2.21):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2.21)$$

Η εξίσωση ισχύει εφόσον πληρούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Το κονιοποιημένο δείγμα υφίσταται διάχυτη μονοχρωματική ακτινοβολία.

2. Ισοτροπική σκέδαση του φωτός.

3. Άπειρο πάχος του δείγματος.

4. Μικρή συγκέντρωση ειδών που απορροφούν.

5. Ομοιόμορφη κατανομή των ειδών που απορροφούν στο δείγμα.

6. Απουσία φθορισμού.

Οι συντελεστές  $K$  και  $S$  είναι χαρακτηριστικοί για το κάθε υλικό ενώ συνδέονται με τους αντίστοιχους πραγματικούς συντελεστές απορρόφησης  $\alpha_\nu$  και σκέδασης  $\sigma_\nu$  σε συχνότητα  $\nu$  μέσω των σχέσεων (εξισώσεις 2.22, 2.23):

$$\alpha_\nu = \eta K \quad (2.22)$$

$$\sigma_\nu = \chi S \quad (2.23)$$

Βάση της βιβλιογραφίας το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) και η σταθερά προσρόφησης ( $a$ ) ενός ημιαγωγού συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$ah\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.24)$$

όπου  $C_1$ : σταθερά αναλογίας και  $h\nu$ : η ενέργεια φωτονίου.

Στην περίπτωση της διάχυσης ο συντελεστής απορρόφησης  $K$  με  $2\alpha$  ( $K=2\alpha$ ) και ο συντελεστής σκέδασης θεωρείται σταθερός, οπότε προκύπτει:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (2.25)$$

Από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφικής παράστασης  $[F(R_\infty)hv]^2 = f(hv)$  μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα σε μονάδες eV. Αυτό γίνεται προσαρμόζοντας μια ευθεία γραμμή στη περιοχή πάνω από τη ακμή απορρόφησης, οπότε υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα η τιμή αυτής της ευθείας με τον άξονα των ενεργειών [40, 41].

Οι μετρήσεις των φασμάτων πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο UV – 2100 της (UV – Vis Recording Spectrofluorophotometer). Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν υπό μορφή σκόνης σε κατάλληλο υποδοχέα. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το BaSO<sub>4</sub>. Τα πειραματικά δεδομένα καταγράφηκαν με τη μορφή της απορρόφησης που προέκυψε ως συνάρτηση του μήκους κύματος στη περιοχή 300 – 800nm.

### **2.3.2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων (μονοξειδίου του αζώτου NO)**

Ο όρος «νιτρικά οξείδια» (NO<sub>x</sub>) συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε δύο ρύπους:

- το νιτρικό διοξείδιο (NO<sub>2</sub>), το οποίο είναι ένα κόκκινο-καφέ αέριο με όξινη μυρωδιά και με ισχυρά οξειδωτικό χαρακτήρα και
- το νιτρικό οξείδιο (NO), το οποίο είναι ένα άχρωμο, άοσμο αέριο και αντιπροσωπεύει το 90-95% των ολικών NO<sub>x</sub>

Το νιτρικό οξείδιο αντιδρά με το οξυγόνο ή το όζον στην ατμόσφαιρα για να παράξει το νιτρικό διοξείδιο. Εισπνοή αυτών των δύο ουσιών στη μορφή καθαρών αερίων επιφέρει ακαριαίο θάνατο. Στην κατηγορία των νιτρικών οξειδίων περιλαμβάνονται και τα: NO<sub>3</sub> (νιτρικά τριοξείδια), N<sub>2</sub>O (νιτρώδες οξείδιο ή υποξείδιο του αζώτου), N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (τετροξείδιο του διαζώτου) και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (πεντοξείδιο του διαζώτου), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τριξείδιο του αζώτου). Το νιτρώδες οξείδιο είναι ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου και επιπλέον καταστρέφει το στρώμα του όζοντος. Το N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ως αυξομειωτής της έντασης φωτισμού στην ισορροπία μεταξύ των NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, είναι πολύ ασταθές αέριο, το οποίο συνήθως παρουσιάζεται σε σημαντικές ποσότητες τη νύχτα (διαλύεται με την ηλιακή ακτινοβολία). Τέλος τα N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> είναι πολύ ασταθή και εκρηκτικά [45].

Τα οξειδία του αζώτου προκύπτουν ως αποτέλεσμα του συνδυασμού αζώτου και οξυγόνου υπό τις συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν μέσα σε μηχανές εσωτερικής καύσης και γενικότερα «στάσιμων» κινητήρων. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία και η πίεση, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα NO<sub>x</sub> παράγεται από τη μηχανή. Συνεπώς όσο αυξάνονται οι στροφές της μηχανής ή το φορτίο, αυξάνεται και η ποσότητα των οξειδίων αζώτου που παράγονται [45].

Τα νιτρικά οξειδία εκλύονται από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Οι κυριότερες εκπομπές νιτρικών οξειδίων προκαλούνται από τον άνθρωπο και προέρχονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων από τα μέσα μεταφοράς, το κάψιμο βιομαζών και άλλες διαδικασίες παραγωγής. Οι διαδικασίες καύσης εκπέμπουν (μεταξύ και άλλων αερίων) ένα μίγμα νιτρικού οξειδίου (90%) και νιτρικού διοξειδίου (10%). Το νιτρικό οξείδιο αντιδρά με άλλες χημικές ουσίες στην ατμόσφαιρα για να γίνει νιτρικό διοξείδιο. Υπάρχουν επίσης κάποιες πιο μικρές φυσικές πηγές εκπομπής νιτρικών οξειδίων, όπως ο φωτισμός και βιολογικές διαδικασίες στο έδαφος. Οι κυριότεροι νιτρικοί ρύποι που εκπέμπονται από μικροοργανισμούς στο έδαφος είναι το δινιτρικό οξείδιο και το άζωτο N<sub>2</sub> [42, 43, 44].

Η συγκέντρωση των νιτρικών οξειδίων σε μολυσμένη ατμόσφαιρα κυμαίνεται στα 100ppbv(parts per billion by volume) ενώ σε μη μολυσμένη ατμόσφαιρα από 10-500pptv (parts per trillion by volume) [43].

Σήμερα, απελευθερώνονται περίπου 35-38 εκ. τόνοι NO<sub>x</sub> κάθε χρόνο. Τα στοιχεία προέρχονται από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA).

Τα νιτρικά οξειδία έχουν πολύ σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου :

#### 1. Αιθαλομίχλη (φωτοχημική ομίχλη)

Σχηματίζεται όταν τα νιτρικά οξειδία (NO<sub>x</sub>) και πτητικά οργανικά (VOCs) αντιδρούν με παρουσία υψηλής θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας. Ευάλωτες ομάδες θεωρούνται τα παιδιά, οι ηλικιωμένοι και οι άνθρωποι με πνευμονικές ασθένειες. Το όζον μπορεί να μεταφερθεί μέσω ανέμων προκαλώντας προβλήματα υγείας αλλά και της βλάστησης και των καλλιεργειών ακόμα και σε πολύ μακρινά σημεία από αυτά του σχηματισμού του.

#### 2. Αιωρούμενα σωματίδια



Όταν τα NO<sub>x</sub> επιδράσουν με αμμωνία και υγρασία σχηματίζουν ατμούς νιτρικού οξέος καθώς και αιωρούμενα σωματίδια που μπορεί να δημιουργήσουν πνευμονικά προβλήματα σε όποιον τα εισπνεύσει. Τα μικρά σωματίδια ενδέχεται να διαπεράσουν σε βαθύτερα στρώματα σε ευαίσθητα σημεία του πνεύμονα προκαλώντας εμφύσημα, βρογχίτιδα και καρδιακά προβλήματα.

### 3. Κλιματική αλλαγή

Τα οξείδια του αζώτου (για την ακρίβεια το υποξείδιο του αζώτου, N<sub>2</sub>O) αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου. Συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα μαζί με άλλα αέρια θερμοκηπίου αυξάνοντας βαθμιαία την θερμοκρασία της Γης προκαλώντας παγκόσμια κλιματικά προβλήματα.

### 4. Οπτικά προβλήματα

Τα νιτρώδη σωματίδια καθώς και το διοξείδιο του αζώτου εμποδίζουν την μετάδοση του φωτός μειώνοντας την ορατότητα σε αστικές περιοχές.

### 5. Τοξικά υλικά

Στον αέρα το NO<sub>x</sub> αντιδρά με κάποια οργανικά στοιχεία σχηματίζοντας τοξικά προϊόντα όπως νιτρικές ρίζες και νιτροζαμίνες προκαλώντας βιολογικές μεταλλάξεις.

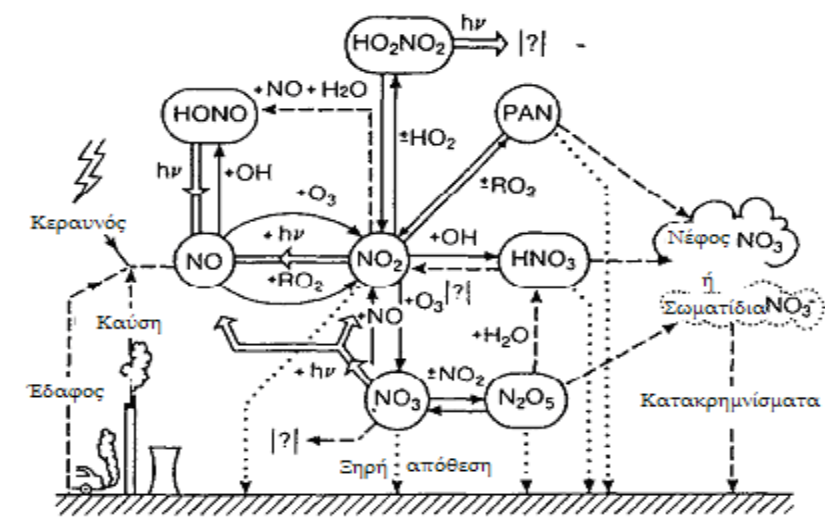
### 6. Υποβάθμιση υδατικών πόρων

Με την αύξηση των νιτρικών σε υδατικά συστήματα (κυρίως παράκτια) διαταράσσεται η χημική ισορροπία των θρεπτικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται από τα φυτά και τα ζώα. Επίσης τα νιτρικά επιταχύνουν το φαινόμενο του ευτροφισμού που οδηγεί σε μείωση οξυγόνου και ακολούθως και των ζωντανών οργανισμών της περιοχής (ψάρια και μαλάκια).

### 7. Όξινη βροχή

Το NO<sub>x</sub> και το διοξείδιο του θείου αντιδρούν με άλλες ουσίες στον αέρα σχηματίζοντας ισχυρά όξινα και οξειδωτικά διαλύματα (όπως διοξείδιο του αζώτου, NO<sub>2</sub>, που υδρολύεται σχηματίζοντας νιτρικό οξύ, HNO<sub>3</sub>) που επιστρέφουν στην γη με μορφή βροχής, ομίχλης, χιονιού ή σωματιδίων και μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις μέσω του ανέμου. Η όξινη βροχή αποτελεί τον κύριο λόγο καταστροφής και μόλυνσης των δασών του βόρειου ημισφαιρίου, το σημαντικότερο οικολογικό πρόβλημα των ημερών. Επίσης φθείρει αυτοκίνητα, κτίρια, ιστορικά

μνημεία ενώ μετατρέπει τις λίμνες και τα ποτάμια σε όξινα, ακατάλληλα για ζώντες οργανισμούς, υδατικά συστήματα [45].



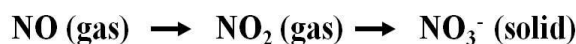
**Σχήμα 2.3.2.1:** Χημικοί μετασχηματισμοί του ατμοσφαιρικού  $\text{NO}_x$

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων μελετήθηκε ως προς την οξειδωση αέριων ρύπων και συγκεκριμένα του  $\text{NO}$  προς λιγότερο τοξικούς ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα του σχήματος 2.3.2.2. σύμφωνα με το *ISO/DIS 22197 -1* [46-48]

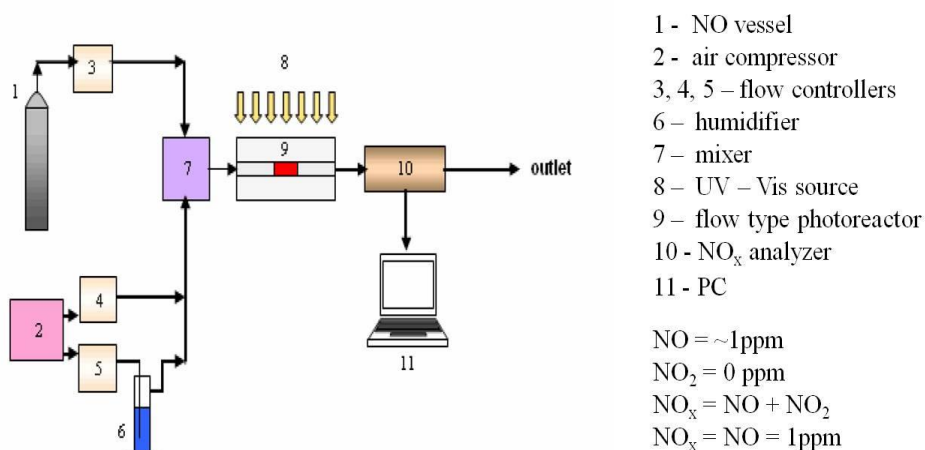
Αρχικά τα παρασκευασμένα δείγματα tubes  $\text{TiO}_2$  πιέζονται σε κατάλληλους υποδοχείς με επιφάνεια  $3.89\text{cm}^2$  και ακτινοβολούνται σε λάμπα UV με ακτινοβολία  $10\text{ W/m}^2$  για 3 ημέρες, ούτως ώστε ν' απομακρυνθούν όλες οι ανεπιθύμητες οργανικές ενώσεις από την επιφάνειά τους. Μετά την ακτινοβολήση τους οι υποδοχείς που έχουν τις σκόνες των δειγμάτων τοποθετούνται στον φωτοαντιδραστήρα παράλληλα προς την επιφάνεια του και ακτινοβολούνται με λάμπα UV. Ο αντιδραστήρας είναι φτιαγμένος από υλικό που απορροφά ελάχιστα έως καθόλου  $\text{NO}$  και είναι ανθεκτικός στην UV ακτινοβολία. Η παροχή του αερίου  $\text{NO}$  που διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα είναι  $1\text{ppm}$ . Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης των δειγμάτων γίνεται στη λάμπα UV με ακτινοβολία  $10\text{ W/m}^2$  για 60 λεπτά με ρυθμό ροής μίγματος  $1\text{ppm NO } 3\text{L/min}$ , που περιέχει 50% υγρασία χάρη στη βοήθεια του υγραντήρα. Οι φωτοκαταλύτες απορροφούν στην επιφάνειά τους το  $\text{NO}$  και στη συνέχεια το οξειδώνουν προς  $\text{NO}_2$  και  $\text{NO}_3^-$ . Τέλος όλα τα δεδομένα όπως και τα προϊόντα της αντίδρασης και οι συγκεντρώσεις των αερίων καταγράφονται ηλεκτρονικά μέσω ανιχνευτή σε υπολογιστή.

## Photocatalytic oxidation of NO

ISO standard ISO/DIS 22197-1



### Experimental set up



UV (A) light: 10W/m<sup>2</sup>

$$\text{NO}_3^- \text{ (removal)} = \text{NO}_x \text{ (start)} - \text{NO}_x \text{ (end)}$$

**Σχήμα 2.3.2.2:** Σχηματική απεικόνιση του φωτοαντιδραστήρα διάσπασης μονοξειδίου του NO: 1) φιάλη παροχής NO, 2) αέρας, 3,4,5) ροόμετρα, 6) υγραντήρας 7) όργανο ανάμιξης των ροών, 8) λάμπα UV, 9) φωτοαντιδραστήρας, 10) ανιχνευτής για τη μέτρηση του NO, 11) Η/Υ

Η φωτονική αποδοτικότητα ( $\zeta\%$ , photonic efficiency) υπολογίζεται από το ποσοστό των μορίων που διασπώνται (ή παράγονται) σε σχέση με τα φωτόνια που υπάρχουν στην αντίδραση. Από τη σχέση αυτή αφαιρούνται τα μόρια που έχουν προσροφηθεί στο σκοτάδι. Η  $\zeta\%$  υπολογίζεται από τη σχέση 2.26

$$\zeta\% = \frac{n \text{ degraded molecules}}{n \text{ available photons}} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} AX \text{ (ppm)} dt}{I \Delta T} \quad (2.26)$$

όπου  $\Delta T$ :  $t_1 - t_0$

$t_0$ : χρόνος έναρξης ακτινοβόλησης

$t_1$ : τέλος ακτινοβόλησης

$X$ : η διαφορά της τελικής από την αρχική συγκέντρωση  $\text{NO}/\text{NO}_x$ , εκφρασμένη σε ppm,

$A$ : συντελεστής απόδοσης της ροή αερίου ( $A=2.08 \times 10^{-9}$  mol/s) και

$I$ : ροή φωτονίων (photon flux) στην επιφάνεια ( $S$ ) του δείγματος.

Η ροή φωτονίων υπολογίζεται από τη σχέση 2.27.

$$I = \frac{I'' \lambda S}{N h c} \quad (2.27)$$

Όπου  $I''$ : ένταση φωτός,

$\lambda$ : μήκος κύματος ακτινοβολίας ( $\lambda=350$  nm),

$S$ : επιφάνεια δειγματοφορέα,

$h$ : σταθερά του Planck

$c$ : ταχύτητα του φωτός

$N$ : αριθμός Avogadro.

Η  $\zeta\%$  είναι ένα καλό κριτήριο για την κατάταξη των υλικών βάσει της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας.

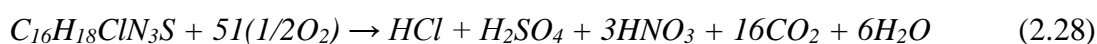
### **2.3.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής methylene blue**

Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει σε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα το οποίο έχει έντονο μπλε χρωματισμό που όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσής του. Τα αζωχρώματα είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), ο οποίος συνδέεται με  $sp^2$ -υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών, τα αζωχρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζωχρώματα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς δακτυλίους [50]. Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο ( $-\text{NH}_2$ ), χλωρο ( $-\text{Cl}$ ), υδροξύ ( $-\text{OH}$ ), μεθυλο ( $-\text{CH}_3$ ), νιτρο ( $-\text{NO}_2$ ) και αλάτων νατρίου σουλφονικού

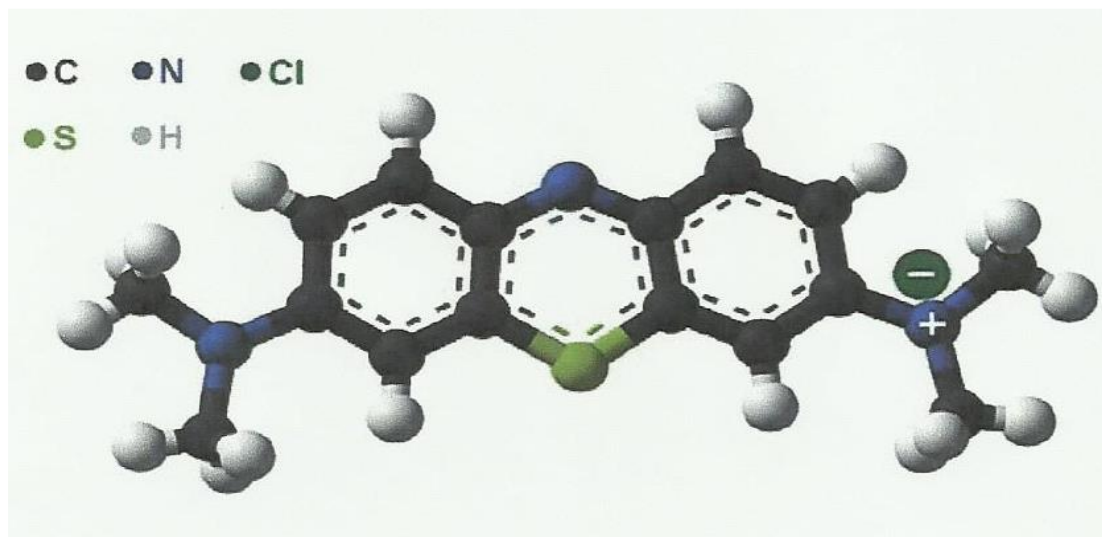
οξέος (-SO<sub>3</sub>). Επειδή οι αζωδεσμοί δεν μπορούν να σχηματιστούν στη φύση, τα αζωχρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ξενοβιοτικών. Οι ενώσεις αυτές δύσκολα βιοαποδομούνται, γιατί παρασκευάζονται σκόπιμα έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές [51]. Μελέτη φωτοσταθερότητας μιας μεγάλης σειράς εμπορικών αζωχρωμάτων έδειξε ότι ο χρόνος ημιζωής τους είναι γενικά μεγαλύτερος από 2,000 h [52].

Τα αζωχρώματα σήμερα καταλαμβάνουν περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων, και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, εκτός της υφαντουργίας, όπως στις βιομηχανίες τροφίμων, χαρτιού, δέρματος, καλλυντικών και φαρμάκων. Τα αζωχρώματα πρέπει συνέχεια να αναβαθμίζονται έτσι ώστε να παράγουν χρώματα, τα οποία να ανταποκρίνονται στις τάσεις που ορίζονται από τις αλλαγές κοινωνικών ιδεών και στυλ. Λαμπερά χρώματα και με μεγαλύτερη διάρκεια είναι συνήθως απαραίτητα για να ικανοποιήσουν αυτές τις απαιτήσεις. Μερικά από αυτά τα χρώματα έχουν καταγραφεί ως επικίνδυνα για την υγεία [53]. Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζωχρωμάτων και έχουν εντοπιστεί ως καρκινογόνα υλικά. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά ένα σημαντικό μέρος των προϊόντων διάσπαση τους είναι.

Το μπλε του μεθυλενίου χρησιμοποιείται εκτενώς στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό του είναι οι κορυφές απορρόφησης που παρουσιάζει το φάσμα του στην ορατή περιοχή. Κατά συνέπεια η αποικοδόμησή του μπορεί να ελέγχεται εύκολα από την οπτική φασματοσκοπία. Ο συντακτικός τύπος του μπλε του μεθυλενίου είναι C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCI (MB: 373.90) και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3.3.1 και είναι πλήρως διαλυτό στο νερό. Εμφανίζεται ως σκούρα μπλε σκόνη σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία όταν διαλυθεί στο νερό δημιουργεί ένα μπλε διάλυμα. Το χρώμα του σχετίζεται με τη παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδραση τους με άνθρακες των αρωματικών αλυσίδων. Το μπλε του μεθυλενίου αποσυντίθεται προς οργανικές ενώσεις σύμφωνα με την αντίδραση



Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων, άρα και της χρωστικής του μπλε του μεθυλενίου είναι ο εξής [49]:

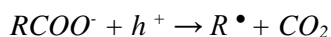


**Σχήμα 2.3.3.1.** Το μόριο μπλε του μεθυλενίου

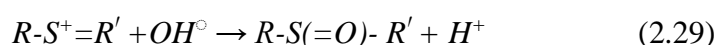
1. Απορρόφηση των φωτονίων ( $h\nu \geq E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) από την τιτάνια  
 $(\text{TiO}_2) + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$
2. Αντίδραση ηλεκτρονίων με οξυγόνο και παραγωγή ριζών σουπεροξειδίου  
 $(\text{O}_2) + e_{CB}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$
3. Τα ιόντα υδροξυλίου  $\text{OH}^-$  αντιδρούν με τις σπές παράγοντας ουδέτερες ρίζες υδροξυλίου  $\text{OH}^\circ$   
 $(\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-) + h_{VB}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\circ$
4. Εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του  $\text{O}_2^{\bullet -}$  από τα κατιόντα υδρογόνου  
 $\text{H}^+ \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\circ$
5. Σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
 $2\text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
6. Διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και δεύτερη αναγωγή του οξυγόνου  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{OH}^-$
7. Οξείδωση της οργανικής ουσίας από τις ρίζες υδροξυλίου  $\text{OH}^\circ$   
 $\text{R} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$

8. Απ' ευθείας οξείδωση της οργανικής ουσίας από την αντίσραση με τις οπές  
 $R + h^+ \rightarrow R^{\cdot+} \rightarrow \text{προϊόντα διάσπασης}$

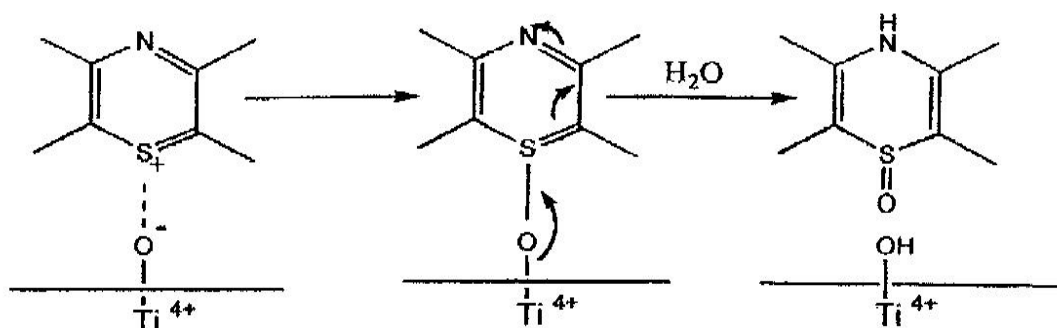
Για παράδειγμα, στο στάδιο (8) οι οπές θα μπορούσαν να αντιδράσουν με τα καρβοξύλια και να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ )



Το πρώτο στάδιο της διάσπασης της Methylene Blue περιλαμβάνει την αντίδραση των ριζών  $\text{OH}^\cdot$  με την ενεργό ομάδα της χρωστικής  $\text{C-S}^+=\text{C}$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3.3.2., το  $\text{S}^+$  προσροφάται στις θέσεις  $\text{TiO}^-$  υπό την επίδραση των ελευθέρων ριζών  $\text{OH}^\cdot$ . Αυτό επιβεβαιώνει και τη θεωρία Langmuir-Hinshelwood, η οποία ισχύει όταν η φωτοκαταλυτική διεργασία γίνεται μέσω της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [49].



**Σχήμα 2.3.3.2.:** Σχηματική απεικόνιση του αρχικού σταδίου της προσρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$

Παρασκευάστηκαν 5 δείγματα που περιείχαν 200ml διαλύματος 10ppm Methylene blue. Σε αυτά προστέθηκαν 100mg από κάθε υλικό (καταλύτη, δηλ. T2, T4, T6, T8 και P25) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για 1 ώρα στο σκοτάδι ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της προσρόφησης του ρύπου MB στην επιφάνεια του καταλύτη και να επέλθει ισορροπία. Στην συνέχεια ακολούθησε η ακτινοβολήση των αιωρημάτων με λάμπα UV όπου η ένταση της ακτινοβολίας ήταν  $\sim 2.88 \text{mW/cm}^2$ , ενώ το μήκος κύματος της ήταν 365nm. Η συλλογή μικρής ποσότητας ( $\sim 3 \text{ml}$ ) έλαβε χώρα σε τακτά χρονικά

διαστήματα  $t = 5, 15, 30, 50, 80, 120$  και  $180$  για κάθε δείγμα και στη συνέχεια ακολούθησε φυγοκέντρωση στις  $4000\text{rpm}$  για  $5\text{min}$ . Οι απορροφήσεις των υπερκείμενων διαλυμάτων στα  $666\text{nm}$  μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο απορρόφησης Jenway 6300 UV-Vis με κυψελίδα όγκου  $\sim 4\text{ml}$ . Τέλος για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων της χρωστικής καταρτίστηκε καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις από  $0.5$  έως  $12\text{ ppm}$ .



**Βιβλιογραφία**

- [1] Smith B., “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, (1996) CRC Press, New York.
- [2] Stuart B., “Modern Infrared Spectroscopy”, (1996) John Wiley & Sons, New York.
- [3] Coleman P., “Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis”, (2000) CRC Press, New York.
- [4] Δήμητρα Φιλιππάτου, Μεταπτυχιακή διατριβή, «Ποσοτικός προσδιορισμός της δραστικής ουσίας Δικαλουταμίδη (Bicalutamide) σε δισκία, με χρήση μη καταστροφικών μεθοδολογιών», Πάτρα, (2013)
- [5] Raman C. and Krishnan K., Nature, (1928), 121, 501.
- [6] Τσιάπα Ειρήνη, Μεταπτυχιακή διατριβή, “Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία”, Κρήτη, (2008)
- [7] Βαλαβανίδης Α.Π. φασματοσκοπία οργανικών ενώσεων, Αθήνα, (2006)
- [8] Δέσποινας Δ. Ασουχίδου, Διδακτορική Διατριβή, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός πορωδών υλικών για την εφαρμογή τους στην απομάκρυνση ρύπων από υδατικά διαλύματα», Θεσσαλονίκη, (2008)
- [9] Α. Θ. Σδούκος, Φ. Ι. Πομώνης, “Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας”, Ιωάννινα, (2002)
- [10] Gregg S.J., Sing K.S.W., 2<sup>nd</sup>ed. Academic Press, London, 1982
- [11] Kruk M., Jaroniec M., Chem. Mater., (2001), 13, 3169-3183.
- [12] Εργαστηριακές ασκήσεις χημικής τεχνολογίας και προστασία περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων εργαστήριο βιομηχανικής χημείας, Ιωάννινα, (2010)
- [13] Αγγελικοπούλου Τριανταφυλλιά, Διδακτορική διατριβή, «Προσρόφηση ρύπων σε εκθέματα μουσείων και καταλυτικές ιδιότητες λεπτών υμενίων με αντίστροφη αεριοχρωματογραφία», Αθήνα, (2008)
- [14] Μαρράς Ι. Σωτήρης, Διδακτορική Διατριβή «Ανάπτυξη νέων νανοσύνθετων και μικροπορώδων πολυμερικών υλικών», Θεσσαλονίκης, (2009).
- [15] Γιαννάκας Ανδρέας, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών PS, PE- αργίλων. Ιωάννινα, (2009)
- [16] Ξυδάς Παναγιώτης, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών εποξειδικών ρητινών-αργίλων. Ιωάννινα, (2009).
- [17] Callister W.D., J Materials Science and Engineering, John Wiley and Sons, (2001)
- [18] Atkins P. and De Paula J., J. Atkins Physical Chemistry, Oxford 7<sup>th</sup> Ed. (2002), 772
- [19] International Confederation for thermal analysis: For better thermal analysis and calorimetry, 3<sup>rd</sup> Ed (J.O. Hill, Ed ), (1991)
- [20] Μ. Λάλια- Καντούρη, Σ. Λιοδάκης, Γ. Παπανικολάου, «Θερμική ανάλυση».
- [21] T. Hatakeyama and F.X. Quinn, thermal analysis – fundamentals and applications to polymer science, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, Chichester, (1999)

- [22] H. Utschick, methods of thermal analysis – applications from inorganic chemistry, organic chemistry, polymer chemistry and technology, Ecomed (Perkin Elmer), Munich, (1999)
- [23] J. O. Hill, For better, thermal analysis and calorimetry, III, ICTAC, (1991)
- [24] M. Lalia – kantouri, Chimika Chronika, New Series, (1987), 16, 3-22
- [25] F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey, Talanta , (1966), 13, 1405-1430
- [26] R. C. Mackenzie, Differential thermal analysis, academic Press, London (1970)
- [27] D. Schultze Differential thermoanalyse, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1972)
- [28] E. Koch, Non-isothermal Reaction Analysis, Academic Press, London (1977)
- [29] H. Le Chatelier, Bull. Soc. Miner., Cristallogr., (1887), 10, 204
- [30] W. C. Roberts – Austen, Proc. R. Instn. Mech. Eng. London, (1899), 33
- [31] M. F. Behar, Manual of Instrumentation, instruments Publishing Co. Pittsburg, (1932), 1st ed
- [32] H. C. Carpenter and B. F. Keeling, J. Iron Steel Inst., London, (1964), 65, 224
- [33] N. S. Kurnakov, Zh. Fiz. Khim., (1964), 36, 841
- [34] International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical Chemistry Division: Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry 2<sup>nd</sup> Ed. (I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kichitsu, Eds.) Blackwell, Oxford, (1993)
- [35] W.W. Wendlandt, Thermal analysis, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley, Chichester, (1999)
- [36] Schuster, A. Astrophys. J., (1905), 21, 1.
- [37] Kubelka , P.; Munk, F. Z. Tech. Physik., (1931), 12, 593.
- [38] Λυκουργιώτης, Α. Σ.; Κανελλάκη, Μ.; Κορδούλης, Χ.; Χημική Φασματοσκοπία, Πανεπιστήμιο Πατρών-Εκτυπωτικό Κέντρο, Πάτρα, (1980).
- [39] Ευαγγέλου Νταραρά, Διδακτορική Διατριβή, «Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδικούς φορείς φουλερενίων», Πάτρα, (2008)
- [40] Smith R.A., 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press: Cambridge, (1978)
- [41] Άννα Θ. Αθανασίου, Μεταπτυχιακή διατριβή, «Παρασκευή μεσοπορώδους τιτανίας με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών για περιβαλλοντικές εφαρμογές», Ιωάννινα, (2013)
- [42] Belver, C., Vicente, M.A., Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Applied Catalysis B: Environmental., (2004), 50, 227-234.
- [43] Toma, F.L., Bertrand, G., Klein, D., Coddet, C., Environmental Chemistry Letters., (2004), 2, 117-121
- [44] Mendioroz, S., Martin-Roho, A.B., Rivera, F., Martin, J.C., Bahamonde, A., Yates, M., Applied Catalysis B: Environmental, (2006), 64, 161-170
- [45] Νικολοπούλου Αθανασία, Μεταπτυχιακή διατριβή, «Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων NO<sub>x</sub> με τη χρήση τροποποιημένων αργλικών ορυκτών», Πάτρα (2009)

- [46] Tseng Y.H., Kuo C.S., Huang C.H., Li Y.Y., Chou P.W., Cheng C.L., Wong M.S., *Nanotechnology*, (2006), 17, 2490
- [47] Kalousek V. Tschirch J., Bahnemann D., Rathousky J., *J. Superlattices and Microstructures*, (2008), 44, 506–513
- [48] Ohko Y., Nakamura Y., Negishi N., Matsuzawa S., Takeuchi K., *J. of Photoch. And Photobiol. A: Chemistry*, (2009), 205, 28
- [49] Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.
- [50] H. Zollinger, “Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments”, VCH Publishers, New York, (1991).
- [51] J. Donlagić and J. Levec, *Ind., Eng. Chem. Res.*, (1997), 36, 3480.
- [52] H. Chun and W. Yizhong, *Chemosphere*, (1999), 39, 2107.
- [53] R. Nilsson, R. Nordlinder and U. Wass, *British J. Ind. Medi.* (1993), 50, 65-70
- [54] Α. Βαλαβανίδη, Φασματοσκοπία οργανικών ενώσεων, Εκδοση Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2006

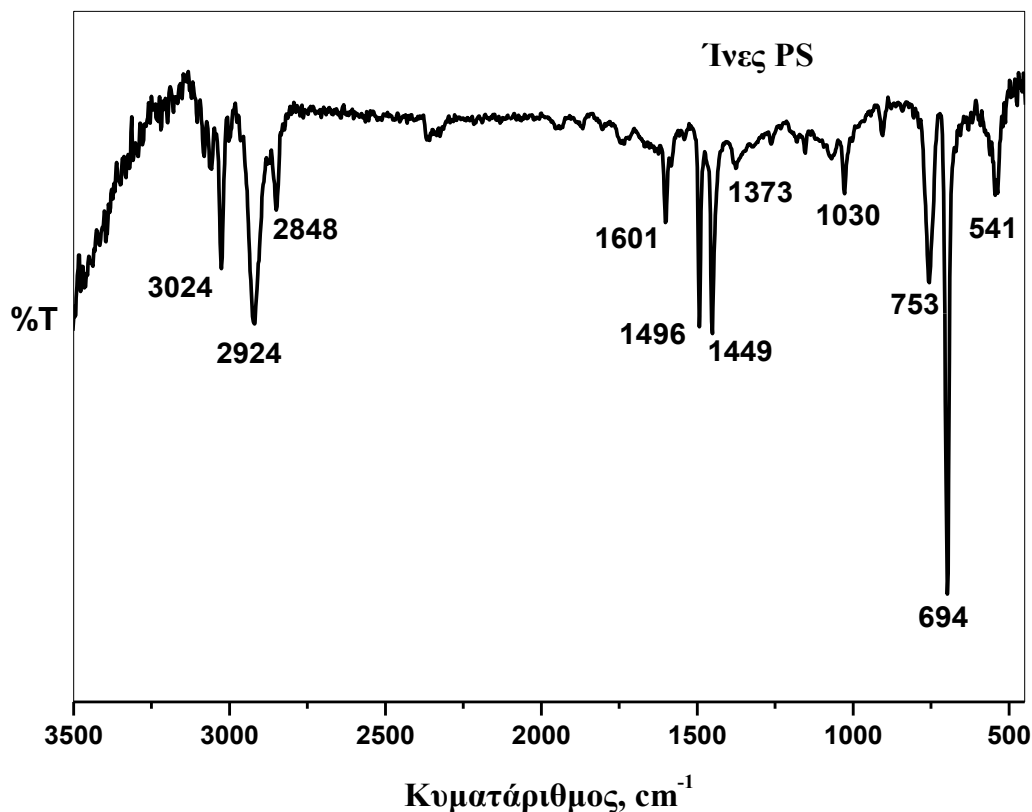
### **3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2

#### **3.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT – IR)**

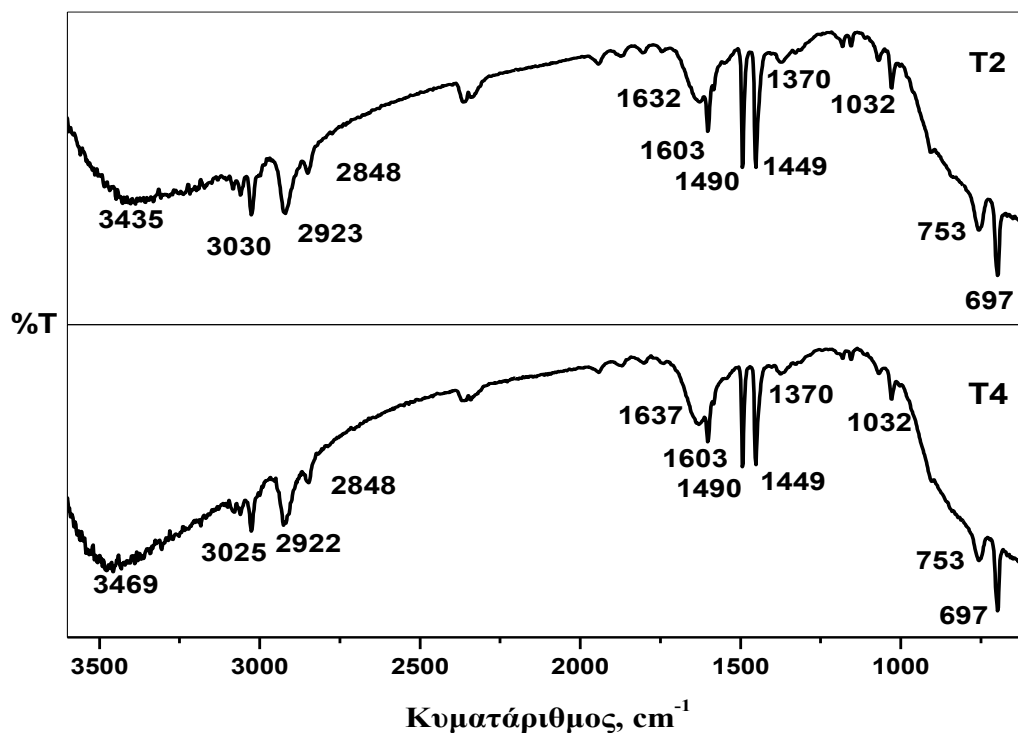
Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η δομή των παρασκευασμένων δειγμάτων T2, T4, T6 και T8 πριν την πύρωσή τους καθώς και των ιών πολυστυρενίου.

Στο Σχήμα 3.1.1 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR των ιών πολυστυρενίου. Το φάσμα IR των ιών πολυστυρενίου εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές στα  $3024\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στον δεσμό C-H στον αρωματικό δακτύλιο (δόνηση τάσης) και την κορυφή στα  $2924\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H που αποδίδονται στην ομάδα  $\text{CH}_3$ . Η κορυφή που παρατηρείται στα  $2848\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στον δεσμό C – H στην αλειφατική "ραχοκοκαλιά" του μακρομορίου του πολυστυρενίου. Η κορυφή στα  $1601\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στον δεσμό C=C στον αρωματικό δακτύλιο (δόνηση τάσης). Οι κορυφές που εμφανίζονται στα  $1945, 1741$  και  $1030\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στον δεσμό C=C στον αρωματικό δακτύλιο. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα  $1496, 1373, 753$  και  $541\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στον δεσμό C-H στον αρωματικό δακτύλιο (δόνηση παραμόρφωσης). Η κορυφή στα  $1449\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ομάδα  $\text{CH}_3$ . [18,19,20, 24]. Τέλος η κορυφή στα  $694\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στον διπλό δεσμό  $\text{CH}=\text{CH}$  (cis). Πιο αναλυτικά οι κορυφές που εμφανίζουν οι ίνες πολυστυρενίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.1.

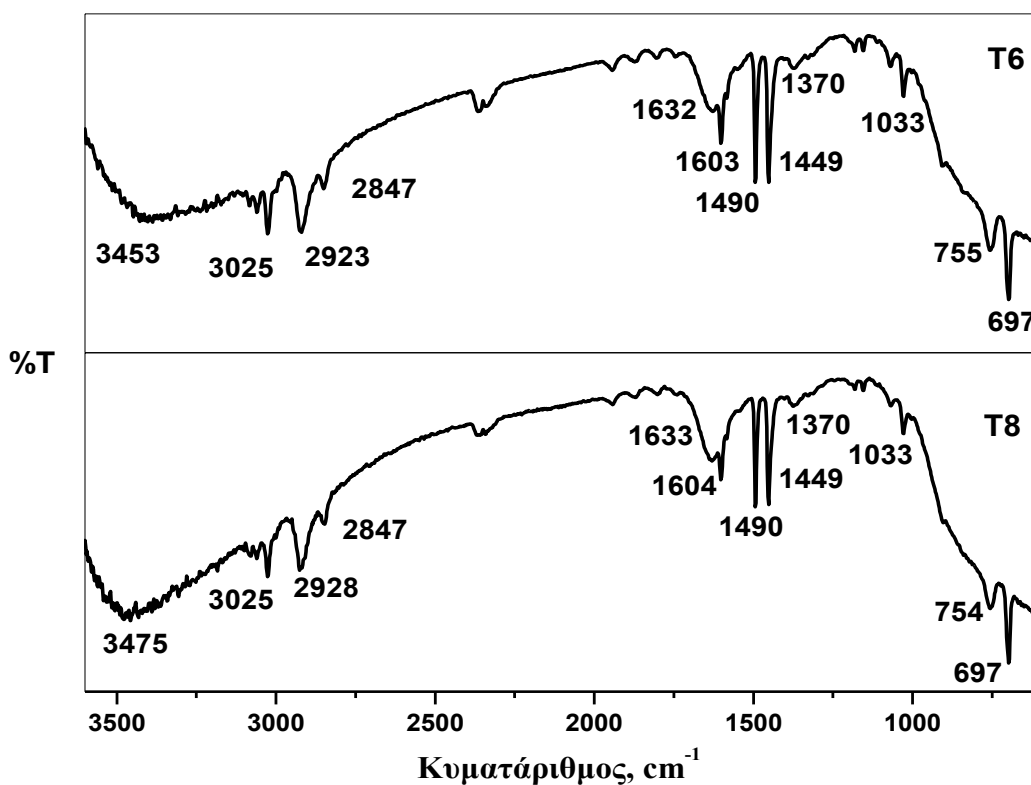


**Σχήμα 3.1.1:** Φάσμα IR των ινών πολυστυρενίου

Στα Σχήματα 3.1.2 και 3.1.3 απεικονίζονται τα φάσματα FT – IR των παρασκευασμένων δειγμάτων T2, T4, T6 και T8 πριν την πύρωση τους. Από τα Σχήματα 3.1.2 και 3.1.3 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές. Συγκεκριμένα η κορυφή στα  $\sim 3450\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στα επιφανειακά υδροξύλια (-OH) ή στο φυσικά προσροφημένο νερό. Η κορυφή στα  $\sim 3025\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στον δεσμό C–H στον αρωματικό δακτύλιο του πολυστυρενίου. Η κορυφή στα  $\sim 2923\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C–H που αποδίδονται στην ομάδα -CH<sub>2</sub>. Στα  $\sim 2848$  εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί στον δεσμό C–H στην αλειφατική ραχοκοκαλιά του μακρομορίου του πολυστυρενίου. Στα  $\sim 1631\text{cm}^{-1}$  οφείλεται η δόνηση τάσης των υδροξυλίων του προσροφημένου νερού. Η κορυφή στα  $\sim 1603\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στον δεσμό C–C στον αρωματικό δακτύλιο (Stretching). Οι κορυφές στα  $\sim 1490$  και  $1032\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στον δεσμό C-H στο πολυστυρένιο (δόνηση παραμόρφωσης). Η κορυφή στα  $\sim 1449\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην ομάδα -CH<sub>3</sub>. Και τέλος οι κορυφές στα  $\sim 753$  και  $\sim 697\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στον δεσμό Ti–O που οφείλεται στο TiO<sub>2</sub> [18, 19, 20] Πιο αναλυτικά οι κορυφές που εμφανίζουν τα παρασκευασμένα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.1.

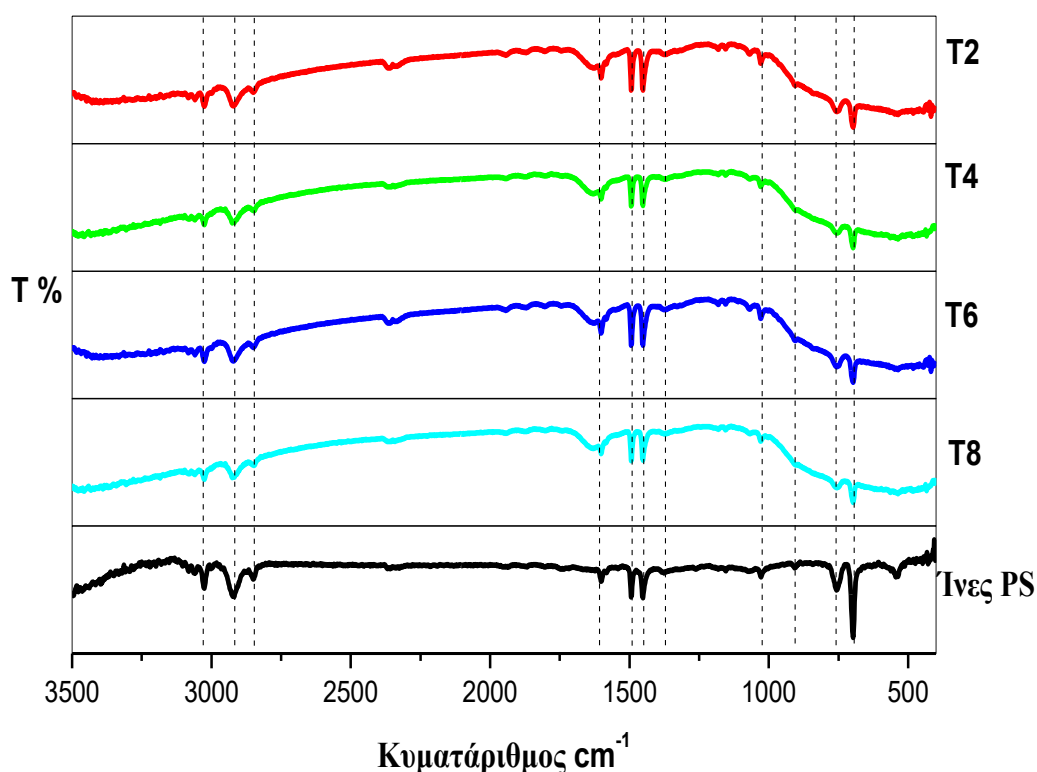


Σχήμα 3.1.2: Φάσμα FT – IR των δειγμάτων T2 και T4 πριν την πύρωση τους



Σχήμα 3.1.3: Φάσμα FT – IR των δειγμάτων T6 και T8 πριν την πύρωση τους

Όπως παρατηρούμε από τα φάσματα των μη πυρωμένων δειγμάτων καθώς και των ιών πολυστυρενίου (Σχήμα 3.1.4), οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα των ιών πολυστυρενίου στα  $\sim 753$  και  $\sim 694$   $\text{cm}^{-1}$  που οφείλονται στο δεσμό C–C και C=C αντίστοιχα, αλληλεπικαλύπτονται από τις κορυφές  $\sim 753$  και  $\sim 697$   $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στο δεσμό Ti – O στα απύρωτα δείγματα. Η κορυφή στα  $1496$   $\text{cm}^{-1}$  καθώς και η κορυφή στα  $1373$   $\text{cm}^{-1}$  που οφείλονται το δεσμό C-H (δακτύλιος) στο φάσμα των ιών πολυστυρενίου μετατοπίζονται στα  $\sim 1490$   $\text{cm}^{-1}$  και  $1370$   $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα στα φάσματα των μη πυρωμένων δειγμάτων. Η μετατόπιση αυτή πιθανόν οφείλεται στο δεσμό που σχηματίζει το τιτάνιο με τα ηλεκτρόνια του άνθρακα.



**Σχήμα 3.1.4:** Σύγκριση φασμάτων FT-IR των ιών πολυστυρενίου καθώς και των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8 πριν την πύρωσή τους

**Πίνακας 3.1.1:** Συγκεντρωτικά οι δονήσεις που εμφανίζουν οι ίνες πολυστυρενίου και τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 πριν την πύρωσή τους

Ομάδα	Δόνηση (cm <sup>-1</sup> )	
	Ίνες PS	Σύνθετα υλικά
Επιφανειακά – OH, φυσικά προσροφημένο νερό		~ 3450
=C - H	3083	~ 3083
=C - H	3059	~ 3059
C – H (δακτύλιος)	3024	~ 3024
Ασύμμετρη δόνηση τάσης C - H (CH <sub>2</sub> )	2924	~ 2924
C – H Αλειφατική ραχοκοκαλιά PS	2848	~ 2848
-C =C	1945	~1945
-C =C	1741	~ 1741
Δόνηση τάσης -OH και προσροφημένου νερού		~ 1630
C-C	1601	~ 1601
C-H (Δακτύλιος)	1496	~ 1490
	Δεσμός H	
-CH <sub>3</sub>	1449	~ 1449
C-H (Δακτύλιος)	1373	~ 1370
	Δεσμός H	
C – H	1070	~ 1070
C =C (Δακτύλιος)	1030	~ 1030
-CH = CH <sub>2</sub>	904	~ 904
C – H (δακτύλιος)	753	
Ti – O (TiO <sub>2</sub> )		~753
Ti – O (TiO <sub>2</sub> )		~697
CH = CH (cis)	694	
C – H	541	



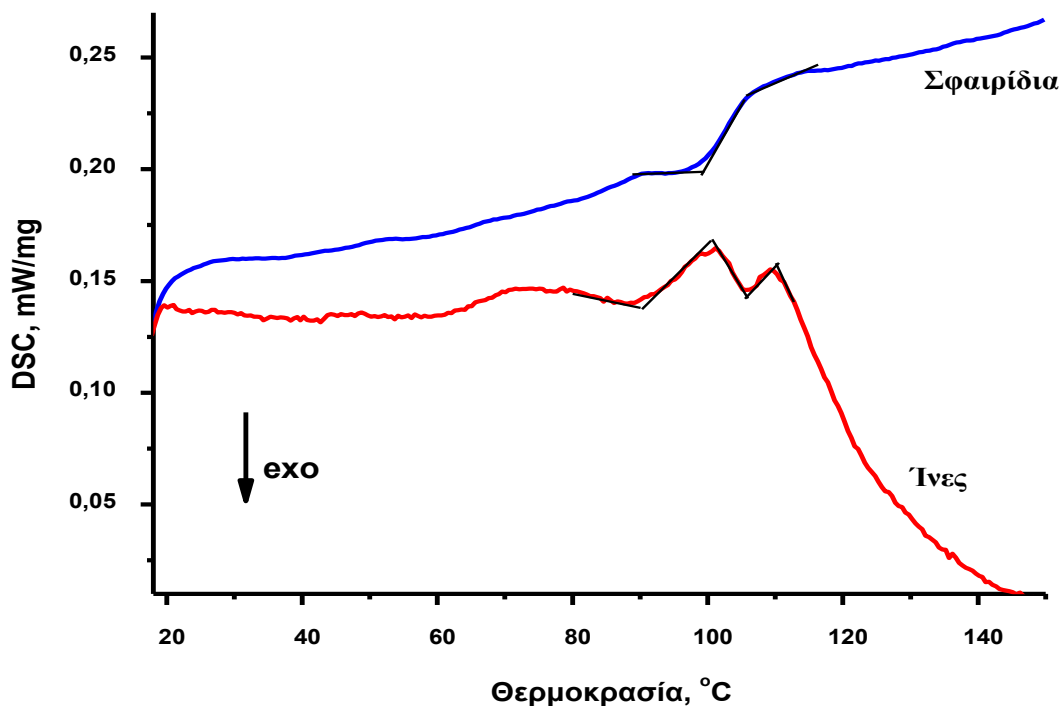
### 3.2 Θερμική Ανάλυση

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης TG και DSC εφαρμόστηκαν τόσο στα απύρωτα δείγματα, όσο και στις αρχικές οργανικές ενώσεις για την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς τους.

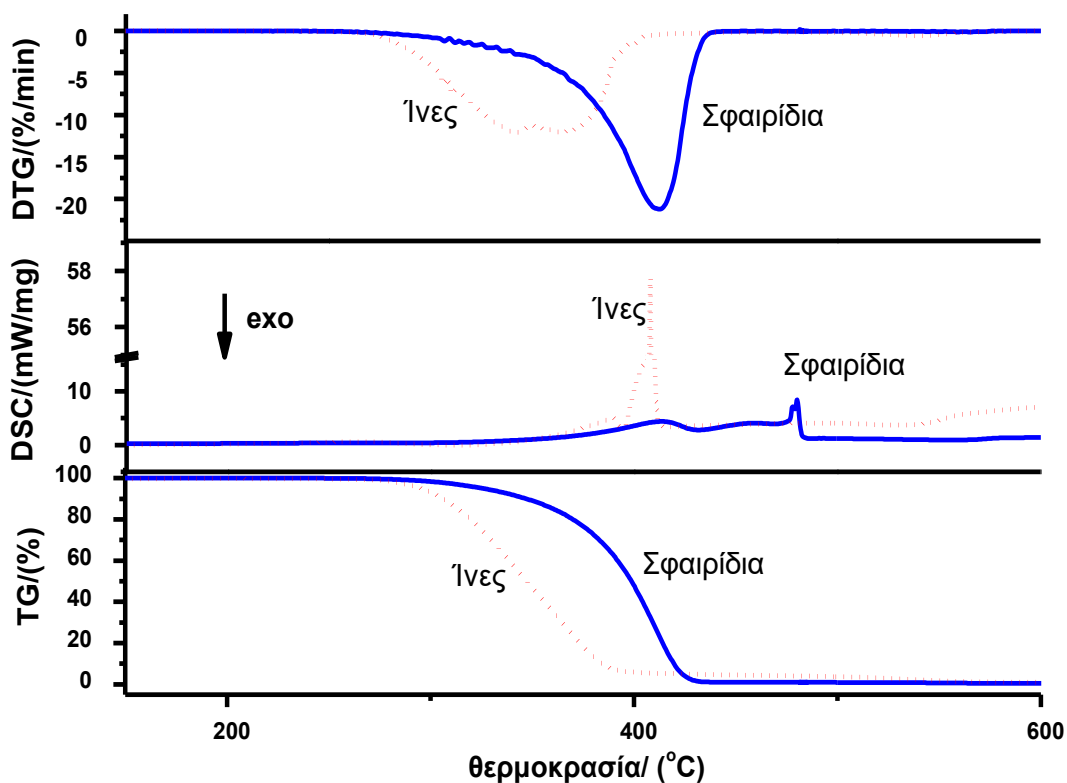
Η θερμική συμπεριφορά των σφαιριδίων πολυστυρενίου (όπως τα παρέχει η προμηθεύτρια εταιρεία), των ινών πολυστυρενίου καθώς και των μη πυρωμένων δειγμάτων T2, T4, T6, T8 μελετήθηκε με ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα, από θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) έως 600°C σε ατμοσφαιρικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2.1. τα σφαιρίδια πολυστυρενίου παρουσιάζει μία περιοχή θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, όπως προβλέπει η βιβλιογραφία. Αντίθετα, οι ίνες πολυστυρενίου παρουσιάζουν ιδιόμορφη υαλώδη μετάβαση και ταυτόχρονη εξώθερμη τάση. Κατά το σχηματισμό των ινών πολυστυρενίου έγινε προσανατολισμός των μακρομοριακών αλυσίδων λόγω της επίδρασης της ηλεκτροστατικής δύναμης. Η χαλάρωση των τάσεων και η επαναφορά των μακρομορίων στις φυσιολογικές για τη θερμοκρασία διαμορφώσεις γίνεται σταδιακά στη περιοχή της υαλώδους μετάβασης αφού οι μακροαλυσίδες αποκτούν την απαιτούμενη κινητικότητα. Τόσο η ιδιόμορφη υαλώδης μετάβαση που παρατηρούνται στη περιοχή 90 – 100°C, όσο και η εξώθερμη τάση μπορούν να ερμηνευθούν στη βάση της χαλάρωσης τάσεων.

Η θερμική διάσπαση των ινών πολυστυρενίου πραγματοποιείται σε 2 αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια ενώ των σφαιριδίων πολυστυρενίου σε ένα 1 στάδιο. Αυτό πιθανών οφείλεται επίσης στο προσανατολισμός των μακρομοριακών αλυσίδων των ινών πολυστυρενίου με την τεχνική electrospinning (Σχήμα 3.2.2). Παρατηρούμε επιπλέον ότι η θερμική διάσπαση των ινών λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με αυτή των σφαιριδίων λόγω της μεγαλύτερης ελεύθερης επιφάνειας των ινών.

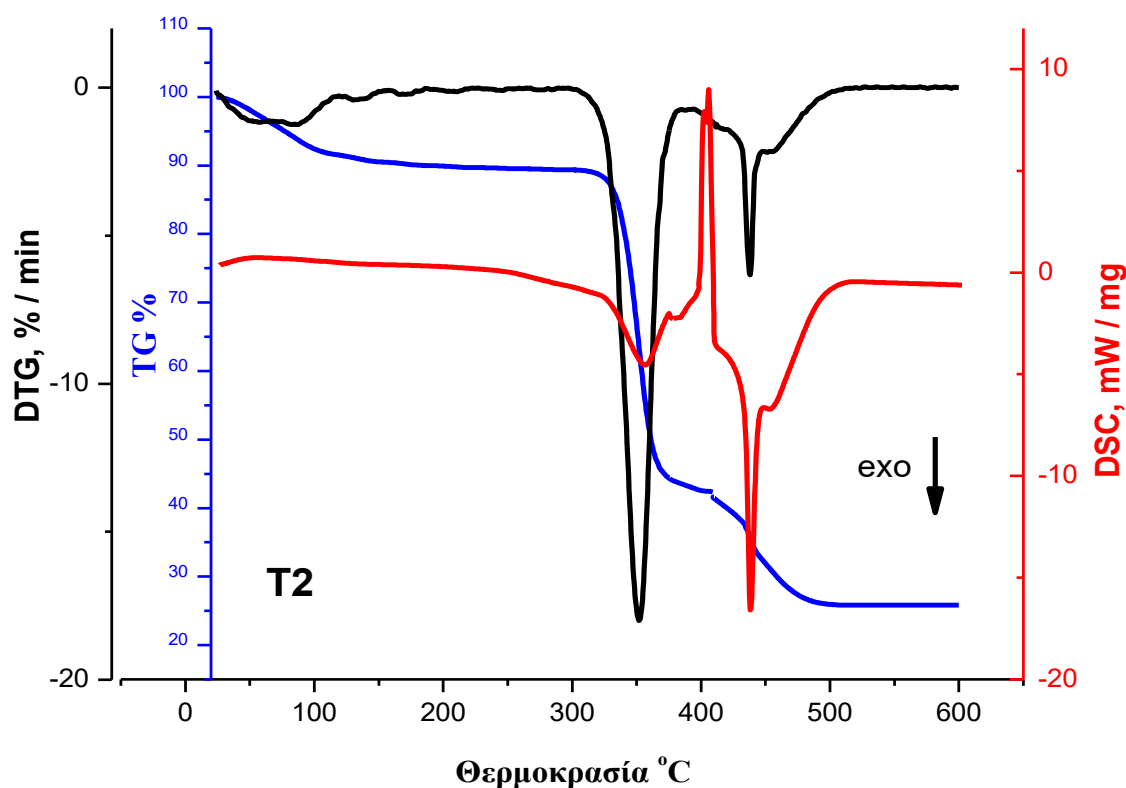


Σχήμα 3.2.1: Οι καμπύλες DSC των σφαιριδίων και των ινών πολυστυρενίου στη περιοχή 20 – 150°C

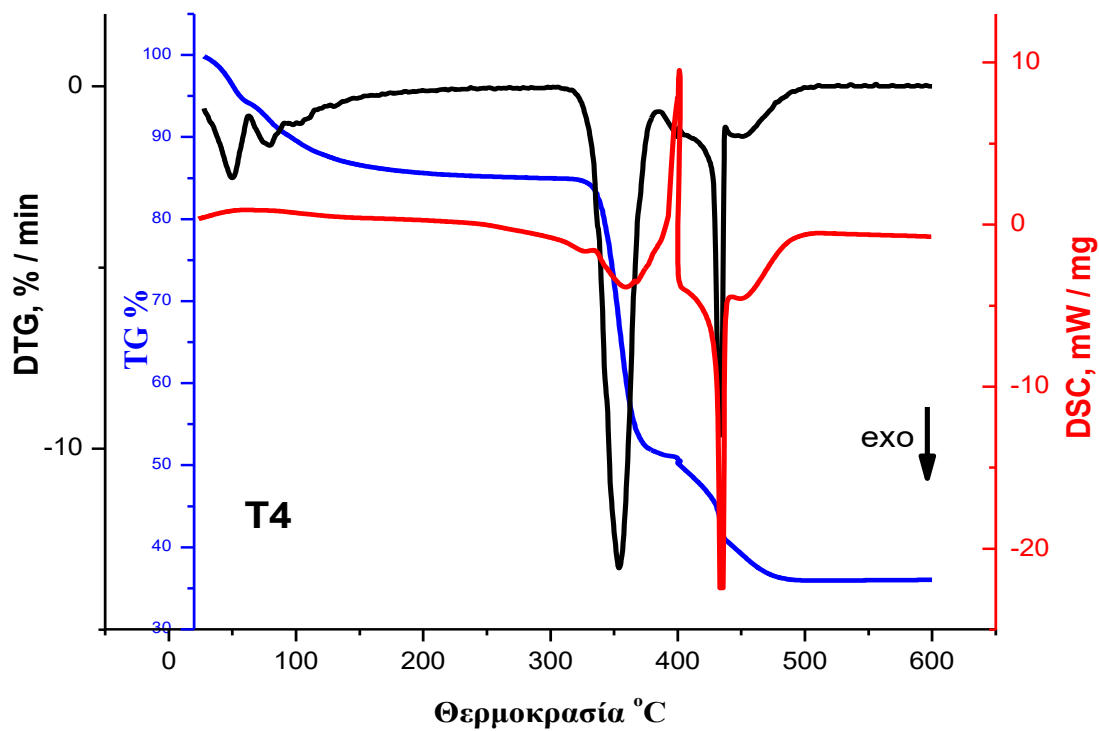


Σχήμα 3.2.2.: Οι καμπύλες TG, DTG και DSC των ινών καθώς και των σφαιριδίων πολυστυρενίου

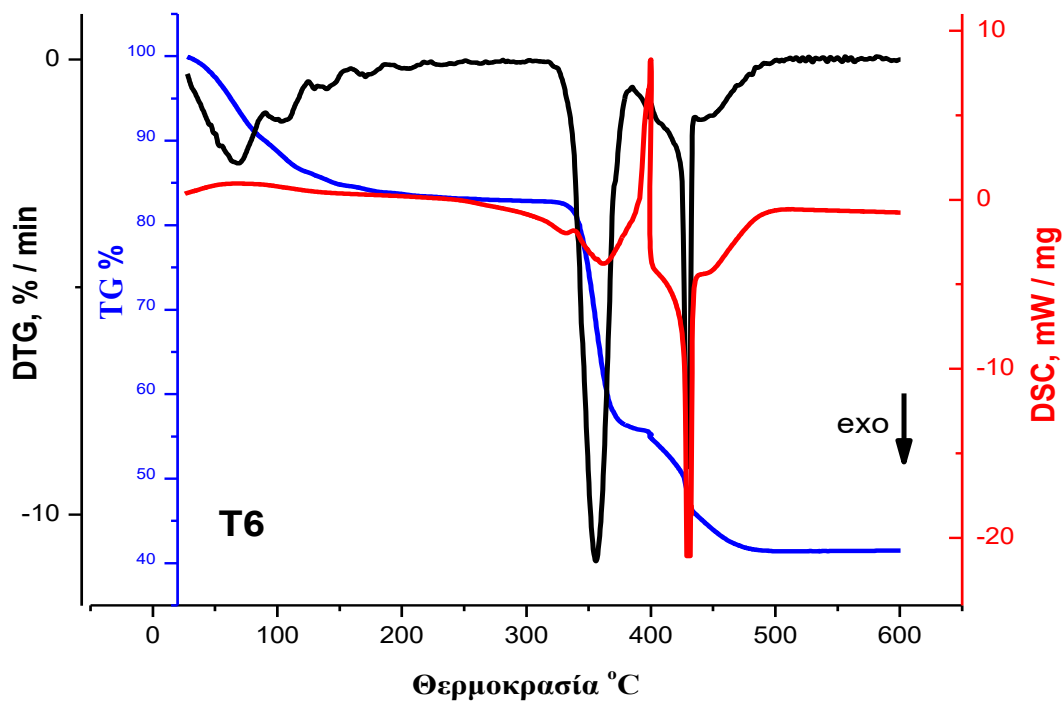
Στα Σχήματα 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 και 3.2.6 παρουσιάζεται η θερμική διάσπαση των μη πυρωμένων δειγμάτων T2, T4, T6 και T8. Η θερμική διάσπαση όλων των δειγμάτων λαμβάνει χώρα σε τρία διακριτά στάδια. Το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα από ~ 20°C έως ~150°C όπου γίνεται απομάκρυνση των πτητικών διαλυτών. Στο δεύτερο στάδιο ~ 280°C έως ~410°C έχουμε την εξώθερμη διάσπαση του πολυστυρενίου. Η θερμική αποικοδόμηση του πολυστυρενίου αρχικά λαμβάνει χώρα μέσω αντίδρασης τυχαίας σχάσης της πολυμερικής αλυσίδας, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν αντιδράσεις ενδομοριακής μεταφοράς και αποπολυμερισμού (unzipping). Εξαιτίας του αποπολυμερισμού του PS, παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ανάκτησης του μονομερούς κυμαίνεται περίπου στο 40% ενώ ο σχηματισμός διμερών και τριμερών στο 60% [6,7,28]. Το τρίτο στάδιο που λαμβάνει χώρα στου ~ 410 °C έως ~470°C συνοδεύεται από μία εξώθερμη κορυφή και οφείλεται στην καύση των απανθρακωμένων οργανικών ενώσεων. Μία ενδόθερμη κορυφή που εμφανίζεται στους ~ 400°C πιθανόν οφείλεται στην τήξη συμπυκνωμένου ενδιάμεσου προϊόντος. Αναλυτικά τα μέγιστα κορυφών (DTG, DSC) και η απώλεια μάζας (TG) παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.2.1. και 3.2.2.



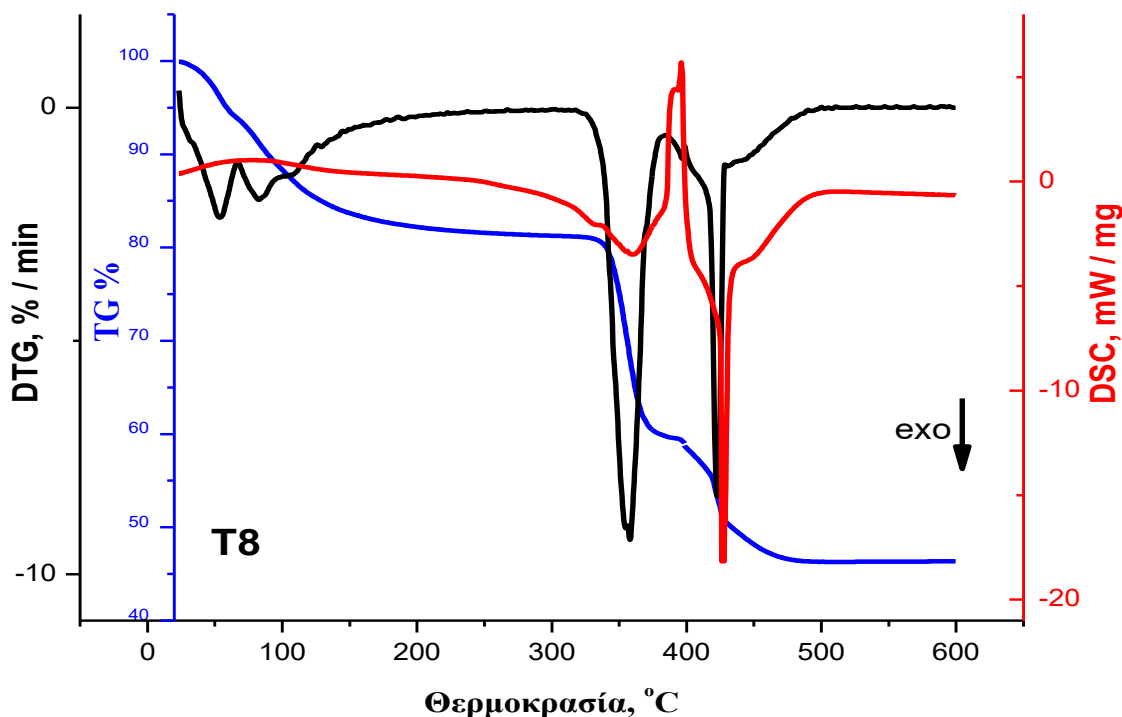
Σχήμα 3.2.3: Καμπύλες TG, DTG και DSC για το δείγμα T2



Σχήμα 3.2.4: Καμπύλες TG, DTG και DSC για το δείγμα T4

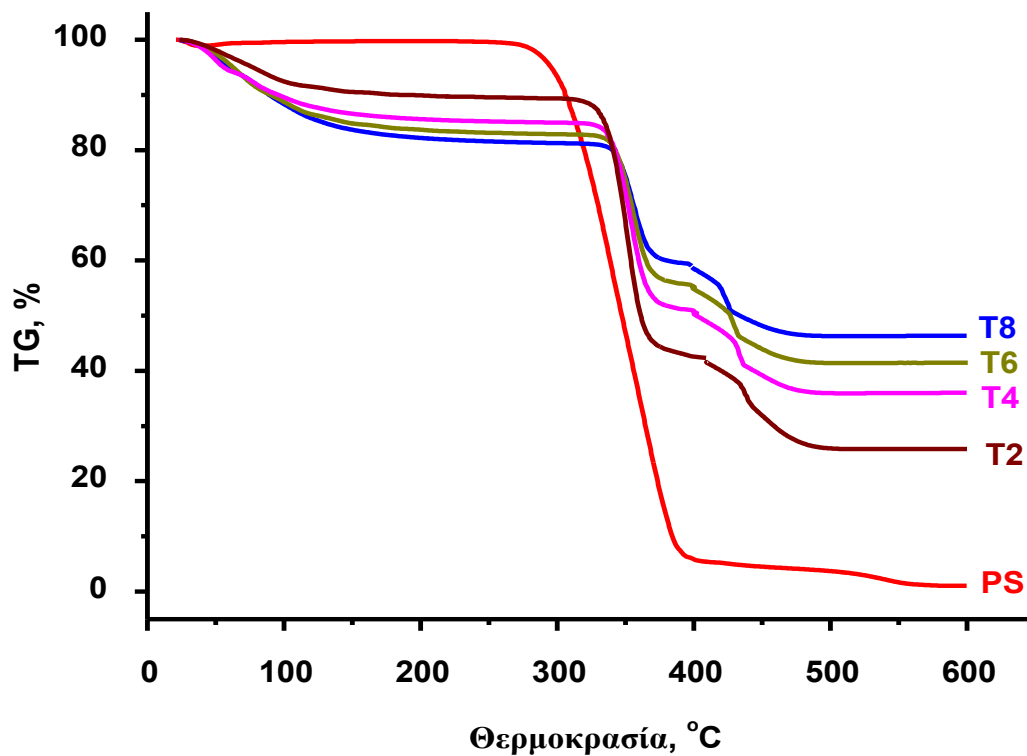


Σχήμα 3.2.5: Καμπύλες TG, DTG και DSC για το δείγμα T6

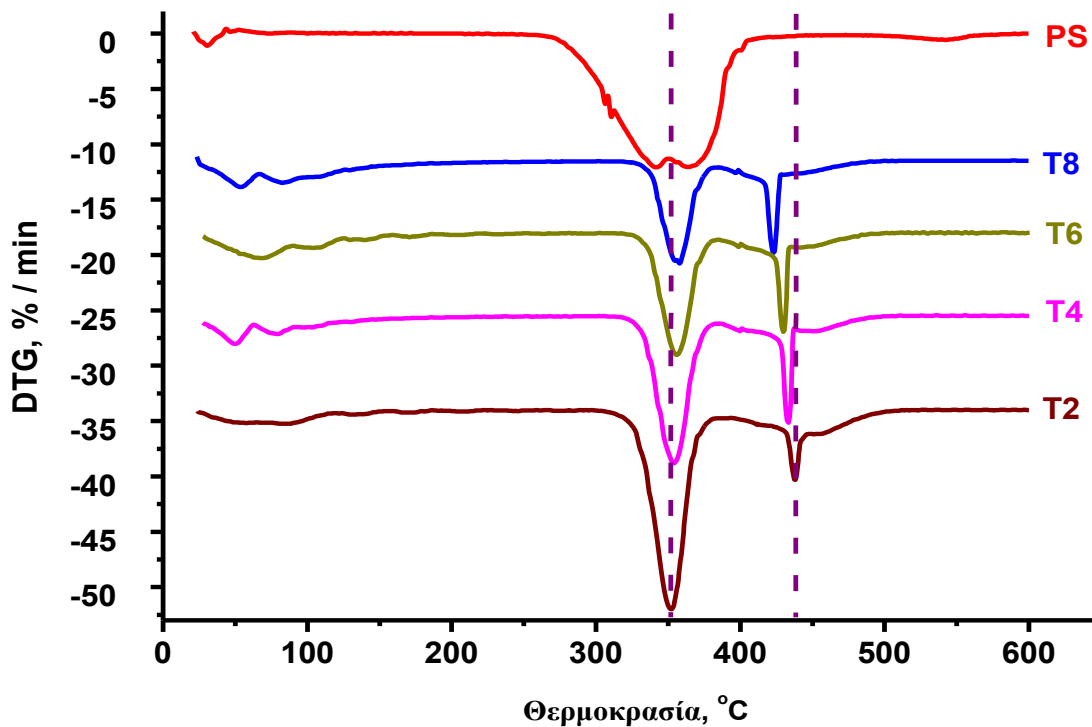


**Σχήμα 3.2.6:** Καμπύλες TG, DTG και DSC για το δείγμα T8

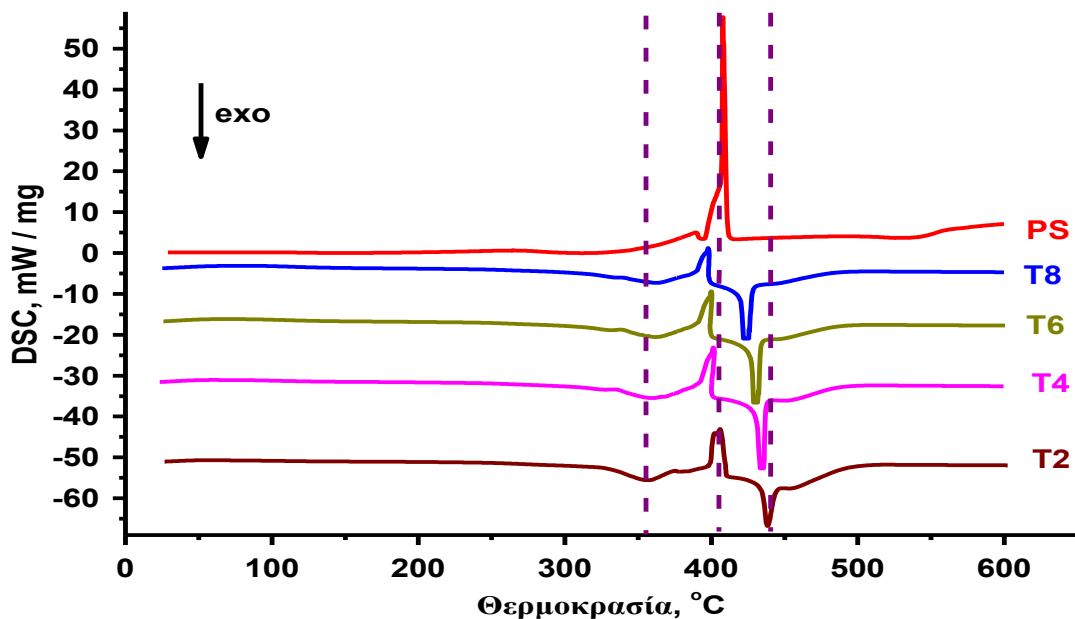
Στα Σχήμα 3.2.7, 3.2.8 και 3.2.9 γίνεται σύγκριση των καμπυλών TG, DTG και DSC των ινών πολυστυρενίου με τα μη πυρωμένα δείγματα T2, T4, T6 και T8. Από τις καμπύλες TG και DTG παρατηρούμε, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ότι η διάσπαση των ινών πολυστυρενίου πραγματοποιείται σε δύο αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια ενώ στα δείγματα T2, T4, T6 και T8 σε δύο διακριτά στάδια. Επίσης από τις καμπύλες DSC φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων, το εξώθερμο φαινόμενο του 2<sup>ο</sup> σταδίου, λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αποδίδεται στην καύση των απανθρακωμένων προϊόντων διάσπασης. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας της πηκτής τιτανίας με αποτέλεσμα την αραίωση των προϊόντων διάσπασης με συνέπεια την μείωση του μεγέθους σωματιδίων. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η θερμοκρασία καύσης λαμβάνει χώρα σε μικρότερες θερμοκρασίες, λόγω της αύξησης της ελεύθερης επιφάνειας [25].



Σχήμα 3.2.7: Σύγκριση των καμπυλών TG των ιών πολυστυρενίου με τα δείγματα T2, T4, T6 και T8



Σχήμα 3.2.8: Σύγκριση των καμπυλών DTG των ιών πολυστυρενίου με τα δείγματα T2, T4, T6 και T8



Σχήμα 3.2.9: Σύγκριση των καμπυλών DSC των ινών πολυστυρενίου με τα δείγματα T2, T4, T6 και T8

Πίνακας 3.2.1: Απώλεια μάζας των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8

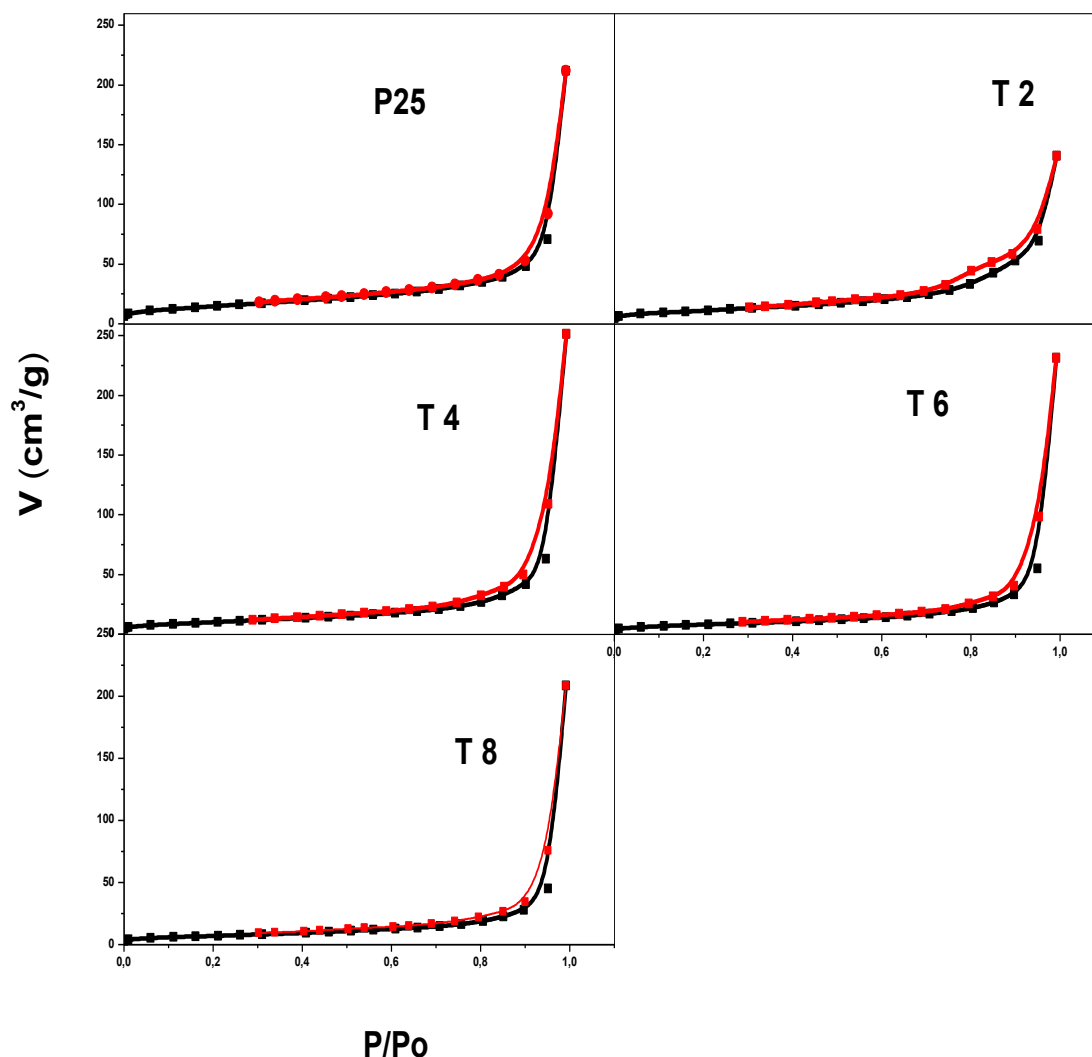
Δείγμα	Απώλεια μάζας % (TG)			Συνολική απώλεια μάζας %	TiO <sub>2</sub> %
	Στάδιο 1 <sup>ο</sup>	Στάδιο 2 <sup>ο</sup>	Στάδιο 3 <sup>ο</sup>		
T2	10.59	46.35	17.26	74.20	25.80
T4	15.05	33.51	15.5	64.06	35.94
T6	17.11	26.81	14.62	58.54	41.46
T8	18.71	21.47	13.42	53.60	46.40

Πίνακας 3.2.2: Μέγιστα κορυφών TG και DCS των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8

Δείγμα	Μέγιστα κορυφών TG °C		Μέγιστα κορυφών DSC °C		
	Στάδιο 2 <sup>ο</sup>	Στάδιο 3 <sup>ο</sup>	Στάδιο 2 <sup>ο</sup>	Στάδιο 3 <sup>ο</sup>	Ενδόθερμη
T2	352	438	356	438	407
T4	355	434	359	435	401
T6	356	430	362	432	400
T8	358	423	362	425	398

### 3.3 Ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης αζώτου N<sub>2</sub> (μέθοδοι BET και I-Point)

Για την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών που παρασκευάστηκαν μετά την έψησή τους, εφαρμόστηκε η τεχνική της ισόθερμης προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N<sub>2</sub>. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77K καθώς επίσης και τα διαγράμματα I-Point για όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν (T2, T4, T6 και T8) όπως επίσης και για βιομηχανικό Degussa P25 όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.3.1 και 3.3.2.



**Σχήμα 3.3.1:** Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου όλων των δειγμάτων καθώς επίσης και για του βιομηχανικού Degussa P25

Για το δείγμα T2 (Σχήμα 3.3.1) η καμπύλη προσρόφησης είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά και συγκεκριμένα είναι τυπική καμπύλη για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 σύμφωνα με τη κατάταξη κατά IUPAC. Αντίθετα



όσο αναφορά τα δείγματα T4, T6 και T8 καθώς και το βιομηχανικό Degussa P25 οι καμπύλες προσρόφησης είναι χαρακτηριστικές για μη πορώδη υλικά τύπου II και δεν παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης.

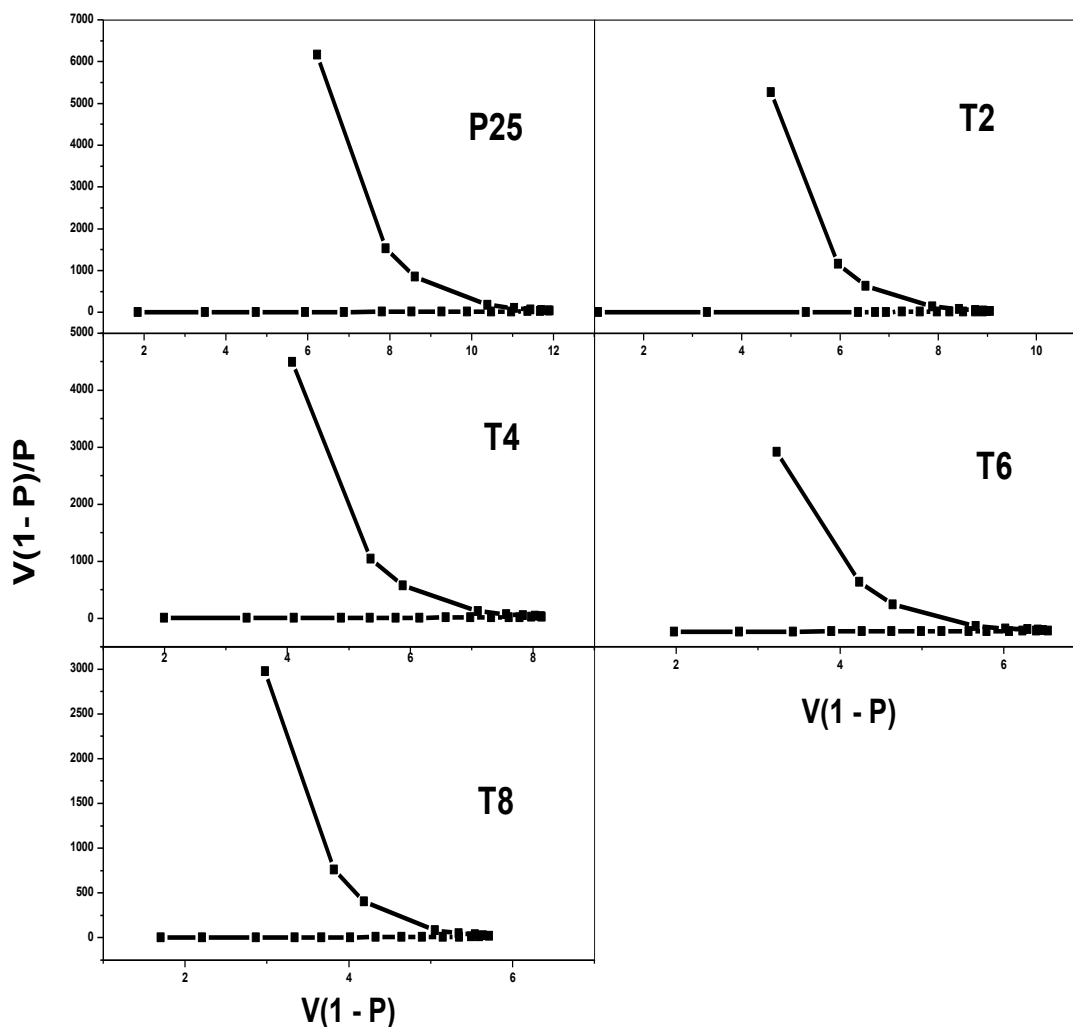
Οι ειδική επιφάνεια του Degussa P25 είναι  $53 \text{ m}^2/\text{g}$ . Οι ειδικές επιφάνειες για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 υπολογίστηκαν 40, 36, 29 και  $26 \text{ m}^2/\text{g}$  αντίστοιχα. Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης BET στην περιοχή των μερικών πιέσεων  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  για την καμπύλη προσρόφησης και φαίνονται αναλυτικότερα στο Πίνακα 3.3.1.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν T2, T4, T6 και T8 εμφανίζουν μικρότερες ειδικές επιφάνειες σε σχέση με το Degussa P25. Το δείγμα T2 με τον μικρότερο αριθμό εμβαπτίσεων εμφανίζει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  ενώ το δείγμα T8 με τον μεγαλύτερο αριθμό εμβαπτίσεων έχει τη μικρότερη ειδική επιφάνεια  $26 \text{ m}^2/\text{g}$ , δηλαδή όσο αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων, η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μειώνεται. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται και κατά συνέπεια τα τοιχώματα των σωλήνων  $\text{TiO}_2$  γίνονται πιο συμπαγή, όπως παρατηρείται στις μικροφωτογραφίες TEM (Κεφάλαιο 3.5).

Η σειρά όλων των δειγμάτων κατά αυξανόμενη ειδική επιφάνεια είναι η ακόλουθη:

$$\mathbf{T8 < T6 < T4 < T2 < P25}$$

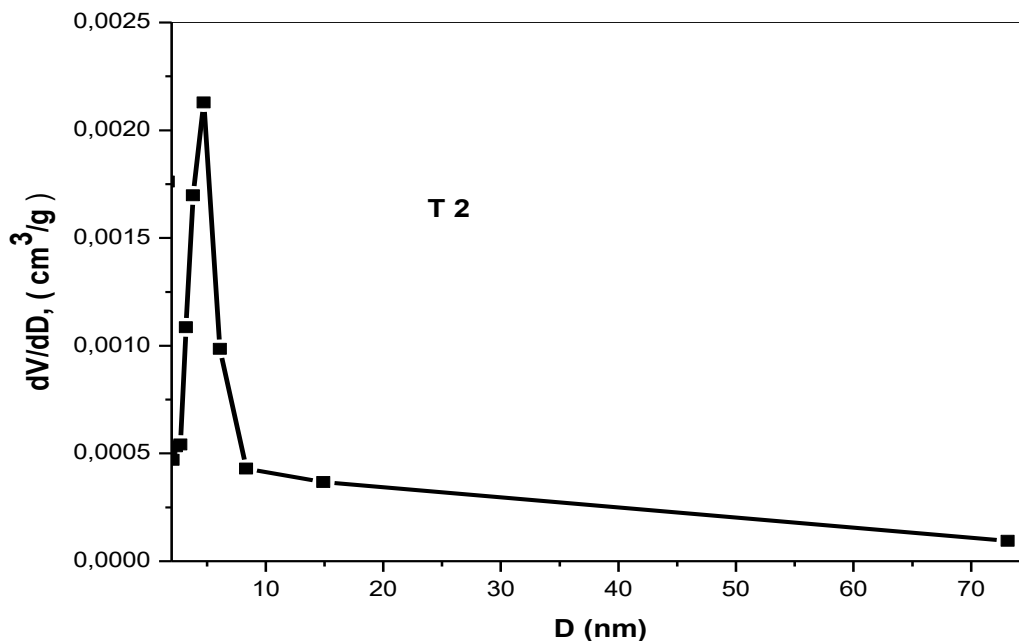
Στο Σχήμα 3.3.2 όπου έχουμε τα διαγράμματα -I, υπολογίζουμε για κάθε δείγμα που παρασκευάστηκε καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 την ειδική του επιφάνεια από το ειδικό σημείο αναστροφής, το I – Point. Η προβολή του σημείου αναστροφής -I στον οριζόντιο άξονα  $V[(1-(P/P_0))]$  αντιστοιχεί στο μονομοριακό όγκο  $V_m$ , από τον οποίο υπολογίζουμε την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων.



**Σχήμα 3.3.2:** Γραφική παράσταση των δειγμάτων – I, (μέθοδος I – Point) όλων των δειγμάτων καθώς και του Degussa P25

Με τη μέθοδο I-Point η ειδική επιφάνεια για το βιομηχανικό Degussa P25 υπολογίστηκε  $52 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν 39, 36, 29 και  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά οι ειδικές επιφάνειες που υπολογίστηκαν με την μέθοδο I – Point φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.3.1.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των μεσοπόρων χρησιμοποιήθηκε για τον κλάδο της εκρόφησης των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης η μέθοδος των Barrett, Joyner και Halenda (BJH) [23]. Η κατανομή πόρων των υλικών που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.3.



Σχήμα 3.3.3: Διάγραμμα κατανομής πόρων του δείγματος T2

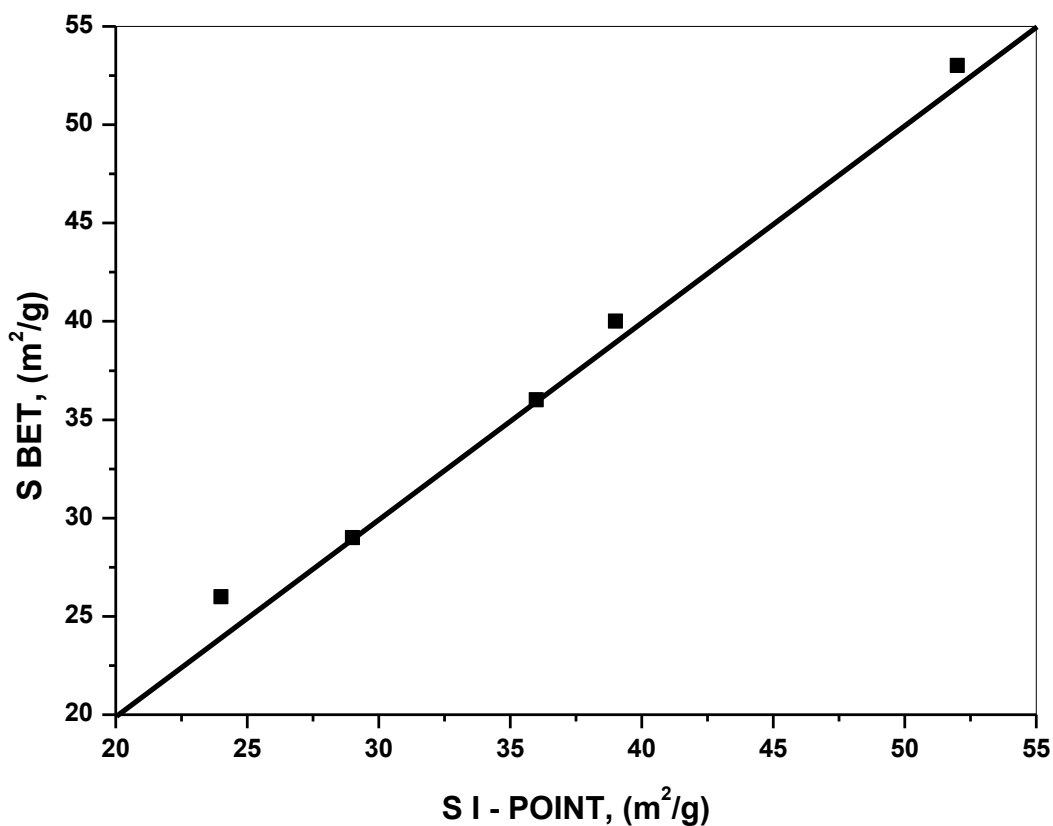
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.3.3, η τιμή του μεγίστου κατανομής πόρων για το δείγμα T2 είναι 4.74nm.

Πίνακας 3.3.1: Αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K, μέγεθος των πόρων καθώς και διάμετρος μεγίστου κατανομής για όλα τα παρασκευασθέντα δείγματα και για το Degussa P25

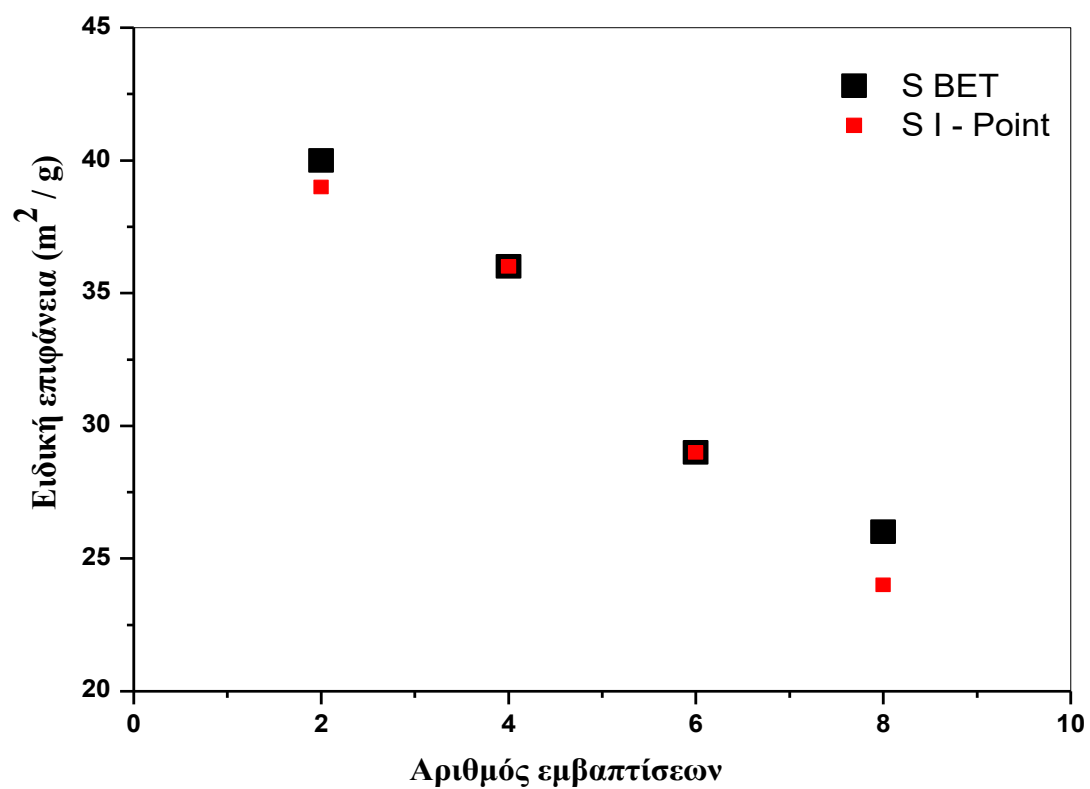
Όνομασία δείγματος	S <sub>p</sub> (BET) m <sup>2</sup> /g	S <sub>p</sub> (I-Point) m <sup>2</sup> /g	V <sub>m</sub> (BET) cm <sup>3</sup> /g	V <sub>m</sub> (I-Point) cm <sup>3</sup> /g	V <sub>p</sub> Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>max</sub> (nm) Διάμετρος μεγίστου κατανομής
P25	53	52	12.17	11.9	-	-
T2	40	39	9.18	9.05	0.108	4.74
T4	36	36	8.26	8.14	-	-
T6	29	29	6.65	6.54	-	-
T8	26	24	5.97	5.59	-	-

Προκειμένου να υπολογιστούν οι ειδικές επιφάνειες χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι, η εξίσωση BET και η μέθοδος I – Point. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των

δύο μεθόδων φαίνεται στο Σχήμα 3.3.4. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι οι δύο μέθοδοι δίνουν τα ίδια περίπου αποτελέσματα με πολύ μικρές αποκλίσεις. Οι αποκλίσεις στις δύο μεθόδους οφείλονται στην επιλογή της περιοχής των μερικών πιέσεων  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με την μέθοδο BET. Στο Σχήμα 3.3.5 φαίνεται η εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας με τον αριθμό των εμβαπτίσεων όπου παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μειώνεται.



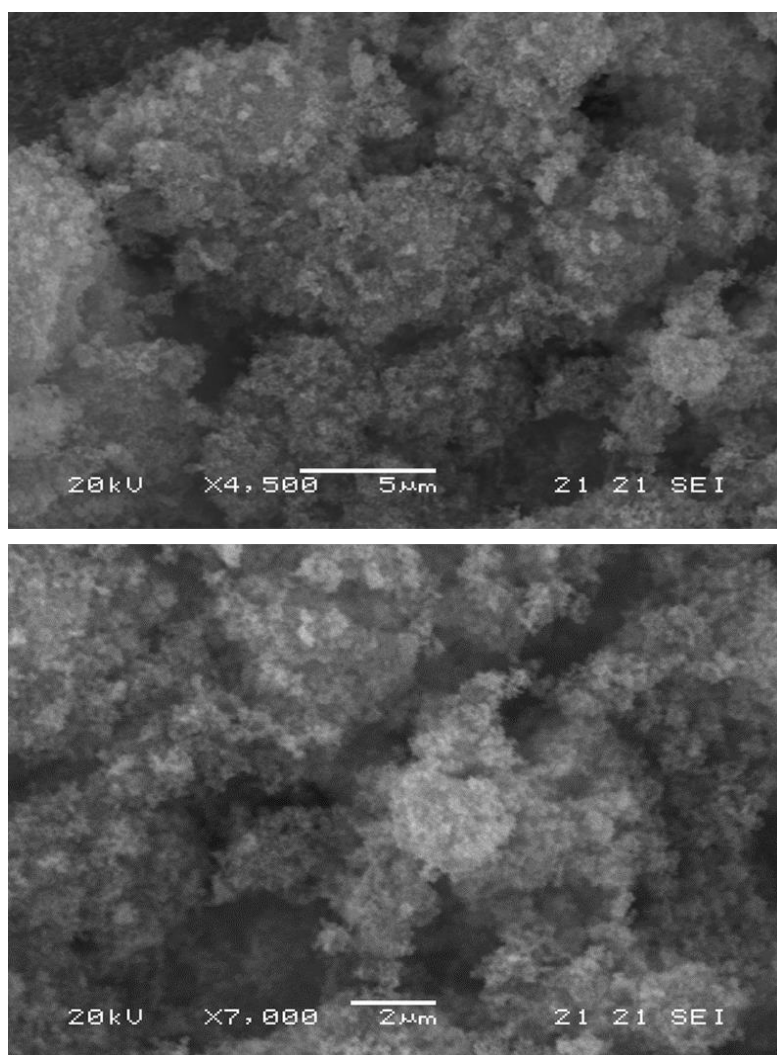
Σχήμα 3.3.4: Σύγκριση των επιφανειών που υπολογίζονται με την μέθοδο BET και τη μέθοδο I – Point



Σχήμα 3.3.5: Εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας από τον αριθμό επαναλήψεων εμβάπτισης

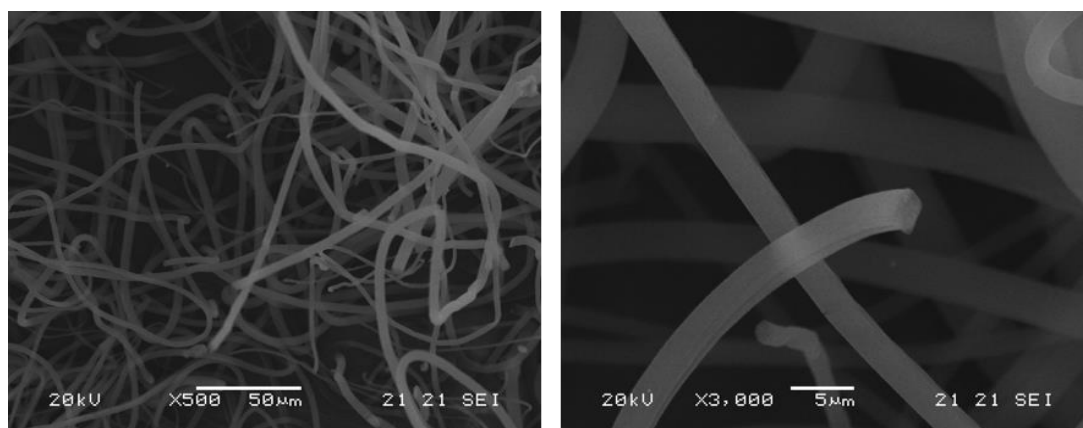
### 3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης ( SEM )

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων και τη μορφολογία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Στην Εικόνα 3.4.1 δίνονται οι μικροφωτογραφίες SEM του βιομηχανικού Degussa P25. Το υλικό αυτό παρουσιάζει τραχιά επιφάνεια που αποτελείται από συσσωματώματα στρογγυλών σωματιδίων  $\sim 0.5 - 1.5 \mu\text{m}$ .



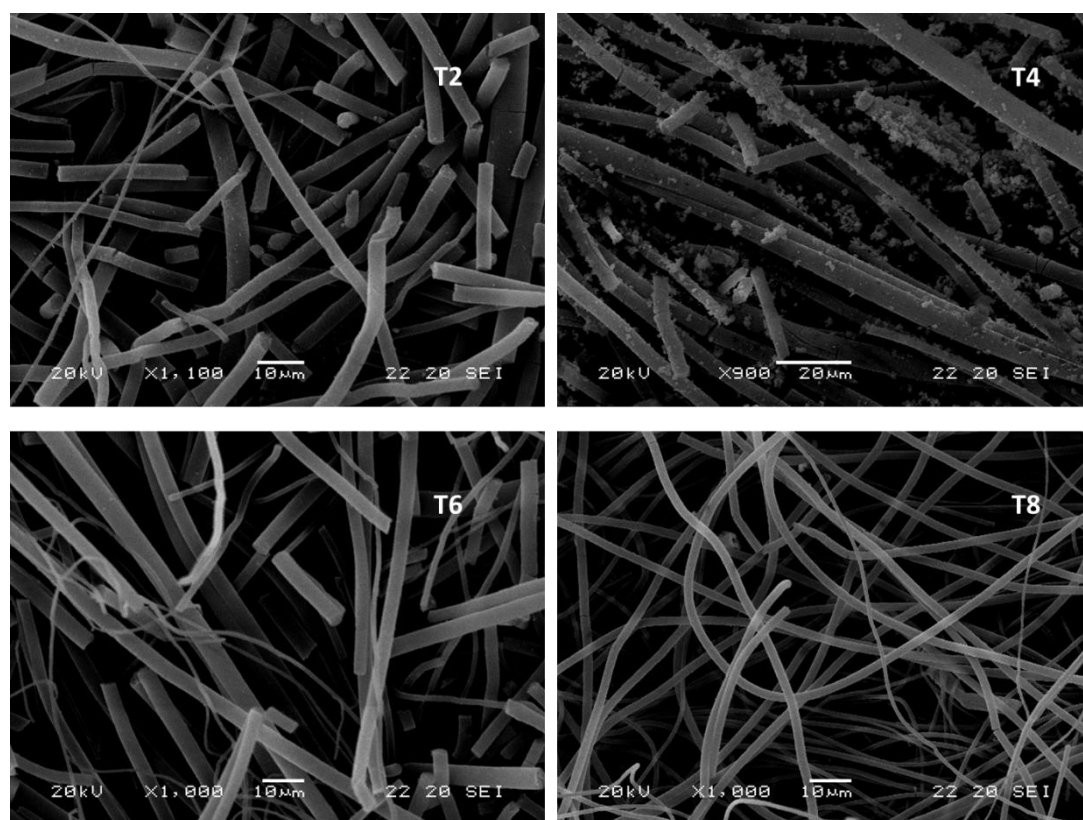
**Εικόνα 3.4.1:** Μικροφωτογραφίες SEM του βιομηχανικού Degussa P25

Οι μικροφωτογραφίες SEM των ινών του πολυστυρενίου που παρασκευάστηκαν με την τεχνική electrospinning φαίνονται στην Εικόνα 3.4.2. Παρατηρείται ότι το μέγεθος των ινών πολυστυρενίου κυμαίνεται από 2 έως 4  $\mu\text{m}$ .



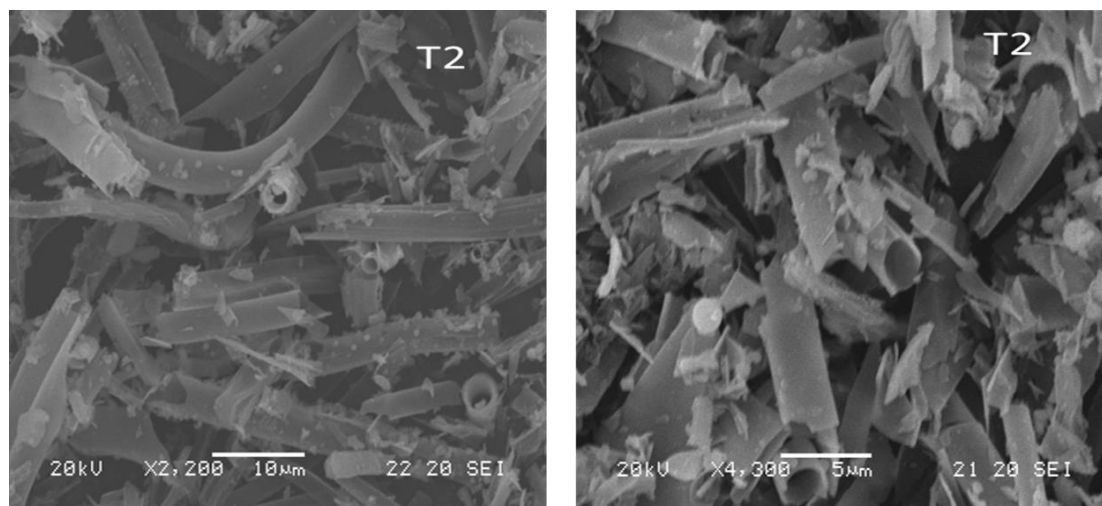
**Εικόνα 3.4.2:** Οι μικροφωτογραφίες SEM των ινών του πολυστερενίου που παρασκευάστηκαν με την τεχνική electrospinning

Στην Εικόνα 3.4.3 δίνονται οι μικροφωτογραφίες των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8 πριν την έψησή τους στους 450°C. Παρατηρούμε ότι σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα η διάμετρος των ινών κυμαίνεται από 2 έως 4 μm. Επίσης σε ορισμένα σημεία παρατηρούνται στρογγυλά σωματίδια που οφείλονται στην επικάλυψη περίσσεια γέλης τιτανίας στις ίνες πολυστερενίου πέραν της επικάλυψη αυτών.

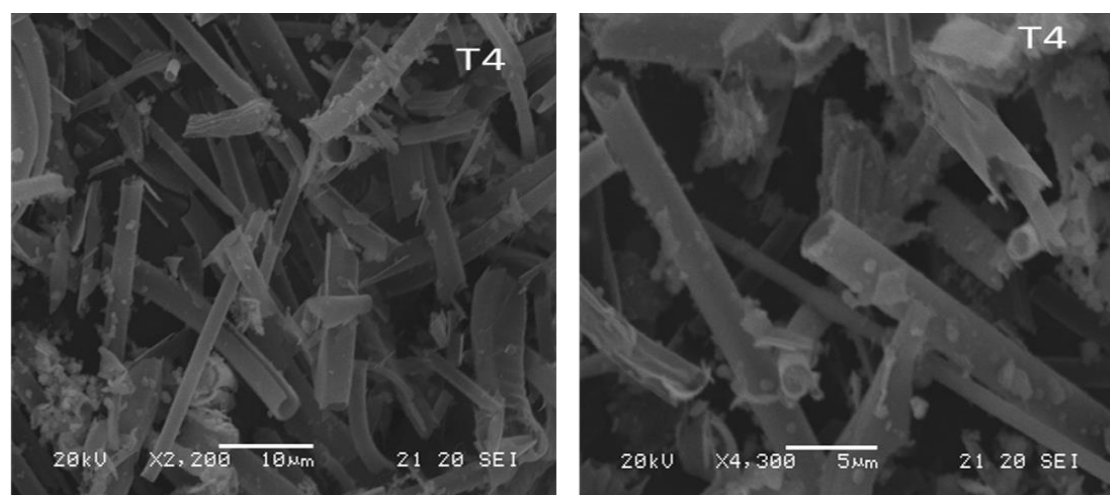


**Εικόνα 3.4.3:** Μικροφωτογραφίες SEM των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8 πριν την εψησή τους στους 450°C

Στις Εικόνες 3.4.4, 3.4.5, 3.4.6 και 3.4.7 απεικονίζονται οι μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που ελήφθησαν για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8, που παρασκευάστηκαν με την εμβάπτιση των ινών πολυστυρενίου σε διάλυμα ισοπροποξειδίου / αιθανόλης 5% v/v, μετά την έψηση τους στους 450°C σε διάφορες μεγεθύνσεις.

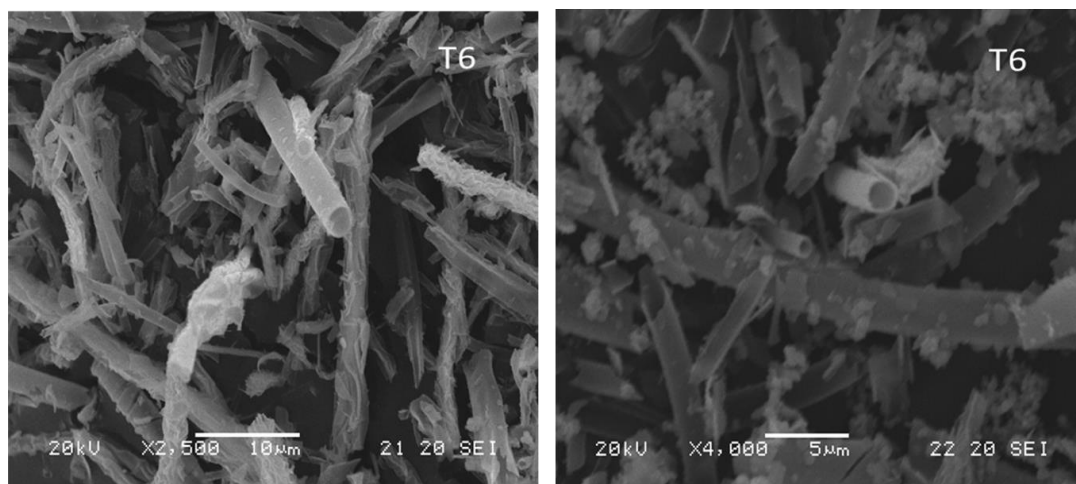


**Εικόνα 3.4.4:** Οι μικροφωτογραφίες SEM το δείγμα T2 μετά την έψηση του στους 450°C

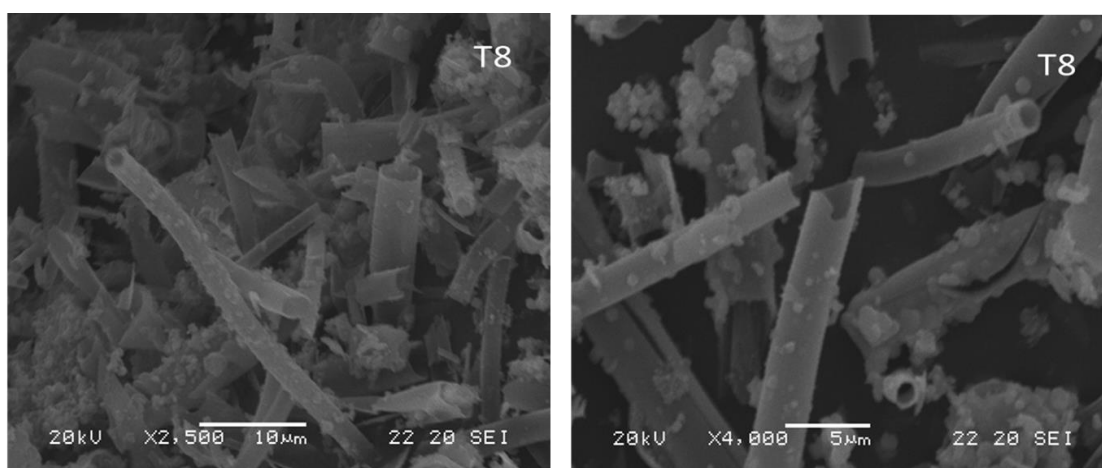


**Εικόνα 3.4.5:** Οι μικροφωτογραφίες SEM το δείγμα T4 μετά την έψηση του στους 450°C





**Εικόνα 3.4.6:** Οι μικροφωτογραφίες SEM το δείγμα T6 μετά την έψηση του στους 450°C



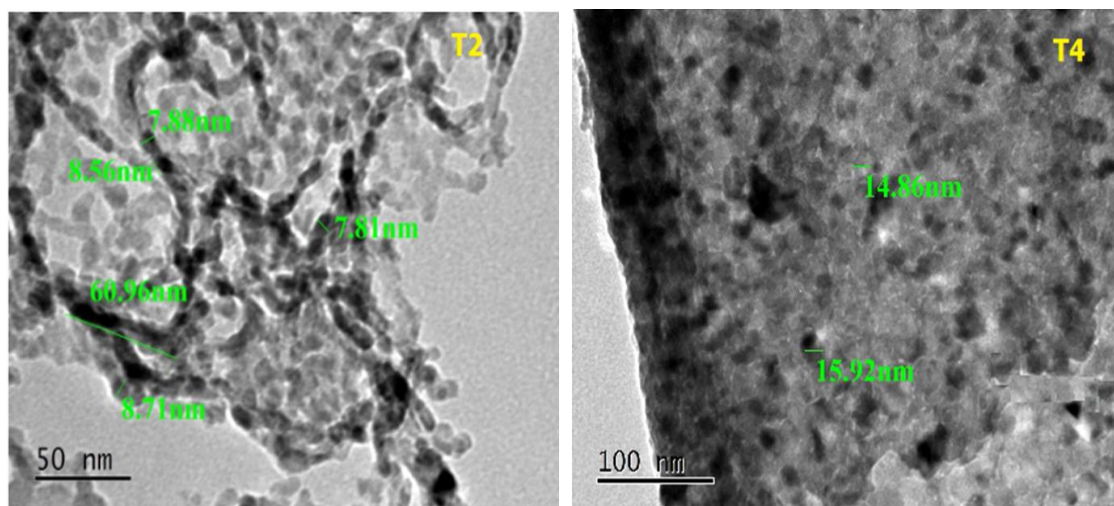
**Εικόνα 3.4.7:** Οι μικροφωτογραφίες SEM το δείγμα T8 μετά την έψηση του στους 450°C

Όπως παρατηρούμε από τις μικροφωτογραφίες SEM όλα τα πυρωμένα δείγματα αποτελούνται από σωλήνες περίπου ίδιων διαστάσεων, των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται από 2 έως 4 µm. Γενικά η επιφάνεια των σωλήνων εμφανίζεται σχετικά λεία. Σε ορισμένα σημεία φαίνεται ότι στα τοιχώματα των σωλήνων σχηματίζονται συσσωματώματα κυρίως στρογγυλών σωματιδίων και οφείλεται στη ποσότητα της γέλης τιτανίου που δεν μετείχε στην επικάλυψη των ινών. Η διάμετρος των σωλήνων φαίνεται να μην επηρεάζεται από την αύξηση του αριθμού των εμβαπτίσεων. Επίσης παρατηρούνται διασπαρμένα φιλμ λόγω της θραύσης της καλυπτόμενης γέλης τιτανίας κατά την διάρκεια της διαδικασίας πύρωσης των δειγμάτων στους 450°C.

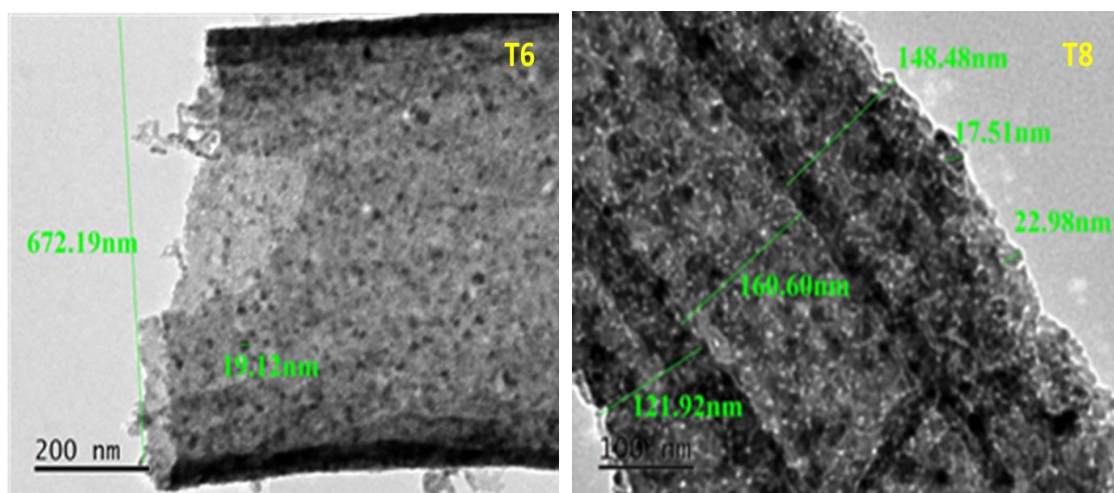
### 3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω εξέταση της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων των πυρωμένων δειγμάτων T2, T4, T6 και T8.

Στις Εικόνες 3.5.1 και 3.5.2 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες TEM για τα πυρωμένα δείγματα.



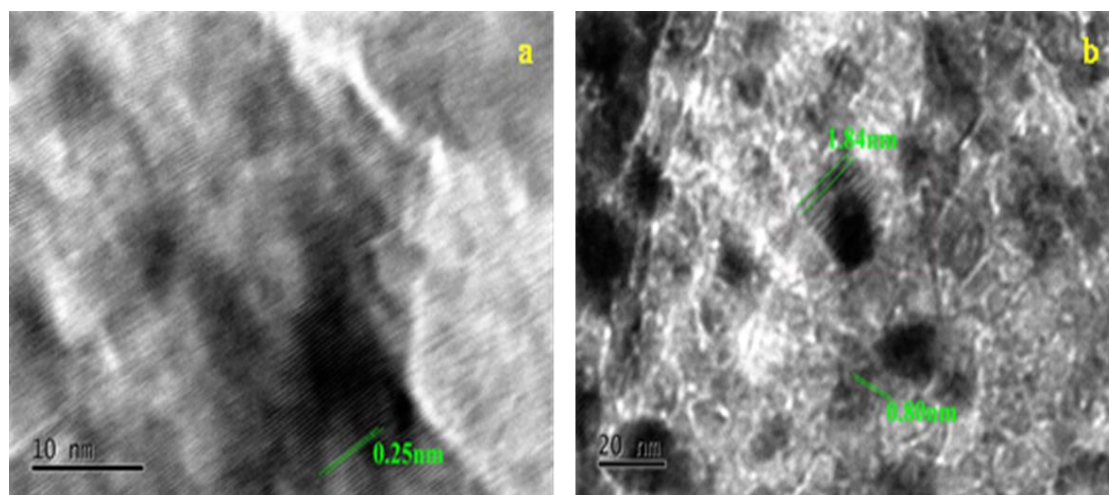
**Εικόνα 3.5.1:** Μικροφωτογραφίες TEM για τα πυρωμένα δείγματα T2 και T4



**Εικόνα 3.5.2:** Μικροφωτογραφίες TEM για τα πυρωμένα δείγματα T6 και T8

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω από τις μικροφωτογραφίες SEM (ενότητα 3.4) η επιφάνεια των σωλήνων είναι σχετικά λεία. Ωστόσο από τις μικροφωτογραφίες TEM παρατηρούμε ότι οι σωλήνες αποτελούνται από μεμονωμένα κρυσταλλικά σωματίδια.

Η εικόνα TEM του δείγματος T2 αποκαλύπτει μια σειρά από διάταξη σωματιδίων (με μορφολογία «κομπολόι»). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι ίνες πολυστυρενίου έχουν υδρόφοβο χαρακτήρα και κατά την διαδικασία της επίστρωσης με εμφάπτισης η γέλη τιτανίας καλύπτει τις ίνες πολυστυρενίου σχηματίζοντας σταγονίδια τα οποία κατά τη πύρωση τους δημιουργείται μία σειρά από δίκτυο «χαντρών». Επίσης φαίνεται ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων της εμφάπτισης, αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων και τα τοιχώματα των σωλήνων γίνονται πιο συμπαγή.

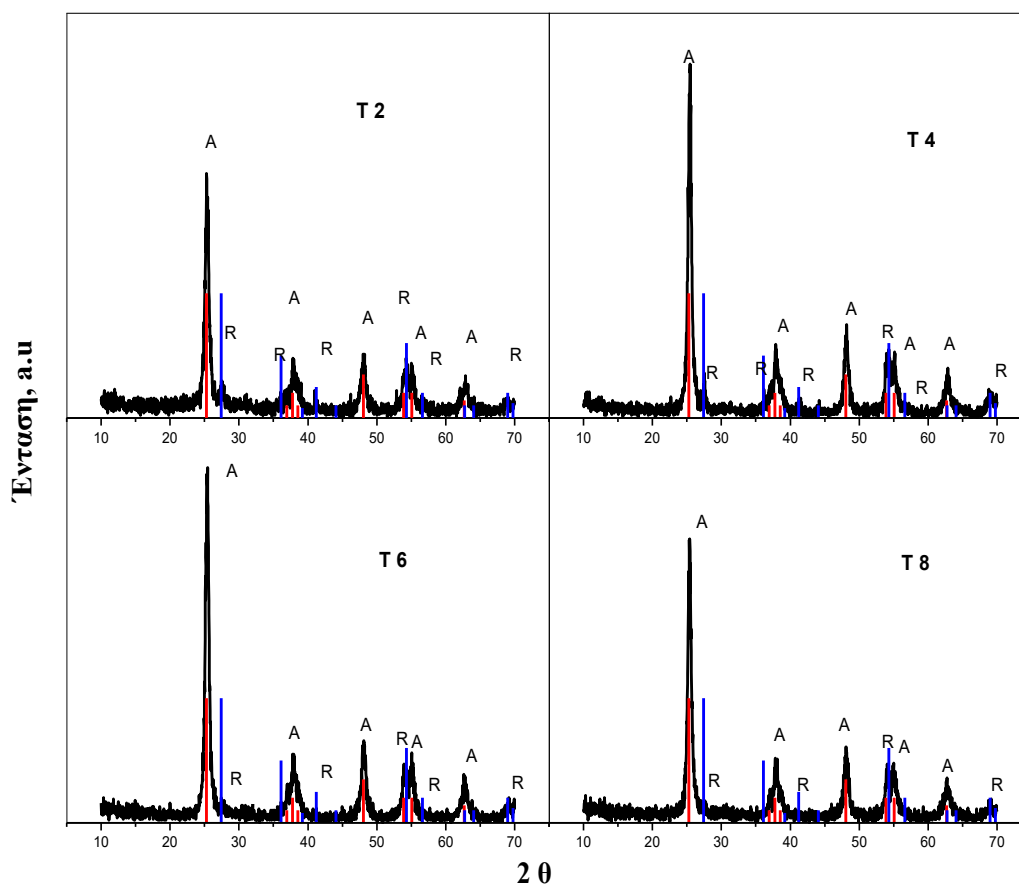


**Εικόνα 3.5.3:** Μικροφωτογραφίες υψηλής ανάλυσης TEM (HRTEM) για το δείγμα T4

Οι μικροφωτογραφίες υψηλής ανάλυσης TEM (HRTEM) στην Εικόνα 3.5.3 αποκάλυψε περαιτέρω την υφή των νανοσωματιδίων των σωλήνων. Το σωματίδιο που διερευνήθηκε σημειώνεται με το πράσινο πλαίσιο στην εικόνα 3.5.3a, δείχνει δε πλεγματική απόσταση 0,25 nm η οποία συμφωνεί με την απόσταση των επιπέδων (101) του πλέγματος  $\text{TiO}_2$  του ρουτίλιο, η ύπαρξη του οποίου ταυτοποιήθηκε από τα αποτελέσματα XRD (ενότητα 3.6). Στην Εικόνα 3.5.3b η πλεγματική απόσταση των 0,80 και 1,84 nm είναι πολύ υψηλές για τα κρυσταλλικά πλέγματα των δομών του  $\text{TiO}_2$  και αποδίδεται σε σωματίδια γραφίτη ή οξειδίου του γραφίτη που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της πύρωσης των επικαλυμμένων ιών. Η απόσταση d του οξειδίου του γραφίτη που σχηματίζεται κατά την πύρωση σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή της βιβλιογραφίας, υποδεικνύοντας το μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης σε οξείδιο του γραφίτη [21, 22].

### 3.6 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων – X (X- Ray powder Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για τη ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 3.6.1.



Σχήμα 3.6.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X όλων των δειγμάτων

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών που δίνεται στον Πίνακα 3.6.1 προκύπτει από τις ανακλάσεις του ανατάση στην περιοχή  $2\theta=25,29^\circ$  (ανάκλαση 110) και του ρουτιλίου στην περιοχή  $2\theta=27,44^\circ$  (ανάκλαση 110). Η περιεκτικότητα των φάσεων βρίσκεται από το τύπο των Zhang και Banfield με τη βοήθεια των εξισώσεων 3.1 και 3.2

$$W_A = (K_A * A_A) / (K_B * A_B + A_R + K_A * A_A) \quad (3.1)$$

$$W_R = A_R / (K_B * A_B + A_R + K_A * A_A) \quad (3.2)$$

Όπου  $W_A$  και  $W_B$ : είναι το βάρος των ανατάση και ρουτιλίου αντίστοιχα

$A_A$ ,  $A_R$  και  $A_B$ : τα ολοκληρώματα των κορυφών έντασης ανατάση (101), ρουτιλίου (110) και μπρουκίτη (121)

$K_A$  και  $K_B$ : συντελεστές με  $K_A = 0,886$  και  $K_B = 2,721$ .

Επειδή στα δείγματα δεν ανιχνεύτηκε η φάση του μπρουκίτη ισχύει  $A_B = 0$ . Στις ίδιες ανακλάσεις θα υπολογιστεί και το μέγεθος του κρυσταλλίτη του ανατάση από τη σχέση Sherrer (Ενότητα 2.2.6, Εξ. 2.9). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Πίνακα 3.6.1.

Από τα διαγράμματα ακτίνων – X παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τον συνδυασμό της τεχνικής electrospinning και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβάπτισης αποτελούνται από διφασική τιτανία, δηλαδή από κρυσταλλική φάση ανατάση και ρουτιλίου. Η περιεκτικότητα των δύο φάσεων φαίνεται στα δείγματα στο Πίνακα 3.6.1. Η κρυσταλλικότητα του ανατάση και του ρουτιλίου φαίνεται να επηρεάζεται από τον αριθμό των εμβαπτίσεων. Συγκεκριμένα στα δείγματα T4 και T6 εμφανίζουν αυξημένη κρυσταλλικότητα ως προς τον ανατάση σε σχέση με τα δείγματα T2 και T8. Το δείγμα T4 εμφανίζει αυξημένη κρυσταλλικότητα ως προς το ρουτίλιο σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το ποσοστό του ανατάση για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 υπολογίστηκε στα 87, 91, 91 και 89 % αντίστοιχα, ενώ για το ρουτίλιο υπολογίστηκε στα 13, 9, 9 και 11 %. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του ανατάση δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τον αριθμό των εμβαπτίσεων και υπολογίστηκε 12, 14, 13 και 13 nm για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 αντίστοιχα.

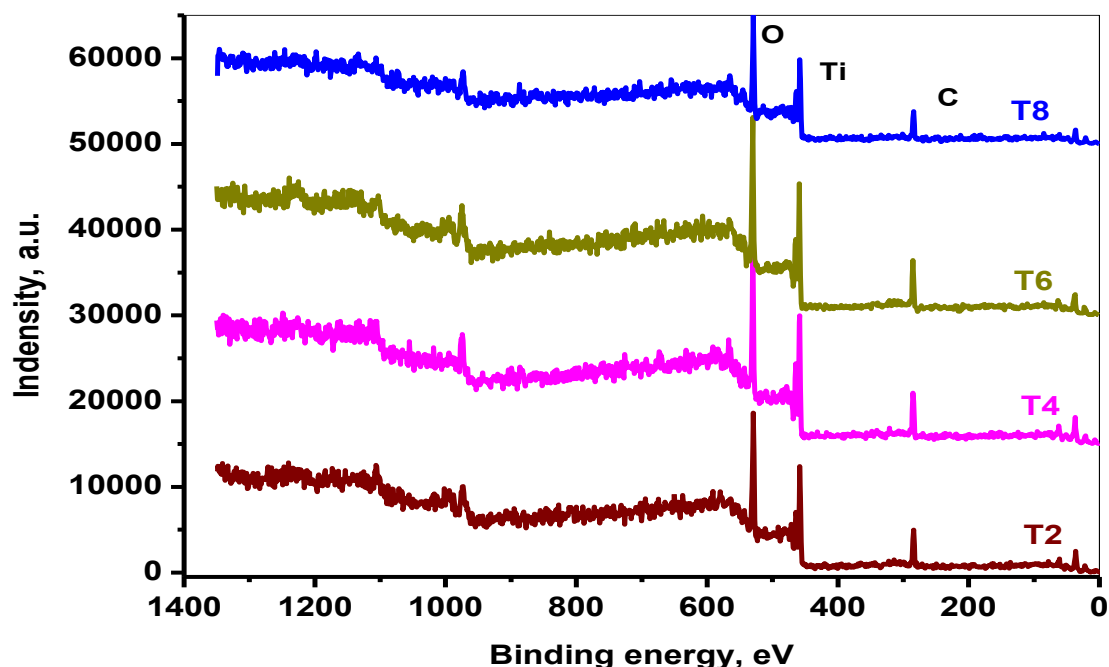
**Πίνακας 3.6.1:** Περιεκτικότητα ανατάση και ρουτιλίου καθώς και το μέγεθος του κρυσταλλίτη (ανατάση) για όλα τα δείγματα

Κωδική ονομασία	Αριθμός εμβαπτίσεων	Ποσοστό %		Μέγεθος κρυσταλλίτη (ανατάση) nm
		ανατάση	ρουτιλίου	
T2	2	87	13	12
T4	4	91	9	14
T6	6	91	9	13
T8	8	89	11	13

### 3.7 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X(XPS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες – X (XPS) χρησιμοποιήθηκε όχι μόνο για τη μελέτη της ατομικής σύστασης των πυρωμένων δειγμάτων, αλλά και για τη δομή και την οξειδωτική κατάστασή τους.

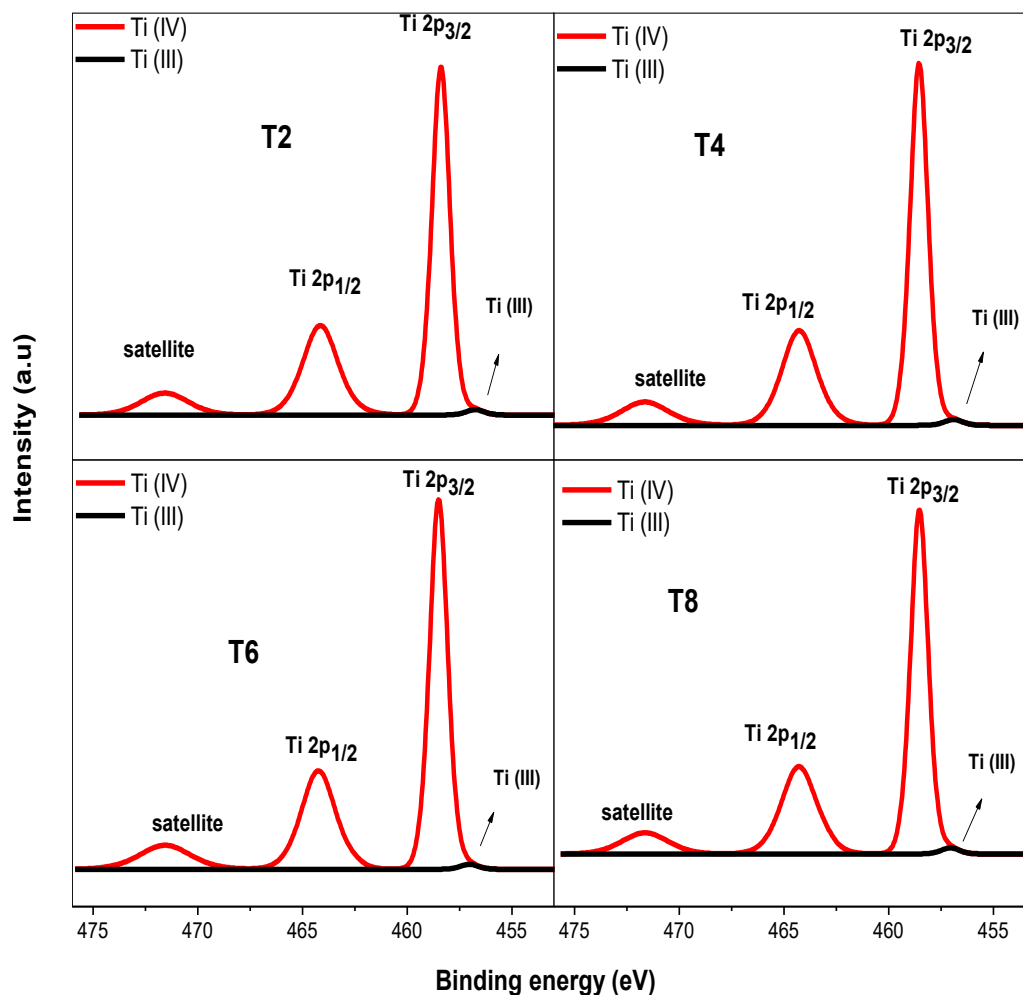
Στο Σχήμα 3.7.1 παρουσιάζεται το φάσμα XPS των παρασκευασμένων δειγμάτων T2, T4, T6 και T8. Παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκαν τα στοιχεία Ti, O και C. Στα Σχήματα 3.7.2, 3.7.3, 3.7.4 και 3.7.5 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS για το Ti2p, τον O1s και το C1s όλων των δειγμάτων αντίστοιχα.



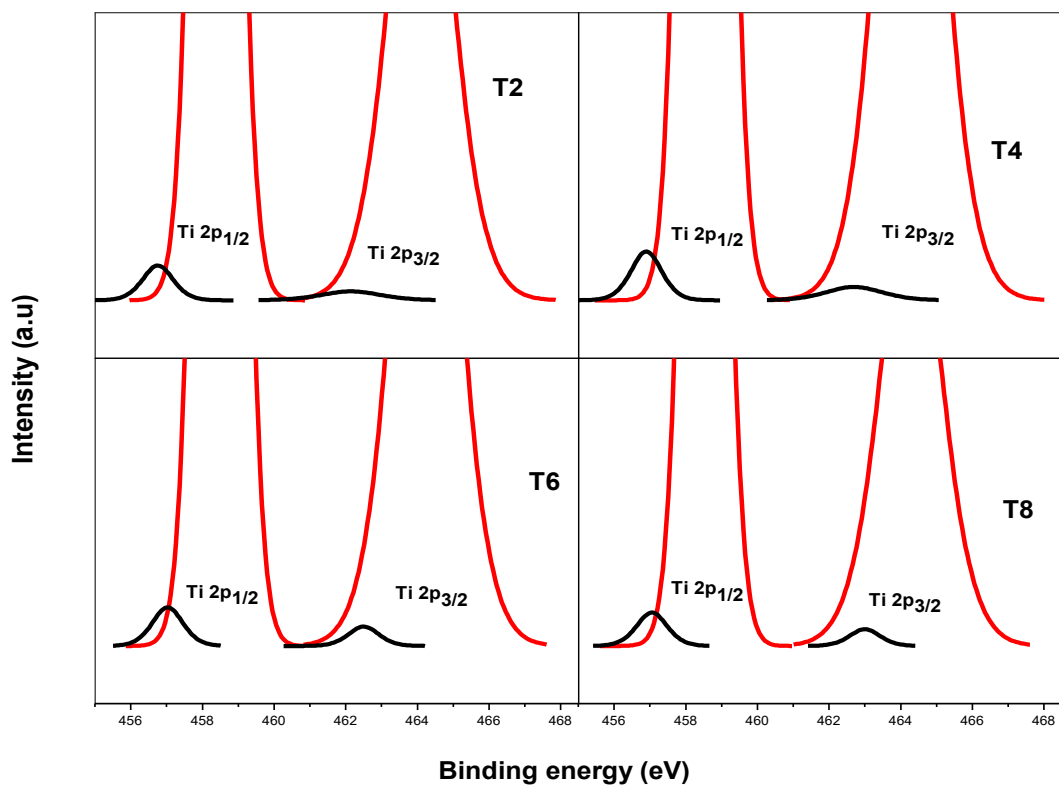
**Σχήμα 3.7.1:** Φάσματα XPS των δειγμάτων T2, T4, T6 και T8

Στα Σχήματα 3.7.2 και 3.7.3 που παρουσιάζεται το φάσμα XPS για το Ti2p για όλα τα παρασκευασμένα δείγματα (T2, T4, T6, T8) ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση των spin-τροχιακών του Ti2p στα  $\sim 464.2\text{eV}$  ( $2p_{1/2}$ ) και στα  $\sim 458.5\text{eV}$  ( $2p_{3/2}$ ) που αντιστοιχεί στον δεσμό Ti – O. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου είναι  $\text{Ti}^{4+}$  και ότι το τιτάνιο παρουσιάζεται υπό τη μορφή του  $\text{TiO}_2$  στα δείγματα. Επιπλέον ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές στα  $\sim 456.9\text{eV}$  ( $2p_{1/2}$ ) και στα  $\sim 462.1\text{eV}$  ( $2p_{3/2}$ ) που αντιστοιχούν στην οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου  $\text{Ti}^{3+}$  σε ποσοστό  $\sim 1.6\%$  [8-11]. Η ατομική σύσταση

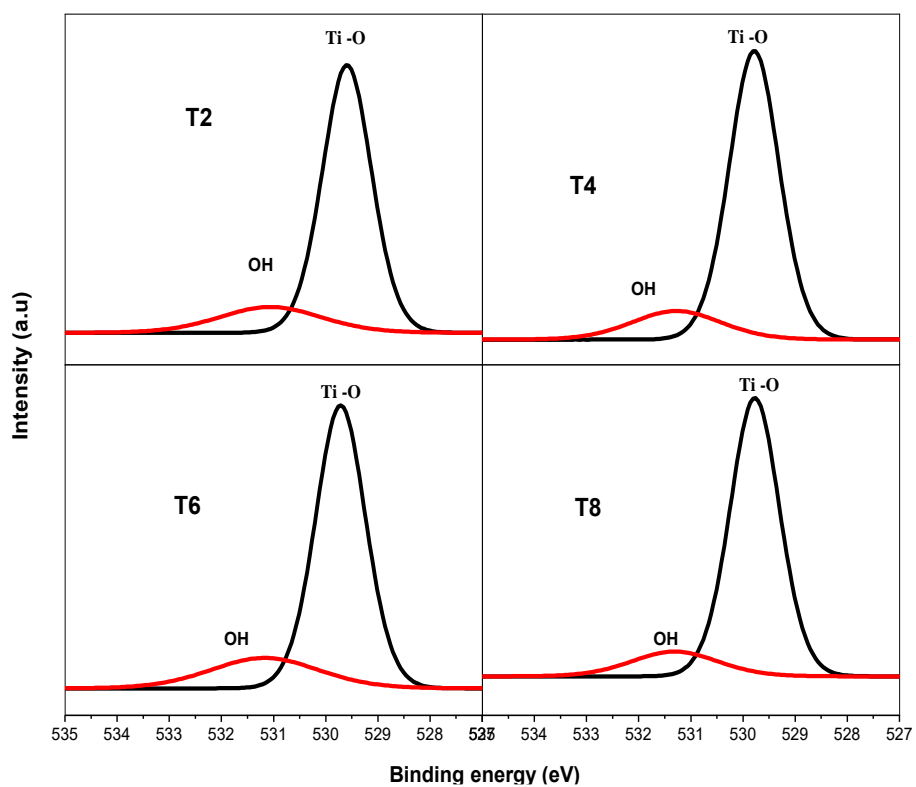
ως προς το τιτάνιο υπολογίστηκε στα 20.6, 21.1, 21.5 και 21.2 % για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7.2: Φάσματα XPS Ti2p για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8



Σχήμα 3.7.3: Φάσματα XPS Ti2p (οξειδωτική βαθμίδα Ti 3<sup>+</sup>) για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8

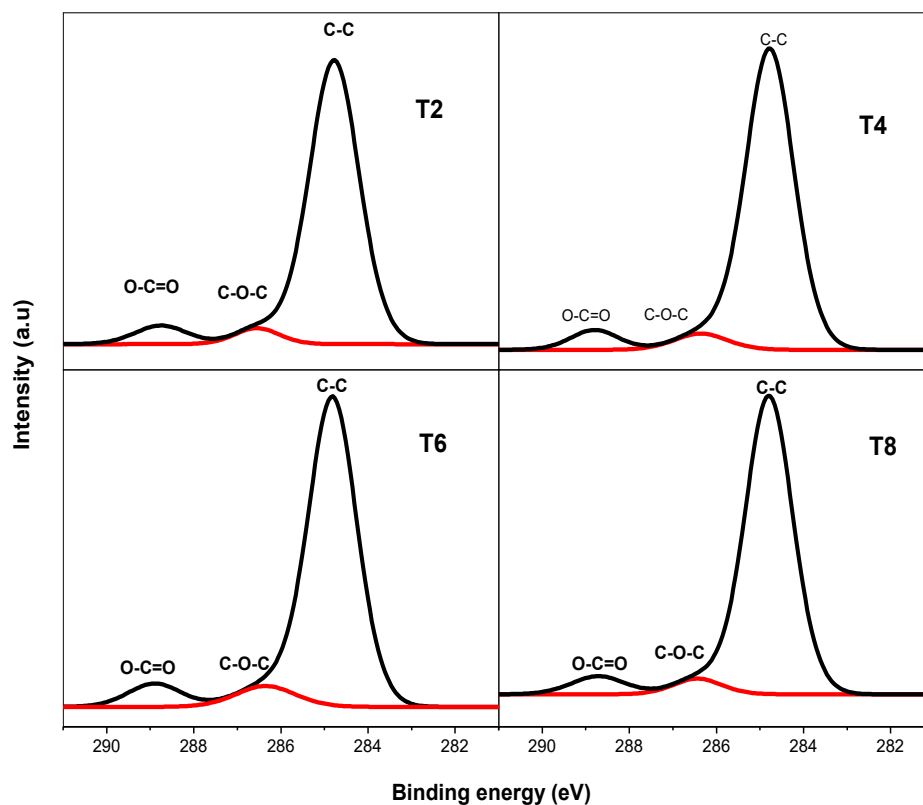


Σχήμα 3.7.4: Φάσματα XPS O1s για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8



Στο Σχήμα 3.7.4 παρουσιάζεται το φάσμα για το O1s για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8. Σε όλα τα δείγματα ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές ~ 531 και ~ 529 eV. Οι κορυφή ~ 529 eV αντιστοιχεί στον δεσμό Ti-O και η κορυφή ~ 531 eV στα υδροξύλια στην επιφάνεια των δειγμάτων [13-15]. Η ατομική σύσταση ως προς το οξυγόνο υπολογίστηκε στα 48.1, 43.7, 46.4 και 46.4 % για τα δείγματα T2, T4, T6, και T8 αντίστοιχα και η αναλογία O/Ti βρέθηκε ~ 2.17 για όλα τα δείγματα .

Στο Σχήμα 3.7.5 παρουσιάζεται το φάσμα για τον C1s για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8. Σε όλα τα δείγματα ταυτοποιήθηκε η κορυφή στα ~ 284.7 eV η οποία οφείλεται στον δεσμό C – C που αντιστοιχεί σε αλειφατικό ή αρωματικό C. Η κορυφή C1s σε όλα τα δείγματα περιέχει επίσης μικρές συνεισφορές από άτομα C που συνδέονται με O στην περιοχή 286,4 eV. Επιπλέον ταυτοποιήθηκε η κορυφή στα 288,6 eV που αντιστοιχεί στον δεσμό O-C=O. Ωστόσο σε κανένα δείγμα δεν ταυτοποιήθηκε η κορυφή στα ~ 281,3 eV που αντιστοιχεί στον δεσμό C-Ti [16,17]. Η ανίχνευση μικρής ποσότητας Ti<sup>3+</sup> με απουσία της κορυφής του δεσμού C-Ti οφείλεται στην αναγωγή της επιφάνειας του TiO<sub>2</sub> από τα παραγόμενα προϊόντα της διάσπασης του πολυστυρενίου, δηλαδή του C και ιδιαίτερα του ισχυρά αναγωγικού CO. Η ατομική σύσταση ως προς τον άνθρακα υπολογίστηκε στα 31.3, 35.2, 32.1 και 32.4 % στα δείγματα T2, T4, T6 και T8 αντίστοιχα και η αναλογία C/Ti βρέθηκε ~1.55 για όλα τα δείγματα. Στους Πίνακες 3.7.1, 3.7.2, 3.7.3 και 3.7.4 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι κορυφές των φασμάτων XPS, η ατομική σύσταση του τιτανίου, του άνθρακα και του οξυγόνου καθώς και οι αναλογίες O/Ti και C/Ti για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 3.7.5: Φάσματα XPS C1s για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8

Πίνακας 3.7.1: Οι κορυφές των φασμάτων XPS για το Ti2p για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8.

Δείγμα	Ti2p (eV)			
	Ti (IV) 2p <sub>3/2</sub>	Ti (IV) 2p <sub>1/2</sub>	Ti (III) 2p <sub>3/2</sub>	Ti (III) 2p <sub>1/2</sub>
T2	458.39	464.14	456.75	461.20
T4	458.55	464.28	456.90	462.70
T6	458.51	464.24	457.03	462.50
T8	458.53	464.29	457.05	463.00

**Πίνακας 3.7.2:** Οι κορυφές των φασμάτων XPS για το O1s και για τον C1s για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8.

Δείγμα	O1s (eV)			C1s (eV)	
	Ti-O	O-H	C-C	C-O-C	O-C=O
<b>T2</b>	529.59	531.06	284.78	286.55	288.75
<b>T4</b>	529.78	531.28	284.78	286.36	288.80
<b>T6</b>	529.71	531.17	284.81	286.35	288.90
<b>T8</b>	529.77	531.31	284.79	286.44	288.71

**Πίνακας 3.7.3:** Ατομική σύσταση του τιτανίου, του οξυγόνου και του άνθρακα στα δείγματα T2, T4, T6 και T8

Δείγμα	Ti (at %)	C (at %)	O (at %)
<b>T2</b>	20.6	31.3	48.1
<b>T4</b>	21.1	35.2	43.7
<b>T6</b>	21.5	32.1	46.4
<b>T8</b>	21.2	32.4	46.4

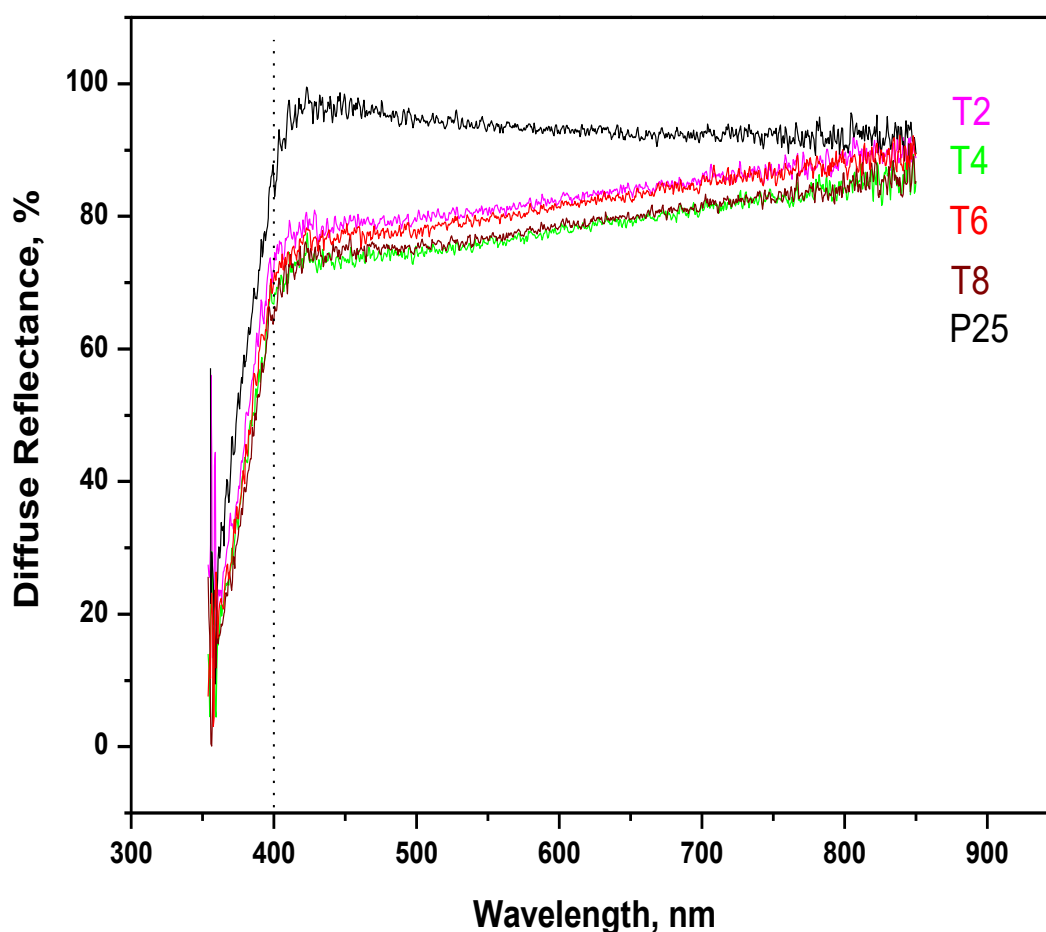
**Πίνακας 3.7.4:** Αναλογίες O/Ti και C/Ti για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8

Δείγμα	Αναλογία O/Ti	Αναλογία C/Ti
<b>T2</b>	2.3	1.5
<b>T4</b>	2.1	1.7
<b>T6</b>	2.2	1.5
<b>T8</b>	2.2	1.5

### 3.8 Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών

#### 3.8.1 Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης υπεριώδους / ορατού (UV/Vis DRS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους / ορατού (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων ανάκλασης των φωτοκαταλυτών, σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Από αυτά βρίσκουμε το ενεργειακό χάσμα (Energy gap,  $E_g$ ) των υλικών, το οποίο υπολογίζουμε χρησιμοποιώντας τη θεωρία των Kubelka-Munk [1, 2] (Ενότητα 2.3.1, Εξ. 2.21).

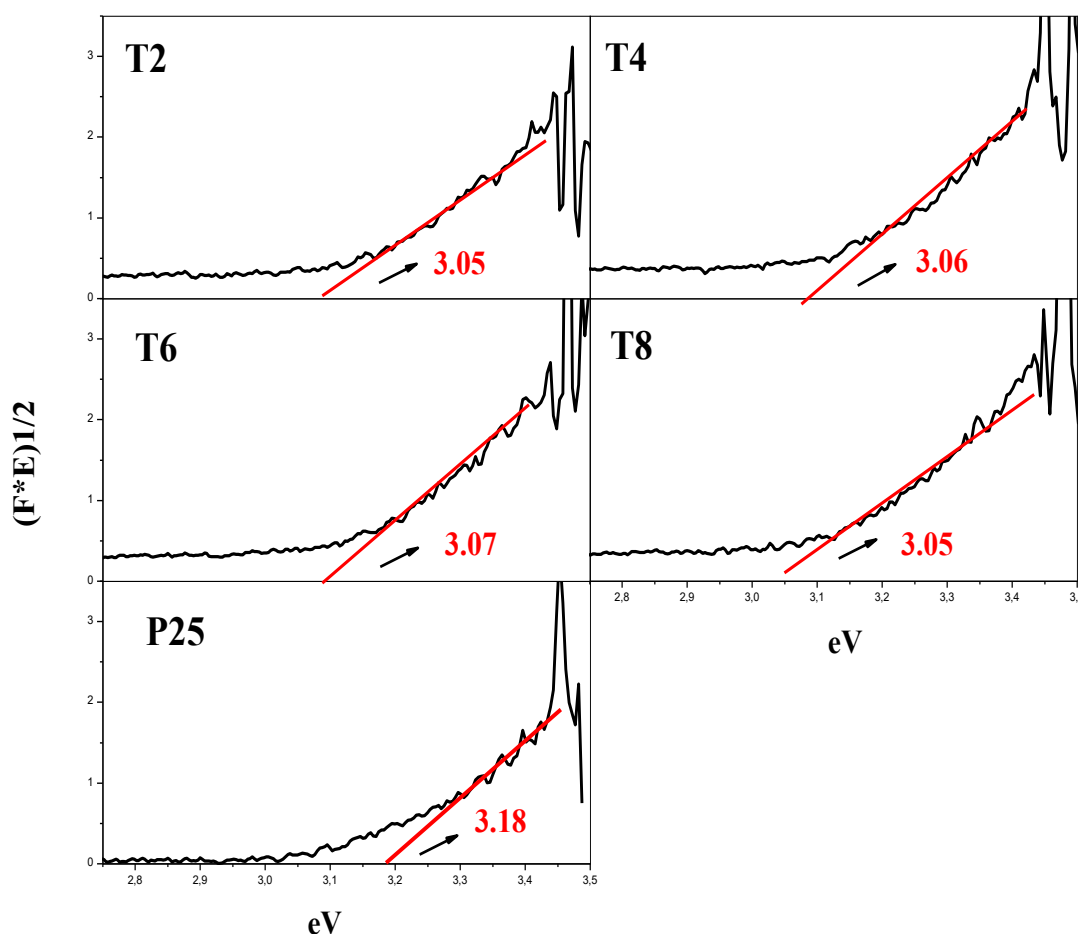


**Σχήμα 3.8.1.1:** Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας UV / Vis DRS για όλα τα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

Στο Σχήμα 3.8.1.1 απεικονίζεται το φάσμα UV / Vis DRS για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25. Όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τον συνδυασμό της τεχνικής electrospinning και της μεθόδου της

επίστρωσης με εμβάπτισης δείχνουν απορρόφηση σε υψηλότερα μήκη κύματος από το Degussa P25 στη περιοχή του ορατού φως ( $\lambda > 400$  nm). Η ταπείνωση του ενεργειακού χάσματος αποδίδεται στην ύπαρξη άνθρακα στα δείγματα. Το γεγονός αυτό είναι αρκετά ενθαρρυντικό για την αξιοποίηση των υλικών ως φωτοκαταλύτες σε ακόμη πιο μεγάλα μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού.

Το ενεργειακό χάσμα κάθε δείγματος υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση  $(F^*E)^{1/2} = f(eV)$  (Ενότητα 2.3.1). όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8.1.2.



**Σχήμα 3.8.1.2:** Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος με τη συνάρτηση Kubelka–Munk [γραφική παράσταση  $(F^*E)^{1/2} = f(eV)$ ] για όλα τα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

Τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 φαίνεται να παρουσιάζουν παρόμοια ενεργειακά χάσματα και όλα τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλότερα ενεργειακά χάσματα από το βιομηχανικό Degussa P25. Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 τα

ενεργειακά χάσματα υπολογίστηκαν 3.05, 3.06, 3.07 και 3.05 eV αντίστοιχα ενώ το ενεργειακό χάσμα για το βιομηχανικό Degussa P25 υπολογίστηκε 3.18 eV. Τα χάσματα ζώνης είναι πολύ κοντά στην ενέργεια χάσματος ζώνης του καθαρού ρουτιλίου (~ 3.0 eV). Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των  $E_g$  για τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 παρατίθενται στον Πίνακα 3.8.1.1

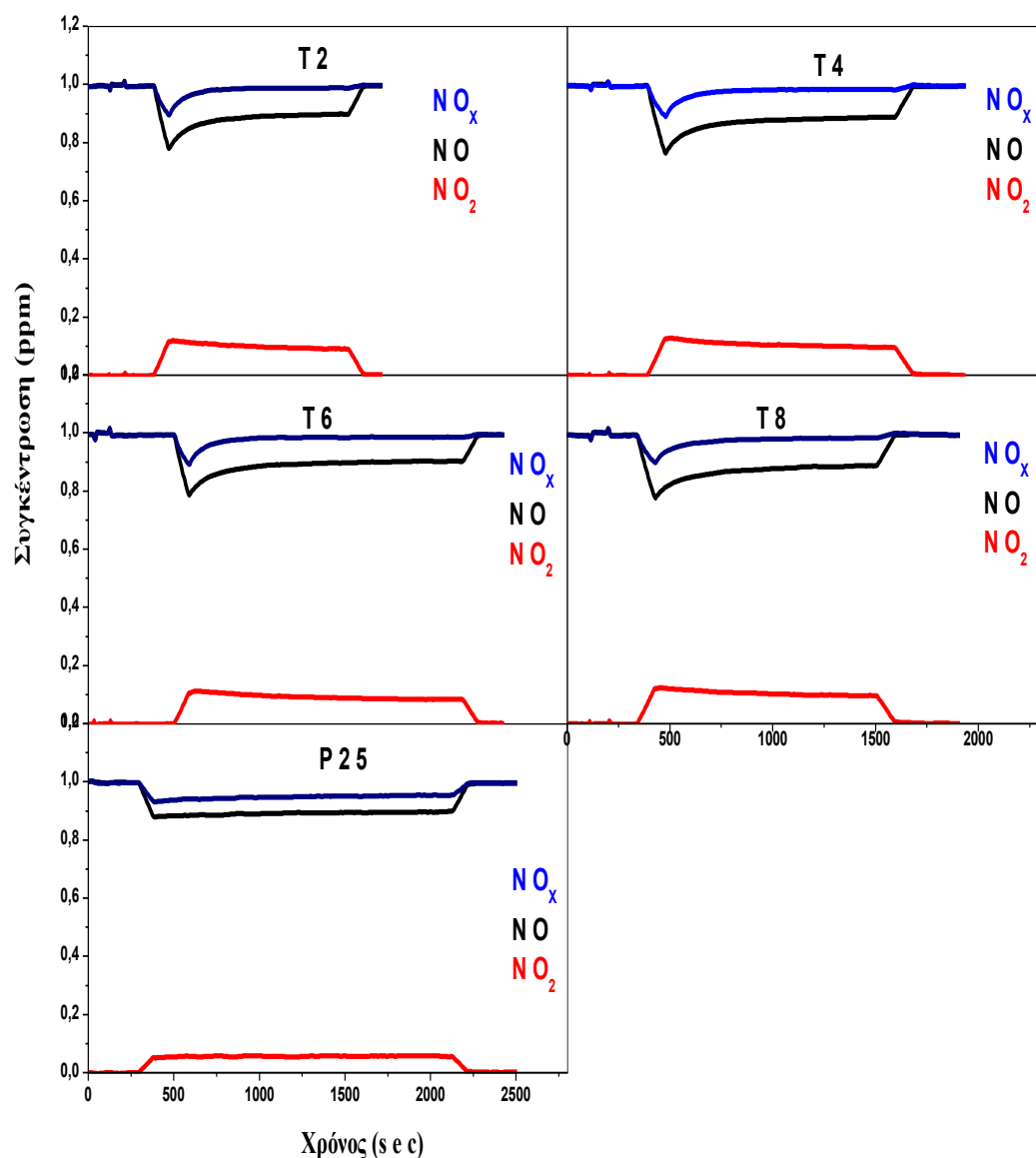
**Πίνακας 3.8.1.1:** Ενεργειακά χάσματα για όλα τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

Κωδικές ονομασίες	Αριθμός εμβαπτίσεων	Ενεργειακό χάσμα (eV)
T2	2	3.05
T4	4	3.06
T6	6	3.07
T8	8	3.05
P25	-	3.18

### 3.8.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση αέριων ρύπων ( μονοξείδιο του αζώτου)

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων εξετάστηκε με την οξείδωση του NO σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, σύμφωνα με το *ISO/DIS 22197-1* (Ενότητα 2.3.2)

Στο Σχήμα 3.8.2.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO το οποίο οξειδώνεται ως προς NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> με την επίδραση UV ακτινοβολία.



**Σχήμα 3.8.2.1:** Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για όλα τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 με την επίδραση UV ακτινοβολία

Η απορρόφηση του αερίου στο καταλύτη στο σκοτάδι σηματοδοτείται από μία μικρή καμπύλη σε χρόνο  $\sim 200$  sec. Στην συνέχεια αρχίζει η ακτινοβολία του αερίου και καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των αερίων. Η απότομη πτώση της συγκέντρωσης του NO σημαίνει την έναρξη της οξείδωσης του προς NO<sub>2</sub> και άλλα προϊόντα αζώτου όπως νιτρικά και νιτρώδη (NO<sub>x</sub>). Από το χρονικό σημείο αυτό και μετά όσο δεν αλλάζουν οι παράμετροι της αντίδρασης ( παροχή NO, ένταση ακτινοβολίας, συγκέντρωση O<sub>2</sub>) ο καταλύτης θα οξειδώνει σχετικά σταθερή ποσότητα NO. Η ελαφριά ανοδική κλίση της συγκέντρωσης του NO στα παρασκευασμένα δείγματα είναι σημάδια κορεσμού του καταλύτη. Οι συγκεντρώσεις των NO και NO<sub>2</sub> καταγράφονται μόλις αρχίσει η ακτινοβολία και η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> υπολογίζεται με αφαίρεση από την αρχική συγκέντρωση των NO και NO<sub>2</sub>.

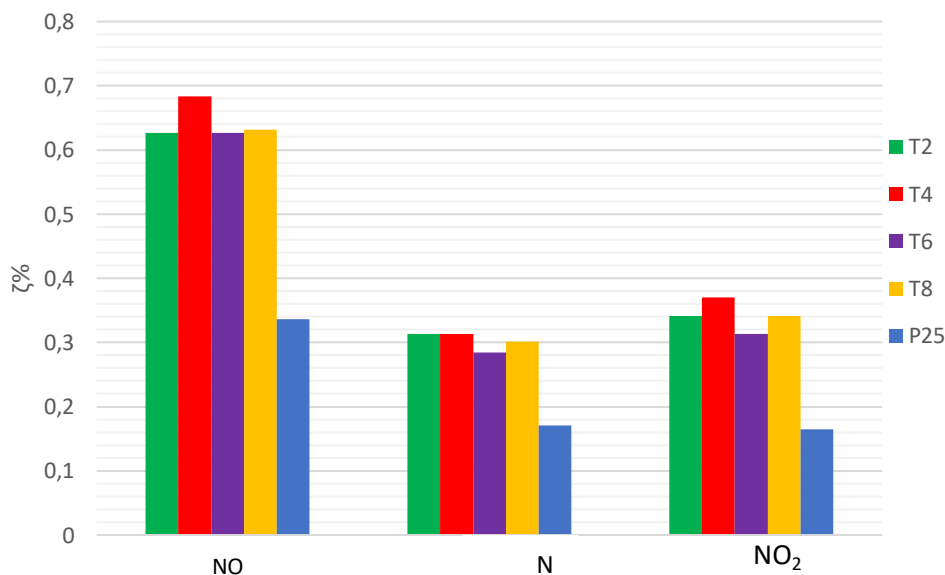
Η διαδικασία της ακτινοβολίας με UV ακτινοβολία διήρκεσε  $\sim 30$  min. και στο χρονικό διάστημα αυτό το βιομηχανικό Degussa P25 παρουσίασε ικανότητα μετατροπής  $\sim 11.8$  % . Τα παρασκευασμένα δείγματα T2, T4, T6 και T8 παρουσιάζουν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το βιομηχανικό Degussa P25 μετατρέποντας το NO κατά 23.4, 24.2, 22.2 και 22,6 % αντίστοιχα. Αυτό πιθανόν οφείλεται αφ' ενός στο μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη του ανατάση στα δείγματά μας ( $\sim 13$  nm) σε σχέση με το Degussa (28.3 nm) και αφ' ετέρου στην ύπαρξη του άνθρακα [31]. Είναι γνωστό ότι οι μεγάλοι κρυσταλλίτες είναι λιγότεροι αποδοτικοί λόγω της άμεσης επανασύνδεσης των e<sup>-</sup> που δεν προλαβαίνουν να μεταφερθούν στην επιφάνεια. Επίσης έχει αναφερθεί ότι η παρουσία μικρής ποσότητας άνθρακα ενισχύει την φωτοκαταλυτική δράση του TiO<sub>2</sub> ως προς την οξείδωση του NO καθώς ο άνθρακας έχει την ιδιότητα να παγιδεύει τις οπές που σχηματίζονται σε ενδιάμεσα επίπεδα του ενεργειακού χάσματος με αποτέλεσμα να αναστέλλει την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων - οπών [26]. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα για την οξείδωση του NO και τη παραγωγή NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.2.1.



**Πίνακας 3.8.2.1:** Αποτελέσματα μετατροπής του μονοξειδίου του αζώτου με UV ακτινοβολία για τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το Degussa P25

Κωδικές ονομασίες	Αριθμός εμφαπτίσεων	Οξείδωση NO %	Παραγωγή NO <sub>2</sub> %	Παραγωγή NO <sub>x</sub> %
T2	2	23.4	12.2	11.2
T4	4	24.2	13.1	11.1
T6	6	22.2	11.7	10.5
T8	8	22.6	12.0	10.6
P25	-	11.8	5.8	6.0

Στο Σχήμα 3.8.2.2 απεικονίζεται το διάγραμμα φωτονικής αποδοτικότητας (ζ%) των αερίων. Παρατηρούμε αυξημένη φωτονική αποδοτικότητα των παρασκευασμένων δειγμάτων σε σχέση με το βιομηχανικό Degussa P25. Μεταξύ των παρασκευασμένων δειγμάτων την καλύτερη φωτονική απόδοση στην οξείδωση του NO παρουσιάζει το δείγμα T4 και αναλόγως στο σχηματισμό των NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> ενώ την χαμηλότερη φωτονική απόδοση εμφανίζει το δείγμα T6.

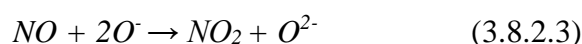
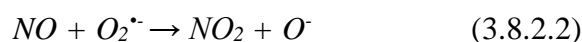


**Σχήμα 3.8.2.2:** Η φωτονική αποδοτικότητα (Photonic efficiency) για τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

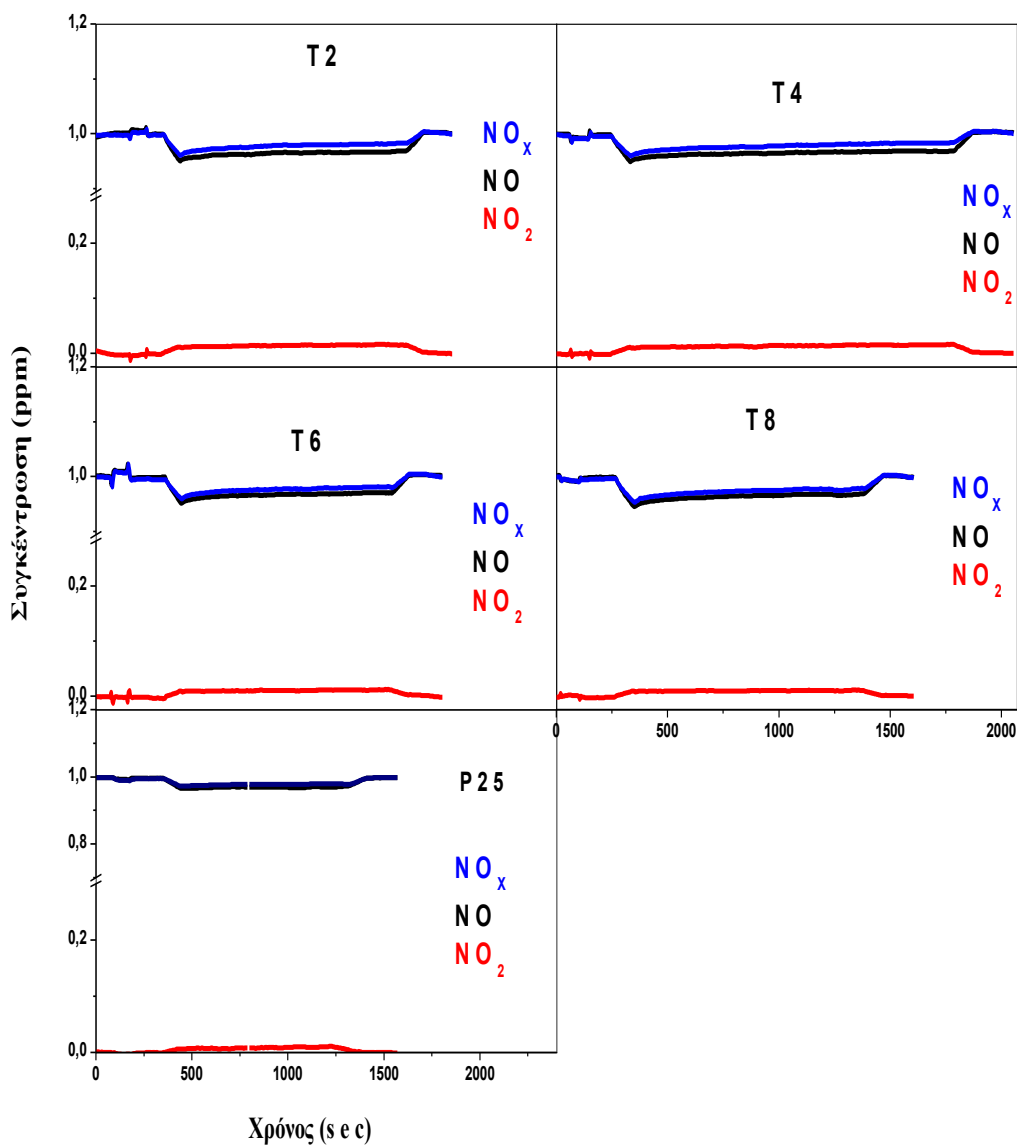
Στο Σχήμα 3.8.2.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO το οποίο οξειδώνεται ως προς NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> με την επίδραση ορατή ακτινοβολία. Η διαδικασία

της ακτινοβόλησης με ορατή ακτινοβολία διήρκησε ~ 30 min. Στο χρονικό αυτό διάστημα το βιομηχανικό Degussa P25 παρουσίασε μετατροπή NO ~ 2.9 %. Τα παρασκευασμένα δείγματα T2, T4, T6 και T8 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και εμφανώς αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα από το βιομηχανικό Degussa P25 μετατρέποντας το NO κατά ~ 6.2, 5.6, 5.0 και 5.5 % αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα οξείδωσης του NO φαίνονται αναλυτικά στο Πίνακα 3.8.2.2.

Η οξείδωση του NO προς τον σχηματισμό NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> πραγματοποιείται χάρη στο σχηματισμό των ασταθών ριζών O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (εξ. 3.8.2.1). Οι ρίζες αυτές είναι πολύ ενεργές και ικανές να οξειδώσουν το NO προς NO<sub>2</sub> (εξ. 3.8.2.2, 3.8.2.3).. Συνεπώς το NO<sub>2</sub> θα μπορούσε να οξειδωθεί από τις ρίζες οξυγόνου O<sup>•-</sup> προς NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σύμφωνα με την αντίδραση 3.8.2.4.



Με την επίδραση ορατή ακτινοβολία δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί η φωτονική αποδοτικότητα καθώς δεν μπορούμε να γνωρίζουμε το φάσμα της ακτινοβολίας.



**Σχήμα 3.8.2.2:** Μεταβολή συγκεντρώσεων αερίων στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για όλα τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 σε ορατή ακτινοβολία

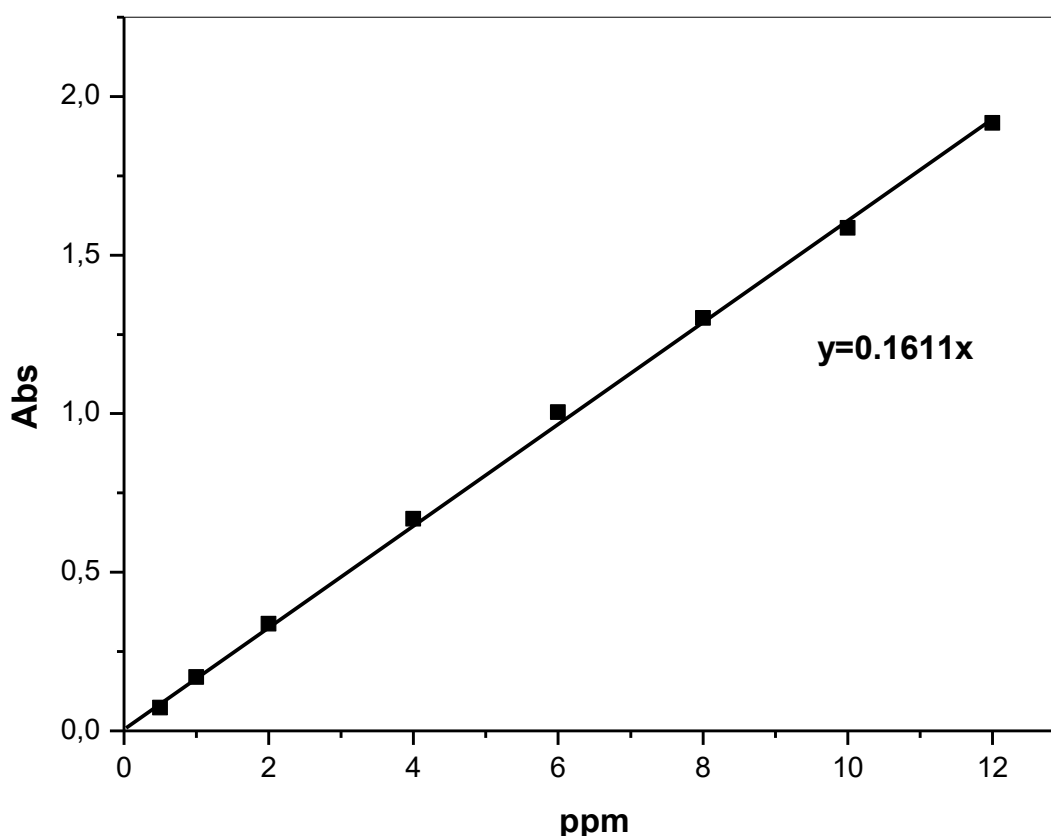
**Πίνακας 3.8.2.2:** Αποτελέσματα μετατροπής του μονοξειδίου του αζώτου σε ορατή ακτινοβολία για τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το Degussa P25

Κωδικές ονομασίες	Αριθμός εμβυπτίσεων	Οξείδωση NO %	Παραγωγή NO <sub>2</sub> %	Παραγωγή NO <sub>x</sub> %
T2	2	6.2	1.2	5.0
T4	4	5.6	1.1	4.5
T6	6	5.0	0.7	4.3
T8	8	5.5	1.1	4.4
P25	-	2.9	0.9	2.0

### 3.8.3 Φωτοκαταλυτική διάσπαση χρωστικών ( Methylene Blue )

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση υγρών ρύπων μελετήθηκε με τη βοήθεια της διάσπασης της χρωστικής Methylene Blue ( MB ). Υδατικό διάλυμα της χρωστικής γνωστής αρχικής συγκέντρωσης (10 ppm), ακτινοβολήθηκε σε λάμπα UV παρουσία ποσότητας καταλύτη ( 100 mg ) και μελετήθηκε η διάσπασή της με υπολογισμό της περιεκτικότητας σε MB με βάση την απορρόφηση του σε φασματοφωτόμετρο με μήκος κύματος 666 nm.

Για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις της χρωστικής MB, καθώς και το πως μεταβάλλεται με τη πάροδο του χρόνου, καταρτίστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης [ $A = f(C)$ ]. Παρασκευάζουμε πρότυπα διαλύματα σε διάφορες συγκεντρώσεις (από 0.5 έως 12 ppm ) στα οποία μετρείται η απορρόφηση και κατασκευάζεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς, η οποία δίνεται στο Σχήμα 3.8.3.1.



Σχήμα 3.8.3.1. :Καμπύλη αναφοράς για τη χρωστική methylene blue MB

Η κλίση της ευθείας της καμπύλης αναφοράς είναι ίση με 0.1611, η οποία σύμφωνα με τον νόμο των Lambert – Beer αντιστοιχεί στο γινόμενο  $\varepsilon \cdot b$ . Ο νόμος αυτός είναι μία εμπειρική σχέση που δείχνει τη εξάρτηση της απορρόφησης από την συγκέντρωση δηλ.  $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$ , όπου  $A$  είναι η απορρόφηση,  $\varepsilon$  η μοριακή απορροφητικότητα,  $b$  το μήκος της διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm και  $C$  η συγκέντρωση της ένωσης που απορροφά. Σύμφωνα με την καμπύλη αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση της χρωστικής methylene blue κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης, για όλα τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 από την απορρόφηση του διαλύματος καθενός απ' αυτά.

Αρχικά μελετήσαμε την ικανότητα προσρόφησης της χρωστικής MB πάνω στην επιφάνεια των υλικών την ικανότητα προσρόφησης της χρωστικής methylene blue MB πάνω στην επιφάνεια των υλικών μας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά από 60 min η συγκέντρωση του methylene blue δεν μεταβάλλεται, έτσι αφήσαμε τα αιωρήματα μας για 60 min στο σκοτάδι ούτως ώστε να έρθουν σε ισορροπία. Η συγκέντρωση του MB στο υπερκείμενο υγρό μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας λαμβάνεται ως  $C_0$ . Ο χρόνος αυτός επιλέχτηκε ως χρόνος έναρξης της ακτινοβολήσης για τα πειράματα φωτοδιάσπασης της χρωστικής MB που ακολουθούν. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης όλων των δειγμάτων χωρίς την προσρόφηση παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8.3.2.

Η αποικοδόμηση του MB στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , σύμφωνα με την βιβλιογραφία [29, 30] ακολουθεί κινητική ψευδο – πρώτης τάξης. Η εξίσωση ακολουθεί το μοντέλο κινητικής των Langmuir – Hinselwood:

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad \text{ή} \quad \ln(C_t/C_0) = -kt \quad (3.10.1)$$

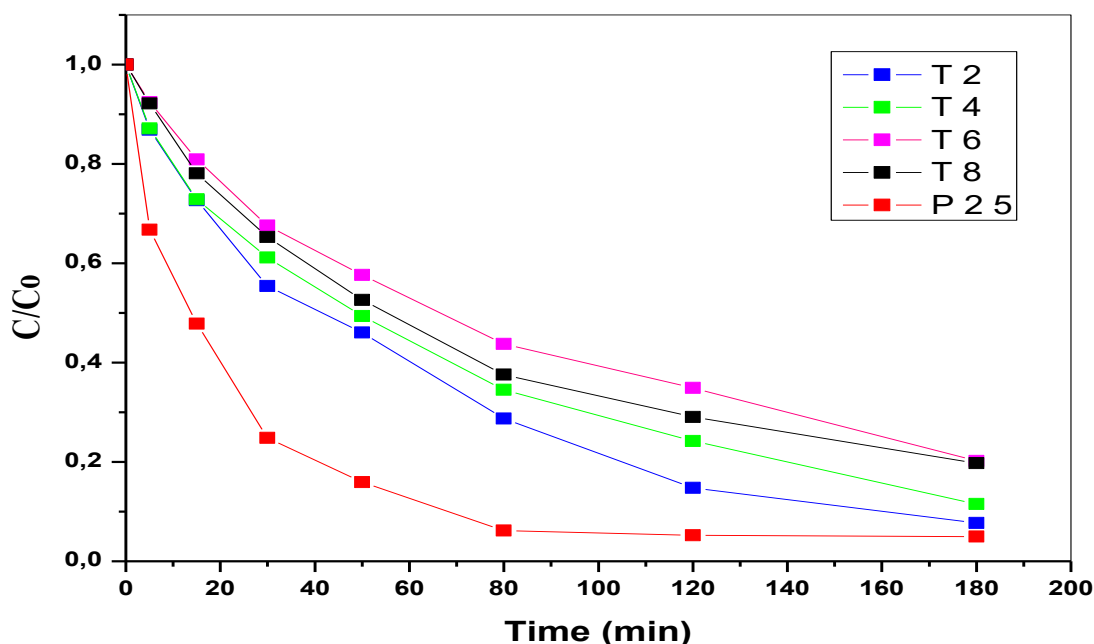
όπου:

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, δηλαδή του MB

$C_t$ : η συγκέντρωση του ρύπου σε χρόνο  $t$

$k$ : η φαινομενική σταθερά της ταχύτητας

Τα διαγράμματα  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$  θα διέρχονται από την αρχή των αξόνων και θα έχουν κλίση  $-k$ .

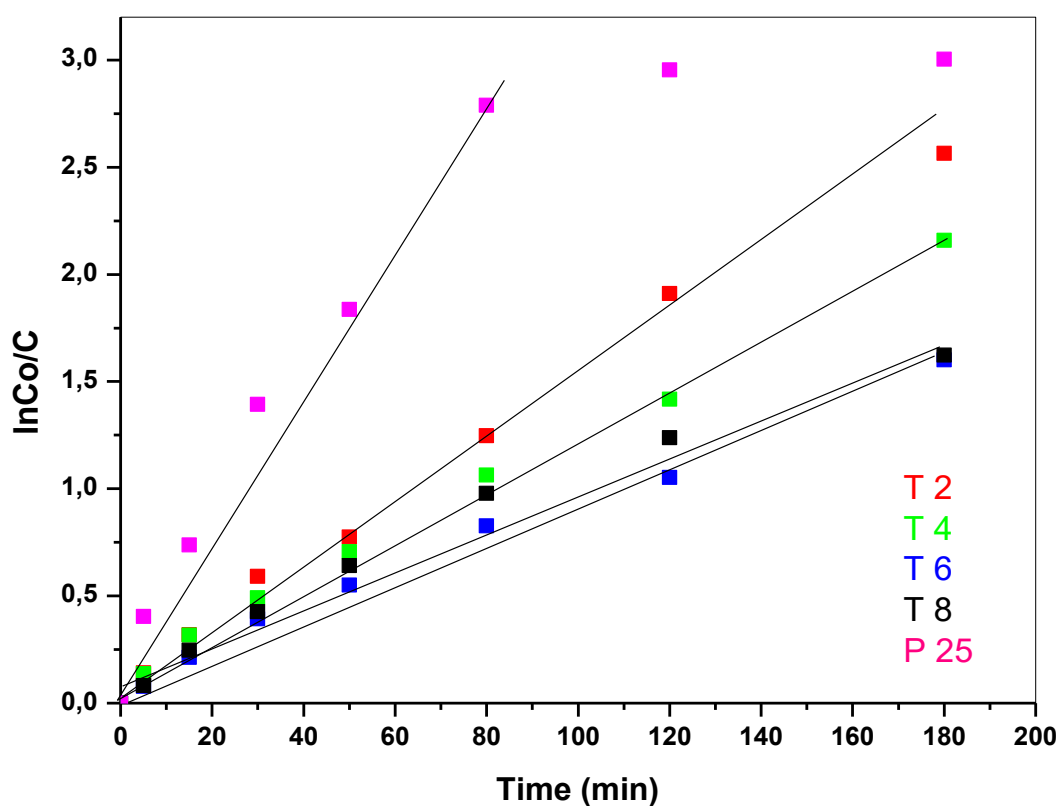


**Σχήμα 3.8.3.2:** Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τη χρωστική Methylene Blue MB από τα υλικά T2, T4, T6, T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

Για την αποικοδόμηση του MB δοκιμάστηκε επίσης και η κινητική ψευδο – δευτέρας τάξης, η οποία όμως απορρίφθηκε διότι δεν εμφάνισε καλή προσαρμογή με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο υπολογισμός της  $k_{avt}$  που είναι η σταθερά της αντίδρασης διάσπασης του ρύπου με ακτινοβολία δίνεται στο Σχήμα 3.8.3.2 ενώ τα αποτελέσματα για την  $k_{avt}$  στο Πίνακα 3.8.3.1.

Από τον Πίνακα 3.8.3.2 το βιομηχανικό Degussa P25 παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα παρασκευασμένα δείγματα καθώς παρουσιάζει την μεγαλύτερη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας ( $0.0222 \text{ min}^{-1}$ ). Επίσης φαίνεται καθαρά ότι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας του δείγματος T2 ( $0.0150 \text{ min}^{-1}$ ) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα παρασκευασμένα δείγματα T4 ( $0.0123$ ), T6 ( $0.0092$ ) και T8 ( $0.0100$ ). Αυτό πιθανώς οφείλεται στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του δείγματος T2 ( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) σε σχέση με τα δείγματα T4 ( $36 \text{ m}^2/\text{g}$ ), T6 ( $29 \text{ m}^2/\text{g}$ ), T8 ( $26 \text{ m}^2/\text{g}$ ), η οποία αντιστοιχεί σε αύξηση των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του υλικού και συνεπώς σε αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης του ρύπου MB. Πιο συγκεκριμένα η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του T2 βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική του δράση, διότι μπορεί να προσροφάται σ' αυτή περισσότερο οξυγόνο καθώς και μοριακό νερό. Αυτά με την σειρά τους αντιδρούν με τα

φωτοπαραγόμενα  $e^-$  και δίνουν ως προϊόντα δραστικές ρίζες  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  ή  $OH^{\cdot}$ , όπως φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις [3] :



**Σχήμα 3.8.3.3:** Τα διαγράμματα  $\ln(C/C_o) = f(t)$  της φωτοδιάσπασης του ρύπου MB για τα δείγματα T2, T4, T6, T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25

Παρατηρούμε επίσης ότι όσο αυξάνει ο αριθμός των εμβαπτίσεων η φαινόμενη σταθερά αντίδρασης μειώνεται γεγονός που δεν συμβαίνει για το δείγμα T8 που φαίνεται να έχει μεγαλύτερη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας από το T6.

Το MB προσροφάται στην επιφάνεια του  $TiO_2$  με μονομερείς και διμερείς μορφές. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης, το μονομερές και διμερές μπορεί να μετατραπούν σε συσσωματώματα. Η διάσπαση του μονομερούς έδειξε μια σχετικά

γρηγορότερη κινητική απ' ότι του διμερούς, ενώ η μορφή του συσσωματώματος του MB εμφανίζει πολύ χαμηλότερη κινητική διάσπασης. Ο Murugan και οι συνεργάτες του [4] βρήκαν την ίδια συμπεριφορά για την αποικοδόμηση του MB στην επιφάνεια διαφορετικών τύπων φωτοκαταλυτικών  $TiO_2$ . Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB δεν εξαρτάται μόνο από τις παραμέτρους των φωτοκαταλυτικών αλλά επίσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το τύπο της συσσωμάτωσης του MB στην επιφάνεια του  $TiO_2$ .

Ο κατιονικός χαρακτήρας του MB για την επιτυχή διάσπαση του απαιτεί ρίζες υδροξυλίου  $\cdot OH$  που παράγονται από τις φωτοπαραγόμενες οπές. Συνεπώς, το αρχικό βήμα της αλληλεπίδρασης καταλύτη – χρωστικής είναι η ηλεκτροστατική επίδραση μεταξύ της επιφάνειας του υλικού και της λειτουργικής ομάδας της χρωστικής. Σύμφωνα με τον Houas και τους συνεργάτες του [5] αυτή η αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ του S της ομάδας  $RS = R'$  και του ατόμου του οξυγόνου του  $TiO_2$ . Το δεύτερο βήμα είναι η "επίθεση" των ριζών υδροξυλίου  $\cdot OH$  στην ομάδα  $RR'S = O$  (σουλφοξειδίου), που οδηγεί τελικά στο διαχωρισμό των αρωματικών δακτυλίων (ενότητα 2.3.3, εξ. 2.28, 2.29). Η ανοργανοποίηση της οργανικής ένωσης λαμβάνει χώρα αμέσως μετά τη διάσπαση του αρωματικού δακτυλίου. Αποτέλεσμα είναι ο αποχρωματισμός του αρχικά σκούρου μπλε διαλύματος του MB.

Ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης διάσπασης δίνεται από την εξίσωση :

$$t_{1/2} = 0.693 / k_{avt} \quad (3.10.6)$$

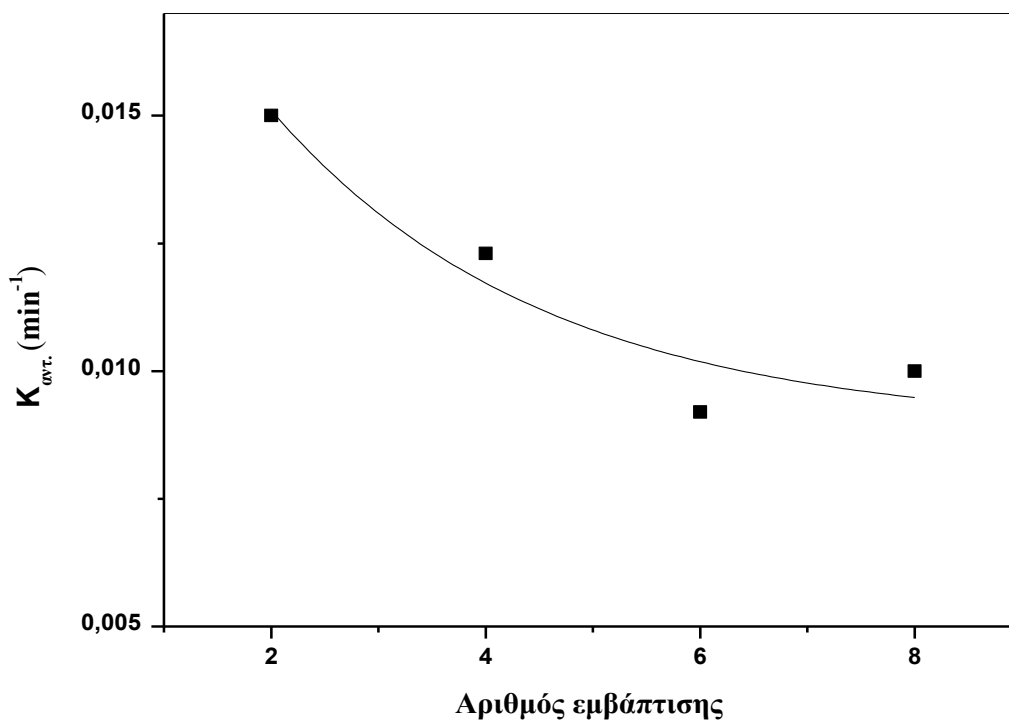
Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος ημιζωής για ένα δείγμα τόσο πιο γρήγορα γίνεται η φωτοκατάλυση του. Ο υπολογισμός των  $t_{1/2}$  έγινε με βάση τη σχέση 3.10.6 και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3.8.3.1



**Πίνακας 3.8.3.1:** Οι φαινόμενες σταθερές αντίδρασης και οι χρόνοι ημιζωής της διάσπασης του MB για τα δείγματα καθώς και για το βιομηχανικό Degussa

Κωδικές ονομασίες	Αριθμός εμβάπτισεων	$K_{\text{αντ MB}}$ $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ (min)
T2	2	0.0150	46.2
T4	4	0.0123	56.3
T6	6	0.0092	75.3
T8	8	0.0100	68.3
P25	-	0.0222	31.2

Στο Σχήμα 3.8.3.4 απεικονίζεται η εξάρτηση της φαινόμενης σταθερά της αντίδρασης σε σχέση με τον αριθμό των επαναλήψεων της εμβάπτισης.

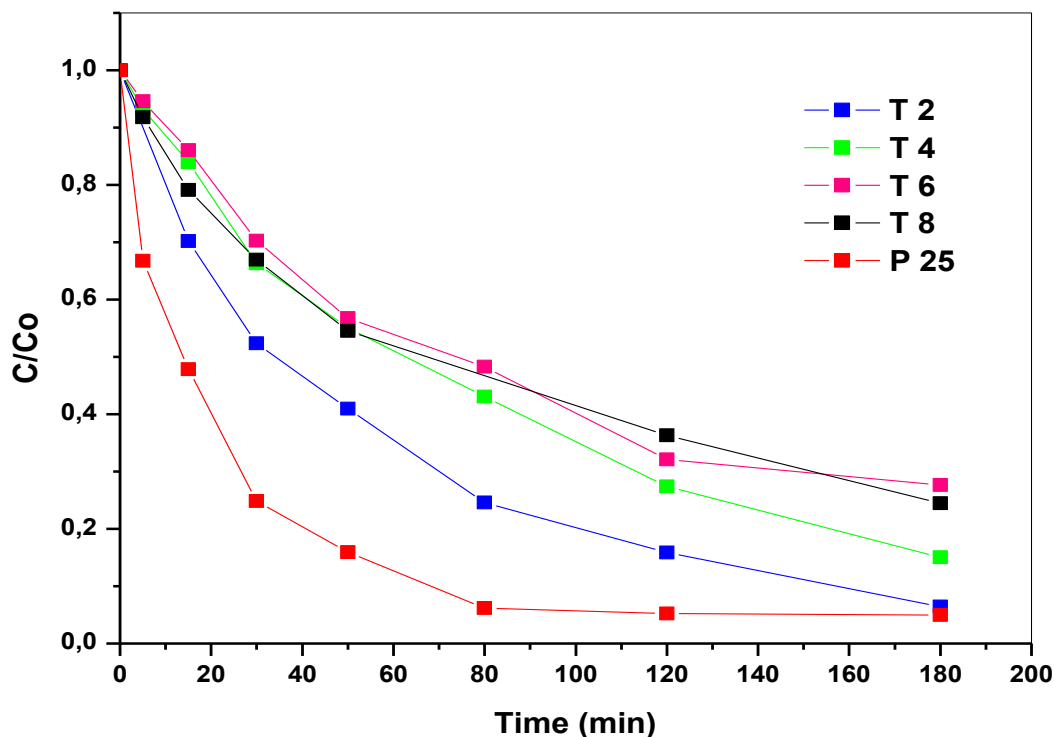


**Σχήμα 3.8.3.4 :** Εξάρτηση της φαινόμενης σταθερά ταχύτητας σε σχέση με τον αριθμό των επαναλήψεων της εμβάπτισης

Τέλος η σειρά της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των δειγμάτων κατά φθίνουσα σειρά είναι:

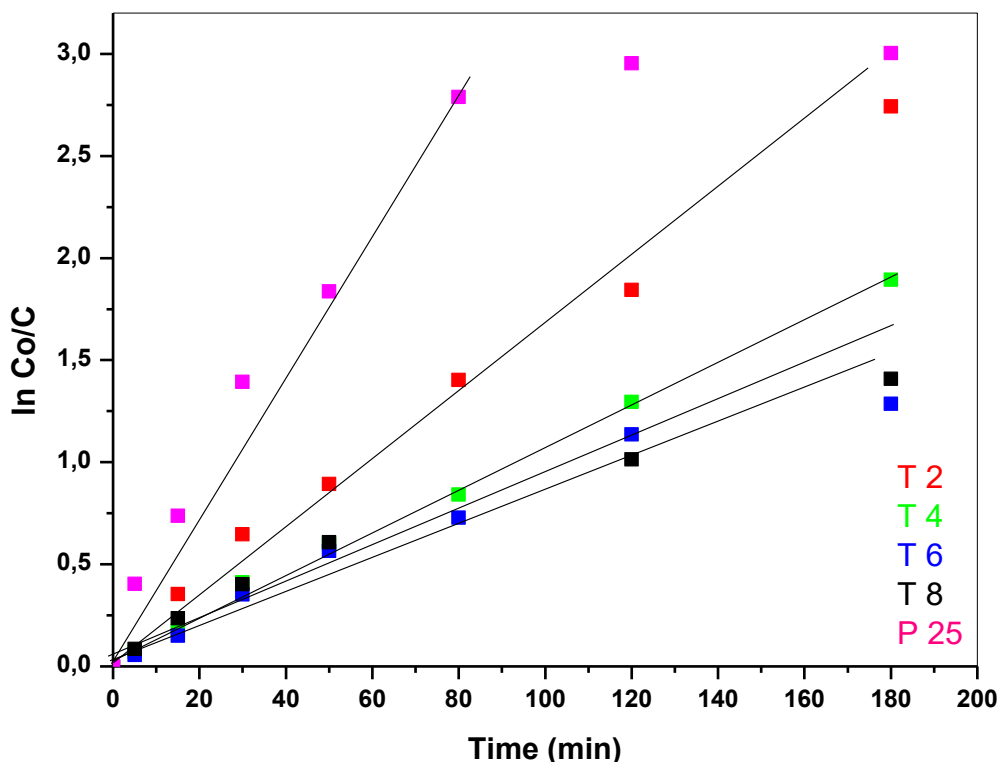
$$\text{P25} > \text{T2} > \text{T4} > \text{T8} >$$

Η διαδικασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του υγρού ρύπου Methylene Blue επαναλαμβάνεται με τις ίδιες συνθήκες αφού προηγουμένως τα δείγματα ακτινοβολούνται σε λάμπα UV για 3 ημέρες, ούτως ώστε ν' απομακρυνθούν όλες οι ανεπιθύμητες οργανικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης όλων των δειγμάτων χωρίς την προσρόφηση παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8.3.5.



**Σχήμα 3.8.3.5:** Καμπύλες φωτοδιάσπασης για τη χρωστική Methylene Blue MB από τα υλικά T2, T4, T6, T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 μετά από ακτινοβολήση σε UV για 3 μέρες

Ο υπολογισμός της  $k_{αντ}$  που είναι η σταθερά της αντίδρασης διάσπασης του ρύπου με ακτινοβολήση δίνεται στο διάγραμμα 3.10.6 ενώ τα αποτελέσματα για την  $k_{αντ}$  στο Πίνακα 3.8.3.2.



**Σχήμα 3.8.3.6:** Τα διαγράμματα  $\ln(C_t/C_o) = f(t)$  της φωτοδιάσπασης του ρύπου MB για τα δείγματα T2, T4, T6, T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa P25 μετά τον καθαρισμό των δειγμάτων με ακτινοβολήση σε UV για 3 μέρες

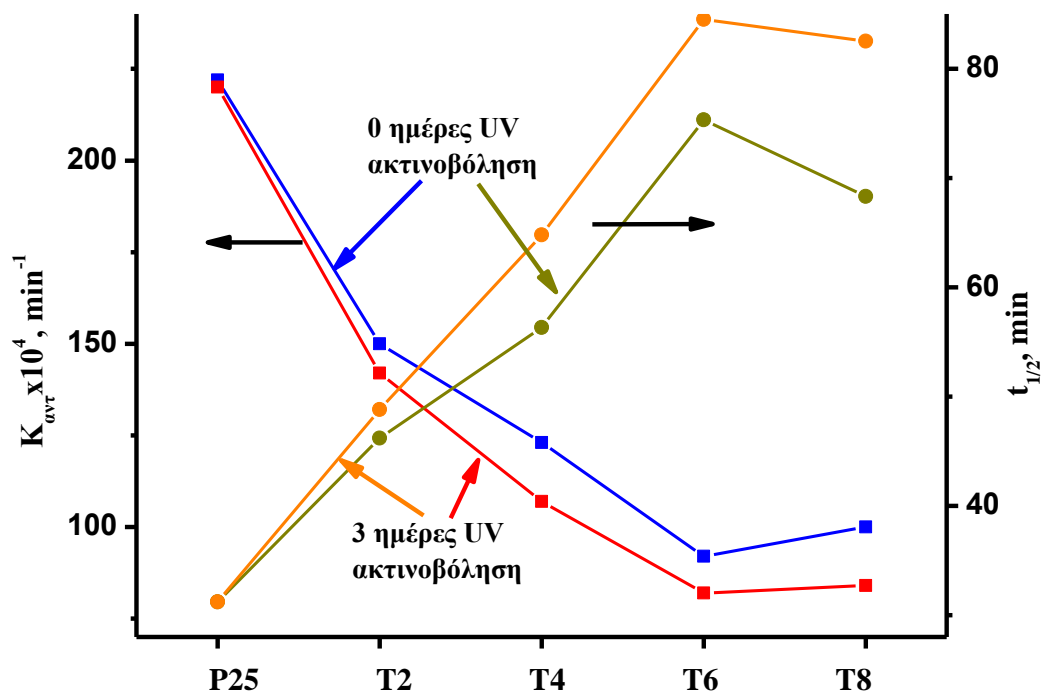
Ο υπολογισμός των  $t_{1/2}$  έγινε με βάση τη σχέση 3.10.6 και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3.8.3.2

Παρατηρούμε ότι το βιομηχανικό Degussa P25 παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα παρασκευασμένα δείγματα τα οποία ακτινοβολήθηκαν σε UV ακτινοβολία για 3 μέρες, όπως και στα δείγματα χωρίς ακτινοβολήση, καθώς παρουσιάζει την μεγαλύτερη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας ( $0.0222 \text{ min}^{-1}$ ). Επίσης φαίνεται καθαρά ότι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας του δείγματος T2 ( $0.0142 \text{ min}^{-1}$ ) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα παρασκευασμένα δείγματα T4 ( $0.0107$ ), T6 ( $0.0082$ ) και T8 ( $0.0084$ ).

**Πίνακας 3.8.3.2:** Συγκεντρωτικός πίνακας των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων μετά τον καθαρισμό των δειγμάτων με ακτινοβολία σε UV για 3 μέρες για τη διάσπαση του MB

Κωδικές ονομασίες	Αριθμός εμβαπτίσεων	$K_{ovt MB} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
T2	2	0.0142	48,8
T4	4	0.0107	64.8
T6	6	0.0082	84.5
T8	8	0.0084	82.5
P25	-	0.022	31.2

Τα υλικά τα οποία ακτινοβολήθηκαν για 3 μέρες σε UV ακτινοβολία για την απομάκρυνση του άνθρακα παρουσιάζουν χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα σε σχέση με τα υλικά χωρίς ακτινοβολία. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα (3.9.2) η παρουσία μικρής ποσότητας άνθρακα ενισχύει την φωτοκαταλυτική δράση του  $\text{TiO}_2$  καθώς ο άνθρακας έχει την ιδιότητα να παγιδεύει τις οπές που σχηματίζονται σε ενδιάμεσα επίπεδα του ενεργειακού χασματος με αποτέλεσμα να αναστέλλει την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων - οπών [26]. Ωστόσο τα δείγματα παρουσίασαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση ως προς την οξείδωση του NO σε σχέση με φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής Methylene Blue. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής διάχυσης στην αέρια φάση είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερος από τον συντελεστή διάχυσης στην υγρή φάση. Με άλλα λόγια η αντίσταση της μεταφοράς μάζας στην διεπιφάνεια αερίου - στερεού (  $\text{NO}_x(\text{g})-\text{TiO}_2(\text{s})$  ) είναι μικρότερη σε σχέση με την διεπιφάνεια υγρού - στερεού (  $\text{MB}(\text{l}) - \text{TiO}_2(\text{s})$  ) [27]. Στο Σχήμα 3.8.3.7 απεικονίζονται γραφικά τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της διάσπασης της χρωστικής MB.



Σχήμα 3.8.3.7: Οι σταθερές ταχύτητας και οι χρόνοι ημιζωής για τα δείγματα T2, T4, T6 και T8 καθώς και για το βιομηχανικό Degussa, με και χωρίς UV ακτινοβοληση

## **4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ**

### **4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρασκευάστηκαν σωλήνες διοξειδίου του τιτανίου με συνδυασμό της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) και της μεθόδου της επίστρωσης με εμβαπτίσεις (dip coating). Όλα τα δείγματα μας μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες συγκρινόμενα με τον βιομηχανικό φωτοκαταλύτη Degussa P25.

Η φασματοσκοπία FT – IR έδειξε ότι κατά την επίστρωση με εμβάπτιση των ινών πολυστυρενίου το τιτάνιο πιθανόν σχηματίζει δεσμό με τα π ηλεκτρόνια του άνθρακα.

Η θερμική ανάλυση έδειξε ότι η θερμική διάσπαση όλων των πρόδρομων δειγμάτων λαμβάνει χώρα σε τρία διακριτά στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται απομάκρυνση των πτητικών διαλυτών. Στο δεύτερο στάδιο έχουμε την εξώθερμη διάσπαση του πολυστυρενίου. Το τρίτο στάδιο συνοδεύεται από μία εξώθερμη κορυφή και οφείλεται στην καύση των απανθρακωμένων οργανικών ενώσεων. Ένα εξώθερμο φαινόμενο του 2<sup>ο</sup> σταδίου, οφείλεται στον εγκλεισμό των προϊόντων ατελούς καύσης των ινών πολυστυρενίου στους σωλήνες TiO<sub>2</sub>.

Η ανάλυση προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (μέθοδος BET) των μικροσωλήνων τιτανίας, έδειξε ότι η καμπύλη προσρόφησης για δείγμα T2 είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά, ενώ για το Degussa P25 και για τα υπόλοιπα υλικά είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη υλικά. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων, η ειδική επιφάνεια. Αυτό οφείλεται στο ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων τα τοιχώματα των σωλήνων TiO<sub>2</sub> γίνονται πιο συμπαγή και το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) των μικροσωλήνων τιτανίας, έδειξε ότι όλα τα δείγματα αποτελούνται από σωλήνες περίπου ίδιων διαστάσεων, των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται από 2 έως 4 μm. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των εμβαπτίσεων φαίνεται να μην επηρεάζεται η διάμετρος των σωλήνων.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης των μικροσωλήνων τιτανίας, έδειξε ότι αποτελούνται από μεμονωμένα κρυσταλλικά σωματίδια. Επίσης φαίνεται ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων της εμβάπτισης, αυξάνεται η διάμετρος των

σωματιδίων και τα τοιχώματα των σωλήνων γίνονται πιο συμπαγή. Στις εικόνες υψηλής ανάλυσης TEM παρατηρούνται επίσης σωματίδια οξειδίου του γραφίτη

Στην περίπτωση ακτίνων – X ταυτοποιήθηκε η κρυσταλλική φάση τόσο του ανατάση σε ποσοστό ~ 90% όσο και ρουτιλίου για όλα τα πυρωμένα δείγματα. Η κρυσταλλικότητα του ανατάση και του ρουτιλίου φαίνεται να επηρεάζεται από τον αριθμό των εμβαπτίσεων, ενώ αντίθετα το μέγεθος των κρυσταλλιτών του δεν επηρεάζεται σημαντικά από τον αριθμό των εμβαπτίσεων.

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες – X των μικροσωλήνων τιτανίας, έδειξε ότι σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκαν τα στοιχεία Ti, O και C με ατομική σύσταση ~ 23, 42 και 33% αντίστοιχα. Η οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου είναι  $Ti^{4+}$  υποδηλώνοντας το σχηματισμό του  $TiO_2$  στα δείγματα. Επιπλέον ανιχνεύτηκαν οι κορυφές που οφείλονται στην οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου  $Ti^{3+}$  σε ποσοστό ~ 1.6 %. Επίσης ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές που οφείλονται στα υδροξύλια στην επιφάνεια των δειγμάτων και στον δεσμό C – C που αντιστοιχεί σε αλειφατικό ή αρωματικό C. Ωστόσο δεν εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον δεσμό Ti- C.

Η φασματοσκοπία διάχυτης των μικροσωλήνων τιτανίας, ανάκλασης έδειξε ότι τα δείγματα εμφανίζουν απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού. Επίσης εμφανίζουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα ζώνης σε σχέση με το Degussa P25.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση του αέριου ρύπου NO των μικροσωλήνων τιτανίας, έδειξε ότι τα δείγματα παρουσιάζουν αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το βιομηχανικό Degussa P25 τόσο στην UV ακτινοβολία όσο και στο ορατό.

Τα αποτελέσματα από τη διάσπαση του υγρού ρύπου Methylene Blue δείχνουν ότι όλα τα δείγματα διασπούν το ρύπο σε μεγάλο βαθμό. Ωστόσο το Degussa P25 παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, μπορούμε γενικά να παρατηρήσουμε ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή μικροσωλήνων τιτανίας, έδωσε υλικά με αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα τόσο σε UV όσο και σε ορατή ακτινοβολία για αέριους ρύπους. Η ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε ορατή ακτινοβολία τα κάνει ελκυστικά για την χρησιμοποίησή τους σε

αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες για την εξυγίανση εσωτερικών χώρων. Το δείγμα που παρασκευάστηκε με επικάλυψη τιτανίας με δυο φορές εμβάπτιση μικροϊνών πολυστυρενίου σε αλκοολικό διάλυμα ισοπροποξειδίου του τιτανίου και πύρωση στους 450 °C, κρίνεται το πλέον αποδοτικό για την παραπάνω χρήση.



## 4.2 Προοπτικές

Ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη είναι:

- η μεταβολή των συνθηκών της ηλεκτροστατικής ινοποίησης για παρασκευή ινών μικρότερης διαμέτρου και συνεπώς τη παρασκευή μικρότερης διαμέτρου σωλήνων (νανοσωλήνων) διοξειδίου του τιτανίου
- η μετατροπή της επιφάνειας των ινών πολυστυρενίου σε υδρόφιλη με χρήση επιφανειοδραστικών μορίων
- η χρήση πολικών πολυμερών στην διεργασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.
- η χρήση διάταξης co – axial electrospinning για την παρασκευή σωλήνων διοξειδίου του τιτανίου σε ένα στάδιο
- η χρήση, στο διάλυμα που χρησιμοποιείται για την επίστρωση με εμβαιπίσεις, ενώσεων που επιδρούν στην μορφολογία του διοξειδίου του τιτανίου, όπως ουρίας.
- η χρήση, στο διάλυμα που χρησιμοποιείται για την επίστρωση με εμβαιπίσεις, ενώσεων πάροχων αμετάλλων (N, F, S). που αυξάνουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου

**Βιβλιογραφία**

- [1] D.G Barton, M. Shtein , R. D. Wilson, S. L. Soled and E. Iglesia,, J. Phys. Chem., (1999), 103, 630- 640
- [2] A.B. Murphy, J. Phys. D. Appl. Phys., (2006), 39, 3571
- [3] K. Elghniji , O. Hentati , N. Mlaik, A. Mahfoudh, M. Ksibi, J. of Environmental Sci, (2012), 24, 479-87
- [4] Murugan K., T. Rao, A. Gandhi., B. Murty, Journal of Catalysis Communications, (2010), 11, 518–521.
- [5] A. Hovas, H. Lachneb, M.Ksibi , E. Elaovi, C. Guillard, J.M. Herman, Journal of Catalysis, (2001) 201, 46–59,
- [6] Χατζικόστα Αναστασία, Μεταπτυχιακή διατριβή «Μελέτη μηχανισμό θερμικής διάσπασης νανοσύνθετων υλικών πολύ(στυρένιου-co-μεθυακρυλικού μεθυλεστέρα) με οργανικά τροποποιημένο μοντομοριλλυνίτη» Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, (2011)
- [7] K. Chrissafis,D. Bikiaris, Thermochemica Acta, (2011), 523,1-24
- [8] Lai Y, Sun L, Chen Y, Zhuang H, Lin C, Chin JW, J Electro chem. Soc., (2006) 153, 123– 127
- [9] Chastain J (1992) Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN
- [10] Saha NC, Tomkins HC, J Appl Phys, (1992), 72, 3072–3079
- [11] Claudia E.B. Marino , Pedro A.P. Nascente , Sonia R. Biaggio , Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, Thin Solid Films, (2004), 468, 109 – 112
- [12] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, and A. Kraut-Vass, et al.: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 2003.
- [13]. T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, and H. Murphy, et al.: Carbon, (2005) 43, 2951
- [14] J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus, J. Mater. Sci., (1998), 32 5645
- [15] A. Iwabuchi, C. Choo, K. Tanaka, (2004), J. Phys. Chem. B, (2004), 108, 10863-10871.
- [16] Jouan, P. Y., Peignon, M. C., Cardiaud, Ch. Lemperiere, G., Appl. Surf. Sci., (1993) 68, 595-600
- [17] Harmin, K., Johansson, G., Fahlman, A., Nordling, C., J. phys. Chem. Solids, (1969), 30, 1835-1847
- [18]Determining the Identity of an Unknown Polymer Using Infrared Spectroscopy Nicholas Ongkowitzaya CHEM 113 Sect. 104 TA: Nick Dunn March 22, 2012
- [19] Adan-Yovani, León-Bermúdez an, Ramiro Salazar, C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro, (2008), 3, 157-167
- [20]B. Jaleh, M. Shayegani Madad, M. Farshchi Tabrizi, S. Habibi, R. Golbedaghi, M. R. Keymanesh, Journal of the Iranian Chemical Society, (20011), 8, 161-168
- [21] S. Peng, X. Fan, S. Li, J. Zhang, J. Chil. Chem. Soc. (2013), 58, 2213-2217

- [22] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano.*, (2010) 4, 4806
- [23] E.P Barrel, L.G. Joyner, P.P. Helenda, *J. Am Chem. Soc.*, (1953), 73, 373
- [24] Minxin Zhang, Jiafu Chen, Bingjing Chen, Jingjing Cao, Min Hong, Chenxu Zhou, Qun Xu, *Applied Surface Science*, (2016), 367, 126–133
- [25] M. Versan Krk, E. Ozbas , C. Hicyilmaz , Karacan, *Thermochimica Acta*, (1997), 302,125-130
- [26] Yu Huang,, Wingkei Ho, Shuncheng Lee , Lizhi Zhang, Guisheng Li, and Jimmy C. Yu , *Langmuir* (2008), 24, 3510-3516
- [27] Sergey Y. Treschev , Po-Wen Chou , Yao-Hsuan Tseng , Jia-Bin Wang , Elena V. Perevedentseva , Chia-Liang Cheng , *Applied Catalysis B: Environmental*, (2008), 79, 8–16
- [28] I. N. Strain, Q. Wu, A. M. Pourrahimi, M. S. Hedenqvist, R. T. Olsson, R. L. Andersson, *J. Mater. Chem. A*, (2015), 3, 1632–1640
- [29] Ivo Barton, Vlastimil Matejec, Josef Matousek, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2016), 317, 72–80
- [30] Yongfang Yang, Zheng Ma, Lidong Xu, Hefang Wang, Nian Fu, *Applied Surface Science*, (2016), 369, 576–583
- [31] Σκούρας Γεώργιος, Μεταπτυχιακή διατριβή « Παρασκευή μικροράβδων τιτανίας (TiO<sub>2</sub>) με την μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) για περιβαλλοντικές εφαρμογές», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2015)