



Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική

**Τμήμα Φυσικής
Σχολή Θετικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**Ανάπτυξη Ημιαγωγών Νανοϋλικών Al:SrTiO_3 , La:SrTiO_3
Επιφανειακώς Εμπλουτισμένων με Cu- και Bi- Νανοπλειάδες
για παραγωγή H_2 από Φωτοκαταλυτική Διάσπαση H_2O**

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΖΩΔΙΑΤΗΣ

Αριθμός Μητρώου: 864

Επιβλέπον Καθηγητής: Ιωάννης Δεληγιαννάκης

Ιωάννινα

Οκτώβριος 2025

Περίληψη

Η πράσινη ενέργεια αποτελεί κεντρικό άξονα της μετάβασης σε βιώσιμες τεχνολογίες, με τους ημιαγωγούς να λειτουργούν ως ακρογωνιαίος λίθος σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Σημαντικά εμπόδια στην ανάπτυξη των τεχνολογιών φωτοκατάλυσης σε ευρεία κλίμακα είναι οι χρονοβόροι μέθοδοι παρασκευής υλικών και το κόστος των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως συγκαταλύτες. Η ανάπτυξη αποτελεσματικών φωτοκαταλυτών για παραγωγή πράσινου H_2 από διάσπαση H_2O μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην κατεύθυνση αυτή, μέσω ελέγχου της νανοδομής και των συγκαταλυτών. Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, με τη χρήση της τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (Flame Spray Pyrolysis) αναπτύχθηκαν μονοσταδιακά πρωτόκολλα σύνθεσης νανοκαταλυτών με βάση το $SrTiO_3$ (STO, με προσμίξεις ατόμων αλουμινίου (Al^{3+} - Al:STO) και λανθανίου (La^{3+} - La:STO), στο οποίο ακολούθησε επιφανειακός εμπλουτισμός με ανάπτυξη νανοπλειάδων (Sub-Nanoclusters) χαλκού (Cu^{2+}) και βισμούθιου (Bi^{3+}). Με την χρήση φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance – EPR), έγινε λεπτομερής μελέτη της δοκιμής διαμόρφωσης των νανοπλειάδων Cu πάνω στο υλικό La:STO καθώς και της μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Αρχικά, έλεγχο των παραμέτρων της διεργασίας FSP, παρήχθησαν 3 νανοϋλικά Al:STO με μέγεθος $\sim 23\text{nm}$ και περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 0.5, 1 και 2% και ένα νανοϋλικό La:STO με μέγεθος 33.5nm και περιεκτικότητα σε λανθάνιο 1% (ανά συγκέντρωση $[Sr + Ti]$). Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπία Raman, ποροσιμετρία αζώτου (BET), θερμοβαρυμετρική ανάλυση και θερμιδομετρία (TG-DTA) και φασματοσκοπία EPR. Σε μελέτη της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου, το υλικό STO πέτυχε ρυθμό παραγωγής $5350 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Τα νανοϋλικά Al-STO έδωσαν ρυθμό παραγωγής $\sim 6700 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ενώ το La-STO έφθασε στα $8880 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ με κβαντική απόδοση (Apparent Quantum Yield – AQY) 1.23%. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε επιφανειακή εναπόθεση μονομερών και νανοπλειάδων Cu στο La:STO σε ποσοστά 0.7, 1.6 και 3.0% και Cu/Bi σε ποσοστά 1.3/1.0% και 0.3/1.1%). Η φασματοσκοπία EPR διέκρινε τα σήματα Cu^{2+} σε μονομερή και νανοπλειάδες. Στις νανοπλειάδες η μέση απόσταση μεταξύ ατόμων χαλκού είναι $7.26 \text{ \AA}$. Παρατηρήθηκε πως ο σχηματισμός νανοπλειάδων αυξάνει παράλληλα με την αύξηση του φορτίου εμπλουτισμού στο εύρος 0.5-5.0% (ονομαστικού φορτίου). Το υλικό Cu(1.6%) La-STO διαγνώστηκε με τον βέλτιστο μηχανισμό και συνδυασμό μονομερών - νανοπλειάδων μέσω της φασματοσκοπίας EPR και απέδωσε τον καλύτερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου χωρίς συγκαταλύτη Pt, με $1725 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και AQY 0.24%. Η in-situ μελέτη της φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων με φασματοσκοπία EPR και η θεωρητική ανάλυση που ακολούθησε, απέδειξαν πως οι νανοπλειάδες Cu^{2+} δρουν ως αποτελεσματικοί αποδέκτες και συσσωρευτές φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων μέσω αντιστρεπτής διεργασίας $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu^0$. Η χρήση του EPR για την εξακρίβωση της φωτοκαταλυτικής ταυτότητας των ατόμων χαλκού αλλά και για την μελέτη του μηχανισμού οξειδοαναγωγής τους αποτελούν σημαντική προσφορά στον τομέα της φωτοκατάλυσης και των βιώσιμων καταλυτικών υλικών.

Abstract

Green energy is central to the transition toward sustainable technologies, with semiconductors underpinning key photocatalytic processes. Large-scale deployment of photocatalysis remains limited by slow synthesis routes and the cost of noble-metal cocatalysts. Advancing efficient photocatalysts for green H₂ production from water splitting can mitigate these bottlenecks; however, controlling the nanostructure and the cocatalyst identity remains nontrivial. Herein, one-step Flame Spray Pyrolysis (FSP) protocols were developed to synthesize SrTiO₃-based (STO) nanocatalysts - aluminum-doped (Al³⁺, Al-STO) and lanthanum-doped (La³⁺, La-STO) - followed by surface anchoring of copper (Cu²⁺) and bismuth (Bi³⁺) monomers and nanoclusters. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy was used to monitor the formation of Cu nanoclusters on La-STO and to probe photoinduced electron transfer during H₂ evolution. By tuning the FSP parameters, three Al-STO nanomaterials (~23 nm; Al = 0.5, 1, and 2%) and one La-STO sample (33.5 nm; La = 1%) were produced, with dopant levels referenced to the [Sr + Ti] cation concentration. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, N₂ physisorption (BET), thermogravimetry/differential thermal analysis (TG-DTA), and EPR. In photocatalytic tests, pristine STO reached 5350 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, Al-STO yielded ~6700 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, and La-STO achieved 8880 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ with an apparent quantum yield (AQY) of 1.23%. Cu monomers and nanoclusters were then deposited on La-STO at surface loadings of 0.7, 1.6, and 3.0%, and co-deposition of Cu/Bi was examined at 1.3/1.0% and 0.3/1.1% (nominal molar loadings). EPR resolved the Cu²⁺ signals into monomers and nanoclusters; the mean Cu–Cu separation within nanoclusters was 7.26 Å. Nanocluster formation increased monotonically with loading over the 0.5-5.0% nominal range. The Cu(1.6%) La-STO sample exhibited, by EPR, the most favorable monomer–nanocluster balance and delivered the best Pt-free H₂-evolution rate of 1725 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ with AQY = 0.24%. In-situ EPR of photoinduced electron transfer, supported by theoretical analysis, shows that Cu²⁺ nanoclusters act as efficient acceptors and reservoirs of photogenerated electrons via the reversible sequence $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Cu}^0$. Using EPR both to establish the photocatalytic identity of surface copper sites and to elucidate their redox mechanism constitutes a meaningful contribution to the field of photocatalysis and sustainable catalytic materials.

Ευχαριστίες

Καταρχάς, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ιωάννη Δεληγιαννάκη, καθηγητή του Τμήματος Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριο του και να εκπονήσω την παρούσα διπλωματική εργασία. Αφιέρωσε αρκετό χρόνο για να μου παρέχει τις κατάλληλες γνώσεις και κατευθυντήριες γραμμές που με βοήθησαν στην διεκπεραίωση των πειραμάτων. Μετέδιδε πάντα πολύ μεγάλο ενθουσιασμό για τα αποτελέσματα που έβρισκα, με βοηθούσε στην ανάλυση τους και με ενθάρρυνε να προχωρήσω στο επόμενο βήμα. Με κάθε καινούργια συνομιλία που είχαμε, ένιωθα να εμβαθύνω περισσότερο στον ερευνητικό κόσμο της Φυσικής.

Αποδίδω θερμές ευχαριστίες και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής που επέβλεπαν την ανάπτυξη και ολοκλήρωση διπλωματικής μου εργασίας. Τον κ. Αλέξιο Δούβαλη, καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέσω του οποίου απέκτησα ισχυρά θεμέλια στον τομέα του δομικού χαρακτηρισμού των υλικών κατά την διάρκεια των μαθημάτων αλλά και από τις μετέπειτα συζητήσεις μας. Η πολύτιμη συνεισφορά του συνέβαλε καθοριστικά στην εξέλιξη της εργασίας μου αλλά και την δική μου.

Τον κ. Αναστάσιο Μάρκου, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις γνώσεις και την έμπνευση που μου παρείχε στον τομέα της Φυσικής αλλά και τις ανεκτίμητες συμβουλές του, γενικού ενδιαφέροντος, μέσω των οποίων καθοδηγήθηκα προς καλύτερες αποφάσεις. Αρκετές αναμνήσεις από τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις μας, θα με συντροφεύουν στην μετέπειτα πορεία μου.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου: Διδάκτορα Αναστασία Σπύρου και τους υποψήφιους διδάκτορες Λουκά Μπελλέ, Αρετή Ζίνδρου, Χρήστο Δημητρίου και Γιώργο Θεοφίλου για την προσφορά τους. Στάθηκαν δίπλα μου σαν φίλοι, συνεργάτες και με βοήθησαν όποτε τους χρειάστηκα. Το πιο σημαντικό ήταν πως ο καθένας τους είχε έναν ξεχωριστό χαρακτήρα που έφερνε διαφορετική οπτική σε διάφορα θέματα. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούσαν ένα ευχάριστο κλίμα μέσα από το οποίο ευημερούσε η έρευνα.

Ευχαριστώ θερμά την κοπέλα μου Μαρία Φωταρά για την φροντίδα και την υποστήριξη που μου έδειξε καθόλη την διάρκεια των σπουδών μου. Μου στάθηκε σαν σύντροφος, φίλος και συνοδοιπόρος σε ευχάριστες και δυσάρεστες στιγμές που συνάντησα στην διαδρομή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου. Χάρει σε αυτούς, έχω την δυνατότητα να βρίσκομαι εδώ και να κυνηγάω το όνειρο μου. Πίστεψαν σε μένα από την πρώτη μέρα και με υποστήριξαν με κόπο και θυσίες για να φτάσω μέχρι εδώ. Πέραν αυτού, έδειξαν υπομονή και συμπαράσταση στις δύσκολες στιγμές και ενθουσιασμό στις επιτυχίες. Παρά την απόσταση, ένιωθα ότι είχα την οικογένεια μου κοντά.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	9
1.1 Νανοδομές Ημιαγωγών ως Φωτοκαταλύτες παραγωγής Υδρογόνου από Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Νερού.....	10
1.1.1 Ημιαγωγοί.....	10
1.1.1.1 Τύποι Ημιαγωγών.....	10
1.1.1.2 Φωτοφυσική Ημιαγωγών και ο Ρόλος τους στην Φωτοκατάλυση.....	11
1.1.2 Αρχές Φωτοκατάλυσης.....	13
1.1.3 Φωτοκαταλύτες SrTiO_3	17
1.1.3.1 Περοβσκίτες.....	17
1.1.3.1.1 Ιστορία Περοβσκιτών.....	17
1.1.3.1.2 Δομή Περοβσκίτη.....	18
1.1.3.1.3 Προϋποθέσεις για δομή Περοβσκίτη.....	19
1.1.3.1.4 Κριτήριο Goldschmidt.....	20
1.1.3.1.5 Οκταεδρικός Παράγοντας.....	21
1.1.3.1.6 Διαφοροποιήσεις της Περοβσκιτικής Δομής.....	22
1.1.3.1.7 SrTiO_3 Δομή και Ιδιότητες.....	22
1.1.3.1.8 Προσμίξεις με Αλουμίνιο και Λανθάνιο.....	25
1.1.4 Επιφανειακοί Συγκатаλύτες.....	30
1.1.4.1 Χαλκός και Βισμούθιο ως Επιφανειακοί Συγκатаλύτες.....	32
1.2 Σκοπός της Παρούσας Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας.....	35
2. Πειραματικές Μέθοδοι.....	36
2.1 Τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας - Flame Spray Pyrolysis (FSP).....	37
2.1.1 Χημικά και Πρόδρομες Ενώσεις.....	37
2.1.2 Πειραματική Διάταξη.....	37
2.1.3 Παραγωγή SrTiO_3 με Προσμίξεις Αλουμινίου και Λανθανίου.....	39
2.1.4 Παραγωγή $\text{La}(1\%)\text{SrTiO}_3$ με επιφανειακή εναπόθεση νανοπλειάδων Cu και Bi.....	41
2.2 Περίθλαση Ακτινών X - X-Ray Diffraction (XRD).....	43
2.2.1 Πειραματική Διάταξη.....	43
2.2.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί.....	43
2.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (X-ray Fluorescence – XRF).....	45
2.3.1 Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ποσοστών στην Χημική Σύσταση Υλικών.....	45
2.4 Φασματοσκοπία Raman.....	45

2.4.1	Πειραματική Διάταξη.....	45
2.4.2	Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί.....	46
2.5	Ποροσιμετρία Αζώτου Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	47
2.5.1	Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ειδικής Επιφάνειας (SSA) και Μεγέθους Σωματιδίων (d_{BET})	47
2.6	Θερμοβαρυτική Ανάλυση - Thermo-Gravitation Analysis (TGA).....	48
2.6.1	Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ποσοστού Εναπομείναντα Άνθρακα και Διαλυτών στα Υλικά.....	48
2.7	Ηλεκτρονιακός Παραμαγνητικός Συντονισμός - Electron Paramagnetic Resonance (EPR).....	48
2.7.1	Πειραματική Διάταξη.....	48
2.8	Φωτοκατάλυση.....	51
2.8.1	Πειραματική Διάταξη.....	51
2.8.2	Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί.....	54
2.8.3	Κβαντική Απόδοση – Apparent Quantum Yield (AQY).....	56
3.	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	59
3.1	Περιοδική $SrTiO_3$	60
3.1.1	Μηχανισμός Εισαγωγής Προσμίξεων.....	60
3.1.2	Μηχανισμός Επιφανειακού Εμπλουτισμού.....	61
3.1.3	Φαινόμενο Band Bending.....	62
3.2	Φασματοσκοπία Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού.....	64
3.2.1	Δυνατότητες στον Κλάδο της Φωτοκατάλυσης.....	64
3.2.2	Βασικές Αρχές και Μηχανισμοί.....	65
3.2.2.1	Συστήματα με Spin $S = \frac{1}{2}$	65
3.2.2.2	Συστήματα Χαλκών.....	67
3.2.2.3	Διάγραμμα Peisach-Blumberg.....	70
3.2.2.4	Τανυστής Διάσπασης Μηδενικού Πεδίου.....	73
3.2.2.5	Προσομοιώσεις Φασμάτων $SrTiO_3$ και Cu.....	76
4.	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	79
4.1	Σύνθεση Υλικών.....	80
4.1.1	Δομικά Χαρακτηριστικά.....	80
4.1.2	Φασματοσκοπία Raman.....	91
4.1.3	Φασματοσκοπία EPR.....	94

4.2 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή H_2 από Διάσπαση H_2O	97
4.3 Φασματοσκοπία EPR – Μηχανισμός Μεταφοράς Ηλεκτρονίων σε Συστήματα Επιφανειακών Χαλκών.....	103
4.4 Συζήτηση.....	109
 5. Συμπεράσματα.....	 116
 6. Παράρτημα.....	 123
 7. Βιβλιογραφία.....	 129

1.Εισαγωγή

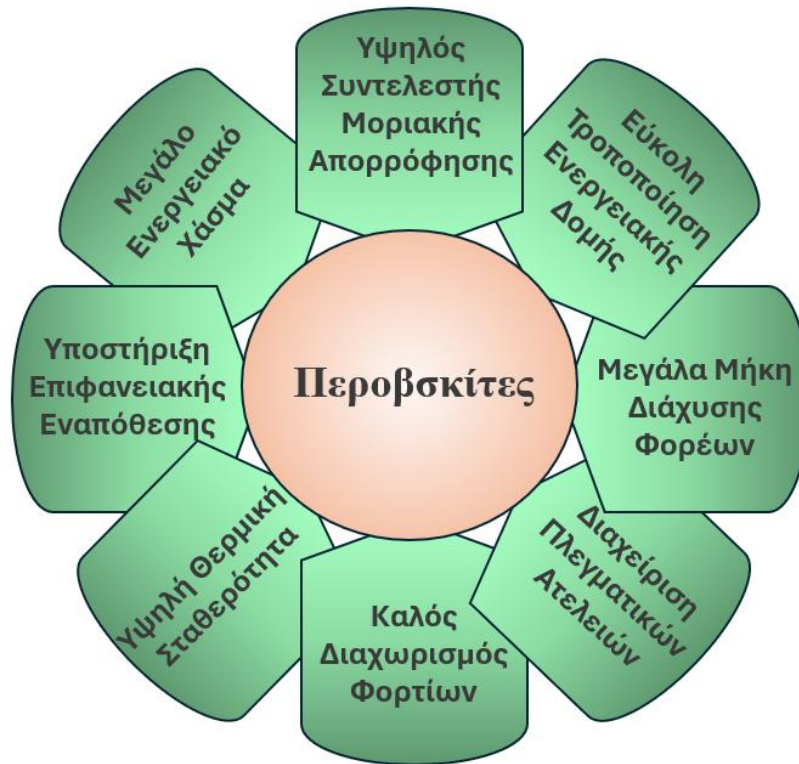
1.1 Νανοδομές Ημιαγωγών ως Φωτοκαταλύτες παραγωγής Υδρογόνου από

Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Νερού

1.1.1 Ημιαγωγοί

1.1.1.1 Τύποι Ημιαγωγών

Στον σύγχρονο κόσμο, οι ενεργειακές ανάγκες του ανθρώπου αυξάνονται παράλληλα με την ευαισθητοποίηση του προς το περιβάλλον¹. Η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου έχει προσελκύσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον διότι αξιοποιεί πρώτες ύλες που βρίσκονται σε αφθονία στην επιφάνεια της Γης, χωρίς όμως να παράγει τοξικά προϊόντα². Όμως ενώ οι φωτοκαταλυτικές τεχνολογίες αναπτύσσονται ραγδαία, δεν υπάρχει ακόμα ένα σύστημα που να πληροί όλα τα απαραίτητα κριτήρια ώστε να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα¹. Η επιλογή καταλύτη αποτελεί κείμενο στην διαδικασία αυτή και βασίζεται σε θεμελιώδεις ιδιότητες του εκάστοτε υλικού όπως το ενεργειακό χάσμα, ο διαχωρισμός φορέων αγωγιμότητας και κατάλληλη επιφανειακή δομή ώστε να προάγει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής¹. Αυτά τα χαρακτηριστικά ταιριάζουν (μερικώς) σε διάφορες κατηγορίες υλικών, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις και το $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Το υλικό έχει ενεργειακό χάσμα στο εύρος $\sim 2.7\text{eV}$, που συνεπάγεται με απορρόφηση σε UV και ορατή ακτινοβολία ενώ παράλληλα είναι θερμοχημικά σταθερό και έχει χαμηλό κόστος παραγωγής². Παράλληλα, κατηγορία των μεταλλικών χαλκογενιδίων υπάρχουν υλικά όπως το CdS με αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα $\sim 2.4\text{eV}$. Όμως το συγκεκριμένο υλικό (όπως και άλλα στην ίδια κατηγορία) αντιμετωπίζουν θέματα τοξικότητας². Η πιο διαδεδομένη κατηγορία υλικών για φωτοκατάλυση είναι τα οξείδια μετάλλων. Συγκεκριμένα, η πρώτη μελέτη διάσπασης του νερού με την βοήθεια φωτός που δημοσιεύτηκε από τους Fujishima και Honda το 1972, αφορά διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 ³. Ο τομέας των οξειδίων των μετάλλων έχει αναπτυχθεί πολύ τα τελευταία μέσα στα χρόνια αλλά τα μεγάλα ενεργειακά χάσματα των υλικών (π.χ. 3.2eV για TiO_2 A και 5.0eV για ZrO_2) περιορίζουν την απορρόφηση ακτινοβολίας στο UV και χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας⁴. Υπό αυτό το πρίσμα, ερευνώνται καινούργιες κατηγορίες υλικών που έχουν κοινά στοιχεία με τα οξείδια μετάλλων αλλά διαφορετική δομή ώστε οι ιδιότητες τους να τροποποιούνται πιο εύκολα και σταθερά⁴. Ο λόγος για τους περοβσκίτες ABO_3 , όπου A και B είναι μεταλλικά κατιόντα με το A να είναι μεγαλύτερο από το B⁴. Η δομή των περοβσκιτών έχει αρκετά θετικά χαρακτηριστικά που αναφέρονται στην εικόνα 1.1. Καταρχάς, οι περοβσκίτες παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα σε θερμικές κατεργασίες αλλά και σχετική ευκολία τροποποίησης της δομής (π.χ. στην εισαγωγή προσμίξεων και την σταθεροποίηση συγκαταλυτών στην επιφάνεια)^{4,5}. Επιπλέον, παρουσιάζουν υψηλή μοριακή απορρόφηση ακτινοβολίας και μεγάλα μήκη διάχυσης φορέων που συντελούν στον καλύτερο διαχωρισμό τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι επιθυμητά σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες και καθιστούν τους περοβσκίτες ιδανικούς υποψήφιους για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.

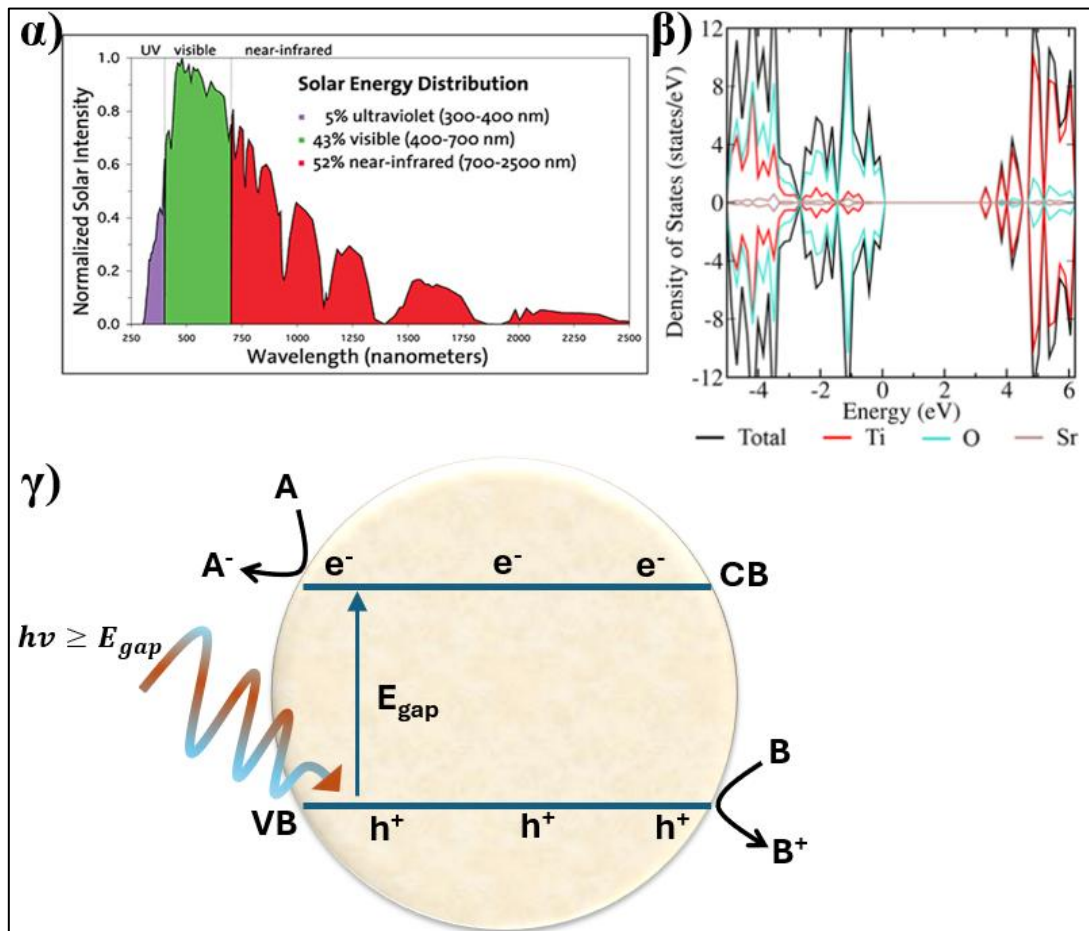


Εικόνα 1. 1: Χαρακτηριστικά περοβσκιτικών δομών που δρουν θετικά στα πλαίσια της φωτοκατάλυσης (Δεδομένα από Spyrou et al.⁴).

1.1.1.2 Φωτοφυσικές Ιδιότητες Ημιαγωγών και ο Ρόλος τους στην Φωτοκατάλυση

Οι ημιαγωγοί είναι εξ ορισμού υλικά που χρειάζεται να προσλάβουν ενέργεια ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας⁶. Όπως φαίνεται και στην σχήμα 1.1γ, όταν προσπέσει ακτινοβολία με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δημιουργούνται φωτοεπαγώμενα ζεύγη οπών (h^+) και ηλεκτρονίων (e^-). Οι οπές παραμένουν στην ζώνη σθένους (VB) και δύναται να μεταφερθούν στην επιφάνεια του υλικού και να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης ($B \rightarrow B^+$). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) και δύναται να μεταφερθούν στην επιφάνεια για να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις αναγωγής ($A \rightarrow A^-$). Οι ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού είναι αποτέλεσμα της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων που σχηματίζουν τα επιμέρους στοιχεία του υλικού^{7,8}. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του $SrTiO_3$ (σχήμα 1.1β), η ζώνη σθένους σχηματίζεται κυρίως από τα τροχιακά 2p των ατόμων οξυγόνου ενώ στην ζώνη αγωγιμότητας κυριαρχούν τα 3d τροχιακά των ατόμων τιτανίου. Επομένως, το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και η ακτινοβολία που μπορεί να απορροφήσει αποτελούν συνδυαστικό αποτέλεσμα των επιμέρους στοιχείων του. Σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που έχουν προοπτικές εφαρμογών σε μεγαλύτερη κλίμακα πρέπει το ενεργειακό χάσμα να είναι κατάλληλο για να απορροφήσει ακτινοβολία UV, διότι η κύρια πηγή φωτός θα είναι ο ήλιος. Το φάσμα του ήλιου αποτελείται κατά 5% από UV, 43% ορατή και 52% υπέρυθρη ακτινοβολία (σχήμα 1.1α). Παρόλο που η ακτινοβολία UV βρίσκεται σε μικρό ποσοστό, είναι ενεργειακά πιο ισχυρή και παρεμβάλλεται δυσκολότερα⁹. Ένας αποδοτικός ημιαγωγός θα πρέπει να έχει ενεργειακό χάσμα που

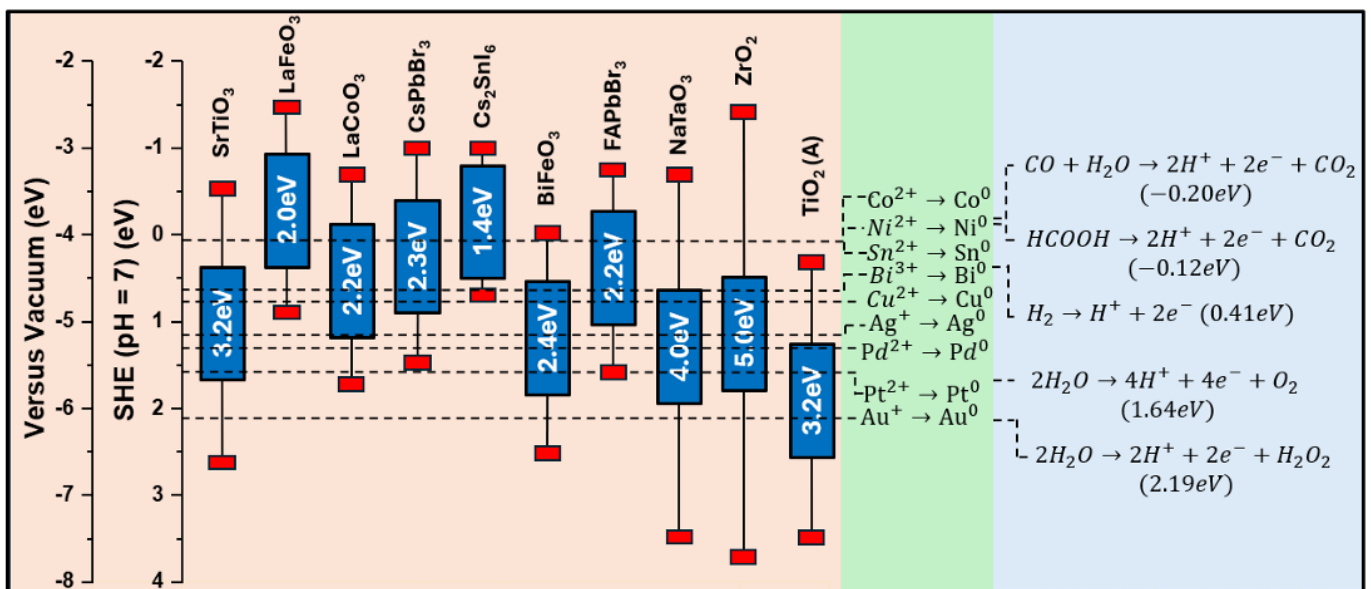
αξιοποιεί την ακτινοβολία UV αλλά και μέρος της ορατής ακτινοβολίας ώστε να είναι αρκετά αποδοτικός σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις¹⁰. Αφού απορροφηθεί η ακτινοβολία, δημιουργούνται φωτοεπαγόμενα φορτία (e^-/h^+) τα οποία πρέπει να μεταφερθούν στην επιφάνεια του υλικού για να μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής^{6,11}. Για να συμβεί αυτό, πρέπει η δομή να επιτρέπει μεγάλα μήκη διάχυσης φορέων (π.χ. περοβσκίτες)⁴ και μεγάλους χρόνους ημιζωής των φωτοεπαγόμενων φορτίων ώστε να μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια του υλικού (στην κλίμακα των fs-ps)¹. Οι παραπάνω ιδιότητες μπορεί να μην είναι εγγενή ικανοποιητικές στα υλικά όμως μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα, η εισαγωγή ατελειών στο πλέγμα όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου (VOs) και οι προσμίξεις, μπορούν να προσθέσουν ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα⁸ και να συμβάλουν στον καλύτερο διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων¹².



Σχήμα 1. 1: α) Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας που καταφθάνει στην επιφάνεια της Γης (N. Vu et al.)⁹, β) Density of States για το υλικό $SrTiO_3$ (M. Kumar et al.)⁷ και γ) Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού δημιουργίας φωτοεπαγόμενων φορτίων σε ημιαγωγούς.

Εκτός από την δομή των ενεργειακών ζωνών, μεγάλο ρόλο έχει και η θέση τους στο ενεργειακό διάγραμμα. Το πόσο θετικά ή αρνητικά είναι τα δυναμικά των ζωνών καθορίζουν το πόσο οξειδωτική ή αναγωγική επίδραση θα έχουν σε μια αντίδραση⁴. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι ενεργειακές δομές μερικών ημιαγωγών σε ενεργειακή κλίμακα, καθώς και μερικά δυναμικά οξειδοαναγωγής μεταλλικών

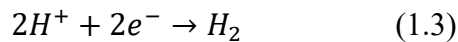
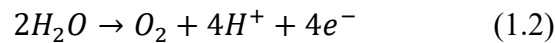
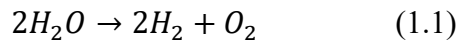
στοιχείων και καταλυτικών αντιδράσεων. Για να μπορεί να συνεισφέρει ένας ημιαγωγός σε μια διεργασία οξείδωσης ή αναγωγής, πρέπει η αντίστοιχη ζώνη να βρίσκεται κοντά στο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα, η αντίδραση σχηματισμού υδρογόνου ($H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) έχει δυναμικό αναγωγής 0.41 eV και μπορεί να πραγματοποιηθεί (οριακά) από TiO_2 διότι το υλικό έχει ζώνη αγωγιμότητας ελάχιστα πιο αρνητική από το δυναμικό αναγωγής. Όταν το TiO_2 υποστεί «περοβσκιτικοποίηση», δηλαδή να μετατραπεί σε $SrTiO_3$, η ζώνη αγωγιμότητας μετακινείται σε πιο αρνητικές τιμές και ευνοείται περισσότερο η αντίδραση σχηματισμού H_2 . Αντίστοιχα, για να μπορεί να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση οξείδωσης πρέπει η ζώνη σθένους να είναι πιο θετική από το δυναμικό οξείδωσης. Επομένως στην περίπτωση του TiO_2 για παράδειγμα, η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου ($2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$) ευνοείται πολύ περισσότερο σε σχέση με το $SrTiO_3$.



Σχήμα 1. 2: Αριστερά: Ενεργειακή δομή ενδεικτικών ενώσεων περοβσκιτών, φωτοκαταλυτών συμπεριλαμβανομένων των μονομεταλλικών οξειδίων ZrO_2 και TiO_2 υλικά αναφοράς, Κέντρο: Δυναμικά οξειδοαναγωγής επιλεγμένων ατόμων που χρησιμοποιούνται ευρέως ως συγκαταλύτες, προσροφημένοι στην επιφάνεια και Δεξιά: Θεμελιώδεις αντιδράσεις κατάλυσης. Όλα τα δυναμικά οξειδοαναγωγής αναφέρονται σε θερμοκρασία $T = 25^\circ C$ σε κλίμακα Standard Hydrogen Electrode (SHE), Spyrou et al⁴.

1.1.2 Αρχές Φωτοκατάλυσης

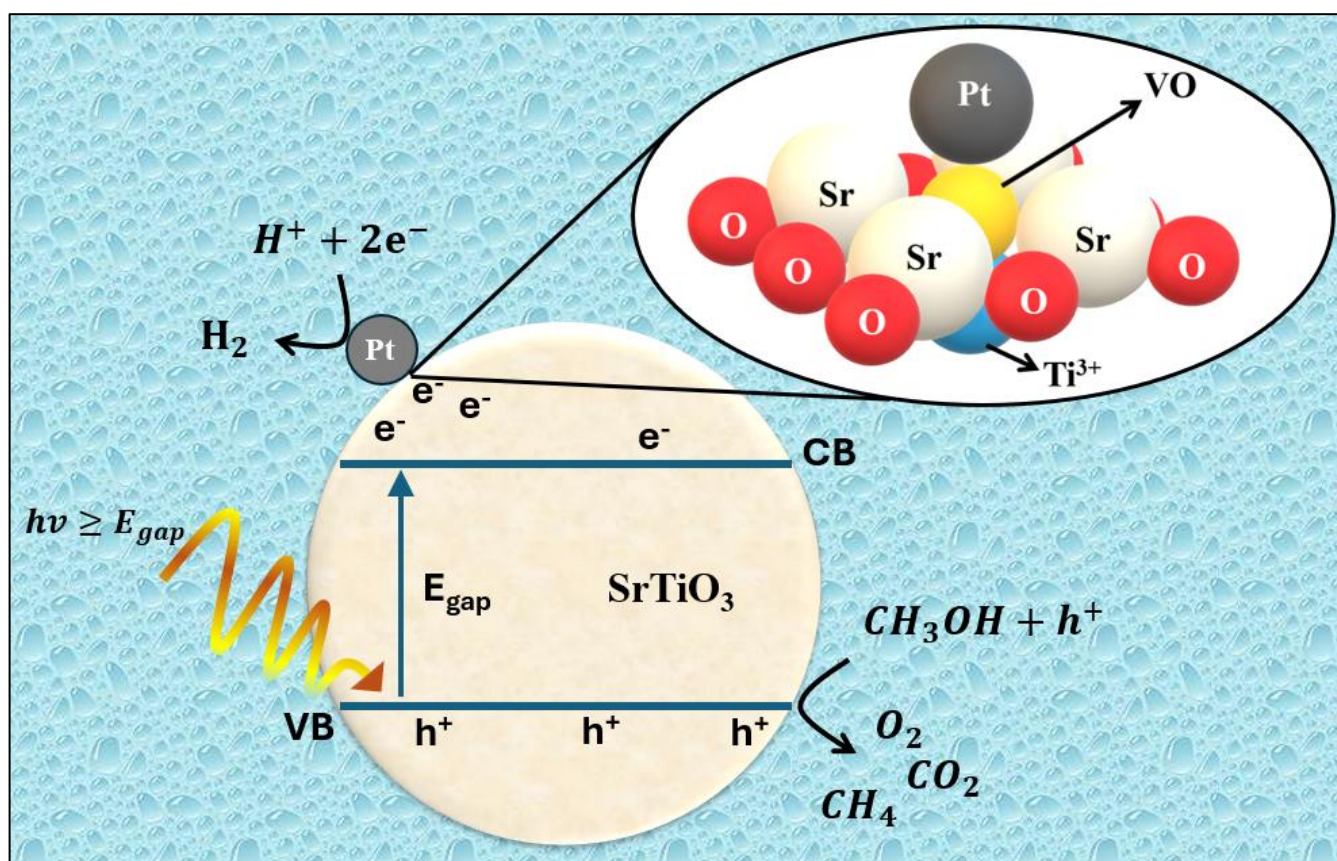
Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι μια διεργασία που έχει σκοπό την παραγωγή υδρογόνου ή και οξυγόνου. Στην καθαρή της μορφή, παράγονται και τα δύο αέρια με στοιχειομετρία 2:1 αντίστοιχα¹³. Χαρακτηριστικό της αντίδρασης αυτής είναι η μεγάλη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs $\Delta G = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹¹. Παρόλο που τα προϊόντα της αντίδρασης ορίζονται ως υδρογόνο και οξυγόνο, η παραγωγή του κάθε αερίου αποτελεί ξεχωριστό ενεργειακό μονοπάτι (half-reaction) και δεν θεωρείται δεδομένο πως θα ακολουθηθούν στον ίδιο βαθμό και τα δύο σε ένα φωτοκαταλυτικό πείραμα¹¹. Το ολοκληρωμένο σύνολο αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα σε μια καταλυτική διάσπαση νερού είναι^{4,14}:



Οι αντιδράσεις ονομάζονται αντίστοιχα “Overall Water Splitting - OWS”, “Oxygen Evolution Reaction – OER” και “Hydrogen Evolution Reaction – HER”¹⁴. Οι αντιδράσεις HER και OER έχουν δυναμικά ενεργοποίησης 0.41 eV και 1.64 eV αντίστοιχα⁴. Όπως προαναφέρθηκε, για να ενεργοποιηθεί η αντίδραση HER από έναν ημιαγωγό, πρέπει η ζώνη αγωγιμότητας του να βρίσκεται σε πιο αρνητικές τιμές. Θερμοδυναμικά, αυτό σημαίνει πως το περιβάλλον της αντίδρασης είναι πιο «οξειδωτικό» και μπορεί να σταθεροποιήσει ηλεκτρόνια σε χαμηλότερες ενέργειες^{4,14}. Για τον λόγο αυτό, η HER ευνοείται περισσότερο (θερμοδυναμικά) στο SrTiO₃ από ότι στο TiO₂, στο παράδειγμα που προαναφέρθηκε. Αντίστοιχα, το δυναμικό της OER πρέπει να είναι ενεργειακά πιο αρνητικό από την ζώνη σθένους του ημιαγωγού για να μπορεί να πραγματοποιηθεί^{4,14}. Έτσι θα ενεργοποιείται η μεταφορά οπών στο πιο «αναγωγικό» περιβάλλον και θα ευνοείται θερμοδυναμικά η OER. Γι’ αυτό στο παράδειγμα σύγκρισης TiO₂ με το SrTiO₃, η OER ευνοείται περισσότερο στο TiO₂. Όμως ειδικότερα για την περίπτωση του περοβσκίτη SrTiO₃, οι δύο αντιδράσεις (OER και HER) έχουν παρόμοια ενεργειακή απόκλιση από τις αντίστοιχες ενεργειακές ζώνες (σχήμα 1.2). Συγκεκριμένα, η ζώνη αγωγιμότητας του SrTiO₃ απέχει ~1.2eV από το δυναμικό HER και η ζώνη σθένους απέχει ~1.0eV από το δυναμικό της OER. Επομένως λόγω της μεγάλης απόστασης των ενεργειακών ζωνών δύναται να ευνοηθούν οι δύο αντιδράσεις κατά παρόμοιο τρόπο σε πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού. Παράλληλα όμως, το ενεργειακό χάσμα του υλικού είναι αρκετά μικρό ώστε να μπορεί να απορροφάει αρκετή UV ακτινοβολία από φάσμα εκπομπής του ήλιου.

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού στην πράξη είναι περίπλοκη και τα πειραματικά πρωτόκολλα ποικίλουν. Σε αρκετές περιπτώσεις γίνεται χρήση τρίτης ουσίας η οποία έχει ρόλο να παγιδεύει οπές ή ηλεκτρόνια ανάλογα (hole / electron scavenger) με το αν ο πειραματικός στόχος είναι η παραγωγή υδρογόνου ή οξυγόνου¹⁴. Για την παραγωγή υδρογόνου, συνηθίζεται η χρήση οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνα. Θερμοδυναμικά, αυτό μεταλλάσσει το πείραμα σε υβρίδιο διάσπασης νερού και ανασχηματισμού της οργανικής ουσίας και έτσι μειώνεται η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια Gibbs¹⁴. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της μεθανόλης, η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι μόλις 9.3 kJ mol⁻¹ (σε σύγκριση με τα 238 kJ mol⁻¹ για το OWS)¹⁴. Επίσης, συχνά γίνεται χρήση συγκαταλύτη ο οποίος παγιδεύει τους ανάλογους φορείς αγωγιμότητας. Έτσι εμποδίζει την επανένωση τους ενώ παράλληλα λειτουργεί ως ισχυρά ενεργό κέντρο για οξειδοαναγωγικής διεργασίες². Στην παρούσα εργασία θα γίνει χρήση μεθανόλης και, σε πρώτο στάδιο, συγκαταλύτη λευκόχρυσου (Pt). Ο πειραματικός μηχανισμός ξεκινά με την φωτοδιέγερση ηλεκτρονίων του ημιαγωγού στην ζώνη αγωγιμότητας,

αφήνοντας οπές στην ζώνη σθένους (εικόνα 1.2). Οι οπές διαχέονται προς την επιφάνεια του υλικού όπου έχουν την δυνατότητα να αλληλοεπιδράσουν με μόρια νερού και μεθανόλης από το υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, ξεκινάει μια διαδικασία οξείδωσης των μορίων καθώς αυτά προσροφούνται στην επιφάνεια του υλικού². Τα στάδια οξείδωσης είναι αρκετά (ειδικά για την μεθανόλη) και τα προϊόντα ποικίλουν όμως βασικά στοιχεία που απελευθερώνονται είναι κατιόντα υδρογόνου (H^+), μοριακό οξυγόνο (O_2), μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)¹⁵. Πολύ σημαντική είναι η παρουσία των κατιόντων H^+ τα οποία συσσωρεύονται κοντά στην επιφάνεια και είναι σε θέση να αλληλοεπιδράσουν με τον συγκαταλύτη. Παράλληλα με τις οπές, διαχέονται και τα ηλεκτρόνια και όταν φτάσουν στην επιφάνεια, συγκεντρώνονται σε κάποιο κέντρο ηλεκτρονίων όπως Ti^{3+} και VO ⁴. Στην συνέχεια, κατιόντα του συγκαταλύτη (Pt^{2+}) προσροφούνται στην επιφάνεια ξεκινώντας μια αναγωγική διεργασία κατά την οποία προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού και μετατρέπεται σε μεταλλικά άτομα (Pt^0)^{4,14}. Τα κέντρα μεταλλικού Pt^0 έχουν την δυνατότητα να προσροφήσουν κατιόντα υδρογόνου από το περιβάλλον τους και να τα ανάγουν σε μοριακό υδρογόνο (H_2)^{2,14}.



Εικόνα 1. 2: Ποιοτική αναπαράσταση του μηχανισμού παραγωγής H_2 , O_2 , CH_4 και CO_2 από φωτοκαταλυτική διάσπαση διαλύματος νερού και μεθανόλης.

Ο τελικός στόχος στην φωτοκαταλυτική διεργασία που περιεγράφηκε είναι η αποδοτική παραγωγή υδρογόνου. Τα αποτελέσματα μετρούνται σε κλίμακα $umol$ ανά γραμμάριο, ανά ώρα ($g^{-1} h^{-1}$) ώστε να μπορεί να γίνει δίκαιη σύγκριση μεταξύ συστημάτων που χρησιμοποίησαν διαφορετικούς χρόνους και

μάζες. Παρόλα αυτά, η πηγή φωτός που χρησιμοποιείται σε κάθε σύστημα διαφέρει και επηρεάζει πολύ την απόδοση του συστήματος αφού ανάλογα με το υλικό αλλάζει και η απορροφητικότητα στο εκάστοτε μήκος κύματος. Για τον λόγο αυτό εισήχθη ένα νέος όρος που ονομάζεται φαινομενική κβαντική απόδοση (Apparent Quantum Yield – AQY) και είναι ο λόγος των φωτονίων που προκύπτουν εκ του αποτελέσματος ότι συμμετείχαν στην φωτοκαταλυτική αντίδρασης προς όλα τα φωτόνια που ήταν διαθέσιμα, σύμφωνα με την ακτινοβολία που δέχεται το σύστημα (εξίσωση 1.4)¹⁶.

$$AQY = \frac{n_{\pi}}{n_{\theta}} \% \quad (1.4)$$

Στην εξίσωση αυτή n_{π} είναι ο αριθμός φωτονίων που όντως χρησιμοποιήθηκαν από το υλικό. Υπολογίζεται από τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και είναι πειραματικό δεδομένο. Από την άλλη n_{θ} είναι ο αριθμός φωτονίων που εξέπεμψε η πηγή φωτός καθόλη την διάρκεια της φωτοκατάλυσης.

Ο υπολογισμός του AQY έχει ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος. Η τάση είναι πως τείνει να μειώνεται όσο το μήκος κύματος πλησιάζει το άκρο του φάσματος απορρόφησης και μηδενίζεται έξω από αυτό¹⁷. Έχει επίσης μεγάλη εξάρτηση από την ένταση του φωτός (τον αριθμό των προσπίπτων φωτονίων). Σε εντάσεις που είναι χαμηλές σχετικά με την επιδεκτικότητα του συστήματος, το AQY παρουσιάζει πλατό ενώ σε σχετικά πολύ υψηλές εντάσεις κορένεται διότι υπάρχει άνω όριο επιδεκτικότητας φωτονίων στο εκάστοτε σύστημα. Το προτεινόμενο εύρος μέτρησης ώστε το AQY να αυξάνεται γραμμικά με την ένταση είναι $1.5 - 4.5 \frac{mW}{cm^2}$ ¹⁷. Εκτός από τις παραμέτρους αυτές, υπάρχει ακόμα μια παράμετρος που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον διότι δεν συμπεριλαμβάνεται στον υπολογισμό του AQY αλλά μπορεί να αυξήσει το αποτέλεσμα του μέχρι και >100%. Η παράμετρος αυτή είναι η θερμοκρασία και τα που προκύπτει από την πηγή φωτισμού του συστήματος και κατά πόσο μπορεί να την κρατήσει σταθερή το σύστημα ψύξης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται αρκετά, δημιουργεί συγκρούσεις από φαινόμενα υψηλής κινητικής που παράγουν δευτερεύοντα ζεύγη οπών και ηλεκτρονίων. Έτσι τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια αυξάνονται και ενισχύουν την παραγωγή αερίων στην αντίδραση. Αυτό εμφανίζεται σαν ψευδώς παραγωγή στην κατάλυση και το AQY έχει παρατηρηθεί να εμφανίζεται μέχρι και 247%¹⁷. Το φαινόμενο αυτό είναι φωτοθερμικό και δεν σχετίζεται με καθαρά θερμικά φαινόμενα.

Όσον αφορά την επίδοση στην παραγωγή υδρογόνου η πλειοψηφία των καταλυτικών συστημάτων παρουσιάζει ρυθμό παραγωγής υδρογόνου που κυμαίνεται στην κλίμακα των $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ενώ η κλίμακα ανεβαίνει σε $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ για πιο σύγχρονα συστήματα^{11,14}. Αυτό είναι εμφανές και στα ενδεικτικά υλικά που αναφέρονται στον πίνακα 1.1. Παράλληλα, η κβαντική απόδοση των υλικών είναι σε χαμηλά επίπεδα όμως εξαίρεση αποτελεί το υλικό Rh/Cr(0.1/0.05%) - Al(0.1%)SrTiO₃ το οποίο έχει κβαντική απόδοση 95.7%. Επίσης, το σύστημα Pt(1%) - SrTiO₃ της παρούσας εργασίας παρουσιάζει ρυθμό παραγωγής $5.35 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ παρόλο που έχει κβαντική απόδοση κάτω από 1%. Αυτό αναδεικνύει τον περοβσκίτη SrTiO₃ ως υποψήφιο υλικό για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Παρόλα αυτά, οι περισσότερες μελέτες SrTiO₃ αφορούν συγκαταλύτες υψηλού κόστους (π.χ. Rh/Cr, Au κλπ.) και παρά την αποδοτικότητά τους, δεν θα

μπορούν να τηρήσουν το χρηματικό όριο των \$1-\$3.5 ανά παραγόμενο κιλό H_2 ¹⁴. Για τον λόγο αυτό υπάρχει ανάγκη για ανάπτυξη συστημάτων με συγκαταλύτες χαμηλού κόστους και υψηλών επιδόσεων. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τεχνολογίας ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (FSP) και παρασκευάστηκαν συστήματα $SrTiO_3$ με συγκαταλύτη χαλκού που παρουσιάζουν υψηλή επίδοση ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό.

Πίνακας 1. 1: Διάφορα υλικά με τις αντίστοιχες τιμές ρυθμού παραγωγής H_2 και την κβαντική απόδοση (όπου αναφέρεται).

Υλικό	Ρυθμός Παραγωγής H_2 (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	AQY (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
Pt(0.26%) - ZnIn ₂ S ₄	17.50	-	[18]
Pt(0.12%) - Cs ₂ SnI ₆	0.43	-	[19]
Pt(1%) - NaTaO ₃	6.10	0.84	[20]
Cu(2.5%) - NaTaO ₃	10.92	1.50	[20]
Pt(1%) - TiO ₂	19.10	-	[21]
Cu(1.5%) – TiO ₂	101.70	56%	[22]
Ni(3.6%) - CaTiO ₃	1.74	-	[23]
Pt(1%) - SrTiO ₃	5.35	0.74	Παρούσα Εργασία
Cu(1.6%) – La(1%)SrTiO ₃	1.73	0.24	Παρούσα Εργασία
Rh/Cr(0.1/0.05%) - Al(0.1%)SrTiO ₃	1.01	95.9	[24]
CuO(1.5%) – SrTiO ₃	5.81	-	[25]

1.1.3 Φωτοκαταλύτες $SrTiO_3$

1.1.3.1 Περοβσκίτες

1.1.3.1.1 Ιστορία Περοβσκιτών

Ο όρος “περοβσκίτης” χρησιμοποιήθηκε αρχικά για το ορυκτό τιτανικό ασβέστιο ($CaTiO_3$), που ανακαλύφθηκε από τον Gustav Rose το 1839 στα Ουράλια Όρη και ονομάστηκε προς τιμήν του ορυκτολόγου Lev Perovski²⁶. Σήμερα, ο όρος αναφέρεται σε μια μεγάλη κατηγορία υλικών με γενικό χημικό τύπο ABX_3 , τόσο ανόργανων όσο και οργανικών–ανόργανων υβριδίων. Ο φυσικός περοβσκίτης $CaTiO_3$ σχηματίζεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και απαντάται σε πυριγενή και μεταμορφωσιγενή πετρώματα, ενώ ο πιο κοινός, ορυκτός περοβσκίτης στη Γη είναι ο Bridgmanite

(Fe,Mg)SiO₂ ο οποίος συναντάται σε μεγάλα βάθη όπου η θερμοκρασία και η πίεση τον κρατάνε σταθερό^{26,27}.

Η τεχνολογική σημασία των περοβσκίτικων υλικών αναδείχθηκε τη δεκαετία του 1940 με την ανακάλυψη του BaTiO₃, που λόγω των διηλεκτρικών και σιδηροηλεκτρικών ιδιοτήτων του χρησιμοποιήθηκε σε πυκνωτές και μετατροπείς^{26,28}. Έκτοτε, η ιδιαίτερη ευελιξία της δομής περοβσκίτη οδήγησε στη σύνθεση πολλών νέων φάσεων, όπως αντί-περοβσκίτες (A₃BX) και υβρίδια οργανικών – ανόργανων συστημάτων, καθώς και σε παραλλαγές με περίπλοκα κατιόντα ή αλογονίδια, διευρύνοντας σημαντικά το πεδίο εφαρμογών τους²⁷⁻³¹.

1.1.3.1.2 Δομή Περοβσκίτη

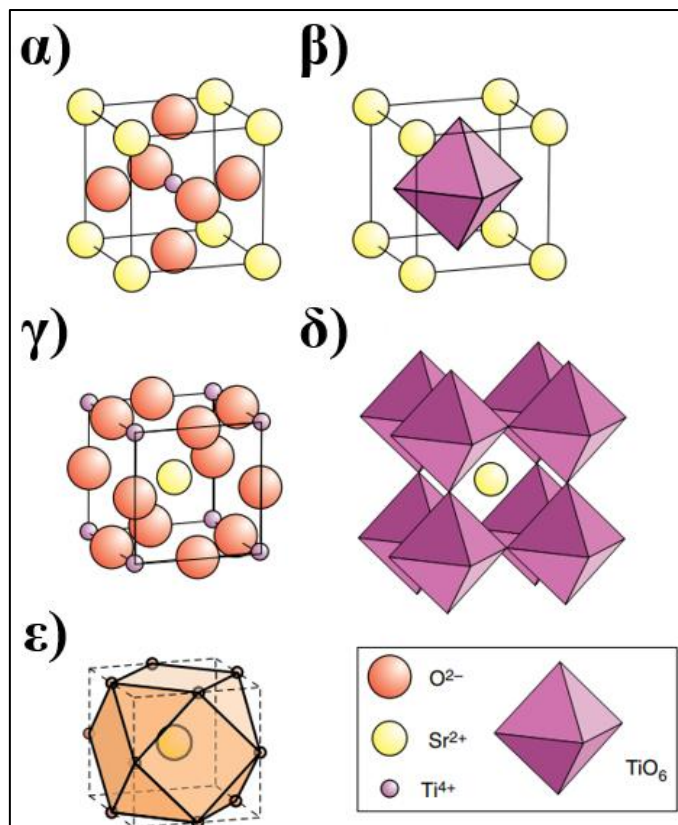
Η δομή του περοβσκίτη συνήθως απεικονίζεται ως η ιδανική κυβική δομή του SrTiO₃ (σχήμα 1.3), όπου το κατιόν Α βρίσκεται στις γωνίες του κύβου, το μικρότερο κατιόν Β καταλαμβάνει το κέντρο του οκταέδρου, και τα ανιόντα Χ τοποθετούνται στις ακμές του μοναδιαίου κελιού (σχήμα 1.3α). Θέτοντας ως σημείο αναφοράς οποιαδήποτε γωνία του μοναδιαίου κελιού στο Σχήμα 1.3α, οι συντεταγμένες για κάθε στοιχείο είναι οι εξής²⁶:

Sr: (0,0,0)

Ti: (1/2,1/2,1/2)

O: (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0).

Αυτή η τέλεια κυβική διάταξη χαρακτηρίζεται από υψηλή συμμετρία και ελαχιστοποιεί την παραμόρφωση του πλέγματος (γεγονός που οδηγεί σε χαμηλές απώλειες κατά την μεταφορά φορτίων)²⁶. Ωστόσο, τα περισσότερα περοβσκίτικα υλικά εμφανίζουν στην πραγματικότητα κλίσεις οκταέδρων που μειώνουν τη συμμετρία σε τετραγωνική, τριγωνική ή ορθορομβική, ανάλογα με το ποιους και πόσους καρτεσιανούς άξονες επηρεάζει η κλίση²⁶. Αυτές οι μικρές παραμορφώσεις συχνά προκύπτουν όταν η ιοντική ακτίνα του κατιόντος Β είναι μικρότερη από τις θεωρητικές προβλέψεις και μπορούν να επάγουν μόνιμη διπολική ροπή μέσα στον κρύσταλλο. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να εμφανιστεί ένα ευρύ φάσμα φαινομένων, όπως σιδηροηλεκτρισμός, αντιαντιηλεκτρισμός, θερμοηλεκτρισμός και υπεραγωγιμότητα, ανάλογα τόσο με τη φύση των στοιχείων όσο και με τις εξωτερικές συνθήκες²⁶. Επιπλέον, μερικές προσμίξεις (doping) είτε στη θέση Α είτε στη θέση Β μπορούν να τροποποιήσουν περαιτέρω τις δομές περοβσκίτη, ενισχύοντας ή καταστέλλοντας αυτές τις παραμορφώσεις με τρόπους που αξιοποιούνται για τη ρύθμιση μαγνητικών, ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων σε εφαρμογές που σχετίζονται με ενέργεια, αισθητήρες ή ηλεκτρονικές συσκευές²⁶. Το αντικείμενο αυτό έχει αποτελέσει εκτενώς πεδίο μελέτης στη σύγχρονη βιβλιογραφία υλικών.



Σχήμα 1. 3: Ιδανική δομή περοβσκίτη SrTiO_3 : **α)** Με άτομο Ti^{4+} στο κέντρο, **β)** Οκτάεδρο TiO_6 στο κέντρο, **γ)** Άτομο Sr^{2+} στο κέντρο και **δ)** Οκτάεδρα TiO_6 στις κορυφές³².

1.1.3.1.3 Προϋποθέσεις για δομή Περοβσκίτη

Η δομή περοβσκίτη χαρακτηρίζεται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα που περιγράφεται από τον γενικό χημικό τύπο ABX_3 ²⁶. Στη δομή αυτή, τα ιόντα A και B είναι κατιόντα (μέταλλα), ενώ το X αντιστοιχεί σε ανιόν (αμέταλλο). Η ένωση αυτή σχηματίζει κυβική διάταξη με μοναδιαία κυψελίδα, στην οποία το κατιόν A καταλαμβάνει τη θέση στο κέντρο, ενώ γύρω του διατάσσονται οκτώ οκτάεδρα που φέρουν στο κέντρο τους το κατιόν B, ενώ τα ανιόντα X βρίσκονται στις γωνίες των οκταέδρων (σχήμα 1.3δ). Για να είναι δυνατός ο σχηματισμός αυτός, το κατιόν A πρέπει να είναι μεγαλύτερο σε ακτίνα από το B αλλά μικρότερο από το ανιόν X^{26} . Επιπλέον, τα ιοντικά φορτία των A και B πρέπει να αντισταθμίζουν το φορτίο του X, ώστε κάθε κατιόν B να σχηματίζει δεσμούς με έξι γειτονικά ανιόντα X^{26} . Μαθηματικά, η συνθήκη αυτή εκφράζεται ως:

$$q_A + q_B = -3q_X \quad (1.1)$$

όπου q_A , q_B και q_X είναι τα φορτία των ιόντων A, B και X, αντίστοιχα. Παραδείγματα υλικών που ακολουθούν αυτή τη δομή παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2 (υλικά 1–4), με το οξυγόνο να καταλαμβάνει τη θέση του ανιόντος X, κάτι που αποτελεί το συνηθέστερο σενάριο και αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των περοβσκιτών. Τα υλικά 5 και 6 του πίνακα δεν ικανοποιούν ακριβώς την παραπάνω συνθήκη φορτίων

ωστόσο, ταξινομούνται στην οικογένεια των περοβσκιτών λόγω της ταυτόσημης κρυσταλλικής δομής και των παρεμφερών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

Πίνακας 1. 2: Παραδείγματα υλικών που παρουσιάζουν δομή περοβσκίτη και τα σθένη των αντίστοιχων ιόντων A,B και X.

Υλικό	q _A	q _B	q _X
CaTiO ₃	2+	4+	2-
BaTiO ₃	2+	4+	2-
SrTiO ₃	2+	4+	2-
BaTaS ₃	2+	5+	2-
CaNbF ₆	2+	5+	1-
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	-	-	-

1.1.3.1.4 Παράγοντας Goldschmidt

Ο Victor Moritz Goldschmidt (1888–1947), εξέχων ορυκτολόγος και λιθολόγος, αφιέρωσε εκτεταμένο έργο στη μελέτη της δομής των ορυκτών. Σε μία από τις σημαντικότερες συνεισφορές του, παρατήρησε ότι οι ατομικές ακτίνες των ιόντων που συγκροτούν την δομή περοβσκίτη πρέπει να βρίσκονται σε συγκεκριμένα εύρη, ώστε να αποτρέπονται μετατοπίσεις και να διατηρείται η τέλεια συμμετρία του πλέγματος³³. Από τη θεώρηση ενός ιδανικού μοντέλου μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 1.3δ), ο Goldschmidt εξήγαγε βασικές γεωμετρικές σχέσεις (2)–(3), οι οποίες συνδέουν τα μήκη δεσμών A–X και B–X με την πλεγματική σταθερά a . Ο λόγος αυτών των σχέσεων δίνει την εξίσωση (4), και με την αντικατάσταση των ιοντικών ακτινών καταλήγει στην εξίσωση (5), όπου εισάγεται το μέγεθος t , γνωστό ως “tolerance factor” (παράγοντας ανοχής).

$$2(B - X) = a \quad (1.2)$$

$$2(A - X) = a\sqrt{2} \quad (1.3)$$

$$\frac{(A-X)}{(B-X)} = \sqrt{2} \quad \leftrightarrow \quad \frac{(A-X)}{\sqrt{2}(B-X)} = 1 \quad (1.4)$$

$$\frac{(r_A+r_X)}{\sqrt{2}(r_B+r_X)} = 1 = t \quad (1.5)$$

Ο παράγοντας t αποτελεί κριτήριο σταθερότητας και καθορίζει την πιθανότητα σχηματισμού δομής περοβσκίτη. Όταν $t \approx 1$, οι ακτίνες των ιόντων αντιστοιχούν σε εκείνες της ιδανικής δομής. Αν το κατιόν A είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το B, τότε $t > 1$ και η συμμετρική διάταξη των οκταέδρων BX₆ διαταράσσεται, οδηγώντας σε αλλοίωση της δομής. Εάν το A είναι πολύ μικρότερο, τότε $t < 1$ και οι ελκτικές δυνάμεις του A δεν επαρκούν για να σταθεροποιήσουν τα οκτάεδρα, γεγονός που επίσης οδηγεί

σε κατάρρευση της συμμετρίας. Συνεπώς, μόνο σε περιορισμένο εύρος τιμών του t η δομή του περοβσκίτη παραμένει σταθερή, όπως συνοψίζεται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1. 3: Συνθήκες παράγοντα Goldschmidt.

Συνθήκη	Πεδίο τιμών	Δομή Περοβσκίτη
1	$t < 0.80$	Δεν Υποστηρίζεται
2	$0.80 \leq t \leq 1.00$	Πολύ Πιθανή
3	$t = 1.00$	Τέλεια δομή
4	$1.00 \leq t \leq 1.10$	Πολύ Πιθανή
5	$t > 1.10$	Δεν Υποστηρίζεται

1.1.3.1.5 Οκταεδρικός Παράγοντας

Πειραματικές μελέτες που βασίστηκαν στον παράγοντα ανεκτικότητας έδειξαν ότι αυτός μπορούσε να προβλέψει με ικανοποιητική ακρίβεια τον σχηματισμό δομής περοβσκίτη για τιμές $t \approx 1$. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν σημαντικές αποκλίσεις σε περιοχές όπου $0.80 \leq t \leq 0.90$, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο παράγοντας ανεκτικότητας δεν λαμβάνει υπόψη περιπτώσεις με μη ευνοϊκές αναλογίες ιοντικών ακτίνων B και X. Συγκεκριμένα, όταν η ιοντική ακτίνα του B είναι παραπλήσια με εκείνη του X, το πλέγμα τείνει να διογκώνεται προκαλώντας δομική αστάθεια αντίθετα, όταν η ακτίνα του B είναι σημαντικά μικρότερη από του X, το πλέγμα συμπιέζεται με ανάλογη απώλεια σταθερότητας. Για την κάλυψη αυτού του κενού, ο Goldschmidt εισήγαγε έναν νέο παράγοντα, τον λεγόμενο “octahedral factor” (οκταεδρικός παράγοντας), ο οποίος εξετάζει ειδικά την αναλογία r_B/r_X και την επίδρασή της στον σχηματισμό των οκταέδρων της δομής περοβσκίτη (σχήμα 1.3δ). Η σταθερότητα διατηρείται όταν ισχύει $0.442 \leq \mu \leq 0.895$. Ο οκταεδρικός παράγοντας δεν λειτουργεί αυτόνομα, αλλά συμπληρώνει τον παράγοντα ανεκτικότητας, και ο συνδυασμός τους παρέχει πιο αξιόπιστο κριτήριο πρόβλεψης σταθερών δομών περοβσκίτη, όπως φαίνεται και στα παραδείγματα του πίνακα 1.4.

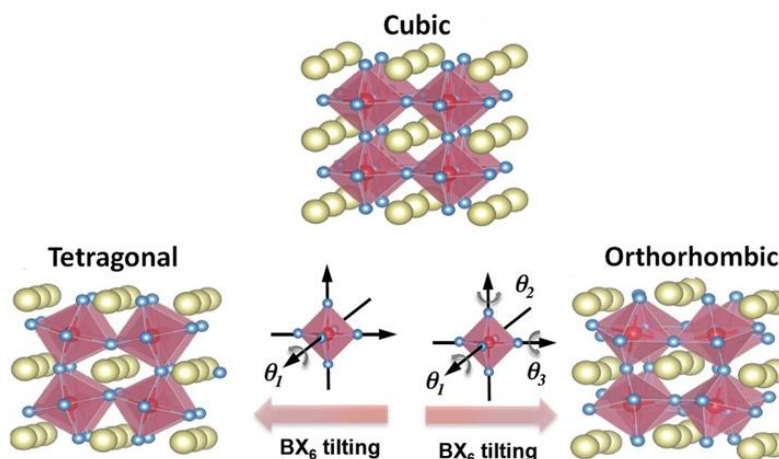
Πίνακας 1. 4: Τιμές των παραγόντων οκταέδρου και ανεκτικότητας και δυνατότητα σχηματισμού της δομής περοβσκίτη υπό κανονικές συνθήκες

Υλικό	Παράγοντας ανεκτικότητας (t)	Οκταεδρικός παράγοντας (μ)	Δυνατότητα δομής περοβσκίτη
CaTiO ₃	0.83	0.41	Ναι
SrTiO ₃	0.89	0.43	Ναι
BaTiO ₃	0.94	0.45	Ναι
Pb(Zr,Ti)O ₃	0.98	0.55	Όχι

KNbO_3	1.02	0.6	Όχι
$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	0.95-0.99	0.45-0.55	Ναι
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	0.75	0.39	Όχι

1.1.3.1.6 Δομή Περοβσκίτη

Η ιδανική δομή περοβσκίτη περιγράφεται συνήθως ως τέλεια κυβική (σχήμα 1.4 πάνω), παρουσιάζοντας υψηλή συμμετρία που συνδέεται με ιδιότητες ιδιαίτερα σημαντικές για τεχνολογικές εφαρμογές. Η συμμετρία αυτή μειώνει την συγκέντρωση παραμορφώσεων στο πλέγμα (lattice strain), ενώ η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται με περιορισμένες απώλειες^{31,34}. Ωστόσο, η ιδανική αυτή δομή παραμένει κυρίως θεωρητική, καθώς στην πράξη οι περισσότερες δομές περοβσκίτη εμφανίζουν μικρές παραμορφώσεις, οι οποίες αποδίδονται συνήθως στο κατιόν B και στα οκτάεδρα BX_6 . Συχνά το κατιόν B έχει ελαφρώς μικρότερη ιοντική ακτίνα από την αναμενόμενη, οδηγώντας σε τιμές του παράγοντα ανεκτικότητας μικρότερες της μονάδας. Αυτό προκαλεί μικρές κλίσεις στα οκτάεδρα και οδηγεί σε μείωση της συμμετρίας του πλέγματος, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε τετραγωνικό, τριγωνικό ή ορθορομβικό (σχήμα 1.4), ανάλογα με τον αριθμό των καρτεσιανών αξόνων που επηρεάζονται. Οι παραμορφώσεις αυτές μπορούν να δημιουργήσουν μόνιμο ηλεκτρικό δίπολο και συνεπώς πόλωση στο σύστημα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση φαινομένων όπως σιδηροηλεκτρισμός, αντί-σιδηροηλεκτρισμός, θερμοηλεκτρισμός και υπεραγωγιμότητα²⁶.

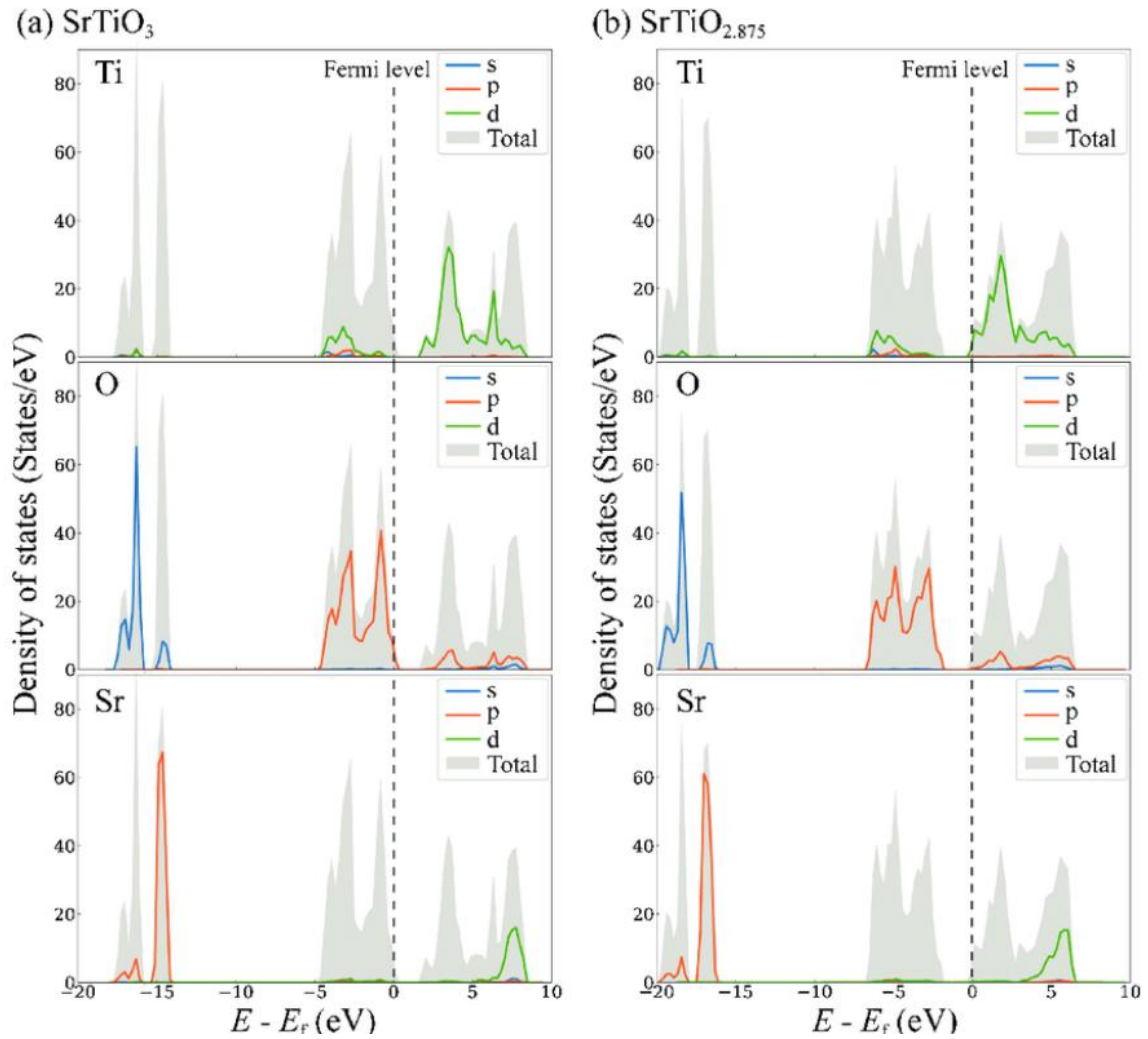


Σχήμα 1. 4: Παραλλαγές στην δομή περοβσκίτη ανάλογες με την παραμόρφωση που τις προκάλεσε³⁴.

1.1.3.1.7 SrTiO_3 Δομή και Ιδιότητες

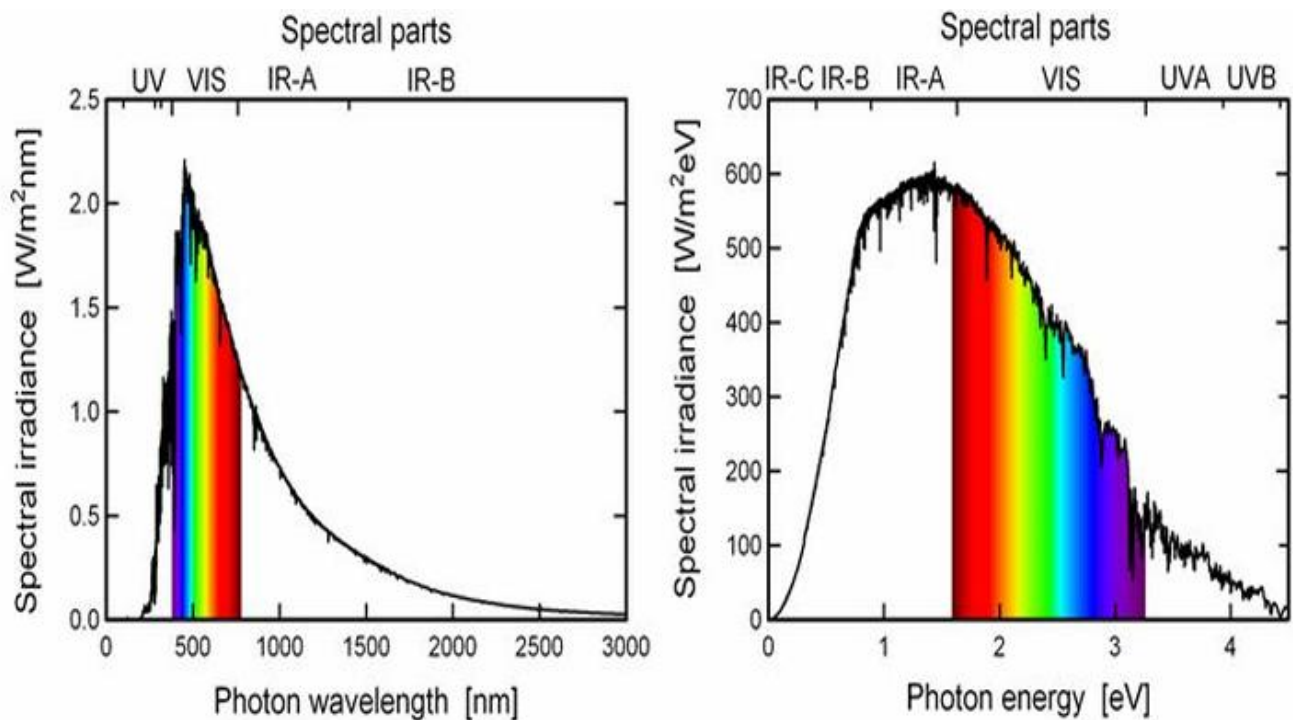
Ο περοβσκίτης SrTiO_3 κατατάσσεται στην ευρύτερη κατηγορία περοβσκιτών τύπου ABO_3 . Σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει κυβική συμμετρία $\text{Pm}3\text{m}$ με πλεγματική σταθερά $a = 3.905\text{\AA}$ ³⁵ και περιγράφεται από TO_6 οκτάεδρα στις γωνίες του κύβου και κατιόντα Sr^{2+} στο κέντρο (σχήμα 1.3δ). Στην

κυβική του μορφή, το SrTiO_3 περιγράφεται από μια ζώνη αγωγιμότητας που σχηματίζεται από τα 3d τροχιακά των τιτανίων και τα 2p τροχιακά των οξυγόνων (σχήμα 1.5).



Σχήμα 1. 5: Συνολική και μερική DOS του **α)** SrTiO_3 και **β)** $\text{SrTiO}_{2.875}$ (T. Hoshina et al.³⁶)

Η θέση της ζώνης καθιστά το SrTiO_3 ηλεκτρικό μονωτή όμως με την εισαγωγή προσμίξεων και ατελειών (όπως κενές θέσεις οξυγόνου - VOs), το υλικό μετατρέπεται σε n τύπου ημιαγωγό^{8,35,36}. Στην μορφή αυτή διακρίνεται για την υψηλή διηλεκτρική σταθερά του, τις χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες και την θερμοχημική σταθερότητα³⁵. Το ενεργειακό χάσμα που παρουσιάζει ανέρχεται στα $\sim 3.2\text{V}$, πράγμα που σημαίνει πως το SrTiO_3 απορροφά ακτινοβολία κυρίως στο UV για να δημιουργήσει ζεύγη οπών - ηλεκτρονίων^{8,35,37}. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.6, η ακτινοβολία UV αποτελεί το πιο ισχυρό μέρος της ακτινοβολίας του ήλιου. Επομένως ένα φωτοκαταλυτικό υλικό που έχει προοπτικής εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα, πρέπει να αξιοποιεί το κομμάτι αυτό. Το SrTiO_3 με ενεργειακό χάσμα 3.2eV απορροφά στο όριο της UV ακτινοβολίας και με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορεί να επεκταθεί και στο ορατό φάσμα²⁴.



Σχήμα 1. 6: Φάσμα πυκνότητας έντασης ηλιακής ακτινοβολίας συναρτήσει **α)** του μήκους κύματος (nm) και **β)** της ενέργειας (eV)³⁸.

Η ιδιότητα αυτή είναι καίριας σημασίας σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες όπως η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, για παραγωγή υδρογόνου. Σημαντικό είναι επίσης τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των αντιδράσεων που διέπουν την παραγωγή υδρογόνου να συμπίπτουν μέσα στην δομή των ενεργειακών ζωνών του υλικού, ώστε να μπορούν να ενεργοποιηθούν οι αντιδράσεις μέσω των ηλεκτροδυναμικών δυνάμεων που θα αναπτυχθούν από τα φαινόμενα επαφής. Στην περίπτωση του SrTiO₃, όλες οι σχετικές αντιδράσεις εμπίπτουν μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού και μάλιστα πολλές πλησιάζουν τα όρια του ενεργειακού χάσματος (σχήμα 1.2). Συνεπώς, τα δομικά χαρακτηριστικά του περοβσκίτη (γεωμετρία, προσμίξεις, παραμορφώσεις κλπ.) καθορίζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού και τελικά την φωτοκαταλυτική του συμπεριφορά.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του SrTiO₃ είναι το αποτέλεσμα της δυναμικής των φορέων αγωγιμότητας. Ο όρος «δυναμική» αναφέρεται στο σύνολο των διεργασιών περιγράφουν την κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας μέσα στο υλικό. Στο SrTiO₃ οι φορείς (οπές και ηλεκτρόνια) δημιουργούνται όταν προσπέσει ακτινοβολία ίση ή μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος. Έπειτα, μπορεί να γίνει απευθείας επανασύνδεση οπών ηλεκτρονίων ή να ακολουθήσει μεταφορά μέσα στο πλέγμα ή στην επιφάνεια του υλικού ή παγίδευση σε ατέλειες όπου ιδιαίτερο ρόλο έχουν τα VOs³⁹. Εφόσον οι διαδρομές των φορέων καθορίζονται από τα ηλεκτρικά πεδία και αυτά διαμορφώνονται από την εκάστοτε δομή του υλικού, είναι επακόλουθο οι ατέλειες να είναι καίριες στον έλεγχο της δυναμικής των φορέων. Στο υλικό SrTiO₃, υπάρχει εκτεταμένη έρευνα στην βιβλιογραφία όπου όλα τα προαναφερθέντα βήματα μπορούν να μελετηθούν με την μέθοδο “Transient Diffuse Reflectance – TDR” που παρουσιάζει τον χρόνο εκπομπής

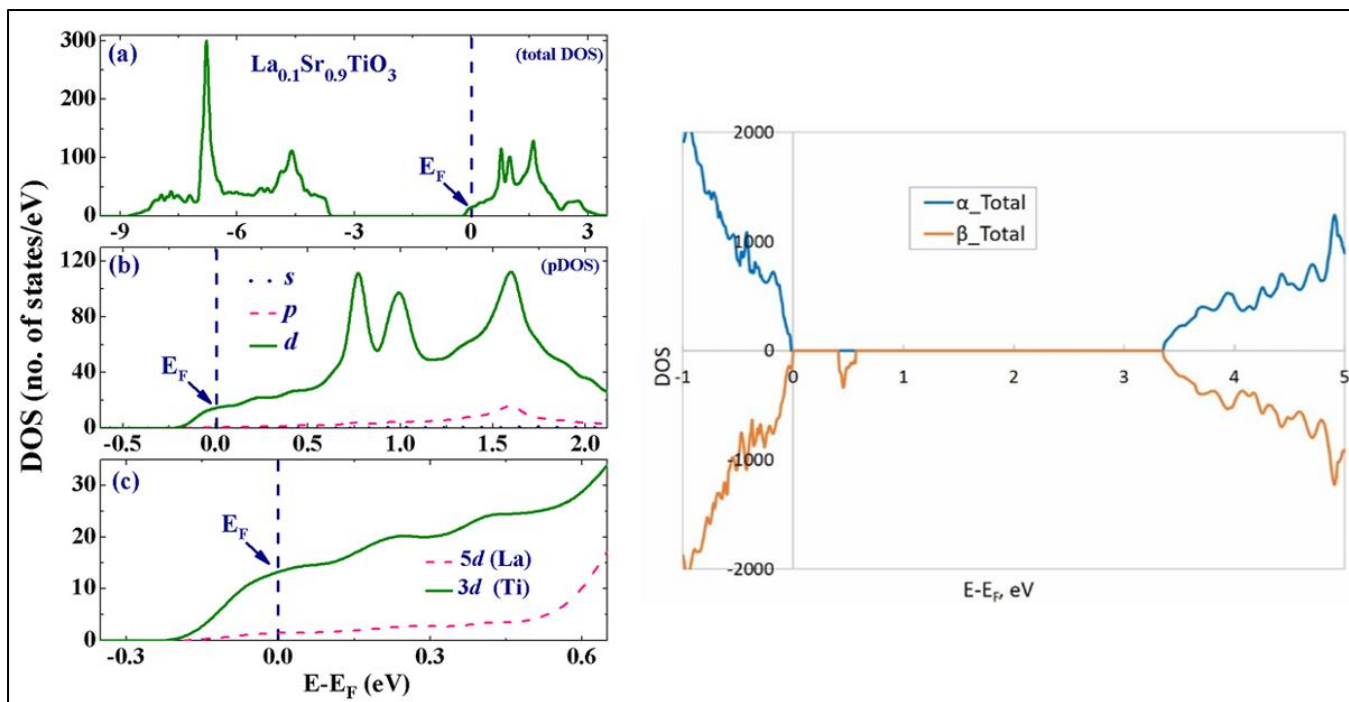
στο IR και την “Time-resolved Microwave Conductivity - TRMC” που παρουσιάζει τον χρόνο στον οποίο οι φορείς παραμένουν ευκίνητοι^{13,40}. Ξεκινώντας από τον χρόνο ημιζωής των φορέων, το καθαρό υλικό SrTiO₃ παρουσίασε 100ps με την μέθοδο TDR. Αυτό φανερώνει πως τα ηλεκτρόνια είχαν χρόνο 100ps μέχρι να ηρεμήσουν ή να παγιδευτούν ώστε να σταματήσουν να εκπέμπουν στο IR. Ο χρόνος αυτός αυξάνεται σημαντικά με τις προσμίξεις αλουμινίου και φτάνει τα 330ps¹³. Αυτό φανερώνει μεγάλη συνεισφορά των προσμίξεων Al³⁺ στην δυναμική και τον χρόνο ημιζωής των φορέων αγωγιμότητας, περιορίζοντας τις παγίδες ηλεκτρονίων. Ο χρόνος ημιζωής του SrTiO₃ μέσω TRMC φανερώνει πόσο τα ηλεκτρόνια παραμένουν αγωγή και συγκεκριμένα ανιχνεύθηκε στα 26ns για το καθαρό υλικό¹³. Ο χρόνος αυτός είναι μικρός και αναδεικνύει γρήγορη επανασύνδεση και παγίδευση ηλεκτρονίων. Όμως με την προσθήκη προσμίξεων αλουμινίου, ο χρόνος αυξάνεται στα 40ns και φανερώνει ξανά την συνεισφορά των ιόντων αλουμινίου στην δυναμική των φορέων. Παράλληλα, ένα σήμα δυναμικής οπών στα 520nm (TDR) για το καθαρό υλικό δείχνει χρόνο ημιζωής 0.1μs, που δείχνει πως οι οπές χάνουν πολύ γρήγορα τα ηλεκτρόνια που παγιδεύουν. Σε αυτό φαίνεται να έχουν αρνητική επίπτωση οι προσμίξεις αλουμινίου που αυξάνουν τον χρόνο σε 2μs. Το μήκος διάχυσης των φορέων παρουσιάζεται στα 0.88μm για το καθαρό υλικό ενώ για το νοθευμένο, το μήκος διάχυσης αυξάνεται δραστικά στα 14μm. Συνοψίζοντας, το υλικό SrTiO₃ παρουσιάζει μια καλή δυναμική φορέων αγωγιμότητας με σχετικά ευκίνητα ηλεκτρόνια και οπές που φθίνουν γρήγορα. Οι προσμίξεις στο υλικό προσφέρουν αυξημένη κινητικότητα φορέων αλλά αυξάνουν και τον χρόνο ημιζωής των οπών. Αυτές οι ιδιότητες θα φανούν ιδιαίτερα χρήσιμες στην συνέχεια της παρούσας ανάλυσης όπου θα γίνει χρήση της φασματοσκοπίας EPR. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι ημιζωής για οπές και ηλεκτρόνια συνεπάγεται με αύξηση των σημάτων EPR αλλά η μεγαλύτερη ευκινησία φορέων ίσως οδηγήσει στην μη-ανίχνευση τους.

1.1.3.1.8 Προσμίξεις με Αλουμίνιο και Λανθάνιο

Η εισαγωγή προσμίξεων σε υλικά ξεκίνησε στον κλάδο της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης ως ένα εργαλείο τροποποίησης της πυκνότητας φορέων, του κρυσταλλικού πλέγματος και των ατελειών του χωρίς όμως να καταστρέφεται η μήτρα του υλικού⁴¹. Για το SrTiO₃, η νόθευση με ιόντα διαφορετικού σθένους και μεγέθους στα σημεία Α ή και Β του περοβσκίτη διαταράσσει τα οκτάεδρα TiO₆ και συνεπώς τα κατιόντα Ti³⁺ τα οποία δρουν ως κέντρα ηλεκτρονίων. Στα πλαίσια φωτοκατάλυσης, τα κέντρα αυτά προάγουν την επανασύνδεση φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων και η διαταραχή των οκταέδρων εμποδίζει την διαδικασία αυτή⁴¹. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπίζεται η πυκνότητα ηλεκτρονίων και μαζί με αυτήν η ενέργεια fermi του υλικού, διαμορφώνοντας ανάλογα τις ενεργειακές ζώνες και το ενεργειακό χάσμα⁴¹. Αυτό εισάγει καινούργιους μηχανισμούς στους φορείς αγωγιμότητας και χρησιμοποιείται για την προώθηση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής⁴¹. Η τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος επηρεάζει επίσης και τον μηχανισμό εκκίνησης φωτοκαταλυτικών διεργασιών αφού καθορίζει

το μήκος κύματος απορρόφησης του υλικού. Σε τεχνολογίες πράσινης ενέργειας που χρησιμοποιούν (ή προσομοιώνουν) ηλιακό φως, είναι πολύ σημαντικό το υλικό να έχει μεγάλη απορρόφηση στο UV αλλά και στο ορατό (όπως προαναφέρθηκε). Κανένα από τα δύο χαρακτηριστικά δεν θεωρείται δεδομένο σε ημιαγωγούς και μονωτές. Επομένως εισάγονται προσμίξεις για να επιτευχθούν τα χαρακτηριστικά αυτά²⁴. Το καθαρό υλικό SrTiO_3 παρουσιάζει αξιοσημείωτη δομική σταθερότητα και απορροφάει στο UV με ένα ευρύ ενεργειακό χάσμα και παρόλα αυτά δεν αξιοποιούνται επαρκώς οι οπτικές του δυνατότητες. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως με προσμίξεις ενός στοιχείου μετάπτωσης (π.χ. Al) και με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας, επεκτείνεται η απορρόφηση του υλικού στο ορατό φως και η απόδοση του συστήματος πλησιάζει το 100% (πίνακας 1.1). Πέραν αυτού, έχει μελετηθεί πως η ταυτόχρονη παρουσία διαφορετικών προσμίξεων σε πλεγματικές θέσεις Ti σταθεροποιεί περαιτέρω τις οξειδωτικές καταστάσεις του συγκαταλύτη μέσω εναλλαγής φορτίων⁴². Συγκεκριμένα, ενεργοποιείται ένας μηχανισμός όπου ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας μέσω ενεργειακών καταστάσεων που εισάγουν οι προσμίξεις μέσα στο χάσμα. Έτσι αξιοποιούνται φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από αυτό που αντιστοιχεί στο χάσμα και ταυτόχρονα ενεργοποιούνται ευκολότερα αντιδράσεις με δυναμικό οξειδοαναγωγής μέσα στο χάσμα. Στην πράξη, τέτοια εξεζητημένα συστήματα με ταυτόχρονες προσμίξεις Ir, Sb και Al παρουσιάζουν απορρόφηση μέχρι ~600nm ενώ η κβαντική τους απόδοση στα 420nm αγγίζει το 73%⁴². Η εξαιρετική απόδοση οφείλεται στον έλεγχο της μικροδομής με σωματίδια ~300nm και προσθήκη συγκαταλύτη. Το επίτευγμα είναι αντιπροσωπευτικό της ευρύτερης κατηγορίας που αφορά τον έλεγχο του ενεργειακού χάσματος με την εισαγωγή προσμίξεων από στοιχεία μετάπτωσης. Το βασικό στοιχείο στην κατηγορία αυτή είναι πως το ποσοστό προσμίξεων πρέπει να είναι χαμηλό ώστε να εμποδίζεται η επανασύνδεση φωτοεπαγόμενων φορτίων, να τροποποιείται κατάλληλα η επιφάνεια των κρυσταλλιτών και να είναι διακρίσιμες οι αντίστοιχες περιοχές οξειδοαναγωγής.

Σε μια διαφορετική πηγή της βιβλιογραφίας, το ίδιο πρόβλημα περιγράφεται ως έλεγχος της των ατελειών (defect-chemistry control)⁴³. Το πρόβλημα ξεκινάει με τα οκτάεδρα TiO_6 τα οποία παγιδεύουν πολύ εύκολα ηλεκτρόνια χάρει στην γεωμετρία και την ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων. Έτσι σχηματίζονται κέντρα ηλεκτρονίων Ti^{3+} τα οποία δεν επιτρέπουν σε φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια να φτάσουν στην επιφάνεια του υλικού και να εμπλακούν σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες. Όπως προαναφέρθηκε, η συμμετρία και η ισχύς των οκταέδρων TiO_6 μπορεί να αλλοιωθεί μέσω ατελειών. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος που γίνεται αυτό είναι μέσω εισαγωγής ιόντων με μικρότερο σθένος από το Ti^{4+} (όπως Ga, Al κλπ.). Οι προσμίξεις αποτελούν εκ φύσεως ένα είδος ατέλειας και όταν αφορούν αντικατάσταση σημείων B του περοβσκίτη, δημιουργούν μικρά κέντρα ηλεκτρονίων που μπορούν να εξασθενήσουν την επιρροή των οκταέδρων. Παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί πρόσφατα πως η εισαγωγή επιπλέον ιόντων υψηλότερου σθένους (5+) δημιουργεί μια ευρύτερη συμμετρία που αποσταθεροποιεί την συμμετοχή των οξυγόνων από τα οκτάεδρα και επιτρέπει την διέλευση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων από τα Ti^{4+} κέντρα (εάν το μέγεθος των ιόντων πληροί συγκεκριμένα κριτήρια).

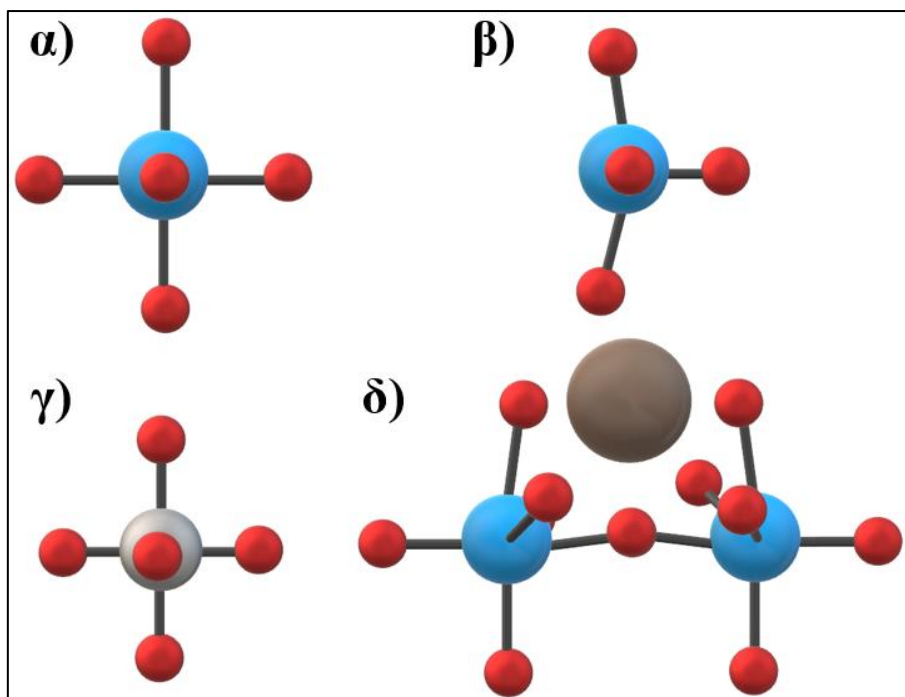


Σχήμα 1. 7: Επίδραση στην Density of States του SrTiO_3 από προσμίξεις λανθανίου (αριστερά)⁸ και αλουμινίου (δεξιά)⁴⁴. Το λανθάνιο προκαλεί μετατόπιση της ενέργειας fermi προς την ζώνη αγωγιμότητας ενώ το αλουμίνιο προς την ζώνη σθένους.

Όπως φαίνεται και από την προαναφερθείσα βιβλιογραφία, η νόθευση SrTiO_3 με αλουμίνιο θεωρείται σημαντικό βήμα προς την εξέλιξη του υλικού καθώς επιφέρει επιθυμητές μεταποιήσεις στην δομή των ενεργειακών ζωνών του. Υπάρχει επίσης εκτεταμένη βιβλιογραφία με διάφορες περαιτέρω επεξεργασίες και μετατροπές που επιφέρουν πολύ καλά φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα⁴⁵⁻⁴⁹. Η εισαγωγή των ιόντων Al^{3+} γίνεται με την αντικατάσταση των Ti^{4+} στα πλεγματικά σημεία B του περοβσκίτη, όπως προαναφέρθηκε. Τα κατιόντα Al^{3+} έχουν μικρότερη ιοντική ακτίνα από τα Ti^{4+} και ως αποτέλεσμα, κατά την αντικατάσταση δημιουργούνται παραμορφώσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα που επηρεάζουν την ηλεκτρονιακή δομή του SrTiO_3 . Πέραν από την μείωση των κέντρων Ti^{3+} , διεύρυνση απορρόφησης στο ορατό, αύξηση κινητικότητας και χρόνου ημιζωής φωτοεπαγόμενων φορτίων και μείωση απωλειών που αναλύθηκαν για όλες τις προσμίξεις με στοιχεία μετάπτωσης, οι προσμίξεις αλουμινίου έχουν μελετηθεί συγκεκριμένα για την αύξηση της σταθερότητας του υλικού σε φωτοκαταλυτικούς κύκλους. Συγκεκριμένα, οι προσμίξεις ιόντων αλουμινίου (Al^{3+}) εισάγουν νέες ενεργειακές καταστάσεις, μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού, κοντά στην ζώνη σθένους (σχήμα 1.7 δεξιά). Αυτό βοηθά στην παγίδευση οπών και την καθυστέρηση επανένωσης φωτοεπαγόμενων οπών/ηλεκτρονίων⁴⁴. Σε επόμενο βήμα, σε έρευνα των H. Lyu et al., όταν το Al-doped SrTiO_3 εμπλουτίστηκε επιφανειακά με συγκαταλύτη RhCrO_x και υποβλήθηκε σε συνεχόμενους κύκλους φωτο-εναπόθεσης CoOOH ⁵⁰. Κατά την διαδικασία αυτή, διατήρησε πάνω από το 80% της αρχικής του δραστηριότητας μετά από 1300 ώρες συνεχείς ακτινοβολήσης από προσομοιωμένο ηλιακό φως. Ο μηχανισμός της αξιοσημείωτης αυτής σταθερότητας πηγάζει από τα ιόντα Al^{3+} του πλέγματος. Οι παραμορφώσεις που προκαλούν φαίνεται να δημιουργούν ένα σύνολο

ενεργειακών διαδρομών που εξομαλύνει την ανακύκλωση των φορέων του υλικού. Επίσης, το Al-doped SrTiO₃ φαίνεται να παρουσιάζει αυξημένους πληθυσμούς υδροξυλομάδων, οι οποίες ευνοούν τις αντιδράσεις διάσπασης του νερού⁴⁶.

Παρόλο που η αντικατάσταση πλεγματικών σημείων B στον περοβσκίτη SrTiO₃ είναι πολύ διαδεδομένη τεχνική, υπάρχει αξιοσημείωτη βιβλιογραφία που αφορά αντικατάσταση σημείων A και η τεχνική αυτή επιφέρει επίσης υψηλές αποδόσεις. Καταρχάς, υπάρχει θεμελιώδης διαφορά στις προσμίξεις σημείων A και τις παραμορφώσεις που προκαλούν. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.8δ, τα ιόντα Sr²⁺ είναι σε θέση να επηρεάσουν μαζικά τα οκτάεδρα TiO₆. Συγκεκριμένα, η αντικατάστασή τους από μικρότερα ιόντα λανθανίου προκαλεί συρρίκνωση της μοναδιαίας κυψελίδας και μείωση της πλεγματικής σταθεράς⁵. Αυτό συνεπάγεται με ταυτόχρονη παραμόρφωση αρκετών οκταέδρων της κυψελίδας και καθιστά το λανθάνιο ισχυρό αποσταθεροποιητή των κέντρων Ti⁴⁺, τα οποία παγιδεύουν φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, η αντικατάσταση προϋποθέτει την δημιουργία VOs στο πλέγμα και την μετατόπιση της ενέργειας fermi προς την ζώνη αγωγιμότητας (σχήμα 1.7 αριστερά), στοιχεία που συμβάλλουν στον διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων οπών – ηλεκτρονίων^{5,8}. Αυτοί είναι οι πιθανοί λόγοι που φαίνεται να αυξάνουν την φωτοκαταλυτική επίδοση του La-doped SrTiO₃ έως και 500% σε σχέση με καθαρό SrTiO₃⁵¹. Όσον αφορά την σταθερότητα συναρτήσει του χρόνου, δεν έχουν γίνει τόσο εκτεταμένες έρευνες όσο στο Al-doped αλλά σε κύκλους μέχρι 18 ώρες, το La-doped δείχνει καλή σταθερότητα με μικρές απώλειες⁵. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ικανά να προκαλέσουν το ενδιαφέρον και ίσως να επιφέρουν περαιτέρω μελέτη στο υλικό και στο μέλλον να μπορεί να γίνει ισάξια σύγκριση με το Al-doped ώστε να αναπτυχθεί η καλύτερη τεχνολογία για παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 1. 8: α) Απεικόνιση οκταέδρου TiO₆ και πιθανών παραμορφώσεων λόγω β) δημιουργίας VO, γ) αντικατάσταση Ti⁴⁺ από μικρότερα ιόντα Al³⁺ (για την αντιστάθμιση των φορτίων θα δημιουργηθεί VO κάπου στο ευρύτερο περιβάλλον του Al³⁺), και δ) αντικατάσταση Sr²⁺ από μικρότερα ιόντα La³⁺ (τα ιόντα Sr²⁺ σχηματίζουν κύβο γύρω από τα οκτάεδρα όπως

απεικονίζεται στο σχήμα 1.3β). Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα οξυγόνου, με γαλάζιο τα άτομα τιτανίου, με ασημί του αλουμινίου και με καφέ του λανθανίου.

Η πειραματική ανίχνευση των προσμίξεων στα υλικά είναι μια διαδικασία με πολλές μορφές και βαθμούς δυσκολίας, που αλλάζουν ανάλογα με το στοιχείο πρόσμιξης και το ποσοστό. Καταρχάς, για μεγάλα ποσοστά προσμίξεων (>5%) υπάρχει περίπτωση να σχηματιστούν ετεροδομές μέσα στο υλικό και να είναι ευδιάκριτες μέσω σχηματισμού καινούργιων κορυφών σε τεχνικές χαρακτηρισμού XRD και φασματοσκοπία Raman. Για μικρότερα ποσοστά οι τεχνικές αυτές μπορούν να ανιχνεύσουν την επίδραση των προσμίξεων αλλά όχι να τις ποσοτικοποιήσουν. Στην βιβλιογραφία της παρούσας υποενότητας, η τεχνική XRD προσφέρει ανάλυση της μοναδιαίας κυψελίδας του υλικού και ως εκ τούτου, η παραμόρφωση των δομικών στοιχείων αποδίδεται στην επιτυχή εισαγωγή στοιχείων πρόσμιξης^{5,43}. Επίσης, αρκετά διαδεδομένος τρόπος ανίχνευσης για τα Al-doped υλικά είναι η φασματοσκοπία Raman η οποία παρουσιάζει καινούργια μπάντα κορυφών στα 800 cm^{-1} που αποδίδεται ως χαρακτηριστική ιδιότητα του αλουμινίου^{42,48}. Για άμεση ανίχνευση των στοιχείων πρόσμιξης αλλά και ποσοτικοποίησης τους, είναι αναγκαία η χρήση πιο περίπλοκων τεχνικών χαρακτηρισμού και ανάλυσης. Ο φθορισμός ακτίνων X (XRF) μπορεί να δώσει ακριβή ποσοστά προσμίξεων εφόσον τα στοιχεία δεν έχουν παραπλήσιο ατομικό βάρος (όπως στην περίπτωση του Al-SrTiO_3)^{42,51}. Παρόλα αυτά, οι πιο διαδεδομένες τεχνικές ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης προσμίξεων είναι οι φασματοσκοπίες επαγωγικού πλάσματος (ICP) και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)^{5,43,45-48,50}.

Συνοψίζοντας τα ευρήματα της βιβλιογραφίας, έχουν προταθεί διάφορα ποσοστά και είδη νόθευσης του περοβσκίτη SrTiO_3 με σκοπό την παραμόρφωση των οκταέδρων TiO_6 και την τροποποίηση των ενεργειακών ζωνών του ώστε σε διεργασίες φωτοκατάλυσης να δημιουργούνται περισσότερα φωτοεπαγόμενα φορτία και να είναι πιο ευκίνητα. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των υλικών με προσμίξεις χωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες. Η πρώτη αφορά την in-situ νόθευση όπου το υλικό – μήτρα αναμιγνύεται (κατά την σύνθεση) με πρόδρομη ένωση του στοιχείου πρόσμιξης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται μέθοδοι όπως Pechini, sol-gel, hydrothermal και solvothermal^{1,4,14}. Η δεύτερη κατηγορία αφορά διάχυση στοιχείων πρόσμιξης σε δεύτερο στάδιο με χημική ή θερμική κατεργασία^{1,4,14}. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP) για την παραγωγή του περοβσκίτη SrTiO_3 με προσμίξεις αλουμινίου και λανθανίου. Η τεχνολογία FSP προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα στην παραγωγή φωτοκαταλυτικών υλικών. Ο έλεγχος της μορφολογίας των σωματιδίων αποτελεί ένα από αυτά. Σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου μας έχει παρασκευαστεί σύστημα TiO_2 με μέγεθος 3nm και εμβαδόν ειδικής επιφάνειας (SSA) $360\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ⁵². Εντυπωσιακό αποτέλεσμα έχει επιτευχθεί και με την περοβσκιτική δομή NaTaO_3 όπου παρασκευάστηκαν σωματίδια με μέγεθος $\sim 13\text{nm}$ και SSA $62\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ²⁰. Σημαντικό γεγονός αποτελεί πως στις παρασκευές αυτές, πάνω στα υλικά που αναφέρθηκαν εναποτέθηκαν επιφανειακή επικάλυψη (core-shell) και

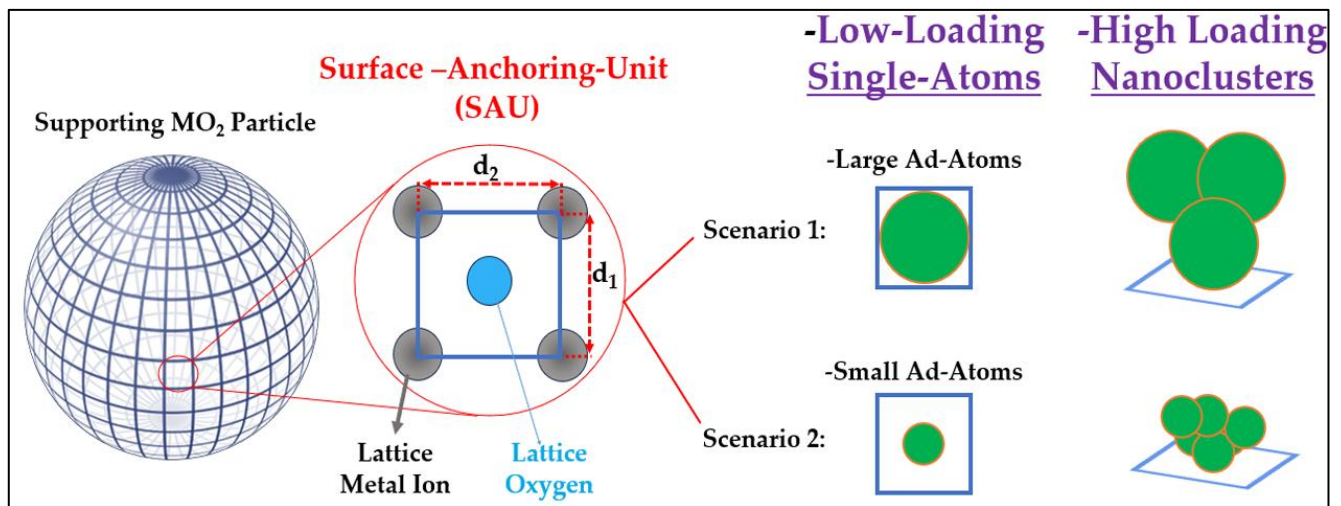
επιφανειακοί συγκαταλύτες αντίστοιχα. Η εναπόθεση έγινε *in situ* σε μονοσταδιακές διαδικασίες. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Στα πλαίσια σύνθεσης του SrTiO_3 , έχουν μελετηθεί πρωτόκολλα για έλεγχο των πληθυσμών VO, που αποτελούν βασικό εργαλείο ενίσχυσης της φωτο-αντιδραστικότητας του υλικού^{12,53}. Επίσης, έχουν αναπτυχθεί πρωτόκολλα επιτυχούς και ελεγχόμενης νόθευσης του SrTiO_3 με λανθάνιο και σχηματισμού ετεροδομής με οξείδια του χαλκού⁵¹. Αξιοποιώντας αυτές τις δυνατότητες του FSP, στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε πρωτόκολλο παρασκευής SrTiO_3 με προσμίξεις αλουμινίου και λανθανίου αλλά και ταυτόχρονη εναπόθεση επιφανειακών συγκαταλυτικών στοιχείων χαλκού.

1.1.4 Επιφανειακοί Συγκαταλύτες

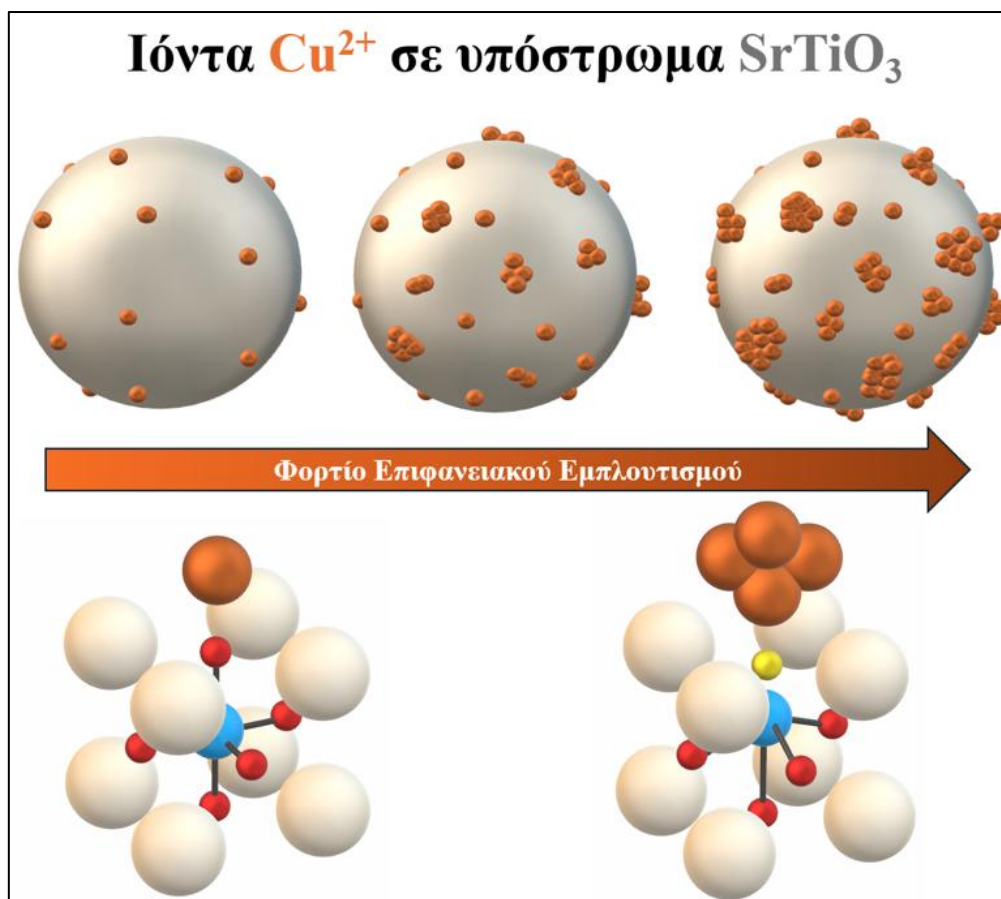
Τα φωτοκαταλυτικά υλικά που έχουν συζητηθεί μέχρι στιγμής έχουν επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στα πλαίσια της φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου όμως για να επιτευχθούν οι επιδόσεις αυτές, είναι αναγκαία η προσθήκη συγκαταλύτη στο εκάστοτε σύστημα (πίνακας 1.1). Η διαδικασία προσθήκης του συγκαταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα κατά την χρήση του φαίνεται να λειτουργεί μεν, όμως τα άτομα του συγκαταλύτη δεν αγκυρώνονται απαραίτητα καλά στην επιφάνεια του υλικού και έτσι δεν αξιοποιείται πλήρως η δράση τους⁴. Αυτό δημιούργησε ανάγκη παρασκευής “ready to use” συστημάτων καταλύτη-συγκαταλύτη. Κατά την παρασκευή αυτών των συστημάτων, είναι πολύ σημαντική η επιλογή του στοιχείου συγκαταλύτη αλλά και η μορφολογία του. Οι πιο συχνοί συγκαταλύτες είναι ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ag, Au) τα οποία όμως αυξάνουν το κόστος παρασκευής και έτσι πρόσφατα ξεκίνησε η μελέτη και χρήση άλλων μετάλλων (π.χ. Cu, Ni, Co, Sn, Bi) τα οποία μάλιστα παρουσιάζουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα⁴. Ο λόγος που τα ευγενή μέταλλα χρησιμοποιούνται ευρέως είναι επειδή τείνουν να προσλαμβάνουν εύκολα ηλεκτρόνια και να σταθεροποιούνται σε μηδενικό σθένος, προάγοντας έτσι τον διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων φορτίων⁴. Όμως όπως φαίνεται και στον πίνακα 1.1, μια από τις υψηλότερες επιδόσεις παραγωγής υδρογόνου έχει επιτευχθεί από TiO_2 με επιφανειακό συγκαταλύτη Cu. Παρόλα αυτά, η επιλογή κατάλληλου επιφανειακού συγκαταλύτη δεν κρίνεται άμεσα από την χημική ομάδα αλλά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής και την θέση του σε σχέση με τις ενεργειακές ζώνες του υποστρώματος⁴. Για παράδειγμα, τα στοιχεία Pd και Ag παρουσιάζουν πιο εύκολη οξείδωση σε σχέση με τα Pt και Au, γεγονός που οφείλεται στο πιο αρνητικό δυναμικό οξειδοαναγωγής τους (σχήμα 1.2). Παράλληλα, το δύσκολο εγχείρημα στην χρήση μη-ευγενών μετάλλων είναι να επιτευχθεί καλή διασπορά επιφανειακών ατόμων κατά την αγκύρωση τους και έτσι να υπάρχει καλύτερη κινητικότητα φορέων κατά την οξειδοαναγωγή τους²². Ο μηχανισμός εναπόθεσης συγκαταλυτών σε επιφάνειες περοβσκιτών και οξειδίων μετάλλων συζητείται στο πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης Spyrou et al⁴.

Ο μηχανισμός που διέπει την αγκύρωση στοιχείων στην επιφάνεια, βασίζεται στην γεωμετρία της επιφάνειας του υποστρώματος και πιο συγκεκριμένα, στις μονάδες αγκύρωσης (Surface Anchoring Units

– SUA). Σε περοβσκίτες και μεταλλικά οξειδία τύπου MO_2 , η επιφάνεια απαρτίζεται από άτομα οξυγόνου που συνδέονται σε τέσσερα μεταλλικά κατίοντα (σχήμα 1.3α). Η διαθέσιμη επιφάνεια αγκύρωσης που σχηματίζουν ορίζεται στο εύρος $0.1 - 1 \text{ nm}^2$. Εάν στο υλικό εναποτίθενται κατά μέσο όρο ≤ 1 στοιχεία ανά SAU τότε η εναπόθεση χαρακτηρίζεται από μονομερή ενώ για στοιχεία > 1 ανά SAU, δημιουργούνται συνθήκες που ευνοούν τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Τα μοναδιαία άτομα έχουν μεγάλη ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας και τείνουν να σχηματίζουν συστάδες αν δεν σταθεροποιηθούν από πηγάδια δυναμικού που θέτουν οι ατέλειες, τα VOs και άλλα σημεία αγκύρωσης του υποστρώματος. Επίσης πρέπει τα ποσοστά ατόμων αγκύρωσης να παραμείνουν χαμηλά ώστε οι αλληλεπιδράσεις τους να μην επισκιάζουν τα δυναμικά σταθεροποίησης της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά ποσοστά επιφανειακής εναπόθεσης (εικόνα 1.4) τα άτομα συγκαταλύτη μπορούν να σταθεροποιηθούν σε πλεγματικά άτομα οξυγόνου αλλά και σε VOs. Σε μεγαλύτερα ποσοστά εναπόθεσης, τα VOs και άλλες ατέλειες τείνουν να γίνονται κέντρα συσσωμάτωσης των ατόμων συγκαταλύτη. Συνεπώς, η μέθοδος εναπόθεσης πρέπει να εκμεταλλευτεί αυτές τις ατέλειες κατάλληλα για να δημιουργήσει συνθήκες υψηλής διασποράς αλλά και σταθερότητας στα άτομα της επιφάνειας. Οι μέθοδοι παρασκευής διακρίνονται σε δύο ευρύτερες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά τις υγρές μεθόδους οι οποίες επιτρέπουν την ρύθμιση του pH, της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης και της θερμοκρασίας ώστε να αγκυρωθούν ελεγχόμενα τα στοιχεία στην επιφάνεια. Η δεύτερη κατηγορία σχετίζεται με ξηρές μεθόδους εναπόθεσης οι οποίες προσφέρουν έλεγχο στην δοσολογία και την διασπορά των στοιχείων ενώ έχουν πλεονέκτημα σε μεγαλύτερες κλίμακες. Μεταξύ αυτών ξεχωρίζει η μέθοδος πυρόλυσης φλόγας (Flame Spray Pyrolysis – FSP) η οποία επιτρέπει ταυτόχρονα την δημιουργία υποστρώματος και τον επιφανειακό εμπλουτισμό.



Εικόνα 1. 3: Αναπαράσταση του μηχανισμού αγκύρωσης στοιχείων ανά μονάδα επιφάνειας στο υπόστρωμα. Υποθέτοντας ότι η αγκύρωση των στοιχείων γίνεται στο άτομο οξυγόνου της κάθε SAU, τότε σε χαμηλά φορτία, 1 στοιχείο ή λιγότερο αγκυρώνεται ανά SAU. Αυτό αντιστοιχεί σε διαμόρφωση συν-καταλύτη με μοναδιαία άτομα (single atoms). Σε υψηλότερα φορτία όπου υπάρχουν >1 στοιχεία ανά SAU, σχηματίζονται νανοπλειάδες (nanoclusters), όπου ο βαθμός συσσωμάτωσης καθορίζεται από τα σχετικά μεγέθη της SAU και του στοιχείου αγκύρωσης. Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων επιτρέπουν τον σχηματισμό μεγαλύτερων δομών, τότε αρχίζουν να σχηματίζονται μικρά νανοσωματίδια⁴.



Εικόνα 1. 4: Πάνω: Ποιοτική αναπαράσταση της μορφολογίας των ιόντων Cu^{2+} συναρτήσει του φορτίου επιφανειακού εμπλουτισμού, Κάτω: Αναπαράσταση αγκύρωσης μονομερών και πλειάδων στα αντίστοιχα SAU της επιφάνειας του SrTiO_3 . Με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα άτομα Sr, με γαλάζιο τα άτομα Ti, με κόκκινο τα άτομα O, με χρυσό το VO και με καφέ χρώμα τα άτομα Cu.

1.1.4.1 Χαλκός και Βισμούθιο ως Επιφανειακοί Συγκатаλύτες

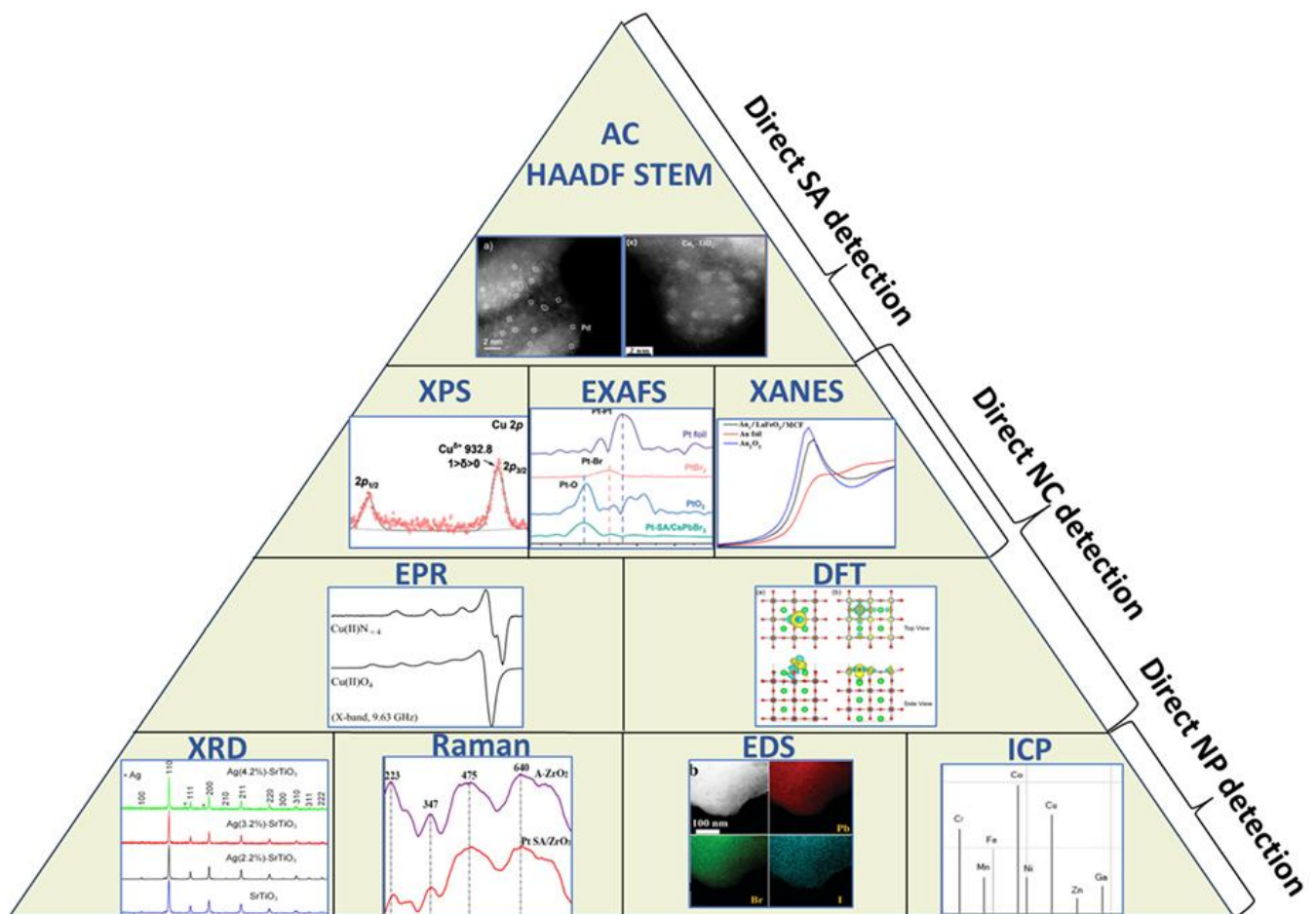
Η επιλογή στοιχείων επιφανειακού συγκαταλύτη είναι μια διαδικασία κατά την οποία παίζει σημαντικό ρόλο το δυναμικό οξειδοαναγωγής του στοιχείου και της σχετικής του θέσης με τις ενεργειακές ζώνες του υποστρώματος, όπως προαναφέρθηκε. Στην περίπτωση του SrTiO_3 , όλα τα βασικά στοιχεία συγκαταλυτών του σχήματος 1.2 βρίσκονται εντός του ενεργειακού του χάσματος. Για σκοπούς προοπτικών εφαρμογής σε μεγαλύτερη κλίμακα που αναλύθηκαν παραπάνω, αποφεύχθηκαν τα ευγενή μέταλλα. Τα αμέσως πιο αναγωγικά στοιχεία είναι ο χαλκός και το βισμούθιο, τα οποία επίσης βρίσκονται περίπου στην μέση του ενεργειακού χάσματος του SrTiO_3 αλλά και κοντά στο δυναμικό της αντίδρασης HER. Αυτό δύναται να βοηθήσει στο έπακρο την δέσμευση φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων από τα στοιχεία και στην συνέχεια, την συμμετοχή τους σε κύκλους οξειδοαναγωγής κατά την παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι ενεργειακές καταστάσεις των επιφανειακών στοιχείων δύναται να αλληλοεπιδράσουν ευνοϊκά με τις ενεργειακές ζώνες του υλικού μέσω φαινομένων “Band Bending” που θα αναλυθούν στο κεφάλαιο 3. Επομένως, αυτά καθιστούν τον χαλκό και το βισμούθιο ιδανικούς επιφανειακούς συγκαταλύτες για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 1. 5: Αναφορές για υλικά TiO_2 και SrTiO_3 με επιφανειακούς συγκαταλύτες, την μορφή των συγκαταλυτών, την μέθοδο εναπόθεσης τους, την κύρια μέθοδο ανίχνευσης και την εφαρμογή τους (όπου αναφέρονται).

Συγκαταλύτης Υπόστρωμα	Μορφή Συγκαταλύτη	Μέθοδος Εναπόθεσης	Μέθοδος Ανίχνευσης	Φωτοκαταλυτική Διεργασία	Βιβλιογραφική Αναφορά
Pt TiO_2	Νανოსωματίδια	FSP	HAADF STEM, HRTEM	Παραγωγή H_2	[54]
Cu TiO_2	Μονομερή, Νανοπλειάδες	MOF	HAADF STEM / EDS, EPR	Παραγωγή H_2	[55]
Bi TiO_2	Νανოსωματίδια	Solvothermal	XRD, TEM	Αναγωγή CO_2	[56]
Rh/Cr $\text{Al}(0.1\%)\text{SrTiO}_3$	Νανοπλειάδες	Photodeposition	STEM / EDS	Παραγωγή H_2	[49]
CuO SrTiO_3	-	Wet Impregnation	TEM, EDX, XPS	Παραγωγή H_2	[25]
Au $\text{Nb}(7\%)\text{SrTiO}_3$	Μονομερή	Sputtering	STEM / MBE / RHEED / LEED	-	[57]
Ni $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$	Μονομερή, Νανοπλειάδες	E-Beam Evaporation	STEM, VB- PES, DFT	-	[58]
Bi SrTiO_3	Νανοςωματίδια	Polyol Reduction	HRTEM, XRD	Cr(VI) reduction, Tetracycline degradation	[59]

Παρά τα ευνοϊκά δυναμικά οξειδοαναγωγής, δεν υπάρχει επαρκής βιβλιογραφία για τα στοιχεία Cu και Bi σε επιφάνεια SrTiO_3 αλλά ούτε και σε TiO_2 . Συγκεκριμένα, στο TiO_2 υπάρχουν αναφορές για νανοςωματίδια ευγενών μετάλλων (Pt) ως επιφανειακό συγκαταλύτη στην παραγωγή υδρογόνου. Υπάρχει επίσης αναφορά για χαλκό και βισμούθιο σε ολιγομερή και νανοςωματίδια αντίστοιχα. Ο χαλκός φαίνεται να ενίσχυσε την παραγωγή υδρογόνου στο TiO_2 ενώ το βισμούθιο την αναγωγή CO_2 . Τα νανοςωματίδια βισμούθιου φαίνεται να ενίσχυσαν και την αναγωγική δράση του SrTiO_3 σε ανάλογη έρευνα (πίνακας 1.5). Αντίστοιχα, η επιφανειακή εναπόθεση CuO ενίσχυσε την παραγωγή υδρογόνου από SrTiO_3 . Παρόλα αυτά, η βιβλιογραφία παραμένει ελλιπής και το πεδίο αυτό χρειάζεται περισσότερη μελέτη. Επίσης, σε αρκετές έρευνες δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα για την σωστή διαπίστωση της μορφολογίας των επιφανειακών συγκαταλυτών. Για παράδειγμα, οι Y. Zhang et al.²² αναφέρουν ρητά την εναπόθεση “Single Atoms” σε επιφάνεια TiO_2 , την οποία επιβεβαιώνουν με εικόνες HAADF-STEM. Όμως, όπως αναλύεται εκτενώς στο πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης A. Spyrou et al.⁴, η μικροσκοπία HAADF-STEM δύναται να παρουσιάσει λεπτομερώς την τοπική μορφολογία του υλικού αλλά χρειάζεται

συμπληρωματικές τεχνικές για να επιβεβαιώσουν το γενικό αποτέλεσμα. Η συμπληρωματική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω άρθρο είναι η φασματοσκοπία EPR, η οποία φανερώνει σήματα μονομερών αλλά και νανοπλειάδων (σύμφωνα με την ανάλυση των A. Spyrou et al.)²⁰. Η περίπτωση αυτή αναδεικνύει ένα πρόβλημα εξεζητημένων τεχνικών χαρακτηρισμού και ανάλυσης που χρειάζονται για να κατηγοριοποιηθούν οι επιφανειακοί συγκαταλύτες σε μονομερή / πλειάδες / σωματίδια (εικόνα 1.5). Λίγες τεχνικές έχουν την ικανότητα άμεσης ανίχνευσης και ταυτοποίησης στοιχείων. Στην περίπτωση του συγκαταλύτη χαλκού, η φασματοσκοπία έχει την ικανότητα αυτή επειδή τα κατιόντα Cu^{2+} έχουν παραμαγνητικό χαρακτήρα⁴. Ακόμα ένα πρόβλημα στην επιφανειακή εναπόθεση συγκαταλυτών, είναι οι απαιτητικές τεχνικές παρασκευής. Μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για αυτόν τον σκοπό αναφέρονται στον πίνακα 1.5. Μεταξύ αυτών, ξεχωρίζει η μέθοδος FSP η οποία παρέχει ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας του καταλύτη και του συγκαταλύτη⁴. Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η τεχνολογία FSP για παρασκευή SrTiO_3 σωματιδίων με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου σε διάφορα ποσοστά. Ακολούθησε λεπτομερής ταυτοποίηση μονομερών / νανοπλειάδων με την χρήση φασματοσκοπίας EPR και τα αποτελέσματα παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την διάκριση των ρόλων των μονομερών και των νανοπλειάδων στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου.



Εικόνα 1. 5: Τεχνικές χαρακτηρισμού μονομερών (SA), νανοπλειάδων (NC) και νανοσωματιδίων (NP) επιφανειακών συγκαταλυτών (Spyrou et al.)⁴.

1.2 Σκοπός της Παρούσας Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας ήταν η κατανόηση του ρόλου των νανοπλειάδων Cu και Bi ως συγκαταλύτες σε X:SrTiO₃ (X= Al, La) στην φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ από διάσπαση H₂O. Η σύνθεση των νανοϋλικών έγινε με την χρήση τεχνολογίας Flame Spray Pyrolysis νέας γενιάς που επιτρέπει τον σχηματισμό των κρυσταλλικών σωματιδίων X:SrTiO₃ και την εναπόθεση μη-κρυσταλλικών νανοπλειάδων Cu και Bi, σε ένα βήμα.

Στα πλαίσια αυτά μελετήθηκαν

- Οι αλληλεπιδράσεις των συγκαταλυτών Cu και Bi με τα X:SrTiO₃ (X=Al, La) με φασματοσκοπία Raman και EPR
- Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ από διάσπαση H₂O
- Η φωτοεπαγόμενη παραγωγή οπών και ηλεκτρονίων με In-Situ φασματοσκοπία ERP
- Ο μηχανισμός μεταφοράς φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό X:SrTiO₃ σε άτομα ή νανοπλειάδες Cu.

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα συζητείται ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης των διακριτών ρόλων των ατόμων Cu και νανοπλειάδων Cu και η συνέργεια με άτομα Bi.

2.Πειραματικές Μέθοδοι

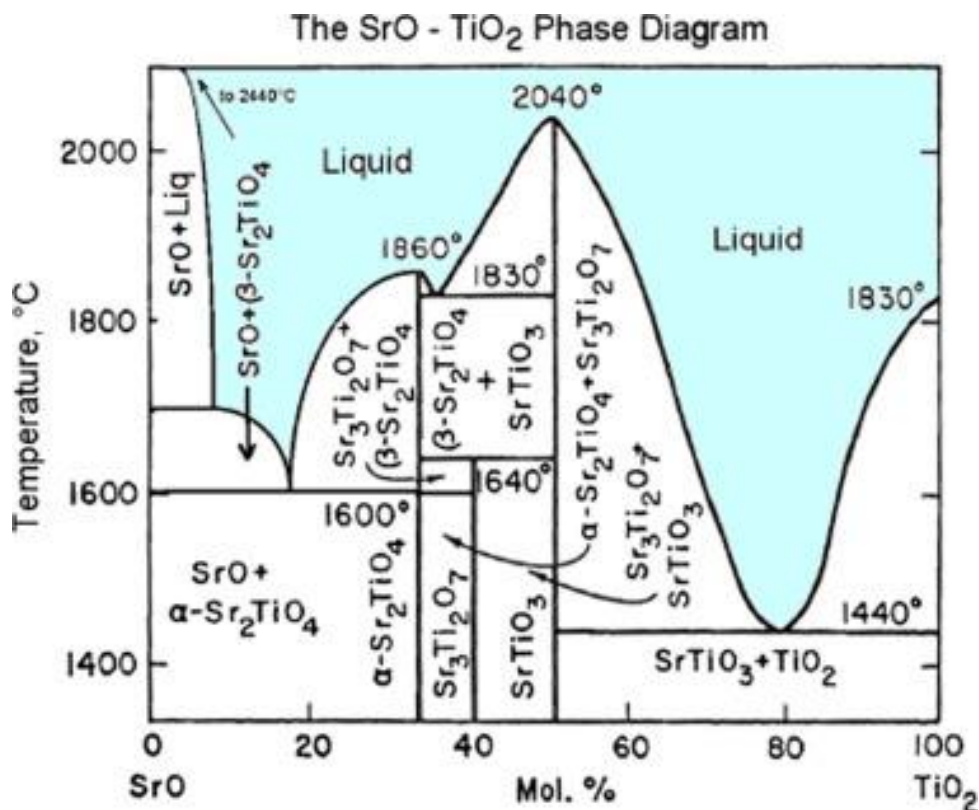
2.1 Τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας

2.1.1 Χημικά και Πρόδρομες Ενώσεις

Για την παρασκευή του SrTiO_3 χρησιμοποιήθηκαν οξικό στρόντιο (strontium acetate - SA, 97% Strem) και τιτανικό ισοπροποξείδιο (titanium (IV) isopropoxide - TTIP, 97% Aldrich). Για τις προσμίξεις αλουμινίου και λανθανίου χρησιμοποιήθηκαν τρι-αλκοξειδίο αλουμινίου (aluminum tri-sec butoxide - ATSB, 97% Aldrich) και ενυδατωμένο, προπανικό λανθάνιο (lanthanum acetate hydrate - LAH, 97% Aldrich) αντίστοιχα. Η επιφανειακή εναπόθεση έγινε με την χρήση τρι-ενυδατωμένο νιτρικό χαλκό (copper (II) nitrate trihydrate - CNT, 99.5% EMSURE) και πεντα-ενυδατωμένο νιτρικό βισμούθιο (bismuth (III) nitrate pentahydrate - BNP, 98% Aldrich).

2.1.2 Πειραματική Διάταξη

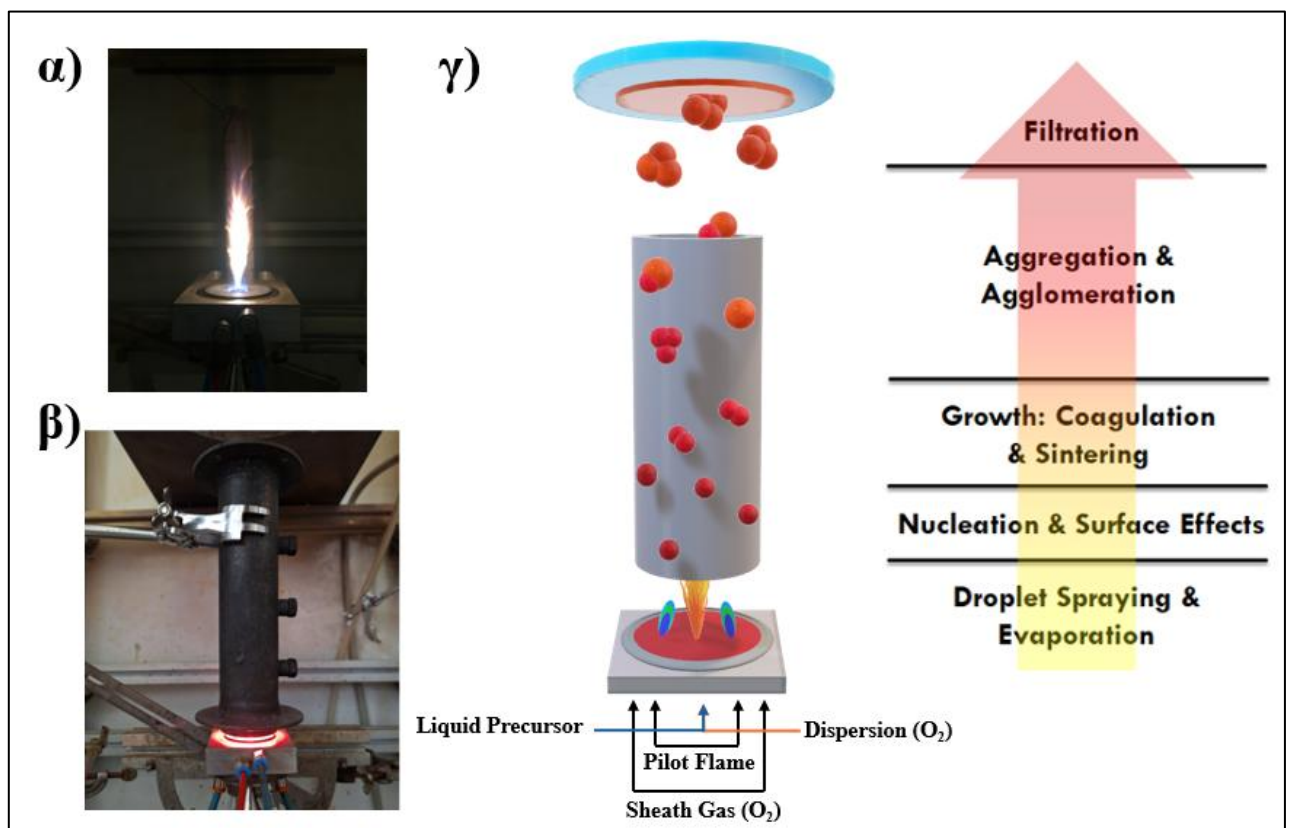
Η τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (Flame Spray Pyrolysis – FSP) είναι μια μέθοδος παρασκευής σωματιδίων με δυνατότητα επέκτασης σε βιομηχανική κλίμακα με πληθώρα εφαρμογών⁶⁰. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην παρασκευή μετάλλων και οξειδίων μετάλλων⁶⁰, όπως το SrTiO_3 που αφορά την παρούσα εργασία. Οι βασικές αρχές που διέπουν την παρασκευή σωματιδίων μέσω της τεχνολογίας FSP, περιγράφονται αναλυτικά σε πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης των C. Dimitriou et al⁶⁰. Η διαδικασία ξεκινάει με την ετοιμασία του διαλύματος πρόδρομων ενώσεων. Το διάλυμα διοχετεύεται στην φλόγα του FSP υπό υψηλή πίεση ώστε να επιτευχθεί μεγάλη διασπορά των ατόμων σε μικρά σταγονίδια. Στην συνέχεια, τα σταγονίδια αναφλέγονται με την βοήθεια βοηθητικής φλόγας, γεγονός που οδηγεί στην καύση των οργανικών διαλυτών και την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων στο περιβάλλον της φλόγας. Χάρεις των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν, τα μεταλλικά άτομα ξεκινούν να σχηματίζουν πυρήνες μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων. Συγκεκριμένα, η βάση της φλόγας στην οποία γίνεται η διασπορά, έχει θερμοκρασία στο εύρος 400 – 500°C. Αμέσως μετά η θερμοκρασία αυξάνει σε 2500 – 3000°C και προωθείται η πυρηνοποίηση των σωματιδίων. Ακολουθεί ο σχηματισμός κρυστάλλων σε θερμοκρασίες 1700 – 600°C και η αύξηση μεγέθους των σωματιδίων σε θερμοκρασίες 500 – 400°C. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η διαδικασία αυτή έχει συνολική διάρκεια ~10μs. Στον χρόνο αυτό, τα σωματίδια δεν προλαβαίνουν να αναπτύξουν υψηλές θερμοκρασίες και να ακολουθήσουν το θερμοκρασιακό προφίλ της φλόγας. Ως αποτέλεσμα, εκτός από την ονομαστική θερμοκρασία της φλόγας, υπάρχει και μια “effective” θερμοκρασία που αντιστοιχεί στα σωματίδια και είναι πολύ μικρότερη. Στην περίπτωση παρασκευής SrTiO_3 , αυτό σημαίνει πως η θερμοκρασία δεν επαρκεί για να αναπτύξει το υλικό δευτερεύουσες φάσεις, βάσει του σχήματος 2.1 (για αναλογία Sr-Ti: 50-50%).



Σχήμα 2. 1: Διάγραμμα Φάσεων για τον περοβσκίτη SrTiO₃ (R.C. Ropp et al.⁶¹).

Σύμφωνα με ανωτέρω στάδια του FSP (και την ανάλυση των C. Dimitriou et al.⁶⁰), μπορεί να επιτευχθεί λεπτομερής τροποποίηση συγκεκριμένων δομικών χαρακτηριστικών στο τελικό προϊόν, ελέγχοντας συγκεκριμένες παραμέτρους. Για παράδειγμα, το μέγεθος και η κρυσταλλικότητα ελέγχεται καταρχάς μέσω της συγκέντρωσης των πρόδρομων ενώσεων, όπου μικρότερη συγκέντρωση οδηγεί σε λιγότερα σωματίδια κατά την πυρήνωση και λιγότερη συσσώματωση. Επίσης, μεγάλη επιρροή στο μέγεθος και την κρυσταλλικότητα έχει το είδος των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην πρόδρομη ένωση. Πολύ σημαντικό ρόλο έχει και η επιλογή του διαλύτη των πρόδρομων ενώσεων καθώς η εκάστοτε διαφορά στην ενθαλπία συνεισφέρει διαφορετικά στην θερμοκρασία της φλόγας. Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι το ξυλένιο που προσφέρει διαφορά ενθαλπίας $\Delta_c H^0 = -4550 \text{ kJ mol}^{-1}$, το οξικό οξύ με $\Delta_c H^0 = -875 \text{ kJ mol}^{-1(62)}$ και η αιθανόλη με $\Delta_c H^0 = -1376 \text{ kJ mol}^{-1}$. Συνεπώς, ανάλογα με τον διαλύτη, καθορίζεται η ενέργεια της φλόγας και η καύση των σταγονιδίων του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης. Στο σημείο αυτό γίνεται προφανές πως ο ρυθμός ροής του διαλύματος (precursor flow, p) κατά την καύση έχει ταυτόχρονη επίδραση και στα δύο φαινόμενα. Όσον αφορά τον έλεγχο των ατελειών, βασικό χαρακτηριστικό αποτελεί το είδος του υλικού. Στον σχηματισμό οξειδίων (όπως το SrTiO₃), το οξυγόνο παρέχεται κατά την καύση ως αέριο διασποράς της pilot, της πρόδρομης ένωσης (dispersion flow, d) και της εξωτερικής ροής (sheath). Ελέγχοντας τις ποσότητες οξυγόνου που ρέουν μπορεί να δημιουργηθεί το κατάλληλο έλλειμα που θα οδηγήσει σε κενές θέσεις οξυγόνου (VOs). Επίσης, ο ρυθμός ροής καθορίζει και τον χρόνο που θα χρειαστούν τα σωματίδια για να ολοκληρώσουν τα στάδια

της καύσης (σχήμα 2.2). Εάν ο χρόνος αυτός δεν επαρκεί για να σχηματιστεί καλός κρύσταλλος τα συσσωματώματα θα παραμείνουν άμορφα, αυξάνοντας τις ατέλειες του υλικού. Ακόμα ένας πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η πίεση με την οποία διοχετεύονται τα υγρά στην κεφαλή του FSP. Μέσω της πίεσης, καθορίζεται ο όγκος των σταγόνων που διοχετεύονται στην καύση. Μια ικανοποιητικά μεγάλη πίεση θα σχηματίσει μικρά σταγονίδια στο ακροφύσιο της κεφαλής, η διασπορά θα είναι μεγαλύτερη και τα σωματίδια θα είναι μικρότερα. Αντιθέτως, μια μικρή πίεση επιτρέπει τον σχηματισμό μεγάλων σταγόνων στο ακροφύσιο που στην συνέχεια θα σχηματίσουν μεγαλύτερα σωματίδια. Σημαντικό ρόλο έχει και η προσθήκη σωλήνα εγκλεισμού γύρω από την φλόγα. Μέσω του σωλήνα και της απόστασης του από την κεφαλή καύσης (burner), ελέγχεται η εισροή ατμοσφαιρικού οξυγόνου στην φλόγα. Επίσης, προστατεύεται το θερμοκρασιακό προφίλ της φλόγας από ατμοσφαιρικές επιρροές.



Σχήμα 2. 2: Μέθοδος Single Nozzle Flame Spray Pyrolysis **α)** Ανοιχτού τύπου και **β)** Περίκλειστη με μεταλλικό σωλήνα, **γ)** Σχηματική αναπαράσταση των γεγονότων που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση⁶⁰.

2.1.3 Παραγωγή SrTiO₃ με προσμίξεις Αλουμινίου και Λανθανίου

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο που ανέπτυξαν οι A. Zindrou et al.⁶³, η σύνθεση του SrTiO₃ μέσω της τεχνικής Flame-Spray Pyrolysis (FSP) ξεκινά με ένα πρόδρομο διάλυμα συγκέντρωσης 0.2 M, το οποίο περιέχει οξικό στρόντιο (AS) και τιτανικό ισοπροποξείδιο (TTIP) διαλυμένα σε μείγμα οξικού οξέος και ξυλολίου, σε αναλογία 1:1 (πίνακας 2.1). Το διάλυμα διοχετεύεται μέσω σύριγγας σε κεφαλή καυστήρα

FSP μονού ακροφυσίου με ρυθμό 5 mL min^{-1} μαζί με ροή αερίου διασποράς 5 L min^{-1} . Ένας μεταλλικός σωλήνας μήκους 22 cm τοποθετείται πάνω από τον καυστήρα, αφήνοντας ένα κενό περίπου 1 cm . Έτσι διασφαλίζεται περιορισμένη εισροή οξυγόνου αλλά αρκετή ώστε να μην θεωρείται αυστηρά “enclosed” καύση. Μια πιλοτική φλόγα O_2 (4 L min^{-1}) και CH_4 (2 L min^{-1}) αναφλέγει τον ψεκάσμο, με την ροή οξυγόνου να δημιουργεί μία ατμόσφαιρα πλούσια σε αυτό. Επιπλέον, μία εξωτερική ροή οξυγόνου 5 L min^{-1} (sheath) ενισχύει περαιτέρω τις οξειδωτικές ιδιότητες της φλόγας και οδηγεί τα προϊόντα της φλόγας προς το φίλτρο, διευκολύνοντας την παραγωγή καλά δομημένων νανοκρυστάλλων SrTiO_3 και βοηθώντας τη συλλογή των σωματιδίων. Η απόσταση της κεφαλής καύσης με το φίλτρο συλλογής σωματιδίων (Burner to Filter Distance – BFD) ήταν σταθερή στα 75 cm . Η θερμοκρασία στο φίλτρο καταγραφόταν καθόλη την διάρκεια της καύσης και το κυμαινόταν στο εύρος $155 - 335^\circ\text{C}$. Για την εισαγωγή προσμίξεων αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε τρι-αλκοξειδίο αλουμινίου (ATSB) διαλυμένο σε ξυλένιο ενώ για τις προσμίξεις λανθανίου χρησιμοποιήθηκε προπανικό λανθάνιο (LAH) διαλυμένο σε οξικό οξύ. Στον παρακάτω πίνακα 2.1 παρουσιάζονται όλα τα υλικά που αφορούν την παρούσα εργασία με τις αντίστοιχες παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή τους στο FSP.

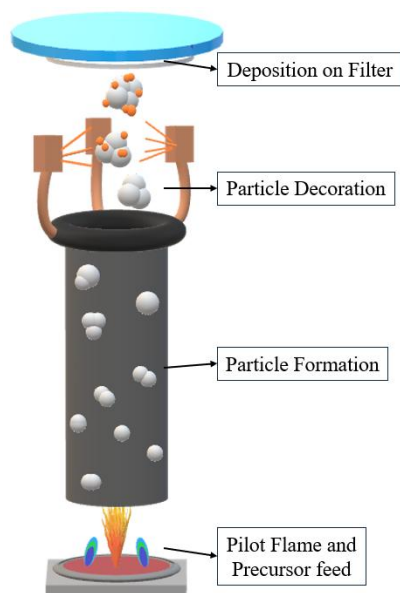
Πίνακας 2. 1: Παρασκευές όλων των υλικών SrTiO_3 με προσμίξεις αλουμινίου και λανθανίου, με τις αντίστοιχες παραμέτρους FSP.

Υλικό	Συγκέντρωση		Pilot		Sheath O_2 (L min^{-1})	Tube - Gap (cm)	BFD (cm)	Temp ($^\circ\text{C}$)
	Πρόδρομων Ενώσεων	Διαλύτες	Flame O_2/CH_4 (L min^{-1})	P/D (L min^{-1})				
SrTiO_3 Reference	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	Metal 22 - 1	75	280
	0.1M SA	Οξικό οξύ						
Al(1%) SrTiO_3	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	2/10	5	Metal 22 - 1	75	155
	0.1M SA	Οξικό οξύ						
	0.001 ATSB	Ξυλένιο						
Al(2%) SrTiO_3	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	2/10	5	Metal 22 - 1	75	155
	0.1M SA	Οξικό οξύ						
	0.002 ATSB	Ξυλένιο						
Al(4%) SrTiO_3	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	2/10	5	Metal 22 - 1	75	155
	0.1M SA	Οξικό οξύ						
	0.004 ATSB	Ξυλένιο						
Al(8%) SrTiO_3	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	2/10	5	Metal 22 - 1	75	155
	0.1M SA	Οξικό οξύ						
	0.008 ATSB	Ξυλένιο						
TiO_2	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	Metal 22 - 1	75	335
Al(0.5%) TiO_2	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	Metal 22 - 1	75	335
	0.0005 ATSB	Ξυλένιο						
Al(1%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	Metal	75	335

TiO₂	0.001 ATSB	Ξυλένιο				22 - 1		
Al(2%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	Metal	75	335
TiO₂	0.002 ATSB	Ξυλένιο				22 - 1		
Al(0.5%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο				Metal		
SrTiO₃	0.1M SA	Οξικό οξύ	4/2	5/5	5	22 - 1	75	290
	0.0005 ATSB	Ξυλένιο						
Al(1%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο				Metal		
SrTiO₃	0.1M SA	Οξικό οξύ	4/2	5/5	5	22 - 1	75	290
	0.001 ATSB	Ξυλένιο						
Al(2%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο				Metal		
SrTiO₃	0.1M SA	Οξικό οξύ	4/2	5/5	5	22 - 1	75	290
	0.002 ATSB	Ξυλένιο						
La(1%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο				Metal		
SrTiO₃	0.1M SA	Οξικό οξύ	4/2	5/5	5	22 - 1	75	285
	0.001 LAH	Οξικό οξύ						

2.1.4 Παραγωγή La(1%)SrTiO₃ με επιφανειακή εναπόθεση νανοπλειάδων Cu και Bi

Τα νανοςωματίδια SrTiO₃ με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου παρήχθησαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο που ανέπτυξαν οι Spyrou et al.²⁰ σε πρόσφατη έρευνα τους. Η διαδικασία εκτελείται σε 1 στάδιο και απεικονίζεται στην εικόνα 2.1. Στην καινοτόμο αυτή τα ακροφύσια ψεκασμού συνδέονται με μια δεύτερη σύριγγα στην κεντρική αντλία. Η σύριγγα αυτή περιέχει διάλυμα της επιθυμητής πρόδρομης ένωσης σε αιθανόλη. Ως πρόδρομη ένωση για τον εμπλουτισμό με χαλκό χρησιμοποιήθηκε νιτρικός τρι-ενυδατωμένος χαλκός (CNT) ενώ για τον βισμούθιο χρησιμοποιήθηκε νιτρικό πεντα-ενυδατωμένο βισμούθιο (CNT). Τα ακροφύσια ψεκασμού τοποθετήθηκαν προσεκτικά ώστε να σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο εγγεγραμμένο σε κύκλο. Η γεωμετρία αυτή εξασφαλίζει την ομοιόμορφη επικάλυψη όλων των διερχόμενων σωματιδίων. Η ροή του διαλύματος στα ακροφύσια ήταν 5 L min⁻¹, ώστε να αντιστοιχεί στην ροή της σύριγγας που περιέχει το διάλυμα της μήτρας La(1%)SrTiO₃. Επιπλέον, τα ακροφύσια συνδέθηκαν με φιάλη αζώτου, η οποία παρείχε σταθερή ροή 8 L min⁻¹ για καλύτερη διασπορά του διαλύματος. Συνολικά η ροή διαλύματος και αερίου διασποράς για την επιφανειακή εναπόθεση (Surface Deposition - SD P/D) ήταν 5/8 L min⁻¹. Η θερμοκρασία κοντά στο φίλτρο μετρήθηκε περίπου στους 200°C για όλα τα παραχθέντα εμπλουτισμένα σωματίδια. Όλες οι παρασκευές και οι παράμετροι FSP των υλικών SrTiO₃ με επιφανειακή εναπόθεση, αναφέρονται στον πίνακα 2.2.



Εικόνα 2. 1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνολογίας Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας, με προσαρμοσμένο σύστημα ψεκασμού, με τρία ακροφύσια²⁰.

Πίνακας 2. 2: Παρασκευές όλων των υλικών με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου, με τις αντίστοιχες παραμέτρους FSP.

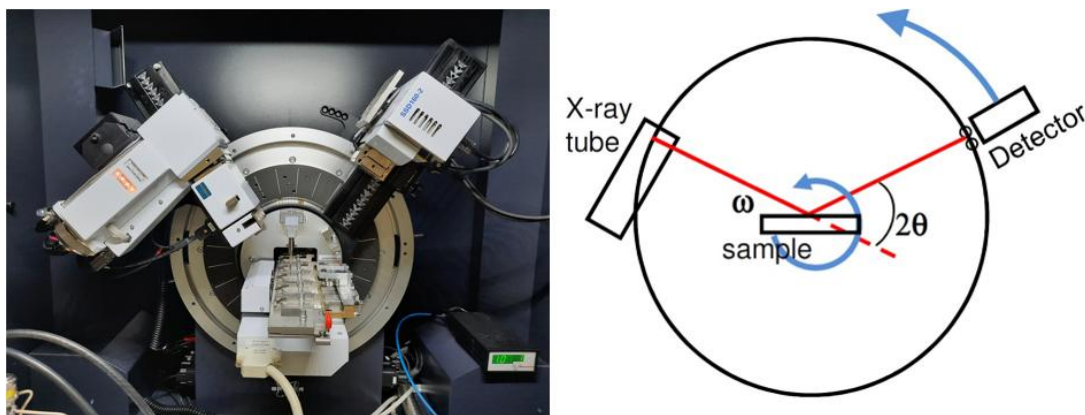
Υλικό	Συγκέντρωση Πρόδρομων Ενώσεων	Διαλύτες	Pilot Flame O ₂ /CH ₄ (L min ⁻¹)	P/D (L min ⁻¹)	Sheath O ₂ (L min ⁻¹)	Surface Decoration P/D (L min ⁻¹)	Tube - Gap (cm)	BFD (cm)	Temp (°C)
Ethanol Spray La(1%) SrTiO₃	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	5/8	Metal 22 - 1	75	200
	0.1M SA	Οξικό οξύ							
	0.001 LAH	Οξικό οξύ							
Cu(1.25%) La(1%) SrTiO₃	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	5/8	Metal 22 - 1	75	200
	0.1M SA	Οξικό οξύ							
	0.001 LAH	Οξικό οξύ							
	0.00125 CNT	Αιθανόλη							
Cu(2.5%) La(1%) SrTiO₃	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	5/8	Metal 22 - 1	75	200
	0.1M SA	Οξικό οξύ							
	0.001 LAH	Οξικό οξύ							
	0.0025 CNT	Αιθανόλη							
Cu(5.0%) La(1%) SrTiO₃	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	5/8	Metal 22 - 1	75	200
	0.1M SA	Οξικό οξύ							
	0.001 LAH	Οξικό οξύ							
	0.005 CNT	Αιθανόλη							
Cu/Bi (1.25/1.25%)	0.1M TTIP	Ξυλένιο	4/2	5/5	5	5/8	Metal 22 - 1	75	200
	0.1M SA	Οξικό οξύ							
	0.001 LAH	Οξικό οξύ							

La(1%)	0.00125 CNT	Αιθανόλη							
SrTiO₃	0.00125 BNP	Αιθανόλη							
Cu/Bi	0.1M TTIP	Ξυλένιο							
(0.5/1.25%)	0.1M SA	Οξικό οξύ							
La(1%)	0.001 LAH	Οξικό οξύ	4/2	5/5	5	5/8	Metal	75	200
SrTiO₃	0.0005 CNT	Αιθανόλη					22 - 1		
	0.00125 BNP	Αιθανόλη							

2.2 Περίθλαση Ακτίνων X Υψηλής Ανάλυσης (High Resolution X-Ray Diffraction – HR-XRD)

2.2.1 Πειραματική Διάταξη

Για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X έγινε χρήση του Bruker D8 Advance (εικόνα 2.2) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ακτινοβολία ήταν Cu K α (40kV, 40mA, $\lambda=1.54178\text{\AA}$). Τα περιθλασιγράμματα καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 10° ως 80° , με βήμα περιστροφής 0.01° και χρόνο μέτρησης 0.25s ανά βήμα. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης σε πολυμερικούς δειγματοφορείς. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε την λειοτρίβηση σε γουδί και στην συνέχεια τοποθέτηση τους στον δειγματοφορέα όπου συμπίεζονταν με γυάλινο εξάρτημα ώστε να διαμορφωθεί μια επίπεδη επιφάνεια.



Εικόνα 2. 2: XRD D8 Advance, Bruker

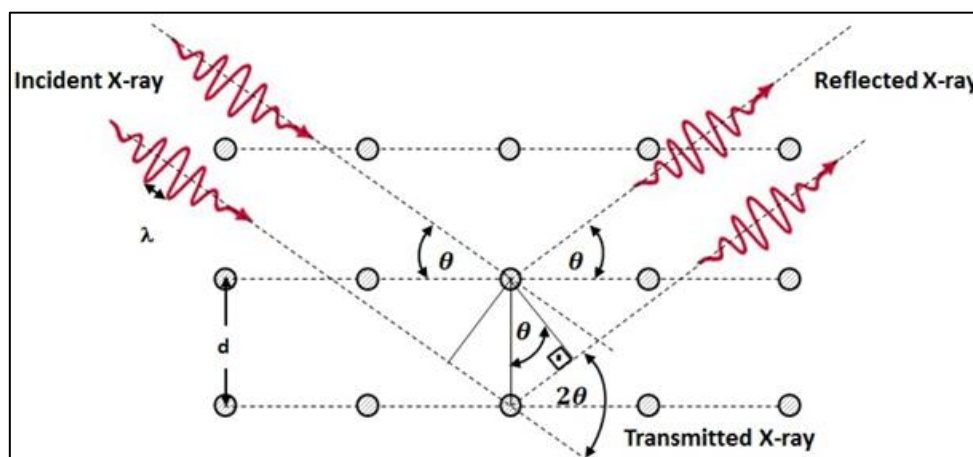
2.2.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X ακολουθούν τον νόμο του Bragg⁶⁴. Ο νόμος αυτός περιγράφει το φαινόμενο όπου διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα μιας δομής, ανακλούν ακτίνες X που προσπίπτουν υπό ίδια γωνία (εικόνα 2.3). Εάν η διαφορά δρόμου που θα ακολουθήσουν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος τους τότε θα υπάρξει ενισχυτική συμβολή και ο ανιχνευτής του

οργάνου θα λάβει σήμα. Σε διαφορετική περίπτωση η συμβολή είναι καταστροφική και δεν υπάρχει σήμα. Αυτό διατυπώνεται σε εξίσωση ως:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

Στην εξίσωση αυτή n είναι η τάξη της συμβολής, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτίνας, d η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτίνας. Στην διάταξη XRD που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, ο βραχίονας εκπομπής ακτίνων X παραμένει σταθερός οπότε ο ανιχνευτής κινείται σε ακτίνα 2θ (εικόνα 2.3 δεξιά) ώστε το πραγματικό εύρος να παραμείνει ορθό.



Εικόνα 2. 3: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg. Κρυσταλλικά επίπεδα ανακλούν ακτίνες X και συμβάλλουν ανάλογα με τις παραμέτρους που εμφανίζονται στον νόμο του Bragg.

Τα περιθλασιγράμματα χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων. Αρχικά, η εξίσωση Scherrer έδωσε μια πρώτη ένδειξη για το μέγεθος:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

Στην εξίσωση αυτή D είναι το μέγεθος των σωματιδίων, K είναι η σταθερά Scherrer (shape factor) και B το πλάτος της κορυφής στο μισό της μέγιστη ένταση της (FWHM). Στην συνέχεια όμως διαπιστώθηκε πως τα υλικά που αξιοποιήθηκαν είχαν μια ευρεία κατανομή μεγεθών η οποία προκαλούσε κορυφές περίθλασης με φαρδιά βάση και λεπτή κορυφή που. Τα μεγαλύτερα σωματίδια της κατανομής επισκίαζαν τα μικρά και έδιναν εσφαλμένη εικόνα μέσου μεγέθους⁶⁵. Ως δεύτερη προσέγγιση, έγινε ανάλυση σε διμορφική κατανομή (bimodal analysis) στο λογισμικό TOPAS Diffraction Suite της Bruker. Το αποτέλεσμα ήταν ο εντοπισμός των δύο άκρων της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων (των μεγαλύτερων και των μικρότερων).

2.3 Ανάλυση Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

2.3.1 Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ποσοστών στην Χημική Σύσταση Υλικών

Οι μετρήσεις XRF έγιναν σε φασματογράφο Rigaku NEX QC EDXRF, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (εικόνα 2.4). Η πηγή του φασματογράφου ήταν ραδιοϊσότοπο Am^{241} και η ακτινοβολία εξόδου είχε ενέργεια 59.5keV.

Για την ποσοτικοποίηση της χημικής σύστασης των υλικών μετρήθηκαν οι εντάσεις των χαρακτηριστικών γραμμών κάθε στοιχείου. Στην συνέχεια υπολογίστηκαν οι σχετικές εντάσεις σε σχέση με πειραματικά πρότυπα και τα αποτελέσματα κανονικοποιήθηκαν. Ακολούθησε η μετατροπή τους σε συγκεντρώσεις μέσω βαθμονόμησης και τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 4.2. Να σημειωθεί πως λόγω αδυναμίας της πηγής, τα πειράματα XRF δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα για στοιχεία πιο βαριά από το Αλουμίνιο. Για τον λόγο αυτό, τα υλικά με προσμίξεις Αλουμινίου δεν υποβλήθηκαν σε ανάλυση.



Εικόνα 2. 4: Rigaku NEX QC EDXRF

2.4 Φασματοσκοπία Raman

2.4.1 Πειραματική Διάταξη

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έγινε χρήση του HORIBA – Xplora Plus φασματόμετρου του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (σχήμα 2.3α). Το φασματόμετρο περιλαμβάνει ενσωματωμένο μικροσκόπιο Olympus BX41 και laser δίοδου 785nm το οποίο εστίαζε στο δείγμα μέσω του μικροσκοπίου. Η προετοιμασία των δειγμάτων για μέτρηση περιλάμβανε απαραίτητως την ελαφριά συμπίεση τους μεταξύ δύο γυάλινων δειγματοφορέων ώστε να δημιουργηθεί μια επίπεδη επιφάνεια (όχι όμως λεία), η οποία θα ανακλούσε επαρκώς και εστιασμένα την ακτινοβολία προς τον ανιχνευτή.

2.4.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ομώνυμη σκέδαση η οποία λαμβάνει χώρα όταν μονοχρωματική δέσμη laser προσπίπτει στο δείγμα με την βοήθεια ειδικών οπτικών φακών⁶⁶⁻⁶⁹. Οι φακοί επιτρέπουν ταυτόχρονα την φωτοδιέγερση του δείγματος και την συλλογή φωτός σε διαφορετικές κατευθύνσεις ενώ ένα φίλτρο διασφαλίζει την μονοχρωματικότητα του διερχόμενου φωτός⁶⁹. Το μεγαλύτερο μέρος των διεγερμένων φωτονίων προσπίπτει στο υλικό και σκεδαζείται ελαστικά (σκέδαση Rayleigh) όμως ένα μικρό ποσοστό αλληλοεπιδρά με το υλικό και πιο συγκεκριμένα τα φωνόνια του πλέγματος⁶⁶⁻⁶⁹. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή, τα φωτόνια μπορούν να χάσουν ενέργεια και να δημιουργήσουν μια θετική διαφορά ενέργειας (ανισότητα 1) ή μπορεί να κερδίσουν ενέργεια και να δημιουργήσουν μια αρνητική διαφορά (ανισότητα 2)⁶⁹. Στην πρώτη περίπτωση, η καινούργια ενεργειακή στάθμη που σχηματίζεται ονομάζεται Stokes ενώ στην δεύτερη περίπτωση ονομάζεται anti-Stokes⁶⁹.

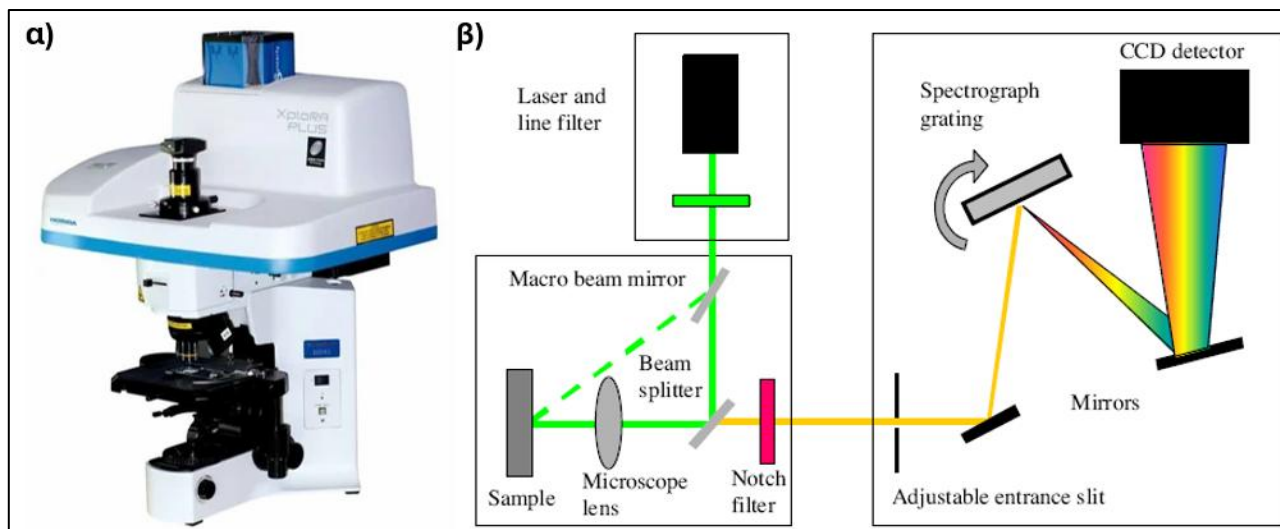
$$E_{Stokes} = E_{προσπίπτων} - E_{σκεδαζόμενο} > 0 \quad (2.1)$$

$$E_{anti-Stokes} = E_{προσπίπτων} - E_{σκεδαζόμενο} < 0 \quad (2.2)$$

Να σημειωθεί ότι κατά την αλληλεπίδραση του φωτονίου με το πλέγμα, το σύστημα περνά στιγμιαία σε μία εικονική κατάσταση (virtual state), η οποία δεν αντιστοιχεί σε πραγματική ιδιοκατάσταση, και στη συνέχεια αποσυντίθεται εκπέμποντας ένα φωτόνιο, ολοκληρώνοντας το φαινόμενο της σκέδασης⁶⁸. Εάν κατά τη αποσύνθεση παραχθεί φωνόνιο, το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει μικρότερη ενέργεια από το προσπίπτον (Stokes), ενώ εάν καταστραφεί υπάρχον φωνόνιο το φωτόνιο αποκτά περισσότερη ενέργεια (anti-Stokes). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτός δίνει το Raman shift σε κυματάρια⁶⁸:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_s} \quad (2.3)$$

όπου λ_0 και λ_s είναι τα μήκη κύματος του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, αντίστοιχα. Η δονητική κατάσταση που μπορεί να αποκτήσει το υλικό με την αλληλεπίδραση αυτή είναι «ορατή» κατά Raman μόνο εάν μεταβάλλει τον τανυστή πολωσιμότητας α του υλικού⁶⁶⁻⁶⁹. Η μεταβολή αυτή μπορεί να προκαλέσει με την σειρά της αλλαγή στην πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός. Η ανάλυση της πόλωσης βοηθά στην ανάθεση συμμετριών των τρόπων ταλάντωσης⁶⁸. Στην συνέχεια, όλα τα σκεδαζόμενα φωτόνια περνάνε από ένα φίλτρο (Notch filter) όπου αποκόπτεται το έντονα σκεδαζόμενο ελαστικά φως (Rayleigh) και το υπόλοιπο (Raman) φως διασπάται στο φασματογράφο με χρήση διάταξης διασποράς και καταγράφεται από τον ανιχνευτή CCD⁶⁸. Το τελικό σήμα αποδίδεται σαν φάσμα έντασης ως συνάρτηση του Raman shift (cm^{-1}).



Σχήμα 2. 3: α) Horiba Xplora Plus και β) Σχηματική αναπαράσταση της βασικής αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας Raman.

2.5 Ποροσιμετρία Αζώτου Brunauer-Emmet-Teller (BET)

2.5.1 Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ειδικής Επιφάνειας (SSA) και Μεγέθους Σωματιδίων (d_{BET})

Η μετρήσεις ποροσιμετρίας έγιναν σε μηχανήμα Quantachrome NOVAtouch LX2 (εικόνα 2.5) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε θερμοκρασία 77K. Προηγήθηκαν απαερώσεις στους 120°C για 12 ώρες υπό κενό. Η ειδική επιφάνεια των υλικών (SSA) υπολογίστηκε από τις καμπύλες απορρόφησης και στην συνέχεια υπολογίστηκε η διάμετρος των σωματιδίων d_{BET} από την εξίσωσης 2.4.

$$d_{BET} = \frac{6000}{SSA \cdot \rho_{SrTiO_3}} \quad (2.4)$$

Στην εξίσωση αυτή ρ είναι η πυκνότητα του $SrTiO_3$ η οποία έχει την τιμή $5.1 \frac{g}{cm^3}$.



Εικόνα 2. 5: Quantachrome NOVAtouch LX2

2.6 Θερμοβαρυτική και Διαφορική Θερμική Ανάλυση – Thermogravimetal Analysis (TG-DTA)

2.6.1 Πειραματική Διάταξη και Υπολογισμός Ποσοστού Εναπομείναντα Άνθρακα και Διαλυτών στα Υλικά

Οι θερμικές μετρήσεις TG-DTA πραγματοποιήθηκαν στο μηχάνημα LABSYS EVO (εικόνα 2.6) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~25 mg από κάθε δείγμα το οποίο τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα υψηλών θερμοκρασιών(χωνευτήριο). Το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων ήταν 20 – 800°C, ο ρυθμός θέρμανσης 5°C/min και οι μετρήσεις είχαν συνολική διάρκεια τεσσάρων ωρών.

Η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων, όντας περοβσκίτες, δεν επηρεάζεται καθόλου στο θερμοκρασιακό εύρος της μέτρησης. Οι μετρήσεις αποσκοπούσαν την μέτρηση της μάζας εναπομείναντα άνθρακα και διαλυτών από την διαδικασία παραγωγής των σωματιδίων στο FSP. Οι διαλύτες και ο μη-γραφιτικός άνθρακας καίγονται εξώθερμα στο θερμοκρασιακό εύρος 200 – 550°C.



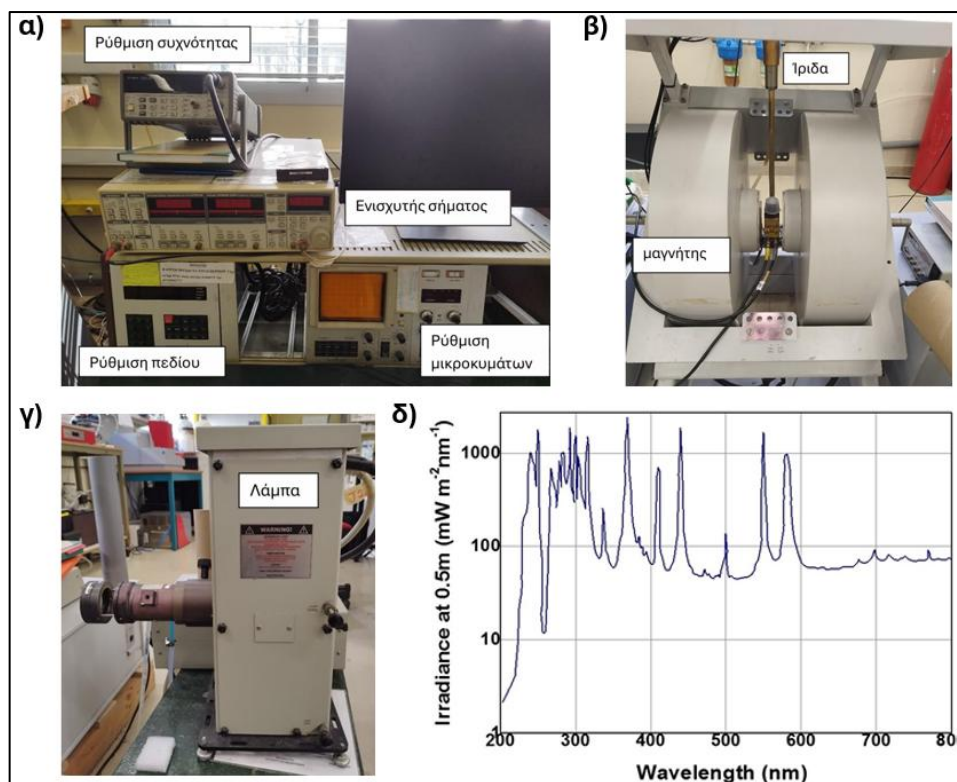
Εικόνα 2. 6: LABSYS EVO - TG-DTA

2.7 Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός – Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

2.7.1 Πειραματική Διάταξη

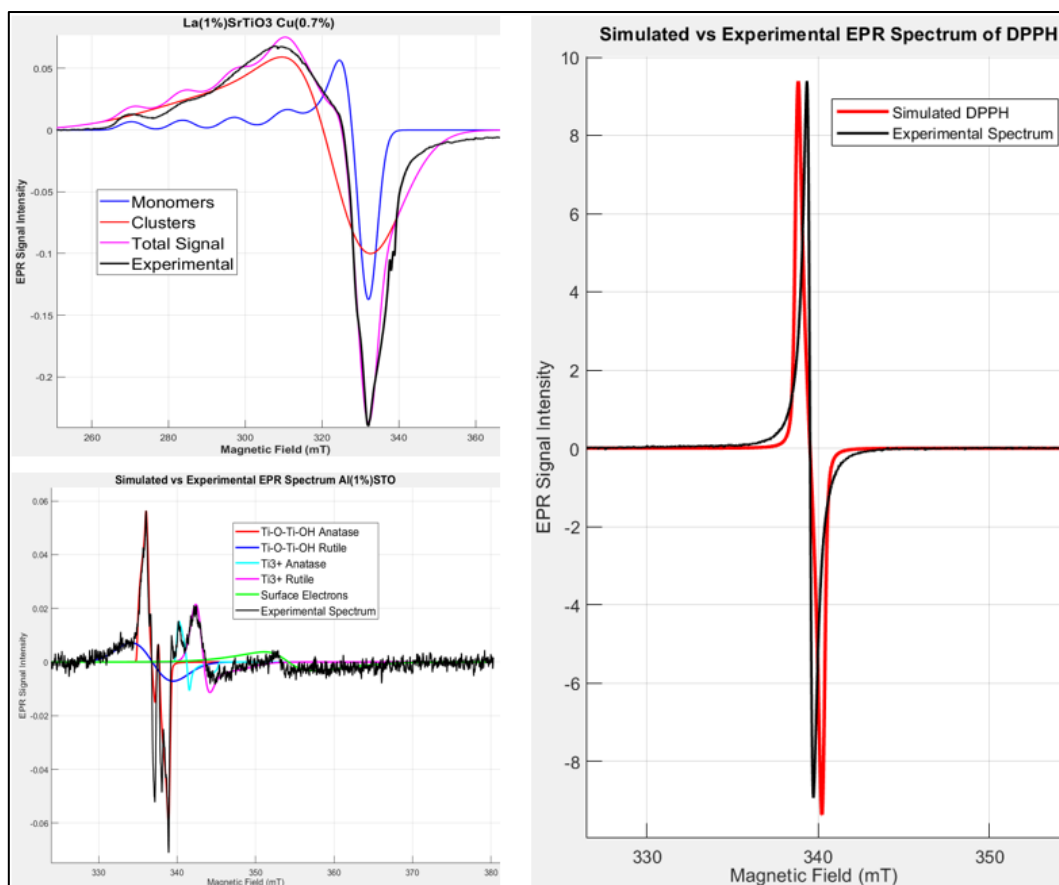
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο ER 200D της εταιρείας Bruker (Σχήμα 2.4). Ως πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λυχνία (Klystron), η οποία παράγει μικροκύματα σταθερής συχνότητας στην περιοχή των 9–10 GHz. Τα μικροκύματα διοχετεύονταν μέσω μεταλλικού κυματοδηγού προς την κοιλότητα στην οποία βρισκόταν το δείγμα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωληνάρια της εταιρείας Vitrex, τα οποία στη συνέχεια απαερώθηκαν με την βοήθεια αντλίας κενού και εισήχθησαν σε σωλήνα χαλαζία (κρυοστάτη) ύψους 25 cm και διαμέτρου 5 mm. Η ποσότητα υλικού που

χρησιμοποιήθηκε ήταν σταθερή ως προς τον όγκο ώστε να καταλαμβάνει περίπου $\sim 1\text{ cm}$ ύψος μέσα στο σωληνάριο. Η ποσότητα μεθανόλης που προστέθηκε στην συνέχεια ήταν 180mL, αρκετή για να υπερκαλύψει το εκάστοτε υλικό. Μετά την προσθήκη μεθανόλης τα σωληνάριο τοποθετούνταν σε μηχανήματα παραγωγής υπερήχων (sonicator) και μηχανήματα ανάδευσης (vortex) ώστε το υλικό να αναδευτεί καλά με την μεθανόλη. Η διαδικασία αυτή είχε διάρκεια τουλάχιστον μιας ώρας και διακυμαινόταν ανάλογα με το εκάστοτε υλικό και το πόσο υδρόφοβο ήταν. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 77K και με τυπική συχνότητα 100 kHz και διαφορά φάσης 0° . Κάθε εύρος μαγνητικού πεδίου που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις, ορίστηκε να έχει 4096 υποδιαίρεσεις. Οι τιμές καταγράφηκαν μέσω της γεννήτριας συχνοτήτων Agilent 5310A. Η λειτουργία του μαγνητικού φασματομέτρου, καθώς και ο έλεγχος της συχνότητας, γινόταν μέσω ειδικού προγράμματος LabView, το οποίο αναπτύχθηκε από την ερευνητική μας ομάδα. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία αντιστοιχούν στην πρώτη παράγωγο του αρχικού σήματος, η οποία στις γραφικές παραστάσεις συμβολίζεται ως dx'/dB . Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε επίσης λυχνία ξένου (Arc Xenon Lamp) Oriel 6293 για την ακτινοβολία των υλικών. Το φάσμα εκπομπής της περιλαμβάνει κυρίως την ορατή περιοχή και τμήμα της υπεριώδους. Τα σήματα οπών – ηλεκτρονίων που θα παρουσιαστούν είναι το αποτέλεσμα της διαφοράς φάσματος του ακτινοβολούμενου υλικού με του μη-ακτινοβολούμενου. Με τον τρόπο αυτό μελετώνται μόνο τα φωτοεπαγόμενα σήματα που θα συμμετέχουν και στην μετέπειτα φωτοκατάλυση. Οι μετρήσεις φωτισμού έναντι χρόνου στα επιφανειακώς εμπλουτισμένα υλικά έγιναν με την χρήση λάμπας Phoseon που εκπέμπει στα 365nm. Τα δείγματα κατά την διαδικασία της ακτινοβολίας έβγαιναν από το υγρό άζωτο, θερμαίνονταν μέχρι την θερμοκρασία δωματίου με τριβή, τοποθετούνταν 1 cm μπροστά από το κέντρο της λάμπας Phoseon και περιτυλίγονταν με αλουμινόχαρτο. Μόλις τελείωνε ο χρόνος φωτισμού τα δείγματα φωτογραφίζονταν και τοποθετούνταν άμεσα σε υγρό άζωτο για να επιστρέψουν στην θερμοκρασία μέτρησης.



Σχήμα 2. 4: α) και β) Πειραματική Διάταξη EPR, γ) Λάμπα Ξένου Oriel 6293 με δ) Το φάσμα εκπομπής της.

Η επεξεργασία των σημάτων και ο υπολογισμών παράγωγων μεγεθών (τανυστές, ποσοτικοποιήσεις κλπ.) έγιναν μέσω του λογισμικού MATLAB και του υπολογιστικού πακέτου Easyspin. Συγκεκριμένα, η ποσοτικοποίηση των σημάτων έγινε με χρήση υλικού αναφοράς – DPPH διαλυμένο σε KBr σε αναλογία 1:100. Το δείγμα αναφοράς είναι δεδομένο πως έχει 2×10^{15} spins και αντιστοιχήθηκε στο εμβαδόν του σήματος του (σχήμα 2.5). Στις μετρήσεις σημάτων των υλικών της παρούσας εργασίας, το εμβαδόν των προσομοιώσεών τους αντιστοιχήθηκε σε αριθμό spins βάσει απλής αναλογίας με το DPPH.

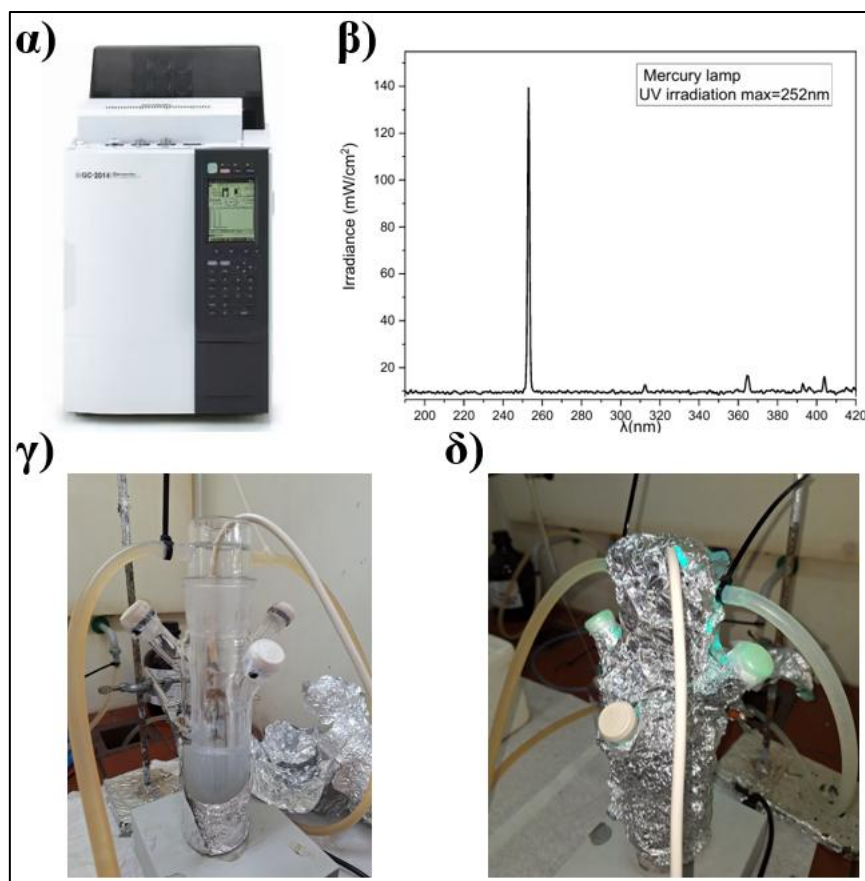


Σχήμα 2. 5: Προσομοιώσεις σημάτων για τα Al(1%)SrTiO₃, La(1%)SrTiO₃ – Cu(0.7%) και DPPH.

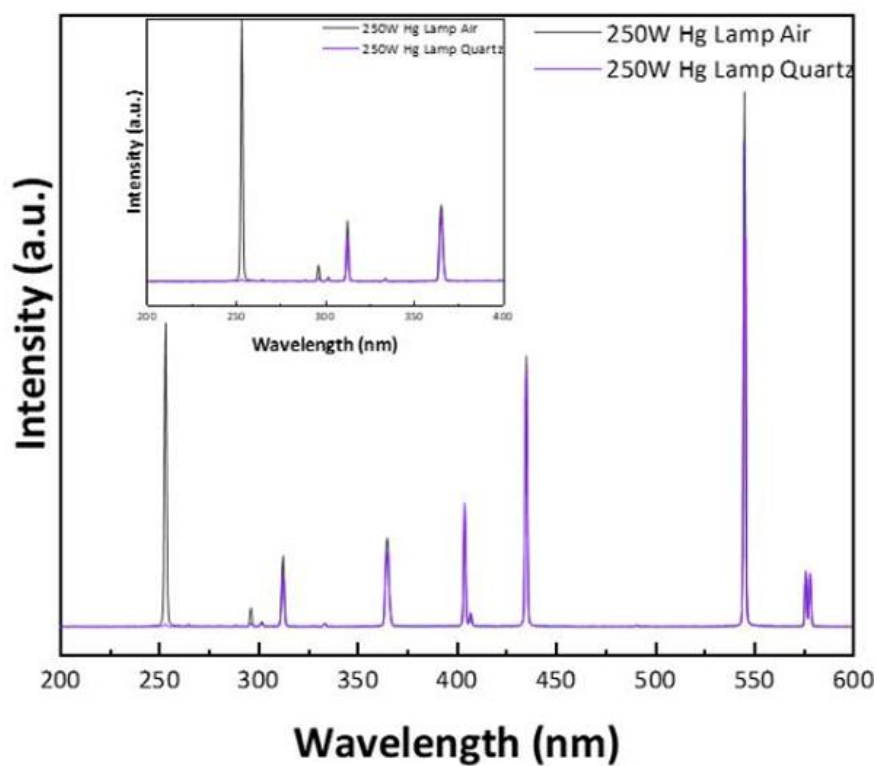
2.8 Φωτοκατάλυση

2.8.1 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε φωτοχημικό αντιδραστήρα συνολικού όγκου 340 mL (σε $T = 25^{\circ}\text{C}$), με ενσωματωμένο σύστημα υδρόψυξης. Για τον φωτισμό χρησιμοποιήθηκε λάμπα Υδραργύρου 250W που έχει κύρια κορυφή στο UV 252 nm με πυκνότητα έντασης $140 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ (σχήμα 2.6β). Η λάμπα τοποθετούταν στο γεωμετρικό κέντρο του αντιδραστήρα, μέσα σε κοιλότητα από quartz (σχήμα 2.6γ). Η κοιλότητα quartz είχε σημαντική επίδραση στην ακτινοβολία της λάμπας. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7, ελάχιστη UV ακτινοβολία διαφεύγει από το quartz. Επίσης, την κοιλότητα quartz περιέβαλλε το διάλυμα προς κατάλυση αποτελείτο από 69 mg υλικού, 220 mL υπερκάθαρου νερού και 55 mL μεθανόλης (methanol for analysis). Επομένως, η ακτινοβολία UV που διέφευγε θεωρείται αμελητέα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, το σύστημα του αντιδραστήρα περιβαλλόταν από αλουμινόχαρτο (σχήμα 2.6δ) για προστασία. Η μέτρηση αερίων έγινε σε χρωματογράφο με θερμικό ανιχνευτή αγωγιμότητας Shimadzu GC-2014, Carboxen 1000 column (σχήμα 2.6α). Για τον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση αερίων από το μηχάνημα χρησιμοποιήθηκε αέριο Αργό.

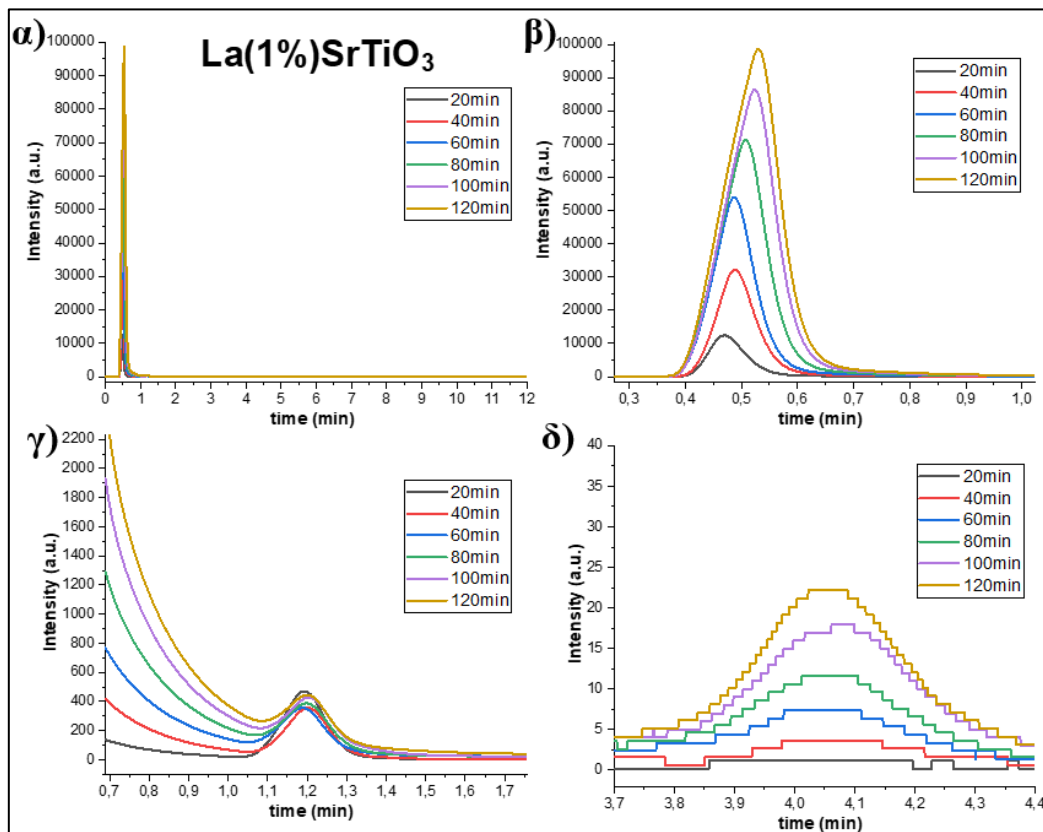


Σχήμα 2. 6: α) Shimadzu GC-2014, β) φάσμα ακτινοβολούμενης πυκνότητας έντασης της λάμπας Υδραργύρου, γ) αντιδραστήρας φωτοκαταλυτικής παραγωγής υδρογόνου κατά την πειραματική προετοιμασία και δ) κατά την λειτουργία.

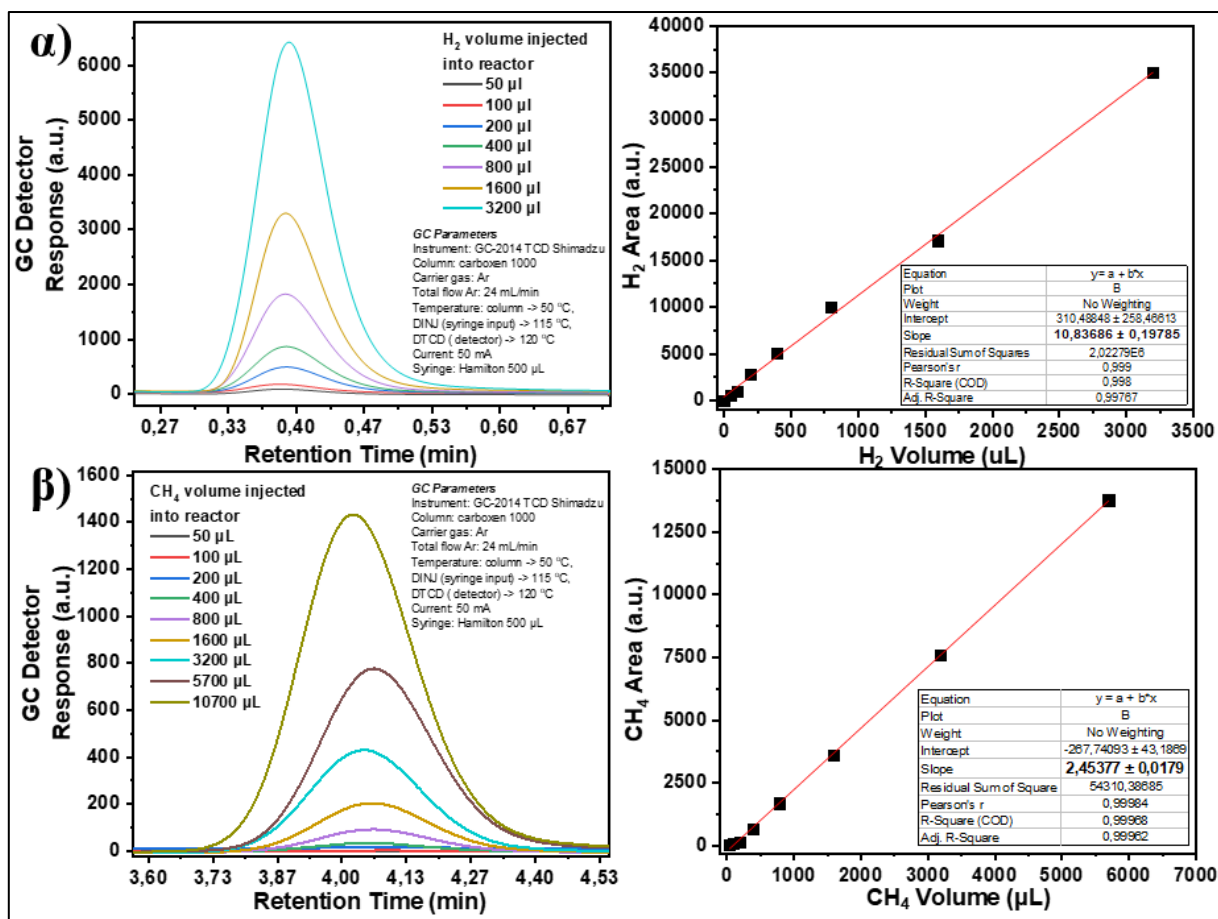


Σχήμα 2. 7: Φάσμα ακτινοβολήσης της λάμπας υδραργύρου με (μωβ) και χωρίς (μαύρο) το quartz περίβλημα του αντιδραστήρα⁷⁰.

Η ταυτοποίηση των αερίων που παρήχθησαν κατά την φωτοκατάλυση, έγινε βάσει του χρόνου στον οποίο εμφανίζεται η εκάστοτε κορυφή στο χρωματογράφημα. Ένα τυπικό χρωματογράφημα παρουσιάζεται στο σχήμα 2.8 όπου διακρίνονται 3 κορυφές. Η πρώτη κορυφή αφορά το αέριο υδρογόνο και εμφανίζεται ~30 δευτερόλεπτα (0.5 min). Δίπλα της, σε χρόνο 1.0-1.4 min, εμφανίζεται η κορυφή αερίου οξυγόνου. Η τρίτη κορυφή αφορά το μεθάνιο και εμφανίζεται σε χρόνο ~4 λεπτά. Η ευαισθησία του οργάνου στο κάθε αέριο εξαρτάται από αέριο που χρησιμοποιεί και επομένως για την ποσοτικοποίηση του κάθε αερίου αναπτύχθηκε ξεχωριστό πρωτόκολλο βαθμονόμησης τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 2.9. Στα πειράματα βαθμονόμησης, χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης (σχήμα 2.6γ). Στο απομονωμένο σύστημα του αντιδραστήρα, διοχετεύονταν συγκεκριμένες ποσότητες από το κάθε αέριο. Στην συνέχεια πραγματοποιούνταν μέτρηση στον χρωματογράφο και η καμπύλη αερίου του χρωματογραφήματος, αντιστοιχήθηκε στην εκάστοτε ποσότητα του αερίου (σχήμα 2.9 δεξιά). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για πληθώρα ποσοτήτων του κάθε αερίου ώστε να προκύψει αξιόπιστη τιμή κλίσης της καμπύλης βαθμονόμησης. Η ποσοτικοποίηση των αερίων στα μετέπειτα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού, βασίστηκε σε αυτό το πρωτόκολλο βαθμονόμησης.



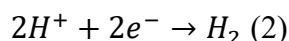
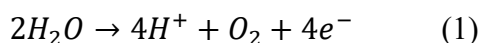
Σχήμα 2. 8: α) Ενδεικτικά χρωματογραφήματα που πάρθηκαν κατά την φωτοκατάλυση του υλικού $\text{La}(1\%)\text{SrTiO}_3$ όπου έγινε ανίχνευση των κορυφών β) υδρογόνου, γ) οξυγόνου και δ) μεθανίου.



Σχήμα 2. 9: Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης του χρωματογράφου για μετρήσεις α) Υδρογόνου και β) Μεθανίου.

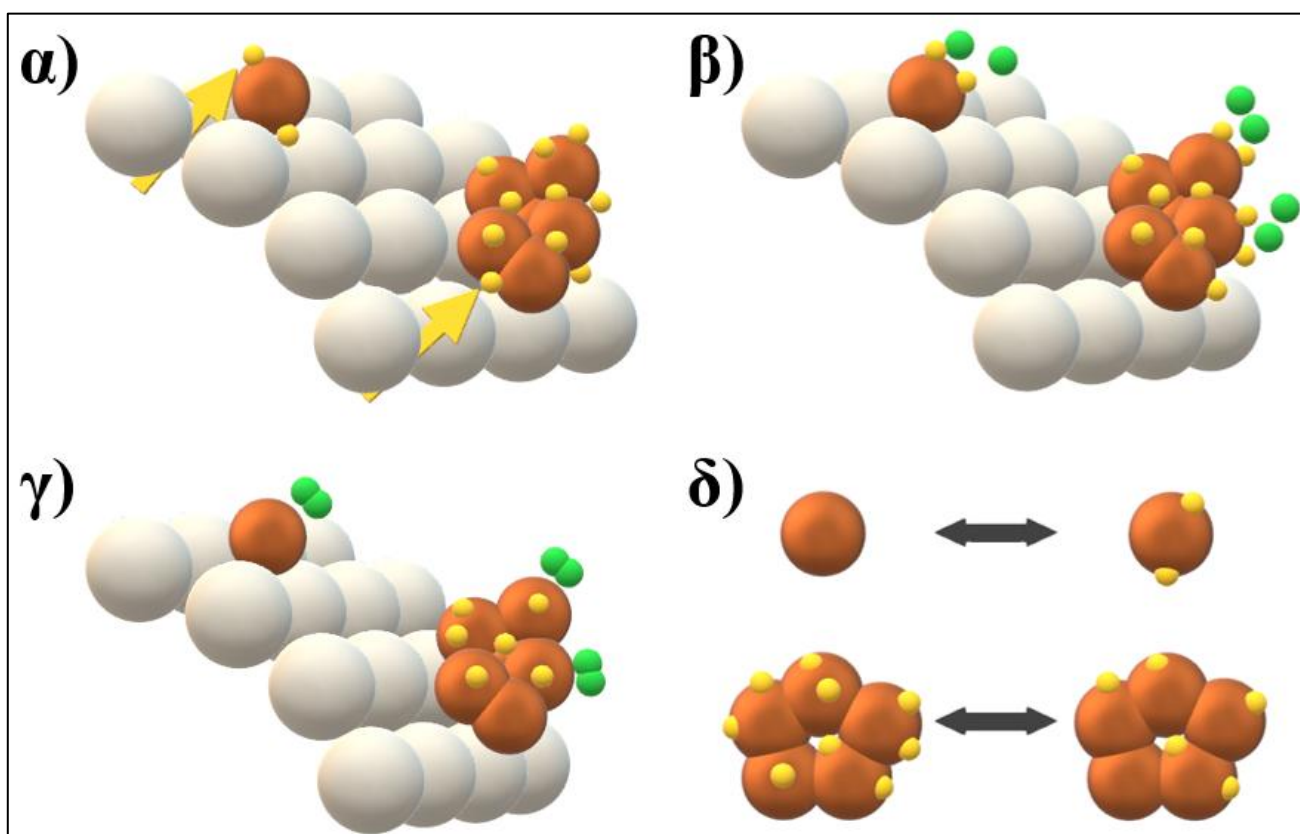
2.8.2 Βασικές Αρχές Λειτουργίας και Μηχανισμοί

Στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού γίνεται χρήση ενός καταλύτη (στην παρούσα εργασία και συγκαταλύτη) για να μετατρέψει την ενέργεια ακτινοβολούμενων φωτονίων σε χημική ενέργεια που θα παράγει υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O₂). Συγκεκριμένα, ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους απορροφούν φωτόνια και διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας^{4,11,71}. Αυτό δημιουργεί δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ένα διεγερμένο στην ζώνη αγωγιμότητας με υψηλή κινητικότητα και ένα δεσμευμένο στο πλέγμα που δρα σαν πηγάδι δυναμικού (οπή)^{11,71}. Η μεθανόλη παγιδεύει τις οπές και έτσι ο πληθυσμός των διεγερμένων ηλεκτρονίων αυξάνεται και διατηρείται περισσότερο. Τα ηλεκτρόνια αυτά ανεβαίνουν στην επιφάνεια του υλικού όπου συμμετέχουν στην αναγωγή πρωτονίων (αντίδραση 2)^{4,11,71}.



Από την αντίδραση αυτή προκύπτει πως η παραγωγή υδρογόνου ως προς την παραγωγή οξυγόνου θα έχει στοιχειομετρία 2:1. Τα μοναδιαία άτομα συγκαταλύτη (Χαλκού και Βισμούθιου) στην επιφάνεια του SrTiO₃ βοηθούν στην κατακράτηση των διεγερμένων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια, προσφέροντας καλώς

ορισμένες ενεργειακές καταστάσεις⁴. Οι νανοπλειάδες συγκαταλύτη προσφέρουν πληθώρα ενεργειακών καταστάσεων που στρεβλώνει περισσότερο τις ενεργειακές ζώνες στην διεπαφή, δημιουργούνται ισχυρότερα τοπικά, ηλεκτρικά πεδία και έτσι παγιδεύουν περισσότερα επιφανειακά ηλεκτρόνια⁴. Συγκεκριμένα, κατά την ακτινοβολήση του υλικού, δημιουργούνται φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια τα οποία δύναται να φτάσουν στην επιφάνεια του υλικού. Εκεί απορροφούνται από κατιόντα χαλκού Cu^{2+} (σχήμα 2.10α) που είναι είτε μονομερή είτε ανήκουν σε νανοπλειάδες. Στην συνέχεια, κατιόντα υδρογόνου από το περιβάλλον του υλικού (όπως αναφέρεται στην ενότητα 1.1.2) προσροφούνται από τα άτομα χαλκού, παίρνουν ηλεκτρόνια και σχηματίζουν μοριακό υδρογόνο. Στην περίπτωση των μονομερών χαλκού (σχήμα 2.10δ), αυτό συνεπάγεται με κύκλο οξειδοαναγωγής $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$ (20). Στην περίπτωση των νανοπλειάδων χαλκού (σχήμα 2.10δ), ο κύκλος οξειδοαναγωγής ορίζεται τόσο απλά διότι τα ηλεκτρόνια που απορροφάει η πλειάδα είναι περισσότερα από αυτά που μπορούν να προσροφήσουν τα κατιόντα υδρογόνου στην επιφάνεια της πλειάδας. Επομένως, στις νανοπλειάδες σταθεροποιούνται αρκετές αναγμένες καταστάσεις χαλκού (Cu^{1+} , Cu^0)²⁰.



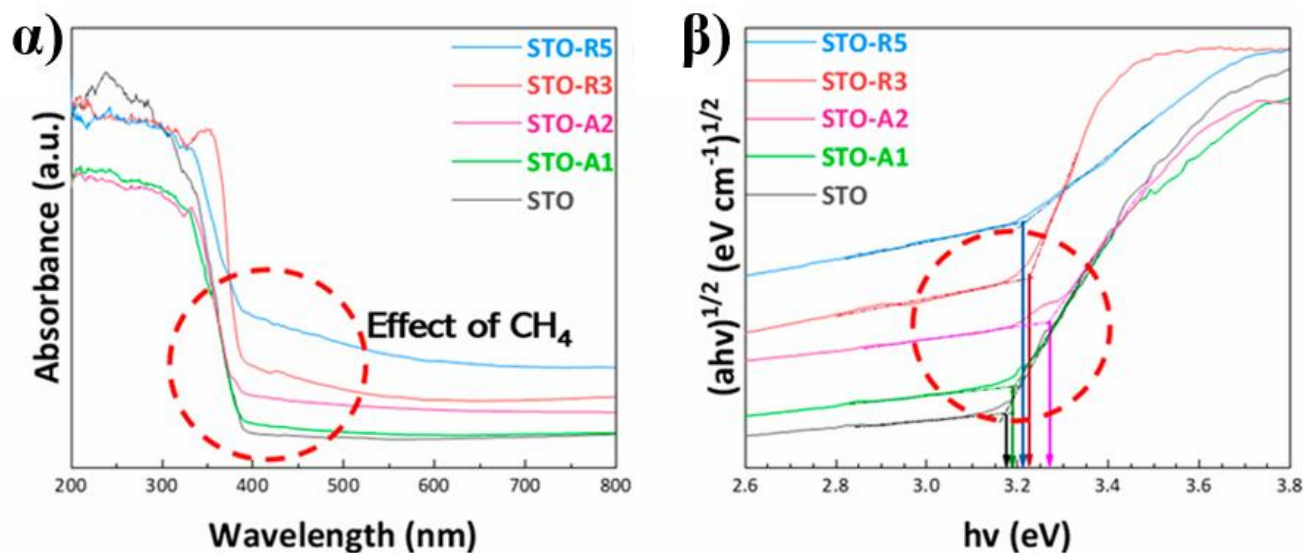
Σχήμα 2. 10: Στάδια παραγωγής υδρογόνου και οξειδοαναγωγής ατόμων χαλκού όπου **α)** φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια εξέρχονται από το κρυσταλλικό πλέγμα του SrTiO_3 και απορροφούνται από μονομερή και νανοπλειάδες χαλκού, **β)** κατιόντα υδρογόνου προσροφούνται στα άτομα συγκαταλύτη και **γ)** σχηματίζουν μοριακό υδρογόνο με τα ηλεκτρόνια του συγκαταλύτη. **δ)** Πιθανός κύκλος οξειδοαναγωγής μονομερών και νανοπλειάδων χαλκού. Με μπεζ χρώμα απεικονίζεται η επιφάνεια του SrTiO_3 , με καφέ χρώμα τα κατιόντα χαλκού Cu^{2+} , με κίτρινο χρώμα τα ηλεκτρόνια e^- και με πράσινο χρώμα τα άτομα υδρογόνου H .

2.8.3 Κβαντική Απόδοση – Apparent Quantum Yield (AQY)

Η κβαντική απόδοση (AQY) είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για σύγκριση φωτοκαταλυτικών επιδόσεων, όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 1.1.2. Ο υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης γίνεται μέσω της εξίσωσης:

$$AQY = \frac{n_p}{n_\theta} \% \quad (1.1.4)$$

Όπου n_p είναι ο αριθμός φωτονίων που όντως χρησιμοποιήθηκαν από το υλικό και n_θ είναι ο αριθμός φωτονίων που εξέπεμψε η πηγή φωτός καθόλη την διάρκεια της φωτοκατάλυσης. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων φωτονίων n_θ ξεκινάει με την γεωμετρία του αντιδραστήρα (σχήμα 2.6) η οποία σχηματίζει μια ωφέλιμη, ακτινοβολούμενη περιοχή με διαστάσεις $D = 3.4\text{cm}$ και $H = 10\text{cm}$. Η επιφάνεια της περιοχής αυτής υπολογίζεται στα 94.2 cm^2 . Η ακτινοβολία που προσπίπτει στην περιοχή αυτή έχει μέγιστο έντασης στα 252 nm με πυκνότητα έντασης $140 \frac{W}{\text{cm}^2}$. Το υλικό SrTiO_3 παρουσιάζει μεγάλη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος (σχήμα 2.11) και επομένως αυτό θα χρησιμοποιηθεί στους παρακάτω υπολογισμούς.



Σχήμα 2. 11: α) Φάσμα απορρόφησης UV-Vis DRS και β) Tauc plots με βέλη που σημειώνουν το ενεργειακό χάσμα των υλικών SrTiO_3 (A. Zindrou et al.⁶³). Το υλικό SrTiO_3 – STO που φτιάχτηκε με πανομοιότυπο πρωτόκολλο στο FSP, παρουσιάζει απορρόφηση που ξεκινάει στα 390 nm .

Χρησιμοποιώντας την τιμή αυτή, η ένταση ακτινοβολίας που δέχεται η ωφέλιμη περιοχή, προκύπτει να είναι:

$$(94.2\text{ cm}^2) \times \left(140 \frac{W}{\text{cm}^2}\right) = 13.188\text{ W}$$

Ο χρόνος ακτινοβολήσης (δηλαδή ο χρόνος λειτουργίας της λάμπας) είναι ίσος με τον χρόνο διεξαγωγής του πειράματος, δηλαδή 2 ώρες / 120 λεπτά / 7200 δευτερόλεπτα. Πολλαπλασιάζοντας με την ένταση που υπολογίστηκε, προκύπτει η συνολική ενέργεια που δέχτηκε η ακτινοβολούμενη περιοχή:

$$E_{tr} = (13.188 \text{ W}) \times (7200 \text{ s}) = 94953.6 \text{ J}$$

Για να βρεθεί ο αριθμός των φωτονίων που αντιστοιχούν στην ενέργεια αυτή, αρκεί να υπολογιστεί η ενέργεια του φωτονίου στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και να διαιρεθεί με το ποσό ενέργειας:

$$E_{\text{photon}} = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}) \times \left(3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)}{(252 \times 10^{-9} \text{ m})} = 7.89 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$n_{\theta} = \frac{E_{tr}}{E_{\text{photon}}} = \frac{94953.6 \text{ J}}{1.203 \times 10^{23} \text{ J}} = 1.203 \times 10^{23} \text{ photons}$$

Αυτός είναι ο συνολικός αριθμός φωτονίων που εξέπεμψε η φωτεινή πηγή κατά την φωτοκατάλυση. Ο υπολογισμός της ποσότητας n_{π} ξεκινάει από τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου του εκάστοτε υλικού. Για παράδειγμα, το υλικό $\text{La}(1\%)\text{SrTiO}_3$ είχε ρυθμό $8880 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Η μάζα υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.069 g και ο χρόνος φωτοκατάλυσης ήταν 2 h . Αυτό μας δίνει συνολικά $(8880 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}) \times (0.069 \text{ g}) \times (2 \text{ h}) = 1225.440 \text{ } \mu\text{mol}$ υδρογόνου. Δηλαδή συνολικά παράχθηκαν:

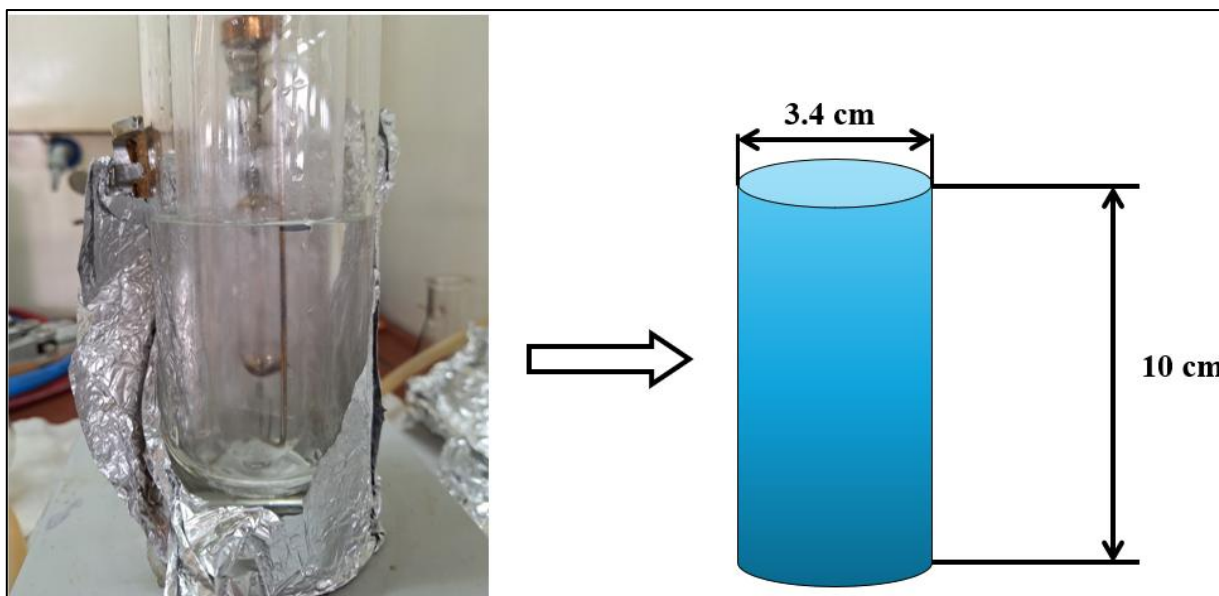
$$(1225.440 \text{ } \mu\text{mol}) \times \left(6.022 \times 10^{17} \frac{\text{molecules}}{\text{mole}}\right) = 7.376 \times 10^{20} \text{ μόρια } \text{H}_2.$$

Για κάθε μόριο υδρογόνου που σχηματίστηκε, χρειάστηκαν δύο φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και επομένως δύο φωτόνια. Δηλαδή ο αριθμός των φωτονίων που ευθύνονται για τα 7.376×10^{20} μόρια H_2 είναι ο διπλάσιος τους. Άρα στην πράξη αξιοποιήθηκαν:

$$n_{\pi} = 1.476 \times 10^{21} \text{ photons}$$

Αντικαθιστώντας τα n_{θ} και n_{π} μέσα στην εξίσωση 1.1.4, προκύπτει η κβαντική απόδοση για το $\text{La}(1\%)\text{SrTiO}_3$:

$$AQY = \frac{1.476 \times 10^{21}}{1.203 \times 10^{23}} \times 100\% = 1.23\%$$



Σχήμα 2. 12: Σχηματική αναπαράσταση του ωφέλιμου χώρου που καταλαμβάνει το υδατικό διάλυμα μέσα στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα.

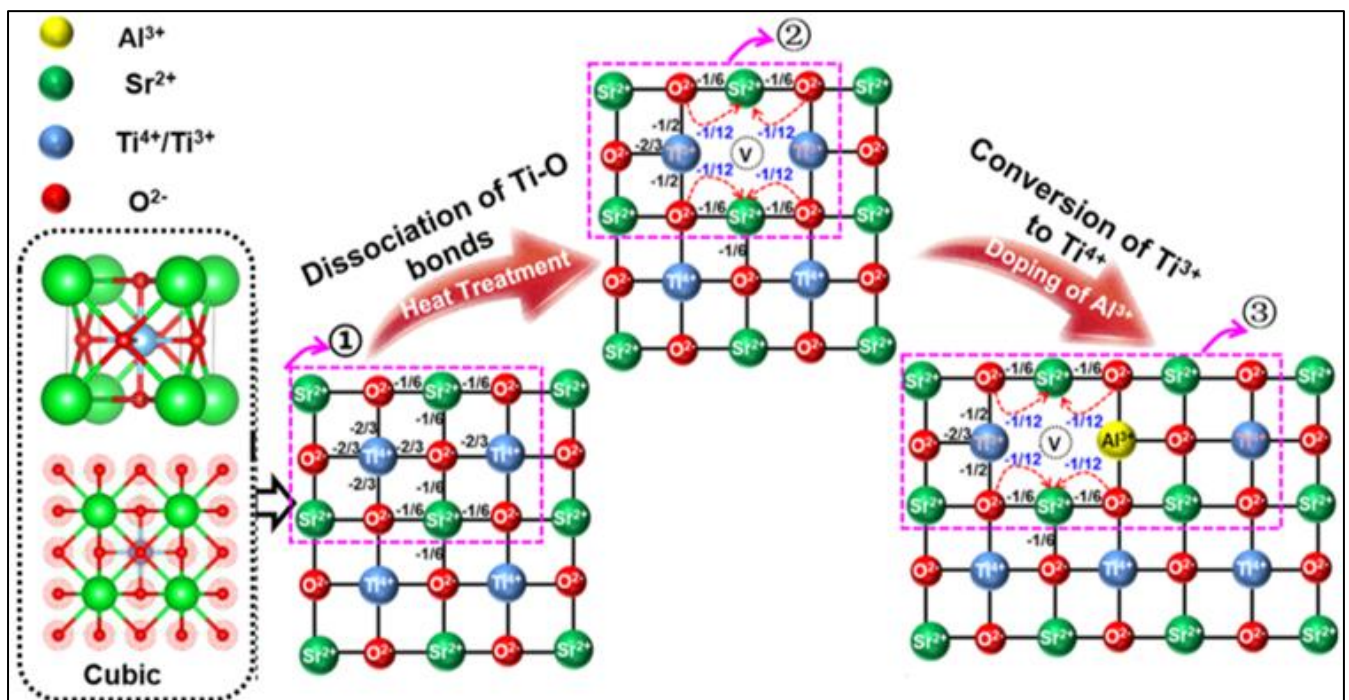
3. Θεωρητικό Υπόβαθρο

3.1 Περιοδικός SrTiO₃

3.1.1 Μηχανισμός Εισαγωγής Προσμίξεων

Η νόθευση SrTiO₃ με ιόντα αλουμινίου αφορά αντικατάσταση πλεγματικών σημείων B του περιοδικού. Συγκεκριμένα, τρισθενή κατιόντα αλουμινίου (Al³⁺) αντικαθιστούν πλεγματικά τετραθενή κατιόντα τιτανίου (Ti⁴⁺). Η αντικατάσταση είναι δυνατή διότι το μέγεθος των ιόντων πρόσμιξης είναι 0.054 nm (Al³⁺)⁵ είναι μικρότερο από το μέγεθος των πλεγματικών ιόντων 0.067 nm (Ti⁴⁺)⁷² στην οκταεδρική συμμετρία της συγκεκριμένης πλεγματικής θέσης. Από την αντικατάσταση αυτή προκύπτει πρόβλημα ισορροπίας ηλεκτρικών φορτίων και τα κατιόντα αλουμινίου δεν μπορούν να στηρίξουν την διάταξη οκταέδρου που είχαν τα κατιόντα τιτανίου (TiO₆). Επομένως, αναγκαία προϋπόθεση για την διεργασία αυτή είναι ο σχηματισμός VOs. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.1 τα VOs είναι υπεύθυνα για την μετατροπή Ti⁴⁺ σε Ti³⁺ και την διατήρηση τους ώστε μετά την αντικατάσταση με τα ιόντα Al³⁺, να μην υπάρχει ηλεκτροστατική αστάθεια. Με τις μετατροπές αυτές, τα οκτάεδρα TiO₆ παραμορφώνονται καθώς αλλάζουν τα μήκη δεσμών και αποκλείονται μερικά οξυγόνα. Αυτό δημιουργεί καινούργια ενεργειακά μονοπάτια για τους φορείς αγωγιμότητας του υλικού. Δεδομένου πως τα οκτάεδρα εμποδίζουν την κινητικότητα φορέων, η παραμόρφωση τους συνδέεται με αύξηση κινητικότητας^{5,43}. Στην τεχνολογία του FSP τα VOs είναι εγγενής ιδιότητα διότι η διαδικασία δημιουργίας των σωματιδίων που περιλαμβάνει διασπορά, εκνέφωση, πυρηνοποίηση, ανάπτυξη και συσσωμάτωση, συμβαίνει σε χρόνο της τάξης των milli second⁶⁰. Επομένως, ανεξάρτητα των παραμέτρων (όπως P/D, εγκλεισμός κλπ.) δεν προλαβαίνουν όλα τα οξυγόνα να εμφωλευθούν μέσα στο πλέγμα και αφήνουν μερικά VOs⁶⁰. Αυτά τα VOs οδηγούν στην μετατροπή των Ti⁴⁺ σε Ti³⁺ που είναι πλέον πλεγματική θέση με 3 άτομα οξυγόνου σε διάταξη⁵. Συμπερασματικά, μέσω των VOs που εισάγονται από την τεχνολογία FSP αλλά και τις προσμίξεις αλουμινίου, είναι δυνατός ο έλεγχος του πληθυσμού των Ti³⁺/Ti⁴⁺.

Οι προσμίξεις που αφορούν ιόντα λανθανίου έχουν ένα διαφορετικό μηχανισμό διότι αφορούν αντικατάσταση ιόντων στροντίου, τα οποία καταλαμβάνουν B πλεγματικές θέσεις στον κρύσταλλο (εικόνα 3.1). Στην περίπτωση αυτή τα τρισθενή κατιόντα La³⁺ αντικαθιστούν τα δισθενή κατιόντα Sr²⁺. Η διαφορά σθένους προκαλεί αντίστοιχη εκτόπιση οξυγόνων και την δημιουργία VOs. Παράλληλα, τα μεγέθη των ιόντων επιτρέπουν την αντικατάσταση καθώς τα ιόντα λανθανίου έχουν μέγεθος 0.136 nm (La³⁺)⁷³ και είναι μικρότερο από το μέγεθος των ιόντων Στронτίου 0.144 nm (Sr²⁺)⁷³ σε διάταξη με αριθμό συντονισμού 12. Επομένως, παρόλο που η ιοντική ακτίνα είναι μικρότερη, η ταυτόχρονη δημιουργία VOs προκαλεί επέκταση του κρυσταλλικού πλέγματος και εν τέλει του όγκου των πόρων του υλικού⁵¹. Τα VOs προωθούν τον περαιτέρω σχηματισμό κατιόντων Ti³⁺ έναντι των Ti⁴⁺ και επομένως συμβάλλουν αντίστοιχα στην παραμόρφωση των οκταέδρων TiO₆ και την βελτίωση της κινητικότητας των φορέων αγωγιμότητας^{5,43}.



Εικόνα 3. 1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διείσδυσης Αλουμινίου και Λανθανίου στο πλέγμα του SrTiO₃ (Y. Qin et al. 2021)⁵

3.1.2 Μηχανισμός Επιφανειακού Εμπλουτισμού

Ο επιφανειακός εμπλουτισμός διέπεται από μηχανισμό αγκύρωσης ατόμων συγκαταλύτη πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι παράμετροι του μηχανισμού ποικίλουν και χρήζουν προσεκτικής μελέτης. Καταρχάς, η γεωμετρία της επιφάνειας του καταλύτη θέτει τον (εξαρχής) αριθμό διαθέσιμων μονάδων αγκύρωσης (SAU – ενότητα 1.2.2). Έπειτα, ο λόγος του μεγέθους του ατόμου προσρόφησης προς την επιφάνεια του SAU παίζει σημαντικό ρόλο στην μορφή που θα πάρουν τα προσροφημένα στοιχεία (μονομερή, ολιγομερή, νανοπλειάδες, κβαντικά σωματίδια). Όσον αφορά την χημεία των SAU, τα επιφανειακά άτομα οξυγόνου και τα VOs τείνουν να προσελκύουν άτομα λόγω ηλεκτραρνητικότητας και ηλεκτροστατικής σταθερότητας. Συγκεκριμένα, όταν οι πλεγματικές ατέλειες βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού αποτελούν πηγάδια δυναμικού στα οποία μπορούν να σταθεροποιηθούν μεμονωμένα άτομα μετάλλων⁴. Όταν η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ατόμων με το υπόστρωμα καταλύτη είναι πολύ ισχυρή και σταθερά, εμφανίζονται φαινόμενα “Strong Metal-Support Interaction” (SMSI)⁴. Για να επιτευχθεί μια τόσο ισχυρή σύνδεση συνήθως απαιτείται μια οξειδωτική ή αναγωγική διεργασία για να δημιουργηθούν τα κατάλληλα VOs. Οι αλληλεπιδράσεις SMSI ευνοούνται από χαμηλά ποσοστά επιφανειακού φορτίου ($\leq 2\%$ wt. %) καθώς σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι πιο πιθανό να σχηματίζονται νανοπλειάδες⁴.

Ο μηχανισμός αυτός ισχύει και για τον επιφανειακό εμπλουτισμό με χαλκό και βισμούθιο, που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, ο χαλκός συνήθως εμφανίζεται με σθένη Cu^{2+} και Cu^{1+} . Για να αγκυρωθεί στην επιφάνεια σχηματίζει δεσμούς Cu-O με επιφανειακές ομάδες οξυγόνου και έπειτα μπορεί να σχηματίσει δεσμούς Cu-Cu καθώς συσσωρεύονται άτομα κατά συστάδες. Οι δεσμοί Cu-O ανήκουν στο φάσμα SMSI και είναι ισχυροί μεταφορείς ηλεκτρονίων⁴. Ο επιφανειακός εμπλουτισμός με βισμούθιο έχει αντίστοιχο μηχανισμό με μόνη διαφορά ότι η οξειδωτική του κατάσταση είναι Bi^{3+} . Αυτό συνεπάγεται με δυσκολότερη και πιο αδύναμη αγκύρωση σε επιφανειακά σημεία και επομένως τείνει να συσσωματώνεται περισσότερο.

3.1.3 Φαινόμενο Band Bending

Το Band Bending είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν δύο στοιχεία με διαφορετική ενεργειακή δομή έρχονται σε επαφή και αλληλοεπιδρούν ώστε να ευθυγραμμιστούν οι ενέργειες fermi τους⁷⁴. Τα στοιχεία μπορεί να είναι ολοκληρωμένα σωματίδια, νανοπλειάδες, συστάδες, μόρια ή ακόμα και άτομα ημιαγωγών και μετάλλων που να έχουν ολοκληρωμένες ενεργειακές ζώνες ή πυκνές και διακριτές ενεργειακές καταστάσεις αντίστοιχα. Δεδομένου πως τα δύο στοιχεία που έρχονται σε επαφή δεν είναι ταυτόσημα, το ένα από αυτά θα έχει ενεργειακές καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας. Κατά την επαφή των δύο στοιχείων, ενεργοποιείται μεταφορά φορτίων προς το υλικό με τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες και θα ακολουθήσει συσσώρευση φορτίων. Η αλλαγή πυκνότητας φορέων αγωγιμότητας στις ενεργειακές στάθμες των στοιχείων, προκαλεί μια στρέβλωση των ενεργειακών ζωνών τους⁷⁴. Παράλληλα, η συσσώρευση των φορτίων δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού στην διεπαφή, δηλαδή ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο συνδέεται με την στρέβλωση των ζωνών (του Band Bending)⁷⁴. Η περιοχή της διεπαφής στην οποία πραγματοποιούνται οι μεταφορές φορτίων ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης⁷⁴. Η φυσική ποσότητα που καθορίζει την κατεύθυνση της κίνησης των φορέων αγωγιμότητας είναι το έργο εξόδου (Φ), το ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ενέργειας fermi και της ενέργειας του κενού⁷⁴. Αυτό ερμηνεύεται ως η ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο με την πιο ασθενή σύνδεση με τον πυρήνα (σε θερμοκρασία 0K), για να γίνει ελεύθερο⁷⁴. Όταν το έργο εξόδου του κυρίως στοιχείου είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του στοιχείου διεπαφής ($\Phi_K > \Phi_\Delta$), τα ηλεκτρόνια του κυρίως στοιχείου θα κινηθούν προς το στοιχείο της διεπαφής και έτσι η ενεργειακές του ζώνες θα αποκτήσουν ανοδική κάμψη (Upward Bending) στην διεπαφή⁷⁴. Το μέτρο της κάμψης ορίζεται από την εξίσωση:

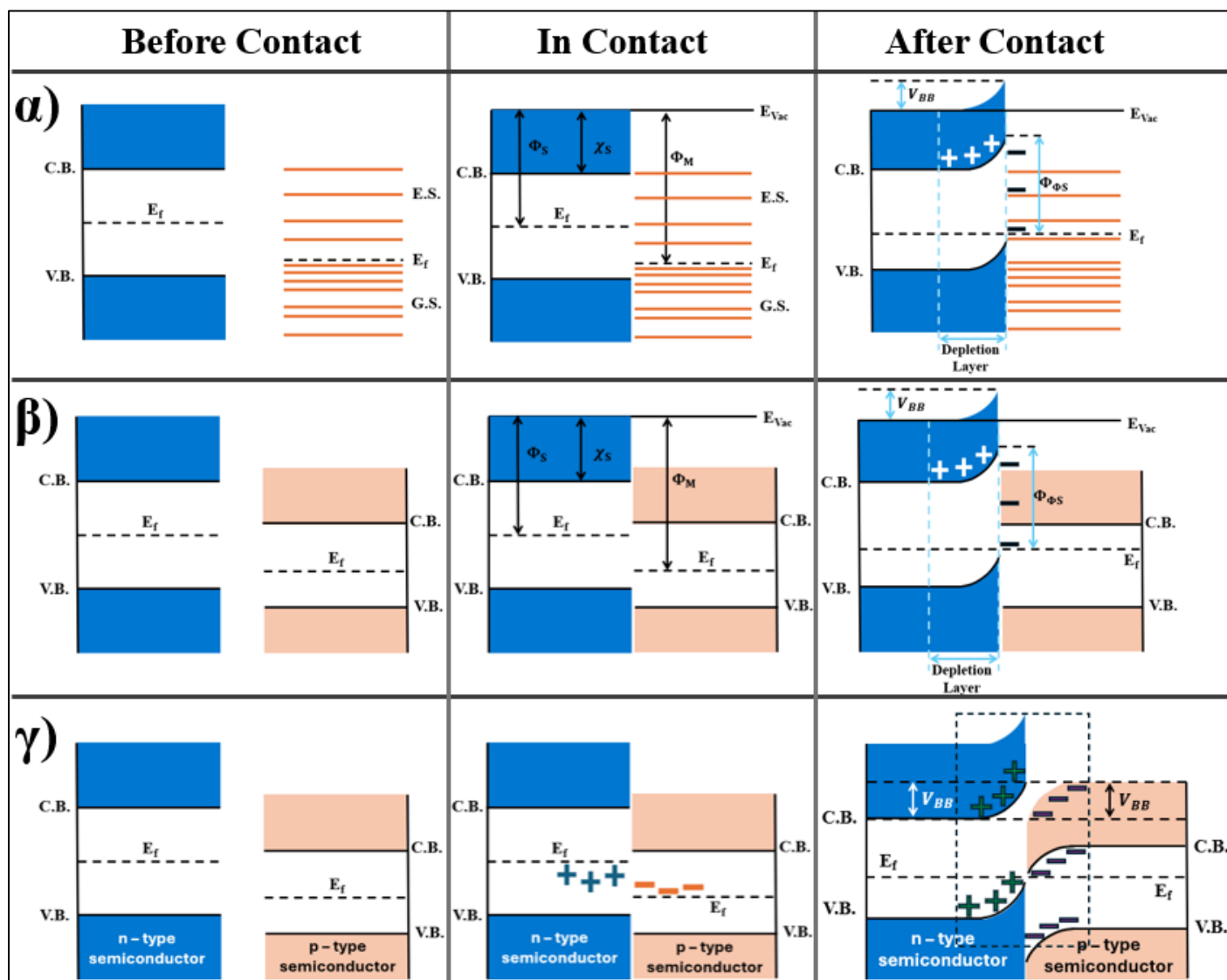
$$V_{BB} = |\Phi_M - \Phi_S| \quad (3.1)$$

Στην περίπτωση που ισχύει $\Phi_K < \Phi_\Delta$, τα ηλεκτρόνια του στοιχείου διεπαφής τα κινηθούν προς το κυρίως στοιχείο και οι ενεργειακές του ζώνες θα αποκτήσουν καθοδική κάμψη (Downward Bending)⁷⁴. Η ευκολία με την οποία θα κινηθούν οι φορείς αγωγιμότητας μεταξύ των στοιχείων της διεπαφής (π.χ. Μετάλλου –

Cu και Ημιαγωγού – SrTiO_3) καθορίζεται από το φράγμα Schottky το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση⁷⁴:

$$\Phi_{\phi S} = \Phi_M - \chi_H \quad (3.2)$$

Όπου Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και χ_H είναι η ενέργεια προσθήκης ηλεκτρονίου του ημιαγωγού, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά του κάτω άκρου της ζώνης αγωγιμότητας με την ενέργεια του κενού⁷⁴.



Σχήμα 3. 1: Αναπαράσταση φαινομένων Band Bending για διεπαφή ημιαγωγού τύπου-n (SrTiO_3) με **α)** άτομο χαλκού με $\Phi_H < \Phi_A$, **β)** πλειάδες χαλκού ($\Phi_H < \Phi_H$) και **γ)** νανοσωματιδίων Cu-O (ημιαγωγός τύπου p).

Στην περίπτωση επιφανειακού εμπλουτισμού με χαλκό, που αφορά την παρούσα εργασία, η διεπαφή αφορά ημιαγωγό (SrTiO_3) με άτομα ($\text{Cu}^{2+,1+,0}$), πλειάδες ($n \times \text{Cu} - \text{Cu}$) και νανοσωματίδια οξειδίων ($\text{Cu} - \text{O}$) του χαλκού (σχήμα 3.1). Στην πρώτη περίπτωση, το άτομο / ιόν του χαλκού δεν έχει συμπαγείς ενεργειακές ζώνες αλλά διακριτές ενεργειακές καταστάσεις. Καταρχάς, αυτό σημαίνει πως ο αριθμός των

ηλεκτρονίων που μπορούν να μετακινηθούν προς το ιόν (δεδομένου ότι έχει ενέργεια fermi μικρότερη από του ημιαγωγού) είναι προκαθορισμένος και δεν μπορεί να γίνει σε κλίμακα αντίστοιχη του “bulk” ημιαγωγού. Επομένως το φαινόμενο Band Bending για μεμονωμένα άτομα δεν θα έχει ισχυρή κάμψη στις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού⁷⁴. Περνώντας όμως σε νανοπλειάδες και κβαντικά σωματίδια, οι διακριτές καταστάσεις τους είναι πυκνές και έτσι σχηματίζουν μια πρώιμη μορφή bulk ζώνης. Ο αριθμός των μετακινούμενων φορέων αυξάνεται δραστικά σε σχέση με τα μονομερή και το φαινόμενο Band Bending ισχυροποιείται⁷⁴. Ιδιαίτερη είναι η περίπτωση της διεπαφής με νανοσωματίδια Cu-O τα οποία έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού τύπου p⁷⁵. Σε αυτή την περίπτωση και τα δύο στοιχεία της διεπαφής είναι δότες φορέων αγωγιμότητας και θα καμφθούν οι ενεργειακές ζώνες και των δύο στοιχείων.

Όσον αφορά την διεπαφή του ημιαγωγού SrTiO₃, η ζώνη σθένους του σχηματίζεται από τα 2p τροχιακά των οξυγόνων και η ζώνη αγωγιμότητα από τα 3d τροχιακά των τιτανίων⁴³. Το ενεργειακό του χάσμα είναι 3.2eV και παρά τις ομοιότητες με την δομή TiO₂, η ενεργειακή δομή του SrTiO₃ είναι πιο αναγωγική και εμφανίζεται πιο ψηλά στο ενεργειακό διάγραμμα (σχήμα 1.2). Η θέση της ζώνης αγωγιμότητας επιτρέπει την αναγωγή αρκετών στοιχείων μετάπτωσης όπως ο Χαλκός, με την μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου Band Bending. Η μεταφορά αυτή θα σταματήσει με την αναγωγή των ιόντων χαλκού σε Cu⁰ και την δημιουργία του αντίστοιχου φράγματος Schottky. Η κάμψη της ενεργειακής ζώνης του SrTiO₃ θα είναι ανάλογη της σύνδεσης ατόμων χαλκού στην διεπιφάνεια. Ισχυρά φαινόμενα όπως “Strong Metal-Support Interaction” προκαλούν πιο ισχυρή κάμψη. Επίσης, αυτή η περιγραφή αντιστοιχεί σε σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία. Όταν το συνολικό υλικό (Cu-STO) τεθεί σε υδατικό διάλειμμα και ακτινοβοληθεί ως φωτοκαταλυτικό σύστημα, η ακτινοβολία UV άρει την ισχύ του φράγματος Schottky και ξεκινάει ένας καινούργιος μηχανισμός μεταφοράς φορτίων. Συγκεκριμένα, ηλεκτρόνια των αναγμένων χαλκών συμμετέχουν σε αντιδράσεις διάσπασης του νερού ενώ καινούργια φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια από το πλέγμα του υποστρώματος STO βγαίνουν στην επιφάνεια. Συμπερασματικά, ενώ η αρχική κάμψη ενεργειακών ζωνών υφίσταται μέχρι ένα σημείο, η μεταφορά φορτίων στην διεπαφή χαρακτηρίζεται πλέον καλύτερα με όρους οξειδοαναγωγής επιμέρους των στοιχείων.

3.2 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού

3.2.1 Δυνατότητες στον Κλάδο της Φωτοκατάλυσης

Η φασματοσκοπία EPR είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την ανίχνευση και την ταυτοποίηση φορέων αγωγιμότητας ενός υλικού αλλά και για την μελέτη της δυναμικής τους υπό διάφορες συνθήκες. Ιδιαίτερα στα πλαίσια της φωτοκατάλυσης μπορεί να δώσει μεγάλο όγκο πληροφορίας σχετικά με την αντιδραστικότητα, την φωτοεξέλιξη του συστήματος και τους κύκλους οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα,

σε μια μελέτη του εργαστηρίου μας έγινε χρήση φασματοσκοπίας EPR για να εξακριβωθεί ο ρόλος των VOs στην φωτοκατάλυση¹². Τα σήματα των VOs που παρατηρήθηκαν, κατηγοριοποιήθηκαν σε δύο κατηγορίες: κατηγορία A που αφορά σήματα από πυκνές ομάδες Vos (σήματα τύπου Lorenz) και κατηγορία B που αφορά σήματα από απομονωμένα spins (σήματα τύπου Gauss). Οι ταυτοποιήσεις και οι ποσοτικοποιήσεις που ακολούθησαν ήταν εφικτές χάρη στην φασματοσκοπία EPR και ανακαλύφθηκε συσχέτιση μεταξύ του είδους των οπών και της φωτοκαταλυτικής επίδοσης του υλικού STO. Επίσης, η φασματοσκοπία EPR μπορεί να παρέχει λεπτομερή μελέτη των φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων ξεχωριστά αφού μπορεί να τα διακρίνει μέσω των χαρακτηριστικών καταστάσεων των spin. Η μελέτη αυτή μπορεί να αφορά εγγενείς φορείς αγωγιμότητας του καταλύτη ή ακόμα και αλληλεπιδράσεις μεταξύ καταλύτη και συγκαταλύτη. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα προηγούμενων ερευνών του εργαστηρίου μας όπου παρακολουθήθηκε η συμπεριφορά φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων σε διεπαφές με χαλκό^{20,76}. Πέραν αυτών, η φασματοσκοπία EPR μπορεί να παρέχει και προσομοιώσεις φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς. Χρησιμοποιώντας ένα πρωτόκολλο διάσπασης νερού και παγίδευσης των ελεύθερων ριζών μέσω μοριακών παγίδων (DMPO spin trap), μπορεί να γίνει μελέτη της παραγωγής ριζών OH⁷⁷. Τέλος, οι προσομοιώσεις μπορούν να επεκταθούν στον τομέα της φωτοκατάλυσης με την χρήση συγκαταλύτη χαλκού σε μορφή μονομερών και νάνοπλειάδων. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα στάδια οξειδοαναγωγής του χαλκού σε προσομοιωμένες συνθήκες κατάλυσης με σκοπό να εξακριβωθεί ο μηχανισμός κίνησης των φωτοεπαγόμενων φορτίων²⁰. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει ολοκληρωμένο πρωτόκολλο σταδιοποίησης του μηχανισμού οξειδοαναγωγής του συστήματος καταλύτη-συγκαταλύτη και πιο συγκεκριμένα του συστήματος STO-Cu. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται λεπτομερής ανάλυση του μηχανισμού αυτού σε συνεργασία με οπτικά και φωτοκαταλυτικά δεδομένα ώστε να εξακριβωθεί πλήρως η συμπεριφορά του συστήματος στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού.

3.2.2 Βασικές Αρχές και Μηχανισμοί

3.2.2.1 Συστήματα με Spin $S = \frac{1}{2}$

Η φασματοσκοπία EPR βασίζεται σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια και στο φαινόμενο Zeeman⁷⁸⁻⁸⁰. Κάθε ηλεκτρόνιο έχει ένα κβαντικό αριθμό spin $s = \frac{1}{2}$ ο οποίος δημιουργεί μια μαγνητική ροπή $\mu = -g \cdot \mu_B \cdot S$ ⁷⁸. Παρουσία μαγνητικού πεδίου, η μαγνητική ροπή μπορεί προσανατολιστεί παράλληλα ή αντίθετα με το πεδίο δημιουργώντας καταστάσεις χαμηλής και υψηλής ενέργειας αντίστοιχα⁷⁸. Στο σημείο αυτό γίνεται προφανές ότι η φασματοσκοπία EPR βασίζεται σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια διότι ότι αν το ηλεκτρόνιο δεν ήταν ασύζευκτο, το ζεύγος του θα είχε μαγνητική ροπή ίσου μέτρου και αντίθετης φοράς. Ως αποτέλεσμα, η συνολική μαγνητική ροπή θα ήταν μηδενική και οι ενεργειακές καταστάσεις του

συστήματος θα είχαν εκφυλιστεί. Η ενέργεια του ασύζευκτου ηλεκτρονίου προκύπτει από τις ιδιοτιμές της εξίσωσης 3.3, η οποία είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος αυτού.

$$\hat{H} = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{S} \quad (3.3)$$

$$E = m_s \cdot g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (3.4)$$

Όπου m_s είναι μαγνητική συνιστώσα spin ($\pm \frac{1}{2}$), g_e είναι ο παράγοντας Lande του ηλεκτρονίου, μ_B η μαγνητόνη του Bohr και B_0 το μέτρο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Στην εξίσωση 3.4, οι παράμετροι m_s , g_e , μ_B είναι εν γένει σταθερές του εκάστοτε συστήματος και το μέτρο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 είναι η μόνη τιμή που μπορεί να μεταβληθεί κατά βούληση και να ρυθμίσει τον διαχωρισμό των ενεργειακών καταστάσεων, κατά Zeeman (Zeeman Splitting). Για τιμές μαγνητικού πεδίου στο εύρος 1-10 000 Gauss, η διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων αντιστοιχεί σε φωτόνια συχνότητας 9-10 GHz. Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο μπορεί να απορροφήσει μια τέτοια ακτινοβολία και να μεταπηδήσει ενεργειακή κατάσταση (με κανόνα επιλογής $\Delta m_s = \pm 1$, σχήμα 3.2)⁷⁸⁻⁸⁰. Αυτός είναι ο μηχανισμός παραγωγής σήματος στην φασματοσκοπία EPR. Το υλικό που μελετάται τοποθετείται σε θάλαμο που ακτινοβολείται με μικροκύματα σταθερής συχνότητας. Ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σαρώνει σε εύρος τιμών μεταξύ 1 – 10 000 Gauss και προκαλεί Zeeman Splitting. Όταν η ενεργειακή διαφορά εξισωθεί με την ενέργεια των μικροκυμάτων, το ηλεκτρόνιο απορροφά φωτόνιο και η απορρόφηση καταγράφεται από το σύστημα. Κατά την απορρόφηση η ενεργειακή διαφορά ΔE ισούται με την ενέργεια του φωτονίου και η εξίσωση 5 μετατρέπεται σε⁷⁹:

$$h\nu = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = 2|E| = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0$$

$$h\nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (3.5)$$

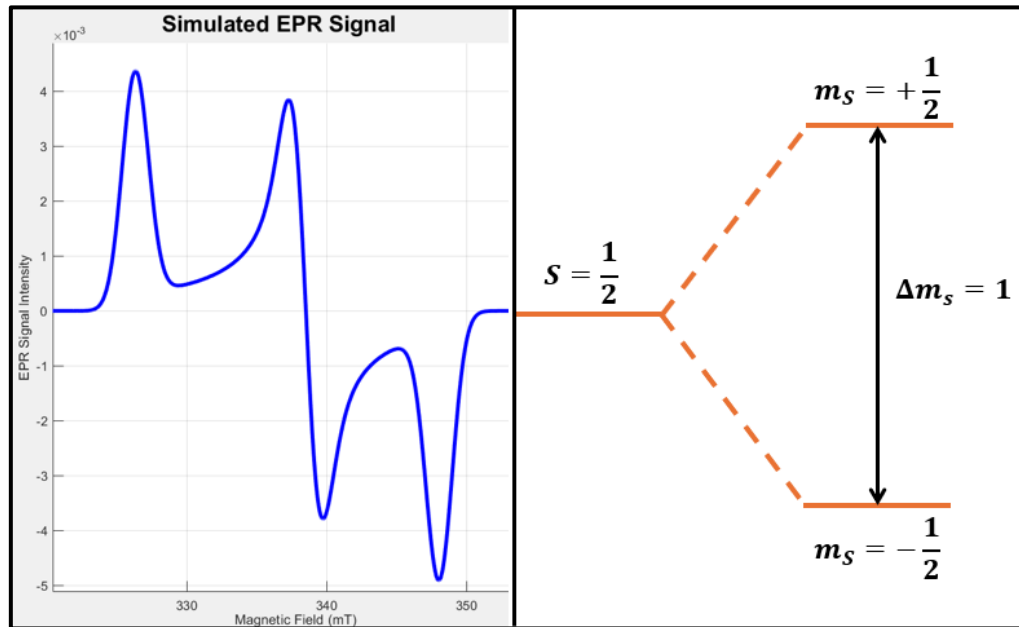
Η εξίσωση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη διότι η μόνη άγνωστη παράμετρος σε ένα καινούργιο υλικό που μελετάται, είναι ο τανυστής ανισοτροπίας g_e . Οπότε λύνοντας ως προς αυτόν, είναι δυνατό να υπολογιστεί η τιμή του παράγοντα για κάθε ομάδα ηλεκτρονίων:

$$g_e = \frac{h\nu}{\mu_B \cdot B_{res}} \quad (3.6)$$

Όπου B_{res} είναι η τιμή του μαγνητικού πεδίου στην οποία συνέβη η απορρόφηση φωτονίου. Η τιμή του τανυστή διακυμαίνεται γύρω από το $g_e = 2.0023$. Η τιμή αυτή είναι θεωρητικά υπολογισμένη και πειραματικά αποδεδειγμένη ότι αντιστοιχεί σε ένα εντελώς ελεύθερο ηλεκτρόνιο⁷⁸⁻⁸¹. Στο σημείο αυτό πρέπει να διευκρινιστεί πως ο παράγοντας Lande προκύπτει θεωρητικά από την σύζευξη της τροχιακής στροφορμής L και της στροφορμής spin S ως⁷⁸:

$$g_J = g_L \frac{J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.7)$$

Στην εξίσωση αυτή διακρίνεται η εξάρτηση του παράγοντα Lande από την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου. Επομένως η τροχιακή στροφορμή επηρεάζει την απορρόφηση του φαινομένου Zeeman⁷⁸. Σε πραγματικά συστήματα (π.χ. κρυστάλλους) όπου υπάρχουν φαινόμενα “Spin-Orbit Coupling”, η επιρροή στο φαινόμενο Zeeman αλλάζει ανάλογα με τον άξονα, λόγω της ανισοτροπίας στο περιβάλλον του κρυστάλλου. Ως αποτέλεσμα, ο παράγοντας Lande αποκτά τρεις κύριες συνιστώσες g_x , g_y και g_z (ή $g_{\perp}$, $g_{\perp}$, $g_{\parallel}$ σε αξονική συμμετρία) και παίρνει την μορφή του τανυστή ανισοτροπίας (3×3)⁷⁸.



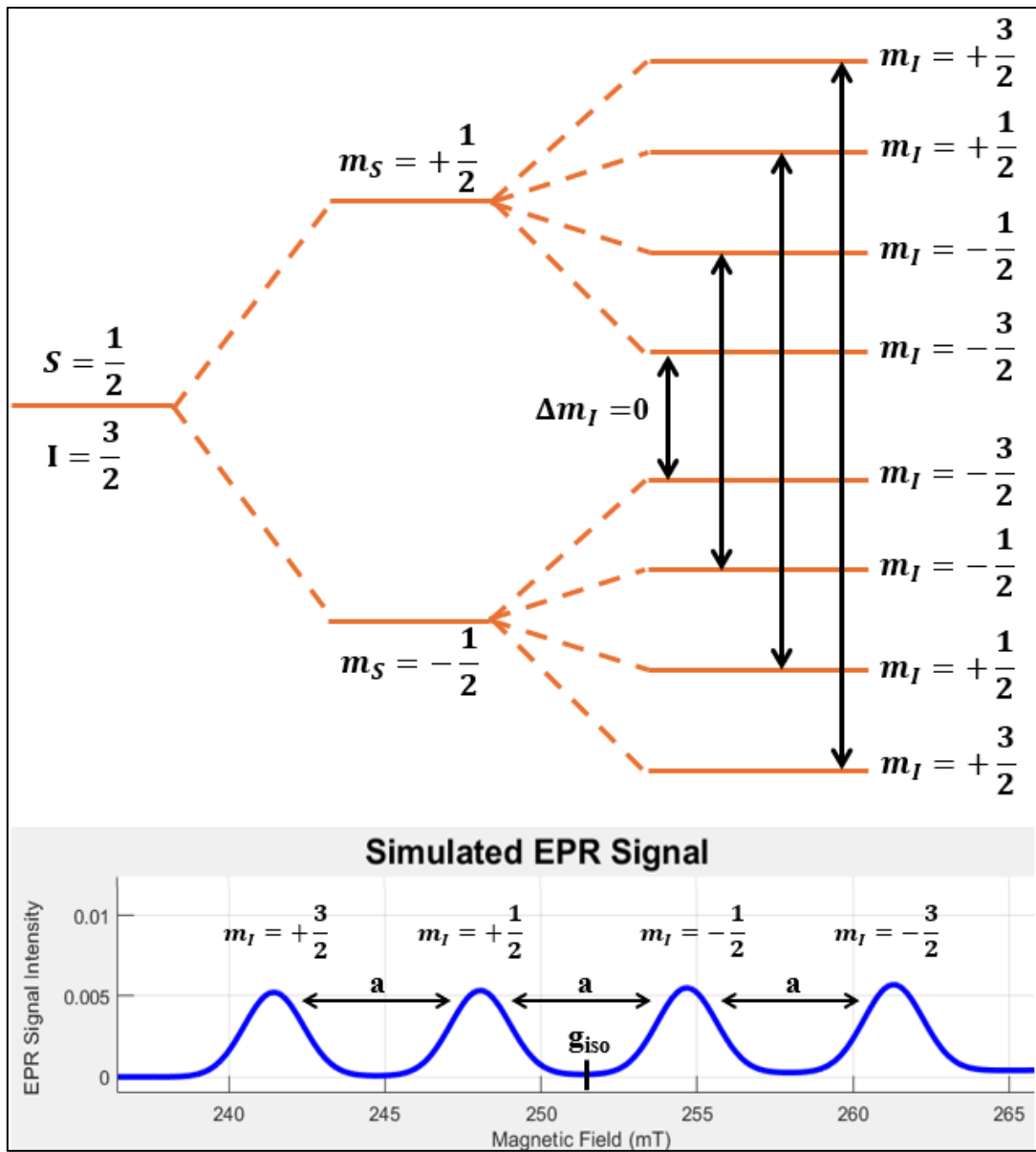
Σχήμα 3. 2: Προσομοιωμένο σήμα EPR συστήματος $S = \frac{1}{2}$, με ανισοτροπικό τανυστή g που αντιστοιχεί σε απορρόφηση στο φαινόμενο Zeeman με κανόνα επιλογής $\Delta m_s = \pm 1$.

3.2.2.2 Συστήματα Χαλκών

Τα συστήματα χαλκών ανήκουν στην κατηγορία των στοιχείων που εκτός από το ηλεκτρονιακό, παρουσιάζουν και πυρηνικό spin I ⁷⁸. Το πυρηνικό spin δύναται να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρονιακό spin μέσω φαινομένων υπέρλεπτης υφής και έτσι προστίθεται ακόμα ένας όρος στην Χαμιλτονιανή του συστήματος⁷⁸:

$$\hat{H} = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I} \quad (3.8)$$

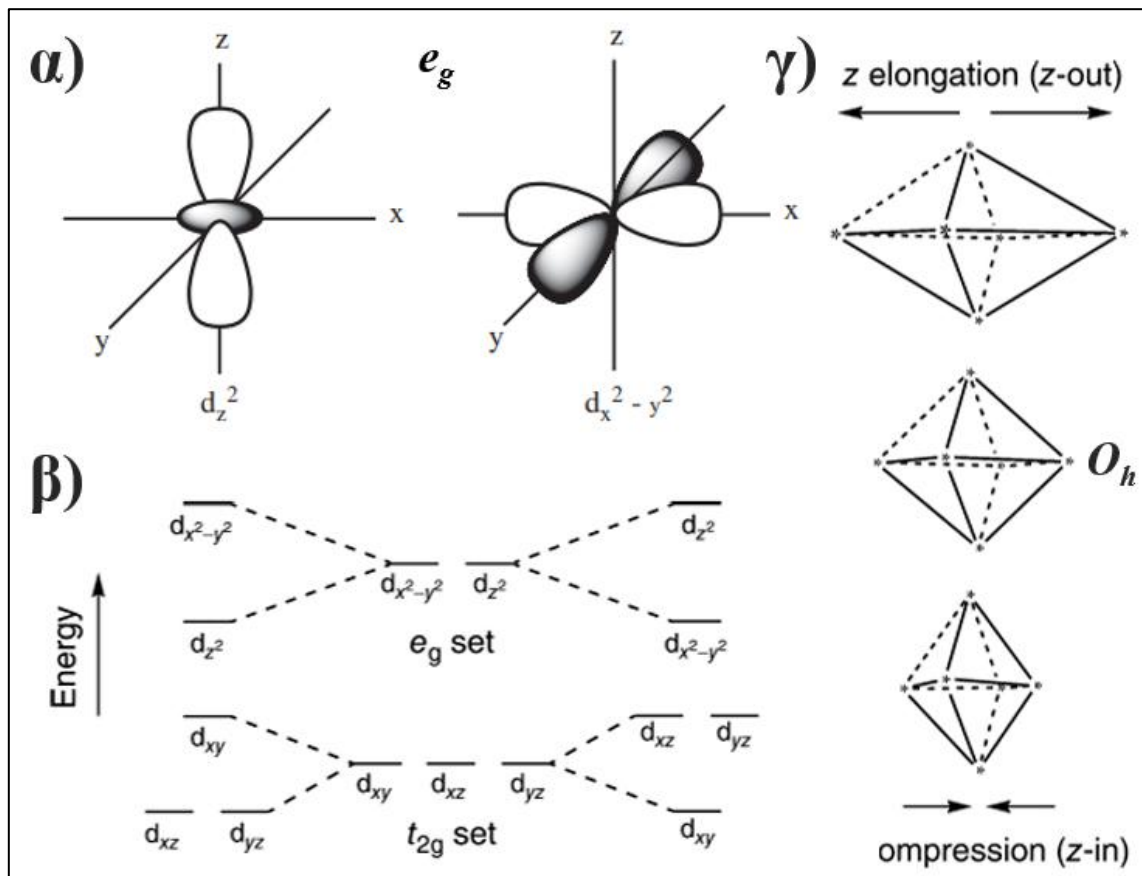
Ο πρώτος όρος αναλύθηκε προηγουμένως και αφορά τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο δεύτερος όρος αφορά τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα ο οποίος τώρα έχει κι αυτός μαγνητική ροπή. Αυτό προσδίδει στο σύστημα ακόμα ένα κανόνα επιλογής για την μαγνητική συνιστώσα m_I ($\Delta m_I = 0$) του πυρήνα και το φαινόμενο Zeeman Splitting διασπάται εκ νέου σε $(2I+1)$ συνιστώσες (σχήμα 3.3)⁷⁸. Το πόσο ισχυρά επηρεάζει ο πυρήνας τις ενεργειακές καταστάσεις του ηλεκτρονίου εκφράζεται μέσα από την τιμή του τανυστή υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A .



Σχήμα 3. 3: Προσομοιωμένο σήμα EPR συστήματος $S = \frac{1}{2}$ και $I = \frac{3}{2}$, με τανυστή αλληλεπίδρασης πυρηνικού spin A που αντιστοιχεί σε απορρόφηση στο φαινόμενο υπέρλεπτης υφής με κανόνα επιλογής $\Delta m_I = \pm 0$.

Συγκεκριμένα στην περίπτωση των κατιόντων Cu^{2+} των ισότοπων χαλκού ^{63}Cu και ^{65}Cu , το σύστημα απαρτίζεται από d^9 ηλεκτρόνια με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, δηλαδή $S = \frac{1}{2}$. Τα d τροχιακά έχουν διάταξη e_g (σχήμα 3.4) και υπόκεινται σε παραμόρφωση Jahn – Teller⁸². Το τροχιακό dz^2 επιμηκύνεται παράλληλα με τον άξονα z και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ηλεκτρονίων εντοπίζεται περισσότερο στο τροχιακό $d_{x^2-y^2}$, το οποίο ορίζεται ως η βασική κατάσταση του συστήματος. Έτσι εμφανίζεται ισχυρότερο “Spin-Orbit Coupling” της βασικής κατάστασης με διεγερμένες καταστάσεις του άξονα z (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}). Ως αποτέλεσμα, η αλληλεπίδραση Zeeman είναι πιο ισχυρή κατά τον άξονα z και η συνιστώσα $g_{\parallel}$ έχει μεγαλύτερη τιμή από την $g_{\perp}$ ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$)^{78,82}. Παράλληλα, η απομάκρυνση της πυκνότητας spin από το άτομο του χαλκού οδηγεί σε ασθενέστερη υπέρλεπτη αλληλεπίδραση με τον

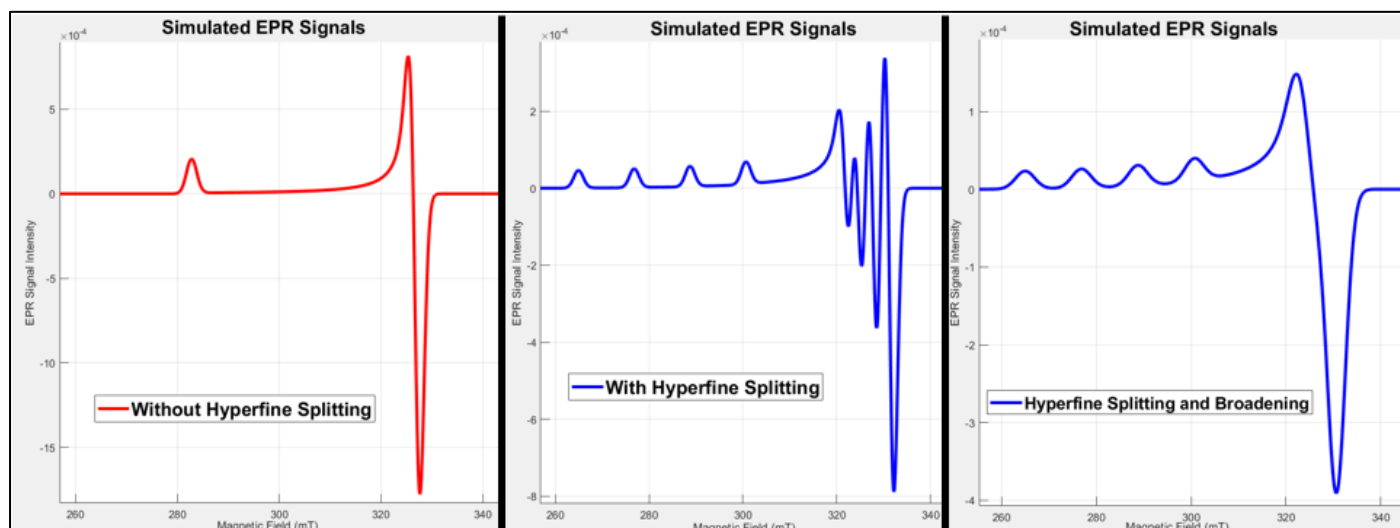
πυρήνα και μείωση της τιμής της συνιστώσας $A_{\parallel}$ ⁷⁸. Η συσχέτιση $g_{\parallel} - A_{\parallel}$ ισχύει γενικότερα για οποιαδήποτε αλληλεπίδραση προκαλεί απεντοπισμό / εντοπισμό της πυκνότητας spin στον άξονα z ⁷⁸. Όταν ο χαλκός εναποτίθεται σε επιφάνεια υλικού και αγκυρώνεται σε επιφανειακές ομάδες (όπως στην παρούσα εργασία), οι τιμές $g_{\parallel} - A_{\parallel}$ επηρεάζονται ανάλογα. Αν το άτομο του χαλκού σχηματίσει ιοντικούς δεσμούς (με ασθενείς δότες ηλεκτρονίων), η πυκνότητα ηλεκτρονίων εντοπίζεται πιο κοντά στο άτομο του χαλκού και λιγότερο κατά τον άξονα z , η συνιστώσα $g_{\parallel}$ μειώνεται και η συνιστώσα $A_{\parallel}$ αυξάνεται^{78,82,83}. Αντιθέτως, αν το άτομο του χαλκού σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς (με ισχυρούς δότες ηλεκτρονίων), η πυκνότητα spin απεντοπίζεται από το άτομο του χαλκού και εντοπίζεται περισσότερο κατά τον άξονα z . Επομένως η συνιστώσα $g_{\parallel}$ αυξάνεται και η συνιστώσα $A_{\parallel}$ μειώνεται.



Σχήμα 3. 4: α) Σχηματική αναπαράσταση των d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$ τροχιακών⁸⁴, β) διάσπαση των 3d τροχιακών σε σετ t_{2g} και e_g σε οκταεδρικό πεδίο και περαιτέρω διάσπαση λόγω παραμόρφωσης Jahn - Teller⁸², γ) σχηματική αναπαράσταση της παραμόρφωσης Jahn - Teller στην οκταεδρική γεωμετρία των τροχιακών του e_g σετ.

Η επιρροή της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης στις μετρήσεις EPR γίνεται προφανή μέσα από το σχήμα 3.5 στο οποίο παρουσιάζεται η διαμόρφωση των σημάτων χαλκού. Όπως προαναφέρθηκε, τα σήματα χαλκού έχουν αξονικό τανυστή g και επομένως παρουσιάζουν δύο απορροφήσεις σε φασματοσκοπία EPR. Αγνοώντας της υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, οι επιτρεπτές ενεργειακές μεταβάσεις (με κανόνα $\Delta m_s = \pm 1$) είναι μία για κάθε συνιστώσα του τανυστή g ($+m_s \leftrightarrow -m_s$). Αυτό συνεπάγεται με δύο σαφώς ορισμένες κορυφές απορρόφησης (σχήμα 3.5 αριστερά). Εισάγοντας όμως την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση, η κάθε

κατάσταση διασπάται σε τέσσερις και οι επιτρεπτές ενεργειακές μεταβάσεις (με κανόνα $\Delta m_l = 0$) είναι τέσσερις. Επομένως κάθε κορυφή απορρόφησης του χαλκού αντικαθίσταται από τέσσερις ισοϋψείς, ισαπέχουσες, σαφώς ορισμένες κορυφές (σχήμα 3.5 κέντρο). Η τελευταία τροποποίηση στην μορφή του φάσματος του χαλκού υπεισέρχεται από μηχανισμούς διαπλάτυνσης κορυφών που συχνά οδηγούν στην συγχώνευση των κορυφών της συνιστώσας $g_{\perp}$ (όπως στα φάσματα της παρούσας εργασίας). Ως αποτέλεσμα παρουσιάζονται συνολικά πέντε κορυφές στα φάσματα χαλκού.



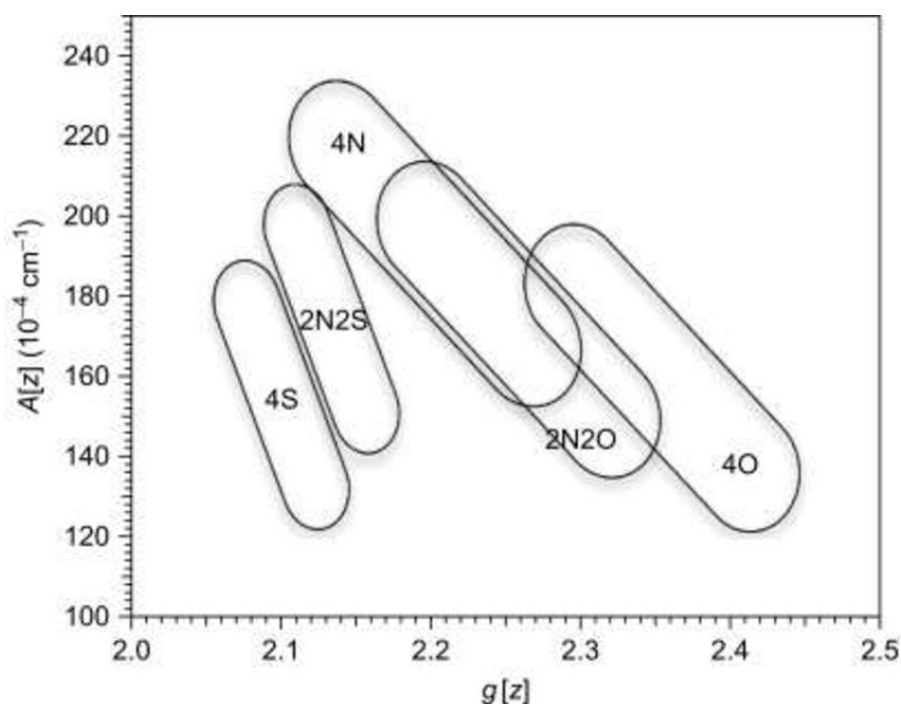
Σχήμα 3. 5: Επίδραση της υπέρλεπτης υφής και μηχανισμών διαπλάτυνσης στο φάσμα του χαλκού ώστε να πάρει την μορφή των πειραματικών φασμάτων που μετρήθηκαν για την παρούσα εργασία.

3.2.2.3 Διάγραμμα Peisach-Blumberg

Το Peisach – Blumberg (PB) είναι ένα διάγραμμα όπου παρουσιάζονται οι τιμές των τανυστών $A_{\parallel}$ συναρτήσει των τιμών $g_{\parallel}$ και αφορά μετρήσεις φασματοσκοπίας EPR σε κατιόντα χαλκού Cu^{2+} . Η ανάγκη για ταυτόχρονη μελέτη των δύο αυτών συνιστωσών προκύπτει από την ανάλυση της προηγούμενης υποενότητας και έχει αποδώσει μερικούς κανόνες συσχέτισης των συνιστωσών $A_{\parallel}$ και $g_{\parallel}$ με το ηλεκτρονικό περιβάλλον του χαλκού⁸³. Συγκεκριμένα, διαφορετικά άτομα χαλκού που στο περιβάλλον τους έχουν συνδέσεις με παρόμοια άτομα/μόρια, τείνουν να εμφανίζονται σε παραπλήσιες περιοχές στο διάγραμμα PB^{83,85}. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί πως για την κατηγορία υλικών “zeolites”, τα σήματα χαλκών σχηματίζουν μια κοινή νοητή γραμμή⁸⁵. Στην γραμμή αυτή τα σήματα ενυδατωμένων χαλκών τείνουν να εμφανίζονται στο πάνω αριστερά μέρος ενώ τα αφυδατωμένα σήματα στο κάτω δεξιά. Αυτό συνδέεται άρρηκτα με την θεωρία του EPR και των τανυστών g και A που ορίζονται (κατά μέτρο) σύμφωνα με το περιβάλλον των spin και κατά πόσο κινούνται ελεύθερα σε αυτό. Επομένως, το άτομο/μόριο σύνδεσης με τον χαλκό καθορίζει την μετατόπιση της πυκνότητας των spin κατά τον άξονα z και έτσι προκύπτουν οι αντίστοιχες περιοχές στο διάγραμμα PB⁸⁵. Στην γενικότερη περίπτωση, αυτό σημαίνει πως το διάγραμμα μπορεί να χαρακτηριστεί από δύο κύριους πόλους που διέπονται από

συγκεκριμένες ιδιότητες. Ο πρώτος πόλος αφορά άτομα χαλκού που συνδέονται σε ομάδες νερού, υδροξυλίων και νιτρικών ομάδων, τα οποία δεν είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων και έτσι η πυκνότητα των spin εντοπίζεται περισσότερο κατά τον άξονα z ⁸⁶. Ως αποτέλεσμα, οι τιμές του $g_{||}$ είναι μεγαλύτερες, του $A_{||}$ μικρότερες και το αντίστοιχο σημείο στο διάγραμμα PB μετατοπίζεται προς τα κάτω και δεξιά⁸⁵. Ο δεύτερος πόλος βρίσκεται πάνω αριστερά στο διάγραμμα και αφορά άτομα χαλκού που αγκυρώνονται σε οξυγόνα του πλέγματος που είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων, σχηματίζουν τετραγωνική ή οκταεδρική συμμετρία και έχουν τιμές $g_{||}$ μικρότερες και τιμές $A_{||}$ μεγαλύτερες⁸⁵.

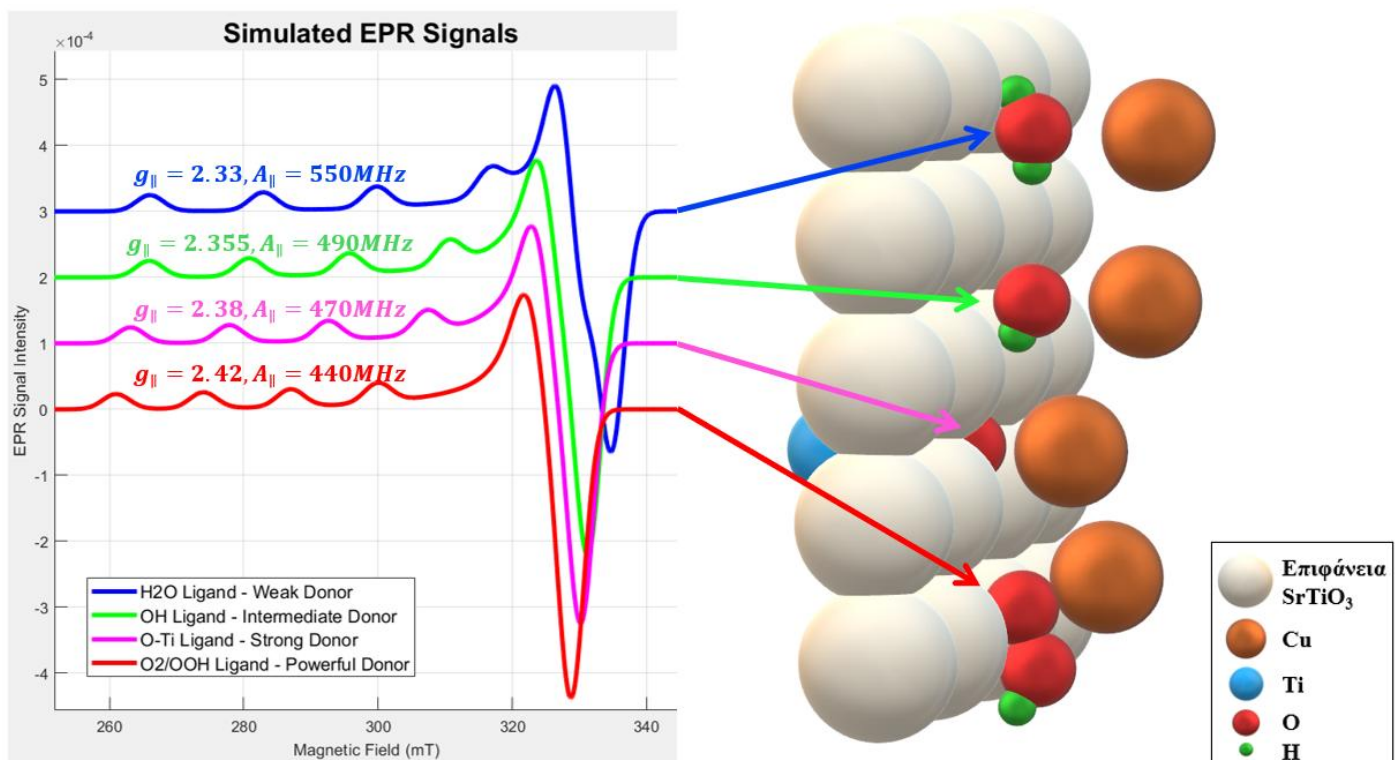
Στην πράξη, οι σύνδεσμοι του χαλκού και η γεωμετρία τους ποικίλουν ανάλογα με την φύση των στοιχείων αλλά και το ευρύτερο περιβάλλον. Έτσι μια συγκεκριμένη συνδεσμολογία, με συγκεκριμένη ομοιοπολική συμπεριφορά μπορεί να εμφανίσει αρκετούς παραπλήσιους συνδυασμούς τιμών $g_{||}$ και $A_{||}$ ⁸⁶. Ως αποτέλεσμα, στο διάγραμμα PB σχηματίζονται ομαδοποιημένες περιοχές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες συνδεσμολογίες (σχήμα 3.6). Για παράδειγμα, όταν το άτομο το χαλκού έχει στο περιβάλλον του άτομα οξυγόνου, τείνει να εμφανίσει τιμές $g_{||}$ στο εύρος 2.26 – 2.44 και τιμές $A_{||}$ στο εύρος 360 – 600 MHz. Στο πάνω-δεξιά άκρο της περιοχής αυτής θα εμφανιστούν οι οξυγονωμένες ενώσεις που έχουν λιγότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα όπως τα υδρογονωμένα άτομα χαλκού (H_2O , OH). Στο αντίθετο άκρο θα εμφανιστούν τα άνυδρα άτομα χαλκού που έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα (O , OO^- , OOH).



Σχήμα 3. 6: Διάγραμμα Peisach-Blumberg (B. Bennet et al.)⁸⁶

Στην παρούσα εργασία έγινε εναπόθεση ατόμων χαλκού σε επιφάνεια $SrTiO_3$. Λόγω της παρασκευής του υλικού μέσω τεχνολογίας FSP όπου η πρόδρομη ένωση χαλκού περιείχε ενυδατωμένο χαλκό και λόγω τις

φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς που θα ακολουθήσει, οι πιθανές επιφανειακές ομάδες αγκύρωσης προκύπτουν να είναι H_2O , OH , O και OOH . Η κάθε ομάδα αλληλεπιδρά δημιουργεί διαφορετική επικάλυψη με τα $d_{x^2-y^2}$ τροχιακά του χαλκού και επιφέρει διαφορετικές τιμές στις συνιστώσες $g_{||}$ και $A_{||}$. Αυτό καθιστά δυνατή την αναγνώριση των επιφανειακών ομάδων κατά τρόπο που αναπαρίσταται στο σχήμα 3.7. Η ανάλυση που ακολουθεί βασίστηκε στην θεωρία των υποενοτήτων 3.2.2.2 και 3.2.2.3. Ξεκινώντας με το H_2O που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του $SrTiO_3$, προσφέρει πιο ιοντικό δεσμό με τον χαλκό, μικρή επικάλυψη με τα $d_{x^2-y^2}$ τροχιακά και επομένως ασθενή αγκύρωση. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων του χαλκού είναι εντοπισμένη πιο κοντά στον πυρήνα του χαλκού και υπάρχει λιγότερη ομοιοπολικότητα κατά τον άξονα z. Επομένως η τιμή της συνιστώσας $g_{||} = 2.33$ είναι σχετικά χαμηλή ενώ η συνιστώσα $A_{||} = 550\text{ MHz}$ υψηλή. Στην περίπτωση της επιφανειακής ομάδας OH , λόγω της απουσίας του ενός υδρογόνου σε σχέση με το H_2O , η επικάλυψη είναι λιγότερο ιοντική και η τιμές των συνιστωσών $g_{||}$ και $A_{||}$ αυξάνονται και μειώνονται αντίστοιχα. Όταν το οξυγόνο υπάγεται στο κρυσταλλικό πλέγμα και συνδέεται άμεσα με άτομο Ti , η επικάλυψη με τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ του χαλκού είναι μεγάλη, η ομοιοπολικότητα κατά τον άξονα z αυξάνει και έτσι οι τιμές των συνιστωσών γίνονται $g_{||} = 2.38$ και $A_{||} = 470\text{ MHz}$. Η ομοιοπολικότητα παρουσιάζει μέγιστο (μεταξύ των συγκεκριμένων περιπτώσεων) στην περίπτωση σύνδεσης του χαλκού με επιφανειακή ομάδα OOH . Τα δύο οξυγόνα προσελκύουν την πυκνότητα ηλεκτρονίων μακριά από τον πυρήνα του χαλκού μέσω αντιδεσμικών π-τροχιακών, δημιουργώντας μεγάλη ομοιοπολικότητα κατά τον άξονα z. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην μεγάλη τιμή της συνιστώσας $g_{||} = 2.42$ και την σχετικά μικρή τιμή της συνιστώσας $A_{||} = 440\text{ MHz}$.



Σχήμα 3. 7: Φάσματα προσομοίωσης (αριστερά) και σχηματική αναπαράσταση (δεξιά) ιόντων χαλκών Cu^{2+} αγκυρωμένα σε ομάδες H_2O , OH , $O-Ti$ και OOH στην επιφάνεια του $SrTiO_3$.

3.2.2.4 Τανυστής Διάσπασης Μηδενικού Πεδίου

Τα συστήματα που συζητήθηκαν μέχρι τώρα αφορούν συστήματα με 1 πυρήνα χαλκού. Σε πραγματικά συστήματα, όπως στην επιφανειακή εναπόθεση χαλκού σε SrTiO_3 , τα περισσότερα συστήματα χαλκού περιλαμβάνουν περισσότερους πυρήνες καθώς σχηματίζουν διμερή, τριμερή, ολιγομερή κλπ. Καθώς σχηματίζονται ζεύγη Cu-Cu, η διάταξη των ασύζευκτων spin παρουσιάζει ιδιαιτερότητες. Εάν η διάταξη τους είναι αντισιδηρομαγνητική, το συνολικό spin του συστήματος είναι μηδέν και το σύστημα είναι μη-ανιχνεύσιμο στην φασματοσκοπία EPR⁷⁸. Σε αυτήν την περίπτωση, δύο ηλεκτρόνια συμπληρώνουν ένα τροχιακό και έχουν διάταξη singlet ($S = 0$). Εάν όμως τα ηλεκτρόνια καταλάβουν διαφορετικά τροχιακά, οι καταστάσεις singlet και triplet μπορούν να συνυπάρχουν και για τα δύο ηλεκτρόνια⁷⁸. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο εκφυλισμός των συστημάτων αυτών αίρεται κατά την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (σε μετρήσεις EPR), όπου τα ηλεκτρόνια διεγείρονται προς μια κατάσταση. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες ο εκφυλισμός αίρεται χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Διάσπαση Μηδενικού Πεδίου (Zero Field Splitting – ZFS)⁷⁸. Πιο συγκεκριμένα, όταν σχηματίζονται ζεύγη πυρήνων χαλκού, δημιουργούν μαγνητικά δίπολα με Χαμιλτονιανή⁷⁸:

$$H_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} [\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_1 - 3(\hat{S}_1 \cdot \hat{r})(\hat{S}_2 \cdot \hat{r})] \quad (3.9)$$

Η ανισοτροπική διασπορά των μαγνητικών διπόλων σε συστήματα πλειάδων χαλκού, δύναται να προκαλέσει τοπικά πεδία που προκαλούν φαινόμενα ZFS^{78,87}. Αυτό δημιουργεί μια κατάσταση στην οποία το «ανιχνεύσιμο» spin διαφέρει από το πραγματικό spin του κάθε συστήματος⁸⁷. Στην περίπτωση του χαλκού για παράδειγμα, ενώ το πραγματικό spin του συστήματος είναι $S = \frac{1}{2}$, το φαινόμενο αυτό προκαλεί ένα “effective” spin $S_{eff} = 1$. Η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται από τον διπολικό τανυστή D και η Χαμιλτονιανή του συστήματος παίρνει την μορφή της εξίσωσης 13²⁰. Σε μορφή πινάκων και με τις κατάλληλες διαγωνιοποιήσεις η Χαμιλτονιανή μετατρέπεται στην εξίσωση 14^{20,78}.

$$\hat{H} = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot A \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} \quad (3.10)$$

$$\hat{H} = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{yy} & \\ & & A_{zz} \end{pmatrix} \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot \begin{pmatrix} -\frac{D}{3} + E & & \\ & -\frac{D}{3} - E & \\ & & \frac{2D}{3} \end{pmatrix} \cdot \hat{S} \quad (3.11)$$

Ο τανυστής D περιγράφει την αλληλεπίδραση αυτή κατά παρόμοιο τρόπο που ο τανυστής A περιγράφει την υπέρλεπτη αλληλεπίδραση. Η τιμή που παίρνει ο τανυστής είναι αντιπροσωπευτική του πόσο επηρεάζει το περιβάλλον του spin, τον εκφυλισμό των καταστάσεων σε μηδενικό πεδίο. Μεγαλύτερες τιμές του τανυστή D συνεπάγεται με μεγαλύτερη ανισοτροπία στην κατανομή πυκνότητας του spin στο περιβάλλον του⁸⁷. Αυτό οδηγεί σε διαπλάτυνση κορυφών στην φασματοσκοπία EPR και σε περιπτώσεις

όπου το φαινόμενο είναι έντονο, εξασθενεί την επίδραση του τανυστή υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A^{78} . Αυτές οι περιπτώσεις αφορούν συστήματα μεγάλων πλειάδων χαλκού όπου λόγω του έντονου ZFS παύει να ισχύει η θεωρία Peisach – Blumberg⁷⁸. Το μέγεθος της συνεισφοράς των διπόλων στο φαινόμενο ZFS καθορίζεται από το μέτρο του διπολικού τανυστή, ο οποίος προκύπτει από την εξίσωση 12⁷⁸:

$$D_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{(g \cdot \mu_B)^2}{h} \cdot \frac{1-3 \cos^2 \theta}{r^3} \quad (3.12)$$

$$|D_{dip}(GHz)| = \left| \frac{(13.01) \cdot g^2 \cdot (1-3 \cos^2 \theta)}{r^3(\text{\AA})} \right| \quad (3.13)$$

Θεωρώντας πως ο άξονας του δίπολου Cu-Cu είναι παράλληλος με τον άξονα z ($\theta = 0$) η εξίσωση 16 μετατρέπεται⁷⁸:

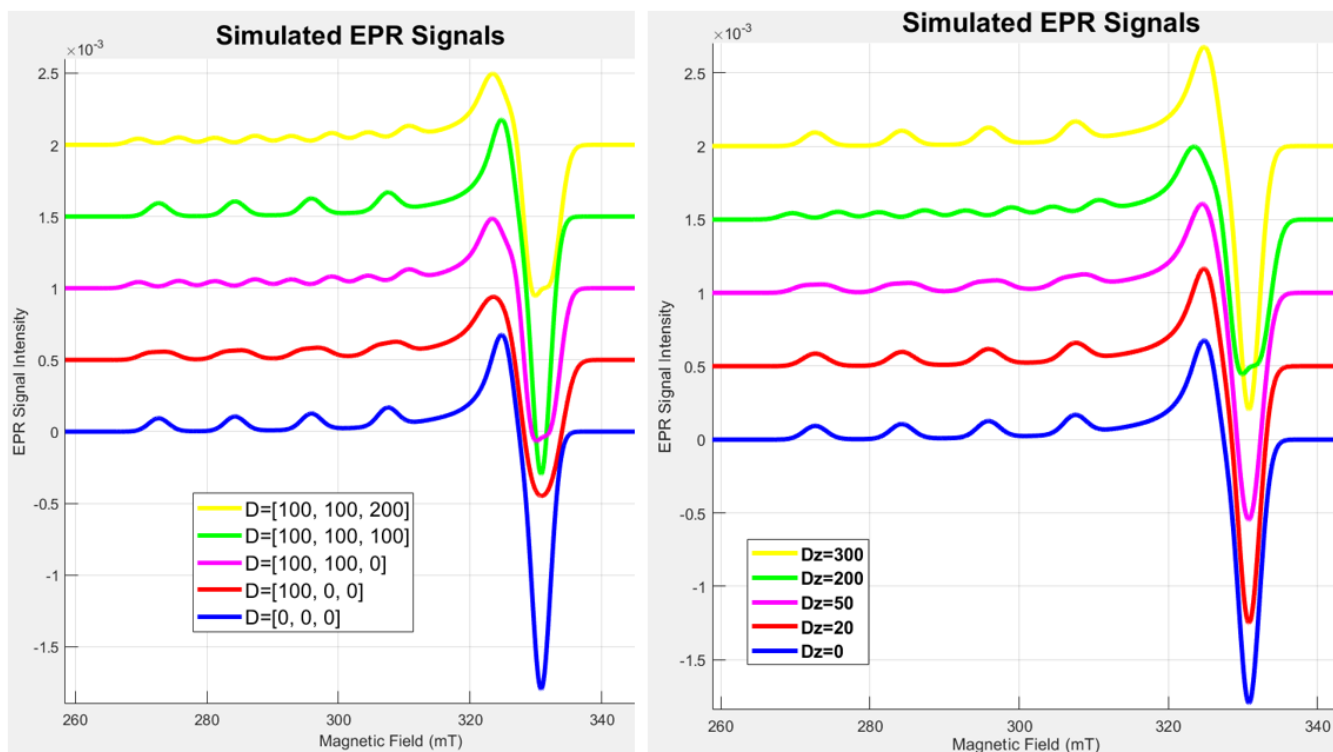
$$|D_{dip}(GHz)| = \frac{(26.02) \cdot g^2}{r^3(\text{\AA})} \quad (3.14)$$

Και λύνοντας ως προς το r καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της απόστασης των ατόμων Cu-Cu:

$$r(\text{\AA}) = \left(\frac{26.02 \cdot g^2}{|D_{dip}|(GHz)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

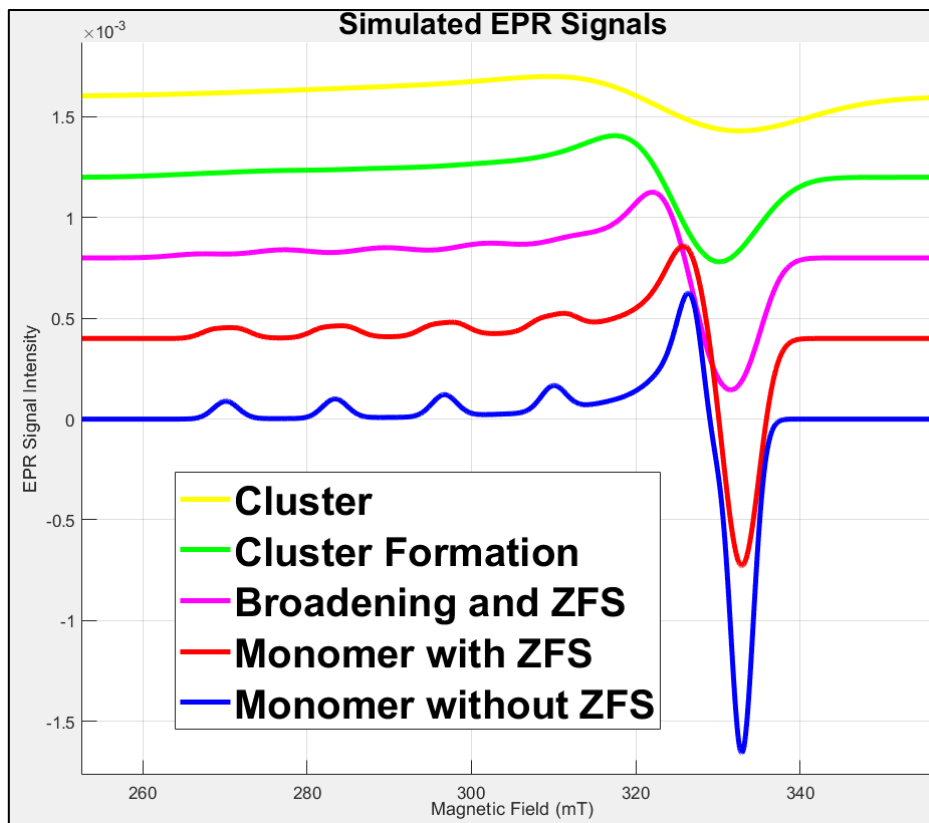
Όπου στην θέση $|D_{dip}|$ θα μπει η τιμή D_z του τανυστή ZFS. Οι τιμές αναμένονται στο εύρος των μερικών $\text{\AA}^{20,78}$.

Στα πλαίσια των προσομοιώσεων, ο τανυστής D προκαλεί επιπλέον διάσπασης κορυφών. Όμως η επιλογή των τιμών του τανυστή δεν ακολουθεί την ίδια λογική με τους προηγούμενους τανυστές. Εφόσον στο φαινόμενο ZFS είναι κύριος παράγοντας η ανισοτροπία, ένας ισοτροπικός τανυστής D δεν δίνει κάποιο αποτέλεσμα. Η διαφορά των τιμών μεταξύ των συνιστωσών είναι που δημιουργεί το φαινόμενο διάσπασης των κορυφών. Αυτό γίνεται καλύτερα αντιληπτό στα παραδείγματα του σχήματος 3.8 (αριστερά). Όταν ο τανυστής D έχει μόνο μία συνιστώσα (δηλαδή είναι αξονικός), μια μικρή αύξηση της τιμής αυξάνει έντονα τον διαχωρισμό κορυφών. Σε ρομβική μορφή, ο τανυστής D προσφέρει επίσης έντονο διαχωρισμό κορυφών που είναι ίδιος για όλα τα σετ τιμών με ίδιες διαφορές. Για παράδειγμα (σχήμα 3.8 αριστερά) όταν η κάθετη συνιστώσα είναι $D_{\perp} = 100 \text{ MHz}$, η παράλληλη συνιστώσα μπορεί να είναι $D_{\parallel} = 0 \text{ MHz}$ ή $D_{\parallel} = 100 \text{ MHz}$ και να επιφέρει τον ίδιο διαχωρισμό κορυφών, επειδή η απόλυτη διαφορά $|D_{\parallel} - D_{\perp}|$ είναι ίδια. Αυτό δεν υφίσταται στην πραγματικότητα αλλά είναι ο τρόπος που το λογισμικό MATLAB επεξεργάζεται τον τανυστή αυτόν. Στο σημείο αυτό διευκρινίζεται πως οι μονάδες μέτρησης του τανυστή D συνήθως είναι Gauss GHz. Όμως το υπολογιστικό πακέτο Easyspin χρησιμοποιεί μονάδες MHz και αυτό θα παρουσιάζεται στην παρούσα ανάλυση.



Σχήμα 3. 8: Ενδεικτικά προσομοιωμένα φάσματα μονομερών – ολιγομερών χαλκού με “effective” spin 1, με διαφορετικές τιμές του τανυστή D .

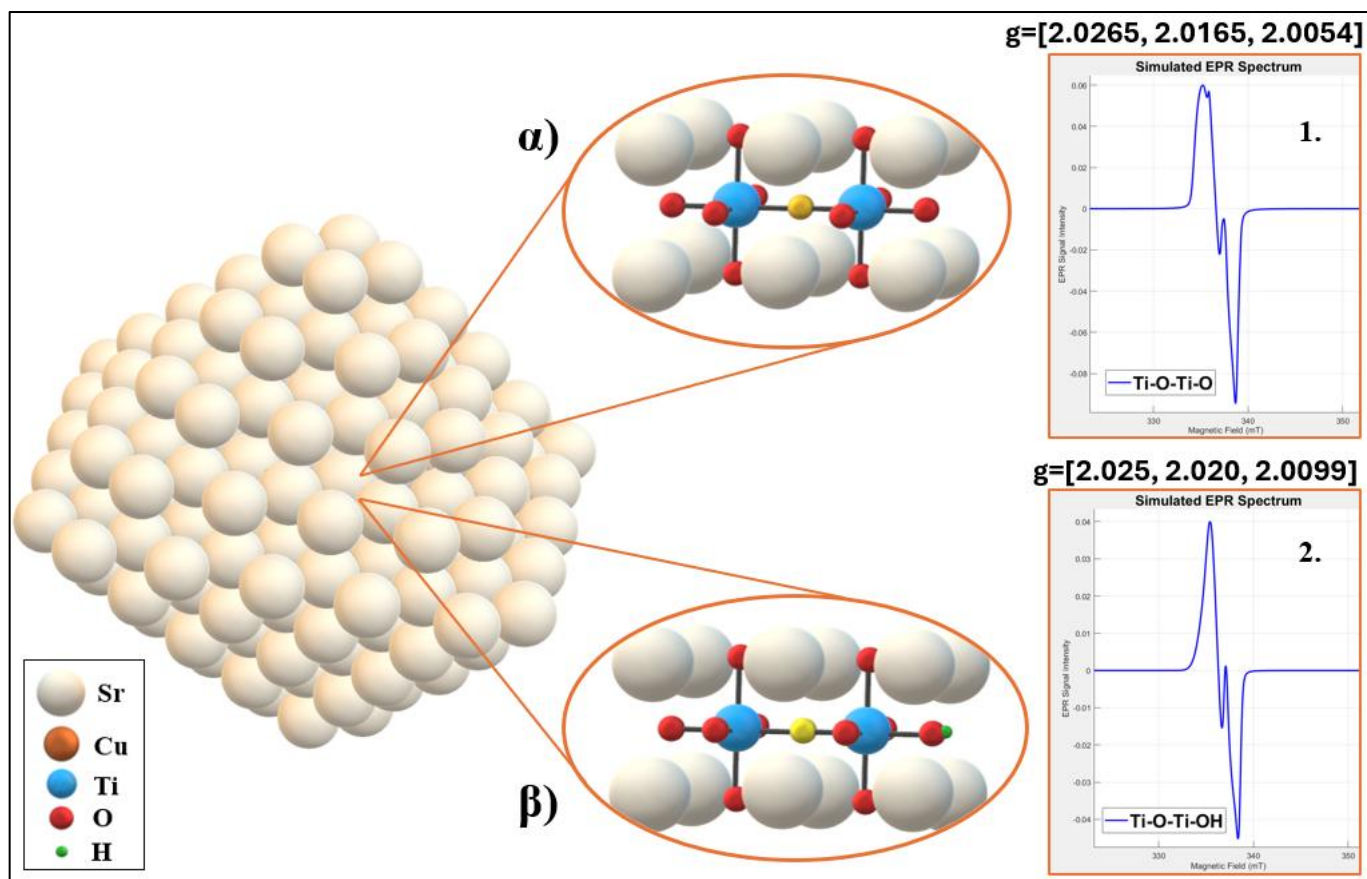
Στο σχήμα 3.5 παρουσιάστηκε η επίδραση της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης και των μηχανισμών διαπλάτυνσης στο σήμα μονομερούς χαλκού. Σε αυτά προστίθεται τώρα και η επίδραση του φαινομένου ZFS η οποία προκαλεί επιπλέον διαπλάτυνση με διπλή δράση. Καταρχάς φέρνει τα προσομοιωμένα φάσματα χαλκού πιο κοντά στα πειραματικά. Κατά δεύτερον, είναι απαραίτητος παράγοντας για την δημιουργία σημάτων από πλειάδες χαλκού. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται σήμα χαλκού χωρίς ZFS, το οποίο είναι σύστημα πολύ καλά ορισμένων κορυφών. Με την εισαγωγή ZFS, οι κορυφές διαπλάτυνονται και με την προσθήκη strain, η μορφή τους καταρρέει. Όσο αυξάνονται οι μηχανισμοί διαπλάτυνσης και μειώνεται η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση στο σύστημα, το σήμα παίρνει μορφή μιας ενιαίας, ευρείας κορυφής που πλέον αναπαριστά σήμα πλειάδας χαλκών Cu^{2+} .



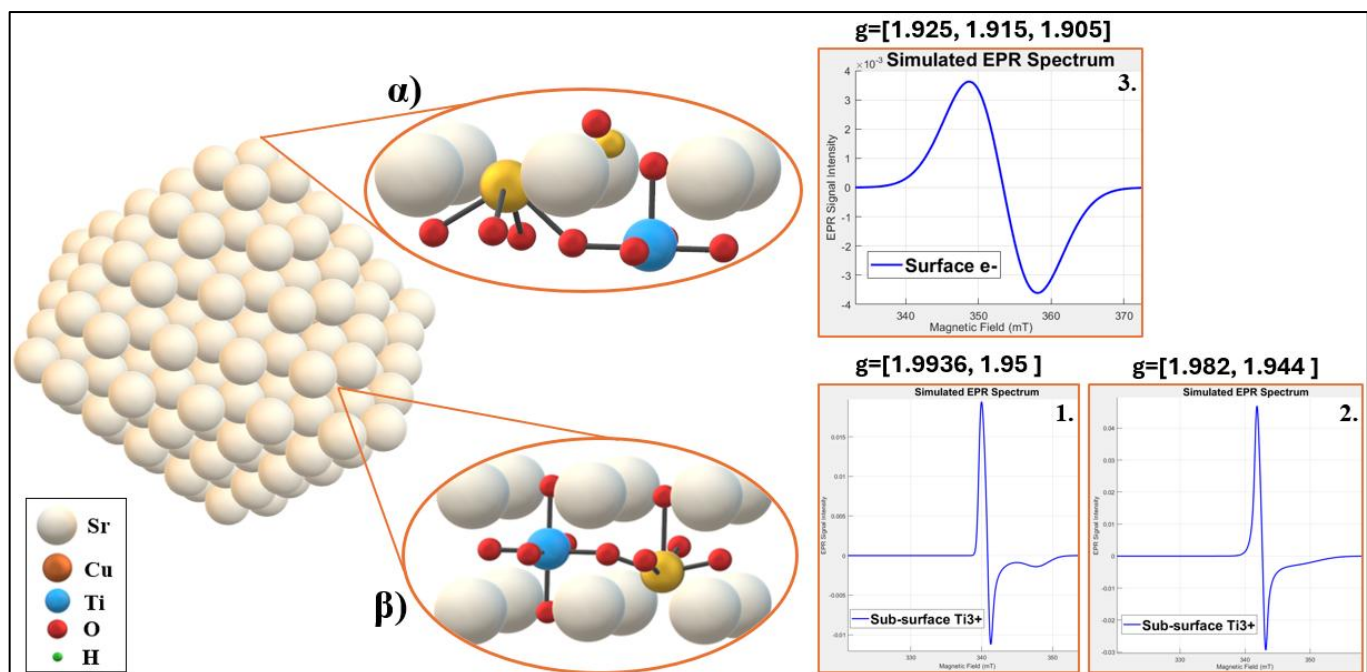
Σχήμα 3. 9: Αναπαράσταση εξέλιξης σήματος μονομερούς Cu^{2+} σε πλειάδα μέσω μηχανισμών διαπλάτυνσης ZFS και strain αλλά με παράλληλη μείωση των τιμών του τανυστή A .

3.2.2.5 Προσομοιώσεις Φασμάτων EPR Οπών και Ηλεκτρονίων σε SrTiO_3 και Cu^{2+}

Για την ταυτοποίηση, ανάλυση και ποσοτικοποίηση των σημάτων SrTiO_3 και Cu στην φασματοσκοπία EPR έγινε εκτενής χρήση του λογισμικού MATLAB και το υπολογιστικού πακέτου Easyspin. Τα βασικά φάσματα που αφορούν το SrTiO_3 αποτελούνται από φωτοεπαγόμενες οπές και ηλεκτρόνια και απεικονίζονται στα σχήματα 3.10 και 3.11 αντίστοιχα. Όπως θα συζητηθεί και στην ενότητα 4, τα σήματα είναι όμοια με οπές και ηλεκτρόνια σε πλέγμα TiO_2 . Η ομοιότητα αποδόθηκε σε τοπικές ασυμμετρίες της δομής SrTiO_3 και πιο συγκεκριμένα στα TiO_6 οκτάεδρα που δημιουργούν ηλεκτρονιακό περιβάλλον παρόμοιο με Ανατάσης και Ρουτιλίου.

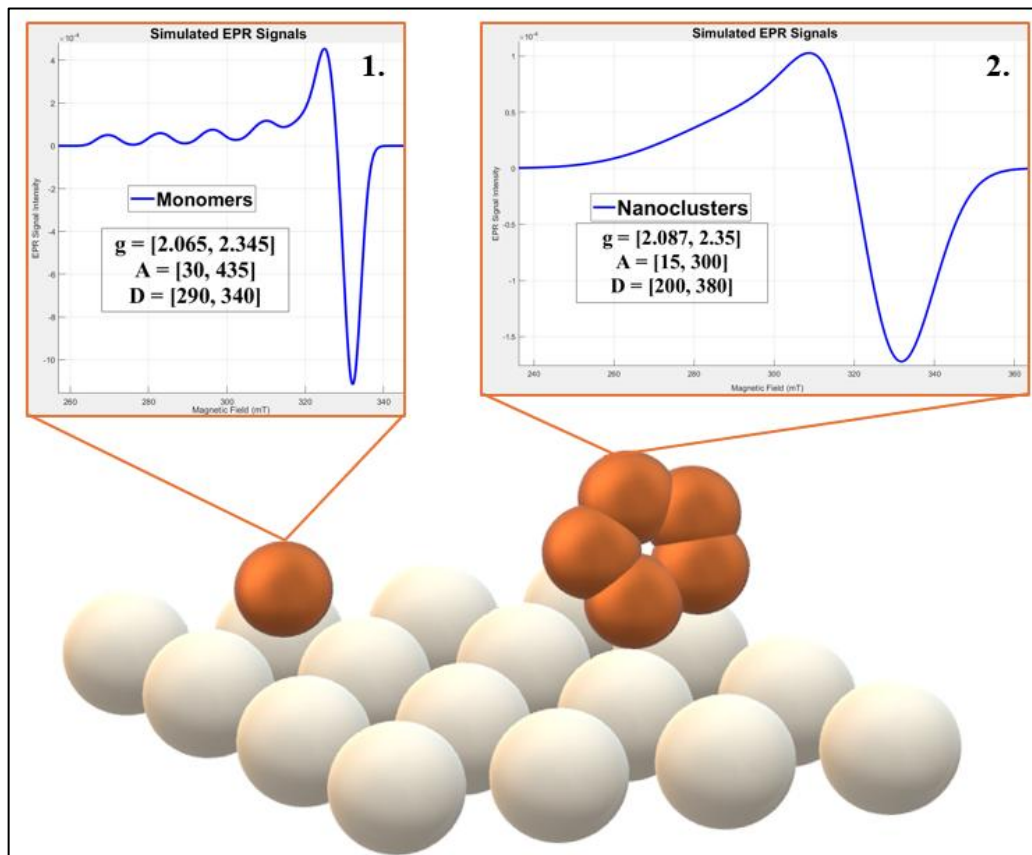


Σχήμα 3. 10: Σχηματική αναπαράσταση κέντρων οπών σε SrTiO_3 με τα αντίστοιχα σήματα που προσομοιάστηκαν για την ταυτοποίηση σημάτων EPR στην παρούσα εργασία. Οι δύο περιπτώσεις που παρουσιάζονται αφορούν ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε άτομο οξυγόνου (χρυσή σφαίρα).



Σχήμα 3. 11: Σχηματική αναπαράσταση κέντρων ηλεκτρονίων σε SrTiO_3 με τα αντίστοιχα σήματα που προσομοιάστηκαν για την ταυτοποίηση σημάτων EPR στην παρούσα εργασία. Με χρυσό χρώμα απεικονίζονται τα στοιχεία στα οποία αντιστοιχούν τα σήματα (Ti^{3+} , VO, OO°). Η πρώτη περίπτωση που παρουσιάζεται **α)** αφορά την ευρεία κατηγορία επιφανειακών ηλεκτρονίων και παρουσιάζεται ως κέντρα VOs, Ti^{3+} και ομάδες -OO- στην επιφάνεια. Η δεύτερη περίπτωση **β)** αφορά κέντρα Ti^{3+} που προέκυψαν από την δημιουργία VO, κάτω από την επιφάνεια.

Όσον αφορά τα συστήματα χαλκών, ενώ στην πραγματικότητα υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ μονομερών, διμερών, ολιγομερών και νανοπλειάδων σε θεμελιώδη μεγέθη όπως το spin, η υπέρλεπτη αλληλεπίδραση και το ZFS, αυτό δεν μπορεί να αποτυπωθεί στα προσομοιωμένα φάσματα του υπολογιστικού πακέτου Easyspin. Συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση των ατόμων χαλκού είναι το σημείο κλειδί που δεν αποτυπώνεται κατάλληλα στις προσομοιώσεις. Για ένα οποιοδήποτε σύστημα $n > 1$ χαλκών σε Easyspin, τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης και σύζευξης διπόλων δεν υπεισέρχονται από καμία παράμετρο. Η απόρροια της αλληλεπίδρασης Cu-Cu εισάγεται έμμεσα από μηχανισμούς διαπλάτυνσης (ZFS, Strain, linewidth κλπ.). Επομένως για τις προσομοιώσεις συστημάτων χαλκού που μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία EPR, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη φασμάτων (σχήμα 3.12). Το πρώτο αφορά συστήματα μονομερών χαλκών, το οποίο έχει σαφώς ορισμένες υπέρλεπτες κορυφές και ξεκάθαρες αποστάσεις λόγω υπέρλεπτης υφής²⁰. Το δεύτερο προσομοιάζει σύστημα νανοπλειάδας με μη-ευδιάκριτες υπέρλεπτες κορυφές λόγω ισχυρών φαινομένων διαπλάτυνσης²⁰. Στα πειραματικά φάσματα που θα παρουσιαστούν στην επόμενη ενότητα, παρουσιάζεται μίξη συστημάτων ολιγομερών και νανοπλειάδων χαλκού. Τα σήματα αυτά προσομοιάστηκαν με άθροισμα των σημάτων του σχήματος 3.12.



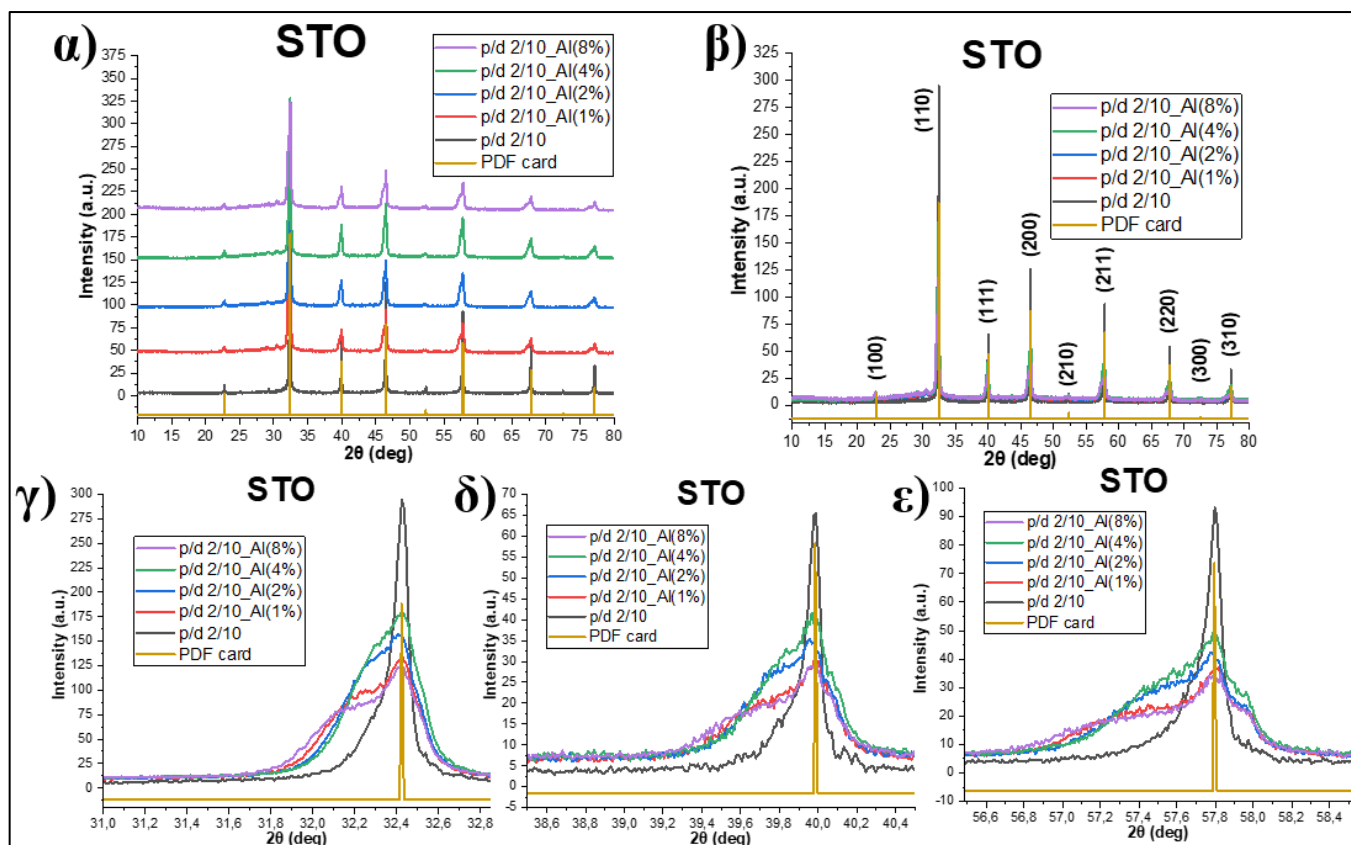
Σχήμα 3. 12: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος μονομερούς και νανοπλειάδας χαλκού με τα αντίστοιχα σήματα τους που προσομοιάστηκαν για την ταυτοποίηση φασμάτων EPR στην παρούσα εργασία. Με λευκό χρώμα αναπαρίστανται τα άτομα Sr ενώ με καφέ χρώμα τα άτομα Χαλκού.

4. Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.1 Σύνθεση Υλικών

4.1.1 Δομικά χαρακτηριστικά

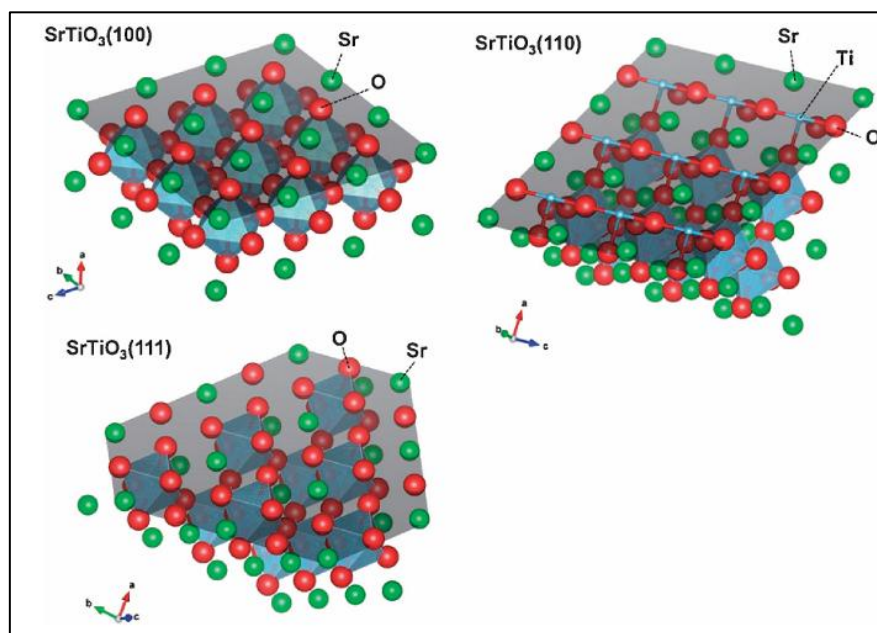
Σύμφωνα με τα πρωτόκολλα FSP που αναλύθηκαν στην ενότητα 2, παρασκευάστηκαν σωματίδια SrTiO_3 με δύο διαφορετικές αναλογίες P/D. Η πρώτη σειρά υλικών είχε P/D: $2/10 \text{ L min}^{-1}$ με σκοπό να εξεταστεί πόσο μπορεί να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων SrTiO_3 σε αυτές τις ακραίες συνθήκες και παράλληλα μελετήθηκε η ικανότητα προσθήκης προσμίξεων αλουμινίου στο εύρος 1-8%. Βασικό χαρακτηριστικό στην διαδικασία αυτή είναι οι προσμίξεις να είναι ανιχνεύσιμες αλλά να μην επηρεάζουν την ευρύτερη δομή σε μεγάλη κλίμακα, δηλαδή να είναι ορατά σε περίθλαση ακτίνων X. Τα περιθλασιγράμματα ακτίνων X των υλικών αυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 4.1. Το περιθλασίγραμμα του καθαρού SrTiO_3 συμβαδίζει αρκετά καλά με την PDF κάρτα με εξαίρεση μια μικρή κορυφή στις 29.2° η οποία παραμένει και στα νοθευμένα υλικά. Η κορυφή αυτή δεν ταυτίζεται με καμία δευτερογενή φάση, έχει ξαναπαρατηρηθεί στην βιβλιογραφία⁶³ και αναθέτεται σε προσμίξεις και ατέλειες που προέκυψαν κατά την καύση. Οι υπόλοιπες κορυφές του καθαρού SrTiO_3 ταυτίζονται με τις κάρτες PDF, όμως παρουσιάζουν χαμηλή ένταση και σημαντική διαπλάτυνση. Το ίδιο ισχύει και για τα νοθευμένα υλικά τα οποία όμως παρουσιάζουν μια πιο σημαντική ένδειξη. Όλες οι κορυφές έχουν ένα ώμο προς μικρότερες γωνίες (σχήμα 4.1γ-ε). Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει πως υπάρχουν τουλάχιστον δύο είδη σωματιδίων στο υλικό. Ένα είδος με σχετικά καλά σχηματισμένο πλέγμα περοβσκίτη SrTiO_3 και ένα άλλο με πολύ διευρυμένη πλεγματική σταθερά, ημι-άμορφο. Επίσης, παρατηρείται μια ευρεία καμπύλη γύρω στις 30° κυρίως στα νοθευμένα υλικά και σχετίζεται με άμορφη φάση⁸⁸. Επομένως στα νοθευμένα υλικά συνυπάρχουν η κρυσταλλική, ημι-άμορφη και άμορφη φάση.



Σχήμα 4. 1: Περιθλασίμετρα για το καθαρό και νοθευμένο SrTiO_3 που παράχθηκαν με ροές P/D: 2/10 L/min στοιβαγμένα με **α)** κατακόρυφη απόκλιση και **β)** χωρίς. Εστίαση στις κορυφές **γ)** 32.4, **δ)** 39.9 και **ε)** 57,8°.

Στην οικογένεια επιπέδων Miller (110) αντιστοιχεί η υψηλότερη κορυφή του περιθλασιγράμματος, όπως συμβαίνει συνήθως διότι η διεύθυνση αυτή είναι προτιμητέα στο SrTiO_3 ⁸⁹. Το επίπεδο που διαμορφώνουν αποτελείται επιφανειακά οξυγόνα, στρόντια και τιτάνια (εικόνα 4.1). Η προτιμητέα διεύθυνση αυτού του επιπέδου, επιτρέπει την ύπαρξη πολλών ατόμων τιτανίου κοντά ή πάνω στην επιφάνεια. Τα επιφανειακά άτομα τιτανίου και οξυγόνου είναι καίριας σημασίας για την αγκύρωση επιφανειακών ομάδων που θα ακολουθήσει. Παρόλα αυτά η κορυφή αυτή παρουσιάζει ώμο ημι-άμορφου υλικού⁸⁸ επομένως υπέστη μεγάλη παραμόρφωση κατά την παρασκευή με το FSP. Δύο ακόμα επίπεδα Miller προτείνονται ως πιθανές επιφάνειες για το SrTiO_3 , τα (100) και (111)⁸⁹. Το επίπεδο (100) αποτελείται από επιφανειακά στρόντια και οξυγόνα, παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και μικρή ενεργότητα⁸⁹ καθώς η κινητικότητα φορέων επαφίεται στα οκτάεδρα TiO_6 (όπως αναλύεται στην ενότητα 1.1.3.1.8). Τα οξυγόνα της οικογένειας (100) ανήκουν στην κορυφή των οκταέδρων και τα οκτάεδρα δεν συμμετέχουν στο επίπεδο καθαυτά. Όμως η κορυφή των επιπέδων (100) εμφανίζει πολύ χαμηλή ένταση, δεν θεωρείται προτιμητέα και πιθανώς να μην εμφανίζεται στην επιφάνεια του υλικού. Το επίπεδο (111) συμπληρώνεται από άτομα στρόντιου και οξυγόνα εκ της μίας τριγωνικής πλευράς του οκταέδρου⁸⁹. Επομένως, στο επίπεδο αυτό συμμετέχει ο μηχανισμός δημιουργίας φορέων αγωγιμότητας. Συνολικά, τα επίπεδα (110) και (111) είναι πιθανότερο να απαρτίζουν την επιφάνεια και ταυτόχρονα το αγωγίμο προφίλ του υλικού μέσω των οκταέδρων TiO_6 . Το περιθλασίγραμμα του σχήματος 4.1, δείχνει πως οι κορυφές των επιπέδων αυτών

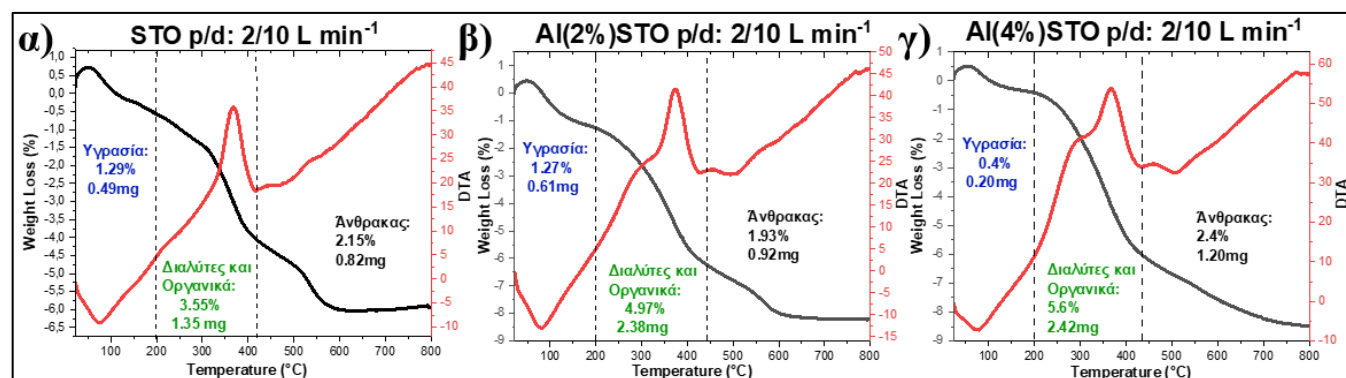
είναι σχετικά υψηλότερες από αυτό που προβλέπει η κάρτα PDF του SrTiO_3 . Συμπερασματικά, είναι προτιμητέες διευθύνσεις και τα οκτάεδρα TiO_6 βρίσκονται πάνω ή κοντά στην επιφάνεια του υλικού. Στα υλικά της σειράς αυτής παρουσιάζονται επίσης διαπλάτυνσεις και μικρές μετατοπίσεις. Συγκεκριμένα, στην κορυφή της οικογένειας επιπέδων (111) παρατηρείται μετατόπιση των υλικών $\text{Al}(2\%)$ και $\text{Al}(4\%)$ – STO προς μικρότερες γωνίες. Η μετατόπιση αποδίδεται σε πλήθος παραμορφώσεων της μοναδιαίας κυψελίδας από τα σχετικά μεγάλα ποσοστά προσμίξεων. Όμως, η ίδια τάση δεν παρατηρείται και στο υλικό $\text{Al}(8\%)$ – STO. Παρόλα αυτά, το υλικό αυτό παρουσιάζει την μεγαλύτερη διαπλάτυνση και όμο από όλα τα υλικά της σειράς αυτής. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως η παραμόρφωση του υλικού αυτού εκφράστηκε στις κορυφές του XRD μέσω διαφορετικού μηχανισμού.



Εικόνα 4. 1: Απεικόνιση των επιπέδων Miller (100), (110) και (111), τα οποία αναφέρονται ως πιθανότερες επιφανειακές προσόψεις για το υλικό SrTiO_3 (K. Katsumata et al.⁸⁹)

Όσον αφορά τα μεγέθη των σωματιδίων, στον πίνακα 4.1 καταγράφονται οι υπολογισμοί μέσω της εξίσωσης Scherrer και στον πίνακα Π.1 μέσω του λογισμικού TOPAS της Bruker. Το καθαρό υλικό έχει μέγεθος Scherrer 92.7 nm που είναι αρκετά μεγάλο αλλά η ανάλυση TOPAS αναφέρει μεγάλα σωματίδια στα 61nm (85%) και μικρά στα 6nm (15%). Παρά τα μεγάλα αυτά μεγέθη, το μέγεθος D_{BET} που προκύπτει από την SSA του υλικού, είναι 29 nm. Αυτή ή μεγάλη απόκλιση μεταξύ των μεγεθών μπορεί να πηγάζει από ετερογένεια μεγεθών των σωματιδίων του υλικού. Όμως η ύπαρξη άμορφης μάζας είναι αποτρεπτική για την εξαγωγή σαφούς συμπεράσματος για την προέλευση της. Η άμορφη μάζα επίσης καθιστά την σειρά υλικών με P/D: 2/10 ακατάλληλη για επιφανειακή εναπόθεση συγκαταλύτη και φωτοκατάλυση διότι όλοι οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίων που συζητήθηκαν μέχρι τώρα, βασίζονται στην κρυσταλλικότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω ενδεικτικές μετρήσεις BET στα υλικά Al-STO για σκοπούς πληρότητας. Σε αυτές τις μετρήσεις BET, τα μεγέθη Scherrer και D_{BET} συγκλίνουν στην

ύπαρξη σωματιδίων στα ~24nm με SSA > 40 m² g⁻¹. Όμως το μέγεθος δεν είναι αντιπροσωπευτικό διότι τα σωματίδια δεν είναι αρκετά κρυσταλλικά.



Σχήμα 4. 2: Θερμοβαρυντικές μετρήσεις και διαφορική ανάλυση (TG-DTA) για τα υλικά α)STO, β)Al(2%)-STO και γ)Al(4%)STO που παρασκευάστηκαν με P/D: 2/10 L min⁻¹.

Με γνώμονα ότι η άμορφη φάση των υλικών με P/D: 2/10 L min⁻¹ αποτελεί προϊόν ανεπαρκούς καύσης στο FSP και σχετίζονται με οργανικά υπολείμματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TG-DTA. Στις μετρήσεις αυτές (σχήμα 4.2) διακρίνονται τρία στάδια μεταβολής μάζας τα οποία περιγράφονται βάσει της ανάλυσης των A. Zindrou et al⁶³. Το πρώτο στάδιο επεκτείνεται από 0 – 200°C και παρουσιάζει αύξηση και μείωση μάζας από την προσρόφηση και εξάτμιση υγρασίας από τα νανοσωματίδια. Το δεύτερο στάδιο εμφανίζεται στο εύρος 200 – 450°C και σχετίζεται με διάσπαση δεσμών C-O και C-H από άμορφο άνθρακα και υπολείμματα των οργανικών διαλυτών του FSP. Στο εύρος που απομένει, παρατηρείται μείωση μάζας από διάσπαση δεσμών C-C και καύση πιο δομημένων μορφών άνθρακα. Συνολικά στα υλικά αυτά, η μάζα οργανικών (διαλύτες, άμορφος και δομημένος άνθρακας) ξεπερνάει το 5% κατά βάρος και ξεφεύγει από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη.

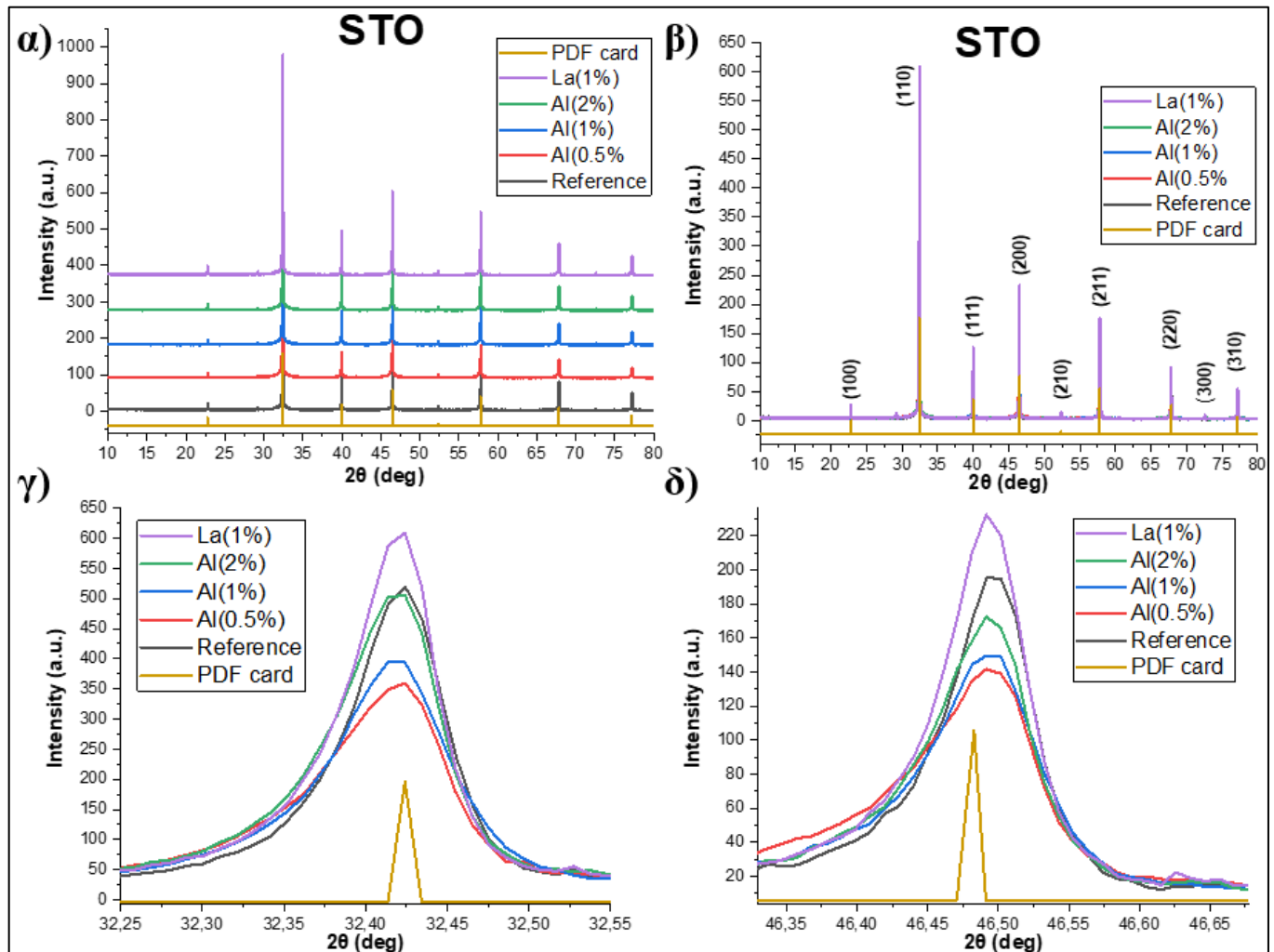
Πίνακας 4. 1: Δομικά στοιχεία των υλικών που παρασκευάστηκαν με P/D 5/5 L min⁻¹ και 2/10 (όπου αναγράφεται). Το υλικό STO Reference παρασκευάστηκε με P/D 5/5 L min⁻¹ και αποτέλεσε υλικό αναφοράς για την υπόλοιπη σειρά με το ίδιο p/d.

Υλικό	D _{Scherrer} (±0.1nm)	SSA (±0.5m ² /g)	D _{BET} (±0.5nm)	Pore Size (±0.02 cm ³ /g) × 10 ⁻²
STO (P/D: 2/10)	92.7	40.3	29.1	0.09
Al(1%)STO (P/D: 2/10)	18.5	-	-	-
Al(2%)STO (P/D: 2/10)	21.4	50.5	23.2	0.41
Al(4%)STO (P/D: 2/10)	23.0	46.8	25.1	0.37

Al(8%)STO (P/D: 2/10)	16.6	-	-	-
STO Reference	118.5	30.8	38.4	0.30
Al(0.5%)STO	90.6	53.0	22.1	0.31
Al(1%)STO	93.6	49.5	23.7	0.35
Al(2%)STO	104.8	48.7	24.1	0.15
La(1%)STO	125.4	35.0	33.5	0.30
La(1%)STO Ethanol Spray	106.9	42.3	27.8	0.36
La(1%)STO Cu 0.7%	100.4	36.8	31.8	0.28
La(1%)STO Cu 1.6%	113.7	30.7	38.2	0.16
La(1%) STO Cu 3.0%	66.6	20.8	56.3	0.05
La(1%)STO Cu/Bi 1.3/1.0%	116.8	30.8	38.0	0.11
La(1%)STO Cu/Bi 0.3/1.1%	106.9	31.8	36.9	0.16

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων X για τα υλικά με P/D 5/5. Καταρχάς, φαίνεται πως όλες οι κύριες κορυφές των υλικών συμπίπτουν με τις κορυφές της κάρτας PDF. Αυτό επιβεβαιώνει πως παρασκευάστηκε με επιτυχία μήτρα περοβσκίτη SrTiO_3 . Επίσης δεν εμφανίζονται κορυφές που σχετίζονται με δευτερογενείς φάσεις στροντίου, τιτανίου, αλουμινίου και λανθανίου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν μικρές κορυφές στις $29.2^\circ, 41.8^\circ$ σε όλα τα υλικά που δεν αντιστοιχούν ούτε στην κύρια φάση του SrTiO_3 ούτε σε κάποια άλλη φάση του TiO_2 και SrO . Λόγω της ασυνέχειας με την οποία εμφανίστηκαν, δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν με κάποια γνωστή φάση. Ως αποτέλεσμα, οι κορυφές αυτές αναθέτονται σε προσμίξεις και ατέλειες που προκύπτουν από την διαδικασία παρασκευής τους στο FSP. Παρόμοιες κορυφές έχουν εμφανιστεί στο παρελθόν σε παρόμοια εγχειρήματα⁶³ και αποδόθηκαν επίσης ως προσμίξεις. Μικρές κορυφές προσμίξεων και ατελειών παρατηρήθηκαν επίσης σε SrTiO_3 (καθαρά ή και νοθευμένα) που παράχθηκαν με διαφορετικές τεχνικές^{5,40,90-93}. Όσον αφορά τις κορυφές των επιπέδων Miller, όλα τα υλικά παρουσιάζουν προτιμητέα διεύθυνση που αναδεικνύει το επίπεδο (110). Ιδιαίτερα το υλικό La-STO, η αύξηση της έντασης της κορυφής (100) σε σχέση με την κάρτα PDF είναι μεγαλύτερη από ότι των υπόλοιπων κορυφών αλλά και των υπόλοιπων υλικών. Αυτό

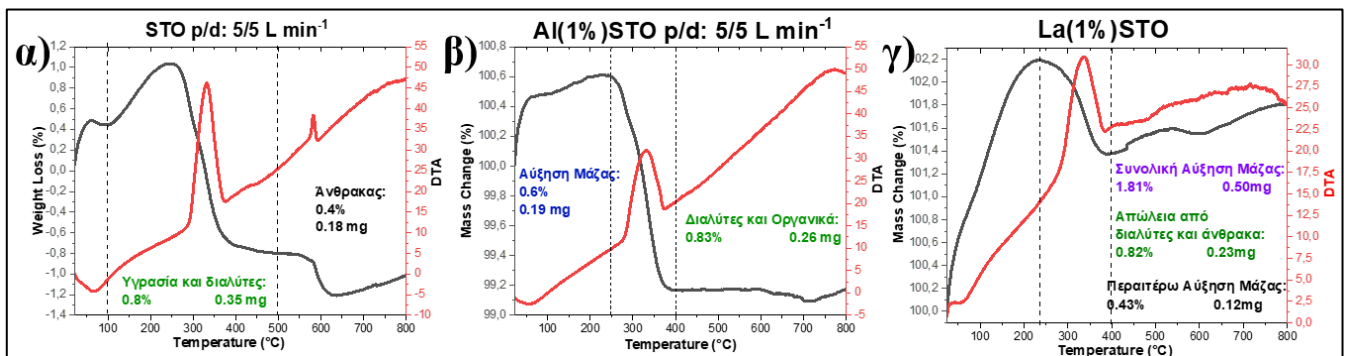
οφείλεται στις προσμίξεις λανθανίου οι οποίες αντικαθιστούν άτομα στρόντιου και έτσι παραμορφώνουν περισσότερο τα επίπεδα (100) και (111) στα οποία υπάρχουν περισσότερα στρόντια (κατ' αναλογία πληθυσμού ατόμων). Συμπεραίνεται λοιπόν πως οι προσμίξεις λανθανίου καθιστούν το επίπεδο (100) ως ιδιαίτερα προτιμητέα διεύθυνση και πιθανώς να αποτελεί μεγάλο μέρος της επιφάνειας. Λόγω της συμμετοχής του οκταέδρου TiO_6 και της ενεργότητας που προσφέρει⁸⁹, το υλικό La-STO δύναται να προσφέρει βέλτιστους μηχανισμούς κινητικότητας φορέων στην μετέπειτα φωτοκατάλυση.



Σχήμα 4. 3: Περιθλασιγράμματα ακτίνων X για τα υλικά Al και La – STO που παρασκευάστηκαν με P/D: 5/5 L/min στοιβαγμένα **α)** με κατακόρυφη απόκλιση, **β)** χωρίς απόκλιση, **γ)** εστιασμένα στις 32.4° και **δ)** στις 46.5°.

Σχετικά με την διαπλάτυνση των κορυφών στα υλικά αυτά, τα υλικά La-STO και Al(2%)-STO εμφανίζουν τις μεγαλύτερες διαπλάτυνσεις (σχήμα 4.3γ και δ). Ταυτόχρονα, εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές SSA και μεγέθους πόρων μεταξύ των νοθευμένων υλικών. Συνεπάγεται πως το στοιχείο (La) και το ποσοστό προσμίξεων (2%) προκάλεσαν την μεγαλύτερη παραμόρφωση στα υλικά αυτά. Παράλληλα, οι κορυφές των υλικών αυτών φαίνεται να μετατοπίζονται με παρόμοιο τρόπο. Στο σχήμα 4.3γ και δ, διακρίνεται πως οι κορυφές τους παραμένουν πιο κοντά στις κορυφές της κάρτας PDF ενώ των υπόλοιπων υλικών, οι κορυφές μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες γωνίες έως και 0.0385° . Για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν

οργανικά υπολείμματα και άνθρακες που προκαλούν μηχανισμούς διαπλάτυνσης και μετατόπισης, όπως στην περίπτωση των υλικών P/D: 2/10 L min⁻¹, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TG-DTA. Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του καθαρού υλικού STO, ενός Al – STO και του υλικού La – STO. Στο υλικό STO παρουσιάζεται καύση οργανικών υπολειμμάτων με ποσοστό μάζας 0.8% και καύση πιο δομημένου άνθρακα σε ποσοστό 0.4%. Η καύσης των οργανικών γίνεται εμφανής από τις δύο κορυφές εξώθερμης αντίδρασης που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα στο διάγραμμα. Η κορυφή πρώτη κορυφή εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για την παρούσα εργασία. Η δεύτερη κορυφή εμφανίστηκε διαπλατυμένη στα υλικά P/D: 2/10 και στο υλικό STO P/D: 5/5. Δεν εμφανίζεται αντίστοιχη στα υλικά Al-STO. Το υλικό La-STO έχει διαφορετική συμπεριφορά σε θερμοκρασίες άνω των 400°C. Συγκεκριμένα, στο εύρος αυτό παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση μάζας και στο εύρος 450 – 600°C διακρίνεται μια ευρεία κορυφή. Η διαφορική ανάλυση σχηματίζει ελαφρώς ενδόθερμη καμπύλη ενώ δεν είχε εμφανιστεί στο εύρος 0 – 200°C όπως στα προηγούμενα υλικά. Επομένως η κορυφή αυτή αποδίδεται σε καθυστερημένη προσρόφηση και εξάτμιση υγρασίας από το περιβάλλον του δείγματος. Συνολικά, το υλικό STO Reference έχει το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών κατάλοιπων από την σειρά P/D: 5/5, παρουσιάζει την μικρότερη διαπλάτυνση και παρόμοια μετατόπιση κορυφών. Παράλληλα, τα υλικά Al(2%) και La -STO παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες διαπλατύνσεις. Συμπερασματικά, τα οργανικά κατάλοιπα δεν προκάλεσαν την ανιχνεύσιμη διαπλάτυνση και μετατόπιση στα υλικά αλλά προέκυψε από την παραμόρφωση κατά την παρασκευή των υλικών και τον σχηματισμό της δομής τους.



Σχήμα 4. 4: Θερμοβαρυντικές μετρήσεις και διαφορική ανάλυση (TG-DTA) για τα υλικά **α)** STO, **β)** Al(1%)-STO και **γ)** La(1%)STO που παρασκευάστηκαν με P/D: 5/5 L min⁻¹.

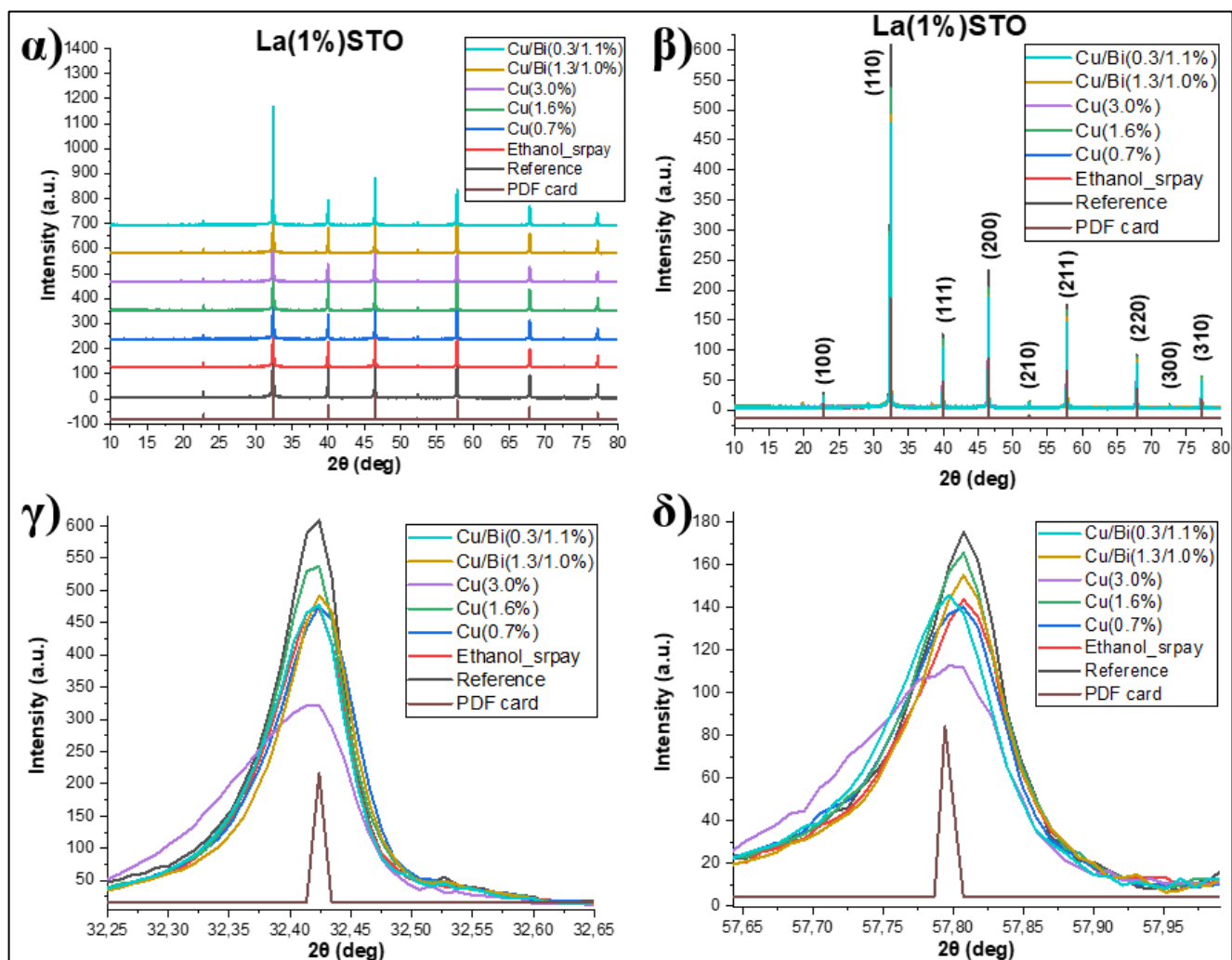
Πίνακας 4. 2: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF για τα υλικά με προσμίξεις λανθανίου και επιφανειακό εμπλουτισμό με χαλκό και βισμούθιο. Τα πειράματα XRF πραγματοποιήθηκαν από το μέλος ΕΔΙΠ του τμήματος φυσικής του πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κα Χριστίνα Παπαχριστοδούλου.

Υλικό	La (%w/w)	Cu (%w/w)	Bi (%w/w)
La(1%)STO	1.0 ±0.1	-	-
La(1%)STO Cu (1.25%)	1.0 ±0.1	0.7 ±0.1	-

La(1%)STO Cu (2.5%)	1.1 ±0.1	1.6 ±0.2	-
La(1%)STO Cu (5%)	1.0 ±0.1	3.0 ±0.4	-
La(1%)STO Cu/Bi (1.25/1.25%)	1.0 ±0.1	1.3 ±0.2	1.0 ±0.1
La(1%)STO Cu/Bi (0.5/1.25%)	1.1 ±0.1	0.3 ±0.1	1.1 ±0.1

Τα υλικά που με επιφανειακή εναπόθεση συγκαταλύτη Cu και Bi, εξετάστηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων X για να διαπιστωθεί το ακριβές ποσοστό συγκαταλύτη αγκυρώθηκε στην επιφάνεια. Για λόγους ευκρίνειας, τα υλικά αυτά θα αναφέρονται παρακάτω με τα πραγματικά ποσοστά επιφανειακής εναπόθεσης και όχι τα ονομαστικά. Ακολούθησαν πειράματα περίθλασης ακτίνων X για τα επιφανειακώς εμπλουτισμένα υλικά (σχήμα 4.5). Καταρχάς, όλες οι κύριες κορυφές των υλικών ταυτοποιούνται με τις κορυφές της δομής περοβσκίτη SrTiO₃. Παρόλα αυτά, υπάρχει σε όλα τα υλικά μια κορυφή στις 29.2° η οποία παρουσιάστηκε και στην παραπάνω ανάλυση και αποδόθηκε σε μικρές ατέλειες και προσμίξεις που προκύπτουν από μέθοδο FSP. Επίσης, τα υλικά με επιφανειακό εμπλουτισμό Cu(3%) και Cu/Bi(1.3/1.0%) παρουσιάζουν δύο επιπλέον κορυφές στις 19.8° και 38.4°. Παρόλα αυτά, τα άτομα εμπλουτισμού δεν σχημάτισαν δευτερεύουσες φάσεις καθώς δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των Cu-O και Bi-O. Επομένως, αποδίδονται σε περαιτέρω ατέλειες του πλέγματος. Επίσης, υπάρχει μια ολική μετατόπιση κορυφών σε σχέση με την PDF κάρτα όπως και στα υλικά του σχήματος 4.3. Συγκεκριμένα, το υλικό La-STO Reference και το Cu(1.6%) La-STO ακολουθούν παρόμοια τάση μετατόπισης που τα διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα υλικά. Παράλληλα, το υλικό Cu/Bi (0.3/1.0%) δείχνει να ακολουθεί την τάση της κάρτας PDF καλύτερα από όλα τα υλικά. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην κορυφή του επιπέδου (211) στις 57.8°, όπου μόνο το υλικό αυτό δεν παρουσιάζει μετατόπιση. Τέλος, το υλικό με επιφανειακό εμπλουτισμό Cu(3%) έχει την μεγαλύτερη διαπλάτυνση στις κορυφές του η οποία αποδίδεται στην ποσότητα εμπλουτισμού που του φορτώθηκε. Το μεγάλο φορτίο εμπλουτισμού πάνω στην επιφάνεια προκάλεσε πολλές τοπικές παραμορφώσεις οι οποίες μπορεί να επεκτάθηκαν και να προκάλεσαν εκτενή παραμόρφωση της δομής και των κορυφών περίθλασης. Εκτός από τις εμφανείς αλλαγές στις κορυφές, παρατηρείται επίσης και μια τάση που αφορά γενικότερα το πρωτόκολλο ψεκασμού στο FSP. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 4.5γ,δ γίνεται εμφανές πως το σύστημα ψεκασμού του FSP νέας γενιάς έχει ψυκτική δράση στα υλικά. Όλες οι κορυφές των υλικών με επιφανειακή εναπόθεση, έχουν χαμηλότερη ένταση και μεγαλύτερη διαπλάτυνση από τις κορυφές του La-STO Reference. Αυτό συνεπάγεται με μικρότερο μέγεθος και βαθμό κρυσταλλικότητας στα υλικά και δύναται να επηρεάσει θετικά τις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών. Πράγματι, το μέγεθος Scherrer (πίνακας 4.1) και το μέγεθος TOPAS (πίνακας Π.1) όλων των υλικών με επιφανειακή εναπόθεση παρουσιάζεται μειωμένο. Όσον αφορά την SSA των υλικών, τα Ethanol Spray και Cu(0.7%) La-STO έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το

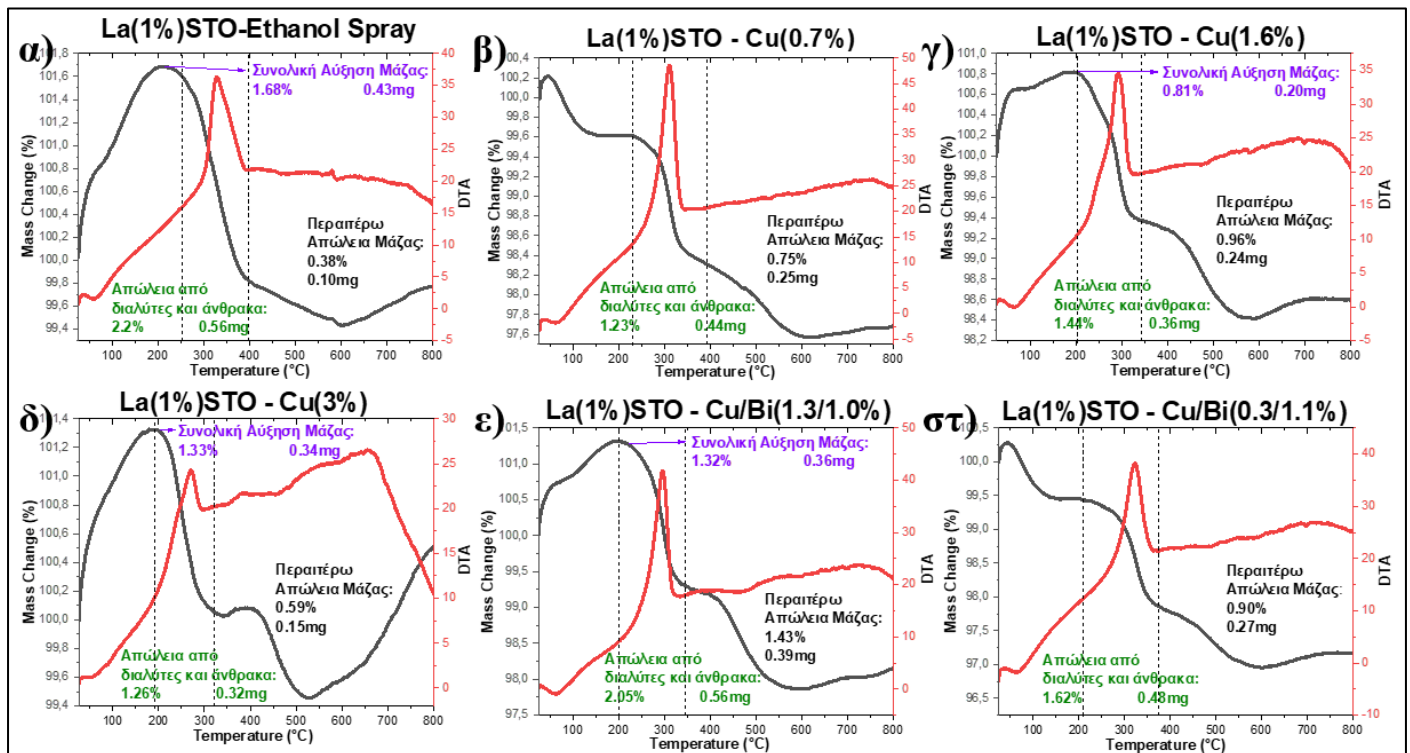
υλικό La-STO Reference όμως όλα τα υπόλοιπα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση έχουν μικρότερη. Συμπερασματικά, ο απλός ψεκασμός και το μικρό επιφανειακό φορτίο βελτίωσαν την ειδική επιφάνεια του υλικού, χωρίς εκτεταμένες παραμορφώσεις στην δομή. Στα μεγαλύτερα φορτία η SSA και το μέγεθος των πόρων μικραίνουν και αυτό αποδίδεται σε μείωση κρυσταλλικότητας και σχηματισμό συσσωματωμάτων στα υλικά.



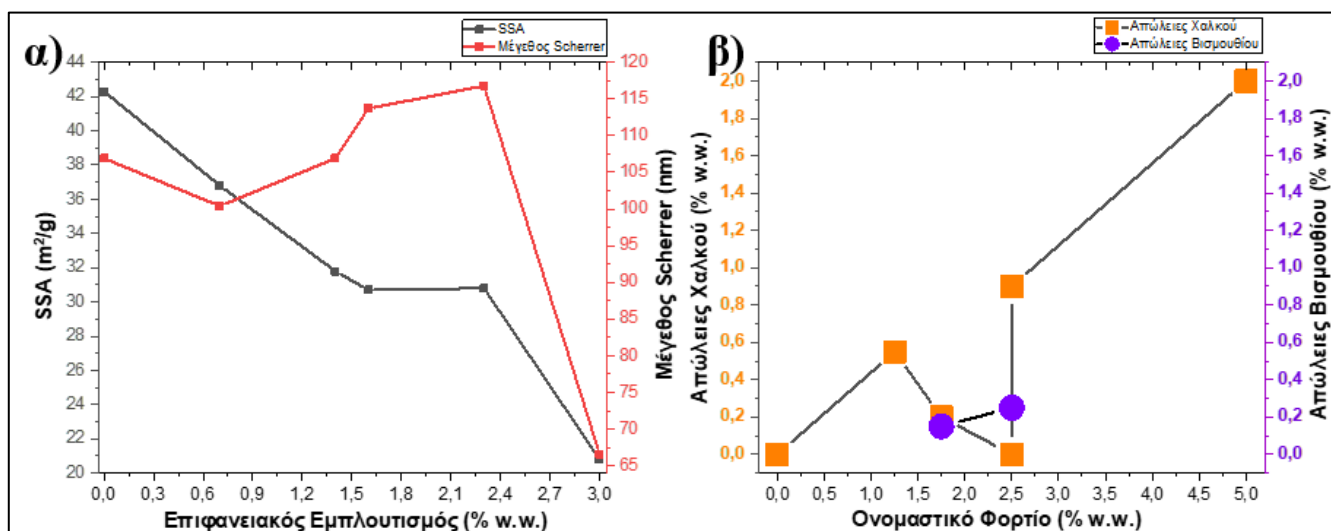
Σχήμα 4. 5: Περιθλασιγράμματα ακτίνων X για όλα τα επιφανειακά εμπλουτισμένα La(1%)STO στοιβαγμένα **α)** με απόκλιση, **β)** χωρίς απόκλιση, **γ)** Εστίαση στην κορυφή στις 32.4° και **δ)** στις 57.8°.

Στα υλικά εμπλουτισμένα μόνο με χαλκό φαίνεται να υπάρχει μια τάση που συνδέει το φορτίο επιφανειακού εμπλουτισμού με την ειδική επιφάνεια. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται μια συνεχής πτώση της SSA (και άνοδος του D_{BET}) με την αύξηση του φορτίου επιφανειακού εμπλουτισμού. Ξεκινώντας από το La(1%)STO Ethanol Spray με SSA 42.3 m²/g και καταλήγοντας στο υλικό La(1%)STO – Cu(3.0%) με SSA 20.8 m²/g, φαίνεται πως ο επιφανειακός εμπλουτισμός επηρεάζει αρνητικά την επιφάνεια. Δεδομένου πως για επιφανειακό εμπλουτισμό πάνω από 1-2% κατά βάρος, ξεκινάει ο σχηματισμός νανοπλειάδων στην επιφάνεια⁴, είναι επακόλουθο να μειώνεται δραστικά η ειδική επιφάνεια. Παράλληλα, το μέγεθος Scherrer των σωματιδίων αυξάνεται αλλά και οι δύο τάσεις τερματίζονται όταν το φορτίο φτάσει στο 3% w.w (σχήμα 4.7). Το γεγονός ότι στο 3% καταγράφεται ταυτόχρονη μείωση τόσο της SSA όσο και του μεγέθους Scherrer σχετίζεται με τις συνθήκες καύσης στο FSP: τα πρόδρομα διαλύματα περιείχαν τρι-

ενυδατωμένο νιτρικό χαλκό και πεντα-ενυδατωμένο νιτρικό βισμούθιο διαλυμένα σε αιθανόλη, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται μόρια νερού ανάλογα με την ποσότητα της πρόδρομης ένωσης. Όταν το ονομαστικό φορτίο υπερβαίνει την πυκνότητα των Surface Anchoring Units (SAUs, ενότητα 1.1.4), αρχίζουν να σχηματίζονται υγρά συσσωματώματα και λαιμώσεις μεταξύ των σωματιδίων. Ταυτόχρονα, το νερό που απελευθερώνεται ψύχει την φλόγα, οπότε το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων παραμένει μικρό, αλλά η SSA μειώνεται λόγω της πυκνότερης συσσωμάτωσης. Τα αποτελέσματα της TG-DTA (σχήμα 4.6) δείχνουν ότι οι απώλειες άνθρακα και διαλυτών εξαρτώνται τόσο από το είδος (δηλαδή την πρόδρομη ένωση) όσο και από το φορτίο του επιφανειακού εμπλουτισμού. Το La(1%)STO παρουσιάζει σχετικά χαμηλή τιμή (0.82% w.w.), ενώ το Ethanol Spray οδηγεί σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα οργανικών (2.20% w.w.) Στη σειρά με εμπλουτισμό χαλκού, οι τιμές των οργανικών κατάλοιπων κυμαίνονται μεταξύ 1.2 και 1.4% και δεν αυξάνονται γραμμικά με το φορτίο. Όμως στο φορτίο χαλκού 3.0% παρατηρείται ταυτόχρονη πτώση του μεγέθους των σωματιδίων, της SSA και σχετικά υψηλή τιμή οργανικών (1.26%), πράγμα που υποδηλώνει εντονότερη συσσωμάτωση. Στα υλικά εμπλουτισμένα με Cu/Bi, οι απώλειες είναι ακόμη υψηλότερες (2.05% και 1.62% αντίστοιχα), γεγονός που αποδίδεται στη χρήση ακόμα πιο ένυδρων νιτρικών πρόδρομων ενώσεων (πεντα-ενυδατωμένο νιτρικό βισμούθιο), οι οποίες απελευθερώνουν νερό και νιτρικές ενώσεις κατά την καύση. Οι εκπομπές αυτές αφενός ψύχουν τη φλόγα και περιορίζουν την αύξηση του κρυσταλλικού μεγέθους, αφετέρου διευκολύνουν το σχηματισμό υγρών συσσωματωμάτων και λαιμώσεων, μειώνοντας δραστικά την SSA. Έτσι, τα αποτελέσματα της TG-DTA συνδέονται άμεσα με τις τάσεις που παρατηρούνται στα μεγέθη Scherrer και στην ειδική επιφάνεια.



Σχήμα 4. 6: Θερμοβαρυντικές μετρήσεις και διαφορική ανάλυση (TG-DTA) για τα υλικά **α)** Ethanol Spray, **β)** Cu(0.7%), **γ)** Cu(1.6%), **δ)** Cu(3.0%), **ε)** Cu/Bi (1.3/1.0%) και **στ)** Cu/Bi (0.3/1.1%) La-STO που παρασκευάστηκαν με P/D: 5/5 L min⁻¹ με μέθοδο FSP νέας γενιάς.



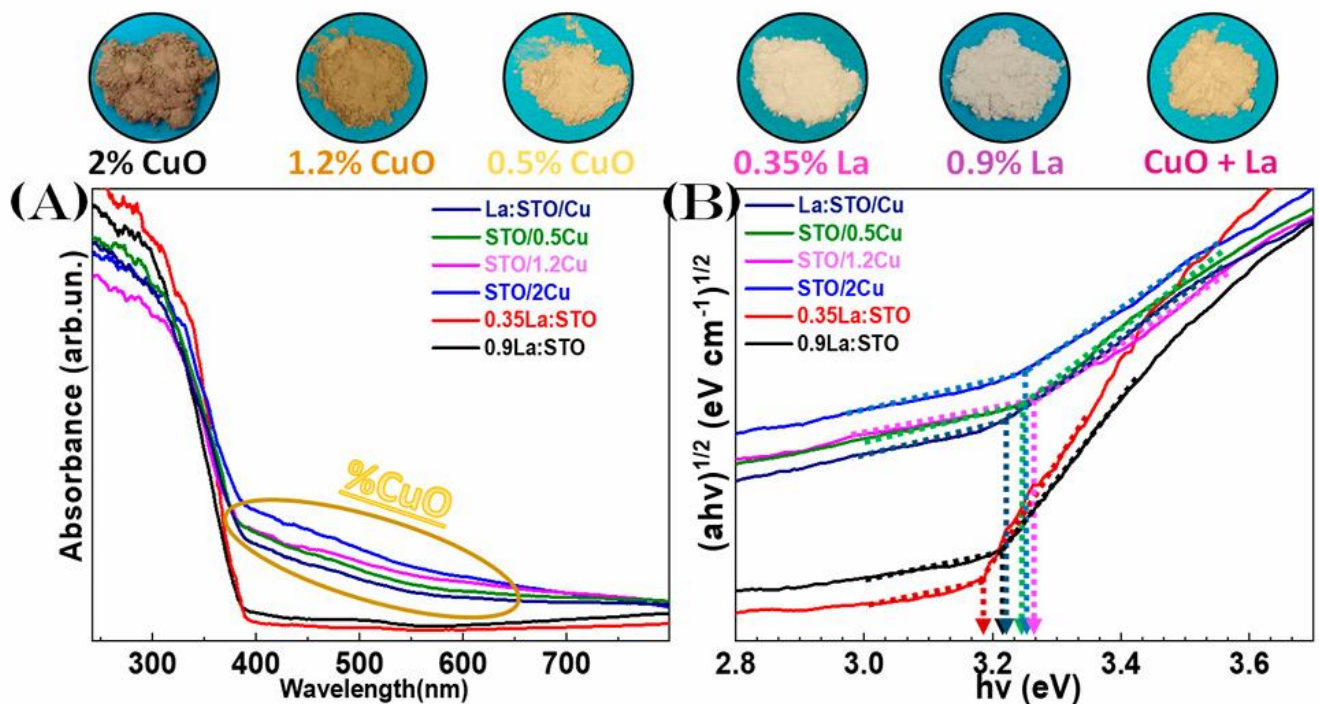
Σχήμα 4. 7: α) Πραγματικό φορτίο επιφανειακού εμπλουτισμού συναρτήσει του μεγέθους Scherrer της SSA και β) Ονομαστικό φορτίο επιφανειακού εμπλουτισμού συναρτήσει των απωλειών του φορτίου του χαλκού και του βισμούθιου.

Σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων, όλα τα υλικά της σειράς αυτής παρουσιάζουν μια τάση ψευδούς μεγέθους βάσει της μεθόδου Scherrer. Συγκεκριμένα, το μέγεθος Scherrer σε όλα τα υλικά φαίνεται να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το μέγεθος D_{BET} και τα μεγέθη που υπολογίστηκαν από το λογισμικό TOPAS. Αυτό αποδίδεται σε μια κατανομή σωματιδίων στην οποία τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι αρκετά ώστε να επισκιάζουν τα περιθλασιγράμματα XRD και να παρουσιάζεται ψευδής εικόνα μεγέθους. Σε προηγούμενη μελέτη των A. Zindrou et al.⁶³ όπου υπήρχε παρόμοιο πρωτόκολλο FSP, παρατηρήθηκε η κατανομή σωματιδίων μέσω TEM να είναι σε εύρος 10-120nm (με μέγιστο γύρω στα 20nm). Οι προσομοιώσεις TOPAS μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το εύρος αυτό καθώς μπορούν να προσομοιώσουν το εκάστοτε περιθλασίγραμμα με την χρήση μεγίστων και ελαχίστων πιθανών σωματιδίων. Παράλληλα το μέγεθος D_{BET} προκύπτει μέσω της SSA από ποροσιμετρία αζώτου BET και θεωρήθηκε ως η πιο αξιόπιστη πληροφορία μεγέθους για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

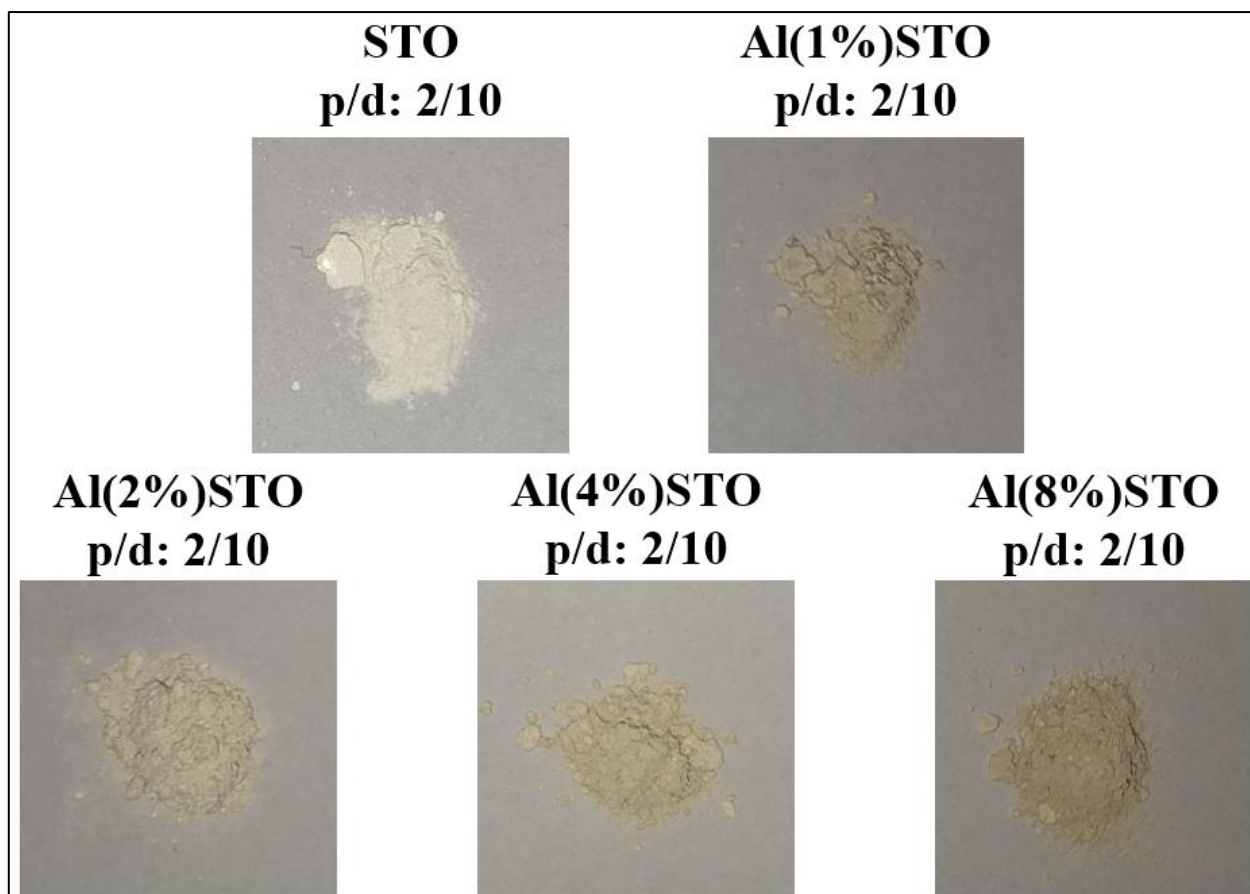
4.1.2 Οπτικές Ιδιότητες

Το υλικό $SrTiO_3$ με ιδανική δομή παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα ~ 3.2 eV με απορρόφηση στα ~ 390 nm, όπως αναφέρεται στην ενότητα 1.1.3.1.7. Όμως στην παρασκευή των υλικών με διαφορετικές συνθήκες (π.χ P/D: 2/10 L min⁻¹), την προσθήκη προσμίξεων (π.χ. Al, La) και τον επιφανειακό εμπλουτισμό (π.χ. Cu, Bi), παρατηρείται χρωματική αλλαγή στο υλικό και επομένως, υπάρχει μεταβολή του ενεργειακού χάσματος. Σε σχετική ανάλυση των P. Psathas et al.⁵¹ (σχήμα 4.8) και A. Zindrou et al.⁶³, ταυτοποιούνται οι επιδράσεις των VO₂, των προσμίξεων λανθανίου και της ετεροεπαφής με CuO στο φάσμα απορρόφησης του $SrTiO_3$. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία αυτή, έγινε ανάλυση του φάσματος

απορρόφησης των υλικών της παρούσας εργασίας. Στις εικόνες του σχήματος 4.9 και τα υλικά που παρασκευάστηκαν με P/D: 2/10 L min⁻¹, παρατηρείται μια χρωματική διαβάθμιση συναρτήσει του ποσοστού πρόσμιξης Al. Συγκεκριμένα το καθαρό SrTiO₃ έχει χρώμα λευκό με ελαφριά γκρι-καφέ απόχρωση η οποία γίνεται πιο έντονη στα νοθευμένα υλικά. Η χρωματική αλλαγή γίνεται πολύ έντονη στο Al(8%) όπου το χρώμα του παίρνει αποκλίνει εντελώς από το λευκό και γίνεται καφέ – γκρι. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη πολλών VOs που προκλήθηκαν από τις συνθήκες παρασκευής τους. Πιο αναλυτικά, τα υλικά παρασκευάστηκαν σε συνθήκες που προκαλούν έλλειμμα οξυγόνου, και δημιουργήθηκαν πολλά VO_s⁶³. Το πλεόνασμα VO_s δημιουργεί μια “effective” ζώνη σθένους πιο ηλεκτραρνητική, μεγαλώνοντας το ενεργειακό χάσμα αρκετά ώστε να παρατηρηθεί μια χρωματική αλλαγή. Παρόλα αυτά, λόγω των ακραίων συνθηκών που δημιουργήθηκαν τα συγκεκριμένα υλικά (P/D: 2/10), είναι πιθανόν η χρωματική αλλαγή να οφείλεται και σε οργανικά υπολείμματα και άνθρακα. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά εναπομείναντα άνθρακα είναι στα υλικά αυτά είναι στο εύρος 5-8% w.w. (πίνακας Π.1).

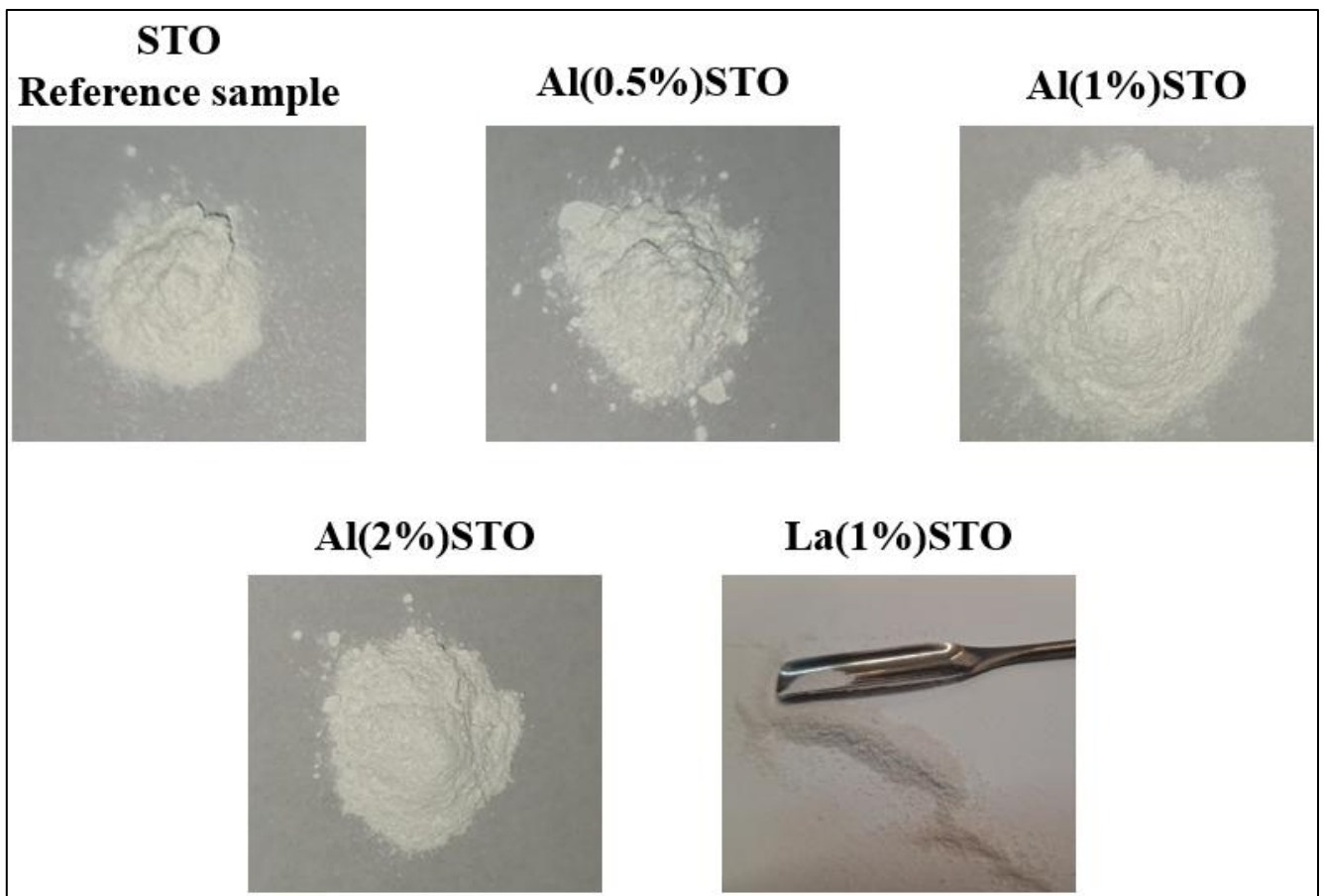


Σχήμα 4. 8: (A) Φάσματα DRS και (B) Tauc-Plots με τις διακεκομμένες γραμμές να υποδεικνύουν το ενεργειακό χάσμα των υλικών. Πάνω, οι φωτογραφίες των αναφερόμενων υλικών στις οποίες διαφαίνεται η χρωματική αλλαγή τους. Το σχήμα πάρθηκε από τους P. Psathas et al.⁵¹.



Σχήμα 4. 9: Φωτογραφίες υλικών SrTiO_3 (STO) καθαρού και με προσμίξεις Αλουμινίου που παράχθηκαν με ροές $P/D: 2/10$ L/min .

Η σειρά υλικών με $P/D: 5/5 \text{ L min}^{-1}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10. Τα υλικά Reference και Al – STO παρουσιάζουν παρόμοια λευκή απόχρωση. Σε αντίθεση με τα υλικά του σχήματος 4.9, τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν χρωματική διαβάθμιση ανάλογη με το ποσοστό προσμίξεων αλλά έχουν σταθερή λευκή απόχρωση. Το χρώμα αντιστοιχεί στην απορρόφηση $\sim 390 \text{ nm}$ και το ενεργειακό χάσμα $\sim 3.2 \text{ eV}$. Το υλικό La-STO όμως παρουσιάζει μια γκρι – βυσσινή απόχρωση, αντίστοιχη του σχήματος 4.8. Το χρώμα αυτό αποδίδεται σε διεύρυνση της απορρόφησης του υλικού στα $400 - 580 \text{ nm}$. Στην ανάλυση της ενότητας 1.1.3.1.8, αναφέρεται πως η δράση των προσμίξεων La έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία VOs και την μετατόπιση της ενέργειας fermi προς την ζώνη αγωγιμότητας. Οι καινούργιες ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας, επιφέρουν την ευρύτερη απορρόφηση του La-STO.

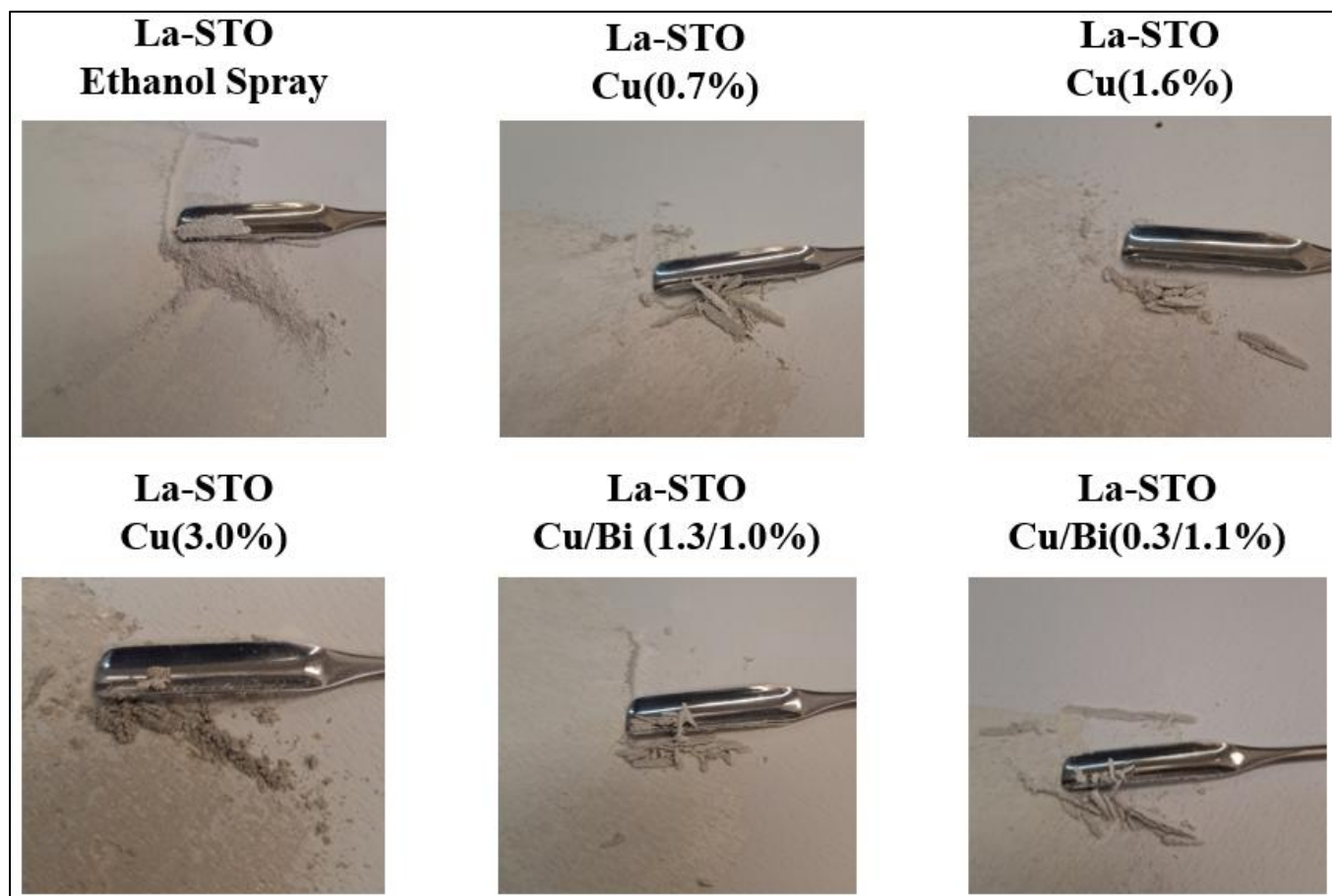


Σχήμα 4. 10: Φωτογραφίες υλικών SrTiO_3 (STO) καθαρού και με προσμίξεις Αλουμινίου και Λανθανίου που παράχθηκαν με ροές P/D 5/5 L/min.

Η απόχρωση του La-STO αντικατοπτρίζεται και στην σειρά υλικών με επιφανειακή εναπόθεση (σχήμα 4.11). Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά Ethanol Spray, Cu(0.7%) και Cu/Bi(0.3/1.1%) La-STO παρουσιάζουν όμοια απόχρωση με το La-STO και απορρόφηση στο εύρος $400 - 580 \text{ nm}$. Τα υλικά Cu(1.6%) και Cu/Bi(1.3/1.0%) εμφανίζουν μια ελαφρώς διαφοροποιημένη απόχρωση προς καφέ. Αυτή η απόχρωση καφέ γίνεται πιο έντονη στο υλικό Cu(3.0%) La-STO. Στο σχήμα 4.8 φαίνεται πως το καφέ συνδέεται με την ύπαρξη επιφανειακών ομάδων Cu^{2+} . Η απορρόφηση αυτών των ιόντων γίνεται στο φάσμα UV και έτσι δεν συνεισφέρουν άμεσα στην χρωματική αλλαγή όμως λόγω της αγκύρωσης στην επιφάνεια, προκαλούν εντονότερες μεταβάσεις $400 - 580 \text{ nm}$ και έτσι το υλικό παίρνει την συγκεκριμένη απόχρωση⁹⁴. Αντίστοιχη είναι και η επιρροή του βισμούθιου όμως τα ποσοστά επιφανειακής εναπόθεσης δεν είναι αρκετά μεγάλα ώστε να είναι διαχωρίσιμη η επιρροή του.

Στην μετέπειτα ανάλυση και τις εικόνες των σχημάτων 4.22 και 4.25, διακρίνονται τα υλικά Cu La-STO με αποχρώσεις κόκκινου και μαύρου. Οι χρωματικές αλλαγές οφείλονται στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του χαλκού. Συγκεκριμένα, στην οξειδωτική κατάσταση Cu^{1+} , ο χαλκός εμφανίζει ενεργειακό χάσμα $\sim 2 - 3 \text{ eV}$ που αντιστοιχούν σε κόκκινο χρώμα⁹⁴. Όταν τα άτομα του χαλκού βρίσκονται σε

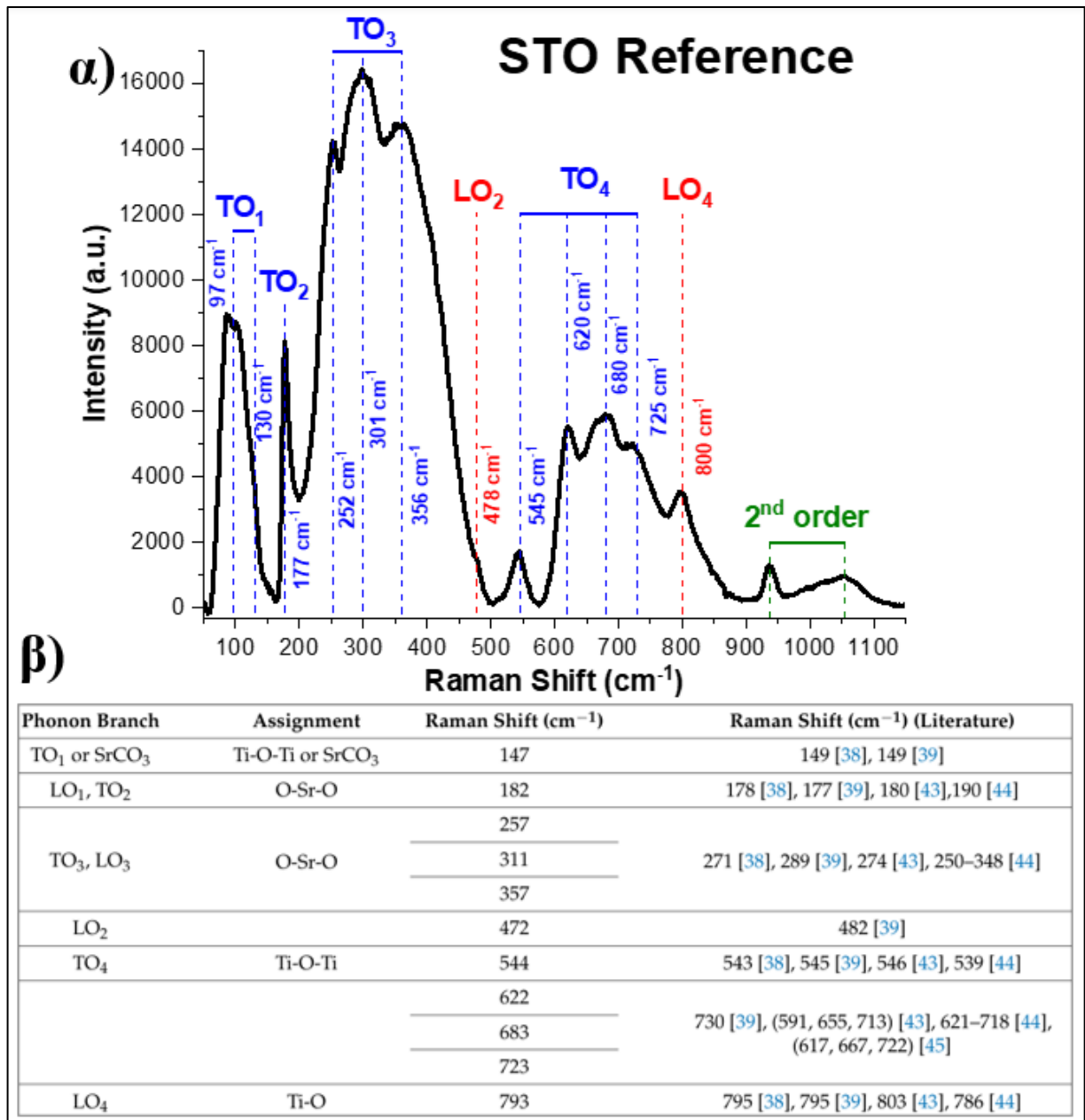
ουδέτερο σθένος Cu^0 , εμφανίζουν πλασματική συμπεριφορά μέσω της οποίας σταματάει η απορρόφηση των ατόμων στο ορατό φως και το συνολικό υλικό εμφανίζεται μαύρο⁹⁵.



Σχήμα 4. 11: Εικόνες των υλικών $\text{La}(1\%) - \text{SrTiO}_3$ με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου.

4.1.3 Φασματοσκοπία Raman

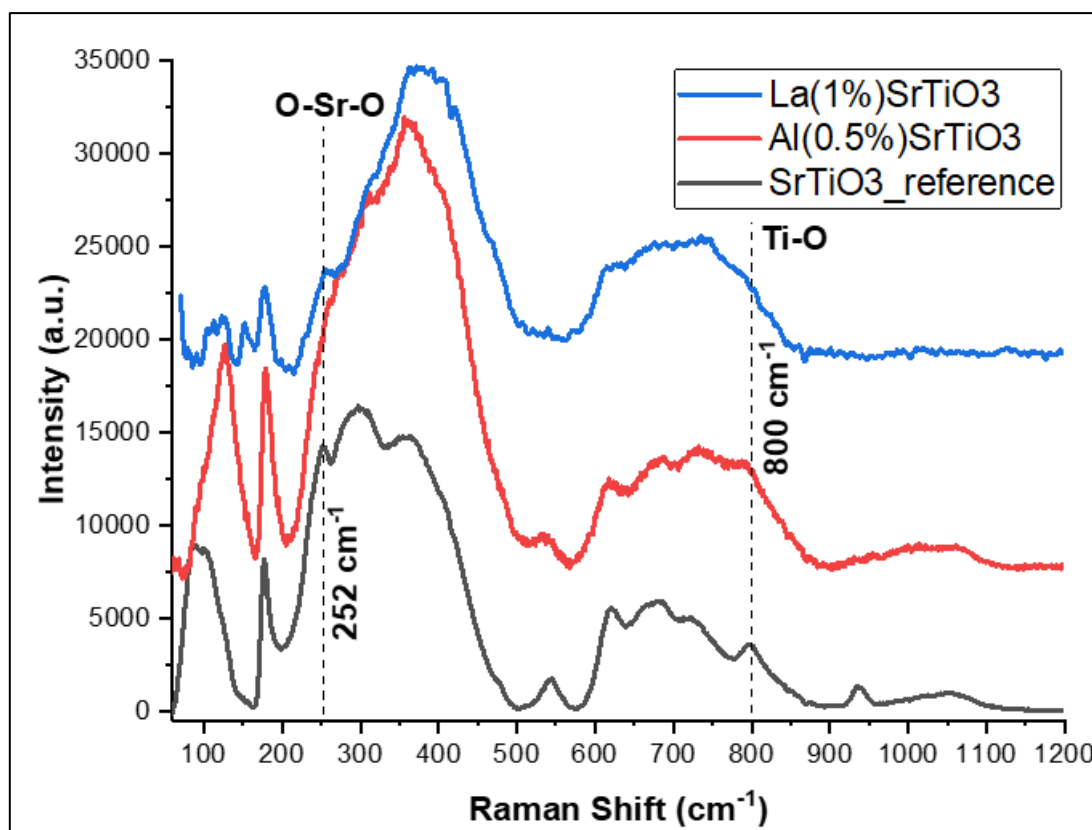
Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman για το υλικό SrTiO_3 (Reference). Καταρχάς, οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται σε όλα τα υλικά ταυτοποιούνται ως φάσμα SrTiO_3 σύμφωνα με την βιβλιογραφία^{53,96,97}. Οι κορυφές βασίζονται σε διαμήκη (Longitudinal – LO) και εγκάρσιες (Transverse – TO) ταλαντώσεις φωνονίων, στα οποία συμμετέχουν δεσμοί Sr-O και Ti-O . Συγκεκριμένα, η κορυφή πρώτης τάξης συχνοτήτων (TO_1) στους 130 cm^{-1} και δεύτερης τάξης συχνοτήτων (TO_4) στους 545 cm^{-1} , αφορούν επιφανειακούς δεσμούς Ti-O-Ti (σχήμα 4.12β). Επίσης, οι κορυφές στου 97 cm^{-1} (TO_1) και 800 cm^{-1} (LO_4) αφορούν δεσμούς Ti-O . Αντίστοιχα, οι υπόλοιπες κορυφές (που εντοπίζονται $< 900 \text{ cm}^{-1}$) αφορούν δεσμούς Sr-O . Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 940 και 1050 cm^{-1} , αφορούν σκέδαση Raman δεύτερης τάξης και δεν εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα. Οι κορυφές δεύτερης τάξης μπορούν να γίνουν εμφανείς όταν πλεγματικές παραμορφώσεις και ατέλειες σχηματίζουν τοπικές ασυμμετρίες και υπό προϋποθέσεις ενισχύουν συγκεκριμένες σκεδάσεις δεύτερης τάξης⁹⁸.



Σχήμα 4. 12: α) Φάσμα Raman για το υλικό SrTiO₃ Reference με ανάλυση κορυφών σύμφωνα με την βιβλιογραφία των A. Zindrou et al.⁶³, D. Y. Lei et al.⁹⁸, β) πίνακα αντιστοίχισης ομάδων φωνονίων – κορυφών – δεσμών για το SrTiO₃ (A. Zindrou et al.⁶³).

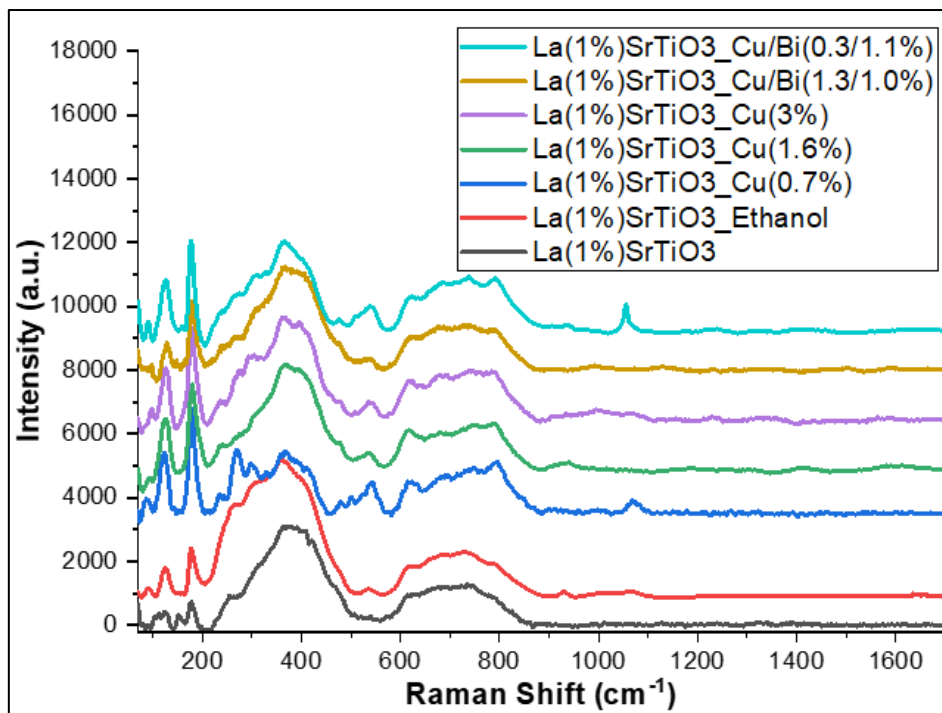
Όσον αφορά τα υλικά με προσμίξεις Al και La, τα ενδεικτικά τους φάσματα παρουσιάζονται συγκριτικά με το STO Reference στο σχήμα 4.13. Καταρχάς, οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται σε όλα τα υλικά ταυτοποιούνται ως φάσμα SrTiO₃. Ιδιαίτερα το υλικό αναφοράς παρουσιάζει τυπική μορφή φάσματος Raman SrTiO₃ ενώ τα νοθευμένα υλικά διαφοροποιούνται μερικώς. Συγκεκριμένα, παρατηρείται σημαντική μείωση στην ένταση της κορυφής στους 252cm⁻¹. Σύμφωνα με τον πίνακα του σχήματος 4.12β οι κορυφές αυτές σχετίζονται με δεσμούς O-Sr-O. Σε όλα τα υλικά με προσμίξεις παρατηρείται μερική διαφοροποίηση της ευρύτερης μπάντας κορυφών ~300 cm⁻¹ αλλά μόνο στο La-STO παρατηρείται τόσο μεγάλη πτώση στην κορυφή στους 252 cm⁻¹. Αυτό σημαίνει πως οι κορυφές αυτές επηρεάζονται από τον ευρύτερο μηχανισμό νόθευσης που σχετίζεται με την δημιουργία VOs στις συγκεκριμένες περιπτώσεις

(όπως αναλύθηκε στην ενότητα 3.1) και ειδικότερα η κορυφή στους 252 cm^{-1} σχετίζεται με τις B-site προσμίξεις λανθανίου. Περνώντας στην κρίσιμη μπάντα στους 800 cm^{-1} (σχήμα 4.13), παρουσιάζεται μια διαφοροποίηση από το υλικό αναφοράς η οποία όμως είναι διαφορετική για το Αλουμίνιο και για το Λανθάνιο. Στο La-STO φαίνεται να υπάρχει αλλαγή στις σχετικές εντάσεις των κορυφών σε σχέση με το υλικό αναφοράς ενώ στα Al-STO φαίνεται να δημιουργείται μια καινούργια κορυφή, όπως προβλέπεται από την βιβλιογραφία¹³. Η μοναδική αυτή ζώνη που δημιουργείται στους 800 cm^{-1} , αφορά την αντικατάσταση των ατόμων Τιτανίου από άτομα Αλουμινίου (σχήμα 4.12β). Αυτό αποτελεί ένδειξη επιτυχούς πρόσμιξης ιόντων αλουμινίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του περοβσκίτη SrTiO_3 .



Σχήμα 4. 13: Φάσματα Raman των υλικών SrTiO_3 Reference, $\text{Al}(0.5\%) \text{SrTiO}_3$ και $\text{La}(1\%) \text{SrTiO}_3$. Οι κορυφές στους 252 cm^{-1} και 800 cm^{-1} είναι σημειωμένες καθώς επηρεάζονται από τις προσμίξεις Al και La αντίστοιχα.

Τα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου παρουσιάζονται στο σχήμα 4.14. Το υλικό με $\text{Cu}(0.7\%)$ παρουσιάζει πολύ πιο ευκρινείς κορυφές και διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα. Δεν ακολουθεί όμως κάποιο μοτίβο ώστε να καταστεί αξιοσημείωτο. Οι υπόλοιπες κορυφές ακολουθούν πανομοιότυπη τάση και δεν ξεχωρίζουν κορυφές που να μπορούν να αποδοθούν στον σχηματισμό σωματιδίων Cu-O ή και Bi-O. Σε αυτό συμβάλλουν και οι κορυφές του SrTiO_3 οι οποίες συμπίπτουν με τις κύριες κορυφές του CuO (~ 210 και 610 cm^{-1})²⁰ και του BiO (~ 100 , 530 και 630 cm^{-1})⁹⁹. Επίσης, όσον αφορά τον Χαλκό, έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία πως χρειάζονται μεγάλα ποσοστά επιφανειακού εμπλουτισμού ($>5\%$) μέσω FSP για να σχηματιστούν σωματίδια²⁰.



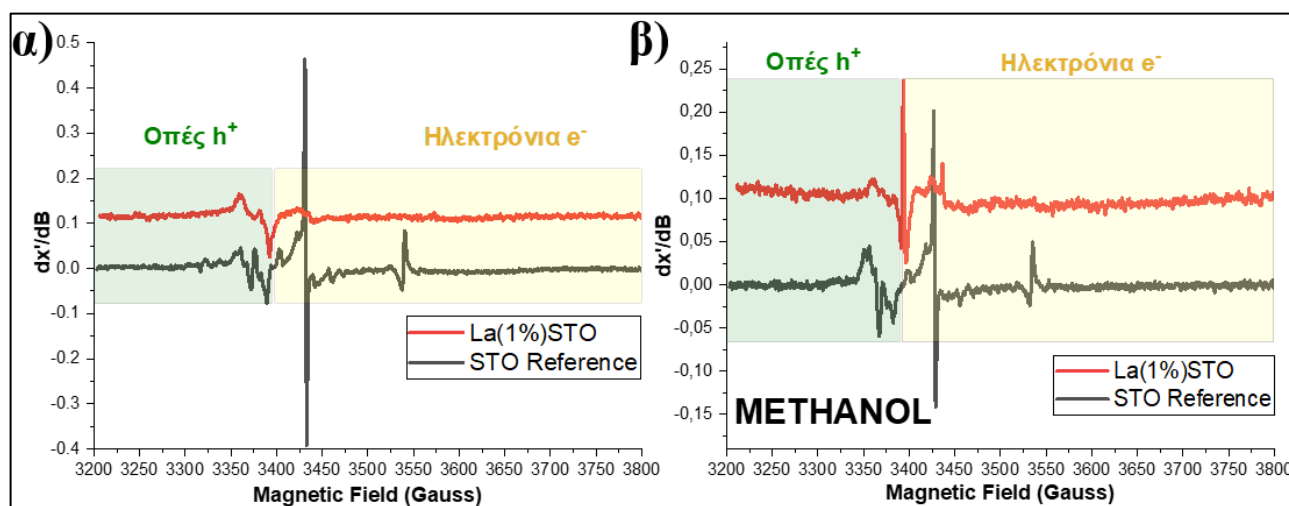
Σχήμα 4. 14: Φάσματα Raman για τα υλικά La-STO με επιφανειακή εναπόθεση χαλκού και βισμούθιου.

4.2 Φασματοσκοπία EPR

Τα φάσματα EPR των υλικών Al και La – STO παρουσιάζονται στο σχήμα 4.15. Καταρχάς, παρατηρείται μια πολύ μεγάλη ομοιότητα με φάσματα EPR του TiO_2 . Στην βιβλιογραφία οι περισσότερες αναφορές σε μελέτη SrTiO_3 με φασματοσκοπία EPR, παρουσιάζουν ελάχιστα σήματα που σχετίζονται κυρίως με κέντρα Ti^{3+} , κέντρα οπών σε οξυγόνα και VOs^{10,100}. Αυτά οφείλονται στο πρωτόκολλο FSP που ακολουθήθηκε για τα υλικά, το οποίο δημιουργεί πληθώρα σημειακών ατελειών (point defects) στην κρυσταλλική δομή. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός παραμορφωμένων TiO_6 οκταέδρων, δηλαδή κέντρων Ti^{3+} . Στην βιβλιογραφία υπάρχει μια αντίστοιχη μελέτη που παρατηρεί φωτοεπαγόμενα σήματα οπών/ηλεκτρονίων σε SrTiO_3 τα οποία έχουν ομοιότητες με σήματα TiO_2 . Οι X. Zhang et al¹⁰¹, αναφέρουν φωτοεπαγόμενα σήματα οπών/ηλεκτρονίων όταν το υλικό SrTiO_3 ακτινοβολείται από UV. Για να αποδειχθεί η φύση των σημάτων, πραγματοποιήθηκαν συνεχόμενοι κύκλοι μετρήσεων των φωτοεπαγόμενων σημάτων στα υλικά La(1%)STO και La(1%)STO-Ethanol_Spray. Όπως φαίνεται στο Π.5, τα σήματα αυτά όντως ακολουθούν τον κύκλο φως-σκοταδιού και αυξομειώνονται αντίστοιχα χωρίς να επιφέρεται κάποια μόνιμη αλλαγή. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε παρασκευή καθαρού TiO_2 και με προσμίξεις αλουμινίου, χρησιμοποιώντας το ίδιο πρωτόκολλο FSP με τα Al-STO. Μέσω μετρήσεων XRD, Raman και EPR (σχήμα Π.6) αποδείχθηκε πως η ύπαρξη δευτερογενών φάσεων TiO_2 σε SrTiO_3 θα είχε επιφέρει εμφανείς και μετρήσιμες αλλοιώσεις σε τουλάχιστον μία από τις τεχνικές αυτές. Επομένως επιβεβαιώνεται η φύση των σημάτων αυτών και η γνησιότητα των υλικών που παράχθηκαν με την μέθοδο FSP. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο FSP που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο μας, παρασκευάζονται γνήσια

υλικά SrTiO_3 με φωτοεπαγόμενα σήματα οπών και ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, η ανάλυση των φασμάτων θα βασιστεί στην εκτενή βιβλιογραφία σημάτων TiO_2 .

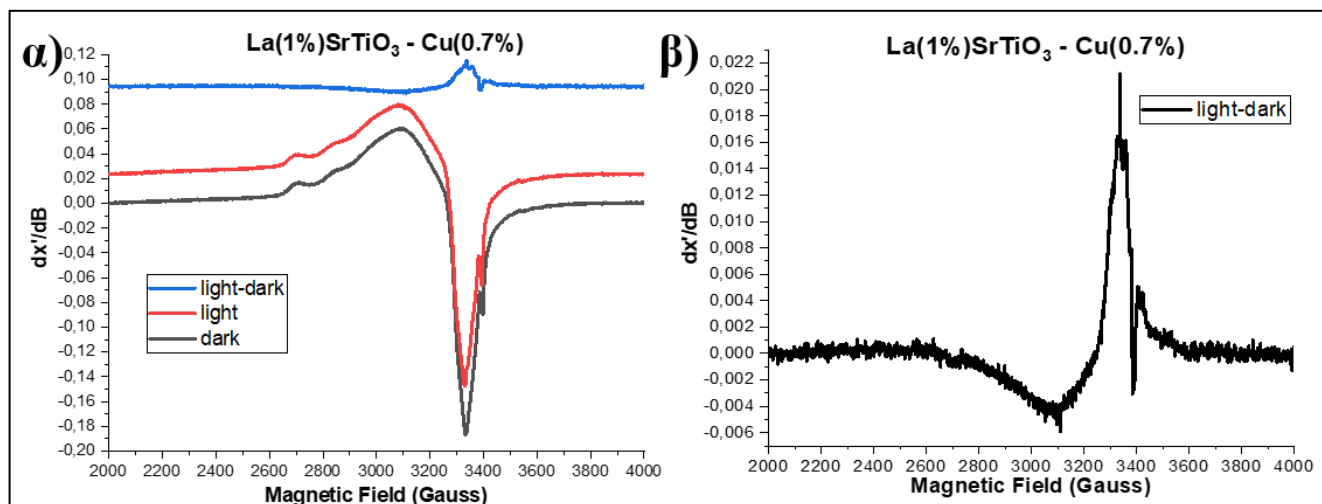
Τα φάσματα EPR των υλικών αποτελούνται από οπές και ηλεκτρόνια, κατά κανόνα που αναλύθηκε στην ενότητα 3.2.2.5. Το φάσμα του υλικού STO Reference περιέχει οπές $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{\circ-} - \text{Ti}^{4+} - \text{OH}$ - τύπου 2 (σχήμα 3.10β) με τανυστή $g = [2.0099, 2.020, 2.025]$ ενώ το La-STO και τα υπόλοιπα νοθευμένα υλικά παρουσιάζουν οπές τύπου 1 - $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{\circ-}$, $g = [2.0058, 2.0146, 2.0219]$. Ακολουθούν σήματα ηλεκτρονίων κάθε τύπου (σχήμα 3.11) για τα δύο υλικά, με το STO Reference να παρουσιάζει πιο έντονα σήματα κέντρων Ti^{3+} . Πιθανώς, τα ηλεκτρόνια του La-STO να είναι πιο ευκίνητα και να μην ανιχνεύονται από το EPR. Παρόλα αυτά, το La-STO παρουσιάζει μεγάλο πληθυσμό επιφανειακών ηλεκτρονίων σε μεθανόλη, ο οποίος ανέρχεται στα $260 \text{ nmoles g}^{-1}$, σε σύγκριση με το STO Reference που έχει μόλις 5 nmoles g^{-1} . Όπως προαναφέρθηκε, τα επιφανειακά ηλεκτρόνια είναι ζωτικής σημασίας στην φωτοκατάλυση και επομένως είναι καίριο χαρακτηριστικό ενός φωτοκαταλυτικού υλικού. Οι πληθυσμοί όλων των υπόλοιπων σημάτων βρίσκονται στο εύρος των $1\text{-}10 \text{ nmoles g}^{-1}$ σε κενό και μεθανόλη. Η δράση της μεθανόλης ως “hole scavenger” γίνεται καλύτερα αντιληπτή στο υλικό La-STO, του οποίου τα σήματα οπών μειώνονται στην μεθανόλη από $\sim 2 \text{ nmoles g}^{-1}$ σε $0.6 \text{ nmoles g}^{-1}$. Η διαφοροποίηση στις τιμές του τανυστή g για τις μετρήσεις σε μεθανόλη είναι στο εύρος ± 0.003 . Επιπλέον, παρατηρείται ο σχηματισμός μιας καινούργιας κορυφής γύρω στα 3380 Gauss σε όλα τα υλικά. Η κορυφή αυτή ανήκει στην μεθανόλη και είναι χαρακτηριστική¹⁰².



Σχήμα 4. 15: Φάσματα EPR για φωτοεπαγόμενα σήματα των STO reference και La(1%)STO σε **α)** κενό και **β)** μεθανόλη.

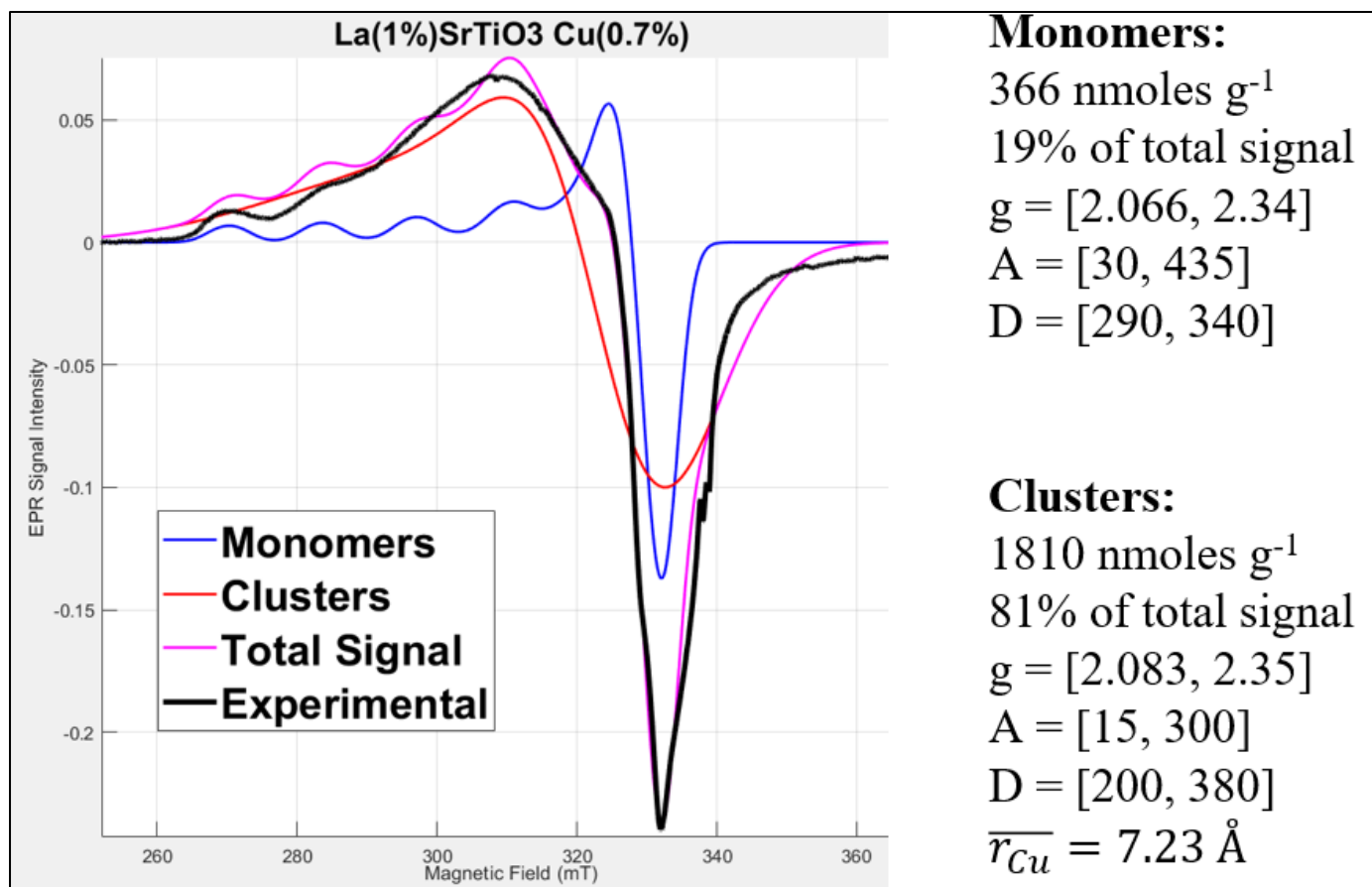
Τα φωτοεπαγόμενα σήματα οπών υπάρχουν και στα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση συγκαταλύτη όμως έχουν ελαφρώς διαφοροποιημένο μηχανισμό. Καταρχάς, στα υλικά Cu La-STO, το κύριο σήμα ανήκει στα ιόντα Cu^{2+} . Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.8.2 τα ιόντα χαλκού απορροφούν φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια του πλέγματος SrTiO_3 που φτάνουν στην επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα, στα φάσματα EPR δεν εκφράζονται κέντρα φωτοεπαγόμενα Ti^{3+} κατά τον φωτισμό. Αντ’ αυτού παρατηρείται μείωση σημάτων

Cu^{2+} λόγω αναγωγής από τα ηλεκτρόνια των κέντρων Ti^{3+} . Επομένως τα φωτισμένα δείγματα Cu La-STO παρουσιάζουν πιο ασθενή σήματα νανοπλειάδων Cu^{2+} , χωρίς διαφοροποιήσεις στους τανυστές g , A , D και η διαφορά τους (light-dark) αποτυπώνει μια κοιλιά στα ~ 3100 Gauss (σχήμα 4.16β). Παράλληλα, τα σήματα οπών ισχυροποιούνται αφού η επιφανειακή απορρόφηση ηλεκτρονίων εμποδίζει την επανασύνδεση τους με τις πλεγματικές οπές. Η κορυφή απορρόφησης από τις οπές εντοπίζεται στα ~ 3390 Gauss, ταυτοποιείται ως οπή τύπου 2 (ενότητα 3.2.2.5) και έχει τανυστή $g = [2.003, 2.014, 2.020]$.



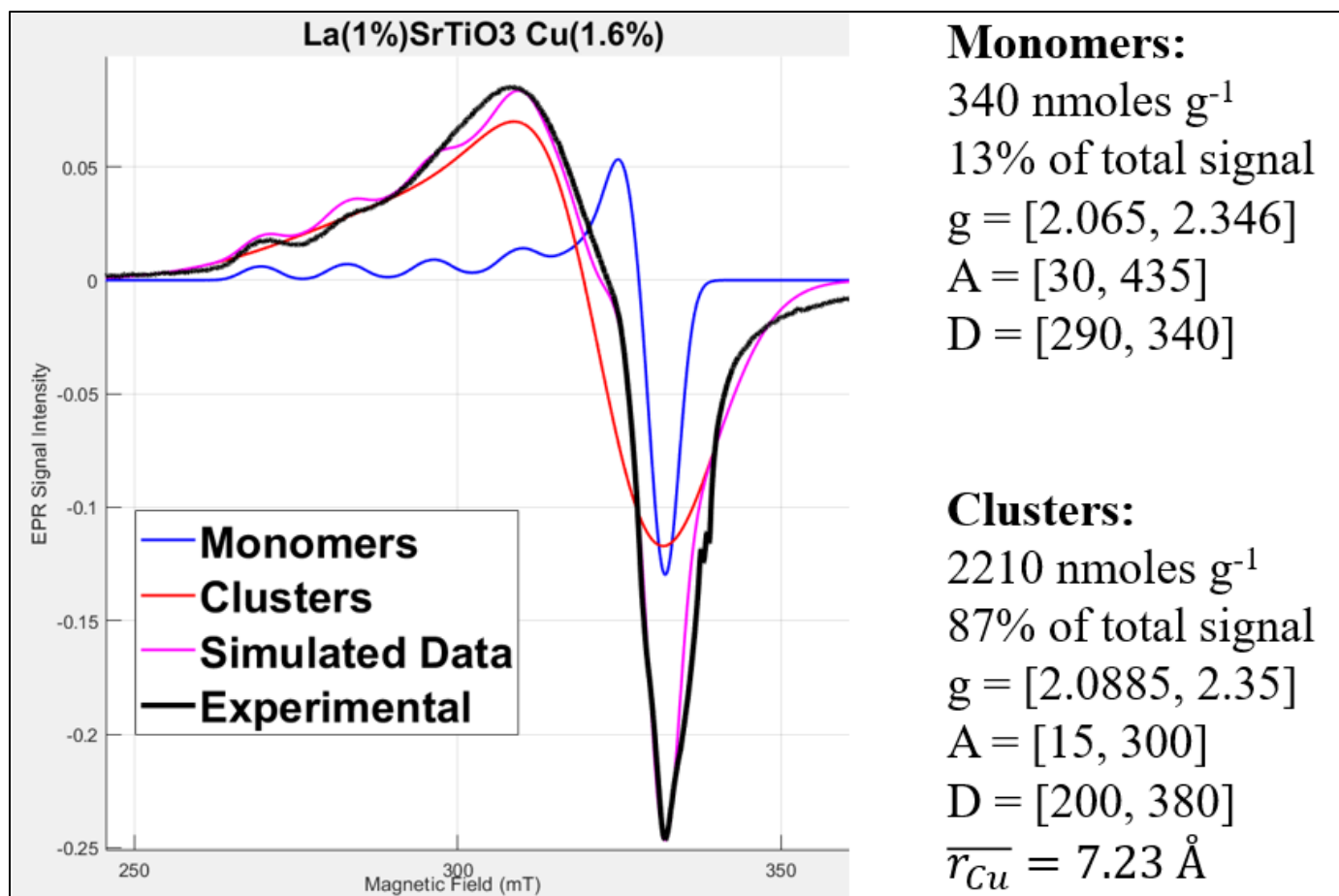
Σχήμα 4. 16: Φωτοεπαγόμενα σήματα (light-dark) για το υλικό Cu(1.6%) La-STO.

Τα σήματα των ιόντων Cu^{2+} αναλύθηκαν και προσομοιάστηκαν κατά τρόπο που αναλύθηκε στην ενότητα 3.2.2.5. Στο σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η ανάλυση του φάσματος EPR για το υλικό Cu(0.7%) La-STO και η αποδόμηση του σε μονομερή και νανοπλειάδες. Τα μονομερή έχουν σήμα τύπου 1 (σχήμα 3.12) και σύμφωνα με τις τιμές $g_{\parallel}$ και $A_{\parallel}$ οι οποίες είναι σχετικά χαμηλές, η αγκύρωση τους προκαλεί μερική ομοιοπολικότητα κατά τον άξονα z και η πυκνότητα ηλεκτρονίων δεν είναι εντοπισμένη πολύ κοντά στον πυρήνα του χαλκού. Επομένως τα μονομερή έχουν αγκυρωθεί σε επιφανειακά οξυγόνα του πλέγματος (Ti-O σχήμα 3.7) για το υλικό αυτό. Η ίδια ανάλυση δεν μπορεί να εφαρμοστεί κατά κανόνα στις πλειάδες χαλκού διότι υπάρχουν αρκετά έντονα φαινόμενα ZFS και όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 3.2.2.4, παύει να ισχύει η θεωρία Peisach – Blumberg. Όμως βάσει της αγκύρωσης των μονομερών και τιμών $g_{\parallel}$ και $A_{\parallel}$ που παρουσιάζουν οι πλειάδες, οι νανοπλειάδες πιθανώς αγκυρώθηκαν σε υδρογονωμένα οξυγόνα (HO, HOH) ή και πλεγματικά οξυγόνα (Ti-O) της επιφάνειας του υλικού. Επίσης, οι νανοπλειάδες Cu^{2+} καταλαμβάνουν το 81% του συνολικού σήματος ιόντων Cu^{2+} . Προσεγγιστικά αυτό σημαίνει πως για κάθε 1 μονομερές Cu^{2+} αντιστοιχεί μια νανοπλειάδα 5 ατόμων. Η μέση απόσταση των ατόμων χαλκού υπολογίστηκε σύμφωνα με την υποενότητα 3.2.2.4 στα $7.23 \text{ \AA}$.



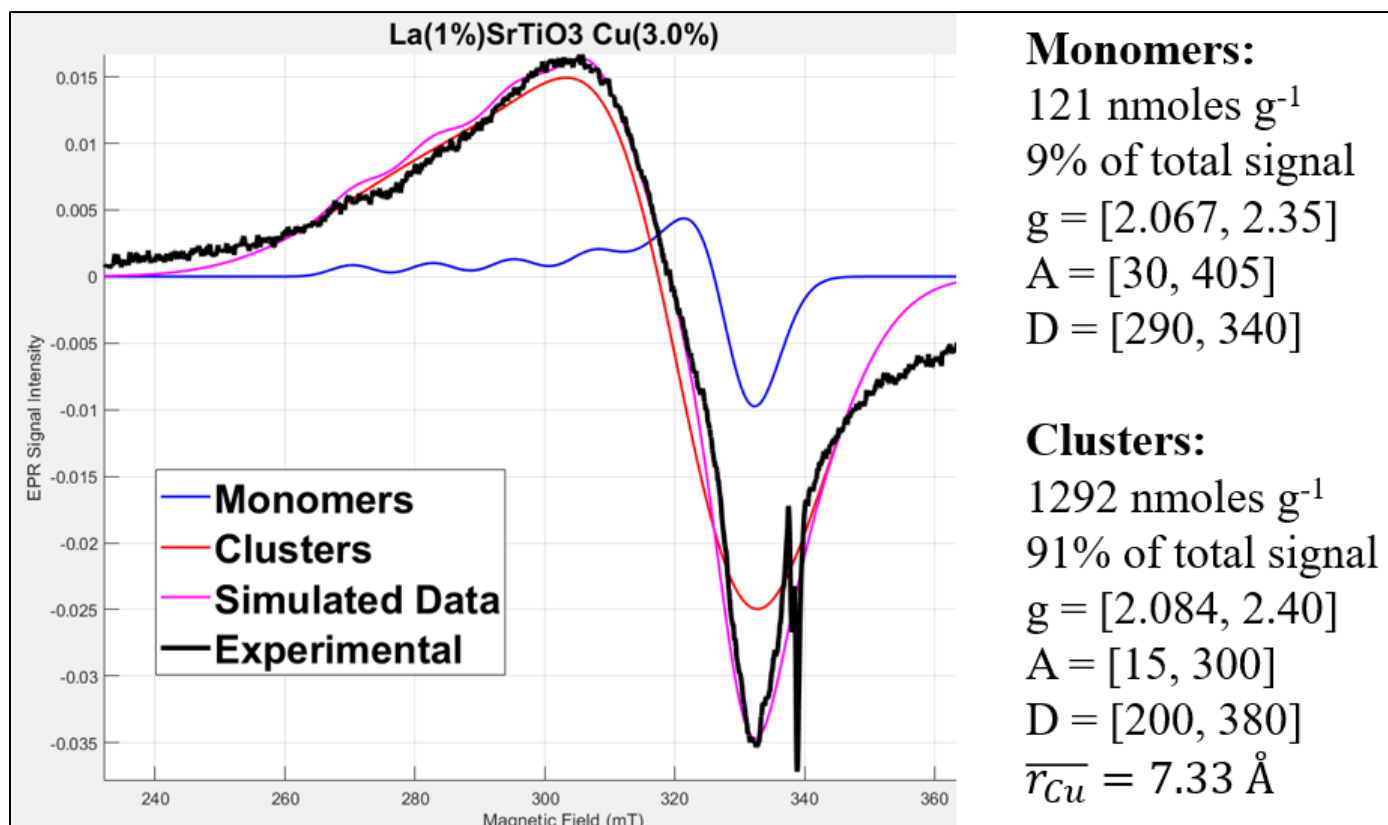
Σχήμα 4. 17: Φάσμα EPR του υλικού Cu(0.7%) La-STO σε μεθανόλη και 77K και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του.

Στο σχήμα 4.18 παρουσιάζεται το φάσμα EPR για το υλικό Cu(1.6%) La-STO. Οι προσομοιώσεις φανερώνουν πανομοιότυπα σήματα με το προηγούμενο υλικό με βασική διαφορά τους πληθυσμούς μονομερών και νανοπλειάδων. Συγκεκριμένα, το ποσοστό των μονομερών μειώθηκε σε 13%, γεγονός το οποίο συνεπάγεται με ανάπτυξη περισσότερων και μεγαλύτερων νανοπλειάδων στην επιφάνεια του υλικού. Η ποσοτικοποίηση των spin παρουσιάζει πληθυσμό αυξημένο πληθυσμό στα 2210 nmoles g⁻¹. Οι τιμές των τανυστών A και D παραμένουν ίδιες με του υλικού Cu(0.7%) La-STO. Όμως ο τανυστής ανισοτροπίας είναι ελαφρώς μεγαλύτερος και υποδηλώνει λίγο μεγαλύτερη επικάλυψη στον άξονα z. Εφόσον αυτό δεν συνδυάζεται με παρατηρήσιμη αλλαγή της συνιστώσας A_{||}, ίσως φανερώνει πιο διαταραγμένη επιφάνεια.



Σχήμα 4. 18: Φάσμα EPR του υλικού Cu(1.6%) La-STO σε μεθανόλη και 77K και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του.

Το φάσμα EPR για το υλικό Cu(3.0%) La-STO παρουσιάζεται στο σχήμα 4.19. Καταρχάς, τα μονομερή έχουν αυξημένη συνιστώσα $g_{\parallel}$ (2.35) και μειωμένη $A_{\parallel}$ (405 MHz), που συνεπάγεται με αγκύρωση σε μόρια νερού και υδροξυλίου (HO, HOH, σχήμα 3.7). Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του χαλκού κατά την παρασκευή των υλικών μέσω FSP. Όπως αναφέρεται στην ενότητα 2.1, η πρόδρομη ένωση του χαλκού είναι ενυδατωμένη και σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, απελευθερώνονται περισσότερα μόρια νερού τα οποία εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του La-SrTiO₃. Παράλληλα, η συνιστώσα $g_{\parallel}$ για τις νανοπλειάδες αυξήθηκε σε 2.40, που υποδηλώνει μεγάλη επικάλυψη στον άξονα z. Η μέση απόσταση των ατόμων Cu στις νανοπλειάδες αυξήθηκαν σε 7.33 Å. Ο πληθυσμός των νανοπλειάδων Cu²⁺ αυξήθηκε ποσοστιαία στο 91% αλλά αριθμητικά, μειώθηκε σε 1292 nmoles g⁻¹ παρά την αύξηση του φορτίου εναπόθεσης. Ο λόγος είναι η μερική αναγωγή των νανοπλειάδων σε Cu¹⁺ ή ακόμα και Cu⁰ από ηλεκτρόνια της μήτρας κατά την εναπόθεση, το οποίο διακρίνεται και από την αύξηση της κορυφής οπών στα ~3390 Gauss. Ο μηχανισμός αναγωγής των επιφανειακών νανοπλειάδων Cu²⁺ αναλύθηκε στην ενότητα 2.8.2.



Σχήμα 4. 19: Φάσμα EPR του υλικού Cu(3.0%) La-STO σε μεθανόλη και 77K και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του.

Τα παραπάνω πειράματα αποδεικνύουν πως ο χαλκός ως επιφανειακός συγκαταλύτης, είναι καλός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο που διέπει την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ μήτρας και συγκαταλύτη, είναι το Band Bending που αναλύθηκε στην ενότητα 3.1.3. Για τον υπολογισμό των μεγεθών του φαινομένου έγινε χρήση έργων εξόδου του εκάστοτε συστήματος. Οι τιμές των έργων εξόδου των συγκαταλυτών στην βιβλιογραφία, δίνονται σε εύρος. Για παράδειγμα ο χαλκός Cu-O έχει έργο εξόδου στο εύρος 4.7 - 5.5 eV. Στο άνω όριο του εύρους εμφανίζονται τα συστήματα χαλκού πλούσια σε δισθενή άτομα Cu²⁺ και με ισχυρή παρουσία οξυγόνων. Στο κάτω όριο εμφανίζονται οι αναγμένες καταστάσεις και συστήματα που έχουν ασθενέστερη παρουσία οξυγόνων. Δεδομένου πως τα οι νανοπλειάδες χαλκού της παρούσας εργασίας ανιχνεύθηκαν μερικώς αναγμένες και αγκυρωμένες σε υδροξύλια και μόρια νερού, επιλέχθηκε η τιμή 4.7 eV ως έργο εξόδου. Τα μονομερή χαλκού της παρούσας εργασίας βρίσκονται κυρίως στην δισθενή κατάσταση, συνδεδεμένα με οξυγόνα και επομένως επιλέχθηκε μεγαλύτερη τιμή (5.0 eV) . Κατ' αντίστοιχο τρόπο επιλέχθηκαν και τα εξόδο που χρησιμοποιήθηκαν για το βισμούθιο. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για κάθε σύστημα αναφέρονται στον πίνακα 4.3.

Πίνακας 4. 3: Τιμές έργων εξόδου και προσθήκης ηλεκτρονίου για την μήτρα SrTiO₃ και τα μονομερή και νανοπλειάδες χαλκού και βισμούθιου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς του φαινομένου Band Bending.

Υλικό	Φ (eV)	χ (eV)	Βιβλιογραφία
SrTiO ₃	4.3	4.0	[103], [104]
Cu μονομερή	5.0	-	[105]

Cu νανοπλειάδες	4.7	-	[105]
Bi μονομερή	6.2	-	[106]
Bi νανοπλειάδες	5.2	-	[106]

Τα υπολογισμένα μεγέθη Band Bending για τους συγκαταλύτες χαλκού και βισμούθιου παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4. Σύμφωνα με αυτά, τόσο ο χαλκός όσο και το βισμούθιο είναι καλοί αποδέχτες ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα για τον χαλκό, αυτό εξηγεί την αναγωγική συμπεριφορά στις νανοπλειάδες, που παρατηρήθηκε στην φασματοσκοπία EPR. Το υλικό Cu(3.0%) La-STO περιέχει μη-ανιχνεύσιμες αναγμένες καταστάσεις Cu^{1+} και Cu^0 λόγω φαινομένων Band Bending που επέτρεψαν την μεταφορά ηλεκτρονίων προς τα άτομα χαλκού από την μήτρα La-STO. Η μεταφορά ήταν αρκετή ώστε ο πληθυσμός νανοπλειάδων Cu^{2+} να εμφανίζεται λιγότερος και από αυτών του υλικού Cu(0.7%) La-STO. Επομένως, οι νανοπλειάδες εμφανίζουν καλή μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμα και κατά την εναπόθεση τους στην μήτρα, χωρίς φωτισμό. Παράλληλα, ο πληθυσμός των μονομερών παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις με την αύξηση του επιφανειακού φορτίου και αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο φράγμα Schottky, το οποίο καθιστά πιο δύσκολη την αναγωγή μονομερών σε μη-ανιχνεύσιμες καταστάσεις. Επίσης, κατά τον φωτισμό των Cu La-STO στις μετρήσεις EPR, οι νανοπλειάδες Cu^{2+} μειώνονταν κατά τρόπο που φαίνεται στο σχήμα 4.16 ενώ τα μονομερή παρέμεναν σταθερά. Συμπερασματικά, οι νανοπλειάδες χαλκού παρουσιάζουν καλύτερο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων από και προς τα ιόντα Cu^{2+} σε σχέση με τα μονομερή και πιο συγκεκριμένα, το υλικό Cu(1.6%) La-STO φαίνεται να υποστηρίζει τον καλύτερο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων.

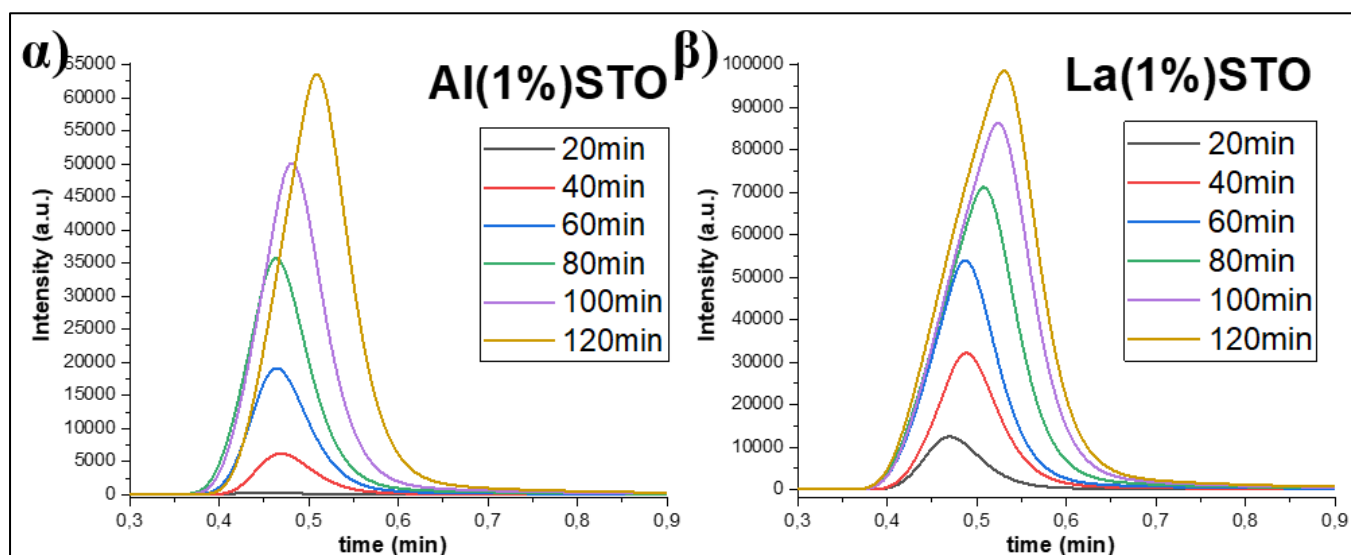
Πίνακας 4. 4: Υπολογισμοί φράγματος Schottky και κάμψης ενεργειακών ζωνών για διεπαφή SrTiO_3 με μονομερή και νανοπλειάδες χαλκού και βισμούθιου.

Band Bending		
	Cu Μονομερή	Cu Νανοπλειάδες
V_{BB} (eV)	0.7	0.4
Φ_{FS} (eV)	1.0	0.7
	Bi Μονομερή	Bi Νανοπλειάδες
V_{BB} (eV)	1.9	0.9
Φ_{FS} (eV)	2.2	1.2

4.3 Φωτοκαταλυτική Παραγωγή H_2 από Διάσπαση H_2O

Το επόμενο στάδιο έρευνας των υλικών της παρούσας εργασίας είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στην ενότητα 2.8 και υποβλήθηκαν στην φωτοκατάλυση. Ενδεικτικά, τα χρωματογραφήματα του σχήματος 4.20 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Τα αριθμητικά αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται

αναλυτικά στο σχήμα 4.21. Καταρχάς, φαίνεται πως ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ακολουθεί την ίδια τάση με την κβαντική απόδοση των υλικών, όπως ήταν αναμενόμενο καθώς ο παρονομαστής του κλάσματος της κβαντικής απόδοσης αφορά τα φωτόνια που εκπέμπει η λάμπα και είναι σταθερός. Πέραν αυτού, το υλικό αναφοράς φαίνεται να έχει τον μικρότερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου $5350 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και κβαντική απόδοση 0.74%. Παρά τον χαμηλό ρυθμό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, αυτό αποτελεί ορόσημο στην βιβλιογραφία καθώς δεν υπάρχει άλλη αναφορά για τόσο υψηλό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, σε καθαρό SrTiO_3 . Αντιθέτως, υπάρχει πληθώρα αναφορών για ρυθμό παραγωγής που κυμαίνεται μεταξύ $1 - 1000 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^{15,44,107-109} και μια αναφορά για ρυθμό παραγωγής κοντά στα $3000 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ από το εργαστήριο μας⁵¹. Η κβαντική απόδοση στις αναφορές αυτές έχει μεγάλες διακυμάνσεις από 0.02%¹⁰⁷ μέχρι 30%^{5,108}. Η κβαντική απόδοση του παρόντος συστήματος είναι σχετικά χαμηλή στο εύρος αυτό αλλά το γενικότερο πρωτόκολλο παρέχει το καλύτερο αποτέλεσμα στην παραγωγή υδρογόνου. Συμπερασματικά, το πρωτόκολλο FSP και φωτοκατάλυσης της παρούσας εργασίας είναι βέλτιστα για την παραγωγή φωτοκαταλύτη SrTiO_3 .



Σχήμα 4. 20: Χρωματογραφήματα των υλικών **α)** $\text{Al}(1\%)\text{STO}$ και **β)** $\text{La}(1\%)\text{STO}$ κατά την εκτέλεση πειραμάτων φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού, με εστίαση στην κορυφή ένδειξης υδρογόνου.

Στα υλικά νοθευμένα με αλουμίνιο, υπάρχει σημαντική βελτίωση στην παραγωγή υδρογόνου κατά $1430 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (δηλαδή στα $6780 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) σε σχέση με το καθαρό STO , πράγμα που ανεβάζει την κβαντική απόδοση πιο κοντά στο 1%. Επομένως οι προσμίξεις αλουμινίου βελτιώνουν τους μηχανισμούς φωτοκατάλυσης του SrTiO_3 . Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές πηγές που αναφέρουν μεγαλύτερη κβαντική απόδοση (πίνακας 4.5) αλλά επιτυγχάνουν πολύ μικρότερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου ($<2000 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Οι μελέτες της βιβλιογραφίας αφορούν SrTiO_3 με ευρύ ποσοστό προσμίξεων Αλουμινίου από 0.1% μέχρι και 10%. Όσον αφορά το υλικό La-STO , είναι το καλύτερο από τα νοθευμένα υλικά με ρυθμό παραγωγής υδρογόνου $8880 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και κβαντική απόδοση $\sim 1.23\%$. Δηλαδή σε σχέση με το υλικό αναφοράς, υπάρχει αύξηση στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου κατά $\sim 60\%$. Το μέγεθος, η

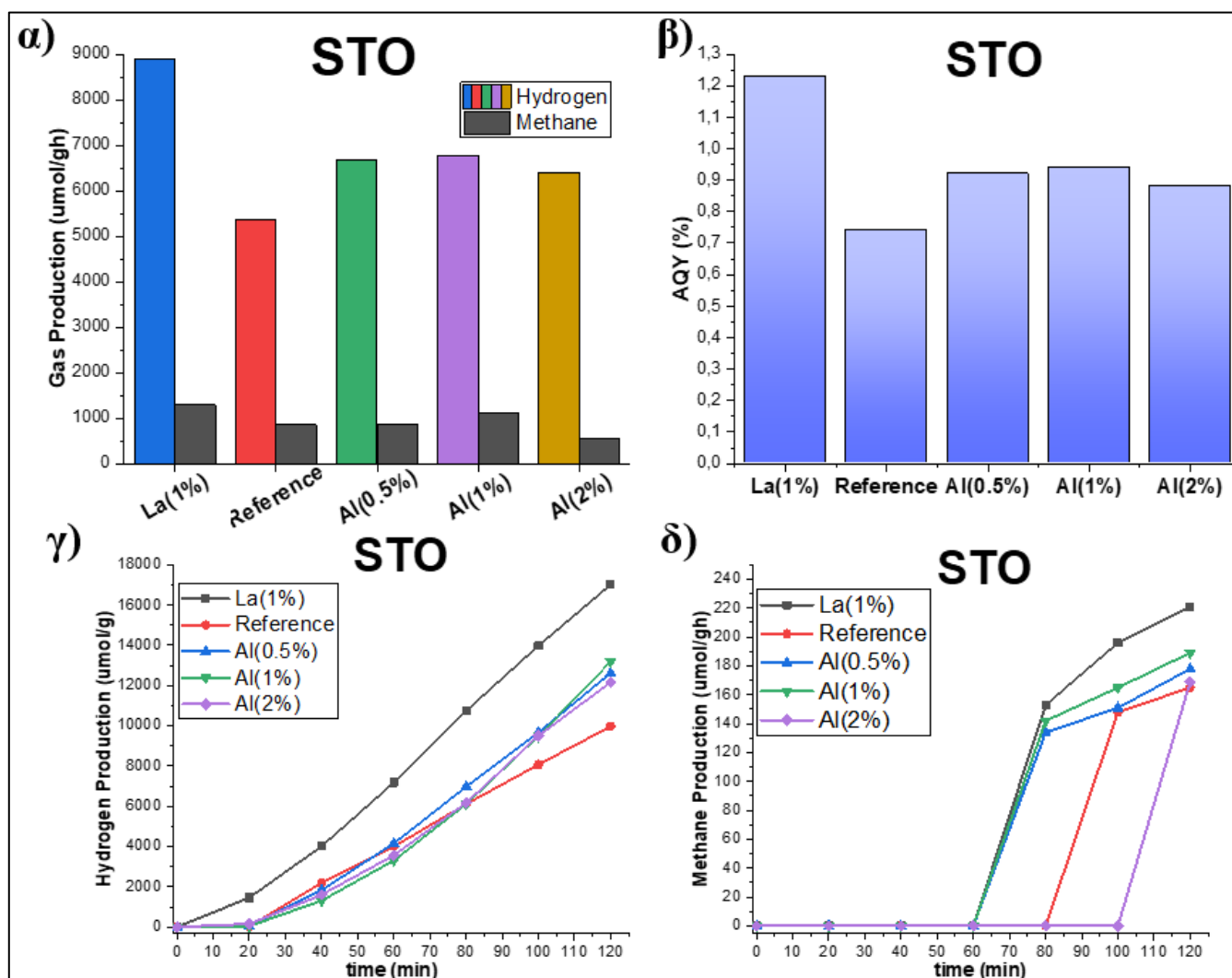
SSA και το μέγεθος των πόρων του La-STO είναι παραπλήσια με του STO-Reference επομένως η αύξηση στην παραγωγή υδρογόνου οφείλεται καθαρά στις ιδιότητες του λανθανίου, όπως αναλύθηκε στην ενότητα 1.1.3.1.8. Στην βιβλιογραφία υπάρχει μόνο μια αναφορά για καθαρή πρόσμιξη Λανθανίου και είναι από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου μας⁵¹. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται La(0.9%)SrTiO₃ με ρυθμό παραγωγής υδρογόνου στα 11978 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (πίνακας 4.5).

Πίνακας 4. 5: Συστήματα υλικών SrTiO₃ με διάφορους συγκαταλύτες από την βιβλιογραφία, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου και η κβαντική τους απόδοση (όπου αναφέρεται).

Μήτρα	Συγκαταλύτης	Ρυθμός Παραγωγής H ₂ (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	AQY (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
SrTiO ₃	Pt(1%)	5.35	0.74	Παρούσα Εργασία
Al(1%) SrTiO ₃	Pt(1%)	6.78	0.94	Παρούσα Εργασία
La(1%) SrTiO ₃ – Ethanol Spray	Pt (1%)	6.25	0.86	Παρούσα Εργασία
La(1%) SrTiO ₃	Cu(1.6%)	1.73	0.24	Παρούσα Εργασία
La(0.6%), Al(1%) SrTiO ₃	Rh (0.1%) Cr ₂ O ₃ (0.05%) CoOOH (0.05%)	1.79	78.43	[5]
Al(0.1%) SrTiO ₃	Rh/Cr(0.1/0.05%)	1.01	95.9	[24]
SrTiO ₃	CuO(1.5%)	5.81	-	[25]
Al(1%) SrTiO ₃	RhCrO _x	0.25	-	[44]
La(0.9%) SrTiO ₃	Pt (1%)	11.98	-	[51]
Al(0.31%) SrTiO ₃	Rh _{2-y} Cr _y O ₃	0.55	30	[108]
Al(2%) SrTiO ₃	MoO _y / RhCrO _x	1.80	69	[110]

Σχετικά με την κινητική της παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου στο σχήμα 4.21γ και δ, υπάρχουν μερικές ενδιαφέρουσες ενδείξεις. Καταρχάς, το υλικό αναφοράς έχει ένα χρονικό εύρος στα 20λεπτά κατά το οποίο δεν παράγει σχεδόν καθόλου υδρογόνο. Στην αμέσως επόμενη μέτρηση στα 40 λεπτά, το παραγόμενο υδρογόνο αυξάνεται σε ~2000 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ και συνεχίζει να αυξάνεται γραμμικά μέχρι τέλους. Το μικρό παράθυρο ενεργοποίησης είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται στην επιφάνεια του υλικού και πιο συγκεκριμένα σε οργανικά κατάλοιπα από το FSP ή και παραμορφωμένη επιφάνεια. Τα οργανικά κατάλοιπα που ανέδειξε η ανάλυση TG-DTA φτάνουν στο 1.30% w.w (σχήμα 4.4). Επομένως το παράθυρο ενεργοποίησης συνδέεται με επιφανειακή παραμόρφωση του υλικού από οργανικά κατάλοιπα. Όσον αφορά την παραγωγή μεθανίου συναρτήσει του χρόνου, παρατηρείται καταρχάς πως όλα τα υλικά εμφανίζουν μεθάνιο μετά την πρώτη ώρα. Το φαινόμενο αυτό, που συνιστά μια χρονική φάση

ενεργοποίησης, σχετίζεται με τη δράση του συγκαταλύτη Pt στην οξείδωση της μεθανόλης και έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία¹⁵. Όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα 1.1.2, οι οπές του ημιαγωγού διοχετεύονται στην οξείδωση της μεθανόλης και έτσι δημιουργούνται ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα όπως HCHO, HCOO⁻, CO₂ και CO, ενώ ταυτόχρονα τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στον Pt και οδηγούν στον σχηματισμό επιφανειακών ειδών H*^{15,111,112}. Όταν η κάλυψη ηλεκτρονίων και υδρογόνου στην επιφάνεια του Pt επαρκεί, ξεκινά η υδρογόνωση ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων και το μεθάνιο παράγεται σε ποσότητες αρκετές ώστε να είναι ανιχνεύσιμο. Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί και την προφανή σύνδεση μεταξύ παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου. Τα τρία νοθευμένα υλικά με την καλύτερη παραγωγή υδρογόνου δηλαδή τα Al(0.5%), Al(1%), La(1%) STO, εμφανίζουν πρώτα μεθάνιο, στην μία ώρα ενώ τα άλλα δύο εμφανίζουν μεθάνιο αργότερα.



Σχήμα 4. 21: α) Ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου και β) η κβαντική απόδοση παραγωγής υδρογόνου. Παραγωγή συναρτήσει χρόνου του γ) υδρογόνου και δ) μεθανίου. Οι ρυθμοί παραγωγής μεθανίου είναι πολλαπλασιασμένοι με παράγοντα $\times 10$ για να έχουν ευδιάκριτη σύγκριση.

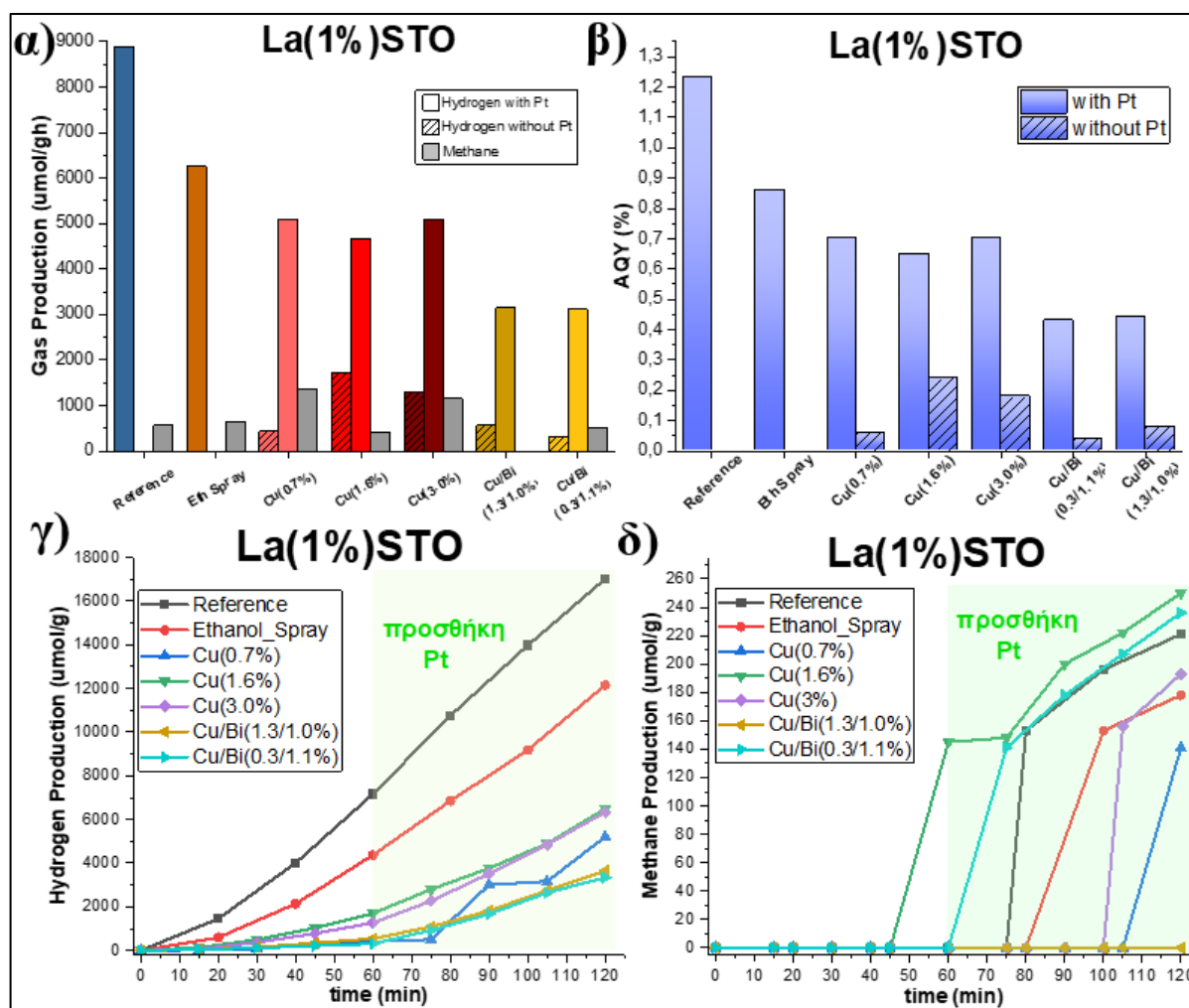
Τα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση συγκαταλύτη Cu και Bi παρουσιάζονται στο σχήμα 4.22. Σύμφωνα με αυτά, ο Χαλκός και το Βισμούθιο φαίνεται να επηρεάζουν στην παραγωγή υδρογόνου με διαφορετικό

τρόπο. Καταρχάς, το υλικό Ethanol Spray (με συγκαταλύτη Pt) έχει ρυθμό παραγωγή $6250 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Η επιρροή του συστήματος ψεκασμού στην επιφάνεια του Ethanol Spray είναι ελάχιστη (επειδή δεν εναποτέθηκε επιφανειακό φορτίο) και η χρήση συγκαταλύτη Pt είναι βέλτιστη μεταξύ των επιφανειακώς εμπλουτισμένων υλικών, επομένως τα $6250 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ είναι το άνω όριο της παραγωγής υδρογόνου για τα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη κατά ~30% από το La-STO αναφοράς. Έπειτα, ο υψηλότερος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου χωρίς Pt, επιτυγχάνεται από το υλικό Cu(1.6%) με $1725 \text{ } \mu\text{mol/gh}$ και κβαντική απόδοση 0.24% (σχήμα 4.22 και πίνακας 4.6). Εδώ σημειώνεται πως ο καλύτερος μηχανισμός μεταφορά φορτίων, διαγνώστηκε από την φασματοσκοπία EPR στην προηγούμενη υποενότητα. Με την προσθήκη συγκαταλύτη Pt, το ίδιο υλικό έχει κατώτερη επίδοση από τα Cu(0.7%) και Cu(3.0%) που βρίσκονται γύρω στα $5100 \text{ } \mu\text{mol/gh}$. Ο λόγος είναι ότι τα επιφανειακά κέντρα ηλεκτρονίων που θα ενεργοποιούσαν τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίων με τον συγκαταλύτη Pt στο υλικό Cu(1.6%), έχουν ήδη δεσμευτεί και κορεστεί από τον χαλκό. Στα άλλα δύο υλικά ο χαλκός έχει εμπλακεί λιγότερο σαν συγκαταλύτης, λόγω μικρότερων διαθέσιμων πληθυσμών Cu^{2+} . Έτσι ο συγκαταλύτης Pt που προστέθηκε, έδρασε σε περισσότερα κέντρα της επιφάνειας του SrTiO_3 . Τα πειράματα φωτοκατάλυσης των υλικών Cu La-STO παρουσίασαν ακόμα ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό. Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες για την χρωματική αλλαγή που υπέστη το διάλυμα φωτοκατάλυσης. Συγκεκριμένα, το αρχικό διάλυμα των υλικών είχε ανοιχτές αποχρώσεις του γκρι, όπως και τα πρωτογενή υλικά (σχήμα 4.11). Μετά την φωτοκατάλυση όμως, τα υδατικά διαλύματα των Cu La-STO απέκτησαν κόκκινη, γκρι και μαύρη απόχρωση. Η χρωματική αλλαγή είναι απόρροια της οξειδωτικής κατάστασης των ιόντων χαλκού. Το κόκκινο χρώμα συνδέεται με ιόντα Cu^{1+} ενώ το μαύρο χρώμα με μεταλλικά ιόντα Cu^0 ²⁰. Αυτό αναδεικνύει τον μηχανισμό οξειδοαναγωγής των ιόντων χαλκού σε κάθε περίπτωση και θα μελετηθεί αναλυτικά στην επόμενη υποενότητα.

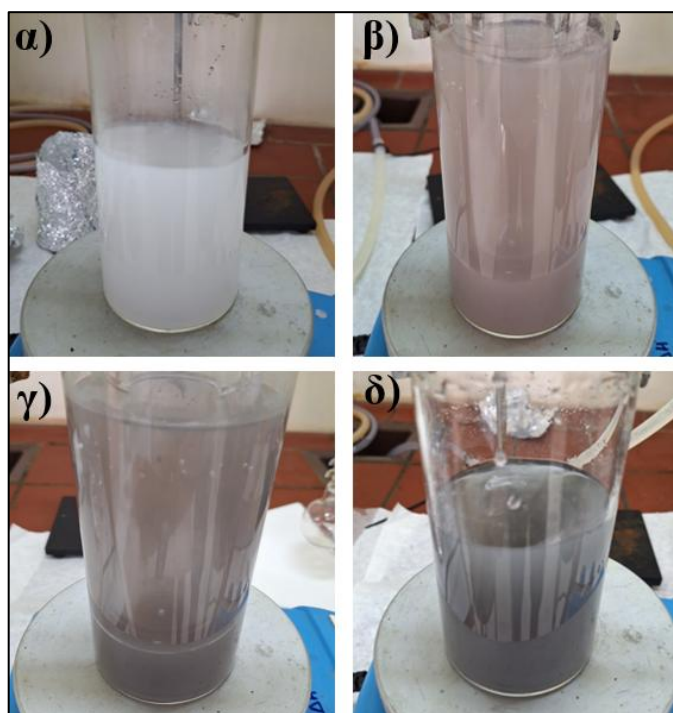
Πίνακας 4. 6: Ενδεικτικοί υπολογισμοί AQY για τα υλικά της σειράς με P/D 5/5.

Υλικό	Αριθμός Φωτονίων που σχημάτισαν H_2 (n_π)	Αριθμός Φωτονίων Φωτεινή Πηγής (n_0)	$AQY = \frac{n_\pi}{n_0} (\%)$
STO Reference	8.890×10^{20}	1.203×10^{23}	0.74
Al(1%) – STO	1.126×10^{21}		0.94
La(1%) – STO	1.476×10^{21}		1.23
Cu(1.6%) La – STO Χωρίς συγκαταλύτη Pt	2.867×10^{20}		0.24
Cu(1.6%) La – STO Με συγκαταλύτη Pt	7.765×10^{20}		0.65
Cu/Bi (1.3/1.0%) La – STO Χωρίς συγκαταλύτη Pt	9.291×10^{19}		0.08
Cu/Bi (1.3/1.0%) La – STO Με συγκαταλύτη Pt	5.237×10^{20}		0.44

Σχετικά με την κινητική της παραγωγής υδρογόνου για τα εμπλουτισμένα υλικά (σχήμα 4.22γ), φαίνεται πως σχεδόν όλα τα υλικά ακολουθούν την ίδια τάση με το $\text{La}(1\%)\text{SrTiO}_3$. Εξάιρεση αποτελεί το υλικό $\text{Cu}(0.7\%)$ το οποίο χρειάζεται 30 λεπτά μετά την προσθήκη Pt για να δώσει το πρώτο ευδιάκριτο σήμα παραγωγής υδρογόνου. Αυτό φανερώνει πως είχε διαθέσιμα επιφανειακά κέντρα ηλεκτρονίων στα οποία δεν συμμετείχε ο χαλκός και αξιοποιήθηκαν μετά με την προσθήκη Pt. Τα υλικά με Βισμούθιο από την άλλη, παρουσιάζουν σημαντική πτώση στην παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα υλικά. Ακόμα και στα υλικά με παραπλήσιο επιφανειακό φορτίο $\text{Cu}(1.7\%) - \text{Cu/Bi}(1.4\%)$ και $\text{Cu}(3.0\%) - \text{Cu/Bi}(2.3\%)$, η παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται αρκετά μειωμένη τόσο με συγκαταλύτη Pt όσο και χωρίς. Ο παράγοντας κλειδί εδώ είναι ξεκάθαρα το Βισμούθιο και ο τρόπος που καθοδηγεί την αντίδραση διάσπασης του νερού. Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 1.1.4.1, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του Βισμούθιου εμφανίζεται πιο ψηλά από αυτό του χαλκού και πιο κοντά στο δυναμικό αναγωγής CO_2 , το οποίο δρα ανταγωνιστικά με την παραγωγή υδρογόνου. Επίσης, το φαινόμενο Band Bending στην διεπαφή του με την μήτρα La-STO είναι πολύ έντονο και εμποδίζει την μεταφορά φορτίων ακόμα και υπό φωτισμό. Το αποτέλεσμα ήταν ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου να περιοριστεί σε 559 και 316 $\mu\text{mol/gh}$ για τα υλικά $\text{Cu/Bi}(1.3/1.0\%)$ και $\text{Cu/Bi}(0.3/1.1\%)$ αντίστοιχα. Μεταξύ των δύο φαίνεται πως η διαφορά στο ποσοστό του χαλκού καθόριζε και την διαφορά στην παραγωγή υδρογόνου. Σχετικά με την παραγωγή μεθανίου, οι ποσότητες ήταν μικρές για όλα τα υλικά. Αξιοσημείωτο είναι όμως πως από τα υλικά εμπλουτισμένα μόνο με χαλκό, το $\text{Cu}(1.6\%)$ έχει πολύ χαμηλότερη παραγωγή μεθανίου η οποία ξεκινάει πριν την 1 ώρα και πριν την προσθήκη Pt στο διάλυμα (σχήμα 4.22δ). Επομένως διακρίνεται μια δράση των χαλκών στην οξείδωση της μεθανόλης η οποία είναι αρκετή ώστε να παράγει μετρήσιμες ποσότητες μεθανίου. Παρόλα αυτά ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου παραμένει χαμηλός ακόμα και μετά την προσθήκη Pt. Όσον αφορά τις κβαντικές αποδόσεις των υλικών, το υλικό La-STO Ethanol Spray θέτει το άνω όριον των εμπλουτισμένων υλικών στα 0.86%. Στο όριο αυτό πλησίασαν τα υλικά $\text{Cu}(0.7\%)$ και $\text{Cu}(3\%)$ μετά την προσθήκη Pt. Χωρίς την προσθήκη Pt, το πιο αποδοτικό υλικό είναι το $\text{Cu}(1.6\%)$ με κβαντική απόδοση 0.24%. Όσον αφορά τα υλικά με επιφανειακή εναπόθεση Bi και Cu, οι αποδόσεις τους κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά.



Σχήμα 4. 22: α) Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με και χωρίς την προσθήκη συγκαταλύτη Pt και η β) Κβαντική απόδοση τους. Οι ρυθμοί παραγωγής μεθανίου είναι πολλαπλασιασμένοι κατά έναν παράγοντα $\times 10$ για να έχουν ευδιάκριτη σύγκριση.

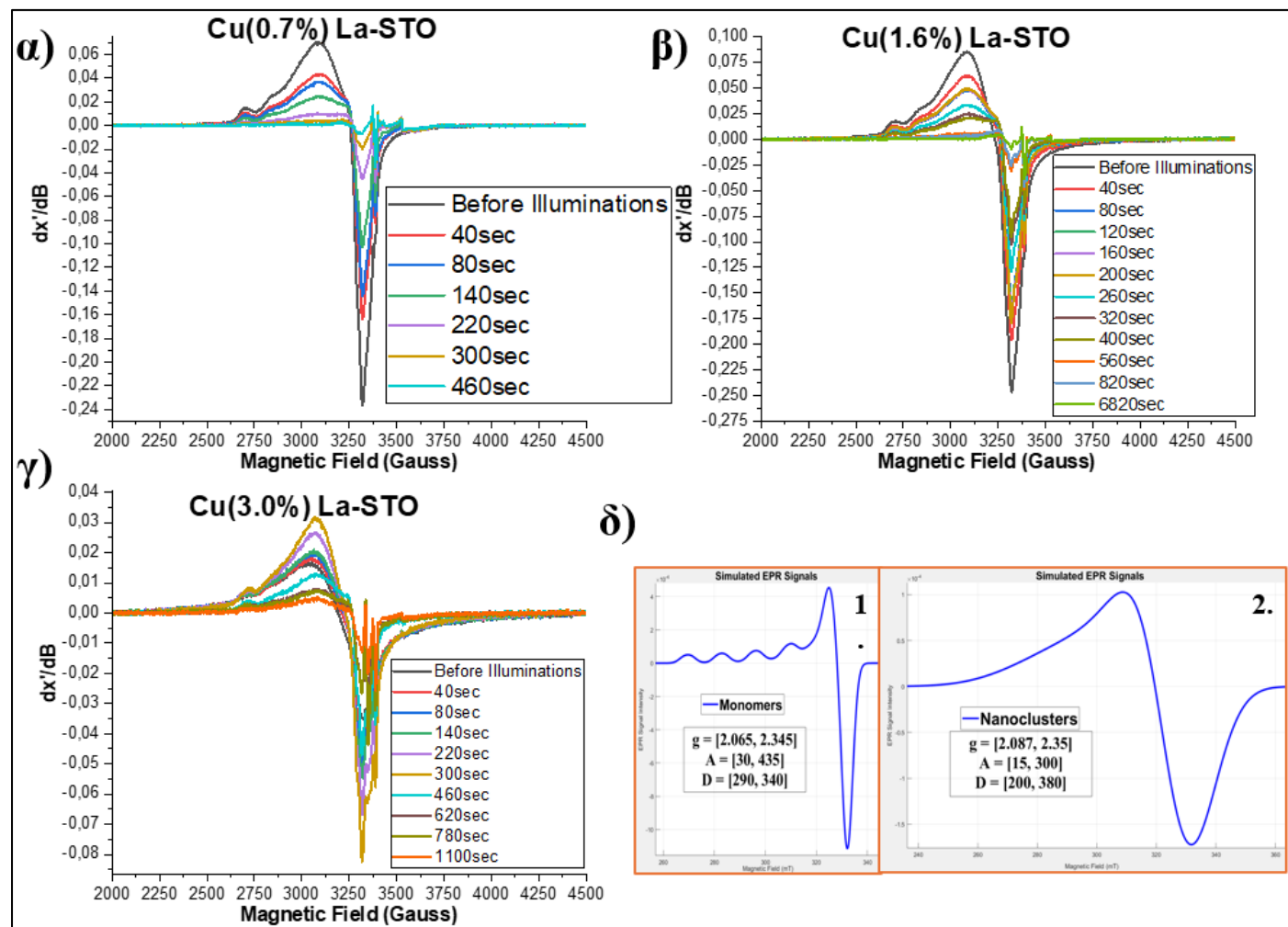


Σχήμα 4. 23: Εικόνες από τα υγρά διαλύματα φωτοκατάλυσης που φανερώουν την χρωματική αλλαγή. **α)** Εικόνα του διαλύματος του υλικού $\text{La}(1\%)\text{STO-Cu}(1.6\%)$ πριν την φωτοκατάλυση και εικόνες των διαλυμάτων των υλικών **β)** $\text{Cu}(0.7\%)$, **γ)** $\text{Cu}(1.6\%)$ και **δ)** $\text{Cu}(3\%)$ μετά την φωτοκατάλυση

4.4 Φασματοσκοπία EPR - Μηχανισμός Μεταφοράς Ηλεκτρονίων σε Συστήματα Επιφανειακών Χαλκών

Για την μελέτη και εξακρίβωση του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτισμού των υλικών με ακτινοβολία UV έναντι χρόνου, με ενδιάμεσες μετρήσεις φασματοσκοπίας EPR. Η υπεριώδης ακτινοβολία που θα δέχεται το υλικό κατά την διαδικασία αυτή θα επηρεάσει δραστικά την μορφολογία της επιφάνειας του καθώς ο συγκαταλύτης Χαλκός θα περνάει από βρόγχους οξείδωσης και αναγωγής. Τα φάσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 4.24, οι ποσοτικοποιήσεις των σημάτων στο σχήμα 4.25 και οι χρωματική αλλαγή που υπέστησαν τα υλικά στο σχήμα 4.27. Τα ευρήματα φανερώνουν μια κινητική της οξειδοαναγωγής του Χαλκού, η οποία διαφέρει ανάλογα με το επιφανειακό φορτίο του κάθε υλικού. Ξεκινώντας από το υλικό $\text{Cu}(0.7\%) \text{La-STO}$, κατά τον φωτισμό οι νανοπλειάδες και τα μονομερή φαίνεται να μειώνονται γρήγορα με την μεγαλύτερη πτώση να σημειώνεται στις νανοπλειάδες. Τα μονομερή παρόλο που αρχικά έχουν σχετικά μικρό πληθυσμό ($366 \text{ nmoles of spins g}^{-1}$, σχήμα 4.25), διατηρούνται για περισσότερο χρόνο υπό ακτινοβολία UV. Αυτό υποδεικνύει ότι οι νανοπλειάδες είναι πιο ενεργά στην φωτοκατάλυση και υπάρχει υψηλότερη κινητικότητα ηλεκτρονίων μεταξύ $\text{Cu} - \text{Cu}$ παρά ατόμου χαλκού και υποστρώματος. Ο πληθυσμός των Cu^{2+} που συμμετέχουν σε νανοπλειάδες είναι μεγαλύτερος ($1810 \text{ nmoles g}^{-1}$) χωρίς όμως να σημαίνει πως οι νανοπλειάδες είναι περισσότερες από τα μονομερή. Εάν θεωρηθεί ότι ο μέσος αριθμός ατόμων Cu ανά πλειάδα είναι 6, ο

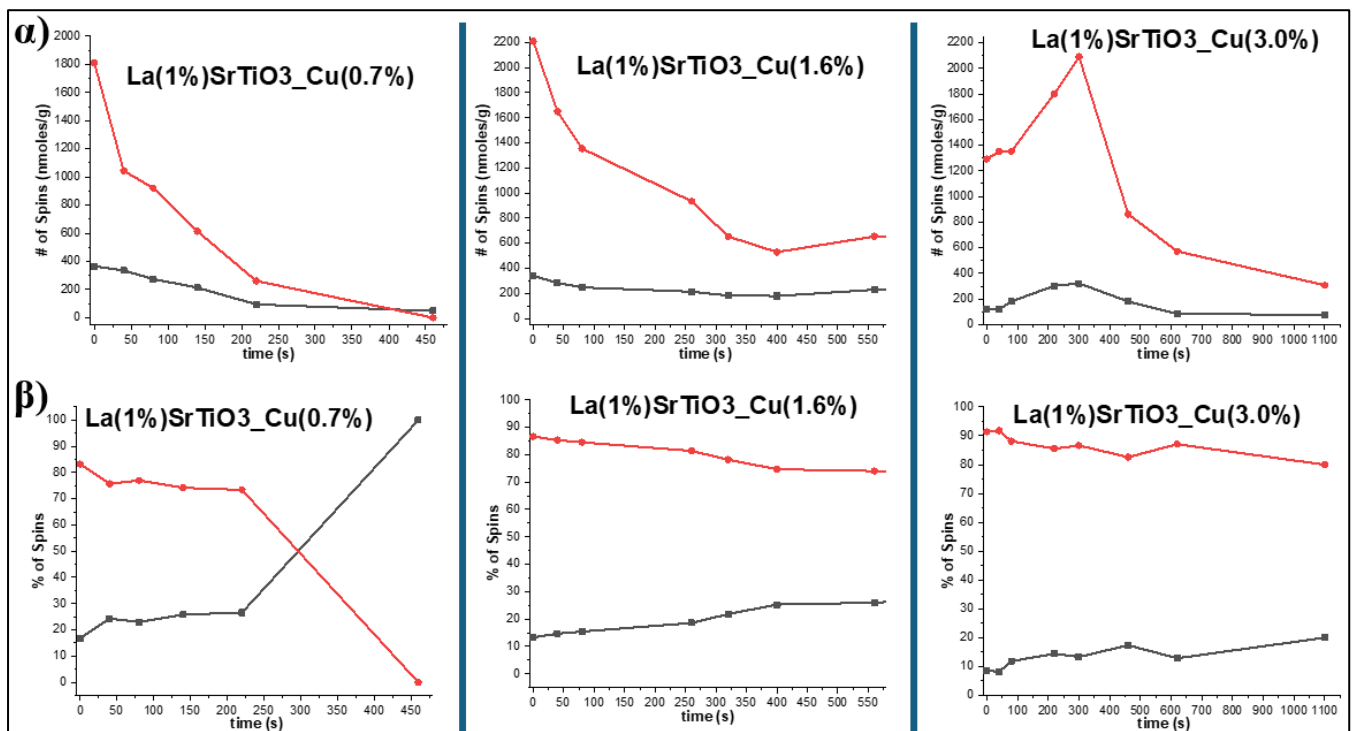
συνολικός πληθυσμός πλειάδων είναι ~ 300 , που είναι μικρότερος από τα μονομερή. Στο υλικό Cu(1.6%) υπάρχει παρόμοια τάση όμως με μικρότερο ρυθμό μείωσης στις νανοπλειάδες και στα μονομερή. Το μεγαλύτερο ποσό επιφανειακού φορτίου, οδήγησε στον σχηματισμό περισσότερων νανοπλειάδων οι οποίες εμφανίζονται πιο σταθερές και έτσι τροφοδοτούν την αντίδραση για περισσότερο χρόνο. Σημαντικό είναι επίσης πως ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσουν τα μονομερή χαλκού του υλικού Cu(0.7%) στο μισό της αρχικής τους ποσότητας είναι 80s και για τις νανοπλειάδες 140s. Οι αντίστοιχοι χρόνοι για το υλικό Cu(1.6%) είναι σημαντικά αυξημένοι στα 260s και 320s αντίστοιχα.



Σχήμα 4. 24: Φάσματα φωτισμού με λάμπα Phoseon 365nm έναντι χρόνου για τα επιφανειακά εμπλουτισμένα δείγματα με χαλκό **α)** 0.7%, **β)** 1.6% και **γ)** 3.0%. **δ)** Ενδεικτικά Φάσματα EPR μονομερών και συσσωματωμάτων από την ενότητα 3.2.2.5.

Στο υλικό Cu(3%) ο μηχανισμός διαφέρει. Καταρχάς, υπάρχει μικρότερη ποσότητα ανιχνεύσιμου χαλκού παρά το μεγαλύτερο επιφανειακό φορτίο. Κατά δεύτερον, ο πληθυσμός των σημάτων (Cu^{2+}) αυξάνεται με τον φωτισμό μέχρι και τα 300 δευτερόλεπτα. Η αύξηση αφορά τόσο μονομερή χαλκού όσο και τις νανοπλειάδες (σχήμα 25α, δεξιά). Μάλιστα τα μονομερή φαίνεται να αυξάνονται με μεγαλύτερο ρυθμό και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πέφτει η ποσοστιαία συνεισφορά των νανοπλειάδων στο συνολικό σήμα (σχήμα 4.25β, δεξιά). Το αυξημένο επιφανειακό φορτίο χαλκού πιθανότητα οδήγησε στον σχηματισμό

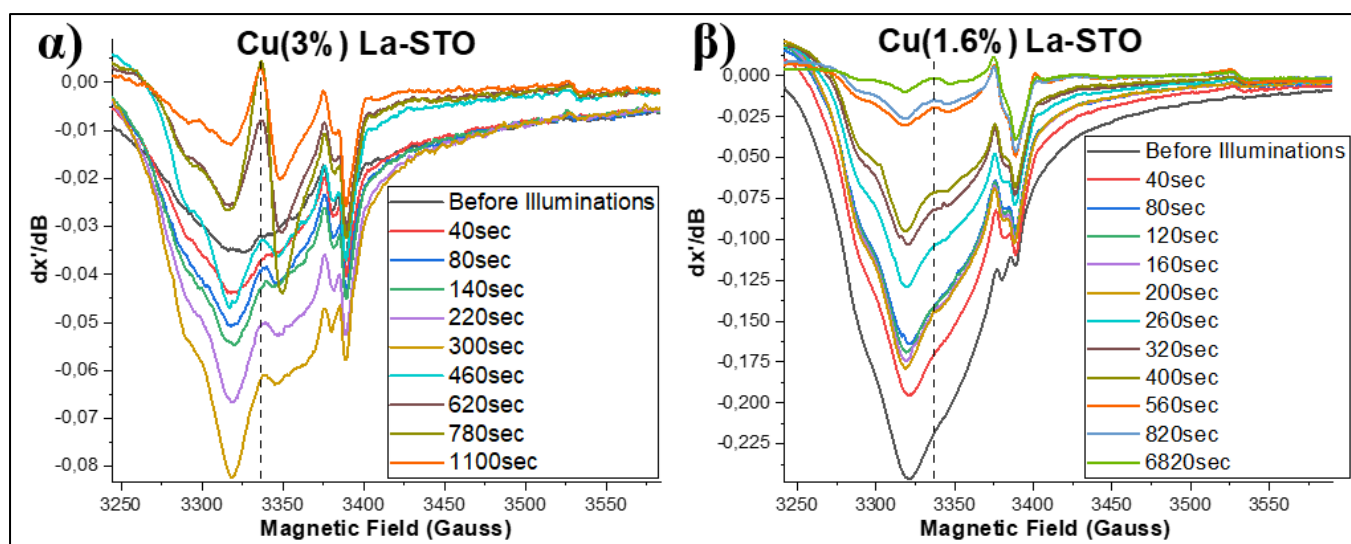
περισσότερων νανοπλειάδων και λιγότερων μονομερών. Αρχικά, ένα μεγάλο μέρος των χαλκών και των δύο φάσεων βρισκόταν σε αναγμένες καταστάσεις $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ (κατά τρόπο που αναφέρεται στην ενότητα 2.8.2). Κατά τον φωτισμό οξειδώθηκαν ανάλογα ποσοστά χαλκών στα μονομερή και στις νανοπλειάδες όμως λόγω μεγαλύτερου πληθυσμού νανοπλειάδων, η αύξηση των spin nmoles g^{-1} τους είναι πιο έντονη. Πιο συγκεκριμένα, στα πρώτα 300 δευτερόλεπτα, αρκετά ιόντα $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ των νανοπλειάδων οξειδώνονται δίνοντας ηλεκτρόνια στο υπόστρωμα και έτσι τα σήματα μονομερών και συσσωματωμάτων Cu^{2+} αυξάνονται. Στα 300 δευτερόλεπτα, σταματά η επανοξείδωση των $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ και υπερισχύει η φωτομείωση των Cu^{2+} . Στο σημείο αυτό το υλικό μεταβαίνει πλέον στον μηχανισμό που διέπει και τα υλικά $\text{Cu}(0.7\%)$ και $\text{Cu}(1.6\%)$ με μια πολύ σημαντική διαφορά. Τα εναπομείναντα $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ είναι πολύ περισσότερα σε αριθμό από ότι στα άλλα δύο υλικά. Αυτό φαίνεται από τις ποσοτικοποιήσεις των σημάτων (σχήμα 4.25α) που μαρτυρούν πως παρά το μεγαλύτερο φορτίο Χαλκού που ανίχνευσε το XRF (πίνακας 4.2), ο μέγιστος αριθμός των Cu^{2+} σημάτων είναι μικρότερος από το μέγιστο του $\text{Cu}(1.6\%)$. Ως επακόλουθο, η φωτομείωση μετά τα 300 δευτερόλεπτα θα σχηματίσει σημαντικές ποσότητες Cu^0 .



Σχήμα 4. 25: Αριθμός μονομερών και συσσωματωμάτων Cu^{2+} έναντι του χρόνου **α)** αριθμητικά σε nmoles/g και **β)** ποσοστιαία. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι νανοπλειάδες ενώ με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα μονομερή. Για το υλικό $\text{Cu}(1.6\%)$ La-STO υπάρχει μια μέτρηση στα 6820 s στην οποία μηδενίζονται τα σήματα νανοπλειάδων ενώ τα μονομερή Cu^{2+} είναι 67.8 nmoles/g και καταλαμβάνουν το 100% του σήματος.

Πέρα από την χρωματική αλλαγή που θα επιφέρει αυτό, η μεταλλικός χαλκός παρουσιάζει ακόμα σήμα στα 3340 Gauss (σχήμα 4.26), το οποίο διακρίνεται μόνο στα υλικά $\text{Cu}(1.6\%)$ και $\text{Cu}(3.0\%)$ La-STO. Το σήμα αυτό είναι μια ευρεία και ασθενή κορυφή στο πρώτο υλικό ενώ στο δεύτερο σχηματίζεται μια καλώς ορισμένη, λεπτή κορυφή. Πρωτοεμφανίζεται καθαρά στα 320 δευτερόλεπτα φωτισμού στο υλικό

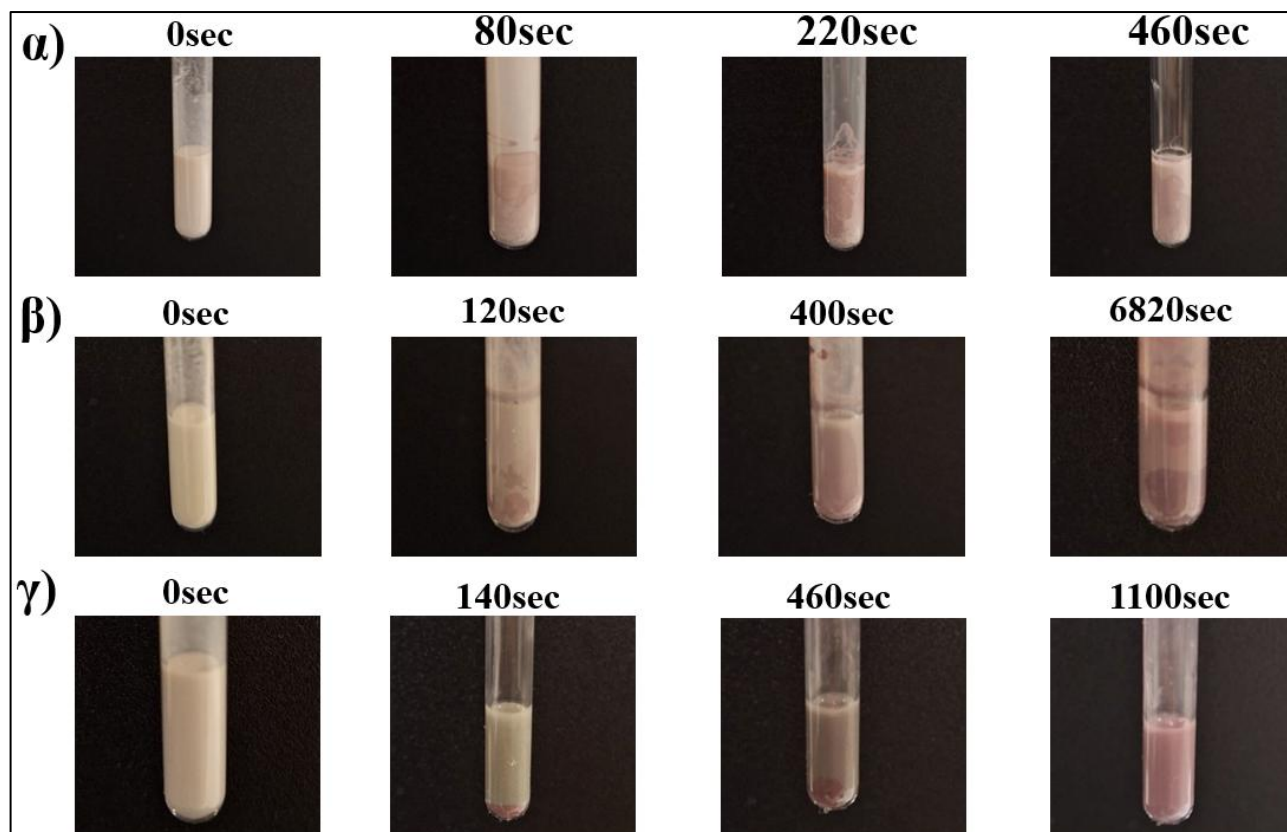
Cu(1.6%) και στα 220 δευτερόλεπτα φωτισμού στο υλικό Cu(3.0%) και εξαφανίζεται όταν το υλικό αφεθούν να ηρεμήσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το καθιστά ξεκάθαρα φωτοεπαγόμενο σήμα. Ο τανυστής g που αντιστοιχεί είναι ισοτροπικός με τιμή $g_{iso} = 2.037$. Τα στοιχεία αυτά αντιστοιχούν σε νανοπλειάδες ή πολύ μικρά σωματίδια χαλκού (Cu^0)¹¹³ και έχουν επίσης ξαναπαρατηρηθεί σε αντίστοιχη μελέτη των A. Spyrou et al.²⁰. Το σήμα αυτό σε συνδυασμό με τις αποχρώσεις μαύρου που έχουν αποκτούν τα υλικά Cu(1.6%) και Cu(3%) στα 400s και 460s αντίστοιχα (σχήμα 4.26) συγκλίνουν με βεβαιότητα στον σχηματισμό σημαντικών πληθυσμών Cu^0 στα υλικά. Συμπερασματικά, το υλικό Cu(3%) έχει μηχανισμούς οξειδοαναγωγής που δεν επιτρέπουν την επαρκή αξιοποίηση των επιφανειακών νανοπλειάδων για φωτοκαταλυτικές διεργασίες καθώς τα ιόντα που τις απαρτίζουν συγκλίνουν σε αναγμένες καταστάσεις. Επομένως, μέσω της χρήσης του EPR και της μελέτης των μηχανισμών αυτών, το υλικό Cu(1.6%) διακρίνεται και πάλι ως καλύτερη επιλογή για φωτοκατάλυση λόγω ύπαρξης μεγάλων πληθυσμών Cu^{2+} - νανοπλειάδων.



Σχήμα 4. 26: Φάσματα υλικών **α)** Cu(3%) και **β)** Cu(1.6%) La-STO με εστίαση στην κορυφή στα 3340 Gauss.

Εστιάζοντας τώρα στην χρωματική αλλαγή που διέπει τα φαινόμενα οξειδοαναγωγής του χαλκού, στο σχήμα 4.27 διακρίνονται τρία κύρια χρωματικά στάδια για όλα τα υλικά. Αρχικά ($t = 0s$), τα μίγματα είναι όλα λευκά αλλά σε λίγο διαφοροποιημένη απόχρωση. Το υλικό Cu(0.7%) παρουσιάζει την πιο ανοιχτή απόχρωση λευκού ενώ το Cu(3%) έχει μια απόχρωση που πλησιάζει το γκρι. Το υλικό Cu(1.6%) παρουσιάζει μια ενδιάμεση απόχρωση. Αυτό συνδέεται άμεσα με τις προϋπάρχουσες ποσότητες αναγμένου χαλκού στα υλικά, όπου το υλικό Cu(3%) έχει μεγάλες ποσότητες και επομένως τον πιο έντονο χρωματισμό. Στην επόμενη χρονική απεικόνιση (80s, 120s, 140s αντίστοιχα), οι αποχρώσεις του λευκού σκουραίνουν σε όλα τα υλικά και συγκεκριμένα το υλικό Cu(3%) είναι πλέον καθαρό γκρι. Αυτό είναι ένδειξη ύπαρξης μικρού αλλά αξιοσημείωτου πληθυσμού Cu^0 . Επίσης, εμφανίζονται μερικά σημεία με κόκκινες αποχρώσεις που υποδηλώνουν μεγάλη ανάπτυξη πληθυσμών Cu^{1+} . Στην επόμενη χρονική

απεικόνιση (220s, 400s, 460s αντίστοιχα), παρατηρείται να συνεχίζεται η ίδια τάση και οι αποχρώσεις να γίνονται πιο έντονες. Το μουντό λευκό των υλικών Cu(0.7%) και Cu(1.6%) μετατράπηκε πλέον σε ελαφρύ γκρι και οι κόκκινες περιοχές έχουν καλύψει σχεδόν εξ ολοκλήρου την επιφάνεια των σωληνακίων. Το υλικό Cu(3%) έχει αποκτήσει μια σκούρα γκρι απόχρωση που υποδηλώνει μεγάλες ποσότητες Cu^0 και οι κόκκινες περιοχές, σκούρο μπορντό. Αξιοσημείωτο είναι πως στο υλικό Cu(3%) οι κόκκινες περιοχές είναι σταθερά στον βυθό του σωληνακίου ενώ στα άλλα δύο υλικά εμφανίζονται πάνω στην επιφάνεια του σωληνακίου. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως στα υλικά με ελαφρύτερο φορτίο χαλκού, οι ποσότητες Cu^+ σχηματίζονται πάνω στα τοιχώματα των σωληνακίων τα οποία είναι “hot zones” κατά την ακτινοβολήση. Λόγω των μικρών ποσοτήτων και φαινομένων στατικού ηλεκτρισμού, οι πληθυσμοί Cu^{1+} παραμένουν κυρίως προσκολλημένοι στο σωληνάκι. Αντιθέτως στο υλικό Cu(3%) υπάρχουν εξ αρχής μεγάλες ποσότητες αναγμένου χαλκού μέσα στο δείγμα και αυξάνονται κατά τον φωτισμό. Η αναγωγή συμβαίνει σε βαθμό αρκετό για να αποδυναμώσει την ηλεκτροστατική έλξη και έτσι οι κόκκοι Cu^{1+} βυθίζονται στον πυθμένα. Η χρωματική αλλαγή σε περοβσκίτη με επιφανειακό εμπλουτισμό χαλκού έχει παρατηρηθεί πρώτη φορά πρόσφατα από του A. Spyrou et al.²⁰. Συγκεκριμένα, στην αντίστοιχη μελέτη που έγινε σε περοβσκίτη NaTaO_3 , υπήρξε πληθώρα ποσοστών επιφανειακού εμπλουτισμού (0.5-10%) αλλά η χρωματική αλλαγή που παρατηρήθηκε στα μίγματα αφορά αποχρώσεις του κόκκινου. Συμπερασματικά, στην περίπτωση του SrTiO_3 υπάρχει μεγαλύτερη συσσώρευση φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων σε επιφανειακά κέντρα και οδηγούν σε περαιτέρω αναγωγή των επιφανειακών χαλκών. Αυτό φανερώνει μια εγγενή διαφορά στην δυναμική μεταφοράς φορτίων και την σταθερότητα των βρόγχων οξειδοαναγωγής στα δύο υλικά.



Σχήμα 4. 27: Ενδεικτικές εικόνες για την χρωματική εξέλιξη των υλικών **α)** Cu(0.7%) La-STO, **β)** Cu(1.6%) La-STO, **γ)** Cu(3.0%) La-STO κατά την διάρκεια των πειραμάτων φωτισμού με ακτινοβολία UV.

4.5 Συζήτηση

Η παραγωγή υδρογόνου από φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού από τα υλικά Cu και Bi La-STO της παρούσας εργασίας, καθοδηγείται από τους μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων των επιφανειακών ομάδων συγκαταλύτη. Το βισμούθιο έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής πιο αναγωγικό, που αποκλίνει από το δυναμικό σχηματισμού H_2 και συγκλίνει προς την αντίδραση αναγωγής CO_2 (ενότητα 1.1.4.1). Επίσης, προκαλεί τα πιο ισχυρά φαινόμενα Band Bending μεταξύ των δύο συγκαταλυτών, με μεγάλη κάμψη ενεργειακών ζωνών στον ημιαγωγό – υπόστρωμα και μεγάλο φράγμα Schottky ($\geq 0.9eV$, ενότητα 4.2). Ως αποτέλεσμα, δρα ανταγωνιστικά με τον χαλκό στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού και η παραγωγή υδρογόνου στα συστήματα Cu/Bi La-STO είναι χαμηλή (ενότητα 4.3). Ο χαλκός έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής που ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου (ενότητα 1.1.4.1). Αυτό αποδεικνύεται από τους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου από τα υλικά Cu La-STO και οφείλεται στο λιγότερο ισχυρό φαινόμενο Band Bending που διέπει τον μηχανισμό αγκύρωσης του στην επιφάνεια του La-STO. Η κάμψη ενεργειακών ζωνών και το φράγμα Schottky είναι $\leq 1eV$ (ενότητα 4.2) και επιτρέπουν καλύτερο μηχανισμό μεταφοράς φορτίων, πιο γρήγορους κύκλους οξειδοαναγωγής και επομένως, πιο αποδοτικό σχηματισμό H_2 . Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων παρουσιάζεται βέλτιστος στην περίπτωση νανοπλειάδων χαλκού, όπου τα ιόντα χαλκού υπόκεινται σε ολοκληρωμένους κύκλους οξειδοαναγωγής $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu^0$ ενώ τα μονομερή χαλκού έχουν περιορισμένη κινητικότητα φορέων.

Στα υλικά της παρούσας έρευνας δεν υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού νανοσωματιδίων Cu/Bi-O, γεγονός που είναι αναμενόμενο καθώς ο σχηματισμός τους αναφέρεται σε μεγαλύτερα ποσοστά επιφανειακού φορτίου ($> 5\%$)²⁰. Το υλικό Cu(1.6%) La-STO παρουσίασε την καλύτερη αναλογία πληθυσμών νανοπλειάδων – μονομερών και τον καλύτερο μηχανισμό οξειδοαναγωγής των ιόντων χαλκού (ενότητα 4.4). Αυτό αντικατοπτρίζεται στην φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου το υλικό αυτό είχε μέγιστο ρυθμό παραγωγής στα $1.73 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και AQY 0.24%, χωρίς προσθήκη συγκαταλύτη Pt.

5. Συμπεράσματα

Η τεχνολογία FSP χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την δημιουργία της κατάλληλης περοβσκιτικής μήτρας SrTiO_3 που θα μπορεί να φιλοξενήσει επιφανειακό εμπλουτισμό σε επόμενο στάδιο ώστε να δημιουργηθεί πρωτόκολλο δημιουργίας SrTiO_3 με προσμίξεις και επιφανειακό εμπλουτισμό σε μονοσταδιακή διαδικασία. Μέσω της τεχνολογίας FSP έγινε επιτυχής παρασκευής δύο σειρών υλικών που περιλαμβάνουν καθαρή περοβσκιτική μήτρα SrTiO_3 αλλά και με προσμίξεις αλουμινίου και λανθανίου. Η πρώτη σειρά υλικών είχε $P/D\ 2/10\ \text{L min}^{-1}$ και αποτελείτο από ένα καθαρό SrTiO_3 και τέσσερα υλικά με προσμίξεις αλουμινίου (1, 2, 4, 8% per molarity). Οι συνθήκες παρασκευής των υλικών οδήγησαν σε ημι-άμορφα σωματίδια και η επιφάνεια τους είχε υψηλά ποσοστά οργανικών υπολειμμάτων (5 – 8 % w.w.). Η περίθλαση ακτίνων X παρουσίασε μηχανισμούς παραμόρφωσης της κρυσταλλικής δομής ενώ η φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με την ανάλυση TG – DTA παρουσίασαν υψηλά ποσοστά οργανικών κατάλοιπων σε όλα τα υλικά της σειράς. Επομένως, παρά το μικρό μέγεθος και το υψηλό μέτρο της SSA, τα υλικά δεν ήταν κατάλληλα για να φιλοξενήσουν επιφανειακό εμπλουτισμό. Παρόλα αυτά, έγινε επιτυχής ανίχνευση των προσμίξεων αλουμινίου με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman η οποία ανιχνεύει μια καινούργια μπάντα κορυφών στους $800\ \text{cm}^{-1}$. Η μπάντα αυτή αναφέρεται στην βιβλιογραφία πως σχηματίζεται σε ποσοστό προσμίξεων 2% και επιβεβαιώνεται στην παρούσα εργασία για το εύρος προσμίξεων 1-8%. Εφόσον το ποσοστό προσμίξεων 1% δεν αποτέλεσε το κάτω όριο ανίχνευσης προσμίξεων με την μέθοδο αυτή, η μελέτη συνεχίστηκε στην επόμενη σειρά υλικών.

Η επόμενη σειρά υλικών είχε βασική διαφοροποίηση το P/D σε $5/5\ \text{L min}^{-1}$ και βάσει αυτού δημιουργήθηκε ένα καθαρό SrTiO_3 ως υλικό αναφοράς, τρία υλικά με προσμίξεις αλουμινίου ($\text{Al} - \text{STO}$ με 0.5, 1 και 2% per molarity) και ένα υλικό με προσμίξεις λανθανίου ($\text{La} - \text{STO}$ με 1%), το οποίο σε προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου μας (όπου παρασκευάστηκε με παρόμοιο πρωτόκολλο FSP) παρουσιάστηκε ως βέλτιστο στην παραγωγή υδρογόνου. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών αποσκοπούσε σε δύο πράγματα. Καταρχάς, να αναπτυχθεί πρωτόκολλο παρασκευής $\text{Al} - \text{STO}$ και να προσαρμοστεί πρωτόκολλο παρασκευής $\text{La} - \text{STO}$ νανοϋλικών μέσω τεχνολογίας FSP. Κατά δεύτερον, να εξεταστεί ποιο είδος προσμίξεων προάγει περισσότερο την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε υψηλή κρυσταλλικότητα και μικρές αλλά συστηματικές μετατοπίσεις και διαπλάτυνσεις κορυφών σε σχέση με τις PDF κάρτες που οφείλονται στις προσμίξεις αλλά και στην φύση των σωματιδίων που παράγονται μέσω της τεχνολογίας FSP. Συγκεκριμένα, το θερμικό προφίλ που παρέχει το FSP διατρέχεται τόσο γρήγορα (σε ms) ώστε να δημιουργούνται ατέλειες και κενές θέσεις οξυγόνου (VOs) ενώ οι προσμίξεις ενισχύουν τις πλεγματικές διαταραχές και τις ασυμμετρίες (ιδιαίτερα σε μεγάλα ποσοστά). Δεν ανιχνεύθηκαν δευτερογενείς φάσεις για κανένα πρόσθετο στοιχείο (Al, La). Η φασματοσκοπία Raman επιβεβαίωσε περαιτέρω τον σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής SrTiO_3 και απέδειξε ξανά τον σχηματισμό καινούργιας μπάντας στους $800\ \text{cm}^{-1}$ σε όλα τα $\text{Al} - \text{STO}$ υλικά. Επίσης, κατέδειξε ότι η αντίστοιχη κορυφή ανίχνευσης προσμίξεων Λανθανίου είναι στους $255\ \text{cm}^{-1}$. Οι μετρήσεις BET έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια των υλικών είναι δυσανάλογη του μεγέθους που υποδεικνύει το μέγεθος Scherrer. Αυτό συμβαίνει επειδή μέσω του FSP,

παράχθηκε μια ευρεία κατανομή σωματιδίων, μεταξύ των οποίων και μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία επισκιάζουν την περίθλαση ακτίνων X. Οπότε έγινε επαναπροσδιορισμός των μεγεθών των σωματιδίων μέσω της ειδικής επιφάνειας των υλικών (SSA). Το εύρος της ειδικής επιφάνειας των υλικών ήταν $30 - 53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και αντιστοιχεί σε εύρος μεγεθών $22 - 38 \text{ nm}$. Οι θερμοβαρυτικές μετρήσεις έδειξαν απώλεια μάζας λόγω οργανικών υπολειμμάτων στο εύρος $0.82 - 1.30\% \text{ w.w.}$ που είναι σημαντικά μειωμένο σε σχέση με την προηγούμενη σειρά υλικών.

Οι μετρήσεις EPR σε κενό και μεθανόλη που ακολούθησαν φανέρωσαν φωτοεπαγώμενα σήματα οπών και ηλεκτρονίων. Στις ποσοτικοποιήσεις των σημάτων που ακολούθησαν, το υλικό La – STO σε μεθανόλη παρουσίασε τον μεγαλύτερο πληθυσμό επιφανειακών ηλεκτρονίων στα $260 \text{ nmoles g}^{-1}$. Η χρήση της μεθανόλης αποτελεί εργαλείο προσομοίωσης του περιβάλλοντος φωτοκατάλυσης στο οποίο θα εκτεθεί το υλικό κατά την φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου. Η φασματοσκοπία EPR αξιοποιήθηκε ως εργαλείο διάγνωσης της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών και ανέδειξε το La – STO ως καλύτερο καταλύτη. Παρόλα αυτά, τα σήματα παρουσίαζαν σημαντικές ομοιότητες με σήματα Ανατάσης και Ρουτιλίου TiO_2 . Για να εξακριβωθεί εάν υπάρχουν δευτερογενείς φάσεις, παρασκευάστηκε σειρά υλικών TiO_2 καθαρού και με προσμίξεις αλουμινίου (0.5, 1, 2%) με πρωτόκολλο ίδιο με της παρασκευής των αντίστοιχων SrTiO_3 . Το αποτέλεσμα ήταν πολύ καλά κρυσταλλικά σωματίδια TiO_2 με ποσοστά φάσεων $\sim 80\%$ Ανατάση και $\sim 20\%$ Ρουτίλιο. Τα σήματα των υλικών σε περίθλαση ακτίνων X και φασματοσκοπία Raman ταυτίζονται απόλυτα με των TiO_2 της βιβλιογραφίας. Ακολούθησε φασματοσκοπία EPR στην οποία τα υλικά παρουσίασαν έντονα σήματα TiO_2 που όμως διαφοροποιούνταν αρκετά από αυτά των SrTiO_3 . Έτσι αποκλείστηκε η περίπτωση σχηματισμού μη ανιχνεύσιμων δευτερογενών φάσεων TiO_2 στα υλικά SrTiO_3 . Η ομοιότητα αποδίδεται σε παραμορφώσεις του πλέγματος SrTiO_3 που προκαλούν σχηματισμό συμμετρικών, όμοιες με τα κέντρα Ti^{3+} στο TiO_2 . Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού, στα οποία το La – STO επιβεβαίωσε την διαγνωστική ικανότητα της φασματοσκοπίας EPR επιτυγχάνοντας τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου $8880 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ και κβαντική απόδοση 1.23% . Τα Al – STO είχαν χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής $\sim 6700 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ο οποίος όμως ήταν υψηλότερος από ότι του καθαρού STO ($\sim 5350 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Συγκεκριμένα, το υλικό Al(0.5%) είχε ρυθμό παραγωγής υδρογόνου $6677 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, που είναι μικρότερος από του Al(1%) που έφτασε τα $6776 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ παρόλο που η ειδική επιφάνεια του πρώτου ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη ($53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $49.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ αντίστοιχα). Επίσης, όλα τα Al – STO είχαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το La – STO που είχε $35.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ αλλά η επίδοση τους στην παραγωγή υδρογόνου ήταν κατώτερη. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου για το υλικό STO αποτελεί ορόσημο για την βιβλιογραφία καθώς η πλησιέστερη τιμή της βιβλιογραφίας για σύστημα φωτοκατάλυσης καθαρού STO είναι $\sim 3000 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

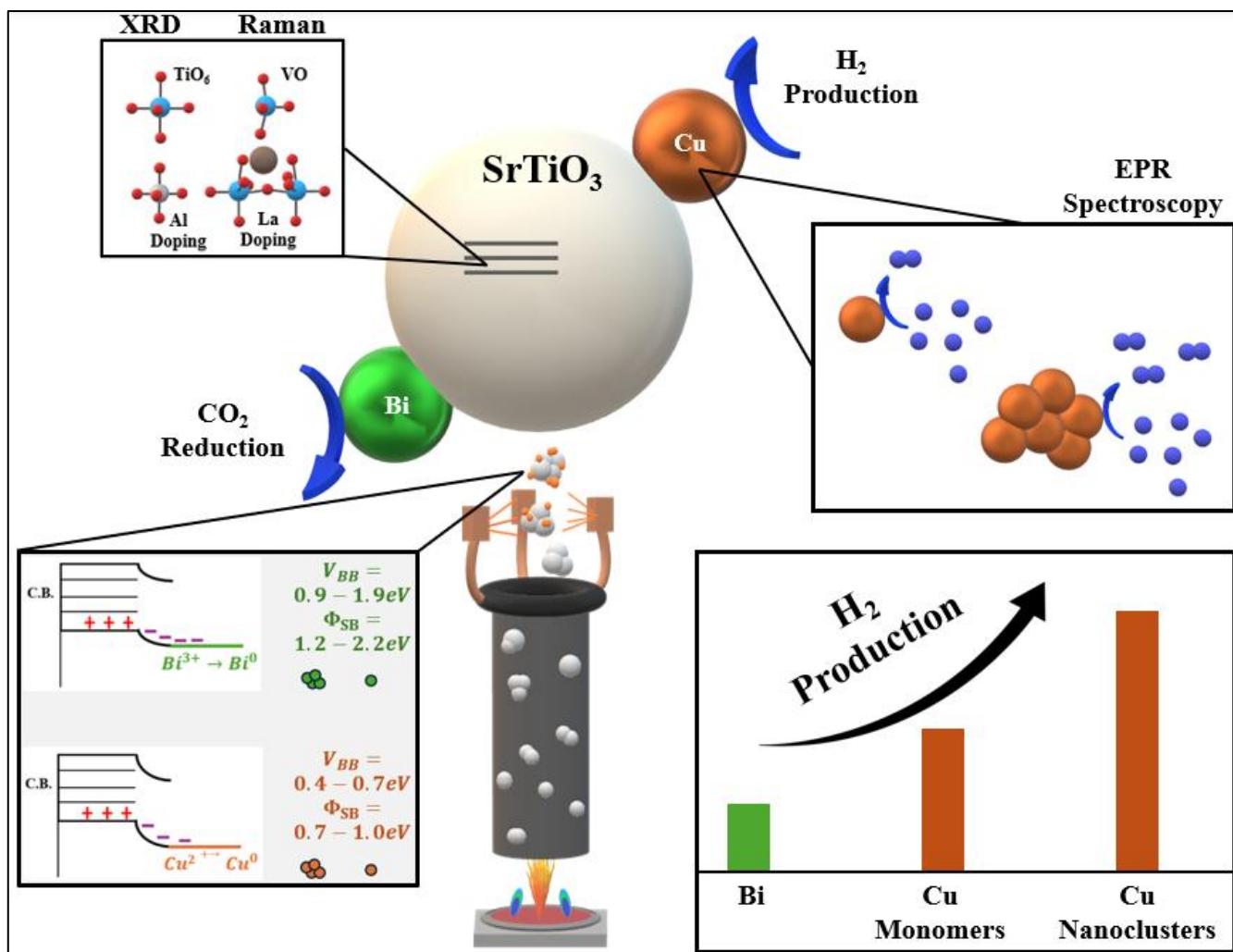
Επόμενο βήμα ήταν η σύνθεση πρωτοκόλλου μονοσταδιακής παρασκευής σωματιδίων La – STO με επιφανειακό εμπλουτισμό Cu(1.25, 2.5 και 5%) και Cu/Bi(1.25/1.25% και 0.5/1.25%). Τα ποσοστά αφορούν την συγκέντρωση των μετάλλων του υλικού (per molarity). Η σύνθεση ήταν επιτυχής και εξακριβώθηκε

πειραματικά το πραγματικό ποσοστό επιφανειακού φορτίου με την μέθοδο XRF. Τα πραγματικά φορτία ήταν 0.7, 1.6 και 3.0% για τον χαλκό και 1.3/1.0% και 0.3/1.1% για το σύστημα χαλκού – βισμούθιου αντίστοιχα. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα περίθλασης ακτίνων και φασματοσκοπίας Raman. Οι δύο μέθοδοι επιβεβαίωσαν την κρυσταλλική δομή του SrTiO_3 χωρίς τον σχηματισμό δευτερογενών φάσεων από κανένα πρόσθετο στοιχείο (La, Cu, Bi). Παρόλα αυτά, στην περίθλαση ακτίνων X τα υλικά ακολουθούσαν παρόμοια τάση όμως το $\text{Cu}(3.0\%)$ παρουσίασε διευρυμένες κορυφές χαμηλότερων εντάσεων. Στην φασματοσκοπία Raman ταυτοποιήθηκε το αντίστοιχο φάσμα La – STO όμως δεν εντοπίστηκαν σήματα που σχετίζονται με χαλκό ή και βισμούθιο. Αυτό ήταν αναμενόμενο διότι οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στην βιβλιογραφία για επιφανειακό φορτίο πάνω από 5%. Τα μεγέθη των σωματιδίων που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Scherrer και το λογισμικό TOPAS ήταν σημαντικά μειωμένα σε σχέση με το La – STO, γεγονός που αναδεικνύει την ψυκτική ιδιότητα της αιθανόλης ως υγρό ψεκασμού κατά την σύνθεση στο FSP νέας γενιάς. Παρά την μείωση του μεγέθους, η ειδική επιφάνεια των υλικών δεν αυξήθηκε λόγω της προσθήκης επιφανειακού φορτίου. Ακολούθησαν πειράματα EPR στα οποία μελετήθηκαν τα σήματα χαλκού των υλικών, τα οποία αποτελούνταν από σήματα μονομερών και νανοπλειάδων. Μεταξύ των υλικών με επιφανειακή εναπόθεση μόνο χαλκού, το $\text{Cu}(1.6\%)$ είχε τον μεγαλύτερο πληθυσμό νανοπλειάδων δισθενών χαλκών (nmols g^{-1}) παρόλο που το μεγαλύτερο φορτίο εμπλουτισμού άνηκε στο $\text{Cu}(3.0\%)$. Αυτό οφείλεται σε μηχανισμούς αναγωγής των ιόντων Cu^{2+} στο υλικό αυτό. Για καλύτερη εξακρίβωση αυτού αλλά και του ευρύτερου μηχανισμού φωτοκατάλυσης, τα υλικά Cu – STO υποβλήθηκαν σε πειράματα κατά τα οποία ακτινοβολήθηκαν σε συγκεκριμένους χρόνους με λάμπα Phoseon 365nm (UV), μέσα σε μεθανόλη ώστε να υπάρχει βέλτιστη προσομοίωση συνθηκών φωτοκατάλυσης. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η κινητικότητα των σημάτων δισθενών χαλκών και παρατηρήθηκαν ταυτόχρονα τα σήματα της μήτρας SrTiO_3 που εμφανίζονταν όσο τα σήματα Cu^{2+} υποχωρούσαν. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις και ποσοτικοποιήσεις για τα σήματα μονομερών και νανοπλειάδων. Το υλικό $\text{Cu}(0.7\%)$ είχε το μεγαλύτερο αρχικό πληθυσμό και ποσοστό μονομερών Cu^{2+} και όλα τα σήματα του είχαν γρήγορη και φθίνουσα πορεία σε σχέση με τον χρόνο (υπό UV). Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και στο $\text{Cu}(1.6\%)$ το οποίο όμως είχε πιο αργή πτώση των σημάτων Cu^{2+} , που υποδηλώνει πως έχει καλύτερο κύκλο οξειδοαναγωγής των χαλκών. Η διαφορά οφείλεται στο μέγεθος των νανοπλειάδων χαλκού που αυξάνεται όσο αυξάνεται το επιφανειακό φορτίο. Το υλικό $\text{Cu}(3.0\%)$ είχε μια διαφορετική τάση από τα προηγούμενα δύο υλικά αφού για τα πρώτα 300s φωτισμού, τα σήματα μονομερών και νανοπλειάδων αυξάνονται και στην συνέχεια πέφτουν ραγδαία. Αυτό φανερώνει μηχανισμό κατά τον οποίο οι μεγάλες ποσότητες επιφανειακού χαλκού οδήγησαν στον σχηματισμό νανοπλειάδων αρκετά μεγάλων ώστε να παγιδεύουν ηλεκτρόνια από την μήτρα SrTiO_3 και έτσι να παραμένουν σε αναγμένες καταστάσεις. Όταν το σύστημα ακτινοβολήθηκε με UV, απελευθερώθηκαν ηλεκτρόνια προς την μήτρα και έτσι ξεκίνησε η οξείδωση των ιόντων χαλκού μέχρι να ξανασχηματιστεί περίσσεια φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων στην μήτρα.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ένα σήμα με $g_{iso} = 2.037$ που αντιστοιχεί σε μικρά σωματίδια Cu^0 . Το σήμα αυτό εμφανίστηκε ως μια ασθενής και ευρεία κορυφή στο υλικό $Cu(1.6\%)$ αλλά ως μια ισχυρή και ευδιάκριτη κορυφή στο $Cu(3.0\%)$. Αυτό αναδεικνύει τον ισχυρό αναγωγικό χαρακτήρα του φορτίου $Cu(3.0\%)$. Παράλληλα, μελετήθηκε και η χρωματική αλλαγή που διέπει τα υλικά στις διεργασίες αυτές. Τα υλικά παρουσίασαν χρωματική παλέτα λευκής ($SrTiO_3$ με Cu^{2+}), κόκκινης (Cu^+) και μαύρης (Cu^0) απόχρωσης. Μέσω της χρωματικής ανάλυσης επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω οι πληθυσμοί δισθενών, μονοσθενών και μεταλλικών χαλκού στα εκάστοτε υλικά. Η μελέτη των μηχανισμών αυτών αναδεικνύει ξανά την διαγνωστική ικανότητα της φασματοσκοπίας EPR. Μέσω αυτής, προβλέφθηκε πως το υλικό $Cu(1.6\%)$ θα είχε την καλύτερη φωτοκαταλυτική επίδοση αφού είχε τον μεγαλύτερο πληθυσμό νανοπλειάδων δισθενών χαλκών. Στα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού που ακολούθησαν, τα υλικά μελετήθηκαν στην παραγωγή υδρογόνου με και χωρίς την προσθήκη συγκαταλύτη Pt. Η καλύτερη επίδοση χωρίς προσθήκη Pt ανήκει στο $Cu(1.6\%)$ La – STO, με ρυθμό παραγωγής υδρογόνου $1725 \mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$ και κβαντική απόδοση 0.24%. Με την προσθήκη συγκαταλύτη Pt, το υλικό $Cu(0.7\%)$ απέκτησε τον καλύτερο ρυθμό παραγωγής με $5102 \mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει πως τα ενεργά σημεία της επιφάνειας του δεν είχαν αξιοποιηθεί κατάλληλα από το φορτίο χαλκού. Τα υλικά που είχαν φορτίο χαλκού και βισμούθιου παρουσίασαν χαμηλότερους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου. Λόγω της αναγωγικότερης δράσης των ιόντων βισμούθιου, η οποία διαφαίνεται και από το ισχυρότερο φαινόμενο Band Bending που εμφανίζει, το βισμούθιο δρα ανταγωνιστικά με τον χαλκό στην φωτοκαταλυτική διάσπαση νερού, προωθώντας την αναγωγή CO_2 .

Συνοψίζοντας, στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε πρωτόκολλο για νόθευση του περοβσκίτη $SrTiO_3$ με αλουμίνιο και λανθάνιο αλλά και επιφανειακό εμπλουτισμό με χαλκό και βισμούθιο σε ένα στάδιο, με την τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP) νέας γενιάς. Απώτερος σκοπός ήταν μέσω της φασματοσκοπίας EPR να μελετηθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίων και να γίνει σύνδεση της μορφολογίας συγκαταλύτη (μονομερή ή νανοπλειάδες) με την παραγωγή υδρογόνου. Τα βασικά ευρήματα της έρευνας συνοψίζονται ως:

- Επιτυχής σύνθεση $SrTiO_3$, Al-STO, La-STO και Cu/Bi La-STO με τεχνολογία FSP νέας γενιάς
- Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου $5350 \mu mol/gh$ αποτελεί ορόσημο για $SrTiO_3$
- Το Βισμούθιο προάγει την αναγωγή CO_2 και δρα ανταγωνιστικά με τον χαλκό που προάγει την παραγωγή H_2
- Ο μηχανισμός οξειδοαναγωγής των νανοπλειάδων χαλκού είναι καλύτερος στην παραγωγή υδρογόνου από τα μονομερή χαλκού
- Το υλικό $Cu(1.6\%)$ La-STO παρουσιάζει βέλτιστη επίδοση χωρίς συγκαταλύτη Pt με ρυθμό $1.73 mmol\ g^{-1}\ h^{-1}$ και AQY 0.24%

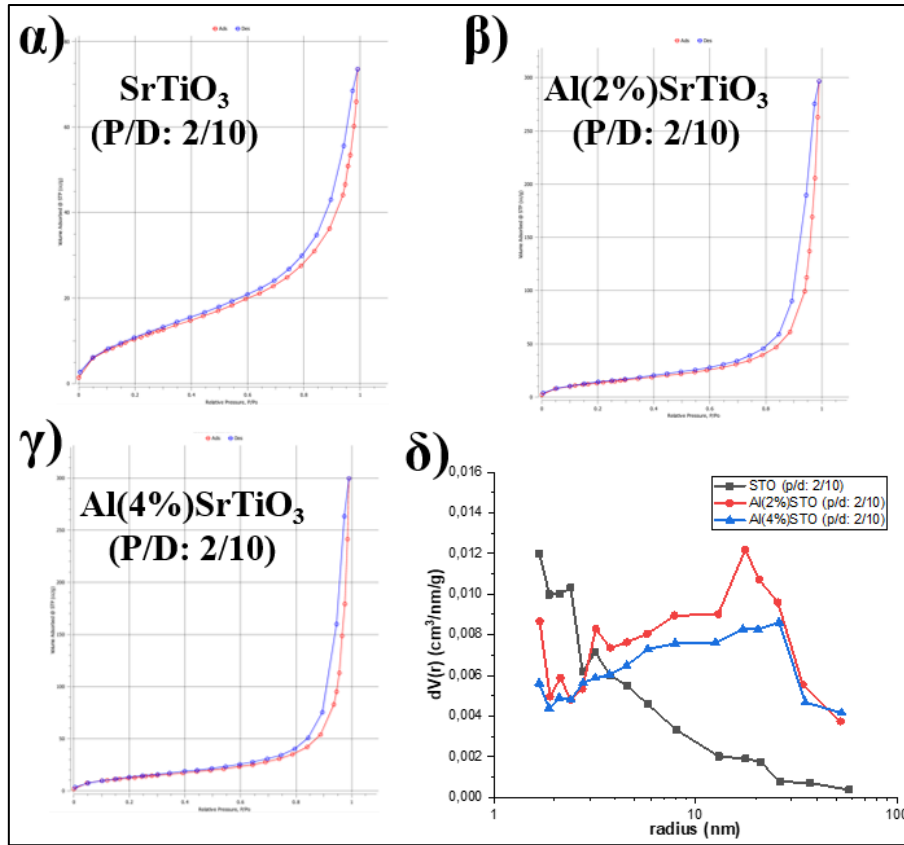


Σχήμα 5. 1: Σχηματική σύνοψη των ευρημάτων της παρούσας Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας.

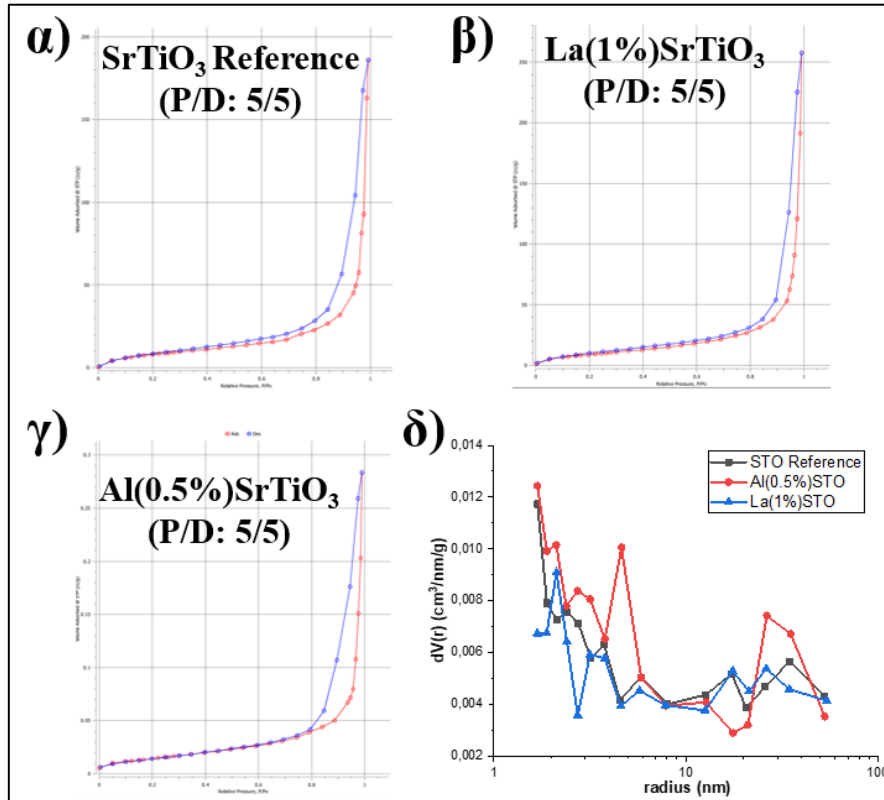
6. Παράρτημα

Πίνακας Π. 1: Ποσοστά μεγεθών σωματιδίων από προσομοιώσεις στο λογισμικό TOPAS και ποσοστά περιεκτικότητας σε άνθρακα και οργανικούς διαλύτες που ανιχνεύθηκαν από την Θερμοβαρυτική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA). Τα υλικά παρασκευάστηκαν με P/D: 5/5 και 2/10 (όπου αναγράφεται) $L\ min^{-1}$.

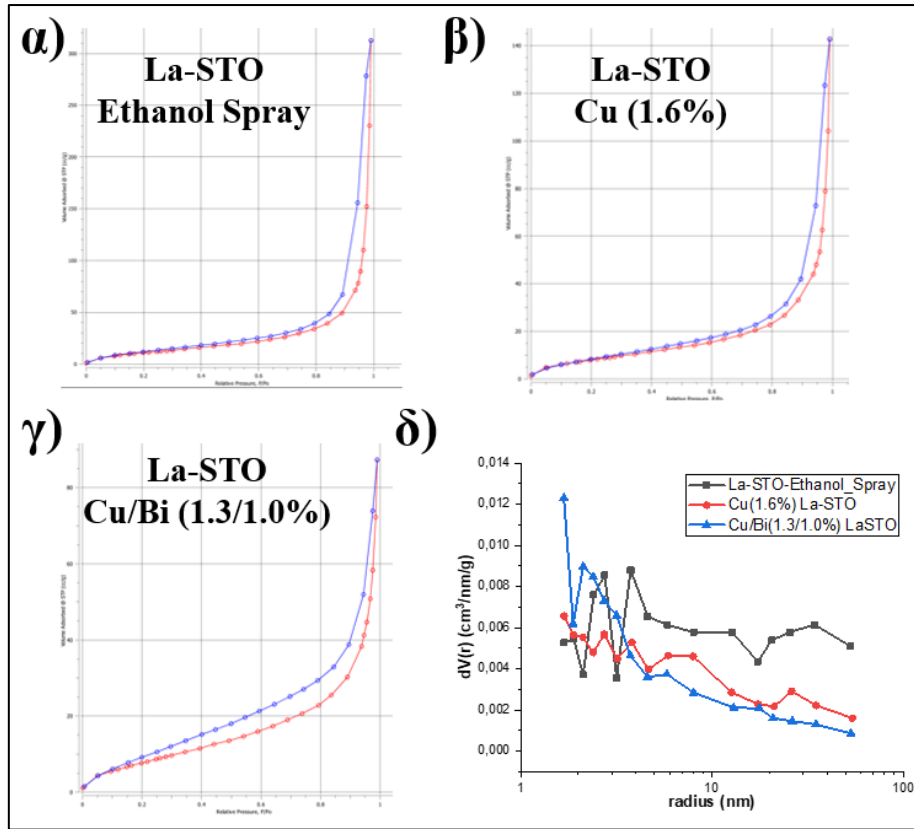
Υλικό	Size Large nm (ποσοστό)	Size small nm (ποσοστό)	Άνθρακας και Διαλύτες (% w.w.)
STO (P/D: 2/10)	60.8 (85%)	6.0 (15%)	5.7
Al(1%)STO (P/D: 2/10)	19.1 (61%)	1.0 (39%)	-
Al(2%)STO (P/D: 2/10)	19.4 (71%)	1.2 (29%)	6.9
Al(4%)STO (P/D: 2/10)	21.1 (72%)	1.3 (28%)	8.0
Al(8%)STO (P/D: 2/10)	22.3 (64%)	1.2 (36%)	-
STO Reference	144.2 (77%)	5.0 (23%)	1.30
Al(0.5%)STO	74.5 (71%)	4.7 (29%)	0.99
Al(1%)STO	91.0 (72%)	4.4 (28%)	0.83
Al(2%)STO	100.1 (73%)	4.4 (27%)	0.91
La(1%)STO	101.9 (77%)	4.7(23%)	0.82
La(1%)STO Ethanol Spray	95.5 (80%)	3.5 (20%)	2.20
La(1%)STO Cu 0.7%	93.0 (81%)	3.0 (19%)	1.23
La(1%)STO Cu 1.6%	97.4 (82%)	3.2 (18%)	1.44
La(1%)STO Cu 3.0%	76.5 (91%)	3.5 (9%)	1.26
La(1%)STO Cu/Bi 1.3/1.0%	96.1 (84%)	3.2 (16%)	2.05
La(1%)STO Cu/Bi 0.3/1.1%	94.9 (83%)	3.1 (17%)	1.62



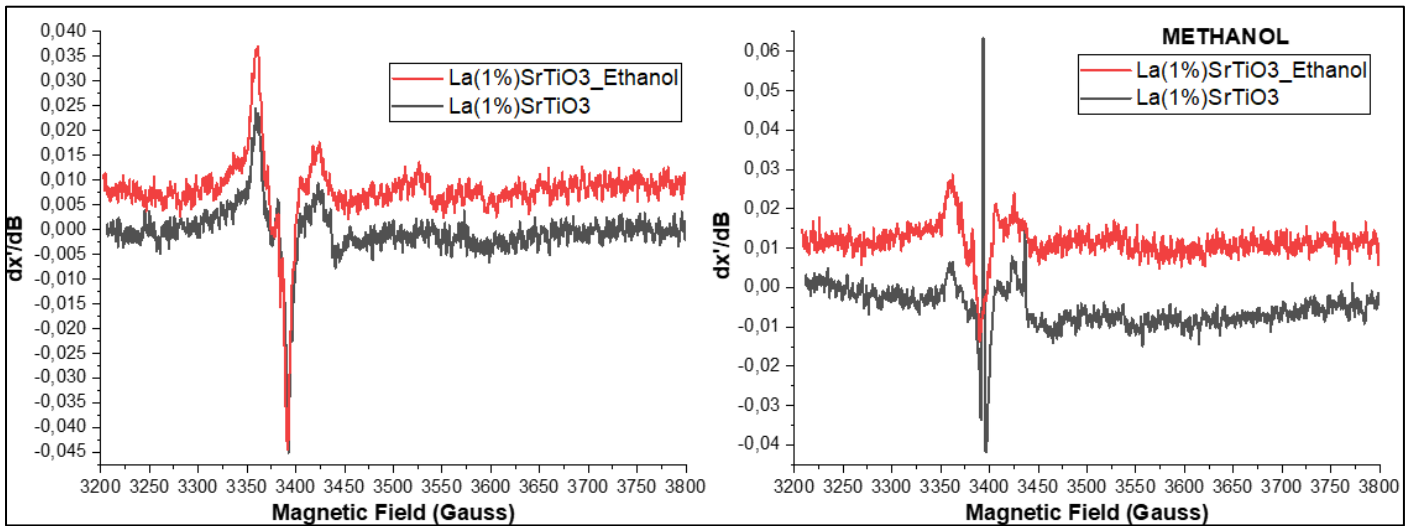
Σχήμα Π. 1: Μετρήσεις BET για τα υλικά **α)** SrTiO_3 , **β)** $\text{Al(2\%)\SrTiO}_3$ και **γ)** $\text{Al(4\%)\SrTiO}_3$ της σειράς P/D: 2/10 και **δ)** Μετρήσεις μεγεθών πόρων με την μέθοδο BJH.



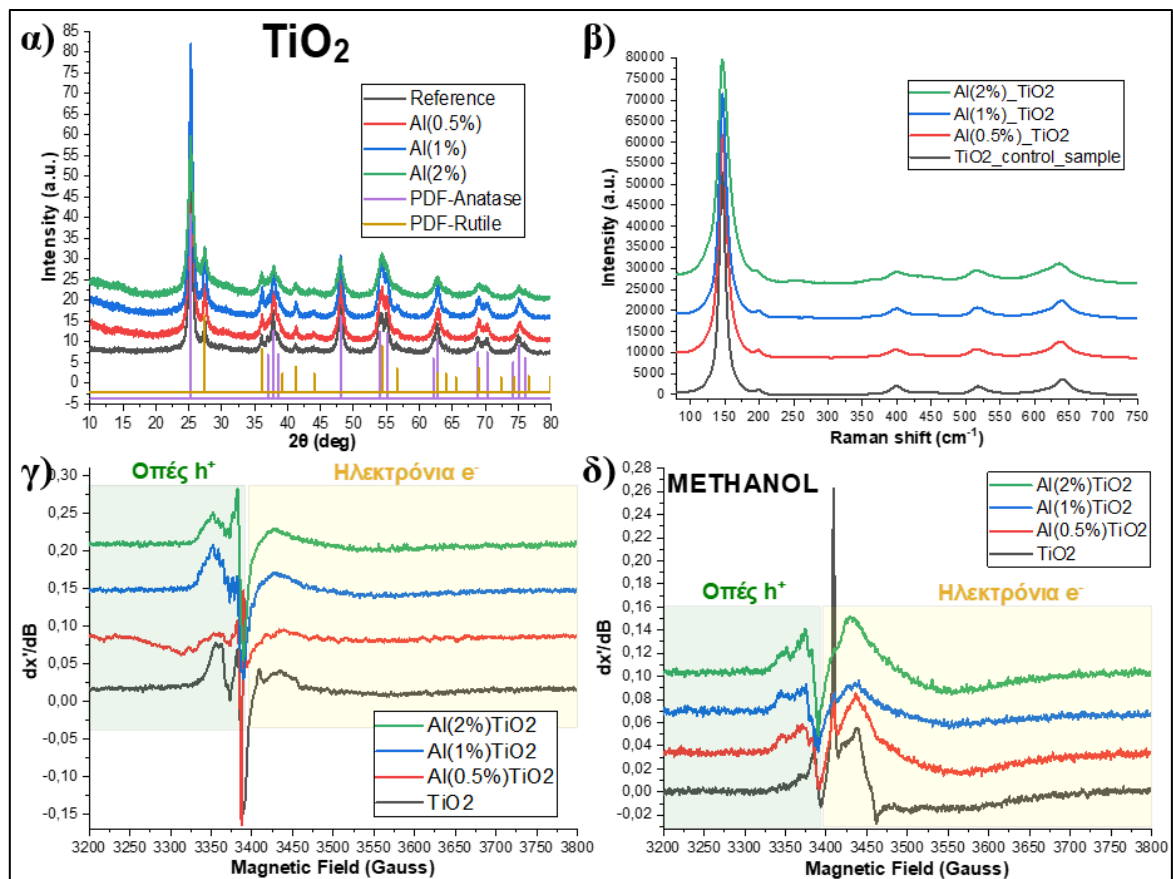
Σχήμα Π. 2: Μετρήσεις BET για τα υλικά **α)** SrTiO_3 , **β)** $\text{La(1\%)\SrTiO}_3$ και **γ)** $\text{Al(0.5\%)\SrTiO}_3$ της σειράς P/D: 5/5 και **δ)** Μετρήσεις μεγεθών πόρων με την μέθοδο BJH.



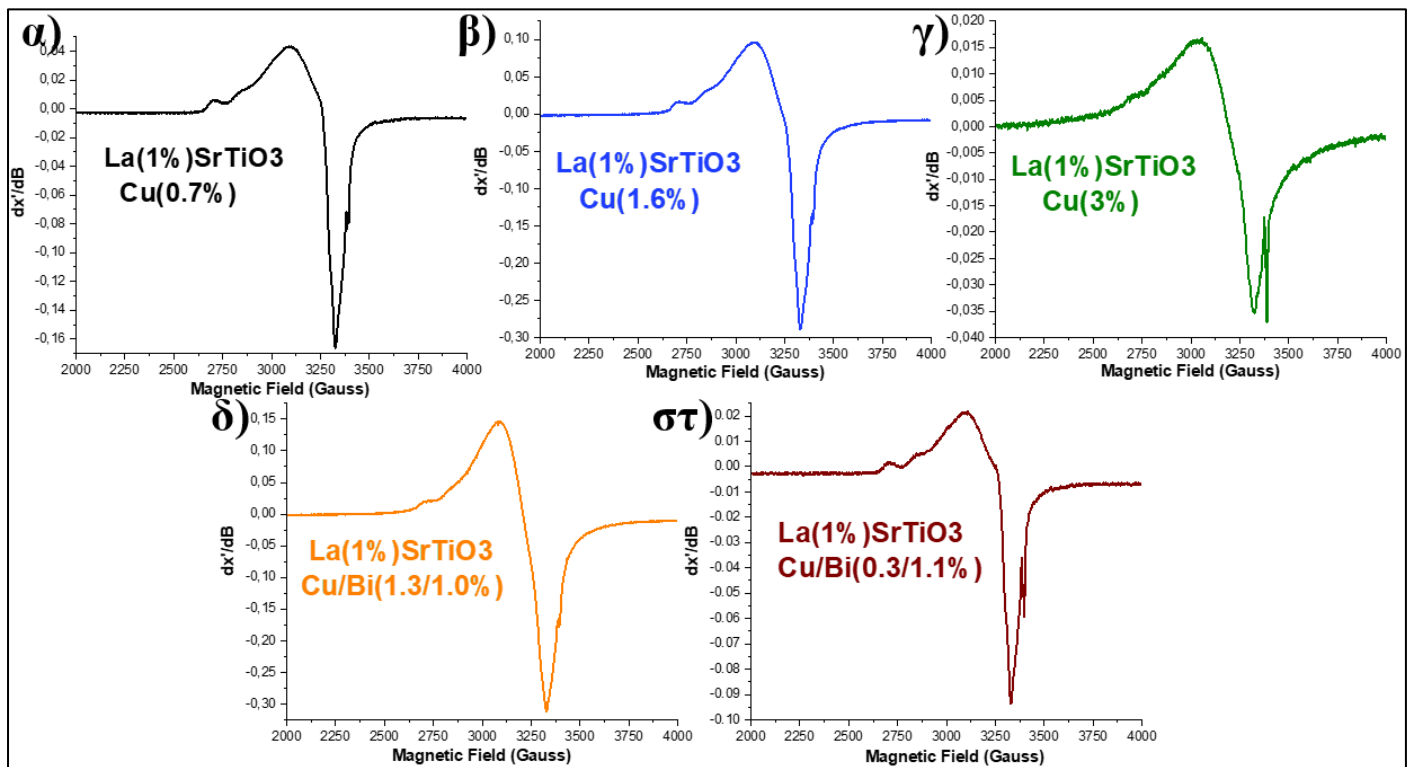
Σχήμα Π. 3: Μετρήσεις BET για τα υλικά **α)** La-STO, **β)** Cu(1.6%) και **γ)** Cu/Bi (1.3/1.0%) La-STO της σειράς P/D: 5/5 και **δ)** Μετρήσεις μεγεθών πόρων με την μέθοδο BJH.



Σχήμα Π. 4: Ενδεικτικά σήματα Φως-μείον-Σκοτάδι σε δύο κύκλους για τα υλικά Al(0.5%) και La(1%) STO. Με μαύρο χρώμα αναπαρίσταται ο πρώτος κύκλος φως-σκοτάδι και με κόκκινο χρώμα ο δεύτερος.



Σχήμα Π. 5: Σειρά υλικών Al-TiO₂ που παρασκευάστηκαν με το πρωτόκολλο των Al-STO. Μετρήσεις α) XRD, β) Raman, EPR σε γ) κενό και δ) μεθανόλη.



Σχήμα Π. 6: Φάσματα EPR για τα επιφανειακώς εμπλουτισμένα υλικά με α) 0.7% Χαλκό, β) 1.6% Χαλκό, γ) 3.0% Χαλκό, δ) 1.3% Χαλκό και 1.0% Βισμούθιο, στ) 0.3% Χαλκό και 1.1% Βισμούθιο

Πίνακας Π. 2: Τιμές τανυστών g , A και D για τα επιφανειακά εμπλουτισμένα υλικά όπως μετρήθηκαν στο EPR υπό κενό, σε 77K.

Υλικό La(1%) STO	Συσσωματώματα						Μονομερή					
	g tensor		A tensor		D tensor		g tensor		A tensor		D tensor	
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$D_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$D_{\parallel}$
Cu (0.7%)	2.083	2.350	15	300	200	380	2.067	2.34	30	435	290	340
Cu (1.6%)	2.088	2.350	15	300	200	380	2.065	2.346	30	435	290	340
Cu (3.0%)	2.084	2.400	15	300	200	380	2.067	2.350	30	405	290	340
Cu/Bi (1.3/1.0%)	2.094	2.35	15	300	220	390	2.059	2.344	30	435	290	340
Cu/Bi (0.3/1.1%)	2.094	2.35	15	300	220	390	2.062	2.34	30	435	290	340

7. Βιβλιογραφία

- (1) Ahmad, I.; Zou, Y.; Yan, J.; Liu, Y.; Shukrullah, S.; Naz, M. Y.; Hussain, H.; Khan, W. Q.; Khalid, N. R. Semiconductor Photocatalysts: A Critical Review Highlighting the Various Strategies to Boost the Photocatalytic Performances for Diverse Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *311*, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>.
- (2) Molaei, M. J. Recent Advances in Hydrogen Production through Photocatalytic Water Splitting: A Review. *Fuel* **2024**, *365*, 131159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131159>.
- (3) FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (4) Spyrou, A. V.; Zodhiates, K.; Deligiannakis, Y. Comparison of Single Atoms vs. Sub-Nanoclusters as Co-Catalysts in Perovskites and Metal Oxides for Photocatalytic Technologies. *Nanomaterials* **2025**, *15* (3). <https://doi.org/10.3390/nano15030226>.
- (5) Qin, Y.; Fang, F.; Xie, Z.; Lin, H.; Zhang, K.; Yu, X.; Chang, K. La,Al-Codoped SrTiO₃ as a Photocatalyst in Overall Water Splitting: Significant Surface Engineering Effects on Defect Engineering. *ACS Catal.* **2021**, *11* (18), 11429–11439. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02874>.
- (6) Serpone, N.; Emeline, A. V. Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (5), 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>.
- (7) Kumar, M.; Basera, P.; Saini, S.; Bhattacharya, S. *Photocatalytic Water Splitting in (Co)Doped SrTiO₃ from First Principles Calculations*; 2019. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1909.09623>.
- (8) Biswas, A.; Li, N.; Jung, M. H.; Lee, Y. W.; Kim, J. S.; Jeong, Y. H. La Doped SrTiO₃ Thin Films on SrLaAlO₄ (001) as Transparent Conductor. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (18), 183711. <https://doi.org/10.1063/1.4804664>.
- (9) Vu, N.-N.; Kaliaguine, S. Critical Aspects and Recent Advances in Structural Engineering of Photocatalysts for Sunlight-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ into Fuels. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901825>.
- (10) Li, R.; Takata, T.; Zhang, B.; Feng, C.; Wu, Q.; Cui, C.; Zhang, Z.; Domen, K.; Li, Y. Criteria for Efficient Photocatalytic Water Splitting Revealed by Studying Carrier Dynamics in a Model Al-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (49), e202313537. <https://doi.org/10.1002/anie.202313537>.
- (11) Molaei, M. J. Recent Advances in Hydrogen Production through Photocatalytic Water Splitting: A Review. *Fuel* **2024**, *365*, 131159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131159>.
- (12) Zindrou, A.; Belles, L.; Deligiannakis, Y. Interactions of Oxygen Vacancies with Photoinduced Hole/Electron Pairs in SrTiO_{3-x}: Their Key Role in Photocatalytic H₂ Production. *J. Phys. Chem. C* **2025**, *129* (34), 15309–15321. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c03464>.
- (13) Murthy, D. H. K.; Nandal, V.; Furube, A.; Seki, K.; Katoh, R.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Matsuzaki, H. Origin of Enhanced Overall Water Splitting Efficiency in Aluminum-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (40), 2302064. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302064>.
- (14) Lakhera, S. K.; Rajan, A.; T.P, R.; Bernaurdshaw, N. A Review on Particulate Photocatalytic Hydrogen Production System: Progress Made in Achieving High Energy Conversion Efficiency and Key Challenges Ahead. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *152*, 111694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111694>.
- (15) Selivanova, A. V.; Demina, V. G.; Aydaikov, E. E.; Saraev, A. A.; Kaichev, V. V.; Bukhtiyarov, V. I. Mechanistic Study of Methanol Oxidation on Pt(111) Single Crystal. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *579*, 152140. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152140>.
- (16) Ricka, R.; Přibyl, M.; Kočí, K. Apparent Quantum Yield – Key Role of Spatial Distribution of Irradiation. *Appl. Catal. Gen.* **2023**, *658*, 119166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119166>.
- (17) Wang, C.; Ge, B.; Jiang, P.; Xu, F.; Cheng, C.; Huang, C. Photocatalytic Apparent Quantum Yield Exceeding 100% Achieved by Photo–Thermal Synergistic Impact Ionization. *Appl. Surf. Sci.* **2025**, *690*, 162638. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162638>.

- (18) Shi, X.; Dai, C.; Wang, X.; Hu, J.; Zhang, J.; Zheng, L.; Mao, L.; Zheng, H.; Zhu, M. Protruding Pt Single-Sites on Hexagonal ZnIn₂S₄ to Accelerate Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 1287. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28995-1>.
- (19) Zhou, P.; Chen, H.; Chao, Y.; Zhang, Q.; Zhang, W.; Lv, F.; Gu, L.; Zhao, Q.; Wang, N.; Wang, J.; Guo, S. Single-Atom Pt-I₃ Sites on All-Inorganic Cs₂SnI₆ Perovskite for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4412. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24702-8>.
- (20) Spyrou, A. V.; Zindrou, A.; Sidiropoulos, C.; Deligiannakis, Y. Atomic Cu²⁺ Clusters vs Single Cu²⁺ Atoms as Optimal Cocatalysts on NaTaO₃ for Enhanced Noble-Metal-Free H₂O/H₂ Photocatalysis. *ACS Catal.* **2025**, *15* (15), 13595–13610. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c03183>.
- (21) Chiarello, G. L.; Dozzi, M. V.; Selli, E. TiO₂-Based Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Energy Chem.* **2017**, *26* (2), 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.005>.
- (22) Zhang, Y.; Zhao, J.; Wang, H.; Xiao, B.; Zhang, W.; Zhao, X.; Lv, T.; Thangamuthu, M.; Zhang, J.; Guo, Y.; Ma, J.; Lin, L.; Tang, J.; Huang, R.; Liu, Q. Single-Atom Cu Anchored Catalysts for Photocatalytic Renewable H₂ Production with a Quantum Efficiency of 56%. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 58. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27698-3>.
- (23) Kangeyan, K. P.; Hafeez, H. Y.; Neppolian, B.; Lakhera, S. K. Operando Construction of Nickel-Modified amorphous 2D CaTiO₃ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Surf. Interfaces* **2024**, *44*, 103750. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103750>.
- (24) Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity. *Nature* **2020**, *581* (7809), 411–414. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- (25) Mai, X. T.; Bui, D. N.; Pham, V. K.; Nguyen, T. H. L.; Nguyen, T. T. L.; Chau, H. D.; Tran, T. K. N. Effect of CuO Loading on the Photocatalytic Activity of SrTiO₃ for Hydrogen Evolution. *Inorganics* **2022**, *10* (9). <https://doi.org/10.3390/inorganics10090130>.
- (26) The ABX₃ Perovskite Structure. In *Perovskites*; John Wiley & Sons, Ltd, 2016; pp 1–41. <https://doi.org/10.1002/9781118935651.ch1>.
- (27) Murakami, M.; Hirose, K.; Kawamura, K.; Sata, N.; Ohishi, Y. Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃. *Science* **2004**, *304* (5672), 855–858. <https://doi.org/10.1126/science.1095932>.
- (28) Rao, C. N. R. Perovskites. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*; Meyers, R. A., Ed.; Academic Press: New York, 2003; pp 707–714. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00554-8>.
- (29) Wu, Y.; Wu, Q.; Zhang, Q.; Lou, Z.; Liu, K.; Ma, Y.; Wang, Z.; Zheng, Z.; Cheng, H.; Liu, Y.; Dai, Y.; Huang, B.; Wang, P. An Organometal Halide Perovskite Supported Pt Single-Atom Photocatalyst for H₂ Evolution. *Energy Env. Sci* **2022**, *15* (3), 1271–1281. <https://doi.org/10.1039/D1EE03679C>.
- (30) Li, C.; Lu, X.; Ding, W.; Feng, L.; Gao, Y.; Guo, Z. Formability of It ABX₃ (It X = F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2008**, *64* (6), 702–707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- (31) Kim, D.; Gwon, S.; Park, K.; Jeon, E.-C. Structural and Optical Properties of SrTiO₃-Based Ceramics for Energy and Electronics Applications. *Crystals* **2024**, *14* (11). <https://doi.org/10.3390/cryst14110942>.
- (32) Klejna, S.; Mazur, T.; Wlaźlak, E.; Zawal, P.; Soo, H.; Szacilowski, K. Halogen-Containing Semiconductors: From Artificial Photosynthesis to Unconventional Computing. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *415*, 213316. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213316>.
- (33) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- (34) Meloni, S.; Palermo, G.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, M.; Rothlisberger, U. Valence and Conduction Band Tuning in Halide Perovskites for Solar Cell Applications. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (41), 15997–16002. <https://doi.org/10.1039/C6TA04949D>.

- (35) Kim, D.; Gwon, S.; Park, K.; Jeon, E.-C. Structural and Optical Properties of SrTiO₃-Based Ceramics for Energy and Electronics Applications. *Crystals* **2024**, *14* (11). <https://doi.org/10.3390/cryst14110942>.
- (36) Hoshina, T.; SASE, R.; NISHIYAMA, J.; Takeda, H.; TSURUMI, T. Effect of Oxygen Vacancies on Intrinsic Dielectric Permittivity of Strontium Titanate Ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2018**, *126*, 263–268. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17250>.
- (37) Deshmukh, V. V.; Ravikumar, C. R.; Kumar, M. R. A.; Ghotekar, S.; Kumar, A. N.; Jahagirdar, A. A.; Murthy, H. C. A. Structure, Morphology and Electrochemical Properties of SrTiO₃ Perovskite: Photocatalytic and Supercapacitor Applications. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* **2021**, *3*, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.07.001>.
- (38) Gueymard, C. A. The Sun's Total and Spectral Irradiance for Solar Energy Applications and Solar Radiation Models. *Sol. Energy* **2004**, *76* (4), 423–453. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.08.039>.
- (39) Wei, Z.; Yan, J.; Zhang, Y.; Chi, J.; Huang, H.; Liu, J.; Mi, J.; Ma, L.; Fang, W.; Shangguan, W.; Huang, Z. Unveiling the Enhanced Carrier Dynamics of Nanoscale Stacking Fault Effect in Al: SrTiO₃ for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Appl. Catal. B Environ. Energy* **2025**, *378*, 125569. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125569>.
- (40) Li, R.; Takata, T.; Zhang, B.; Feng, C.; Wu, Q.; Cui, C.; Zhang, Z.; Domen, K.; Li, Y. Criteria for Efficient Photocatalytic Water Splitting Revealed by Studying Carrier Dynamics in a Model Al-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (49), e202313537. <https://doi.org/10.1002/anie.202313537>.
- (41) Zunger, A.; Malyi, O. I. Understanding Doping of Quantum Materials. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (5), 3031–3060. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00608>.
- (42) Kaiya, K.; Ueki, Y.; Kawamoto, H.; Watanabe, K.; Yoshino, S.; Yamaguchi, Y.; Kudo, A. Water Splitting over Transition Metal-Doped SrTiO₃ Photocatalysts with Response to Visible Light up to 660 Nm. *Chem Sci* **2024**, *15* (39), 16025–16033. <https://doi.org/10.1039/D4SC03978E>.
- (43) Fang, F.; Zhang, J.; Su, Z.; Xu, F.; Li, J.; Chang, K. Boost of Solar Water Splitting on SrTiO₃ by Designing V-Ions Center for Localizing Defect Charge to Suppress Deep Trap. *J. Catal.* **2023**, *425*, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.06.011>.
- (44) Rusevich, L. L.; Kotomin, E. A.; Zvejniaks, G.; Kržmanc, M. M.; Gupta, S.; Daneu, N.; Wu, J. C. S.; Lee, Y.-G.; Yu, W.-Y. Effects of Al Doping on Hydrogen Production Efficiency upon Photostimulated Water Splitting on SrTiO₃ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (50), 21223–21233. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05993>.
- (45) Goto, Y.; Hisatomi, T.; Wang, Q.; Higashi, T.; Ishikiriya, K.; Maeda, T.; Sakata, Y.; Okunaka, S.; Tokudome, H.; Katayama, M.; Akiyama, S.; Nishiyama, H.; Inoue, Y.; Takewaki, T.; Setoyama, T.; Minegishi, T.; Takata, T.; Yamada, T.; Domen, K. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation. *Joule* **2018**, *2* (3), 509–520. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>.
- (46) Li, R.; Takata, T.; Zhang, B.; Feng, C.; Wu, Q.; Cui, C.; Zhang, Z.; Domen, K.; Li, Y. Criteria for Efficient Photocatalytic Water Splitting Revealed by Studying Carrier Dynamics in a Model Al-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (49), e202313537. <https://doi.org/10.1002/anie.202313537>.
- (47) Chiang, T. H.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Takata, T.; Katayama, M.; Minegishi, T.; Domen, K. Efficient Photocatalytic Water Splitting Using Al-Doped SrTiO₃ Coloaded with Molybdenum Oxide and Rhodium–Chromium Oxide. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2782–2788. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04264>.
- (48) Murthy, D. H. K.; Nandal, V.; Furube, A.; Seki, K.; Katoh, R.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Matsuzaki, H. Origin of Enhanced Overall Water Splitting Efficiency in Aluminum-Doped SrTiO₃ Photocatalyst. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (40), 2302064. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302064>.

- (49) Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity. *Nature* **2020**, *581* (7809), 411–414. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- (50) Lyu, H.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Yoshida, M.; Higashi, T.; Katayama, M.; Takata, T.; Minegishi, T.; Nishiyama, H.; Yamada, T.; Sakata, Y.; Asakura, K.; Domen, K. An Al-Doped SrTiO₃ Photocatalyst Maintaining Sunlight-Driven Overall Water Splitting Activity for over 1000 h of Constant Illumination. *Chem Sci* **2019**, *10* (11), 3196–3201. <https://doi.org/10.1039/C8SC05757E>.
- (51) Psathas, P.; Zindrou, A.; Papachristodoulou, C.; Boukos, N.; Deligiannakis, Y. In Tandem Control of La-Doping and CuO-Heterojunction on SrTiO₃ Perovskite by Double-Nozzle Flame Spray Pyrolysis: Selective H₂ vs. CH₄ Photocatalytic Production from H₂O/CH₃OH. *Nanomaterials* **2023**, *13* (3). <https://doi.org/10.3390/nano13030482>.
- (52) Dimitriou, C.; Belles, L.; Boukos, N.; Deligiannakis, Y. {TiO₂/TiO₂(B)} Quantum Dot Hybrids: A Comprehensible Route toward High-Performance [$>0.1 \text{ Mol Gr}^{-1} \text{ h}^{-1}$] Photocatalytic H₂ Production from H₂O. *ACS Catal.* **2024**, *14* (23), 17919–17934. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c05001>.
- (53) Zindrou, A.; Psathas, P.; Deligiannakis, Y. Flame Spray Pyrolysis Synthesis of Vo-Rich Nano-SrTiO₃-x. *Nanomaterials* **2024**, *14* (4). <https://doi.org/10.3390/nano14040346>.
- (54) Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. Hydrogen Production by Photocatalytic Steam Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO₂. *J. Catal.* **2010**, *273* (2), 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- (55) Zhang, Y.; Zhao, J.; Wang, H.; Xiao, B.; Zhang, W.; Zhao, X.; Lv, T.; Thangamuthu, M.; Zhang, J.; Guo, Y.; Ma, J.; Lin, L.; Tang, J.; Huang, R.; Liu, Q. Single-Atom Cu Anchored Catalysts for Photocatalytic Renewable H₂ Production with a Quantum Efficiency of 56%. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 58. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27698-3>.
- (56) He, W.; Xiong, J.; Tang, Z.; Wang, Y.; Wang, X.; Xu, H.; Zhao, Z.; Liu, J.; Wei, Y. Localized Surface Plasmon Resonance Effect of Bismuth Nanoparticles in Bi/TiO₂ Catalysts for Boosting Visible Light-Driven CO₂ Reduction to CH₄. *Appl. Catal. B Environ. Energy* **2024**, *344*, 123651. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123651>.
- (57) Feng, J.; Ding, S.; Guo, J. Stable Adsorption of Single Gold Atoms on the SrTiO₃(111)-(9 × 9) Reconstructed Surface. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (8), 4866–4870. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11432>.
- (58) Wang, Z.; Hao, X.; Gerhold, S.; Mares, P.; Wagner, M.; Bliem, R.; Schulte, K.; Schmid, M.; Franchini, C.; Diebold, U. Stabilizing Single Ni Adatoms on a Two-Dimensional Porous Titania Overlayer at the SrTiO₃(110) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (34), 19904–19909. <https://doi.org/10.1021/jp506234r>.
- (59) Liu, B.; Zhou, N.; Liu, J.; Wang, X.; Robertson, P. K. J.; Chen, X.; Chen, C.; Luo, J.; Wang, C. Full-Spectrum Bi@SrTiO₃ for Bi-Directional Promotion Effects on Photocatalytic Redox Reaction: Insight into Intermediates and Mechanism. *J. Rare Earths* **2024**, *42* (5), 917–929. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.12.016>.
- (60) Dimitriou, C.; Psathas, P.; Solakidou, M.; Deligiannakis, Y. Advanced Flame Spray Pyrolysis (FSP) Technologies for Engineering Multifunctional Nanostructures and Nanodevices. *Nanomaterials* **2023**, *13* (23). <https://doi.org/10.3390/nano13233006>.
- (61) Ropp, R. C. Chapter 8 - Group 4 (Ti, Zr and Hf) Alkaline Earth Compounds. In *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*; Ropp, R. C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 653–700. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59550-8.00008-9>.
- (62) Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Cowell, A.B.; Knipmeyer, S.E.; Nguyen, A., Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 2-Aminoisobutyric Acid (2-Methylalanine), Acetic Acid, (4-Methyl-3-Penten-2-One), 4-Methylpent-1-Ene, 2,2'-Bis(Phenylthio)Propane, and Glycidyl Phenyl Ether (1,2-Epoxy-3-Phenoxypropane), *J. Chem. Eng. Data*, 1997, *42*, 1052-1066.

- (63) Zindrou, A.; Psathas, P.; Deligiannakis, Y. Flame Spray Pyrolysis Synthesis of Vo-Rich Nano-SrTiO₃-x. *Nanomaterials* **2024**, *14* (4). <https://doi.org/10.3390/nano14040346>.
- (64) William Lawrence Bragg. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-Rays. *Royal Society* **1913**, *89* (610). <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0083>.
- (65) Bhakar, A.; Srivastava, H.; Tiwari, P.; Rai, S. K. Bimodal Microstructural Characterization of Si Powder Using X-Ray Diffraction: The Role of Peak Shape. *Powder Diffr.* **2024**, *39* (3), 119–131. <https://doi.org/10.1017/S0885715624000216>.
- (66) Edwards, H. Modern Raman Spectroscopy—a Practical Approach. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (Cloth, Hb); 0 471 49794 0 (Pbk). *J. Raman Spectrosc. - J RAMAN SPECTROSC* **2005**, *36*, 835–835. <https://doi.org/10.1002/jrs.1320>.
- (67) Bumbrah, G. S.; Sharma, R. M. Raman Spectroscopy – Basic Principle, Instrumentation and Selected Applications for the Characterization of Drugs of Abuse. *Egypt. J. Forensic Sci.* **2016**, *6* (3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- (68) Jones, R. R.; Hooper, D. C.; Zhang, L.; Wolverson, D.; Valev, V. K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14* (1), 231. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>.
- (69) Vulchi, R. teja; Morgunov, V.; Junjuri, R.; Bocklitz, T. Artifacts and Anomalies in Raman Spectroscopy: A Review on Origins and Correction Procedures. *Molecules* **2024**, *29* (19). <https://doi.org/10.3390/molecules29194748>.
- (70) Zindrou, A. DEVELOPMENT OF HETEROSTRUCTURED CATALYTIC-SUBOXIDES WITH FLAME-SPRAY-PYROLYSIS TECHNOLOGY, Univeristy of Ioannina, 2025.
- (71) Deng, A.; Sun, Y.; Gao, Z.; Yang, S.; Liu, Y.; He, H.; Zhang, J.; Liu, S.; Sun, H.; Wang, S. Internal Electric Field in Carbon Nitride-Based Heterojunctions for Photocatalysis. *Nano Energy* **2023**, *108*, 108228. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108228>.
- (72) McColl, K.; Corà, F. Mg²⁺ Storage and Mobility in Anatase TiO₂: The Role of Frustrated Coordination. *J Mater Chem A* **2019**, *7* (8), 3704–3713. <https://doi.org/10.1039/C8TA09939A>.
- (73) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (74) Zhang, Z.; Yates, J. T. Jr. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (10), 5520–5551. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>.
- (75) Johan, M. R.; Suan, M. S. M.; Hawari, N. L.; Ching, H. A. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6* (12), 6094–6104. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19665-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19665-9).
- (76) Papadas, I. T.; Kosma, C.; Deligiannakis, Y. Ternary [Al₂O₃–Electrolyte–Cu²⁺] Species: EPR Spectroscopy and Surface Complexation Modeling. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *339* (1), 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.008>.
- (77) Theofanous, A.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M. Hybrids of Gallic Acid@SiO₂ and Hyaluronic-Acid Counterparts@SiO₂ against Hydroxyl (●OH) Radicals Studied by EPR: A Comparative Study vs Their Antioxidant Hydrogen Atom Transfer Activity. *Langmuir* **2024**, *40* (50), 26412–26424. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02760>.
- (78) Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1986. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4075-8_11.
- (79) Roessler, M. M.; Salvadori, E. Principles and Applications of EPR Spectroscopy in the Chemical Sciences. *Chem Soc Rev* **2018**, *47* (8), 2534–2553. <https://doi.org/10.1039/C6CS00565A>.

- (80) Malik, A. K.; Kumar, R.; Heena. Spectroscopy: Types. In *Encyclopedia of Food and Health*; Caballero, B., Finglas, P. M., Toldrá, F., Eds.; Academic Press: Oxford, 2016; pp 64–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00643-7>.
- (81) HARRIMAN, J. E. CHAPTER 0 - REVIEW OF ELEMENTARY ELECTRON SPIN RESONANCE. In *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*; HARRIMAN, J. E., Ed.; Physical Chemistry: A Series of Monographs; Academic Press, 1978; Vol. 37, pp 1–13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-326350-6.50006-1>.
- (82) Freitag, R.; Conradie, J. Understanding the Jahn–Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(β -Diketonato)₃ Complex. *J. Chem. Educ.* **2013**, 90 (12), 1692–1696. <https://doi.org/10.1021/ed400370p>.
- (83) Peisach, J.; Blumberg, W. E. Structural Implications Derived from the Analysis of Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Natural and Artificial Copper Proteins. *Arch. Biochem. Biophys.* **1974**, 165 (2), 691–708. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(74\)90298-7](https://doi.org/10.1016/0003-9861(74)90298-7).
- (84) Crichton, R. R. Chapter 2 - Basic Coordination Chemistry for Biologists. In *Biological Inorganic Chemistry (Second Edition)*; Crichton, R. R., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 21–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53782-9.00002-4>.
- (85) Godiksen, A.; Vennestrøm, P. N. R.; Rasmussen, S. B.; Mossin, S. Identification and Quantification of Copper Sites in Zeolites by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *Top. Catal.* **2017**, 60 (1), 13–29. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0731-7>.
- (86) Bennett, B.; Kowalski, J. M. EPR Methods for Biological Cu(II): L-Band CW and NARS. *Methods Enzymol.* **2015**, 563, 341–361.
- (87) Clayton, J. A.; Keller, K.; Qi, M.; Wegner, J.; Koch, V.; Hintz, H.; Godt, A.; Han, S.; Jeschke, G.; Sherwin, M. S.; Yulikov, M. Quantitative Analysis of Zero-Field Splitting Parameter Distributions in Gd(III) Complexes. *Phys Chem Chem Phys* **2018**, 20 (15), 10470–10492. <https://doi.org/10.1039/C7CP08507A>.
- (88) Cao, X.; Prozorov, R.; Koltypin, Yu.; Kataby, G.; Felner, I.; Gedanken, A. Synthesis of Pure Amorphous Fe₂O₃. *J. Mater. Res.* **1997**, 12 (2), 402–406. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0058>.
- (89) Katsumata, K.; Okayasu, Y.; Matsushita, N.; Okada, K. Crystal-Face Dependence of Photoinduced Hydrophilic Conversion on SrTiO₃ Surfaces. *Chem. Lett.* **2013**, 42 (6), 618–620. <https://doi.org/10.1246/cl.130115>.
- (90) Abd Elkodous, M.; El-Khawaga, A. M.; Abouelela, M. M.; Abdel Maksoud, M. I. A. Cocatalyst Loaded Al-SrTiO₃ Cubes for Congo Red Dye Photo-Degradation under Wide Range of Light. *Sci. Rep.* **2023**, 13 (1), 6331. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33249-1>.
- (91) Townsend, T. K.; Browning, N. D.; Osterloh, F. E. Nanoscale Strontium Titanate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Nano* **2012**, 6 (8), 7420–7426. <https://doi.org/10.1021/nn302647u>.
- (92) Adeyemi, A. N.; Venkatesh, A.; Xiao, C.; Zhao, Z.; Li, Y.; Cox, T.; Jing, D.; Rossini, A. J.; Osterloh, F. E.; Zaikina, J. V. Synthesis of SrTiO₃ and Al-Doped SrTiO₃ via the Deep Eutectic Solvent Route. *Mater Adv* **2022**, 3 (11), 4736–4747. <https://doi.org/10.1039/D2MA00404F>.
- (93) Ham, Y.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Moriya, Y.; Sakata, Y.; Yamakata, A.; Kubota, J.; Domen, K. Flux-Mediated Doping of SrTiO₃ Photocatalysts for Efficient Overall Water Splitting. *J Mater Chem A* **2016**, 4 (8), 3027–3033. <https://doi.org/10.1039/C5TA04843E>.
- (94) Espitia, M. P.; Duarte-Moller, J. A.; López-Gallardo, J. A.; Ochoa-Lara, M. T. Optoelectronic Properties in CuO Nanofibers, Pure and Doped with Mn. *Results Phys.* **2025**, 72, 108208. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2025.108208>.
- (95) Wang, H.; Tam, F.; Grady, N. K.; Halas, N. J. Cu Nanoshells: Effects of Interband Transitions on the Nanoparticle Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (39), 18218–18222. <https://doi.org/10.1021/jp053863t>.
- (96) Abd Elkodous, M.; El-Khawaga, A. M.; Abouelela, M. M.; Abdel Maksoud, M. I. A. Cocatalyst Loaded Al-SrTiO₃ Cubes for Congo Red Dye Photo-Degradation under Wide Range of Light. *Sci. Rep.* **2023**, 13 (1), 6331. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33249-1>.

- (97) Tenne, D. A.; Farrar, A. K.; Brooks, C. M.; Heeg, T.; Schubert, J.; Jang, H. W.; Bark, C. W.; Folkman, C. M.; Eom, C. B.; Schlom, D. G. Ferroelectricity in Nonstoichiometric SrTiO₃ Films Studied by Ultraviolet Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97 (14), 142901. <https://doi.org/10.1063/1.3499273>.
- (98) Yu-Lei, D.; Guang, C.; Ming-Sheng, Z.; Sen-Zu, Y. Phonon Characteristics of Polycrystalline Cubic SrTiO₃ Thin Films. *Chin. Phys. Lett.* **2003**, 20 (9), 1561. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/20/9/344>.
- (99) Depablos-Rivera, O.; Martínez, A.; Rodil, S. E. Interpretation of the Raman Spectra of Bismuth Oxide Thin Films Presenting Different Crystallographic Phases. *J. Alloys Compd.* **2021**, 853, 157245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157245>.
- (100) Trabelsi, H.; Bejar, M.; Dhahri, E.; Graça, M. P. F.; Valente, M. A.; Soares, M. J.; Sobolev, N. A. Raman, EPR and Ethanol Sensing Properties of Oxygen-Vacancies SrTiO₃- δ Compounds. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 426, 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.128>.
- (101) Zhang, X.; Li, Z.; Zeng, B.; Li, C.; Han, H. EPR Study of Charge Separation Associated States and Reversibility of Surface Bound Superoxide Radicals in SrTiO₃ Photocatalyst. *J. Energy Chem.* **2022**, 70, 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.038>.
- (102) Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C. Photoinduced Hole Transfer from Titanium Dioxide to Methanol Molecules in Aqueous Solution Studied by Electron Paramagnetic Resonance. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (50), 13284–13288. <https://doi.org/10.1021/j100152a036>.
- (103) Ma, T.; Jacobs, R.; Booske, J.; Morgan, D. Understanding the Interplay of Surface Structure and Work Function in Oxides: A Case Study on SrTiO₃. *APL Mater.* **2020**, 8 (7), 071110. <https://doi.org/10.1063/1.5143325>.
- (104) Hahn, Y. B.; Kim, D. O. Structural and Electrical Properties of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17 (4), 1982–1986. <https://doi.org/10.1116/1.581714>.
- (105) Deuermeier, J.; Liu, H.; Rapenne, L.; Calmeiro, T.; Renou, G.; Martins, R.; Muñoz-Rojas, D.; Fortunato, E. Visualization of Nanocrystalline CuO in the Grain Boundaries of Cu₂O Thin Films and Effect on Band Bending and Film Resistivity. *APL Mater.* **2018**, 6 (9), 096103. <https://doi.org/10.1063/1.5042046>.
- (106) Li, C.; Zhang, J.; Liu, K. A New Method of Enhancing Photoelectrochemical Characteristics of Bi/Bi₂O₃ Electrode for Hydrogen Generation via Water Splitting. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7 (6), 5028–5034. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19601-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19601-5).
- (107) Adeyemi, A. N.; Venkatesh, A.; Xiao, C.; Zhao, Z.; Li, Y.; Cox, T.; Jing, D.; Rossini, A. J.; Osterloh, F. E.; Zaikina, J. V. Synthesis of SrTiO₃ and Al-Doped SrTiO₃ via the Deep Eutectic Solvent Route. *Mater Adv* **2022**, 3 (11), 4736–4747. <https://doi.org/10.1039/D2MA00404F>.
- (108) Ham, Y.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Moriya, Y.; Sakata, Y.; Yamakata, A.; Kubota, J.; Domen, K. Flux-Mediated Doping of SrTiO₃ Photocatalysts for Efficient Overall Water Splitting. *J Mater Chem A* **2016**, 4 (8), 3027–3033. <https://doi.org/10.1039/C5TA04843E>.
- (109) Wang, S.; Teramura, K.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T. Effective Driving of Ag-Loaded and Al-Doped SrTiO₃ under Irradiation at $\lambda > 300$ nm for the Photocatalytic Conversion of CO₂ by H₂O. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (2), 1468–1475. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01927>.
- (110) Chiang, T. H.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Takata, T.; Katayama, M.; Minegishi, T.; Domen, K. Efficient Photocatalytic Water Splitting Using Al-Doped SrTiO₃ Coloaded with Molybdenum Oxide and Rhodium–Chromium Oxide. *ACS Catal.* **2018**, 8 (4), 2782–2788. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04264>.
- (111) Caravaca, A.; Daly, H.; Smith, M.; Mills, A.; Chansai, S.; Hardacre, C. Continuous Flow Gas Phase Photoreforming of Methanol at Elevated Reaction Temperatures Sensitised by Pt/TiO₂. *React Chem Eng* **2016**, 1 (6), 649–657. <https://doi.org/10.1039/C6RE00140H>.

- (112) Deitermann, M.; Haver, Y.; Mei, B. T.; Muhler, M. The Influence of the Reaction Conditions on the Photocatalytic Gas-Phase Conversion of Methanol with Water Vapor over Pt/SrTiO₃ in a Continuously Operated Flow Reactor. *Adv. Sustain. Syst.* **2024**, 8 (2), 2300329. <https://doi.org/10.1002/adsu.202300329>.
- (113) Tikhonov, A. P.; Sorokina, O. N.; Kovarskii, A. L.; Solomatin, A. P.; Afonin, A. V.; Sinitsa, P. P. EPR Analysis of Copper Particles in Aqueous Systems. *Colloid J.* **2006**, 68 (1), 93–97. <https://doi.org/10.1134/S1061933X06010121>.