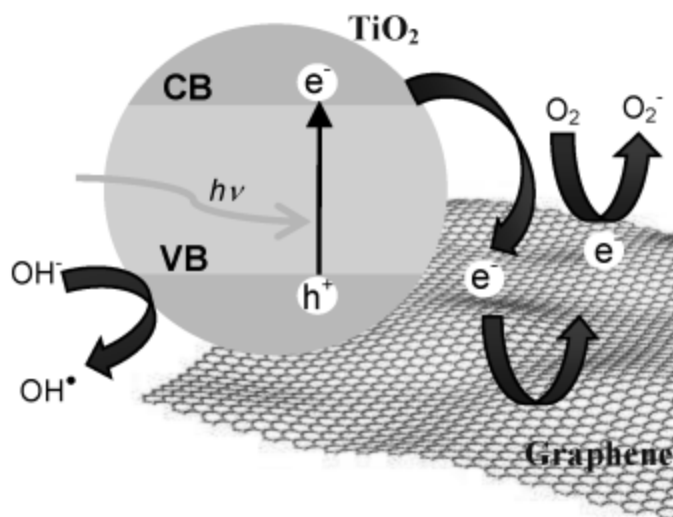




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παρασκευή σύνθετων καταλυτών γραφενίου/ TiO_2 και μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητάς τους για την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου



Διπλωματική εργασία
Αριστοτέλης Τράπαλης

Επίβλεψη
Δ. Δημοστίκαλη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2014

Πρόλογος

Το παρόν κείμενο αποτελεί τη Διπλωματική Εργασία που εκπονήθηκε κατά το 10^ο Ακαδημαϊκό Εξάμηνο των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εργασία υπάγεται στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών και πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Δ. Δημοτίκαλη κατά το εαρινό εξάμηνο του Ακαδημαϊκού Έτους 2013-2014. Το πειραματικό μέρος της εργασίας έγινε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» με υπεύθυνο τον Δρ. Α. Σπηλιώτη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Δ. Δημοτίκαλη και τον Δρ. Α. Σπηλιώτη για την επίβλεψη, τη καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρήχαν κατά την εκπόνηση και τη συγγραφή της Διπλωματικής Εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τις Δρ. Τ. Γιαννακοπούλου και Δρ. Ν. Τοντόροβα για τη συμβολή και καθοδήγησή τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου, τον αδερφό μου και μερικούς στενούς φίλους και συμφοιτητές μου για την συμπαράστασή τους κατά την συγγραφή του κειμένου.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	5
Abstract.....	6
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1. Ατμοσφαιρική ρύπανση και στοιχεία φωτοκατάλυσης.....	7
1.1. Ατμοσφαιρική ρύπανση	7
1.1.1. Αέριοι ρύποι και αιωρούμενα σωματίδια	8
1.1.2. Πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα	8
1.2. Φωτοκατάλυση	9
1.2.1. Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών	10
1.2.2. Διοξείδιο του Τιτανίου.....	14
1.3. Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.....	16
1.3.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO από το TiO ₂	18
1.3.2. Μηχανισμοί βελτίωσης της απόδοσης του TiO ₂	20
2. Φυλλόμορφα υλικά και μέθοδοι αποφλοίωσης	21
2.1. Μηχανική αποφλοίωση.....	24
2.2. Χημική αποφλοίωση	25
2.2.1. Διασπορά φυλλόμορφων υλικών σε οργανικούς διαλύτες.....	26
2.2.2. Τροποποίηση των φυλλόμορφων υλικών και διασπορά σε νερό	26
2.3. Χημική εναπόθεση ατμών	30
2.3.1. Ετεροδομές δισδιάστατων υλικών	31
3. Γραφένιο και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	31
3.1. Ηλεκτρονική δομή και υβριδισμοί του άνθρακα	31
3.2. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα	33
3.2.1. Διαμάντι	33
3.2.2. Γραφίτης	34
3.2.3. Φουλερένιο	35
3.2.4. Νανοσωλήνες άνθρακα.....	36
3.2.5. Γραφένιο	36
3.3. Εφαρμογές του γραφενίου	40
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42
1. Πειραματικές τεχνικές.....	44
1.1. Οξείδωση του γραφίτη με τη μέθοδο του Hummers και διασπορά σε νερό.....	44

1.2. Αποφλοίωση του γραφίτη σε διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών	46
1.3. Παρασκευή TiO ₂ και σύνθετων καταλυτών γραφενίου/TiO ₂	48
2. Αναλυτικές τεχνικές και διατάξεις	51
2.1. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)	51
2.2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis Spectroscopy).....	53
2.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)	57
2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκόπια Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	58
2.5. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου	60
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	63
1. Περίθλαση ακτίνων X.....	63
1.1. Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφίτη	63
1.2. Χαρακτηρισμός υλικών TiO ₂ και των σύνθετων καταλυτών G/TiO ₂ και GO/TiO ₂	64
2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.....	66
2.1. Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis	67
2.2. Χαρακτηρισμός αιωρημάτων γραφενίου με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis	69
2.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων TiO ₂ με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS)	70
3. Φασματοσκοπία Raman	73
3.1. Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφίτη.....	74
3.2. Χαρακτηρισμός αιωρημάτων γραφενίου	75
3.3. Χαρακτηρισμός υλικών TiO ₂ και των σύνθετων G/TiO ₂ και GO/TiO ₂	77
4. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	80
4.1. Μορφολογία γραφίτη, οξειδίου του γραφίτη και φιλμ γραφενίου	80
4.2. Μορφολογία υλικών TiO ₂ και των σύνθετων G/TiO ₂ και GO/TiO ₂	81
5. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα	85
5.1. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε υπεριώδη ακτινοβολία.....	85
5.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε ορατή ακτινοβολία	88
Συμπεράσματα.....	94
Προοπτικές έρευνας	96
Κατάλογος Συντομογραφιών	97
Κατάλογος Σχημάτων.....	98
Κατάλογος Πινάκων	103
Βιβλιογραφία	104

Περίληψη

Ο σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της τιτανίας με υλικά γραφενίου και η επίδραση που έχει στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των NO_x . Η τιτανία (TiO_2) είναι ένας από τους κυρίαρχους φωτοκαταλύτες και χρησιμοποιείται τόσο για την οξείδωση υγρών όσο και αέριων ρύπων. Η εφαρμογή των τεχνικών φωτοκατάλυσης σε εμπορικά προϊόντα είναι σημαντική επειδή μπορεί να περιορίσει το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αξιοποιώντας μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, την ηλιακή ενέργεια. Επίσης, η ικανότητα αντιμετώπισης τόσο της ανθρωπογενούς όσο και της φυσικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι απαραίτητη για την διατήρηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα η οποία ανακαλύφθηκε το 2004 και αποτελεί ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων του. Το γραφένιο παρασκευάζεται με την αποφλοίωση του γραφίτη ο οποίος έχει φυλλόμορφη δομή. Διάφορες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για την αποφλοίωση φυλλόμορφων υλικών (μηχανική, χημική αποφλοίωση) εξετάζονται συνοπτικά.

Για το πειραματικό μέρος της εργασίας παρασκευάστηκαν υλικά γραφενίου και σύνθετοι φωτοκαταλύτες γραφενίου/τιτανίας τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή τους και τη φωτοκαταλυτική τους δράση για την οξείδωση των NO_x . Από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού εκτιμάται ο βαθμός αποφλοίωσης του γραφίτη σε κάθε υλικό. Από τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων γίνεται αντιληπτή η αλληλεπίδραση των φύλλων γραφενίου και των σωματιδίων τιτανίας και κυρίως των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του γραφενίου το οποίο προάγει τον μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO μέσω της αγωγής των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων από τη τιτανία σε αυτό. Επίσης από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα παρατηρείται μία τάση προσρόφησης των μορίων NO_2 στα υλικά γραφενίου.

Λέξεις κλειδιά: φωτοκατάλυση, απομάκρυνση NO_x , τιτανία, γραφένιο, φυλλόμορφα υλικά, αποφλοίωση

Abstract

The present study investigates the interaction between titania particles and graphene materials and its effect on its efficiency for the photocatalytic degradation of NO_x . Titania (TiO_2) is a leading photocatalytic material and has been used for the degradation of both liquid and gas pollutants. The application of photocatalytic techniques in commercial products is important as it can limit the effects of air pollution by utilizing a renewable source of energy, sun light. In addition, the ability to combat air pollution, whether anthropogenic or natural is crucial to the preservation of air quality. Graphene is a carbon allotrope which was discovered in 2004 and has attracted a great deal of scientific interest due to its excellent electrical, mechanical and optical properties. Graphene is prepared by exfoliation of graphite which is a layered material. Several methods that have been developed for the exfoliation of layered materials are also presented (mechanical, chemical exfoliation).

The experimental part of this work describes the preparation of graphene materials and graphene/titania composite photocatalysts. The structure and photocatalytic efficiency of the prepared materials and photocatalysts was characterized using a variety of methods. The degree of exfoliation of graphene materials is determined by the results. The photocatalytic experiments display the interaction between titania particles and graphene sheets. Due to its electrical conductivity, graphene assists the photocatalytic oxidation of NO by attracting photogenerated electrons from the surface of titania particles. The photocatalytic experiments also display a trend of NO_2 adsorption on graphene materials.

Keywords: photocatalysis, NO_x removal, titania, graphene, layered materials, exfoliation

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ατμοσφαιρική ρύπανση και στοιχεία φωτοκατάλυσης

1.1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

Ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται η παρουσία ορισμένων ουσιών, ή ρύπων, στην ατμόσφαιρα οι οποίοι σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν επιβλαβείς για το περιβάλλον. Για παράδειγμα, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να επηρεάσει τη σύσταση της καλλιεργήσιμης και μη γης, την οξύτητα επιφανειακών υδάτων και την υγεία των οργανισμών (φυτών, ζώων και ανθρώπων) μιας περιοχής. Η βιομηχανική επανάσταση δημιούργησε πολλές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης και ρύπανσης των υδάτων. Η προστασία της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, όμως, δεν απασχολούσε ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα, πριν την εμφάνιση των πρώτων συμπτωμάτων ρύπανσης, όπως η μεγάλη αιθαλομίχλη του 1952 στο Λονδίνο^[1]. Μία φωτογραφία από αυτό το ιστορικό περιστατικό παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1: Φωτογραφία από το περιστατικό αιθαλομίχλης στο Λονδίνο το 1952^[1].

Το περιστατικό της αιθαλομίχλης του 1952 οφειλόταν σε αέριους ρύπους κυρίως από τη χρήση του άνθρακα, οι οποίοι σχημάτισαν μία πυκνή ομίχλη περιορίζοντας σημαντικά τα επίπεδα ορατότητας. Διήρκεσε πέντε μέρες (5-9 Δεκεμβρίου) και προκάλεσε 4000 πρόωρους θανάτους τις πρώτες τέσσερις μέρες, με ακόμη 100.000 αρρώστους με αναπνευστικά προβλήματα^[2]. Αυτό και άλλα παρόμοια συμβάντα σε άλλες περιοχές της Γης, είχαν ως αποτέλεσμα τη κινητοποίηση των οργανισμών υγείας

και των κυβερνήσεων. Τα τελευταία 60 χρόνια γίνεται εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης των ατμοσφαιρικών ρύπων στο περιβάλλον με σκοπό τη διατήρηση του σε επίπεδα όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο φυσικό περιβάλλον, χωρίς, δηλαδή, την επίδραση ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

1.1.1. Αέριοι ρύποι και αιωρούμενα σωματίδια

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διακρίνονται σε αέριους ρύπους και αιωρούμενα σωματίδια. Οι αέριοι ρύποι περιλαμβάνουν αέρια τα οποία αποτελούνται από διακριτά μόρια ενώ τα αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται σε υγρή ή στερεή φάση και αποτελούνται συνήθως από μια συνάθροιση διαφορετικών μορίων από διάφορες πηγές^[3]. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν συνήθως διάμετρο από 0,1 έως 10 μm, με περισσότερο επικίνδυνα αυτά της μικρότερης διαμέτρου, λόγω της ικανότητάς τους να διεισδύσουν στο αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διακρίνονται επίσης σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Πρωτογενείς ρύποι είναι αυτοί που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα με απευθείας εκπομπή τους από κάποια φυσική ή ανθρώπινη δραστηριότητα, πχ. CO, SO₂, NO. Δευτερογενείς ρύποι είναι αυτοί που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων άλλων ρύπων ή συστατικών της ατμόσφαιρας, πχ. O₃ ή NO₂.

1.1.2. Πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα

Για την διασφάλιση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα έχουν θεσπισθεί πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα, τα οποία καθορίζονται και αναπροσαρμόζονται από τις κυβερνήσεις των χωρών αλλά και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας^[4]. Τα πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα είναι θεσμοθετημένες ή προτεινόμενες οριακές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων για διάφορα χρονικά διαστήματα (1, 8, 24 ώρες, 1 έτος). Διακρίνονται σε οριακές τιμές, όρια ενημέρωσης και όρια συναγερμού, ανάλογα με το επίπεδο του κινδύνου τους για την ανθρώπινη υγεία. Ο **Πίνακας 1** καταγράφει μερικούς από τους κυριότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους και τη προέλευση τους. Αναγράφεται επίσης η οριακή μέση τιμή συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα για ορισμένα χρονικά διαστήματα, όπως έχουν διαμορφωθεί από οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Εκτός από αυτούς τους αέριους ρύπους, σημαντικοί ρύποι είναι και ενώσεις από τις εξής ομάδες: υδρογονάνθρακες εκτός μεθανίου (non methane

hydrocarbons, NMHC), πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOC)^[3].

Πίνακας 1: Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι, η προέλευσή τους και η μέση οριακή τιμή συγκέντρωσής τους όπως καθορίζεται από οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Ρύπος	Προέλευση	Οριακή μέση τιμή (mg/m ³) ^a
H ₂ S	εκπέμπεται πρωτογενώς από ηφαίστεια	-
SO ₂	εκπέμπεται πρωτογενώς από ηφαίστεια, καύση ορυκτών καυσίμων, οξείδωση H ₂ S, οξείδωση διμεθυλοθειαιθέρα (DMS)	350 (1 ώρα) 125 (24 ώρες)
NO	καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας	-
NO ₂	εκπέμπεται πρωτογενώς από μηχανές εσωτερικής καύσης, οξείδωση του NO	200 (1 ώρα) 40 (1 έτος)
CO	ατελείς καύσεις ορυκτών καυσίμων (ιδιαίτερα σε μέσα μεταφοράς), ατελείς καύσεις βιομάζας, οξείδωση μεθανίου, οξείδωση NMHC, βιολογικές διαδικασίες	10.000 (8 ώρες)
O ₃	σχηματίζεται από το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα	120 (8 ώρες)

a. Πηγή: Comparison of the EU and US Air Quality Standards & Planning Requirements^[5].

Στα πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα δεν ορίζονται οριακές τιμές για όλους τους ρύπους αλλά κυρίως για τους περισσότερο επιβλαβείς^[5]. Για παράδειγμα, τα H₂S και NO οξειδώνονται σχετικά εύκολα από το O₃ της στρατόσφαιρας προς SO₂ και NO₂ τα οποία είναι επίσης επιβλαβή. Οριακές τιμές δεν ορίζονται για το NO και το H₂S αλλά μόνο για τα προϊόντα οξείδωσης τους: NO₂ και SO₂.

1.2. Φωτοκατάλυση

Κατάλυση είναι η επιτάχυνση του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης με την προσθήκη μίας εξωτερικής για την αντίδραση ένωσης (καταλύτης) η οποία συμμετέχει στην αντίδραση μόνο βοηθητικά (ή καταλυτικά) και όχι ως αντιδραστήριο. Οι καταλύτες δεν καταναλώνονται όπως τα αντιδραστήρια αλλά αναγεννούνται συνεχώς, ανάλογα σε

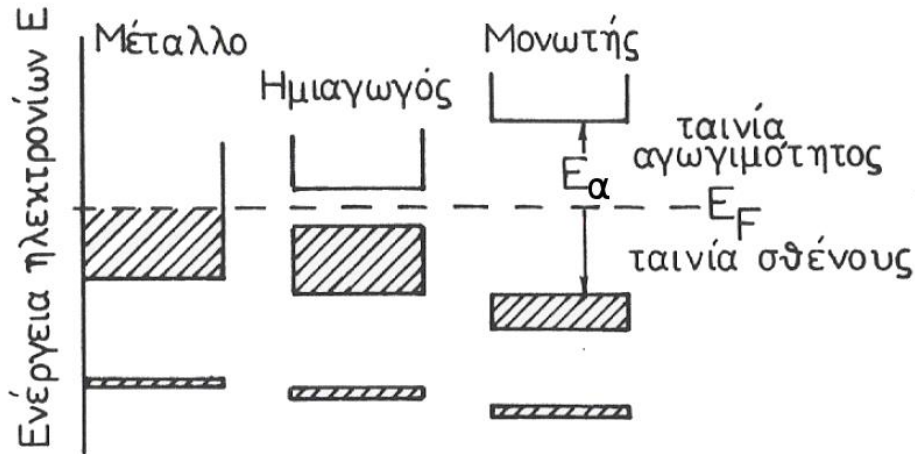
κάθε περίπτωση με τον μηχανισμό κατάλυσης. Σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις οι καταλύτες ενεργοποιούνται με τη βοήθεια θερμικής ενέργειας.

Η φωτοκατάλυση είναι η κατάλυση με την ειδοποιό διαφορά πως ο καταλύτης ενεργοποιείται υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Μία φωτοκαταλυτική αντίδραση λέγεται άμεση όταν η αρχική διέγερση πραγματοποιείται σε μόρια του καταλύτη, ενώ λέγεται ευαισθητοποιημένη ή φωτοευαισθητοποιημένη όταν η αρχική διέγερση πραγματοποιείται σε κάποιο προσροφημένο στον καταλύτη μόριο^[6]. Η φωτοκατάλυση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί επιτρέπει την διεξαγωγή αντιδράσεων σε συνθήκες δωματίου υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Στη φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί λόγω της ηλεκτρονιακής δομής τους, του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασής τους και επειδή γενικά απορροφούν ακτινοβολία.

1.2.1. Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών

Πολλά οξειδία μετάλλων είναι ημιαγωγοί και καταλύουν οξειδώσεις, αναγωγές, αφυδρογονώσεις, κυκλοποιήσεις και αποθειώσεις. Η δραστηκότητά τους οφείλεται στο ότι διαθέτουν ευκίνητα ηλεκτρόνια και θετικές οπές (έλλειψη ηλεκτρονίων), τα οποία μπορούν να ανταλλάσσουν με τα μόρια που αντιδρούν^[7]. Ο συσχετισμός της καταλυτικής δραστηκότητας με τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών καταλυτών ξεκίνησε από το 1928 με τις εργασίες των Ioffe, Roginskii και Schultz, και αποτελεί, ειδικά στη περίπτωση των ημιαγωγών, τη βάση της ηλεκτρονικής θεωρίας της κατάλυσης^[7]. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, το βραδύτερο στάδιο των αντιδράσεων που καταλύονται από ημιαγωγούς είναι η προσρόφηση των μορίων που αντιδρούν πάνω στην επιφάνεια των ημιαγωγών, η οποία γίνεται με μεταφορά ηλεκτρονίων από τα αντιδρώντα προς τον ημιαγωγό ή αντίστροφα.

Σύμφωνα με τη θεωρία ζωνών, σε έναν κρύσταλλο N ατόμων κάθε ατομική στάθμη ηλεκτρονίων διευρύνεται σε μία ζώνη ενέργειας η οποία περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ανταλλαγή ηλεκτρονίων που μπορεί να συμβαίνει σε μία κατάλυση εξαρτάται από τη ζώνη σθένους (valence band, VB), η οποία περιέχει τα ηλεκτρόνια σθένους, και τη ζώνη αγωγιμότητας (conductive band, CB), η οποία είναι η αμέσως επόμενη ζώνη ενέργειας^[7].



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε μέταλλα (αγωγοί), ημιαγωγούς και μονωτές^[8]. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές συμβολίζουν σε κάθε περίπτωση το μέρος της ταινίας σθένους το οποίο είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια.

Μία απεικόνιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2**. Στους αγωγούς ηλεκτρικού ρεύματος η ζώνη σθένους δεν είναι πλήρης και επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων προς τη κατεύθυνση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς και τους μονωτές η ζώνη σθένους είναι πλήρης και τα ηλεκτρόνια πρέπει να απορροφήσουν αρκετή ενέργεια για να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ορίζεται ως το ενεργειακό χάσμα (band gap) του υλικού, E_a , και η περιοχή μεταξύ των δύο ζωνών αποκαλείται συνήθως απαγορευμένη ζώνη, επειδή δε μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια σε αυτήν. Στους μονωτές η ενέργεια E_a είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να πάρει ένα ηλεκτρόνιο και έτσι είναι δύσκολο να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα E_a είναι μικρότερο, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας ή φωτονίων. Η μεταφορά αυτών των ηλεκτρονίων δημιουργεί θετικές οπές στη ζώνη σθένους (έλλειψη ηλεκτρονίων) οι οποίες επιτρέπουν την αγωγή του ρεύματος.

Ενέργεια και Στάθμη Fermi

Σε θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν η θερμική ενέργεια που μεταφέρεται από το περιβάλλον στα ηλεκτρόνια είναι μηδενική. Σύμφωνα με την αρχή του Pauli αυτό σημαίνει πως τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε όλο και υψηλότερες ενεργειακές

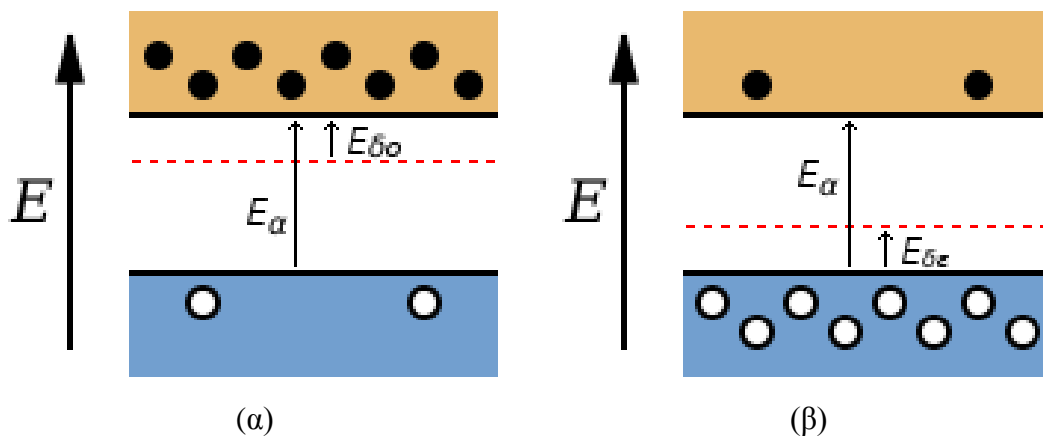
στάθμες. Η ανώτερη ενεργειακή στάθμη που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια στο απόλυτο μηδέν ορίζεται ως Ενέργεια Fermi (Fermi Energy). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες του απόλυτου μηδενός, τα ηλεκτρόνια δεν βρίσκονται σε συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη και επομένως η ενέργεια Fermi δεν μπορεί να ορισθεί με τον ίδιο τρόπο. Για αυτόν το λόγο ορίζεται ως Στάθμη Fermi, E_f (Fermi Level) η ενεργειακή στάθμη στην οποία υπάρχει 50% πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός. Σε ενεργειακές στάθμες με $E > E_f$ η πιθανότητα ύπαρξης ηλεκτρονίου είναι χαμηλότερη του 50% και επομένως θεωρούνται ελεύθερες. Αντίστοιχα, σε ενεργειακές στάθμες με $E < E_f$ η πιθανότητα ύπαρξης ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη του 50% και επομένως θεωρούνται πλήρεις. Στους αγωγούς η στάθμη Fermi βρίσκεται εντός της ζώνης σθένους, ενώ σε ημιαγωγούς και μονωτές βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.

Ημιαγωγοί τύπου p και n

Όταν υπάρχει στοιχειομετρία στον στοιχειώδη κρύσταλλο ενός ημιαγωγού και δεν υπάρχουν εξωτερικές προσθήκες ή ατέλειες τότε ο αριθμός των ηλεκτρονίων και των οπών που δημιουργούνται είναι ίσος και το υλικό λέγεται αυτοημιαγωγός (intrinsic semiconductor). Στους αυτοημιαγωγούς, και τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να μετακινηθούν στο υλικό υπό την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού. Αντίθετα, όταν δεν υπάρχει στοιχειομετρία στον κρύσταλλο (NiO, ZnO) ή όταν έχει γίνει κάποια εξωτερική προσθήκη στον ημιαγωγό (doping) η ισορροπία των ζευγών ηλεκτρονίων-οπής μεταβάλλεται και το υλικό αποκαλείται ημιαγωγός προσθήκης (extrinsic semiconductors)^[7].

Διακρίνονται δύο διαφορετικές περιπτώσεις ημιαγωγών προσθήκης: οι n-ημιαγωγοί και οι p-ημιαγωγοί. Στους n-ημιαγωγούς (n από το negative) παρατηρείται περίσσεια ηλεκτρονίων ενώ στους p-ημιαγωγούς (p από το positive) παρατηρείται περίσσεια θετικών οπών. Η συμπεριφορά ενός ημιαγωγού ως n-ημιαγωγός οφείλεται στην πρόσμιξη του με δότες ηλεκτρονίων (πχ. κάποιο άτομο μεγαλύτερου σθένους). Ως αποτέλεσμα εμφανίζεται μία ενδιάμεση στάθμη δότη ηλεκτρονίων ($E_{\delta o}$) η οποία είναι πλησιέστερα στην ζώνη αγωγιμότητας από ότι η στάθμη Fermi του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας ενέργεια $E_{\delta o} < E_a$ με αποτέλεσμα να δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων έναντι οπών

στην ημιαγωγό, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3α**. Αντίστοιχα, οι p-ημιαγωγοί σχηματίζονται όταν υπάρχει πρόσμιξη με κάποιον δέκτη ηλεκτρονίων (πχ. άτομο μικρότερου σθένους). Σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται μία ενδιάμεση στάθμη δέκτη ηλεκτρονίων η οποία βρίσκεται πλησιέστερα στην ζώνη σθένους από ότι η στάθμη Fermi του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους μεταπηδούν στην στάθμη δέκτη απορροφώντας ενέργεια $E_{\delta e} < E_{\alpha}$ με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία περίσσεια θετικών οπών στον καταλύτη όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3β**.



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε: (α) n-ημιαγωγούς και (β) p-ημιαγωγούς. Οι λευκοί κύκλοι συμβολίζουν τις οπές της ζώνης σθένους και οι μαύροι κύκλοι συμβολίζουν τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ οι κόκκινες γραμμές τις ενδιάμεσες στάθμες δότη και δέκτη που δημιουργούνται.

Η αγωγή ρεύματος, ή η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ χημικών ειδών στη περίπτωση της κατάλυσης, γίνεται με τα ηλεκτρόνια που ανυψώνονται στη ζώνη αγωγιμότητας των n-ημιαγωγών ή με τις θετικές οπές που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους των p-ημιαγωγών. Επίσης, στους n-ημιαγωγούς η στάθμη Fermi μετατοπίζεται από το μέσο της απαγορευμένης ζώνης σε μία ενεργειακή στάθμη μεταξύ της ενεργειακής στάθμης δότη ηλεκτρονίων και της ζώνης αγωγιμότητας. Αντίστοιχα, στους p-ημιαγωγούς η στάθμη Fermi μετατοπίζεται σε μία ενεργειακή στάθμη μεταξύ της ζώνης σθένους και της στάθμης δέκτη των ηλεκτρονίων^[7]. Ο **Πίνακας 2** καταγράφει τα ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών.

Πίνακας 2: Ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών σε υδατικούς ηλεκτρολύτες με pH = 0.

Ημιαγωγός	Ενεργειακό Χάσμα (eV)	Ημιαγωγός	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
GaP	2,2	TiO ₂	3,0
ZrO ₂	5,0	Nb ₂ O ₅	3,4
Si	1,1	ZnO	3,2
CdS	2,5	Fe ₂ O ₃	2,2
CdSe	1,7	WO ₃	2,5
SrTiO ₃	3,2	SnO ₂	3,5

Πηγή: A. Fujishima, K. Hashimoto, "TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications"^[9].

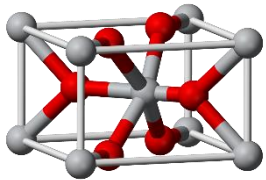
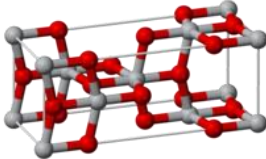
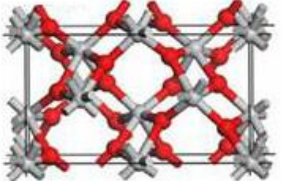
1.2.2. Διοξείδιο του Τιτανίου

Ένας από τους κυρίαρχους φωτοκαταλύτες είναι το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτανία, TiO₂. Σκόνες TiO₂ χρησιμοποιούνται για το λευκό τους χρώμα από την αρχαιότητα, και είναι γνωστό ότι είναι χημικά σταθερές και αβλαβείς για τον άνθρωπο^[9, 10]. Το TiO₂ διεγείρεται από μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και γενικά δεν απορροφά στο φάσμα του ορατού. Η δραστηριότητά του στην ηλιακή ακτινοβολία είναι δυνατή επειδή μέρος αυτής είναι και κάποια μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτό το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό από τη φθορά υφασμάτων και χρωμάτων, τα οποία περιέχουν TiO₂, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (E. Keidel, 1929). Η δράση του TiO₂ μελετάται επιστημονικά από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα (C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, 1938^[11]) αλλά ο όρος "φωτοκαταλύτης" δεν χρησιμοποιήθηκε μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '70, όταν οι A. Fujishima και K. Honda μελέτησαν την ηλεκτροχημική φωτόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο TiO₂^[12]. Από τότε, έχουν επίσης μελετηθεί η φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ και οι φωτοκαταλυτικές και υδροφιλικές ιδιότητες λεπτών υμενίων TiO₂.

Το TiO₂ απαντά στη φύση σε τρία κυρίως ορυκτά με ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή. Ο Πίνακας 3 καταγράφει τις κυριότερες κρυσταλλικές μορφές του TiO₂. Αυτές είναι ο ανατάσης και το ρουτήλιο τα οποία έχουν τετραγωνικό σύστημα, και ο μπρουκίτης με ορθορομβικό σύστημα. Το TiO₂

είναι ένας n-ημιαγωγός επειδή στο κρυσταλλικό του πλέγμα υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνου.

Πίνακας 3: Οι κυριότερες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 .

Μορφή	Κρυσταλλικό σύστημα	Απεικόνιση ^a
ρουτίλιο	τετραγωνικό	
ανατάσης	τετραγωνικό	
μπρουκίτης	ορθορομβικό	

a: Οι λευκές σφαίρες συμβολίζουν άτομα τιτανίου και οι κόκκινες άτομα οξυγόνου.

Η κάθε μορφή του TiO_2 διαφέρει όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητές του. Συγκεκριμένα, η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική^[13], κάτι το οποίο σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια, το πορώδες, το μέγεθος των σωματιδίων και την ικανοποιητική προσρόφιση οξυγόνου, ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στην κρυσταλλική του δομή. Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση του ανατάση σε σχέση με το ρουτίλιο σχετίζεται επίσης με τη στάθμη Fermi, η οποία είναι κατά 0,1 eV υψηλότερη στη περίπτωση του ανατάση με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια του ανατάση να μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας μικρότερη ενέργεια. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3,23 eV, έναντι 3,02 eV του ρουτιλίου. Με βάση αυτές τις τιμές προκύπτουν τα αντίστοιχα βέλτιστα μήκη κύματος ακτινοβολίας τα οποία μπορούν να ενεργοποιήσουν τη κάθε μορφή τα οποία είναι 385 nm και 410 nm για τον ανατάση και το ρουτίλιο αντίστοιχα, τα οποία βρίσκονται στα όρια της υπεριώδους και της ορατής ακτινοβολίας.

1.3. Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

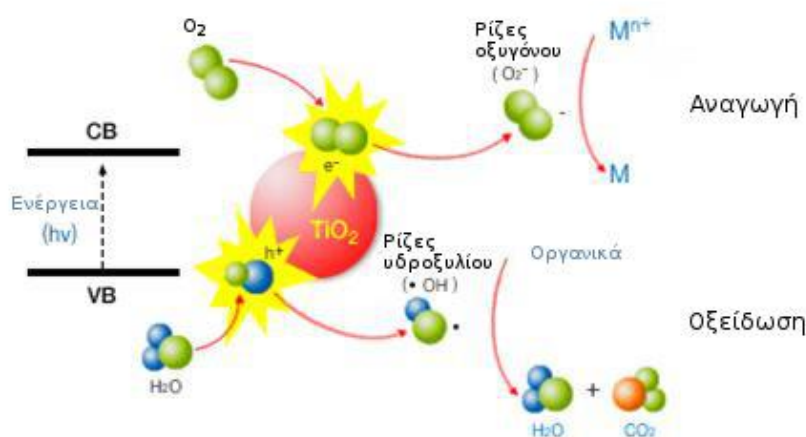
Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με φωτόνια ενέργειας $h\nu$ ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος E_a ενός φωτοκαταλύτη προσπίπτει στην επιφάνειά του, ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους του διεγείρονται και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Με αυτό το τρόπο δημιουργείται ένα ζεύγος θετικής οπής (p^+) στη ζώνη σθένους και ενός ηλεκτρονίου (e^-) στην ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια και οι θετικές οπές κινούνται στην επιφάνεια του ημιαγωγού μεταφέροντας φορτίο σε μόρια τα οποία έχουν προσροφηθεί σε αυτόν (πχ. O_2 , H_2O , οργανικά μόρια). Αυτός ο γενικός μηχανισμός μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί με τις αντιδράσεις (I-1)-(I-5)^[6].



Όταν κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων η αναγωγή της αντίδρασης (I-2) και οι οξειδώσεις των (I-3) και (I-4) δεν γίνονται με τον ίδιο ρυθμό, συσσωρεύονται ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, προκαλώντας εντέλει τον συνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίων-θετικών οπών με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Το φαινόμενο συνδυασμού οπών-ηλεκτρονίων είναι ανεπιθύμητο για μία αντίδραση φωτοκατάλυσης επειδή καθυστερεί τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής και μειώνει πρακτικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

Η αναγωγή και η οξείδωση στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει με δύο μηχανισμούς^[14]. Στη πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια και οι θετικές οπές ανάγουν και οξειδώνουν μόρια τα οποία είναι απευθείας προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Στην δεύτερη περίπτωση η αναγωγή και η οξείδωση γίνονται μέσω δραστικών ριζών O_2^- και OH^\cdot οι οποίες σχηματίζονται με την μεταφορά των φορτίων του ημιαγωγού σε μόρια νερού και οξυγόνου τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού από το περιβάλλον του. Η διεξαγωγή του δεύτερου μηχανισμού υποστηρίζεται πως είναι επικρατέστερη σε περιβάλλον O_2 και

νερού/υγρασίας, και επηρεάζει άμεσα την απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης καθώς δεσμεύει τα ηλεκτρόνια και τις οπές που δημιουργούνται με τη διέγερση του φωτοκαταλύτη, αποτρέποντας τον συνδυασμό τους^[14]. Μία σχηματική απεικόνιση αυτού του μηχανισμού παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4**. Σε κάθε περίπτωση, ο βαθμός προσρόφησης των ρύπων και οξυγόνου ή νερού στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά τον μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Οι στερεοί ημιαγωγοί είναι ιδανικοί για τη διεξαγωγή φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων επειδή επιτρέπουν την προσρόφηση μορίων στην επιφάνειά τους τα οποία οξειδώνονται και ανάγονται από τις θετικές οπές και τα ηλεκτρόνια που παράγονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας.



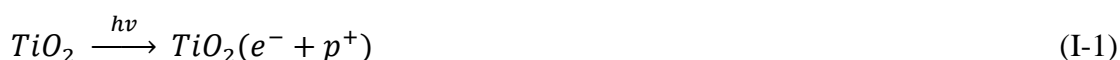
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξείδωσης οργανικού ρύπου παρουσία διοξειδίου του τιτανίου^[15].

Ο μηχανισμός και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης εξαρτάται και επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως το είδος του καταλύτη και η προσπίπτουσα ακτινοβολία, η θερμοκρασία και το pH του περιβάλλοντος, οι συγκεντρώσεις του καταλύτη και του ρύπου, η παρουσία οξυγόνου και η απενεργοποίηση του καταλύτη. Αρχικά, το είδος του φωτοκαταλύτη σε συνδυασμό με την προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες. Το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη καθορίζει τα μήκη κύματος τα οποία απορροφά για τη δημιουργία ηλεκτρονίων-οπών (πχ. υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία). Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα ενός καταλύτη χρειάζεται ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος για την ενεργοποίησή του. Επίσης, ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να επηρεαστεί από τις ποσότητες του καταλύτη αλλά και του ρύπου. Η

φωτοκαταλυτική οξείδωση εξαρτάται από την δημιουργία ενεργών κέντρων στον φωτοκαταλύτη και την προσρόφηση γειτονικών μορίων σε αυτά^[15]. Αν η ποσότητα του ρύπου είναι πολύ υψηλή σε σχέση με την ποσότητα του καταλύτη, μπορεί να υπάρξει παρεμπόδιση των ενεργών κέντρων του καταλύτη από ιόντα του ρύπου και μείωση της απόδοσής του. Ομοίως, η παρουσία O₂ στο περιβάλλον της φωτοκατάλυσης είναι σημαντική καθώς μπορεί να εμποδίσει τον συνδυασμό οπών-ηλεκτρονίων με τη δημιουργία δραστικών ριζών O₂⁻. Τέλος, ανάλογα με τον καταλύτη και τον ρύπο, μπορεί να παρατηρείται σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, η οποία οφείλεται στην παραγωγή και προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία εμποδίζουν την προσρόφηση άλλων μορίων^[16].

1.3.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO από το TiO₂

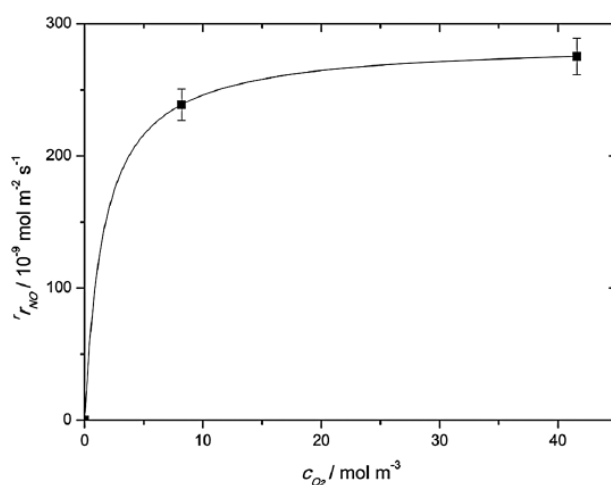
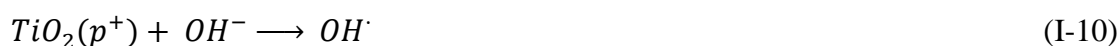
Ο μηχανισμός διέγερσης του TiO₂ για την οξείδωση του NO βασίζεται στον γενικό μηχανισμό που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (I-1)-(I-5) αλλά περιλαμβάνει και μερικές επιπλέον αντιδράσεις. Στη περίπτωση του NO η σειρά των αντιδράσεων που πραγματοποιούν την οξείδωση δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Υπάρχουν, όμως, προτεινόμενοι μηχανισμοί^[6, 14, 17] οι οποίοι θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Ο μηχανισμός της οξείδωσης βασίζεται στις αντιδράσεις διέγερσης του καταλύτη και της δημιουργίας δραστικών ριζών που περιγράφηκαν προηγουμένως και προϋποθέτει την προσρόφηση μορίων οξυγόνου και νερού στην επιφάνεια του TiO₂:



Κατά την πρώτη εκδοχή, η οποία υποστηρίζεται σε διάφορα ερευνητικά άρθρα^[6, 14], η αντίδραση πραγματοποιείται με την οξείδωση προσροφημένων μορίων NO σε HNO₂ και στη συνέχεια σε NO₂ με τη βοήθεια των ριζών υδροξυλίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για προσροφημένα μόρια NO₂ με το σχηματισμό HNO₃ το οποίο μετατρέπεται σε NO₃. Ο μηχανισμός συνοψίζεται με τις αντιδράσεις (I-6)-(I-8), και προϋποθέτει συνεχή ακτινοβολία του καταλύτη για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων (I-1) και (I-3)^[17].



Κατά τη δεύτερη εκδοχή, τα υπεροξειδικά ιόντα O_2^- αντιδρούν με μόρια νερού σχηματίζοντας υδροϋπεροξειδικές ρίζες HO_2^\cdot σύμφωνα με την αντίδραση (I-9), εισάγοντας μία ακόμη πιθανή αντίδραση για τον σχηματισμό ριζών OH^\cdot (I-10). Στη συνέχεια, οι ρίζες HO_2^\cdot αντιδρούν με το NO σχηματίζοντας NO_2 . Ο σχηματισμός του HNO_3/NO_3^- γίνεται όπως και στη προηγούμενη περίπτωση με την οξείδωση του NO_2 από μία δραστική ρίζα υπεροξειδίου OH^\cdot ^[17].



Σχήμα 5: Πειραματικά αποτελέσματα της εξάρτησης του ρυθμού μετατροπής του NO συναρτήσει της συγκέντρωσης του O_2 στο μίγμα του NO/N_2 ^[17].

Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα υποστηρίζουν τον δεύτερο μηχανισμό κατά τον οποίο συμμετέχουν στις αντιδράσεις της οξείδωσης τα προσροφημένα μόρια O_2 ^[17]. Σε πειράματα που έγιναν παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης για μεγαλύτερη συγκέντρωση οξυγόνου. Η συγκέντρωση του οξυγόνου ρυθμίστηκε πειραματικά με τη χρήση ατμοσφαιρικού αέρα στο μίγμα NO/N_2 που διοχετεύεται στον

αντιδραστήρα. Το διάγραμμα που δημοσιεύτηκε στο σχετικό άρθρο παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5**.

1.3.2. Μηχανισμοί βελτίωσης της απόδοσης του TiO_2

Το TiO_2 είναι ένας σταθερός καταλύτης αλλά η δράση του περιορίζεται από το γρήγορο συνδυασμό των ηλεκτρονίων και οπών, καθώς και το υψηλό ενεργειακό χάσμα του. Οι μελέτες για την βελτίωση της απόδοσης του αφορούν τη δράση του τόσο στην ορατή όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί για την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του TiO_2 ^[18]:

- 1) με ελαχιστοποίηση του συνδυασμού θετικών οπών/ηλεκτρονίων.
- 2) με μεταβολή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, ώστε να χρησιμοποιείται μεγαλύτερο εύρος ακτινοβολιών (φωτοευαισθητοποίηση), και
- 3) με την εξασφάλιση ενεργών κέντρων υψηλής ποιότητας με εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης.

Αυτοί οι μηχανισμοί μπορούν να υλοποιηθούν με διάφορους τρόπους μεταξύ των οποίων είναι οι εξής:

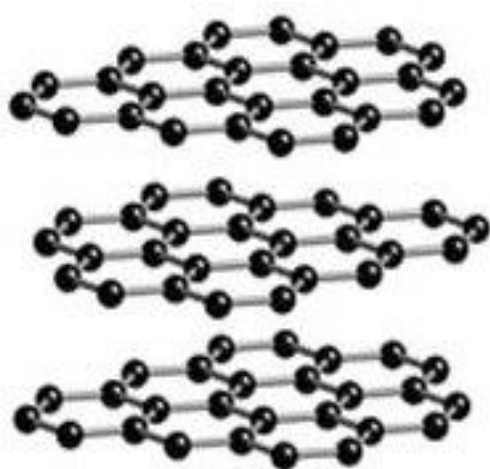
- η προσθήκη δοτών ηλεκτρονίων (sacrificial agents) στο φωτοκαταλύτη οι οποίοι αντιδρούν με τις παραγόμενες θετικές οπές της ζώνης σθένους και αποτρέπουν τον ανασυνδυασμό οπών/ηλεκτρονίων,
- η προσθήκη κατιόντων μετάλλου στο πλέγμα του TiO_2 τα οποία τροποποιούν την ηλεκτρονιακή δομή του ημιαγωγού και δημιουργούν ενδιάμεσες στάθμες δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων, διευρύνοντας το αποτελεσματικό φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη,
- η εναπόθεση κάποιου μετάλλου/αγωγού στην επιφάνεια του καταλύτη με σκοπό την ροή ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη προς το μέταλλο. Μεταξύ του μετάλλου και του ημιαγωγού δημιουργείται ένα φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται ως παγίδα ηλεκτρονίων παρεμποδίζοντας τον ανασυνδυασμό οπών/ηλεκτρονίων,
- η χρήση σύνθετων ημιαγωγών με διαφορετικά ενεργειακά χάσματα επιτρέπει την μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών μεταξύ των διαφορετικών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ημιαγωγών, πιθανώς διευρύνοντας το εύρος

απορρόφησης ακτινοβολιών και στο ορατό αλλά και μειώνοντας τον ανασυνδυασμό οπών και ηλεκτρονίων.

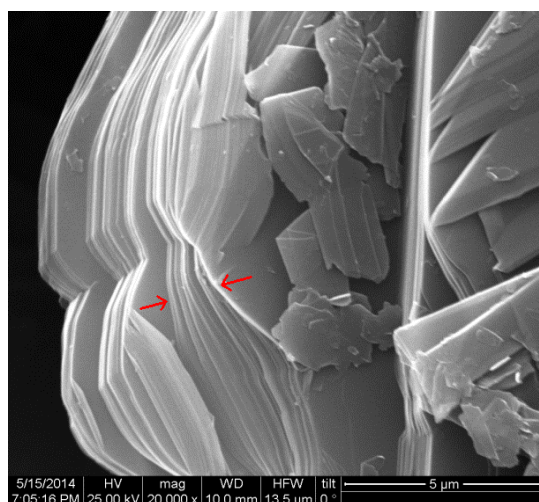
Η παρούσα εργασία εξετάζει την αλληλεπίδραση μεταξύ γραφενίου και TiO_2 . Επειδή το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος και παρουσιάζει εξαιρετική αγωγιμότητα, αναμένεται να λειτουργεί ως ένας δισδιάστατος φορέας των ηλεκτρονίων από σωματίδια TiO_2 , μειώνοντας τον ανασυνδυασμό οπών ηλεκτρονίων. Στα δύο επόμενα κεφάλαια γίνεται μία εισαγωγή στα φυλλώδη υλικά και το γραφένιο και περιγράφονται αναλυτικότερα οι ιδιότητές τους.

2. Φυλλόμορφα υλικά και μέθοδοι αποφλοίωσης

Τα φυλλόμορφα υλικά αποτελούνται από κρυστάλλους στους οποίους τα άτομα βρίσκονται διατεταγμένα σε δισδιάστατα στρώματα ή φύλλα. Τα δισδιάστατα στρώματα στοιβάζονται παράλληλα το ένα επάνω στο άλλο, σχηματίζοντας, σε τρεις διαστάσεις, τη κρυσταλλική δομή του υλικού.



(α)



(β)

Σχήμα 6: (α) Σχηματική απεικόνιση της φυλλόμορφης κρυσταλλικής δομής του γραφίτη^[19]. (β) Η μορφολογία του γραφίτη όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (από το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»).

Η κρυσταλλική δομή των φυλλόμορφων υλικών είναι χαρακτηριστική λόγω της κατανομής των χημικών δεσμών στα κρυσταλλικά επίπεδα. Τα άτομα στα δισδιάστατα στρώματα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ενδομοριακούς δεσμούς (ομοιοπολικοί, ετεροπολικοί δεσμοί), ενώ τα στρώματα αλληλεπιδρούν με εκτός επιπέδου διαμοριακές

δυνάμεις (out-of-plane bonds), οι οποίες αναφέρονται συνολικά ως δυνάμεις van der Waals. Η σχηματική απεικόνιση της δομής του γραφίτη και μία φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στην οποία φαίνεται η μορφολογία του παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6**.

Αν και η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων ποικίλλει, αυτές είναι γενικά πολύ ασθενέστερες των ενδομοριακών δεσμών^[19]. Λόγω της χαμηλής ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων, οι στοιβάδες των φυλλόμορφων υλικών μπορούν σχετικά εύκολα να διαχωριστούν στα επιμέρους φύλλα τους, με μια διαδικασία που ονομάζεται αποφλοίωση (exfoliation). Επίσης για τον ίδιο λόγο, κάποια από τα φυλλόμορφα υλικά έχουν ιδιότητες στερεού λιπαντικού (πχ. γραφίτης, MoS₂)^[19]. Ακόμη και πριν από την αποφλοίωσή τους, τα φυλλόμορφα υλικά παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος ηλεκτρικών, οπτικών, μηχανικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, κάτι το οποίο οφείλεται στην μεγάλη ποικιλία των διαφορετικών οικογενειών φυλλόμορφων υλικών^[20]. Για παράδειγμα, τα διχαλκογενίδια των στοιχείων μετάπτωσης περιλαμβάνουν πάνω από 40 ενώσεις, οι οποίες προκύπτουν από το συνδυασμό διαφορετικών χαλκογενών, όπως θείο (S), σελήνιο (Se) ή τελλούριο (Te) με διαφορετικά τα στοιχεία μετάπτωσης. Μερικά παραδείγματα φυλλόμορφων υλικών είναι τα BN, MoS₂, MoSe₂, WS₂, MoO₃, GaTe, Bi₂Se₃ και όπως αναφέρθηκε παραπάνω ο γραφίτης.

Παρ' όλα αυτά, την τελευταία δεκαετία η αποφλοίωση των φυλλόμορφων υλικών έχει παρουσιάσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον με αφορμή τα πειράματα των A. Geim και K. Novoselov στο μονοατομικό φύλλο του γραφίτη, γνωστό ως γραφένιο, για τα οποία τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής 2010. Τα αποφλοιωμένα υλικά αποτελούν δισδιάστατα υλικά, έχουν πολύ μικρότερες διαστάσεις, και επομένως παρουσιάζουν έντονα διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά φυλλόμορφα υλικά. Αν και δεν υπάρχει ένας ξεκάθαρος ορισμός για το πότε ένα υλικό μπορεί να θεωρηθεί δισδιάστατο, γενικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ανώτατο όριο των 10 στρωμάτων. Φυλλώδη υλικά με 100 ή περισσότερα στρώματα θεωρούνται πλέον λεπτά φιλμ και όχι δισδιάστατα υλικά. Η δισδιάστατη γεωμετρία δίνει σε αυτά τα υλικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί πως το γραφένιο έχει, μεταξύ άλλων ιδιοτήτων, πολύ υψηλή μηχανική αντοχή, εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, με θεωρητική τιμή άνω των 2000 m²/g^[21]. Ως αποτέλεσμα, το γραφένιο έχει προταθεί για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών,

όπως πχ. σε ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών, σε μπαταρίες, σε φωτοβολταϊκά και σε άλλα σύνθετα για την ενίσχυση μηχανικών, οπτικών ή ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Αν και για αρκετά χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον είχε επικεντρωθεί στο γραφένιο, αυτό έχει πλέον στραφεί και προς την σύνθεση δισδιάστατων υλικών από άλλα φυλλόμορφα υλικά όπως το MoS₂, BN, WS₂ για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων τους και νέων εφαρμογών τους^[21].

Καθώς η σύνθεση δισδιάστατων υλικών γραφενίου αποτέλεσε σημαντικό τμήμα της Διπλωματικής Εργασίας, κρίθηκε σκόπιμο να περιγραφούν παρακάτω μερικές από τις μεθόδους παρασκευής τους. Δύο διαφορετικές τακτικές που συχνά χρησιμοποιούνται είναι: (α) η αποφλοίωση ενός φυλλόμορφου υλικού για την απομόνωση της δισδιάστατης μορφής του και (β) η σύνθεση ενός δισδιάστατου υλικού άτομο προς άτομο με χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD). Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές αποφλοίωσης των φυλλόμορφων υλικών μεταξύ των οποίων θα εξεταστεί συνοπτικά η μηχανική αποφλοίωση και η αποφλοίωση σε υγρή φάση ή χημική αποφλοίωση. Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει μία σύγκριση των διαφορετικών προσεγγίσεων αποφλοίωσης ή σύνθεσης δισδιάστατων υλικών.

Πίνακας 4: Διαστάσεις φύλλων δισδιάστατων υλικών και πιθανές εφαρμογές ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής^[20, 21, 22].

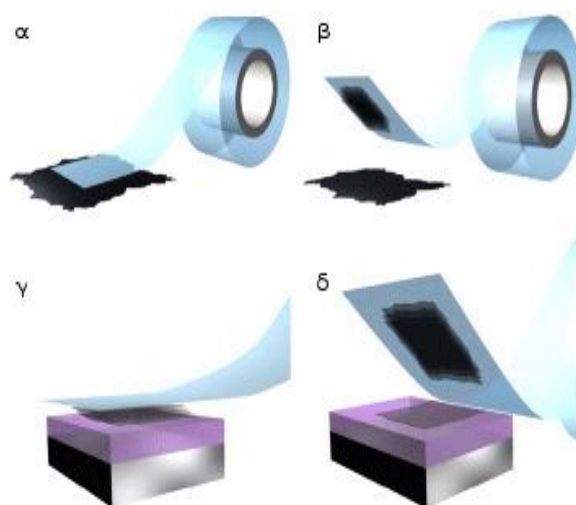
Μέθοδος παρασκευής	Διαστάσεις φύλλων	Πιθανές εφαρμογές
Μηχανική αποφλοίωση	< 1 mm	έρευνα, νανοηλεκτρονική
Χημική αποφλοίωση	~ 1 μm	επιστρώσεις, σύνθετα υλικά, χρώματα, μελάνια, βιοεφαρμογές
CVD	> 1 cm	νανοηλεκτρονική, φωτονική, αισθητήρες, βιοεφαρμογές

Η προτίμηση μιας μεθόδου παρασκευής από κάποια άλλη βασίζεται στην εκάστοτε εφαρμογή των υλικών, και η κάθε μια έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, δισδιάστατα υλικά παρασκευασμένα με μηχανική αποφλοίωση περιορίζονται κυρίως σε ερευνητικές εφαρμογές για ηλεκτρονικές συσκευές, ενώ υλικά που προέρχονται από χημική αποφλοίωση χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά, ως

επίστρωση ή με τη μορφή λεπτών υμενίων, σε μίγματα μελανιού ή εμπορικών χρωμάτων^[20]. Τέλος, δισδιάστατα υλικά παρασκευασμένα με CVD μπορούν να παρασκευαστούν σε πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις και βρίσκουν εφαρμογές στη σύνθεση ετεροδομών, σε εφαρμογές νανοηλεκτρονικής, φωτονικής ή ως αισθητήρες, ανάλογα βέβαια και με το υλικό^[22].

2.1. Μηχανική αποφλοίωση

Οι A. Geim και K. Novoselov μελέτησαν το 2004 για πρώτη φορά τις ιδιότητες του μονοατομικού φύλλου γραφενίου. Αυτά τα πρώτα δείγματα γραφενίου ήταν παρασκευασμένα με μια μηχανική μέθοδο αποφλοίωσης του γραφίτη με την χρήση κολλητικής ταινίας, η οποία χρησιμοποιείται και σήμερα, κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς, καθώς παράγει υψηλής ποιότητας φύλλα γραφενίου^[21]. Παρά το γεγονός πως αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την αποφλοίωση του γραφίτη, μπορεί θεωρητικά να χρησιμοποιηθεί για την αποφλοίωση οποιουδήποτε φυλλόμορφου υλικού^[23].



Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της μηχανικής αποφλοίωσης ενός φυλλόμορφου υλικού: (α, β) χρήση κολλητικής ταινίας για την απόσπαση μερικών στρωμάτων ενός φυλλόμορφου υλικού, (γ) μεταφορά σε κάποιο υπόστρωμα και (δ) απομάκρυνση της ταινίας από το υπόστρωμα^[23].

Μία σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της μηχανικής αποφλοίωσης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7**. Αρχικά χρησιμοποιείται κολλητική ταινία για την απομάκρυνση μερικών στρωμάτων ενός φυλλόμορφου υλικού τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται σε κάποιο υπόστρωμα (πχ. πυριτίας). Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί πάνω από μια φορά για την απομάκρυνση περισσότερων στρωμάτων.

Στην ιδανική περίπτωση, ένα μονό φύλλο του υλικού θα μεταφερόταν στο υπόστρωμα. Στη πραγματικότητα, όμως, μεταφέρονται σε αυτό ένας αριθμός φύλλων διαφόρων διαστάσεων, μεταξύ των οποίων τα μονά φύλλα είναι αρκετά σπάνια. Οι διαστάσεις των φύλλων κυμαίνονται από μερικά nm μέχρι μερικές δεκάδες μm, ανάλογα με την προετοιμασία του δείγματος.

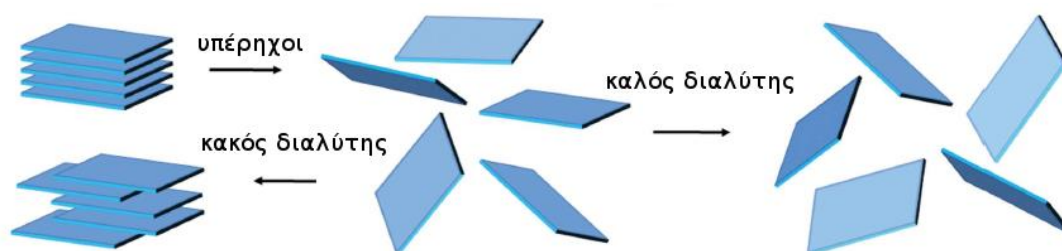
Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοίωσης είναι σχετικά απλή, γρήγορη και παρασκευάζει δείγματα υψηλής ποιότητας και καθαρότητας και σχετικά μικρού μεγέθους. Όμως, η μέθοδος πάσχει από χαμηλή απόδοση, χαμηλό ρυθμό παραγωγής και δυσκολίες σχετικά με την ανίχνευση και χρήση των δειγμάτων, γεγονός που την καθιστά μη εφαρμόσιμη σε βιομηχανική κλίμακα, αλλά μια καλή λύση για αποφλοίωση σε εργαστηριακή κλίμακα.

2.2. Χημική αποφλοίωση

Μία σημαντική προοπτική για την μαζική παρασκευή δισδιάστατων υλικών είναι η ανάπτυξη μεθόδων για την αποφλοίωση φυλλόμορφων υλικών σε υγρή φάση (χημική αποφλοίωση). Σε αυτήν την περίπτωση, ένα φυλλώδες υλικό διασπείρεται σε κατάλληλο διαλύτη και αποφλοιώνεται από κάποια πηγή διέγερσης, συνήθως κατεργασία με υπερήχους^[21]. Μετά από την επιτυχή αποφλοίωση, παρασκευάζονται σταθερά αιωρήματα τα οποία περιέχουν αποφλοιωμένα φύλλα σε συγκεντρώσεις της τάξης του 1 mg/mL. Από τέτοια αιωρήματα μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν λεπτά φιλμ αλλά και σύνθετα υλικά με ανάμιξη και ακολουθώντας συμβατικές τεχνικές σύνθεσης υλικών. Ο τρόπος με τον οποίο θα χρησιμοποιηθούν τα δισδιάστατα υλικά και σε αυτή τη περίπτωση εξαρτάται, κυρίως, από τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, αλλά το γεγονός πως τα δισδιάστατα υλικά βρίσκονται στην υγρή φάση επιτρέπει τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές. Σε σύγκριση με τη μηχανική αποφλοίωση, η αποφλοίωση σε υγρή φάση παρουσιάζει μεγαλύτερη δυναμικότητα και επιτρέπει σε μεγαλύτερο βαθμό την μαζική παραγωγή δισδιάστατων υλικών^[21]. Η χημική αποφλοίωση των φυλλόμορφων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με τη διασπορά τους σε οργανικούς διαλύτες. Αν και τα περισσότερα φυλλόμορφα υλικά δεν διασπείρονται εύκολα σε νερό, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, ιοντική παρεμβολή ή χημική οξείδωση των φυλλόμορφων υλικών.

2.2.1. Διασπορά φυλλόμορφων υλικών σε οργανικούς διαλύτες

Η πιο άμεση στρατηγική χημικής αποφλοιώσης των φυλλόμορφων υλικών είναι η κατεργασία με υπερήχους σε κατάλληλο διαλύτη. Η επίδραση των υπερήχων στα φυλλόμορφα υλικά ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται συνοψίζεται στο **Σχήμα 8**. Τα κύματα των υπερήχων δημιουργούν φυσαλίδες οι οποίες διαταράσσουν τους κρυστάλλους του υλικού και απομονώνουν αποφλοιωμένα φύλλα. Όμως, η διασπορά δεν είναι τόσο εύκολη για πολλά από τα φυλλόμορφα υλικά και σε πολλούς διαλύτες τα αποφλοιωμένα φύλλα συσσωρεύονται με τη μορφή ιζήματος αμέσως μετά την κατεργασία με υπερήχους. Για την επιτυχή αποφλοιώση του υλικού η επιφανειακή ενέργεια του διαλύτη πρέπει να είναι παρόμοια με αυτήν του φυλλόμορφου υλικού, έτσι ώστε η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων αποφλοιώσης και συσσώρευσης των στρωμάτων να είναι πολύ μικρή και τα φύλλα να μην τείνουν να συσσωρευτούν^[21].



Σχήμα 8: Απεικόνιση της επίδρασης των υπερήχων στα φυλλόμορφα υλικά και η συμπεριφορά των φύλλων ανάλογα με την καταλληλότητα του διαλύτη^[21].

Σύμφωνα με υπολογισμούς των J.N. Coleman et al. ή βέλτιστη επιφανειακή ενέργεια για τη διασπορά του γραφίτη είναι $65-75 \text{ mJ/m}^2$, η οποία αντιστοιχεί σε διαλύτες όπως η N-μέθυλο-πυρρολιδόνη (NMP), το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) και η ισοπροπανόλη (IPA). Ο γραφίτης, το BN και κάποια διχάλκογενίδια στοιχείων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides, TMDs) έχουν αποφλοιωθεί με αυτόν τον τρόπο στους παραπάνω διαλύτες^[24]. Οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων κυμαίνονται ανάλογα με τον διαλύτη από $0,01 \text{ mg/mL}$ μέχρι και 1 mg/mL .

2.2.2. Τροποποίηση των φυλλόμορφων υλικών και διασπορά σε νερό

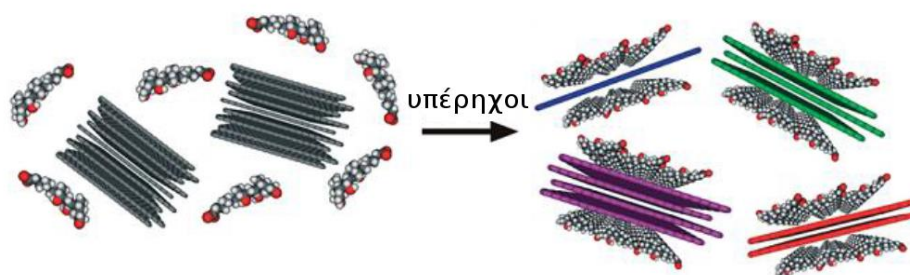
Επειδή η χρήση οργανικών διαλυτών είναι πολλές φορές επικίνδυνη και ανεπιθύμητη, έχει μελετηθεί η αποφλοιώση των φυλλόμορφων υλικών σε νερό. Τα περισσότερα φυλλόμορφα υλικά, με εξαίρεση το BN^[20], δεν διασπείρονται στο νερό ούτε μετά από

κατεργασία με υπερήχους, με καλύτερο παράδειγμα τον γραφίτη, ο οποίος είναι εξαιρετικά υδρόφοβος. Για την επίτευξη της διασποράς των φυλλόμορφων υλικών σε νερό, είναι απαραίτητη η τροποποίηση του συστήματος. Στη συνέχεια περιγράφονται μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για τη τροποποίηση των φυλλόμορφων υλικών έτσι ώστε να διασπείρονται σε νερό.

Αποφλοΐωση σε υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών

Ο σχηματισμός σταθερών αιωρημάτων δισδιάστατων υλικών σε νερό είναι δυνατός με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι το κύριο συστατικό σε πολλά απορρυπαντικά και προϊόντα καθαρισμού. Τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών περιέχουν ένα υδρόφιλο τμήμα και ένα υδρόφοβο τμήμα, και όταν βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα μεταβάλλουν την επιφανειακή ενέργεια του νερού. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς τους, οι επιφανειοδραστικές ουσίες διευκολύνουν την αποφλοΐωση των φυλλόμορφων υλικών καθώς παρεμβάλλονται ως επίστρωση μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων του φυλλόμορφου υλικού. Επίσης, για τον ίδιο λόγο αποτρέπουν την συσσώρευση των φύλλων μετά από κατεργασία με υπερήχους^[21]. Αυτή η λειτουργία των επιφανειοδραστικών ουσιών παρουσιάζεται στο

Σχήμα 9.



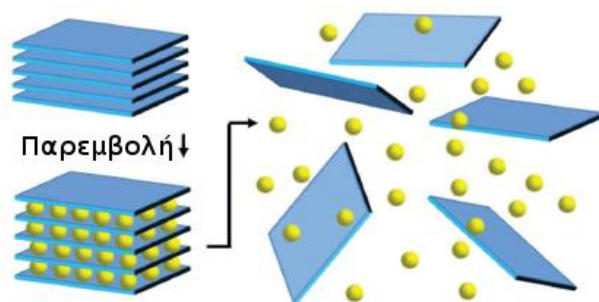
Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας των επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την κατεργασία με υπερήχους^[25].

Η επιλογή της επιφανειοδραστικής ουσίας και η συγκέντρωσή της στο αιώρημα είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες, καθώς επηρεάζουν άμεσα τη τελική συγκέντρωση του αιωρήματος σε φύλλα δισδιάστατων υλικών. Ένας μεγάλος αριθμός επιφανειοδραστικών ουσιών έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποφλοΐωση του γραφίτη, περιλαμβανομένων και εμπορικών απορρυπαντικών, εκ των οποίων όλα επιτυγχάνουν σε κάποιο βαθμό την αποφλοΐωση του γραφίτη^[20].

Η μέθοδος της χημικής αποφλοιώσης με επιφανειοδραστικές ουσίες σε νερό είναι ακίνδυνη και σχετικά απλή αλλά μπορεί να περιλαμβάνει μεγάλους χρόνους κατεργασίας με υπερήχους. Επίσης, τα αιωρήματα τα οποία παρασκευάζονται δεν περιέχουν αποκλειστικά μονά φύλλα δισδιάστατων υλικών, αλλά μια κατανομή από μονά, διπλά και τριπλά φύλλα^[26]. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι πως η απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ουσίας μπορεί να είναι δύσκολη ή και αδύνατη ανάλογα με την εφαρμογή (πχ. σύνθετα σε πολυμερική μήτρα), και αποτελεί πρόβλημα σε περίπτωση που επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες των αποφλοιωμένων φύλλων. Επομένως, κατά το σχεδιασμό της αποφλοιώσης ενός φυλλόμορφου υλικού χρειάζεται να ληφθεί υπόψη η εφαρμογή για την οποία προορίζεται το δισδιάστατο υλικό, έτσι ώστε να είναι συμβατό με τα υπόλοιπα υλικά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν.

Αποφλοιώση με τη χρήση ιοντικής παρεμβολής

Εναλλακτικά, τα φυλλόμορφα υλικά μπορούν να προσροφήσουν ιόντα (όπως το n-βουτυλολίθιο ή το IBr) στα διάκενα μεταξύ των στρωμάτων. Αυτή η ιδιότητα αποτελεί τη βάση για μία άλλη μέθοδο τροποποίησης η οποία λέγεται ιοντική παρεμβολή (ion intercalation) και χρησιμοποιείται ευρέως σε φυλλόμορφα υλικά περιλαμβανομένου του γραφίτη και πολλών TMDs όπως το MoS₂ και το WSe₂. Η αρχή της ιοντικής παρεμβολής παρουσιάζεται στο **Σχήμα 10**.



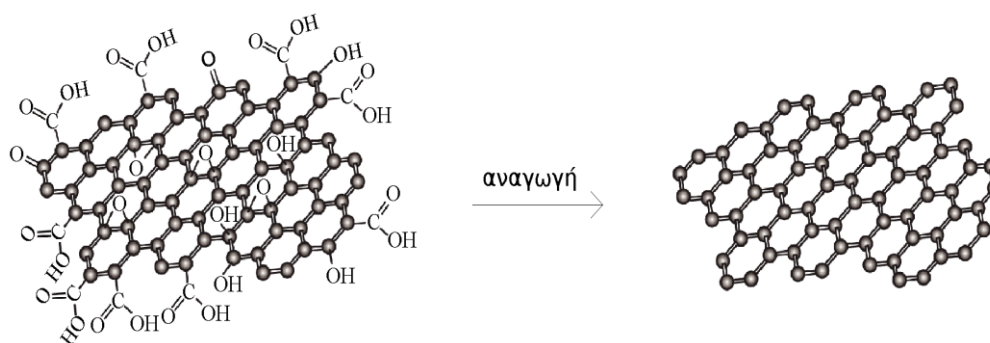
Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της ιοντικής παρεμβολής μεταξύ των στρωμάτων ενός φυλλόμορφου υλικού^[21].

Η ιοντική παρεμβολή αυξάνει την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων του υλικού και μειώνει το ενεργειακό φράγμα για την αποφλοιώση^[21]. Μετά την ιοντική παρεμβολή η αποφλοιώση του υλικού είναι δυνατή με ένα θερμικό σοκ ή κατεργασία με υπερήχους σε κάποιο διαλύτη. Η ιοντική παρεμβολή μπορεί να δώσει καλά αποφλοιωμένα φύλλα,

αλλά περιέχουν περισσότερες ατέλειες, και ως μέθοδος είναι σχετικά δύσκολη, χρονοβόρα και ευαίσθητη στις συνθήκες του πειράματος^[20].

Οξείδωση και αναγωγή του γραφίτη

Αν και αυτή η τεχνική αφορά συγκεκριμένα τον γραφίτη, αναφέρεται σε αυτό το σημείο γιατί είναι ίσως η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη την τελευταία δεκαετία. Ο γραφίτης όταν βρίσκεται σε όξινο περιβάλλον (πχ. θειικό οξύ και το υπερμαγγανικό κάλιο), οξειδώνεται και αποκτά υδροξύλια και εποξειδικές ομάδες στα φύλλα του. Το οξειδωμένο υλικό ονομάζεται οξείδιο του γραφίτη, ή γραφιτικό οξείδιο, και είναι, σε αντίθεση με τον γραφίτη, ιδιαίτερα υδρόφιλο^[21].



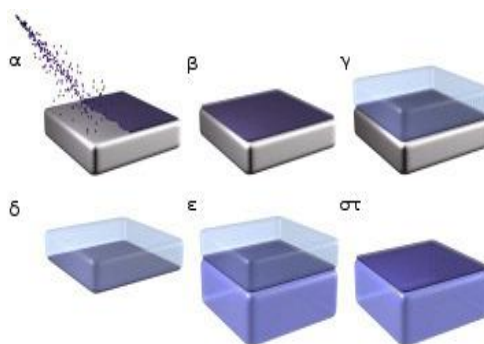
Σχήμα 11: Απεικόνιση της τροποποίησης ενός φύλλου γραφίτη με την προσθήκη λειτουργικών ομάδων, και της μετέπειτα αναγωγής του^[27].

Οι λειτουργικές ομάδες που προστίθενται κατά την οξείδωση κάνουν το οξείδιο του γραφίτη ιδιαίτερα εύκολο στην χρήση. Για παράδειγμα, το οξείδιο του γραφίτη μετά από κατεργασία με υπερήχους σε νερό σχηματίζει αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου, τα οποία περιέχουν μονά φύλλα οξειδίου του γραφενίου και είναι σταθερά σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1 mg/mL^[21]. Ανάλογα με την εφαρμογή, οι λειτουργικές ομάδες μπορεί να είναι ανεπιθύμητες, καθώς για παράδειγμα μειώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Για αυτό το λόγο συνηθίζεται η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου για την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων. Το ανηγμένο υλικό ονομάζεται ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced graphene oxide, rGO). Η επίδραση της οξείδωσης του γραφίτη στη χημική δομή και στη συνέχεια της αναγωγής του παρουσιάζεται στο **Σχήμα 11**.

Παρότι με την αναγωγή απομακρύνεται μεγάλο μέρος των λειτουργικών ομάδων, παραμένουν ατέλειες (πχ. ασυνέχειες στο πλέγμα των ανθράκων) οι οποίες οφείλονται στην έντονη διεργασία της οξειδωσης με αποτέλεσμα το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου να διαφέρει από το γραφένιο που παρασκευάζεται χωρίς οξείδωση όσον αφορά τη δομή του. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως για την τροποποίηση του γραφίτη και σε πολλές περιπτώσεις δεν γίνεται διαχωρισμός μεταξύ γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, πράγμα που προκαλεί μια σύγχυση ορολογίας στη βιβλιογραφία, όσον αφορά την προέλευση και την επεξεργασία που έχει υποστεί το ανθρακικό υλικό.

2.3. Χημική εναπόθεση ατμών

Οι τεχνικές που περιγράφηκαν προηγουμένως αποτελούν top-down προσεγγίσεις. Ξεκινούν, δηλαδή, από συσσωρευμένα δισδιάστατα φύλλα με σκοπό την απομόνωση του μονού φύλλου. Αντίθετα, η τεχνική που θα εξεταστεί στη συνέχεια αποτελεί μία bottom-up προσέγγιση. Η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών παρουσιάζεται στο **Σχήμα 12**.



Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς δισδιάστατων υλικών παρασκευασμένα με τη μέθοδο CVD: (α, β) οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι εναποτίθενται σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα με CVD, (γ) ένα βοηθητικό υπόστρωμα τοποθετείται πάνω από το δισδιάστατο υλικό, (δ) απομακρύνεται το μεταλλικό υπόστρωμα στο οποίο έγινε αρχικά η εναπόθεση και (ε, στ) το βοηθητικό υπόστρωμα μεταφέρεται στο επιθυμητό υπόστρωμα και απομακρύνεται^[23].

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) επιτυγχάνει την σύνθεση δισδιάστατων φύλλων μεγάλων διαστάσεων (της τάξης των cm) άτομο προς άτομο πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Τα δισδιάστατα υλικά μπορούν μετά τη σύνθεση να μεταφερθούν σε κάποιο άλλο υπόστρωμα. Για παράδειγμα, φύλλα γραφενίου παρασκευασμένα με CVD μπορούν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε οργανικά ηλιακά κελιά.

Η σύνθεση με CVD γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (1000 °C) και σε χαμηλές πιέσεις (~40 mTorr) σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Το υπόστρωμα είναι συνήθως από χαλκό, αλλά μπορεί να είναι και από άλλα μέταλλα όπως νικέλιο, κοβάλτιο, παλλάδιο και λευκόχρυσος. Η επιλογή του χαλκού βασίζεται στην χαμηλή διαλυτότητα του άνθρακα στο χαλκό, κάτι το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά του γραφενίου σε κάποιο άλλο υπόστρωμα. Για τη σύνθεση γραφενίου χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα το μεθάνιο και η σύνθεση γίνεται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, το οποίο καταλύει μία αντίδραση μεταξύ του μεθανίου και της επιφάνειας του υποστρώματος, η οποία προκαλεί άτομα άνθρακα από το μεθάνιο να εναποτίθενται σε διάφορα σημεία του υποστρώματος. Με την πάροδο του χρόνου τα φύλλα που σχηματίζονται σε διαφορετικά σημεία επεκτείνονται σχηματίζοντας ένα συνεχές κρυσταλλικό φύλλο γραφενίου. Τα δισδιάστατα φύλλα είναι γενικά χωρίς ατέλειες, αλλά έχει παρατηρηθεί πως μπορεί να υπάρχει ασυνέχεια της κρυσταλλικής δομής στα σημεία όπου ενώνονται διαφορετικά φύλλα γραφενίου, λόγω της διαφορετικής τοποθέτησης τους στο χώρο.

2.3.1. Ετεροδομές δισδιάστατων υλικών

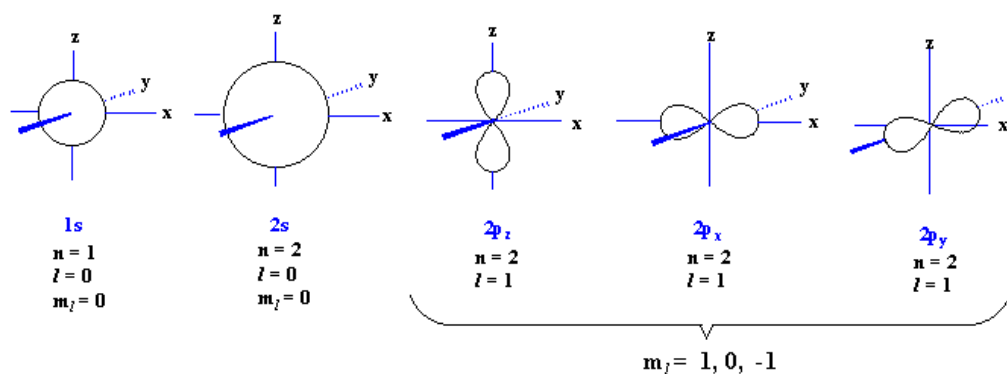
Παράλληλα με την έρευνα σε δισδιάστατα υλικά όπως το γραφένιο, MoS₂, WSe₂ ένα άλλο πεδίο που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η σύνθεση ετεροδομών από δύο ή περισσότερα δισδιάστατα υλικά: οι van der Waals ετεροδομές^[28]. Μια τέτοια ετεροδομή μπορεί να αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα διαφορετικών υλικών τα οποία αλληλεπιδρούν με διαμοριακές δυνάμεις van der Waals. Η άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ στρωμάτων διαφορετικών δισδιάστατων υλικών, ανοίγει το δρόμο για την σύνθεση υλικών με πολύ συγκεκριμένη δομή και ιδιότητες. Η σύνθεση van der Waals ετεροδομών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με δισδιάστατα υλικά παρασκευασμένα με τη μέθοδο CVD. Η προοπτική σύνθεσης van der Waals ετεροδομών διευρύνει σημαντικά το ερευνητικό πεδίο των δισδιάστατων υλικών και η ένδειξη ενδιαφέροντος από τις ερευνητικές ομάδες αναμένεται να είναι συγκρίσιμη με αυτήν που προκάλεσε η αποφλοιώση του γραφίτη πριν μερικά χρόνια.

3. Γραφένιο και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

3.1. Ηλεκτρονιακή δομή και υβριδισμοί του άνθρακα

Το άτομο του άνθρακα έχει στη θεμελιώδη κατάσταση την ηλεκτρονιακή δομή: ⁶C: 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹ 2p_z⁰. Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του, τα

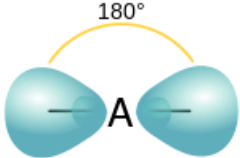
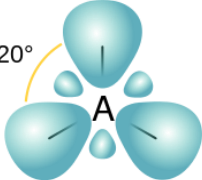
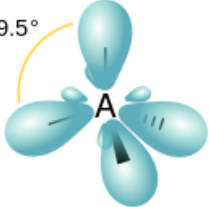
οποία καταλαμβάνουν τα ατομικά τροχιακά $2s$, $2p_x$ και $2p_y$. Η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα του επιτρέπει να σχηματίζει ένα τεράστιο αριθμό ενώσεων, εκ των οποίων ένα μεγάλο μέρος απασχολεί την οργανική χημεία. Μία απεικόνιση αυτών των ατομικών τροχιακών παρουσιάζεται στο **Σχήμα 13**.



Σχήμα 13: Απεικόνιση των ατομικών τροχιακών $1s$, $2s$ και $2p$ με βάση τις συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας και οι αντίστοιχοι κβαντικοί τους αριθμοί^[29].

Ένα μεγάλο μέρος των δεσμών που σχηματίζει ο άνθρακας δεν μπορούσε να ερμηνευθεί μέχρι το 1931 όταν ο L. Pauling θεμελίωσε μαθηματικά τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να συνδυαστούν s και p τροχιακά στα άτομα του άνθρακα, σχηματίζοντας υβριδικά τροχιακά^[29]. Σύμφωνα με τη θεωρία του ατομικού υβριδισμού, ένα ή περισσότερα ατομικά τροχιακά του ίδιου ατόμου συνδυάζονται γραμμικά δίνοντας ενεργειακά ισοδύναμα υβριδικά ατομικά τροχιακά. Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών που σχηματίζονται ισούται με τον αριθμό των τροχιακών που συνδυάστηκαν, ενώ ο σχηματισμός τους προτιμάται λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης των υβριδικών τροχιακών σε σχέση με αυτή που έχει το άθροισμα των αντίστοιχων συνδυαζόμενων^[30]. Οι υβριδισμοί που παρουσιάζει ο άνθρακας είναι οι sp , sp^2 και sp^3 με το συνδυασμό των ατομικών τροχιακών s , p_x , p_y , και p_z . Καθένα από τα υβριδικά τροχιακά έχει διαφορετική γεωμετρία και συμμετέχει στο σχηματισμό διαφορετικών δεσμών. Ο **Πίνακας 5** παρουσιάζει τους διαφορετικούς υβριδισμούς των ατομικών τροχιακών του άνθρακα και τις αντίστοιχες γεωμετρίες τους.

Πίνακας 5: Οι υβριδισμοί του άνθρακα και οι αντίστοιχες γεωμετρίες τους^[30].

Υβριδισμός	Συνδυαζόμενα Τροχιακά	Γεωμετρία	Απεικόνιση ^a
sp	$s + p_x$	γραμμική	
sp^2	$s + p_x + p_y$	τριγωνική	
sp^3	$s + p_x + p_y + p_z$	τετραεδρική	

a. Το γράμμα A στο κέντρο των υβριδικών τροχιακών συμβολίζει οποιοδήποτε άτομο μπορεί να παρουσιάσει αυτόν τον υβριδισμό, συμπεριλαμβανομένου και του άνθρακα.

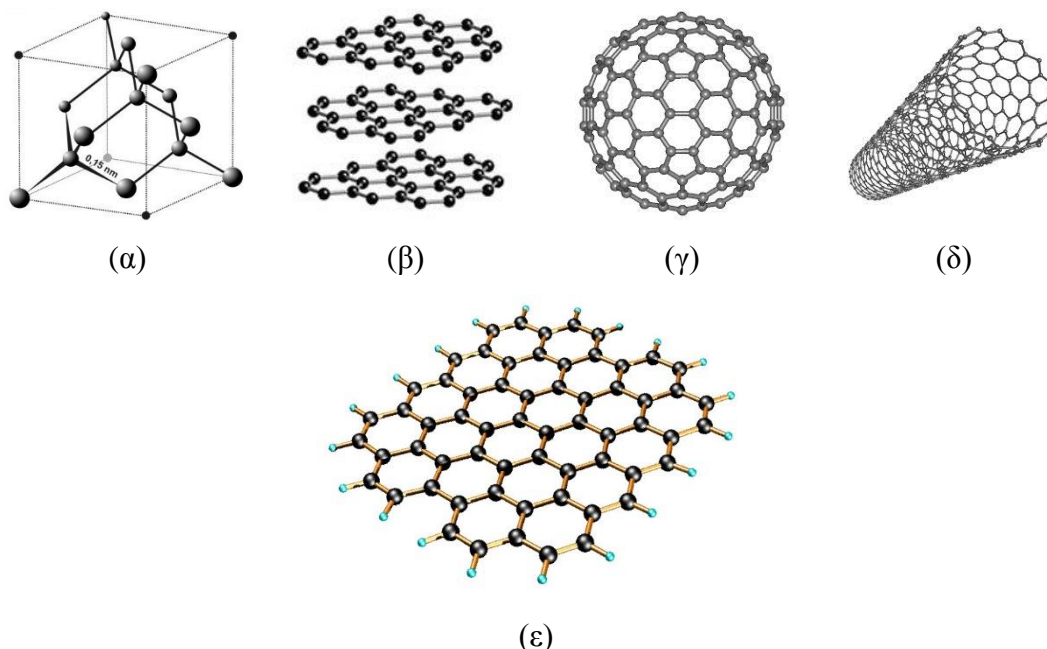
3.2. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Ο στοιχειακός άνθρακας απαντά σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικούς υβριδισμούς στα άτομα του άνθρακα. Οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ήταν για πολλά χρόνια ο γραφίτης και το διαμάντι, αλλά τα τελευταία 30 χρόνια έχουν ανακαλυφθεί τρεις καινούριες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: το φουλερένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Και οι τρεις από αυτές είναι νανοϋλικά και συγκέντρωσαν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον στην επιστήμη των υλικών, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Οι ως τώρα γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 14** και περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια.

3.2.1. Διαμάντι

Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού αποτελείται από τετραεδρικά ενωμένους άνθρακες υβριδισμού sp^3 (**Σχήμα 14α**). Το διαμάντι είναι ένα από τα πιο σκληρά υλικά γνωστά στον άνθρωπο, κάτι το οποίο οφείλεται στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα της κρυσταλλικής του δομής. Εκτός από την υψηλή σκληρότητα, το διαμάντι είναι επίσης καλός αγωγός της θερμότητας, με θερμική

αγωγιμότητα της τάξης $900-2320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Τα διαμάντια σχηματίζονται στη φύση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε βάθη 140-190 χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια της γης^[31]. Συνθετικά διαμάντια τα οποία δεν διαφέρουν από τα φυσικά διαμάντια μπορούν να συντεθούν με CVD^[32].

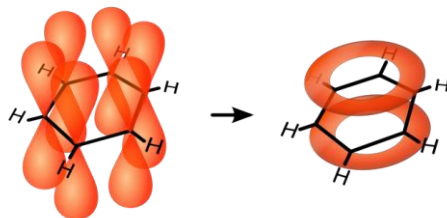


Σχήμα 14: Οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: (α) Διαμάντι, (β) γραφίτης, (γ), φουλερένιο, (δ) νανοσωλήνες άνθρακα, και (ε) γραφένιο.

3.2.2. Γραφίτης

Στον γραφίτη, τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό, με κάθε άτομο του άνθρακα να είναι συνδεδεμένο με άλλα δύο σε μία εξαγωνική δομή. Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη είναι πολυστρωματική (**Σχήμα 14β**) και ακολουθεί αυτήν των φυλλόμορφων υλικών που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο γραφίτης είναι, σε αντίθεση με το διαμάντι, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, κάτι το οποίο οφείλεται στην κατανομή των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο του γραφίτη. Αν ληφθεί υπόψη η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα και τα τροχιακά που συνδυάζονται για τον σχηματισμό του sp^2 υβριδισμού, φαίνεται πως οι sp^2 υβριδικοί άνθρακες έχουν ένα ελεύθερο p_z ατομικό τροχιακό. Σε ένα πλέγμα από sp^2 άνθρακες, δύο p_z ατομικά τροχιακά από δύο γειτονικά άτομα άνθρακα ενώνονται σχηματίζοντας ένα π μοριακό τροχιακό (διπλός δεσμός $C=C$). Οι συζυγείς διπλοί δεσμοί σε ένα πλέγμα sp^2 ανθράκων προκαλούν απεντοπισμό των π ηλεκτρονίων εκατέρωθεν του πλέγματος, το οποίο

διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων και αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη^[33].



Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων των έξι p_z ατομικών τροχιακών σε συζυγείς δεσμούς C=C στο βενζολικό δακτύλιο. Ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων αυξάνει τη κινητικότητα τους, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μην ανήκουν αποκλειστικά σε κανέναν από τους διπλούς δεσμούς.

Το φαινόμενο του απεντοπισμού παρουσιάζεται για το παρόμοιο σύστημα του βενζολίου στο **Σχήμα 15**. Αυτό το φαινόμενο δεν εμφανίζεται στο διαμάντι λόγω της τετραεδρικής sp^3 γεωμετρίας των ανθράκων. Για τον ίδιο λόγο, ο γραφίτης έχει πολύ χαμηλότερη σκληρότητα από το διαμάντι. Οι van der Waals δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων του άνθρακα στο γραφίτη είναι πολύ πιο αδύναμες από τους σ δεσμούς C-C (sp^3), οι οποίοι υπάρχουν σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού.

3.2.3. Φουλερένιο

Το 1985 οι H.W. Kroto και R.E. Smalley ανακάλυψαν ένα σφαιρικό μόριο με μοριακό τύπο C_{60} , το οποίο ονομάστηκε μακμινστερφουλερένιο, ή φουλερένιο για συντομία^[34]. Αυτό το όνομα του δόθηκε προς τιμή του Buckminster Fuller, ενός αρχιτέκτονα ο οποίος είναι γνωστός για τους σφαιρικούς τρούλους που σχεδίασε (geodesic domes), οι οποίοι έχουν εμφάνιση παρόμοια με τη δομή του φουλερένιου. Η ύπαρξη ενός σφαιρικού μορίου με μοριακό τύπο C_{60} είχε προβλεφθεί από τον E. Osawa το 1970, αλλά παρέμεινε στα πλαίσια της θεωρίας μέχρι το 1985. Μέλη της οικογένειας των φουλερένιων είναι επίσης τα σφαιρικά μόρια C_{20} , C_{26} , C_{70} , C_{76} , C_{82} και C_{84} .

Το φουλερένιο (C_{60}) αποτελείται από ένα συγκρότημα 60 ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^2 διατεταγμένα με σφαιρική γεωμετρία και διάμετρο ~ 1 nm (**Σχήμα 14γ**). Το φουλερένιο είναι κενό στο εσωτερικό του και οι άνθρακες του σχηματίζουν 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα^[34]. Τα φουλερένια είναι γενικώς σταθερά, αλλά μπορούν

να αντιδράσουν με έναν μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στους διπλούς δεσμούς C=C μεταξύ δύο εξαγώνων, μεταβάλλοντας τους sp^2 άνθρακες σε sp^3 . Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες του φουλερενίου στον τομέα της νανοτεχνολογίας είναι η θερμική αγωγιμότητα και η ηλεκτρική υπεραγωγιμότητά του.

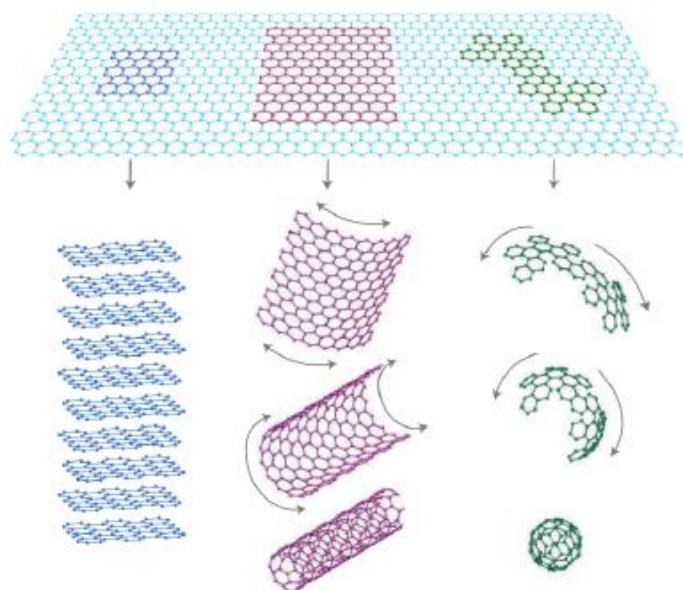
3.2.4. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ομόκεντροι κύλινδροι ατόμων άνθρακα οι οποίοι ανακαλύφθηκαν από τον S. Iijima το 1991^[35]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από άτομα άνθρακα sp^2 υβριδισμού τα οποία σχηματίζουν εξαγωνική δομή και είναι κενοί στο εσωτερικό τους (**Σχήμα 14δ**). Το όνομα τους οφείλεται στο πολύ μεγάλο μήκος τους, το οποίο μπορεί να είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους κατά μερικές εκατομμύρια φορές, κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό σε αυτό το υλικό. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα και μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, και ανταγωνίζονται σε σκληρότητα το διαμάντι. Ως αποτέλεσμα χρησιμοποιούνται πολλές φορές ως πρόσθετα σε δομικά υλικά. Οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους οφείλονται στους sp^2 υβριδισμένους άνθρακες, οι οποίοι επιτρέπουν τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων και είναι σημαντικά πιο ισχυροί από τους αντίστοιχους sp^3 . Ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να προέρχονται από δακτυλίους 5 ή 7 ανθράκων, sp^3 υβριδισμένους άνθρακες ή την παρουσία καρβοξυλικών ομάδων στα άκρα τους ή σε άλλα σημεία τους ως αποτέλεσμα οξείδωσης, και επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες τους.

3.2.5. Γραφένιο

Η πιο πρόσφατη προσθήκη στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το γραφένιο, το οποίο απομονώθηκε πειραματικά για πρώτη φορά από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004 με μία μέθοδο μηχανικής αποφλοιώσεως με κολλητική ταινία^[36]. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο μονοατομικό στρώμα ατόμων άνθρακα τα οποία βρίσκονται διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα (**Σχήμα 14ε**). Η ανακάλυψη του γραφενίου ήταν η πρώτη φορά που ένα δισδιάστατο υλικό απομονώθηκε πειραματικά. Τα άτομα του άνθρακα στο γραφένιο έχουν υβριδισμό sp^2 και, όπως και στη περίπτωση του γραφίτη, ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων λόγω των συζυγών π μοριακών τροχιακών είναι έντονος. Το γραφένιο έχει απεικονιστεί ως η δομική μονάδα του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα και του φουλερενίου, επειδή αν τοποθετηθεί

κατάλληλα στο χώρο μπορεί να σχηματίσει την δομή και των τριών, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 16**.



Σχήμα 16: Απεικόνιση του γραφενίου ως πρώτη ύλη για το σχηματισμό του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα και του φουλερενίου^[37].

Στη πραγματικότητα, το γραφένιο μελετάται θεωρητικά για πάνω από 40 χρόνια, και έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη ιδιοτήτων διάφορων ανθρακικών υλικών, όπως ο γραφίτης, καθώς και ως θεωρητικό μοντέλο για την μελέτη της κβαντικής ηλεκτροδυναμικής^[37]. Παρ' όλα αυτά για χρόνια θεωρούνταν πως δεν μπορεί να υπάρξει ως αυτούσιο δισδιάστατο υλικό επειδή είναι ασταθές και στην πράξη τυλίγεται σε μία από τις μορφές του φουλερενίου ή των νανοσωλήνων άνθρακα. Η πειραματική απομόνωσή του και η επιβεβαίωση των θεωρητικών ιδιοτήτων του ήταν, επομένως, μεγάλη έκπληξη για την επιστημονική κοινότητα.

Η εκ των υστέρων ερμηνεία της σταθερότητας του γραφενίου, έχοντας πειραματικά δεδομένα που το υποστηρίζουν, μπορεί να συμφωνήσει με την θεωρία. Υποστηρίζεται πως οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι μεταβαίνουν σε μία σταθερή κατάσταση επειδή αποκόπτονται από τρισδιάστατα υλικά. Οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα αποτρέπουν τη παραμόρφωση του δισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος ή την δημιουργία ατελειών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες^[37].

Ιδιότητες του γραφενίου

Χάρη στην απομόνωση ενός μονοατομικού δείγματος γραφενίου έγινε δυνατή η πειραματική μελέτη των εξαιρετικών ηλεκτρικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Το ενδιαφέρον στις ιδιότητες του γραφενίου προέρχεται από την δισδιάστατη γεωμετρία του και επιτρέπει την απευθείας πειραματική μελέτη της επίδρασης της δισδιάστατης γεωμετρίας σε συστήματα υποατομικών σωματιδίων. Στη συνέχεια αναλύονται μερικές από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του γραφενίου οι οποίες το καθιστούν ενδιαφέρον για πειραματικούς και θεωρητικούς επιστήμονες.

Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Στο γραφένιο παρατηρήθηκε ένα ασυνήθιστο ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall (quantum Hall effect, QHE), το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη φερμιονίων Dirac μηδενικής μάζας. Αυτό σημαίνει πως οι φορείς φορτίου στο γραφένιο μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια πολύ υψηλής κινητικότητας τα οποία έχουν χάσει τη μάζα ηρεμίας τους^[37]. Οι φορείς φορτίου στο γραφένιο παρουσιάζουν κινητικότητα μ η οποία ξεπερνάει τα $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες δωματίου, ενώ ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών στην υψηλή συγκέντρωση $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ^[37].

Το ενεργειακό φάσμα του γραφενίου (δηλαδή η κατανομή ενέργειας στα σωματίδιά του, βάσει της ηλεκτρονιακής δομής του) προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα όταν χρησιμοποιηθεί η Χαμιλτονιανή εξίσωση Dirac και όχι η εξίσωση του Schrodinger, όπως γίνεται συνήθως^[37, 38]. Η εξίσωση Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια μηδενικής μάζας με spin $\frac{1}{2}$, το οποίο σημαίνει πως οι φορείς φορτίου στο γραφένιο προσομοιάζονται ως ηλεκτρόνια μηδενικής μάζας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ηλεκτρονιακή δομή του και τη δισδιάστατη γεωμετρία του.

Από το ενεργειακό φάσμα του μονοατομικού γραφενίου προκύπτει επίσης πως αποτελεί ημιαγωγό μηδενικού ενεργειακού χάσματος, λόγω της επικάλυψης των ζωνών σθένους και αγωγιμότητάς του. Στο γραφένιο δύο ή περισσότερων στρωμάτων, η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων προκαλεί μία μεταβολή στο ενεργειακό φάσμα. Η μεταβολή αυτή έχει μελετηθεί για αυξανόμενο αριθμό στρωμάτων από όπου προκύπτει

πως στα 4 στρώματα το γραφένιο αποκτά μη μηδενικό ενεργειακό χάσμα και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας δεν επικαλύπτονται^[38].

Οπτικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι σχεδόν εντελώς διαφανές, κάτι το οποίο κάνει την ανίχνευσή του με οπτικό μικροσκόπιο εξαιρετικά δύσκολη, εκτός και αν χρησιμοποιείται υπόστρωμα πυριτίας πολύ συγκεκριμένου πάχους (300 nm), στο οποίο παρατηρείται λόγω οπτικής αντίθεσης (contrast)^[37]. Ένα μονό φύλλο γραφενίου απορροφά το 2,3% του ορατού φωτός, ποσοστό ιδιαίτερα υψηλό για ένα υλικό μονοατομικού πάχους. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως η απορρόφηση είναι ανάλογη του αριθμού των στρωμάτων. Σε γραφένιο μερικών στρωμάτων (< 5) κάθε φύλλο μπορεί να απεικονιστεί ως ένα δισδιάστατο σύννεφο ηλεκτρονίων τα οποία αλληλεπιδρούν ελάχιστα και είναι οπτικά ισοδύναμα με την υπέρθεση μερικών μονών φύλλων γραφενίου^[39]. Το φάσμα απορρόφησης του γραφενίου είναι σχεδόν ευθεία γραμμή στο εύρος 300-2500 nm, με μία κορυφή στα 270 nm^[39]. Η γραμμική διασπορά και η υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων Dirac σε συνδυασμό με την υψηλή απορροφητικότητα του γραφενίου από το υπεριώδες μέχρι την περιοχή των THz καθιστά δυνατή τη χρήση του σε εφαρμογές ευρείας ζώνης (broadband applications), όπως πχ. φωτοαισθητήρες (photosensitizers)^[39].

Μηχανικές ιδιότητες

Το γραφένιο έχει καλές προοπτικές για εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, λόγω της κρυσταλλικής δομής του και των ισχυρών δεσμών που σχηματίζουν οι sp^2 άνθρακες. Παρ' όλα αυτά δεν ήταν αρχικά ξεκάθαρο κατά πόσο θα καταφέρει να ανταγωνιστεί τους νανοσωλήνες άνθρακα^[37]. Έχουν υπολογιστεί διάφορα μεγέθη σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου, μεταξύ των οποίων είναι το μέτρο ελαστικότητας Young, το οποίο εκφράζει την ακαμψία ή τη σκληρότητα ενός αντικειμένου, και η αντοχή του σε εφελκυσμό. Από μετρήσεις που έγιναν σε μονοατομικά φύλλα γραφενίου και σε γραφένιο πολλών στρωμάτων (πάχους 2-8 nm)^[40, 41], προσδιορίστηκε πως τα φύλλα γραφενίου πολλών στρωμάτων είχαν μέτρο ελαστικότητας Young 0,5 TPa, ενώ το μονοατομικό φύλλο γραφενίου $1 \text{ TPa} \pm 0,1 \text{ TPa}$, με αντίστοιχη εγγενή αντοχή σε εφελκυσμό $130 \text{ GPa} \pm 10 \text{ GPa}$ (intrinsic tensile strength). Οι τελευταίες μετρήσεις καθιστούν το γραφένιο ως το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει καταγραφεί ποτέ, έως και 100 φορές πιο ανθεκτικό από το ατσάλι. Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν σε

φύλλα γραφενίου τα οποία είχαν ελάχιστες ή και καθόλου ατέλειες. Οι μηχανικές αντοχές του γραφενίου αναμένεται να μειώνονται σημαντικά όσο αυξάνονται οι ατέλειες, κάτι το οποίο ενδέχεται να επηρεάσει τις εφαρμογές του σε μακροσκοπική κλίμακα^[40]. Για λόγους σύγκρισης, ο **Πίνακας 6** καταγράφει την αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας Young και την πυκνότητα διάφορων υλικών.

Πίνακας 6: Μηχανικές ιδιότητες διαφόρων πληρωτικών υλικών και μετάλλων^a.

Υλικό	Αντοχή σε εφέλκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας Young (GPa)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Πολυαμίδιο 6,6	75	2,8	1,14
Αλουμίνιο 6061	310	69	2,71
Ατσάλι 4340	1.000	200	7,83
Ίνες γυαλιού E	3.500	72	2,54
Ίνες γυαλιού S-2	5.000	87	2.49
Ίνες άνθρακα	6.500	294	1,80
Γραφένιο	130.000	1.000	2,20

a. Πηγή: R.F. Gibson, "Principles of Composite Material mechanics", *CRC Press (2007)*^[42].

3.3. Εφαρμογές του γραφενίου

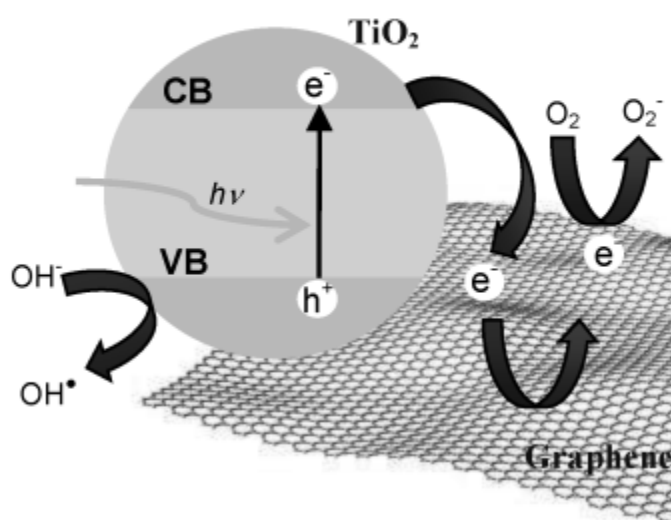
Λόγω των πολλών και εξαιρετικών ιδιοτήτων του, το γραφένιο έχει προταθεί για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, η μεγάλη πλειοψηφία των οποίων βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και απέχει πολλά χρόνια από την εμπορική υλοποίηση. Η πιο προφανής και περισσότερο δημοφιλής εφαρμογή του γραφενίου είναι η χρήση του σε ηλεκτρονικά κυκλώματα υπολογιστών, με τις πιο αισιόδοξες προβλέψεις να εκτιμούν πως το γραφένιο μπορεί να αντικαταστήσει το πυρίτιο ως κυρίαρχο υλικό στον κόσμο των ηλεκτρονικών^[43]. Κάτι τέτοιο όμως, σύμφωνα με τον A. Geim, είναι τόσο μακρινό ώστε να μη μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια, και περιορίζεται όχι από τις ιδιότητες του γραφενίου, αλλά από την έλλειψη πειραματικών διατάξεων οι οποίες θα επιτρέψουν την επαναλήψιμη κατασκευή δομών με ακρίβεια ατομικού επιπέδου^[43]. Οι περισσότερο άμεσες εφαρμογές του γραφενίου σχετίζονται με τη χρήση του σε σύνθετα υλικά για την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων, αξιοποιώντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ

του γραφενίου και του υλικού μήτρας^[43]. Ένα παράδειγμα αυτού είναι αγώγιμα πολυμερή με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, περιεκτικότητας σε γραφένιο χαμηλότερη του 1 % κατ' όγκο. Μία ακόμα πιθανή εφαρμογή είναι η χρήση νανοφύλλων γραφενίου σε μπαταρίες, για αντικατάσταση των ινών άνθρακα που χρησιμοποιούνται σε σύγχρονες μπαταρίες. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η αγωγιμότητα του γραφενίου αναμένεται να βελτιώσουν την απόδοση των μπαταριών. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ευρέως ζώνης απορρόφηση του γραφενίου το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές φωτοηλεκτρονικής και φωτονικής, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοαισθητήρας^[39]. Η αγωγιμότητα του, σε συνδυασμό με την δισδιάστατη γεωμετρία του, μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί για την αύξηση του χρόνου ζωής των ζευγών οπής-ηλεκτρονίου σε ημιαγωγούς όπως το διοξείδιο του τιτανίου, βελτιώνοντας την φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. Η συγκεκριμένη εφαρμογή θα εξεταστεί στα επόμενα κεφάλαια περισσότερο, καθώς αποτελεί το αντικείμενο του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας.

Κατά τη συγγραφή αυτού το κείμενου, το γραφένιο διανύει το 10 έτος από την ανακάλυψή του. Σε αυτήν την περίοδο έχει επιτρέψει για πρώτη φορά στην ιστορία της επιστήμης την πειραματική μελέτη σχετικιστικών κβαντικών φαινομένων λόγω της μοναδικής δισδιάστατης γεωμετρίας του και της ιδιαίτερης ηλεκτρονιακής δομής του. Φαίνεται, όμως, πως οι εφαρμογές του γραφενίου δεν θα περιοριστούν στη μελέτη και κατανόηση φυσικών φαινομένων, χωρίς να τίθεται θέμα υποβάθμισης της σημασίας αυτού, αλλά έχει εξαιρετικές προοπτικές και για ένα εύρος πρακτικών εφαρμογών. Αν κρίνει κανείς από τους νανοσωλήνες άνθρακα και άλλα παραδείγματα στην ιστορία των υλικών, μεγάλης κλίμακας εμπορικές εφαρμογές για το γραφένιο μπορεί να μην εμφανιστούν για ακόμα 30 χρόνια, καθώς ο χρόνος εισαγωγής ενός νέου υλικού στην αγορά μπορεί να είναι ακόμη και 40 χρόνια μετά την ανακάλυψή του^[43]. Από αυτή την άποψη, παρότι το γραφένιο κλείνει τα 10 χρόνια από την ανακάλυψή του, η ανάπτυξη των εφαρμογών του βρίσκεται ακόμα σε αρκετά πρώιμο στάδιο.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Μία από τις εφαρμογές του γραφενίου που έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η χρήση του ως αγωγός των ηλεκτρονίων τα οποία διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού, όπως το TiO_2 . Σύμφωνα με τους προτεινόμενους μηχανισμούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται σε μόρια O_2 και H_2O τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του TiO_2 , σχηματίζοντας δραστικές ρίζες O_2^- και OH^\cdot . Οι ρίζες αυτές στη συνέχεια συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οξειδώνοντας ή και ανάγοντας γειτονικά οργανικά και ανόργανα μόρια – ρύπους^[6, 14, 17].



Σχήμα 17: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων από σωματίδια TiO_2 σε υπόστρωμα γραφενίου^[44].

Ένα μέρος των παραγόμενων ηλεκτρονίων, όμως, ανασυνδυάζεται ταχύτατα με τις θετικές οπές οι οποίες βρίσκονται στη ζώνη σθένους του TiO_2 περιορίζοντας την φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του. Για την πρόληψη αυτού του φαινομένου το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αγωγίμο υπόστρωμα απομακρύνοντας ηλεκτρόνια από τα σωματίδια του TiO_2 και επομένως αυξάνοντας τον χρόνο ζωής του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου. Λόγω της δισδιάστατης γεωμετρίας του γραφενίου, τα ηλεκτρόνια κινούνται πάνω σε αυτό με τεράστια κινητικότητα και μπορούν να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Το γραφένιο φαίνεται λόγω της

γεωμετρίας του και των ιδιοτήτων του πως είναι ιδανικό για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των ημιαγωγών, με πειραματικά δεδομένα τα οποία υποστηρίζουν αυτό το μηχανισμό^[18, 45, 46]. Η σχηματική απεικόνιση του πιθανού αυτού μηχανισμού παρουσιάζεται στο **Σχήμα 17**.

Σε διάφορες μελέτες η καταλυτική δραστηριότητα εξετάζεται στην υγρή φάση για την οξείδωση ενός υγρού ρύπου. Στη παρούσα εργασία, η φωτοκαταλυτική δράση σύνθετων υλικών γραφενίου/TiO₂ εξετάζεται για την οξείδωση αέριων ρύπων NO_x. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι για την προετοιμασία του γραφενίου:

- α) απευθείας χημική αποφλοιώση του φυσικού γραφίτη με υπέρηχους, και
- β) οξείδωση του γραφίτη και διασπορά σε νερό.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε συμβάλλει στην μελέτη της επίδρασης του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων υλικών. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά η παρασκευή σύνθετων φωτοκαταλυτών γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου σε μήτρα τιτανίας. Ο **Πίνακας 7** καταγράφει το σύνολο των εμπορικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν και αναφέρονται στην περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών.

Πίνακας 7: Κατάλογος εμπορικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των υλικών.

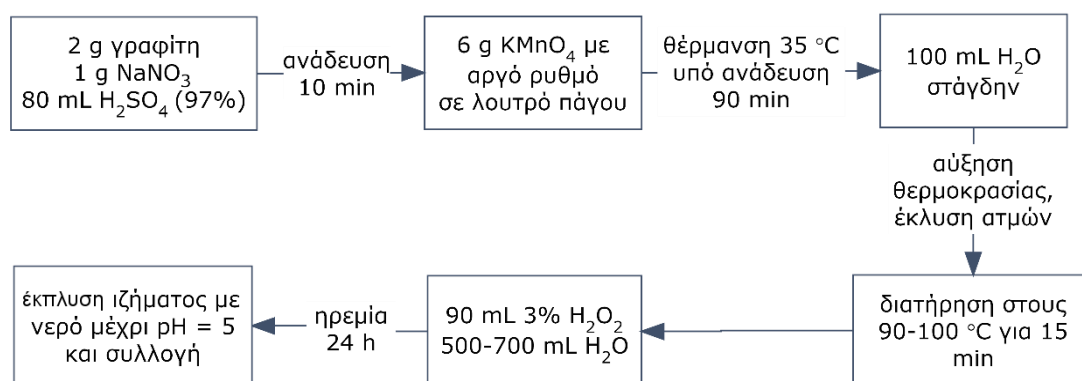
Αντιδραστήριο	Μοριακός Τύπος	Λεπτομέρειες	Προμηθευτής
Αιθανόλη	C ₂ H ₅ OH	-	VWR AnalaR NORMAPUR
Δωδεκυλοβενζολοσουλ φονικό νάτριο (sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)	C ₁₈ H ₂₉ SO ₃ Na	-	Sigma Aldrich
Θεικό οξύ	H ₂ SO ₄	97%	Riedel de Haen
Ισοπροποξείδιο του τιτανίου	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	-	Merck Millipore
Νιτρικό νάτριο	NaNO ₃	-	Sigma Aldrich

Νιτρικό οξύ	HNO ₃	97%	Merck Millipore
Πολοξαμερές 407 (Pluronic F127)	H(C ₂ H ₄ O) _a (C ₃ H ₆ O) _b (C ₂ H ₄ O) _a OH	a = 101 b = 56	Sigma Aldrich
Υπερμαγγανικό κάλιο	KMnO ₄	-	Sigma Aldrich
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	H ₂ O ₂	-	Sigma Aldrich
Φυσικός γραφίτης	C ₂	100 mesh	Alfa Aesar

1. Πειραματικές τεχνικές

1.1. Οξείδωση του γραφίτη με τη μέθοδο του Hummers και διασπορά σε νερό

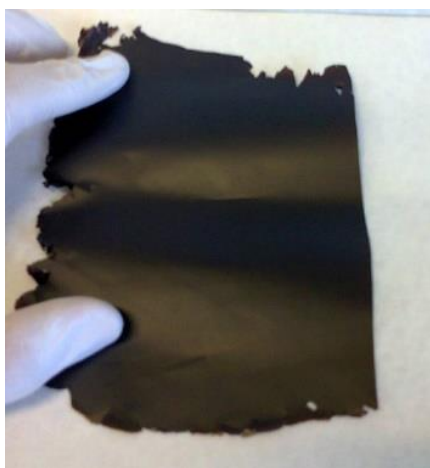
Οξειδίο του γραφίτη (graphite oxide, GtO) παρασκευάστηκε με βάση τη μέθοδο του Hummers^[47]. Η διαδικασία οξείδωσης είναι σχετικά γρήγορη και ακίνδυνη σε σχέση με άλλες μεθόδους, αλλά η έκπλυση και παραλαβή του υλικού είναι περισσότερο χρονοβόρα. Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 18**. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στη συνέχεια.



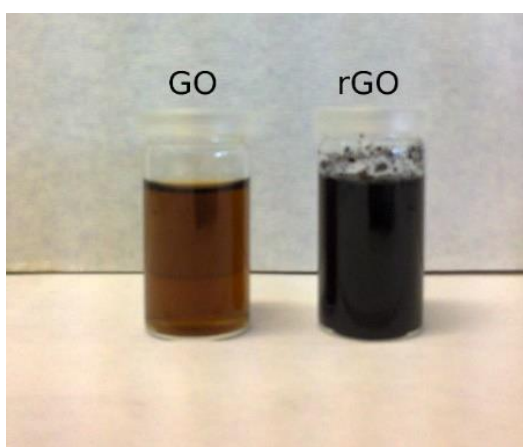
Σχήμα 18: Διάγραμμα ροής παρασκευής οξειδίου του γραφίτη με τη μέθοδο του Hummers.

Αναμιγνύονται 2 g φυσικού γραφίτη και 1 g νιτρικού νατρίου σε 80 mL πυκνού θεικού οξέος (97 %). Το διάλυμα τοποθετείται σε λουτρό πάγου και αναδεύεται για 10 λεπτά. Προστίθενται 6 g υπερμαγγανικού καλίου με αργό ρυθμό έτσι ώστε η θερμοκρασία να είναι κοντά στους 10 °C και να μην ξεπεράσει τους 20 °C. Μετά την προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου το διάλυμα απομακρύνεται από το λουτρό πάγου και

θερμαίνεται προσεκτικά μέχρι τους 35 °C όπου παραμένει για 90 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση και παρακολούθηση ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους 45 °C. Κατά την οξείδωση το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σταδιακά από μαύρο σε ανοιχτό καφέ, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό χρώμα του οξειδίου του γραφίτη σε υδατικό διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθενται ~100 mL απιονισμένου νερού στάγδην. Σε αυτό το σημείο η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι τους 100 °C και εκκλήθηκαν ατμοί από το διάλυμα. Το διάλυμα διατηρείται στους 95 °C για 15 λεπτά και μετά προστίθενται 90 mL 3 % υπεροξειδίου του υδρογόνου σε απιονισμένο νερό. Το διάλυμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 1000 mL, προστίθεται όσο το δυνατόν περισσότερο απιονισμένο νερό και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία. Μετά από 24 ώρες, το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται και το ίζημα φυγοκεντρείται και πλένεται με απιονισμένο νερό 4-5 φορές ή μέχρι το pH να φτάσει το 5. Τέλος, για τη συλλογή του απλώνεται σε γυάλινη επιφάνεια και αφήνεται να ξηραθεί. Αν το πάχος του φιλμ που διαμορφώνεται είναι κατάλληλο, το GtO μπορεί να συλλεχθεί σε φύλλα μήκους και πλάτους μερικών εκατοστών.



(α)



(β)

Σχήμα 19: (α) Φύλλο οξειδίου του γραφίτη παρασκευασμένο με τη μέθοδο του Hummers μετά από ξήρανση και συλλογή. (β) Φωτογραφία των υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).

Τα φύλλα του οξειδίου του γραφίτη χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (GO) μετά από κατεργασία με υπερήχους σε λουτρό υπερήχων. Έγινε αναγωγή του GO σε αυτόκλειστο με θέρμανση στους 180 °C για 2 ώρες για τη παρασκευή ανηγμένου οξειδίου του γραφίτη (rGO). Το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου έχει μειωμένη διαλυτότητα στο νερό και μαύρο χρώμα, σε

αντίθεση με τα αρχικά αιωρήματα GO τα οποία έχουν ανοιχτό καφέ χρώμα. Ο Πίνακας 8 περιγράφει τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη παραπάνω διαδικασία. Φωτογραφίες των φύλλων γραφίτη οξειδίου και των αιωρημάτων GO και rGO που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 19.

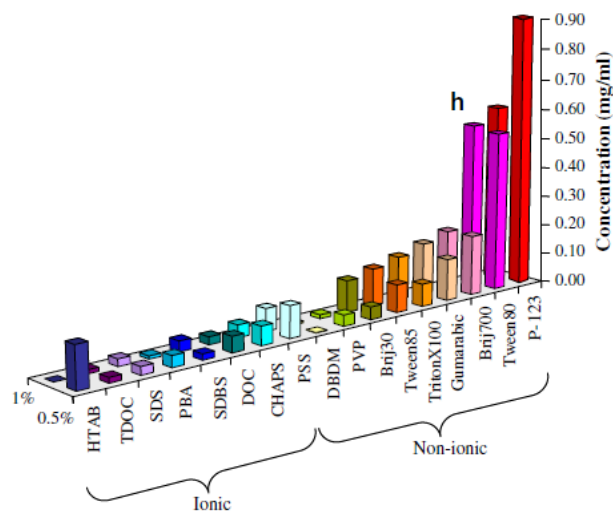
Πίνακας 8: Κατάλογος υλικών οξειδίου του γραφίτη και των αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου που παρασκευάστηκαν.

Κωδικός	Όνομα	Περιγραφή
Z01	GtO	φύλλα οξειδίου του γραφίτη
Z03	GO	υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου συγκέντρωσης $C_{GO} = 1 \text{ mg/mL}$
Z04	rGO	αιώρημα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου

1.2. Αποφλοιώση του γραφίτη σε διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών

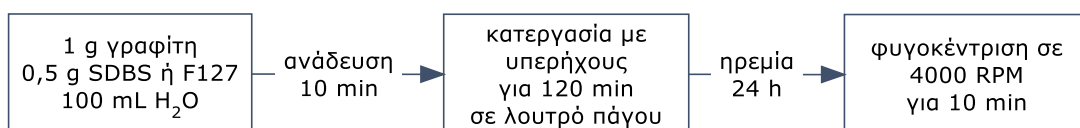
Με την διαδικασία αποφλοιώσης του γραφίτη σε υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών παρασκευάζονται φύλλα γραφενίου τα οποία έχουν διαστάσεις έως και μερικά μm και κατανομή μονών φύλλων γραφενίου και γραφενίου 2-4 στρωμάτων^[26]. Η διαδικασία περιλαμβάνει χρήση υπερήχων και εφαρμόζεται με μικρές διαφοροποιήσεις για αποφλοιώση και άλλων φυλλόμορφων υλικών όπως είναι το MoS_2 .

Η επιλογή της επιφανειοδραστικής ουσίας είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος. Σύμφωνα με μελέτη των L. Guardia et al^[48] στην οποία εξετάστηκαν ένα μεγάλο εύρος επιφανειοδραστικών ουσιών, οι μη ιοντικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι περισσότερο αποδοτικές στην αποφλοιώση του γραφίτη δίνοντας αιωρήματα πολύ υψηλότερης συγκέντρωσης. Το σχετικό διάγραμμα με τα αποτελέσματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 20. Παράμετροι όπως το είδος της επιφανειοδραστικής ουσίας, οι αρχικές συγκεντρώσεις, ο χρόνος κατεργασίας με υπερήχους, η ταχύτητα και ο χρόνος φυγοκέντρησης μπορούν να μεταβληθούν επηρεάζοντας την απόδοση της αποφλοιώσης (συγκέντρωση αιωρήματος γραφενίου) και ενδεχομένως το μέγεθος των φύλλων γραφενίου^[24].



Σχήμα 20: Σύγκριση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών για την αποφλοίωση του γραφίτη ως προς την συγκέντρωση των αιωρημάτων που παρασκευάζονται^[48].

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία είναι το δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο (sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS, ιοντική επιφανειοδραστική ουσία) και το πολοξαμερές 407 ή Pluronic F127 κατά την εμπορική του ονομασία (μη ιοντική επιφανειοδραστική ουσία). Το διάγραμμα ροής ενός τυπικού πειράματος αποφλοίωσης γραφίτη σε νερό χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικές ουσίες παρουσιάζεται στο **Σχήμα 21**.



Σχήμα 21: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού πειράματος αποφλοίωσης γραφίτη σε υδατικό διάλυμα επιφανειοδραστικών ουσιών.

Για την αποφλοίωση του γραφίτη παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης γραφίτη 2 – 10 mg/mL και επιφανειοδραστικής ουσίας 5 mg/mL. Μετά την ανάμιξη των υλικών το αιώρημα αναδεύεται για 10 λεπτά και μεταφέρεται για κατεργασία με υπερήχους σε συσκευή υπερήχων με ρύγχος (probe sonicator Hielscher Ultrasound Technology UIP1000hd, **Σχήμα 22α**). Η διάρκεια της κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για αιωρήματα όγκου 100 mL είναι 30 και 60 λεπτά για τα αιωρήματα με SDBS και 120 λεπτά για τα αιωρήματα με Pluronic F127. Για όλα τα πειράματα η ισχύς των υπερήχων ρυθμίζεται στο 50 %. Εκτιμάται πως χρειάζονται τουλάχιστον 60 λεπτά για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης της αποφλοίωσης στην

παρούσα διάταξη. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας με υπερήχους τα αιωρήματα παραμένουν σε λουτρό πάγου. Μετά από την κατεργασία με υπερήχους γίνεται φυγοκέντριση του αιωρήματος σε υψηλή ταχύτητα (4000-8000 RPM) για 10 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων γραφίτη και την απομόνωση ενός ομοιογενούς και σταθερού αιωρήματος. Το ίζημα από την φυγοκέντριση μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί για αποφλοιώση μετά από εκπλύσεις για την απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ουσίας. Ο Πίνακας 9 περιγράφει τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν με τις δύο διαφορετικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Φωτογραφίες δειγμάτων από τα ίδια αιωρήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 22β.



(α)



(β)

Σχήμα 22: (α) Φωτογραφία της συσκευής υπερήχων ρύγχους Hielscher UIP1000hd που χρησιμοποιήθηκε για την κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους. (β) Φωτογραφία των παρασκευασθέντων αιωρημάτων γραφενίου σε νερό. Όπου, G/SDBS: αιώρημα γραφενίου με SDBS (συγκέντρωσης σε γραφίτη $C_G = 0,02 \text{ mg/mL}$) και G/F127: αιώρημα γραφενίου με Pluronic F127 ($C_G = 0,1 \text{ mg/mL}$).

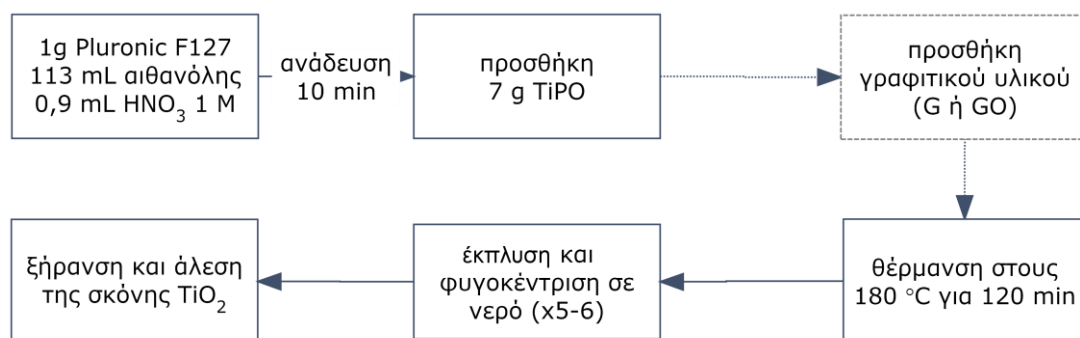
Πίνακας 9: Κατάλογος των αιωρημάτων γραφενίου που παρασκευάστηκαν.

Κωδικός	Όνομα	Περιγραφή
Z12	G/SDBS	υδατικό αιώρημα γραφενίου με SDBS, μέγιστης συγκέντρωσης $C_G = 0,02 \text{ mg/mL}$
Z15	G/F127	υδατικό αιώρημα γραφενίου με Pluronic F127, μέγιστης συγκέντρωσης $C_G = 0,30 \text{ mg/mL}$

1.3. Παρασκευή TiO_2 και σύνθετων καταλυτών γραφενίου/ TiO_2

Η δραστηριότητα της τιτανίας εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής της. Παράμετροι όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος έψησης επηρεάζουν άμεσα το βαθμό κρυστάλλωσης

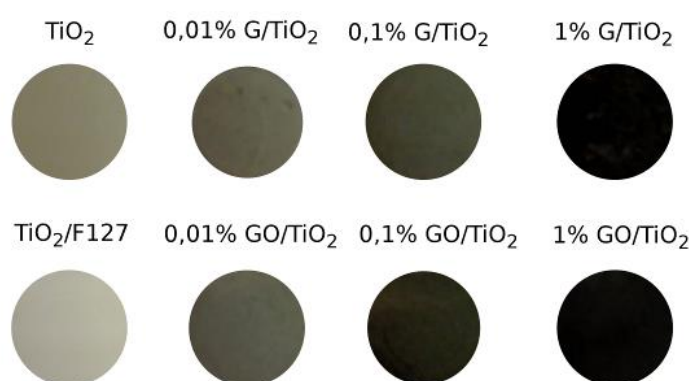
και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Εξίσου σημαντική είναι η ομοιογένεια του τελικού υλικού μετά την προσθήκη του γραφιτικού υλικού (γραφένιο ή οξείδιο του γραφενίου) καθώς και ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα δύο υλικά. Για την επίτευξη καλύτερης ομοιογένειας του τελικού υλικού έγινε διαλυτοθερμική σύνθεση της τιτανίας σε αιθανόλη χρησιμοποιώντας ισοπροποξείδιο του τιτανίου αντί της χρήσης εμπορικής τιτανίας όπως η P25. Στο διάλυμα προστέθηκε επίσης ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας Pluronic F127. Η προσθήκη του Pluronic F127 γίνεται με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 και τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών^[49]. Για την προσθήκη του γραφιτικού υλικού, υδατικά αιωρήματα γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου αναμιγνύονται με το διάλυμα ισοπροποξείδιο του τιτανίου σε αιθανόλη. Με αυτό τον τρόπο η ενσωμάτωση του γραφενίου στη τιτανία είναι άμεση, επειδή τα δύο υλικά συνυπάρχουν κατά τη σύνθεση και κρυστάλλωση της τιτανίας, ενώ με τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης ελέγχεται ο βαθμός κρυστάλλωσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τη προετοιμασία των δειγμάτων TiO_2 , γραφενίου/ TiO_2 (G/ TiO_2) και οξειδίου του γραφενίου/ TiO_2 (GO/ TiO_2). Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση της τιτανίας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 23**.



Σχήμα 23: Διάγραμμα ροής σύνθεσης TiO_2 με μια διαλυτοθερμική μέθοδο από ισοπροποξείδιο του τιτανίου.

Σε ένα τυπικό πείραμα 1g Pluronic F127 μεταφέρεται σε 113 mL αιθανόλης και υπό ανάδευση προστίθενται 0,9 mL HNO_3 συγκέντρωσης 1 M. Το διάλυμα αναδεύεται για τουλάχιστον 10 λεπτά. Επειδή το Pluronic F127 δεν διαλύεται πλήρως σε αιθανόλη παρατηρείται σχηματισμός θολού αιωρήματος, το οποίο γίνεται διάφανο με την προσθήκη του HNO_3 1 M. Στο διαφανές διάλυμα προστίθενται στάγδην 7 g

ισοπροποξειδίου του τιτανίου και το διάλυμα αναδεύεται για ακόμη 10 λεπτά. Το διάλυμα μεταφέρεται σε αυτόκλειστα των 35 mL και στη συνέχεια σε φούρνο στους 180 °C. Η θερμοκρασία αυξάνεται σε διάστημα 20 λεπτών από τους 60 στους 180 °C με τα αυτόκλειστα εντός του φούρνου. Τα αυτόκλειστα παραμένουν σε θερμοκρασία 180 °C για 120 λεπτά. Η ψύξη γίνεται με τα δείγματα εντός φούρνου με φυσικές συνθήκες και διαρκεί ~90 λεπτά. Μετά την ψύξη ο διαλύτης απομακρύνεται και το ίζημα εκπλύνεται επανειλημμένα με νερό για την απομάκρυνση του Pluronic F127 και των υπολειμμάτων του ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Τα δείγματα ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου και συλλέγονται μετά από άλεση σε μορφή σκόνης.



Σχήμα 24: Φωτογραφίες της επιφάνειας των δειγμάτων TiO_2 , G/TiO_2 και GO/TiO_2 που παρασκευάστηκαν.

Για τη προετοιμασία των δειγμάτων G/TiO_2 προστίθεται κατάλληλη ποσότητα αιωρήματος γραφενίου γνωστής συγκέντρωσης και προετοιμασμένο όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο II-1.2 (**Πίνακας 9:** Z15). Αντίστοιχα, για την προετοιμασία των δειγμάτων GO/TiO_2 προστίθεται κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου συγκέντρωσης 1 mg/mL το οποίο προετοιμάζεται με κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για 120 λεπτά (**Πίνακας 8:** Z03). Η προσθήκη του γραφενικού υλικού γίνεται πριν από τη μεταφορά του δείγματος στα αυτόκλειστα. Τα διαλύματα αναδεύονται για 5 λεπτά ή όσο το δυνατόν περισσότερο, επειδή η προσθήκη μεγάλης ποσότητας νερού επιταχύνει την δημιουργία πηκτής στα διαλύματα αιθανόλης/ισοπροποξειδίου του τιτανίου. Με αυτή τη διαδικασία προετοιμάστηκαν δείγματα 0,01%, 0,1%, 1% G/TiO_2 και GO/TiO_2 . Ο **Πίνακας 10** καταγράφει το σύνολο των δειγμάτων TiO_2 που παρασκευάστηκαν. Φωτογραφίες της επιφάνειας της σκόνης των υλικών που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 24**.

Πίνακας 10: Κατάλογος δειγμάτων TiO₂, G/TiO₂ και GO/TiO₂ που παρασκευάστηκαν.

Κωδικός	Όνομα	Περιγραφή
Z20	TiO ₂	δείγμα TiO ₂ στο οποίο δεν προστέθηκε Pluronic F127 κατά τη προετοιμασία
Z21	TiO ₂ /F127	δείγμα TiO ₂ στο οποίο προστέθηκε Pluronic F127 κατά τη προετοιμασία
Z23	0,01% G/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 0,01% σε γραφένιο
Z24	0,1% G/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 0,1% σε γραφένιο
Z25	1% G/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 1% σε γραφένιο
Z26	0,01% GO/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 0,01% σε οξείδιο του γραφίτη
Z27	0,1% GO/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 0,1% σε οξείδιο του γραφίτη
Z28	1% GO/TiO ₂	δείγμα TiO ₂ περιεκτικότητας 1% σε οξείδιο του γραφίτη

2. Αναλυτικές τεχνικές και διατάξεις

Στη συνέχεια περιγράφονται οι βασικές αρχές των αναλυτικών τεχνικών καθώς και οι αντίστοιχες διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των παρασκευασμένων δειγμάτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν η Περίθλαση Ακτίνων X, η Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού, η Φασματοσκοπία Raman, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η Φωτοκαταλυτική οξείδωση των οξειδίων του αζώτου (NO_x).

2.1. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η ανάλυση XRD δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Συγκεκριμένα, τα διαγράμματα XRD βοηθούν στην ταυτοποίηση ενός μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού συστήματος. Η ανάλυση XRD χρησιμοποιείται σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς και μπορεί να εφαρμοσθεί σε διάφορα σημεία της παρασκευαστικής διαδικασίας ενός υλικού. Η

ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος.

Νόμος του Bragg

Η αρχή λειτουργίας των περιθλασιμέτρων XRD βασίζεται στον νόμο του Bragg, ο οποίος συσχετίζει την γωνία πρόσπτωσης μίας περιθλώμενης ακτινοβολίας με την απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική του μηδενός μόνο όταν η απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων που διανύει είναι πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας^[50]. Για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ ο νόμος του Bragg εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και n η τάξη της περίθλασης ($n = 1$ αντιστοιχεί στην πιο έντονη περίθλαση). Επομένως, αν είναι γνωστή η γωνία πρόσπτωσης μίας περιθλώμενης ακτινοβολίας μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων τα οποία την προκάλεσαν. Με αυτό τον τρόπο γίνεται ποιοτική ανάλυση του δείγματος.

Εξίσωση Scherrer

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών ενός δείγματος στην ανάλυση XRD χρησιμοποιείται η εξίσωση Scherrer^[51]:

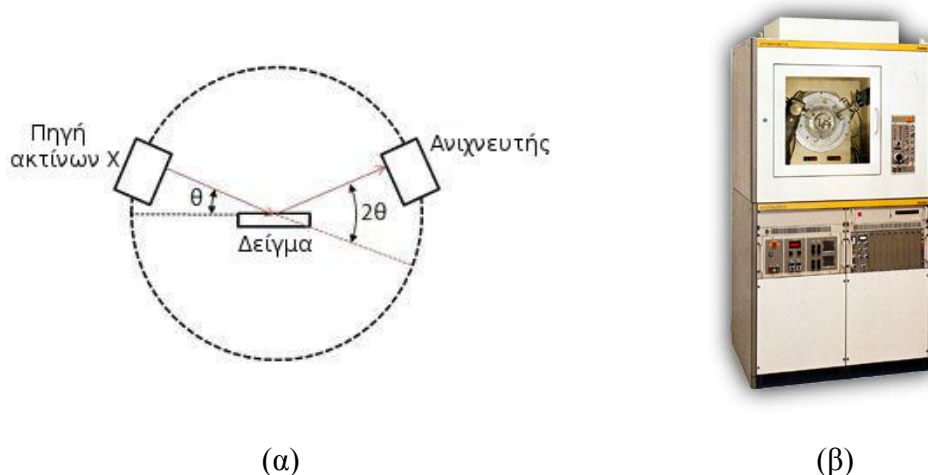
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-2})$$

όπου D η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών, K μία παράμετρος του σχήματος τους (0,9 για σφαιρικά σωματίδια), β το πλάτος της πιο έντονης κορυφής στο μισό της έντασής της (περίθλαση 1^{ης} τάξης, $n = 1$), λ το μήκος κύματος και θ η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η εξίσωση του Scherrer ισχύει για σωματίδια της τάξης των nm και αποτελεί έναν μέσο όρο του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Οργανολογία

Τα κύρια μέρη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι η πηγή ακτινοβολίας, ο δειγματοφορέας, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή ομοιογενή σκόνη και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται, δημιουργώντας τυχαίους προσανατολισμούς των κρυστάλλων. Όταν η δέσμη

προσπίπτει σε μία περιοχή του κρυστάλλου, περιθλάται σύμφωνα με τον νόμο του Bragg και ευθυγραμμίζεται με κατάλληλες διατάξεις προς τον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα διπλάσια του δειγματοφορέα, δημιουργώντας έτσι μία σχέση σάρωσης $\theta/2\theta$ μεταξύ της προσπίπτουσας και της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

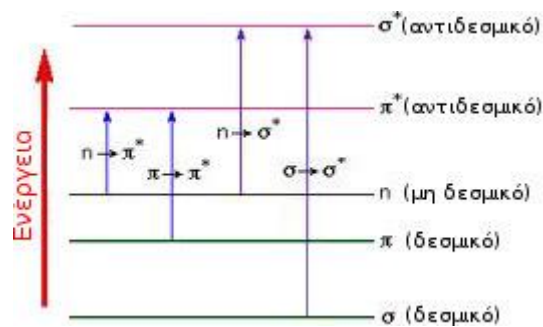


Σχήμα 25: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X. (β) Φωτογραφία του περιθλασίμετρου Siemens D500 Diffractometer.

Στο **Σχήμα 25** παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X και μία φωτογραφία του περιθλασίμετρου Siemens D500 Diffractometer. Όλες οι μετρήσεις XRD στη παρούσα εργασία έγιναν χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο Siemens D500 Diffractometer με μήκος κύματος ακτίνων X $\lambda = 0,15406$ nm.

2.2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία UV-Vis βασίζεται στο φαινόμενο της απορρόφησης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας από τα μόρια, η οποία προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από τα ανώτερα κατειλημμένα δεσμικά μοριακά τροχιακά σ και π ή τα μη δεσμικά μοριακά τροχιακά n στα κατώτερα μη κατειλημμένα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά σ^* και $\pi^{*[52]}$. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που, συνήθως, λαμβάνουν χώρα με απορρόφηση UV-Vis παρουσιάζονται σχηματικά στο **Σχήμα 26**.



Σχήμα 26: Ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών και των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που πραγματοποιούνται με απορρόφηση UV-Vis ακτινοβολίας^[53].

Η ενέργεια η οποία χρειάζεται για μία μετάπτωση είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που μπορεί να την προκαλέσει. Επειδή η απαιτούμενη ενέργεια για τη μετάπτωση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ είναι πολύ μεγάλη, ενώσεις που έχουν κατά κύριο λόγο μόνο σ δεσμούς απορροφούν στην άπω υπεριώδη περιοχή (122-200 nm). Επιπλέον, ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα (O, N, S, X) στο μόριο τους διαθέτουν ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στα μη δεσμικά μοριακά τροχιακά (n) αυτών των ετεροατόμων. Σε αυτήν την περίπτωση οι ενώσεις απορροφούν και στο εγγύς υπεριώδες (300-400 nm) λόγω των μεταπτώσεων $n \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$ ^[52]. Μία επίσης μετάπτωση που μπορεί να μελετηθεί με φασματοσκοπία UV-Vis είναι η $\pi \rightarrow \pi^*$ στην οποία ηλεκτρόνια των π δεσμών (όπως πχ. του δεσμού C=C) διεγείρονται απορροφώντας ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος ~190 nm. Με βάση τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού μπορεί να γίνει ταυτοποίηση ορισμένων λειτουργικών ομάδων σε μία ένωση, καθώς και ποσοτική ανάλυση για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της σε κάποιο διαλύτη.

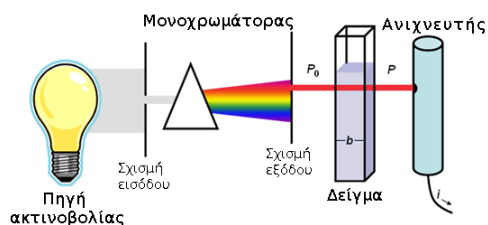
Οργανολογία

Η ενέργεια που απορροφάται από ένα δείγμα μπορεί να μετρηθεί με φασματόμετρο UV-Vis όπου μία δέσμη φωτός διέρχεται από το δείγμα στην υγρή φάση. Το δείγμα απορροφά τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τα οποία έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για μία ηλεκτρονιακή μετάπτωση, και η εξερχόμενη δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή και ενισχύεται. Ο λόγος της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας I προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 ορίζεται ως η διαπερατότητα του δείγματος (T). Ο λογάριθμος του αντιστρόφου της διαπερατότητας (T^{-1}) ορίζεται ως η απορρόφηση A του δείγματος σε κάθε μήκος κύματος:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l} \quad (\text{II-3})$$

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II-4})$$

Τα φασματόμετρα UV-Vis είναι κυρίως διπλής δέσμης και χρησιμοποιούν δύο πηγές ακτινοβολίας: λυχνία δευτερίου για την υπεριώδη περιοχή και λυχνία βολφραμίου για την ορατή. Μεταξύ της λάμπας και του δείγματος παρεμβάλλεται επίσης μονοχρωμάτορας ο οποίος σαρώνει την επιθυμητή περιοχή μηκών κύματος^[54]. Το εύρος μηκών κύματος είναι συνήθως 200-900 nm. Στο **Σχήμα 27** παρουσιάζονται η σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των φασματόμετρων UV-Vis και μία φωτογραφία του φασματόμετρου UV-2100 Shimadzu Japan το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις UV-Vis.



(α)



(β)

Σχήμα 27: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματομέτρου UV-Vis. (β) Φωτογραφία του φασματόμετρου UV-2100 Shimadzu Japan.

Νόμος Lambert-Beer

Ο νόμος Lambert-Beer χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της έντασης της απορρόφησης. Συγκεκριμένα, ο νόμος Lambert-Beer συσχετίζει την ένταση μίας απορρόφησης με την συγκέντρωση της ουσίας η οποία την προκαλεί. Ως προς την απορρόφηση ακτινοβολίας, ο νόμος Lambert-Beer έχει την παρακάτω μορφή:

$$A = \varepsilon l c \quad (\text{II-5})$$

Όπου A η απορρόφηση, ε ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας, l η απόσταση η οποία διανύει η δέσμη φωτός και c η συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας^[54]. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας είναι συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, της ουσίας η οποία προκαλεί την απορρόφηση και του διαλύτη, αλλά είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης. Βάσει ορισμού, και επειδή η απορρόφηση είναι

αδιάστατο μέγεθος, οι διαστάσεις του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας είναι $[\text{μήκος}]^{-1} [\text{συγκέντρωση}]^{-1}$, όπως για παράδειγμα $\text{mL mg}^{-1} \text{m}^{-1}$ ή $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis υποστηρίζει λειτουργία μέτρησης της ανάκλασης της ακτινοβολίας. Σε αυτή τη περίπτωση μετριέται η ένταση της ανακλώμενης από μία επιφάνεια ακτινοβολίας. Η δέσμη ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό ανακλάται όχι μόνο από την επιφάνεια του αλλά και από εσωτερικά συνοριακά στρώματα που συναντά καθώς διέρχεται μέσα από το υλικό. Αυτό το είδος ανάκλασης ονομάζεται διάχυτη ανάκλαση (Diffuse Reflectance). Ο λόγος της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ορίζεται ως ανακλαστικότητα, R , ως εξής:

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad (\text{II-6})$$

Οι μετρήσεις DRS πραγματοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων TiO_2 , σύμφωνα με τη θεωρία των Kubelka-Munk. Η εξίσωση Kubelka-Munk συσχετίζει το συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ϵ με το συντελεστή σκέδασης s του υλικού σύμφωνα με τη σχέση^[55]:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon}{s} \quad (\text{II-7})$$

Το ενεργειακό χάσμα μπορεί να υπολογιστεί από την γραφική παράσταση του μεγέθους $[f(R) \cdot E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσει του $E(\lambda)$, όπου:

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-8})$$

η ενέργεια που αντιστοιχεί σε φωτόνιο μήκους κύματος λ σε eV με $h = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ τη σταθερά του Planck και $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ τη ταχύτητα του φωτός. Για κάθε μετρούμενη ανακλαστικότητα R που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος λ , υπολογίζεται η έκφραση:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II-9})$$

από την εξίσωση Kubelka-Munk. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στην γραμμική περιοχή αυτής της γραφικής παράστασης ως το σημείο τομής της εφαπτόμενης ευθείας με τον άξονα x ^[56, 57].

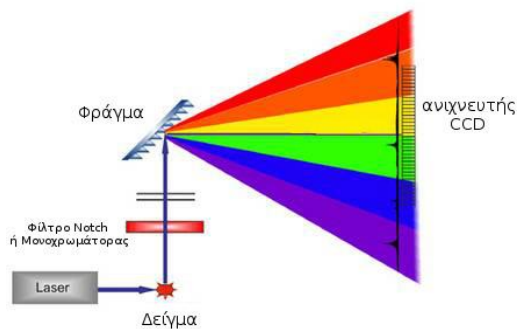
2.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πάνω στα μόρια του υλικού και τη μετατόπιση ενός κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση των μορίων με την ακτινοβολία και της διέγερσης των δονητικών τους ενεργειακών επιπέδων^[58]. Η μετατόπιση της συχνότητας ή του κυματαριθμού της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την ακτινοβολία διέγερσης ονομάζεται μετατόπιση Stokes όταν έχει θετικό πρόσημο και μετατόπιση anti-Stokes όταν έχει αρνητικό. Επομένως, στις μετατοπίσεις Stokes η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ στις μετατοπίσεις anti-Stokes η συχνότητα αυτή είναι μεγαλύτερη. Όταν κατά τη σκέδαση δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας, οι συγκρούσεις μεταξύ του φωτονίου και του μορίου χαρακτηρίζονται ως ελαστικές και το φαινόμενο λέγεται σκέδαση Rayleigh.

Η ένταση και η μετατόπιση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που την προκαλούν. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε από τον C.V. Raman ο οποίος το 1931 τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής. Η φασματοσκοπία Raman καλύπτει όλη την υπέρυθη φασματική περιοχή ($10\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης ενός δείγματος αλλά και για τον χαρακτηρισμό της δομής των συστατικών, καθώς οι δονήσεις είναι χαρακτηριστικές των μορίων αλλά και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Τόσο η οργανολογία όσο και οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τη φασματομετρία Raman είναι παρόμοιες με αυτές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (IR).

Οργανολογία

Η βασική λειτουργία ενός φασματόμετρου Raman αποτελείται από μία πηγή laser η οποία ακτινοβολεί το δείγμα. Σε γωνία 90° με την επιφάνεια του δείγματος σκεδάζεται ένα μέρος της ακτινοβολίας. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία διέρχεται από ένα φίλτρο Notch ή έναν μονοχρωμάτορα, όπου φιλτράρονται οι ακτινοβολίες που οφείλονται στη σκέδαση Rayleigh του laser. Στη συνέχεια, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία κατευθύνεται προς ένα φράγμα (grating) όπου διαχωρίζεται στις επιμέρους συχνότητες και ανιχνεύεται από έναν ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (charge-coupled device, CCD)^[59]. Η σχηματική απεικόνιση αυτής της διάταξης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 28α**.



(α)



(β)

Σχήμα 28: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματομέτρου Raman (από HORIBA Scientific: <http://www.horiba.com/>). (β) Φωτογραφία του φασματομέτρου inVia Raman Microscope της Renishaw.

Παλαιότερα φασματομέτρα Raman χρησιμοποιούσαν φράγματα και διάφορα στάδια διαχωρισμού για την απομάκρυνση της ισχυρής σκέδασης Rayleigh, ενώ χρησιμοποιούσαν ως ανιχνευτές φωτοπολλαπλασιαστές. Τα φασματομέτρα Raman συνοδεύονται συνήθως από ένα οπτικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιείται για την εστίαση της δέσμης laser σε συγκεκριμένο σημείο του δείγματος. Επειδή ένα πολύ μικρό μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\sim 0,01\%$) μετριέται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία, τα φασματομέτρα Raman χρησιμοποιούν πολύ ισχυρές πηγές laser όπως laser Ar^+ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός οργάνου inVia Raman Microscope της Renishaw με ακτινοβολία Ar^+ laser 514.5 nm, διακρισημότητα $1,1\text{ cm}^{-1}$ και ισχύς ακτινοβολίας 50 mW (Σχήμα 28β).

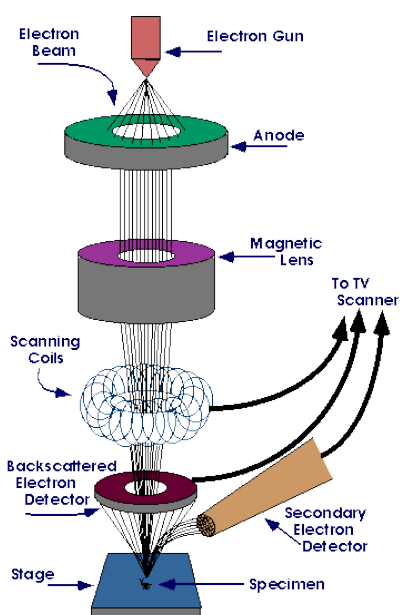
2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιτρέπει την εξέταση της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος με σάρωση από δέσμη ηλεκτρονίων. Η ανάλυση των μικροσκοπίων SEM είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των οπτικών μικροσκοπίων επειδή η δέσμη που χρησιμοποιείται είναι πολύ μικρότερη. Από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια στην οποία προσπίπτουν δημιουργούνται διάφορα σωματίδια όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Αυτά τα σωματίδια ανιχνεύονται και μετατρέπονται σε ψηφιακή φωτογραφία της επιφάνειας του δείγματος. Αν και όλα τα σήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, τα πλέον εκμεταλλεύσιμα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα και

δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και την τοπογραφία των επιφανειών των υλικών και η ανάλυση του κυμαίνεται ανάλογα με το δείγμα και τη συσκευή από 1 μέχρι 20 nm^[60].

Οργανολογία

Η διάταξη ενός μικροσκοπίου SEM αποτελείται από την ηλεκτρονική οπτική κολόνα, μέσα στην οποία δημιουργείται η ηλεκτρονική δέσμη και τον θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών, όπου τοποθετούνται τα δείγματα. Για τη σάρωση μιας επιφάνειας στο SEM χρησιμοποιούνται δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων, ένα από τα οποία εκτρέπει την δέσμη ηλεκτρονίων κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y. Με εναλλασσόμενη εφαρμογή του ηλεκτρικού σήματος μεταξύ των δύο ζευγών πηνίων επιτυγχάνεται η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος, με δέσμη ηλεκτρονίων η οποία ρυθμίζεται μέσω συστήματος φακών. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης ελέγχονται με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή και η τοποθέτηση της ηλεκτρονικής δέσμης είναι ακριβής και επαναλήψιμη. Η σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός μικροσκοπίου SEM παρουσιάζεται στο **Σχήμα 29α**.



(α)



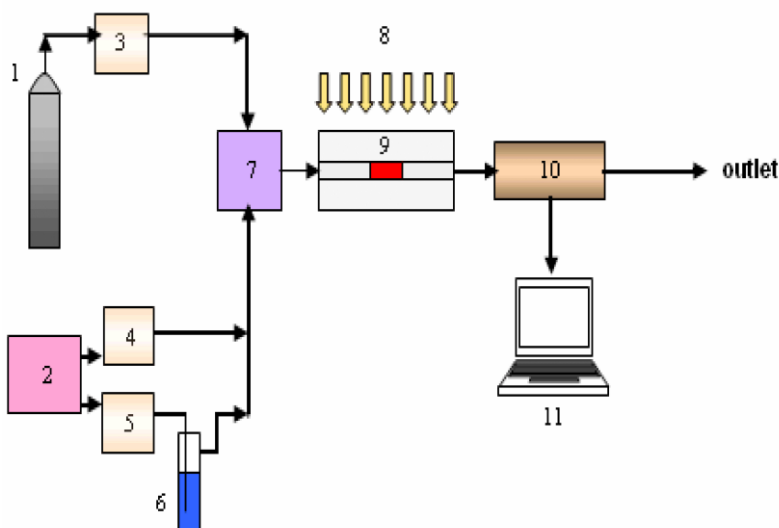
(β)

Σχήμα 29: (α) Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της διάταξης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (β) Φωτογραφία της διάταξης του μικροσκοπίου SEM Fei Inspect Microscope που χρησιμοποιήθηκε.

Η απεικόνιση του δείγματος γίνεται χρησιμοποιώντας τα σήματα των ανιχνευτών, μετατρέποντας τα μέσω διαφόρων ηλεκτρονικών ενισχυτών σε ψηφιακά σήματα τα οποία παρουσιάζονται με διαφορετική φωτεινότητα στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η μεγέθυνση που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου SEM εξαρτάται από το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος και περιορίζεται πρακτικά στην περιοχή 10 έως 200,000x. Για εξέταση ενός δείγματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης απαιτείται καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με επικάλυψη των δειγμάτων με ένα λεπτό φιλμ χρυσού πριν την εξέτασή τους. Όλες οι φωτογραφίες SEM αυτής της εργασίας λήφθηκαν χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο SEM Fei Inspect Microscope (Σχήμα 29β).

2.5. Φωτοκαταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου

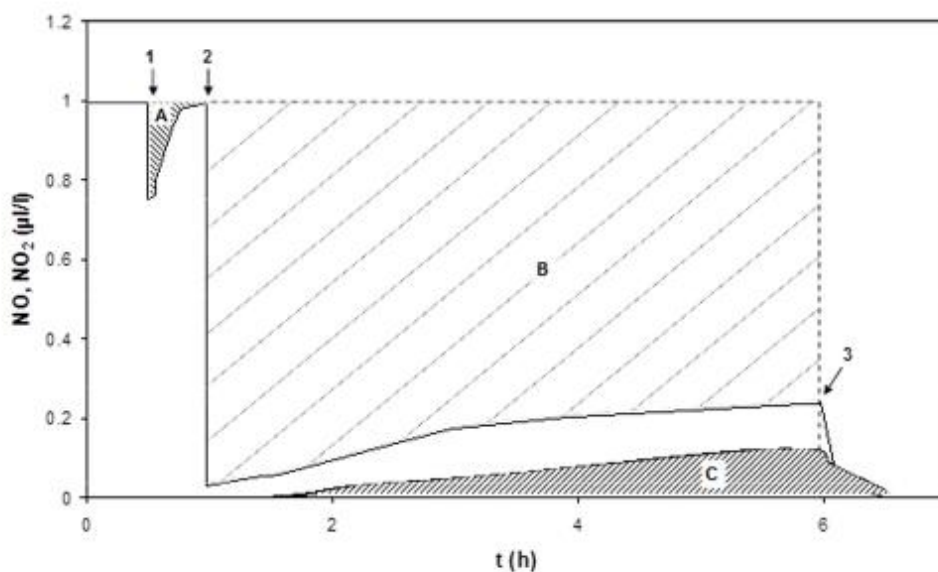
Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων TiO_2 μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την πρότυπη διαδικασία ISO standard ISO/DIS-22197-1 για την οξείδωση του NO ^[61, 62, 63]. Η σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 30.



Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την παρακολούθηση της οξείδωσης του NO : (1) φιάλη παροχής NO , (2) συμπιεσμένος αέρας, (3), (4), (5) ροόμετρα, (6) υγραντήρας, (7) μίκτης αερίων, (8) πηγή ακτινοβολίας, (9) φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας συνεχούς ροής, (10) αναλυτής αερίων, και (11) ηλεκτρονικός υπολογιστής.

Τα δείγματα τοποθετούνται με τη μορφή σκόνης σε ειδικά διαμορφωμένες μήτρες, όπου πιέζονται ώστε να διαμορφωθεί μία ομοιόμορφη επιφάνεια. Η επιφάνεια του υλικού στις μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν είναι 20 cm^2 (διαστάσεις $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$). Τα

δείγματα τοποθετούνται στον αντιδραστήρα συνεχούς ροής από τον οποίο διέρχεται μίγμα αερίων με ελεγχόμενη ροή (3 L/min), υγρασία (~50 %) και γνωστή συγκέντρωση του ρύπου NO. Σύμφωνα με το προαναφερόμενο πρότυπο ISO η συγκέντρωση του NO ρυθμίστηκε να είναι ίση με 1 ppm. Ο αντιδραστήρας ακτινοβολείται με λάμπες υπεριώδους ή ορατού φωτός μέσω παραθύρου κατασκευασμένο από χαλαζία (quartz) το οποίο επιτρέπει την διέλευση και της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι λάμπες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 4xUV-A Philips Cleo Compact 15 W για το υπεριώδες με μήκος κύματος ακτινοβολίας 350 nm και 4xNordex T5 8 W 4000K για το ορατό. Η συνολική ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν 10 W/m^2 και της ορατής ~7000 lux, οι οποίες υπολογίστηκαν πως είναι περίπου ισοδύναμες. Οι λάμπες είναι προσαρμοσμένες σε μία επιφάνεια η οποία μπορεί να αφαιρεθεί από τη διάταξη. Έτσι, η εναλλαγή μεταξύ υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας γίνεται χειροκίνητα χρησιμοποιώντας δύο συστήματα λαμπών προσαρμοσμένα σε διαφορετικές επιφάνειες.



Σχήμα 31: Ένα τυπικό διάγραμμα μετρήσεων οξειδωσης NO αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm^[61]. (1) Σημείο επαφής του αέριου μίγματος NO με τον φωτοκαταλύτη (dark adsorption). (2) Σημείο στο οποίο ενεργοποιείται το σύστημα φωτόλυσης. (3) Σημείο στο οποίο απενεργοποιείται το σύστημα φωτόλυσης.

Κατά την έναρξη των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων το πρότυπο μίγμα αερίων εισέρχεται στον αντιδραστήρα με το σύστημα φωτόλυσης σβηστό και παρατηρείται μία μείωση της συγκέντρωσης του NO. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην

προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του δείγματος και ονομάζεται προσρόφηση στο σκοτάδι (dark adsorption) (Σημείο 1 στο **Σχήμα 31**). Το σύστημα φωτόλυσης ενεργοποιείται όταν η συγκέντρωση του NO επανέλθει στην αρχική του συγκέντρωση (Σημείο 2 στο **Σχήμα 31**). Τα δείγματα ακτινοβολούνται χρησιμοποιώντας λάμπες υπεριώδους ή ορατού φωτός για ~30 λεπτά. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, οι συγκεντρώσεις του NO και NO₂ ανιχνεύονται από τον αναλυτή αερίων APNA-370 HORIBA. Το άθροισμά τους υπολογίζεται ως η συνολική ποσότητα οξειδίων του αζώτου (NO_x). Κατά την διάρκεια του πειράματος καταγράφεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των αερίων ρύπων NO, NO₂ και NO_x, όπου NO_x είναι το άθροισμα των NO και NO₂.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων εκτιμήθηκε υπολογίζοντας την μέση απόδοση των φωτοκαταλυτών για την οξείδωση του NO (γ_{NO}), το σχηματισμό NO₂ (γ_{NO_2}) και τη συνολική απόδοση των καταλυτών για την απομάκρυνση των NO_x (γ_{NO_x}). Οι μέσες αποδόσεις προσδιορίζονται από το εμβαδόν που περικλείεται από τις καμπύλες των μετρήσεων (επιφάνειες B, C στο **Σχήμα 31** για NO και NO₂ αντίστοιχα) διαιρεμένο προς την αρχική συγκέντρωση της κάθε ουσίας επί τη διάρκεια του πειράματος^[64, 65]. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής^[66, 67]:

$$\gamma_{NO} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} (NO_{in} - NO_{meas}) dt}{NO_{in} \Delta t} \times 100 \quad (\text{II-10})$$

$$\gamma_{NO_2} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} (NO_{2\ meas} - NO_{2\ in}) dt}{NO_{in} \Delta t} \times 100 \quad (\text{II-11})$$

$$\gamma_{NO_x} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} (NO_{x\ in} - NO_{x\ meas}) dt}{NO_{x\ in} \Delta t} \times 100 \quad (\text{II-12})$$

όπου NO_{in}, NO_{2 in}, NO_{x in} οι αρχικές συγκεντρώσεις, NO_{meas}, NO_{2 meas}, NO_{x meas} οι τιμές για χρόνο t για τα NO, και NO₂ και NO_x αντίστοιχα, t₀, t₁ οι χρόνοι έναρξης και λήξης της ακτινοβολήσης αντίστοιχα και Δt = t₁-t₀.

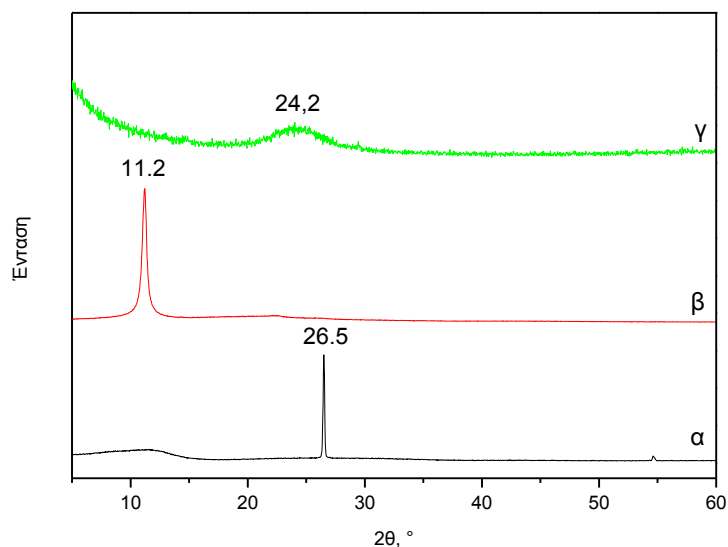
Πριν από τη μέτρηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τους τα δείγματα τοποθετούνται σε μία διάταξη ανεξάρτητη από τον αντιδραστήρα και ακτινοβολούνται με το σύστημα φωτόλυσης υπεριώδους ακτινοβολίας για 12-16 ώρες με σκοπό την οξείδωση και απομάκρυνση των οργανικών ουσιών από την επιφάνειά τους.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Περίθλαση ακτίνων X

1.1. Χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφίτη

Για το χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφίτη καταγράφηκαν τα φάσματα XRD του αρχικού γραφίτη, του παρασκευασμένου οξειδίου του γραφίτη και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς XRD σε υπόστρωμα πυριτίας. Αιώρημα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ξηράνθηκε και συλλέχθηκε για την καταγραφή του φάσματός του. Οι μετρήσεις έγιναν με ρυθμό σάρωσης $0,03^\circ/2$ sec και σε εύρος 2θ $5-60^\circ$. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 32**.



Σχήμα 32: Φάσματα XRD: (α) του γραφίτη, (β) του οξειδίου του γραφίτη και (γ) του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

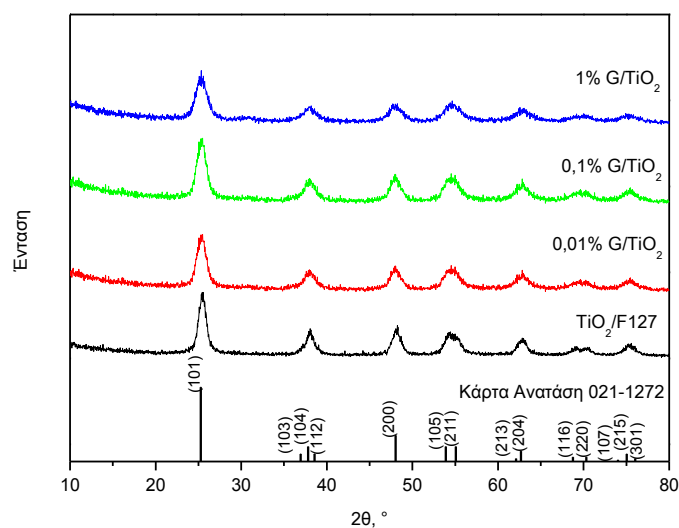
Η οξείδωση του γραφίτη μπορεί να παρατηρηθεί με περίθλαση ακτίνων X από τη μετατόπιση της κύριας κορυφής του γραφίτη. Συγκρίνοντας το διάγραμμα XRD του γραφίτη με αυτό του οξειδίου του γραφίτη παρατηρείται πως ως αποτέλεσμα της οξείδωσης, η κύρια κορυφή του γραφίτη μετατοπίζεται από τις $26,5^\circ$ στις $11,2^\circ$. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός πως κατά τη διαδικασία της οξείδωσης οι διάφορες λειτουργικές ομάδες που προστίθενται στους άνθρακες του γραφίτη αλλάζουν τον

υβριδισμό τους από sp^2 σε sp^3 και την γεωμετρία τους από τριγωνική σε τετραεδρική, με αποτέλεσμα οι λειτουργικές ομάδες να παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του γραφίτη μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση. Αυτή η μετατόπιση μπορεί να ποσοτικοποιηθεί χρησιμοποιώντας τον νόμο του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο η γωνία πρόσπτωσης θ και η αντίστοιχη γωνία περίθλασης 2θ , σχετίζονται με την απόσταση d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του υλικού. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg (II-1) υπολογίζεται πως η κορυφή του γραφίτη αντιστοιχεί σε απόσταση $d = 0,3361$ nm ενώ η κορυφή του οξειδίου του γραφίτη αντιστοιχεί σε απόσταση $d = 0,7894$ nm. Επειδή το οξείδιο του γραφίτη εξακολουθεί να έχει την ίδια φυλλώδη κρυσταλλική δομή με τον γραφίτη και η τάξη των κορυφών είναι ίδια (1^{15} τάξης), μπορούν να συγκριθούν αυτές οι αποστάσεις και να αποδοθεί η διαφορά τους, πιθανόν, στην παρεμβολή των λειτουργικών ομάδων του οξειδίου του γραφίτη μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του γραφίτη^[68, 69].

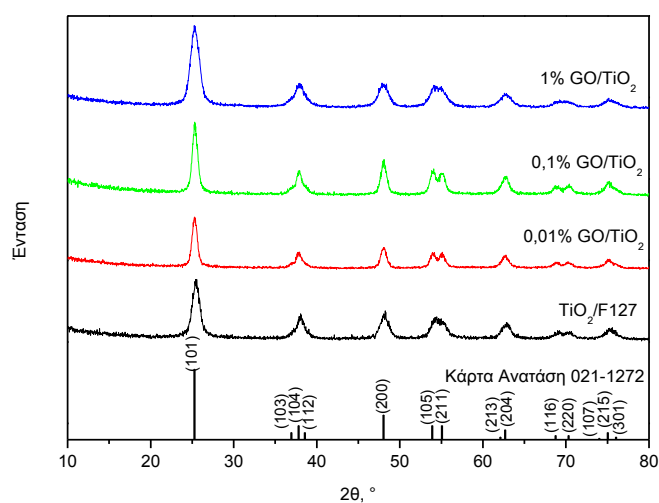
Στο φάσμα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου η κορυφή μετατοπίζεται πάλι προς τα δεξιά σε $2\theta = 24,2^\circ$, το οποίο αντιστοιχεί σε απόσταση $d = 0,3675$ nm. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει την μερική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε αυτές τις συνθήκες. Επίσης, η κορυφή αυτή είναι πολύ πλατιά σε σχέση με τις αντίστοιχες του γραφίτη και του οξειδίου του γραφίτη κάτι το οποίο οφείλεται στην αποφλοίωση του οξειδίου του γραφενίου στο νερό.

1.2. Χαρακτηρισμός υλικών TiO_2 και των σύνθετων καταλυτών G/TiO_2 και GO/TiO_2

Τα φάσματα XRD του TiO_2 και των σύνθετων καταλυτών G/TiO_2 , GO/TiO_2 καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας υπόστρωμα άμορφου πυριτίου το οποίο ελαχιστοποιεί τον θόρυβο στη περιοχή $10-20^\circ$. Οι μετρήσεις έγιναν με ρυθμό σάρωσης $0,03^\circ/2$ sec και σε εύρος 2θ $10-80^\circ$ για όλα τα δείγματα. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 33** και **Σχήμα 34** όπου συγκρίνονται τα δείγματα TiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων σε γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου με τα δείγματα καθαρού TiO_2 . Στα φάσματα περιλαμβάνεται επίσης η κρυσταλλογραφική κάρτα του ανατάση TiO_2 (PDF 021-1272) με τις κρυσταλλικές έδρες στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές, και η οποία περιλαμβάνεται στη βιβλιοθήκη του περιθλασίμετρου ακτίνων X.



Σχήμα 33: Φάσματα XRD του καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/ TiO_2 .



Σχήμα 34: Φάσματα XRD του καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/ TiO_2 .

Τα φάσματα XRD δείχνουν πως κατά την διάρκεια της διαλυτοθερμικής κατεργασίας το TiO_2 έχει κρυσταλλωθεί με τη μορφή ανατάση καθώς οι θέσεις αλλά και οι σχετικές εντάσεις των κορυφών ταιριάζουν με την κάρτα του ανατάση. Επίσης, υποδεικνύουν πως μετά τη προσθήκη του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου αυτά τα υλικά δεν συσσωρεύονται σε βαθμό ώστε να εμφανίσουν τις ξεχωριστές κρυσταλλικές φάσεις του γραφίτη ή του οξειδίου του γραφίτη αντίστοιχα, αλλά πιθανώς παρεμβάλλονται με τη μορφή φύλλων μεταξύ των σωματιδίων TiO_2 . Χρησιμοποιώντας

την εξίσωση Scherrer (II-2) εκτιμήθηκε η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών TiO₂ για κάθε δείγμα, θεωρώντας σφαιρικά σωματίδια ($K = 0,9$). Ο Πίνακας 11 καταγράφει τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα υπολογισμών της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλιτών χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer.

Κωδικός	Όνομα	2θ (°)	β (°)	Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών (nm)
Z20	TiO ₂	25,413	1,217	6,69
Z21	TiO ₂ /F127	25,458	1,117	7,29
Z23	0,01% G/TiO ₂	25,356	0,801	10,16
Z24	0,1% G/TiO ₂	25,351	1,343	6,06
Z25	1% G/TiO ₂	25,338	1,596	5,10
Z26	0,01% GO/TiO ₂	25,301	0,770	10,58
Z27	0,1% GO/TiO ₂	25,339	0,806	10,10
Z28	1% GO/TiO ₂	25,333	1,301	6,26

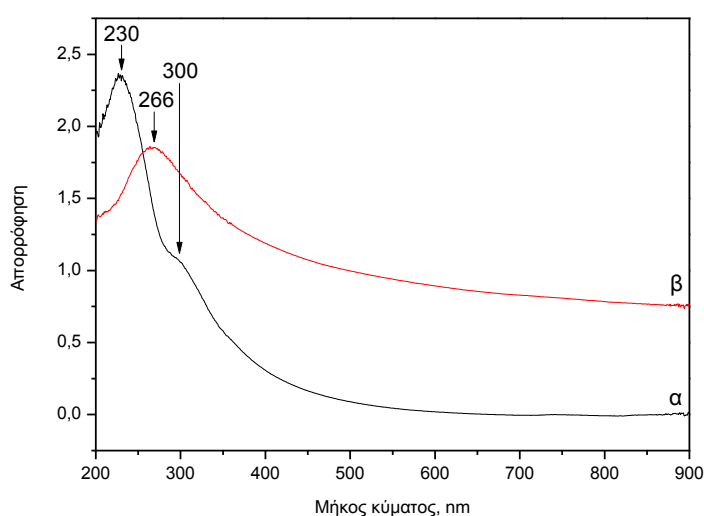
Ο υπολογισμός του β για τη κύρια κορυφή είναι ευαίσθητος στις συνθήκες μέτρησης του φάσματος και προετοιμασίας του δείγματος. Ενδέχεται επομένως να υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων για τα διαφορετικά υλικά. Γενικά όμως μπορεί να παρατηρηθεί πως η διάμετρος των κρυσταλλιτών της καθαρής τιτανίας με και χωρίς F127 είναι περίπου 7 nm, ενώ στα σύνθετα υλικά είναι της τάξεως των 10 nm. Η προσθήκη του ανθρακικού υλικού φαίνεται πως καθυστερεί την κρυστάλλωση της τιτανίας με αποτέλεσμα η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών να είναι μικρότερη.

2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Για τον προσδιορισμό των δεσμών που υπάρχουν στα μόρια των υπό μελέτη υλικών, καταγράφηκαν τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (GO), ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) και των αιωρημάτων γραφενίου που παρασκευάστηκαν σε υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών (G). Χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS) μετρήθηκε η ανακλαστικότητα R των δειγμάτων TiO₂, G/TiO₂ και GO/TiO₂ για τον υπολογισμό των ενεργειακών χασμάτων τους χρησιμοποιώντας την θεωρία Kubelka-Munk σύμφωνα με τις εξισώσεις (II-7), (II-8), (II-9).

2.1. Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis

Για την καταγραφή του φάσματος UV-Vis του οξειδίου του γραφίτη παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 1 mg/mL το οποίο υπέστη κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για 120 λεπτά. Με αυτό τον τρόπο διαχωρίζονται τα φύλλα του οξειδίου του γραφίτη δίνοντας οξείδιο του γραφενίου. Το παρασκευασμένο διάλυμα παρέμεινε ομοιογενές και σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για τις ανάγκες της μέτρησης έγινε περαιτέρω αραιώση του διαλύματος έτσι ώστε οι τιμές απορρόφησης να είναι εντός των ορίων του οργάνου (μέγιστη απορρόφηση 5). Μετρήθηκε επίσης το φάσμα απορρόφησης αιωρήματος ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου το οποίο είχε υποστεί διαλυτοθερμική επεξεργασία στους 180 °C σε αυτόκλειστο, αντίστοιχη με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα TiO₂, με σκοπό να παρατηρηθεί ο βαθμός αναγωγής. Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την διαλυτοθερμική επεξεργασία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 35**.

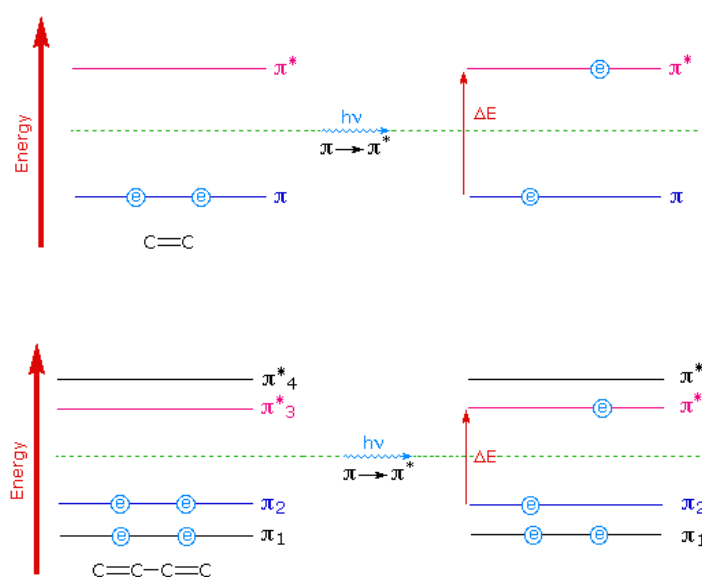


Σχήμα 35: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού: (α) υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου συγκέντρωσης 0,02 mg/mL και (β) του ίδιου διαλύματος μετά από αναγωγή.

Η κύρια κορυφή του φάσματος του οξειδίου του γραφενίου είναι στα 230 nm, ενώ η μικρότερης έντασης κορυφή στα 300 nm θεωρείται αποτέλεσμα επικάλυψης της κύριας με μία δεύτερη κορυφή. Η κορυφή στα 230 nm αποδίδεται στην μετάπτωση ηλεκτρονίων από το π δεσμικό μοριακό τροχιακό στο π^* αντιδεσμικό μοριακό

τροχιακό στους διπλούς δεσμούς C=C, ενώ η κορυφή στα 300 nm αποδίδεται στη μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των δεσμών C=O^[70].

Μετά από τη διαλυτοθερμική επεξεργασία η κύρια κορυφή μετατοπίζεται από τα 230 nm στα 266 nm, ενώ η κορυφή στα 300 nm δεν παρατηρείται. Η μετατόπιση σχετίζεται με την επαναφορά του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων η οποία σχετίζεται με την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου^[71]. Ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων αυξάνεται επειδή κατά την αναγωγή οι άνθρακες επανέρχονται σε υβριδισμό sp^2 και σχηματίζουν διπλούς δεσμούς (π μοριακά τροχιακά). Οι συζυγείς διπλοί δεσμοί αυξάνουν τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων δημιουργώντας μια ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση στην οποία χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για την μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 36**.



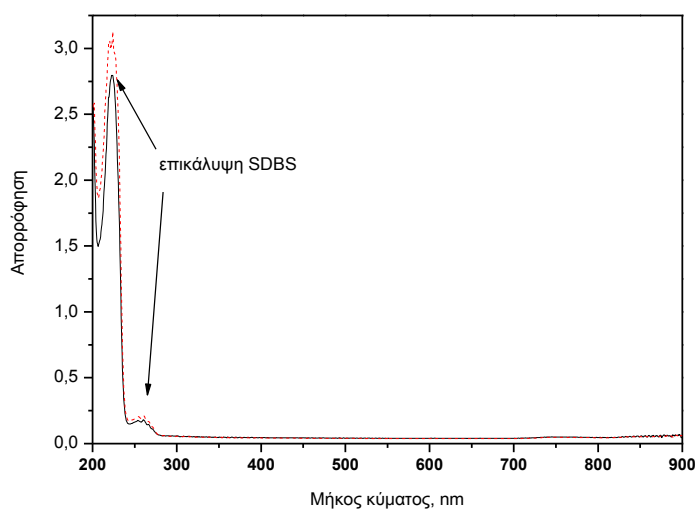
Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στους διπλούς δεσμούς άνθρακα στα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών^[53].

Ως αποτέλεσμα, η απορρόφηση για αυτή τη μετάπτωση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η κορυφή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου στα 266 nm είναι συγκρίσιμη με αυτή του γραφενίου στα 269 nm, όπως επίσης και η μεγάλη αύξηση της απορρόφησης σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 300 nm. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι σε αυτές τις συνθήκες διαλυτοθερμικής επεξεργασίας το οξύ του γραφενίου ανάγεται.

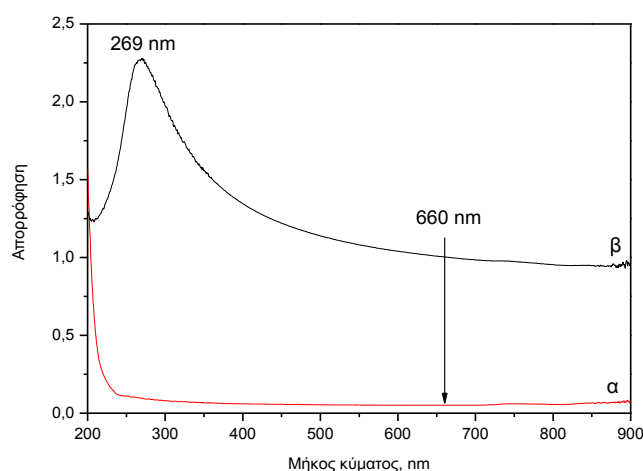
2.2. Χαρακτηρισμός αιωρημάτων γραφενίου με φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis

Πριν από τη λήψη του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού τα αιωρήματα αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό σε γνωστές αναλογίες και ομογενοποιήθηκαν με ήπια ανάδευση. Η αραιώση έγινε διότι και σε αυτή τη περίπτωση σε υψηλές συγκεντρώσεις η απορρόφηση ξεπερνούσε τα όρια του οργάνου (ένταση απορρόφησης: 5). Τα φάσματα που ελήφθησαν για τα αιωρήματα γραφενίου/F127 και γραφενίου/SDBS παρουσιάζονται στο **Σχήμα 37** και **Σχήμα 38** αντίστοιχα. Το φάσμα απορρόφησης του αιωρήματος γραφενίου παρουσιάζει μια πλατιά κορυφή στα 269 nm η οποία αποδίδεται στην απορρόφηση ενέργειας από τα ηλεκτρόνια του π μοριακού τροχιακού του δεσμού C=C για τη μετάβασή τους στο π* αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό^[48]. Στα φάσματα των αιωρημάτων που προετοιμάστηκαν με SDBS, αυτή η χαρακτηριστική κορυφή δε μπορεί να παρατηρηθεί λόγω επικάλυψης από έντονες απορροφήσεις του SDBS στην περιοχή 200-300 nm οι οποίες σχετίζονται με τα π μοριακά τροχιακά του βενζολικού δακτυλίου του SDBS^[48].

Από το φάσμα απορρόφησης και τον νόμο Beer-Lambert εξίσωση (II-4) μπορεί να προσδιοριστεί και η συγκέντρωση ενός τέτοιου αιωρήματος, χρησιμοποιώντας τιμές της βιβλιογραφίας για τον συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ϵ . Ο συντελεστής ϵ είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του υλικού αλλά μεταβάλλεται με το μήκος κύματος. Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης ϵ έχει προσδιοριστεί σε προηγούμενη μελέτη του J. N. Coleman για υδατικά διαλύματα γραφενίου/SDBS ίσως με $1390 \text{ mL mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ στα 660 nm^[26]. Η περιοχή των 660 nm επιλέχθηκε γιατί η απορρόφηση της επιφανειοδραστικής ουσίας είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε εκείνο το σημείο, όπως υποδεικνύει το γεγονός πως τα υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών είναι διαφανή, δηλαδή δεν απορροφούν στο ορατό. Καθώς η απορρόφηση του Pluronic F127 είναι επίσης χαμηλή σε όλο το ορατό φάσμα χρησιμοποιήθηκε η ίδια τιμή για τα παρασκευασμένα αιωρήματα. Με αυτή τη μέθοδο οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων υπολογίστηκαν ότι κυμαίνονται μεταξύ 0,10-0,30 mg/mL, ανάλογα με την ταχύτητα της φυγοκέντρωσης για τα αιωρήματα με Pluronic F127, ενώ για τα αιωρήματα με SDBS είναι 0,02 mg/mL. Η διαφορά στη συγκέντρωση είναι προφανής και από το χρώμα των αιωρημάτων, το οποίο γίνεται πιο σκούρο όσο αυξάνεται η συγκέντρωση (βλέπε **Σχήμα 22β**). Πριν από κάθε χρήση των αιωρημάτων, μετρήθηκε η απορρόφηση τους σε φασματόμετρο UV-Vis ώστε να είναι γνωστή η συγκέντρωσή τους.



Σχήμα 37: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του γραφενίου με SDBS. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το φάσμα υδατικού διαλύματος SDBS.



Σχήμα 38: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού: (α) υδατικού διαλύματος Pluronic F127 συγκέντρωσης 5 mg/mL και (β) αιωρήματος γραφενίου με Pluronic F127.

2.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων TiO_2 με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS)

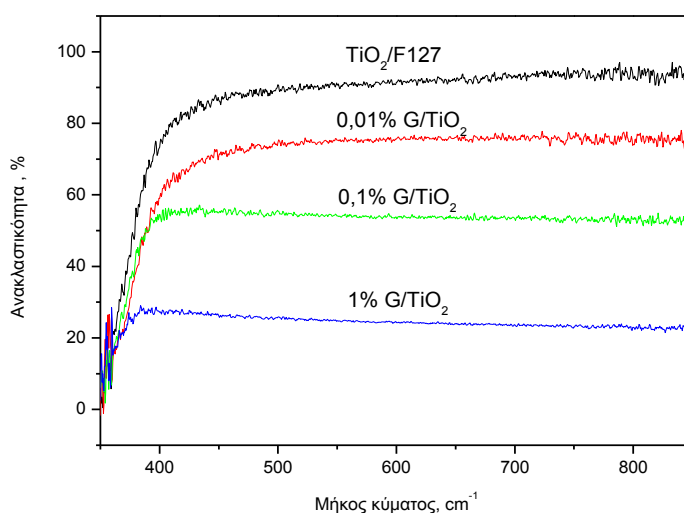
Μετρήθηκε η ανακλαστικότητα των δειγμάτων καθαρού TiO_2 , και των σύνθετων G/TiO_2 και GO/TiO_2 με σκοπό τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος τους με τη θεωρία Kubelka-Munk. Για τη προετοιμασία των δειγμάτων οι σκόνες τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα κατασκευασμένο από τεφλόν και πιέστηκαν έτσι ώστε να έχουν ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια. Τα φάσματα ανακλαστικότητας

παρουσιάζονται στο **Σχήμα 39** για τα δείγματα G/TiO₂ και στο **Σχήμα 40** για τα δείγματα GO/TiO₂.

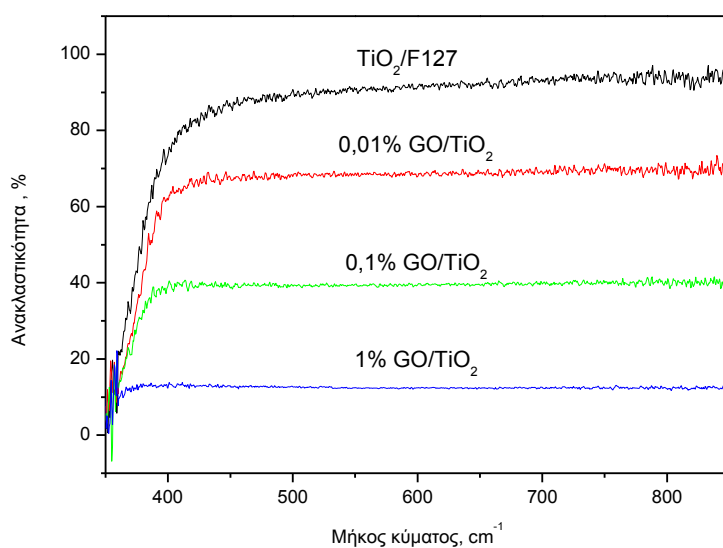
Μετατρέποντας τα μήκη κύματος λ στις αντίστοιχες ενέργειες E με τον τύπο $E(\lambda) = hc/\lambda$, από τις μετρήσεις ανακλαστικότητας R κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα του μεγέθους $[f(R) E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσει του $E(\lambda)$, όπου:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

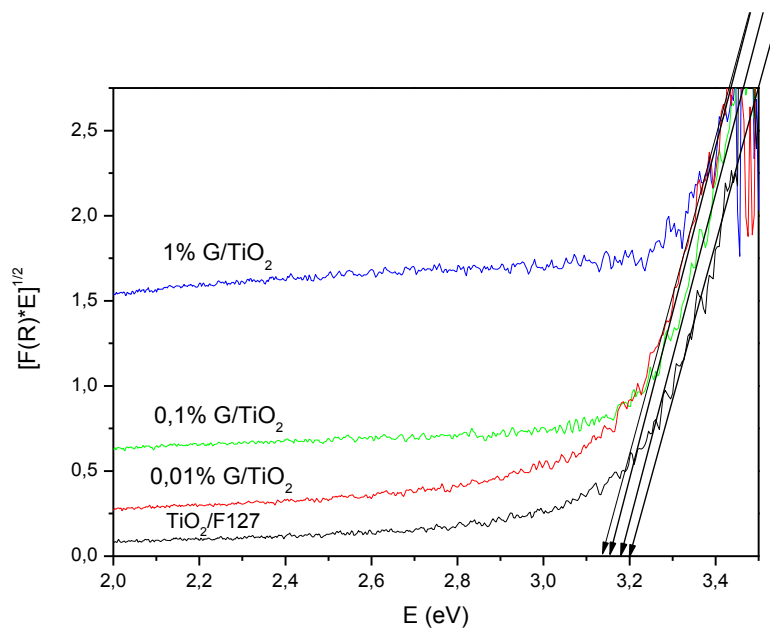
από την εξίσωση Kubelka-Munk^[55, 56] (II-9). Τα διαγράμματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 41** για τους φωτοκαταλύτες G/TiO₂ και στο **Σχήμα 42** για τους φωτοκαταλύτες GO/TiO₂.



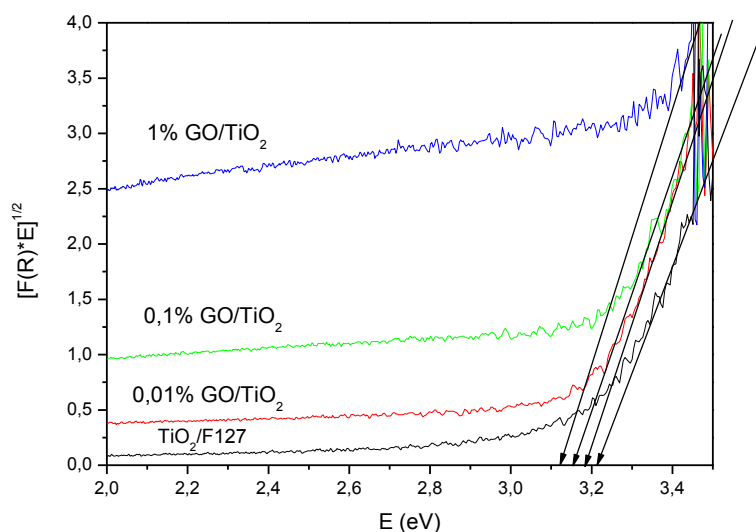
Σχήμα 39: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του καθαρού TiO₂ και των σύνθετων 0,01%, 0,1% και 1% G/TiO₂ υλικών.



Σχήμα 40: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του καθαρού TiO_2 και των σύνθετων 0,01%, 0,1% και 1% GO/TiO_2 υλικών.



Σχήμα 41: Γραφική παράσταση του $[f(R) E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσεως του $E(\lambda)$ για τα δείγματα TiO_2 και G/TiO_2 .



Σχήμα 42: Γραφική παράσταση του $[f(R) E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσεως του $E(\lambda)$ για τα δείγματα TiO_2 και GO/TiO_2 .

Από τα παραπάνω διαγράμματα προσεγγίζεται το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών στο σημείο τομής της προέκτασης του γραμμικού τμήματός τους με τον άξονα x. Από τις γραφικές παραστάσεις φαίνεται πως υπάρχει μια μικρή μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος προς χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του γραφενίου και οι τιμές κυμαίνονται από $\sim 3,20$ eV για το καθαρό TiO_2 έως $\sim 3,12$ eV για τα δείγματα με γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ακρίβεια αυτών των τιμών περιορίζεται από τις σχετικά υψηλές τιμές ανακλαστικότητας των δειγμάτων, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου, καθώς και από τον θόρυβο του οργάνου σε μήκη κύματος χαμηλότερα από 300 nm.

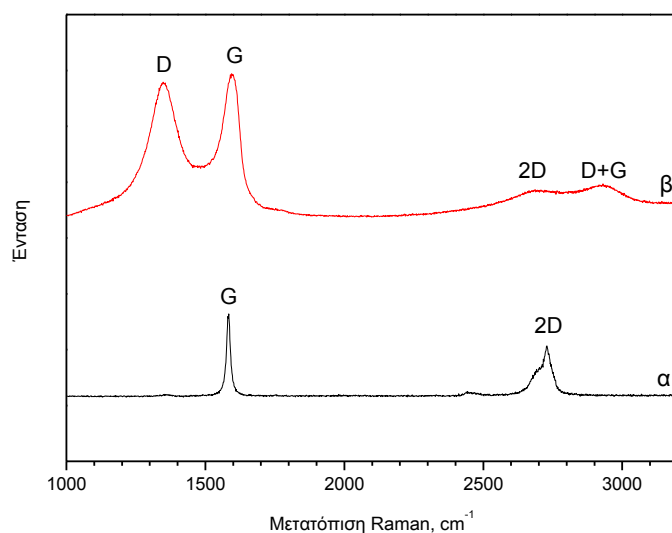
3. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται εκτενώς για τον χαρακτηρισμό των υλικών του άνθρακα και αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για την εκτίμηση του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου σε ένα δείγμα. Με τη φασματοσκοπία Raman παρατηρούνται δονήσεις οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των μορίων μίας ένωσης και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες ανελαστικές σκεδάσεις που προκαλούνται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Οι περιοχές στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές στα φάσματα Raman ονομάζονται ταινίες. Για παράδειγμα στα ανθρακικά υλικά παρατηρούνται τρεις κύριες χαρακτηριστικές περιοχές

ενδιαφέροντος, οι ταινίες D, G και 2D ή G' (D, G, 2D/G' bands). Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφίτη και του βαθμού αποφλοιώσης των φιλμ γραφενίου που προετοιμάστηκαν από τα αιωρήματα. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον χαρακτηρισμό αυτών των υλικών στα δείγματα G/TiO₂ και GO/TiO₂, παράλληλα με τις δονήσεις του TiO₂.

3.1. Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφίτη

Δείγμα από το φύλλο οξειδίου του γραφίτη τοποθετήθηκε σε υπόστρωμα υάλου και μετρήθηκε απευθείας στο φασματόμετρο Raman. Το φάσμα του οξειδίου του γραφίτη που λήφθηκε παρουσιάζεται παράλληλα με το φάσμα του αρχικού γραφίτη στο **Σχήμα 43**. Στο φάσμα του οξειδίου του γραφίτη παρατηρούνται δύο πλατιές κορυφές, η D στη θέση $\omega_D = 1349 \text{ cm}^{-1}$ και η G στη θέση $\omega_G = 1596 \text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή 2D που είναι απόηχος (overtone) μίας διαφορετικής δόνησης, της D, εμφανίζεται σε περίπου διπλάσια συχνότητα από την D ($\omega_{2D} = 2691 \text{ cm}^{-1}$) και έχει πολύ χαμηλότερη ένταση. Η D+G είναι απόηχος των D, G και εμφανίζεται σε συχνότητα $\omega_{D+G} = 2941 \text{ cm}^{-1}$, που είναι περίπου το άθροισμα των G και D.



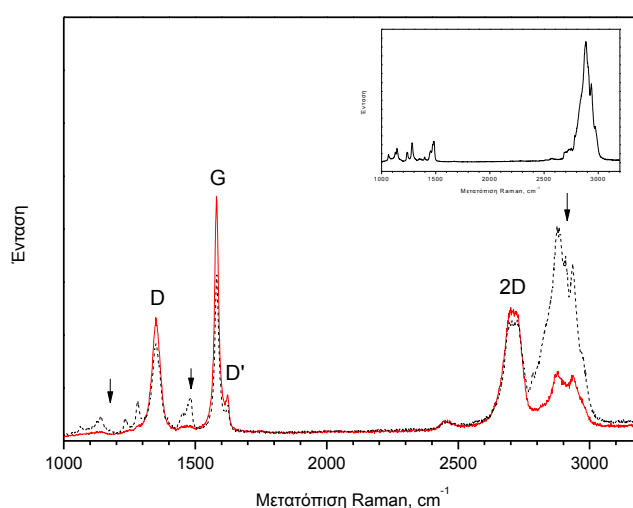
Σχήμα 43: Φάσματα Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του οξειδίου του γραφίτη που παρασκευάστηκε.

Οι κορυφές D και D+G σχετίζονται με τις ατέλειες του πλέγματος άνθρακα. Συγκεκριμένα, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G (I_D/I_G) χρησιμοποιείται

ως μέτρο ατελειών των ανθρακικών υλικών. Η υψηλή ένταση της κορυφής D σε σχέση με την G ($I_D/I_G = 0,95$) υποδεικνύει πως το οξείδιο του γραφίτη έχει πολλές ατέλειες στη δομή του, οι οποίες οφείλονται σε sp^3 υβριδισμένους άνθρακες. Οι ατέλειες προκαλούνται από την προσθήκη των εποξειδικών ομάδων και των ομάδων υδροξυλίου μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του γραφίτη [72]. Το μεγάλο τους πλάτος σχετίζεται επίσης με ατέλειες στην διάταξη των ανθράκων οι οποίες προκαλούνται από την απουσία ατόμων άνθρακα στο ανθρακικό πλέγμα [72]. Στο φάσμα του γραφίτη, η κορυφή D απουσιάζει καθώς αποτελείται κυρίως από sp^2 υβριδισμένους άνθρακες.

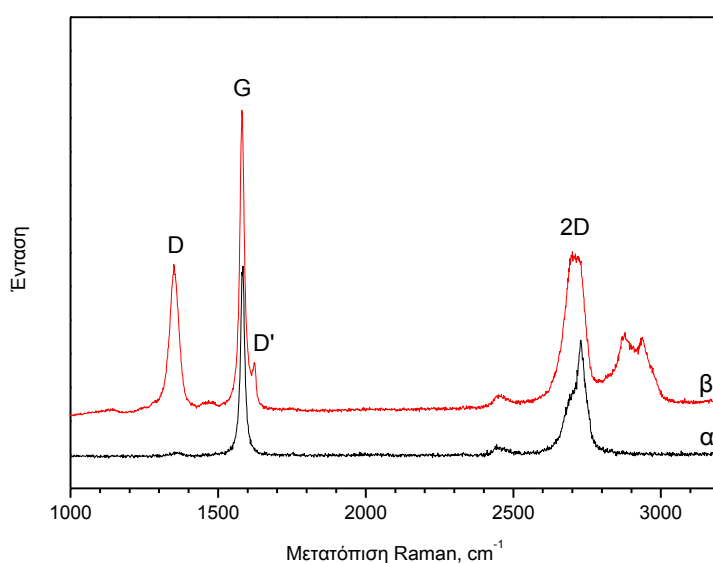
3.2. Χαρακτηρισμός αιωρημάτων γραφενίου

Για τη μέτρηση του φάσματος Raman των αιωρημάτων γραφενίου παρασκευάστηκαν φιλμ γραφενίου με διήθηση υπό κενό, τα οποία εκπλύθηκαν με νερό για την απομάκρυνση του Pluronic F127 και στη συνέχεια μετρήθηκαν απευθείας στο φασματόμετρο Raman. Στο **Σχήμα 44** παρουσιάζονται τα φάσματα Raman ενός φιλμ πριν και μετά από την έκπλυσή του. Οι επισημασμένες με βέλη κορυφές είναι αυτές που δεν αντιστοιχούν σε κορυφές του γραφενίου ή του γραφίτη και αποδίδονται στο Pluronic F127, όπως προκύπτει από τη μέτρηση του φάσματός του. Μετά την έκπλυση παραμένουν ίχνη αυτών των κορυφών που οφείλονται σε υπολείμματα της επιφανειοδραστικής ουσίας.

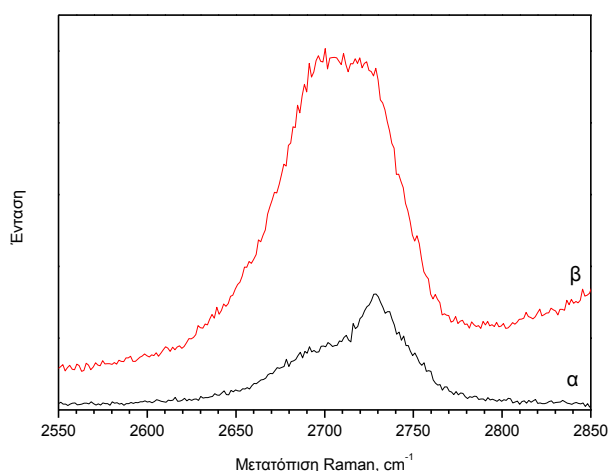


Σχήμα 44: Φάσμα Raman του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε από αιωρήματα γραφενίου/F127. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε φιλμ το οποίο δεν είχε ξεπλυθεί με νερό. Ένθετο: Φάσμα Raman του Pluronic F127.

Το φάσμα Raman του αρχικού γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε σε σύγκριση με το φάσμα Raman που λήφθηκε από φιλμ γραφενίου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 45**. Στο φιλμ γραφενίου παρατηρείται η εμφάνιση της κορυφής D στη συχνότητα $\omega_D = 1350 \text{ cm}^{-1}$ και της D' σε συχνότητα $\omega_{D'} = 1624 \text{ cm}^{-1}$. Η παρουσία τους στη συγκεκριμένη περίπτωση σχετίζεται με δονήσεις που παρουσιάζονται λόγω αταξίας μεταξύ φύλλων γραφενίου. Αποδίδονται στην αλληλεπίδραση των άκρων των πολλών μικρών σε διαστάσεις φύλλων γραφενίου^[48]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών φύλλων γραφενίου είναι αναπόφευκτη λόγω του τρόπου με τον οποίο παρασκευάζεται το φιλμ γραφενίου. Είναι επίσης αντιπροσωπευτική των συνθηκών που επικρατούν στα αιώρηματα γραφενίου, όπου αιωρείται μεγάλος αριθμός φύλλων γραφενίου. Η κορυφή 2D εμφανίζεται σε συχνότητα $\omega_{2D} = 2707 \text{ cm}^{-1}$ και στο φιλμ γραφενίου είναι περισσότερο στενή και συμμετρική καθώς και ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σύγκριση με τον αρχικό γραφίτη. Οι κορυφές του γραφίτη και των φιλμ γραφενίου παρουσιάζονται σε διαφορετική κλίμακα στο **Σχήμα 46**.



Σχήμα 45: Φάσματα Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε από το αιώρημα.

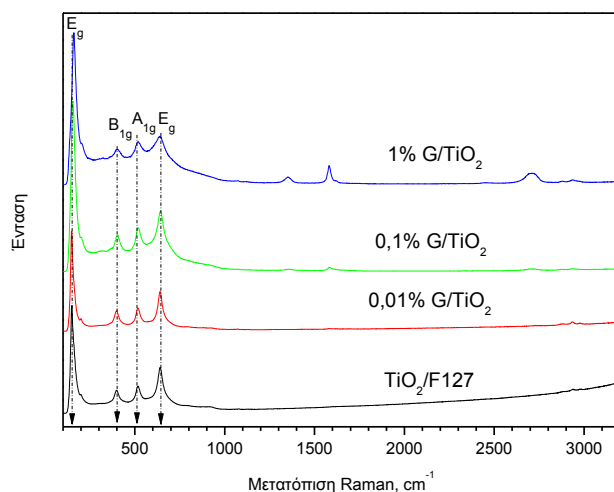


Σχήμα 46: Συγκεκριμένη περιοχή της κορυφής 2D του φάσματος Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του φιλμ γραφενίου.

Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών 2D και G καθώς και η θέση και η συμμετρία της κορυφής 2D είναι χαρακτηριστική του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου. Στο μονό φύλλο γραφενίου ο λόγος I_{2D}/I_G είναι περίπου ίσος με 2, ενώ είναι χαμηλότερος στη περίπτωση δύο ή περισσότερων στρωμάτων^[73]. Επίσης, για περισσότερα από 10 στρώματα γραφενίου η κορυφή 2D είναι ασύμμετρη και μετατοπισμένη προς τα δεξιά όπως του γραφίτη. Συγκρίνοντας τα φάσματα που ελήφθησαν με φάσματα της βιβλιογραφίας^[48, 73] από φασματομέτρο Raman με laser με ίδιο μήκος κύματος (514.5 nm), η κορυφή 2D αντιστοιχεί σε γραφένιο μικρού αριθμού στρωμάτων (1-4). Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, επιβεβαιώνοντας ότι στα παρασκευασθέντα αιωρήματα γραφενίου περιέχεται μια κατανομή μονών φύλλων γραφενίου και γραφενίου μερικών στρωμάτων.

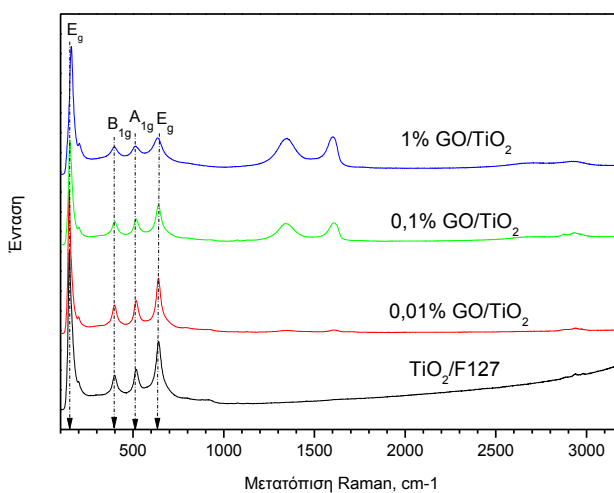
3.3. Χαρακτηρισμός υλικών TiO_2 και των σύνθετων G/TiO_2 και GO/TiO_2

Η μέτρηση των δειγμάτων καθαρού TiO_2 και των σύνθετων G/TiO_2 και GO/TiO_2 έγινε απευθείας σε δείγματα σκόνης των υλικών. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 47** για τα δείγματα G/TiO_2 και στο **Σχήμα 48** για τα δείγματα GO/TiO_2 .



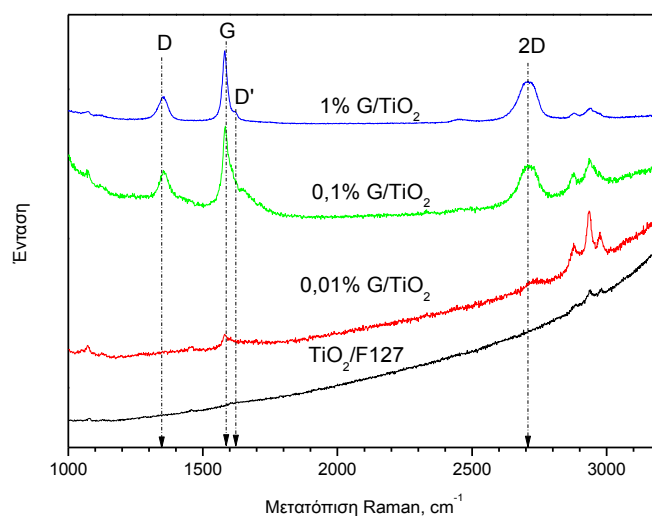
Σχήμα 47: Φάσματα Raman του καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/ TiO_2 .

Σε όλα τα φάσματα του TiO_2 παρουσιάζονται οι πέντε κορυφές της φάσης του ανατάση στις θέσεις 149 cm^{-1} (E_g), 200 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g}), και 640 cm^{-1} (E_g). Οι E_g κορυφές αντιστοιχούν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών O-Ti-O. Οι δεσμοί εμφανίζουν επίσης συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση κάμψης η οποία προκαλεί την εμφάνιση των κορυφών B_{1g} και A_{1g} αντίστοιχα. Η παρουσία του γραφενίου και του οξειδίου του γραφίτη επιβεβαιώνεται με την εμφάνιση των αντίστοιχων κορυφών τους ακόμα και στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (0,01%).

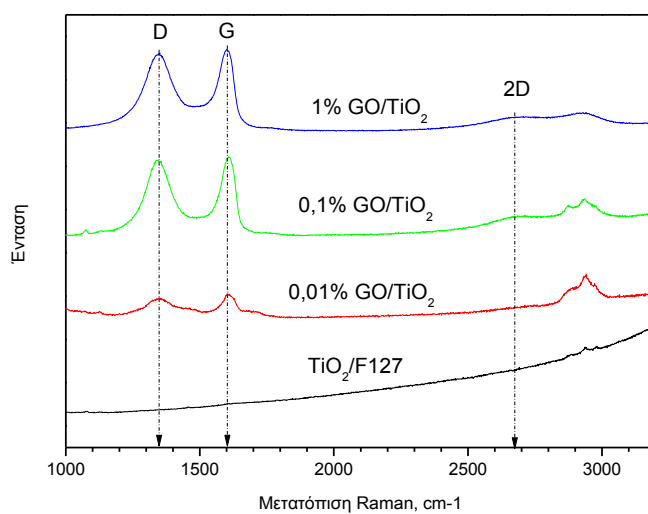


Σχήμα 48: Φάσματα Raman του καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/ TiO_2 .

Η περιοχή $1000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ στην οποία ξεχωρίζουν καλύτερα οι κορυφές των ανθρακικών υλικών παρουσιάζεται σε διαφορετική κλίμακα στο **Σχήμα 49** και **Σχήμα 50**. Τα φάσματα των σύνθετων υλικών του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζουν τις κορυφές οι οποίες περιγράφηκαν και προηγουμένως με ελάχιστες διαφορές. Οι κορυφές στη περιοχή $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε οργανικά υπολείμματα του Pluronic F127 και του ισοπροποξειδίου του τιτανίου.



Σχήμα 49: Φάσματα Raman του TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/ TiO_2 για τη περιοχή των φασμάτων όπου ξεχωρίζουν οι δονήσεις του γραφενίου.



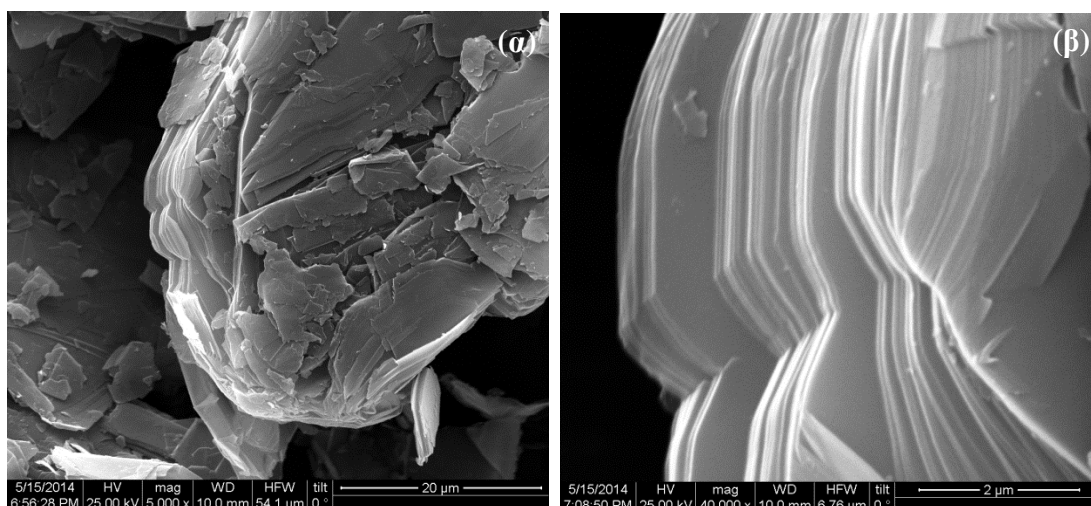
Σχήμα 50: Φάσματα Raman του καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/ TiO_2 για τη περιοχή των φασμάτων όπου ξεχωρίζουν οι δονήσεις του οξειδίου του γραφενίου.

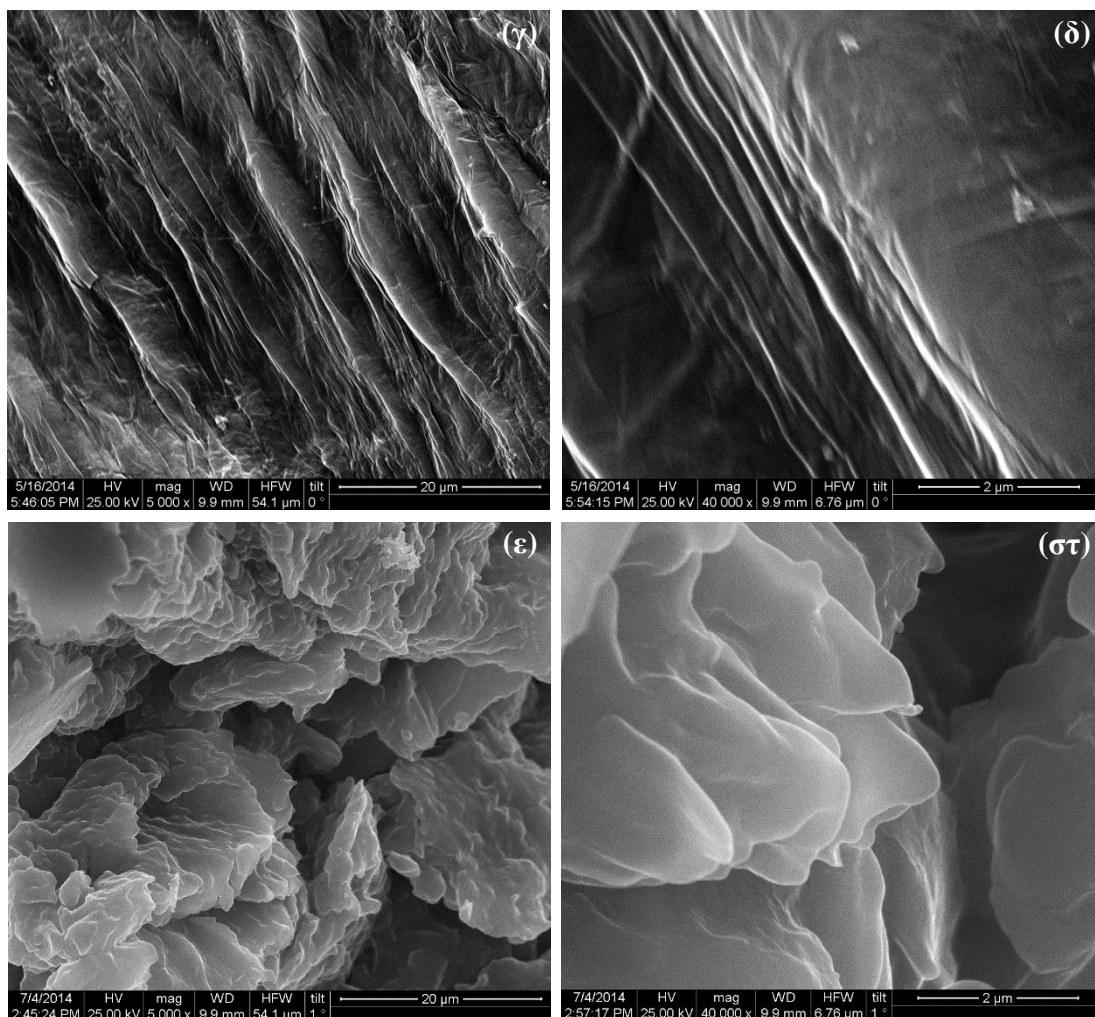
4. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της μορφολογίας του γραφίτη, του οξειδίου του γραφίτη και των φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκαν, καθώς και των δειγμάτων καθαρού TiO_2 και των σύνθετων φωτοκαταλυτών G/TiO_2 και GO/TiO_2 . Για την προετοιμασία των δειγμάτων μεταφέρθηκε μικρή ποσότητα του κάθε υλικού σε κατάλληλο δειγματοφορέα με αγώγιμη κολλητική ταινία. Μετά από την επικάλυψή τους με λεπτό στρώμα χρυσού τα δείγματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

4.1. Μορφολογία γραφίτη, οξειδίου του γραφίτη και φιλμ γραφενίου

Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM του αρχικού γραφίτη, καθώς επίσης του οξειδίου του γραφίτη και των φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 51** σε μεγεθύνσεις 5000x και 40000x. Στις εικόνες του γραφίτη (α, β) παρατηρείται χαρακτηριστική φυλλόμορφη μορφολογία. Τα φύλλα του γραφίτη είναι σχετικά μεγάλου μεγέθους, ενώ είναι ομοιόμορφα διατεταγμένα σε πακέτα. Υπάρχει προφανής διαφορά μεταξύ των φωτογραφιών του γραφίτη πριν και μετά την οξείδωση (α, γ και β, δ αντίστοιχα). Το οξειδωμένο υλικό διατηρεί φυλλόμορφη την δομή, αλλά τα φύλλα του οξειδίου του γραφίτη εμφανίζονται περισσότερο απομακρυσμένα και τοποθετημένα με μεγαλύτερη αταξία στο χώρο.





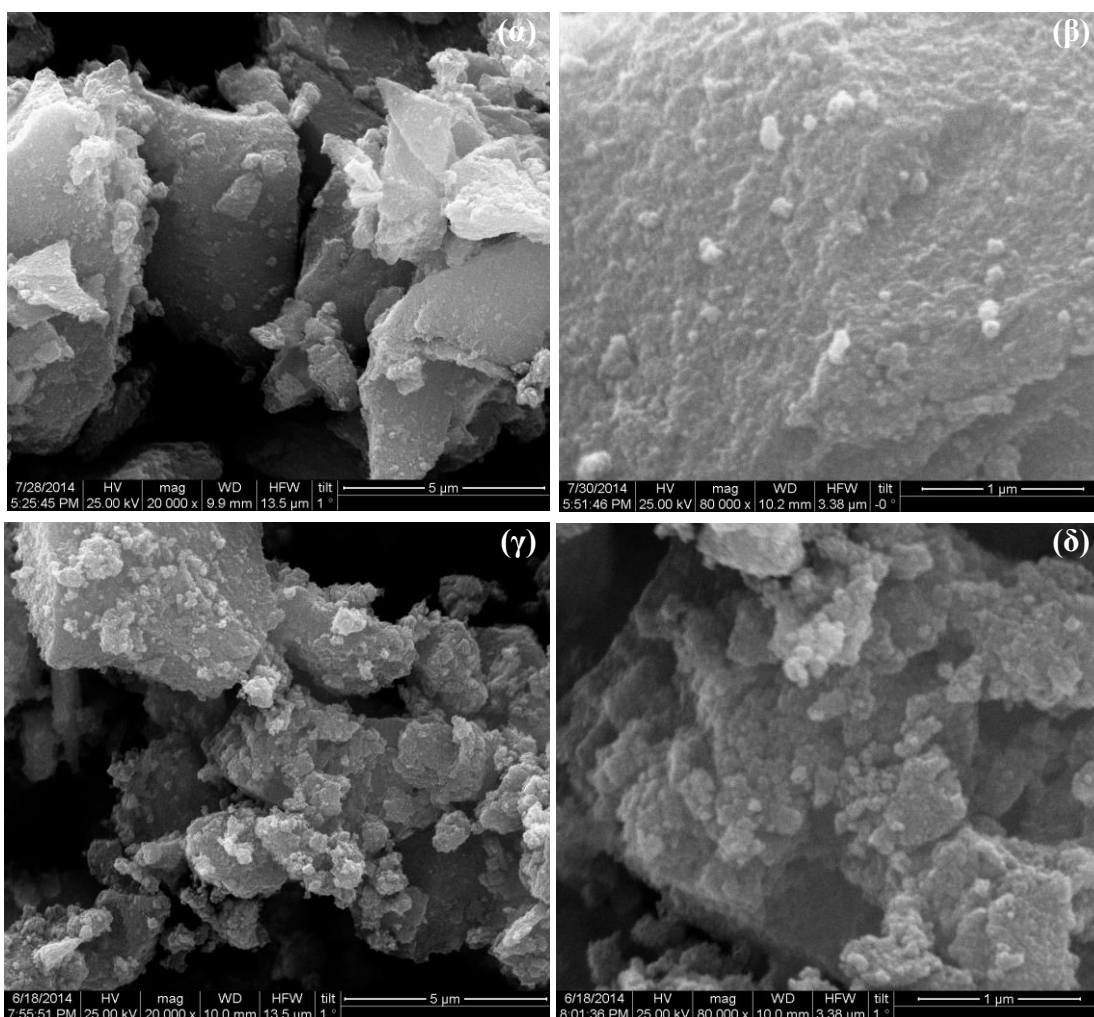
Σχήμα 51: Φωτογραφίες SEM του αρχικού γραφίτη (α, β), του οξειδίου του γραφίτη (γ, δ), και του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε (ε, στ) σε μεγεθύνσεις 5000x (αριστερά) και 40000x (δεξιά).

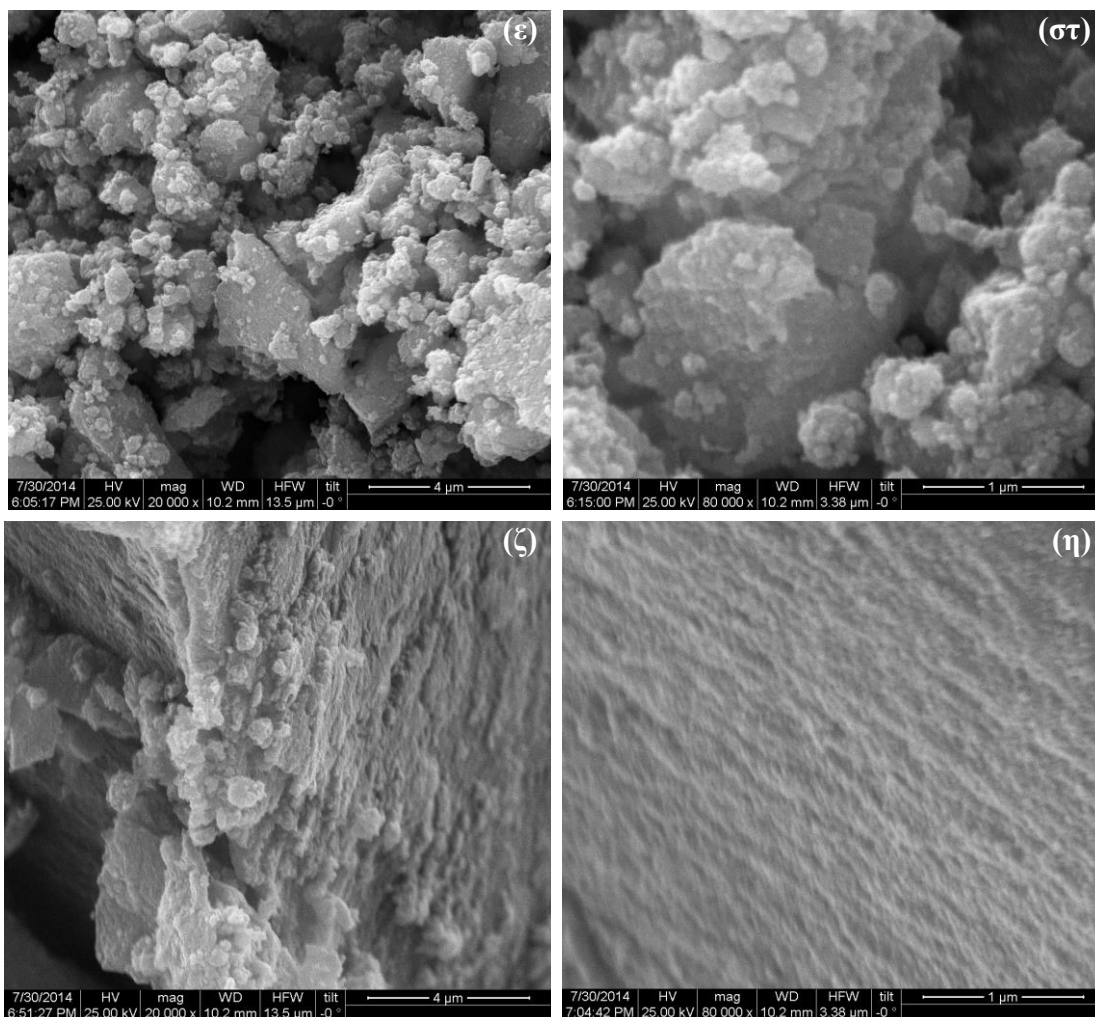
Αντίστοιχα, στις φωτογραφίες των φιλμ γραφενίου (ε, στ) φαίνεται πως η διαδικασία της αποφλοιώσης έχει επίσης αλλάξει κατά πολύ την μορφολογία του υλικού. Συγκεκριμένα, τα φύλλα φαίνονται κατά πολύ απομακρυσμένα και στοιβαγμένα σε πολύ μικρότερο αριθμό φύλλων από ότι στις αντίστοιχες φωτογραφίες του γραφίτη. Επίσης, τα φύλλα είναι γενικά μικρότερου μεγέθους ως αποτέλεσμα της κατεργασίας με υπερήχους και της φυγοκέντρισης, ενώ είναι τοποθετημένα με μεγαλύτερη αταξία στο χώρο λόγω του σταδιακού σχηματισμού του φιλμ.

4.2. Μορφολογία υλικών TiO_2 και των σύνθετων G/TiO_2 και GO/TiO_2

Αντιπροσωπευτικές μικρογραφίες SEM των δειγμάτων καθαρού TiO_2 και των δειγμάτων 1% G/TiO_2 και 1% GO/TiO_2 σε μεγεθύνσεις 20000x και 80000x παρουσιάζονται στο **Σχήμα 52**. Οι μικρογραφίες των δειγμάτων τιτανίας (TiO_2 και

TiO₂/F127) δείχνουν πως αποτελούνται από τυχαία συσσωματώματα μικρότερων νανοσωματιδίων. Τα δείγματα παρουσιάζουν γενικά παρόμοια μορφολογία. Το δείγμα TiO₂ κατά τη σύνθεση του οποίου δεν χρησιμοποιήθηκε επιφανειοδραστική ουσία φαίνεται να σχηματίζει ελαφρώς μεγαλύτερα συσσωματώματα σωματιδίων σε σχέση με το δείγμα TiO₂/F127 στο οποίο υπήρχε επιφανειοδραστική ουσία κατά τη σύνθεση. Λόγω αυτού, το δείγμα TiO₂/F127 ενδέχεται να έχει μεγαλύτερη ενεργή ειδική επιφάνεια.



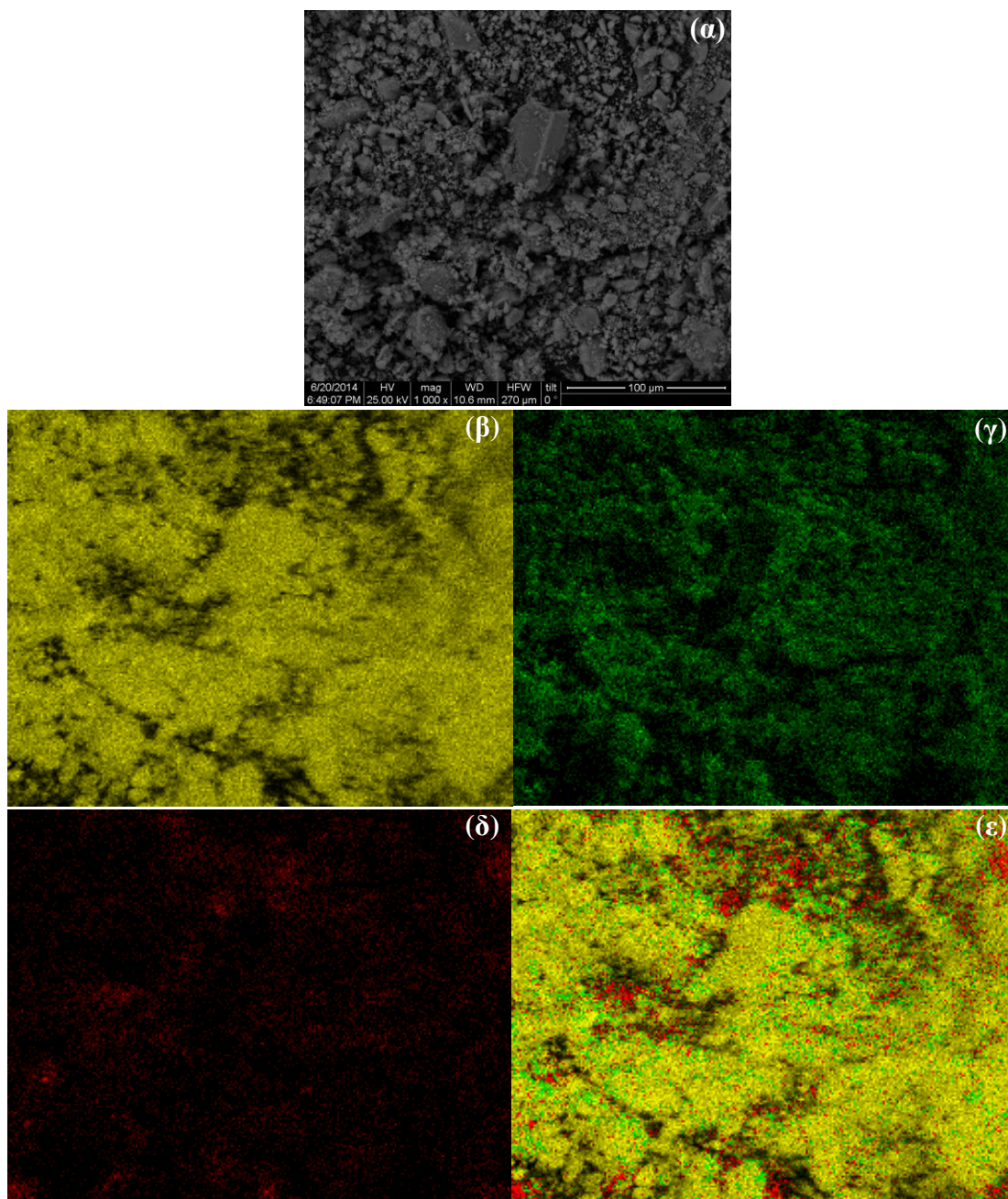


Σχήμα 52: Φωτογραφίες SEM των δειγμάτων TiO_2 (α, β), $\text{TiO}_2/\text{F127}$ (γ, δ), 1% G/TiO_2 (ε, στ) και 1% GO/TiO_2 (ζ, η) σε μεγεθύνσεις 20000x (αριστερά) και 80000x (δεξιά).

Τα σύνθετα υλικά G/TiO_2 και GO/TiO_2 (ε, στ και ζ, η αντίστοιχα), δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη μορφολογία, και δεν ξεχωρίζουν ξεκάθαρα φύλλα γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου μεταξύ των σωματιδίων TiO_2 , ακόμα και με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες γραφιτικού υλικού. Ωστόσο στο δείγμα με 1% GO/TiO_2 παρατηρείται ένας προσανατολισμός των σωματιδίων TiO_2 , ο οποίος μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του φυλλόμορφου και υδρόφιλου GO.

Για την εξέταση της ομοιογένειας της κατανομής του ανθρακικού υλικού στα δείγματα έγινε στοιχειακή ανάλυση μίας τυχαίας περιοχής του δείγματος 0,01% G/TiO_2 σε μεγέθυνση 1000x. Οι μικρογραφίες παρουσιάζονται στο **Σχήμα 53**. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή άνθρακα σε όλη την περιοχή του δείγματος, αν και δεν είναι ιδιαίτερα έντονη λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας. Τα

σημεία στα οποία η πυκνότητα του άνθρακα είναι μεγαλύτερη, πιθανώς, οφείλονται σε σήμα του υποστρώματος, το οποίο περιέχει άνθρακα, καθώς αυτά τα σημεία συμπίπτουν με τα σημεία τα οποία είναι χαμηλότερα σε ύψος όπως φαίνεται από τη συνδυαστική εικόνα, ή σε υπολείμματα της επιφανειοδραστικής ουσίας.



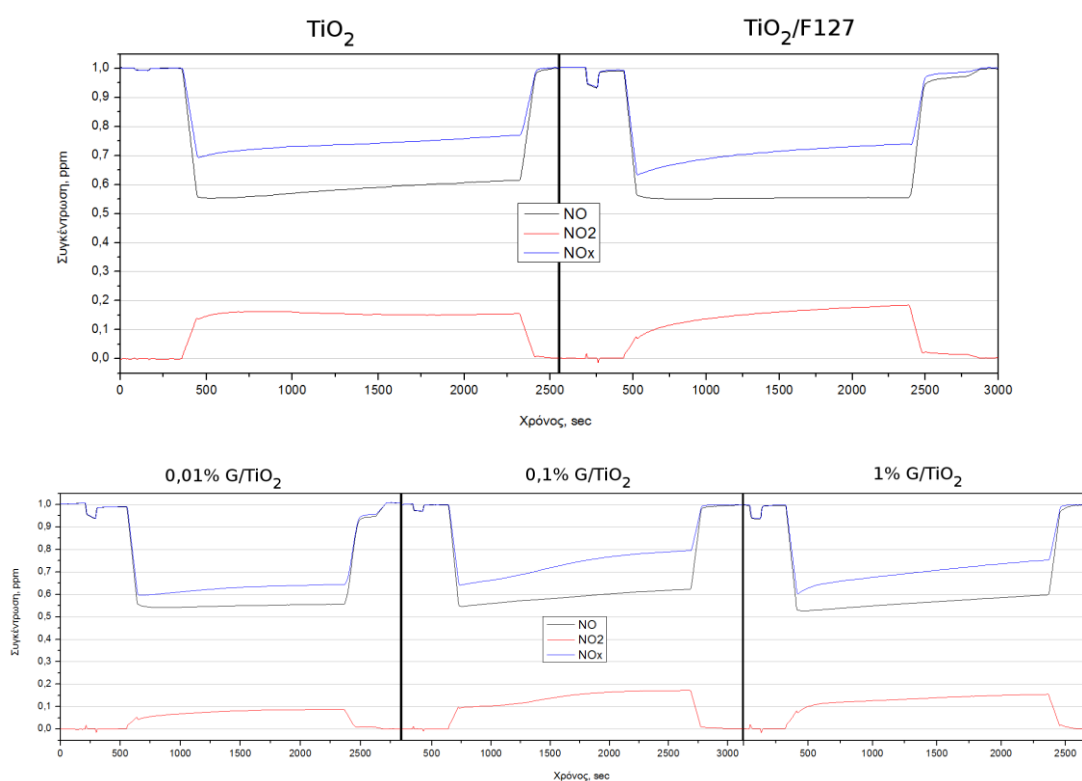
Σχήμα 53: (α) Μικρογραφία SEM μίας τυχαίας περιοχής του δείγματος 0,01% G/TiO₂ σε μεγέθυνση 1000x και η κατανομή σε αυτό (β) του τιτανίου, (γ) του οξυγόνου και (δ) του άνθρακα. Το σχήμα (ε) παρουσιάζει το συνδυασμό των (β), (γ) και (δ).

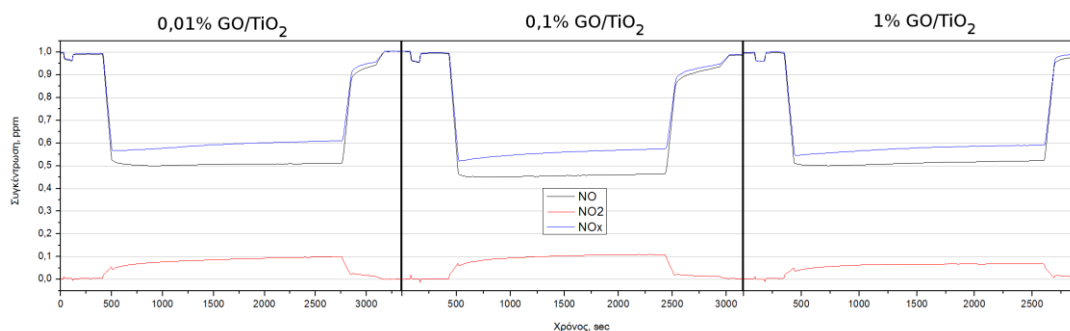
5. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων TiO_2 εξετάστηκε για την οξείδωση του NO σύμφωνα με την διάταξη που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο II-2.5. Τα διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου κάθε δείγματος χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό μίας μέσης απόδοσης για την μείωση της συγκέντρωσης του NO (γ_{NO}), τον σχηματισμό NO_2 (γ_{NO_2}) και την απομάκρυνση των NO_x , (γ_{NO_x}) σύμφωνα με τις σχέσεις (II-10) – (II-12). Τα ολοκληρώματα αυτών των σχέσεων υπολογίστηκαν σύμφωνα με τον κανόνα του τραπεζίου με αλγόριθμο H/Y που κατασκευάστηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran. Το χρονικό διάστημα που χρησιμοποιήθηκε είναι $dt = 5 \text{ sec}$ το οποίο είναι το διάστημα μεταξύ των μετρήσεων του αναλυτή.

5.1. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε υπεριώδη ακτινοβολία

Τα διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου που καταγράφηκαν για κάθε δείγμα κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων σε υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζονται στο Σχήμα 54.



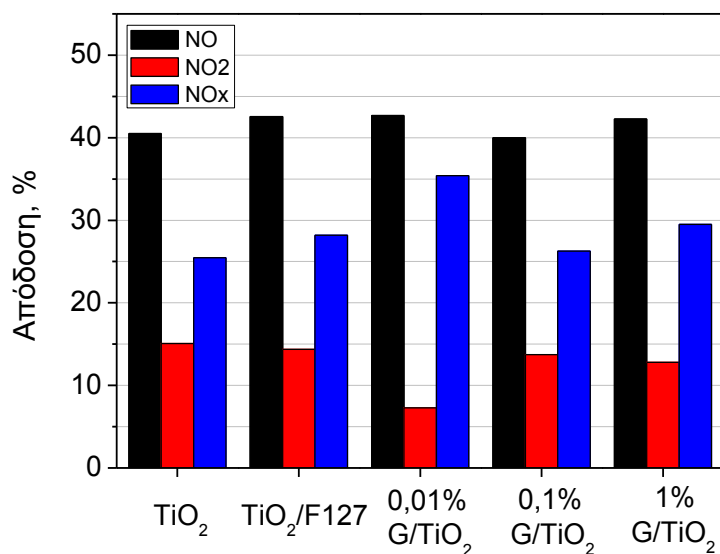


Σχήμα 54: Πρωτογενείς μετρήσεις φωτοκαταλυτικής δραστηκότητας των δειγμάτων TiO_2 σε υπεριώδη ακτινοβολία (Διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου).

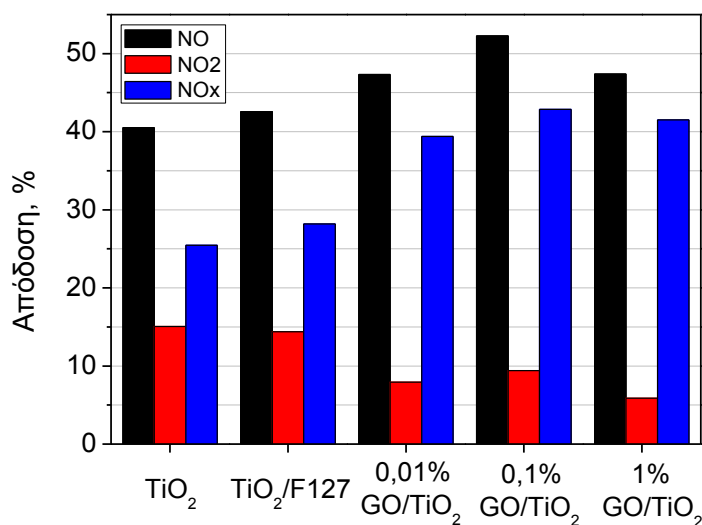
Ο Πίνακας 12 καταγράφει τις μέσες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης που υπολογίστηκαν με τον προαναφερόμενο αλγόριθμο H/Y για κάθε δείγμα. Από τις τιμές αυτού του πίνακα κατασκευάζονται τα ραβδογράμματα τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 55 για τα δείγματα G/ TiO_2 και στο Σχήμα 56 για τα δείγματα GO/ TiO_2 . Σε κάθε ένα από αυτά τα διαγράμματα περιλαμβάνονται οι μετρήσεις των δειγμάτων TiO_2 για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 12: Οι μέσες αποδόσεις των φωτοκαταλυτών TiO_2 , G/ TiO_2 και GO/ TiO_2 σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Δείγμα	γ_{NO} (%)	γ_{NO_2} (%)	γ_{NO_x} (%)
TiO_2	40,51	15,06	25,45
$\text{TiO}_2/\text{F127}$	42,57	14,37	28,20
0,01% G/ TiO_2	42,68	7,28	35,40
0,1% G/ TiO_2	40,00	13,74	26,26
1% G/ TiO_2	42,27	12,78	29,49
0,01% GO/ TiO_2	47,33	7,95	39,38
0,1% GO/ TiO_2	52,28	9,42	42,86
1% GO/ TiO_2	47,40	5,88	41,51



Σχήμα 55: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών G/TiO₂ για την μείωση του NO, το σχηματισμό NO₂ και τη συνολική απομάκρυνση NO_x σε υπεριώδη ακτινοβολία.



Σχήμα 56: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών GO/TiO₂ για την μείωση του NO, το σχηματισμό NO₂ και τη συνολική απομάκρυνση NO_x σε υπεριώδη ακτινοβολία.

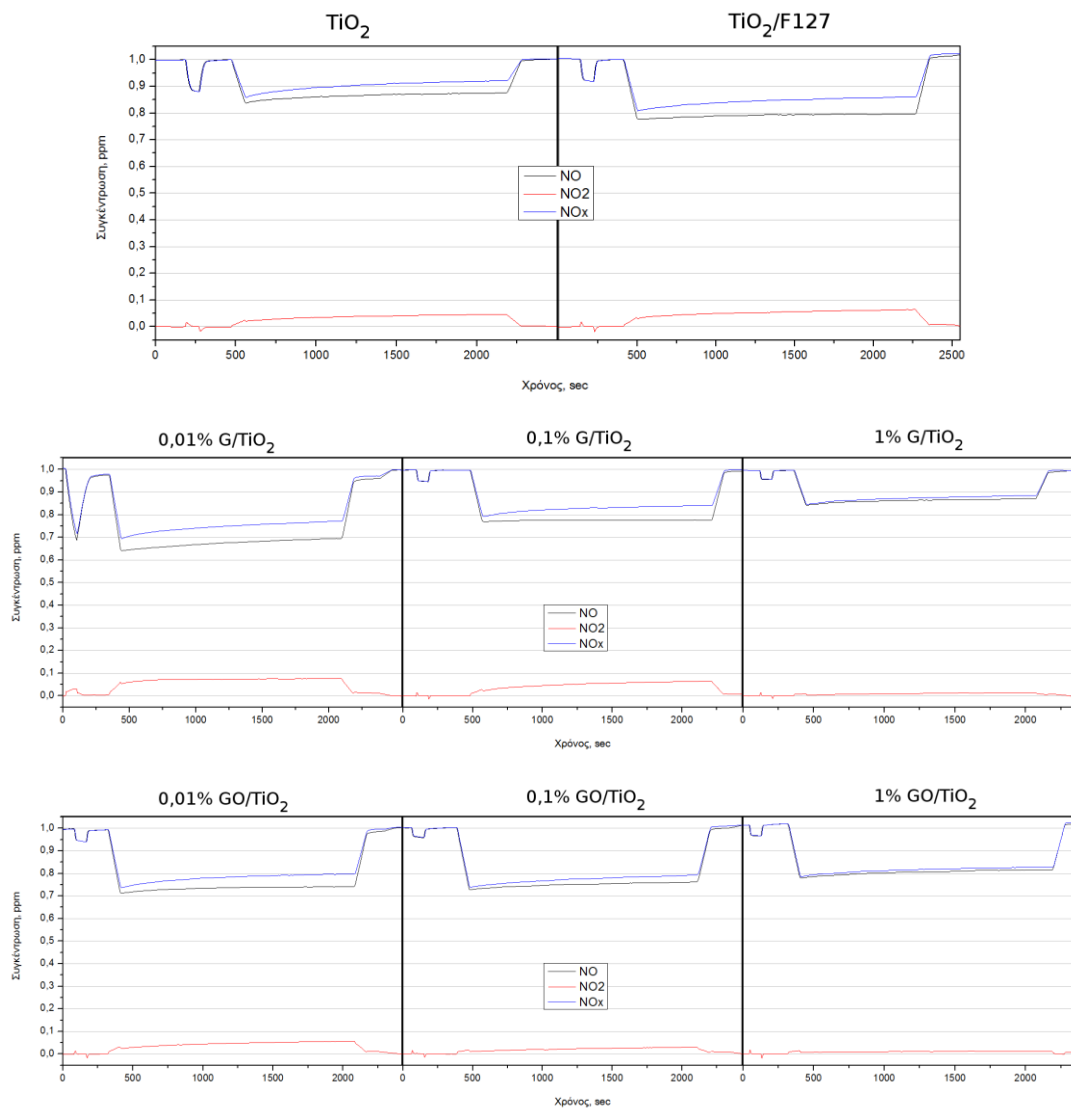
Τα δείγματα τιτανίας χωρίς προσθήκη G και GO TiO₂ και TiO₂/F127, έχουν μικρές διαφορές μεταξύ τους, με το δείγμα TiO₂/F127 να παρουσιάζει αύξηση για την οξείδωση του NO, της τάξης του 5% σε σχέση με το δείγμα TiO₂. Από τα δείγματα G/TiO₂ κανένα δεν παρουσιάζει σημαντική αύξηση της οξείδωσης του NO σε υπεριώδη ακτινοβολία και η απόδοσή τους κυμαίνεται στα επίπεδα του καθαρού

καταλύτη. Αντιθέτως, τα δείγματα GO/TiO₂ παρουσιάζουν ξεκάθαρη βελτίωση της απόδοσης για την οξείδωση του NO η οποία για το δείγμα 0,1% GO/TiO₂ φτάνει το 22%. Είναι αξιοσημείωτο πως όλα τα δείγματα σύνθετων καταλυτών διατηρούν τη συγκέντρωση του NO₂ σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα. Ακόμη και στην περίπτωση του 0,1% GO/TiO₂ το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόδοση οξείδωσης του NO, η μέση συγκέντρωση του NO₂ είναι κατά 34% χαμηλότερη από αυτή του καθαρού καταλύτη.

5.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε ορατή ακτινοβολία

Οι πρωτογενείς μετρήσεις συγκέντρωσης-χρόνου για τη δραστηριότητα των δειγμάτων σε ορατή ακτινοβολία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 57**. Ο **Πίνακας 12** καταγράφει τις υπολογισμένες μέσες τιμές της φωτοκαταλυτικής απόδοσης στη μείωση του NO, το σχηματισμό NO₂ και της συνολικής απομάκρυνσης NO_x από την αέρια φάση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή ραβδογραμμάτων στο **Σχήμα 58** για τα δείγματα G/TiO₂ και στο **Σχήμα 59** για τα δείγματα GO/TiO₂. Σε κάθε ένα από αυτά τα διαγράμματα περιλαμβάνονται οι μετρήσεις των δειγμάτων TiO₂ για λόγους σύγκρισης.

Υπό ορατή ακτινοβολία το δείγμα TiO₂/F127 παρουσιάζει βελτίωση στην οξείδωση του NO της τάξης του 60% σε σχέση με το δείγμα TiO₂. Υπό ακτινοβολία ορατού τα δείγματα G/TiO₂ και GO/TiO₂ παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά. Μέγιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα καταγράφηκε για τα δείγματα τιτανίας με περιεκτικότητα G και GO 0,01%. Συγκεκριμένα το δείγμα 0,01% G/TiO₂ παρουσιάζει βελτίωση στην απομάκρυνση του NO της τάξης του 44% σε σχέση με το TiO₂/F127 και το δείγμα 0,01% GO/TiO₂ περίπου 24%. Σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του NO₂ μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γραφενίου και του οξειδίου του γραφίτη.

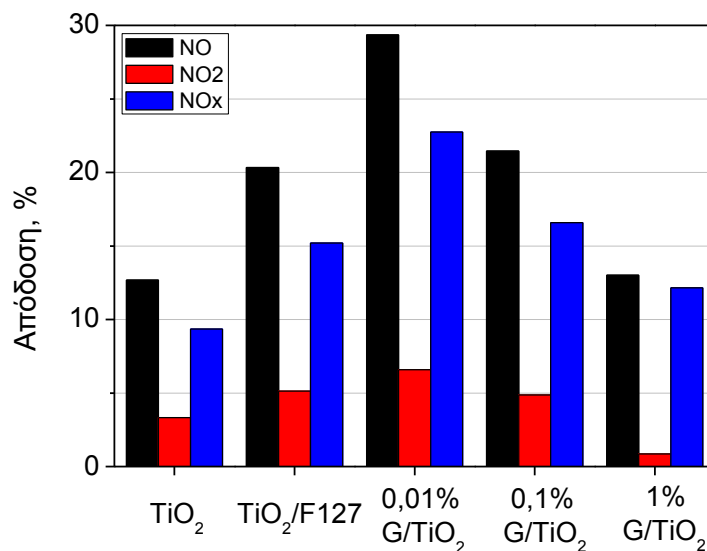


Σχήμα 57: Πρωτογενείς μετρήσεις φωτοκαταλυτικής δραστηκότητας των δειγμάτων TiO_2 σε ορατή ακτινοβολία (Διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου).

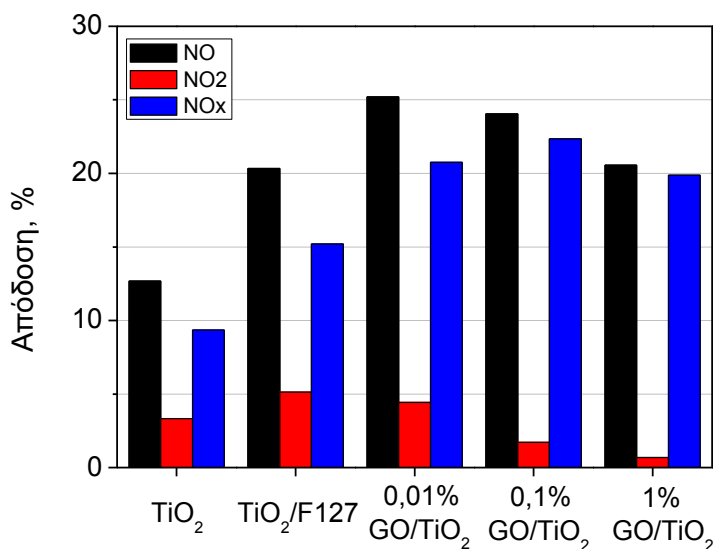
Πίνακας 13: Οι μέσες αποδόσεις των δειγμάτων TiO_2 , G/TiO_2 και GO/TiO_2 σε ορατή ακτινοβολία.

Δείγμα	γ_{NO} (%)	γ_{NO_2} (%)	γ_{NO_x} (%)
TiO_2	12,68	3,33	9,35
$\text{TiO}_2/\text{F127}$	20,34	5,13	15,20
0,01% G/TiO_2	29,34	6,59	22,75
0,1% G/TiO_2	21,46	4,87	16,59
1% G/TiO_2	13,02	0,86	12,16
0,01% GO/TiO_2	25,19	4,44	20,76

0,1% GO/TiO ₂	24,05	1,71	22,34
1% GO/TiO ₂	20,57	0,68	19,88



Σχήμα 58: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών G/TiO₂ για την οξείδωση του NO, το σχηματισμό NO₂ και τη συνολική απομάκρυνση των NO_x σε ορατή ακτινοβολία.



Σχήμα 59: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών GO/TiO₂ για την οξείδωση του NO, το σχηματισμό NO₂ και τη συνολική απομάκρυνση των NO_x σε ορατή ακτινοβολία.

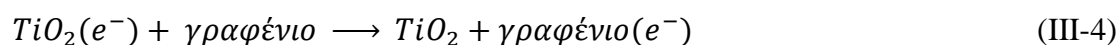
Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων μπορούν να ερμηνευθούν με το βασικό μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO που περιγράφηκε στο

Κεφάλαιο I-1. Υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, η ενέργεια των φωτονίων $h\nu$ απορροφάται από το TiO_2 διεγείροντας ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητάς του. Το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής ($e^- - p^+$) διαχωρίζεται και τα φορτία μπορούν να αντιδράσουν με μόρια O_2 και H_2O από το περιβάλλον τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του σωματιδίου. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται δραστικές ρίζες OH^\cdot και O_2^\cdot .



Είναι επίσης δυνατόν τα φωτογεννημένα φορτία e^- και h^+ να επανασυνδεθούν εκλύοντας θερμότητα. Το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων TiO_2 υπολογίστηκε στο εύρος 3,10-3,20 eV το οποίο αντιστοιχεί σε ακτινοβολία μήκους κύματος 400-387 nm αντίστοιχα. Τα δείγματα παρουσιάζουν βέλτιστη δραστικότητα στο υπεριώδες επειδή η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολεί στα 350 nm και παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την πλήρη διέγερση των ηλεκτρονίων του TiO_2 . Αντιθέτως, η πηγή που χρησιμοποιήθηκε για την ορατή ακτινοβολία ακτινοβολεί ένα εύρος μηκών κύματος 400-750 nm. Κάποια από τα φωτόνια τα οποία αντιστοιχούν στα χαμηλότερα μήκη κύματος είναι ικανά να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια του TiO_2 αλλά με μικρότερη απόδοση και ως αποτέλεσμα, η δραστικότητα είναι αισθητά μειωμένη.

Η αναμενόμενη αλληλεπίδραση μεταξύ των φύλλων γραφενίου (και οξειδίου του γραφενίου) με το TiO_2 είναι παρόμοια με αυτήν μεταξύ ενός αγωγού και ενός ημιαγωγού. Ανάλογα με τη στάθμη Fermi του κάθε υλικού, ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν να μεταφέρονται στον αγωγό. Η αλληλεπίδραση αυτή βελτιώνει τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών στον ημιαγωγό, γεγονός που αυξάνει άμεσα την φωτοκαταλυτική απόδοσή του. Το στάδιο μεταφοράς των ηλεκτρονίων περιγράφεται στη βιβλιογραφία^[46] με την παρακάτω αντίδραση:



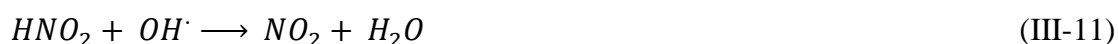
Η κινητική της αντίδρασης (III-4) μεταξύ ενός αγωγού και ενός ημιαγωγού εξαρτάται από το φράγμα Schottky, την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αγωγού και την επιφάνεια αλληλεπίδρασης. Στη περίπτωση του γραφενίου η αντίδραση αναμένεται να ευνοείται λόγω υψηλής αγωγιμότητας και μεγάλης επιφάνειας αλληλεπίδρασης (σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2) αλλά και σχετικά υψηλού φράγματος Schottky, το οποίο επιτρέπει την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στον αγωγό^[74]. Επιπλέον, τα ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται στα φύλλα γραφενίου μπορούν να αντιδράσουν με οξυγόνα του περιβάλλοντος σχηματίζοντας O_2^- , όμοια με την αντίδραση (III-2):



Στη συνέχεια οι δραστικές ομάδες O_2^- και OH^\cdot χρησιμοποιούνται για την οξείδωση του NO και NO_2 όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο I-1.3:



Μπορούν, επίσης, να θεωρηθούν ως ανταγωνιστικές και οι αντιδράσεις σύμφωνα με τις οποίες ο σχηματισμός του NO_2 συμβαίνει από τις ρίζες οι οποίες παράγονται κυρίως στις οπές:



Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να ερμηνεύσει τα πειραματικά αποτελέσματα με εξαίρεση τις μετρήσεις των δειγμάτων G/TiO_2 για την υπεριώδη ακτινοβολία. Όσον αφορά την μειωμένη συγκέντρωση του NO_2 στην αέρια φάση για τα δείγματα τα οποία περιέχουν γραφένιο ή οξείδιο του γραφενίου, αυτή η τάση υποδεικνύει πως ένα μεγάλο μέρος του NO_2 το οποίο παράγεται παραμένει προσροφημένο στην επιφάνεια του σύνθετου καταλύτη και οξειδώνεται προς NO_3^- . Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών^[75]

υποστηρίζουν πως τα μόρια NO_2 προσροφούνται στην επιφάνεια του γραφενίου προσλαμβάνοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια και τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να στηρίζουν αυτήν την πρόβλεψη. Σύμφωνα με την ίδια μελέτη, το NO θα έπρεπε να εμφανίζει την αντίθετη συμπεριφορά.

Τέλος, η μέγιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρατηρείται για σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες σε γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου: 0,1% στο υπεριώδες και 0,01% στο ορατό. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας του ανθρακικού υλικού η καταλυτική δραστηριότητα μειώνεται. Η μείωση της δραστηριότητας μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στα ενεργά κέντρα του TiO_2 με την αύξηση των ανθρακικών υλικών και την επικάλυψη των ενεργών κέντρων του TiO_2 από φύλλα γραφενίου. Στη περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας το δείγμα 0,01% G/TiO_2 παρουσιάζει καλύτερη δραστηριότητα έναντι του 0,01% GO/TiO_2 , αλλά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα, η δραστηριότητα μειώνεται ταχύτερα στη περίπτωση του γραφενίου παρά του γραφιτικού οξειδίου. Η συμπεριφορά αυτή, ενδεχομένως, να οφείλεται στις διαφορές της δομής των φύλλων γραφενίου διαφορετικής προέλευσης.

Συμπεράσματα

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματεύεται την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών TiO_2 /γραφενίου για οξείδωση αέριων ρύπων οξειδίων του αζώτου (NO_x). Στο θεωρητικό μέρος έγινε παρουσίαση του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την φωτοκατάλυση και τις μεθόδους απορρύπανσης του περιβάλλοντος.

Ακολούθησε λεπτομερής παρουσίαση πρόσφατων βιβλιογραφικών δεδομένων για τα υλικά του άνθρακα και ειδικότερα το γραφένιο. Διαπιστώθηκε ότι το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετική κινητικότητα ηλεκτρονίων και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για τη βελτίωση της δραστηριότητας των ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών, αποτρέποντας τον ανασυνδυασμό του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών. Καταγράφηκε ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των φύλλων γραφενίου και των σωματιδίων TiO_2 αναμένεται να είναι όμοια με αυτήν μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού, ενώ η δισδιάστατη γεωμετρία του γραφενίου επιτρέπει μεγάλη επιφάνεια επαφής με τα σωματίδια TiO_2 . Συνεπώς η παρασκευή και μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σύνθετων φωτοκαταλυτών TiO_2 /γραφενίου για οξείδωση περιβαλλοντικών ρύπων αποτελεί ένα επίκαιρο ερευνητικό θέμα.

Στην κατεύθυνση αυτή παρασκευάστηκε γραφένιο διεσπαρμένο σε υδατικά μέσα με απαρχή τον φυσικό γραφίτη. Για την παρασκευή χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι: η απευθείας αποφλοιώση του γραφίτη σε υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών ουσιών με τη χρήση υπερήχων και η οξείδωση του γραφίτη, με επακόλουθη αποφλοιώση σε νερό και αναγωγή. Η σύνθεση του TiO_2 και η ανάμιξη του με τα ανθρακικά υλικά πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαλυτοθερμική διεργασία σε αυτόκλειστο.

Ο βαθμός αποφλοιώσης του γραφίτη στα υδατικά διαλύματα εξετάστηκε με τη φασματοσκοπία Raman η οποία κατέδειξε ότι τα αιωρήματα περιέχουν μία κατανομή φύλλων γραφενίου μερικών στρωμάτων, από 1 έως 4. Χρησιμοποιώντας την επιφανειοδραστική ουσία Pluronic F127 παρασκευάστηκαν αιωρήματα με

συγκέντρωση γραφενίου έως 0,30 mg/mL. Η συγκέντρωση των αιωρημάτων εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία UV-Vis.

Η οξείδωση του γραφίτη πραγματοποιήθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers και επιβεβαιώθηκε με την ανάλυση XRD και τη φασματοσκοπία Raman. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας UV-Vis έδειξαν ότι η διαλυτοθερμική διεργασία ανάγει σε κάποιο βαθμό το οξείδιο του γραφενίου, απομακρύνοντας τις λειτουργικές ομάδες του και επαναφέροντας τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στα φύλλα γραφενίου. Η δομή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου διαφέρει από αυτήν του καθαρού γραφενίου και περιέχει ατέλειες οι οποίες οφείλονται στη διαδικασία της οξείδωσης.

Η κρυστάλλωση των δειγμάτων TiO_2 με τη μορφή του ανατάση επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση XRD και η διάμετρος των κρυσταλλιτών είναι της τάξης των 10 nm. Επίσης, η παρουσία των ανθρακικών υλικών μεταξύ των σωματιδίων TiO_2 επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία Raman. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας UV-Vis DRS υποδεικνύουν πως η προσθήκη των ανθρακικών υλικών στο TiO_2 μεταβάλλει ελαφρώς το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού από ~3,20 έως ~3,10 eV.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων TiO_2 εξετάστηκε με την φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων είναι γενικά συμβατά με τον προτεινόμενο στη βιβλιογραφία μηχανισμό για την οξείδωση άλλων ρύπων. Διαπιστώθηκε ότι η τροποποίηση με γραφένιο ενίσχυσε την δραστηριότητα της τιτανίας υπό ορατή ακτινοβολία, ενώ υπό υπεριώδη ακτινοβολία η δραστηριότητα δεν βελτιώθηκε σημαντικά. Αντιθέτως, η τροποποίηση με οξείδιο του γραφενίου βελτίωσε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 υπό υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Οι μέγιστες αποδόσεις καταγράφηκαν σε χαμηλές περιεκτικότητες γραφιτικού συστατικού 0,1% στο υπεριώδες και 0,01% στο ορατό.

Η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στα σύνθετα υλικά, αποδόθηκε στην αγωγιμότητα του γραφενίου που συντελεί στην απομάκρυνση των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και τον περιορισμό της επανασύνδεσης των h^+ - e^- φορτίων. Επιπλέον τα

ηλεκτρόνια που απομακρύνονται μέσω του γραφενίου συμμετέχουν στο σχηματισμό ενεργών ριζών O_2^- , οι οποίες λαμβάνουν μέρος στην διεργασία οξείδωσης των NO_x .

Τέλος, τα πειράματα φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι τα υλικά γραφενίου/ TiO_2 διατηρούν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις NO_2 στην αέρια φάση, υποδεικνύοντας ότι το NO_2 τείνει να προσροφηθεί στα φύλλα γραφενίου, γεγονός που συναντάται και σε θεωρητικούς υπολογισμούς στη βιβλιογραφία. Επίσης, το αποτέλεσμα συνδέθηκε με την απευθείας οξείδωση των NO_x (NO και NO_2) έως NO_3^- από τις ενεργές ομάδες O_2^- ο σχηματισμός των οποίων ενισχύεται από το γραφένιο.

Προοπτικές έρευνας

Η κατανόηση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μπορεί να ενισχυθεί με περαιτέρω πειράματα. Για παράδειγμα, η συμπεριφορά των δειγμάτων G/TiO_2 σε υπεριώδη ακτινοβολία παραμένει υπό διερεύνηση και ενδέχεται να οφείλεται στην παρεμπόδιση κάποιου από τα στάδια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Επίσης, αν το NO_2 παραμένει προσροφημένο στον καταλύτη ή οξειδώνεται έως NO_3^- είναι ένα ερώτημα το οποίο χρήζει περαιτέρω μελέτης. Προς αυτήν την κατεύθυνση μπορεί να φανεί χρήσιμη η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης και ο προσδιορισμός της φαινόμενης τάξης της σε διαφορετικές συνθήκες οξυγόνου, υγρασίας και συγκέντρωσης αέριου ρύπου NO .

Κατάλογος Συντομογραφιών

Συντομογραφία	Ολογράφος (Αγγλικά)	Ολογράφος (Ελληνικά)
CB	Conductive band	Ζώνη αγωγιμότητας
CCD	Charge-coupled device	Ανιχνευτής συζευγμένου φορτίου
CVD	Chemical vapor deposition	Χημική εναπόθεση ατμών
DMSO	Dimethylsulfoxide	Διμεθυλοσουλφοξίδιο
DRS	Diffuse reflectance spectroscopy	Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης
F127	Pluronic F-127	Εμπορική ονομασία του πολοξαμερούς 407
G	Graphene	Γραφένιο
GO	Graphene oxide	Οξείδιο του γραφενίου
Gr	Graphite	Γραφίτης
GtO	Graphite oxide	Οξείδιο του γραφίτη
rGO	Reduced graphene oxide	Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου
IPA	Isopropylalcohol	Ισοπροπανόλη
NMP	N-methyl-pyrrolidone	N-μέθυλο-πυρρολιδόνη
SDBS	Sodium dodecyl benzene sulfonate	Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο
TMDs	Transition metal dichalcogenides	Διχαλκογενίδια στοιχείων μετάπτωσης
VB	Valence band	Ζώνη σθένους
XRD	X-Ray Diffraction	Περίθλαση ακτίνων X

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Φωτογραφία από το περιστατικό αιθαλομίχλης στο Λονδίνο το 1952.....	7
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε μέταλλα (αγωγοί), ημιαγωγούς και μονωτές.	11
Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε: (α) n-ημιαγωγούς και (β) p-ημιαγωγούς.	13
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξειδωσης οργανικού ρύπου παρουσία διοξειδίου του τιτανίου.	17
Σχήμα 5: Πειραματικά αποτελέσματα της εξάρτησης του ρυθμού μετατροπής του NO συναρτήσει της συγκέντρωσης του O ₂ στο μίγμα του NO/N ₂	19
Σχήμα 6: (α) Σχηματική απεικόνιση της φυλλόμορφης κρυσταλλικής δομής του γραφίτη. (β) Η μορφολογία του γραφίτη όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.	21
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της μηχανικής αποφλοΐωσης ενός φυλλόμορφου υλικού.	24
Σχήμα 8: Απεικόνιση της επίδρασης των υπερήχων στα φυλλόμορφα υλικά και η συμπεριφορά των φύλλων ανάλογα με την καταλληλότητα του διαλύτη.	26
Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας των επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την κατεργασία με υπερήχους.	27
Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της ιοντικής παρεμβολής μεταξύ των στρωμάτων ενός φυλλόμορφου υλικού.	28
Σχήμα 11: Απεικόνιση της τροποποίησης ενός φύλλου γραφίτη με την προσθήκη λειτουργικών ομάδων, και της μετέπειτα αναγωγής του.	29
Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς δισδιάστατων υλικών παρασκευασμένα με τη μέθοδο CVD.	30
Σχήμα 13: Απεικόνιση των ατομικών τροχιακών 1s, 2s και 2p με βάση τις συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας και οι αντίστοιχοι κβαντικοί τους αριθμοί.	32
Σχήμα 14: Οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.	34
Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων των έξι p _z ατομικών τροχιακών σε συζυγείς δεσμούς C=C στο βενζολικό δακτύλιο.	35
Σχήμα 16: Απεικόνιση του γραφενίου ως πρώτη ύλη για το σχηματισμό του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα και του φουλερενίου.	37

Σχήμα 17: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων από σωματίδια TiO_2 σε υπόστρωμα γραφενίου.....	42
Σχήμα 18: Διάγραμμα ροής παρασκευής οξειδίου του γραφίτη με τη μέθοδο του Hummers.....	44
Σχήμα 19: (α) Φύλλο οξειδίου του γραφίτη παρασκευασμένο με τη μέθοδο του Hummers μετά από ξήρανση και συλλογή. (β) Φωτογραφία των υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).....	45
Σχήμα 20: Σύγκριση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών για την αποφλοίωση του γραφίτη ως προς την συγκέντρωση των αιωρημάτων που παρασκευάζονται.....	47
Σχήμα 21: Διάγραμμα ροής ενός τυπικού πειράματος αποφλοίωσης γραφίτη σε υδατικό διάλυμα επιφανειοδραστικών ουσιών.....	47
Σχήμα 22: (α) Φωτογραφία της συσκευής υπερήχων ρύγχους Hielscher UIP1000hd που χρησιμοποιήθηκε για την κατεργασία των αιωρημάτων με υπερήχους. (β) Φωτογραφία των παρασκευασθέντων αιωρημάτων γραφενίου σε νερό.....	48
Σχήμα 23: Διάγραμμα ροής σύνθεσης TiO_2 με μια διαλυτοθερμική μέθοδο από ισοπροποξείδιο του τιτανίου.....	49
Σχήμα 24: Φωτογραφίες της επιφάνειας των δειγμάτων TiO_2 , G/ TiO_2 και GO/ TiO_2 που παρασκευάστηκαν.....	50
Σχήμα 25: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X. (β) Φωτογραφία του περιθλασίμετρου Siemens D500 Diffractometer.....	53
Σχήμα 26: Ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών και των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που πραγματοποιούνται με απορρόφηση UV-Vis ακτινοβολίας.....	54
Σχήμα 27: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματομέτρου UV-Vis. (β) Φωτογραφία του φασματόμετρου UV-2100 Shimadzu Japan.....	55
Σχήμα 28: (α) Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματόμετρου Raman. (β) Φωτογραφία του φασματόμετρου inVia Raman Microscope της Renishaw.....	58

Σχήμα 29: (α) Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας της διάταξης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (β) Φωτογραφία της διάταξης του μικροσκοπίου SEM Fei Inspect Microscope που χρησιμοποιήθηκε.	59
Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την παρακολούθηση της οξειδωσης του NO.	60
Σχήμα 31: Ένα τυπικό διάγραμμα μετρήσεων οξειδωσης NO αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm.	61
Σχήμα 32: Φάσματα XRD: (α) του γραφίτη, (β) του οξειδίου του γραφίτη και (γ) του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.	63
Σχήμα 33: Φάσματα XRD του καθαρού TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/TiO ₂	65
Σχήμα 34: Φάσματα XRD του καθαρού TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/TiO ₂	65
Σχήμα 35: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού: (α) υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου συγκέντρωσης 0,02 mg/mL και (β) του ίδιου διαλύματος μετά από αναγωγή.	67
Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στους διπλούς δεσμούς άνθρακα στα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών.	68
Σχήμα 37: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του γραφενίου με SDBS.	70
Σχήμα 38: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού: (α) υδατικού διαλύματος Pluronic F127 συγκέντρωσης 5 mg/mL και (β) αιωρήματος γραφενίου με Pluronic F127.	70
Σχήμα 39: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του καθαρού TiO ₂ και των σύνθετων 0,01%, 0,1% και 1% G/TiO ₂ υλικών.	71
Σχήμα 40: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του καθαρού TiO ₂ και των σύνθετων 0,01%, 0,1% και 1% GO/TiO ₂ υλικών.	72
Σχήμα 41: Γραφική παράσταση του $[f(R) E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσει του E(λ) για τα δείγματα TiO ₂ και G/TiO ₂	72
Σχήμα 42: Γραφική παράσταση του $[f(R) E(\lambda)]^{1/2}$ συναρτήσει του E(λ) για τα δείγματα TiO ₂ και GO/TiO ₂	73
Σχήμα 43: Φάσματα Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του οξειδίου του γραφίτη που παρασκευάστηκε.	74

Σχήμα 44: Φάσμα Raman του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε από αιωρήματα γραφενίου/F127.....	75
Σχήμα 45: Φάσματα Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε από το αιώρημα.	76
Σχήμα 46: Συγκεκριμένη περιοχή της κορυφής 2D του φάσματος Raman: (α) του αρχικού γραφίτη και (β) του φιλμ γραφενίου.	77
Σχήμα 47: Φάσματα Raman του καθαρού TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/TiO ₂	78
Σχήμα 48: Φάσματα Raman του καθαρού TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/TiO ₂	78
Σχήμα 49: Φάσματα Raman του TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% G/TiO ₂ για τη περιοχή των φασμάτων όπου ξεχωρίζουν οι δονήσεις του γραφενίου.....	79
Σχήμα 50: Φάσματα Raman του καθαρού TiO ₂ και των δειγμάτων 0,01%, 0,1% και 1% GO/TiO ₂ για τη περιοχή των φασμάτων όπου ξεχωρίζουν οι δονήσεις του οξειδίου του γραφενίου.....	79
Σχήμα 51: Φωτογραφίες SEM του αρχικού γραφίτη (α, β), του οξειδίου του γραφίτη (γ, δ), και του φιλμ γραφενίου που παρασκευάστηκε (ε, στ) σε μεγεθύνσεις 5000x (αριστερά) και 40000x (δεξιά).	81
Σχήμα 52: Φωτογραφίες SEM των δειγμάτων TiO ₂ (α, β), TiO ₂ /F127 (γ, δ), 1% G/TiO ₂ (ε, στ) και 1% GO/TiO ₂ (ζ, η) σε μεγεθύνσεις 20000x (αριστερά) και 80000x (δεξιά).	83
Σχήμα 53: (α) Μικρογραφία SEM μίας τυχαίας περιοχής του δείγματος 0,01% G/TiO ₂ σε μεγέθυνση 1000x και η κατανομή σε αυτό (β) του τιτανίου, (γ) του οξυγόνου και (δ) του άνθρακα. Το σχήμα (ε) παρουσιάζει το συνδυασμό των (β), (γ) και (δ).	84
Σχήμα 54: Πρωτογενείς μετρήσεις φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των δειγμάτων TiO ₂ σε υπεριώδη ακτινοβολία (Διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου)....	86
Σχήμα 55: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών G/TiO ₂ για την μείωση του NO, το σχηματισμό NO ₂ και τη συνολική απομάκρυνση NO _x σε υπεριώδη ακτινοβολία.	87
Σχήμα 56: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών GO/TiO ₂ για την μείωση του NO, το σχηματισμό NO ₂ και τη συνολική απομάκρυνση NO _x σε υπεριώδη ακτινοβολία.	87

Σχήμα 57: Πρωτογενείς μετρήσεις φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των δειγμάτων TiO_2 σε ορατή ακτινοβολία (Διαγράμματα συγκέντρωσης-χρόνου).	89
Σχήμα 58: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών G/TiO_2 για την οξείδωση του NO , το σχηματισμό NO_2 και τη συνολική απομάκρυνση των NO_x σε ορατή ακτινοβολία.	90
Σχήμα 59: Οι μέσες αποδόσεις των σύνθετων φωτοκαταλυτών GO/TiO_2 για την οξείδωση του NO , το σχηματισμό NO_2 και τη συνολική απομάκρυνση των NO_x σε ορατή ακτινοβολία.	90

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι, η προέλευσή τους και η μέση οριακή τιμή συγκέντρωσής τους όπως καθορίζεται από οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.	9
Πίνακας 2: Ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών σε υδατικούς ηλεκτρολύτες με $\text{pH} = 0$	14
Πίνακας 3: Οι κυριότερες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2	15
Πίνακας 4: Διαστάσεις φύλλων δισδιάστατων υλικών και πιθανές εφαρμογές ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής.	23
Πίνακας 5: Οι υβριδισμοί του άνθρακα και οι αντίστοιχες γεωμετρίες τους.	33
Πίνακας 6: Μηχανικές ιδιότητες διαφόρων πληρωτικών υλικών και μετάλλων.	40
Πίνακας 7: Κατάλογος εμπορικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των υλικών.	43
Πίνακας 8: Κατάλογος υλικών οξειδίου του γραφίτη και των αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου που παρασκευάστηκαν.	46
Πίνακας 9: Κατάλογος των αιωρημάτων γραφενίου που παρασκευάστηκαν.	48
Πίνακας 10: Κατάλογος δειγμάτων TiO_2 , G/TiO_2 και GO/TiO_2 που παρασκευάστηκαν.	51
Πίνακας 11: Αποτελέσματα υπολογισμών της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλιτών χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer.	66
Πίνακας 12: Οι μέσες αποδόσεις των φωτοκαταλυτών TiO_2 , G/TiO_2 και GO/TiO_2 σε υπεριώδη ακτινοβολία.	86
Πίνακας 13: Οι μέσες αποδόσεις των δειγμάτων TiO_2 , G/TiO_2 και GO/TiO_2 σε ορατή ακτινοβολία.	89

Βιβλιογραφία

1. D.A.U. Richter, W.P. Williams, "Assessment and Management of Urban air Quality in Europe", *European Environment Agency: Copenhagen (1998)*, 75-121.
2. M.L. Bell, D.L. Davis, T. Fletcher, "A Retrospective Assessment of Mortality from the London Smog Episode of 1952: The Role of Influenza and Pollution", *Environ. Health Perspect. 112 (2004)*, 6-8.
3. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Περιβάλλον: Ατμοσφαιρική ρύπανση", *Εκδόσεις EMΠ (2010)*, 1-18.
4. World Health Organization, "WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide", *World Health Organization (2005)*, 1-22.
5. Milieu Ltd, "Comparison of the EU and US Air Quality Standards & Planning Requirements", *Milieu Ltd (2004)*, 1-58.
6. R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, "A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process", *Korean J. Chem. Eng. 25 (2008)*, 64-72.
7. Γ.Ε. Πετρούτσος, "Κατάλυση με οξείδια μετάλλων", *Εκδόσεις EMΠ (1993)*, 11-38.
8. Ε.Κ. Παλούρα, "Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών", *ΑΠΘ (2008)*, 2-29.
9. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications", *Bkc, Inc. (1999)*, 128.
10. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Review and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005)*, 8269-8285.
11. C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, "The mechanism of photosensitization by solids", *Trans. Faraday Soc. 34 (1938)*, 902-908.
12. A. Fujishima, H. Kenichi, "Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature 238 (1972)*, 37-38.
13. W.J. Ong, L.L Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, A.R. Mohamed, "Highly Reactive {001} Facets of TiO₂-based Composites: Synthesis, Formation Mechanism and Characterizations", *Nanoscale 6 (2014)*, 1946-2008.

14. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results", *Chem. Rev.* *95* (1995), 735-758.
15. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, "Photo induced reactivity of TiO₂", *Progress in solid state chemistry* *32* (2004), 33.
16. K.V.S. Rao, M. Subrahmanyam, P. Boule, "Immobilized TiO₂ photocatalyst during long term use: decrease of its activity", *Appl. Catalysis B Environmental* *49* (2004), 239.
17. R. Dillert, A. Engel, J. Grobe, P. Lindner, D.W. Bahnemann, "Light intensity dependence of the kinetics of the photocatalytic oxidation of nitrogen(ii) oxide at the surface of TiO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.* *15* (2013), 20876-20886.
18. R. Leary, A. Westwood, "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis", *Carbon* *49* (2011), 741-772.
19. Σ. Λιοδάκης, "Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία", *Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου* (2003), 472-480.
20. R.J. Smith, P.J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neil, G.S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Mortiarty, J. Chen, J. Wang, A.I. Minett, V. Nicolosi, J.N. Coleman, "Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions", *Adv. Mat.* *23* (2011), 3944-3948.
21. V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Layered Materials", *Science* *340* (2013), 1420-1439.
22. A. Yaya, B. Angyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyakson, E. Annan, D.S. Konadu, E. Sinayobye, E.A. Baryeh, C.P. Ewels, "Layered Nanomaterials – A Review", *G.J.E.D.T. 1* (2012), 32-41.
23. K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto, "Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties", *Phys. Scr.* *2012* (2012), 1-6.
24. J.N. Coleman et al, "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials", *Science* *331* (2011), 568-571.
25. L. Huang, B. Wu, G. Yu, Y. Liu, "Graphene: learning from carbon nanotubes", *Journal of Materials Chemistry* *21* (2011), 919-929.
26. M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions", *J. Am. Chem. Soc.* *131* (2009), 3611-3620.

27. G. Wang, F. Qian, C.W. Saltikov, Y. Jiao, Y. Li, "Microbial Reduction of Graphene Oxide by *Shewanella*", *Nano Res.* 4 (2011), 563-570.
28. A.K. Geim, I.V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures", *Nature* 499 (2013), 419-424.
29. J. McMurry, "Οργανική Χημεία Τόμος 1", *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης* (2010), 19-35.
30. Σ. Λιοδάκης, "Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία", *Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου* (2003), 336-358.
31. R.W. Carlson, "The Mantle and Core", *Elsevier* (2005), 248.
32. Bain & Company Inc, "Diamond Industry Report 2011", *Bain & Company Inc* (2011), 3-100.
33. J. McMurry, "Οργανική Χημεία Τόμος 1", *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης* (2010), 436, 618.
34. H.W. Kroto et al, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature* 318 (1985), 162-163.
35. M. Monthieux, V. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44 (2006), 1621.
36. K.S. Novoselov et al, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306 (2004), 666-669.
37. A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* 6 (2007), 183-191.
38. S. Latil, L. Henrard, "Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films", *Physical Review Letters* 97 (2006), 1-4.
39. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics", *Nature Photonics* 4 (2010), 611-622.
40. C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science* 321 (2008), 385-388.
41. I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, A.M. van der Zande, P.L. McEuen, "Mechanical properties of suspended graphene sheets", *J. Vac. Sci. Technol.* 25 (2007), 2558-2561.
42. R.F. Gibson, "Principles of composite material mechanics", *CRC Press* (2007).
43. A.K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science* 324 (2009), 1530-1534.
44. L.L. Tan, S.P. Chai, A.R. Mohamed, "Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO₂ photocatalysis", *Chem. Sus. Chem.* 5 (2012), 1868-1882.

45. Y. Zhang, Z.R. Tang, X. Fu, Y.J. Xu, "Engineering the Unique 2D Mat of Graphene to Achieve Graphene-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Selective Transformation: What Advantage does Graphene Have over its Forebear Carbon Nanotube?", *ACS Nano* 5 (2011), 7426-7435.
46. Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts", *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 782-796.
47. W.S. Hummers, R.E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), 1339.
48. L. Guardia, M.J. Fernandez-Merino, J.I. Paredes, P. Solis-Fernandez, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, "High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants", *Carbon* 49 (2011), 1653-1662.
49. O.L. Galkina, V.V. Vinogradov, A.V. Agafonov, A.V. Vinogradov, "Surfactant-Assisted Sol-Gel Synthesis of TiO₂ with Uniform Particle Size Distribution", *International Journal of Inorganic Chemistry 2011* (2011), 1-8.
50. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι", *Εκδόσεις Συμμετρία* (2008), 269-278.
51. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size", *J. Appl. Cryst.* (1978), 102-113.
52. Δ. Δημοστικάλη, "Βασικές Αρχές Φωτοχημείας", *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο* (2011), 27-60.
53. W. Reusch, "Visible and Ultraviolet Spectroscopy", *Michigan State University* (2013).
54. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι", *Εκδόσεις Συμμετρία* (2008), 294-308.
55. P. Kubelka, F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", *Zeits. f. Techn. Physik* 12 (1931), 593-601.
56. J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", *Materials Research Bulletin* 3 (1968), 37-46.
57. A.B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting", *Solid Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007), 1326-1337.

58. M. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι", *Εκδόσεις Συμμετρία (2008)*, 329-350.
59. D.J. Gardiner, "Practical Raman Spectroscopy", *Springer-Verlag (1989)*.
60. D. McMullan, "Scanning Electron Microscopy 1928-1965", *Scanning 17 (2006)*, 175.
61. A. Mills, "Removal of nitric oxide: Modified ISO 22197-1:2007", *Queens International Photocatalyst Standards (2007)*, 1-14.
62. R. Dillert, A. Engel, J. Große, P. Lindner, D.W. Bahnemann, "Light intensity dependence of the kinetics of the photocatalytic oxidation of nitrogen (II) oxide at the surface of TiO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013)*, 20876-20886.
63. V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathousky, "Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for the purification of air", *Superlattice. Microst. 44 (2008)*, 506-513.
64. T. Giannakopoulou, N. Todorova, G. Romanos, C. Trapalis, "Composite hydroxyapatite/TiO₂ materials for photocatalytic oxidation of NO_x", *Mater. Sci. Eng. B-Adv. 177 (2012)*, 1046-1052.
65. A. Mitsionis, T. Vaimakis, C. Trapalis, N. Todorova, D. Bahnemann and R. Dillert, "Hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation", *Appl. Catal. B-Environ. 106 (2011)*, 398– 404.
66. N. Todorova, T. Vaimakis, D. Petrakis, S. Hishita, N. Boukos, T. Giannakopoulou, M. Giannouri, M., S., Antiohos, D. Papageorgiou, C., Trapalis, "N and N, S-doped TiO₂ photocatalysts and their activity in NO_x oxidation", *Catal. Today 209 (2013)*, 41-46.
67. N. Todorova, T. Vaimakis, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, "N-and N, C-Doped TiO₂ Powders and Their Visible Light Activity", *Nanosc. Nanot. L. 5 (2013)*, 475-479.
68. M. Shi-Jia, S. Yu-Chang, X. Li-Hua, L. Si-Dong, H. Te, T. Hong-Bo, "X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide", *Chin. Phys. Lett. 30 (2013)*, 096101.
69. D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Preparation and characterization of graphene oxide paper", *Nature Letters 448 (2007)*, 457-460.
70. S. Xu, L. Yong, P. Wu, "One-pot, Green, Rapid Synthesis of Flowerlike Gold Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composite with Regenerated Silk

- Fibroin As Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysts", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013), 654-662.
71. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, "Processable dispersions of graphene nanosheets", *Nature Nanotechnology* 3 (2008), 101-105.
72. D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after head and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy", *Carbon* 47 (2009), 145-152.
73. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers", *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), 187401-1 – 4.
74. R. Sellappan, J. Sun, A. Galeckas, N. Lindvall, A. Yurgens, A. Yu. Kuznetsov, D. Chakarov, "Influence of graphene sensitizing techniques on the photocatalytic performance of Graphene/TiO₂ nanocomposites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), 15528-15537.
75. O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, "Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂ and NO on graphene: A first-principles study", *Phys. Rev. B* 77 (2008), 1-6.