



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

---

**Ανάπτυξη Υμενίων Διοξειδίου του Τιτανίου ( $TiO_2$ ) με την  
μέθοδο sol-gel, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική  
συμπεριφορά**

---

Διπλωματική Εργασία

Άγγελος Μ. Τόκας

Επιβλέπων: Ανδρέας Μπουντουβής, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, 2014



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται **λεπτά υμένια (φιλμ) από διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ )** που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική *sol-gel* (διαλύματος -πηκτής). Τα φιλμ έχουν αναπτυχθεί πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα (ανοξειδωτού και οξειδωμένου χάλυβα) και σε ύφασμα από ενεργό άνθρακα (Activated Carbon, AC).

Γίνεται **χαρακτηρισμός** των υμενίων αναφορικά με την τραχύτητα της επιφάνειας, την κρυσταλλική φάση, το μέγεθος των κρυστάλλων, το πάχος και τη μορφολογία. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό, περιλαμβάνουν την περίθλαση ακτίνων X, τη μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και τη φασματοσκοπία ανακλαστικότητας. Περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος παρασκευής των κολλοειδών διαλυμάτων (*sol*) που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υμενίων, η διαδικασία προετοιμασίας των υποστρωμάτων, καθώς επίσης και η τεχνική ανάπτυξης των υμενίων (*dip-coating*, θερμική επεξεργασία κλπ.).

Η ιδιότητα των υμενίων που βρίσκεται στο επίκεντρο της μελέτης, είναι η **φωτοκαταλυτική δράση** τους σε ετερογενή φωτο-αποδόμηση οργανικών ενώσεων υπό ακτινοβολία UV. Τα φιλμ πάνω σε υποστρώματα χάλυβα, δοκιμάζονται στην αποδόμηση του δείκτη μπλε του μεθυλενίου (*methylene blue*) και το σύνθετο υλικό από ενεργό άνθρακα και  $TiO_2$  καταλύει την οξείδωση υδατικού διαλύματος φαινόλης. Οι αναλύσεις των υδατικών διαλυμάτων έγιναν με την βοήθεια Φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis Spectrometer) στην περίπτωση του *methylene blue*, και Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής απόδοσης (HPLC) στην περίπτωση της φαινόλης.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της αποδόμησης της φαινόλης από σύνθετο υλικό  $AC/TiO_2$ , παρόλο που τα πειράματα ολοκληρώθηκαν κανονικά, γίνεται παρουσίαση μόνο των αποτελεσμάτων του σταδίου της απορρόφησης και όχι της οξείδωσης, λόγω περιπλοκών στη μέθοδο ανάλυσης της HPLC.

Τέλος, διερευνάται η πιθανή διασύνδεση των παραμέτρων παρασκευής (κολλοειδές διάλυμα και υπόστρωμα) με τα χαρακτηριστικά των υμενίων, η σχέση ανάμεσα στα χαρακτηριστικά και την φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων και η πιθανή επίδραση των παραμέτρων παρασκευής στην φωτοκαταλυτική ικανότητά τους.





**National Technical University of Athens**  
**School of Chemical Engineering**  
**Department of Process Analysis and Plant Design**

---

**Development of Titanium dioxide ( $TiO_2$ ) films by sol-gel  
method, characterization and photocatalytic behavior**

---

Diploma Thesis

**Angelos M. Tokas**

Supervisor: Andreas Boudouvis, Professor NTUA

Athens, 2014



## Abstract

In this Diploma Thesis are studied thin films of Titania (Titanium Dioxide -  $TiO_2$ ) made by sol-gel method. Titania films have been developed upon metallic substrates (Stainless steel and Oxidized steel) and activated carbon fiber (AC).

Titania films are characterized, concerning their surface roughness, thickness, crystallinity, crystal size and morphology. The characterization techniques include X-ray diffraction, Atomic Force Microscopy, Scanning Electron Microscopy and reflectometry. Sol and substrate preparation, as well as the development process of films (coating technique, thermal treatment etc.) are described in details.

The main interest is the **Photocatalytic Activity** of titania thin films during degradation of organic compounds under UV light. Thin films of titania upon metallic substrates, are tested in methylene blue degradation and the composite material of  $AC/TiO_2$  is tested in degradation of phenol. The aquatic solutions were analysed by UV-Vis Spectrometer (methylene blue) and HPLC (phenol).

In the case of phenol degradation, despite the fact that the experiments have been carried out successfully, the results are not presentable at this point due to complications in the HPLC method used for oxidation step.

The link between elaboration parameters (sol and substrate) and film characteristics is under investigation, as well as the relationship between characteristics and photocatalytic activity, and the link between elaboration parameters and photocatalytic activity.





## Πρόλογος

*Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS, στη σχολή ENSIACET του Πανεπιστημίου INP-Toulouse (Institut National Polytechnique de Toulouse) και συγκεκριμένα στα εργαστήρια χημικής μηχανικής (Laboratoire de Genie Chimique, LGC) και μηχανικής υλικών (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingeniere des Materiaux, CIRIMAT).*

*Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς, τον καθηγητή κ. Α. Μπουντουβή, που μου έδωσε την ευκαιρία να ζήσω την εμπειρία του εξωτερικού, εκπονώντας την διπλωματική μου εργασία στην Τουλούζη της Γαλλίας, αλλά και για την βοήθεια και την καθοδήγησή του σε όλο το διάστημα παραμονής μου εκεί.*

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξ ίσου την υπεύθυνη καθηγήτρια της εργασίας, κα Claire Tendo, για τις πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες που μου προσέφερε, την άριστη συνεργασία και την αμοιβαία εμπιστοσύνη και κατανόηση. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Caroline Andriantsiferana από το εργαστήριο LGC και τον κ. Pierre Alphonse του εργαστηρίου Cirimat (Paul Sabatier), γιατί δίχως την πολύτιμη βοήθειά τους, η εργασία δεν θα είχε ολοκληρωθεί. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο της ερευνητικής ομάδας "SURF" του εργαστηρίου Cirimat, στην οποία είχα την τιμή να είμαι μέλος, κ. Κωνσταντίνο Βάχλα.*

*Επίσης, ευχαριστώ θερμά την διδακτορικό Aneesha Varghese για τις πολύτιμες συμβουλές της, τον Cedric Charvillat για την εκμάθηση χειρισμού των συσκευών XRD και AFM, και τις Imane Benhamed και Filipa Velichona για την ανιδιοτελή βοήθειά τους.*

*Τέλος χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, τους φίλους μου (νέους και παλιούς) και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους, για την στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, ενισχύοντας κάθε μου επιλογή. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την φίλη μου Δέσποινα, για την αδερφική της συμπαράσταση κατά την παραμονή μου στην Τουλούζη.*



# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1	Ημιαγωγοί . . . . .	1
1.1.1	Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα . . . . .	1
1.1.2	Ημιαγωγοί τύπου p και n . . . . .	2
1.1.3	Διέγερση ημιαγωγών με φωτεινή ακτινοβολία . . . . .	3
1.2	Προηγμένη μέθοδος οξείδωσης: Ετερογενής φωτοκατάλυση . . . . .	4
1.2.1	Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση . . . . .	7
1.3	Διοξείδιο του Τιτανίου ή Τιτανία ( $TiO_2$ ) . . . . .	9
1.3.1	Διοξείδιο του Τιτανίου και Φωτοκατάλυση . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Πειραματικές διαδικασίες και μέθοδοι</b>	<b>13</b>
2.1	Περιγραφή πειραμάτων . . . . .	13
2.1.1	Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ σε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου	13
2.1.2	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης από σύνθετο υλικό $TiO_2$ /Ενεργού άνθρακα. ( $TiO_2$ /Activated Carbon, AC) . . . . .	16
2.2	Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υμενίων $TiO_2$ . . . . .	20
2.2.1	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM)	20
2.2.2	Τεχνική περίθλασης ακτινών X (X-Ray Diffraction - XRD) . . . . .	21
2.2.3	Φασματοσκοπία ανακλαστικότητας (Reflectometry) . . . . .	22
2.2.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Μέθοδοι παρασκευής φωτοκαταλυτών <math>TiO_2</math></b>	<b>29</b>
3.1	Μέθοδος sol-gel . . . . .	30
3.1.1	Μηχανισμός αντίδρασης . . . . .	30
3.1.2	Τεχνικές επίστρωσης sol-gel . . . . .	34
3.2	Προετοιμασία υποστρωμάτων . . . . .	35
3.2.1	Μεταλλικά υποστρώματα . . . . .	35

3.2.2	Υπόστρωμα ενεργού άνθρακα (Activated Carbon) . . . . .	36
3.3	Επιλογή πρόδρομης ουσίας για την παραγωγή $TiO_2$ . . . . .	38
3.4	Επιλογή πορώδους παράγοντα . . . . .	39
3.5	Προετοιμασία σταθερού κolloειδούς διαλύματος (sol) . . . . .	39
3.6	Επίστρωση υποστρωμάτων . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Παρουσίαση αποτελεσμάτων</b>	<b>41</b>
4.1	Παρουσίαση Δειγμάτων . . . . .	41
4.2	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υμενίων $TiO_2$ σε μεταλλικά υποστρώματα . . . . .	43
4.2.1	Αποτελέσματα XRD . . . . .	43
4.2.2	Αποτελέσματα AFM και SEM . . . . .	43
4.2.3	Αποτελέσματα μέτρησης γωνίας επαφής - Διαβρεχτότητα υποστρω- μάτων . . . . .	50
4.3	Αποτελέσματα αποδόμησης methylene blue . . . . .	51
4.4	Αποτελέσματα αποδόμησης φαινόλης . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Συζήτηση αποτελεσμάτων</b>	
	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>55</b>
5.1	Παράμετροι παρασκευής και χαρακτηριστικά . . . . .	55
5.1.1	Επίδραση του κolloειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στην μάζα των υμενίων . . . . .	55
5.1.2	Επίδραση του κolloειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στην τραχύτητα της επιφάνειας των υμενίων . . . . .	57
5.1.3	Επίδραση του κolloειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στο πάχος των υμενίων . . . . .	61
5.1.4	Επίδραση του κolloειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στο μέγεθος κρυστάλων $TiO_2$ των υμενίων . . . . .	63
5.2	Παράμετροι παρασκευής και φωτοκαταλυτική δράση . . . . .	64
5.2.1	Επίδραση συγκέντρωσης $TiO_2$ στην φωτοκαταλυτική δράση των φιλμ	64
5.2.2	Επίδραση πολυμερούς (Pluronic F15) στην φωτοκαταλυτική δράση των φιλμ . . . . .	65
5.2.3	Επίδραση υποστρώματος στην φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων	66
5.3	Μελλοντική εργασία . . . . .	68
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>79</b>

# Κατάλογος σχημάτων

1.1	Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού [1] . . . . .	1
1.2	Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου [1] . . . . .	2
1.3	Διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του $TiO_2$ (ανατάσης) [21] . . . . .	5
1.4	Οι δομές του $TiO_2$ , ρουτήλιο (rutile) και ανατάσης(anatase) [15] . . . . .	10
2.1	Φασμα απορρόφησης UV-Vis που δείχνει τη διαφορά στην συγκέντρωση του διαλύματος . . . . .	14
2.2	Φασματόμετρο ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας . . . . .	15
2.3	Μηχανισμός οξείδωσης της φαινόλης . . . . .	16
2.4	Πειραματική διάταξη αποδόμησης της φαινόλης . . . . .	17
2.5	Διάταξη HPLC . . . . .	19
2.6	Συσκευή HPLC . . . . .	19
2.7	Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων AFM . . . . .	21
2.8	X-ray Diffractometer . . . . .	22
2.9	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X . . . . .	22
2.10	Σύστημα μέτρησης πάχους λεπτών υμενίων . . . . .	23
2.11	Μέθοδος μέτρησης πάχους υμενίων με φασματοσκοπία ανακλαστικότητας . . . . .	23
2.12	Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) . . . . .	24
2.13	Συσκευή κοπής δειγμάτων . . . . .	25
2.14	Συσκευή καθοδικής διασκόρπισης, Edwards - Scancoat Six . . . . .	26
2.15	Συσκευή καθοδικής διασκόρπισης . . . . .	26
2.16	Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση . . . . .	26
2.17	Τομές δειγμάτων ενσωματωμένα σε ρητινούχα βάση . . . . .	27
3.1	Σχηματισμός κolloειδούς διαλύματος $TiO_2$ [57] . . . . .	32
3.2	Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση [57] . . . . .	33
3.3	Επίδραση της θερμοκρασίας στην διάσπαση [57] . . . . .	33
3.4	Τεχνική εμβάπτισης (dip-coating) [65] . . . . .	34
3.5	Γωνία επαφής επιφάνειας υποστρώματος και υγρού . . . . .	35
3.6	Συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής . . . . .	36
3.7	Θερμοσταθμικός αναλυτής TGA . . . . .	37
3.8	Θερμική δοκιμασία υφάσματος ενεργού άνθρακα . . . . .	38

3.9	Συντακτικός τύπος TTIP . . . . .	39
4.1	Δείγματα από μεταλλικό υπόστρωμα . . . . .	42
4.2	Δείγματα υφάσματος ενεργού άνθρακα . . . . .	42
4.3	AFM απεικόνιση, $S_q = 57.9 \text{ nm}$ . . . . .	44
4.4	AFM απεικόνιση, $S_q = 66.3 \text{ nm}$ . . . . .	44
4.5	AFM απεικόνιση SS, $S_q = 33.7 \text{ nm}$ . . . . .	45
4.6	AFM απεικόνιση OX-S, $S_q = 106 \text{ nm}$ . . . . .	45
4.7	AFM απεικόνιση STi01-04 . . . . .	45
4.8	SEM απεικόνιση STi01-04 . . . . .	45
4.9	AFM απεικόνιση STi01F15-01 . . . . .	46
4.10	SEM απεικόνιση STi01F15-01 . . . . .	46
4.11	Ρωγμές υμενίου $TiO_2$ στο κάτω μέρος του δείγματος από απεικόνιση SEM . . . . .	47
4.12	SEM απεικόνιση STi02F15-01 SS . . . . .	47
4.13	SEM απεικόνιση STi01-04 SS . . . . .	47
4.14	Πάχος υμενίου $TiO_2$ από παρατήρηση με SEM - STi01-06 SS-OX . . . . .	48
4.15	SEM εικόνες της επικάλυψης $TiO_2$ σε ύφασμα ενεργού άνθρακα . . . . .	49
4.16	Γωνία επαφής επιφανειών μεταλλικών υποστρωμάτων . . . . .	50
4.17	% Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ σε μεταλλικά υποστρώματα . . . . .	52
4.18	% Φωτοκαταλυτική δράση ανά μονάδα μάζας υμενίων $TiO_2$ σε μεταλλικά υποστρώματα . . . . .	52
4.19	Οξείδωση φαινόλης από UV ακτινοβολία - Πείραμα 1° . . . . .	53
4.20	Απορρόφηση φαινόλης από Ενεργό άνθρακα - Πείραμα 2° . . . . .	53
4.21	Απορρόφηση φαινόλης από AC/ $TiO_2$ - Πείραμα 3° . . . . .	54
4.22	Απορρόφηση φαινόλης από AC/ $TiO_2$ - Πείραμα 4° . . . . .	54
5.1	Μάζα υμενίων ανά είδος υποστρώματος και διαλύματος παραγωγής . . . . .	56
5.2	Σχέση μάζας υμενίων και διαβρεχτικότητας υποστρωμάτων . . . . .	57
5.3	Συγκέντρωση [ $TiO_2$ ] και τραχύτητα επιφανειών ( $S_q$ ) σε Stainless steel . . . . .	58
5.4	Συγκέντρωση [ $TiO_2$ ] και τραχύτητα επιφανειών ( $S_q$ ) σε Oxidized steel . . . . .	58
5.5	Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi02-03 και STi02F15-03 . . . . .	59
5.6	Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi01-07 και STi01F15-02 . . . . .	59
5.7	Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi02-01 και STi02F15-01 . . . . .	60
5.8	Επίδραση υποστρώματος στην τραχύτητα των υμενίων $TiO_2$ . . . . .	61
5.9	[ $TiO_2$ ] και πάχος υμενίων . . . . .	61
5.10	Σχέση πολυμερούς και πάχους υμενίων . . . . .	62
5.11	Σχέση υποστρώματος και πάχους υμενίων . . . . .	62
5.12	Μέγεθος κρυστάλλων υμενίων $TiO_2$ . . . . .	63
5.13	Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ ανά μονάδα μάζας . . . . .	64

5.14	Τραχύτητα και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ ανά μονάδα μάζας . . .	65
5.15	Παρουσία πολυμερούς και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ . . . . .	65
5.16	Πάχος και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ ανά μονάδα μάζας . . . .	66
5.17	Υπόστρωμα και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ . . . . .	67

## Κατάλογος πινάκων

2.1	Συνθήκες λειτουργίας για κάθε πείραμα αποδόμησης φαινόλης . . . . .	18
3.1	Χαρακτηριστικά υφάσματος ενεργού άνθρακα [52] . . . . .	37
3.2	Ιδιότητες <i>TTIP</i> [17] . . . . .	38
4.1	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υμενίων $TiO_2$ . . . . .	43
4.2	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης methylene blue . . . . .	51
1	Μετρήσεις πάχους υμενίων vol1 . . . . .	70
2	Μετρήσεις πάχους υμενίων vol2 . . . . .	71
3	Μετρήσεις παραμέτρου $S_q$ από AFM . . . . .	72
4	Πίνακας Σύνοψης . . . . .	72
5	Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων (vol1) . . . . .	73
6	Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων (vol2) . . . . .	74
7	Μετρήσεις μάζας . . . . .	75
8	Αποτελέσματα πειραμάτων αποδόμησης φαινόλης . . . . .	78





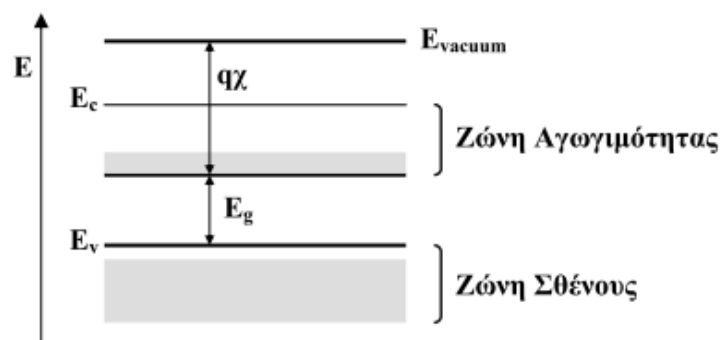
# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Ημιαγωγοί

#### 1.1.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα

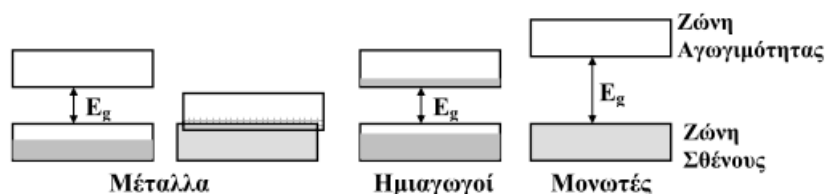
Τα κρυσταλλικά υλικά, σύμφωνα με την κβαντική θεωρία των στερεών παρουσιάζουν ενεργειακό προφίλ που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενεργειακών ζωνών. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, το ενδιαφέρον εστιάζεται στο σημαντικό ρόλο που έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η **ζώνη σθένους (EVB, valence band)** είναι η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ενώ η χαμηλότερα κενή ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας (ECB, conduction band)** και ανάμεσα στις δύο πραγματοποιείται η ανταλλαγή των ηλεκτρονίων. (Σχήμα 1.1)



Σχήμα 1.1: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού [1]

Οι δύο αυτές ζώνες στους ημιαγωγούς και τους μονωτές διαχωρίζονται από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται **ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap)**. Η **ενέργεια ζώνης ή ενεργειακό χάσμα (Eg, bandgap energy)**, είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας και εκφράζει την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ούτως ώστε να

υπάρξει μεταπήδηση ηλεκτρονίων από την μία ζώνη στην άλλη. Στους αγωγούς αντίθετα, δεν υπάρχει ζώνη χάσματος αφού οι δύο ζώνες αλληλοκαλύπτονται [49]. Στα μέταλλα που θεωρούνται αγωγοί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι κενές και οι κατειλημμένες ζώνες είναι ενωμένες και άρα η ανταλλαγή ηλεκτρονίων είναι αυτόματη. (Σχήμα 1.2)



**Σχήμα 1.2:** Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου [1]

Στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από  $4eV$ ), σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Εφόσον όμως υπάρξει κάποια θερμική ή φωτονική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος, τότε η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μπορεί να επιτευχθεί. Ταυτόχρονα, η μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργεί μία κενή θέση (οπή, hole) στην ζώνη σθένους η οποία είναι θετικά φορτισμένη. Οι οπές της ζώνης σθένους μπορούν να θεωρηθούν φορείς αγωγιμότητας όπως ακριβώς ισχύει και για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, αφού η εξουδετέρωση τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, συναντά μια οπή την οποία και καλύπτει. Το φαινόμενο καλείται **επανασύνδεση** και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής.

### 1.1.2 Ημιαγωγοί τύπου p και n

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τους ενδογενείς (π.χ.  $Si$ ,  $Ge$ ,  $CuO$ ) και τους εξωγενείς (π.χ.  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ).

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ή πρόσπτωση του φωτός τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και αφήνουν πίσω θετικά φορτισμένες οπές. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους [30]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται σαν μονωτές.

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η διέγερση είναι δυσκολότερη αφού το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αυξηθεί η αγωγιμότητα των ημια-

γωγών αυτών είναι οι προσμίξεις (doping) στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, που δημιουργούν στάθμες ενέργειας προσφέροντας φορείς φορτίου. Ανάλογα με τον είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου πρόσμιξης, οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου.

Όταν το στοιχείο πρόσμιξης συνεισφέρει ηλεκτρόνια, δηλαδή αρνητικούς φορείς φορτίου στον ημιαγωγό, λέγεται δότης. Στους n-τύπου ημιαγωγούς, μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια στάθμη δότη από την οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας μετά από θερμική ή φωτονική διέγερση. Με τον τρόπο αυτό η ζώνη αγωγιμότητας αποκτά μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων σε σχέση με τις θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους. Συνεπώς η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω πληθώρας αρνητικών φορτίων και για αυτό το λόγο ο ημιαγωγός ονομάζεται n-τύπου (negative).

Αντίθετα αλλά με την ίδια λογική, στους ημιαγωγούς p-τύπου (positive) δημιουργείται μια στάθμη δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους. Μετά από διέγερση, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους μπορούν να μεταπηδήσουν εύκολα στη στάθμη δέκτη με αποτέλεσμα ο αριθμός των θετικά φορτισμένων παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους να αυξάνεται. Σε αυτή την περίπτωση η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω πληθώρας θετικών φορτίων και για αυτό οι ημιαγωγοί ονομάζονται p-τύπου (positive).

### 1.1.3 Διέγερση ημιαγωγών με φωτεινή ακτινοβολία

Ο μηχανισμός διέγερσης ημιαγωγών με φωτεινή ακτινοβολία είναι σημαντικός μόνο όταν αναφερόμαστε σε ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα ( $E_g < 0.5eV$ ), αφού η μέση θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου είναι μόνο  $0.026eV$ . Επίσης μπορεί να επιτευχθεί η ανταλλαγή ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και με οπτική διέγερση, δηλαδή με την απορρόφηση ενός φωτονίου. Προφανώς, για να συμβεί η φωτοδιέγερση απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος, δηλαδή θα πρέπει να ισχύει:

$$h \cdot \nu \geq E_g \quad (1.1)$$

Όσον αφορά το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην ενέργεια του χάσματος, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\lambda_g(nm) = h \cdot \frac{c}{E_g(eV)} \quad (1.2)$$

Από την εξίσωση αυτή εξάγεται το συμπέρασμα ότι φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από  $\lambda_g$  απορροφώνται από τον ημιαγωγό σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του, ενώ φωτόνια με μεγαλύτερα μήκη κύματος δεν απορροφώνται. Εντός του ημιαγωγού, η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο [40]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot \ell) \quad (1.3)$$

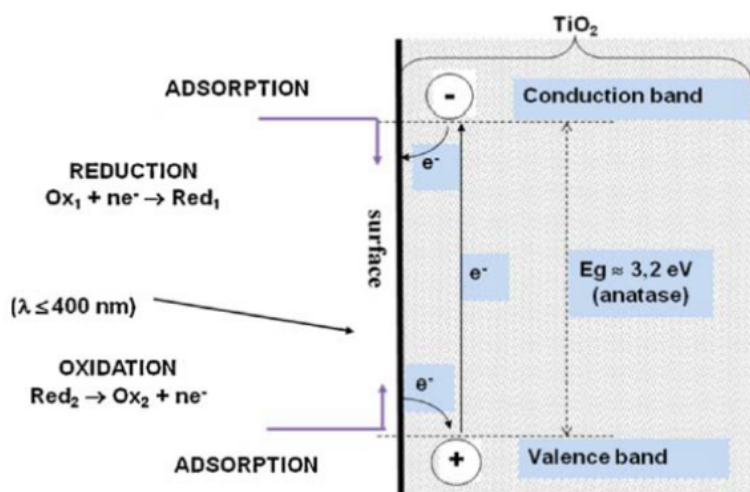
Όπου  $I_0$  η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος  $\ell$  εντός του ημιαγωγού,  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης (η τιμή του είναι το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης).

Στην επιλογή ενός ημιαγωγού για φωτοκαταλυτικές διεργασίες, είναι σημαντικό ως κριτήριο να απορροφά σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του.

## 1.2 Προηγμένη μέθοδος οξείδωσης: Ετερογενής φωτοκατάλυση

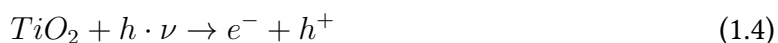
Το τέλος του 20<sup>ου</sup> αιώνα ήταν η αρχή μιας νέας προηγμένης μεθόδου οξείδωσης (Advanced Oxidation Process - AOP), που ονομάζεται ετερογενής φωτοκατάλυση, η οποία γίνεται αντικείμενο μελέτης εκατοντάδων επιστημονικών άρθρων κάθε χρόνο. Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη γκάμα αντιδράσεων, όπως είναι η αφυδρογόνωση, η μεταφορά υδρογόνου και η χημική απομάκρυνση ρύπων από το νερό και τον αέρα. Για να συμβεί μια φωτοκαταλυτική διεργασία, θα πρέπει να υπάρχει ένα φωτοκαταλύτης. Ένας επαρκής ορισμός για τον φωτοκαταλύτη έχει διατυπωθεί από τον Jean-Marie Herrmann [21]: «*Η φωτοκατάλυση βασίζεται στην διττή συμπεριφορά του φωτοκαταλύτη (ουσιαστικά του  $TiO_2$ ), να προσροφά τα αντιδρώντα και να απορροφά αποτελεσματικά φωτόνια ταυτόχρονα ( $h \cdot \nu \geq E_g$ )*». Το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης μπορεί να διαχωριστεί σε 5 βασικά στάδια τα οποία λαμβάνουν χώρα διαδοχικά (Σχήμα 1.3) [21]:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων από το ρευστό στην επιφάνεια του καταλύτη
  2. Προσρόφηση των αντιδρώντων
  3. Ενεργοποίηση της αντίδρασης στην προσροφημένη φάση, με διέγερση φωτονίων (UV ή visible ακτινοβολία)
  4. Εκρόφηση των προϊόντων
  5. Απομάκρυνση των προϊόντων από την επιφάνεια
-



**Σχήμα 1.3:** Διάγραμμα ενεργειακής ζώνης του  $TiO_2$  (ανατάσης) [21]

Όταν το  $TiO_2$  ακτινοβολείται από μία πηγή φωτονίων, που η ενέργεια της είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του  $TiO_2$ , δίνει ένα  $e^-$  στην ζώνη αγωγιμότητας (Εξίσωση 1.4). Ανάλογα με το πρόσημο που λαμβάνει η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), η συνολική αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ως φωτοκατάλυση ( $\Delta G^\circ = -v \cdot e$ ) ή ως φωτοσύνθεση ( $\Delta G^\circ = +v \cdot e$ ) [12, 21].

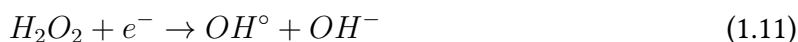


Οι Εξισώσεις (1.5) έως (1.11) περιγράφουν τους μηχανισμούς των διαφορετικών ριζών και ενδιάμεσων που είναι δυνατόν να σχηματιστούν [21]. Το ελέγχον στάδιο της φωτοκατάλυσης είναι η μεταφορά ηλεκτρονίου στο οξυγόνο.





ή,



Οι Εξισώσεις (1.12) έως (1.14), δείχνουν την διάσπαση του προσροφημένου αντιδρώντος (εδώ  $R-H$ ), που συμβαίνει από την οξειδωση λόγω της παρουσίας ριζών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της φωτοδιέγερσης του  $\text{TiO}_2$ , για να δώσει τα τελικά προϊόντα [21].



Για τη βελτίωση της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης των φωτοκαταλύτικων διαδικασιών σε σταθερές συνθήκες, που είναι το ποσοστό των φωτονίων που παράγουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής, είναι σημαντικό να αυξηθεί είτε ο χρόνος ζωής του φορέα φορτίου ή η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίων [12].

Ο ρόλος των οπών στη ζώνη σθένους, έχει προκαλέσει αρκετές διαμάχες στην επιστημονική κοινότητα. Κάποιοι επιστήμονες ισχυρίζονται ότι οι οπές στη ζώνη σθένους είναι αυτές που ευθύνονται για την αποδόμηση των οργανικών συστατικών (προτού παγιδευτούν στην επιφάνεια) [42], ενώ κάποιοι άλλοι [5, 22] υποστηρίζουν ότι η αποδόμηση, συμβαίνει έμμεσα από τις παγιδευμένες στην επιφάνεια οπές (επιφανειακά δεσμευμένα υδροξύλια). Είναι δύσκολο να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο μηχανισμών αφού και οι δύο παράγουν παρόμοια προϊόντα σε οξυγονούχα υδατικά διαλύματα [12].

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της φώτο-αποδόμησης, το μόριο-στόχος πρέπει να προσροφηθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού [12]. Όμως υπάρχει και μια άλλη άποψη που λέει ότι, παρόλο που η προσρόφηση του μορίου-στόχου αυξάνει το ρυθμό της αποδόμησης, δεν αποτελεί και προαπαιτούμενο στάδιο [55]. Αυτό συμβαίνει επειδή οι τα υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ) μπορούν να διαχυθούν μέσα στη ρευστή φάση και να αντιδράσουν εκεί με το μόριο-στόχο.

Συμπερασματικά, ενώ φαίνεται να είναι υπάρχουν αντικρουόμενες θεωρίες αναφορικά με την αναγκαιότητα της προσρόφησης του μορίου-στόχου, φαίνεται να είναι ξεκάθαρο ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται όταν συμβαίνει προσρόφηση, και ως εκ τούτου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης.

Ο νόμος που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για να ορίζει την κινητική της αντίδρασης σε μια φωτοκαταλυτική διαδικασία, είναι ο νόμος Langmuir-Hinshelwood (LH) (Εξίσωση (1.15))[46, 2]. Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της πολυπλοκότητας του μηχανισμού της αντίδρασης, υπάρχει δυσκολία στην ανάπτυξη ενός μοντέλου που θα περιλαμβάνει ολόκληρη τη φωτοκαταλυτική διαδικασία [12].

$$R_i = k(S) \cdot \theta = -\frac{d[S_i]}{dt} = \frac{k(S) \cdot K(S) \cdot [S_i]}{(1 + k(S) \cdot [S_i])} \quad (1.15)$$

όπου,  $R_i$  είναι ο αρχικός ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού υποστρώματος,  $\theta$  είναι η επιφανειακή κάλυψη,  $[S_i]$  η αρχική συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος  $S$ ,  $t$  ο χρόνος της αντίδρασης,  $k(S)$  η σταθερά Langmuir του  $S$ ,  $K(S)$  η σταθερά προσρόφησης του ( $S$ ), η οποία μετράει την εγγενή δραστηριότητα του  $S$ . Έχουν υπάρξει πολλές παραλλαγές πάνω σε αυτό το μοντέλο, εισάγοντας παραμέτρους όπως είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου, η ένταση της ακτινοβολίας και η ποσότητα του καταλύτη [37].

### 1.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Αυτοί είναι η θερμοκρασία, η ένταση της UV ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του οξυγόνου, η ποσότητα του καταλύτη, το μόριο-στόχος(ο χαρακτήρας του και η συγκέντρωσή του), το  $pH$  (σε υδατικά διαλύματα), η συγκέντρωση του νερού (σε αέριες διαδικασίες), η δομή και η μορφολογία [12].

Η θερμοκρασία φαίνεται να έχει αμελητέα επίδραση στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης [20], μιας και επισκιάζεται από την ισχυρή επίδραση του ρυθμού μεταφοράς των διεπιφανειακών ηλεκτρονίων στο οξυγόνο [4]. Όμως κάποιες μελέτες, έχουν δείξει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες, υπάρχει αύξηση στον ρυθμό εκρόφησης τόσο των οργανικών μορίων όσο και των ενδιάμεσων, από τον καταλύτη και ως εκ τούτου αυξάνεται η διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια για την διαδικασία της αποδόμησης [23]. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας είναι αμελητέα σε συνθήκες δωματίου, φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες αποδόμησης που διεξάγονται σε υψηλές θερμοκρασίες ( $> 75^\circ C$ ).

Η χρήση UV ακτινοβολίας έχει δύο πιθανές επιδράσεις στην διαδικασία αποδόμησης που

εξαρτώνται από την έντασή της. Σε ένταση χαμηλότερη των  $25mW/cm^2$ , τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών χρησιμοποιούνται προς τις χημικές αντιδράσεις της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, ενώ, σε υψηλότερες εντάσεις ο ρυθμός επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών είναι κυρίαρχος [44, 41].

Η συγκέντρωση του οξυγόνου έχει ευνοϊκή επίδραση στον ρυθμό αποδόμησης των οργανικών ενώσεων λόγω της ηλεκτονιόφιλης φύσης του, που τείνει να αποτρέψει την επανασύνδεση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Παρόλα αυτά, πέρα από ένα βέλτιστο επίπεδο οξυγόνου η επίδραση παύει να είναι ευνοϊκή πιθανά λόγω της αύξησης της στιβάδας υδροξυλίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που αποτρέπει την προσρόφηση των μορίων-στόχων στις ενεργές θέσεις [44, 3].

Η επίδραση της ποσότητας καταλύτη είναι περίπου όμοια με αυτή της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Η αποδόμηση επιταχύνεται όταν η ποσότητα καταλύτη φτάνει μέχρι ένα μέγιστο σημείο ( $0.15 - 8g/L$ ) [14], μετά από το οποίο υπάρχει μείωση του ρυθμού της διαδικασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί μέχρι και αυτό το σημείο, η αύξηση του καταλύτη αυξάνει την διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια για την προσρόφηση των μορίων-στόχων, ενώ από το σημείο αυτό και πέρα, τα μόρια του καταλύτη συνεισφέρουν στη μείωση του διαθέσιμου φωτός λόγω σκέδασης, που μειώνει τον ρυθμό αποδόμησης.

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων (μόρια-στόχος) όλες οι ενεργές θέσεις είναι κατειλημμένες (σύμφωνα με τον νόμο LH 1.15), και ως εκ τούτου μια αύξηση στην συγκέντρωση του ρύπου δεν επηρεάζει την συγκέντρωση του ρύπου που ήδη είναι προσροφημένος στην επιφάνεια του καταλύτη και συνεπώς, υπάρχει μείωση της σταθεράς του ρυθμού. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί που εξελίσσονται σε σειρά και είναι δυνατό να καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης: (1) Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και (2) η αντίδρασή τους με τα οργανικά συστατικά. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, ο δεύτερος μηχανισμός είναι κυρίαρχος και ο ρυθμός αποδόμησης είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις, ο πρώτος μηχανισμός κυριαρχεί και ο ρυθμός αποδόμησης είναι πιο αργός [12].

Η κρυσταλλικότητα φαίνεται να αποτελεί προαπαιτούμενο μιας καλής φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αφού άμορφες δομές  $TiO_2$  έχουν δείξει αμελητέα φωτοκαταλυτική δράση [43]. Η επίδραση του κρυσταλλικού μεγέθους είναι σημαντική, αφού αλλαγές στην κρυσταλλική διάμετρο μεταβάλλουν σημαντικά τον λόγο ( $\frac{\text{Επιφάνεια}}{\text{Κυρίως όγκος}}$ ) και σαν αποτέλεσμα μεταβάλλεται ο ρυθμός επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών της επιφάνειας και του κυρίως όγκου [12].

Η ενεργή επιφάνεια φαίνεται να μην έχει ξεκάθαρη επιρροή στην φωτοκαταλυτική διαδικασία. Πολλές έρευνες έχουν δείξει αμφιλεγόμενα αποτελέσματα αναφορικά με αυτό. Σε



κάποιες περιπτώσεις υπάρχουν αναφορές, που δείχνουν ότι η ενεργή επιφάνεια αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, αφού η μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια επιτρέπει την προσρόφηση περισσότερων μορίων-στόχων και άρα υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης [4, 58]. Από την άλλη μεριά, ημιαγωγοί σε μορφή σκόνης, που έχουν μεγάλη ενεργή επιφάνεια, συνήθως συνοδεύονται από κρυσταλλικές ατέλειες που οδηγούν σε αύξηση του φαινομένου της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και κατ' επέκταση σε χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [12].

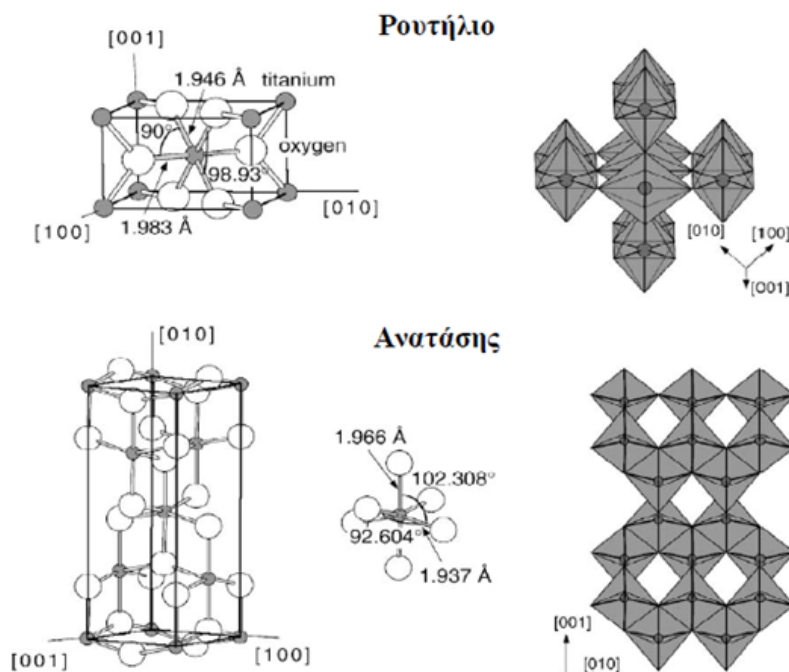
### 1.3 Διοξείδιο του Τιτανίου ή Τιτανία ( $TiO_2$ )

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας πολλά υποσχόμενος φωτοκαταλύτης αλλά και ένα υλικό βασικό στην καθημερινή ζωή. Έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορα είδη ευρείας κατανάλωσης όπως χρώματα, βερνίκια, πλαστικά, χαρτί, καλλυντικά, μελάνια και τρόφιμα. Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου αφού στο πλέγμα του υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνου και εσωτερικά ιόντα τιτανίου με ενεργειακό χάσμα από 3 έως  $3.2eV$ . Το  $TiO_2$  παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς αφού δεν είναι τοξικό, είναι φιλικό προς το περιβάλλον, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, ευρέως διαθέσιμο και αναγεννήσιμο, ικανό να ακινητοποιηθεί σε διάφορα στερεά υποστρώματα και φθινό υλικό.

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου είναι σημαντική αφού εκτείνεται σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές πολύ χρήσιμες, για αυτό και η χρήση του ως φωτοκαταλύτη αυξάνεται συνεχώς. Η οξείδωση και αποικοδόμηση ρύπων σε υγρή ή αέρια μορφή και η παραγωγή χρήσιμων αερίων καυσίμων συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Στην παρούσα εργασία μελετάται η δράση του σε διεργασίες διάσπασης του μπλε του μεθυλενίου (*methylene blue*) και της φαινόλης. Ο δείκτης αυτός επιλέχθηκε γιατί χρησιμοποιείται κατά κόρον σε βιομηχανίες χρωμάτων και εκτυπωτικών μελανιών όπου και παράγει τοξικά απόβλητα, τα οποία βλάπτουν το φυσικό περιβάλλον. Επίσης, το μπλε του μεθυλενίου έχει χρησιμοποιηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες σε φωτοκαταλυτικά πειράματα και συνεπώς τα αποτελέσματα μπορούν, δυνητικά, να συγκριθούν μεταξύ τους.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί προηγουμένα, το  $TiO_2$  είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου και είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (τιτάνιο). Συνήθως απαντώνται σε τρεις κρυσταλλικές δομές: ρουτήλιο (*rutile*), ανατάσης (*anatase*) και μπρουκίτης (*brookite*). Το ρουτήλιο όπως και ο ανατάσης είναι τετραγωνικής μορφής ενώ ο μπρουκίτης έχει ορθορομβικούς κρυστάλλους (Σχήμα 1.4). Η δομή του μπρουκίτη δεν είναι τόσο συνηθισμένη και σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Από την άλλη μεριά, η πιο σταθερή δομή του διοξειδίου του τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι το ρουτήλιο, ενώ ο ανατάσης είναι πιο αποτελεσματική επιλογή για

χρήση σε χαμηλότερες κυρίως θερμοκρασίες.



**Σχήμα 1.4:** Οι δομές του  $TiO_2$ , ρουτίλιο (rutile) και ανατάσης (anatase) [15]

Επειδή για πολλές εφαρμογές (χρώματα, φωτοκαταλύτες, κεραμικές μεμβράνες κλπ) αρκετά συχνά, απαιτείται συγκεκριμένη φάση, είναι σημαντικό να ελέγχεται ο μετασχηματισμός του ανατάσης σε ρουτίλιο [31, 28, 32]. Ο μετασχηματισμός αυτός επηρεάζεται από την αλλαγή θερμοκρασίας ή πίεσης, την παρουσία ατελειών στο πλέγμα και την επιφάνεια, καθώς επίσης και από το μέγεθος των κρυστάλλων. Ο μετασχηματισμός σε ρουτίλιο ενισχύεται με την αύξηση των επιφανειακών ατελειών που λειτουργούν σαν θέσεις πυρήνωσης. Πειραματικά αποτελέσματα αναφέρουν ότι όταν οι κρύσταλλοι έχουν μικρή διάμετρο ( $< 10nm$ ), σχηματίζεται κατά προτίμηση ανατάσης αντί ρουτηλίου. Αυτό συμβαίνει πιθανά λόγω του γεγονότος ότι ο ανατάσης έχει μικρότερη επιφανειακή ενέργεια από το ρουτίλιο. Μια αύξηση της διαμέτρου πάνω από  $35nm$  οδηγεί σε προνομακή ανάπτυξη ρουτηλίου [12].

### 1.3.1 Διοξείδιο του Τιτανίου και Φωτοκατάλυση

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Χημικά και βιολογικά αδρανής
2. Φωτο-καταλυτικά σταθερός
3. Εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση
4. Αποτελεσματική διέγερση από το φως του ήλιου

5. Ικανότητα αποτελεσματικής κατάλυσης αντίδρασης
6. Φτηνός
7. Ακίνδυνος για το περιβάλλον και τον άνθρωπο

Ο ημιαγωγός που προσεγγίζει καλύτερα αυτά τα χαρακτηριστικά είναι το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ). Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης του  $TiO_2$  είναι ότι δεν απορροφά στην περιοχή του ορατού φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [12].

Οι υψηλού δυναμικού (2.80V) οξειδωτικοί παράγοντες (οπές και ρίζες  $HO^\circ$ ), που παράγονται όταν το  $TiO_2$  ακτινοβολείται, χρησιμοποιούνται για την φωτο-αποδόμηση περιβαλλοντικών ρύπων, όπως οργανικές ενώσεις, βακτήρια, μύκητες, ιοί σε βλαβερά προϊόντα όπως  $CO_2$ ,  $H_2O$  και άλλα βλαβερά ανόργανα μόρια [2]. Η συμπεριφορά αυτή του  $TiO_2$  πρέπει να ελέγχεται σε κάποιες εφαρμογές, για την αποφυγή αδικαιολόγητων βλαβών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των καλλυντικών [21], όπου η UVC ακτινοβολία προκαλεί βλάβες στα DNA κύτταρα [9].

Από θερμοδυναμική σκοπιά, ο ανατάσης και το ρουτήλιο είναι ικανά να ξεκινήσουν μια φωτοκαταλυτική οξείδωση επειδή η ζώνες σθένους τους είναι όμοιες. Αλλά παρά το γεγονός αυτό, έρευνες δείχνουν ότι η φάση του ανατάσης είναι η πιο αποτελεσματική από τις δύο [60]. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ο χρόνος ζωής των φορέων φορτίου, που φαίνεται στον ανατάση να είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με το ρουτήλιο [36]. Άλλες μελέτες δείχνουν ότι μίγμα ανατάσης και ρουτηλίου, συμπεριφέρεται φωτοκαταλυτικά καλύτερα από ότι ο ανατάσης μόνος του, ως αποτέλεσμα πιθανής συνεργατικής επίδρασης λόγω συνδυασμού των δύο φάσεων [13].

Πέρα από τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) χρησιμοποιείται σε πολλές άλλες εφαρμογές:

- Αισθητήρες αερίων (όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλάζει ανάλογα με το περιβάλλον της σύνθεσης του αερίου) [38]
- Βιοϋλικά (συμβατά με το αίμα του ανθρώπινου σώματος) [16]
- Διηλεκτρικά υλικά (κυρίως το ρουτήλιο λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon > 100$ ) [11]
- Φωτοβολταϊκά στοιχεία [12]



## Κεφάλαιο 2

# Πειραματικές διαδικασίες και μέθοδοι

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται και μελετάται η αποδόμηση οργανικών ενώσεων με τη χρήση λεπτών υμενίων  $TiO_2$ , τα οποία έχουν αναπτυχθεί με την τεχνική sol-gel σε υποστρώματα χάλυβα και ενεργού άνθρακα. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διατάξεις όπου η ακτινοβολήση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με χρήση λαμπτήρων χαμηλής ισχύος υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας.

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται όλες οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτικών υμενίων τιτανίας που παρασκευάστηκαν. Επίσης, περιγράφονται αναλυτικά οι διατάξεις και οι φωτοαντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος, αναφέρεται η πειραματική διαδικασία για κάθε πείραμα και περιγράφονται οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των υμενίων.

### 2.1 Περιγραφή πειραμάτων

#### 2.1.1 Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων $TiO_2$ σε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου

Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των υμενίων διοξειδίου του τιτανίου. Ο δείκτης που χρησιμοποιήθηκε για αυτό το σκοπό είναι το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue - MB) σε υδατικό διάλυμα. Αυτός ο δείκτης επιλέχθηκε γιατί χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική στην βιομηχανία χρωμάτων και μελανιών όπου και παράγει τοξικά απόβλητα που μπορεί να προκαλέσουν βλάβες στο φυσικό περιβάλλον. Επίσης το MB έχει χρησιμοποιηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες σε δοκιμές που σχετίζονται με φωτοκαταλυτική δράση [24].

Αρχικά, το δείγμα βυθίζεται σε 10ml υδατικού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου  $10^{-5} M$ , μέσα σε δοχείο χαλαζία, που καλύπτεται εξωτερικά με αλουμίνιο ούτως ώστε να προστατεύεται

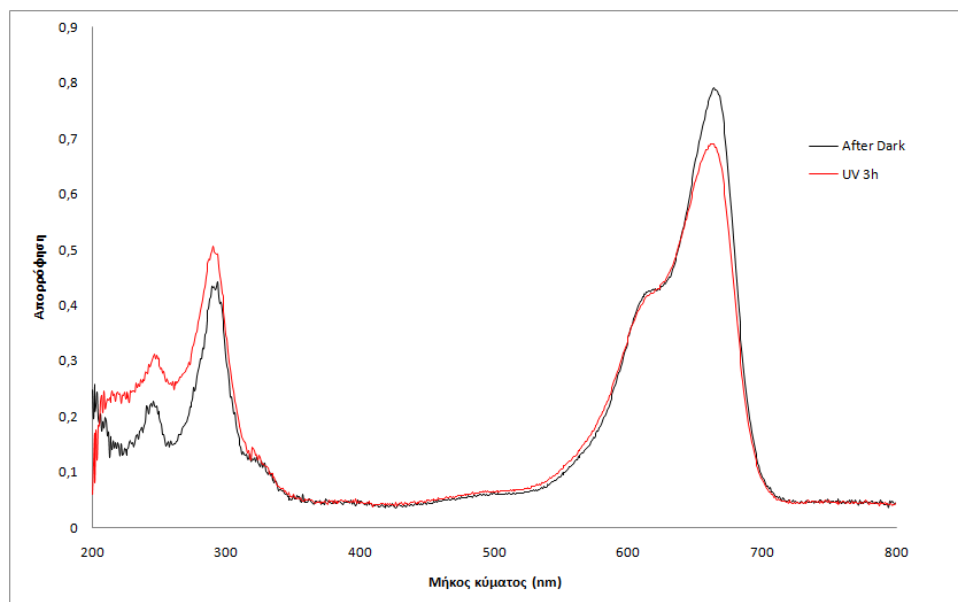
από το φως. Το διάλυμα αναδεύεται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για 60 λεπτά. Μετά το πέρας των 60 λεπτών, μετράται η απορρόφηση του διαλύματος με τη βοήθεια φασματόμετρου ορατού-υπεριώδους.

Στη συνέχεια το δοχείο με το δείγμα, αφού αφαιρεθεί το αλουμινόχαρτο, τοποθετείται σε φούρνο εξοπλισμένο με μία λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας ( $\lambda = 360nm$ ). Η λάμπα τοποθετείται σε απόσταση  $12cm$  από το δείγμα και η ένταση της ακτινοβολίας είναι  $1mW/cm^2$ . Το δείγμα ακτινοβολείται για 60 λεπτά υπό σταθερή ανάδευση ενώ η θερμοκρασία του φούρνου διατηρείται σταθερή στους  $25^\circ C$  με τη βοήθεια ανακυκλούμενου ψυχρού αέρα. Μετά από 60 λεπτά ακτινοβολήσης μετράται ξανά η απορρόφηση του διαλύματος του μπλε του μεθυλενίου.

Με τη χρήση του φασματόμετρου ορατού-υπεριώδους, λαμβάνονται τα φάσματα απορρόφησης του διαλύματος, δηλαδή η μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη συχνότητα ή το μήκος κύματος. Η απορρόφηση του δείγματος υπολογίζεται από το νόμο Beer-Lambert (2.1).

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (2.1)$$

Όπου  $A$  η απορρόφηση,  $\varepsilon$  η μοριακή απορροφητικότητα,  $\ell$  μήκος κύματος και  $C$  η συγκέντρωση του διαλύματος.



**Σχήμα 2.1:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis που δείχνει τη διαφορά στην συγκέντρωση του διαλύματος

Η διαφορά των τιμών της απορρόφησης στο μέγιστο του φάσματος απορρόφησης δίνει την

μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος ύστερα από UV ακτινοβολία (Σχήμα 2.1). Συνεπώς, η φωτοκαταλυτική δράση (PhotoCatalytic activity) των υμενίων υπολογίζεται από τον τύπο (2.2):

$$\%PhotocatalyticActivity = \frac{\Delta C}{C_{afterdark}} \quad (2.2)$$

όπου

$$\Delta C = C_{afterdark} - C_{afterUV} \quad (2.3)$$

Το θεωρητικό υπόβαθρο της φασματομετρίας ορατού - υπεριώδους παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω.

### Φασματομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis Spectrometry)

Οι μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος του μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue – MB) πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φασματομετρίας ορατού-υπεριώδους (Perkin Elmer Lambda 19 - Εικόνα 2.2). Ο νόμος Beer-Lambert είναι η βασική αρχή της μεθόδου αυτής. [45]



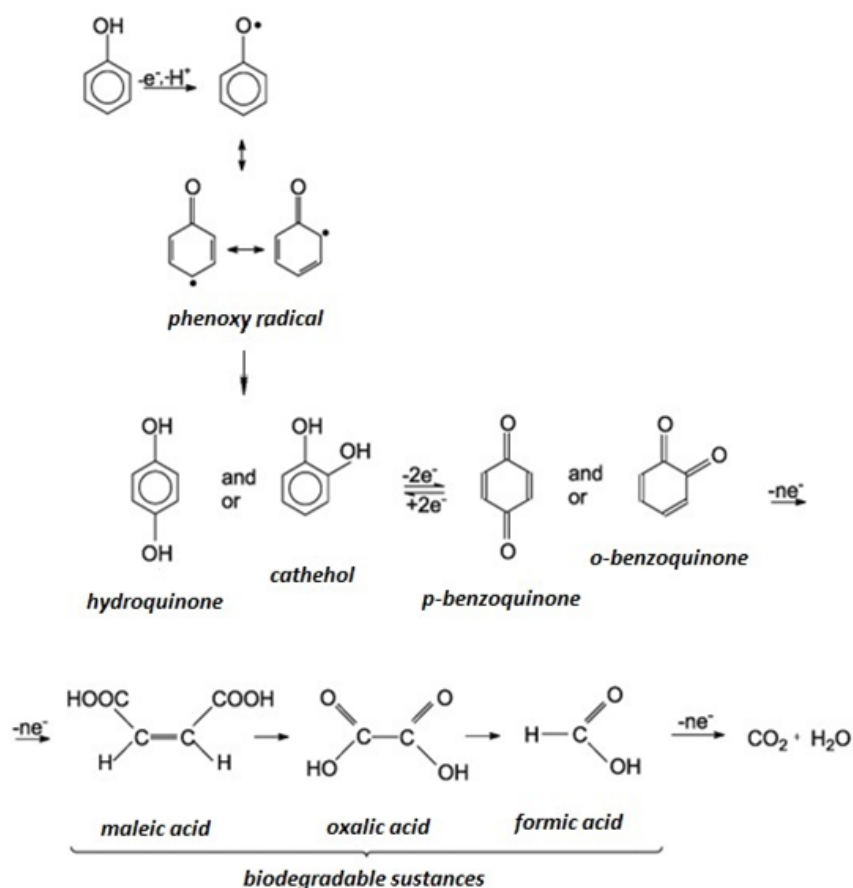
Σχήμα 2.2: Φασματόμετρο ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας

Η μέτρηση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το υπό μελέτη δείγμα, ποσοτικοποιεί την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το διάλυμα. Ο προσδιορισμός της απορροφούμενης ακτινοβολίας προκύπτει με την σύγκριση του κάθε δείγματος με το δείγμα αναφοράς. Η σύγκριση είναι δυνατή διότι το δείγμα αναφοράς δεν περιέχει τα χημικά είδη που περιέχονται στα υπό μελέτη δείγματα και απορροφούν ακτινοβολία. Η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς, ισούται με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μείον την ακτινοβολία που χάνεται λόγω σκέδασης και απορρόφησης από άλλα είδη και που συνήθως εκπροσωπεί μικρό ποσοστό της συνολικής ακτινοβολίας.

## 2.1.2 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης από σύνθετο υλικό $TiO_2$ /Ενεργού άνθρακα.

( $TiO_2$ /ActivatedCarbon, AC)

Ο σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας ενός σύνθετου υλικού, που αποτελείται από ύφασμα ενεργού άνθρακα (προσροφητής) επικαλυμμένο με διοξείδιο του τιτανίου (φωτοκαταλύτης), ως προς την φωτοκαταλυτική του δράση. Το πείραμα ερευνά την διαδοχική διαδικασία απορρόφησης - φωτοκαταλυτικής αναγέννησης για την αποδόμηση της φαινόλης σε υδατικό διάλυμα. Σε αυτή τη διαδικασία υπάρχουν δύο διακριτά στάδια: η απορρόφηση και η φωτοκαταλυτική οξείδωση υπό UV ακτινοβολία ( $\lambda = 365nm$ ), σε θερμοκρασία  $22.3^\circ C$  και ατμοσφαιρική πίεση. Ο μηχανισμός οξείδωσης της φαινόλης περιγράφεται στο Σχήμα 2.3.



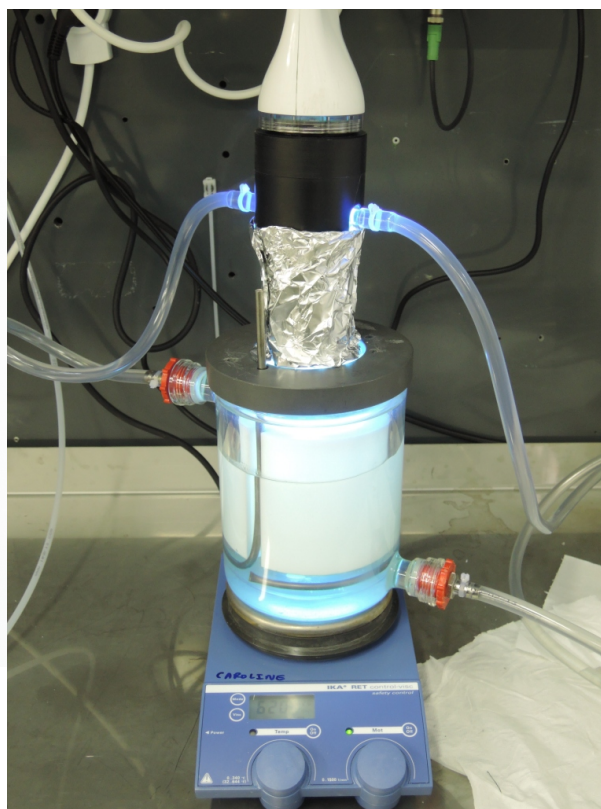
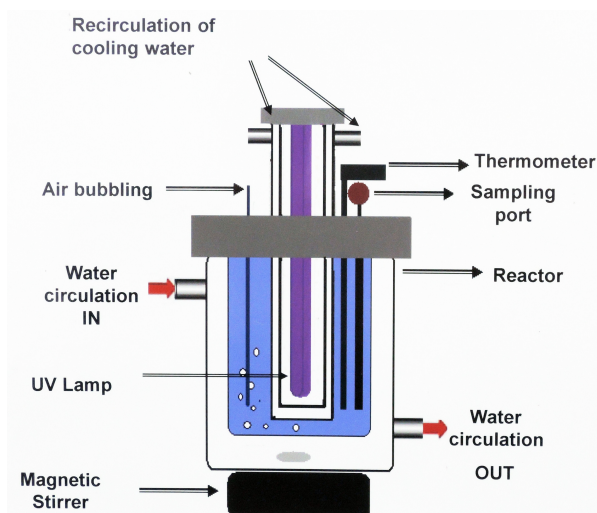
Σχήμα 2.3: Μηχανισμός οξείδωσης της φαινόλης

Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του σύνθετου υλικού είναι ότι ο φωτοκαταλύτης ( $TiO_2$ ) αναπτύχθηκε στην πορώδη επιφάνεια του ενεργού άνθρακα με την τεχνική διαλύματος - πηκτής (Sol-Gel method).



### Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τον φωτοαντιδραστήρα, την λάμπα UV ακτινοβολίας και το σύστημα ψύξης (Σχήμα 2.4). Ο φωτοαντιδραστήρας είναι κυλινδρικός και τα γυάλινα τοιχώματά του έχουν την δυνατότητα να ψύχονται με τη βοήθεια του συστήματος ψύξης. Η λάμπα UV τοποθετείται κάθετα στο κέντρο του αντιδραστήρα μέσα σε ένα γυάλινο κύλινδρο pyrex, που τα τοιχώματά του ψύχονται όπως αυτά του κυρίως αντιδραστήρα ούτως ώστε να απομακρύνεται θερμότητα που παράγει ο λαμπτήρας.



Σχήμα 2.4: Πειραματική διάταξη αποδόμησης της φαινόλης

Στον κυρίως αντιδραστήρα, τοποθετείται ένα ειδικά διαμορφωμένο κομμάτι τεφλόν (Teflon), που δεν απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία, ούτως ώστε ο όγκος του αντιδραστήρα να μειώνεται στον επιθυμητό βαθμό. Με αυτόν τον τρόπο, η στάθμη του διαλύματος φαινόλης μέσα στον αντιδραστήρα παραμένει ψηλά και το δείγμα βυθίζεται επαρκώς σε αυτό.

Ο αντιδραστήρας καλύπτεται στο επάνω μέρος από ένα δίσκο PVC, ειδικά διαμορφωμένο για να περικλείει και τον λαμπτήρα UV. Τρεις μικρές οπές χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία με σύριγγα, την παροχή αέρα μέσω ενός σωλήνα διαμέτρου 2mm και τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται με σύριγγα των 10ml εξοπλισμένη με φίλτρο πόρων διαμέτρου 0.5 μικρόμετρα (micron). Το διάλυμα αναδεύεται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Τα πειράματα καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας τους συνοψίζο-

νται στον πίνακα 2.1 :

**Πίνακας 2.1:** Συνθήκες λειτουργίας για κάθε πείραμα αποδόμησης φαινόλης

Πείραμα	1°	2°		3°		4°	
Στάδιο	Οξειδωση	Απορρόφηση	Οξειδωση	Απορρόφηση	Οξειδωση	Απορρόφηση	Οξειδωση
Υλικό	-	AC		AC/TiO <sub>2</sub>		AC/TiO <sub>2</sub>	
Μάζα Υλικού	-	0.5g		0.5g, 26%TiO <sub>2</sub>		0.5g, 13%TiO <sub>2</sub>	
Όγκος διαλύμ.	400mL	400mL		400mL		400mL	
Συγκέντρωση φαινόλης	210mg/L	210mg/L		210mg/L		210mg/L	
Ανάδευση	Μαγνητική	Μαγνητική		Μαγνητική		Μαγνητική	
Αέρας	Παρέχεται	-	Παρέχεται	-	Παρέχεται	-	Παρέχεται
Πίεση	Ατμοσφαιρική	Ατμοσφαιρική		Ατμοσφαιρική		Ατμοσφαιρική	
Θερμοκρασία	22.3°C	22.3°C		22.3°C		22.3°C	
Διάρκεια	48h	20h	48h	24h	72h	24h	72h
Δειγματοληψία	Όχι συχνή	Συχνή	Ανά ώρα	Συχνή	Ανά ώρα	Συχνή	Ανά ώρα
Αναλυτική μέθοδος	HPLC	HPLC		HPLC		HPLC	

### Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Phase Chromatography – HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης είναι μια τεχνική διαχωρισμού καθώς και ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης των συστατικών ενός υγρού διαλύματος. Σε αυτή την τεχνική, η κινητή φάση διέρχεται από τη στήλη, η οποία μπορεί να είναι πληρωμένη με πορώδη σωματίδια ή λεπτό φίλμ και ονομάζεται στατική φάση.

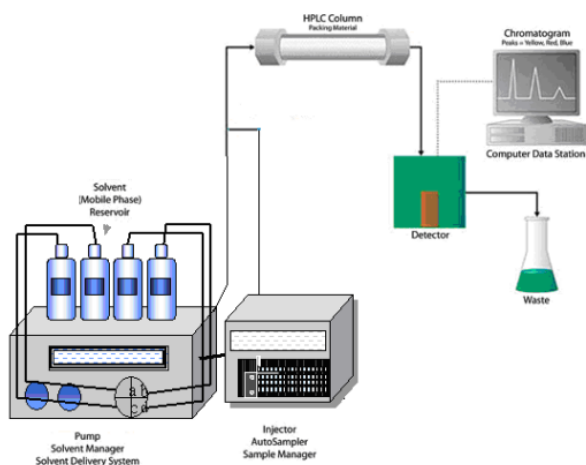
Αρχικά, το μίγμα που εξετάζεται, εισάγεται με ένεση στην παροχή εισόδου της στήλης όπου και αραιώνεται με την κινητή φάση που διέρχεται από αυτή. Αν η στατική φάση έχει επιλεγεί ορθά, τα συστατικά του μίγματος διέρχονται ανομοιόμορφα από τη στήλη. Αυτό το φαινόμενο που ονομάζεται ανάσχεση, έχει σαν αποτέλεσμα τα συστατικά του εισερχόμενου μίγματος να κινούνται πιο αργά από την κινητή φάση. Στη συνέχεια τα συστατικά αυτά εξέρχονται από την στήλη σε διαφορετικούς χρόνους και συνεπώς επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός και ο προσδιορισμός τους.

Ο ανιχνευτής διαζευγμένος με τον καταγραφέα, τοποθετημένοι στην έξοδο της στήλης, διαμορφώνουν το χρωματοδιάγραμμα. Το σταθερό σήμα (base line) που λαμβάνεται και παρουσιάζεται από τον καταγραφέα στην έξοδο της στήλης, αντιστοιχεί στην παρουσία μόνο κινητής φάσης. Κατά την έξοδο κάθε διαχωρισμένου πλέον συστατικού, καταγράφεται η αντίστοιχη κορυφή (peak) που αποτελεί και τον χρόνο ανάσχεσης του συστατικού.

Σε σταθερές χρωματογραφικές συνθήκες, ο χρόνος ανάσχεσης κάθε ουσίας αποτελεί και το κριτήριο για τον ποιοτικό προσδιορισμό της. Το εμβαδόν ανάμεσα στην κορυφή και την βασική γραμμή (base line) είναι γραμμικά ανάλογο με την συγκέντρωση του συστατικού που ανιχνεύεται και απομονώνεται. Η ανάλυση πολλών πρότυπων διαλυμάτων δίνει την

πρότυπη χαρακτηριστική καμπύλη για κάθε ουσία, σχεδιασμένη σε διάγραμμα του εμβαδού κορυφής (peak area) σε σχέση με την συγκέντρωση. Από αυτή την καμπύλη, είναι δυνατό, να υπολογιστούν οι άγνωστες συγκεντρώσεις των συστατικών του μίγματος που εισέρχεται στη στήλη, μετρώντας το εμβαδόν της κάθε κορυφής.

Η διάταξη της Υγρής Χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) περιγράφεται στο διάγραμμα (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Διάταξη HPLC



Σχήμα 2.6: Συσκευή HPLC

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της συγκέντρωσης της φαινόλης, περιλαμβάνει την αντλία P1000XR εξοπλισμένη με απαεριωτή και τον ανιχνευτή UV2000 Dual Wavelength UV (Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA) (Σχήμα 2.6). Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση στήλης αντίστροφης φάσης (ProntoSIL 120-5-C18-AQ, 250 mm μήκος  $\times$  4 mm διάμετρος, 5  $\mu\text{m}$  μέγεθος σωματιδίων) με κινητή φάση από υδατικό διάλυμα (οξυνισμένο νερό με  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{pH} = 2.2$ ) και οργανικό διάλυμα (ακετονιτρίλιο) με παροχή  $14\text{mL}/\text{min}$ . Το μήκος κύματος του ανιχνευτή ορίστηκε στα  $254\text{nm}$  και η θερμοκρασία της στήλης διατηρήθηκε στους  $30^\circ\text{C}$ .

Για το στάδιο της απορρόφησης του πειράματος αποδόμησης της φαινόλης, χρησιμοποιήθηκε ισοκρατική έκλυση (isocratic elution) (ογκομετρική σύσταση 60 υδατικό /40 οργανικό), ενώ για το στάδιο της οξείδωσης, η μέθοδος εξελίσσεται ως εξής: 0 – 3min μόνο νερό, 3 – 16min βαθμωτά από 100 υδ./ 0 οργ. σε 60 υδ./40 οργ. , 16 – 25min 60 υδ./40 οργ.

## 2.2 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υμενίων $TiO_2$

Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτικών υμενίων τιτανίας έγινε με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων όπως είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD – X ray diffraction), η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM – Atomic Force Microscopy), η φασματομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis spectrometry), η ρεφλεκτομετρία (reflectometry), μέτρηση γωνίας επαφής και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscopy).

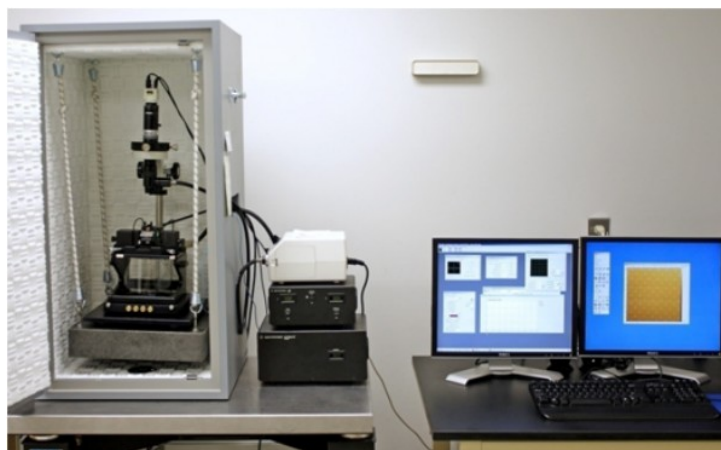
### 2.2.1 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των υμενίων  $TiO_2$  πάνω στα υποστρώματα σιδήρου. Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων είναι ένα όργανο υψηλής ευκρίνειας σάρωσης με τη χρήση ακίδας. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται συχνά στις μέρες μας, αφού μπορεί να απεικονίσει τόσο αγώγιμες όσο και μη αγώγιμες επιφάνειες. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτεί συνθήκες κενού για να διεκπεραιωθεί.

Δύο τεχνικές απεικόνισης χρησιμοποιούνται συνήθως, η τεχνική επαφής (contact mode) και η τεχνική κτυπήματος (tapping mode). Η τεχνική επαφής χρησιμοποιείται κυρίως για την απεικόνιση σκληρών και σχετικά λείων επιφανειών. Το μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι η ακίδα μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες στην επιφάνεια του δείγματος και αυτό πιθανόν να μειώνει την ευκρίνεια της εικόνας αφού η ακίδα έρχεται σε περαιτέρω επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική κτυπήματος αναπτύχθηκε για να μειώσει τα προβλήματα που αντιμετωπίζει η τεχνική επαφής. Σε αυτή την τεχνική, η ακίδα του AFM ταλαντεύεται με συχνότητα κοντά σε αυτήν του συντονισμού με αποτέλεσμα αυτή να έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος περιοδικά, και ως εκ τούτου μειώνονται οι πλευρικές δυνάμεις που εμφανίζονται κατά την τεχνική της επαφής (conduct mode).

Η ακίδα σαρώνει την περιοχή του δείγματος που μελετάται και τα σήματά της περνούν από μία φωτοδίοδο και οδηγούνται στον ανιχνευτή, τέλος εκτυπώνονται στην οθόνη του υπολογιστή. Κατά τη λειτουργία του μικροσκοπίου λαμβάνονται είδωλα μιας μικρής ορισμένης περιοχής της επιφάνειας, όπου και παρατηρείται η κατανομή των σωματιδίων του μελετούμενου υλικού με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού του υπολογιστή (Nanoscope III). Η επεξεργασία των εικόνων στον υπολογιστή μπορεί να δώσει αποτελέσματα αναφορικά με το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη διασπορά τους και την τραχύτητα της επιφάνειας [29]

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο μικροσκόπιο AFM Agilent 5500 (Σχήμα 2.7), σε tapping mode, με τη χρήση ακίδας πυριτίου σε συνθήκες



Σχήμα 2.7: Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων AFM

περιβάλλοντος. Οι περιοχή σάρωσης και απεικόνισης όλων των δειγμάτων ήταν  $1\mu m \times 1\mu m$  και  $10\mu m \times 10\mu m$ . Πιο αντιπροσωπευτικές εικόνες θεωρήθηκαν οι σαρώσεις των  $10\mu m$ , οι οποίες και αναλύθηκαν με το λογισμικό του υπολογιστή για τον προσδιορισμό της παραμέτρου τραχύτητας (η μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας  $S_q$ ). Η τιμή αυτής της παραμέτρου ορίζεται ως η τυπική απόκλιση του ύψους των pixel, των δεδομένων.

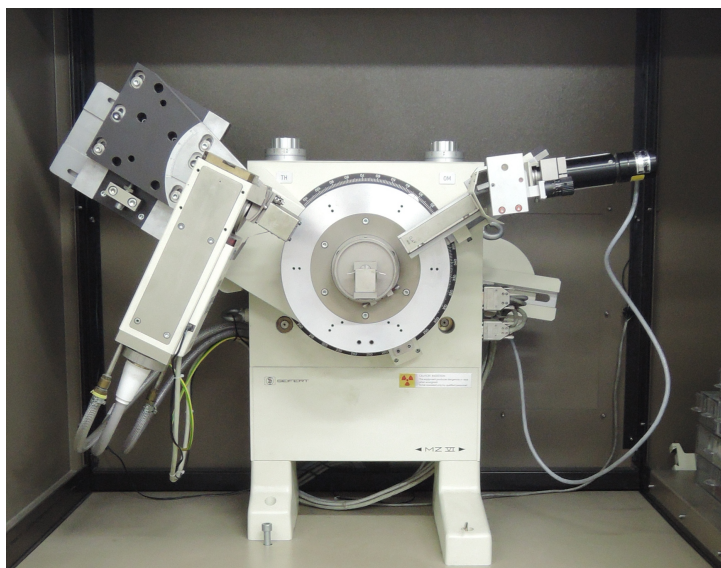
$$S_q = \sqrt{\frac{\sum(Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (2.4)$$

### 2.2.2 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD)

Η τεχνική αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι όλα τα κρυσταλλικά υλικά έχουν την ιδιότητα να προκαλούν περίθλαση των ακτίνων X. Χρησιμοποιείται για την καταγραφή των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων περίθλασης, για κάθε ένωση, και την εύρεση του βαθμού κρυσταλλικότητας καθώς επίσης και του μεγέθους των κρυστάλλων.

Η ανάλυση των υμενίων  $TiO_2$  με περίθλαση ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής Seifert XRD 3000TT (Εικόνα 2.8), η οποία είναι εξοπλισμένη με μονοχρωμάτορα γραφίτη. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σκέδασης μικρής γωνίας πρόσπτωσης (GID – Grazing Incidence Diffraction). Η προσπίπτουσα δέσμη ορίστηκε σε αρχική γωνία  $3^\circ$  με βήμα  $0.4^\circ$  κάθε ένα δευτερόλεπτο. Για λεπτά υμένια (πάχους νανομέτρων), χρησιμοποιείται αυτή η μέθοδος για να μειώσει την συμβολή του υποστρώματος στο σήμα.

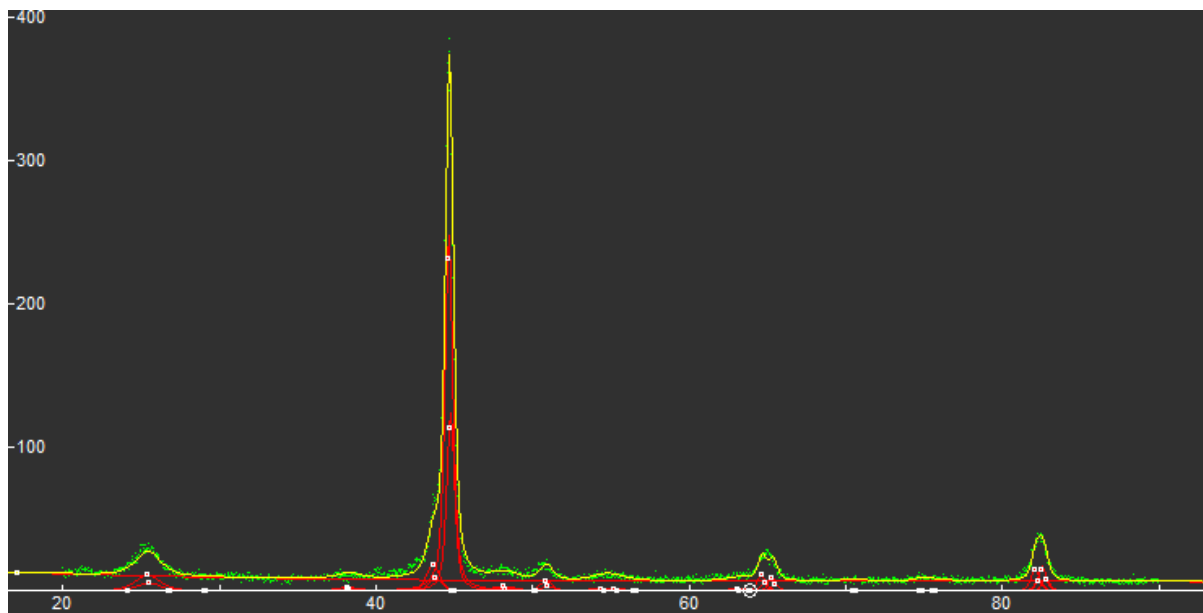
Τα φάσματα περίθλασης που λαμβάνονται από το XRD (Σχήμα 2.9), ύστερα από επεξεργασία ειδικού λογισμικού στον υπολογιστή, δίνουν την κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού και την περιεκτικότητα του δείγματος σε ανατάση, μπρουκίτη και ρουτήλιο, ανάλογα με την ένταση των κορυφών. Τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν



Σχήμα 2.8: X-ray Diffractometer

το Fityk και το Match.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο INP Ensiacet στην Τουλούζη, ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων με λογισμικό έγινε στο πανεπιστήμιο Paul Sabatier – Cirimat της Τουλούζης.

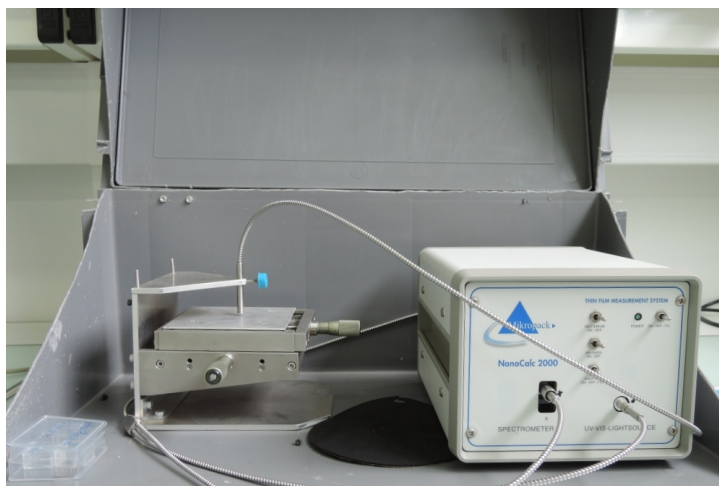


Σχήμα 2.9: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X

### 2.2.3 Φασματοσκοπία ανακλαστικότητας (Reflectometry)

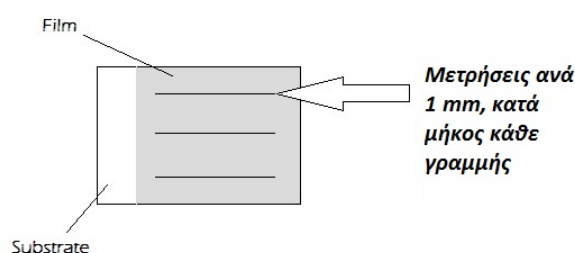
Οι δυο πιο κοινά τρόποι μέτρησης του πάχους λεπτών υμενίων (φιλμ) είναι η φασματομετρία ανάκλαστικότητας (reflectometry) και η ελλειψομετρία (ellipsometry). Στην παρούσα

εργασία, το πάχος των υμενίων μετρήθηκε με την μέθοδο της ανάκλαστικότητας. Η μέθοδος αυτή μετράει το ποσό του φωτός που ανακλάται από το φιλμ σε κάποιο εύρος μηκών κύματος, όταν η προσπίπτουσα ακτίνα φωτός είναι κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν η NanoCalc 2000 της Micropack (Εικόνα 2.10).



**Σχήμα 2.10:** Σύστημα μέτρησης πάχους λεπτών υμενίων

Για την προσέγγιση όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικής τιμής πάχους του υμενίου, είναι απαραίτητη η διεξαγωγή πολλών μετρήσεων σε όλη την επιφάνεια του υμενίου. Το μέσο πάχος του φιλμ λαμβάνεται από το μέσο όρο όλων των μετρήσεων. Το Σχήμα 2.11 απεικονίζει τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις σε τρεις κατά μήκος γραμμές του δείγματος.



**Σχήμα 2.11:** Μέθοδος μέτρησης πάχους υμενίων με φασματοσκοπία ανάκλαστικότητας

## 2.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι μια συσκευή που λειτουργεί περίπου όπως το οπτικό μικροσκόπιο, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί μια δέσμη από ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας αντί για φως. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και

αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτή. Αυτή η αλληλεπίδραση δίνει πληροφορίες που σχετίζονται με τα άτομα των στοιχείων που συνθέτουν το υπό μελέτη υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδάζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM, δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Πέρα από την μελέτη της επιφάνειας, το SEM (JEOL JSM-6700F - Εικόνα 2.12) χρησιμοποιήθηκε και για την μέτρηση του πάχους των υμενίων  $TiO_2$  ώστε να ταυτοποιηθούν τα αποτελέσματα με αυτά της φασματοσκοπίας ανακλαστικότητας.



Σχήμα 2.12: Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)

Η προετοιμασία των δειγμάτων για την μελέτη τους από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε κάθε περίπτωση περιλαμβάνει την αύξηση της αγωγιμότητας της εξεταζόμενης επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση πάστας και ταινίας άνθρακα.

### Προετοιμασία δειγμάτων για παρατήρηση του πάχους των υμενίων με SEM

Αναφορικά με τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου, δηλαδή τα επιστρωμένα με  $TiO_2$  υποστρώματα σιδήρου, η μέτρηση του πάχους τους απαιτεί προηγουμένως, μια εκτεταμένη διαδικασία προετοιμασίας. Για να είναι δυνατή η παρατήρηση και η μέτρηση τους με το SEM τα δείγματα πρέπει να υποστούν κάποια επεξεργασία που αποτελείται συνοπτικά από τα παρακάτω βήματα:

1. Κοπή κατά μήκος



2. Επίστρωση καθοδικής διασκόρπισης
3. Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση
4. Στερέωση σε ρητινούχα βάση
5. Λείανση και στίλβωση της επιφάνειας παρατήρησης

Κατά την τομή των δειγμάτων, σε μια διαδικασία αργή και προσεκτική, η συσκευή (Secotom 50, Σχήμα 2.13) κόβει τα δείγματα χωρίς να καταστρέφει την επίστρωση του  $TiO_2$ . Η κοπή πραγματοποιείται με τροχό (50A13) από οξείδιο του αλουμινίου με συνεχή διαβροχή του σημείου κοπής.

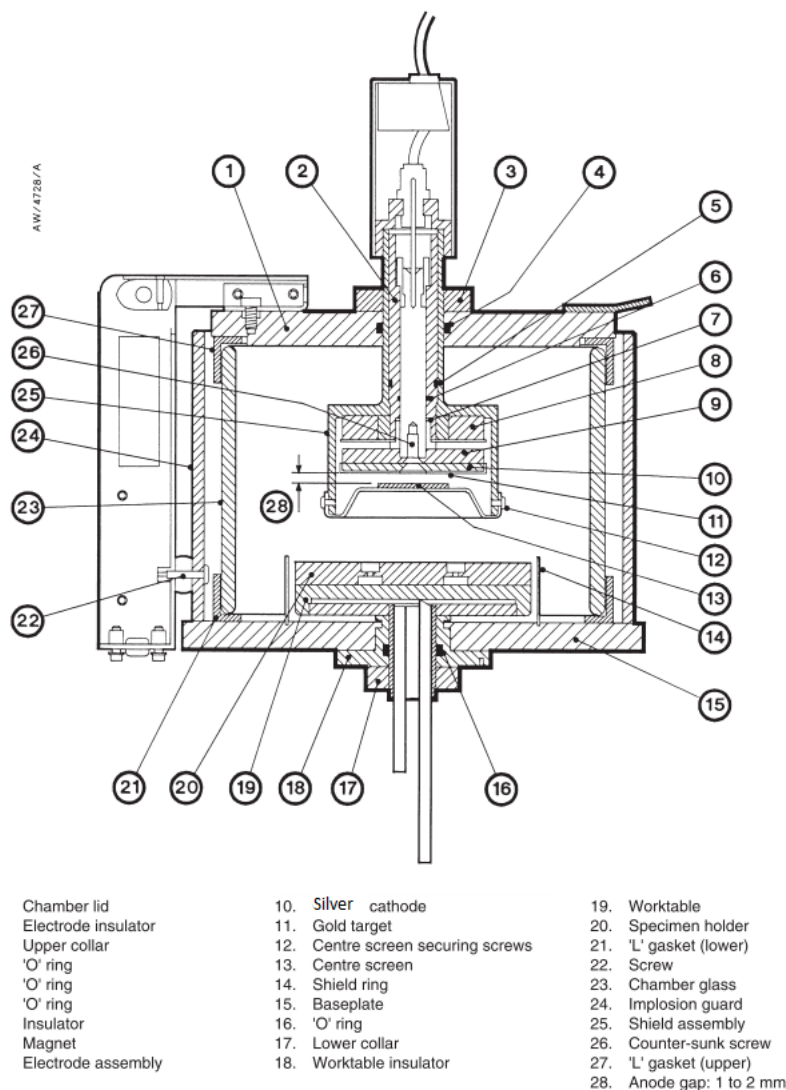


Σχήμα 2.13: Συσκευή κοπής δειγμάτων

Για την αποφυγή της φόρτισης του δείγματος κατά την παρατήρηση με τη δέσμη των ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου (SEM), είναι απαραίτητη η επίστρωσή του με αγώγιμα υλικά, που μειώνει τις βλάβες λόγω θερμότητας και ενισχύει την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων. Για τον λόγο αυτό τα δείγματα επιστρώνονται με καθοδική διασκόρπιση (Σχήμα 2.14, 2.15) και μετά με ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση σε υδατικό διάλυμα  $CuSO_4$  (Σχήμα 2.16).

Το επόμενο βήμα είναι η στερέωση των δειγμάτων με τρόπο ώστε να βρεθούν ενσωματωμένα σε ρητινούχα βάση (Phenolic resin GEP.D black), για πιο εύκολο χειρισμό. Η ρητίνη επιλέγεται γιατί είναι ένα υλικό που δεν επηρεάζει τα δείγματα ούτε χημικά ούτε μηχανικά, προσκολλάται δυνατά στο δείγμα και είναι ηλεκτρικά αγώγιμη.

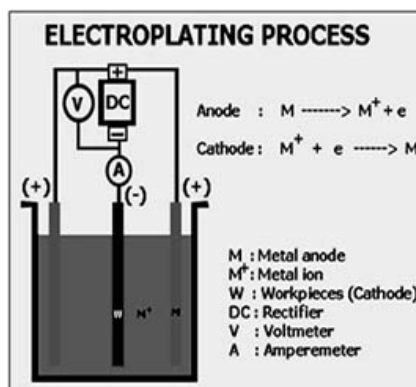
Η στερέωση των δειγμάτων γίνεται με την βοήθεια μεταλλικών στηριγμάτων όπου συγκρατούν την υπό εξέταση επιφάνεια ορθή και με μέτωπο προς τα κάτω για να είναι δυνατή η λείανση (Σχήμα 2.17). Η συσσωμάτωση των δειγμάτων με την ρητίνη γίνεται σε πρέσα στους  $200^\circ C$ .



Σχήμα 2.14: Συσκευή καθοδικής διασκόρπισης, Edwards - Scancoat Six



Σχήμα 2.15: Συσκευή καθοδικής διασκόρπισης



Σχήμα 2.16: Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση



**Σχήμα 2.17:** Τομές δειγμάτων ενσωματωμένα σε ρητινούχα βάση

Η λείανση του, ενσωματωμένου πλέον, δείγματος διεξάγεται σε δύο στάδια. Αρχικά το δείγμα λειάνεται με γυαλόχαρτο (SiP1200) για την απομάκρυνση επικαθίσεων προηγούμενων διαδικασιών όπως η τομή και η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση. Για περαιτέρω λείανση της επιφάνειας χρησιμοποιείται πιο μαλακό γυαλόχαρτο (SiP4000).

Σε δεύτερο στάδιο, τα λειασμένα δείγματα, γυαλίζονται με δίσκο διαμαντιών ( $3\mu$ ) και υδατικό διάλυμα διαμαντιού  $1\mu m$ . Η τελική στίλβωση των δειγμάτων επιτυγχάνεται με χνουδωτό καστόρινο δίσκο  $Al_2O_3$  και υδατικό διάλυμα αλούμινας  $0.05\mu m$ , για 20 – 40 δευτερόλεπτα [64].



## Κεφάλαιο 3

# Μέθοδοι παρασκευής φωτοκαταλυτών $TiO_2$

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ) ως φωτοκαταλύτη σε μορφή λεπτού υμενίου (φιλμ), με ιδιαίτερη έμφαση στην τεχνική παρασκευής του. Οι διαφορετικές μορφές του  $TiO_2$  (σκόνη, λεπτά φιλμ, κρύσταλλοι) μπορούν να παρασκευαστούν με δύο βασικές διακριτές μεθόδους:

1. Μέθοδοι διαλύματος
2. Μέθοδοι αέριας φάσης

Μια μέθοδος διαλύματος συχνά χρησιμοποιείται για τη σύνθεση λεπτών υμενίων (φιλμ) γιατί είναι σχετικά απλή και εύκολη. Επιτρέπει τον έλεγχο στη στοιχειομετρία και την ομοιογένεια, την διαμόρφωση πολύπλοκων σχημάτων καθώς και τη κατασκευή σύνθετων υλικών. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος, η παρουσία προσμίξεων όπως ο άνθρακας καθώς και ο μεγάλος χρόνος παρασκευής. Μερικές από τις μεθόδους διαλύματος είναι η καταβύθιση μέσα από αλκαλικά διαλύματα [47], υδρόθερμες αντιδράσεις μέσα από διαλύματα [39], αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα από διαλύματα που περιέχουν πολλές οργανικές ενώσεις (solvolysis) [63], παρασκευή μικρογαλακτωμάτων ή υδρόλυση-πολυμερισμός κolloειδών διαλυμάτων (μέθοδος Sol-Gel) [33, 53]. Σε όλες αυτές τις μεθόδους, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας και των συνθηκών που μπορεί να επηρεάζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του  $TiO_2$ .

Οι μέθοδοι αέριας φάσης ειδικεύονται στην ανάπτυξη υμενίων που τροποποιούν ιδιότητες των υποστρωμάτων, όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές, ανθεκτικότητα στη διάβρωση καθώς και αντοχή στη φθορά. Οι διαφορετικές μέθοδοι αέριας φάσης είναι η χημική απόθεση ατμών (Chemical vapour deposition – CVD), η φυσική απόθεση ατμών (Physical vapour deposition – PVD), η απόθεση με πυρόλυση ψεκασμού (Spray pyrolysis deposition – SPD) και η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam epitaxy).

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υμενίων  $TiO_2$  ήταν η μέθοδος sol-gel.

### 3.1 Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel δεν είναι μια πρόσφατη τεχνολογία, αντίθετα, η χρήση της σε εργαστηριακή κλίμακα χρονολογείται πίσω στα μέσα του 19ου αιώνα όταν ο Ebelman [18, 19] κοινοποίησε τα αποτελέσματα του από την δημιουργία οπτικών φακών από πηκτή (gel) πυριτίου που κατασκεύασε με την μέθοδο sol-gel. Εκείνη την εποχή, παρόλο που το επιστημονικό ενδιαφέρον ήταν υψηλό, το τεχνολογικό ενδιαφέρον ήταν χαμηλό λόγω της χρονοβόρας διαδικασίας ξήρανσης που απαιτούνταν (περίπου 1 έτος). Στα τέλη του ίδιου αιώνα το ενδιαφέρον αναθερμάνθηκε με τον σχηματισμό των δακτυλίων Liesegang από γέλη (πηκτή). Από τότε, διάφορες ερευνητικές ομάδες ανέδειξαν τη δυναμική αυτής της διαδικασίας να παράγει γέλες με υψηλή ομοιογένεια [50, 51], έλεγχο στη μορφολογία, το μέγεθος και την ομοιόμορφη κατανομή των κρυστάλλων.

Η διαδικασία sol-gel σε γενικές γραμμές ορίζεται ως μια υγρή χημική τεχνική [54] που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κεραμικών υλικών είτε από οργανικές είτε ανόργανες πρόδρομες ενώσεις.

Οι πιο γνωστές και εφαρμοσμένες πρόδρομες ενώσεις για τη μέθοδο sol-gel είναι τα αλκοξείδια των μετάλλων, που έχουν έναν οργανικό υποκαταστάτη συνδεδεμένο με ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Η εξάπλωση της χρήσης των μεταλλικών αλκοξειδίων προκύπτει από την ικανότητά τους να αντιδρούν έντονα με το νερό.

Ο όρος «κεραμικό» περιλαμβάνει όλα τα υλικά που είτε είναι μεταλλικά οξείδια, νιτρίδια ή καρβίδια, κρυσταλλικά ή μη. Ως «sol» ορίζεται ένα κολλοειδές διάλυμα στερεών σωματιδίων ( $1 - 1000nm$ ) σε υγρό, στο οποίο κυριαρχούν ασθενείς δυνάμεις όπως Van der Waals και επιφανειακές τάσεις. Ένα «gel» ή πηκτή, αποτελείται από δύο φάσεις που έχουν κολλοειδείς διαστάσεις, μία συνεχή υγρή φάση που περικλείεται από ένα συνεχή στερεό σκελετό [10]. Το gel δημιουργείται είτε από μηχανική ανάδευση διακριτών κολλοειδών σωματιδίων σε  $pH$  που αποτρέπει την καθίζηση, είτε από ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο τριών διαστάσεων, που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης μιας πρόδρομης ένωσης [25].

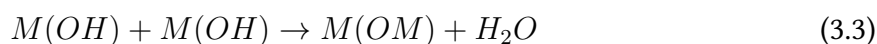
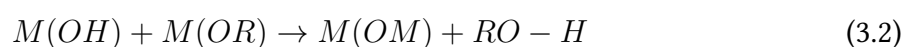
#### 3.1.1 Μηχανισμός αντίδρασης

Για «gels» που έχουν προκύψει από υδρόλυση και συμπύκνωση, η δομή τους εξαρτάται σημαντικά από την κινητική των αντιδράσεων αυτών. Οι διεργασίες που βασίζονται στη δομή του gel είναι η γήρανση, η ξήρανση, η σταθεροποίηση και η συμπύκνωση [25]. Για παρά-

δειγμα, σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μεταλλικά αλκοξείδια, ο μηχανισμός των αντιδράσεων της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης είναι η πυρηνόφιλη προσθήκη, που ακολουθείται από μεταφορά πρωτονίων από το μόριο προσβολής σε ένα αλκοξείδιο [10].



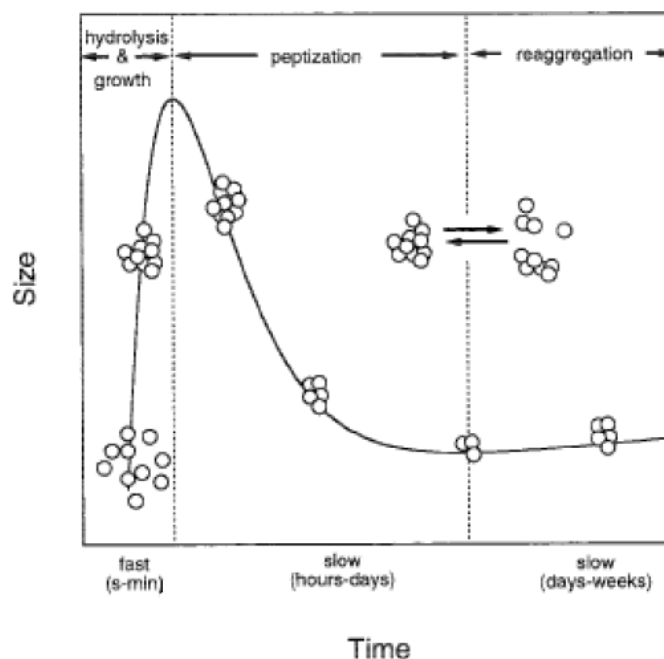
Τα πρωτονιωμένα είδη τελικά απομακρύνονται είτε ως αλκοόλη, είτε ως νερό. (Εξισώσεις (3.2), (3.3))



Οι κινητικές της υδρόλυσης και συμπύκνωσης επηρεάζονται από το μέγεθος και την ικανότητα των οργανικών υποκαταστών να δίνουν/λαμβάνουν ηλεκτρόνια. Στα n-αλκοξείδια του τιτανίου ( $Ti(OR_n)_4$ ), η αύξηση στο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας οδηγεί σε μείωση της κινητικής της υδρόλυσης, πιθανώς λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης [59, 8]. Αναφορικά με την επίδραση του οργανικού υποκαταστάτη στην κινητική της συμπύκνωσης, έχει παρατηρηθεί ότι για υψηλή τιμή του R προκύπτουν σταθερές sols, ενώ για χαμηλές τιμές R σχηματίζονται ιζήματα ακόμα και σε συνθήκες μέτριας υδρόλυσης. Έχει υποδειχθεί ότι ολιγομερή χημικά είδη αρχικά σχηματίζονται και τελικά συσσωματώνονται για να σχηματίσουν γέλες ή ιζήματα. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του R τόσο μικρότερο είναι το ολιγομερές. Ως εκ τούτου, πέρα από την επίδραση της στην κινητική, η ομάδα του R επηρεάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών, την επιφάνεια και την κρυσταλλική συμπεριφορά του gel [59, 6, 7].

Ο σχηματισμός ενός σταθερού διαλύματος (sol)  $TiO_2$  [57] απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.1, όπου η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης ακολουθείται ταχύτατα από συμπύκνωση, πυρήνωση και ανάπτυξη των αρχικών σωματιδίων. Αυτά τα αρχικά σωματίδια ενώνονται γρήγορα και σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα (aggregation), τα οποία όσο περνάει ο χρόνος υφίστανται διάσπαση (peptization) ή πιο αδύναμα αποσυσσωμάτωση, η οποία παρατηρείται όταν δημιουργηθεί ημιδιαφανές διάλυμα. Μεταξύ των ρυθμών διάσπασης και συσσωμάτωσης υπάρχει ανταγωνισμός, και στην περίπτωση ενός ασταθούς διαλύματος κυριαρχεί ο ρυθμός της συσσωμάτωσης που οδηγεί στην δημιουργία ιζήματος.

Η σταθερότητα ενός κolloειδούς υποδεικνύεται από το δυναμικό Z (zeta potential), το οποίο σχετίζεται με το συνολικό φορτίο που αποκτά ένα σωματίδιο σε ένα συγκεκριμένο μέσο.



**Σχήμα 3.1:** Σχηματισμός κολλοειδούς διαλύματος  $TiO_2$  [57]

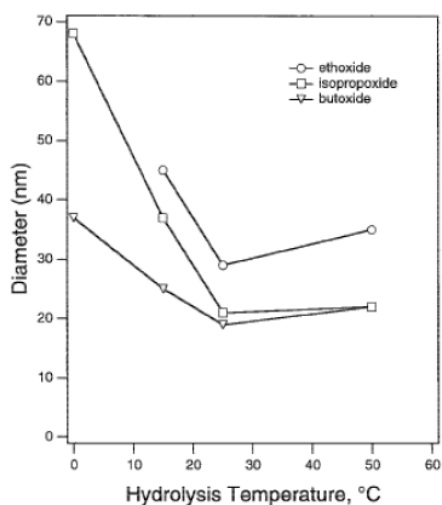
Όταν το δυναμικό  $Z$  είναι χαμηλό τότε τα σωματίδια του κολλοειδούς τείνουν να συσσωματωθούν, αφού δεν υπάρχουν δυνάμεις να τα απωθούν. Αντίθετα, όταν το δυναμικό  $Z$  είναι υψηλό (αρνητικό ή θετικό), τα κολλοειδή σωματίδια απωθούνται. Συνεπώς, το μέγεθος του δυναμικού  $Z$  είναι ένας δείκτης σταθερότητας ενός κολλοειδούς διαλύματος. Τυπικά, διαλύματα με δυναμικό  $Z$  χαμηλότερο από  $-30mV$  και υψηλότερα από  $30mV$  θεωρούνται σταθερά. Για ένα υλικό, οι παράγοντες που επηρεάζουν το δυναμικό  $Z$ , είναι το  $pH$  του διαλύματος και η φύση των ηλεκτρολυτών στο διάλυμα.

### Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του διαλύματος $TiO_2$

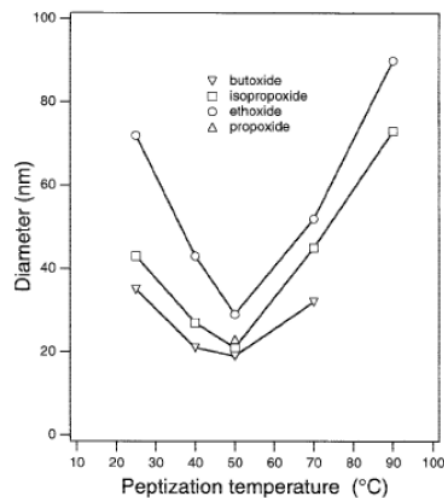
Ο λόγος  $[Nερό]:[Αλκοξειδίο]$  ( $r$ ) είναι σημαντικός γιατί επιδρά στον έλεγχο του μεγέθους, την σταθερότητα και τη μορφολογία των κολλοειδών σωματιδίων  $TiO_2$  του διαλύματος. Έχει παρατηρηθεί ότι για χαμηλές τιμές  $r (< 10)$  τα σωματίδια έχουν κυρίως σφαιρικό σχήμα ( $0.5 - 1\mu m$ ) και σχετικά μικρή διασπορά [26, 34], ενώ για υψηλότερες τιμές  $r$ , σχηματίζονται ασταθή κολλοειδή σωματίδια ( $< 100nm$  μετά από peptization) που τείνουν να συσσωματωθούν [61].

Η θερμοκρασία που διεξάγεται το στάδιο της υδρόλυσης, επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων του κολλοειδούς [57] (Σχήμα 3.2). Επίσης έχει αναφερθεί ότι η θερμοκρασία διάσπασης(ή αποσυσσωμάτωσης) έχει την πιο ισχυρή επίδραση στο κρυσταλλικό μέγεθος, όταν συγκρίνεται με άλλες παραμέτρους, όπως η φύση του αλκοξειδίου, η θερμοκρασία υδρόλυσης και τη φύση της αλκοόλης (Σχήμα 3.3).





**Σχήμα 3.2:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση [57]



**Σχήμα 3.3:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην διάσπαση [57]

Η κρυσταλλικότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με την ανταγωνιστική παρουσία των μηχανισμών διάσπασης (peptization) και συσσωμάτωσης (re-agglomeration) που επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Μια αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό αποσυσσωμάτωσης, αν και υπάρχει μια βέλτιστη τιμή θερμοκρασίας, που μετά από αυτή μια αύξηση οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη που χαμηλώνει τα ηλεκτροστατικά φράγματα και τελικά ευνοεί την συσσωμάτωση.

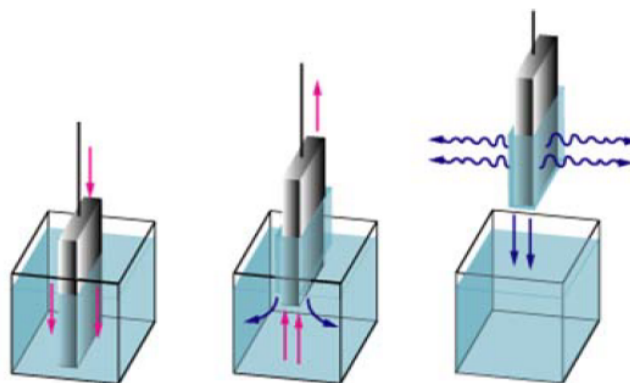
Η παρουσία οξέος κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, είναι ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες του διαλύματος  $TiO_2$ , αφού το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο με την παρουσία οξέος στο διάλυμα. Σε μεγάλες αναλογίες  $[H^+]:[Ti]$ , η σταθερότητα του διαλύματος (sol) επηρεάζεται αρνητικά λόγω του φαινομένου εξασθένισης πεδίου της πρωτονιακής επιφάνειας, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος υπάρχει παρουσία ιζήματος που οφείλεται στην μη επαρκή αποσυσσωμάτωση (peptization) [61]. Η κρυσταλλική σύσταση των κolloειδών σωματιδίων επίσης επηρεάζεται από το  $pH$  του διαλύματος. Σε χαμηλό  $pH$  η φάση που ευνοείται είναι το ρουτήλιο έναντι του ανατάση, ενώ σε υψηλό  $pH$  συμβαίνει το αντίθετο. Σε υψηλό  $pH$ , δημιουργείται ένας σχετικά άμορφος σχηματισμός  $TiO_2$  με την παρουσία μόνο ανατάση, μέχρι τη θερμοκρασία των  $600^\circ C$  και μετατρέπεται κατά κύριο λόγο σε φάση πλούσια σε ρουτήλιο μετά τους  $700^\circ C$ . [54]

Η προσθήκη αλκοόλης είναι μια βασική πρακτική στην διαδικασία σύνθεσης διαλυμάτων (sols)  $TiO_2$  [34, 61] γιατί επιβραδύνει την αντίδραση και παρέχει ομοιογενές περιβάλλον για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Επίσης, η παρουσία αλκοόλης ευνοεί την παραγωγή κρυστάλλων δύο φορές μεγαλύτερων από αυτών που παράγονται απουσία της [57].

### 3.1.2 Τεχνικές επίστρωσης sol-gel

Οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την επίστρωση με sol-gel και τη παρασκευή λεπτών υμενίων, είναι η τεχνική εμβάπτισης (dip-coating), η χύτευση ταινίας (tape-casting) και το spin-coating. Κάποιες σημαντικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την καλή ποιότητα της επίστρωσης είναι η καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα, η ανθεκτικότητα στο ράγισμα και η ομοιογένεια του πάχους [54].

Τα πρώτα εμπορικά λεπτά φιλμ, κατασκευασμένα με την τεχνική εμβάπτισης (dip-coating), παράχθηκαν στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα [62, 27]. Η εμβάπτιση είναι μια απλή τεχνική στην οποία το ήδη καθαρισμένο υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα (sol) και στη συνέχεια απομακρύνεται σε ελεγχόμενες ταχύτητες [54] (Σχήμα 3.4). Για την παραγωγή των φιλμ με αυτή την τεχνική ευθύνονται δύο μηχανισμοί: ο ένας είναι η δύναμη της βαρύτητας που αποστραγγίζει το υγρό από την επιφάνεια του υποστρώματος και ο άλλος είναι η εξάτμιση της υγρής φάσης (διαλύτης). Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι τυπικά το σχήμα του υποστρώματος μπορεί να ποικίλει [62]. Οι παράμετροι που παίζουν σημαντικό ρόλο στο πάχος του υμενίου είναι η ταχύτητα απόσυρσης του υποστρώματος και το ιξώδες του υγρού.



Σχήμα 3.4: Τεχνική εμβάπτισης (dip-coating) [65]

## 3.2 Προετοιμασία υποστρώματων

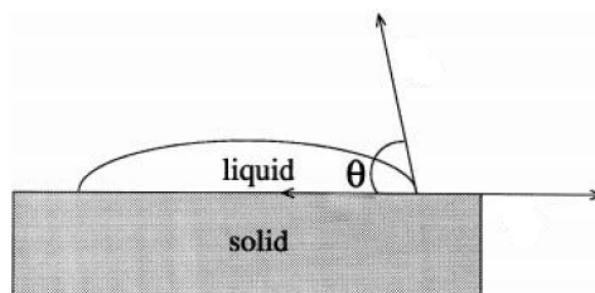
### 3.2.1 Μεταλλικά υποστρώματα

Για την αποδόμηση του μπλέ του μεθυλενίου, όπως ήδη έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.1.1, μελετήθηκαν υμένα  $TiO_2$  πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα. Τα υποστρώματα αυτά χωρίζονται σε δύο είδη, ανοξείδωτου και οξειδωμένου χάλυβα. Τα υποστρώματα ανοξείδωτου χάλυβα (*Stainless steel - SS - 304L, Anodigrav*) ( $15mm \times 20mm \times$ ) χρησιμοποιήθηκαν λόγω της μεγάλης τους αντίστασης στην οξείδωση και επειδή πολλά εργαστηριακά πειράματα έχουν διεξαχθεί σε τέτοιου τύπου υποστρώματα. Τα αντίστοιχα οξειδωμένα υποστρώματα, έχουν προκύψει από θερμική επεξεργασία των ανοξείδωτων *SS-304L*.

Οι δύο πλευρές κάποιων ανοξείδωτων υποστρώματων, επιλέχθηκε να λειανθούν με γυαλόχαρτο *SiC P600*, ενώ τα οξειδωμένα υποστρώματα δεν υπέστησαν αυτήν την επεξεργασία για να μην καταστραφεί το οξειδωμένο στρώμα της εξωτερικής επιφάνειας.

Στη συνέχεια όλα τα υποστρώματα (λειασμένα ή μη) υπόκεινται σε διαδικασία πλύσης με τα παρακάτω βήματα:

1. Λουτρό υπερήχων με υπερκάθαρο νερό (ultra pure water) για 5 λεπτά
2. Θέρμανση στους  $70^\circ C$  σε αλκαλικό διάλυμα (Turco) για 20 λεπτά
3. Λουτρό υπερήχων με ακετόνη (Acetone) για 5 λεπτά
4. Λουτρό υπερήχων με αιθανόλη (Et-OH) για 5 λεπτά
5. Στέγνωμα σε φούρνο  $60^\circ C$  για μία ώρα

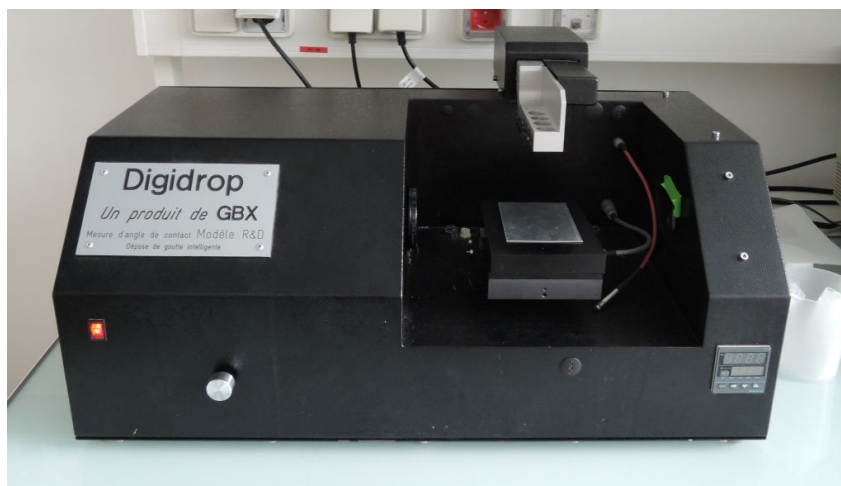


Σχήμα 3.5: Γωνία επαφής επιφάνειας υποστρώματος και υγρού

Η επιλογή αυτών των υποστρώματων υπερίσχυσε έναντι των υποστρώματων πυριτίου ( $Si-100$ ), αφού η έντονα υδροφοβική επιφάνεια των τελευταίων, δεν επιτρέπει την επίσρωση

με την τεχνική sol-gel. Ο χαρακτηρισμός ως υδρόφοβων ή υδρόφιλων, γίνεται ύστερα από μέτρηση της γωνίας επαφής του νερού με την επιφάνεια κάθε υποστρώματος. Η επίστρωση με την τεχνική sol-gel είναι δυνατή όταν η γωνία επαφής (contact angle  $\theta$ ) είναι μικρότερη από  $30^\circ$ . Γενικά όσο μικρότερη είναι η γωνία επαφής τόσο πιο υδρόφιλη είναι η επιφάνεια, ενώ όταν η γωνία επαφής είναι μεγάλη η επιφάνεια είναι υδρόφοβη (Σχήμα 3.5).

Οι μετρήσεις για τις γωνίες επαφής έγιναν με την βοήθεια της συσκευής GBX device (Σχήμα 3.6) και του λογισμικού Digidrop. Είναι σημαντική η προσεκτική επιλογή των βοηθητικών αντικειμένων που χρησιμοποιούνται (σύριγγα και βελόνα) για όσο το δυνατό βέλτιστο αποτέλεσμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου  $20^\circ C$ ).



Σχήμα 3.6: Συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής

### 3.2.2 Υπόστρωμα ενεργού άνθρακα (Activated Carbon)

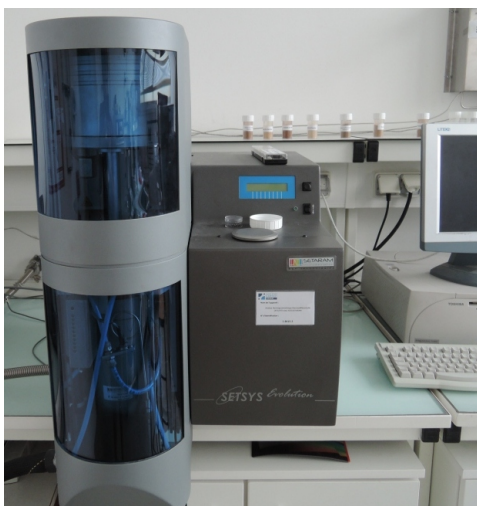
Στο πείραμα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαινόλης, όπως ειπώθηκε στην παράγραφο 2.1.2, χρησιμοποιήθηκε ένα σύνθετο υλικό που η βάση του είναι ύφασμα από ενεργό άνθρακα. Τα χαρακτηριστικά του υφάσματος (ACC-5092-10) βρίσκονται στον Πίνακα 3.1.

Επειδή η ανάπτυξη των υμενίων  $TiO_2$  με την τεχνική sol-gel απαιτεί θερμική επεξεργασία σε μεγάλες θερμοκρασίες, το ύφασμα υπέστη θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA) μέχρι τους  $1000^\circ C$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8. Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της συσκευής SETSYS Evolution TGA - SETARAM instrumentation (Εικόνα 3.7).

Από το διάγραμμα μεταξύ θερμοκρασίας και απώλειας μάζας, είναι φανερό ότι η έντονη απώλεια μάζας αρχίζει περίπου στους  $450^\circ C$ , ενώ μια μικρή απώλεια μάζας σημειώνεται στις θερμοκρασίες μέχρι τους  $100^\circ C$ . Αυτό σημαίνει ότι το ύφασμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

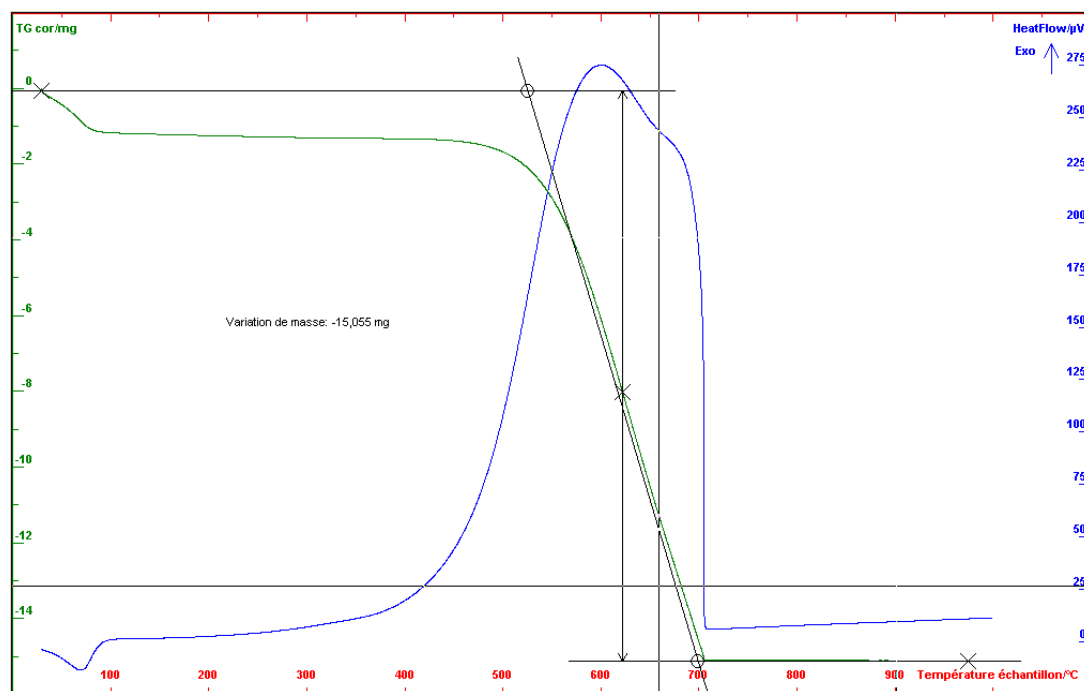
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά υφάσματος ενεργού άνθρακα [52]

Βάρος	200 $g/m^2$
Πάχος	0.65 mm
Ενεργή Επιφάνεια (BET)	810 $m^2/g$
Ενεργή επιφάνεια μικροπόρων	790 $m^2/g$
Επιφάνεια μικροπορώδους	97.5 %
Συνολικός όγκος πόρων	0.402 $cm^3/g$
Όγκος μικροπόρων	0.385 $cm^3/g$
Μέσο πλάτος πόρων	6.1 Å
Μέσο πλάτος μικροπόρων	6.1 Å
Πραγματική πυκνότητα	2.03 $g/cm^3$
Φαινόμενη πυκνότητα	1.12 $g/cm^3$
Επιφανειακή πυκνότητα	218 $g/m^2$



Σχήμα 3.7: Θερμοσταθμικός αναλυτής TGA

υπόστρωμα, αφού η μέγιστη θερμοκρασία κατά την θερμική επεξεργασία που απαιτείται για την ανάπτυξη των υμενίων, είναι  $350^\circ C$ .



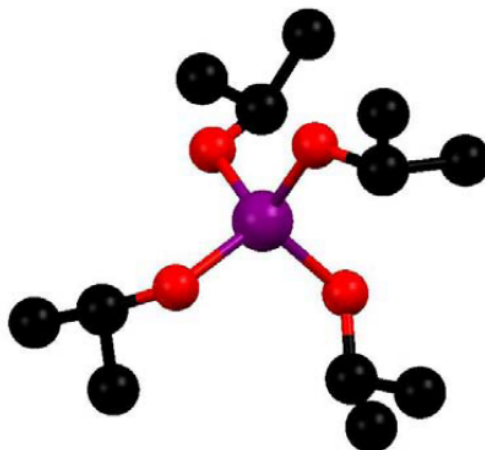
Σχήμα 3.8: Θερμική δοκιμασία υφάσματος ενεργού άνθρακα

### 3.3 Επιλογή πρόδρομης ουσίας για την παραγωγή $TiO_2$

Οι βασικές πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου είναι το τετραχλωρίδιο του τιτανίου ( $TiCl_4$ ) και το τετρα-ισοπρόπυλ-ορθο-τιτανικό τιτάνιο ή ισοπροποξειδίο του τιτανίου, συχνά αναφέρεται ως *TTIP* με τύπο  $Ti(O^iPr)_4$  ή  $Ti(OC_3H_7)_4$ . Στα πλαίσια αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε το *TTIP* (Σχήμα 3.9) αντί του  $TiCl_4$ . Το *TTIP* είναι πειραματικά πιο εύκολο στη χρήση, αφού είναι λιγότερο δραστικό με το νερό και δεν περιέχει χλώριο που επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα των υμενίων [48] και διαβρώνει τα υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα. Οι ιδιότητες του *TTIP* αναφέρονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες *TTIP* [17]

<b>Πάροχος</b>	Aldrich
<b>Καθαρότητα</b>	97 %
<b>Μοριακό βάρος</b>	284.2 g/mol
<b>Σημείο ζέσης</b>	20 °C
<b>Σημείο βρασμού</b>	91.35 °C (5 mmHg), 50 °C (1 mmHg)
<b>Πυκνότητα</b>	0.995 g/cc στους 25 °C
<b><math>\Delta H_f^\circ</math> υγρό</b>	-377 ± 1.6 (kcal/mole)
<b><math>\Delta H_{vapourisation}^\circ</math></b>	14.7(kcal/mole)
<b>Εντροπία (15°C)</b>	40.5 (cal/mole °C)



Σχήμα 3.9: Συντακτικός τύπος TTIP

### 3.4 Επιλογή πορώδους παράγοντα

Τα πορώδη υλικά συχνά σχηματίζονται με την προσθήκη ουσιών που προκαλούν την εμφάνιση πόρων. Στην παρούσα μελέτη, η ουσία προσθήκης είναι η Pluronic F-15 (Sigma-Aldrich) που χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση μεσοπορώδων οξειδίων λόγω της χαμηλής τοξικότητας του.

### 3.5 Προετοιμασία σταθερου κολλοειδούς διαλύματος (sol)

Τα διαλύματα (sols)  $TiO_2$  παρασκευάστηκαν με υδρόλυση του TTIP σε μεγάλη περίσσεια οξιτισμένου νερού ( $[H_2O] : [TTIP] \sim 90$ ). Σε μία πρότυπη διαδικασία, το TTIP, διαλυμένο ήδη σε άνυδρη ισοπροπυλική αλκοόλη ( $[C_3H_8O] : [TTIP] = 3.5$ ), προστέθηκε γρήγορα σε ζεστό νερό ( $70^\circ C$ ), οξιτισμένο με νιτρικό οξύ ( $[H^+] : [TTIP] = 0.2$ ), υπό έντονη ανάδευση. Από την ανάμειξη αυτή προέκυψε λευκό ίζημα, ενώ το μείγμα **συνέχισε να αναδεύεται για 16 ώρες στους  $80^\circ C$** . Το λευκό διάλυμα μετατράπηκε σταδιακά, σε ημιδιαυγές κολλοειδές διάλυμα (sol), μετά από τη διαδικασία αποσυσσωμάτωσης (reptization). Κατά τις 6 πρώτες ώρες, το δοχείο στο οποίο συμβαίνει η αντίδραση, παρέμεινε ανοιχτό για να είναι δυνατή η εξάτμιση της ισοπροπυλικής αλκοόλης (το σημείο βρασμού του αζεότροπου ισοπροπανόλης-νερού είναι  $80.3^\circ C$ ).

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε δύο φορές, αφού από τεχνική βλάβη την πρώτη φορά, η διαδικασία σταμάτησε πριν τις 16 ώρες σε άγνωστο σημείο και προέκυψε διάλυμα πιο αραιό συγκριτικά με αυτό που ολοκλήρωσε την διαδικασία.

Στο τέλος του σταδίου της αποσυσσωμάτωσης (reptization)(Παράγραφος 3.1.1), το  $pH$  των

δύο κολλοειδών ήταν περίπου 0.5 – 1.0 και η μοριακή συγκέντρωση 63 g/L και 81 g/L αντίστοιχα. Μέρος από κάθε κολλοειδές που παρασκευάστηκε, αναμείχθηκε απευθείας με την πορογενή ουσία Pluronic F-127, υπό ήπια ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Συνεπώς προέκυψαν δύο νέα κολλοειδή διαλύματα που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μεσοπορώδων υμενίων.

### 3.6 Επίστρωση υποστρωμάτων

Η επίστρωση των υποστρωμάτων έγινε με την **τεχνική εμβάπτισης** (dip coating), τόσο στην περίπτωση των μεταλλικών υποστρωμάτων όσο και σε αυτών του ενεργού άνθρακα. Στόχος ήταν η δημιουργία φιλμ λεπτότερων από 1  $\mu m$  στην περίπτωση των δειγμάτων χάλυβα, ενώ στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα η επίστρωση έπρεπε να ξεπερνά σε βάρος το 10% της μάζας του κομματιού-υποστρώματος. Είναι προφανές ότι στα μεταλλικά δείγματα ήταν δυνατή η μέτρηση του πάχους, ενώ σε αυτά του υφάσματος ενεργού άνθρακα απλά μετρήθηκε η επιπλέον μάζα του  $TiO_2$ .

Η διαδικασία επίστρωσης των μεταλλικών δειγμάτων, έγινε με τη βοήθεια ειδικής συσκευής, όπου με σταθερή ταχύτητα, 20 mm/min, εμβαπτίζει το υπόστρωμα κάθετα στο κολλοειδές διάλυμα και το κρατάει εκεί για ορισμένο χρόνο. Στην περίπτωση μας, η διάρκεια εμβάπτισης ήταν 60 δευτερόλεπτα. Τόσο η ταχύτητα εμβάπτισης, όσο και η διάρκεια, παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό του υμένιου σχετικά με το πάχος και τη μορφολογία του.

Στα δείγματα υφάσματος ενεργού άνθρακα, η εμβάπτιση δεν χρειάστηκε να γίνει με τεχνικό τρόπο, αφού η φύση του υποστρώματος δεν ευνοεί την ανάπτυξη συμπαγών και ομογενών υμενίων, παρά μόνο άμορφη επικάλυψη των ινών του υφάσματος και του χώρου ανάμεσα από αυτές. Η επίτευξη του προσδοκώμενου βάρους των υμενίων, απαιτήσε την επανάληψη της εμβάπτισης μία ή και δύο φορές. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έχει δώσει εξαιρετικές απεικονίσεις των δειγμάτων, που θα παρουσιαστούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Η διαδικασία ανάπτυξης υμενίων  $TiO_2$  ολοκληρώθηκε με τη **θερμική επεξεργασία** των δειγμάτων σε φούρνο, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 350°C, με ρυθμό 1°C/min και στη συνέχεια για 2 ώρες σταθερά στους 350°C.



# Κεφάλαιο 4

## Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων τόσο των διαδικασιών χαρακτηρισμού των υμενίων  $TiO_2$ , όσο και των πειραματικών διαδικασιών. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα γίνει σε τρία μέρη, ενώ στο επόμενο κεφάλαιο θα γίνει η σύνδεση μεταξύ τους. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υμενίων (XRD, SEM, AFM, Reflectometry), στο δεύτερο τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του methylene blue και στο τρίτο τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαινόλης.

Είναι σημαντικό να γίνει αρχικά, η παρουσίαση όλων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ούτως ώστε η ανάγνωση των αποτελεσμάτων να γίνει πιο εύκολη.

### 4.1 Παρουσίαση Δειγμάτων

Ο διαχωρισμός των δειγμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του methylene blue (Σχήμα 4.1), γίνεται σε σχέση με το υπόστρωμα και το κολλοειδές διάλυμα παραγωγής των υμενίων.

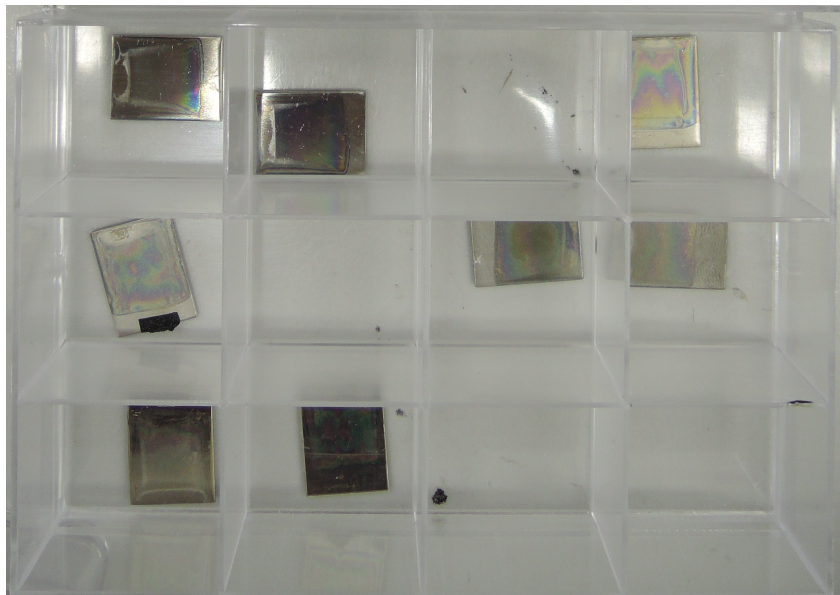
Τα μεταλλικά υποστρώματα, όπως ήδη έχει αναφερθεί, είναι δύο ειδών: ανοξείδωτου χάλυβα (Stainless Steel - SS) και οξειδομένου χάλυβα (SS-OX) που έχουν προέλθει από την θερμική επεξεργασία των πρώτων.

Αναφορικά με το διάλυμα παραγωγής, ο διαχωρισμός γίνεται ανάλογα με τα τέσσερα διαφορετικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν. Τα ονόματα αναφοράς κάθε διαλύματος είναι ως εξής:

1. ATO-STi-01 (63 g/L σε  $TiO_2$ )
2. ATO-STi-01-F15 (63 g/L σε  $TiO_2$ )
3. ATO-STi-02 (80 g/L σε  $TiO_2$ )

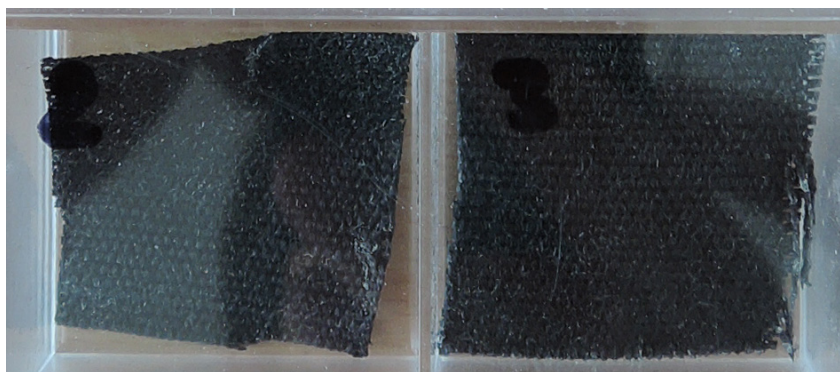
4. ATO-STi-02-F15 (80 g/L σε  $TiO_2$ )

Έτσι η ονομασία αναφοράς των δειγμάτων ακολούθησε την ίδια λογική, με το STi (Sol Titania) στην αρχή, 01 ή 02 που αναφέρεται στο διάλυμα παραγωγής στη συνέχεια, το F15 αν το διάλυμα περιέχει πολυμερές και τέλος τον αριθμό του δείγματος (πχ. **STiF15-02 SS**).



**Σχήμα 4.1:** Δείγματα από μεταλλικό υπόστρωμα

Για το πείραμα αποδόμησης της φαινόλης, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα υφάσματος ενεργού άνθρακα επιστρωμένα με  $TiO_2$ , που φαίνονται στην Εικόνα 4.2. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.6, η μελέτη στα πλαίσια αυτής της εργασίας, εστιάζεται μόνο στην ποσότητα του φωτοκαταλύτη που είναι επιστρωμένη πάνω στον ενεργό άνθρακα. Συνεπώς, τα δείγματα αυτά παρατηρήθηκαν μόνο με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).



**Σχήμα 4.2:** Δείγματα υφάσματος ενεργού άνθρακα

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υμενίων  $TiO_2$ 

Δείγμα	Υπόστρωμα	Μέγεθος κρυστάλλου (nm)	% Anatase	% Brookite	Τραχύτητα (nm)	Πάχος (nm)	Μάζα υμενίου(mg) (μία πλευρά)
STi01-01	SS	4.5	98	2	57.7	225	0.2975
STi01-02	SS	4.5	98	2	56.9	188	0.1950
STi01-07	SS-OX	4.4	93	7	105.6	196	0.2100
STi01F15-02	SS-OX	5.0	91	9	33.1	280	0.3125
STi02-01	SS	4.3	98	2	17.4	421	0.2475
STi02-03	SS-OX	4.3	98	2	99.4	188	0.1583
STi02F15-01	SS	5.0	96	4	24.7	376	0.4125
STi02F15-02	SS	4.5	96	4	24.7	368	0.5050
STi02F15-03	SS-OX	4.5	96	4	80.6	430	0.3750
STi02F15-05	SS-OX	4.5	96	4	80.6	406.5	0.3075

## 4.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υμενίων $TiO_2$ σε μεταλλικά υποστρώματα

Στην Παράγραφο 2.2 περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο κάθε μίας τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των φιλμ διοξειδίου του τιτανίου. Στην παρούσα ενότητα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού αναφορικά με την κρυσταλλική φάση, το κρυσταλλικό μέγεθος, το πάχος, την τραχύτητα και τη μάζα των υμενίων.

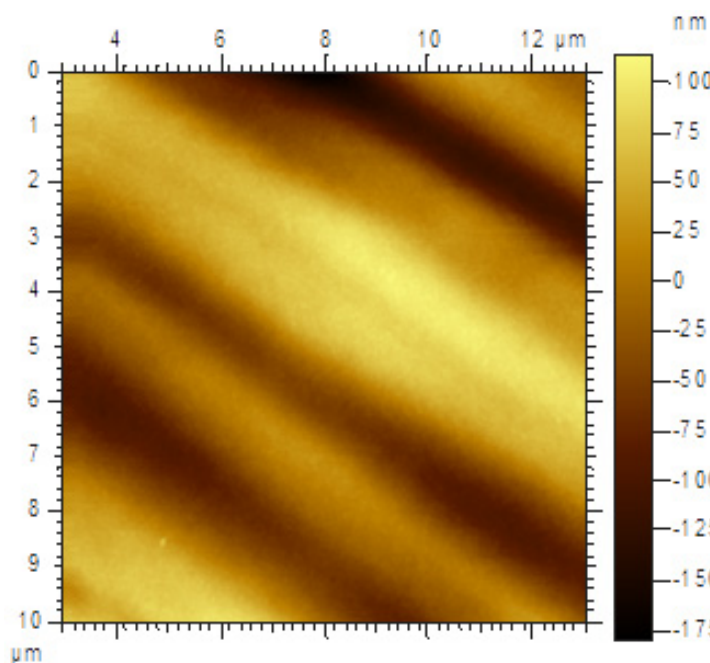
### 4.2.1 Αποτελέσματα XRD

Το κρυσταλλικό μέγεθος καθώς και η κρυσταλλική φάση των υμενίων, μετρήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε στο λογισμικό Fityk. Η πολύπλοκη διαδικασία της ταυτοποίησης των κορυφών του φάσματος, απαιτεί την ανάπτυξη μοντέλων στο λογισμικό, που προσεγγίζουν με βέλτιστο τρόπο τις πραγματικές τιμές των παραμέτρων. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1, τα υμένια αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από **ανατάση** (91 – 98%), ενώ το μέγεθος των κρυστάλλων είναι περίπου 4 – 5 nm.

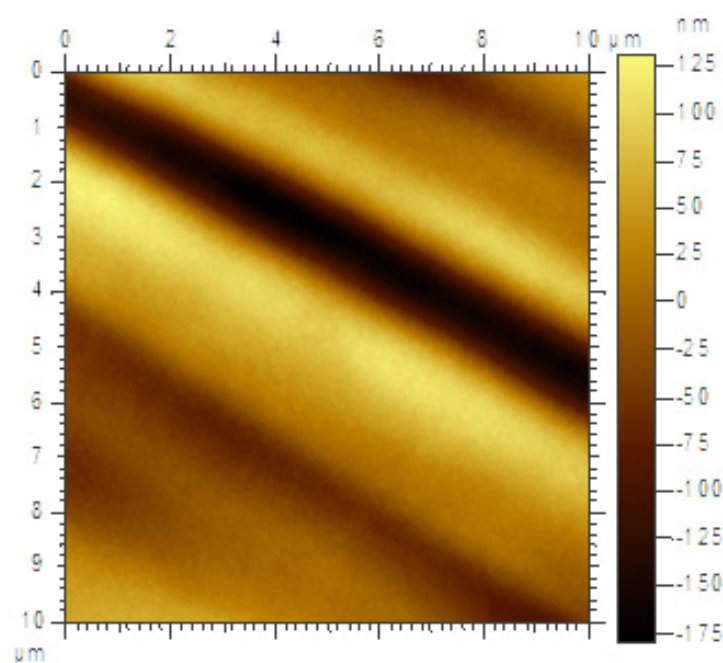
### 4.2.2 Αποτελέσματα AFM και SEM

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM), έδωσε απεικονίσεις της επιφάνειας των υμενίων, καθώς επίσης και την παράμετρο  $S_q$ , που αποτελεί δείκτη για το πόσο λεία ή τραχιά είναι μια επιφάνεια. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της  $S_q$ , τόσο πιο "άγρια" είναι η επιφάνεια.

Πιο αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις της επιφάνειας μπορούν να χαρακτηριστούν αυτές των  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  συγκριτικά με τις αντίστοιχες εμβαδού  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ . Για το λόγο αυτό η παράμετρος  $S_q$  υπολογίστηκε από τις απεικονίσεις  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . Ο υπολογισμός της τελικής τιμής της παραμέτρου  $S_q$ , έγινε ως ο μέσος όρος των τιμών όλων των σαρώσεων, που πραγματοποιήθηκαν με το μικροσκόπιο. Οι Εικόνες 4.3 - 4.4 είναι δύο από τις πολλές παρατηρήσεις που έγιναν στο μικροσκόπιο AFM στο κάθε δείγμα -εδώ το δείγμα *STi01-02 SS*.



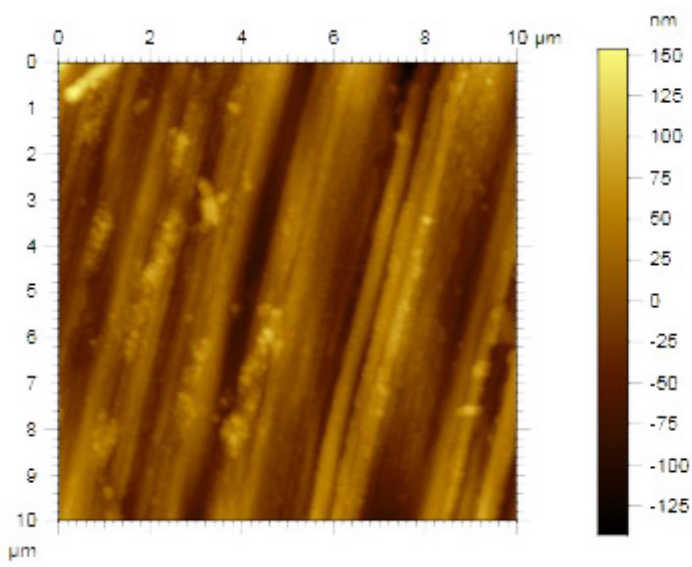
**Σχήμα 4.3:** AFM απεικόνιση,  $S_q = 57.9 \text{ nm}$



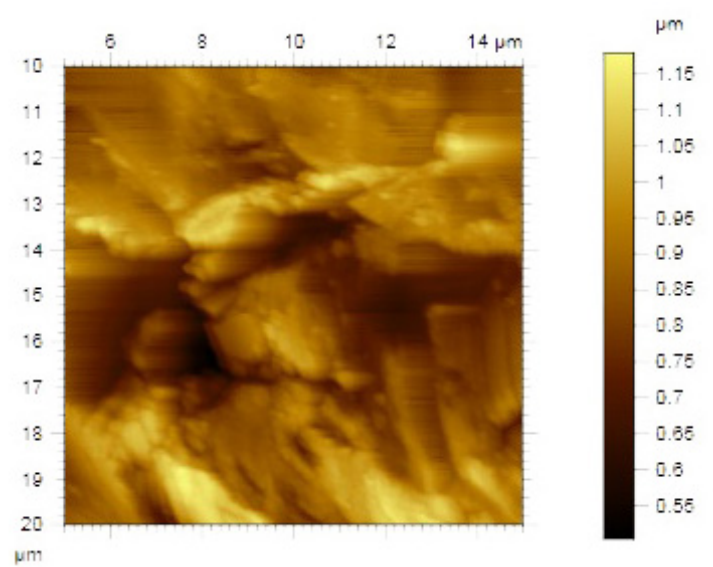
**Σχήμα 4.4:** AFM απεικόνιση,  $S_q = 66.3 \text{ nm}$

Για τον επαρκή σχολιασμό των αποτελεσμάτων σχετικά με την μορφολογία των υμενίων, είναι χρήσιμο και απαραίτητο να μελετηθεί η κατάσταση της επιφάνειας πριν την επίστρωση. Η τραχύτητα της επιφάνειας μετρήθηκε τόσο για τα υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα (Εικόνα 4.5) όσο και για τα οξειδωμένα (Εικόνα 4.6), με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που μετρήθηκε η παράμετρος  $S_q$  για τα υμένια  $TiO_2$ .

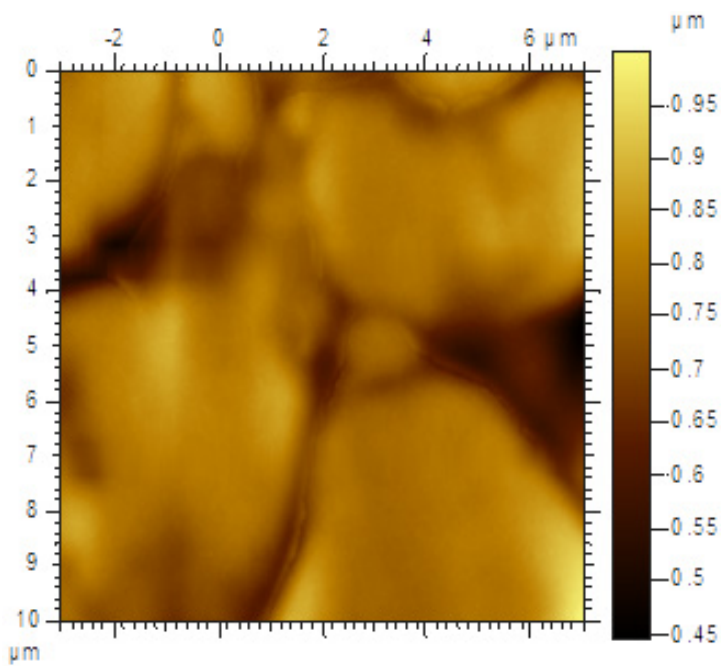
Απεικονίσεις της επιφάνειας των υμενίων πραγματοποιήθηκαν και με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM). Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων του AFM και SEM, μέσω σύγκρισης των δύο εικόνων. Όπως φαίνεται στις Εικόνες 4.7, 4.8 και 4.9, 4.10, οι απεικονίσεις AFM και SEM είναι όμοιες.



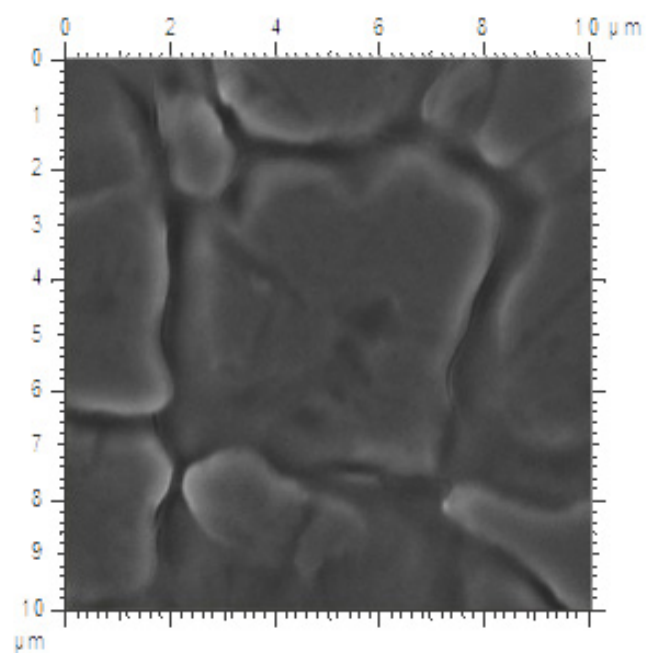
Σχήμα 4.5: AFM απεικόνιση SS,  $S_q = 33.7 \text{ nm}$



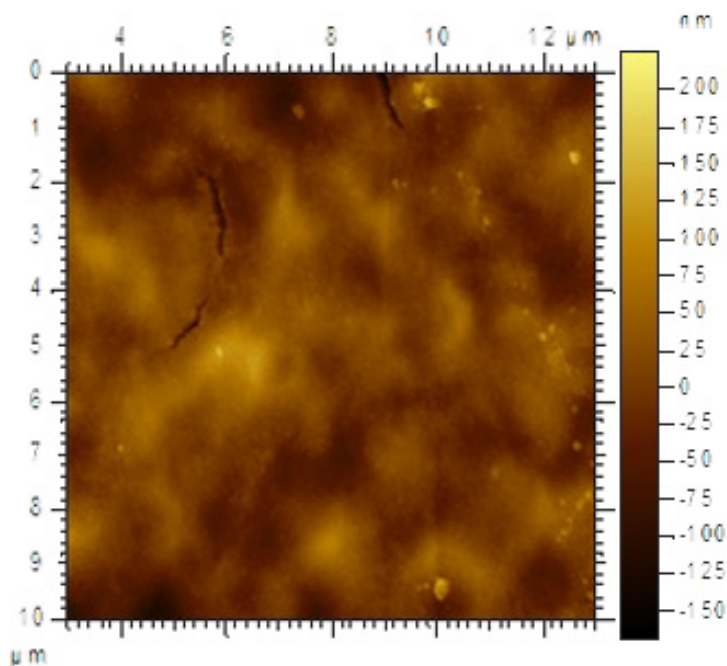
Σχήμα 4.6: AFM απεικόνιση OX-S,  $S_q = 106 \text{ nm}$



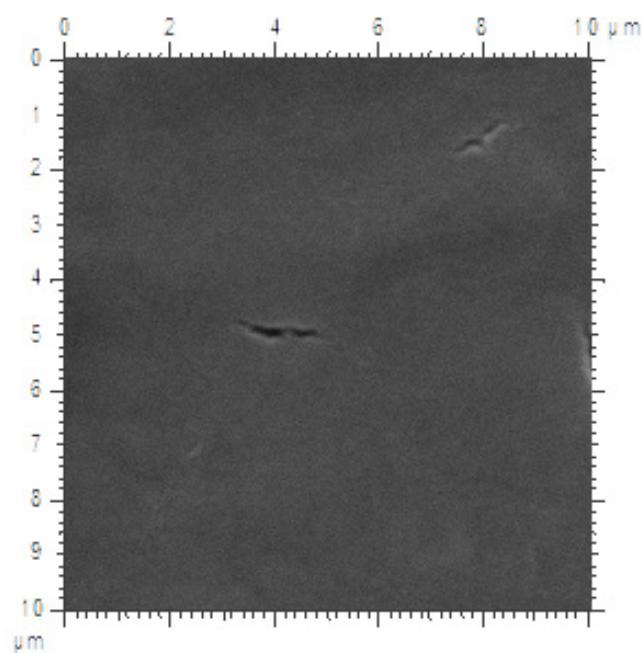
Σχήμα 4.7: AFM απεικόνιση STi01-04



Σχήμα 4.8: SEM απεικόνιση STi01-04



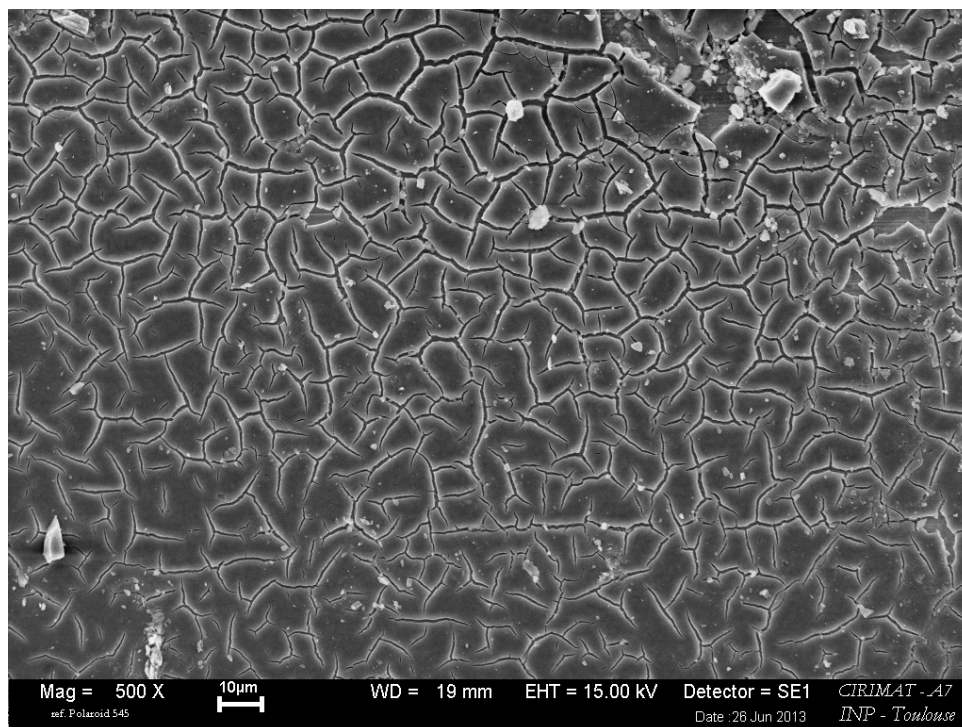
Σχήμα 4.9: AFM απεικόνιση STi01F15-01



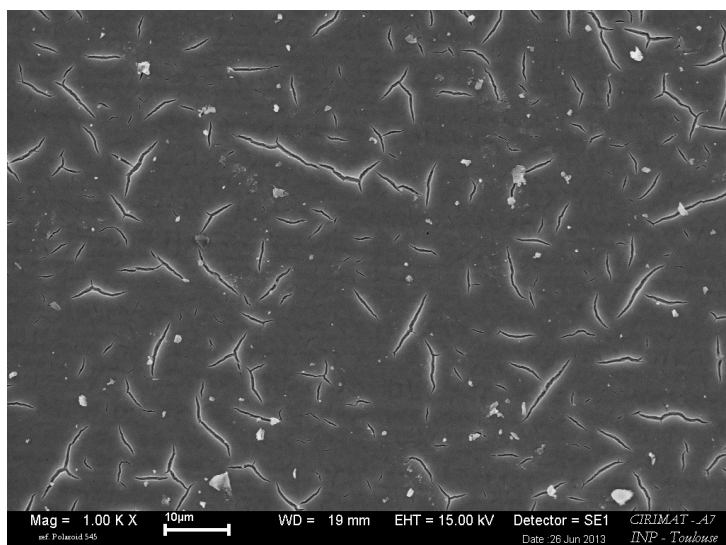
Σχήμα 4.10: SEM απεικόνιση STi01F15-01

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) δίνει την δυνατότητα για σάρωση μεγαλύτερης επιφάνειας, συγκριτικά με την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Με αυτόν τον τρόπο αποκτάται πιο γενική εικόνα για την μορφολογία των επιφανειών. Οι απεικονίσεις δείχνουν σχετικά συμπαγή και ομοιογενή υμένια  $TiO_2$ , με εξαίρεση το κατώτερο μέρος του δείγματος, το οποίο παρουσιάζει έντονες ρωγμές έως και απουσία επίστρωσης. Αυτό συνέβη επειδή το σημείο αυτό του δείγματος, που επιστρώθηκε τελευταίο (κατά την διαδικασία dip-coating), λόγω κάθετης κίνησης είχε μεγάλη συσσώρευση υγρού και τελικά μετά από την θερμική επεξεργασία σχημάτισε ρωγμές που σε κάποια σημεία οδήγησαν σε απώλεια του υμενίου (Εικόνα 4.11).

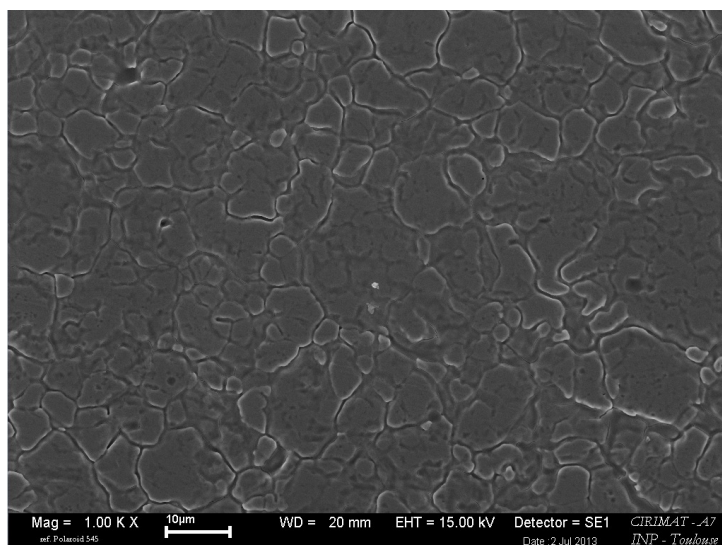
Αξιοσημείωτη, επίσης, είναι εμφάνιση ρηγμάτων στο κύριο μέρος των υμενίων παρασκευασμένων από κολλοειδή διαλύματα που περιέχουν πολυμερές (Pluronic F15), σε αντίθεση με τα υμένια που προέρχονται από τα "μητρικά" κολλοειδή που δεν περιέχουν την ουσία *Pluronic F15* (Εικόνες 4.12, 4.13).



**Σχήμα 4.11:** Ρωγμές υμενίου  $TiO_2$  στο κάτω μέρος του δείγματος από απεικόνιση SEM



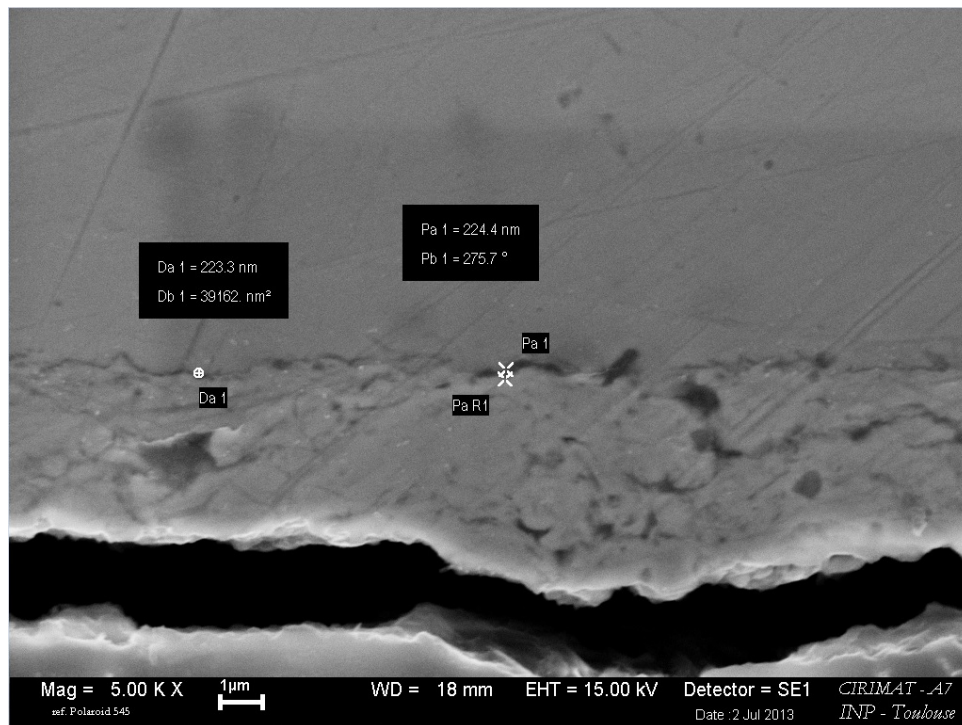
**Σχήμα 4.12:** SEM απεικόνιση STi02F15-01 SS



**Σχήμα 4.13:** SEM απεικόνιση STi01-04 SS

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, το SEM χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας ανακλαστικότητας (reflectometry). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, πέρα από την οπτική παρατήρηση και τις πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας, μπορεί να δώσει πληροφορίες και για τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος. Με αυτόν, κυρίως, τον τρόπο εντοπίστηκε και μετρήθηκε το πάχος των υμενίων  $TiO_2$ .

Όπως είναι προφανές από την Εικόνα 4.14, η μέτρηση του πάχους με το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης, είναι μια δύσκολη διαδικασία, αφού το πάχος του υμενίου είναι πολύ μικρό (τάξη μεγέθους νανομέτρων) και συνεπώς διακρίνεται δύσκολα ανάμεσα στο υπόστρωμα και τις επιστρώσεις της διαδικασίας προετοιμασίας που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.2.4. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ανακλαστικότητας κρίνονται αξιόπιστα, αφού τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών είναι ίδιας τάξης μεγέθους, όπως επιβεβαιώθηκε και από την παρατήρηση των τομών των δειγμάτων με SEM.

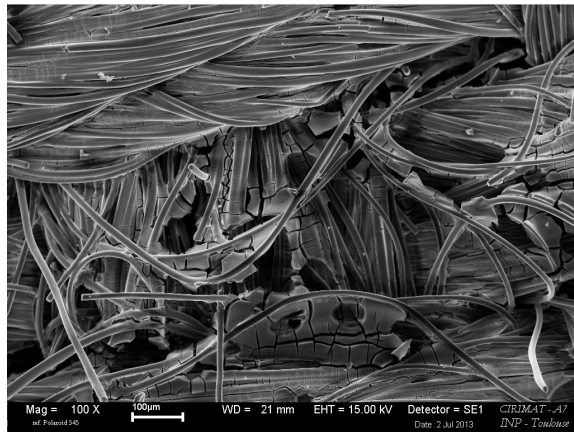


Σχήμα 4.14: Πάχος υμενίου  $TiO_2$  από παρατήρηση με SEM - STi01-06 SS-OX

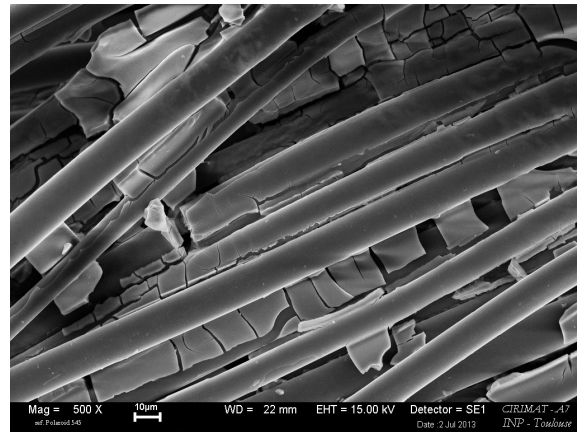
### Δειγματα από ύφασμα Ενεργού Άνθρακα

Το ενδιαφέρον της παρατήρησης των δειγμάτων αυτών, εστιάζεται στον τρόπο με τον οποίο έχει γίνει η επικάλυψη των ινών του υφάσματος. Επί της ουσίας, επειδή το συνολικό βάρος του  $TiO_2$  έπρεπε να είναι μεγάλο σε σχέση με το συνολικό βάρος (πάνω από 10%), το  $TiO_2$  καλύπτει τόσο τις είνες όσο και κάποιο από τον χώρο μεταξύ αυτών. Οι Εικόνες 4.15α'-4.15στ' είναι ενδεικτικές.

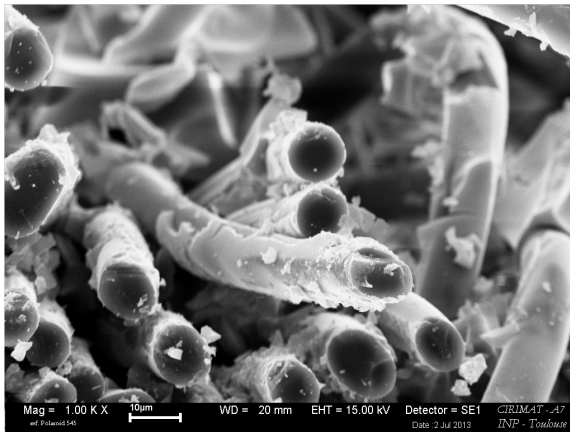




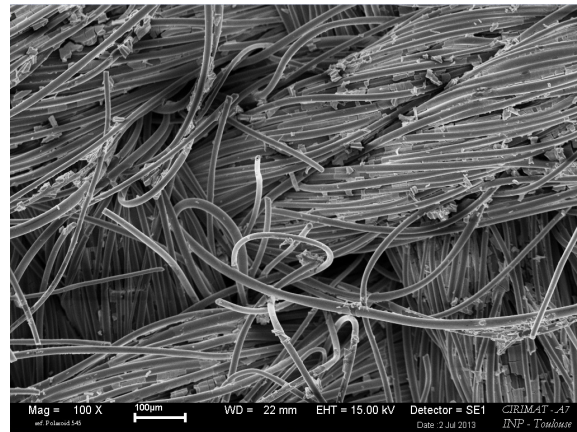
(α')



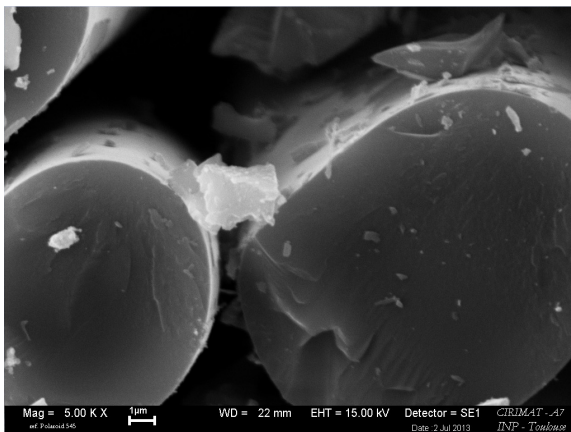
(β')



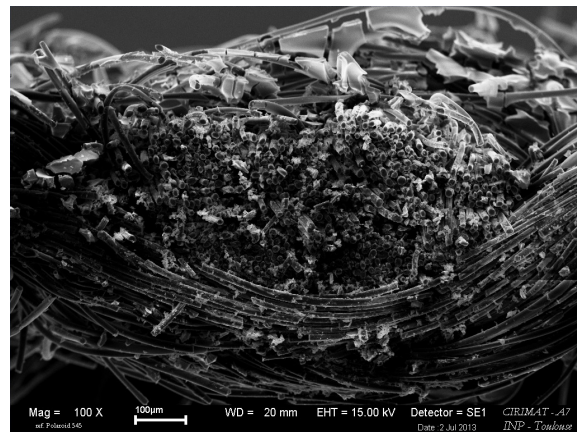
(γ')



(δ')



(ε')

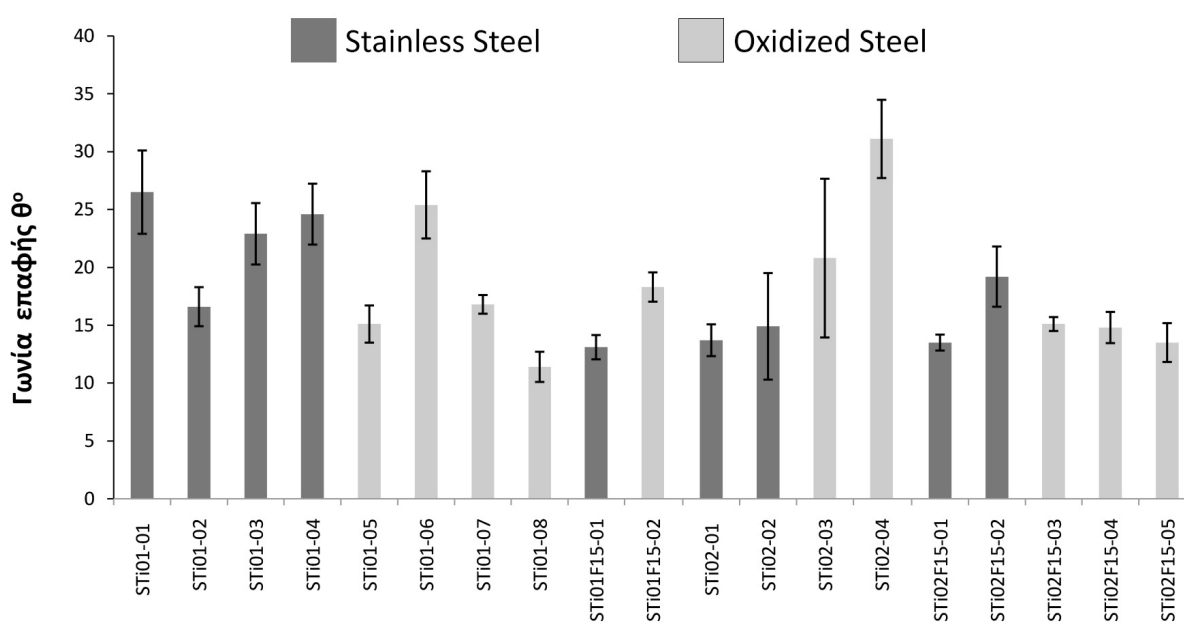


(στ')

Σχήμα 4.15: SEM εικόνες της επικάλυψης  $TiO_2$  σε ύφασμα ενεργού άνθρακα

### 4.2.3 Αποτελέσματα μέτρησης γωνίας επαφής - Διαβρεχτότητα υποστρωμάτων

Στο σχήμα 4.16 παρουσιάζονται οι γωνίες επαφής των επιφανειών των υποστρωμάτων, που έγιναν για να γίνει η επιλογή των κατάλληλων για επίστρωση. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, όσο πιο μικρή είναι η γωνία επαφής, τόσο πιο εύκολα το υγρό απλώνεται στην επιφάνεια. Επίσης, οι μετρήσεις αυτές ίσως να παίζουν σημαντικό ρόλο στην επεξήγηση των χαρακτηριστικών των υμενίων, που επιστρώθηκαν σε αυτά τα υποστρώματα με την τεχνική sol-gel.



Σχήμα 4.16: Γωνία επαφής επιφανειών μεταλλικών υποστρωμάτων

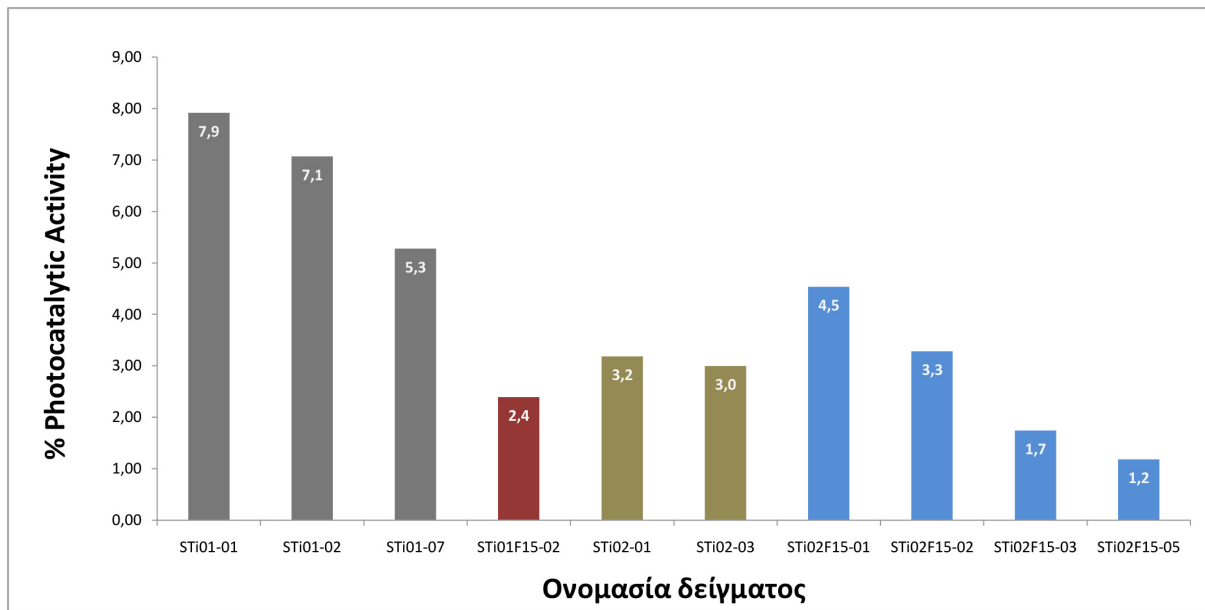
### 4.3 Αποτελέσματα αποδόμησης methylene blue

Η φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων  $TiO_2$  στην αποδόμηση του methylene blue, υπολογίστηκε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.1. Ο πίνακας 4.2 περιέχει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του πειράματος. Η αντίδραση περιγράφεται είτε συνολικά σε επι τοις εκατό % ποσοστό αποδόμησης του ρύπου για κάθε δείγμα, είτε σε % ανά μονάδα μάζας  $TiO_2$  κάθε δείγματος.

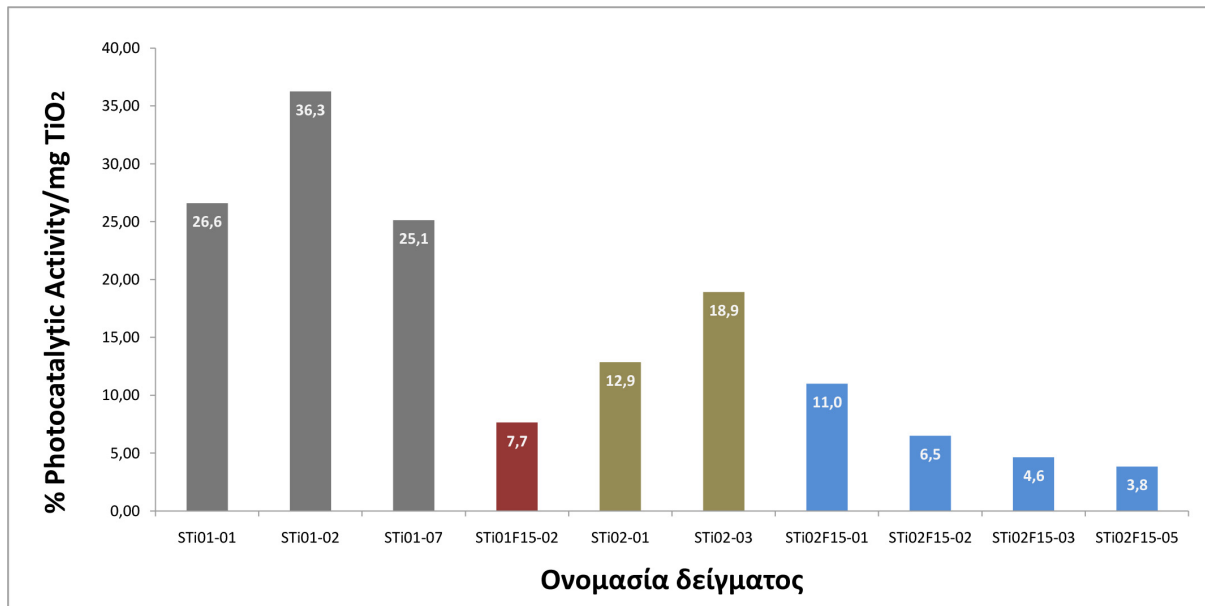
**Πίνακας 4.2:** Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης methylene blue

Δείγμα	Υπόστρωμα	Sol	% PC activity	% PC activity /mg	Μάζα υμενίου(mg)
<b>STi01-01</b>	Stainless steel	ATO-STi-01	<b>8</b>	<b>26,6</b>	0,2975
<b>STi01-02</b>	Stainless steel	ATO-STi-01	<b>7</b>	<b>36,3</b>	0,1950
<b>STi01-07</b>	Oxidized steel	ATO-STi-01	<b>5</b>	<b>25,1</b>	0,2100
<b>STi01F15-02</b>	Oxidized steel	ATO-STi-01-F15	<b>2</b>	<b>7,7</b>	0,3125
<b>STi02-01</b>	Stainless steel	ATO-STi-02	<b>3</b>	<b>12,9</b>	0,2475
<b>STi02-03</b>	Oxidized steel	ATO-STi-02	<b>3</b>	<b>18,9</b>	0,1583
<b>STi02F15-01</b>	Stainless steel	ATO-STi-02-F15	<b>5</b>	<b>11,0</b>	0,4125
<b>STi02F15-02</b>	Stainless steel	ATO-STi-02-F15	<b>3</b>	<b>6,5</b>	0,5050
<b>STi02F15-03</b>	Oxidized steel	ATO-STi-02-F16	<b>2</b>	<b>4,6</b>	0,3750
<b>STi02F15-05</b>	Oxidized steel	ATO-STi-02-F17	<b>1</b>	<b>3,8</b>	0,3075

Τα διαγράμματα 4.17 και 4.18 προσφέρονται για γρήγορα συμπεράσματα και συγκρίσεις. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του methylene blue κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (1 – 8%), ενώ για την ανά μονάδα μάζας  $TiO_2$  φωτοκαταλυτική δράση τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις (2 – 36% /mg  $TiO_2$ ). Στο κεφάλαιο 5, γίνεται εκτενής ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων για πιο ασφαλή και συγκεκριμένα συμπεράσματα.



Σχήμα 4.17: % Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων  $TiO_2$  σε μεταλλικά υποστρώματα



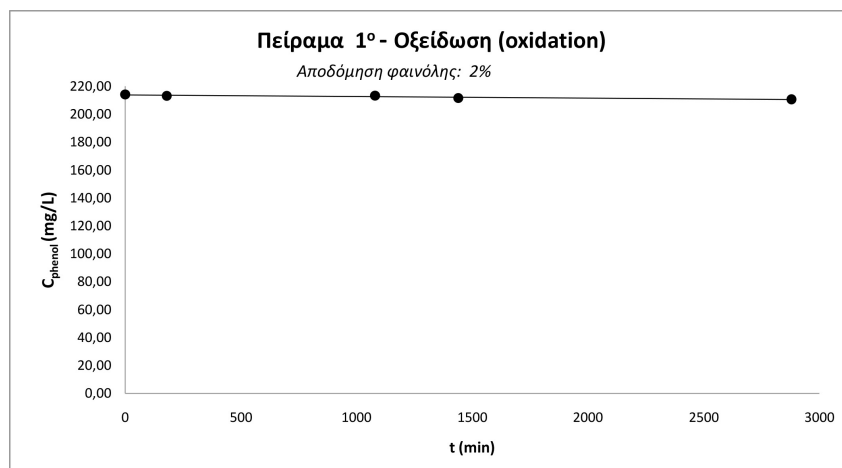
Σχήμα 4.18: % Φωτοκαταλυτική δράση ανά μονάδα μάζας υμενίων  $TiO_2$  σε μεταλλικά υποστρώματα

## 4.4 Αποτελέσματα αποδόμησης φαινόλης

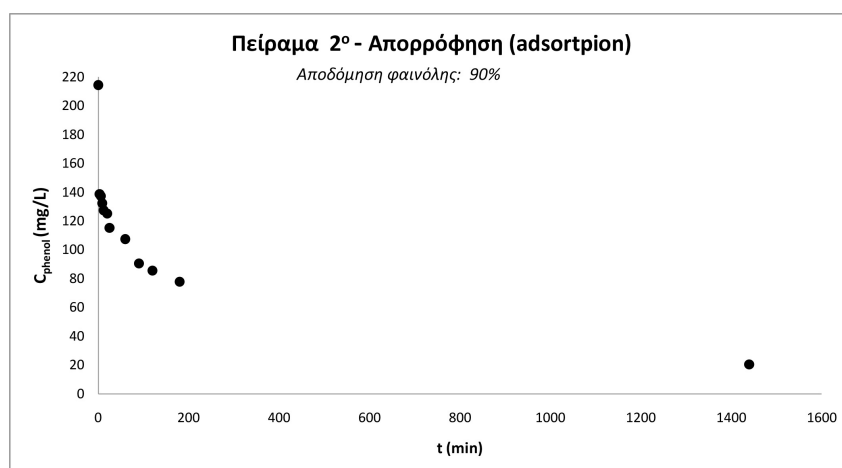
Στην φωτοαποδόμηση της φαινόλης από σύνθετο υλικό ενεργού άνθρακα -  $TiO_2$ , τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν **μόνο** το στάδιο της απορρόφησης. Τα αποτελέσματα του σταδίου της οξείδωσης δεν είναι δυνατό να παρουσιαστούν, αφού η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στην HPLC, ήταν λανθασμένη. Για τον λόγο αυτό θα γίνει απλή περιγραφή των αναμενόμενων αποτελεσμάτων οξείδωσης από άλλη εργασία.

Όπως είναι προφανές, δεν μπορεί να γίνει κανένας σχολιασμός πάνω στα πειραματικά αποτελέσματα της διαδικασίας, ούτε εξαγωγή συμπερασμάτων.

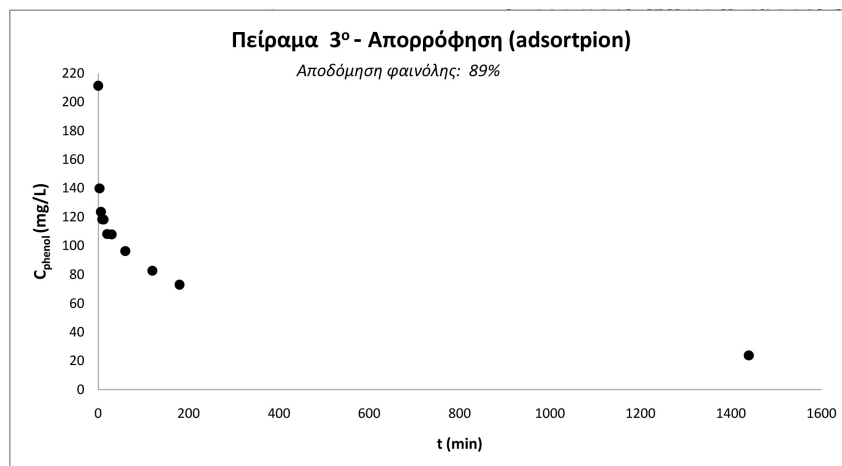
Οι συνθήκες των πειραμάτων που διεξήχθησαν σχετικά με την αποδόμηση της φαινόλης, περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 2.1. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για κάθε πείραμα, παρουσιάζονται στα επόμενα διαγράμματα (Σχήματα 4.19,4.20,4.21 και 4.22).



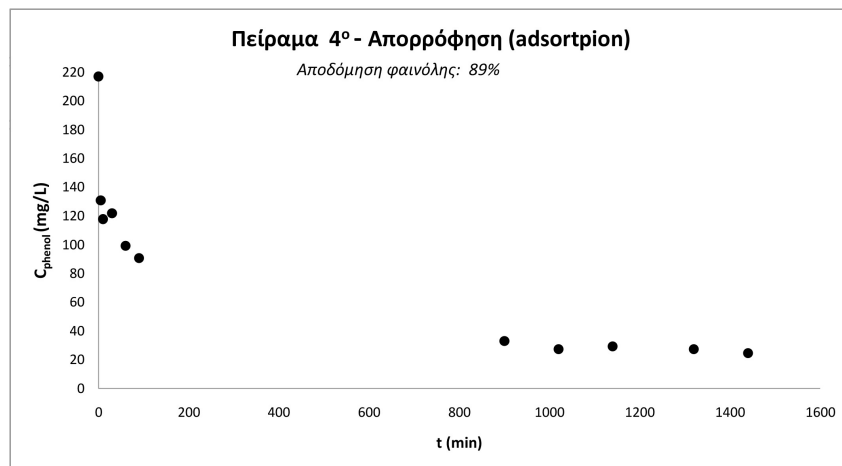
Σχήμα 4.19: Οξείδωση φαινόλης από UV ακτινοβολία - Πείραμα 1°



Σχήμα 4.20: Απορρόφηση φαινόλης από Ενεργό άνθρακα - Πείραμα 2°



Σχήμα 4.21: Απορρόφηση φαινόλης από AC/TiO<sub>2</sub> - Πείραμα 3<sup>ο</sup>



Σχήμα 4.22: Απορρόφηση φαινόλης από AC/TiO<sub>2</sub> - Πείραμα 4<sup>ο</sup>

Ο σχολιασμός που μπορεί να γίνει με βάση τα διαγράμματα 4.19-4.22, αφορά την σταθερή απορρόφηση της φαινόλης από το υφάσμα του ενεργού άνθρακα. Όπως φαίνεται, η επικάλυψη του υφάσματος από TiO<sub>2</sub>, δεν επηρεάζει το ποσοστό απορρόφησης της φαινόλης από τον ενεργό άνθρακα. Αυτό είναι ένα πολύ χρήσιμο συμπέρασμα για μελλοντικές έρευνες, που θα ασχοληθούν με την επίστρωση υφάσματος ενεργού άνθρακα με την τεχνική sol-gel. Τέλος, όπως ήταν αναμενόμενο, η φαινόλη χωρίς την παρουσία ενεργού άνθρακα και TiO<sub>2</sub>, πρακτικά δεν οξειδώνεται (2%) κατά την διάρκεια της φωτόλυσης με UV ακτινοβολία (Σχήμα 4.19).

## Κεφάλαιο 5

### Συζήτηση αποτελεσμάτων

### Συμπεράσματα

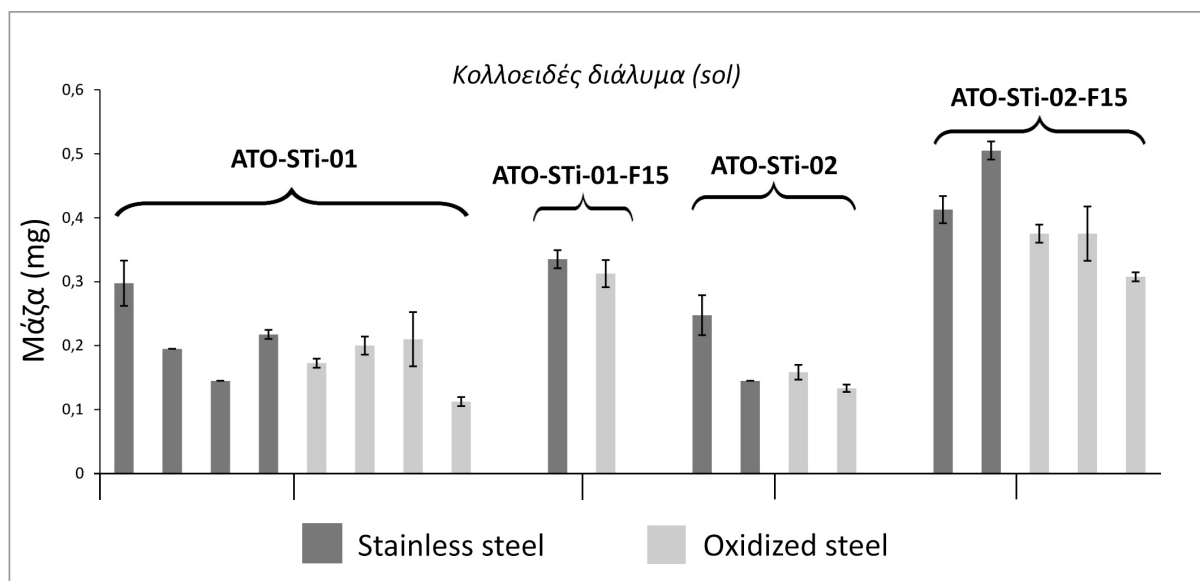
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια να αναδειχθεί η σύνδεση που μπορεί να υπάρξει ανάμεσα στις παραμέτρους παρασκευής των φωτοκαταλυτών, τα χαρακτηριστικά τους και τις ιδιότητές τους. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4, ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων αφορά μόνο αυτά που σχετίζονται με την πειραματική διαδικασία αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου.

Οι παράμετροι παρασκευής αναφέρονται στην συγκέντρωση  $TiO_2$  (concentration) του κολλοειδούς διαλύματος (sol), στην παρουσία ή μη πολυμερούς (pluronic F15) σε αυτό και στο είδος του υποστρώματος (substrate). Τα χαρακτηριστικά των υμενίων είναι το πάχος (thickness), η μάζα (mass), η τραχύτητα της επιφάνειας (roughness), η γωνία επαφής (contact angle), η κρυσταλλική φάση (crystallinity), το κρυσταλλικό μέγεθος (crystallite size) και η μορφολογία (morphology). Η ιδιότητα των υμενίων που εξετάζεται, όπως ήδη έχει γίνει προφανές, είναι η φωτοκαταλυτική τους δράση.

#### 5.1 Παράμετροι παρασκευής και χαρακτηριστικά

##### 5.1.1 Επίδραση του κολλοειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στην μάζα των υμενίων

Το σχήμα 5.1 περιγράφει την επίδραση του κολλοειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στην μάζα των υμενίων. Τα δείγματα ομαδοποιούνται ανά κολλοειδές διάλυμα παραγωγής (ATO-STi-01, ATO-STi-02 κλπ.) και διακρίνονται ανάλογα με το είδος του υποστρώματος (διαφορετικό χρώμα). Συνεπώς, μπορούμε να συγκρίνουμε δείγματα κατασκευασμένα από ίδια διαλύματα σε διαφορετικό είδος υποστρώματος και δείγματα σε ίδιο είδος υποστρώματος από διαφορετικά διαλύματα.



**Σχήμα 5.1:** Μάζα υμενίων ανά είδος υποστρώματος και διαλύματος παραγωγής

Απομονώνοντας τα δείγματα που είναι παρασκευασμένα από το ίδιο κολλοειδές διάλυμα (πχ. ATO-STi-02-F15), παρατηρείται ότι γενικά τα υποστρώματα ανοξειδωτού σιδήρου (σκουρό γκρι χρώμα), ευνοούν την ανάπτυξη βαρύτερων υμενίων σε σχέση με τα αντίστοιχα οξειδωμένου σιδήρου (ανοιχτό γκρι χρώμα). Το γεγονός όμως, ότι το εύρος των τιμών του βάρους είναι μικρής τάξης (0.1 – 0.3 mg), και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις μπάρες σφάλματος, οι διαφορές των τιμών δεν κρίνονται σημαντικές.

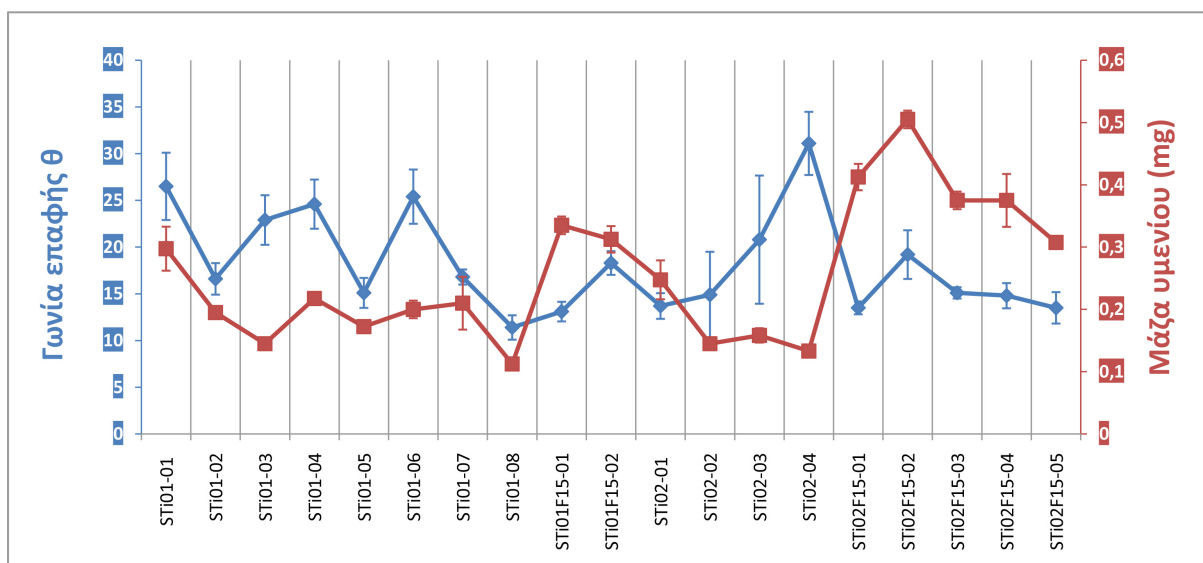
Αναφορικά με την παρουσία ή μη πολυμερών στα κολλοειδή διαλύματα, η επίδραση είναι πιο εμφανής. Η μάζα των υμενίων που παρασκευάστηκαν από κολλοειδή διαλύματα με πολυμερές Pluronic F15, είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα υμένια που παρασκευάστηκαν από τα αρχικά κολλοειδή (που δεν περιέχουν πολυμερές). Η εξήγηση του γεγονότος αυτού μπορεί να εντοπιστεί στην εμφανή διαφορά του ιζώδους των διαλυμάτων. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το ιζώδες του κολλοειδούς διαλύματος, τόσο πιο παχιά υμένια παρασκευάζονται [35].

Με σημείο αναφοράς την συγκέντρωση των κολλοειδών σε  $TiO_2$  και κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρασκευής, δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για την επίδρασή της στην μάζα των υμενίων. Από το σχήμα 5.1, συγκρίνοντας τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από τα διαλύματα ATO-STi-01 και ATO-STi-02, φαίνεται ότι η διαφορά στην μάζα των υμενίων είναι αμελητέα. Από την άλλη μεριά, συγκρίνοντας τα δείγματα που προέρχονται από τα διαλύματα ATO-STi-01-F15 και ATO-STi-02-F15, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το διάλυμα με μεγαλύτερη συγκέντρωση  $TiO_2$ , φτιάχνει βαρύτερα υμένια.



### Σχέση μάζας υμενίων και διαβρεκτικότητας υποστρωμάτων

Το σχήμα 5.2 δείχνει τη σχέση ανάμεσα στην επιφανειακή ενέργεια των υποστρωμάτων (μέσω της γωνίας επαφής) και της μάζας των υμενίων  $TiO_2$ . Παρόλο που δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο προφανές συμπέρασμα, γενικά φαίνεται ότι υψηλές τιμές γωνίας επαφής των υποστρωμάτων, οδηγούν σε χαμηλά βάρη υμενίων και το αντίστροφο. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αφού όταν η γωνία επαφής είναι μεγάλη, το υγρό δεν "απλώνεται" εύκολα στην επιφάνεια και άρα η ανάπτυξη υμενίων με την τεχνική sol-gel, δίνει ελαφρύτερες επιστρώσεις.

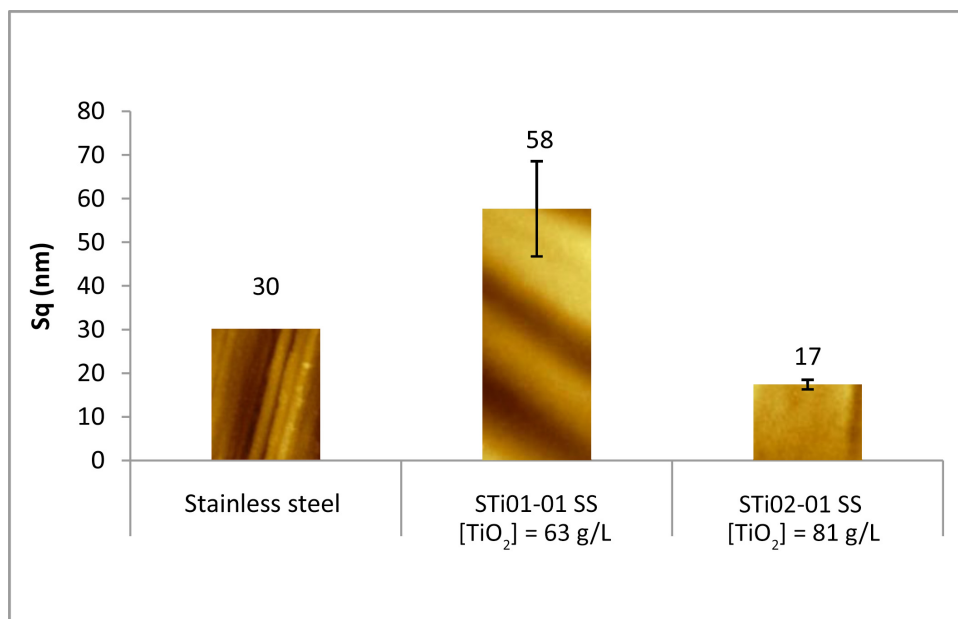


Σχήμα 5.2: Σχέση μάζας υμενίων και διαβρεκτικότητας υποστρωμάτων

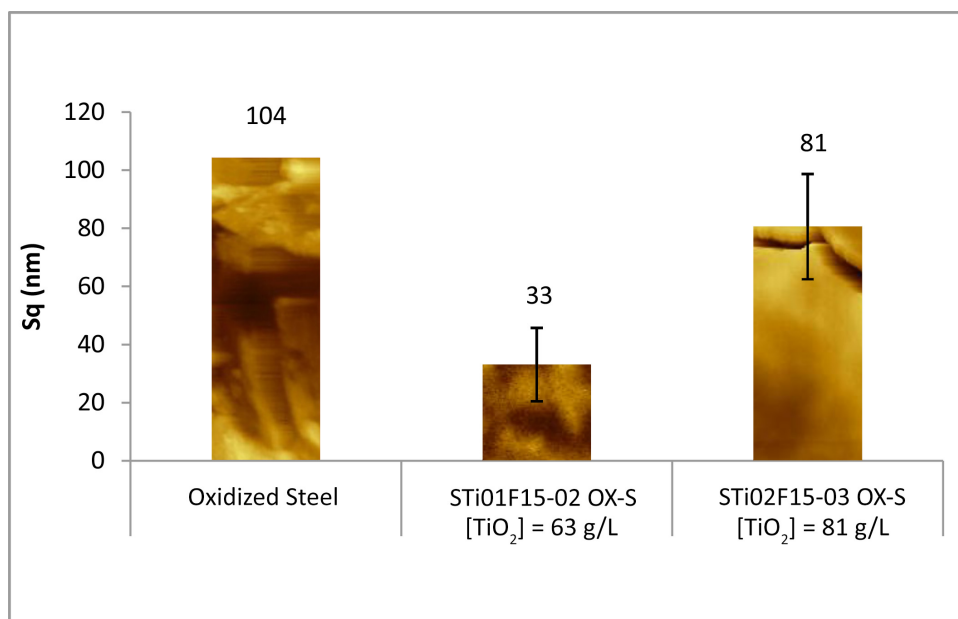
#### 5.1.2 Επίδραση του κolloειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στην τραχύτητα της επιφάνειας των υμενίων

Το σχήμα 5.3 δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης  $TiO_2$  του διαλύματος, στην τραχύτητα της επιφάνειας των υμενίων σε μεταλλικό υπόστρωμα ανοξειδωτού σιδήρου. Οι μπάρες του σχήματος έχουν ως γέμισμα τις απεικονίσεις του AFM (οι οποίες δίνουν και την τιμή του  $S_q$ ) για ευκολότερη σύγκριση. Η αρχική τιμή  $S_q$  του υποστρώματος ανοξειδωτού σιδήρου είναι περίπου  $30nm$ . Η επίστρωση με το πιο αραιό sol ( $63 g/L$ ), οδηγεί σε πιο τραχιά επιφάνεια, ενώ το sol με συγκέντρωση  $81 g/L$  μειώνει την αρχική τραχύτητα που έχει το υπόστρωμα.

Όπως είναι προφανές, σε υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα, η αύξηση της συγκέντρωσης του  $TiO_2$  του κolloειδούς διαλύματος, έχει σαν αποτέλεσμα πιο λείες επιφάνειες υμενίων  $TiO_2$ .



**Σχήμα 5.3:** Συγκέντρωση [TiO<sub>2</sub>] και τραχύτητα επιφανειών (S<sub>q</sub>) σε Stainless steel

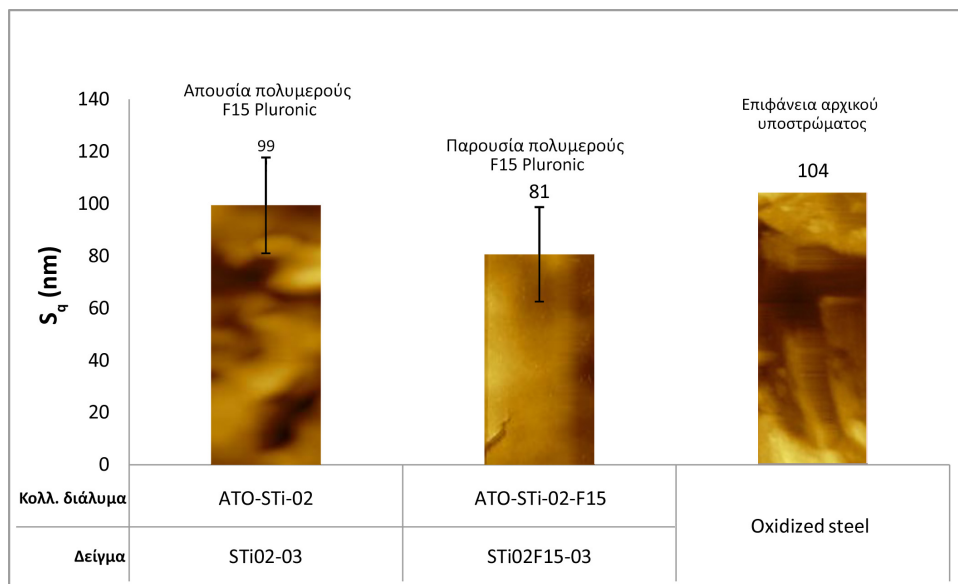


**Σχήμα 5.4:** Συγκέντρωση [TiO<sub>2</sub>] και τραχύτητα επιφανειών (S<sub>q</sub>) σε Oxidized steel

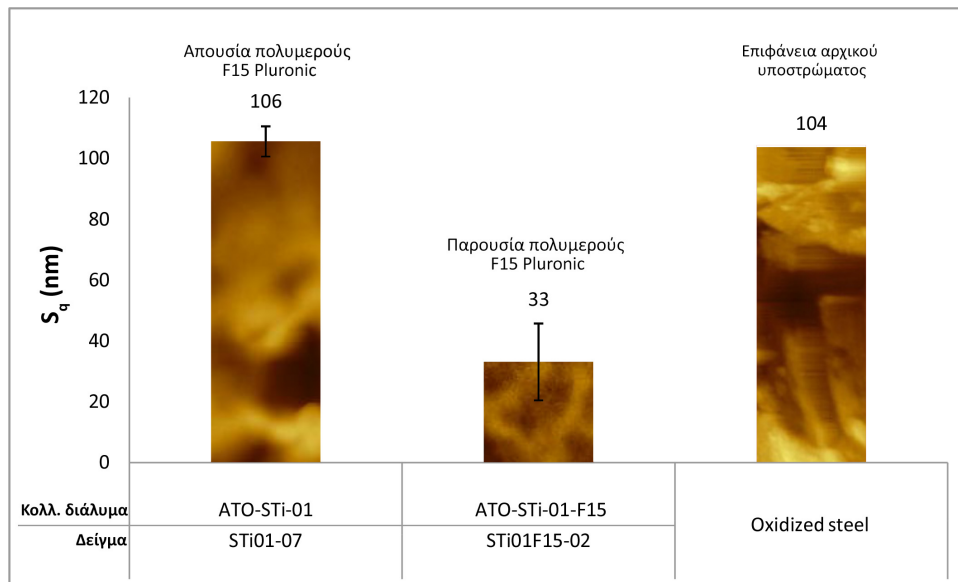
Η αντίστοιχη σύγκριση αναφορικά με την [TiO<sub>2</sub>] για υποστρώματα οξειδωμένου χάλυβα, περιγράφεται στο σχήμα 5.4. Η αρχική τιμή S<sub>q</sub> του υποστρώματος είναι στα 104 nm, σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή για τα ανοξειδωτά υποστρώματα. Η επίστρωση με την τεχνική sol-gel δημιουργεί υμένια TiO<sub>2</sub> με χαμηλότερη τιμή S<sub>q</sub>. Σε αυτή την περίπτωση, το πιο αραιό sol (63 g/L) φτιάχνει πιο λεία φιλμ σε σύγκριση με το πυκνότερο (81 g/L).

Η παρουσία ή μη πολυμερούς στο κολλοειδές διάλυμα, επιδρά στην μορφολογία της επιφάνειας.

νειας των παραγόμενων υμενίων αναφορικά με την τραχύτητα. Για αυτή την μελέτη γίνεται σύγκριση τριών διαφορετικών ζευγών δειγμάτων, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.5, 5.6 και 5.7.

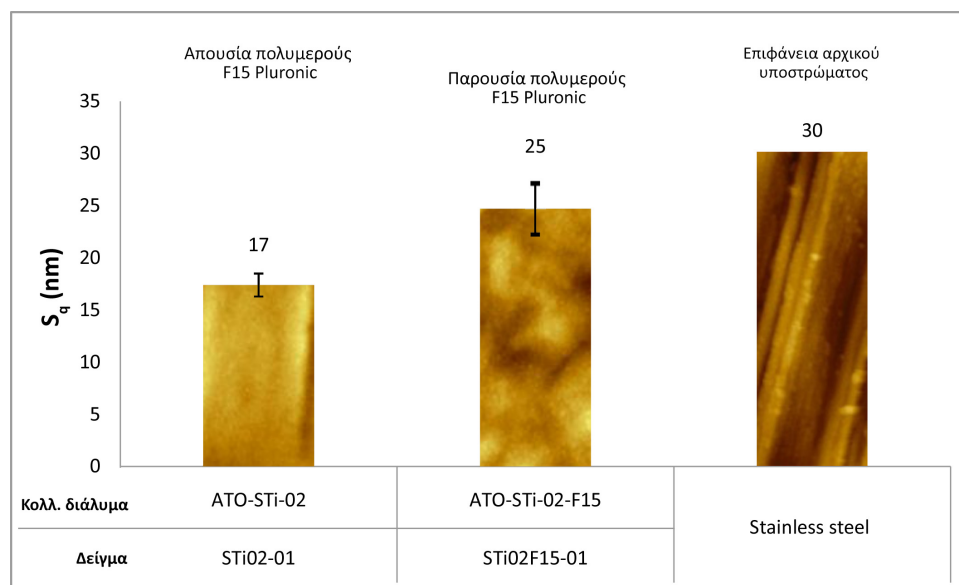


Σχήμα 5.5: Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi02-03 και STi02F15-03



Σχήμα 5.6: Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi01-07 και STi01F15-02

Στην πρώτη περίπτωση (σχήμα 5.5), τα υμένια είναι παρασκευασμένα από sol συγκέντρωσης 81 g/L  $TiO_2$  σε υποστρώματα οξειδωμένου σιδήρου. Όπως φαίνεται η επίδραση της παρουσίας πολυμερούς στο κολλοειδές διάλυμα είναι αμελητέα. Η τιμή της  $S_q$  στο υπόστρωμα είναι περίπου 104nm ενώ οι επιστρώσεις έχουν περίπου ίδια τραχύτητα.

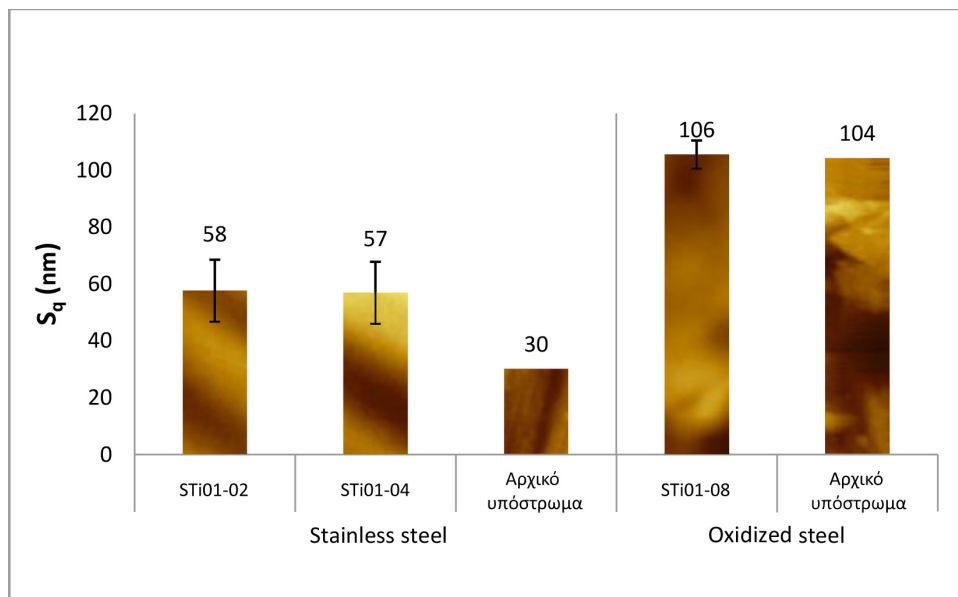


Σχήμα 5.7: Σύγκριση τραχύτητας υμενίων STi02-01 και STi02F15-01

Στην δεύτερη περίπτωση (σχήμα 5.6), όπου τα υμένια είναι παρασκευασμένα από το πιο αραιό διάλυμα ( $63 \text{ g/L}$ ), η παρουσία πολυμερούς επιδρά σημαντικά στην τραχύτητα της επιφάνειας του φιλμ. Η επιφάνεια του φιλμ γίνεται πιο λεία όταν υπάρχει πολυμερές στο μητρικό κολλοειδές, ενώ με απουσία του, το φιλμ πρακτικά "παίρνει" την τραχύτητα που έχει και το υπόστρωμα.

Στην τρίτη περίπτωση (σχήμα 5.7), τα φιλμ  $TiO_2$  είναι παρασκευασμένα από το διάλυμα με συγκέντρωση  $81 \text{ g/L}$  σε υποστρώματα ανοξείδωτου χάλυβα. Η παρουσία ή μη πολυμερούς στο κολλοειδές διάλυμα, πρακτικά, δεν επιδρά στην τραχύτητα των υμενίων, παρόλο που υπάρχει διαφορά στην τιμή  $S_q$  που θεωρείται αμελητέα.

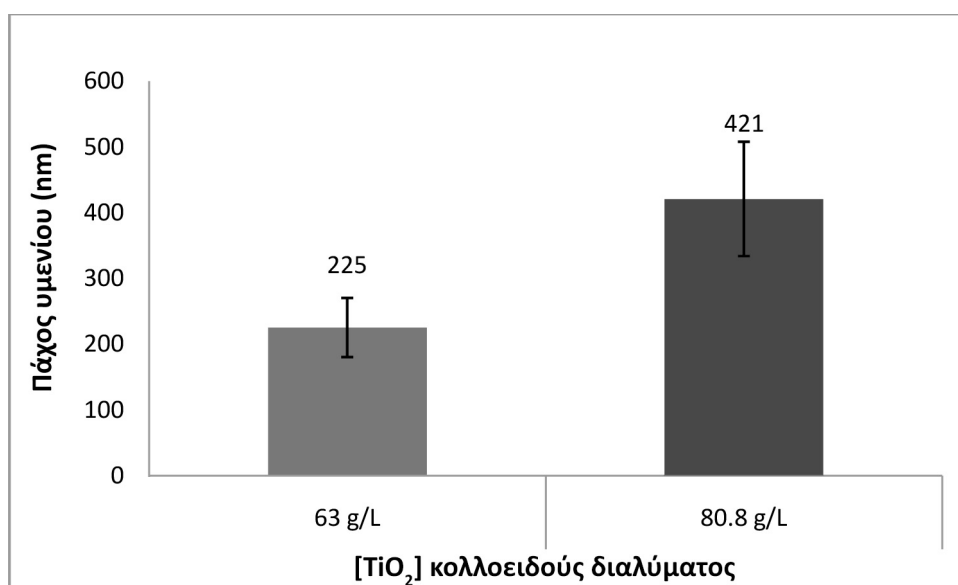
Αναφορικά με τον ρόλο του υποστρώματος στην διαμόρφωση της τραχύτητας των υμενίων τιτανίας, φαίνεται να έχει σχέση με την αρχική τραχύτητα των υποστρωμάτων. Το σχήμα 5.8 συγκρίνει δείγματα που έχουν φτιαχτεί με το ίδιο κολλοειδές διάλυμα αλλά σε διαφορετικά υποστρώματα. Η τιμή  $S_q$  των υμενίων είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή του υποστρώματος, χαμηλή τραχύτητα για τα υποστρώματα του ανοξείδωτου χάλυβα (τα οποία είναι λειασμένα) και υψηλή τραχύτητα για τα οξειδωμένα (τα οποία δεν υπέστησαν λείανση).



Σχήμα 5.8: Επίδραση υποστρώματος στην τραχύτητα των υμενίων  $TiO_2$

### 5.1.3 Επίδραση του κολλοειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στο πάχος των υμενίων

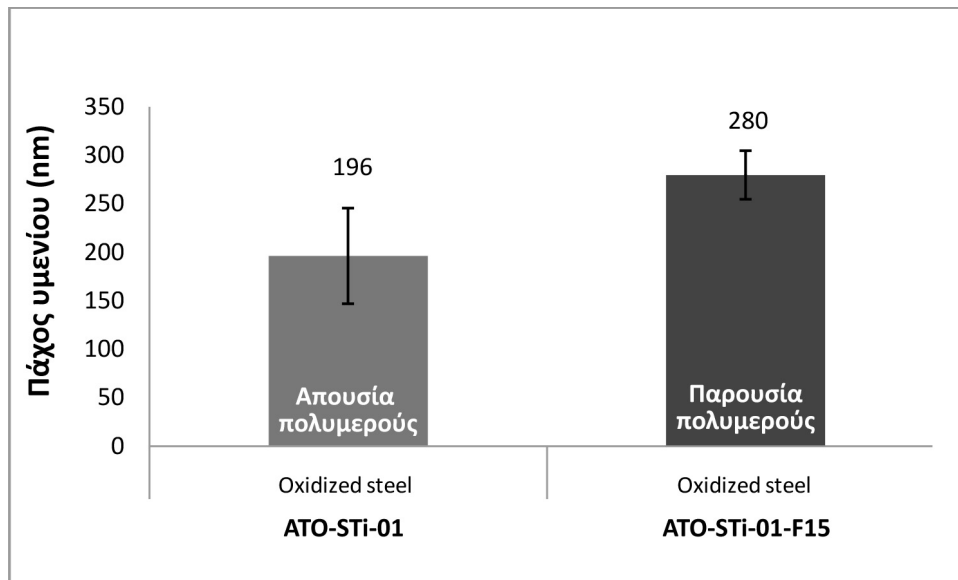
Η συγκέντρωση του  $TiO_2$  στο κολλοειδές διάλυμα που παρασκευάζει τα υμένια είναι ένας κομβικός παράγοντας, όταν αναφέρεται σε πάχη της τάξης μεγέθους νανομέτρων (Σχήμα 5.9). Υπό τις ίδιες συνθήκες παρασκευής, το διάλυμα με μεγαλύτερη τιμή  $[TiO_2]$  βοηθά στην ανάπτυξη φιλμ μεγαλύτερου πάχους παρόλο που η διαφορά αυτή φαίνεται πολύ μικρή.



Σχήμα 5.9:  $[TiO_2]$  και πάχος υμενίων

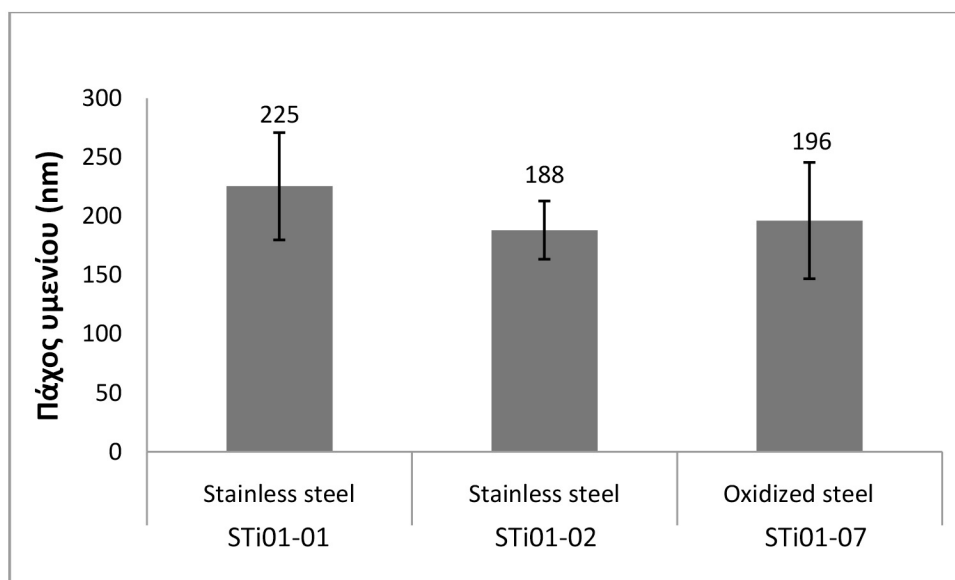
Η παρουσία πολυμερούς ίσως να οδηγεί στην ανάπτυξη ελαφρώς παχύτερων υμενίων χω-

ρίς η διαφορά αυτή να θεωρείται σημαντική. Στο σχήμα 5.10 όπου φαίνονται και οι μπάρες σφάλματος, φαίνεται η αμελητέα επίδραση του πολυμερούς στον καθορισμό του πάχους των υμενίων.



Σχήμα 5.10: Σχέση πολυμερούς και πάχους υμενίων

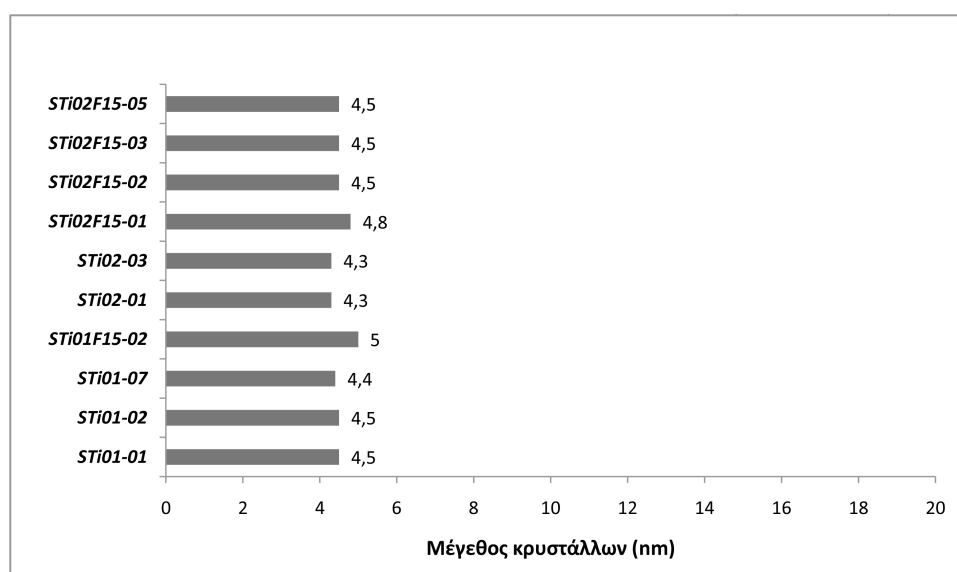
Τα τρία δείγματα του σχήματος 5.11, είναι παρασκευασμένα από το ίδιο κολλοειδές διάλυμα (ATO-STi-01) χωρίς πολυμερές. Όπως είναι προφανές το είδος του υποστρώματος δεν επιδρά στο πάχος των υμενίων τιτανίας όταν αυτά αναπτύσσονται με την τεχνική sol-gel.



Σχήμα 5.11: Σχέση υποστρώματος και πάχους υμενίων

#### 5.1.4 Επίδραση του κολλοειδούς διαλύματος και του υποστρώματος στο μέγεθος κρυστάλλων $TiO_2$ των υμενίων

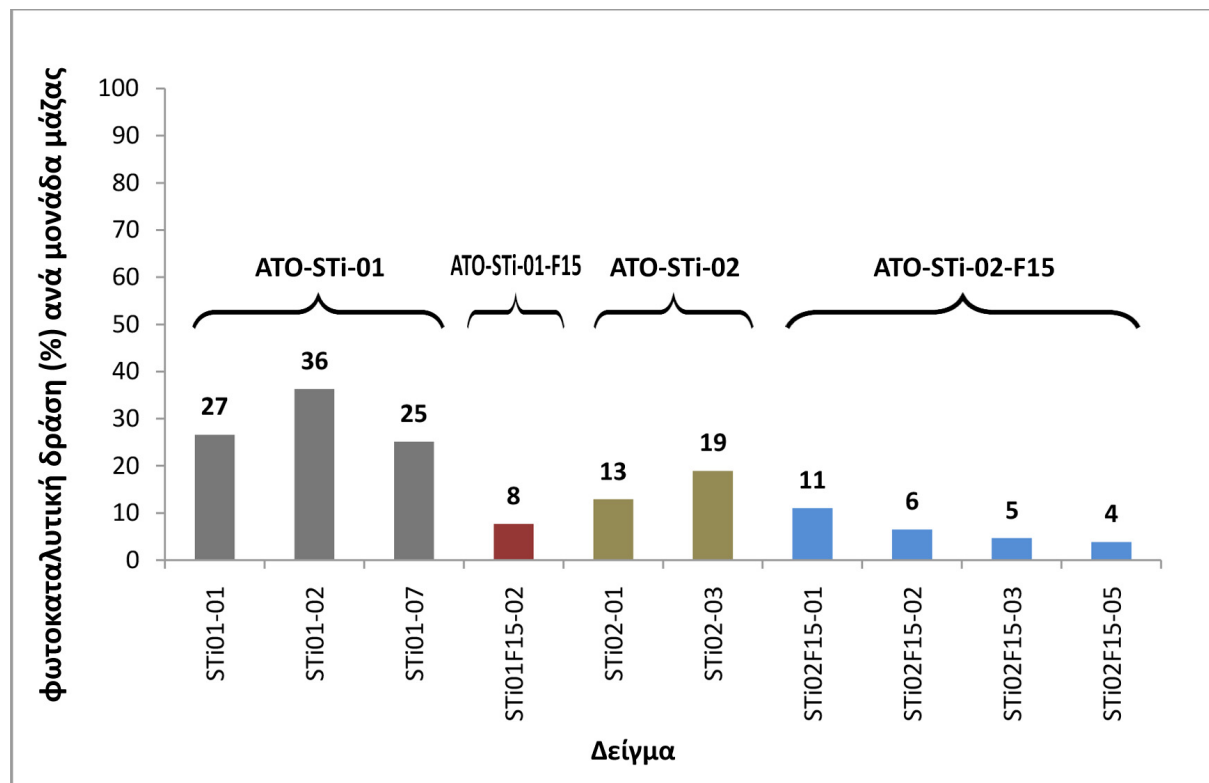
Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για τα φιλμ  $TiO_2$ , δίνουν τιμές από 4.3 nm έως 5 nm (Σχήμα 5.12). Το εύρος των τιμών αυτών είναι πολύ μικρό και η τάξη μεγέθους επίσης. Συνεπώς, η διαφορά μεγέθους των κρυστάλλων θεωρείται αμελητέα. Κατ' επέκταση οι παράμετροι παρασκευής των υμενίων (κολλοειδές διάλυμα και υπόστρωμα) δεν επιδρούν στον σχηματισμό μεγαλύτερων ή μικρότερων κρυστάλλων. Το μέγεθος των κρυστάλλων, πιθανά, να εξαρτάται μόνο από την θερμική επεξεργασία των υμενίων, τόσο σχετικά με την θερμοκρασία όσο και με την χρονική διάρκεια.



Σχήμα 5.12: Μέγεθος κρυστάλλων υμενίων  $TiO_2$

## 5.2 Παράμετροι παρασκευής και φωτοκαταλυτική δράση

### 5.2.1 Επίδραση συγκέντρωσης $TiO_2$ στην φωτοκαταλυτική δράση των φιλμ



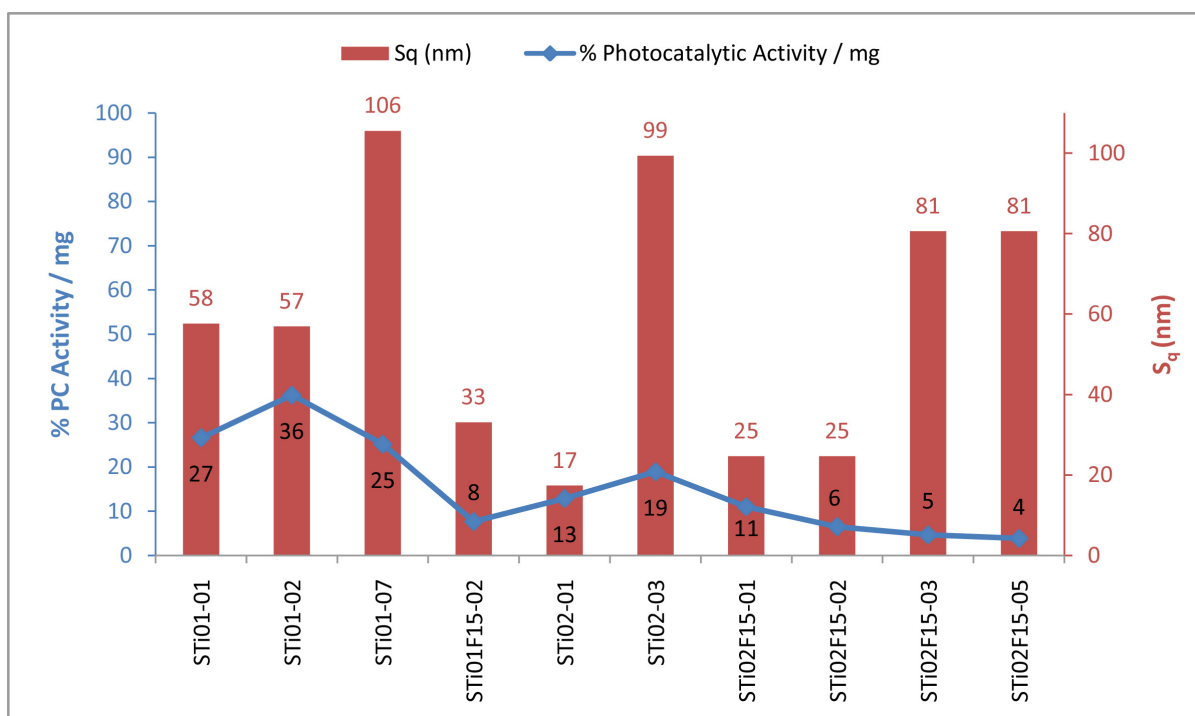
**Σχήμα 5.13:** Φωτοκαταλυτική δράση υμενίων  $TiO_2$  ανά μονάδα μάζας

Το σχήμα 5.13 δείχνει την επί τοις εκατό (%) φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων διοξειδίου του τιτανίου ανά μονάδα μάζας ( $mg$ ), σε μεταλλικά υποστρώματα. Γενικά, συγκρίνοντας τα φιλμ που έχουν παρασκευαστεί από τα κολλοειδή διαλύματα χωρίς πολυμερές (ATO-STi-01 και ATO-STi-02), εξάγεται το συμπέρασμα ότι, *πιο αραιά διαλύματα παρασκευάζουν πιο αποτελεσματικά υμένια  $TiO_2$  για φωτοκαταλυτικές διαδικασίες*. Από την άλλη μεριά, συγκρίνοντας φιλμ που έχουν παρασκευαστεί με πολυμερικά κολλοειδή (ATO-STi-01-F15 και ATO-STi-02-F15), δεν μπορεί να προκύψει το ίδιο συμπέρασμα αφού η φωτοκαταλυτική δράση είναι περίπου η ίδια.

Είναι ενδιαφέρον να εξεταστεί η επίδραση της τραχύτητας των υμενίων στην φωτοκαταλυτική δράση τους. Για το λόγο αυτό κατασκευάζεται το διάγραμμα (Σχήμα 5.14) στο οποίο εμφανίζονται τόσο η τραχύτητα όσο και η φωτοκαταλυτική δράση ανά μονάδα μάζας των υμενίων. Στην πραγματικότητα, δεν είναι εύκολο να εξαχθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα αναφορικά με την σχέση των δύο παραμέτρων. Οι διακυμάνσεις στην τραχύτητα των επιφανειών των υμενίων, δεν ακολουθούνται από αντίστοιχες μεταβολές στην φωτοκαταλυτική δράση.

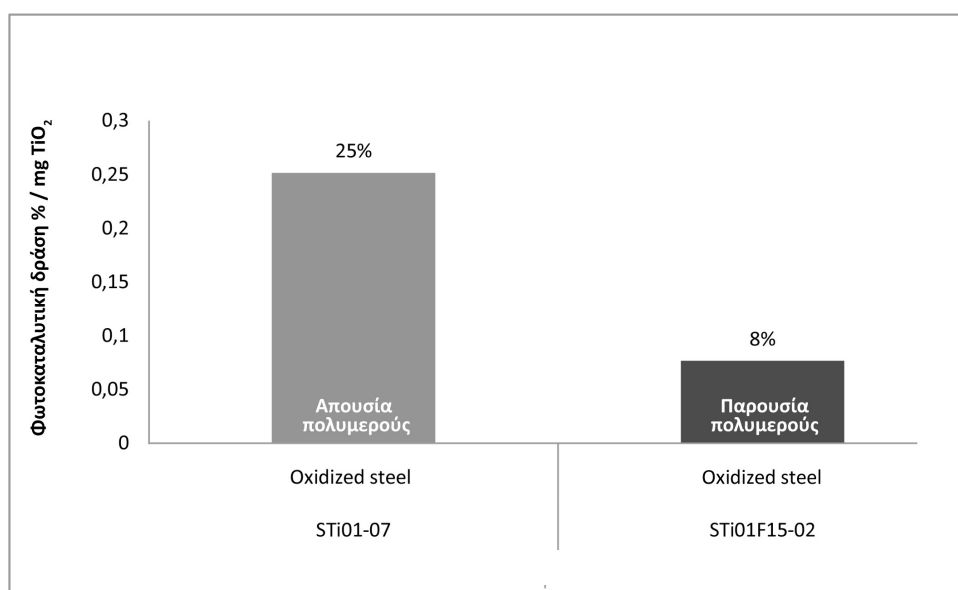


Με βάση το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η αύξηση της τραχύτητας των υμενίων δεν βελτιώνει την φωτοκαταλυτική ικανότητά τους.



Σχήμα 5.14: Τραχύτητα και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων  $TiO_2$  ανά μονάδα μάζας

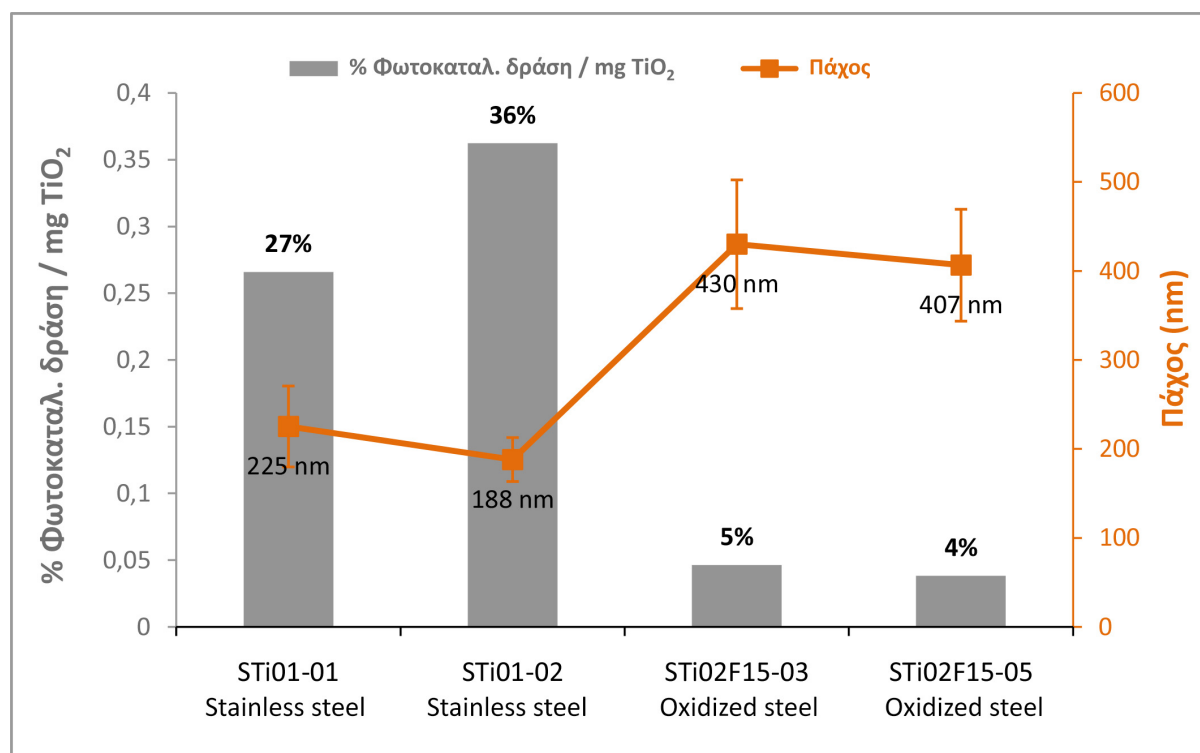
### 5.2.2 Επίδραση πολυμερούς (Pluronic F15) στην φωτοκαταλυτική δράση των φιλμ



Σχήμα 5.15: Παρουσία πολυμερούς και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων  $TiO_2$

Στο σχήμα 5.15 φαίνεται η αρνητική επίδραση του πολυμερούς στην φωτοκαταλυτική ικανότητα των υμενίων διοξειδίου του τιτανίου. Η παρουσία πολυμερούς στο κολλοειδές διάλυμα παραγωγής, έχει σαν αποτέλεσμα τα υμένια να έχουν χαμηλές αποδόσεις στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του methylene blue, παρόλο που πολυμερές δεν υπάρχει στο φιλμ αφού έχει απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Οι πόροι που δημιουργεί το συγκεκριμένο πολυμερές στο φιλμ κατά την απομάκρυνσή του, φαίνεται να μην ευνοούν την διάχυση των μορίων του methylene blue και άρα μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Η σύγκριση του πάχους των υμενίων με την φωτοκαταλυτική δράση περιγράφεται στο διάγραμμα του σχήματος 5.16. Σε συνέχεια του προηγούμενου σχολίου, φαίνεται ότι τα φιλμ, που είναι φτιαγμένα από πολυμερικό διάλυμα, είναι παχύτερα και έχουν φωτοκαταλυτικά χαμηλότερες αποδόσεις.

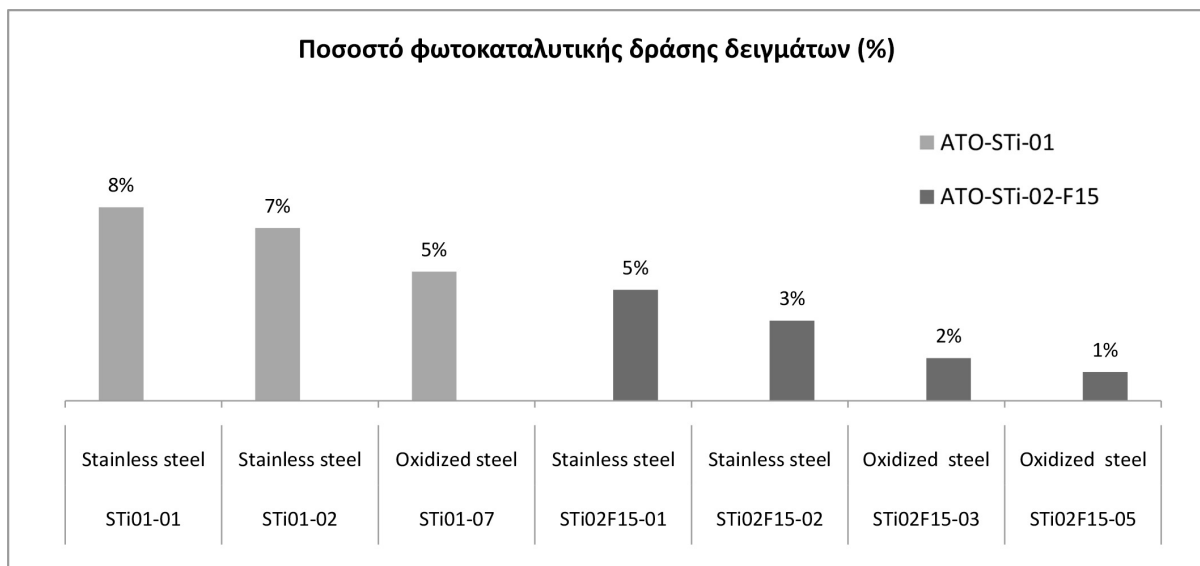


Σχήμα 5.16: Πάχος και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων TiO<sub>2</sub> ανά μονάδα μάζας

### 5.2.3 Επίδραση υποστρώματος στην φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων

Στο σχήμα 5.17 απεικονίζονται διαγραμματικά οι αποδόσεις των υμενίων συνολικά ανεξάρτητα από τη μάζα τους. Αυτό γίνεται για να είναι πιο συγκεκριμένος ο ρόλος που ίσως παίζει το υπόστρωμα στην φωτοκαταλυτική ικανότητα των φιλμ. Παρόλο που οι διαφορές των

αποδόσεων φαντάζουν μηδαμινές, τα ανοξειδωτα υποστρώματα ευνοούν ελαφρώς περισσότερο την δράση των υμενίων φωτοκαταλυτικά, σε σύγκριση με τα οξειδωμένα. Βέβαια, είναι προφανές, ότι η φωτοκαταλυτική δράση αναφέρεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στην ικανότητα των υμενίων  $TiO_2$  να φωτοκαταλύουν αντιδράσεις, παρά στο είδος του μεταλλικού υποστρώματος.



**Σχήμα 5.17:** Υπόστρωμα και φωτοκαταλυτική δράση υμενίων  $TiO_2$

### 5.3 Μελλοντική εργασία

Η τεχνική ανάπτυξης υμενίων  $TiO_2$  με την τεχνική sol-gel, που μελετάται στην παρούσα εργασία, μπορεί να αποτελέσει βάση για μελλοντικές έρευνες σχετικές με την φωτοκατάλυση. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υμενίων και η επίδραση τους στην φωτοκαταλυτική δράση τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση με αντίστοιχα φιλμ διοξειδίου του τιτανίου που έχουν παρασκευαστεί με άλλες τεχνικές.

Για παράδειγμα, λεπτά φιλμ τιτανίας μπορούν να κατασκευαστούν και με την τεχνική απόθεσης οργανομετάλλικών ατμών (MOCVD). Η σύγκριση τους με τα αντίστοιχα που έχουν κατασκευαστεί, όπως στην παρούσα εργασία, μπορεί να δώσει ενδιαφέροντα συμπεράσματα για την εφαρμογή τους σε αποδόμηση αέριων και υγρών οργανικών ρύπων.

Αναφορικά με το σύνθετο υλικό ενεργού άνθρακα και  $TiO_2$ , σημαντικό εύρημα της παρούσας εργασίας είναι ότι η επικάλυψη του διοξειδίου του τιτανίου, δεν εμποδίζει την απορρόφηση της φαινόλης από το ύφασμα του ενεργού άνθρακα. Συνεπώς, η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μελλοντικά πειράματα και να συγκριθεί με υλικά κατασκευασμένα από άλλες τεχνικές (MOCVD κλπ.).

## Παράρτημα Α

Σε αυτό το παράρτημα περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού υμενίων  $TiO_2$  σε μεταλλικά υποστρώματα, καθώς και τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης του μπλέ του μεθυλενίου.

**Πίνακας 1: Μετρήσεις πάχους υμενίων νολ1**

Μετρήσεις πάχους (nm) υμενίων $TiO_2$														
ST101-01	ST101-02	ST101-03	ST101-04	ST101-05	ST101-06	ST101-07	ST101-08	ST101F15-01	ST101F15-02					
178	140	210.9	136.3	108.6	91.3	115.5	134.1	217.3	207.8					
148.9	158.3	140	181.8	130.9	105.1	127.9	139.4	257.6	250.7					
180.8	186.3	140	334.6	149.9	113.5	139.8	157	202.3	277.3					
200	193.7	140.3	90	203.3	131	151.3	174	323.8	286.9					
232.7	193.3	141.1	95.9	192.9	136.1	160.6	183.3	346.1	294.9					
258.4	195.4	148.7	101.8	163.4	139	176.6	196.5	360	295.6					
277.3	199	156.7	105	127.8	155.6	193.2	214.4	372.9	296					
278.3	202.3	163.8	108	110.6	184.1	233.5	287	378.5	297.9					
256.9	147.1	178.5	110	137.6	203.9	267.1	116	378.9	301.3					
241.5	234.6	219.1	110	112.1	104.1	253.4	138.1	377.7	317.4					
	152.2	143.3	134.5	129	107.8	147.6	143.4	244.7	319.5					
	174.7	158.5	62.5	139.2	118.2	124.5	172.3	252.6	228.9					
	183.1	172.7	63	282.3	130.2	147.9	194.1	209.9	239.1					
	186.3	176.4	90	139.2	139.2	157.7	257.7	330.8	277.2					
	191.6	174.1	90	132.1	155.9	164.6	261.1	346.4	285.4					
	191.2	155.4	93.1	128.7	172.1	185	260.9	348.6	283.5					
	193.4	149.4	93.8	145.9	191.6	203	197.6	355.8	268.6					
	196.5	165	103.7	285.8	148.9	227.6	108.9	364	269					
	210.8	108.2	108.2	130.2	130.2	239.5	148.5	367.7	278.6					
	232.4	111.3	111.3	178	178	288.3	144.7	366.7	272.5					
		137	137			151.3	171		288.2					
		160.6	160.6			163.6	192.9		294.6					
						177	206.9		234.9					
						187.4	233.2		261					
						224.9	226.5		291					
						248.3			279.6					
						252.2			280.2					
						260.6			312.7					
						244.8			269.4					
									293.6					
									294.2					
									301.8					
									280.8					
225.3	188.1	163.0	119.1	156.6	141.8	193.6	186.4	320.1	279.7					

**Πίνακας 2: Μετρήσεις πάχους υμενίων vol2**

Μετρήσεις πάχους (nm) δειγμάτων										
STi02-01	STi02-02	STi02-03	STi02-04	STi02F15-01	STi02F15-02	STi02F15-03	STi02F15-04	STi02F15-05		
369.8	373.5	192.1	180.4	276.4	177.4	399.5	302.3	-		
381.9	339.6	189	183.6	275.2	295.3	394.7	294.8	-		
323.7	464.8	183.4	181.8	295.9	289.8	312.8	340.7	-		
328.4	473.5	193	173.6	309	330.6	357	334.6	-		
365.6	470.2	191.1	163.2	331.6	385.9	401.6	415.1	-		
502.7	480.9	195.3	164.6	349.3	397.8	432.6	428.8	-		
455.6	431.3	192.3	156.9	392.5	392.8	489.4	493.2	-		
495.3	454.7	196.6	175.6	437.2	420	530	385.8	-		
660.3	467.5	190.9	173.3	485.9	461.8	576	401.5	-		
356.4	381.6	189.7	180.6	532	503.1	384.6	417.6	-		
371.6	356.4	196.6	180.5	589.7	227.3	375.2	433.4	-		
393.9	464	191.5	171.5	215.4	319.5	398.5	459.5	-		
330	476.5	186.1	174.9	260.2	305.1	324.5	503.4	-		
359.3	494	188.1	192.2	284.6	369	404.5	310	-		
481.3	499	182.6	178.5	298.6	381.6	392	398.3	-		
425.7	499.2	190.3	187.3	402.3	391.9	455	308.6	-		
467.7	503.7	187.4	183.4	342.9	404.6	490.6	319.1	-		
506.9	489.9	187.4	196.8	380.9	411.4	559.8	318.6	-		
		177.1	193.9	410.2	420	330.1	342.1	-		
		181.1	194.2	447.5	427	406.4	370.8	-		
		189.4	181.2	487.2	255.4	396.5	388.9	-		
		191.9	184.4	544.7	260.3	318.1	-	-		
		184.9	181.5	156.8	339	375	-	-		
		181.6	184.2	262.4	370.2	410.5	-	-		
		182.6	180	287.2	384.8	-	-	-		
		186.1	185.4	307.9	402.5	-	-	-		
		183	183.2	405.8	420	-	-	-		
		187.7	194	336	440.9	-	-	-		
		184.8	195.9	363.4	420	-	-	-		
		185.7	203.4	389.1	420	-	-	-		
<b>420.9</b>	<b>451.1</b>	<b>188.0</b>	<b>182.0</b>	<b>361.9</b>	<b>367.5</b>	<b>413.1</b>	<b>379.4</b>	<b>-</b>		

**Πίνακας 3: Μετρήσεις παραμέτρου  $S_q$  από AFM**

Δείγμα	Παράμετρος $S_q$ (nm)				Μέσος όρος	stddev
	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 3	Μέτρηση 4		
<b>STi01-02</b>	57.9	66.3	62.1	41.4	<b>56.9</b>	10.9
<b>STi01-04</b>	63.1	39.2	72.9		<b>58.4</b>	17.3
<b>STi01-08</b>	98.2	109.0	107.0	108.0	<b>105.6</b>	5.0
<b>STi01F15-01</b>	43.6	32.9			<b>38.3</b>	7.6
<b>STi01F15-02</b>	50.0	20.9	34.8	26.7	<b>33.1</b>	12.6
<b>STi02-01</b>	18.6		16.9	16.6	<b>17.4</b>	1.1
<b>STi02-03</b>	84.0	125.0	99.8	88.6	<b>99.4</b>	18.3
<b>STi02F15-02</b>	24.7				<b>24.7</b>	
<b>STi02F15-03</b>	85.9	98.7	55.6	82.2	<b>80.6</b>	18.1

**Πίνακας 4: Πίνακας Σύνοψης**

Δείγμα	STi01-01	STi01-02	STi01-07	STi01F15-02	STi02-01	STi02-03	STi02F15-01	STi02F15-02	STi02F15-03	STi02F15-05
Υπόστρωμα	Stainless steel	Stainless steel	Oxidized steel	Oxidized steel	Stainless steel	Oxidized steel	Stainless steel	Stainless steel	Oxidized steel	Oxidized steel
Κολλοειδές διάλ.	ATO-STi-01	ATO-STi-01	ATO-STi-01	ATO-STi-01-F15	ATO-STi-02	ATO-STi-02	ATO-STi-02-F15	ATO-STi-02-F15	ATO-STi-02-F15	ATO-STi-02-F16
Συγκέντρωση σε $TiO_2$ (mg/L)	63.0	63.0	63.0	63.0	80.8	80.8	80.8	80.8	80.8	80.8
Μέγεθος κρυστάλλων (nm)	4.5	4.5	4.4	5.0	4.3	4.3	4.8	4.5	4.5	4.5
Κρυσταλλική φάση										
% Anatase	98.0	98.0	92.8	91.4	97.9	97.9	96.3	96.3	96.3	96.3
% Brookite	2.0	2.0	7.2	8.6	2.1	2.1	4.4	3.7	3.7	3.7
Τραχύτητα (nm)	57.7	56.9	105.6	33.1	17.4	99.4	24.7	24.7	80.6	80.6
Πέχος (nm)	225.3	188.1	196.2	279.7	420.9	188.0	375.8	367.5	430.1	406.5
Μάζα υμενίου	0.2975	0.1950	0.2100	0.3125	0.2475	0.1583	0.4125	0.5050	0.3750	0.3075
Φωτοκαταλυτική δράση										
PC activity %	7.9	7.1	5.3	2.4	3.2	3.0	4.5	3.3	1.7	1.2
PC activity % /mg	26.6	36.3	25.1	7.7	12.9	18.9	11.0	6.5	4.6	3.8



Πίνακας 5: Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων (vol1)

Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων										
STi01-01	STi01-02	STi01-03	STi01-04	STi01-05	STi01-06	STi01-07	STi01-08	STi01F15-01	STi01F15-02	
22.1	19.2	22.5	22.2	14	26.6	18	13.3	13.3	72.6	
22.6	19.3	21.7	21.8	13.4	26.8	18.1	11.7	13	72.6	
22	18.6	21.8	22.2	13.7	25.9	17.3	12.8	12.3	71.4	
28.8	16.2	29.3	24.3	16	21.4	16.7	11.2	11.8	66.5	
29.4	15.7	23.2	23.4	15.1	21.2	17.5	10.5	11.4	68.3	
28	15.6	22.2	23.4	14.8	21.9	17.5	10.1	11.3	67.3	
29.8	17.5	22.8	26.8	18.9	30.1	17.2	12.6	13.9	68.6	
30.6	15.1	21.4	28.3	16.6	28.8	17.6	11.6	13.7	67.5	
30.4	15.2	20.8	27.1	16.5	28.6	16.6	12.5	13.9	68.3	
21.5	17.7	27.1	22.8	13.4	25.7	16.8	11	13.8	69.5	
21.5	18.3	20.3	22.8	13	24.6	16.4	10	13.6	69.7	
21.1	18.7	21.5	22	12.5	24.9	16.3	9	13	69.5	
27.3	15.7	23.1	23.1	15.7	22.1	15.9	12.8	12.8	70.1	
28	15.3	23.1	23.1	15.3	22.2	15.4	11.9	11.9	66.9	
26.5	14.9	22.8	22.8	14.8	22.3	15.4	12.2	12.2	67.6	
28.4	16.5	28.8	28.8	17	28.5	16.8	14.5	14.5	69.6	
29.6	14.2	28.4	28.4	15.3	27.8	17.1	14.7	14.7	70.9	
29.9	14.7	28.8	28.8	15.4	27.1	16	14.1	14.1	69.3	
<b>26.5</b>	<b>16.6</b>	<b>22.9</b>	<b>24.6</b>	<b>15.1</b>	<b>25.4</b>	<b>16.8</b>	<b>11.4</b>	<b>13.1</b>	<b>69.2</b>	

Πίνακας 6: Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων (vol2)

Μετρήσεις γωνίας επαφής υποστρωμάτων										
STi02-01	STi02-02	STi02-03	STi02-04	STi02F15-01	STi02F15-02	STi02F15-03	STi02F15-04	STi02F15-05		
15.1	12.8	12.8	30.7	14.3	16.9	14.6	14.5	13.9		
15	12.5	13.7	30.7	14.3	16.5	15.6	13.6	13.6		
15.3	12	14.3	31.3	13.7	15.7	13.8	13.4	13.8		
12.9	11.3	20.8	35.3	13.5	23.1	15.2	13.8	12.5		
12.9	11.6	21.7	34.5	11.9	23	14.1	17.3	13.5		
13	10.9	20.9	35.3	13	21.8	14.4	16.8	12.3		
11.8	21.1	30.1	26.8	13.1	19.2	16.1	16.3	12.4		
13	20.7	28.8	27.3	13.5	18.1	15.7	14.6	15.6		
12.5	21	28.9	26.4	13.8	18.9	15.6	14.8	15.4		
15.3	12.8	11.5	29.3	13.2	16.2	15.1	14.3	15.1		
15.6	12.7	11.9	30.9	14.3	16.5	15.5	14.4	13		
16.5	11.9	11	30.3	14.3	16.3	14.6	13.4	12.3		
13.4	10.5	21.8	35.8	13.7	22.9	15.4	13.3	12.7		
13.4	11.7	21.2	35.4	12.9	21.9	14.9	13	11.4		
12.7	11	21.2	35.3	12.7	21.6	14.7	16.5	12.2		
12.6	21.2	28.1	28.2	12.6	19.5	15.3	16.8	11.2		
13	21.4	28.7	28.6	12.9	18.1	14.8	16	11.5		
12.4	21.8	27.7	27.2	14	19.3	15.4	14.2	16.2		
				14.4			14.4	16.2		
				13.5			13.9	16.1		
<b>13.7</b>	<b>14.9</b>	<b>20.8</b>	<b>31.1</b>	<b>13.5</b>	<b>19.2</b>	<b>15.0</b>	<b>14.8</b>	<b>13.5</b>		

Πίνακας 7: Μετρήσεις μάζας

Δείγμα	Βέρους πριν την επίστρωση (mg)	M.O	Βάρους μετά την επίστρωση (mg)	M.O	Μάζα επίστρωσης (mg)	Μάζα επίστρωσης μιας πλευράς (mg)	
STi01-01	2172.6200	2172.6200	2173.2400	2173.1900	2173.215	0.5950	0.2975
STi01-02	2096.6100	2096.6100	2097.0000	2097.0000	2097	0.3900	0.1950
STi01-03	2152.4600	2152.4600	2152.7500	2152.7500	2152.75	0.2900	0.1450
STi01-04	2310.6600	2310.6600	2311.1000	2311.0900	2311.095	0.4350	0.2175
STi01-05	1192.2900	1192.2900	1192.6400	1192.6300	1192.635	0.3450	0.1725
STi01-06	1226.0000	1226.0000	1226.4100	1226.3900	1226.4	0.4000	0.2000
STi01-07	1224.0700	1224.0700	1224.5200	1224.4600	1224.49	0.4200	0.2100
STi01-08	1207.3900	1207.3900	1207.6100	1207.6200	1207.615	0.2250	0.1125
STi01F15-01	2186.8000	2186.8100	2187.4800	2187.4800	2187.48	0.6700	0.3350
STi01F15-02	1240.5300	1240.5450	1241.1700	1241.1700	1241.17	0.6250	0.3125
STi02-01	2231.9700	2231.9550	2232.4500	2232.4600	2232.4400	0.4950	0.2475
STi02-02	2211.4800	2211.4800	2211.7700	2211.7700	2211.77	0.2900	0.1450
STi02-03	1227.0400	1227.0400	1227.3500	1227.3700	1227.3500	0.3167	0.1583
STi02-04	1213.5500	1213.5500	1213.8200	1213.8100	1213.817	0.2667	0.1333
STi02F15-01	2191.6000	2191.6000	2192.4100	2192.4400	2192.425	0.8250	0.4125
STi02F15-02	2153.7100	2153.7000	2154.7100	2154.7100	2154.71	1.0100	0.5050
STi02F15-03	1223.7500	1223.7400	1224.4900	1224.4900	1224.49	0.7500	0.3750
STi02F15-04	1216.5200	1216.5450	1217.2900	1217.3000	1217.295	0.7500	0.3750
STi02F15-05	1204.6700	1204.6700	1205.2900	1205.2800	1205.285	0.6150	0.3075



## Παράρτημα Β

Στο παράρτημα αυτό περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης της φαινόλης από σύνθετο υλικό *Activated Carbon/TiO<sub>2</sub>*.

**Πίνακας 8:** Αποτελέσματα πειραμάτων αποδόμησης φαινόλης

Πείραμα 2ο - Οξείδωση (oxidation)		Πείραμα 2ο - Απορρόφηση (adsorption)		Πείραμα 3ο - Απορρόφηση (adsorption)		Πείραμα 4ο - Απορρόφηση (adsorption)	
time (min)	Συγκέντρωση (mg/L)	time (min)	Συγκέντρωση (mg/L)	time (min)	Συγκέντρωση (mg/L)	time (min)	Συγκέντρωση (mg/L)
0	214.1	0	214.3	0	211.2	0	217.0
180	213.1	3	138.7	3	139.9	5	130.8
1080	213.2	6	137.2	6	123.6	10	117.8
1440	211.6	9	132.3	9	118.4	30	121.9
2880	210.6	12	127.4	12	118.2	60	99.2
		20	125.1	20	108.1	90	90.7
		25	115.2	30	107.8	900	33.1
		60	107.4	60	96.3	1020	27.3
		90	90.4	90		1140	29.3
		120	85.5	120	82.7	1320	27.3
		180	77.8	180	72.9	1440	24.6
		1440	20.4	1440	23.8		

# Βιβλιογραφία

- [1] Γ. Μήτσου - "Στοιχεία Θεωρίας ημιαγωγών"
- [2] R.M. Alberci and W.F. Jardim. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl Catal B: Environ*, 14:55–68, 1997
- [3] H. Al-Ekabi, A.Safarzadeh-Amiri , W. Sifton, and J.Story. Advanced technology for water purification by heterogeneous photocatalysis. *Int J Environ Pollut*, 1:125, 1991
- [4] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama , and Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *J Phys Chem*, 91:4305, 1987
- [5] D.W. Bahnemann , Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., and Serpone N. In Heltz GR, Zepp RG, and Crosby DG, editors, *Aquatic and surface photochemistry.*, page 261. Lewis Publishers, 1994
- [6] E.A. Barringer and H.K. Bowen. High-purity, monodisperse  $TiO_2$  powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties. *Langmuir*, 1:414, 1985
- [7] E.A. Barringer and H.K. Bowen. High-purity, monodisperse  $TiO_2$  powders by hydrolysis of titanium tetrathoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability. *Langmuir*, 1:420, 1985
- [8] E. Bistan and I. Gomory. *Chem Zvesti*, 10:91, 1956
- [9] J.H. Braun. Titanium dioxide's contribution to the durability of paint films. *Prog Org Coat.*, 15:249–260, 1987
- [10] C. J. Brinker and G. W.Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990

- [11] W.D. Brown and W.W. Granneman. C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors. *Solid State Electron*, 21:837–846, 1978
- [12] O. Carp, C.L. Huisman, and A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2):33 – 177, 2004
- [13] S. Cong and Y. Xu. Explaining the High Photocatalytic Activity of a Mixed Phase  $TiO_2$  : A Combined Effect of  $TiO_2$  and Crystallinity. *J. Phys. Chem. C*, 115:21161–21168, 2011
- [14] M.S. Dieckmann and K.A. Gray. A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in  $TiO_2$  slurries. *Water Res*, 30:1169–1183, 1996
- [15] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229
- [16] J.A. Disegi and H. Wyss. Implant materials for fracture fixation: A clinical perspective. *Orthopedics*, 12:75–79, 1989
- [17] F.-D. DUMINICA. Fonctionnalisation de surfaces d'aciers par des procédés CVD compatibles avec le traitement de plaques au d'efil'e : d'ep^ots de  $TiO_2$  et Fe. PhD thesis, L'Institut National Polytechnique de Toulouse and l'Unversite Politechnique de Bucarest, 2004
- [18] M. Ann. Ebelmen. *Chimie Phys.*, 16:129, 1846
- [19] M. C . R. Ebelmen. *Acad. Sci.*, 25:854, 1847
- [20] M.A. Fox and M.T. Dulay Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev*, 93:341, 1993
- [21] J.M. Herrmann. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3):85 – 93, 2010.
- [22] J.M. Herrmann, Guillard C., Arguello M., Aguera M., Tejedor A., and Piedra L. et al. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal Today*, 54:353, 1999
- [23] J.M. Hermann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53:115–129, 1999
-



- [24] K.-J. Hwang, J.-W. Lee, W.-G. Shim, H. D.Jang, Se-Il Lee, and Seung-Joon Yoo. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline  $TiO_2$  particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation. *Advanced Powder Technology*, Available online 1 June 2011(0), 2011
- [25] L. L. Hench and J. K. West. The sol-gel process. *Chem.Rev*, 90:33–72, 1990
- [26] J. H. Jean and T. A. Ring. Nucleation and Growth of Monosized  $TiO_2$  Powders from Alcohol Solution. *Langmuir*, 2:251–55, 1986
- [27] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J. Phys. III France*, 4(7):1231–1242, 1994
- [28] A. Karthikeyan and R.M. Almeida. Crystallization of  $SiO_2TiO_2$  glassy films studied by atomic force microscopy. *J Non-Cryst Solids*, 274:169–174, 2000
- [29] K. Katsumata, A. Nakajima, T. Shiota, N. Yoshida, T. Watanabe, Y. Kameshima and K. Okada, Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline  $TiO_2$  thin films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 180 (2006) 75-79
- [30] D.I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U.K. [<http://www.eolss.net>]
- [31] S.R. Kumar, C.S. Asha, K. Vasudevan, R. Suja, P. Mukundan, and K.G.K. Warriar. *Mater Lett.*, 38:161, 1999
- [32] K.N.P. Kumar, K. Keizer, and A.J. Burggraaf. Textural evolution and phase transformation in titania membranes: Part 1. —Unsupported membranes . *J Mater Chem*, 3:1141–1149, 1993
- [33] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi and C. R. Martin, Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2544-2550
- [34] J.L. Look and C. F. Zukoski. Alkoxide-Derived Titania Particles: Use of Electrolytes to Control Size and Agglomeration Levels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [6]:1587–95, 1992
- [35] M. Mehra and T. R. Sharma, Pelagia Research Library, “Preparation and characterization of thin film of photo-catalyst titanium oxide by dip coating method”, K.G.K. Degree College, Moradabad, INDIA
-

- [36] K. Michael, Schindler, Marinus, and Kunst. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J. Phys. Chem.*, 94:8222–8226, 1990
- [37] A. Mills and S. Moris. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 71:75, 1992
- [38] P.T. Moseley and B.C. Tofield. *Solid state gas sensors*. 1987
- [39] A. V. Murugan, V. Samuel and V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline anatase  $TiO_2$  microwave hydrothermal method, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 479-480
- [40] S. Nakabayashi and Kira, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 9961
- [41] M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, and T.A. Milne. Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2. Gas-phase photocatalytic oxidation of trichloroethylene over titanium oxide: products and mechanisms. *Environ Sci Technol*, 27:732–740, 1993
- [42] Y. Nosaka, Kishimoto N., and Nishino J. Factors governing the initial process of  $TiO_2$  photocatalysis studied by means of in-situ electron spin resonance measurements. *J Phys Chem*, 102:10279, 1998
- [43] B. Ohtani, Y. Ogawa, and S.I. Nishimoto. Photocatalytic Activity of Amorphous Anatase Mixture of Titanium(IV)Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J Phys Chem B*, 101:3746–3752, 1997
- [44] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1522–1529, 1991
- [45] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns and I. G. McWilliam, “Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση”, Σ. Βολιώτης (απόδοση στα ελληνικά), 2 η Έκδοση, Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα, 1980
- [46] J. Peral and D.F. Ollis Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde and m-xylene oxidation. *J Catal*, 136:554, 1992
- [47] S. K. Poznyak, A. I. Kokorin and A. I. Kulak, Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous  $TiO_2$  electrodes,
-

- J. Electroan. Chem., 442 (1998) 99-105
- [48] Z. Qingming and L.G. Griffin. Gas-phase kinetics for  $TiO_2$  CVD: hot-wall reactor results. *Thin Solid Films*, 263(1):65 – 71, 1995
- [49] B.O Regan, M.Grätzel, D.Fitzmaurice, *Chem.Phys.Letts.*, 183 (1991) 89
- [50] D. M. Roy and R. Roy An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Am. Mineralogist*, 39:957–975, 1954
- [51] R. Roy. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39:145–146, 1956
- [52] SUK-YI LO - ”CHARACTERIZATION OF THE CHEMICAL, PHYSICAL, THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF A SERIES OF ACTIVATED CARBON FIBER CLOTHS” B.S., Illinois Institute of Technology, 2000
- [53] C. Su, B.-Y. Hong and C.-M. Tseng. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today*, 96 (2004) 119-126
- [54] D. TRUYEN. Elaboration par voie sol-gel de revêtements catalytiques sur substrats métalliques. PhD thesis, Université de Toulouse, 2007
- [55] C.S. Turchi and D.F. Ollis Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J Catal*, 122:178, 1990
- [56] M. Vallet-Regi, M.L. Veiga-Blanco, and A. Mata-Arjon. *Ann. Quim.*, 76B:172,177,182,187, 1980
- [57] D. Vorkapic and T. Matsoukas. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *J.Am.Ceram.Soc*, 81:2815–2820, 1998
- [58] S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, and R. Amal. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chem Eng J*, 95:213, 2003
- [59] G. Winter. *oil and Colour Chemist’s Association*, 34:30, 1953
-

- 
- [60] A. Wold. Photocatalytic properties of titanium dioxide  $TiO_2$  . Chem. Mater, 5:280–283, 1993
- [61] Q. Xu, M. J. Gieselmann, and M. A. Anderson. The colloid chemistry of ceramic membranes. Polym. Mater. Sci. Eng, 61:889–893, 1989
- [62] P. Yimsiri and M.R. Mackley. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. Chemical Engineering Science, 61(11):3496 – 3505, 2006
- [63] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki and T. Sato, Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by sovothermal reactions, J. Mater. Proc. Tech., 137 (2003) 45-48
- [64] American Society for Testing and Materials – Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens
- [65] Forge-Dip Coating [Online]. @[http://engineering1.pbworks.com/w/page/33764428/Revision for Pol - Ultan, Caoimhin - Feilim](http://engineering1.pbworks.com/w/page/33764428/Revision%20for%20Pol%20-%20Ultan,%20Caoimhin%20-%20Feilim), last accessed 29/02/2012
-

