Εθνικό Μετσοβίο Πολυτεχνείο

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΚΟΝΗΣ ΝΑΝΟΤΙΤΑΝΙΑΣ

ΜΕ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΦΩΤΟΕΠΑΓΩΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ



ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΦΡΑΤΤΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ Επιβλέπουσα Αν. Καθηγήτρια: Ε. Α. Παυλάτου

AOHNA 2015

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την διπλωματική μου εργασία, η οποία απαιτείται για την ολοκλήρωση των σπουδών μου και την απόκτηση του διπλώματος του Χημικού Μηχανικού από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Η μελέτη και τα πειράματα έλαβαν χώρο στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Βασικός στόχος της εργασίας είναι η παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με προηγμένες φωτοεπαγόμενες ιδιότητες με σκοπό τη φωτοκατάλυση του οργανικού ρύπου μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) στη φασματική περιοχή του ορατού.

Επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας υπήρξε η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε. Α. Παυλάτου, την οποία ευχαριστώ θερμά για το θέμα που μου εμπιστεύτηκε, καθώς και για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγησή της κατά την ολοκλήρωση της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο Διδάκτορα Δημήτρη Τσούκλερη για την πολύτιμη βοήθειά του, τόσο κατά την περίοδο της διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας εργασίας, τη γενικότερη υποστήριξη σε επιστημονικά και πρακτικά θέματα, καθώς και για τη μεταξύ μας συνεργασία και το φιλικό κλίμα που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκειά της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Π. Ταούκη, τα μέλη του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων και, κυρίως, την υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Τσεβδού για την παροχή της φυγοκέντρου.

Περίληψη

Λέξεις κλειδιά: φωτοκατάλυση στο ορατό, διοξείδιο του τιτανίου, πρόσμιξη αζώτου, πρόσμιξη αζώτου-θείου, sol gel

Από την ανακάλυψη της φωτοκατάλυσης, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ή τιτανία έγινε πόλος έλξης για έρευνες λόγω του εύρους των εφαρμογών στο πεδίο του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης με βιολογικό καθαρισμό των υγρών και αέριων ρύπων μετά από κατεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει επιστημονικές προσπάθειες για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου. Ένας από τους κύριους στόχους είναι η ενεργοποίηση του TiO₂ στο ορατό φως.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν, μέσω της μεθόδου sol gel, τροποποιημένες σκόνες νανοτιτανίας με φωτοκαταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες στο ορατό. Το TiO₂ είναι γνωστό για την αυτοκαθαριζόμενη συμπεριφορά του σε UV ακτινοβολία, παρόλα αυτά γρησιμοποιήθηκαν άζωτο και θείο ως υλικά πρόσμιξης για να προσδώσουν στο TiO2 αυτοκαθαριζόμενη συμπεριφορά και στην ορατή ακτινοβολία. Οι σκόνες χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τη βοήθεια φασματοσκοπικών τεχνικών (XRD, Raman, XPS, FTIR), ώστε να αποκαλυφθεί η κρυσταλλική σύσταση και η κοκκομετρία των νανοσωματιδίων της τιτανίας. Επίσης, έγιναν μετρήσεις για το δυναμικό-ζ των σκόνεων και για το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Όταν το υλικό πρόσμιξης είναι συνδυασμός αζώτου και θείου υπάρχει παραγωγή μιας κορυφής στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων τιτανίας και το μικρότερο μέγεθος που παρατηρήθηκε ήταν ~260 nm. Με φασματοσκοπία UV-vis προσδιορίστηκε το ενεργειακό γάσμα, το οποίο για τις εξεταζόμενες σκόνες είχε τιμές 2,09-2,22 eV. Περαιτέρω μικροσκοπική ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), αποκάλυψε τα επιφανειακά χαρακτηριστικά της σκόνης.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των παρασκευασμένων σκόνεων στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και στην αντιμικροβιακή συμπεριφορά αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές. Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τροποποιημένης σκόνης αξιολογήθηκαν με την αποικοδόμηση του ρύπου, μπλε του μεθυλενίου με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και σε φως ημέρας. Τα πειραματικά δεδομένα απέδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων σκόνεων νανοτιτανίας ενισχύεται στην περίπτωση των σκόνεων με συνδυασμό πρόσμιξης αζώτου και θείου. Για την αξιολόγηση των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε το βακτήριο Escherichia coli DSM 1576 (E. coli) ως οργανισμός δοκιμής. Πλήρη αδρανοποίηση των βακτηρίων επιτεύχθηκε με την τροποποιημένη σκόνη νανοτιτανίας με άζωτο και θείο.

Τέλος, παρουσιάζεται ανάπτυξη σε βιομηχανική κλίμακα της σκόνης με τα καλύτερα αποτελέσματα, η οποία είναι αυτή με πρόσμιξη συνδυασμού αζώτου και θείου.

Summary

Since the discovery of photocatalysis, the titanium dioxide (TiO₂) or titania became an attraction for investigations because of the range of applications in the field of environment and specifically in the treatment of liquid and gaseous pollution by biological purification of liquid and gaseous pollutants after treatment of municipal and industrial waste. Over the recent years, considerable scientific efforts have been orientated towards improving the photocatalytic action of titanium dioxide. One of the main goals has become the activation of TiO2 under visible light irradiation.

In this diploma thesis, the production of doped nanopowders, via sol gel method, with photocatalytic and antimicrobial properties under visible light irradiation was investigated. TiO₂ is known to possess self-cleaning properties in UV-light, whereas nitrogen and sulfur as doping agents were used in order to provide self-cleaning properties under visible light irradiation. The powders were fully characterized by means of spectroscopy (X-Ray Diffraction, Raman, XPS, FTIR), in order to reveal the crystalline composition and the nanoparticle size. Furthermore, experiments have been made for Zeta-potential. The N-S doping resulted in the production of a unimodal size distribution of the titania nanoparticles and the most reduced size that observed was ~260 nm. The band gap determined by UV-vis spectroscopy and for the produced powders was between 2,09-2,22 eV. Further

microscopical analysis, by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) exposed the surface characteristics of the manufactured powders.

The study of the behavior of the prepared powders in the degradation of organic pollutants and the antimicrobial behavior is an important step in evaluating the potential use of these materials in practical applications. The photocatalytic properties of the doped powders were evaluated by the degradation of methylene blue in the visible and daylight radiation. The experimental data showed that the photocatalytic activity of the produced powders amplified in the case of N,S-co-doped powders. For the evaluation of antimicrobial properties, the Escherichia coli DSM 1576 (E. coli) bacteria was used as the test organism. Complete bacterial inactivation is achieved by N,S-co-doped powders.

Finally, the up-scaling procedure is presented of the powder with best results, which is the N,S-co-doped powder.

Πίνακας Περιεχομένων

1.	Εισαγωγή	1
	1.1. Νανοτεχνολογία και νανοϋλικά	3
	1.2. Ημιαγωγικά νανοσωματίδια	6
	1.3. Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου	9
	1.4. Γενική Περιγραφή Φωτοκαταλυτικής Δράσης	12
	1.5. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Διοξειδίου του Τιτανίου	14
	1.6. Χημική Τροποποίηση Διοξειδίου του Τιτανίου- Φωτοκατάλυση	19
2.	Πειραματικό Μέρος	25
	2.1. Γενικές Πειραματικές Αρχές	27
	2.2. Γενική Περιγραφή της Μεθόδου Sol Gel	27
	2.3. Παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με τη μέθοδο sol gel	32
	2.3.1. Με χρήση του αντιδραστηρίου tetrabutyl orthotitanate	36
	2.3.1.1. Προσθήκη urea	36
	2.3.1.2. Προσθήκη thiourea	37
	2.3.2. Με χρήση του αντιδραστηρίου titanium isopropoxide	38
	2.3.2.1. Προσθήκη urea	39
	2.3.2.2. Προσθήκη thiourea	39
	2.4. Θερμική Κατεργασία	40
3.	Χαρακτηρισμός	43
	3.1. Με περίθλαση ακτίνων X (XRD)	45
	3.2. Με φασματοσκοπία Ramman	50
	3.3. Δυναμικό-ζ και μέγεθος σκόνης με συσκευή nano Z-sizer	54
	3.4. Με φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)	61
	3.5. Με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR	65
	3.6. Με φασματοσκοπία UV-vis για προσδιορισμό ενεργειακού χάσματος.	70
	3.7. Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	73
4.	Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	77
	4.1. Εισαγωγή	79
	4.2. Φωτοκατάλυση	79
	4.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων	79
	4.2.2. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής methylene blue	81
	4.2.2.1. Επιλογή ρύπου	81
	4.2.2.2. Κινητική ανάλυση φωτοκαταλυτικής διεργασίας	84
	4.2.2.3. Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του methylene blue	88
	4.3. Αντιμικροβιακές ιδιότητες	92
5.	Συμπεράσματα-Προοπτικές	. 99
	5.1. Συμπεράσματα	101
	5.2. Προοπτική ανάπτυξης διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα	101
	5.2.1. Εξοπλισμός και αντιδραστήρια	102

υσρομής ενωσής	103
ι διαλύτη και δημιουργία τελικής σκόνης	104
	105
τλυση	109
ομογές σκόνης νανοτιτανίας	110
ντική έρευνα	112
	114
	σορομης ενωσης διαλύτη και δημιουργία τελικής σκόνης τλυση υμογές σκόνης νανοτιτανίας ντική έρευνα

1. Εισαγωγή

Πίνακας περιεχομένων

1.1 Νανοτεχνολογία και νανοϋλικά	3
1.2 Ημιαγωγικά νανοσωματίδια	6
1.3 Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου	9
1.4 Γενική Περιγραφή Φωτοκαταλυτικής Δράσης	. 12
1.5 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Διοξειδίου του Τιτανίου	. 14
1.6 Χημική Τροποποίηση Διοξειδίου του Τιτανίου – Φωτοκατάλυση	. 19

1.1 Νανοτεχνολογία και νανοϋλικά

Με τον όρο νανοτεχνολογία ορίζεται κάθε τεχνολογία σε επίπεδο νανοκλίμακας, η οποία έχει εφαρμογές στον αληθινό κόσμο. Η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει την παραγωγή κι εφαρμογή φυσικών, χημικών και βιολογικών συστημάτων σε κλίμακες που εκτείνονται από ανεξάρτητα άτομα ή μόρια διαστάσεων κάτω του 1μm, έως την ενσωμάτωση των παραγόμενων νανοδομών σε μεγαλύτερα συστήματα.

Η νανοτεχνολογία διαφαίνεται ότι θα παίξει σοβαρό ρόλο στην οικονομία και την κοινωνία όλον τον 21° αιώνα παράλληλα με την επανάσταση της πληροφορικής και της κυτταρικής βιολογίας. Η έρευνα στη νανοτεχνολογία ανοίγει δρόμους για καινούρια υλικά και συστήματα στη βιομηχανία, στη νανοηλεκτρονική και τους τομείς της υγείας, ενέργειας, βιοτεχνολογίας, πληροφορικής και εθνικής ασφάλειας, έτσι ώστε να θεωρείται πια η επόμενη 'βιομηχανική επανάσταση' και τα νανοσυστήματα το επόμενο βήμα μετά την 'επανάσταση του πυριτίου'.

Σύμφωνα με τη NASA, νανοτεχνολογία είναι η δημιουργία λειτουργικών υλικών, συσκευών και συστημάτων διαμέσου ελέγχου- ρύθμισης της ύλης σε επίπεδο νανοκλίμακας (1-100 nm) και εξερεύνηση των νέων φαινομένων και ιδιοτήτων σε αυτή την κλίμακα μεγέθους. Εκτός από τα παραπάνω υπάρχουν πολλοί ορισμοί, όχι τόσο γενικοί, αλλά ειδικοί για διάφορους τομείς, μια και διεξάγεται έρευνα σε νανοεπίπεδο καλύπτοντας μεγάλο εύρος επιστημονικών πεδίων (νανοηλεκτρονική, νανορομποτική κτλ). Το εντυπωσιακό είναι ότι για να εξερευνηθούν οι καινοτόμες φυσικές ιδιότητες και τα φαινόμενα, όπως και οι δυνατότητες εφαρμογών των νανοδομών και νανοϋλικών, πρέπει να αποκτηθεί η ικανότητα να κατασκευάζονται νανοϋλικά και νανοδομές και αυτό αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της νανοτεχνολογίας σήμερα.

Η νανοεπιστήμη μπορεί να θεωρηθεί ως εξελικτικό στάδιο της επιστήμης των επιφανειών και ομοίως, η νανοτεχνολογία της εφαρμοσμένης επιστήμης των επιφανειών. Αυτό στηρίζεται στο γεγονός ότι και η νανοεπιστήμη και η επιστήμη επιφανειών μελετούν φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες που προκύπτουν ή εμφανίζονται στην ύλη από τις ίδιες αιτίες. Όμως, η μεν επιστήμη επιφανειών επικεντρώνεται σε φαινόμενα που συμβαίνουν σε μια διάσταση κάθετη στην

3

επιφάνεια ή διεπιφάνεια (στερεού- κενού, στερεού-αερίου, στερεού-στερεού), ενώ η νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία ερευνούν σε νανοκλίμακα 0 (νανονησίδες/nanodots), 1 (νανοσύρματα/nanowires), 2 ή 3 διαστάσεων ή ακόμη και διεπιφάνειες στερεού-υγρού, στερεού-μαλακού (soft) υλικού και μαλακού υλικού-υγρού. Το μαλακό υλικό μπορεί να είναι π.χ. πολυμερικό ή βιολογικό υλικό.

Η επιστήμη των επιφανειών προηγήθηκε της νανοτεχνολογίας, αλλά αυτή τη στιγμή υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσά τους, αφού χρησιμοποιούν και διαχειρίζονται τους ίδιους τεχνολογικούς οδηγούς και επιστημονικές αρχές, φαινόμενα και τεχνικές. Η νανοτεχνολογία ασχολείται με δομές και υλικά των οποίων τουλάχιστον η μία διάσταση είναι σε νανοκλίμακα (1/10 nm έως μερικές εκατοντάδες nm). Δεν είναι όμως η νανοτεχνολογία μια απλή συνέχεια αλλεπάλληλων σμικρύνσεων από το επίπεδο της μικροκλίμακας προς τα κάτω. Τα υλικά σε μικροκλίμακας. Αντίθετα, τα υλικά της νανοκλίμακας εμφανίζουν φυσικές ιδιότητες με χαρακτηριστικές διαφορές από αυτές της ογκώδους/στερεάς (bulk) ύλης. Τα υλικά σε αυτό το μέγεθος εμφανίζουν αξιοσημείωτες ειδικές ιδιότητες, γιατί στο επίπεδο του νάνο γίνεται η μετάβαση της ύλης από άτομα ή μόρια στην τελική στερεά μορφή.

Για παράδειγμα οι κρύσταλλοι στη νανοκλίμακα έχουν σημείο τήξης εξαιρετικά χαμηλότερο από ότι σε μεγαλύτερη κλίμακα (η διαφορά φτάνει και τους 1000°C) και έχουν μικρότερες σταθερές πλέγματος, αφού η αναλογία επιφανειακών ατόμων και ιόντων ως προς τον συνολικό αριθμό ατόμων και ιόντων είναι μεγαλύτερη και η επιφανειακή ενέργεια παίζει σημαντικό ρόλο στη θερμική σταθερότητα. Έτσι, κρυσταλλικές δομές σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες γίνονται σταθερές σε πολύ μικρότερες θερμοκρασίες στη νανοκλίμακα, όπου σε αυτό το επίπεδο χάνονται οι φερρο-ηλεκτρικές και φερρο-μαγνητικές ιδιότητες. Έτσι, για παράδειγμα ημιαγωγοί σε κανονική κλίμακα, γίνονται μονωτές σε νανοκλίμακα και ο χρυσός που μακροσκοπικά δεν έχει καταλυτικές ιδιότητες, είναι θαυμάσιος καταλύτης σε χαμηλή θερμοκρασία σε μορφή νανοκρυστάλλων.

Παρόλο που η μελέτη πάνω σε υλικά στη νανοκλίμακα γινόταν εδώ και αρκετές δεκαετίες, ο σημερινός πυρετός για τη νανοτεχνολογία προκλήθηκε από την τάση της βιομηχανίας να συρρικνώσει τις συσκευές στο νανοεπίπεδο. Σύμφωνα με

4

τον κανόνα του Moure (1965), οι διαστάσεις των συσκευών υποδιπλασιάζονται κάθε 9 μήνες. Έτσι, σήμερα έχουν φθάσει στο επίπεδο του νανομέτρου. Επειδή η σμίκρυνση φτάνει στα όριά της, γεννήθηκε η ανάγκη να χτιστούν τρανζίστορ από το ατομικό επίπεδο. Ο κυριότερος λόγος που οδηγεί σε αυτή την ανάγκη είναι το γεγονός ότι η συνεχόμενη συρρίκνωση των τρανζίστορ οδηγεί σε σπατάλη ενέργειας και υπερθέρμανση των τσιπ.

Τα νανοϋλικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεών τους που βρίσκεται στη μάκρο-κλίμακα:

- μηδενικής διάστασης-νανοσωματίδια
- μίας διάστασης-νανοσύρματα και νανοράβδοι
- δύο διαστάεων- λεπτά υμένια

Εκτός από τα νανοϋλικά που αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και κάποια σημαντικά νανοϋλικά που δεν μπορούν να ενταχθούν στις παραπάνω κατηγορίες, εξαιτίας της μοναδικότητας των τεχνικών παρασκευής τους. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι τα φουλερένια άνθρακα και οι νανοσωλήνες, τα στοιχισμένα μεσοπορικά υλικά (ordered mesoporous materials), τα οργανικά-ανόργανα υβρίδια (organic-inorganic hybrids), τα συστατικά εμπλοκής-παρεμβολής (intercalation compounds), και οι δομές πυρήνα-φλοιού οξειδίου-μετάλλου. Τα περισσότερα από αυτά τα υλικά είναι μοναδικά, δεν συναντώνται στη φύση και είναι πραγματικά τεχνητά. Έχουν το καθένα μοναδικές φυσικές ιδιότητες και υπόσχονται δυναμικές και σημαντικές εφαρμογές. Γι' αυτό το λόγο, καθένα από αυτά τα υλικά αποτελεί από μόνο του ένα δραστικό πεδίο έρευνας, καθώς αναμένεται η ανακάλυψη όλο και περισσότερων ιδιοτήτων και εφαρμογών τους.

Οι εφαρμογές και χρήσεις των νανοϋλικών στηρίζονται πάντα σε ιδιότητες, οι οποίες εν κατακλείδι προέρχονται από τις μικρές διαστάσεις τους [1]. Τα κύρια πεδία εφαρμογών των νανοϋλικών μπορούν να συνοψισθούν σε:

- μοριακή ηλεκτρονική και νανοηλεκτρονική
- νανορομποτική
- βιολογικές εφαρμογές νανοσωματιδίων
- κατάλυση με νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων
- συσκευές quantum διακένου

- νανομηχανική
- εκπομποί ανοσωλήνων μετάλλων και ημιαγωγών (π.χ. άνθρακα)
- φωτοηλεκτροχημικά κύτταρα
- φωτονικοί κρύσταλλοι και οδηγοί κυμάτων πλάσματος (Plasmonwaveguides)
- ✤ lab on chip

1.2 Ημιαγωγικά νανοσωματίδια

Ο σημερινός κλάδος της νανοτεχνολογίας και νανομηχανικής προέρχεται από τις προσπάθειες ανάπτυξης υλικών στην περιοχή μερικών νανομέτρων. Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στην μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων, εκτενών στερεών σωμάτων (bulk solids) [2-5]. Κατά συνέπεια, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και κλιμακώνονται από επίπεδο μορίου σε επίπεδο στερεού. Αυτά τα πρωτοποριακά ημιαγωγικά υλικά διαφοροποιούνται σε σχέση με τα μόρια ή τα στερεά σε δύο ουσιώδη σημεία:

Τα επιφανειακά χαρακτηριστικά διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο στη συμπεριφορά των υλικών. Η κλασική θεώρηση στερεών ή μορίων βασίζεται κατά κύριο λόγο στη χημική συμπεριφορά ενός συστήματος, όπως αυτή αποτυπώνεται από τη δραστικότητα των ατόμων και την ανάπτυξη χημικών δεσμών. Στα ημιαγωγικά νανοσωματίδια, οι διαστάσεις καθορίζουν τόσο τη διαθέσιμη επιφάνεια όσο και τον τρόπο, με τον οποίο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους, δίνοντας νανοκρυσταλλικές δομές. Με το «γεωμετρικό» αυτό τρόπο αποτυπώνονται με απόλυτη ακρίβεια οι μηχανικές, οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

Το δεύτερο ουσιώδες σημείο είναι η μεταβολή των ηλεκτρ(ον)ικών ιδιοτήτων καθώς το υλικό αυξάνεται σε μέγεθος από μόριο σε ημιαγωγικό νανοσωματίδιο. Γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών καταστάσεων γίνεται στο Σχήμα 1.1. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα υλικά δεν συσσωματώνονται απλά προς σχηματισμό μεγαλοσωματιδίων αλλά μόρια αλληλεπιδρούν ηλεκτρονιακά μεταξύ τους, ώστε να σχηματιστεί τελικά ένα ανόργανο πολυμερές. Έτσι, τα αρχικά δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά αναμιγνύονται σε όλο και μεγαλύτερη έκταση, ώστε τελικά να έχουμε τη δημιουργία ευδιάκριτων ζωνών. Εκεί δηλαδή όπου οι

ενεργειακές καταστάσεις είναι ευδιάκριτες (στα μόρια δηλαδή), οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (διεγέρσεις) γίνονται με απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία εξαρτάται από τη θέση των ενεργειακών επιπέδων. Από την άλλη πλευρά, στους ημιαγωγούς, το πλήθος των δεσμικών – αντιδεσμικών ενεργειακών επιπέδων είναι τόσο μεγάλο, ώστε πρακτικά παρατηρούνται μόνο δύο ζώνες. Η ζώνη, που βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους και το συντριπτικό ποσοστό των ηλεκτρονίων καταλαμβάνει την περιοχή αυτή. Η ζώνη, που προκύπτει από την ανάμιξη των αντιδεσμικών (ενεργειακά πλούσιων) καταστάσεων, βρίσκεται υψηλότερα και διαχωρίζεται από τη ζώνη σθένους μέσω του ενεργειακού χάσματος (EnergyBandGap, E_g). Η ζώνη αυτή ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Η παροχή στον ημιαγωγό ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα οδηγεί ηλεκτρόνια να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους θετικές οπές. Πέρα από την ανάμιξη των ενεργειακών επιπέδων, το μέγεθος του σωματιδίου διαδραματίζει ακόμα ένα σημαντικό ρόλο: τα αναμειγνυόμενα τροχιακά δημιουργούν το χώρο, όπου λαμβάνει εκτεταμένη μεταφορική κίνηση του διεγερμένου ηλεκτρονίου, ώστε το υλικό να χαρακτηρίζεται πλέον ως αγωγός. Η αποδιέγερση - επιστροφή ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους προκαλεί επανασύνδεση με τις θετικές οπές και επαναφορά στη σταθερότερη ενεργειακά κατάσταση.



Σχήμα 1.1 Ενεργειακή κατανομή δεσμικών – αντιδεσμικών καταστάσεων ως συνάρτηση του μεγέθους (Size quantization effect).

Σε μικρές διαμέτρους επικρατούν σωματίδια με ενεργειακές καταστάσεις ενδιάμεσες μορίου και ημιαγωγού, τα οποία ονομάζονται χαρακτηριστικά κβαντικές τελείες (quantum dots) [6]. Η λεπτή διαφοροποίηση μιας κβαντικής τελείας (quantum dot) κι ενός ημιαγωγικού νανοσωματιδίου εντοπίζεται στο μέγεθος του σωματιδίου του ημιαγωγού.

Η έρευνα και οι πρακτικές εφαρμογές των ημιαγωγικών σωματιδίων παρουσιάζουν στις μέρες μας εκθετική αύξηση σε σύγκριση με τις παλαιότερες δεκαετίες. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μεταλλικών οξειδίων αναπτύχθηκε με διάφορες μελέτες τη δεκαετία του '70, τότε που η πετρελαϊκή κρίση (1973) ανάγκασε την ερευνητική κοινότητα να στραφεί προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και έντονα καταλυόμενες χημικές διεργασίες [7].Η πρωτοποριακή εργασία των Fujishima και Honda [8] στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς H₂ και O₂ με τη βοήθεια λεπτού υμενίου τιτανίας (φωτοηλεκτρόδιο TiO₂), οδήγησε στην παρασκευή όλο και περισσότερων υλικών με μεγέθη νανοσωματιδίων μεταξύ 1 – 100 nm. Ο σκοπός των ερευνητικών εργασιών βασίστηκε στη «δοκιμασμένη» συνταγή από την ετερογενή κατάλυση: μικρότερα σωματίδια σημαίνει μεγαλύτερος λόγος επιφάνειας προς όγκο. Οι πειραματικές συνθήκες, που εφαρμόστηκαν εκτεταμένα, έχουν τη βάση τους στην καλά τεκμηριωμένη χημεία των κολλοειδών σωματίδίων, αντί για ενεργοβόρες και δαπανηρές διεργασίες αέριας φάσης – συμπύκνωσης, οι οποίες απαιτούν συνθήκες υψηλού κενού (CVD, sputtering).

Για το TiO₂, η ανάπτυξη ζώνης αγωγιμότητας – σθένους θεωρείται δεδομένη για νανοσωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης των 3-5 nm (400 -700 μονομερή TiO₂) [9-10]. Στο Σχήμα 1.2 εμφανίζεται η ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ημιαγωγών και χαρακτηριστικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.



Σχήμα 1.2 Ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ημιαγωγών και χαρακτηριστικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [10]

1.3 Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι λευκή σκόνη, η οποία εμφανίζεται χημικώς μη αδρανής, μη τοξική, με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος. Από χημική σκοπιά το διοξείδιο του τιτανίου δεν αντιδρά με τα ορυκτά οξέα (ισχυρά ανόργανα οξέα), παρά μόνο με πυκνό θειϊκό οξύ, από το οποίο και διαλύεται προς κίτρινο θειϊκό τιτανύλιο [11]. Το συγκεκριμένο οξείδιο δεν επιδεικνύει καμία διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα στο νερό και τους πολικούς διαλύτες.

$$TiO_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow TiOSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$
(1-1)

Βιομηχανικά, διοξείδιο του τιτανίου παρασκευάζεται με δύο βασικές διεργασίες: τη διαδικασία χλωριούχων και θειϊκών (Σχήμα 1.3). Άλλες εφαρμοσμένες μέθοδοι παρασκευής τιτανίας εμπορικής καθαρότητας είναι:

- Κατεργασία ορυκτού ιλμενίτη (ilmenite) με πυκνό θειϊκό οξύ και υδρόλυση με ανθρακικό αμμώνιο [13].
- Κατεργασία μεταλλικού τιτανίου με αμμωνιακό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 90% [14].
- Οξείδωση τιτανίου σε περίσσεια οξυγόνου [14].
- Θερμική επεξεργασία με ψεκασμό, αλάτων ή οργανικών ενώσεων τιτανίου σε ανοικτή φλόγα [14].



Σχήμα 1.3 Γενικές βιομηχανικές μέθοδοι παρασκευής τιτανίας [12].

Η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητα του οξειδίου το καθιστά ένα από τα πιο αδρανή συστατικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογείται από την υψηλή και σταθερή οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου [15]. Ο κύριος τρόπος εισόδου στο σώμα είναι η αναπνευστική οδός. Ωστόσο, ακόμα και συγκεντρώσεις250 mg.m⁻³ στον ατμοσφαιρικό αέρα, δεν προκαλούν παρά δύσπνοια και έντονο βήχα, χωρίς άλλες παρενέργειες [16-17]. Η ποσότητα που απορροφάται στους πνεύμονες κατόπιν έντονης εισπνοής σκόνης μπορεί να παρακολουθηθεί με ακτινολογική εξέταση. Υπολογίζεται ότι ο χρόνος ημιζωής στο ανθρώπινο σώμα είναι 320 ημέρες [18].Το διοξείδιο του τιτανίου δεν αποτελεί υλικό που σχετίζεται με την ανάπτυξη νεοπλασιών [19].

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από την ανάμιξη των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες μορφές (σε σειρά εμφάνισης στο φλοιό της γης): ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης (anatase, rutile και brookite) [20]. Τα παραπάνω υλικά αφορούν δομές πολυμορφισμού του ημιαγωγού, με διαφορετική διευθέτηση των ατόμων στο χώρο. Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτιλίου. Τόσο ο μπρουκίτης όσο και ο ανατάσης μεταπίπτουν μη αντιστρεπτά στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου μετά από ολιγόλεπτη θέρμανση στους 870K [21]. Στον Πίνακα 1-1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και η χωροπληρωτική (spacefilled) δομή ανατάση – ρουτιλίου:

	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Ενεργ. Χάσμα (Eg) [24]:	3.02 eV	3.23 eV
Ελεύθερη ενέργεια	-212.6 kcal·mol ⁻¹	-211.4 kcal·mol ⁻¹
σχηματισμού ΔG°f:		
Ευκινησία ηλεκτρονίων	$0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$4-20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
κατά Hall:		
Πυκνότητα ρ (25°C):	4.250 g⋅cm ⁻³	$3.894 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Δείκτης διάθλασης:	2.8	2.5
(633nm)		
Απόσταση δεσμού Ti-O:	1.959Å	1.917Å
Συμβολισμός συμμετρίας	P4 ₂ /mnm	I4/amd
Θεωρίας Ομάδων:		
Δομή πλήρωσης χώρου		
(filledspace):		
(Τα οκτάεδρα		
συμβολίζουν στο χώρο τη		
δομή ΤίΟ ₆)		
E (1 (0)		
Δχετικη Ατομικη Θεση:		

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες ρουτιλίου και ανατάση

Το TiO₂ έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά *Brönstead-Lowry* (Δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H⁺). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι να ενυδατώνεται πολύ εύκολα.Το προσροφώμενο νερό διασπάται με το υδροξύλιο να σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH

και το πρωτόνιο όξινες Ti-OH⁺-Ti [22]. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως *Lewis* όξινες θέσεις όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγους ηλεκτρονίων (π.χ. μέταλλα μετάπτωσης). Ο βασικός κατά *Lewis* χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα.

 $Ti-OH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ \quad pK_{\alpha} = 4.95 \tag{1-2}$

$$Ti-OH \rightarrow TiO^{-} + H^{+} \quad pK_{\alpha} = 7.80 \tag{1-3}$$

Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO₂ βρίσκεται σε pH= $\frac{1}{2}(4.95+7.8) = 6.4$ [22]. Κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO₂ σε pH μικρότερο του 6.4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων.

1.4 Γενική Περιγραφή Φωτοκαταλυτικής Δράσης

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης έχει ως βάση το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και έλαβε σημαντική ώθηση με την δημιουργία φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (Σχήμα 1.4) από τους Fujishima και Honda το 1972 [8]. Η προσπάθεια φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού στα στοιχεία του, ξεκίνησε με έναυσμα τις ανάλογες διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στη φύση. Τα ίδια τα φυτά οξειδώνουν το νερό και ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης.

Σύμφωνα με τους πρωτοπόρους Fujishima και Honda, όταν το ηλεκτρόδιο της τιτανίας φωτιζόταν από φωτόνια με μήκη κύματος κάτω των 415 nm, παρατηρήθηκε η διέλευση ρεύματος από το αντίθετο ηλεκτρόδιο προς το ηλεκτρόδιο του ημιαγωγού. Μάλιστα η φορά του ρεύματος υποδεικνύει ότι μοριακό οξυγόνο παράγεται στην τιτανία ενώ υδρογόνο εκλύεται στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας. Έτσι, αποδείχθηκε ότι η αποτελεσματική μετατροπή ενέργειας από φωτεινή σε χημική είναι εφικτή και μάλιστα χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού.

Η περαιτέρω ανάπτυξη της χημείας ημιαγωγών που έλαβε χώρα τα τελευταία χρόνια ώθησε όσο τίποτα άλλο την ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών εφαρμογών [24]. Παράλληλα, τα προβλήματα περιβαλλοντικής αποκατάστασης, που ανέκυψαν [25], απαιτούν την άμεση και αποτελεσματική επίλυση τους, και μάλιστα με σχετικά χαμηλό κόστος. Για τους παραπάνω λόγους, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία αναπτύχθηκε και μάλιστα αποδείχθηκε ότι το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί έναν εξαιρετικό ημιαγωγό για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων σε υδατική ή αέρια φάση [26-35], για την καταστροφή βακτηρίων [36] και ιών [37], για την αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων [38-39] και για την αντιμετώπιση πετρελαϊκών κηλίδων [40-41].



Σχήμα 1.4 Σχηματικό διάγραμμα της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας για την «λύση» του νερού [23]: (1) φωτοηλεκτρόδιο TiO2, (2) αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, (3) πορώδης μεμβράνη, (4) ογκομετρικός κύλινδρος, (5) αντίσταση και (6) βολτόμετρο

Το πλεονέκτημα του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη βασίζεται στη μεγάλη διαθεσιμότητα του υλικού, τη μεγάλη του σταθερότητα και το μικρό του κόστος (~1€/kg). Ωστόσο, η μεγάλη του απόδοση και ικανότητα να αποικοδομεί τις οργανικές ενώσεις το καθιέρωσε ως την πιο σύγχρονη «Προχωρημένη Οξειδωτική Μέθοδο Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Process, AOP)». Μία πρώτη προσέγγιση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας υποδεικνύει ότι σημασία έχει το μήκος κύματος των φωτονίων που προσπίπτουν στον ημιαγωγό, και όχι τόσο η συνολική ένταση του φωτός [31]. Έτσι, σε ένα συνηθισμένο δωμάτιο με φωτισμό συνολικής έντασης 10 μW.cm⁻², η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας, που θα μπορούσε να προκαλέσει την διέγερση φωτοηλεκτρονίων, βρίσκεται στα επίπεδα του 1 μW.cm⁻². Υποθέτοντας ότι μόνο το 25% των «ικανών» φωτονίων προκαλούν φωτοκαταλυτική περίπου 1 μm πάχους μπορεί αποτελεσματικά να μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό μέσα σε χρονικό διάστημα μίας ώρας [31]! Αν κανείς αναλογιστεί ότι οι ρύποι εναποτίθενται σταδιακά στις επιφάνειες και ότι ένα υμένιο μπορεί αποτελεσματικά να καταστρέφει ρύπους «εν τω γεννάσθαι», τότε είναι εύκολο να γίνουν αντιληπτές οι δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας.

1.5 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Διοξειδίου του Τιτανίου

Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης φαίνεται στο Σχήμα 1.5:



Σχήμα 1.5 Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας. (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας).

Το βασικό στάδιο του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου περιλαμβάνει την απορρόφηση φωτονίου με την απαραίτητη ενέργεια ($E_{hv} \ge E_g = 3.2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \le 387.5 \text{ nm}$). Αμέσως, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων φωτοεπαγόμενων φορτίων (φωτοηλεκτρόνια e_{CB}⁻ και θετικές οπές h_{VB}⁺, στη ζώνη αγωγιμότητας CB και τη ζώνη σθένους VB αντίστοιχα). Τα φορτία αυτά μπορούν να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου. Η κινητικότητά τους, ωστόσο, διαφέρει αισθητά και θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια. Τα φωτοεπαγόμενα φορτία μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν επιφανειακά με μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο) και νερό, σχηματίζοντας δραστικές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$e_{CB^-} + O_2 \rightarrow O_2^{-} \tag{1-4}$$

$$h_{VB^+} + H_2O \rightarrow H^+ + OH^{-}$$
(1-5)

Οι ελεύθερες ρίζες, που δημιουργούνται, έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται παρά σε αρκετά ενδιάμεσα στάδια, τελικά προϊόντα ωστόσο παραμένουν ανόργανα μόρια και ιόντα. Η οξειδωτική ισχύς μερικών οξειδωτικών μέσων (Πίνακας 1.2) αποκαλύπτει την ισχύ της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.

Οξειδωτικό	Δυναμικό (V)	Οξειδωτικό	Δυναμικό (V)
	(vs NHE)		(vs NHE)
F2	3.03	MnO4 ⁻	1.68
ОН∙	2.80	CIO ₂ ⁻	1.57
0-	2.42	HCIO	1.49
03	2.07	Cl ₂	1.36
H2O2	1.78	Br ₂	1.09
Δυναμικό αναγωγ			

Πίνακας 1.2 Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών ουσιών [42]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου [43]. Όπως ήταν ωστόσο

αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις, είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου O_2 ⁻⁻. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί κατά την καταστροφή βακτηριακών πληθυσμών σε αποστάσεις 50 μm από την επιφάνεια του ημιαγωγού [44]. Στην τελευταία περίπτωση δραστικό οξειδωτικό θεωρείται το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), το οποίο μπορεί να σχηματιστεί τόσο από φωτοηλεκτρόνια e_{CB}⁻⁻ όσο και οπές h_{VB}⁺⁻ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$2e_{CB} + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \tag{1-6}$$

$$2h_{VB}^{+} + 2H_2O \rightarrow 2H^+ + H_2O_2$$
 (1-7)

Σημαντική παράμετρος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αποτελεί ο χρόνος ζωής των διάφορων ειδών που εμπλέκονται. Με τον τρόπο αυτό αξιολογείται η σταθερότητά τους άρα και ο βαθμός εμπλοκής τους στα διάφορα στάδια του μηχανισμού. Πειράματα με βραχύβιους παλμούς laser, αποκαλύπτουν στον Πίνακα 1.3 τα παρακάτω δεδομένα [45-46]:

Διεργασία	Χαρακτηριστικοί χρόνοι
Διαχωρισμός φορτίων	
$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e_{CB^-} + h_{VB^+})$	fs
Παγίδευσηφορτίων (charge - carrier trapping)	
hvB ⁺ +Ti-O-Ti ^{IV} -OH →Ti-O-Ti ^{IV} -OH·+	10 ns
ecB ⁻ +Ti-O-Ti ^{IV} -OH →Ti-O-Ti ^{III} -OH	100 ps
Επανασύνδεσηφορτίων (charge - carrier recombination)	
h _{VB} ⁺ +Ti-O-Ti ^{III} -OH →Ti-O-Ti ^{IV} -OH	10 ns
ecb ⁻ +Ti-O-Ti ^{IV} -OH·+ →Ti-O-Ti ^{IV} -OH	100 ns
Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου	
Τi-O-Ti ^{IV} -OH·+ + Αναγωγικό → Ti-O-Ti ^{IV} -OH + Αναγωγικό·+	100 ns
e _{CB} - + οξειδωτικό → οξειδωτικό ⁻	ms

Πίνακας 1.3 Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των διαφόρων χημικών μορφών που εμπλέκονται στο φωτοκαταλυτικό μηχανισμό

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα διεγερμένα φωτοηλεκτρόνια μπορούν, κατά το ταξίδι τους προς τη διεπιφάνεια νανοσωματιδίου – υγρής (ή αέριας) φάσης, να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{IV} του κρυσταλλικού πλέγματος σύμφωνα με την αντίδραση:

$$e_{CB}^{-} + \dots - O - Ti^{IV} - O - \dots \rightarrow - O - Ti^{III} - O -$$
(1-8)

Τα φωτοηλεκτρόνια που παγιδεύονται με αυτόν τον τρόπο βρίσκονται ενεργειακά σε επίπεδο περίπου 25 - 50 meV χαμηλότερα της ζώνης αγωγιμότητας [45]. Με δεδομένο ότι η συχνότητα των φωτονίων μπορεί να προκαλέσει διέγερση στην ανώτερη ζώνη αλλά και ότι το θερμικό περιεχόμενο του ηλεκτρονίου σε θερμοκρασία 25°C είναι 26 meV μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πρακτικά δεν λαμβάνει χώρα αντίδραση παγίδευσης με αυτόν τον τρόπο [46].

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηγανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: την επανασύνδεση ή την παγίδευση των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση σε κάποιον από αυτούς τους παράγοντες προκαλεί κατακόρυφη αύξηση της κβαντικής απόδοσης, δηλαδή του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Η υψηλή απόδοση της εμπορικής σκόνης TiO2 Degussa P25 σε σχέση με άλλα εμπορικά σκευάσματα, αποδίδεται στη χαμηλή ταχύτητα ανασυνδυασμού των φορέων φορτίου. Μάλιστα, προτείνεται ότι ο χαμηλός ρυθμός ανασυνδυασμού οφείλεται στη συνύπαρξη δύο κρυσταλλικών φάσεων (ανατάσης και ρουτίλιο) σε ποσοστό (κ.β.) 75% - 25% [47]. Ως γενική θεώρηση, σημειώνεται ότι ο τρόπος παρασκευής και ακινητοποίησης του ημιαγωγού καθορίζει δραστικά τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του. Οι χρόνοι επανασύνδεσης, διάχυσης και διαχωρισμού των φορτίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις κρυσταλλικές ατέλειες του πλέγματος, την κρυσταλλική φάση, ακόμα και από την ύπαρξη ρωγμών ή άλλων επιφανειακών ατελειών.

Στην περιγραφή του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία στη δράση των θετικά φορτισμένων οπών, αφού πολλά από τα οργανικά μόρια, τα οποία έχουν εξεταστεί, εμφανίζουν εκτεταμένο βαθμό υδροξυλίωσης στην πορεία τους προς ανόργανες μορφές [48-49]. Αυτή η υδροξυλίωση είναι ενδεικτική της προσβολής από ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου OH·, οι οποίες με τη σειρά τους προέρχονται από την αλληλεπίδραση νερού με τις φωτοεπαγόμενες θετικές οπές h_{VB}^+ . Μάλιστα υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι οι αντιδράσεις αποικοδόμησης προχωρούν ταχύτερα στην περίπτωση της άμεσης αλληλεπίδρασης των οπών με το ρύπο, παρά στην περίπτωση της ενδιάμεσης δημιουργίας ελευθέρων ριζών υδροξυλίου [50].

Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχουν αναφερθεί και άλλες δραστικές ελεύθερες ρίζες, που εμπλέκονται στην αποικοδόμηση των μορίων – στόχων. Αυτές οφείλονται κυρίως στην αλληλεπίδραση της ρίζας O_2 .⁻ με τα περιβάλλοντα μόρια και την μετατροπή της σε ρίζες O·, O⁻ και O₃.⁻ [51-54].Η παρουσία των ριζών αυτών έχει μελετηθεί τόσο με μεθόδους φασματοσκοπίας ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού (*ElectronParamagneticResonance, EPR*) [55-56] όσο και με μεθόδους φθορισμού – φωταύγειας [57-58]. Κατά τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ανιονικής ρίζας οξυγόνου O₂.⁻ με άλλα μόρια επισημαίνεται ότι η ρίζα αυτή έχει μεγάλο χρόνο ζωής στην επιφάνεια του ημιαγωγού (έως και 1 min! [58]) αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται σύμφωνα με την αντίδραση (1-9):

$$H^+ + O_2 - \Rightarrow HO_2 - pK_a(HO_2) = 4.88$$
 (1-9)

Στον πίνακα 1.2, η τιμή του δυναμικού αναγωγής O_2 ·⁻ φανερώνει ότι η ρίζα αυτή δεν έχει την απαραίτητη «δύναμη» ώστε να οξειδώσει το πλήθος των οργανικών ενώσεων. Μία τέτοια διαπίστωση ανάγει τις θετικές οπές σε κύριο εκφραστή της οξειδωτικής ισχύος στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ωστόσο το συμπέρασμα είναι μάλλον βεβιασμένο, αφού είναι πειραματικά αποδεδειγμένο ότι στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικού ρύπου γίνεται απουσία μοριακού οξυγόνου, τότε προχωρά με σαφώς βραδύτερο ρυθμό. Η παρουσία του O₂ είναι σημαντική διότι δεσμεύοντας τα φωτοεπαγόμενα e⁻, διευκολύνει το διαχωρισμό των φορέων φορτίου (e_{CB}⁻ και h_{VB}⁺). Οι ρίζες O₂·⁻ βασίζουν την οξειδωτική τους ισχύ και στο μετασχηματισμό τους σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα [59-60]:

 $HO_2 \cdot + O_2 \cdot - + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (1-10)

$$\mathrm{HO}_{2^{*}} + \mathrm{HO}_{2^{*}} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2} \tag{1-11}$$

$$O_2 \cdot - + O_2 \cdot - + 2H^+ \to H_2 O_2 + O_2$$
 (1-12)

Η κατεργασία ενός διαλύματος με υπεροξείδιο του υδρογόνου προκαλεί μη αντιστρεπτή οξείδωση του οργανικού φορτίου, για αυτό και η μέθοδος συγκαταλέγεται ανάμεσα στις «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Process, AOP)». Έτσι, η δράση της ρίζας O_2 .⁻ δεν υποτιμάται στη φωτοκαταλυτική διεργασία, αντίθετα συνεκτιμάται στη συνολική αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου να αποικοδομεί οργανικούς ρύπους δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη διεργασία δημιουργίας φωτοεπαγόμενων ζευγών φορτίων, ούτε από την αποτελεσματική μετατροπή τους σε οξειδωτικές ρίζες. Η φωτοκατάλυση διέπεται, επίσης, από τις αρχές της ετερογενούς κατάλυσης. Επομένως, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά υμενίων διοξειδίου του τιτανίου διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και θα πρέπει να συνυπολογίζονται για την δημιουργία αποτελεσματικών συστημάτων – εφαρμογών.

1.6 Χημική Τροποποίηση Διοξειδίου του Τιτανίου - Φωτοκατάλυση

Κατά τη διάρκεια των πρόσφατων ετών, ιδιαίτερες επιστημονικές προσπάθειες έχουν προσανατολιστεί προς τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου. Σκοπός της τροποποίησης είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού, είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Η επιτυχία της αύξησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης βασίζεται σε έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

- Αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων.
- Αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης φωτοεπαγόμενων φορτίων (hvb⁺ ή/και ecv⁻).
- Ελάττωση της τάσης επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων ζευγών φορτίων.

 Ελάττωση των τιμών υπέρτασης (φράγμα δυναμικού) κατά τη διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών μέσων στα προσροφημένα, οργανικά μόρια
- στόχους.

Η τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου επιτυγχάνεται από την εισαγωγή, «εμφύτευση», διαφόρων στοιχείων όπως είναι τα μέταλλα μετάπτωσης π.χ.: Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt [61, 62] καθώς επίσης και αμέταλλων: N, S, C, B, P, I, F [63, 64]. Από την άλλη, προκειμένου να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως, διάφορες τεχνικές πρόσμιξης έχουν εξερευνηθεί συμπεριλαμβανομένων των sol-gel [65], υδρόλυσης [66], επιμετάλλωσης [67] και της μεθόδου απόθεσης χημικού ατμού (CVD) [68]. Ο τρόπος εισαγωγής των μεταλλοκατιόντων βασίζεται στη διεργασία της παρασκευής των νανοσωματιδίων ή των υμενίων με τη μέθοδο λύματος – πηκτής (sol – gel). Έτσι, αν κατά την παρασκευαστική πορεία διαλυθούν άλατα ή αλκοξείδια των επιθυμητών μετάλλων, ο ημιαγωγός που προκύπτει περιέχει στην κατάλληλη αναλογία μεταλλοκατιόντα στο κρυσταλλικό του πλέγμα. [69]

Η απλή σχετικά εισαγωγή του μετάλλου στον ημιαγωγό ήταν το έναυσμα για την παρουσίαση αρκετών εργασιών στο χώρο αυτό. Έτσι αποδείχθηκε ότι ο Fe³⁺ παρεμποδίζει την επανασύνδεση του ζεύγους των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων [70], ενώ προτάθηκε η συνεργιστική δράση μεταλλικών κατιόντων με αριθμό οξείδωσης μεγαλύτερο αυτού του τιτανίου (IV) [71]. Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δράσουν σαν παγίδες φωτοηλεκτρονίων ή οπών σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1-13) και (1-14) [72-73]:

$$M^{n+} + e_{CV} \rightarrow M^{(n-1)+}$$
 (1-13)

$$M^{n+} + h_{VB}^{+} \rightarrow M^{(n+1)+}$$
 (1-14)

Η παραπάνω δράση προϋποθέτει ότι το ενεργειακό επίπεδο των μετάλλων μέσα στον κρύσταλλο βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

Στο Σχήμα 1.6 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα για τις ενεργειακές στάθμες διαφόρων μεταλλοκατιόντων σε κρύσταλλο ρουτιλίου. Αποτέλεσμα της ύπαρξης ενεργειακών επιπέδων ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους είναι ο ενεργειακά ευκολότερος διαχωρισμός φορτίων. Με τον τρόπο αυτό, παρατηρείται μία μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος κατά μερικές δεκάδες νανόμετρα προς την ορατή περιοχή.



Σχήμα 1.6 Διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων προσμίζεων μετάλλων μετάπτωσης σε κρύσταλλο ρουτιλίου [74]

Επομένως, η εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοκατιόντων μπορεί να προσφέρει ταυτόχρονα τον ευκολότερο διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων φορτίων αλλά και τη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος (E_g) προς το ερυθρό. Συνοπτικά, η δράση των μεταλλοκατιόντων μπορεί να παρασταθεί με την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων:

Παγίδευση φορτίων (charge trapping)

$$M^{n+} + e_{CV} \rightarrow M^{(n-1)+}$$
 (1-15)

$$M^{n+} + h_{VB}^{+} \to M^{(n+1)+}$$
 (1-16)

Απελευθέρωση και διάχυση φορτίου

$$M^{(n-1)+} + Ti^{4+} \rightarrow M^{n+} + Ti^{3+}$$
 (1-17)

$$M^{(n+1)+} + H_2O \rightarrow M^{n+} + OH + H^+$$
 (1-18)

Επανασύνδεση φωτοεπαγόμενου φορτίου

$$M^{(n+1)+} + e_{CV} \rightarrow M^{n+}$$
 (1-19)

$$M^{(n-1)+} + h_{VB}^{+} \to M^{n+}$$
 (1-20)

Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου

$$e_{CV} \dot{\eta} M^{(n-1)+} + O\xi eidotikó \rightarrow O\xi eidotikó^{-} + M^{n+}$$
(1-21)

$$h_{VB}$$
⁺ ή $M^{(n+1)+}$ + Αναγωγικό \rightarrow Αναγωγικό ⁺ + M^{n+} (1-22)

Είναι προφανές από τις παραπάνω αντιδράσεις ότι το μεταλλοκατιόν μπορεί να δράσει ως «διαμεσολαβητής» (mediator), έτσι ώστε να διαχωριστούν αποτελεσματικότερα (και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα) τα φωτοεπαγόμενα φορτία. Επιπλέον, οι θετικές οπές και τα φωτοηλεκτρόνια (hvb⁺ και ecv⁻) πλησιάζουν ταχύτερα στη διεπιφάνεια νανοσωματιδίου – ρευστού διαλύματος και αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών μορφών.

Ενώ η αλληλεπίδραση μετάλλων με το κρυσταλλικό πλέγμα του TiO2 ερευνήθηκε εκτεταμένα την τελευταία εικοσαετία, η αντικατάσταση ατόμων οξυγόνου με ετεροάτομα – αμέταλλα είναι ένα ερευνητικό πεδίο που εμφανίστηκε μόλις το 2003 [75-80]! Η δραστηριότητα στον τομέα αυτό έχει ως αρχή μεθόδου την αντικατάσταση ενός μικρού ποσοστού ατόμων οξυγόνου με άζωτο (κυρίως) ή φώσφορο. Ο τροποποιημένος ημιαγωγός έχει μοριακό τύπο TiO_{2-x}N_x ή TiO_{2-x}P_x, όπου χ≤0.02. Το οξυγόνο, δηλαδή, εμφανίζεται σε υποστοιχειομετρία σε σχέση με τον αρχικό ημιαγωγό. Θεωρητικοί υπολογισμοί [81] και πειραματική επιβεβαίωση [78] υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση του αζώτου τα 2p τροχιακά αναμιγνύονται με τα 2p τροχιακά των ατόμων του οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια προέκταση της ζώνης σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ελαττώνοντας την ενέργεια που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός φορτίων. Η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος υπολογίζεται σε 0.1 - 0.2 eV, ωστόσο είναι αρκετή για να μετατοπιστεί η περιοχή απόκρισης του ημιαγωγού κατά 50 nm μέσα στην ορατή περιοχή. Η θέση της ζώνης αγωγιμότητας της τιτανίας παραμένει ανεπηρέαστη. Τα ετεροάτομα του κρυσταλλικού πλέγματος δρουν ως σημεία επανασύνδεσης του φωτοεπαγόμενου ζεύγους φορτίων αλλά η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος συντελεί ώστε $\nu\alpha$ υπάρχει πολλαπλάσιος και αποτελεσματικότερος διαχωρισμός φορτίων. Αν και η παραπάνω δράση φαίνεται αντιφατική, το τελικό αποτέλεσμα είναι η ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων στην ορατή περιοχή.

Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει ως βάση την τροποποίηση όλης της μάζας του ημιαγωγού και την εισαγωγή προσμίξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου. Η αλλαγή, επομένως, που επιφέρεται, είναι κατά το πλείστον, στις δομικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η επιφάνεια του υλικού παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη, αφού τα μεταλλικά ιόντα (ή αμέταλλα) που χρησιμοποιούνται στις συνθετικές πορείες βρίσκονται σε υποστοιχειομετρία σε σχέση με το αρχικό υλικό [69].
2. Πειραματικό Μέρος

Πίνακας περιεχομένων

2.1 Γενικές Πειραματικές Αρχές
2.2 Γενική Περιγραφή της Μεθόδου Sol Gel27
2.3 Παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με τη μέθοδο sol gel
2.3.1 Με χρήση του αντιδραστηρίου tetrabutyl orthotitanate ως πρόδρομη ένωση 36
2.3.1.1 Προσθήκη urea
2.3.1.2 Προσθήκη thiourea
2.3.2 Με χρήση του αντιδραστηρίου titanium isopropoxide
2.3.2.1 Προσθήκη urea
2.3.2.2 Προσθήκη thiourea
2.4 Θερμική Κατεργασία

2.1 Γενικές Πειραματικές Αρχές

Οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου. Σε κάθε περίπτωση τηρήθηκαν οι απαραίτητοι κανόνες εργασίας και ασφαλείας, που ισχύουν σε ένα χημικό συνθετικό εργαστήριο [82].

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν από υπερκάθαρο νερό (18 MΩ.cm⁻¹). Όλα τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, πλύθηκαν με κοινό απορρυπαντικό και μετά από διαδοχικές εκπλύσεις άφθονου νερού, απομακρύνθηκαν τα ιόντα με απεσταγμένο νερό. Μία τελική έκπλυση με ακετόνη αναλυτικού βαθμού καθαρότητας βοηθά στην απομάκρυνση τυχόν οργανικών υπολειμμάτων.

2.2 Γενική Περιγραφή της Μεθόδου Sol Gel

Μια από τις πιο διαδεδομένες πορείες σύνθεσης για την παραγωγή νανοτιτανίας με υλικά πρόσμιξης είναι η μέθοδος sol- gel, η οποία ανήκει στην ευρεία κατηγορία των υγρών χημικών μεθόδων. Πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η ομοιομορφία, η χημική καθαρότητα, η ομοιογένεια, η ευελιζία να εισάγει τα υλικά πρόσμιξης σε μεγάλες συγκεντρώσεις κ.α. [83]. Όπως υποδηλώνει και η ονομασία της μεθόδου πρόκειται για μια διεργασία λύματος-πηκτής, κατά την οποία αρχικά δημιουργείται ένα κολλοειδές διάλυμα (sol, λύμα). Στη συνέχεια τα διαλύματα μετατρέπονται σε gel (πηκτή) λόγω διαδοχικών χημικών αντιδράσεων συμπύκνωσης (Σχήμα 2.1) [84]. Είναι μία διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται μεγάλα ανόργανα πολυμερή. Στη κατάσταση ζελατινοποίησης (σχηματισμού πηκτώματος), το ιξώδες αυξάνει απότομα, και αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι ο σχηματισμός ενός πηκτώματος. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας κατά τη μετατροπή sol-gel ονομάζεται alcogel. Αφού τελειώσει η μετατροπή sol-gel, τότε ο διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί.



Σχήμα 2.1 Εφαρμογές της πολυδύναμης μεθόδου sol gel για το TiO₂ [84]

Ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης του διαλύτη έχουμε διαφορετικά προϊόντα. Αν ο διαλύτης απομακρύνεται με κλασική ζήρανση, όπως για παράδειγμα εξάτμιση, το παραγόμενο προϊόν ονομάζεται xerogel. Εάν η απομάκρυνσή του γίνεται με υπερκρίσιμη εκκένωση (χρησιμοποιώντας υψηλή θερμοκρασία) τότε το προϊόν ονομάζεται aerogel. Σε αυτή τη περίπτωση το παραγόμενο aerogel έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα και πολύ καλές θερμικές μονωτικές ιδιότητες ιδιαίτερα αν τοποθετηθεί ανάμεσα σε πλάκες ύαλου και εκκενωθεί. Τα xerogels είναι πιο πυκνά από τα aerogels, έχουν μεγάλες περιοχές επιφάνειας και είναι συχνά μικροπορώδες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα καταλυτών, ως ιονικοί αγωγοί (εάν τους γίνει εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων) και ως πρόδρομοι για ένα μεγάλο φάσμα γυαλιών, κεραμικών, επιστρωμάτων, φιλμ και ινών, ανάλογα με τον τρόπο

Αντίδραση όξινης κατάλυσης

Σε χαμηλό pH, όπου υφίσταται αργή υδρόλυση, τα οξείδια του πυριτίου τείνουν να σχηματίσουν γραμμικά μόρια τα οποία συνήθως παρουσιάζουν χαμηλό βαθμό διασταυρούμενης σύνδεσης μεταξύ των διαφορετικών σχηματιζόμενων αλυσίδων. Οι αλυσίδες καθώς σχηματίζονται μπλέκουν αναμεταξύ τους και δημιουργούν πρόσθετους κλάδους με συνέπεια το σχηματισμό πηκτώματος (Σχήμα 2.2).

Αντίδραση βασικής κατάλυσης

Σε υψηλό pH, όπου κυριαρχούν συνθήκες που ευνοούν γρήγορη υδρόλυση, τα οξείδια του πυριτίου σχηματίζουν διακλαδισμένες μορφές συμπλεγμάτων που δεν αλληλοεπιδρούν πριν από την ξήρανση και συμπεριφέρονται έτσι ως απομονωμένα είδη. Κατά την ξήρανση αρχίζει να γίνεται η σύνδεση των διαφορετικών συμπλεγμάτων με συνέπεια τον σχηματισμό πηκτώματος (Σχήμα 2.3).







Σχήμα 2.3 Αναπαράσταση ζελατινοποίησης κάτω από βασικές συνθήκες [85]

Κατά την ξήρανση, οι γεμάτοι με διαλύτη πόροι που υπάρχουν μέσα στο πολυμερικό πήκτωμα αρχίζουν να εκκενώνονται και να καταρρέουν με συνέπεια την δημιουργία επιπρόσθετων δεσμών μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων του πολυμερούς, καθώς ελεύθερες ομάδες –ΟΗ και –ΟR που δεν είχαν αντιδράσει αρχικά έρχονται σε επαφή. Οι διαφορετικές δομές των πηκτωμάτων με αργή (όξινη κατάλυση) και γρήγορη (βασική κατάλυση) υδρόλυση ανταποκρίνονται διαφορετικά

στην απομάκρυνση του διαλύτη κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Στην περίπτωση της όξινης κατάλυσης όπου υπάρχει χαμηλός βαθμός διασταυρούμενης σύνδεσης μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων, οι πόροι καταρρέουν σε μεγαλύτερο βαθμό με συνέπεια την δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού επιπρόσθετων δεσμών μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων του πολυμερούς, σχηματίζοντας πηκτώματα υψηλής πυκνότητας που είναι αρκετά μικροπορώδες. Στα πηκτώματα βασικής κατάλυσης, τα πολυμερή είναι μεγαλύτερα και βρίσκονται σε μορφή συμπλεγμάτων, παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό διασταυρούμενης σύνδεσης και πριν τη ξήρανση δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους συμπεριφέρονται έτσι ως απομονωμένα είδη. Κατά την ξήρανση αρχίζει να γίνεται η σύνδεση των διαφορετικών συμπλεγμάτων χωρίς να αλλάζει σε μεγάλο βαθμό η δομή των συμπλεγμάτων, με συνέπεια να μην επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την απομάκρυνση του διαλύτη. Έτσι, τα ξηραμένα πηκτώματα βασικής κατάλυσης είναι χαμηλότερης πυκνότητας και έχουν μεγαλύτερους πόρους σε σχέση με τα αντίστοιχα της όξινης κατάλυσης [85]

Θα εξεταστούν δύο συστήματα όπου ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (IV) (C₁₆H₃₆O₄Ti) και το n-βουτοξείδιο του τιτανίου (IV) (C₁₆H₃₆O₄Ti). Οι συντακτικοί τύποι των παραπάνω ενώσεων φαίνονται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Συντακτικοί και μοριακοί τύποι των αλκοξειδίων τιτανίου.

Η συνολική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα κατά τον σχηματισμό τιτανίας, είναι (R = *i*Pr- ή *n*Bu-):

$$Ti(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow \dots \rightarrow TiO_2 + 4ROH$$
 (2.1)

Η αντίδραση 2.1 αποτελείται μηχανιστικά από επιμέρους στάδια, η ρύθμιση των οποίων καθορίζει με ακρίβεια την ποιότητα και το μέγεθος των τελικών νανοδομημένων σωματιδίων του ημιαγωγού.

Α. Όζινα καταλυόμενη υδρόλυση (hydrolysis)

Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση του αλκοξειδίου (Σχήμα 2.5) ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, επιβεβαιώνοντας μηχανισμό $S_N 2$ πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



Σχήμα 2.5 Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης

Η υδρόλυση των αλκοξειδίων καταλύεται από κάποιο οξύ. Η επιλογή του οξέος γίνεται έτσι ώστε να είναι συμβατό με το διαλύτη του συστήματος. Ο καταλύτης πρέπει να έχει εκείνη τη χημική δομή που θα του επιτρέπει να είναι διαλυτός στο περιβάλλον του διαλύτη.

<u>Β. Όξινα καταλυόμενη συμπύκνωση (condensation)</u>

Η υδρόλυση του αλκοξειδίου συνοδεύεται από την αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό ενός ανόργανου πολυμερούς (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6 Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση συμπύκνωσης δεν ακολουθεί την αντίδραση υδρόλυσης, αλλά τα δύο στάδια μπορούν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα.

Έτσι δημιουργείται μια ανόργανη αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων ...-Ο-Ti-O-Ti-O-..., οι οποίες αναπτύσσονται στον τρισδιάστατο χώρο. Το μέγεθος της αλυσίδας αυτής καθορίζει το μέγεθος του νανοσωματιδίου τιτανίας και κατ' επέκταση τις ιδιότητές του.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης ασφαλώς δεν περιορίζονται μόνο στα αλκοξείδια του τιτανίου, αλλά εφαρμόζονται και σε αλκοξείδια άλλων μετάλλων, με συνέπεια την σύνθεση πιο σύνθετων κεραμικών, όπως υπεραγωγών καθώς επίσης και επιστρωμάτων σε οπτικούς δίσκους μνήμης.

2.3 Παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με τη μέθοδο sol gel

Βήματα για την παραγωγή σκόνης νανοτιτανίας στο εργαστήριο

- Προσθήκη πρόδρομης ένωσης στάγδην στο διαλύτη και συνεχής ανάδευση για 3 ώρες (μουντό διάλυμα)
- Προσθήκη αλκοόλης και ανάδευση με σφιχτό καπάκι για 3 ώρες (το διάλυμα γίνεται διαυγές)
- Προσθήκη ουσιών πρόσμιξης και ανάδευση για 12 ώρες (το διάλυμα παραμένει διαυγές)
- Ξήρανση διαλύματος πάνω σε θερμή πλάκα στους 80°C μέχρι να γίνει σκόνη
- Περαιτέρω θερμική επεξεργασία της σκόνης στους 400 °C σε ειδικό φούρνο παρουσία αέρα
- Δια χειρός άλεση σε γουδί
- Πλύση της σκόνης 5 φορές η σκόνη από το υπερκείμενο υγρό διαχωρίζεται με τη χρήση φυγοκέντρου
- Ξήρανση και επανακονιοποίηση.

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) συναντάται σε 3 διαφορετικές πολυμορφίες όπως ο ανατάσης, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης [86]. Η κύρια πηγή διοξειδίου του τιτανίου και η πιο σταθερή μορφή του είναι το ρουτίλιο. Και οι τρεις μορφές μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν στο εργαστήριο και θεωρητικά οι μετασταθείς ανατάσης και μπρουκίτης θα μετατραπούν σε θερμοδυναμικά σταθερό ρουτίλιο κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας στις θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 600°C [87]. Και στις τρεις μορφές, τα άτομα του τιτανίου (Ti⁴⁺) συνδυάζονται με έξι άτομα οξυγόνου (O²⁻), δημιουργώντας οκταεδρικό TiO₆ [88]. Ο ανατάσης αποτελείται από οκτάεδρα που μοιράζονται τις γωνίες τους, των οποίων η μορφή των επιπέδων (0 0 1) καταλήγει σε τετραγωνική δομή. Στο ρουτίλιο τα οκτάεδρα μοιράζονται τις ακμές τους στα (0 0 1) επίπεδα για να δώσει τετραγωνική δομή, και στο μπρουκίτη και οι ακμές και οι γωνίες μοιράζονται για να έχει ορθορομβική δομή [87,88–91]. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ουσιαστικά ένας ημιαγωγός τύπου n σύμφωνα με την έλλειψη οξυγόνου [92]. Το band gap είναι 3.2 eV για τον ανατάση, 3.0 eV για το ρουτίλιο και 3.2 eV για τον μπρουκίτη [93–95]. Ο ανατάσης και ο το ρουτίλιο είναι οι κύριες μορφές και οι κύριες ιδιότητές τους συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1 [94,95-99].

Ιδιότητα	Ανατάσης	Ρουτίλιο
Μοριακό βάρος (g/mol)	79.88	79.88
Σημείο τήξης (°C)	1825	1825
Σημείο βρασμού (°C)	2500-3000	2500-3000
Απορρόφηση φωτός (nm)	<390	<415
Σκληρότητα κατά Mohr	5,5	6,5-7,0
Δείκτης διάθλασης	2,55	2,75
Διηλεκτρική σταθερά	31	114
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνική	Τετραγωνική
Σταθερές πλέγματος (Å)	α=3,78	α= 4,59
	c=9.52	c=2.96
Πυκνότητα (g/cm ³)	3.79	4.13
Μήκος δεσμού Τi-Ο (Å)	1,94 (4)	1,95 (4)
	1,97 (2)	1,98 (2)

Πίνακας 2.4 Φυσικές και δομικές ιδιότητες των δομών ανατάση και ρουτιλίου του TiO2

Σε αυτή την εργασία, νανοσωματίδια TiO₂, με φωτοκαταλυτική συμπεριφορά και στη UV και στην ορατή ακτινοβολία, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel και ταυτόχρονη χρήση μη μεταλλικών υλικών πρόσμιξης.

Ένα από τα πιο προκλητικά προβλήματα στη σύνθεση με τη μέθοδο sol-gel είναι η ελεγχόμενη παραγωγή καλοδομημένων νανοσωματιδίων με διαφορά μεγέθους τόσο μικρή που να μην είναι αναγκαία η επιλογή μεγέθους με φυγοκεντρική κατακρύμνιση ή ταξινόμηση κινητικότητας. Άλλα προβλήματα όπως η ευαισθησία σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και η χρήση τοξικών διαλυτών σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα υπάρχουν. Για να ξεπεραστούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες με βάση το νερό. Για την ανάπτυξη καταλυτών τιτανίας ενεργών στο ορατό φως (VLA) χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά πρόσμιξης:

- Για πρόσμιξη αζώτου, ουρία (urea)
- Για πρόσμιξη αζώτου-θείου, θιουρία (thiourea)

Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με τη χρήση δύο διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων τιτανίου, (Ti (IV) isopropoxide (TIP) και tetrabutyl orthotitanate (Ti[O-Bu]₄) (TBOT), ενώ propanol-1 και butanol-1 χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα. Ως πρόδρομη ένωση τιτανίου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και το TiCl₄, όμως είναι δύσκολο να χειριστεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το TiCl₄ μπορεί εύκολα να αντιδράσει με το νερό καθώς και με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και να σχηματιστεί λευκός καπνός που δείχνει ότι η υδρόλυση είναι εκτός ελέγχου στις συνθήκες περιβάλλοντος.

Οι παρασκευασμένες σκόνες πρέπει να χουν κάποια χαρακτηριστικά για να είναι αποδεκτές. Συγκεκριμένα:

- Τα νανοσωματίδια TiO₂ μετά την πρόσμιξη πρέπει να ναι εύκολα διαχωρίσιμα, με το μέγεθος των συσσωμάτων να είναι κατά προτίμηση κάτω των 100 nm σε υδατικούς ή αλκοολικούς διαλύτες
- Τα νανοσωματίδια TiO₂ μετά την πρόσμιξη πρέπει να παρουσιάζουν κυρίως
 την κρυσταλλική φάση του ανατάση
- Τα νανοσωματίδια TiO₂ μετά την πρόσμιξη πρέπει να έχουν ενεργειακό χάσμα μικρότερο των 2,5 eV έτσι ώστε να έχουν ενισχυμένα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα στο φως της ημέρας και την ορατή ακτινοβολία.

Η διαδικασία παραγωγής με τη μέθοδο sol-gel σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι αποτελεσματική και με δυνατότητα παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν προτιμήθηκε να είναι υδατικοί ή αλκοολικοί διαλύτες. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση επιλέχθηκαν να είναι χαμηλού κόστους και όσο το δυνατόν πιο απλές και ακίνδυνες. Η διαδικασία του sol-gel μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί σε διάφορα είδη υλικών πρόσμιξης. Επίσης, ο αριθμός των βημάτων της θερμικής επεξεργασίας κατά την διαδικασία παραγωγής πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Συνοπτικά, οι τέσσερις σκόνες που παρασκευάστηκαν και έχουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά εμφανίζονται στον Πίνακα 2.2.

Δείγμα	Πρόδρομη Ένωση	Πρόσθετα	Υλικό Πρόσμιξης
DNT1	TBOT	1-προπανόλη	Ουρία
DNT1th	TBOT	1-προπανόλη	Θιουρία
DNT2	TIP	1-βουτανόλη	Ουρία
DNT2th	TIP	1-βουτανόλη	Θιουρία

Πίνακας 2.5 Προεπισκόπηση παρασκευασμένων σκόνεων

Στο Σχήμα 2.7 απεικονίζεται η πορεία της διαδικασίας παραγωγής και χαρακτηρισμού για τη σύνθεση ντοπαρισμένων νανοσωματιδίων TiO_2 που πληρούν τα αναφερθέντα κριτήρια και έχουν φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή συμπεριφορά στην περιοχή του ορατού φωτός.



Σχήμα 2.7 Διάγραμμα ροής παρασκευής νανοσκόνης ΤiO2 με πρόσμιξη

2.3.1 Με χρήση του αντιδραστηρίου tetrabutyl orthotitanate ως πρόδρομη ένωση



Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης σκόνης νανοτιτανίας με τη μέθοδο sol gel ακολουθεί την εξής πορεία: 15 ml tetrabutyl orthotitanate ή εν συντομία TBOT (C₁₆H₃₆O₄Ti, Mr=340,32 g/mol, Aldrich 97%) προστίθεται στάγδην σε 100 ml υπερκάθαρου νερού στο οποίο έχουν προστεθεί 2 ml νιτρικού οξέος (HNO₃, Mr= 63,01 g/mol, Penta 65%). Το διάλυμα το οποίο έχει υπόλευκο χρώμα αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια προστίθεται 30 ml 1-προπανόλη (C₃H₈O Mr=60.10 g/mol, Sigma Aldrich, 99,8%) και αφήνεται προς ανάδευση έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές. Το διάλυμα αυτό μπορεί να διατηρηθεί σταθερό για πολλούς μήνες σε θερμοκρασία δωματίου. Σε αυτό το σημείο ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές πορείες. Στη μία περίπτωση προστέθηκε urea (CH₄N₂O, Mr=60,06 g/mol, Sigma Aldrich, 99%) και στην άλλη thiourea (CH₄N₂S, Mr=76,12 g/mol, Sigma Aldrich, 99%).

2.3.1.1 Προσθήκη urea

Στο sol gel που έχει παρασκευαστεί προστίθενται 30 g urea και αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης και να παραμείνει μόνο η λευκή σκόνη. Η σκόνη χωρίζεται σε κάψες πορσελάνης και τοποθετείται στο φούρνο. Το πρόγραμμα του φούρνου (Σχήμα 2.8) ήταν:

- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C) στους 120°C με βήμα 8 °C/min.
- Σταθερή θερμοκρασία στους 120 °C για 2h 15min.
- Θέρμανση στους 400 °C με βήμα 7 °C/min.
- Σταθερή θερμοκρασία για 2h 15min.
- Ψύξη φούρνου στη θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς παρέμβαση



Σχήμα 2.8 Πρόγραμμα θερμικής κατεργασίας για την Παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με πρόσμιξη

Η παραχθείσα σκόνη έχει έντονο κίτρινο χρώμα και είναι άοσμη. Η σκόνη λειοτριβήθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε συνδυασμό με φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι το στάδιο της φυγοκέντρησης είναι κρίσιμο για τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της σκόνης. Τα υπολείμματα του διαλύτη και των άλλων αντιδραστηρίων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ ελέχθηκαν με μετρήσεις FT-IR. Το δείγμα έχει την ονομασία DNT1 και το υλικό πρόσμιξης είναι το άζωτο.

2.3.1.2 Προσθήκη thiourea

Στο sol gel που έχει παρασκευαστεί προστίθενται 30 g thiourea και αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης και να παραμείνει μόνο η λευκή σκόνη. Η σκόνη χωρίζεται σε κάψες πορσελάνης και τοποθετείται στο φούρνο. Η προσθήκη thiourea χρειάζεται προσοχή στο στάδιο της θερμικής επεξεργασίας. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου ξήρανσης είναι πολύ σημαντικό να επισημανθεί ότι είναι αναγκαίο να συνεχιστεί η ξήρανση με ένα δεύτερο στάδιο στην ίδια θερμοκρασία αλλά μέσα στο φούρνο για τουλάχιστον 2 ώρες ακόμα ώστε να αποφευχθεί μια μικρή έκρηξη του δείγματος μέσα στο φούρνο. Το πρόγραμμα του φούρνου ήταν όπως και στην περίπτωση της προσθήκης urea.

Η παραχθείσα σκόνη έχει έντονο κίτρινο χρώμα και είναι άοσμη. Η σκόνη λειοτριβήθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε συνδυασμό με φυγοκέντριση για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Το στάδιο της φυγοκέντρισης είναι κρίσιμο για τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της σκόνης. Τα υπολείμματα του διαλύτη και των άλλων αντιδραστηρίων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ ελέχθηκαν με μετρήσεις FT-IR. Το δείγμα αυτό έχει την ονομασία DNT1Th και τα υλικά πρόσμιξης είναι το άζωτο και το θείο.

 $H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C$

2.3.2 Με χρήση του αντιδραστηρίου titanium isopropoxide

Και σε αυτή την περίπτωση ακολουθείται παρόμοια διαδικασία. 15 ml titanium isopropoxide ή εν συντομία TIP ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Mr=284,22 g/mol, Aldrich 97%) προστίθεται στάγδην σε 100 ml υπερκάθαρου νερού στο οποίο έχουν προστεθεί 2 ml νιτρικού οξέος (HNO₃, Mr= 63,01 g/mol, Penta 65%). Το διάλυμα το οποίο έχει υπόλευκο χρώμα αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια προστίθεται 30 ml 1-βουτανόλη (C4H₁₀O Mr=74,12 g/mol, Sigma Aldrich 99,5%) και αφήνεται προς ανάδευση έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές. Και αυτό το διάλυμα μπορεί να διατηρηθεί σταθερό για πολλούς μήνες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα πάλι ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές πορείες. Στη μία περίπτωση προστέθηκε urea και στην άλλη thiourea.

2.3.2.1 Προσθήκη urea

Στο sol gel που έχει παρασκευαστεί προστίθενται 30 g urea και αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης και να παραμείνει μόνο η λευκή σκόνη. Η σκόνη χωρίζεται σε κάψες πορσελάνης και τοποθετείται στο φούρνο. Το πρόγραμμα του φούρνου ήταν όπως στην σκόνη DNT1

Η παραχθείσα σκόνη έχει έντονο κίτρινο χρώμα και είναι άοσμη. Η σκόνη λειοτριβήθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε συνδυασμό με φυγοκέντριση για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Τα υπολείμματα του διαλύτη και των άλλων αντιδραστηρίων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ ελέχθηκαν με μετρήσεις FT-IR. Το δείγμα έχει την ονομασία DNT2 και το υλικό πρόσμιξης είναι το άζωτο.

2.3.2.2 Προσθήκη thiourea

Στο sol gel που έχει παρασκευαστεί προστίθενται 30 g thiourea και αφήνεται προς ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης και να παραμείνει μόνο η λευκή σκόνη. Η σκόνη χωρίζεται σε κάψες πορσελάνης και τοποθετείται στο φούρνο. Η προσθήκη thiourea χρειάζεται προσοχή στο στάδιο της θερμικής επεξεργασίας. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου ξήρανσης είναι πολύ σημαντικό να επισημανθεί ότι είναι αναγκαίο να συνεχιστεί η ξήρανση με ένα δεύτερο στάδιο ξήρανσης στην ίδια θερμοκρασία αλλά μέσα στο φούρνο για τουλάχιστον 2 ώρες ακόμα ώστε να αποφευχθεί μια μικρή έκρηξη του δείγματος μέσα στο φούρνο. Το πρόγραμμα του φούρνου ήταν όπως στην σκόνη DNT1Th.

Η παραχθείσα σκόνη έχει έντονο κίτρινο χρώμα και είναι άοσμη. Η σκόνη λειοτριβήθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε συνδυασμό με φυγοκέντριση για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Το στάδιο της φυγοκέντρισης είναι κρίσιμο για τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της σκόνης. Τα υπολείμματα του διαλύτη και των άλλων αντιδραστηρίων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂ ελέχθηκαν με μετρήσεις FT-IR. Το δείγμα αυτό έχει την ονομασία DNT2Th και τα υλικά πρόσμιξης είναι το άζωτο και το θείο.

2.4 Θερμική Κατεργασία

Μετά το στάδιο της ξήρανσης του διαλύματος στη θερμή πλάκα, η παραχθείσα σκόνη θερμαίνεται σε διάφορες θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400-700°C. Με ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD) καθορίστηκε η κρυσταλλική φάση της σκόνης μετά την θερμική επεξεργασία σε κάθε θερμοκρασία. Η περίθλαση ακτίνων Χ βασίζεται στα φαινόμενα περίθλασης των ακτίνων Χ, καθώς το μήκος κύματος αυτών ανήκει στην περιοχή των διατομικών δεσμών (μερικά Å). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το D5000 της εταιρίας SIEMENS και η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω Η/Υ και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC.A.T. Search Program (SIEMES). Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας Cu-Ka (40kV, 35mA), που γρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι 1.542Å. Η σκόνη λειοτριβήθηκε στην επιθυμητή κοκκομετρία και τοποθετήθηκε στον ειδικό υποδοχέα. Ο υποδοχέας τοποθετείται στο γωνιόμετρο σε θέση ακτινοβόλησης και ξεκινάει η λειτουργία του οργάνου. Τα ακτινογραφήματα καταγράφηκαν με βήμα μεγέθους 0.02° για σάρωση γωνιών 2θ από 20-100° και ο μετρούμενος χρόνος είναι 1s ανά βήμα κατά την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης. Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών κορυφών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Difrac® plus Eva, version 2.0 (Siemens Energy and Automatization, Inc.). Η κρυσταλλική φάση όλων των δειγμάτων ταυτοποιήθηκε με σύγκριση με τη βαση ICDD (International Centre for Diffraction Data) και τα αρχεία της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτίνων Χ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS).

Το επί τοις εκατό κατά βάρος ποσοστό του ρουτιλίου υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.2:

$$\% Rutile = \left(\frac{1}{1+0.8\frac{IA(101)}{IR(110)}}\right) 100$$
(2.2)

Όπου I_A η ένταση της κορυφής (101) και I_R η ένταση της κορυφής (110). Τα φάσματα XRD φαίνονται ακολούθως στο Σχήμα 2.9:



Σχήμα 2.9. Περίθλαση ακτίνων Χ μετά από θερμική κατεργασία στους α) 400°C, b) 500°C, c) 600°C και d) 700°C

Στο παραπάνω σχήμα έχει γίνει αποτίμηση κορυφών περίθλασης, ανάλογα με την κρυσταλλική φάση (Α: ανατάσης και R: ρουτίλιο). Οι 2 φάσεις ξεχωρίζουν χαρακτηριστικά και οι κορυφές περίθλασης είναι ιδιαίτερα έντονες. Οι κύριες κορυφές ανατάση (1 0 1) και ρουτιλίου (1 1 0) εντοπίζονται σε γωνία 2θ ίση με 25.27° και 27.40° αντίστοιχα. Το ποσοστό του ρουτιλίου που υπολογίστηκε από τα δεδομένα του ακτινοδιαγράμματος για κάθε θερμοκρασία φαίνεται στο σχήμα 2.9. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο ανατάσης υπερισχύει στα διαγράμματα XRD, ενώ στους 700°C παρουσιάζεται σχεδόν αποκλειστικά ρουτίλιο. Στους 400 °C η σκόνη τιτανίου με πρόσμιξη αζώτου χαρακτηρίζεται από σχεδόν καθαρό ανατάση. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες, μεταξύ 400-700 °C, παρουσιάζεται ένα μίγμα των φάσεων του ανατάση και του ρουτιλίου, ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C το ρουτίλιο είναι η επικρατέστερη κρυσταλλική φάση. Παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζεται η κρυσταλλική φάση του μπρουκίτη. **Τα νανοσωματίδια ΤiO2 μετά την πρόσμιξη πρέπει να παρουσιάζουν κυρίως την κρυσταλλική φάση του ανατάση γι' αυτό η** θερμική επεξεργασία της παρασκευασμένης σκόνης γίνεται στους 400°C. Το ποσοστό του ανατάση στη σκόνη νανοτιτανίας με πρόσμιξη αζώτου φαίνεται στο Σχήμα 2.10.





3.Χαρακτηρισμός

Πίνακας περιεχομένων

3.1 Με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	45
3.2 Με φασματοσκοπία Ramman	50
3.3.Δυναμικό-ζ και μέγεθος σκόνης με συσκευή nano Z-sizer	54
3.4 Με φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS)	61
3.5 Με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR	65
3.6 Με φασματοσκοπία UV-vis για προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος	70
3.7 Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	73

3.1 Με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Μετά τη βελτιστοποίηση της διεργασίας σύνθεσης sol-gel όσο αφορά την καθαρότητα και τη θερμική επεξεργασία, οι παρασκευασμένες σκόνες με πρόσμιξη μελετήθηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.4.

Ως πρότυπες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν οι ντοπαρισμένες σκόνες νανοτιτανίας παρασκευάζονται βιομηχανικά, Evonic P25 και Kronos 7000. Τα που ακτινοδιαγράμματά τους φαίνονται στα Σχήματα 3.1α-3.1β. Η σκόνη Ρ25 εμφανίζει μίγμα των κρυσταλλικών φάσεων του ανατάση και του ρουτιλίου με υπολογισμένο ποσοστό ανατάση 70% και ρουτιλίου 30% (οι τιμές αυτές προσεγγίζουν τις δοθέντες τιμές από την προμηθευτική εταιρεία), ενώ η σκόνη Kronos 7000 παρουσιάζει σχεδόν αποκλειστικά δομή ανατάση. Για την περίπτωση των σκόνεων που ως υλικό πρόσμιξης είχαν μόνο άζωτο (DNT1, DNT2), τα διαγράμματα δείχνουν ότι η κύρια κρυσταλλική φάση είναι η δομή του ανατάση αλλά υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό της φάσης του ρουτιλίου (Σχήματα 3.1.γ-3.1δ). Σε αντίθεση, η χρήση υλικού πρόσμιξης συνδυασμού αζώτου και θείου (DNT1th, DNT2th) είχε ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του σχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης του ρουτιλίου (Σχήματα 3.1.ε-3.1στ).









Σχήμα 3.1 Ακτινοδιάγραμμα Α) πρότυπης σκόνης Evonic P25 σκόνης DNT2th, B) πρότυπης σκόνης Kronos 7000, Γ) σκόνης DNT1, Δ) σκόνης DNT2, E) σκόνης DNT1th, ΣT) σκόνης DNT2th

Το κλάσμα της κρυσταλλικής φάσης του ρουτιλίου όπως υπολογίστηκε από τα δεδομένα των διαγραμμάτων XRD για τις εξεταζόμενες σκόνες νανοτιτανίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 Ποσοστό ρουτιλίου στις διάφορες σκόνες νανοτιτανίας

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι γωνίες 2θ που αναμένονται τόσο από τον ανατάση όσο και από το ρουτίλιο, ως βάση αναφοράς για την αποτίμηση των αποτελεσμάτων περίθλασης. Επίσης γίνεται απόδοση του κρυσταλλογραφικού επιπέδου με την βοήθεια των δεικτών Miller.

Ανατάσης		Ρουτίλιο			
) 30 40 50 Γωνία 2θ (μο	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -	2χετική Ένταση %	20 30 40 50 Γωνία 20 (μο	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -
20	Σχετ. %	Κρυσταλ.	20	Σχετ. %	Κρυσταλ.
20	Ένταση	Επίπεδο	20	Ένταση	Επίπεδο
25,30°	100	101	27,30°	100	110
36,95°	6,0	103	35,86°	44,9	101
37,79°	19,8	004	38,99°	6,5	200
48,04°	29,3	200	41,00°	17,7	111
53,88°	19,2	105	43,82°	6,1	210
55,06°	18,8	211	54,01°	50,6	211
62,11°	3,0	213	56,33°	14,9	220
62,68°	14,5	204	62,33°	6,8	002
68,75°	7,1	116	63,70°	6,9	310
70,28°	7,5	220	68,60°	16,5	301
75,04°	11,8	215	69,33°	8,1	112
76,03°	3,1	301	76,02°	1,6	202
82,67°	5,9	224	81,83°	3,2	321
83,16°	2,2	312	83,75°	2,2	400
			88,92°	5,1	222

Πίνακας 3.1 Πρότυπες γωνίες περίθλασης του TiO₂

Η εξήγηση της μορφής του διαγράμματος περίθλασης των ακτίνων Χ έγκειται στο μέγεθος (d) των νανοκρυσταλλιτών του διοξειδίου του τιτανίου. Ο προσδιορισμός της τιμής αυτής γίνεται με την εξίσωση Scherrer (Εξίσωση 3-1):

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \vartheta} \tag{3-1}$$

όπου θ η γωνία Bragg πρόσπτωσης των ακτίνων Χ, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας και B το εύρος (πλάτος) της κορυφής στο ήμισυ του μεγίστου της κορυφής (FWHM-σε μονάδες rad). Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας Cu-K_a (40kV, 35mA), που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι 1.542Å. Με τη βοήθεια της τελευταίας σχέσης υπολογίστηκε το «μέσο» μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών για κάθε σκόνη νανοτιτανίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Σκόνη	Υλικό Πρόσμιξης	Μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών (nm)
P25	-	45
Kronos 7000	άγνωστο	10,9
DNT1	Urea, N	13,8
DNT2	Urea, N	10,8
DNT1Th	Thiourea, Ν και S	10,3
DNT2Th	Thiourea, Ν και S	8,2

Πίνακας 3.2 Μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών για τις εξεταζόμενες σκόνες

Γενικά, τα αποτελέσματα της περίθλασης με ακτίνες Χ αποδεικνύουν ότι όλες οι εξεταζόμενες σκόνες νανοτιτανίας μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικές και συγκρινόμενες μεταξύ τους, το μικρότερο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών κάτω από 10 nm παρατηρείται στην σκόνη DNT2th (8,2 nm).

3.2 Με φασματοσκοπία Ramman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία ευέλικτη τεχνική χαρακτηρισμού νανοδομημένων ημιαγωγών γιατί δίνει πλούσιες πληροφορίες για την δομή τους. Οι πληροφορίες προκύπτουν από τον κυματάριθμο των κορυφών που αντιστοιχούν στο περιστροφικό και δονητικό φάσμα της ουσίας που εξετάζεται. Δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και οι κρυσταλλικές φάσεις, ιδιαίτερα του διοξειδίου του τιτανίου, μπορούν να διαχωριστούν με μεγάλη ευκολία [100]. Στις περισσότερες περιπτώσεις η σκέδαση Ramman είναι ευαίσθητη στη φάση του υλικού, τον πολυμορφισμό και τη στερεά μορφή. Όμως, ακόμα και αν δύο υλικά έχουν πανομοιότυπη χημική φόρμουλα, η διαφορετική κρυσταλλική δομή τους ή φάση συχνά οδηγεί σε διακριτά φάσματα. Οι αλλαγές φάσης συχνά διαχωρίζονται ευκρινώς μέσα στο φάσμα, αλλά άλλες δομικές διαφορές, όπως ο πολυμορφισμός, μπορούν να αποκαλυφθούν μόνο μέσω πολύ λεπτών φασματικών αλλαγών.

Για την καταγραφή των φασμάτων με μέθοδο micro-Raman χρησιμοποιήθηκε διάταξη με οπισθοσκέδαση (backscattering) με μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex με λέιζερ Ar+ (λ=514.5 nm, 2.41 eV) και πολύ ισχυρή πηγή λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας, NIR, (λ=785 nm, 1.58 eV) ως πηγή διέγερσης. Η ακτίνα του λέιζερ εστίαζε πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 100x (NA=0.85) αντικειμένου με ισχύ του λέιζερ κάτω των 0.3mW έτσι ώστε να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων. Ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτίνας παρουσιάστηκε σε εστιακό μήκος φασματομέτρου 250 mm μαζί με diffraction grating 1800 γραμμές/mm και ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας CCD.

Τα φάσματα Raman των δειγμάτων TiO₂ με υλικό πρόσμιξης άζωτο (DNT1 και DNT2), φαίνονται στο Σχήμα 3.3 και ταυτοποιούν το σχηματισμό νανοκρυσταλλικής φάσης μόνο ανατάση. Ακόμα, τα δείγματα περιλαμβάνουν ίχνη των πολυμορφικών φάσεων ρουτιλίου και μπρουκίτη. [101,102]



Σχήμα 3.3 Φάσμα Raman της σκόνης α)DNT1 και β)DNT2. Ένθετα παρουσιάζεται σε μεγέθυνση τμήμα του αρχικού φάσματος, στην περιοχή 200 – 600 cm⁻¹.

Στην περίπτωση της πρόσμιξης των σκόνεων νανοτιτανίας με άζωτο και θείο (DNT1th, DNT2th) η λεπτομερής φασματομετρική ανάλυση των φασμάτων micro-Raman φανερώνει μια σειρά από κορυφές ανατάση. Οι ζώνες Raman χαμηλότερης συχνότητας στα 246, 323 and 362cm⁻¹ μπορούν να οριστούν στη συμβολή ενός μικρού κλάσματος της φάσης του μπρουκίτη παρόμοια με την περίπτωση των ναοϋλικών με πρόσμιξη μόνο αζώτου. Τα φάσματα Raman των DNT1th και DNT2th φαίνονται στο Σχήμα 3.4. Μια πρόσθετη ζώνη παρατηρείται στα 450cm⁻¹. Αυτή η ζώνη είναι κοντά στην επικρατέστερη μορφή των νανοσωματιδίων TiO₂ με κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου.



Σχήμα 3.4 Φάσμα Raman της σκόνης α)DNT1Th και β)DNT2th. Ένθετα παρουσιάζεται σε μεγέθυνση τμήμα του αρχικού φάσματος, στην περιοχή 200 – 600 cm⁻¹.

Παρατηρείται ότι η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση σε όλες τις παρασκευασμένες σκόνες νανοτιτανίας είναι ο ανατάσης το οποίο είναι αναμενόμενο μετά τη θέρμανση στους 400°C όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 2.4.

3.3.Δυναμικό-ζ και μέγεθος σκόνης με συσκευή nano Z-sizer

Τα περισσότερα σωματίδια που είναι διασκορπισμένα σε ένα υδατικό σύστημα θα αποκτήσουν φορτίο επιφάνειας, κυρίως είτε με ιονισμό ομάδων της επιφάνειάς τους είτε με απορρόφηση φορτισμένων ειδών. Αυτό το φορτίο της επιφάνειας τροποποιεί τη διασπορά των περιβαλλόμενων ιόντων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στρώματος γύρω από το σωματίδιο που διαφέρει από τον κύριο όγκο του διαλύματος. Αν το σωματίδιο κινείται, στο πλαίσιο της κίνησης του Brown, αυτό το στρώμα κινείται επίσης ως τμήμα του μορίου. Το δυναμικό ζ είναι το δυναμικό σε ένα δεδομένο σημείο σε αυτό το στρώμα, όπου κινείται μετά τον κύριο όγκο του διαλύματος [103]. Αυτό καλείται συνήθως επίπεδο ολίσθησης. Το φορτίο σε αυτό το επίπεδο θα είναι πολύ ευαίσθητο στη συγκέντρωση και τον τύπο ιόντων του διαλύματος. Το δυναμικό ζ είναι μία από της κύριες δυνάμεις που μεσολαβούν στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Το μέγεθος και το δυναμικό ζ των παραγόμενων σκόνεων νανοτιτανίας που παρουσιάζουν σημαντική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά έχουν καθοριστεί από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση συσκευής nano Z-sizer (Malvern Instruments Ltd.).

Η Zetasizer Nano Series χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό από ταχυμετρία Doppler και ανάλυση φάσης σκέδασης φωτός (phase analysis light scattering, PALS) για τη μέτρηση της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας του σωματιδίου. Ειδικότερα, η σκέδαση του φωτός σε γωνία 17° συνδυάζεται με την πρότυπη ακτίνα. Αυτό παράγει μια κυμαινόμενης έντασης σήμα όπου το ποσοστό της διακύμανσης είναι ανάλογο της ταχύτητας των σωματιδίων. Ένας ψηφιακός επεξεργαστής σήματος χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών συχνοτήτων του σκεδαζόμενου φωτός. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταχύτητα ενός σωματιδίου σε ένα ηλεκτρικό πεδίο συχνά αναφέρεται ως ηλεκτροφορητική κινητικότητα (UE). Η μετατροπή των εξαγομένων ηλεκτροφορητικών κινητικοτήτων των φορτισμένων σωματιδίων σε δυναμικό ζ σε κάθε συνθήκη pH πραγματοποιήθηκε μέσω την εξίσωσης Henry και της προσέγγισης Smoluchowski για υδατικά μέσα [104]

$$U_{\rm E} = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \qquad (3-2)$$

Όπου: UE η ηλεκτροφορητική κινητικότητα

- ε η διηλεκτρική σταθερά
- ζ το δυναμικό ζ
- η το κινηματικό ιξώδες,

και f(ka) η συνάρτηση Henry.

Κυρίως χρησιμοποιήθηκαν δύο τιμές: 1.5 (προσέγγιση Smoluchowski για υδατικές διασπορές και 1.0 για διαλύματα με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά)

Η σταθερότητα των διαλυμάτων διασποράς που περιλαμβάνουν σκόνες TiO₂ σε απιονισμένο νερό μετρήθηκε ως συνάρτηση της τιμής του pH στο διάστημα 2-8. Όμοια φορτισμένα σωματίδια με υψηλό δυναμικό ζ, είτε θετικό είτε αρνητικό, π.χ. <-30mV και >+30mV μπορούν να προσδώσουν σταθερότητα, π.χ. το διάλυμα ή η διασπορά θα αντισταθούν στη συσσωμάτωση. Άρα, το δυναμικό ζ είναι μέτρο της σταθερότητας ενός κολλοειδούς σωματιδίου στο εναιώρημα. Σε αυτή την εργασία, χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες folded capillary και universal dip για υδατικές διασπορές.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για τις μετρήσεις, 0.05 g από κάθε σκόνη TiO₂ ανακινήθηκαν για 48 h με 100 mL απιονισμένου νερού στους 25°C. Το pH προσαρμόστηκε στην επιθυμητή τιμή με κατάλληλη προσθήκη διαλυμάτων HNO₃ ή NH₃ έτσι ώστε να καλύπτει τιμές από 2 έως 8. Η κάθε μέτρηση του κάθε δείγματος σε μια συγκεκριμένη τιμή pH καθορίστηκε ως η μέση τιμή από 50-100 επαναλήψεις. Ο μέσος όρος 3 μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε για την τελική τιμή του δυναμικού ζ, όπου η τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη του 6%.

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το δυναμικό ζ είναι το pH και για να είναι χρήσιμες οι πληροφορίες των σχημάτων όλες οι τιμές του δυναμικού ζ διεξήχθηκαν για προκαθορισμένες συνθήκες pH των υδατικών διαλυμάτων διασποράς. Η πλειοψηφία των μετρήσεων των εξεταζόμενων σκόνεων νανοτιτανίας παρουσίασαν κανονική κατανομή του δυναμικού ζ με ένα μέγιστο. Στο Σχήμα 3.5 φαίνονται ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα.



Σχήμα 3.5: Κατανομή δυναμικού ζ στη σκόνη DNT2 διαλυμένης σε απιονισμένο νερό σε (a) pH=2 και (b) pH=6.

Παρατηρείται ότι στις σκόνες νανοτιτανίας με υλικό πρόσμιξης το άζωτο (DNT1 και DNT2) με αύξηση της τιμής του pH από την όξινη περιοχή στη βασική, οι αντίστοιχες τιμές του δυναμικού ζ αλλάζουν πρόσημο, π.χ. ξεκινά από θετική και παρουσιάζοντας αρνητική τιμή, συνεπάγεται ότι ένα ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point,IEP) ή γνωστό ως σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, PZC) είναι εμφανές για τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 2-6.

Για τις εξεταζόμενες σκόνες, όπου το υλικό πρόσμιξης είναι μη μεταλλικό, τα πιο σταθερά εναιωρήματα αναμένονται να παρουσιάζουν υψηλές τιμές δυναμικού ζ (πάνω από 30 mV) και αυτό συμβαίνει για όλες τις σκόνες για pH πάνω από 6. Οι σκόνες DNT1th και DNT2th παρουσιάζουν, επίσης, αυξημένη σταθερότητα σε όξινα διαλύματα με pH μικρότερα του 2. Επιπροσθέτως, τα λιγότερο σταθερά διαλύματα διασποράς είναι αυτά που παρουσιάζουν ISP, όπως η σκόνη DNT1 σε pH=2, η DNT2 σε pH=4,3 και η DNT1th σε pH=5,4. Για λόγους σύγκρισης, η εμπορική σκόνη νανοτιτανίας P25 παρουσιάζει IEP σε ~5.8 [105]. Είναι αξιοσημείωτο, ότι οι σκόνες που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας για εύρος pH 2-8 παρουσιάζουν αλλαγή σήματος του δυναμικού ζ, το οποίο είναι πολύ βασικό για μελλοντικές δράσεις σχετικά με πειράματα ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης. Οι μετρήσεις του δυναμικού ζ για τις 4 σκόνες νανοτιτανίας DNT1, DNT2, DNT1th και DNT2th παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Μεταβολή του δυναμικού ζ των εξεταζόμενων σκόνεων νανοτιτανίας

Στο σχήμα 3.7 απεικονίζονται οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας Photon correlation για τις εξεταζόμενες σκόνες διαλυμένες σε απιονισμένο νερό.



Σχήμα 3.7: Συντελεστής συσχέτισης των πειραμάτων DLS για τη σκόνη DNT1.

Τα συνοπτικά αποτελέσματα για τη σκόνη DNT1 απεικονίζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Κατανομή μεγέθους της σκόνης DNT1 από μετρήσεις DLS

Μέση Τιμή (nm)	Κορυφή	Μέσο Μέγεθος	Όγκος (%)	Πλάτος (nm)
366,2	1	449	87,9	139,3
	2	96,78	12,1	27,14

Παρατηρείται ότι οι σκόνες με υλικό πρόσμιξης το άζωτο παρουσιάζουν και την κατανομή της έντασης και του όγκου δύο κορυφές (Σχήμα 3.8) όπου η κατανομή της δεύτερης κορυφής με μέγιστο στα 450 nm είναι πολύ πλατιά σε σχέση με αυτή στα περίπου 96nm. Αξίζει να αναφερθεί ότι ακόμα και αν το μέσο μέγεθος του σωματιδίου 96 nm ήταν ισόποσο με αυτό στα 450 nm, ο όγκος των μεγαλύτερων σωματιδίων αναμένεται να ενισχυθεί λόγω του ότι ο όγκος της σφαίρας είναι ανάλογος της $3^{\eta_{\varsigma}}$ δύναμης της διαμέτρου (4/3πr³), ενώ η ένταση των μεγαλύτερων σωματιδίων είναι πιο ενισχυμένη αφού η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός είναι ανάλογη της $6^{\eta_{\varsigma}}$ δύναμης της διαμέτρου (από την προσέγγιση Rayleigh).



Σχήμα 3.8: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων σε σχέση με τον (a) όγκο και (b) την ένταση για την περίπτωση της σκόνης DNT1.

Οι κατανομές όγκου-μεγέθους των εξεταζόμενων σκόνεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9 και στον Πίνακα 3.4 φαίνονται οι τιμές μεγέθους.







Σχήμα 3.9: Κατανομή μεγέθους συναρτήσει του όγκου για τις σκόνες (a) DNT2, (b) DNT1th και (c) DNT2th.
Δείγμα	Μέση Τιμή (nm)	Κορυφή	Μέσο Μέγεθος (nm)	Όγκος (%)	Πλάτος (nm)
DNT1	366,2	1	449	87,9	139,3
		2	96,78	12,1	27,14
DNT2	325,9	1	357,3	82,6	129,1
		2	64,22	17,4	17,14
DNT1th		1	329,3	100	71,63
DNT2th		1	263,1	100	88,43

Πίνακας 3.4: Κατανομή μεγέθους των εξεταζόμενων σκόνεων μετά από μελέτη DLS

Είναι ξεκάθαρο ότι όταν το υλικό πρόσμιξης είναι συνδυασμός αζώτου και θείου υπάρχει παραγωγή μιας κορυφής στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων τιτανίας και το μικρότερο μέγεθος παρατηρήθηκε στην περίπτωση της σκόνης DNT2th (~260 nm).

3.4 Με φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)

Περίπου 40 χρόνια μετά την ανάπτυξη της τεχνικής φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), o πρωτοπόρος Σουηδός φυσικός Κ. Siegbahn εξασφάλισε ότι αυτό το είδος φασματοσκοπίας συνεισφέρει αποτελεσματικά στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση επιφανειών [106-108]. Το πλεονέκτημα σε σχέση με άλλες ηλεκτρονιακές φασματοσκοπίες έγκειται στο γεγονός ότι δεν παρέχει πληροφορίες μόνο για την ποιοτική (είδος ατόμων) σύσταση της επιφάνειας που μελετάται αλλά επίσης για τη δομή και κυρίως για την οξειδωτική βαθμίδα των ατόμων. Συνοπτικά, ένα φωτόνιο μονοχρωματικής ακτίνας X (στο πείραμα μας χρησιμοποιήθηκε η MgK_a στα 1486.6 eV) προκαλεί την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου εσωτερικού ατομικού τροχιακού του ατόμου που εξετάζεται. Από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου που συλλέγεται είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ενέργεια σύνδεσης για το ηλεκτρόνιο του συγκεκριμένου ατομικού τροχιακού. Η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική τόσο του τροχιακού του συγκεκριμένου ατόμου (ποιοτική ανάλυση) όσο και του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος του τροχιακού (οξειδωτική κατάσταση). Το εμβαδόν των κορυφών που παρουσιάζονται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της σχετικής αναλογίας ανάμεσα σε διαφορετικά είδη ατόμων (ποσοτική ανάλυση).

Τα δείγματα σκόνεων νανοτιτανίας παρασκευάστηκαν με χρήση πρέσας πέλλετ. Για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος μόλυνσης, ένα φύλλο αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε ανάμεσα στην πρέσα και στη νανοτιτανία [109]. Το φύλλο αλουμινίου καθώς και όλος ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή και διαχείρηση των πέλλετ νανοτιτανίας καθαρίστηκαν με ισοπροπυλική αλκοόλη. Προκειμένου να μειωθεί η απαέρωση στο όργανο XPS, η ταμπλέτα TiO₂ τεμαχίστηκε σε κομμάτια και μόνο ένα μικρό θραύσμα χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση. Το θραύσμα αυτό τοποθετήθηκε σε ταινία άνθρακα και μετά σε διαφάνεια γυαλιού.

Το δείγμα αφέθηκε στη θέση κλειδώματος (load lock) του οργάνου για μία ώρα πριν την ανάλυση για να απαερωθεί το δείγμα και να ελαχιστοποιηθεί η ζημιά στο σύστημα υψηλού κενού του οργάνου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν κάποιες μετρήσεις XPS για επιλεγμένες σκόνες για τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης sol-gel σχετικά με την ανάλυση της σύστασης για τις σκόνες που χρησιμοποιήθηκαν όπως παρασκευάστηκαν και όχι π.χ. σε μορφή ταμπλέτας.

Για την ανάλυση XPS χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα Thermo K-Alpha από Thermo Scientific με μονοχρωμάτορα με ακτινοβολία AlK_α (hv=1486.6 eV). Φάσματα αναφοράς απαιτήθηκαν με pass energy 200 eV και σύνολο 10 επαναλήψεων με βήμα της τάξης του 1 eV. Τα φάσματα της ζώνης σθένους αποκτήθηκαν με pass energy 50 eV και σύνολο 20 επαναλήψεων με βήμα της τάξης του 0.1 eV. Απαιτήθηκαν σκαναρίσματα υψηλής ανάλυσης σχετικών στοιχείων με pass energy στα 50 eV και σύνολο 10 επαναλήψεων με βήμα 0.1 eV.

Η ανάλυση σύστασης για τις εξεταζόμενες σκόνες με ανάλυση XPS συνοψίζεται στον Πίνακα 3.5.

	P25	Kronos 7000	DNT1	DNT1th	DNT2	DNT2th
C1s	25.3	35.7	29.3	28.7	28.9	17.8
N1s		0.5	0.6	0.9	0.5	2.1
O1s	52.4	45.7	52.0	51.2	50.4	57.0
Ti2p	22.0	17.9	18.2	17.8	20.3	21.6
S2p		0.3		1.4		1.6
Cl2p	0.3					

Πίνακας 3.5: Ανάλυση σύστασης των εξεταζόμενων σκόνεων νανοτιτανίας. Τα αποτελέσματα είναι σε Αt. %

Το δείγμα P25 παρατηρείται ότι περιέχει Τι και Ο όπως αναμενόταν, ενώ ο άνθρακας πιθανώς να οφείλεται σε τυχαία μόλυνση της επιφάνειας από υδρογονάνθρακες από την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Μια τέτοια μόλυνση είναι πάντα παρούσα στις μετρήσεις XPS και είναι αναμενόμενη. Ένα μικρό ποσοστό Cl παρατηρείται στην επιφάνεια που πρέπει να οφείλεται σε μόλυνση κατά την προετοιμασία των δειγμάτων.

Η σκόνη Kronos 7000 TiO₂ φαίνεται να περιέχει τα αναμενόμενα στοιχεία C, Ti και O, ενώ S και N αναμένονται από τα υλικά πρόσμιξης. Λαμβάνοντας υπόψη τα ποσά των στοιχείων πρόσμιξης N και S και υποθέτοντας ότι κάθε πιθανό στοιχείο πρόσμιξης άνθρακα είναι στο ίδιο εύρος, είναι δύσκολο να αξιολογηθεί αν ο άνθρακας είναι επίσης στοιχείο πρόσμιξης καθώς το σήμα από τυχαίους υδρογονάνθρακες είναι επικρατέστερο. Η σύγκριση των σημάτων του άνθρακα C1s και του τιτανίου Ti2p από τις σκόνες Degussa P25 και Kronos 7000 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στα σήματα άνθρακα και τιτανίου σε αυτές τις σκόνες, άρα δεν μπορεί να αποδειχθεί αν ο άνθρακας χρησιμοποιείται ως στοιχείο πρόσμιξης στη σκόνη Kronos 7000.



Σχήμα 3.10: Σύγκριση των κορυφών C1s και Ti2p στις σκόνες Degussa P25 και Kronos 7000

Εξαιτίας της εξαιρετικά ευαίσθητης φύσης της τεχνικής XPS, τα αποτελέσματα είναι σε καλή συσχέτιση αν και αναφέρονται λίγες διαφορές. Για όλα τα δείγματα, το σήμα C είναι χαμηλότερο για τα δείγματα που αναλύθηκαν στο NTUA συσχετιζόμενα με τις αναλύσεις που έγιναν στην IPU. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα εκτέθηκαν περισσότερο στον ατμοσφαιρικό αέρα κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και της προετοιμασίας τους. Επιπλέον, στα δείγματα του NTUA παρατηρήθηκε σήμα χλωρίου το οποίο δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα της IPU.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλα τα δείγματα περιέχουν άζωτο. Οι ενέργειες σύνδεσης των κορυφών N1s φαίνονται στο Σχήμα 3.11 και κυμαίνονται μεταξύ 400.5 eV και 401.4 eV. Το άζωτο παρουσιάζεται ως ένα διάμεσο *(interstitial)* ή έχει απορροφηθεί χημικά από την επιφάνεια στο πλέγμα του TiO₂[110]



Σχήμα 3.11 Ενέργειες δέσμευσης N1s αζώτου για τα δείγματα με πρόσμιξη

Για τα δείγματα που περιέχουν θείο, η ενέργεια σύνδεσης της κορυφής του θείου S2p φαίνεται στο Σχήμα 3.12, κυμαίνεται μεταξύ ~168-169.5 eV και προτείνεται ότι το θείο περιέχεται ως θειϊκό άλας μετάλλου.



Σχήμα 3.12 Ενέργειες δέσμευσης S2p θείου για τα δείγματα με πρόσμιζη θείου

Τυπικές τιμές ενέργειας σύνδεσης για συνήθη χημικές καταστάσεις του θείου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 ως τιμές αναφοράς.

Χημική Κατάσταση	Ενέργεια Σύνδεσης S2p3/2 / eV	
Σουλφίδιο μετάλλων	~161.5	
Δεσμός Θειόλης-Χρυσού, Au-S	162.5	
Θειόλη, R-SH	~164	
Na ₂ (SO ₃) ₂	166.5	
Θειϊκό άλας μετάλλου	~169	

Πίνακας 3.6: Ενέργεια σύνδεσης για συνήθη χημικές καταστάσεις του θείου

3.5 Με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR

Η αδυναμία των κοινών φασματομέτρων ΙR όπου ο θόρυβος σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης ξεπεράστηκε με τη φασματομετρία IR με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).Τα φασματόμετρα FT-IR μπορούν να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε 10 έως 20 δευτερόλεπτα και επαναλαμβάνεται συνήθως 20-100 φορές. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναλήψεων που έχουν εκτελεστεί. Η εξέταση πολλών σημείων ταυτόχρονα προσδίδει στα όργανα μεγάλη ταχύτητα καταγραφής, υψηλή διαχωριστική ικανότητα και χαμηλό θόρυβο. Σε αντίθεση, στα συμβατικά φασματόμετρα IR κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά και μία φορά [111].

Η ανάλυση της φασματοσκοπίας υπερύθρου IR πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο Perkine Elmer Spectrum 1 FTIR. Η φασματομετρία IR με μετασχηματισμό Fourier είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ενός φάσματος υπερύθρου απορρόφησης, εκπομπής, φωτοαγωγιμότητας ή σκέδασης ενός στερεού. Σε αυτή την εργασία, η τεχνική FTIR εφαρμόστηκε στις παρασκευασμένες σκόνες νανοτιτανίας για την εξαγωγή πληροφοριών για τη σύνθεση sol-gel και συγκεκριμένα για τη βελτιστοποίηση διαφόρων σταδίων της σύνθεσης όπως το στάδιο του καθαρισμού (π.χ. με φυγοκέντριση) και της κατά τη θερμική κατεργασία κρυσταλλοποίησης που ανακτήθηκαν υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας. Δεν απαιτήθηκε προετοιμασία των δειγμάτων πριν την κάθε μέτρηση, ενώ η μόνη κρίσιμη παράμετρος που λήφθηκε υπ' όψη, ειδικά στην περίπτωση των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν θερμικά ήταν η διεργασία άλεσης των σκόνεων, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η σωστή μέτρηση χωρίς αποκλίσεις. Ειδικότερα, οι σκόνες μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (total reflectance technique, ATR) στην περιοχή των κυματαριθμών 700-4000 cm⁻¹. Ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε δείγμα ήταν 100 και η εφαρμοσμένη ανάλυση ήταν περίπου 4 cm⁻¹.

Η φασματομετρία υπερύθρου είναι μία τεχνική με μέτρηση επί τόπου. Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται κάποια ενδεικτικά δείγματα με λεπτομέρειες προετοιμασίας.

Δείγμα	Ουσία Πρόσμιξης	Πρόδρομη Ένωση Τί	Πρόσθετο	Στοιχείο Πρόσμιξης
DNT1*	Urea	TBOT	βουτανόλη- 1	Ν
DNT2*	Urea	TIP	προπανόλη- 1	Ν
Ακατέργαστο DNT1**	Urea	TBOT	βουτανόλη- 1	Ν
Ακατέργαστο DNT2**	Urea	TIP	προπανόλη- 1	Ν

Πίνακα 3.7: Δείγματα και λεπτομέρειες προετοιμασίας

*μετά τη φυγοκέντρηση

****ακατέργαστο**: πριν τη φυγοκέντρηση

Υπό αυτές τις συγκεκριμένες συνθήκες, ήταν εφικτή η αξιολόγηση των περισσότερων φωτοευαισθητοποιημένων ομάδων των καθαρισμένων τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO₂. Για να είναι πιο ακριβής η ανάλυση των χημικών ομάδων που παρουσιάζονται μετά τη συνθετική μέθοδο sol gel χρησιμοποιήθηκε πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων [112]. Ο Πίνακας 3.8 αναφέρει τις πιο συνήθεις χημικές ομάδες καθώς και τον τύπο δόνησής τους (vibration modes) και την αξιολόγησή τους.

Χημικός δεσμός	Συχνότητα δόνησης δεσμού	Αξιολόγηση		
Ti-O-Ti	400—600 cm ⁻¹	Δεσμοί που εμφανίζονται μετά την αντίδραση υδρόλυσης και αναπαριστούν συγκεκριμένα όρια		
οκταεδρικό TiO- stretching	540 cm-1	Δεσμοί που εμφανίζονται μετά την αντίδραση υδρόλυσης		
τετραεδρικό TiO-stretching	840 cm-1	Δεσμοί που εμφανίζονται μετά την αντίδραση υδρόλυσης		
C=C	1107 cm ⁻¹	Δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού του C		
Ti-O-C	1035 cm ⁻¹	Αλληλεπίδραση μεταξύ της ομάδας Τi-Ο και της C=O στην ουρία. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο δεσμό Ti-O-C αυξάνουν σε ένταση όταν η συγκέντρωση της ουρίας αυξάνεται.		
C N and C O	1200–1600 cm ⁻¹	Υπολείμματα ουρίας παραμένουν μετά την αντίδραση καύσης, καθώς παρατηρούνται σαφώς στο φάσμα τους από τα υπολείμματα του διαλύματος.		
NH4	1420 cm ⁻¹	Ιόντα αμμωνίου που παράγονται από τη διάσπαση της ουρίας μπορούν επίσης να βρεθούν στην τιτανία που παράχθηκε με τη χρήση ουρίας		
Ν	1430 cm ⁻¹	Ενσωματωμένο άτομο αζώτου στον κρύσταλλο του ΤiO2		
ОН	1535 cm ⁻¹	Ομάδες που συνήθως εμφανίζονται κατά τη μέθοδο sol gel, νερό και υδροξείλιο		
C-N-H	1566 cm ⁻¹	Διάσπαση του C–Ν–Η.		
H ₂ O	1640 cm ⁻¹	Δονησεις κάμψης των δεσμών Ο-Η, οι οποίες αποδίδονται στη χημική απορρόφηση του νερού, κάμψη του μοριακού νερού		
NH ₂	1600-1640cm- ¹	Αμινομάδες που σχηματίστηκαν κατά τη διάσπαση της ουρίας		
CN, CC and CO	2050 cm ⁻¹	Ανθρακούχα είδη σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον, που παραμένουν ουσιαστικά ανεπηρέαστα από τις εκπλύσεις, μπορούν να σχετιστούν με την παρουσία CN, CC και CO συζευγμένα με ΤiO₂μέσω της επιφάνειας των ατόμων οξυγόνου		
NH ₂	3225–3450 cm ⁻¹	Αμίδια τα οποία αποτελούν μέλη των αμινομάδων εμφανίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις. Σχηματίζονται κατά τη διάσπαση της ουρίας		
-ОН	3400 and 3000 cm ⁻¹	Η διεργασία ξήρανσης θα εξεταστεί όπου η απομάκρυνση των ομάδων — ΟΗ από την επιφάνεια θα παρατηρηθεί και from the surface will be observed and ως εκ τούτου οι κορυφές θα οξυνθούν με μικρότερη ένταση		

Πίνακας 3.8: Ενδεικτικές τιμές για συχνότητα δόνησης δεσμού των μοριακών ειδών

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε urea ως πρόσμιξη, δηλαδή στα δείγματα DNT1 και DNT2 είναι βασικό να βρεθούν οι πιο χαρακτηριστικές δονήσεις σύνδεσης αυτού του οργανικού μορίου. Αυτή η προσπάθεια πρόσμιξης επιχειρήθηκε

να λειτουργήσει ως πηγή αζώτου έτσι ώστε να αξιολογηθεί η μετέπειτα παρουσία της ένωσης στη σκόνη. Στο επόμενο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται το φάσμα IR καθώς και όλες, οι πιο ενδεικτικές αντίστοιχες κορυφές για την urea (3262, 1468, 1166, 1061cm⁻¹).



Σχήμα 3.13: Γράφημα FT-IR, αντιπροσωπευτικές κορυφές και χημική δομή της urea

Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα FT-IR της σκόνης DNT1 πριν και μετά της διαδικασίας εξαγνισμού φαίνεται στο Σχήμα 3.14. Φαίνεται καθαρά ότι η διαδικασία καθαρισμού είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση υπολειμμάτων της urea. Έτσι, επιλέχθηκε η φυγοκέντρηση για την επίλυση αυτού του προβλήματος. Είναι βασική η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του ακατέργαστου δείγματος. Φαίνεται ότι στο ακατέργαστο δείγμα με άζωτο ως στοιχείο πρόσμιξης, εκτός των κορυφών στη περιοχή πάνω από τα 3400 cm⁻¹ που οφείλονται σε διάφορες υδροζυλικές ομάδες στην επιφάνεια ή σε μόρια νερού που σχηματίστηκαν κατά τη διεργασία της υδρόλυσης και των κορυφών στα 1650 cm⁻¹ που αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις σύνδεσης του μορίου του νερού, παρατηρούνται και άλλες κορυφές.



Σχήμα 3.14: Φάσμα ΑΤR της σκόνης DNT1 που θερμάνθηκε στους 400°C (α) πριν και (β)μετά τη φυγοκέντριση

Ειδικότερα, στη διευρυμένη περιοχή των 1200–1750 cm⁻¹, αυτές οι κορυφές θα μπορούσαν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσεις του διπλού δεσμού του C ή ακόμα στις δονήσεις τάσεις του δεσμού C-N όπως παρατηρείται στο φάσμα του καθαρού TiO₂[113]. Οι διπλές κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα πριν τη φυγοκέντριση για το δεσμό N-TiO₂ στην περιοχή των 3225–3450 cm⁻¹ αποδίδονται σε συμμετρικές και μη συμμετρικές δονήσεις τάσεις του NH₂. Η κορυφή που παρατηρείται στην περιοχή των 1600-1640cm⁻¹ δηλώνει ίχνη NH₂. Ασθενείς ζώνες στα 1367 cm⁻¹ που αφορούν το φάσμα του καθαρού δείγματος, αποδίδονται σε ανθρακικά άλατα στην επιφάνεια του δείγματος [114] ή απελευθερώθηκαν από την urea κατά την ομογενή υδρόλυση. Τέλος, η ασύμμετρη τάση στο ακατέργαστο προϊόν στα 2350 cm⁻¹ οφείλεται σε απορρόφηση CO₂, ένας δεσμός που πολύ συχνά δίνει ισχυρή ζώνη στο IR. Μετά τη φυγοκέντριση το αποτέλεσμα είναι ένα σχετικά καθαρότερο δείγμα που παρουσιάζει κορυφές στα 1745, 1650, 1521, 1367 και 1214 cm⁻¹.

3.6 Με φασματοσκοπία UV-vis για προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος πραγματοποιήθηκε και στη Δανία, στο IPU, και στην Αθήνα στο NTUA. Στο IPU οι μετρήσεις έγιναν σε φασματοφωτόμετρο Ocean View DH2000 με σφαίρα ολοκλήρωσης για μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης. Η πηγή ακτινοβολίας ήταν μία λυχνία δευτερίου (Ocean Optics DH2000) η οποία εξασφάλισε ακτινοβολία στην περιοχή των 210nm – 1000nm. Το ενεργειακό χάσμα του διοξειδίου του τιτανίου καθορίστηκε με φασματική σάρωση με ακτινοβολία αυξημένης ενέργειας. Η έναρξη της απορρόφησης της ακτινοβολίας στο υλικό του δείγματος υποδεικνύει ότι φωτόνια με αντίστοιχη ενέργεια έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να διεγείρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους και αυτή η ενέργεια ισούται με την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος. Η έναρξη της απορρόφησης μπορεί αντίθετα να μετρηθεί ως πτώση της ανάκλασης (drop in reflection). Η ερμηνεία των καταγεγραμμένων φασμάτων αξιολογήθηκε σύμφωνα με τον τύπο Kubelka-Munk [115]. Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης μετατρέπεται σε ένα ισοδύναμο φάσμα απορρόφησης, Aeq, που είναι ανάλογο στο $F(R\infty) \cdot (hv)$. Ο όρος $F(R\infty)$ είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk και ισούται με

$$F(R\infty) = (1 - R\infty)2/(2 R\infty),$$
 (3-3)

Όπου $R\infty$ είναι η μετρούμενη διάχυτη ανάκλαση και (hv) είναι η ενέργεια φωτονίου σε ev.

Για τη βαθμονόμηση της έντασης συνήθως η μέτρηση αναφέρεται σε ένα πρότυπο ανάκλασης, και από το λόγο σήματος ανάμεσα σε ένα άκρως ανακλώμενο πρότυπο και το εν λόγω δείγμα, η μετρούμενη ανάκλαση ισούται με R^{∞} = Rsample/Rstandard.

Το έμμεσο ενεργειακό χάσμα του διοξειδίου του τιτανίου σημαίνει ότι για ενέργειες φωτονίων μεγαλύτερες του ενεργειακού χάσματος, η απορρόφηση της ακτινοβολίας ισούται με την τετραγωνική ρίζα της ενέργειας φωτονίου. Για τον ενεργειακού χάσματος στις σκόνες νανοτιτανίας προσδιορισμό του που παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στο ορατό στο NTUA, οι μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης στο UV-vis πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο Hitachi 3010 εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης διαμέτρου 60 mm και κυψελίδα αναφοράς Ba2SO4 στην περιοχή της ακτινοβολίας 240nm - 800nm. Τα δεδομένα μετατράπηκαν σε μονάδες απορρόφησης Kubelka–Munk. Ο προσδιορισμός της τιμής του ενεργειακού χάσματος εξήχθει από το φάσμα απορρόφησης από την έναρξη της απορρόφησης στην πλευρά χαμηλής ενέργειας, όπου η τιμή έναρξης είναι το σημείο τομής των προεκτάσεων των δύο ευθύγραμμων τμημάτων του φάσματος (Σχήμα 3.15). Από τη στιγμή που το μήκος κύματος (nm) στο σημείο έχει καθοριστεί, μπορεί να μετατραπεί σε ενέργεια με χρήση της σχέσης του Planck:

$$E(ev)=1239.84187ev nm/\lambda(nm)$$
 (3-4)



Σχήμα 3.15 Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος από δεδομένα UV/Vis

Το φάσμα UV-vis των τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO₂ παρουσιάζει μια διακριτή μετατόπιση της οπτικής απορρόφησης που εξαρτάται σημαντικά από το περιεχόμενο σε urea ή thiourea (Σχήμα 3.16). Το όριο απορρόφησης των τροποποιημένων σκόνεων κυμαίνεται στην περιοχή των 559–592 nm.



Σχήμα 3.16: Φάσμα απορρόφησης UV-vis των εξεταζόμενων σκόνεων

Παρόλα αυτά, η πιο σημαντική διαφορά στο καταγεγραμμένο οπτικό φάσμα είναι η ένταση του σήματος απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Έτσι, σχεδόν όλες οι εξεταζόμενες τροποποιημένες σκόνες παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση στο ορατό. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 3.9 η σκόνη DNT2 παρουσιάζει το χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα (επαρκώς κάτω από 2.5 eV) μεταξύ των δειγμάτων. Ικανοποιητικές τιμές του ενεργειακού χάσματος εμφανίζονται και στις σκόνες με συνδυασμό πρόσμιξης αζώτου και θείου (DNT1th, DNT2th)

Πίνακας 3.9 Απορρόφηση UV-vis και τιμές ενεργειακού χάσματος των εξεταζόμενων δειγμάτων

	DNT1	DNT1th	DNT2	DNT2th	Kronos
Απορρόφηση δειγμάτων	559	588	592	591	413 / 639
Ενεργειακό χάσμα (eV)	2.22	2.1	2.09	2.1	3.00/ 1.94

Οι μετρήσεις του ενεργειακού χάσματος πραγματοποιήθηκαν στο NTUA και στο IPU για τα δείγματα DNT1, DNT2 και DNT1th αλλά και για τις σκόνες P25 και Kronos 7000. Οι τιμές βρέθηκαν να είναι ίδιες στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος (που εκτιμάται να είναι ±0.05 eV). Αποτελέσματα από συγκριτικά διαγράμματα Kubelka-Munk στην άκρη της απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν από το IPU φαίνονται στο Σχήμα 3.17.



Σχήμα 3.17 Συγκριτικά διαγράμματα Kubelka-Munk

3.7 Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) αποτελεί την επέκταση της οπτικής μεθόδου στο μικρόκοσμο. Η χρήση ακτίνων X αντί για ορατή ακτινοβολία δημιουργεί τις προϋποθέσεις για ανάλυση σε επίπεδο νανομέτρων. Επιπλέον δίνεται η ικανότητα για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση επιφανειών μέσω της σάρωσης σε διαφορετικές ενέργειες ακτίνων X [69].

Η μορφή των επιφανειών των σκόνεων νανοτιτανίας ερευνήθηκε με εφαρμογή FEG (Field Emission Gun) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στο IPU. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν ένα μικροσκόπιο FEI Quanta 200F εξοπλισμένο με FEG. Για την εξασφάλιση της αγωγιμότητας, 1 mg σκόνης τοποθετήθηκε σε ταινία άνθρακα και εξατμίστηκε με άνθρακα πριν την έναρξη των μετρήσεων FEG SEM.

Στο Σχήμα 3.18 που ακολουθεί φαίνεται η μορφή των επιφανειών των τροποποιημένων σκόνεων νανοτιτανίας. Συνολικά, τα αποτελέσματα από το FEG-SEM δείχνουν ότι όλα τα δείγματα βρέθηκε να περιέχουν κρυσταλλίτες σε νάνο κλίμακα, οι οποίοι μπορούν να παρατηρηθούν σε υψηλή μεγέθυνση. Οι σκόνες νανοτιτανίας παρουσιάζουν μεγάλη συσσωμάτωση, με το μέγεθος του συσσωματώματος και τη διασπορά να διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα. Παρατηρείται ότι η διαφορά αυτή επηρεάζει την αποτελεσματική περιοχή της επιφάνειας στη σκόνη TiO₂. Το γεγονός αυτό μπορεί να επηρεάσει την φωτοκαταλυτική δραστικότητα που μετρήθηκε με άλλες τεχνικές που είναι εξαρτημένες από την περιοχή της επιφάνειας, π.χ. αντιμικροβιακές και δοκιμές με το ρύπο methylene blue.





DNT2th

DNT2th

Σχήμα 3.18: Εικόνες SEM των εξεταζόμενων δειγμάτων

4.Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Πίνακας περιεχομένων

4.1 Εισαγωγή	79
4.2 Φωτοκατάλυση	79
4.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων	79
4.2.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής methylene blue	81
4.2.2.1 Επιλογή ρύπου	81
4.2.2.2 Κινητική ανάλυση φωτοκαταλυτικής διεργασίας	84
4.2.2.3 Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του μπλε του μεθυλενίου	88
4.3 Αντιμικροβιακές ιδιότητες	92

4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής αυτής, το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί ένα ιδιαίτερα πολυδύναμο υλικό με ρεαλιστικές εφαρμογές στο χώρο της φωτοκατάλυσης και των αντιμικροβιακών εφαρμογών. Η μελέτη της συμπεριφοράς των παρασκευασμένων σκόνεων στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και στην αντιμικροβιακή συμπεριφορά αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές. Η κριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα βοηθήσει στην επιλογή των πλέον κατάλληλων μεθόδων, συνθηκών παρασκευής και ανάπτυξης υλικών για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή. Παράλληλα θα βοηθήσει σημαντικά στην διευκρίνιση, επιβεβαίωση και εμβάθυνση των μηχανισμών που διέπουν τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Με τον τρόπο αυτό είναι εφικτή η βελτιστοποίηση της λειτουργίας και απόδοσης των αντίστοιχων διατάξεων και εφαρμογών. Επομένως, κρίνεται επιβεβλημένη η παράθεση και ανάλυση περιβαλλοντικών εφαρμογών παράλληλα με τους χαρακτηρισμούς που έγιναν σε επίπεδο υλικού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο γαρακτήρας της έρευνας που διεξάγεται στον τομέα των εφαρμογών περιβαλλοντικής σημασίας δεν έχει αναλυτικό χαρακτήρα (προσδιορισμός ενδιάμεσων προϊόντων φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ρύπων) αλλά επικεντρώνεται κυρίως στον φωτοκαταλύτη. Στην προσπάθεια αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των νέων υλικών χρησιμοποιήθηκε ο οργανικός ρύπος μπλε του μεθυλενίου.

Η ανάπτυξη του παρόντος κεφαλαίου δεν αποτελεί συμπλήρωμα του χαρακτηρισμού των νέων υλικών αλλά απόδειξη ότι η επέμβαση της χημείας ημιαγωγών σε επίπεδο νανοκλίμακας μπορεί να έχει άμεσα και εφαρμόσιμα αποτελέσματα. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων και η αντιμικροβιακή εφαρμογή είναι δύο κατηγορίες εφαρμογών, που τονίζουν την ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου να παρέχει δραστικές λύσεις σε συγκεκριμένα προβλήματα.

4.2 Φωτοκατάλυση

4.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες (Εικόνα 4.1) με στρογγυλή βάση (εσωτερική διάμετρος 4 cm, συνολική

χωρητικότητα 30 mL). Οι κυψελίδες δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματος της δεν είναι χαμηλότερο από τα 320 nm (γυαλί Pyrex).

Το σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο, εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους (Sylvania GTE, F15W/T8) (350–750 nm, 3 mW/cm²) (Εικόνα 4.1). Στην περίπτωση των μετρήσεων στο ορατό φως χρησιμοποιήθηκαν 9 LEDs υψηλής ενέργειας Luxeon με εκπομπή στη στενή φασματική περιοχή του μπλε χρώματος (440–460 nm, 4.5 mW/cm²) λόγω της ευαισθησίας των παραγόμενων σκόνεων σε κάθε περιοχή της ακτινοβολίας ξεχωριστά. Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυρανόμετρου (28-0925 Ealing Research Radiometer-Photometer, 28- 0982 silicon detector, 28-0727 flat response filter) στην τιμή 71.7 μWcm⁻² και σε κάθετη απόσταση 25 cm από την διάταξη των λαμπτήρων. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα κορεσμένα σε οζυγόνο. Ο κορεσμός έλαβε χώρα με διοχέτευση υπερκάθαρου οξυγόνου (99.999%) στα διαλύματα των ρύπων, για 2 ώρες πριν την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Ο ρύπος που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB) με αρχική συγκέντρωση ρύπου 0,57×10⁻⁵M (A_{initial}=0,6).



Εικόνα 4.1 – Πειραματική διάταξη αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής δραστικότητας. Επάνω απεικονίζεται ο χώρος με τους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους. Κάτω απεικονίζεται η κυψελίδα φωτοκατάλυσης.

Οι πληροφορίες για τις πηγές ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Πηγές ακτινοβολίας για την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σκόνεων ΤiO₂ σε διαλύματα MB.

Πηγή ακτινοβολίας	Μηκος κύματος
4 daylight lamps, 15 W	350-750 nm, 3 mW/cm ²
9 Luxeon LEDS	440-460 nm, 4.5 mW/cm ²

4.2.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της χρωστικής methylene blue

4.2.2.1 Επιλογή ρύπου

Υδατικά διαλύματα του μπλε του μεθυλενίου (5 ml) φωτολύθηκαν παρουσία τροποποιημένης σκόνης νανοτιτανίας υπό συνεχή ανάδευση, σε ακτινοβολία ορατού φωτός για 120 min. Αξίζει να αναφερθεί ότι προτιμήθηκε ο ρύπος μπλε του μεθυλενίου (MB) από το ρύπο πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (MO) για την αποφυγή ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης που λαμβάνει χώρα λόγω της εύλογης παραπλανητικής επικάλυψης μεταξύ του MO και του φάσματος της πηγής του ορατού φωτός στα 400-480nm (Σχήμα 4.1). Ενώ στην περίπτωση του MB το οπτικό φάσμα εντοπίζεται μεταξύ των μηκών κύματος 600nm και 700nm (όπου εντοπίζονται όλα τα σχηματιζόμενα ενδιάμεσα) και δεν υπάρχει κίνδυνος ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης.



Σχήμα 4.1: Οπτικό φάσμα πηγής ορατού φωτός και των ρύπων μπλε του μεθυλενίου και πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου

Ειδικότερα, το μπλε του μεθυλενίου είναι μία κατιονική χρωστική με μοριακό τύπο C₁₆H₁₈N₃SCl. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία το MB μετατράπηκε σε οργανικές ουσίες M-demethylated μέγρι την πλήρη μετατροπή του σε H₂O, CO₂ και άλλα ανόργανα είδη που έχουν σχηματιστεί με αποτέλεσμα τον απογρωματισμό του διαλύματος του ρύπου με ταυτόγρονη μετατόπιση της κορυφής της ζώνης απορρόφησης. Ως εκ τούτου, παροδικές αλλαγές στη συγκέντρωση του MB καταγράφηκαν με μελέτη των διακυμάνσεων στη μέγιστη απορρόφηση στο φάσμα υπεριώδους-ορατού στα 660 ή 665nm [116-118]. Τυπικά, τα διαλύματα του ρύπου MB παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 668 και 609nm. Υπό τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας αυτής, η μέγιστη απορρόφηση εμφανίστηκε στα 664 και 612nm. Η τελευταία ζώνη απορρόφησης επιλέχθηκε για την παρακολούθηση των παροδικών αλλαγών στη συγκέντρωση του MB σε υδατικά διαλύματα TiO2, αφότου η ζώνη στα 664nm μετατοπίστηκε αισθητά προς την περιοχή του μπλε κατά την πορεία της αποικοδόμησης με τη βοήθεια του φωτός. Κατά την αλλαγή θέσης της φασματικής ζώνης σε απορρόφηση ενός μορίου σε μικρότερο μήκος κύματος συμβαίνουν μετατοπίσεις στην περιοχή του μπλε, ως αποτέλεσμα της Ν-απομεθυλίωσης της διμεθυλαμινομάδας στο MB. Αυτό το φαινόμενο, που παρουσιάζεται την ίδια στιγμή με την οξειδωτική φωτοκαταλυτική φαινοδιαζωνικού διάσπαση του χρωμοφορικού δακτυλίου (phenothiazine chromophore ring structure) του MB που πιστοποιείται από τη μείωση των κορυφής απορρόφησης στα 292nm, κυρίως παρατηρείται κατά την αρχική περίοδο ακτινοβόλησης. Η Ν-απομεθυλίωση του ΜΒ λαμβάνει χώρα κατά τον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών με μετατοπισμένες κορυφές απορρόφησης σύμφωνα με τα Σχήματα 4.2 και 4.3.





Σχήμα 4.2: Χημικές δομές του MB και των N-demethylated ενδιαμέσων.



Chemical Structures of MB and of related N-demethylated intermediates

Σχήμα 4.3: Αναλυτικός μηχανισμός Ν-απομεθυλίωσης του ΜΒ κατά τον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών με μετατοπισμένες κορυφές απορρόφησης

4.2.2.2 Κινητική Ανάλυση Φωτοκαταλυτικής Διεργασίας

Στη γενική θεώρηση μίας χημικής ισορροπίας (αντίδραση 4-1) μπορεί να υπάρχει η καταλυτική επίδραση ενός υλικού, οπότε μετασχηματίζεται στην αντίδραση (4-2):

$$A \leftrightarrows B \tag{4-1}$$

$$A + Cat \leftrightarrows B + Cat$$
 (4-2)

Η απλούστερη περιγραφή μίας καταλυτικής διεργασίας είναι η αναφορά του φαινομένου κατά το οποίο ο καταλύτης (Cat) προστίθεται σε ένα χημικό σύστημα μεταβάλλοντας την ταχύτητα με την οποία το σύστημα αποκαθιστά δυναμική, χημική ισορροπία. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ο καταλύτης μπορεί να διαχωριστεί με φυσικά ή χημικά μέσα, παραμένοντας αμετάβλητος τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Μία πιο προχωρημένη προσέγγιση του φαινομένου υιοθετεί το γεγονός ότι η καταλυτική δράση είναι σαφώς συνδεδεμένη με τα ενδιάμεσα στάδια που μεσολαβούν για να ολοκληρωθεί μία χημική αντίδραση. Η ολική ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλεται προς μεγαλύτερες τιμές εάν το ενεργειακό περιεχόμενο όλων των ενδιάμεσων σταδίων παρουσία καταλύτη είναι μικρότερο σε σχέση με την αντίδραση απουσία καταλύτη. Η εισαγωγή του φωτός στις παραπάνω εξισώσεις δίνει τον ορισμό μιας φωτοκαταλυόμενης χημικής αντίδρασης:

$$A + Cat + hv \leftrightarrows B + Cat \tag{4-3}$$

Η περιγραφή της φωτοκαταλυόμενης χημικής αντίδρασης με την παραπάνω χημική εξίσωση δεν προαπαιτεί την βαθιά γνώση του μηχανισμού με την οποία λαμβάνει χώρα η παραπάνω διεργασία. Μάλιστα δεν λαμβάνονται σε καμία περίπτωση ενδιάμεσα στάδια προσρόφησης ή εκρόφησης στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Επομένως για την περίπτωση των ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων του διοξειδίου του τιτανίου πρέπει να περιγραφούν όλα τα ενδιάμεσα στάδια με κατάλληλα μοντέλα από τη χημεία των ετερογενώς καταλυόμενων αντιδράσεων. Τα μοντέλα τα οποία έχουν επικρατήσει είναι η φωτοκαταλυτική διεργασία των Eley – Rideal και η αντίστοιχη των Langmuir – Hinshelwood :

Φωτοεπαγόμενη κατάλυση – Το μοντέλο των Eley - Rideal.

Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά δεν προϋποθέτει τη φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.

$$\{1\} \qquad \text{TiO}_2 + hv \rightarrow \text{TiO}_2(e_{\text{CV}} + h_{\text{VB}}^+) \qquad (4-4)$$

$$\{2\} \qquad \qquad S + h_{VB}^+ \to S^+ \qquad (4-5)$$

$$\{3\} \qquad \qquad S^+ + e_{\rm CV} \rightarrow S \qquad (4-6)$$

$$\{3\alpha\} \qquad S^+ \to S + h_{VB}^+ \qquad (4-7)$$

$$\{3\beta\} \qquad S^+ + h\nu \to S + h_{VB}^+ \qquad (4-8)$$

$$\{4\} \qquad \qquad \mathbf{S}^{+} + \mathbf{M} \to (\mathbf{S} \cdot \mathbf{M})^{+} \qquad (4-9)$$

$$\{5\alpha\} (S-M)^+ \to S^+ + προϊόντα (4-10)$$

$$\{5\beta\}$$
 (S-M)⁺ \rightarrow S + προϊόντα (4-11)

To stádio {1} αναπαριστά την απορρόφηση φωτός από τον φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα την δημιουργία φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV} και h_{VB}^+ . To στάδιο {2} περιγράφει την δέσμευση των φορέων φορτίων (θετικών οπών h_{VB}^+) από δυνητικά επιφανειακά κέντρα S ώστε να δημιουργηθούν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη S⁺. Το στάδιο {3} αναφέρεται στον επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Η αποδιέγερση αυτή μπορεί να λάβει χώρα είτε θερμικά (στάδιο {3a}) είτε μέσω φωτεινής αλληλεπίδρασης (στάδιο {3β}). Τα τελευταία στάδια του μηχανισμού αναπαριστούν την αλληλεπίδραση των ενεργών κέντρων με μόρια – στόχους (M) δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο (S-M)⁺ (στάδιο {4}), το οποίο στη συνέχεια αποικοδομείται ελευθερώνοντας το ενεργό S⁺ (στάδιο {5a}) ή δυνητικά ενεργό (στάδιο {5β}) κέντρο S του φωτοκαταλύτη.

• Φωτοεπαγόμενη κατάλυση – Το μοντέλο των Langmuir – Hinshelwood.

Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά <u>προϋποθέτει</u> τη φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.

- $\{6\} \qquad \qquad M + S \to M_{ads} \qquad (4-12)$
- $\{7\} \qquad \qquad M_{ads} \rightarrow M + S \qquad (4-13)$

$$\{8\} \qquad TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(e_{CV} + h_{VB}) \qquad (4-14)$$

$$\{9\} \qquad \qquad M_{ads} + h_{VB}^{+} \rightarrow M_{ads}^{+} \qquad (4-15)$$

$$\{10\} \qquad \qquad M_{ads}^+ + e_{CV} \rightarrow M_{ads} \qquad (4-16)$$

$$\{11\} \qquad \qquad M_{ads}^+ \to \pi \rho \ddot{o} \ddot{o} v \tau \alpha + S \qquad (4-17)$$

Τα στάδια {6} και {7} περιγράφουν την προσρόφηση / εκρόφηση ενός ρύπου M στο ενεργό επιφανειακό κέντρο S του φωτοκαταλύτη, προς σχηματισμό της προσροφημένης μορφής M_{ads}. Η διεργασίες αυτές ακολουθούν ισορροπία Langmuir με σταθερά $K_L = k_6/k_7$, όπου k_6 και k_7 οι σταθερές ταχύτητας χημικών αντιδράσεων 11 και 12, αντίστοιχα. Το στάδιο {8} αναπαριστά τη διέγερση του φωτοκαταλύτη προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV} και h_{VB}^+ . Τα στάδια {9} και {10} περιγράφουν την παγίδευση (trapping) ενός φορέα φορτίου (θετικά φορτισμένα οπή) προς δημιουργία μίας δραστικής ελεύθερης ρίζας, η απόσβεση της οποίας γίνεται μέσω της αντίδρασης με τον αντίθετο φορέα φορτίου (επανασύνδεση φωτοηλεκτρονίου – οπής). Το τελευταίο στάδιο {11} αντιπροσωπεύει τη χημική αντίδραση, που αποδίδει τα προϊόντα οξείδωσης και επαναδημιουργεί τα επιφανειακά ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη. [69]

Και στα δύο μοντέλα, η κινητική περιγραφή της επιφανειακής συγκέντρωσης των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV}^- και h_{VB}^+ δίνεται από τις σχέσεις (4-18) και (4-19) [119]:

$$[\mathbf{h}_{VB}^{+}] = \mathbf{a}_{h} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\tau}_{h} \tag{4-18}$$

$$[\mathbf{e}_{\mathrm{CV}}] = \mathbf{a}_{\mathrm{e}} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{e}} \tag{4-19}$$

όπου a_h και a_e είναι οι συντελεστές απορρόφησης φωτονίων του ημιαγωγού προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων h_{VB}^+ και e_{CV}^- , αντίστοιχα, ρ είναι η φωτεινή ροή και $\tau_h - \tau_e$ είναι οι μέσοι χρόνοι ζωής των h_{VB}^+ και e_{CV}^- .

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο μοντέλα της φωτοκαταλυτικής ετερογενούς διεργασίας έγκειται στο γεγονός ότι το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood θεωρεί τον ημιαγωγό ως μέσο απορρόφησης φωτός αλλά ακόμα σημαντικότερα ως μέσο προσρόφησης των μορίων - στόχων. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση λαμβάνει, δηλαδή, χώρα αφού το μόριο ρύπος προσκολληθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Αντίθετα στο μοντέλο των Eley – Rideal, το μόριο-στόχος αλληλεπιδρά, χωρίς ενδιάμεσο βήμα προσρόφησης, κατ' ευθείαν με το διεγερμένο ενεργό κέντρο S⁺ προς τις αντίστοιχες οξειδωμένες μορφές. Αν και φαινομενικά η κινητική ανάλυση παραμένει αδιάφορη για την ολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας όπως αυτή παρουσιάζεται στην αντίδραση (2), άμεσα εμφανίζεται μια σημαντική διαφοροποίηση: το μοντέλο των Langmuir – Hinshelwood (L-H) προβλέπει ότι η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φτάνει ένα μέγιστο, όταν η συγκέντρωση του ρύπου λάβει μεγάλες τιμές. Στην περίπτωση αυτή τα ενεργά κέντρα είναι κατειλημμένα από τα μόρια του ρύπου και η όλη διεργασία καθορίζεται κινητικά από το βραδύ στάδιο της προσρόφησης – εκρρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού [69].

Αντίθετα, στο μοντέλο των Eley – Rideal (E-R) δεν τίθεται αυτός ο περιορισμός αφού η αντίδραση του ρύπου με την διεγερμένη κατάσταση του ημιαγωγού και η επακόλουθη εκρόφησή του στο διάλυμα είναι πολλές τάξεις μεγέθους ταχύτερη της διεργασίας προσρόφησης – εκρόφησης του ρύπου, όπως υποδηλώνει το μοντέλο L-H [120]. Στην πράξη, ο διαχωρισμός των δύο μηχανισμών είναι αρκετά δύσκολος με δεδομένο ότι σε κάποια χημικά συστήματα [121-122] οι σταθερές της κινητικής ανάλυσης δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Παρά την τελευταία παρατήρηση θεωρείται δεδομένο στην ανάλυση των φωτοκαταλυτικών κινητικών δεδομένων, ότι το μοντέλο L-Η περιορίζεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου, ενώ από την άλλη το μοντέλο Ε-R από τις αντίστοιχες υψηλές τιμές φωτεινής ροής.

Η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου σε υδατικά διαλύματα δε μειώνεται στο σκοτάδι παρουσία τιτανίας (απορρόφηση) ή υπό άμεση ακτινοβόληση απουσία τιτανίας (φωτόλυση). Για τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν, οι φωτοκαταλυτικές καμπύλες ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Τα αποτελέσματα, τα οποία έχουν ληφθεί κατά την διάρκεια των πειραμάτων της εργασίας αυτής, εξηγήθηκαν ικανοποιητικά με το μοντέλο Langmuir–Hinshelwood, όταν ο ρύπος είναι σε συγκεντρώσεις την τάξης του milli.

Η αναλυτική έκφραση του μοντέλου των Langmuir – Hinshelwood προβλέπει ότι η ταχύτητα της χημικής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παρουσία των σκόνεων TiO₂ δίνεται από τη σχέση (4-20) [123-124]:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_LC}{K_LC + \sum K_iC_i + 1}$$
(4-20)

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου, K_L είναι η σταθερά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού, K_i είναι η σταθερά προσρόφησης οποιουδήποτε ανταγωνιστικού μορίου ή διαλύτη στην επιφάνεια του ημιαγωγού, C είναι η συγκέντρωση του ρύπου και C_i η συγκέντρωση του ανταγωνιστικού μορίου. Η εξίσωση (4-18) αποτελεί την εκτενή μορφή, που περιγράφει την κινητική των L-H. Αυτό συμβαίνει γιατί συνυπολογίζεται η ανταγωνιστική δράση των προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης στην κατάληψη ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Πρακτικά, ωστόσο, η συνεισφορά του παράγοντα $\Sigma K_i C_i$ θεωρείται αμελητέα σε σχέση με τη μονάδα, ώστε η τελευταία σχέση να λάβει τη μορφή (4-21):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_LC}{K_LC+1}$$
(4-21)

ή ισοδύναμα (4-22):

$$\frac{1}{\left(\frac{dC}{dt}\right)} = \frac{1}{kK_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{k}$$
(4-22)

4.2.2.3 Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του μπλε του μεθυλενίου

Για τη μελέτη της φωτοκατάλυσης του μπλε του μεθυλενίου στο ορατό φως έγινε ποσοτική ανάλυση. Στο σχήμα 4.4 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος σε διάφορα στάδια της φωτοκατάλυσης, συμπεριλαμβανομένου της απορρόφησης της χρωστικής από την τροποποιημένη σκόνη αναφοράς Kronos 7000 και της μη τροποποιημένης σκόνης TiO₂ Evonic P₂₅ και για τις δύο πηγές ακτινοβολίας. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όλων των παρασκευασμένων σκόνεων (DNT1, DNT2, DNT1th και DNT2th) αρχικά συγκρίθηκε με τη σκόνη Evonic P₂₅ η οποία δεν παρουσιάζει απορρόφηση στην περιοχή του ορατού [125]. Στην περίπτωση της εμπορικής σκόνης Kronos 7000 τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι παρασκευασμένες σκόνες στο πλαίσιο αυτής της εργασίας παρουσιάζουν το ίδιο καλά αποτελέσματα υπό και τις δύο ακτινοβολίες και στην περίπτωση της DNT2th ακόμα καλύτερα. Ως εκ τούτου, η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO₂ με πρόσμιξη thiourea κατά τη σύνθεση sol gel με βέλτιστες συνθήκες προσθήκης και θερμικής κατεργασίας καταλήγει να είναι ένα επαρκές μέσο για τη βελτίωση της απορρόφησης του φωτός και της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς της τιτανίας στην περιοχή του ορατού φωτός. Επίσης, η τάση προς την πιο φωτοενεργή σκόνη και για τις δύο προσπίπτουσες ακτινοβολίες είναι η ίδια. Παρόλα αυτά, ούτε η υψηλή απορρόφηση ακτινοβολίας ούτε μία χαμηλή τιμή ενεργειακού φάσματος εγγυάται υψηλή αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, η αποικοδόμηση του MB πραγματοποιήθηκε με βηματική μεταβολή. Η μέγιστη φασματική ζώνη ξεκίνησε στα 664 nm και μετά από 120min στην ορατή ακτινοβολία μειώθηκε στα 606nm για τα δείγματα DNT1 και DNT2, στα 636nm για την DNT1th, στα 619nm για την σκόνη DNT2th και στα 623nm για την εμπορική σκόνη Kronos (Σχήμα 4.5α). Αφ' ετέρου, οι τελικές φασματικές ζώνες μετά από 120min ακτινοβόλησης μειώθηκαν στα 597nm για την DNT1th και στα 600nm για την Kronos (Σχήμα 4.5 β).



Σχήμα 4.4: Μείωση του μπλε του μεθυλενίου (MB) στο διάλυμα λόγω φωτοκατάλυσης υπό ακτινοβολία (a) daylight και (b) στο ορατό.







Η κινητική της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου, MB, επιτρέπει άμεση σύγκριση των φωτοκαταλυτικών δειγμάτων. Είναι φανερό, ότι για αυτές τις πειραματικές συνθήκες, ο ρυθμός της αποικοδόμησης του MB για τα πρώτα 20 min είναι υψηλός για την περίπτωση των DNT1th, DNT2th σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Ως αποτέλεσμα, οι αντίστοιχες φωτοκαταλυτικές καμπύλες αυτού του είδους καταλύτη δεν ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.6. Παρόλα αυτά, οι υπόλοιπες τροποποιημένες σκόνες νανοτιτανίας ακολουθούν ικανοποιητικά την κινητική πρώτης τάξης υπό ορατή ακτινοβολία με αποτέλεσμα μια σταθερή τιμή για τη σκόνη P25 ίση με K 9,27*10⁻³ min¹, ενώ η σκόνη DNT2 εμφανίζει K=3,1*10⁻³ min¹. Συμπερασματικά, τα πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων σκόνεων νανοτιτανίας μέσω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MB με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και σε φως ημέρας ενισχύεται στην περίπτωση των σκόνεων με συνδυασμό πρόσμιξης αζώτου και θείου (DNT1th, DNT2th).



Σχήμα 4.6 Κινητική φωτοαποικοδόμησης του MB υπό ακτινοβολία day light των καταλυτικών σκόνεων TiO₂

4.3 Αντιμικροβιακές ιδιότητες

Οι Αντιμικροβιακές ιδιότητες των εξεταζόμενων δειγμάτων μελετήθηκαν στη Δανία, στο IPU, με τη μέθοδο Dow Corning Shake Flask Test. Η αντιμικροβιακή επίδραση των σκόνεων του διοξειδίου του τιτανίου μελετήθηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο ASTM E 2149-10. Η ASTM International υιοθέτησε τη μέθοδο Dow Corning Shake Flask και την πρότεινε ως ASTM E 2149. Η σκόνη Degussa P25 μελετήθηκε σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις: 20, 0.05 και 0.005 g/L με ακτινοβόληση UV για 1 ώρα. Το πρότυπο προβλέπει μόνο τη συγκέντρωση 20 g/L. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της σκόνης Degussa P25, όλες οι επόμενες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με συγκέντρωση 0.05 g/L.

Το βακτήριο Escherichia coli DSM 1576 (E. coli) χρησιμοποιήθηκε ως οργανισμός δοκιμής. Μια ολονύκτια καλλιέργεια που αναπτύχθηκε στο LB broth χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του εμβολίου. Για κάθε συγκέντρωση της σκόνης, τρία δοχεία Erlenmeyer των 500 mL προετοιμάστηκαν με αλατούχο διάλυμα (0.9 % NaCl), με περίπου 10^5 CFU/mL βακτηρίων και σκόνης διοξειδίου του τιτανίου σε ολικό όγκο 100 mL. Το αλατούχο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε αντί φωσφορικού ρυθμιστικού διαλυματος καθώς τα (PO₄³⁻) αναστέλλουν τη φωτοκαταλυτική απολύμανση. Το ένα από τα τρία δοχεία ορίστηκε ως «Inoculum» , περιείχε μόνο βακτήρια σε αλατούχο διάλυμα και χρησίμευσε ως έλεγχος για την επίδραση της ακτινοβολίας UV μόνο στα βακτήρια (τυφλό διάλυμα). Ένα δοχείο ονομάστηκε «TiO₂ No UV», περιείχε βακτήρια και σκόνη, αλλά τυλίχθηκε με αλουμινόχαρτο και χρησίμευσε ως dark control. Το τρίτο δοχείο με την ονομασία «TiO₂ +UV» ήταν το πραγματικό δοχείο που αναλύθηκε με βακτήρια και σκόνη σε αλατούχο διάλυμα που εκτέθηκε σε ακτινοβολία UV.

Ολα τα δοχεία επωάστηκαν στους 30 °C και στις 175 rpm. Τα δοχεία εκτέθηκαν σε ακτινοβολία UV μέσω ενός σωλήνα black light των 8 watt, με αποτέλεσμα η ένταση μέσα στο δοχείο να είναι περίπου 0.2 mW/cm². Η μέγιστη ένταση της πηγής ορίστηκε να είναι στα 367 nm. Το μετρούμενο φάσμα της πηγής φαίνεται στο Σχήμα 4.7. Για τις σκόνες Degussa P25, Kronos 7000, TitanProtect, DNT1 και DNT2 διεξήχθησαν πειράματα όπου τα βακτήρια εκτέθηκαν στις σκόνες για μία ώρα πριν απαριθμηθούν. Για τις σκόνες Kronos 7000, DNT1th, DNT2 και DNT2th τα πειράματα διεξήχθησαν με 24ωρη έκθεση των σκόνεων στα βακτήρια. Ο αριθμός των βακτηρίων ανά mL περιεχόμενου δοχείου (CFU/mL) καθορίστηκε με spread plating ή pour plating 100 μL και 1 mL δείγματος, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7: Φάσμα της blacklight πηγής UV

Για να ληφθεί υπ' όψη κάθε μειωμένη βιωσιμότητα των βακτηρίων που προκλήθηκε από αλλαγές στο pH του διαλύματος, τα διαλύματα των εμπορικών σκόνεων σε αλατούχο διάλυμα παρασκευάστηκαν όπως περιγράφηκε παραπάνω και το pH μετρήθηκε πριν και μία ώρα μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία.

Οι συγκεντρώσεις των βακτηρίων καθορίστηκαν για κάθε ένα από τα τρία δοχεία, σε κάθε συγκέντρωση της P25. Η αδρανοποίηση των βακτηρίων μετά από μία ώρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Αδρανοποίηση βακτηρίων με ακτινοβολία UV αποκλειστικά (Inoculum), Degussa P25 χωρίς ακτινοβολία UV (TiO2 No UV) και Degussa P25 με ακτινοβολία UV (TiO2 UV). Ο χαρακτηρισμός 'Initial' αναφέρεται στη συγκέντρωση των βακτηρίων πριν την ακτινοβόληση με UV (t=0). Οι μπάρες σφάλματος αναφέρονται στις τυπικές αποκλίσεις.

Σε συγκέντρωση 20 g/l σκόνης P25 παρατηρείται πλήρη εξάλειψη του βακτηρίου *E.coli* μετά από μία ώρα. Παρόλα αυτά, σε αυτή τη συγκέντρωση η ίδια η σκόνη φαίνεται να είναι τοξική στα βακτήρια, γιατί παρατηρείται σημαντική μείωση στην τιμή CFU/mL στο δείγμα dark control. Η χρήση της ακτινοβολίας UV δε φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση των βακτηρίων όπως φαίνεται από τις μετρήσεις στο δείγμα inoculum.

Σε συγκέντρωση 0.05 g/L παρατηρείται, επίσης, πλήρη εξάλειψη βακτηρίων και σε αυτή τη συγκέντρωση η σκόνη αυτή κάθε αυτή δε φαίνεται να ναι επιβλαβής μιας και δεν παρατηρείται καμία σημαντική μείωση στο dark control. Όμως, η τυπική απόκλιση για το dark control είναι μεγάλη. Καμία μείωση δεν παρατηρήθηκε μόνο με τη χρήση της ακτινοβολίας UV.

Σε συγκέντρωση 0,005 mg/L παρατηρείται μείωση 4 log₁₀-units για το TiO₂ σε σύγκριση με τα δείγματα ελέγχου. Πάλι δεν παρατηρείται καμία επίδραση μόνο από την ακτινοβολία UV.

Η φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των βακτηρίων από τις σκόνες DNT1, DNT2, Kronos 7000 and Titan Protect μετά από 1 ώρα ακτινοβόλησης με UV συγκρίνεται με αυτή της σκόνης Degussa P25 σε συγκέντρωση 0.05 g/L στο Σχήμα 4.9.





Για τις σκόνες DNT1, DNT2 και TitanProtect δεν παρατηρήθηκε καμία μείωση στους αριθμούς βακτηρίων. Για τη σκόνη Kronos 7000 ο αριθμός των βακτηρίων ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης ($\leq 300 \text{ CFU/mL}$) λαμβάνοντας υπ' όψη τις αραιώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το plate spreading. Η αδρανοποίηση των βακτηρίων μετά από 24 ώρες φαίνεται στο Σχήμα 4.10.





Πλήρη αδρανοποίηση των βακτηρίων επιτεύχθηκε για τις σκόνες DNT1th, και Kronos 7000. Για τις σκόνες DNT2 και DNT2th καμία προφανής αδρανοποίηση δεν παρατηρήθηκε σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση βακτηρίων. Στην περίπτωση της σκόνης DNT2 με έκθεση σε ακτινοβολία UV παρατηρήθηκε αύξηση μικρότερη από ότι στην περίπτωση των δειγμάτων ελέγχου 'Inoculum' και 'TiO₂ No UV'. Αυτό υποδεικνύει μία ανασταλτική επίδραση, μολονότι η συγκέντρωση των βακτηρίων στα δείγματα που εκτέθηκαν σε ακτινοβολία είναι μεγαλύτερη από την έναρξη του πειράματος. Τα δείγματα ελέγχου για τις σκόνες DNT1th, DNT2 και Kronos 7000 δείχνουν αυξημένους αριθμούς βακτηρίων μετά από 24 ώρες επώασης. Οι μετρούμενες τιμές pH των εναιωρημάτων των σκόνεων πριν και μετά την έκθεση σε ακτινοβολία UV φαίνονται στον Πίνακα 4.2.
Σκόνη	pH πριν από έκθεση UV	pH μετά από έκθεση UV
Degussa P25	6.5	6.5
TitanProtect	6.5	6.4

6.2

6.1

Kronos 7000

Πίνακας 4.2 Τιμές pH μετρούμενες στα εναιωρήματα των σκόνεων σε αλατούχο διάλυμα (0.9 % NaCl) πριν και μετά την ακτινοβόληση με UV

Για τη σκόνη Degussa P25 δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στο pH, ενώ μειώθηκε κατά 0.1 για τις σκόνες TitanProtect και Kronos 7000. Αυτές οι μεταβολές δεν αναμένεται να επηρεάσουν τη βιωσιμότητα των βακτηρίων.

5. Συμπεράσματα-Προοπτικές

Πίνακας περιεχομένων

5.1 Συμπεράσματα	.101
5.2 Προοπτική ανάπτυξης διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα	101
5.2.1 Εξοπλισμός και αντιδραστήρια	102
5.2.2 Προσθήκη πρόδρομης ένωσης	103
5.2.3 Απομάκρυνση διαλύτη και δημιουργία τελικής σκόνης	104
5.2.4 Ξήρανση	105
5.2.5 Άλεση και έκπλυση	109
5.3 Πρωτοποριακές εφαρμογές σκόνης νανοτιτανίας	110
5.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	112

5.1 Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, από τις εξεταζόμενες σκόνες, καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάσαν οι σκόνες με πρόσμιξη συνδυασμού αζώτου και θείου και ειδικότερα η σκόνη DNT1Th. Συγκεκριμένα η σκόνη DNT1Th:

- Εμφάνισε το χαμηλότερο ποσοστό ρουτιλίου μετά από ξήρανση στους 400°C (16%)
- Εμφάνισε μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (10,3 nm)
- Παρουσιάζει αυξημένη σταθερότητα σε όξινα διαλύματα με pH μικρότερα του 2
- Παράγει μια κορυφή στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων τιτανίας
- Έχει μεγάλη ενέργεια σύνδεσης αζώτου N1s
- Έχει χαμηλό ενεργειακό χάσμα (2,1 eV)
- Έχει ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση μέσω της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MB με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και σε φως ημέρας
- Παρουσιάζει πλήρη αδρανοποίηση του βακτηρίου E.coli

Λόγω των παραπάνω, επιλέχθηκε να μελετηθεί η παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα της σκόνης DNT1Th.

5.2 Προοπτική ανάπτυξης διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα

Η ανάπτυξη σε βιομηχανική κλίμακα δεν είναι απλά ένα θέμα τροποποίησης των ποσοτήτων της συνταγής, καθώς κάποια βήματα της διαδικασίας μπορεί να γίνουν πολύ χρονοβόρα (π.χ. η στάγδην προσθήκη του TBOT) και άλλα βήματα μπορεί να χρειάζονται διαφοροποιημένη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, όπως η θερμική επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων σκόνης. Οι διεργασίες που γίνονται χειροκίνητα θα πρέπει να αντικατασταθούν από αυτοματοποιημένα στάδια. Με αυτό τον τρόπο βελτιώνεται η επαναληψιμότητα της διεργασίας.

Όποτε είναι δυνατό, είναι σκόπιμο να καθοριστούν κριτήρια ελέγχου της διεργασίας για τα βήματα στην πορεία σύνθεσης. Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να αναγνωριστούν οι αποκλίσεις νωρίς και να διορθωθούν πιο εύκολα.

Τα σημεία που πρέπει να εστιάσουμε κατά την ανάπτυξη σε βιομηχανική κλίμακα είναι:

- Προσθήκη της πρόδρομης ένωσης Τi στον διαλύτη Α
- Σχηματισμός και ξήρανση
- Θερμική επεξεργασία
- Άλεση της σκόνης
- Καθαρισμός με τη βοήθεια φυγοκέντρησης

5.2.1 Εξοπλισμός και αντιδραστήρια

Σύμφωνα με τη συνταγή που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν μικρές ποσότητες των αντιδραστηρίων. Στον Πίνακα 5.1, αναφέρονται τα διάφορα συστατικά, καθώς και οι αντίστοιχες ποσότητες για την παραγωγή σε εργαστηριακή κλίμακα της σκόνης DNT1th. Για την ανάπτυξη της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα είναι απαραίτητος ο κατάλληλος εξοπλισμός. Εκτός από την αύξηση της χωρητικότητας, είναι επίσης θεμιτή η αύξηση του βαθμού επαναληψιμότητας και η αντιμετώπιση κάποιων θεμάτων ασφαλείας που προκύπτουν από της μεγάλες ποσότητες χημικών. Η επαναληψιμότητα επιτυγχάνεται με την αποφυγή χειροκίνητων χειρισμών και τη χρήση μηχανημάτων που λειτουργούν με ορισμένες ρυθμίσεις.

	Συστατικό	DNT1th
Πρόδρομη ένωση	Titanium (IV)	15 mL
τιτανίου	butoxide (l), TBUT	
Διαλύτης	Νερό και ΗΝΟ3	100 mL
	,65% pH =1	
Αλκοόλη	1-propanol (l)	25 mL
Ουσία πρόσμιξης Α (Ν)	Urea (s)	-
Ουσία πρόσμιξης Β (N,S)	Thiourea (s)	20 g
Ρύθμιση pH	NaOH 0,1M	Υγρό για την άλεση
		της σκόνης ρυθμίζεται
		$\sigma\epsilon pH = 6$

Πίνακας 5.1	Συστατικά και	ποσότητες για	την πα	ραγωγή της	σκόνης DNT1th

Τα υγρά γενικά χειρίστηκαν σε κοινά γυαλικά εργαστηρίου με εξαίρεση ότι χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερης περιεκτικότητας, όπως δοχεία των 3L και 5L. Για την ανάμιξη των διαλυτών και των πρόδρομων ενώσεων σε ποσότητες μεγαλύτερες των 5L χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία, λόγω του ότι έχουν μεγαλύτερη διάμετρο που είναι πλεονέκτημα κατά την προσθήκη της πρόδρομης ένωσης. Η συνεχής ανάδευση είναι πολύ σημαντική για τη διαδικασία της ανάμιξης, και για αυτό χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα μαγνητικές πλάκες ανάδευσης και μηχανικοί αναδευτήρες, μοντέλου Heidolph RZR 2020, με στροφείο από Teflon.

5.2.2 Προσθήκη πρόδρομης ένωσης

Η απ' ευθείας στάγδην προσθήκη της πρόδρομης ένωσης τιτανίου δεν είναι πρακτική όταν αυξάνεται ο όγκος αλλά θέλουμε να παραμείνει ο χρόνος της διεργασίας σταθερός. Η ταχύτητα της διεργασίας θα πρέπει να αυξηθεί για να διατηρηθεί η υπάρχουσα κατάσταση. Η λύση που εφαρμόστηκε ήταν να κοπεί η σταθερή ροή της πρόδρομης ένωσης σε μικρά σταγονίδια με τη χρήση μιας επίπεδης προπέλας.

Η ροή της πρόδρομης ένωσης προσαρμόστηκε με χρήση στρόφιγγας στη μονάδα διανομής. Αυτό ήταν σχετικά επαρκές, όμως για μια πιο ακριβή και επαναλήψιμη ροή θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένας διαβαθμισμένος ρυθμιστής ροής με ηλεκτρονικό έλεγχο διεπαφής. Ενσωματώνοντάς το σε μια συνδυασμένη μονάδα με δοχείο αποθήκευσης της πρόδρομης ένωσης θα μείωνε περαιτέρω τον κίνδυνο διαχείρισης χημικών και θα βελτίωνε την ποιότητα αποφεύγοντας ανεπιθύμητη έκθεση στην υγρασία του αέρα καθώς δε θα χρειάζεται δεύτερη μετάγγιση.

Στην εικόνα 5.1 φαίνονται αριστερά η συνεχής προσθήκη του TBOT οδηγώντας ένα ρεύμα υγρού σε μια σειρά σταγονιδίων και δεξιά τα δοχεία με το TBOT και το μηχανικό αναδευτήρα που χρησιμοποιήθηκε κατά την προσθήκη 0,5 L της πρόδρομης ένωσης που αντιστοιχεί σε 117 g TiO₂ τελικής σκόνης νανοτιτανίας. Η ανάδευση και ο σχηματισμός της σταγόνας εκτελείται ταυτόχρονα με το δίσκο κοπής να είναι τοποθετημένος στον ίδιο άξονα που γυρίζει το στροφείο από Teflon.



Εικόνα 5.1 Προσθήκη πρόδρομης ένωσης

5.2.3 Απομάκρυνση διαλύτη και δημιουργία τελικής σκόνης

Απομακρύνοντας την υγρή φάση αποκτάται αυτό που στη βιομηχανία κεραμικών είναι γνωστό ως «green phase ceramic», που σε αυτή την περίπτωση παράγει ένα στερεό αποτελούμενο από υδροξείδια τιτανίου αναμειγμένα με ίζημα ουρίας/θιουρίας. Μετά την απομάκρυνση όλου του νερού το υλικό αλέθεται σε ομοιόμορφα χοντρή σκόνη που είναι έτοιμη να τοποθετηθεί στον φούρνο.

Έχει παρατηρηθεί σε διάφορες περιπτώσεις ότι οι μεγάλοι χρόνοι ξήρανσης οδηγούν σε μείωση της ποσότητας του συνολικού υλικού (συνήθως του υλικού πρόσμιξης). Σε μια περίπτωση το ποσό της ουρίας εκτιμήθηκε ότι μειώθηκε 25%. Το σημείο τήξης της ουρίας είναι κοντά στους 136°C και, προφανώς, εξατμίζεται σημαντική ποσότητα αν ξηρανθεί σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης για παρατεταμένα διαστήματα. Παρόλα αυτά, η χρήση θερμοκρασιών πάνω από τους 100°C πρέπει να ελαχιστοποιηθεί, και η χρήση ενός περιστρεφόμενου εξατμιστή με λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας θα βοηθήσει την αποφυγή του προβλήματος.

Για αυτόν τον σκοπό χρησιμοποιήθηκε ένας ΙΚΑ RV10 basic V περιστρεφόμενος εξατμιστής με φιάλες εξάτμισης των 3L. Μια αντλία κενού μοντέλο PC3001 της Vacuubrand χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τον εξατμιστή. Το προς ξήρανση υγρό τοποθετείται σε 3λιτρη φιάλη που είναι ορατή στο κέντρο της Εικόνας 5.2. Η στήλη συμπύκνωσης και η φιάλη συλλογής φαίνονται στα αριστερά και η αντλία κενού στα δεξιά της εικόνας. Με αυτή τη διάταξη, αποφεύχθηκε η απελευθέρωση αλκοόλης στην ατμόσφαιρα. Συγκεντρώθηκε για ασφαλή απόρριψη μαζί με άλλα υγρά απόβλητα.



Εικόνα 5.2 Περιστρεφόμενος εξατμιστής και αντλία κενού

5.2.4 Ξήρανση

Ο σκοπός της ξήρανσης είναι η μετατροπή των υδροξειδίων του τιτανίου στην κρυσταλλική μορφή του ανατάση. Αυτό απαιτεί παρουσία οξυγόνου και για αυτό το λόγο η ξήρανση διεξάγεται σε ατμοσφαιρικό αέρα. Ο φούρνος που επιλέχθηκε για αυτή τη διαδικασία είναι ένας κλειστός φούρνος της εταιρίας Nabertherm μοντέλο LV 9/11 και το σχέδιό του διασφαλίζει σταθερή ροή αέρα ενώ διατηρείται καλή θερμοκρασιακή σταθερότητα.

Μια εναλλακτική θα ήταν ένας σωληνωτός φούρνος (Εικόνα 5.3) που θα είναι σε συνεχή λειτουργία. Είναι πιθανό ότι χρησιμοποιώντας ένα αέριο με μικρότερα ποσά οξυγόνου μπορεί να επιτραπεί μικρότερη προσθήκη υλικών πρόσμιξης καθώς πιστεύεται ότι ένα κλάσμα του υλικού πρόσμιξης θα «καεί» ("burn off") ως NO_x, CO και CO₂.



Εικόνα 5.3 Φούρνος πύρωσης με ορατό το σύστημα μεταφοράς θερμότητας

Ο φούρνος έχει μία κυλινδρική εξάτμιση η οποία είναι εύκολο να διασυνδεθεί για περαιτέρω κατεργασία καυσαερίου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, ο φούρνος λειτούργησε μέσα σε απαγωγό έτσι ώστε να απομακρύνονται τα καυσαέρια καθώς αυτά περιέχουν οξείδια του αζώτου και μια σειρά από οργανικά προϊόντα διάσπασης. Ένα μέρος από αυτά τα οργανικά προϊόντα παρατηρήθηκε ότι συμπυκνώθηκαν κατά την επαφή τους με τις επιφάνειες του απαγωγού και σχηματίστηκε μία επικάλυψη πολυμερούς. Αν αυτή η διεργασία πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερους όγκους θα είναι απαραίτητη η απομάκρυνση αυτού του πολυμερούς. Μία λύση για αυτό το πρόβλημα είναι η σύνδεση ενός καυστήρα προπανίου στην εξάτμιση, έτσι το οργανικό υπόλειμμα να μπορεί να καεί σε διοξείδιο του άνθρακα.

Για το σχηματισμό ανατάση απαιτείται ένα βήμα θέρμανσης στους 400°C για λίγες ώρες. Παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι είναι συμφέρουσα η προσθήκη ενός σταδίου προθέρμανσης ώστε να αφαιρεθεί το υπολειπόμενο νερό. Αυτό επιτυγχάνεται με θέρμανση του φούρνου στους 120°C και διατήρηση της θερμοκρασίας για 90 λεπτά.

Στη διεργασία σε βιομηχανική κλίμακα, η σκόνη συναντάται σε μεγαλύτερα ποσά στα καυσαέρια και για την αποφυγή μιας μεγάλης ξαφνικής έκρηξης επικίνδυνων αερίων, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του φούρνου μειώνεται σε 2,5°C/min για τη σκόνη με υλικό πρόσμιξης την ουρία και σε 1,25 °C/min στη σκόνη με θιουρία. Καθώς η θιουρία έχει θερμοκρασία διάσπασης περίπου στους 180°C,

προστέθηκε ένα ακόμα θερμοκρασιακό πλατό ώστε η διαδικασία να ναι περισσότερο ελεγχόμενη, δεδομένου ότι το θερμοκρασιακό προφίλ δεν είναι ομοιόμορφο.

Ο ρόλος των υλικών πρόσμιξης είναι η παροχή αζώτου στην περίπτωση της ουρίας και αζώτου και θείου στην περίπτωση της θιουρίας, καθώς τα υλικά διασπόνται κατά τη θέρμανση. Το μολαρικό κλάσμα του υλικού πρόσμιξης στο τιτάνιο παραμένει σκόπιμα μεγάλο (>15) προκειμένου να διατηρηθεί ένα επίπεδο αντιδρώντων γύρω από τα υδροξείδια του τιτανίου που θα επιτρέπει την ενσωμάτωση ενός επαρκούς ποσοστού στον ανατάση. Ακόμα κι έτσι, ένα πείραμα διεξήχθη για να διερευνήσει αν είναι δυνατή η χρήση μικρότερης ποσότητας υλικού πρόσμιξης αφού αυτό θα μείωνε την αναλογία της θιουρίας ως προς την πρόδρομη ένωση τιτανίου. Λαμβάνοντας υπόψη τους διαφορετικούς συνδυασμούς της τροφοδοσίας του αέρα, το ποσοστό του υλικού πρόσμιξης στον ανατάση και τη φόρτωση του φούρνου, υπάρχει μια διαφορά στη βέλτιστοποίηση όσο αφορά τη διαδικασία της θέρμανσης. Η παράταση της διαδικασίας της θέρμανσης μπορεί να μειώσει τη μέγιστη συγκέντρωση των αντιδρώντων, όμως αν τοποθετηθεί στο χώρο του φούρνου περισσότερο υλικό προς θέρμανση θα οδηγήσει σε χαμηλότερο ποσοστό υλικού πρόσμιξης.

Η επιρροή της ατμόσφαιρας σε συνδυασμό με τη φόρτωση φαίνεται με ένα πείραμα που χρησιμοποιεί σκόνη ανατάση (P25), που αντιδρά πλήρως, αναμειγμένη με ουρία. Το μίγμα χωρίζεται στα δύο και θερμαίνεται σε ξεχωριστά χωνευτήρια. Στο ένα χωνευτήριο τοποθετείται ένα καπάκι που επιτρέπει τη διαφυγή αερίων αλλά αποτρέπει την είσοδό τους. Το άλλο χωνευτήριο ήταν ένα στοιβαζόμενο δοχείο με καλή πρόσβαση αέρα. Η Εικόνα 5.4 δείχνει στα αριστερά το χωνευτήριο με το καπάκι όπου φαίνονται τα συμπυκνωμένα προϊόντα της αντίδρασης. Στα δεξιά,η διαφορά στα χρώματα των δύο σκόνεων είναι εμφανής. Η σκόνη με την περιορισμένη πρόσβαση αέρα έχει ανοιχτό κίτρινο χρώμα και η σκόνη στο στοιβαζόμενο δοχείο είναι λευκή.



Εικόνα 5.4 Θέρμανση σε σκεπασμένο χωνευτήριο (ML) στην αριστερή εικόνα. Η δεξιά εικόνα δείχνει ένα ορθογώνιο στοιβαζόμενο δοχείο που επιτρέπει την πρόσβαση αέρα (UL)

Ο τρόπος θέρμανσης είναι λίγο διαφορετικός για τα δύο υλικά πρόσμιξης. Ένα παραπάνω βήμα βοηθάει στην καλύτερα ελεγχόμενη διάσπαση της θιουρίας.

Για την τοποθέτηση όσο το δυνατόν περισσότερης σκόνης μέσα στο φούρνο, διερευνήθηκε η χρήση στοιβαζόμενων δοχείων. Η χρήση αυτών των δοχείων παρέχει πρόσβαση του αέρα για το σχηματισμό του ανατάση και ταυτόχρονα αφήνει οπές για την εξαέρωση των προϊόντων διάσπασης. Η διαδικασία αυτή φάνηκε να λειτουργεί με 6 στοιβαζόμενα δοχεία όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5.





Εικόνα 5.5 Στοιβαζόμενα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για την τοποθέτηση της σκόνης πριν και μετά τη θέρμανση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το "green phase ceramic" με πρόσμιξη ουρίας είναι λευκό πριν τη θέρμανση. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης παίρνει ανοιχτό κίτρινο χρώμα που δείχνει ότι περιέχει ανατάση με πρόσμιξη αζώτου, TiO₂(N_x).

5.2.5 Άλεση και έκπλυση

Με τη λειοτρίβηση της σκόνης σε σφαιρόμυλο πριν την πλύση της, βελτιώνεται η πρόσβαση σε ακαθαρσίες που απέμειναν από την διάσπαση των υλικών πρόσμιξης. Η άλεση είναι, επίσης, απαραίτητη για τη διατήρηση της επιθυμητής κατανομής μεγέθους της σκόνης με μέσο μέγεθος σωματιδίων στην κλίμακα νάνο. Χρησιμοποιήθηκε ένας σφαιρόμυλος Pulverisette 6 της εταιρίας Fritsch GmBH με γουδί και σφαίρες από ζιρκονία. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή του εξοπλισμού, είναι απαραίτητη η λειοτρίβηση του υλικού σε υγρή φάση για παραγωγή σκόνης σε μέγεθος νάνο. Για αυτόν τον σκοπό, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό που ακολούθως χρησιμοποιείται για την πλύση της σκόνης. Κατά τη λειοτρίβηση, το δοχείο και το υλικό μπορούν εύκολα να θερμανθούν στους 60-90°C ανάλογα με το χρόνο άλεσης.

Αν και ο εξοπλισμός είναι από ζιρκονία, ένα πολύ σκληρό τεχνικό υλικό, μπορεί ακόμα να καταστραφεί από ισχυρά χημικά. Για τη σκόνη με πρόσμιξη θείου παρατηρήθηκε αποχρωματισμός του υλικού των σφαιρών μετά από μισή ώρα παραμονής της σκόνης στο μύλο άλεσης. Μια μέτρηση pH έδειξε ότι το pH ήταν κοντά στο 1 (πολύ χαμηλό). Αυτό οφείλεται στην προσθήκη HNO₃ στην ένωση που περιέχει θείο. Το pH της σκόνης με υλικό πρόσμιξης την ουρία (δεν περιέχει θείο) δεν παρουσιάζει αυτή την συμπεριφορά. Για την αποφυγή ζημιών στο γουδί, το pH του υγρού έκπλυσης πρέπει να ρυθμίζεται σε ένα διάστημα μεταξύ 6 και 8. Οι σφαίρες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν διάμετρο 10 mm. Στην Εικόνα 5.6 φαίνεται το γουδί που χρησιμοποιήθηκε για τη λειοτρίβηση.



Εικόνα 5.6 Γουδί ζιρκονίας με 10 mm σφαίρες ζιρκονίας και υγρό μίγμα σκόνης μετά από θέρμανση.

Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν εκπλένονται και ξηραίνονται στην τελική σκόνη. Ο σφαιρόμυλος λειτουργεί στις 560 rpm για 3x4 λεπτά και έχει χωρητικότητα σκόνης 0,25 λίτρα.

Με τη συνταγή που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2 παράγονται 117 g σκόνης TiO₂ υπολογισμένα από τη προστιθέμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης. Η ποσότητα του υλικού πρόσμιξης μπορεί να μειωθεί, αλλά πρέπει πάντα να εξετάζεται σε συνδυασμό με την επιλογή προγράμματος του φούρνου. Έτσι, εκτός του ότι θα μειωθεί το κόστος της διεργασίας, θα παράγονται και λιγότερα αέρια απόβλητα.

Πίνακας 5.2 Συνταγή x50 για βιομηχανική κλίμακα

	Αντιδραστήριο	DNT1Th
Πρόδρομη ένωση τιτανίου	Titanium (IV) butoxide (l), TBOT	500 mL
Διαλύτης	Νερό και ΗΝΟ3 pH =1	6000 mL
Αλκοόλη	1-propanol (l)	1250 mL
Υλικό πρόσμιξης	Thiourea (s)	570 g
Ρύθμιση pΗ	NaOH 0,1M	Υγρό άλεσης ρυθμίζεται σε pH = 6

5.3 Πρωτοποριακές εφαρμογές σκόνης νανοτιτανίας

Οι εφαρμογές και η χημεία του διοξειδίου του τιτανίου φανερώνουν την πολυδυναμία του υλικού στη μετατροπή της φωτεινής σε χημική ενέργεια. Παρά όμως την εξαντλητική μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού, νέες εφαρμογές συνεχώς εμφανίζονται, με αποτέλεσμα, ο συγκεκριμένος ημιαγωγός να

διατηρείται στο προσκήνιο της χημείας των υλικών. Θεωρείται αναγκαία η παρουσίαση κάποιων από τις εφαρμογές αυτές, όχι τόσο για να υποστηριχθούν σε θεωρητικό επίπεδο τα αποτελέσματα των πειραμάτων, αλλά για να αποκαλυφθεί η δυναμική του υλικού και να σκιαγραφηθούν οι προοπτικές έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο.

Από την ανακάλυψη της φωτοκατάλυσης, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ή τιτανία έγινε πόλος έλξης για έρευνες λόγω του εύρους των εφαρμογών στο πεδίο του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης με βιολογικό καθαρισμό των υγρών και αέριων ρύπων μετά από κατεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Επίσης, το διοξείδιο του τιτανίου έχει πολύπλευρες εφαρμογές εκτός της κατάλυσης, όπως στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας ως υλικό κλειδί για εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά κελιά, σε μπαταρίες στην αποθήκευση λιθίου και σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές.

Το πιο διαδεδομένο υλικό με αντιμικροβιακή δράση που χρησιμοποιείται σε νοσοκομειακά ιδρύματα και δημόσιους χώρους είναι ο χαλκός. Παρόλα αυτά, το υψηλό του κόστος είναι ένα μεγάλο μειονέκτημα. Η σκόνη νανοτιτανίας που μελετήθηκε σε αυτή την εργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του χαλκού για την προστασία των επιφανειών αφής από μολυσματικά μικρόβια. Στην πραγματικότητα, κάθε επιφάνεια αφής μπορεί να αναβαθμιστεί με κράματα αντιμικροβιακής νανοτιτανίας, που έχουν θετικές ιδότητες για τη δημόσια υγεία και τη βελτίωση της υγιεινής.

Σύμφωνα με έρευνα που έχει δημοσιευτεί στο American Medical Association Journal, το 51% των ασθενών που νοσηλεύονται σε μονάδες Εντατικής Θεραπείας σε 75 χώρες αναπτύσσει ενδονοσοκομειακές λοιμώξεις, γεγονός που διπλασιάζει την πιθανότητα θανάτου τους σε σύγκριση με άλλους ασθενείς. Είναι ανησυχητικό ότι το 80% των ενδονοσοκομειακών αυτών λοιμώξεων μεταδίδονται μέσω της επαφής, καθώς οι επιφάνειες στις μονάδες εντατικής θεραπείας είναι ιδιαίτερα μολυσμένες και αγγίζονται συχνά από ασθενείς, οικογένειες, ιατρικό και λοιπό προσωπικό του νοσοκομείου. Συμπληρωματικά προς την εφαρμογή αυστηρών μέτρων για τον έλεγχο των λοιμώξεων, συμπεριλαμβανομένων του πλυσίματος των χεριών και της συχνής απολύμανσης των επιφανειών, αν οι επιφάνειες αφής καλυφθούν με υλικό άμυνας ενάντια στις μολύνσεις, σκοτώνοντας τα μικρόβια ακριβώς εκεί που βρίσκονται, ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος μετάδοσης λοιμώξεων μέσω των μολυσμένων επιφανειών. Μπορεί να εφαρμοστεί στα νοσοκομεία και σε χώρους υγειονομικής περίθαλψης σε χερούλια πορτών και παραθύρων, χειρολαβές, προσκέφαλα, δίσκους, και ιατρικό εξοπλισμό. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχολεία και δημόσια κτίρια, δημόσιες συγκοινωνίες, χώρους εστίασης και φιλοξενίας και αθλητικές εγκαταστάσεις.

5.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στην παρασκευή σκόνης διοξειδίου του τιτανίου, οι προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης στον τομέα αυτό είναι ακόμα πάρα πολύ πλούσιες. Η ερευνητική κοινότητα στρέφεται πλέον στην ανάπτυξη συστημάτων με υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος και δυνατότητες άμεσης πρακτικής εφαρμογής.

Η εφαρμογή της ελεγχόμενης υδρόλυσης αλκοξειδίων του τιτανίου για την παρασκευή της σκόνης (sol gel) επιτρέπει την εισαγωγή πολλαπλών παραμέτρων (πολυμερή, συμπλεκτικά αντιδραστήρια, θερμοκρασία υδρόλυσης, όξινοι καταλύτες) για την παρασκευή σκόνης διαφορετικών χαρακτηριστικών και ποικίλων ηλεκτρικών – οπτικών ιδιοτήτων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η υδροθερμική κατεργασία σκονών διοξειδίου του τιτανίου. Η κατεργασία περιλαμβάνει την ισχυρή θέρμανση υδατικών εναιωρημάτων του ημιαγωγού σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 200°C. Πειραματική μελέτη αποδεικνύει ότι υπό τις συνθήκες αυτές εξελίσσεται μία αλληλουχία φαινομένων που έχουν ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο, ήδη από τη θερμοκρασία των 230°C και την αλλαγή του μεγέθους των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων της τιτανίας προς ιδιαίτερα χαμηλές τιμές ανάλογα με το χρόνο υδροθερμικής επεξεργασίας.

Η εισαγωγή μετάλλων, όπως ο άργυρος και ο σίδηρος, στο πλέγμα της νανοτιτανίας ως υλικά πρόσμιξης είναι πιθανό να επιταχύνει τη φωτοκαταλυτική διεργασία και να προσδώσει στη σκόνη διαφορετικά χαρακτηριστικά, χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα και καλύτερες αντιμικροβιακές ιδιότητες.

Η ανάπτυξη μεθοδολογίας παρασκευής σκόνης νανοτιτανίας μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων για τη βιομηχανική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων (στην αέρια ή υγρή φάση). Οι αντιδραστήρες που έχουν σχεδιαστεί για τον σκοπό αυτό καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, μεταβάλλοντας το υλικό και τον τρόπο πλήρωσης με τον ημιαγωγό. Ο αντιδραστήρας παρουσιάζει την ευελιξία επιλογής πληρωτικού υλικού. Πέρα από σκόνες νανοτιτανίας μπορούν με ιδιαίτερη ευκολία να προσαρμοστούν αφρώδη υλικά, λεπτά υμένια στα τοιχώματα του σωλήνα ροής αερίων, ακινητοποιημένος φωτοκαταλύτης στην επιφάνεια σφαιριδίων γυαλιού, κ.α.. Σαν μόρια-στόχοι μπορεί να είναι αέριοι οργανικοί ρύποι αστικού περιβάλλοντος της ευρύτερης οικογένειας BTX (Benzene, Toluene, Xylene) αλλά και άλλοι πτητικοί οργανικοί ρύποι, που ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των VOCs (VOCs, Volatile Organic Compounds).

Ιδιαίτερα υποσχόμενοι είναι οι περοβσκίτες. Περοβσκίτης είναι ο γενικός όρος για να περιγράψει μία ομάδα υλικών τα οποία έχουν μια διακριτή κρυσταλλική δομή, κυβική ή οκταεδρική. Οι ημιαγωγοί περοβσκίτες, η νέα κλάση υλικών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά κελιά και να τα κάνουν αποδοτικότερα και με χαμηλότερο κόστος. Τροποποιημένοι περοβσκίτες έχουν καλή καταλυτική δραστικότητα και, επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή οθονών LED χαμηλότερου κόστους και ευκολότερης κατασκευής.

6. Βιβλιογραφία

- Ε.Α. Παυλάτου, Εισαγωγή στην Τεχνολογία Νανοδομημένων Υλικών & Νανο-υλικών: Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές, 2-16 (2011)
- [2] A. Henglein, *Topics in Current Chemistry*, 143 (1988) 113.
- [3] H. Weller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (1993) 41.
- [4] H. Weller, Adv. Mater., 5 (1993) 88.
- [5] Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem., 95 (1991) 525.
- [6] A.D. Yoffe, Adv. Phys. 42 (1993) 173.
- [7] P. Hoffmann, "Tomorrow's Energy", The MIT Press, 2002, Cambridge, Massachusetts, USA.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [9] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* 14 (2002)83.
- [10]Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, J. Phys. Chem. B 102 (1998)10871.
- [11] Τεχνικόδελτίο Millenium Chemicals, Inc..
- [12] The Merck Index, 12th Edition.
- [13]International Labour Office. Encyclopedia of Occupational Health and Safety. Volumes I and II. New York: McGraw-Hill Book Co., 1971.
- [14]S. Budavari, (ed.). The Merck Index Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc., 1989.
- [15]T.D. Luckey, B. Venugopal. Metal Toxicity in Mammals, 1. New York: Plenum Press, 1977.
- [16] H.J. Trochimowicz, J. Appl. Toxicol. 8(6) (1988) 383.
- [17]G.D. Clayton, F.E. Clayton (eds.). Patty's Industrial Hygiene and Toxicology: Vol. 2A, 2B, 2C: Toxicology. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, 1981-1982.
- [18]L. Friberg, G.F. Nordberg, E. Kessler, V.B. Vouk, (eds). Handbook of the Toxicology of Metals. 2nd ed. Vols I, II.: Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1986.
- [19]IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International

Agency for Research on Cancer,1972-PRESENT. (Multivolume work)., 322 (1989) p. 47.

- [20] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, Phys. Rev. B 65 (2002) 224112.
- [21] T. Mitsuhashi, O.J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc. 62 (1979) 356.
- [22] R. Rodriguez, M.A. Blessa, A.E. Regazzoni, J. Col. Interf. Sci., 177 (1996) 2185.
- [23] A. Fujishima, D.A. Tryk, Functionality of Molecular Systems, K. Honda (Ed.), Vol. 2, Springer, Tokyo, 1999.
- [24] A. Heller, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 154.
- [25] R. Rife, T.W. Thomas, D.W. Norberg, R.L. Fournier, F.G. Rinker, M.S. Bonomo, *Environ. Prog.*, 8 (1989) 167.
- [26] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.): Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [27] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL, 1994.
- [28] A. Mills, R.H. Davies, D. Worseley, Chem. Soc. Rev., 22 (1993) 417.
- [29] P.V. Kamat, Chem. Rev., 93 (1993) 267.
- [30] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev., 93 (1993) 341.
- [31] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 1 (2000) 1.
- [32] P. Pichat, Catal. Today, 19 (1994) 313.
- [33] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [34] L.N. Lewis, Chem. Rev., 93 (1993) 2693.
- [35] N. Serpone, M. Schiavello (Eds.), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [36] J.C. Ireland, P. Klostermann, E.W. Rice, R.M. Clark, Appl. Environ. Microbiol., 59 (1993) 1668.
- [37] J.C. Sjorgen, R.A. Sierka, Appl. Environ. Microbiol., 60 (1994) 344.
- [38] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, (1995) 185.
- [39] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Cancer Res.*, 52 (1992) 2346.

- [40] M. Nair, Z.H. Luo, A. Heller, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 2318.
- [41] H. Gerischer, A. Heller, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 113.
- [42] Α. Αρδίτσογλου, Ι. Πούλιος, Χημικά Χρονικά, 65(10) (2003) 40.
- [43] T. Tatsuma, S. Tachibana, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 8033.
- [44] T. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 106 (1997) 51.
- [45] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, 90 (1994) 3315.
- [46] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, 90 (1994) 3323.
- [47] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J. Tilley, J. Solid State Chem., 92 (1991) 178.
- [48] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.*, 16 (1998) 89.
- [49] V.A. Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49 (2004) 195.
- [50] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 134 (2000) 139.
- [51] J.R. Harbour, M.L. Hair, Adv. Colloid Interface Sci., 24 (1986) 103.
- [52] R.F. Howe, M. Grätzel, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3906.
- [53] M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M.A. Fox, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 543.
- [54] A. Sclafani, J.M. Herrmann, J. Phys. Chem., 100 (1996) 13655.
- [55] Y. Nosaka, H. Fukuyama, Chem. Lett. (1997) 383.
- [56] Y. Nosaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 5822.
- [57] M. Nakano, M. Kikuyama, T. Hasegawa, T. Ito, K. Sakurai, K. Hiraishi, E. Hashimura, M. Adachi, *FEBS Lett.*, 372 (1995) 140.
- [58] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Phys. Chem. B, 102(12) (1998) 2117.
- [59] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Jr. Yates, J. Phys. Chem., 100 (1996) 6631.
- [60] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Jr. Yates, J. Phys. Chem., 99 (1996) 7626.

- [61] Ihara T, Miyoshi M, Ando M, Sugihara S, Iriyama Y. J Mater Sci., 4201-4207, 2001
- [62] Takeuchi K, Nakamura I, Matsumoto O, Sugihara S, Ando M, Ihara T. Chem Lett., 29:1354-1355, 2000.
- [63] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Chem. Lett., 32: 364-365, 2003.
- [64] Shie, J.L., C.Y. Chang, C.S. Chiou, Y.H. Chen, C.H. Lee and C.C. Chang, Sustain. Environ. Res., 22, 2, 69-76, 2012.
- [65] Hench, L.L.; J.K. West "The Sol-Gel Process". Chemical Reviews90, 33, 1990.
- [66] Yu J, Zhou M, Cheng B, Zhao X. J MolCatal A, 246: 176-184, 2006;
- [67] Lindgren, T., J.M. Mwabora, E. A Vendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.G.Granqvist and S.E. Lindquist.J. Phys. Chem. B, 107(24), 5709-5716, 2003.
- [68] Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Science, 293(5528), 269-271 2001.
- [69] Ι. Μ. Αραμπατζής, Διδακτορική Διατριβή, Νανοδομημένη Τιτανία για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Αθήνα 2004
- [70] J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, Helv. Chim. Acta, 70 (1987) 1596.
- [71] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, J. Phys. Chem., 97 (1993) 1184.
- [72] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A.J. Sclafani, *Phys. Chem.*, 95(1991) 274.
- [73] Z. Luo, Q.-H. Gao, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 63(1992) 367.
- [74] P. Triggs, Helv. Phys. Acta, 58 (1985) 657.
- [75] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nanoletters*, 3(8) (2003) 1049.
- [76] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, ASAP article, in press.
- [77] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42 (2003) 403.
- [78] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, J. Phys. Chem. B., 107 (2003) 5709.
- [79] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, Chem. Mater., 15 (2003) 2280.
- [80] H. Irie,S. Washizuka,N. Yoshino, K. Hashimoto, Chem. Comm., (2003) 1298.

- [81] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269.
- [82] A.I. Vogel, B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, Textbook of Practical Organic Chemistry, Prentice Hall, 1989
- [83] Larry L. Hench and Jon K. West, Chem. Rev. 90. 33-72, 1990
- [84] B.K. Coltrain, S.M. Melpolder, J.M. Salva, Proc. IV Int. Conf. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Edt. D.R. Ulmann, D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1989
- [85] Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα 2009, σελ. 21-23
- [86] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 16151–16157
- [87] Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huangk, European Ceramic Society 23 (2003) 691–696.
- [88] D. Nicholls, Complexes and First-Row Transition Elements, MacMillan Education, Hong Kong, 1974.
- [89] Y. Shao, D. Tang, J. Sun, Y. Lee, W. Xiong, China Particuology 2 (2004) 119–123.
- [90] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.
- [91] X. Chen, S.S. Mao, Chemical Reviews 107 (2007) 2891–2959.
- [92] X-Q. Gong, A. Selloni, Physical Review B: Condensed Matter 76 (2007) 235307.
- [93] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski, Thin Solid Films 517 (2009)2775–2780.
- [94] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Physical Review B: Condensed Matter 61 (2000) 7459–7465.
- [95] A. Amtout, R. Leonelli, Physical Review B: Condensed Matter 51 (1995) 6842–6851.
- [96] M. Koelsch, S. Cassaignon, C.T. Thanh Minh, J.-F. Guillemoles, J.-P. Jolivet, Thin Solid Films 451 (2004) 86–92.
- [97] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chemical Reviews 95 (1995) 69–96.

- [98] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical Reviews 93 (1993) 341–357.
- [99] Y. Wang, Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou, S. Lee, Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 77–87.
- [100] (V.V. Yakovlev, G. Scarel, C.R. Aita, S. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 1107.
- [101] I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370–7375,
- [102] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 12687–12696]
- [103] E. J. W. Vetway, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [104] Zetasizer Nano Series User Manual, Issue2.1July2004
- [105] I. S. Grover, S. Singh, B. Pal, "The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO2 nanostructures of different shapes", Applied Surface Science 280, pp. 366-372).
- [106] K. Siegbahn, *Science*, 217 (1981) 111.
- [107] N.H. Turner, J.A. Schreifels, Anal. Chem., 68 (1996) 309R.
- [108] N.H. Turner, J.A. Schreifels, Anal. Chem., 66 (1994) 163R.
- [109] B. V. Crist, Handbooks of monochromatic XPS spectra. XPS International, 1999
- [110] B. Liu, L. Wen, og X. Zhao, «The structure and photocatalytic studies of N-doped TiO2 films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering», Sol. Energy Mater. Sol. Cells, bd. 92, nr. 1, s. 1–10, Jan. 2008
- [111] Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου-Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης,
 Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα 2009, σελ.53-65
- [112] http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [113] Cheng, P.; Qiu, J.; Gu, M.; Shangguan, W. Mater. Lett. 2004, 58, 3751
- [114] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan, Langmuir 15 (1999) 2402–2408
- [115] S. Davidsdottir, Stela Canulescu, Kai Dirscherl, J. Schou, R. Ambat, Surface & Coatings Technology, Vol. 216, 15 February 2013, Pages 35– 45

- [116] R.W. Matthews, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1 85 (1989) 1291,
- [117] P. Reeves et al. Sol. Energy, 48 (1992) 413, S. Lakshmi et al. J. Photochem Photobiol. A, 88(1995) 163,
- [118] K. Sopajaree et al., J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 533
- [119] N. Serpone, A.V. Emeline, Int. J. Photoenergy 4(3) (2002) 91.
- [120] A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol A: Chem., 133 (2000) 89.
 - [121] C.S. Turchi, D.F. Ollis, J. Catal., 122 (1990) 178.
 - [122] A.V. Emeline, A.V. Rudakova, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10906.
 - [123] D. Chen, A.K. Ray, Water Res. 32 (1998) 3223.
 - [124] H. Al-Ekabi, N. Serpone: N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.),
 - [125] N.G. Moustakasa, A.G. Kontosa, V. Likodimosa, F. Katsarosa, N. Boukosa, D. Tsoutsoua, A. Dimoulasa, G.E. Romanosa, D.D. Dionysioub, P. Falarasa, Inorganic–organic core–shell titania nanoparticles for efficient visible light activated photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental 130–131 (2013) 14–24.
 - [126] R. Beranek, Review Article (Photo)electrochemicalMethods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO2-Based Nanomaterials, Advances in Physical Chemistry, Volume 2011, Article ID 786759, 20 pages, doi:10.1155/2011/7867599