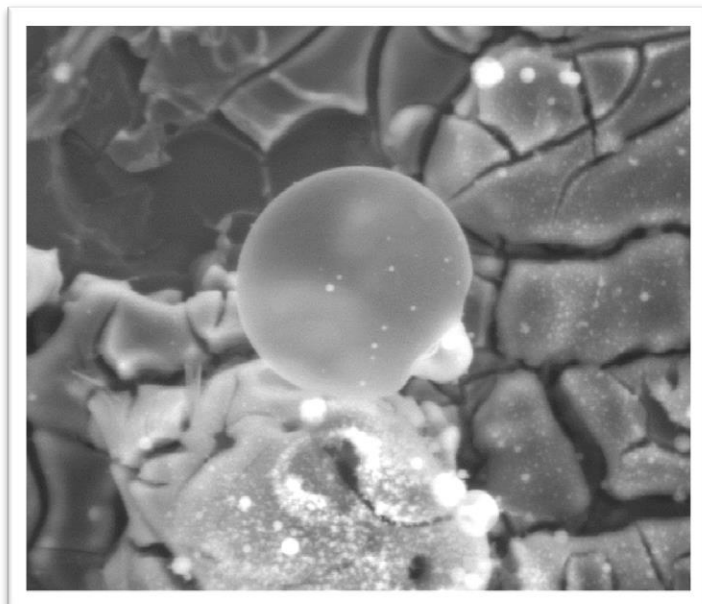




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Τροποποιημένης Τιτανίας με
Φωτοκαταλυτική και Αντιμικροβιακή Δράση
στο Ορατό Φως**

Διπλωματική Εργασία



Κασσαλιά Μαρία-Εμμανουέλα

Επιβλέπουσα

Ε. Α. Παυλάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2016

*Αφιερωμένο στην
αγαπημένη μου γιαγιά,
Μαίρη.*

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2015-2016 υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Ευαγγελίας Παυλάτου.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ για αυτή την προσπάθειά μου αξίζει στην επιβλέπουσά μου Ευαγγελία Παυλάτου. Η αμέριστη συμπαράσταση και αρωγή της σε όλα τα θέματα, επιστημονικά και προσωπικά, δημιούργησαν μια ξεχωριστή σχέση διδάσκοντα-φοιτητή που με δίδαξαν τόσο σε διάφορα γνωστικά πεδία όσο και σαν άτομο ολοκληρωτικά. Την ευχαριστώ, κυρίως, για την εμπιστοσύνη που έδειξε και συνεχίζει να μου δείχνει εμπράκτως καθημερινά, αναθέτοντάς μου καθήκοντα με στόχο τον εξωραϊσμό της επιστημονικής μου κατάρτισης.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Τσούκληρη που πίστεψε σε μένα από την αρχή και μου έδωσε την ευκαιρία να αποκτήσω εμπειρίες ανεκτίμητες για την πορεία μου ως επιστήμων. Η βοήθειά του ήταν καταλυτική σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της εργασίας, παρέχοντας πάντα συμβουλές, επίβλεψη επί των πειραμάτων αλλά και ψυχολογική υποστήριξη.

Ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου Γενικής Χημείας ένα προς ένα για το ευχάριστο κλίμα στο οποίο συνέβαλλαν. Ειδικά, την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Ροσολύμου για τη βοήθειά της στο χαρακτηρισμό των υμενίων με XRD αλλά και για τις συμβουλές της συνολικά. Ακόμη, και τη Δρ. Ειρήνη Σιρανίδη για το χαρακτηρισμό των υμενίων με micro-Raman και τον Γιώργο Ψαρέλλη για τη βοήθειά του στη σύνθεση sol gel αλλά και τη φιλική του στήριξη.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω το εργαστήριο Μικροβιολογίας & Βιοτεχνολογίας Τροφίμων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και συγκεκριμένα τον κ. Καθηγητή Νυχά για την διεξαγωγή των αντιμικροβιακών πειραμάτων. Για τη βοήθειά τους σε αυτό το κομμάτι, ευχαριστώ επίσης τον κ. Δόκτωρ Χωριανόπουλο και την υποψήφια διδάκτορα Ε. Γκάνα.

Ακόμη, ευχαριστώ τον Πέτρο Σχοινά για τον χρόνο που αφιέρωσε κατά τη μελέτη των υμενίων με SEM-EDX και τον Βαγγέλη Μπούρμπο από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για τη μελέτη με FTIR.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Α. Μουτσάτσου και τον Καθηγητή Α. Βλυσίδη που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή μου και αφιέρωσαν χρόνο στην ανάγνωση και παρακολούθηση της παρουσίασης της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, και ειδικά την αδελφή μου Κατερίνα που πάντοτε στέκεται στο πλευρό μου, πιστεύει σε μένα και με συμβουλεύει αμερόληπτα ώστε να εξελίσσομαι συνεχώς ως άτομο. Ένα μεγάλο, τελευταίο, ευ-

χαριστώ σε όλους μου τους φίλους που με στηρίζουν χρόνια τώρα με την αγάπη και το ενδιαφέρον τους και αποτελούν τη δεύτερη, κατ' επιλογή οικογένεια μου σε αυτή τη ζωή. Χωρίς αυτούς, όλο το ταξίδι της φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. θα ήταν ψυχολογικά βαρύτερο και η πορεία μου -ως άνθρωπος πάνω απ' όλα- εντελώς διαφορετική.

Μαρία-Εμμανουέλα Κασσαλιά,

Αθήνα 2016

Περίληψη

Τα υμένια τιτανίας αποτελούν ένα από τα πιο ευρέως μελετώμενα επιστημονικά πεδία των τελευταίων ετών, κυρίως λόγω του ευρύ και ευέλικτου φάσματος δυνατοτήτων εφαρμογής που προσφέρουν. Οι τομείς εφαρμογής αφορούν την αποικοδόμηση ρύπων και τον καθαρισμό αποβλήτων ή του νερού, τη μείωση μικροβιακού φορτίου σε διάφορες επιφάνειες καθημερινής χρήσης, τα ηλιακά κελιά και τα κελιά καυσίμων. Ειδικότερα, στόχος αποτελεί η μορφή νανοδομημένων λεπτών υμενίων με καλύτερη απόδοση από αυτή των παραδοσιακών χοντρόκοκκων φιλμ που να λειτουργούν στο ορατό φως.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν, μέσω της μεθόδου sol gel, νανοδομημένα λεπτά υμένια από τροποποιημένη τιτανία με φωτοκαταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες στην περιοχή του ορατού φωτός. Μέχρι τώρα, το TiO_2 είχε αναγνωριστεί για τη δράση του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Για την διεύρυνση του πεδίου εφαρμογής του, αυτό τροποποιήθηκε χημικά με την προσθήκη αζώτου και αζώτου/θείου, αλλά και με τη δημιουργία μεικτής κρυσταλλικής ένωσης διοξειδίου του τιτανίου-διοξειδίου του πυριτίου. Η μέθοδος για τη δημιουργία των υμενίων με τις τροποποιημένες τιτανίες είναι ο ψεκασμός πυροϋδρόλυσης, με διάταξη που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας. Με βάση την προσθήκη ουσιών στο sol-gel, τα παρασκευασμένα υμένια κατηγοριοποιούνται ως εξής: (i) με χρήση ουρίας, DNT1-τροποποίηση με N (ii) με χρήση θειουρίας, DNT1th – τροποποίηση με N και S και (iii) με χρήση TEOS, TiSi-τροποποίηση με Si.

Τα υμένια, μετά τη σύνθεσή τους, χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια ενόργανων τεχνικών ανάλυσης. Αυτές περιλαμβάνουν φασματοσκοπικές τεχνικές (XRD, micro-Raman, FTIR), με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των υμενίων, του μεγέθους κρυσταλλιτών τους αλλά και την καθαρότητά τους από οργανικές ενώσεις. Κατά τη μελέτη κρυσταλλικότητας, σε όλα τα υμένια εμφανίζεται κυρίως η κρυσταλλική μορφή του ανατάση. Η εκτίμηση του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών έδωσε τιμές 11-21 nm. Παρατηρήθηκε, γενικά, απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών από τα υμένια μετά την έψηση. Με φασματοσκοπία UV-Vis, προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα όπου για τα εξεταζόμενα υμένια πήρε τις τιμές 2,78-3,09 eV. Ακόμη, έγινε ανάλυση της μορφολογίας και της επιφάνειας των υμενίων με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) με ταυτόχρονη στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση της επιφάνειάς τους (EDX). Συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη υμενίων, στα υμένια DNT1 παρατηρήθηκε η υψηλότερη περιεκτικότητα στοιχειακού τιτανίου και η πιο ομοιόμορφη κρυστάλλωση στη δομή ανατάση.

Τα παρασκευασμένα υμένια μελετήθηκαν, έπειτα, ως προς τις περιβαλλοντικές εφαρμογές τους. Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης, έγινε αξιολόγηση με την αποικοδόμηση του ρύπου μπλε του μεθυλενίου, τόσο στην ορατή όσο και στη μαλακή υπεριώδη ακτινοβολία. Τα πειραματικά δεδομένα υπέδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων υμενίων νανοτιτανίας ενισχύεται στην περίπτωση

της χρήσης του υμενίου $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναληπτικοί κύκλοι φωτοκατάλυσης με ορατή ακτινοβολία, που οδήγησαν στην εξαγωγή του συμπεράσματος περί σταθερότητας των υμενίων και δυνατότητας επαναχρησιμοποίησής τους σε μια μονάδα φωτοκατάλυσης.

Για την αξιολόγηση των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε το βακτήριο *Salmonella* ως οργανισμός δοκιμής, λόγω της σύνδεσής του με τη βιομηχανία τροφίμων και με την πιθανότητα εμφάνισής του σε καθημερινές επιφάνειες που σχετίζονται με την τροφή. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση των στελεχών Σαλμονέλας κατά την ακτινοβόλησή τους σε σχέση με το σκοτάδι. Τη μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση υπέδειξε το υμένιο DNT1 με τροποποιητή το άζωτο.

Λέξεις κλειδιά

Φωτοκατάλυση στο ορατό, λεπτά υμένια, διοξείδιο του τιτανίου, πρόσμιξη αζώτου, πρόσμιξη αζώτου-θείου, μικτός κρύσταλλος τιτανίας-πυριτίας, sol-gel, ψεκασμός πυροϋδρόλυσης, αντιμικροβιακές ιδιότητες

Abstract

Titania thin films are one of the most widely studied scientific fields in recent years, mainly because of the wide and flexible range of possible applications they offer. The areas of application enclose the degradation of pollutants, waste or water cleaning, the killing of microorganisms in various everyday surfaces and the production of solar or fuel cells. Specifically, the main target is to form nanostructured thin films with higher performance than the traditional coarse films, which will operate in visible light irradiation.

In this diploma thesis, nanostructured thin films of doped titania were prepared by sol gel method. These thin films exhibited photocatalytic and antibacterial properties in visible light. Up to now, TiO_2 is widely recognized for its performance under the effect of UV radiation. To make sure the produced thin films work in daylight irradiation, titania was chemically modified by adding nitrogen and nitrogen/sulfur, and by creating a new crystal of silicon dioxide-titanium dioxide. The method used for creating these films was pyrohydrolysis spraying and the necessary device was completely developed in the General Chemistry laboratory. Three different types of thin films were prepared based on the doping agent used during the sol-gel synthesis: (i) use of urea, DNT1-doping element N (ii) use of thiurea, DNT1th –doping elements N and S and (iii) use of TEOS, TiSi-doping element Si.

The films, after their composition, were characterized by instrumental chemical analysis. This analysis includes spectroscopic techniques (XRD, micro-Raman, FTIR), in order to study the crystallinity of the films, the size of the crystallites and the purity in terms of organic compounds. When studying crystallinity, in all the films the main crystalline form that occurs is the form of anatase. The estimation of the average crystallite size resulted in values between 11-21 nm. The films were generally free from organic solvents after the final calcination. With UV-vis spectroscopy, there was a determination of the thin films' band gap, which resulted in values 2,78-3,09 eV. Also, there was an-analysis of the morphology and the surface of the films by Scanning Electron Microscopy (SEM) with simultaneous elemental and semi-quantitative analysis of the surface (EDX). Overall, there was a higher proportion of anatase and titanium, generally, in the DNT1 films.

The prepared films were studied regarding their environmental applications. To investigate their photocatalytic application, the degradation of the pollutant methylene blue was evaluated, both in visible and in soft ultraviolet radiation. The experimental data suggested that the photocatalytic activity of the produced nanotitania films were higher when the new crystal $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ was used. Two repeating cycles for visible radiation took place, which led to the fact that the thin films show stability can be a profit in a photocatalytical unit.

For the evaluation of the antimicrobial properties, the Salmonella bacterium was used as a test organism, because of its association with the food industry and the

probability of it occurring in everyday surfaces related with food. Results showed reduction of Salmonella strains upon irradiation compared with darkness. The highest antimicrobial activity was indicated in the DNT1 films, which were doped with nitrogen.

Keywords

Photocatalysis in daylight, thin films, titanium dioxide, N-doped, N, S-doped, $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, sol gel, spray pyrohydrolysis, antimicrobial properties

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	V
Περίληψη	VII
Λέξεις κλειδιά	VIII
Abstract	IX
Keywords	X
Πίνακας Περιεχομένων	XI
Κατάλογος Σχημάτων	XV
Κατάλογος Πινάκων.....	XIX
Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	21
1.1 Εισαγωγή στα νανοϋλικά	21
1.2 Ημιαγώγιμα υλικά	24
1.3 Η μέθοδος σύνθεσης sol-gel	26
1.4 Το Διοξείδιο του Τιτανίου.....	33
1.5 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO ₂	39
1.5.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού.....	39
1.5.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO ₂	42
1.6 Χημική τροποποίηση φωτοκαταλυτικής δράσης TiO ₂	45
1.6.1 Εισαγωγή ιόντων μετάλλων και αμετάλλων	45
1.6.2. Μικτός κρύσταλλος διοξειδίου του τιτανίου διοξειδίου του πυριτίου.....	50
Κεφάλαιο 2. Πειραματική διαδικασία	53
2.1 Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας.....	53
2.2 Θεωρητική προσέγγιση μεθόδου σύνθεσης sol-gel	53
2.2.1 Διαδικασία τροποποίησης με προσθήκη ουρίας ή θειουρίας.....	55
2.2.2 Διαδικασία τροποποίησης με δημιουργία μικτού κρυστάλλου τιτανίας-πυριτίας	57
2.3 Σύνθεση υμενίων με ψεκασμό πυροϋδρόλυσης (spray pyrohydrolysis)	58
2.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	58
2.3.2 Πειραματική προσέγγιση	61
2.4 Τελική έψηση	62
Κεφάλαιο 3. Χαρακτηρισμός υμενίων.....	63
3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	63
3.1.1 Περιγραφή μεθόδου	63

3.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	65
3.2 Φασματοσκοπία Raman	66
3.2.1 Περιγραφή μεθόδου	66
3.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	69
3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR	69
3.3.1 Περιγραφή μεθόδου	69
3.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	72
3.4 Φασματοσκοπία Uv-Vis.....	72
3.4.1 Περιγραφή μεθόδου	72
3.4.2 Πειραματική διαδικασία.....	73
3.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – EDX)	74
3.5.1 Περιγραφή μεθόδου	74
3.5.2 Πειραματική διαδικασία.....	76
Κεφάλαιο 4. Φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση	78
4.1 Φωτοκαταλυτική ιδιότητα.....	78
4.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	78
4.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	83
4.2 Αντιμικροβιακή ιδιότητα	86
4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	86
4.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	88
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων.....	92
5.1 Χαρακτηρισμός υμενίων	92
5.1.1 XRD	92
5.1.2 Raman και FTIR.....	95
5.1.3 Uv-Vis	98
5.1.4 SEM – EDX	99
5.2 Φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση.....	105
5.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών δοκιμών	105
5.2.2 Αποτελέσματα αντιμικροβιακών δοκιμών.....	111
5.3 Επισημάνσεις επί της πειραματικής διαδικασίας.....	112
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	116
6.1 Συμπεράσματα	116
6.2 Προτάσεις για το μέλλον.....	117

6.2.1 Συμπληρωματικά πειράματα	117
6.2.2 Τροποποιήσεις επί της πειραματικής διαδικασίας	118
6.2.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	118
6.2.4 Επίλογος	119
Βιβλιογραφία	121

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Κατηγοριοποίηση των νανοϋλικών ανάλογα με τις διαστάσεις τους.	22
Σχήμα 2. Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα. [13]	25
Σχήμα 3. Ενεργειακή κατανομή ενεργειακών σταθμών σε συνάρτηση με το μέγεθος.	25
Σχήμα 4. Ενεργειακά διαγράμματα (α) δότη, (β) δέκτη.	26
Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) με βασικό καταλύτη, (γ) με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου, (δ) με ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις.	31
Σχήμα 6. Απεικόνιση της μεθόδου sol-gel και των προϊόντων της.	32
Σχήμα 7. Σκόνη διοξειδίου του τιτανίου.....	34
Σχήμα 8. Απεικόνιση των φάσεων χαμηλής ενέργειας του ρουτιλίου (a) 110, (b) 100, (c) 001.	35
Σχήμα 9. Απεικόνιση των φάσεων χαμηλής ενέργειας του ανατάση (a) 101, (b) 100, (c) 001.	36
Σχήμα 10. Οι διαφορετικές φάσεις του μπρουκίτη.....	37
Σχήμα 11. Διαφορές μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου.	38
Σχήμα 12. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης. Κάτω, η ζώνη σθένους και πάνω, η ζώνη αγωγιμότητας.	40
Σχήμα 13. Διεργασία φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού.	40
Σχήμα 14. Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματίκιου τιτανίας. Όπου VB: ζώνη σθένους και CB: ζώνη αγωγιμότητας.	42
Σχήμα 15. Χημική δομή των σχηματιζόμενων ριζών στο διοξείδιο του τιτανίου.....	43
Σχήμα 16. Τα δύο μοντέλα δομής, υποκατάστασης και παραπλεγματικής θέσης για το τροποποιημένο διοξείδιο του τιτανίου με άζωτο.	47

Σχήμα 17. Θέση των ενεργειακών καταστάσεων του αζώτου στο ενεργειακό διάγραμμα του ημιαγωγού, για τα δύο πιθανά μοντέλα μετά τη χημική του τροποποίηση.	48
Σχήμα 18. (α) Συγκριτική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης για ένα μη τροποποιημένο ημιαγωγό και ενός χημικά τροποποιημένου με άζωτο, (β) Γραφική απεικόνιση της διαδρομής του e^- κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.	49
Σχήμα 19. Ηλεκτρονιακή δομή τροποποιημένου και μη διοξειδίου του τιτανίου για τις δύο φάσεις, ανατάση και ρουτίλιο.	50
Σχήμα 20. Σχηματική απεικόνιση μικτού κρυστάλλου.	51
Σχήμα 21. Titanium Quartz.....	52
Σχήμα 22. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραλαβής λεπτών υμενίων.	53
Σχήμα 23. Συντακτικός και μοριακός τύπος του αλκοξειδίου τιτανίου.	54
Σχήμα 24. Συντακτικός και μοριακός τύπος του αλκοξειδίου του μικτού κρυστάλλου.	54
Σχήμα 25. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης.	54
Σχήμα 26. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης.	55
Σχήμα 27. Μηχανισμός υδρόλυσης και συμπύκνωσης κατά τη δημιουργία μικτού κρυστάλλου.	55
Σχήμα 28. Τελικό sol-gel τροποποιημένης τιτανίας με ουρία.	56
Σχήμα 29. Τελικό sol-gel μικτού κρυστάλλου.....	57
Σχήμα 30. Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού ψεκασμού πυροϋδρόλυσης.....	59
Σχήμα 31. Μεταφορά των σωματιδίων στη θερμή επιφάνεια και στο υπόστρωμα με ρεύμα αέρα.....	60
Σχήμα 32. Θέρμανση των υμενίων τιτανίας ντοπαρισμένα με ουρία στην αυτοσχέδια θερμή πλάκα.....	61
Σχήμα 33. Παραγωγή ακτίνων X.....	64
Σχήμα 34. Πορεία προσπίπτουσας ακτίνας σε ένα σημείο του κρυστάλλου.	64
Σχήμα 35. Διάταξη περίθλασης ακτίνων X Bruker, D8 Advance.	66
Σχήμα 36. Ενεργειακά διαγράμματα για την κατανόηση της σκέδασης.....	67

Σχήμα 37. Πειραματική διάταξη Raman.	68
Σχήμα 38. Διάταξη micro-Raman.....	69
Σχήμα 39. Είδη δονήσεων.....	70
Σχήμα 40. Φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010.	74
Σχήμα 41. Πορεία δέσμης ηλεκτρονίων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης...75	
Σχήμα 42. Τα φάσματα των δύο οργανικών ρύπων σε σχέση με το ορατό φως.	79
Σχήμα 43. Μήκη κύματος απορρόφησης του MB και των ενδιάμεσων ειδών του.	79
Σχήμα 44. Κυψελίδα για τα 1x1 υμένια.....	83
Σχήμα 45. Κυψελίδες για τα 1x3 υμένια.	84
Σχήμα 46. Ειδικός χώρος για φωτοκατάλυση.....	85
Σχήμα 47. Φασματόμετρο Uv-Vis Hitachi U-2001.....	85
Σχήμα 48. Αποικίες Salmonella σε υπόστρωμα XLD και μικρογραφία αναπαράστασης του βακτηρίου.	86
Σχήμα 49. Στάδια ανάπτυξης του βιοϋμενίου.....	87
Σχήμα 50. Καταμέτρηση αποικιών Σαλμονέλας.	89
Σχήμα 51. Ακτινοδιαγράμματα ανατάση και ρουτιλίου.....	92
Σχήμα 52. Ακτινοδιαγράμματα XRD για κάθε υμένιο.....	94
Σχήμα 53. Φάσματα Raman των υμενίων με επίστρωση DNT1, DNT1th και TiSi....	96
Σχήμα 54. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση DNT1.	96
Σχήμα 55. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση DNT1th.	97
Σχήμα 56. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση TiSi.....	97
Σχήμα 57. Φάσματα απορρόφησης των παρασκευασμένων υμενίων.	98
Σχήμα 58. Σωματίδιο τροποποιημένης τιτανίας με θειουρία σε μεγέθυνση x3000.	101
Σχήμα 59. Διάφανος μικρο-κρύσταλλος τιτανίας-πυριτίας σε μεγέθυνση x2000 και x4000.....	102
Σχήμα 60. Νανοδομημένο τιτανίας-πυριτίας σε μεγέθυνση x60000.....	103

Σχήμα 61. Καμπύλες αποικοδόμησης ρύπου για φωτοκατάλυση των υμενίων σε ορατό φως μέχρι τα 300 min.....	105
Σχήμα 62. Πλήρης αποχρωματισμός και αποικοδόμηση του MB μετά από ακτινοβολία μίας ημέρας.	106
Σχήμα 63. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB στο ορατό φως με σφάλμα.	106
Σχήμα 64. Κινητικές φωτοκατάλυσης του MB στο ορατό φως για κάθε υμένιο.	107
Σχήμα 65. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB στο μαλακό UV με σφάλμα.	108
Σχήμα 66. Κινητικές φωτοκατάλυσης του MB στο UV φως για κάθε υμένιο.	108
Σχήμα 67. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια DNT1.	109
Σχήμα 68. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια DNT1th.	110
Σχήμα 69. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια TiSi.	110
Σχήμα 70. Αριθμός αποικιών για κάθε υμένιο σε σκοτάδι και ορατό φως.	111
Σχήμα 71. Αριθμός αποικιών στο χρόνο για κάθε υμένιο σε ορατή ακτινοβολία.	112
Σχήμα 72. Διαφοροποίηση έντασης κορυφών για την προσθήκη ισοπροπανόλης σε 0 και 3 ώρες στο XRD.	113
Σχήμα 73. Οπτική ομοιότητα των sol gel με προσθήκη ισοπροπανόλης σε 0 και 3 ώρες.....	113
Σχήμα 74. Κατακρήση θειουρίας στο τελικό sol gel.	114
Σχήμα 75. Επίδραση του πρόδρομου φορέα τιτανίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων τιτανίας.	117
Σχήμα 76. Επίδραση του οργανικού διαλύτη στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων τιτανίας.	118

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Διαφορετικά είδη παρασκευασμένων υμενίων.	62
Πίνακας 2. Σύντομος πίνακας συχνοτήτων οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων.....	71
Πίνακας 3. Διαφορετικά δείγματα προς έλεγχο μικροβιακού φορτίου.	90
Πίνακας 4. Πρότυπες γωνίες περίθλασης του TiO_2	93
Πίνακας 5. Μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών για κάθε υμένιο.....	95
Πίνακας 6. Ενεργειακά χάσματα των παραγόμενων υμενίων.	99
Πίνακας 7. Ποσοστά μείωσης ενεργειακού χάσματος.	99
Πίνακας 8. Μορφολογία υμενίου με επίστρωση DNT1 σε μεγέθυνση x100 και x5000.	100
Πίνακας 9. Μορφολογία υμενίου επιστρωμένου με DNT1th σε μεγέθυνση x100 και x5000.....	101
Πίνακας 10. Μορφολογία υμενίου επιστρωμένου με $TiSi$ σε μεγέθυνση x100 και x4000.....	102
Πίνακας 11. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων DNT1.	103
Πίνακας 12. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων DNT1th.	104
Πίνακας 13. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων $TiSi$	104
Πίνακας 14. Φαινόμενες κινητικές σταθερές για κάθε υμένιο στο ορατό φως.	107
Πίνακας 15. Φαινόμενες κινητικές σταθερές για κάθε υμένιο στο μαλακό UV φως.	109
Πίνακας 16. Διαφορές στο ενεργειακό χάσμα υμενίων και σκονών.	114

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Εισαγωγή στα νανοϋλικά

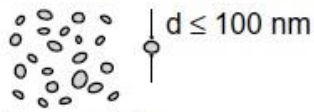
Τα νανοϋλικά ή νανοσωματίδια, όπως και οι διεργασίες στη νανοκλίμακα δεν είναι σύγχρονο φαινόμενο. Ο άνθρωπος εκτίθεται σε νανοσωματίδια στο φυσικό του περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια της ύπαρξής του πάνω στη γη. Παρόλα αυτά, έχουν περάσει μόλις μερικές δεκαετίες από τότε που δημιουργήθηκαν τα πρώτα τεχνητά νανοϋλικά, με στόχο θέματα κυρίως υγείας και ασφάλειας. [1] Ο Ρίτσαρντ Φίλλιπς Φάινμαν ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε τις προοπτικές των υλικών νανοκλίμακας στην κοινωνία της βιομηχανίας, δίνοντας μια διάλεξη το 1959 με τον τίτλο “There’s plenty of room at the bottom”. [2] Παρόλο που ο Φάινμαν δε μπορούσε να το προβλέψει, αυτή η διάλεξη έμελλε να είναι το κεντρικό σημείο του τομέα της Νανοτεχνολογίας.

Ο όρος Νανοτεχνολογία εμφανίστηκε πρώτη φορά το 1974 από τον Norio Taniguchi, αναφερόμενος στις συγκεκριμένες και ακριβείς ανοχές που απαιτούνται στην κατεργασία και το φινιρίσμα των υλικών. [3] Η Νανοτεχνολογία ορίζεται ως ένας κλάδος της μηχανικής που ασχολείται με τη δημιουργία αντικειμένων διαστάσεων μικρότερων από 100 nm. Πίσω από αυτόν τον ορισμό κρύβεται ένα όραμα της οικοδόμησης αντικειμένων άτομο προς άτομο, μόριο προς μόριο, με αυτό-συναρμολόγηση ή μοριακές συναθροίσεις. [4] Η λέξη νάνο τυπικά χρησιμοποιείται ως πρόθεμα και ορίζεται ως ένα δισεκατομμυριοστό της ποσότητας ή σε όρο που αντιπροσωπεύεται μαθηματικά ως 1×10^{-9} ή απλώς ως 10^{-9} . Τεχνολογία αναφέρεται γενικά ως «το σύστημα με το οποίο μια κοινωνία παρέχει στα μέλη της αυτά τα πράγματα που είναι αναγκαία ή επιθυμητά». Ο όρος Νανοτεχνολογία καταλήγει να ορίζεται ως τα συστήματα ή διαδικασίες που παρέχουν αγαθά ή και υπηρεσίες που παράγονται από την ύλη στο επίπεδο νανομέτρων. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει, έτσι, την ύπαρξη διεργασιών που ασχολούνται με άτομα. [5] Με την εμφάνισή της, προέκυψε και η ανάγκη για συνεχή μείωση των αντικειμένων που μας περιβάλλουν. Με γνώμονα το τρανζίστορ και τη δημιουργία τσιπ, ο Γκόρντον Μουρ ανέπτυξε το 1965 τον «κανόνα του Μουρ» για μείωση μεγέθους 2 κάθε 18 μήνες, θέλοντας να απεικονίσει αυτή την ανάγκη για συνεχή μείωση μεγέθους και για τεχνολογική εξέλιξη. [6] [7]

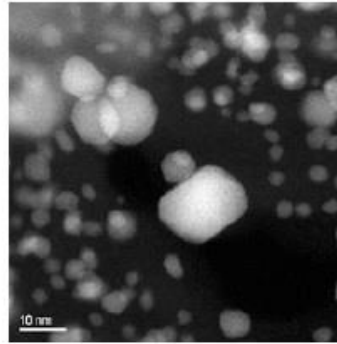
Τα νανοϋλικά εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να απαιτείται κάποια μορφή κατηγοριοποίησης. Επί του παρόντος, ο πιο τυπικός τρόπος κατάταξης των νανοϋλικών για την αναγνώρισή τους είναι σύμφωνα με τις διαστάσεις τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν ως (1) μηδέν διαστάσεων (0-D), (2) μονοδιάστατα (1-D), (3) δύο διαστάσεων (2-D), και (4) τριών διαστάσεων (3-D). Η ταξινόμηση βασίζεται στον αριθμό των διαστάσεων, οι οποίες δεν περιορίζονται στο εύρος νανοκλίμακας (<100 nm). Όσο οι κατηγορίες αυτές των νανοϋλικών μετακινούνται από τη 0-D στη διαμόρφωση 3-D, η κατηγοριοποίηση γίνεται όλο και πιο δύσκολο να προσδιοριστεί. [3] [8]

0-D

All dimensions (x,y,z) at nanoscale

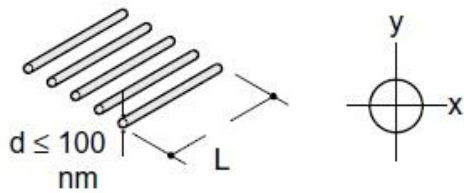


Nanoparticles

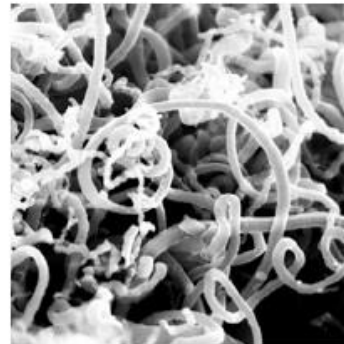


1-D

Two dimensions (x,y) at nanoscale, other dimension (L) is not

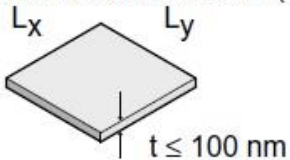


Nanowires, nanorods, and nanotubes

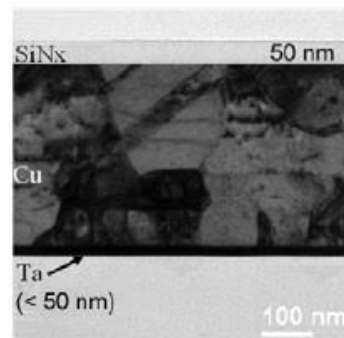


2-D

One dimension (t) at nanoscale, other two dimensions- (L_x, L_y) are not

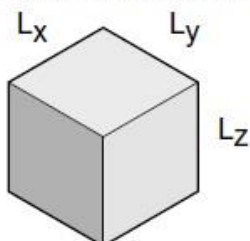


Nanocoatings and nanofilms

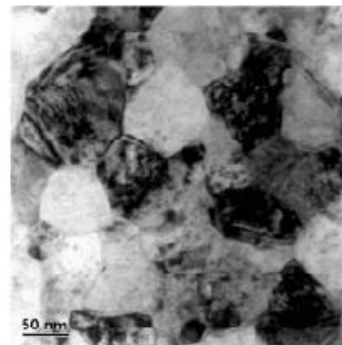


3-D

No bulk dimension at nanoscale



Nanocrystalline and nanocomposite materials



Σχήμα 1. Κατηγοριοποίηση των νανοϋλικών ανάλογα με τις διαστάσεις τους.

Οι παράγοντες που καθιστούν τα νανοϋλικά πολύ διαφορετικά από τα άλλα υλικά είναι η αυξημένη ελεύθερη επιφάνεια και τα κβαντικά φαινόμενα. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να αλλάξουν ή να ενισχύσουν ιδιότητες όπως δραστικότητα, ισχύς και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Όσο ένα σωματίδιο μειώνεται σε μέγεθος, μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων βρίσκονται στην επιφάνεια σε σύγκριση με εκείνα που είναι μέσα. Για παράδειγμα, ένα σωματίδιο μεγέθους 30 nm έχει 5% του συνόλου των ατόμων του στην επιφάνειά του, ενώ ένα 10 nm 20% και ένα 3 nm 50% των ατόμων του. Έτσι, τα νανοσωματίδια έχουν ένα πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας ανά μονάδα μάζας σε σύγκριση με μεγαλύτερα σωματίδια. Καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης και οι καταλυτικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε επιφάνειες, μια δεδομένη μάζα υλικού νανοσωματιδίων θα είναι πολύ πιο δραστική από ότι η ίδια μάζα υλικού που απαρτίζεται από μεγαλύτερα σωματίδια. [9]

Σήμερα, νανοσωματίδια μπορεί να βρεθούν σε περισσότερα από 800 καταναλωτικά προϊόντα. [10] Παραδείγματα νανοτεχνολογίας με πραγματική εμπορική χρήση, που βρίσκονται υπό σοβαρή έρευνα ή στα πρόθυρα της εμπορευματοποίησης, περιλαμβάνουν [5] [2] [4] [1]:

- Τσιπ ημιαγωγών και άλλες εφαρμογές μικροηλεκτρονικής
- Υψηλής επιφάνειας προς όγκο καταλύτες, οι οποίοι προωθούν χημικές αντιδράσεις πιο αποτελεσματικά και επιλεκτικά
- Κεραμικά, κράματα ελαφρύτερου βάρους, οξειδία μετάλλων και άλλες μεταλλικές ενώσεις
- Επιστρώσεις, χρώματα, πλαστικά, πληρωτικά υλικά και εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων
- Πολυμερή, σύνθετα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των ελαστικών, με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες
- Διαφανή σύνθετα υλικά, όπως αντηλιακές υάλινες προστασίες που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου και σωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου σε νανοκλίμακα
- Χρήση σε κελιά καυσίμου, ηλεκτρόδια μπαταριών, εφαρμογές επικοινωνίας, φωτογραφικά φιλμ, και αισθητήρες φυσικού αερίου
- Nanobarcodes
- Άκρες για μικροσκόπια σάρωσης για ανίχνευση
- Καθαρισμός των φαρμάκων και των ενζύμων
- Καλλυντικές κρέμες και προϊόντα καλλωπισμού

Τα πιθανά οφέλη αυτών των νέων νανοϋλικών για την επιστήμη και την υγεία του ανθρώπου είναι αδιαμφισβήτητα. Ωστόσο, όπως κάθε δυνητικά νέα ουσία, θα πρέπει να υποβάλλονται σε αξιολογήσεις ασφαλείας για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Η διαδικασία αξιολόγησης κινδύνου μπορεί να είναι χρονοβόρα, με τον χαρακτηρισμό μιας ποικιλίας φυσικοχημικών παραμέτρων (διαλυτότητα, αντιδραστικότητα κλπ) και βιολογικών επιδράσεων αλλά είναι απαραίτητη λόγω των κινδύνων που ελλοχεύουν. [11] Μέχρι τώρα, οι πληροφορίες που αφορούν στον αντίκτυπο στην υγεία και την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου των παραγόμενων νανοσωματιδίων ή νανοϋλι-

κλων είναι σχετικά ελλειπείς. Το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών και η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος έχουν εντοπίσει μια σειρά από ζητήματα αξιολόγησης των κινδύνων όσον αφορά κατασκευασμένα νανοσωματίδια, όπως: [12]

- αξιολόγηση της έκθεσης σε τεχνητά νανοσωματίδια
- τοξικολογία των νανοσωματιδίων
- δυνατότητα να επεκτείνουν βιομηχανοποιημένη τοξικότητα
- περιβαλλοντική και βιολογική πορεία, μεταφορά, αντοχή και μετασχηματισμός των παραγόμενων νανοσωματιδίων
- ανακύκλωση και συνολική βιωσιμότητα των βιομηχανοποιημένων νανοϋλικών.

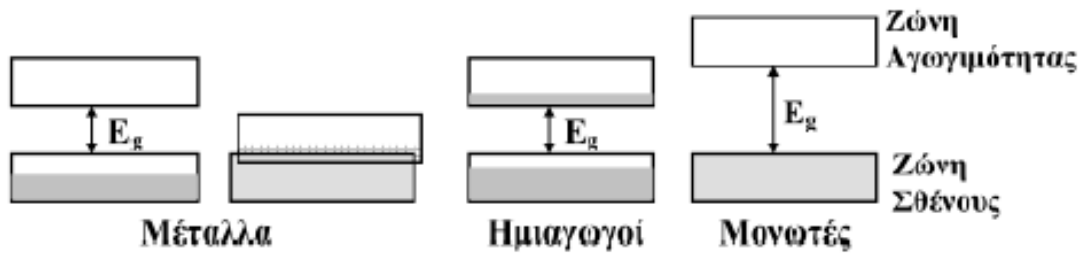
Τέλος, το ζήτημα έχει μελετηθεί και από το NATO στα πλαίσια του Προγράμματος Science for Peace and Security (SPS). [1]

1.2 Ημιαγώγιμα υλικά

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων τα καθιστούν στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Συγκεκριμένα, τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια είναι αυτά που αποτελούν τη βάση της τελευταίας και τρέχουσας τεχνολογικής επανάστασης. Για να γίνει κατανοητό τι ακριβώς είναι ένας ημιαγωγός, πρέπει πρώτα να γίνει μία αναφορά στην κβαντομηχανική θεωρία των ζωνών ή ταινιών (band theory).

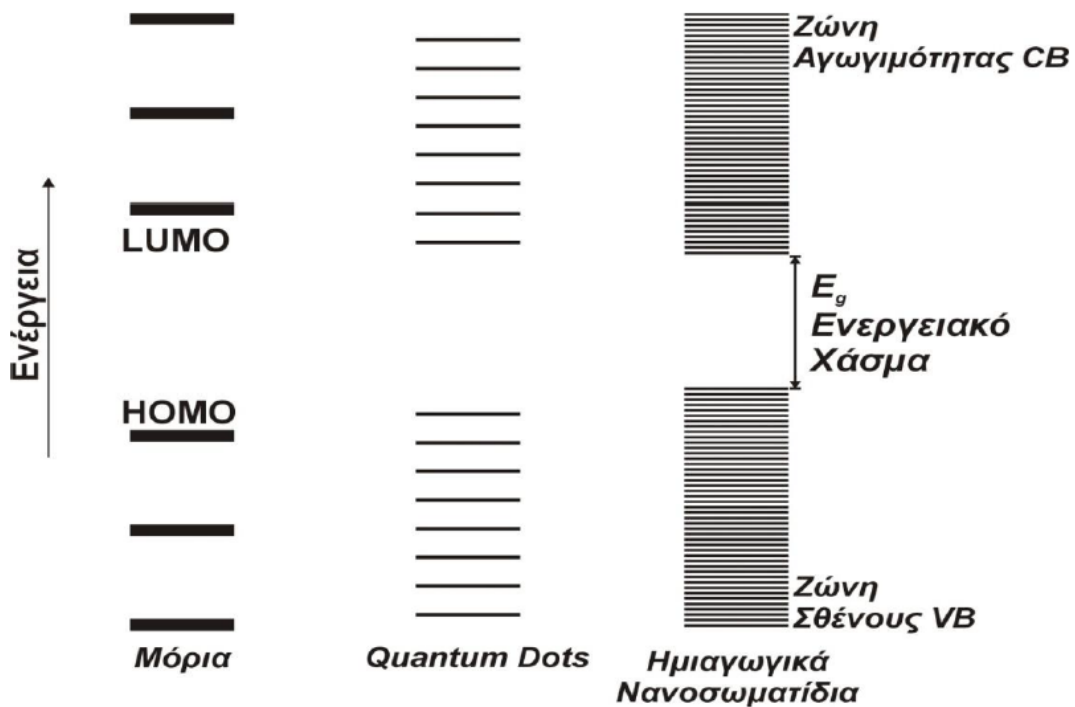
Τα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη σύνδεση των ατόμων σε ένα κρύσταλλο μπορεί να είναι είτε στενά συνδεδεμένα με τα ιόντα ή μπορεί να είναι ελεύθερα να κυκλοφορούν μέσα από το περιοδικό πλέγμα. Αντίστοιχα, μιλάμε για τους μονωτές και τα μέταλλα. Ημιαγωγοί είναι η ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των δύο αυτών περιπτώσεων.

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών, σε έναν κρύσταλλο πολλών ατόμων κάθε στάθμη ηλεκτρονίων ανάγεται σε ζώνη ενέργειας περιλαμβάνοντας μέσα της N στάθμες ενέργειας για N άτομα. Οι πιο κρίσιμες ζώνες για ανταλλαγή ηλεκτρονίων είναι η πλήρως συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια σθένους ή ζώνη σθένους και η αμέσως ανώτερη ζώνη ενέργειας, η ζώνη αγωγιμότητας. Ανάμεσά στις δύο αυτές ζώνες υφίσταται ένα ενεργειακό χάσμα (απαγορευμένη ζώνη), το οποίο στους μονωτές εμφανίζεται να είναι ευρύ καθιστώντας τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων δύσκολη, ενώ στους αγωγούς το εύρος είναι σχετικά μικρό και η ζώνη σθένους μερικώς συμπληρωμένη (Σχήμα 2). Στα μέταλλα, η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν λέγεται στάθμη Fermi και η ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση ονομάζεται ενέργεια Fermi (E_F). Στους μονωτές η στάθμη Fermi είναι η ανώτερη στάθμη που θα μπορούσε να καταληφθεί. Μόνο ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi μπορούν να είναι ενεργά και να επιταχυνθούν λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 2. Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα. [13]

Αυτό που διαφέρει στα νανοϋλικά είναι η εμφάνιση πύκνωσης του ενεργειακού διαγράμματος με πλήθος ενεργειακών σταθμών (Σχήμα 3). [14]



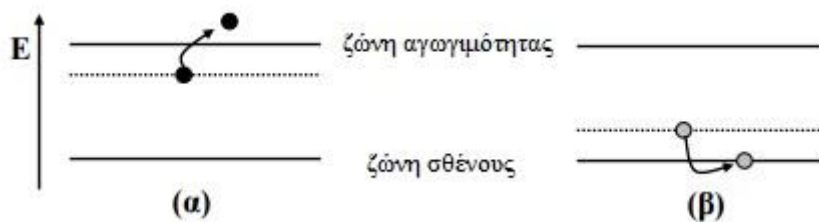
Σχήμα 3. Ενεργειακή κατανομή ενεργειακών σταθμών σε συνάρτηση με το μέγεθος.

Τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στη διαδικασία αγωγιμότητας ονομάζονται ελεύθερα ηλεκτρόνια, ενώ απαντάται και μια άλλη ηλεκτρονιακή οντότητα σε ημιαγωγούς και μονωτές, η οπή. Οι οπές έχουν μικρότερη ενέργεια από τη Fermi αλλά συμμετέχουν επίσης στην ηλεκτρονιακή αγωγή. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι, δηλαδή, συνάρτηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών.

Στους ημιαγωγούς, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής, ενώ σε υψηλές ως αγωγός. Οι ημιαγωγοί τέτοιου είδους ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί (πχ Ge, Si).

Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση καθιστά τους ημιαγωγούς εξαιρετικά ευαίσθητους στις ατέλειες και τις ακαθαρσίες, αλλά και στη διέγερση με φως. Ξεκινώντας την έρευνα σχετικά με το Ge και το Si στη δεκαετία του 1940, οι φυσικοί έμαθαν να εκμεταλλεύονται την ευαισθησία αυτή των ημιαγωγών με την προσθήκη συγκεκριμένων ξένων ατόμων στο πλέγμα (doping). Έγινε, ουσιαστικά, γνωστή η πρόσμιξη με υλικά τα οποία δρουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων και δημιουργήθηκαν οι εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί προσμίξεων. Έτσι, άνοιξε το πεδίο για την ανάπτυξη των βασικών στοιχείων των ημιαγωγών ηλεκτρονικών ειδών, όπως για διόδους και τρανζίστορ. Ταυτόχρονα, οι ημιαγωγοί βρέθηκαν να έχουν ένα πλούσιο φάσμα οπτικών ιδιοτήτων.

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε n ή p τύπου. Σε n τύπου ημιαγωγούς, η περίσσεια θετικού φορτίου ή η πρόσμιξη ατόμου με μεγαλύτερο σθένος ή κατιόντος μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί στάθμη δότη, δηλαδή η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην κινητικότητα των ηλεκτρονίων. Στους p τύπου, η περίσσεια αρνητικού φορτίου ή η πρόσμιξη ατόμου με μικρότερο σθένος ή κατιόντος μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί στάθμη δέκτη, δηλαδή η αγωγιμότητά τους οφείλεται στην κίνηση οπών οι οποίες δρουν σαν θετικά φορτία. [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25]



Σχήμα 4. Ενεργειακά διαγράμματα (α) δότη, (β) δέκτη.

Όπως ειπώθηκε και πρωτύτερα, οι οπτικές ιδιότητες των εξωγενών ημιαγωγών είναι αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Ένας τέτοιος ημιαγωγός είναι ιδανικότερο να διαθέτει ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα, καθώς είναι άμεσα συνδεδεμένο με το μήκος κύματος εκπομπής/απορρόφησης των οπτικών συσκευών. Οι ημιαγωγοί με μεγαλύτερο 'bandgap' όπως ονομάζεται το ενεργειακό χάσμα αλλιώς, γίνονται ολοένα και πιο σημαντικοί για τη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών, όπως οπτικές πηγές για οθόνες πλήρους χρώματος, λευκού φωτός, υπεριώδους/βαθύ υπεριώδους και μπλε-ιώδους διόδους λέιζερ για υψηλής χωρητικότητας DVDs. [26] Το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η αγορά αυτή οδήγησε, μάλιστα σε μεγάλες μελέτες όπως αυτή της Icon Group για την προοπτική των ημιαγωγών και των συσκευών που κατασκευάζονται από αυτούς σε 235 χώρες. [27]

1.3 Η μέθοδος σύνθεσης sol-gel

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών είναι η μέθοδος sol-gel ή μέθοδος σύνθεσης διαλύματος-πηκτής. Ο όρος «sol-gel» αποδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα ή αλλιώς sol μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδες μάζα, δηλαδή μία γέλη ή αλλιώς πήκτωμα (gel). Δηλαδή είναι μία διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται μεγάλα ανόργανα πολυμερή. Εφαρμόζεται ευρέως για την σύνθεση

νανοδομημένων υλικών και γνωρίζει ευρείας αποδοχής για τη σύνθεση φωτοκαταλύτη διοξειδίου του τιτανίου.

Ως Sols ορίζονται οι διασπορές κολλοειδών σωματιδίων, που αποτελούν πρώτες ύλες της διεργασίας. Κολλοειδές καλείται ένα ετερογενές σύστημα μίας διασπαρμένης φάσης σε ένα μέσο διασποράς, στο οποίο τα σωματίδια της διασπαρμένης φάσης έχουν διαστάσεις μεταξύ 10^{-3} και 10^{-7} cm. Στη κολλοειδή κατάσταση η διασπαρμένη ουσία μπορεί να είναι είτε αέρια, είτε υγρή, είτε στερεά και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό, αέριο, ή στερεό μέσο διασποράς. Για τη διάκριση των κολλοειδών έχει εισαχθεί ο όρος λύμα (sol) προκειμένου να περιγραφεί η διασπορά στερεάς ουσίας σε ρευστό μέσο και ο όρος πηκτή (gel), ο οποίος περιγράφει μια διασπορά σωματιδίων τα οποία έχουν αναπτύξει τέτοια δομή που εμποδίζεται η κίνηση τους. Σημειώνεται ότι η μέθοδος λύματος-πηκτής έχει καθιερωθεί διεθνώς με τον όρο «μέθοδος Sol-Gel».

Τα λύματα διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες, τα αερολύματα (aerosol) και τα υδρολύματα (hydrosol). Ως παραδείγματα κολλοειδών, αναφέρονται ο καπνός, ο οποίος αποτελεί αερόλυμα και προέρχεται από τη διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα, το γαλάκτωμα που σχηματίζεται από διασπορά υγρών σε υγρό μέσο και ο αφρός που σχηματίζεται από τη διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό. Στις περιπτώσεις που οι δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των μορίων του διαλύματος είναι ισχυρές, τα σωματίδια του κολλοειδούς είναι δυνατό να προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς, όποτε διογκώνονται και αυξάνουν το ιξώδες του συστήματος. Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς συστήματος βασίζεται στο ότι τα διασκορπισμένα σωματίδια στα κολλοειδή συστήματα είναι ομωνύμως φορτισμένα, θετικά ή αρνητικά. Με τον τρόπο αυτόν απωθούνται αμοιβαία και έτσι αποφεύγεται η συσσώρευση τους προς μεγαλύτερα συγκροτήματα. Η εμφάνιση τους εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων. Άλλοτε παρουσιάζονται ως θολά, όπως για παράδειγμα τα αιωρήματα και άλλοτε ως διαυγή, όπως τα διαλύματα.

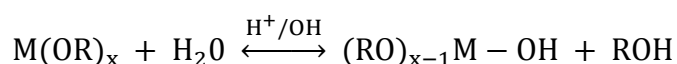
Τα πρόδρομα συστατικά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο Sol-Gel είναι τα μεταλλικά αλκοξειδία, τα οποία διατίθενται σε μια μεγάλη ποικιλία λόγω της δυνατότητας συνδυασμού των μεταλλικών στοιχείων με διάφορες αλκόξυ ομάδες. Αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκατάστατες, που δεν περιέχουν άλλο μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Για παράδειγμα οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παρασκευή οξειδίου του αλουμινίου περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα όπως $Al(NO_3)_3$ και οργανικά συστατικά όπως $Al(OC_4H_9)_3$. Η τελευταία ένωση είναι ένα παράδειγμα αλκοξειδίου. Το κάθε αλκοξείδιο χαρακτηρίζεται από μια διαφορετική διαλυτότητα και δραστηριότητα, με αποτέλεσμα το διάλυμα στο οποίο συμμετέχει, όπως επίσης και το τελικό προϊόν, να έχουν πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες. Τα αλκοξειδία των μετάλλων θεωρούνται μέλη της οικογένειας των οργανομεταλλικών σύνθετων υλικών, τα οποία αποτελούνται από ένα οργανικό μέρος που συνδέεται με ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Τα οργανομεταλλικά σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από τους απευθείας δεσμούς μετάλλου-άνθρακα σε αντίθεση με τους δεσμούς μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα που χαρακτηρίζουν τα μεταλλικά αλκοξειδία. Για τη διατήρηση της ομοιογένειας του διαλύματος πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις στις οποίες θα συμμετέχουν τα αλκοξειδία. Έτσι, η αντίδραση της αυτοσυμπύκνωσης (self-condensation), η οποία δημιουργεί

τοπικές ανομοιογένειες, μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας μια σειρά παραμέτρων όπως η φύση του διαλύτη, η θερμοκρασία, η δραστηριότητα των αλκοξειδίων, κ.ά.

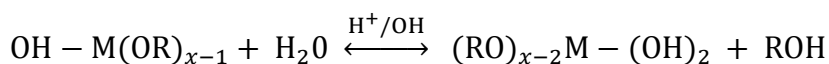
Το μεγάλο πλεονέκτημα των μεταλλικών αλκοξειδίων είναι ο απλός τρόπος σύνθεσης τους και η καθαρότητα από την οποία χαρακτηρίζονται. Αποτελούν τη συμβατική πηγή οργανικών-ανόργανων μονομερών και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι διαλυτά στους γνωστούς διαλύτες. Μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού δύναται το κολλοειδές διάλυμα να σχηματίσει πηκτή, ίνες, όπως επίσης και άμορφα ή κεραμικά υλικά διάφορων μορφών, ανάλογα κάθε φορά με τις συνθήκες παρασκευής και τη θερμική επεξεργασία που ακολουθείται.

• Υδρόλυση και συμπύκνωση

Ένα προϊόν λύματος-πηκτής, σχηματίζεται μέσω της πολυσυμπύκνωσης των μονομερών του τύπου $(OR)_xM-OH$, όπου $M= Si, Ti, Zr, Al, Sn, Pb, Ta, Cr, Fe, Ni, Co$ ή άλλα μέταλλα και $R=$ αλκύλιο. Το αλκοξείδιο υδρολύεται ακολουθώντας την αντίδραση:



Ανάλογα με τη δραστηριότητα του μετάλλου και την ποσότητα του νερού, η παραπάνω αντίδραση δύναται να συνεχιστεί και να δώσει:



Το R αντιπροσωπεύει το πρωτόνιο ή έναν άλλο υποκατάστατη και, αν το R είναι αλκύλιο, τότε το ROH είναι αλκοόλη.

Μια μεγάλη ομάδα αλκοξειδίων (όπως είναι τα τετρααλκόξυ, τα τριαλκόξυ και τα διαλκόξυ σιλάνια), υδρολύονται ακόμα και με την έκθεση τους σε υδρατμούς που απορροφούν από το περιβάλλον. Οι παράμετροι από τις οποίες ελέγχεται η υδρόλυση των αλκοξειδίων είναι κυρίως οι εξής:

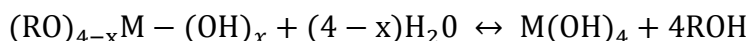
- έλεγχος του προστιθέμενου νερού
- έλεγχος του παραγόμενου νερού
- επιλογή και συγκέντρωση του διαλύτη
- συγκέντρωση και επιλογή των πρόδρομων συστατικών
- παρουσία και επιλογή του καταλύτη

Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας νερού είναι σημαντικός παράγοντας, ώστε να συντελείται η πλήρης υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων του μετάλλου. Η αντίδραση υδρόλυσης με την παρουσία καταλύτη ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Διευκολύνεται με την παρουσία μέσων ομογενοποίησης, όπως αλκοόλη, ακετόνη, κ.ά., ενώ τα οξέα και η αμμωνία αποτελούν τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή των υλικών Sol-Gel. Συγκεκριμένα για την κατάλυση της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται οξικό οξύ, KOH , αμίνες, KF , HF , και τα αλκοξείδια τιτανίου και βαναδίου.

Αν υποθεθεί ότι το αλκοξειδίο είναι της γενικής μορφής $(RO)_{4-x}M-(OH)_x$ με $0 \leq x \leq 4$, τότε ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση δύναται να ολοκληρωθεί ή να σταματήσει ενώ το αλκοξειδίο έχει μερικώς υδρολυθεί. Για την πλήρη υδρόλυση πρέπει να ισχύει η ακόλουθη αναλογία για τον λόγο των συγκεντρώσεων:

$$\frac{[(RO)_{4-x}]}{(4-x)[H_2O]} = 1 \quad (\text{εξ. 1.1})$$

ενώ η αντίδραση της υδρόλυσης θα είναι της μορφής :



Στην περίπτωση κατά την οποία δεν προστεθεί η στοιχειομετρικά απαραίτητη ποσότητα νερού, όταν δηλαδή θα ισχύει:

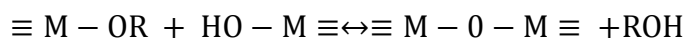
$$\frac{[(RO)_{4-x}]}{(4-x)[H_2O]} < 1 \quad (\text{εξ. 1.2})$$

τότε το τελικό προϊόν θα είναι της μορφής $(RO)_{4-y}M-(OH)_y$.

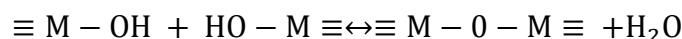
Η επόμενη σειρά αντιδράσεων περιλαμβάνει την συμπύκνωση των μονομερών, από όπου και λαμβάνεται το τελικό προϊόν. Η συμπύκνωση των αλκοξειδίων καθίσταται δυνατή ακόμη και χωρίς την παρουσία καταλύτη, μέσω της θέρμανσης. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα ανήκουν στις κατηγορίες των όξινων ή βασικών συστατικών και των ουδέτερων αλάτων.

Ανάλογα με τη μορφή των αντιδρώντων, η αντίδραση της συμπύκνωσης διαιρείται σε τρεις ομάδες, την υδατική κατά την οποία παράγεται νερό, την αλκοολική κατά την οποία παράγεται αλκοόλη και την αιθερική κατά την οποία παράγεται αιθέρας, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται παρακάτω.

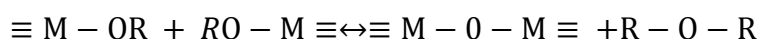
Αλκοολική συμπύκνωση



Υδατική συμπύκνωση



Αιθερική συμπύκνωση



Ο καθορισμός της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων της μεθόδου Sol-Gel είναι δυνατός μέσω του ελέγχου των προαναφερομένων αντιδράσεων. Από αυτές αποδεικνύεται ότι η δομή του ανόργανου πλέγματος οξειδίων προκύπτει σταδιακά από αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκόξυ συστατικών. Το οργανικό πλέγμα του πολυμερούς αναπτύσσεται από τις διακλαδιζόμενες (crosslinking) δραστικές ομάδες R' που περιέχονται

στα αλκοξειδία της μορφής $R'M(OR)_3$. Καθώς προχωρούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και ελευθερώνονται συνεχώς μόρια νερού ή αλκοόλης, οδηγείται το σύστημα τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Το αποτέλεσμα της δημιουργίας μορίων συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους ονομάζεται πολυμερισμός.

Στην πλειοψηφία των διαλυμάτων λύματος-πηκτής, το μέταλλο M του αλκοξειδίου αντιστοιχεί σε πυρίτιο και τα προϊόντα της διαδικασίας ονομάζονται ORMOSIL (ORganically Modified SILane). Ο υβριδικός οργανικός-ανόργανος χαρακτήρας των υλικών αυτών, τους προσδίδει πολύ χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως χαμηλή τιμή του T_g , σκληρότητα και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες.

- **Πήξη**

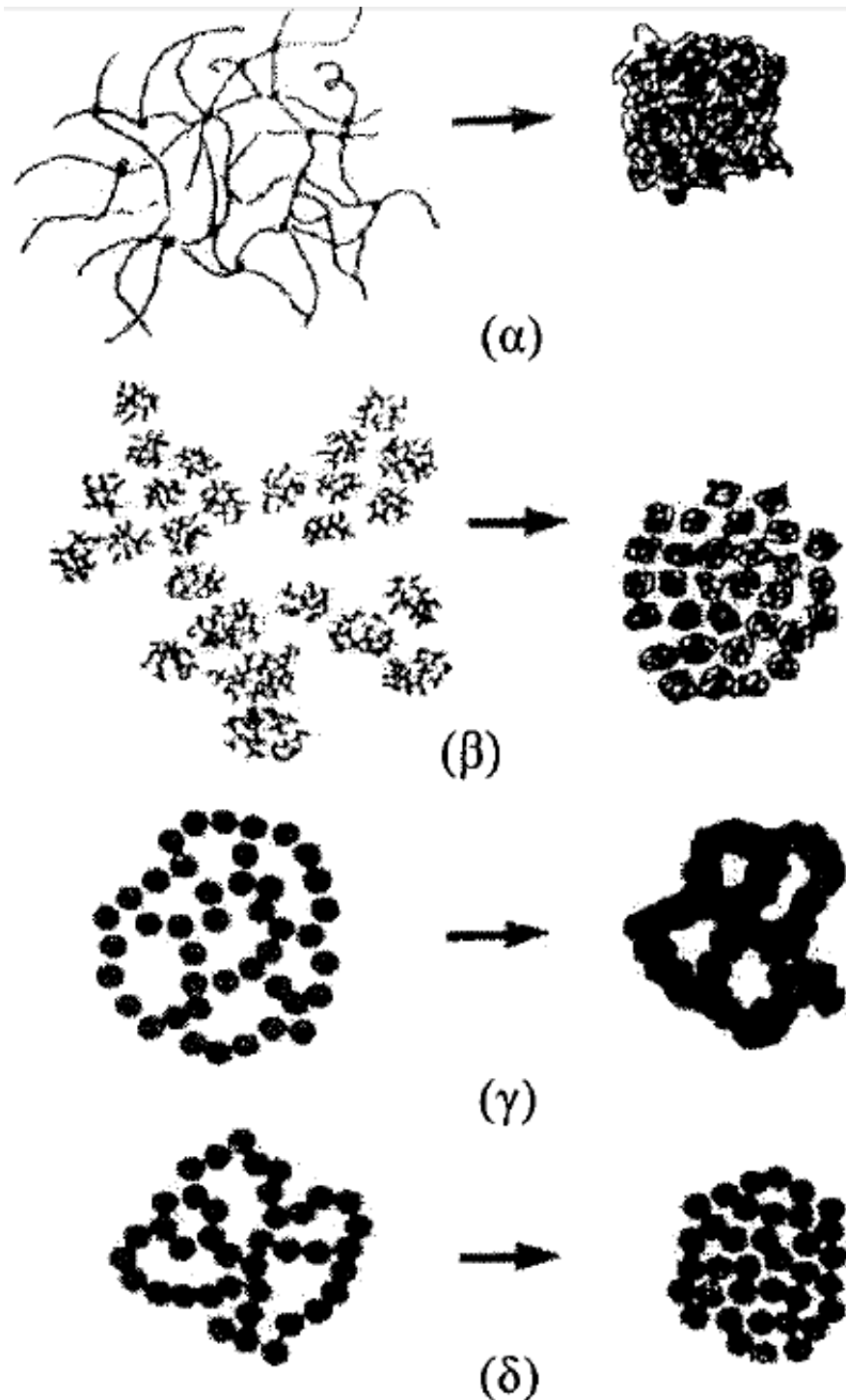
Όσο προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα διάλυμα της κατηγορίας Sol-Gel, σχηματίζεται ένα πλέγμα στο χώρο με αποτέλεσμα το ιξώδες του διαλύματος συνεχώς να αυξάνει. Οι παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τον χρόνο πήξης (t_g) περιλαμβάνουν την αύξηση της θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού ($[H_2O]/[Silane]$), την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου, την επιλογή του διαλύτη και τέλος την αύξηση του pH.

- **Γήρανση**

Ακόμη και όταν πια έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής του λύματος σε πηκτή, η δομή και οι ιδιότητες της πηκτής συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να ξεφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking). Ο σχηματισμός των νέων αυτών σταυροδεσμών, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και, κατά συνέπεια, το υλικό συρρικνώνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της συρρίκνωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού όγκου.

- **Ξήρανση**

Η μετατροπή μίας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της υπολειπόμενης υγρής φάσης, η οποία αποτελείται από υδροξύλια και εναπομείναντα μόρια διαλύτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, λαμβάνει χώρα μια σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από ένα μαλακό σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό το οποίο ονομάζεται «ξηροπηκτή» (xerogel). Το στάδιο της ξήρανσης αποτελεί το πιο κρίσιμο σημείο για την παραγωγή γυαλιού μέσω της μεθόδου Sol-Gel. Όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 5, όπου μελετώνται μια σειρά από πηκτές με διαφορετικές συνθήκες παραγωγής, είναι φανερό πως η ρωγμάτωση του τελικού προϊόντος είναι το πιο σύνηθες αποτέλεσμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, καθώς η υγρή φάση εξατμίζεται, αναπτύσσονται δυνάμεις και τάσεις στο πορώδες πλέγμα της πηκτής, οι οποίες είναι ικανές να καταστρέψουν τους σχηματισθέντες δεσμούς.

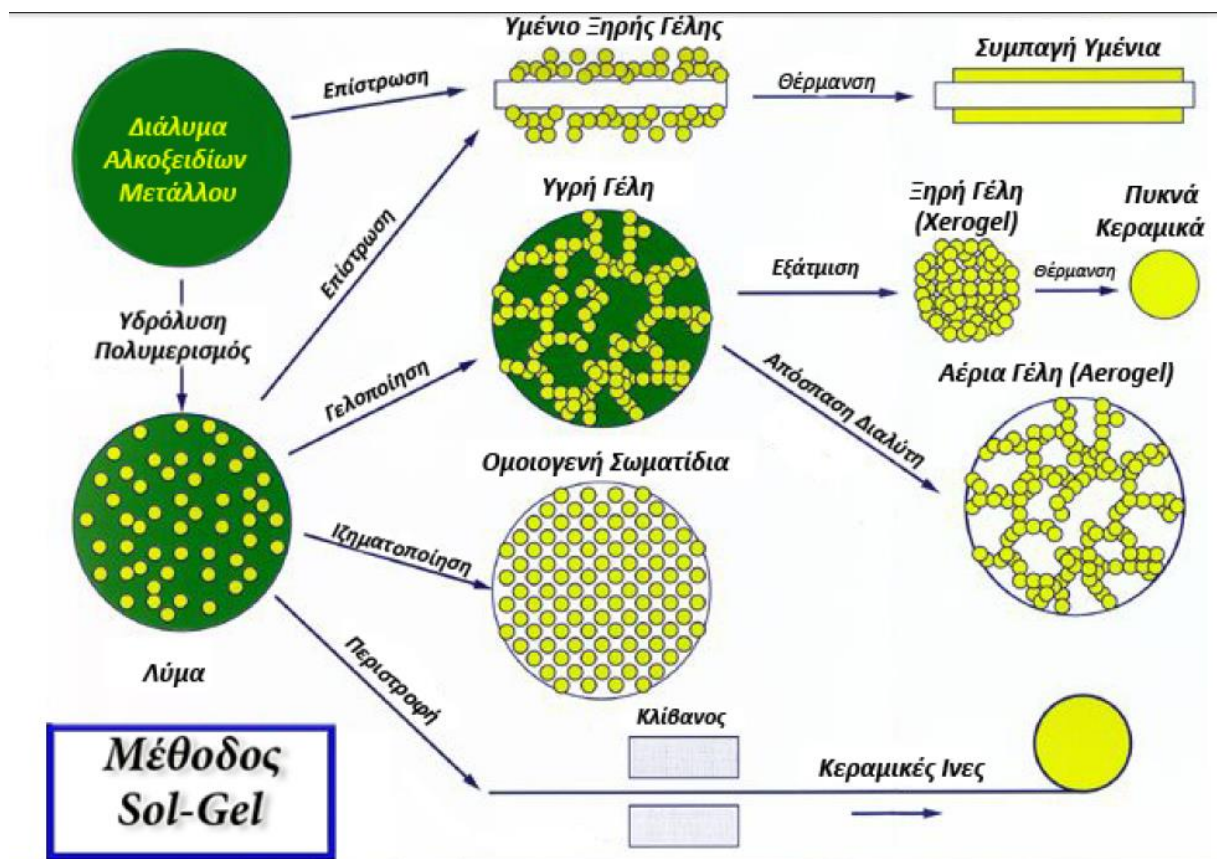


Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) με βασικό καταλύτη, (γ) με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου, (δ) με ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις.

Οι δυνατότητες που παρέχονται για την εξασθένιση του φαινομένου αυτού περιλαμβάνουν τη χρονική επιμήκυνση της ξήρανσης, η οποία δύναται να διαρκέσει αρκετούς μήνες, ώστε να μη δημιουργηθούν απότομα εσωτερικές τάσεις καθώς επίσης και τον έλεγχο των συνθηκών εξάτμισης του εναπομείναντα διαλύτη, χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμες συνθήκες.

Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της ξήρανσης, η εξάτμιση του υγρού μέσω των μικροπόρων στην πηκτή δημιουργεί εκτενείς τριχοειδείς τάσεις, οι οποίες είναι δυνατό να αποτελέσουν αφετηρία για ρωγμάτωση. Αυτές οι τριχοειδείς δυνάμεις εξαρτώνται από τον ρυθμό εξάτμισης που σχετίζεται με το μέγεθος των πόρων και την πίεση που δημιουργούν οι ατμοί του εγκλωβισμένου διαλύτη. Για τον λόγο αυτό μεγάλης διατομής πόροι και ένα ισχυρά ενωμένο δίκτυο τείνουν να μειώσουν τον βαθμό ρωγμάτωσης. Προχωρώντας χρονικά και φτάνοντας στα τελευταία στάδια της ξήρανσης, η ρωγμάτωση εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της ανομοιομορφης συστολής του υλικού. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε θερμοκρασιακή βαθμίδα, είτε σε ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης.

Στην περίπτωση εκείνη κατά την οποία η πηκτή τοποθετηθεί σε αυτόκλειστο με περίσσεια διαλύτη και θερμανθεί σε υπερκρίσιμες συνθήκες, τότε δεν υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ ατμού και υγρού και επομένως δεν εμφανίζεται τριχοειδής πίεση. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη σχετικά μικρή συρρίκνωση και το προϊόν που λαμβάνεται ονομάζεται «αεροπηκτή» (aerogel) (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Απεικόνιση της μεθόδου sol-gel και των προϊόντων της.

- **Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου Sol-Gel**

Η ραγδαία ανάπτυξη και εξάπλωση της μεθόδου Sol-Gel υποδηλώνει μια σειρά πλεονεκτημάτων έναντι άλλων μεθόδων και ταυτόχρονα μια μοναδικότητα ως προς τη δυνατότητα παρασκευής κάποιων υλικών. Στη συνέχεια ακολουθούν τα πιο χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της μεθόδου:

1. χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής ενός υλικού, με άμεσες συνέπειες την εξοικονόμηση ενέργειας, την ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης, την αποφυγή περιβαλλοντικών ρύπων, την απουσία αντίδρασης του υλικού με τα τοιχώματα της συσκευής στην οποία δημιουργείται και φυλάσσεται.
2. εξαιρετική ομοιογένεια του τελικού προϊόντος λόγω της αντίδρασης των πρόδρομων συστατικών σε μοριακό επίπεδο
3. δυνατότητα έλεγχου των αντιδράσεων πολυμερισμού
4. σχεδιασμός υλικών με συγκεκριμένη δομή
5. δυνατότητα ενσωμάτωσης χρωστικών ουσιών στο πλέγμα που δημιουργούν τα αντιδρώντα συστατικά της μεθόδου λύματος-πηκτής
6. καλή συμπεριφορά στη διάβρωση
7. καθορισμός και έλεγχος του ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού του πλέγματος
8. παρασκευή προϊόντων με δείκτη διάθλασης όμοιο με αυτόν των συμβατικών γυαλιών
9. δυνατότητα εισαγωγής οργανικών ομάδων στο διάλυμα για τον σχηματισμό οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών
10. δυνατότητα παρασκευής ενός πλήθους τελικών προϊόντων ξεκινώντας από τα ίδια πρόδρομα συστατικά και αλλάζοντας τις συνθήκες των αντιδράσεων
11. μεγάλη καθαρότητα των τελικών προϊόντων

Όμως δεν είναι μόνο τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη μέθοδο. Το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και ειδικότερα των αλκοξειδίων καθώς επίσης και ο αυστηρός έλεγχος όλων των βημάτων της διεργασίας συνθέτουν μερικά από τα πιο γνωστά μειονεκτήματα της. Είναι ανάγκη να τηρούνται αυστηρά προγραμματισμένες αναλογίες προκειμένου το τελικό προϊόν να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες. Άλλα μειονεκτήματα είναι η παραμονή -OH και μορίων διαλύτη στο πλέγμα που δημιουργούν ανεπιθύμητο πορώδες και το φαινόμενο της μεγάλης συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της ξήρασης.

Σα μέθοδος βρίσκει κυρίως εφαρμογές στην ανάπτυξη λεπτών, οπτικών, ηλεκτρονικών και πορωδών υμενίων, μονολίθων, λεπτών σκονών και οπτικών ινών. [28] [29] [30] [31] [32] [33]

1.4 Το Διοξείδιο του Τιτανίου

Το τιτάνιο είναι το ένατο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Το σχηματιζόμενο οξείδιο του, μαζί με άλλα οξείδια μετάλλων και σουλφίδια, εμφανίζουν ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων από ημιαγώγιμα νανοσωματίδια. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) έχει αναδειχτεί μέχρι στιγμής ο καταλληλότερος υποψήφιος στον τομέα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης για τον καθαρισμού τόσο του νερού όσο και του αέρα αλλά και για άλλες εφαρμογές. Η υπεροχή του έναντι των υπολοίπων ημιαγωγών έγκειται στα εξής [14] [34] [35]:

- μεγάλη διαθεσιμότητά του στη γη

- παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες και η προμήθειά του γίνεται σε χαμηλό κόστος¹
- παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα, είναι δηλαδή χημικά αδρανές
- είναι μη τοξικό
- ενεργοποιείται και δρα στο φυσικό περιβάλλον, άρα έχει χαμηλό ενεργειακό κόστος καθώς δεν χρειάζεται ιδιαίτερες συνθήκες λειτουργίας
- εμφανίζει υψηλή απόδοση στην αποικοδόμηση ρύπων και ανόργανων ή οργανικών ενώσεων
- συνδυάζει υψηλό δείκτη διάθλασης και μεγάλο βαθμό διαπερατότητας στην ορατή και την υπεριώδη περιοχή του φάσματος φωτός
- συντελεί στην αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων και στην καταστροφή βακτηρίων ή ιών
- μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς να αλλοιώνονται οι ιδιότητές του

Το διοξείδιο του τιτανίου συγκαταλέγεται στα πιο βασικά υλικά καθημερινής χρήσης. Χρησιμοποιείται ευρέως σε μια ποικιλία προϊόντων όπως φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά προϊόντα, είδη καλλωπισμού και περιποίησης, χρώματα, επιστρώσεις υφάσματα, κεραμικά κόλλες, ακόμη και τρόφιμα (E171 χρωστική) και έχει εμπορευματοποιηθεί ήδη από διάφορες εταιρίες όπως η KRONOS. [36] [35] [37] Βρίσκεται συνήθως σε μορφή λευκής σκόνης, η οποία είναι χημικά αδρανής, μη τοξική και φιλική προς το περιβάλλον και αποτελεί ημιαγωγό n τύπου (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Σκόνη διοξειδίου του τιτανίου.

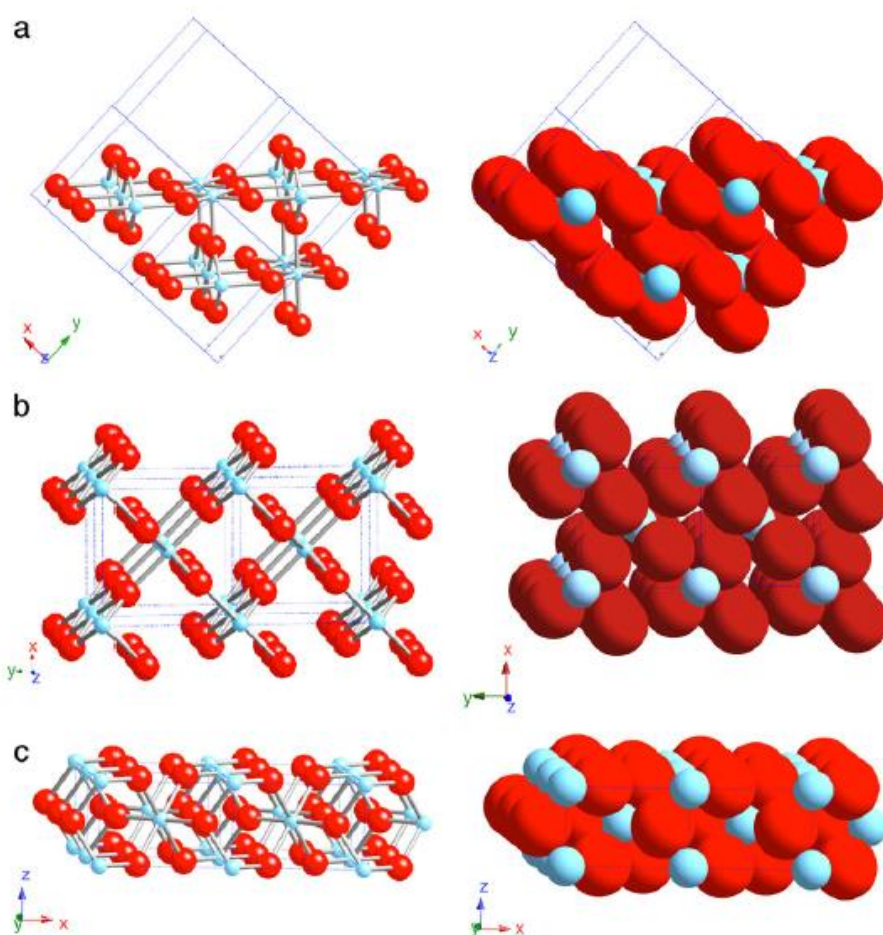
Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Απαντάται στη φύση σε δύο τετραγωνικές κρυσταλλικές μορφές, το ρουτίλιο (rutile) και τον ανατάση (anatase), καθώς επίσης και σε μια ρομβοειδή μορφή που ονομάζεται μπρουκίτης (brookite). Ο μπρουκίτης είναι εξαιρετικά δύσκολο να συντεθεί στο εργαστήριο αλλά οι άλλες δύο μορφές του ανατάση και

¹ Η τιμή του κυμαίνεται στα \$150 ανά 1kg όσον αφορά σκόνη τιτανίας σε μορφή ανατάση 99,9% καθαρότητας και μεγέθους 18nm. Πηγή: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/269>

ρουτίλιου μπορεί να παραχθούν άμεσα. Αυτές οι δύο μορφές του TiO_2 είναι που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές μελέτες.

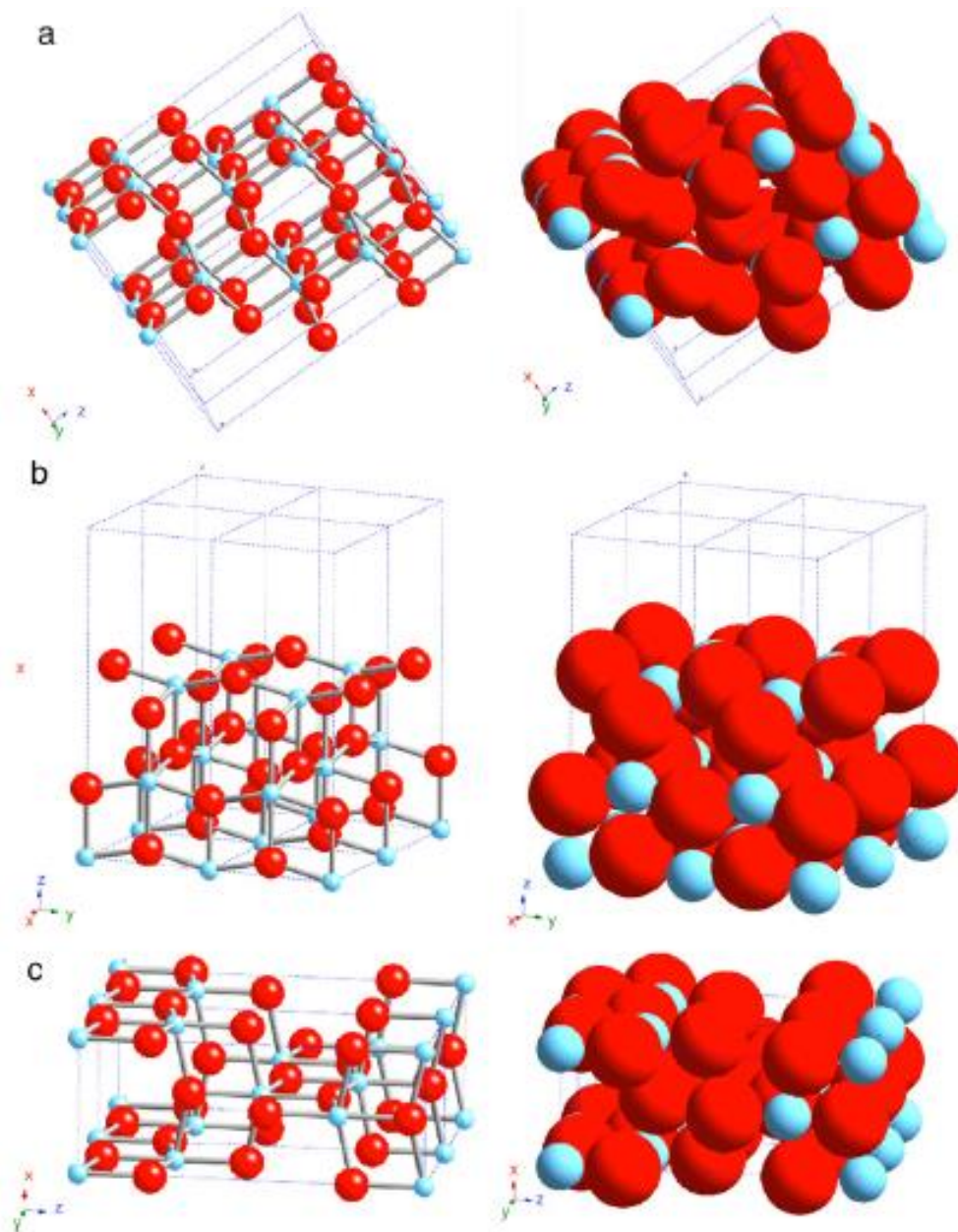
Το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή φάση για σωματίδια μεγέθους άνω των 35 nm. Ο ανατάσης είναι η πιο σταθερή φάση για τα νανοσωματίδια κάτω από τα 11 nm. Ο μπρουκίτης έχει βρεθεί να είναι η πιο σταθερή για τα νανοσωματίδια με εύρος 11 έως 35 nm. Αυτές οι μορφές παρουσιάζουν διαφορετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, όπως θα παρουσιαστεί συνοπτικά στη συνέχεια.

Το ρουτίλιο έχει τρεις κύριες κρυσταλλικές φάσεις, δύο από τις οποίες είναι αρκετά χαμηλής ενέργειας και έτσι θεωρούνται πιο σημαντικές για πολυκρυσταλλίτες ή υλικά σε σκόνη. Αυτές είναι οι (110) και (100) (Σχήμα 8 (a) και (b)). Η πιο σταθερή θερμικά είναι η (110) και ως εκ τούτου η πιο μελετημένη. Υπάρχει και η (001) φάση (Σχήμα 8 (c)), που είναι θερμικά λιγότερο σταθερή, με αποικοδόμηση πάνω από τους 475 °C.



Σχήμα 8. Απεικόνιση των φάσεων χαμηλής ενέργειας του ρουτίλιου (a) 110, (b) 100, (c) 001.

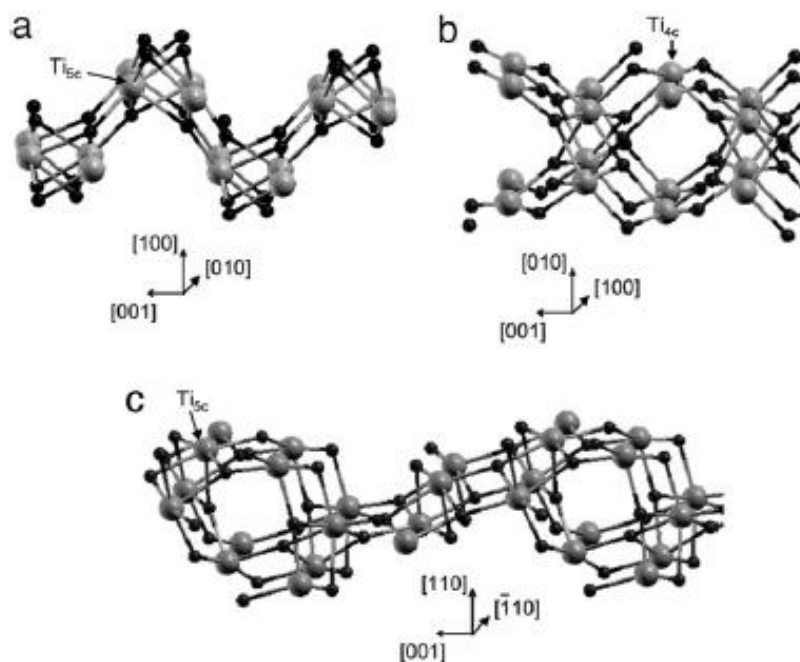
Ο ανατάσης έχει δύο φάσεις χαμηλής ενέργειας, επίσης, τις (101) και (001) (Σχήμα 9), οι οποίες είναι κοινές στους φυσικούς κρυστάλλους. Η (101) φάση, η οποία είναι η πλέον διαδεδομένη στους νανοκρυστάλλους ανατάσης, είναι κυματοειδής ενώ η (001) είναι επίπεδη. Η (100) φάση είναι λιγότερο συχνή.



Σχήμα 9. Απεικόνιση των φάσεων χαμηλής ενέργειας του ανατάση (a) 101, (b) 100, (c) 001

Τόσο η δομή του ανατάση όσο και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί με αλυσίδες Ti^{4+} - O_6 οκταέδρων, στο κέντρο των οποίων βρίσκονται τοποθετημένα τα ιόντα τιτανίας (Ti^{4+}) ενώ έξι ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) το περιβάλλουν. Οι δυο δομές ωστόσο διαφοροποιούνται τόσο ως προς την παραμόρφωση όσο και τον τρόπο συναρμολόγησης των οκταέδρων. Ειδικότερα, αποδεικνύεται ότι οι αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα Ti-Ti είναι μεγαλύτερες στον ανατάση από ότι στη δομή του ρουτιλίου σε αντίθεση με τις αποστάσεις των δεσμών Ti-O, όπου αναφέρονται να είναι μεγαλύτερες στο ρουτίλιο. Επιπλέον στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκταέδρο βρίσκεται σε επαφή με δέκα γειτονικά οκταέδρα, ενώ στον ανατάση με οκτώ.

Πρόσφατα, η δομή του μπρουκίτη, η οποία είναι σπανιότερη και πιο δύσκολη στη σύνθεση, έχει επίσης μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης και η σταθερότητα των κρυσταλλικών της φάσεων είναι $(010) < (110) < (100)$ (Σχήμα 10).



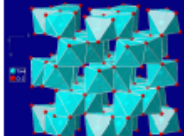


Σχήμα 10. Οι διαφορετικές φάσεις του μπρουκίτη.

Πρόσφατα, επίσης, έγινε η ανακάλυψη φάσεων του TiO_2 που προκύπτουν από υψηλή πίεση. Αυτές αναμένεται να έχουν μικρότερα ενεργειακά χάσματα αλλά παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά. Η ύπαρξή τους είχε προβλεφθεί θεωρητικά και στη συνέχεια αποδειχθεί πειραματικά. Ειδικότερα, μια μορφή του TiO_2 με τη δομή cotunnite που παρασκευάζεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και στη συνέχεια τοποθετείται σε υγρό άζωτο είναι το σκληρότερο γνωστό οξείδιο.

Οι διαφορές στη δομή όλων αυτών των φάσεων οδηγούν στην ύπαρξη διαφορετικών ιδιοτήτων. Θερμοδυναμικά, η φάση του ανατάση θεωρείται μία μετασταθής φάση. Η θερμική επεξεργασία του TiO_2 σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $450\text{ }^\circ\text{C}$ δίνει το μετασχηματισμό της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο. Από την άλλη, το ρουτίλιο παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι διαφορές μεταξύ των κυριότερων τριών φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου συνοψίζονται στο Σχήμα 11. Από τις τρεις φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου ο ανατάσης εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα με το ρουτίλιο να ακολουθεί. Η διαφορά στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ανατάση και του ρουτιλίου οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, το οποίο είναι $3,2\text{ eV}$ για τον ανατάση και $3,0\text{ eV}$ για το ρουτίλιο, καθώς και στα χαρακτηριστικά της δομής τους. Ειδικότερα αποδεικνύεται ότι ο ανατάσης εμφανίζει μεγαλύτερη αναγωγική δύναμη σε σχέση με το ρουτίλιο, ιδιότητα η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο (υψηλότερο κατά $0,2\text{ eV}$ όπως υπαγορεύεται από τη διαφορά των ενεργειακών τους χασμάτων) από το αντίστοιχο του ρουτιλίου διευ-

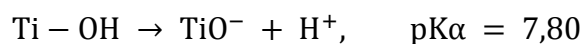
κολύνοντας έτσι τις αντιδράσεις σύζευξης ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων [38] [39] [40] [41] [42].

	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Ενεργειακό Χάσμα (E_g)	3.02 eV	3.23 eV	
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (ΔG°_f)	-212.6 kcal·mol ⁻¹	-211.4 kcal·mol ⁻¹	
Ευκίνησια ηλεκτρονίων κατά Hall	0.1 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	4-20 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	
Ειδικό βάρος (ρ_{H_2O} στους 25°C)	4.250	3.894	4.08-4.18
Δείκτης διάθλασης (633nm)	2.8	2.5	
Απόσταση δεσμού Ti-O	1.959Å	1.917Å	
Αλλαγές	Σημείο Τήξης 1858 ⁰ C	Σε T>550 ⁰ C μετατρέπεται σε ρουτίλιο	Σε T> 750 ⁰ C μετατρέπεται σε ρουτίλιο
Διηλεκτρική Σταθερά	114	31	
Κρυσταλλική Δομή			
	Κρύσταλλοι πρισματικοί, ορισμένες φορές επιμηκυμένοι, σπάνια πυραμιδοειδείς	Κυρίως κρύσταλλοι πυραμιδοειδείς (οι κρύσταλλοι έχουν τη μορφή διπλής πυραμίδας) Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται και σχηματισμός επιπέδων ή πρισματικών κρυστάλλων	Κρύσταλλοι κυρίως επίπεδοι, επιμηκυμένοι και γραμμωτοί παράλληλα προς το μήκος τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζουν πρισματικό, ψευδοεξαγωνικό ή πυραμιδικό σχηματισμό

Σχήμα 11. Διαφορές μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων του διοξειδίου του τιτανίου.

Χημικά, 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. Όσον αφορά τη συμπεριφορά του TiO₂ σύμφωνα με τη θεωρία κατά Brønsted-Lowry, εμφανίζει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H⁺). Αυτό οδηγεί στην πολύ εύκολη ενυδάτωσή του. Με την προσρόφηση του το νερό διασπάται με αποτέλεσμα το υδροξύλιο να σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH και το πρωτόνιο όξινης Ti-OH⁺-Ti. Κατά την επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγους ηλεκτρονίων (π.χ. μέταλλα μετάπτωσης) οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως Lewis όξινης θέσεις, ενώ ο βασικός κατά Lewis χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα:





Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 βρίσκεται σε $\text{pH} = (4,95 + 7,8)/2 = 6,4$. Κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO_2 σε pH μικρότερο του 6,4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων [14]

Εμπορικά, μπορεί να παρασκευαστεί με κατεργασία ορυκτού ιλμενίτη (ilmenite) με πυκνό θειϊκό οξύ και υδρόλυση με ανθρακικό αμμώνιο, κατεργασία μεταλλικού τιτανίου με αμμωνιακό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 90%, οξειδωση τιτανίου σε περίσσεια οξυγόνου και θερμική επεξεργασία με ψεκασμό, αλάτων ή οργανικών ενώσεων τιτανίου σε ανοικτή φλόγα [43]

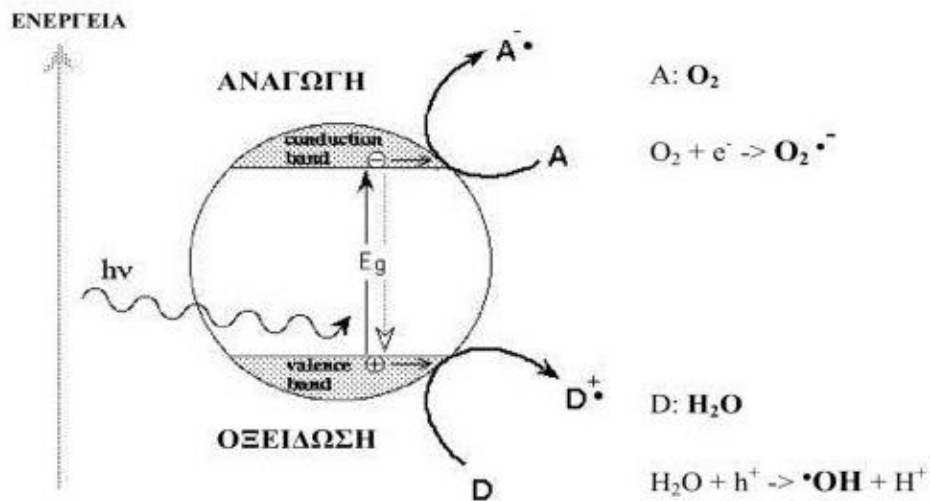
1.5 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

1.5.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού

Ο όρος φωτοκατάλυση συχνά χρησιμοποιείται για να δηλώσει διεργασίες που πραγματοποιούνται παρουσία ημιαγωγικών υλικών και με στόχο την εξυγίανση των λυμάτων ή τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου ως καυσίμου. Ωστόσο, η ιδέα ότι η φωτοκατάλυση μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση για πιο συμβατικές συνθετικές οδούς σταδιακά κατακτά έδαφος. Στην ευρύτερη έννοιά της, η φωτοκατάλυση αφορά τη χρήση φωτός για πυροδότηση χημικού μετασχηματισμού οργανικών ή ανόργανων υποστρωμάτων που είναι διαφανείς στην περιοχή μήκους κύματος που χρησιμοποιείται. Η ακτινοβολία απορροφάται από ένα φωτοκαταλύτη, του οποίου ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις είναι σε θέση να προκαλέσουν τις χημικές αντιδράσεις που προσδοκούνταν και παρουσίαζαν ενδιαφέρον. Η συνολική διεργασία μπορεί να θεωρηθεί φωτοκαταλυτική όταν: (1) η φωτοδιεγερμένο είδος αναγεννιέται και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση στο τέλος του κύκλου αντίδρασης, ακριβώς όπως συμβαίνει σε θερμική κατάλυση, και (2) ο φωτοκαταλύτης καταναλώνεται λιγότερο από ότι ανέρχεται στοιχειομετρικά, ενώ το φως είναι στοιχειομετρικό αντιδραστήριο. [44]

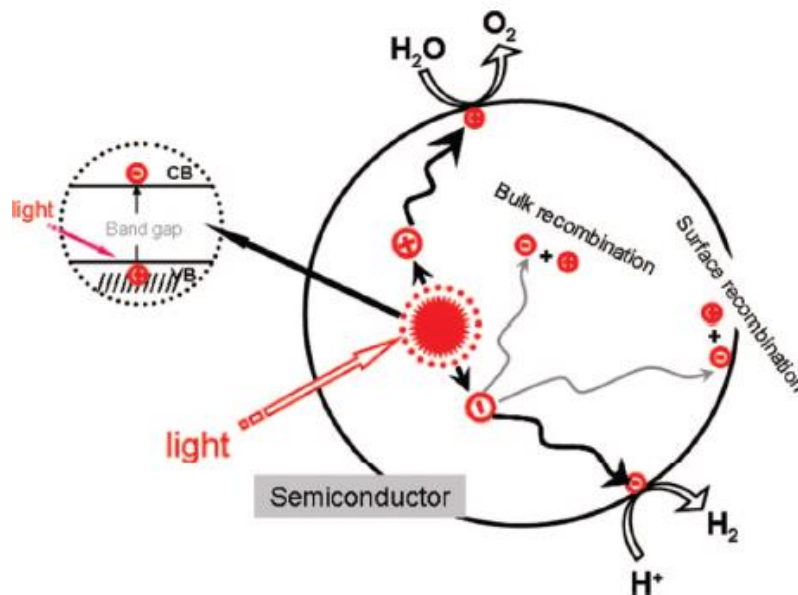
Όταν ένα ημιαγωγικό σωματίδιο ακτινοβολείται με φως ενέργειας υψηλότερης ή ίσης με την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος, ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους διεγείρεται και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη παραγωγή μιας οπής (h^+) στη ζώνη σθένους λόγω της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα e_{cb}^- και h_{vb}^+ μπορούν να επανασυνθεθούν στην επιφάνεια ή στον όγκο του σωματιδίου σε μερικά νανοδευτερόλεπτα με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας ή μπορεί να διαχωριστούν λόγω του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου και να μεταφερθούν σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια ώστε να αντιδράσουν με δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων που έχει προσροφηθεί πάνω ή βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, μετέπειτα ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να ξεκινήσουν. Το Σχήμα 12 δείχνει το σχηματικό διάγραμμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε ένα ακτινοβολημένο ημιαγωγικό σωματίδιο. Το φωτοηλεκτρόνιο, που έχει ισχυρή αναγωγική ισχύ, εύκολα παγιδεύεται από δέκτες ηλεκτρονίων όπως το προσροφημένο O_2 , για την μετέπειτα παραγωγή ρίζας ανιόντος υπεροξειδίου (O_2^-). Όσο πιο αρνητικό είναι το επίπεδο ενέργειας της βάσης της ζώνης αγωγιμότητας, τόσο ισχυρότερη είναι η αναγωγική ισχύς των φωτοεπαγόμενων

ηλεκτρονίων. Ωστόσο, οι φωτοεπαγόμενες οπές έχουν ένα ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα και εύκολα παγιδεύονται από δότες ηλεκτρονίων, όπως οι οργανικοί ρύποι, με αποτέλεσμα να τους οξειδώνουν. Όσο πιο θετικό το επίπεδο ενέργειας στην κορυφή της ζώνης σθένους, τόσο ισχυρότερη είναι η οξειδωτική ισχύς των φωτοεπαγόμενων οπών. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ένα είδος ειδικής φωτοχημικής διεργασίας. Κατά τη διάρκεια της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης, η ικανότητα οξείδωσης των φωτοεπαγόμενων οπών είναι αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται [45] [46] [47] [34].



Σχήμα 12. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης. Κάτω, η ζώνη σθένους και πάνω, η ζώνη αγωγιμότητας.

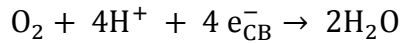
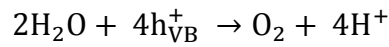
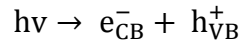
Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για την κατανόηση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης είναι η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Διεργασία φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού.

Αυτή περιλαμβάνει απορρόφηση φωτός από τον ημιαγώγιμο φωτοκαταλύτη, παραγωγή διεγερμένων φορτίων (ηλεκτρόνια και οπές), την επανασύνδεση αυτών, το διαχωρισμό

τους, τη μετανάστευση τους, την παγίδευσή τους και τη μεταφορά τους στο νερό ή σε άλλα μόρια:



Όλες αυτές οι διαδικασίες επηρεάζουν την τελική παραγωγή υδρογόνου από το ημιαγωγίμο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται καθορίζεται κυρίως από την ποσότητα των διεγερμένων ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια νερού/φωτοκαταλύτη. [48] [49]

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγωγού ελέγχεται από τρεις βασικούς παράγοντες:

- Την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Αυτός ο παράγοντας εξαρτάται κυρίως από την δομή του ημιαγωγού.
- Τον ρυθμό μεταφοράς των e^- , h^+ φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια. Ο παράγοντας αυτός σχετίζεται κυρίως με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ημιαγωγού, το δυναμικό των e_{CB}^- και h_{VB}^+ καθώς και το δυναμικό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τα προσροφημένα μόρια.
- Τον ρυθμό ή την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορτίων. Ο παράγοντας αυτός ο οποίος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κρυσταλλικές ατέλειες του πλέγματος, την κρυσταλλική φάση, την ύπαρξη ρωγμών ή γενικότερα άλλων επιφανειακών ατελειών.

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, η οποία ορίζεται ως κβαντική απόδοση, μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\Phi \propto \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (\text{εξ. 1.3})$$

όπου Φ : κβαντική απόδοση του φωτοκαταλύτη, K_{CT} : ρυθμός μεταφοράς των επαγόμενων φορτίων και K_R : ο ρυθμός επανασύνδεσής τους.

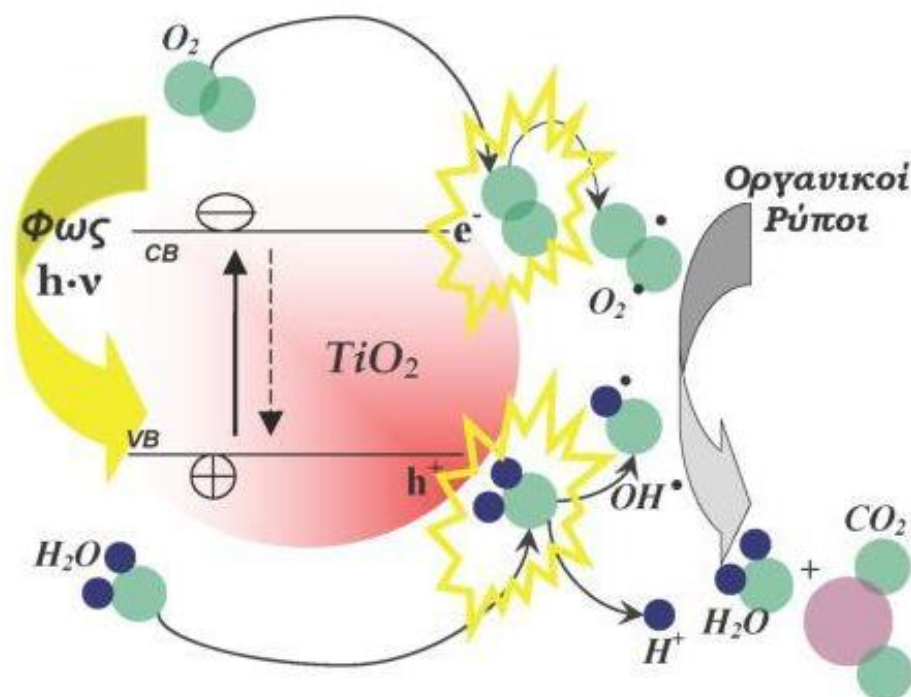
Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν θα λάμβανε χώρα επανασύνδεση των φορτίων η κβαντική απόδοση θα είχε την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά, σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των φορτίων αποτελεί γεγονός γι αυτό πάντα η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι μικρότερη της μονάδας.

Είναι φανερό ότι η μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας ενός ημιαγωγού. Αυτό μπορεί κυρίως να επιτευχθεί με ρύθμιση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, όπως π.χ. με την προσθήκη μεταλλοκατιόντων, τα οποία δρουν ως παγίδες των φωτοηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο εμποδίζεται η επανασύνδεσή τους ενώ παράλληλα ενισχύει

την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την αποτελεσματικότερη αντίδραση με τα μόρια δότες/δέκτες e^- προς σχηματισμό δραστικών μορφών [14].

1.5.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO_2

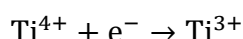
Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω του επιστημονικού ενδιαφέροντός του ως ημιαγωγίμο υλικό. Το Σχήμα 14 δίνει μία συνοπτική περιγραφή του μηχανισμού δράσης του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.



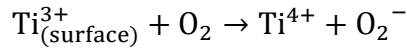
Σχήμα 14. Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματίκιου τιτανίας. Όπου VB: ζώνη σθένους και CB: ζώνη αγωγιμότητας.

Γίνεται αντιληπτό ότι η πυροδότηση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης του TiO_2 γίνεται απορροφώντας φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα ή bandgap. Μετά από αυτό ακολουθεί διέγερση e^- από τη ζώνη σθένους και μεταπήδησής τους στην ζώνη αγωγιμότητας, οδηγώντας στη δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων e^- στην ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Τα αντίθετα αυτά φορτία μπορούν είτε να επανασυνδεθούν, μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του νανοκρυστάλλου όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες.

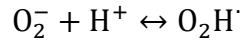
Πιο αναλυτικά, η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: τα e^- που έχουν διεγερθεί στην στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



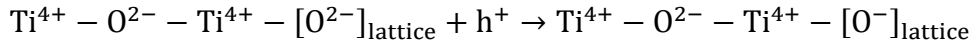
Έπειτα, τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{3+} αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 και σχηματίζουν υπεροξειδικά ιόντων ($O_2^{\cdot-}$) σύμφωνα με την αντίδραση:



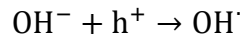
Το O_2^- έχει μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (O_2H) σύμφωνα με την αντίδραση:



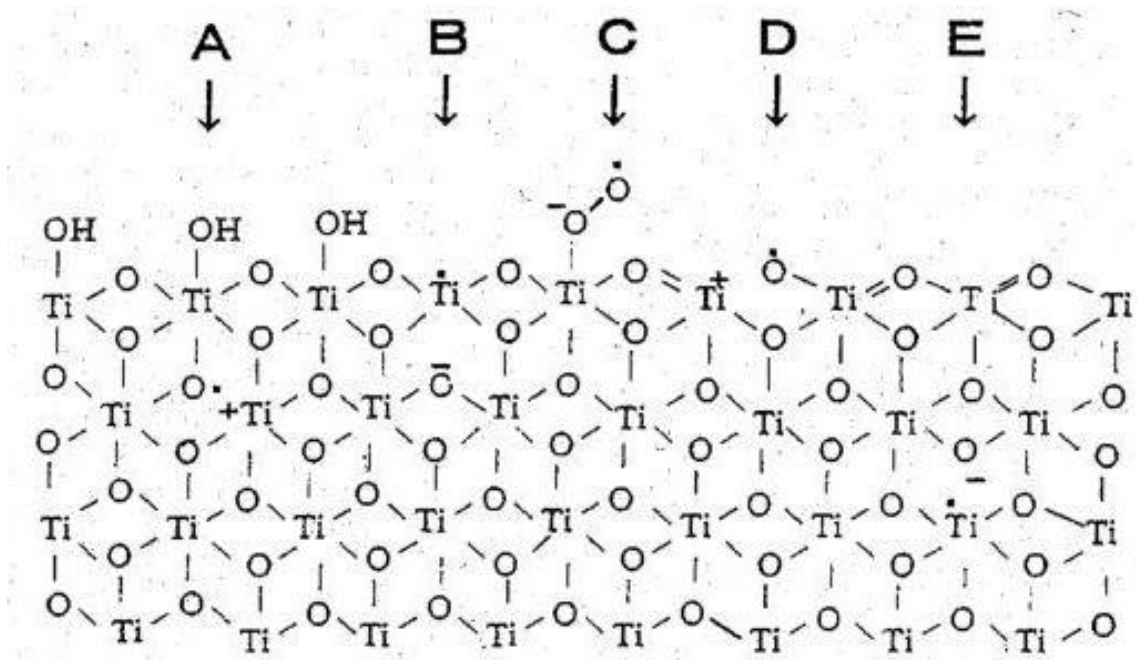
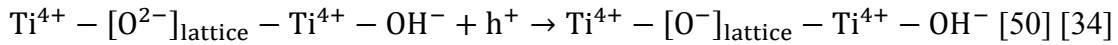
Οι θετικές οπές που σχηματίζονται στη ζώνη σθένους μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε αντιδρώντας με ιόντα οξυγόνου πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση :



είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς ρίζες υδροξυλίου (Σχήμα 14):



Επίσης, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα OH^- σε οξυγόνο πλέγματος κάτω από την επιφάνεια:



Σχήμα 15. Χημική δομή των σχηματιζόμενων ριζών στο διοξείδιο του τιτανίου.

- **Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO_2**

Από την περιγραφή των παραπάνω μηχανισμών αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του TiO_2 , δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, εξαρτάται από δύο κυρίως διαδικασίες: την επανασύνδεση των φορτίων και το ρυθμό μεταφοράς τους στην επιφάνεια προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών.

Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης εστιάζονται στην ρύθμιση αυτών των παραγόντων. Οι σημαντικότεροι ρυθμιστές είναι: α) ο τρόπος παρασκευής (επιφανειακά χαρακτηριστικά) και το μέγεθος των σωματιδίων του TiO_2 , β) η χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος (προσθήκη μεταλλοκατιόντων, προσθήκη δεικτών e^- όπως H_2O_2 κ.ά.) και γ) ο περιορισμός απενεργοποίησης του καταλύτη.

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 καθώς μπορεί να επιτευχθεί: μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια, αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά την διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών στα μόρια στόχους. Από τους παράγοντες αυτούς, σημαντικότερος στην εν λόγω διπλωματική εργασία αποτελεί ο δεύτερος, ο οποίος και θα μελετηθεί εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα του κεφαλαίου.

Εκτός, όμως από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζουν και άλλοι εξωγενείς παράγοντες όπως οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Αυτοί οι παράγοντες είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η συγκέντρωση αλλά και τα είδη των χημικών ενώσεων.

Όσον αφορά την υγρασία, το TiO_2 μπορεί να ενυδατώνεται πολύ εύκολα λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του. Το νερό είτε προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη είτε διασπάται σχηματίζοντας δύο ξεχωριστές υδροξυλικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές αλλά και τα προσροφημένα μόρια του νερού αποτελούν παγίδες θετικών οπών, σχηματίζοντας στην επιφάνεια του καταλύτη ελεύθερες ρίζες OH . Αυτές με τη σειρά τους μπορούν να οξειδώσουν οργανικά και ανόργανα μόρια καθώς και παράγωγά τους. Η επίδραση της υγρασίας εξαρτάται από την ποσότητα του νερού αλλά και το είδος και τη συγκέντρωση των ενώσεων. Σε έλλειψη υγρασίας η φωτοκαταλυτική οξείδωση κάποιων ενώσεων αναστέλλεται ενώ από την άλλη υπερβολική παρουσία υδρατμών ελαττώνει τον ρυθμό αποδόμησης καθώς τα προσροφημένα μόρια νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια του νερού δρουν ανταγωνιστικά με τα μόρια του ρύπου ως προς την κατάληψη των ενεργών θέσεων, όμως λόγω της ισχυρής υδροφιλικότητας του TiO_2 υπάρχει προτίμηση στην προσρόφηση των μορίων νερού με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού οξείδωσης. Όταν η οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα από τις ρίζες OH τότε ο ρόλος του νερού είναι η αναγέννηση των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται ρίζες OH , οι οποίες αποδομούν τα οργανικά παραπροϊόντα που επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη, επαναενεργοποιώντας τον. Όταν, όμως η οξείδωση των ρύπων συντελείται από άλλα οξειδωτικά, τότε η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στο ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Τέλος, όταν με αύξηση της υγρασίας μετατοπιστεί η ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης μορίων νερού, τότε αυτά δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα οργανικά μόρια καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις στον καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν την προσρόφησή τους και κατά συνέπεια περιορίζουν το ρυθμό κατάλυσης. Επίσης, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπου, η αύξηση της υγρασίας δρα ανταγωνιστικά και ελαττώνει το ρυθμό αποδόμησης του ρύπου.

Αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης των υπό μελέτη ενώσεων μπορεί να επηρεάσει, επίσης, τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσής τους. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό οξειδωσής του είναι συνάρτηση των συνθηκών που επικρατούν κατά την διάρκεια της αντίδρασης αλλά και του είδους του ρύπου.

Αναφορικά με τη θερμοκρασία, μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και ιδίως σε κλίμακες θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($20\text{ }^{\circ}\text{C} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης.

Από την άλλη, ακτινοβολία UV με μήκος κύματος μεταξύ $300 - 365\text{ nm}$ μπορεί να αποδώσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη στοιβάδα σθένους και τη στοιβάδα αγωγιμότητας του TiO_2 , με αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από τα φωτόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ροή φωτονίων, άρα και η αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Ο ρυθμός αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης με την αύξηση της ροής φωτονίων εξαρτάται από το εύρος τιμών της ακτινοβολίας και από τη χημική ένωση. Έτσι βρέθηκε ότι για ακτινοβολία μεγαλύτερη από $1000\text{-}2000\text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ ο ρυθμός φωτοκατάλυσης αυξάνεται με την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων, ενώ για μικρότερες τιμές η αύξηση είναι γραμμική. Πλέον της έντασης της ακτινοβολίας, ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να έχει επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης είναι και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Τέλος, σημαντικό ρόλο στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ενός ρύπου μπορεί να έχει η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί παρουσία μιας άλλης. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η αυξητική επίδραση του NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων. [44] [14] [34]

1.6 Χημική τροποποίηση φωτοκαταλυτικής δράσης TiO_2

1.6.1 Εισαγωγή ιόντων μετάλλων και αμετάλλων

Λόγω του μάλλον υψηλού ενεργειακού χάσματος του TiO_2 ανατάση ($3,2\text{ eV}$), μόνο το $7,82\%$ της εισερχόμενης ηλιακής ενέργειας στην επιφάνεια της γης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικούς σκοπούς. Ως εκ τούτου, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει να επεκταθεί η φωτοαπόκριση των συστημάτων που βασίζονται σε TiO_2 περαιτέρω στην περιοχή του ορατού φωτός, χρησιμοποιώντας προσμίξεις.

Διάφορες προσμίξεις κατιόν μετάλλου μεταπτώσεως έχουν μελετηθεί εκτεταμένα. Ωστόσο, το μειονέκτημα των κατιονικών προσμίξεων είναι ότι μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία κέντρων ανασυνδυασμού για φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίου μέσα στο ενεργειακό χάσμα. [51] Έτσι, ανιονικές μη μεταλλικές προσμίξεις, όπως ο άνθρακας, το θείο και το άζωτο, μπορεί να είναι πιο κατάλληλες για την επέκταση της φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φως, διότι οι σχετιζόμενες καταστάσεις ακαθαρσίας υποτίθεται ότι είναι κοντά στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Επιπλέον, η θέση του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας, η οποία πρέπει να διατηρείται στο επίπεδο του δυναμικού $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, όταν το

TiO₂ χρησιμοποιείται για τη φωτοηλεκτρόλυση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, δεν επηρεάζεται. Ο εμπλουτισμός, δηλαδή, του TiO₂ με N, S, C και F (αμέταλλα) φαίνεται πως τροποποιεί τις οπτικές ιδιότητες αλλά και την αγωγιμότητα του ημιαγωγού διότι δημιουργούνται νέες επιφανειακές στάθμες που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Πρόσφατα αποτελέσματα ερευνών έδειξαν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπλουτισμένου TiO₂ με N,C,S και F που οφείλεται στη μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO₂. [52] [53] [34] [53]

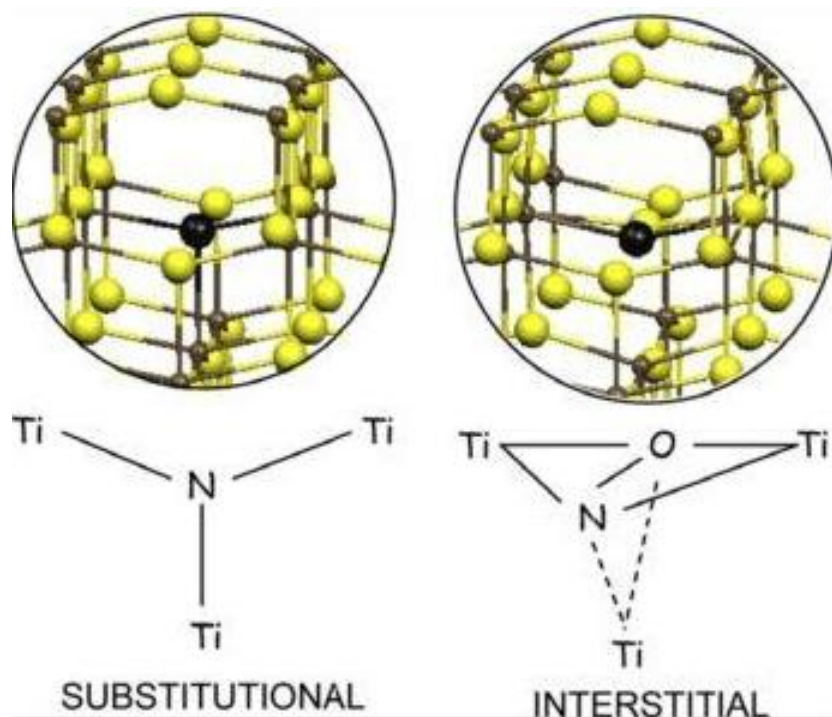
Πέραν της εισαγωγής ιόντων μετάλλων μετάβασης και ιόντων αμέταλλων στο πλέγμα του ημιαγωγού, η εισαγωγή φωτοευαίσθητοποιημένων βαφών (sensitized dyes) έχει αναφερθεί επίσης ως μια τεχνική τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος με σκοπό την επέκταση της φωτοδραστικότητας του ημιαγωγού στο ορατό.

Εν αντιθέσει με την εισαγωγή των μεταλλικών ιόντων, τα ιόντα των αμέταλλων φαίνεται να αντικαθιστούν τα άτομα του οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και να οδηγούν σε σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, ενώ παράλληλα υποστηρίζεται ότι οι ενεργειακές καταστάσεις των προσμίξεων των ανιονικών ειδών βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο τον ρόλο τους ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου, τα οποία διατηρούν για ακόμη μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τη δράση τους ως οξειδοαναγωγικοί παράγοντες. [54]

Πιο συγκεκριμένα, η τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου με αμέταλλα όπως το άζωτο και το θείο είναι προτιμότερη λόγω των παρακάτω πλεονεκτημάτων:

- Το άζωτο αποτελεί ένα στοιχείο που η θέση του στον περιοδικό πίνακα του δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζει πολλές ενώσεις, τόσο ανόργανες όσο και οργανικές, με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος που βρίσκουν εφαρμογή στη χημική τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου.
- Η τροποποίηση με αυτά απαιτεί μικρό χρονικό διάστημα, γίνεται σχετικά εύκολα και δεν απαιτεί ακριβές ή εξειδικευμένες πειραματικές διατάξεις.
- Η πραγματοποίηση της χημικής τροποποίησης και από τα δύο γίνεται εύκολα ορατή λόγω της μεταβολής στο χρώμα του ημιαγωγού από λευκό σε υποκίτρινο.
- Το ποσοστό τους στο τελικό υλικό μπορεί να ελεγχθεί με ευκολία, ενώ παράλληλα το άζωτο επιτυγχάνει τα μεγαλύτερα ποσοστά τροποποίησης (ντοπαρίσματος).
- Τα παραγόμενα υλικά από την τροποποίηση με άζωτο διαθέτουν καλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος, με αποτέλεσμα να μπορούν να υπόκεινται σε καθημερινή χρήση.
- Κατά την πραγματοποίηση της χημικής τροποποίησης με άζωτο ή θείο, δύναται να παρασκευαστούν δύο διαφορετικές δομές με φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως, που διαθέτουν όμως διαφορετικές χημικές ιδιότητες οπότε και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές.

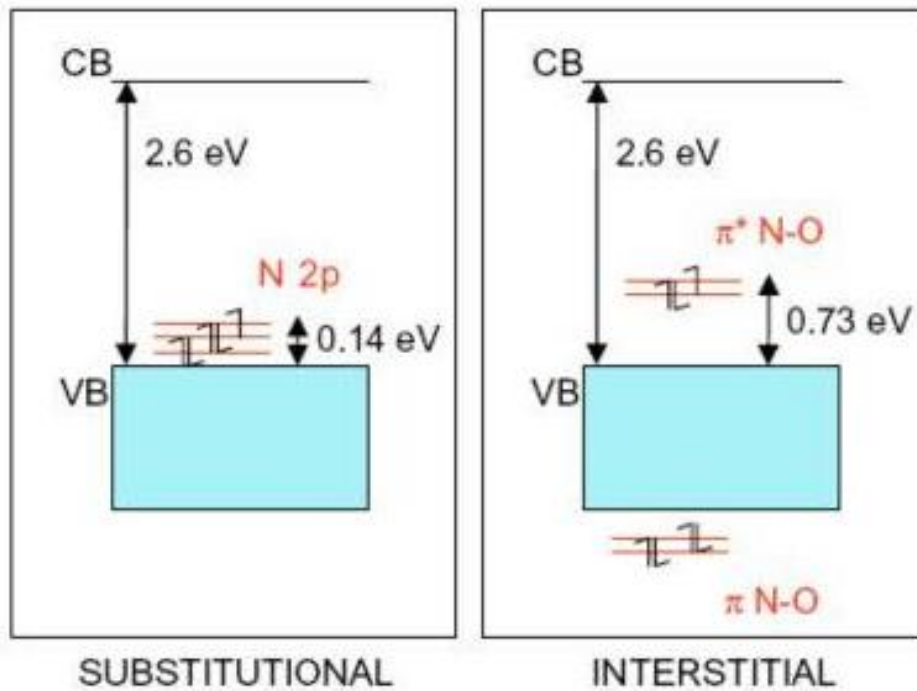
Το θεωρητικό μοντέλο πίσω από την τροποποίηση με άζωτο έχει μελετηθεί εκτενώς και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών πυκνότητας καταστάσεων (Density Functional Theory – DFT) βρίσκεται ότι το άζωτο μπορεί να βρεθεί σε πλεγματικές ή παραπλεγματικές θέσεις. Στην πρώτη περίπτωση (υποκατάστασης –substitutional) (N_s), το N αντικαθιστά το O του TiO_2 και εισέρχεται στη δομή ενώ στη δεύτερη περίπτωση (παραπλεγματικής θέσης – interstitial) (N_i) εισάγεται παραπλεγματικά ως ατέλεια, χωρίς να παίρνει τη θέση ενός άλλου ατόμου. Ανάλογα με την περίπτωση, οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων αζώτου με τα άτομα τιτανίου και οξυγόνου του διοξειδίου του τιτανίου είναι διαφορετικοί. (Σχήμα 16)



Σχήμα 16. Τα δύο μοντέλα δομής, υποκατάστασης και παραπλεγματικής θέσης για το τροποποιημένο διοξείδιο του τιτανίου με άζωτο.

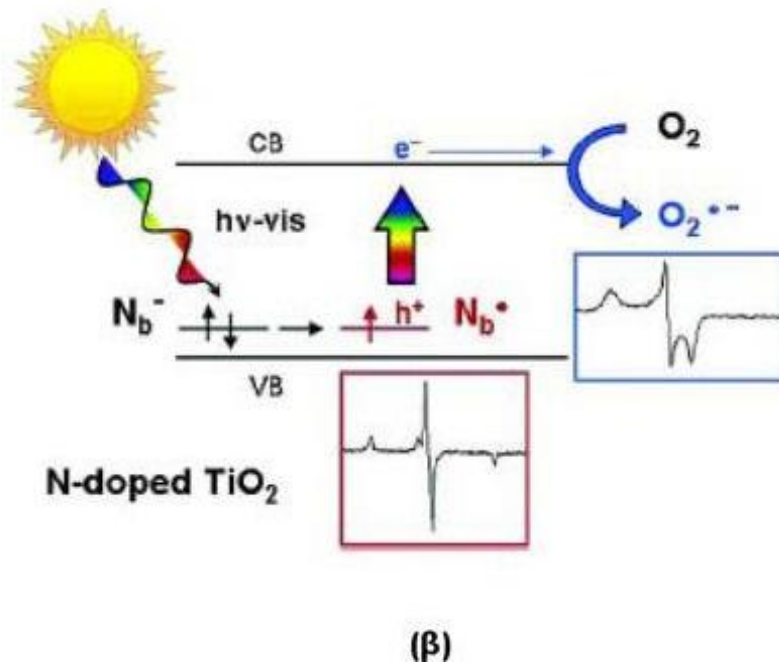
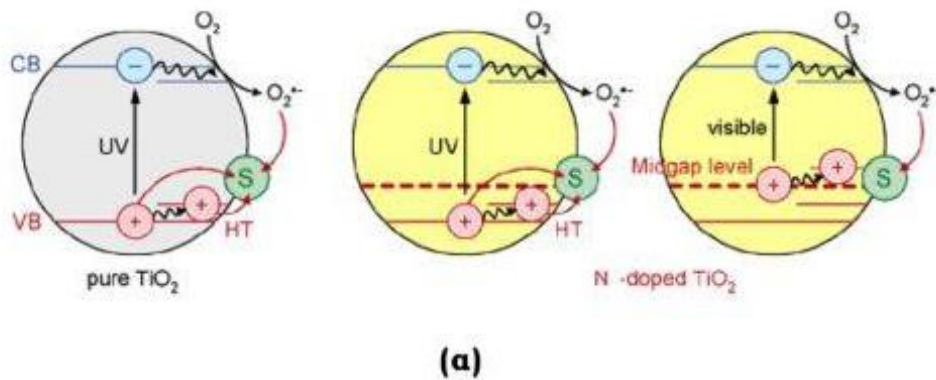
Στο θεωρητικό μοντέλο (N_s), το άτομο του αζώτου δημιουργεί τρεις δεσμούς με το τιτάνιο αντικαθιστώντας το άτομο του οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου. Ο δεσμός Ti-N είναι οριακά «μακρύτερος» από τον αρχικό δεσμό Ti-O ενώ το άτομο του αζώτου βρίσκεται σε αρνητική οξειδωτική κατάσταση. Στο θεωρητικό μοντέλο (N_i), το άτομο του αζώτου βρίσκεται σε παραπλεγματική θέση και δημιουργεί δύο δεσμούς με άτομα τιτανίου και ένα π δεσμό μήκους $1,36 \text{ \AA}$ με το άτομο του οξυγόνου του ημιαγωγού. Υπολογίστηκε ότι η ηλεκτρονιακή δομή και των δύο μοντέλων παρουσιάζει μια σταθερότητα στη θέση της ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας, όσον αφορά στην ενεργειακή τους διαφορά ($2,6 \text{ eV}$). Για το μοντέλο (N_s), η θέση που κατέχουν οι ηλεκτρονικές ενδοχασματικές καταστάσεις του ατόμου του αζώτου ($2p$) είναι πολύ κοντά στη ζώνη σθένους (η ενεργειακή τους απόσταση έχει υπολογισθεί περί τα $0,14 \text{ eV}$). Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση εισαγωγής του αζώτου σε παραπλεγματική θέση, η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των π^* δεσμών N-O υπολογίστηκε σε

0,73 eV θετικά ως προς τη ζώνη σθένους, ενώ παρατηρούνται και π δεσμοί N-O σε αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Θέση των ενεργειακών καταστάσεων του αζώτου στο ενεργειακό διάγραμμα του ημιαγωγού, για τα δύο πιθανά μοντέλα μετά τη χημική του τροποποίηση.

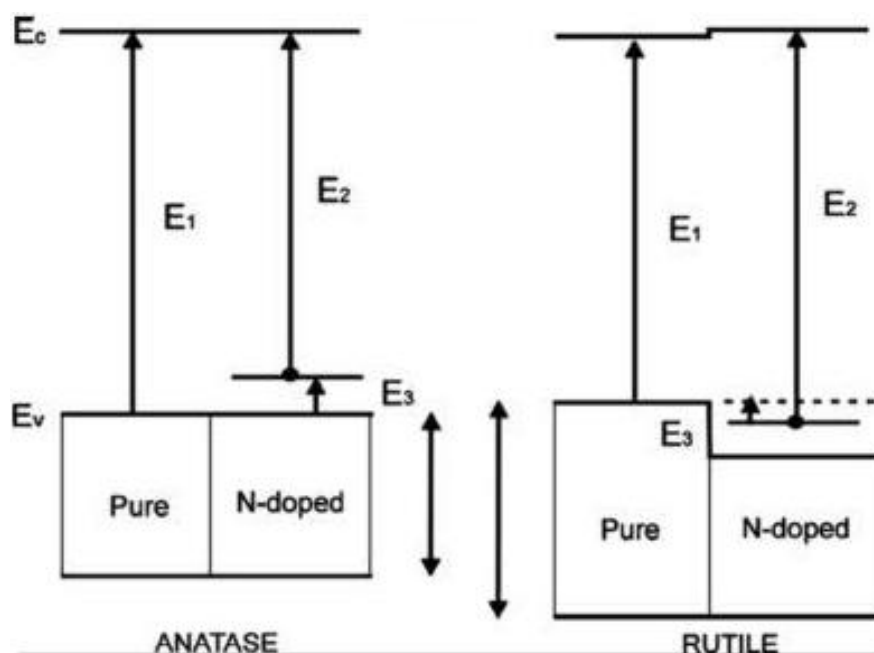
Η δράση του αζώτου ερμηνεύεται από την ύπαρξη ενεργειακών «σκαλοπατιών» μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, οπότε τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται με το φως από τη στοιβάδα σθένους χρειάζονται σταδιακά μικρότερα ποσά ενέργειας για να καταφέρουν να περάσουν στη στοιβάδα αγωγιμότητας και να μπορέσει να ολοκληρωθεί έτσι ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Επομένως, είναι δυνατόν η ενέργεια από το ορατό φάσμα του φωτός να επιτρέπει τη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους, διαδοχικά, πρώτα στις ψευδό-ενεργειακές ζώνες του αζώτου και στη συνέχεια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Στο Σχήμα 18 περιγράφεται ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας του τιτανίου και η επίτευξη της ίδιας δράσης του καταλύτη στο ορατό μετά την τροποποίηση άζωτο. Η παραπάνω ανάλυση/περιγραφή αφορά τη χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση του διοξειδίου του τιτανίου.



Σχήμα 18. (α) Συγκριτική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης για ένα μη τροποποιημένο ημιαγωγό και ενός χημικά τροποποιημένου με άζωτο, (β) Γραφική απεικόνιση της διαδρομής του e^- κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Η περίπτωση του ρουτίλιου είναι διαφορετική. Κατά τη χημική του τροποποίηση, παρατηρείται αύξηση του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό. Παράλληλα, ενδοχασματικές ενεργειακές στάθμες δημιουργούνται περίπου στο ύψος της ζώνης σθένους του μη τροποποιημένου υλικού, με αποτέλεσμα πρακτικά να μην υπάρχουν τα ενεργειακά σκαλοπάτια που θα βοηθούσαν τα ηλεκτρόνια να μεταφερθούν με μικρότερα ποσά ενέργειας στη ζώνη αγωγιμότητας. Επιπλέον, η ζώνη αγωγιμότητας μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά δυσκολεύοντας περαιτέρω το ήδη δύσκολο έργο των ηλεκτρονίων που τώρα απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για να διεγερθούν. Αντίθετα, ο ανατάσης είναι κατάλληλος φωτοκαταλύτης για τροποποίηση με άζωτο εφόσον επιτυγχάνει με τις ενδοχασματικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που δημιουργούνται να δώσει στα ηλεκτρόνια σθένους μια εναλλακτική και ενεργειακά πιο εύκολη διαδρομή προς τη ζώνη αγωγιμότητας.

Οι διαφορές μεταξύ των δύο παρουσιάζονται στο Σχήμα 19, όπου φαίνονται τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα ανατάση και ρουτιλίου και οι ενεργειακές στάθμες που εμφανίζονται μετά τον εμπλουτισμό τους με άζωτο.



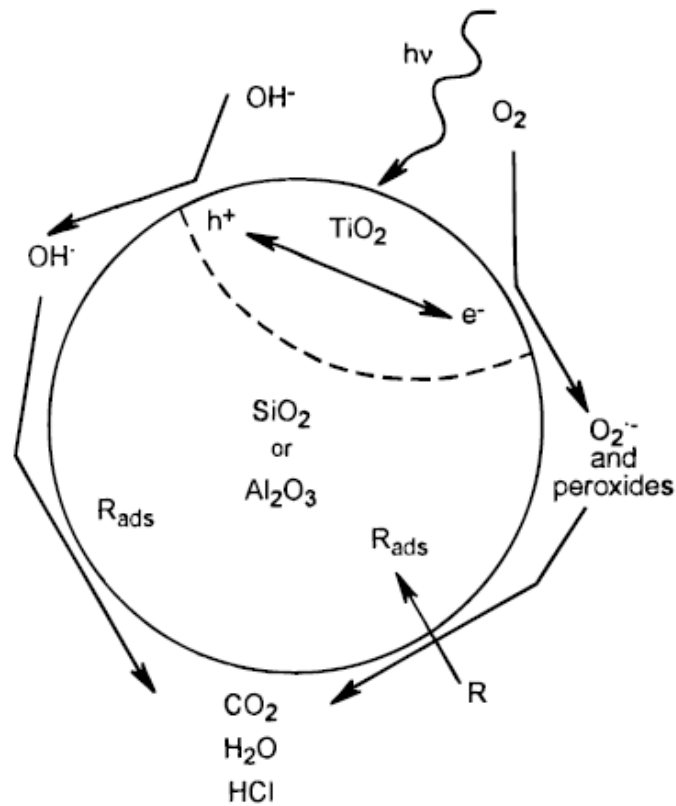
Σχήμα 19. Ηλεκτρονική δομή τροποποιημένου και μη διοξειδίου του τιτανίου για τις δύο φάσεις, ανατάση και ρουτίλιο.

1.6.2. Μικτός κρύσταλλος διοξειδίου του τιτανίου διοξειδίου του πυριτίου

Ένας ακόμη τρόπος για τη χημική τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου είναι η δημιουργία ενός εντελώς νέου κρυστάλλου, όπως για παράδειγμα ο κρύσταλλος διοξειδίου του τιτανίου – διοξειδίου του πυριτίου. Αρκετοί ερευνητές έχουν επιλέξει να χρησιμοποιήσουν το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ως ένα προσροφητικό ή υποστηρικτικό λόγω της έλλειψης φορτίων και της μέτριας υδροφοβικότητας επιτρέποντας την προσυγκέντρωση του υλικού κοντά στα φωτοευαίσθητοποιημένα σημεία. Διάφορες διεργασίες όπως η συγκαταβύθιση, η θερμή υδρόλυση, ο εμποτισμός, και η χημική εναπόθεση ατμών έχουν δείξει ότι η αλληλεπίδραση του TiO_2 με SiO_2 παράγει ένα υλικό με νέες καταλυτικά ενεργές θέσεις, που διαθέτει ενισχυμένη θερμική και μηχανική σταθερότητα λόγω της παρουσίας της υποστηρικτικής φάσης του SiO_2 . [55]

Στην ουσία, η τροποποίηση του οξειδίου του τιτανίου με διοξείδιο του πυριτίου είναι μια διαδεδομένη μέθοδος με σκοπό να αυξηθεί η θερμική σταθερότητα του πιο φωτοκαταλυτικά ενεργού πολυμορφικού ανάταση του, να συντονιστούν τα μεγέθη των κρυστάλλων του, να αυξηθεί η επιφάνεια, να βελτιωθούν οι ιδιότητες προσρόφησης και να επιτευχθεί ένα μεσοπορώδες μικτό υλικό $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Αυτή η τροποποίηση μπορεί να επιτευχθεί με την παρασκευή ενός εξαιρετικά ομοιογενούς μικτού οξειδίου, καλύπτοντας τα προσχηματισμένα κρυσταλλικά νανοσωματίδια του τιτανίου με στρώμα οξειδίου του πυριτίου, ή για να τεθεί διαφορετικά, να γίνει κρυστάλλωση του ανατάση στην επιφάνεια των κolloειδών

σφαιρών SiO_2 (Σχήμα 20). Η τεχνική sol-gel είναι αυτή που εφαρμόζεται ως επί το πλείστον για τους ανωτέρω σκοπούς. Επίσης, υπάρχει και η μέθοδος υδροθερμικής κατεργασίας που είναι λιγότερο συνήθης.



Σχήμα 20. Σχηματική απεικόνιση μικτού κρυστάλλου.

Εκτός από τα προφανή πλεονεκτήματα που προσφέρει η πυριτία στο μικτό κρύσταλλο σίλικας-τιτανίας, δίνει και ένα σημαντικό μειονέκτημα. Το διοξείδιο του πυριτίου προκαλεί στο μικτό οξειδίο σχηματισμό ατελειών και καταστέλλει την ανάπτυξη των κρυστάλλων TiO_2 . Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η υψηλή κρυσταλλικότητα είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, αφού ο ανασυνδυασμός των ζευγών ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα στις κρυσταλλικές ατέλειες. Αυτό μειώνει τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη. Αντίθετα με μία κοινά αποδεκτή άποψη που αποδίδει την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας στη μείωση των σωματιδίων ανατάση, θα μπορούσε να εικαστεί ότι η αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων TiO_2 ευνοεί τη μείωση του ρυθμού ανασυνδυασμού και βελτιώνει τις καταλυτικές ιδιότητές του. Το όφελος που το διοξείδιο του πυριτίου προσφέρει στο μικτό οξειδίο είναι δύσκολο να συνδυαστεί με την υψηλή κρυσταλλικότητα του TiO_2 . Προκειμένου να επιτευχθεί εύλογη κρυσταλλικότητα στο διοξείδιο του πυριτίου-τιτανίας, εφαρμόζεται θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. [56] [57] [58] [59]

Οπτικά, ο μικτός κρύσταλλος παρουσιάζει ιριδίζουσα χρωματική ποικιλία, πλησιάζοντας την εικόνα του κρυστάλλου Titanium Quartz, ενός κουάρτς κρυστάλλου με επίστρωση τιτανίας (Σχήμα 21).



Σχήμα 21. Titanium Quartz.

Διάφορες μελέτες γύρω από τη δημιουργία του μικτού κρυστάλλου έχουν δημοσιευτεί. Αυτές βρίσκουν εφαρμογή στη δημιουργία λεπτών υμενίων μικτού οξειδίου για παραγωγή πχ φωτοβολταϊκών [60] [61] [62]. Άλλες εφαρμογές αποτελούν τα γυαλιά πυριτίου που περιέχουν ποσότητες Ti και χρησιμοποιούνται σε ίνες και οπτικά κάτοπτρα, διότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν πολύ χαμηλούς συντελεστές θερμικής διαστολής σε μία ευρεία γκάμα θερμοκρασιών. Επιπλέον, ορισμένες συνθέσεις των μεικτών οξειδίων Ti-Si είναι ενεργές για όξινα καταλυόμενες αντιδράσεις όπως η αμίνωση φαινόλης, η ενυδάτωση αιθενίου, ο ισομερισμός βουτενίου, η αλκυλίωση κουμενίου, η αφυδάτωση προπανόλης και η αποσύνθεση 1,2-διχλωροαιθάνιου. [63]

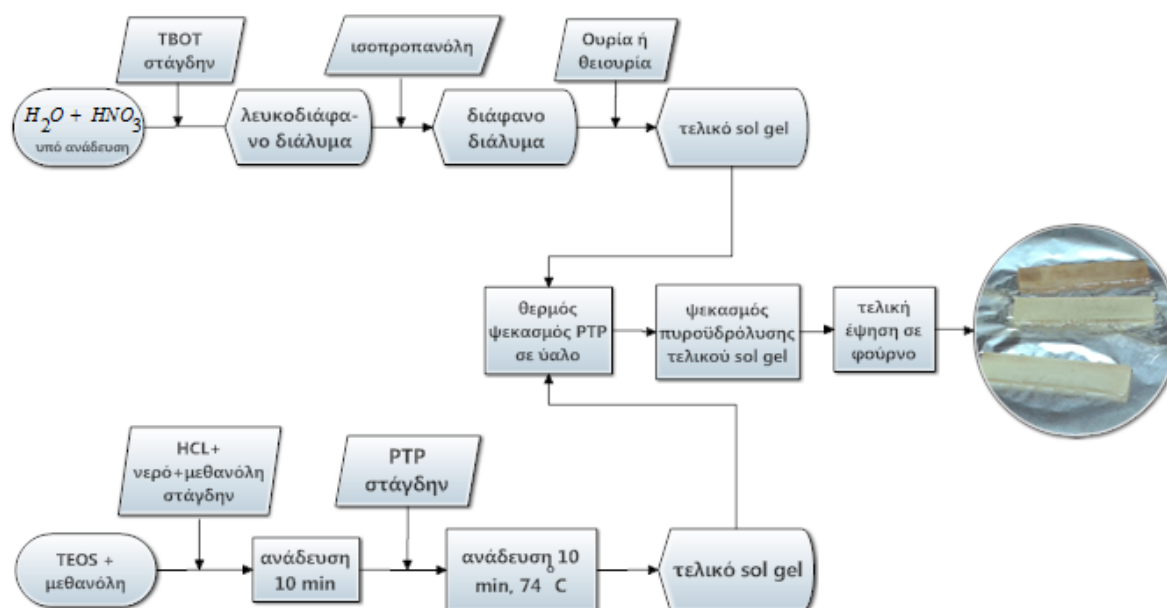
Κεφάλαιο 2. Πειραματική διαδικασία

2.1 Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας

Η πειραματική πορεία για την περάτωση των εργαστηριακών δοκιμών που φορούν την εν λόγω διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν τηρώντας τους γενικούς κανόνες υγιεινής και ασφάλειας σε ένα χημικό εργαστήριο. [64]

Σε όλα τα πειράματα έγινε χρήση υπερκάθαρου νερού αντίστασης 18 MΩ.cm, pH 5,68 και θερμοκρασίας δωματίου. Για τις υάλινες συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, προηγήθηκε καθαρισμός με κοινό απορρυπαντικό σαπούνι, έπειτα έκπλυση με νερό βρύσης, έκπλυση με απιονισμένο νερό και τέλος, έκπλυση με ακετόνη για απομάκρυνση υγρασίας και τυχόν οργανικών υπολειμμάτων.

Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται το μεθοδολογικό διάγραμμα ροής όλης της διεργασίας σύνθεσης των νανοϋμενίων τιτανίας. Αυτό, αναπτύσσεται εκτενέστερα σε όλο το κεφάλαιο της εργασίας, με τη θεωρητική προσέγγιση να προηγείται πάντα πριν της πειραματικής διαδικασίας.



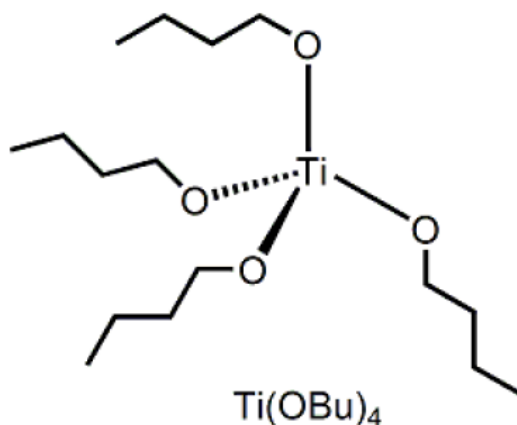
Σχήμα 22. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραλαβής λεπτών υμενίων.

Τα παραγόμενα νανοσωματίδια τιτανίας του υμενίου που θα παρασκευαστεί είναι επιθυμητό μετά την πρόσμιξη να παρουσιάζουν κυρίως την κρυσταλλική φάση του ανατάση. Επίσης, πρέπει να εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα μικρότερο των 2,5 eV έτσι ώστε να έχουν ενισχυμένα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα στο φως της ημέρας και την ορατή ακτινοβολία.

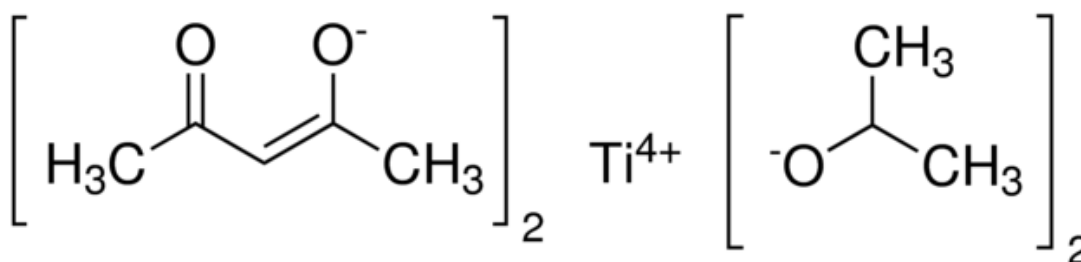
2.2 Θεωρητική προσέγγιση μεθόδου σύνθεσης sol-gel

Για το διοξείδιο του τιτανίου, συγκεκριμένα, ως πρόδρομη ένωση στη χημική τροποποίηση με άζωτο και θείο στην εν λόγω διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται το ισοπρο-

ποξείδιο του τιτανίου ($C_{16}H_{36}O_4Ti$). Ο συντακτικός του τύπος παρουσιάζεται στο Σχήμα 23. Για τον κρύσταλλο $TiO_2 \cdot SiO_2$ χρησιμοποιείται το Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (PTP) με μοριακό τύπο που εικονίζεται στο Σχήμα 24.

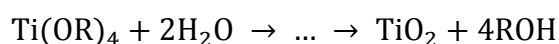


Σχήμα 23. Συντακτικός και μοριακός τύπος του αλκοξειδίου τιτανίου.



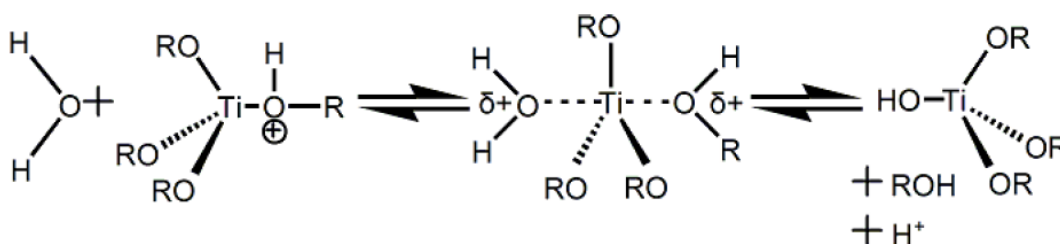
Σχήμα 24. Συντακτικός και μοριακός τύπος του αλκοξειδίου του μικτού κρυστάλλου.

Η συνολική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα κατά τον σχηματισμό τιτανίας, είναι (όπου R πχ nBu-):



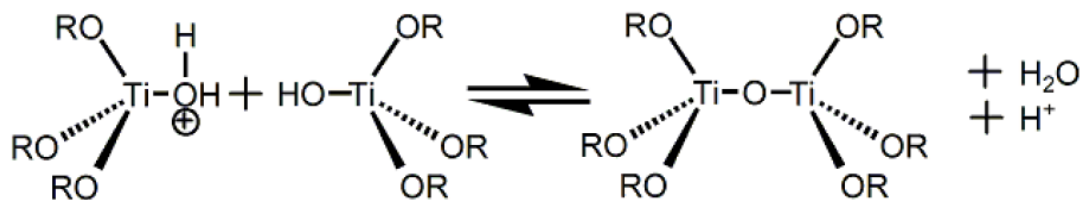
Η αντίδραση αυτή αποτελείται από άλλα επιμέρους στάδια του μηχανισμού, τα οποία είναι και αυτά που καθορίζουν το μέγεθος και την ποιότητα των τελικών νανοσωματιδίων.

Λαμβάνει χώρα μια όξινα καταλυόμενη υδρόλυση, η κινητική της οποίας είναι δεύτερης τάξης και ισχύει ο μηχανισμός S_N2 πυρηνόφιλης υποκατάστασης, με κατάλυση από κάποιο οξύ που είναι διαλυτό στο διαλύτη (Σχήμα 25)



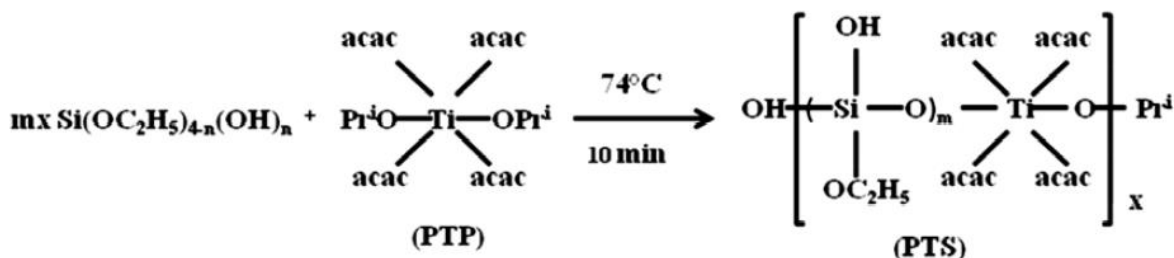
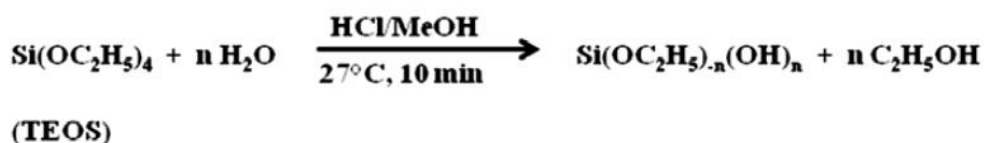
Σχήμα 25. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης.

Η υδρόλυση ακολουθείται από την αντίδραση συμπύκνωσης δίνονται ανόργανο πολυμερές (Σχήμα 26). Τα δύο στάδια, βέβαια, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα και ταυτόχρονα. Το ανόργανο προϊόν αποτελεί μια αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων ...-O-Ti-O-Ti-O-... με ανάπτυξη και στις τρεις διαστάσεις. Ανάλογα με το μέγεθος της αλυσίδας, προκύπτει και το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων και οι ιδιότητές τους.



Σχήμα 26. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης.

Για τη δημιουργία του μικτού κρυστάλλου, γίνεται αρχικά μερική υδρόλυση του φορέα πυριτίας πχ tetraethoxysilane (TEOS) σε κάποιο διαλύτη και οξύ υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Ο φορέας τιτανίας PTP προστίθεται και σχηματίζεται ένα πολυτιτανοσιλοξανικό διάλυμα με όξινα καταλυόμενη συμπύκνωση. Στο διάλυμα αυτό περιέχονται επαναλαμβανόμενες ομάδες σιλοξάνης (Si-O-Si) και Si-O-Ti που σχηματίζουν μια μεγαλύτερη αλυσίδα (Σχήμα 27).



Σχήμα 27. Μηχανισμός υδρόλυσης και συμπύκνωσης κατά τη δημιουργία μικτού κρυστάλλου.

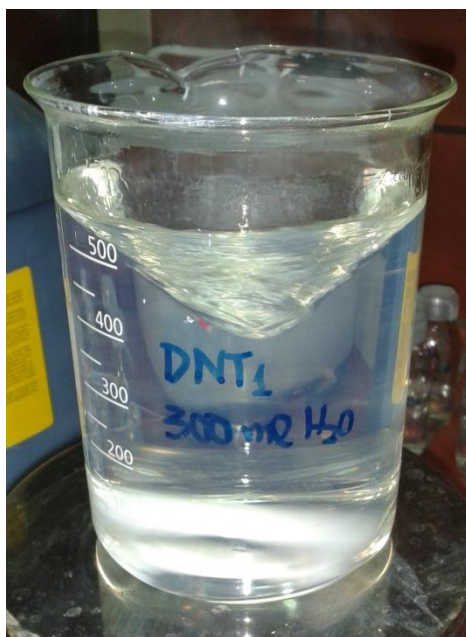
2.2.1 Διαδικασία τροποποίησης με προσθήκη ουρίας ή θειουρίας

Για την παρασκευή του sol-gel τροποποιημένης τιτανίας με ουρία ή θειουρία χρησιμοποιούνται μαγνητική ανάδευση, μαγνήτης, ποτήρι ζέσεως των 500 ml, ογκομετρικός κύλινδρος των 10 και 100 ml, σιφώνιο των 5ml με πουάρ, ζυγός ακριβείας, ύαλος ωρολογίου και σπαθίδα.

Αρχικά, τοποθετούνται 100 ml H₂O στο ποτήρι ζέσεως με μαγνήτη, το οποίο βρίσκεται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα, τοποθετείται στο ποτήρι ζέσεως με τη βοήθεια του μικρού ογκομετρικού κυλίνδρου 2 ml πυκνού νιτρικού οξέως (HNO₃, Mr= 63,01

g/mol, Penta 65%). Το νερό αποτελεί, στην ουσία, τον διαλύτη που θα έχει το τελικό διάλυμα και το οξύ τοποθετείται ώστε να εξασφαλιστεί η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση.

Σε όλα τα παραπάνω προστίθενται στάγδην 15 ml της πρόδρομης ένωσης TBOT ($C_{16}H_{36}O_4Ti$, $M_r=340,32$ g/mol, Aldrich 97%) με τη βοήθεια του πουάρ, πάντα υπό ανάδευση. Το διάλυμα που προκύπτει είναι υπόλευκο. Αμέσως μετά προστίθενται 30 ml 1-προπανόλη (C_3H_8O $M_r=60,10$ g/mol, Sigma Aldrich, 99,8%) τα οποία και αποχρωματίζουν το διάλυμα. Το παραγόμενο αυτό διάλυμα αποτελεί ένα sol-gel τιτανίας που μπορεί να αποθηκευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για πολλούς μήνες. Για τη χημική τροποποίησή του όμως, ώστε να λειτουργεί στο ορατό φως, προστίθενται αμέταλλα (N, S). Δηλαδή, ζυγίζεται ποσότητα 30 gr ουρίας (CH_4N_2O , $M_r=60,06$ g/mol, Sigma Aldrich, 99%) στο ζυγό ακριβείας χρησιμοποιώντας τον ύαλο ωρολογίου και τη σπαθίδα και μετά αυτή η ποσότητα μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσεως με το sol-gel τιτανίας (Σχήμα 28). Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται και στην προσθήκη θειουρίας. (CH_4N_2S , $M_r=76,12$ g/mol, Sigma Aldrich, 99%) με τη διαφορά ότι η ποσότητα είναι 15 gr. Στην πρώτη περίπτωση, γίνεται «ντοπάρισμα» με άζωτο, ενώ στη δεύτερη με άζωτο και θείο ταυτόχρονα.



Σχήμα 28. Τελικό sol-gel τροποποιημένης τιτανίας με ουρία.

Το τελικό αυτό sol-gel έχει $pH \sim 1,5$ και μπορεί να αποθηκευτεί επίσης για μεγάλο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου, αρκεί να είναι κλειστό αεροστεγώς, καθώς διαφορετικά θα γίνει εξάτμιση των διαλυτών. Το pH επιθυμείται να είναι τόσο όξινο μιας και σε πολύ όξινα ή αλκαλικά περιβάλλοντα δημιουργούνται πιο σταθερά sol-gel. Για την ακρίβεια, για $pH < 3$ ή $pH > 9$ προκύπτει ένα σταθερό sol-gel με νανοδομημένο TiO_2 . Το νιτρικό οξύ, επιλέγεται ως σταθεροποιητικός παράγοντας αφού δίνει $pH < 2$. [65]

2.2.2 Διαδικασία τροποποίησης με δημιουργία μικτού κρυστάλλου τιτανίας-πυριτίας

Για τη δημιουργία του μικτού κρυστάλλου $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ χρησιμοποιούνται μαγνητική ανάδευση με δυνατότητα παράλληλης θέρμανσης, μαγνήτης, ποτήρι ζέσεως των 250 ml, ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml, σιφόνιο των 5ml με πουάρ, ηλεκτρονική πιπέτα με τιπ και σταγονόμετρο.

Αρχικά, στο ποτήρι ζέσεως τοποθετείται με μαγνήτη στο μαγνητικό αναδευτήρα, περιέχοντας 30 ml μεθανόλη (CH_3OH , $M_r=32$ gr/mol, Carlo Erba 99,9%) και 1,024 ml TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $M_r=208,33$, Sigma-Aldrich 99,9%). Στον ογκομετρικό κύλινδρο τοποθετούνται 1 σταγόνα υδροχλωρικό οξύ (HCl , $M_r=36,46$, Fisher Scientific UK 6N), 0,170 ml νερό με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας και 30 ml μεθανόλης. Το περιεχόμενο του ογκομετρικού κυλίνδρου αδειάζεται στάγδην στο ποτήρι ζέσεως και ακολουθεί ανάδευση για 10 λεπτά. Το διάλυμα εκείνη τη χρονική στιγμή είναι διάφανου χρώματος. Μετά από αυτό, τοποθετείται επίσης στάγδην το PTP ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Ti}$, $M_r=364,30$, Alfa Aesar 75% in isopropanol) στο ποτήρι ζέσεως. Ακολουθεί ανάδευση για 10 λεπτά υπό θέρμανση στους 74 °C. Το προκύπτον τελικό sol-gel είναι πορτοκαλί χρώματος (Σχήμα 29) και έχει pH 6, λόγω της μικρής προσθήκης οξέως, καθώς στον μικτό κρυστάλλο δεν επιθυμάτε το τόσο χαμηλό pH (το διάλυμα είναι ήδη σταθερό λόγω των σιλοξανών οπότε είναι πιο ασφαλές να τηρείται ένα σχετικά ουδέτερο pH).



Σχήμα 29. Τελικό sol-gel μικτού κρυστάλλου.

Η όλη πειραματική διαδικασία σχεδιάστηκε με την προοπτική για upscaling της μεθόδου παραγωγής του sol-gel, διατηρώντας πάντα μια τεχνοκρατική χροιά. Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκαν υδατικοί ή οργανικοί διαλύτες όπως το νερό, η μεθανόλη και η 1-ισοπροπανόλη και ως πρόδρομη ένωση τιτανίας το TBOT και το PTP. Εκτός από χαμηλό κόστος, οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μη τοξικό και ακίνδυνο χαρακτήρα.

2.3 Σύνθεση υμενίων με ψεκασμό πυροϋδρόλυσης (spray pyrohydrolysis)

Μετά τη δημιουργία του τελικού sol-gel ακολουθεί η σύνθεση των νανοϋμενίων. Αυτό επιτυγχάνεται με θερμό ψεκασμό από αυτοσχέδια κατασκευή που στήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας. Η κατασκευή αποτελείται από θερμή πλάκα οικιακής χρήσης First Austria με ένδειξη θερμοκρασίας και δυνατότητα ελεγχόμενης θέρμανσης έως και τους 650 °C, πιστόλι πίεσης για ψεκασμό με θήκη για την τοποθέτηση του διαλύματος, αντλίες για υποπίεση με ένδειξη και κομπρεσέρ. Ως υπόστρωμα, χρησιμοποιείται γυαλί καθώς είναι αδρανές και εύκολα διαχειρίσιμο. Λόγω της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται γυαλί TEC 8 με πάχος 0,3 cm, πλάτος 1 cm και μήκος 1 ή 3 cm.

2.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

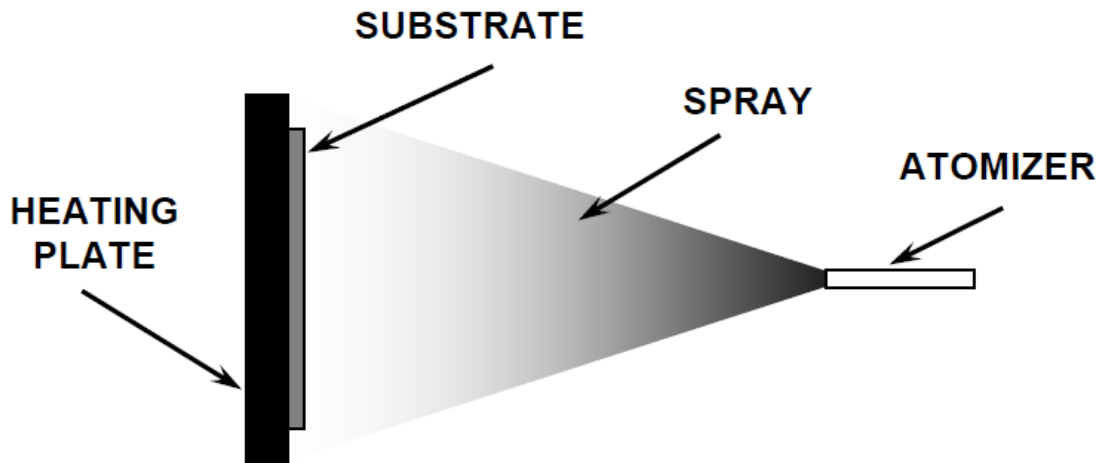
Η τεχνική ψεκασμού πυροϋδρόλυσης έχει εφαρμοστεί για την εναπόθεση μιας ευρείας ποικιλίας λεπτών υμενίων. Αυτά τα υμένια χρησιμοποιούνται σε διάφορες συσκευές όπως τα ηλιακά κελιά, αισθητήρες και κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων. Οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες προετοιμασίας. Άλλες τεχνικές για τη δημιουργία επιστρώσεων είναι οι: screen printing (εκτύπωση σε κεραμικά, γυαλί, πολυουρεθάνη, πολυπροπυλένιο, χαρτί, μέταλλο και ξύλο), dip coating (επίστρωση φιλμ σε επίπεδα ή κυλινδρικά υποστρώματα), spin coating (επίστρωση φιλμ πάχους νανοκλίμακας), electrophoresis, PVD (physical vapor deposition), CVD (chemical vapor deposition), doctor blade κ.ά.

Ο ψεκασμός πυροϋδρόλυσης είναι μια τεχνική επεξεργασίας για την παρασκευή πυκνών και πορωδών φιλμ οξειδίων, κεραμικών επικαλύψεων και σκονών. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνικές εναπόθεσης φιλμ, ο ψεκασμός πυροϋδρόλυσης αντιπροσωπεύει μια πολύ απλή και σχετικά οικονομική και αποδοτική μέθοδο, ιδιαίτερα όσον αφορά το κόστος στον εξοπλισμό. Ο ψεκασμός πυροϋδρόλυσης δεν απαιτεί υποστρώματα υψηλής ποιότητας ή χημικές ουσίες. Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση πυκνών μεμβρανών, πορωδών φιλμ και για την παραγωγή σκόνων. Ακόμη και πολλαπλών στρώσεων φιλμ μπορεί να παρασκευαστούν εύκολα χρησιμοποιώντας αυτή την ευέλικτη τεχνική. Ο ψεκασμός πυροϋδρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για αρκετές δεκαετίες στη βιομηχανία υάλου και στην παραγωγή ηλιακών κελιών για την επίστρωση ηλεκτρικά αγωγίμων ηλεκτροδίων.

Ο τυπικός εξοπλισμός του ψεκασμού πυροϋδρόλυσης αποτελείται από ένα ψεκαστήρα διαλύματος, ένα θερμό υπόστρωμα και τη δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας (Σχήμα 30). Οι ακόλουθοι ψεκαστήρες χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτή την τεχνική σπρέι: με ψεκασμό στον αέρα (το υγρό εκτίθεται στο ρεύμα αέρα), με υπερήχους (υπερηχητικές συχνότητες παράγουν τα μικρά μήκη κύματος που απαιτούνται για την τέλεια διάσπαση σε άτομα) και ηλεκτροστατικοί (το υγρό εκτίθεται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο).

Η εναπόθεση του λεπτού φιλμ χρησιμοποιώντας την τεχνική ψεκασμού πυροϋδρόλυσης περιλαμβάνει ψεκασμό ενός διαλύματος άλατος σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα (Ει-

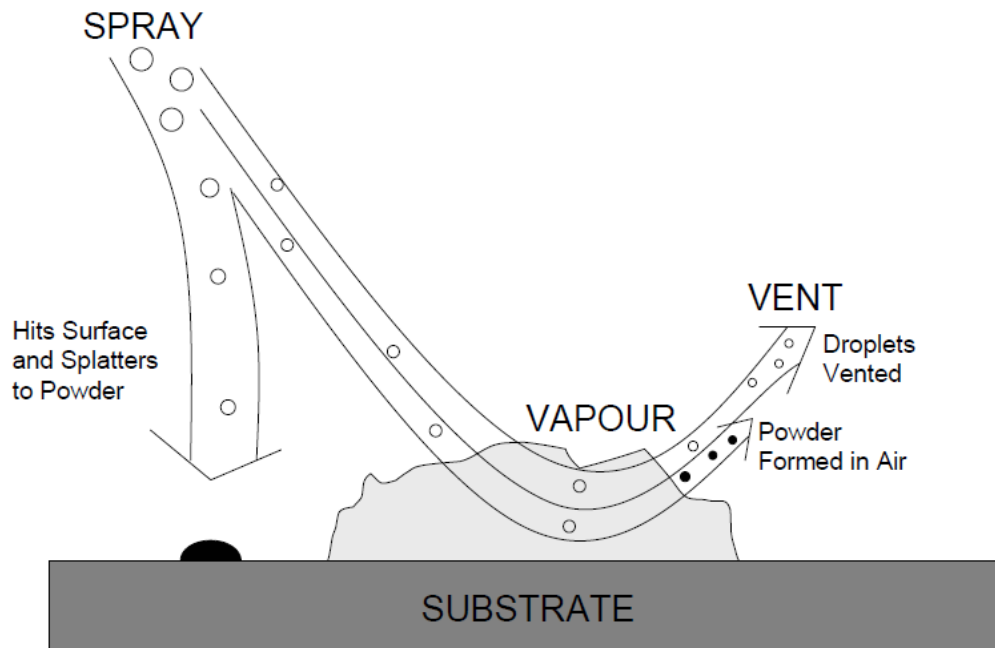
κόνα 2.3). Σταγονίδια εκπίπτουν επί της επιφάνειας του υποστρώματος, εξαπλώνονται σε μια σχηματική δομή και υφίστανται θερμική επεξεργασία. Το σχήμα και το μέγεθος του φιλμ εξαρτάται από τη μορφή και τον αριθμό των σταγονιδίων ανά ψεκασμό, τον χρόνο ψεκασμού, τις επαναλήψεις ψεκασμού καθώς και το υπόστρωμα.



Σχήμα 30. Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού ψεκασμού πυροϋδρόλισης.

Η θερμοκρασία θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξυπηρετεί τις ιδιότητες που επιθυμούνται για το τελικό υμένιο. Για παράδειγμα, για τη δημιουργία των φιλμ που μελετώνται στην εν λόγω διπλωματική εργασία, είναι απαραίτητη η θέρμανση στους 400 °C τουλάχιστον, με σκοπό την εξασφάλιση δομής ανατάση.

Για την ατομοποίηση του διαλύματος, υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη ψεκασμού, ο κωνικός και ο πολλαπλός. Στον πρώτο, το διάλυμα διαφεύγει από ένα πιστόλι με κωνικό τελείωμα ενώ στο δεύτερο από πολλαπλές οπές. Το μέγεθος των σωματιδίων που εξάγονται κυμαίνεται στη νάνο-κλίμακα και μεταφέρονται στο υπόστρωμα με ρεύμα αέρα, δημιουργώντας έτσι μετέπειτα υδρατμούς από την διαφυγή του διαλύτη (Σχήμα 31). Γι αυτό το λόγο θα πρέπει να γίνεται χρήση κατάλληλης μάσκας κατά την δημιουργία των λεπτών υμενίων.



Σχήμα 31. Μεταφορά των σωματιδίων στη θερμή επιφάνεια και στο υπόστρωμα με ρεύμα αέρα.

Η απόσταση μεταξύ του ψεκαστήρα και της θερμής πλάκας ορίζεται να είναι περί τα 20 cm και ο χρόνος ψεκασμού 3 sec μετακινώντας τον ψεκαστήρα κατά μήκος της επιφάνειας του υποστρώματος πάντοτε κάθετα και όχι σε γωνία. Οι ψεκασμοί επαναλαμβάνονται μέχρι να σχηματιστεί ένα πυκνό υμένιον. [66] [67] [68]

Παρά την απλότητά της σα τεχνική, έχει μια σειρά από διάφορα άλλα πλεονεκτήματα:

- (1) Διαθέτει ένα εξαιρετικά εύκολο τρόπο να δημιουργεί φιλμ με σχεδόν οποιοδήποτε στοιχείο σε οποιαδήποτε αναλογία με την απλή προσθήκη στη διάταξη κάποιο συγκεκριμένο διάλυμα ψεκασμού.
- (2) Σε αντίθεση με κλειστές μεθόδους εναπόθεσης ατμών, δεν απαιτεί υψηλά ποιοτικούς στοχευτές ή υποστρώματα ούτε απαιτείται κενό σε οποιοδήποτε στάδιο, το οποίο είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα εάν η τεχνική πρόκειται να κλιμακωθεί για βιομηχανικές εφαρμογές.
- (3) Ο ρυθμός εναπόθεσης και το πάχος των φιλμ μπορεί να ελέγχεται εύκολα και να ανήκει σε ένα ευρύ φάσμα, απλά με την αλλαγή των παραμέτρων ψεκασμού, εξαλείφοντας έτσι τα κύρια μειονεκτήματα των χημικών μεθόδων όπως η sol-gel που παράγει φιλμ περιορισμένου πάχους.
- (4) Λειτουργεί σε μέτριες θερμοκρασίες (100 - 500 °C συνήθως) με αποτέλεσμα να μπορεί να παράγει φιλμ με λιγότερο ανθεκτικά υλικά.
- (5) Σε αντίθεση με μεθόδους υψηλής ισχύος όπως η radio frequency magnetron sputtering (RFMS), δεν προκαλεί τοπική υπερθέρμανση που μπορεί να είναι επιβλαβής για τα υλικά που εναποτίθενται. Δεν υπάρχει σχεδόν κανένας περιορισμός σε υλικό υπόστρωμα, διάσταση ή επιφάνεια.

- (6) Με την αλλαγή σύνθεσης του διαλύματος ψεκασμού κατά την διάρκεια της διαδικασίας ψεκασμού, μπορεί να γίνει εναλλαγή στρώσεων διαφορετικών φιλμ σε όλο το πάχος.
- (7) Πιστεύεται ότι αξιόπιστα θεμελιώδη κινητικά δεδομένα είναι πιο πιθανό να λαμβάνονται σε φιλμ με επιφάνεια που μπορεί να χαρακτηριστεί καλά, υπό τον όρο ότι το φιλμ είναι συμπαγές, ομοιόμορφο και δεν εμφανίζονται παρενέργειες από το υπόστρωμα. Η τεχνική αυτή προσφέρει αυτά τα χαρακτηριστικά. [69]

2.3.2 Πειραματική προσέγγιση

Για τη δημιουργία των λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκε η αυτοσχέδια κατασκευή του εργαστηρίου που αναφέρθηκε πρωτύτερα, με υποπίεση 6 bar. Αρχικά, τοποθετείται στην εστία θέρμανσης αλουμινόχαρτο για την προστασία της. Το αλουμινόχαρτο επιλέγεται λόγω της θερμικής αγωγιμότητάς του και της αντοχής του στις υψηλές θερμοκρασίες της διεργασίας. Από πάνω, τοποθετούνται τα υάλινα υποστρώματα προς επίστρωση. Η εστία τίθεται σε λειτουργία και τα υποστρώματα θερμαίνονται σταδιακά, φτάνοντας στην τελική θερμοκρασία των 450 °C (Σχήμα 32) για τα ντοπαρισμένα με ουρία και θειουρία και 500 °C για τον μικτό κρύσταλλο $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.



Σχήμα 32. Θέρμανση των υμενίων τιτανίας ντοπαρισμένα με ουρία στην αυτοσχέδια θερμή πλάκα.

Ένα πρώτο στρώμα PTP που δίνει καθαρό ανατάση επιστρώνεται μόλις τα υποστρώματα φτάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία, με σκοπό της καλύτερη πρόσφυση των υμενίων στο υπόστρωμα. Ποσότητα 5 ml του διαλύματος PTP τοποθετείται στην ειδική θήκη του ψεκαστήρα και ψεκάζεται σε απόσταση 20 cm για 3 sec επί πέντε φορές. Έπειτα, τοποθετούνται 25 ml του επιθυμητού προς επίστρωση sol-gel κάθε φορά σε ίδια απόσταση αλλά για 3 sec επί 10 φορές. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία της επίστρωσης, η εστία τίθεται εκτός λειτουργίας και τα υάλινα υποστρώματα σταδιακά πλησιάζουν τη θερμοκρασία δωματίου.

Καθ' όλη τη διάρκεια της επίστρωσης είναι πολύ σημαντική η χρήση ειδικής μάσκας για νανοσωματίδια και ειδικών γυαλιών για προστασία των ματιών. Όλη η διεργασία πραγματοποιείται σε απαγωγό.

2.4 Τελική έψηση

Για τη σίγουρη εξασφάλιση της επιθυμητής δομής ανατάση και του καθαρισμού των τελικών υμενίων πραγματοποιείται μια τελική έψηση σε χαλύβδινη πλάκα σε ειδικό φούρνο (Thermawatt FP93, Shimaden). Για τα υμένια με πρόδρομη ένωση το TBOT, το θερμοκρασιακό πρόγραμμα είναι:

- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C) στους 120 °C με βήμα 8 °C/min
- Σταθερή θερμοκρασία στους 120 °C για 2h για την εξαφάνιση οποιαδήποτε υγρασίας
- Θέρμανση στους 450 °C με βήμα 7 °C/min
- Σταθερή θερμοκρασία εκεί για 5h
- Επιστροφή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς παρέμβαση

Για τα υμένια με πρόδρομη ένωση το PTP, το θερμοκρασιακό πρόγραμμα είναι:

- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C) στους 200 °C με βήμα 8 °C/min
- Σταθερή θερμοκρασία στους 200 °C για 2h για την εξαφάνιση οποιαδήποτε υγρασίας και για την εξασφάλιση της διαφυγής όλου του διαλύτη
- Θέρμανση στους 500 °C με βήμα 7 °C/min
- Σταθερή θερμοκρασία εκεί για 7h
- Επιστροφή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς παρέμβαση

Από όλη την πειραματική διαδικασία προκύπτουν τρία διαφορετικά είδη υμενίων, τα οποία συνοψίζει ο Πίνακας 1.

Πίνακας 1. Διαφορετικά είδη παρασκευασμένων υμενίων.

Όνομα δείγματος	Πρόδρομη ένωση	Πρόσθετο	Υλικό πρόσμιξης
DNT1	TBOT	1-propanol	Urea
DNT1th	TBOT	1-propanol	Thiourea
TiSi	PTP	methanol	TEOS

Η ίδια πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές για λόγους επαναληψιμότητας των δοκιμών. Τα παραγόμενα υμένια οδηγούνται μετά τη σύνθεσή τους σε χαρακτηρισμό με ενόργανη χημική ανάλυση και μελετώνται κάποιες περιβαλλοντικές εφαρμογές τους.

Κεφάλαιο 3. Χαρακτηρισμός υμενίων

Το παρόν κεφάλαιο συνοψίζει όλες τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων νανοϋμενίων. Αρχικά, παρατίθεται η περιγραφή της μεθόδου χαρακτηρισμού και έπειτα παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία μέτρησης. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η φασματοσκοπία Raman, η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), η φασματοσκοπία Uv-Vis για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με στοιχειακή ανάλυση (SEM-EDX). Ακόμη, έγινε προσπάθεια για μέτρηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας των υμενίων TiO_2 με συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής, που όμως δεν έγινε δυνατό να ολοκληρωθεί λόγω της ιδιαίτερης υδροφιλικότητας και απορροφητικότητας των υμενίων.

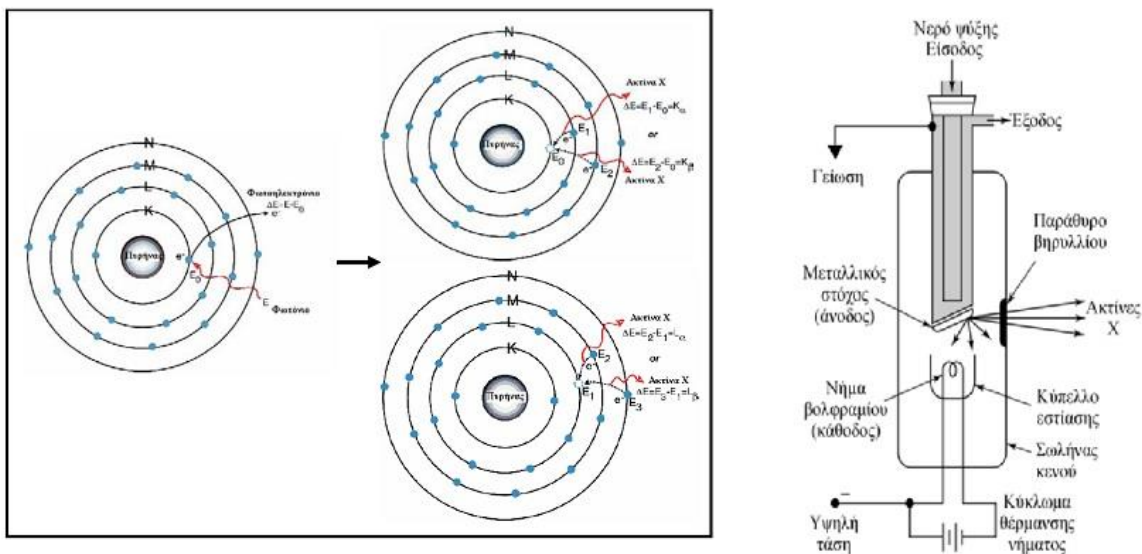
3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

3.1.1 Περιγραφή μεθόδου

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platinocyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.

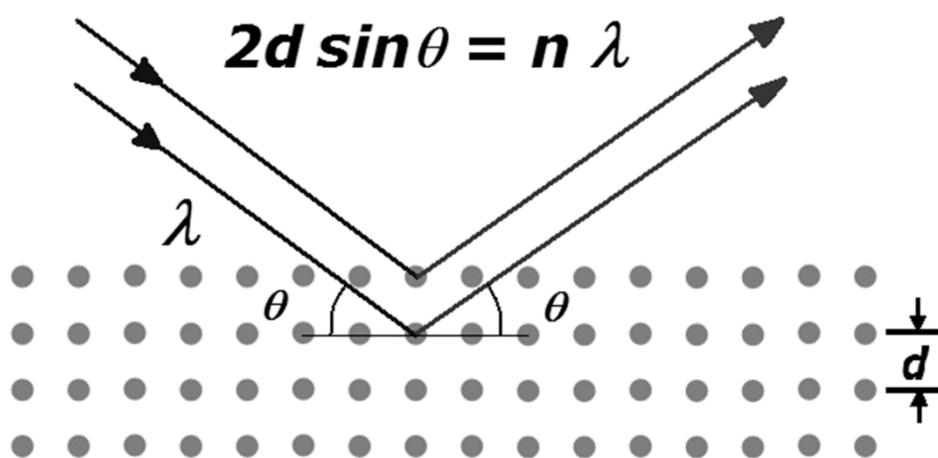
Η περίθλαση ακτίνων-X (από δείγματα σε μορφή σκόνης) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων γνωστού λ , επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης ενός δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Δίνει, δηλαδή, πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Μελετώνται στερεά με κρυσταλλική δομή όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, μέταλλα, πετρώματα κ.α. Κατά βάση, όμως, ενδείκνυται για τον προσδιορισμό ανόργανων ενώσεων.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπανίσια ενεργεία, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X) (Σχήμα 33).



Σχήμα 33. Παραγωγή ακτίνων Χ.

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$ (Σχήμα 34). Οι ακτίνες Χ έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ $0,1 - 100 \text{ \AA}$, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 \AA .



Σχήμα 34. Πορεία προσπίπτουσας ακτίνες σε ένα σημείο του κρυστάλλου.

Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 \AA και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι, γνωρίζοντας την γωνία περίθλασης θ της ακτινοβολίας Χ μπορεί να υπολογιστεί το d σύμφωνα με τη συνθήκη των W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) που είναι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta,$$

όπου:

n : ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X

d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η (ημι)ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Εφαρμογές της μεθόδου αποτελεί η συλλογή πληροφοριών για κάθε κρυσταλλική ένωση, η ανακάλυψη της ορυκτολογική σύστασης ορυκτών, ο προσδιορισμός προσμίξεων κρυστάλλων σε υπερκάθαρες ενώσεις (κρυσταλλικές), η ποσοτικοποίηση των διαφορετικών φάσεων και η εξαγωγή στοιχείων για τον βαθμό κρυσταλλικότητας σε πολυμερή, φάρμακα, τρόφιμα. Όπως κάθε μέθοδος, διαθέτει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. [70] [71] [72]

Πλεονεκτήματα:

- (1) Μη καταστροφική μέθοδος
- (2) Απλά φάσματα
- (3) Μεγάλη ταχύτητα

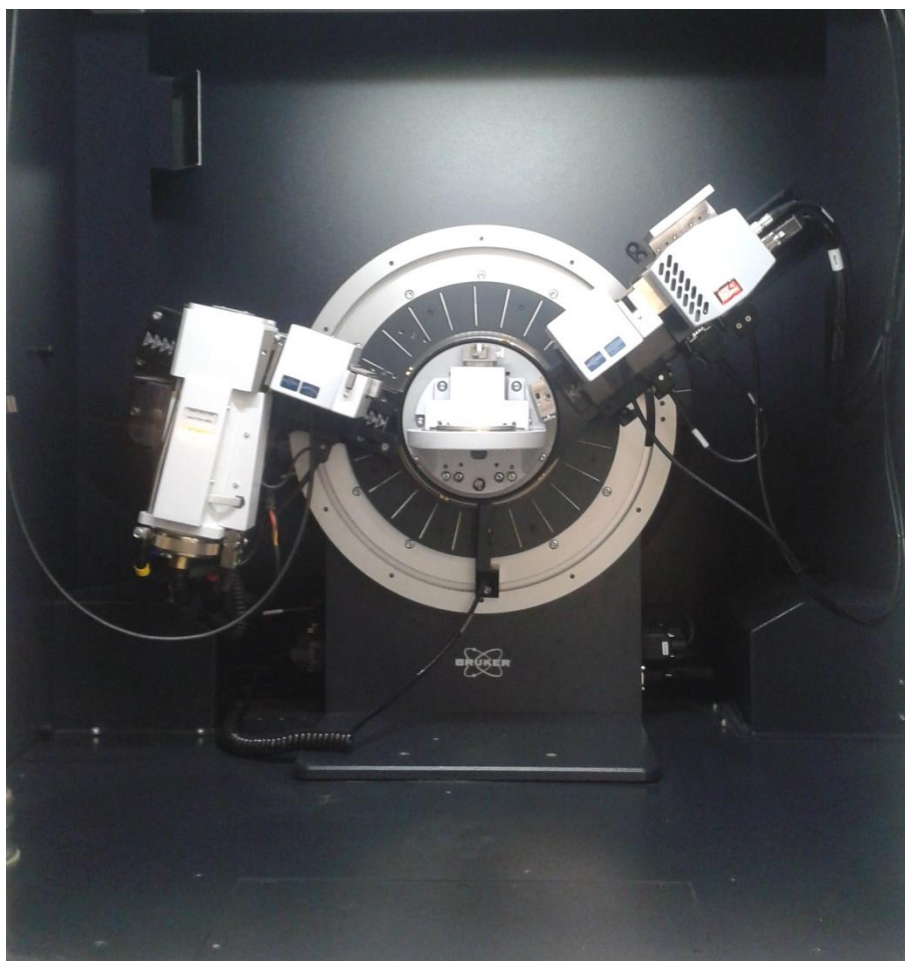
Μειονεκτήματα:

- (1) Δεν ενδείκνυται για ποσοτικούς προσδιορισμούς
- (2) Χρησιμοποιούνται δείγματα τα οποία πρέπει να πληρούν προϋποθέσεις και να έχουν επεξεργαστεί κατάλληλα.
- (3) Χρησιμοποιούνται μόνο ανόργανα υλικά

3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις για την περίθλαση ακτίνων X πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Μ.Π. με τη συσκευή XRD Bruker D8 Advance. Η μέτρηση έγινε υπό γωνία 2θ και εύρος 20° έως 100° , με ταχύτητα σάρωσης $0,1^\circ/\text{min}$. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας Cu-K α (40 kV, 35 mA) που χρησιμοποιήθηκε ήταν $1,542 \text{ \AA}$.

Στην εν λόγω διάταξη, ο δειγματοφορέας παραμένει ακίνητος και πραγματοποιείται αντ' αυτού περιστροφική κίνηση από τους βραχίονες (πηγή και ανιχνευτής).



Σχήμα 35. Διάταξη περίθλασης ακτίνων X Bruker, D8 Advance.

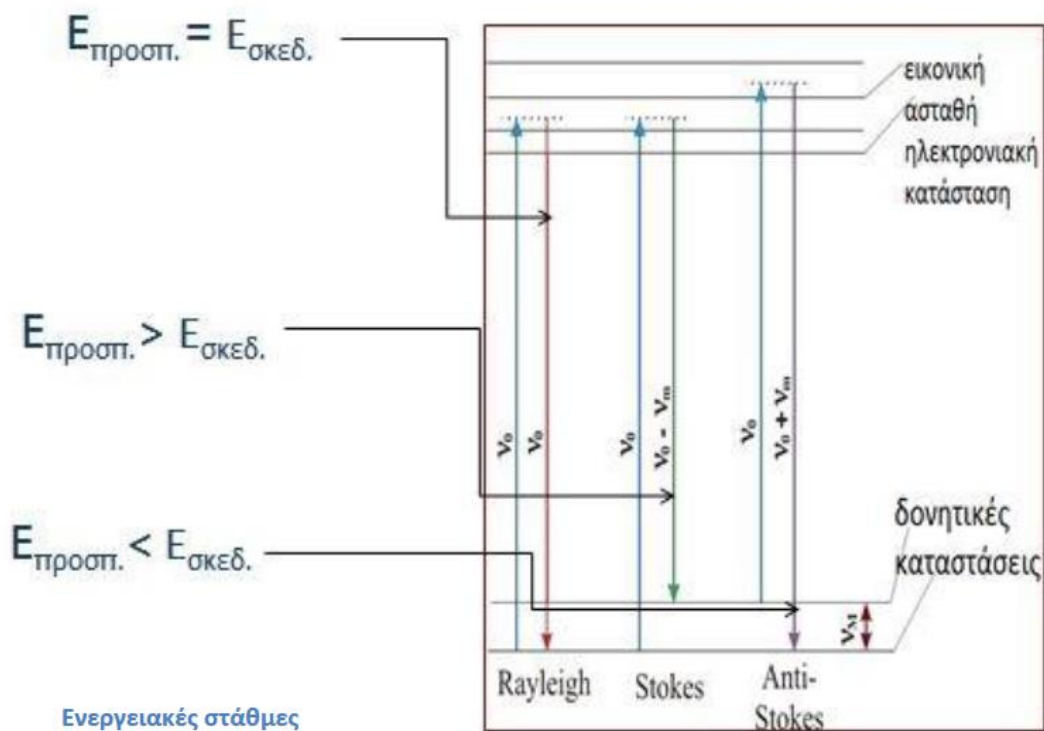
Για τη διεξαγωγή της μέτρησης, τα υμένια τοποθετούνται στο δειγματοφορέα με τη βοήθεια κολλητικής ταινίας έτσι ώστε να είναι εντελώς οριζόντια η επιφάνειά τους. Με την τοποθέτηση του δείγματος στην διάταξη, αρχίζει η λήψη του ακτινοδιαγράμματος. Στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X που παραλαμβάνεται, η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την περιθλώμενη ένταση των κορυφών σε μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τετμημένη τη γωνία 2θ .

3.2 Φασματοσκοπία Raman

3.2.1 Περιγραφή μεθόδου

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος που ερευνά την ανελαστική σκέδαση του ορατού φωτός, η οποία προκαλείται από τα μόρια της ύλης. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως φαινόμενο Raman. Όταν ένα φωτόνιο ορατού φωτός, με ενέργεια αρκετά χαμηλή ώστε να διεγείρει ηλεκτρονιακή μετάπτωση, αλληλεπιδρά με ένα μόριο, δύναται να σκεδαστεί ανελαστικά είτε δίνοντας είτε παίρνοντας ενέργεια από αυτό. Φωτόνια που υπόκεινται σε ανελαστικό χάσιμο ενέργειας, δίνουν τη σκέδαση Stokes που συνδέεται με μετάπτωση του μορίου σε επίπεδο υψηλότερης ενέργειας. Αντίθετα, φωτόνια που κερδίζουν ενέργεια, δίνουν τη σκέδαση anti-Stokes που προέρχεται από μετάπτωση σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από αυτή που βρισκόταν πριν το μόριο. Στο Σχήμα 36 παρουσιάζεται

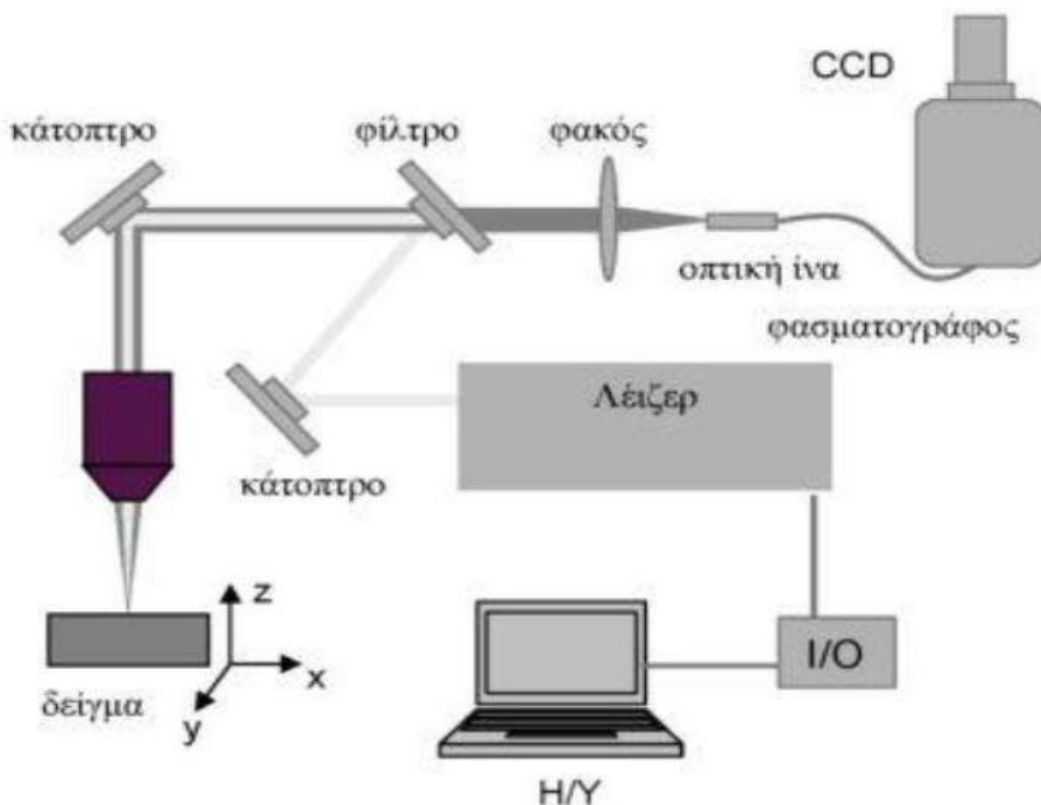
το ενεργειακό διάγραμμα αυτών των ειδών σκέδασης καθώς και της ελαστικής σκέδασης Rayleigh. [73]



Σχήμα 36. Ενεργειακά διαγράμματα για την κατανόηση της σκέδασης

Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δε διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Έτσι, είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκον συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.

Μια τυπική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις με την τεχνική Raman φαίνεται στο Σχήμα 37.



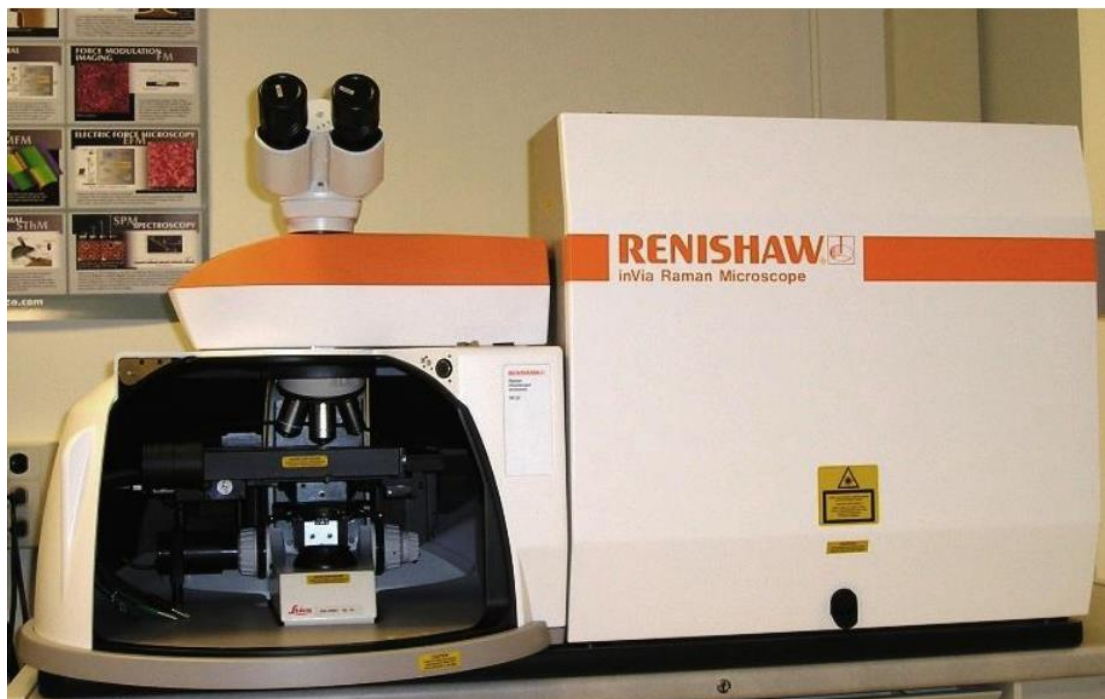
Σχήμα 37. Πειραματική διάταξη Raman.

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία: (i) Λείζερ, το οποίο ως επί το πλείστον είναι συνεχούς λειτουργίας. (ii) Οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (φακούς εστίασης). Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επίσης είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου φίλτρου (edge filter) πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο, το οποίο υποβάλλει την ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh στο μήκος κύματος του λέιζερ και επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση μόνο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman(Stokes), η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda > \lambda_{\text{LASER}}$. Αυτό το φίλτρο είναι απαραίτητο γιατί οι κορυφές Raman είναι δυνατόν να εμφανίζονται κοντά στη γραμμή του λέιζερ και να μην είναι δυνατόν να γίνουν διακριτές αν η γραμμή τις επικαλύπτει λόγω της έντασης της, δεδομένου ότι η σκέδαση Rayleigh είναι πολύ εντονότερη της σκέδασης Raman. (iii) Οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου. (iv) Απεικονιστικό φασματογράφο. (v) Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής. (vi) Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.

Σα τεχνική, δίνει τα πλεονεκτήματα της μελέτης μορίων τα οποία δεν εμφανίζουν μόνη ή παροδική διπολική ροπή, μορίων σε υδατικά διαλύματα και μελέτη δονητικών συχνοτήτων πολύ χαμηλής συχνότητας (περιοχή άπω- υπέρυθρο). [74]

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Για τον χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία micro-Raman χρησιμοποιήθηκε διάταξη που βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Το μικροσκόπιο είναι της εταιρείας Renishaw, και συγκεκριμένα το μοντέλο inVia (Σχήμα 38). Χρησιμοποιήθηκαν 2 πηγές διέγερσης, λέιζερ, αυτή του Ar^+ ($\lambda=514,5$ nm, 2,41 eV) και λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ($\lambda=785$ nm, 1,58 eV) με μέγιστη ισχύ 1W.



Σχήμα 38. Διάταξη micro-Raman.

Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 100x φακού με τελική ισχύ λέιζερ κάτω των 0,3 mW. Αυτό συμβαίνει με σκοπό να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων. Η ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτίνας παρουσιάστηκε σε 250mm εστιακό μήκος φασματομέτρου, με φράγμα περίθλασης 1800 γραμμές/mm και ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας CCD. Στα διαγράμματα που παραλαμβάνονται, ο άξονας x είναι η μετατόπιση κατά Raman και ο άξονας των y η ένταση των κορυφών.

3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου FTIR

3.3.1 Περιγραφή μεθόδου

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Γενικότερα, η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν διαθέτει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει τα είδη των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που συναντώνται στην υψηλότερης ενέργειας ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία. Η υπέρυθρη περιοχή εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα

μικροκύματα και περιλαμβάνει ακτινοβολίες, των οποίων οι κυματαριθμοί κυμαίνονται από $12.800-10\text{ cm}^{-1}$. Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη περιοχή είναι η περιοχή κυματαριθμών $4000-670\text{ cm}^{-1}$.

Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησής του. Κατά τη δόνηση ή περιστροφή ομοπυρηνικών διατομικών μορίων, όπως τα O_2 , N_2 , ή Cl_2 , δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Τέτοιου είδους μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Τα είδη δονήσεων που μπορεί να εμφανιστούν είναι έκτασης ή κάμψης (Σχήμα 39).

Δονήσεις έκτασης (stretching)



Δονήσεις κάμψης (bending)



Σχήμα 39. Είδη δονήσεων.

Το υπέρυθρο φάσμα αποτελείται από δύο κύρια μέρη: (α) την περιοχή συχνότητας των ομάδων που βρίσκεται περίπου στα $3600-1200\text{ cm}^{-1}$, όπου οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Αυτή η απλοποίηση αγνοεί το υπόλοιπο του μορίου. (β) την περιοχή αποτύπωσης που εκτείνεται από $1200-600\text{ cm}^{-1}$. Οι ζώνες απορρόφησης που υπάρχουν στην περιοχή αυτή σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Κάθε άτομο ασκεί μια αμοιβαία επίδραση στα άλλα (ζώνες συνδυασμών). Οι τελικές ζώνες ανήκουν αποκλειστικά σε ένα μόριο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χωρίς αμφιβολία ταυτοποίησή του. Τις συχνότητες οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων συνοψίζει ο Πίνακας 2.

Πίνακας 2. Σύντομος πίνακας συχνοτήτων οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων.

Δεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων, cm^{-1}	Ένταση
C-H	Αλκάνια	2850-2970	Ισχυρή
		1340-1470	Ισχυρή
C-H	Αλκένια $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ >C = C < \end{array} \right)$	3010-3095	Μέτρια
C-H	Αλκίνια (-C≡C-H)	675-995	Ισχυρή
C-H	Αρωματικοί δακτύλιοι	3300	Ισχυρή
O-H	Μονομερείς αλκοόλες, φαινόλες	3010-3100	Μέτρια
		690-900	Ισχυρή
		3590-3650	Κυμαινόμενη
		3200-3600	Κυμαινόμενη, μερικές φορές πλατιά
N-H	Αμίνες, αμίδια	3500-3650	Μέτρια
		2500-2700	Πλατιά
C=C	Αλκένια	1610-1680	Κυμαινόμενη
C=C	Αρωματικοί δακτύλιοι	1500-1600	Κυμαινόμενη
C≡C	Αλκίνια	2100-2260	Κυμαινόμενη
C-N	Αμίνες, αμίδια	1180-1360	Ισχυρή
C≡N	Νιτρίλια	2210-2280	Ισχυρή
C-O	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050-1300	Ισχυρή
C=O	Αλδεϋδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1690-1760	Ισχυρή
NO ₂	Νιτροενώσεις	1500-1570	Ισχυρή
		1300-1370	Ισχυρή

Η λειτουργία της συσκευής βασίζεται στο συμβολόμετρο Michelson, μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο και τις επανασυνθέτει αφού πρώτα διανύσουν ξεχωριστές διαδρομές διαφορετικού μήκους. Η διαμορφωμένη λόγω συμβολής υπέρυθη ακτινοβολία διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος και ανιχνεύεται. Το συμβολόγραμμα μετασχηματίζεται κατά Fourier με τη χρήση υπολογιστή σε ένα τυπικό φάσμα IR. Τα δείγματα μπορεί να είναι σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση.

Οι τεχνικές ανάκλασης της ακτινοβολίας διακρίνονται κυρίως σε κατοπτρική ανάκλαση (specular reflection), διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflection) και εξασθενημένη ολική ανάκλαση (attenuated total reflection, ATR). Η τελευταία, είναι αυτή που χρησιμοποιείται κατά κόρον εργαστηριακά. Στην ουσία, η οπτική ακτίνα υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός κρυστάλλου με υψηλό δείκτη διάθλασης (πχ ZnSe, σεληνιούχος ψευδάργυρος) και του δείγματος. Αυτό δίνει διαδοχή πολλών ολικών ανακλάσεων που εξασθενούν διαδοχικά με αποτέλεσμα τη συσσώρευση της απορρόφησης και, τελικά, τη λήψη ενός φασματογραφήματος μεγαλύτερης ακρίβειας. [75]

Η φασματοσκοπία υπερώθρου είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για την διερεύνηση της μοριακής δομής και ταυτοποίησης οργανικών ουσιών, με τεράστια εφαρμογή στην

Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία, στη Φαρμακογνωσία και στην ανάλυση φαρμάκων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κλπ. Κατά κανόνα ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του εξοπλισμού ενός σύγχρονου αναλυτικού εργαστηρίου λόγω των πολλαπλών δυνατοτήτων και εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου στην χημική ανάλυση. [76]

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 και αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο ανάλυσης. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναλήψεων που έχουν εκτελεστεί.

3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων υμενίων με FTIR έγινε με χρήση του οργάνου, που βρίσκεται στη Σχολή Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών ΕΜΠ, PerkinElmer Spectrum 100, U-ATR με κρύσταλλο ZnSe Ri 2,4 και ο αριθμός σαρώσεων που πραγματοποιήθηκαν για τη λήψη κάθε φάσματος ήταν 16 με resolution 4 cm^{-1} .

3.4 Φασματοσκοπία UV-Vis

3.4.1 Περιγραφή μεθόδου

Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους είναι μία μέθοδος φασματοσκοπίας που χρησιμοποιείται κυρίως σε ποσοτικές αναλύσεις στηριζόμενη στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Η απορρόφηση υπεριώδους (UV: 190-400 nm), ή ορατής ακτινοβολίας (visual 400-800 nm), προκαλεί μόνο ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους, κυρίως αυτών που βρίσκονται στα δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας σ , π και στα μη δεσμικά n τροχιακά που μεταβαίνουν σε μια αντιδεσμική κατάσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον κύριο κβαντικό αριθμό. Πρακτικά οι μετρήσεις περιορίζονται στο ορατό και εγγύς υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας (200- 400 nm) καθώς στο άπω υπεριώδες (100-190 nm) γίνεται απορρόφηση τόσο από τον αέρα όσο και από το υλικό κατασκευής της κυψελίδας (πχ χαλαζίας).

Η μέθοδος στηρίζεται στο νόμο του Beer-Lambert που δηλώνει πως η απορροφητικότητα ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης της απορροφητικής ουσίας. Αναλυτικότερη μορφή του νόμου είναι:

$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = \epsilon C L, \quad (\text{εξ. 3.1})$$

Όπου:

A : η απορροφητικότητα

T : η διαπερατότητα

I : η ένταση της ακτινοβολίας αφού διαπεράσει το δείγμα

I_0 : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας

L : η απόσταση που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο δείγμα (σταθερά για κάθε μέτρηση)

C : η συγκέντρωση της ουσίας

ϵ : σταθερά μοριακής απορροφητικότητας, θεμελιώδες μοριακή ιδιότητα του διαλύτη σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία. [77] [78] [70]

Η φασματοσκοπία Uv-Vis χρησιμοποιείται και για την εύρεση του ενεργειακού χάσματος ενός ημιαγωγού. Αυτό γίνεται με τη χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης επιτρέπουν τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Με τη χρήση του μοντέλου Kubelka – Munk, γίνεται δυνατή η εύρεση του ενεργειακού χάσματος. Από το μοντέλο υπολογίζεται ο συντελεστής ανάκλασης ενός υμενίου, το οποίο διασκορπίζει αλλά και απορροφά φως. Αποτελεί, κοινώς, ένα μοντέλο «διπλής ροής», καθώς λαμβάνει υπόψη του μονάχα το φως που διαχέεται υπολογίζοντας τον συντελεστή σκέδασης όπως και τον συντελεστή απορρόφησης του υλικού. [79] [80] Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης μετατρέπεται σε ένα ισοδύναμο φάσμα απορρόφησης, A_{eq} , που είναι ανάλογο στο $F(R_{\infty}) \cdot (h\nu)$. Ο όρος $F(R_{\infty})$ είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk και ισούται με:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / (2 R_{\infty}), \quad (\text{εξ. 3.2})$$

Όπου:

R_{∞} : η μετρούμενη διάχυτη ανάκλαση

$h\nu$: είναι η ενέργεια φωτονίου σε eV

Συνήθως, για τη βαθμονόμηση της έντασης η μέτρηση γίνεται αναφορικά με ένα πρότυπο ανάκλασης. Από τον λόγο σήματος ανάμεσα σε ένα άκρως ανακλώμενο πρότυπο και το εν λόγω δείγμα, προκύπτει η μετρούμενη ανάκλαση που ισούται με [81] [82]

$$R_{\infty} = R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} \quad (\text{εξ. 3.3})$$

3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Το ενεργειακό χάσμα των παραγόμενων υμενίων μελετήθηκε με το φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010 (Σχήμα 40), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης 50 mm, το οποίο επιτρέπει μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας, στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Οι λάμπες του συγκεκριμένου φασματομέτρου είναι Βολφραμίου-Δευτερίου.



Σχήμα 40. Φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010.

Μετά τη λήψη των δεδομένων, αυτά μετατράπηκαν σε μονάδες απορρόφησης Kubelka–Munk. Ο προσδιορισμός της τιμής του ενεργειακού χάσματος εξάγεται από το φάσμα απορρόφησης στο σημείο έναρξης της απορρόφησης στην πλευρά χαμηλής ενέργειας. Η τιμή έναρξης είναι το σημείο τομής των προεκτάσεων των δύο ευθύγραμμων τμημάτων του φάσματος. Με γνωστό το μήκος κύματος (nm) στο σημείο αυτό μπορεί εύκολα να γίνει μετατροπή σε ενέργεια με χρήση της σχέσης του Planck:

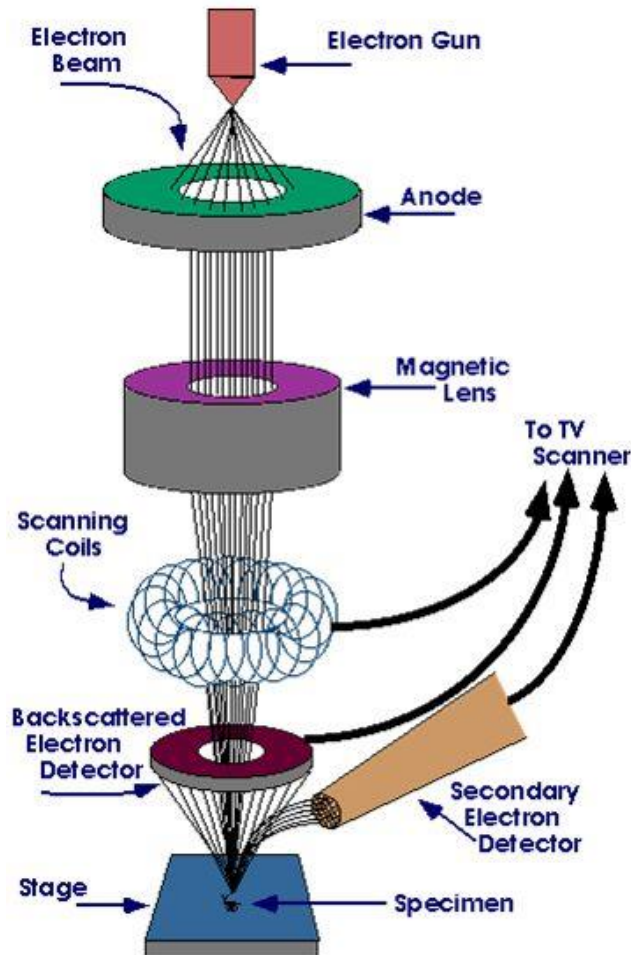
$$E \text{ (eV)} = 1239,84187 \text{ eV nm}/\lambda(\text{nm}) \quad (\text{εξ. 3.4})$$

3.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – EDX)

3.5.1 Περιγραφή μεθόδου

Το SEM είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που παράγει καλά εστιασμένες τρισδιάστατες εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Ένα σύγχρονο SEM έχει διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3 nm. Χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνουν την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 kV, για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων, αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτικών φακών, βομβαρδίζει το παρασκεύασμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία του. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή

εικόνας σ' ένα καθοδικό σωλήνα (CRT) όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του παρασκευάσματος. Ο τρόπος λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41. Πορεία δέσμης ηλεκτρονίων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Στο μικροσκόπιο σαρώσεως παρατηρούνται επιφάνειες φυσικές ή τεχνητές. Το υλικό πρέπει να είναι αγωγίμο, αλλιώς δέχεται μια επίστροψη αγωγίμου υλικού στην επιφάνειά του. Σε αυτόν τον τύπο μικροσκοπίου δεν χρειάζονται λεπτές τομές του δείγματος. Μπορεί να δεχτεί ξηρά και σταθερά δείγματα μεγέθους μέχρι ορισμένων cm.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παράγωγης δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού δυναμικού.

- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης- δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Πιο αναλυτικά για τις βασικές διατάξεις έχουμε:

- Πηγή ηλεκτρονίων:

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό 1-30 KV. Η άνοδος που είναι θετική, όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή της ενεργεία τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος. Αν το ρεύμα αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα ελαττώνεται.

- Σύστημα κενού

Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δυο αντλιών των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

- Σύστημα πληροφοριών

Περιλαμβάνει διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, αλλά και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση- παρουσίαση- καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ETD, ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου LFD, ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση GED, ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης SSED, για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου-πυριτίου με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά των ακτινών X και στοιχειακή ανάλυση (EDX). [70]

3.5.2 Πειραματική διαδικασία

Ο προσδιορισμός των μορφολογικών χαρακτηριστικών μέσω SEM πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SEM Quanta 200, της FEI και διαθέτει και το εξάρτημα στοιχειακής ανάλυσης EDX, νήμα βολ-

φραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων, ικανότητα μεγέθυνσης έως 100.000x και διακριτική ικανότητα 6nm.

Δεν απαιτήθηκε μεταλλογραφική προετοιμασία των δειγμάτων ή επιχρύσωση, καθώς τα υμένια αποτελούνται από ημιαγώγιμα υλικά. Αρχικά, εξασφαλίστηκε κενό στη διάταξη και έπειτα έγινε μελέτη της επιφάνειας των δειγμάτων σε διάφορες μεγεθύνσεις από 50x έως 8000x. Τέλος, έγινε στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot on analysis) της επιφάνειας των δειγμάτων.

Κεφάλαιο 4. Φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση

Στα προηγούμενα κεφάλαια αναπτύχθηκε η σημασία του TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, παρασκευάστηκαν υμένα με δομικό στοιχείο την ένωση τροποποιημένη ώστε να λειτουργεί στο ορατό φως και παρατέθηκαν οι μέθοδοι με τους οποίους τα παραγόμενα υμένα θα χαρακτηριστούν ως προς τις ιδιότητές τους. Σε αυτό το κεφάλαιο, γεννάται η ανάγκη για πρακτικό έλεγχο της δράσης των λεπτών φιλμ. Αυτό καθίσταται δυνατό δοκιμάζοντας τη φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση τους.

Για τον λόγο αυτό, στο παρόν κεφάλαιο επεξηγείται ο τρόπος με τον οποίο ελέγχονται οι ιδιότητες αυτές καθώς και οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν. Στην ουσία, γίνεται φανερό ότι ο άξονας γύρω από τον οποίο κινείται η εν λόγω διπλωματική εργασία είναι η παρασκευή νανουμενίων τιτανίας, ο χαρακτηρισμός τους και η απτή εφαρμογή τους.

4.1 Φωτοκαταλυτική ιδιότητα

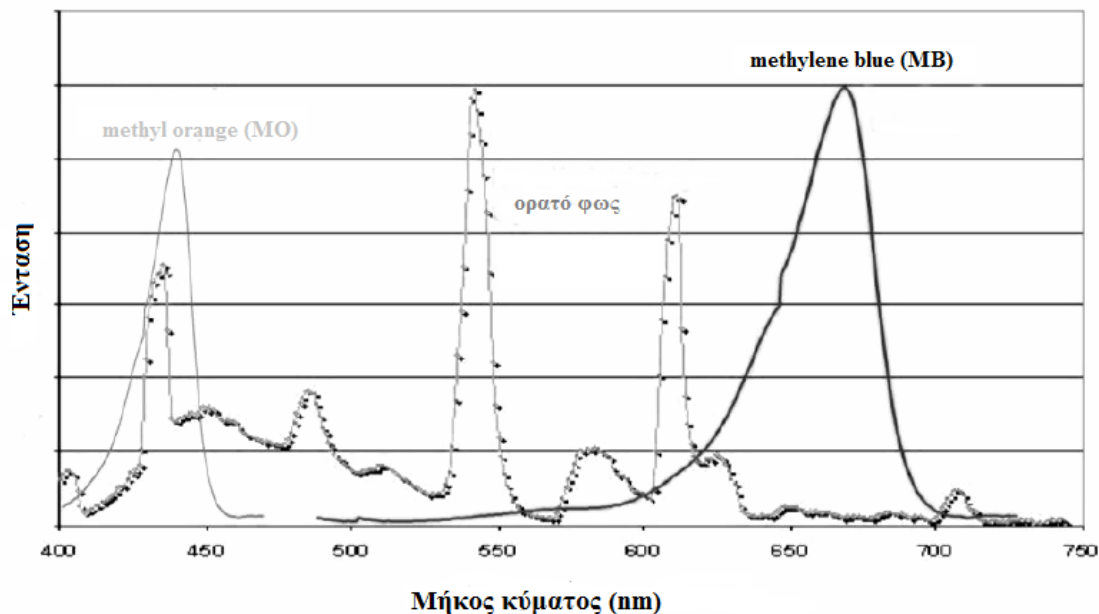
4.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Ο έλεγχος για τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγωγικού υλικού προϋποθέτει την επιλογή κατάλληλου ρύπου. Οι περισσότεροι ρύποι είναι οργανικές βαφές με πιο γνωστούς το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) και το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange).

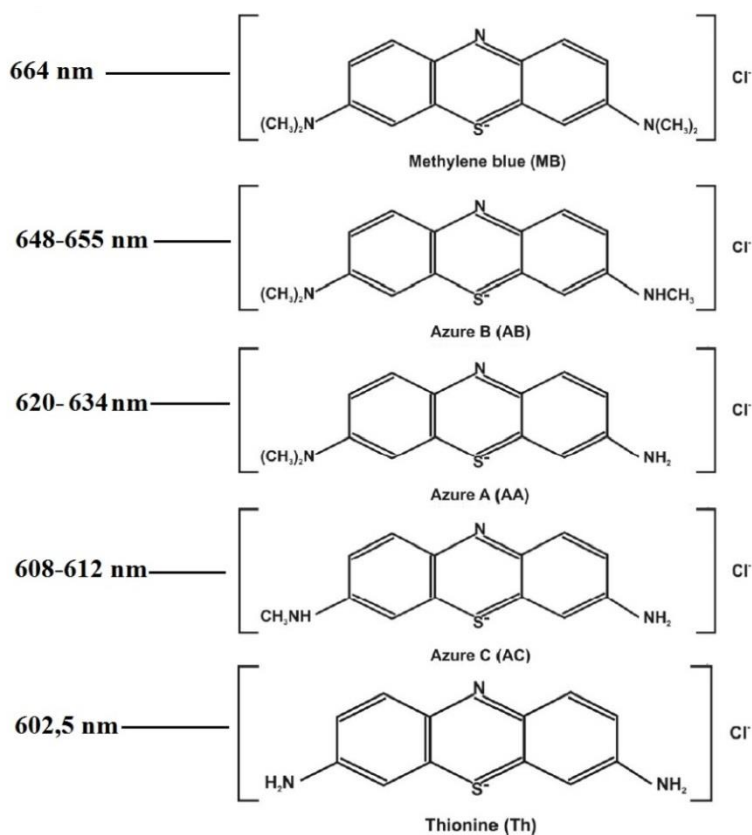
Οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες όπως τροφίμων, χαρτιού, χαλιών, λάστιχων, πλαστικών, καλλυντικών και υφασμάτων για τον χρωματισμό των προϊόντων τους. Η απόρριψη των χρωματισμένων λυμάτων από αυτές τις βιομηχανίες σε φυσικά ρέματα έχει προκαλέσει πολλά σημαντικά προβλήματα όπως αύξηση της τοξικότητας και της χημικής απαίτησης οξυγόνου (COD) των νερών, καθώς επίσης και τη μείωση της διείσδυσης του φωτός, η οποία έχει επίδραση σε φωτοσυνθετικά φαινόμενα. Επίσης, πολλές από αυτές τις βαφές είναι ιδιαίτερα καρκινογόνες ενώσεις. Έτσι, οι ημιαγωγιμοί φωτοκαταλύτες βοηθούν στην αποικοδόμησή τους και στη λύση του προβλήματος. [83] [84]

Η επιλογή του ρύπου επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για συγκεκριμένο καταλύτη. Εδώ, έγινε επιλογή του μπλε του μεθυλενίου για την πραγματοποίηση όλων των δοκιμών. Επιλέχθηκε για την παρούσα μελέτη λόγω της γνωστής ισχυρής προσρόφησής του επάνω σε στερεά. Επίσης, σε σχέση με το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου, δεν ταυτίζεται με καμία κορυφή του φάσματος ορατού φωτός και έτσι αποφεύγεται η ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (Σχήμα 42). Είναι μία κατιονική χρωστική με μοριακό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$. Κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία το MB μετατράπηκε και σε άλλες, δευτερεύουσες οργανικές ουσίες μέχρι να καταλήξει στην πλήρη μετατροπή του σε H_2O , CO_2 και άλλα ανόργανα είδη (Σχήμα 43). Οπτικά παρουσιάζεται αποχρωματισμός του διαλύματος του ρύπου, με ταυτόχρονη μετατόπιση της κορυφής της ζώνης απορρόφη-

σης. Οι μετατοπίσεις της ζώνης απορρόφησης οφείλονται στη Ν-απομεθυλίωση της διμεθυλαμινομάδας του MB. Ως εκ τούτου, ενώ τυπικά τα διαλύματα του ρύπου παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 668 και 609nm, αυτό μπορεί να αλλάξει, όπως στην παρούσα μελέτη που ο ρύπος απορροφά στα 663 nm. [85] [86]

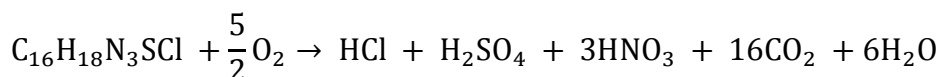


Σχήμα 42. Τα φάσματα των δύο οργανικών ρύπων σε σχέση με το ορατό φως.



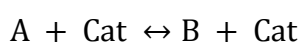
Σχήμα 43. Μήκη κύματος απορρόφησης του MB και των ενδιάμεσων ειδών του.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα για τη χημική του μετατροπή σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα έχει ως εξής:



- **Κινητική φωτοκαταλυτικής δράσης**

Για την περιγραφή της κινητικής κατά τη φωτοκατάλυση, υπάρχουν δύο επικρατέστερα μοντέλα, αυτά των Eley–Rideal και των Langmuir–Hinshelwood. Για να γίνει κατανοητή η πορεία των μοντέλων αυτών, πρέπει αρχικά να διασαφηνιστεί το τι συμβαίνει σε μια χημική αντίδραση. Σε μία χημική ισορροπία της μορφής $A \leftrightarrow B$ μπορεί να υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης ενός καταλυτικού υλικού. Οπότε, η αντίδραση παίρνει την ελαφρώς πιο σύνθετη μορφή:

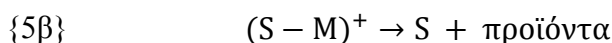
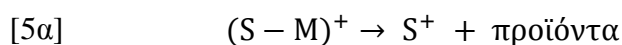
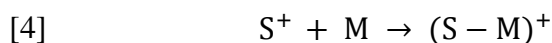
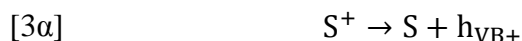
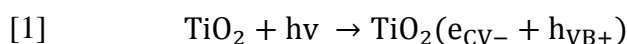


Η έννοια της προσθήκης του καταλυτικού υλικού είναι η αύξηση της ταχύτητας με την οποία αποκαθίσταται χημική και δυναμική ισορροπία στο σύστημα. Πρέπει να τονιστεί ότι ενώ ο καταλύτης συμμετέχει στην αντίδραση προσφέροντας τα ενεργά κέντρα του, μετά το πέρας αυτής παραμένει ποιοτικά και ποσοτικά αμετάβλητος. Συγκεκριμένα για τους φωτοκαταλύτες, ισχύει η αύξηση της ταχύτητας αλλά με τη βοήθεια του φωτός, φαινόμενο που περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



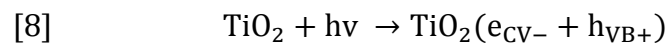
Όπως αναφέρθηκε, ο μηχανισμός της φωτοκαταλυόμενης αυτής χημικής αντίδρασης περιγράφεται με επιτυχία από δύο μοντέλα. [87] [88]

Στο μοντέλο των Eley-Rideal λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά δεν προϋποθέτεται φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.



Το πρώτο στάδιο περιγράφει την απορρόφηση φωτός από τον φωτοκαταλύτη και οδηγεί στη δημιουργία φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV-} και h_{VB+} . Το επόμενο στάδιο πως αυτοί οι φορείς φορτίων δεσμεύονται από δυνητικά επιφανειακά κέντρα S ώστε να δημιουργηθούν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη S^+ . Το στάδιο [3] αναφέρεται στον επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Αυτή η αποδιέγερση μπορεί να λάβει χώρα γίνεται είτε θερμικά, με το στάδιο [3α], είτε μέσω φωτεινής αλληλεπίδρασης (στάδιο [3β]). Τέλος, εμφανίζεται η αλληλεπίδραση των ενεργών κέντρων με μόρια-στόχους (M), δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο $(S-M)^+$, που στη συνέχεια αποικοδομείται ελευθερώνοντας το ενεργό S^+ ή δυνητικά ενεργό κέντρο S του φωτοκαταλύτη. [89] [90]

Το μοντέλο των Langmuir–Hinshelwood, από την άλλη, λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά προϋποθέτει τη φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.



Στα στάδια [6] και [7] περιγράφεται η προσρόφηση και εκρόφηση ενός ρύπου M στο ενεργό επιφανειακό κέντρο S του φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται η προσροφημένη μορφή M_{ads} . Οι διεργασίες αυτές ακολουθούν ισορροπία Langmuir με σταθερά $K_L = k_6/k_7$, όπου k_6 και k_7 οι σταθερές ταχύτητας χημικών αντιδράσεων 6 και 7, αντίστοιχα. Έπειτα, περιγράφεται η διέγερση του φωτοκαταλύτη προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV-} και h_{VB+} . Ακολουθεί η παγίδευση ενός φορέα φορτίου που οδηγεί στη δημιουργία μίας δραστηκής ελεύθερης ρίζας, η απόσβεση της οποίας γίνεται μέσω της αντίδρασης με τον αντίθετο φορέα φορτίου (επανασύνδεση φωτοηλεκτρονίου–οπής). Το τελευταίο στάδιο αντιπροσωπεύει τη χημική αντίδραση, που αποδίδει τα προϊόντα οξείδωσης και επαναδημιουργεί τα επιφανειακά ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη. [91] [92] [93] [14]

Η κινητική περιγραφή της επιφανειακής συγκέντρωσης των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων e_{CV-} και h_{VB+} παρουσιάζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$[h_{VB+}] = a_h \cdot \rho \cdot \tau_h$$

$$[e_{CV-}] = a_e \cdot \rho \cdot \tau_e$$

Όπου:

a_h και a_e : οι συντελεστές απορρόφησης φωτονίων του ημιαγωγού προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων h_{VB+} και e_{CV-} , αντίστοιχα

ρ : η φωτεινή ροή

τ_h και τ_e : οι μέσοι χρόνοι ζωής των h_{VB+} και e_{CV-} , αντίστοιχα.

Τα δύο μοντέλα διαφέρουν στο ότι το δεύτερο θεωρεί τον ημιαγωγό ως μέσο απορρόφησης φωτός αλλά και ως μέσο προσρόφησης των μορίων-στόχων, με αποτέλεσμα να 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. Για τον λόγο αυτό, αποτελεί το μοντέλο κινητικής που υιοθετείται και στην εν λόγω διπλωματική εργασία. Παρουσία τιτανίας, η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου σε υδατικά διαλύματα θεωρητικά δε μειώνεται στο σκοτάδι και ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης.

Η αναλυτική έκφραση του μοντέλου των Langmuir – Hinshelwood προβλέπει ότι η ταχύτητα της χημικής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παρουσία του ημιαγωγού TiO_2 (υμενίου ή εναιωρήματος) δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_L C}{K_L C + \sum K_i C_i + 1} \quad (\text{εξ. 4.1})$$

Όπου:

k : η σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου

K_L : η σταθερά προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού

K_i : η σταθερά προσρόφησης οποιουδήποτε ανταγωνιστικού μορίου ή διαλύτη στην επιφάνεια του ημιαγωγού

C : η συγκέντρωση του ρύπου

C_i : η συγκέντρωση του ανταγωνιστικού μορίου.

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την εκτεταμένη 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 $\sum K_i C_i$ θεωρείται αμελητέα σε σχέση με τη μονάδα, οπότε:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_L C}{K_L C + 1} \quad (\text{εξ. 4.2})$$

ή ισοδύναμα:

$$\frac{1}{\frac{dC}{dt}} = \frac{1}{kK_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{k} \quad (\text{εξ. 4.3})$$

Λόγω των επιπέδων ιδιαίτερα χαμηλής συγκέντρωσης του ρύπου και επιβεβαιώνοντας την κινητική ψευδοπρώτης τάξης που παρατηρείται κατά την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων στο διοξείδιο του τιτανίου, επέρχεται παραπάνω απλοποίηση. Η απλοποίηση βασίζεται στο γεγονός του αμελητέου του γινομένου $K_L C$ σε σχέση με τη μονάδα:

$$\frac{dC}{dt} = kK_L C = K \cdot C \quad (\text{εξ. 4.4})$$

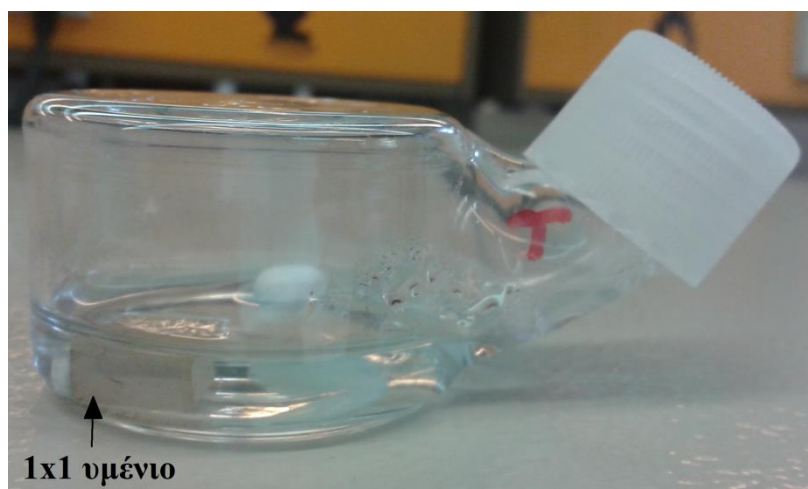
Όπου:

K : η φαινόμενη σταθερά ψευδοπρώτης τάξης

Η κινητική ανάλυση που περιεγράφηκε με λεπτομέρεια παραπάνω καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξαρτάται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση του ρύπου. Το μοντέλο των Langmuir – Hinshelwood ικανοποιεί σε μεγάλο βαθμό τις παρατηρούμενες μεταβολές και προβλέπει την τάξη της αντίδρασης. [14]

4.1.2 Πειραματική διαδικασία

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά υάλινα δοχεία/κυψελίδες. Για τα 1x1 υμένια, οι κυψελίδες αυτές είχαν στρογγυλή βάση με εσωτερική διάμετρο 4 cm και όγκο 30 ml και σωληνωτή λαβή όπου βρίσκεται και το άνοιγμα. Η ειδική αυτή κυψελίδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 44. Οι κυψελίδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερη από τα 320 nm, καθώς είναι κατασκευασμένες από γυαλί τύπου Pyrex.



Σχήμα 44. Κυψελίδα για τα 1x1 υμένια.

Για τα 1x3 υμένια χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες με διάμετρο 4 cm και όγκο 31,4 ml. Για την απορρόφηση ακτινοβολίας ισχύουν τα ίδια. Το άνοιγμα, όμως, της κυψελίδας αυτή τη φορά βρίσκεται στο επάνω μέρος. Οι κυψελίδες παρουσιάζονται στο Σχήμα 45).



Σχήμα 45. Κυβελίδες για τα 1x3 υμένια.

Και στις δύο περιπτώσεις, υδατικά διαλύματα του μπλε του μεθυλενίου των 5 ml φωτοκαταλύθηκαν παρουσία των υμενίων υπό συνεχή ανάδευση, σε ακτινοβολία ορατού φωτός και μαλακού UV. Το χρονικό διάστημα φωτοκατάλυσης για τα 1x1 υμένια ήταν 300 min και είναι αυτή που πραγματοποιήθηκε σε πρώτη δοκιμή. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, έγινε παράλληλος έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υμενίων και στο σκοτάδι. Η απορρόφηση του ρύπου μετριόταν ελέγχοντας παράλληλα και τη μετακίνηση του μέγιστου της καμπύλης απορρόφησης. Επειδή όμως δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αποκλίσεις από το μήκος κύματος των 663 nm, έγινε επανάληψη πειράματος αυτή τη φορά στα 3x3 υμένια, σε φως και για 120 min. Επίσης, έγιναν δύο επαναληπτικοί κύκλοι πειραμάτων για τη μελέτη σταθερότητας και ιδιότητας επαναχρησιμοποίησης των υμενίων.

Η όλη πειραματική διαδικασία αρχίζει με την οξυγόνωση του ρύπου με υπερκαθαρό αέριο O_2 για 1 h στο σκοτάδι. Έπειτα, τα υμένια τοποθετούνται στις κυβελίδες και σε αυτές προσθέτονται 5 ml του ρύπου. Το προς μελέτη σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο με ανακλαστικά τοιχώματα από πυρέξ ($\lambda_{\text{cutoff}} = 320 \text{ nm}$), εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες ορατού φωτός (Osram 15W/865, LUMINUX Cool daylight, 900 lm, 19 kWh/1000h) ή μαλακού UV φωτός (PHILIPS 15w/54 + 15w/865, 368 nm, 830 lm), που παρουσιάζεται στο Σχήμα 46. Για τα φωτοκαταλυτικά τεστ των 300 min, έγινε λήψη δείγματος ανά 20 λεπτά, με σκοπό την μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου μετρούταν μέσω παρακολούθησης της απορρόφησης του στο μέγιστο μήκος κύματος λ_{max} με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Hitachi U-2001 (Σχήμα 47). Ο λόγος της μετρούμενης κάθε φορά απορρόφησης A προς την αρχική απορρόφηση A_{initial} αντιστοιχεί στον λόγο συγκεντρώσεων του ρύπου C/C_0 .



Σχήμα 46. Ειδικός χώρος για φωτοκατάλυση.

Για τα φωτοκαταλυτικά τεστ των 120 min, έγινε πάλι λήψη δείγματος του ρύπου για τον ίδιο λόγο, ανά 10 λεπτά μέχρι τη μισή ώρα και ανά 30 για το υπόλοιπο [94]. Οι κυβέτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της απορρόφησης ήταν χαλαζία και έγινε χρήση της ίδιας κυβέτας μετά από καθαρισμό για την εξασφάλιση κοινού σφάλματος στις μετρήσεις.



Σχήμα 47. Φασματόμετρο Uv-Vis Hitachi U-2001.

4.2 Αντιμικροβιακή ιδιότητα

4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι μικροοργανισμοί απαντώνται στη φύση κατά κύριο λόγο με τη μορφή βιοϋμενίου. Το βιοϋμένιο αποτελείται από μια κοινότητα βακτηριακών κυττάρων, τα οποία προσκολλώνται πάνω σε μια επιφάνεια, βιοτική ή αβιοτική, και περικλείονται από μια μήτρα από εξωκυτταρικά βιοπολυμερή που παράγονται από τους ίδιους τους μικροοργανισμούς. Η μήτρα αυτή περιέχει κυρίως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, φωσφολιπίδια και νουκλεϊκά οξέα.

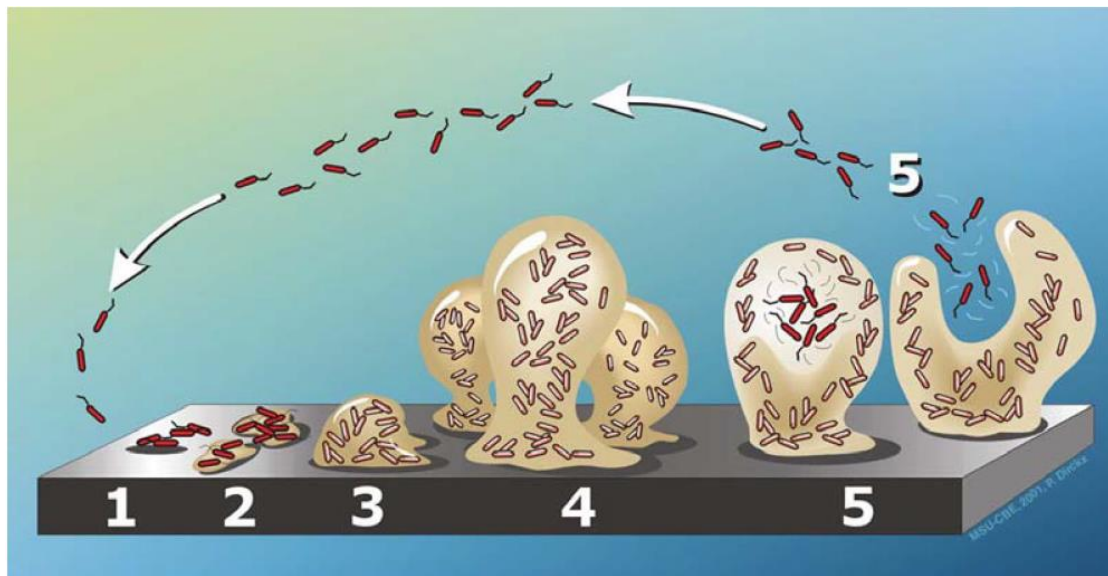
Το βιοφίλμ μπορεί να αποτελείται από ένα ή διαφορετικά είδη βακτηρίων που να σχηματίζουν ένα απλό στρώμα ή ένα τρισδιάστατο πλέγμα, τη μήτρα. Η δημιουργία του παρέχει στους οργανισμούς προστασία από εξωτερικούς δυσμενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η τοξικότητα των μετάλλων, οι αλλαγές στο pH, η αφυδάτωση, οι αντιμικροβιακοί παράγοντες, τα απολυμαντικά κ.ά. Αυτό καθιστά το βιοϋμένιο σημαντικό για μελέτη στον τομέα των τροφίμων, του περιβάλλοντος, της δημόσιας υγείας και της ιατρικής. [95] [96] [97] [98]

Το γένος *Salmonella* (Σχήμα 48) έχει γνωρίσει ευρεία επιστημονική μελέτη για τον σχηματισμό των βιοϋμενίων. Είναι ένα βακτήριο που μπορεί να βρεθεί εύκολα, καθώς υπάρχει στο εντερικό σύστημα των ζώων και του ανθρώπου, στα κόπρανα, στα ούρα και στις ζωοτροφές. Στο ανθρώπινο σώμα, συνδέεται με τη δημιουργία τροφογενών λοιμώξεων. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά στελέχη με διαφορετικές κλινικές ονομασίες. Τα περισσότερα παρουσιάζουν ανάπτυξη σε θερμοκρασίες 5 – 47 °C με βέλτιστη τιμή τους στους 35 – 37 °C. Οι σαλμονέλες είναι θερμοευαίσθητες και καταστρέφονται εύκολα από τις θερμοκρασίες παστερίωσης (70 °C και άνω). Απαιτούν υψηλή δραστηριότητα νερού (a_w) μεταξύ 0,99 και 0,94 (καθαρό νερό, $a_w = 1$) αλλά μπορούν να επιβιώσουν και σε $a_w < 0,2$, όπως στα ξηρά τρόφιμα. Η βέλτιστη ανάπτυξή τους πραγματοποιείται σε ουδέτερο pH. [99] [100]



Σχήμα 48. Αποικίες *Salmonella* σε υπόστρωμα XLD και μικρογραφία αναπαράστασης του βακτηρίου.

Η διαδικασία ανάπτυξης του βιοϋμενίου ακολουθεί το μοντέλο των Van Houdt and Michiels (2005), το οποίο αποτελείται από πέντε επιμέρους στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει μια αρχική αντιστρεπτή προσκόλληση των πλαγκτονικών κυττάρων των βακτηρίων που προσεγγίζουν τη στερεή επιφάνεια μέσω ρεύματος ρευστού ή κινητικότητας των βακτηρίων, και τα οποία έχουν ξεπεράσει τις αποθητικές δυνάμεις μεταξύ των κυττάρων και της επιφάνειας. Στο δεύτερο γίνεται η μετάβαση της αντιστρεπτής προσκόλλησης σε μη αντιστρεπτή, με την παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών από τα βακτήρια ή από τις ειδικές συγκολλητικές δομές τους. Στο τρίτο στάδιο πραγματοποιείται μια πρόωρη ανάπτυξη της αρχιτεκτονικής δομής του βιοϋμενίου ενώ στο τέταρτο γίνεται η ανάπτυξη των μικροαποικιών στο εσωτερικό του ώριμου βιοϋμενίου. Σε αυτό το στάδιο δημιουργούνται κανάλια νερού και πόροι. Τέλος, γίνεται η διασπορά των κυττάρων πάλι στο περιβάλλον, όπου επιστρέφουν στην πλαγκτονική τους μορφή. Όλα τα παραπάνω απεικονίζονται στο Σχήμα 49. [98] [95]



Σχήμα 49. Στάδια ανάπτυξης του βιοϋμενίου.

Τα στελέχη της Σαλμονέλας ειδικά, έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν βιοϋμενίο σε διάφορες επιφάνειες όπως γυαλιά, κεραμικά, μέταλλα ή και το ανθρώπινο δέρμα. Αυτό σημαίνει ότι για λόγους υγείας και υγιεινής απαιτείται η εύρεση ενός μηχανισμού καταστροφής των βιοφιλμ που σχηματίζουν. Ένας από αυτούς είναι η φωτοαντιμικροβιακή δράση του TiO_2 , αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Υπάρχουν πολλές υποθέσεις για να εξηγήσουν τη διαφορετική επίδραση του φωτοκαταλύτη TiO_2 σε διάφορους μικροοργανισμούς. Τα βακτήρια μπορεί να διαθέτουν ένα μηχανισμό αυτοάμυνας για την προστασία του κυττάρου από το οξειδωτικό στρες (π.χ. τα οξειδωτικά είδη που παράγονται από την τιτάνια), ο οποίος μπορεί να περιλαμβάνει ένζυμα όπως η καταλάση και η υπεροξειδική δισμουτάση. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έχουν επισημάνει ότι οι ιδιότητες του κυτταρικού τοιχώματος (η δομή και το πάχος του), παρά την παραγωγή των αντιοξειδωτικών ενζύμων φαίνεται να έχουν περισσότερη επιρροή στις ικανότητες των βακτηρίων για επιβίωση παρουσία του τιτανίου. Στην πραγματικότητα, η ευαισθησία των διαφόρων μικροβιακών ειδών μπορεί να διαταχθεί ως εξής: Gram-αρνητικά βακτήρια (πχ

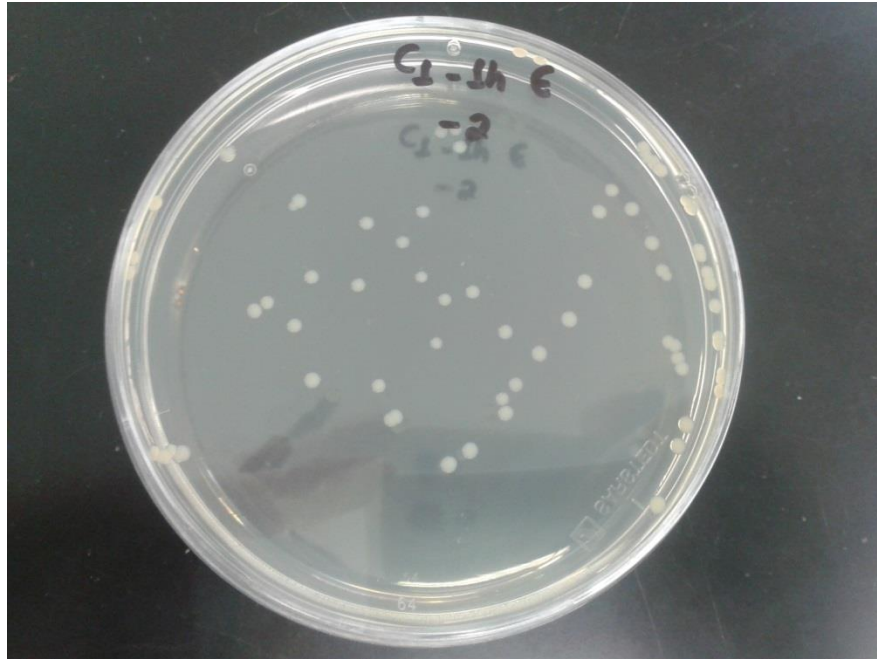
Escherichia coli) > Gram-θετικά βακτήρια (πχ *Lactobacillus acidophilus*) > ζυμομύκητες (πχ *Saccharomyces Cerevisiae*). Τα Gram-αρνητικά βακτήρια έχουν λεπτά κυτταρικά τοιχώματα, τα Gram-θετικά βακτήρια έχουν πυκνότερα κυτταρικά τοιχώματα και οι ζυμομύκητες έχουν ένα παχύ ευκαρυωτικό κυτταρικό τοίχωμα. Αυτή η διαφοροποίηση, βέβαια, δεν συναντάται σε όλες τις μελέτες. Αυτά τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να σχετίζονται με τη χρήση διαφορετικών πειραματικών παραμέτρων, όπως το είδος της ακτινοβολίας (π.χ. υπεριώδες φως, ηλιακό UV ή ορατό φως) ή το ντόπινγκ του TiO₂ με διάφορες ουσίες. [101]

Άλλες μελέτες, πάλι, υποστηρίζουν ότι κατά την έκθεση ενός βακτηρίου σε νανοσωματίδια TiO₂, παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην ανάπτυξη του βιοφίλμ και στην έκκριση των εξωκυτταρικών πολυμερών, ενώ ελάχιστες αλλαγές παρατηρούνται στη βιωσιμότητα των βακτηρίων. Αυτές οι αλλαγές δεν είναι αποτέλεσμα οξειδωτικού στρες, αλλά η αλλοιωμένη γονιδιακή έκφραση που προκαλείται λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων. Αυτό επηρεάζει τα τελικά σημεία που μετρήθηκαν σε δοκιμές βακτηριακής λειτουργία (δηλαδή, η ανάπτυξη του βιοφίλμ και η έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών). Στην ουσία, τα νανοσωματίδια δεν είναι θανατηφόρο για τους μικροοργανισμούς, αλλά προκαλούν μικρές αλλαγές στη βακτηριακή τους λειτουργία. Η φωτοκαταλυτική φύση των νανοσωματιδίων TiO₂ σημαίνει ότι η έκθεση σε υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία επιδεινώνει αυτές τις αλλαγές στη λειτουργία ή, ακόμη, μπορεί να κάνει τα νανοσωματίδια θανατηφόρα. [102]

4.2.2 Πειραματική διαδικασία

Ο έλεγχος της αντιβακτηριακής δράσης των παραγόμενων υμενίων έγινε στη Σχολή Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Αρχικά, έγινε αποστείρωση των υμενίων στους 121 °C για 15 min. Το ίδιο συνέβη και σε όλα τα υπόλοιπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, όπως Ringer² (Sigma-Aldrich, g/l: χλωριούχο ασβέστιο 0,12, χλωριούχο κάλιο 0,105, όξινο ανθρακικό νάτριο 0,05, χλωριούχο νάτριο 2,25) και TSA/TSB άγαρ. Ο ζωμός Τρυπτόνης-Σόγιας ή TSB (Sigma-Aldrich, Tryptone Soy Broth, g/l: τρυπτόνη 17, πεπτόνη σόγιας 3, δεξτρόζη 2,5, χλωριούχο νάτριο 5, φωσφορικό κάλιο 2,5) αποτελεί το θρεπτικό μέσο που θα χρησιμοποιηθεί για την υποστήριξη της ανάπτυξης του βιοϋμενίου. Βρίσκεται σε μορφή σκόνης και για τη δημιουργία του 15 gr τοποθετούνται σε 500 ml νερό. Το TSA (Sigma-Aldrich, Tryptic Soy Agar, g/l: άγαρ 15, καζεΐνοπεπτόνη (παγκρεατική) 15, χλωριούχο νάτριο 5, πεπτόνη σόγιας 5) αποτελεί στην ουσία και αυτό θρεπτικό υλικό το οποίο όταν θερμαίνεται βρίσκεται σε υγρή μορφή ενώ σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή τζελ. Επιστρώνεται σε τρυβλία (μέσα σε Laminar-προσεκτικά κλειστό πάγκο σχεδιασμένο για να αποτρέπει τη μόλυνση βιολογικών δειγμάτων ή οποιουδήποτε ευαίσθητου υλικού) με σκοπό τη μελέτη των αποικιών *Salmonella* που θα αναπτυχθούν. Αρχικά, βρίσκεται σε μορφή σκόνης, τοποθετώντας, όμως, 40 gr αυτού σε 1000 ml νερό προκύπτει το επιθυμητό υλικό. Το διάλυμα Ringer παρασκευάζεται τοποθετώντας 1 ταμπλέτα σε 500 ml νερό.

² Διάλυμα αρκετών αλάτων που διαλύονται σε νερό με σκοπό τη δημιουργία ενός ισοτονικού διαλύματος κοντά στα σωματικά υγρά ενός ζώου.



Σχήμα 50. Καταμέτρηση αποικιών Σαλμονέλας.

Κατά την 1^η ημέρα του πειράματος γίνεται η 1^η ανανέωση της μικτής καλλιέργειας που αποτελείται από 3 στελέχη *Salmonella Typhimurium* (137-κλινικό στέλεχος ανθεκτικό σε αντιβιοτικά, 193-προέλευση βόιο έντερο, 415-προέλευση βόιο έντερο αλλά σε μετάλλαξη). Η καλλιέργεια δημιουργείται ως εξής: 10 μl λαμβάνονται από αποθηκευμένα στελέχη στους -80 °C και τοποθετούνται σε 10 ml TSB. Αυτά, επωάζονται στους 37 °C για 24 h και 10 μl τους προστίθενται σε 10 ml TSB φρέσκο, όπου επωάζονται πάλι στην ίδια θερμοκρασία για 16 h. Έπειτα τοποθετούνται σε falcon σωληνάκια, φυγοκεντρίζονται (5000 rpm, 10 min), ξεπλένονται και τοποθετούνται σε Ringer. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο ακόμη φορές. Για την απομάκρυνση των στελεχών από τον πάτο του falcon, γίνεται χρήση vortex για ανάδευση. Τα 3 διαφορετικά στελέχη που προκύπτουν ενώνονται και τοποθετούνται 0,5 ml σε κάθε υμένιο το οποίο ήδη περιέχει 4,5 ml Ringer. Αυτό γίνεται την 3^η μέρα του πειράματος και σηματοδοτεί τον σχηματισμό των βιοϋμενίων. Τα υμένια με τα στελέχη Σαλμονέλας επωάζονται στους 15 °C για 3 h (για προσκόλληση βακτηρίων στα κουπόνια). Το εμβόλιο με τα στελέχη Σαλμονέλας τοποθετείται σε τρυβλίο με άγαρ ώστε να γίνει δυνατή η εκτίμηση του πληθυσμού των βακτηρίων και των αραιώσεων που θα γίνουν. Μετά την τρίωρη επώαση, γίνεται αφαίρεση των κουπονιών από το Ringer, ξεπλένονται με 5 ml Ringer σε κάθε πλευρά και ακολουθεί προσθήκη τους σε 5ml TSB Τα υμένια αφήνονται να επωαστούν για 6 ημέρες στους 16 °C (για τον σχηματισμό των βιοϋμενίων). Γίνεται αλλαγή του θρεπτικού υλικού ανά 48 h.

Την 9^η ημέρα λαμβάνει χώρα το κύριο φωτοκαταλυτικό πείραμα. Αναλυτικά, πραγματοποιείται αφαίρεση των υμενίων από το TSB και τοποθέτησή τους σε αποστειρωμένα τρυβλία. Οι χρονικές στιγμές λήψης δείγματος είναι 4: 0h, 1h, 6h, 24h (αντίστοιχα ο μισός χρόνος ανά επιφάνεια κουπονιού, αφού αυτά γυρίζονται για να ακτινοβοληθεί όλο το κουπόνι). Τα υμένια τοποθετούνται τόσο μέσα στην ειδική κατασκευή για φωτοκατάλυση,

όσο και στο σκοτάδι. Τα διαφορετικά είδη δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζει ο Πίνακας 3.

Πίνακας 3. Διαφορετικά δείγματα προς έλεγχο μικροβιακού φορτίου.

Όνομασία	Ωρα ακτινοβολήσης	Χημικός τροποποιητής	Θέση
U0	Καθόλου	Ουρία	-
T0	Καθόλου	Θειουρία	-
S0	Καθόλου	Πυρίτιο	-
C0	Καθόλου	Κενό	-
U1Φ	1 ώρα (30 + 30 min)	Ουρία	Φώς
U1E	1 ώρα (30 + 30 min)	Ουρία	Σκοτάδι
T1Φ	1 ώρα (30 + 30 min)	Θειουρία	Φώς
T1E	1 ώρα (30 + 30 min)	Θειουρία	Σκοτάδι
S1Φ	1 ώρα (30 + 30 min)	Πυρίτιο	Φώς
S1E	1 ώρα (30 + 30 min)	Πυρίτιο	Σκοτάδι
C1Φ	1 ώρα (30 + 30 min)	Κενό	Φώς
C1E	1 ώρα (30 + 30 min)	Κενό	Σκοτάδι
U6Φ	6 ώρες (3 +3 h)	Ουρία	Φώς
U6E	6 ώρες (3 +3 h)	Ουρία	Σκοτάδι
T6Φ	6 ώρες (3 +3 h)	Θειουρία	Φώς
T6E	6 ώρες (3 +3 h)	Θειουρία	Σκοτάδι
S6Φ	6 ώρες (3 +3 h)	Πυρίτιο	Φώς
S6E	6 ώρες (3 +3 h)	Πυρίτιο	Σκοτάδι
C6Φ	6 ώρες (3 +3 h)	Κενό	Φώς
C6E	6 ώρες (3 +3 h)	Κενό	Σκοτάδι
U24Φ	24 ώρες (12 +12 h)	Ουρία	Φώς
U24E	24 ώρες (12 +12 h)	Ουρία	Σκοτάδι
T24Φ	24 ώρες (12 +12 h)	Θειουρία	Φώς
T24E	24 ώρες (12 +12 h)	Θειουρία	Σκοτάδι
S24Φ	24 ώρες (12 +12 h)	Πυρίτιο	Φώς
S24E	24 ώρες (12 +12 h)	Πυρίτιο	Σκοτάδι
C24Φ	24 ώρες (12 +12 h)	Κενό	Φώς
C24E	24 ώρες (12 +12 h)	Κενό	Σκοτάδι

Μετά από κάθε ακτινοβολήση τα κουπόνια ξεπλένονται με 5 ml Ringer's solution σε κάθε πλευρά και τοποθετούνται σε falcon με 6 ml Ringer και 10 beads για υποβοήθηση

της ανάδευσης. Ακολουθεί ανάδευση με vortex για 2 min. Γίνονται οι απαραίτητες διαδοχικές αραιώσεις και τέλος, η επίστρωση 100 μl στα τρυβλία με TSA. Τη 10-11^η μέρα γίνεται καταμέτρηση των αποικιών στα τρυβλία..

Για κάθε περίπτωση μελετήθηκαν 3 διαφορετικά υμένα ίδιας σύνθεσης, για λόγους μελέτης της στατιστικής επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων. Τα υμένα που τοποθετήθηκαν στο σκοτάδι, φυλάχθηκαν σε ψυγείο θερμοκρασίας δωματίου σε χώρο χωρίς φωτισμό. Ακόμη, η ειδική κατασκευή για φωτοκατάλυση διαθέτε LED φωτισμό ορατής ακτινοβολίας ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη θερμοκρασίας τέτοια ώστε να λειτουργεί ανταγωνιστικά για τα βιοϋμένα.

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

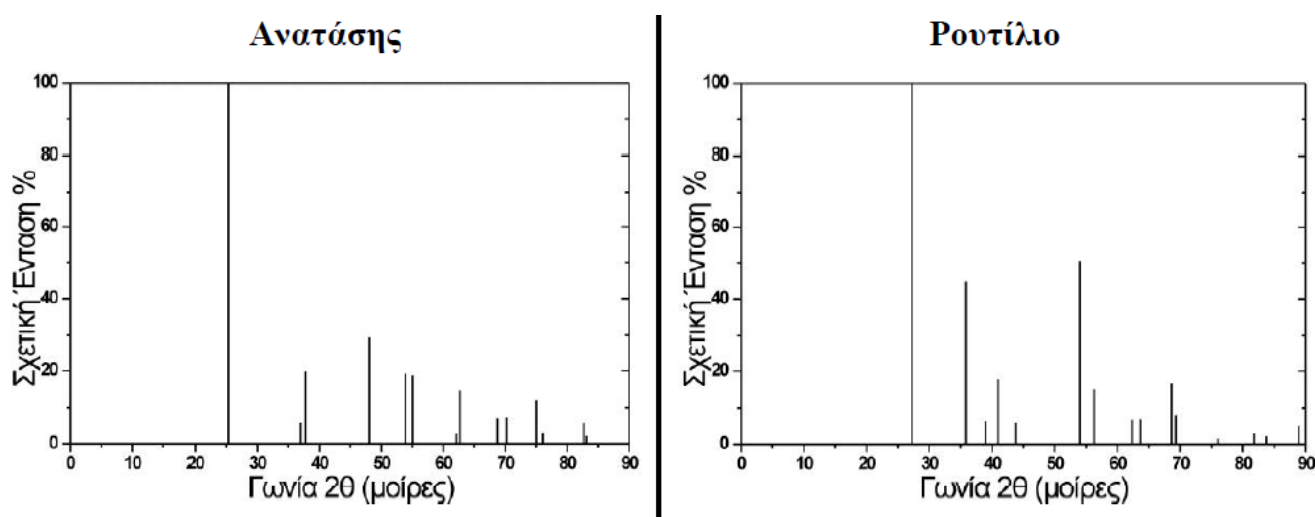
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται ολοκληρωμένα τα αποτελέσματα τόσο των δοκιμών για τον χαρακτηρισμό των υμενίων, όσο και των ελέγχων για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές τους. Κάθε αποτέλεσμα ακολουθείται από τον αντίστοιχο σχολιασμό του με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη συμπεριφορά των υμενίων.

5.1 Χαρακτηρισμός υμενίων

Μετά τη σύνθεση των υμενίων, εγείρεται η ανάγκη για διασαφήνιση των διάφορων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. Στις παρακάτω ενότητες, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από ενόργανες χημικές αναλύσεις με XRD, Raman & FTIR, UV-Vis και SEM-EDX. Τα αποτελέσματα αυτά δίνουν σημαίνουσες πληροφορίες που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις μετέπειτα εργαστηριακές μελέτες για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές των υμενίων. Ακολουθείται, δηλαδή, μια λογική, γραμμική σχέση σύνδεσης, με την ενόργανη χημική ανάλυση να δίνει την κατεύθυνση μελέτης των πρακτικών εφαρμογών.

5.1.1 XRD

Με την περίθλαση ακτίνων X (XRD), έγινε μελέτη της κρυσταλλικότητας των υμενίων. Για την αποτίμηση των διαγραμμάτων, απαραίτητες κρίνονται οι γωνίες 2θ που αναμένονται από τον ανατάση και το ρουτίλιο, ως βάση αναφοράς. Μαζί, παρατίθενται και οι δείκτες Miller, για την απόδοση του κρυσταλλογραφικού επιπέδου. Τις παραπάνω πληροφορίες συνοψίζει ο Πίνακας 4, ενώ το Σχήμα 51 παρουσιάζει τα ακτινοδιαγράμματα για καθαρό ρουτίλιο και ανατάση.

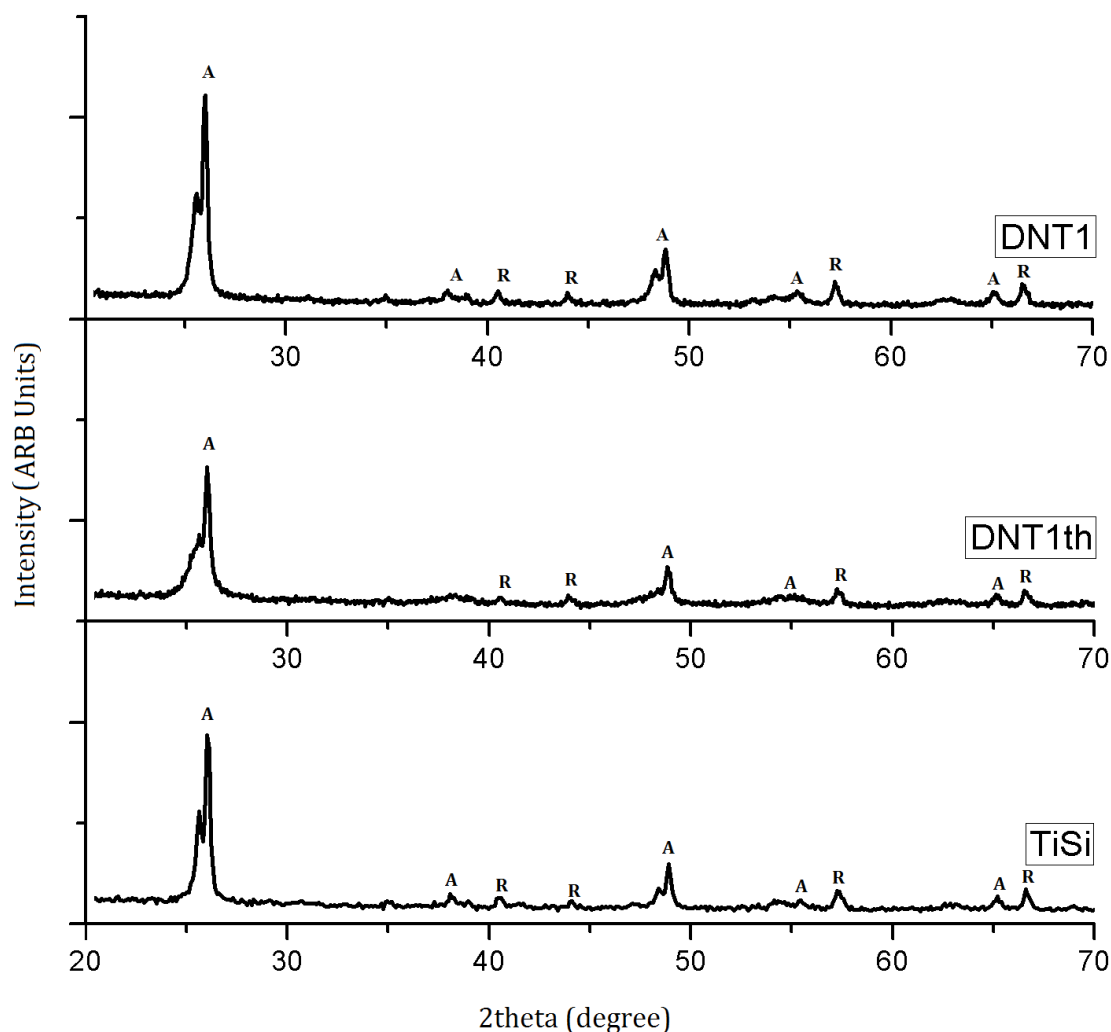


Σχήμα 51. Ακτινοδιαγράμματα ανατάση και ρουτίλιου.

Πίνακας 4. Πρότυπες γωνίες περίθλασης του TiO₂.

Ανατάσις			Ρουτίλιο		
2θ Γωνία	Σχετική % Ένταση	Κρυσταλλικό Ε-πίπεδο	2θ γωνία	Σχετική % Ένταση	Κρυσταλλικό Ε-πίπεδο
25,30°	100	1 0 1	27,30°	100	1 1 0
36,95°	6,0	1 0 3	35,86°	44,9	1 0 1
37,79°	19,8	0 0 4	38,99°	6,5	2 0 0
48,04°	29,3	2 0 0	41,00°	17,7	1 1 1
53,88°	19,2	1 0 5	43,82°	6,1	2 1 0
55,06°	18,8	2 1 1	54,01°	50,6	2 1 1
62,11°	3,0	2 1 3	56,33°	14,9	2 2 0
62,68°	14,5	2 0 4	62,33°	6,8	0 0 2
68,75°	7,1	1 1 6	63,70°	6,9	3 1 0
70,28°	7,5	2 2 0	68,60°	16,5	3 0 1
75,04°	11,8	2 1 5	69,33°	8,1	1 1 2
76,03°	3,1	3 0 1	76,02°	1,6	2 0 2
82,67°	5,9	2 2 4	81,83°	3,2	3 2 1
83,16°	2,2	3 1 2	83,75°	2,2	4 0 0
			88,92°	5,1	2 2 2

Με χρήση των παραπάνω πληροφοριών, προκύπτουν τα ακτινοδιαγράμματα των παραγόμενων υμενίων DNT1, DNT1th και TiSi (Σχήμα 52).



Σχήμα 52. Ακτινοδιαγράμματα XRD για κάθε υμένιο.

Από το ακτινοδιάγραμμα μπορεί να εξαχθεί, αρχικά, το ποσοστό του ρουτιλίου για κάθε περίπτωση. Το επί τοις εκατό κατά βάρος ποσοστό του ρουτιλίου υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης:

$$\%Rutile = \left(\frac{1}{1 + 0,8 \frac{IA(101)}{IR(110)}} \right) 100 \quad (\text{εξ. 5.1})$$

Είναι φανερό ότι η ποσότητα του ρουτιλίου σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα είναι μικρότερη του 1% και ως κυρίαρχη εμφανίζεται η δομή του ανατάση. Αυτό, βιβλιογραφικά αποτελεί σημείο αντιλεγόμενο, καθώς υπάρχουν δύο επικρατούσες απόψεις: μια που υποστηρίζει την κατανομή του ποσοστού ως 70% A-30% R και μια όπου επιθυμείται αποκλειστικά καθαρός ανατάσης. Πάντως, η έλλειψη αυτή του ρουτιλίου ήταν αναμενόμενη λόγω της θερμοκρασίας τελικής έψησης. Το ποσοστό του ανατάση συναντάται με μεγαλύτερη ένταση στο υμένιο DNT1, έπειτα στο TiSi και τέλος στο DNT1th.

Μία δεύτερη πληροφορία που αντλείται από τα ακτινοδιαγράμματα είναι το μέγεθος d των νανοκρυσταλλιτών του διοξειδίου του τιτανίου. Ο προσδιορισμός της τιμής αυτής γίνεται με την εξίσωση Scherrer:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (\text{εξ. 5.2})$$

Όπου:

θ : η γωνία Bragg πρόσπτωσης των ακτίνων X (rad)

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας (0,1542 nm)

B : το εύρος (πλάτος) της κορυφής στο ήμισυ του μεγίστου της κορυφής (FWHM, rad)

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών για κάθε διαφορετικό υμένιο. Είναι φανερό ότι ο μικτός κρύσταλλος τιτανίας-πυριτίας είναι αυτός με το μικρότερο μέσο μέγεθος. Ακολουθούν τα ντοπαρίσματα με άζωτο και με θείου και άζωτο, αντίστοιχα. Οι πληροφορίες αυτές θα λειτουργήσουν επικουρικά στην εξαγωγή συμπερασμάτων και στην ανάλυση μορφολογίας με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

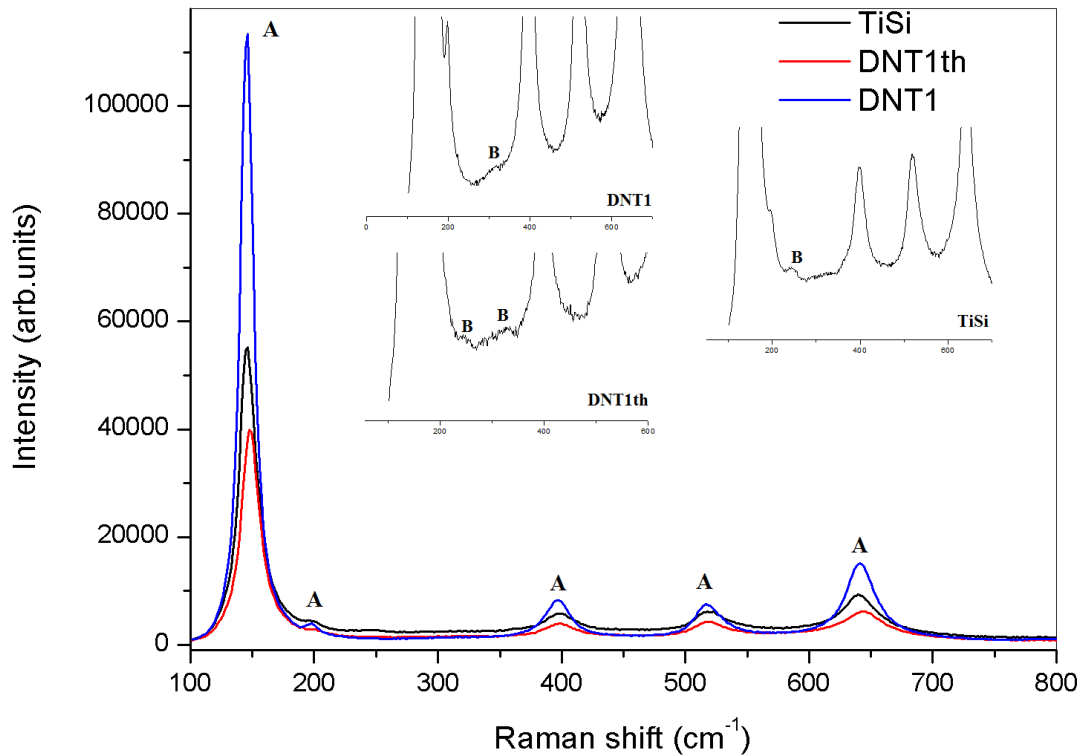
Πίνακας 5. Μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών για κάθε υμένιο.

Υμένιο	Τροποποιητής	Μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών (nm)
DNT1	N	11,50
DNT1th	N, S	21,35
TiSi	Si	10,68

5.1.2 Raman και FTIR

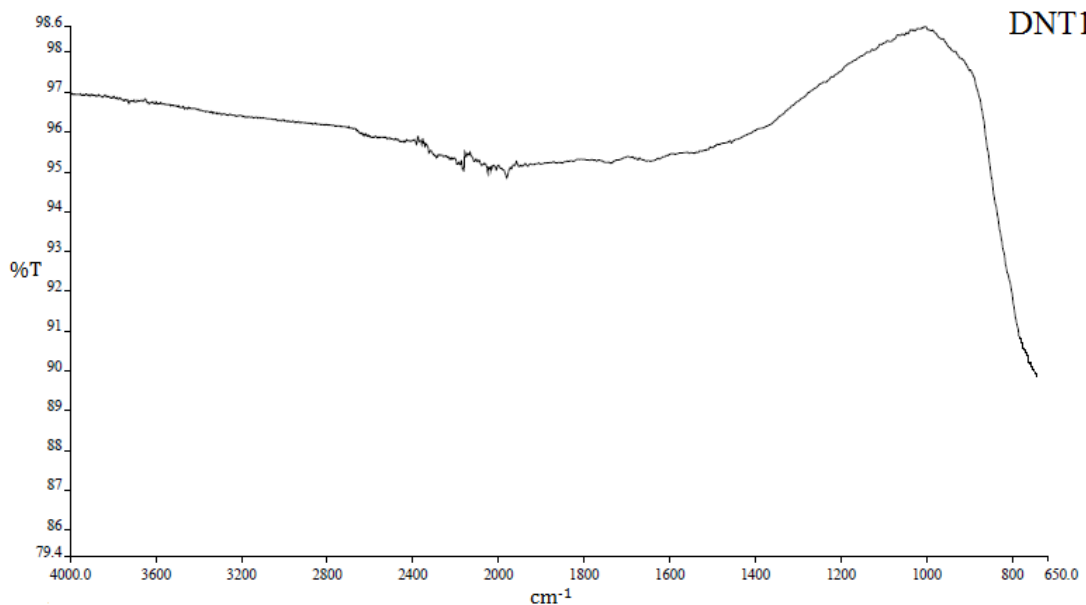
Τα διαγράμματα micro-Raman των υμενίων που παράχθηκαν δίνουν πληροφορίες για τις διαφορετικές φάσεις της τιτανίας που παρουσιάζονται. Στο Σχήμα 53 παρουσιάζονται τα φάσματα για τα υμένια με DNT1, DNT1th και TiSi. Παρατηρείται ότι όλες οι κορυφές ταυτοποιούν τον σχηματισμό νανοκρυσταλλικής φάσης μόνο ανατάση. Με μεγαλύτερη μεγέθυνση, διαφαίνονται και κάποια ίχνη της ασταθούς φάσης του μπρουκίτη. Λόγω, όμως και της θέρμανσης στους 450 και 500°C, αναμενόταν να κυριαρχεί ο ανατάσης.

Αναφορικά με τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων, παρατηρούνται διαφορές στις σχετικές εντάσεις των κορυφών. Τα υμένια με DNT1 παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ένταση, με αυτά των TiSi και τέλος των DNT1th να ακολουθούν. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκο συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση [74]. Αυτό, πρακτικά σημαίνει ότι το μελετούμενο είδος (οξειδίο του τιτανίου) εμφανίζεται ποσοτικά υψηλότερο στο DNT1, έπειτα στο DNT1th και τέλος στο TiSi.



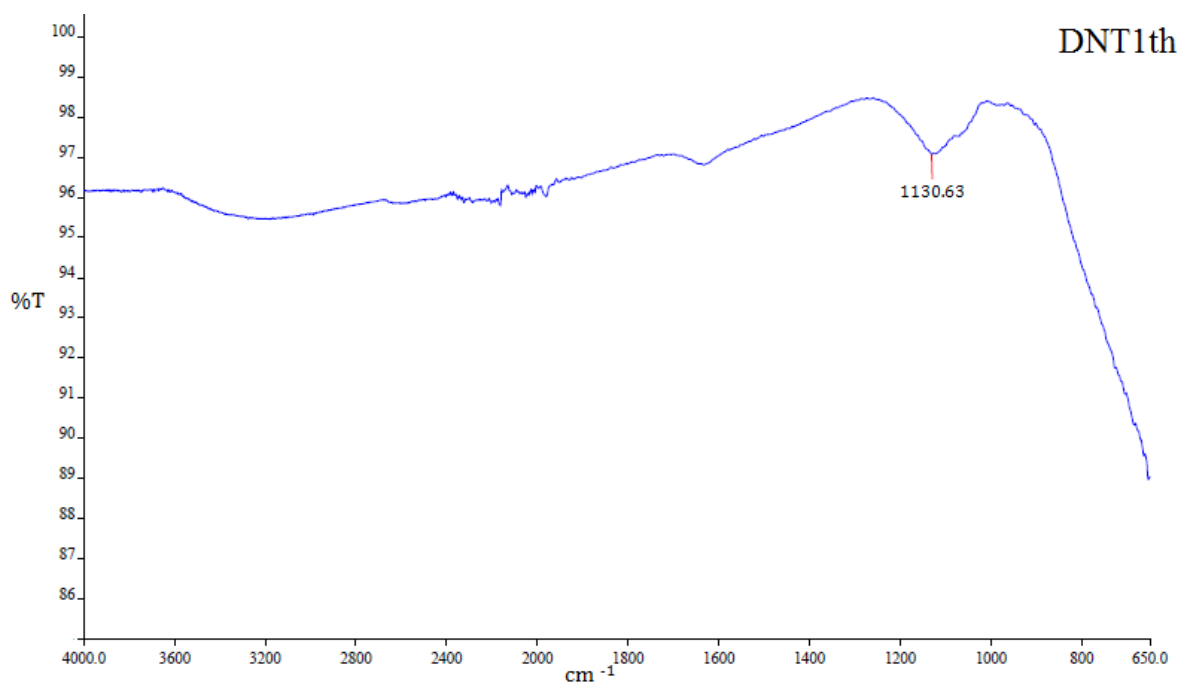
Σχήμα 53. Φάσματα Raman των υμενίων με επίστρωση DNT1, DNT1th και TiSi.

Η φασματοσκοπία Raman λειτουργεί συνδυαστικά με την φασματοσκοπία FTIR. Η μελέτη στο FTIR έχει ως σκοπό τον έλεγχο για την απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών κατά την τελική έψηση των υμενίων. Στο Σχήμα 54 απεικονίζεται το γράφημα FTIR για τα υμένια DNT1.



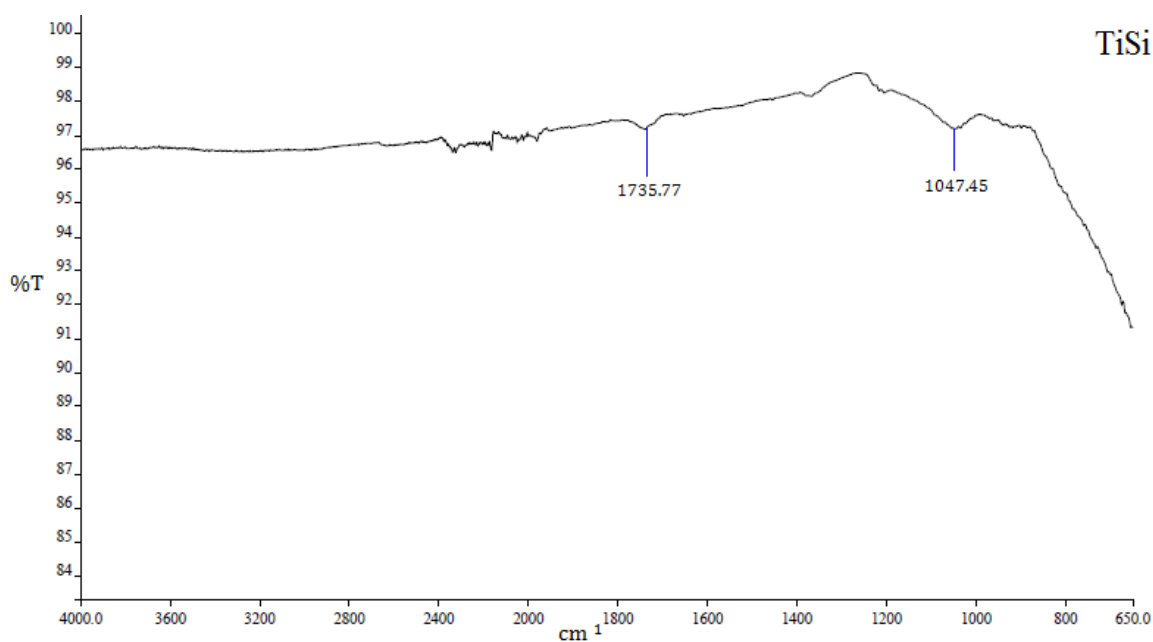
Σχήμα 54. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση DNT1.

Παρατηρείται ότι έχει γίνει πλήρης απομάκρυνση των οργανικών και δεν ανιχνεύεται κάποια κορυφή. Οι μικρές διακυμάνσεις περί τους 2000 κυματαριθμούς οφείλονται στο όργανο και επαναλαμβάνεται σε κάθε γράφημα. Το Σχήμα 55 αφορά το υμένιο DNT1th.



Σχήμα 55. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση DNT1th.

Εδώ, παρατηρείται μία κορυφή στους 1130,63 κυματαριθμούς, που αντιστοιχεί σε δονήσεις C-N ή C-O. Αυτά αποτελούν ένδειξη για υπολείμματα θειουρίας που παραμένουν μετά την αντίδραση καύσης. Πέρα από αυτό, δεν υπάρχει κάποιο άλλο οργανικό υπόλειμμα. Το Σχήμα 56, τέλος, απεικονίζει το φάσμα FTIR για τα υμένια TiSi.



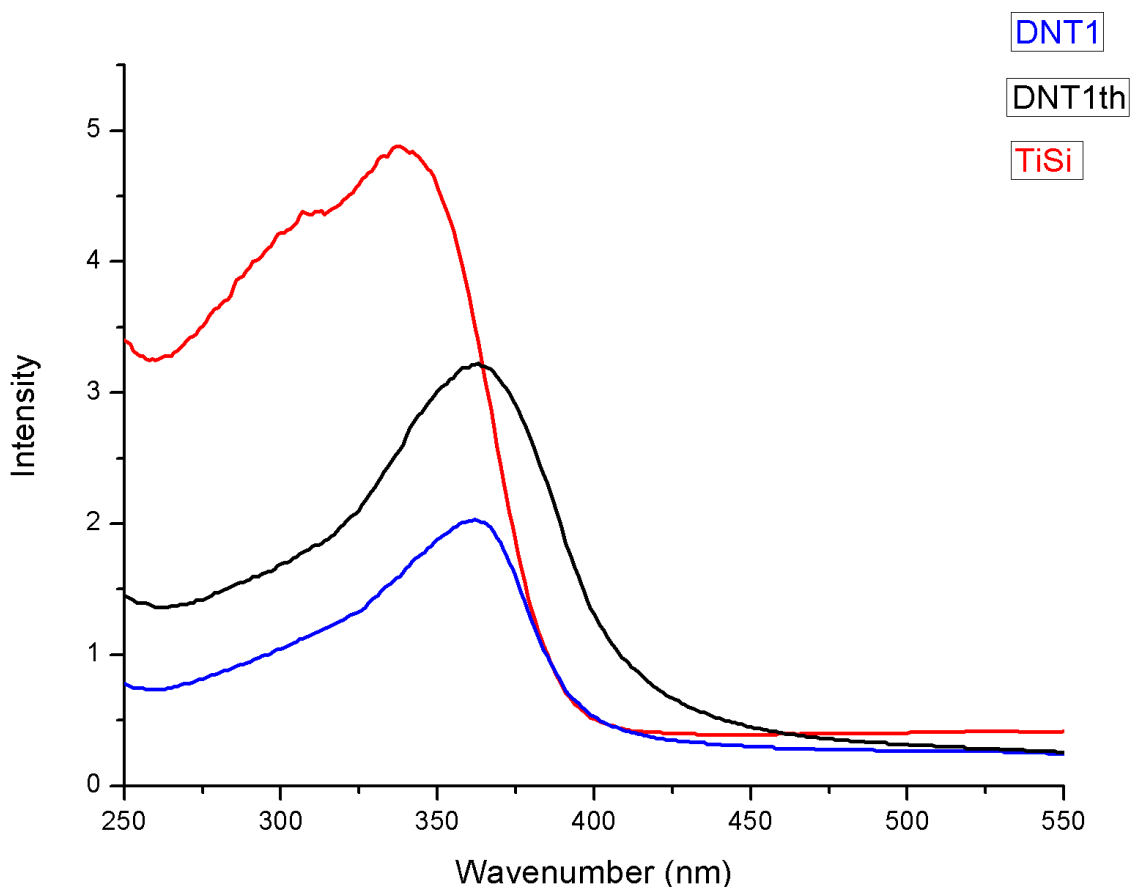
Σχήμα 56. Φάσμα FTIR για το υμένιο με επίστρωση TiSi.

Σε αυτό το φάσμα εμφανίζονται δύο κορυφές, στους 1735,77 και 1047,45 cm^{-1} αντίστοιχα. Για την πρώτη κορυφή, γίνεται αντιστοίχιση σε δονήσεις C=O (πχ αλκοόλες, αιθέρες) πράγμα που δηλώνει υπολείμματα του διαλύτη (μεθανόλη). Όμως, η ένταση της καμπύλης είναι τέτοια που δεν κρίνεται απαραίτητος ο καθαρισμός των υμενίων. Για τη δεύτερη κορυφή, αυτή αντιστοιχεί σε ομάδες Si-O-Si που βρίσκονται στο υμένιο και αποτελεί αναμενόμενο αποτέλεσμα.

5.1.3 Uv-Vis

Τα φάσματα απορρόφησης των τριών διαφορετικών υλικών υπό εξέταση παρουσιάζονται στο Σχήμα 57. Ο άξονας των x αντιπροσωπεύει το μήκος κύματος στο οποίο παρουσιάζεται η απορρόφηση, ενώ ο άξονας των y δίνει την έντασή της. Ο προσδιορισμός της τιμής του ενεργειακού χάσματος εξήχθη σύμφωνα με τη μέθοδο που παρατέθηκε στην παράγραφο 3.4.2 Πειραματική διαδικασία Uv-Vis, σύμφωνα με τη σχέση του Planck:

$$E \text{ (eV)} = 1239,84187 \text{ eV nm}/\lambda(\text{nm}) \quad (\text{εξ. 5.3})$$



Σχήμα 57. Φάσματα απορρόφησης των παρασκευασμένων υμενίων.

Για τα παραγόμενα υμένια προκύπτουν τα ενεργειακά χάσματα που περιέχει ο Πίνακας 6.

Πίνακας 6. Ενεργειακά χάσματα των παραγόμενων υμενίων.

Δείγμα	Μήκος κύματος απορρόφησης (nm)	Ενεργειακό χάσμα (eV)
DNT1	435	2,85
DNT1th	446	2,78
TiSi	401	3,09

Υπενθυμίζεται ότι, ο καθαρός ανατάσης διαθέτει ενεργειακό χάσμα 3,2 eV. Οπότε, εξάγεται το συμπέρασμα ότι σημειώνονται κάποιες μειώσεις του ενεργειακού χάσματος, όχι όμως σε μεγάλο βαθμό. Από τα τρία δείγματα, τη μεγαλύτερη σημειώνει αυτό με την επίστρωση τιτανίας ντοπαρισμένης με χρήση θειουρίας. Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει την επί τις εκατό μείωση του ενεργειακού χάσματος για κάθε περίπτωση.

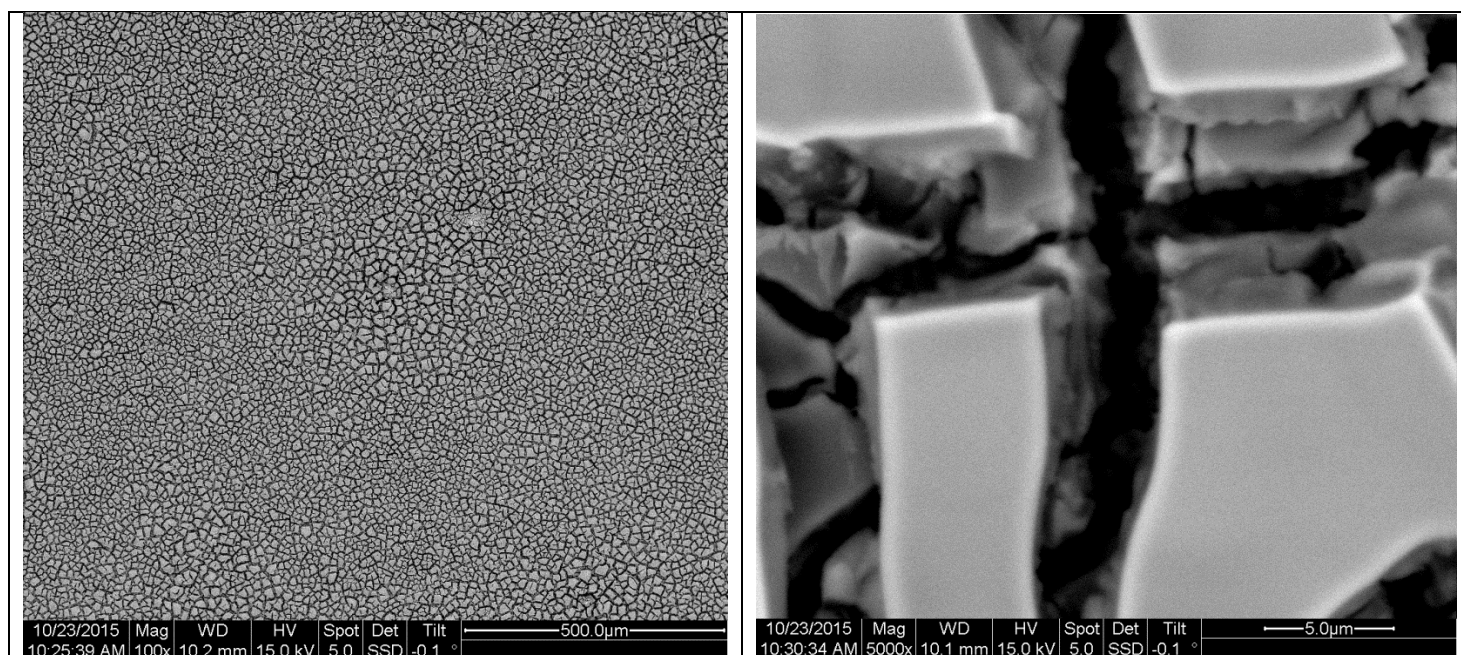
Πίνακας 7. Ποσοστά μείωσης ενεργειακού χάσματος.

Δείγμα	% Μείωση ενεργειακού χάσματος
DNT1	10,90 %
DNT1th	13,12 %
TiSi	3,44 %

5.1.4 SEM – EDX

Τελευταία στη σειρά των δοκιμών περί του χαρακτηρισμού των υμενίων αποτέλεσε η μελέτη της μορφολογίας των υμενίων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Ο Πίνακας 8, συγκεκριμένα, απεικονίζει τα υμένια με επίστρωση τροποποιημένης τιτανίας με χρήση ουρίας (Αζωτο), ο Πίνακας 9 αυτά με επίστρωση τροποποιημένης τιτανίας με θειουρία (Αζωτο, Θείο) και ο Πίνακας 10 αυτά επιστρωμένα με τον μικτό κρύσταλλο τιτανίας-πυριτίας.

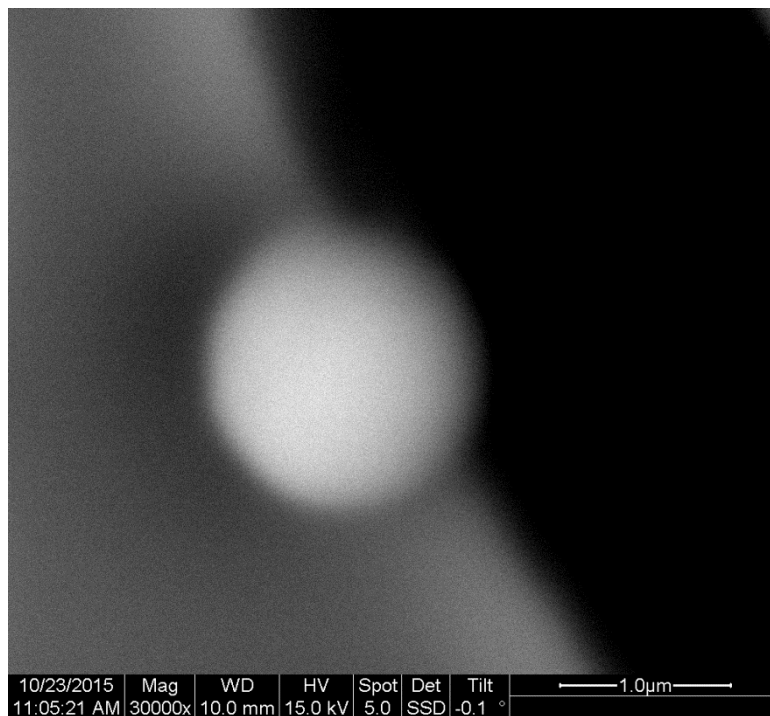
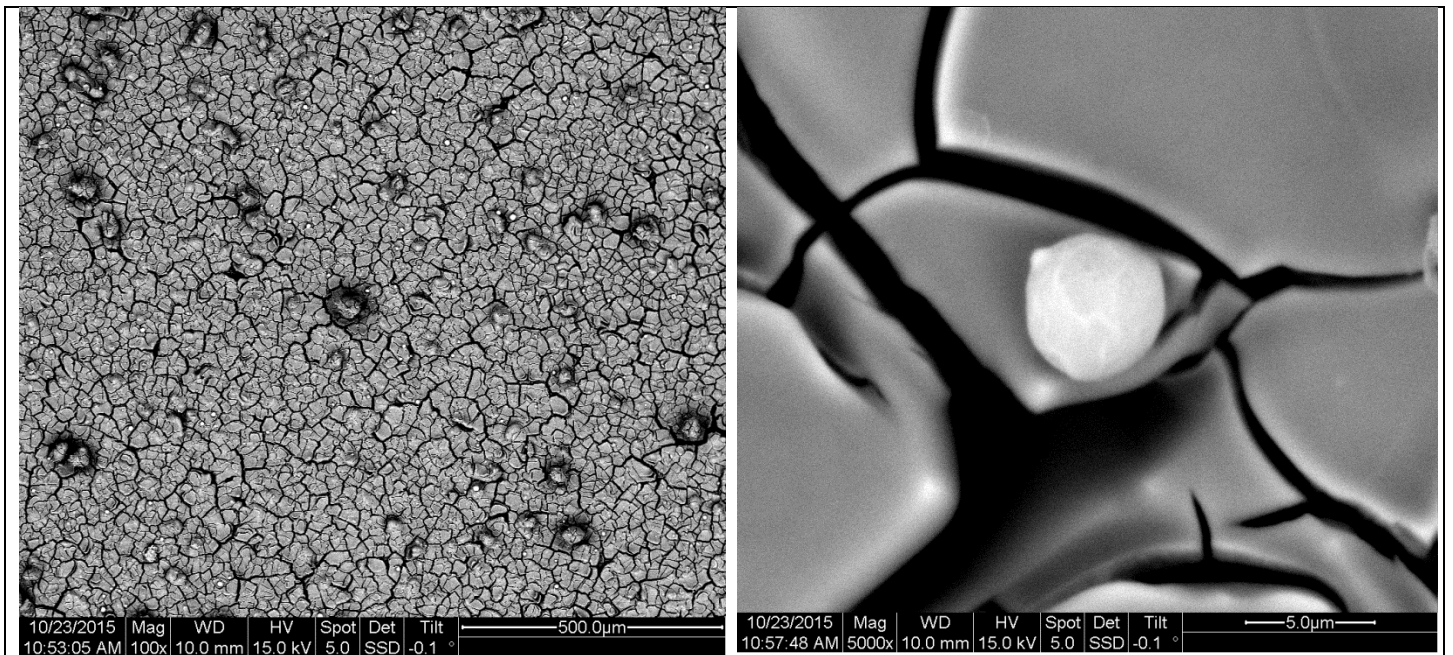
Πίνακας 8. Μορφολογία υμενίου με επίστρωση DNT1 σε μεγέθυνση x100 και x5000.



Παρατηρείται ότι το υμένιο με επίστρωση DNT1 παρουσιάζει μια ομοιογενή εικόνα σε μεγάλη μεγέθυνση, ενώ εστιάζοντας περισσότερο, γίνονται φανερά κάποια «σπασίματα» (crackings) του υμενίου. Αυτή η μορφολογία οφείλεται στη θέρμανση των υμενίων ταυτόχρονα με τον ψεκασμό, διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα τη διαφυγή του διαλύτη αφήνοντας πίσω του αυτά τα κενά. Από τη μία, η ύπαρξη αυτών των “crackings” εξασφαλίζει μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια για τη δράση του φωτοκαταλύτη, από την άλλη όμως, καθιστά πιο δυσμενή την πρόσφυση των επιστρώσεων στο υάλινο υπόστρωμα. Ακόμα, οι θέσεις αυτές αποτελούν πιθανά σημεία εγκλωβισμού είτε ρύπων είτε μικροβιακών στελεχών. Αναφορικά με το τελευταίο, γίνεται εκτενής ανάλυση στην παράγραφο 5.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών δοκιμών και 5.2.2 Αποτελέσματα αντιμικροβιακών δοκιμών. Τα μεμονωμένα αυτά σπασίματα, εμφανίζονται σα συσσωματώματα σωματιδίων τιτανίας (σύμφωνα και με τα ευρήματα μέσου μεγέθους νανοκρυσταλλιτών στο XRD). Μάλιστα, η ομοιογένεια και η συσσωμάτωση ήταν σε τέτοιο βαθμό που δεν έγινε δυνατό να βρεθεί ένα μεμονωμένο σωματίδιο τιτανίας προς μελέτη του μεγέθους του. Σε αυτό, πιθανώς, συνέβαλε και η αδυναμία του οργάνου για περαιτέρω μεγέθυνση με ευκρίνεια.

Για τα υμένια με DNT1th, συναντώνται πάλι τα ίδια «σπασίματα», με τη διαφορά ότι εδώ καθίσταται δυνατή η εικονική σύλληψη μεμονωμένων σωματιδίων τιτανίας. Αυτά, σε μικρότερη μεγέθυνση φαίνεται να φτάνουν περί τα 4 μm σε διάμετρο. Στο Σχήμα 58, γίνεται προσπάθεια για εύρεση μικρότερων σωματιδίων. Παρά την έλλειψη ευκρίνειας, είναι εύληπτο ότι το μέγεθος των σωματιδίων που απαρτίζουν την επίστρωση κινείται στα όρια μικρο-, ίσως και νάνο-, κλίμακας.

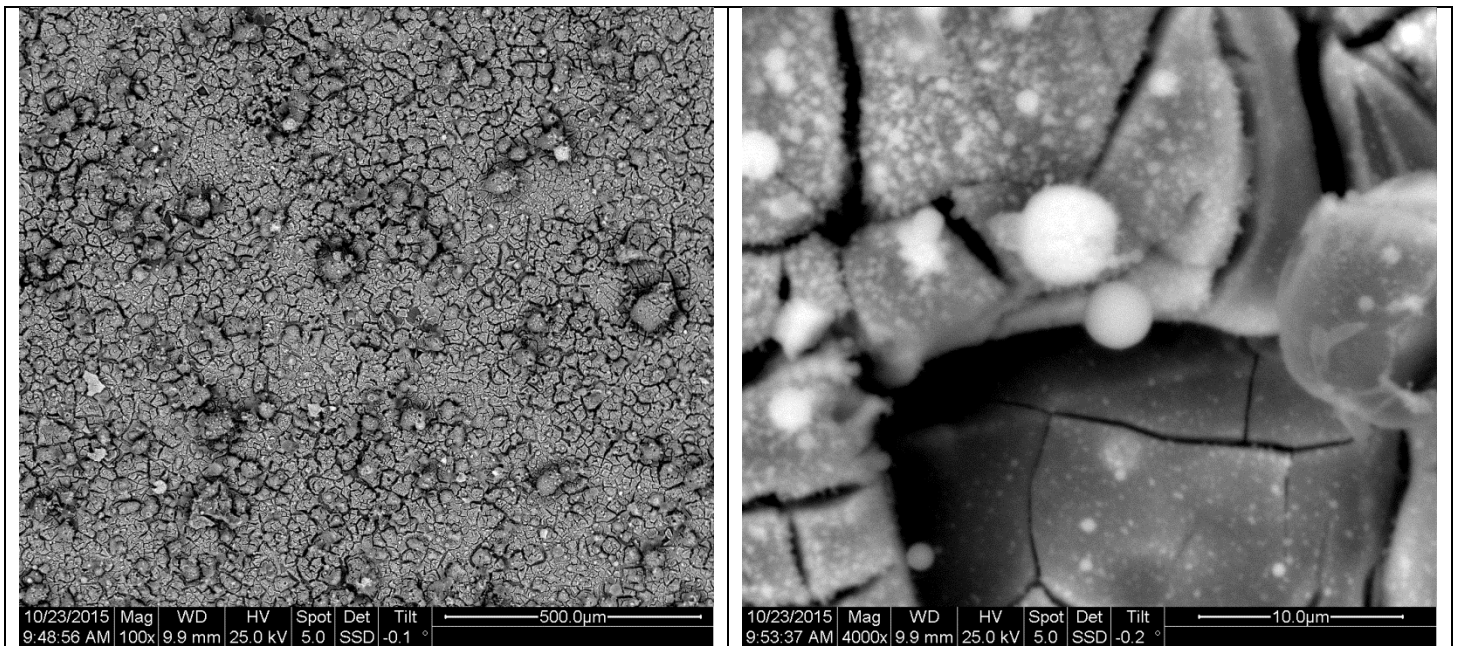
Πίνακας 9. Μορφολογία υμενίου επιστρωμένου με DNT1th σε μεγέθυνση x100 και x5000.



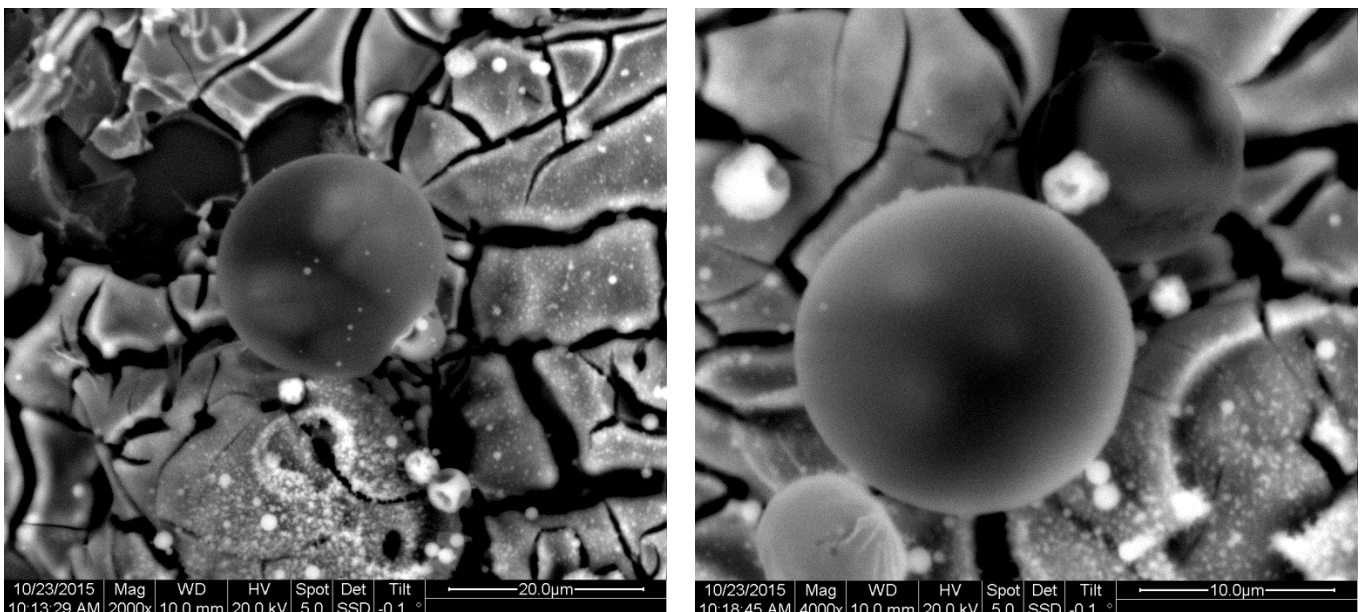
Σχήμα 58. Σωματίδιο τροποποιημένης τιτανίας με θειουρία σε μεγέθυνση x3000.

Στη μεγέθυνση x5000 μπορεί να διαφανεί η ύπαρξη δευτερευόντων στρωμάτων επί-στρωσης λόγω των αριθμών ψεκασμού που γίνεται κατά την παραγωγή.

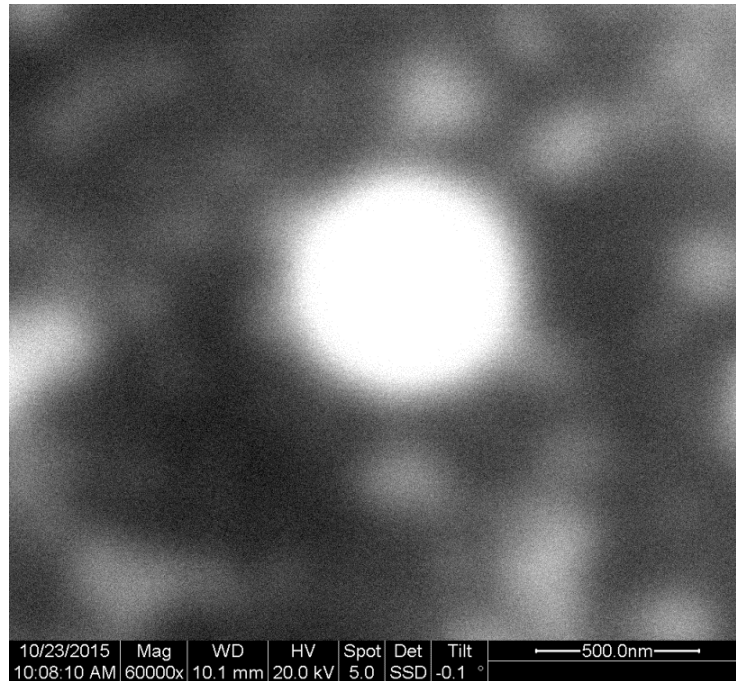
Πίνακας 10. Μορφολογία υμενίου επιστρωμένου με TiSi σε μεγέθυνση x100 και x4000.



Όσον αφορά τις επιστρώσεις με TiSi, τα σπασίματα εμφανίζονται σε μικρότερο βαθμό με τη μορφή ρωγμών, ενώ τα διάφορα σωματίδια του μικτού κρυστάλλου είναι φανερά σε κάθε μεγέθυνση. Στο Σχήμα 59 οι μικρο-κρυσταλλοί αυτοί φαίνονται με μεγαλύτερη ευκρίνεια, και συμπεραίνεται ότι και σε σχεδόν αδιάφανη μορφή. Στο Σχήμα 60 δίδεται πάλι μια μη ευκρινής εικόνα που, όμως, παρουσιάζει σωματίδιο σε νάνο κλίμακα.



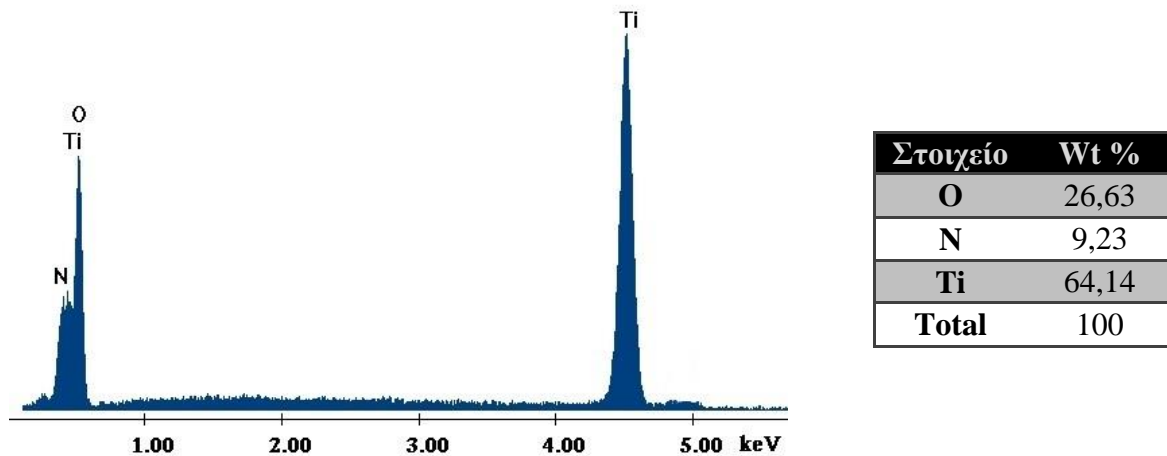
Σχήμα 59. Διάφανος μικρο-κρυστάλλος τιτανίας-πυριτίας σε μεγέθυνση x2000 και x4000.



Σχήμα 60. Νανοδοματίδιο τιτανίας-πυριτίας σε μεγέθυνση x60000.

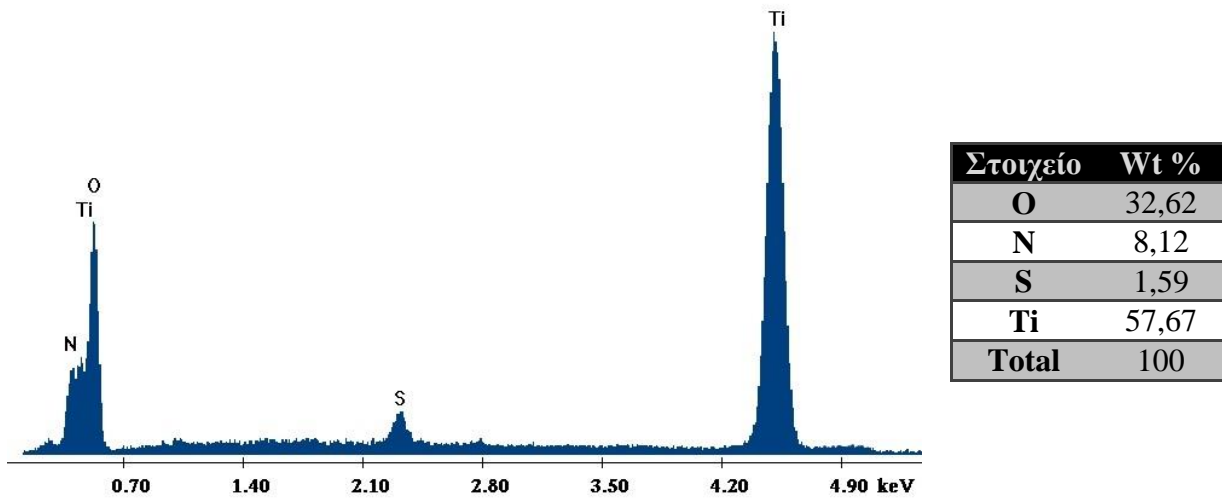
Στη συνέχεια, απεικονίζονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού στοιχειακής σύστασης των τριών διαφορετικών δειγμάτων.

Πίνακας 11. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων DNT1.



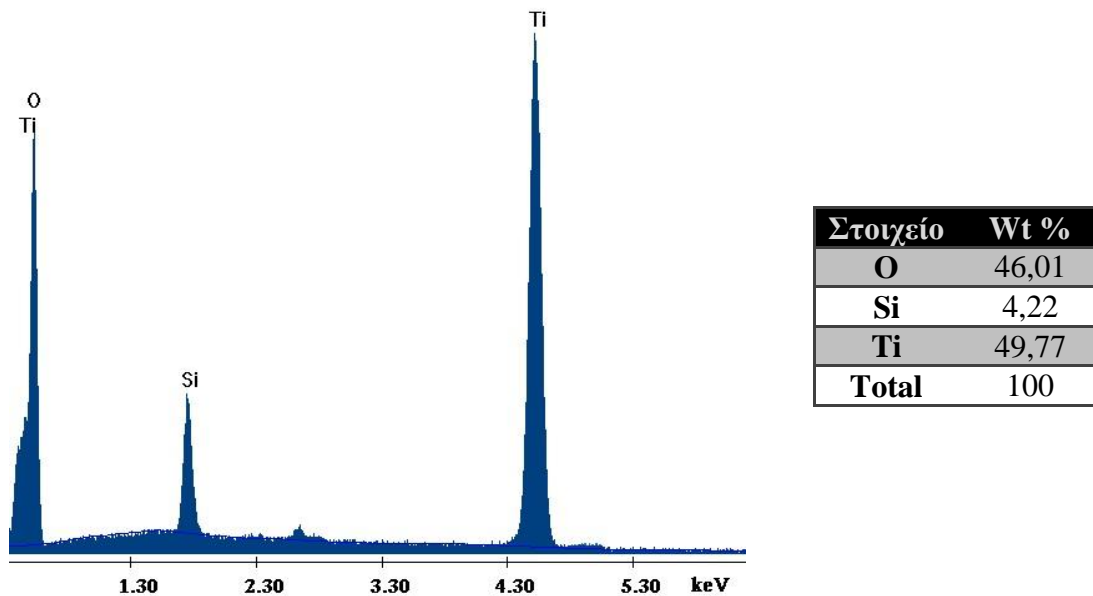
Ο Πίνακας 11 απεικονίζει τη στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση για υμένια με επίστρωση DNT1. Όπως ήταν αναμενόμενο, ως στοιχεία εμφανίζονται Το άζωτο και το τιτά-νιο. Μάλιστα, το τιτάνιο κατέχει το υψηλότερο ποσοστό κατά την ημιποσοτική ανάλυση, που είναι και το επιθυμητό.

Πίνακας 12. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων DNT1th.



Ο Πίνακας 12 παρουσιάζει τη στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση για υμένια με επίστρωση DNT1th. Και πάλι, εμφανίζονται τα στοιχεία του ντοπαρίσματος, το άζωτο και το θείο. Τα ποσοστά, επίσης wt% κυμαίνονται σε επίπεδα κατά τα προβλεπόμενα.

Πίνακας 13. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση υμενίων TiSi.



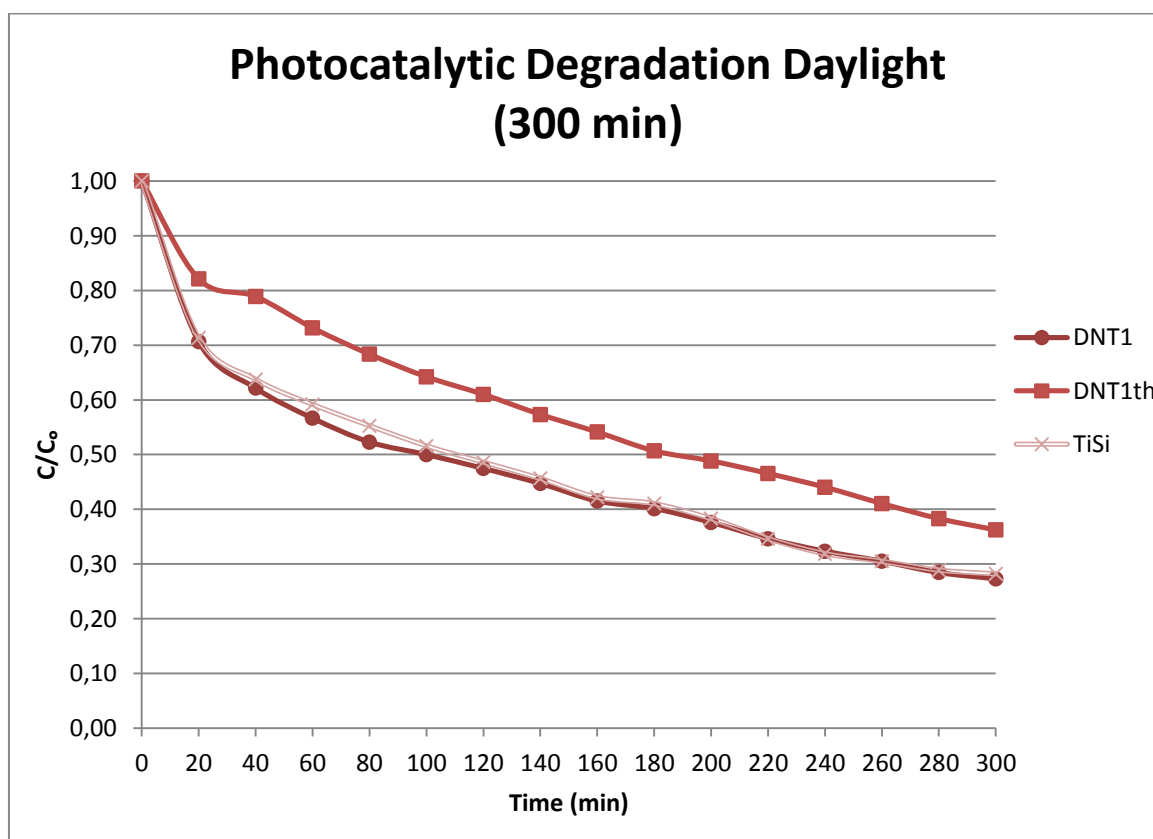
Ο Πίνακας 13 δείχνει τη στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση για υμένια με επίστρωση TiSi. Έτσι, παρουσιάζεται αυτή τη φορά το πυρίτιο ως στοιχείο μαζί με το τιτάνιο, με ποσοστό 4,22 wt% λόγω της ύπαρξης και καθαρού Ti μορφής ανατάση από το πρόδρομο στρώμα PTP που προστίθεται αρχικά. Σε όλα τα παραπάνω γραφήματα, το οξυγόνο είναι απόρροια του γεγονότος ότι οι περισσότερες ουσίες αποτελούν οξείδια. Ακόμη, παρατηρείται ότι το ποσοστό wt% όλο και μειώνεται πηγαίνοντας από το DNT1 προς το TiSi, γεγονός που δείχνει μεγαλύτερο ποσοστό Ti στο DNT1, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις σχετικές εντάσεις απορρόφησης στα φάσματα Raman.

5.2 Φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση

Μετά το πέρας του χαρακτηρισμού των υμενίων, σειρά έχει η εξακρίβωση της φωτοκαταλυτικής και αντιμικροβιακής ιδιότητάς τους.

5.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών δοκιμών

Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές έλαβαν χώρα σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.1 Φωτοκαταλυτική ιδιότητα. Αρχικά, φωτοκαταλύθηκαν τα υμένια διαστάσεων 1x1, με υπολογισμό της απορρόφησης κάθε φορά στο μέγιστο της καμπύλης και όχι συγκεκριμένα στα 663 nm. Το Σχήμα 61 απεικονίζει αυτή την πρώτη μελέτη της αποικοδόμησης του ρύπου μέχρι τη χρονική στιγμή των 300 min. Να σημειωθεί ότι, τα εν λόγω υμένια έμειναν στο φωτοκαταλυτικό κουτί και ακτινοβολήθηκαν συνολικά για ένα 24ωρο, με σκοπό να διαπιστωθεί αν θα έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αποικοδόμηση του MB. Το αποτέλεσμα ήταν ο λόγος C/C_0 να πέσει στο 0,08 για το DNT1, στο 0,09 για το DNT1th και στο 0,06 για το TiSi. Στο Σχήμα 62 φαίνεται καθαρά ο αποχρωματισμός του MB στο υμένιο DNT1. Η ίδια δοκιμή χρόνου συνέβη και στο σκοτάδι, όπου ο λόγος C/C_0 μετά από ένα 24ωρο μετρήθηκε 0,78 , 0,79 και 0,76 για τα DNT1, DNT1th και TiSi αντίστοιχα. Αυτό συνεπάγεται ότι υπάρχει ένα μικρό ποσοστό του ρύπου της τάξης του 21-24% που προσροφάται και εγκλωβίζεται στην επιφάνεια του υμενίου.



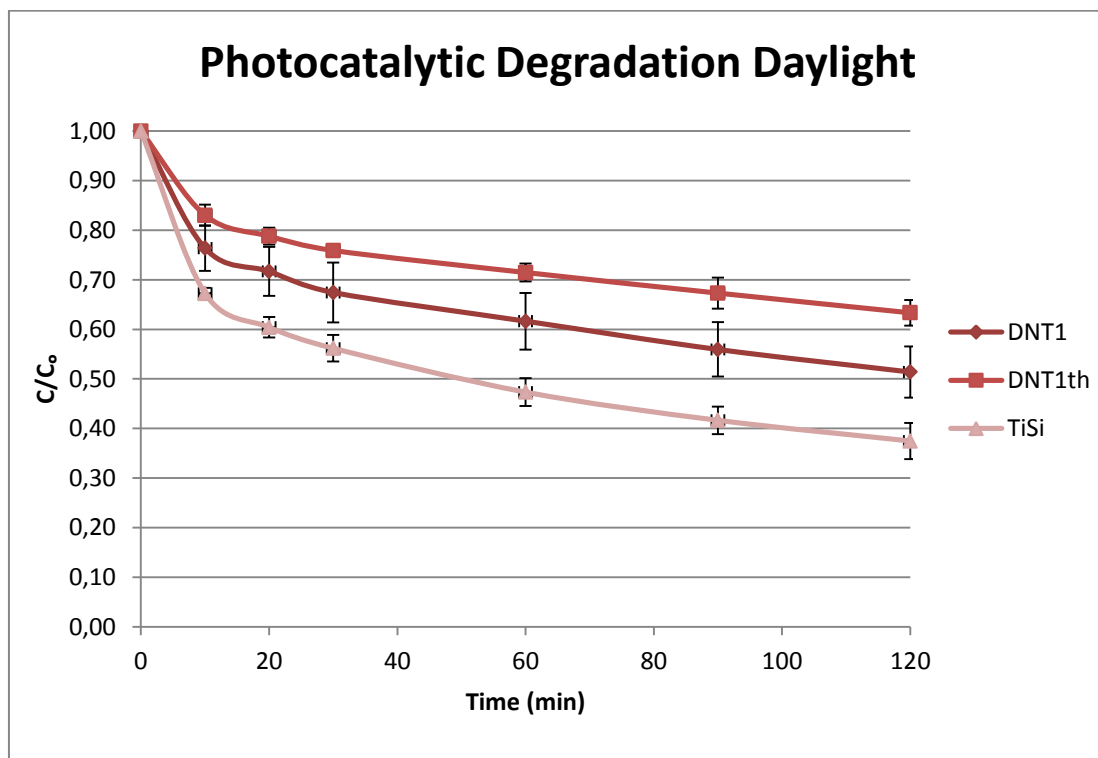
Σχήμα 61. Καμπύλες αποικοδόμησης ρύπου για φωτοκατάλυση των υμενίων σε ορατό φως μέχρι τα 300 min.



Σχήμα 62. Πλήρης αποχρωματισμός και αποικοδόμηση του MB μετά από ακτινοβολήση μίας ημέρας.

Μέχρι τα 120 min, η κορυφή της καμπύλης μετατοπίστηκε από τα 663 nm όπου απορροφά το MB στα 660,2 για όλα τα υμένια. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό των ενδιάμεσων ειδών του ρύπου. Σε αυτό το σημείο, γίνεται η παραδοχή ότι δεν υφίσταται αλλαγή στο μήκος κύματος της καμπύλης απορρόφησης. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, κατασκευάστηκε πρωτόκολλο ελέγχου φωτοκαταλυτικής δράσης σύμφωνα με το οποίο τα 1x3 υμένια φωτοκαταλύθηκαν μέχρι τα 120 min. Οι δοκιμές έγιναν για 3 υμένια κάθε φορά, με σκοπό την εξαγωγή μέσου όρου. Το Σχήμα 63 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης για το ορατό φως με το σφάλμα της μέτρησης, σύμφωνα με τον τύπο [103]:

$$\delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (\text{εξ. 5.4})$$

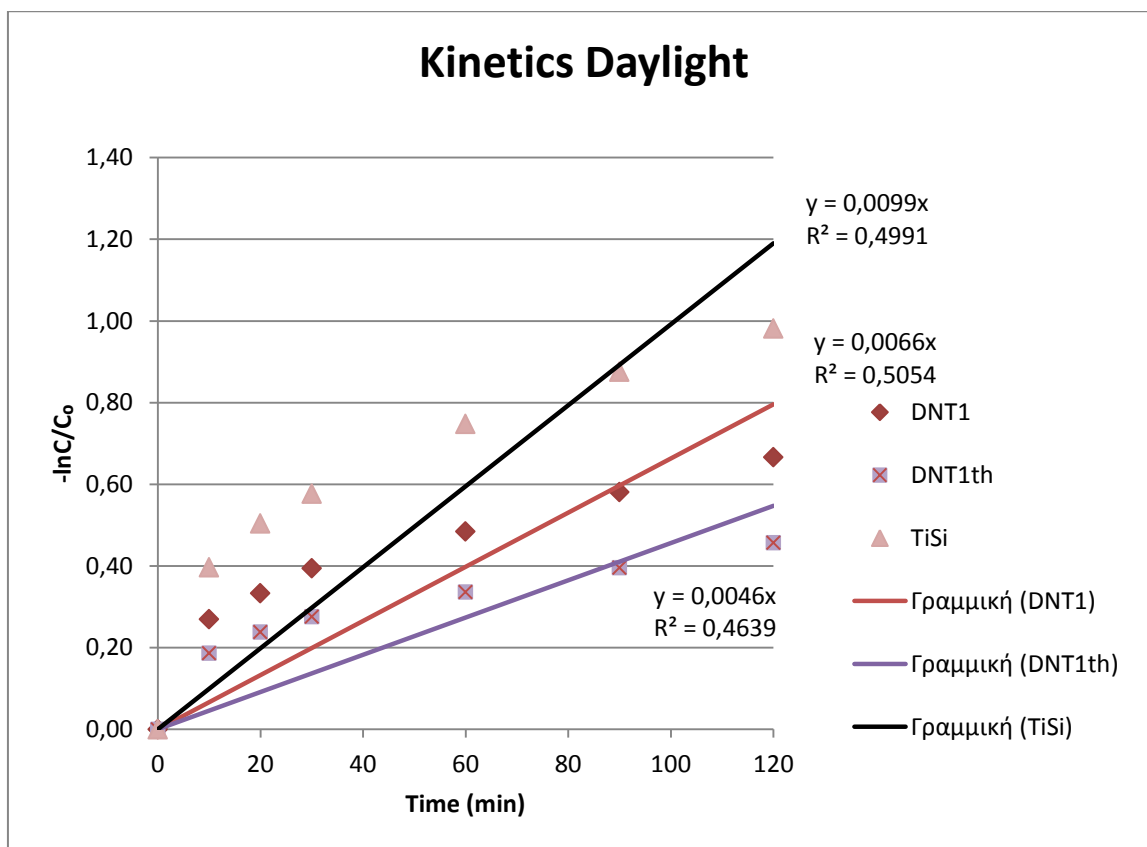


Σχήμα 63. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB στο ορατό φως με σφάλμα.

Διαφαίνεται ότι, η φωτοκαταλυτική δράση του TiSi υμενίου παρουσιάζεται ικανοποιητικότερη σε σχέση με τα DNT1 και DNT1th στο ορατό φως, λαμβάνοντας υπόψη και το σφάλμα της καμπύλης. Για να εντυπωθεί καλύτερα αυτή η διαφοροποίηση, εξάγονται οι κινητικές της φωτοκατάλυσης, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot C \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = K \cdot t \text{ (εξ. 5.5)}$$

Οι καμπύλες κινητικής παρουσιάζονται στο Σχήμα 64. Κινητικές φωτοκατάλυσης του MB στο ορατό φως για κάθε υμένιο.



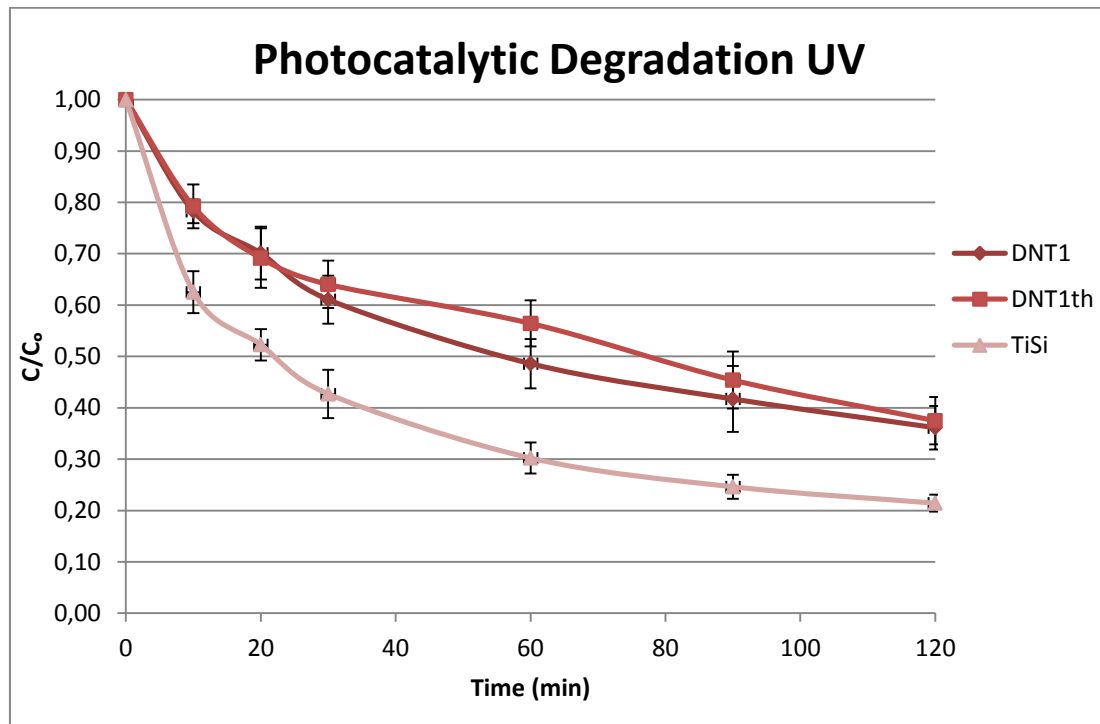
Σχήμα 64. Κινητικές φωτοκατάλυσης του MB στο ορατό φως για κάθε υμένιο.

Κινητικά η φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως των υμενίων ακολουθεί την ανισοτική σχέση: TiSi>DNT1>DNT1th. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 14 παρουσιάζει τις φαινόμενες κινητικές σταθερές για το κάθε υμένιο.

Πίνακας 14. Φαινόμενες κινητικές σταθερές για κάθε υμένιο στο ορατό φως.

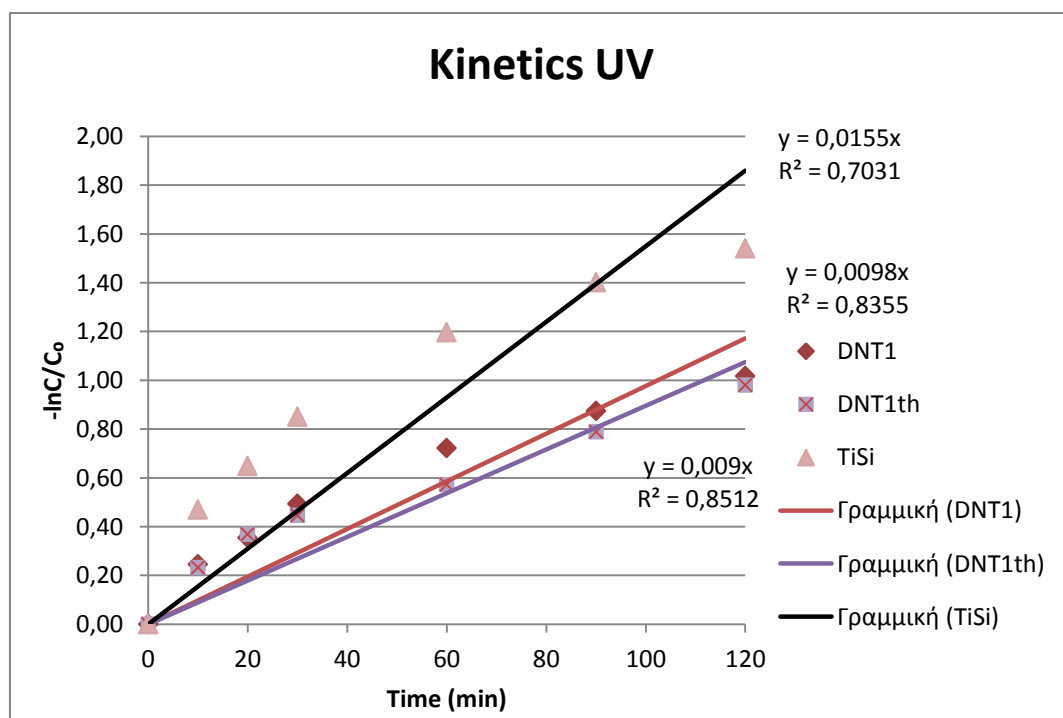
Δείγμα	Φαινόμενη Κινητική Σταθερά (min ⁻¹)
DNT1	$6,6 \cdot 10^{-3}$
DNT1th	$4,6 \cdot 10^{-3}$
TiSi	$9,9 \cdot 10^{-3}$

Το ίδιο πρωτόκολλο επαναλαμβάνεται και για το μαλακό UV φως. Το Σχήμα 65 δίνει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του MB στο μαλακό υπεριώδες φως με τη σημείωση, πάλι, του σφάλματος.



Σχήμα 65. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MB στο μαλακό UV με σφάλμα.

Για την ευκολότερη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του κάθε υμενίου, κατασκευάζεται το διάγραμμα κινητικής (Σχήμα 66).



Σχήμα 66. Κινητικές φωτοκατάλυσης του MB στο UV φως για κάθε υμένιο.

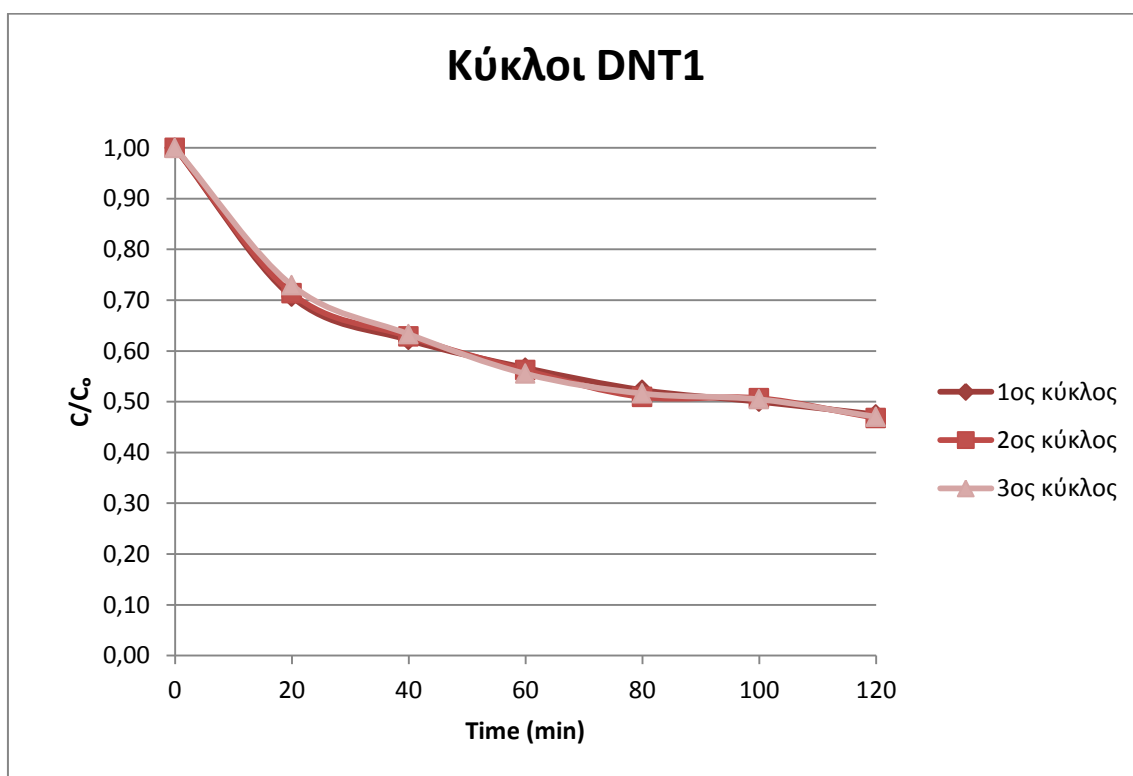
Και στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας, φωτοκαταλυτικά ενεργότερα φαίνονται να είναι τα υμένια με επίστρωση TiSi, έπειτα αυτά με DNT1 και τέλος αυτά με DNT1th. Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει τις φαινόμενες κινητικές σταθερές κάθε υμενίου για την μαλακή υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 15. Φαινόμενες κινητικές σταθερές για κάθε υμένιο στο μαλακό UV φως.

Δείγμα	Φαινόμενη Κινητική Σταθερά (min^{-1})
DNT1	$9,8 \cdot 10^{-3}$
DNT1th	$9 \cdot 10^{-3}$
TiSi	$15,5 \cdot 10^{-3}$

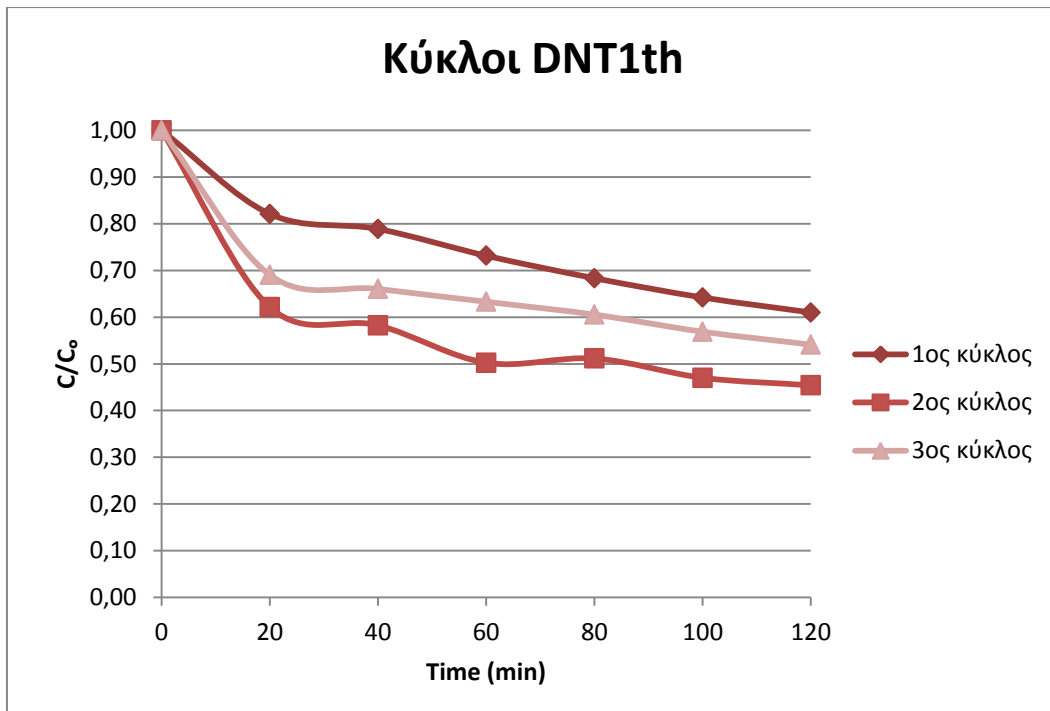
Είναι εύληπτο το γεγονός ότι οι σταθερές είναι καλύτερες από ότι για το ορατό φως.

Για τη μελέτη του χρόνου ζωής του φωτοκαταλύτη με σκοπό τη μείωση του κόστους της διεργασίας αποικοδόμησης ρύπων, πραγματοποιήθηκαν δύο επαναληπτικοί κύκλοι φωτοκατάλυσης. Αυτό αφορά μόνο το ορατό φως, το οποίο και συγκεντρώνει το ενδιαφέρον. Στο Σχήμα 67 δίδονται οι επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια DNT1.



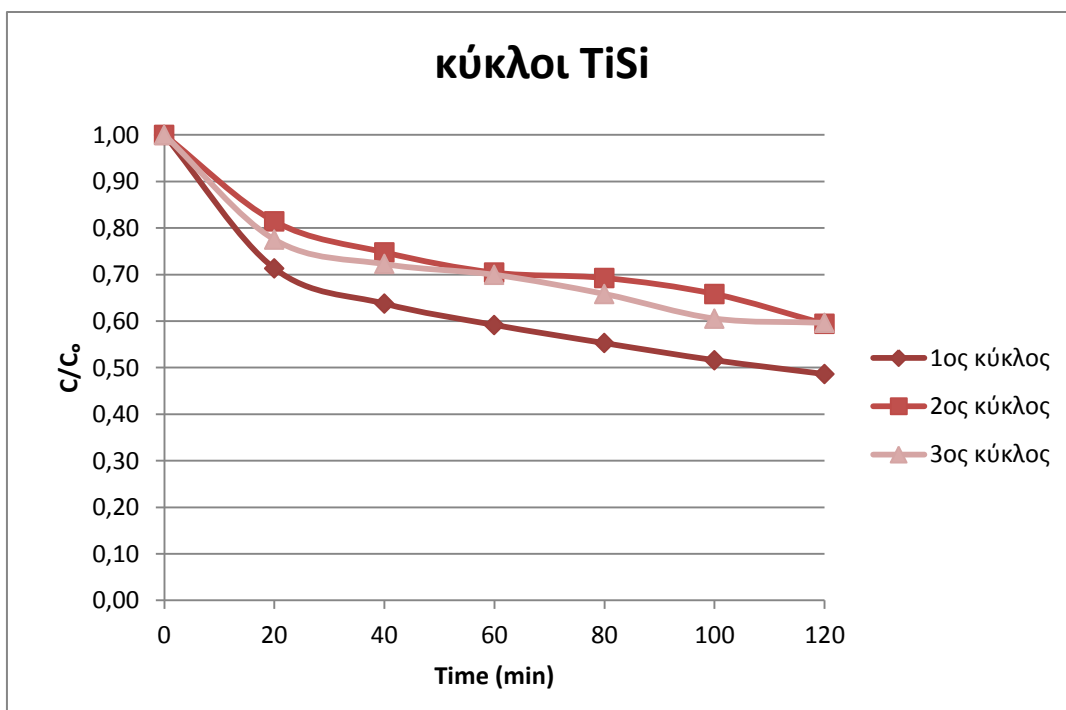
Σχήμα 67. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια DNT1.

Φαίνεται πως ακολουθείται η ίδια συμπεριφορά όσες φορές και αν επαναχρησιμοποιηθεί ο καταλύτης. Για τα υμένια DNT1th, η κύκλοι για την επαναχρησιμοποίησή τους δίδονται στο Σχήμα 68.



Σχήμα 68. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια DNT1th.

Εδώ, λόγω πιθανών σφαλμάτων, ο δεύτερος και τρίτος επαναληπτικός κύκλος δίνει καλύτερα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα. Παρά το σφάλμα, και πάλι υποστηρίζεται η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης του υμενίου. Τέλος, στο Σχήμα 69 δίδονται οι κύκλοι για τα υμένια TiSi.

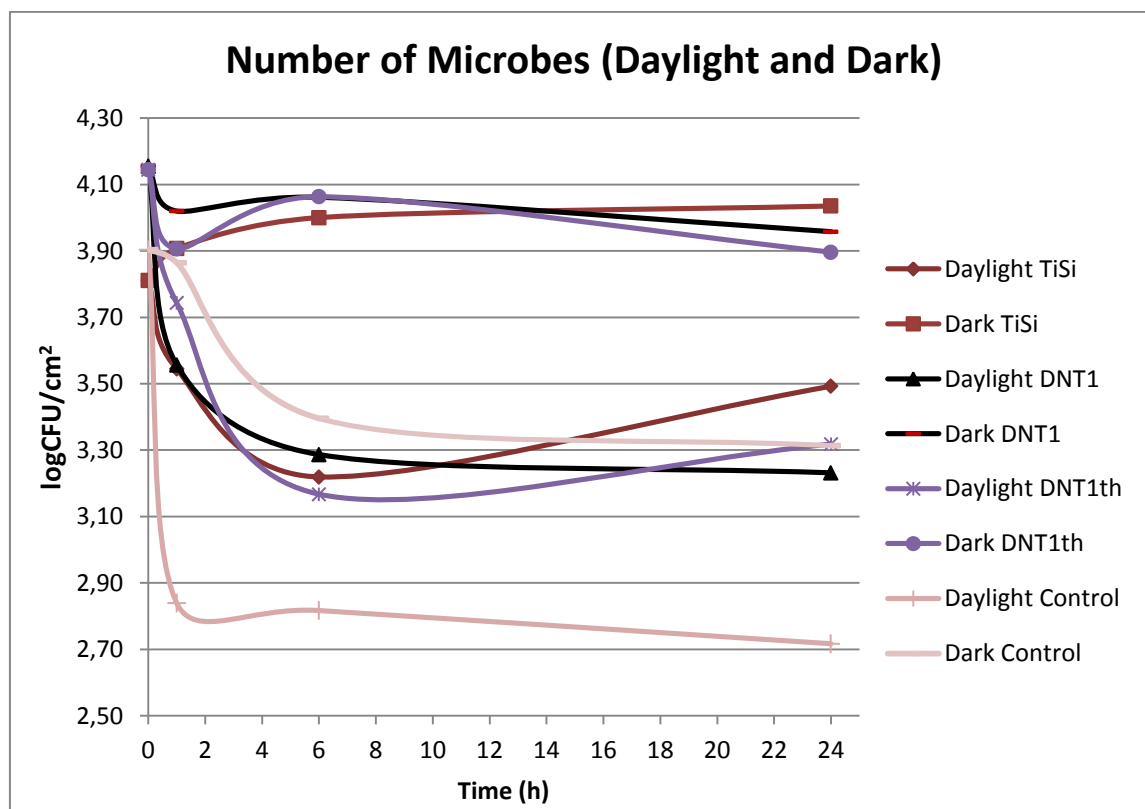


Σχήμα 69. Επαναληπτικοί κύκλοι για τα υμένια TiSi.

Ο πρώτος κύκλος δίνει καλύτερα αποτελέσματα, χωρίς όμως ο δεύτερος και ο τρίτος να διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό.

5.2.2 Αποτελέσματα αντιμικροβιακών δοκιμών

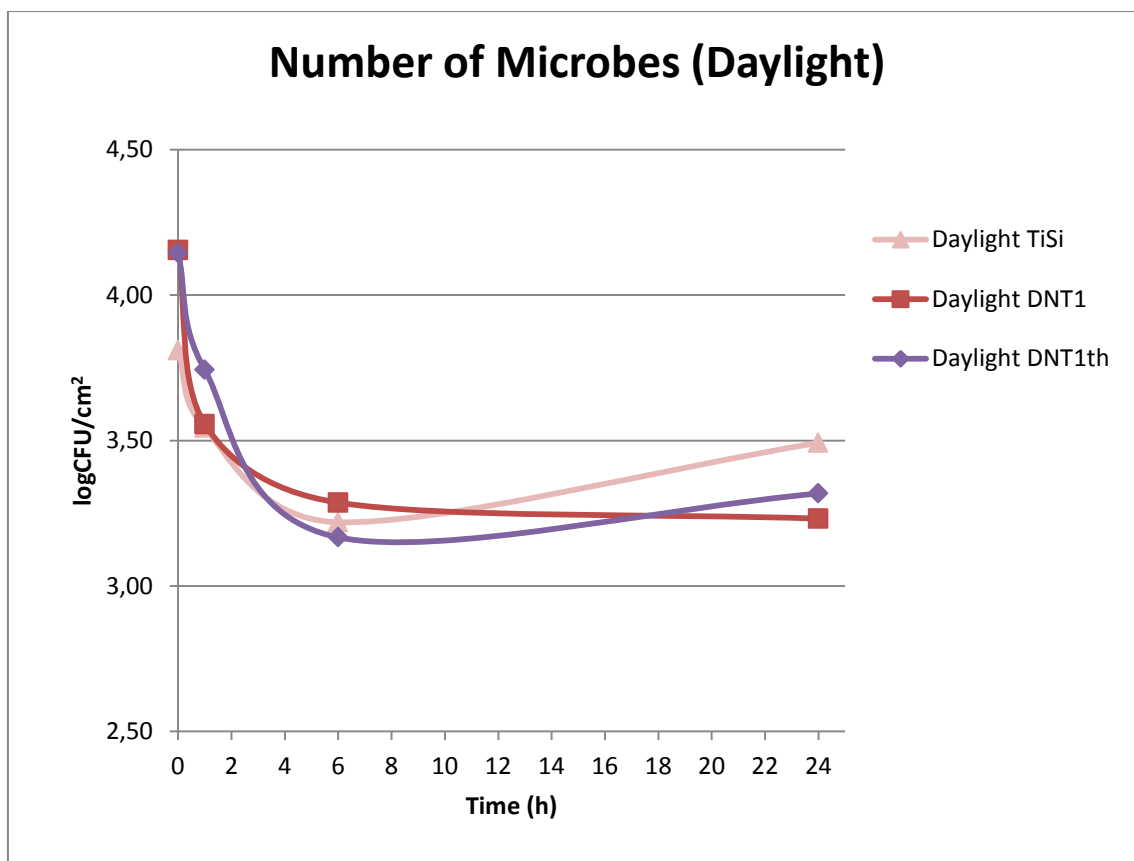
Στην εν λόγω παράγραφο της παρούσας διπλωματικής παραθέτονται τα αποτελέσματα των αντιμικροβιακών δοκιμών στα υμένια. Αρχικά, στο Σχήμα 70 δίδονται οι μικροβιακές αποικίες Σαλμονέλας για κάθε υμένιο, τόσο μέσα στο φωτοκαταλυτικό κουτί όσο και στο σκοτάδι.



Σχήμα 70. Αριθμός αποικιών για κάθε υμένιο σε σκοτάδι και ορατό φως.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το σχήμα, το μη επιστρωμένο γυαλί (control) φαίνεται να παρουσιάζει μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από όλα τα υπόλοιπα επιστρωμένα γυαλιά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το γυαλί αυτό είναι λείο, καθιστώντας δύσκολη τη μεγάλη προσκόλληση των βιοφίλμ στην επιφάνειά του. Αντίθετα, λόγω των “crackings” που παρατηρούνται στη μορφολογία των υμενίων που παρασκευάστηκαν, ο αριθμός των αποικιών καταλήγει να είναι μεγαλύτερος κατά την ακτινοβολήση. Στην ουσία, τα στελέχη Σαλμονέλας «εγκλωβίζονται» στα σπασίματα του υμενίου και προστατεύονται έτσι από την ορατή ακτινοβολία. Για το λόγο αυτό, νόημα για την κατανόηση της αντιμικροβιακής δράσης των υμενίων έχει η μελέτη τους χωρίς να ληφθεί υπόψιν το μη επιστρωμένο γυαλί.

Οι διαφορές που παρατηρούνται για κάθε υμένιο όταν βρίσκεται στο σκοτάδι και στο φως καταδεικνύουν ότι όντως η τροποποιημένη τιτανία επιδρά στη θανάτωση των στελεχών. Για τη σύγκριση των υμενίων μεταξύ τους, δίδεται το Σχήμα 71, όπου είναι απομονωμένη η δράση μόνο των υμενίων που κατασκευάστηκαν σε ορατό φως για 0, 1, 6 και 24 ώρες.



Σχήμα 71. Αριθμός αποικιών στο χρόνο για κάθε υμένιο σε ορατή ακτινοβολία.

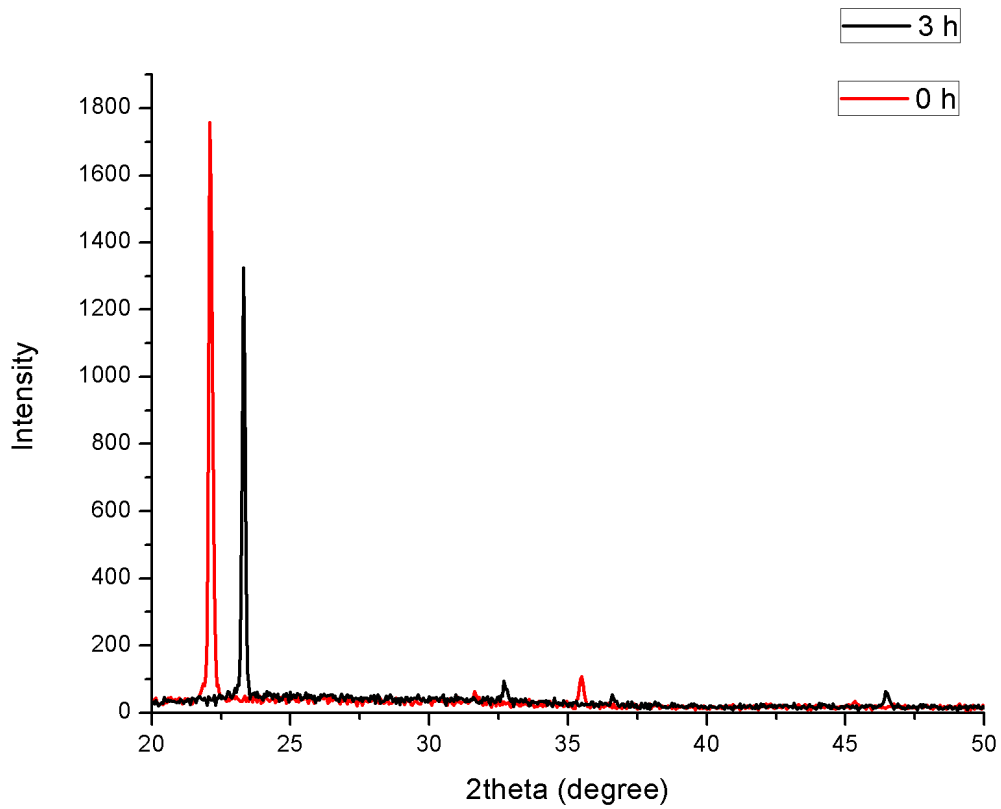
Από το παραπάνω σχήμα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αντιμικροβιακή δράση του DNT1 στο ορατό φως είναι η μεγαλύτερη που παρατηρείται. Ακολουθούν το DNT1th και έπειτα το TiSi.

5.3 Επιστημονικές επί της πειραματικής διαδικασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συνέχεια πρόσφατης διπλωματικής εργασίας του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας με θέμα «Παρασκευή Σκόνης Νανοτιτανίας με Προηγμένες Φωτοεπαγόμενες Ιδιότητες» [104]. Για την πραγμάτωσή της μελετήθηκε, επαναξιολογήθηκε και τροποποιήθηκε σε διάφορα σημεία η μέθοδος παραγωγής της τροποποιημένης τιτανίας.

Αρχικά, επί της διαδικασίας δημιουργίας του sol gel, έγινε αλλαγή του χρονικού διαστήματος τοποθέτησης της 1-προπανόλης μετά τον φορέα τιτανίας. Στην προαναφερθείσα διπλωματική εργασία, η αλκοόλη τοποθετείται τρεις ώρες μετά την προσθήκη του φορέα τιτανίας. Στην παρούσα διπλωματική, αυτή τοποθετείται αμέσως μετά, έπειτα από βιβλιογραφική μελέτη που υποστηρίζει ότι ο φορέας τιτανίας συνδυάζεται πάντα μαζί με τον οργανικό διαλύτη [105], [106], [107]. Το Σχήμα 72 δείχνει την ικανοποιητικότερη συμπεριφορά της τοποθέτησης της αλκοόλης απευθείας όσον αφορά τη μελέτη κρυσταλλικότητας με XRD. Η καμπύλη του ανατάση εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με την τοποθέτηση αλκοόλης μετά από 3 ώρες.

Ακόμη, στο Σχήμα 73 φαίνεται και η σταθερότητα του διαλύματος οπτικά, ανεξαρτήτως της χρονικής στιγμής τοποθέτησης της αλκοόλης.



Σχήμα 72. Διαφοροποίηση έντασης κορυφών για την προσθήκη ισοπροπανόλης σε 0 και 3 ώρες στο XRD.



Σχήμα 73. Οπτική ομοιότητα των sol gel με προσθήκη ισοπροπανόλης σε 0 και 3 ώρες.

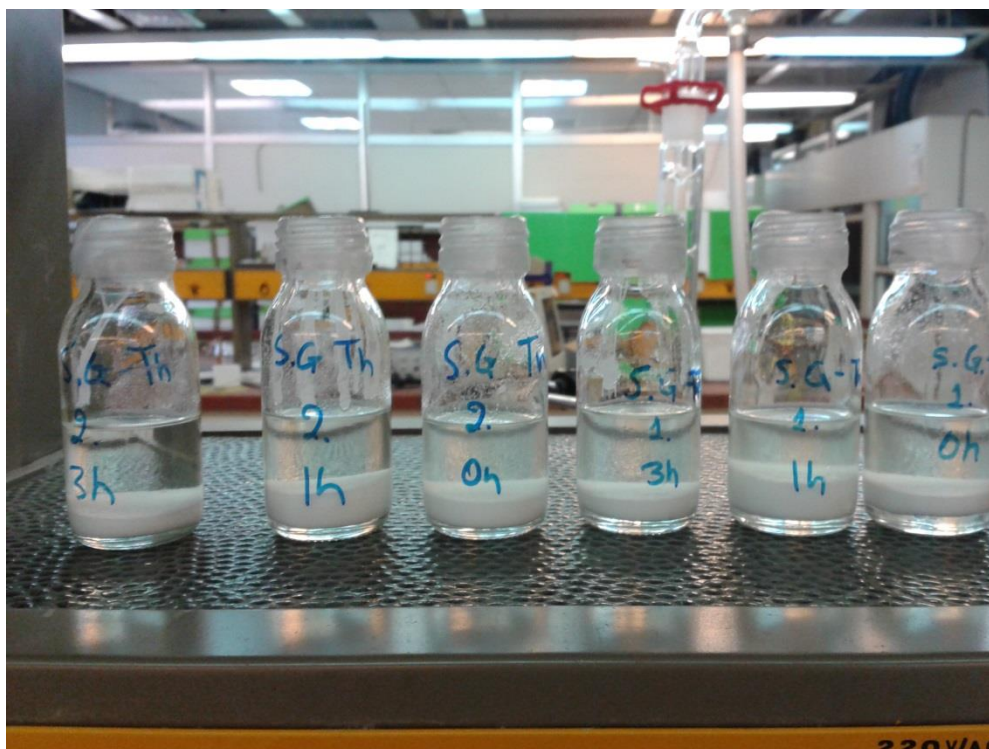
Παρά ταύτα, όταν έγινε μελέτη του ενεργειακού χάσματος των παρασκευασμένων υμενίων, παρατηρήθηκαν πολύ μικρότερες μειώσεις σε σχέση με τις τροποποιημένες σκόινες που είχαν μελετηθεί στην προηγούμενη διπλωματική. Ο Πίνακας 16 παρουσιάζει τις διαφορές αυτές.

Πίνακας 16. Διαφορές στο ενεργειακό χάσμα υμενίων και σκονών.

Δείγμα	Ενεργειακό χάσμα (eV)
Σκόνη DNT1	2,22
Σκόνη DNT1th	2,1
Υμένιο DNT1	2,85
Υμένιο DNT1th	2,78

Από τα αποτελέσματα αυτά, συμπεραίνεται ότι το μειωμένο ενεργειακό χάσμα στα υμένια οφείλεται στο γεγονός ότι η 1-προπανόλη προστέθηκε αμέσως και όχι μετά από 3 ώρες γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι είναι σημαντικός τόσο ο χρόνος υδρόλυσης του διαλύματος όσο και το ageing που πραγματοποιείται. Για τον λόγο αυτό το συγκεκριμένο σημείο χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Μια, ακόμη, τροποποίηση που έλαβε χώρα ήταν η ποσότητα του παράγοντα θειουρίας κατά το ντοπάρισμα. Στο Σχήμα 74 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ποσότητα των 30 gr κατά την προηγούμενη διπλωματική οδηγεί σε ένα διάλυμα κορεσμένο, στο οποίο η θειουρία κατακάθεται.



Σχήμα 74. Κατακάλιση θειουρίας στο τελικό sol gel.

Με την προσθήκη της μισής ποσότητας στην παρούσα διπλωματική, αυτό αντιμετωπίστηκε, χωρίς να δημιουργείται θέμα στη φωτοκαταλυτική δράση του παραγόμενου υμενίου, σύμφωνα και με τις προηγούμενες παραγράφους.

Το παραπάνω αποτελούσε πρόβλημα κατά τη σύνθεση τους υμενίου, καθώς, λόγω των σωματιδίων που συσσωρεύονταν στο πιστόλι ψεκασμού, από κάποια στιγμή και μετά η επίστρωση καθιστόταν αδύνατη. Η καινοτομία εδώ είναι η προσπάθεια δημιουργίας όχι σκονών, αλλά λεπτών υμενίων ως επίστρωση σε μια επιφάνεια. Η μέθοδος δημιουργίας του λεπτού υμενίου αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας εξ' ολοκλήρου από την ομάδα που το απαρτίζει. Καθώς δεν έχει γίνει κάτι παρόμοιο, χρειάστηκαν μελέτες για τον χρόνο και τον τρόπο ψεκασμού. Λόγω προβλημάτων πρόσφυσης των υμενίων στο υπόστρωμα, καθιερώθηκε ένας πρώτος ψεκασμός με στρώμα PTP στο πρωτόκολλο δημιουργίας των υμενίων. Τέλος, αποφασίστηκε η τελική έψηση στους 450 °C των υμενίων για εξασφάλιση της δομής του ανατάση.

Όσον αφορά τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων, έγιναν και εκεί κάποιες τροποποιήσεις. Για το φωτοκαταλυτικό έλεγχο, κατασκευάστηκε πρωτόκολλο που ορίζει:

- Οξυγόνωση του ρύπου στο σκοτάδι για 1 ώρα
- Διάρκεια φωτοκατάλυσης 120 λεπτά με χρήση 5 ml ρύπου ανά υμένιο σε φως και σκοτάδι
- Μέτρηση απορρόφησης στα 663 nm, για την πρώτη μισή ώρα ανά 10 λεπτά και μετά ανά 30 λεπτά με κυβέτες χαλαζία (ίδιες κάθε φορά για επαναληψιμότητα)
- Επανάληψη φωτοκατάλυσης για 2^η και 3^η φορά σε κάθε υμένιο (επαναληπτικοί κύκλοι)

Τέλος, στις αντιμικροβιακές ιδιότητες, έγινε μελέτη με χρήση βιοφίλμ, τα οποία αντικατοπτρίζουν περισσότερο την πραγματικότητα για τα μικρόβια στο περιβάλλον που ζούμε με χρήση φωτός τύπου LED για να μην επέρχεται αύξηση της θερμοκρασίας (μέχρι 37 °C που είναι η ιδανική για τη Σαλμονέλα).

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα – Προοπτικές

6.1 Συμπεράσματα

Κατά την παρούσα διπλωματική, έγινε προσπάθεια για παρασκευή υμενίων τροποποιημένης τιτανίας με δράση στο ορατό φως, σε φωτοκαταλυτικό και αντιμικροβιακό επίπεδο. Τα τρία διαφορετικά είδη υμενίων που παρασκευάστηκαν ήταν τα DNT1, DNT1th και TiSi. Και τα τρία μπορούν να χαρακτηριστούν ως λεπτά υμένια νανοδομημένης τιτανίας, τα οποία παρουσιάζουν τόσο φωτοκαταλυτικές όσο και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Αυτό στηρίζεται στο ότι και στα τρία υμένια υπήρχε αποικοδόμηση του ρύπου που χρησιμοποιήθηκε (Methylene Blue), όπως και θανάτωση των στελεχών Σαλμονέλας. Μάλιστα, η φωτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή τους δράση είναι αποτελεσματική και στο ορατό φως. Η αποικοδόμηση των ρύπων επέρχεται πλήρως εντός 24ώρου. Όλα αυτά συντελούν στη δυναμότητα χρήσης των υμενίων αυτών σε καθημερινές επιφάνειες για αυτοκαθαρισμό και παρεμπόδιση μετάδοσης ασθενειών σε μέρη όπως νοσοκομεία, σχολεία, μέσα μαζικής μεταφοράς κλπ.

Στο μαλακό UV φως, που επίσης μελετήθηκε η δράση των υμενίων, παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά αποικοδόμησης του ρύπου. Αυτό αναμενόταν, όμως και πάλι η διαφοροποίηση μεταξύ ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας δεν είναι σημαντική (1-2% υψηλότερη). Όλα τα υμένια παρουσιάζουν σταθερότητα και προσφέρονται για επαναχρησιμοποίηση πάνω από μια φορά, όπως έδειξαν τα πειράματα επαναληπτικών κύκλων.

Ο χαρακτηρισμός των υμενίων με ενόργανη χημική ανάλυση έδειξε ότι το υμένιο DNT1 είναι αυτό που εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό καθαρού ανατάση κατά τη μελέτη με XRD και micro-Raman, και τιτανίου στο SEM-EDX. Σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά του κατά τα πειράματα που αφορούν τις περιβαλλοντικές εφαρμογές των υμενίων, κρίνεται, ίσως, **το αποδοτικότερο υμένιο συνολικά**. Το υμένιο DNT1 παρουσιάζει:

- Το υψηλότερο ποσοστό ανατάση
- Το μεγαλύτερο ποσοστό w% Ti σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα υμένια
- Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών στα 11,50 nm
- Πλήρη απομάκρυνση των οργανικών κατά τον έλεγχο με FTIR
- Μέτρια μείωση του ενεργειακού χάσματος, με τιμή στα 2,85 eV, χωρίς όμως και τα υπόλοιπα υμένια να δίνουν εντυπωσιακότερα αποτελέσματα
- Ομοιογένεια στη μορφολογία και καλή πρόσφυση
- Σε σχέση με τα άλλα δύο υμένια μέτρια φωτοκαταλυτική δράση που όμως διατηρείται σταθερή καθ' όλους τους επαναληπτικούς κύκλους
- Τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την αντιμικροβιακή δράση

Σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι και το TiSi υμένιο συγκέντρωσε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, ειδικά στον τομέα της φωτοκατάλυσης όπου είχε τα καλύτερα αποτε-

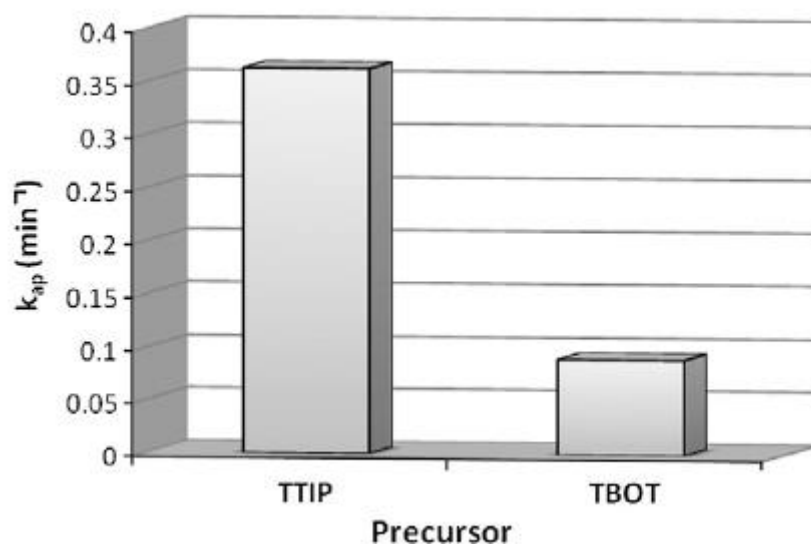
λέσματα τόσο σε ορατό όσο και σε μαλακό UV φως. Όμως, κατά τον χαρακτηρισμό των υμενίων τα αποτελέσματα που το αφορούσαν δε χαρακτηρίστηκαν αρκετά ικανοποιητικά. Παρόλα αυτά, είναι ένας νέος κρύσταλλος που αναπτύχθηκε πρώτη φορά στο εργαστήριο Γενικής Χημείας, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του ενθαρρύνει για μελλοντική εκτενέστερη έρευνα για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του.

6.2 Προτάσεις για το μέλλον

Οι προτάσεις για το μέλλον αφορούν διάφορα συμπληρωματικά πειράματα της παρούσας διπλωματικής, διάφορες τροποποιήσεις που προτείνεται να γίνουν και ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

6.2.1 Συμπληρωματικά πειράματα

Τα συμπληρωματικά πειράματα αφορούν στο στάδιο της σύνθεσης του πρόδρομου sol gel. Αρχικά, εγείρεται η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη της υδρόλυσης κατά τη δημιουργία του sol gel. Συγκεκριμένα, πρέπει να αποσαφηνιστεί αν η τοποθέτηση της αλκοόλης πρέπει να γίνεται μαζί με τον φορέα τιτανίας ή μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Σε αυτό το τμήμα της διαδικασίας πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ως κριτήριο βελτιστοποίησης του υλικού στην οποία θα βασιστεί η πειραματική μέθοδος να είναι η μείωση του ενεργειακού χάσματος. Επίσης, μπορεί να γίνει μελέτη της εξέλιξης της πειραματικής διαδικασίας, αν ως φορέας τιτανίας χρησιμοποιηθεί το TIP ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, $M_r=284,22$ g/mol, Aldrich 97%). Η μελέτη αυτού δεν έγινε καθώς σε πρόσφατη εργασία του εργαστηρίου, τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυπταν για πρόδρομη ένωση το TBOT [104]. Στο Σχήμα 75, βιβλιογραφικά υποστηρίζεται ότι ο φορέας TIP δίνει καλύτερα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα [105].

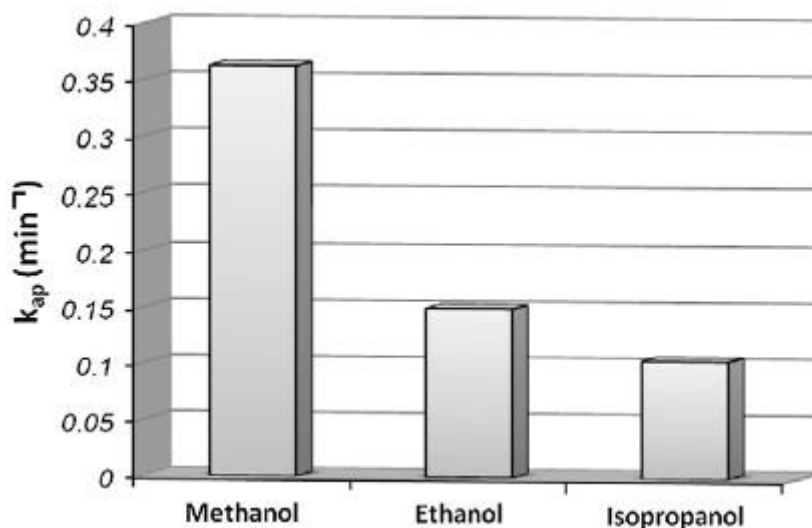


Σχήμα 75. Επίδραση του πρόδρομου φορέα τιτανίας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παραγόμενων να-νοσωματιδίων τιτανίας.

Ακόμη, για τις εφαρμογές των υμενίων, κρίνονται απαραίτητα πειράματα για τον προσδιορισμό του ακριβούς χρονικού διαστήματος που απαιτείται τόσο για την πλήρη αποικοδόμηση του ρύπου, όσο και για την πλήρη θανάτωση των στελεχών Σαλμονέλας.

6.2.2 Τροποποιήσεις επί της πειραματικής διαδικασίας

Ξεκινώντας από το αρχικό στάδιο δημιουργίας των υμενίων, τίθεται το ερώτημα αν θα πρέπει η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του sol gel να αντικατασταθεί με κάποια άλλη. Σε μελέτες που έχουν γίνει [105] συγκρίνονται ως οργανικοί διαλύτες η μεθανόλη, αιθανόλη και ισοπροπανόλη, με την πρώτη να δίνει καλύτερες φωτοεπαγόμενες ιδιότητες στα σωματίδια τιτανίας (Σχήμα 76). Εδώ, βέβαια πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως το κόστος και η πτητικότητα του διαλύτη. Γενικά, η μέθοδος σύνθεσης του τελικού sol gel πρέπει να επανεξετασθεί ολοκληρωτικά, με σκοπό την περαιτέρω αριστοποίησή της.



Σχήμα 76. Επίδραση του οργανικού διαλύτη στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων τιτανίας.

Κατά τη δημιουργία του υμενίου, τα «σπασίματα» που δημιουργούνται λόγω της μεθόδου που ακολουθείται, δημιουργούν προβλήματα κατά την ανάλυση των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων τους. Για τον λόγο αυτό, θα πρέπει είτε να μελετηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την τεχνική του ψεκασμού πυροϋδρόλυσης ώστε να μην υπάρχουν δομικές ασυνέχειες στα υμένια, είτε να υιοθετηθεί κάποια άλλη μέθοδος επίστρωσης από αυτές που αναφέρθηκαν. Αν η μέθοδος παραμείνει η ίδια, τότε πρέπει να γίνει αυτοματοποίησή της για την παραλαβή ομοιόμορφων μεταξύ τους υμενίων τόσο στην επιφάνεια όσο και στο πάχος.

6.2.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα έγκειται στη σύνθεση και τις εφαρμογές των υμενίων. Για το πρώτο τμήμα, κρίνεται σκόπιμη η μελέτη και άλλων στοιχείων για τροποποίηση της τιτανίας. Τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι ο άργυρος (Ag), το ζirkόνιο (Zr) ή άλλα μέταλλα, ή ακόμη και αμέταλλα όπως ο άνθρακας (C) που εμφανίζεται σε πρόσφατες μελέτες [108].

Για το τμήμα της σύνθεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες εναλλακτικές τεχνικές όπως ειπώθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο. Ακόμη, σημαίνουσας σημασίας είναι και η δημιουργία υμενίων σε διαφορετικά υποστρώματα εκτός του γυαλιού. Ήδη, έγινε μια πρώτη προσπάθεια σε ανοξειδωτο χάλυβα, με το οξείδιο που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του να αποτελεί τροχοπέδη. Άλλες επιφάνειες που είναι δυνατόν να μελετηθούν είναι το μάρμαρο, το ξύλο, τα κεραμικά, το τσιμέντο και το πλαστικό. Μια πιο ενδιαφέρουσα ιδέα για υπόστρωμα αποτελούν τα υφάσματα με προηγμένες λειτουργικές ιδιότητες [109], όμως απαιτούν ειδικές δοκιμές για την επίδραση των φωτοκαταλυτών στο δερματικό ιστό. Γενικότερα, χρειάζεται μια ολοκληρωμένη μελέτη περί της τοξικότητας ή μη των υμενίων σε βιοτικούς παράγοντες, όπως το ανθρώπινο σώμα.

Για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, η χρήση και άλλων ρύπων κρίνεται επιβεβλημένη. Αυτοί μπορεί να είναι αέριοι οργανικοί ρύποι αστικού περιβάλλοντος της ευρύτερης οικογένειας BTX (Benzene, Toluene, Xylene) ή και άλλοι πτητικοί οργανικοί ρύποι, οι οποίοι ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των VOCs (VOCs, Volatile Organic Compounds). Στις αντιμικροβιακές ιδιότητες, εκτός από στελέχη Σαλμονέλας, μπορούν να μελετηθούν το *E. Coli*, η *Listeria* κ.ά.

Μετά το πέρας της δημιουργίας ενός φωτοκαταλυτικά ενεργού και κατασκευαστικά αριστοποιημένου υμενίου, δύναται να προκύψουν και άλλες εφαρμογές εκτός από τις παραπάνω. Μία από αυτές είναι η δημιουργία μπαταριών Li-ion μεγαλύτερης χωρητικότητας με χρήση της τιτανίας στην κατασκευή ανόδων. Η μελέτη αυτή ήδη συγκεντρώνει επιστημονικό ενδιαφέρον [110], παρασκευάζοντας πρώτα σκόνη τιτανίας που στη συνέχεια αποτίθεται πάνω στην άνοδο. Η τροποποίηση, όμως, της ανόδου, μπορεί να γίνει κατευθείαν με τη δημιουργία υμενίου. Επίσης, μεγάλη μερίδα της επιστημονικής κοινότητας ασχολείται και με τη δημιουργία φωτοκαταλυτικών κελιών καυσίμου, με τα υμένια που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική να μπορούν να συμβάλλουν στην παραγωγή υδρογόνου πχ από νερό [111], [112], [113], [114].

6.2.4 Επίλογος

Συμπερασματικά, η επιστημονική κοινότητα πλέον έχει αποκτήσει μία τεχνοκρατική πολιτική που αφορά στην αριστοποίηση των συστημάτων με την ταυτόχρονη δαπάνη όσο το δυνατόν χαμηλότερων πόρων. Το διοξείδιο του τιτανίου προσφέρεται για τη δημιουργία διαφόρων ειδών νανοϋλικών, τα οποία συνδυάζουν απόδοση με χαμηλό κόστος, φιλικότητα προς το περιβάλλον και εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τους, τα προϊόντα διοξειδίου του τιτανίου και των φωτοκαταλυτών γενικότερα, αναμένεται να συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον, αμείωτα, για τα επόμενα έτη.

Βιβλιογραφία

- [1] I. Linkov και J. Steevens, *Nanomaterials: Risks and Benefits*, Faro: SpringerScience & Business Media in cooperation with NATO Public Diplomacy Division, 2009.
- [2] K. Savolainen, H. Alenius, H. Norppa, L. Pylkkanen, T. Tuomi και G. Kasper, «Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies - A review,» *Toxicology*, αρ. 269, pp. 92-104, 25 Ιανουάριος 2010.
- [3] M. F. Ashby, P. J. Ferreira και D. L. Schodek, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*, Elsevier Ltd, 2009.
- [4] M. R. Wiesner και J.-Y. Bottero, *Environmental Nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials*, The McGraw-Hill Companies, 2007.
- [5] L. Theodore και R. G. Kunz, *Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [6] Χ. Φατσέας, «Νανοτεχνολογία και Νανοηλεκτρονική. Πτυχιακή εργασία,» Τμήμα Ηλεκτρονικής Τ.Ε.Ι. Αθήνας, Αθήνα, 2007.
- [7] Β. Χατζηιωαννίδης και Ι. Κεσσόπουλος, «Αναλυτική αναφορά στη Νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές της. Πτυχιακή εργασία,» Τμήμα Ηλεκτρολογίας Τ.Ε.Ι. Καβάλας, Καβάλα, 2008.
- [8] «Nanomaterials and Nanoscience,» Nanowerk, 2015. [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_4.php.
- [9] S. Chaturvedi, P. N. Dave και N. K. Shah, «Applications of nano-satalyst in new era,» *Journal of Saudi Chemical Society*, αρ. 16, pp. 307-325, 4 Μάρτιος 2011.
- [10] «The Project on Emerging Nanotechnologies,» Processwire, 2016. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.nanotechproject.org/>.
- [11] R. D. Handy και B. J. Shaw, «Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of nanotechnology,» *Health, Risk & Society*, pp. 125-144, 20 Ιούνιος 2007.
- [12] K. L. Dreher, «Health and Environmental Impact of Nanotechnology: Toxicological Assessment of Manufactured Nanoparticles,» *TOXICOLOGICAL SCIENCES*, pp. 3-5, 2004.

- [13] Γ. Μήτσου, «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf.
- [14] Α. Ι. Κόντος, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπεριδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
- [15] H. Haug και S. W. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, 4th Edition επιμ., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [16] P. A. Markowich, C. A. Ringhofer και C. Schmeiser, Semiconductors equations, Springer-Verlag Wien, 1990.
- [17] Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία. Αρχές Κρυσταλλογραφίας, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2014.
- [18] R. E. Glen, Descriptive Inorganic Coordination and Solid State Chemistry, 3rd Edition επιμ., Belmont: Brooks/Cole, 2012.
- [19] R. Enderlein και N. J. M. Horing, Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices, World Scientific, 1997.
- [20] B. I. Shklovskii και A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors, Moscow: Springer-Verlag, 1979.
- [21] R. Könenkamp, «Photoelectric Properties and Applications of Low-Mobility Semiconductors,» *Springer Tracts in Modern Physics*, τόμ. 167, pp. 1-98, 1 July 2003.
- [22] W. D. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5η Έκδοση επιμ., Salt Lake City, Utah: Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
- [23] Χ. Π. Φτίκος, Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2005.
- [24] Σ. Λιοδάκης, Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία 1, Αθήνα: Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιανού Α.Ε., 2003.
- [25] Γ. Ε. Πετρούτσος, Κατάλυση με οξείδια μετάλλων, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1993.
- [26] K. Takahashi, A. Yoshikawa και A. Sandhu, Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

- [27] «The 2000-2005 World Outlook for Semiconductors and Related Devices,» Icon Group Ltd., San Diego, 2002.
- [28] Β. Βεργανελάκης, Αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων γυάλινων προϊόντων με την εφαρμογή λεπτών υβριδικών υμενίων, παρασκευασμένων με τη μέθοδο λύματος-πηκτής. Διδακτορική διατριβή., Αθήνα: Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π., 2000.
- [29] Κ. Κορδάτος, Κεραμικά (Σημειώσεις από την παράδοση του μαθήματος), Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2012.
- [30] Ν. Τοντορόβα, Ανάπτυξη νανοδομημένων φωτοκαταλυτών ενεργών στο ορατό φως. Διδακτορική Διατριβή, Ιωάννινα: Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2010.
- [31] J. C. Brinker και G. W. Scherer, Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., 1990.
- [32] Ε. Μεκερίδης, Βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων οσμοσίλ επιστρώσεων με κράμα αλουμινίου 2024-T3 με τη χρήση νανοδοχείων Ce-Ti εμπλουτισμένων με αναστολείς διάβρωσης. Διπλωματική Εργασία, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, 2010.
- [33] M. Aparicio, A. Jitianu και L. C. Klein, Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, New York: Springer, 2012.
- [34] Θ. Ε. Μάγγος, Φωτοκαταλυτική αποικοδόμιση ατμοσφαιρικών ρύπων με χρήση δομικών υλικών εμπλουτισμένων με διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, 2007.
- [35] TITANIUM DIOXIDE MANUFACTURERS ASSOCIATION, «About Titanium Dioxide,» Ιούλιος 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://www.cefic.org/Documents/Industry%20sectors/TDMA/About-TiO₂-full-version-July-2013.pdf](http://www.cefic.org/Documents/Industry%20sectors/TDMA/About-TiO2-full-version-July-2013.pdf).
- [36] DuPont TM. The miracles of Science, «Ti-Pure Titanium Dioxide.Titanium Dioxide for coatings,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf.
- [37] «TiO₂ Technology,» KRONOS, 2012. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://kronostio2.com/>.
- [38] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich και F. C. Walsh, «Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications,» *Advanced*

Materials, pp. 2807-2824, 2006.

- [39] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid και F. Levy, «Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 75, αρ. 4, pp. 2042-2047, 15 February 1994.
- [40] A. Wold, «Photocatalytic Properties of TiO₂,» *Chemical Materials*, τόμ. 5, αρ. 3, pp. 280-283, 1993.
- [41] V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano και M. Pagliaro, *Clean by Light Irradiation. Practical Applications of Supported TiO₂*, RCS Publicing, 2010.
- [42] A. Fujishima, X. Zhang και D. A. Tryk, «TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,» *Surface Science Reports*, pp. 515-582, 1 October 2008.
- [43] M. J. O'Neil, *The Merck index*, NJ: Merck and Co., 2001.
- [44] C. A. Bignozzi, *Topics in Current Chemistry. Photocatalysis*, Ferrara: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [45] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang και S. Jiazhang, «Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, τόμ. 90, p. 1773–1787, 4 January 2006.
- [46] A. Fujishima, T. N. Rao και D. A. Tryk, «Titanium dioxide photocatalysis,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, τόμ. 1, pp. 1-21, 10 March 2000.
- [47] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi και D. W. Bshnemann, «Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,» *Chemical Reviews*, τόμ. 95, αρ. 1, pp. 69-96, 1995.
- [48] X. Chen, S. Shen, L. Guo και S. S. Mao, «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation,» *Chemical Reviews*, τόμ. 110, αρ. 11, p. 6503–6570, 2010.
- [49] M. Kaneko και I. Okura, *Photocatalysis. Science and Technology*, Japan: Kodansha & Springer, 2002.
- [50] Y. Ohama και D. V. Gemert, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis*, Springer, 2011.
- [51] R. Janisch, P. Gopal και N. A. Spaldin, «Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field,» *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, pp. 657-659, 24 June 2005.

- [52] O. Diward, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, S. D. Walck και J. T. Yates, «Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂(110) in Visible Light,» *J. Phys. Chem. B*, τόμ. 108, αρ. 19, pp. 6004-6008, April 17 2004.
- [53] Π. Ν. Μπούρας, Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διδακτορική διατριβή, Πάτρα, 2007.
- [54] Α. Β. Κατσανάκη, Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2012.
- [55] H. Kibombo, D. Zhao, A. Gonshorowski, S. Budhi, M. D. Koppang και R. Koodali, «Cosolvent-Induced Gelation and the Hydrothermal Enhancement of the Crystallinity of Titania-Silica Mixed Oxides for the Photocatalytic Remediation of Organic Pollutants,» *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 6126-6135, 2011.
- [56] I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, J. R. Garcia, S. Ordonez, E. Diaz και L. Faba, «A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica–titania photocatalysts,» *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 87-96, 2015.
- [57] C. Anderson και A. J. Bard, «Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials,» *J. Phys. Chem. B*, τόμ. 101, αρ. 14, pp. 2611-2616, 1997.
- [58] H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam και R. T. Koodali, «Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides,» *Catalysis Science & Technology*, p. 1737–1766, 2012.
- [59] S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing Characterization and Applications.*, Osaka: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [60] A. Soklic, M. Tasbihi, M. Kete και U. L. Stangar, «Deposition and possible influence of a self-cleaning thin TiO₂/SiO₂ film on a photovoltaic module efficiency,» *Catalysis Today*, pp. 2-7, 2014.
- [61] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto και A. Fujishima, «The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, p. 2569 – 2574, 1999.
- [62] Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago και T. Minami, «Formation of Anatase Nanocrystals in Sol-Gel Derived TiO₂-SiO₂ Thin Films with Hot Water Treatment,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 585-588, 2000.

- [63] R. J. Davis και Z. Liu, «Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System,» *Chemical Materials*, pp. 2311-2324, 1997.
- [64] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith και A. R. Tatchell, *Textbook of Practical Organic Chemistry 5th ed*, New York: Longman Scientific & Technical.
- [65] C. Su, B.-Y. Hong και C.-M. Tseng, «Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide,» *Catalysis Today*, pp. 119-126, 8 June 2004.
- [66] M. Miki-Yoshida και E. Andrade, «Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique,» *Thin Solid Films*, pp. 87-96, 1993.
- [67] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells. Διδακτορική Διατριβή*, Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.
- [68] F. D. Paraguay, W. L. Estrada, D. N. Acosta, E. Andrade και M. Miki-Yoshida, «Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, pp. 192-202, 7 January 1999.
- [69] P. S. Patil, «Versatility of chemical spray pyrolysis technique. Review,» *Materials Chemistry and Physics*, pp. 185-198, 12 February 1999.
- [70] Α. Π. Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις», Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 2009.
- [71] D. A. Skoog, F. Holler και T. Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης, 2003.
- [72] Μ. Ο. -. Πετροπούλου, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2012.
- [73] Ε. Α. Παυλάτου, *Σκέδαση Φωτός από Αλογονίδια Ψευδαργύρου στην Υγρή και Υαλώδη Κατάσταση. Διδακτορική Διατριβή*, Πάτρα: Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 1994.
- [74] Ν. Κούσουλας και Έ.-Α. Τζούτζης, *Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές*, Λαμία: Τμήμα Ηλεκτρονικής, Τ.Ε.Ι. Λαμίας, 2013.
- [75] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές μέθοδοι*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2012.
- [76] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns και I. G. McWil, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη*

- Χημική Ανάλυση (μτφ. Σ. Βολιώτης), Αθήνα: Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, 1980.
- [77] J. W. Robinson, E. M. Skelly Frame και G. M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, 6th Ed., New York: Marcel Dekker, 2005.
- [78] T. Owen, *Fundamentals of Uv-visible spectroscopy*, Agilent Technologies, 2000.
- [79] S. Ebraheem και A. El-Saied, «Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique,» *Materials Sciences and Applications*, pp. 324-329, 26 April 2013.
- [80] A. Murphy, «Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, p. 1326–1337, 20 June 2007.
- [81] A. A. Kokhanovsky, «Physical interpretation and accuracy of the Kubelka–Munk theory,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 2210–2216, 16 March 2007.
- [82] P. Kubelka, «New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I,» *Journal of the Optical Society of America*, pp. 448-457, May 1948.
- [83] Y. Bulut και H. Aydin, «A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells,» *Desalination*, p. 259–267, 2006.
- [84] R. Ganesh, G. D. Boardman και D. Michelsen, «Fate of Azo Dyes in Sludges,» *Wat. Res.*, pp. 1367-1376, 1994.
- [85] W.-H. Kuan, C.-Y. Hu, C.-Y. Chen και Y.-M. Tzou, «Kinetic Modeling for Microwave-Enhanced Degradation of Methylene Blue Using Manganese Oxide,» *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-9, 2013.
- [86] N. Kannan και M. Meenakshi Sundaram, «Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study,» *Dyes and Pigments*, pp. 25-40, 2001.
- [87] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [88] A. Haeger, O. Kleinschmidt και D. Hesse, «Kinetics of Photocatalyzed Gas Reactions Using Titanium Dioxide as the Catalyst-Part I: Photocatalyzed Total Oxidation of Olefines with Oxygen,» *Chemical Engineering Technology*, pp. 181-188, 2004.

- [89] A. V. Emeline, V. Ryabchuk και N. Serpone, «Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions. Prospect of distinguishing between two kinetic models,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp. 89-97, 24 January 2000.
- [90] C.-Y. Mou, «NTU Chemistry Department,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.ch.ntu.edu.tw/~cymou/catalyst94/chap3-Kinetics-2.pdf>.
- [91] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard και J.-M. Herrmann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 145-157, 2001.
- [92] U. I. Gaya και A. H. Abdullah, «Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Review,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp. 1-12, 18 March 2008.
- [93] J.-M. Herrmann, «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,» *Catalysis Today*, pp. 115-129, 1999.
- [94] W.-S. Kima, G.-T. Janga, J.-E. Lee και . D.-S. Rhee, «Degradation of Methylene Blue by Titania doped with Transition Metal and Nitrogen,» *Energy Procedia*, p. 2456 – 2459, 2014.
- [95] R. M. Donlan, «Biofilms: Microbial Life on Surfaces,» *Emerging Infectious Diseases*, τόμ. 8, αρ. 9, pp. 881-890, September 2002.
- [96] W. J. Costerton, Z. Lewandowski, D. E. Caldwell, D. R. Korber και H. M. Lappin-Scott, «Microbial Biofilms,» *Annual Reviews Microbiology*, pp. 711-745, 1995.
- [97] W. J. Costerton, P. S. Stewart και P. E. Greenberg, «Bacterial Biofilms: A Common Cause of Persistent Infections,» *Science*, pp. 1318-1322, 21 May 1999.
- [98] Δ. Δημακοπούλου-Παπάζογλου, Μελέτη και ποσοτική περιγραφή της ικανότητας σχηματισμού βιοϋμενίου από στελέχη *Salmonella enterica*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη: Σχολή Γεωπονίας, Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος Α.Π.Θ., 2013.
- [99] Μεταφορά και παράμετροι κινητικής του παθογόνου μικροοργανισμού *Salmonella* spp. μετά από προσαρμογή σε διαφορετικά υπολείμματα τροφίμων και απορρυπαντικών πάνω σε οικιακά σκεύη συντήρησης. Μεταπτυχιακή Μελέτη, Αθήνα: Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Τροφίμων Γ.Π.Α., 2012.
- [100] C. Solano, B. Garcia, J. Valle, C. Berasain, J.-M. Ghigo, C. Gamazo και I. Lasa,

- «Genetic analysis of Salmonella enteritidis biofilm formation: critical role of cellulose,» *Molecular Microbiology*, p. 793–808, 2002.
- [101] S. Bonetta, S. Bonetta, F. Motta, A. Strini και E. Carraro, «Photocatalytic bacterial inactivation by TiO₂-coated surfaces,» *ABM Express. A SpringerOpen Journal*, pp. 1-8, 2013.
- [102] M. A. Maurer-Jones, I. L. Gunsolus, B. M. Meyer, C. J. Christenson και C. L. Haynes, «Impact of TiO₂ Nanoparticles on Growth, Biofilm Formation, and Flavin Secretion in Shewanella oneidensis,» *Analytical Chemistry*, pp. 1-9, 23 May 2013.
- [103] Ε. Αναστασάκης, Λ. Απέκης, Ρ. Βλάστου, Η. Κατσούφης, Α. Κώνστα, Δ. Νταουκάκη, Κ. Παπαδόπουλος, Β. Πέογλος, Π. Πίσσης, Δ. Πίτλιγγερ, Κ. Στεφανής, Κ. Χριστοδουλίδης, Μ. Μακροπούλου και Γ. Ράπτης, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικής. Τόμος Ι*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2010.
- [104] Χ. Φράττη, Παρασκευή Σκόνης Νανοτιτανίας με Προηγμένες Φωτοεπαγόμενες Ιδιότητες. Διπλωματική Εργασία, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2015.
- [105] M. A. Behnajady , H. Eskandarloo και N. Modirshahla, «Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles,» *Desalination*, pp. 10-17, 4 May 2011.
- [106] C. Su, C. M. Tseng , L. F. Chen και B. H. You , «Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide,» *Thin Solid Films*, p. 259 – 265, 2006.
- [107] M. Hatat-Fraile, J. Mendret, M. Rivallin και S. Brosillon, «Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO₂ Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties,» *Chemical Engineering Research and Design*, p. 2389–2400, 25 April 2013.
- [108] A. M. Abdullah, N. J. Al-Thani , K. Tawbi και H. Al-Kandari, «Carbon/nitrogen-doped TiO₂: New synthesis route, characterization and application for phenol degradation,» *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1-9, 22 April 2015.
- [109] G. Li, H. Liu, H. Zhao, Y. Wang, H. Jiang και R. Boughton, «Chemical assembly of TiO₂ and TiO₂@Ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics,» *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 307–315, 17 March 2011.
- [110] M. Lübke, I. Johnson, N. M. Makwana , D. Brett, P. Shearing, Z. Liu και J. A. Darr, «High power TiO₂ and high capacity Sn-doped TiO₂ nanomaterial anodes for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, pp. 94-102, 19 June 2015.
- [111] E. Baniyasi, I. Dincer και G. Nateree, «Scale-up analysis and exergoeconomic

assessment of large scale photo-catalytic hydrogen production plants,» *Solar Energy*, pp. 475-488, 28 June 2014.

- [112] R. Molinari, T. Marino και P. Argurio, «Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 7247-7261, 30 March 2014.
- [113] P. Gomathisankar, D. Yamamoto, H. Katsumata, T. Suzuki και S. Kaneco, «Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous metal deposition using titanium dioxide from aqueous glucose solution,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 5517-5524, 3 April 2013.
- [114] M. Antoniadou, S. Sfaelou και P. Lianos, «Quantum dot sensitized titania for photo-fuel-cell and for water splitting operation in the presence of sacrificial agents,» *Chemical Engineering Journal*, p. 245–251, 2 June 2014.