



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Δ. Π. Μ. Σ.: «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΙΤΑΝΙΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ

Πτυχιούχος Χημικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής:

Χρήστος Αργυρούσης, Αν. Καθηγητής Σχ. Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Συνεπιβλέπων Καθηγητής:

Σταματίνα Βουγιούκα, Επ. Καθηγήτρια Σχ. Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018



*Στον αγαπημένο μου καθηγητή,
Σάββα Σαλπικτή.*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Υπεύθυνος της εργασίας ήταν ο κος Χρήστος Αργυρούσης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Χ. Αργυρούση, για την ανάθεση του θέματος, καθώς επίσης και για τη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η συμβολή του ήταν καθοριστική στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Βαΐτση, για το ενδιαφέρον του και τη βοήθεια του σε διάφορα ζητήματα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, ένα ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Λευτέρη Προφήτη, καθώς επίσης και τον επίκουρο καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, της Σχολής Μεταλλειολόγων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την εξυπηρέτησή τους όταν υπήρξε βλάβη σε μηχάνημα της σχολής Χημικών Μηχανικών, και την άριστη συνεργασία μας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, και στους δικούς μου ανθρώπους, οι οποίοι με στήριξαν καθ' όλη αυτή την περίοδο με την αγάπη τους, και κατάφερα να υλοποιήσω τους στόχους μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η σύνθεση νανοσωματιδίων με την εφαρμογή ηχοχημικής μεθόδου, και η μετέπειτα εναπόθεσή τους σε τιτανία με την ίδια τεχνική, με απώτερο στόχο τον έλεγχο της επίδρασής τους στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητά της.

Η πειραματική διαδικασία διαχωρίστηκε σε δύο στάδια· κατά το πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις των νανοσωματιδίων, και ο χαρακτηρισμός τους με βάση την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία τους. Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μελέτη σχετικά με την επίδραση των νανοσωματιδίων αυτών στην φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου.

Αρχικά, εφαρμόστηκε η ηχοχημική μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων νιτριδίου του ινδίου (InN). Αξίζει να σημειωθεί πως η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται πρώτη φορά για τη σύνθεση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων. Η κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων αυτών μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Με βάση το γράφημα που προέκυψε, διαπιστώθηκε η ύπαρξη κυβικής και εξαγωνικής δομής των νανοσωματιδίων InN, ενώ το μέγεθός τους υπολογίστηκε περίπου στα 20 nm. Η σταθερά πλέγματος για την κυβική δομή υπολογίστηκε σε $a_0=0.468$ nm, ενώ για την εξαγωνική δομή, η σταθερά πλέγματος βρέθηκε ίση με 0.36 nm. Με βάση το συγκεκριμένο γράφημα, δεν προέκυψε δεύτερη κορυφή που να αντιπροσωπεύει την εξαγωνική φάση των νανοσωματιδίων, συνεπώς δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός της δεύτερης σταθεράς πλέγματος c_0 . Στη συνέχεια, ακολούθησε η μελέτη της μορφολογίας του κρυστάλλου InN με την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Με βάση τις εκόνες που λήφθηκαν, αποδείχθηκε πως το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου κυμαίνεται στα 30 nm, αποτέλεσμα που εμφανίζει μια σχετικά μικρή απόκλιση από τα αποτελέσματα του XRD, που προέκυψαν μέσω της εξίσωσης Scherrer και δίνουν σωματίδια με μέγεθος 20 nm.

Ακολούθησε η διακόσμηση της εμπορικής μικρομετρικής τιτανίας Kronos1077, με τα νανοσωματίδια InN, με την εφαρμογή ηχοχημικής μεθόδου. Η νεοσυντιθέμενη σκόνη, μελετήθηκε ως προς την κρυσταλλικότητά της μέσω της τεχνικής XRD, αλλά και ως προς τη μορφολογία της, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, αποδείχθηκε η ύπαρξη «μικρής» κατανομής νανοσωματιδίων InN στην επιφάνεια της τιτανίας, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, καθώς το κατά βάρος ποσοστό της διακόσμησής της ήταν 10 % w/w. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε αιώρημα νανοσωματιδίων Au, ακολούθησε η σύνδεσή τους με τα νανοσωματίδια InN, εφαρμόζοντας ηχοχημική μέθοδο, και η τελική τους διακόσμηση σε τιτανία με την ίδια μέθοδο.

Στο τελικό στάδιο της πρώτης φάσης πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε η διακόσμηση της τιτανίας Kronos1077 με νανοσωματίδια φωσφιδίου του ινδίου (InP), εφαρμόζοντας και σε αυτή την περίπτωση υπερήχους. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το γράφημα XRD επιβεβαιώνεται η επιτυχής εναπόθεση του InP πάνω στην τιτανία.

Κατά το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών InN, InP, TiO₂, TiO₂/InN, TiO₂/InP, και TiO₂/InN/Au, έναντι του ρύπου methylene blue (MB), υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A. Και σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων η τιτανία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Kronos1077. Τα αποτελέσματα που συγκεντρώθηκαν από τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης απέδειξαν πως η εφαρμογή των InN και InP σε καθαρή μορφή δεν συνέβαλε στην αποδόμηση του ρύπου. Αντίθετα, η εναπόθεση

αυτών των υλικών στην τιτανία, βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική δραστικότητά της, η οποία αυξήθηκε κατά 41.8 % και 38.5% αντίστοιχα, συγκριτικά με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απλή τιτανία. Τέλος, η προσθήκη χρυσού στην σκόνη TiO_2/InN , φάνηκε πως εμπόδισε τη φωτοκαταλυτική δράση.

Λέξεις – Κλειδιά: Ηχοχημική σύνθεση, νιτρίδιο του ινδίου, φωτοκατάλυση, σύνδεση τιτανίας Kronos1077

ABSTRACT

In this study, a sonochemical procedure exploiting high energy ultrasounds was used in order to obtain the synthesis of indium nitride (InN) nanoparticles. To our knowledge, up to date there is no other study reporting the synthesis of InN nanoparticles using ultrasounds. The resulted powder has been characterized using X-ray powder diffraction (XRD), and Transmission Electron Microscopy (TEM). Further, sonication was used in order to obtain decoration of commercial micrometric Titania Kronos 1077, with InN, Au, and indium phosphide (InP) nanoparticles. The photocatalytic activity of TiO₂ decorated with nanoparticles, was tested using the environmental pollutant, Methylene Blue (MB).

Indium nitride is in the group of III-semiconductor materials, with unique properties very suitable for modern electronic and optoelectronic applications. Due to its low thermal stability, InN is difficult to synthesize. We managed to synthesize InN nanoparticles, from the reaction of InCl₃ with Li₃N, using power ultrasounds, with xylene as solvent. The mixture was sonicated with a 60% amplitude, using a sonic horn with a diameter of 6.5 mm, at a resulting temperature of 93 °C for 3 h. The colour of the mixture was purple and remained the same throughout the experiment. After removing the xylene by centrifugation, the product was washed two times with 40 ml of distilled water, to remove the by-products, dried at 60 °C in vacuum, and a gray powder was received. From XRD analysis of InN nanoparticles, two different phases of hexagonal InN (h-InN) and cubic (c-InN) can be indexed. The c-InN peaks appeared at 31.7° (111), 39.1° (200) and 56.5° (220), and the peak at 56.5° indicated a lattice constant of 0.468 nm. The h-InN peak at 51.2° (110), showed that the hexagonal InN has a lattice parameter of 0.36 nm. Unfortunately, there was no other peak at hexagonal phase to estimate lattice constant *c*₀. The Scherrer equation estimated the average sizes of the powder, which was approximately 20 nm for both c-InN and h-InN. Further, the crystal structure and morphology of InN was also studied by high-resolution TEM (HRTEM), and exhibited the shape of cubic crystals, confirming the experimental evidence obtained by means of XRD. As observed, the average size of the crystal was about 30 nm in width, which is not close enough to the XRD results (20 nm). Also, the crystal was growing along (101) axis and the *d* value found to be 0.270 nm. The cubic crystals exhibited different dimensions, which were well ordered.

The next step, was the decoration of micrometric commercial titania Kronos 1077 with InN nanoparticles using ultrasounds in order to test the photocatalytic activity of TiO₂. TiO₂ is the most widely investigated photocatalyst, but it's unable to be active under the visible light. For the decoration of TiO₂ with InN nanoparticles, 100 mg of InN powder and 1 g of TiO₂ were dispersed into 40 ml of distilled water, and sonicated, using a sonic horn with a diameter of 6.5 mm, at a set temperature of 90 °C for 2.30 h, with a 50 % amplitude. The XRD pattern of TiO₂ decorated with InN was exhibited the presence of the peaks characteristic of the anatase phase. The crystal structure and morphology was also studied by HRTEM. The HRTEM images of TiO₂ decorated with InN nanoparticles showed that the decorated sample exhibited the main morphological features typical of the Kronos system, and that was the well ordered TiO₂ crystallites with almost unchanged average dimensions, in agreement with XRD results. The family of planes (101) of TiO₂ had a distance *d*=0.352 nm, which is corresponding to anatase (ICDD n. 21-1272). Although, some InN was observable on top of the titania crystals. The low distribution of InN on TiO₂ was due to

the fact that the rate of decoration was 10 % w/w. The family of planes (102) of InN, had a distance $d=0.208$ nm.

Further, titania Kronos1077 was decorated with InP nanoparticles, using ultrasounds. For the decoration, 100 mg of InP powder and 1 g of TiO_2 , were dispersed into 40 ml of distilled water, and sonicated, using a sonic horn with a diameter of 6.5 mm, at a set temperature of 90 °C for 2.30 h, with a 50 % amplitude. XRD pattern showed the successful decoration of TiO_2 with InP. For the decoration of TiO_2 with InN-Au powder, 100 mg of InN-Au powder and 1 g of TiO_2 , were dispersed into 30 ml of distilled water, and sonicated, using a sonic horn with a diameter of 6.5 mm, at a set temperature of 90 °C for 2.30 h, with a 55 % amplitude.

The photocatalytic properties of the powders TiO_2 , TiO_2/InN , TiO_2/InP , and $\text{TiO}_2/\text{InN}/\text{Au}$, were tested calculating the degradation of methylene blue. For the photocatalytic tests, a stock solution was prepared in a 100 ml glass flask, by dissolving 18.7 mg of MB, into 50 ml of distilled water. Then, after appropriate dilution of the stock solution in a 500 ml glass flask, an aqueous solution of MB, $C=2 \times 10^{-5}$ M was prepared. In this solution 2 mg of the powder were dispersed, and the mixture was placed in a magnetic stirrer, under UV radiation. Every 20 min, 2 ml of the solution were filled in individual cell, which was then placed in the ultraviolet spectrophotometer and, the absorption spectrum was obtained by scanning from 800 nm to 400 nm. To monitor the photodegradation of the dye a sample of the solution after irradiation was transferred to a cuvette and subjected to absorption studies on a UV-Vis spectrophotometer (U-5100 Hitachi). The degree of decoloration was then calculated from the decrease of absorbance of the dye solution at its maximum absorption wavelength as follows: $\text{Degradation \%} = 1 - \frac{A_i}{A_0}$, where, A_0 and A_i are the absorbance values of the dye solution, before and after irradiation respectively. The results of the photocatalytic tests, showed that the decoration of TiO_2 with InN and InP raised the photocatalytic activity of TiO_2 41.8 % and 38.5 %, respectively. Instead, gold nanoparticles didn't affect the photocatalytic activity of TiO_2 decorated with InN.

Through the innovations introduced by sonochemistry, it was possible to obtain InN nanoparticles. Further, we managed to decorate InN, InP, and InN/Au nanoparticles on micro- TiO_2 , in order to investigate possible effects on the photocatalytic activity of TiO_2 . Although, TiO_2 is the most effective material in photocatalysis, it is ineffective under visible light. The photodegradation of methylene blue, showed that the decoration with InN and InP increased the photocatalytic activity of titania.

Keywords: Sonochemistry, Indium nitride, Indium Phosphide, Photocatalysis, Decoration of Titania, Ultrasounds.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
2. ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ	12
2.1. Νανοϋλικά	13
2.2. Ταξινόμηση νανοϋλικών	13
2.2.1. Ταξινόμηση με βάση τη διάσταση.....	13
2.2.2. Ταξινόμηση με βάση τη μορφολογία της επιφάνειας.....	13
2.2.3. Ταξινόμηση με βάση την κρυσταλλικότητα.....	14
2.2.4. Ταξινόμηση με βάση τη χημική φύση.....	15
2.3. Χαρακτηριστικά νανοϋλικών	16
2.4. Εφαρμογές νανοϋλικών	18
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ	21
3.1. Εισαγωγικές έννοιες	22
3.2. Μέθοδος Sol-Gel	23
3.3. Χημική εναπόθεση ατμών (CVD method)	25
3.4. Υδροθερμική / Solnothermal μέθοδος	26
3.5. Μέθοδος μικροκυμάτων	28
3.6. Ηχοχημεία	30
4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ – ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	33
4.1. Φωτοκατάλυση	34
4.1.1. Άμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων – Μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	35
4.1.2. Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου.....	36
4.2. Ημιαγωγοί	37
4.2.1. Θεωρία ενεργειακών ζωνών.....	37
4.2.2. Μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές.....	37
4.2.3. Ημιαγωγοί p και n τύπου.....	39
4.3. Ημιαγωγοί με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες	41
4.3.1. Indium nitride (InN).....	42
4.3.2. Indium phosphide (InP).....	43
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
5.1. Πειραματικός σχεδιασμός	46
5.2. Αντιδραστήρια – Διαλύτες	47
5.3. Συσκευές	47
5.4. Πειραματικές Τεχνικές	48
5.4.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων InN.....	48
5.4.2. Επικάλυψη TiO ₂ με νανοσωματίδια InN.....	49
5.4.3. Σύνθεση αιωρήματος νανοσωματιδίων Au.....	49
5.4.4. Σύνδεση νανοσωματιδίων InN – Au.....	49

5.4.5. Επικάλυψη TiO ₂ με νανοσωματίδια InN – Au.....	50
5.4.6. Επικάλυψη TiO ₂ με InP.....	50
5.4.7. Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου.....	50
5.5. Αναλυτικές Τεχνικές.....	51
5.5.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD).....	51
5.5.2. UV-Vis Spectroscopy.....	52
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	54
6.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων.....	55
6.1.1. Μελέτη Κρυσταλλικής δομής και μορφολογίας νανοσωματιδίων InN.....	55
6.1.2. Μελέτη Κρυσταλλικής δομής και μορφολογίας τιτανίας διακοσμημένης με InN.....	58
6.1.3. Μελέτη αιωρήματος Au – InN.....	60
6.1.4. Διακόσμηση TiO ₂ με InP.....	60
6.2. Φωτοκαταλυτικά τεστ.....	64
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	78

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο, ο οποίος τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται ραγδαία. Βασικό αντικείμενο μελέτης του αποτελούν τα νανοσωματίδια και νανοδομημένα υλικά, τα οποία κατέχουν εξέχουσα θέση στις τεχνολογική εξέλιξη λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, όπως είναι το σημείο τήξης, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η καταλυτική δραστηριότητα, η απορρόφηση του φωτός και η διασπορά. Με τον όρο νανοϋλικά, εννοούμε τα υλικά που έχουν μία τουλάχιστον διάσταση σε μέγεθος 1 – 1000 nm. Ωστόσο, έχει επικρατήσει η εφαρμογή του όρου αυτού για υλικά μεγέθους έως 100 nm^[1].

Τις τελευταίες δεκαετίες, εξαιτίας της επιθυμίας σύνθεσης νανοδομών με τις επιθυμητές διαστάσεις και μορφολογίες, έχουν αναπτυχθεί διάφορες χημικές τεχνικές στις οποίες είναι ικανός ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών, ή η δυνατότητα εισαγωγής διάφορων προσθέτων, έτσι ώστε να προκύψουν τα επιθυμητά προϊόντα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιου είδους τεχνικών είναι η sol-gel, οι υδροθερμικές διεργασίες, η εφαρμογή μικροκυμάτων, η υπερήχηση, αλλά και η φυσική και χημική εναπόθεση ατμών. Κάθε μια από αυτές, εφαρμόζει διαφορετικές συνθήκες, ενώ οδηγεί στην ανάπτυξη διαφορετικού είδους νανοδομών. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου καθορίζει και την επιτυχία ή αποτυχία της σύνθεσης νανοσωματιδίων, καθώς οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές αυτών των υλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζονται^[2].

Η σημασία της επιλογής της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου με στόχο την ανάπτυξη ποικίλων νανοδομών, αποτέλεσε την κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη νέων και εύκολα εφαρμόσιμων μεθοδολογιών. Μια τέτοια τεχνική είναι και η ηχοχημεία, η οποία πλέον αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στη σύνθεση νανοδομημένων υλικών. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες παραδοσιακές τεχνικές, η υπερηχητική ακτινοβολία παρέχει ασυνήθιστες συνθήκες αντίδρασης, όπως είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, οι οποίες δε μπορούν να επιτευχθούν με άλλες μεθόδους^[3]. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί για τη σύνθεση διάφορων νανοϋλικών, όπως είναι τα χαλκογενίδια^[4], τα νανοσωματίδια μετάλλων και κραμάτων^[5], αλλά και διάφορα οξειδία^[6], ενώ αποτελεί εξαιρετική τεχνική για την επικάλυψη επιφανειών σωματιδίων και τον σχηματισμό ενός λείου στρώματος των επικαλυμμένων υλικών^[7]. Τέλος, έρευνα έχει γίνει σχετικά με τη χρήση των υπερηχητικών κυμάτων στην εισαγωγή νανοϋλικών σε μεσοπορώδη υλικά^[8].

Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ομάδα νανοϋλικών, τα οποία συντίθενται με την τεχνική της ηχοχημείας, αποτελούν τα νανοσωματίδια ημιαγωγών. Πρόκειται για υλικά με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες, μεταξύ αυτών και η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα· η ικανότητά τους δηλαδή, να διασπούν περιβαλλοντικούς ρύπους υπό την επίδραση ακτινοβολίας. Καθώς η μόλυνση των φυσικών πόρων του ύδατος και του αέρα αποτελεί βασικό πρόβλημα της συγχρονης εποχής, η νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει τρόπους καθαρισμού των φυσικών πόρων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες νανοσωματίδια ημιαγωγών, των οποίων οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα τους. Η ενεργοποίηση αυτών των υλικών παρουσία φωτός, ανοίγει νέους δρόμους στο σχεδιασμό «πράσινων» τεχνολογιών οξειδωσης με απώτερο στόχο την περιβαλλοντική αποκατάσταση^[9]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το οξείδιο του τιτανίου, ή τιτανία. Τα νανοσωματίδια TiO₂ έχουν μελετηθεί εκτενώς για την οξειδοαναγωγική τους δράση έναντι στο μετασχηματισμό οργανικών και ανόργανων

ενώσεων, οι οποίες δρουν ως μολυσματικοί παράγοντες στον αέρα και το νερό. Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα του συγκεκριμένου υλικού αποτελεί η αδυναμία δράσης του στην περιοχή του ορατού φωτός. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την ενίσχυση της τιτανίας με άλλα υλικά, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής της δραστηριότητας. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η σύνδεση τιτανίας με άτομα θείου και φθορίου^[10,11]. Επίσης, η εναπόθεση διάφορων νανοσωματιδίων μετάλλων στην επιφάνεια της τιτανίας όπως είναι ο λευκόχρυσος, έχει αποδειχθεί πως ενισχύει τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε CH₄^[12]. Αναφορές υπάρχουν επίσης, σχετικά με την ενίσχυση της τιτανίας με νανοσωματίδια ασημιού και χρυσού^[13,14]. Όλες αυτές οι έρευνες αποδεικνύουν την επιτυχημένη δράση των νανοδομημένων υλικών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές^[15].

Ακολουθώντας λοιπόν αυτό το πλαίσιο, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, έγινε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων νιτριδίου του ινδίου, με την εφαρμογή ηχοχημικής μεθόδου. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα επικάλυψης του φωτοκαταλύτη διοξειδίου του τιτανίου με νανοσωματίδια ημιαγωγικών υλικών, εφαρμόζοντας την ίδια τεχνική. Απώτερος στόχος της δημιουργίας αυτών των νανούνθετων υλικών, αποτέλεσε ο έλεγχος της επίδρασης των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων στη φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας, μέσω της μελέτης αποδόμησης του περιβαλλοντικού ρύπου, μπλε του μεθυλενίου.

2. ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ



2.1. ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ

Η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων και προηγμένων δομών, με καινοτόμες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στη σύνθεση των νανοϋλικών. Πρόκειται για ένα σχετικά νέο είδος υλικών, όπου βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς της επιστημονικής έρευνας, με απώτερο στόχο την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα.

Προκειμένου να οριστεί η έννοια των νανοσωματιδίων, και κατ' επέκταση των νανοϋλικών, δημοσιεύθηκε η ακριβής ορολογία ISO/ TS 27682, με βάση την οποία:

(α) Ο όρος «νανο» αφορά σε εύρος διαστάσεων μεταξύ 1 έως 1000 nm, ωστόσο συνηθέστερα το εύρος αυτό κυμαίνεται από 1 έως 100 nm

(β) Ο όρος «νανο-υλικό», αφορά σε υλικά που έχουν μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, σε νανοκλίμακα^[16].

Τον Οκτώβριο του 2010, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ξεκίνησε μια διαβούλευση, σχετικά με τον ορισμό των νανοϋλικών, και κατέληξε πως για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως νανοϋλικό, θα πρέπει να πληροί τουλάχιστον ένα από τα επακόλουθα κριτήρια:

- Να αποτελείται από σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις στην περιοχή μεγεθών από 1 – 100 nm,
- να έχει εσωτερικές ή επιφανειακές δομές με τουλάχιστον μία διάσταση εντός του εύρους 1 – 100 nm,
- να έχει ειδική επιφάνεια κατ' όγκο άνω των $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, εξαιρουμένων των υλικών που αποτελούνται από σωματίδια μεγέθους μικρότερου του 1 nm^[17].

2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

Κάθε υλικό αποτελείται από μια συγκεκριμένη διάταξη ατόμων, η οποία καθορίζει τις ιδιότητες και κατ' επέκταση, τη συμπεριφορά του. Τα νανοϋλικά μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους, ακολουθώντας τις προσεγγίσεις bottom-up ή top-down, οι οποίες αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο. Σε κάθε περίπτωση, αναλόγως την τεχνική που εφαρμόζεται, προκύπτει νανοϋλικό με διαφορετική δομή και για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η γνώση και η κατανόηση του τρόπου σχηματισμού αυτών των δομών. Στην περίπτωση της νανο-διάστασης, τα άτομα ευθυγραμμίζονται με διαφορετικό τρόπο, από ότι σε μεγαλύτερες διαστάσεις, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται διακυμάνσεις και στις ιδιότητες όταν το ίδιο υλικό συναντάται σε νανοκλίμακα, συγκριτικά με κάποια μεγαλύτερη διάσταση. Με βάση λοιπόν αυτές τις διαφορές, τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες, αναλόγως ποια κριτήρια λαμβάνονται υπ' όψιν κάθε φορά. Οι βασικότερες ταξινομήσεις, παρουσιάζονται παρακάτω.

2.2.1. Ταξινόμηση με βάση τη διάσταση

Τα νανοϋλικά μπορούν να δημιουργηθούν με διάφορες διαστάσεις διαμόρφωσης. Ο R. Siegel (1994), ταξινόμησε τα νανοδομημένα υλικά σε τέσσερις κατηγορίες, με βάση τη διάστασή τους, ως:

- Μηδενικής διάστασης (0D): Και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται σε νανοκλίμακα (έως τα 50 nm), όπως είναι για παράδειγμα, οι κβαντικές κουκκίδες, οι ατομικές συστάδες (clusters), και τα φουλερένια.
- Μίας διάστασης (1D): Οι δύο διαστάσεις βρίσκονται σε νανοκλίμακα, όπως για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες.
- Δύο διαστάσεων (2D): Η μία διάσταση είναι σε νανοκλίμακα, όπως για παράδειγμα οι υπερκείμενες υπερ-στιβάδες και οι νανοδίσκοι.

- Τριών διαστάσεων (3D): Υλικά που αποτελούνται από κόκκους μεγέθους νανοκλίμακας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα σε αυτή την περίπτωση αποτελούν οι λεπτές μεμβράνες με πορώδες ατομικής κλίμακας, και τα κολλοειδή^[18].

2.2.2. Ταξινόμηση με βάση τη μορφολογία της επιφάνειας

Ο τρόπος σύνθεσης των νανοϋλικών επηρεάζει χαρακτηριστικά όπως είναι η τελική μορφολογία και το σχήμα. Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν βασικές ιδιότητες του νανοσωματιδίου, οι οποίες σχετίζονται με την χρήση του σε διάφορες προηγμένες τεχνολογίες. Για παράδειγμα, υπάρχουν νανοσφαίρες οι οποίες παρουσιάζονται ως σφαιρικές, νανοσωλήνες κ.ά.. Για την ταξινόμηση με βάση τη μορφολογία, μπορούν να ληφθούν υπ' όψιν η σφαιρικότητα, και η αναλογία των πλευρών τους. Η αναλογία των διαστάσεων αποδίδεται στην αναλογική σχέση ανάμεσα στα πλάτη μιας δομής και στο ύψος της. Διακρίνονται συνεπώς οι παρακάτω κατηγορίες νανοσωματιδίων, αναλόγως τη μορφολογία τους:

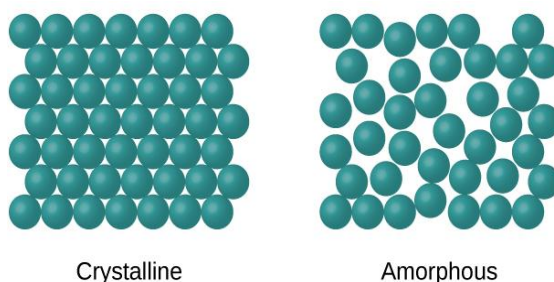
- Νανοσωματίδια στα οποία η διάμετρος ποικίλλει ανάλογα με το μήκος, και υπάρχει υψηλός λόγος διαστάσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελούν οι νανοσωλήνες.
- Νανοσωματίδια που υπάρχουν ως σκόνες, εναιωρήματα ή κολλοειδή, με μικρή αναλογία διαστάσεων. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια με μορφολογία οβάλ, κυβική, πρίσματος, ή ελικοειδή.

2.2.3. Ταξινόμηση με βάση την κρυσταλλικότητα

Η βασική διαφορά μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων νανοδομών, έγκειται στον διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο. Διακρίνονται επομένως, οι παρακάτω δομές:

- Άμορφα: Η κατανομή των ατόμων είναι τυχαία. Εμφανίζουν μεγαλύτερο μήκος δεσμού, συγκριτικά με τις άλλες δομές, ενώ παρουσιάζουν και θερμοδυναμική αστάθεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το γυαλί.

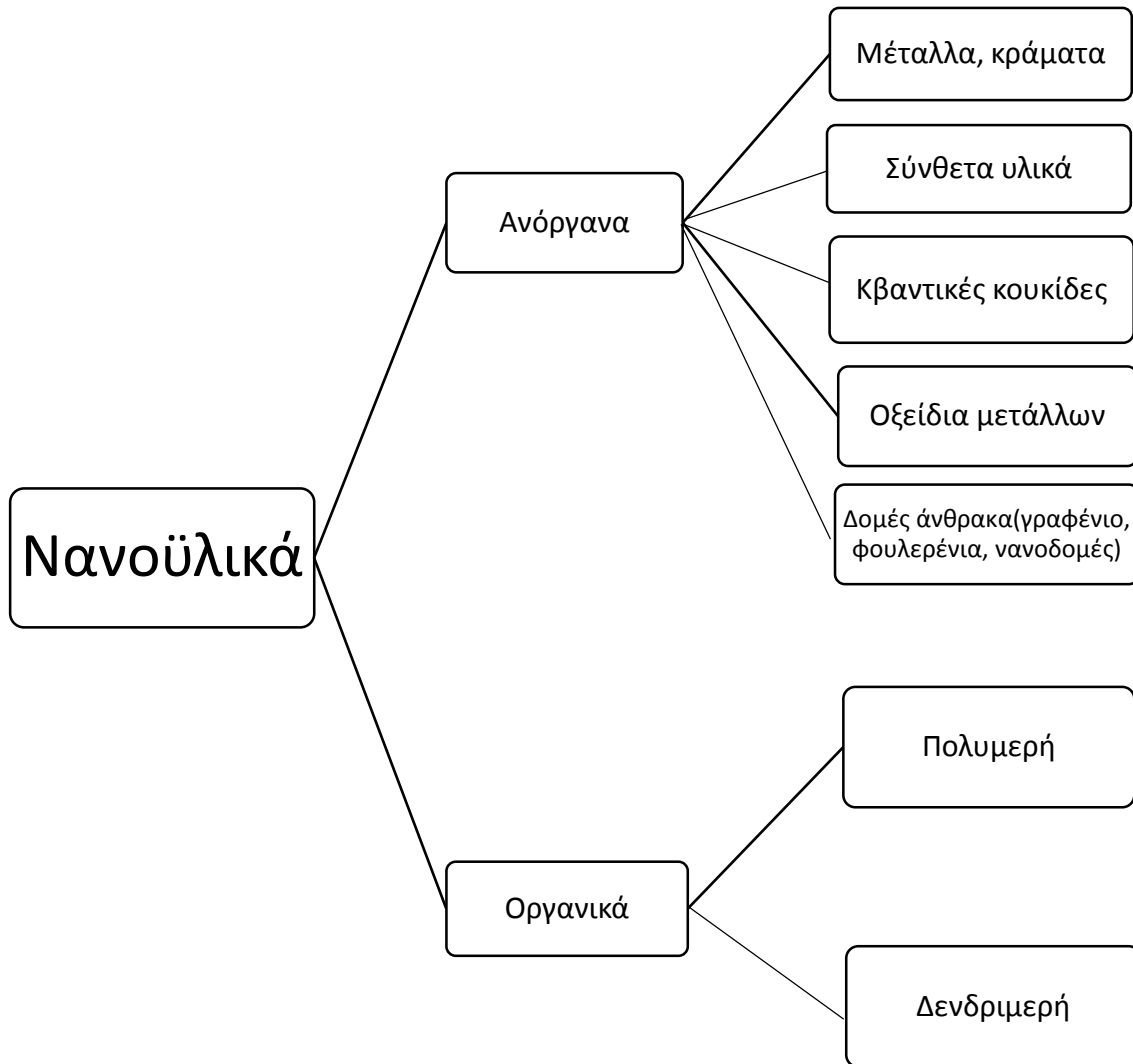
- Κρυσταλλικά: Υπάρχει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Εμφανίζουν μικρό μήκος δεσμού, ενώ παρουσιάζουν και θερμοδυναμική σταθερότητα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μέταλλα, τα κεραμικά και μερικά πολυμερή. Οι κρυσταλλικές δομές μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω, σε μονοκρυσταλλικές και πολυκρυσταλλικές. Όσον αφορά στους μονοκρυστάλλους, πρόκειται για υλικά με τρισδιάστατη τάξη σε όλο τον όγκο τους. Τα πολυκρυσταλλικά υλικά, αποτελούνται από πολλούς μονοκρυστάλλους (κρυσταλλίτες ή κόκκους), με διάμετρο που κυμαίνεται από 100 nm έως 100 μm. Τα πολυκρυσταλλικά υλικά με κόκκους διαμέτρου μικρότερης των 10 nm, λέγονται νανοκρυσταλλικά.



Εικόνα 1. Κρυσταλλική και άμορφη νανοδομή

2.2.4. Ταξινόμηση με βάση τη χημική φύση

Γνωρίζουμε πως τα υλικά αποτελούνται από χημικές ουσίες οι οποίες μπορεί να είναι ανόργανες, οργανικές ή και μείγμα αυτών των δύο. Η ταξινόμηση των νανοϋλικών με βάση το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό απεικονίζεται παρακάτω^[19]:



Εικόνα 2. Ταξινόμηση νανοϋλικών με βάση τη χημική φύση

2.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

Το βασικό χαρακτηριστικό των νανοϋλικών, είναι πως εξαιτίας της μεγάλης μείωσης του μεγέθους τους, οι ιδιότητές τους αλλάζουν δραματικά, συγκριτικά με τις ιδιότητες που εμφανίζουν σε μεγαλύτερη διάσταση. Η αλλαγή αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η κατανομή της ενέργειας επηρεάζεται από το μέγεθος του σωματιδίου, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές ιδιότητές του. Υλικά τα οποία σε μεγαλύτερες διαστάσεις δρούσαν ως μονωτές, σε νανοκλίμακα εμφανίζουν αγώγιμες ιδιότητες, ενώ υλικά που παρουσίαζαν αγωγιμότητα, χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί ή κακοί αγωγοί σε νανομετρικό επίπεδο^[20].

Επίσης, μεταβολές παρατηρούνται και στις οπτικές ιδιότητες των υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί ο χρυσός, ο οποίος σε μορφή νανοράβδων αποκτά κόκκινο χρώμα, ενώ σε μορφή νανοσφαιρών, πράσινο^[21]. Ακόμη, το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται στα ηλιακά τζάμια, καθώς διασκορπίζεται το ορατό φως και εμφανίζονται λευκά, όμως στην περίπτωση των νανοσωλήνων οξειδίου του ψευδαργύρου, το ορατό φως δε διασκορπίζεται, με αποτέλεσμα να φαίνονται ως διαφανή^[22].

Το μέγεθος των σωματιδίων, επηρεάζει επίσης, τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Δεδομένου ότι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις λειτουργούν μεταξύ πρωτονίων και ηλεκτρονίων, και ότι η απόσταση μεταξύ αυτών των φορτισμένων σωματιδίων μειώνεται στην περίπτωση των νανοδομών, προκύπτει ως άμεσο συμπέρασμα, πως τα νανοσωματίδια εμφανίζουν ισχυρότερη ηλεκτρομαγνητική έλξη μεταξύ τους^[23]. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων, είναι ελκτικές ή απωστικές. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι αυτές που βοηθούν το άτομο να πάρει σχήμα και κατάλληλο μέγεθος, γεγονός που αντανακλά στην ικανότητα του ατόμου να σχηματίζει χημικούς δεσμούς που εξαρτώνται από τις ελκτικές δυνάμεις που δρουν στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου. Ένα άτομο που έχει μη συμπληρωμένη την εξωτερική στιβάδα, επιτυγχάνει σταθερότητα με μεταφορά ηλεκτρονίων με οποιοδήποτε άλλο άτομο. Κατά τη διάρκεια αυτών των αλλαγών, αναπτύσσεται δυναμική ενέργεια για έναν χημικό δεσμό η οποία είναι υπεύθυνη για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων και μορίων. Οι ομοιοπολικοί και ιοντικοί δεσμοί που αναπτύσσονται είναι πολύ ισχυρότεροι από τους δεσμούς υδρογόνου, και Van der Waals. Ωστόσο, στη νανοκλίμακα, οι δεσμοί Van der Waals κατέχουν την υψηλή θέση ισχύος, και σε αυτούς οφείλεται η κολλώδης συμπεριφορά των νανοϋλικών. Για αυτό το λόγο, οι νανοϊνες μπορούν να παγιδεύσουν μικρά σωματίδια, και κάτι τέτοιο οδηγεί στο συμπέρασμα πως τέτοιου είδους νανοϋλικά είναι πολύ αποτελεσματικά στο φιλτράρισμα^[3].

Ένα ακόμη βασικό χαρακτηριστικό των νανοϋλικών, είναι ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς τον όγκο. Η αυξημένη επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη ιδιόμορφων ιδιοτήτων μιας ουσίας, όταν βρίσκεται σε επίπεδο νανοκλίμακας, καθώς παρατηρείται αλλαγή στον χρόνο αντίδρασης. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνειά τους αυξάνεται^[24], για αυτό το λόγο εξάλλου παρατηρείται η αύξηση αυτού του λόγου. Μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης λόγω της δραστηκής αύξησης της ποσότητας της εκτειθέμενης επιφάνειας σε επίπεδο νανοκλίμακας, η οποία προκαλεί την αύξηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης.

Τα άτομα που υπάρχουν στην επιφάνεια ή την διεπιφάνεια, διαφέρουν από εκείνα που βρίσκονται στο εσωτερικό των υλικών. Ιδιότητες όπως το σημείο τήξης, ο ρυθμός αντίδρασης, ή η ικανότητα προσρόφησης, ελέγχονται από την επιφάνεια τους. Για παράδειγμα, ο χρυσός σε μακρο-κλίμακα, έχει σημείο τήξης 1064 °C. Όταν το μέγεθος μειώνεται από 100 έως 10 nm, το

σημείο τήξης φτάνει στους 1000 °C, ενώ στα 2 nm μειώνεται στο μισό περίπου της θερμοκρασίας σε επίπεδο μακρο-κλίμακας^[25]. Έχει αποδειχθεί επίσης, πως τα νανοσωματίδια κεραμικών, εμφανίζουν αξιοσημείωτες απορροφητικές ιδιότητες^[26]. Συγκριτικά με τα συμβατικά και τα εμπορικά κεραμικά, τα νανο-κεραμικά, παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα χημικής προσρόφησης, ακόμη και διάσπασης μιας ποικιλίας επικίνδυνων οργανικών μορίων^[27]. Αυτή η μοναδική ιδιότητα απορρόφησης σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της επιφάνειας σε νανοκλίμακα και μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορους περιβαλλοντικούς σκοπούς^[28].

Εξαιτίας λοιπόν, αυτών των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που αποκτούν τα συγκεκριμένα υλικά όταν βρίσκονται σε νανοκλίμακα, βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της επιστημονικής έρευνας καθώς επίσης και στη βιομηχανία.

2.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

Τα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας εξαιτίας των σημαντικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες έχουν δημιουργήσει μια τεράστια τεχνολογική και οικονομική ανάπτυξη σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, ενώ αναμένεται να αποτελέσουν τη βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη τομέων όπως είναι η μικροηλεκτρονική, η κλωστοϋφαντουργία, η ιατρική περίθλαση και τα καλλυντικά προϊόντα. Αναλόγως τη δομή τους, βρίσκουν εφαρμογή σε διαφορετικούς τομείς. Ωστόσο, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι πιθανοί κίνδυνοι που ελοχέουν με τη χρήση των νανοϋλικών, τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον^[29].

Μια κατηγορία νανοϋλικών, με αρκετές εφαρμογές, είναι τα νανοκεραμικά. Τα συγκεκριμένα υλικά, και πιο συγκεκριμένα τα νανοκρυσταλλικά μεταλλικά οξείδια, βρίσκουν εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική και στην φωτοκατάλυση. Οι M. Zawrah et al. (2007), συνέθεσαν νανοκεραμικό αργιλικού ασβεστίου, υλικό το οποίο εμφανίζει φωτοευαισθησία, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συσκευές οπτικής αποθήκευσης πληροφοριών^[30]. Επίσης, το διοξείδιο του τιτανίου, εξαιτίας της χαμηλής τιμής ενεργειακού φράγματος που εμφανίζει, βρίσκει εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικά, ηλεκτρικά και βιοϊατρικά πεδία, όταν βρίσκεται σε μορφή νανοσωλήνων, ή και νανο-φύλλων^[31]. Οι P. Polzot et al. (2000), απέδειξαν πως ηλεκτρόδια από νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων, όπως είναι το κοβάλτιο, το νικέλιο ο χαλκός και ο σίδηρος, παρουσιάζουν ηλεκτροχημικές χωρητικότητες 700 mA hg⁻¹, και υψηλούς ρυθμούς επαναφόρτισης, χαρακτηριστικά που μπορούν να οδηγήσουν σε περαιτέρω βελτιώσεις στην απόδοση των μπαταριών ιόντων λιθίου^[32].

Εκτενής έρευνα έχει παρουσιαστεί επίσης, για τα νανοσωματίδια χρυσού και τις εφαρμογές τους. Έχει αποδειχθεί πως οι καταλύτες χρυσού, είναι δραστικότεροι από τους καταλύτες πλατίνας και παλλαδίου για την αποσύνθεση της τριμεθυλαμίνης, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 400 K. Τέτοιου είδους καταλύτες, είναι πιθανόν να εφαρμόζονται σε καθαριστικά αέρα, σε εξοπλισμό επεξεργασίας σκουπιδιών, ή ακόμα και πτητικών οργανικών ουσιών^[33]. Ένα ακόμη, υποσχόμενο πεδίο εφαρμογών, είναι τα λέιζερ. Είναι γνωστό, πως η επικάλυψη των εσωτερικών τοιχωμάτων ενός σωλήνα εκκένωσης λέιζερ με χρυσό, οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης των λέιζερ CO₂^[34], ενώ έχει παρατηρηθεί επίσης, πως η επιστροφή νανοσωματιδίων χρυσού συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης των λέιζερ CO που διεγείρονται με ραδιοσυχνότητα^[35].

Οι A.H. Lu et al. (2007), ασχολήθηκαν με τις ιδιότητες των μαγνητικών νανοσωματιδίων, καθώς επίσης και τα πεδία εφαρμογών τους. Τέτοιου είδους νανοσωματίδια, είναι πολύ χρήσιμα στον διαχωρισμό καταλυτών, πυρηνικών αποβλήτων αλλά και βιοχημικών προϊόντων. Οι μικροί και μαγνητικά διαχωριζόμενοι καταλύτες θα μπορούσαν να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής διασποράς και αντιδραστικότητας με τον εύκολο διαχωρισμό^[36].

Χαρακτηριστικά είναι τα πεδία εφαρμογών των νανοσωματιδίων, εξαιτίας της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας. Οι φωτοκαταλύτες αντιπροσωπεύουν εναλλακτικές λύσεις για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας και την περιβαλλοντική αποκατάσταση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το οξείδιο του τιτανίου, όπου αποτελεί τον πιο αποτελεσματικό και φιλικό προς το περιβάλλον φωτοκαταλύτη, ενώ έχει εφαρμοστεί για την φωτοαποικοδόμηση διάφορων ρύπων^[37,38]. Οι Wang et al. (1997), διαπίστωσαν πως υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος νανοσωματιδίων τιτανίας, στο οποίο μεγιστοποιείται η απόδοση

φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης του χλωροφορμίου^[39]. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έχει αποδειχθεί επίσης, πως εμφανίζει ο συνδυασμός τιτανίας με νανοσωλήνες άνθρακα^[40,41]. Οι J. Lee et al. (2014), παρουσίασαν μια εκτενή έρευνα σχετικά με τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, που βρίσκουν εφαρμογή στην επίλυση βασικών προβλημάτων όπως είναι η απορρόφηση ορατού φωτός, ο διαχωρισμός φορτίου, και η φωτοηλεκτροχημική σταθερότητα^[42].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης, οι εφαρμογές στις οποίες συναντώνται τα νανοϋλικά εξαιτίας των αντιμικροβιακών τους ιδιοτήτων. Οι G. Ren et al. (2009), απέδειξαν πως τα νανοσωματίδια οξειδίου του χαλκού, ήταν αποτελεσματικά στη θανάτωση μιας σειράς βακτηριακών παθογόνων, όπου εμπλέκονται σε νοσοκομειακές λοιμώξεις, με την απαίτηση ωστόσο υψηλότερων συγκεντρώσεων συγκριτικά με τα νανοσωματίδια χρυσού και χαλκού^[43]. Οι A. Azam et al. (2012), απέδειξαν την αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων οξειδίου του χαλκού, οξειδίου του ψευδαργύρου, και οξειδίου του σιδήρου, έναντι των Gram- θετικών και Gram- αρνητικών βακτηριδίων^[44]. Επίσης, οι S. Kang et al. (2007), μελέτησαν την αντιμικροβιακή δράση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος ενάντια στο βακτήριο E. Coli K12, και απέδειξαν πως τέτοιου είδους νανοσωλήνες, με στενή κατανομή διαμέτρου, όταν έρθουν σε άμεση επαφή με τα κύτταρα, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή βλάβη στη μεμβράνη, με τελική απενεργοποίηση του κυττάρου. Το συγκεκριμένο εύρημα, μαρτυρά την ικανότητα εφαρμογής αυτών των νανοϋλικών ως δομικά στοιχεία για αντιμικροβιακά σκευάσματα^[45]. Ωστόσο, εκτός από τις αντιμικροβιακές εφαρμογές, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος έχουν εντοπιστεί και σε βιοαισθητήρες, ενώ έχουν εφαρμοστεί και ως φορείς μεταφοράς φαρμάκων και εμβολίων^[46,47].

Οι M. Moritz et al. (2013), παρουσίασαν μια εκτενή αναφορά σχετικά με την αντιβακτηριακή δράση νανοσωματιδίων, και την εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού. Πιο συγκεκριμένα, νανοσωματίδια ανόργανων υλικών, όπως είναι τα μέταλλα, οξείδια μετάλλων, ή και άλατα αλάτων, τα νανοσωματίδια υβριδικών υλικών, όπως είναι τα οργανικά πολυμερή, και τα νανοσωματίδια οργανικών υλικών, βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα των καλλυντικών, απολύμανσης νερού, μεταφοράς φαρμάκων, και στην οδοντιατρική. Πιο συγκεκριμένα, σκόνες οξειδίων μετάλλων, όπως είναι η αλουμίνα, το διοξείδιο του πυριτίου, το οξείδιο του ζirkονίου, και το οξείδιο του ψευδαργύρου, ενισχύουν τη δύναμη των οδοντικών αναπλαστικών υλικών για μεγάλο χρονικό διάστημα^[48]. Επίσης, άλλες ομάδες έχουν αναπτύξει αντιβακτηριδιακά και μηχανικώς ισχυρά οδοντικά νανοσύνθετα που περιέχουν νανοσωματίδια αργύρου και νανοσωματίδια άμορφου φωσφορικού ασβεστίου^[49]. Οι Zhao et al. (2011), πραγματοποίησαν μελέτες σχετικά με την αντιβακτηριδιακή τιτανία, η οποία μαζί με νανοσωματίδια αργύρου, αποτελεί εναλλακτική λύση για τα παραδοσιακά εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται ευρέως κλινικά, καθώς η εφαρμογή εμφυτευμάτων τιτανίου, πολλές φορές προκαλεί σοβαρές επιπλοκές εξαιτίας των λοιμώξεων που παρατηρούνται^[50].

Κάποιοι ακόμη τομείς στους οποίους τα νανοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή, είναι η γεωργία, και πιο συγκεκριμένα, ανίχνευση παθογόνων ζώων και φυτών, ή η στοχευμένη γενετική μηχανική, η τεχνολογία τροφίμων, όπου σχετίζονται με την επεξεργασία τροφίμων, και με θέματα βελτίωσης γεύσης ή οσμής, υφής και ποιότητας τροφίμων^[51]. Ωστόσο, ο πιο ενεργός τομέας έρευνας, όσον αφορά τις νανοεπιπτώσεις τροφίμων, είναι η συσκευασία. Τα νανοϋλικά σε συσκευασίες τροφίμων μπορούν να λειτουργήσουν ως αισθητήρες παθογόνων μικροοργανισμών, ενώ μπορούν να προστατέψουν τη συσκευασία από την υπερθέρμανση και την υπεριώδη ακτινοβολία. Η παγκόσμια αγορά συσκευασίας τροφίμων και ποτών, για νανοκατασκευές το 2008



ήταν 4.13 δις. δολλάρια, ενώ μέχρι το 2014 αυξήθηκε στα 7.3 δις., αντιπροσωπεύοντας ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 11,65 %^[52]. Αυτό πιθανότατα συνδέεται με το γεγονός ότι σε ορισμένες μελέτες το κοινό δείχνει περισσότερο πρόθυμο να συμπεριλάβει τη νανοτεχνολογία σε εφαρμογές εκτός τροφίμων, παρά σε εκείνες όπου τα νανοσωματίδια προστίθενται απευθείας στο τρόφιμο^[53].

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ



3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η σύνθεση νανοϋλικών καθώς επίσης και η κατασκευή διάφορων νανοδομών, μπορεί να πραγματοποιηθεί με βάση δύο γενικές προσεγγίσεις: την bottom up και την top down προσέγγιση. Όσον αφορά στην πρώτη, τα συστατικά υλικά βρίσκονται στη μικρότερη δυνατή μορφή τους (μέχρι το ατομικό επίπεδο), και με περαιτέρω επεξεργασία, η οποία συμβάλλει στην αυτόματη συναρμολόγηση, σχηματίζονται νανοδομές. Κατά τη διάρκεια της αυτοσυναρμολόγησης, οι φυσικές δυνάμεις που λειτουργούν σε νανοκλίμακα, χρησιμοποιούνται για να συνδέσουν τις βασικές μονάδες και να τις μετατρέψουν σε μεγαλύτερες και σταθερές δομές. Οι μέθοδοι που στηρίζονται σε τέτοιου είδους προσεγγίσεις, δημιουργούν ένα ευρύ φάσμα νανοδομών με σχετικά χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση και με δυναμικό βιομηχανικής παραγωγής μεγάλης κλίμακας^[54,55,56]. Καθώς οι διεργασίες αυτές καθοδηγούνται κυρίως από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, οι μορφοποιημένες νανοδομές βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας^[57]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα στα οποία ακολουθείται η συγκεκριμένη προσέγγιση, αποτελούν ο σχηματισμός των κβαντικών κουκίδων κατά τη διάρκεια της επιταξιακής ανάπτυξης, καθώς επίσης και ο σχηματισμός νανοσωματιδίων απο κολλοειδή διασπορά.

Κατά την top down προσέγγιση, από μεγαλύτερες μακροσκοπικά αρχικές δομές, συνθέτονται μικρότερες. Σε αυτή την περίπτωση, είναι πολύ δύσκολη η κατασκευή δομών σε διαστάσεις νανοκλίμακας, εξαιτίας κυρίως διάφορων τεχνολογικών και οικονομικών λόγων. Η προσέγγιση αυτή πρέπει να διεξάγεται σε καθαρό χώρο ή περιβάλλον κενού, ενώ απαιτούνται ογκώδη μηχανήματα. Ένα ακόμη βασικό μειονέκτημα, είναι ότι οι προσεγγίσεις τύπου «top down», όπως είναι η λιθογραφία, μπορούν να προκαλέσουν σημαντική κρυσταλλογραφική βλάβη, η οποία συνεπάγεται την ύπαρξη ελαττωμάτων στο τελικό υλικό^[4]. Συγκριτικά λοιπόν, η προσέγγιση «bottom up», η οποία βασίζεται στη χημεία, συμβάλλει στον καλύτερο σχεδιασμό, κατασκευή και χειρισμό νανοδομών, με λιγότερα ελαττώματα, και καλύτερη ομοιογενή χημική σύνθεση^[58].

Τις τελευταίες δεκαετίες, εξαιτίας της επιθυμίας σύνθεσης νανοδομών με τις επιθυμητές διαστάσεις, και μορφολογίες, έχουν αναπτυχθεί διάφορες χημικές τεχνικές, στις οποίες είναι ικανός ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών, ή η δυνατότητα εισαγωγής διάφορων προσθέτων, έτσι ώστε να προκύπτουν τα επιθυμητά προϊόντα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιου είδους τεχνικών είναι η sol-gel, οι υδροθερμικές διεργασίες, η εφαρμογή μικροκυμάτων, η υπερήχηση, αλλά και η φυσική και χημική εναπόθεση ατμών^[3,59,60,61]. Όσον αφορά στις τεχνικές οι οποίες στηρίζονται στην ύπαρξη κάποιου διαλύματος, έχουν διαπιστωθεί κάποια βασικά πλεονεκτήματα, όπως είναι η χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, η επιλεκτική μεγέθυνση, η δυνατότητα μορφολογικού ελέγχου, καθώς επίσης και η παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα^[62,63,64]. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι προαναφερθείσες τεχνικές που εφαρμόζονται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, τα πεδία εφαρμογής τους, καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους.

3.2. ΜΕΘΟΔΟΣ Sol-Gel

Η συγκεκριμένη μέθοδος ανακαλύθηκε στα τέλη του 1800, ενώ μελετήθηκε εκτενώς στις αρχές του 1930, με έντονο ενδιαφέρον να παρουσιάζεται το 1970, λόγω της ανάγκης ανάπτυξης νέων μεθόδων σύνθεσης στην πυρηνική βιομηχανία, οι οποίες σε σύγκριση με την κεραμική μέθοδο, θα εφάρμοζαν χαμηλότερες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης. Πράγματι, ένα βασικό χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου.

Η μέθοδος sol-gel, μπορεί να περιγραφεί ως ο σχηματισμός ενός δικτύου οξειδίων, μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης ενός μοριακού προδρόμου μέσα σε ένα υγρό. Ο όρος «sol» (κolloειδές), αφορά σε μια σταθερή διασπορά κolloειδών σωματιδίων ή πολυμερών σε έναν διαλύτη. Τα σωματίδια μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά. Το κolloειδές διάλυμα, το οποίο αποτελείται από σωματίδια διασκορπισμένα σε κάποιο υγρό, είναι ο πρόδρομος για τον περαιτέρω σχηματισμό ενός πηκτώματος.

Ο όρος «gel» (γέλη), αφορά σε ένα τρισδιάστατο συνεχές δίκτυο το οποίο περικλείει μια υγρή φάση. Σε ένα κolloειδές πήκτωμα, το δίκτυο κατασκευάζεται από τη συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων, ενώ σε μια πολυμερική γέλη, τα σωματίδια έχουν μια πολυμερική υπό-δομή η οποία παράγεται από τα συσσωματώματα υπο-κolloειδών σωματιδίων. Γενικά, τα σωματίδια του κolloειδούς διαλύματος μπορούν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις υδρογόνου, ή Van der Waals. Μια γέλη μπορεί επίσης να σχηματιστεί από τη σύνδεση των αλυσίδων του πολυμερούς. Στα περισσότερα συστήματα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση υλικών, οι αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικής φύσεως, και η διαδικασία «gel» είναι μη αναστρέψιμη, εκτός κι αν εμπλέκονται και άλλες αλληλεπιδράσεις^[65].

Σαν αρχικό στάδιο της τεχνικής αυτής, είναι η μίξη, κατά την οποία ένα κolloειδές διάλυμα σχηματίζεται μέσω μηχανικής ανάμιξης κolloειδών σωματιδίων σε διαλύτη νερό, η πρόδρομη ένωση ενός μεταλλικού αλκοξειδίου $M(OR)_4$, υδρολύεται και ακολουθούν αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, κατά τις οποίες το κolloειδές διασκορπίζεται και τα νανოსωματίδια μετατρέπονται σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο του αντίστοιχου ανόργανου οξειδίου. Στη φάση της χύτευσης, το κolloειδές έχει χαμηλό ιξώδες, γεγονός που καθιστά εύκολη την τοποθέτησή του σε καλούπι με τον κατάλληλο τύπο ώστε να αποφευχθεί η προσκόλληση της γέλης σε αυτό. Ακολουθεί η διαδικασία της ζελατινοποίησης, κατά την οποία σχηματίζονται τρισδιάστατα δίκτυα από κolloειδή σωματίδια και συμπυκνωμένο διοξείδιο του πυριτίου. Σε αυτό το στάδιο, παρατηρείται μια αύξηση του ιξώδους, η οποία με την πάροδο του χρόνου, συμβάλλει στην δημιουργία του ζελ. Ακολουθεί η φάση της γήρανσης, η οποία μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες μέχρι και ημέρες. Η φάση αυτή, περιλαμβάνει τη συντήρηση του χυτευμένου αντικειμένου, ενώ η πολυσυμπύκνωσή του συνεχίζει να πραγματοποιείται, και το δίκτυο πηκτής επανακαταβυθίζεται. Μέσω αυτής της διαδικασίας, η ύλη παύει να είναι αραιή, με αποτέλεσμα να προκύπτει προϊόν ανθεκτικό στη διάσπαση κατά την ξήρανση, στην οποία απομακρύνεται η περίσσεια του διαλύτη. Σε τελικό στάδιο, το παραγόμενο πήκτωμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία που θα προκαλέσει τη συμπύκνωση του πηκτώματος, φαινόμενο που θα οδηγήσει στη συνέχεια, στην εξάλειψη των πόρων.

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης, είναι το pH, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των

αντιδρώντων, η συγκέντρωση και η φύση του καταλύτη καθώς επίσης και ο χρόνος γήρανσης και ξήρανσης.

Υπάρχουν μελέτες οι οποίες έχουν στηριχτεί στην εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής. Για παράδειγμα, οι A. Pradeep et al. (2008), συνέθεσαν νανοσωματίδια $MgFe_2O_4$, εφαρμόζοντας τη συγκεκριμένη τεχνική, η οποία συμβάλλει στην σύνθεση εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες^[66], ενώ οι M. Eriani et al. (2000), συνέθεσαν νανοσωματίδια Ag και Au, σε λεπτά υμένια διοξειδίου του πυριτίου, τιτανίας και διοξειδίου του ζirkονίου^[67], ενώ έχει αναφερθεί και η σύνθεση λεπτών υμενίων ψευδαργύρου και σιδηροπυριτίου^[68].

Η μέθοδος sol-gel, αποτελεί μια απλή, οικονομική και αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής επικαλύψεων, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή υλικών υψηλής καθαρότητας, σε διάφορα σχήματα, όπως είναι οι πορώδεις δομές, οι λεπτές ίνες και μεμβράνες, και οι πυκνές σκόνες, ενώ τα υλικά που συντίθενται από τη τεχνική αυτή, έχουν μια ευρεία περιοχή εφαρμογών σε τομείς που αφορούν στην ενέργεια, στο διάστημα, στους αισθητήρες, ακόμα και στην ιατρική, και πιο συγκεκριμένα στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων^[69]. Όμως, βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αδυναμία εφαρμογής της σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτό συμβαίνει διότι, μερικά από τα υλικά που προκύπτουν εμφανίζουν υψηλή διαπερατότητα, χαμηλή αντίσταση στη φθορά, καθώς επίσης και ανάπτυξη πιθανών βλαβών κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας.

3.3. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD method)

Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μια τεχνική σύνθεσης υλικών τα οποία βρίσκονται εντός κάποιου αντιδραστήρα σε μορφή ατμών, και αντιδρούν υπό ατμοσφαιρική ή χαμηλότερη πίεση, και υπό υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να ευνοούνται οι χημικές αντιδράσεις, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο, ένα λεπτό υμένιο πάνω σε προεπιλεγμένα υποστρώματα. Ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες γίνεται η εναπόθεση, η τεχνική αυτή ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες· σε χημική εναπόθεση ατμού ατμοσφαιρικής πίεσης (AP-CVD), χαμηλής πίεσης (LP-CVD), και με τη βοήθεια πλάσματος (PE-CVD). Όσον αφορά στην τελευταία κατηγορία, τα υλικά συντίθενται με αντίδραση αερίων σε εκκένωση αίγλης, με εφαρμογή χαμηλότερων θερμοκρασιών συγκριτικά με αυτών που εφαρμόζονται στις άλλες δύο κατηγορίες. Στη θερμική εναπόθεση ατμών, η θερμοκρασίες που εφαρμόζονται είναι υψηλότερες από 900 °C, ενώ στην εναπόθεση ατμών με τη χρήση πλάσματος κυμαίνονται μεταξύ 300 °C και 700 °C^[70]. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου, αποτελούν η ικανότητα δημιουργίας ελεγχόμενων μεμβρανών με διαφορετική στοιχειομετρία, αλλά και η ομοιόμορφη εναπόθεσή τους ακόμη και σε μη ομοιόμορφα σχήματα.

Η συγκεκριμένη τεχνική βρίσκει διάφορες εφαρμογές στον τομέα των νανοϋλικών, κυρίως όμως στη σύνθεση και επικάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα με διάφορα υλικά. Για παράδειγμα, έχει εφαρμοστεί στην επικάλυψη ινών άνθρακα, με θειούχο τιτάνιο, για την προετοιμασία ηλεκτροδίων μπαταρίας^[71]. Επίσης, οι M. Kumar et al. (2010), παρουσίασαν μια εκτενή αναφορά στη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο CVD^[72], ενώ οι S. Fan et al. (1999), αναφέρθηκαν στη σύνθεση μονοδιεσπαρμένων νανοσωλήνων άνθρακα, αυτοπροσανατολισμένων σε υποστρώματα απλού και πορώδους πυριτίου^[73].

3.4. ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ / SOLVOTHERMAL ΜΕΘΟΔΟΣ

Η υδροθερμική ή αλλιώς solvothermal μέθοδος, αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες και αποτελεσματικές τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών με ποικίλες μορφολογίες. Με βάση αυτή τη μέθοδο, τα αντιδραστήρια τοποθετούνται σε ένα αυτόκλειστο σύστημα γεμάτο με νερό, ή κάποια οργανική ένωση, μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Όταν εφαρμόζονται μη υδατικοί διαλύτες, η τεχνική ονομάζεται solvothermal, ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το νερό ως μέσο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, τότε η τεχνική μετονομάζεται σε υδροθερμική^[74,75]. Υπάρχουν διάφορα είδη αυτόκλειστων τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία^[76,77]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα αυτόκλειστα συστήματα με επένδυση από τεφλόν, τα οποία δουλεύουν σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, ενώ σε σύγκριση με τα γυάλινα και τα χαλαζιακά αυτόκλειστα συστήματα, παρουσιάζουν ισχυρή αντίσταση στο υδροφθορικό οξύ, πλεονεκτήματα που καθιστούν το αυτόκλειστο με τεφλόν ως ιδανικό δοχείο για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Ο βασικός παράγοντας, ο οποίος καθιστά δυνατή τη σύνθεση διάφορων νανοδομημένων ανόργανων υλικών με τη συγκεκριμένη μέθοδο, είναι ο ακριβής έλεγχος των συνθηκών της διεργασίας^[78]. Η μέθοδος αυτή, μπορεί να διευκολύνει και να επιταχύνει την αντίδραση μεταξύ των αντιδραστηρίων, να προάγει την υδρόλυση, που συνεπάγεται την ανάπτυξη κρυστάλλων, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στη δημιουργία νανοϋλικών στο διάλυμα. Επιπλέον, ρυθμίζοντας τις διάφορες παραμέτρους της αντίδρασης, όπως είναι ο χρόνος, η θερμοκρασία, η πίεση, το μέσο αντίδρασης, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και το pH, μπορούν να προσαρμοστούν κατάλληλα η μορφολογία, το μέγεθος, και η δομή των νανοϋλικών, γεγονός που καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο κατάλληλη για την παρασκευή νανοϋλικών με ποικιλία σχημάτων, συγκριτικά με άλλες τεχνικές^[79].

Αρκετές είναι οι εφαρμογές της συγκεκριμένης τεχνικής στη σύνθεση νανοδομών. Για παράδειγμα, οι H. Yang et al. (2009), συνέθεσαν νανοσωλήνες τιτανίας, χρησιμοποιώντας μια συνθετική οδό ύδατος και 2-προπανόλης^[80]. Επίσης, έχει αναφερθεί η ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωλήνων CeO₂, με διάμετρο περίπου στα 50 nm, και μήκος 2 μm^[81], καθώς επίσης και η σύνθεση οκταεδρικών νανοκρυστάλλων χρυσού, μεγέθους από 30 έως 150 nm^[82]. Οι S. Li et al. (2009), συνέθεσαν νανοσωματίδια ανατάσης, υψηλής κρυσταλλικότητας, σε θερμοκρασία 100°C, υπό ήπιες συνθήκες πίεσης^[83], ενώ οι B. Liu et al. (2003), παρασκεύασαν με τη συγκεκριμένη τεχνική μονοδιασπαρμένα νανοσωματίδια ZnO, υψηλής κρυσταλλικότητας και διαμέτρου 50 nm, στους 180 °C, για 20 ώρες^[84]. Επίσης, έχει αποδειχθεί πως με την εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής, μπορούν να παρασκευαστούν νανοσωματίδια ReO₃, με διάμετρο εύρους από 8.5 έως 32.5 nm, μέσω της αποσύνθεσης του συμπλόκου οξειδίου του ρηνίου και διοξανίου, στους 200°C, για 4 ώρες^[85].

Οι D. Berhanu et al. (2006), συνέθεσαν μέσω μιας ήπιας υδροθερμικής τεχνικής, κρυσταλλικά νανοσωματίδια PbS και CdS, σε θερμοκρασία 100 °C, για 30 min^[86]. Επίσης, κατέστη δυνατή η σύνθεση μεγάλων ποσοτήτων επικαλυμμένων νανοσωματιδίων CdSe, στους 250 °C, για 5 h, ενώ εξαιτίας της πίεσης που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, προέκυψαν νανοσωματίδια σε κυβική δομή. Βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής στη συγκεκριμένη σύνθεση, αποτέλεσαν η δυνατότητα μη χειρισμού των υλικών υπό αδρανείς συνθήκες, η χρήση φθηνών διαλυτών, καθώς επίσης, και η δυνατότητα αποφυγής διάφορων πτητικών, τοξικών και οργανομεταλλικών ουσιών^[87]. Οι M.J. Rosemary et al. (2003), θέλοντας να συνθέσουν νανοσωματίδια ασημιού από θειολάτες, αναζήτησαν μια γρήγορη τεχνική, στην οποία θα

μπορούν να χρησιμοποιηθούν οικονομικά χημικά, τα οποία δεν θα αποτελούν μέρος του τελικού προϊόντος, και κατέληξαν στην solvothermal μέθοδο, για την οποία απέδειξαν πως είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στη θερμοκρασία, με βέλτιστα αποτελέσματα μεταξύ των 180 και 200 °C^[88].

Συμπερασματικά, η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται για τη σύνθεση διάφορων νανοδομών. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η ικανότητα ελέγχου χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος, όπως είναι το μέγεθος, η κατανομή του σχήματος αλλά και η κρυσταλλικότητά του, μέσω της ρύθμισης βασικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση αλλά και ο χρόνος αντίδρασης. Επίσης, προκύπτουν ουσίες με χαμηλά σημεία τήξης. Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα της μεθόδου, αποτελεί ο ακριβός εξοπλισμός, θέματα ασφάλειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αλλά και η αδυναμία παρακολούθησης της πειραματικής διαδικασίας (black box)^[89].

3.5. ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ

Καθώς η παραγωγή νανοϋλικών σε βιομηχανική πλέον κλίμακα, γίνεται πραγματικότητα, καθίσταται αναγκαίος όσο το δυνατόν ο περιορισμός προβλημάτων που δημιουργούνται εξαιτίας της διαφοράς της κατανομής θερμότητας που αναπτύσσεται σε διεργασίες που συζητήθηκαν παραπάνω. Η συμβατική θέρμανση σε χημικές διεργασίες που βασίζονται στην ύπαρξη διαλύματος, στηρίζεται στη θερμική αγωγιμότητα της ακτινοβολίας μέλανος σώματος, η οποία προωθεί τη χημική αντίδραση, ενώ ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως μέσο για τη μεταφορά ενέργειας από την πηγή θέρμανσης στον διαλύτη, και τελικά στα μόρια του αντιδραστήριου^[90]. Αναπόφευκτα, το φαινόμενο αυτό προκαλεί προβλήματα, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών αλλαγών στον κύριο όγκο του διαλύματος, χαμηλών κινητικών αντιδράσεων, και ανομοιόμορφων συνθηκών αντίδρασης.

Οι τεχνικές θέρμανσης με την εφαρμογή μικροκυμάτων μπορούν να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα της ανομοιογενούς θέρμανσης. Στην πραγματικότητα, από το 1986 όπου υπάρχουν οι πρώτες αναφορές, η ακτινοβολία με μικροκύματα, κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στον κλάδο της σύνθεσης νανοϋλικών^[91], ενώ κατέχει περίοπτη θέση στον τομέα της επιστήμης των υλικών. Εξαιτίας της υψηλής ενεργειακής απόδοσης, η τεχνική αυτή προσφέρει μια καθαρή, φθηνή και εύκολη μέθοδο θέρμανσης, υψηλής απόδοσης, ενώ συμβάλλει στη μείωση του χρόνου αντίδρασης. Τα μικροκύματα, θερμαίνουν με διαφορετικό τρόπο τα αντιδρώντα τμήματα, συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, ενώ φαινόμενα που αναπτύσσονται στην περίπτωση των μικροκυμάτων, δεν εμφανίζονται στη συμβατική θέρμανση. Η διηλεκτρική θέρμανση με μικροκύματα, παρέχει κλιμακωτές διεργασίες με ένα ομοιόμορφο περιβάλλον πυρήνωσης, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο, βασικό πλεονέκτημα στην παραγωγή νανοκρυστάλλων υψηλής ποιότητας σε μεγάλη κλίμακα^[92,93].

Τα χημικά φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την εφαρμογή των υπερήχων, προκύπτουν από το γεγονός ότι τα υλικά, είτε είναι διαλύτες είτε αντιδραστήρια, απορροφούν την ενέργεια των μικροκυμάτων και τη μετατρέπουν σε θερμότητα^[94]. Τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, με συχνότητες στην περιοχή 300 MHz έως 300 GHz. Η συχνότητα που εφαρμόζεται συνήθως είναι 2,45 GHz, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού και των μικροκυμάτων, βασίζονται σε δύο συγκεκριμένους μηχανισμούς: τις διπολικές αλληλεπιδράσεις, και την ιοντική αγωγιμότητα. Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται στην περίπτωση των πολικών μορίων, όπου τα πολικά άκρα του μορίου τείνουν να επαναπροσανατολιστούν και να ταλαντωθούν με το βήμα των μικροκυμάτων. Η θερμότητα δημιουργείται από τη μοριακή σύγκρουση και την τριβή. Γενικά, όσο πιο πολικό είναι κάποιο μόριο, τόσο ευκολότερη είναι η σύζευξη με το πεδίο των μικροκυμάτων. Όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, διαφέρει ελάχιστα από τις διπολικές αλληλεπιδράσεις. Τα ιόντα μπορούν να συζευχθούν με τον ταλαντούμενο παλμό των μικροκυμάτων, ενώ η συγκεντρωσή τους στο διάλυμα επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της θέρμανσης του διαλύματος^[95].

Σε ένα σύγχρονο σύστημα μικροκυμάτων, η θερμοκρασία του διαλύματος μετράται με κατάλληλο ανιχνευτή, ενώ είναι δυνατή η ρύθμισή της στο εσωτερικό του διαλύματος, και η συνεχής παρακολούθησή της. Οι υπόλοιπες παράμετροι, όπως είναι η πίεση και ο επιθυμητός χρόνος εφαρμογής μικροκυμάτων, ρυθμίζονται με κατάλληλο λογισμικό, και με αυτόν τον τρόπο

μπορεί να καταστεί δυνατή η ολοκλήρωση ενός πειράματος, αντί για κάποιες ημέρες, σε μερικά μόλις λεπτά.

Υπάρχουν ήδη αρκετές αναφορές σχετικά με την εφαρμογή των υπερήχων, στη σύνθεση, ανάπτυξη και τροποποίηση των νανοϋλικών. Για παράδειγμα, οι X. Hu et al. (2006), παρασκεύασαν σε μεγάλη κλίμακα, μέσω μια ήπιας υδροθερμικής επεξεργασίας με μικροκύματα, το νανοςύνθετο $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, το οποίο παρουσιάζει υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά^[96], ενώ η ίδια ομάδα συνέθεσε με την ίδια μέθοδο, ομοαξονικά νανοςύνθετα Ag/C ^[97]. Επίσης, έχει αναφερθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, και η προσθήκη τους σε αισθητήρες, η οποία συνέβαλλε στην αύξηση της ευαισθησίας τους στην ανίχνευση υπεροξειδίου του υδρογόνου σε κάποιο διάλυμα^[98]. Επίσης, οι M. Sertkol et al. (2009), συνέθεσαν νανοκρυστάλλους ψευδαργύρου ενισχυμένου με φερρίτη του νικελίου^[99]. Οι A. Singh et al. (2013), συνέθεσαν νανοσωματίδια SnO_2 ^[100], ενώ οι S. Cho et al. (2008), συνέθεσαν σε μια χαμηλή θερμοκρασία (90 °C), και ισχύ μικροκυμάτων (περίπου 50 W) μικρο- και νανοδομές ZnO ^[101].

Αρκετές είναι οι αναφορές σχετικά με τη σύνθεση νανοσωματιδίων διάφορων μετάλλων με τη χρήση μικροκυμάτων. Οι Y. Wada et al. (1999) συνέθεσαν νανοσωματίδια νικελίου, ενώ Οι H. Jiang et al. (2006), απέδειξαν πως συγκριτικά με κάποια συμβατική θερμική μέθοδο, η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με την εφαρμογή μικροκυμάτων, μπορεί να επιτευχθεί ταχύτερα, με μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων Ag στο τελικό προϊόν^[102]. Επίσης, τα νανοσωματίδια Au ανήκουν στην κατηγορία των περισσότερο μελετημένων νανοσωματιδίων εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρονικά και βιολογικά συστήματα, και έχουν παραχθεί και με την συγκεκριμένη τεχνική^[103]. Ακόμη, οι M. Valodkar et al. (2011), συνέθεσαν με την εφαρμογή αυτής της «πράσινης» τεχνικής, νανοσωματίδια Cu, Ag αλλά και διμεταλλικών νανοσωματιδίων Cu-Ag^[104], ενώ αναφορές υπάρχουν για τη σύνθεση και άλλων διμεταλλικών νανοσωματιδίων όπως Ag-Ni^[105], και Au-Ag^[106]. Τέλος, τα μικροκύματα έχουν εφαρμοστεί και για τη σύνθεση διάφορων χαλκογενιδίων, όπως είναι τα PbS, PbSe, και PbTe, υλικών πολλά υποσχόμενων κυρίως εξαιτίας των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων τους^[107].

3.6. ΗΧΟΧΗΜΕΙΑ

Η ηχοχημεία αποτελεί κλάδο της έρευνας, κατά την οποία τα μόρια μιας ένωσης αντιδρούν χημικά, εξαιτίας της εφαρμογής υπερήχων υψηλής ακτινοβολίας (20 kHz-10 MHz)^[108]. Τα χημικά αποτελέσματα που επιφέρουν οι υπέρηχοι, μελετώνται περισσότερο από 60 χρόνια. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες παραδοσιακές τεχνικές, η υπερηχητική ακτινοβολία παρέχει ασυνήθιστες συνθήκες αντίδρασης, όπως είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, οι οποίες δε μπορούν να επιτευχθούν με άλλες μεθόδους. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές θεωρίες προκειμένου να εξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο σπάζουν οι χημικοί δεσμοί, κατά την επίδραση ηχητικής ακτινοβολίας των 20 kHz. Στον επιστημονικό κλάδο έχει καθιερωθεί, πως το βασικό συμβάν που λαμβάνει χώρα στην ηχοχημεία, είναι η δημιουργία, η ανάπτυξη και η τελική κατάρρευση μιας φυσαλίδας που σχηματίζεται σε ένα υγρό. Η διάχυση των ατμών της διαλυμένης ουσίας στον όγκο της φυσαλίδας, οδηγεί στην ανάπτυξή της, ενώ η κατάρρευση της φυσαλίδας συμβαίνει όταν το μέγεθός της φτάσει τη μέγιστη τιμή του^[109]. Προκειμένου να προσδιοριστεί η θέση στην οποία λαμβάνει χώρα η ηχοχημική αντίδραση, χρησιμοποιήθηκαν οι ταχύτητες των αντιδράσεων υποκατάστασης των πτητικών μεταλλικών καρβονυλίων^[110], και αποδείχθηκε πως υπάρχουν δύο περιοχές: μία που αντιστοιχεί στην αέρια φάση στο εσωτερικό της φυσαλίδας που καταρρέει, και μία που αντιστοιχεί σε ένα λεπτό στρώμα που περιβάλλει την φυσαλίδα. Επίσης, κατόπιν του προσδιορισμού των παραπάνω θέσεων, κατέστη δυνατή και η εύρεση της αποτελεσματικής θερμοκρασίας σε κάθε ζώνη αντίδρασης. Αποδείχθηκε πως οι ζώνες αντίδρασης υγρής και αέριας φάσης, έχουν αποτελεσματικές θερμοκρασίες 5200 K και 1900 K, αντίστοιχα.

Το φαινόμενο της δημιουργίας, ανάπτυξης και τελικής κατάρρευσης της φυσαλίδας, μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον μηχανισμό θερμών σημείων (hot spot). Με βάση τη συγκεκριμένη θεωρία, όταν καταρρεύσει η φυσαλίδα, λαμβάνονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, (5.000 – 25.000 K)¹⁰⁸, και δεδομένου ότι αυτή η κατάρρευση συμβαίνει σε λιγότερο από 1 ns, αποκτώνται πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης, υψηλότεροι από 10¹¹ K/s ^[111]. Αυτός ο υψηλός ρυθμός ψύξης, εμποδίζει την οργάνωση και την κρυστάλλωση των προϊόντων. Για αυτό το λόγο, στην περίπτωση των πτητικών πρόδρομων ουσιών, όπου κυριαρχούν αντιδράσεις αέριας φάσης, λαμβάνονται άμορφα νανοσωματίδια. Ωστόσο, στην περίπτωση των νανοδομημένων σωματιδίων, η εξήγηση δεν είναι τόσο σαφής. Το πιθανότερο που μπορεί να συμβαίνει, είναι ότι η ταχεία κινητική της αντίδρασης, δεν επιτρέπει την ανάπτυξη πυρήνων, και με την κατάρρευση της κάθε φυσαλίδας, σχηματίζονται μικρά κέντρα πυρήνωσης, τα οποία δεν προλαβαίνουν να αναπτυχθούν, καθώς ακολουθεί η κατάρρευση. Από την άλλη πλευρά, αν η πρόδρομη ένωση είναι μια μη-πτητική ουσία, τότε η αντίδραση συμβαίνει στο λεπτό στρώμα που περιβάλλει την φυσαλίδα, το οποίο έχει σχήμα δακτυλίου μεγέθους περίπου 200 nm. Στην περίπτωση αυτή, η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση. Τα προϊόντα μερικές φορές είναι άμορφα σωματίδια της τάξεως νανοκλίμακας, ενώ υπάρχουν περιπτώσεις που προκύπτουν κρυσταλλικά προϊόντα, της ίδιας τάξεως. Το είδος των προϊόντων που θα προκύψει εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Σε κάθε περίπτωση όμως, παραλαμβάνονται νανοϋλικά.

Τα τελευταία χρόνια, η ηχοχημεία εφαρμόζεται για τη σύνθεση πολλών υλικών στη νανοκλίμακα. Τα χαλκογενίδια αποτελούν μια τέτοια ομάδα. Για παράδειγμα, οι G. Wang et al. (2003), δημιούργησαν νανοκρυστάλλους ZnS με τη συγκεκριμένη τεχνική ^[112]. Επίσης, οι J.H. Zhang et al. (2003), συνέθεσαν σε θερμοκρασία δωματίου, σφαιρικούς μικροκρυστάλλους

σουλφιδίου του αντιμονίου (Sb_2S_3)^[113], ενώ οι T. Ding et al. (2003), σελήνιο του υδραργύρου (MgS)^[114]. Επίσης, έχει αναφερθεί η σύνθεση του σουλφιδίου του κασσίτερου (SnS_2)^[115], καθώς επίσης και του σεληνίου του μολύβδου (PbS)^[116]. Ακόμη, οι H. Xu et al. (2006), συνέθεσαν μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια σεληνίου του χαλκού (CuS) με την εφαρμογή υπερήχων σε συνθήκες περιβάλλοντος^[117], ενώ οι P. Kerner et al. (2001) σύγκριναν τα νανοσωματίδια PbTe που παραλήφθηκαν με ηχοχημική μέθοδο και με κλασσικές θερμικές τεχνικές, και διαπίστωσαν πως στην πρώτη περίπτωση, το τελικό προϊόν είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις άνθρακα, γεγονός που οφείλεται στις ακραίες συνθήκες που επικρατούν κατά την ηχοχημική αντίδραση, με αποτέλεσμα την αποσύνθεση των οργανικών διαλυτών^[118].

Μία άλλη κατηγορία υλικών, στη σύνθεση των οποίων εφαρμόζεται η ηχοχημεία, αποτελούν τα νανοσωματίδια μετάλλων και κραμάτων. Αρκετές επιστημονικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με τη ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού, μελετώντας το σχήμα, το μέγεθος, αλλά και τις συνθήκες της υπερήχησης^[119,120,121,122]. Επίσης, οι K. Suslick et al. (1996), συνέθεσαν με ηχοχημική μέθοδο κolloειδές σιδήρου σε νανοκλίμακα^[123], ενώ οι A. Nemancha et al. (2006), σχημάτισαν νανοσωματίδια παλλαδίου^[124]. Όσον αφορά στην παρασκευή κραμάτων, οι C. Kan et al. (2003), ασχολήθηκαν με τα νανοσωματίδια κράματος Au/Pd ^[125], ενώ οι Q. Li et al. (2003), με τα νανοσωματίδια Fe/Co ^[126].

Αρκετές είναι οι μελέτες στις οποίες οι υπέρηχοι εφαρμόζονται στη σύνθεση διάφορων οξειδίων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής στη σύνθεση τέτοιου είδους υλικών, είναι η ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους, η μεγαλύτερη επιφάνεια, ο ταχύτερος χρόνος αντίδρασης, καθώς επίσης και η αυξημένη καθαρότητα του προϊόντος που παραλαμβάνεται. Για παράδειγμα, οι Y. Wang et al. (2006), παρουσίασαν τη σύνθεση μεσοπορώδους οξειδίου του τιτανίου (TiO_2), εφαρμόζοντας υπερήχους, για λίγες ώρες^[127]. Επίσης, οι L. Yin et al. (2002), απέδειξαν πως οι υπέρηχοι συμβάλλουν στη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του δημητρίου, των οποίων το μικρό μέγεθος αλλά και η στενή κατανομή του μεγέθους τους επιτυγχάνονται με τη χρήση διάφορων πρόσθετων, όπως είναι η αιθυλενοδιαμίνη ή το υδροξείδιο του τετρααλκυλαμμωνίου^[128]. Επίσης, έχει αναφερθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου, με τη χρήση διάφορων επιφανειοδραστικών, όπως είναι το ελαϊκό οξύ και η πολυβινυλαμίνη^[129]. Οι D.N. Srivastava et al. (2002), συνέθεσαν μεσοπορώδη νανοσωματίδια οξειδίου του κασσίτερου, σε μόλις 3 ώρες, σε αντίθεση με άλλες τεχνικές που χρειαζόνταν 48-72 ώρες. Απέδειξαν επίσης, πως η ηχοχημεία δεν επηρεάζει το μηχανισμό σχηματισμού των ενδιάμεσων δομών, ενισχύει όμως τον ρυθμό της αντίδρασης αυξάνοντας τη μοριακή κινητικότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο αριθμός των μοριακών συγκρούσεων. Αυτή η αύξηση της κινητικότητας είναι απόρροια της υψηλής θερμοκρασίας, αλλά και της πίεσης που δημιουργούνται εξαιτίας του φαινομένου της σπηλαίωσης^[130]. Οι P. Banerjee et al. (2012), συνέθεσαν νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου, και διαπίστωσαν διαφορές τόσο στο μέγεθος, όσο και σε άλλα χαρακτηριστικά τους, ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιούσαν κάθε φορά. Για παράδειγμα, με την μεθανόλη ως διαλύτη, προέκυπτε σωματίδιο με σχήμα λεπτόκοκκου, ενώ με διαλύτη αιθανόλη ή ισοπροπανόλη, η διατομή ήταν εξαγωνική^[131].

Η εφαρμογή των υπερήχων, συγκριτικά με άλλες παραδοσιακές μεθόδους, συμβάλλει στη σύνθεση καλύτερης ποιότητας νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Οι M. Murcia et al. (2006), παρουσίασαν μια μελέτη με τα πλεονεκτήματα της ηχοχημείας, έναντι της θερμικής σύνθεσης, τα οποία είναι ο καλύτερος έλεγχος του ρυθμού ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων, καθώς επίσης, οι σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Οι κβαντικές κουκκίδες πυρήνα/ κελύφους CdSe/ZnS , που παρασκευάστηκαν με ηχοχημική μέθοδο σε δύο στάδια, παρουσίασαν υψηλή φωταύγεια, με απόδοση 60 %, και στενή κατανομή μεγέθους, της τάξεως του 10 %, γεγονός που

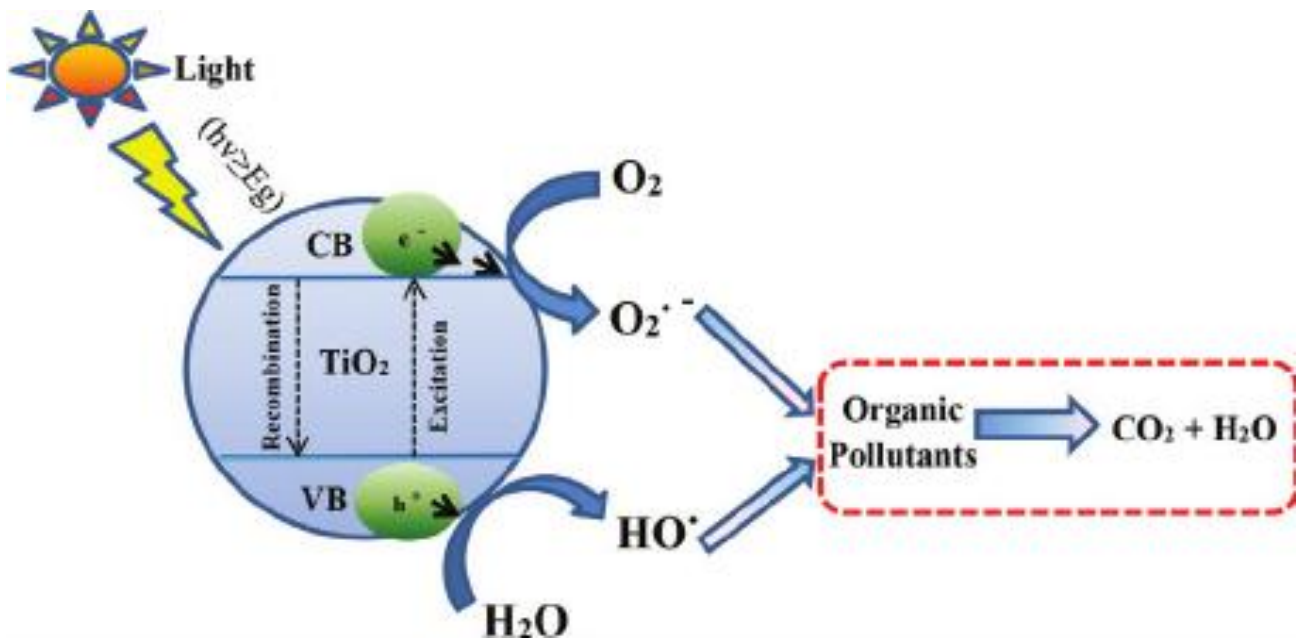
μαρτυρά την ικανότητα εφαρμογής αυτής της μεθόδου στη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών υψηλής έντασης, σε μεγάλη κλίμακα^[132].

Εκτός από το σχηματισμό διάφορων υλικών σε μορφή νανοκλίμακας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ηχοχημεία αποτελεί εξαιρετική τεχνική για την επικάλυψη επιφανειών σωματιδίων, και τον σχηματισμό ενός λείου στρώματος των επικαλυμμένων υλικών. Οι J.S. Gnanaraj et al. (2003), παρήγαγαν με τη συγκεκριμένη μέθοδο σωματίδια LiMn_2O_4 , επικαλυμμένα με νανοσωματίδια μαγνησίου^[133]. Επίσης, έχει αναφερθεί η ηχοχημική εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού μεγέθους ~ 5 nm, στην επιφάνεια προσχηματισμένων μικροσφαιριδίων σίλικας^[134]. Οι Z. Zhong et al. (1999), συνέθεσαν με την τεχνική αυτή νανοσωματίδια νικελίου, με τα οποία επικάλυψαν άμορφη και κρυσταλλική αλουμίνα^[135]. Ακόμη, οι L. Qiu et al. (2004), εναπόθεσαν με την εφαρμογή υπερήχων, κρυσταλλικά νανοσωματίδια κασιτέρου σε τοιχώματα νανοσωλήνων άνθρακα, και διαπίστωσαν πως η συγκεκριμένη τεχνική συνέβαλε στην ομοιόμορφη εναπόθεση σε όλη την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων^[136]. Έχει γίνει επίσης αναφορά στην επικάλυψη τέτοιου είδους νανοσωλήνων, με πολλαπλές στρώσεις χρυσού, με βελτιωμένες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες^[137], καθώς επίσης και με ομοιόμορφα διασκορπισμένα νανοσωματίδια λευκόχρυσου^[138]. Οι M. Stucchi et al. (2015), εναπόθεσαν νανοσωματίδια χαλκού, σε τιτανία, με στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας της τιτανίας στο ορατό φως^[139].

Τέλος, υπάρχουν αναφορές σχετικά με τη χρήση των υπερηχητικών κυμάτων στην εισαγωγή νανοϋλικών σε μεσοπορώδη υλικά. Πιο συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί η εισαγωγή άμορφων καταλυτών σε μέγεθος νανοκλίμακας, σε μεσοπορώδη υλικά^[140,141]. Μια εκτενής μελέτη στο συγκεκριμένο θέμα, έχει αποδείξει πως τα νανοσωματίδια εναποτίθενται ως λείο στρώμα στα εσωτερικά τοιχώματα των μεσοπόρων, χωρίς να τα εμποδίζουν. Σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, όπως είναι ο εμποτισμός ή η θερμική εξάπλωση, η εφαρμογή των υπερήχων οδηγεί στο σχηματισμό υλικών με καλύτερες ιδιότητες^[142].

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε, πως η επιλογή της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου, καθορίζει και την επιτυχία ή αποτυχία της σύνθεσης νανοσωματιδίων, καθώς οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές αυτών των υλικών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζονται. Η σημασία της επιλογής της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου με στόχο την ανάπτυξη ποικίλων νανοδομών, αποτέλεσε την κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη νέων και εύκολα εφαρμόσιμων μεθοδολογιών. Μια τέτοια τεχνική είναι και η ηχοχημεία, η οποία πλέον αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στη σύνθεση νανοδομημένων υλικών^[143].

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ - ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

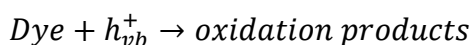
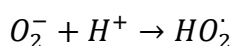
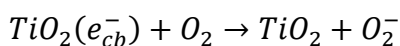
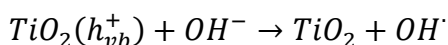
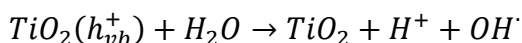
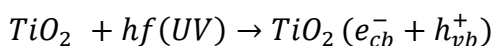


4.1. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκατάλυση αποτελεί έναν ενεργό και συνεχώς αναπτυσσόμενο τομέα της επιστημονικής έρευνας. Συναντάται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών, οι οποίες περιλαμβάνουν την διάσπαση των οργανικών ρύπων, την απολύμανση του νερού και του αέρα, καθώς επίσης και την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων και οργανικών συνθέσεων^[144].

Η λέξη «φωτοκατάλυση» είναι ελληνικής προέλευσης, και αποτελείται από δύο μέρη· το πρόθεμα «φώτο», και την λέξη «κατάλυση», η οποία σημαίνει αποσύνθεση. Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει συναίνεση στην επιστημονική κοινότητα ως προς τον σωστό ορισμό της, ο όρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί γενικά με σκοπό την περιγραφή της διαδικασίας στην οποία το φως χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει μια ουσία, η οποία ονομάζεται φωτοκαταλύτης και τροποποιεί τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να συμμετέχει στον χημικό μετασχηματισμό. Επομένως, η βασική διαφορά μεταξύ ενός συμβατικού καταλύτη και ενός φωτοκαταλύτη, είναι ότι ο πρώτος ενεργοποιείται με θερμότητα, ενώ ο δεύτερος ενεργοποιείται με φωτόνια καταλληλούς ενέργειας. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορεί να εμφανιστούν ομοιογενώς ή ετερογενώς, ανάλογα με τη φάση στην οποία συναντώνται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι σε υγρή μορφή, όπως και το ίδιο καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση είναι ομοιογενής. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι σε στερεή φάση και το καταλυόμενο σύστημα σε υγρή, τότε πραγματοποιείται ετερογενής φωτοκατάλυση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει μελετηθεί εκτενέστερα τα τελευταία χρόνια. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, η πορεία της αντίδρασης προκύπτει από τον τρόπο που συνδέονται ο στερεός φωτοκαταλύτης (κυρίως ημιαγωγός), και το ρευστό που περιέχει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης^[145]. Συνεπώς, η ετερογενής φωτοκατάλυση βασίζεται στην ακτινοβολία ενός ημιαγωγού που δρα ως φωτοκαταλύτης, όπως είναι για παράδειγμα, το διοξείδιο του τιτανίου, το διοξείδιο του ψευδαργύρου, ή το σουλφίδιο του καδμίου^[146].

Γενικά, ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



$Dye + e_{cb}^- \rightarrow reduction\ products$

4.1.1. Άμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων – Μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να εξηγηθεί με βάση το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood (L-H). Με βάση το μοντέλο αυτό, οι φωτοπαραγόμενες σπές παγιδεύονται από τα προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, μόρια του ρύπου, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δραστικές ρίζες οι οποίες στη συνέχεια, μπορούν να διασπαστούν, ως αποτέλεσμα της επανασύνδεσης φορέων. Σε αυτή την περίπτωση, ο καταλύτης αναγεννάται (regenerated).

Η εξίσωση L-H, περιγράφεται από την σχέση:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a C} \quad (1)$$

Όπου:

r : ο ρυθμός αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L*min),

k_r : η ειδική σταθερά αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L*min),

k_a : σταθερά ισορροπίας των αντιδρώντων

C : συγκέντρωση του ρύπου.

Στην περίπτωση που η αρχική συγκέντρωση του ρύπου C_0 , είναι πολύ μικρή, τότε η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (2)$$

Το διάγραμμα $f\left(\ln \frac{C_0}{C}\right) = time$, αντιπροσωπεύει μια προσαρμοσμένη ευθεία γραμμή όπου η κλίση της ορίζει τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας αντίδρασης 1^{ης} τάξης k_{app} . Γενικά, οι κινητικές αντίδρασης 1^{ης} τάξης είναι κατάλληλες για τη μελέτη φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπου η αρχική συγκέντρωση του ρύπου είναι μερικά ppm. Πολλές μελέτες που έχουν ακολουθήσει αυτή την προσέγγιση, έχουν επιβεβαιώσει το μοντέλο L-H^[147,148].

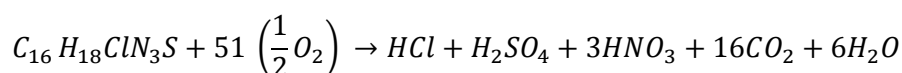
4.1.2. Αποδόμηση Μπλε του μεθυλενίου



Εικόνα 3. Υδατικό διάλυμα Μπλε του μεθυλενίου (MB)

Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει στην κατηγορία των οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα, διότι έχουν έντονο χρώμα, το οποίο όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσής τους. Συναντάται σε διάφορες εφαρμογές στην ιατρική στον χρωματισμό κυττάρων, ωστόσο αποτελεί και σημαντικό περιβαλλοντικό ρύπο υψηλής τοξικότητας. Όταν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες έχει την ικανότητα να μειώνει τα διαλυμένα αποθέματα οξειγόνου στο νερό, και να εμποδίζει το ηλιακό φως να διεισδύσει στον υδροφόρο ορίζοντα.

Όταν υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου με σωματίδια καταλύτη στο εσωτερικό του, όπως είναι η τιτανία, δεχθεί ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τότε οξειδώνεται, και αποσυντίθεται προς ανόργανες ενώσεις, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

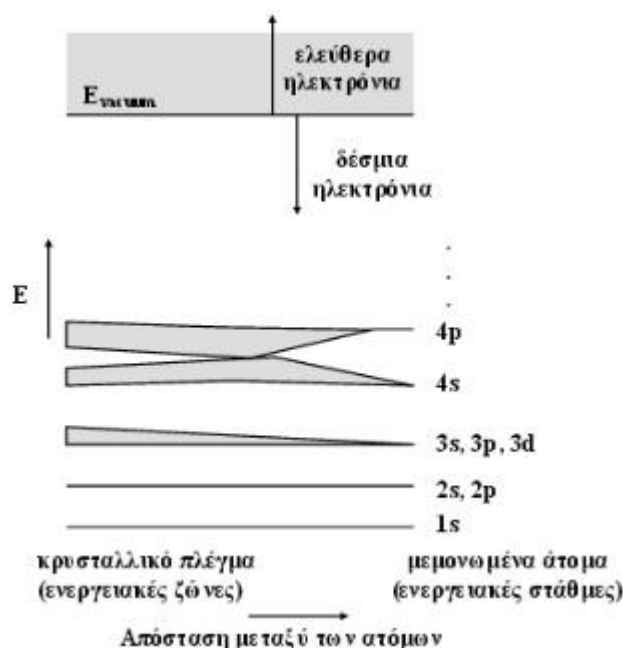


Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Από πλευράς ποσότητας τα κύρια προϊόντα είναι το CO_2 και το H_2O , τα οποία μάλιστα αποτελούν πάγιο αποτέλεσμα οποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο^[149,150].

4.2. Ημιαγωγοί

4.2.1. Θεωρία ενεργειακών ζωνών

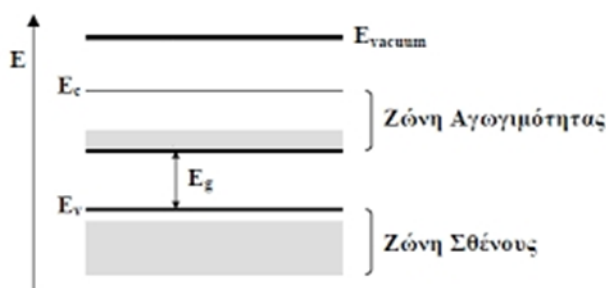
Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα του σε συγκεκριμένες τροχιές, οι οποίες έχουν καθορισμένες τιμές ενέργειας, είναι δηλαδή κβαντισμένες. Στην Εικόνα 4, φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό διάγραμμα ενός ατόμου το οποίο αποτελείται από δύο καταστάσεις: τη θεμελιώδη, στην οποία τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται σε συγκεκριμένη απόσταση από τον πυρήνα λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb, και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια έχουν απομακρυνθεί από την τροχιά του ατόμου, κι έχουν αποκτήσει μηδενική ενέργεια (E_{vacuum}). Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές και περιλαμβάνουν συγκεκριμένο αριθμό ηλεκτρονίων^[151].



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση μετατροπής σε ζώνες κατά τον σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού.

Στην περίπτωση όπου N άτομα συνδέονται μεταξύ τους προς σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού, οι μεταξύ τους αποστάσεις μικραίνουν, με αποτέλεσμα να υπερκαλύπτονται οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους, και τα ηλεκτρόνια να βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli, πραγματοποιείται διαχωρισμός του ενεργειακού διαγράμματος σε N κατά το πλήθος διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, οι επόμενες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται, και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη και διαχωρίζονται μεταξύ τους με κάποιες απαγορευμένες τιμές ενέργειας, στις οποίες δε μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Οι απαγορευμένες αυτές θέσεις καλούνται ενεργειακά χάσματα (energy gap)^[152].

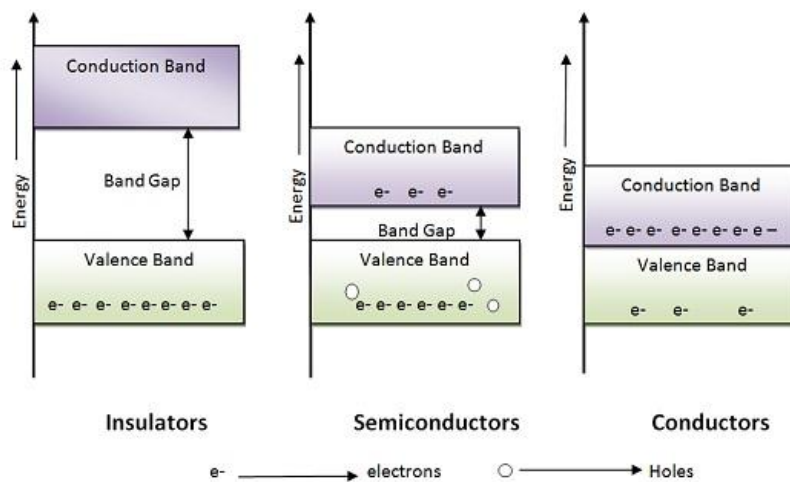
Σε συνθήκες $T=0\text{ K}$, η ζώνη η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, καλείται ζώνη σθένους, και τα ηλεκτρόνια δε συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, μιας και δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις τις οποίες να μπορούν να καταλάβουν υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη, η οποία είναι κενή, ή μερικώς συμπληρωμένη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Στην Εικόνα 5, παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, στο οποίο διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας (Conductivity Band, CB), ενώ η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Αντίστοιχα, η κορυφή της ζώνης σθένους (Valence Band, VB), σημειώνεται από τη γραμμή E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από την ενέργεια E_g , είναι δηλαδή $E_g = E_c - E_v$.



Εικόνα 5. Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα E_g , η ζώνη σθένους E_v , και η ζώνη αγωγιμότητας E_c .

4.2.2. Μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές

Οι ημιαγωγοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι ως φωτοκαταλύτες, εξαιτίας της ηλεκτρονικής δομής και των ιδιοτήτων τους. Πρόκειται για μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα έως και καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια. Μια ακόμη βασική διαφορά που παρουσιάζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες στερεών, σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα E_g , μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας E_c και της ζώνης σθένους E_v . Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται η σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες στερεών.



Εικόνα 6. Ενεργειακά διαγράμματα μονωτών, ημιαγωγών και αγωγών

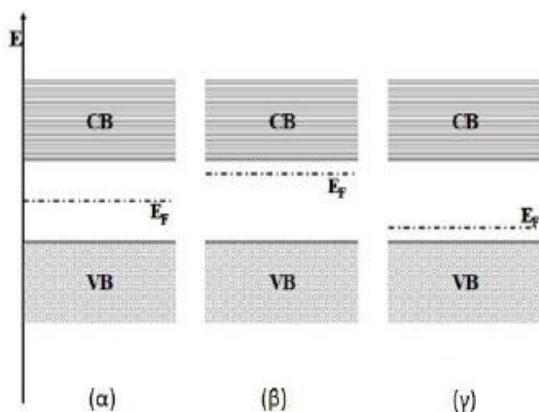
Στους αγωγούς ισχύει $E_g=0$, επομένως είναι εύκολη η διέλευση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, κατόπιν απορρόφησης ενέργειας. Αντίθετα, στους μονωτές η τιμή της E_g πλησιάζει τα 5 eV, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς, αν τα ηλεκτρόνια σθένους απορροφήσουν με κάποιον τρόπο κατάλληλο ποσό ενέργειας, τότε είναι δυνατόν να ξεπεραστεί το ενεργειακό χάσμα, να εισέλθουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα. Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο πλέον στη ζώνη αγωγιμότητας, είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών. Κατά τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη-κενή θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή (h^+). Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά είτε φωτονικά. Στην περίπτωση της φωτονικής διέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από μια ζώνη στην άλλη, με την ταυτόχρονη απορρόφηση ενός φωτονίου, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (e^- / h^+). Έτσι, αυξάνεται ο αριθμός των φορέων φορτίου, άρα και η αγωγιμότητα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί φωτονική διέγερση είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, να ισχύει δηλαδή $h\nu \geq E_g$.

4.2.3. Ημιαγωγοί n και p τύπου

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς, όπως είναι για παράδειγμα τα Si, Ge και CuO και εξωγενείς, όπως οι ZnO και TiO₂. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό, και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, τα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω κενές θέσεις, οι οποίες ονομάζονται οπές. Συνεπώς, για κάθε ηλεκτρόνιο που διεγείρεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, δημιουργείται και μια οπή, άρα η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας εξισώνεται με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, καθώς τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου αδυνατούν να διεγερθούν εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας που προσδίδεται στο υλικό.

Όσον αφορά στους εξωγενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα η διέγερση των ηλεκτρονίων να γίνεται δυσκολότερα. Ένας τρόπος αύξησης της αγωγιμότητας, είναι η προσθήκη προσμίξεων (doping) στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Αναλόγως το είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου που προστίθεται σαν πρόσμιξη, οι ημιαγωγοί ταξινομούνται σε n-τύπου και p-τύπου. Σε αυτού του είδους τους ημιαγωγούς δημιουργούνται στάθμες ενέργειας εξαιτίας των προσμίξεων που προστίθενται στο πλέγμα τους, προσφέροντας φορείς φορτίου.

Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό, καλούνται δότες. Στους ημιαγωγούς n-τύπου όπως οι ZnO και TiO₂, δημιουργείται μια στάθμη δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτή τη στάθμη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν σε αυτή τη ζώνη, με τη βοήθεια θερμικής ή ωτονικής διέγερσης. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται την παρουσία περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, συγκριτικά με τις οπές που υπάρχουν στη ζώνη σθένους. Με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνεται και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού, για αυτό το λόγο καλείται ημιαγωγός n-τύπου (negative). Αντίστοιχα, στους ημιαγωγούς p-τύπου, όπως για παράδειγμα το NiO, δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, κοντά στο κάτω άκρο της ζώνης σθένους. Με την κατάλληλη διέγερση τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους συγκριτικά με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αυξάνεται λόγω των θετικών φορτίων που υπάρχουν, για αυτό το λόγο καλούνται ημιαγωγοί p-τύπου (positive)^[153].



Εικόνα 7. Ενεργειακό επίπεδο Fermi για (α) ενδογενείς ημιαγωγούς, (β) n-τύπου και (γ) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς

πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας στην περίπτωση των ημιαγωγών p-τύπου, ενώ στην περίπτωση των n-τύπου, βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους.

Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς και εξωγενείς n και p-τύπου, παρουσιάζεται στην Εικόνα 7, με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi E_f . Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$. Όπως παρατηρείται, στους ενδογενείς ημιαγωγούς, η περιοχή αυτή βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς με προσμίξεις, το ενεργειακό επίπεδο Fermi βρίσκεται

4.3. Ημιαγωγοί με Φωτοκαταλυτικές Ιδιότητες

Αρκετά υλικά που ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών, πληρούν προϋποθέσεις ενός ιδανικού φωτοκαταλύτη, όπως είναι η σταθερότητα, μη τοξικότητα και η έντονη φωτοενεργότητα. Ένα ακόμη βασικό κριτήριο που πρέπει να πληρεί ο ημιαγωγός που χαρακτηρίζεται ως φωτοκαταλύτης, είναι το δυναμικό εξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ ($\text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH} + e^-$, $E^0 = -2.8 \text{ V}$), να βρίσκεται εντός του εύρους ζώνης του ημιαγωγού. Αρκετοί ημιαγωγοί έχουν επαρκείς ενεργειακές τάσεις, ώστε να καταλύουν ένα ευρύ φάσμα χημικών αντιδράσεων. Μερικοί από αυτούς είναι οι TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , και ZnS ^[154]. Μελέτες μάλιστα, έχουν δείξει πως το οξειδίο του τιτανίου ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) και συγκεκριμένα στη μορφή του ανατάση, και το οξειδίο του ψευδαργύρου ($E_g = 3.37 \text{ eV}$), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων^[155].

Το οξειδίο του τιτανίου, είναι ο ημιαγωγός που διερευνάται διεξοδικά στη βιβλιογραφία, καθώς φαίνεται να είναι ο πιο αποτελεσματικός στην καταστροφή των οργανικών ρύπων. Η απορρόφηση φωτονίων από το διοξειδίο του τιτανίου, έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, στη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια τρύπα. Κάτι τέτοιο συμβαίνει εφόσον το φωτόνιο έχει τουλάχιστον ίση ενέργεια με εκείνη του εύρους ζώνης του φωτοκαταλύτη. Το ενεργειακό χάσμα της ανατάσης αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 385 nm υπεριώδους φωτός που απαιτείται για την φωτοεκπομπή^[156].

Η φωτοκατάλυση με τη χρήση τιτανίας, έχει εφαρμοστεί σε διάφορα προβλήματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως για παράδειγμα στον καθαρισμό του νερού και του αέρα. Η εφαρμογή τέτοιου είδους φωτοκαταλυτών, έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αποικοδόμηση μιας μεγάλης ποικιλίας οργανικών ενώσεων που διαλύονται στον αέρα και το νερό^[157]. Οργανικές ενώσεις όπως είναι οι αλκοόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, οι αμίνες, τα ζιζανιοκτόνα και οι αλδεΐδες, μπορούν να καταστραφούν φωτοκαταλυτικά και να μετατραπούν σε διοξειδίο του άνθρακα, νερό, και άλλα ανόργανα οξέα^[158].

Ο R. Matthews (1986), μελέτησε τη διάσπαση είκοσι οργανικών ενώσεων όπως είναι το χλωροβενζόλιο, το βενζοϊκό οξύ και η 4-χλωροφαινόλη, οι οποίες μολύνουν τα ύδατα. Η διάσπαση έγινε με φωτοκατάλυση με την εφαρμογή τιτανίας σε υδατικό διάλυμα, και σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μετατροπή του οργανικού υλικού σε διοξειδίο του άνθρακα^[159]. Επίσης, οι J. Smart et al. (1979) παρατήρησαν την φωτοκαταλυτική αποσύνθεση του νερού, προκειμένου να απομακρύνουν πλήρως τα προϊόντα της αντίδρασης, από τον καταλύτη, ενώ οι X. Li et al. (2001), μελέτησαν την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, με τη χρήση τιτανίας^[160].

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα της τιτανίας, στην αποικοδόμηση των αιωρούμενων ρύπων, μπορεί να ενισχυθεί επίσης με την προσθήκη κάποιου απορροφητικού υλικού. Οι J. Matos et al. (1998), πραγματοποίησαν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της φαινόλης, με αιωρούμενο μίγμα τιτανίας και ενεργού άνθρακα (AC)^[161], ενώ οι T. Torimoto et al. (1997), χρησιμοποίησαν το ίδιο μίγμα, για την αποικοδόμηση του διχλωρομεθανίου^[162]. Επίσης, οι N. Takeda et al. (1997), μελέτησαν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της αέριας προπιοναλδεΐδης, σε προσροφητικές μεμβράνες τιτανίας, ενισχυμένες με διοξειδίο του πυριτίου, αλουμίνας, και διάφορων ειδών ζεολιθών^[163].

4.3.1. Indium Nitride

Ως εξαιρετικοί ημιαγωγοί, χαρακτηρίζονται τα νιτρίδια κατηγορίας III, τα οποία καλύπτουν μια ευρεία περιοχή ενεργειακού φάσματος, αναλόγως τη σύνθεσή τους. Στην ομάδα αυτή ανήκουν υλικά όπως είναι το νιτρίδιο του γαλλίου (GaN), το νιτρίδιο του ινδίου (InN), το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), αλλά και συνθέσεις αυτών (InGaN, AlGaN, AlInGaN). Τα υλικά αυτά εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογή σε πολλές σύγχρονες ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως είναι οι φωτοανιχνευτές, και οι δίοδοι εκπομπής φωτός υψηλής ισχύος και υψηλής φωτεινότητας μπλε-πράσινου φωτός (LED). Καλύπτουν έναν ευρύ φάσμα από το βαθύ υπεριώδες, έως το υπεριώδες, το ορατό και το υπέρυθρο^[164].

Μεταξύ αυτών των υλικών, το νιτρίδιο του ινδίου, αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, το οποίο έχει τη χαμηλότερη ενεργό μάζα ηλεκτρονίων από όλους τους ημιαγωγούς νιτρίδιων κατηγορίας III, γεγονός που οδηγεί στην υψηλή κινητικότητα και ταχύτητα κορεσμού, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του GaAs και του GaN. Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων του InN, είναι $14.000 \text{ cm}^2/\text{V}$, σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα χαρακτηριστικά μεταφοράς είναι ανώτερα από εκείνα των GaAs και GaN, σε θερμοκρασιακό φάσμα από 150 έως 500 K, και συγκέντρωση ντόπινγκ έως και 10^{19} cm^{-3} ^[165]. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί πως αυτά τα χαρακτηριστικά δεν επηρεάζονται με μεταβολές της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης ντόπινγκ, κάτι το οποίο δε συμβαίνει και στην περίπτωση του GaAs. Η ιδιαιτερότητα αυτή του InN, το καθιστά κατάλληλο υλικό για την εφαρμογή του σε συσκευές υψηλής συχνότητας κυμάτων, μεγέθους εκατοστών ή χιλιοστών^[166], καθώς επίσης σε μνήμες και κεντρικές μονάδες επεξεργασίας (CPU)^[167].

Αρκετές μελέτες έδειξαν πως το ενεργειακό χάσμα ζώνης του συγκεκριμένου υλικού, είναι περίπου 1.9 eV σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ δεν εμφανίζει μεγάλη εξάρτηση από τη θερμοκρασία^[168,169]. Ωστόσο, τα τελευταία δέκα χρόνια, έχει παρουσιαστεί ένα μεγάλο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για το InN, εξαιτίας της ανακάλυψης ενός πολύ χαμηλότερου E_g , το οποίο πλησιάζει την τιμή 0.8 eV^[170,171,172,173,174]. Αυτό σημαίνει, πως οι δίοδοι που εκπέμπουν φως με βάση τα κράματα νιτρίδιου της ομάδας III, όπως είναι το InN, μπορούν να καλύψουν ένα ευρύ φασματικό εύρος από το υπεριώδες (6.2 eV) έως το σχεδόν υπέρυθρο (0.7 eV)^[175]. Η ανακάλυψη αυτή, μαρτυρά την ύπαρξη νέων φυσικών ιδιοτήτων, ενώ ανοίγει νέους δρόμους στις εφαρμογές της οπτοηλεκτρονικής. Οι οπτικά ηλεκτρονικές συσκευές που χρησιμοποιούν InN είναι φιλικές προς το περιβάλλον, και μπορούν να αντικαταστήσουν αυτές που χρησιμοποιούν GaAs. Επίσης, το InN μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εξαιρετικά αποδοτικών ηλιακών κυψελών^[176]. Για παράδειγμα, έχει προταθεί ένα νέο ηλιακό κελί με InN, μιας και το InN είναι δυαδικό υλικό, με τιμή E_g όπου το καθιστά κατάλληλο για την εφαρμογή του σε ηλιακό κελί δύο διακλαδώσεων^[177]. Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές του συγκεκριμένου υλικού είναι οι δίοδοι εκπομπής φωτός με μπλε/υπεριώδη ακτινοβολία (LED). Οι λυχνίες LED είναι ηλεκτρονικές συσκευές όπου το φως παράγεται σε υλικά ημιαγωγών, όπως είναι το InN, με έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού, και δημιουργία ηλεκτρονιακών κενών (holes) στη ζώνη σθένους, που οδηγεί σε ακτινοβολία επανασύνδεσης. Το χρώμα του φωτός που παράγεται στα LED, αντιστοιχεί στο E_g του ημιαγωγίμου υλικού που έχει εφαρμοστεί^[178]. Για παράδειγμα, τα πράσινα φανάρια κυκλοφορίας χρησιμοποιούν συσκευές LED υλικού InGaN, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, και μπορούν να αντικαταστήσουν τις συσκευές GaAs, οι οποίες εμφανίζουν τοξικότητα^[179]. Επίσης, οι πηγές λευκού φωτός που βασίζονται σε ενεργειακά αποδοτικές λυχνίες LED, έγιναν δεκτές χρησιμοποιώντας ημιαγωγούς

νιτριδίων κατηγορίας III, ενώ έχει αποδειχθεί πως αν όλες οι συμβατικές πηγές λευκού φωτός στον κόσμο, μετατρέπονταν σε LED, τότε η ενέργεια θα μπορούσε να μειωθεί περίπου κατά 1000 TWh/γ^[180]. Επίσης, τα πλεονεκτήματα των συστημάτων που χρησιμοποιούν αυτού του είδους ημιαγωγούς, είναι εμφανή και από την εξέλιξη των διόδων λέιζερ (LDs), αλλά και των τρανζίστορ υψηλής συχνότητας, που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μονοδιάσταση (1D) νανοδομή, αποτελεί ιδανικό σύστημα για τη διερεύνηση της εξάρτησης των οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων με το μέγεθος και τη διάσταση^[181].

Η πρώτη συστηματική προσπάθεια σύνθεσης λεπτών υμενίων InN, έγινε το 1970, με την τεχνική CVD, με στόχο τον χαρακτηρισμό των οπτικών και δομικών ιδιοτήτων τους. Εκείνη την εποχή δεν υπήρχαν οργανικά μεταλλικά πρόδρομα που να περιέχουν ίνδιο υψηλής καθαρότητας, ούτε υλικά υποστρώματος με καλές θερμικές ιδιότητες, αντίστοιχες με αυτές των νιτριδίων^[182]. Με την πάροδο των χρόνων, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση του υλικού αυτού, με διάφορες τεχνικές, όπως για παράδειγμα με μεταλλο-οργανική επιταξία φάσης ατμού (ΜΟΝΡΕ)^[183], επιταξία μοριακής δέσμης (ΜΒΕ)^[184,185], και επιταξία μοριακής δέσμης με υποβοήθηση πλάσματος (ΡΑ-ΜΒΕ)^[186]. Αναφορές υπάρχουν επίσης, και για τη σύνθεση νανοσωλήνων και νανοράβδων InN, με τεχνικές όπως είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και η μεταλλο-οργανική χημική εναπόθεση ατμών (ΜΟCVD)^[187,188].

Ωστόσο, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας αποσύνθεσης, και της υψηλής πίεσης ατμών του νιτριδίου, υπάρχει δυσκολία στη σύνθεση του InN, ενώ παρουσιάζονται λίγες αναφορές σχετικά με τη σύνθεση νανοσωματιδίων InN^[189]. Έχει αναφερθεί η σύνθεση νανοκρυστάλλων InN με υδροθερμική μέθοδο στους 250 °C^[190]. Επίσης, οι J.C. Hsieh et al. (2010), παρουσίασαν τη σύνθεση νανοσωματιδίων InN μέσου μεγέθους 6.2 nm, εφαρμόζοντας χαμηλή θερμοκρασία, και ακολουθώντας επεξεργασία με νιτρικό οξύ, υπό ατμοσφαιρική πίεση^[191], ενώ οι K.S. Khashan et al. (2017), χρησιμοποίησαν λέιζερ για εναπόθεση ινδίου σε διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου^[192].

4.3.2. Indium Phosphide

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί έντονο ενδιαφέρον για τα νανοσωματίδια ημιαγωγών, εξαιτίας των εφαρμογών τους στην οπτοηλεκτρονική, ενώ πολλές είναι οι αναφορές σχετικά με τις προσπάθειες σύνθεσης ημιαγωγών τύπου II-VI, IV-VI, III-V, εξαιτίας της τεχνολογικής τους σημασίας^[193,194,195]. Οι νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί φωσφιδίου κατηγορίας IIIA, παρουσιάζουν ενδιαφέρον εξαιτίας των θεμελιωδών φυσικών τους ιδιοτήτων, και των υψηλών τιμών E_g που εμφανίζουν, καθώς επίσης και των πιθανών εφαρμογών τους σε ψηφιακά κυκλώματα υψηλής ταχύτητας, σε συσκευές μικροκυμάτων, και στην οπτοηλεκτρονική^[196]. Σε σύγκριση με τους ημιαγωγούς I-VIII και II-VI, τα φωσφίδια IIIA κατηγορίας, εμφανίζουν μεγαλύτερο βαθμό ομοιοπολικής σύνδεσης, λιγότερο ιοντικό πλέγμα, και μεγαλύτερες διαμέτρους διέγερσης^[197]. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια φωσφιδίου του ινδίου έχουν μεγάλες δυνατότητες όσον αφορά στην εφαρμογή τους στα ηλεκτρονικά, καθώς η τιμή της E_g μπορεί να διαμορφωθεί στην περιοχή του ορατού, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων^[198].

Υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με τον τρόπο σύνθεσης νανοσωματιδίων φωσφιδίου του ινδίου, αν και οι μέθοδοι διαλύματος θεωρούνται οι πλέον ελκυστικές για την παρασκευή στενής κατανομής μεγέθους, μέσω της επιφανειακής κάλυψης των σωματιδίων, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μεταλλικά άλατα ή οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι M.S. Skolnick

et al. (1998), συνέθεσαν νανοσωματίδια InP μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών^[199], ενώ οι Y. Yie et al. (1996), χρησιμοποίησαν μεταθετικές αντιδράσεις^[200]. Οι M. Green et al. (1998), εφάρμοσαν μια μεταλλο-οργανική οδό για την απευθείας σύνθεση μονοδιασπαρμένων κβαντικών κουκκίδων InP, μέσω της αποσύνθεσης του συμπλόκου $\text{In}(\text{PBUt}_2)_3$, στους 167 °C, σε 4-αιθυλοπυριδίνη^[201], ενώ οι Li et al. (2001), περιέγραψαν τον σχηματισμό φωσφιδίου του ινδίου με ηχοχημική μέθοδο, μέσω του *in situ* σχηματισμού νανοσωματιδίου του ινδίου^[202]. Επίσης, οι P.K. Khanna et al. (2003), μέσω της αντίδρασης φωσφιδίου του νατρίου και χλωριούχου ινδίου, κατάφεραν να παραλάβουν νανοσωματίδια InP ως άμορφη σκόνη, σε ξηρή κατάσταση^[203].

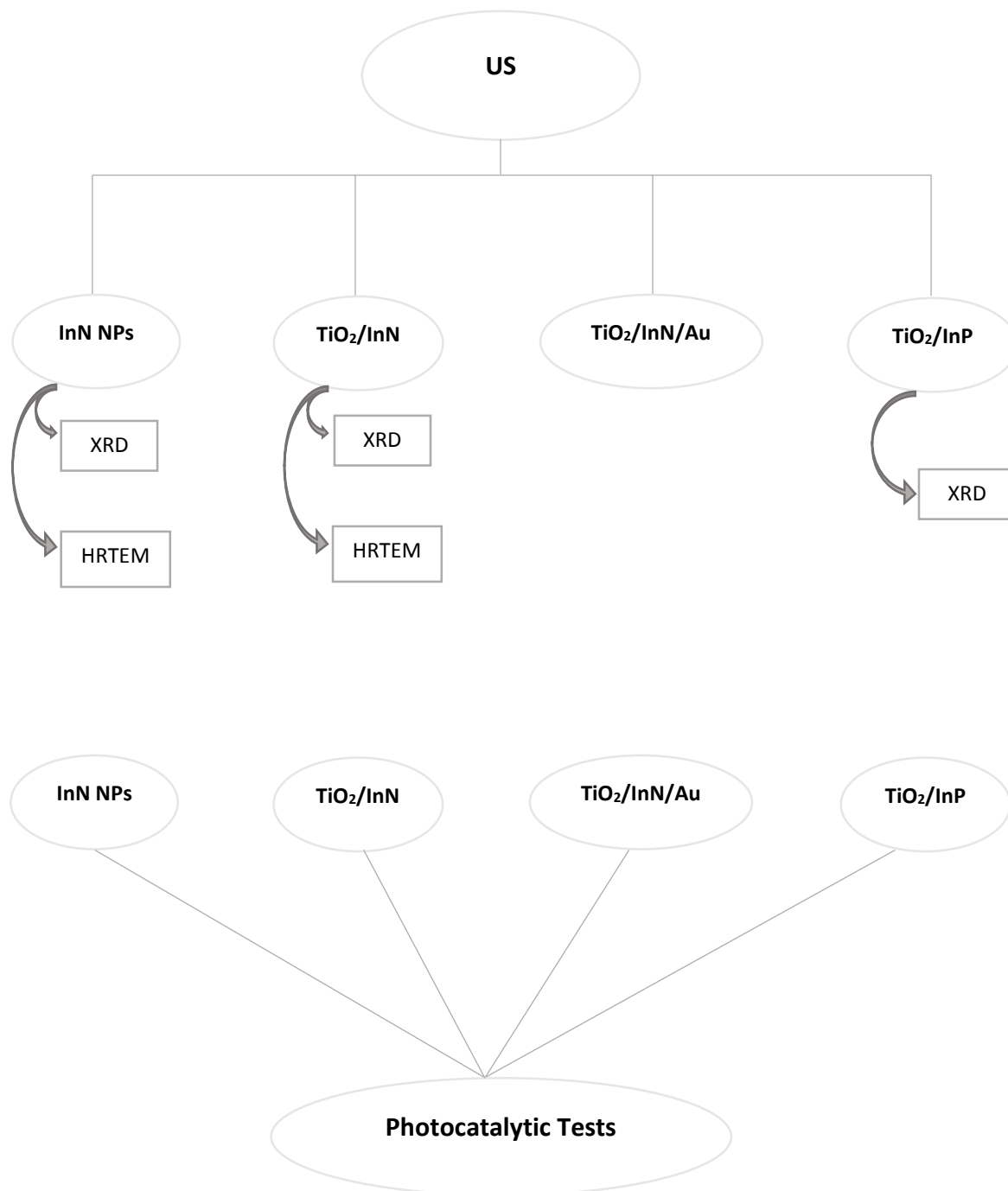
Ένας τομέας της επιστήμης στον οποίο βρίσκεται εφαρμογή ο συγκεκριμένος ημιαγωγός, εξαιτίας της τιμής σταθεράς πλέγματος και της τιμής E_g , είναι τα ηλιακά κελιά πολλαπλών συνδέσεων. Είναι τα αποκαλούμενα ηλιακά κελιά τρίτης γενιάς, και πρόκειται για τις πιο αποδοτικές φωτοβολταϊκές συσκευές^[204]. Επίσης, αναφορές υπάρχουν σχετικά με την εφαρμογή του InP στα ηλιακά κελιά που χρησιμοποιούνται στο διάστημα. Τα κελιά αυτά χρησιμοποιούνται ως πηγές ενέργειας από πολλούς δορυφόρους ενώ διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα μετεωρολογικών και ερευνητικών εφαρμογών καθώς επίσης και εφαρμογών ανάπτυξης του διαστήματος. Η επιλογή του συγκεκριμένου είδους ημιαγωγού, οφείλεται στην υψηλή απόδοση μετατροπής και στη μεγαλύτερη αντοχή στην ακτινοβολία, συγκριτικά με τα κελιά θείου^[205]. Επανάσταση ακόμη, στην επεξεργασία δεδομένων, με βάση τους G. Crosnier et al. (2017), αναμένεται να φέρουν οι ενεργειακά αποδοτικές δίοδοι νανο-λέιζερ με InP, οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν τα ηλεκτρικά δεδομένα στον οπτικό τομέα^[206].

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



5.1. Πειραματικός σχεδιασμός

Στο παρακάτω Σχήμα, παρουσιάζεται διαγραμματικά η πορεία της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 1. Διαγραμματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

5.2. Αντιδραστήρια – Διαλύτες

Για την σύνθεση των νανοσωματιδίων νιτριδίου του ινδίου (InN), με ηχοχημική μέθοδο, χρησιμοποιήθηκαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, τα αντιδραστήρια χλωρίδιο του ινδίου (InCl₃, >99.99% Acros Organics), και αζωτούχο λίθιο (Li₃N, 99.4% Alfa Aesar). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ξυλένιο της εταιρίας Chemobiotin, ενώ κατά την πειραματική διαδικασία προστέθηκε πολυβινυλ-πυρολιδόνη (PVP, Sigma Aldrich). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε εμπορική τιτανία Kronos 1077. Για την επικάλυψη της τιτανίας με νανοσωματίδια InN, ως διαλύτης εφαρμόστηκε απεσταγμένο νερό. Για την επικάλυψη της τιτανίας με νανοσωματίδια φωσφιδίου του ινδίου (InP), χρησιμοποιήθηκε σκόνη InP (Indium(III) phosphide, polycrystalline lump, 99.99% Alfa Aesar). Επίσης, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν απεσταγμένο νερό.

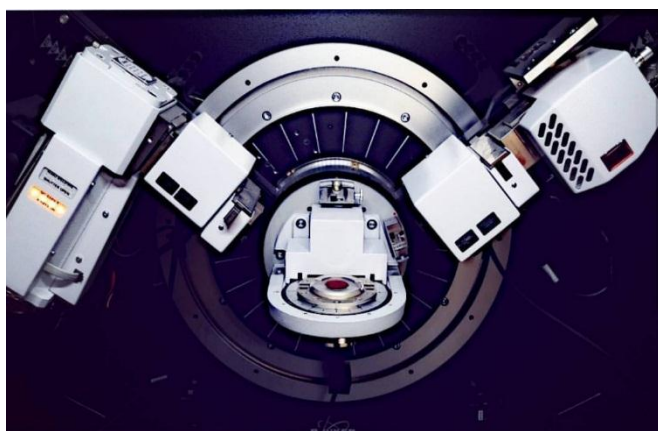
Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, MW=364.45 g/mol Normapur), τετραχλωροχρυσικό οξύ (HAuCl₄•3H₂O, ≥99.9% Sigma Aldrich) και βοροϋβρίδιο του νατρίου (NaBH₄, MW=37.83 g/mol Merck). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό.

5.3. Συσκευές

Τα πειράματα ηχοχημείας που αφορούν στη σύνθεση και την εναπόθεση των νανοσωματιδίων, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών, σε σύστημα Sonics Vibra-Cell, έντασης 750 W, ενώ το ηχώδειο που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υπερήχων ήταν διαμέτρου 6.5 mm. Η φυγοκέντρωση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε φυγόκεντρο ROTOFIX 32 A. Επίσης, όσον αφορά τα φωτοκαταλυτικά τεστ, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή UV-Vis Hitachi U-5100.



Εικόνα 8. Συσκευή υπερήχων Sonics Vibra-Cell



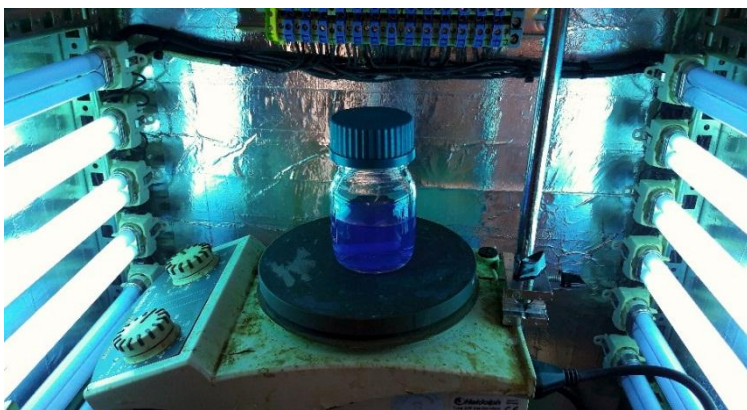
Εικόνα 9. Σύστημα περίθλασης ακτίνων X (XRD)

ενότητα.

Οι κρυσταλλικές δομές των προϊόντων που συντέθηκαν, διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας την περίθλαση ακτίνων X (XRD). Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Siemens / Bruker D8 Advance με χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής CuK α = 1.5406 Å. Η ανάλυση έγινε με βήμα 0,05° /s, στη γωνία 2 θ . Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του λογισμικού Origin κατασκευάστηκαν τα γραφήματα XRD, τα οποία παρουσιάζονται σε επόμενη

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων InN μελετήθηκε τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM), μέσω ενός οργάνου JEOL JEM 3010, που λειτουργεί σε 300 kV, εξοπλισμένο με ένα μονοκρύσταλλο LaB₆ και ένα Oxford INCA Energy TEM-200 ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX).

Το μέγεθος των σωματιδίων Au στο αιώρημα που παρασκευάστηκε υπολογίστηκε με τη βοήθεια του οργάνου Zetasizer Nano-ZS, της εταιρίας Malvern. Τα πειράματα φωτοκατάλυσης, πραγματοποιήθηκαν σε ειδική φωτοκαταλυτική διάταξη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος που



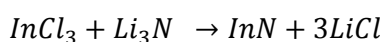
Εικόνα 10. Φωτοκαταλυτική διάταξη

χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταλλικός, ενώ η εσωτερική του επιφάνεια ήταν καλυμμένη με ταινία αλουμινίου, ώστε να διαμορφωθούν ανακλαστικές επιφάνειες. Για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν 6 λαμπτήρες PL-S 11W/10/2P 1CT, της εταιρίας Philips, που εκπέμπουν στο UV-A φάσμα μεταξύ 400-315 nm. Η ανάδευση του δείγματος εντός του θαλάμου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα.

5.4. Πειραματικές Τεχνικές

5.4.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων InN

Εξαιτίας της χαμηλής θερμικής του σταθερότητας^[207], υπάρχει δυσκολία στη σύνθεση του νιτριδίου του ινδίου. Παρ' όλα αυτά, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια σύνθεσης νανοσωματιδίων InN, μέσω της αντίδρασης χλωριδίου του ινδίου (InCl₃), και νιτριδίου του λιθίου (Li₃N), εφαρμόζοντας ηχοχημική μέθοδο, και χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το ξυλένιο. Η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται περιγράφεται παρακάτω:



Στο πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 100 ml προστέθηκαν 4 mg PVP και 440 mg InCl₃, τα οποία διαλύθηκαν σε 50 ml ξυλενίου έπειτα από ανάδευση σε λουτρό υπερήχων για 45 min. Να σημειωθεί πως η πολυβινυλ-πυρολιδόνη (PVP) προστέθηκε στο διάλυμα καθώς λειτουργεί ως σταθεροποιητής επιφάνειας, ενώ προσφέρει ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια, ακολούθησε η προσθήκη 105 mg Li₃N στο διάλυμα, σε περιβάλλον αζώτου, απουσία οξυγόνου και νερού, με τη βοήθεια σκεύους glove box. Το τελικό μίγμα υποβλήθηκε σε υπερήχηση έντασης 60 % για 3 h, με τη βοήθεια ενός ηχωδείου διαμέτρου 6.5 mm, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο εξαιτίας των υπερήχων, η θερμοκρασία του δείγματος έφτασε

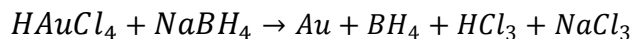
στους 93 °C μόλις στα 15 min υπερήχησης, και διατηρήθηκε σταθερή έως το πέρας των 3 h. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αζώτου, με τη συνεχή διαβίβαση αέριου αζώτου στο μίγμα, του οποίου το χρώμα ήταν μωβ και παρέμεινε το ίδιο έως την ολοκλήρωση του πειράματος. Μετά το τέλος της υπερήχησης, απομακρύνθηκε ο διαλύτης με φυγοκέντρηση και ακολούθησε έκπλυση του δείγματος δύο φορές με 40 ml απεσταγμένο νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα. Στη συνέχεια, ακολούθησε ξήρανση στους 60° C για 6 h ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης, και τέλος παραλήφθηκε μια γκρι σκόνη.

5.4.2. Επικάλυψη TiO₂ με νανοσωματίδια InN

Σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 100 ml, μεταβιβάστηκαν 100 mg από την σκόνη InN και 1 g τιτανίας, και προστέθηκαν 40 ml απεσταγμένο νερό. Ακολούθησε υπερήχηση για 2.30 h, έντασης 50 %. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο εξαιτίας της έντασης των υπερήχων, η θερμοκρασία του δείγματος έφτασε στους 90 °C, στα 20 min του πειράματος, και διατηρήθηκε μέχρι τέλους. Στη συνέχεια, ακολούθησε έκπλυση του προϊόντος επτά φορές με 40 ml απεσταγμένο νερό και φυγοκέντρηση, προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση στους 100 °C για 6 h ώστε να απομακρυνθεί οποιοδήποτε δείγμα διαλύτη, και παραλαβή γκρι σκόνης.

5.4.3. Σύνθεση αιωρήματος νανοσωματιδίων Au

Η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται για τη σύνθεση αιωρήματος νανοσωματιδίων χρυσού είναι η παρακάτω:



Αρχικά, 0.182 gr σκόνης CTAB, διαλύθηκαν σε 25 ml απεσταγμένου νερού (Δ₁). Στη συνέχεια, 4.25 mg σκόνης HAuCl₄ διαλύθηκαν σε 25 ml απεσταγμένου νερού (Δ₂), και τέλος 1.135 mg NaBH₄ το οποίο βρισκόταν σε θερμοκρασία 0<T<4 °C, αραιώθηκε σε 3 ml του ίδιου διαλύτη. Ο λόγος που το NaBH₄ έχει ψυχθεί είναι γιατί σε θερμοκρασία δωματίου αντιδρά έντονα με το νερό, με αποτέλεσμα να παράγονται αρκετά παραπροϊόντα. Συνεπώς, σε συνθήκες ψύξης, η αντίδραση είναι περισσότερο ομαλή. Μετά από τη σύνθεση των τριών αυτών διαλυμάτων, ακολούθησε προσθήκη του (Δ₁) στο (Δ₂), υπό ανάδευση, και έπειτα από 2 min, προσθήκη και του (Δ₃), και συνέχιση της ανάδευσης για 5 min ακόμα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, το αιώρημα απέκτησε χρώμα σκούρο μωβ.

5.4.4. Σύνδεση νανοσωματιδίων InN-Au

Σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 50 ml προστέθηκαν 30 ml αιωρήματος νανοσωματιδίων Au, και 5.5 mg σκόνης InN, έτσι ώστε η αναλογία Au:InN να είναι 10:1. Στη συνέχεια, ακολούθησε ηχοβόληση του μίγματος σε ένταση 35% για 3 h, με τη βοήθεια ενός ηχοδείου διαμέτρου 6.5 mm. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο, εξαιτίας της έντασης των υπερήχων, η θερμοκρασία του δείγματος έφτασε στους 80 °C, στα 22 min της ηχοβόλησης. Ακολούθησε φυγοκέντρηση του διαλύματος για 1 h, εφαρμόζοντας 3000 rpm, και τέλος ξήρανση στους 80 °C για 6 h, και παραλαβή μιας γκρι προς μαύρη σκόνης.

5.4.5. Επικάλυψη TiO₂ με νανοσωματίδια InN-Au

Σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 50 ml, τοποθετήθηκαν 30 ml απεσταγμένου νερού στο οποίο προστέθηκαν 10 mg TiO₂ (Kronos) και 1 g σκόνης InN-Au, ώστε η αναλογία TiO₂: InN-Au να είναι 10:1. Στη συνέχεια, ακολούθησε ηχοβόληση του μίγματος για 2.5 h σε ένταση 55 %, με τη βοήθεια ηχωδείου διαμέτρου 6.5 mm. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο εξαιτίας της έντασης των υπερήχων, η θερμοκρασία του διαλύματος έφτασε τους 90 °C στα 40 min του πειράματος, η οποία διατηρήθηκε σταθερή έως το τέλος της διαδικασίας. Ακολούθησε φυγοκέντρηση του δείγματος για 30 min στις 3000 rpm, και τέλος ξήρανση στους 100 °C, για 6 h. Η σκόνη που παραλήφθηκε ήταν λευκή.

5.4.6. Επικάλυψη TiO₂ με νανοσωματίδια InP

Αρχικά, ζυγίστηκαν 1 g TiO₂, και 100 mg σκόνης InP, και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη των 50 ml. Ακολούθησε προσθήκη 40 ml απεσταγμένου νερού. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ηχοβόληση του μίγματος για 2.5 h με ένταση υπερήχων 55 %, με τη βοήθεια ηχωδείου διαμέτρου 6.5 mm. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο λόγω της έντασης υπερήχων, η θερμοκρασία του διαλύματος έφτασε τους 84°C στα 42 min του πειράματος, και διατηρήθηκε σταθερή έως το τέλος της διαδικασίας. Ακολούθησε έκπλυση του δείγματος με 40 ml απεσταγμένο νερό, και φυγοκέντρηση του δείγματος. Τέλος, το δείγμα ξηράνθηκε στους 100 °C για 6 h.

5.4.7. Αποδόμηση Μπλε του μεθυλενίου

Αρχικά, ζυγίζοντας 18.693 mg MB, παρασκευάστηκε πρότυπο υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 10⁻³ M. Στη συνέχεια, με κατάλληλη αραίωση του πρότυπου διαλύματος παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 2*10⁻⁵ M και όγκου 500 ml. Έπειτα, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφέθηκε για ανάδευση για 30 min, ενώ ακολούθησε προσθήκη ποσότητας του καταλύτη, και το μίγμα τοποθετήθηκε εντός του φωτοκαταλυτικού θαλάμου ο οποίος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ήταν σφραγισμένος. Τέλος, ακολούθησε η ενεργοποίηση των λαμπτήρων. Εντός του θαλάμου, το διάλυμα βρισκόταν συνεχώς υπό μαγνητική ανάδευση. Για την πραγματοποίηση της εκάστοτε μέτρησης απορρόφησης, γινόταν παραλαβή ποσότητας 2 ml διαλύματος, και ακολουθούσε τοποθέτηση στο φασματοφωτόμετρο, με τη βοήθεια κυψελίδας. Μέσω ειδικού λογισμικού, παραλαμβάνονταν κάθε φορά τα φάσματα απορρόφησης σαρώνοντας περιοχές από 400 – 800 nm. Μετά το τέλος κάθε μέτρησης, το περιεχόμενο της κυψελίδας επέστρεφε εντός του φωτοκαταλυτικού δοχείου για τη συνέχιση του πειράματος. Η παρακολούθηση της μείωσης της κορυφής απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, αποτελούσε απόδειξη του αποχρωματισμού, ή αλλιώς αποδόμησης του ρύπου.

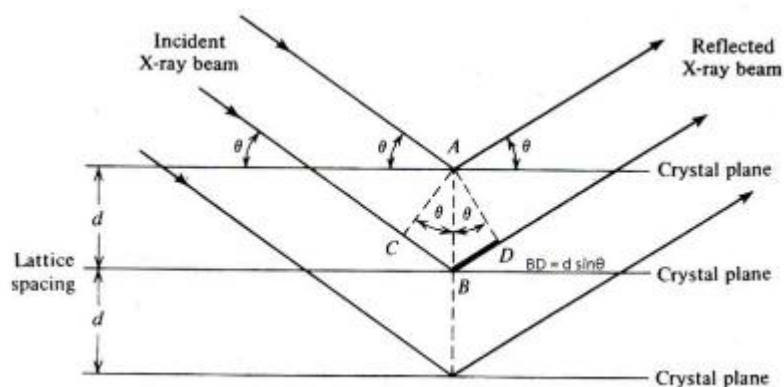
5.5. Αναλυτικές Τεχνικές

5.5.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση της φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού, ενώ παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων. Για την σωστή ανάλυση, βασική προϋπόθεση αποτελεί η ομογενοποίηση του δείγματος και η πολύ λεπτή άλεσή του.

Νόμος του Bragg

Κάθε κρυσταλλικό υλικό αποτελείται από παράλληλα πλεγματικά επίπεδα τα οποία ισαπέχουν απόσταση d . Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ σχηματίζει γωνία θ με ένα από τα επίπεδα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 11. Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων Χ, και η γωνία θ που σχηματίζεται με τα επίπεδα του κρυστάλλου

Έτσι, αν ένας κρύσταλλος αποτελείται από ένα είδος ατόμων, που απέχουν απόσταση d μεταξύ τους, τότε οι ακτίνες Χ που προσπίπτουν σε ένα ατομικό επίπεδο με γωνία θ ως προς αυτό, καθώς ανακλώνται θα εμφανίζουν φαινόμενα συμβολής με μέγιστο έντασης όταν η διαφορά δρόμου των δύο συμβαλλόντων κυμάτων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας Χ:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

Η παραπάνω εξίσωση, (Εξ. 3) αποτελεί την εξίσωση Bragg, όπου:

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Χ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)

n : ακέραιος που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης ($n=1$)

Σε διαφορετικές γωνίες θ αντιστοιχούν διαφορετικές ενδοπλεγματικές αποστάσεις, και επομένως πρόσθετες κορυφές στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Μετρώντας λοιπόν, τον αριθμό των φωτονίων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε έναν κρύσταλλο σε διάφορες γωνίες, μπορεί να καταγραφεί το φάσμα ακτίνων Χ του κρυστάλλου. Επίσης, γνωρίζοντας το μήκος κύματος λ των ακτίνων και τη γωνία θ , είναι εφικτός ο υπολογισμός της απόστασης d μεταξύ των επιπέδων.

Επίσης, επειδή κάθε υλικό έχει μοναδικό σύνολο διαστημάτων d , η ταύτιση αυτών των αποστάσεων, παρέχει μια αναγνώριση του άγνωστου δείγματος^[208].

Εξίσωση Scherrer

Η εξίσωση Scherrer αναπτύχθηκε το 1918, και συνδέει το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων, με τη διαπλάτυνση των κορυφών που προκύπτουν στο γράφημα XRD. Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του μεγέθους κόκκων μεγέθους μικρότερου του 1 μm . Κόκκοι μεγαλύτερου μεγέθους δεν προκαλούν διαπλάτυνση των XRD κορυφών. Επίσης, η τιμή της σταθεράς k κυμαίνεται από 0.62-2.08, ωστόσο συνήθως επιλέγεται η τιμή 0.89.

Η εξίσωση Scherrer δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

Όπου

D : μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)

k : σταθερά ίση με 0.89

λ : μήκος κύματος ακτινοβολίας ακτίνων X ($\lambda = 0.154$ nm)

B : πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της $\cos\theta$: συνημίτονο της γωνίας περίθλασης^[209].

5.5.2. UV-Vis Spectroscopy

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου, πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο ορατού και υπεριώδους (UV-Vis Spectroscopy). Ο βαθμός αποχρωματισμού (Degradation %) της χρωστικής υπολογίστηκε από τη μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου, η οποία παρατηρείται στα 664 nm, πριν και μετά την ακτινοβολία του διαλύματος, παρουσία καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Degradation \%} = 1 - \frac{A_i}{A_0} \quad (5)$$

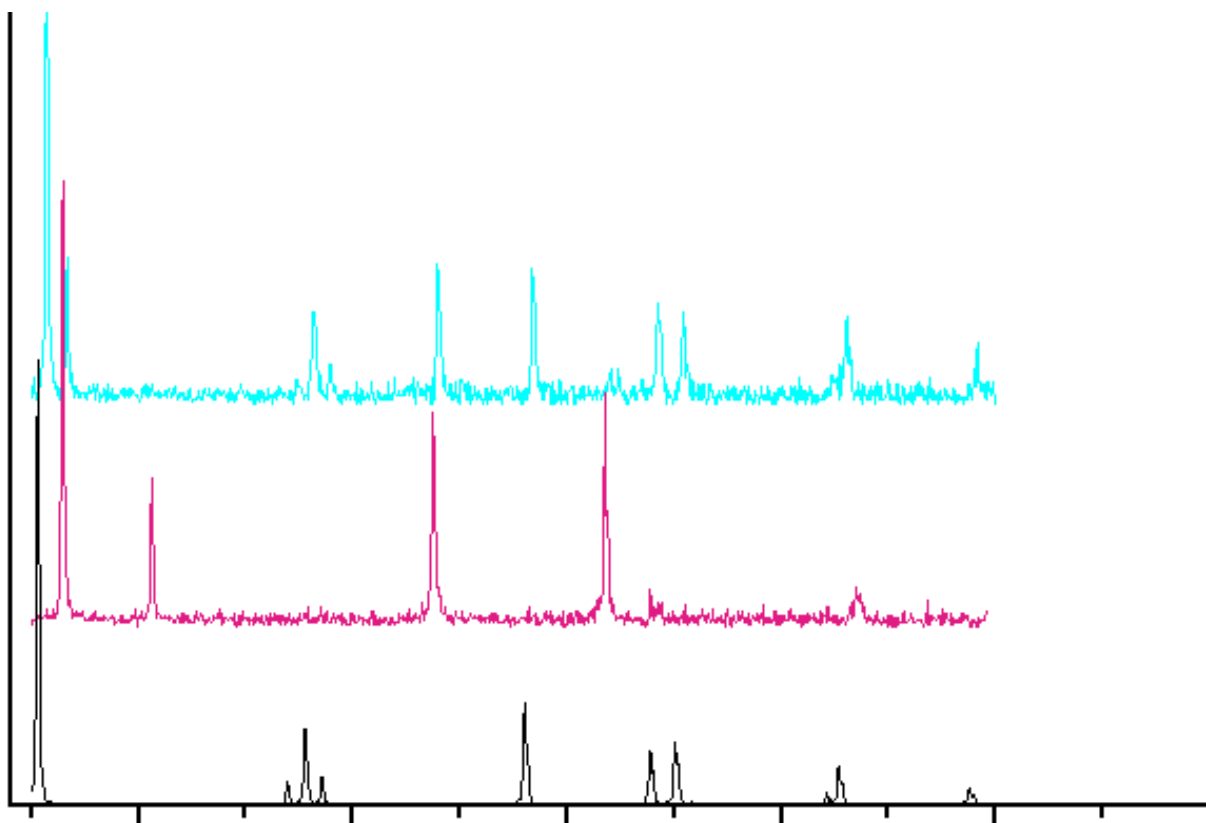
Όπου, A_0 και A_i είναι οι μέγιστες απορροφήσεις της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία.

Σύμφωνα με το μοντέλο L-H, και την σχέση (2) που δόθηκε παραπάνω, προκύπτει το διάγραμμα των ποσοστών αποδόμησης του MB, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, με βάση την εξίσωση:

$$f\left(\ln \frac{A_o}{A_i}\right) = \textit{irradiation time} \quad (6)$$

Το κάθε σημείο αντιστοιχεί σε έναν όρο $\ln \frac{A_o}{A_i}$, σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης που δίνει την ταχύτητα αντίδρασης για συγκεκριμένο χρόνο. Από την εφαρμογή γραμμικής προσαρμογής (linear fitting) προκύπτουν προσαρμοσμένες ευθείες γραμμές των οποίων η κλίση ορίζει την φαινόμενη σταθερά ταχύτητα αντίδρασης 1ης τάξης k_{app} στο χρονικό διάστημα που διήρκησε η ακτινοβόληση^[210,211,212,213,214].

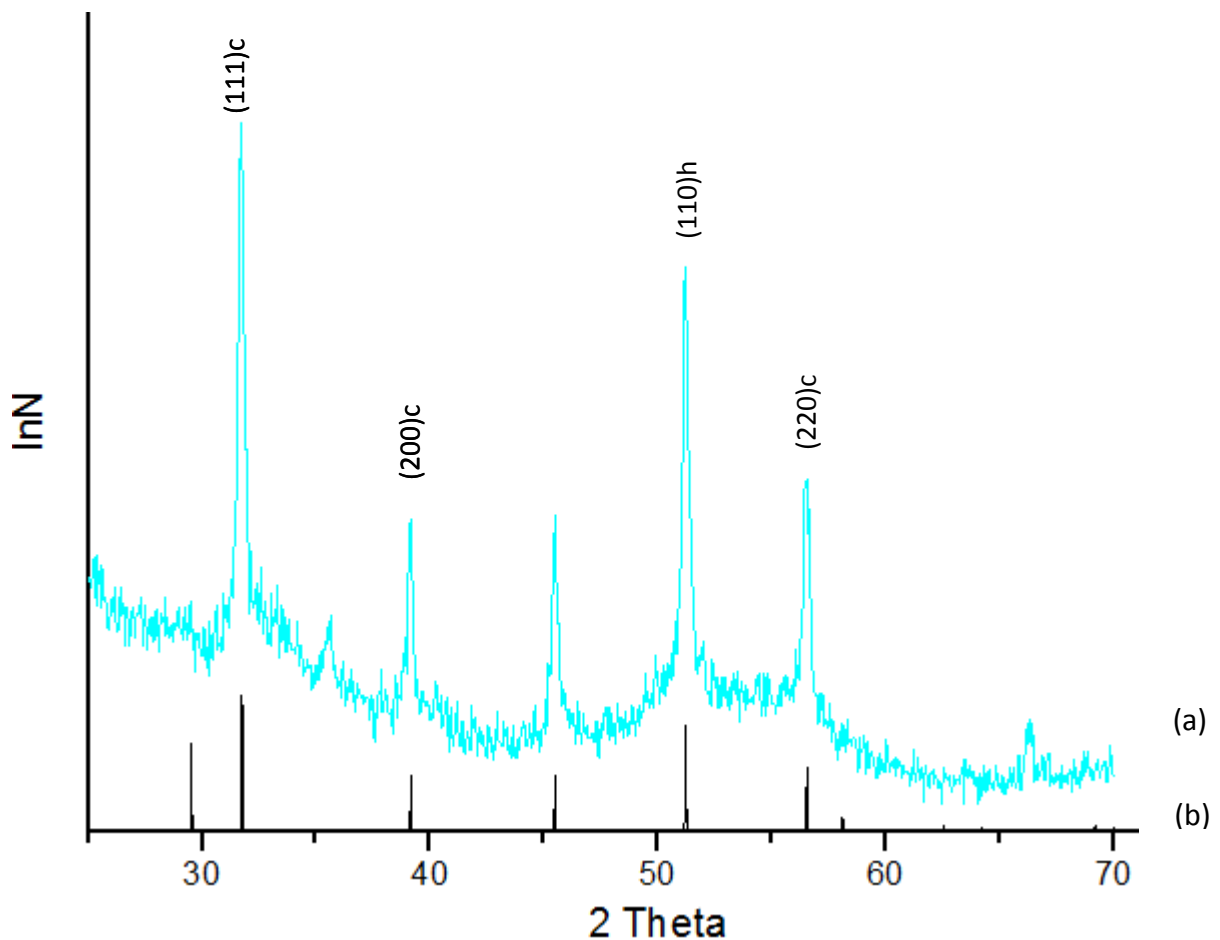
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ



6.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

6.1.1. Μελέτη Κρυσταλλικής δομής και μορφολογίας νανοσωματιδίων InN

Πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός με χρήση ακτίνων X, των νανοσωματιδίων InN που παρασκευάστηκαν με ηχοχημική μέθοδο, όπως αναφέρθηκε παράπανω. Με βάση το γράφημα XRD που προέκυψε (Γράφημα 1), μπορούν να παρατηρηθούν δύο φάσεις· η εξαγωνική (h-InN) και η κυβική (c-InN). Οι κορυφές περίθλασης που αντιπροσωπεύουν την κυβική φάση των νανοσωματιδίων InN συναντώνται στις γωνίες 31.7° , 39.1° , και 56.5° , στις οποίες αντιστοιχούν οι δείκτες Miller (111), (200), (220), αντίστοιχα.

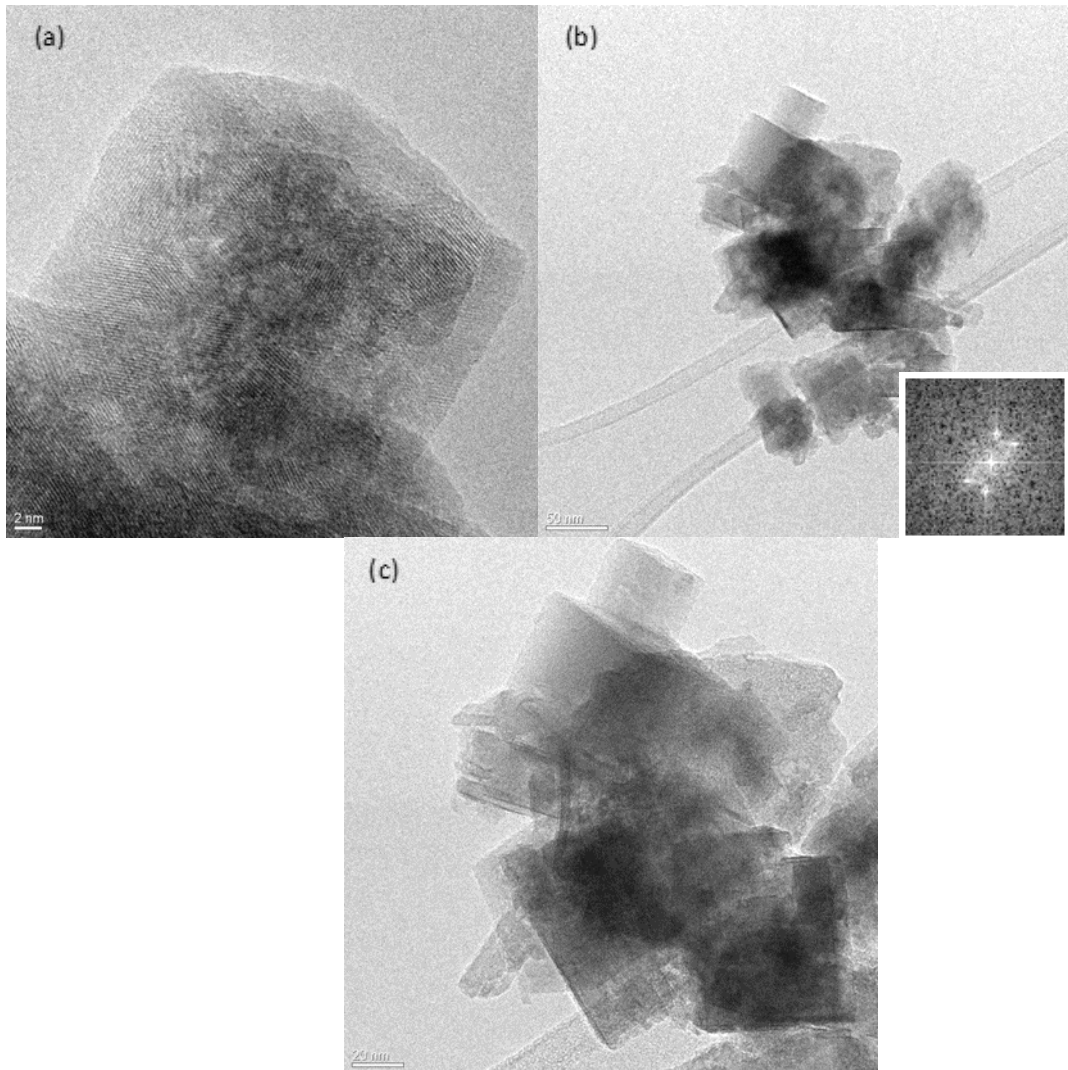


Γράφημα 1. (a) Γράφημα XRD νανοσωματιδίων InN που προέκυψαν με ηχοχημική μέθοδο, (b) Τυπικό γράφημα XRD νανοσωματιδίων InN.

Με βάση την κορυφή που εμφανίζεται στις 56.5° , υπολογίστηκε η σταθερά πλέγματος για την κυβική δομή, $a_0=0.468$ nm με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω. Η συγκεκριμένη τιμή, βρίσκεται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα που προέκυψε από την έρευνα των Y.-J. Bai et al. (2002), οι οποίοι υπολόγισαν την σταθερά πλέγματος για την κυβική δομή νανοσωματιδίων InN ίση με 0.4657 nm. Επίσης, για την εξαγωνική δομή, υπολογίστηκε η σταθερά πλέγματος $a_0=0.36$ nm, λαμβάνοντας υπ' όψιν την κορυφή που συναντάται στις 51.2° , στην οποία αντιστοιχούν οι δείκτες Miller (110). Δυστυχώς, με βάση το συγκεκριμένο γράφημα, δεν προέκυψε άλλη κορυφή που να αντιπροσωπεύει την εξαγωνική φάση των νανοσωματιδίων, συνεπώς δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός της δεύτερης σταθεράς πλέγματος c_0 . Ωστόσο, με βάση κάποιες προηγούμενες έρευνες, οι σταθερές που αφορούν στην εξαγωνική φάση, έχουν υπολογιστεί $a_0=0.3548$ nm, τιμή που συμφωνεί με το δικό μας αποτέλεσμα, και $c_0=0.5687$ nm^[215].

Εφαρμόζοντας στη συνέχεια, την εξίσωση Scherrer (Εξ. 2), κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κόκκων της σκόνης. Τόσο για την κυβική, όσο και για την εξαγωνική φάση των κρυστάλλων, το μέγεθος υπολογίστηκε ίσο με 20 nm.

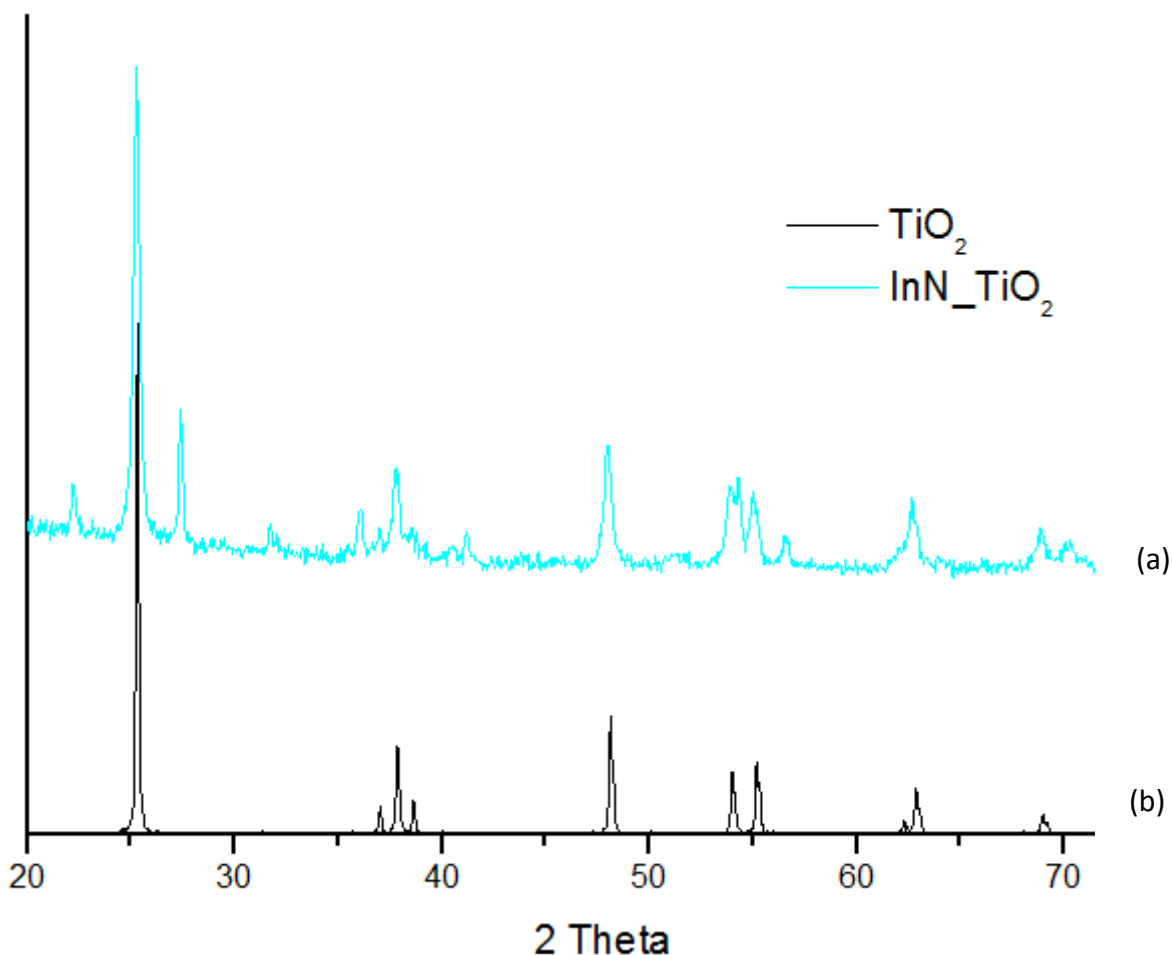
Η κρυσταλλική δομή και μορφολογία των νανοσωματιδίων InN μελετήθηκε επίσης με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Η προς μελέτη σκόνη, τοποθετήθηκε αρχικά σε πλέγματα χαλκού, τα οποία ήταν επικαλυμμένα με ταινία άνθρακα. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 12, οι κρύσταλλοι InN που συντέθηκαν με ηχοχημική μέθοδο στους 93°C για 3 h, εμφανίζουν κυβική δομή, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το ληφθέν γράφημα XRD, όπως σχολιάστηκε παραπάνω. Όπως παρατηρείται, το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου κυμαίνεται στα 30 nm, αποτέλεσμα που εμφανίζει μικρή απόκλιση από τα αποτελέσματα του XRD, που προέκυψαν μέσω της εξίσωσης Scherrer, βάσει της οποίας το μέγεθος βρέθηκε 20 nm. Πρέπει να σημειωθεί, πως το μέγεθος των κόκκων που προκύπτει είναι ογκομετρικά σταθμισμένο, καθώς ένας μικρός αριθμός μεγαλύτερων κόκκων, μπορεί να αυξήσει κατά πολύ το μέσο ογκομετρικό μέγεθος.



Εικόνα 12. Εικόνες HRTEM νανοσωματιδίων InN μεγένθυσης (a) 2 nm, (b) 50 nm, (c) 20 nm

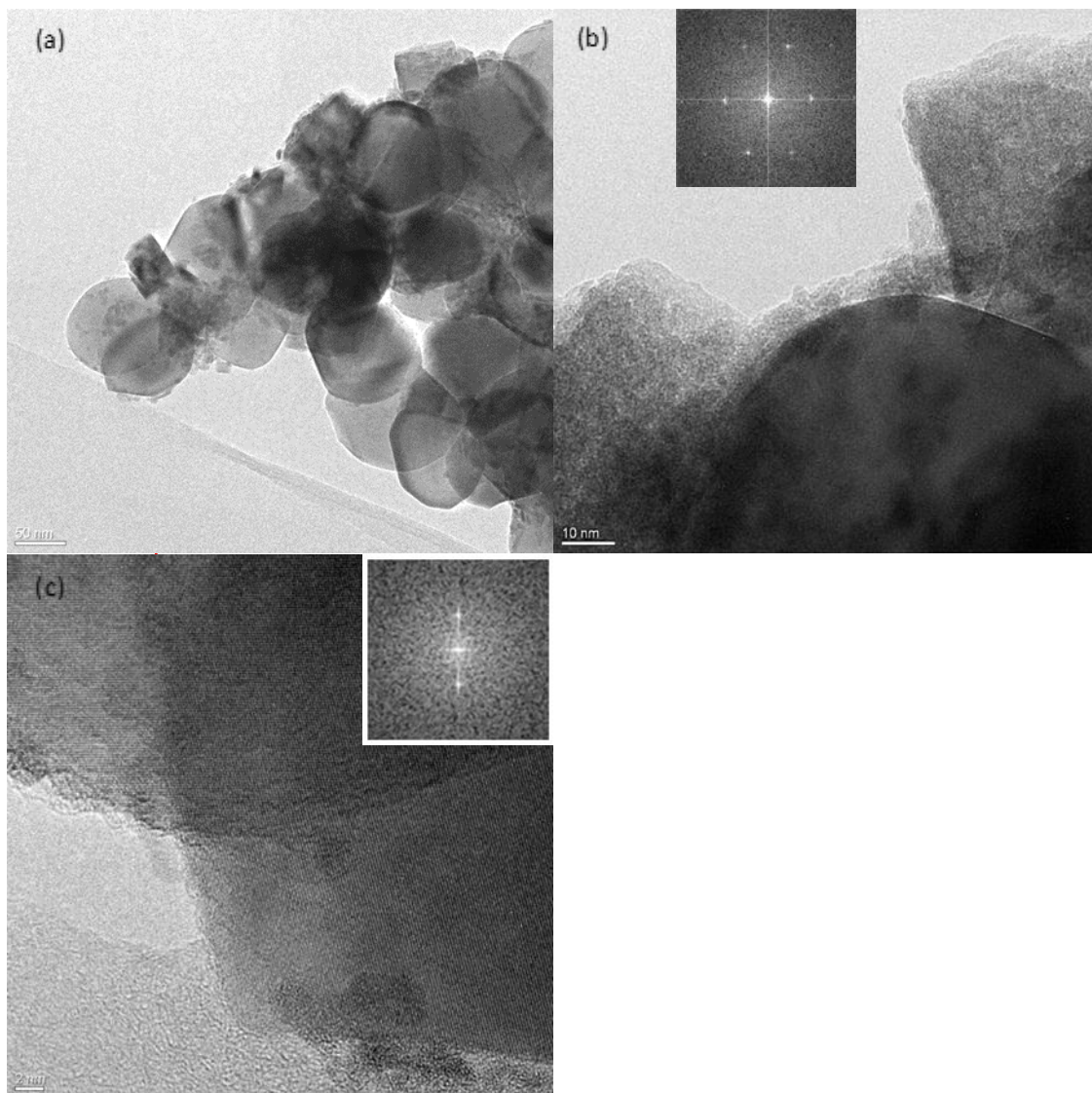
6.1.2. Μελέτη Κρυσταλλικής δομής και μορφολογίας τιτανίας διακοσμημένης με InN

Πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός με χρήση ακτίνων Χ, της παρασκευασμένης σκόνης TiO_2/InN , μέσω ηχοχημικής μεθόδου. Παρακάτω, παρουσιάζεται το γράφημα της διακοσμημένης τιτανίας με τα νανοσωματίδια InN, καθώς επίσης και τυπικό γράφημα XRD της κρυσταλλικής φάσης της τιτανίας, ανατάσης (Γράφημα 2). Η ηχοχημική μέθοδος που εφαρμόστηκε, αποσκοπούσε στην επικάλυψη της τιτανίας με το InN, και όχι στην παρέμβαση στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανιακής μήτρας. Οι χαρακτηριστικές κορυφές ανατάσης συναντώνται στις γωνίες 25.34° , 37.03° , 37.81° , 38.58° , 48.14° , 53.94° , 55.20° , 62.82° , και 69° , όπως φαίνονται και στο γράφημα. Επίσης, η έλλειψη επιπλέον κορυφών δηλώνει τη μη ύπαρξη άλλων κρυσταλλογραφικών φάσεων της τιτανίας, κάτι το αναμενόμενο καθώς η εμπορική τιτανία Kropon1077 είναι ανατάση σε ποσοστό 100 %.



Γράφημα 2. Συγκριτικά γραφήματα XRD (a) σκόνης τιτανίας διακοσμημένης με InN, (b) σκέτης τιτανίας.

Από την ανάλυση HRTEM, προέκυψαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της διακοσμημένης τιτανίας με νανοσωματίδια InN, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 3. Παρατηρώντας την εικόνα HRTEM χαμηλής μεγέθυνσης, διακρίνονται τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά της μήτρας Kronos1077, όπως ήταν αναμενόμενο. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (101), βρέθηκε ίση με 0.352 nm, τιμή που αντικατοπτρίζει την ύπαρξη της ανατάσης, όπως επιβεβαιώθηκε και από το γράφημα XRD (ICDD n. 21-1272). Επίσης, παρατηρώντας τις εικόνες υψηλής μεγέθυνσης, είναι εμφανής η ύπαρξη «μικρής» κατανομής νανοσωματιδίων InN στην επιφάνεια της τιτανίας, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, καθώς το κατά βάρος ποσοστό της διακόσμησής της ήταν 10 % w/w. Όσον αφορά στο InN, η απόσταση μεταξύ των επιπέδων της οικογένειας (102), βρέθηκε ίση με 0.208 nm.

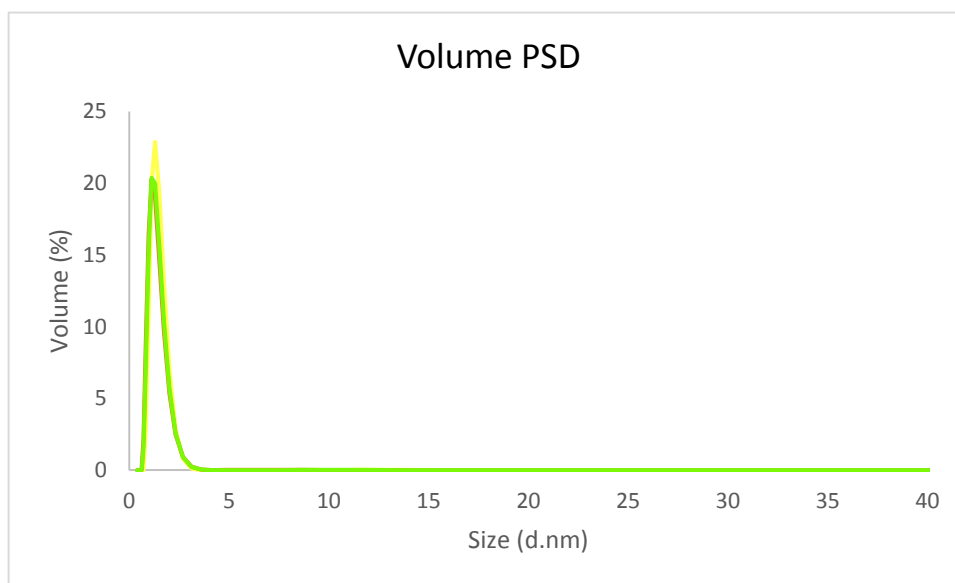


Εικόνα 13. Εικόνες HRTEM διακοσμημένης τιτανίας με InN (a) χαμηλή μεγέθυνση, (b) (101) TiO₂, (c) (102) InN

6.1.3. Μελέτη αιωρήματος νανοσωματιδίων Au

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων Au με χρήση της συσκευής Zetasizer Nano-ZS. Ως δείκτης διάθλασης (Refractive Index, RI) λήφθηκε αυτός του νερού (1.33), μιας και το αιώρημα ήταν υδατικό, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 μετρήσεις, με 16 επαναλήψεις η κάθε μέτρηση, και λήφθηκε η μέση τιμή αυτών. Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων που βασίζεται στην ένταση, μπορεί να μετασχηματιστεί σε κατανομή όγκου, εφόσον είναι γνωστός ο δείκτης διάθλασης των σωματιδίων. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει πληροφορία σχετικά με τον δείκτη διάθλασης των σωματιδίων του αιωρήματος, εφαρμόστηκε η προσέγγιση Rayleigh-Gans-Debye, ώστε να εφαρμοστεί αυτός ο μετασχηματισμός. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό, καθώς τα σωματίδια είναι αρκετά μικρά, συγκριτικά με το μήκος κύματος του λέιζερ ($\lambda=633$ nm).

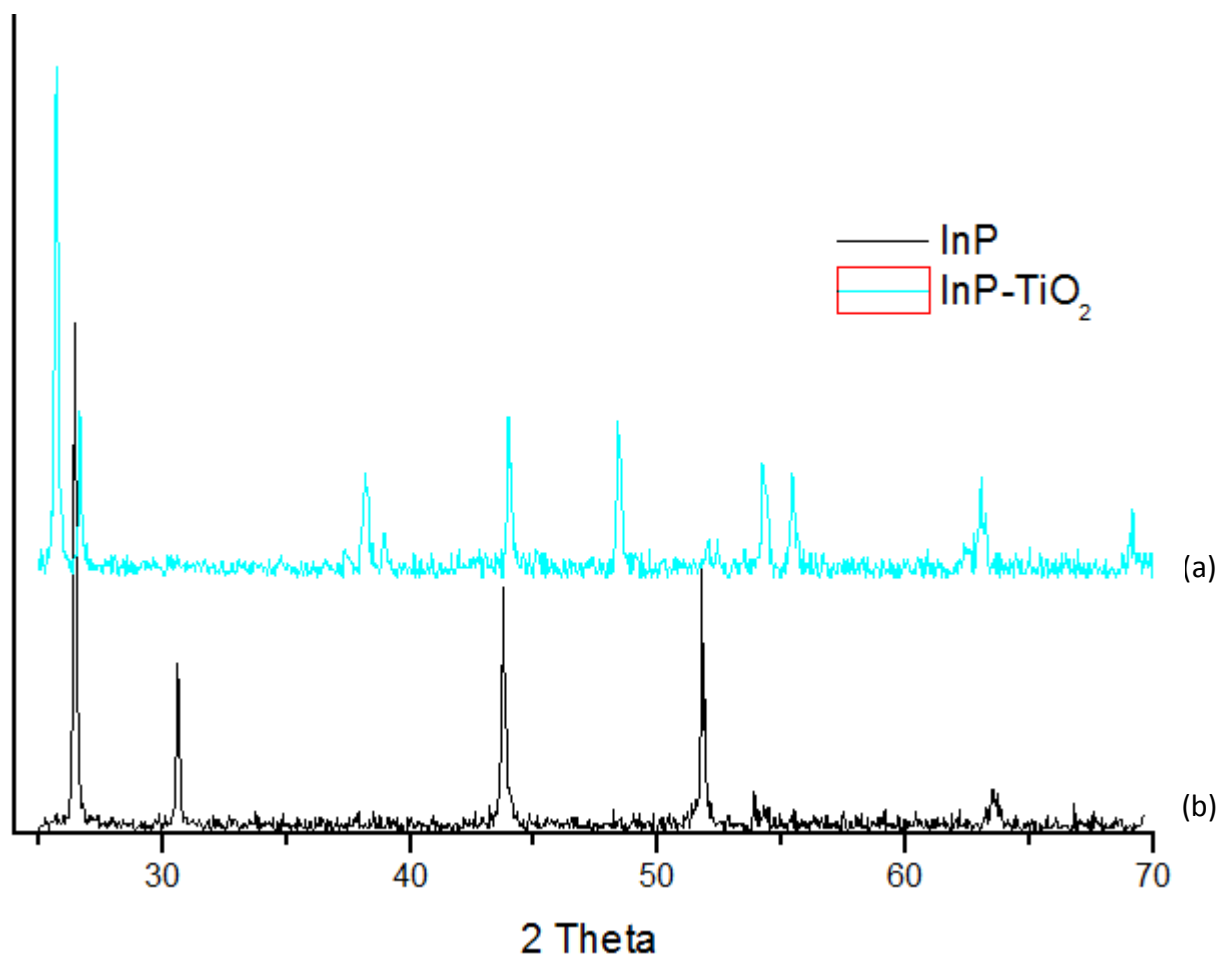
Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτει το παρακάτω γράφημα κατανομής όγκου, η οποία όπως εξηγήθηκε παραπάνω, αντανακλά στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων. Όπως φαίνεται λοιπόν, το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au είναι σχεδόν 2 nm.



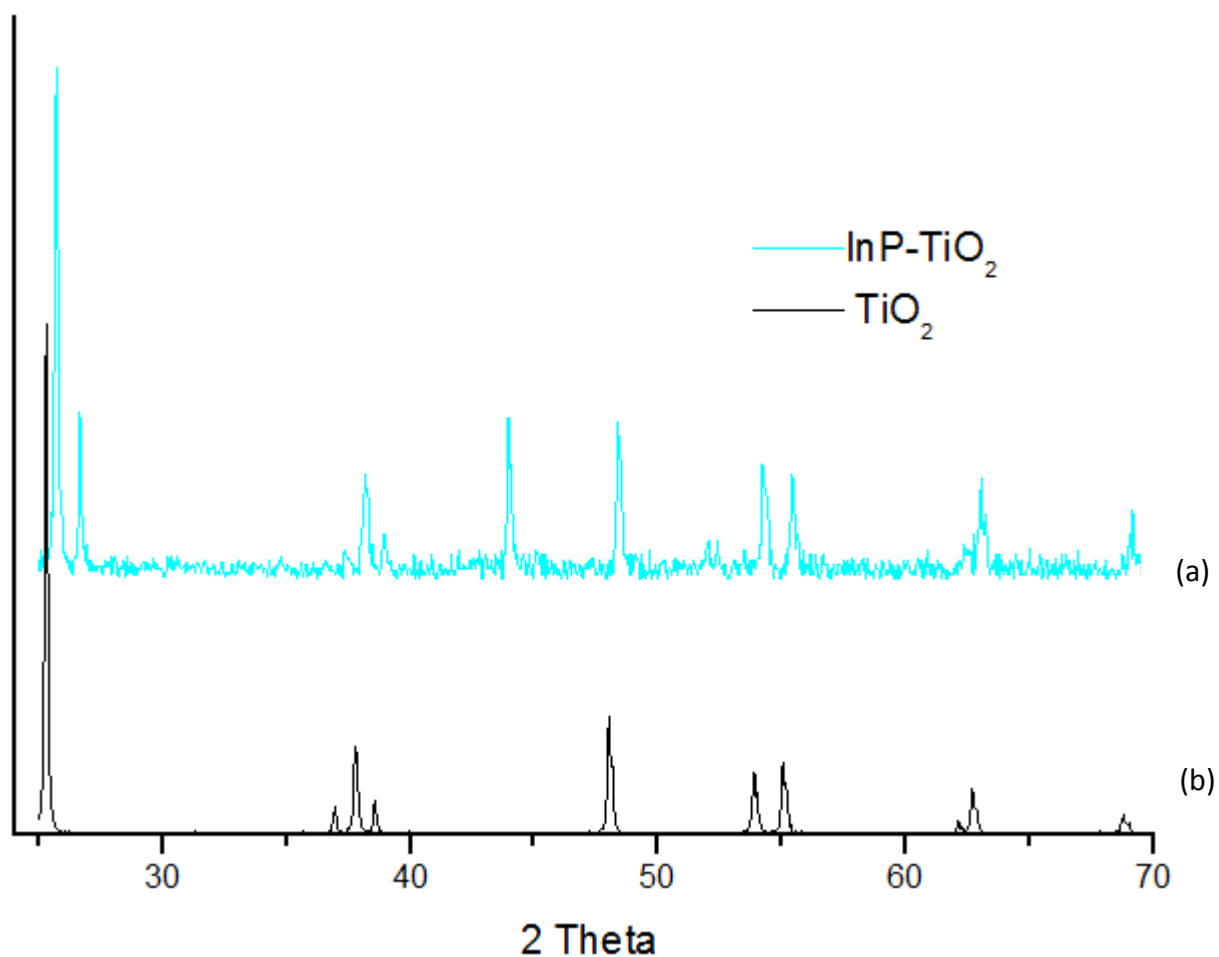
Γράφημα 3. Κατανομή όγκου νανοσωματιδίων Au

6.1.4. Διακόσμηση τιτανίας με InP

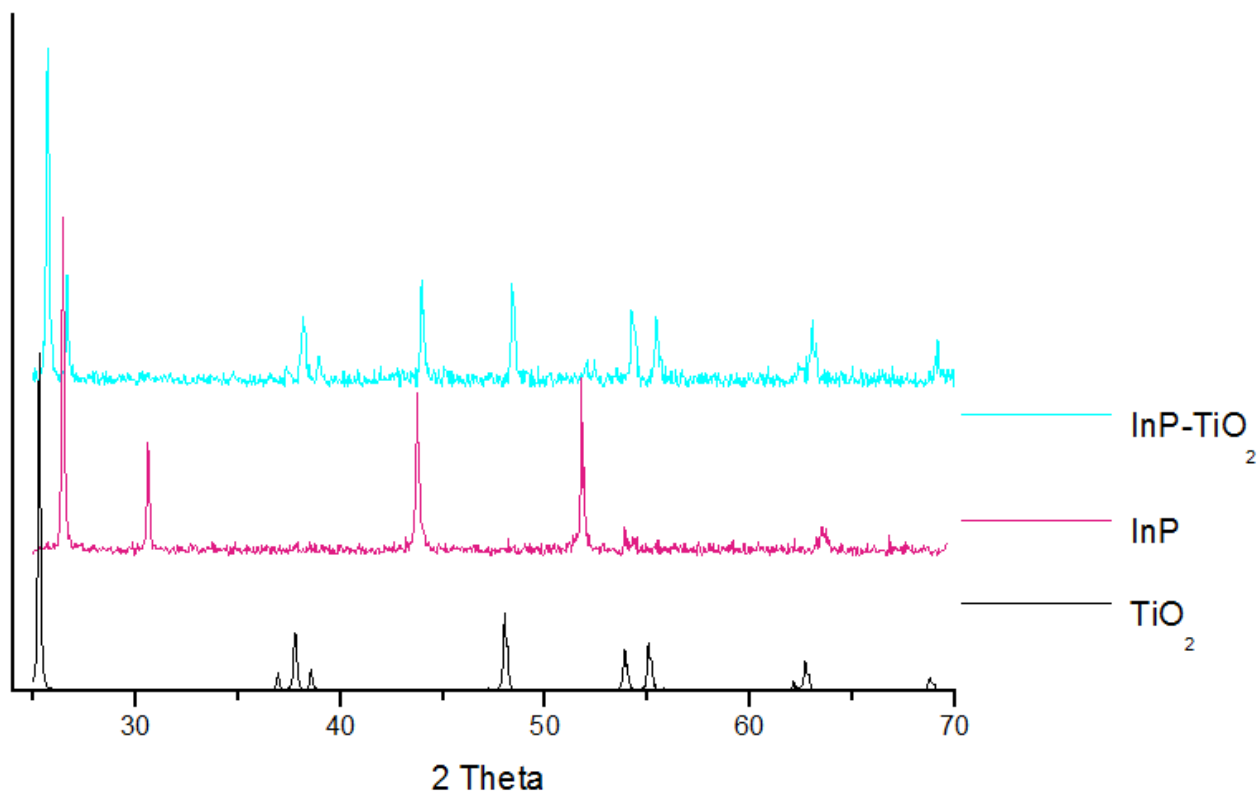
Πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός της παρασκευασμένης σκόνης TiO_2/InP , με χρήση ακτίνων Χ. Στα παρακάτω γραφήματα πραγματοποιείται σύγκριση των κορυφών, που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD, της σκόνης InP με τη επικαλυμμένη τιτανία με InP (Γράφημα 4) και της σκέτης τιτανίας με την επικαλυμμένη τιτανία με InP (Γράφημα 5). Στο Γράφημα 6 παρουσιάζεται μια συνολική εικόνα των που αφορά στην νεοσυντιθέμενη σκόνη $\text{TiO}_2 - \text{InP}$, που παρασκευάστηκε με ηχοχημική μέθοδο, και στα επιμέρους συστατικά της, δηλαδή το InP και την τιτανία.



Γράφημα 4. Συγκριτικά γραφήματα XRD (a) σκόνης τιτανίας διακοσμημένης με InP , (b) σκόνης InP



Γράφημα 5. Συγκριτικά γραφήματα XRD (a) σκόνης τιτανίας διακοσμημένης με InP, (b) σκέτης τιτανίας

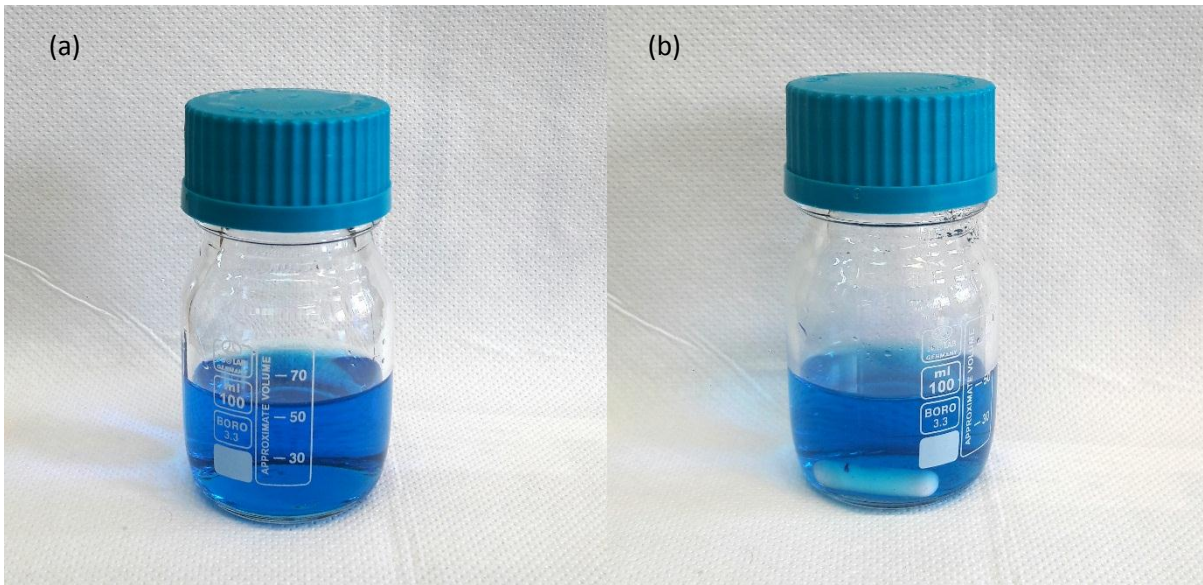


Γράφημα 6. Συγκεντρωτικά γραφήματα XRD σκέτης τιτανίας, σκόνης InP, και επικαλυμμένης τιτανίας με InP

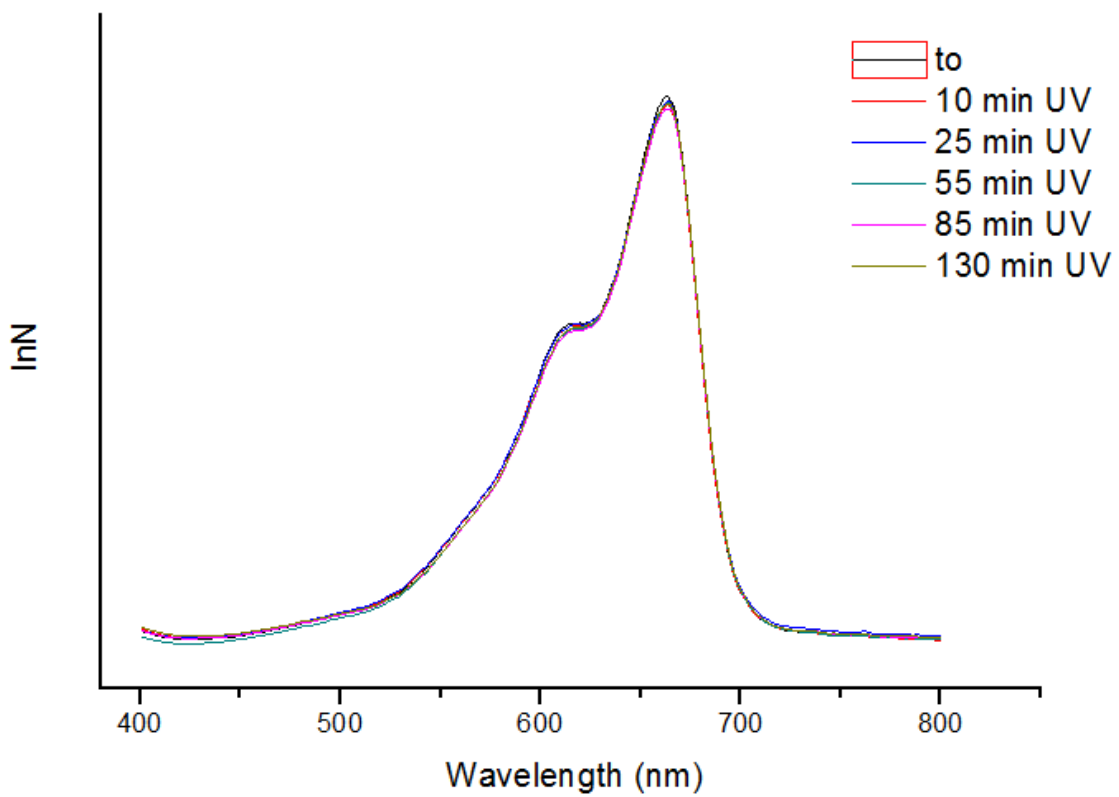
Παρατηρώντας λοιπόν τα παραπάνω γραφήματα, διαπιστώνεται η ταύτιση των κορυφών που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD των υλικών που μελετήθηκαν. Το γράφημα που αντιστοιχεί στην τιτανία που είναι διακοσμημένη με InP, παρατηρούμε πως αποτελείται από κορυφές οι οποίες συμπίπτουν με αυτές της σκέτης τιτανίας και της σκόνης InP. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει πως κατά την επικάλυψη της τιτανίας με InP με την εφαρμογή της ηχοχημικής μεθόδου, δεν εμφανίστηκε κάποια καινούργια κορυφή, η ύπαρξη της οποίας θα σήμαινε την δημιουργία κάποιου νέου συστατικού. Η διαπίστωση αυτή μαρτυρά πως τα δύο συστατικά δεν αντέδρασαν μεταξύ τους υπό της επίδραση υπερήχων, απλώς επιτεύχθηκε η εναπόθεση του ενός πάνω στο άλλο.

6.2. Φωτοκαταλυτικά τεστ

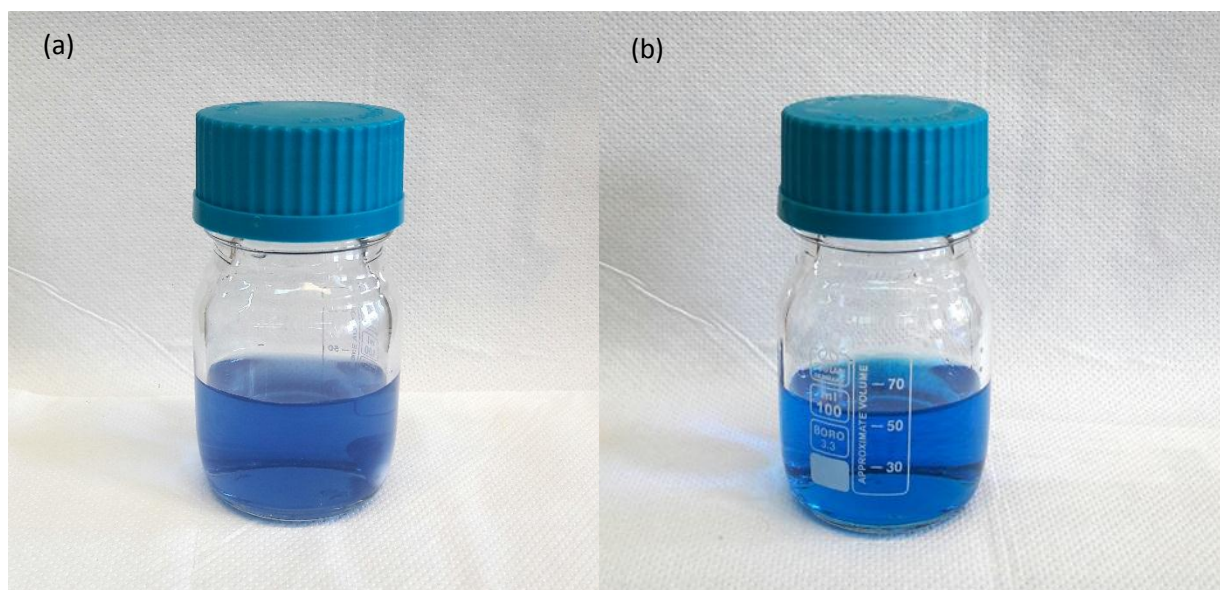
Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών InN, InP, TiO₂, TiO₂/InN, TiO₂/InP, και TiO₂/InN/Au, έναντι του ρύπου methylene blue (MB), υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A, όπως επεξηγήθηκε παραπάνω. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι εικόνες των διαλυμάτων ρύπου-καταλύτη, πριν και μετά την ακτινοβολήση. Σε κάποιες περιπτώσεις διαπιστώνεται η αλλαγή του χρώματος, γεγονός που συνεπάγεται την επιτυχημένη φωτοκαταλυτική δράση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, για την αποδόμηση του ρύπου αυτού. Επίσης, με την εφαρμογή του προγράμματος Origin, παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης, των φωτοκαταλυτικών διαλυμάτων, με βάση τους χρόνους ακτινοβολήσης. Σε κάθε ένα από τα παρακάτω γραφήματα, το φάσμα που λήφθηκε τη χρονική στιγμή t_0 , αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή όπου προστέθηκε ο καταλύτης, και πριν ξεκινήσει η ακτινοβολήση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αποδόμησης του MB, με βάση το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood (L-H), το οποίο παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4, ενώ παρατίθεται η συγκεντρωτική παρουσίαση των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας, αλλά και του συνολικού ποσοστού αποδόμησης του ρύπου αυτού, για τους διάφορους φωτοκαταλύτες που εφαρμόστηκαν.



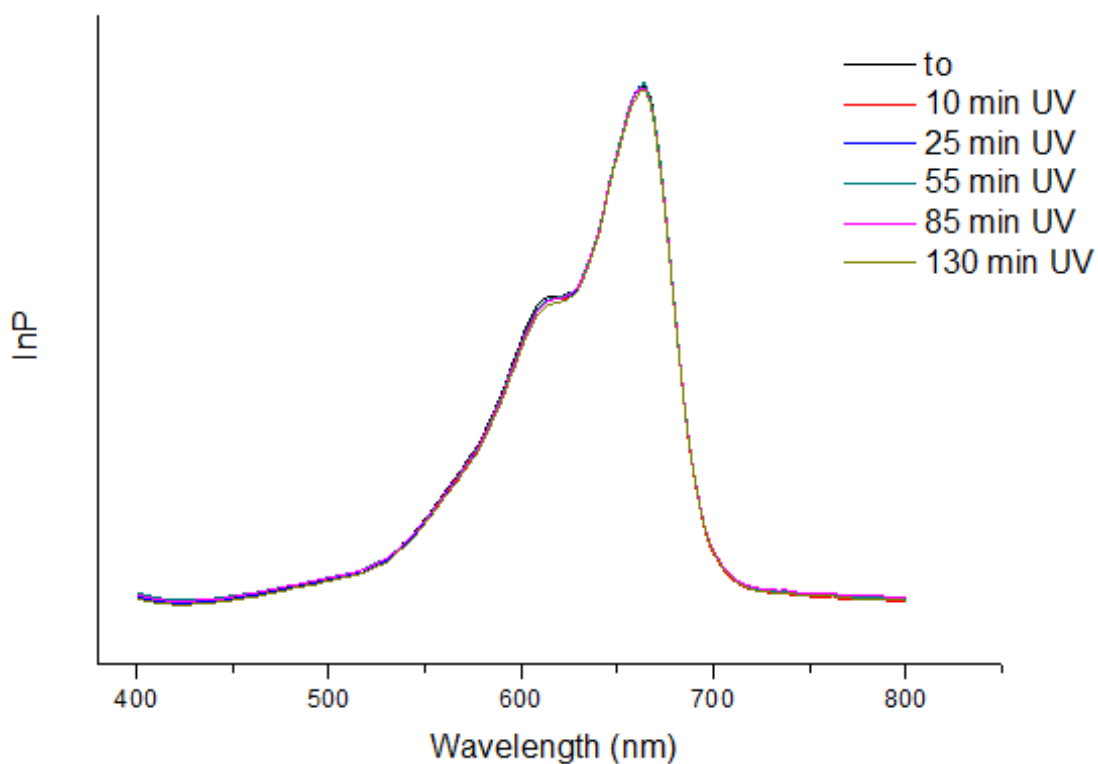
Εικόνα 14. Διάλυμα MB με InN (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης



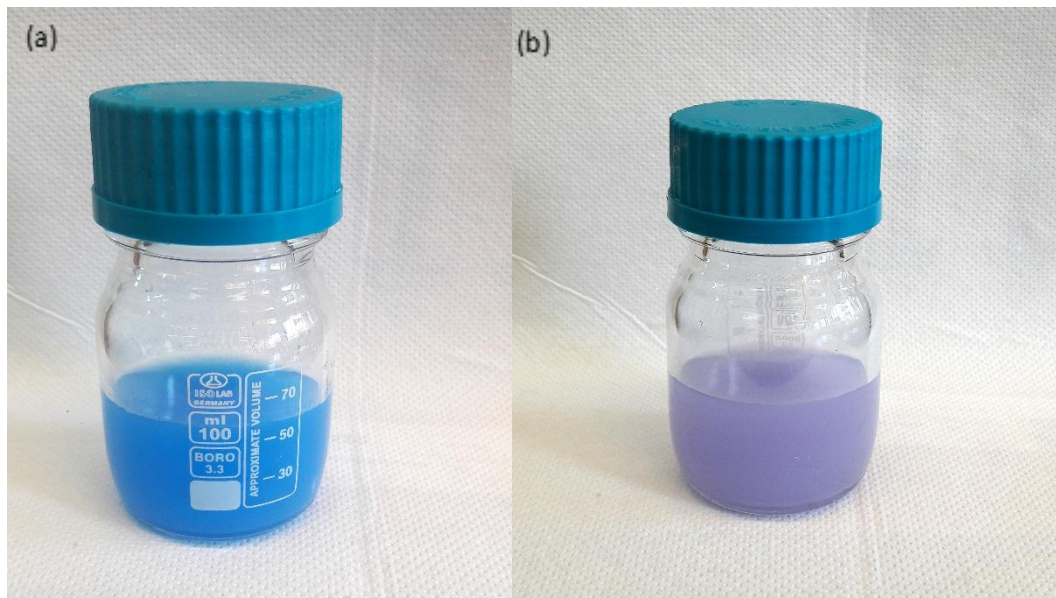
Γράφημα 7. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με InN, υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A



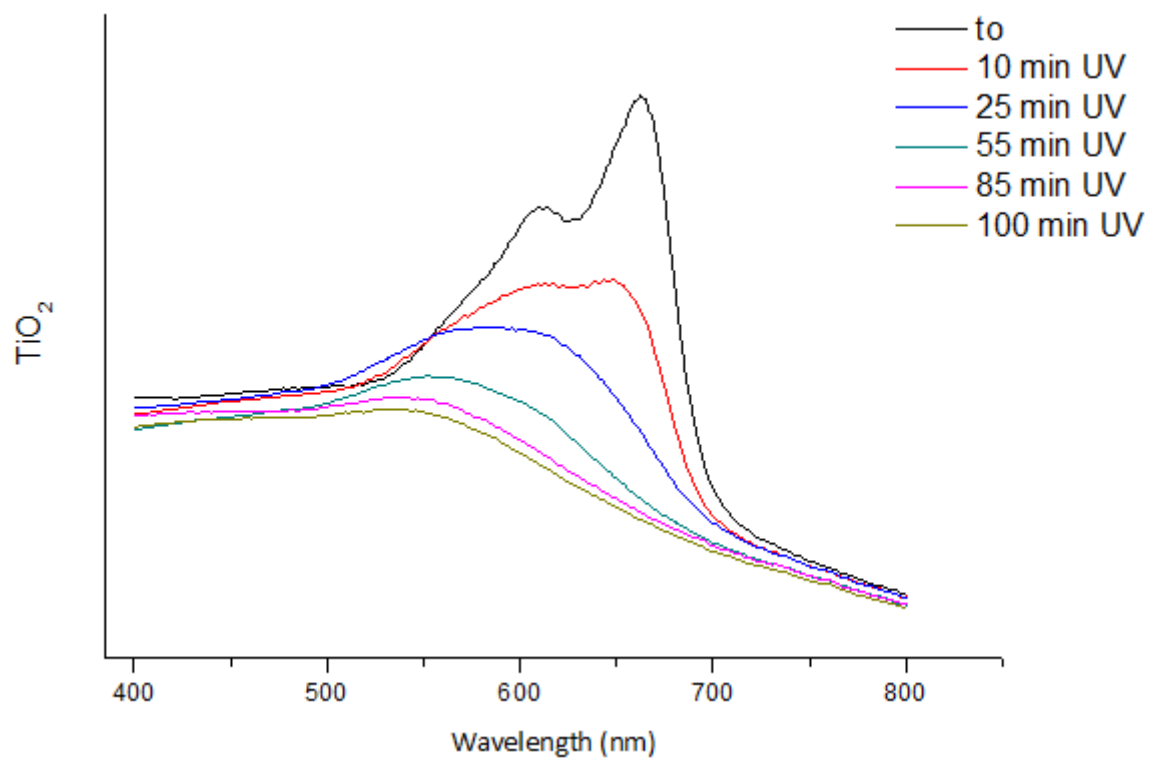
Εικόνα 15. Διάλυμα MB με InP (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης.



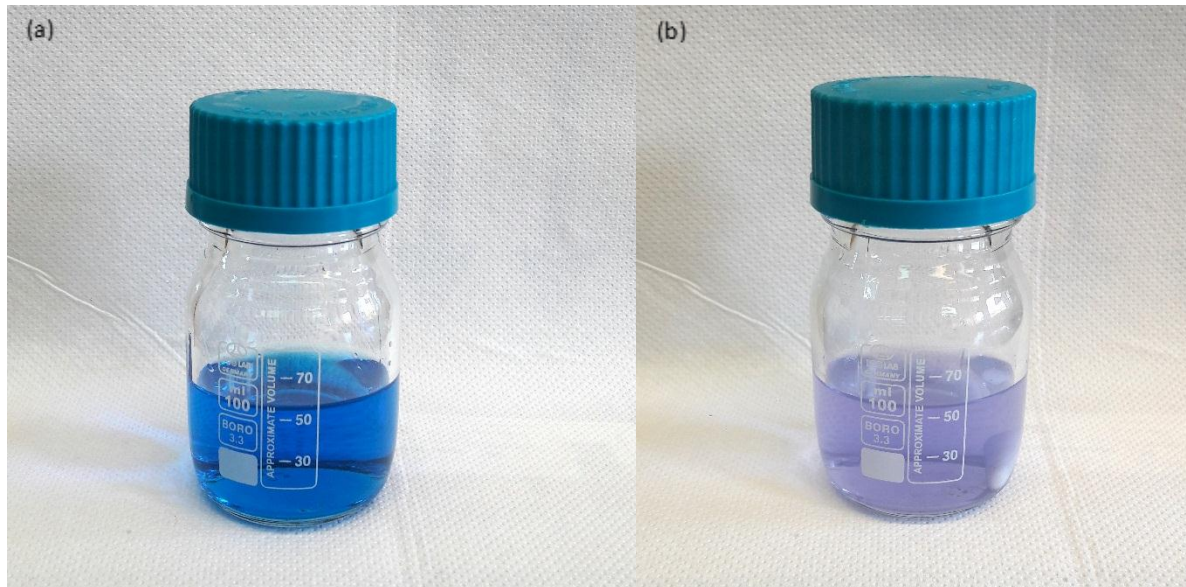
Γράφημα 8. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με InP, υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A



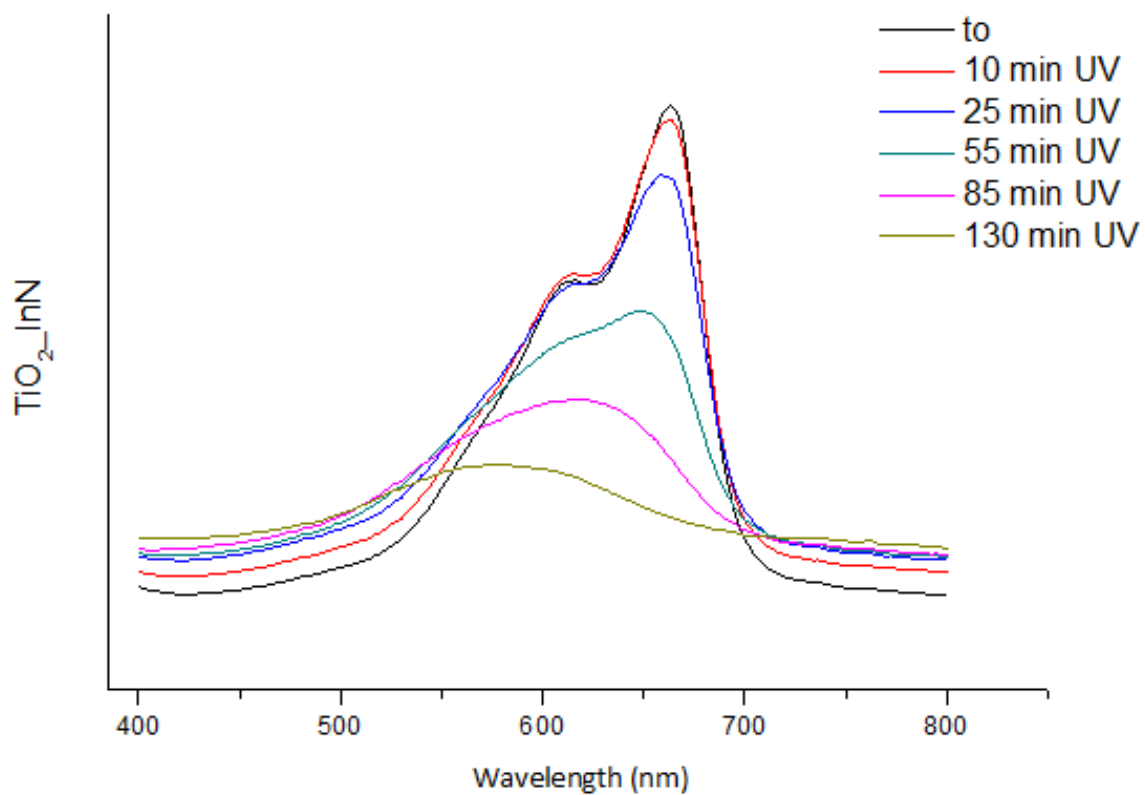
Εικόνα 16. Διάλυμα MB με καταλύτη TiO_2 (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 100 min ακτινοβόλησης.



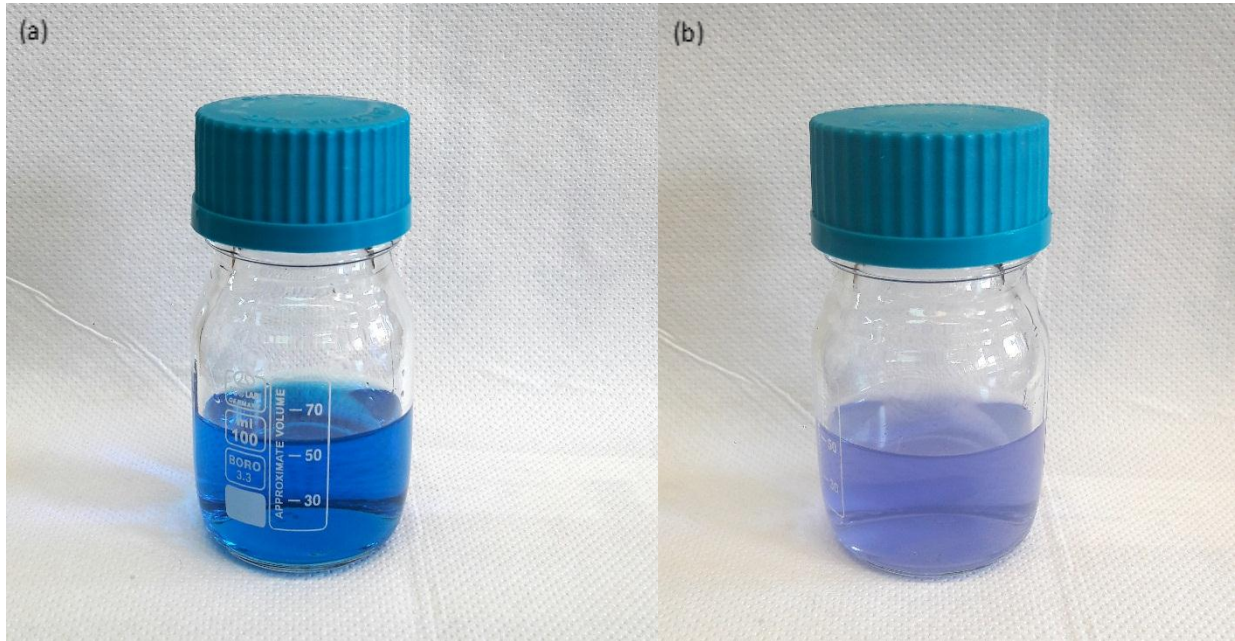
Γράφημα 9. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με TiO_2 υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A .



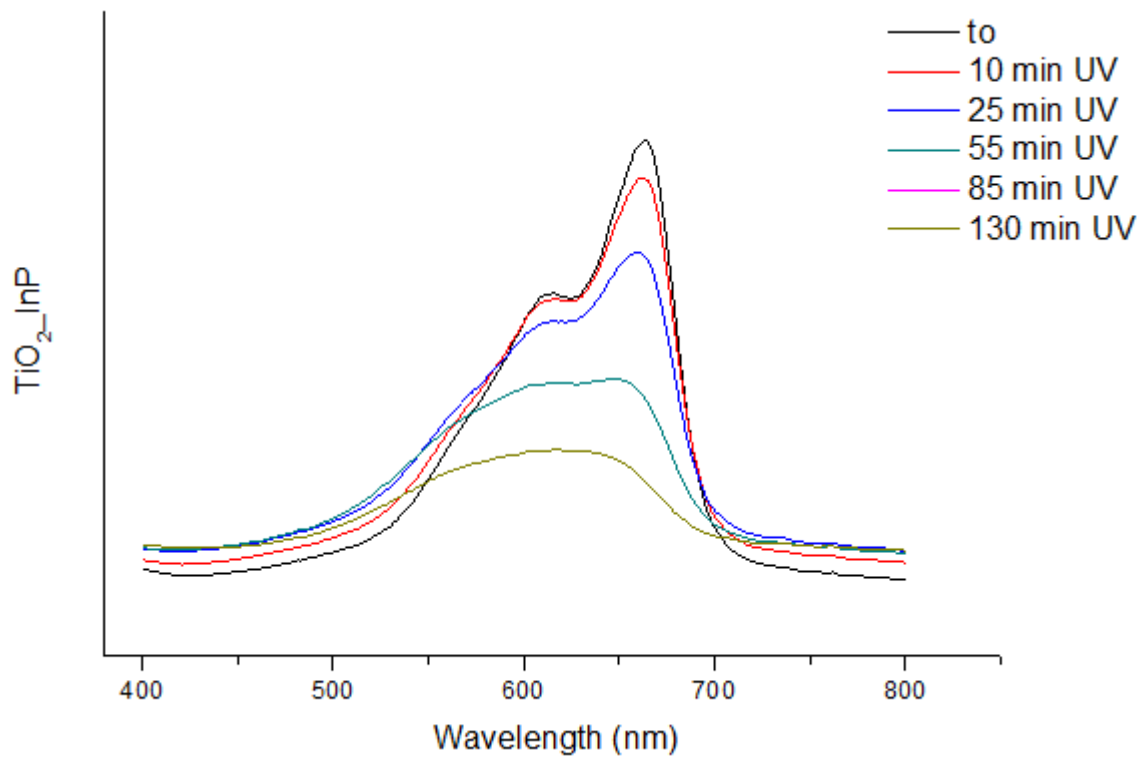
Εικόνα 17. Διάλυμα MB με καταλύτη TiO_2/InN (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης



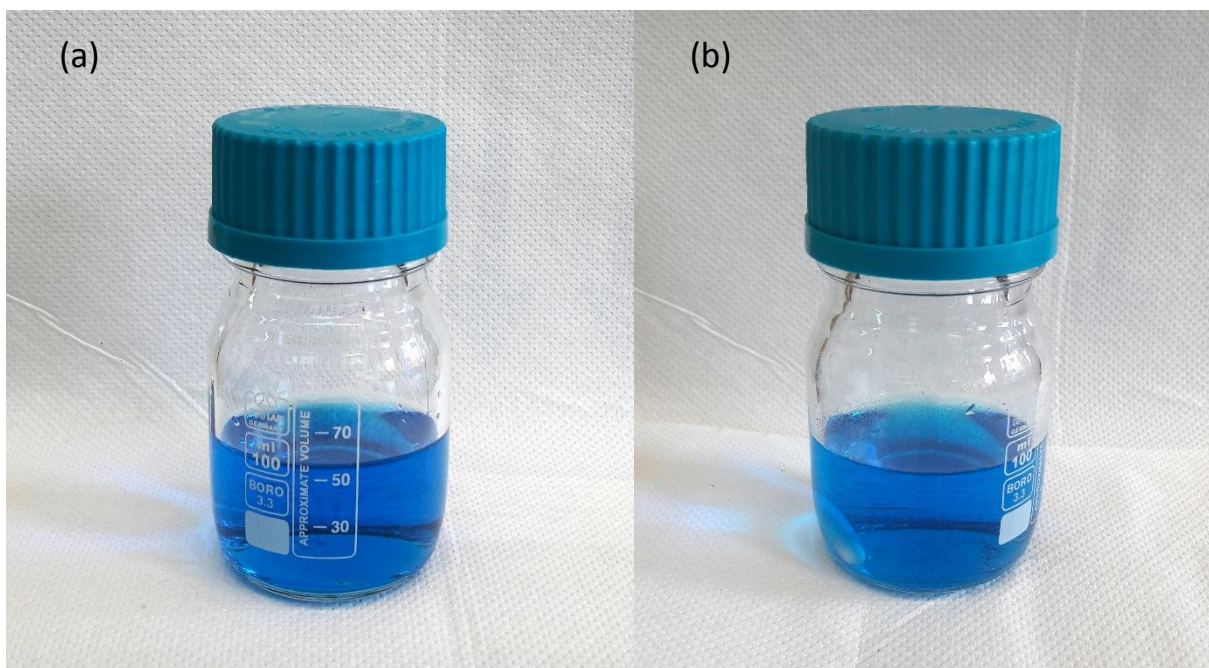
Γράφημα 10. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με TiO_2/InN , υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A.



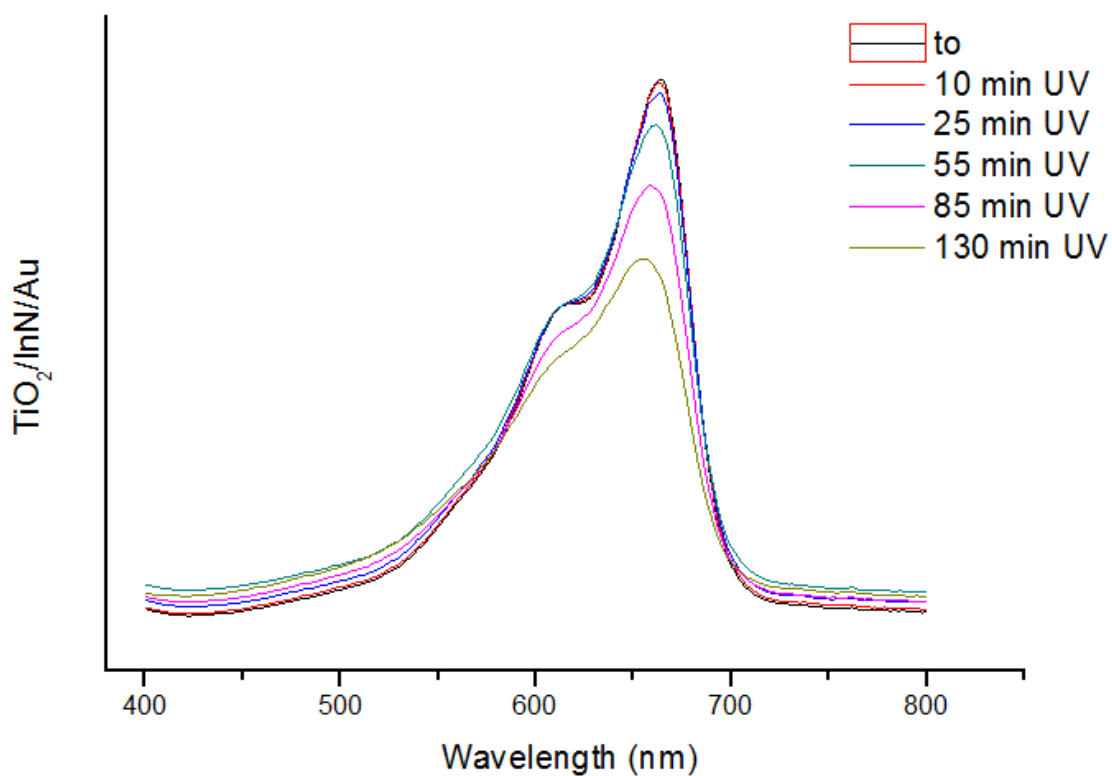
Εικόνα 18. Διάλυμα MB με καταλύτη TiO_2/InP (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης.



Γράφημα 11. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με $\text{TiO}_2 / \text{InP}$, υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A.



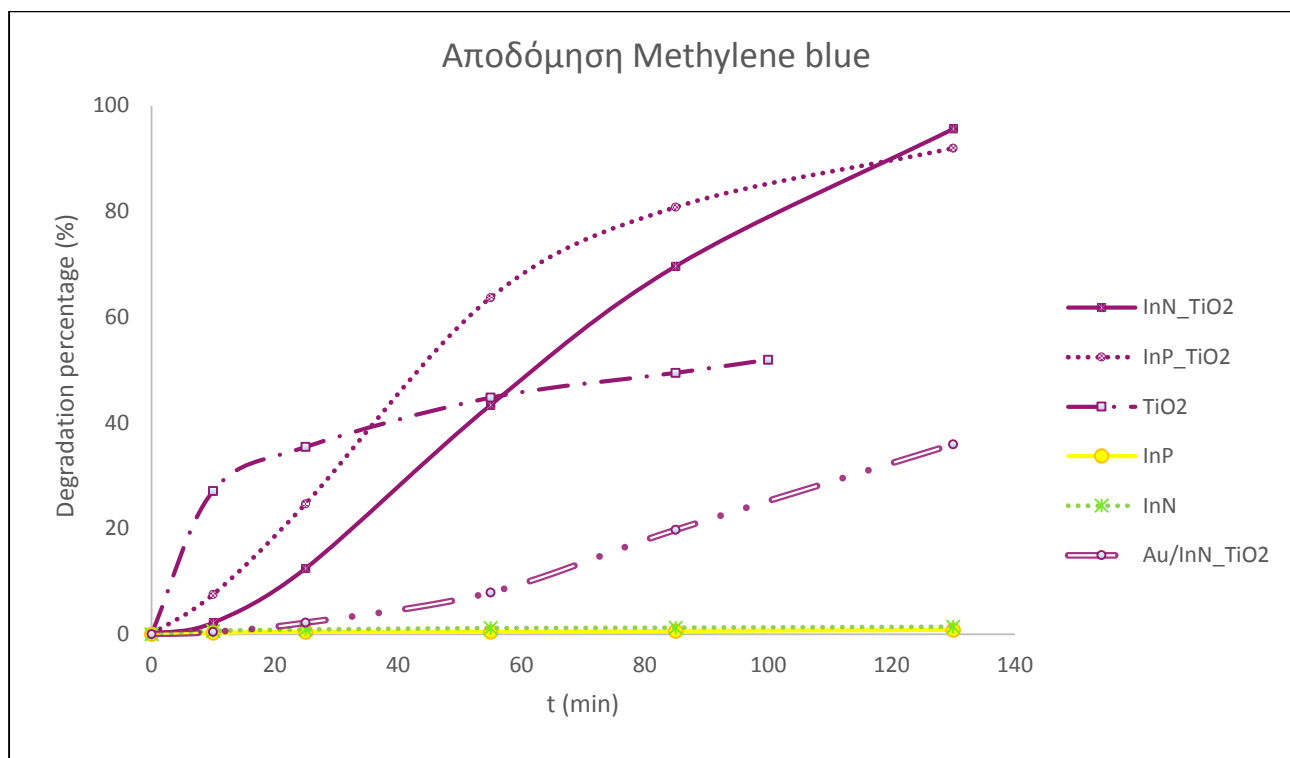
Εικόνα 19. Διάλυμα MB με καταλύτη $\text{TiO}_2/\text{InN}/\text{Au}$ (a) πριν την ακτινοβόληση, (b) έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης



Γράφημα 12. Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB με $\text{TiO}_2 / \text{InN} / \text{Au}$, υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A.

Όπως φαίνεται στα Γραφήματα 7-12, η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη methylene blue παρατηρείται στα 663-664 nm. Επίσης, εμφανής είναι και η πτώση της κορυφής αυτής σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης στις περιπτώσεις όπου έχουν προστεθεί οι καταλύτες TiO_2 , TiO_2/InN , TiO_2/InP , και $\text{TiO}_2/\text{InN}/\text{Au}$. Στην περίπτωση των InN και InP , δεν παρατηρήθηκε αυτή η πτώση. Η μετατόπιση της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB προς μικρότερα μήκη κύματος, έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, οφείλεται στην καταστροφή του ρύπου, και στην έλλειψη του μπλε χρώματος, η οποία είναι ξεκάθαρη και στις Εικόνες 17 και 18, στις οποίες παρατηρείται χαρακτηριστική αλλαγή χρώματος. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη μεταβολή του χρώματος είναι εμφανής στην περίπτωση που ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η τιτανία διακοσμημένη με InN , ενώ η επόμενη μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρήθηκε στην περίπτωση που ήταν διακοσμημένη με InP . Στην περίπτωση των InN και InP δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή του χρώματος, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, μιας και η κορυφή απορρόφησης δεν παρουσίασε καμία πτώση σε αυτές τις δύο περιπτώσεις. Όσον αφορά στην προσθήκη απλής τιτανίας, παρατηρήθηκε θολότητα στο δείγμα, φαινόμενο το οποίο δεν εμφανίστηκε στις υπόλοιπες περιπτώσεις.

Στο συγκεντρωτικό Γράφημα 13, παρουσιάζονται τα ποσοστά αποδόμησης του MB, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, για τους διαφορετικούς φωτοκαταλύτες που προστέθηκαν. Τέλος, στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των φαινομένων σταθερών ταχύτητας, όπως προέκυψαν με βάση το μοντέλο L-H, το οποίο περιγράφηκε παραπάνω, καθώς επίσης και το συνολικό ποσοστό αποδόμησης του MB, με την εφαρμογή διαφορετικών φωτοκαταλυτών, υπό την επίδραση ακτινοβόλησης.



Γράφημα 13. Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας αποδόμησης MB συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης, με την εφαρμογή διαφορετικών φωτοκαταλυτών.

Πίνακας 1. Φαινόμενες σταθερές ταχύτητες αντιδράσεων αποδόμησης MB.

Υλικό	Ποσότητα Καταλύτη (mg)	k_{app} (min^{-1})	Adj. R^2	%Degradation
InN	2	$9 \cdot 10^{-5}$	0,7507	1,4
InP	2	$5 \cdot 10^{-5}$	0,8609	0,78
TiO ₂ (KRONOS)	2	0,0041	0,758	43,39
TiO ₂ / InN	2	0,0079	0,9883	61,54
TiO ₂ / InP	2	0,0076	0,9226	60,12
TiO ₂ / InN / Au	2	0,0028	0,9603	30,18

Παρατηρώντας τις φαινόμενες σταθερές ταχύτητας k_{app} , που προκύπτουν από τις γραφικές παραστάσεις του Γράφημα 13, και παρουσιάζονται στον Πίνακας 1, διαπιστώνεται πως στην περίπτωση όπου η τιτανία είναι διακοσμημένη με InN, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη, με αμέσως επόμενη την περίπτωση της τιτανίας με InP, αποτελέσματα τα οποία ήταν αναμενόμενα, αν ληφθούν υπ' όψιν και τα παραπάνω συμπεράσματα σχετικά με τα ποσοστά αποδόμησης του εξεταζόμενου ρύπου, MB. Επίσης, παρατηρώντας τις τιμές R^2 οι οποίες πλησιάζουν τη μονάδα, με εξαίρεση τις περιπτώσεις της σκέτης τιτανίας αλλά και του InN, στις οποίες υπάρχει μια μεγαλύτερη απόκλιση, διαπιστώνεται πως το μοντέλο L-H, εφαρμόστηκε με επιτυχία, και οι αντιδράσεις είναι ψευδο 1^{ης} τάξης, οι οποίες εκφράζονται από μια προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής:

$$y = ax + \beta$$

Όπου:

$$y = \ln \frac{A_0}{A_i} \text{ και}$$

κλίση $\alpha = k_{app}$.

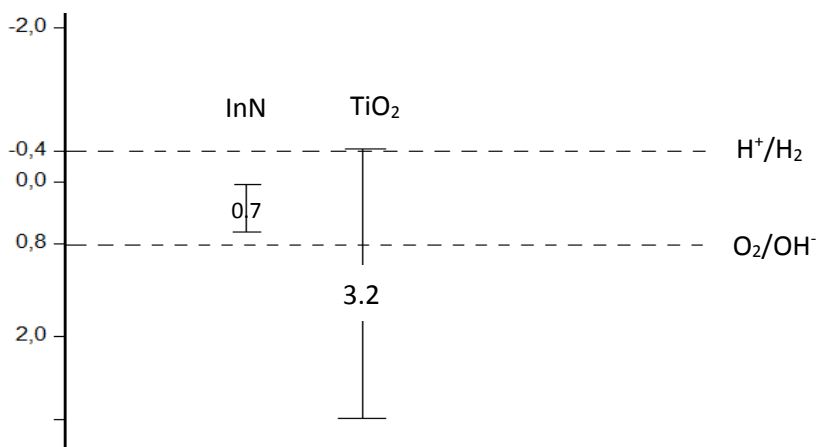
Στις περιπτώσεις που εφαρμόστηκαν οι σκόνες InN και InP, όπως είναι εμφανές και στο Γράφημα 7, δεν παρουσιάστηκε σχεδόν καμία μεταβολή στην αποδόμηση του ρύπου.

Επιπροσθέτως, με βάση τα αποτελέσματα που παρατίθενται στο Πίνακα 1, η ακτινοβόληση του διαλύματος MB στο οποίο ως καταλύτης είχε προστεθεί τιτανία, για 100 min, οδήγησε στην αποδόμηση του ρύπου σε ποσοστό περίπου 43 %. Αντίστοιχα, στην περίπτωση προσθήκης τιτανίας διακοσμημένης με InN, το ποσοστό αποδόμησης έφτασε περίπου στο 62 %, έπειτα από 130 min ακτινοβόλησης, ενώ στην περίπτωση διακοσμημένης τιτανίας με InP, το ποσοστό αυτό έφτασε στο 60 %, για τον ίδιο χρόνο ακτινοβόλησης. Τα αποτελέσματα αυτά, μαρτυρούν πως η διακόσμηση της τιτανίας κυρίως με InN αλλά και με InP, συνέβαλε στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς της, μιας και το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου στις περιπτώσεις της διακοσμημένης τιτανίας, αυξήθηκε κατά 41.8 % και 38.5% αντίστοιχα, συγκριτικά με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απλή τιτανία. Όσον αφορά στην τιτανία που ήταν διακοσμημένη με InN/Au, το συνολικό ποσοστό αποδόμησης ανήλθε στο 30 %, γεγονός που μαρτυρά πως ο χρυσός, εμπόδισε τη φωτοκαταλυτική δράση.

Η ενεργειακή στάθμη του κατώτερου άκρου της ζώνης αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της αναγωγικής ισχύος των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων, ενώ το άνω άκρο της ζώνης σθένους είναι ένα μέτρο της οξειδωτικής ισχύος των οπών.

Η πρόσμιξη σε ημιαγωγούς, χρησιμεύει για την παράταση της διάρκειας ζωής των φορέων φορτίου, εφόσον οι δότες έχουν ενεργειακά επίπεδα κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας ή ακριβώς πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 , ώστε να πραγματοποιηθεί η επιφανειακή παγίδευση των φορέων φορτίου. Η συρρίκνωση του ενεργειακού χάσματος είναι επίσης δυνατή εάν η ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ δότη και ημιαγωγού είναι αρκετά ισχυρή ώστε να αλλάξει τη δομή του ενεργειακού χάσματος.

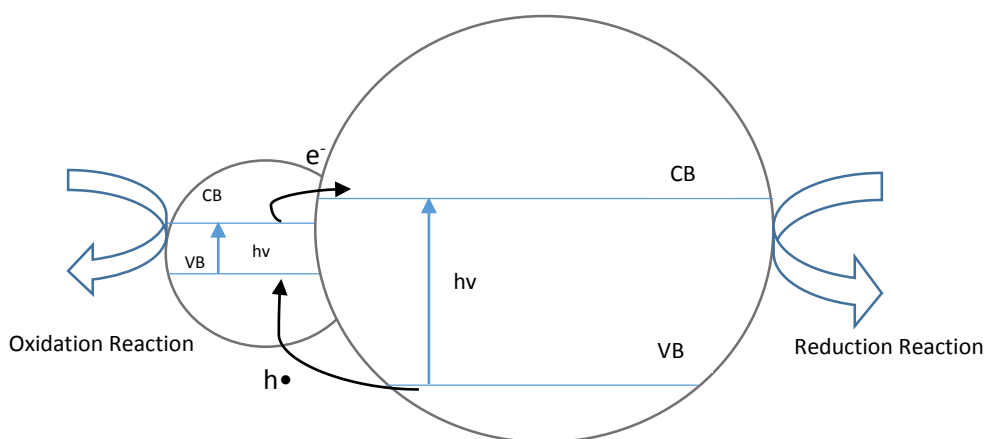
Η συρρίκνωση του ενεργειακού χάσματος μπορεί να προκαλέσει μικρή μείωση της δυναμικής φωτοαναγωγής του TiO_2 , αλλά παράλληλα η αυξημένη αποτελεσματικότητα απορρόφησης φωτονίων ή ο ρυθμός δημιουργίας φορέων φορτίου μπορεί να αντισταθμίσει αυτό το αρνητικό αποτέλεσμα. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η ενίσχυση της συνολικής φωτοδραστικότητας, όσο το δυναμικό οξειδοαναγωγής του του $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος^[216].



Εικόνα 20. Ενεργειακά φράγματα InN και TiO₂

Η σύνδεση δύο ημιαγωγών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των TiO₂ και InN, αποτελεί μια άλλη προσέγγιση για την τροποποίηση της επιφάνειας του ημιαγωγού προκειμένου να βελτιωθεί ο διαχωρισμός φορτίου και να ελαχιστοποιηθεί ή να ανασταλεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές). Η διέγερση των διπλών ημιαγωγών έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ηλεκτρονίων στην κατώτερη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας.

Ο μηχανισμός διαχωρισμού φορτίου στο σύστημα συζευγμένων ημιαγωγών περιλαμβάνει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια σε έναν ημιαγωγό που εγχύονται στο κατώτερο στρώμα της ζώνης αγωγιμότητας της τιτανίας. Ωστόσο, η μεταφορά επιμέρους φορτίου είναι σημαντικά διαφορετική. Οι διεργασίες μεταφοράς φορτίου που εμπλέκονται στο συζευγμένο σύστημα ημιαγωγών φαίνονται στο Σχήμα 2, όπου τα δύο σωματίδια των ημιαγωγών είναι σε επαφή μεταξύ τους και οι δύο οπές και τα ηλεκτρόνια είναι προσβάσιμα στην επιφάνεια για διαδικασίες επιλεκτικής οξειδωσης και αναγωγής ^[217].



Σχήμα 2. Μηχανισμός μεταφοράς φορτίων σε σύστημα δύο ημιαγωγών.

Συμπερασματικά, η ανάπτυξη τέτοιου είδους σύνθετων ημιαγωγών, δίνει πολύ ελπιδοφόρα μηνύματα στον τομέα της φωτοκατάλυσης. Αποτελεί μια διαφορετική προσέγγιση για την τροποποίηση της επιφάνειας του ημιαγωγού, προκειμένου να βελτιωθεί ο διαχωρισμός των φορτίων και να ελαχιστοποιηθεί ή ανασταλεί η επανασύνδεση ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.



7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα τελευταία χρόνια, η ηχοχημεία κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στη σύνθεση νανοσωματιδίων. Πρόκειται για μια σχετικά νέα τεχνική κατά την οποία, τα μεγάλα ποσά ενέργειας και οι υψηλές θερμοκρασίες που παρέχονται στο δείγμα, οδηγούν στη σύνθεση νανοϋλικών σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα συγκριτικά με άλλες μεθόδους.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοϋλικών, όπως είναι το νιτρίδιο του ινδίου (InN). Το νιτρίδιο του ινδίου, αποτελεί έναν από τους καλύτερους ημιαγωγούς της κατηγορίας III των νιτρίδιων, ωστόσο εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας αποσύνθεσης, και της υψηλής πίεσης ατμών του νιτρίδιου, υπάρχει δυσκολία στη σύνθεσή του. Όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, κατέστη δυνατή η σύνθεση νανοσωματιδίων InN μεγέθους 20 nm, με την εφαρμογή υπερήχων για 3 h. Επίσης, όπως διαπιστώθηκε από τις εικόνες HRTEM που παραλήφθηκαν, η βασική δομή των κρυστάλλων που προέκυψαν ήταν η κρυσταλλική.

Εκτός όμως από το σχηματισμό διάφορων υλικών σε μορφή νανοκλίμακας, η ηχοχημεία αποτελεί εξαιρετική τεχνική για την επικάλυψη επιφανειών σωματιδίων. Για το λόγο αυτό, σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη της εμπορικής τιτανίας Kronos 1077 με τα νανοσωματίδια InN αλλά και με νανοσωματίδια φωσφιδίου του ινδίου (InP). Η ηχοχημική διαδικασία διήρκεσε μόλις 2.5 h, ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν την επιτυχημένη εναπόθεση και των δύο συστατικών, στην επιφάνεια της τιτανίας.

Ο αιώτερος στόχος δημιουργίας αυτών των νανοςύνθετων υλικών με βάση την τιτανία, ήταν το κατά πόσο ήταν δυνατή η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής της δράσης. Η τιτανία αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς φωτοκαταλύτες, ενώ εφαρμόζεται στην αποτελεσματική διάσπαση περιβαλλοντικών ρύπων. Η προσθήκη InN αλλά και InP, αποδείχθηκε πως βελτίωσε την φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας, έναντι του ρύπου methylene blue, του οποίου το ποσοστό αποδόμησης ανήλθε στο 61.4 % και 60.12 %, αντίστοιχα, την ίδια στιγμή όπου το ποσοστό αυτό στην περίπτωση της σκέτης τιτανίας έλαβε την τιμή 43.4 %. Μελετήθηκε επίσης, και η επίδραση του Au, και διαπιστώθηκε πως εμποδίζει τη φωτοκαταλυτική δράση της νανοςύνθετης σκόνης TiO_2/InN .

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε, σχετικά με την εφαρμογή των υπερήχων, πως συγκριτικά με άλλες παραδοσιακές μεθόδους, συμβάλλει στη σύνθεση καλύτερης ποιότητας νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης συνθετικής μεθόδου, καθορίζει και την επιτυχία ή αποτυχία της σύνθεσης νανοσωματιδίων, καθώς οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές αυτών των υλικών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζονται. Τέλος, η εύκολη προσέγγιση που ακολουθήθηκε, για την καταστροφή των περιβαλλοντικών ρύπων που απειλούν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον, ανοίγει νέες προοπτικές εξέλιξης σε ζητήματα που αφορούν ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής, που είναι η προστασία του περιβάλλοντος.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ D.R. Boverhof, C.M. Bramante, J.H. Butala, S.F. Clancy, M. Lafranconi, J. West, S.C. Gordon, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **73**, (2015), 137–150.
- ² E. Mansfield, D.L. Kaiser, D. Fujita, M. Van de Voorde, *Metrology and Standardization of Nanotechnology: Protocols and Industrial Innovations*, 2017.
- ³ D.J. Walton, *Arkivoc* (iii), (2002), 198-218.
- ⁴ T. Ohtani, T. Nonaka, M. Araki, *J. Solid State Chem.* **138**, (1998), 131-134.
- ⁵ C.U. Okoli, K.A. Kuttiyiel, J. Cole, J. McCutchen, H. Tawfik, R. Adzic, D. Mahajan, *Ultrason. Sonochem.* **41**, (2018), 427-434.
- ⁶ R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **12**, (2000), 2301-2305.
- ⁷ A. Poulia, P.M. Sakkas, D.G. Kanellopoulou, G. Sourkouni, Chr. Argirusis, *Ultrason. Sonochem.* **31**, (2016), 417-422.
- ⁸ A. Gedanken, X. Tang, Y. Wang, N. Perkas, Y. Koltypin, M. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, *Chem. Eur. J.* **7**, (2001).
- ⁹ P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **106**, (2002), 7729.
- ¹⁰ T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Ito, K. Asahi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002), 454–456.
- ¹¹ T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, (2002), 33–35.
- ¹² Q.H. Zhang, W.D. Han, Y.J. Hong, J. Yu, *Catal. Today* **148**, (2009), 335.
- ¹³ M.K. Seery, G. Reenamole, P. Floris, S.C. Pillai, *J. Photoch. Photobio. A* **189**, (2007), 258-263.
- ¹⁴ D. Buso, J. Pacifico, A. Martucci, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **17**, (2007), 347-354.
- ¹⁵ A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, (Tokyo, Japan: BKC, Inc.), (1999)
- ¹⁶ <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00598817/file/E.Gaffet-GB.pdf>
- ¹⁷ http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/recommendation_nano.pdf
- ¹⁸ Siegel, R.W.: Nanophase materials, in encyclopedia of applied physics. In: Trigg, G.L. **11**, (1994), 1–27.
- ¹⁹ A. Baranwal, A. Srivastava, P. Kumar, V.K. Bajpai, P.K. Maurya, P. Chandra, *Front. Microbiol.* **9**, (2018), 1-10.
- ²⁰ S.S. Sanjay, A.C. Pandey, *Adv. Str. Mater.* **62**, (2017), 48-63.
- ²¹ C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Plessen, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002), 1-4.
- ²² S. Samuel, L. Bose, G. KC, *SB Academic Review*, (2009), 57-65.
- ²³ C. Ho, C. Lai, *Trans. Magn.* **42**, (2006), 3069-3071.
- ²⁴ X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, (2002), 15-42.
- ²⁵ T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres, *Phys. Rev. B.* **42**, (1990), 8548-8558.
- ²⁶ I.A. Rahman, V. Padavettan, *J. Nanomater.* (2012), 1-15.
- ²⁷ K.J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 2001.
- ²⁸ S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* **121**, (1984), 155-161.
- ²⁹ R.A. McInture, *Sci. Prog.* **95**, (2012), 1-22.
- ³⁰ M.F. Zawrah, N.M. Khalil, *Ceram. Int.* **33**, (2007), 1419-1425.
- ³¹ X. Chen, A. Selloni, *Chem. Rev.* **114**, (2014), 9281-9282.
- ³² P. Polzot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon, *Nature* **407**, (2000), 496-499.
- ³³ M. Haruta, *Cattech.* **6**, (2002), 102-115.

-
- ³⁴ J. A. Macken, S. K. Yagnik, and M. A. Samis, *IEEE J. Quantum Electron.* 25, (1989), 1695.
- ³⁵ S.A. Starostin, Y. B. Udalov, P. J. M. Peters, and W.J. Witteman, *Appl. Phys. Lett.* 77, (2000), 3337.
- ³⁶ A. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, (2007), 1222-1244.
- ³⁷ P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, *Mater. Sci. Eng.* 23, (2003), 707.
- ³⁸ J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, *J. Phys. Chem.* 109, (2005), 15297.
- ³⁹ C. Wang, Z. Zhang, J.N. Ying, *Nanostruct. Mater.* 9, (1997), 583.
- ⁴⁰ K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.* 21, (2009).
- ⁴¹ Y. Xu, Y. Zhuang, X. Fu, *J. Phys. Chem. C* 114, (2010), 2669-2676.
- ⁴² J.S. Lee, J. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.* (2013), 1-9.
- ⁴³ G. Ren, D. Hu, E. Cheng, M.A. Vargas-Reus, P. Reip, R. Allaker, *Int. J. Antimicrob. Agents* 33, (2009), 587-590.
- ⁴⁴ A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic, *Int. J. Nanomedicine* 7, (2012), 6003-6009.
- ⁴⁵ S. Kang, M. Pinault, L.D. Pfefferle, M. Elimelech, *Langmuir* 23, (2007), 8670-8673.
- ⁴⁶ N. Kam, M. O'Connell, J.A. Wisdom, H.J. Dai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, (2005), 11600-11605.
- ⁴⁷ Z. Liu, W. Cai, L. He, N. Nakayama, K. Chen, X. Sun, X. Chen, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* 2, (2007), 47-51.
- ⁴⁸ M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Chem. Eng. J.* 228, (2013), 596-613.
- ⁴⁹ L. Chen, M.D. Weir, H.H.K. Xu, J.M. Antonucci, A.M. Kraigsley, N.J. Lin, S. Lin-Gibson, X. Zhou, *Dent. Mater.* 28, (2012), 561-572.
- ⁵⁰ L. Zhao, H. Wang, K. Huo, L. Cui, W. Zhang, H. Ni, Y. Zhang, Z. Wu, P.K. Chu, *Biomaterials* 32, (2011), 5706-5716.
- ⁵¹ T.V. Duncan, *J. Colloid Interface Sci.* 363, (2011), 1-24.
- ⁵² Innovative Research and Products Inc., *Nano-enabled Packaging for the Food and Beverage Industry – A Global Technology, Industry and Market Analysis*, 2009.
- ⁵³ M. Siegrist, M. Cousin, H. Kastenholz, A. Wiek, *Appetite* 49, (2007), 459-466.
- ⁵⁴ R. Abargues, R. Gradess, J. Canet-Ferrer, K. Abderrafi, J.L. Valdes, J. Martinez-Pastor, *New J. Chem* 33, (2009), 913 – 917.
- ⁵⁵ K. Patel, S. Kapoor, D.P. Dave, T. Mukherjee, *Res. Chem. Intermed.* 32 (2), (2006), 103-113.
- ⁵⁶ M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chemistry-Eur. J.*, 11 (2), (2005), 440-452.
- ⁵⁷ S. Horikoshi, N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*
- ⁵⁸ M. Tello, R. Garcia, J.A. Martin-Gago, N.F. Martinez, M.S. Martin-Gonzalez, L. Aballe, A. Baranov, L. Gregoratti, *Adv. Mater.* 17, (2005), 1480-1483.
- ⁵⁹ B. Liu, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2003), 4430-4431.
- ⁶⁰ J. H. Bang, K.S. Suslick, *Adv. Mater.* 22, (2010), 1039-1059.
- ⁶¹ Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.* 2, (2002), 717-720.
- ⁶² L.F. Gou, C.J. Murphy, *Nano Lett.* 3, (2003), 231-234.
- ⁶³ T.K. Sau, C.J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 8648-8649.
- ⁶⁴ T.K. Sau, C.J. Murphy, *Langmuir* 20, (2004), 6414-6420.
- ⁶⁵ https://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJ M5100_2006_sol_gel_d.pdf
- ⁶⁶ A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, (2008), 2774-2779.
- ⁶⁷ M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, (2000), 2385-93.
- ⁶⁸ D.R. Uhlmann, *SPIE* 3136, (1997), 384-396.
-

- ⁶⁹ A. Kumar, N. Yadav, M. Bhatt, N.K. Mishra, P. Chaudhary, R. Singh, *Res. J. Chem. Sci.* **5**, (2015), 98-105.
- ⁷⁰ N. Rajput, *Int. J. Adv. Res. Technol.* **7**, (2015), 1806-1811.
- ⁷¹ G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, *Chem. Mater.* **10**, (1998), 260-267.
- ⁷² M. Kumar, Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, (2010), 3739-3758.
- ⁷³ S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* **283**, (1999), 512-514.
- ⁷⁴ B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O' Connor, *Chem. Rev.* **104**, (2004), 3893-3946.
- ⁷⁵ M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, *Chem. Mater.* **14**, (2002), 1974-1980.
- ⁷⁶ Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, (2005), 840-846.
- ⁷⁷ A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, (1985), 1062-1040.
- ⁷⁸ W. Shi, S. Song, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **42**, (2013), 5714-5743.
- ⁷⁹ B. G. Rao, D. Mukherjee, B. M. Reddy, *Novel approaches for preparation of nanoparticles*, (2017), 1-36.
- ⁸⁰ H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao, C.H. Sun, Y.G. Jin, S.C. Smith, J. Zou, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (11), (2009), 4078-4083.
- ⁸¹ C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, *Nanotechnology* **16**, (2005), 1454-1463.
- ⁸² C. Chang, H. Wu, C. Kuo, M.H. Huang, *Chem. Mater.* **20**, (2008), 7570-7574.
- ⁸³ S. Li, G. Ye, G. Chen, *J. Phys. Chem. C* **113**, (2009), 4031-4037.
- ⁸⁴ B. Liu, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, (2003), 4430-4431.
- ⁸⁵ K. Biswas, C. Rao, *J. Phys. Chem. B* **110**, (2005), 842 - 845.
- ⁸⁶ D. Berhanu, K. Govender, D. Smyth-Boyle, M. Archbold, D. Halliday, P. O' Brien, *Chem. Commun.*, (2006), 4709-4711.
- ⁸⁷ U.K. Gautam, M. Rajamathi, F. Meldrum, P. Morgan, R. Seshadri, *Chem. Commun.*, (2001), 629-630.
- ⁸⁸ M.J. Rosemary, T. Pradeep, *J. Colloid Interface Sci.* **268**, (2003), 81-84.
- ⁸⁹ N. Asim, S. Ahmadi, M.A. Alghoul, F.Y. Hammadi, K. Saeedfar, K. Sopian, *Int. J. Photonergy*, (2014), 1-22.
- ⁹⁰ J.A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G.F. Strouse, *J. Am. Chem.* **127**, (2005), 15791-15800.
- ⁹¹ R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27**, (1986), 279-282.
- ⁹² G. Buhler, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, (2006), 4864-4867.
- ⁹³ Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, *J. Mater. Res.* **19**, (2004), 1649-1655.
- ⁹⁴ A.B. Panda, G. Glaspell, M.S. El-Shall, *J. Am. Chem.* **128**, (2006), 2790-2791.
- ⁹⁵ C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **27**, (1998), 213-223.
- ⁹⁶ X. Hu, J.C. Yu, *Chem. Asian. J.* **1**, (2006), 605-610.
- ⁹⁷ J.C. Yu, X. Hu, Q. Li, L. Zhang, *Chem. Commun.*, (2005), 2704-2706.
- ⁹⁸ X. Hu, J.C. Yu, J. Gong, Q. Li, G. Li, *Adv. Mater.* **19**, (2007), 2324-2329.
- ⁹⁹ M. Sertkol, Y. Koseoglu, A. Baykal, H. Kavas, A. Bozkurt, M.S. Toprak, *J. Alloys Compd.* **486**, (2009), 3325-329.
- ¹⁰⁰ A.K. Singh, U.T. Nakate, *ANP* **2**, (2013), 66-70.
- ¹⁰¹ S. Cho, S. Jung, K.-H. Lee, *J. Phys. Chem. C* **112**, (2008), 12769-12776.
- ¹⁰² H. Jiang, K. Moon, Z. Zhang, S. Pothukuchi, C.P. Wong, *J. Nanopart. Res.* **8**, (2006), 117-124.

-
- ¹⁰³ P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, *Green Chem.* 8, (2006), 34-38.
- ¹⁰⁴ M. Valodkar, S. Modi, A. Pal, S. Thakore, *Mater. Res. Bull.* 46, (2011), 384-389.
- ¹⁰⁵ M. Tsuji, S. Hikino, M. Matsunaga, Y. Sano, T. Hashizume, H. Kawazumi, *Mat. Lett.* 64, (2010), 1793-1797.
- ¹⁰⁶ M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio, *Cryst. Growth Des.* 6, (2006), 1801-1807.
- ¹⁰⁷ H. Cao, Q. Gong, X. Qian, H. Wang, J. Zai, Z. Zhu, *Cryst. Growth Des.* 7, (2007), 425-429.
- ¹⁰⁸ K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature* 353, (1991), 414.
- ¹⁰⁹ A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 11, (2004), 47-55.
- ¹¹⁰ K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.* 108, (1986), 5641-5642.
- ¹¹¹ R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber, *Phys. Rev. Lett.* 69, (1992), 1182.
- ¹¹² G.Z. Wang, B.Y. Geng, X.M. Huang, Y.W. Wang, G.H. Li, L.D. Zhang, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77, (2003), 933-936.
- ¹¹³ J.H. Zhang, Z. Chen, Z.L. Wang, N.B. Ming, *J. Mater. Res.* 18, (2003), 1804-1808.
- ¹¹⁴ T. Ding, J.J. Zhu, J.M. Hong, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4445-4449.
- ¹¹⁵ H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources* 119, (2003) 60-63.
- ¹¹⁶ J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Solid State Chem.* 153, (2000), 342-348.
- ¹¹⁷ H. Xu, W. Wang, W. Zhu, *Mater. Lett.* 60, (2006), 2203-2206.
- ¹¹⁸ R. Kernen, O. Palchik, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 13, (2001), 1412-1419.
- ¹¹⁹ X. Qiu, J. Zhu, H. Chen, *J. Cryst. Growth* 257, (2003), 378-383.
- ¹²⁰ K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* 44, (2005), 20673-20675.
- ¹²¹ N.S.M. Yusof, M. Ashokkumar, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201402697>
- ¹²² K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T.A. Yamamoto, Y. Maeda, Y. Nagata, *Mater. Lett.* 61, (2007), 3429-3431.
- ¹²³ K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 118, (1996), 11960-11961.
- ¹²⁴ A. Nemamacha, J. Rehspringer, D. Khatmi, *J. Phys. Chem. B* 110, (2006), 383-387.
- ¹²⁵ C. Kan, W. Cai, C. Li, L. Zhang, H. Homeister, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, (2003), 1609-1614.
- ¹²⁶ Q. Li, H. Li, V.G. Pol, I. Bruckental, Y. Koltypin, J. Moreno, I. Nowik, A. Gedanken, *New J. Chem.* 27, (2003), 1194-1199.
- ¹²⁷ Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, Y.R. Hacohen, A. Gedanken, *Adv. Mater.* 12, (2000), 1183-1186.
- ¹²⁸ L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* 246, (2002), 78-84.
- ¹²⁹ K.V.P.M. Shafi, A. Ulman, X. Yan, N. Yang, C. Estournes, H. White, M. Rafailovich, *Langmuir* 17, (2001), 5093-5097.
- ¹³⁰ D.N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, *Langmuir* 18, (2002), 4160-4164.
- ¹³¹ P. Banerjee, S. Chakrabarti, S. Maitra, B. K. Dutta, *Ultrason. Sonochem.* 19, (2012), 85-93.
- ¹³² M.J. Murcia, D. L. Shaw, H. Woodruff, C.A. Naumann, B.A. Young, E. C. Long, *Chem. Mater.* 18, (2006), 2219-2225.
- ¹³³ J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* 5, (2003), 940-945.
- ¹³⁴ V.G. Pol, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, *Chem. Mater.* 15, (2003), 1111-1118.
- ¹³⁵ Z. Zhong, Y. Mastai, Y. Koltypin, Y. Zhao, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 11, (1999), 2350-2359.
- ¹³⁶ L. Qiu, V.G. Pol, Y. Wei, A. Gedanken, *New J. Chem.* 28, (2004), 1056-1059.
- ¹³⁷ H. Park, J. Kim, B. Choi, S. Jo, D. Kim, W. Hong, S. Jang, *Carbon* 48, (2010), 1325-1330.
- ¹³⁸ Y. Xing, *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), 19255-19259.
- ¹³⁹ M. Stucchi, C.L. Bianchi, C. Pirolav, S. Vitali, G. Cerrato, S. Morandi, C. Argiris, G. Sourkouni,
-

- P.M. Sakkas, V. Capucci, *Appl. Catal., B: Environ.* 178, (2015), 124-132.
- ¹⁴⁰ M.V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Catal.* 201, (2001), 22.
- ¹⁴¹ N. Perkas, Y. Wang, Yu. Koltypin, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, *Chem. Commun.* (2001) 988.
- ¹⁴² A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 14, (2007), 418-430.
- ¹⁴³ J. H. Bang, K.S. Suslick, *Adv. Mater.* 22, (2010), 1039-1059.
- ¹⁴⁴ P. Robertson, D. Wahnemann, J. Robertson, F. Wood, *Hdb Env. Chem.* 2, (2005), 367-423.
- ¹⁴⁵ D. Kondarides, *Photocatalysis, Encyclopedia of Life Support Systems.*
- ¹⁴⁶ N. Serpone, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.*
- ¹⁴⁷ C.G. da Silva, J.L. Faria, *J. Photochem. Photobio. A* 155, (2003), 133-143.
- ¹⁴⁸ A. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, *J. Hazard. Mater.* 177, (2010), 781-791.
- ¹⁴⁹ J. Tschirch, R. Dillet, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, *Res. Chem. Intermed.* 34, (2008), 381-392.
- ¹⁵⁰ A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal., B: Environ.* 31, (2001), 145-157.
- ¹⁵¹ Ε.Ν. Οικονόμου, ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ 1, Κεφ.2-3, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- ¹⁵² Σ. Τραχανάς, ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ Ι, Κεφ. 14, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- ¹⁵³ J. Singh, ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ, Κεφ. 2-4, Εκδοσεις Α. Τζιόλα Ε.
- ¹⁵⁴ D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.* 1, (1999), 439-458.
- ¹⁵⁵ http://mycourses.ntua.gr/courses/PSTGR1075/document/%D6%F9%F4%EF%EA%E1%F4%E1%EB%F5%F3%E7_%EC%E5%F4%E1%F0%F4%F5%F7%E9%E1%EA%EF_%F0%E5%E9%F1%E1%EC%E1.pdf
- ¹⁵⁶ A.G. Agrios, P. Pichat, *J. Appl. Electrochem.* 35, (2005), 655-663.
- ¹⁵⁷ M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, (1995), 69-96.
- ¹⁵⁸ S. Ahmed, D. Ollis, *Solar Energy* 32, (1984), 597-601.
- ¹⁵⁹ R. Matthews, *Wat. Res.* 20, (1986), 569-578.
- ¹⁶⁰ X. Li, C. Chen, J. Zhao, *Langmuir* 17, (2001), 4118-4122.
- ¹⁶¹ J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal., B* 18, (1998), 281-291.
- ¹⁶² T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A* 103, (1997), 153-157.
- ¹⁶³ N. Takeda, M. Ohtani, T. Torimoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B* 101, (1997), 2644-2649.
- ¹⁶⁴ Z.C. Feng, *World Scientific*, 2017.
- ¹⁶⁵ V.M Polyakov, F. Schwierz, *Appl. Phys. Lett.* 88, (2006), 032101.
- ¹⁶⁶ A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 94, (2003), 2779.
- ¹⁶⁷ S. Takai, Y. Lu, O. Oda, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, (2017).
- ¹⁶⁸ Q. Guo, A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, (1994), 2453-2456.
- ¹⁶⁹ T.L. Tansley, C.P. Foley, *J. Appl. Phys.* 59, (1986), 3241.
- ¹⁷⁰ V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudrui, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, *Phys. Stat. Sol.(b)*, 229, (2002), R1-R3.
- ¹⁷¹ J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, *App. Phys. Lett.* 80, (2002), 3697.

-
- ¹⁷² T.L. Tansley, C.P. Foley, *J. Appl. Phys.* 59, (1986), 3241.
- ¹⁷³ M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki, *Phys. Stat. Sol.(b)* 234, (2002), 750-754.
- ¹⁷⁴ V.Y. Davydova, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, A.V. Sakharov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Wu, H. Feick, E.E. Haller, *Proc. of SPIE* 5023, (2003), 68-71.
- ¹⁷⁵ H. Y. Xu, Z. Liu, X. T. Zhang, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* 90, (2007), 113105.
- ¹⁷⁶ Y.J Bai, Z.G Liu, X.G.Xu, D.L. Cui, X.P. Hao, X. Feng, Q.L. Wang, *J. Cryst. Growth.* 241, (2002) 189-192.
- ¹⁷⁷ A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 35, (1994), 53.
- ¹⁷⁸ Y. Chen, A SOLUTION-LIQUID-SOLID APPROACH TO COLLOIDAL INDIUM NITRIDE NANOPARTICLES FROM SIMPLE ALKYLAMIDE PRECURSORS AND INVESTIGATION OF ITS MECHANISM
- ¹⁷⁹ S. Kasap, P. Capper Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. New York, NY: Springer Science & Business Media, (2007).
- ¹⁸⁰ M. R. Krames, *J. Disp. Technol.* 3, (2007), 160.
- ¹⁸¹ N. Chao, Z. Rong, X. Zi-Li, X. Xiang-Qiang, L. Bin, F. De-Yi, L. Qi-Jia, H. Ping, G. Shu-Lin, S. Yi, Z. You-Dou, *Chin. Phys. Lett.* 25, (2008), 1780-1783.
- ¹⁸² O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, (1998), 2653.
- ¹⁸³ A. G. Bhuiyan, A. Yamamoto, A. Hashimoto, Y. Ito, *J. Cryst. Growth* 236, (2002), 59-65.
- ¹⁸⁴ C. Yang, X. Wang, H. Xiao, X. Zhang, G. Hu, J. Ran, C. Wang, J. Li, J. Li, Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 255, (2008), 3149.
- ¹⁸⁵ W.C. Chen, S. Kuo, F. Lai, W. Lin, C.Hsiao, D.P. Tsai., *J. Vac. Sci. Technol., B* 29, (2011), 051204.
- ¹⁸⁶ S.P. Fu, T.J. Lin, W. S. Su, C.Y. Shieh, Y.F. Chen, C.A. Chang, N.C. Chen, P.H. Chang, *J. App. Phys.* 99, (2006), 126102.
- ¹⁸⁷ K. Fujiwara, A. Ishii, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, *Thin Solid Films* 112, (2004), 464-465.
- ¹⁸⁸ S. Nakamura, Y. Harada, M. Seno, *Appl. Phys. Lett.* 58, (1991), 2021.
- ¹⁸⁹ M.C. Johnson, C.J. Lee, E.D. Bourret-Courchesne, S.L. Konsek, S. Aloni, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004), 5670.
- ¹⁹⁰ Y. Bai, Z. Liu, X. Xu, D. Cui, X. Hao, X. Fen, Q. Wang, *J. Cryst. Growth* 241, (2002), 189-192.
- ¹⁹¹ J.C. Hsieh, D. S.Yun, E. Hu, A. M. Belcher, *J. Mater. Chem.* 20, (2010), 1435-1437.
- ¹⁹² K.S. Khashan, J.M. Taha, S.F. Abbas, *Energy Procedia* 119, (2017), 656-661.
- ¹⁹³ S.H. Kim, G. Medeiros-Rebeiro, D.A.A. Ohlberg, R. Stanley Williams, J.R. Heath, *J. Phys. Chem. B* 103, (1999), 10341.
- ¹⁹⁴ M.Y. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A.L. Rogach, H. Weller, *J. Appl. Phys.* 87, (2000), 2297.
- ¹⁹⁵ S.V. Kershaw, M. Harrison, A.L. Rogach, A. Kornowski, *IEEE J. Select. Top. Quantum Electron.* 6, (2000), 534.
- ¹⁹⁶ H. Morkoc, S.N. Mohammad, *Science* 267, (1995), 51.
- ¹⁹⁷ Y. Xiong, Y. Xie, Z. Li, X. Li, S. Gao, *Chem. Eur. J.* 10, (2004), 654-660.
- ¹⁹⁸ L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* 79, (1983), 5566.
- ¹⁹⁹ M.S. Skolnick, L.L. Taylor, S.J. Bass, D.A. Pitt, M.J. Mowbray, A.J. Cullis, *Appl. Phys. Lett.* 53, (1998), 29-40.
- ²⁰⁰ Y. Xie, Y. Qian, W. Wang, S. Zhang, Y. Zhang, *Science* 272, (1996), 1926.
- ²⁰¹ M. Green, P. O' Brien, *Chem. Commun.* (1998), 2459-2460.
-

-
- ²⁰² B. Li, Y. Xie, J. Huang, Y. Liu, Y. Qian, *Ultrasonics Sonochem.* 8, (2001), 331.
- ²⁰³ P.K. Khanna, M.S. Eum, K. Jun, J. Baeg, S. Seok, *Mater. Lett.* 57, (2003), 4617-4621.
- ²⁰⁴ H.J. Schimper, Z. Kollonitsch, K. Moller, U. Seidel, U. Bloeck, K. Schwarzburg, F. Willig, T. Hannappel, *J. Cryst. Growth* 287, (2006), 642-646.
- ²⁰⁵ M. Yamaguchi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68, (2001), 31-53.
- ²⁰⁶ G. Crosnier, D. Sanchez, S. Bouchoule, P. Monnier, G. Beaudoin, I. Sagnes, R. Raj, F. Raineri, *Nat. Photonics*, (2017), 1-5.
- ²⁰⁷ S. Porowski, I. Grzegory, *EMIS Datarev. Ser.* 11, (1994), 82.
- ²⁰⁸ https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- ²⁰⁹ A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, *WJNSE*, 2, (2012), 154-160.
- ²¹⁰ I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* 49, (2004), 1-14.
- ²¹¹ J. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, *Res. Chem. Intermediat.* 34, (2008), 381-392.
- ²¹² A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 31, (2001), 145-157.
- ²¹³ M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *Desalination* 276, (2011), 13-27.
- ²¹⁴ K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poullos, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, *Desalination* 250, (2010), 345-350.
- ²¹⁵ Y.-J. Bai, Z. Liu, X. Xu, D. Chui, X. Hao, X. Fen, Q. Wang, *J. Cryst. Growth* 241, (2002), 189-192.
- ²¹⁶ S. Anandan, Y. Ikuma, K. Niwa, *Solid State Phenom.* 162, (2010), 239-260.
- ²¹⁷ S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 96, (1992), 6834-6839.

Παρασκευοπούλου Κατερίνα



📍 Κρώμνης 42, Αργυρούπολη, Τ.Κ.: 16452, Ελλάδα

☎ 210-9646440 📠 6942963850

✉ k_para_90@hotmail.com

Φύλο Γυναίκα | Ημερομηνία γέννησης 07/05/1990 | Εθνικότητα Ελληνική

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

10/2016 – 10/2018

Δίπλωμα Μεταπτυχιακού Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τίτλο: **«Επισήμη και Τεχνολογία Υλικών»**
Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο **«Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με βάση την τιτανία, για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές»**.
Εκπόνηση Εργασίας: Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών, Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
Βαθμός μεταπτυχιακής εργασίας: 10/10

06/2016 – 10/2016

Παρακολούθηση Προγράμματος Συμπληρωματικής εξ Αποστάσεως Εκπαίδευσης του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με τίτλο: **«Κοσμητολογία: Μέθοδος Παρασκευής Καλλυντικών από Φυσικές Πρώτες Ύλες και Φαρμακευτικά Φυτά»**

09/2009 – 02/2016

Δίπλωμα Σχολής Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
• Βαθμός Πτυχίου: 7.02/10 «Λίαν Καλώς»
• Ειδίκευση: Τρόφιμα-Βιοτεχνολογία
• Διπλωματική Εργασία με τίτλο **« Μελέτη αριστοποίησης της ανάκτησης βιοδραστικών συστατικών από το αρωματικό φυτό *Satureja thymbra* (θρούμπι) »**.
• Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας: Εργαστήριο Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
• Βαθμος διπλωματικής εργασίας: **10/10**.
• Σχετικές εργασίες: *«Μελέτη αντιοξειδωτικής δράσης βιταμινών και συνθετικών προσθέτων»*, με επιμέρους αντικείμενο την μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης ελαίων, στα πλαίσια του εργαστηρίου του μαθήματος «Επιστήμη και Μηχανική Τροφίμων».

06/2008

Απολυτήριο 4ου Γενικού Λυκείου Αργυρούπολης.
• Βαθμός απολυτηρίου: 18.2/20.
• Διαγωγή: Κοσμιότητα

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

08/2013-10/2013

Πρακτική άσκηση στο Γενικό Χημείο του Κράτους, Α' Χημική Υπηρεσία Αθηνών. Αντικείμενο: **Αναλύσεις και έλεγχοι ποιότητας σε εδώδιμα φυτικά λίπη και έλαια, ελαιόλαδα και πυρηνέλαια.**

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα Ελληνική

Λοιπές γλώσσες

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
ΑΓΓΛΙΚΑ	B2	B2	B2	B2	B2
	ECCE (Examination for the Certificate of Competency in English) MICHIGAN				
ΓΑΛΛΙΚΑ	B1	B1	B1	B1	B1
	Delf B1 – Institute Francais d' Athenes.				

Επικοινωνιακές δεξιότητες

- Άριστες επικοινωνιακές δεξιότητες που αποκτήθηκαν μέσα από την πολύμηνη εμπειρία μου σε εργαστηριακό περιβάλλον, τη συμμετοχή μου σε ομαδικά αθλήματα, και τη καθημερινή μου συναναστροφή με φοιτητές.

Επαγγελματικές δεξιότητες

- Άριστη εργαστηριακή εμπειρία
- Ικανότητα χειρισμού μηχανημάτων
- Μεγάλη εξοικείωση με πειραματικές τεχνικές (απόσταξη, κλασμάτωση, εκχύλιση)
- Εξοικείωση με αναλυτικές μεθόδους (GC-MS, HPLC, XRD)
- Ακρίβεια
- Μεθοδικότητα

Δεξιότητες πληροφορικής

- Άριστη γνώση των MS Office
- Βασικές γνώσεις Mathcad, και προγραμματισμού σε Fortran
- Καλή γνώση προγράμματος Statistica
- Βασικές γνώσεις PyMOL , Gepas και Aspen
- Καλή γνώση Origin

Λοιπές δεξιότητες - Ενδιαφέροντα

Αθλητισμός

- Συμμετοχή σε ομάδα βόλλευ για 10 έτη, και κατάσταση πανελλήνιου πρωταθλήματος νεανίδων το 2005.
- Κολύμβηση για 4 έτη, και ποδηλασία (Indoor cycling) για 2 έτη.

Μουσική

- Άριστη γνώση ακουστικής κιθάρας

Δίπλωμα οδήγησης

Δίπλωμα οδήγησης κατηγορίας B

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Δημοσιεύσεις - Παρουσιάσεις σε Συνέδρια

- **Katherine Paraskevoudou**, Georgia Sourkouni, Giuseppina Cerrato and Christos Argiris: «Sonochemical synthesis of Indium Nitride nanoparticles and photocatalytic composites with titania», Ultrasonics- Sonochemistry. Προς Δημοσίευση.
- **Katherine Paraskevoudou**, Antigoni Oreopoulou, Dimitris Tsimogiannis and Vassiliki Oreopoulou: «Valorization of pink savory through essential oil distillation and alkaline extraction of phenolic compounds», πρόστερ στο διεθνές συνέδριο 4th International ISEKI_Food Conference, 6-8 July 2016, Vienna, Austria.
- **Κ. Παρασκευοπούλου**, Α. Μπιμπίλας, Δ. Τσιμογιάννης, Β. Ωραιοπούλου: «Μελέτη αριστοποίησης της ανάκτησης βιοδραστικών συστατικών από το αρωματικό φυτό *Satureja thymbra* (θρούμπι)». 10ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Συνεδριακό & Πολιτιστικό Κέντρο Πανεπιστημίου Πατρών, 4-6 Ιουνίου, 2015.

Σεμινάρια

Παρακολούθηση ημερίδας με τίτλο « ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΝΕΡΓΑ ΑΙΘΕΡΙΑ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΟΥΣΙΕΣ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΚΑΙ ΚΙΝΕΖΙΚΑ ΕΝΔΗΜΙΚΑ ΦΥΤΑ», που πραγματοποιήθηκε στο Ίδρυμα Ευγενίδου, 19 Οκτωβρίου 2015.

