

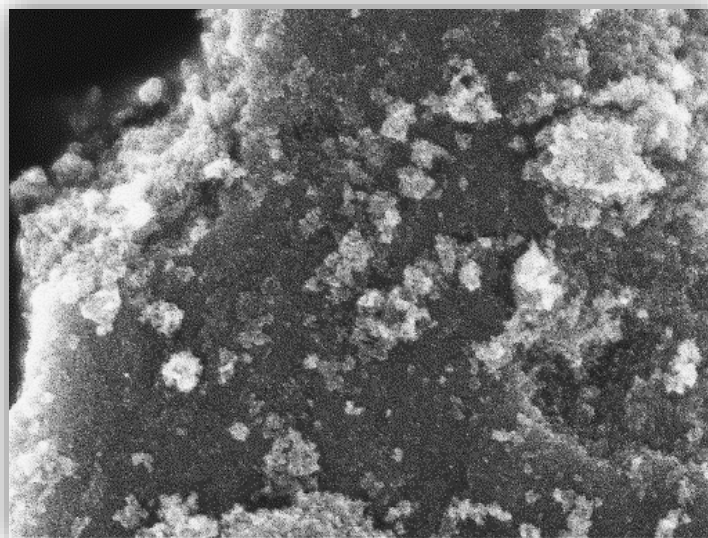


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

---

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός**  
**Νανοδομημένων Τροποποιημένης Τιτανίας**  
**με Φωτοεπαγόμενη Βιολογική Δράση**

*Διπλωματική Εργασία*



**Μιχαλοπούλου Δήμητρα**

*Επιβλέπουσα Καθηγήτρια*

Ε.Α. Παυλάτου

**ΑΘΗΝΑ 2020**



*Στην οικογένειά μου,  
που με στήριξε όλον αυτόν τον καιρό.*

## Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και το Εργαστήριο Ιστολογίας-Εμβρυολογίας Ε.Κ.Π.Α. κατά τη διάρκεια των ακαδημαϊκών ετών 2018-2019, 2019-2020, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Ευαγγελίας Παυλάτου.

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα μου, κυρία Παυλάτου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και με δέχτηκε στην ομάδα του εργαστηρίου, ώστε να εκπονήσω την εργασία μου.

Επιπλέον, ένα ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Μαρία-Εμμανουέλα Κασσαλιά, η οποία με βοήθησε καθ' όλη την πορεία της εργασίας, καθοδηγώντας με κατάλληλα και συμβουλεύοντάς με. Η παρουσία της ήταν απαραίτητη για την απόκτηση νέων γνώσεων, αλλά και για την επίβλεψη όλων των πειραματικών διαδικασιών, ώστε να πραγματοποιηθούν σωστά.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Γενικής Χημείας, για την αποδοχή και την εξασφάλιση ενός ευχάριστου περιβάλλοντος να εργαστώ. Ειδικότερα, την υποψήφια διδάκτορα Εύη Γαλατά, η οποία συνέβαλε σημαντικά στην πραγματοποίηση ενός βασικού μέρους της εργασίας.

Ευχαριστώ το Εργαστήριο Ιστολογίας-Εμβρυολογίας της Ιατρικής Σχολής Ε.Κ.Π.Α. και συγκεκριμένα την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Νεφέλη Λαγοπάτη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοεπαγόμενης βιολογικής δράσης, το χρόνο που μου αφιέρωσε και τη μετάδοση των γνώσεών της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα εργαστήρια και τους ανθρώπους που προσέφεραν τον απαραίτητο εξοπλισμό και χρόνο για τη διεξαγωγή του χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, τα εργαστήρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τις μετρήσεις XRD, Raman, DLS και UV-Vis για το φωτοκαταλυτικό έλεγχο, το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών για το FT-IR, το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για το UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης, το εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. για το SEM/ FESEM και τέλος το εργαστήριο Επιστήμης

Επιφανειών του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Πανεπιστήμιο Πατρών για το XPS.

Ένα ακόμη ευχαριστώ στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Βουγιούκα Σταματίνα και στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δέτση Αναστασία που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή και αφιέρωσαν χρόνο για την μελέτη και παρουσίαση αυτής της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου, τους γονείς και τον αδελφό μου, οι οποίοι ήταν μαζί μου από την αρχή μέχρι το τέλος αυτής της πορείας, για τη στήριξη και την αγάπη τους. Ακόμη, τις φίλες μου, χωρίς τις οποίες αυτό το ταξίδι της φοίτησής μας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. δε θα ήταν το ίδιο ευχάριστο.

Δήμητρα Μιχαλοπούλου,

Αθήνα 2020

## Περίληψη

Η φωτοκατάλυση με  $\text{TiO}_2$  αποτελεί ένα ιδιαίτερα μελετημένο επιστημονικό πεδίο τα τελευταία χρόνια, λόγω του μεγάλου αριθμού εφαρμογών που προσφέρει. Η χρήση του αφορά κυρίως δύο πεδία: το περιβάλλον και την ενέργεια, όπως για παράδειγμα αυτό-καθαριζόμενες επιφάνειες, καθαρισμό νερού, φωτοηλεκτροχημική μετατροπή κ.ά. Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, τα νανοσωματίδια παίζουν σημαντικό ρόλο και σε ιατρικές εφαρμογές. Για την εκμετάλλευση φωτός διευρυμένου μήκους κύματος στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες τροποποίησης της τιτανίας με μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν, με τη μέθοδο sol-gel, νανοσωματίδια τροποποιημένης τιτανίας με άζωτο, σίδηρο και συνδυασμό αζώτου-σιδήρου, με φωτοκαταλυτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες στην περιοχή ορατού φωτός. Είναι γνωστό ότι το  $\text{TiO}_2$  επιδεικνύει φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στο υπεριώδες φως, ωστόσο αυτό δεν ενδείκνυται για βιολογική εφαρμογή λόγω των επιπτώσεων της ακτινοβολίας στα υγιή κύτταρα. Η τροποποίηση, λοιπόν, της τιτανίας στοχεύει στην εφαρμογή σε καρκινικά κύτταρα μαστού και τη διερεύνηση της αντικαρκινικής δράσης της στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας.

Τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ακολούθησε ο χαρακτηρισμός αυτών με ενόργανες τεχνικές ανάλυσης. Σε αυτές περιλαμβάνονται φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως XRD, micro-Raman και FT-IR για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των νανοσωματιδίων, του κρυσταλλικού μεγέθους και της καθαρότητάς τους από οργανικές ενώσεις. Σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται σχεδόν μόνο η κρυσταλλική μορφή του ανατάση, ενώ το κρυσταλλικό μέγεθος έχει τιμές 18.3, 11.3 και 7.7nm για τα N- $\text{TiO}_2$ , Fe,N- $\text{TiO}_2$  και Fe- $\text{TiO}_2$  αντίστοιχα. Από το φάσμα FT-IR, παρατηρήθηκαν υπολείμματα οργανικών ενώσεων. Επιπλέον, με τη φασματοσκοπία XPS μελετήθηκε η επιφανειακή και χημική κατάσταση των στοιχείων που αποτελούν τα νανοσωματίδια, από την οποία επιβεβαιώθηκε η επιτυχής τροποποίηση με επιφανειακές ατομικές συγκεντρώσεις για το άζωτο  $0.34 \pm 0.07\%$  στο N- $\text{TiO}_2$  και  $0.83 \pm 0.25\%$  στο Fe,N- $\text{TiO}_2$ , για το σίδηρο  $0.21 \pm 0.03\%$  στο Fe- $\text{TiO}_2$  και  $0.25 \pm 0.02\%$  στο Fe,N- $\text{TiO}_2$  και

για το τιτάνιο 20-25%. Με τη φασματοσκοπία UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα, οι τιμές του οποίου είναι 1.98- 2.7eV για τα εξεταζόμενα δείγματα. Η υδροδυναμική διάμετρος των νανοσωματιδίων και το ζ-δυναμικό προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο DLS και έχουν τιμές ~260-400nm και ~20-28mV, αντίστοιχα. Τέλος, η ανάλυση της μορφολογίας και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων έγινε με χρήση του SEM-FESEM, ενώ πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα για το κρυσταλλικό μέγεθος συμφωνούν με το XRD, ενώ παρατηρήθηκε παρόμοια περιεκτικότητα σε τιτάνιο σε όλα τα δείγματα.

Η φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων μελετήθηκε με την αποικοδόμηση του ρύπου μπλε του μεθυλενίου, στην περιοχή ορατού φάσματος. Παρατηρήθηκε η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σε όλα τα δείγματα τροποποιημένης τιτανίας. Το δείγμα N-TiO<sub>2</sub> παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό αποικοδόμησης του ρύπου.

Για τη αξιολόγηση της αντικαρκινικής δράσης χρησιμοποιήθηκαν η καρκινική κυτταρική σειρά MDA-MB-231 με έντονα μεταστατική συμπεριφορά και η κυτταρική σειρά MCF-7 με ήπιο ρυθμό πολλαπλασιασμού, από επιθηλιακά κύτταρα μαστού. Έπειτα από διερεύνηση, ο βέλτιστος χρόνος ακτινοβολήσης, χωρίς αρνητική επίπτωση στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, ήταν 2 ώρες. Επιπλέον, με προσθήκη των N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> και Fe,N-TiO<sub>2</sub>, σε συγκεντρώσεις 0-1mg/ml και ακτινοβολήση στο ορατό φως, παρατηρήθηκε πως το Fe-TiO<sub>2</sub> και το Fe,N-TiO<sub>2</sub> δεν παρουσίασαν κάποια σημαντική επίδραση στις δύο κυτταρικές σειρές. Αντιθέτως, παρουσία του N-TiO<sub>2</sub> προκλήθηκε φανερή μείωση στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων MDA-MB-231 για συγκέντρωση >0.6mg/ml.

### **Λέξεις κλειδιά**

Φωτοκατάλυση στο ορατό, νανοσωματίδια, διοξείδιο του τιτανίου, τροποποίηση με άζωτο, τροποποίηση με σίδηρο, τροποποίηση με άζωτο-σίδηρο, μέθοδος sol-gel, μπλε του μεθυλενίου, αντικαρκινικές ιδιότητες

## Abstract

TiO<sub>2</sub> photocatalysis has been a highly studied scientific field over the last years, due to the large number of applications it offers. Its use mainly focuses on two fields: the environment and energy, such as self-cleaning surfaces, water purification systems, photoelectrochemical conversion, etc. With the development of nanotechnology, nanoparticles play an important role in medical applications. In order to exploit radiation of a wider range in the electromagnetic spectrum, titanium modification studies with metals and non-metals were conducted.

In this diploma thesis, chemically modified titanium nanoparticles with nitrogen, iron and nitrogen-iron combination with photocatalytic and anticancer properties in the visible light irradiation were synthesized via sol-gel method. It is known that TiO<sub>2</sub> exhibits photocatalytic properties in ultraviolet light, however it is not recommended for biological applications due to the side-effects of UV radiation on healthy cells. The modification of titanium aims to investigate its anticancer behavior in the visible light spectrum in order to be applied on breast cancer cells.

The composition of nanoparticles was followed by their characterization with instrumental analysis techniques. These include spectroscopic techniques such as XRD, micro-Raman and FT-IR to study the crystallinity of nanoparticles, their crystalline size and their purity in terms of organic compounds. In all samples, almost only the crystalline form of anatase appears, while the crystalline size is estimated at 18.3, 11.3 and 7.7nm for N-TiO<sub>2</sub>, Fe,N-TiO<sub>2</sub> and Fe-TiO<sub>2</sub> respectively. According to the FT-IR results, residues of organic compounds were observed. In addition, XPS spectroscopy provide information on the surface and chemical status of the nanoparticle compounds. Successful modification was confirmed with surface atomic concentrations for nitrogen 0.34±0.07% in N-TiO<sub>2</sub> and 0.83±0.25% in Fe,N-TiO<sub>2</sub>, for iron 0.21±0.03% in Fe-TiO<sub>2</sub> and 0.25±0.02% in Fe,N-TiO<sub>2</sub> and for titanium 20-25%. UV-Vis spectroscopy with a sphere of integration was used to determine the energy band gap, which are 1.98-2.7eV for the samples examined. The hydrodynamic diameter of the nanoparticles and the z-potential were measured



by the DLS method and have values ~260-400nm and ~20-28mV, respectively. Finally, the analysis of the morphology and surface of the nanoparticles was analyzed using SEM-FESEM, while both elemental and semi-quantitative analysis of the samples were conducted. The results for the crystalline size are consistent with XRD, while a similar titanium content was observed in all samples.

The photocatalytic behavior of nanoparticles was tested by the degradation of methylene blue pollutant in the visible light spectrum. The enhancement of photocatalytic activity was observed in all modified titanium samples. The N-TiO<sub>2</sub> sample exhibited the highest rate of degradation of the pollutant.

MDA-MB-231 cancer cell line with strong metastatic behavior and the MCF-7 cell line which has a mild multiplication rate were used to assess anti-cancer behavior of the three types of nanoparticles. After investigation, the optimal irradiation time with no negative impact on cell proliferation was 2 hours. In addition, when N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> and Fe,N-TiO<sub>2</sub> were added at concentrations of 0-1mg/ml and were irradiated with visible light, it was observed that Fe-TiO<sub>2</sub> and Fe,N-TiO<sub>2</sub> did not have any significant effect on the two cell lines. In contrast, the presence of N-TiO<sub>2</sub> caused a significant decrease in the proliferation of MDA-MB-231 cells at concentrations higher than 0.6mg/ml.

## **Keywords**

Photocatalysis in daylight, nanoparticles, titanium dioxide, nitrogen modification, iron modification, nitrogen-iron modification, sol-gel method, methylene blue, anticancer properties

## Περιεχόμενα

Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	iv
Περίληψη .....	vi
Λέξεις κλειδιά .....	vii
Abstract .....	viii
Keywords .....	ix
Περιεχόμενα.....	x
Κατάλογος Σχημάτων .....	xv
Κατάλογος Εικόνων .....	xvii
Κατάλογος Διαγραμμάτων .....	xix
Κατάλογος Πινάκων.....	xx
Ενότητα Α. Θεωρητικό μέρος.....	1
Κεφάλαιο 1.....	1
1.1. Εισαγωγή στα νανοϋλικά .....	1
1.1.1. Νανοϊατρική .....	4
1.2. Ημιαγωγοί .....	5
1.3. Διοξειδίο του τιτανίου .....	8
1.3.1. Νανοδομές τιτανίου.....	10
1.3.2. Αντικαρκινική δράση νανοσωματιδίων $TiO_2$ .....	12
1.4. Μέθοδος sol-gel .....	13
1.4.1. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με μέθοδο sol-gel .....	20
1.5. Φωτοκατάλυση – Γενική περιγραφή μηχανισμού .....	21
1.5.1. Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης $TiO_2$ .....	24
1.6. Απόδοση φωτοκαταλυτικών συστημάτων $TiO_2$ .....	26

1.6.1. Επίδραση μορφολογικών χαρακτηριστικών $TiO_2$ στην απόδοση της φωτοκατάλυσης .....	26
1.6.2. Επίδραση χημικής τροποποίησης του $TiO_2$ στην απόδοση της φωτοκατάλυσης .....	27
1.6.2.1. Τροποποίηση $TiO_2$ με Άζωτο (N-doped $TiO_2$ ).....	28
1.6.2.2. Τροποποίηση $TiO_2$ με Σίδηρο (Fe-doped $TiO_2$ ) .....	30
1.6.2.3. Συνδυασμένη τροποποίηση $TiO_2$ με Άζωτο και Σίδηρο (Fe,N-codoped $TiO_2$ ).....	32
1.6.3. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης .....	33
Κεφάλαιο 2.....	37
2.1. Κύτταρα.....	37
2.1.1. Κυτταρικός κύκλος .....	37
2.1.2. Κυτταρικός θάνατος .....	39
2.2. Οξειδωτικό στρες .....	40
2.2.1. Ελεύθερες ρίζες και δραστικές μορφές οξυγόνου .....	41
2.2.2. Αντιοξειδωτικό αμυντικό σύστημα.....	42
2.3. Καρκίνος .....	42
2.3.1. Γενικά.....	43
2.3.2. Αντιμετώπιση .....	44
2.3.3. Καρκίνος του μαστού .....	45
Ενότητα Β. Πειραματικό μέρος.....	46
Κεφάλαιο 3.....	46
3.1. Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας .....	46
3.2. Σύνθεση σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ) .....	46
3.2.1. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με άζωτο (N- $TiO_2$ )	47

3.2.2. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με σίδηρο (Fe-TiO <sub>2</sub> )	47
3.2.3. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με άζωτο και σίδηρο (Fe,N-TiO <sub>2</sub> )	48
3.3. Χαρακτηρισμός TiO <sub>2</sub>	49
3.3.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction, XRD)	49
3.3.2. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)	55
3.3.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	58
3.3.4. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	61
3.3.5. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)	66
3.3.6. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)	69
3.3.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με εκπομπή πεδίου (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) και χωρίς (Scanning Electron Microscope, SEM)	73
Κεφάλαιο 4	78
4.1. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> με αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου	78
Κεφάλαιο 5	84
5.1. Έλεγχος αντικαρκινικής δράσης τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub>	84
5.1.1. Καλλιέργεια και συντήρηση κυττάρων	84
5.1.2. Μέτρηση κυττάρων	88
5.1.3. Χορήγηση δειγμάτων στην καλλιέργεια κυττάρων	92
5.1.4. Βιωσιμότητα κυττάρων	94

5.1.4.1. Έλεγχος βιωσιμότητας κυττάρων με τη μέθοδο αποκλεισμού μέσω κυανού τρυπάνης.....	94
Ενότητα Γ. Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	96
Κεφάλαιο 6.....	96
6.1. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων νανοδομημένων ΤιΟ <sub>2</sub> .....	96
6.1.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	96
6.1.2. Φασματοσκοπία Raman.....	98
6.1.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	99
6.1.4. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (XPS).....	100
6.1.5. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	102
6.1.6. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	104
6.1.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, FESEM).....	106
Κεφάλαιο 7.....	111
7.1. Αποτελέσματα ελέγχου φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.....	111
Κεφάλαιο 8.....	112
8.1. Αποτελέσματα ελέγχου αντικαρκινικής δράσης.....	112
8.1.1. Καμπύλες ανάπτυξης κυττάρων πριν και μετά την προσθήκη δειγμάτων N-TiO <sub>2</sub> , Fe-TiO <sub>2</sub> και Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	112
Ενότητα Δ. Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	116
Κεφάλαιο 9.....	116
9.1. Συμπεράσματα.....	116
9.2. Προτάσεις – τροποποιήσεις.....	116
9.3. Επίλογος.....	117
Βιβλιογραφία.....	118



## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.</b> Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, $p$ -τύπου και $n$ -τύπου) [6].....	6
<b>Σχήμα 2.</b> Ενεργειακή κατανομή δεσμικών-αντιδεσμικών καταστάσεων ως συνάρτηση του μεγέθους (Size quantization effect) [6] .....	8
<b>Σχήμα 3.</b> Σχηματική απεικόνιση της δομικής διαστασιοποίησης των υλικών με τις προσδοκώμενες ιδιότητες [8].....	11
<b>Σχήμα 4.</b> Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής λύματος-πηκτής.....	14
<b>Σχήμα 5.</b> Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) πηκτή με βασικό καταλύτη, (γ) πηκτή με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου και (δ) πηκτή όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς .....	19
<b>Σχήμα 6.</b> Συντακτικός και μοριακός τύπος TBOT (αριστερά) και TIP (δεξιά) .....	20
<b>Σχήμα 7.</b> Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης (πάνω) και συμπύκνωσης (κάτω). [6] .....	21
<b>Σχήμα 8.</b> Φωτοδιέγερση καταλύτη [19].....	23
<b>Σχήμα 9.</b> Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη $\text{TiO}_2$ ....	24
<b>Σχήμα 10.</b> (α) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για μη τροποποιημένο και τροποποιημένο με άζωτο $\text{TiO}_2$ (b) πιθανός μηχανισμός αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων από N-doped $\text{TiO}_2$ υπό την ακτινοβολία στο ορατό .....	29
<b>Σχήμα 11.</b> Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του μη τροποποιημένου και τροποποιημένου με άζωτο $\text{TiO}_2$ .....	30
<b>Σχήμα 12.</b> Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe-doped [27].....	32
<b>Σχήμα 13.</b> Το μοντέλο κυψελίδας του Fe,N-codoped $\text{TiO}_2$ (ανατάσης) [33] .....	32

<b>Σχήμα 14.</b> Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ : $h\nu_1$ , $\text{Fe-TiO}_2$ : $h\nu_2$ , $\text{N-TiO}_2$ : $h\nu_3$ , $\text{Fe,N-TiO}_2$ : $h\nu_4$ ) [32]	33
<b>Σχήμα 15.</b> Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδατικό αιώρημα $\text{TiO}_2$ .....	36
<b>Σχήμα 16.</b> Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας απόπτωσης και νέκρωσης	40
<b>Σχήμα 17.</b> Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής $\text{N-TiO}_2$ .....	46
<b>Σχήμα 18.</b> Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής $\text{Fe-TiO}_2$ .....	46
<b>Σχήμα 19.</b> Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής $\text{Fe,N-TiO}_2$ .....	46
<b>Σχήμα 20.</b> Απλός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X (αριστερά) και παραγωγή ακτίνων X (δεξιά) [41].....	51
<b>Σχήμα 21.</b> Περίθλαση από κρύσταλλο [42] .....	51
<b>Σχήμα 22.</b> Ακτινογράμματα φάσεων ανατάση και ρουτιλίου $\text{TiO}_2$ .....	54
<b>Σχήμα 23.</b> Σκέδαση Raman [44].....	55
<b>Σχήμα 24.</b> Διάταξη Raman .....	57
<b>Σχήμα 25.</b> Παράδειγμα διαγράμματος Raman .....	58
<b>Σχήμα 26.</b> Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής και δόνησης [47].....	59
<b>Σχήμα 27.</b> Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο [47].....	61
<b>Σχήμα 28.</b> Χαρακτηριστικά στοιχεία μιας κορυφής XPS (C1s) [48].....	64
<b>Σχήμα 29.</b> Σχηματική απεικόνιση θαλάμου ταχείας εισαγωγής (αριστερά) και θαλάμου ανάλυσης (δεξιά) [48].....	65
<b>Σχήμα 30.</b> Σχηματική απεικόνιση του οργάνου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός [49].....	68
<b>Σχήμα 31.</b> Παραδείγματα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία [51] .....	70



<b>Σχήμα 32.</b> Διάγραμμα ροής λειτουργίας φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού [51] .....	71
<b>Σχήμα 33.</b> Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [42] .....	75
<b>Σχήμα 34.</b> Σχηματική απεικόνιση οργάνου FESEM [57] .....	77
<b>Σχήμα 35.</b> Δομή δύο σύγχρονων μικροσκοπίων (α) διέλευσης φωτός και (β) ανάκλασης φωτός .....	89
<b>Σχήμα 36.</b> Αιμοκυτταρόμετρο. (Α) Πλάγια όψη και κάτοψη τυπικού αιμοκυτταρομέτρου, που φέρει δύο πλέγματα μέτρησης, (Β) Μεγεθυμένη άποψη του πλέγματος μέτρησης και (Γ) Μεγεθυμένο μικρό τετράγωνο. Από τα κύτταρα που εφάπτονται στην περίμετρο, μετράμε μόνο εκείνα που υπάρχουν στην επάνω και αριστερή πλευρά του τετραγώνου [67] .....	92

## Κατάλογος Εικόνων

<b>Εικόνα 1.</b> Ο θεωρητικός φυσικός Richard Feynman, πατέρας της νανοτεχνολογίας [1] .....	1
<b>Εικόνα 2.</b> Το "ποτήρι του Λυκούργου" χρονολογημένο από τον 4ο π.Χ. αιώνα [3] .....	3
<b>Εικόνα 3.</b> <i>Νανοσωματίδια που περιέχουν φαρμακευτικούς παράγοντες συνδέονται στα κύτταρα προς θεραπεία μέσω των αντίστοιχων υποδοχέων (στοχευμένη θεραπεία) [4].....</i>	4
<b>Εικόνα 4.</b> Κρυσταλλικές δομές ρουτιλίου, ανατάση και μπρουκίτη [9].....	10
<b>Εικόνα 5.</b> Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης $TiO_2$ [8].....	22
<b>Εικόνα 6.</b> Σχηματική απεικόνιση δομής κυττάρου (αριστερά) και κυτταρικού κύκλου (δεξιά) .....	39
<b>Εικόνα 7.</b> Νεόπλασμα [9] .....	43
<b>Εικόνα 8.</b> Φιαλίδιο με σκόνη νανοσωματιδίων τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου .....	48
<b>Εικόνα 9.</b> Όργανο φασματοσκοπίας περιθλάσης ακτίνων Χ και σχηματική απεικόνιση .....	52
<b>Εικόνα 10.</b> Όργανο Φασματοσκοπίας micro-Raman .....	58

<b>Εικόνα 11.</b> Συσκευή FT-IR .....	61
<b>Εικόνα 12.</b> Όργανο μέτρησης XPS [48] .....	66
<b>Εικόνα 13.</b> Συσκευή Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) .....	69
<b>Εικόνα 14.</b> Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.....	72
<b>Εικόνα 15.</b> Παράδειγμα εικόνας SEM για το χαλκό [56].....	76
<b>Εικόνα 16.</b> Απεικόνιση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης εκπομπής πεδίου .....	78
<b>Εικόνα 17.</b> Το μόριο του μπλε του μεθυλενίου [58].....	79
<b>Εικόνα 18.</b> Όργανο μέτρησης απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό (αριστερά). Κυψελίδες τοποθέτησης δειγμάτων στο όργανο (δεξιά). .....	82
<b>Εικόνα 19.</b> Ρύπος κυανό του μεθυλενίου .....	83
<b>Εικόνα 20.</b> Όργανο φωτοαντίδρασης (αριστερά). Μαγνητικός αναδευτήρας 5 θέσεων στο εσωτερικό του οργάνου και λαμπτήρες ορατού φωτός (δεξιά).83	
<b>Εικόνα 21.</b> Άποψη των κυττάρων MDA-MB-231 από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	84
<b>Εικόνα 22.</b> Άποψη των κυττάρων MCF-7 από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο .85	
<b>Εικόνα 23.</b> Falcon tubes (15ml) με το περιεχόμενο της φλάσκας μετά τη θρυψινοποίηση .....	87
<b>Εικόνα 24.</b> Φιάλη με κυανό τρυπάνης.....	94
<b>Εικόνα 25.</b> Εικόνες FESEM για α) N-TiO <sub>2</sub> , β) Fe-TiO <sub>2</sub> , γ) Fe,N-TiO <sub>2</sub> σε μεγέθυνση x50000, δ) N-TiO <sub>2</sub> σε μεγέθυνση x250000 και ε) Fe-TiO <sub>2</sub> , στ) Fe,N-TiO <sub>2</sub> σε μεγέθυνση x300000 .....	107
<b>Εικόνα 26.</b> Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το N-TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Εικόνα 27.</b> Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το Fe-TiO <sub>2</sub> .....	109
<b>Εικόνα 28.</b> Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	110

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα 1.</b> Ακτινοδιαγράμματα XRD για σκόνη νανοσωματιδίων τροποποιημένου TiO <sub>2</sub> με άζωτο, άζωτο-σίδηρο και σίδηρο .....	97
<b>Διάγραμμα 2.</b> Φάσματα Raman των τροποποιημένων νανοσωματιδίων N-TiO <sub>2</sub> , Fe-TiO <sub>2</sub> , Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	98
<b>Διάγραμμα 3.</b> Φάσμα FT-IR για τα δείγματα νανοσωματιδίων τροποποιημένου TiO <sub>2</sub> στους 25°C .....	99
<b>Διάγραμμα 4.</b> α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β) ανάλυση της κορυφής N1s του φάσματος XPS για το N-TiO <sub>2</sub> .....	100
<b>Διάγραμμα 5.</b> α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β) ανάλυση της κορυφής Fe2p <sub>3/2</sub> του φάσματος XPS για το Fe-TiO <sub>2</sub> .....	100
<b>Διάγραμμα 6.</b> α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β), γ) ανάλυση κορυφών Fe2p <sub>3/2</sub> και N1s του φάσματος XPS για το Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	101
<b>Διάγραμμα 7.</b> Ανάλυση μεγέθους νανοσωματιδίων N-TiO <sub>2</sub> .....	102
<b>Διάγραμμα 8.</b> Κατανομή ζ-δυναμικού για το N-TiO <sub>2</sub> .....	102
<b>Διάγραμμα 9.</b> Ανάλυση μεγέθους νανοσωματιδίων Fe-TiO <sub>2</sub> .....	103
<b>Διάγραμμα 10.</b> Κατανομή ζ-δυναμικού για το Fe-TiO <sub>2</sub> .....	103
<b>Διάγραμμα 11.</b> Ανάλυση μεγέθους νανοσωματιδίων Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	103
<b>Διάγραμμα 12.</b> Κατανομή ζ-δυναμικού για το Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	104
<b>Διάγραμμα 13.</b> Ανάκλαση F(R) συναρτήσει μήκους κύματος για N-TiO <sub>2</sub> , Fe-TiO <sub>2</sub> και Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	105
<b>Διάγραμμα 14.</b> Ενεργειακό χάσμα τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> με άζωτο, σίδηρο και άζωτο-σίδηρο.....	105
<b>Διάγραμμα 15.</b> α) Καμπύλες αποικοδόμησης MB για τροποποιημένα νανοσωματίδια TiO <sub>2</sub> συναρτήσει χρόνου, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνονται η φωτόλυση του MB και η αποικοδόμηση του στο σκοτάδι. β) Κινητική φωτοκατάλυσης για τα ίδια δείγματα (μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης). .....	111

<b>Διάγραμμα 16.</b> Ακτινοβολήση των κυττάρων MDA-MB-231, χωρίς προσθήκη νανοδομημάτων με σκοπό τη διερεύνηση της πιθανής επίδρασης στον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. ....	113
<b>Διάγραμμα 17.</b> Μελέτη επίδρασης του Fe-TiO <sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές .....	114
<b>Διάγραμμα 18.</b> Μελέτη επίδρασης Fe,N-TiO <sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές .....	114
<b>Διάγραμμα 19.</b> Μελέτη επίδρασης N-TiO <sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές ...	115

## Κατάλογος Πινάκων

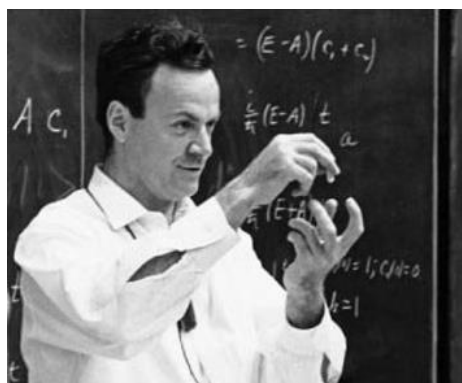
<b>Πίνακας 1.</b> Πρότυπες γωνίες περίθλασης TiO <sub>2</sub> για τις φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου .....	54
<b>Πίνακας 2.</b> Αρχική συγκέντρωση και όγκος δείγματος (C <sub>1</sub> , V <sub>1</sub> ) πριν την προσθήκη στα φρεάτια με τα κύτταρα με το θρεπτικό υλικό και τελική συγκέντρωση δείγματος (C <sub>2</sub> ) μετά την προσθήκη στα φρεάτια και τελικός όγκος δείγματος και θρεπτικού υλικού (V <sub>2</sub> ) .....	93
<b>Πίνακας 3.</b> Ατομικές συγκεντρώσεις κορυφών Ti2p, N1s, Fe2p <sub>3/2</sub> του φάσματος XPS για N-TiO <sub>2</sub> , Fe-TiO <sub>2</sub> , Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	102
<b>Πίνακας 4.</b> Ενεργειακό χάσμα N-TiO <sub>2</sub> , Fe-TiO <sub>2</sub> , Fe,N-TiO <sub>2</sub> και ποσοστό μείωσης σε σχέση με καθαρό TiO <sub>2</sub> (από Σχήμα 14) .....	105
<b>Πίνακας 5.</b> Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση N-TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Πίνακας 6.</b> Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση Fe-TiO <sub>2</sub> .....	109
<b>Πίνακας 7.</b> Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση Fe,N-TiO <sub>2</sub> .....	110
<b>Πίνακας 8.</b> Παράγοντας γραμμικής παλινδρόμησης R <sup>2</sup> και σταθερά ρυθμού φωτοεπαγόμενης αποικοδόμησης k <sub>app</sub> του MB για όλα τα δείγματα τροποποιημένου TiO <sub>2</sub> .....	112

## Ενότητα Α. Θεωρητικό μέρος

### Κεφάλαιο 1

#### 1.1. Εισαγωγή στα νανοϋλικά

Ιστορικά, η σκέψη της διάσπασης της ύλης έως το βασικό συστατικό της (αυτό που σήμερα καλείται «άτομο») καταγράφεται ήδη από την εποχή του Δημόκριτου (440π.Χ.). Οι ιδέες και οι έννοιες όσον αφορά την Νανοεπιστήμη και τη Νανοτεχνολογία ξεκίνησαν με μία διάλεξη με τίτλο “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Υπάρχει άφθονος χώρος στο κατώτατο σημείο), από τον θεωρητικό φυσικό Richard Feynman (**Εικόνα 1**), στη συνάντηση της Αμερικανικής Εταιρείας Φυσικής, στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Καλιφόρνια, στις 29 Δεκεμβρίου 1959, πολύ πριν χρησιμοποιηθεί ο όρος νανοτεχνολογία. Στην διάλεξή του περιέγραψε μία διαδικασία, κατά την οποία οι επιστήμονες θα έχουν τη δυνατότητα να χειρίζονται και να ελέγχουν μεμονωμένα άτομα και μόρια. Περισσότερο από μία δεκαετία αργότερα, το 1974, ο καθηγητής Norio Taniguchi επινόησε τον όρο Νανοτεχνολογία, σε μια επιστημονική εργασία του με αντικείμενο την ακρίβεια κατασκευής στα όρια του νανομέτρου, με δεδομένο ότι ένα νανόμετρο ισούται με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ). Δεν ήταν μέχρι και το 1981, με την ανάπτυξη της Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) με την οποία μπορούσαν να διακρίνουν μεμονωμένα άτομα, όταν η ξεκίνησε μοντέρνα νανοτεχνολογία. [1] [2]



*Εικόνα 1. Ο θεωρητικός φυσικός Richard Feynman, πατέρας της νανοτεχνολογίας [1]*

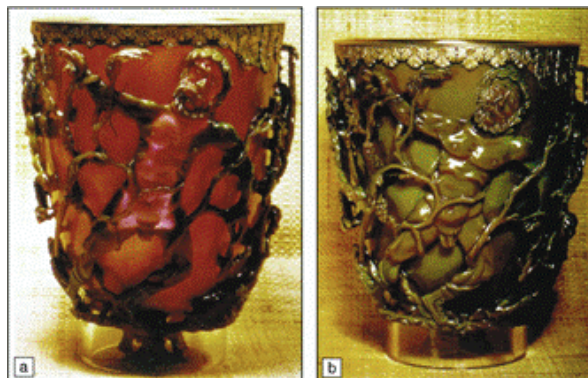
Ως Νανοτεχνολογία ορίζεται η επιστήμη, η μηχανική και η τεχνολογία στην νανοκλίμακα, δηλαδή στην κλίμακα διαστάσεων από 1 έως 100nm. Με άλλα

λόγια, οι λεγόμενες Νανοεπιστήμες και η Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη και η χρήση εφαρμογών, εξαιρετικά μικρών διαστάσεων, σε πολλά επιστημονικά πεδία, όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και οι μηχανικές επιστήμες. Τα απαραίτητα εργαλεία για την προσέγγιση της νανοκλίμακας αναπτύχθηκαν τα τελευταία μόλις 30-40 χρόνια.

Αν και έχουν δοθεί πολλοί ορισμοί για το τι ακριβώς είναι η νανοτεχνολογία, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι αναφέρεται ή περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Ανάπτυξη Έρευνας και Τεχνολογίας στο ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο σε κλίμακα μεγέθους από 1 έως 100 nm.
- Ανάπτυξη και χρήση κατασκευών, συσκευών και συστημάτων, που έχουν μοναδικές ιδιότητες και λειτουργίες, εξ' αιτίας του πολύ μικρού τους μεγέθους.
- Ικανότητα διαχείρισης και ελέγχου της ύλης στην ατομική κλίμακα.
- Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω με βάσει τις αρχές της Φυσικής, τους νόμους της Χημείας και Βιολογίας για την παραγωγή διατάξεων και συστημάτων στη νανοκλίμακα.

Σε αυτές τις διαστάσεις ασυνήθιστα φυσικά, χημικά και βιολογικά φαινόμενα αναδύονται. Οι ιδιότητες αυτές διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες των ίδιων υλικών σε συμβατική κλίμακα. Η χρήση νανοσωματιδίων είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Αν και δεν γνώριζαν τότε τα φυσικά φαινόμενα για να το ερμηνεύσουν, χρησιμοποιούσαν, ωστόσο, νανοσωματίδια χρυσού ένθετα σε γυαλί για να αλλάξουν τις οπτικές ιδιότητες υλικών, όπως για παράδειγμα σε ένα ποτήρι του 4ου π.Χ. αιώνα (**Εικόνα 2**) που βρέθηκε και, ανάλογα με τη γωνία που πέφτει το φως πάνω του, αλλάζει το χρώμα του. [3] [2]



*Εικόνα 2. Το "ποτήρι του Λυκούργου" χρονολογημένο από τον 4ο π.Χ. αιώνα [3]*

Τα νανοϋλικά (ή νανοδομημένα υλικά ή νανοδομές) αποτελούν τη θεμελιώδη μονάδα πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή νανοδιατάξεων και νανοδομημάτων, τα οποία με τη σειρά τους συνιστούν την νανοτεχνολογία. Οι συμβατικές καταστάσεις της ύλης είναι τρεις: η στερεή, η υγρή και η αέρια, ενώ υπάρχει και η επιφανειακή κατάσταση. Οι ιδιότητες των υλικών είναι σημαντικά διαφορετικές στην επιφάνειά τους. Όταν τα υλικά είναι στην κλίμακα των nm (νανοϋλικά) βρίσκονται στην επιφανειακή κατάσταση και παρατηρείται αλλαγή των ιδιοτήτων τους.

Η χρήση των νανοϋλικών αυξάνεται δραματικά τα τελευταία χρόνια. Η Νανοτεχνολογία και οι Νανοεπιστήμες μπορούν να βρουν εφαρμογές στους εξής κλάδους:

- **Ηλεκτρονική – Τηλεπικοινωνίες** (όλα τα μέσα αποθήκευσης με χρήση νανοϋμενίων, επίπεδες οθόνες, ασύρματη τηλεπικοινωνία κ.ά.)
- **Υλικά και Χημικές ενώσεις** (υπέρσκληρες και ανθεκτικές κεφαλές τρυπανιών και εργαλεία κοπής, έξυπνα μαγνητικά υγρά για λίπανση συστημάτων κενού κ.ά.)
- **Φαρμακευτική και Επιστήμες Υγείας** (νέα νανοδομημένα φάρμακα, συστήματα μεταφοράς ουσιών και γονιδίων που θα κατευθύνονται σε συγκεκριμένα σημεία του ανθρώπινου σώματος, βιοσυμβατά μοσχεύματα για ανθρώπινα όργανα κ.ά.)
- **Αυτοκινητοβιομηχανία και Αεροναυπηγική** (ελαφρύτερα υλικά και λάστιχα ενισχυμένα με νανοδομές, εξωτερικές βαφές που δε θα χρειάζονται πλύσιμο, φθηνά και μη εύφλεκτα πλαστικά κ.ά.)
- **Βιομηχανία Παραγωγής** (νέες διατάξεις παραγωγής και μέτρησης, νέες διεργασίες και εργαλεία για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο, νανοσκόνες (nanopowders) που θα ενσωματώνονται σε υλικά όγκου (bulk materials) και θα αποτελούνται από αισθητήρες για την ανίχνευση αστοχιών)
- **Ενέργεια** (νέοι τύποι μπαταριών, τεχνητή φωτοσύνθεση για "καθαρή" ενέργεια, κβαντικές ηλιακές κυψελίδες, ασφαλής αποθήκευση

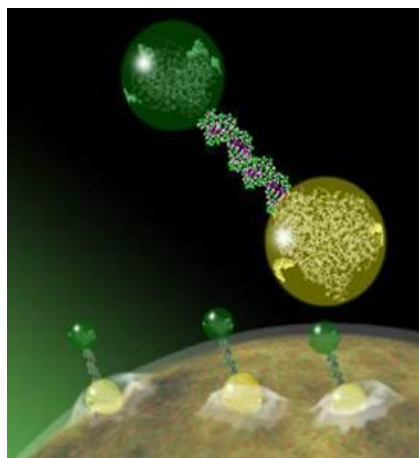
υδρογόνου για χρήση ως καθαρό καύσιμο, εξοικονόμηση ενέργειας μέσω της χρήσης ελαφρύτερων υλικών)

- **Περιβάλλον** (επιλεκτικές μεμβράνες για φιλτράρισμα του νερού, χαρακτηρισμός των επιδράσεων των νανοδομών στο περιβάλλον, μειωμένες πηγές μόλυνσης, αυξημένες ευκαιρίες για ανακύκλωση)
- **Εξερεύνηση του Διαστήματος** (ελαφρά διαστημικά οχήματα, οικονομική διαχείριση ενέργειας, μικρά και ικανά ρομποτικά συστήματα).

Σύμφωνα με αισιόδοξες προβλέψεις η Νανοτεχνολογία θα έχει τη δυνατότητα να παρέχει «καθαρά» υλικά, θα θεραπεύει ασθένειες, θα ανατρέψει την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, θα επεκτείνει τη διάρκεια ζωής, θα λύσει το ενεργειακό πρόβλημα. Παρά την δυνατότητα ανάπτυξης προϊόντων οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον, δε γνωρίζουμε αρκετά για τις επιπτώσεις της Νανοτεχνολογίας στην υγεία, το περιβάλλον, την οικονομία, την κοινωνία. [2]

### 1.1.1. Νανοϊατρική

Η Νανοϊατρική αφορά τη χρήση νανοδομημένων υλικών ή υλικών στη νανοκλίμακα, τα οποία είναι σχεδιασμένα ώστε να έχουν εφαρμογή στον τομέα της Ιατρικής και της Βιολογίας. Η Νανοϊατρική εκμεταλλεύεται κάποια φαινόμενα που συμβαίνουν στη νανοκλίμακα. Αυτά είναι οι αλλαγές που παρατηρούνται στις φυσικοχημικές ιδιότητες και κατ' επέκταση, στις φυσιολογικές αλληλεπιδράσεις.



*Εικόνα 3. Νανοσωματίδια που περιέχουν φαρμακευτικούς παράγοντες συνδέονται στα κύτταρα προς θεραπεία μέσω των αντίστοιχων υποδοχέων (στοχευμένη θεραπεία) [4]*



Ένας πρώτος διαχωρισμός του πεδίου της νανοϊατρικής οδηγεί στη διάκριση τριών πεδίων: α) τη διαγνωστική (diagnostics), η οποία αφορά σε ιατρικά προϊόντα, όπως αισθητήρες και συσκευές για in-vitro δοκιμές, in-vitro και in-vivo απεικόνιση (Διαγνωστικά / Απεικονιστικά συστήματα), φορείς για απεικόνιση και άλλα, β) τη θεραπευτική (therapeutics), η οποία σχετίζεται με την ανάπτυξη φαρμάκων, συστημάτων μεταφοράς φαρμάκων, εμβολίων, βιολογικών προϊόντων που προορίζονται για την άμεση αντιμετώπιση ενός ιατρικού προβλήματος. Οι κύριες εφαρμογές αφορούν στη θεραπεία του καρκίνου, της ηπατίτιδας, του σακχαρώδους διαβήτη, του AIDS, των καρδιαγγειακών παθήσεων, των νευροεκφυλιστικών παθήσεων, την ανάπτυξη αναισθητικών και εμφυτευμάτων οδοντιατρικών εφαρμογών, με τη χρήση μεθόδων αναγεννητικής ιατρικής και ιστομηχανικής και άλλα και γ) τη «θεραγνωστική» (theragnostics ή thranostics), η οποία σχετίζεται με συστήματα που στοχεύουν στη διάγνωση με ταυτόχρονη θεραπευτική σκοπιά, όπως είναι συστήματα μοριακής απεικόνισης για ανίχνευση και καταστροφή καρκινικών κυττάρων και άλλα. [4] [5]

## 1.2. Ημιαγωγοί

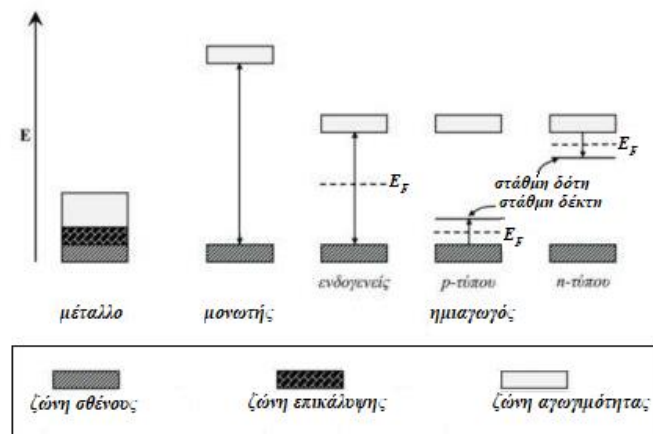
Οι ημιαγωγοί αποτελούν μία κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία των στερεών, τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενεργειακών ζωνών. Κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία σημαντικό ρόλο έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους ( $E_{VB}$ , valence band) ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας ( $E_{CB}$ , conduction band) και ανάμεσα σε αυτές πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων.

Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των

άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ονομάζεται ενέργεια ζώνης χάσματος ή ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ , bandgap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη μία ζώνη στην άλλη. Αντιθέτως, για τα μέταλλα δεν υπάρχει η ζώνη χάσματος επειδή οι δύο ζώνες αλληλοεπικαλύπτονται.

Στα μέταλλα, η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν λέγεται στάθμη Fermi και η ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση ονομάζεται ενέργεια Fermi ( $E_f$ ). Στους μονωτές η στάθμη Fermi είναι η ανώτερη στάθμη που θα μπορούσε να καταληφθεί. Μόνο ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi μπορούν να είναι ενεργά και να επιταχυνθούν λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου.



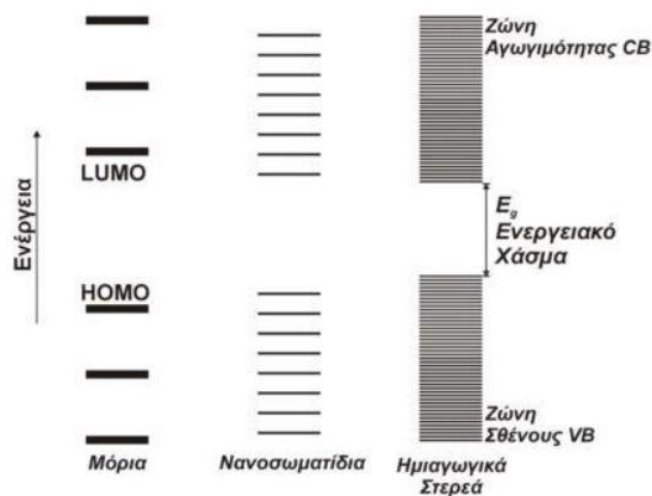
**Σχήμα 1.** Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου) [6]

Στα μέταλλα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4eV), σε χαμηλές θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί εφόσον υπάρξει μία θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Παράλληλα με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μία κενή θέση στη ζώνη σθένους που καλείται οπή (hole) και είναι θετικά φορτισμένη. Όπως ισχύει για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας έτσι και οι οπές της ζώνης σθένους είναι

φορείς αγωγιμότητας, αφού η εξουδετέρωσή τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση.

Στην περίπτωση που οι ημιαγωγοί δεν έχουν προσμίξεις (doping) η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με την συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p). Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ενδογενείς. Υπάρχουν και οι εξωγενείς ημιαγωγοί στους οποίους οι στάθμες ενέργειας, που δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο (π.χ. μερικά ανοιγμένο μεταλλοξείδιο) ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping), προσφέρουν και τους περισσότερους φορείς φορτίου. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα.

Στους n-ημιαγωγούς η περίσσεια αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες δοτών, που προκαλούνται από ατέλειες ή προσμίξεις, και βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Έτσι η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Στους p-ημιαγωγούς, η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας). Έτσι η αγωγιμότητα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου.



**Σχήμα 2.** Ενεργειακή κατανομή δεσμικών-αντιδεσμικών καταστάσεων ως συνάρτηση του μεγέθους (Size quantization effect) [6]

Στα ημιαγωγικά νανοσωματίδια, οι διαστάσεις τους καθορίζουν τόσο τη διαθέσιμη επιφάνεια, όσο και τον τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται οι νανοκρυσταλλικές δομές. Επιπλέον, τα αρχικά δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά των μορίων που συνθέτουν τα νανοϋλικά, αναμειγνύονται σε όλο και μεγαλύτερη έκταση, ώστε τελικά να έχουμε την πύκνωση του ενεργειακού διαγράμματος με πλήθος ενεργειακές στάθμες (Σχήμα 2). Αυτό έχει επίδραση στις οπτικές, ηλεκτρονικές και καταλυτικές ιδιότητες των νανοδομημένων ημιαγωγών. Η διαφοροποίηση ενός νανοσωματιδίου και ενός ημιαγωγού λόγω μεγέθους εντοπίζεται στη φύση του ημιαγωγού. Για το  $TiO_2$ , η ανάπτυξη ζώνης αγωγιμότητας – σθένους θεωρείται δεδομένη για νανοσωματίδια μεγαλύτερα των 3-5nm. Νανοσωματίδια με μικρότερα μεγέθη ονομάζονται κβαντικές τελείες (quantum dots). [22]

### 1.3. Διοξειδίο του τιτανίου

Το διοξειδίο του τιτανίου - γνωστό και ως οξειδίο του τιτανίου (IV) ή τιτανία – είναι φυσικά απαντώμενη ένωση που δημιουργείται, όταν το τιτάνιο αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Ως οξειδίο, το τιτάνιο βρίσκεται στα ορυκτά του φλοιού της Γης. Ο χημικός τύπος του είναι  $TiO_2$ .

Η κύρια φυσική πηγή διοξειδίου του τιτανίου είναι η εξόρυξη λαμινίτη, το οποίο περιέχει 45-60%  $TiO_2$ . Από αυτό, ή από το εμπλουτισμένο παράγωγο του (γνωστό ως σκωρία τιτανίου), το καθαρό  $TiO_2$  μπορεί να παραχθεί με δύο μεθόδους που βασίζονται στο χλώριο (30% παραγωγής) και στο θείο (70% παραγωγής), αντίστοιχα. Η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου του τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους. [7]

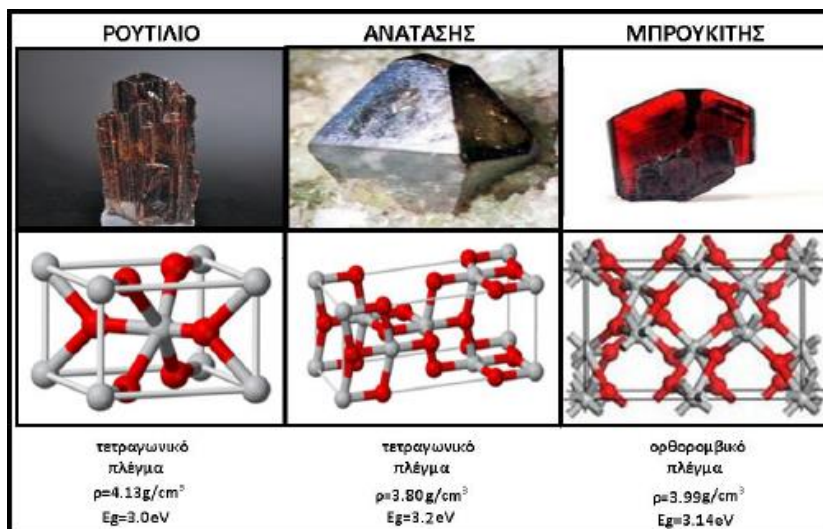
Το  $TiO_2$  βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης λευκού χρώματος, η οποία είναι χημικώς αδρανής, μη τοξική και φιλική προς το περιβάλλον. Παρασκευάζεται εύκολα σε μεγάλες ποσότητες και η προμήθειά της παρουσιάζει χαμηλό κόστος. Έχει εξαιρετικά υψηλό σημείο τήξης  $1843^{\circ}C$  και σημείο βρασμού  $2972^{\circ}C$ , συναντάται ως στερεό και, ακόμη και υπό μορφή σωματιδίων, είναι αδιάλυτο στο νερό. Έχει υψηλό δείκτη διάθλασης, που το καθιστά μια πολύ φωτεινή ουσία και ένα ιδανικό υλικό για αισθητική χρήση. Μια άλλη σημαντική ιδιότητά του είναι ότι μπορεί να επιδείξει φωτοκαταλυτική

δραστικότητα υπό υπεριώδες φως. Η σταθερότητά του στη θερμότητα, το φως και τις καιρικές συνθήκες, εμποδίζουν την υποβάθμιση των υλικών που επικαλύπτει. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το διοξείδιο του τιτανίου έναν από τους πιο σημαντικούς, από πρακτική άποψη, ημιαγωγούς. [6] [7] [8]

Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV. Έτσι για τη διέγερσή του απαιτείται ακτινοβολήση στο υπεριώδες. Η  $E_f$  (ενέργεια Fermi) του  $TiO_2$  βρίσκεται 1.6 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Η παρουσία επιφανειακών ατελειών δομής (κενές θέσεις οξυγόνου) συντελεί στην δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα (in-gap), περίπου στα 1-1.4eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι καταστάσεις εξηγούν τις «ουρές», οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα UV-Vis (οι καλούμενες «ουρές» *Urbach*), ενώ συγχρόνως επηρεάζουν και την συμπεριφορά του αγωγού σε διάφορες εφαρμογές.

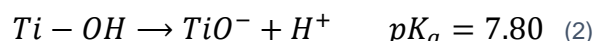
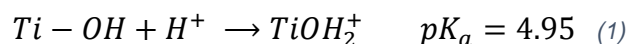
Το  $TiO_2$  ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις χημικές ουσίες, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια κ.λπ., καθώς και να προστεθεί σε χρώματα, τσιμέντα, πλακάκια και διάφορες άλλες επιφάνειες, προκειμένου να αποσυντεθούν οι περιβαλλοντικοί ρύποι. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, συγκεντρώνει σημαντικά οφέλη τόσο στην οικονομία όσο και στη συνολική ποιότητα ζωής. [6] [7]

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Το  $TiO_2$  κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού που παρουσιάζουν διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο: ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης. Στις δύο πρώτες μορφές, που είναι και οι συνηθέστερες, οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ στο μπρουκίτη ορθορομβικοί. Επίσης, συναντάται και ως άμορφο υλικό. Ο ανατάσης έχει αποδειχθεί ότι είναι βιολογικά πιο ενεργός, σε σχέση με τις υπόλοιπες δομές.



Εικόνα 4. Κρυσταλλικές δομές ρουτιλίου, ανατάση και μπρουκίτη [9]

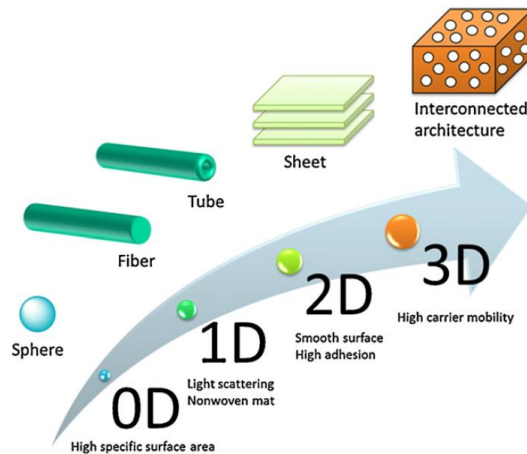
Το διοξείδιο του τιτανίου έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά Bronstead – Lowry (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων  $H^+$ ). Για αυτό το λόγο ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Καθώς το προσροφούμενο νερό διασπάται, το υδροξύλιο σχηματίζει βασικές ομάδες  $Ti-OH$  και το πρωτόνιο όξινες  $Ti-OH^+-Ti$ . Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως Lewis όξινες θέσεις όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. μέταλλα μετάπτωσης. Ο βασικός κατά Lewis χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα.



Το ισοηλεκτρικό σημείο του  $TiO_2$  βρίσκεται σε  $pH = \frac{1}{2} (4.95 + 7.80) = 6.4$ . Επομένως η επιφάνεια του  $TiO_2$  σε  $pH < 6.4$  είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων. [6]

### 1.3.1. Νανοδομές τιτανίου

Η παρασκευή νανοδομών και μικροδομών με διάφορες μορφολογίες και ιδιότητες έχει μεγάλο ενδιαφέρον γι' αυτό και έχουν παρασκευαστεί νανοδομές  $TiO_2$  όπως σφαίρες, ράβδοι, ίνες, σωλήνες, φύλλα και διασυνδεδεμένη αρχιτεκτονική. Νανοδομημένα υλικά τιτανίας χρησιμοποιούνται ευρέως όχι μόνο στη φωτοκατάλυση αλλά και σε ευαισθητοποιημένες με χρωστικές ηλιακές κυψελίδες (DSSCs), μπαταρίες ιόντων λιθίου και ηλεκτροχρωμικές οθόνες.



*Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση της δομικής διαστασιοποίησης των υλικών με τις προσδοκώμενες ιδιότητες [8]*

Κάθε δομή τιτανίας παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες. Σε επίπεδο **μηδενικών διαστάσεων** χαρακτηρίζονται ως σφαίρες τιτανίας, οι οποίες είναι σε μορφή νανοδομής ή μικροδομής και αποτελούν την πιο μελετημένη και χρησιμοποιημένη μορφή τιτανίας. Η δομή αυτή εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο και μέγεθος πόρων. Αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά βελτιώνουν τη χρήση του φωτός, επιτρέποντας την εισχώρηση του φωτός στο εσωτερικό.

Σε επίπεδο **μίας διάστασης**, η τιτανία έχει τη μορφή ινών και σωλήνων με μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης οπής-ηλεκτρονίου και υψηλό ρυθμό μεσεπιφανειακής μεταφοράς φορέων φορτίου, τα οποία είναι επιθυμητά στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Σε επίπεδο **δύο διαστάσεων** είναι τα νανοφύλλα. Πρόκειται για υλικό σε σχήμα νιφάδας, με εξαιρετικά μικρό πάχος 1-10nm και πλευρικό μέγεθος που ποικίλλει από υπομικρόμετρα έως μερικές δεκάδες μικρόμετρα. Τα νανοφύλλα επιδεικνύουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών μορίων.

Σε επίπεδο **τριών διαστάσεων**, είναι η διασυνδεδεμένη αρχιτεκτονική. Η δομή αυτή είναι σημαντική για πρακτικές εφαρμογές, επειδή οι τρισδιάστατες ιεραρχικές δομές με πόρους έχουν ενδεχομένως μεγάλους λόγους επιφάνειας προς όγκο, που παρέχουν πλεονέκτημα στο σχηματισμό αποτελεσματικών διαδρομών διάχυσης για παρασιτικά είδη, όπως οι οργανικοί ρύποι, μέσα στο

πλαίσιο και να υποστηρίξουν αποτελεσματικό καθαρισμό, διαχωρισμό και αποθήκευση. [8]

### 1.3.2. Αντικαρκινική δράση νανοσωματιδίων $TiO_2$

Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, τα νανοσωματίδια παίζουν σημαντικό ρόλο σε ιατρικές εφαρμογές. Διάφοροι τύποι νανοσωματιδίων έχουν εφαρμοστεί, οι οποίοι επιτρέπουν την αντιμετώπιση περιορισμών που υπάρχουν στις παραδοσιακές μεθόδους θεραπείας θανάτωσης κυττάρων. Συχνά, αυτά τα υλικά επιδεικνύουν βελτιωμένη βιοσυμβατότητα με τα ζωντανά κύτταρα. Μεταξύ των διάφορων τύπων νανοϋλικών με βιολογικές εφαρμογές, με βάση τη χημική φύση ή τη χημική σύνθεση, τα νανοϋλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα ανόργανα, όπως το  $TiO_2$ , και τα πολυμερικά, όπως το πολυστυρένιο. Εκτιμάται ότι το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων για εφαρμογή σε τέτοιες θεραπείες, που εξασφαλίζουν αγγειακή διαπερατότητα και μεγιστοποιεί τη συσσώρευση σε καρκινικά κύτταρα είναι 100-150nm. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια πλεονεκτούν λόγω των φωτοδυναμικών χαρακτηριστικών τους, του θεραπευτικού αποτελέσματος και επειδή δε χρειάζονται ενθυλάκωση θεραπευτικών παραγόντων.

Τα τελευταία χρόνια, πολλές εργασίες εστιάζουν στην πιθανή χρήση του  $TiO_2$  σε ιατρικές εφαρμογές που στοχεύουν στην αντιμετώπιση του καρκίνου. Νέες προοπτικές διαφάνηκαν στο ερευνητικό αυτό πεδίο, όταν αναγνωρίστηκε ότι οι μηχανισμοί ρύθμισης του κυτταρικού θανάτου παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο στην καρκινογένεση με τους μηχανισμούς ελέγχου του κυτταρικού πολλαπλασιασμού.

Έχει διαπιστωθεί ότι το  $TiO_2$ , στη μορφή νανοσωματιδίων, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, οδηγεί σε σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων- οπών, οι οποίες με το νερό και το οξυγόνο σχηματίζουν δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS – reactive oxygen species), με αποτέλεσμα την καταστροφή των καρκινικών κυττάρων. Η χρήση του  $TiO_2$  επαγόμενου από το υπεριώδες φως εμφανίζει περιορισμό μόνο σε επιφανειακούς καρκινικούς όγκους, λόγω της μειωμένης ικανότητας του υπεριώδους φωτός να εισχωρεί αποτελεσματικά στους ανθρώπινους ιστούς. Οι μηχανισμοί, όμως, μέσω των οποίων λειτουργεί



το  $TiO_2$  ως αντικαρκινικός παράγοντας, εξακολουθούν να μην είναι πλήρως αποσαφηνισμένοι.

Νέες δυνατότητες θεραπευτικής παρέμβασης δημιουργούνται με την εφαρμογή τροποποιημένων υλικών  $TiO_2$  σε καρκινικά κύτταρα και ενεργοποίησής τους με ορατή ακτινοβολία, γιατί εξασφαλίζεται ο έλεγχος της οπτικής πρόσβασης των κυττάρων, ενώ παράλληλα αποφεύγονται οι επιπτώσεις της υπερϊώδους ακτινοβολίας στα υγιή κύτταρα. Στόχος της εφαρμογής αυτών των υλικών είναι αφενός μεν, η αύξηση του αυθόρμητου κυτταρικού θανάτου στα κύτταρα του όγκου και αφετέρου, η μείωση της αντοχής των νεοπλασματικών κυττάρων στις διάφορες μορφές θεραπείας. [9] [10] [11] [12] [13] [14]

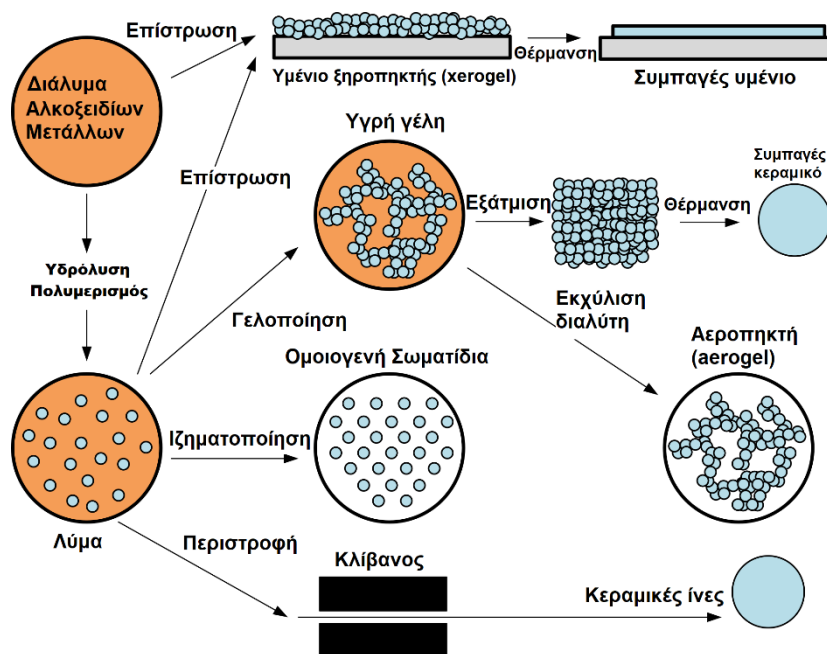
#### 1.4. Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel ή μέθοδος λύματος-πηκτικής χρονολογείται 150 χρόνια πίσω. Ο όρος sol-gel επινοήθηκε πρώτη φορά από τον Graham το 1864 κατά την ενασχόληση του με διαλύματα πυριτίας. Το 1640 ο van Helmont ανακάλυψε την «υδρύαλο» με διαλυτοποίηση πυριτικών αλάτων σε αλκάλια και καταβυθίζοντας τη γέλη πυριτίας με οξίνιση. Τα πραγματικά πειράματα της τεχνικής sol-gel ξεκίνησαν, ωστόσο, το 1846 όταν ο Ebelmen παρατήρησε το σχηματισμό μιας διαφανούς υάλου, που ακολουθούσε την έκθεση στην ατμόσφαιρα ενός σιλανίου που προέκυψε από  $SiCl_4$  και αιθανόλη. [15]

Σημαντική έννοια για την κατανόηση της τεχνικής sol-gel είναι το κolloειδές. Ως κolloειδές ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα μίας διασπαρμένης φάσης σε ένα μέσο διασποράς, στο οποίο η διασπαρμένη φάση είναι τόσο μικρή (1-1000nm) που οι δυνάμεις της βαρύτητας είναι πλέον αμελητέες και οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων περιγράφονται πλέον από δυνάμεις βραχείας δράσης, όπως οι δεσμοί van der Waals και από τα επιφανειακά φορτία. Στην κolloειδή κατάσταση η διασπαρμένη ουσία μπορεί να είναι είτε αέρια, είτε υγρή, είτε στερεά και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό, αέριο ή στερεό μέσο διασποράς. [16] [17]

Όλες οι μέθοδοι sol-gel περιλαμβάνουν δύο διακριτές φάσεις: λύμα (solution) και πηκτή (gelation). Το λύμα είναι ένα κolloειδές εναιώρημα, στο οποίο η διαλυμένη ουσία αποτελείται από στερεά σωματίδια, τα οποία είναι διαλυμένα

σε μία υγρή φάση ενώ η πηκτική είναι ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο σωματιδίων σε στερεή φάση που σχηματίζουν μία συνεχή οντότητα δια μέσου μιας δευτερεύουσας, συνήθως υγρής, φάσης. Τα λύματα διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες, τα αερολύματα (aerosol) και τα υδρολύματα (hydrosol). Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς βασίζεται στο ότι τα διασκορπισμένα σωματίδια στα κολλοειδή συστήματα είναι ομνύμως φορισμένα, θετικά ή αρνητικά και, έτσι, απωθούνται και αποφεύγεται η συσσώρευση προς μεγαλύτερα συγκροτήματα. Η εμφάνιση τους εξαρτάται από την συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων και μπορεί να είναι θολά (αιωρήματα) ή διαυγή (διαλύματα). [15] [16] [17]

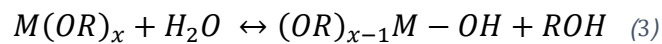


Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής λύματος-πηκτικής

Βασική αρχή της μεθόδου είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Συνήθεις αρχικές πρώτες ύλες είναι οι αλκοολικές ενώσεις μετάλλων τύπου  $(RO)_xM$  (αλκοξείδια μετάλλων). Αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκαταστάτες, που δεν περιέχουν άλλο μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο. Τα μέταλλα των οποίων τα αλκοξείδιά τους διατίθενται στο εμπόριο είναι: Zr, Ti, Al, Mg, Ba, Y, Dy, Yb, Sr, Cr, Na κ.ά. Το

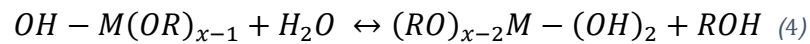
κάθε αλκοξειδίο χαρακτηρίζεται από μία διαφορετική διαλυτότητα και δραστικότητα, με αποτέλεσμα το διάλυμα στο οποίο συμμετέχει, όπως επίσης και το τελικό προϊόν, να έχουν πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες. Το μεγάλο πλεονέκτημα των μεταλλικών αλκοξειδίων είναι ο απλός τρόπος σύνθεσής τους και η καθαρότητα από την οποία χαρακτηρίζονται. [16] [18] Ο μηχανισμός των αντιδράσεων συνοψίζεται σε δύο βασικά βήματα, υδρόλυση και συμπύκνωση:

### **Υδρόλυση (όξινη, ουδέτερη ή βασική)**



Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα μεγάλη και εξαρτάται από το μέγεθος της αλυσίδας και τη δομή του αλκυλίου R.

### **Συμπύκνωση**



Γενικά, η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με απομάκρυνση ενός μικρού μορίου που, εκτός από το νερό, μπορεί να είναι NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> κ.ά. Οποιοσδήποτε παράγοντας επιδρά σε μία ή και τις δύο παραπάνω αντιδράσεις έχει σαν αποτέλεσμα την επίδραση και στις ιδιότητες του πηκτώματος. Ορισμένοι παράγοντες είναι:

1. Η σύνθεση του οξειδίου
2. Ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου
3. Ο λόγος H<sub>2</sub>O/ M
4. Η ποσότητα και το είδος του διαλύτη
5. Η θερμοκρασία
6. Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων
7. Ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη
8. Η ποσότητα του οξέος ή της βάσης. [18]

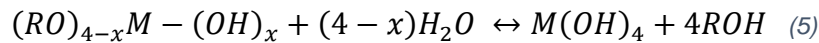
Η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας νερού είναι σημαντικός παράγοντας, ώστε να συντελείται η πλήρης υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων του μετάλλου. Η αντίδραση υδρόλυσης, παρουσία καταλύτη, ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Διευκολύνεται με την παρουσία μέσων ομογενοποίησης όπως αλκοόλη, ακετόνη κλπ. Τα οξέα και η αμμωνία είναι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή των υλικών sol-gel.

Για την κατάλυση της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται οξικό οξύ, ΚΟΗ, αμίνες, ΚF, ΗF και τα αλκοξειδία τιτανίου και βαναδίου.

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

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

ενώ η αντίδραση της υδρόλυσης θα είναι της μορφής:



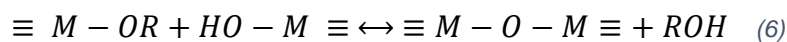
Στην περίπτωση που δεν προστεθεί η στοιχειομετρικά απαραίτητη ποσότητα νερού, όταν δηλαδή θα ισχύει:

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

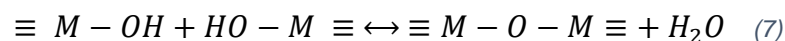
τότε το τελικό προϊόν θα είναι της μορφής  $(RO)_{4-y}M-(OH)_y$ .

Ακολουθεί η αντίδραση συμπύκνωσης των μονομερών από τα οποία λαμβάνεται το τελικό προϊόν. Η συμπύκνωση αλκοξειδίων πραγματοποιείται και απουσία καταλύτη, μέσω της θέρμανσης. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, ανήκουν στις κατηγορίες των όξινων ή βασικών συστατικών και ουδέτερων αλάτων. Ανάλογα με τη μορφή των αντιδρώντων, η αντίδραση της συμπύκνωσης διακρίνεται σε τρεις ομάδες: την υδατική κατά την οποία παράγεται νερό, την αλκοολική κατά την οποία παράγεται αλκοόλη και την αιθερική κατά την οποία παράγεται αιθέρας.

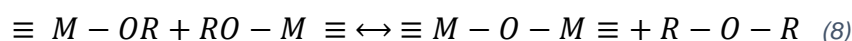
#### Αλκοολική συμπύκνωση



#### Υδατική συμπύκνωση



#### Αιθερική συμπύκνωση



Ο καθορισμός της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων της μεθόδου sol-gel είναι δυνατός μέσω του ελέγχου των προαναφερόμενων αντιδράσεων. Η δομή του ανόργανου πλέγματος οξειδίων προκύπτει σταδιακά από αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκόξυ συστατικών. Το οργανικό πλέγμα του πολυμερούς αναπτύσσεται από τις διακλαδιζόμενες (*crosslinking*) δραστικές ομάδες R', που περιέχονται στα αλκοξείδια της μορφής R'M(OR)<sub>3</sub>. Καθώς προχωρούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και ελευθερώνονται συνεχώς μόρια νερού ή αλκοόλης, οδηγείται το σύστημα τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Το αποτέλεσμα της δημιουργίας μορίων συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους ονομάζεται πολυμερισμός.

### Πήξη

Όσο προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα διάλυμα της κατηγορίας sol-gel, σχηματίζεται ένα πλέγμα στο χώρο, με αποτέλεσμα το ιξώδες του διαλύματος συνεχώς να αυξάνει (πήξη). Οι παράγοντες που μειώνουν το χρόνο πήξης ( $t_g$ ) είναι:

1. Αύξηση της θερμοκρασίας
2. Αύξηση της συγκέντρωσης του νερού
3. Αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου
4. Επιλογή του διαλύτη
5. Αύξηση του pH [16]

### Γήρανση

Ένα πήκτωμα, το οποίο είναι ένα στερεό δικτύωμα, εμπρικλείει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση του πηκτώματος. Ο χρόνος μεταξύ του σταδίου σχηματισμού του πηκτώματος και του σταδίου της ξήρανσης, ονομάζεται περίοδος γήρανσης του πηκτώματος (*aging*) και αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την τεχνική. Ένα πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσης του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι δυνατό να συνεχίσουν να λαμβάνουν χώρα.

Κατά τη διάρκεια της γήρανσης παρουσιάζονται φαινόμενα όπως η συναίρεση (*syneresis*), η οποία είναι η απομάκρυνση ή διαχωρισμός του διαλύτη κατά το στάδιο συρρίκνωσης του πηκτώματος (*shrinkage*), αλλά και η πάχυνση (*coarsening*), όπου έχουμε αύξηση του όγκου των πόρων και μείωση

της επιφάνειας, λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται σταδιακά. Τέλος, υπάρχει και το φαινόμενο του διαχωρισμού (segregation), όπου έχουμε διαχωρισμό φάσεων ή κρυστάλλωση. [18]

### Ξήρανση

Η μετατροπή μιας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της υπολειπόμενης υγρής φάσης, η οποία αποτελείται από υδροξύλια και εναπομείναντα μόρια διαλύτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, λαμβάνει χώρα μία σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από ένα μαλακό σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό, το οποίο ονομάζεται “ξηροπηκτή” (*xerogel*).

Το στάδιο της ξήρανσης αποτελεί το πιο κρίσιμο σημείο της μεθόδου sol-gel. Το πιο σύνηθες αποτέλεσμα της ξήρανσης είναι η ρωγμάτωση του τελικού προϊόντος. Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της ξήρανσης, η εξάτμιση του υγρού μέσω των μικροπόρων στην πηκτή δημιουργεί εκτενείς τριχοειδείς τάσεις, οι οποίες είναι δυνατό να αποτελέσουν αφετηρία για ρωγμάτωση. Μεγάλης διατομής πόροι και ένα ισχυρά ενωμένο δίκτυο τείνουν να μειώσουν το βαθμό ρωγμάτωσης. Στα τελευταία στάδια της ξήρανσης, η ρωγμάτωση εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της ανομοιομορφής συστολής του υλικού. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε θερμοκρασιακή βαθμίδα, είτε σε ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης.

Η αποφυγή της εμφάνισης τριχοειδούς πίεσης, μπορεί να επιτευχθεί με τοποθέτηση της πηκτής σε αυτόκλειστο με περίσσεια διαλύτη και θέρμανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ ατμού και υγρού. Στην περίπτωση αυτή η συρρίκνωση είναι σχετικά μικρή και το προϊόν που λαμβάνεται ονομάζεται “αεροπηκτή” (*aerogel*).

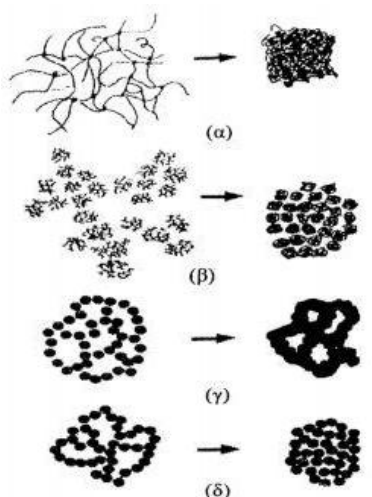
Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου sol-gel είναι:

1. χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής ενός υλικού
2. εξαιρετική ομοιογένεια του τελικού προϊόντος, λόγω της αντίδρασης των πρόδρομων συστατικών σε μοριακό επίπεδο
3. δυνατότητα ελέγχου των αντιδράσεων πολυμερισμού
4. σχεδιασμός υλικών με συγκεκριμένη δομή

5. δυνατότητα ενσωμάτωσης χρωστικών ουσιών στο πλέγμα που δημιουργούν τα αντιδρώντα συστατικά
6. καλή συμπεριφορά στη διάβρωση
7. καθορισμός και έλεγχος του ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού του πλέγματος
8. Παρασκευή προϊόντων με δείκτη διάθλασης όμοιο με αυτό των συμβατικών γυαλιών
9. δυνατότητα εισαγωγής οργανικών ομάδων στο διάλυμα για τον σχηματισμό οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών
10. δυνατότητα παρασκευής ενός πλήθους τελικών προϊόντων ξεκινώντας από τα ίδια πρόδρομα συστατικά και αλλάζοντας τις συνθήκες των αντιδράσεων
11. μεγάλη καθαρότητα των τελικών προϊόντων

Τα βασικότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι:

1. το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και ειδικότερα των αλκοξειδίων
2. ο αυστηρός έλεγχος όλων των βημάτων της διεργασίας
3. η παραμονή  $-OH$  και μορίων διαλύτη στο πλέγμα που δημιουργούν ανεπιθύμητο πορώδες
4. μεγάλη συρρίκνωση κατά την ξήρανση

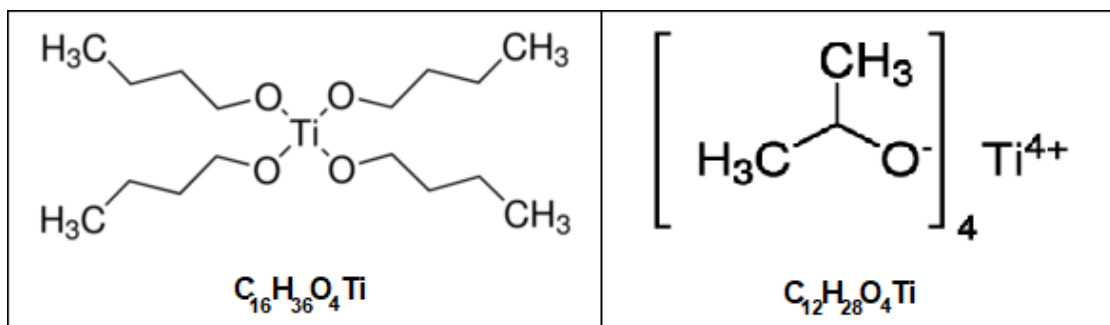


*Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) πηκτή με βασικό καταλύτη, (γ) πηκτή με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου και (δ) πηκτή όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς*

Η τεχνική sol-gel παρουσιάζει πλήθος εφαρμογών, όπως για παράδειγμα στην αρχαιολογία ως μέθοδος συντήρησης, στην ιατρική για παρασκευή τεχνητών οστών κ.ά. [16] [18]

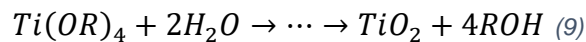
#### 1.4.1. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με μέθοδο sol-gel

Στη συγκεκριμένη εργασία, για τη σύνθεση του τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου, χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις το βουτοξείδιο του τιτανίου ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , TBOT, **Σχήμα 6**), για τις τροποποιήσεις με άζωτο και άζωτο-σίδηρο και ισοπροποξείδιο του τιτανίου ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , TIP, **Σχήμα 6**) για την τροποποίηση με σίδηρο.



**Σχήμα 6.** Συντακτικός και μοριακός τύπος TBOT (αριστερά) και TIP (δεξιά)

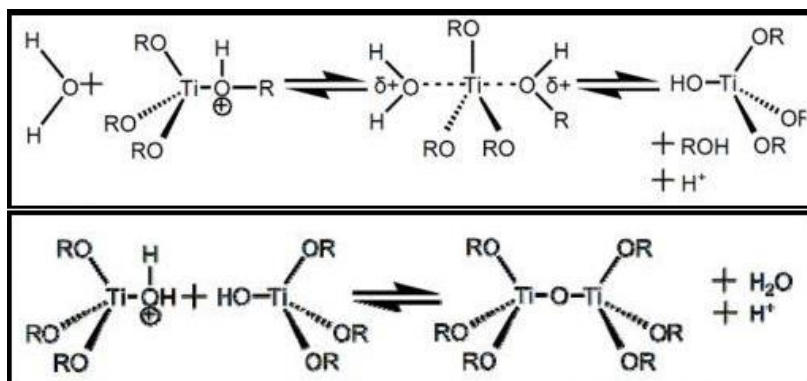
Η συνολική αντίδραση σχηματισμού διοξειδίου του τιτανίου είναι:



όπου R=Bu ή ipr. Το μέγεθος και η ποιότητα των τελικών νανοσωματιδίων καθορίζονται από τα επιμέρους στάδια της αντίδρασης.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, πραγματοποιείται μία όξινα καταλυόμενη υδρόλυση και μία όξινα καταλυόμενη συμπύκνωση (**Σχήμα 7**). Η υδρόλυση του αλκοξειδίου ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, επιβεβαιώνοντας μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Η αντίδραση συμπύκνωσης δεν ακολουθεί την αντίδραση υδρόλυσης, καθώς τα δύο στάδια μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα.



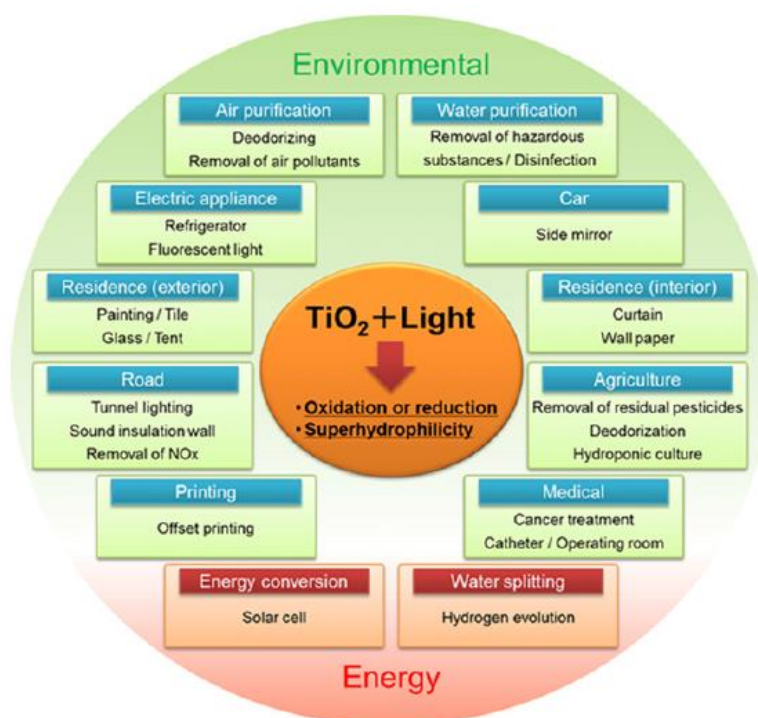


Σχήμα 7. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης (πάνω) και συμπύκνωσης (κάτω). [6]

Έτσι, δημιουργείται μια ανόργανη αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων τιτανίου-οξυγόνου. Το μέγεθος της αλυσίδας καθορίζει και το μέγεθος του νανοςωματιδίου τιτανίας και, κατ' επέκταση, τις ιδιότητες και την απόδοση του ημιαγωγού. [6]

### 1.5. Φωτοκατάλυση – Γενική περιγραφή μηχανισμού

Η ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης είναι στο κέντρο της προσοχής τα τελευταία χρόνια, από το 1972 που οι Fujishima και Honda ανέφεραν τη φωτοδιάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια  $\text{TiO}_2$ . Η φωτοκατάλυση, μάλιστα, χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία προϊόντων σε ένα μεγάλο εύρος ερευνητικών μονοπατιών, που αφορούν κυρίως περιβαλλοντικούς και ενεργειακούς τομείς. [8] [19]



*Εικόνα 5. Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης  $TiO_2$  [8]*

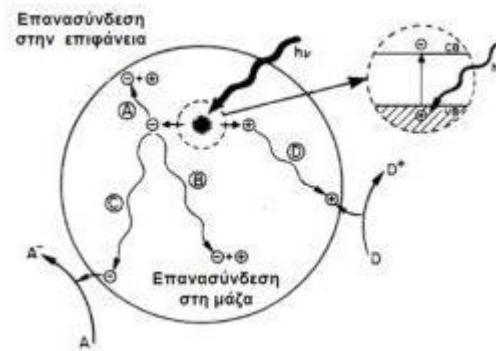
Με τον όρο φωτοκατάλυση εννοείται η κατάλυση (οξειδωση) υπό την επίδραση του φωτός. Η φωτοκαταλυτική οξειδωση περιλαμβάνει μία σειρά οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού ημιαγωγού, ο οποίος με τη σειρά του είναι ικανός να παράγει ισχυρά οξειδωτικά μέσα όταν σε αυτόν προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος. [20]

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, σε ομογενείς και ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Στις ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οι φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες, όπως για παράδειγμα, οι αντιδράσεις κατάλυσης υγρών αποβλήτων μέσω αντιδραστηρίων Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) και Photo-Fenton ( $Fe^{2+}/UV/H_2O_2$ ). [21]

Στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες. Στην περίπτωση του  $TiO_2$ , για παράδειγμα, ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση, ενώ οι καταλυόμενες ουσίες είναι στο περιβάλλον στην υγρή ή αέρια φάση. Οι αντιδράσεις, στην ετερογενή φωτοκατάλυση, πραγματοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Βασίζεται στην εκφώτιση ενός καταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, με φως που επιτρέπει την ενεργοποίησή του έτσι ώστε να επιταχύνει την κατάλυση ενός οργανικού ρύπου. [19] [21]

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ξεκινά με τη διέγερση ηλεκτρονίων, από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας, κατά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού  $E_g$ . Η διέγερση των ηλεκτρονίων ( $e^-_{CB}$ ) έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη, ηλεκτρονίων και οπών, μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και

έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, προκαλώντας την αναγωγή και οξειδωσή τους αντίστοιχα.



Σχήμα 8. Φωτοδιέγερση καταλύτη [19]

Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη, ηλεκτρονίων και οπών, μπορούν ακόμη να επανασυνδεθούν με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας με μορφή θερμότητας. Η επανασύνδεση μπορεί να συμβεί είτε στην κύρια μάζα του σωματιδίου (bulk) είτε στην επιφάνειά του. Άλλο ένα φαινόμενο που μπορεί να συμβεί κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, είναι η επανεκχώρηση του φωτοεπαγόμενου ηλεκτρονίου από την προσροφημένη ένωση στον ημιαγωγό. Ο διαχωρισμός φορτίου ηλεκτρονίων και οπών είναι η πιο σημαντική διαδικασία στη φωτοκατάλυση με χρήση ημιαγώγιμων υλικών, που ονομάζεται φωτοηλεκτροχημικός μηχανισμός.

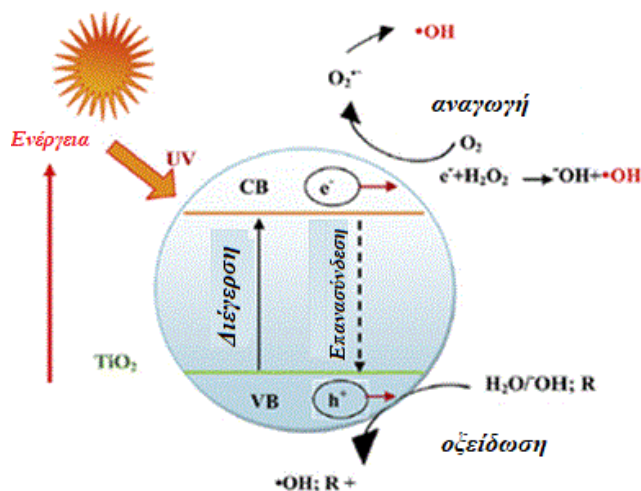
Η σημασία των ανταγωνιστικών φαινομένων της επιφανειακής μεταφοράς και της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στη μετέπειτα πορεία και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας γίνεται ορατή και από τον ορισμό της κβαντικής απόδοσης ( $\varphi$ , quantum yield), μέγεθος το οποίο εκφράζει το ποσοστό της φωτεινής ενέργειας που μετατρέπεται σε χημική. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι ανάλογη του ρυθμού μεταφοράς των επαγόμενων φορέων φορτίου ( $K_{CT}$ : charge transfer process) και αντιστρόφως ανάλογη του αθροίσματος του ρυθμού μεταφοράς και του ρυθμού επανασύνδεσής τους ( $K_R$ : recombination rate): [20]

$$\varphi \sim \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \text{ (Εξίσωση 2)}$$

Στην ιδανική περίπτωση που δεν λαμβάνει χώρα επανασύνδεση των φορτίων, η κβαντική απόδοση παίρνει την τιμή 1. Σε πραγματικά

φωτοκαταλυτικά συστήματα, η επανασύνδεση των αντίθετα φορισμένων φορτίων αποτελεί γεγονός λαμβάνοντας χώρα τόσο μέσα στην κύρια μάζα του ημιαγωγού όσο και στην επιφάνειά του, γι' αυτό το λόγο η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχει τιμή πάντα μικρότερη της μονάδας.

### 1.5.1. Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης $\text{TiO}_2$



Σχήμα 9. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη  $\text{TiO}_2$

Ένας από διάφορους φωτοκαταλύτες που έχει μελετηθεί ευρέως και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές λόγω της ισχυρής οξειδωτικής ικανότητας για την αποσύνθεση οργανικών ρύπων, της υπερυδροφιλικότητας, της χημικής σταθερότητας, της μεγάλης ανθεκτικότητας, της μη τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και της διαφάνειας στο ορατό φως, είναι το  $\text{TiO}_2$ . Παρουσιάζει υψηλή φωτοδραστικότητα, συνήθως η φωτονική απόδοση φτάνει έως και το 10%. [8] [22]

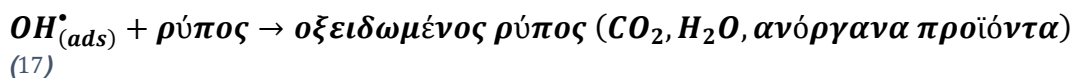
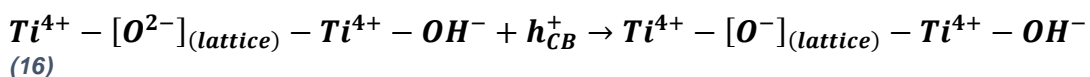
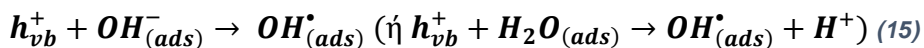
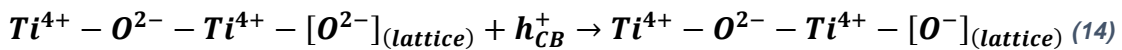
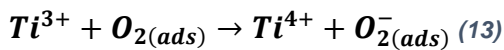
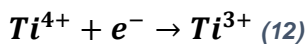
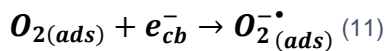
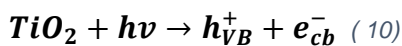
Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$  προκύπτουν από το σχηματισμό φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου, οπών και ηλεκτρονίων, ο οποίος συμβαίνει με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (10). Οι φωτοεπαγόμενες θετικές οπές  $h_{\text{VB}}^+$  στη ζώνη σθένους, παγιδεύονται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  και αντιδρούν είτε με τα ιόντα οξυγόνου του πλέγματος  $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-[\text{O}^{2-}]_{(\text{lattice})}$  (14) ή με τις προσροφημένες στην επιφάνεια του ημιαγωγού υδροξυλικές ομάδες  $\text{HO}^-_{(\text{ads})}$ , σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) (15). Οι θετικές οπές μπορούν, ωστόσο, να σταθεροποιηθούν και από τα επιφανειακά ιόντα  $\text{Ti}^{4+}-[\text{O}^{2-}]_{(\text{lattice})}-\text{Ti}^{4+}-\text{OH}^-$  σε πλεγματοειδές οξυγόνο  $\text{Ti}^{4+}-[\text{O}^-]_{(\text{lattice})}-\text{Ti}^{4+}-\text{OH}^-$  κάτω από την επιφάνεια (16). Οι

φωτοεπαγόμενες οπές και οι υδροξυλικές ρίζες οξειδώνονται κοντά σε οργανικά μόρια στην επιφάνεια του  $TiO_2$ , τα οποία αποικοδομούνται προς  $CO_2$  και ανόργανα άλατα.

Στο μεταξύ, μέρος των ηλεκτρονίων που έχουν διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας συμμετέχουν σε αναγωγικές διεργασίες, στην επιφάνειά του, όπου αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο του αέρα προς παραγωγή ιδιαίτερα αναγωγικών ριζών οξυγόνου ( $\bullet O_2^-$ ) (11). Ένα άλλο μέρος, ωστόσο, παγιδεύεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού από τα κατιόντα  $Ti^{4+}$ , που βρίσκονται στην επιφάνεια ή ακόμα και εσωτερικά (12). Τα σχηματιζόμενα επιφανειακά κατιόντα  $Ti^{3+}$  αλληλεπιδρούν, στη συνέχεια, με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου  $O_{2(ads)}$  προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων  $O_{2(ads)}^-$  (13).

Η δέσμευση των σχηματιζόμενων θετικών οπών παίζει καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη και απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς εμποδίζει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου,  $e_{cb}^-$  και  $h_{vb}^+$ , και επιτρέπει στα διεγερμένα ηλεκτρόνια να έρθουν σε επαφή με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, διευκολύνοντας, έτσι, τη διάδοση των φωτοοξειδοαναγωγικών δράσεων και εμποδίζοντας τον άμεσο τερματισμό τους με ταυτόχρονη έκλυση θερμικής ενέργειας ή ακτινοβολίας (18). [8] [20]

Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης  $TiO_2$  περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων δεν γίνεται άμεσα αλλά περιλαμβάνει αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια οδηγώντας πολλές φορές σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως ο τερματισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης και ο σχηματισμός παραπροϊόντων.

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση  $\text{TiO}_2$  αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο, διότι για τη δημιουργία ελευθέρων υδροξυλικών ριζών  $\cdot\text{OH}$  χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας αντί για  $\text{O}_3$  ή  $\text{H}_2\text{O}_2$  ελαττώνοντας σημαντικά το κόστος της επεξεργασίας. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος) και οδηγεί στην πλήρη αποικοδόμηση των υγρών αλλά και αέριων ρύπων.

Η φωτοαποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας (ορατό ή υπεριώδες) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, όταν το δείγμα φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, τότε η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιέγερσης του καταλύτη και ονομάζεται άμεση φωτοκατάλυση. Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ορατής ακτινοβολίας τότε ονομάζεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση. [23]

## **1.6. Απόδοση φωτοκαταλυτικών συστημάτων $\text{TiO}_2$**

### **1.6.1. Επίδραση μορφολογικών χαρακτηριστικών $\text{TiO}_2$ στην απόδοση της φωτοκατάλυσης**

Παράγοντες που παρουσιάζουν σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων, η δομή των πόρων, η κρυσταλλική φάση και οι εκτεθειμένες, επιφανειακές, κρυσταλλικές έδρες. [19]

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου. Καθώς μειώνεται το μέγεθος, αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη, ή αλλιώς η ενεργός διατομή. Αυτή η αύξηση σχετίζεται με μεγαλύτερη και αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια του φωτοκαταλύτη, μεγαλύτερο αριθμό ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, μεγαλύτερο αριθμό μορίων που μπορούν να

αντιδράσουν με τα ζεύγη φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών) και συνεπώς αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Με τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, αλλάζουν οι δομικές και οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού, αυξάνοντας τη δραστηριότητά του. [7] [20] [22] [23] [24]

### **1.6.2. Επίδραση χημικής τροποποίησης του $TiO_2$ στην απόδοση της φωτοκατάλυσης**

Το  $TiO_2$  λόγω του ευρέος ενεργειακού χάσματός του (3.2eV για τον ανατάση, 3.0eV για το ρουτίλιο), απαιτεί υπεριώδη ακτινοβολία για το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών. Η τροποποίηση του  $TiO_2$  στοχεύει στη χρήση του σε καθημερινές φωτοεπαγόμενες εφαρμογές με την εξ' ολοκλήρου αξιοποίηση φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, συμπεριλαμβανομένης και της ορατής περιοχής φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, αφού η υπεριώδης αποτελεί μόνο ένα μικρό ποσοστό (~5%). [7] [24]

Η χημική τροποποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω της εισαγωγής σε αυτό διαφόρων ιόντων αμετάλλων και μεταλλικών στοιχείων, μια τεχνική γνωστή ως ντοπάρισμα (doping), είτε με την ένωση/ ζεύξη (coupling) του διοξειδίου του τιτανίου με άλλες ημιαγώγιμες ενώσεις, είτε με την εναπόθεση ευγενών μετάλλων (depositing). Η χημική τροποποίηση του πλέγματος του  $TiO_2$  μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοδραστηριότητα του ημιαγωγού κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ μπορεί παράλληλα να οδηγήσει σε επέκταση της δραστηριότητάς του σε μεγαλύτερα μήκη κύματος που ανήκουν στην περιοχή του ορατού φωτός.

Για καλύτερη αξιοποίηση ολόκληρου του φάσματος της ορατής ακτινοβολίας, έχει μελετηθεί τελευταία η εισαγωγή στο πλέγμα του  $TiO_2$  ιόντων μετάλλων μετάπτωσης (V, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Cu). Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $TiO_2$  οδηγεί σε αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διαχωρισμό των φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών), ενώ διευκολύνει και την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης του  $TiO_2$  κατόπιν εισαγωγής ιόντων μετάλλων μετάβασης, φαινόμενο το οποίο αποδόθηκε στην ικανότητα αυτών των ιόντων να δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου.

Η τεχνική της χημικής τροποποίησης με ιόντα αμετάλλων φαίνεται πιο κατάλληλη και αποδοτική για την επέκταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του  $\text{TiO}_2$  προς την ορατή περιοχή του φάσματος, σε σχέση με την τροποποίηση με ιόντα μετάλλων. Τα ιόντα αμετάλλων αντικαθιστούν τα άτομα του οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και οδηγούν σε σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Επιπλέον, οι ενεργειακές καταστάσεις των προσμίξεων των ανιονικών ειδών βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, ελαχιστοποιώντας το ρόλο τους ως κέντρα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου, τα οποία δρουν για περισσότερο χρονικό διάστημα ως οξειδοαναγωγικοί παράγοντες.

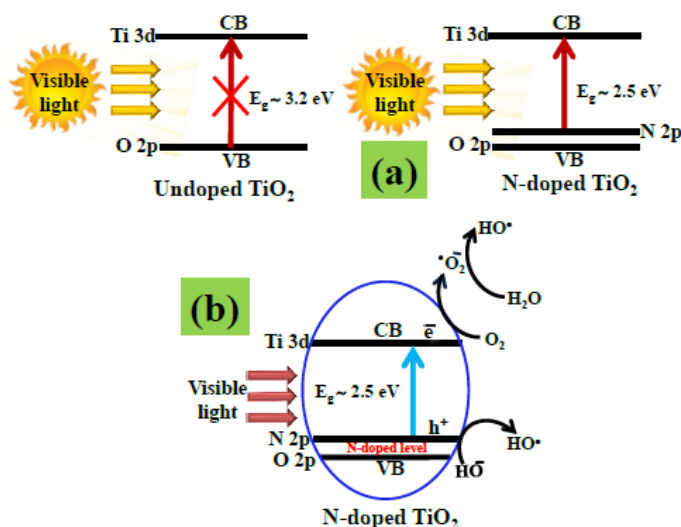
Μία ακόμη τεχνική τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος είναι η εισαγωγή φωτοευαίσθητοποιημένων βαφών, με σκοπό την επέκταση της φωτοδραστικότητας του ημιαγωγού στο ορατό. [20]

#### 1.6.2.1. Τροποποίηση $\text{TiO}_2$ με Άζωτο (N-doped $\text{TiO}_2$ )

Η τροποποίηση με άζωτο είναι ενθαρρυντική λόγω του συγκρίσιμου ατομικού μεγέθους, της μικρής ενέργειας ιονισμού και της σταθερότητάς του. Επιπλέον, η τροποποίηση αυτή δεν μεταβάλλει την κρυσταλλική δομή του  $\text{TiO}_2$  και καταστέλλει το ρυθμό επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, το οποίο ενισχύει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [25]

Η ενσωμάτωση του αζώτου στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ , οδηγεί στον σχηματισμό μιας νέας ενδιάμεσης ενεργειακής κατάστασης στο χάσμα, λόγω της παρουσίας της ζώνης N 2p του αζώτου πάνω από τη ζώνη O 2p του οξυγόνου, η οποία μειώνει τελικά το ενεργειακό χάσμα του  $\text{TiO}_2$  (από 3.2eV σε ~2.5eV) και μετακινεί το φάσμα απορρόφησης στην περιοχή ορατού φωτός. Επομένως, είναι πιθανό τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους να μεταναστεύσουν στη ζώνη αγωγιμότητας υπό την απορρόφηση ορατού φωτός, που έχει ως αποτέλεσμα τη φωτοδραστικότητα του  $\text{TiO}_2$  στο ορατό (**Σχήμα 10(a)**).

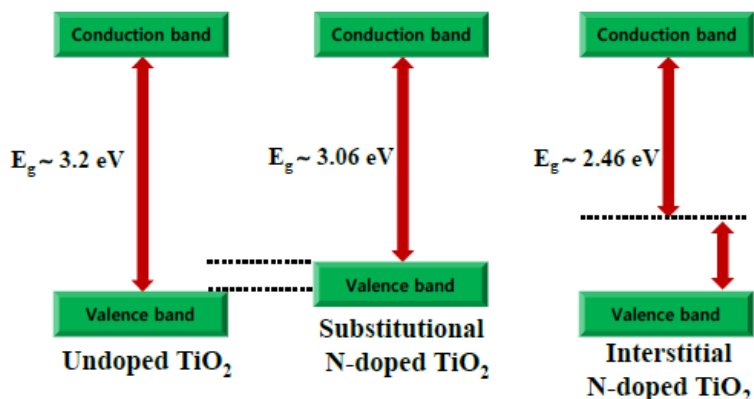




**Σχήμα 10.** (a) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για μη τροποποιημένο και τροποποιημένο με άζωτο  $\text{TiO}_2$  (b) πιθανός μηχανισμός αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων από  $\text{N-doped TiO}_2$  υπό την ακτινοβολία στο ορατό

Ο τρόπος της τροποποίησης με άζωτο στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$  δεν είναι ξεκάθαρος, αν είναι δηλαδή μέσω υποκατάστασης ή παραπλεγματική, που είναι απαραίτητος για τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως. Στην περίπτωση υποκατάστασης, το N αντικαθιστά το O του  $\text{TiO}_2$  και εισέρχεται στη δομή, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, εισάγεται παραπλεγματικά ως ατέλεια, χωρίς να καταλαμβάνει τη θέση άλλου ατόμου.

Η τροποποίηση μέσω υποκατάστασης οδηγεί σε μετατροπή της επιφάνειας μέσω της σύνδεσης του αζώτου με διαδραστικές δυνάμεις, όπως δυνάμεις διπόλου-διπόλου, van der Waals, London, ή ηλεκτροστατικές. Από την άλλη, η παραπλεγματική τροποποίηση επηρεάζει την πλεγματική δομή του  $\text{N-TiO}_2$ . Η τροποποίηση με άζωτο μέσω υποκατάστασης μειώνει το ενεργειακό χάσμα στα  $\sim 3.06\text{eV}$ , λιγότερο από αυτό που επιτυγχάνεται από την παραπλεγματική τροποποίηση,  $\sim 2.46\text{eV}$ .



**Σχήμα 11.** Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του μη τροποποιημένου και τροποποιημένου με άζωτο  $\text{TiO}_2$

Η θέση του αζώτου στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$  είναι κρίσιμη όσον αφορά τη συμπεριφορά του ως φωτοκαταλύτης, αλλά υπάρχει αντιπαράθεση για το ποιος τρόπος είναι πιο ωφέλιμος. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι γενικά παρατηρείται ο συνδυασμός τροποποίησης με υποκατάσταση και παραπλεγματικά κατά την τροποποίηση με άζωτο. Η παρουσία του αζώτου αλλάζει τη δομή των ζωνών ή καταστέλλει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών, με αποτέλεσμα την ενισχυμένη φωτοκαταλυτική ικανότητα του  $\text{TiO}_2$  στην περιοχή ορατού φωτός. [25]

Η τροποποίηση ενός ημιαγωγού και ειδικά του  $\text{TiO}_2$  με άζωτο, προτιμάται από την τροποποίησή του με άλλα αμέταλλα, όπως ο άνθρακας (C) ή το θείο (S), εξαιτίας κάποιων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, τα οποία συνοψίζονται παρακάτω:

- Το άζωτο είναι ένα στοιχείο που, λόγω της θέσης του στον Περιοδικό Πίνακα, έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει πολλές ενώσεις (οργανικές και ανόργανες) με χαμηλό κόστος.
- Η τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο επιτυγχάνεται σχετικά γρήγορα, αρκετά εύκολα και χωρίς την ανάγκη ακριβών και εξειδικευμένων πειραματικών διατάξεων.
- Με την τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο προκαλείται αλλαγή του χρώματος από λευκό σε υποκίτρινο. Αυτό επιτρέπει έναν εύκολο πρώτο έλεγχο πραγματοποίησής της.
- Ελέγχεται με αρκετά καλή ακρίβεια το ποσοστό του αζώτου στο τελικό υλικό.
- Τα υλικά που παράγονται από τροποποίηση με άζωτο, εμφανίζουν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση, υπό την επίδραση του ορατού φωτός, επιτρέποντας την καθημερινή τους χρήση.
- Κατά τη χημική τροποποίηση με άζωτο είναι δυνατό να παραχθούν περισσότερες από μία δομές.
- Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το άζωτο επιτυγχάνει τα μεγαλύτερα ποσοστά τροποποίησης. [9]

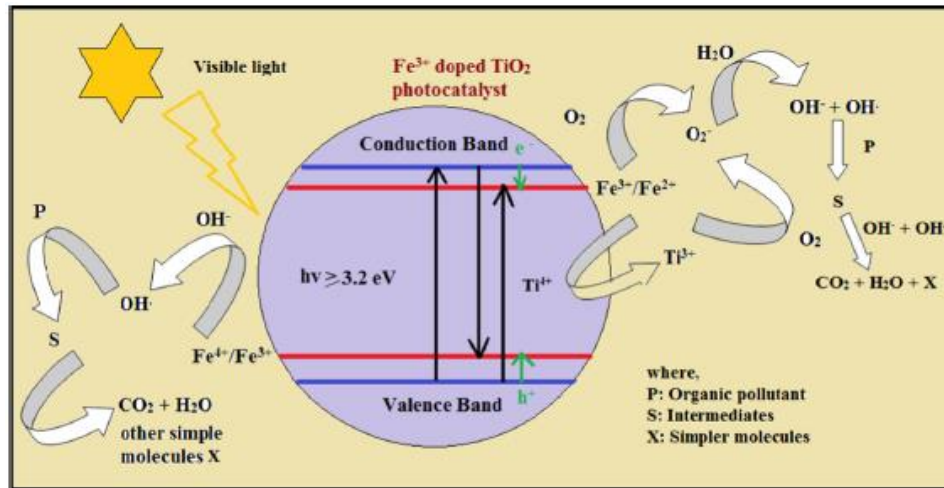
#### 1.6.2.2. Τροποποίηση $\text{TiO}_2$ με Σίδηρο (Fe-doped $\text{TiO}_2$ )

Η τροποποίηση με μέταλλο παρουσιάζει κάποια οφέλη, όπως α) εμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών και β) αυξάνει το εύρος ανταπόκρισης στο κατώτερο όριο μήκους κύματος μέσα στην περιοχή ορατού φωτός. Μεταξύ των διαφόρων μετάλλων, ο Fe θεωρείται κατάλληλος υποψήφιος για τροποποίηση, μεταξύ των μετάλλων μετάβασης, για τους παρακάτω λόγους:

- η ιοντική ακτίνα του  $\text{Fe}^{3+}$  (0.69Å) είναι σχεδόν ίση με αυτή του  $\text{Ti}^{4+}$ (0.745Å), και ως αποτέλεσμα το ιόν σιδήρου μπορεί άνετα να ενσωματωθεί στη δομή του  $\text{TiO}_2$ ,
- η σταθερή ημισυμπληρωμένη διαμόρφωση  $d^5$ ,
- το  $\text{Fe}^{3+}$  δρα ως παγίδα φορέων φορτίου και εμποδίζει την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, και, επομένως, ενισχύει τη φωτοδραστικότητα,
- μειώνει το ενεργειακό χάσμα από 3.2eV σε ~3eV,
- παρέχει επιπλέον ενεργειακά επίπεδα μέσα στο ενεργειακό χάσμα,
- προάγει περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και την επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , ευνοώντας την προσρόφηση νερού και το σχηματισμό επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου και, άρα, προωθώντας την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Ωστόσο, ο ρόλος των ιόντων σιδήρου στη φωτοκατάλυση με  $\text{TiO}_2$  είναι αμφιλεγόμενος. Σε κάποιες μελέτες αναφέρεται ότι ενισχύει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα της τιτανίας, ενώ σε άλλες παρουσιάζεται η επιζήμια συμπεριφορά των ιόντων στη φωτοκατάλυση, καθώς δρουν ως παγίδες φορέων φορτίου και ευνοούν την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών. Συνήθως, η πρώτη περίπτωση παρατηρείται σε τροποποίηση με χαμηλές συγκεντρώσεις και η δεύτερη με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου. [26]

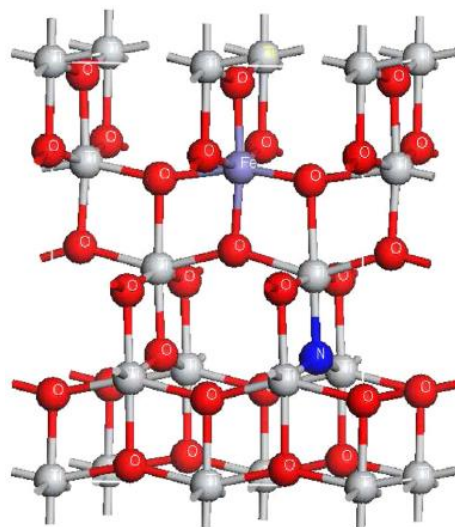
Η αύξηση της απορρόφησης στο ορατό, λόγω τροποποίησης με ιόντα σιδήρου, μπορεί να εξηγηθεί με δύο τρόπους: α) το σχηματισμό ενός ενεργειακού επιπέδου  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  μέσα στο ενεργειακό χάσμα του  $\text{TiO}_2$  και β) μετάπτωση d-d των  $\text{Fe}^{3+}$  ή μετάπτωση μεταφοράς φορτίου μεταξύ των ιόντων Fe. [27] [28] [29] [30] [31]



Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των νανοδομημένων Fe-doped [27]

### 1.6.2.3. Συνδυασμένη τροποποίηση TiO<sub>2</sub> με Άζωτο και Σίδηρο (Fe,N-codoped TiO<sub>2</sub>)

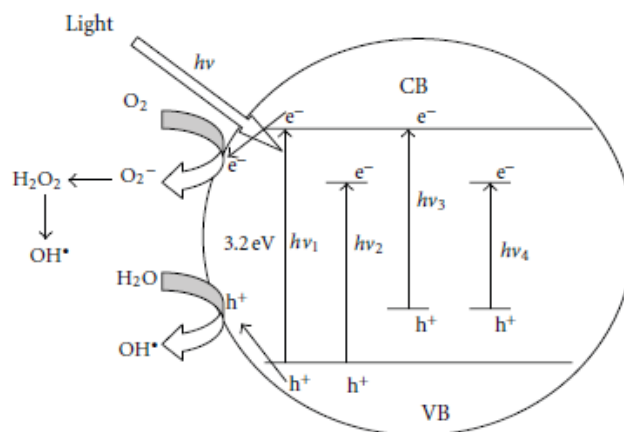
Η τροποποίηση με προσμίξεις μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των κέντρων και της διαδικασίας επανασύνδεσης φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου, κάτι που υποδεικνύει ότι οι προσμίξεις αυτές μπορεί να αποτελούν τα κέντρα επανασύνδεσης φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Μία επιλογή για αποφυγή του προβλήματος, είναι η συνδυασμένη τροποποίηση του TiO<sub>2</sub> με δύο διαφορετικά στοιχεία, με σκοπό τη μείωση της δυσμενούς επίδρασης των ελαττωματικών ζωνών. Η συνδυασμένη τροποποίηση με άζωτο και σίδηρο ενισχύει αποτελεσματικά την απορρόφηση στην περιοχή ορατού φωτός, σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με N-TiO<sub>2</sub> και Fe-TiO<sub>2</sub>. [32] [33]



Σχήμα 13. Το μοντέλο κυψελίδας του Fe,N-codoped TiO<sub>2</sub> (ανατάσης) [33]

Μελέτες έχουν δείξει ότι η τροποποίηση με άζωτο και σίδηρο οδήγησε στο σχηματισμό νέων καταστάσεων κοντά στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Επίσης, η συνδυασμένη τροποποίηση προωθεί το διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών για να επιταχύνουν τη μετάδοση των φορέων φωτο-ρεύματος. Κατάλληλη συγκέντρωση Fe παγιδεύει τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια ενώ, το άζωτο παγιδεύει μέρος των φωτοεπαγόμενων οπών, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητά τους. Επιπλέον, ο Fe εισάγεται στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$  (με τη μορφή  $\text{Fe}^{3+}$ ), αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου που έχουν προκληθεί λόγω της παρουσίας του N. [24]

Το ενεργειακό χάσμα του Fe,N-codoped (~2-2.5eV) αποδεικνύει τη συνλειτουργία των νέων καταστάσεων Fe 2p, λόγω του Fe-doping, και τη μείωση του ενεργειακού χάσματος, λόγω του N-doping, η οποία ενισχύει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως. [33]



**Σχήμα 14.** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ :  $h\nu_1$ ,  $\text{Fe-TiO}_2$ :  $h\nu_2$ ,  $\text{N-TiO}_2$ :  $h\nu_3$ ,  $\text{Fe,N-TiO}_2$ :  $h\nu_4$ ) [32]

### 1.6.3. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης

Σε όλες τις μελέτες που γίνονται σχετικά με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία οργανικών ουσιών, πρωταρχικός στόχος είναι να βρεθούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οδηγούν σε πλήρη οξείδωση των ενώσεων, δημιουργώντας τελικά προϊόντα, όσο το δυνατόν λιγότερο τοξικά. Επιπλέον, ο ολικός χρόνος της διεργασίας πρέπει να είναι ο μικρότερος δυνατός. Μια σειρά παραμέτρων επηρεάζουν την απόδοση και την ταχύτητα διάφορων

φωτοκαταλυτικών διεργασιών, όπως η συγκέντρωση του καταλύτη, η συγκέντρωση ρύπου, το pH του διαλύματος, η συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία, η συγκέντρωση του οξυγόνου, τα οξειδωτικά μέσα ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KBrO}_3$ ), τα άλατα, η ένταση και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η θερμοκρασία.

- **Συγκέντρωση καταλύτη**

Έχει αποδειχθεί ότι η ταχύτητα αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη. Έτσι, με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (όχι περισσότερο από 0.9-1.0g/l), αυξάνεται η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων και επομένως, αυξάνεται η συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Σε περαιτέρω αύξηση, ένα μέρος του καταλύτη καθίσταται ανενεργό στην απορρόφηση του φωτονίων ενώ η διασκόρπιση του φωτός αυξάνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας αντίδρασης.

- **Συγκέντρωση ρύπου**

Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα, αυξάνεται και η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων της χρωστικής και των οξειδωμένων μορίων ή των σχηματιζόμενων ριζών, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω απορρόφησης των φωτονίων από τα μόρια της χρωστικής. Επιπλέον, μειώνεται ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου, αφού στα ενεργά καταλυτικά κέντρα προσροφώνται ανταγωνιστικά με το νερό μόρια χρωστικής.

- **pH διαλύματος**

Το pH του διαλύματος των χρωστικών αποτελεί σημαντική παράμετρο με πολύπλοκη επίδραση, ανάλογα με τον τύπο της χρωστικής, στην ταχύτητα της φωτοκατάλυσης. Μια πρώτη προσέγγιση αφορά την επιφάνεια του καταλύτη. Η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  έχει αμφοτερικές ιδιότητες, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Ο ιοντισμός της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις: [19]



Από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του καταλύτη και, επομένως, το στάδιο προσρόφησης της χρωστικής, που είναι καθοριστικό για τη φωτοκατάλυση. Η τιμή του pH στην οποία μεταβάλλεται το επιφανειακό φορτίο του  $\text{TiO}_2$  καθορίζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο (pzc) του  $\text{TiO}_2$ . Το pH επηρεάζει, επίσης, τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία ριζών υδροξυλίου μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Τα μόρια του καταλύτη, που είναι σε διασπορά στο λύμα, έχουν τάση να συσσωματώνονται κάτω από όξινες συνθήκες. Αποτέλεσμα είναι η μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση χρωστικής και άρα μείωση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης.

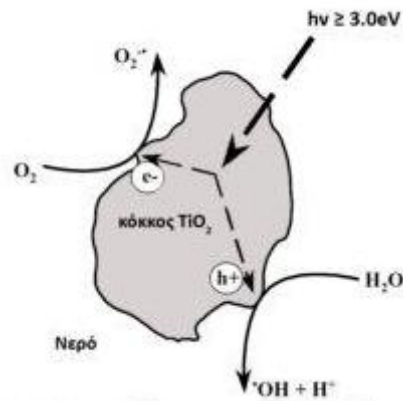
- **Συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία**

Η επίδραση της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης και στον μηχανισμό της αντίδρασης συναντάται μόνο στην περίπτωση αποικοδόμησης αερίου-στερεού φωτοκαταλυτικού συστήματος και έχει μελετηθεί κυρίως στη διάσπαση πτητικών οργανικών ρύπων (VOCs). Το νερό προσροφάται με χημικό δεσμό στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  και συνεπώς αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας στον αντιδραστήρα, παρεμποδίζουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, επειδή το  $\text{H}_2\text{O}$  δρα ανταγωνιστικά κατά το στάδιο της προσρόφησης με τον οργανικό ρύπο, με αποτέλεσμα η ενεργή καταλυτική επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  να έχει καταληφθεί από μόρια νερού και όχι ρύπου.

- **Συγκέντρωση οξυγόνου**

Η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αυξάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου. Αυτό οφείλεται στην ικανότητά του να δρα ως παγίδα ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου- οπής. Το μοριακό οξυγόνο, αρχικά, προσροφάται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , ενώ κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης, η συγκέντρωσή του στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται λόγω της συμμετοχής του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Στην περίπτωση του ρουτιλίου, η ταχύτητα

επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής είναι μεγάλη σε σχέση με τον ανατάση, λόγω της μικρότερης ικανότητας του ρουτιλίου να προσροφά μοριακό οξυγόνο στην επιφάνειά του.



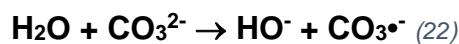
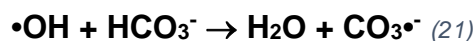
Σχήμα 15. Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδατικό αιώρημα  $\text{TiO}_2$

- **Οξειδωτικά μέσα**

Η προσθήκη οξειδωτικών μέσων στα διαλύματα χρωστικών, όπως  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  και  $\text{KBrO}_3$ , επιδρούν θετικά στη φωτοαποικοδόμηση των χρωστικών, καθώς η παρουσία τους οδηγεί στο σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων ριζών ( $\cdot\text{OH}$  και  $\cdot\text{SO}_4$ ). Παρουσία φωτοκαταλυτών, τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και τις οπές του  $\text{TiO}_2$ , ενώ τα ίδια συμπεριφέρονται σαν παγίδες των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων του  $\text{TiO}_2$  μειώνοντας την ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής.

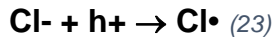
- **Άλατα**

Η παρουσία αλάτων σε διαλύματα οργανικών ουσιών που επεξεργάζονται με την ετερογενή φωτοκατάλυση, έχει επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης. Από τα άλατα, τα ανιόντα είναι αυτά που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αντίδραση.



Σύμφωνα με μελέτες, προκύπτει ότι τα ιόντα χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσής τους, προκαλεί συνεχόμενη μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ουσιών. Επιπλέον, δεσμεύουν τις οπές, λειτουργώντας ως παγίδες οπών, σύμφωνα με την αντίδραση:





- **Ένταση και μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας**

Φωτόνια σε μήκη κύματος μικρότερα από το κατώφλι απορρόφησης του καταλύτη μπορούν να τον διεγείρουν και μέσω του μηχανισμού της άμεσης φωτοκατάλυσης να προχωρήσει η φωτοκαταλυτική διαδικασία, ενώ φωτοβόληση με ορατή ακτινοβολία διεγείρει τη χρωστική και η φωτοκατάλυση πραγματοποιείται μέσω της φωτοευαισθητοποίησης.

Όσον αφορά την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση (0-20mW/cm<sup>2</sup>) η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μέτρια ένταση φωτός (≈25mW/cm<sup>2</sup>) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός, ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της εντάσεως του φωτός. Σε χαμηλή ένταση φωτός, επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων- οπών. Όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου- οπής δρα ανταγωνιστικά προς τον σχηματισμό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης.

- **Θερμοκρασία**

Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης  $E$  των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μηδαμινή και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , είναι συνήθως πολύ χαμηλή (μερικά kJ/mol) σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος 20-80°C. Όσο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται θετική. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 70-80°C η ταχύτητα μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται αρνητική. Η μείωση στη θερμοκρασία ευνοεί την προσρόφηση. [19]

## Κεφάλαιο 2

---

### 2.1. Κύτταρα

#### 2.1.1. Κυτταρικός κύκλος

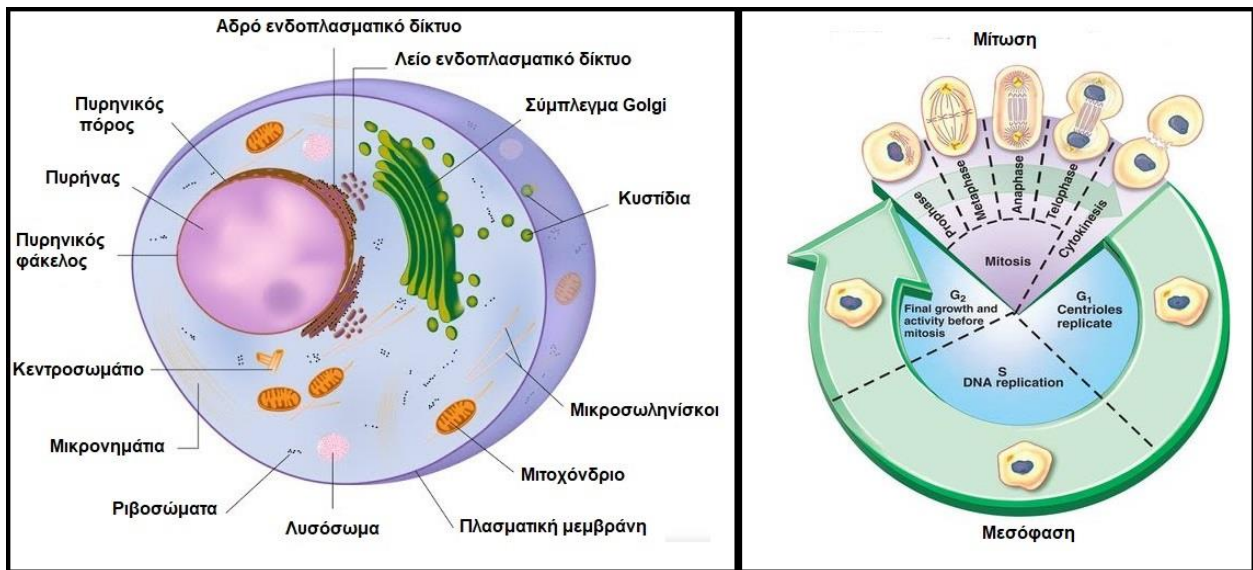
Το κύτταρο είναι η θεμελιώδης δομική και λειτουργική μονάδα από την οποία απαρτίζονται οι ζώντες οργανισμοί. Τα κύτταρα εμφανίζουν όλες τις λειτουργίες που είναι συνυφασμένες με τη ζωή, μεταξύ των οποίων είναι η «διαφύλαξη»

των κληρονομήσιμων γενετικών πληροφοριών σε κατάλληλες γενετικές δομές (DNA) και η μεταβίβασή τους στην επόμενη γενιά κυττάρων (κληρονομικότητα). Η μεταβίβαση αυτή επιτυγχάνεται μέσω της κυτταρικής διαίρεσης. Η κυτταρική διαίρεση έχει χαρακτηριστεί ως η θεμελιώδης αρχή που διέπει την αύξηση και ανάπτυξη όλων των ζωικών και φυτικών οργανισμών, αποτελεί τη βάση της κληρονομικότητας και ταυτόχρονα αποτελεί μέρος μιας αυστηρά ελεγχόμενης διαδικασίας που ονομάζεται κυτταρικός κύκλος.

Ο κυτταρικός κύκλος αποτελεί το βασικό μηχανισμό με τον οποίο (i) αναπαράγονται τα έμβια όντα, (ii) αναπτύσσονται οι πολυκύτταροι οργανισμοί, (iii) αντικαθίστανται τα νεκρά κύτταρα ιστών, (iv) διανέμεται η γενετική πληροφορία στα θυγατρικά κύτταρα. Διακρίνεται σε τέσσερις φάσεις: τη φάση S (Synthesis), τη φάση M (μίτωση- (διαίρεση χρωμοσωμάτων)- κυτταροκίνηση (κυτταροπλασματική διαίρεση)) και στις φάσεις G<sub>1</sub> και G<sub>2</sub> (Gap 1, Gap 2) που αποτελούν τα διαστήματα μεταξύ των φάσεων M και S.

Επειδή η μίτωση αποτελεί τη φάση που καταλήγει, συνήθως, στο διαχωρισμό των δύο κυττάρων και είναι η μόνη που αναγνωρίζεται στο μικροσκόπιο, οι υπόλοιπες τρεις φάσεις (M, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) αναφέρονται συνολικά ως μεσόφαση. Η μίτωση διακρίνεται σε τέσσερις επιμέρους φάσεις: πρόφαση, μετάφαση, ανάφαση και τελόφαση. Η διάρκεια των φάσεων ποικίλλει τόσο μεταξύ οργανισμών όσο και μεταξύ κυττάρων του ίδιου οργανισμού, ανάλογα με τον ιστολογικό τύπο ή το αναπτυξιακό στάδιο.

Η επαγωγή χρωμοσωμικών αλλοιώσεων και γενικότερα αλλαγών στο γενετικό υλικό, προκαλεί ενεργοποίηση, ανάλογα με το είδος της γενετικής βλάβης, των κατάλληλων μηχανισμών επιδιόρθωσης, με σκοπό τη διατήρηση της γενετικής ακεραιότητας. Σε περίπτωση που οι βλάβες του γενετικού υλικού διαφύγουν του ελέγχου των επιδιορθωτικών μηχανισμών, το κύτταρο είτε οδηγείται σε κυτταρικό θάνατο είτε επιβιώνει φέροντας συγκεκριμένες μεταλλάξεις, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν αίτιο καρκινογένεσης. Για το λόγο αυτό ο ρόλος των σημείων ελέγχου του κυτταρικού κύκλου αποδεικνύεται καθοριστικός για την διασφάλιση της σωστής κυτταρικής λειτουργίας. Μελέτες έχουν δείξει πως η ανεπαρκής λειτουργία των σημείων ελέγχου του κυτταρικού κύκλου σχετίζεται τόσο με γενετικές ασθένειες όσο και με διάφορες μορφές καρκίνου (καρκίνος του πνεύμονα, καρκίνος του οισοφάγου).

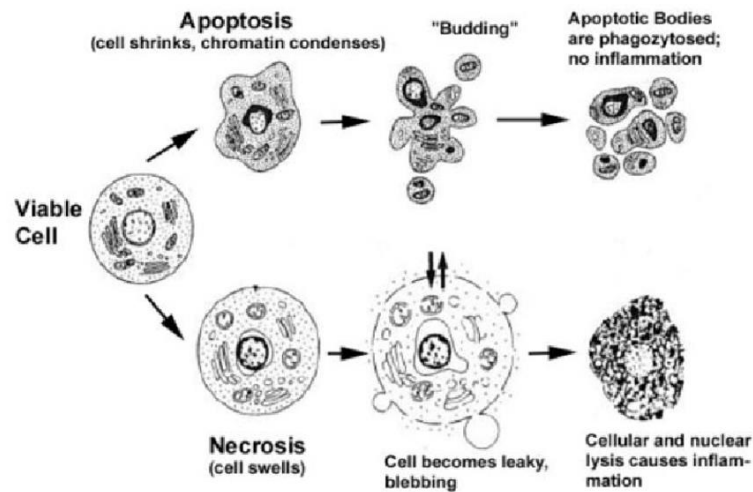


Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση δομής κυττάρου (αριστερά) και κυτταρικού κύκλου (δεξιά)

### 2.1.2. Κυτταρικός θάνατος

Ο κυτταρικός θάνατος επιτελείται μέσω δύο κυρίαρχων μηχανισμών: α) τη νέκρωση και β) την απόπτωση. Όσον αφορά τη νέκρωση, πρόκειται για μια βίαιη και ταχεία μορφή εκφυλισμού. Χαρακτηρίζεται από πρώιμη διόγκωση του κυτταροπλάσματος και ανεπάρκεια των μιτοχονδρίων, δυσλειτουργία της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, απώλεια κυτταρικής ομοιόστασης, καταστροφή των οργανιδίων, κυτταρικό οίδημα και διάρρηξη της πλασματικής μεμβράνης. Με την απελευθέρωση του κυτταρικού περιεχομένου οδηγεί σε τοπική φλεγμονώδη αντίδραση.

Η απόπτωση ή αλλιώς προγραμματισμένος κυτταρικός θάνατος, είναι μία θεμελιώδης φυσιολογική διαδικασία που παίζει κρίσιμο ρόλο στον έλεγχο του αριθμού των κυττάρων κατά την ανάπτυξη και κατά τη διάρκεια ζωής των οργανισμών. Πρόκειται για ένα γενετικά προκαθορισμένο εσωτερικό αυτοκαταστροφικό μηχανισμό, ο οποίος ενεργοποιείται κάτω από διάφορες καταστάσεις, όπως είναι η φυσιολογική ανανέωση κυττάρων σε ιστούς, οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι, τα κακοήθη νεοπλάσματα κ.ά.. Η κύρια συμβολή του προγραμματισμένου κυτταρικού θανάτου κατά την ανάπτυξη περιλαμβάνει την απαλοιφή ανεπιθύμητων κυττάρων. Η απόπτωση δεν πυροδοτεί φλεγμονώδη αντίδραση, σε αντίθεση με τη νέκρωση.



Σχήμα 16. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας απόπτωσης και νέκρωσης

Η απόπτωση σχετίζεται με αυξημένη τάση προς νευροεκφυλιστικές νόσους, όπως Alzheimer's, Parkinson's κ.ά., ενώ η μειωμένη τάση για αποπτωτικό κυτταρικό θάνατο έχει κυρίως σχετισθεί με αυτοάνοσα νοσήματα και ιογενείς λοιμώξεις, καθώς και φαίνεται πως είναι σημαντική για την ανάπτυξη όγκων και για επίκτητη αντίσταση στη χημειοθεραπεία. Η κατανόηση της απόπτωσης έχει εξασφαλίσει τη βάση για νέες στοχευμένες θεραπείες που επάγουν το θάνατο των καρκινικών κυττάρων ή τα καθιστούν ευαίσθητα στους καθιερωμένους κυτταροτοξικούς παράγοντες και την ακτινοθεραπεία. [9]

## 2.2. Οξειδωτικό στρες

Το οξυγόνο ( $O_2$ ) και οι ενώσεις του είναι απαραίτητα για τη ζωή και λειτουργία των αερόβιων οργανισμών, οι οποίοι στις διάφορες μεταβολικές διεργασίες χρησιμοποιούν το οξυγόνο μαζί με την ενέργεια του φωτός υπό μορφή αλυσίδας ηλεκτρονίων για να συντηρήσουν τις πολυάριθμες λειτουργίες των κυττάρων, των ιστών και των οργάνων τους. Το οξυγόνο και οι δραστικές του ενώσεις, όμως, προκαλούν συγχρόνως οξειδωτικές βλάβες σε βασικά κυτταρικά βιομόρια, με αποτέλεσμα να τα αλλοιώνουν ή να τα απενεργοποιούν.

Οξειδωτικό στρες σε ένα κύτταρο ή οργανισμό, ονομάζεται η παθολογική κατάσταση, η οποία προκύπτει από τη διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ των επιπέδων των οξειδωτικών παραγόντων και των αντιοξειδωτικών μηχανισμών. Τέτοιοι παράγοντες είναι οι δραστικές μορφές οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) και αζώτου, κάποιες από τις οποίες είναι ελεύθερες ρίζες. Η

αύξηση αυτή μπορεί να είναι αποτέλεσμα, είτε της υπέρμετρης παραγωγής τους, είτε της μειωμένης ικανότητας απομάκρυνσής τους.

Κατά πόσον ένα όργανο ή σύστημα οργάνων υπόκεινται σε οξειδωτικό στρες είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ παραγόντων με οξειδωτικές δράσεις και αμυντικών αντιοξειδωτικών συστημάτων, ενζυμικών και μη ενζυμικών. Επιπροσθέτως, υπάρχουν και εξωγενείς παράγοντες στους οποίους εκτίθενται καθημερινά οι βιολογικοί οργανισμοί και οι οποίοι συμβάλλουν στη δημιουργία οξειδωτικού στρες. Αυτοί πρέπει να αντιμετωπιστούν με επιπρόσθετες αντιοξειδωτικές ουσίες. [34]

Όταν βλάβες που προκλήθηκαν από το οξειδωτικό στρες, μεταφέρονται από το κυτταρικό στο ιστικό επίπεδο, τότε είναι υπεύθυνες για την πρόωμη γήρανση και διάφορα νοσήματα, όπως εγκεφαλικά επεισόδια, σακχαρώδη διαβήτη, παχυσαρκία και άλλα. Βέβαια, δεν είναι πάντα δυνατόν να εξακριβωθεί αν οι ελεύθερες ρίζες είναι η αιτία ή το αποτέλεσμα των βλαβών που παρατηρούνται. [9]

### **2.2.1. Ελεύθερες ρίζες και δραστικές μορφές οξυγόνου**

Ελεύθερες ρίζες καλούνται άτομα, μόρια ή στοιχεία που φέρουν ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Ο ευρύς αυτός ορισμός συμπεριλαμβάνει το άτομο του υδρογόνου και το οξείδιο του αζώτου, που έχουν από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, το μόριο του οξυγόνου, που έχει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια και τα περισσότερα μεταβατικά μέταλλα.

Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να σχηματιστούν με δύο τρόπους: α) με ομολυτική διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού κανονικού μορίου, η οποία απαιτεί γενικά μεγάλη ποσότητα ενέργειας, όπως αυτή που περιέχεται στις ακτίνες ιονισμού, στις υπεριώδεις ακτινοβολίες (UV) και στη θερμότητα και β) με οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε ένα κανονικό μόριο (αναγωγή) ή με την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από ένα κανονικό μόριο (οξείδωση). Ο δεύτερος τρόπος είναι συχνότερος γιατί οι αντιδράσεις αυτές δεν απαιτούν μεγάλη ενέργεια.

Οι ελεύθερες ρίζες είναι ασταθείς δραστικές ενώσεις, γιατί εμφανίζουν ισχυρή τάση να ζευγαρώσουν το ασύζευκτο ηλεκτρόνιό τους. Η χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα καθιστά τις ελεύθερες ρίζες ικανές να συμμετέχουν σε εκατοντάδες

αλυσιδωτές αντιδράσεις, που μπορεί σε βιολογικά συστήματα να προκαλέσουν τοξικές βλάβες σε βιομόρια, όπως η θραύση κλώνων DNA. Από το πλήθος των ριζών, εκείνες που παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον στα βιολογικά συστήματα είναι οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και ιδιαίτερα οι δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS). Αρκετές από τις ROS έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση, όπως το όζον ( $O_3$ ), το υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), το νιτρώδες οξύ ( $HNO_2$ ) κ.ά. Οι δραστικές μορφές οξυγόνου ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες: 1) ελεύθερες ρίζες, 2) ιόντα, 3) συνδυασμούς ελεύθερων ριζών και ιόντων και 4) μόρια. Αποσπούν ένα ηλεκτρόνιο από το μόριο-στόχο και προκαλούν οξείδωση, επομένως δρουν ως οξειδωτικά. Στους ζωντανούς οργανισμούς μπορούν να οξειδώσουν όλα τα οργανικά μόρια, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες κ.ά., προκαλώντας μία σειρά βιοχημικών αλλαγών.

Οι ROS σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητες για την κυτταρική λειτουργία και την άμυνα του οργανισμού, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνες για κυτταρικές βλάβες. [34] [35] [36]

Στο εσωτερικό των κυττάρων, οι ROS παράγονται κατά τη διάρκεια της φυσιολογικής μεταβολικής δραστηριότητας, είτε αυθόρμητα, είτε ως αποτέλεσμα αντιδράσεων που καταλύονται από ένζυμα ή από μέταλλα μεταφορείς όπως είναι ο σίδηρος ή ο χαλκός. Σε ορισμένες περιπτώσεις, κάποιοι εξωγενείς παράγοντες είναι ικανοί να αυξήσουν την παραγωγή των δραστικών μορφών οξυγόνου. [9]

### **2.2.2. Αντιοξειδωτικό αμυντικό σύστημα**

Οι δραστικές μορφές οξυγόνου αποτελούν δυνητικά επικίνδυνους παράγοντες, εναντίον των οποίων δρα το αμυντικό σύστημα. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει ένζυμα, βιταμίνες, μικροστοιχεία και άλλα. Η διάκρισή τους γίνεται με βάση την προέλευσή τους (ενδογενή, εξωγενή), τη διαλυτότητά τους (υδρόφιλα, υδρόφοβα) και τη χημική τους φύση (ενζυμική, μη ενζυμική). Καλύτερη ταξινόμηση των παραγόντων του αμυντικού συστήματος γίνεται με βάση τον τρόπο δράσης τους: αναχαιτιστές των αντιοξειδωτικών, εκκαθαριστές των ελεύθερων ριζών, παράγοντες επανόρθωσης και ρυθμιστικοί παράγοντες. [37]

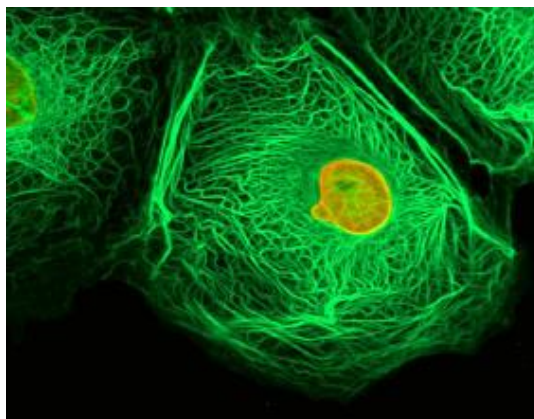
### **2.3. Καρκίνος**

### 2.3.1. Γενικά

Ο όρος “καρκίνος” αφορά μία ομάδα ασθενειών, στην οποία τα κύτταρα ενός οργανισμού καθίστανται «υπερδραστήρια» (αναπτύσσονται και διαιρούνται ανεξέλεγκτα), «επιθετικά» (εισβάλλουν και καταστρέφουν παρακείμενους ιστούς) και συχνά «μεταστατικά» (εξαπλώνονται σε άλλα σημεία του σώματος). Ο καρκίνος μπορεί να προσβάλλει άτομα όλων των ηλικιών, ακόμη και έμβρυα, ωστόσο ο κίνδυνος εμφάνισής του αυξάνεται με την ηλικία. [9]

Το 2018 υπολογίζεται ότι ο αριθμός των θανάτων παγκοσμίως λόγω καρκίνου ήταν 9.6 εκατομμύρια. Αυτό σημαίνει ότι ο καρκίνος αποτελεί αιτία για 1 στους 6 θανάτους στον κόσμο. [38] [39]

Εκτός από τους ανθρώπους, διάφορες μορφές καρκίνου μπορεί να προσβάλλουν τόσο ζώα, όσο και φυτά. Σχεδόν όλες οι καρκινικές μορφές οφείλονται σε γενετικές ανωμαλίες, λόγω της επίδρασης καρκινογόνων παραγόντων, όπως κάπνισμα, ακτινοβολίες, χημικοί ή μολυσματικοί παράγοντες. Στη σύγχρονη ιατρική η λέξη «όγκος» αναφέρεται σε μία μάζα μη φυσιολογικού ιστού, προκύπτουσα από έναν αυτόνομο και ανώμαλο πολλαπλασιασμό κυττάρων, ο οποίος εμμένει και μετά την απομάκρυνση του εναρκτήριου ερεθίσματος. Ο όρος νεόπλασμα είναι συνώνυμος του «όγκου» και προτιμάται γιατί είναι σαφέστερος και ηχεί λιγότερο ανησυχητικά στους ασθενείς. [9]



*Εικόνα 7. Νεόπλασμα [9]*

Οι γενετικές ανωμαλίες που οδηγούν σε καρκινογένεση μπορεί να είναι επίκτητες, όπως λάθη στην αντιγραφή του DNA ή κληρονομικές, οι οποίες είναι παρούσες σε όλα τα κύτταρα από τη γέννηση. Μετά από έκθεση σε κάποιον

καρκινογόνο παράγοντα, λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ των παραγόντων και του γονιδιώματος και, ως αποτέλεσμα, ένα ποσοστό του πληθυσμού προσβάλλεται από καρκίνο.

Οι γενετικές ανωμαλίες που προκαλούν καρκίνο αφορούν δύο κατηγορίες γονιδίων, τα ογκογόνα και τα ογκοκατασταλτικά. Τα ογκογόνα είναι υπεύθυνα για την καρκινογένεση και είναι συνήθως ενεργοποιημένα στα καρκινικά κύτταρα, προσδίδοντάς τους νέες ιδιότητες, όπως υπερδραστήρια ανάπτυξη και διαίρεση, προστασία έναντι του προγραμματισμένου κυτταρικού θανάτου, απώλεια της ικανότητας να παραμένουν στα όρια ενός ιστού και την ικανότητα να αναπτύσσονται σε διαφορετικού είδους ιστούς.

Τα γονίδια καταστολής όγκων είναι συνήθως ανενεργά στα καρκινικά κύτταρα, με αποτέλεσμα απώλεια φυσιολογικών λειτουργιών τους, όπως ακριβή αντιγραφή DNA, έλεγχο του κυτταρικού κύκλου, παραμονή στον ιστό που ανήκουν και συνεργασία με τα κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος. Η κάθε μορφή καρκίνου παίρνει το όνομά της από τον ιστό στον οποίο πρωτοεμφανίζεται, όπως και από τα φυσιολογικά κύτταρα με τα οποία μοιάζουν περισσότερο. [9]

### **2.3.2. Αντιμετώπιση**

Η θεραπεία του καρκίνου περιλαμβάνει τις εξής μεθόδους: χειρουργική επέμβαση, ακτινοθεραπεία, ανοσοθεραπεία, χημειοθεραπεία, βραχυθεραπεία ή χρήση μονοκλωνικών αντισωμάτων. Σε κάποιες μορφές καρκίνου αναστέλλεται ή επιβραδύνεται η εξέλιξή του ενώ σε άλλες θεραπεύεται.

Στόχος των χειρουργικών θεραπειών είναι η απόλυτη αφαίρεση των όγκων. Η εμφάνιση μεταστάσεων, όμως, μειώνει την αποτελεσματικότητα αυτών των μεθόδων. Επίσης, η αποτελεσματικότητα των χημειοθεραπειών συχνά περιορίζεται από την τοξική τους δράση έναντι φυσιολογικών κυττάρων του οργανισμού. Οι ακτινοβολίες προκαλούν, αναπόφευκτα, βλάβες στους φυσιολογικούς ιστούς. Λόγω αυτών των ανεπιθύμητων παρενεργειών, δεν υπάρχει καθολική θεραπεία για τον καρκίνο αλλά εξειδικευμένη αντιμετώπιση κάθε μορφής του.

Η επιλογή κατάλληλης θεραπείας εξαρτάται από την περιοχή του σώματος, το στάδιο της ασθένειας, την ηλικία και την κατάσταση της υγείας του ασθενούς.



Καθώς η επιστήμη εξελίσσεται, νέες μέθοδοι στοχευμένης θεραπείας αναπτύσσονται, οι οποίες δρουν ειδικά ενάντια σε μοριακές ανωμαλίες και παράλληλα ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο για τα φυσιολογικά κύτταρα. [9]

### 2.3.3. Καρκίνος του μαστού

Ο καρκίνος του μαστού είναι η συχνότερη κακοήθης πάθηση της γυναίκας στην Ευρώπη και την Αμερική την τελευταία πεντηκονταετία. Αποτελεί την δεύτερη πιο συχνή αιτία θανάτου για τις γυναίκες και σύμφωνα με στατιστικά του 2018 καταλαμβάνει την πρώτη θέση σε καρκίνους των γυναικών. Η νόσος έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία 40 χρόνια και η θνησιμότητα από τη νόσο παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα, παρότι έχει αυξηθεί ο χρόνος επιβίωσης. Ο καρκίνος του μαστού είναι σπάνιος κάτω από την ηλικία των 25 ετών, ενώ αυξάνεται σταθερά με την αύξηση της ηλικίας. Αποτελεί την πρώτη αιτία θανάτου στις γυναίκες 35-50 ετών. Από άποψη νοσηρότητας στις ηλικίες άνω των 45 ετών ο καρκίνος του μαστού εμφανίζει τη μεγαλύτερη νοσηρότητα. Ποσοστό 1% περίπου όλων των καρκινωμάτων του μαστού αφορά τους άνδρες. [38] [9] [40]

Τα αίτια που προκαλούν τον καρκίνο του μαστού, ουσιαστικά είναι άγνωστα. Μετά από διάφορες επιδημιολογικές μελέτες και στατιστικές, είναι δυνατή η κατάταξη ορισμένων γυναικών σε ομάδες υψηλού κινδύνου, με βάση τους εξής γνωστούς επιδημιολογικούς παράγοντες: α) διατροφή, β) οικογενειακό ιστορικό, γ) ιστορικό θεραπείας για καρκίνο μαστού, δ) ιστορικό ύπαρξης άλλου καρκίνου, ε) έμμηνος ρύση, στ) τοκετός, ζ) θηλασμός, η) λήψη ορμονών, θ) αντισυλληπτικά και ι) οι καλοήθεις παθήσεις του μαστού. [9]

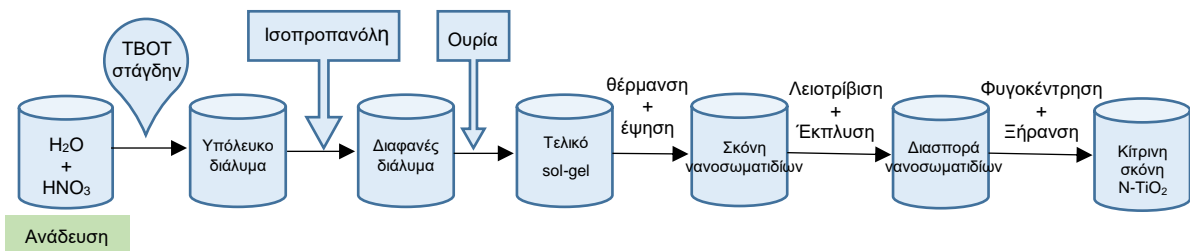
Ένα από τα έξι σήματα κατατεθέν που χαρακτηρίζει τους καρκινικούς όγκους είναι η διαρκής αγγειογένεση, που συμμετέχει στην παροχή θρεπτικού υλικού και οξυγόνου για την ανάπτυξη των όγκων. Απουσία αυτής οι όγκοι δεν μεγαλώνουν παραπάνω από 1-2mm<sup>3</sup>. Επομένως, ο περιορισμός της αγγειογένεσης μειώνει την ανάπτυξη των όγκων και εμποδίζει την μετάσταση τους και άρα αποτελεί υποσχόμενη θεραπεία. [14]

## Ενότητα Β. Πειραματικό μέρος

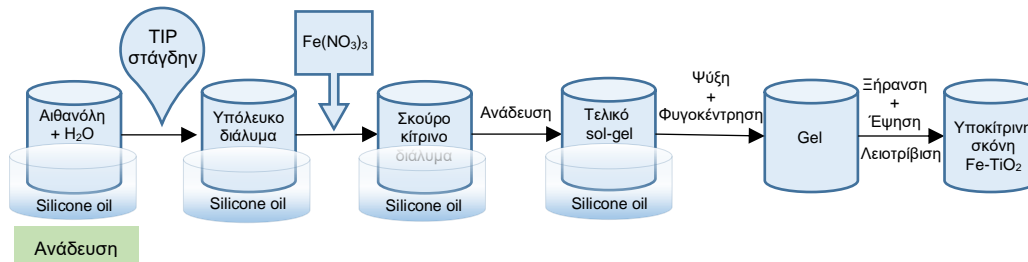
### Κεφάλαιο 3

#### 3.1. Γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας

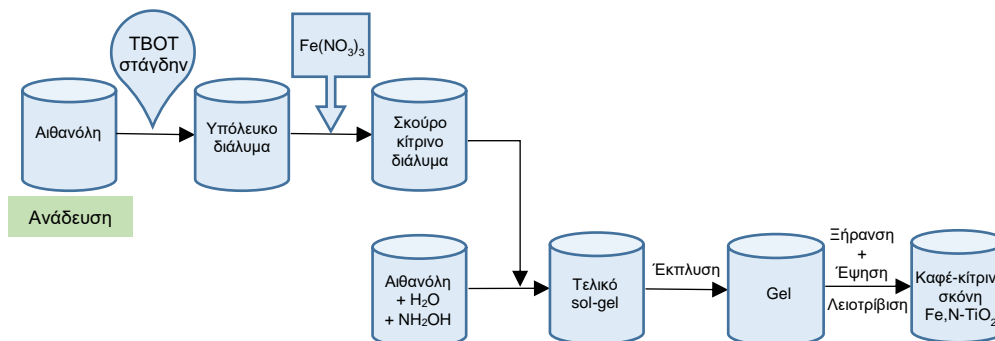
Στα Σχήματα 17, 18, 19 παρουσιάζονται τα μεθοδολογικά διαγράμματα ροής όλων των διεργασιών σύνθεσης των νανოსωματιδίων τροποποιημένης τιτανίας. Παρακάτω, περιγράφονται αναλυτικά οι διεργασίες που απεικονίζονται.



Σχήμα 17. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής N-TiO<sub>2</sub>



Σχήμα 18. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής Fe-TiO<sub>2</sub>



Σχήμα 19. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής παρασκευής Fe,N-TiO<sub>2</sub>

#### 3.2. Σύνθεση σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>)

### 3.2.1. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με άζωτο (N-TiO<sub>2</sub>)

#### Διαδικασία

---

Αρχικά, τοποθετούνται με ογκομετρικό κύλινδρο 100ml απιονισμένου νερού στη φιάλη (ευρύστομη με καπάκι, 500ml) με μαγνήτη, η οποία βρίσκεται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Προστίθενται στην φιάλη 2ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>, Mr=63.01g/mol, Penta 65%) με αυτόματη, ρυθμιζόμενη πιπέτα του 1ml. Το νερό αποτελεί το διαλύτη και το οξύ εξασφαλίζει την όξινα καταλυόμενη αντίδραση. Στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην 15ml TBOT (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, Titanium Butoxide/ TBOT, Mr=340.32g/mol, Sigma-Aldrich 97%) με σιφώνιο των 10ml και πουάρ και συνεχίζεται η ανάδευση για 5h. Προκύπτει υπόλευκο διάλυμα.

Μετά το πέρας των 5 ωρών, ακολουθεί προσθήκη 30ml ισοπροπανόλης (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, Mr=60.1g/mol, Sigma-Aldrich 99.8%) και το διάλυμα, το οποίο αποτελεί sol-gel τιτανίας, αποχρωματίζεται. Για τη χημική τροποποίησή του προστίθενται αμέταλλα στοιχεία. Στη συγκεκριμένη περίπτωση προστίθεται το άζωτο. Ζυγίζονται 30g ουρίας (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich 99%) σε ύαλο ωρολογίου με σπαθίδα, στο ζυγό ακριβείας και μεταφέρονται στη φιάλη. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία μέρα.

Το διάλυμα ακολούθως θερμαίνεται στους 120°C για 2h μέχρι πλήρους απομακρύνσεως του διαλύτη. Το προκύπτον gel οδηγείται σε έψηση στους 450°C για 5h. Μετά την ξήρανση, η σκόνη λειοτριβείται με ιγδίο και ύπερο και καθαρίζεται με προσθήκη απιονισμένου νερού και φυγοκέντρηση 3 φορές στις 9000 στροφές για 10min. Στη συνέχεια, ξηραίνεται ξανά στους 120°C και λειοτριβείται εκ νέου. Η τελική σκόνη έχει κίτρινο χρώμα και αποθηκεύεται σε φιμέ φιαλίδιο με καπάκι (Εικόνα 8).

### 3.2.2. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με σίδηρο (Fe-TiO<sub>2</sub>)

#### Διαδικασία

---

Αρχικά, τοποθετούνται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml 60vol% μείγμα αιθανόλης-νερού (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, Sigma Aldrich, anhydrous ≥99,5%). Επιπλέον, προστίθεται ικανή ποσότητα Silicone oil for heating baths (LBSil 100 AUX,

labkem) σε γυάλινο δοχείο, το οποίο τοποθετείται πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα/θερμαντήρα με θερμοστοιχείο. Αφήνεται αρκετή ώρα σε θέρμανση έως ότου σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία περίπου στους 90°C, που αποτελεί το σημείο βρασμού του μείγματος. Το Silicone oil χρησιμοποιείται λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς του, καθώς κατά την παρασκευή του sol-gel απαιτείται σταθερή θερμοκρασία.

Μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 90°C, το μείγμα αιθανόλης-νερού από τον ογκομετρικό κύλινδρο τοποθετείται στην γυάλινη φιάλη (ευρύστομη με καπάκι, 500ml) με μαγνήτη και εμβαπτίζεται μέσα στο δοχείο με το Silicone oil, το οποίο είναι τοποθετημένο επάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα. Κατόπιν, προστίθενται με τη βοήθεια της αυτόματης, ρυθμιζόμενης πιπέτας του 1ml, 3ml TIP ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , Titanium (IV) Isopropoxide/ TIP,  $M_r=284.22g/mol$ , Acros Organics 98%) στάγδην. Έπειτα, ζυγίζονται 0,145g νιτρικού σιδήρου ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $M_r=404,0g/mol$ , Alfa Aesar) στον ζυγό ακριβείας και προστίθενται σταδιακά στο υπό ανάδευση διάλυμα. Ρυθμίζεται έντονη ανάδευση για 2h. Με το πέρας των 2 ωρών αφήνεται να κρυώσει το μείγμα με φυσικό τρόπο έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια φυγοκεντρείται στις 3000 στροφές για 20min.

Το προκύπτον gel οδηγείται σε φούρνο για ξήρανση στους 80°C για 12h προς απομάκρυνση των διαλυτών και έπειτα για έψηση στους 350°C για 2h. Η υποκίτρινη σκόνη που προκύπτει λειοτριβείται και αποθηκεύεται σε φιμέ φιαλίδιο με καπάκι (**Εικόνα 8**).



*Εικόνα 8. Φιαλίδιο με σκόνη νανοσωματιδίων τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου*

### 3.2.3. Σύνθεση τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου με άζωτο και σίδηρο ( $Fe,N-TiO_2$ )

#### Διαδικασία

Αρχικά, τοποθετούνται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100ml 60ml αιθανόλης ( $C_2H_5OH$ , Sigma Aldrich, anhydrous  $\geq 99,5\%$ ) και τοποθετούνται σε ένα ποτήρι ζέσεως με μαγνήτη, επάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα. Κατόπιν, προστίθενται με τη βοήθεια της αυτόματης, ρυθμιζόμενης πιπέτας του 1ml, 19ml TBOT ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , Titanium Butoxide/ TBOT,  $M_r=340.32g/mol$ , Sigma-Aldrich 97%) στάγδην. Έπειτα, ζυγίζονται 0,32g νιτρικού σιδήρου ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $M_r=404,0g/mol$ , Alfa Aesar) στον ζυγό ακριβείας και προστίθενται σταδιακά στο υπό ανάδευση διάλυμα.

Σε μία γυάλινη φιάλη (ευρύστομη με καπάκι, 500ml) με μαγνήτη πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 16ml αιθανόλης με ογκομετρικό κύλινδρο των 10ml, 2ml απιονισμένο νερό με πιπέτα και 0,56g υδροχλωρική υδροξυλαμίνη ( $NH_2OH \cdot HCl$ , Alfa Aesar, 99%), τα οποία ζυγίζονται στον ζυγό ακριβείας. Το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση. Κατόπιν το πρώτο μείγμα μεταφέρεται στην γυάλινη φιάλη και συνεχίζεται η ανάδευση για περίπου 1h.

Στη συνέχεια γίνεται έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση στους  $120^\circ C$  για 12h. Μετά την ξήρανση ακολουθεί έψηση στους  $400^\circ C$  για 2h και η σκόνη που προκύπτει λειοτριβείται και αποθηκεύεται σε φιάλη με καπάκι (Εικόνα 8). Η τελική σκόνη έχει καφέ-κίτρινο χρώμα.

### 3.3. Χαρακτηρισμός $TiO_2$

Για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων σωματιδίων τιτανίας χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis), Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με εκπομπή πεδίου (FESEM) και χωρίς (SEM), Μέθοδος Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) και Φωτοηλεκτρονιακή Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (XPS).

#### 3.3.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction, XRD)

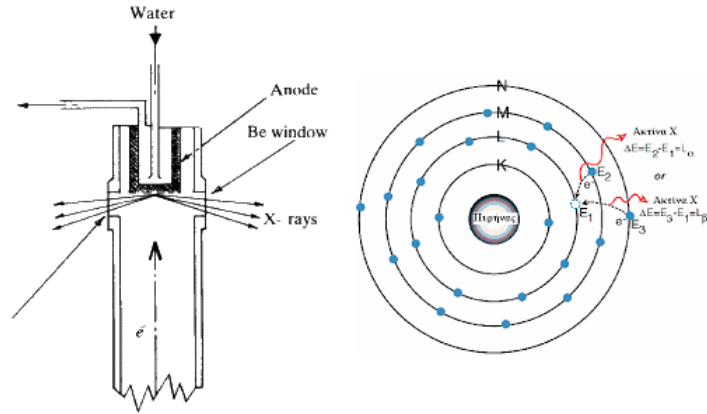
##### Περιγραφή μεθόδου

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν τον Νοέμβριο του 1895, όταν ο Γερμανός καθηγητής Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) εκτελούσε πειράματα για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, που διεξάγονταν με πολύ υψηλές τάσεις (30-50kV), ο ερευνητής

παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο, που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Röntgen εντόπισε την προέλευση των ακτίνων στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Αυτή η άγνωστη ακτινοβολία ονομάστηκε αρχικά X, από την ερευνητική ομάδα του Röntgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής: πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση, και μετά το θάνατο του ερευνητή ακτινοβολία Röntgen. Για την ανακάλυψη αυτή βραβεύτηκε με βραβείο Nobel Φυσικής το 1901 και ακολούθησαν ακόμα 5 απονομές.

Η περίθλαση ακτίνων X προσφέρει τη δυνατότητα χαρακτηρισμού των κρυσταλλικών υλικών, όπως μετάλλων, κεραμικών, ορυκτών, κ.ά.. Επιτρέπει τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Είναι δυνατή η επακριβής μέτρηση των αποστάσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής πολυπλοκότητας. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των επιμέρους φάσεων ενός δείγματος και παρέχει πληροφορίες για τη φυσική κατάσταση του υλικού. Εντάσσεται στις μη καταστρεπτικές μεθόδους και δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα.

Οι ακτίνες X παράγονται κατά το βομβαρδισμό μιας μεταλλικής επιφάνειας με ηλεκτρόνια που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα. Η μεταλλική επιφάνεια κατασκευάζεται από μέταλλα και συνήθως ονομάζεται ανθικάθοδος. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων και οδηγούν στην απόσπασή τους. Το κενό που δημιουργείται καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στοιβάδων. Η περίσσεια ενέργειας, που ισοδυναμεί με τη διαφορά ενέργειας των δύο στοιβάδων, απελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου.



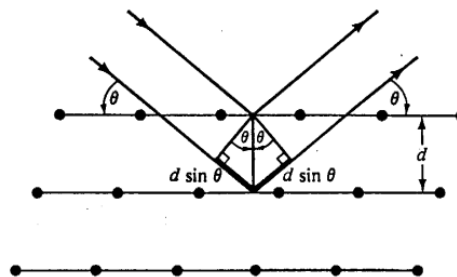
Σχήμα 20. Απλός σωλήνας παραγωγής ακτίνων Χ (αριστερά) και παραγωγή ακτίνων Χ (δεξιά) [41]

Οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση σε αυτό, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με το υλικό και διαφορετικό σχήμα. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τον τύπο των ατόμων, τη διεύθυνση τους στον κρύσταλλο και μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό. Το σχήμα των κορυφών στο φάσμα είναι μία ένδειξη της τελειότητας ενός κρυστάλλου.

Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου της σκέδασης ή συνθήκη του Bragg, προς τιμήν των πρωτοπόρων της έρευνας στην περιοχή της περίθλασης ακτίνων Χ, W. και L. Bragg, πατέρα και υιού, που συνδέει το μήκος κύματος,  $\lambda$ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης  $\theta$ , και την πλεγματική απόσταση  $d$ , μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο:

$$n * \lambda = 2 * d * \eta\mu\theta \quad (n = 0. 1. 2. 3 \dots) \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

όπου  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, που όλα παράγουν ενισχυτική συμβολή.



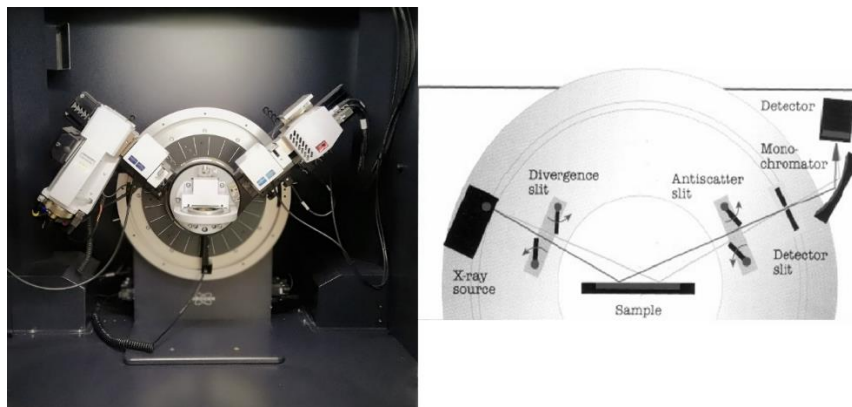
Σχήμα 21. Περίθλαση από κρύσταλλο [42]

Οι παράμετροι που βρίσκονται στη διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά  $d$ . Είναι δυνατόν, να μεταβάλλεται το μήκος διατηρώντας σταθερή τη γωνία (μέθοδος Laue) ή να μεταβάλλεται η γωνία με σταθερό το μήκος κύματος (μέθοδοι κόνεως και περιστροφής) έως ότου προκύψει σύμφωνη σκέδαση.

Οι εφαρμογές της περίθλασης ακτίνων Χ περιλαμβάνουν προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής, ποιοτική ανάλυση, ποσοτική ανάλυση, προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμό κρυσταλλιτών και ταυτοποίηση υλικών και πρώτων υλών. [41] [42]

### Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις για την περίθλαση ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Μ.Π. με τη συσκευή XRD Bruker D8 Advance (**Εικόνα 9**). Η μέτρηση έγινε υπό γωνία  $2\theta$  και εύρος  $20^\circ$  έως  $80^\circ$ , με ταχύτητα σάρωσης  $0.01^\circ/0.5\text{min}$ . Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας Cu-K $\alpha$  (40kV, 35mA) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1,542 Å. Ο δειγματοφορέας της διάταξης παραμένει ακίνητος και πραγματοποιείται περιστροφική κίνηση από τους βραχίονες (πηγή και ανιχνευτής).



*Εικόνα 9. Όργανο φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ και σχηματική απεικόνιση*

Οι ακτίνες Χ παραλληλίζονται και κατευθύνονται προς το δείγμα. Καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται, η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων Χ καταγράφεται. Όταν η γεωμετρία των προσπίπτουσών ακτίνων Χ, που προσκρούουν στο δείγμα, ικανοποιούν την εξίσωση Bragg, συμβαίνει δημιουργική συμβολή και εμφανίζεται μία κορυφή στην ένταση. Ο ανιχνευτής



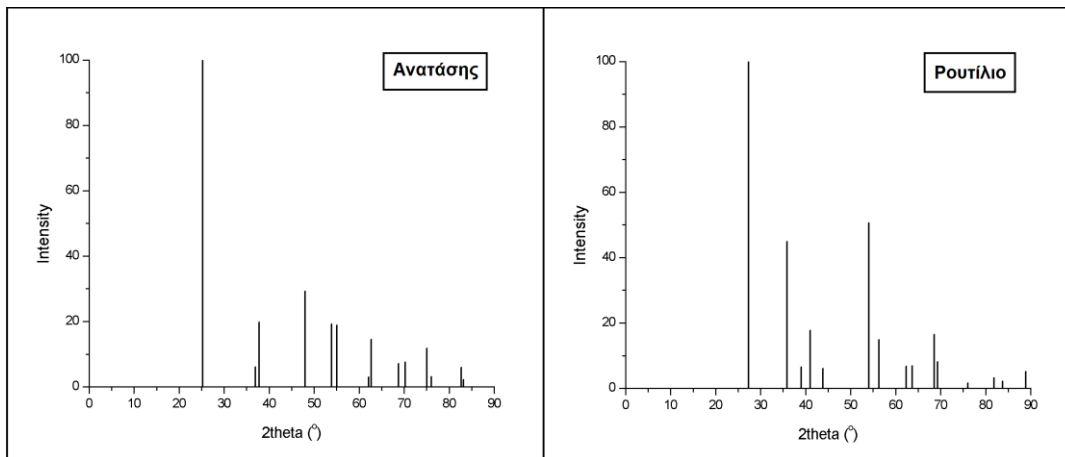
καταγράφει και επεξεργάζεται του σήμα των ακτίνων X και το μετατρέπει σε ρυθμό παλμών, ο οποίος εξάγεται σε μία συσκευή, όπως εκτυπωτής ή οθόνη υπολογιστή.

Η γεωμετρία ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι τέτοια, ώστε το δείγμα να περιστρέφεται στην τροχιά της ακτινικής δέσμης ακτίνων X υπό γωνία  $\theta$ , ενώ ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι τοποθετημένος σε έναν βραχίονα για τη συλλογή των διαθλώμενων ακτίνων X και περιστρέφεται υπό γωνία  $2\theta$ . Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της γωνίας και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο.

Η ένταση των διαθλώμενων ακτίνων X καταγράφεται συνεχώς καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται γύρω από τις αντίστοιχες γωνίες τους. Μία κορυφή στην ένταση εμφανίζεται όταν το ορυκτό περιλαμβάνει κρυσταλλικά επίπεδα με  $d$  αποστάσεις κατάλληλες για την περίθλαση των ακτίνων X για κάθε γωνία  $\theta$ . Η πλεγματική απόσταση  $d$ , που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή, προσδιορίζεται με την λύση της εξίσωσης Bragg για την αντίστοιχη τιμή του  $\lambda$ . Όταν προσδιοριστούν όλες οι  $d$ , με κατάλληλα προγράμματα συγκρίνονται με τις πλεγματικές αποστάσεις γνωστών υλικών και ταυτοποιούνται τα άγνωστα δείγματα. Χρησιμοποιείται μια συστηματική διαδικασία αναζήτησης των πλεγματικών αποστάσεων με βάση την ένταση των κορυφών, ξεκινώντας από την εντονότερη κορυφή. [43]

Κατά την πειραματική διαδικασία, η σκόνη τιτανίας τοποθετείται στο δειγματοφορέα και ξεκινάει η λήψη του ακτινοδιαγράμματος. Στο διάγραμμα που προκύπτει η τεταγμένη αφορά την περιθλώμενη ένταση των κορυφών σε μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τετμημένη τη γωνία  $2\theta$ .

Στην παρούσα διπλωματική για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων τροποποιημένου διοξειδίου του τιτανίου, είναι απαραίτητη η γνώση των γωνιών  $2\theta$  και των δεικτών Miller για τον ανατάση και το ρουτίλιο, ώστε να αξιολογηθούν οι μετρήσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινογράμματα XRD για καθαρό ανατάση και ρουτίλιο (**Σχήμα 22**) καθώς και οι γωνίες  $2\theta$  (**Πίνακας 1**), οι εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών και τα κρυσταλλικά επίπεδα.



Σχήμα 22. Ακτινογράμματα φάσεων ανατάση και ρουτίλιου  $TiO_2$

Πίνακας 1. Πρότυπες γωνίες περίθλασης  $TiO_2$  για τις φάσεις του ανατάση και του ρουτίλιου

Ανατάσης			Ρουτίλιο		
Γωνία $2\theta(^{\circ})$	Σχετική ένταση (%)	Κρυσταλλικό επίπεδο	Γωνία $2\theta(^{\circ})$	Σχετική ένταση (%)	Κρυσταλλικό επίπεδο
25.30	100	1 0 1	27.30	100	1 1 0
36.95	6.0	1 0 3	35.86	44.9	1 0 1
37.79	19.8	0 0 4	38.99	6.5	2 0 0
48.04	29.3	2 0 0	41.00	17.7	1 1 1
53.88	19.2	1 0 5	43.82	6.1	2 1 0
55.06	18.8	2 1 1	54.01	50.6	2 1 1
62.11	3.0	2 1 3	56.33	14.9	2 2 0
62.68	14.5	2 0 4	62.33	6.8	0 0 2
68.75	7.1	1 1 6	63.70	6.9	3 1 0
70.28	7.5	2 2 0	68.60	16.5	3 0 1
75.04	11.8	2 1 5	69.33	8.1	1 1 2
76.03	3.1	3 0 1	76.02	1.6	2 0 2
82.67	5.9	2 2 4	81.83	3.2	3 2 1
83.16	2.2	3 1 2	83.75	2.2	4 0 0
			88.92	5.1	2 2 2

Το ποσοστό του ρουτίλιου μπορεί να υπολογιστεί με βάση τα ακτινογράμματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις των δειγμάτων. Το επί τοις εκατό βάρος ποσοστό του ρουτίλιου υπολογίζεται ως εξής:

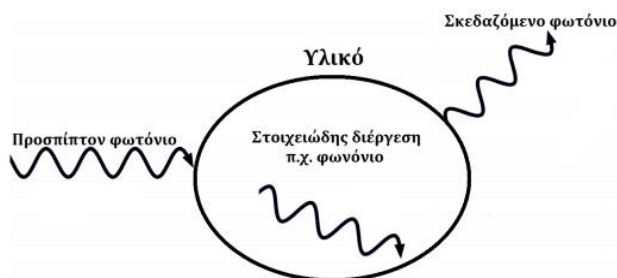
$$\%Ρουτίλιο = \left( \frac{1}{1 + \left( 0.8 * \left( \frac{I_{A(101)}}{I_{R(110)}} \right) \right)} \right) \text{ (Εξίσωση 4)}$$

### 3.3.2. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

#### Περιγραφή μεθόδου

Όταν το φως αλληλεπιδρά με την ύλη, τα φωτόνια τα οποία απαρτίζουν το φως, μπορούν να απορροφηθούν, να σκεδαστούν ή να μην αλληλεπιδράσουν καθόλου και να περάσουν ανεπηρέαστα μέσα από αυτήν. Όταν η σκέδαση του φωτός γίνεται χωρίς αλλαγή της συχνότητάς του, ονομάζεται ελαστική σκέδαση (Rayleigh, Mie). Όταν η σκέδαση του φωτός έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της συχνότητάς του, ονομάζεται ανελαστική σκέδαση. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως φαινόμενο Raman.

Η φασματοσκοπία Raman είναι σημαντική, γιατί χωρίς κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος μπορεί να καταγράψει μη καταστρεπτικά ακόμα και τη ζωντανή εξέλιξη ενός φαινομένου, τους χημικούς δεσμούς ή και την διάδοση των φωνονίων σε μια περιοχή μικρότερη του ενός μm.



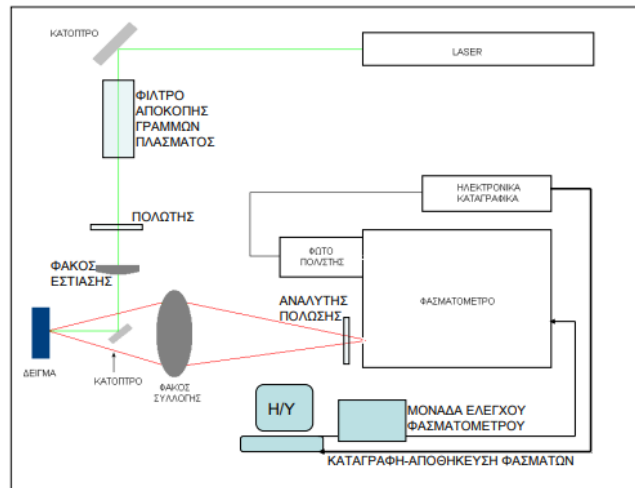
Σχήμα 23. Σκέδαση Raman [44]

Σε ένα τυπικό πείραμα Raman διεγείρουμε το δείγμα με μία μονοχρωματική δέσμη laser, συνήθως στην ορατή περιοχή του φάσματος, και μετρούμε συνήθως την οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία. Από τα 10 εκατομμύρια φωτόνια που προσπίπτουν επάνω στο δείγμα, μόνο ένα περίπου προσφέρει μέρος της ενέργειας και σκεδάζεται με χαμηλότερη ενέργεια, δηλαδή μικρότερη συχνότητα. Αυτά τα φωτόνια αποτελούν την ακτινοβολία Stokes, ενώ κάποια άλλα φωτόνια είναι δυνατόν να πάρουν ενέργεια από ένα ήδη διεγερμένο σύστημα και σκεδάζονται με υψηλότερη ενέργεια και συνεπώς υψηλότερη συχνότητα. Τα φωτόνια αυτά αποτελούν την ακτινοβολία anti-Stokes. Ο λόγος που χρειαζόμαστε μία αυστηρά μονοχρωματική δέσμη, έγκειται στην πολύ μικρή συχνά διαφορά συχνότητας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Οι διεγέρσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις, (π.χ., κίνηση ελευθέρων ηλεκτρονίων, κινήσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές, (π.χ., πλεγματικές ταλαντώσεις – φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος – πλασμόνια, ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών – μαγνόνια). Ανάλογα με τον τρόπο που περιγράφονται οι κινήσεις αυτές και η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέγερσης, έχουμε μία κλασική ή μία κβαντική περιγραφή – ερμηνεία του φαινομένου Raman.

Το φάσμα που καταγράφεται σε ένα πείραμα φασματοσκοπίας Raman περιέχει στον οριζόντιο άξονα την ‘μετατόπιση Raman’ (διαφορά ενέργειας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ως προς την προσπίπτουσα), συχνά σε μονάδες  $\text{cm}^{-1}$  (κυματαρίθμων). Αν και οι μονάδες αυτές δεν είναι στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI), χρησιμοποιούνται ευρέως στην φασματοσκοπία. Στον κατακόρυφο άξονα ενός φάσματος παρουσιάζεται η ένταση της ακτινοβολίας σε αυθαίρετες μονάδες.

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από περιστροφικά και δονητικά φάσματα, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα όργανα. Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Για την αναγνώριση και απόδοση των κορυφών ενός φάσματος υπάρχει η δυνατότητα αναφοράς σε πίνακες που περιέχουν διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες με τους αντίστοιχους κυματαριθμούς.



Σχήμα 24. Διάταξη Raman

Μια διάταξη Raman αποτελείται από **(α)** μία μονοχρωματική πηγή φωτός για τη διέγερση του δείγματος. Η δέσμη του laser διέρχεται από **(β)** ένα μικρό μονοχρώματα (Φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος), ο οποίος αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια περνά από **(γ)** ένα στοιχείο καθορισμού της πόλωσης του (πολωτής ή περιστροφείας πόλωσης). Το επόμενο οπτικό στοιχείο είναι **(δ)** ένας φακός εστίασης ο οποίος περιλαμβάνει την, περίπου, παράλληλη δέσμη του laser και την εστιάζει στο εστιακό του επίπεδο. Μετά τον φακό η συγκλίνουσα δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο με τη βοήθεια **(ε)** ενός μικρού καθρέπτη (κάτοπτρο), η θέση του οποίου καθορίζει τη γωνία σκέδασης. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με **(στ)** ένα φακό (φακός συλλογής) και οδηγείται στο **(ζ)** φασματομέτρο. Πριν την είσοδο του φασματομέτρου παρεμβάλλεται ένας δεύτερος πολωτής (αναλυτής πόλωσης). Το αναλυόμενο φως συλλέγεται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή στην έξοδο του φασματομέτρου και οδηγείται σε **(η)** απεικονιστικό φασματογράφο. **(θ)** Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής. **(ι)** Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.

Η διάταξη micro-Raman περιλαμβάνει επιπλέον ένα οπτικό μικροσκόπιο. Πλεονεκτήματα του συστήματος αυτού είναι η χωρική διακριτική ικανότητα (μικροσκόπιο), η μεγάλη απόδοση ανίχνευσης (μικροσκόπιο + CCD) και ο εξαιρετικός λόγος Σήμα/Θόρυβος (ψυχόμενο CCD). [44] [45] [46]

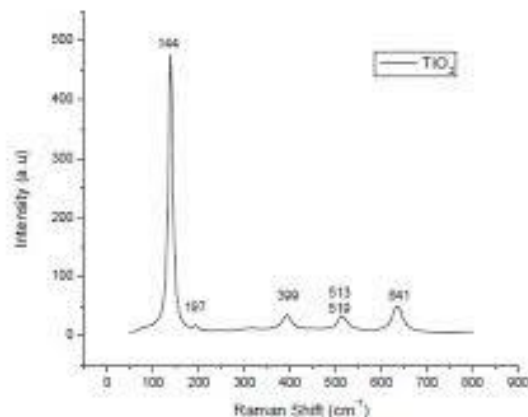
## Πειραματική διαδικασία

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με φασματοσκοπία micro-Raman χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Renishaw in Via Raman Microscope, το οποίο βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. (Εικόνα 10). Χρησιμοποιήθηκε μία πηγή διέγερσης λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ( $\lambda=785\text{nm}$ ,  $1.58\text{eV}$ ) με μέγιστη ισχύ 1W.



Εικόνα 10. Όργανο Φασματοσκοπίας micro-Raman

Κατά την πειραματική διαδικασία τοποθετείται μικρή ποσότητα δείγματος στην αντικειμενοφόρο πλάκα του μικροσκοπίου και πραγματοποιείται η ανάλυση.



Σχήμα 25. Παράδειγμα διαγράμματος Raman

### 3.3.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

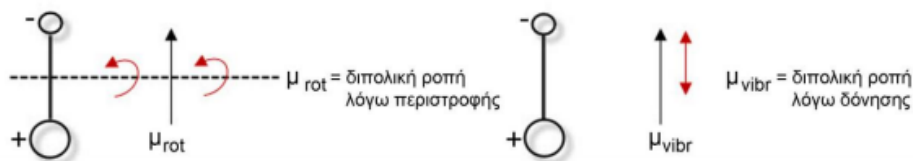
#### Περιγραφή μεθόδου

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή

μεταξύ 0,7 $\mu\text{m}$  έως και 300 $\mu\text{m}$  και διακρίνεται σε τρεις περιοχές: εγγύς υπέρυθρο (NIR, 0.8-2.5 $\mu\text{m}$ , 14000-4000 $\text{cm}^{-1}$ ), μέσο υπέρυθρο (MIR, 2.5-25 $\mu\text{m}$ , 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο (FIR, 25-300 $\mu\text{m}$ , 400-10 $\text{cm}^{-1}$ ).

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου.

Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα π.χ. CO, HCl ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Αντιθέτως, όταν δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση, όπως στα διατομικά μόρια που αποτελούνται από όμοια άτομα, τότε η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με το μόριο είναι ανενεργή και δεν παρατηρούνται απορροφήσεις στο IR φάσμα. Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.



**Σχήμα 26.** Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής και δόνησης [47]

Συνήθως στα μόρια συναντώνται δύο βασικοί τύποι δονήσεων: οι δονήσεις τάσης και οι δονήσεις κάμψης.

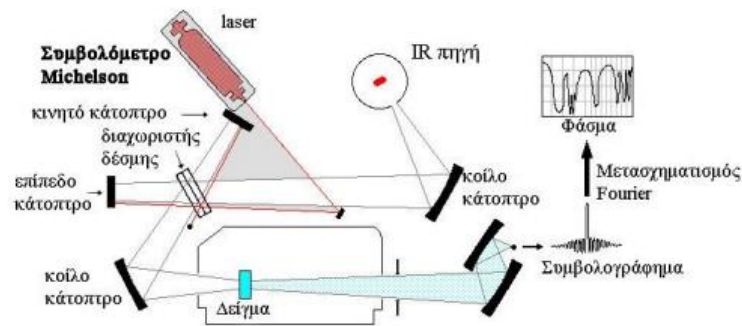
Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και στην απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο καθώς και για τη διάταξή τους στο χώρο. Για ευκολία στην μελέτη πολύπλοκων φασμάτων, λαμβάνονται υπόψη

συγκεκριμένες ταινίες στις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου της ένωσης.

Το κλασικό φασματοφωτόμετρο IR αποτελείται από μία πηγή που εκπέμπει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ένα μονοχρωμάτορα του οποίου το στοιχείο διασποράς είναι συνήθως ένα πρίσμα ή φράγμα περίθλασης, έναν ανιχνευτή υπέρυθρου ο οποίος είναι θερμικός ανιχνευτής ή φωτοαγώγιμος και ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων. Η φασματοσκοπία FT-IR πλεονεκτεί λόγω της χρήσης συμβολομέτρου αντί για μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτομέτρων διασποράς.

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FT-IR με συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από τρία βασικά μέρη: την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή υπέρυθρου. Το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό και το άλλο κινείται με σταθερή ταχύτητα ή σταματά περιοδικά για μικρά χρονικά διαστήματα, και από ένα διαχωριστή δέσμης ανάμεσά τους. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης όπου διαχωρίζεται σε δύο δέσμες, εκ των οποίων η μία προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη στο κινητό και στη συνέχεια, αφού αντανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρόλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές.





Σχήμα 27. Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο [47]

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR ως προς την υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα που παρουσιάζουν και το βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία φαρμάκων, τροφίμων και ποτών, χρωμάτων, πολτού και χαρτιού, στον τομέα της περιβαλλοντικής έρευνας, της επιστήμης και τεχνολογίας πολυμερών, στις ιατρικές επιστήμες και στην αρχαιολογική έρευνα. [47]

### Πειραματική διαδικασία

Για το χαρακτηρισμό των νανοδομημένων τιτανίας που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PerkinElmer Spectrum 100, U-ATR, με κρύσταλλο ZnSe Ri 2.4, η οποία βρίσκεται στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (Εικόνα 11) και ο αριθμός των σαρώσεων που πραγματοποιήθηκαν για τη λήψη κάθε φάσματος ήταν 16 με διακριτική ικανότητα  $4\text{cm}^{-1}$ .



Εικόνα 11. Συσκευή FT-IR

### 3.3.4. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

## Περιγραφή μεθόδου

---

Η χρήση της φασματοσκοπίας XPS ξεκίνησε πρώτα από τον Σουηδό φυσικό K. Siegbahn, ο οποίος για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ το 1981. Η ομάδα του Siegbahn, βελτίωσε τη διακριτική ικανότητα των ανιχνευτών ηλεκτρονίων, ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποίησε σαν ακτινοβολία διέγερσης μαλακές ακτίνες X. Ο συνδυασμός αυτός οδήγησε στην τεχνική που ονομάζεται σήμερα φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων.

Η XPS είναι μία επιφανειακή χημική τεχνική ανάλυσης, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να μελετηθεί η χημική κατάσταση μιας επιφάνειας, στην κατάσταση στην οποία παρελήφθη ή ύστερα από κάποια επεξεργασία, όπως θραύση, κόψιμο ή τεμαχισμός. Προσφέρει πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση ενός στοιχείου, για το είδος των στοιχείων με τα οποία συνδέεται αλλά και για την ηλεκτρονική δομή των ατόμων. Είναι, επίσης, γνωστή ως ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), δηλαδή Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία για Χημική Ανάλυση. Η μέθοδος ανιχνεύει όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό από  $Z=3$  έως  $Z=103$ . Δεν μπορούν να ανιχνευθούν το Υδρογόνο και το Ήλιο.

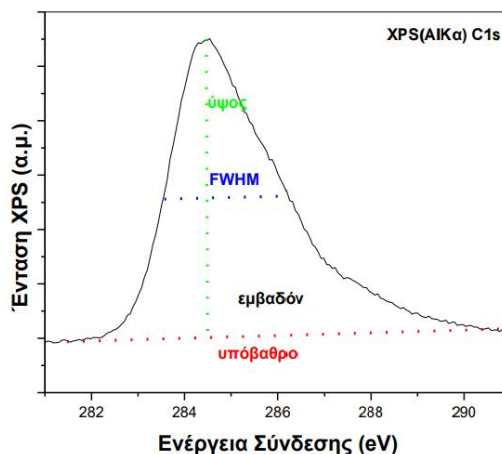
Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες X είναι μια ποσοτική, φασματοσκοπική τεχνική που εκτιμά την στοιχειακή σύνθεση, τον εμπειρικό τύπο, την χημική και ηλεκτρονική κατάσταση των στοιχείων που αποτελούν την υπό μελέτη επιφάνεια. Ένα φάσμα XPS λαμβάνεται μετά από πρόσπτωση ακτινοβολίας σε ένα υλικό, χρησιμοποιώντας ακτίνες X, που προέρχονται από τις χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής του Al ( $AlK\alpha$ ,  $h\nu = 1486.6$  eV) και του Mg ( $MgK\alpha$ ,  $h\nu = 1253.6$  eV), ενώ ταυτόχρονα καταγράφονται η κινητική ενέργεια και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εξέρχονται από τα πρώτα 1 – 10 nm της επιφάνειας που αναλύεται. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια θα έχουν κινητικές ενέργειες στην περιοχή των 0 – 1250 eV και 0 – 1480 eV αντίστοιχα. Επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν πολύ μικρά μήκη εξασθένησης  $\lambda$ , η τεχνική XPS είναι επιφανειακά ευαίσθητη με βάθος ανάλυσης  $\sim 10$  nm. Η τεχνική XPS απαιτεί την ύπαρξη συνθηκών υπερυψηλού κενού.

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής XPS έχει ως εξής: καθώς η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος, εξέρχονται

από αυτή ηλεκτρόνια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος αυτών των ηλεκτρονίων συλλέγονται από το βασικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης, τον αναλύτη ηλεκτρονίων. Εκεί τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής ενέργειας. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά με καταγραφικό, είτε ψηφιακά με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το φάσμα XPS εκφράζει τον αριθμό των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων σε συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας (Εκ) όπως αυτή λαμβάνεται από τον αναλύτη.

Για κάθε χημικό στοιχείο υπάρχει μια χαρακτηριστική ενέργεια σύνδεσης για κάθε εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο. Επομένως, κάθε στοιχείο αναμένεται να δώσει μια χαρακτηριστική σειρά κορυφών στο φάσμα των φωτοηλεκτρονίων σε κινητικές ενέργειες που καθορίζονται από την ενέργεια των φωτονίων και τις αντίστοιχες ενέργειες σύνδεσης. Κατά συνέπεια, η παρουσία κορυφών σε συγκεκριμένες ενέργειες υποδηλώνει την παρουσία κάποιου συγκεκριμένου χημικού στοιχείου στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση) και, επιπλέον, η ένταση των κορυφών σχετίζεται με τη συγκέντρωση του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης (ποσοτική ανάλυση). Ακόμη, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί μέσω της τεχνικής αυτής το πάχος του αποτιθέμενου υλικού πάνω σε μια επιφάνεια ή ακόμα και το ποσοστό του οξειδίου με το οποίο είναι καλυμμένη μια επιφάνεια.

Μια άλλη διαδικασία εκπομπής, που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων, παράγει κορυφές που προέρχονται από ηλεκτρόνια τα οποία συμμετέχουν σε μία διαδικασία αποδιέγερσης, που ονομάζεται φαινόμενο Auger. Όταν η ακτινοβολία διέγερσης είναι ακτίνες Χ, τα ηλεκτρόνια Auger εμφανίζονται μαζί με τα φωτοηλεκτρόνια και η τεχνική XPS αναφέρεται και ως Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίων Auger από Ακτίνες Χ (XPS/XAES).



Σχήμα 28. Χαρακτηριστικά στοιχεία μιας κορυφής XPS (C1s) [48]

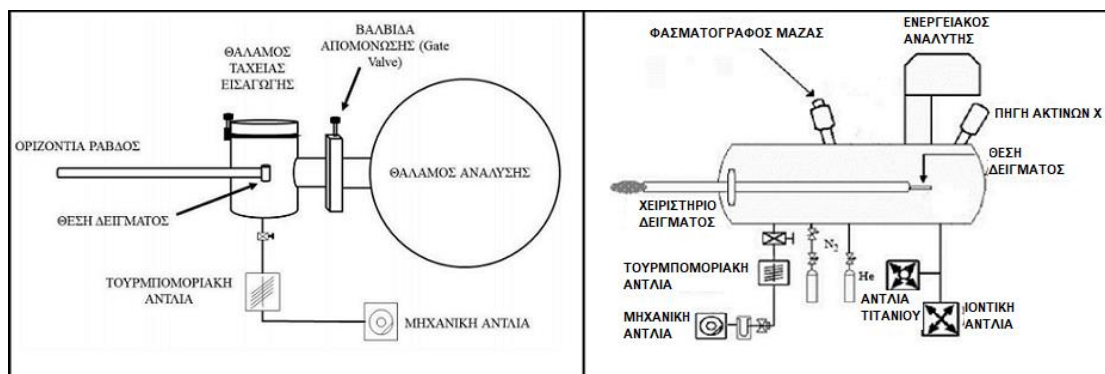
Σε ένα φάσμα ευρείας σάρωσης ενός δείγματος ο κατακόρυφος άξονας δίνει, σε αυθαίρετες μονάδες, την ένταση του μετρούμενου σήματος η οποία είναι ανάλογη προς τον αριθμό των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων. Ο οριζόντιος άξονας εκτός από την κινητική ενέργεια δίνει και την αντίστοιχη ενέργεια σύνδεσης. Το φάσμα ευρείας σάρωσης καλύπτει μια μεγάλη περιοχή κινητικών ενεργειών και δίνει μια γενική εικόνα της επιφανειακής σύστασης, χωρίς όμως μεγάλη λεπτομέρεια. Οι επιμέρους κορυφές εξετάζονται χωριστά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια από πιο λεπτομερή φάσματα που λαμβάνονται σε περιορισμένο εύρος τιμών της κινητικής ενέργειας γύρω από την κορυφή.

Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας κορυφής XPS είναι το πλάτος, το εμβαδόν και η ενέργεια στο μέγιστο της κορυφής. Από το εμβαδόν των κορυφών XPS λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες για τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης, καθώς και για τον τρόπο ανάπτυξης ενός υμενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα. Το μέγιστο της κορυφής XPS αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το συγκεκριμένο τροχιακό και δεν έχουν υποστεί μη ελαστικές σκεδάσεις και παρέχει πληροφορίες για την χημική κατάσταση των στοιχείων. Το πλάτος στο μέσον της κορυφής XPS (FWHM) είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας της πειραματικής συσκευής και της ενεργειακής στάθμης, από όπου προέρχεται το ηλεκτρόνιο. Για μονωτικά υλικά μπορεί το πλάτος της κορυφής να είναι αυξημένο, λόγω μη ομοιόμορφης φόρτισης στην περιοχή ανάλυσης.

Με την τεχνική XPS υπολογίζεται η συμμετοχή διαφόρων χημικών στοιχείων, που απαρτίζουν τα πρώτα ατομικά στρώματα της επιφάνειας ενός στερεού,

συγκρίνοντας τα εμβαδά (ή τις εντάσεις) των αντιστοίχων κορυφών τους. Πραγματοποιείται, έτσι, ένας χαρακτηρισμός της επιφάνειας ενός υλικού σχετικά με το τι στοιχεία την απαρτίζουν και σε τι αναλογίες μεταξύ τους.

Η πειραματική διάταξη είναι διάταξη υπερευνηλού κενού (Ultra-High Vacuum, UHV). Το UHV αποτελείται από δύο θαλάμους, τον θάλαμο ταχείας εισαγωγής και τον θάλαμο ανάλυσης. Ο θάλαμος ταχείας εισαγωγής χωρίζεται από τον θάλαμο ανάλυσης με μία βαλβίδα απομόνωσης η οποία ελέγχεται χειροκίνητα με σκοπό την απομόνωση του θαλάμου ανάλυσης από το περιβάλλον και τη διατήρηση χαμηλών πιέσεων κατά την διαδικασία εισαγωγής του δείγματος. Σε κάθε θάλαμο είναι προσαρμοσμένες κατάλληλες αντλίες για την άντληση του χώρου και την επίτευξη χαμηλών πιέσεων. Στον θάλαμο ανάλυσης είναι προσαρμοσμένος ο ενεργειακός αναλυτής ηλεκτρονίων και η πηγή παραγωγής ακτίνων Χ. Επίσης υπάρχουν φιάλες αερίων υψηλής καθαρότητας. [48]



Σχήμα 29. Σχηματική απεικόνιση θαλάμου ταχείας εισαγωγής (αριστερά) και θαλάμου ανάλυσης (δεξιά) [48]

## Πειραματική διαδικασία

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι η XPS-Particle size analyzer, MasterSizer S (MSS, Malvern Inst., Malvern, UK) (Εικόνα 12). Τα πειράματα φωτοεκπομπής πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα υπερευνηλού κενού (UHV) με βασική πίεση  $1 \times 10^{-9}$  mbar, πηγή παραγωγής ακτίνων Χ MgKα στα 1253.6eV.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων τα δείγματα είναι σε μορφή σκόνης και πιέζονται σε δισκία (pellets) από ανοξείδωτο χάλυβα.

Mastersizer S



Εικόνα 12. Όργανο μέτρησης XPS [48]

### 3.3.5. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

#### Περιγραφή μεθόδου

Η Δυναμική Σκέδαση Φωτός, (Dynamic Light Scattering, DLS) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του μεγέθους της υδροδυναμικής ακτίνας νανοσωματιδίων κολλοειδών διασπορών, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα μέτρησης ταχύτατα και απαιτώντας ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Η δυναμική σκέδαση είναι επίσης γνωστή και ως Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων (photon correlation spectroscopy, PCS). Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου στηρίζεται στο ότι, τα σωματίδια (μακρομόρια, νανοσωματίδια) βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση μέσα στο μέσο διασποράς. Η συνεχής αυτή κίνηση είναι απόρροια της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεών τους με μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων.

Η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown. Κατ' επέκταση, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Παράλληλα, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  περιγράφει τη δυσκολία που αντιμετωπίζει ένα σώμα να κινηθεί μέσα σε ένα διάλυμα. Είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του σωματιδίου και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stokes-Einstein είναι δυνατός ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας του σωματιδίου σε αραιά μέσα διασποράς (διαλύματα). Επιπρόσθετα, για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη μαθηματική ανάλυση.

Η εξίσωση Stokes-Einstein είναι:

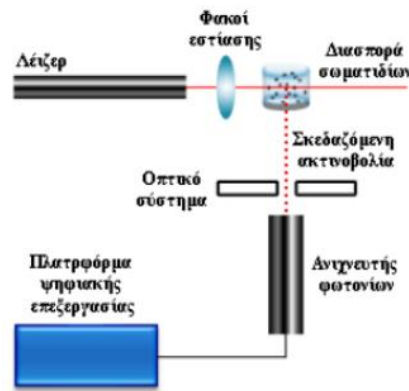
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \text{ (Εξίσωση 5)}$$

όπου  $k$ = σταθερά Boltzmann,  $T$ =απόλυτη θερμοκρασία,  $\eta$ =ιξώδες διαλύματος,  $R_h$ =υδροδυναμική ακτίνα.

Το δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική δέσμη φωτός με τη χρήση ενός laser. Η ακτινοβολία σκεδάζεται από τα νανοσωματίδια του μέσου διασποράς στο δείγμα. Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός υπό μία συγκεκριμένη γωνία συναρτήσει του χρόνου (σε msec).

Η μέθοδος DLS ανιχνεύει τη συχνότητα της ταλάντωσης του μοτίβου που καταγράφεται στον ανιχνευτή από τη σκέδαση του φωτός στα σωματίδια. Η ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή του φωτός από τη σκέδαση είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση σκοτεινών και φωτεινών περιοχών σε αυτό το μοτίβο. Η συχνότητα αυτή είναι ανάλογη της θερμικής κίνησης Brown των σωματιδίων, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων (όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο γρηγορότερη είναι η κίνηση Brown) και από το ιξώδες του διαλύτη. Για τη μέτρηση της κινητικότητας των σωματιδίων μέσα σε ένα διάλυμα κρίνεται απαραίτητο οι μετρήσεις να διεξάγονται κάτω από μια γνωστή και σταθερή θερμοκρασία, καθώς το ιξώδες ενός υγρού συσχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία του. Επιπλέον, σταθερό πρέπει να είναι και το pH, εφόσον όταν μεταβάλλεται προκύπτουν διαφορετικά αποτελέσματα.

Η ανάλυση της χρονικής εξάρτησης της διακύμανσης/ συσχέτισης του μοτίβου ταλάντωσης- τρεμοπαίγματος δύναται να αποδώσει το συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stokes-Einstein και γνωρίζοντας το ιξώδες του μέσου και το συντελεστή διάχυσης, μπορεί να υπολογιστεί η υδροδυναμική διάμετρος, η οποία στην ουσία είναι η διάμετρος μιας ιδεατής σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο.



Σχήμα 30. Σχηματική απεικόνιση του οργάνου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός [49]

Ένα τυπικό αναλυτικό σύστημα δυναμικής σκέδασης του φωτός αποτελείται από τα εξής τμήματα: α) μία πηγή φωτεινής δέσμης laser, τα φωτόνια της οποίας περνούν μέσα από κυψελίδα που περιέχει το εκάστοτε δείγμα, β) μία διάταξη ανιχνευτή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, γ) μία πλατφόρμα ψηφιακής επεξεργασίας του σήματος από την ανιχνευτική διάταξη όπου τελικά αναλύεται και καταγράφεται η πληροφορία της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και το μοτίβο ταλάντωσης, δ) έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή σε διασύνδεση με την πλατφόρμα ψηφιακής επεξεργασίας, όπου με το κατάλληλο λογισμικό και κώδικες μοντελοποίησης αναλύονται τα δεδομένα και εξάγονται πληροφορίες για το μέγεθος των σωματιδίων.

Η DLS παράγει αξιόπιστη στατιστική ανάλυση (λόγω του μεγάλου όγκου σωματιδίων που αναλύει ταυτόχρονα) ενώ προσφέρει μεγαλύτερο ανιχνευτικό εύρος σε σωματιδιακά μεγέθη (3-6000nm).

Όλα τα σωματίδια σε διαλύματα παρουσιάζουν ένα ζ-δυναμικό, ή επιφανειακό φορτίο. Η τιμή του ζ-δυναμικού αποτελεί ένδειξη για την εκτίμηση της σταθερότητας των κολλοειδών διασπορών. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι διασπορές με μεγάλη απόλυτη τιμή ζ-δυναμικού εμφανίζουν απωστικές δυνάμεις, που εμποδίζουν τη συσσώρευση, πήξη, συσσωμάτωση και κατακρήμνιση των σωματιδίων. [50] [49]

### Πειραματική διαδικασία

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις είναι η Zeta Sizer Nano ZS (Malvern Inst., Malvern, UK) (**Εικόνα 13**), που βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.



Για κάθε δείγμα μετράται η απορρόφηση στα 633nm που λειτουργεί η συσκευή DLS, με τη βοήθεια της συσκευής UV-Vis. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στους 25°C. Για κάθε δείγμα λαμβάνονται τρεις μετρήσεις.

Παρασκευάζεται το εναιώρημα τοποθετώντας 1.5mg σκόνη νανοσωματιδίων τροποποιημένης τιτανίας σε 100ml νερό μέσα σε σφαιρική φιάλη. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων για 2h. Με τους υπερήχους διαλύονται τα πιθανά συσσωματώματα ώστε να είναι τα σωματίδια όσο το δυνατόν μικρότερα στο εναιώρημα. Έπειτα το δείγμα με τη βοήθεια σύριγγας προστίθεται στην κυψελίδα του οργάνου και τοποθετείται στη συσκευή για να ξεκινήσει η μέτρηση της υδροδυναμικής ακτίνας και ακολούθως του ζ-δυναμικού. Τα αποτελέσματα της μέτρησης παρουσιάζονται σε κατανομή.



*Εικόνα 13. Συσκευή Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)*

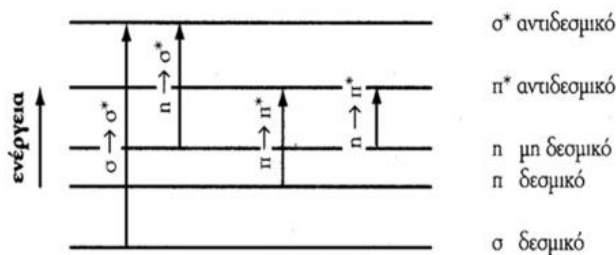
### **3.3.6. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)**

#### **Περιγραφή μεθόδου**

---

Η Φασματοσκοπία UV-Vis αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή UV (190-400nm) και την ορατή περιοχή (400-780nm). Τα φάσματα UV-Vis δίνουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες του μορίου (χρωμοφόρες ομάδες) που απορροφούν ακτινοβολία.

Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.



**Σχήμα 31.** Παραδείγματα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία [51]

Κάθε ένωση που απορροφά στην ορατή περιοχή (400-800nm) εμφανίζεται έγχρωμη. Στη φασματοφωτομετρία απορρόφησης μετριέται η απορρόφηση (A) ή η διαπερατότητα (T) του δείγματος και με βάση τις μετρήσεις αυτές επιτελείται η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Σύμφωνα με το νόμο απορρόφησης των Lambert-Beer ισχύει:

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \varepsilon * b * c \text{ (Εξίσωση 6)}$$

όπου

- A η απορρόφηση
- T η % διαπερατότητα του δείγματος (εκφράζει το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα,  $P/P_0 * 100\%$ )
- $P_0$  η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα
- P η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το διάλυμα
- b το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας στο διάλυμα
- c η συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται
- $\varepsilon$  η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας

Ο νόμος Lambert-Beer ισχύει από τις εξής προϋποθέσεις: η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και δεν ισχύει όταν  $c > 0.01M$ .

Η απεικόνιση του A ή T σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ονομάζεται φάσμα απορρόφησης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση ορισμένων χαρακτηριστικών ομάδων (χρωμοφόρων ομάδων) στο μόριο της ουσίας που αναλύεται. Στη φασματοφωτομετρία UV-Vis επιτυγχάνεται ποιοτική ανάλυση με βάση το φάσμα απορρόφησης και ποσοτική ανάλυση με βάση την απορρόφηση του δείγματος, συνήθως στο  $\lambda_{max}$ , με βάση το νόμο Lambert-Beer και τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων.

Η απομόνωση της επιθυμητής στενής περιοχής μηκών κύματος από τη συνεχή πολυχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπει η πηγή επιτυγχάνεται με φίλτρα, τα οποία απομονώνουν περιοχές 20-50nm. Η απομόνωση μίας μονοχρωματικής ακτινοβολίας μπορεί να γίνει ακριβέστερα (πλάτος ζώνης 0,01nm) με μονοχρωμάτορες πρίσματος ή φράγματος.

Οι κυψελίδες έχουν συνήθως ορθογώνιο σχήμα και είναι κατασκευασμένες από χαλαζία, εφόσον χρησιμοποιούνται στην υπεριώδη περιοχή ή από γυαλί στην ορατή περιοχή. Χρησιμοποιούνται φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές και φωτοδίοδοι.

Η αρχή λειτουργίας συνοψίζεται ως εξής: τα φωτόνια της ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν ενέργεια ικανή να απελευθερώσει ηλεκτρόνια, όταν προσκρούουν σε επιφάνειες κατεργασμένες με ειδικές ενώσεις. Επίσης μπορούν να προκαλέσουν τη μετακίνηση μη αγώγιμων ηλεκτρονίων σε ζώνες αγωγιμότητας. Και στις δύο περιπτώσεις παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογο με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



**Σχήμα 32.** Διάγραμμα ροής λειτουργίας φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού [51]

Το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του ανιχνευτή ενισχύεται και η ανάγνωση του μετρητή (διαπερατότητα στα εκατό ή απορρόφηση) δείχνεται στο φασματοφωτόμετρο ως ένδειξη μιας κλίμακας ή υπό ψηφιακή μορφή ή καταγράφεται σε ποτενσιομετρικό καταγραφέα.

Η μέτρηση της διάχυτης ανάκλασης με φασματοσκοπία UV-Vis είναι μία καθορισμένη τεχνική για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων απορρόφησης των υλικών. Στην περίπτωση ημιαγωγών οι ιδιότητες που προσδιορίζονται είναι το ενεργειακό χάσμα και ο συντελεστής απορρόφησης. Αυτό πραγματοποιείται με τη χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης. Με τη χρήση του μοντέλου Kubelka-Munk, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το ενεργειακό χάσμα. Αρχικά, υπολογίζεται η ανάκλαση για κάθε δείγμα με βάση τη σχέση:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \text{ (Εξίσωση 7)}$$

όπου R= ανάκλαση. Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν τα μετρούμενα δείγματα παρουσιάζουν υψηλή απορρόφηση ή σκέδαση φωτός.

Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση Ταυς:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n \text{ (Εξίσωση 8)}$$

όπου  $E_g$  είναι το ενεργειακό, χάσμα,  $a$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης,  $A$  είναι μία σταθερά και  $n=1/2$  για άμεσο ενεργειακό χάσμα. Από τη μέθοδο Kubelka-Munk το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται με προέκταση της γραμμικής περιοχής του φάσματος  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  συναρτήσεως του  $h\nu$ . [52] [53] [54] [55]

Εφαρμογές της UV-Vis φασματοσκοπίας είναι ποιοτική ανάλυση (ιχνοανάλυση μετάλλων, φαρμάκων, βιολογικών υγρών κλπ), χρήση ως βασικοί ανιχνευτές στην HPLC χρωματογραφία καθώς έχουν μεγάλη ταχύτητα ανταπόκρισης. Περιορισμένο ενδιαφέρον για τη διερεύνηση της χημικής δομής λόγω των μεγάλων δυνατοτήτων που προσφέρουν στο θέμα άλλες τεχνικές όπως η φασματομετρία IR, η φασματοσκοπία NMR και η φασματομετρία μάζας MS. [51]

### Πειραματική διαδικασία

Το ενεργειακό χάσμα των παραγόμενων νανοσωματιδίων  $TiO_2$  μελετήθηκε με το φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010 (Hitachi, Tokyo, Japan), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης 50nm, το οποίο επιτρέπει μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης, στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» (**Εικόνα 14**).



Εικόνα 14. Φασματοφωτόμετρο UV-Vis

Μετά την λήψη των δεδομένων έγινε μετατροπή σε μονάδες απορρόφησης Kubelka-Munk. Ο προσδιορισμός της τιμής του ενεργειακού χάσματος εξάγεται από το φάσμα απορρόφησης, στο σημείο έναρξης της απορρόφησης στην πλευρά χαμηλής ενέργειας. Η τιμή έναρξης είναι το σημείο τομής των προεκτάσεων των δύο ευθύγραμμων τμημάτων του φάσματος. Με γνωστό το μήκος κύματος σε αυτό το σημείο υπολογίζεται η ενέργεια με αντικατάσταση στη σχέση του Plank:

$$E_g(eV) = \frac{1239.84 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)} \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

### **3.3.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με εκπομπή πεδίου (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) και χωρίς (Scanning Electron Microscope, SEM)**

#### **Περιγραφή μεθόδου**

---

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια

καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

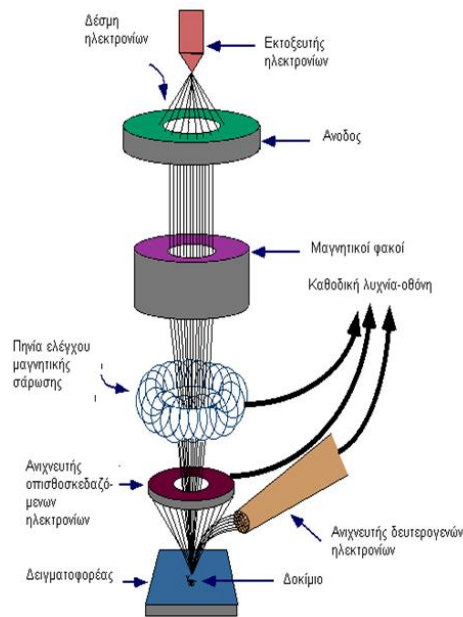
Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες: πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current), τη διάμετρο της δέσμης (spot size), την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage), το είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν: 1) Φόρτιση (Charging), 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων και 4) Θέρμανση του δείγματος.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.



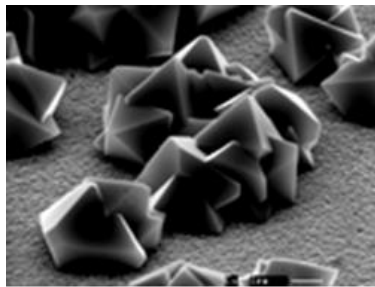
Σχήμα 33. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM [42]

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι: α) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού, β) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, γ) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Το SEM προσφέρει μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τρισδιάστατα διαγράμματα. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λαμβάνονται ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και υπάρχει η δυνατότητα να ξεχωριστούν φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο

δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.



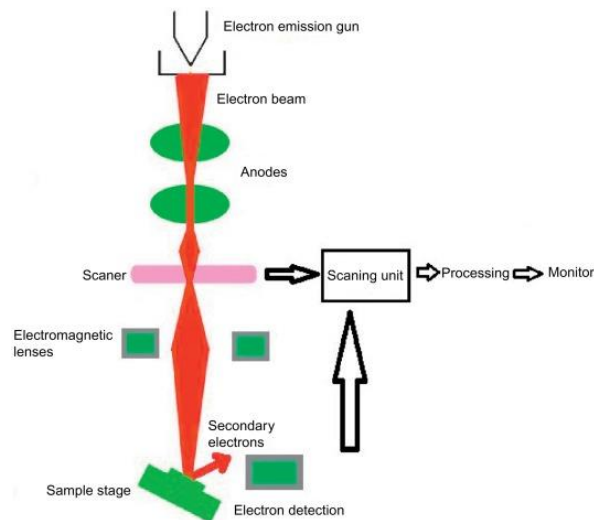
*Εικόνα 15. Παράδειγμα εικόνας SEM για το χαλκό [56]*

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) είναι κατάλληλο για παρατήρηση δομών της τάξης του 1nm. Η μεγέθυνση της παρατήρησης προσαρμόζεται και ρυθμίζεται βάση των απαιτήσεων. Παραδείγματα αντικειμένων που μελετώνται με FESEM είναι οργανίδια και πυρήνες κυττάρων, συνθετικά πολυμερή και επικαλύψεις, η μορφολογία και γεωμετρία των ηλεκτροστατικά ινοποιημένων (electrospun) νανοϊνών.

Το FESEM λειτουργεί με αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια αντί του φωτός. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μία πηγή εκπομπής πεδίου. Το αντικείμενο σαρώνεται από ηλεκτρόνια σύμφωνα με ένα μοτίβο zig-zag.

Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μία πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται από μία υψηλή βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου. Μέσω μίας στήλης υψηλού κενού, αυτά τα πρωτεύοντα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται και εκτρέπονται από ηλεκτρονικούς φακούς παράγοντας μία στενή δέσμη σάρωσης που βομβαρδίζει το αντικείμενο. Ως αποτέλεσμα, δευτερεύοντα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από κάθε σημείο του αντικειμένου. Η γωνία και η ταχύτητα αυτών των δευτερευόντων ηλεκτρονίων σχετίζονται με την επιφανειακή δομή του αντικειμένου. Το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε μία οθόνη ή σε μία ψηφιακή εικόνα που μπορεί να αποθηκευτεί και να υποστεί επεξεργασία. [56] [57]





Σχήμα 34. Σχηματική απεικόνιση οργάνου FESEM [57]

## Πειραματική διαδικασία

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου θα έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες πληροφορίες. Για να ληφθούν καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Δείγματα από ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, πρέπει μόνο να τεμαχιστούν στο κατάλληλο μέγεθος και να τοποθετηθούν με ασφάλεια στο μικροσκόπιο. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, όμως πρέπει να δοθεί προσοχή στον καθαρισμό, καθώς και τα υπολείμματα των υλικών καθαρισμού.

Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης προκύψει φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

Για την παρούσα μελέτη, τα δείγματα είναι ημιαγώγιμα, επομένως δεν απαιτείται επιμετάλλωση. Μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται επάνω σε δειγματοφορέα με διπλή ταινία άνθρακα (αγώγιμη) και απλώνεται με σπαθίδα. Η σκόνη απομακρύνεται επιμελώς από τον υποδοχέα, καθώς λόγω υψηλού κενού είναι πιθανή η ρόφησή της από το μικροσκόπιο. Αρχικά, εξασφαλίζεται κενό στη διάταξη και έπειτα πραγματοποιείται μελέτη της επιφάνειας κάθε δείγματος σε μεγεθύνσεις 10000x έως 300000x και στα 5kV. Επιπλέον, πραγματοποιείται και στοιχειακή ανάλυση σημείων της επιφάνειας των δειγμάτων. Το δείγμα δεν είναι δυνατό να επαναχρησιμοποιηθεί.

Οι εικόνες που προκύπτουν είναι σε απόχρωση από σχεδόν μαύρο έως λευκό. Όσο πιο κοντά στο λευκό τόσο πιο βαριές είναι οι ενώσεις ή τα στοιχεία. Αντιθέτως όσο πλησιάζει στο μαύρο είναι πιο ελαφριές.

Για τους χαρακτηρισμούς χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FESEM, JSM-7401F, JEOL, Tokyo, Japan. Έχει ως πηγή ηλεκτρονίων βολφράμιο (εκπομπή ηλεκτρονίων ψυχρού πεδίου), ικανότητα μεγέθυνσης 25x έως 1,000,000x και διακριτική ικανότητα 1.0nm(15kV), 1.5nm(1kV) (**Εικόνα 16**).



*Εικόνα 16. Απεικόνιση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης εκπομπής πεδίου*

## **Κεφάλαιο 4**

---

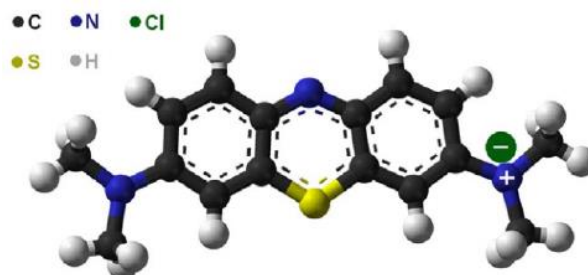
### **4.1. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τροποποιημένων νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> με αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου**

#### **Περιγραφή μεθόδου**

---

Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει σε μία κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα, επειδή έχουν έντονο χρωματισμό (σε αυτήν την περίπτωση μπλε), ο οποίος όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της

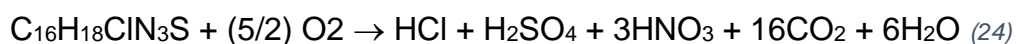
αποσύνθεσής τους. Ο συντακτικός τύπος είναι  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες και είναι διαλυτό στο νερό. Το χρώμα του σχετίζεται με την παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδρασή τους με άνθρακες των αρωματικών αλυσίδων.



Εικόνα 17. Το μόριο του μπλε του μεθυλενίου [58]

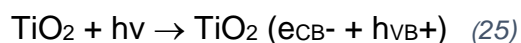
Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται ως συνθετικές χρωστικές και βαφές, ιδιαίτερα στην υφαντουργία και την βυρσοδεψία, αλλά και στη βιομηχανία πλαστικών, χαρτιού και την κηροποιεία. Παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, που προέρχεται από την πιθανότητα των δεσμών αζώτου να υποστούν μεταβολικό διαχωρισμό ελευθερώνοντας αρωματικές αμίνες, οι οποίες είναι πιθανά καρκινογόνα προϊόντα. Ως παραπροϊόντα των χρωματισμών, τα αζωχρώματα είναι οργανικοί ρύποι και πρέπει να αποσυντίθενται.

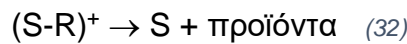
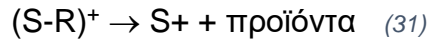
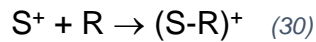
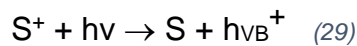
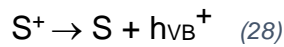
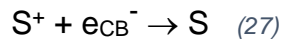
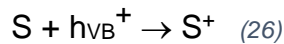
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα για τη χημική μετατροπή του MB σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα είναι:



Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Τα κύρια προϊόντα από πλευράς ποσότητας είναι το  $CO_2$  και το  $H_2O$ . Αυτά αποτελούν το πάγιο αποτέλεσμα οποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο. [58]

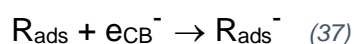
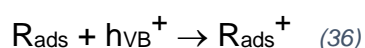
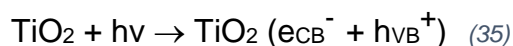
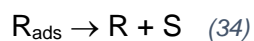
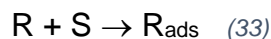
Η κινητική της φωτοκατάλυσης περιγράφεται με δύο κυρίως μοντέλα, το Eley-Rideal και το Langmuir-Hinshelwood. Στο πρώτο μοντέλο λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά δεν προϋποτίθεται φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη. Περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Η αντίδραση (25) περιγράφει την απορρόφηση φωτός από τον φωτοκαταλύτη, η οποία οδηγεί στη δημιουργία φωτοεπαγόμενων φορτίων  $e_{CB}^-$  και  $h\nu_B^+$ . Στην αντίδραση (26), οι φορείς φορτίων δεσμεύονται από δυνητικά επιφανειακά κέντρα S ώστε να δημιουργηθούν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη  $S^+$ . Η αντίδραση (27) αναφέρεται στην επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Αυτή η αποδιέγερση μπορεί να λάβει χώρα είτε θερμικά, με την αντίδραση (28), είτε μέσω φωτεινής αλληλεπίδρασης, με την αντίδραση (29). Στην αντίδραση (30), εμφανίζεται η αλληλεπίδραση των ενεργών κέντρων με μόρια στόχους (R, reactant), δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο  $(S-R)^+$ , που στη συνέχεια (αντιδράσεις (31, 32) αποικοδομείται ελευθερώνοντας το ενεργό  $S^+$  ή δυνητικά ενεργό κέντρο S του φωτοκαταλύτη. [59]

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



Στις αντιδράσεις (33) και (34) περιγράφεται η προσρόφηση και εκρόφηση ενός ρύπου R (reactant) στο ενεργό επιφανειακό κέντρο S του φωτοκαταλύτη,

που οδηγεί στο σχηματισμό της προσροφημένης μορφής  $R_{ads}$ . Οι αντιδράσεις αυτές ακολουθούν την ισορροπία Langmuir με σταθερά  $K_L = k_{33}/k_{34}$ , όπου  $k_{33}$ ,  $k_{34}$  οι σταθερές ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων (33) και (34) αντίστοιχα. Η αντίδραση (35) περιγράφει τη διέγερση του φωτοκαταλύτη προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Στις αντιδράσεις (36) και (37) οι φορείς φορτίου παγιδεύονται προς σχηματισμό μίας δραστικής ελεύθερης ρίζας. Οι αντιδράσεις αυτές αποσβένονται λόγω της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου ( $e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow$  ουδέτερο κέντρο + ενέργεια (φως ή θερμότητα)). Η τελευταία αντίδραση (38) αποδίδει τα προϊόντα της αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο, επαναδημιουργούνται τα ελεύθερα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη. [59] [60] [61] [62]

Η διαφορά των δύο μοντέλων είναι ότι το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood θεωρεί τον ημιαγωγό ως μέσο απορρόφησης φωτός και ως μέσο προσρόφησης των μορίων στόχων. Καταλήγει, έτσι, να προβλέπει ότι η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης φτάνει σε μία μέγιστη τιμή, για μεγάλες τιμές συγκέντρωσης ρύπου. Σε αυτή την περίπτωση, τα μόρια του ρύπου έχουν καταλάβει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη και ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από το στάδιο προσρόφησης-εκρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που είναι βραδύ. Με προσθήκη  $TiO_2$  στο υδατικό διάλυμα του μπλε του μεθυλενίου, η συγκέντρωση του ρύπου θεωρητικά δε μειώνεται στο σκοτάδι και η κινητική είναι πρώτης τάξης.

Η αναλυτική έκφραση του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood για την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, παρουσία τιτανίας, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_L C}{K_L C + \sum K_i C_i + 1} \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

όπου  $k$ = σταθερά ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ρύπου,  $K_L$ = σταθερά ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη,  $K_i$  = σταθερά προσρόφησης-εκρόφησης ανταγωνιστικών μορίων ή διαλύτη στην επιφάνεια του καταλύτη,  $C$ =συγκέντρωση ρύπου,  $C_i$ = συγκέντρωση ανταγωνιστικών μορίων ή διαλύτη. Ο παράγοντας  $\sum K_i C_i$  περιγράφει την ανταγωνιστική δράση των προϊόντων της φωτοκατάλυσης στην κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Η συνεισφορά του θεωρείται πρακτικά αμελητέα, επομένως η Εξίσωση 10 μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kK_L C}{K_L C + 1} \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

Επειδή η συγκέντρωση του ρύπου είναι ιδιαίτερα χαμηλή και κατά την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων με  $\text{TiO}_2$  παρατηρείται κινητική ψευδοπρώτης τάξης, η Εξίσωση 11 μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω ( $K_L \ll 1$ ):

$$\frac{dC}{dt} = kK_L C = K_{app} C \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

όπου  $K_{app}$  = φαινόμενη σταθερά ψευδοπρώτης τάξης. Επομένως, η ταχύτητα αποικοδόμησης του οργανικού ρύπου σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ρύπου. Το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood αποτελεί ικανοποιητική βάση για την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων. [59] [61]

### Πειραματική διαδικασία

Ο έλεγχος της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας UV-Vis (Παράγραφος 3.3.6), στο εργαστήριο Γενικής Χημείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή HITACHI U-2001 Spectrophotometer (**Εικόνα 18**).

Για τη μέτρηση της απορρόφησης στο ορατό φάσμα χρησιμοποιείται ο ρύπος μπλε του μεθυλενίου (methylene blue, MB, Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany) (**Εικόνα 19**). Ζυγίζονται 0,6mg ρύπου στον αναλυτικό ζυγό και διαλύονται σε 250ml νερού σε γυάλινη φιάλη ( $0.6 \times 10^{-5}$  M,  $C_0=0.6$ ). Μετράται η αρχική απορρόφηση του ρύπου στο ορατό. Στη συγκεκριμένη συγκέντρωση αναμένεται μέγιστη απορρόφηση περίπου 0.600. Συγκεκριμένα σαρώνεται το δείγμα σε ακτινοβολία 450-700nm και υπολογίζεται η μέγιστη απορρόφηση από τη συσκευή. Το διάλυμα μεταφέρεται σε ειδικό δοχείο (gas washing bottle) και συνδέεται με φιάλη οξυγόνου προς οξυγόνωση για μισή ώρα.



**Εικόνα 18.** Όργανο μέτρησης απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό (αριστερά). Κυψελίδες τοποθέτησης δειγμάτων στο όργανο (δεξιά).

Έπειτα, με τη βοήθεια σπαθίδας ζυγίζονται σε χαρτί ζύγισης 5mg σκόνης νανοσωματιδίων τιτανίας και τοποθετούνται σε πέντε κυλινδρικά γυάλινα δοχεία με στόμιο και καπάκι. Μετά το πέρας της οξυγόνωσης του ρύπου, 5ml από αυτόν τοποθετούνται με σιφώνιο και πουάρ στα γυάλινα δοχεία και αφήνονται μισή ώρα στο σκοτάδι για να ολοκληρωθεί το φαινόμενο της ρόφησης. Κατόπιν, τα γυάλινα δοχεία τοποθετούνται σε φωτοαντιδραστήρα, με μαγνήτη πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, για να ξεκινήσει η αντίδραση της φωτοκατάλυσης του ρύπου. Στον αντιδραστήρα είναι τέσσερις, παράλληλα τοποθετημένοι λαμπτήρες ακτινοβολίας ορατού φάσματος με την ένδειξη 15W 'cool daylight' (350-750nm,  $3\text{mW cm}^{-2}$ , Sylvania, Wilmington, U.S.A.)(Εικόνα 20). Το MB εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 664nm.



Εικόνα 19. Ρύπος κυανό του μεθυλενίου

Ανά μισή ώρα, για χρονικό διάστημα δυόμιση ωρών, απομακρύνεται ένα γυάλινο δοχείο φωτοκατάλυσης από τον αντιδραστήρα και το περιεχόμενο, ρύπος και σκόνη, μεταφέρονται σε πλαστικό δοχείο Falcon των 15ml και φυγοκεντρείται στις 9000 στροφές για 10 λεπτά. Το υπερκείμενο υγρό μεταφέρεται στην κυβελίδα της UV-Vis συσκευής με πιπέτα Pasteur. Άλλη μια κυβελίδα με απιονισμένο νερό τοποθετείται στη συσκευή και καταγράφεται ως υγρό αναφοράς.



Εικόνα 20. Όργανο φωτοαντίδρασης (αριστερά). Μαγνητικός αναδευτήρας 5 θέσεων στο εσωτερικό του οργάνου και λαμπτήρες ορατού φωτός (δεξιά).

Το δείγμα σαρώνεται μεταξύ 450-700nm και υπολογίζεται η μέγιστη απορρόφηση από τη συσκευή. Η διαδικασία συνεχίζεται και με τα υπόλοιπα

δείγματα. Σημειώνεται ότι ο ρύπος αποχρωματίζεται καθώς συνεχίζει η φωτοκατάλυση. Τα δεδομένα της απορρόφησης τοποθετούνται σε διάγραμμα απορρόφησης-χρόνου.

## Κεφάλαιο 5

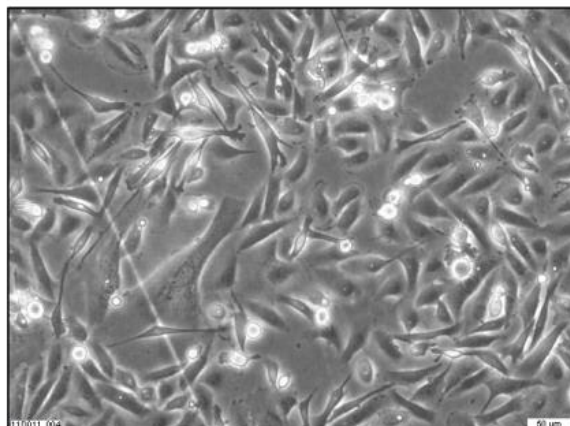
### 5.1. Έλεγχος αντικαρκινικής δράσης τροποποιημένων νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$

#### 5.1.1. Καλλιέργεια και συντήρηση κυττάρων

##### Κυτταρική σειρά

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η καρκινική κυτταρική σειρά MDA-MB-231 (αδενοκαρκίνωμα ανθρώπινου μαστού, ATCC – LGC Standards GmbH, Wesel, Germany), η οποία παρουσιάζει έντονα μεταστατική συμπεριφορά και η κυτταρική σειρά MCF-7 (αδενοκαρκίνωμα ανθρώπινου μαστού, ATCC – LGC Standards GmbH, Wesel, Germany), που εμφανίζει ήπιο ρυθμό πολλαπλασιασμού, και οι δύο προερχόμενες από επιθηλιακά κύτταρα μαστού.

Η σειρά MDA-MB-231 απομονώθηκε το 1977 από την ομάδα του R.Cailleau, με πλευριτική συλλογή, από Καυκάσια γυναίκα 51 ετών, που είχε διαγνωστεί για μεταστατικό αδενοκαρκίνωμα μαστού. Είναι μία από τις πιο χρησιμοποιούμενες σειρές καρκινικών κυττάρων μαστού σε ιατρικά ερευνητικά εργαστήρια.



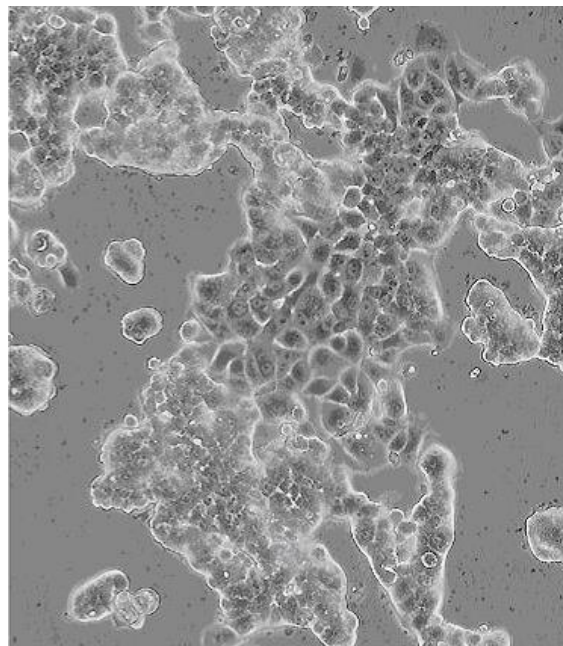
Εικόνα 21. Αποψη των κυττάρων MDA-MB-231 από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Σε τρισδιάστατη καλλιέργεια η κυτταρική σειρά εμφανίζει μορφολογία τύπου ενδοθηλίου και διακρίνεται από τον διεισδυτικό του φαινότυπο, ο οποίος έχει



αστεροειδείς προβολές που συχνά γεφυρώνουν πολλαπλές κυτταρικές αποικίες. [63]

Η σειρά MCF-7 απομονώθηκε από τον C.M. McGrath, με πλευριτική συλλογή, από λευκή γυναίκα 69 ετών, που είχε διαγνωστεί για μεταστατικό αδενοκαρκίνωμα μαστού. In vitro, τα κύτταρα MCF-7 εμφανίζουν σχετικά ήπιο ρυθμό πολλαπλασιασμού, με χρόνο υποδιπλασιασμού περίπου στις 29 ώρες και η ανάπτυξη της καλλιέργειας είναι συμπαγής και μονόστοιβη. Παρουσιάζουν έντονη συγκολλητική ικανότητα μεταξύ τους για σχηματισμό ταπητίου.



*Εικόνα 22. Άποψη των κυττάρων MCF-7 από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο*

### **Συνθήκες καλλιέργειας**

Τα κύτταρα καλλιεργούνται σε τριβλία καλλιέργειας, σε θερμοκρασία 37°C σε ειδικό επωαστήριο (Incubator Thermo Forma, Series II water jacketed, CO<sub>2</sub> Incubator, HEPA filter), σε περιβάλλον με περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> 5% και 100% υγρασία. Η θερμοκρασία των 37°C είναι απαραίτητη για την επιτάχυνση των κυττάρων στον κυτταρικό τους κύκλο και το CO<sub>2</sub> απαιτείται για τη διατήρηση του pH μεταξύ 6,8 και 7,2 (ουδέτερο pH), έτσι ώστε να είναι εφικτή η ανάπτυξη των κυττάρων.

Αναπτύσσονται σε πλήρες θρεπτικό μέσο βάσης Dulbecco's Modified Essential Medium (DMEM), με προσθήκη 10% θερμικά αδρανοποιημένου

βόειου ορού (FBS, Fetal Bovine Serum), 2 mM L-γλουταμίνη (L-Glutamine), 1 mM πυροσταφυλικό νάτριο (Sodium Pyruvate), 100 Units/ml πενικιλίνη (penicillin), 100 μg/ml στρεπτομυκίνη (streptomycin).

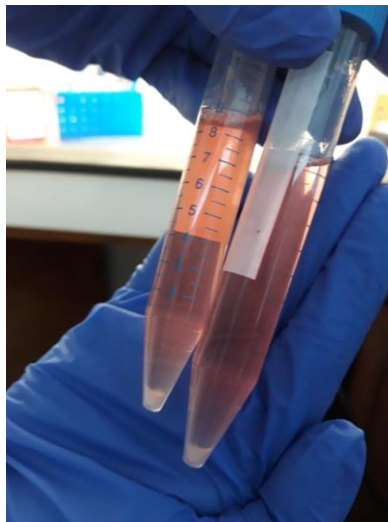
Το FBS παρέχει τους απαραίτητους για τα κύτταρα αυξητικούς παράγοντες. Τα αντιβιοτικά δρουν ανασταλτικά στις τυχόν μολύνσεις, ενώ το αμινοξύ L-γλουταμίνη δρα σαν βοηθητικός παράγοντας στον αναδιπλασιασμό του DNA κατά τη φάση της σύνθεσης (S). Για τη συντήρηση της καλλιέργειας, τα κύτταρα ανακαλλιεργούνται, κατά μέσο όρο, μία φορά την εβδομάδα.

Κατά την ανακαλλιέργεια, η αποκόλληση των κυττάρων από τη φλάσκα επιτυγχάνεται με διάλυμα θρυψίνης 0.05%(w/v) της Gibco BRL, LIFE TECHNOLOGIES).

Όταν το τριβλίο με τα κύτταρα είναι κατά 75% γεμάτο, τότε η καλλιέργεια θεωρείται έτοιμη για την πραγματοποίηση της θρυψινοποίησης. Κατά τη διαδικασία της θρυψινοποίησης, η θρυψίνη επιδρά πρωτεολύοντας πρωτεΐνες που συμμετέχουν στην προσκόλληση των κυττάρων τόσο στην επιφάνεια της φλάσκας ή του τριβλίου, όσο και σε γειτονικά τους κύτταρα. Αυτό είναι αναγκαίο σε περιπτώσεις κορεσμού (κάλυψης της επιφάνειας της φλάσκας κατά 80-90%), σε περιπτώσεις πολλών και μεγάλων συσσωματωμάτων αλλά και πριν από τους περισσότερους χειρισμούς που απαιτείται η χρήση ή η μεταφορά κυττάρων. Στόχος της θρυψινοποίησης για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι η μεταφορά των κυττάρων σε άλλο τριβλίο μεγαλύτερου μεγέθους. Η κάθε θρυψινοποίηση αντιστοιχεί σε ένα πέρασμα (passage).

Σε πρώτο στάδιο αφαιρείται με αναρρόφηση με σιφώνιο το θρεπτικό υλικό καθώς ο ορός που περιέχεται σε αυτό αποτρέπει τη δράση της θρυψίνης. Ακολουθεί πλύση με 3 mL PBS, αναρρόφηση και απομάκρυνσή τους. Το PBS (Phosphate-buffered saline) είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιολογική έρευνα. Πρόκειται για ένα διάλυμα άλατος με βάση το νερό που περιέχει όξινο φωσφορικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο και, σε μερικές συνθέσεις, χλωριούχο κάλιο και δισόξινο φωσφορικό κάλιο. Το buffer διατηρεί σταθερό pH. Η ωσμωτικότητα και η συγκέντρωση ιόντων των διαλυμάτων ταιριάζουν με εκείνες του ανθρώπινου σώματος (ισοτονική).

Στη συνέχεια τοποθετείται 1 mL θρυψίνη. Η φλάσκα κλείνει και με ήπιες κινήσεις, επιδιώκεται όλα τα κύτταρα να διαβρέχονται από θρυψίνη. Η φλάσκα άμεσα τοποθετείται στον επωαστικό κλίβανο για 1-2 λεπτά. Μετά το πέρας (συνήθως του πρώτου λεπτού), εξετάζονται τα κύτταρα στο μικροσκόπιο: ιδανικό είναι όλα τα κύτταρα να επιπλέουν, έχοντας πλέον στρογγυλό σχήμα. Αν αυτό δεν συμβαίνει, προτείνεται εκ νέου ανακίνηση της φλάσκας με κινήσεις αριστερά δεξιά υπό γωνία και ξανά παρατήρηση των κυττάρων στο μικροσκόπιο ή επανατοποθέτηση για μισό λεπτό και πάλι στον κλίβανο. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στον χρόνο έκθεσης των κυττάρων στη θρυψίνη, γιατί η παρατεταμένη πρωτεόλυση των μεμβρανικών πρωτεϊνών μπορεί να οδηγήσει σε κυτταροτοξική δράση. Κατόπιν, τοποθετείται η φλάσκα σε όρθια θέση στο hood και προστίθενται σε αυτή 10 ml θρεπτικού μέσου, τα οποία και σταματούν τη δράση της θρυψίνης. Έπειτα, όλο το περιεχόμενο της φλάσκας μεταφέρεται σε σωλήνα (falcon tube) των 15ml και φυγοκεντρείται για 5min στις 1000rpm και σε 20-25 °C (Function Line Heraeus Instruments, Labofuge 440R). Μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης, γίνεται απόρριψη του υπερκειμένου και επαναδιαλυτοποίηση του ιζήματος σε θρεπτικό μέσο. Τα κύτταρα χρησιμοποιούνται περαιτέρω ή επανατοποθετούνται στη φλάσκα ανάπτυξης, η οποία συμπληρώνεται έπειτα με θρεπτικό υλικό.



*Εικόνα 23. Falcon tubes (15ml) με το περιεχόμενο της φλάσκας μετά τη θρυψινοποίηση*

Η διαδικασία της θρυψινοποίησης επαναλαμβάνεται σε πυκνότητα κυττάρων, ανάλογη με τις πειραματικές απαιτήσεις που προκύπτουν από τον εβδομαδιαίο σχεδιασμό πειραμάτων.

Η διαχείριση των καλλιεργειών γίνεται σε απαγωγό αντίστροφης ροής αέρα, (MICROFLOW ADVANCED BIOSAFETY CABINET – CLASS II). [64]

### **Κατάψυξη και απόψυξη κυττάρων**

---

Τα κύτταρα φυλάσσονται σε κατάσταση βαθιάς κατάψυξης, σε ειδικά δοχεία υγρού αζώτου της THERMO FISHER SCIENTIFIC (Rockford, Illinois USA), στους  $-196^{\circ}\text{C}$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία, κάθε βιολογική διαδικασία, ακόμη και αυτές που οδηγούν στον κυτταρικό θάνατο, σταματά.

Κατά την απόψυξη των κυττάρων απαιτείται απότομο πέρασμα των κυττάρων από τη χαμηλή θερμοκρασία στους  $37^{\circ}\text{C}$ . Για το λόγο αυτό όταν τα φιαλίδια ανασύρονται από το υγρό άζωτο, επωάζονται στους  $37^{\circ}\text{C}$  σε υδατόλουτρο της εταιρείας HETOFRIG CB60VS (Germany) και το περιεχόμενό τους μεταφέρεται γρήγορα σε σωλήνες που περιέχουν πλήρες θρεπτικό υλικό, το οποίο έχει επίσης εξισορροπηθεί σε θερμοκρασία  $37^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια φυγοκεντρούνται στους 1200 rpm για 10 λεπτά, με στόχο την απομάκρυνση του DMSO (κρυσταλλοπροστατευτικής ουσίας, διμέθυλο – σουλφοξείδιο (dimethyl sulfoxide)). Έπειτα, τα κύτταρα αναδιαλύονται σε νέο θρεπτικό υλικό σε τριβλία καλλιέργειας και μεταφέρονται στον ειδικό επωαστήρα. [64]

#### **5.1.2. Μέτρηση κυττάρων**

Η καταμέτρηση των κυττάρων έγινε με τη χρήση αιμοκυτταρομέτρου και πλάκας Neubauer σε μικροσκόπιο OLYMPUS IM. [64]

### **Οπτικό Μικροσκόπιο**

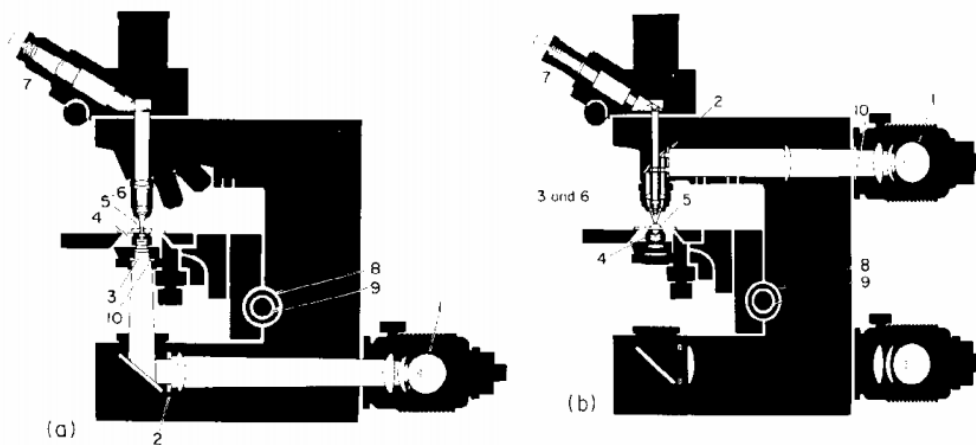
---

Με γυμνό μάτι αδυνατούμε να παρατηρήσουμε αντικείμενα μικρότερα από 0.1mm. Με τη βοήθεια του μικροσκοπίου είναι δυνατή η παρατήρηση αντικειμένων διαμέτρου μέχρι και 0.1μm με το φωτονικό (οπτικό) μικροσκόπιο και μέχρι και 1nm με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. [65]

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται σε μία ευρεία περιοχή εφαρμογών όπως είναι η Χημεία, η Βιολογία, η Μεταλλουργία, η Επιστήμη των υλικών κλπ.

Το απλούστερο μικροσκόπιο είναι ο απλός μεγεθυντικός φακός, ο οποίος όμως δεν ξεπερνά μία μέγιστη μεγέθυνση της τάξης του είκοσι (20x) στην καλύτερη περίπτωση. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και 2000x) αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: α) μία πηγή φωτός, β) ένα συγκεντρωτικό φακό, γ) έναν αντικειμενικό φακό και δ) ένα προσοφθάλμιο φακό.

Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό ή αντοφθάλμιο φακό), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (τον προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου είναι συνήθως σταθερό (τυπικά 160mm). Έτσι η εστίαση γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση.



**Σχήμα 35.** Δομή δύο σύγχρονων μικροσκοπίων (α) διέλευσης φωτός και (β) ανάκλασης φωτός

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η δομή δύο σύγχρονων μικροσκοπίων. Τα δύο μικροσκόπια διαφέρουν ως προς τον τρόπο φωτισμού. Οι τρόποι φωτισμού των δειγμάτων και οι βασικές επιμέρους συνιστώσες των μικροσκοπίων είναι οι εξής: 1) πηγή φωτός, 2) διάφραγμα πεδίου, το οποίο καθορίζει τις διαστάσεις του παρατηρούμενου οπτικού πεδίου, 3) συγκεντρωτικός φακός, ο οποίος εστιάζει την ακτινοβολία της φωτεινής πηγής

στο παρατηρούμενο αντικείμενο, 4) εγγύς συγκεντρωτικός φακός με ανάλογη λειτουργία, 5) αντικείμενο (δείγμα), 6) αντικειμενικός φακός, ο οποίος δημιουργεί ένα πραγματικό είδωλο του αντικειμένου, με εγκάρσια μεγέθυνση  $M_{To}$  (με τυπικές  $1x - 100x$ ), 7) προσοφθάλμιος, ο οποίος σχηματίζει την τελική εικόνα του αντικειμένου με μία επιπλέον γωνιακή μεγέθυνση  $M_{Ae}$  (με τυπικές τιμές  $5x - 25x$ ), 8) αδρή εστίαση, 9) λεπτή εστίαση, 10) διάφραγμα ανοίγματος (φωτισμού), το οποίο καθορίζει την ενεργό διάμετρο του συγκεντρωτικού φακού.

Η τελική μεγεθυντική ισχύς  $MP$  του μικροσκοπίου είναι

$$MP = M_{To} * M_{Ae} \text{ (Εξίσωση 13)}$$

με τυπικές τιμές από  $5x$  μέχρι  $2500x$ . Οι μεγεθύνσεις  $M_{To}$  και  $M_{Ae}$  αναγράφονται από τον κατασκευαστή στα αντίστοιχα στοιχεία του μικροσκοπίου και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση.

Δύο άλλα μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν επίσης ένα μικροσκόπιο είναι το αριθμητικό άνοιγμα  $NA$  (Numerical Aperture) και η διακριτική ικανότητα  $R$  (Resolution), η οποία προσδιορίζεται από το αριθμητικό άνοιγμα  $NA$  και το μήκος κύματος  $\lambda$  του φωτός που χρησιμοποιείται για το φωτισμό του αντικειμένου. Το αριθμητικό άνοιγμα  $NA$  ορίζεται ως το γινόμενο:

$$NA = n \sin \theta \text{ (Εξίσωση 14)}$$

όπου  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ αντικειμένου και αντικειμενικού φακού (για τον αέρα  $n=1$ ) και  $\theta$  είναι το μισό γωνιακό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού (η κλίση, ως προς τον οπτικό άξονα, των εξωτερικών ακτίνων που συμμετέχουν στο σχηματισμό της εικόνας). Η διακριτική ικανότητα  $R_m$ , ενός οπτικού μικροσκοπίου, που ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου τα οποία είναι διακρίσιμα στην τελική εικόνα, προσδιορίζεται από τα φαινόμενα περίθλασης του αντικειμενικού φακού, και αποδεικνύεται ότι δίνεται από τη σχέση: [66]

$$R_m = \frac{0.61\lambda}{NA} \text{ (Εξίσωση 15)}$$

Τα σύγχρονα φωτονικά μικροσκόπια μεγεθύνουν μέχρι  $1000$  έως  $2000$  φορές και η διακριτική τους ικανότητα (όριο) φτάνει τα  $0.1\mu m$ . Η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα για ένα φωτονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατή

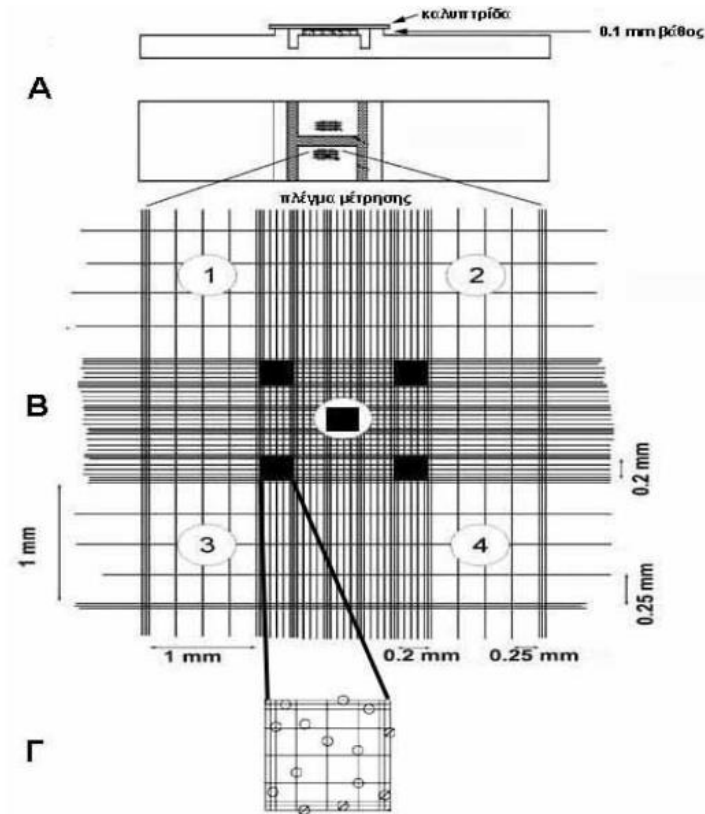
ακτινοβολία είναι περίπου  $0.3\mu\text{m}$  με ξηρό αντικειμενικό φακό όπου παρεμβάλλεται ο αέρας μεταξύ παρασκευάσματος και φακού και  $0.2\mu\text{m}$  με καταδυτικό φακό, όπου παρεμβάλλεται ειδικό λάδι με δείκτη διάθλασης περίπου ίδιο με το φακό. Με υπεριώδη ακτινοβολία, η διακριτική ικανότητα αυξάνεται εξαιτίας του μικρότερου μήκους κύματος ( $0.1\mu\text{m}$ ).

Το φωτονικό μικροσκόπιο διακρίνεται σε μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου, μικροσκόπιο αντίθεσης φάσεων, μικροσκόπιο φθορισμού, μικροσκόπιο σκοτεινού πεδίου, μικροσκόπιο συμβολής, πολωτικό μικροσκόπιο και το συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης. [65]

### **Αιμοκυτταρόμετρο**

---

Τα διάφορα αιμοκυτταρόμετρα περιέχουν ένα ή δύο πλέγματα μέτρησης κυττάρων (**Σχήμα 36Α**). Κάθε πλέγμα υποδιαιρείται σε 9 μεγάλα τετράγωνα με πλευρά μήκους 1 mm (**Σχήμα 36Β**). Τα μεγάλα γωνιακά εξωτερικά τετράγωνα υποδιαιρούνται σε 16 μικρότερα τετράγωνα των οποίων η κάθε πλευρά έχει μήκος 0,25 mm. Το μεγάλο κεντρικό τετράγωνο υποδιαιρείται σε 25 μικρά τετράγωνα καθένα από τα οποία έχει μήκος 0,20 mm. Τέλος κάθε ένα από τα 25 μικρότερα τετράγωνα υποδιαιρείται σε 16 ακόμα μικρότερα τετράγωνα (**Σχήμα 36Γ**). Το κεντρικό δηλαδή τετράγωνο αποτελείται από  $16 \times 25 = 400$  πολύ μικρά τετράγωνα κάθε ένα από τα οποία έχει πλευρά μήκους 0,05 mm. Τέλος το επίπεδο κάθε πλέγματος είναι 0,1 mm χαμηλότερα από το επίπεδο στήριξης 42 της καλυπτρίδας (**Σχήμα 36Α**). Επομένως μεταξύ πλέγματος και καλυπτρίδας δημιουργείται ένας χώρος, ύψους 0,1 mm, στον οποίο εισέρχεται το εναιώρημα των κυττάρων. Στα 4 μεγάλα ακραία τετράγωνα γίνεται η μέτρηση των κυττάρων. [67]



**Σχήμα 36.** Αιμοκυτταρόμετρο. (Α) Πλάγια όψη και κάτωψη τυπικού αιμοκυτταρομέτρου, που φέρει δύο πλέγματα μέτρησης, (Β) Μεγεθυμένη άποψη του πλέγματος μέτρησης και (Γ) Μεγεθυμένο μικρό τετράγωνο. Από τα κύτταρα που εφάπτονται στην περίμετρο, μετράμε μόνο εκείνα που υπάρχουν στην επάνω και αριστερή πλευρά του τετραγώνου [67]

Για τη μέτρηση των κυττάρων λαμβάνονται 10 μl κυτταρικού εναιωρήματος και τοποθετούνται στην ειδική εγκοπή της πλάκας Neubauer, αφού πρώτα σκεπαστεί με ειδική καλυπτρίδα. Η μέτρηση των κυττάρων γίνεται στα 4 γωνιακά τετράγωνα (που περιλαμβάνουν 16 μικρότερα τετράγωνα το καθένα) της πλάκας. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 φορές, με αποτέλεσμα να έχουμε συνολικά 8 μετρήσεις από τα γωνιακά τετράγωνα. Από αυτές τις μετρήσεις προκύπτει μία μέση τιμή. Ο αριθμός των κυττάρων προκύπτει από την εξίσωση:

$$\text{Αριθμός κυττάρων} = \text{Μέση τιμή κυττάρων (από τις 8 μετρήσεις)} * \lambda * 10^4 \quad (\text{Εξίσωση 16})$$

Ο συντελεστής διόρθωσης  $10^4$  αφορά τον όγκο που συγκρατείται σε κάθε ένα από τα τετράγωνα, κι έχει υπολογιστεί σε  $10^{-4}$  ml και  $1/\lambda$  είναι η αραιώση του δείγματος. Στην περίπτωση που δεν έχει γίνει, θεωρείται ίσος με τη μονάδα. [64]

### 5.1.3. Χορήγηση δειγμάτων στην καλλιέργεια κυττάρων



Μετά το στάδιο της θρυψινοποίησης εκτιμάται ο αριθμός των κυττάρων και χρησιμοποιούνται πλάκες 6 φρεατίων (6-well plates), με συγκέντρωση περίπου 100.000 κυττάρων, ανά φρεάτιο. 24 ώρες μετά την προσθήκη των κυττάρων στις πλάκες, διάφορες συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων των τριών δειγμάτων προστέθηκαν στις αντίστοιχες πλάκες και στη συνέχεια τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ορατό φως για 2h. Ο ίδιος φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε και εδώ. Προκειμένου να αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας προστέθηκε σύστημα εξαερισμού και ρυθμίστηκε η απόσταση μεταξύ των λαμπτήρων και των δειγμάτων στα 20cm.

Τα κύτταρα καλλιεργήθηκαν περαιτέρω και για τις 3 επόμενες μέρες, μετά την προσθήκη των N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> και Fe,N-TiO<sub>2</sub>, προστέθηκε η χρωστική κυανό τρυπάνης και μετρήθηκαν με αιμοκυτταρόμετρο και οπτικό μικροσκόπιο. Σε κάθε ημέρα αντιστοιχούν 2 πλάκες των 6 φρεατίων για κάθε δείγμα, εκ των οποίων η μία πλάκα υφίσταται ακτινοβόληση σε ορατό φως. Σε κάθε πλάκα σε 1 φρεάτιο από τα 6 δεν χορηγείται εναιώρημα του δείγματος (αρνητικός μάρτυρας του πειράματος / negative control), ενώ στα υπόλοιπα 5 χορηγούνται διαφορετικές συγκεντρώσεις. [68]

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων χρησιμοποιείται ο νόμος της αραιώσης:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Εξίσωση 17})$$

όπου C<sub>1</sub>=η αρχική συγκέντρωση του δείγματος, V<sub>1</sub>=ο αρχικός όγκος δείγματος, C<sub>2</sub>=η τελική συγκέντρωση δείγματος και V<sub>2</sub>=ο τελικός όγκος. Με βάση τις εξής προϋποθέσεις: 1) Ο μέγιστος τελικός όγκος να είναι 2.5ml και 2) ο μέγιστος προστιθέμενος όγκος δείγματος για να μην αραιωθεί σημαντικά το θρεπτικό υλικό είναι 100μl, προσδιορίζονται τα παρακάτω:

*Πίνακας 2. Αρχική συγκέντρωση και όγκος δείγματος (C<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>) πριν την προσθήκη στα φρεάτια με τα κύτταρα με το θρεπτικό υλικό και τελική συγκέντρωση δείγματος (C<sub>2</sub>) μετά την προσθήκη στα φρεάτια και τελικός όγκος δείγματος και θρεπτικού υλικού (V<sub>2</sub>)*

Φρεάτιο	C <sub>1</sub> (mg/ml)	V <sub>1</sub> (μl)	C <sub>2</sub> (mg/ml)	V <sub>2</sub> (μl)
1	25	100	1	2500
2	25	80	0.8	2500
3	25	60	0.6	2500

4	25	40	0.4	2500
5	25	20	0.2	2500
6	-	-	-	-

#### 5.1.4. Βιωσιμότητα κυττάρων

##### 5.1.4.1. Έλεγχος βιωσιμότητας κυττάρων με τη μέθοδο αποκλεισμού μέσω κυανού τρυπάνης

Η μέθοδος αποκλεισμού μέσω της χρωστικής κυανό τρυπάνης καθορίζει τον αριθμό των ζωντανών κυττάρων που υπάρχουν μέσα σε ένα εναιώρημα κυττάρων. Βασίζεται στην αρχή ότι τα ζωντανά κύτταρα διαθέτουν άθικτες κυτταρικές μεμβράνες οι οποίες αποκλείουν ορισμένες χρωστικές όπως το κυανό τρυπάνης, ηωσίνη, προπίδιο, ενώ τα νεκρά κύτταρα δεν τις αποκλείουν. Ένα εναιώρημα κυττάρων απλώς αναμειγνύεται με τη χρωστική και εξετάζεται οπτικά προκειμένου να καθοριστεί αν τα κύτταρα την αποκλείουν ή όχι. Ένα ζωντανό κύτταρο θα έχει καθαρό κυτταρόπλασμα ενώ ένα νεκρό θα έχει κυανό κυτταρόπλασμα.

Για τη δοκιμή βιωσιμότητας απαιτείται 0,4% κυανό τρυπάνης (αποθηκευμένο σε σκοτεινή φιάλη) καθώς και PBS ή πλήρες μέσο άνευ ορού. Ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:



Εικόνα 24. Φιάλη με κυανό τρυπάνης

1. Φυγοκέντρηση ενός κλάσματος κυτταρικού εναιωρήματος, που ελέγχεται για βιωσιμότητα, 5 λεπτά στις 1200 στροφές/λεπτό και απόρριψη του υπερκείμενου υγρού. (Το μέγεθος του κλάσματος εξαρτάται από τον κατά προσέγγιση αριθμό των κυττάρων που υπάρχουν. Το κλάσμα θα πρέπει να

περιέχει έναν κατάλληλο αριθμό κυττάρων για να μετρηθεί σε αιμοκυτταρόμετρο μετά την αραιώσή του με 1 mL PBS και την ανάμιξη του με 0.4% κυανό τρυπάνης.)

2. Αναδιάλυση του σφαιριδίου των κυττάρων σε 1 ml PBS ή πλήρες μέσο χωρίς ορό. Οι πρωτεΐνες του ορού κηλιδώνονται με κυανό τρυπάνης και μπορούν να παράγουν παραπλανητικά αποτελέσματα, επομένως, οι προσδιορισμοί πρέπει να γίνονται σε διάλυμα χωρίς ορό. Στη σειρά των πειραμάτων της παρούσας άσκησης επιλέγεται η αναδιάλυση του κυτταρικού εναιωρήματος να γίνεται με PBS.

3. Ανάμιξη 1:1 0,4% κυανό τρυπάνης με το κλάσμα του κυτταρικού εναιωρήματος (αραιώση κυττάρων), και επώαση μίγματος για περίπου 3 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Τα κύτταρα πρέπει να μετρώνται εντός 3 έως 5 λεπτών από την ανάμιξη με κυανό τρυπάνης, καθώς οι μεγαλύτερες περιόδους επώασης θα οδηγούν σε κυτταρικό θάνατο και σε μειωμένους αριθμούς βιωσιμότητας. Η ανάμιξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εγκοπή μιας πλάκας μικροτιτλοδότησης ή εντός μικρού πλαστικού σωλήνα (Eppendorf) χρησιμοποιώντας 10 έως 20 μl κυτταρικού εναιωρήματος και κυανό τρυπάνης.

4. Εφαρμογή μιας σταγόνας του μείγματος κυανού τρυπάνης - κυττάρων σε ένα αιμοκυτταρόμετρο, το οποίο τοποθετείται κάτω από διοφθαλμικό μικροσκόπιο.

5. Καταμέτρηση των βιώσιμων (μη χρωματισμένων) και μη βιώσιμων (χρωματισμένων) κυττάρων, χωριστά στο αιμοκυτταρόμετρο. Λόγω της αραιώσης, για να ληφθεί ο συνολικός αριθμός βιώσιμων κυττάρων ανά ml δείγματος, διπλασιάζεται το σύνολο των βιώσιμων κυττάρων (παράγων αραιώσης για το κυανό τρυπάνης). Επιπλέον για τον προσδιορισμό του συνολικού αριθμού κυττάρων (βιώσιμων και μη) προστίθεται ο αριθμός των βιώσιμων συν των μη βιώσιμων και έπειτα πολλαπλασιάζεται επί δύο.

6. Υπολογισμός του ποσοστού των βιώσιμων κυττάρων με βάση την παραπάνω εξίσωση:

$$\text{βιώσιμα κύτταρα (\%)} = \frac{\text{συνολικός αριθμός ζωντανών κυττάρων ανά ml}}{\text{συνολικός αριθμός κυττάρων ανά ml}} * 100\% \quad (\text{Εξίσωση 18})$$

Η μέθοδος αποκλεισμού μέσω χρωστικών είναι απλή και γρήγορη τεχνική καταμέτρησης της κυτταρικής βιωσιμότητας αλλά υπόκειται το πρόβλημα ότι η βιωσιμότητα καθορίζεται έμμεσα από την ακεραιότητα της κυτταρικής μεμβράνης. Επομένως, είναι πιθανό να έχει υποτεθεί η βιωσιμότητα ενός κυττάρου (η οποία μετράται με βάση την ικανότητα ανάπτυξης ή λειτουργίας), όταν η ακεραιότητα της μεμβράνης έχει διατηρηθεί (έστω παροδικά). Αντιστρόφως, η κυτταρική μεμβράνη μπορεί να παρουσιάζει κάποια ανωμαλία, την οποία ωστόσο το κύτταρο είναι ικανό να επιδιορθώσει και να γίνει πλήρως βιώσιμο. Άλλο ένα πιθανό πρόβλημα είναι το γεγονός ότι επειδή η πρόσληψη χρωστικής είναι υποκειμενική, μικρές ποσότητες πρόσληψης χρωστικής, ενδεικτικές της κυτταρικής βλάβης, μπορεί να περάσουν απαρατήρητες. [69]

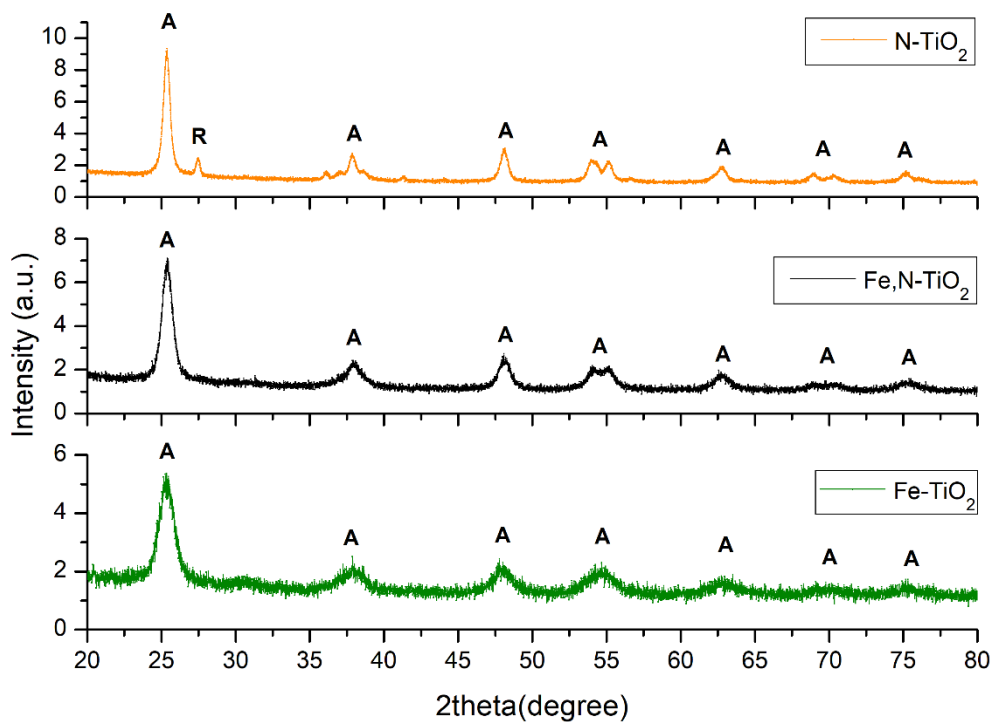
## **Ενότητα Γ. Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων**

### **Κεφάλαιο 6**

#### **6.1. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$**

Με τη βοήθεια ενόργανων χημικών αναλύσεων, χαρακτηρίζονται οι σκόνες νανοσωματιδίων που παρήχθησαν κατά το πειραματικό στάδιο, για την εκτίμηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. Η άντληση αυτών των πληροφοριών είναι απαραίτητη για τη μετέπειτα χρήση των νανοσωματιδίων στις διάφορες εφαρμογές.

##### **6.1.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)**



**Διάγραμμα 1.** Ακτινοδιαγράμματα XRD για σκόνη νανοδομημένων τροποποιημένου  $TiO_2$  με άζωτο, άζωτο-σίδηρο και σίδηρο

Με τη μέθοδο XRD προσδιορίζεται η κρυσταλλικότητα των τριών τύπων νανοδομημένων τροποποιημένου  $TiO_2$ . Στο **Διάγραμμα 1** παρουσιάζονται όλα τα ακτινοδιαγράμματα για τα  $N-TiO_2$ ,  $Fe,N-TiO_2$  και  $Fe-TiO_2$ . Παρατηρείται πως η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση του  $TiO_2$  είναι αυτή του ανατάση για όλες τις σκόνες, ενώ το ρουτίλιο υπολογίζεται σε ποσοστό λιγότερο του 1%. Η υψηλότερη κορυφή περίθλασης για τον ανατάση εμφανίζεται σε γωνία  $2\theta=25.35^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (101). Επιπλέον, εμφανίζονται και οι υπόλοιπες κορυφές που αντιστοιχούν στα υπόλοιπα κρυσταλλικά επίπεδα του ανατάση, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [32] [70] [28] [71] [72]. Το ρουτίλιο εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση της τροποποίησης με άζωτο, σε γωνία  $2\theta=27.30^\circ$ , που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (110). Η εμφάνιση του ρουτιλίου μπορεί να σχετίζεται με την θερμοκρασία έψησης που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του  $N-TiO_2$  (υψηλότερη από  $400^\circ C$ ). Αναφέρεται πως η θερμοκρασία μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο είναι μεταξύ  $400-1200^\circ C$ , σε αέρα. [73] Στο δείγμα που τροποποιήθηκε με σίδηρο, παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών είναι χαμηλότερη, καθώς και

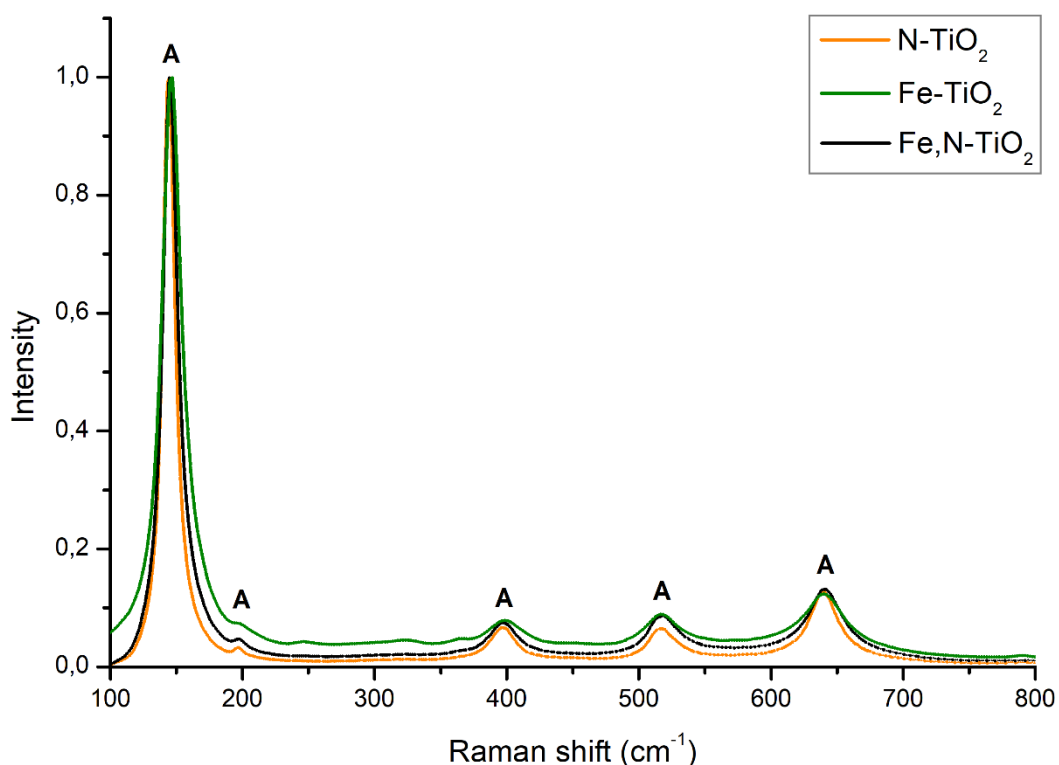
πως είναι πιο διευρυμένες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό υποδηλώνει μειωμένη κρυσταλλικότητα και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων.

Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των παραπάνω νανοδομημένων τιτανίας υπολογίζεται με την εξίσωση Scherrer:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (Εξίσωση 19)}$$

όπου  $d$ =μέσο κρυσταλλικό μέγεθος,  $0.89$ = σταθερά Scherrer,  $\lambda$ =μήκος κύματος ακτίνων X,  $\theta$ = γωνία περίθλασης και  $\beta$ = εύρος κορυφής στο ήμισυ του μεγίστου της κορυφής (full-width-half-maximum, FWHM). Οι τιμές του μέσου κρυσταλλικού μεγέθους για τα N-TiO<sub>2</sub>, Fe,N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> είναι 18.3, 11.3, και 7.7nm, αντίστοιχα, το οποίο είναι μικρότερο από αυτό που αναφέρεται βιβλιογραφικά [32] [72]. Τα αποτελέσματα του XRD, λειτουργούν συμπληρωματικά με τα αποτελέσματα του SEM, για την εξαγωγή συμπερασμάτων και την ανάλυση της μορφολογίας.

### 6.1.2. Φασματοσκοπία Raman

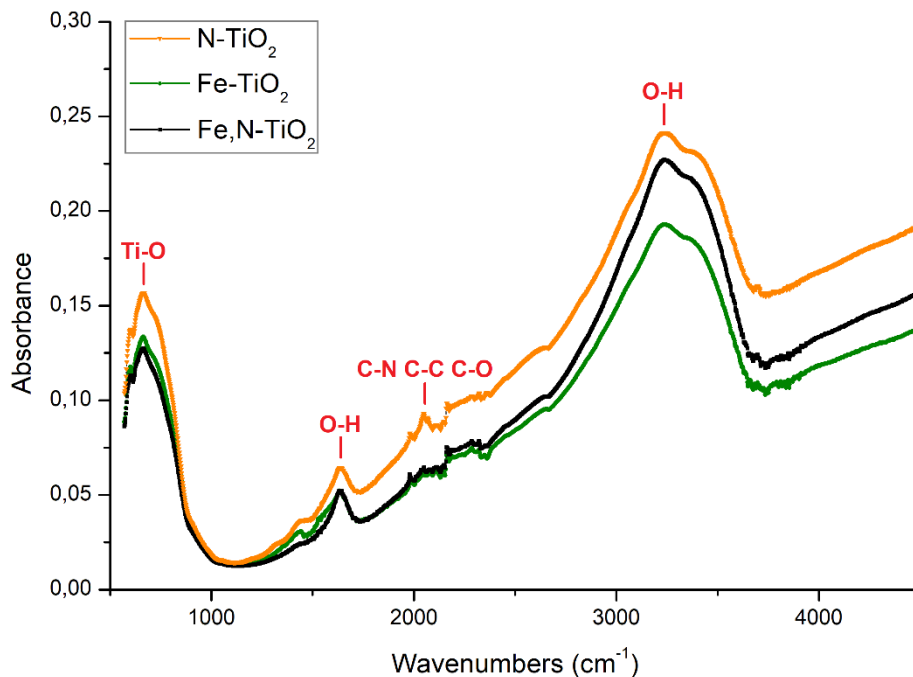


**Διάγραμμα 2.** Φάσματα Raman των τροποποιημένων νανοδομημένων τιτανίας N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub>, Fe,N-TiO<sub>2</sub>

Από το **Διάγραμμα 2** παρατηρείται ότι όλες οι κορυφές ταυτοποιούνται με τις κορυφές Raman για καθαρή κρυσταλλική μορφή ανατάση, οι οποίες

εντοπίζονται στα 143 (κύρια κορυφή), 197, 395, 514 και  $640\text{cm}^{-1}$ . Στο παραπάνω φάσμα δεν ανιχνεύεται άλλη κρυσταλλική μορφή  $\text{TiO}_2$ , όπως επίσης και καμία κορυφή που να αντιστοιχεί σε οξείδιο σιδήρου. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα του XRD, καθώς και με την αντίστοιχη βιβλιογραφία [74] [75].

### 6.1.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)



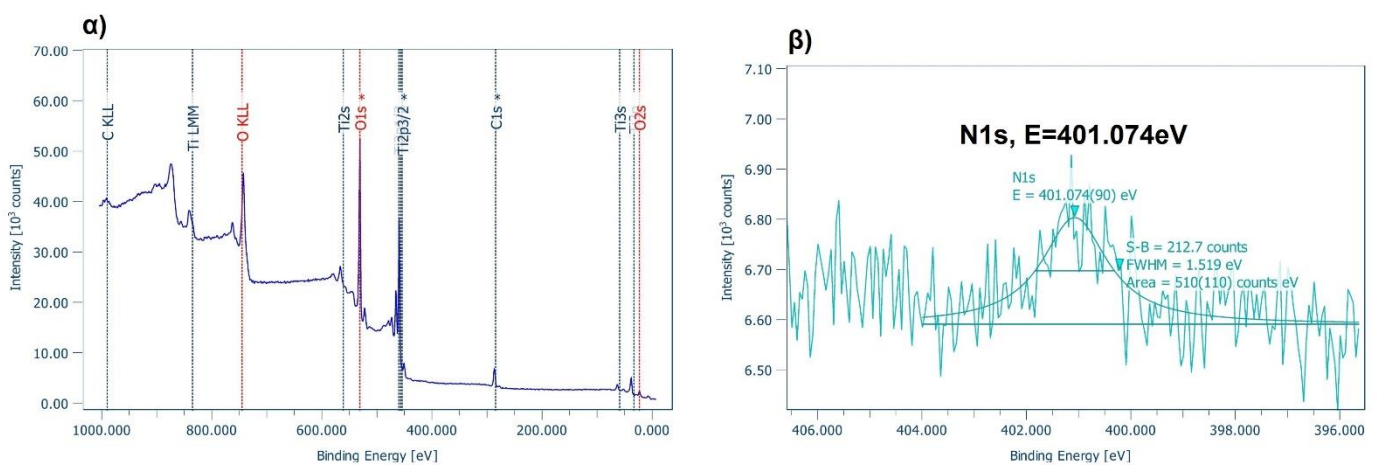
**Διάγραμμα 3.** Φάσμα FT-IR για τα δείγματα νανοδομημένων τροποποιημένου  $\text{TiO}_2$  στους  $25^\circ\text{C}$

Σε όλα τα δείγματα στο **Διάγραμμα 3**, παρατηρείται μία ευρεία κορυφή στα  $3050\text{-}3450\text{cm}^{-1}$  και μία στα  $1650\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού O-H, αντίστοιχα. Αυτές οι υδροξυλικές ομάδες προέρχονται από το προσροφημένο νερό στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26] [54], η παρουσία τους πιθανόν αυξάνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του τροποποιημένου  $\text{TiO}_2$ , καθώς προάγει τον σχηματισμό των δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS). Οι ROS, όπως αναφέρθηκε, οξειδώνουν οργανικούς ρύπους και καρκινικά κύτταρα, οδηγώντας στην αποικοδόμησή τους. Επιπλέον, άλλη μία κορυφή εμφανίζεται στα  $2300\text{cm}^{-1}$  περίπου, η οποία αντιστοιχεί στα υπολείμματα άνθρακα από του οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά το στάδιο της παρασκευής

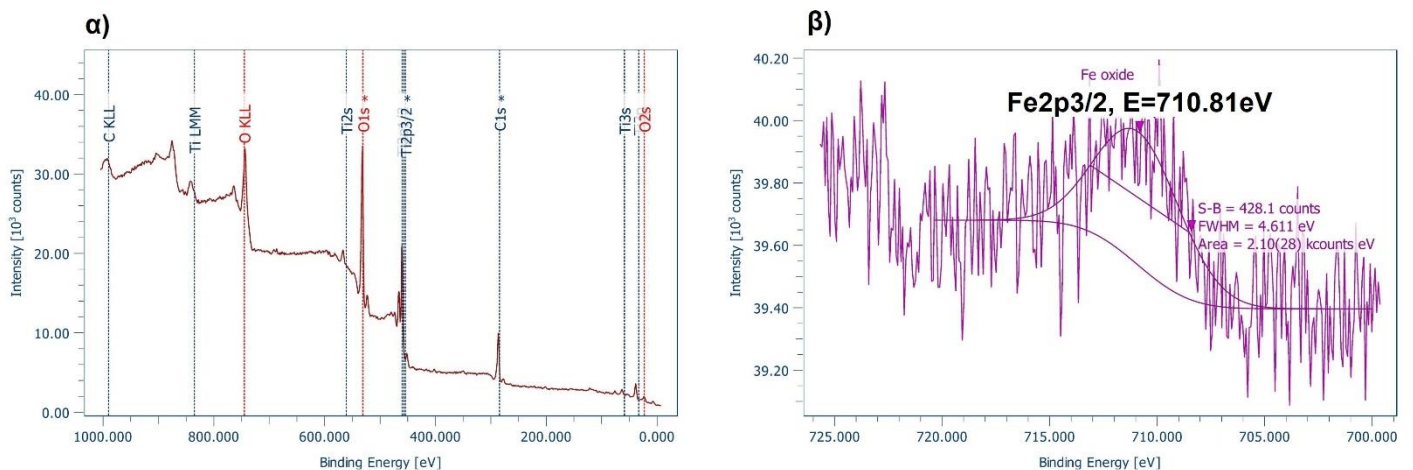
των σωματιδίων. Τέλος, παρατηρείται μία κορυφή στα  $670\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης του δεσμού Ti-O του Ti-O-Ti.

#### 6.1.4. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (XPS)

Για τη μελέτη της επιφανειακής και χημικής κατάστασης των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται τα νανοσωματίδια τροποποιημένου  $\text{TiO}_2$ , πραγματοποιήθηκε ανάλυση XPS. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης, οι ευρείες κορυφές σάρωσης και οι αναλύσεις των κορυφών N1s και  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , για τα δείγματα N- $\text{TiO}_2$ , Fe- $\text{TiO}_2$ , Fe,N- $\text{TiO}_2$  αντίστοιχα (Διάγραμμα 4, Διάγραμμα 5, Διάγραμμα 6).

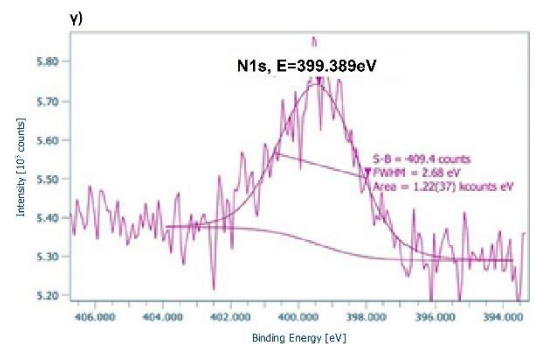
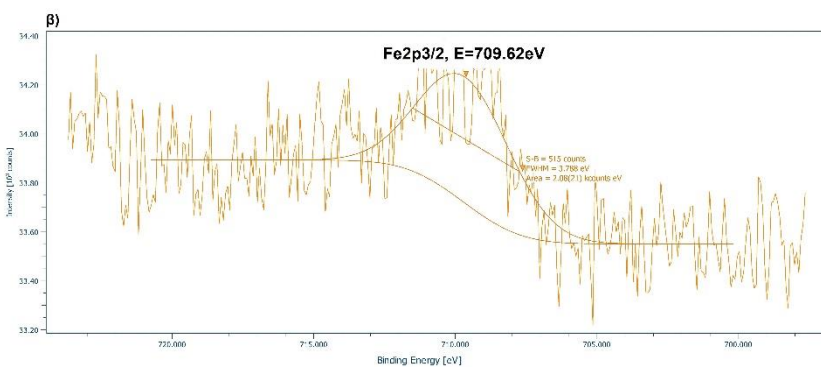
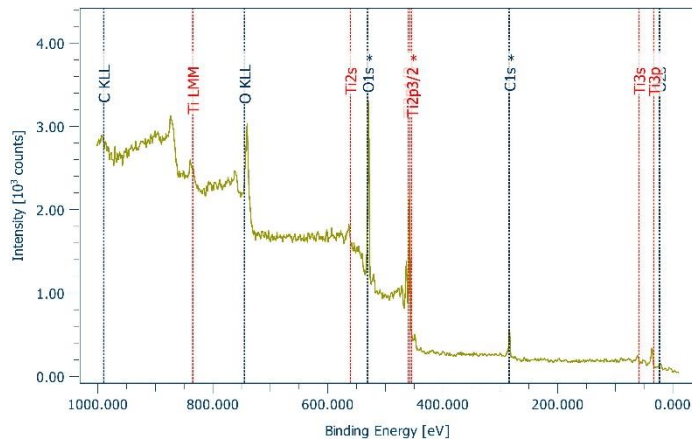


Διάγραμμα 4. α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β) ανάλυση της κορυφής N1s του φάσματος XPS για το N- $\text{TiO}_2$



Διάγραμμα 5. α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β) ανάλυση της κορυφής  $\text{Fe}2p_{3/2}$  του φάσματος XPS για το Fe- $\text{TiO}_2$





**Διάγραμμα 6.** α) Φάσμα ευρείας σάρωσης και β), γ) ανάλυση κορυφών  $Fe_{2p_{3/2}}$  και  $N_{1s}$  του φάσματος XPS για το  $Fe,N-TiO_2$

Σύμφωνα με τα φάσματα ευρείας σάρωσης (**Διάγραμμα 4α**, **Διάγραμμα 5α**, **Διάγραμμα 6α**) το  $N-TiO_2$  περιέχει Ti, O, N και C, το  $Fe-TiO_2$  περιέχει Ti, O, Fe και C και το  $Fe,N-TiO_2$  περιέχει Ti, O, Fe, N και C. Όλα τα στοιχεία είναι αναμενόμενα βάσει της διαδικασίας σύνθεσης. Τα υπολείμματα άνθρακα προέρχονται πιθανόν από τον οργανικό διαλύτη. Επιπλέον, σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται κορυφές για τα  $Ti_{2p}$  (~459.4eV),  $O_{1s}$  (~530.8eV) και  $C_{1s}$  (~285.5eV), όπως αναφέρονται και βιβλιογραφικά [76]. Στο **Διάγραμμα 4β** απεικονίζεται η κορυφή  $N_{1s}$  στα 401.07eV, η οποία αντιστοιχεί στο δεσμό O-Ti-N [26] [25]. Στο **Διάγραμμα 5β** απεικονίζεται η κορυφή  $Fe_{2p_{3/2}}$  στα 710.81eV, η οποία αντιστοιχεί στα ιόντα  $Fe^{3+}$ , που οδηγούν στο σχηματισμό  $Fe_2O_3$ . [76] Αναλόγως, στο **Διάγραμμα 6β-γ** απεικονίζονται οι κορυφές  $Fe_{2p_{3/2}}$  στα 709.6eV και  $N_{1s}$  στα 399.4eV, τα οποία αντιστοιχούν στα ιόντα  $Fe^{3+}$  στην επιφάνεια των σωματιδίων  $TiO_2$  και στην παρουσία N στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $TiO_2$  με τη μορφή δεσμών Ti-N. [77]

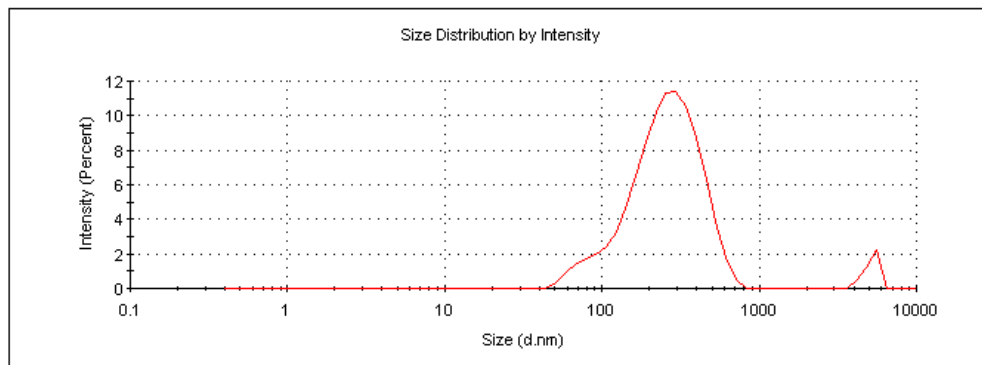
Οι ατομικές συγκεντρώσεις των παραπάνω κορυφών παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακας 3.

*Πίνακας 3. Ατομικές συγκεντρώσεις κορυφών Ti2p, N1s, Fe2p3/2 του φάσματος XPS για N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub>, Fe,N-TiO<sub>2</sub>*

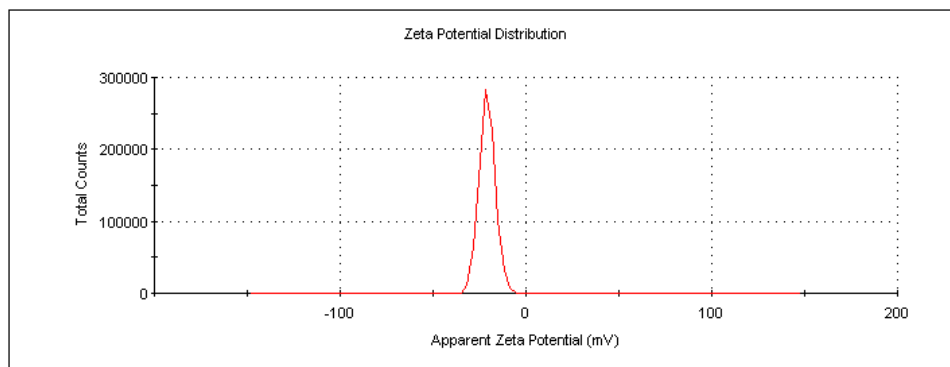
Ατομική Συγκέντρωση επιφάνειας (Atomic%)			
	N-TiO <sub>2</sub>	Fe-TiO <sub>2</sub>	Fe,N-TiO <sub>2</sub>
Ti2p	24.82±0.06	20.01±0.05	20.3±0.07
N1s	0.34±0.07		0.83±0.25
Fe2p3/2		0.21±0.03	0.25±0.02

### 6.1.5. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η Δυναμική Σκέδαση Φωτός, χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του μεγέθους της υδροδυναμικής διαμέτρου των νανοσωματιδίων κολλοειδών διασπορών καθώς και του ζ-δυναμικού. Επίσης, εκτιμάται και ο δείκτης πολυδιασποράς (Pdl), ο οποίος αποτελεί μέτρο της ομοιογένειας των διασπορών (τιμές από 0=ένα μέγεθος έως 1=πολυδιασπορά). Παρακάτω, απεικονίζονται τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.

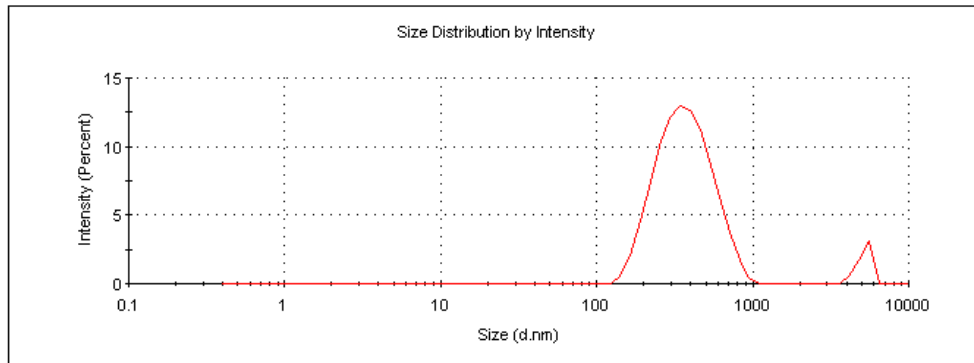


*Διάγραμμα 7. Ανάλυση μεγέθους νανοσωματιδίων N-TiO<sub>2</sub>*

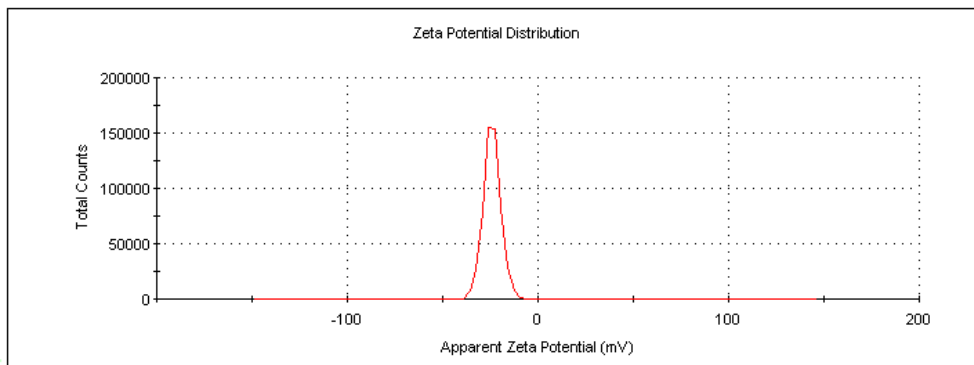


*Διάγραμμα 8. Κατανομή ζ-δυναμικού για το N-TiO<sub>2</sub>*

Από τα παραπάνω διαγράμματα (**Διάγραμμα 7, Διάγραμμα 8**) η μέση υδροδυναμική διάμετρος των νανοδομημάτων για το N-TiO<sub>2</sub> είναι ~258nm και το ζ-δυναμικό είναι -20.0mV, με συντελεστή πολυδιασποράς Pdl=0.390.

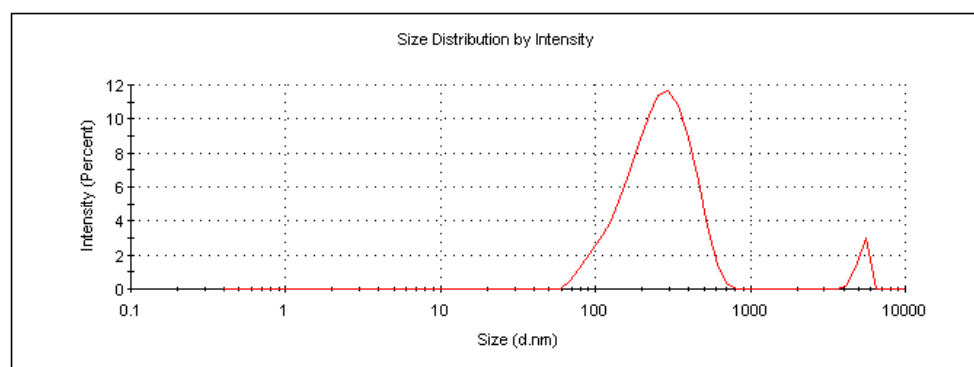


**Διάγραμμα 9.** Ανάλυση μεγέθους νανοδομημάτων Fe-TiO<sub>2</sub>

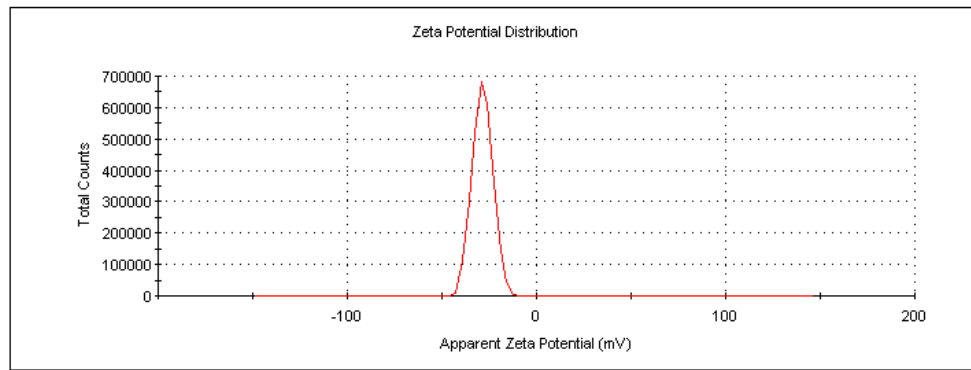


**Διάγραμμα 10.** Κατανομή ζ-δυναμικού για το Fe-TiO<sub>2</sub>

Για το Fe-TiO<sub>2</sub> προέκυψε μέση υδροδυναμική διάμετρος ~399nm και ζ-δυναμικό ~(-24.0)mV, με συντελεστή πολυδιασποράς Pdl=0.353 (**Διάγραμμα 9, Διάγραμμα 10**).



**Διάγραμμα 11.** Ανάλυση μεγέθους νανοδομημάτων Fe,N-TiO<sub>2</sub>



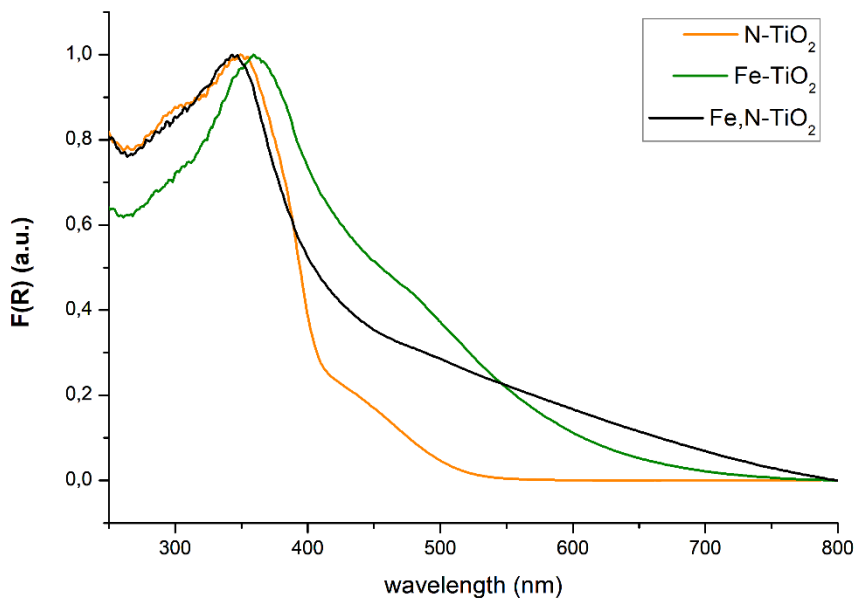
**Διάγραμμα 12.** Κατανομή ζ-δυναμικού για το Fe,N-TiO<sub>2</sub>

Για το Fe,N-TiO<sub>2</sub> προέκυψε μέση υδροδυναμική διάμετρος ~277nm και ζ-δυναμικό ~(-28.0)mV, με συντελεστή πολυδιασποράς Pdl=0.396 (**Διάγραμμα 11, Διάγραμμα 12**).

Οι μικρές κορυφές που εμφανίζονται κατά την ανάλυση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αντιπροσωπεύουν σωματίδια της τάξεως των μm. Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η εξακρίβωση του είδους των σωματιδίων αυτών (συσσωμάτωμα, σκόνη ή σύμπλοκο). Το δυναμικό στην περίπτωση της τροποποιημένης τιτανίας με άζωτο παρουσιάζει μικρότερη απόλυτη τιμή. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι το άζωτο αντιδρά με το νερό και αλλάζει το φορτίο του δείγματος. Επιπλέον, κατά την παρασκευή του N-TiO<sub>2</sub> και του Fe,N-TiO<sub>2</sub> προστίθεται οξύ, το οποίο μπορεί να επηρεάζει τη μέτρηση (εφόσον επηρεάζει το pH). Γενικά, οι τιμές του ζ-δυναμικού αναμένονται να είναι κατά απόλυτη τιμή ~|30|mV. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του ζ-δυναμικού τόσο πιο σταθερό είναι το δείγμα. Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα, οι τιμές του ζ-δυναμικού για τα τρία δείγματα είναι κοντά στο 30, επομένως παρουσιάζουν κάποια σταθερότητα. Συγκεκριμένα, το Fe,N-TiO<sub>2</sub> έχει το μέγιστο ζ-δυναμικό και πιθανόν παρουσιάζει τη μέγιστη σταθερότητα. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν τάση για καθίζηση, η οποία επηρεάζει τα αποτελέσματα.

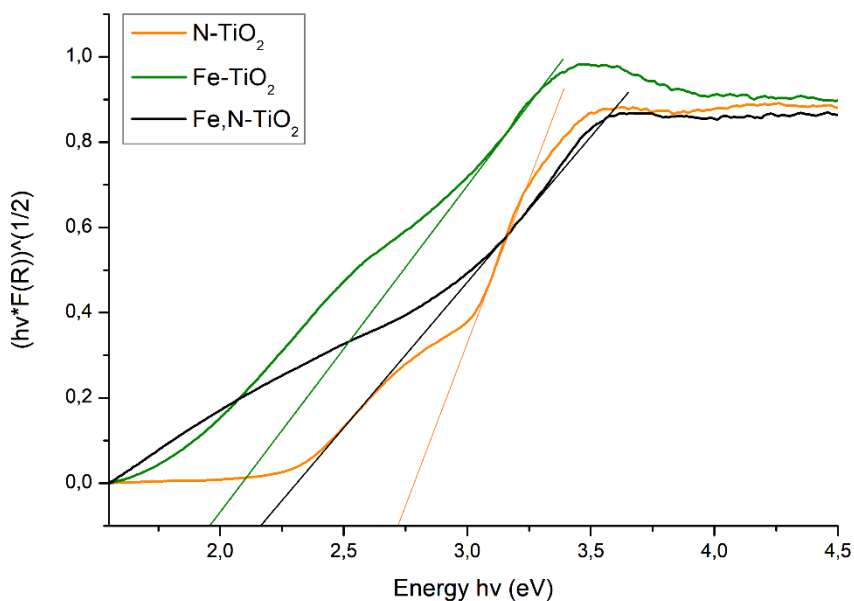
#### 6.1.6. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Με τη φασματοσκοπία UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης εκτιμήθηκε το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ). Αρχικά, μετρήθηκε η ανάκλαση (R) για κάθε δείγμα. Στο **Διάγραμμα 13** απεικονίζεται η αλλαγή στην ανάκλαση των δειγμάτων συναρτήσει του μήκους κύματος (250-800nm).



**Διάγραμμα 13.** Ανάκλαση  $F(R)$  συναρτήσει μήκους κύματος για  $N-TiO_2$ ,  $Fe-TiO_2$  και  $Fe,N-TiO_2$

Το ενεργειακό χάσμα προσδιορίζεται με εφαρμογή της μεθόδου Kubelka-Munk, προεκτείνοντας τη γραμμική περιοχή του διαγράμματος  $(h\nu \cdot F(R))^{1/2}$  συναρτήσει του  $h\nu$ , όπως φαίνεται στο παρακάτω **Διάγραμμα 14**.



**Διάγραμμα 14.** Ενεργειακό χάσμα τροποποιημένων νανοδομημένων  $TiO_2$  με άζωτο, σίδηρο και άζωτο-σίδηρο

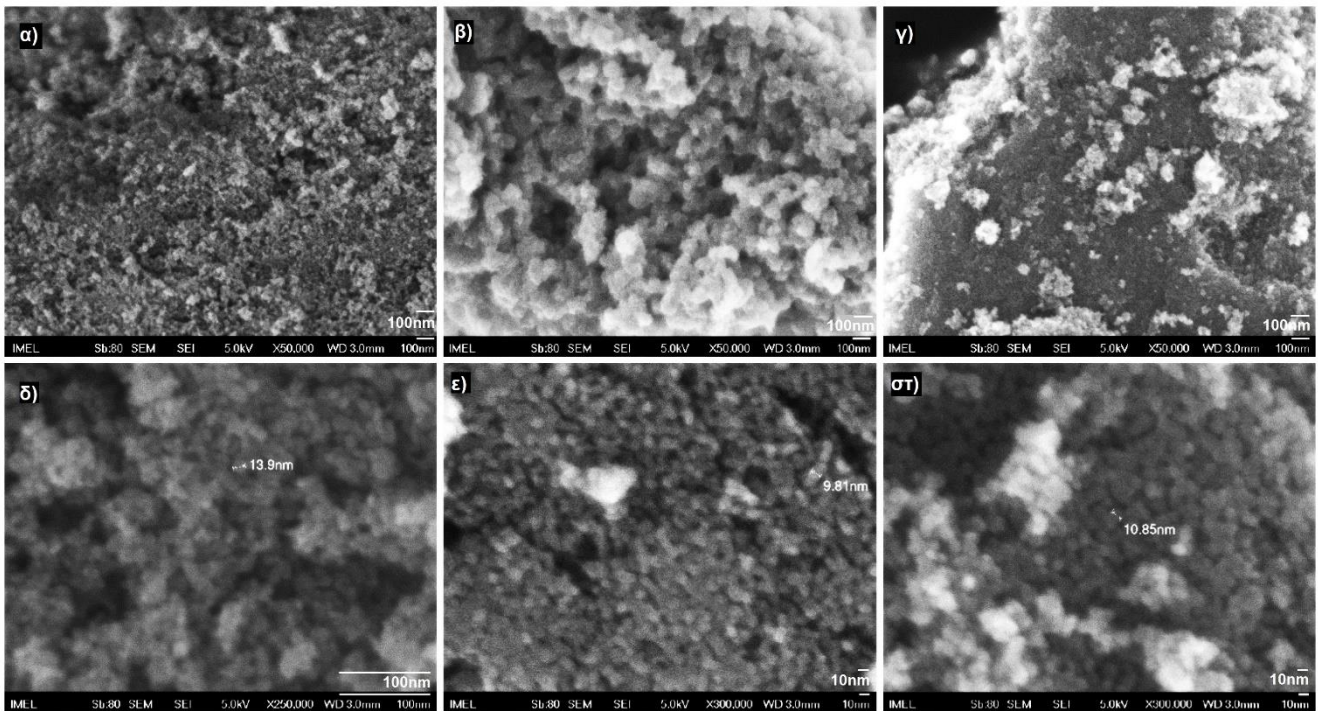
**Πίνακας 4.** Ενεργειακό χάσμα  $N-TiO_2$ ,  $Fe-TiO_2$ ,  $Fe,N-TiO_2$  και ποσοστό μείωσης σε σχέση με καθαρό  $TiO_2$  (από Σχήμα 14)

Δείγμα	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Ποσοστό μείωσης %
Καθαρό TiO <sub>2</sub>	3.2	-
N-TiO <sub>2</sub>	2.7	15.6
Fe-TiO <sub>2</sub>	1.98	38.1
Fe,N-TiO <sub>2</sub>	2.17	32.2

Από τον Πίνακα 4 και το Διάγραμμα 14 φαίνεται πως το ενεργειακό χάσμα του τροποποιημένου TiO<sub>2</sub> είναι χαμηλότερο σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα της καθαρής τιτανίας. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζουν τα δείγματα στο ορατό φως, καθώς απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια για να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης. Η μετακίνηση του ενεργειακού χάσματος προς την περιοχή ορατού φωτός είναι αποτέλεσμα της χημικής τροποποίησης με άζωτο (μέσω υποκατάστασης και παραπλεγματικά) καθώς και των αλληλοεπικαλυπτόμενων ζωνών αγωγιμότητας της τιτανίας με τα 3d ηλεκτρόνια του Fe<sup>3+</sup>. Η μεγαλύτερη μείωση του ενεργειακού χάσματος του Fe-TiO<sub>2</sub> μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των οξειδίων σιδήρου, όπως προέκυψε από το XPS. Η κορυφή του ενεργειακού χάσματος του οξειδίου του σιδήρου αλληλοεπικαλύπτεται με την κορυφή της τιτανίας, οδηγώντας σε μικρότερη τιμή E<sub>g</sub>, αλλά όχι απαραίτητα σε καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. [76] [54] [25].

#### 6.1.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, FESEM)

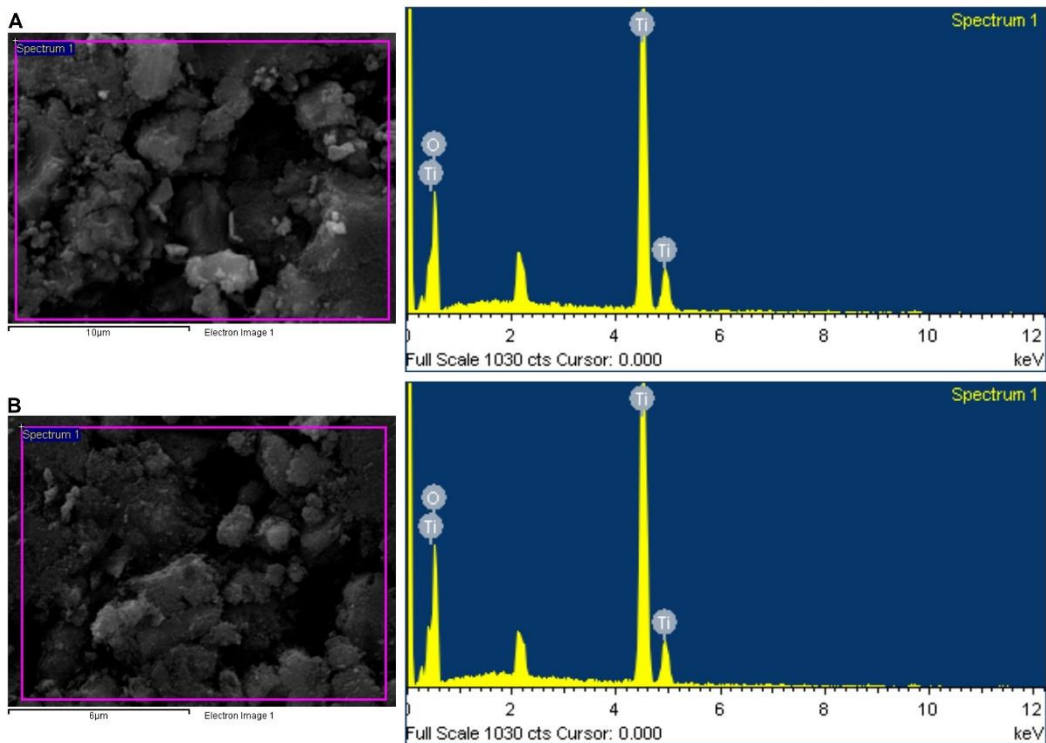
Η μορφολογία των δειγμάτων νανοσωματιδίων τροποποιημένου TiO<sub>2</sub> εξετάστηκε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χωρίς (SEM) και με (FESEM) εκπομπή πεδίου. Οι εικόνες από την ανάλυση FESEM φαίνονται στην παρακάτω συλλογή.



**Εικόνα 25.** Εικόνες FESEM για α)  $N-TiO_2$ , β)  $Fe-TiO_2$ , γ)  $Fe,N-TiO_2$  σε μεγέθυνση  $\times 50000$ , δ)  $N-TiO_2$  σε μεγέθυνση  $\times 250000$  και ε)  $Fe-TiO_2$ , στ)  $Fe,N-TiO_2$  σε μεγέθυνση  $\times 300000$

Παρατηρείται ότι στις μέγιστες μεγεθύνσεις (**Εικόνα 25**, δ-στ), εμφανίζονται κόκκοι σε μέγεθος νανομέτρων. Συγκεκριμένα, είναι  $\sim 14\text{nm}$  για το  $N-TiO_2$ ,  $\sim 10\text{nm}$  για το  $Fe-TiO_2$  και  $\sim 11\text{nm}$  για το  $Fe,N-TiO_2$ , τα οποία συνάδουν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το XRD. Όσον αφορά τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί σίδηρος για τροποποίηση ( $Fe-/ Fe,N-TiO_2$ ), εμφανίζεται ετερογενής δομή (**Εικόνα 25**, β-γ). Επιπλέον, κυρίως στο δείγμα με άζωτο και σίδηρο παρατηρείται μικρό ποσοστό συσσωμάτωσης (**Εικόνα 25**γ).

Για πιο ακριβή χαρακτηρισμό των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση και ημιποσοτική ανάλυση. Παρακάτω, απεικονίζονται τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα.



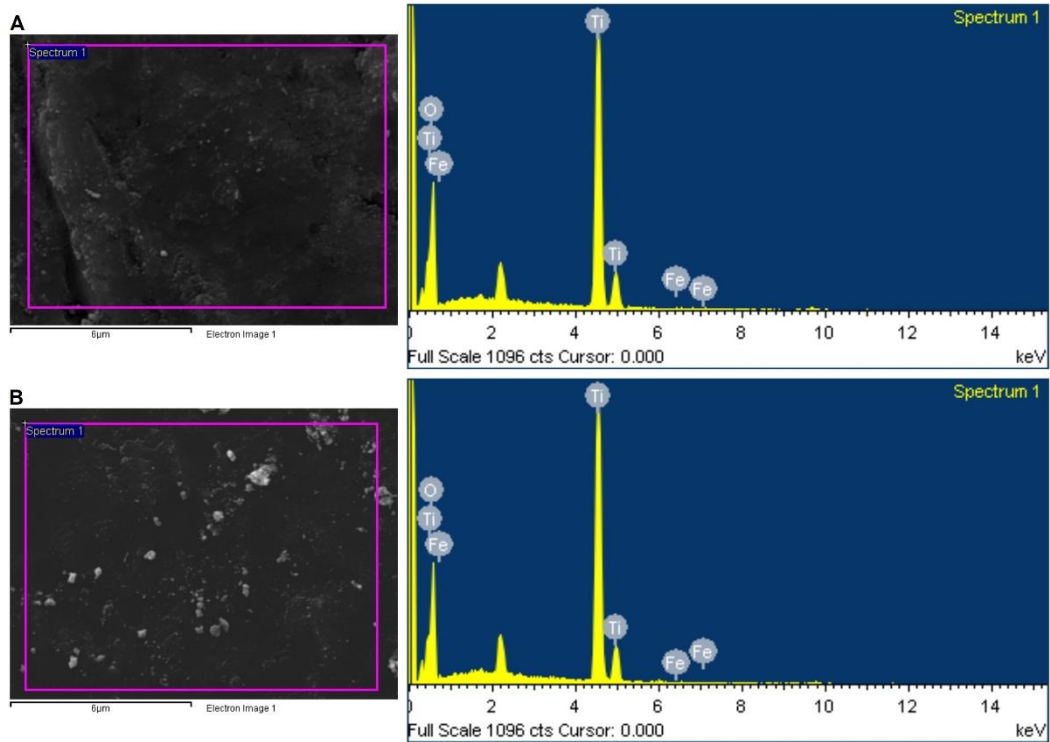
**Εικόνα 26.** Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το N-TiO<sub>2</sub>

**Πίνακας 5.** Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση N-TiO<sub>2</sub>

Περίπτωση A		Περίπτωση B	
Στοιχείο	Weight%	Στοιχείο	Weight%
O	40.71	O	43.22
Ti	59.29	Ti	56.78
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>

Η **Εικόνα 26** και ο **Πίνακας 5** δείχνουν τα αποτελέσματα τις στοιχειακής και ημιποσοτικής ανάλυσης για το τροποποιημένο δείγμα με άζωτο. Αντίθετα με το αναμενόμενο, στην ανάλυση εντοπίζονται το τιτάνιο και το οξυγόνο αλλά όχι το άζωτο. Η μη ανίχνευση του αζώτου οφείλεται στη δυσκολία της μεθόδου να ανιχνεύει στοιχεία με πολύ μικρό ατομικό βάρος, καθώς και στην τάση να αλληλοεπικαλύπτεται η κορυφή του αζώτου με την κορυφή του τιτανίου. [78] Ωστόσο, και στα δύο διαγράμματα εμφανίζονται δύο κορυφές (μία πριν την πρώτη κορυφή του τιτανίου και μία κοντά στα 2keV) οι οποίες δεν αντιστοιχούν σε κάποιο στοιχείο, οπότε μπορεί να οφείλονται στην παρουσία του αζώτου.



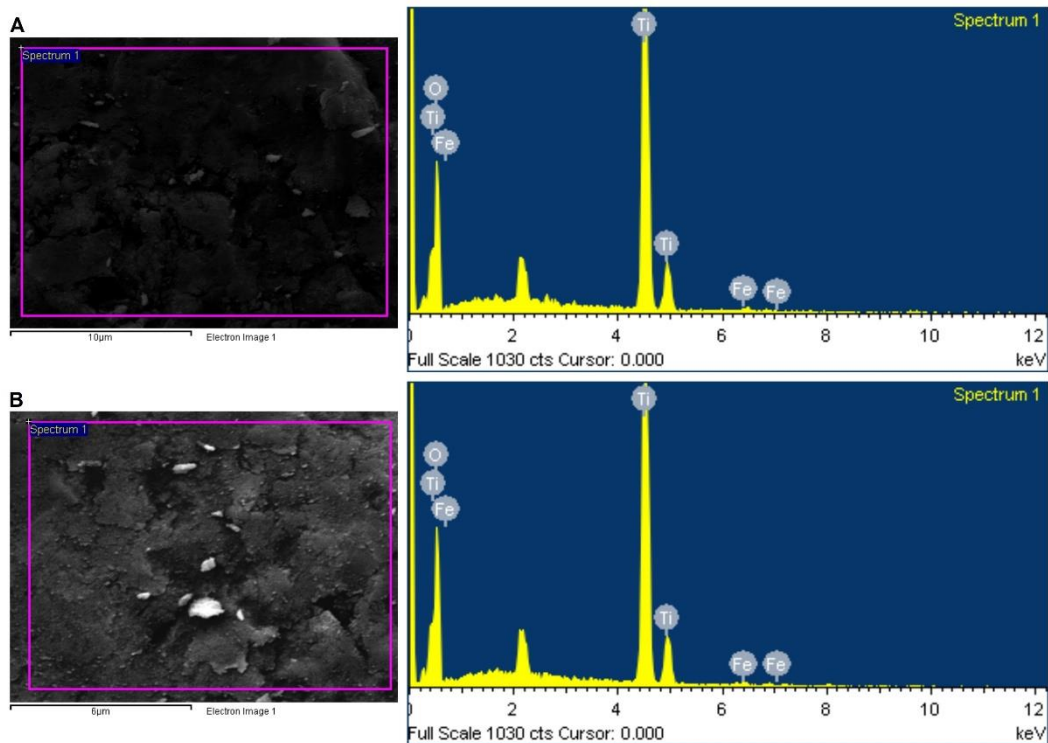


Εικόνα 27. Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το Fe-TiO<sub>2</sub>

Πίνακας 6. Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση Fe-TiO<sub>2</sub>

Περίπτωση A		Περίπτωση B	
Στοιχείο	Weight%	Στοιχείο	Weight%
O	44.35	O	42.81
Ti	55.36	Ti	57.00
Fe	0.29	Fe	0.19
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>

Η Εικόνα 27 και ο Πίνακας 6 δείχνουν τα αποτελέσματα τις στοιχειακής και ημιποσοτικής ανάλυσης για το Fe-TiO<sub>2</sub>. Παρατηρείται ότι στα δείγματα TiO<sub>2</sub> που έχει τροποποιηθεί με σίδηρο, ανιχνεύεται μικρό ποσοστό σιδήρου, όπως αναμένεται. Επιπλέον, το τιτάνιο κατέχει το υψηλότερο ποσοστό στην ημιποσοτική ανάλυση.



**Εικόνα 28.** Ανάλυση σύστασης σημείου και κορυφές ανάλυσης για το  $Fe,N-TiO_2$

**Πίνακας 7.** Στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση  $Fe,N-TiO_2$

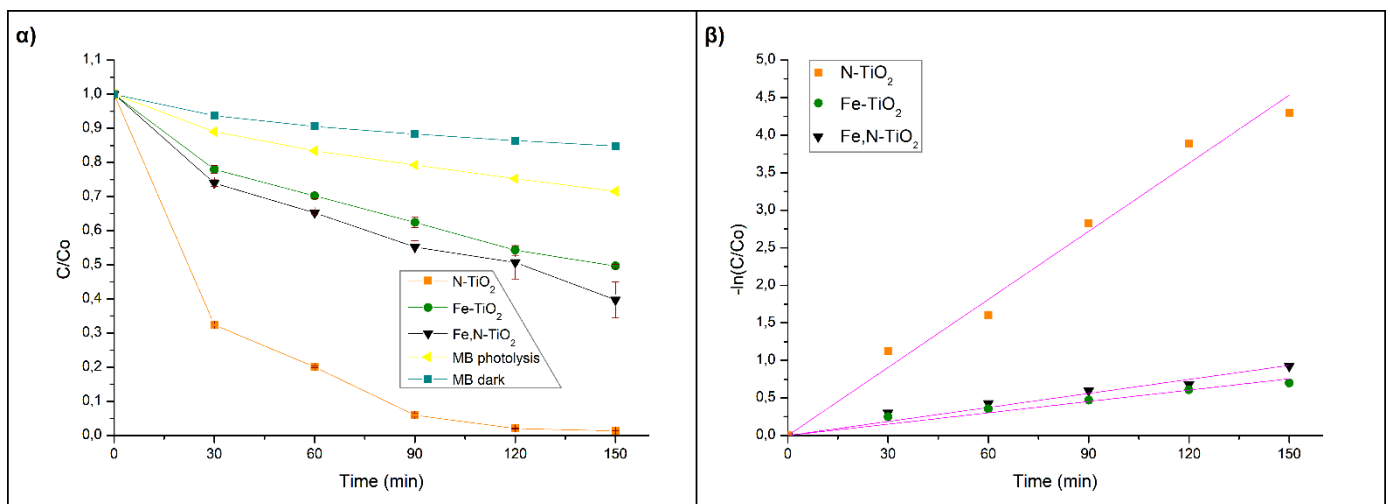
Περίπτωση A		Περίπτωση B	
Στοιχείο	Weight%	Στοιχείο	Weight%
<b>O</b>	43.17	<b>O</b>	43.80
<b>Ti</b>	56.63	<b>Ti</b>	56.05
<b>Fe</b>	0.20	<b>Fe</b>	0.15
<b>Total</b>	100	<b>Total</b>	100

Η **Εικόνα 28** και ο **Πίνακας 7** δείχνουν τα αποτελέσματα τις στοιχειακής και ημιποσοτικής ανάλυσης για το  $Fe,N-TiO_2$ . Παρατηρείται ότι ανιχνεύεται η ύπαρξη όλων των στοιχείων πλην του αζώτου. Όπως αναφέρθηκε, η μέθοδος παρουσιάζει δυσκολία στην ανίχνευση του αζώτου λόγω μικρού ατομικού βάρους [78]. Ωστόσο, παρομοίως με την περίπτωση τροποποίησης με άζωτο (**Εικόνα 26**), εμφανίζονται και εδώ κορυφές που δεν έχουν αντιστοιχηθεί με κάποιο στοιχείο και, επομένως, μπορεί να οφείλονται στην παρουσία του αζώτου. Επιπλέον, συνήθως η κορυφή του αζώτου αλληλοεπικαλύπτεται με την κορυφή του τιτανίου.

## Κεφάλαιο 7

### 7.1. Αποτελέσματα ελέγχου φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας

Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των τροποποιημένων νανοδομημένων ΤιΟ<sub>2</sub> που παρήχθησαν, αξιολογήθηκε, όπως έχει αναφερθεί, με τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ενός διαλύματος ρύπου μπλε του μεθυλενίου (MB). Στα παρακάτω διαγράμματα (**Διάγραμμα 15α-β**) απεικονίζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης.



**Διάγραμμα 15.** α) Καμπύλες αποικοδόμησης MB για τροποποιημένα νανοδομημένα ΤιΟ<sub>2</sub> συναρτήσει χρόνου, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνονται η φωτόλυση του MB και η αποικοδόμηση του στο σκοτάδι. β) Κινητική φωτοκατάλυσης για τα ίδια δείγματα (μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης).

Στο **Διάγραμμα 15α** παρατηρείται πως το N-TiO<sub>2</sub> αποικοδομεί σχεδόν πλήρως τον ρύπο. Συγκεκριμένα, έπειτα από δύο ώρες ακτινοβολίας στο ορατό φως το MB έχει αποδομηθεί κατά 99% από το N-TiO<sub>2</sub>, 60% από το Fe,N-TiO<sub>2</sub> και 50% από το Fe-TiO<sub>2</sub>. Από αυτό το ποσοστό, το 28% οφείλεται στη φωτόλυση του ρύπου, ενώ στην περίπτωση της αποικοδόμησης χωρίς ΤιΟ<sub>2</sub> στο σκοτάδι παρατηρείται ελάχιστη διαφορά. Η μικρότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Fe-TiO<sub>2</sub> πιθανόν να σχετίζεται με την αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου στα σωματίδια τιτανίας, καθώς τα ιόντα Fe<sup>3+</sup> λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών). Επιπλέον, η συσσώρευση του σιδήρου καλύπτει μέρος της επιφάνειας του ημιαγωγού και κατ' επέκταση μειώνει τον αριθμό των επιφανειακών ενεργών κέντρων του καταλύτη. [54] Ακόμη, έχει αναφερθεί η μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του Fe-TiO<sub>2</sub>, λόγω του σχηματισμού οξειδίου

του σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα του XPS.

Στο **Διάγραμμα 15β** απεικονίζεται η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MB. Στον **Πίνακας 8** αναφέρονται οι σταθερές του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και ο παράγοντας  $R^2$  της γραμμικής παλινδρόμησης για κάθε δείγμα.

*Πίνακας 8. Παράγοντας γραμμικής παλινδρόμησης  $R^2$  και σταθερά ρυθμού φωτοεπαγόμενης αποικοδόμησης  $k_{app}$  του MB για όλα τα δείγματα τροποποιημένου  $TiO_2$*

Δείγμα	$R^2$	$k_{app}(\text{min}^{-1})$
<b>N-TiO<sub>2</sub></b>	0.99399	$30.21 \cdot 10^{-3}$
<b>Fe-TiO<sub>2</sub></b>	0.98529	$5.04 \cdot 10^{-3}$
<b>Fe,N-TiO<sub>2</sub></b>	0.98641	$6.22 \cdot 10^{-3}$

Από τις τιμές του  $R^2$  φαίνεται πως το μοντέλο κινητικής Langmuir-Hinshelwood, που επιλέχθηκε, μπορεί να περιγράψει την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του MB. Επιπλέον, από τις σταθερές ρυθμού  $k_{app}$  συμπεραίνεται πως το τροποποιημένο δείγμα με άζωτο επιτυγχάνει την καλύτερη αποικοδόμηση.

## Κεφάλαιο 8

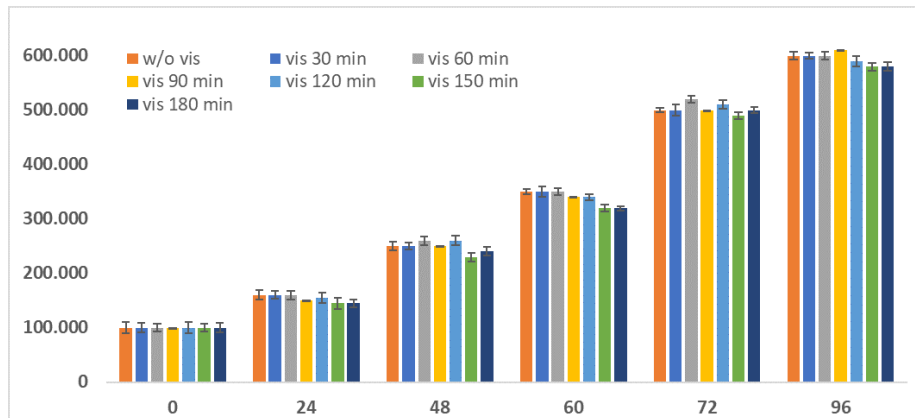
### 8.1. Αποτελέσματα ελέγχου αντικαρκινικής δράσης

#### 8.1.1. Καμπύλες ανάπτυξης κυττάρων πριν και μετά την προσθήκη δειγμάτων N-TiO<sub>2</sub>, Fe-TiO<sub>2</sub> και Fe,N-TiO<sub>2</sub>

Οι καμπύλες ανάπτυξης επιτρέπουν την εκτίμηση της επίδρασης των χημικά τροποποιημένων νανοσωματιδίων στον κυτταρικό πολλαπλασιασμό των κυττάρων MCF-7 και MDA-MB-231. Για το σκοπό αυτό επωάστηκαν περίπου 100.000 κύτταρα ανά φρεάτιο σε πλάκα έξι φρεατίων, για 24 ώρες πριν την πραγματοποίηση του πειράματος.

Αρχικά προκειμένου να γίνει η επιλογή του βέλτιστου χρόνου ακτινοβολήσης έγινε μία σειρά πειραμάτων με ακτινοβολήση από 30 έως 180 λεπτά (**Διάγραμμα 16**). Φαίνεται ότι ο μέγιστος χρόνος που δεν φαίνεται να έχει αρνητική επίπτωση στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων είναι οι 2 ώρες. Έτσι αποκλείεται το ενδεχόμενο, έστω και μικρής αναστολής του πολλαπλασιασμού που θα μπορούσε να αποδοθεί σε θερμικό αποτέλεσμα, εξαιτίας της

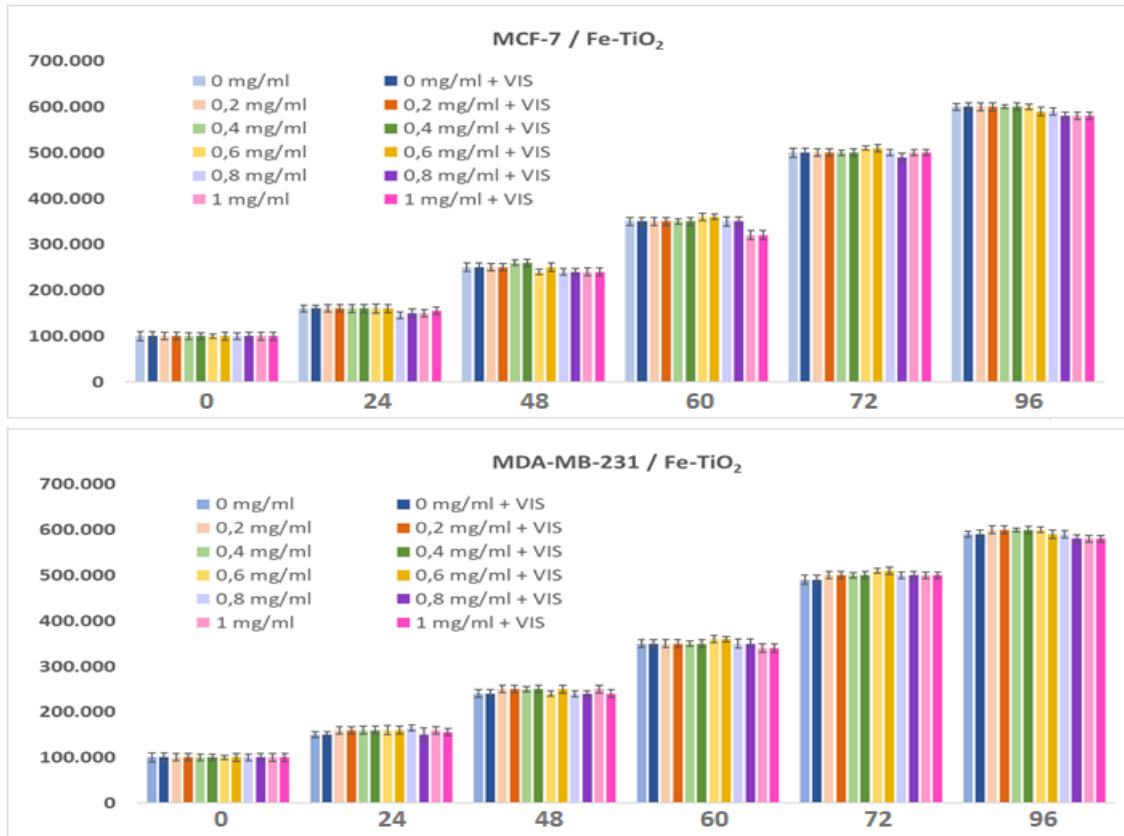
ακτινοβολήσης ή σε πρόβλημα εξαιτίας του χρόνου παραμονής των κυττάρων σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που εξασφαλίζονται στον κλίβανο. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν από την πλήξη και των δύο κυτταρικών σειρών. Ενδεικτικά παρουσιάζονται αποτελέσματα από την ακτινοβολήση των κυττάρων MDA-MB-231.



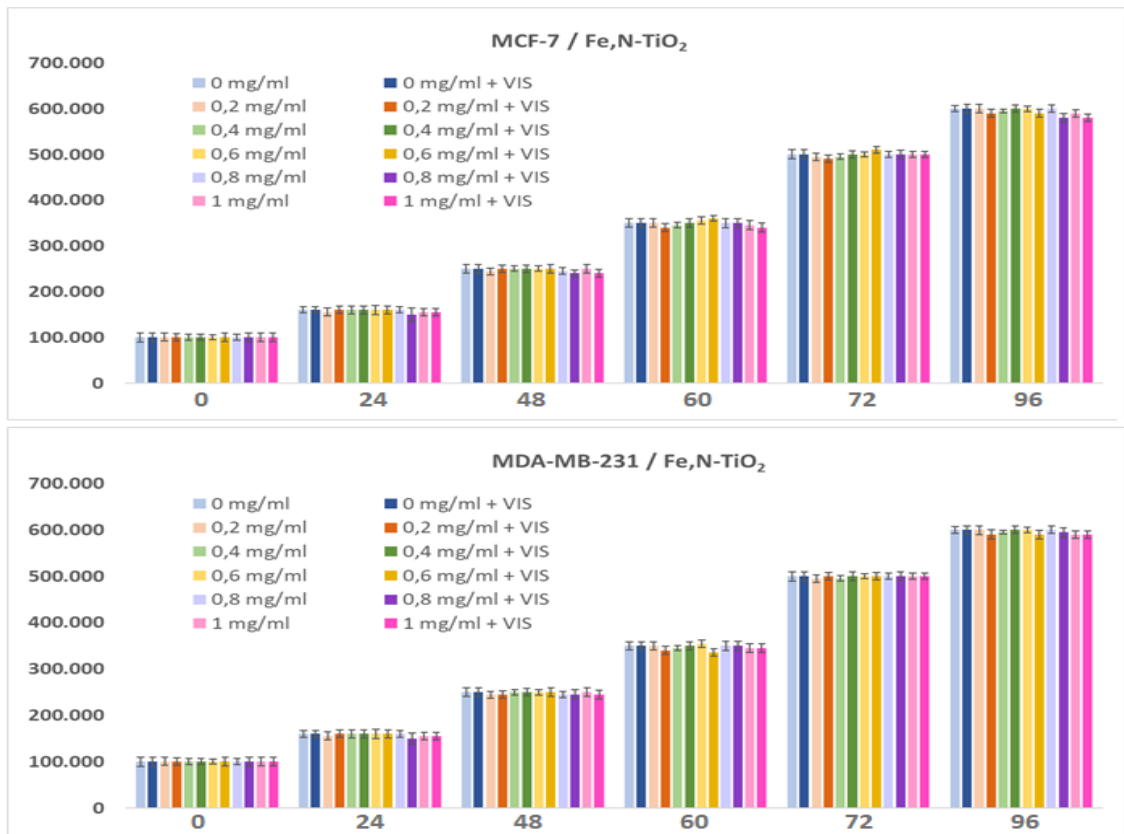
**Διάγραμμα 16.** Ακτινοβολήση των κυττάρων MDA-MB-231, χωρίς προσθήκη νανοσωματιδίων με σκοπό τη διερεύνηση της πιθανής επίδρασης στον κυτταρικό πολλαπλασιασμό.

Στη συνέχεια, στα κύτταρα δοκιμάστηκαν αυξανόμενες συγκεντρώσεις (από 0 έως 1 mg/mL) N-TiO<sub>2</sub>, Fe,N-TiO<sub>2</sub> και Fe-TiO<sub>2</sub> και τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για 2 ώρες με ορατό φως. Ως θετικός μάρτυρας του πειράματος χρησιμοποιήθηκε δείγμα που επώαστηκε παρουσία cis-platin (1 mg/mL), που είναι γνωστός αντικαρκινικός φαρμακευτικός παράγοντας. Έγιναν τρεις επαναλήψεις των πειραμάτων και ως επίπεδο εμπιστοσύνης θεωρήθηκε το 95% ( $p < 0.05$ ), στον έλεγχο παραλλακτικότητας που εφαρμόστηκε (ANOVA).

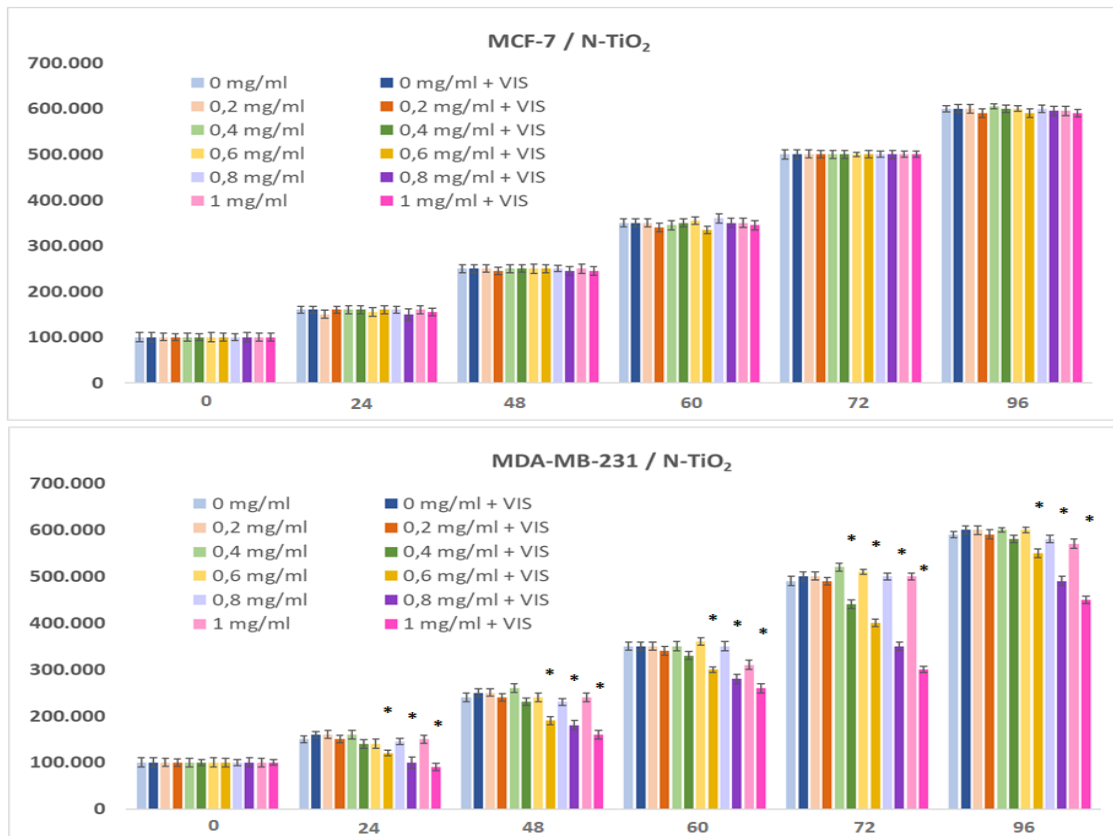
Φαίνεται ότι το Fe-TiO<sub>2</sub> δεν είχε κάποια σημαντική επίδραση σε καμία από τις δύο κυτταρικές σειρές, στις συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν και για το χρόνο ακτινοβολήσης που επιλέχθηκε (**Διάγραμμα 17**). Αντίστοιχα δεν παρατηρήθηκε καμία σοβαρή μείωση στον κυτταρικό πολλαπλασιασμό παρουσία του Fe,N-TiO<sub>2</sub> (**Διάγραμμα 18**). Στην περίπτωση όμως του N-TiO<sub>2</sub> είναι φανερό η μείωση στον κυτταρικό πολλαπλασιασμό των κυττάρων MDA-MB-231, που είναι αξιοσημείωτη για συγκεντρώσεις από 0,6 mg/ml και μεγαλύτερες (**Διάγραμμα 19**), μετά από τη φωτο-ενεργοποίηση με το ορατό φως.



Διάγραμμα 17. Μελέτη επίδρασης του Fe-TiO<sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές



Διάγραμμα 18. Μελέτη επίδρασης Fe,N-TiO<sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές



Διάγραμμα 19. Μελέτη επίδρασης N-TiO<sub>2</sub> στις δύο κυτταρικές σειρές

Φαίνεται ότι τα MDA-MB-231 είναι πιο ευάλωτα στην παρουσία του N-TiO<sub>2</sub> σε σύγκριση με τα μη μεταστατικά κύτταρα MCF-7. Παρατηρείται δηλαδή μία επιλεκτική κυτταροτοξικότητα [10] [11] [68]. Είναι πιθανά διαφορετική η δομή των κυττάρων MDA-MB-231 και κυρίως πιθανά είναι διαφορετικοί οι μεμβρανικοί υποδοχείς που εμπλέκονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων και κυττάρων. Έτσι μπορεί να εξηγηθεί η διαφορετική αυτή απόκριση. Η χαμηλή επίδραση των νανοσωματιδίων που περιέχουν σίδηρο, μπορεί να εξηγηθεί από τη χαμηλή διαλυτότητα του σιδήρου στα βιολογικά συστήματα [79]. Σε άλλες μελέτες φαίνεται ότι ο σίδηρος δρα προστατευτικά αποτρέποντας την απόπτωση [80].

## Ενότητα Δ. Συμπεράσματα – Προοπτικές

### Κεφάλαιο 9

#### 9.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική, παρασκευάστηκαν, μέσω της μεθόδου sol-gel, σκόνες νανοσωματιδίων τροποποιημένου  $\text{TiO}_2$  με φωτοεπαγόμενη δράση τόσο φωτοκαταλυτική όσο και αντικαρκινική. Συγκεκριμένα, έγινε παρασκευή νανοσωματιδίων  $\text{N-TiO}_2$ ,  $\text{Fe-TiO}_2$  και  $\text{Fe,N-TiO}_2$ . Τα τρία δείγματα εξετάστηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική τους συμπεριφορά στο ορατό φως με αποικοδόμηση του ρύπου μπλε του μεθυλενίου, κατά την οποία επέδειξαν αποτελεσματική δράση. Επίσης, εξετάστηκαν ως προς την αντικαρκινική δραστηριότητα στο ορατό φως με θανάτωση δύο σειρών (MDA-MB-231, MCF-7) καρκινικών επιθηλιακών κυττάρων μαστού, κατά την οποία μόνο το  $\text{N-TiO}_2$  παρουσίασε σημαντική επίδραση στη μείωση του κυτταρικού πολλαπλασιασμού. Επομένως, είναι δυνατή η χρήση τους σε αντίστοιχες εφαρμογές, όπως η αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και η εναλλακτική φωτοεπαγόμενη θεραπεία διαφόρων τύπων καρκίνου π.χ. επιφανειακών ή σε κοιλότητες, χωρίς τις βλαβερές συνέπειες της χημειοθεραπείας.

Οι παραπάνω σκόνες νανοσωματιδίων χαρακτηρίστηκαν με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης. Με βάση τις αναλύσεις αυτές επιβεβαιώθηκε η επιτυχής τροποποίηση των νανοσωματιδίων με άζωτο και σίδηρο, ενώ ακόμη προέκυψε πως κυρίαρχη φάση και στα τρία δείγματα είναι αυτή του ανατάση. Το κρυσταλλικό μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμάνθηκε μεταξύ 10-20nm. Το ενεργειακό χάσμα μειώθηκε και στις τρεις περιπτώσεις, με μεγαλύτερη μείωση στην περίπτωση της τροποποίησης με σίδηρο.

Από τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δράσης τους προέκυψε πως το άζωτο επιδεικνύει μεγαλύτερη αποικοδόμηση του ρύπου μπλε του μεθυλενίου υπό την επίδραση του ορατού φωτός. Αντίστοιχα, από τον έλεγχο της αντικαρκινικής δράσης προέκυψε πως το  $\text{N-TiO}_2$  παρουσίασε σημαντική επίδραση στη μείωση του πολλαπλασιασμού των κυττάρων MDA-MB-231.

#### 9.2. Προτάσεις – τροποποιήσεις



Η παραπάνω διαδικασία παρασκευής και μελέτης των εφαρμογών των συντεθειμένων νανοσωματιδίων επιδέχεται τροποποιήσεων με σκοπό τη βελτίωση του τελικού προϊόντος και την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.

Όσον αφορά στο κομμάτι της σύνθεσης, θα μπορούσε να γίνει αλλαγή της πηγής αζώτου ή σιδήρου, καθώς και μελέτη της μεταβολής της θερμικής επεξεργασίας. Η αξιολόγηση της επίδρασης των διάφορων παραμέτρων σύνθεσης είναι σημαντική για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής και αντικαρκινικής απόδοσης.

Στην περίπτωση του ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, θα μπορούσε να μελετηθεί η αποικοδόμηση και άλλων περιβαλλοντικών ρύπων, όπως αέριοι ρύποι που συναντώνται σε αστικά περιβάλλοντα (βενζόλιο, τολουόλιο κ.ά.) ή πτητικοί οργανικοί ρύποι (VOCs).

Όσον αφορά στην εφαρμογή σε καρκινικά κύτταρα, θα μπορούσε να διερευνηθεί πως επηρεάζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων την εισαγωγή τους και τη δράση τους στα κύτταρα. Επίσης, μπορεί να μελετηθεί ο μηχανισμός επίδρασης της τροποποιημένης τιτανίας πάνω στα κύτταρα, όπως και ο τρόπος που μπορούν να επιλέγουν στοχευμένα μία συγκεκριμένη ομάδα κυττάρων. Άλλη μία παράμετρος προς αξιολόγηση είναι ο χρόνος ακτινοβολήσης των καρκινικών κυττάρων κατά τη φωτοδυναμική θεραπεία. Ακόμη, μπορεί να πραγματοποιηθεί μελέτη της αντικαρκινικής δράσης σε άλλες ομάδες καρκινικών κυττάρων.

### **9.3. Επίλογος**

Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην αριστοποίηση διεργασιών με οικονομικούς πόρους. Σε αυτή την κατεύθυνση, το διοξείδιο του τιτανίου προσφέρει πλειάδα πλεονεκτημάτων, όπως μη τοξικότητα, φιλικότητα προς το περιβάλλον, χαμηλό κόστος και αποτελεσματική χρήση της ηλιακής ενέργειας. Αυτές του οι ιδιότητες έχουν οδηγήσει στην παρασκευή πολυάριθμων νανοϋλικών με βάση την τιτανία, με στόχο τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές, όπως στο περιβάλλον αλλά και στην αντικατάσταση συμβατικών θεραπειών σοβαρών ασθενειών.

## Βιβλιογραφία

- [1] «National Nanotechnology Initiative,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>.
- [2] Κ. Α. Χαριτίδης, «Νανοδομές και Νανοϋλικά:» σε *Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*, Αθήνα, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., 2011, pp. 8-19.
- [3] «Διεπιστημονικό Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) N&N,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://nn.physics.auth.gr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=303%3](http://nn.physics.auth.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=303%3).
- [4] «Νανοϊατρική - Νανοβιοτεχνολογία - Βιοηλεκτρονική: Συνδεόντας τη Νανοτεχνολογία με τα Βιολογικά Συστήματα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://nn.physics.auth.gr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=158&Itemid=91&lang=el](http://nn.physics.auth.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=158&Itemid=91&lang=el).
- [5] N. Islam και K. Miyazaki, «An empirical analysis of nanotechnology research domains,» *Technovation*, τόμ. 30, αρ. 4, pp. 229-237, 2010.
- [6] Α. Κοντός, «Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπεριυδροφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου,» Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009.
- [7] Ε. Παυλάτου και Ν. Λαγοπάτη, «Άσκηση 2γ. Μελέτη φωτοεπαγόμενης κυτταροτοξικότητας νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub>,» Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2019.
- [8] Κ. Nakata και Α. Fujishima, «TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, τόμ. 13, αρ. 3, pp. 169-189, 2012.

- [9] N. Λαγοπάτη, «Φωτοκαταλυτική Αντικαρκινική Δράση Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>): Μηχανισμοί και Εφαρμογές,» Διδακτορική διατριβή, Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα, 2013.
- [10] N. Lagopati, P. Kitsiou, A.I.Kontos, P. Venieratos, E. Kotsopoulou, A. Kontos, D. Dionysiou, S. Pispas, E. Tsilibary και P. Falaras, «Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, τόμ. 214, αρ. 2-3, pp. 215-223, 2010.
- [11] N. Lagopati, E. Tsilibary, P. Falaras, P. Papazafiri, E. Pavlatou, E. Kotsopoulou και P. Kitsiou, «Effect of nanostructured TiO<sub>2</sub> crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells,» *International journal of nanomedicine* , τόμ. 9, pp. 3219-3230, 2014.
- [12] Z. Yin, L. Wu, H. Yang και Y. Su, «Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide,» *Physical chemistry chemical physics* , τόμ. 15, αρ. 14, pp. 4844-4858, 2013.
- [13] N. M. Jukapli και S. Bagheri, «Recent developments on titania nanoparticle as photocatalytic cancer cells treatment.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, τόμ. 163, pp. 421-430, 2016.
- [14] T. S. Latha, M. C. Reddy, S. V. Muthukonda, V. V. Srikanth και D. Lomada, «In vitro and in vivo evaluation of anti-cancer activity: Shape-dependent properties of TiO<sub>2</sub> nanostructures.,» *Materials Science and Engineering: C*, τόμ. 78, pp. 969-977, 2017.
- [15] G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim και J. C. Knowles, «Sol-gel based materials for biomedical applications,» *Progress in Materials Science* , αρ. 77, pp. 1-79, 2016.

- [16] Β. Βεργανελάκης, «Αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων γυάλινων προϊόντων με την εφαρμογή λεπτών υβριδικών υμενίων, παρασκευασμένων με τη μέθοδο λύματος-πηκτής,» Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2000.
- [17] D.-E. Baciú, «Σύνθεση με τεχνική sol-gel και χαρακτηρισμός βιοϊατρικών υλικών βασιζόμενων σε οργανοπυριτικά συστήματα,» Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010.
- [18] Α. Τσέβης, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οξειδίου του τιτανίου,» Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2001.
- [19] Γ. Κεσανάκης, «Ανάπτυξη νανοδομών και λεπτών υμενίων ZnO και TiO<sub>2</sub> με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης,» Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2011.
- [20] Α. Κατσανάκη, «Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων,» Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
- [21] Ε. Δελετζέ, «Μελέτη της Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της Χρωστικής Nuclear Fast Red σε Υδατικά συστήματα,» Μεταπτυχιακή εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2013.
- [22] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anro και D. W. Bahnemann, «Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials,» *Chemical Reviews*, τόμ. 114, αρ. 19, pp. 9919-9986, 2014.
- [23] Π. Ν. Μπούρας, «Μελέτη Νέων Φωτοενεργών Υλικών με Περιβαλλοντικές Εφαρμογές,» Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2007.

- [24] K. Li, H. Wang, C. Pan, J. Wei, R. Xiong και J. Shi, «Enhanced photoactivity of Fe+ N codoped anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanowire film under visible light irradiation.,» *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [25] S. Ansari, M. Khan, M. Ansari και M. Cho, «Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis,» *New Journal of Chemistry*, τόμ. 40, αρ. 4, pp. 3000-3009, 2016.
- [26] H. H. Cheng, S. S. Chen, S. Y. Yang, H. M. Liu και K. S. Lin, «Sol-Gel hydrothermal synthesis and visible light photocatalytic degradation performance of Fe/N codoped TiO<sub>2</sub> catalyts.,» *Materials*, τόμ. 11, αρ. 6, p. 939, 2018.
- [27] S. Sood, A. Umar, S. K. Mehta και S. K. Kansal, «Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds.,» *Journal of colloid and interface science*, τόμ. 450, pp. 213-223, 2015.
- [28] C. L. Luu, Q. T. Nguyen και S. T. Ho, «Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method.,» *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*, τόμ. 1, αρ. 1, p. 015008, 2010.
- [29] Y. Y. Xiong, C. F. Liang, H. Xiao και J. W. Xiong, «Study on Photodynamic Therapy for HL60 cells inactivation by visible light-induced Fe-Doped nano-TiO<sub>2</sub> under magnetic field.,» *Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd.*, τόμ. 152, pp. 136-143, 2011.
- [30] D. Flak, E. Coy, G. Nowaczyk, L. Yate και S. Jurga, «Tuning the photodynamic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes against HeLa cancer cells by Fe-doping.,» *RSC Advances*, τόμ. 5, αρ. 103, pp. 85139-85152, 2015.

- [31] M. Crişan, M. Răileanu, N. Drăgan, D. Crişan, A. Ianculescu, I. Niţoi, P. Oancea, S. Somacescu, N. Stanica, B. Vasile και C. Stan, «Sol–gel iron-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders with photocatalytic activity,» *Applied Catalysis A: General*, τόμ. 504, pp. 130-142, 2015.
- [32] K. Huang, L. Chen, J. Xiong και M. Liao, «Preparation and characterization of visible-light-activated Fe-N Co-doped TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic inactivation effect on leukemia tumors,» *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [33] Y. Su, Y. Xiao, Y. Li, Y. Du και Y. Zhang, «Preparation, photocatalytic performance and electronic structures of visible-light-driven Fe–N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles,» *Materials Chemistry and Physics*, τόμ. 126, αρ. 3, pp. 761-768, 2011.
- [34] Ε. Χ. Ντουνούση, Ξ. Τσελέπης και Κ. Χ. Σιαμόπουλος, «Οξειδωτικό στρες, μηχανισμοί δράσης και ο ρόλος του στη χρόνια νεφρική νόσο.,» *Ελληνική Νεφρολογία-Hellenic Nephrology*, τόμ. 21, αρ. 1, 2009.
- [35] N. Patsoukis και C. D. Georgiou, «Fluorometric determination of thiol redox state.,» *Analytical and bioanalytical chemistry*, τόμ. 383, αρ. 6, pp. 923-929, 2005.
- [36] N. Patsoukis, G. Zervoudakis, N. T. Panagopoulos, C. D. Georgiou, F. Angelatou και N. A. Matsokis, «Thiol redox state (TRS) and oxidative stress in the mouse hippocampus after pentylenetetrazol-induced epileptic seizure.,» *Neuroscience letters*, τόμ. 357, αρ. 2, pp. 83-86, 2004.
- [37] H. B. και G. J.M.C., «Free Radicals in biology and medicine,» *Oxford Claredon Press*, 1996.
- [38] «Global Cancer Observatory,» International Agency for Research on Cancer, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://gco.iarc.fr/today/online-analysis->

pie?v=2018&mode=cancer&mode\_population=continents&population=900&populations=900&key=total&sex=0&cancer=39&type=1&statistic=5&prevalence=0&population\_group=0&ages\_group%5B%5D=0&ages\_group%5B%5D=17&nb\_items=7&group.

- [39] «Our world in Data,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://ourworldindata.org/cancer#cancer-is-one-of-the-leading-causes-of-death>.
- [40] «Centers for Disease Control and Prevention,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.cdc.gov/women/lcod/2017/all-races-origins/index.htm>.
- [41] Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες Χ (XRD),» ΑΠΘ, 2007-2008. [Ηλεκτρονικό]. Available: [eep-voutsas.physics.auth.gr > domi](http://eep-voutsas.physics.auth.gr/~domi).
- [42] Α. Χρυσάνθου, «Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο-Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος,» Μεταπτυχιακή εργασία, Θεσσαλονίκη, 2010.
- [43] «Geochemical Instrumentation and Analysis,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).
- [44] Α. Τουμαράς, «Μελέτη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου με φασματοσκοπία Raman,» Διπλωματική εργασία, Θεσσαλονίκη, 2016.
- [45] Ι. Ράπτης, «Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο "Φασματοσκοπία Raman" του μαθήματος "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υλικών",» ΣΕΜΦΕ Ε.Μ.Π., 2016. [Ηλεκτρονικό]. Available:

[http://www.physics.ntua.gr/ergasthria/askhseis\\_ergasthrion/fasmatoskopia\\_Raman.pdf](http://www.physics.ntua.gr/ergasthria/askhseis_ergasthrion/fasmatoskopia_Raman.pdf).

- [46] Π. Ταραντίλης, «Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy),» 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://docplayer.gr/37817832-Fasmatoskopia-raman-raman-spectroscopy-petros-a-tarantilis.html>.
- [47] Μ. Κουή, Ν. Αβδελίδης, Π. Θεοδωρακέας και Ε. Χειλάκου, «Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση,» σε *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*, Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2015, ρ. κεφ.7.
- [48] Ν. Μιχαλόπουλος, «Μελέτη & Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων με Φασματοσκοπίες Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-Χ (XPS),» Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2014.
- [49] Χ. Χαμαλάκη, «Μελέτη της συμβολής των νανογαλακτωμάτων στη σταθερότητα και την ενδοδερμική διείσδυση του φίλτρου υπεριώδους ακτινοβολίας Anobenzzone,» Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πάτρα, 2016.
- [50] Δ. Γκιώκας και Α. Βλεσσίδης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Προχωρημένου Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας II Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ.),» Ιωάννινα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016, ρ. 19.
- [51] «Οι σύγχρονες τεχνικές βιο-ανάλυσης στην υγεία, τη γεωργία, το περιβάλλον και τη διατροφή,» Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Επιστημών Υγείας, Τμήμα Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας, [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://repository.edulll.gr/2219>.
- [52] R. López και R. Gómez, «Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a



- comparative study.,» *Journal of sol-gel science and technology*, τόμ. 61, αρ. 1, pp. 1-7, 2012.
- [53] A. A. Kokhanovsky, «Physical interpretation and accuracy of the Kubelka–Munk theory.,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, τόμ. 40, αρ. 7, p. 2210, 2007.
- [54] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A. S. Ahmed, A. Ahmed και M. Muneer, «Photocatalytic performance of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible-light irradiation.,» *Materials Research Express*, τόμ. 4, αρ. 1, 2017.
- [55] S. Ebraheem και A. El-Saied, «Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO<sub>2</sub> by using diffuse reflectance technique.,» *Material Sciences and Applications*, pp. 324-329, 2013.
- [56] Α. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις,» σε *Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας*, Αθήνα, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2009.
- [57] D. Semnani, «Geometrical characterization of electrospun nanofibers,» σε *Electrospun Nanofibers*, Woodhead Publishing, 2017, pp. 151-180.
- [58] «Μελέτη της φωτοκατάλυσης οξειδίου του τιτανίου,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://docplayer.gr/11418192-Meleti-tis-fotokatalysis-oxeidiou-toy-titanioy.html>.
- [59] A. V. Emeline, V. Ryabchuk και N. Serpone, «Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, τόμ. 133, αρ. 1-2, pp. 89-97, 2000.

- [60] J. M. Herrmann, «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.,» *Catalysis today*, τόμ. 53, αρ. 1, pp. 115-129, 1999.
- [61] U. I. Gaya και A. H. Abdullah, «Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems.,» *ournal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry*, τόμ. 9, αρ. 1, pp. 1-12, 2008.
- [62] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard και J. M. Herrmann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.,» *Applied Catalysis B: Environmental*, τόμ. 31, αρ. 2, pp. 145-157, 2001.
- [63] E. C. ο. A. C. C. (ECACC), «Public Health England,» Ιούνιος 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.phe-culturecollections.org.uk/products/celllines/generalcell/detail.jsp?refId=92020424&collection=ecacc\\_gc](https://www.phe-culturecollections.org.uk/products/celllines/generalcell/detail.jsp?refId=92020424&collection=ecacc_gc). [Πρόσβαση 5 Μάρτιος 2020].
- [64] N. Λαγοπάτη, «Φωτοκαταλυτική Αντικαρκινική Δράση Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>): Μηχανισμοί και Εφαρμογές, Διδακτορική Διατριβή,» Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα, 2013.
- [65] N. Γιαννακούρης, N. Νικολιουδάκης και Θ. Κοκκορόγιαννης, «ΑΣΚΗΣΗ: ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ & ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΗΣΗ,» σε *Οδηγός εργαστηριακών και φροντιστηριακών ασκήσεων βιολογίας*, Αθήνα, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2015, p. κεφ.1.
- [66] Β. Πέογλος, Ι.Ράπτης και Κ. Χριστοδουλίδης, «Κεφάλαιο 07: Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία,» σε *Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής*, Αθήνα, ΣΕΜΦΕ Ε.Μ.Π., 2004.
- [67] Σ. Τσάκας και Π. Κατσώρης, «No 4: Μέτρηση κυτταρικού πληθυσμού,» σε *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ*

ΚΥΤΤΑΡΟΥ, Πάτρα, Τμήμα Βιολογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2011, pp. 39-48.

- [68] E. Galata, E. Georgakopoulou, M. Kassalia, N. Papadopoulou-Fermeli και E. Pavlatou, «Development of Smart Composites Based on Doped-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Visible Light Anticancer Properties,» *Materials*, τόμ. 12, αρ. 16, 2019.
- [69] W. Stroben, «Trypan blue exclusion test of cell viability.,» *Current protocols in immunology*, τόμ. 21(1), pp. A-3B, 1997.
- [70] H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang και J. Yao, «A systematic study on visible-light N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol–gel method,» *Applied Surface Science*, τόμ. 344, pp. 112-118, 2015.
- [71] L. Rizzo, D. Sannino, V. Vaiano, O. Sacco, A. Scarpa και D. Pietrogiacomì, «Effect of solar simulated N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an E. coli strain in biologically treated urban wastewater.,» *Applied Catalysis B: Environmental*, τόμ. 144, pp. 369-378, 2014.
- [72] Y. Y. Xiong, C. F. Liang, H. Xiao και J. W. Xiong, «Study on Photodynamic Therapy for HL60 cells inactivation by visible light-induced Fe-Doped nano-TiO<sub>2</sub> under magnetic field.,» *Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd.*, τόμ. 152, pp. 136-143, 2011.
- [73] D. A. Hanaor και C. C. Sorrell, «Review of the anatase to rutile phase transformation.,» *Journal of Materials science*, τόμ. 46, αρ. 4, pp. 855-874, 2011.
- [74] Z. Li, L. Mi, P. N. Wang και J. Y. Chen, «Study on the visible-light-induced photokilling effect of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on cancer cells.,» *Nanoscale research letters*, τόμ. 6, αρ. 1, p. 356, 2011.

- [75] I. Ganesh, P. P. Kumar, A. K. Gupta, P. S. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham και G. Sundararajan, «reparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powders for solar light response and photocatalytic applications.,» *Processing and application of ceramics*, τόμ. 6, αρ. 1, pp. 21-36, 2012.
- [76] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto και M. S. Islam, «Enhanced photocatalytic cytotoxic activity of Ag@ Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites against human epithelial carcinoma cells,» *Journal of Materials Chemistry*, τόμ. 22, αρ. 12, pp. 5460-5469, 2012.
- [77] W. X. Liu, J. Ma, X. G. Qu και W. B. Cao, «Hydrothermal synthesis of (Fe, N) co-doped TiO<sub>2</sub> powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation.,» *Research on Chemical Intermediates*, τόμ. 35, αρ. 3, pp. 321-328, 2009.
- [78] M. F. Gazulla, M. Rodrigo, E. Blasco και M. Orduña, «Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis.,» *X-Ray Spectrometry*, τόμ. 42, αρ. 5, pp. 394-401, 2013.
- [79] D. F. Wallace, «The regulation of iron absorption and homeostasis.,» *The Clinical Biochemist Reviews*, τόμ. 37, αρ. 2, p. 51, 2016.
- [80] T. Kurz, B. Gustafsson και U. T. Brunk, «Intralysosomal iron chelation protects against oxidative stress-induced cellular damage.,» *The FEBS journal*, τόμ. 273, αρ. 13, pp. 3106-3117, 2006.
- [81] J. Jiang, G. Oberdorster, A. Elder, R. Gelein, P. Mercer και P. Biswas, «Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase?,» *Nanotoxicology*, τόμ. 2, αρ. 1, pp. 33-42, 2008.
- [82] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides και P. Falaras, «Silver-modified titanium dioxide thin films

for efficient photodegradation of methyl orange,» *Applied Catalysis B: Environmental*, τόμ. 42, αρ. 2, pp. 187-201, 2003.

- [83] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki και Y. Taga, «Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides,» *science*, τόμ. 293, αρ. 5528, pp. 269-271, 2001.
- [84] G. Glaspell και A. Manivannan, «Sol–gel synthesis and magnetic studies of titanium dioxide doped with 10% M (M= Fe, Mn and Ni).,» *Journal of Cluster Science*, τόμ. 16, αρ. 4, pp. 501-513, 2005.
- [85] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla και M. Shokri, «Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.,» *Desalination*, τόμ. 278, αρ. 1-3, pp. 10-17, 2011.