



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΡΥΠΩΝ»

Της φοιτήτριας:
Ευαγγελίας Δαρβίση

Επιβλέπουσα:
Δρ. Παναγώτα Βασιλείου,
Καθηγήτρια Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π

ΣΥΝΟΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη νανοσωλήνων τιτανίας με υδροθερμική κατεργασία και ο έλεγχος των δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων τους και της φωτοκαταλυτικής τους δράσης σε συνάρτηση με παραμέτρους της κατεργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Την ανακάλυψη των νανοσωλήνων τιτανίας ακολούθησαν έρευνες για τις καινοτόμες φυσικοχημικές ιδιότητές τους σε συνάρτηση με συγκεκριμένες εφαρμογές. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη νανοσωλήνων τιτανίας και ο έλεγχος της φωτοκαταλυτικής τους δράσης.

Αρχικά γίνεται μια θεωρητική ανασκόπηση για τις μονοδιάστατες δομές τιτανίας που παρασκευάζονται μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας, αναλύεται ο μηχανισμός σχηματισμού των νανοσωλήνων, αναφέρονται τα διαφορετικά προτεινόμενα δομικά μοντέλα , οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες καθώς και τα πλεονεκτήματα της χρήσης των νανοσωλήνων σε καινοτόμες εφαρμογές.

Στη συνέχεια περιγράφεται η σύνθεση των νανοσωλήνων τιτανίας και ο χαρακτηρισμός των μορφολογικών και δομικών ιδιοτήτων τους με χρήση Μικροσκοπίου Σάρωσης και Φασματοσκοπίας Raman αντίστοιχα.

Επίσης περιγράφεται η φωτοκαταλυτική δράση των νέων υλικών μέσω της διάσπασης του ρύπου Methyl Orange (MO). Ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων σε συνάρτηση με τις συνθήκες ανάπτυξης και η εξαγωγή συμπερασμάτων ενώ αναφέρονται και πιθανές προοπτικές.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των προπτυχιακών μου σπουδών στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε στα εργαστήρια του Ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Την ερευνητική επίβλεψη είχαν οι Δρ. Α. Κόντος και ο Δρ. Π. Φαλάρας, ερευνητής Β' και ερευνητής Α', αντίστοιχα του Ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Ακαδημαϊκός επιβλέπων ήταν η Καθηγήτρια Παναγιώτα Βασιλείου από τον τομέα Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες της εργασίας για το συνεχές ενδιαφέρον και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχαν κατά την εκπόνηση της. Χωρίς την ενθάρρυνση και την αμεσότητα που δημιούργησαν, θα ήταν δύσκολη η ολοκλήρωση της εργασίας.

Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον Δρ. Β. Λυκοδήμο για τη συνεργασία που είχαμε όσον αφορά τη φασματοσκοπική ανάλυση Raman και τον Δρ. Φώτη Κατσαρό για τη βοήθεια του στη λήψη των εικόνων SEM.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδακτορικό φοιτητή Ναούμη Βαένα, ο οποίος ήταν παρόν σε κάθε βήμα της εργασίας, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την καθοδήγηση και την προθυμία που επεδείκνυε κάθε φορά που τον χρειαζόμουν. Η συμβολή του υπήρξε καθοριστική.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω στο οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον για τη συνεχή υποστήριξή τους.

Περιεχόμενα

Ενότητα Α. Θεωρητική Ανασκόπηση	6
1. Εισαγωγή	7
2. Μονοδιάστατες Δομές Τιτανίας.....	9
2.1 Μέθοδοι Παρασκευής	9
2.1.1 Σύνθεση με μήτρα	9
2.1.2 Ηλεκτροχημική σύνθεση (Ανοδίσωση).....	10
2.1.3 Αλκαλική υδροθερμική μέθοδος.....	12
2.2 Μορφολογία Νανοδομών	13
2.3 Ιδιότητες	14
3. Τιτανίτες.....	16
3.1 Σύνθεση.....	16
3.2 Επίδραση Εργαστηριακών Παραμέτρων στη Σύνθεση.....	17
3.3 Μορφολογία	19
3.4 Κρυσταλλική δομή	21
3.5 Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	23
3.6 Μηχανισμός υδροθερμικής ανάπτυξης	24
3.7 Εφαρμογές.....	26
3.7.1 Φωτοκατάλυση.....	26
3.7.2 Παραγωγή υδρογόνου	27
3.7.3 Φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs).....	29
4. Φωτοκατάλυση	31
4.1 Γενική περιγραφή	31
4.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.....	31
4.3 Παράγοντες φωτοκαταλυτικής απόδοσης.....	33
4.3.1 Μέγεθος νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου.....	33
4.3.2 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου	34
4.3.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη.....	34
4.4 Το Methyl Orange ως πρότυπος ρύπος	35
4.5 Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές TiO ₂	36
4.5.1 Καθαρισμός νερών	36
4.5.2 Αντιβακτηριακή δράση TiO ₂	37

4.5.3	Καθαρισμός της ατμόσφαιρας.....	38
Ενότητα Β.	Πειραματικό μέρος.....	40
5.	Πειραματικές πορείες.....	41
5.1	Υδροθερμική κατεργασία στο αυτόκλειστο.....	41
5.2	Ιοντοανταλλαγή.....	42
5.3	Χαρακτηρισμός των υλικών.....	43
5.3.1	Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM.....	43
5.3.2	Φασματοσκοπία Raman.....	45
5.4	Μελέτη εφαρμογής - Φωτοκατάλυση.....	48
6.	Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	51
6.1	Εξέταση μορφολογίας στο Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	51
6.2	Φασματοσκοπία RAMAN.....	60
6.3	Φωτοκατάλυση.....	64
7.	Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	68
8.	Αναφορές.....	71

Ενότητα Α.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1. Εισαγωγή

Κάθε χρόνο μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας περίπου ίση με 5×10^{24} J προσπίπτει στην επιφάνεια της γης και προέρχεται από τον ήλιο. Το ποσό αυτό της ενέργειας είναι κατά 10.000 φορές μεγαλύτερο από την ετήσια κατανάλωση της ενέργειας όλου του πλανήτη. Η αξιοποίηση αυτής της μεγάλης ποσότητας ενέργειας σε συνδυασμό με την ολοένα αυξανόμενη ανάγκη της αναβάθμισης της ποιότητας του περιβάλλοντος, έστρεψε την έρευνα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας και πιο συγκεκριμένα στους ημιαγωγούς. Η ανάπτυξη ημιαγωγικών υλικών στη κλίμακα των νανομέτρων καθώς και η ενσωμάτωσή τους σε συστήματα και διατάξεις τα οποία χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή έχουν συζητηθεί εκτενώς στην έρευνα για εναλλακτικές μορφές ενέργειας αλλά και σε εφαρμογές στην περιβαλλοντική τεχνολογία.

Η απαρχή έντονης δραστηριότητας έγινε την δεκαετία του 1970 τότε που η πετρελαϊκή κρίση (1973) ανάγκασε την ερευνητική κοινότητα να στραφεί προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και έντονα καταλυόμενες χημικές διεργασίες [1]. Η πρωτοποριακή εργασία των Fujishima και Honda [2] στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με τη βοήθεια λεπτού υμενίου τιτανίας, οδήγησε στην παρασκευή όλο και περισσότερων φωτοκαταλυτικών υλικών διοξειδίου του τιτανίου με μεγέθη νανοσωματιδίων μεταξύ 1–100 nm. Ο σκοπός των ερευνητικών εργασιών βασίστηκε στην «δοκιμασμένη» συνταγή από την ετερογενή κατάλυση όπου μικρότερα σωματίδια σημαίνει μεγαλύτερος λόγος επιφάνειας προς όγκο. Από τότε έγιναν αλματώδη βήματα στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων με την χρήση του διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη.

Πιο συγκεκριμένα η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 από τους Iijima et al. [3] έδωσε το έναυσμα για έρευνες σε σχέση με τη δυνατότητα και άλλων υλικών να σχηματίζουν νανοσωλήνες, όπως το TiO_2 . Παρόλαυτα ο μηχανισμός δημιουργίας των νανοσωλήνων και η μέθοδος ελέγχου της μορφολογίας τους (διάμετρος, μήκος, πάχος

τοιχώματος) είναι ακόμα αντικείμενο εκτενών ερευνών. Κυρίως αναφέρονται τρεις προσεγγίσεις για την παρασκευή μονοδιάστατης νανοκρυσταλλικής τιτανίας: η ανάπτυξη με μήτρα, η ανοδική οξείδωση, και η υδροθερμική κατεργασία η οποία και μελετάται στην παρούσα εργασία. Διαφορετικές κρυσταλλικές δομές και συνθέσεις έχουν παρουσιαστεί για να περιγράψουν τη δομή των νανοσωλήνων όπως τριτιτανίτες $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$, λεπιδοκροκίτης τιτανίτης $H_xTi_{2-x/4}O_{4+x/4}$, $H_2Ti_3O_7 \cdot xH_2O$, $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ και TiO_2 ανατάσης [4].

Λόγω της επιμήκους μορφολογίας τους και των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων οι νανοσωλήνες TiO_2 έχουν εφαρμογή εκτός από την φωτοκατάλυση, στις μπαταρίες λιθίου, στην παραγωγή και αποθήκευση υδρογόνου, στις ηλιακές κυψελίδες και στην βιοιατρική [5].

2. Μονοδιάστατες Δομές Τιτανίας

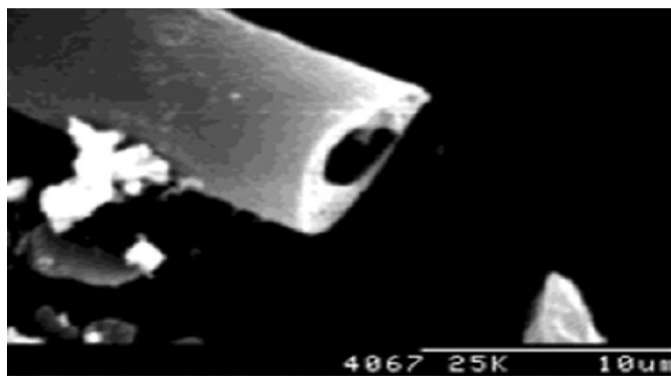
Το TiO_2 απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές (ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης) και έχει συνήθως νανοσωματιδιακή μορφολογία με μέγεθος νανοκρυστάλλων που κυμαίνεται από 5 έως 100 nm. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα στην ανάπτυξη μονοδιάστατων δομών TiO_2 όπως νανοσωλήνες, νανοράβδοι, νανοσύρματα και νανοταινίες με χημικές, φυσικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους.

2.1 Μέθοδοι Παρασκευής

Υπάρχουν τρεις γενικές μέθοδοι παρασκευής TiO_2 : α) χημική σύνθεση με μήτρα β) η ηλεκτροχημική ανοδίωση του Ti και γ) η αλκαλική υδροθερμική μέθοδος [6].

2.1.1 Σύνθεση με μήτρα

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις μορφολογικές ιδιότητες γνωστών και χαρακτηρισμένων υλικών, τα οποία αποτελούν τη μήτρα, για τη σύνθεση υλικών με παρόμοια μορφολογία με αντιδράσεις εναπόθεσης ή διάλυσης. Η προετοιμασία νανοσωλήνων TiO_2 με αυτή τη μέθοδο περιλαμβάνει την ελεγχόμενη sol-gel υδρόλυση διαλυμάτων που περιέχουν μείγματα τιτανίου, παρουσία υποστρώματος, ενώ ακολουθεί πολυμερισμός του TiO_2 στα αυτοσυγκροτούμενα μόρια του υποστρώματος ή εναπόθεση του TiO_2 στην επιφάνεια του συσσωματώματος της μήτρας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται επιλεκτική αφαίρεση του υποστρώματος και θερμική κατεργασία του δείγματος. Μετά την θέρμανση στους 500 C°, η κρυσταλλική δομή των νανοσωλήνων TiO_2 που παρήχθησαν είναι ανατάσης. Οι σωλήνες έχουν διαφορετική μέση εσωτερική διάμετρο ανάλογα με το είδος του υποστρώματος και η ειδική τους επιφάνεια δεν είναι πολύ μεγάλη [6].



Εικόνα 2-1 Νανοσωλήνες που παρήχθησαν με την τεχνική εναπόθεσης μήτρας.

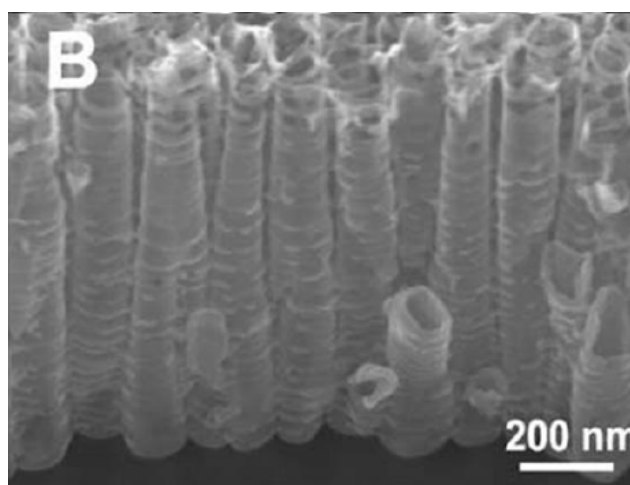
Το σύνηθες υλικό που χρησιμοποιείται ως μήτρα για την προετοιμασία TiO_2 νανοσωλήνων είναι η πορώδης αλουμίνα (Al_2O_3) η οποία παράγεται από την ανοδίωση φύλλων αλουμινίου. Η εσωτερική επιφάνεια των κυλινδρικών πόρων της ανοδιωμένης αλουμίνας χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών φιλμ TiO_2 από διάφορα πρόδρομα υλικά [7-9]. Μετά από επιλεκτική αφαίρεση της αλουμίνας, η εξωτερική διάμετρος των TiO_2 κοίλων ινών ανταποκρίνεται στη διάμετρο των πόρων της αλουμίνας. Η εσωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων TiO_2 εξαρτάται από τις παραμέτρους της σύνθεσης και το πάχος του τοίχους. Στην Εικόνα 2-1 φαίνονται νανοσωλήνες που παρήχθησαν με την τεχνική εναπόθεσης μήτρας.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος των υλικών αφού στις περισσότερες περιπτώσεις το υπόστρωμα καταστρέφεται μετά τη σύνθεση. Επίσης είναι σημαντικό να υπάρχει μεγάλη καθαρότητα στην επιφάνεια ώστε να διασφαλιστεί η καλή εφαρμογή μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης [10].

2.1.2 Ηλεκτροχημική σύνθεση (Ανοδίωση)

Το 2001 η ομάδα του Καθηγητή Grimes, ανέφερε τη σύνθεση νανοσωλήνων TiO_2 με άμεση ανοδίωση φύλλων τιτανίου σε ηλεκτρολύτη $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [11]. Οι νανοσωλήνες ήταν

προσανατολισμένοι προς την ίδια κατεύθυνση , κάθετα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας ένα συνεχόμενο υμένιο.



Εικόνα 2-2 Συστοιχίες νανοσωλήνων που παρήχθησαν από ανοδική οξείδωση.

Με έλεγχο των συνθηκών παρασκευής δίνεται η δυνατότητα σχηματισμού νανοσωλήνων με εσωτερική διάμετρο από 20 έως 250 nm και πάχος τοιχώματος από 5 έως 35 nm ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει μέχρι τα εκατοντάδες μικρά [12]. Η μία άκρη του σωλήνα είναι πάντα ανοικτή ενώ η άλλη που βρίσκεται σε επαφή με το φύλλο τιτανίου είναι πάντα κλειστή, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2-2. Αμέσως μετά την ανοδίωση οι νανοσωλήνες έχουν άμορφη κρυσταλλική δομή. Μετά τη θερμική τους κατεργασία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400 C°, αναπτύσσεται μικτή κρυσταλλική φάση ανατάση-ρουτιλίου. Σε αντίθεση με τεχνικές σύνθεσης με μήτρα οι νανοσωλήνες TiO₂ που παρασκευάζονται με ανοδίωση δεν διαχωρίζονται μεταξύ τους με συστηματικό τρόπο και έτσι δεν έχουν καλά αναπτυγμένες εσοχές μεταξύ των σωλήνων [6].

2.1.3 Αλκαλική υδροθερμική μέθοδος

Το 1998 ο Καθηγητής Kasuga [13] ανέφερε μια απλή μέθοδο για την παρασκευή νανοσωλήνων TiO_2 που περιλαμβάνει την ανάμειξη κρυσταλλική σκόνης TiO_2 με διάλυμα NaOH και την κατεργασία τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε μια τυπική διαδικασία μερικά γραμμάρια σκόνης TiO_2 μπορούν να μετατραπούν σχεδόν πλήρως σε νανοσωλήνες, με κατεργασία σε θερμοκρασίες μεταξύ 110 και 150 $^\circ\text{C}$. Ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό και HCL . Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να παραχθούν νανοσωλήνες όλων των κρυσταλλικών δομών του TiO_2 (ανατάσης, ρουτίλιο, μπρουκίτης, άμορφο TiO_2) [6].

Στον Πίνακα 2-1 παρουσιάζεται μια σύγκριση πλεονεκτημάτων, μειονεκτημάτων και χαρακτηριστικών των τριών μεθόδων παραγωγής.

Πίνακας 2-1 Σύγκριση πλεονεκτημάτων, μειονεκτημάτων και χαρακτηριστικών των τριών μεθόδων παραγωγής

Μέθοδος παρασκευής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	TNT χαρακτηριστικά
Μέθοδος υποβοηθούμενης μήτρας	(1) Η κλίμακα των νανοσωλήνων μπορεί να ελεγχθεί από την εφαρμοζόμενη μήτρα	(1) Πολύπλοκη διαδικασία παρασκευής (2) Η μορφολογία σωλήνα μπορεί να καταστραφεί κατά την παρασκευή	Διατεταγμένες συστοιχίες σε μορφή σκόνης
Μέθοδος ηλεκτροχημικής ανοδικής οξειδωσης	(1) Επιθυμητή για πρακτικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (2) Διατεταγμένη ευθυγράμμιση με υψηλό λόγο αναλογίας (3) Εφικτή για εκτεταμένες εφαρμογές	(1) Η μαζική παραγωγή είναι περιορισμένη (2) Η ταχεία κινητική σχηματισμού υπόκειται στη χρήση HF (3) Υψηλό κόστος του τιτανίου και της ηλεκτροχημικής κατεργασίας	Διατεταγμένες συστοιχίες σε μορφή λεπτών υμενίων

Υδροθερμική κατεργασία	(1) Εύκολος τρόπος για τον έλεγχο της μορφολογίας των νανοσωλήνων (2) Υπόκειται σε τροποποιήσεις για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων τιτανίου (3) Εφικτή για εκτεταμένες εφαρμογές	(1) Απαιτείται μεγάλη διάρκεια επεξεργασίας (2) Πρέπει να προστεθεί NaOH υψηλής περιεκτικότητας (3) Δυσκολία στην επίτευξη ομοιομορφίας στο μέγεθος.	Τυχαία ευθυγράμμιση νανοσωλήνων σε μορφή σκόνης
---------------------------	---	--	---

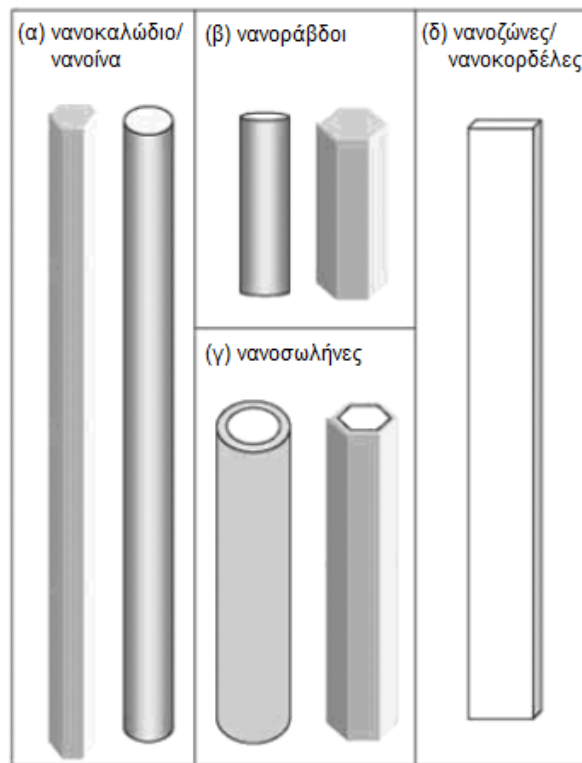
2.2 Μορφολογία Νανοδομών

Τα νανοδομημένα υλικά συχνά παίρνουν το όνομά τους από τις μακροδομές με τις οποίες έχουν κάποια ομοιότητα, μαζί με το πρόθεμα νάνο που υποδεικνύει την κλάση μεγέθους της δομής τους. Παραδείγματα τέτοιων ονομάτων είναι: νανομόρια, νανοκορδέλες, νανοσωλήνες, νανοράβδοι, νανοζώνες, νανοίνες, νανοκαλώδια, νανοφύλλα. Από την χρήση αυτής της περιγραφικής ονοματολογίας έχουν ανακύψει προβλήματα, καθώς δεν υπάρχουν τυποποιημένες οδηγίες για το διαχωρισμό παρόμοιων δομών. Για παράδειγμα οι νανοκορδέλες, οι νανοροράβδοι, τα νανοκαλώδια, οι νανοζώνες και οι νανοίνες είναι όλα μονοδιάστατες επιμήκεις δομές με συμπαγή διατομή των οποίων οι όροι χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, ειδικά όταν αναφέρονται σε τιτανιούχες δομές που προέκυψαν από υδροθερμική κατεργασία.

Οι Ding et al. [14] μετά από λεπτομερείς αναλύσεις εικόνων TEM , πρότεινε οδηγίες για το διαχωρισμό αυτών των μονοδιάστατων δομών. Τις κατέταξε σε τέσσερις γενικές μορφολογίες (Εικόνα 2-3):

- ♦ Νανοκαλώδια/ Νανοίνες: Τα νανανοκαλώδια είναι γραμμικές δομές με συγκεκριμένη κατεύθυνση ανάπτυξης, των οποίων οι πλαϊνές όψεις και το σχήμα της διατομής τους μπορεί να μην είναι πολύ καλά καθορισμένα και ομοιόμορφα.

- ◆ Νανοσωλήνες: Οι νανοσωλήνες έχουν κοίλο εσωτερικό
- ◆ Νανοράβδοι: Οι νανοράβδοι είναι παρόμοιας δομής με τα νανοκαλώδια αλλά έχουν μικρότερο μήκος.
- ◆ Νανοζώνες/ Νανοκορδέλες: Οι νανοζώνες έχουν καλά καθορισμένες πλάγιες όψεις που είναι πιο καλά σχηματισμένες και ομοιόμορφες από αυτές των νανοκαλωδίων [14].



Εικόνα 2-3 Τυπικές μορφολογίες μονοδιάστατων νανοδομών

2.3 Ιδιότητες

Κατά την τελευταία δεκαετία οι μονοδιάστατες ημιαγώγιμες νανοδομές οξειδίων (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , V_2O_5), όπως οι νανοσωλήνες, οι νανοζώνες, τα νανοκαλώδια και οι νανοράβδοι, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον κυρίως λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που οφείλονται στη μονοδιάστατη δομή τους στη νανοκλίμακα. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί ένα εξαιρετικό υλικό που έχει πολλά υποσχόμενες εφαρμογές σε τομείς που ποικίλλουν, στην φωτοκατάλυση, τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για παραγωγή

υδρογόνου, τις φωτοευασθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες και τους νανο-αισθητήρες υδρογόνου κ.α. [5]. Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες, νανοζώνες, νανοκαλώδια και νανοράβδοι ενδιαφέρουν όχι μόνο επειδή έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών αλλά και επειδή η παραγωγή τους είναι συχνά ευκολότερη από εκείνη των νανουλικών άνθρακα [6]. Τα νανοκρυσταλλικά υλικά τιτανίας με μονοδιάστατη μορφολογία συγκρινόμενα με τα νανοσωματίδια ενίοτε διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα:

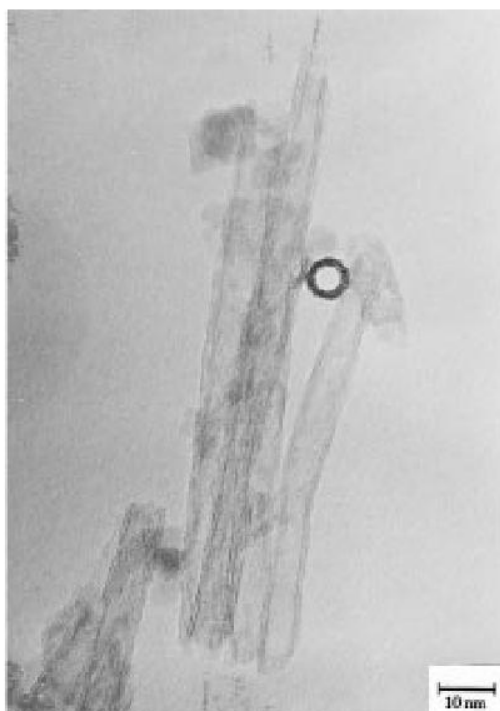
- 1) Υψηλότερο λόγο επιφάνειας/όγκου
- 2) Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που αυξάνει την απόδοση σε ετερογενείς διαδικασίες
- 3) Καλύτερη κρυσταλλική δομή που μπορεί να μειώσει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορέων
- 4) Ελεγχόμενο πορώδες και ανοικτή μορφολογία που καθιστά δυνατή την ιοντοανταλλαγή και
- 5) Η 1D διάσταση μπορεί να λειτουργήσει ως κανάλι για τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Συμπερασματικά οι νανοσωλήνες τιτανίας συνδυάζουν τις ιδιότητες των συμβατικών TiO_2 νανουλικών με τις ιδιότητες των πολυστρωματικών τιτανιτών [12].

3. Τιτανίτες

3.1 Σύνθεση

Η αλκαλική υδροθερμική κατεργασία προτάθηκε από τον Kasuga το 1998 [13]. Η διαδικασία περιλάμβανε την προσθήκη μιας πρόδρομης ποσότητας TiO_2 με αλκαλικό διάλυμα και την σφράγισή τους σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα με επένδυση από τεφλόν, ενώ θερμαίνονταν σε υψηλές θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 3-1 Νανოსωλήνες που παρασκευάστηκαν το 1998 από τον Kasuga et al.[13]

Στην αρχική αυτή έρευνα [13], σκόνη TiO_2 κρυσταλλικής δομής ανατάση, αναμείχθηκε με NaOH σε συγκεντρώσεις 2,5 , 5, 10 και 20 M. Στη συνέχεια τα μείγματα θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 20, 60 και 110 $^{\circ}\text{C}$ για 20 ώρες. Οι προκύπτουσες σκόνες εκπλύθηκαν με διάλυμα HCl 0.1 M και απιονισμένο νερό πριν ξηρανθούν. Το αποτέλεσμα ήταν

σκόνης με βελονοειδή μορφή και σταθερές διαστάσεις, με διάμετρο περίπου 8 nm και μήκος περίπου 100 nm (Εικόνα 3-1).

Το 1999 ο Kasuga et al. [15] επιβεβαίωσε την ικανότητα αναπαραγωγής της μεθόδου όταν χρησιμοποίησε σκόνη TiO_2 δομής ανατάση- ρουτίλιου , σαν αρχικό υλικό και πήρε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της αρχικής μελέτης.

3.2 Επίδραση Εργαστηριακών Παραμέτρων στη Σύνθεση

Σε ό,τι αφορά τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαδικασία έχει βρεθεί ότι η υδροθερμική θερμοκρασία, η διάρκεια θέρμανσης, το αρχικό υλικό και το βασικό διάλυμα παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της μορφολογίας του τελικού προϊόντος [5]. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι οι νανοσωλήνες σχηματίζονται υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης , 130-150 °C και για χρονικό διάστημα από 24 ως 72 ώρες . Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 120 °C μεγάλη ποσότητα από πρόδρομη TiO_2 μπορεί να βρεθούν στο τελικό προϊόντος. Υψηλότερες θερμοκρασίες από 170 °C και μεγαλύτερη διάρκεια κατεργασίας (από 72 ώρες ως μια εβδομάδα) ευνοούν τη συντεταγμένη κρυσταλλική ανάπτυξη οδηγώντας σε μορφολογίες του τύπου νανοκαλώδια ή νανοίνες [16]. Σε κάποιο βαθμό η εσωτερική διάμετρος μπορεί να επηρεάζεται από την θερμοκρασία κατά την σύνθεση όπως αναφέρθηκε από τον Baykin [17].

Η επιλογή του αρχικού υλικού μπορεί να επηρεάζει την τελική TiO_2 νανοδομή , που μπορεί να περιέχει ανατάση, ρουτίλιο, μπρουκίτη και άμορφο TiO_2 , αλλά δεν υπάρχουν συστηματικά δεδομένα για την υποστήριξη της άποψης αυτής [5].

Η συγκέντρωση και ο τύπος του βασικού διαλύματος της υδροθερμικής κατεργασίας μπορεί να επηρεάσει τη μορφολογία της προκύπτουσας μονοδιάστατης νανοδομής [5]. Αν η συγκέντρωση του NaOH είναι μεγαλύτερη από 6 M τότε ενυδατωμένα νανοκαλώδια με διαμέτρους από 20 ως 90 nm και λόγο διαστάσεων 1100-5000, παράγονται υπό

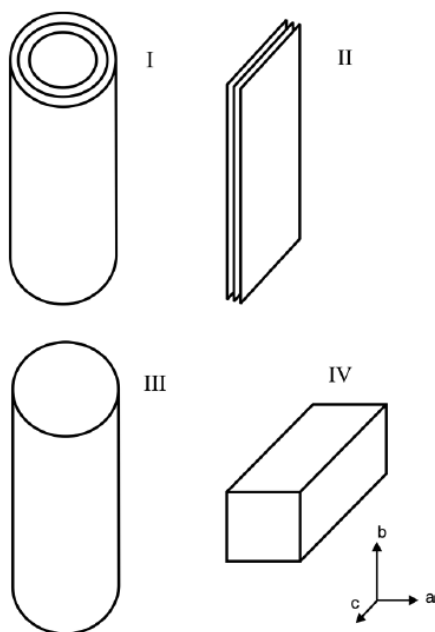
κατάλληλες θερμοκρασίες αντίδρασης. Με διαλύματα 4 Μ σχηματίζονται «άνθη» νανοσωλήνων και νανοφύλλων τάξης μεγέθους μικρομέτρων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σχέση μεταξύ ταχύτητας ανάπτυξης και απώθησης των γειτονικών μορίων, που εξαρτάται σημαντικά από την βασική συγκέντρωση, παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό διαφορετικών μορφολογιών. Υψηλός ρυθμός κρυσταλλοποίησης θα έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοινών αντί νανοσωλήνων.

Με αντικατάσταση του NaOH με KOH σχηματίζονται εύκολα νανοίνες και νανοράβδοι αντί για νανοσωλήνες. Ο Βανγκίν [18] ανέφερε ότι με μείξη NaOH με KOH σαν βασικό διάλυμα μπορούν να σχηματιστούν νανοσωλήνες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περίπου 100 C°).

Μια συνήθης διαδικασία που ακολουθεί την αλκαλική υδροθερμική παρασκευή των νανοσωλήνων είναι η θέρμανσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η κρυσταλλική φάση των θερμικά επεξεργασμένων νανοσωλήνων εξαρτάται από την παρουσία ή όχι ατόμων Na μέσα στη δομή [19]. Ο Yoshida et al. [20] ανέφερε το φαινόμενο κατά το οποίο κάποιοι νανοσωλήνες άρχισαν να σπάνε και να μετατρέπονται σε μόρια ανατάση μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C, ενώ άλλοι που περιείχαν μεγάλη ποσότητα Na παρέμειναν με τη μορφή νανοσωλήνα. Επιπλέον, μετά την θερμική ανόπτηση, νανοσωλήνες που έχουν άτομα Na στο κρυσταλλικό τους πλέγμα παραμένουν σε κρυσταλλικές φάσεις του γενικού τύπου $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ενώ οι προτονιομένοι νανοσωλήνες πραγματοποιούν διαφορετική ανακρυστάλλωση και σχηματίζουν τη φάση του ανατάση ή ακόμα και του ρουτιλίου [5].

3.3 Μορφολογία

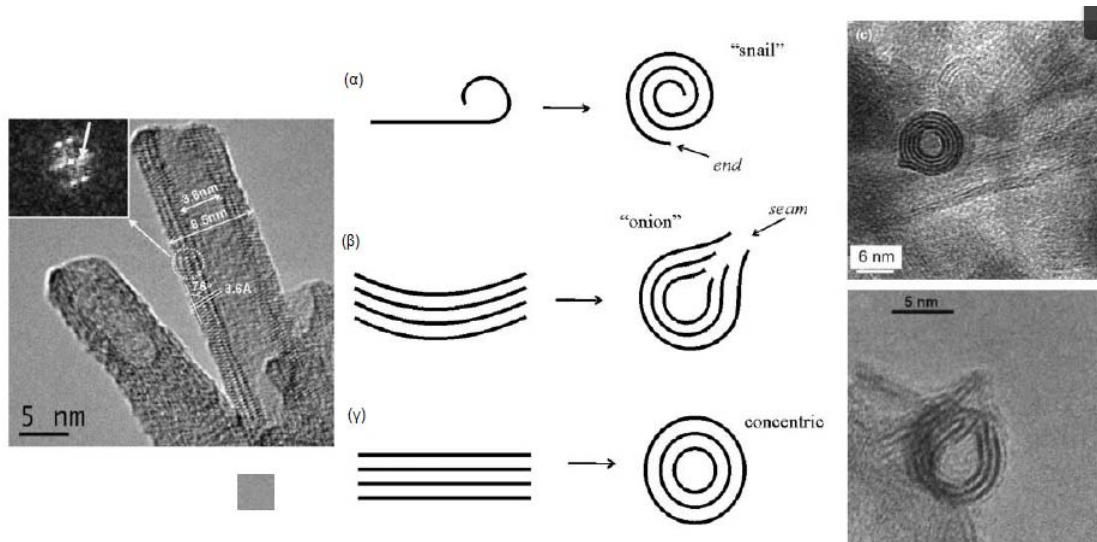
Κατά την παρασκευή νανοσωλήνων τιτανίας με την υδροθερμική κατεργασία τέσσερις διαφορετικές μορφολογίες μπορεί να παρατηρηθούν όπως φαίνονται στην Εικόνα 3-2:



Εικόνα 3-2 (I) νανοσωλήνες, (II) νανοφύλλα, (III) νανοράβδοι ή νανοκαλώδια, (IV) νανοζώνες ή νανοκορδέλες.[6]

Οι νανοσωλήνες που σχηματίζονται μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας είναι κυλινδρικές δομές με πολλαπλά τοιχώματα και ένα διαμήκη πόρο που τους διατρέχει κατά μήκος (Εικόνα 3-3 αριστερά). Από κάθετη όψη οι νανοσωλήνες είναι συχνά ασύμμετροι και αποτελούνται από 2-10 στρώματα [6]. Αξονικές διατομές των νανοσωλήνων υποδεικνύουν ότι διαφορετικές μορφολογίες μπορούν να παραχθούν όπως α) «σαλιγκαριού», β) «κρεμμυδιού» ή γ) ομόκεντρων κύκλων [17] (Εικόνα 3-3 κέντρο). Οι νανοσωλήνες με μορφολογία «σαλιγκαριού» έχουν ελικοειδείς διατομές που σχηματίζονται από την κύλιση πεταλοειδών φύλλων γύρω από τον κυλινδρικό άξονα, ενώ η μορφολογία «κρεμμυδιού» αποτελείται από αρκετά ενωμένα νανοφύλλα που καθώς διπλώνουν δημιουργούν ένα ελάττωμα, δηλαδή μια «ραφή» στη μια πλευρά των νανοσωλήνων. Ανεξάρτητα από τη μορφολογία της διατομής

τους, οι νανοσωλήνες έχουν πεπερασμένες εσωτερικές και εξωτερικές διαμέτρους της τάξης των 2-7 και 5-15 nm αντίστοιχα, με μήκη αρκετών δεκάδων ως εκατοντάδων νανομέτρων και ειδική επιφάνεια μεταξύ 100 και 400 m²/g [17].



Εικόνα 3-3 Αριστερά: η τυπική δομή νανοσωλήνα, Κέντρο: διαγραμματική αναπαράσταση των τριών δυνατών μορφολογιών νανοσωλήνα, Δεξιά πάνω και κάτω: διατομή σχήματος «σαλιγκαριού» και «κρεμμυδιού» αντίστοιχα [17].

Οι νανοσωλήνες παράγονται με το δίπλωμα των νανοφύλλων. Υπάρχουν δύο είδη νανοφύλλων, τα μονοστρωματικά που αποτελούνται από μεμονωμένα επίπεδα τιτανιτών και τα πολυστρωματικά που αποτελούνται από συζευγμένα επίπεδα τιτανιτών. Και τα δύο είδη είναι πολύ λεπτά και μπορεί να έχουν επίπεδο ή καμπυλωτό σχήμα. Οι τυπικές διαστάσεις των νανοφύλλων είναι: λιγότερο από 10 nm σε πάχος και περισσότερο από 100 nm σε ύψος και πλάτος. Τα νανοφύλλα συνήθως παρατηρούνται στα αρχικά στάδια της υδροθερμικής κατεργασίας ή σαν ακαθαρσία στο τελικό προϊόν [6].

Τα νανοκαλώδια είναι μακροί συμπαγής κύλινδροι. Τα νανοκαλώδια είναι μακρύτερα από τις νανοράβδους. Και οι δύο μορφολογίες, συνήθως, δεν έχουν εσωτερικές δομές αποτελούμενες από στρώματα, ενώ έχουν παρόμοιο λόγο μήκους- διαμέτρου με τους νανοσωλήνες. Τα

νανοκαλώδια συναντώνται συχνά σε δείγματα νανοσωλήνων κατεργασμένα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400 C° [6].

Οι μακριοί , συμπαγής και παραλληλεπίπεδοι τιτανίτες ονομάζονται νανοκορδέλες ή νανοζώνες. Αυτές οι δομές συνήθως έχουν καλή κρυσταλλικότητα, ενώ ο λόγος μήκους προς πλάτος κυμαίνεται στις μερικές χιλιάδες. Οι νανοκορδέλες που συνήθως παράγονται κατά την υδροθερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, συναντώνται τόσο με ευθεία όσο και με καμπυλωτή μορφή [17].

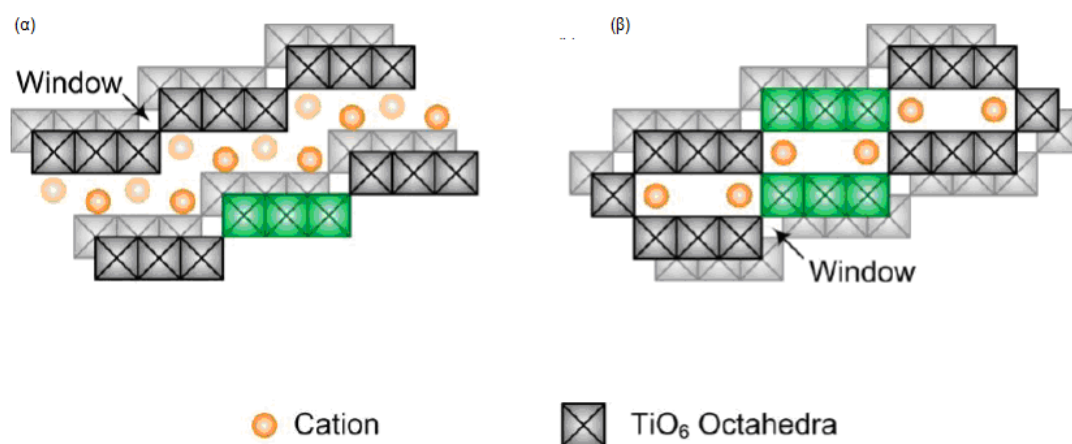
3.4 Κρυσταλλική δομή

Ο ακριβής προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των νανοσωλήνων τιτανίας δεν έχει ακόμα ολοκληρωθεί λόγω εγγενών δυσκολιών που τίθενται από τις νανοδομές όπως το μικρό κρυσταλλικό τους μέγεθος και το τύλιγμα των νανοδομών γύρω από ένα συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό άξονα, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των σημείων περίθλασης (diffraction spots). Το μικρό βάρος των ατόμων υδρογόνου επίσης δημιουργεί δυσκολίες στον εντοπισμό της ακριβούς τους θέσης και του πληθυσμού τους μέσα στον κρύσταλλο [12]. Στην αρχική του δουλειά ο Kasuga [13] λανθασμένα χαρακτήρισε το υλικό του ως ανατάση. Από τότε αρκετές πιθανές κρυσταλλικές δομές έχουν προταθεί μεταξύ αυτών : μονοκλινής τριτιτανίτες $H_2Ti_3O_7$ [21,22] ή τετρατιτανίτες $H_2Ti_4O_7$ [23] ορθορομβικοί τιτανίτες $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ [24] ή $(H_{4x}Ti_{2-x}O_4 \cdot H_2O)$ [25,26] , μονοκλινές $TiO-B$ [27] καθώς επίσης και τετραγωνικός ανατάσης [28]. Πρόσφατα πιο εξελιγμένες κρυσταλλογραφικές μετρήσεις [29] έδειξαν ότι η τρισδιάστατη δομή υλικών TiO_2 με μορφή νανοσωλήνων που έχουν παραχθεί με την υδροθερμική μέθοδο μπορούν να ερμηνευθούν ως μια διάταξη από TiO_6 οκτάεδρα σε κυματοειδή στρώματα. Η ακριβής διευθέτηση των οκτάεδρων μπορεί να εξαρτάται από τη μορφολογία των νανοδομών και την ενθυλάκωση νερού ή ιόντων νατρίου. Μια γενική προσέγγιση ως προς τη χημική σύνθεση των νανοσωλήνων κατά την υδροθερμική κατεργασία έχει ως εξής: με πρόδρομο υλικό το TiO_2 και την εν θερμώ κατεργασία

με NaOH σχηματίζονται νανοσωλήνες της μορφής $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. Μετά την έκπλυση με HCl οι νανοσωλήνες έχουν τύπο $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. Με θέρμανση ως τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ εμφανίζεται η δομή TiO-B ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επανέρχεται η δομή του ανατάση.

Η ακριβής κρυσταλλική δομή των νανοσωλήνων τιτανίας είναι ακόμα αντικείμενο συστηματικών ερευνών. Θα μπορούσε όμως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι όλες οι προτεινόμενες δομές έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά, όπως :

- 1) μια καλά καθορισμένη δομή του τοιχώματος σε επίπεδα με σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους περίπου 0.7-0.8 nm
- 2) ένα άτομο υδρογόνου τοποθετημένο ανάμεσα στις κοιλότητες των επιπέδων το οποίο μπορεί να ανταλλάγει με αλκαλικά ιόντα μετάλλων και
- 3) τα επίπεδα στα τοιχώματα των νανοσωλήνων αποτελούνται TiO_6 οκτάεδρα που μοιράζονται τις ακμές και γωνίες τους σχηματίζοντας zig-zag κυματοειδής δομές (Εικόνα 3-4).



Εικόνα 3-4 Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός (α) τριτιτανίτη και (β) εξατιτανίτη.

3.5 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι μονοδιάστατες δομές TiO_2 απεκάλυψαν ενδιαφέρουσες φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που οφείλονται στον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων [30].

Το ενεργειακό χάσμα αυτών των μονοκρυσταλλικών νανοδομών μεγαλώνει σε σύγκριση με αυτό των νανοσωματιδίων TiO_2 . Σε αντιδιαστολή όμως τα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένη φωτοαντιδραστικότητα λόγω της καλύτερης μεταφοράς φορτίου στους κρυσταλλίτες, και της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειάς τους [31,32].

Τα μονοδιάστατα οξείδια του τιτανίου έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια που διευκολύνει τις αντιδράσεις/αλληλεπιδράσεις που γίνονται στην επιφάνειά τους [33]. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλυτικοί φορείς και να δράσουν ευεργετικά στην προσρόφηση ρύπων και προϊόντων φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.

Στη δομή των μονοδιάστατων μονοκρυσταλλικών νανοδομών με βάση το TiO_2 θετικά ιόντα καταλαμβάνουν τις κοιλότητες μεταξύ των στρωμάτων των TiO_6 οκταέδρων. Κατά τη διάρκεια της ιοντοανταλλαγής η ακαμψία του τιτανιούχου πλέγματος δεν επηρεάζεται. Τα ιόντα αλλάζουν στο τιτανιούχο πλέγμα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος υποδοχής και των θετικά φορτισμένων κατιόντων. Έχει αποδειχθεί ότι όταν τιτανίτες υπόκεινται σε πλύση με αραιωμένο οξύ, τα ιόντα νατρίου αντικαθίστανται από υδρογόνα με συνέπεια την μείωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τιτανιούχων φύλλων [5].

Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγικά υλικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, περίπου 3,87eV [34] το οποίο είναι πολύ κοντά σε αυτό των δισδιάστατων τιτανιούχων νανοφύλλων (3,84eV) [35] αλλά πολύ υψηλότερο από αυτό των σωματιδίων TiO_2 (3,2eV). Η αλλαγή στην εσωτερική διάμετρο των TiO_2 νανοσωλήνων στο πεδίο 2,5-5 nm δεν αλλάζει το πλάτος των ζωνών απορρόφησης και εκπομπής. [34].

Επιπλέον οι Thorne et al. [36] ανακάλυψαν ότι οι TiO_2 νανοσωλήνες έχουν μεγάλη πρωτονιακή αγωγιμότητα με τυπική τιμή $5,5 \times 10^{-6}/\text{Scm}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετρήσεις της αγωγιμότητας αυτής έδειξαν ότι η μεταφορά πρωτονίων συμβαίνει σε θερμοκρασίες κάτω των $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η σταδιακή κατάρρευση των νανοσωλήνων και ο σχηματισμός των TiO_2 κρυσταλλικών φάσεων έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται η πρωτονιακή αγωγιμότητα.

3.6 Μηχανισμός υδροθερμικής ανάπτυξης

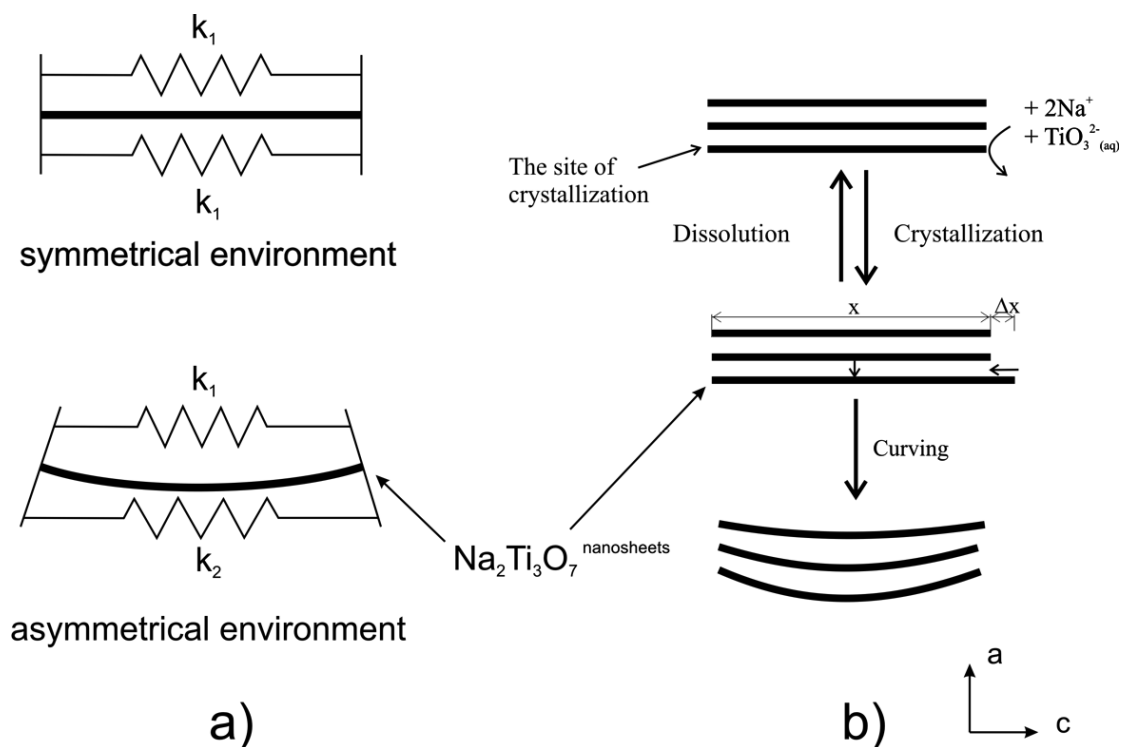
Το κλειδί για την ανάπτυξη και αξιοποίηση των νέων νανοδομημένων υλικών βρίσκεται στην βαθύτερη κατανόηση του πώς οι συνθήκες της σύνθεσης επηρεάζουν τις ιδιότητες των υλικών, με σκοπό την προσαρμογή τους σε συγκεκριμένες ανάγκες. Επομένως, η γνώση του μηχανισμού δημιουργίας της νανοδομής είναι πολύ σημαντική.

Αρχικά ο Kasuga et al. [15] θεώρησε ότι η μορφολογία των νανοσωλήνων προέκυπτε κατά τη διάρκεια της έκπλυσης με οξύ, μετά την υδροθερμική κατεργασία. Κάποιοι ερευνητές ακόμα υποστηρίζουν αυτή την άποψη αν και αποδείχθηκε [37], με την έκπλυση δειγμάτων με αιθανόλη ή ακετόνη, ότι οι τιτανίτες νατρίου με μορφή νανοσωλήνων σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής κατεργασίας.

Αν και η ακριβής σειρά των γεγονότων είναι ακόμα ασαφής, είναι κοινά παραδεκτό ότι κατά τη διάρκεια της μετατροπής του TiO_2 (ανατάση, ρουτίλιο ή άμορφο) υπό αλκαλικές συνθήκες, τα παρατηρούμενα ενδιάμεσα μόνο- ή πολύ-στρωματικά νανοφύλλα τιτανίτη παίζουν καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό της μορφολογίας σωλήνα. Η κινητήρια δύναμη για το καμπύλωμα των νανοφύλλων σε νανοσωλήνες είναι αντικείμενο ευρείας έρευνας.

Οι Zang et al. [38] πρότειναν ότι τα μονοστρωματικά φύλλα βρίσκονται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον στις δύο πλευρές του νανοφύλλου (λόγω ανισοτροπίας συγκέντρωσης ιόντων H^+ και Na^+). Αυτό προκαλεί

αύξηση της επιφανειακής ενέργειας με αποτέλεσμα την κάμψη των νανοφύλλων. (Εικόνα 3-5 a).

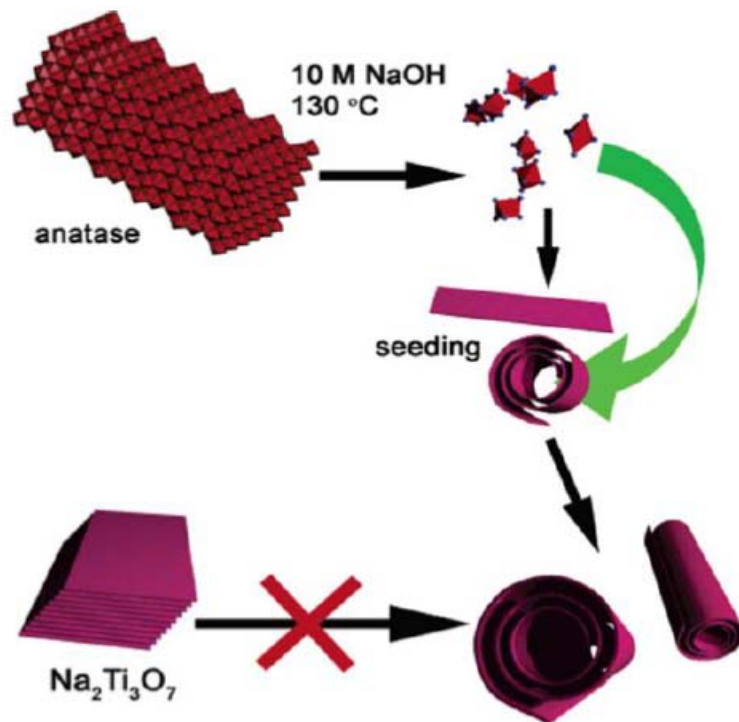


Εικόνα 3-5 Κινητήριες δυνάμεις για την κάμψη των νανοφύλλων a) διαφορετικό χημικό περιβάλλον στις δύο πλευρές του νανοφύλλου, b) δημιουργία εσωτερικών τάσεων λόγω διαφορετικού πλάτους των νανοφύλλων.

Μια άλλη αιτία για την κάμψη των νανοφύλλων είναι οι εσωτερικές τάσεις που εμφανίζονται στα πολυστρωματικά νανοφύλλα λόγω ανισοροπίας στο πλάτος που προκύπτει κατά την κρυσταλλοποίηση. Είναι πιθανό ότι η διαφορά πλάτους των στρωμάτων προκαλεί την κάμψη των νανοφύλλων με σκοπό να μειωθεί η επιφανειακή τους ενέργεια (Εικόνα 3-5 b)). Η τελευταία εξήγηση για το δίπλωμα των νανοφύλλων δεν έχει, παρόλαυτα, εφαρμογή στα μονοστρωματικά νανοφύλλα, τα οποία σε υδατικό διάλυμα δεν κάμπτονται [6]. Ο ρυθμός κάμψης των νανοσωλήνων ελέγχεται αλλάζοντας τις συνθήκες σύνθεσης και καθορίζει τη διάμετρο των νανοσωλήνων.

Συνολικά η διαδικασία μετασχηματισμού του ακατέργαστου TiO_2 σε μορφή νανοσωλήνων τιτανίας (σχηματική αναπαράσταση στην Εικόνα 3-6), θεωρείται ότι πραγματοποιείται στα εξής στάδια:

1. μερική διάλυση του ακατέργαστου TiO_2 που συνοδεύεται από ανάπτυξη σε στρώματα των νανοφύλλων
2. απολέπιση των νανοφύλλων
3. κρυσταλλοποίηση των διαλυμένων τιτανιτών πάνω στα νανοφύλλα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μηχανικών τάσεων που προκαλούν το καμπύλωμα και τύλιγμα των νανοφύλλων σε νανοσωλήνες,
4. ανάπτυξη των νανοσωλήνων σε μήκος
5. ανταλλαγή των ιόντων νατρίου με πρωτόνια [6].



Εικόνα 3-6 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού σχηματισμού νανοσωλήνων [39].

3.7 Εφαρμογές

3.7.1 Φωτοκατάλυση

Το TiO_2 θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός και φιλικός προς το περιβάλλον φωτοκαταλύτης. Ο στόχος της έρευνας σε αυτόν τον τομέα είναι να βρεθούν τα κατάλληλα υλικά με βάση το TiO_2 για φωτοκαταλυτικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης πληθώρας ρυπαντών και θανατηφόρων βακτηρίων. Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 έχει ως εξής : κατά την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από το

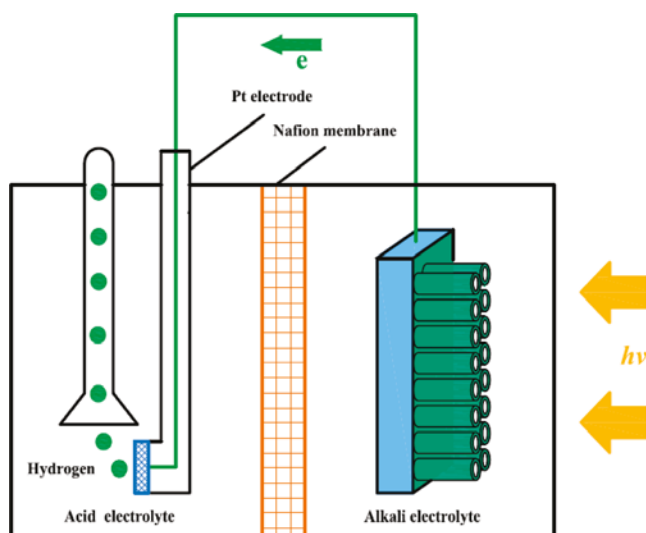
ενεργειακό χάσμα του διοξειδίου του τιτανίου, παρατηρείται διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων οπών. Αυτοί οι φορείς φορτίου μεταναστεύουν στην επιφάνεια και αντιδρούν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) αντίστοιχα, σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες ικανές να αποδημήσουν τις περισσότερες χημικές ουσίες (ρύποι) που έχουν προσροφηθεί πάνω στον ημιαγωγό. Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης ευνοείται από την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, τη βελτίωση της κρυσταλλικής δομής και την αφθονία στην επιφάνεια υδροξυλομάδων που είναι απαραίτητες για τη δημιουργία ριζών OH κατά τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όλα τα παραπάνω αποτελούν εγγενή χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων τιτανίας και για αυτό θεωρούνται ιδανικά υλικά για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές [5].

3.7.2 Παραγωγή υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό και την ακτινοβολία του ήλιου είναι μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που θα καλύψει τεράστιες ανάγκες στο μέλλον ενώ η ανησυχία για την περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων ολοένα και αυξάνεται. Εντατικές προσπάθειες έχουν γίνει για την επίτευξη αυτού του στόχου τα τελευταία 30 χρόνια [40]. Η τεχνική του βασίζεται στη χρήση ενός φωτοευαίσθητου υλικού το οποίο θα αξιοποιήσει τη δύναμη του ήλιου για να χωρίσει το νερό σε οξυγόνο και αέριο υδρογόνο. Ημιαγωγικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια μπορούν να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία και να παράξουν φορτία τα οποία έχουν αρκετή ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου.

Ένα παράδειγμα διάταξης παραγωγής υδρογόνου χωρίς εφαρμογή εξωτερικής τάσης, που χρησιμοποιεί νανοσωλήνες TiO_2 ως ηλεκτρόδιο, φαίνεται στην Εικόνα 3-7. Πρόκειται για ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί δύο «δωματίων» που διαχωρίζονται με μεμβράνη Nafion (επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων). Το «δωμάτιο» της ανόδου γεμίζεται με βασικό

ηλεκτρολύτη ενώ της καθόδου με όξινο. Οι νανοσωλήνες TiO_2 χρησιμοποιούνται ως φωτοάνοδος και ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας ως κάθοδος. Η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται με σύρμα χαλκού. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην φωτοάνοδο, φωτόνια απορροφώνται από τον ημιαγωγό δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν τη φωτοδιασπάσιμη ουσία (π.χ νερό), απελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται στην υγρή φάση. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου παράγοντας μόρια υδρογόνου. Το αέριο υδρογόνο που παράγεται στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας συλλέγεται σε ανεστραμμένη προχοϊδα.



Εικόνα 3-7 Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού κελιού [41].

Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται ως φωτοάνοδοι παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα για την παραγωγή μοριακού υδρογόνου. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

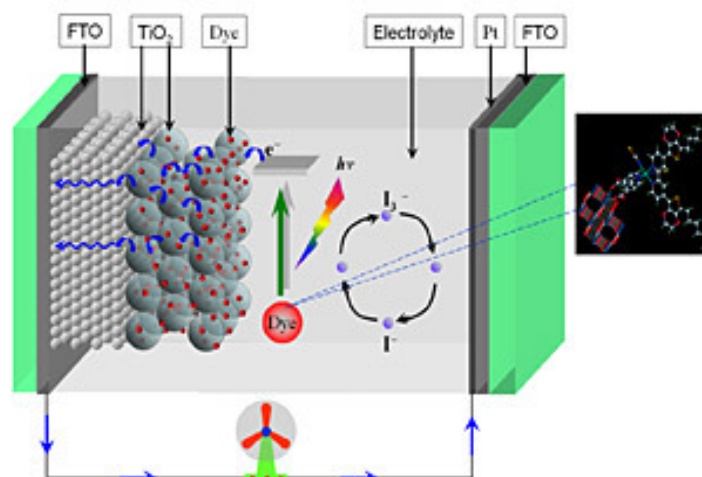
1. Λόγω της διάχυσης του φωτός μέσα σε μια πορώδη δομή, τα προσπίπτοντα φωτόνια απορροφώνται πιο αποτελεσματικά από ότι σε επίπεδα ηλεκτρόδια.
2. Η σωληνοειδής νανοαρχιτεκτονική έχει σαν αποτελέσματα μια μεγάλη ωφέλιμη ειδική επιφάνεια σε άμεση γεινίαση με τον ηλεκτρολύτη, που διευκολύνει τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

3. Τα δομικά μεγέθη των τιτανίουχων νανοσωλήνων επιτρέπουν τη σημαντική μείωση της επανασύνδεσης των σωματιδίων και την ενίσχυση της κβαντικής απόδοσης [40].

3.7.3 Φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs)

Τα τελευταία χρόνια, από την αναφορά των O' Regan και Grätzel [42], οι φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs) έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον και η ενίσχυση της αποτελεσματικότητάς τους αποτελεί αντικείμενο συστηματικών ερευνών [43].

Μια αναπαράσταση του μηχανισμού λειτουργίας μιας DSCC κυψελίδας φαίνεται στην Εικόνα 3-8.



Εικόνα 3-8 Δομή φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων (DSSCs)

Καθώς το φωτοηλεκτρόδιο ακτινοβολείται, η χρωστική απορροφά την ακτινοβολία και μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση, αφού ηλεκτρόνια μεταβαίνουν σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις. Τα ηλεκτρόνια αυτά εγχείονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, αφήνοντας τη χρωστική στην οξειδωμένη της κατάσταση, και κινούμενα μέσω του ημιαγωγού με ένα μηχανισμό «μεταπήδησης» συλλέγονται στο φωτοηλεκτρόδιο. Η αναγέννηση της χρωστικής γίνεται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη που συνήθως είναι το I^-/I_3^- . Πιο

συγκεκριμένα, το I^- οξειδώνεται, προσφέροντας e^- στη χρωστική, επαναφέροντας τη κατά αυτό τον τρόπο στη βασική της κατάσταση και το I_3^- ανάγεται με τα e^- που συλλέγονται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο παράγοντας I^- [44].

Τα πιθανά πλεονεκτήματα των τιτανιούχων νανοσωλήνων σε σχέση με τα νανοσωματίδια TiO_2 είναι :

1. Η καλύτερη προσρόφηση των θετικά φορτισμένων χρωστικών από το υδατικό διάλυμα στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια των τιτανιούχων νανοσωλήνων, επιτρέπει την εναπόθεση μιας συμπαγούς μονοστοιβάδας χρωστικής με χωρητικότητα πάνω από 1000 μόρια ανά νανοσωλήνα. Τέτοια πυκνότητα φόρτωσης της χρωστικής επιτρέπει τη μείωση του πάχους του στρώματος απορρόφησης φωτός του ηλεκτροδίου, από τις τυπικές τιμές των μερικών μικρών σε πολύ χαμηλότερες τιμές μειώνοντας την απόσταση διάχυσης των ηλεκτρονίων, κάτι που βελτιώνει τη συλλογή φορτίου.
2. Το δεύτερο πλεονέκτημα των τιτανιούχων νανοσωλήνων για αυτή την εφαρμογή, είναι ότι επειδή έχουν επιμήκη μορφολογία, επιτρέπουν την άμεση δίοδο για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το σημείο της έγχυσης στο σημείο συλλογής. Έτσι παρέχουν βελτιωμένη κίνηση ηλεκτρονίων και υψηλότερη αποτελεσματικότητα στη συλλογή φορτίου [12].

4. Φωτοκατάλυση

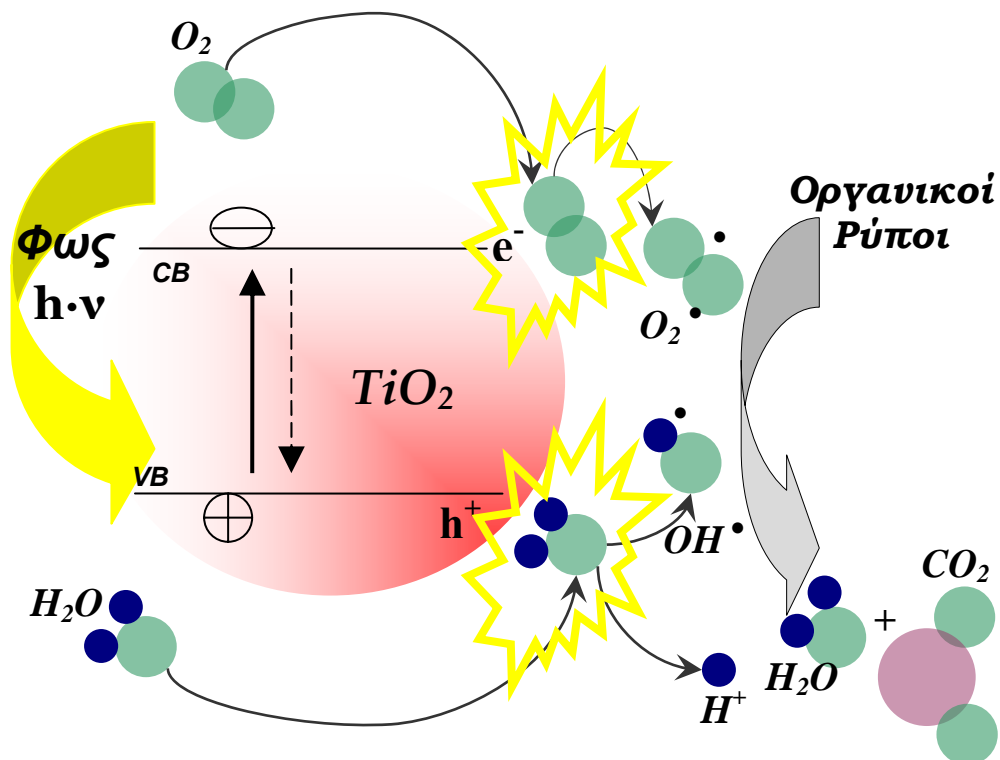
4.1 Γενική περιγραφή

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου έχει ερευνηθεί διεξοδικά και συστηματικά εδώ και πολλά χρόνια. Έχει μάλιστα αποδειχθεί ότι αποτελεί έναν εξαιρετικά αποδοτικό ημιαγωγό για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων σε υδατική ή αέρια φάση [45,46].

Η έρευνα του TiO_2 ξεκίνησε στο τέλος της δεκαετίας του 1960 στο πανεπιστήμιο του Τόκιο με την εφαρμογή του σε φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες (photoelectrochemical solar cells), και έλαβε σημαντική ώθηση, από τότε που οι Fujishima και Honda επέτυχαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια TiO_2 , χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης και ουσιαστικά την δημιουργία της πρώτης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας το 1972 [2]. Το γεγονός αυτό έδωσε το έναυσμα μιας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Μία πρώτη προσέγγιση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας δηλώνει τη σημασία πρωτίστως του μήκους κύματος των φωτονίων που προσπίπτουν στον ημιαγωγό (απαιτείται υπεριώδες φως) και δευτερευόντως της έντασης του φωτός [45].

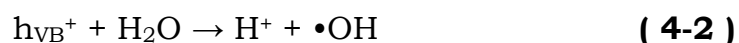
4.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης φαίνεται στην Εικόνα 4-1: Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_{hv} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Ως αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια (e_{CB^-}) στη ζώνη αγωγιμότητας CB και θετικές οπές (h_{VB^+}) στη ζώνη σθένους VB, αντίστοιχα).



Εικόνα 4-1 Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτάνιας. (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας).

Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (recombination) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες [μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο)] και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Όπως ήταν ωστόσο αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου $\bullet\text{O}_2^-$.

4.3 Παράγοντες φωτοκαταλυτικής απόδοσης

Η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας επηρεάζεται από πολλούς ενδογενείς παράγοντες που έχουν σχέση με το φωτοκαταλυτικό υλικό και εξωγενείς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η ένταση της ακτινοβολίας και η συγκέντρωση του ρύπου.

Σημαντικοί ενδογενείς παράμετροι είναι η ειδική επιφάνεια και το πορώδες του TiO_2 που καθορίζουν την προσρόφηση και την αλληλεπίδραση του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη, και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού.

4.3.1 Μέγεθος νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου

Καθώς μειώνεται το μέγεθος αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη δηλαδή μεγαλύτερος αριθμός μορίων μπορούν να αντιδράσουν με τα ζεύγη φορτίων $e^-_{(\text{CB})}$ και $h^+_{(\text{VB})}$, επομένως αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας [48]. Πειραματικά, έχει διαπιστωθεί ότι κατά την φωτοοξείδωση αερίων ρύπων (π.χ. τολουόλιο) ο μηχανισμός (πορεία) της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος των

σωματιδίων του φωτοκαταλύτη. Σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 6 nm προκαλούν την πλήρη μετατροπή του αέριου ρύπου σε CO₂ και H₂O ενώ για σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των 10 nm παρατηρείται η μετατροπή του ρύπου σε άλλα οργανικά παραπροϊόντα (π.χ. βενζαλδεύδη) [46].

4.3.2 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου

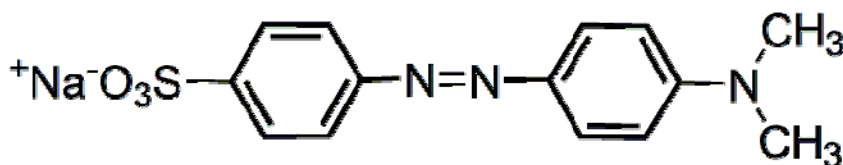
Σκοπός της χημικής τροποποίησης του διοξειδίου του τιτανίου σε μοριακό επίπεδο είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού, είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου προκαλεί αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων και πιθανότατα αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διαχωρισμό των φορτίων (παρεμπόδιση επανασύνδεσης) ενώ παράλληλα βοηθά τόσο στην ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια όσο και στην αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης τους, με αποτέλεσμα να αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών [49].

4.3.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Ένας άλλος παράγοντας ιδιαίτερα σημαντικός στους αέριους ρύπους είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη. Κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία παρατηρείται μείωση της απόδοσης του καταλύτη και σταδιακή απενεργοποίηση του. Συχνά λόγω ατελούς φωτοαποδόμησης του ρύπου, παρατηρείται η παραγωγή και η ισχυρή προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα εκπλένεται η επιφάνεια του καταλύτη με νερό, με σκοπό την απομάκρυνση των ενδιάμεσων αλλά κυρίως την επαναδημιουργία των υδροξυλομάδων [51].

4.4 Το Methyl Orange ως πρότυπος ρύπος

Η επιλογή του ρύπου επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για συγκεκριμένο καταλύτη. Έτσι, για την αξιολόγηση των νέων καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου, που παρασκευάστηκαν στα χρονικά πλαίσια της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκε ως ρύπος το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (Methyl Orange, MO) (Εικόνα 4-2). Η επιλογή του συγκεκριμένου αζωχρώματος (MO) (κλασσικό μέλος της οικογένειας των αζωχρωμάτων) σαν δείκτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπαγορεύεται από την ανάγκη ανάπτυξης εύκολης και αποτελεσματικής φωτομετρικής ανίχνευσης του οργανικού υποστρώματος.



Εικόνα 4-2 Μοριακή δομή του αζωχρώματος: Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου (Methyl Orange, MO)

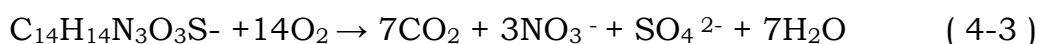
Πιο συγκεκριμένα η χρωστική αυτή παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα:

- 1) έχει υψηλό συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας σε ορατό μήκος κύματος ($\epsilon = 25100 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ σε $\lambda = 466.5 \text{ nm}$) σε υδατικό διάλυμα,
- 2) έχει υψηλή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα να παρασκευάζονται εύκολα διαλύματα με μεγάλη οπτική απορρόφηση και
- 3) παρουσιάζει ελάχιστη απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες φως, εκεί δηλαδή ακριβώς που λαμβάνει χώρα η διέγερση του ημιαγωγού.

Το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος ρύπος παρουσιάζει ελάχιστο απορρόφησης στην περιοχή των 350 nm, εκεί δηλαδή που παρουσιάζουν μέγιστο εκπομπής οι συνήθεις λυχνίες φωτοκατάλυσης

UVA, αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμο στη διερεύνηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, αφού άμεσα αποκλείεται ο μηχανισμός άμεσης φωτοδιέγερσης του ρύπου. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό [56], ο ρύπος απορροφάει τα φωτόνια και μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση. Η διεγερμένη μορφή αποδίδει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ η ίδια υπόκειται σε οξείδωση. Με την επιλογή του κατάλληλου ρύπου (χρωστική MO) αποκλείεται ο μηχανισμός αυτός. Έτσι, η φωτοκαταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα αποκλειστικά μέσω της αλληλεπίδρασης του ημιαγωγού με την ακτινοβολία και όχι από φωτοδιέγερση του ρύπου.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την οξείδωση του Πορτοκαλόχρουν Μεθυλίου (M.O) παρουσιάζεται στην σχέση (4-17) :



Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης της αποικοδόμησης του ρύπου, είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό ενώ παράλληλα, παράγονται θειικά και νιτρικά ανιόντα σε πολύ μικρές ποσότητες. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι ποσότητες των προϊόντων της φωτοκατάλυσης είναι αμελητέες.

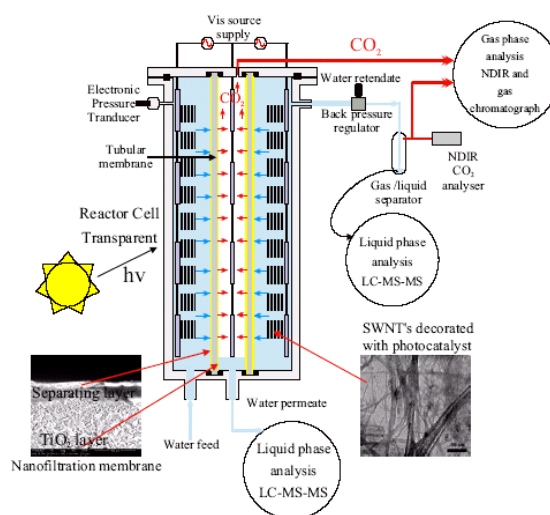
4.5 Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές TiO_2

Η αύξηση των περιβαλλοντικών κινδύνων και των αντίστοιχων προβλημάτων στην κοινωνία καθιστά εξαιρετικά σημαντική την ανάπτυξη και εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας.

4.5.1 Καθαρισμός νερών

Πρόσφατα, η εφαρμογή αυτή έχει επικεντρωθεί στον καθαρισμό και την επεξεργασία του νερού και του αέρα, που συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον στην προστασία του περιβάλλοντος. Η φωτοκαταλυτική τεχνολογία σε συνδυασμό με μεμβράνες νανοδιήθησης έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των νερών και την καταστροφή

επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται σε αυτές, όπως φαινόλες, φυτοφάρμακα, αζωχρώματα και κυανοβακτήρια. Στην Εικόνα 4-3 παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα καθαρισμού νερού συνεχούς ροής που σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής του Δημόκριτου.



Εικόνα 4-3 Παράδειγμα φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα καθαρισμού νερού

4.5.2 Αντιβακτηριδιακή δράση TiO_2

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην καταπολέμηση ανάπτυξης οργανισμών, οι οποίοι έχουν αρχικά μικρό μέγεθος, όπως τα βακτήρια και οι ιοί. Επομένως, λόγω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί αποικοδόμηση βακτηρίων, χωρίς να υπάρχει απαίτηση χημικής απολύμανσης.

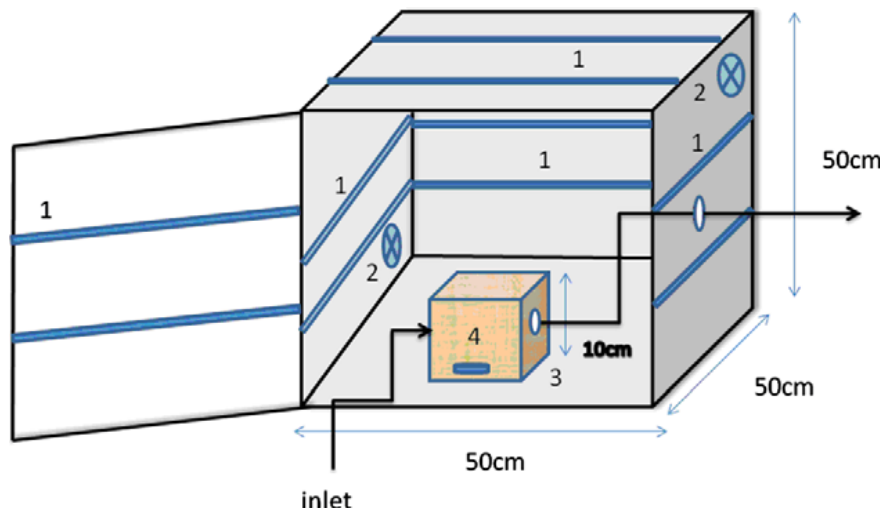
Τα διαδοχικά στάδια του μηχανισμού αποικοδόμησης βακτηρίων μέσω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι τα εξής [53] :

- ◆ Φωτοχημική Οξείδωση Συνενζύμου A στο διμερές του με αποτέλεσμα την αναστολή μεταβολικών λειτουργιών.
- ◆ Καταστροφή κυτταρικής μεμβράνης λόγω φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ενδοτοξίνης (endotoxin).
- ◆ Καταστροφή λιπιδίων (Lipid peroxidation).

Η αντιβακτηριδιακή δράση του TiO_2 μέσω φωτοκατάλυσης έχει βρει πρακτικές εφαρμογές στα κτίρια. Για παράδειγμα στην κατασκευή νοσοκομειακών εγκαταστάσεων, στις οποίες οι χώροι, που είναι απαραίτητο, να είναι πάντα αποστειρωμένοι, όπως χειρουργεία, μονάδες εντατικής θεραπείας κ.τ.λ κατασκευάζονται με φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά (πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές), με αποτέλεσμα την αυτοαποστείρωση του χώρου μόνο με την βοήθεια υπεριώδους ακτινοβολίας.

4.5.3 Καθαρισμός της ατμόσφαιρας

Το TiO_2 έχει φωτοκαταλυτική δράση ενάντια σε ατμοσφαιρικούς αέριους ρύπους όπως τα οξείδια του αζώτου NO_x και οι αέριοι πτητικοί υδρογονάνθρακες (VOCs). Για παράδειγμα στην Οσάκα της Ιαπωνίας χρησιμοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικές επικαλύψεις διοξειδίου του τιτανίου στις επιφάνειες των προστατευτικών κιγκλιδωμάτων στις εθνικές οδούς για την καταπολέμηση των NO_x . Άλλες εφαρμογές τέτοιου είδους είναι ο καθαρισμός του αέρα από επικαλύψεις TiO_2 σε μεγάλες κατασκευές και εξωτερικούς τοίχους. Επίσης, έχουν υπάρξει εφαρμογές σε κλιματιστικά για εσωτερικούς χώρους. Έτσι επιτυγχάνεται καθαρισμός του αέρα και καταπολέμηση οσμών με ακτινοβολία στο UV ειδικά παρασκευασμένων φίλτρων διοξειδίου του τιτανίου σε διατάξεις καθαρισμού αέρα (air-cleaners), με σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι δεν απαιτείται αντικατάσταση των φίλτρων, αφού οι ρύποι που κατακρατούνται σ'αυτό, αποικοδομούνται λόγω φωτοκατάλυσης [53]. Παραδείγματα φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων αερίων ρύπων φαίνονται στις Εικόνες 4-4 και 4-5.



Εικόνα 4-4 Περιβαλλοντικός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας κλειστού τύπου με δέκα λάμπες UV (1) στον περιβάλλοντα χώρο και δύο ανεμιστήρες (2) για σταθεροποίηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ο φωτοκαταλύτης (4) τοποθετείται εντός υάλινης κυψελίδας Pyrex (3) διαστάσεων 1dm^3 τοποθετημένης στο κέντρο της βάσης του αντιδραστήρα που τροφοδοτείται με μείγμα αέριων ρύπων. Αγωγός εξόδου επιτρέπει την δειγματοληψία.



Εικόνα 4-5 Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας αέριων ρύπων συνεχούς ροής. Εξωτερική (a) και εσωτερική (b) άποψη.

Ενότητα Β.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Πειραματικές πορείες

5.1 Υδροθερμική κατεργασία στο αυτόκλειστο

Το αυτόκλειστο (Εικόνα 5-1) είναι μια μικρή «χύτρα ταχύτητας», δηλαδή ένας δεδομένος όγκος μέσα στον οποίο μπορούν να γίνουν αντιδράσεις, σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση. Η όλη πορεία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο αυτόκλειστο λέγεται υδροθερμική κατεργασία.

Συγκεκριμένα για την κατεργασία σκόνης TiO_2 (degussa ή P25) με αυτόκλειστο και την μετατροπή της σε σκόνη νανοσωλήνων ακολουθήθηκε η μέθοδος Kasuga [13].



Εικόνα 5-1 Το αυτόκλειστο που χρησιμοποιήθηκε για την υδροθερμική κατεργασία.

Αφού παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα πυκνού NaOH συγκέντρωσης 10 M, με διάλυση στερεού NaOH σε νερό, προστέθηκε σε αυτό μικρή ποσότητα σκόνης TiO_2 0,72 gr και μετά από 30 min ανάδευσης το μείγμα μεταφέρθηκε στο αυτόκλειστο από ανοξείδωτο κάλυβα με

επένδυση από τεφλόν (Parr), το οποίο και σφραγίστηκε. Το αυτόκλειστο τοποθετήθηκε μέσα σε πυρίμαχο γυάλινο δοχείο, καλύφθηκε με άμμο και θερμάνθηκε στους 130 °C. Η πίεση που αναπτύσσεται σε αυτήν την θερμοκρασία είναι περίπου 2.5 bar. Το μείγμα παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 20, 30, 40, 70, 96 και 120 ώρες με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της υδροθερμικής κατεργασίας και την παρασκευή 6 διαφορετικών δειγμάτων σε μορφή σκόνης.

5.2 Ιοντοανταλλαγή

Μετά το πέρας της υδροθερμικής κατεργασίας οι σκόνες υπέστησαν επεξεργασία με HCl. Πιο συγκεκριμένα 0,2 gr σκόνης αναμείχθηκαν και αναδεύτηκαν με 20 ml HCl 0,1 N για 2, 6,5 ή 24 ώρες. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι το pH του να φτάσει στην τιμή 7 (ουδέτερο). Μικρή ποσότητα της προκύπτουσας σκόνης στεγνώθηκε στους 120 °C για 2 ώρες, για λήψη εικόνων SEM και φασμάτων RAMAN, η υπόλοιπη θερμάνθηκε στους 450 °C για 1 ώρα με ρυθμό αύξησης 5 °C/λεπτό και χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φωτοκατάλυσης καθώς και για το χαρακτηρισμό του υλικού.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ανάλογα με την κατεργασία που υπέστησαν φαίνονται στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1 Ονοματολογία δειγμάτων ανάλογα με την κατεργασία που υπέστησαν.

Ονομασία	Ώρες κατεργασίας στο αυτόκλειστο	Ώρες ιοντο-ανταλλαγής	Θέρμανση (450°C, 1h)
TNT20 RAW	20	-	OXI
TNT20 POST	20	2	OXI
TNT20	20	2	NAI
TNT30 RAW	30	-	OXI
TNT30 POST	30	2	OXI
TNT30	30	2	NAI
TNT40 RAW	40	-	OXI
TNT40 POST	40	2	OXI
TNT40	40	2	NAI

TNT70 RAW	70	-	OXI
TNT70 POST	70	2	OXI
TNT70 POST 6.5	70	6.5	OXI
TNT70 POST 24	70	24	OXI
TNT70	70	2	NAI
TNT96 RAW	96	-	OXI
TNT96 POST	96	2	OXI
TNT96	96	2	NAI
TNT120 RAW	120	-	OXI
TNT120 POST	120	2	OXI
TNT120	120	2	NAI

5.3 Χαρακτηρισμός των υλικών

5.3.1 Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM

Για τη μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων και την επιβεβαίωση σχηματισμού των επιθυμητών νανοσωλήνων, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM). Η λήψη των εικόνων SEM έγινε με όργανο LEICA S440 (Εικόνα 5-2) με τυπική τιμή τάσης πλέγματος 3.5 kV και μεγέθυνσης x60,000.



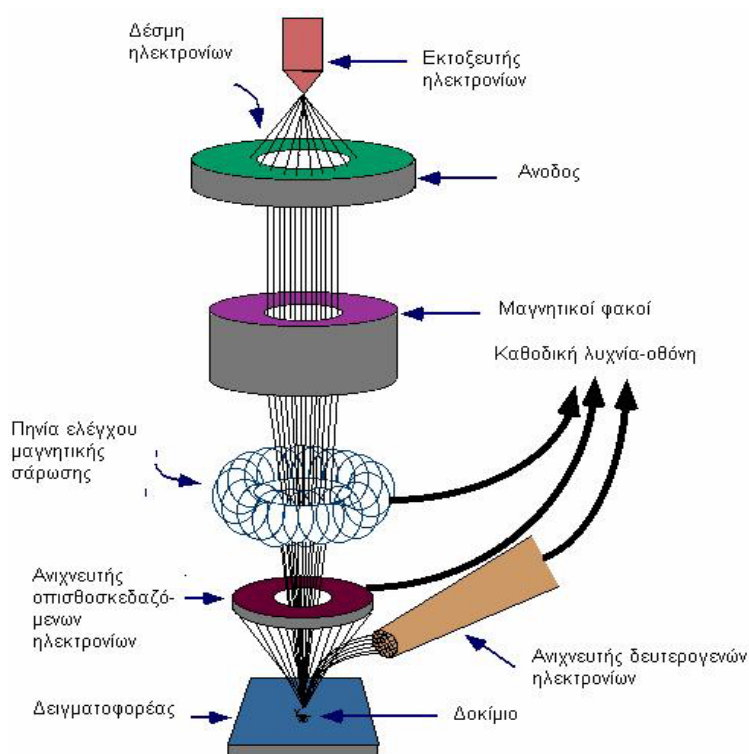
Εικόνα 5-2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης LEICA S440

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 ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι (Εικόνα 5-3):

1. Εκπέμπεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



Εικόνα 5-3 Διάγραμμα λειτουργίας Μικροσκοπίου Σάρωσης.

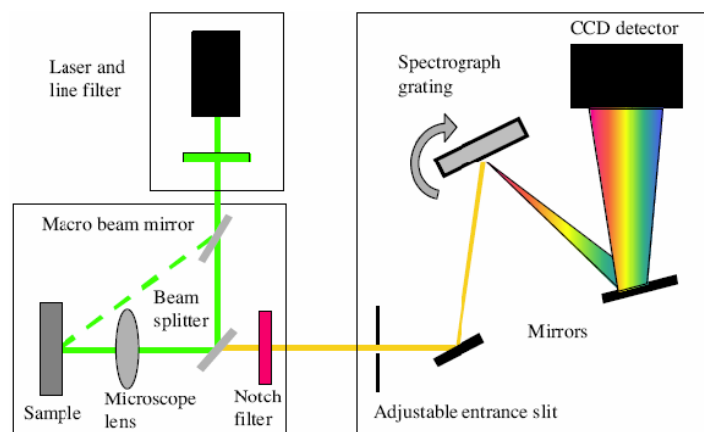
Η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για τη λήψη των εικόνων περιλαμβάνει ανάδευση μικρής ποσότητας δείγματος σε αιθανόλη και

επεξεργασία στον υπέρηχο για 10 min. Στη συνέχεια μικρή ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε γυάλινη επιφάνεια μέχρι να στεγνώσει.

Η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Sultan 300-ProSonic.

5.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Στην Εικόνα 5-2 παρουσιάζεται σχηματικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων Raman. Μονοχρωματικό φως παράγεται από το laser και με τη χρήση φίλτρου (line filter) το φάσμα του περιορίζεται σε μία πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων. Μέρος αυτού του φωτός χρησιμοποιείται για το φωτισμό του δείγματος ενώ το κύριο μέρος της ακτίνας προσπίπτει σε αυτό και σκεδάζεται. Με τη χρήση ενός δευτέρου φίλτρου (notch filter) αποκόπτεται η κύρια συχνότητα από το φάσμα (σκέδαση Rayleigh) ώστε να γίνουν εμφανείς οι γραμμές Stokes και anti-Stokes, καθώς οι δεύτερες είναι ιδιαίτερα ασθενείς εν συγκρίσει της πρώτης ($I_{\text{προσπ}} / I_{\text{Rayl}} / I_{\text{Raman}} = 1 / 10^{-3} / 10^{-7}$). Στην είσοδο του φασματομέτρου υπάρχει σχισμή ρυθμιζόμενου πλάτους (slit). Ο περιορισμός του εύρους της οπής βελτιώνει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου με κόστος της μείωση του ποσοστού της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτό. Στη συνέχεια, το σκεδαζόμενο φως κατά προσπίπτει στο φράγμα ανάκλασης (spectrograph grating) και διαχωρίζεται στα επιμέρους μήκη κύματος όπου το αποτελούν. Οι ακτίνες αυτές προσπίπτουν σε έναν ανιχνευτή διάταξης συζευγμένου φορτίου (CCD detector) και μετράται η έντασή τους, πληροφορία η οποία τελικά θα δώσει το φάσμα Raman του δείγματος.



Εικόνα 5-4 Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης του laser στο δείγμα και της ανάλυσής της στο φασματόμετρο micro-Raman. Τα 4 βασικά τμήματα του συστήματος είναι η δέσμη laser που προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το φίλτρο αποκοπής της σκέδασης Rayleigh, το φράγμα περίθλασης για το διασκεδασμό της δέσμης και ο ανιχνευτής που επιτρέπει την ταυτόχρονη καταγραφή του φάσματος.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex (Εικόνα 5-3) σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Για διέγερση στο ορατό χρησιμοποιήθηκε κατά βάση το κρυσταλλικό laser εκπομπής στο NIR (785 nm) και για περιορισμένες μετρήσεις laser ιόντων Ar⁺ (514.5 nm). Το φασματόμετρο διαθέτει φράγμα περίθλασης με 1200 γραμμές/mm (1800 γραμμές/mm για τις μετρήσεις με διέγερση στο ορατό) ενώ η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με ένα υψηλής διακριτικής ικανότητας διηλεκτρικό φίλτρο (edge filters) εύρους 100-3200 cm⁻¹. Το σήμα Raman ανιχνεύεται από υψηλής ευαισθησίας CCD, και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός ×50 (NA = 0.75) εστιακής απόστασης 0.37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου ~1-2 μm.



Εικόνα 5-5 Φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia- Reflex του εργαστηρίου Raman του Ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Τυπική τιμή πυκνότητας ισχύος του laser ήταν $0.2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ και η φασματική περιοχή μελέτης $100\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$. Η διάρκεια κάθε μέτρησης ήταν 300s. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman πραγματοποιήθηκε με χρήση μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί μια μίξη Γκαουσιανών και Λορενζιανών συναρτήσεων προσδιορίζοντας τη θέση, εύρος, ύψος και ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών Raman.

5.4 Μελέτη εφαρμογής - Φωτοκατάλυση

Για τον προσδιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων μετρήθηκε η απορρόφηση διαλύματος ρύπου Methyl Orange (MO) – δείγματος στα 466 nm με χρήση φασματοφωτόμετρου UV-VIS τύπου Hitachi U-3010 (Εικόνα 5-4), αφού πρώτα το διάλυμα είχε υποστεί ακτινοβολία σε ειδικό αντιδραστήρα .



Εικόνα 5-6 Διάταξη οπτικού φασματοφωτόμετρου Hitachi U-3010

Πιο συγκεκριμένα: Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα του ρύπου MO 2×10^{-5} M και πραγματοποιήθηκε οξυγόνωση του διαλύματος για δύο ώρες διοχετεύοντας καθαρό αέριο O₂ από φιάλη. Στη συνέχεια, 4 ml από το οξυγονωμένο MO αναμείχθηκαν με 2 mg δείγματος σε σκόνη μέσα σε ειδική φωτοκαταλυτική κυψελίδα που περιείχε μαγνητικό αναδευτήρα. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 30 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθεί η προσρόφηση του ρύπου (μέτρηση 0). Στη συνέχεια ελήφθησαν 6 διαλύματα των 4 ml οξυγονωμένου MO – 2 mg δείγματος και αφού τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα (Εικόνα 5-5)



Εικόνα 5-5 Το ειδικό σκεύος που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβόληση των δειγμάτων στον αντιδραστήρα.

εισήχθησαν σε ειδικό αντιδραστήρα όπου υπό ανάδευση ακτινοβολήθηκαν για 15, 30, 45, 60, 90 και 120 λεπτά αντίστοιχα. Μετά την ακτινοβόληση έγινε μεταφορά του διαλύματος από την φωτοκαταλυτική κυψελίδα σε κυψελίδα UV, με τη βοήθεια σύριγγας των 10 ml, αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα με φίλτρο Millipore των 0,45 μm . Η κυψελίδα UV εισήχθη στο φασματοφωτόμετρο UV-VIS και έγινε μέτρηση της απορρόφησης στα 466 nm.



Εικόνα 5-6 Ο ειδικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβόληση των δειγμάτων.

Ο ειδικός αντιδραστήρας (Εικόνα 5-6) αποτελείται από μία διάταξη με τέσσερις λάμπες μαλακού UV (Sylvania GTE, F15W/T8), τοποθετημένες παράλληλα, με μέγιστο φασματικής κατανομής τα 360 nm. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν, δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματος αυτής δεν είναι χαμηλότερα από τα 320 nm (γυαλί Pyrex). Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυρανόμετρου (28-0925 Ealing Research Radiometer-Photometer, 28-0982 silicon detector, 28-0727 flat response filter) στην τιμή 0,5 mW/cm² και σε κάθετη απόσταση 25 cm από την διάταξη των λαμπτήρων. Μέσα στον αντιδραστήρα λειτουργεί ανεμιστήρας για την αποφυγή αύξησης της θερμοκρασίας και σχηματισμού υδρατμών στην επιφάνεια της κυψελίδας.

6. Ανάλυση αποτελεσμάτων

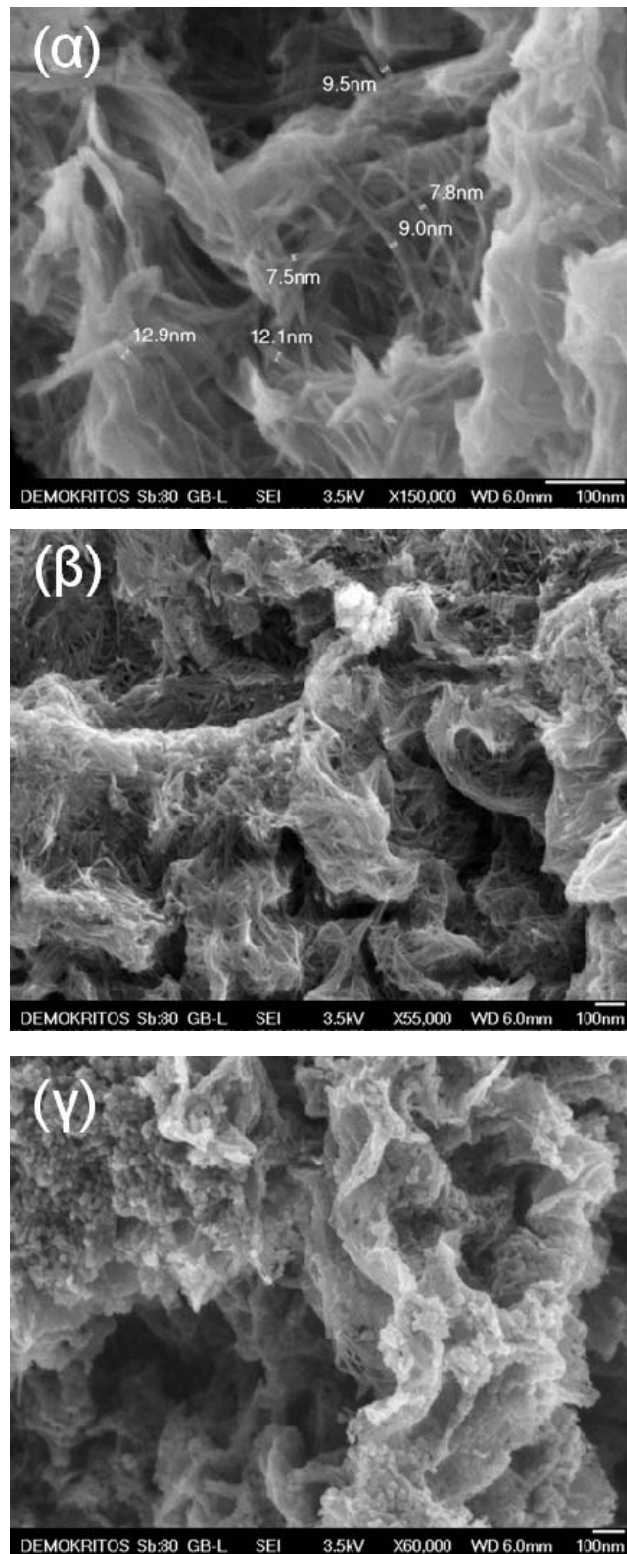
6.1 Εξέταση μορφολογίας στο Μικροσκόπιο Σάρωσης

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν με υδροθερμική κατεργασία, και την εξακρίβωση της μορφολογίας τους χρησιμοποιήθηκαν εικόνες SEM. Παρακάτω φαίνονται εικόνες SEM για όλα τα δείγματα, αλλά και για όλα τα στάδια της παρασκευής τους (υδροθερμική κατεργασία, ιοντοανταλλαγή με διάλυμα HCL 0.1 M και θέρμανση στους 450 °C). Γενικά σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νανοσωλήνων διαμέτρου περίπου 8 – 15 nm και μήκους της τάξης των εκατοντάδων νανομέτρων.

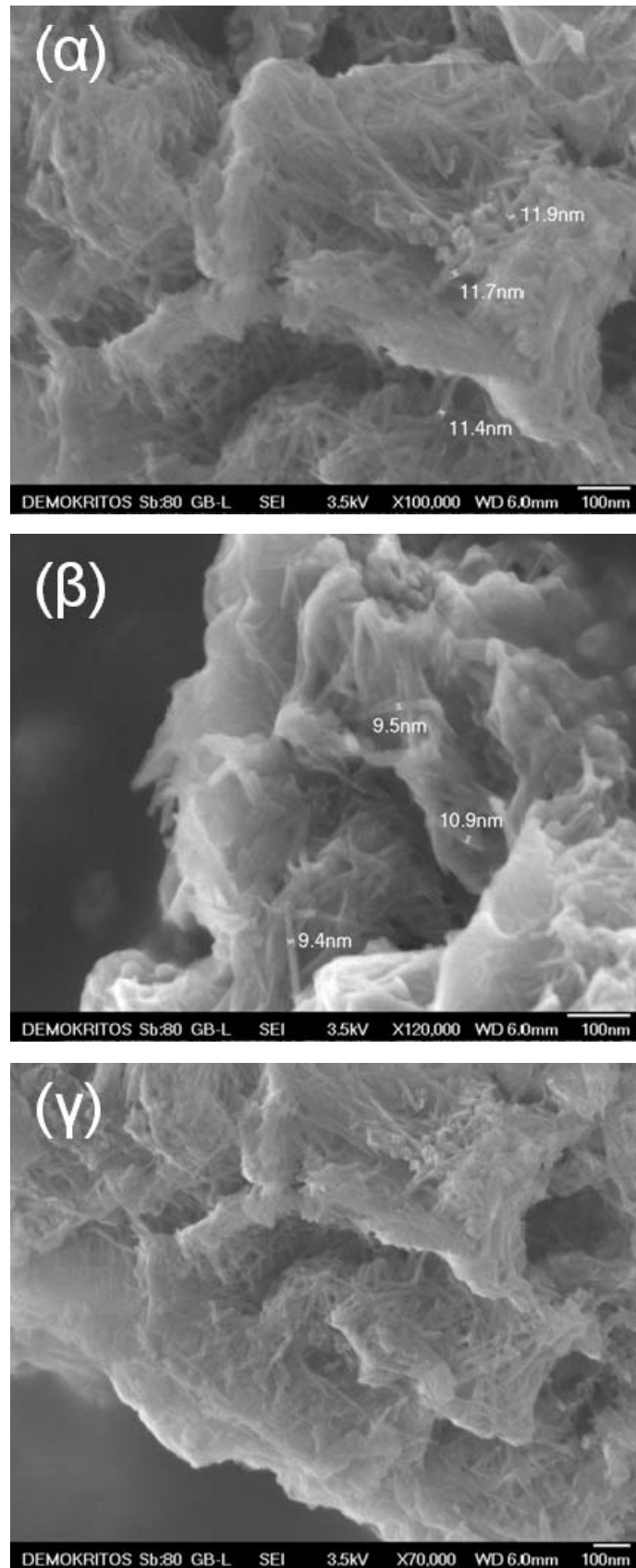
Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα των 30, 40, 70, 96 ωρών, μετά την υδροθερμική κατεργασία παρατηρήθηκαν καλά σχηματισμένοι και διαχωρισμένοι νανοσωλήνες, όπως φαίνεται και στις Εικόνες 6-1 (α), 6-2 (α), 6-3 (α) και 6-4 (α), οι οποίοι μετά την κατεργασία με υδροχλώριο φαίνεται πως αρχίζουν να προσκολλώνται μεταξύ τους (Εικόνες 6-1 (β), 6-3 (β) και 6-4 (β)) , ενώ μετά την θέρμανση στους 450 °C η εικόνα αυτή επεκτείνεται, με νανοσωλήνες λιγότερο διαχωρισμένους και σαφώς μεγαλύτερης διαμέτρου όπου σε κάποια σημεία το υλικό φαίνεται να καταρρέει και να μην συγκρατεί την επιθυμητή μορφολογία (Εικόνες 6-1 (γ), 6-3 (γ) και 6-4 (γ)). Από τα παραπάνω δείγματα το δείγμα TNT30 παρουσίασε την καλύτερη μορφολογία την οποία φάνηκε και να συγκρατεί, σε μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα, μετά την ιοντοανταλλαγή και την θερμική κατεργασία.

Σε ότι αφορά τα ακραία δείγματα που παρασκευάστηκαν μετά από 20 και 120 ώρες κατεργασίας οι εικόνες παρουσιάζουν το σχηματισμό νανοσωλήνων σε μικρό εύρος του υλικού. Για το δείγμα των 20 ωρών (Εικόνα 6-5), αυτό οφείλεται στη μη ολοκλήρωση του μηχανισμού σχηματισμού των νανοσωλήνων λόγω μικρού χρόνου κατεργασίας. Στις εικόνες από το δείγμα των 120 ωρών παρατηρούνται νανοσωλήνες που έχουν αρχίσει να συνενώνονται σχηματίζοντας μεγαλύτερες και

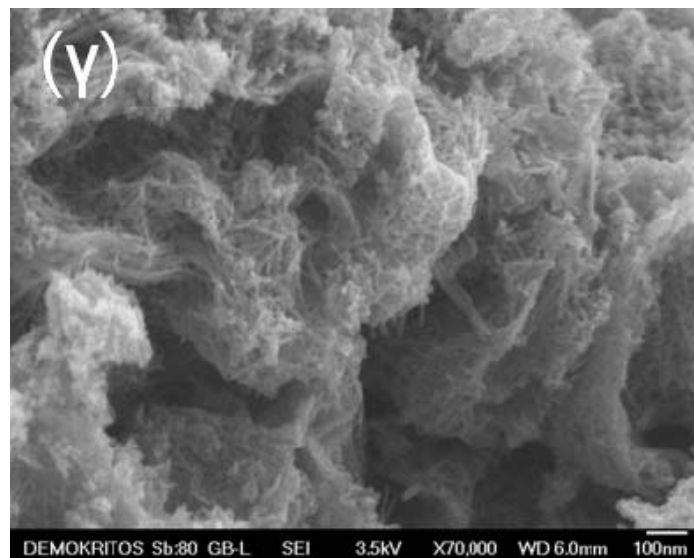
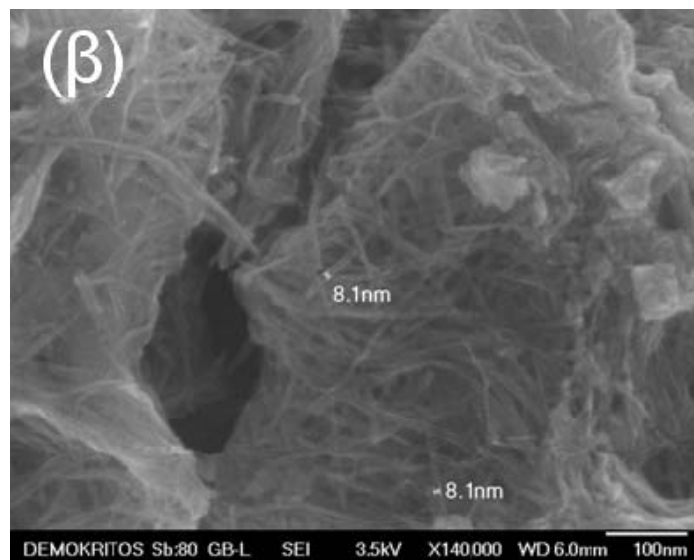
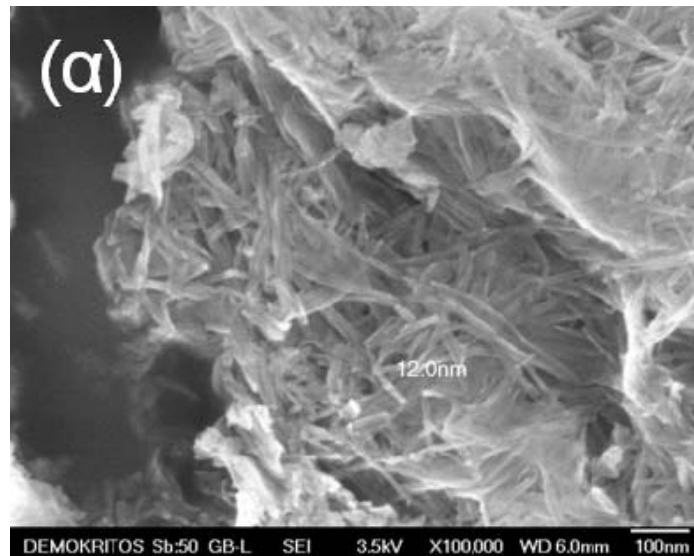
πολυπλοκότερες δομές λόγω του παρατεταμένου χρόνου παραμονής στο αυτόκλειστο (Εικόνα 6-6).



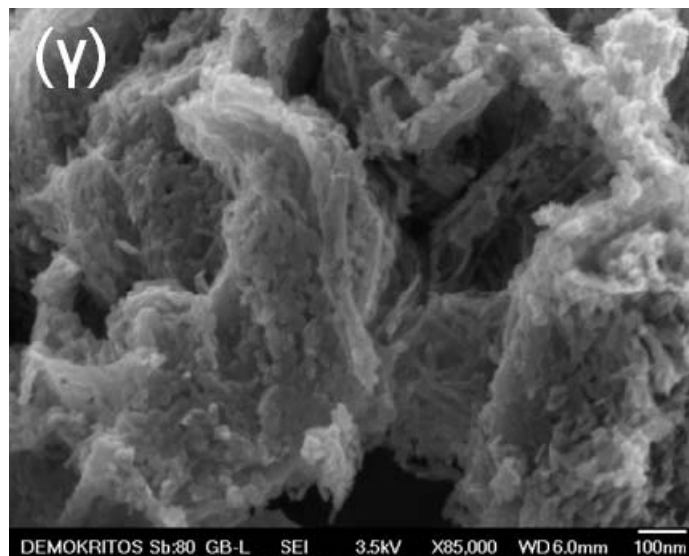
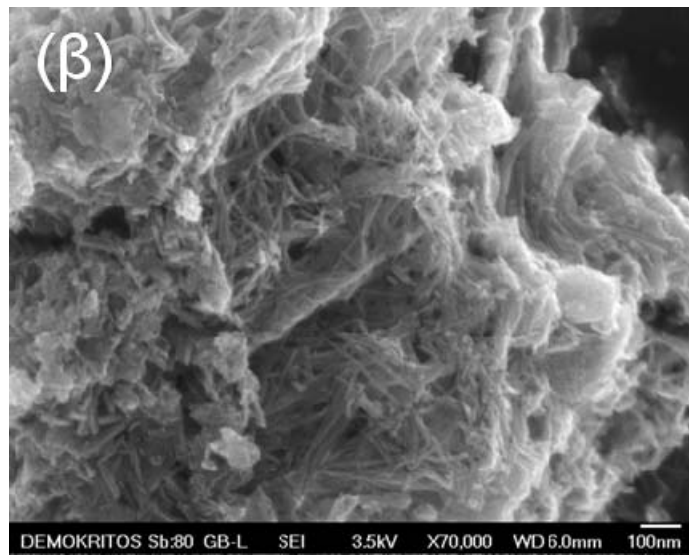
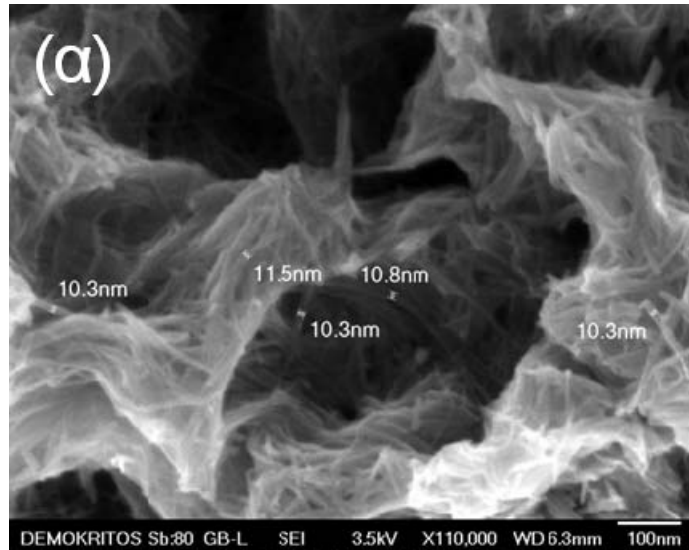
Εικόνα 6-1 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT30 (α) μετά την υδροθερμική καταργασία, (β) μετά την ιοντοανταλλαγή, (γ) μετά την θέρμανση στους 450 °C.



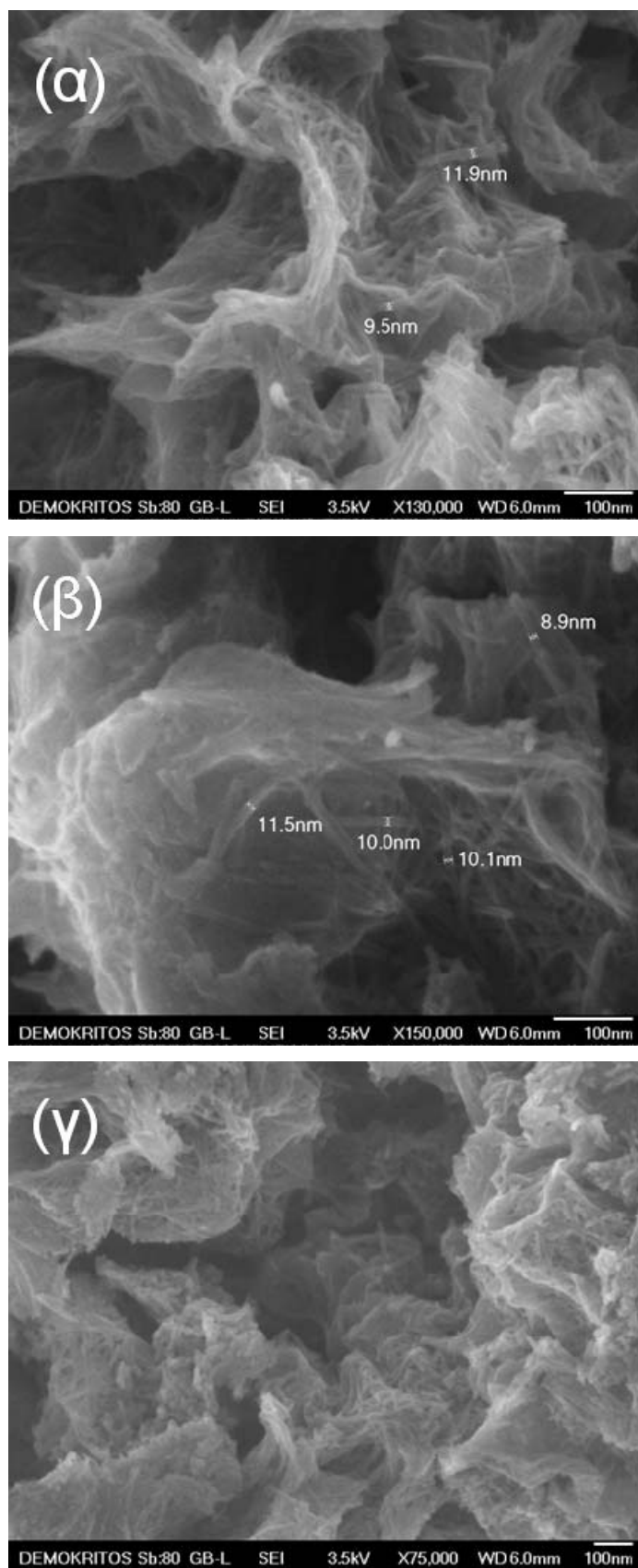
Εικόνα 6-2 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT40 (α), (β), (γ) μετά την υδροθερμική κατεργασία.



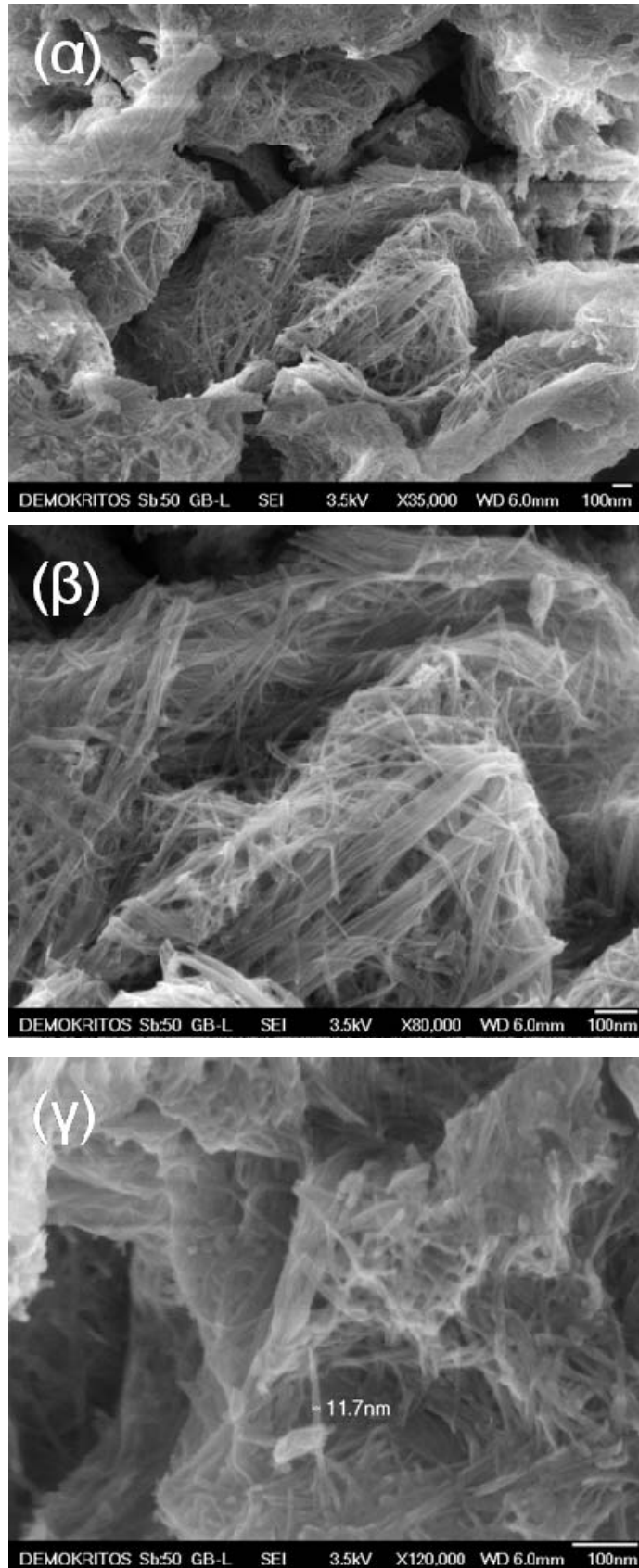
Εικόνα 6-3 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT70 (α) μετά την υδροθερμική κατεργασία, (β) μετά την ιοντοανταλλαγή, (γ) μετά την θέρμανση στους 450 °C.



Εικόνα 6-4 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT796 (α) μετά την υδροθερμική καταργασία, (β) μετά την ιοντοανταλλαγή, (γ) μετά την θέρμανση στους 450 °C.

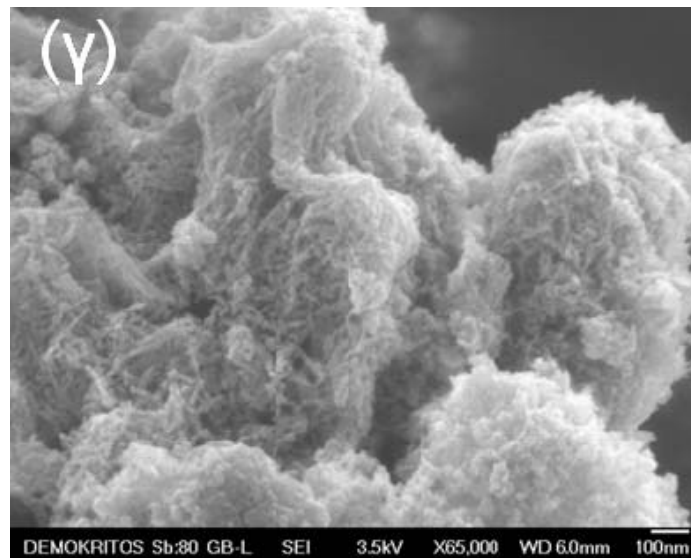
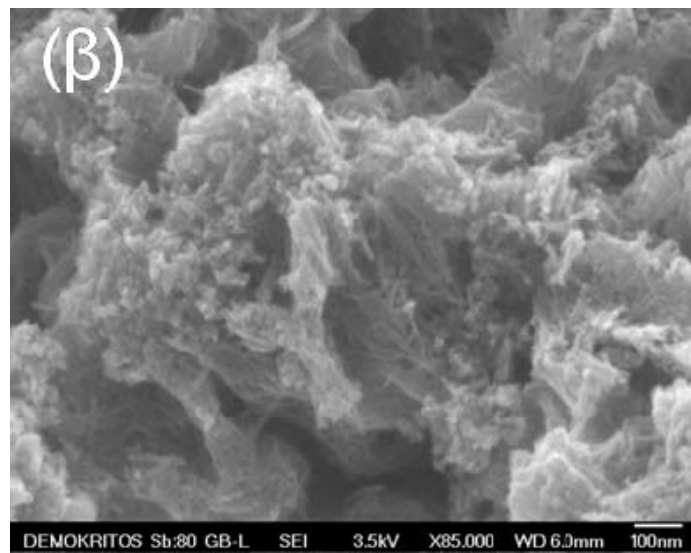
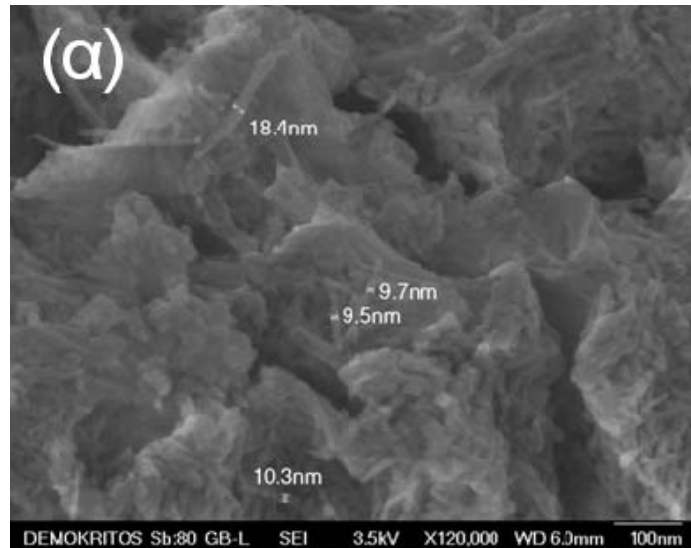


Εικόνα 6-5 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT20 (α) μετά την υδροθερμική καταργασία, (β) μετά την ιοντοανταλλαγή, (γ) μετά την θέρμανση στους 450 °C.



Εικόνα 6-6 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT120 (α), (β), (γ) μετά την υδροθερμική κατεργασία.

Στην Εικόνα 6-7 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM όπως αυτές ελήφθησαν για το δείγμα TNT70 POST μετά από 2, 6.5 και 24 ώρες κατεργασίας με υδροχλώριο, Εικόνα 6-7 (α),(β) και (γ) αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6-7 οι νανοσωλήνες μετά τις 6,5 και κυρίως μετά τις 24 ώρες κατεργασίας με υδροχλώριο, παρουσιάζονται περισσότερο συνενωμένοι μεταξύ τους και όχι καλά διαχωρισμένοι σε σχέση με τους νανοσωλήνες που υπέστησαν επεξεργασία 2 ωρών με το υδροχλώριο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τα φάσματα RAMAN και για τα τρία δείγματα, που αποδεικνύουν ανταλλαγή του Na με το H και στις τρεις περιπτώσεις, αλλά και λόγω του ότι η παρουσία του Na στη δομή των νανοσωλήνων, έστω και σε μικρό ποσοστό βοηθά στη διατήρηση της μορφολογίας του υλικού μετά τη θέρμανση [6] αποτέλεσαν τους καθοριστικούς παράγοντες για την επιλογή των 2 ωρών ως χρόνου κατεργασίας με υδροχλώριο και για τα υπόλοιπα δείγματα.

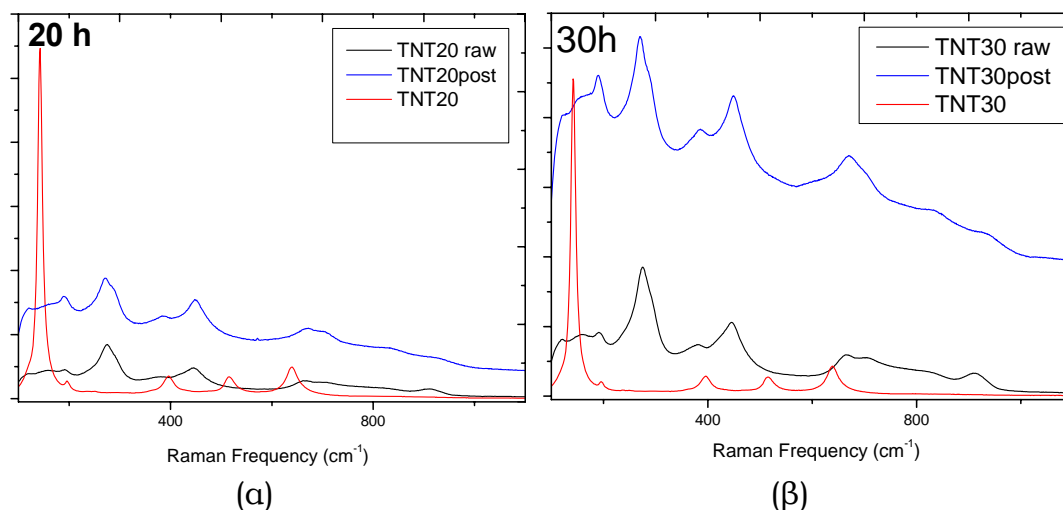


Εικόνα 6-7 Εικόνες SEM για το δείγμα TNT70 POST (α) μετά από 2, (β) 6.5 και (γ) 24 ώρες κατεργασίας με υδροχλωρίο.

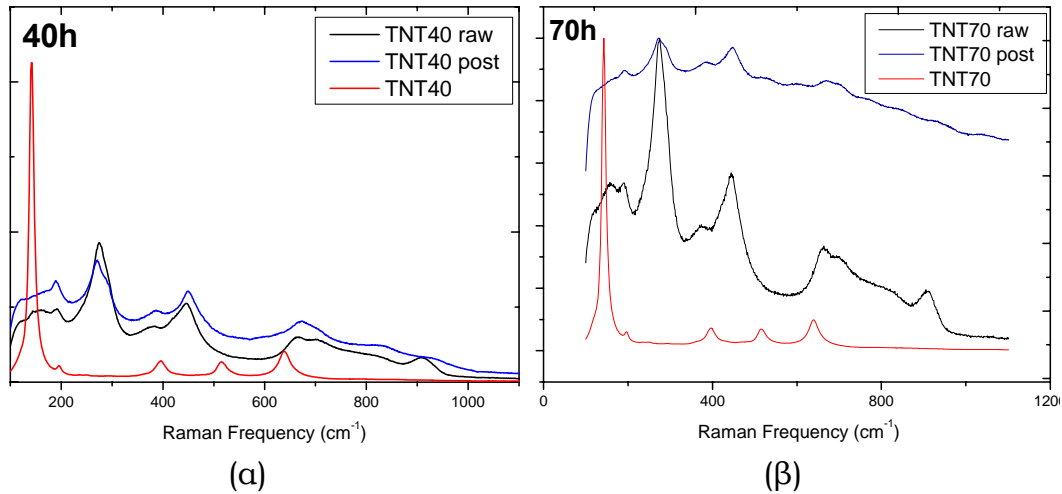
6.2 Φασματοσκοπία RAMAN

Στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται τα φάσματα RAMAN των δειγμάτων όπως αυτά ελήφθησαν μετά την υδροθερμική κατεργασία (raw), μετά την ιοντοανταλλαγή (post) και μετά την θέρμανση στους 450 °C.

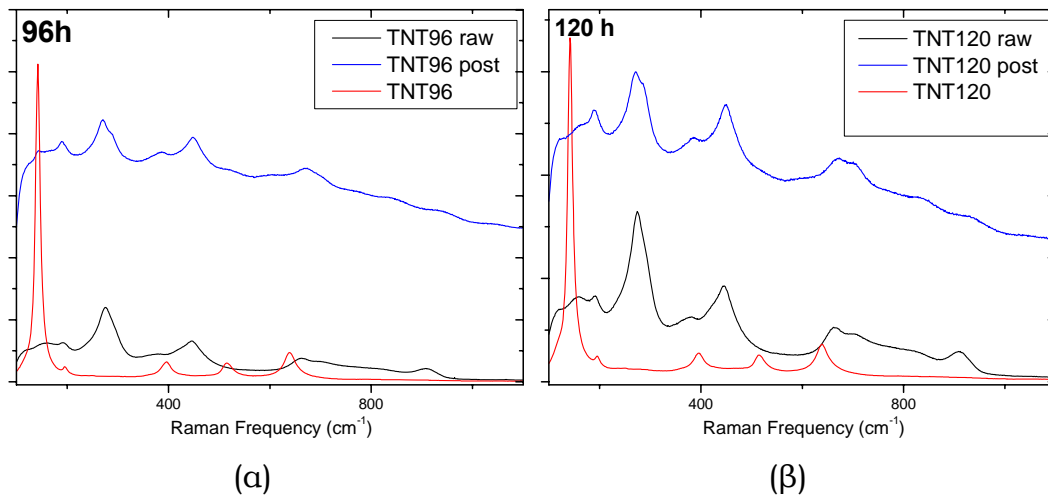
Στα φάσματα που ελήφθησαν μετά την θέρμανση στους 450 °C, για όλα τα δείγματα, παρατηρούνται καθαρά πέντε κορυφές σκέδασης στα 143 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 638 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστικές της δομής του ανατάση [57]. Οι κορυφές αυτές είναι οι ίδιες για όλα τα δείγματα χωρίς να παρατηρείται καμία αλλαγή στη θέση ή το εύρος τους, επομένως μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως δεν υπάρχουν φαινόμενα φωνονιακού περιορισμού λόγω μικρού μεγέθους νανοκρυσταλλιτών. Επίσης δεν παρατηρούνται άλλες κορυφές, σε κανένα δείγμα, ώστε να θεωρηθεί ότι υπάρχει και κάποια άλλη φάση μαζί με τον ανατάση.



Σχήμα 6.1 Φάσματα RAMAN για τις φάσεις RAW, POST και μετά την θέρμανση για τα δείγματα (α) των 20 h και (β) 30 h



Σχήμα 6.2 Φάσματα RAMAN για τις φάσεις RAW, POST και μετά την θέρμανση για τα δείγματα (α) των 40 h και (β) 70 h



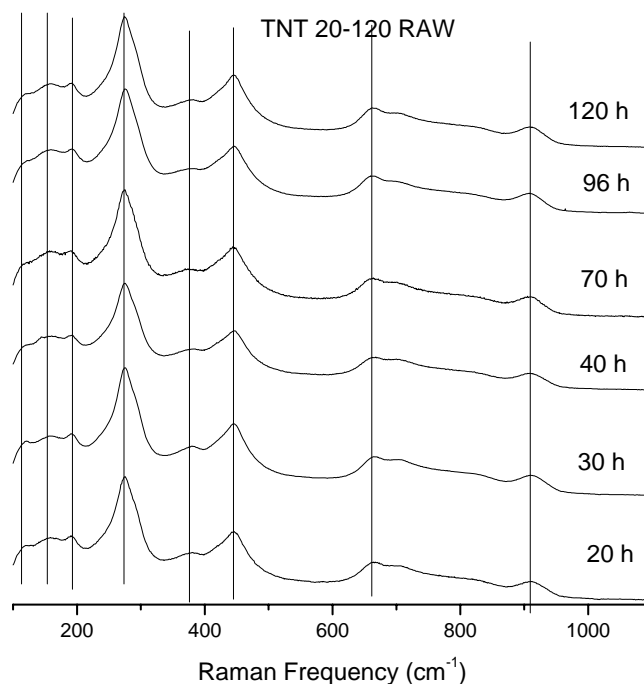
Σχήμα 6.3 Φάσματα RAMAN για τις φάσεις RAW, POST και μετά την θέρμανση για τα δείγματα (α) των 96 h και (β) 120 h

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα αλλά και στα συγκεντρωτικά Σχήματα 6.4, 6.5, το φάσμα συχνοτήτων των TNT raw παρουσιάζει κορυφές στα 119, 157, 191, 275, 375, 445, 662, 705, 823 και 910 cm^{-1} , ενώ το φάσμα Raman των TNT POST διατηρεί τα κύρια φασματικά χαρακτηριστικά, παρουσιάζοντας όμως σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή που παρατηρείται στα 910 cm^{-1} [58] σχετίζεται με Ti-O-Na δονήσεις στις μεσοστρωμάτιες περιοχές των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων. Μετά την ανταλλαγή του νατρίου με υδρογόνο η κορυφή αυτή μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες και η

ένταση της μειώνεται λόγω της μικρότερης μάζας του υδρογόνου, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [58,59]. Αντίστοιχα η κορυφή που παρουσιάζεται στα 275 cm^{-1} σχετίζεται με το δεσμό Ti-O [58], και μετά την ιοντοανταλλαγή μετακινείται σε χαμηλότερες συχνότητες (270 cm^{-1}) και μειώνεται η ένταση της αποδεικνύοντας τη συνεισφορά των ατόμων Na σε αυτή τη δόνηση όπως πρότειναν οι Su et al. [60].

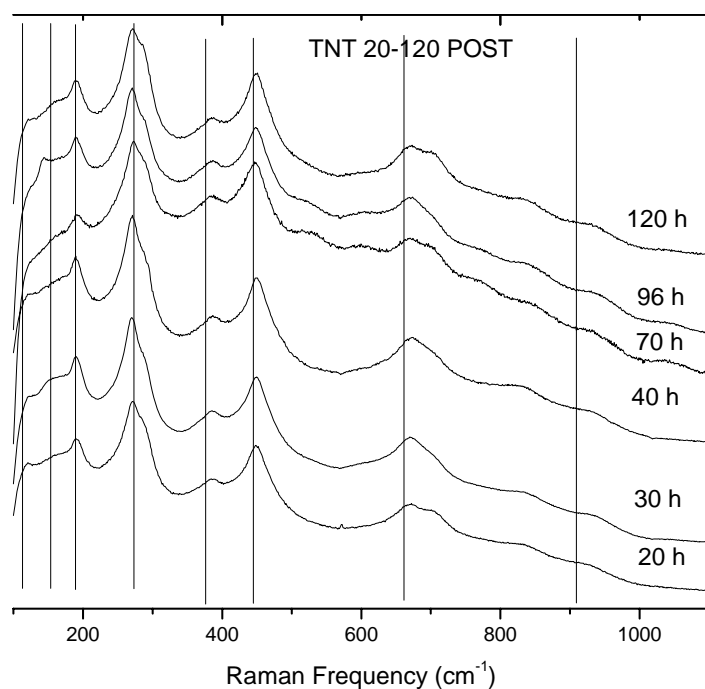
Στους τιτανίτες της φάσης Na/H-Ti-NT έχει παρατηρηθεί κορυφή στα 796 cm^{-1} που οφείλεται στον ομοιοπολικό δεσμό Ti-O-H [61]. Στα δικά μας υλικά παρουσιάστηκε ως μια ευρεία κορυφή μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες 823 cm^{-1} . Μετά την ιοντοανταλλαγή, η κορυφή κερδίζει σε ένταση και μετακινείται περαιτέρω, στα 834 cm^{-1} , υποδεικνύοντας την μείωση των ενδοατομικών αποστάσεων με την σταδιακή απομάκρυνση του νατρίου.



Σχήμα 6.4 Συγκεντρωτική απεικόνιση των φασμάτων RAMAN των δειγμάτων TNT20-120 RAW

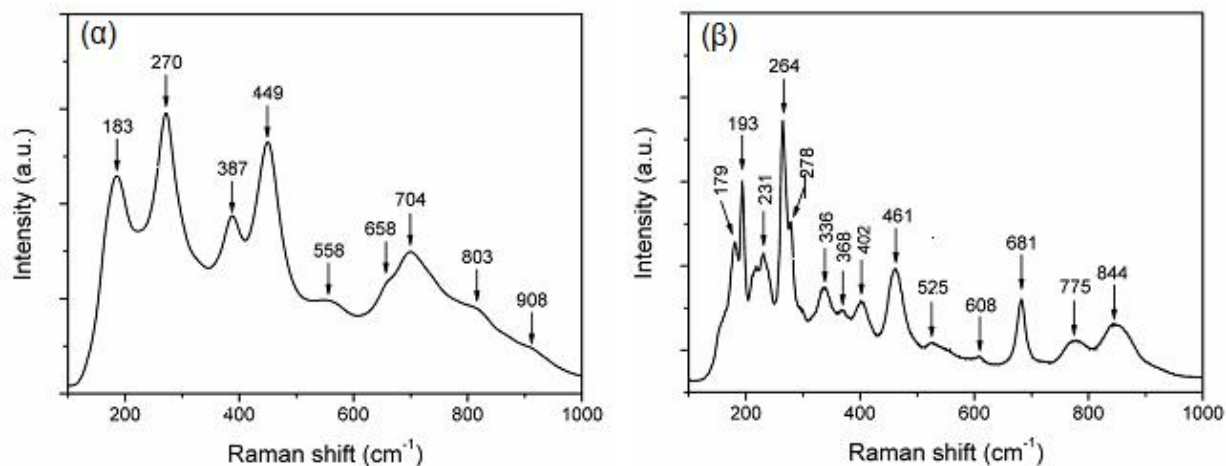
Το φωνόνιο που εμφανίζεται στα 450 cm^{-1} , οφείλεται στη δόνηση του δεσμού Ti-O-Ti [59] και δεν εξαρτάται από την ποσότητα Na που έχουν οι νανοσωλήνες.

Σε ότι αφορά την κορυφή που παρατηρείται στα 120 cm^{-1} , σύμφωνα με τον Qian et al. [61] οφείλεται στο δεσμό Na-O, κάτι που έρχεται σε αντιπαράθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας καθώς η κορυφή αυτή παρατηρείται και στη Na/H-Ti-NT φάση αλλά και στην προτονιομένη φάση στην ίδια θέση και με την ίδια ένταση.



Σχήμα 6.5 Συγκεντρωτική απεικόνιση των φασμάτων RAMAN των δειγμάτων TNT20-120 POST

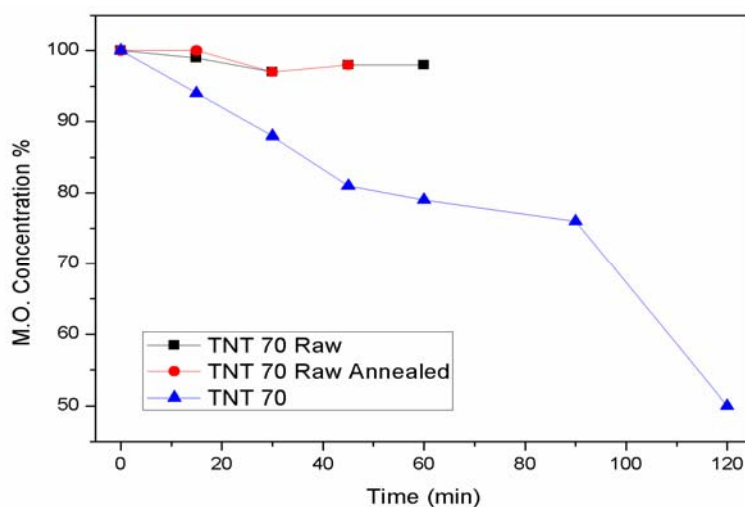
Σε σχέση με την κρυσταλλική δομή των νανοσωλήνων, όπως αυτή προκύπτει από την αξιολόγηση των φασμάτων Raman, έχουν προταθεί διάφορα δομικά μοντέλα όπως τετραγωνικός ανατάσης TiO_2 , μονοκλινές $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, μονοκλινές $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, ορθορομβικό $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ και ορθορομβικό $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Στο Σχήμα 6.6 παρατίθενται τα φάσματα συχνότητων του ορθορομβικού $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ και του μονοκλινούς $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [62]. Οι ομοιότητες των φασμάτων που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων που παρήχθησαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, με το φάσμα Raman του ορθορομβικού $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ υποδεικνύουν ότι ο προτονιομένος αυτός τιτανίτης είναι μια καλή δομική βάση για τους νανοσωλήνες τιτανίας που παρασκευάστηκαν.



Σχήμα 6.6 Φάσμα RAMAN (α) του ορθορομβικού H_{0.7}Ti_{1.825}□_{0.175}O₄·H₂O και (β) του μονοκλινούς H₂Ti₃O₇.

6.3 Φωτοκατάλυση

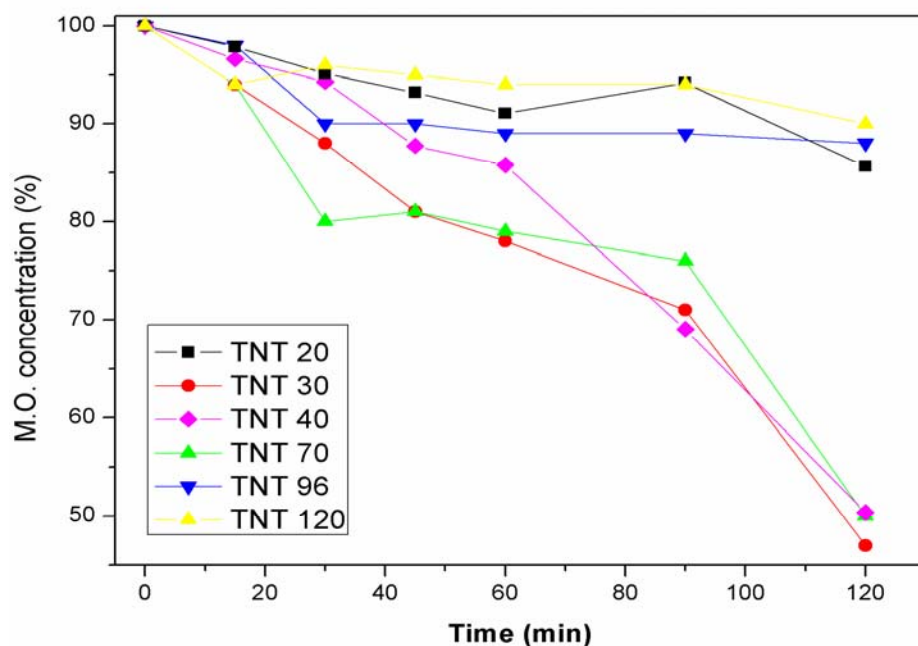
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης συγκριτικά για τα δείγματα TNT70 RAW, TNT70 RAW ANNEALED και TNT70. Όπου TNT70 RAW ANNEALED, δείγμα που παρασκευάστηκε μετά από 70 ώρες κατεργασίας στο αυτόκλειστο και κατόπιν υπέστη θερμική ανόπτηση στους 450°C για μία ώρα, χωρίς να πραγματοποιηθεί ιοντοανταλλαγή.



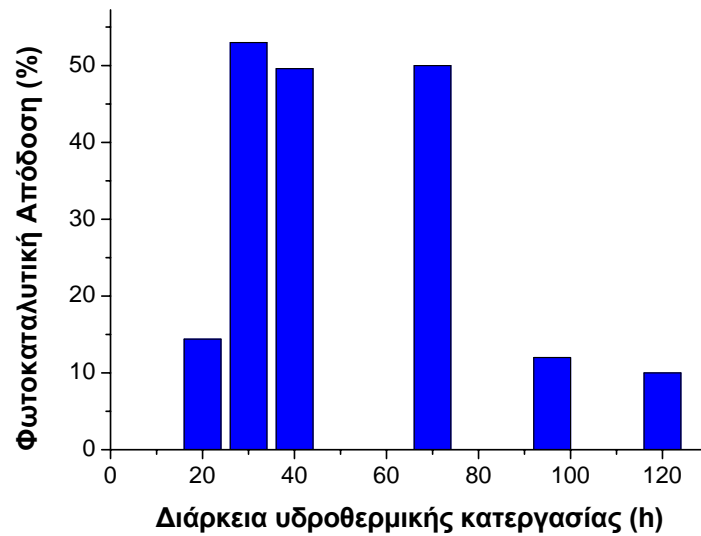
Σχήμα 6.7 Η συγκέντρωση του ρύπου MO (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), για τα δείγματα TNT70 RAW, TNT70 RAW ANNEALED και TNT70.

Το δείγμα TNT70 RAW δεν παρουσιάζει σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου, κάτι που έρχεται σε συμφωνία και με τους M. Qamar et al. [4] σε ότι αφορά την φωτοκαταλυτική ικανότητα των δειγμάτων όπως αυτά λαμβάνονται αμέσως μετά την υδροθερμική κατεργασία, λόγω της παρουσίας του Na στη δομή τους. Σε ότι αφορά το δείγμα TNT70 RAW ANNEALED, και σε συμφωνία με το φάσμα Raman του δείγματος όπου φάνηκε ότι ο σχηματισμός του ανατάση δεν επετεύχθη, ούτε και αυτό παρουσιάζει φωτοκαταλυτική ικανότητα. Σε αντίθεση με τα παραπάνω το δείγμα TNT70, όπου έχει υποστεί τόσο ιοντοανταλλαγή αλλά και θερμική κατεργασία στους 450 °C για μία ώρα, παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα και έτσι τα πειράματα φωτοκατάλυσης συνεχίστηκαν και για όλα τα άλλα δείγματα, TNT20, TNT30, TNT40, TNT96 και TNT120, που είχαν υποστεί κατεργασία με HCl και θερμική ανόπτηση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα Σχήματα 6.8 και 6.9:



Σχήμα 6.8 Η συγκέντρωση του ρύπου MO (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min), για τα δείγματα TNT20, TNT30, TNT40, TNT70, TNT96 και TNT120.



Σχήμα 6.9 Φωτοκαταλυτική απόδοση (%) των νανοσωλήνων τιτανίας στην αποικοδόμηση του ρύπου MO μετά από UV ακτινοβολήση για 120 min σε συνάρτηση με τη διάρκεια της υδροθερμικής τους κατεργασίας.

Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 6.8 και 6.9 τα καλύτερα αποτελέσματα δίνει το δείγμα TNT30 και ακολουθούν τα TNT40 και TNT70, ενώ τα δείγματα TNT20, TNT96, TNT120 δεν παρουσίασαν ικανοποιητική απόδοση στην αποδόμηση του ρύπου.

Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης μπορεί να γίνει είτε αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια του υλικού [63], είτε βελτιώνοντας την κρυσταλλικότητα του [64] ή με μετατροπές και τροποποιήσεις του υλικού με μέταλλα ή ημιαγώγιμα Q-dots κτλ. [5]. Δεδομένου ότι τα φάσματα Raman όλων των δειγμάτων μετά την θέρμανση στους 450 °C, είναι πανομοιότυπα και παρουσιάζουν την κρυσταλλική δομή του ανατάση, η διαφορά της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική ειδική επιφάνεια τους, όπως αυτή προέκυψε από τον διαφορετικό χρόνο κατεργασίας στο αυτόκλειστο. Σύμφωνα με τους Ma et al. [65] η θερμοκρασία της υδροθερμικής κατεργασίας από 130 ως 150 °C σε συνδυασμό με διάρκεια κατεργασίας από 24 ως 72 ώρες έχουν σαν αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοση και καθαρότητα νανοσωλήνων τιτανίας, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τις

εικόνες SEM των δειγμάτων μας, αφού τα δείγματα TNT30, TNT40 και TNT70 παρουσίασαν την καλύτερη μορφολογία. Για μεγαλύτερους χρόνους κατεργασίας (TNT96 και TNT120) παρατηρήθηκαν φαινόμενα συνένωσης/προσκόλλησης των νανοσωλήνων μεταξύ τους με συνέπεια την μείωση της ειδικής επιφάνειας τους, γεγονός που είναι πιθανό να δικαιολογεί την χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοσή τους. Σε ότι αφορά το δείγμα TNT20, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σημαντικά μικρότερου αριθμού νανοσωλήνων λόγω μικρού χρόνου κατεργασίας στο αυτόκλειστο, δικαιολογώντας έτσι την χαμηλή φωτοκαταλυτική τους δράση.

7. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Σκοπός της εργασίας ήταν η παρασκευή νανοσωλήνων τιτανίας με υδροθερμική κατεργασία, η εξέταση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών τους και ο έλεγχος της απόδοσής τους στη φωτοκατάλυση του υγρού ρύπου Methyl Orange (MO). Για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων ακολουθήθηκε η μέθοδος Kasuga με χρόνους κατεργασίας στο αυτόκλειστο: 20, 30, 40, 70, 96 και 120 ώρες, ενώ ακολούθησε η κατεργασία των δειγμάτων με HCl για 2 ώρες και η θερμική τους ανόπτηση στους 450 °C για μία ώρα. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Από την παρατήρηση των δειγμάτων με το Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) προέκυψε ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν είχαν τη μορφολογία νανοσωλήνων, ανεξάρτητα από τους διαφορετικούς χρόνους κατεργασίας τους. Επίσης διαπιστώθηκε σταδιακή μείωση της απόδοσης ανάπτυξης των νανοσωλήνων (ποιότητα υλικού) διαδοχικά, στα βήματα εκ των υστέρων κατεργασίας των υλικών, έκπλυση με HCl και θερμική ανόπτηση
2. Το δείγμα TNT30 (προέκυψε μετά από κατεργασία 30 ωρών) παρουσίασε την καλύτερη μορφολογία με νανοσωλήνες καλύτερης ποιότητας και σε μεγαλύτερη έκταση του υλικού. Ακολουθούν τα δείγματα TNT40, TNT70 και TNT96. Το δείγμα TNT20 παρουσίασε το σχηματισμό νανοσωλήνων σε μικρότερη έκταση γεγονός που οφείλεται στη μη ολοκλήρωση του μηχανισμού σχηματισμού των νανοσωλήνων λόγω μικρού χρόνου κατεργασίας (20 ώρες). Σε ότι αφορά το δείγμα TNT120 παρατηρήθηκε η συνένωση των νανοσωλήνων και ο σχηματισμός πολυπλοκότερων δομών, λόγω παρατεταμένου χρόνου παραμονής στο αυτόκλειστο (120 ώρες).
3. Από την μελέτη των φασμάτων Raman, για όλα τα δείγματα TNT RAW και TNT POST, επαληθεύτηκε η επιτυχία της ιοντοανταλλαγής καθώς και ο σχηματισμός κρυσταλλικής δομής

που είναι χαρακτηριστική για τους τιτανίτες. Σε ότι αφορά τα φάσματα Raman των δειγμάτων όπως αυτά ελήφθησαν μετά τη θέρμανση τους στους 450 °C, παρατηρήθηκαν κορυφές χαρακτηριστικές της δομής του ανατάση, που είναι και η επιθυμητή δομή για τα πειράματα φωτοκατάλυσης που ακολούθησαν.

4. Τα πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν υπέδειξαν ότι καλύτερη απόδοση στη διάσπαση του ρύπου Methyl Orange (MO) έχει το δείγμα TNT30 ενώ ακολουθούν με φθίνουσα σειρά τα δείγματα TNT40, TNT70, TNT96, TNT20 και TNT120. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία και με τις παρατηρήσεις από τις εικόνες του Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), συνδυάζοντας τη καλύτερη μορφολογία με την αποδοτικότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα. Πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν σημαντικά χειρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από την πρόδρομη τιτανία Degussa P25, παρά την σημαντικά βελτιωμένη ειδική τους επιφάνεια. Για την περιορισμένη φωτοκαταλυτική δράση πρέπει να αναζητηθούν άλλοι παράγοντες, π.χ. ηλεκτροστατική άπωση των μορίων του ρύπου που μειώνουν την προσρόφηση του ρύπου στον φωτοκαταλύτη.

Για την περαιτέρω μελέτη της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των νανοσωλήνων τιτανίας προτείνονται τα εξής:

1. Μελέτη του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων με ισόθερμες προσρόφησης εκρόφησης N₂. Οι παραπάνω ιδιότητες παίζουν σημαντικό ρόλο στις καταλυτικές, επιφανειακές διεργασίες.
2. Βελτιστοποίηση του ρυθμού και της τελικής θερμοκρασίας ανόπτησης των νανοσωλήνων, καθώς και των συνθηκών εμφάνισης στο διάλυμα HCl.
3. Φωτοκαταλυτικές μετρήσεις αλλάζοντας το pH του διαλύματος, αλλά και εύρεση του ισοηλεκτρικού σημείου του ημιαγωγού, ώστε

να διαπιστωθεί υπό ποιες συνθήκες γίνεται καλύτερη προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού.

4. Τέλος σημαντική είναι και η πραγματοποίηση πειραμάτων και με διαφορετικούς ρύπους που χρησιμοποιούνται για την μοντελοποίηση της φωτοκατάλυσης (π.χ. φαινόλες).

8. Αναφορές

1. P. Hoffmann, "Tomorrow's Energy", The MIT Press, 2002, Cambridge, Massachusetts, USA.
2. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 38.
3. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56-58.
4. M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, N.H. Lee, K. Park, D.H. Kim, K.S. Lee, W.J. Lee, S.J. Kim, *Catalysis Today* 131 (2008) 3–14.
5. W. Zhou, H. Liu, R. I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wanga, D. Liu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5993-6008.
6. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807-2824.
7. A. Michailowski, D. Al-Mawlawi, G. S. Cheng, M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* 349 (2001) 1.
8. S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1391.
9. S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, S.-I. Todoroki, *Chem. Mater.* 14 (2002) 266.
10. H. Ou, S. Lo, *Separ. and Purif. Techn.* 58 (2007) 179-191.
11. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331.
12. D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 977-997.
13. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 14 (1998) 3160.
14. Ding, Y.; Wang, Z.L.J. *Phys. Chem. C* 108 (2004) 12280-12291.
15. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307-1311.
16. Z. Y. Yuan and B. L. Su, *Colloids Surf., A*, 241 (2004) 173–183.
17. D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 3370–3377.
18. D. V. Bavykin, B. A. Cressey, M. E. Light and F. C. Walsh, *Nanotechnology*, 19 (2008) 275604–275605.
19. X. Sun, Y. Li, Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2229–2238.
20. R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 409–416.
21. G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3702–3704.
22. Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 58 (2002) 587–593.
23. A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239–4245.
24. J. J. Yang, Z. S. Jin, X. D. Wang, W. Li, J. W. Zhang, S. L. Zhang, X. Y. Guo, Z. J. Zhang, *Dalton Trans.* 2(2003) 3898–3901.

25. R. Z. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 577–582.
26. R. Z. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6210–6224.
27. G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Chem. Commun.* 19 (2005) 2454–2456.
28. B. Poudel, W. Z. Wang, C. Dames, J. Y. Huang, S. Kunwar, D. Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z. F. Ren, *Nanotechnology* 16 (2005) 1935–1940.
29. S. K. Pradhan, Y. Mao, S. S. Wong, P. Chupas, V. Petkov, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6180–6186.
30. D. Wu, J. Liu, X. N. Zhao, A. D. Li, Y. F. Chen and N. B. Ming, *Chem. Mater.* 18 (2006) 547–553.
31. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 2286–2288.
32. R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch and P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 243114–243116.
33. A. Riss, M. J. Elser, J. Bernardi and O. Diwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6198–6206.
34. D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8565–8569.
35. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5851–5858.
36. A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine and W. Zhou, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 5439–5444.
37. Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208.
38. S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256 103.
39. A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horvath, G. Radnoczi, Z. Konya, I. Kiricsi, *The Journal of Phys. Chem. Letters*. 109 (2005) 17781-17783.
40. Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanotubes Hai-chao Liang, Xiang-zhong Li, Janusz Nowotny, *Solid State Phenomena*, 162 (2010) 295-328 .
41. Y. Sun, K. Yan, G. Wang, W. Guo, T. Ma, *J. Phys. Chem.*, 115 (2011) 12844-12849.
42. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
43. D. Wang, B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 602–606.
44. «Ανάπτυξη οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών για ευασθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες», Δ. Περγαντή ΕΜΠ, Διπλωματική Εργασία ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ, (2012).
45. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 (2000) 1.
46. Maira A.J., Yeung K.L., Soria J.M., Belver C., Lee C.Y., Augugliaro V. et al, *Appl. Cata., B: Environmental*, 29, (2001) 327.
47. Isibashi K. I., Nosaka Y., Hashimoto K., Fujishima A. et al. *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 2118.
48. Zhao J. and Yang X. *Building and Environ.*, 38 (2003) 645.

49. Fox M.A. and Dulay M.T., Chem. Rev. 93 (1993) 341.
50. Z. Luo, Q.-H. Gao, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 63 (1992) 367.
51. Sopyan I., Watanabe M., Murasawa S., Hashimoto K., Fujishima A., Chem. Lett., 1 (1996) 69-70.
52. Cao L., Gao Z., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freighaut J.D. (2000) J. Catal., 196 (2000) 253.
53. «Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου», Α.Ι. Κόντος, Διδακτορική Διατριβή. Σχ. Χημ. Μηχ., Εμπ., (2009).
54. M.I. Litter, Appl. Catal. B : Environ., 23 (1999) 89.
55. Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A., J. Phys. Chem. A., 101 (1997) 8057.
56. Wang J. H. and Ray M. B., Sep. Purif. T., 19 (2000) 11.
57. Ch.-K. Lee, S.-S. Liu, L.-Ch. Juang, Ch.-C. Wang, M.-D. Lyu, S.-H. Hung, J. Hazard. Mater. 148 (2007) 756–760.
58. M.A. Cortés-Jácome, G. Ferrat-Torres, L.F. Flores Ortiz, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, J. Escobar, M.L. Mosqueira, J.A. Toledo-Antonio, Catal. Today 126 (2007) 248.
59. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, Chem. Mater. 18 (2006) 1124.
60. Y. Su, M.L. Balmer, B.C. Bunker, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8160.
61. L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, J. Mol. Struct. 749 (2005) 103.
62. T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, Inorg. Chem. 48 (2009) 1423-1432.
63. C. C. Tsai and H. Teng, Langmuir, 24 (2008) 3434–3438.
64. M. A. Khan, H. T. Jung and O. Yang, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 6626–6630.
65. Ma, R.Z., Fukuda, K. Sasaki, T. Osada, M., Bando, Y., Phys. Chem. B. 109 (2005) 6210-6214.