

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διπλωματική Εργασία

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του
ψευδαργύρου και μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης
του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος**

Πατριαρχέα Χρυσάνθη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Γεώργιος Κυριακίδης

Επιβλέπων: Δρ. Βασίλειος Μπίνας

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Κυριακίδης Γεώργιος

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ.Μπίνας Βασίλειος

FORTH-IESL

Επίκουρος Καθηγητής Μακρής Κων/νος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί έργο πολύχρονης και πολύμοχθης προσπάθειας η οποία διεξήχθη στο εργαστήριο «Διάφανων και Αγώγιμων Υλικών και Διατάξεων» (TCMD) του ινστιτούτου ηλεκτρονικής δομής και laser του Ίδρυματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ).

Αρχικά, ένα πολύ μεγάλο ολόψυχο ευχαριστώ οφείλω σε αυτόν τον υπέροχο και σπάνιο άνθρωπο τον Καθηγητή μου κ.Κυριακίδη Γεώργιο.

Θα ευχαριστήσω επίσης τον υπεύθυνο του ηλεκτρονικού μας εργαστηρίου Δρ. Μπίνα και την φοβερή ομάδα του εργαστηρίου μας.

-Παιδιά, είμασταν υπέροχοι. Σας ευχαριστώ όλους μέσα από την καρδιά μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αφαίρεση επιβλαβών υλικών όπως τοξικές χρωστικές και οργανικά απόβλητα από τον υδροφόρο ορίζοντα έχει γίνει επιτακτική ανάγκη τα τελευταία χρόνια. Οι ημιαγωγοί έχουν μελετηθεί εκτενώς για την αποδόμηση των οργανικών αποβλήτων. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) θεωρείται ως ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης λόγω του χαμηλού του κόστους, της μη τοξικότητας, της χημικής σταθερότητας και της υψηλής φωτοχημικής αποδοτικότητάς του. Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), στην εξαγωνική δομή του βουρσίτη, θεωρείται επίσης ένα κατάλληλο φωτοκαταλυτικό υλικό καθώς έχει παρόμοιο ενεργειακό χάσμα με την τιτανία. Οι ιδιότητες αυτών των δύο οξειδίων οδήγησε τους ερευνητές στην εύρεση μιας συνδυαστικής τους δράσης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία των ακόλουθων κρυσταλλικών δομών: ZnTiO_3 (δομή ιλμενίτη), Zn_2TiO_4 (με δομή ανάστροφου σπινέλιου) και $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (με δομή σπινέλιου).

Στο πλαίσιο της παρούσας πτυχιακής εργασίας, μελετήθηκε η σύνθεση του οξειδίου του ψευδαργύρου, ο εμπλουτισμός αυτού με μεταβατικά μέταλλα και η σύνθεση του συστήματος ZnO-TiO_2 . Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν με τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD), με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis). Στη συνέχεια έγιναν πειράματα υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατού φωτός για την εξέταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των παραπάνω υλικών στην αποδόμηση του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέως (PABA), μιας βλαβερής για το υδάτινο περιβάλλον οργανικής ουσίας που απαντάται στα αντιηλιακά και στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας και έχει βρεθεί ότι προκαλεί βλάβη στο DNA των οργανισμών.

Ο καταλύτης με την καλύτερη απόδοση ήταν το οξείδιο του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 0.5 gr/L σε διάλυμα 20ppm PABA φτάνοντας στο 80% αποδόμησης του ρύπου υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Για το οξείδιο του ψευδαργύρου που περιέχει προσμίξεις ιόντων μεταβατικών μετάλλων διαπιστώθηκε ότι ο εμπλουτισμός δεν βελτιώνει τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των υλικών.

ABSTRACT

The removal of hazardous materials such as toxic dyes and organic residuals from waste water has gained academic attraction over the recent years. Semiconductors have been extensively studied to degrade organic pollutants in water. Titanium dioxide is the most used photocatalyst due to its high photochemical efficiency, stability, low cost and non-toxic nature. A suitable alternative to this particular material is zinc oxide (ZnO) as it possesses similar band gap. The properties of these two oxides have led a number of scientists to examine photocatalysts which combine them. As a result three crystal structure types are known for mixed titanium-zinc oxides (normally described as zinc titanates), which are ZnTiO_3 (zinc metatitanate with an ilmenite structure), Zn_2TiO_4 (zinc orthotitanate with a cubic spinel structure) και $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (with a cubic defect spinel structure).

In this thesis we present a study on synthesis of doped and undoped zinc oxide and zinc titanates using different methods. The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis spectroscopy. The photocatalytic activity of the catalysts was evaluated for the degradation of PABA in aqueous solution under UV and visible irradiation. PABA is an organic compound most contained in sunscreen products that causes a particular DNA damage.

Optimum experimental conditions were 0.5gr/L of undoped ZnO nanopowder in 20ppm PABA aqueous solution and 80% degradation was obtained under UV irradiation. Also, it has been demonstrated that the doped ZnO nanostructures didn't exhibit better photocatalytic activity than that of pure ZnO.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	III
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	IV
ABSTRACT	V

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO	
1.1.1 Δομή και ιδιότητες	1
1.1.2 Εφαρμογές	3
1.2 Τροποποίηση του οξειδίου του ψευδαργύρου με τη χρήση μεταβατικών μετάλλων	
1.2.1 Δομή και ιδιότητες	4
1.2.2 Εφαρμογές	5
1.3 Ο τιτανικός ψευδάργυρος $Zn_2Ti_3O_8$	
1.1.1 Δομή και ιδιότητες	9
1.1.2 Εφαρμογές	12
1.4 Φωτοκατάλυση	16
1.5 Παρα-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA)	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υλικά – Πειραματικές διαδικασίες

2.1 Χημικές ενώσεις-Αντιδραστήρια	19
2.2 Σύνθεση Υλικών	20
2.2.1 Σύνθεση του οξειδίου του ψευδαργύρου	20
2.2.2 Σύνθεση του τροποποιημένου οξειδίου του ψευδαργύρου	20
2.2.3 Σύνθεση του τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$	20
2.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης	23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα από τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των υλικών	
3.1 Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	25
3.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύτη	26
3.1.2 Επίδραση του οξαλικού οξέως	26
3.1.3 Επίδραση του αναγωγικού μέσου	32
3.2 Τροποποιημένο οξείδιο του ψευδαργύρου	33
3.2.1 Επίδραση του μαγανίου	33
3.2.2 Επίδραση του σιδήρου	39
3.2.3 Επίδραση του κοβαλτίου	45
3.3 Τιτανικός ψευδάργυρος $Zn_2Ti_3O_8$	48
3.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου	48
3.3.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης	48
3.3.1.2 Επίδραση του χρόνου ανάδευσης	55
3.3.1.3 Επίδραση μοριακών αναλογιών τιτανίου:ψευδαργύρου	58
3.3.2 Μέθοδος θερμικής κατεργασίας	59
3.3.3 Μέθοδος reflux	61
3.3.3.1 Επίδραση αμμωνίας	61
3.3.3.2 Επίδραση ουρίας/θειουρίας	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής διάσπασης του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος (PABA)	
4.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς	67
4.2 Επίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του PABA	79
4.3 Επίδραση των τροποποιημένων οξειδίων του ψευδαργύρου στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του PABA	74
4.4 Επίδραση του τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$ στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του PABA	77
4.5 Συμπεράσματα	78
Μελλοντικές προοπτικές	79
Βιβλιογραφία	80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

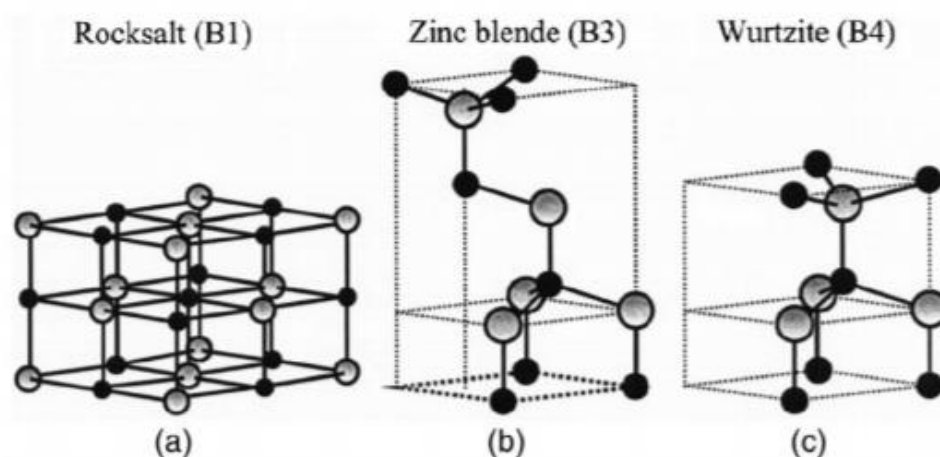
1.1 Το οξείδιο του ψευδαργύρου

1.1.1 Δομή και ιδιότητες

Το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO, είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου n με άμεσο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.37$ eV) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV). Είναι γνωστό ότι το ZnO εμφανίζεται ως λευκός εξαγωνικός κρύσταλλος ή λευκή σκόνη γνωστός ως λευκός ψευδάργυρος. Εκτός αυτού, είναι άοσμο, έχει πικρή γεύση και είναι αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια.

Το ZnO κρυσταλλώνεται σε τρεις βασικές δομές:

- μορφή βουρτσιτή - wurtzite (εξαγωνικής δομής),
- σε μορφή σφαλερίτη - zinc blende (κυβικής δομής),
- σε μορφή ορυκτού άλατος - rock salt (κυβικής δομής).



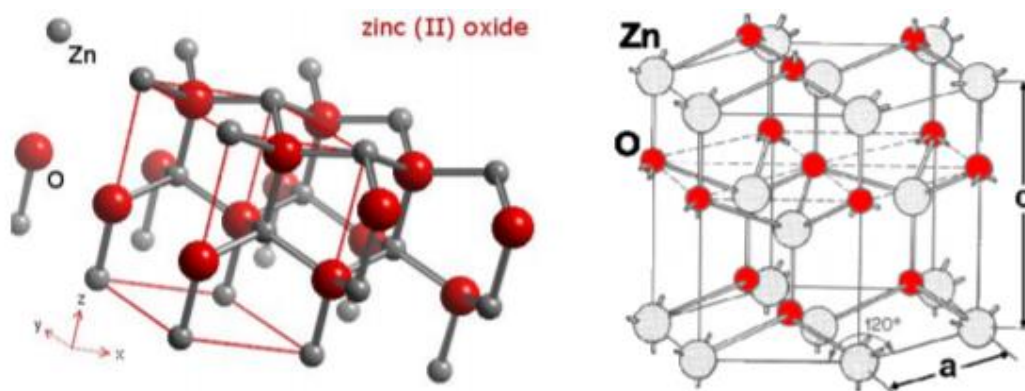
Εικόνα 1.1: Παρουσίαση των κρυσταλλικών δομών του ZnO : (a) κυβικό rocksalt (B1), (b) κυβικός zinc blende (B3) (c) εξαγωνικός wurtzite (B4). Οι σκιασμένες γκρι και οι μαύρες μπάλες υποδηλώνουν τα άτομα Zn και O αντίστοιχα [1].

Σε συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) περιβάλλοντος η δομή του wurtzite είναι η θερμοδυναμικά πιο σταθερή. Ο σφαλερίτης αποτελεί σταθερή δομή μόνο όταν το ZnO αναπτύσσεται σε κυβική κρυσταλλική δομή. Η κρυσταλλική μορφή άλατος (τύπου NaCl) είναι μια ασταθής φάση και παρατηρείται μόνο σε σχετικά υψηλές πιέσεις .

Η δομή του ορυκτού wurtzite (Εικ. 1.2) προκύπτει από την εξαγωνική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας (HCP) με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα και έχει παραμέτρους πλέγματος $a = 3,250 \text{ \AA}$ και $c = 5,207 \text{ \AA}$.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της δομής wurtzite του ZnO είναι ότι αποτελείται ουσιαστικά από δύο υποπλέγματα ιόντων Zn^{2+} και O^{2-} , διασυνδεδεμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε κάθε κατιόν του ψευδαργύρου να περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στις κορυφές ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου και αντίστροφα (ελάχιστες αποστάσεις Zn-O $1,992 \text{ \AA}$ παράλληλη προς το c-άξονα και $1,973 \text{ \AA}$ οι άλλες τρεις κατευθύνσεις της τετραεδρικής διεύθεσης των πλησιέστερων γειτόνων).

Η τετραεδρική αυτή διεύθεση οδηγεί σε μια μη συμμετρική ως προς το κέντρο μάζας δομή και ταυτόχρονα σε μια πολική συμμετρία κατά μήκος του άξονα c. Η πολικότητα αυτή είναι υπεύθυνη για πολλές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το ZnO, όπως ο πιεζοηλεκτρισμός και η αυθόρμητη πόλωση του.



Εικόνα 1.2: (αριστερά) Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου wurtzite (σταθερή στους 300°C), (δεξιά) Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωνικής δομής μέγιστης πυκνότητας (HCP).

Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου ZnO δομής βουρτσίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1. Το ZnO εμφανίζει χημική και θερμική σταθερότητα ακόμη και υπό υψηλής ενέργειας ακτινοβολία. Το φάσμα της φωτοφωταύγειας του ZnO παρουσιάζει δυο περιοχές φωτοεκπομής στην UV και στην ορατή ακτινοβολία.

Πίνακας 1.1: Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO με δομή βουρτσίτη [1]

Property	Value
Energy band-gap (E_g)	3.2–3.7 eV (Direct)
Exciton binding energy	60 meV
Effective electron mass (M^*)	0.24–0.30 m_e
Effective hole mass (m_h^*)	0.45–0.60 m_e
Electron Hall mobility at 300 K for n-type (μ_e)	200 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$
Electron Hall mobility at 300 K for p-type	5–50 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$
Refractive index (n_w, n_e)	2.008, 2.029
Intrinsic carrier concentration (n)	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Background carrier doping	n-type: $\approx 10^{20} \text{ electron cm}^{-3}$ p-type: $10^{19} \text{ holes cm}^{-3}$
Optical transmission, $T (1/\alpha)$	80–95%

1.2.2 Εφαρμογές

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, ως επίστρωση χαρτιών, ως επικάλυψη σε φωτοαγωγίμες επιφάνειες σε φωτοτυπικά μηχανήματα και ως αντισηπτικό σε περιπτώσεις εγκαυμάτων. Ακόμη, αποτελεί συστατικό στα φίλτρα τσιγάρων για την απομάκρυνση σημαντικών ποσοτήτων υδροκυανίου και υδροθείου από τον καπνό του τσιγάρου χωρίς να επηρεάζεται η γεύση του. Επίσης, το ZnO θρίσκει σημαντικές εφαρμογές στη χημική βιομηχανία ως υλικό κατάλυσης ή υπόστρωμα μεταλλικών καταλυτών. Λόγω της φωτοευαίσθητης, οξειδωτικής και μη τοξικής φύσης του, του ευρύ ενεργειακού του χάσματος και της χημικής σταθερότητας του είναι ιδανικό για φωτοκαταλυτικές διαδικασίες αποικοδόμησης υγρών και αέριων ρύπων. Παράλληλα, καθώς είναι σχεδόν διαφανές στο οπτικό φάσμα έχει χρησιμοποιηθεί σε διαφανή ηλεκτρονικά ισχύος [2]. Επιπλέον, επειδή απορροφά τις υπεριώδεις ακτινοβολίες UV-A (315–400 nm) και UV-B (280–315 nm) χρησιμοποιείται ευρέως σε αλοιφές, κρέμες και λοσιόν, προστατεύοντας από ηλιακά εγκαύματα και από άλλες βλάβες που προκαλούνται στο δέρμα από την υπεριώδη ακτινοβολία [3]. Ακόμη, λόγω της μη τοξικής του φύσης και της βιοσυμβατότητας του έχει χρησιμοποιηθεί στην βιοϊατρική απεικόνιση για την θεραπεία του καρκίνου [4]. Ακόμη είναι ιδιαίτερα διαδομένη τα τελευταία χρόνια η χρήση του για την ανίχνευση τοξικών αερίων [5], για τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού [6] και για την διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη [6].

1.2 Τροποποίηση του οξειδίου του ψευδαργύρου με τη χρήση μεταβατικών μετάλλων

1.2.1 Δομή και ιδιότητες

Ο εμπλουτισμός ενός ημιαγωγού (doping) ορίζεται ως η ελεγχόμενη κραμάτωση των ημιαγωγικών υλικών με ελεγχόμενες συγκεντρώσεις προσμείξεων δότη ή αποδέκτη.

Οι δυο κύριες κατηγορίες προσμίξεων είναι α) τα μεταβατικά και ευγενή μέταλλα πχ Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt και β) τα μη μεταλλικά ιόντα όπως αυτά των στοιχείων του S (θείο), N (άζωτο) και του C (άνθρακας).

Ο εμπλουτισμός του οξειδίου του ψευδαργύρου με μεταβατικά μέταλλα επιφέρει αλλαγές τόσο στη δομή όσο και στις ιδιότητες του ημιαγωγού. Ενσωματώνοντας στη δομή στοιχεία κυρίως της κύριας ομάδας, όπως μέταλλα, τροποποιείται η επιφάνεια του ημιαγωγού και οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες.

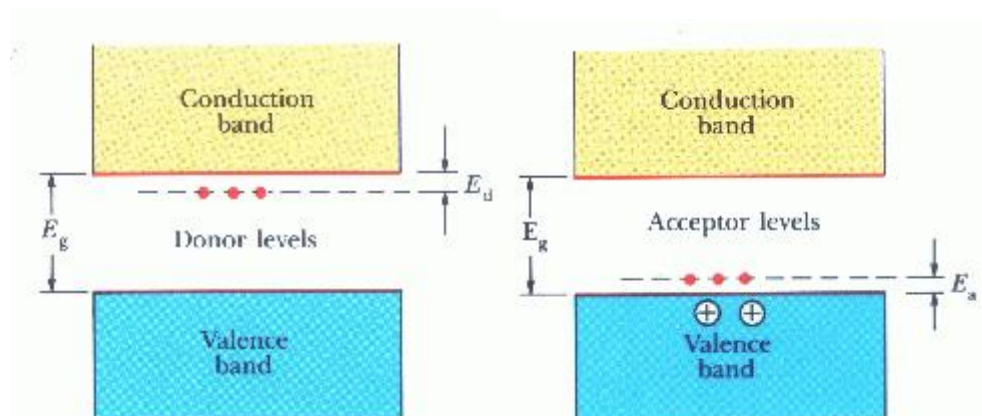
Είναι γνωστό ότι ένας ημιαγωγός αποτελείται από δύο ζώνες, τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Υπάρχουν δύο τρόποι νόθευσης σε έναν ημιαγωγό που αποτελείται από άτομα με A ηλεκτρόνια σθένους:

1. Να προσθέσουμε ένα άτομο (ή περισσότερα) με $A+1$ ηλεκτρόνια σθένους (ημιαγωγός **τύπου n**)
2. Να προσθέσουμε ένα άτομο (ή περισσότερα) με $A-1$ ηλεκτρόνια σθένους (ημιαγωγός **τύπου p**)

Στην περίπτωση (1), A ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα φτιάξουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο (άτομο δότης) και μένει ένα "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο του δότη το οποίο έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας (Εικ.1.3- αριστερά). Ακριβέστερα, η προσθήκη του ξένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό, με μικρή θερμοκρασιακή διέγερση, μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνει ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Σε ημιαγωγούς με τέτοιου είδους εμπλουτισμό οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια, άρα αρνητικοί, και οι ημιαγωγοί ονομάζονται **τύπου n** (negative).

Στην περίπτωση (2), τα $A-1$ ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα φτιάξουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο (άτομο αποδέκτης) και μένει "αδέσμευτο" ένα ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού,

το οποίο έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη σθένους (Εικ.1.3- δεξιά). Ακριβέστερα, η προσθήκη του ξένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο. Η ενεργειακή αυτή στάθμη μπορεί πολύ εύκολα να καταληφθεί και από άλλο ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους, αφήνοντας έτσι μια οπή στη ζώνη σθένους, η οποία μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Οι ημιαγωγοί που προκύπτουν από τέτοιου είδους εμπλουτισμό λέγονται **τύπου p** (positive) γιατί οι φορείς της αγωγιμότητας είναι κυρίως οπές.



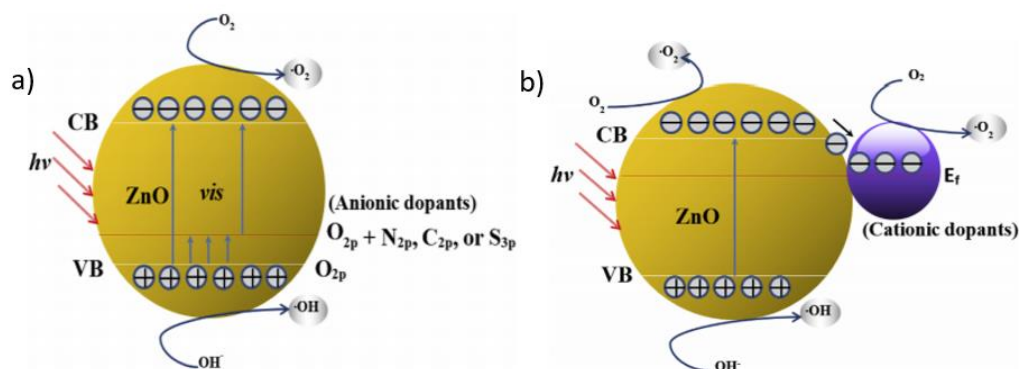
Εικόνα 1.3: Ηλεκτρονική δομή (αριστερά) n-τύπου εμπλουτισμένου ZnO με μεταβατικά μέταλλα, (δεξιά) p-τύπου εμπλουτισμένου ZnO με ιόντα μη-μεταλλικών στοιχείων.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ημιαγωγών που περιέχουν προσμίξεις οφείλονται στη νέα ηλεκτρονική δομή, δηλαδή στο μικρότερο ενεργειακό χάσμα. Αυτές είναι η μείωση της φωτοευασθησίας του ημιαγωγού και η διεύρυνση του ποσοστού απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την υπεριώδη περιοχή (για την περίπτωση του οξειδίου του ψευδαργύρου) ως το ορατό φως [6].

1.2.2 Εφαρμογές

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) αποτελεί έναν από τους πλέον δραστικότερους ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων [7]. Ωστόσο, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH. Ένα μεγάλο μειονέκτημα είναι το μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.2\text{eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του ημιαγωγού επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%).

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, ο εμπλουτισμός του οξειδίου του ψευδαργύρου με μεταβατικά μέταλλα έχει σημαντική εφαρμογή στην φωτοκατάλυση αφού δημιουργώντας θέσεις παγίδευσης στα φωτοδιεγερμένα φορτία εμποδίζεται η γρήγορη επανασύνδεσή τους και βελτιώνεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ημιαγωγού. Ακόμη, δημιουργώντας φυσικές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα μειώνεται το ενεργειακό χάσμα επιτρέποντας την μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης από το υπεριώδες στο ορατό, που αποτελεί το 45% του ηλιακού φάσματος.



Εικόνα 1.4: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης στο οξείδιο του ψευδαργύρου που περιέχει προσμίξεις α) ιόντων από μη-μεταλλικά στοιχεία και β) ιόντων μεταλλικών στοιχείων [1]

Οξείδια του ψευδαργύρου εμπλουτισμένα με ιόντα μεταβατικών μετάλλων προτιμώνται για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής Methyl Orange έναντι του μη τροποποιημένου ZnO.

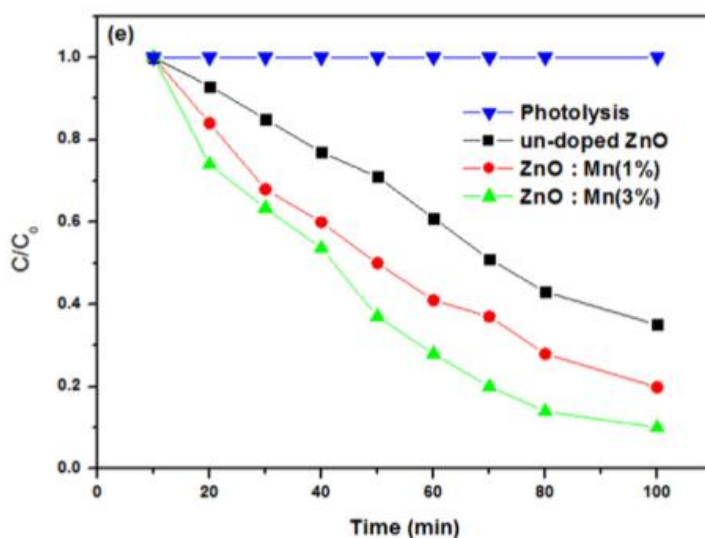
Ενδεικτικά αναφέρεται η εργασία των J. Rashid, M.A. Barakat, N. Salah, S.S. Habib όπου έδειξαν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της 2-χλωροφενόλης σε ποσοστό 54,1% με χρήση του καταλύτη Ag/ZnO, έναντι 20,9% με χρήση του καθαρού ZnO [8].

Ο R. Ray και η ομάδα του κατασκεύασαν με τη μέθοδο συνκαθίζησης εμπλουτισμένα ZnO με μεταβατικά μέταλλα (TM) σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου σε διάφορες συγκεντρώσεις x . Τα υλικά αυτά της μορφής $Zn_{1-x}TM_xO$ μελετήθηκαν για την αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου (Methyl Blue) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.5 τα τροποποιημένα ZnO έδειξαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [9].

Samples	κ (min^{-1})	ϵ	κ_{TOC} (min^{-1})	Percentage of TOC Conversion (%)
ZnO	0.00466	50%	0.00465	49%
Zn _{0.85} Fe _{0.15} O	0.02049	94.5%	0.01774	93.2%
Zn _{0.75} Co _{0.25} O	0.01010	81%	0.01130	80%
Zn _{0.93} Ni _{0.07} O	0.01216	83%	0.01120	81.9%

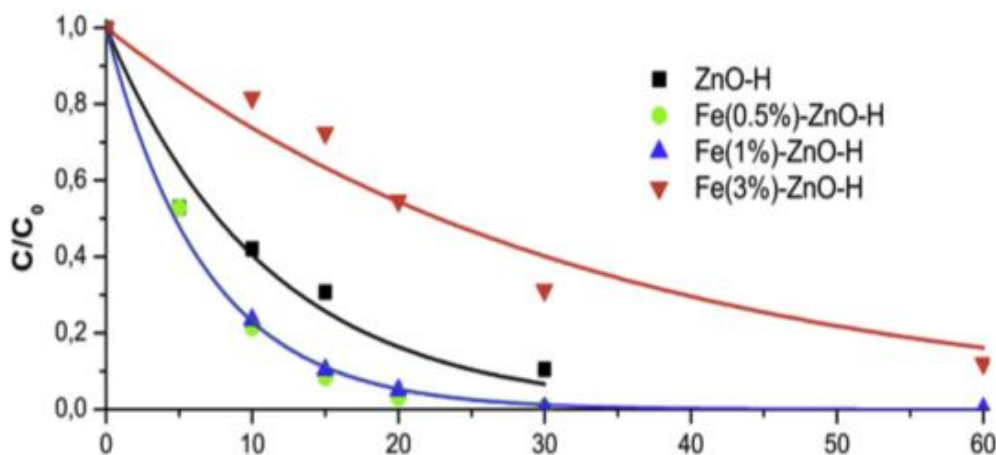
Εικόνα 1.5: Ποσοστά αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου

Η ομάδα του M.A. Al-Gawati κατασκεύασε τροποποιημένα με μαγγάνιο ZnO σε συγκεντρώσεις 1 και 3%, με τη μέθοδο sol-gel και παρατήρησαν μείωση του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας του φωτοκαταλύτες αυτούς μελέτησαν την αποτελεσματικότητά τους στην αποδόμηση της χρωστικής μπλέ του μεθυλενίου. Από την εικόνα 1.5 είναι φανερό ότι το εμπλουτισμένο με 3% μαγγάνιο ZnO αποδομεί το ρύπο σε ποσοστό 90.13% [10].



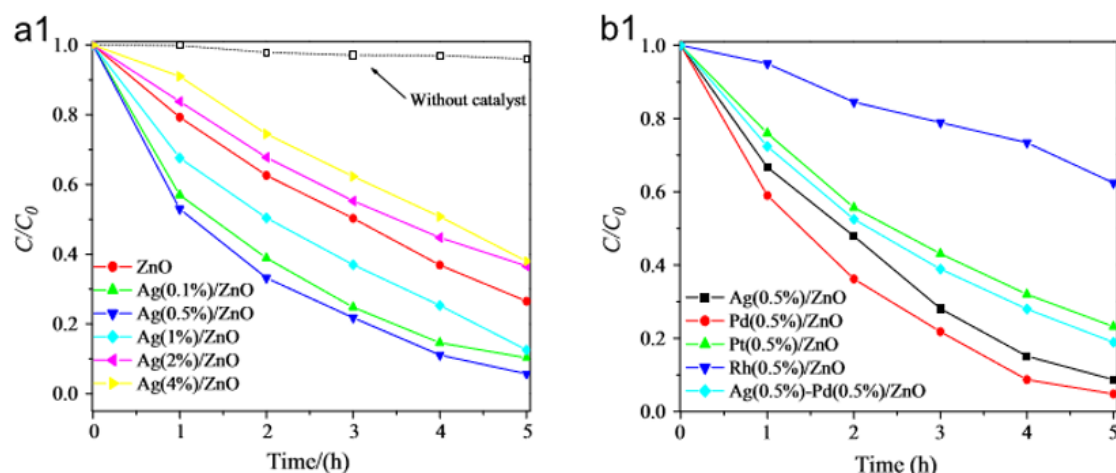
Εικόνα 1.6: Αποδόμηση της χρωστική μπλε του μεθυλενίου υπό ηλιακή ακτινοβολία

Η Paola Calza και η ομάδα της παρασκεύασαν με τρεις διαφορετικές μεθόδους (sol-gel, συνκαθίζησης και υδροθερμική) νανοσωματίδια ZnO με προσμίξεις ιόντων σιδήρου σε συγκεντρώσεις από 0.5% ως 3% και μελέτησαν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο είχαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Από τα αποτελέσματα που παρασιάζονται στην εικόνα 1.7 είναι αντιληπτό ότι τα εμπλουτισμένα με σίδηρο ZnO σε ποσοστό 1% και 0.5 % είναι πιο αποτελεσματικά από το απλό ZnO [11].



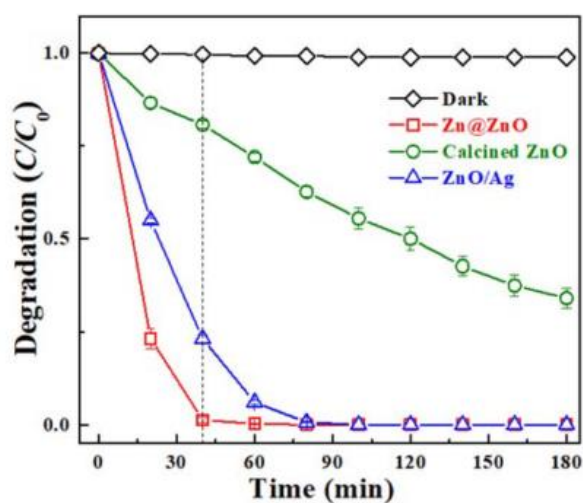
Εικόνα 1.7 Φωτοκαλυτική αποδόμηση της φαινόλης υπό υπεριώδη ακτινοβολία

Ο C.Yu και η ομάδα του παρασκεύασε δομές μικροκύβων ZnO με προσμίξεις ιόντων μετάλλων Ag, Pd, Pt, Rh μέσω μιας θερμικής μεθόδου και μελέτησαν την αποδόμηση του ρύπου acid orange II. Από τα αποτελέσματα της εικόνα 1.8 προκύπτει ότι για τα υλικά με συγκέντρωση μετάλλου 0.5 wt.%, η φωτοκαλυτική ικανότητα μειώνεται σύμφωνα με την εξής σειρά Pd>Ag>Pt>Rh. Ακόμη, το τροποποιημένο ZnO με Ag σε ποσοστό 0,5% είναι πιο αποτελεσματικό για την αποδόμηση του ρύπου από το απλό ZnO [12].



Εικόνα 1.8: Φωτοκαταλυτική αποδόμηση του ρύπου acid orange II υπό UV ακτινοβολία

Για την βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του εντομοκτόνου lindane ο Myong Yong Choi και η ομάδα του παρασκεύασαν Zn@ZnO core-shell (CS) νανοδομές και ZnO εμπλουτισμένο με Ag χρησιμοποιώντας μεθόδους φωτοεναπόθεσης. Από το διάγραμμα της εικόνας 1.9 είναι φανερό ότι τα υλικά αυτά είναι φωτοκαταλυτικά δραστικότερα από το απλό ZnO [13].



Εικόνα 1.9: Φωτοκαταλυτική αποδόμηση του εντομοκτόνου lindane υπό UV ακτινοβολία

Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις δεν αναφέρεται βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των εμπλουτισμένων οξειδίων του ψευδαργύρου. Η ομάδα του A.Anukaliani μελέτησε τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστική μπλέ του μεθυλενίου (Methyl Blue) χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτες ZnO με ποσοστό προσμίξης μαγγανίου 5% και 10%, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συνκαθιζήσεως. Διαπιστώθηκε ότι η απόδοση των τροποποιημένων με μαγγάνιο οξειδίων του ψευδαργύρου ήταν χαμηλότερη από αυτή του καθαρού ZnO [14].

1.3 Ο τιτανικός ψευδάργυρος $Zn_2Ti_3O_8$

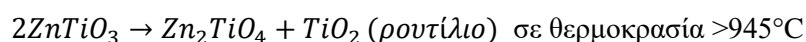
1.1.1 Δομή και ιδιότητες

Το τιτανικό άλας ψευδαργύρου είναι ένα ηλεκτροκεραμικό υλικό με διηλεκτρικές ιδιότητες και χαμηλές θερμοκρασίες συντήξεως. Η σύνθεση του έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ή περισσότερων ενώσεων μεταξύ των παρακάτω [15]

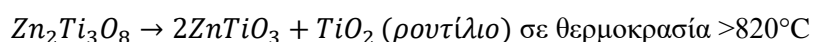
- Zn_2TiO_4 ,
- $ZnTiO_3$,
- $Zn_2Ti_3O_8$,

μαζί με άλλες δευτερεύουσες φάσεις όπως ρουτίλιο- TiO_2 ή ZnO .

Το $ZnTiO_3$ δεν μπορεί να συντεθεί υπό κανονικές συνθήκες επειδή η φάση του μετασχηματίζεται εύκολα σύμφωνα με την εξής αντίδραση [16]:



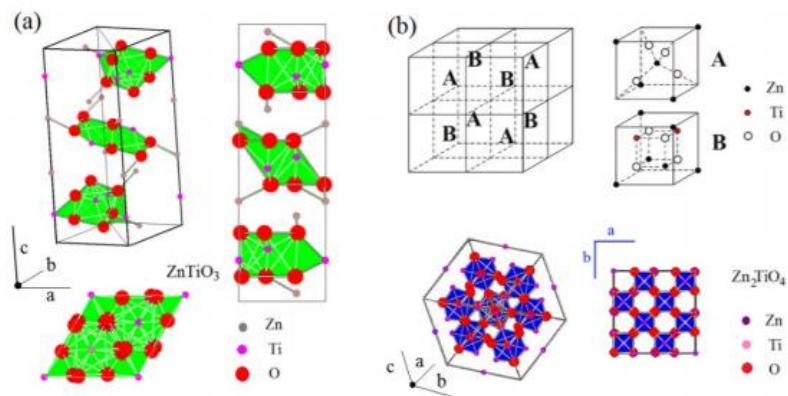
Το $Zn_2Ti_3O_8$ είναι η μετασταθής δομή που προκύπτει από την εξής αντίδραση :



Για την κρυσταλλική δομή των παραπάνω ενώσεων έχουν γίνει διάφορες μελέτες :

Σε αυτές αναφέρεται ότι το Zn_2TiO_4 έχει είτε την κυβική δομή είτε την τετραγωνική δομή του σπινελίου, το $ZnTiO_3$ άλλοτε έχει εξαγωνική [17] και άλλοτε ρομβοεδρική δομή ιλμενίτη και άλλοτε κυβική δομή περοβσκίτη [18] ενώ για το $Zn_2Ti_3O_8$ αναφέρουν τη κυβική δομή ανάστροφου σπινελίου [16].

Η δομή του σπινελίου είναι μια κυβική δομή υψηλής πυκνότητας (cubic closed packed,ccp) όπου 32 ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα, η οποία αποτελεί τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη κυψελίδα.

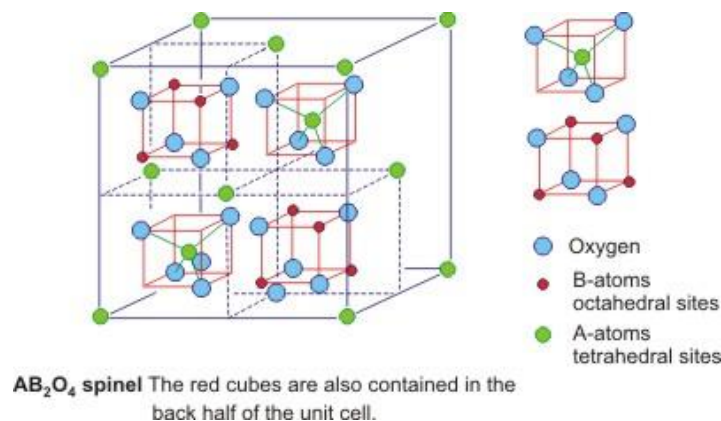


Εικόνα 1.10: Η κρυσταλλική δομή για την καθαρή φάση $ZnTiO_3$ και την δομή Zn_2TiO_4 . (a) η εξαγωνική δομή του $ZnTiO_3$, (b) η κυβική δομή του αντίστροφου σπινελίου Zn_2TiO_4 . Τα A και B υποδηλώνουν μοναδιαίες κυψελίδες

Τα ιόντα οξυγόνου αφήνουν ανάμεσα τους δυο ειδών κενά:

- Τα τετραεδρικά κενά ή A θέσεις, τα οποία περιβάλλονται από 4 ιόντα οξυγόνου και οι νοητές γραμμές που ενώνουν τα κέντρα τους σχηματίζουν ένα τετράεδρο
- Τα οκταεδρικά κενά ή B θέσεις τα οποία περιβάλλονται από 6 ιόντα οξυγόνου και οι νοητές γραμμές που ενώνουν τα κέντρα τους σχηματίζουν ένα οκτάεδρο.

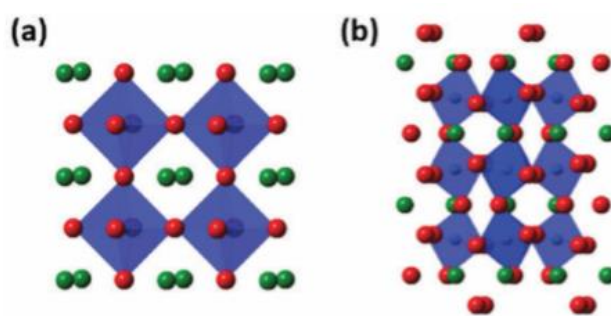
Θεωρούμε δύο υποπλέγματα. Το υπόπλεγμα A το οποίο περιέχει κατιόντα A^{+2} και το υπόπλεγμα B το οποίο περιέχει κατιόντα B^{+3} . Τα δύο υποπλέγματα τοποθετούνται εναλλαξ στο εσωτερικό του κάθε όγδου της βάσης της μοναδιαίας κυψελίδας και έτσι προκύπτει η μοναδιαία κυψελίδα του σπινελίου.



Εικόνα 1.11: Μοναδιαία κυψελίδα του σπινελίου (αριστερά) η διάταξη των υποπλεγμάτων στο εσωτερικό της μοναδιαίας κυψελίδας του σπινελίου, (πάνω δεξιά) το υπόπλεγμα τύπου A με ιόντα A^{+2} και (κάτω δεξιά) το υπόπλεγμα τύπου B με ιόντα B^{+3} .

Για να σχηματιστεί δομή σπινελίου δεν πρέπει απαραίτητα τα κατιόντα A και B να είναι δισθενή και τρισθενή, αλλά αρκεί οποιοσδήποτε συνδυασμός κατιόντων που δίνει ουδέτερο κρύσταλλο. Να σημειωθεί ότι εκτός από το κανονικό σπινέλιο που περιγράφηκε παραπάνω υπάρχει και το ανάστροφο σπινέλιο όπου τα ιόντα A^{+2} και τα μισά B^{+3} καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις, και τα άλλα μισά B^{+3} καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις.

Τα οξείδια περοβσκιτικού τύπου περιγράφονται με τον γενικό μοριακό τύπο ABX_3 (όπου A: σπάνια ή αλκαλική γαία, B: μέταλλο μεταπτώσεως, X: ανιόν (συνήθως οξυγόνο)) και αποτελούν ιοντικά στερεά με μεικτή αγωγιμότητα. Είναι είτε ενώσεις με την εξαγωνική δομή του ιλμενίτη στις οποίες και τα δύο κατιόντα είναι οκταεδρικώς ενταγμένα με τα ανιόντα X είτε περοβσκιτικές ενώσεις στις οποίες τα κατιόντα A και B είναι δωδεκαεδρικώς και οκταεδρικώς ενταγμένα αντίστοιχα με τα ανιόντα X. Η ιδανική μορφή του πλέγματός τους κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα [16].



Εικόνα 1.12: (α) Κυβικό (ιδανική μορφή) κρυσταλλικό σύστημα περοβσκίτη, (β) Ορθορομβική δομή περοβσκιτών (κόκκινες σφαίρες: οξυγόνο, σκούρες μπλε σφαίρες: στοιχείο B, πράσινες σφαίρες: στοιχείο A)

Η μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη αποτελείται από έναν κύβο το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από το κατιόν A, ενώ τα κατιόντα B είναι τοποθετημένα στις κορυφές αυτού. Γίνεται εμφανές από το σχήμα ότι το κατιόν A είναι δωδεκαεδρικώς ενταγμένο ως προς τα ανιόντα O, τα οποία είναι τοποθετημένα στα μέσα των ακμών του κύβου. Ακόμη, το κατιόν B περιβάλλεται από οκτώ κατιόντα A τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου, καθώς και από έξι ανιόντα X, τα οποία βρίσκονται στα μέσα των πλευρών του κύβου σχηματίζοντας οκτάεδρα του τύπου BO_6 .

Επειδή η ιοντική ακτίνα του κατιόντος A είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για τη διατήρηση της κυβικής δομής, έχουν καθοριστεί κάποια όρια ανοχής των ιοντικών ακτινών των ιόντων A, B, τα οποία έχουν καθοριστεί βάσει της γεωμετρίας. Τα όρια αυτά καθορίζονται από τον παράγοντα Goldschmidt (t) ως εξής :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad \text{όπου, } r_s \text{ η ιοντική ακτίνα του X ιόντος}$$

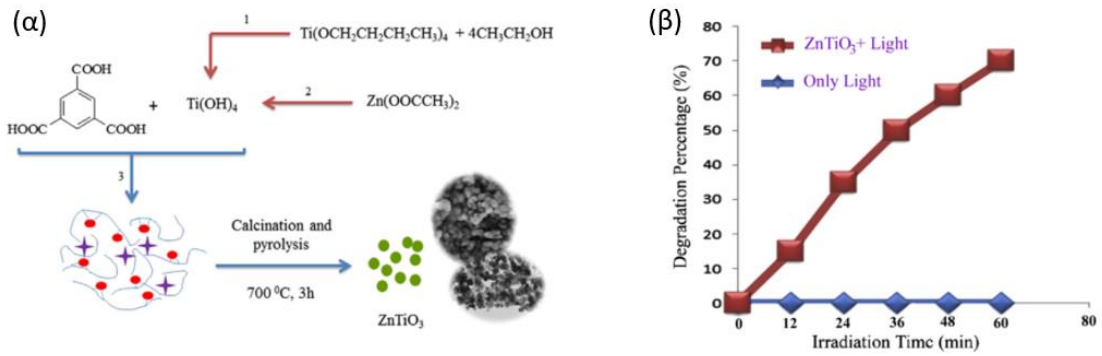
Η δομή των περοβσκιτών είναι σταθερή στην περιοχή $1 < t < 0.75$, ενώ η κυβική δομή διατηρείται για τιμές κοντά στην τιμή 1. Όταν η παραμόρφωση γίνει αρκετά μεγάλη, τότε το πλέγμα κρυσταλλώνεται σε άλλες συμμετρίες όπως ρομβοεδρική, ορθορομβική, τετραγωνική και μονοκλινή.

Όσον αφορά το ενεργειακό χάσμα έχει βρεθεί σε μια μελέτη [19] τιμή ίση με 5,3 eV, 5 eV και 5,13 eV για τα $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 , $Zn_2Ti_3O_8$ αντίστοιχα.

1.1.2 Εφαρμογές

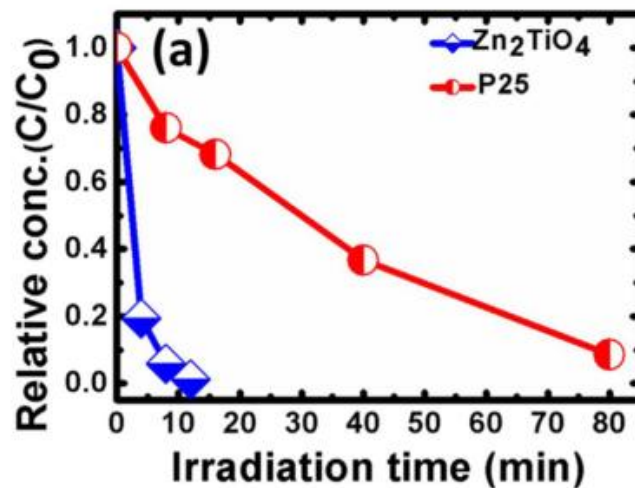
Στην παρούσα πτυχιακή εργασία νανοσωματίδια τιτανικού ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση ενός οργανικού ρύπου, του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος. Παρακάτω πραγματοποιείται μια σύντομη παρουσίαση εργασιών που έχουν ασχοληθεί με τη χρήση νανοδομών τιτανικού ψευδαργύρου στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών οργανικών ρύπων.

Η Samira Bagheri και η ομάδα της παρασκεύασε νανοσωματίδια τιτανικού ψευδαργύρου της ρομβοεδρικής δομής $ZnTiO_3$ μέσω της τεχνικής sol-gel και χρησιμοποίησε οξικό ψευδάργυρο (zinc acetate), τιτανικό τετραβουτίλιο (tetrabutyl titanate) και 1,3,5-βενζολοτρικαρβοξυλικό οξύ (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid). Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δραστηριότητα των υλικών αυτών στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής methyl orange. Από τα αποτελέσματα της εικόνας 3.13 είναι εμφανής η αποδόμηση της χρωστικής σε ποσοστό 70% [20].



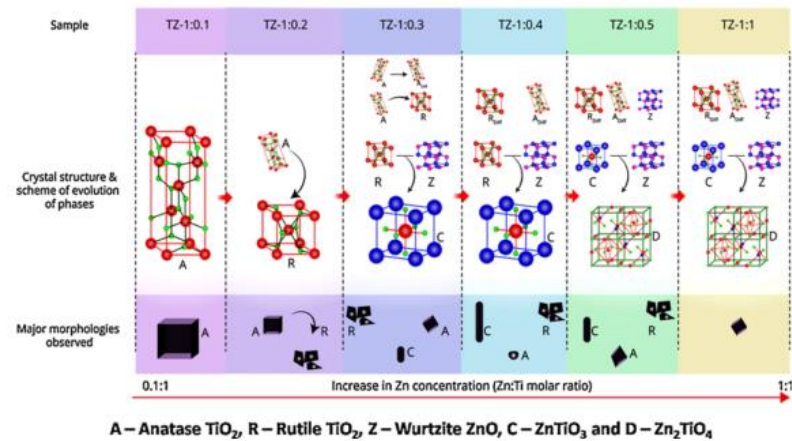
Εικόνα 3.13: (α) Σύνθεση των νανοσωματιδίων $ZnTiO_3$ (β) Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής methyl orange υπό υπεριώδη ακτινοβολία.

Η ομάδα της Susanta Kumar Das παρασκεύασε υψηλής δραστηριότητας νανοσωματίδια της κυβικής δομής Zn_2TiO_4 μέσω της τεχνικής της αντίδρασης στερεάς κατάστασης (solid state reaction method). Η δραστηριότητα τους στην αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (methyl blue) είναι 6 φορές μεγαλύτερη από του εμπορικού TiO₂ (Degussa P25). Στο διάγραμμα της εικόνα 3.14 φαίνεται η διάσπαση της χρωστικής σε μόλις 12 λεπτά ακτινοβολήσης [21].

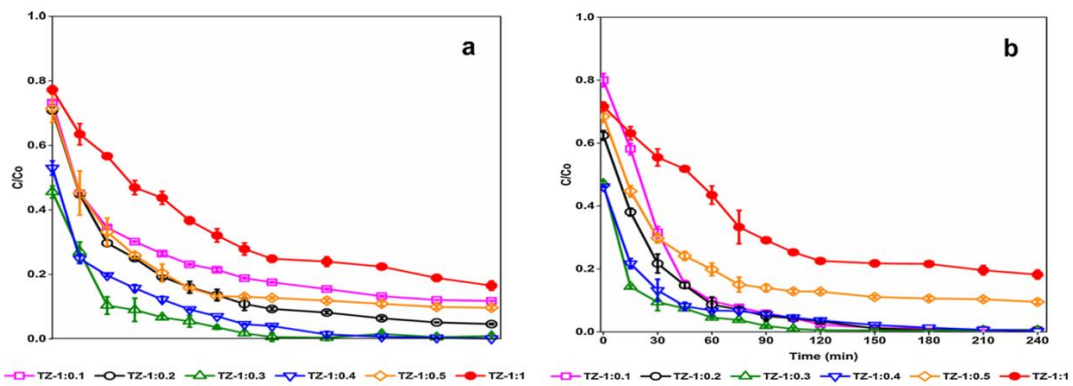


Εικόνα 3.14: Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου υπό συνθήκες UV ακτινοβολίας.

Ακόμη, η ομάδα του Suparna Mukherji μέσω της τεχνικής sol-gel ανέμειξε διάφορες αναλογίες πηγής ψευδαργύρου:τιτανίου (Zn:Ti) για τη σύνθεση του τιτανικού ψευδαργύρου και μελέτησε τη δομή των υλικών αυτών. Όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 3.15, με την αύξηση της συγκέντρωσης της πηγής του ψευδαργύρου στο σύστημα προκύπτει η δομή του σπινελίου Zn_2TiO_4 . Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μπλε του μεθυλενίου. Το υλικό με αναλογία 1:0.4 και 1:0.3 έδειξαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα με απόδοση 54.6% και 52.3% αντίστοιχα [22].

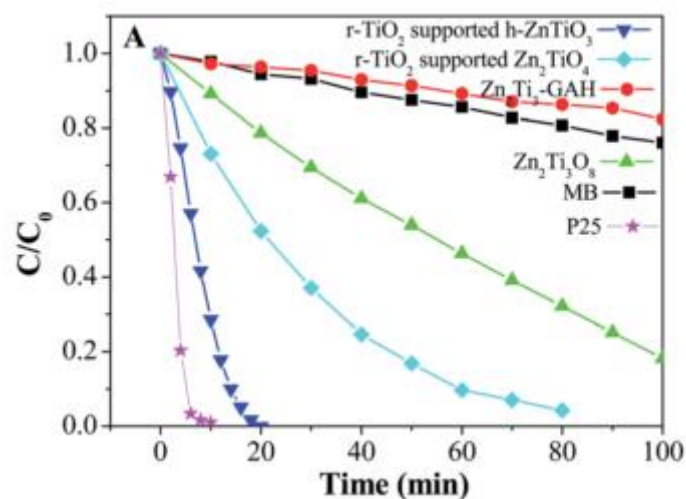


Εικόνα 3.15: Διάγραμμα της δομής των υλικών στις διάφορες αναλογίες



Εικόνα 3.16: Φωτοκαταλυτική απόδομηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (a) υπό υπεριώδη ακτινοβολία (b) υπό ορατή ακτινοβολία. Για το κάθε υλικό δόθηκε αρκετός χρόνος για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία.

Τέλος, στην εργασία της ομάδας του Jiahua Zhang κατασκευάζονται υλικά τιτανικού ψευδαργύρου διαφορετικών φάσεων μέσω της διαδικασίας εναπόθεσης σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα από την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου παρουσιάζονται στην εικόνα 3.17 [23].



Εικόνα 3.17: Φωτοκαταλυτική διάσπαση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου υπό υπεριώδη ακτινοβολία

Εκτός από φωτοκαταλυτικές εφαρμογές το $ZnTiO_3$ έχει χρησιμοποιηθεί και για την ανίχνευση αερίου υγροποιημένου πετρελαίου [24]. Τόσο το Zn_2TiO_4 όσο και το $Zn_2Ti_3O_8$ βρίσκουν εφαρμογή στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου [25], [26]. Το $Zn_2Ti_3O_8$ δεν είναι τόσο ενεργό στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής διάσπασης ρύπων και χρησιμοποιείται κυρίως στη βελτίωση του χρόνου ζωής των μπαταριών [27].

1.4 Φωτοκατάλυση

Ο όρος φωτοκατάλυση αναφέρεται σε μια διαδικασία στην οποία ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης ενισχύεται από μια ουσία, δηλαδή τον φωτοκαταλύτη, και ενεργοποιείται υπό την επίδραση ακτινοβολίας. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε ομογενείς και ετερογενείς. Σε αντίθεση με την ομογενή, στην ετερογενή φωτοκατάλυση οι καταλύτες διαχωρίζονται από το μέσο αντίδρασης αφού βρίσκονται σε διαφορετική φάση.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ευρέως για την καταστροφή των οργανικών ενώσεων που συναντώνται στους υδάτινους πόρους και στον αέρα λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Πρόκειται για μια μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον που μιμείται την φύση όπου η χλωροφύλλη λειτουργεί σαν φωτοκαταλύτης για τη μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε οξυγόνο. Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και πρόκειται για μια απολυμαντική μέθοδο που δίνει τη δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού. Ακόμη, με την χρήση μη τοξικών καταλυτών και την αξιοποίηση τεχνητού φωτός ή φυσικού ηλιακού φωτός επιτυγχάνεται πλήρη οξείδωση προς CO₂ των οργανικών ενώσεων και των ενδιάμεσων προϊόντων, που σε αρκετές περιπτώσεις είναι πιο βλεβερά και από τις αρχικές ενώσεις. Ο σχετικά εύκολος διαχωρισμός των στερεών καταλυτών και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους (συνήθως μετά από μια διαδικασία καθαρισμού/αναγέννησης), αποτελεί το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης τουλάχιστον για μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες αφού μειώνεται το κόστος της μεθόδου και το περιβάλλον δεν επιβαρύνεται περισσότερο με χημικούς ρύπους.

Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι ακόλουθες: TiO₂, ZnO, SrTiO₃, WO₃, Fe₂O₃, ZnS, CdS.

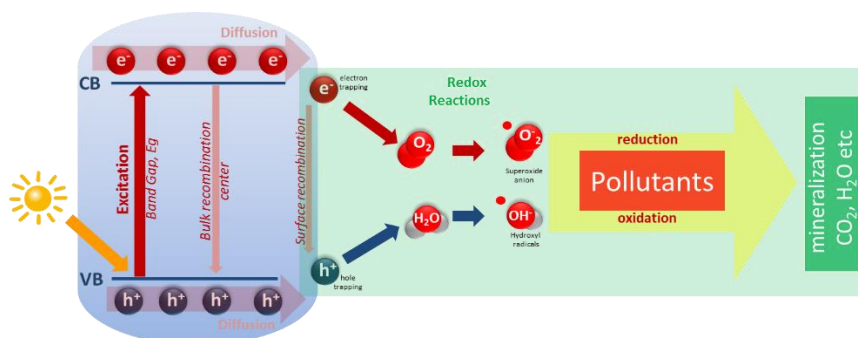
Τα κριτήρια που πρέπει να πληρεί ένα υλικό για να επιλεγεί ως φωτοκαταλύτης είναι:

- a. η μη τοξική του φύση
- b. το χαμηλό κόστος παραγωγής
- c. αποδοτικότητα σε όλο το φάσμα του ηλιακού φωτός
- d. φωτοσταθερότητα
- e. βιολογικά και χημικά αδρανής

Το TiO₂ στην κρυσταλλική δομή της ανατάξης και το ZnO αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Ωστόσο το ZnO είναι λιγότερο δραστικό λόγω του φαινομένου φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει.

Τα στάδια που περιλαμβάνονται σε μια διαδικασία ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι:

- I. Δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με απορρόφηση φωτός
- II. Διαχωρισμός των φωτοδιεγερμένων φορτίων
- III. Μεταφορά του ηλεκτρονίου και την οπής στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη
- IV. Συμμετοχή των φορτίων της επιφάνειας σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής



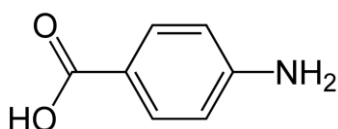
Εικόνα 1.18: Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Όταν φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης ή ίσης από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού προσπίπτουν στην επιφάνεια του, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταφέρονται από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές (h+) στη ζώνη σθένους και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (e-) στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών μπορούν είτε να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού παράγοντας θερμότητα είτε να διαχυθούν στη επιφάνεια. Τα διαχεόμενα στην επιφάνεια ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών αντιδρούν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού και προκαλούν αντίστοιχα οξείδωση ή αναγωγή. Ακόμη, κάποια από τα ζεύγη που έχουν διαχυθεί στην επιφάνεια μπορεί να επανασυνδεθούν αποδίδοντας θερμότητα.

1.5 Παρα-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA)

Το παρα-αμινοβενζοϊκό οξύ, γνωστό και ως 4-αμινοβενζοϊκό οξύ, είναι μια χημική οργανική ένωση που αποτελείται από ένα βενζόλιο συνδεδεμένο με μια αμίνη και με μια καρβοξυλομάδα (Εικόνα 1.9). Είναι μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, διαλυτή στο νερό, με αμφολυτικό χαρακτήρα. Συχνά, πιστεύεται ότι είναι ένα μέλος του συμπλέγματος βιταμινών Β αλλά στην πραγματικότητα δεν είναι μια πραγματική βιταμίνη. Αποτελεί μέρος της δομής του φυλλικού οξέος και περιέχεται σε πολλά τρόφιμα όπως αυγά, γάλα, σικώτι, φύτρο σταριού.

Ως φαρμακευτικό προϊόν, το PABA έχει χρησιμοποιηθεί για παθήσεις του δέρματος όπως σκληρόδερμα (σκλήρυνση του δέρματος) και ερυθματώδη λύκο (σοβαρή πάθηση του δέρματος). Είναι περισσότερο γνωστό ως συστατικό αντιηλιακών, από το 1943, επειδή έχει την ιδιότητα να απορροφά την UV ακτινοβολία, δηλαδή μήκη κύματος μεταξύ 290 και 320 nm, και άρα αποτρέπει τα ηλιακά εγκαύματα.



Εικόνα 1.19: Η δομή του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος

Ωστόσο, το 1982, *in vitro* μελέτες έδειξαν ότι το PABA είναι επικίνδυνο για τους οργανισμούς αφού λόγω της φωτοευαισθησίας του οδηγεί στο σχηματισμό διμερών θυμίνης και κατ'επέκταση προκαλεί βλάβη στο DNA [28]. Ακόμη, το PABA μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων και μιας διαδικασίας ελευθέρων ριζών παράγει άλλες ουσίες [28], [29] και μοριακό διεγερμένο οξυγόνο [30] το οποίο μπορεί να αντιδράσει με τα μόρια του DNA σε υδατικό διάλυμα οδηγώντας σε καρκινογενέσεις [31]. Για το λόγο αυτό, η συνεχής μεταφορά του στο υδάτινο περιβάλλον έχει προκαλέσει ανησυχίες [32].

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ			
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	1,374 g/mL	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	187 - 189°C
ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΑΖΑ	137,138 g·mol ⁻¹	ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	251,95°C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Υλικά – Πειραματικές διαδικασίες

2.1 Χημικές ενώσεις-Αντιδραστήρια

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός καταλόγος με όλες τις χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας τόσο για τη σύνθεση των υλικών όσο και για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα.

Πίνακας 2.1 : Χημικές ενώσεις – αντιδραστήρια

Όνομα	Εταιρεία	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος (g/mol)	Reagent grade
Ethylene Glycol (EG)	Sigma-Aldrich, Kenta	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	99%
Zinc acetate dihydrate	Sigma-Aldrich	C ₄ H ₁₀ O ₆ Zn	219.51	≥99%
Ammonium Hydroxide Solution	Sigma-Aldrich	NH ₄ OH	35.05	25% in water
Thiourea	Sigma-Aldrich	CH ₄ N ₂ S	76.12	≥99%
Urea	Sigma-Aldrich	CH ₄ N ₂ O	60.06	≥99.5%
Tetrabutyl titanate (TBT)	Fluka	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	340.32	≥97%
Oxalic acid	Sigma-Aldrich	C ₂ H ₂ O ₄	90.03	≥99%
Glycolic acid	Aldrich	C ₂ H ₄ O ₃	76.05	70%
Citric acid monohydrate	Sigma-Aldrich	C ₆ H ₈ O ₇	192.12	≥99.5%
Manganese (II) acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich	C ₄ H ₁₄ MnO ₈	245.09	≥99%
Iron(III) nitrate nonahydrate	Sigma-Aldrich	FeH ₁₈ N ₃ O ₁₈	404.00	≥98%
Cobalt(II) acetate tetrahydrate	Sigma-Aldrich	C ₄ H ₁₄ CoO ₈	249.08	>98%
4-Aminobenzoic Acid (PABA)	Sigma-Aldrich	C ₇ H ₇ NO ₂	137.14	99%

Επίσης, να σημειωθεί ότι απιονισμένο (distilled) νερό χρησιμοποιήθηκε σε κάποιες συνθέσεις.

2.2 Σύνθεση Υλικών

2.2.1 Σύνθεση του οξειδίου του ψευδαργύρου

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του ψευδαργύρου έγινε με τη μέθοδο της θερμικής κατεργασίας. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 40ml απιονισμένου νερού όπου διαλύθηκαν 0,38 gr του αντιδραστηρίου oxalic acid και 0,644gr του zinc acetate dihydrate. Το διάλυμα αναδύτηκε για 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στους 70°C για 1 ώρα. Ακολούθησε φυγοκέντριση για 20 λεπτά και δυο πλήρεις με αιθανόλη η κάθε μια 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Το τελικά ίζημα έμεινε στον απαγωγό για 12 ώρες (overnight) και τέλος πυρώθηκε στους 600°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.

2.2.2 Σύνθεση του τροποποιημένου οξειδίου του ψευδαργύρου

Η σύνθεση των εμπλουτισμένων αυτών οξειδίων έγινε με την χρήση της μεθόδου της θερμικής κατεργασίας, όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.1. και πραγματοποιήθηκαν προσμίξεις μαγγανίου, σιδήρου και κοβαλτίου

Συγκεκριμένα, σε διαλύματα που περιέχουν 40 ml απιονισμένο νερό, 0,38gr του αντιδραστηρίου oxalic acid και 0,644gr του zinc acetate dihydrate, προστίθενται ξεχωριστά 0,644mgr, 3,22mgr, 6,44mgr, 64,4mgr των αντιδραστηρίων του μαγγανίου (Manganese (II) acetate tetrahydrate) ή του σιδήρου (Iron(III) nitrate nonahydrate) ή του κοβαλτίου (Cobalt(II) acetate tetrahydrate). Οι ποσότητες αυτές αντιστοιχούν σε αναλογίες 0.1%, 0.5%, 1% και 10% w/w. Ύστερα, τα διαλύματα αυτά θερμαίνονται στους 70°C για 1 ώρα και τελικά πυρώνονται στους 600°C για 2 ώρες.

2.2.3 Σύνθεση του τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$

Για τη σύνθεση του συστήματος $ZnO-TiO_2$ χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι:

- η μέθοδος της συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου
- η μέθοδος της θερμικής κατεργασίας
- η μέθοδος reflux

a) Μέθοδος συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα 30ml αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και 1,09gr του αντιδραστηρίου zinc acetate dihydrate τοποθετείται υπό ανάδευση και προστίθεται σταδιακά 1,7ml TBT (Tetrabutyl titanate). Στο διάλυμα αυτό έγινε τροποποίηση του αρχικού pH (ίσο με 4,7) προσθέτοντας διάφορες ποσότητες αμμωνίας με χρήση του αντιδραστηρίου Ammonium Hydroxide Solution 25%. Έτσι, διαμορφώθηκαν διαλύματα με pH=6, pH=6.5, pH=7 και

pH=8. Τα διαλύματα αυτά αφού αναδεύτηκαν για μια ώρα, αποθηκεύτηκαν και τοποθετήθηκαν στον απαγωγό για 14 ημέρες. Ύστερα, ακολούθησε φυγοκέντριση, μέχρι το υπερκείμενο να γίνει διαυγές, και δύο πλύσεις με αιθανόλη 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Τα ιζήματα ξηράνθηκαν στους 60°C για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό. Όπου η ποσότητα ήταν αρκετή οι τελικές μάζες χωρίστηκαν σε ίσες περίπου ποσότητες και πυρώθηκαν στους 400°C, 600°C και 800°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.

b) Μέθοδος θερμικής κατεργασίας

Διάλυμα 30ml αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και 1,09gr του αντιδραστηρίου zinc acetate τοποθετείται υπό ανάδευση και προστίθεται με αργό ρυθμό 1,7ml Tetrabutyl titanate. Στο διάλυμα αυτό έγινε τροποποίηση του αρχικού pH (ίσο με 4,7) προσθέτοντας διάφορες ποσότητες αμμωνίας με χρήση του αντιδραστηρίου Ammonium Hydroxide Solution 25%. Έτσι, διαμορφώθηκαν διαλύματα με pH=6 και pH=8. Επίσης, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα χωρίς προσθήκη αμμωνίας. Τα διαλύματα αυτά αφού αναδεύτηκαν για μια ώρα θερμάνθηκαν στους 70°C για 12 ώρες. Ύστερα, ακολούθησε φυγοκέντριση μέχρι το υπερκείμενο να γίνει διαυγές και δύο πλύσεις με αιθανόλη, 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Τα τελικά ιζήματα ξηράνθηκαν στους 60°C για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό και πυρώθηκαν στους 600°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.

c) Μέθοδος reflux

Διάλυμα 30ml αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και 1,09gr zinc acetate dihydrate τοποθετείται υπό ανάδευση και προστίθεται με αργό ρυθμό 1,7ml TBT. Στο διάλυμα αυτό έγινε τροποποίηση του αρχικού pH (ίσο με 4,7) προσθέτοντας διάφορες ποσότητες αμμωνίας με χρήση του αντιδραστηρίου Ammonium Hydroxide Solution 25%. Έτσι, διαμορφώθηκαν διαλύματα με pH=6 και pH=8. Επίσης, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα χωρίς προσθήκη αμμωνίας. Στη συνέχεια τα διαλύματα αυτά τοποθετούνται ξεχωριστά σε μια γυάλινη σφαιρική φυάλη μέσα σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 150°C όπου αναδεύονται για 1 ώρα και 30 λεπτά. Το τελικό μίγμα αφήνεται λίγα λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί φυγοκέντριση μέχρι το υπερκείμενο να γίνει διαυγές και δύο πλύσεις με αιθανόλη, 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Τα τελικά ιζήματα ξηράνθηκαν στους 60°C για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό και πυρώθηκαν στους 600°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.



Εικόνα 2.1: Διάταξη για τη μέθοδο reflux. Ένας ψυκτήρας επαναροής έχει τοποθετηθεί στη φιάλη ώστε οι ατμοί που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ψύχονται, υγροποιούνται και επανέρχονται στο μίγμα της αντίδρασης.

Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή έγιναν συνθέσεις με τη προσθήκη ουρίας ή θειουρίας.

Η σύνθεση έγινε με δυο διαφορετικές διαδικασίες :

Η πρώτη διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Διάλυμα 30ml αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και 1,09gr του αντιδραστηρίου zinc acetate dihydrate τοποθετείται υπό ανάδευση στη γυάλινη σφαιρική φιάλη εντός του ελαιόλουτρου θερμοκρασίας 150°C-160°C. Στη συνέχεια, προστίθεται με αργό ρυθμό 1,7ml TBT και 1,2gr του αντιδραστηρίου Urea ή 1,5gr Thiourea. Το μείγμα αναδεύεται για 1 ώρα και στο τελικό πιχτό διάλυμα ακολουθεί φυγοκέντριση μέχρι το υπερκείμενο να γίνει διαυγές και δύο πλύσεις με αιθανόλη, 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Τα τελικά ιζήματα ξηράθηκαν στους 60°C για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό και πυρώθηκαν στους 600°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε και μια δεύτερη διαδικασία για καλύτερη ομοιογενοποίηση του διαλύματος: Διάλυμα 30ml αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol) και 1,09gr του αντιδραστηρίου zinc acetate dihydrate τοποθετείται υπό ανάδευση και προστίθεται σε αυτό με αργό ρυθμό 1,7ml TBT και 1,2gr του αντιδραστηρίου Urea ή 1,5gr Thiourea. Το μείγμα αναδεύεται για λίγα λεπτά και ύστερα τοποθετείται στη γυάλινη σφαιρική φιάλη εντός του ελαιόλουτρου θερμοκρασίας 150°C-160°C. Το μείγμα αναδεύεται για 1 ώρα και στο τελικό πιχτό διάλυμα ακολουθεί φυγοκέντριση μέχρι το υπερκείμενο να γίνει διαυγές και δύο πλύσεις με αιθανόλη, 15 λεπτών στις 4000 στροφές. Τα τελικά ιζήματα ξηράθηκαν στους 60°C για 4 ώρες υπό δυναμικό κενό και πυρώθηκαν στους 600°C για 2 ώρες αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία με βήμα 5 °C/λεπτό.

2.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης

Για το χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές :

Η μορφολογία των υλικών μελετήθηκε από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM, Jeol 7000) και πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματομέτρου ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDX, SM-6390LV). Ακόμη, για τη μορφολογία των υλικών έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM, JEM-2100) και επίδρασης πεδίου (FESEM). Η κρυσταλλική δομή των υλικών προσδιορίστηκε με μετρήσεις περιθλασίμετρου ακτίνων-X (XRD, RIGAKU RINT 2000) πηγής ακτινοβολίας $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$, σε εύρος $2\theta=10-80^\circ$ με βήμα $0,05^\circ/\text{sec}$. Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών μελετήθηκε με φασματοφωτόμετρο υπεριώθρου-ορατού Perkin Elmer LAMBDA 95 σε εύρος μηκών κύματος 2000 ως 200 nm.

Η διαδικασία του πειράματος της φωτοκατάλυσης περιλαμβάνει αρχικά την προετοιμασία ενός πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 200 ppm του ρύπου PABA. Από το διάλυμα αυτό κατασκευάζονται 20 ppm συγκέντρωσης PABA με την αραιώση σε 1L απιονισμένου νερού 100ml πρότυπου διαλύματος. Για την διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, σε θερμοστατικό δοχείο χωρητικότητας 0.6L, τοποθετούνται 0.5L του διαλύματος PABA συγκέντρωσης 20 ppm και προστίθενται σε αυτό κατάλληλη κάθε φορά ποσότητα καταλύτη σε μορφή σκόνης. Το αιώρημα αυτό, του διαλύματος και του καταλύτη, τοποθετήθηκε στη βάση εντός ενός φωτοκαταλυτικού κουτιού και αναδεύεται μαγνητικά για 15 λεπτά χωρίς ακτινοβολία, προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Αφού ολοκληρωθεί η ομοιογενοποίηση του μείγματος, λαμβάνεται το πρώτο δείγμα και τίθενται σε λειτουργία οι 10 λάμπες που υπάρχουν τοποθετημένες στις πλευρές του φωτοκαταλυτικού κουτιού είτε υπεριώδους (18W Philips Master TL-D) είτε ορατής ακτινοβολίας (15W). Καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος το μείγμα εξακολουθεί να αναδεύεται, έτσι ώστε να διατηρείται η ομοιογενοποίηση του, ενώ λαμβάνεται δείγμα σε τακτά χρονικά διαστήματα με τη χρήση σύριγγας και ειδικού φίλτρου (0,45nm) για το διαχωρισμού του καταλύτη από το διάλυμα.

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώθρου, όπου μετρήθηκε η οπτική τους απορρόφηση στο κατάλληλο μήκος κύματος, και στον αναλυτή TOC για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα.

➤ Φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώθρου

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ρύπου PABA στο διάλυμα κάθε χρονική στιγμή λαμβάνονται μετρήσεις της απορρόφησης με τη βοήθεια του φασμαφωτόμετρου ορατού-

υπερύθρου (εικόνα 2.2). Οι μετρήσεις λαμβάνονται με καθορισμένη συχνότητα για μήκη κύματος 200-350 nm.



Εικόνα 2.2: Το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπερύθρου (cary 50 scan)

➤ Αναλυτής TOC

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) είναι σημαντικός παράγοντας ένδειξης ανοργανοποίησης του ρύπου. Μέσω ενός αναλυτή TOC (εικόνα 2.3) λαμβάνονται μετρήσεις καθόλη τη διάρκεια του πειράματος τόσο του ολικού άνθρακα (TC) όσο και των ανόργανων ανθρακικών αλάτων (IC) που υπάρχουν στο διάλυμα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας προκύπτει από την εξίσωση $TOC = TC - IC$.

Ύστερα, κατασκευάζεται το διάγραμμα του λόγου TOC/TOC₀, δηλαδή της συγκέντρωσης ολικού οργανικού άνθρακα σε μια χρονική στιγμή t προς την αρχική συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα, συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του πειράματος.

Η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι ένδειξη της αποικοδόμησης του παρα-αμινοβεζοϊκού οξέος και συνεπώς μετατροπής του στα μη τοξικά του προϊόντα.



Εικόνα 2.3: Αναλυτής TOC

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποτελέσματα από τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των υλικών

3.1 Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

Το οξείδιο του ψευδαργύρου παρασκευάστηκε σε μορφή σκόνης με τη μέθοδο της θερμικής καταργασίας. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν αν επηρεάζουν τα βασικά χαρακτηριστικά των υλικών με βάση τη μέθοδο αυτή είναι :

1. Η αναλογία της διαλύτη και της πρόδρομης ένωσης του ψευδαργύρου
2. Η προσθήκη αναγωγικών μέσων στο διάλυμα

Στον παρακάτω πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι συνθέσεις που έγιναν με σκοπό τη σύνθεση του οξειδίου του ψευδαργύρου, μαζί με τις αναλογίες των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν και τις τελικές μάζες που προέκυψαν σε μορφή σκόνης.

Πίνακας 3.1 :Σύνθεση του οξειδίου του ψευδαργύρου

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΠΗΓΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΑ	ΤΕΛΙΚΗ ΜΑΖΑ
PXM1	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	20ml distilled	-	-	X
PXM2	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	40ml distilled	-	-	X
PXM3	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	60ml distilled	-	-	X
PXM4	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	20 ml distilled	Oxalic acid (0,38gr)	1:1	0,16gr
PXM5	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	40 ml distilled	Oxalic acid (0,38gr)	1:1	0,22gr
PXM6	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	60 ml distilled	Oxalic acid (0,38gr)	1:1	0,22gr
PXM10	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	40ml distilled	Oxalic acid (0,76gr)	1:2	0,2gr
PXM8	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	40ml distilled	Glycolic acid (0,228gr)	1:1	X
PXM9	Zinc acetate dihydrate (0,644gr)	40ml distilled	Citric acid (0,63gr)	1:1	X

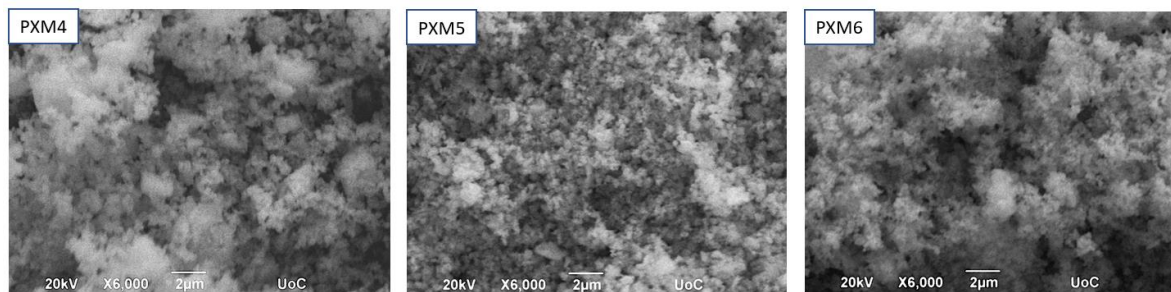
3.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύτη

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τριών υλικών σε διαφορετικές αναλογίες διαλύτη:πηγή ψευδαργύρου για την παραγωγή ιζήματος ZnO. Συγκεκριμένα, έχοντας σταθερή την ποσότητα της πηγής ψευδαργύρου (0,644gr) χρησιμοποιήθηκαν 20, 40 και 60 ml αποιονισμένου νερού για τη σύνθεση υλικών με κωδικούς PXM1, PXM2 και PXM3 αντίστοιχα. Στις συνθέσεις αυτές δεν συντελέστηκε κάποια αντίδραση και επομένως δεν έγινε δυνατή η παραγωγή ιζήματος.

3.1.2 Επίδραση του οξαλικού οξέος

Στην παρούσα υπόενοτητα πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις τεσσάρων υλικών προσθέτοντας την πρόδρομη ένωση του οξαλικού οξέος με στόχο την παραγωγή ιζήματος ZnO. Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν υλικά με κωδικούς PXM4, PXM5 και PXM6 με 20, 40 και 60 ml αποιονισμένου νερού και αναλογία πηγής ψευδαργύρου:οξαλικού οξέως 1:1. Ακόμη, παρασκευάστηκε ένα υλικό με κωδικό PXM10 με 40 ml αποιονισμένου νερού και αναλογία πηγής ψευδαργύρου:οξαλικού οξέως 1:2.

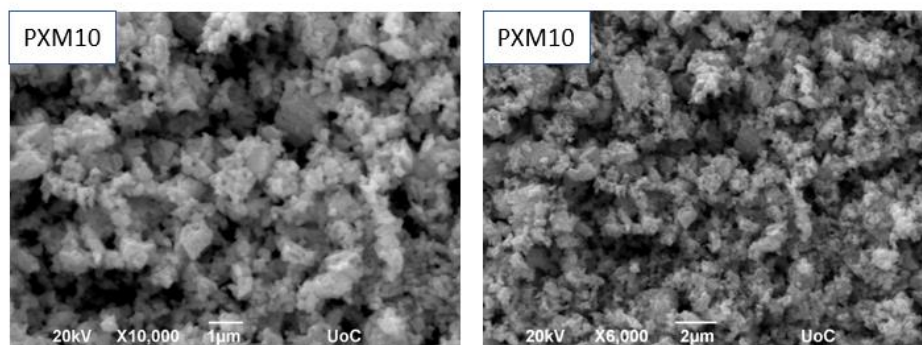
Στην εικόνα 3.1 φαίνονται χαρακτηριστικές εικόνες που προέκυψαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μετά την πύρωση στους 600°C.



Εικόνα 3.1: Εικόνες SEM για τα δείγματα PXM4, PXM5 και PXM6

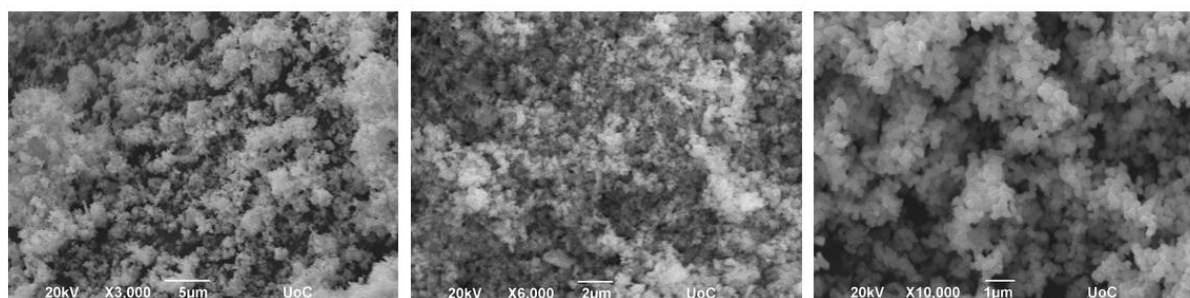
Όπως είναι εύκολα αντιληπτό τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν παρόμοια μορφολογία αυτή ενός νέφους νανοσωματιδίων.

Ωστόσο, για το δείγμα όπου η αναλογία του οξαλικού οξέος αυξήθηκε σε 1:2 η μορφολογία του αποκλίνει αυτής των νανοσωματιδίων όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες.



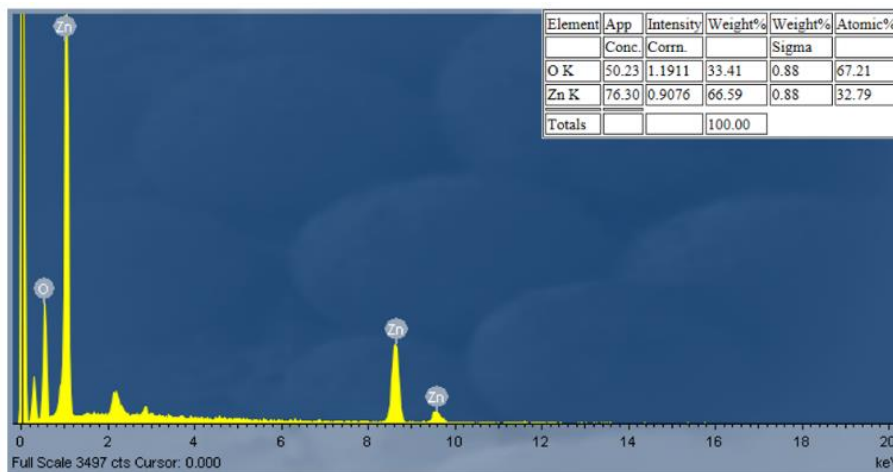
Εικόνα 3.2: Εικόνες SEM για το δείγμα PXM10

Στο δείγμα PXM5 τα νανοσωματίδια μελετήθηκαν και σε διάφορες μεγεθύνσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες.



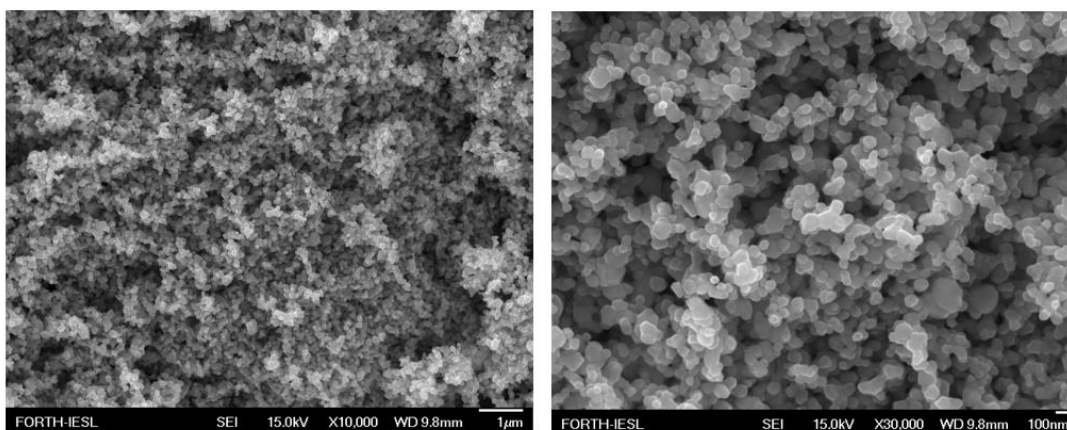
Εικόνα 3.3: Εικόνα SEM του δείγματος PXM5 σε διάφορες μεγεθύνσεις.

Ακόμη, αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση με την τεχνική EDS δείχνουν ότι το ποσοστό του ψευδαργύρου και του οξυγόνου στο δείγμα PXM5 είναι 66.59% και 33.41% με μικρό ποσοστό προσμίξεων όπως άνθρακα. Η θεωρητική τιμή του ποσοστού της στοιχειομετρικής μάζας είναι 80,3% για το Zn και 19,7% για το O [33]. Επομένως, το δείγμα είναι στοιχειομετρικό.



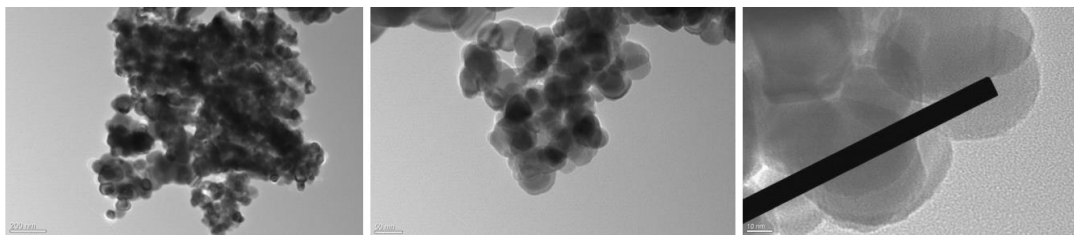
Εικόνα 3.4: Φάσμα χημικής ανάλυσης του δείγματος PXM5

Από μετρήσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επίδρασης πεδίου (FESEM) για την παρατήρηση της μορφολογίας του δείγματος PXM5 φαίνεται η πολύ μικρή διάμετρος των νανοσωματιδίων κάτι που με απλό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν ήταν τόσο ξεκάθαρο.



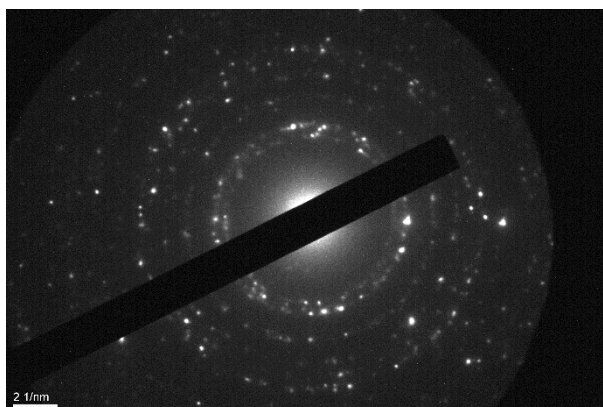
Εικόνα 3.5: Εικόνες FESEM του δείγματος PXM5

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων του δείγματος PXM5 επιβεβαιώθηκε και από την χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η διάμετρος των σωματιδίων εκτιμάται περίπου ίση με 30nm.



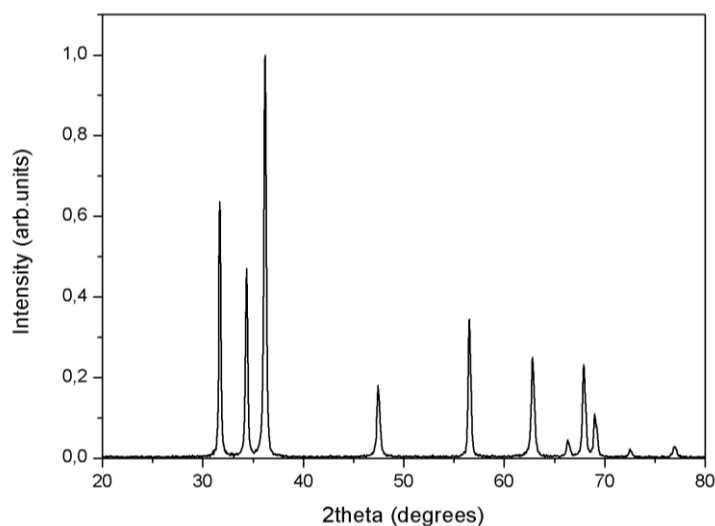
Εικόνα 3.6: Εικόνες TEM του δείγματος PXM5

Επίσης, με την τεχνική της περίθλασης των ηλεκτρονίων λαμβάνεται το παρακάτω μοτίβο της εικόνας 3.7. Το μοτίβο αυτό εμφανίζει πολυκρυσταλλικούς δακτυλίους περιθλάσεως που αποτελούνται από διακριτές κηλίδες περίθλασης και υποδεικνύουν την πολυκρυσταλλική φύση του δείγματος. Οι κυκλικοί φωτεινοί συνεχείς δακτύλιοι επιβεβαιώνουν ότι τα σωματίδια ανήκουν στην νάνο κλίμακα. Με βάση την ακτίνα των δακτυλίων προσδιορίζεται η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στο υλικό και τα κρυσταλλικά επίπεδα.



Εικόνα 3.7: Μοτίβο περίθλασης ηλεκτρονίων του δείγματος PXM5

Από το δομικό χαρακτηρισμό του δείγματος PXM5 είναι εμφανής η κρυσταλλική δομή του εξαγωνικού ZnO. Στο διάγραμμα εμφανίζονται κορυφές στις $2\theta=31.6988^\circ$, 34.3510° , 36.1884° , 47.4687° , 56.5254° , 62.8029° , 66.3002° , 67.8835° , 69.0047° , 72.5540° και 76.9064° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα [100], [002], [101], [102], [110], [103], [200], [112], [201], [004], [202] της εξαγωνικής δομής του οξειδίου του ψευδαργύρου.



Εικόνα 3.8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα PXM5

Από το διάγραμμα XRD προκύπτει ο πίνακας 3.2 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το μέγεθος του κρυσταλλίτη τ , τα μήκη a και c και τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας.

Πίνακας 3.2: Κρυσταλλικοί παράμετροι για το δείγμα PXM5

SAMPLE	τ (nm)	a (Å)	c (Å)	V (10^6 pm ³)
PXM5	24	3.2589	5.2217	48.03

Για την εύρεση του μέσου μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Debye-Scherrer :

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (Å)} \quad (\text{εξ. 1})$$

οπού λ το μήκος κύματος των ακτινών X (nm), k ο παράγοντας μορφής ο οποίος εξαρτάται από το σχήμα των κρυσταλλιτών και οι τιμές του είναι κοντά στην μονάδα, θ η γωνιά περίθλασης και β το πλάτος της κορυφής (FWHM) στο μισό της έντασης της σε μονάδες rad.

Επιπλέον, τα μήκη των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας της εξαγωνικής δομής του βουρτσίτη, a και c , υπολογίζονται από τη σχέση :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{εξ. 2})$$

όπου, d_{hkl} (Å) η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και $[hkl]$ οι δείκτες Miller.

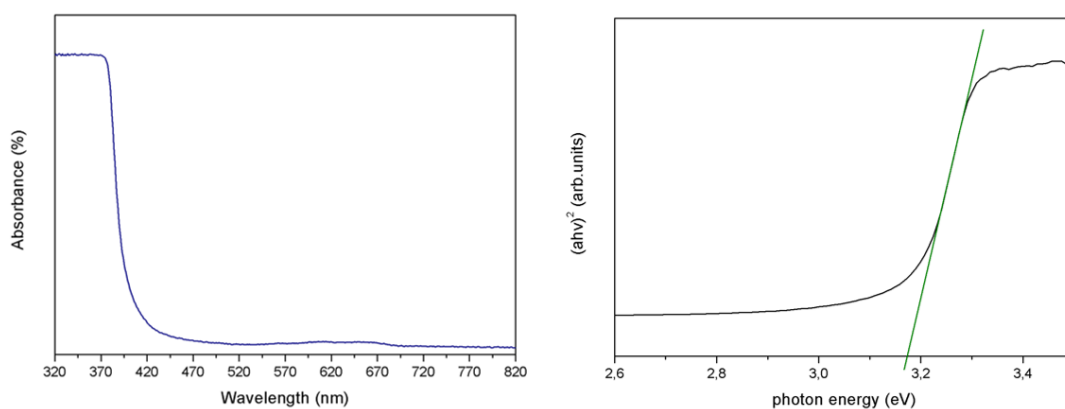
Τέλος, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας της εξαγωνικής δομής του βουρτσίτη υπολογίζεται από τη σχέση :

$$V_{\theta K} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \text{ (Å}^3\text{)} \quad (\text{εξ. 3})$$

όπου a και c τα μήκη των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας.

(Ισχύει, $1\text{Å}=10^2 \text{ pm}$)

Για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων του δείγματος PXM5 χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώθρου-ορατού και προσδιορίστηκε το διάγραμμα απορρόφησης του υλικού. Από το διάγραμμα της εικόνας 3.9 προκύπτει ότι το υλικό απορροφά στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μέγιστο στα 370-320 nm. Το ενεργειακό χάσμα εκτιμήθηκε από το διάγραμμα $(ah\nu)^2=A(h\nu-E_g)$ όπου το a είναι ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια της ακτινοβολίας και E_g το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Έτσι, η τιμή του ενεργειακού χάσματος προσδιορίστηκε στα 3,18eV.



Εικόνα 3.9: Φάσμα UV-Vis του δείγματος PXM5

3.1.3 Επίδραση του αναγωγικού μέσου

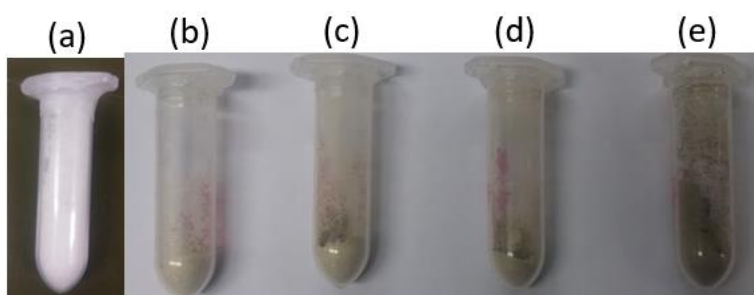
Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις υλικών όπου αντικαταστάθηκε το οξαλικό οξύ από γλυκολικό οξύ και κιτρικό οξύ με στόχο την παραγωγή ιζήματος ZnO. Συγκριμένα, χρησιμοποιώντας 40 ml αποιονισμένου νερού και αναλογία πηγής ψευδαργύρου:αναγωγικού μέσου σε αναλογία 1:1 παρασκευάστηκαν διαλύματα με κωδικούς PXM8 και PXM9 που περιέχουν γλυκολικό και κιτρικό οξύ αντίστοιχα. Ωστόσο, στις συνθέσεις αυτές δεν συντελέστηκε καμία αντίδραση και έτσι δεν προέκυψε ίζημα οξειδίου του ψευδαργύρου.

3.2 Τροποποιημένο οξείδιο του ψευδαργύρου

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη σύνθεση των εμπλουτισμένων με ιόντα μεταβατικών μετάλλων οξειδίων του ψευδαργύρου. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2.2.2, πραγματοποιήθηκε η προσθήκη των μεταβατικών μετάλλων του μαγγανίου, του σιδήρου και του κοβαλτίου σε αναλογίες 0.1%, 0.5%, 1% και 10% w/w.

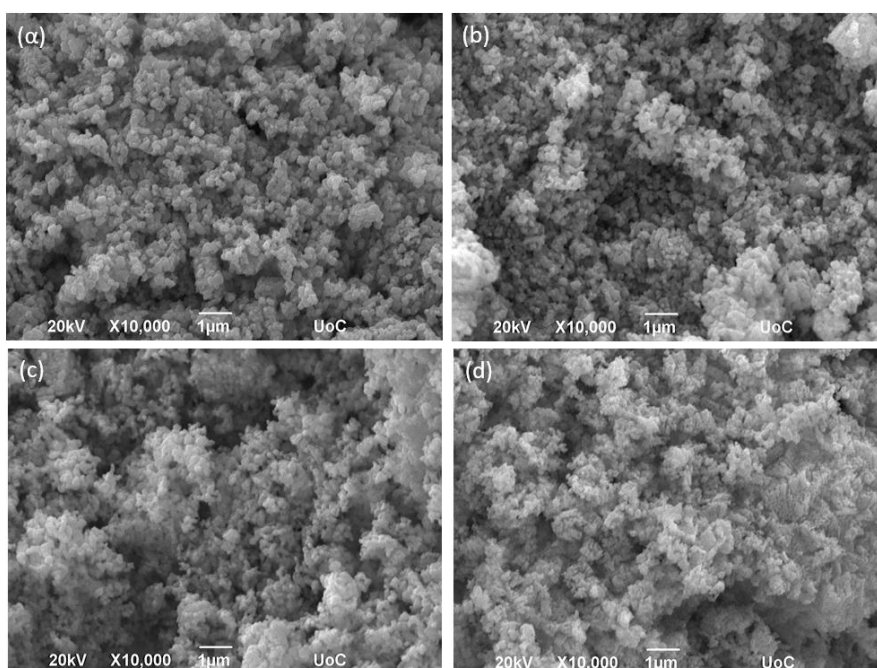
3.2.1 Επίδραση του μαγγανίου

Για τα εμπλουτισμένα με μαγγάνιο οξείδια του ψευδαργύρου στο τελικό στάδιο της σύνθεσης, δηλαδή ύστερα από την πύρωση στους 600°C, παρατηρείται αλλαγή του λευκού χρώματος του οξειδίου του ψευδαργύρου σε καφέ καθώς αυξάνεται το ποσοστό πρόσμιξης.



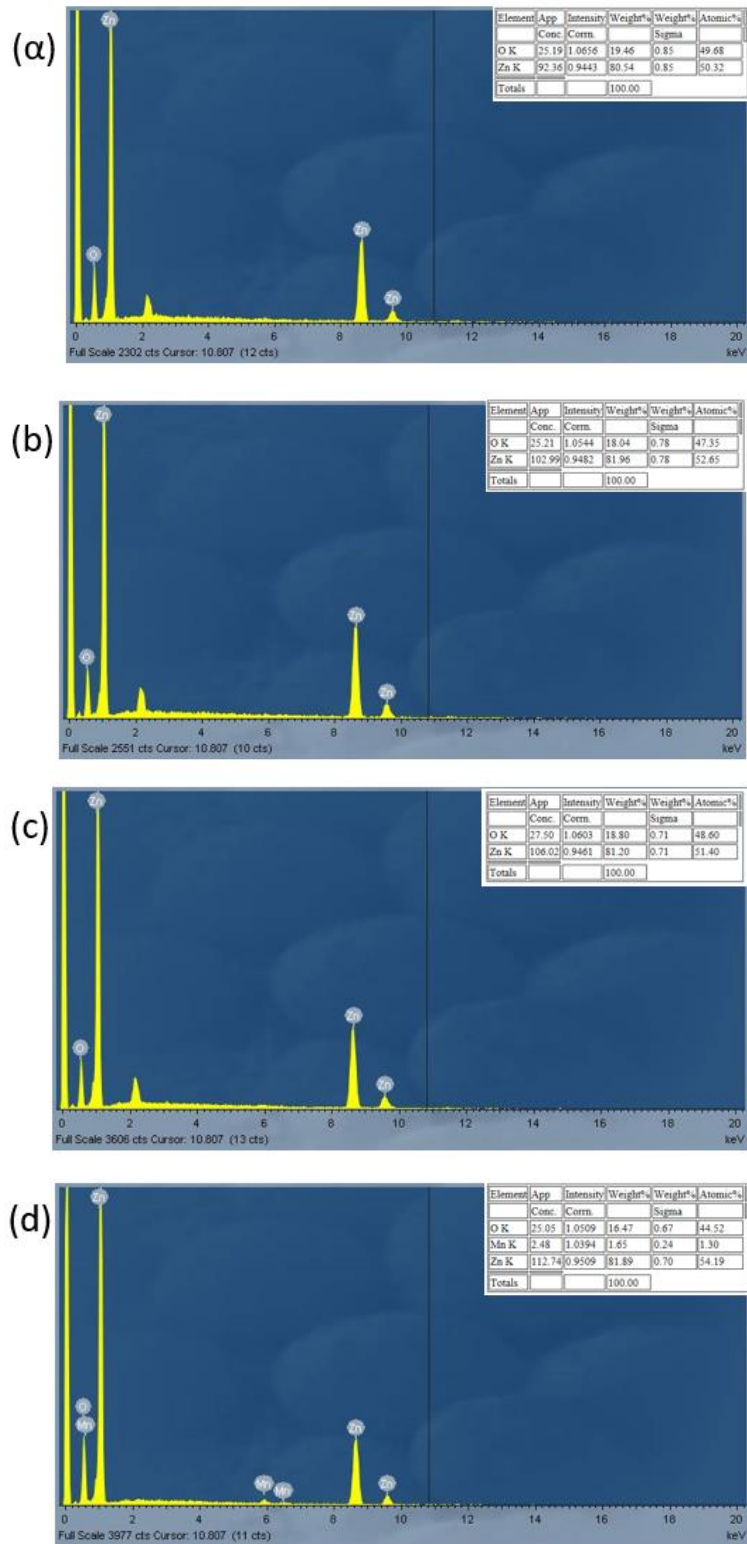
Εικόνα 3.10: Το τελικό ίζημα σε μορφή σκόνης των (α) ZnO (b) 0.1% Mn-ZnO (c) 0.5% Mn-ZnO (d) 1% Mn-ZnO (e) 10% Mn-ZnO.

Η μορφολογία της επιφάνειας των υλικών αυτών μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικρόσκοπιο σάρωσης. Από τις εικόνες αυτές διαπιστώνεται ότι ο εμπλουτισμός δεν επιφέρει αλλαγή στην μορφολογία των νανοσωματιδίων του μη εμπλουτισμένου οξειδίου του ψευδαργύρου.



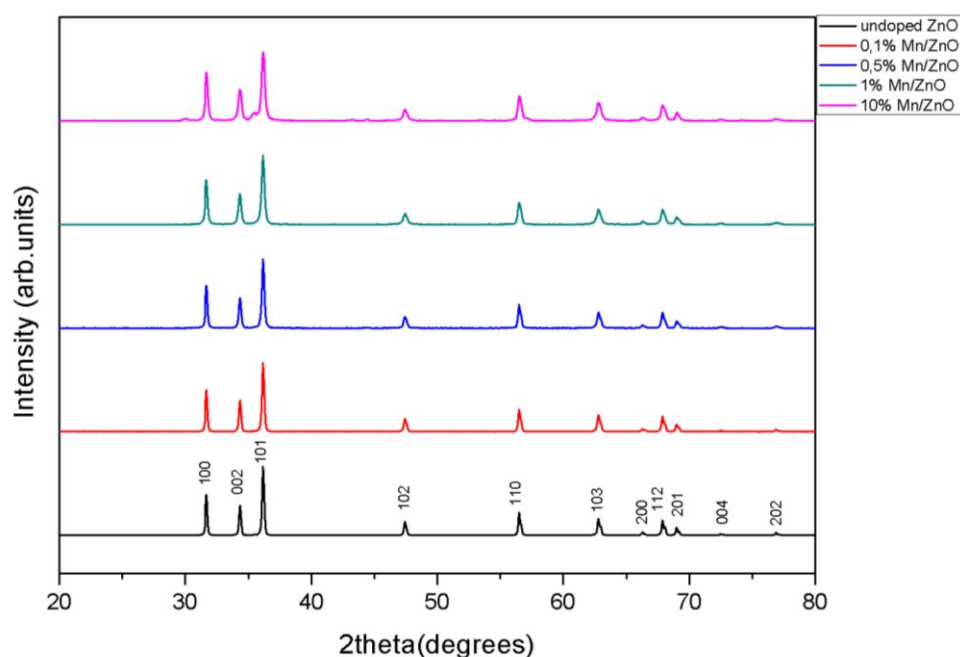
Εικόνα 3.11: Εικόνες SEM των (α) 0.1% Mn-ZnO (b) 0.5% Mn-ZnO (c) 1% Mn-ZnO (d) 10% Mn-ZnO.

Η στοιχειακή ανάλυση των υλικών από το φάσμα EDX επιβεβαίωσε την προσθήκη μετάλλου μόνο για το δείγμα με ποσοστό μαγγανίου 10%. Για τα υπόλοιπα δείγματα, το προστιθέμενο μέταλλο δεν βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση αφού η συγκέντρωση του ήταν πολύ μικρή.



Εικόνα 3.12: Φάσμα EDX των (a) 0.1% Mn-ZnO (b) 0.5% Mn-ZnO (c) 1% Mn-ZnO (d) 10% Mn-ZnO.

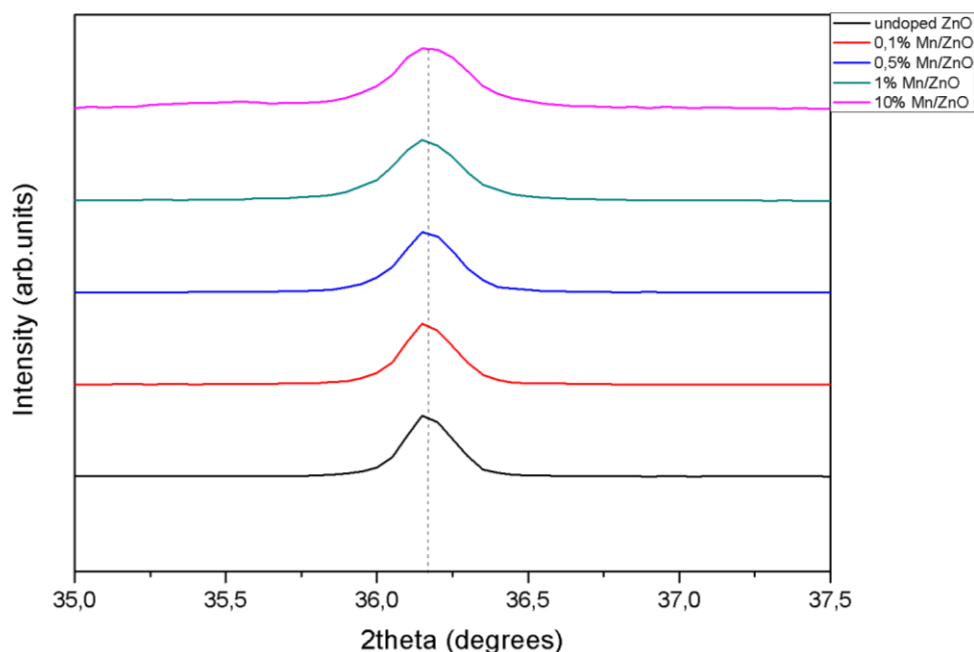
Οι μεγάλες εντάσεις και το στενό πλάτος των κορυφών στο διάγραμμα XRD είναι ένδειξη κρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Για τα δείγματα με προσθήκη μετάλλων σε αναλογίες 0.1%, 0.5% και 1% παρατηρείται μόνο η εξαγωνική δομή του οξειδίου του ψευδαργύρου. Επομένως, η αντικατάσταση των Zn^{+2} από τα ιόντα Mn^{+2} , στο πλέγμα του οξειδίου του ψευδαργύρου ήταν επιτυχής. Για τα δείγματα με ποσοστό μαγγανίου 10% διακρίνονται και κάποιες μικρής έντασης κορυφές σε $2\theta=30.2^\circ, 35.5^\circ, 43.3^\circ, 44.4^\circ$ που είναι χαρακτηριστικές του οξειδίου του μαγγανίου Mn_3O_4 και επομένως τα δείγματα αυτά χαρακτηρίζονται ως κράματα.



Εικόνα 3.13: Διάγραμμα XRD για το εμπλουτισμένο με μαγγάνιο ZnO.

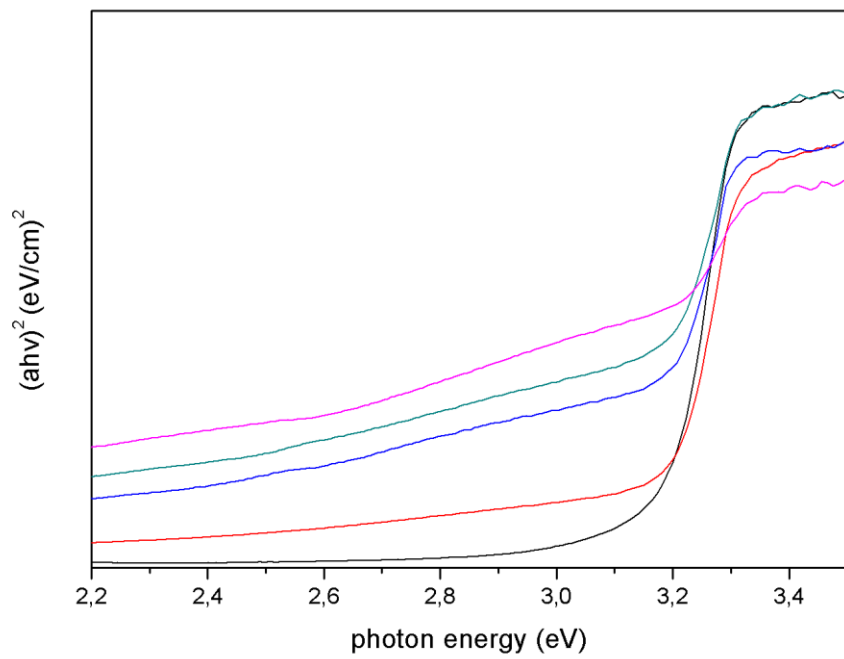
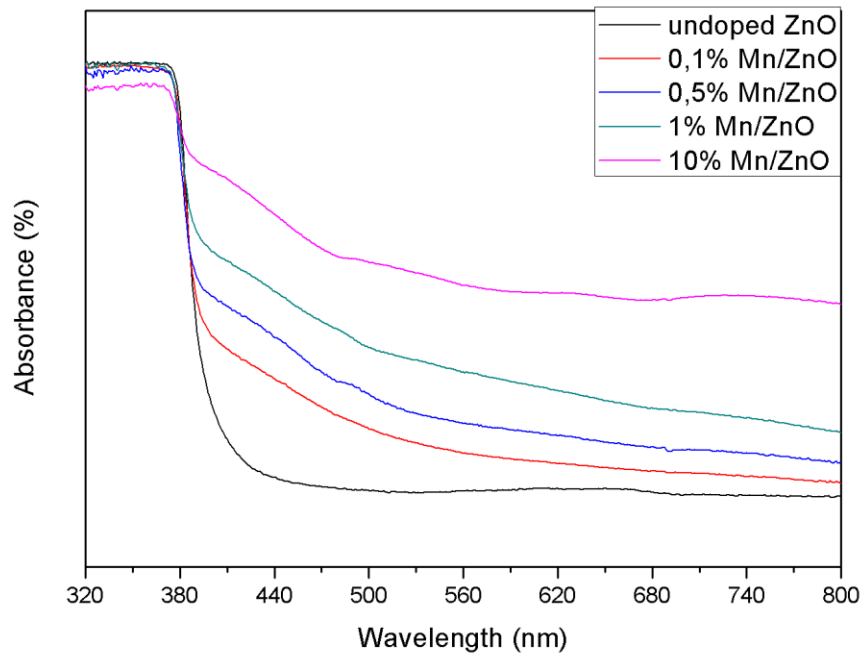
Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X και από τις σχέσεις (εξ.1), (εξ.2) και (εξ.3), όπως αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3.1.2, υπολογίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη τ , τα μήκη a και c και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας για τα τροποποιημένα με μαγγάνιο οξείδια του ψευδαργύρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 και παρατηρούμε ότι τα μήκη a και c και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αποκλίνουν ελάχιστα από τις τιμές του μη εμπλουτισμένου ZnO αφού η ατομική ακτίνα του Mn^{+2} (0.66\AA) είναι μεγαλύτερη από του Zn^{+2} (0.6\AA). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών στα δείγματα με ποσοστό μαγγανίου 0.1%, 0.5% και 1% είναι μεγαλύτερο από του καθαρού ZnO. Ενώ, στο δείγμα με ποσοστό μαγγανίου 10% το μέγεθος του κρυσταλλίτη εκτιμήθηκε μικρότερο. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες όπου με την αύξηση της συγκέντρωσης του μαγγανίου παρατηρείται τόσο αύξηση όσο και μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη γεγονός που οφείλεται στην διαλυτότητα του Mn στο ZnO [14].

Ακόμη, εστιάζοντας στην κύρια κορυφή των τροποποιημένων με μαγγάνιο ZnO και συγκρίνοντας την με αυτή του καθαρού ZnO παρατηρείται διεύρυνση του πλάτους της με την αύξηση της ποσότητας του μετάλλου στο δείγμα. Συνεπώς, ο εμπλουτισμός του οξειδίου του ψευδαργύρου με μαγγάνιο ήταν επιτυχής.



Εικόνα 3.14: Σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (101) για τα τροποποιημένα με μαγγάνιο ZnO.

Για τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απορρόφησης με φασματοσκοπία ορατού-υπερύθρου. Από το φάσμα απορρόφησης γίνεται φανερό ότι τα τροποποιημένα με μαγγάνιο οξείδια του ψευδαργύρου απορροφούν τόσο σε μεγάλα μήκη κύματος όσο και σε μικρά, δηλαδή και στο ορατό και στο υπεριώδες, με μέγιστο στην περιοχή του υπεριώδους. Το ενεργειακό χάσμα εκτιμήθηκε από το διάγραμμα $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ όπου το α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια της ακτινοβολίας και E_g το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3. Παρατηρούμε ότι το δείγμα με ποσοστό μαγγανίου 0.1% έχει τη μεγαλύτερη τιμή ενεργειακού χάσματος, η οποία μειώνεται καθώς το ποσοστό του μαγγανίου αυξάνει. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει πάνω σε φωτοκαταλύτες TiO_2 που περιέχουν προσμίξεις μαγγανίου [34].



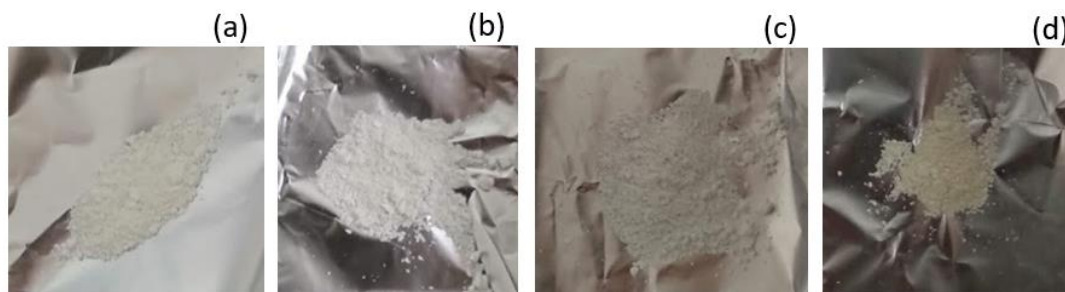
Εικόνα 3.15: Φάσμα UV-Vis των εμπλουτισμένων με μαγγάνιο οξειδίων του ψευδαργύρου

Πίνακας 3.3: Δομικές και οπτικές ιδιότητες για το τροποποιημένο με μαγγάνιο ZnO.

SAMPLE	τ (nm)	a (Å)	c (Å)	V (10^6 pm ³)	Energy gap (eV)
ZnO	24	3.2589	5.2217	48.03	3.18
0.1% Mn-ZnO	36.6	3.2580	5.2190	47.98	3.18
0.5% Mn-ZnO	34	3.2578	5.2190	47.97	3.15
1% Mn-ZnO	33.1	3.2587	5.2203	48.01	3.10
10% Mn-ZnO	29.6	3.2567	5.2174	47.92	2.97

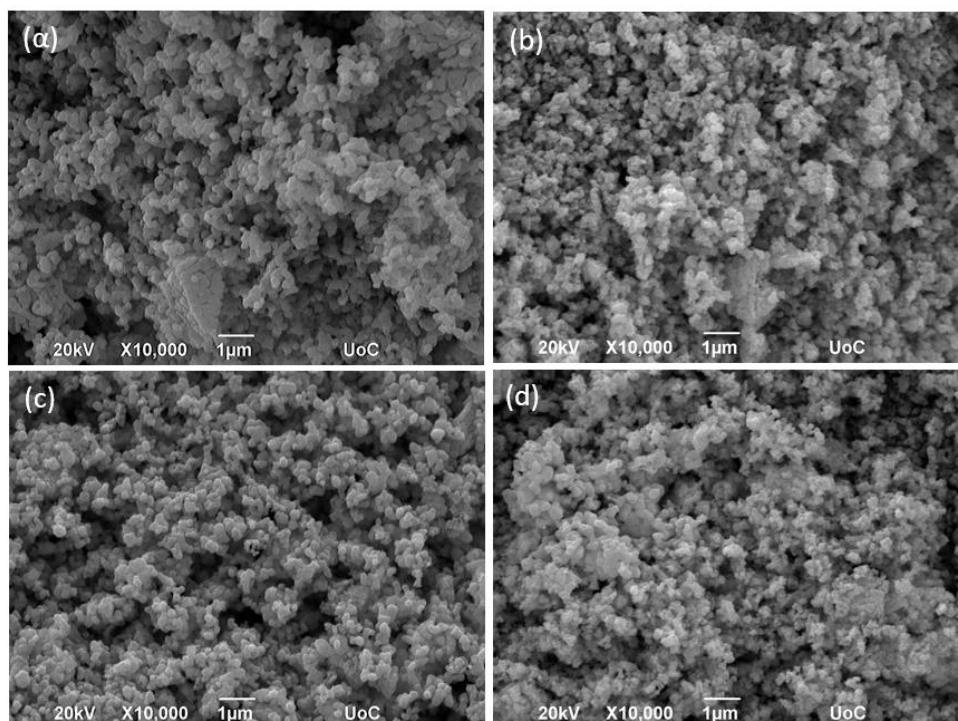
3.2.2 Επίδραση του σιδήρου

Για τα εμπλουτισμένα με σίδηρο οξείδια του ψευδαργύρου στο τελικό στάδιο της σύνθεσης, δηλαδή ύστερα από την πύρωση στους 600°C, παρατηρείται αλλαγή του λευκού χρώματος του οξειδίου του ψευδαργύρου σε κίτρινο με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης.



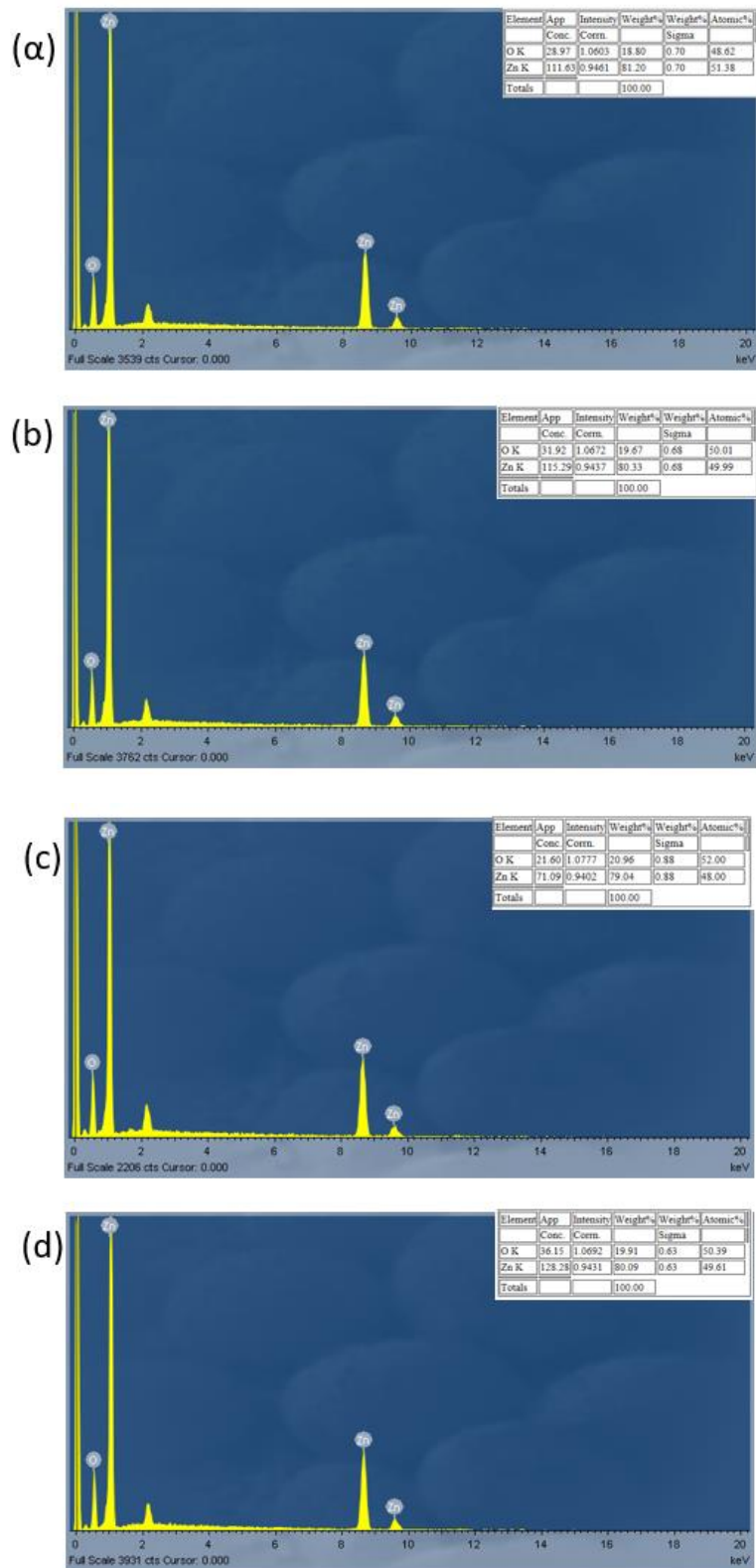
Εικόνα 3.16: Το τελικό ίζημα σε μορφή σκόνης των (a) 0.1% Fe-ZnO (b) 0.5% Fe-ZnO (c) 1% Fe-ZnO (d) 10% Fe-ZnO.

Η μορφολογία της επιφάνειας των υλικών αυτών μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις παρακάτω εικόνες διαπιστώνεται ότι ο εμπλουτισμός δεν επιφέρει αλλαγή στην μορφολογία των νανοσωματιδίων του μη εμπλουτισμένου οξειδίου του ψευδαργύρου.



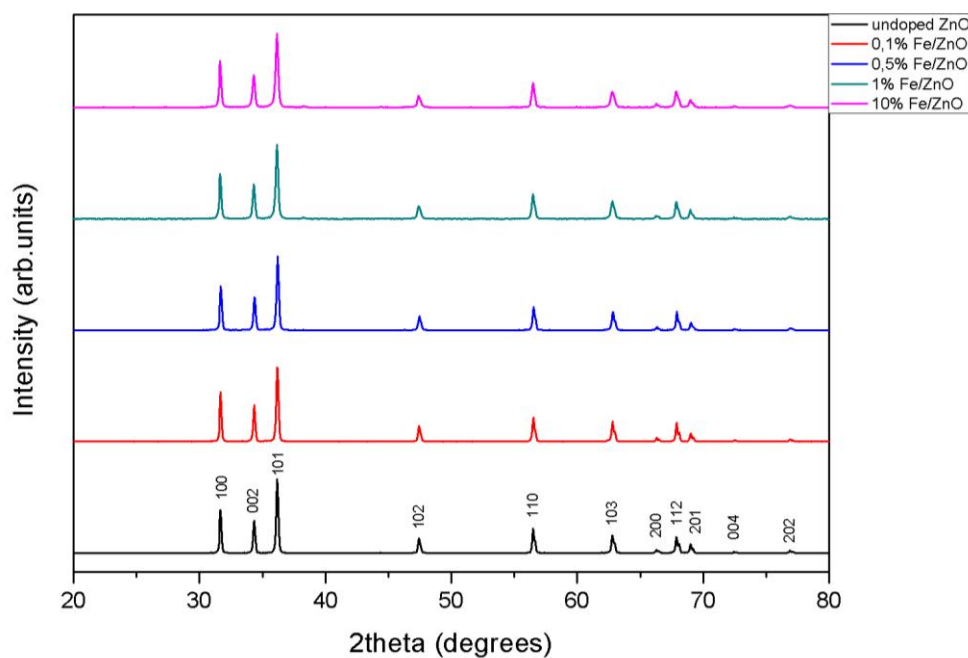
Εικόνα 3.17: Εικόνες SEM των (a) 0.1% Fe-ZnO (b) 0.5% Fe-ZnO (c) 1% Fe-ZnO (d) 10% Fe-ZnO.

Από τη στοιχειακή ανάλυση των υλικών με τη χρήση του φάσματος EDX, το προστιθέμενο μέταλλο σιδήρου δεν βρέθηκε αφού η συγκέντρωσή του στο δείγμα ήταν πολύ μικρή.



Εικόνα 3.18: Φάσμα EDX των (a) 0.1% Fe-ZnO (b) 0.5% Fe-ZnO (c) 1% Fe-ZnO (d) 10% Fe-ZnO

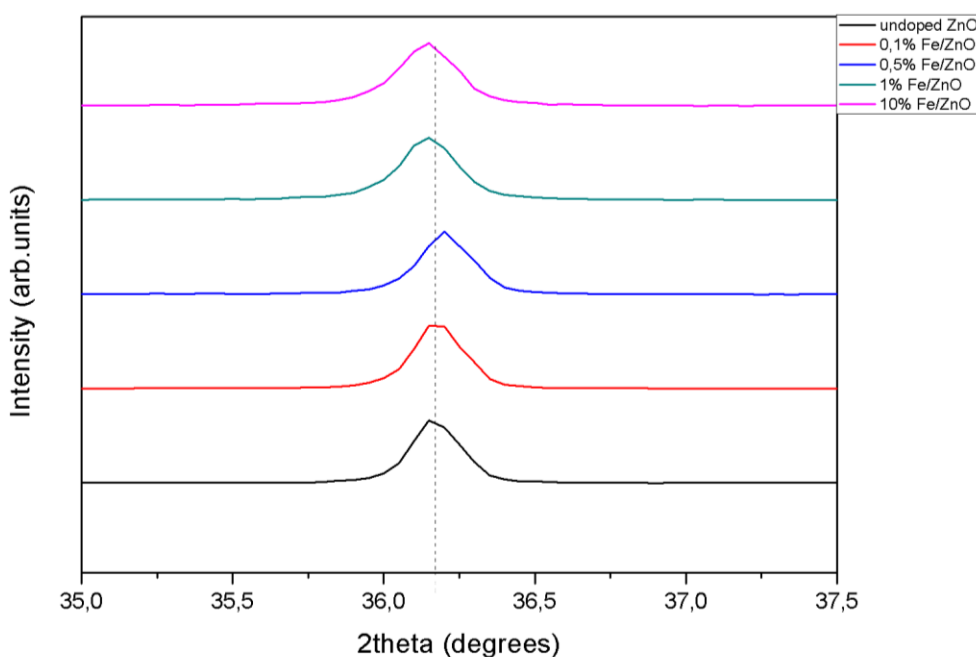
Ο δομικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ. Από το διάγραμμα XRD όλων των εμπλουτισμένων με σίδηρο οξειδίων του ψευδαργύρου παρατηρούμε ότι οι κορυφές ταυτίζονται με τις κορυφές της εξαγωνικής δομής βουρτσίτη του ZnO. Είναι φανερό από το διάγραμμα ότι δεν υπάρχει ένδειξη κάποιας άλλης κορυφής και επομένως συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα Zn^{+2} αντικαταστάθηκαν από ιόντα Fe^{+2} , Fe^{+3} στο πλέγμα χωρίς να επιφέρουν αλλαγές στην αρχική δομή του βουρτσίτη.



Εικόνα 3.19: Διάγραμμα XRD για το εμπλουτισμένο με σίδηρο ZnO

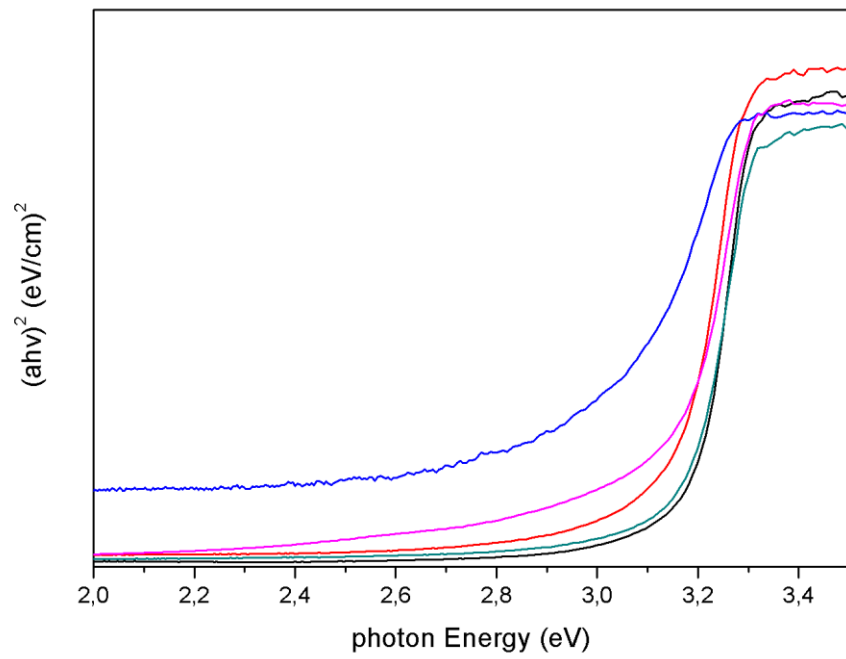
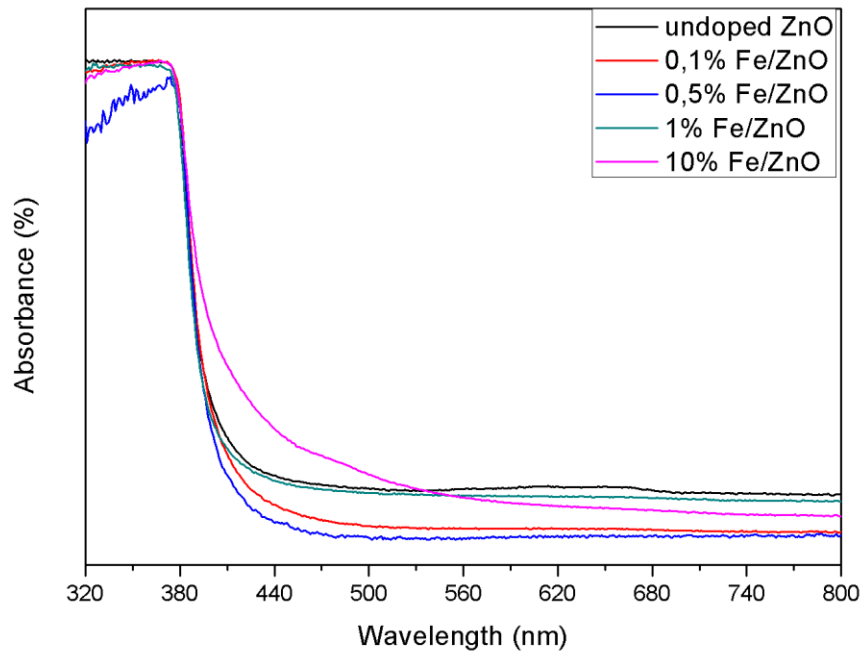
Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ και από τις σχέσεις (εξ.1), (εξ.2) και (εξ.3), όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.1.2, υπολογίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη τ , τα μήκη a και c και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας για τα τροποποιημένα με σίδηρο οξείδια του ψευδαργύρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4 και παρατηρούμε ότι τα μήκη a και c και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αποκλίνουν ελάχιστα από τις τιμές του μη εμπλουτισμένου ZnO. Η ατομική ακτίνα του Fe^{+2} (0.63\AA) είναι μεγαλύτερη από του Zn^{+2} (0.6\AA) ενώ του Fe^{+3} (0.49\AA) είναι μικρότερη. Επομένως, ανάλογα με την αντικατάσταση των ιόντων Zn^{+2} στο δείγμα (είτε από ιόντα Fe^{+2} , είτε από Fe^{+3}) μεγαλώνουν ή μικραίνουν οι κρυσταλλικές σταθερές (a, c) και ο όγκος της κυψελίδας. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών στα τροποποιημένα με σίδηρο ZnO προέκυψε μεγαλύτερο από του καθαρού ZnO.

Ακόμη, εστιάζοντας στην κύρια κορυφή του διαγράμματος XRD παρατηρείται μετατόπιση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά σε σύγκριση με του καθαρού ZnO. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αντικατάσταση των ιόντων Zn^{+2} στη μοναδιαία κυψελίδα από ιόντα σιδήρου Fe^{+2} είτε Fe^{+3} . Συνεπώς, ο εμπλουτισμός του οξειδίου του ψευδαργύρου με σίδηρο ήταν επιτυχής.



Εικόνα 3.20: Σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (101) για τα τροποποιημένα με σίδηρο ZnO

Στη συνέχεια, με χρήση φασματοφωτόμετρου UV-Vis προσδιορίστηκε το φάσμα απορρόφησης των εμπλουτισμένων με σίδηρο ZnO και συγκρίθηκε με το φάσμα του καθαρού ZnO. Από το διάγραμμα της εικόνας 3.20 παρατηρούμε ότι η κύρια περιοχή απορρόφησης των δειγμάτων είναι η περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων εκτιμήθηκε από το διάγραμμα $(ah\nu)^2=A(h\nu-E_g)$ όπου το a είναι ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια της ακτινοβολίας και E_g το ενεργειακό χάσμα του υλικού. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4. Παρατηρείται μια μείωση (blue swift) του ενεργειακού χάσματος σε σύγκριση με του καθαρού ZnO που ίσως οφείλεται στον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου του σιδήρου το οποίο αντικαθιστά τα ιόντα Zn^{+2} στο πλέγμα.



Εικόνα 3.21: Φάσμα UV-Vis των εμπλουτισμένων με σίδηρο οξειδίων του ψευδαργύρου

Πίνακας 3.4: Δομικές και οπτικές ιδιότητες για το τροποποιημένο με σίδηρο ZnO.

SAMPLE	τ (nm)	a (Å)	c (Å)	V (10^6 pm ³)	Energy gap (eV)
ZnO	24	3.2589	5.2217	48.03	3.18
0.1% Fe-ZnO	38.7	3.2575	5.2172	47.94	3.16
0.5% Fe-ZnO	35.3	3.2547	5.2137	47.83	2.94
1% Fe-ZnO	33.3	3.2601	5.2223	48.07	3.17
10% Fe-ZnO	34	3.2610	5.2224	48.09	3.15

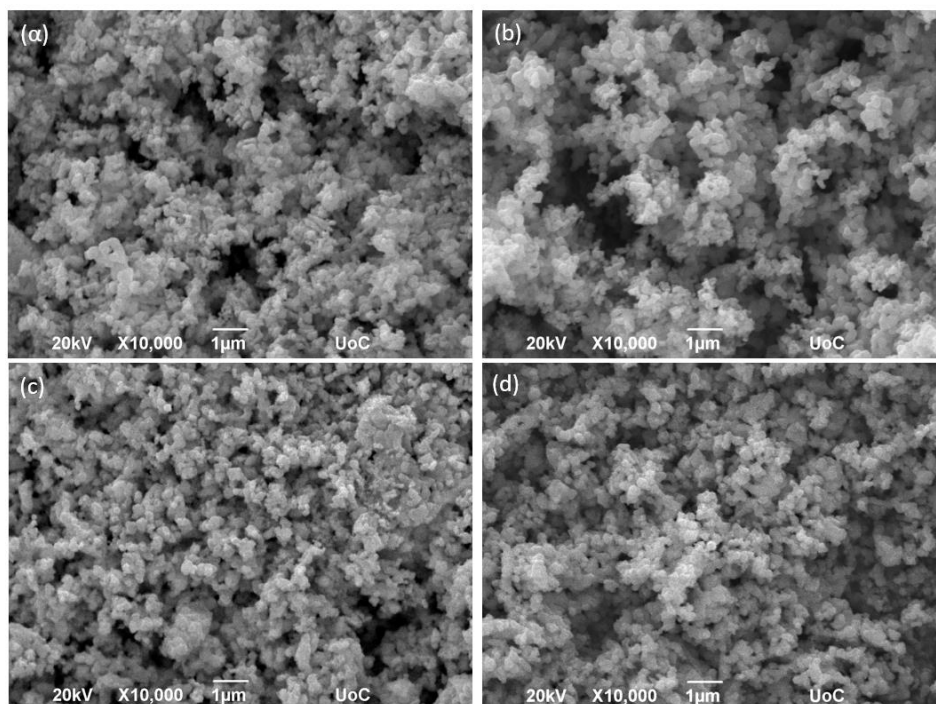
3.2.3 Επίδραση του κοβαλτίου

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των εμπλουτισμένων με κοβάλτιο οξειδίων του ψευδαργύρου. Στο τελικό στάδιο της σύνθεσης, δηλαδή ύστερα από την πύρωση στους 600°C, παρατηρείται αλλαγή του λευκού χρώματος του οξειδίου του ψευδαργύρου με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ίζημα μπλε χρώματος για τα δείγματα με ποσοστό κοβαλτίου 0.1%, 0.5%, 1% και ίζημα καφέ χρώματος για το δείγμα με ποσοστό κοβαλτίου 10%.



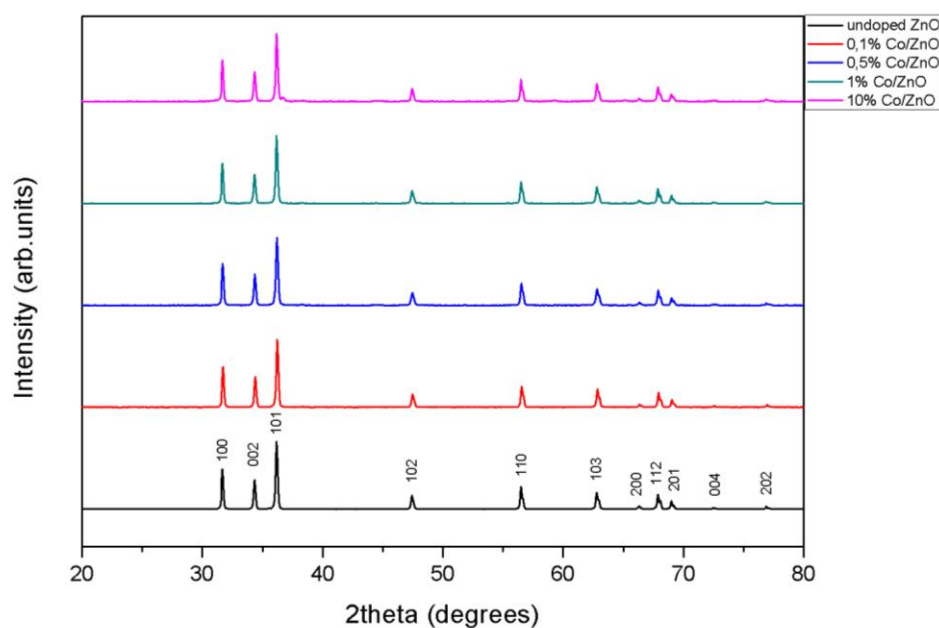
Εικόνα 3.22: Από αριστερά προς τα δεξιά φαίνονται τα τελικά ιζήματα των 0.1% Co-ZnO, 0.5% Co-ZnO, 1% Co-ZnO και 10% Co-ZnO.

Η μορφολογία της επιφάνειας των υλικών αυτών μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις παρακάτω εικόνες διαπιστώνεται ότι ο εμπλουτισμός δεν επιφέρει αλλαγή στην μορφολογία των νανοσωματιδίων του μη εμπλουτισμένου οξειδίου του ψευδαργύρου.



Εικόνα 3.23: Εικόνες SEM των (a) 0.1% Co-ZnO (b) 0.5% Co-ZnO (c) 1% Co-ZnO (d) 10% Co-ZnO.

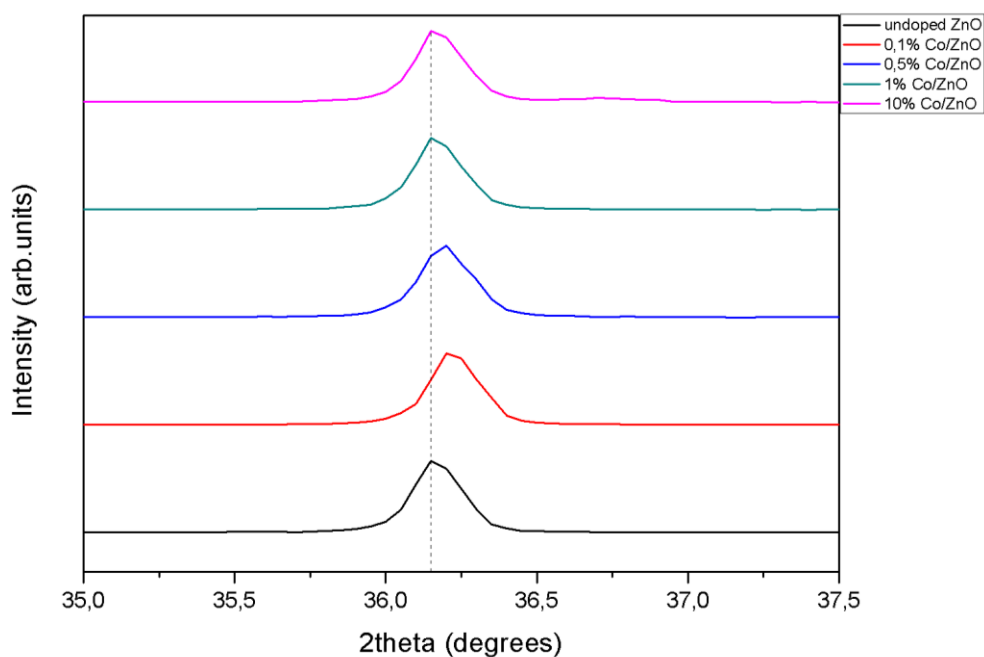
Η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για το δομικό χαρακτηρισμό των εμπλουτισμένων με κοβάλτιο οξειδίων του ψευδαργύρου. Οι κύριες κορυφές του διαγράμματος XRD των υλικών αυτών αντιστοιχούν στην εξαγωνική δομή του βουρτσίτη του ZnO. Ωστόσο, σε όλα τα εμπλουτισμένα με κοβάλτιο ZnO παρατηρούνται επιπλέον κάποιες χαμηλής σε ένταση κορυφές σε γωνία $2\theta=38.3^\circ$ και 44.5° . Εκτός αυτών στο υλικό με ποσοστό πρόσμιξης 10% υπάρχουν επιπλέον κάποιες μικρής σε ένταση κορυφές σε γωνία $2\theta=55.48^\circ$, 59.2° , 65° . Όλες οι παραπάνω κορυφές είναι χαρακτηριστικές της κυβικής δομής του Co_3O_4 .



Εικόνα 3.24: Διάγραμμα XRD για το εμπλουτισμένο με κοβάλτιο ZnO

Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X και από τις σχέσεις (εξ.1), (εξ.2) και (εξ.3), όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.1.2, υπολογίζεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη τ , τα μήκη a και c και ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας για τα τροποποιημένα με κοβάλτιο οξείδια του ψευδαργύρου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5 και παρατηρούμε ότι οι τιμές για τα μήκη a και c και τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας προκύπτουν μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές του μη εμπλουτισμένου ZnO. Ωστόσο, το μέγεθος των κρυσταλλιτών στα τροποποιημένα με κοβάλτιο ZnO προέκυψε μεγαλύτερο από του καθαρού ZnO.

Ακόμη, εστιάζοντας στην κύρια κορυφή του διαγράμματος XRD παρατηρείται μετατόπιση προς τα δεξιά των υλικών με ποσοστό πρόσμιξης 0.1% και 0.5% σε σύγκριση με του καθαρού ZnO. Αντιθέτως, για τα υλικά με ποσοστό πρόσμιξης 1% και 10% δεν παρατηρείται κάποια μετατόπιση. Συμπεραίνουμε ότι η αντικατάσταση των ιόντων Zn^{+2} στη μοναδιαία κυψελίδα από ιόντα κοβαλτίου Co^{+2} είτε Co^{+3} ήταν επιτυχής.



Εικόνα 3.25: Σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (101) για τα τροποποιημένα με κοβάλτιο ZnO

Πίνακα 3.5 Παράμετροι της κυψελίδας για τα τροποποιημένα με κοβάλτιο οξειδία του ψευδαργύρου

SAMPLE	τ (nm)	a (Å)	c (Å)	V (10^6 pm ³)
ZnO	24	3.2589	5.2217	144.08
0.1% Co-ZnO	40.7	3.2529	5.2099	47.74
0.5% Co-ZnO	36.9	3.2558	5.2141	47.84
1% Co-ZnO	39.6	3.2580	5.2178	47.96
10% Co-ZnO	35.1	3.2575	5.2168	47.94

3.3 Τιτανικός ψευδάργυρος $Zn_2Ti_3O_8$

3.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου

Στην παρούσα ενότητα μελετάται η σύνθεση του τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$ με τη χρήση της μεθόδου της συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου όπως αυτή περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2.3. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν αν επηρεάζουν την μορφολογία και τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών που συντέθηκαν με βάσει αυτή τη μέθοδο είναι :

1. Η θερμοκρασία ανόπτησης
2. Ο χρόνος ανάδευσης
3. Η αναλογία των πρόδρομων ενώσεων του τιτανίου και του ψευδαργύρου

3.3.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης

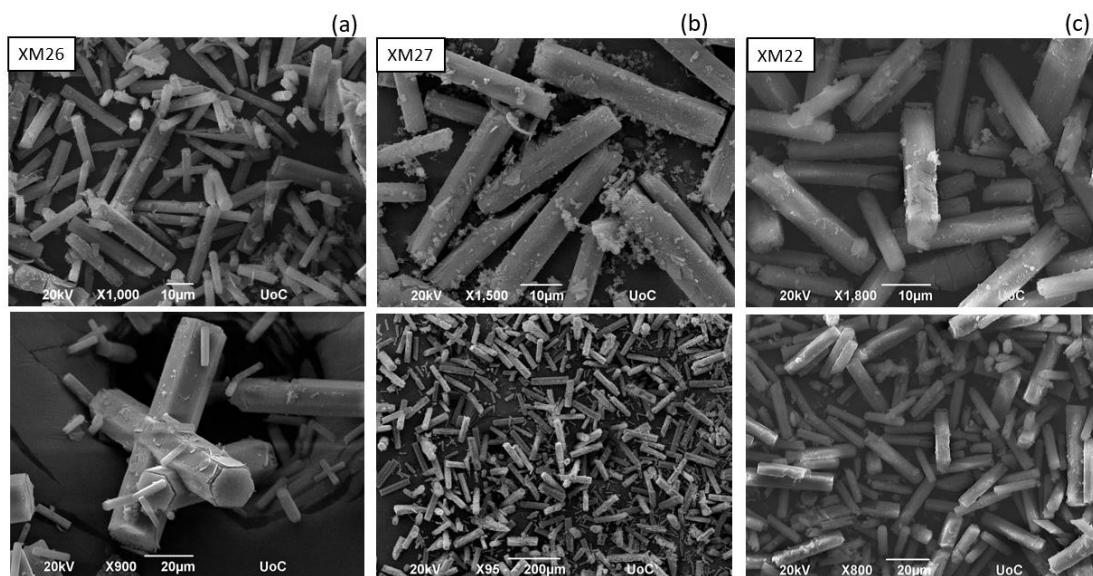
Στην παρούσα υποενότητα παρασκευάστηκαν με τη χρήση αμμωνίας πρόδρομα διαλύματα διαφορετικής τιμής pH= 6, 6.5, 7, 8 τα οποία τέθηκαν υπό ανάδευση για μια ώρα και στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν και τοποθετήθηκαν στον απαγωγό για 14 ημέρες. Όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.2.3 τα διαλύματα με pH= 6, 6.5, 7 ξηράθηκαν και ύστερα πυρώθηκαν σε θερμοκρασίες 400°C , 600°C και 800°C για 2 ώρες. Ωστόσο, στο διάλυμα με pH=8 έγινε πύρωση μόνο στους 600°C για 2 ώρες αφού η τελική ποσότητα μετά την ξήρανση ήταν ελάχιστη για περαιτέρω διαχωρισμό.

Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται συνολικά οι συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν και καταγράφεται η τελική μάζα των υλικών στα διάφορα στάδια της σύνθεσης.

Πίνακας 3.6: Τελικές μάζες κατά την επίδραση της θερμικής ανόπτησης

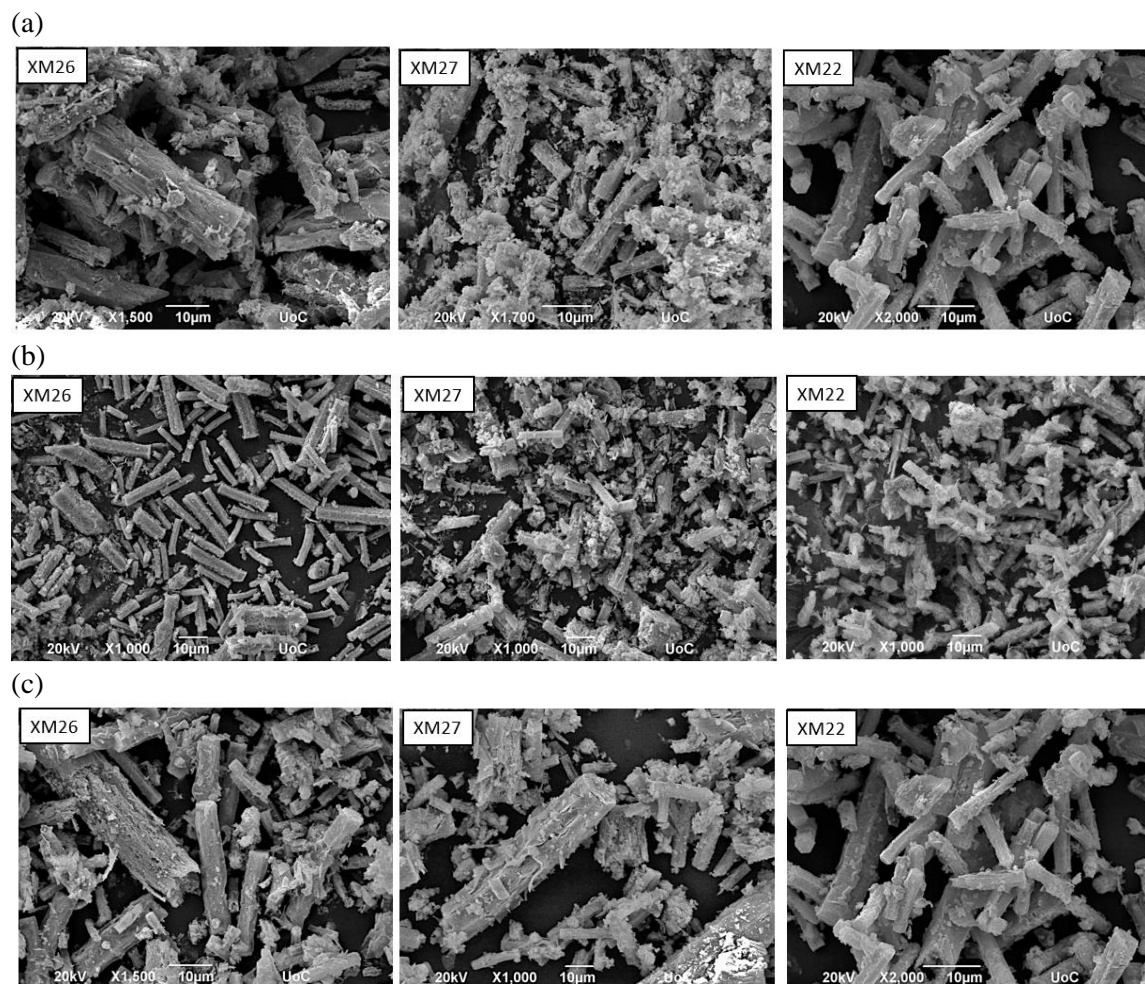
ΚΩΔΙΚΟΣ	pH	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΞΥΡΑΝΣΗ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΣΤΟΥΣ 400°C	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΣΤΟΥΣ 600°C	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΣΤΟΥΣ 800°C
ΧΜ26	6	0,72gr	0,05gr	0,057gr	0,0497gr
ΧΜ27	6.5	0,4gr	0,02gr	0,029gr	0,033gr
ΧΜ22	7	0,4gr	0,0664gr	0,022gr	0,028gr
ΧΜ30	8	0,121gr	-	0,0163gr	-

Στην εικόνα 3.27 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές εικόνες των υλικών με pH=6, 6.5 και 7 (XM26, XM27 και XM22 αντίστοιχα) από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αμέσως μετά την διαδικασία ξήρανσής τους και πριν την ανόπτηση τους. Η μορφολογία των υλικών είναι νανοράβδοι περίπου 30μm μήκους και σχετικά μεγάλης διαμέτρου (~5μm). Επίσης, στο διάλυμα με pH=6 (XM26) γίνεται αντιληπτό ότι ευνοείται η μορφολογία ενωμένων νανοράβδων.



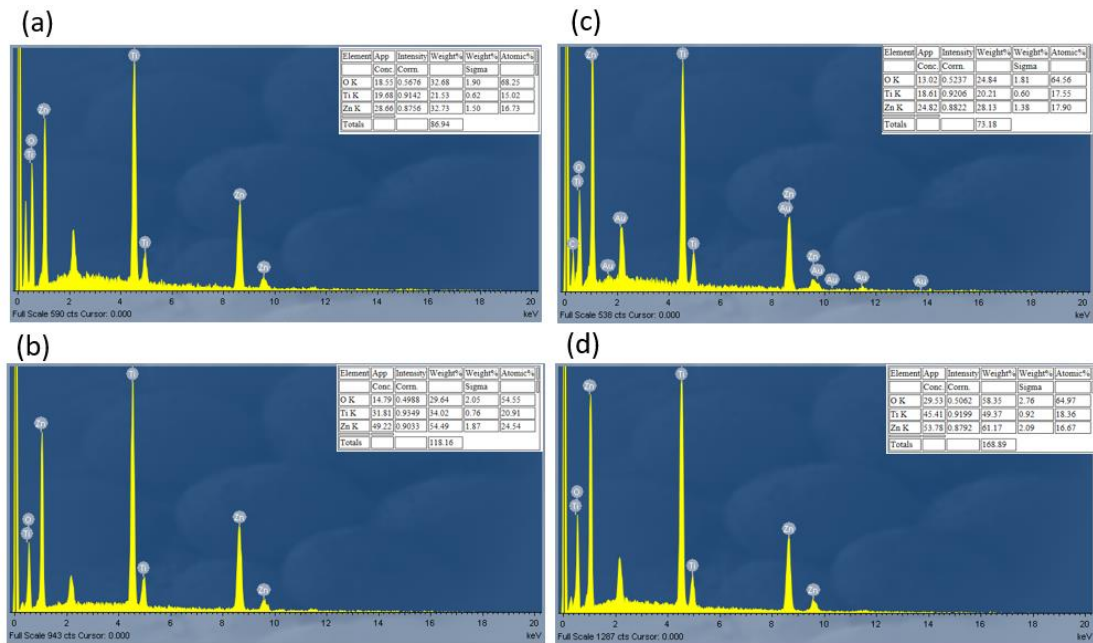
Εικόνα 3.26: Εικόνες SEM στην στήλη (α) του δείγματος XM26 , στη στήλη (b) του δείγματος XM27 και στη στήλη (c) του δείγματος XM22.

Στη συνέχεια τα παράπανω υλικά πυρώθηκαν στους 400°C και η μορφολογία τους μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Από την εικόνα 3.23 παρατηρείται αλλοίωση των νανοράβδων κατά τη θέρμανσή τους κάτι που ίσως να οφείλεται και στη διάβρωση του υλικού πριν την πύρωση τους. Αντίστοιχες εικόνες παρατηρούνται και ύστερα από την πύρωση των υλικών στους 600°C και 800°C.

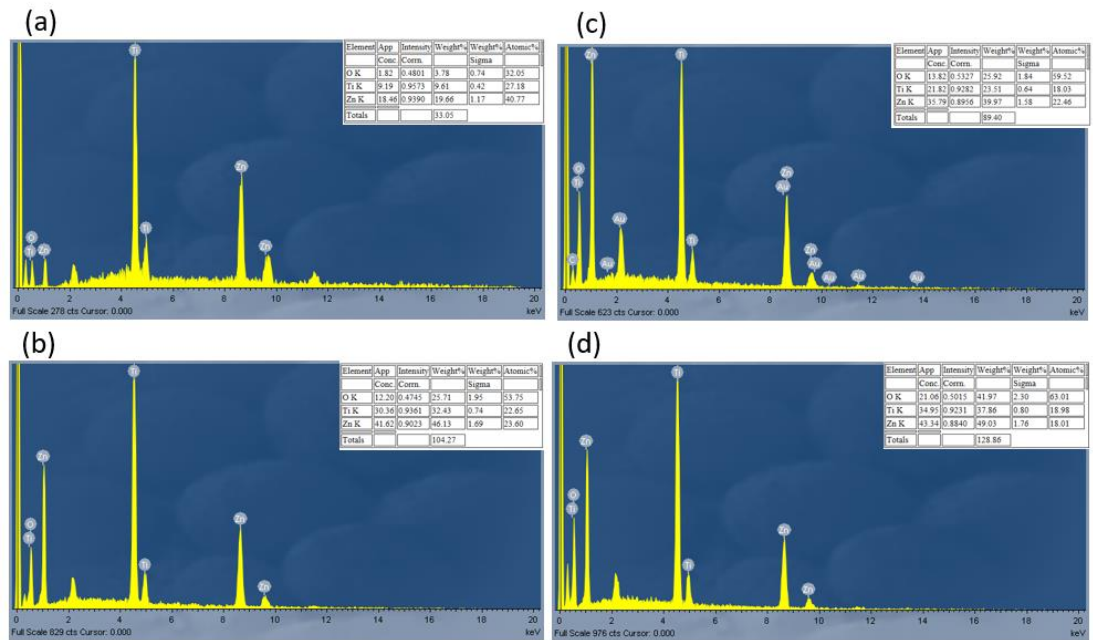


Εικόνα 3.27: Εικόνες SEM από την πύρωση των υλικών (a) στους 400°C
(b) στους 600°C και (c) στους 800°C

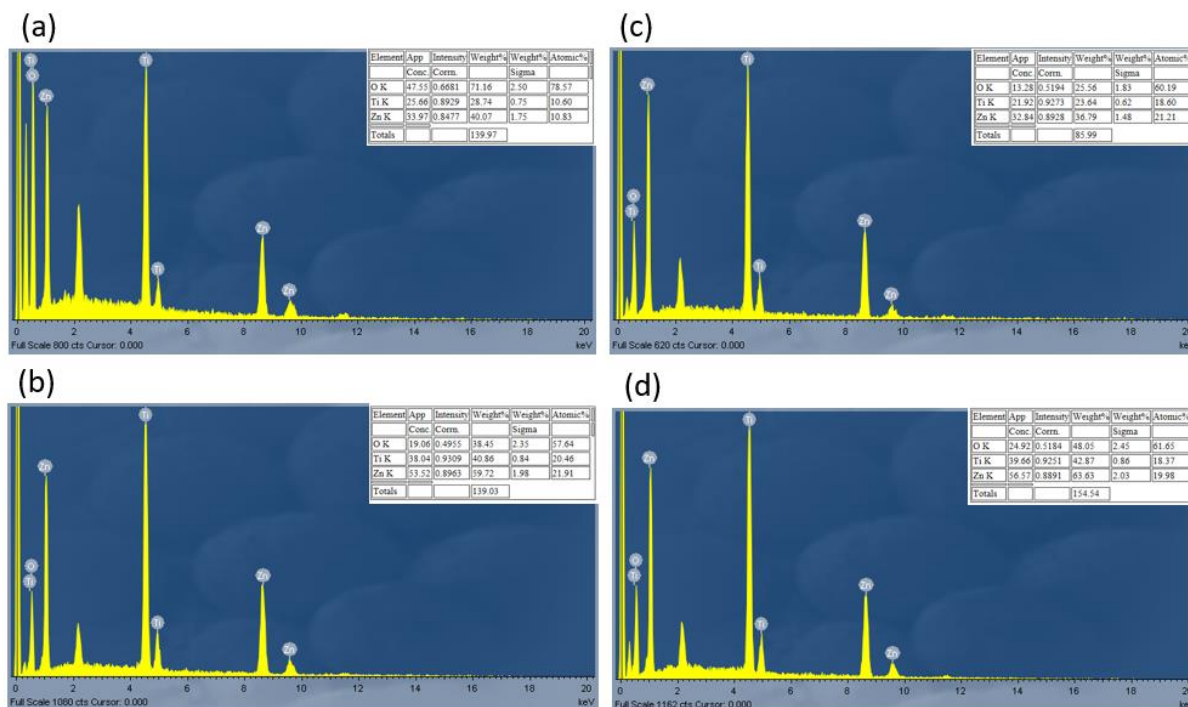
Ακολούθησε μελέτη της στοιχειακής ανάλυσης μέσω EDX. Τα αποτελέσματα έδειξαν την παρουσία του ψευδαργύρου (Zn), του τιτανίου (Ti) και του οξυγόνου (O) σε όλα τα δείγματα.



Εικόνα 3.28: Φάσμα EDX του δείγματος XM26 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C

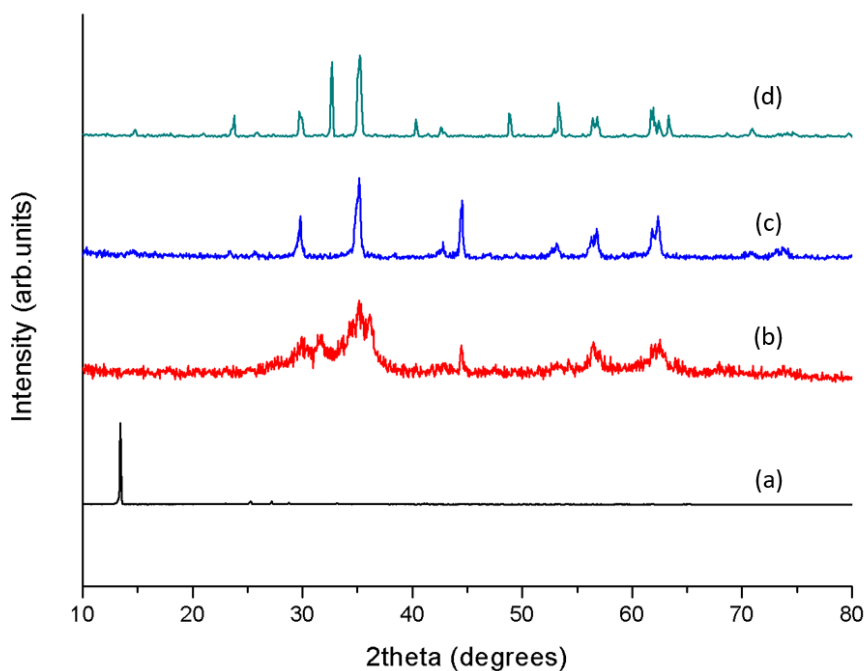


Εικόνα 3.29: Φάσμα EDX του δείγματος XM27 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C

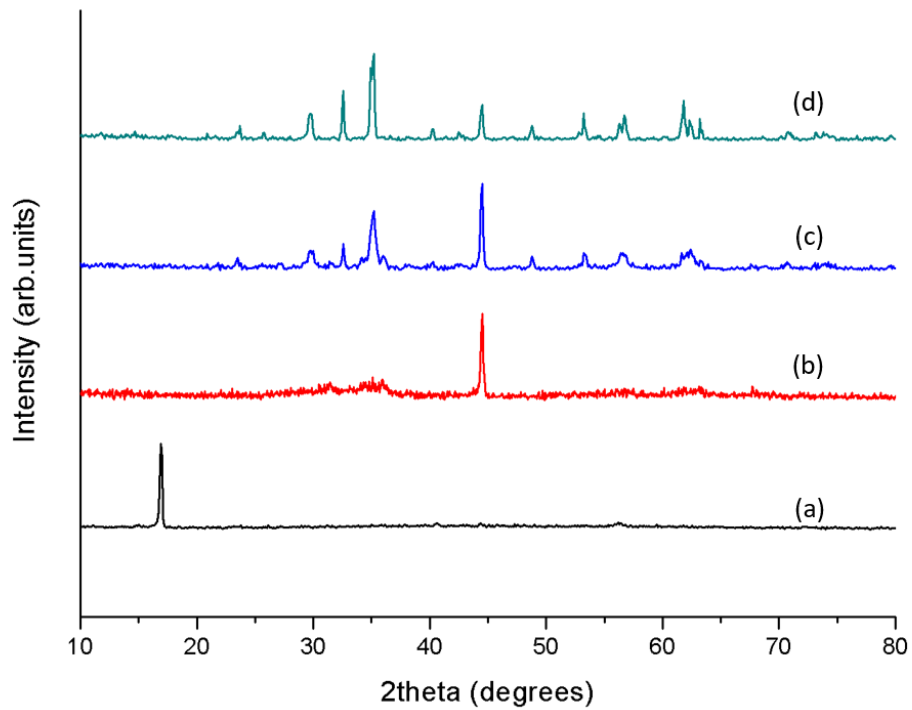


Εικόνα 3.30: Φάσμα EDX του δείγματος XM22 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C

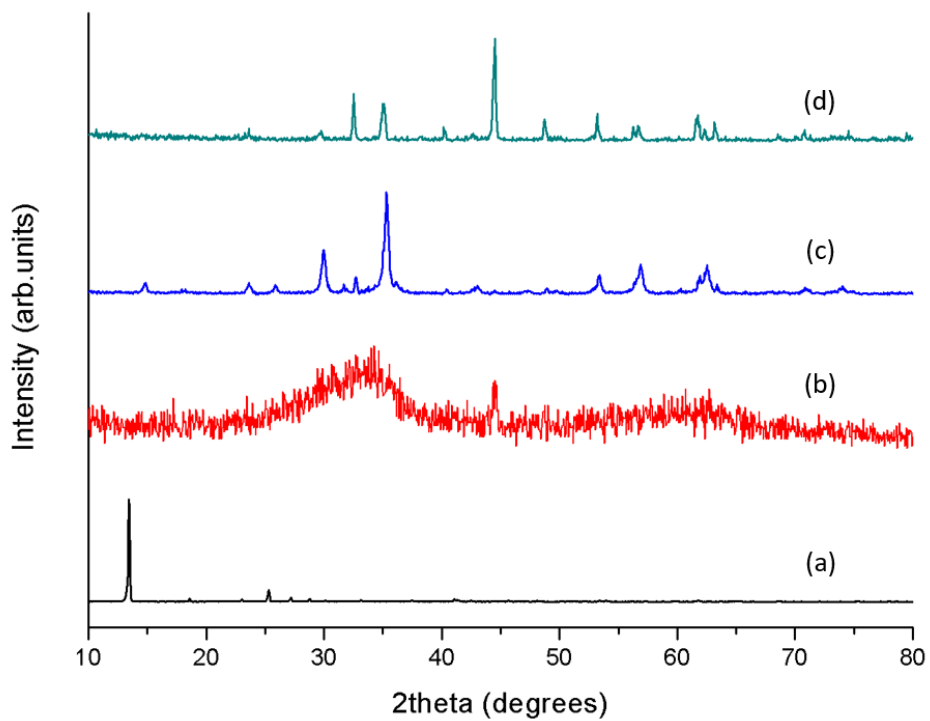
Για το δομικό χαρακτηρισμό των υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία. Από τα διαγράμματα XRD των διαλυμάτων με pH ίσο με 6, 6.5 και 7 (XM26, XM27 και XM22 αντίστοιχα) παρατηρούμε πως το άμορφο στην αρχή υλικό γίνεται κρυσταλλικό σε θερμοκρασία άνω των 600°C λόγω των έντονων κορυφών που εμφανίζονται.



Εικόνα 3.31: Διάγραμμα XRD του δείγματος XM26 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C



Εικόνα 3.32: Διάγραμμα XRD του δείγματος XM27 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C



Εικόνα 3.33: Διάγραμμα XRD του δείγματος XM22 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 400°C (c) στους 600°C και (d) στους 800°C

Συγκεκριμένα, για το δείγμα XM26 στο διάγραμμα (a) ύστερα από ξήρανση φαίνεται ότι παρουσιάζεται μια μεγάλης έντασης κορυφή σε $2\theta=13.45^\circ$ που δεν ανήκει σε κάποια φάση τιτανικού ψευδαργύρου. Κατά την πύρωση στους 400°C (διάγραμμα (b)) εμφανίζεται η φάση του κυβικού ZnTiO_3 , του τετραγωνικού Zn_2TiO_4 καθώς και η φάση του ρουτιλίου. Ύστερα, κατά την πύρωση στους 600°C (διάγραμμα (c)) εμφανίζεται η φάση του κυβικού ZnTiO_3 , του κυβικού Zn_2TiO_4 και η φάση του ρουτιλίου. Τέλος, κατά την πύρωση στους 800°C (διάγραμμα (d)), εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα της φάσης του κυβικού Zn_2TiO_4 , του εξαγωνικού ZnTiO_3 και του κυβικού $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$.

Για το δείγμα XM27 στο διάγραμμα (a) ύστερα από ξήρανση φαίνεται ότι παρουσιάζεται μια μεγάλης έντασης κορυφή σε $2\theta=13.45^\circ$ που δεν ανήκει σε κάποια φάση τιτανικού ψευδαργύρου. Κατά την πύρωση στους 400°C (διάγραμμα (b)) εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της φάσης του ρουτιλίου σε $2\theta=44.47^\circ$ και η κορυφή του εξαγωνικού ZnO σε $2\theta=36.032^\circ$. Ύστερα, κατά την πύρωση στους 600°C (διάγραμμα (c)), εμφανίζεται η φάση του εξαγωνικού ZnTiO_3 και του κυβικού Zn_2TiO_4 καθώς και η φάση του ρουτιλίου. Τέλος, κατά την πύρωση στους 800°C (διάγραμμα (d)), εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα της φάσης του κυβικού Zn_2TiO_4 , του ρομβοεδρικού ZnTiO_3 και κορυφές της φάσης του ρουτιλίου και της ανατάσης.

Τέλος, για το δείγμα XM22 στο διάγραμμα (a) ύστερα από ξήρανση φαίνεται ότι παρουσιάζεται και εδώ μια μεγάλης έντασης κορυφή σε $2\theta=13.45^\circ$ που δεν ανήκει σε κάποια φάση τιτανικού ψευδαργύρου. Κατά την πύρωση στους 400°C (διάγραμμα (b)) εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της φάσης του ρουτιλίου σε $2\theta=44.47^\circ$. Ύστερα, κατά την πύρωση στους 600°C (διάγραμμα (c)), εμφανίζεται η φάση του εξαγωνικού ZnTiO_3 , του τετραγωνικού Zn_2TiO_4 και του κυβικού $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$. Τέλος, κατά την πύρωση στους 800°C (διάγραμμα (d)), εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα της φάσης του κυβικού Zn_2TiO_4 , και του εξαγωνικού ZnTiO_3 .

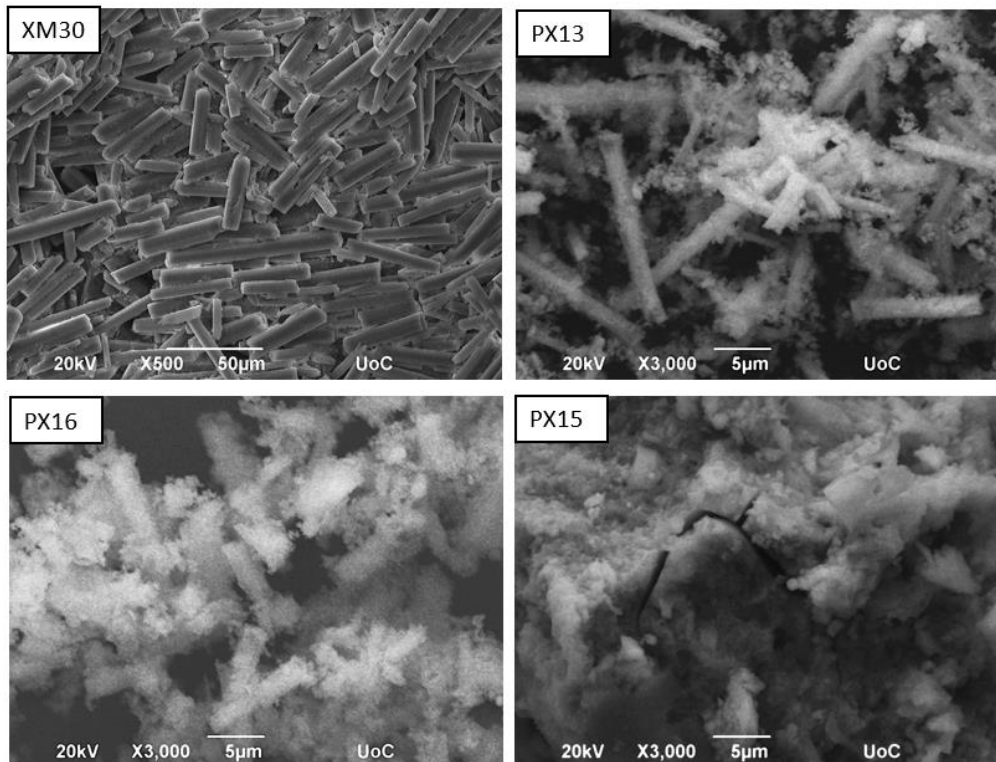
3.3.1.2 Επίδραση του χρόνου ανάδευσης

Στη συνέχεια, έγινε η μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης στη μορφολογία του διαλύματος με pH=8. Συγκεκριμένα, το διάλυμα με pH=8 αναδεύτηκε για μια μέρα, για 5 μέρες και για 10 μέρες. Συγκενρωτικά, τα διαλύματα που συντέθηκαν στην παρούσα υποενοότητα μαζί με τις τελικές μάζες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.7.

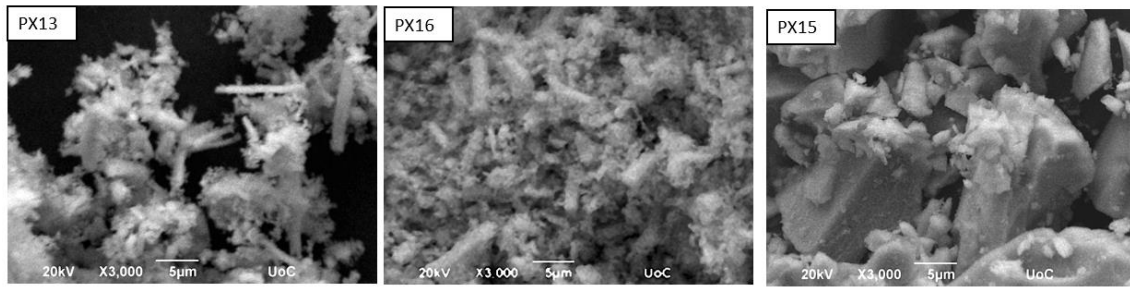
Πίνακας 3.7: Σύνθεση του διαλύματος με pH=8 σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΣΤΟΥΣ 600°C
PX13	24hours	0,12gr
PX16	5 days	0,03gr
PX15	10days	0,23gr

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες της μορφολογίας των παραπάνω δειγμάτων οι οποίες προέκυψαν από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) πριν και μετά από τη θερμική κατεργασία.



Εικόνα 3.34: Εικόνες SEM ύστερα από ξήρανση των διαλυμάτων με pH=8

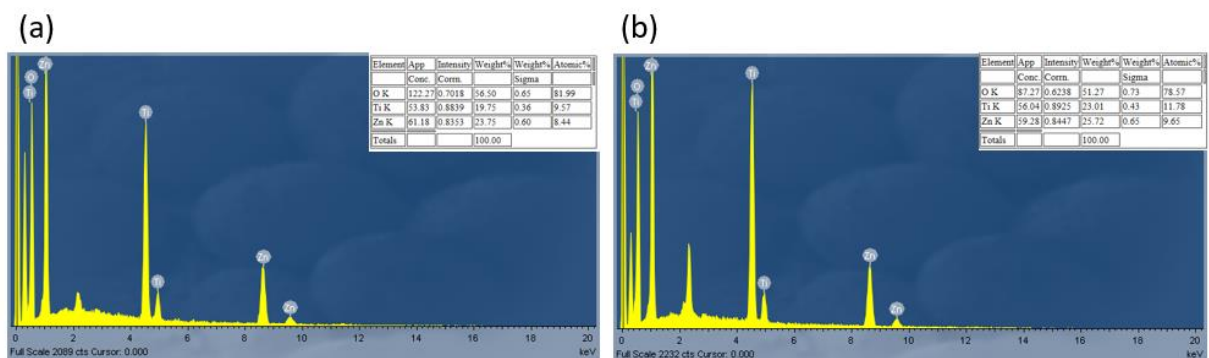


Εικόνα 3.35: Εικόνες SEM ύστερα από πύρωση στους 600°C των διαλυμάτων με pH=8

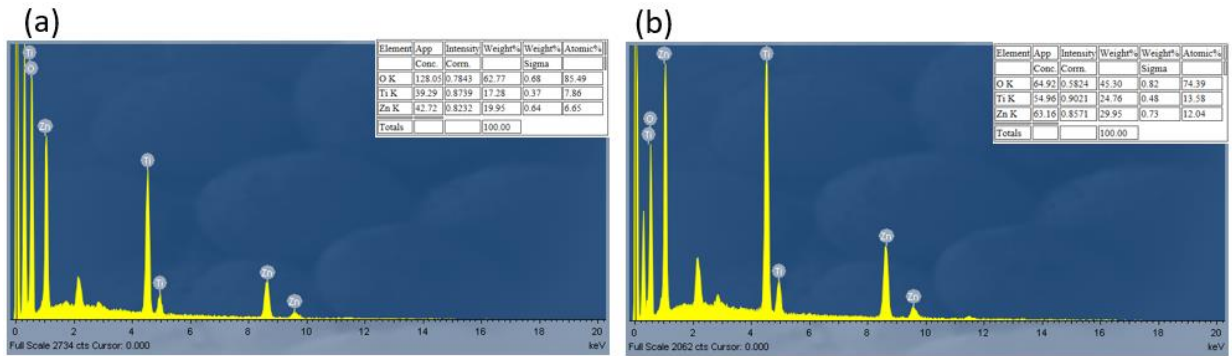
Συμπεραίνουμε, ότι πριν και μετά την πύρωση στους 600°C η μορφολογία των υλικών δεν αλλάζει. Ακόμη, προκύπτει ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος ανάδευσης του διαλύματος οι νανοράβδοι εξαφανίζονται και η μορφολογία του δείγματος μοιάζει με μεγάλου μεγέθους σωματίδια.

Η μορφολογία των νανοράβδων (XM30) δημιουργείται στη μια ώρα ανάδευσης και 14 ημέρες ωρίμανση. Όταν ο χρόνος ανάδευσης αυξάνεται στη μια ημέρα φαίνεται ο σχηματισμός τόσο νανοράβδων όσο και διάσπαρτων νανοσωματιδίων (PX13). Παρόμοια μορφολογία παρατηρείται και σε ανάδευση για 5 ημέρες με το σχηματισμό νανοσωματιδίων να υπερτερεί (PX16). Ωστόσο, όταν το διάλυμα τίθεται υπό συνεχή ανάδευση 10 ημερών (PX15) σχηματίζονται μόνο σωματίδια μεγάλου μεγέθους.

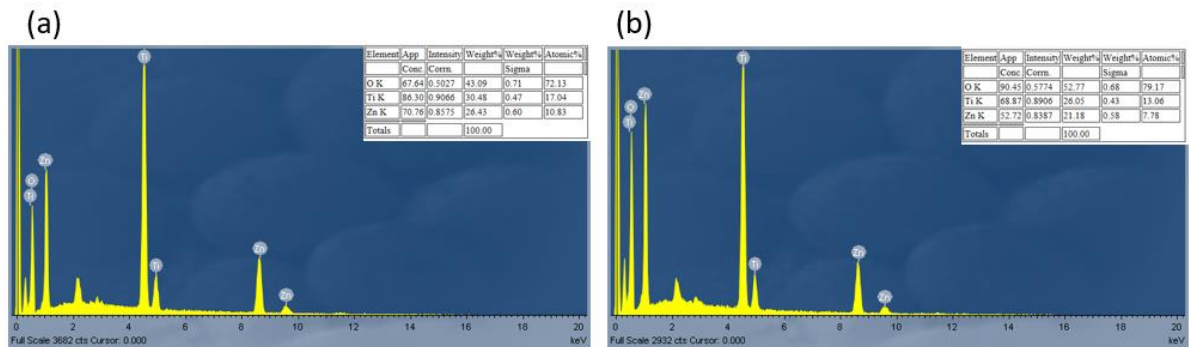
Ακολούθησε μελέτη της στοιχειακής ανάλυσης μέσω EDX. Τα αποτελέσματα έδειξαν την παρουσία του ψευδαργύρου (Zn), του τιτανίου (Ti) και του οξυγόνου (O) σε όλα τα δείγματα.



Εικόνα 3.36: Φάσμα EDX του δείγματος PX13 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 600°C

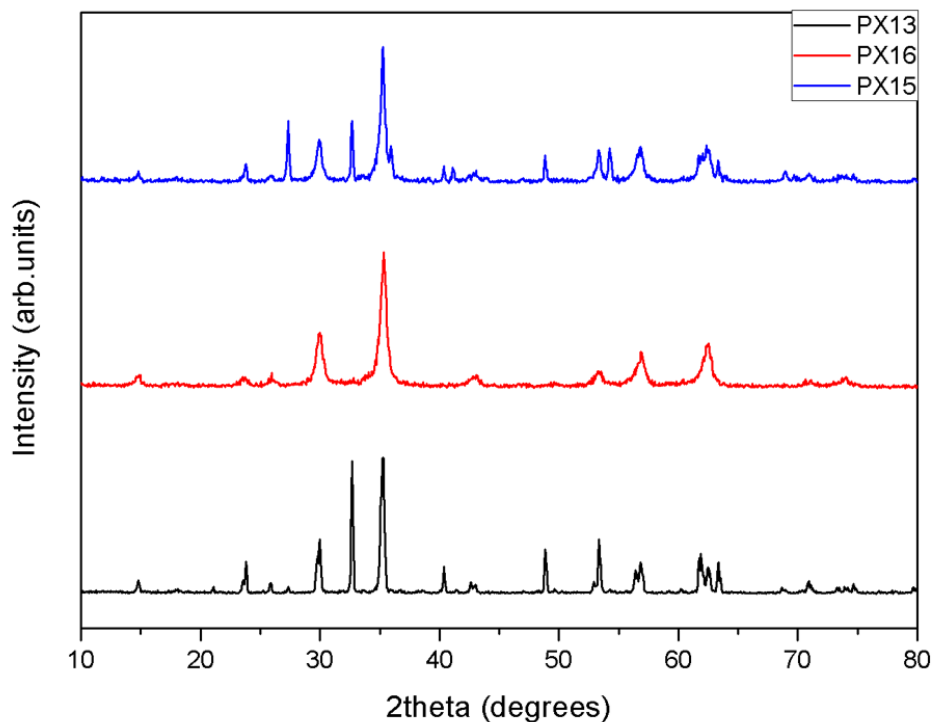


Εικόνα 3.37: Φάσμα EDX του δείγματος PX16 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 600°C



Εικόνα 3.38: Φάσμα EDX του δείγματος PX15 (a) ύστερα από ξήρανση (b) στους 600°C

Τέλος, η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για τον δομικό χαρακτηρισμό των υλικών PX13, PX16 και PX15. Ωστόσο, η τεχνική αυτή δεν εφαρμόστηκε στο δείγμα XM30 λόγω της ελάχιστης ποσότητας μάζας που παρήχθηκε από αυτό. Από το διάγραμμα της εικόνας 3.34 παρατηρούμε ότι τα δείγματα αυτά αν και παρασκευάστηκαν από πρόδρομο διάλυμα με pH =8, αποτελούνται από διαφορετικές κρυσταλλικές δομές καθώς μεταβάλλεται ο χρόνος ανάδευσής τους. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο διάγραμμα XRD του δείγματος PX15 ανήκουν στα κρυσταλλικά επίπεδα της φάσης του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$, του εξαγωνικού $ZnTiO_3$, του τετραγωνικού Zn_2TiO_4 καθώς και της φάσης του ρουτιλίου. Αντιθέτως, στο δείγμα PX16 οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά επίπεδα μόνο της φάσης του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$ ενώ στο δείγμα PX13 οι κορυφές αντιστοιχούν στις φάσεις του κυβικού Zn_2TiO_4 , του εξαγωνικού $ZnTiO_3$ και του του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$.



Εικόνα 3.39: Διάγραμμα XRD των διαλυμάτων με pH=8 ύστερα από πύρωση στους 600°C

3.3.1.3 Επίδραση μοριακών αναλογιών τιτανίου:ψευδαργύρου

Επιπλέον, με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH=6 και pH=6,5 όπου η αναλογία των αντιδραστηρίων zinc acetate (πηγή ψευδαργύρου) και Tetrabutyl titanate (πηγή τιτανίου) αυξήθηκε από 1:1 σε 2:3. Ωστόσο, από τα πειράματα αυτά δεν προέκυψε ίζημα.

Πίνακας 3.8: Σύνθεση σε διαφορετικές αναλογίες

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΝΑΛΟΓΙΑ	pH	ΜΑΖΑ
ΧΜ2	2:3	6	X
ΧΜ3	2:3	6,5	X

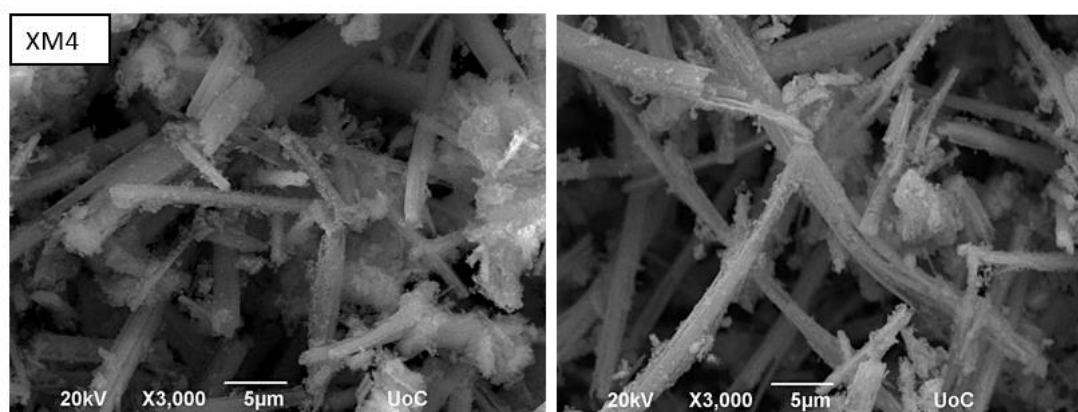
3.3.2 Μέθοδος θερμικής κατεργασίας

Με την μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν πρόδρομα διαλύματα διαφορετικής τιμής pH τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, 12 ωρών στους 70°C και τελικά πυρώθηκαν στους 600°C για 2 ώρες ώστε να κρυσταλλωθούν.

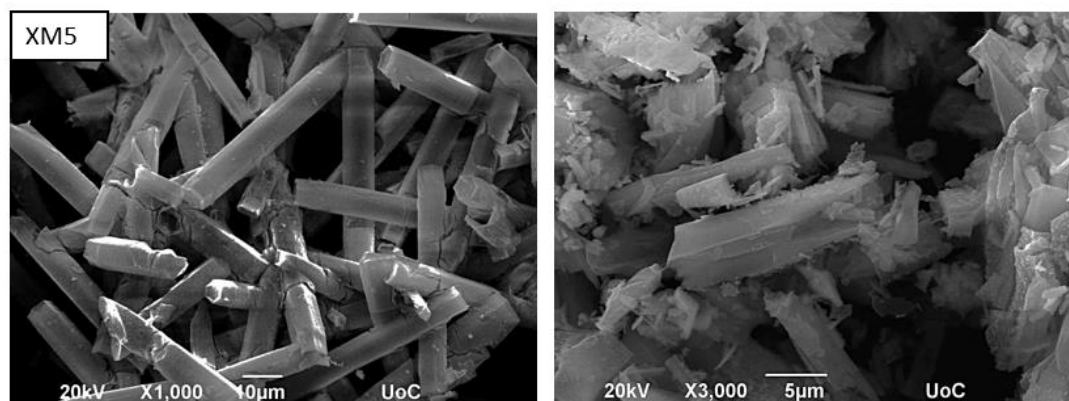
Πίνακας 3.9: Σύνθεση με τη μέθοδο θερμικής κατεργασίας

ΚΩΔΙΚΟΣ	pH	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΞΥΡΑΝΣΗ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΣΤΟΥΣ 600°C
XM4	8	0,01gr	0,003gr
XM5	6	0,003gr	-
XM6	αρχικό (pH =4,7)	0,05gr	0,02gr

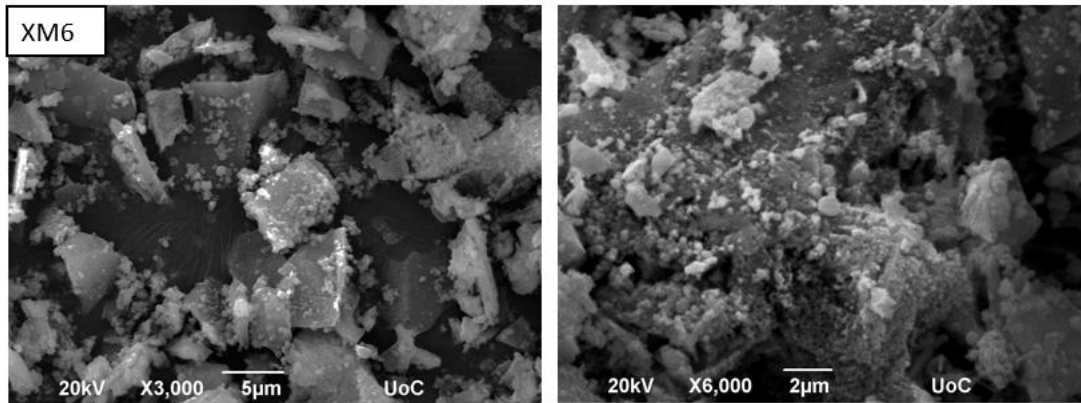
Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 3.9 η τελική μάζα των διαλυμάτων αυτών ήταν ελάχιστη και έτσι χρησιμοποιήθηκε μόνο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τον χαρακτηρισμό τους.



Εικόνα 3.40: Εικόνες SEM του δείγματος XM4 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την πύρωση στους 600°C



Εικόνα 3.41: Εικόνες SEM του δείγματος XM5 πριν την πύρωση.



Εικόνα 3.42: Εικόνες SEM του δείγματος XM6 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την πύρωση στους 600°C

Από τις παραπάνω εικόνες συμπεραίνουμε ότι στο δείγμα που δεν προστέθηκε αμμωνία και παρέμεινε στο αρχικό pH ίσο με 4,7 (XM6) παρατηρούνται σωματίδια μεγάλης διαμέτρου. Ακόμη, παρατηρούνται δυο μορφολογίες στην επιφάνεια του δείγματος με pH=6 (XM5), αυτής των νανοράβδων και των μεγάλης διαμέτρου σωματιδίων, ενώ στο δείγμα με pH=8 (XM4) η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και αποτελείται μόνο από νανοράβδους τόσο πριν όσο και μετά την πύρωση στους 600°C. Επομένως, η προσθήκη αμμωνίας στο διάλυμα βοηθά το σχηματισμό νανοράβδων τόσο σε pH=6 (XM5) όσο και σε pH=8 (XM4).

3.3.3 Μέθοδος reflux

Στην ενότητα αυτή παρασκευάστηκαν υλικά μεταβάλλοντας το pH του πρόδρομου διαλύματος με τη χρήση αμμωνίας αλλά και υλικά όπου προστέθηκε στο πρόδρομο διάλυμα ουρία και θειουρία. Από τη σύνθεση με τη χρήση της μεθόδου reflux προέκυψαν αρκετά μεγάλες ποσότητες ιζήματος σε μορφή σκόνης.

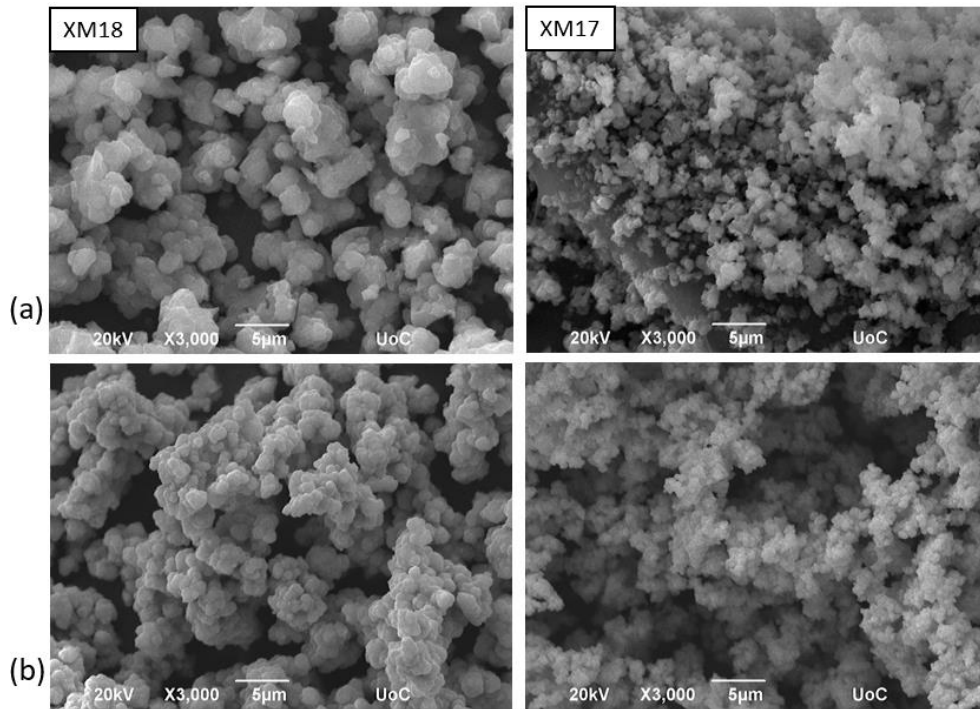
3.3.3.1 Επίδραση αμμωνίας

Στην παρούσα υποενότητα πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις υλικών προσθέτοντας την πρόδρομη ένωση της αμμωνίας στο αρχικό διάλυμα με σκοπό την μεταβολή του pH και τη μελέτη των μορφολογικών και δομικών χαρακτηριστικών τους. Όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 3.10 η τελική ποσότητα των υλικών σε μορφή σκόνης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των υλικών που συντέθηκαν σύμφωνα με τις προηγούμενες μεθόδους.

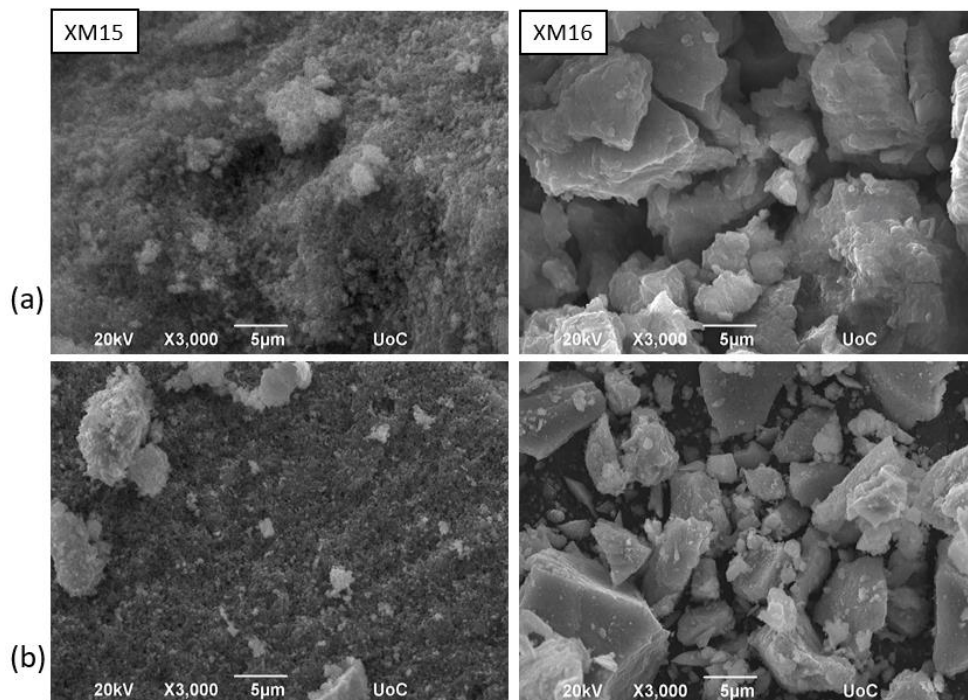
Πίνακας 3.10: Σύνθεση με τη μέθοδο reflux και την προσθήκη αμμωνίας

ΚΩΔΙΚΟΣ	pH	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ 600°C
XM18	αρχικό (pH =4,7)	1,29gr	0,59gr
XM17	6	0,97gr	0,62gr
XM15	8	0,79gr	0,46gr
XM16	10	1,15gr	0,42gr

Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες που προέκυψαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) πριν και μετά την πύρωση των υλικών στους 600°C. Από τις εικόνες 3.44 και 3.45 συμπεραίνουμε ότι το διάλυμα χωρίς την προσθήκη αμμωνίας (XM18) έχει τη μορφολογία σωματιδίων των οποίων η διάμετρος μειώνεται όσο αυξάνεται η τιμή του pH. Συγκεκριμένα, σε pH=8 (XM15) στην επιφάνεια του δείγματος παρατηρούμε ένα νέφος νανοσωματιδίων πάρα πολύ μικρής διαμέτρου. Ωστόσο, σε pH=10 (XM16) τα νανοσωματίδια έχουν αντικατασταθεί από σωματίδια μεγάλης διαμέτρου.

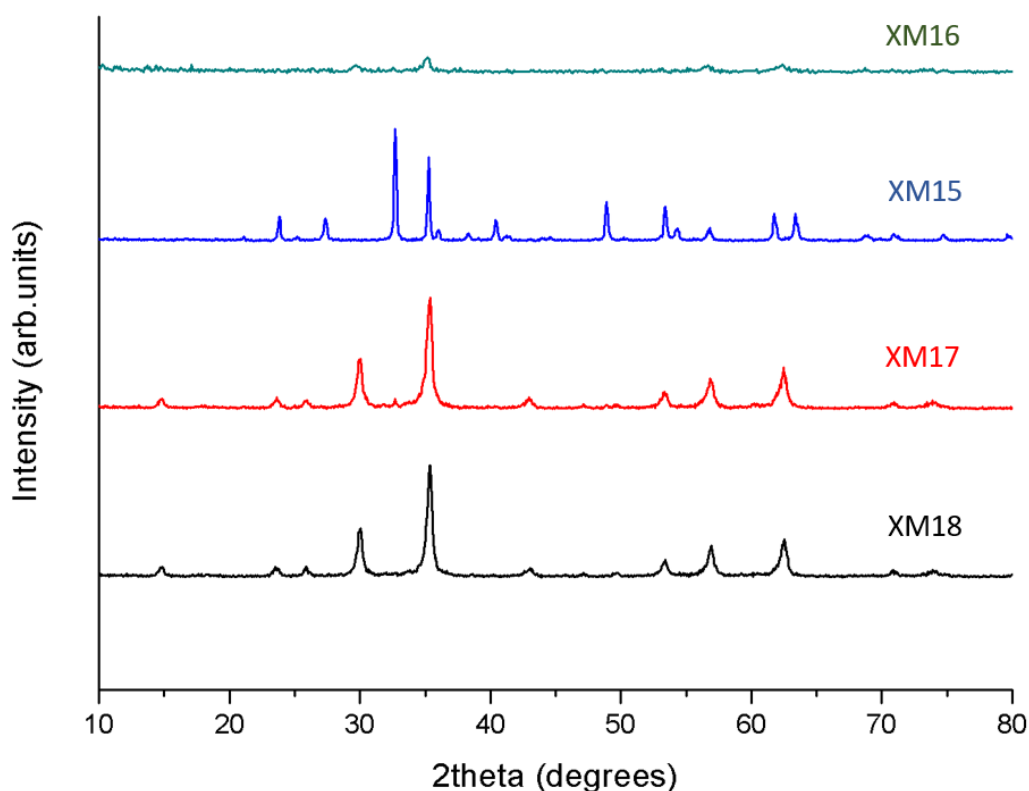


Εικόνα 3.43: Εικόνες SEM (a) μετά την ξήρανση και (b) μετά την πύρωση στους 600°C



Εικόνα 3.44: Εικόνες SEM (a) μετά την ξήρανση και (b) μετά την πύρωση στους 600°C

Για το δομικό χαρακτηριμό των υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ. Από το διάγραμμα XRD της εικόνας 3.46 παρατηρούμε ότι στο δείγμα χωρίς προσθήκη αμμωνίας (XM18) οι κορυφές αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά επίπεδα της φάσης του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$. Με την αύξηση του pH του διαλύματος σε 6 (XM17) παρατηρούμε κορυφές τόσο της φάσης του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$ όσο και του τετραγωνικού Zn_2TiO_4 . Η περαιτέρω αύξηση του pH του διαλύματος σε 8 (XM15) οδηγεί στο σχηματισμό της εξαγωνικής δομής του $ZnTiO_3$ αλλά και της δομής της ανατάσης και του ρουτιλίου. Τέλος, σε pH=10 (XM16) το δείγμα φαίνεται να μην είναι κρυσταλλικό και να περιέχει σε μικρή ένταση μόνο τη χαρακτηριστική κορυφή της φάσης του ρουτιλίου σε $2\theta=44.47^\circ$.



Εικόνα 3.45: Διάγραμμα XRD μετά την πύρωση στους 600°C

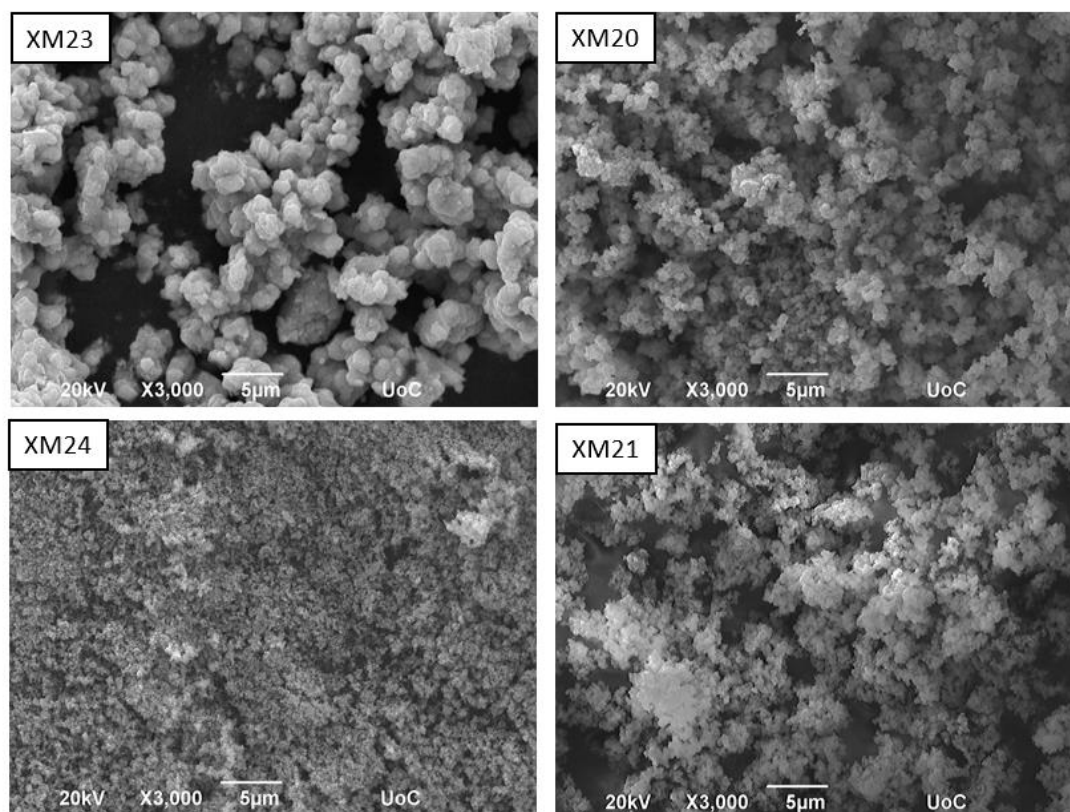
3.3.3.2 Επίδραση ουρίας/θειουρίας

Με τη χρήση της μεθόδου reflux έγιναν συνθέσεις όπου στο αρχικό διάλυμα προστέθηκε η πρόδρομη ένωση της ουρίας ή της θειουρίας. Στον παρακάτω πίνακα 3.11 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα ενότητα μαζί με τις τελικές μάζες που προέκυψαν.

Πίνακας 3.11: Σύνθεση με τη μέθοδο reflux και την προσθήκη ουρίας ή θειουρίας

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΞΥΡΑΝΣΗ	ΜΑΖΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΑΝΟΠΤΗΣΗ ΣΤΟΥΣ 600°C
XM23	Ουρία	Η σύνθεση πραγματοποιείται εξ'αρχής σε συνθήκες 150°C	0,7423gr	0,3519gr
XM24	Θειουρία	Η σύνθεση πραγματοποιείται εξ'αρχής σε συνθήκες 150°C	0,8gr	0,4118gr
XM20	Ουρία	Αρχικά, το διάλυμα αναδεύεται και ύστερα υπόκειται σε συνθήκες 150°C	0,54gr	0,3gr
XM21	Θειουρία	Αρχικά, το διάλυμα αναδεύεται και ύστερα υπόκειται σε συνθήκες 150°C	0,767gr	0,4058gr

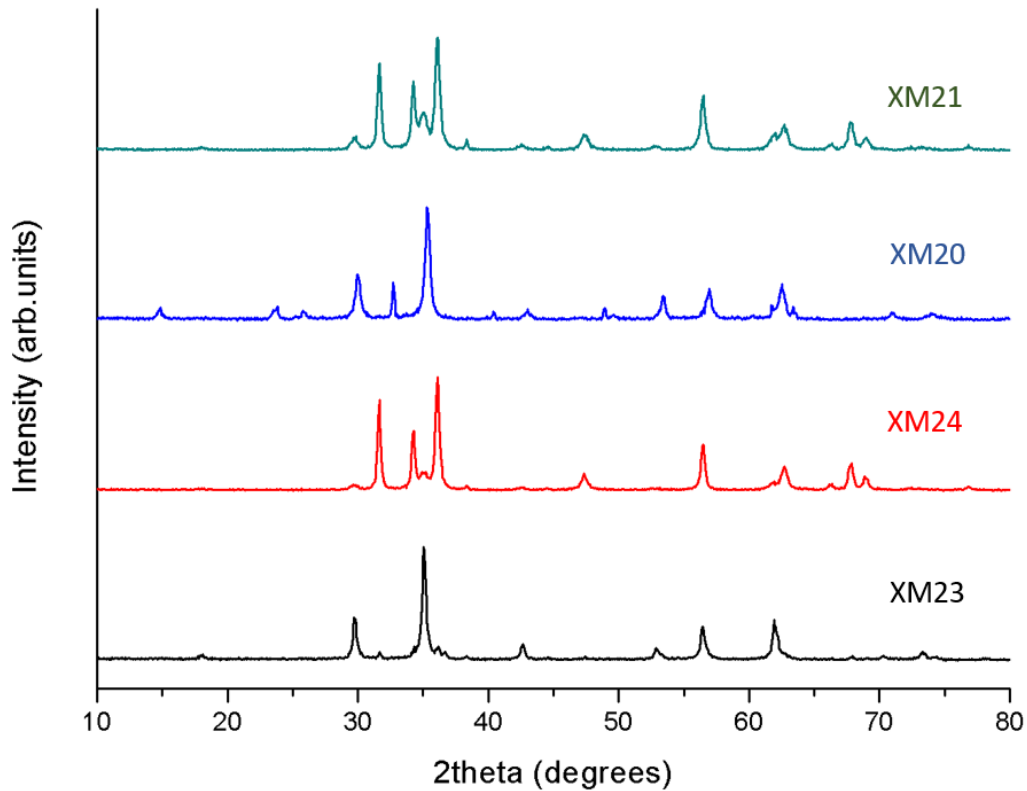
Τα παραπάνω υλικά χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τον προσδιορισμό της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Χαρακτηριστικές εικόνες SEM παρουσιάζονται στην εικόνα 3.47 όπου η προσθήκη ουρίας και θειουρίας στο διάλυμα και η διαφορετική μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των υλικών επηρεάζει την τελική μορφή της επιφάνειας.



Εικόνα 3.46: Εικόνες SEM των δειγμάτων με προσθήκη ουρίας ή θειουρίας μετά την πύρωση στους 600°C

Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στα δείγματα όπου προστέθηκε η πρόδρομη ένωση της ουρίας (XM23, XM20) εκείνο το οποίο τοποθετήθηκε εξάρχεις σε συνθήκες 150°C εμφανίζει μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωματίδια σε αντίθεση με εκείνο που αναδεύτηκε αρχικά. Ωστόσο, στα δείγματα όπου προστέθηκε η πρόδρομη ένωση της θειουρίας (XM24, XM21) τα νανοσωματίδια έχουν παρόμοιο μέγεθος.

Από το δομικό χαρακτηρισμό των υλικών παρατηρούμε ότι με την προσθήκη ουρίας (XM23 και XM20) είναι φανερός ο σχηματισμός της κυβικής δομής του $Zn_2Ti_3O_8$, και του εξαγωνικού $ZnTiO_3$. Ενώ με την προσθήκη θειουρίας (XM21 και XM24) σχηματίζεται η φάση του κυβικού $Zn_2Ti_3O_8$, του τετραγωνικού Zn_2TiO_4 , του ρουτιλίου και του εξαγωνικού οξειδίου του ψευδαργύρου.



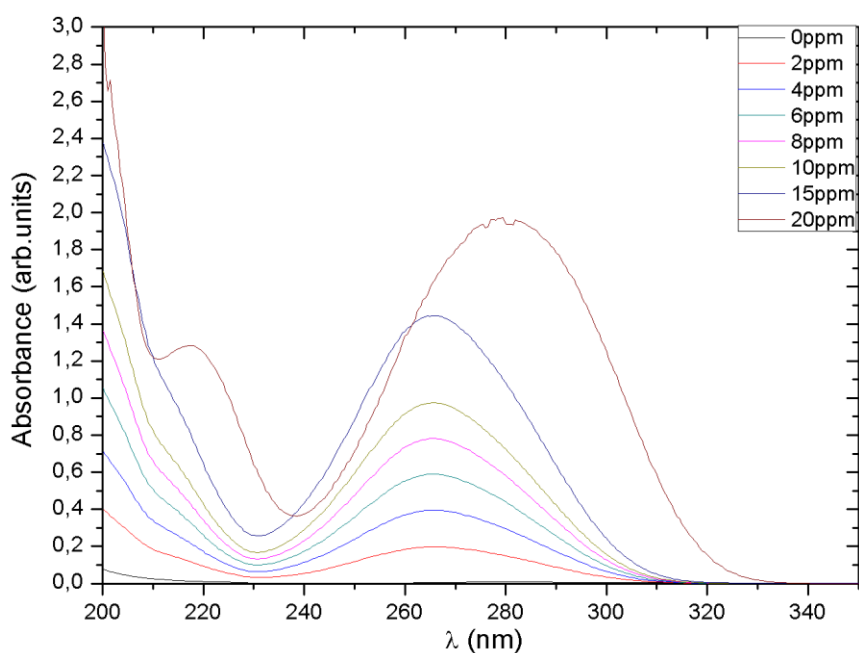
Εικόνα 3.47: Διάγραμμα XRD των υλικών όπου έγινε προσθήκη ουρίας ή θειουρίας μετά την πύρωση στους 600°C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος (PABA)

4.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

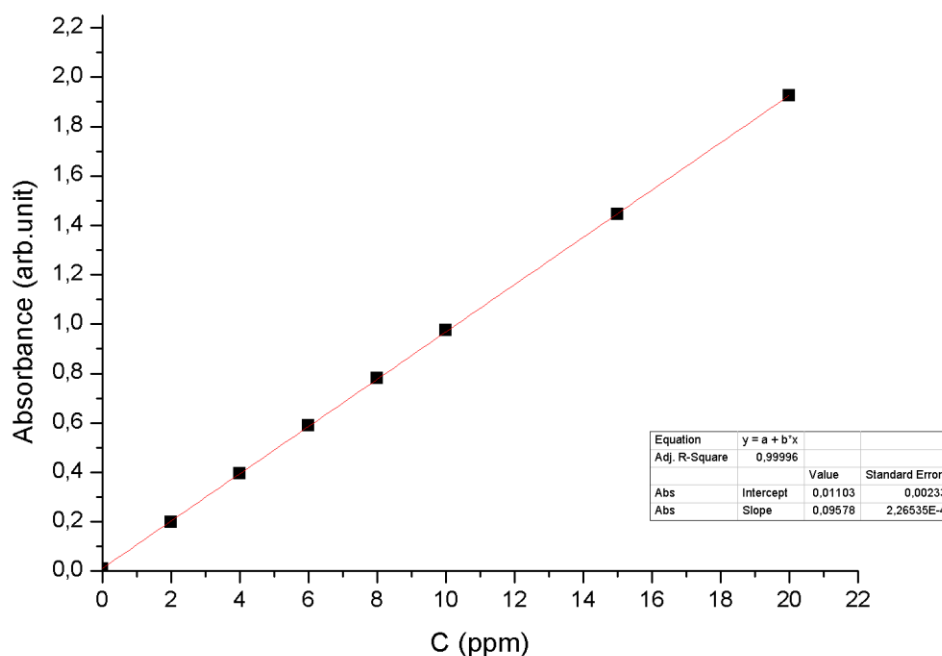
Αρχικά, κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος. Από το αρχικό διάλυμα 200 ppm PABA παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 0 ppm, 2 ppm, 4ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm, 15ppm, και 20ppm. Στη συνέχεια μετρήθηκε η οπτική απορρόφηση των διαλυμάτων αυτών με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου ορατού-υπερύθρου.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα των οπτικών απορροφήσεων των διαφόρων συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης (από κάτω προς τα πάνω αυξάνεται η συγκέντρωση του PABA).

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ότι κάθε καμπύλης αντιστοιχεί σε μια μέγιστη απορρόφηση με το αντίστοιχο μήκος κύματος. Η μέγιστη αυτή απορρόφηση κάθε συγκεντρώσεως PABA χρησιμοποιείται για την κατασκευή πρότυπη καμπύλη αναφοράς.

Στη συνέχεια, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βρίσκουμε την γραμμική εξίσωση που συνδέει την απορρόφηση με τη συγκέντρωση.



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα πρότυπης καμπύλης

Τα δεδομένα μας φαίνεται οτι ταιριάζουν τέλεια σε μια ευθεία με συντελεστή $R^2 = 0,99996$. Από τα δεδομένα της ανάλυσης των ελαχίστων τετραγώνων καταλήγουμε στην ακόλουθη γραμμική εξίσωση :

$$A = 0,09578 \times C + 0,01103$$

$$\text{άρα, } C = (A - 0,01103)/0,09578$$

όπου A η μέγιστη απορρόφηση και C η αντίστοιχη συγκέντρωση

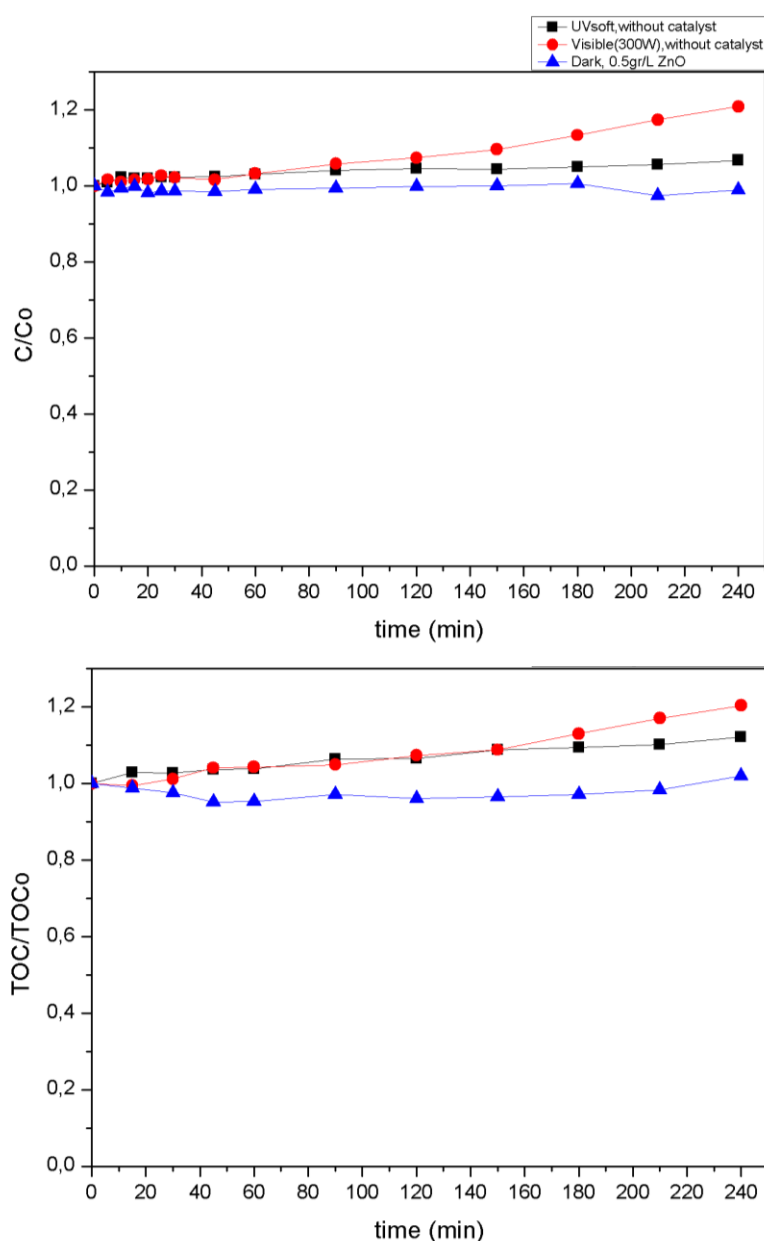
Χρησιμοποιώντας την εξίσωση της πρότυπης καμπύλης που συνδέει την απορρόφηση με την συγκέντρωση, κατασκευάζεται σε κάθε πείραμα το διάγραμμα της συγκέντρωσης κάποια χρονική στιγμή t προς την αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, δηλαδή το διάγραμμα C/C_0 vs time.

Η αποικοδόμηση του ρύπου επιβεβαιώνεται από την μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του στο διάλυμα με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή με την πτώση της καμπύλης C/C_0 συναρτήσει του χρόνου.

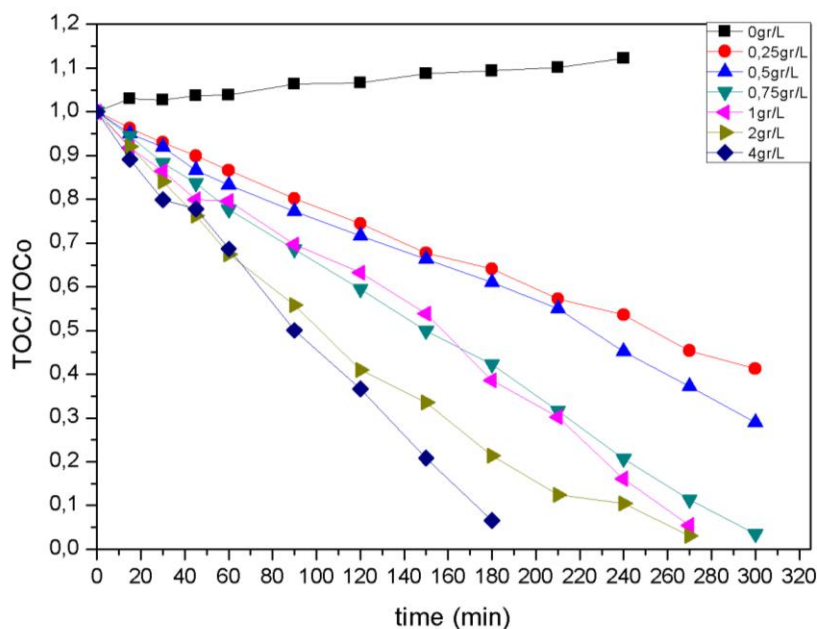
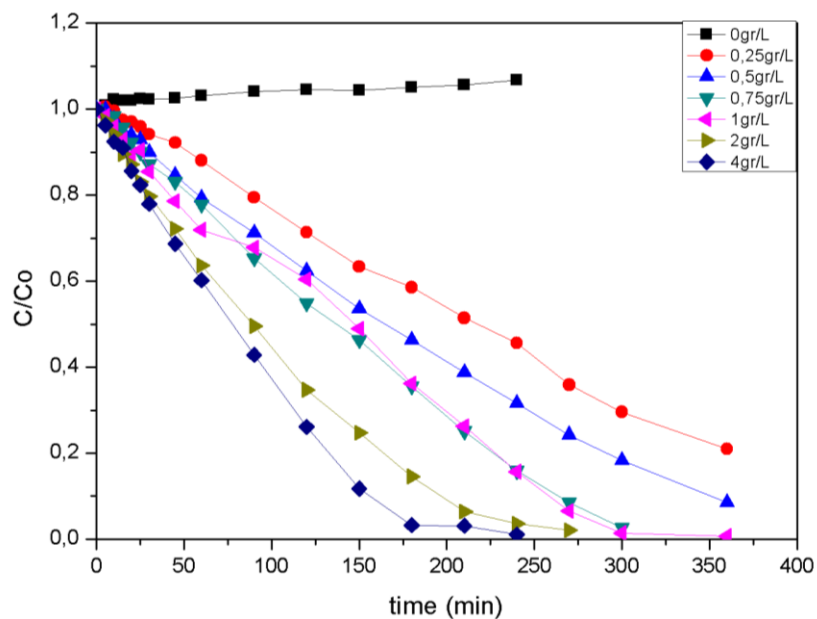
4.2 Επίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του PABA

Με σκοπό να εκτιμηθεί η επίδραση του οξειδίου του ψευδαργύρου διεξήχθησαν πειράματα υπό την παρουσία UV-A ακτινοβολίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη από 0,25 ως και 4 gr L⁻¹ σε διάλυμα PABA συγκέντρωσης 20ppm σε φυσικό pH (~4.5).

Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις μελετήθηκαν και για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του PABA υπό ορατή ακτινοβολία. Να σημειωθεί ότι προηγήθηκαν πειράματα απουσία καταλύτη με παρουσία φωτός και πειράματα παρουσία καταλύτη αλλά απουσία φωτός. Τα προκαταρκτικά αυτά πειράματα είχαν σκοπό να αξιολογήσουν την επίδραση μόνο του φωτός ή μόνο του καταλύτη και έδειξαν ότι είναι απαραίτητοι και οι δύο παράγοντες για την αποικοδόμηση του PABA.



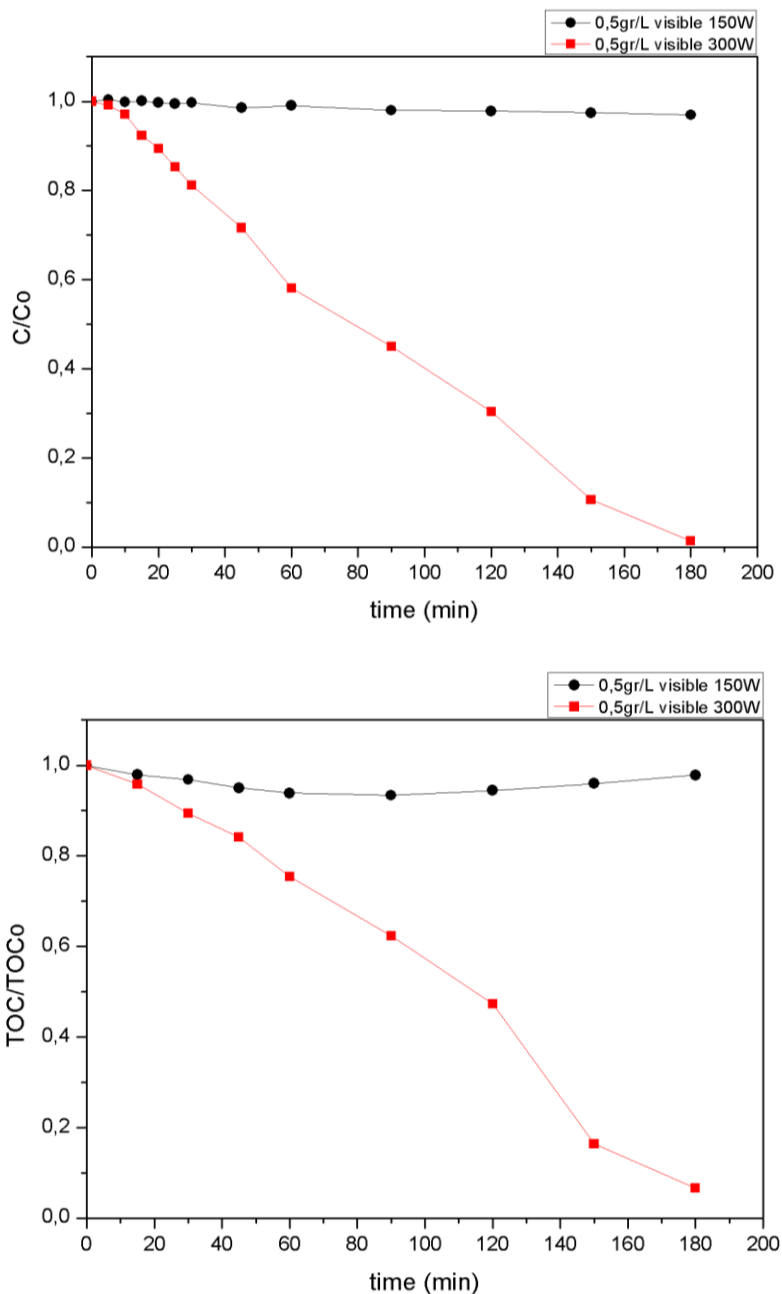
Εικόνα 4.3: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του PABA παρουσία ή απουσία καταλύτη



Εικόνα 4.4: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του PABA για διαφορετικές συγκεντρώσεις ZnO υπό UV-A συνθήκες

Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός με τον οποίο αποδομείται ο ρύπος. Αυτό συμβαίνει επειδή αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη και άρα δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου που συμμετέχουν στην οξείδωση του PABA. Προκειμένου να επιτευχθούν οι καλύτερες δυνατές συνθήκες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η συγκέντρωση που επιλέχθηκε σαν βέλτιστη ήταν τα $0,5\text{gr L}^{-1}$.

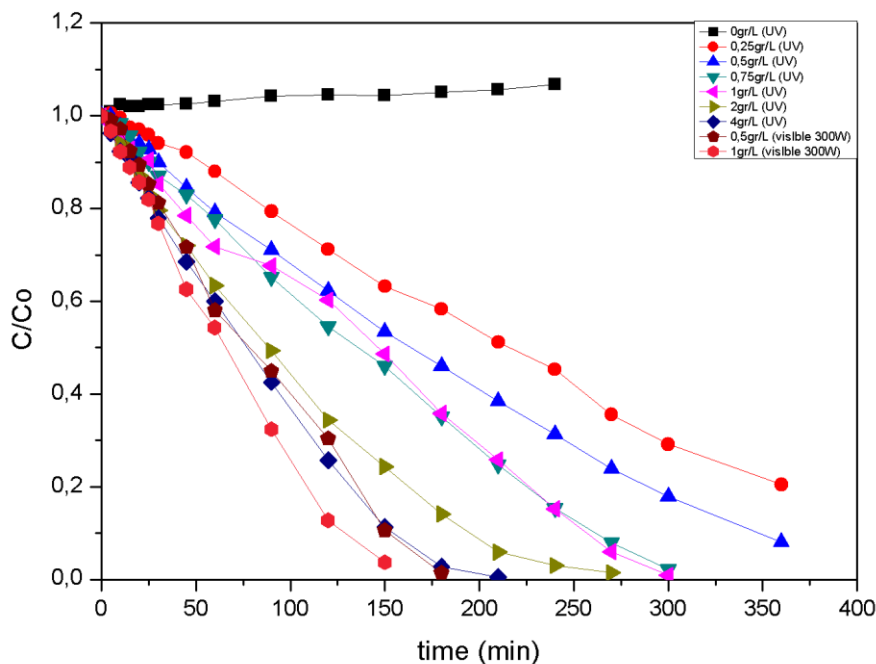
Για την συγκέντρωση αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα αποδόμησης του ΡΑΒΑ υπό ορατή ακτινοβολία. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.5 με τη χρήση λαμπτήρα διπλάσιας ισχύος (300 W) μειώνεται τόσο η αρχική απορρόφηση του ρύπου όσο και ο ολικός άνθρακας κάτι που δεν επιβεβαιώνεται σε χαμηλότερη ισχύ (150 W).

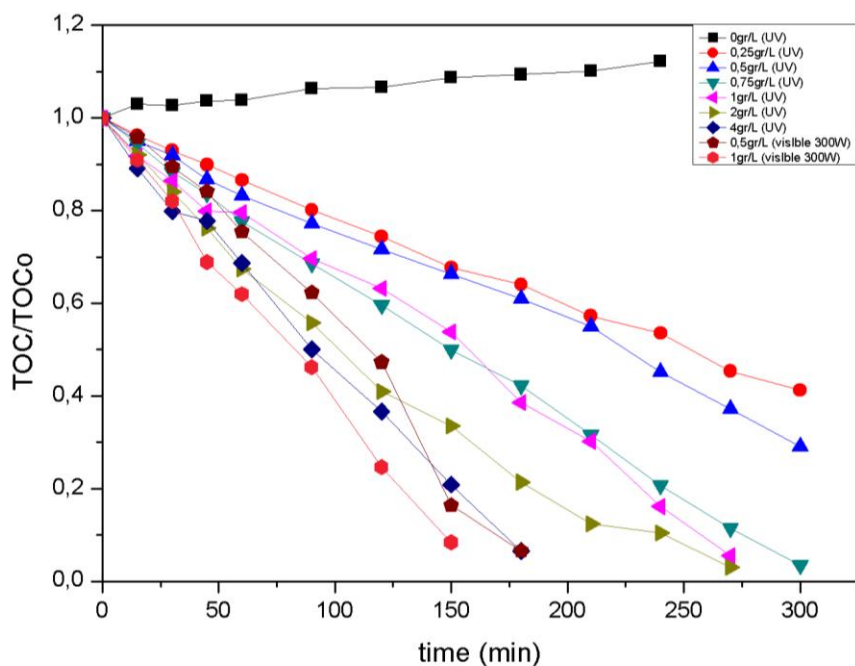


Εικόνα 4.5: Αποικοδόμηση του ρύπου ΡΑΒΑ με $0,5\text{gr L}^{-1}$ ZnO υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας με τη χρήση λαμπτήρων διαφορετικής ισχύος.

Ωστόσο, το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης, δηλαδή της ενεργοποίησης του φωτοκαταλύτη με φως, ίσως εδώ να αμφισβητείται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο σύστημα. Γενικότερα, μελέτες έχουν δείξει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και των οπών και συνεπώς μειώνεται η απόδοση του φωτοκαταλύτη, κάτι που δεν συνάδει με τα παρακάτω δεδομένα [35]. Γενικά, η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μιας αντίδρασης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, η φύση και η συγκέντρωση των αντιδρώντων και οι λειτουργικές παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας. Για το λόγο αυτό, η θερμοκρασία στην οποία έχουμε μέγιστη κβαντική απόδοση δεν μπορεί να προσδιοριστεί θεωρητικά και πρέπει να ελεγχθεί πειραματικά.

Με τη χρήση λαμπτήρα 300W πραγματοποιήθηκε ακόμη ένα πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 1gr L^{-1} για την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου υπό ορατή ακτινοβολία. Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των διάφορων συγκεντρώσεων οξειδίου του ψευδαργύρου τόσο υπό UV-A όσο και υπό ορατή ακτινοβολία (ισχύος 300W).



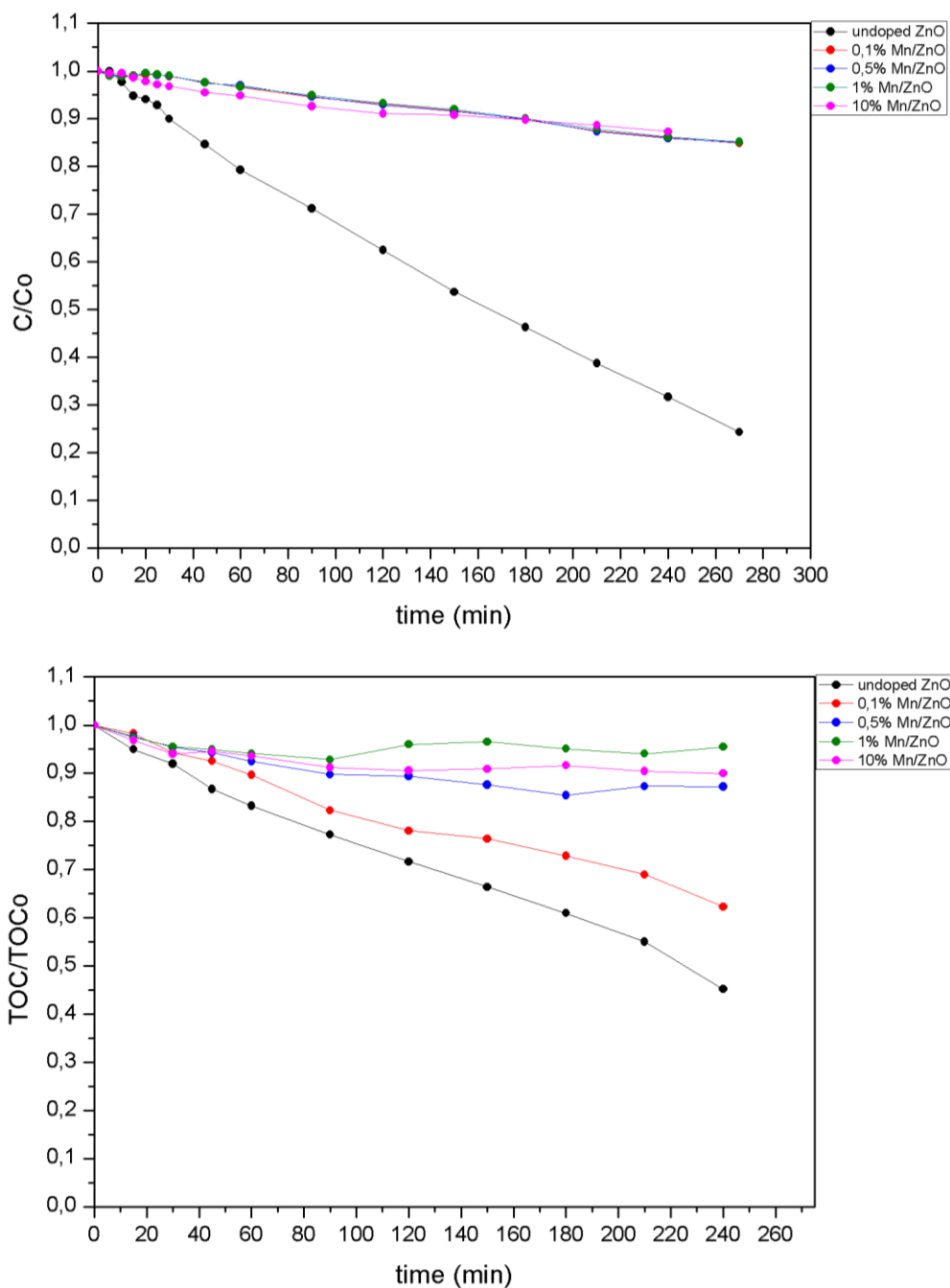


Εικόνα 4.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την επίδραση των συγκεντρώσεων του οξειδίου του ψευδαργύρου στην αποικοδόμηση του PABA υπό UV-A και ορατή ακτινοβολία (ισχύος 300W).

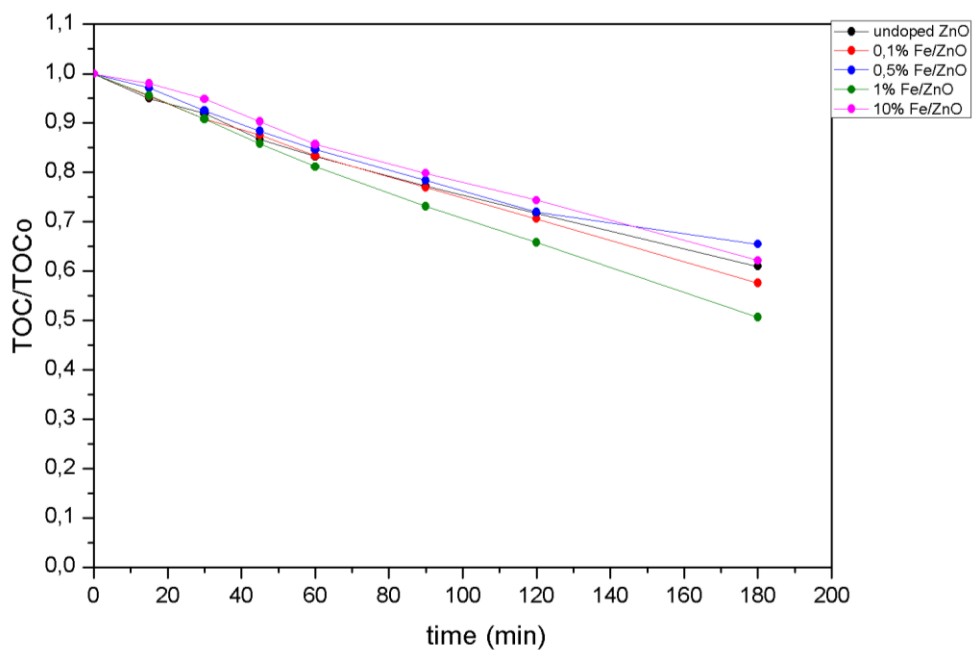
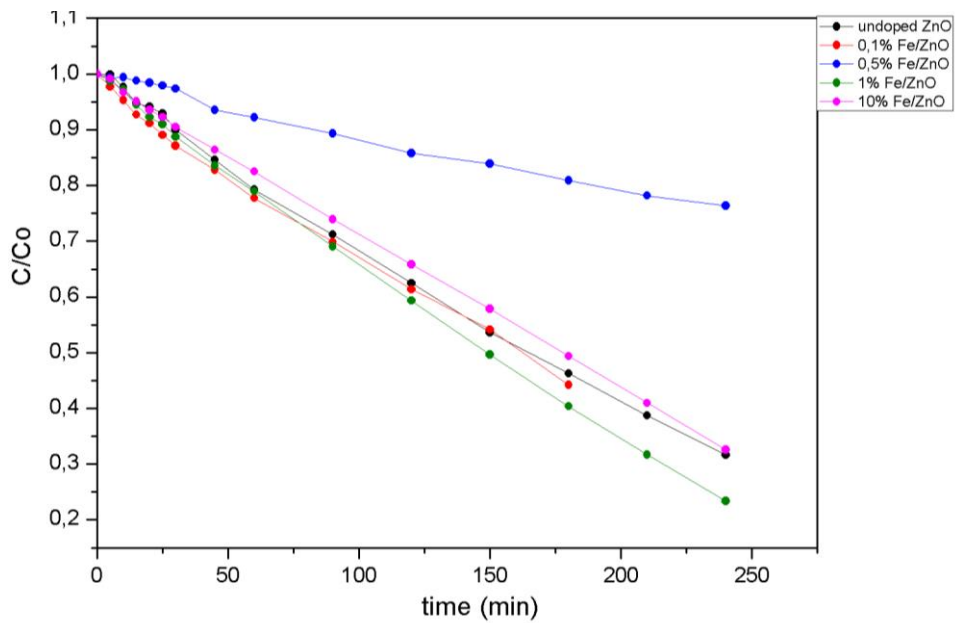
Παρατηρούμε ότι ο ρύπος αποδομείται σε συντομότερο χρονικό διάστημα με τη χρήση του καταλύτη ZnO συγκέντρωσης 1gr L^{-1} υπό ορατή ακτινοβολία (ισχύος 300W), παρόλο που ο μηχανισμός του φαινομένου χρειάζεται να μελετηθεί περισσότερο. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι υπό συνθήκες UV-A το οξύδιο του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 4gr L^{-1} παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση με πλήρη αποικοδόμηση και ανοργανοποίηση του PABA σε 180 λεπτά ακτινοβολήσης.

4.3 Επίδραση των τροποποιημένων οξειδίων του ψευδαργύρου στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του ΡΑΒΑ

Ομοίως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας σε διάλυμα ΡΑΒΑ συγκέντρωσης 20ppm σε φυσικό pH (~4.5) με τη χρήση των εμπλουτισμένων με μαγγάνιο και σίδηρο οξειδίων του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 0,5gr L⁻¹. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες.



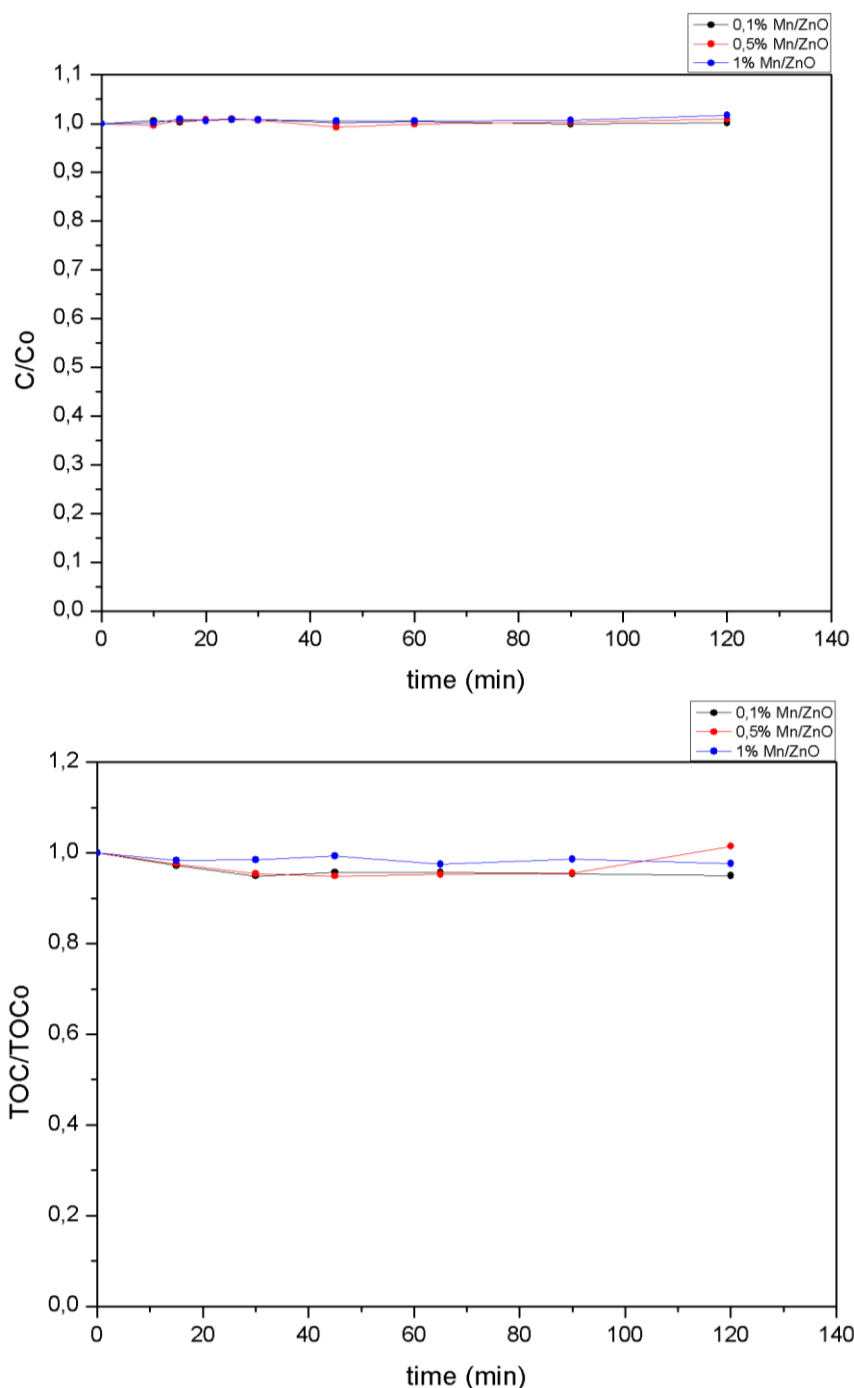
Εικόνα 4.7: Αποικοδόμηση του ΡΑΒΑ με 0,5gr L⁻¹ εμπλουτισμένων με μαγγάνιο οξειδίων του ψευδαργύρου υπό υπεριώδη ακτινοβολία



Εικόνα 4.8: Αποικοδόμηση του PABA με $0,5\text{gr L}^{-1}$ εμπλουτισμένων με σίδηρο οξειδίων του ψευδαργύρου υπό υπεριώδη ακτινοβολία

Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι η προσθήκη μαγγανίου στο οξείδιο του ψευδαργύρου δεν επιφέρει καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση από του καθαρού ZnO, σε αντίθεση με την προσθήκη σιδήρου, που φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοια απόδοση. Ωστόσο, όσο το ποσοστό του μαγγανίου αυξάνεται δεν γίνεται εφικτή η οξείδωση του ρύπου, δηλαδή το μέταλλο λειτουργεί σαν κέντρο επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και οπών.

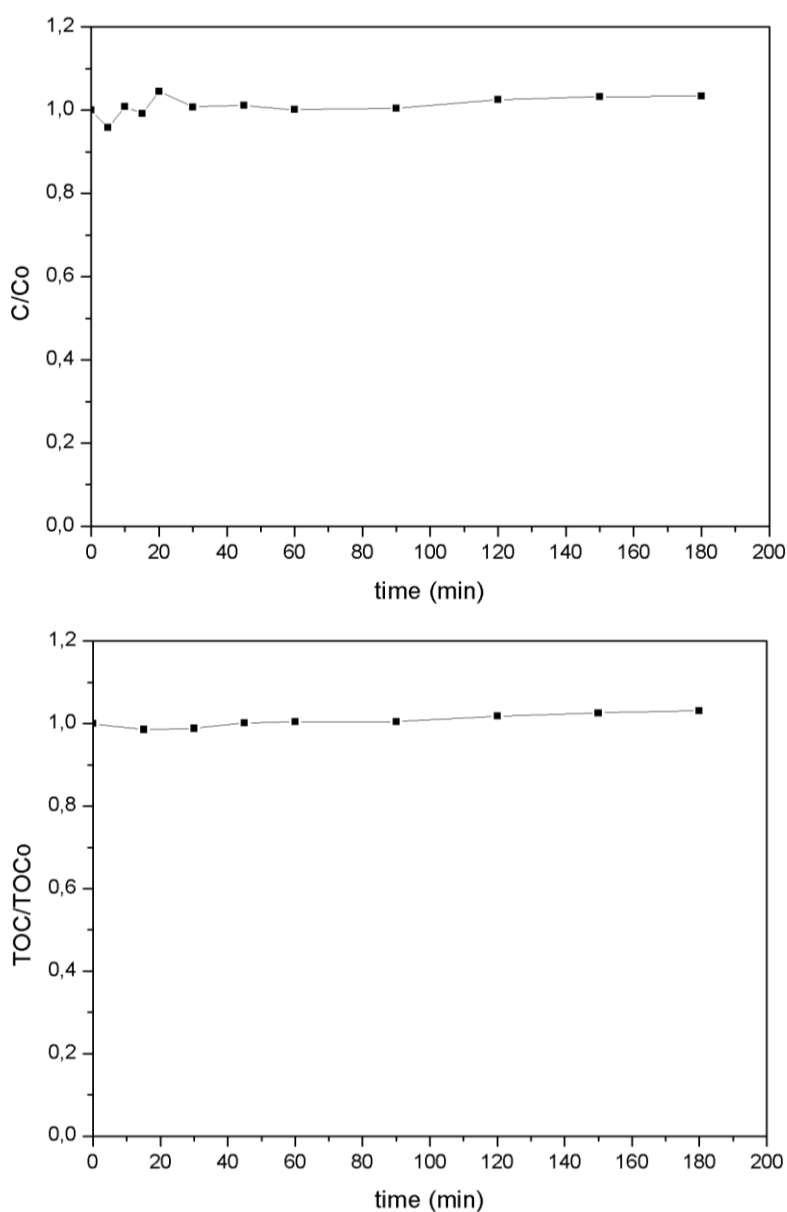
Επιπλέον, οι εμπλουτισμένοι με μαγγάνιο φωτοκαταλύτες σε ποσοστό 0.1%, 0.5% και 1% χρησιμοποιήθηκαν και σε πειράματα παρουσία ορατής ακτινοβολίας ισχύος 150W. Τα πειράματα έδειξαν ότι οι φωτοκαταλύτες αυτοί δεν είναι αποτελεσματικοί υπό ορατή ακτινοβολία παρόλο που το φάσμα απορρόφησής τους έδειξε ότι είναι ενεργοί σε αυτό το μήκος κύματος.



Εικόνα 4.9: Αποικοδόμηση του PABA με $0,5\text{gr L}^{-1}$ εμπλουτισμένων με μαγγάνιο οξειδίων του ψευδαργύρου υπό ορατή ακτινοβολία

4.4 Επίδραση του τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$ στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του PABA

Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του PABA χρησιμοποιήθηκε επιπλέον ως φωτοκαταλύτης το δείγμα XM18 το οποίο συντέθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο reflux χωρίς την προσθήκη αμμωνίας. Από το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό του υλικού αυτού προέκυψε ότι έχει μεγάλη πυκνότητα επιφάνειας και αποτελείται από την καθαρή φάση του $Zn_2Ti_3O_8$. Στην εικόνα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την χρήση του δείγματος XM18 συγκέντρωσης $0,5\text{gr L}^{-1}$ σε διάλυμα PABA συγκέντρωσης 20ppm, σε φυσικό pH (~4.5) υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας. Παρατηρούμε ότι δεν ήταν δυνατή η ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη και επομένως η αποδόμηση του ρύπου.



Εικόνα 4.10: Αποικοδόμηση του PABA με $0,5\text{gr L}^{-1}$ τιτανικού ψευδαργύρου $Zn_2Ti_3O_8$ υπό υπεριώδη ακτινοβολία

4.5 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική οξειδωση του PABA, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση και ανοργανοποίηση του PABA, επιτεύχθηκε σε μεγάλο βαθμό και σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα με τη χρήση του απλού οξειδίου του ψευδαργύρου.
- ✓ Το οξείδιο του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 4 gr L^{-1} έδειξε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.
- ✓ Στα πειράματα που διεξήχθησαν παρουσία ορατού φωτός ισχύος 300W ο φωτοκαταλύτης ZnO σε συγκέντρωση 1 gr L^{-1} είχε την καλύτερη απόδοση. Ωστόσο, ο φωτοκαταλύτης αυτός δεν ενεργοποιήθηκε υπό ορατή ακτινοβολία ισχύος 150W.
- ✓ Ο εμπλουτισμός με ιόντα μαγγανίου στο πλέγμα του οξειδίου του ψευδαργύρου αποδείχθηκε ότι μειώνει την φωτοκαταλυτική απόδοση του απλού ZnO.
- ✓ Ο εμπλουτισμός με ιόντα σιδήρου φαίνεται ότι δεν αλλάζει τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του απλού οξειδίου του ψευδαργύρου.
- ✓ Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος δεν επιτεύχθηκε όταν έγινε χρήση των νανοσωματιδίων της κρυσταλλικής φάσης $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ως φωτοκαταλύτες.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Απο την παρούσα πτυχιακή εργασία που είχε σκοπό τη σύνθεση τόσο του απλού όσο και του εμπλουτισμένου οξειδίου του ψευδαργύρου αλλά και του τιτανικού ψευδαργύρου με σκοπό τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του οργανικού ρύπου PABA, προτείνονται οι παρακάτω μελέτες:

1. Παρασκευή εμπλουτισμένων οξειδίων του ψευδαργύρου και με άλλα μέταλλα, όπως νικελίου, και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας στη διάσπαση του PABA.
2. Χαρακτηρισμός των εμπλουτισμένων οξειδίων του ψευδαργύρου με την τεχνική φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (XPS) για τον ακριβή προσδιορισμό του ποσοστού πρόσμιξης των μετάλλων των υλικών αυτών.
3. Φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό ορατή ακτινοβολία με τη χρήση των εμπλουτισμένων με σίδηρο οξειδίων του ψευδαργύρου.
4. Χρήση των εμπλουτισμένων με κοβάλτιο ημιαγωγών για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του παρα-αμινοβενζοϊκού οξέος.
5. Μελέτη της φωτοκαταλυτικής ικανότητας στην αποδόμηση του PABA των υλικών του τιτανικού ψευδαργύρου που παρήχθησαν σε μεικτές φάσεις.
6. Πειράματα για τη σύνθεση τιτανικού ψευδαργύρου που να αποτελούνται είτε μόνο από την καθαρή φάση του $ZnTiO_3$ είτε του Zn_2TiO_4 .

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [2] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide—from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [3] M. Frenz *et al.*, "Characterization of optical properties of ZnO nanoparticles for quantitative imaging of transdermal transport," *Biomed. Opt. Express*, vol. 2, no. 12, p. 3321, 2011.
- [4] S. Singh, K. C. Barick, and D. Bahadur, "Shape-controlled hierarchical ZnO architectures: Photocatalytic and antibacterial activities," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 23, pp. 4631–4639, 2013.
- [5] R. Sankar Ganesh *et al.*, "Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres," *J. Alloys Compd.*, vol. 721, pp. 182–190, 2017.
- [6] M. A. Desai, A. N. Vyas, G. D. Saratale, and S. D. Sartale, "Zinc oxide superstructures: Recent synthesis approaches and application for hydrogen production via photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 4, pp. 2091–2127, 2019.
- [7] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 304, no. 1–2, pp. 55–61, 2006.
- [8] J. Rashid, M. A. Barakat, N. Salah, and S. S. Habib, "Ag/ZnO nanoparticles thin films as visible light photocatalysts," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 100, pp. 56892–56899, 2014.
- [9] A. Mondal, N. Giri, S. Sarkar, S. Majumdar, and R. Ray, "Tuning the photocatalytic activity of ZnO by TM (TM = Fe, Co, Ni) doping," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, no. November 2018, pp. 333–340, 2019.
- [10] M. A. M. Khan, S. Kumar, A. N. Alhazaa, and M. A. Al-Gawati, "Modifications in structural, morphological, optical and photocatalytic properties of ZnO:Mn nanoparticles by sol-gel protocol," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 87, no. April, pp. 134–141, 2018.
- [11] M. C. Paganini, A. Giorgini, N. P. F. Gonçalves, C. Gionco, A. Bianco Prevot, and P. Calza, "New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement," *Catal. Today*, vol. 328, no. October 2018, pp. 230–234, 2018.
- [12] C. Yu, K. Yang, W. Zhou, Q. Fan, L. Wei, and J. C. Yu, "Preparation, characterization and photocatalytic performance of noble metals (Ag, Pd, Pt, Rh) deposited on sponge-like ZnO microcuboids," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 12, pp. 1714–1720, 2013.
- [13] H. J. Jung, R. Koutavarapu, S. Lee, J. H. Kim, H. C. Choi, and M. Y. Choi, "Enhanced photocatalytic degradation of lindane using metal–semiconductor Zn@ZnO and ZnO/Ag nanostructures," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 74, pp. 107–115, 2018.
- [14] K. Rekha, M. Nirmala, M. G. Nair, and A. Anukaliani, "Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 15, pp. 3180–3185, 2010.
- [15] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, "Crystallization and phase-transition characteristics of sol-gel-synthesized zinc titanates," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1496–1504, 2011.
- [16] J. Arin, S. Thongtem, A. Phuruangrat, and T. Thongtem, "Characterization of ZnO–TiO₂ and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process," *Res.*

- Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 5, pp. 3183–3195, 2017.
- [17] M. Jose, M. Elakiya, and S. A. M. B. Dhas, “Structural and optical properties of nanosized ZnO/ZnTiO₃ composite materials synthesized by a facile hydrothermal technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2017.
- [18] Y. S. Chang, Y. H. Chang, I. G. Chen, G. J. Chen, and Y. L. Chai, “Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders by sol-gel technique,” *J. Cryst. Growth*, vol. 243, no. 2, pp. 319–326, 2002.
- [19] J. C. Conesa, “Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts,” *Catal. Today*, vol. 208, pp. 11–18, 2013.
- [20] M. Salavati-Niasari, F. Soofivand, A. Sobhani-Nasab, M. Shakouri-Arani, A. Yeganeh Faal, and S. Bagheri, “Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO₃ nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 5, pp. 2066–2075, 2016.
- [21] D. Pradhan *et al.*, “Efficient UV photocatalytic dye decomposition activity with cost effective solid state reaction grown Zinc Orthotitanate (Zn₂TiO₄) nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 764, pp. 895–900, 2018.
- [22] N. G. Menon, S. S. V. Tatiparti, and S. Mukherji, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO₂ – ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti:Zn molar ratio,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 565, no. October 2018, pp. 47–58, 2019.
- [23] G.-H. Pan *et al.*, “Zinc titanium glycolate acetate hydrate and its transformation to zinc titanate microrods: synthesis, characterization and photocatalytic properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 108, pp. 88590–88601, 2015.
- [24] B. C. Yadav, A. Yadav, S. Singh, and K. Singh, “Nanocrystalline zinc titanate synthesized via physicochemical route and its application as liquefied petroleum gas sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 177, pp. 605–611, 2013.
- [25] S. Chandrasekaran *et al.*, “Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO₂ reduction and photoelectrochemical water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 24, pp. 11078–11104, 2018.
- [26] Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, G. Wang, B. Jiang, and H. Fu, “Facile synthesis of porous Zn₂Ti₃O₈ nanorods for photocatalytic overall water splitting,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 8, pp. 2258–2262, 2014.
- [27] W. Liao, J. Tian, Z. Shan, R. Na, L. Cui, and H. Lin, “Facile synthesis of Zn₂Ti₃O₈ hollow spheres based on ion exchange as promising anodes for lithium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 216, pp. 94–101, 2016.
- [28] C. F. Chignell, B. Kalyanaraman, R. P. Mason, and R. H. Sik, “Spectroscopic Studies of Cutaneous Photosensitizing Agents—I. Spin Trapping of Photolysis Products From Sulfanilamide, 4-Aminobenzoic Acid and Related Compounds,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 32, no. 5, pp. 563–571, 1980.
- [29] A. M. Halpern and B. R. Ramachandran, “THE PHOTOPHYSICS OF p-AMINOBENZOIC ACID,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 62, no. 4, pp. 686–691, 1995.
- [30] J. M. Allen, C. J. Gossett, and S. K. Allen, “Photochemical formation of singlet molecular oxygen (¹O₂) in illuminated aqueous solutions of p-aminobenzoic acid (PABA),” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–37, 1996.
- [31] J. C. Sutherland and K. P. Griffin, “P-Aminobenzoic Acid Can Sensitise the Formation of Pyrimidine Dimers,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 40, no. 3, pp. 391–394, 1984.

- [32] P. J. Osgood, S. H. Moss, and D. J. G. Davies, "The sensitization of near-ultraviolet radiation killing of mammalian cells by the sunscreen agent para-aminobenzoic acid," *J. Invest. Dermatol.*, vol. 79, no. 6, pp. 354–357, 1982.
- [33] J. N. Hasnidawani, H. N. Azlina, H. Norita, N. N. Bonnia, S. Ratim, and E. S. Ali, "Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 211–216, 2016.
- [34] V. D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, and G. Kiriakidis, "Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 79–86, 2012.
- [35] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, 2009.