

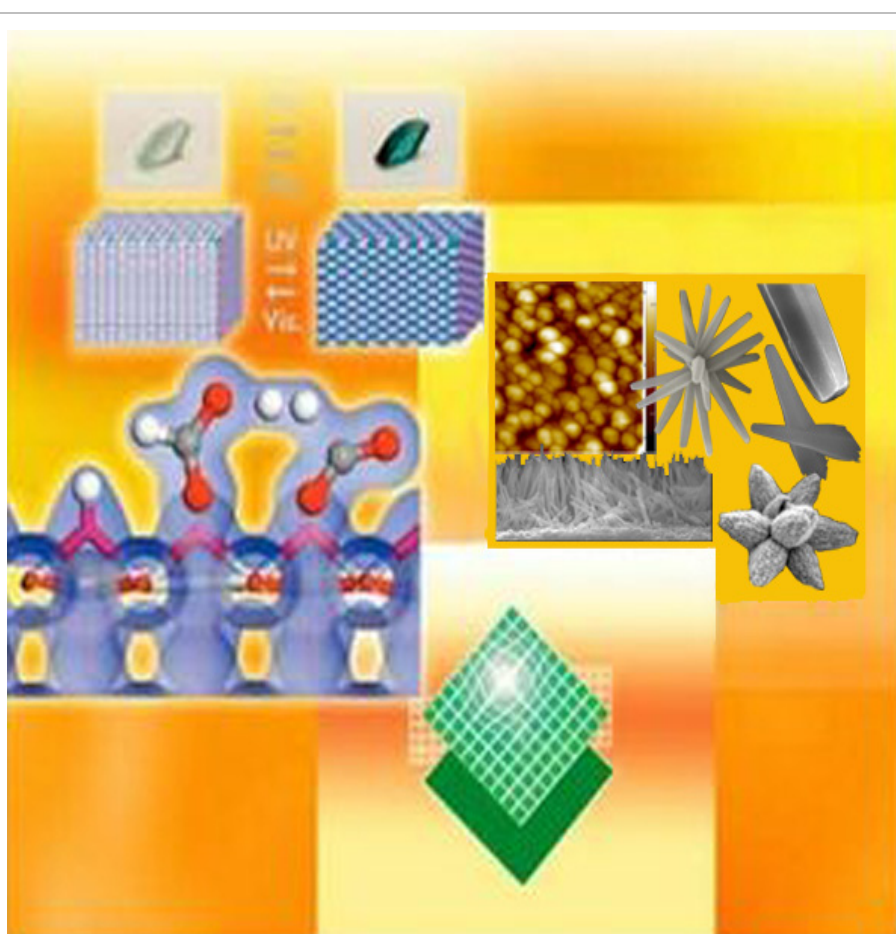
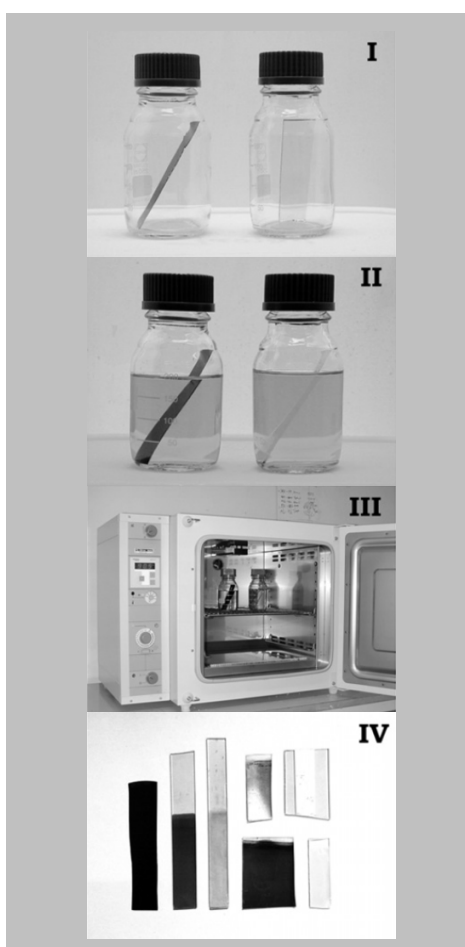


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης



Γιώργος Κεανάκης

Χημικός Μηχανικός Α.Π.Θ., MSc.

Ηράκλειο, Ιανουάριος 2011

Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης

Γιώργος Κεσανάκης

Χημικός Μηχανικός Α.Π.Θ., MSc.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αν. Καθηγητής	Παντελής Ν. Τρικαλίτης	Επιβλέπων, Τμ. Χημείας, Πανεπιστημίο Κρήτης
Καθηγητής	Νίκος Μιχαλόπουλος	Τμ. Χημείας, Πανεπιστημίο Κρήτης
Αν. Καθηγητής	Νίκος Κατσαράκης	Γενικό Τμήμα, ΤΕΙ Κρήτης
Αν. Καθηγητής	Γιώργος Φρουδάκης	Τμ. Χημείας, Πανεπιστημίο Κρήτης
Καθηγητής	Σπύρος Αναστασιάδης	Τμ. Χημείας, Πανεπιστημίο Κρήτης
Καθηγητής	Μανώλης Κουδουμάς	Τμ. Ηλεκτρολογίας, ΤΕΙ Κρήτης
Καθηγητής	Κώστας Σαββάκης	Γενικό Τμήμα, ΤΕΙ Κρήτης

Ηράκλειο, Ιανουάριος 2011

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο “Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης” εκπονήθηκε στο διατμηματικό εργαστήριο “Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Φωτονικής, Κ.Τ.Υ.Φ.” της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.Ε.Φ.) του ΤΕΙ Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη, Αναπληρωτή Καθηγητή Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ανάθεση του θέματος αυτής της διατριβής, για την παρακολούθηση και την υποστήριξη του, καθώς και τον κ. Νίκο Κατσαράκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Γενικού Τμήματος του ΤΕΙ Κρήτης για την επιστημονική καθοδήγηση και την εξαιρετική συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Για τις εύστοχες παρατηρήσεις του, το ενδιαφέρον και την υποστήριξη του σε όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας, ευχαριστώ τον κ. Μανώλη Κουδουμά, Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολογίας του ΤΕΙ Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, την κυρία Δήμητρα Βερνάρδου, επιστημονική συνεργάτιδα του ΤΕΙ Κρήτης για τις φασματοσκοπικές μετρήσεις Raman που έγιναν στο εργαστήριο του κ. Νίκου Χανιωτάκη, Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και για τη βοήθεια στις μετρήσεις υδροφιλικότητας, καθώς και την κυρία Αλέκα Μανουσάκη, εργαστηριακή συνεργάτιδα του ΙΗΔΛ του ΙΤΕ για τη βοήθειά της στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης.

Τον κ. Γιάννη Γιαπιντζάκη, αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου για την προσφορά των λεπτών υμενίων ZnO από την τεχνική PLD σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, κ. Νίκο Μιχαλόπουλο, Καθηγητή Περιβαλλοντικής Χημείας, τον κ. Σπύρο Αναστασιάδη, Καθηγητή και κ. Γιώργο Φρουδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή, του τομέα Φυσικοχημείας από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, καθώς και τον κ. Μανώλη Κουδουμά, Καθηγητή του τμήματος Ηλεκτρολογίας και τον κ. Κώστα Σαββάκη Καθηγητή του Γενικού Τμήματος, από το ΤΕΙ Κρήτης, για την ευγένεια και την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη σύζυγό μου Λίνα για την καθημερινή της συμπαράσταση, την υπομονή και τη θετική της σκέψη όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η παρασκευή υμενίων και νανοδομών ZnO και TiO₂ με χημικές τεχνικές, η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης τους ως προς την αποδόμηση οργανικών δεικτών-ρυπαντών. Οι στόχοι της έρευνας αφορούσαν τον έλεγχο των βασικών χαρακτηριστικών των υλικών μέσω των παραμέτρων ανάπτυξής τους, τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών που οδηγούν σε βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση και τον καθορισμό της τεχνικής που μπορεί να προσφέρει τα χαρακτηριστικά αυτά, σε συνδυασμό βέβαια με τη δυνατότητα επέκτασής της για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων σε μεγάλες διαστάσεις και σε βιομηχανικό επίπεδο.

Για την ανάπτυξη των υμενίων και νανοδομών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες χημικές τεχνικές εναπόθεσης όπως της εναπόθεσης μέσω κolloειδούς γέλης (sol-gel), της εναπόθεσης ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP) και της εναπόθεσης από υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG), με την επιλογή να βασίζεται στα πλεονεκτήματα που προσφέρει κάθε μία από αυτές αναφορικά με τα χαρακτηριστικά των εναποτιθέμενων υλικών. Αναλυτικότερα:

- ❖ Η εναπόθεση μέσω κolloειδούς γέλης και περιστροφής (sol-gel, spin-coating) είναι ευρέως διαδεδομένη τεχνική για την παραγωγή ομοιόμορφων λεπτών υμενίων μεγάλης καθαρότητας, με πολύ καλή ομοιογένεια και υψηλή οπτική ποιότητα. Στο πλαίσιο αυτής της διατριβής, εναποτέθηκαν λεπτά υμένια τόσο TiO₂ όσο και ZnO σε υποστρώματα γυαλιού και μελετήθηκαν σε βάθος οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία, τις κρυσταλλικές και οπτικές ιδιότητες των παραγόμενων δειγμάτων. Τα δείγματα TiO₂ από την τεχνική αυτή παρουσιάζουν έντονη φωτοκαταλυτική δράση, ενώ ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η επίδραση πρόσμιξης Al στα λεπτά υμένια ZnO που τους προσδίδει αυξημένες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις.
- ❖ Η εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (USP), αποτελεί μία άριστη τεχνική για την εναπόθεση μεγάλων επιφανειών με απλές διαδικασίες, εύκολα μεταφερόμενη σε μονάδα παραγωγής, ενώ παράλληλα επιτρέπει την ελεγχόμενη τροποποίηση της μορφολογίας και των κρυσταλλικών ιδιοτήτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνική USP εφαρμόστηκε για πρώτη φορά, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων και τα αποτελέσματα που έδωσε ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

- ❖ Η τεχνική ASG επιτρέπει την εναπόθεση νανοράβδων ZnO σε ήπιες συνθήκες (95 °C), ενώ για πρώτη φορά γίνεται συσχέτιση των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών με τις συνθήκες εναπόθεσης. Το μήκος των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO εξαρτάται από το χρόνο σύνθεσης, ενώ η ύπαρξη ενός ενδιάμεσου στρώματος ZnO πάνω στο υποστρώμα που χρησιμοποιείται, εξασφαλίζει την ανάπτυξη των νανοράβδων στον άξονα $-c$, κάθετο στο επίπεδο του υποστρώματος. Η διάμετρος των νανοράβδων εξαρτάται άμεσα από τη διάμετρο των κόκκων του ενδιάμεσου στρώματος, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Μια επίσης σημαντική πρωτοτυπία αυτής της διατριβής αποτελεί η εναπόθεση ευθυγραμμισμένων νανοράβδων ZnO με ελεγχόμενα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, με τη χρήση ενδιάμεσου στρώματος ZnO σε θερμοκρασίες που σε κανένα στάδιο της εναπόθεσης δεν υπερβαίνουν τους 95 °C, δίνοντας τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα όπως πλαστικά κ.λ.π.

Με βάση τις παραπάνω τεχνικές εναπόθεσης έγινε εφικτός ο άριστος έλεγχος της κρυσταλλικότητας, της μορφολογίας και της επιφάνειας επαφής των δειγμάτων με το περιβάλλον.

Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων μελετήθηκε με τη διάσπαση κατάλληλων ρύπων-δεικτών, όπως το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) που προσομοιάζει τις χρωστικές που απαντώνται στην εκροή υφαντουργείων και βαφείων και του στεαρικού οξέος (stearic acid), ενός οργανικού λιπιδίου που περιέχει χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς που απαντώνται σε κοινούς οργανικούς ρύπους.

Οι πιο κρίσιμοι παράμετροι για τη φωτοκαταλυτική απόδοση των λεπτών υμενίων είναι η κρυσταλλικότητά τους καθώς και η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων τους που καθορίζει την επιφάνεια επαφής τους με τους υπό μελέτη δείκτες. Η φωτοκαταλυτική δράση για τα λεπτά υμένια τόσο TiO_2 , όσο και ZnO είναι ιδιαίτερα έντονη, καθώς δίνουν τιμές κβαντικής απόδοσης μεγαλύτερες από εκείνες που σημειώνονται στη διεθνή βιβλιογραφία για ανάλογα δείγματα, ή εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες όπως του TiO_2 Degussa P25.

Για τα κρυσταλλικά δείγματα νανοράβδων ZnO από την τεχνική ASG στους 95 °C, πιο σημαντικό ρόλο παίζει η κατευθυντικότητα τους, η ομοιομορφία τους και ο λόγος μήκους / διάμετρο (L/D), που αποτελεί και δείκτη της επιφάνειας επαφής τους με το περιβάλλον. Οι νανοράβδοι ZnO εμφανίζουν σημαντική φωτοκαταλυτική δράση καθώς και

αντιστρεπτή μετάβαση από υδρόφοβη σε υπέρ-υδρόφιλη συμπεριφορά κάτω από εκφώτιση σε UV-A, γεγονός που υποδηλώνει την προοπτική για εφαρμογή τους σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.

Λέξεις κλειδιά: ZnO, οξείδιο του ψευδαργύρου, TiO₂, διοξείδιο του τιτανίου, λεπτά υμένια, νανοδομές, φωτοκατάλυση, στεαρικό οξύ, μπλε του μεθυλενίου, σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (ASG).

Abstract

This PhD dissertation examines the deposition of TiO₂ and ZnO thin films and nanostructures using chemical techniques in order to study their photocatalytic properties in terms of destruction of organic pollutants. The objectives of this study concerned the control of basic characteristics of the materials above, the determination of the growth technique that offered optimal photocatalytic activity and the possible extension of photocatalytic coatings in large dimensions and industrial range.

TiO₂ and ZnO thin films and nanostructures are deposited on glass substrates using various chemical techniques, such as the sol-gel / spin-coating technique, Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) and Aqueous Solution Growth (ASG) based on aqueous solutions.

- ❖ Sol-gel / spin-coating is a widely known technique for the production of uniform thin films, with very good homogeneity and high optical quality. In this work, both TiO₂ and ZnO thin films were deposited on glass substrates, while the parameters that affect their crystalline and optical properties were studied in-depth. TiO₂ thin films using sol-gel technique give intense photocatalytic activity, while Aluminum doping of ZnO thin films is particularly interesting as it leads to increased photocatalytic efficiencies.
- ❖ Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) is an excellent technique suitable for the deposition of large surfaces using simple processes easily transported in industrial production, while the user can modify the morphology and crystalline properties of the as-grown samples. To the best of our knowledge, USP was applied for the first time within this work for the growth of photocatalytic coatings, giving ZnO samples with promising results regarding the photocatalytic destruction of organic pollutants.
- ❖ Aqueous Solution Growth (ASG) gives the possibility to grown ZnO nanowires' arrays using aqueous solutions at low temperatures (95 °C). It is demonstrated that seeded glass substrates are necessary in order to produce highly *c*-axis oriented ZnO nanowires, whose diameter can be accurately tuned by varying the grain size of the seed layer. On the other hand, the nanowires' length is mainly determined by growth time. An important originality of this PhD dissertation constitutes the deposition of well aligned ZnO nanowires with controlled geometry, using ZnO seed layers also grown at 95 °C, which gives the possibility to apply the growth technique on thermal sensitive substrates, such as plastics etc.

Using the chemical techniques above, we studied the morphology, the optical and crystalline properties of the as-grown samples, along with their surface-to-volume ratio.

The photocatalytic activity of our samples was determined using both methylene blue (M. Blue) and stearic acid (SA) as model compounds, since M. Blue behaves like common wastewater from textile industries and SA provides a reasonable model compound for solid films that deposit on exterior and interior surfaces.

The most critical parameters for the photocatalytic efficiency of thin films are their crystallinity, their homogeneity and their grain size, since it determines their effective surface area. TiO₂ and ZnO thin films show high photocatalytic activity as their formal quantum efficiency (FQE) values are higher than the ones mentioned in the literature for TiO₂ or ZnO samples or commercially available catalysts such as Degussa P25.

ZnO nanowires' arrays grown on glass using ASG, demonstrate significant photocatalytic activity, probably because of their enhanced crystallinity and high surface-to-volume ratio. Moreover, they exhibit a remarkable reversible transition from hydrophobic to super-hydrophilic behavior after exposure to UV light, resulting in reversible efficient wettability changes. Such capability may be useful for the production of coating suitable for self-cleaning applications.

Keywords: ZnO; zinc oxide; TiO₂; titanium dioxide; thin films; nanostructures; photocatalysis; stearic acid; methylene blue; aqueous solution growth (ASG).

Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικές πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο : Γεώργιος Κενανάκης

Ημερομηνία γέννησης : 20 - 03 - 1977

Οικογενειακή κατάσταση : Έγγαμος

Διεύθυνση εργασίας : ΙΤΕ - ΙΗΔΛ, Τ.Θ. 1385, Τ.Κ. 71110, Βασιλικά Βουτών, Ηράκλειο

Τηλέφωνο : 2810-391917 & 6985-082345 (Fax : 2810-391951)

Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο : gkenanak@iesl.forth.gr & gkenanakis@staff.teicrete.gr

Σπουδές

2007-2010	Υποψήφιος διδάκτορας	Όνομα ιδρύματος :	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας. Θέμα διδακτορικής Διατριβής: «Ανάπτυξη Νανοδομών και Λεπτών Υμενίων ZnO και TiO ₂ με χημικές τεχνικές και μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης». Επιβλέπων: Π.Ν. Τρικαλίτης, Αν. Καθηγητής τμ. Χημείας, Παν. Κρήτης.
2007	M.Sc.	Όνομα ιδρύματος :	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας. Μεταπτυχιακές Σπουδές με θέμα: «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος». Θέμα Μεταπτυχιακής Διατριβής: «Σύνθεση νανοδομών ZnO σε υδατικά διαλύματα και η χρήση τους ως αισθητήρες όζοντος». Επιβλέπων: Π.Ν. Τρικαλίτης, Αν. Καθηγητής τμ. Χημείας, Παν. Κρήτης.
2003	B.Eng. (Chem.) & M.Sc.	Όνομα ιδρύματος :	Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών. * Σύμφωνα με την υπ' αριθμ. 32132/11.1.2010 απόφαση της Συγκλήτου του Α.Π.Θ. και βάσει του Ν.3374/2005, τα πτυχία/διπλώματα πενταετούς φοίτησης ισοδυναμούν με διπλώματα υπό τη διεθνή ονομασία MASTER. Θέμα Διπλωματικής Διατριβής: «Βιομηχανικά Ορυκτά ως Εδαφοβελτιωτικά Εδαφών χαμηλού pH». Επιβλέπων: Κ. Σικαλίδης, Αν. Καθηγητής τμήματος Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ.
1991			University of Cambridge, First Certificate in English.

Υποτροφίες επίδοσης

2006 - 2007	Όνομα ιδρύματος :	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας. Υποτροφία επίδοσης στα πλαίσια του προγράμματος μετ/κών σπουδών «Τε.Προ.Π.».
-------------	-------------------	---

Εργασιακή εμπειρία

Άδεια Ασκίσεως Επαγγέλματος του Χημικού Μηχανικού από 30/10/2003.

Εγγραφή στο Μητρώο Διπλωματούχων Ανωτάτων Τεχνικών Σχολών ειδικότητας Χημικού Μηχανικού της Νομαρχίας Λασιθίου από 17/09/2004.

Εγγραφή στο Μητρώο Μελετητών του ΥΠΕΧΩΔΕ (Α.Μ. 22384) από 01/06/2010:

- ❖ Χημικοτεχνικές Μελέτες (κατηγορία 18): Πτυχίο Α' Τάξης.
- ❖ Περιβαλλοντικές Μελέτες (κατηγορία 27): Πτυχίο Α' Τάξης.

Διαπιστευμένος Επιθεωρητής Συστημάτων Περιβαλλοντικής Διαχείρισης, ΕΛΟΤ EN ISO 14001 της TÜV HELLAS από 20/12/04.

Διαπιστευμένος Επιθεωρητής Συστημάτων Διαχείρισης Ποιότητας, ΕΛΟΤ EN ISO 9001 της EUROCERT από 10/07/05.

Συνεργαζόμενος Ερευνητής, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (Ι.Η.Δ.Λ.), Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε.) από 01/01/06.

Συνεργαζόμενος Ερευνητής, Κέντρο Τεχνολογίας Υλικών και Λέιζερ (Κ.Τ.Υ.Λ.), Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών (Σ.Τ.Ε.Φ.) ΤΕΙ Κρήτης από 01/09/06.

Διαπιστευμένος εκπαιδευτής, εγγεγραμμένος στο μητρώο του Ενιαίου Φορέα Ελέγχου Τροφίμων - Ε.Φ.Ε.Τ. (Α.Μ. 631)

Διαπιστευμένος εκπαιδευτής, εγγεγραμμένος στο μητρώο διδακτικού προσωπικού του Εθνικού Κέντρου Δημόσιας Διοίκησης και Αυτοδιοίκησης - Ε.Κ.Δ.Δ.Α. (Α.Μ. 9088).

Διαπιστευμένος εισηγητής προγραμμάτων ΛΑΕΚ του Ο.Α.Ε.Δ. (Α.Μ. 28894).

20/01/05 - 13/08/05 Σύμβουλοι Επιχειρησιακού Σχεδιασμού Q.A. Systems, Ηράκλειο.

15/09/02 - 20/03/03 Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Ιεράπετρας (Βοηθός Εργαστηρίου Ανάλυσης Εδαφών).

Διδακτικό έργο

Εργαστηριακός συνεργάτης στο Γενικό Τμήμα του Τ.Ε.Ι. Κρήτης από 20/02/06.

- ❖ 20/02/10 - σήμερα Διδασκαλία του εργαστηριακού μαθήματος «Ποιοτικός Έλεγχος και Τεχνολογία Υλικών» στο Τμήμα Μηχανολογίας.
- ❖ 20/02/10 - σήμερα Διδασκαλία του θεωρητικού μαθήματος «Χημική Τεχνολογία» στο Τμήμα Πολιτικών Δομικών Έργων.
- ❖ 01/10/07 - σήμερα Διδασκαλία του θεωρητικού μαθήματος «Τεχνολογία Υλικών» στο Τμήμα Ηλεκτρολογίας.
- ❖ 01/10/07 - σήμερα Διδασκαλία του εργαστηριακού μαθήματος «Ηλεκτροχημεία - Τεχνολογία Υλικών» στο Τμήμα Ηλεκτρολογίας.
- ❖ 23/02/09 - 30/06/09 Διδασκαλία του εργαστηριακού μαθήματος «Χημική Τεχνολογία» στο Τμήμα Μηχανολογίας.
- ❖ 01/10/07 - 15/02/08 Διδασκαλία του θεωρητικού μαθήματος «Τεχνολογία Υλικών» στο Τμήμα Μηχανολογίας.
- ❖ 01/10/07 - 27/06/08 Διδασκαλία του θεωρητικού μαθήματος «Χημική Τεχνολογία» στο Τμήμα Πολιτικών Δομικών Έργων.
- ❖ 20/02/06 - 16/02/09 Διδασκαλία του εργαστηριακού μαθήματος «Ποιοτικός Έλεγχος και Τεχνολογία Υλικών» στο Τμήμα Μηχανολογίας.

Διοικητικό έργο

20/02/10 - 30/06/10 Μέλος της Μονάδας Διασφάλισης Ποιότητας (Μο.Δι.Π.) του Τ.Ε.Ι. Κρήτης.

Ερευνητική δραστηριότητα

- 01/01/07 - σήμερα Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ) - Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ηράκλειο:
«Φωτονικά, φωνονικά και μέτα-υλικά»
- ❖ DALHM, "Development and Analysis of Left Handed Materials", Information Societies Technology (IST) EU project, Project No: IST-2001-35511
 - ❖ METAMORHOSE, "METAMaterials ORganised for radio, millimeter wave and PHOtonic Superlattice Engineering", Network of Excellence (NoE) EU project
 - ❖ PHOREMOST, "PHOtonics to REalize MOlecular Scale Technologies", Network of Excellence (NoE) EU project
 - ❖ PHOME, "PHOtonic MEtamaterials", FP7 ICT-FET Open Project, Project No: 213390
 - ❖ ENSEMBLE, "ENgineered SElf-organized Multi-component structures with novel controllaBLE Electromagnetic functionalities", FP7 NMP EU Project, Grant Agreement No: NMP4-SL-2008-213669
 - ❖ ECONAM, "Electromagnetic Characterization Of NAnostructured Materials", Coordination Action FP7 EU project
 - ❖ NIM_NIL "Large Area Fabrication of 3D Negative Index Materials by Nano-Imprint Lithography", FP7 NMP EU project, Grant Agreement No:228637
 - ❖ COST Action MP0803, "Plasmonic Components and Devices"
 - ❖ COST Action MP0702, "Towards Functional Sub-wavelength Photonic Structures"
- 15/09/05 - 31/08/07 Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ) Κρήτης, Ηράκλειο.
Ερευνητικό έργο ΕΠΕΑΕΚ II - ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ I - Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στα ΤΕΙ:
«*Ημμεταλλικοί Σιδηρομαγνήτες και Αντισιδηρομαγνήτες*»
- 02/01/07 - 28/02/07 Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ) Κρήτης, Ηράκλειο.
Ερευνητικό έργο ΕΠΕΑΕΚ II - ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ II - Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στα ΤΕΙ:
«*Ανάπτυξη υμενίων ZnO για χρήσεις αισθητήρων οξειδωτικών αερίων*»
- 15/01/07 - 31/05/08 ΤΕΙ Κρήτης, Πανεπιστήμιο Κύπρου και Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας.
Φορέας Υλοποίησης: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ), Ηράκλειο.
Ερευνητικό έργο INTERREG III/A Ελλάδα-Κύπρος, ΜΕΤΡΟ 2.3 και σύμπραξη πράξης K2301.005 της 31/10/2006:
«*Καινοτόμα φωτοβολταϊκά στοιχεία και φωτοβολταϊκά συστήματα βελτιωμένης απόδοσης*»
- 01/09/06 - 31/10/06 Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ) Κρήτης, Ηράκλειο.
Ερευνητικό έργο ΕΠΕΑΕΚ II - ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ I - Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στα ΤΕΙ:
«*Ανάπτυξη υμενίων για χρήσεις οπτικής απεικόνισης υψηλής ανάλυσης στο κοντινό υπέρυθρο*»
- 01/01/06 - 30/04/06 Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ) - Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ηράκλειο.
Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) 2003/03ED733:
«*Ανάπτυξη αισθητήρων ανίχνευσης αερίων*».

Δημοσιεύσεις - Περιοδικά με κριτές

01. G. Kenanakis, N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires*, Appl. Catal., A **378** (2010) 227-233.
02. G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, *Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes*, Catal. Today **151** (2010) 34-38.
03. G. Kenanakis, C. Savvakis and N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis*, in preparation (2010).
04. G. Kenanakis, D. Vernardou, N. Katsarakis, *Self-cleaning properties of ZnO nanowires grown at low temperatures*, in preparation (2010).
05. G. Kenanakis, M. Androulidaki, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, *Photoluminescence study of ZnO structures grown by Aqueous Chemical Growth*, in press (2010).
06. D. Vernardou, E. Spanakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Hydrothermal growth of V₂O₅ photoactive films at low temperatures*, Mater. Chem. Phys. **124** (2010) 319-322.
07. A. Reyes-Coronado, M.F. Acosta, R.I. Merino, V.M. Orera, G. Kenanakis, N. Katsarakis, M. Kafesaki and C.M. Soukoulis, *Electromagnetic response of anisotropic eutectic metamaterials in THz range*, in press (2010).
08. N.H. Shen, G. Kenanakis, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E.N. Economou and C.M. Soukoulis, *Parametric investigation and analysis of fishnet metamaterials in the microwave regime*, J. Opt. Soc. Am. B **26** [12] (2009) B61-B67.
09. D. Vernardou, G. Kalogerakis, E. Stratakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Photoinduced hydrophilic and photocatalytic response of chemically grown anatase TiO₂ nanostructured thin films*, Solid State Sci. **11** (2009) 1499-1502.
10. G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter*, J. Cryst. Growth **311** (2009) 4799-4804.
11. D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, H.M. Yates, S. Couris, M.E. Pemble, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *One Pot Direct Hydrothermal Growth of Photoactive TiO₂ Films on Glass*, J. Photochem. Photobiol. A, **202** (2009) 81-85.
12. G. Kenanakis, E. Stratakis, K. Vlachou, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *Light - induced reversible hydrophilicity of ZnO structures grown by Aqueous Chemical Growth*, Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 5695-5699.
13. D. Vernardou, G. Kenanakis, K. Vlachou, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, N. Katsarakis, *Influence of Concentration and Substrate Temperature on the Aqueous Chemical Growth of Zinc Oxide Structures*, Phys. Status Solidi A **5** (2008) 3348-3352.
14. S. Foteinopoulou, G. Kenanakis, N. Katsarakis, I. Tsiapa, M. Kafesaki, E.N. Economou, C.M. Soukoulis, *Experimental verification of backwards wave propagation at photonic crystal surfaces*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 214102-1-3.
15. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, A.C. Manikas, G.A. Voyiatzis, M. E. Pemble, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *The effect of growth time on the morphology of ZnO structures deposited on Si (100) by the aqueous chemical growth technique*, J. Cryst. Growth **308** (2007) 105-109.
16. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, *pH effect on the morphology of ZnO nanostructures with aqueous chemical growth*, Thin Solid Films **515** (2007) 8764-8767.
17. G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, N. Katsarakis, *Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique*, Sens. Actuators B **124** (2007) 187-191.
18. G. Kenanakis, M. Androulidaki, E. Koudoumas, C. Savvakis, N. Katsarakis, *Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique*, Superlattice Microst. **42** (2007) 187-191.

Συγγραφική δραστηριότητα

1. Α. Μυρίλλα, Γ. Κεσανάκης, *Βιοεξυγίανση Χώρων Υγειονομικής Ταφής και Διάθεσης Απορριμμάτων - Κεφάλαιο 6: Περιπτώσεις Εφαρμογής*, Εκδόσεις ΤΕΕ/ΤΑΚ, ISBN: 960-88663-0-8, Ηράκλειο, Μάιος 2006.
2. Γ. Κεσανάκης, Ζ. Βισκαδουράκης, Κ. Σαββάκης, *Ποιοτικός Έλεγχος και Τεχνολογία Υλικών*, Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων, Εκδόσεις ΤΕΙ Κρήτης, 2007.
3. Γ. Κεσανάκης, Ν. Κατσαράκης, Ε. Γενειατάκης, *Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας - Τεχνολογίας Υλικών*, Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων, Εκδόσεις ΤΕΙ Κρήτης, 2008.

Συμμετοχή σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια

01. G. Kenanakis, M. Androulidaki, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, *Photoluminescence study of ZnO structures grown by Aqueous Chemical Growth*, presented in 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 2010), Analipsi/Hersonissos, Crete, Greece, October 17-21, 2010.
02. G. Kenanakis, C. Savvakis and N. Katsarakis, Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, presented in 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 2010), Analipsi/Hersonissos, Crete, Greece, October 17-21, 2010.
03. R.I. Merino, M.F. Acosta, V.M. Orera, G. Kenanakis, A. Reyes-Coronado, N. Katsarakis, M. Kafesaki, *Optical Properties of NaCl-LiF and KCl-LiF Directionally Solidified Eutectics in the THz Region*, presented in Ninth International Conference on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures (PECS-IX 2010), Granada, Spain, September 26-30, 2010.
04. R.I. Merino, M.F. Acosta, V.M. Orera, G. Kenanakis, N. Katsarakis, M. Kafesaki, *Optical properties of NaCl-LiF directionally solidified eutectics in the THz region*, presented in XI Congreso Nacional de Materiales, Zaragoza, Spain, June 23-25, 2010.
05. G. Kenanakis, C. Savvakis and N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires grown at mild temperatures*, presented in The 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG 8), Braunschweig, Germany, June 13-17, 2010.
06. G. Kenanakis, N. Lyroni, D. Vernardou, N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of azo dyes by ZnO and TiO₂ nanostructures deposited onto polymer substrates at mild temperatures*, presented in The 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG 8), Braunschweig, Germany, June 13-17, 2010.
07. A. Klos, M. Gajc, G. Kenanakis, N. Katsarakis, A.E. Nikolaenko, N.I. Zheludev, D.A. Pawlak, *Directional solidifications of metallodielectric compounds*, presented in 3rd Directionally solidified eutectic ceramics workshop, Seville, Spain, November 11-13, 2009.
08. Γ. Κεαννάκης, Δ. Βερνάρδου, Ν. Κατσαράκης, *Φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση νανοράβδων ZnO από υδατικά διαλύματα*, παρουσίαση στο 2ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Πλατανιάς, Χανιά, Κρήτη, 16-21 Σεπτεμβρίου 2009.
09. G. Kenanakis, C. Savvakis, and N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis ZnO oriented nanowires*, presented in 1st International Workshop on Application of Redox Technologies in the Environment (Arte' 2009), Istanbul, Turkey, September 14-15, 2009.
10. G. Kenanakis, N. Lyroni, D. Vernardou and N. Katsarakis, *Light-induced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO and TiO₂ nanostructures deposited onto polymer substrates*, presented in 1st International Workshop on Application of Redox Technologies in the Environment (Arte' 2009), Istanbul, Turkey, September 14-15, 2009.
11. G. Kenanakis, C. Savvakis and N. Katsarakis, *Photocatalytic degradation of stearic by ZnO Thin Films and Nanostructures Deposited by Different Chemical Routes*, presented in 2nd European conference on environmental applications of advanced oxidation (EAAOP 2), Nicosia, Cyprus, September 9-11, 2009.
12. K. Kolodziejak, D.A. Pawlak, M. Gajc, B. Andrzejewski, G. Kenanakis, N. Katsarakis, S. Foteinopoulou, M. Kafesaki, *Electromagnetic and other properties of MnTiO₃ – TiO₂ self - organized microstructure*, presented in Metamaterials 2009, London, UK, August 30 - September 4, 2009.
13. G. Kenanakis, N. Katsarakis, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis and E. N. Economou, *Experimental study of fishnet and short-slab pair metamaterials in the GHz regime*, presented in 8th International Conference on the Electrical, Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media (ETOPIM 8), Rethymnon, Crete, Greece, 7 - 12 June, 2009.
14. K. Kolodziejak, S. Turczynski, A. Klos, D.A. Pawlak, N. Katsarakis, G. Kenanakis and K. Rozniatowski, *Self-organized TiO₂-MnTiO₃ fishnet-like microstructure*, presented in 2nd European Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials (NANOMETA 2009), Seefeld ski resort, Tirol, Austria, 5 - 8 January, 2009.
15. G. Kenanakis, S. Foteinopoulou, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, *Slab-pair-based microwave metamaterials*, presented in 2nd European Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials (NANOMETA 2009), Seefeld ski resort, Tirol, Austria, 5 - 8 January, 2009.
16. G. Kenanakis, S. Foteinopoulou, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, *Fishnet Structure: The Occurrence of Left-Handed Behavior Over a Wide Range of Geometrical Parameters*, presented in PHOREMOST Workshop "Advances in Nanophotonics", Barcelona, 30-31 October, 2008.
17. E. Spanou, A. Kyprianou, G.E. Georgiou, D. Vernardou, G. Kenanakis, E. Kymakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, *Metal oxide nanostructures for use in organic photovoltaic cells*, presented in International Conference on Deregulated Electricity Market Issues in South-Eastern Europe (DEMSEE 2008), Nicosia, Cyprus, 22-23 September, 2008.
18. G. Kenanakis, D. Vernardou, Emm. Koudoumas, C. Savvakis and N. Katsarakis, *Structural, Optical and Photocatalytic properties of ZnO Thin Films and Nanostructures Deposited by Different Chemical Routes*, presented in XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, September 21-24, 2008.

19. G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, E. Kymakis, Emm. Koudoumas and Nikos Katsarakis, *Optical, electrical and photoresponse studies of ZnO thin films grown by chemical routes*, presented in 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCOs 2008), Hersonissos, Crete, Greece, October 22 - 26, 2008.
20. D. Vernardou, E. Stratakis, A. Mohamed, G. Kenanakis, Emm. Koudoumas and N. Katsarakis, *Hydrothermal growth of Fe⁺³ doped TiO₂ on glass for self-cleaning applications*, presented in 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, Hersonissos, Crete, Greece, October 22 - 26, 2008.
21. D. Vernardou, K. Rizos, K. Moschovis, G. Kortidis, G. Kenanakis, Emm. Koudoumas, N. Katsarakis and G. Kiriakidis, *A comparative study of solution concentration and temperature on the hydrothermally grown ZnO ozone sensors*, presented in 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCOs 2008), Hersonissos, Crete, Greece, October 22 - 26, 2008.
22. G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, Emm. Koudoumas and N. Katsarakis, *Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes*, presented in The 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG 7), Eindhoven - The Netherlands, June 15-19, 2008.
23. G. Kenanakis, S. Foteinopoulou, I. Tsiapa, T. Gundogdu, R. Penciu, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, *Photonic crystals and left-handed materials in FORTH*, presented in Women in Photonics (WiP) School on Photonic Metamaterials, Organized by the European Networks of Excellence, Metamorphose-VI and Phoremest-NoE, Paris, April 14-18, 2008.
24. I. Tsiapa, N. Katsarakis, M. Kafesaki, G. Kenanakis, C. M. Soukoulis, E. N. Economou, *Fishnet Structure: The Occurrence of Left-Handed Behavior Over a Wide Range of Geometrical Parameters*, presented in Women in Photonics (WiP) School on Photonic Metamaterials, Organized by the European Networks of Excellence, Metamorphose-VI and Phoremest-NoE, Paris, April 14-18, 2008.
25. George Kenanakis, Zacharias Giannakoudakis, Dimitra Vernardou, Emmanuel Koudoumas and Nikos Katsarakis, *Comparative study of Zn_{1-x}Al_xO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes*, presented in Third International Conference Micro & Nano 2007, NCSR Demokritos, Athens, Greece, November 18 - 21, 2007.
26. Γιώργος Κεανανάκης, Νίκος Κατσαράκης, Κώστας Σαββάκης, *Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από τη λειτουργία μονάδων αφαλάτωσης θαλασσινού νερού*, παρουσίαση στην ημερίδα με θέμα «Προοπτικές εγκατάστασης συστημάτων αφαλάτωσης θαλασσινού νερού για άρδευση στην περιοχή της Ιεράπετρας με αξιοποίηση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας», ΤΕΙ Κρήτης, Ιεράπετρα, 16 Φεβρουαρίου 2008.
27. G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Investigation of the Structural, Morphological and Photocatalytic Properties of ZnO Thin Films and Nanostructures Deposited by Different Chemical Routes*, presented in XXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, September 23 - 26, 2007.
28. D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, H.M. Yates, S. Couris, M.E. Pemble, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Light-induced reversible hydrophilicity of hydrothermal grown TiO₂ films*, presented in XXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, September 23 - 26, 2007.
29. K. Vlachou, G. Kalogerakis, D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Substrate and deposition time effect on the hydrothermally grown TiO₂ films*, presented in XXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, September 23 - 26, 2007.
30. I. Tsiapa, N. Katsarakis, M. Kafesaki, G. Kenanakis, C.M. Soukoulis, and E.N. Economou, *Fishnet structure: The occurrence of left handed behavior over a wide range of geometrical parameters*, presented in XXIII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, NCSR Demokritos, Athens, September 23 - 26, 2007.
31. Nikos Katsarakis, Maria Kafesaki, Irini Tsiapa, George Kenanakis, Eleftherios N. Economou, Costas M. Soukoulis, Thomas Koschny, *Fishnet structure: the occurrence of left-handed behavior over a wide range of geometrical parameters*, presented in European Materials Research Society (E-MRS) 2007, Strasbourg, France, May 28 - June 1, 2007.
32. D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Hydrophilicity of ZnO nanostructures grown by aqueous chemical growth*, presented in European Materials Research Society (E-MRS) 2007, Strasbourg, France, May 28 - June 1, 2007.
33. D. Vernardou, G. Kenanakis, E. Koudoumas, G. Kiriakidis and N. Katsarakis, *Effect of Deposition Parameters on the Growth of Zinc Oxide Nanostructures Using Chemical Methods*, presented in European Materials Research Society (E-MRS) 2007, Strasbourg, France, May 28 - June 1, 2007.
34. I. Tsiapa, G. Kenanakis, S. Foteinopoulou, T. Gundogdu, R. Penciu, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, *Left-Handed Electromagnetism in Composite Metamaterials and PC surfaces*, presented in European Doctoral School on Metamaterials, Warsaw, Poland, May 7-9, 2007.
35. G. Kenanakis, S. Foteinopoulou, I. Tsiapa, T. Gundogdu, R. Penciu, M. Kafesaki, N. Katsarakis, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, *Photonic crystals and left-handed materials in FORTH*, presented in Phoremest 2007, Marsalomas, Gran Canaria, Spain, May 2-4, 2007.

36. G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique*, presented in the 4th International Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen, Germany, October 3-6, 2006.
37. G. Kenanakis, D. Vernardou, M. Sucheas, S. Christoulakis, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, N. Katsarakis, *Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique*, presented in 1st International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCOs 2006), Hersonissos, Crete, Greece, October 23-25, 2006.
38. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, *pH effect on the growth of ZnO nanostructures by aqueous chemical growth*, presented in 1st International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCOs 2006), Hersonissos, Crete, Greece, October 23-25, 2006.
39. G. Kenanakis, M. Androulidaki, E. Koudoumas, C. Savvakis, N. Katsarakis, *Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique*, presented in European Materials Research Society (E-MRS) 2006, Nice, France, May 28 - June 1, 2006.
40. Α. Μυρίλλα, Γ. Κεσανάκης, *Βιοεξυγίανση Χώρων Υγειονομικής Ταφής και Διάθεσης Απορριμμάτων - Περιπτώσεις Εφαρμογής*, παρουσίαση στην ημερίδα με θέμα «Βιοεξυγίανση Χώρων Υγειονομικής Ταφής και Διάθεσης Απορριμμάτων», ΤΕΕ/ΤΑΚ, Ηράκλειο, Κρήτη, 20 Ιουνίου 2006.

Διακρίσεις

Συμμετοχή στην ερευνητική ομάδα EXEL που βραβεύθηκε το Δεκέμβριο του 2005 από την Ευρωπαϊκή Ένωση με το πρώτο βραβείο «ΚΑΡΤΕΣΙΟΣ» για την ερευνητική της δραστηριότητα στο καινοτόμο πεδίο των αριστερόστροφων μεταλλικών. Στην Ομάδα συμμετέχουν επίσης οι καθηγητές του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κ. Σούκουλης (συντονιστής της Ομάδας) και Ε. Οικονόμου, ο αναπληρωτής καθηγητής ΤΕΙ Κρήτης κ. Ν. Κατσαράκης, καθώς και οι Ερευνητές του ΙΗΔΛ / ΙΤΕ κ. Μαρία Καφεσάκη και κ. Γ. Κωνσταντινίδης.

Ας σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που το πρώτο βραβείο «ΚΑΡΤΕΣΙΟΣ» απονέμεται σε Έλληνες Ερευνητές.

Γνώσεις Η/Υ

- ❖ Άριστη γνώση χειρισμού Η/Υ (*Software και Hardware*) και χρήσης Internet σε πλατφόρμα Windows (*Microsoft Office, OpenOffice.org*), μαθηματικών πακέτων (*Origin, Mathematica, MathCAD*), σχεδιαστικών προγραμμάτων (*Microsoft Visio, AutoCAD*), προγραμματισμού και εφαρμογή του σε θέματα χημικής μηχανικής (*Python, Fortran, Basic*), επεξεργασία εικόνας σε ΗΥ (*Adobe Photoshop, Paint Shop Pro, Corel Photo Paint, CorelDRAW*), επεξεργασία 3D γραφικών (*3D Studio MAX*), σχεδιασμού ιστοσελίδων (*Macromedia Dreamweaver, Macromedia Flash, Microsoft FrontPage, Microsoft Visual Studio NET*), επεξεργασίας κειμένου και σελιδοποίησης (*Adobe PageMaker, QuarkXpress*), προγραμμάτων γεωπληροφορικής και χαρτογράφησης (*ArcView, MapInfo*), τεχνικής γλώσσας προγραμματισμού *MATLAB*, συστημάτων *Linux/Unix*.
- ❖ Καλή γνώση λογισμικών προσομοίωσης φυσικών και χημικών διεργασιών (*CST Microwave Studio, Comsol MultiPhysics, AnSoft Maxwell/HFSS*).
- ❖ Βεβαίωση κατάρτισης στην περιοχή της Πληροφορικής και χειρισμού Η/Υ από το Α.Π.Θ., αντίστοιχη του πιστοποιητικού ECDL σύμφωνα με το ΠΔ 44/05 (ΦΕΚ 63/9-3-05 τ.Α.).

Μέλος Οργανισμών

American Chemical Society, <http://www.acs.org/>

American Physical Society, <http://www.aps.org/>

Institute of Physics, <http://www.iop.org/>

Optical Society of America, <http://www.osa.org/>

NANONET network, <http://www.nanonet.gr/>

Δίκτυο Ερευνητών & Διαχείρισης Περιβάλλοντος, <http://natura.minenv.gr/natura/>

Ελληνική Εταιρία Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, <http://www.eedsa.gr/>

Ελληνική Εταιρεία Επιστημόνων Η/Υ και Πληροφορικής, <http://www.epy.gr/>

Ελληνικό Δίκτυο Πράσινης Χημείας, <http://www.chemistry.upatras.gr/hqcn/todiktyo.htm>

Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικών Μηχανικών, <http://www.psxm.org/>

Περιβαλλοντικό Δίκτυο Χημικών

Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, http://portal.tee.gr/portal/page/portal/TEE_HOME

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ρύπανση του περιβάλλοντος και τρέχουσα περιβαλλοντική προσέγγιση	1
Εισαγωγή	1
1.1. Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης ρυπαντών	3
1.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες	5
1.2.1. Χημική οξείδωση με τη χρήση υπερήχων	9
1.2.2. Ηλεκτροχημική οξείδωση	10
1.2.3. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης	12
1.2.3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση	13
1.2.3.2. Ομογενής φωτοκατάλυση	15
1.2.3.2.1. Άμεση φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση	15
1.2.3.2.2. Φωτοοξείδωση	17
1.2.3.2.3. Αντιδραστήριο Fenton	17
1.2.3.2.4. Τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton [οξαλικός Fe(III)]	19
1.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση στα συστήματα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης	20
1.3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση	21
1.3.2. Ομογενής φωτοκατάλυση	26
1.4. Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής	28
Αναφορές	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ετερογενής φωτοκατάλυση	38
2.1. Θεωρία ενεργειακών ζωνών	38
2.2. Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών	41
2.3. Ημιαγωγικά υλικά - καταλύτες	43
2.3.1. Διοξείδιο του τιτανίου (TiO ₂)	46
2.3.2. Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	50
2.4. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	52
2.4.1. Άμεση φωτοκατάλυση	52
2.4.2. Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός	55
2.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική των αντιδράσεων ετερογενούς φωτοκατάλυσης	57
2.5.1. Συγκέντρωση καταλύτη	57
2.5.2. Συγκέντρωση ρύπου	59
2.5.3. pH διαλύματος	59

2.5.4.	Συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία	61
2.5.5.	Συγκέντρωση οξυγόνου	62
2.5.6.	Οξειδωτικά μέσα	63
2.5.6.1.	Επίδραση H_2O_2	63
2.5.6.2.	Επίδραση $(NH_4)_2S_2O_8$	64
2.5.6.3.	Επίδραση $KBrO_3$	65
2.5.7.	Άλατα	65
2.5.8.	Ένταση και μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας	66
2.5.9.	Θερμοκρασία	67
2.6.	Προϊόντα φωτοαποικοδόμησης οργανικών ρύπων	68
2.6.1.	Προϊόντα διαλυμάτων χρωστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων	69
2.6.2.	Προϊόντα πτητικών οργανικών ενώσεων	72
Αναφορές		75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών ZnO / TiO_2	81
Εισαγωγή	81
3.1. Θρυμματισμός (Sputtering)	83
3.2. Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)	85
3.3. Χημική Απόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition)	86
3.4. Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (sol-gel technique)	87
3.4.1. Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin - coating)	88
3.5. Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (Spray Pyrolysis)	90
3.5.1. Εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis)	93
3.6. Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth)	95
Αναφορές	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης καταλυτών ZnO / TiO_2	99
Προετοιμασία υποστρωμάτων	99
4.1. Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)	100
4.1.1. Προετοιμασία του στόχου	100
4.1.2. Τελικό στάδιο εναπόθεσης	101

4.2. Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin-coating)	102
4.2.1. Σύνθεση υμενίων TiO_2	102
4.2.1.1. Υδρόλυση – πολυμερισμός αλκοξειδίων τιτανίου	102
4.2.1.2. Παρασκευή υμενίων Degussa P25	106
4.2.2. Σύνθεση υμενίων ZnO	107
4.2.2.1. Σύνθεση υμενίων ZnO εμπλουτισμένων με Al	109
4.3. Εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis)	111
4.3.1. Σύνθεση δειγμάτων ZnO	111
4.3.2. Σύνθεση δειγμάτων ZnO εμπλουτισμένων με Al	113
4.4. Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth)	114
4.4.1. Σύνθεση δειγμάτων TiO_2	114
4.4.2. Σύνθεση δειγμάτων ZnO	115
Αναφορές	118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Χαρακτηρισμός δειγμάτων	122
5.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X	123
5.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία	127
5.2.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	128
5.2.1.1. Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας με ακτίνες X	130
5.3. Μικροσκοπία ατομικής δύναμης	132
5.4. Φασματοσκοπία υπερώθρου	135
5.4.1. Φασματοσκοπία υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier	136
5.5. Φασματοσκοπία Raman	141
5.6. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού	144
5.7. Μέτρηση πάχους - Προφιλόμετρο ακίδος	146
5.8. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	148
5.8.1. Μέτρηση φωτεινής ακτινοβολίας	148
5.8.2. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	149
5.8.3. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	155
5.8.4. Μελέτη υδροφιλικότητας	159
Αναφορές	166

ΚΕΦΑΛΑΙΑ 6 - 8

Συζήτηση - Αποτελέσματα	170
-------------------------	-----

6. Αποτελέσματα δειγμάτων TiO₂	171
--	------------

6.1. Εναπόθεση υμενίων TiO₂ μέσω περιστροφής - κolloειδούς γέλης	171
--	------------

6.1.1. Υδρόλυση – πολυμερισμός Ti(OR) ₄ με καταλύτη HCl σε θ = 400-600°C	172
6.1.1.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO ₂	172
6.1.1.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	173
6.1.1.3. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	176
6.1.1.4. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)	179
6.1.1.5. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	179
6.1.1.6. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	182
6.1.1.7. Φασματοσκοπία υπερώδρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – Infrared spectroscopy, FT-IR)	183
6.1.1.8. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	185
6.1.1.9. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	187
6.1.1.9.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	187
6.1.1.9.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	189
6.1.2. Υδρόλυση – πολυμερισμός Ti(OR) ₄ με καταλύτη acacH σε θ = 600°C	191
6.1.2.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO ₂	191
6.1.2.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	192
6.1.2.3. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)	193
6.1.2.4. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	194
6.1.2.5. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	196
6.1.2.6. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	197
6.1.2.6.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	197
6.1.2.6.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	198
6.1.3. Παρασκευή υμενίων Degussa P25 σε θ = 25°C	200
6.1.3.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO ₂	200
6.1.3.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	201
6.1.3.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας και σάρωσης (TEM & SEM)	203
6.1.3.3. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	204
6.1.3.4. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	205
6.1.3.4.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	205

6.1.3.4.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	206
6.2.	Εναπόθεση νανοδομών TiO₂ μέσω διαλυμάτων σε $\theta = 95^{\circ}\text{C}$	208
6.2.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	209
6.2.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	210
6.2.3.	Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)	212
6.2.4.	Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	213
6.2.5.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	214
6.2.6.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	215
6.2.6.1.	Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	215
6.2.6.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	217
Αναφορές		219
7.	Αποτελέσματα δειγμάτων ZnO	221
7.1.	Εναπόθεση υμενίων ZnO με παλμικό λέιζερ σε $\theta = 400-700^{\circ}\text{C}$	221
7.1.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	222
7.1.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	225
7.1.3.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	228
7.1.4.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	230
7.1.4.1.	Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	230
7.1.4.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	231
7.2.	Εναπόθεση υμενίων ZnO μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης σε $\theta = 400-600^{\circ}\text{C}$	233
7.2.1.	Μέτρηση πάχους δειγμάτων ZnO	234
7.2.2.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	235
7.2.3.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	239
7.2.4.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	242
7.2.5.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	246
7.2.6.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	250
7.2.6.1.	Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	250
7.2.6.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	254
7.3.	Εναπόθεση υμενίων ZnO με πρόσμιξη Al μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης σε $\theta = 600^{\circ}\text{C}$	259
7.3.1.	Μέτρηση πάχους δειγμάτων	259
7.3.2.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	260

7.3.3.	Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)	263
7.3.4.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	264
7.3.5.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	266
7.3.6.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	268
7.3.7.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	272
7.3.7.1.	Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	272
7.3.7.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	272
7.4.	Εναπόθεση υμενίων ZnO μέσω ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων σε $\theta = 400^\circ\text{C}$	275
7.4.1.	Μέτρηση πάχους δειγμάτων	276
7.4.2.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	277
7.4.3.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	279
7.4.4.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	282
7.4.5.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	284
7.5.	Εναπόθεση δειγμάτων ZnO με πρόσμιξη Al μέσω ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων σε $\theta = 400^\circ\text{C}$	288
7.5.1.	Μέτρηση πάχους δειγμάτων	288
7.5.2.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	289
7.5.3.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	291
7.5.4.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	293
7.5.5.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	295
7.6.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO μέσω διαλυμάτων σε $\theta = 95^\circ\text{C}$	297
7.6.1.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO σε Si(100) για 1-72 hr	298
7.6.1.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	299
7.6.1.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	304
7.6.1.3.	Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	307
7.6.1.4.	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – Infrared spectroscopy, FT-IR)	309
7.6.1.5.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	314
7.6.1.5.1.	Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”	314
7.6.1.5.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	315
7.6.2.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO σε γυαλί Corning για 1-48 hr	316
7.6.2.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	317
7.6.2.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	318

7.6.2.3.	Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	320
7.6.2.4.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	321
7.6.2.5.	Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης	322
7.6.3.	Χρήση υποστρωμάτων με επικάλυψη υμενίων ZnO	323
7.6.3.1.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2-10 hr σε διάφορα υποστρώματα με κάλυψη 3 × και 6 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600°C	324
7.6.3.1.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	325
7.6.3.1.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	327
7.6.3.1.2.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	336
7.6.3.2.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 5 hr σε υπόστρωμα Corning με κάλυψη 1 × - 10 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600°C	341
7.6.3.2.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	342
7.6.3.2.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	344
7.6.3.2.3.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	347
7.6.3.2.4.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	348
7.6.3.3.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2-48 hr σε υπόστρωμα Corning με κάλυψη 1 × και 3 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C	350
7.6.3.3.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	351
7.6.3.3.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	352
7.6.3.3.3.	Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)	355
7.6.3.3.4.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	356
7.6.3.3.5.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	357
7.6.3.3.6.	Μελέτη υδροφιλικότητας με μετρήσεις γωνιών διαβροχής με νερό	359
7.6.3.4.	Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 5 hr σε υπόστρωμα sapphire με κάλυψη υμενίων ZnO από την τεχνική PLD σε 400 - 700°C	362
7.6.3.4.1.	Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	363
7.6.3.4.2.	Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	364
7.6.3.4.3.	Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)	366
7.6.3.4.4.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”	367
Αναφορές		369
8. Σύγκριση αποτελεσμάτων - Κβαντική απόδοση δειγμάτων		373
Αναφορές		378

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Συμπεράσματα	379
--------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ρύπανση του περιβάλλοντος και τρέχουσα περιβαλλοντική προσέγγιση

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει “κοινή συνείδηση” τόσο στους ειδικούς επιστήμονες, όσο και στους απλούς ανθρώπους, το γεγονός ότι η ποιότητα του περιβάλλοντος συνεχώς χειροτερεύει με συνέπειες που δεν μπορούν ακόμη να εκτιμηθούν.

Η συνειδητοποίηση της υποβάθμισης του περιβάλλοντος οδήγησε στη δημιουργία προβληματισμών και σχεδιασμών για τη λήψη μέτρων, προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητά του. Στα πλαίσια των προσπαθειών που καταβάλλονται σε παγκόσμια κλίμακα για την προστασία του περιβάλλοντος, σημαντική θέση κατέχει η διατήρηση της καθαρότητας της ατμόσφαιρας, των νερών και του εδάφους.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντιθέτως, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς πηγές προκαλεί μη αντιστρεπτές μεταβολές στο περιβάλλον. Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι οι εξής [1-3]:

- (α). *Βιομηχανίες*: Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος με αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα και αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης.
- (β). *Αστικές δραστηριότητες*: Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος.

- (γ). *Συγκοινωνίες - Κεντρική θέρμανση*: Οι πηγές αυτές προκαλούν μεγάλη ρύπανση στην ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών.
- (δ). *Γεωργικές δραστηριότητες*: Τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες.
- (ε). *Ατυχήματα*: Τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, στα πυρηνικά εργοστάσια κ.ά. δημιουργούν πηγές ρύπανσης με απρόβλεπτες συνέπειες.

Όπως ήδη αναφέραμε τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν τη σημαντικότερη ανθρωπογενή πηγή ρύπανσης. Η παρούσα διατριβή έχει ως στόχο τη σύνθεση καταλυτικών επιστρώσεων λεπτών υμενίων και νανοδομών TiO_2 και ZnO από χημικές τεχνικές σε ήπιες συνθήκες, τη μελέτη της μορφολογίας, των οπτικών και κρυσταλλικών τους ιδιοτήτων με στόχο την αποδόμηση οργανικών ρυπαντών-δεικτών που προσομοιάζουν συνήθεις οργανικούς ρυπαντές που απαντώνται στην ατμόσφαιρα.

1.1. Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης ρυπαντών

Από τα παραπάνω καθίσταται απαραίτητη η χρήση μεθόδων απομάκρυνσης των διαφόρων ρυπαντών από το περιβάλλον. Ήδη έχουν αναπτυχθεί, οι επονομαζόμενες συμβατικές μέθοδοι (conventional methods) απομάκρυνσης π.χ. των ρυπογόνων ουσιών στο νερό και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [4]: (α) Φυσικοχημικές μέθοδοι και (β) Βιολογικές μέθοδοι.

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τις εξής τεχνικές:

1. *Καθίζηση*: Φυσική μέθοδος όπου τα λύματα παραμένουν ορισμένο χρόνο στη δεξαμενή καθίζησης ώστε να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της βαρύτητας.
2. *Κροκίδωση - Συσσωμάτωση*: Χημική μέθοδος που αποβλέπει στην απομάκρυνση στερεών που δύσκολα κατακάθονται.
3. *Εξουδετέρωση*: Χημική μέθοδος που ρυθμίζει το pH των λυμάτων με αποτέλεσμα την καταβύθιση των βαρέων μετάλλων των χρωστικών.
4. *Προσρόφηση σε άνθρακα*: Φυσική μέθοδος όπου διοχετεύονται τα λύματα από φίλτρα ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων και των προϊόντων διάσπασης.
5. *Χλωρίωση*: Χημική μέθοδος που είναι η πιο γνωστή και διαδεδομένη μέθοδος αποστείρωσης του νερού αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζει και οξειδωτική δράση.

Οι παραπάνω φυσικοχημικές μέθοδοι δεν αποτελούν ιδανική λύση για την απομάκρυνση των χρωστικών, διότι ουσιαστικά μεταφέρουν το οργανικό φορτίο από τη μια φάση στην άλλη χωρίς να το αποικοδομούν, ενώ χαρακτηρίζονται από μεγάλο κόστος εφαρμογής και λειτουργίας. Η χλωρίωση είναι αποδοτική μόνο για ανθρακινόνες και μονοάζω- χρωστικές και μη αποδοτική για τη διάσπαση απλών (Direct) χρωμάτων και διασποράς (Disperse) [5].

Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν βιοχημικές αντιδράσεις για την απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με αερόβια ή με αναερόβια επεξεργασία [6,7]. Η επεξεργασία περιλαμβάνει τη βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών και στη συνέχεια την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων αιωρημάτων με καθίζηση. Η βιοαποικοδόμηση θα ήταν μια ιδανική μέθοδος αποχρωματισμού των χρωστικών, εάν οι περισσότερες συνθετικές χρωστικές δεν ανήκαν στην κατηγορία των

ξενοβιωτικών [8]. Τα φυσικά συστήματα των μικροοργανισμών στα ποτάμια και στις λίμνες δεν περιέχουν φυσικά ένζυμα που να αποικοδομούν τέτοια σύνθετα οργανικά προϊόντα κάτω από αερόβιες συνθήκες [5].

Σε αναερόβιες συνθήκες, όπως η βιοχημική διάσπαση της λυματολάσπης υπονόμων, μπορούν να αποικοδομηθούν οι χρωστικές αλλά με πολύ μικρή απόδοση [5,9]. Επίσης, στις βιολογικές μεθόδους πρέπει να εξακριβωθεί εάν οι χρωστικές αποικοδομούνται πραγματικά ή βιοσυσσωρεύονται στα ψάρια και τους άλλους οργανισμούς στο νερό.

Στην αναερόβια μέθοδο σημαντικός παράγοντας παρεμπόδισης της βιοαποικοδόμησης των χρωστικών είναι και η τοξικότητα των ενδιαμέσων προϊόντων. Όλες οι κατηγορίες των χρωμάτων (όξινα, βασικά, διασποράς, απλά και αντιδράσεως) κατά την αποικοδόμηση τους, σχηματίζουν τοξικά ενδιάμεσα (αρωματικές αμίνες) τα οποία είναι μεταλλακτικά για τον έμβιο πληθυσμό [4]. Επιπλέον, οι βασικές χρωστικές παρεμποδίζουν τη διαδικασία της αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας [10].

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των παραπάνω μεθόδων συνοψίζονται στον πίνακα 1.1 [4,5,7].

Πίνακας 1.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων.

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Καθίζηση	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Μικρό κόστος ❖ Εκλεκτική απομάκρυνση χρωστικών 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Εκλεκτική καταβύθιση χρωστικών ❖ Μεταφορά ρύπων από μια φάση στην άλλη
Κροκίδωση - Συσσωμάτωση	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Μικρό κόστος ❖ Ικανοποιητική σε χρώματα θείου, διασποράς και κάδου 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ρύθμιση του pH ❖ Αναποτελεσματική για τις υπόλοιπες κατηγορίες χρωμάτων ❖ Υψηλό κόστος
Προσρόφηση σε άνθρακα	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ικανοποιητική απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας χρωμάτων 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Υψηλό κόστος ❖ Δύσκολη αναγέννηση ❖ Αργή διαδικασία
Χλωρίωση	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ικανοποιητική απομάκρυνση μονοάζω- και ανθρακινονών 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Αναποτελεσματική για τις υπόλοιπες κατηγορίες χρωμάτων ❖ Δημιουργία χλωροπαραγώγων
Αερόβια	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Μικρό οικονομικό κόστος 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Πολύ μικρή διάσπαση χρώματος ❖ Μεγάλος όγκος λυματολάσπης
Αναερόβια	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Καλή απομάκρυνση χρώματος ❖ Μικρός όγκος λάσπης 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Παραγωγή τοξικών ενδιαμέσων (αρωματικές αμίνες)

Συνοψίζοντας τα παραπάνω φαίνεται η ανάγκη μελέτης και εφαρμογής νέων μεθόδων στην επεξεργασία-απομάκρυνση των οικιακών και βιομηχανικών ρυπαντών που να ελαχιστοποιούν τα μειονεκτήματα και να αυξάνουν την απόδοση αποικοδόμησής τους. Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων “Προχωρημένων Οξειδωτικών Διεργασιών (Advanced Oxidation Processes, AOP)”.

1.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες

Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες (ΠΟΔ) είναι ένας ελκυστικός εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας μολυσμένων εδαφών, επιφανειών και υγρών λυμάτων που περιέχουν ανθρωπογενείς ρύπους που βιοαποικοδομούνται σχετικά δύσκολα [11-13].

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε, στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Η αποτελεσματικότητα τους στηρίζεται στη δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (HO^{\bullet}), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (βλέπε Πιν. 1.2). Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των

Πίνακας 1.2. Δυναμικό αναγωγής διαφόρων οξειδωτικών μέσων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (σε Volt ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΚΗΥ) [14].

Οξειδωτικό μέσο	Δυναμικό (eV)
Br_2	1.09
F_2	3.03
Cl_2	1.36
HClO	1.49
ClO_2	1.57
MnO_4	1.68
H_2O_2	1.78
$\text{O} (^1\text{D})$	2.42
O_2	1.23
O_3	2.07
HO^{\bullet}	2.80

οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα.

Ο πίνακας 1.3 παρουσιάζει τις σταθερές ταχύτητας (K', mol⁻¹ l s⁻¹) της οξειδωσης οργανικών χημικών ενώσεων με HO[•] και O₃ [14].

Οι αντιδράσεις οξειδωσης που λαμβάνουν χώρα μεταξύ HO[•] και οργανικών ενώσεων (RH ή PhX) μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το χαρακτήρα τους στις παρακάτω κατηγορίες [15]:

Πίνακας 1.3. Σύγκριση σταθερών ταχύτητας (K', mol⁻¹ l s⁻¹) της οξειδωσης διαφόρων χημικών ενώσεων με HO[•] και O₃ [14].

Χημική ένωση	HO [•]	O ₃
C _x H _y Cl _z	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ⁻¹ - 10 ³
Φαινόλες	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Αρωμ.	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Υδρογονάνθρακες	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Κετόνες	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Αλκοόλες	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ⁻² - 1
Αλκάνια	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ⁻²

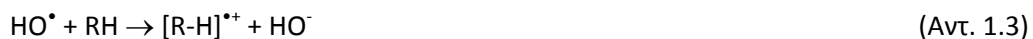
(α). Αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου:



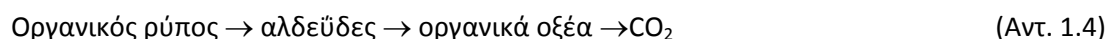
(β). Αντιδράσεις προσθήκης:



(γ). Μεταφορά ηλεκτρονίων



Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων ανεξαρτήτως μηχανισμού η πλήρης οξείδωση σχηματικά ακολουθεί την παρακάτω πορεία:



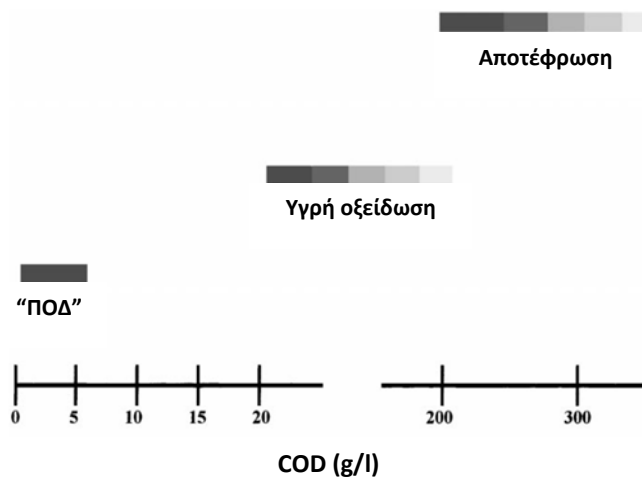
Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός αδρανοποίησης των διαφόρων ρύπων με τη χρήση των οξειδωτικών μεθόδων, είναι μία πολύπλοκη διεργασία πολλών σταδίων η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, την ύπαρξη άλλων ανόργανων και οργανικών συστατικών, τη συγκέντρωση των ρύπων, κτλ.

Η πλήρης χημική καύση (οξείδωση) των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασική επεξεργασία (π.χ. βιολογική

επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

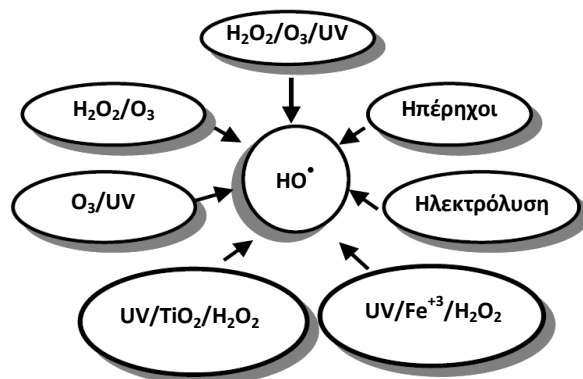
Οι περισσότερες από τις μεθόδους που περιλαμβάνει ο όρος “ΠΟΔ” συναντώνται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας, έδαφος) παρουσία του οξυγόνου και του φωτός και οι οποίες συντελούν στη διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σ’αυτή. Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η επιτυχής μεταφορά των προαναφερθέντων φυσικών διεργασιών σε τεχνικό επίπεδο ώστε να αποτελέσουν εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της ρύπανσης.

Μόνο απόβλητα με σχετικά χαμηλά επίπεδα COD (≤ 5 g/l) μπορούν να επεξεργαστούν επαρκώς με τη χρήση των τεχνικών “ΠΟΔ” [16] μιας και πιο επιβαρημένοι ρύποι απαιτούν μεγάλες ποσότητες σχετικά ακριβών αντιδραστηρίων. Για πιο δυσμενή απόβλητα προτείνεται η χρήση υγρής οξείδωσης ή ακόμα και αποτέφρωσης [17,18].



Εικ. 1.1. Καταλληλότητα τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ανάλογα με το βιολογικό τους φορτίο (ανασχεδιασμένο από [16]).

Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη φάση των αντιδράσεων (ομογενείς ή ετερογενείς) και τις μεθόδους παραγωγής των ιόντων HO^\bullet (χημικές, ηλεκτροχημικές, χημικές με υπερήχους ή φωτοχημικές). Οι κυριότερες “ΠΟΔ” παρουσιάζονται στην Εικ. 1.2 και θα συζητηθούν περιληπτικά παρακάτω.

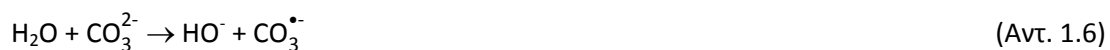


Εικ. 1.2. Κυριότερες Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των Π.Ο.Δ. είναι τα εξής:

- ❖ Επιλύουν και δε μεταφέρουν το πρόβλημα από μία φάση σε μία άλλη (π.χ. από την υγρή φάση αποβλήτων στη στερεή φάση υλός), και μειώνουν την παραγόμενη λάσπη, όπως, για παράδειγμα, στην περίπτωση των βιολογικών διεργασιών.
- ❖ Έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές-τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες, καθώς οι HO[•] δρουν μη επιλεκτικά, οξειδώνοντας όλες τις ουσίες με τις οποίες θα έρθουν σε επαφή.
- ❖ Προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΔ μπορεί να οδηγήσει σε ευκολότερη και αποτελεσματικότερη βιολογική επεξεργασία, σε περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα προϊόντα, με μειωμένη τοξικότητα. Ομοίως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με μεθόδους όπως η αντίστροφη όσμωση ή η ιοντοανταλλαγή, οπότε μειώνεται σημαντικά το κόστος των τελευταίων, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- ❖ Τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Το κύριο μειονέκτημα των διεργασιών αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων με τη βοήθεια ριζών εμφανίζεται στα φυσικά νερά όπου η παρουσία των ιόντων HCO₃⁻ και CO₃²⁻, δημιουργεί ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



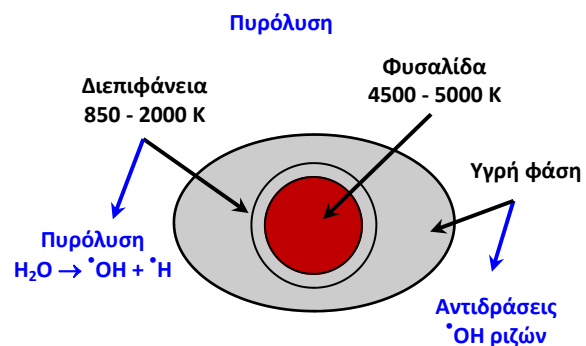
1.2.1. Χημική οξείδωση με τη χρήση υπερήχων

Η οξείδωση με τη βοήθεια υπερήχων (Σονόλυση, Sonochemical Oxidation Technique - SOT) είναι μία σχετικά πρωτοποριακή μέθοδος για την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών από νερά με την εφαρμογή υπερήχων συχνότητας 20-1000 kHz [19-21]. Η δράση των υπερήχων στη διάσπαση των οργανικών ουσιών στην υγρή φάση σχετίζεται με τη δημιουργία, ανάπτυξη και έκρηξη φυσαλίδων, στις οποίες αναπτύσσονται τοπικά εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών) και πιέσεις (της τάξης των μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών). Υπό μία έννοια, οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό (Εικ. 1.3).

Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό. Εκτός αυτού, η απλότητα της χρήσης της σονόλυσης επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών σε σχέση με άλλες μεθόδους, λιγότερο ακραίες φυσικές καταστάσεις οι οποίες οδηγούν σε φθηνότερες και ίσως μικρότερες εγκαταστάσεις [21].

Κατά τη διάσπαση με υπερήχους του νερού παράγονται ρίζες $\cdot\text{OH}$ και $\cdot\text{H}$ (βλέπε Εικ. 1.3), οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μέσα στη φυσαλίδα, στην αέρια δηλαδή φάση, είτε να επαναντιδράσουν μεταξύ τους στη διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος και να παράγουν H_2O_2 και H_2O . Οι παραγόμενες αυτές ρίζες είναι ικανές να προκαλέσουν πολλές γρήγορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις μείωσης οργανικών αλλά και ανόργανων συστατικών.

Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την απομάκρυνση τοξικών μικρορυπαντών (σε συγκεντρώσεις της τάξης των μM - mM), όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, από νερά. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια για την εφαρμογή της τεχνολογίας για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων σχετικά μέτριας συγκέντρωσης.



Εικ. 1.3. Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων για τη διάσπαση οργανικών με χρήση υπερήχων.

1.2.2. Ηλεκτροχημική οξείδωση

Η μέθοδος στηρίζεται στην άμεση ή έμμεση οξείδωση ανόργανων ή οργανικών ρύπων και στην αναγωγική απόθεση μετάλλων, διεργασίες οι οποίες επιτελούνται με τη βοήθεια κατάλληλης ηλεκτροχημικής κυψέλης δύο ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων μέσα στο απόβλητο [22-26]. Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από έναν ανορθωτή, το θετικό άκρο του οποίου λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος. Χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν και στα δύο ηλεκτρόδια (οξείδωση στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο) και έτσι εκτός από την απορρυπαντική δράση που μας ενδιαφέρει (οξείδωση ρύπων ή αναγωγή μετάλλων) και λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο εργασίας, κατάλληλες δράσεις λαμβάνουν χώρα στο απέναντι ηλεκτρόδιο (συνήθως έκλυση υδρογόνου από αναγωγή του νερού και αναγωγή διαλυτού οξυγόνου ή έκλυση οξυγόνου από οξείδωση του νερού).

Μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει την αποτελεσματικότητα του ηλεκτροχημικού καθαρισμού λυμάτων είναι η απόδοση ρεύματος (current efficiency) ως προς την καταστροφή ενός ή περισσότερων ρύπων, η οποία ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την καταστροφή των ρύπων επί του συνολικά διερχόμενου ρεύματος. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται, εκτός από τη σύσταση του διαλύματος και την υδροδυναμική (σχεδιασμός, συνθήκες ροής) της κυψέλης, κυρίως από την επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου εργασίας ώστε να καταλύει εκλεκτικά την καταστροφή του ρύπου και να παρεμποδίζει τις παρασιτικές δράσεις.

Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ανοδικής οξείδωσης ρύπων αποτελούν οι παρακάτω διεργασίες:

- ❖ Έμμεση οξείδωση οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτροχημικής παραγωγής ριζών υδροξυλίου από οξείδωση του νερού πάνω σε κατάλληλα ηλεκτρόδια (π.χ. SnO_2 , TiO_2) που ευνοούν το σχηματισμό των ριζών αυτών σε βάρος της απλής ηλεκτρολυτικής οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο.
- ❖ Ηλεκτρόλυση του νερού (π.χ. σε κατάλληλες ανόδους σταθερών διαστάσεων, Dimensionally Stable Anodes-DSAs, όπως Pt/TiO_2 , Ir/TiO_2) και σχηματισμό αερίου οξυγόνου προς αερισμό των λυμάτων.
- ❖ Έμμεση οξείδωση οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτροχημικής παραγωγής και άλλων οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως π.χ. όζοντος (σε ηλεκτρόδια άνθρακα),

υπεροξειδίου (σε ηλεκτρόδια άνθρακα ή PbO_2) και χλωρίου ή υποχλωρίτη (σε ηλεκτρόδια άνθρακα, PbO_2 ή Ru/TiO_2 DSA).

- ❖ Απ' ευθείας οξείδωση από την άνοδο των ρύπων, όπως π.χ. κυανιούχων, ιόντων Cr(III) (για επανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του ρυπογόνου Cr(VI)), σουλφιδικών ενώσεων κ.λ.π.

Οι καθοδικές αντιδράσεις που έχουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον αφορούν κυρίως την αναγωγή και απομάκρυνση διαφόρων τοξικών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με ηλεκτροαπόθεσή τους σε τρισδιάστατα ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας (όπως π.χ. ηλεκτρόδια αφρών ή πλεγμάτων και κλίνες σωματιδίων άνθρακα). Χαρακτηριστικές περιπτώσεις εφαρμογής της μεθόδου αποτελούν:

- ❖ Ο καθαρισμός λυμάτων από ιόντα Cu και Pb .
- ❖ Η ανάκτηση Ag από φωτογραφικά υγρά.

1.2.3. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

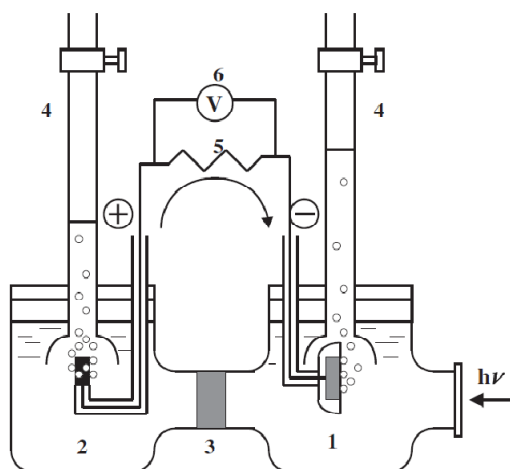
Μια ενδιαφέρουσα κατηγορία των “ΠΟΔ” είναι οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, ΠΟΜΑ. Οι “ΠΟΜΑ” χαρακτηρίζονται από ένα μηχανισμό ελεύθερων οξειδωτικών ριζών που λαμβάνει χώρα λόγω της αλληλεπίδρασης των φωτονίων ενός κατάλληλου ενεργειακού επιπέδου με τα μόρια αδρανών χημικών καταλυτών.

Όπως όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις έτσι και οι φωτοκαταλυτικές διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, σε ομογενείς και ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Στις ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, για παράδειγμα, συμπεριλαμβάνονται συνήθως οι αντιδράσεις κατάλυσης υγρών αποβλήτων μέσω αντιδραστηρίων Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo - Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) όπου οι παραπάνω φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα υγρά απόβλητα.

Στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες. Στην περίπτωση του TiO_2 π.χ., ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση ενώ οι καταλυόμενες ουσίες είναι στο περιβάλλον στην υγρή ή αέρια φάση. Οι αντιδράσεις, στην ετερογενή φωτοκατάλυση, πραγματοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

1.2.3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση

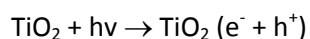
Από το 1972 που οι Fujishima και Honda [27] ανέφεραν τη φωτοδιάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια TiO_2 (Εικ. 1.4), το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για τη διάσπαση πληθώρας ρυπαντών όπως αλκάνια, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλκένια, φαινόλες, αρωματικούς και οργανικούς πτητικούς υδρογονάνθρακες (PCBs), αλογονομένα αλκάνια και αλκένια, χρώματα και φυτοφάρμακα [28].



Εικ. 1.4. Σχηματικό διάγραμμα φωτοηλεκτρικού κελιού. (1) ηλεκτρόδιο TiO_2 , (2) ηλεκτρόδιο Pt, (3) διαχωριστής, (4) προχοϊδα, (5) ηλεκτρική αντίσταση και (6) μετρητής ηλ. τάσης.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια τεχνολογία που βασίζεται στην εκφώτιση ενός καταλύτη, συνήθως ημιαγωγού, με φως που επιτρέπει την ενεργοποίησή του έτσι ώστε να επιταχύνει την κατάλυση ενός οργανικού ρυπαντή. Καλείται “ετερογενής” διότι λαμβάνει χώρα σε παρουσία ετερογενών φάσεων (π.χ υγρό-στερεό, στερεό-αέριο).

Ο φωτισμός ενός ημιαγωγίμου καταλύτη (π.χ. WO_3 , ZnO ή TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, με τεχνητό ή ηλιακό φως δημιουργεί εντός του καταλύτη ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά φορτία, τις σπές (h^+) και τα ηλεκτρόνια (e^-) αντίστοιχα (βλέπε Αντ. 1.7, για την περίπτωση του TiO_2).

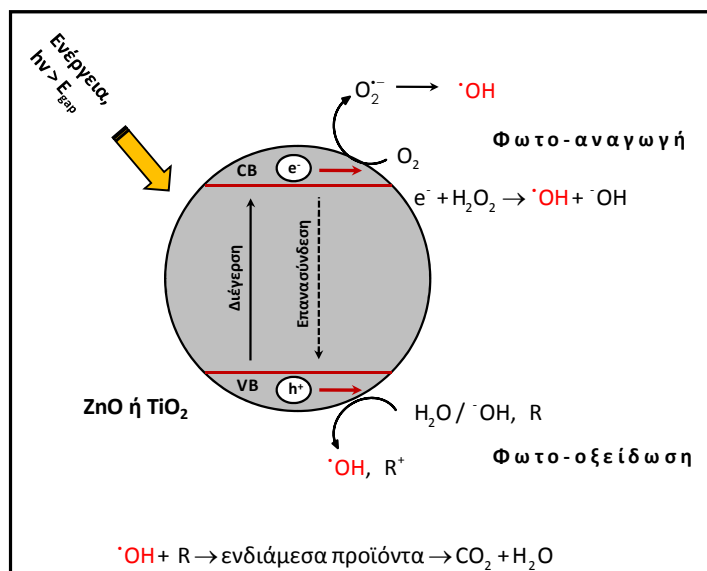


(Αντ. 1.7)

Οι φωτοδημιουργούμενες σπές αντιδρούν με τα ιόντα HO^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($^{\bullet}\text{OH}$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών, είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση, καθώς και η οξείδωση διαφόρων ανόργανων ιόντων όπως τα κυανιούχα, θειούχα, αμμωνία, κτλ. [11].

Στην Εικ. 1.5 δίνεται ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Απαιτείται

ενέργεια ($h\nu$), ώστε ένα ηλεκτρόνιο (e^-) να μεταπηδήσει από τη ζώνη σθένους (Valence Band, VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB). Όταν φτάσει ένα ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του κόκκου έρχεται σε επαφή με ομάδες από το περιβάλλον και συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.



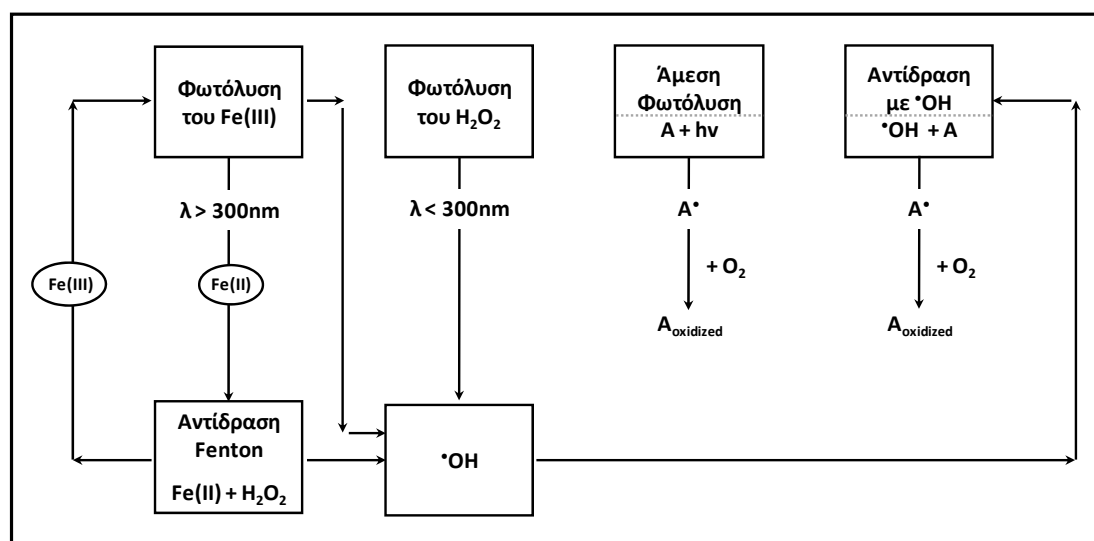
Εικ. 1.5. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη ZnO ή TiO₂. Στο σχήμα διακρίνονται οι φωτοχημικές και φωτοφυσικές διεργασίες που μπορεί να λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός εκφωτιζόμενου μορίου ημιαγωγού.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και μελετηθεί ερευνητικά η ετερογενής φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου και υπεριώδους ή ηλιακής ακτινοβολίας (TiO₂/UV ή TiO₂/sunlight) για την αποικοδόμηση των χρωστικών ενώσεων [29-30]. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση TiO₂ αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο διότι για τη δημιουργία ελευθέρων ριζών $\bullet OH$ χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας αντί για O₃ ή H₂O₂ ελαττώνοντας σημαντικά το κόστος της επεξεργασίας. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος) και οδηγεί στην πλήρη αποικοδόμηση των υγρών αλλά και αέριων ρύπων [31,32]. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι χρησιμοποιείται καταλύτης φιλικός προς το περιβάλλον που είναι ευρέως διαθέσιμος, φθηνός, μη τοξικός, φωτοσταθερός σε σχέση με άλλους φωτοκαταλύτες και εύκολα αναγεννήσιμος με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του, διατηρώντας εξίσου μεγάλη απόδοση για μεγάλο αριθμό καταλυτικών κύκλων [33]. Τέλος, ενδιαφέρον έχει η χρήση φωτός και η ισχύς του που χρειάζεται για την έναρξη των φωτοχημικών αντιδράσεων [34,35].

1.2.3.2. Ομογενής φωτοκατάλυση

Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας για τη φωτοδιάσπαση ρύπων σε μία φάση, διαχωρίζεται σε δύο βασικούς τομείς:

- ❖ *Άμεση φωτοδιάσπαση:* Διεργασίες καθοδηγούμενες από ακτινοβολία, στις οποίες η διάσπαση ξεκινάει με την απ' ευθείας διέγερση των οργανικών μορίων με υπεριώδη ακτινοβολία.
- ❖ *Φωτοοξειδωση:* Οξειδωτικές διεργασίες καθοδηγούμενες από ακτινοβολία, οι οποίες ξεκινούν από τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$).



Εικ. 1.6. Μηχανιστική παρουσίαση των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, Photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ και στη φωτόλυση.

1.2.3.2.1. Άμεση φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση

Μερικοί οργανικοί ρύποι, μπορούν να διασπασθούν παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Για να συμβεί κάτι τέτοιο ο ρύπος πρέπει να απορροφά ακτινοβολία που να προκαλεί φωτοδιάσπαση σε σημαντικό βαθμό. Μια σημαντική διαφορά της φωτόλυσης με τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ είναι το ότι η διάσπαση της ουσίας οφείλεται στη διέγερση του ίδιου του μορίου από φως κατάλληλου μήκους κύματος και όχι στην αντίδραση με ρίζες $\cdot\text{OH}$. Οι αντιδράσεις φωτοοξειδωσης με ηλεκτρονική διέγερση των διαφόρων οργανικών ουσιών, συνήθως αναφέρονται στη διάσπαση και δημιουργία ριζών οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με οξυγόνο (Αντ. 1.8, 1.9), δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες λόγω της μεγάλης αστάθειάς τους διασπώνται ταχύτατα.



Συνήθως οι ουσίες που φωτοδιασπώνται, απορροφούν ακτινοβολία σε χαμηλά μήκη κύματος (κάτω από τα 250 nm). Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων, η φωτόλυση διακρίνεται σε αυτή των 210-230 nm, των 253.7 nm, των 313-367 nm και της πολυχρωματικής ακτινοβολίας των 254-400 nm. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, τα 253.7 nm μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ για τους αντίστοιχους χλωριωμένους αλειφατικούς αναγκαία είναι η ακτινοβολία των 210-230 nm. Πολυφθοριωμένες ή πολυχλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως με λύση του δεσμού άνθρακα - αλογόνου. Οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος όπου προκαλείται η διέγερση είναι χαμηλότερη από 190 nm για το δεσμό C-F και 210 - 230 nm για το δεσμό C - Cl [36].

Η απόδοση της φωτοδιάσπασης έχει την τάση να αυξάνεται σε χαμηλότερα μήκη κύματος, καθώς αυξάνεται η ενέργεια των φωτονίων. Η φωτοδιάσπαση λειτουργεί συνήθως μέσω οξειδωσης, καθώς οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται αντιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό. Στην πραγματικότητα, οι οργανικοί ρύποι που μπορούν να αδρανοποιηθούν με τη χρήση μόνο υπεριώδους ακτινοβολίας είναι πολύ λίγοι και ακόμα λιγότεροι όταν χρησιμοποιείται ηλιακή ακτινοβολία, καθώς υπάρχουν μόνο φωτόνια με ενέργεια πάνω από τα 300nm. Πρόκειται για μέθοδο λιγότερο αποτελεσματική αν συγκριθεί με μεθόδους όπου στην αντίδραση συμμετέχουν και οι ρίζες $\cdot\text{OH}$. Ενδιαφέρουσα εφαρμογή αποτελεί η περίπτωση των υπερχλωριωμένων οργανικών μορίων, όπου οι ρίζες του $\cdot\text{OH}$ δεν είναι αποτελεσματικές. Η φωτόλυση με UV χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χλωριωμένων αρωματικών, φαινολών, αλογονούχων αλειφατικών, ελαίων, προϊόντων από επεξεργασία μετάλλων και άλλων επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται στα νερά [37].

Εκτός αυτών των περιπτώσεων τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον και για την αξιοποίηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται κάτω από τα 200 nm (VUV). Η μέθοδος αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη λαμπτήρων ικανών να παράγουν τον κατάλληλο φωτισμό σε λογικό κόστος. Προς το παρόν χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την καταστροφή αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα απευθείας διάσπαση των δεσμών της οργανικής ουσίας [37,38].

1.2.3.2.2. Φωτοοξειδωση

Η φωτοοξειδωση περιλαμβάνει τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και ενός οξειδωτικού για να παραχθούν οι ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες, στη συνέχεια, αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις. Τα κυριότερα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι το H_2O_2 , το όζον, και τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου (αντιδραστήριο Photo-Fenton). Στην περίπτωση του Photo-Fenton ή διαλυτών πολυοξομεταλλικών ενώσεων, όπως των $W_{10}O_{32}^{4-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ και $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ [39] ή και διάφορων φωτοευαίσθητοποιημένων καταλυτών με χρωστικές, η φωτοδιάσπαση ορίζεται ειδικότερα ως ομογενής φωτοκατάλυση [40].

1.2.3.2.3. Αντιδραστήριο Fenton

Η ονομασία «αντιδραστήριο Fenton» (Fe^{2+}/H_2O_2) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Το 1894 ο Fenton ανέφερε ότι, παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων αλάτων του σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, το ταρταρικό οξύ οξειδώνεται σε δι-υδρόξυ μαλεϊκό οξύ. Αργότερα, έδειξε ότι μερικά άλλα υδρόξυ-οξέα οξειδώνονται και αυτά παρουσία αυτού του αντιδραστήριου. Στη συνέχεια, το 1934 προτάθηκε ότι κατά την αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταλύεται από άλατα του σιδήρου, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου $\cdot OH$. Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού [41].

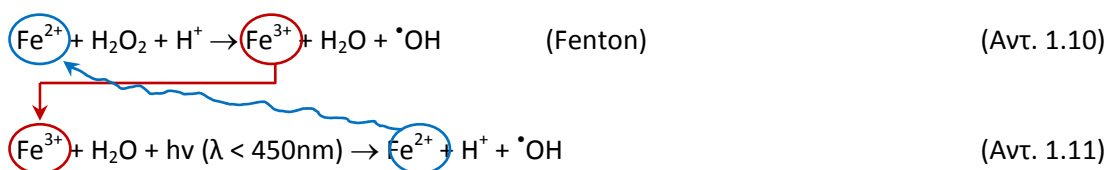
Ένας μεγάλος αριθμός μεταλλικών ιόντων και συμπλόκων τους στις κατώτερες οξειδωτικές καταστάσεις, (όπως ο $Fe(II)$, $Cu(I)$, $Ti(III)$, $Cr(II)$, $Co(II)$), βρέθηκε ότι έχουν τα οξειδωτικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήριου Fenton και γι' αυτό τα μίγματα αυτών των ιόντων με H_2O_2 ονομάστηκαν "Fenton-like" αντιδραστήρια. Κάποια οργανικά υπεροξειδία ($ROOH$) μπορούν να αντικαταστήσουν το υπεροξείδιο του υδρογόνου οπότε η οξείδωση του μεταλλικού ιόντος έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αλκοξειδικών ριζών $RO\cdot$ αντί για ρίζες υδροξυλίου [41].

Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Μειονέκτημα της μεθόδου όμως, αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{2+} μειώνεται δραστικά, από τη

στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή (Εικ. 1.6). Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, που συμβαίνει κατά τη διαδικασία καθαρισμού, είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος έγιναν προσπάθειες από την επιστημονική κοινότητα για την εύρεση τρόπων επανοξειδωσης του Fe^{2+} (π.χ. φωτοχημικά, ηλεκτροχημικά) με στόχο την επαναχρησιμοποίησή του [36,42].

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά το φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton). Σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους ομογενούς φωτοοξειδωσης, το Photo-Fenton έχει αυξημένη φωτοευαισθησία, καθώς χρησιμοποιεί ακτινοβολία μέχρι τα 500nm, δηλαδή στο 35 % της ηλιακής ακτινοβολίας [37].

Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του $\cdot OH$, η μικρότερη ποσότητα λάσπης, λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη (Fe^{2+}) ως αποτέλεσμα του φωτισμού, καθώς και η πλήρης οξειδωση των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων (Αντ. 1.10, 1.11).



Η αντίδραση 1.11 κλείνει έναν καταλυτικό κύκλο που παράγει δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται.

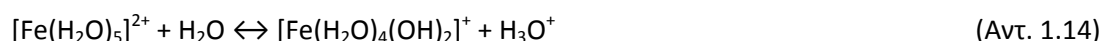
Η σταθερά ταχύτητας k_1 της πρώτης αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερη της δεύτερης (k_2) ($k_1=58 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, $k_2=0.02 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$), με αποτέλεσμα αυτή να αποτελεί το στάδιο καθορισμού της ταχύτητας της ολικής αντίδρασης. Με φωτισμό των συστημάτων Fe^{2+}/H_2O_2 ή Fe^{3+}/H_2O_2 με ακτινοβολία από την περιοχή του UV-VIS, παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου και ανασχηματίζονται ιόντα Fe^{2+} , λόγω της φωτόλυσης του συμπλόκου $[Fe(OH)]^{2+}$, όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Παρουσία οργανικών ενώσεων, το παραπάνω σύμπλοκο μπορεί να έχει τη μορφή $[Fe(OOC-R)]^{2+}$, $[Fe(O-R)]^{2+}$, $[Fe(HN-R)]^{2+}$ κτλ [43].

Τα στάδια της διαδικασίας οξειδωσης μέσω του αντιδραστηρίου Photo-Fenton είναι τα εξής: καθορισμός του pH, αντίδραση οξειδωσης παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, εξουδετέρωση και τέλος, κροκίδωση και κατακάθιση. Συνεπώς, οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξειδωσης και της κροκίδωσης.

Ο σίδηρος μπορεί να δημιουργήσει σύμπλοκα με μόρια νερού, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 1.13 - 1.14:



Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως για τις προαναφερθείσες μεθόδους, οδήγησε στην εργαστηριακή και πιλοτική μελέτη οξειδωσης πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, στον αέρα και στο έδαφος, όπως π.χ. χρωστικές ουσίες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, τασενεργές ουσίες, πετρελαιοειδή, φυτοφάρμακα, κλπ. και γενικά, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες χημικές ουσίες με πολύ θετικά αποτελέσματα.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επαναενεργοποίηση του καταλύτη (Fe^{2+}) αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστηκής μείωσης των λειτουργικών εξόδων και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Επιπλέον, επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

1.2.3.2.4. Τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton [οξαλικός Fe(III)]

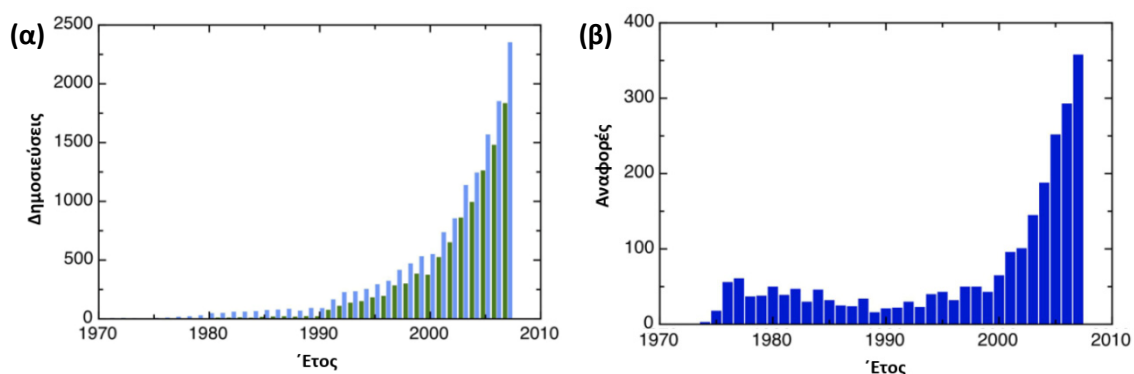
Η φωτοχημική αναγωγή του Fe^{3+} προς Fe^{2+} στην περίπτωση του αντιδραστηρίου photo-Fenton είναι μία αντίδραση η οποία έχει ένα σχετικά χαμηλό συντελεστή κβαντικής απόδοσης στην περιοχή αυτή (0.14 στα 300 nm). Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης του συστήματος στην περιοχή του ορατού φάσματος, με στόχο τη μέγιστη δυνατή αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας, οδήγησαν στο τροποποιημένο αντιδραστήριο photo-Fenton. Στο αντιδραστήριο αυτό αντί του Fe^{3+} χρησιμοποιείται το σύμπλοκο του οξαλικού σιδήρου, του οποίου η κβαντική απόδοση στην περιοχή του ορατού φωτός είναι περίπου 1.24 (300 nm) και 0.84 (500 nm) [36,44].

1.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση στα συστήματα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Η έρευνα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική οξείδωση ξεκίνησε στη δεκαετία του 1930, όταν ο Plotnikon έδωσε ορισμό στη λέξη φωτοκατάλυση στο βιβλίο του “Allgemeine Photochemie”.

Από εκτεταμένες ερευνητικές μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ετερογενών και ομογενών φωτοκαταλυτικών συστημάτων με σκοπό τον εντοπισμό και την επιλογή του βέλτιστου συστήματος για την αποικοδόμηση των χρωμάτων αλλά και άλλων υγρών και αέριων αποβλήτων.

Στην Εικ. 1.7, φαίνεται, η απότομη αύξηση δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά βιβλία και περιοδικά σχετικών με τη φωτοκατάλυση, τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες.



Εικ. 1.7. (α) Αύξηση δημοσιευμένων εργασιών από το 1972 έως το 2007, σχετικών με τη φωτοκατάλυση (μπλε μπάρες) και τη φωτοκατάλυση με τη χρήση TiO_2 (πράσινες μπάρες), (β) Αναφορές της εργασίας των Fujishima και Honda [27] όπου βασίζεται το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης (ανασχεδιασμένο από [45]).

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια προσπάθεια να κατηγοριοποιηθούν τα κυριότερα ετερογενή και ομογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα.

1.3.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Το 1953, οι Markham και Laidler ανέφεραν μια μελέτη κινητικής σχετική με τη φωτοοξειδωση στην επιφάνεια του οξειδίου του ψευδαργύρου, σε υδατικά αιωρήματα [46].

Το 1971 εμφανίσθηκαν αναφορές για τις ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίων μετάλλων όπως το TiO_2 και το ZnO και για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά τους. Σε διεθνές επίπεδο, η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση μελετήθηκε έντονα στη δεκαετία του 1970 και στις αρχές της δεκαετίας του '80, όταν ο πόλεμος στη Μέση Ανατολή προκάλεσε ενεργειακό πρόβλημα στις αναπτυσσόμενες χώρες και οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι μπορεί να γίνει διάσπαση του νερού φωτοκαταλυτικά, σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί με άνοδο από μονοκρυστάλλο TiO_2 . [27]. Αυτή η διαπίστωση θεωρήθηκε πολύ σημαντική για την επίλυση του ενεργειακού προβλήματος. (Η αντίδραση διάσπασης του νερού στις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας έχει $\Delta G_o > 0$, άρα δεν είναι αυθόρμητη και χρειάζεται ενέργεια π.χ. κάποιων φωτονίων για να αρχίσει.)

Στο τέλος της δεκαετίας του 1970, με την αναγνώριση της άμεσης ανάγκης για την προστασία του περιβάλλοντος, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάστηκε για αυτή τη νέα μέθοδο της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Μεγάλος αριθμός εργασιών και βιβλίων σχετικών με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία οργανικών κι ανόργανων ρύπων δημοσιεύτηκαν από το 1980 και μετά. Σ' αυτές τις δημοσιεύσεις γίνεται αναφορά σε τοξικές χημικές ουσίες που διασπώνται παρουσία διάφορων ημιαγώγιμων καταλυτών και φωτός. Στις περισσότερες από αυτές τις μελέτες, ερευνήθηκαν η κινητική των αντιδράσεων, η μείωση και οξείδωση των ρύπων από τα απόβλητα, η επίδραση διαφόρων παραμέτρων κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία και οι ιδιότητες των ενδιαμέσων προϊόντων. Λόγω των συγκεκριμένων πλεονεκτημάτων του TiO_2 ως καταλύτη, η συντριπτική πλειοψηφία των εργασιών και εφαρμογών χρησιμοποιεί αυτό ως φωτοκαταλύτη.

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη ενός πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από το σύνολο των κυριοτέρων ομάδων των οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως φαινόλες,

χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, οργανικά οξέα, αντιβιοτικά κ.α.

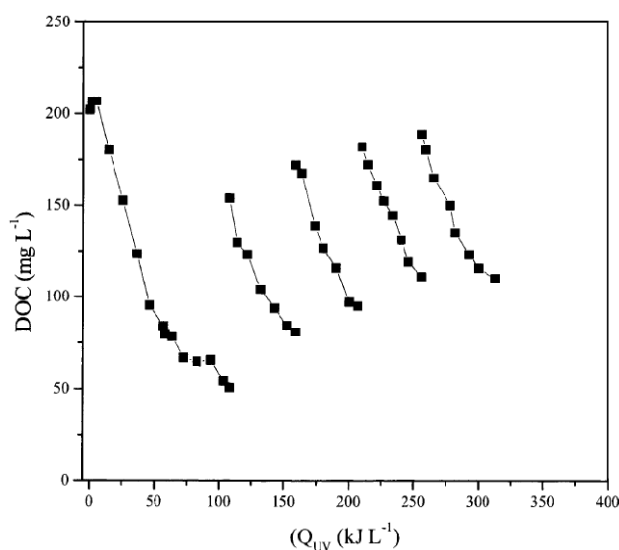
Έχει διαπιστωθεί δε, ότι επέρχεται μερική ή και πλήρης αποικοδόμηση αυτών προς CO₂ και ανόργανα ιόντα (ανάλογα με το χρόνο της αντίδρασης) [47-49].

Ειδικά για τις χρωστικές ουσίες, έχει υπάρξει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς πρόκειται για μια πολύ μεγάλη κατηγορία οργανικών ενώσεων, με διάφορους συντακτικούς τύπους και πολλές δυσκολίες κατά την επεξεργασία. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές από τις εργασίες που περιγράφουν τον αποχρωματισμό και την οξείδωση καθαρών χρωστικών, διαφόρων κατηγοριών [34,50-57], ενώ υπάρχουν και πολλές βιβλιογραφικές αναφορές, για προσομοιωμένα ή πραγματικά λύματα [51,57-63].

Επιπλέον, υπάρχει μια σειρά εργασιών, στις οποίες η ετερογενής φωτοκατάλυση συγκρίνεται με άλλες, κοινές, μεθόδους, σε σχέση με την απόδοσή της ως προς την οξείδωση προσομοιωμένων αποβλήτων βαφείων [5,64,65]. Από αυτές προκύπτει ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να ανταγωνιστεί τις κοινές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα και χαμηλότερο κόστος.

Εκτός από τις μεμονωμένες ουσίες, η εφαρμογή της μεθόδου της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στην επεξεργασία προσομοιωμένων λυμάτων και πραγματικών αποβλήτων έδωσε ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω ορισμένες περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πραγματικών αποβλήτων.

- ❖ Αποκατάσταση υπογείων υδάτων [29,66].
- ❖ Προσομοιωμένα υπόγεια ύδατα επιμολυσμένα με βενζίνη [67].
- ❖ Απομάκρυνση αρσενικού από νερά [68].
- ❖ Απόβλητα εταιρείας φυτοφαρμάκων [38].
- ❖ Απόβλητα ελαιουργείου [69].
- ❖ Απόβλητα εργαστηρίων εμφάνισης φωτογραφιών [70].
- ❖ Συνθετικά απόβλητα αστικών λυμάτων [63].



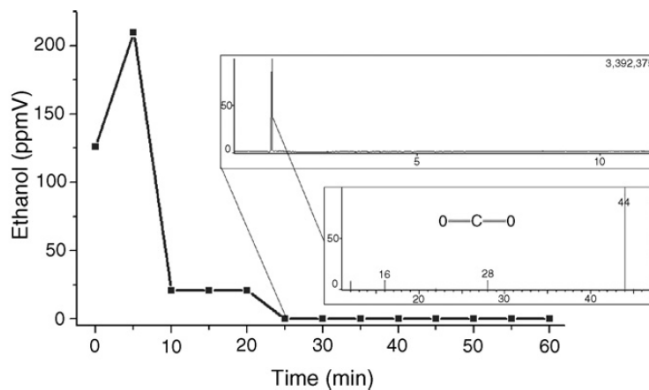
Εικ. 1.8. Φωτοκαταλυτική επεξεργασία συνθετικών αστικών λυμάτων, σε πιλοτική μονάδα με ηλιακή ακτινοβολία. Διακρίνονται τα αποτελέσματα της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη ($200 \text{ mgL}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P-25}$, $\text{pH}=3,3$), για πέντε συνεχόμενες μέρες, με προσθήκη $200 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ [71].

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NH_3 , NO^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α.), [72], όσο και η απομάκρυνση πολύτιμων και άλλων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, όπως του λευκόχρυσου του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag), καθώς και των τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+}) κ.α. [73,74]. Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e^- ανάγουν, το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στον ημιαγωγικό κόκκο, μέσω της φωτοαναγωγικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση. Έτσι, συγχρόνως με την απομάκρυνση του καταλύτη, λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα, Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος στην επεξεργασία αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων [72,73].

Μία άλλη εφαρμογή είναι η απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των $\cdot\text{OH}$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών [75,76].

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αέριων ρύπων οργανικής και ανόργανου προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί έναν τομέα ο οποίος, αν και δεν έχει ακόμη μελετηθεί τόσο έντονα όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε

κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους, όπως τα NO_x , SO_2 , κ.τ.λ. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος με αυτόν στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων [28,77,78].



Εικ. 1.9. Μείωση της συγκέντρωσης ατμών αιθανόλης με ροή $126 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

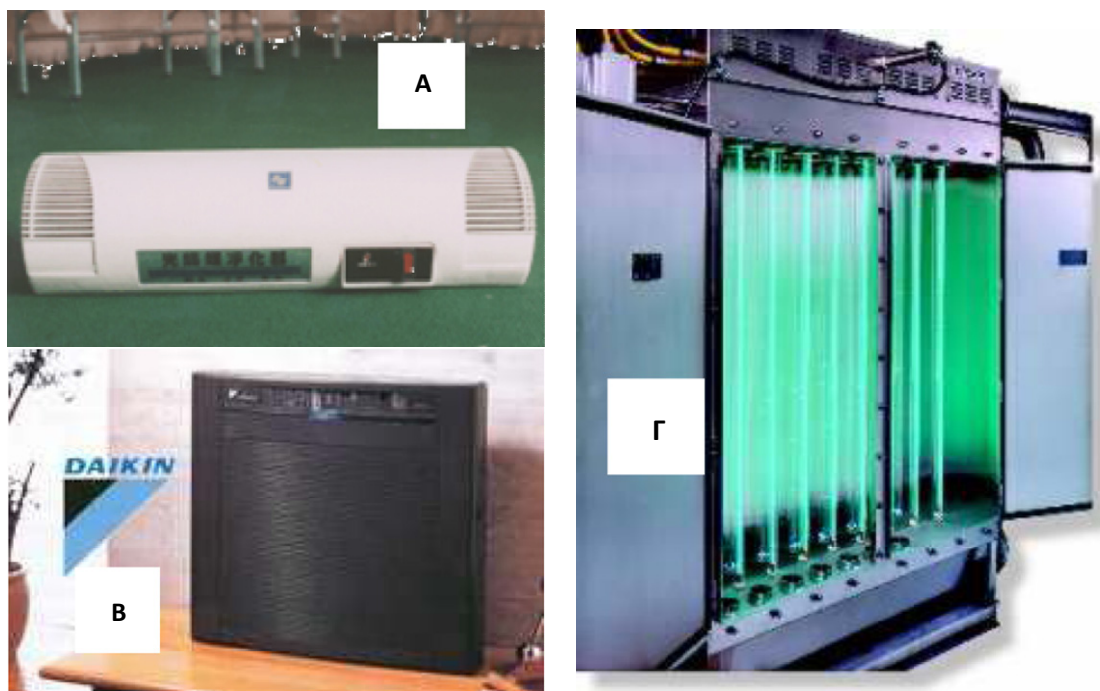
Όπως φαίνεται στο εσωτερικό διάγραμμα, το μόνο προϊόν που εκλύεται είναι CO_2 [78].

Ήδη έχει μελετηθεί μεγάλος αριθμός ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών και ανόργανων ρύπων που συναντώνται στον αέρα εσωτερικών χώρων, όπως, αλκένια, αλδεΐδες, οργανοχλωριωμένα παράγωγα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, βενζόλιο/τολουόλιο, SO_2 , NH_3 , NO_x , θειομερκαπτάνες κ.α. [47].

Στην Εικ. 1.10 παρουσιάζονται ένα κοινό κλιματιστικό μηχάνημα οικιακής χρήσης (Α), το οποίο έχει ενσωματωμένο το φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού και δύο φωτοκαταλυτικές συσκευές (Β, Γ) κατάλληλες για εργασιακούς χώρους, που παρέχουν τη δυνατότητα πλήρους καταστροφής των οργανικών και ανόργανων ρύπων. Έτσι, ο ανακυκλούμενος αέρας παραμένει ελεύθερος από δυσοσμίες, βλαβερές πτητικές ουσίες και μικροοργανισμούς, ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα καθαρισμού, που στηρίζονται στην κατακράτηση και όχι στην καταστροφή των ρύπων.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της Ιαπωνίας στην έρευνα και ανάπτυξη στο συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα, όπου ήδη διατίθενται στο εμπόριο προϊόντα καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων τα οποία στηρίζονται στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Στα προϊόντα αυτά, τα λεγόμενα επίσης “προϊόντα της νέας χιλιετίας”, ο καταλύτης διατίθεται

υπό τη μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. πλάκες, διάφορα είδη οικιακής χρήσης, χαρτί, κ.τ.λ.). Ιδιαίτερα επιτυχής είναι η εφαρμογή της μεθόδου στα νοσοκομεία (αίθουσες ασθενών, αίθουσες χειρουργείων) και τα σχολικά κτίρια, με στόχο τη μείωση κατά κύριο λόγο της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών [79].



Εικ. 1.10. (Α) Συσκευή κλιματισμού οικιακής χρήσης, με ενσωματωμένο φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού του αέρα, (Β, Γ) Συσκευές φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων.

Εκτός των προαναφερόμενων περιπτώσεων, η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς σε χώρους με έντονο πρόβλημα της δυσοσμίας (αμμωνία, υδρόθειο, κ.α.) εξαιτίας της δραστηριότητας βακτηρίων ή μυκήτων, όπως σε δημόσιες τουαλέτες, σε εγκαταστάσεις εκτροφής πειραματοζώων, κ.α.

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα καθώς και η απολυμαντική ικανότητά της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD/TOC. Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό ανάπτυξης, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

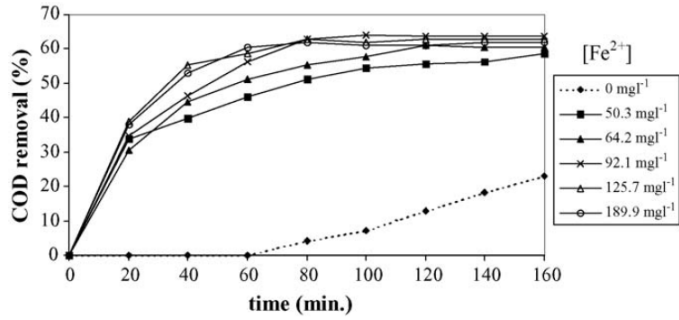
1.3.2. Ομογενής φωτοκατάλυση

Η μέθοδος photo-Fenton είναι σε θέση να οξειδώσει τα πολύπλοκα μόρια των συνθετικών χρωστικών ουσιών και σε πολλές περιπτώσεις να φτάσει και σε πλήρη αποικοδόμηση αυτών προς CO₂. Είναι δε αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ομογενείς Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρύπανσης που εφαρμόστηκαν, όπως οζονόλυση, TiO₂/UV κ.α., τόσο στον αποχρωματισμό, όσο και στη μείωση του οργανικού φορτίου αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές, φυτοφάρμακα και άλλες τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες ουσίες, όπως: κινίνη, ξυλιδίνη, φαινόλες, ανισόλη, τολουένιο, βενζόλιο, καρβοξυλικά οξέα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αιθύλενο-γλυκόλη και πολυβυνιλική αλκοόλη κ.α.

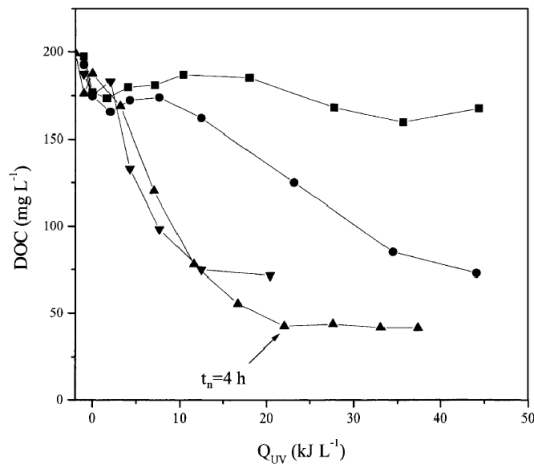
Οι αντιδράσεις Fenton και photo-Fenton φέρεται να είναι εν' μέρει υπεύθυνες και για την οξείδωση, των χημικών μορφών του θείου από S(IV) σε S(VI), γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό της όξινης βροχής στην ατμόσφαιρα. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι παρόν στο νερό της ατμόσφαιρας καθώς επίσης και ίχνη μετάλλων, όπως ο σίδηρος οπότε οι συνθήκες είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η αντίδραση [36].

Η εφαρμογή της μεθόδου photo-Fenton έχει μελετηθεί και σε μια σειρά τόσο πραγματικών όσο και προσομοιωμένων λυμάτων, παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Ενδεικτικά αναφέρονται:

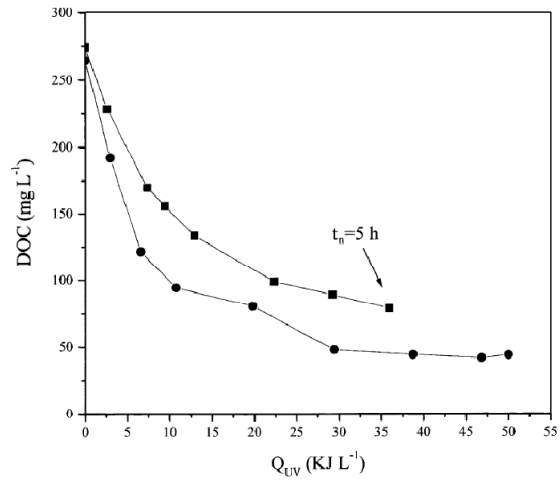
- ❖ Προσομοιωμένα αστικά λύματα [71].
- ❖ Προσομοιωμένα υπόγεια ύδατα επιμολυσμένα με βενζίνη [67].
- ❖ Απόβλητα οινοποιείων [80].
- ❖ Φυτοφάρμακα και απόβλητα συσκευασιών φυτοφαρμάκων [81].
- ❖ Χρωστικές και απόβλητα βαφείων [71,82-84].
- ❖ Απόβλητα ελαιοτριβείων [69].
- ❖ Απόβλητα χωματερής χρησιμοποιημένων ελαστικών [85].



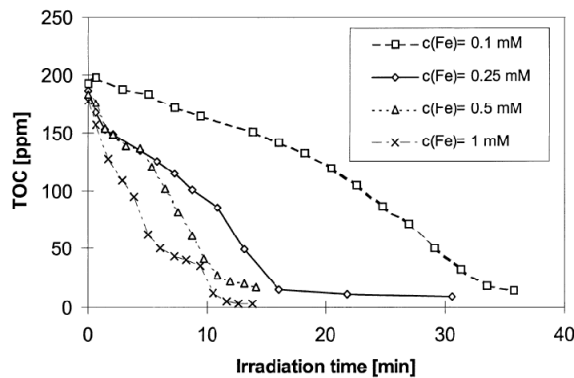
Εικ. 1.11. (Α) Ποσοστά μείωσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) αποβλήτων χλωματερής χρησιμοποιημένων ελαστικών, παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων Fe^{2+} και $3703 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, με τεχνητό φως [85].



Εικ. 1.12. Φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομοιωμένων αστικών λυμάτων παρουσία του αντιδραστήριου Photo-Fenton με ηλιακό φως σε πιλοτική μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, με διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{+3} και H_2O_2 [71].



Εικ. 1.13. Φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομοιωμένων αστικών λυμάτων παρουσία του αντιδραστήριου Ferrioxalate, με ηλιακό φως σε πιλοτική μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, με διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 [71].



Εικ. 1.14. Αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων σε πιλοτικό ηλιακό αντιδραστήρα παρουσία του αντιδραστήριου Photo-Fenton [81].

1.4. Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής

Μετά από λεπτομερή μελέτη της βιβλιογραφίας στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, συμπεραίνουμε ότι η ετερογενής οξειδωση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα στην επεξεργασία οργανικών ρυπαντών έναντι των άλλων Π.Ο.Μ.Α. που συνοψίζονται παρακάτω:

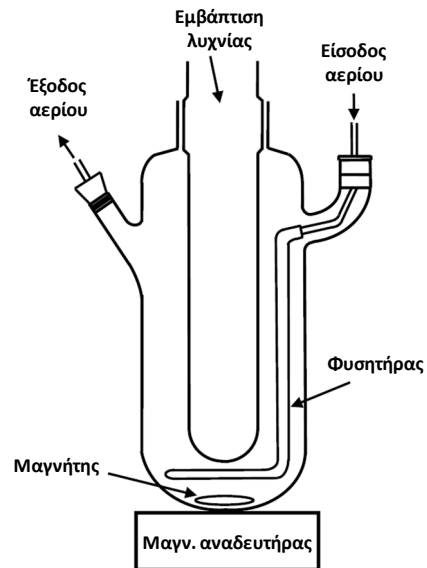
- ❖ Οξειδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂.
- ❖ Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον ηλιακό φωτισμό με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- ❖ Χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- ❖ Ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και απλή τεχνολογία
- ❖ Απολύμανση των αποβλήτων, δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- ❖ Υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ.).

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων από το νερό ή τον αέρα [29,77,81].

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και συγκεκριμένα στη μορφή του ανατασίου (anatase) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO₂ παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του [86]. Το ZnO υπερτερεί του TiO₂ μιας και μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί με χημικές τεχνικές, φιλικές προς το περιβάλλον [87-92]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι το ZnO έχει μεγαλύτερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις από το TiO₂ καθώς μπορεί να απορροφήσει περισσότερη ενέργεια από το φως που προσπίπτει σε αυτό [93].

Τα κυριότερα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί αφορούν τη χρήση καταλύτη TiO_2 ή ZnO υπό μορφή σκόνης και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα:

- με τον τύπο του αντιδραστήρα (διαλείποντος έργου, εμβολικής ροής, στερεάς κλίνης κλπ),
- με τον τύπο πηγής φωτός (υπεριώδη, ορατή ή ηλιακή ακτινοβολία),
- με τη φυσική και χημική δομή του καταλύτη (μέγεθος σωματιδίων, κρυσταλλική δομή),
- με τη μορφή του αποβλήτου (υγρή ή αέρια μορφή),
- με τη μορφή του καταλύτη (αιώρημα ή ακινητοποιημένος).



Εικ. 1.15. Τυπικός αντιδραστήρας ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση καταλύτη υπό μορφή σκόνης.

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρόπησης, όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσής του μετά το πέρας της επεξεργασίας.

Για το λόγο αυτό εντατικές είναι οι προσπάθειες διεθνώς για ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων, όπου ο καταλύτης χρησιμοποιείται υπό μορφή υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα, ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσής του [94-97].

Η φωτοκαταλυτική δράση ημιαγωγικών υμενίων (ZnO ή TiO_2) εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το πάχος των δειγμάτων, η τραχύτητά τους, το μέγεθος των κόκκων, η θερμοκρασία της σύνθεσής τους κ.α. Από την άλλη, η χρήση νανοδομών προσφέρει μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση μιας και προσφέρουν μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το ρύπο [98-102]. Έτσι, η μελέτη νανοδομημένων καταλυτικών δειγμάτων για χρήση σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης απαιτεί την ανάπτυξη τεχνικών που μας επιτρέπουν τον έλεγχο των γεωμετρικών και δομικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων δειγμάτων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζεται στην παρασκευή υμενίων και νανοδομών ZnO και TiO₂ σε γυάλινα υποστρώματα, στα πλαίσια της ευρύτερης προσπάθειας εφαρμογής της φωτοκατάλυσης για την αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών.

Τα λεπτά υμένια ZnO και TiO₂ παρασκευάζονται με την τεχνική της κolloειδούς γέλης (sol-gel) ενώ η εναπόθεση των νανοδομών ZnO και TiO₂ επιτυγχάνεται με χημικές τεχνικές σε χαμηλές θερμοκρασίες (95 °C), φιλικές στο περιβάλλον, που βασίζονται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην εναπόθεση νανοδομών ZnO ως εναλλακτικό καταλύτη του TiO₂, είτε με τη χρήση εναπόθεσης ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP), είτε με μια καινοτόμα μέθοδο για τη σύνθεση νανοράβδων ZnO από υδατικά διαλύματα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Aqueous Solution Growth, ASG). Το μήκος των εναποτεθημένων νανοράβδων ZnO εξαρτάται από το χρόνο σύνθεσης, ενώ η ύπαρξη ενός ενδιάμεσου στρώματος ZnO πάνω στο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, εξασφαλίζει την ανάπτυξη των νανοράβδων στον άξονα *c*. Η διάμετρος των νανοράβδων εξαρτάται άμεσα από τη διάμετρο των κόκκων του ενδιάμεσου στρώματος, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

Μελετάται ο οπτικός, δομικός και μορφολογικός χαρακτήρας των δειγμάτων TiO₂ και ZnO καθώς και οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού τους και συσχετίζονται με το τελικό ζητούμενο που είναι η φωτοκαταλυτική τους απόδοση, η οποία θα πρέπει να είναι ικανή να αποδομήσει οργανικούς ρυπαντές υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV).

Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων μελετάται με τη διάσπαση κατάλληλων ρύπων-δεικτών όπως το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) που προσομοιάζει τις χρωστικές που απαντώνται στην εκροή υφαντουργείων και βαφείων και του στεαρικού οξέος (stearic acid), ενός οργανικού λιπιδίου που περιέχει χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς που απαντώνται σε κοινούς οργανικούς ρύπους.

Αναφορές

- [1] Α.Δ Τ. Αλμπάνης, “Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος”, Β΄ Έκδοση, Ιωάννινα, 1999.
- [2] B. Festy, F. Coviaux, Y. Le Moullec, A. Mouilleseaux, *Thec. Sci. Munic.* **6** (1988) 330.
- [3] C. Reimann, P. De Caritat, *Sci. Total Environ.* **337** (2005) 91.
- [4] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **4** (2005) 245.
- [5] Y.M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, *Dyes Pigm.* **37** (1998) 335.
- [6] S. Seshardi, P. Bishop, A.M. Agha, *Waste Manage. (Oxford)* **14** (1994) 127.
- [7] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, *Environ. Intern.* **30** (2004) 953.
- [8] S. Liakou, U. Zissi, M. Kornaros, G. Lyberatos, *Chem. Eng. Comm.* **190** (2003) 645.
- [9] H. Zollinger, (1991), “Color Chemistry”, Second, Revised Edition, VCH.
- [10] J. Griffiths, (1984), “Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes”, Blackwell Scientific Publications.
- [11] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671.
- [12] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
- [13] P. Robertson, *J. Cleaner Prod.* **4** (1996) 203.
- [14] R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer (Eds.), (1985), “CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)”, CRC Press, inc. Boca Raton, Florida.
- [15] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Worner, A. Braun, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 5542.
- [16] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* **53** (1999) 51.

- [17] D. Mantzavinos, E. Lauer, R. Hellenbrand, A.G. Livingston, I.S. Metcalfe, *Water Sci. Sci. Technol.* **36** (1997) 109.
- [18] F. Luck, *Catal.Today* **53** (1999) 81.
- [19] Y.G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 4681.
- [20] N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen and I.G. Apikyan, *Appl. Catal., B* **29** (2001) 167.
- [21] L.H. Thompson and L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1215.
- [22] D.Pletcher and F.C.Walsh, (1993), "Industrial Electrochemistry", Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Second Edition.
- [23] K. Rajeshwar, J. Ibanez, (1997), "Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement", Academic Press.
- [24] C. Sequeira, (1994), "Environmental Oriented Electrochemistry", Elsevier, Amsterdam.
- [25] K.Scott, (1995), "Electrochemical Process for Clean Technology", Royal Society of Chemistry.
- [26] J.D.Genders and N. L. Weinberg (Eds.), (1991), "Electrochemistry for a Cleaner Environment", The Electrosynthesis Co. Inc.
- [27] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37.
- [28] D. Blake, (2000), "Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air", Update number 4 to October 2001, NREL/TP-510-31319, National Technical Information Service (NTIS), U.S. Department of commerce, Springfield, VA 22161.
- [29] D. Bahnemann, *Sol. Energy* **77** (2004) 445.
- [30] D. Chatterjee and S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol., C* **6** (2005) 186.
- [31] I. Konstantinou and T. Albanis, *Appl. Catal. B* **42** (2003) 319.
- [32] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Wat. Res.* **34** (2000) 327.

- [33] L. Zhang, J.C. Yu, *Catal. Commun.* **6** (2005) 684.
- [34] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Dyes Pigm.* **68** (2006) 133.
- [35] M. Styliidi, D. Kontaridis. X. Verykios, *Appl. Catal. B* **47** (2004) 189.
- [36] A. Amiri, A. Bolton, S. Cater, *J. Adv. Oxid. Technologies* **1** (1996) 18.
- [37] J. Blanco, S. Malato, "Solar Detoxification", UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.unesco.org/science/wsp>].
- [38] I. Poulios, M. Kositzi, A. Kouras, *J. Photochem. Photobiol., A* **115** (1998) 175.
- [39] A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001) 62.
- [40] T. Yokota, Y. Takahata, J. Hosoya, K. Suzuki, K. Takahashi K., *J. Chem. Eng. Jpn.* **22** (1989) 543.
- [41] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, *Free Radic Biol Med* **15** (1993) 435.
- [42] D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, (1994), "Photocatalytic Treatment of Waters", in G. Helz, R. Zepp, D. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publs., CRC Press.
- [43] F. Chen, Y. Xie, J. He, J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol., A* **138** (2001) 139.
- [44] G. Helz, R. Zepp, D. Crosby, (1994), "Aquatic and Surface Photochemistry", Lewis Publishers.
- [45] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515.
- [46] M. Markham, K. Laidler, *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 363.
- [47] M. Vincent, (1998), "Solar Detox Market". Training and Mobility of Researchers Summer School: Industrial Applications of Solar Chemistry.
- [48] M.S. Mehos, C.S. Turchi, *Environ. Prog.* **12** (1993) 194.

- [49] P. Yves, D. Blake, K. Magrini-Bair, C. Lyons, C. Turchi, A. Watt, E. Wolfrum, M. Prairie, *Sol. Energy* **56** (1996) 429.
- [50] G. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Horikoshi, H. Hidaka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **153** (2000) 221.
- [51] F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **120** (1997) 173.
- [52] M. Hasnat, I. Siddiquey, A. Nuruddin, *Dyes Pigm.* **66** (2005) 185.
- [53] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol., A* **158** (2003) 27.
- [54] C. Silva, W. Wang, J. Faria, *J. Photochem. Photobiol., A* **181** (2006) 314.
- [55] I. Bouzaida, C. Ferronato, J. Chovelon, M. Rammah, J. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol., A* **168** (2004) 23.
- [56] A. Toor, A. Verma, C. Jotshi, P. Bajpai, V. Singh, *Dyes Pigm.* **68** (2006) 53.
- [57] I. Alaton, A. Balcioglu, D. Bahnemann, *Water Res.* **36** (2002) 1143.
- [58] I. Arslan, I.A. Balcioglou, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B* **26** (2000a) 19e.
- [59] H. Chun, W. Yizhong, *Chemosphere* **39** (1999) 2107.
- [60] J. Ajona, A. Vidal, *Sol. Energy* **68** (2000) 109.
- [61] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Dyes Pigm.* **49** (2001) 117.
- [62] K. Wang, Y. Hsieh, R. Ko, C. Chang, *Envir. International* **25** (1999) 671.
- [63] M. Kositzki, I. Poulis, A. Antoniadis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* **77** (2004b) 591.
- [64] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* **77** (2001) 247.
- [65] P. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72** (1998) 289.
- [66] J. Crittenden, R. Surp, D. Perram, D., *Hand, Wat. Res.* **31** (1997) 411.

- [67] E. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, A. Emmelb, J. Hazard. Mater. **B126** (2005) 86.
- [68] F. Zhang, H. Itoh, Chemosphere **65** (2006) 125.
- [69] W. Gernjak, M. Maldonado, S. Malato, J. Cáceres, T. Krutzler, A. Glaser, R. Bauer, Sol. Energy **77** (2004) 567.
- [70] T. Angelidis, M. Koutlemani, I. Appl. Catal., B **16** (1998) 347.
- [71] M. Kositzi, I. Poullos, S. Malato, J. Caceres, A. Campos, Water Res. **38** (2004) 1147.
- [72] W. Rader, L. Solujic, Env. Pollut. **90** (1995) 331.
- [73] J. Domenech, M. Anders, New J. Chem. **11** (1987) 443.
- [74] J. Byrne, B. Eggins, Appl. Catal., B **20** (1999) L85.
- [75] P. Butterfield, P. Christensen, J. Appl. Electrochem. **27** (1997) 385.
- [76] I. Anon, (1995), "Development of a Homogeneous Aqueous Phase Photocatalyst for the Solar Detoxification of Water". Final Report to NREL. Solarchem Environmental Systems, Markham, Ontario.
- [77] I. Poullos, P. Spathis, A. Grigoriadou, P. Tsoumparis and K. Delidou, J. Environ. Sci. and Health A. **34** (1999) 1455.
- [78] M.P. Paschoalino, J. Kiwi, W.F. Jardim, Appl. Catal., B **68** (2006) 68.
- [79] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, (1999), "TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications", BKC Inc., Tokyo.
- [80] R. Mosteo, P. Ormad, E. Mozas, J. Sarasa, J. Ovelleiro, Water Res. **40** (2006) 1561.
- [81] S. Malato, J. Blanco, J.K. Cáceres, A. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez, Catal. Today **76** (2002) 209.
- [82] J. Chacón, M. Leal, M. Sánchez, E. Bandala, Dyes Pigm. **69** (2006) 144.
- [83] J. Domínguez, J. Beltrán, O. Rodríguez, Catal. Today **101** (2005) 389.

- [84] W. Kuo, *Water. Res.* **26** (1992) 881.
- [85] J. Sarasa, T. Llabres, P. Ormad, R. Mosteo, J. Ovelleiro, *J. Hazard. Mater.* **B136** (2006) 874.
- [86] A. Mills, S. Lee, *J. Photochem. Photobiol., A* **152** (2002) 233.
- [87] M. Andrés Vergés, M. Martinez, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2916.
- [88] L. Vayssieres, *Adv. Mater.* **15** (2003) 464.
- [89] Z. Zhang, H. Yu, Y. Wang, M.Y. Han, *Nanotechnology* **17** (2006) 2994.
- [90] J. Chen, C. Li, J.L. Song, X.W. Sun, W. Lei, W.Q. Deng, *App. Surf. Sci.* **255** (2009) 7508.
- [91] X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 922.
- [92] J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.C. Yi, W. Choi, *Adv. Mater.* **14** (2004) 1661.
- [93] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77** (2003) 65.
- [94] A.N Banerjee, C.K Ghosh, k.k. Chattopadhyay, H. Minoura, A.K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, T. Endo, *Thin Solid Films* **496** (2006) 112.
- [95] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, *Top. Catal* **35** (2005) 3.
- [96] M. Asilturk, F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Akarsu, H. Sayilkan, M. Erdemoglu, E. Arpac, *J. Hazard. Mater.* **B129** (2006) 164.
- [97] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D.Fallis, J. R. Durrant, R. L. Willis, *Photochem. Photobiol.Sci* **2** (2003) 591.
- [98] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, *Chem. Eng. J.* **119** (2006) 71.
- [99] L. Jing, Z. Xu, X. Sun, J. Shang, W. Cai, *Appl. Surf. Sci.* **180** (2001) 308.
- [100] M. Wang, C.H. Ye, Y Zhang, G.M. Hua, H.X. Wang, M.G. Kong, L.D Zhang, *J. Cryst. Growth* **291** (2006) 334.

[101] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, R. P. H. Chang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1001.

[102] T. Wang, P. Xu, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **9** (1998) 327.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ετερογενής φωτοκατάλυση

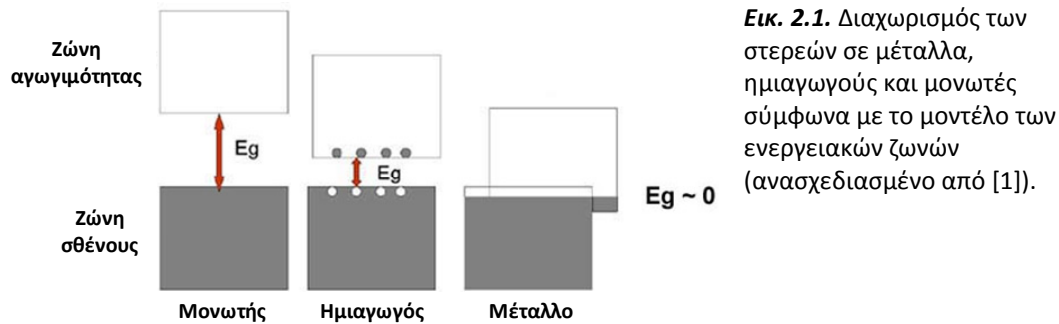
Λαμβάνοντας υπόψη ότι το επιστημονικό πεδίο που άπτεται της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στηρίζεται σε έννοιες που προέρχονται από διαφορετικά επιστημονικά πεδία, όπως η ηλεκτροχημεία, η φωτοχημεία, η φυσική των ημιαγωγών, είναι αναγκαίο να γίνει, επιγραμματικά, αναφορά σε μερικές έννοιες οι οποίες θα κάνουν ευκολότερη την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

2.1. Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Η ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός μεμονωμένου ατόμου ή μορίου, περιγράφεται μέσω των ηλεκτρονιακών τροχιακών του. Σύμφωνα με τη θεωρία ζώνης της στερεής κατάστασης, για το σχηματισμό ενός κρυστάλλου από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων, τα ηλεκτρονιακά τροχιακά που έχουν παρόμοια ενέργεια ενώνονται και σχηματίζουν μια ενεργειακή ζώνη (energy band). Θεωρείται ότι τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων σε μία ζώνη είναι συνεχόμενα και τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν εύκολα μέσα σε αυτή, αν δεν είναι κατειλημμένες όλες οι θέσεις της. Τα τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους (δηλαδή των υψηλότερης ενέργειας συμπληρωμένων τροχιακών) σχηματίζουν τη ζώνη σθένους (VB), ενώ τα χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένα τροχιακά, σχηματίζουν τη ζώνη αγωγιμότητας (CB). Το τροχιακό με την υψηλότερη ενέργεια στη ζώνη σθένους, ονομάζεται άκρο της ζώνης (band edge, E_{vb}) και παρουσιάζεται ως η ενέργεια της ζώνης σθένους. Το τροχιακό με τη χαμηλότερη ενέργεια από τη ζώνη αγωγιμότητας, ονομάζεται άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (conductivity band edge, E_c) και θεωρείται ως η ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας.

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (E_g). Τα διάφορα υλικά διαχωρίζονται σε αγωγούς (π.χ.

μέταλλα) ή ημιαγωγούς (π.χ. κάποια οξείδια μετάλλων) και μονωτές, ανάλογα με το ύψος του ενεργειακού τους χάσματος (Εικ. 2.1).



Στους μεταλλικούς αγωγούς δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα, καθώς η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτονται. Έτσι, τα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν με ελάχιστη εξωτερική ενέργεια από τα συμπληρωμένα τροχιακά της ζώνης σθένους, στα κενά της ζώνης αγωγιμότητας και να κινούνται ελεύθερα στα κενά τροχιακά των ατόμων. Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα κυμαίνεται από 0.2 έως 4 eV (βλέπε Πίνακα 2.1) και τα ηλεκτρόνια, αφού διεγερθούν με εξωτερική ενέργεια, μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας και κινούνται στα κενά τροχιακά των ατόμων. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από 5 eV.

Στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί δίνονται τιμές για το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας για διάφορους ημιαγωγίμους κρυστάλλους, σε 0 και 300 βαθμούς Kelvin.

Πίνακας 2.1. Ενεργειακό χάσμα διαφόρων ημιαγωγίμων κρυστάλλων [1].

Κρύσταλλος	E_g (eV)		Κρύσταλλος	E_g (eV)	
	0 K	300 K		0 K	300 K
Διαμάντι	5.4	-	HgTe	-0.30	-
Si	1.17	1.14	PbS	0.286	0.34 - 0.37
Ge	0.744	0.67	PbSe	0.165	0.27
α -Sn	0.00	0.00	PbTe	0.190	0.30
InSn	0.24	0.18	CdS	2.582	2.42
InAs	0.43	0.35	CdSe	1.840	1.74
InP	1.42	1.35	CdTe	1.607	1.45
GaP	2.32	2.26	ZnO	3.436	3.2
GaAs	1.52	1.43	ZnS	3.91	3.6
GaSb	0.81	0.78	SnTe	0.3	0.18
AlSb	1.65	1.52	AgCl	-	3.2
SiC (hex)	3.0	-	AgI	-	2.8
Te	0.33	-	Cu ₂ O	2.172	-
ZnSb	0.56	0.56	TiO ₂	3.03	-

Τα χημικά στοιχεία, όπως τα Si, Ge, Se, τα οποία εμφανίζουν ημιαγωγικές ιδιότητες, ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί. Στους ημιαγωγούς αυτούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων ισούται με τη συγκέντρωση των οπών.

Συνήθως, ένας ενδογενής ημιαγωγός δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας. Αυτό μπορεί να ανατραπεί με τον εμπλουτισμό του με ίχνη ξένης ουσίας (εμπλουτισμός ή doping), οπότε αυξάνεται πολύ η αγωγιμότητά του. Για παράδειγμα, η προσθήκη βορίου σε πυρίτιο, σε αναλογία 1 προς 10^5 μπορεί να αυξήσει την αγωγιμότητά του σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι και 1000 φορές. Μια ατέλεια στη στοιχειομετρία ενός κρυστάλλου μπορεί να θεωρηθεί σαν πρόσμιξη [1].

Αν η πρόσμιξη γίνει με ένα πεντασθενές άτομο, όπως P, As, Sb, μέσα στον κρύσταλλο ενός κανονικού ατόμου π.χ. πυριτίου, ένα ηλεκτρόνιο σθένους της πρόσμιξης θα φύγει, λόγω των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών που θα γίνουν με τα πιο κοντινά άτομα. Αυτό το ηλεκτρόνιο είναι ένας ισχυρός φορέα φορτίου. Κάθε πρόσμιξη που μπορεί να απελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο στον ημιαγωγό, ονομάζεται δότης και αυτό το είδος των ημιαγωγών, όπου ο κυριότερος φορέα φορτίου είναι ένα ηλεκτρόνιο, ονομάζεται ημιαγωγός n-τύπου [1,2].

Αν η πρόσμιξη γίνει με ένα τρισθενές άτομο, όπως B, Al, Ga, In, ο ημιαγωγός θα δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, για να σχηματιστούν οι τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί με το κοντινότερο άτομο. Στη ζώνη σθένους, θα υπάρχει έλλειψη ενός ηλεκτρονίου, δηλαδή θα μείνει μία οπή, η οποία φαίνεται ότι “κινείται” ελεύθερα, καθώς γειτονικά ηλεκτρόνια μεταπηδούν σε αυτή, οπότε νέες οπές εμφανίζονται στο γειτονικό άτομο. Σε αυτήν την περίπτωση ημιαγωγών, οι κύριοι φορείς φορτίου είναι οι οπές. Μία πρόσμιξη που μπορεί να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο, ονομάζεται δέκτης. Το είδος αυτών των ημιαγωγών, ονομάζεται ημιαγωγός p-τύπου [1,2].

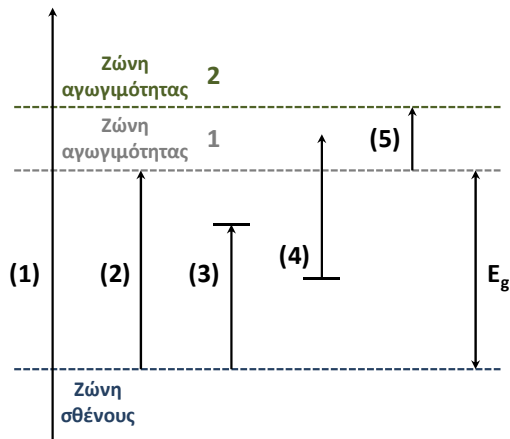
Το επίπεδο Fermi (E_F) ενός ημιαγωγού, μπορεί να θεωρηθεί ως η μέση ενέργεια των κινούμενων ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. [1]. Συνήθως, εξαρτάται μόνο από τη σύσταση του ημιαγωγού και τη θερμοκρασία. Το επίπεδο Fermi των ημιαγωγών n-τύπου, είναι κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας της διανομής των ηλεκτρονίων της πρόσμιξης, ενώ στους ημιαγωγούς p-τύπου, το επίπεδο Fermi είναι κοντά στη ζώνη σθένους. [1].

2.2. Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών περιλαμβάνουν μια ευρεία κατηγορία φαινομένων (διάθλαση, ανάκλαση, απορρόφηση), που έχουν σχέση, είτε με την αλληλεπίδραση του φωτός με τα ηλεκτρόνια μέσα στο κρύσταλλο, είτε με τη δημιουργία φωτός από τα ηλεκτρόνια του στερεού κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Από τα φαινόμενα αυτά, η οπτική απορρόφηση παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τους σκοπούς της συγκεκριμένης διατριβής.

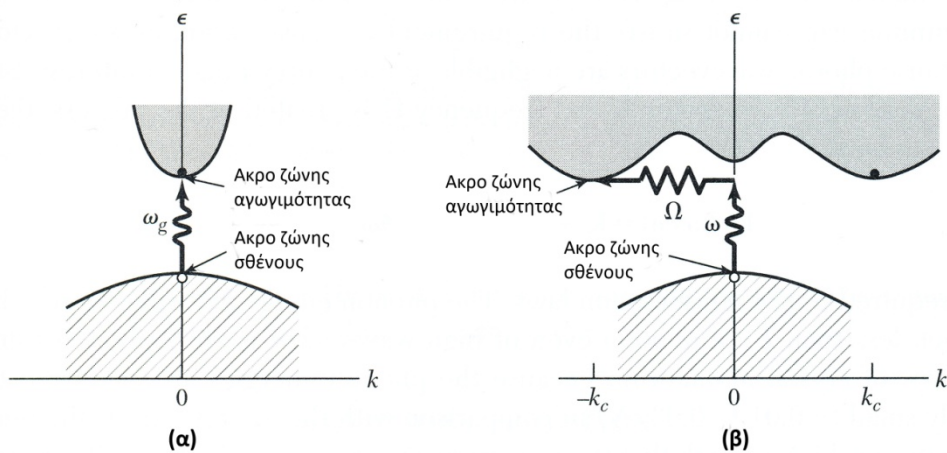
Η αλληλεπίδραση του φωτός με έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό, ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός και το είδος του στερεού, οδηγεί σε 5 βασικές κατηγορίες απορρόφησης (βλέπε Εικ. 2.2):

- (1) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από την ταινία σθένους σε υψηλότερα ευρισκόμενες ταινίες αγωγιμότητας.
- (2) Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από την ταινία σθένους στη χαμηλότερα ευρισκόμενη ταινία αγωγιμότητας, με μια ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια ίση με την ενέργεια που αντιστοιχεί στο E_g . Το μέτρο και η μεταβολή με την ενέργεια του συντελεστή απορρόφησης (α) εξαρτώνται από το αν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο (άμεση μετάπτωση), ή περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και ένα φωνόνιο (έμμεση μετάπτωση). Ο συντελεστής απορρόφησης ελαττώνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, καθώς η ενέργεια του φωτονίου πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια του E_g .
- (3) Οπτική διέγερση που παράγει ένα συζευγμένο ζεύγος e^-h^+ , γνωστό ως εξιτόνιο, που απαιτεί λιγότερη ενέργεια από εκείνη για να παραχθεί ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής. Το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα μεταφοράς ενέργειας μέσα στον κρύσταλλο, χωρίς όμως μεταφορά φορτίου. Ο διαχωρισμός αυτών των ζευγών σε ελεύθερους φορείς μπορεί να γίνει θερμικά.
- (4) Σε περίπτωση ατελειών στον κρύσταλλο με στάθμες ενέργειας ευρισκόμενες μέσα στο ενεργειακό του χάσμα, η απορρόφηση φωτός ενέργειας μικρότερης από το E_g προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας από ατέλειες που είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια.
- (5) Απορρόφηση φωτονίων από ελεύθερους φορείς προκαλώντας μια μετάπτωση σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις [3,4].



Εικ. 2.2. Χαρακτηριστικοί τύποι οπτικών μεταπτώσεων στο μοντέλο της επίπεδης ζώνης (ανασχεδιασμένο από [1]).

Εξ' αυτών μας ενδιαφέρει η περίπτωση (2), δηλαδή η μετάπτωση από τη ΖΣ στη ΖΑ.



Εικ. 2.3. Σχηματική παράσταση άμεσης και έμμεσης μετάπτωσης από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (ανασχεδιασμένο από [1]).

Χαρακτηριστικό επίσης μέγεθος για έναν ημιαγωγό είναι και ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης, α , του οποίου η τιμή $1/\alpha$ δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο.

Ισχύει:

$$a = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

$$\text{όπου, } A = \frac{1 + 2^{3/2}}{12\pi} \frac{\mu_0 c e^2 m_0^{1/2}}{b h^2} E_g \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

ν = η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και

n = ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4 ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση).

Ο συντελεστής A , περιέχει εκτός των διαφόρων φυσικών σταθερών και χαρακτηριστικά μεγέθη του συγκεκριμένου ημιαγωγού [1,3,4].

2.3. Ημιαγώγιμα υλικά - καταλύτες

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

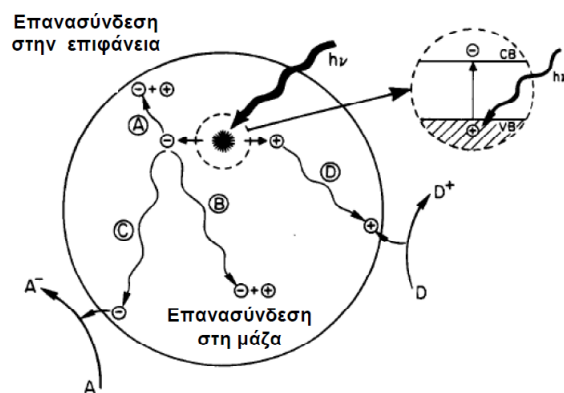
$$\lambda_g(\text{nm}) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{Εξ. 2.3})$$

όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδό του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-ad) \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και a ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι, στο TiO_2 , το a έχει την τιμή $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 Å στον ημιαγωγό [5].

Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του καταλύτη ($h\nu \geq E_g$) απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) - οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στην Εικ. 2.4.



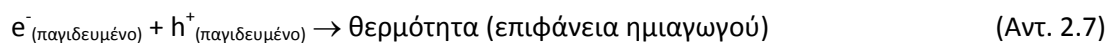
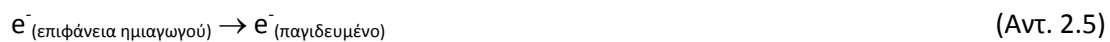
Εικ. 2.4. Φωτοδιέγερση καταλύτη π.χ. TiO_2 ή ZnO (ανασχεδιασμένο από [6]).

Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (έκλυση θερμότητας στην επιφάνειά του). Ομοίως ηλεκτρόνια και οπές που σχηματίζονται στη μάζα του ημιαγωγού υφίστανται επανασύνδεση (έκλυση θερμότητας στη μάζα του). Οι οπές που δε θα επανασυνδεθούν θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια στη διεπιφάνεια του καταλύτη προκαλώντας την οξειδωσή τους ($D \rightarrow D^+$). Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια θα προκαλέσουν την αναγωγή προσροφημένων μορίων ($A \rightarrow A^-$). Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη φωτοσταθερότητά του οι ηλεκτρονικές οπές (h^+) σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να οξειδώσουν και τον ίδιο τον ημιαγωγό (φωτοδιάβρωση).

Η αλληλουχία των αντιδράσεων που συμβαίνουν, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, στη διεπιφάνειά του, συνοψίζονται ως εξής:



Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:



Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

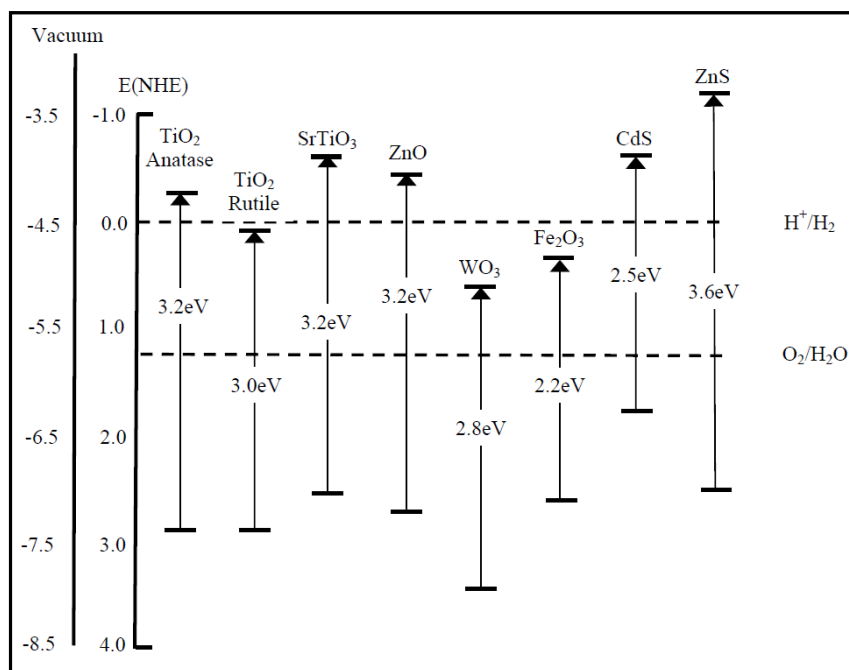
Από τα παραπάνω διακρίνουμε ότι ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ρύπων είναι μεγάλης σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος.

Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS [7].

Στον πίνακα 2.2, παρουσιάζονται μερικά επιλεγμένα ημιαγώγιμα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, με τις τιμές του ενεργειακού χάσματος και το αντίστοιχο μήκος κύματος που απαιτείται για την ενεργοποίησή τους [2,5,7].

Πίνακας 2.2. Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες διαφόρων ημιαγωγών [8].

Ημιαγωγός	E_g (eV)	λ (nm) που αντιστοιχεί στο E_g
BaTiO_3	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
TiO_2	3.0	390
WO_3	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336



Εικ. 2.5. Ενεργειακά επίπεδα συνήθων ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης [9,10].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι πιο αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για την αποδόμηση οργανικών ρυπαντών είναι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) στη μορφή του ανατασίου (anatase) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Ημιαγωγοί όπως το CdS , CdSe , Si , κ.α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{2+} , SeO_3^{2-}). Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 και του ZnO .

2.3.1. Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

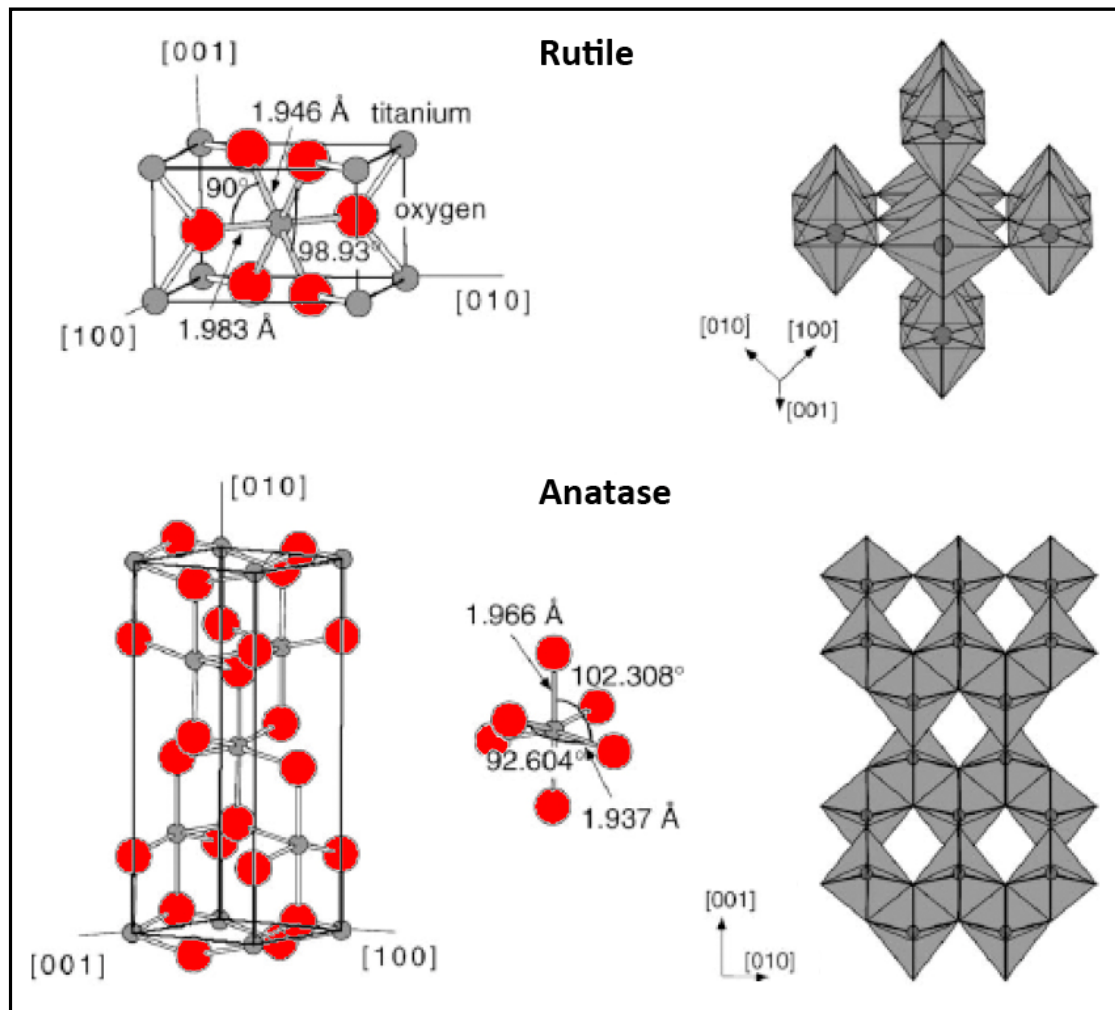
Το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές μορφές: του ανατασίου (anatase), του ρουτίλιου (rutile) και του μπρουκίτη (brookite). Μόνο οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. Τόσο στο ανατάσιο όσο και στο ρουτίλιο, το ιόν του τιτανίου, βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου που σχηματίζεται από άτομα οξυγόνου. Στο ρουτίλιο τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα συμπαγές στραμμένο οκταεδρικό πλέγμα, με δύο ακμές κοινές με διπλανά οκτάεδρα. Στο ανατάσιο τα γειτονικά οκτάεδρα έχουν τέσσερις ακμές κοινές. Και στις δύο δομές, κάθε οξυγόνο συνορεύει με τρία ομοεπίπεδα κατιόντα τιτανίου. (Εικ. 2.6) Η διαφορά των δύο κρυσταλλικών δομών είναι ότι στο ρουτίλιο, η γωνία των Ti-O-Ti είναι περίπου 120° η κάθε μία, ενώ στο ανατάσιο, οι δύο γωνίες είναι 90° και η τρίτη 180° (Εικ. 2.6). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στο εύρος των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους [11].

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 800°C (815°C περίπου) η κρυσταλλική δομή του ανατασίου μετατρέπεται σε ρουτίλιο σύμφωνα με την αντίδραση 2.8 [12]. Το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις δομές, ενώ το ανατάσιο είναι η πιο σπάνια. Το ανατάσιο έχει πολλές ίδιες ή περίπου ίδιες ιδιότητες με το ρουτίλιο, όπως λάμψη (luster), σκληρότητα και πυκνότητα. Παρόλα αυτά και εξαιτίας των διαφορών δομής το ανατάσιο (anatase) και το ρουτίλιο διαφέρουν ελαφρά στις κρυσταλλικές τους παραμέτρους.



(Αντ. 2.8)

Η μορφή του TiO_2 , που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, είναι το ανατάσιο, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ . [11,13].



Εικ. 2.6. Κρυσταλλική δομή του TiO_2 τύπου ρουτιλίου (rutile) και ανατασίου (anatase) [13].

Στον πίνακα 2.3 αναφέρονται όλες οι σημαντικές ιδιότητες για καθένα από τους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής του TiO_2 , ώστε να μπορέσουμε να τους συγκρίνουμε.

Πίνακας 2.3. Σύγκριση ρουτίλιου, ανατάσιου και μπρουκίτη [11].

Ιδιότητα	ρουτίλιο	ανατάσιο	μπρουκίτης
Κρυσταλλική μορφή	τετραγωνικό σύστημα	τετραγωνικό σύστημα	ορθορομβικό σύστημα
Παράμετροι πλέγματος	a 4.594 Å b - c -	3.785 Å - -	9.184 Å 5.447 Å 5.145 Å
Πυκνότητα	4.2 g/cm ³	3.9 g/cm ³	4.1 g/cm ³
Δείκτης διάθλασης	2.71	2.52	
Σκληρότητα	6.0 - 7.0	5.5 - 6.0	5.5 – 6.0
Διηλεκτρική σταθερά	114	31	78
Σημείο τήξης	1858 °C	γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή θερμοκρασία	γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή θερμοκρασία

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή του ρουτίλιου δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξείδωση των CN⁻ και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το ρουτίλιο παρά με το ανατάσιο.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- ❖ Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H₂ [11]
- ❖ Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag [14].
- ❖ Δημιουργία μικτών οξειδίων από TiO₂/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, TiO₂/WO₃ [8].
- ❖ Φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας [8].
- ❖ Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό [11,14].

Το TiO_2 χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές διότι:

- ❖ Είναι αδρανές.
- ❖ Είναι ανθεκτικό σε διάβρωση.
- ❖ Απαιτεί λιγότερη μετέπειτα επεξεργασία και αυτό το κάνει λιγότερο ακριβό [15].
- ❖ Δεν αντιδρά κάτω από συνθήκες πίεσης για χειρισμό [11].
- ❖ Υπάρχουν αρκετά αποθέματα οπότε δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για πολλά ακόμη χρόνια.
- ❖ Είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο [16].

Έχει δοθεί μεγάλη σημασία στο TiO_2 χάρη στις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Επίσης, τα επιστρώματα TiO_2 έχουν πολύ καλή αντοχή πρόσφυσης και χαμηλό πορώδες [17].

Το εμπορικό TiO_2 είναι ο επικρατέστερος ημιαγωγός που συναντάται σε πρακτικές εφαρμογές φωτοκατάλυσης. Ο φωτοκαταλύτης αυτός ενεργοποιείται με την UV ακτινοβολία και πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο εστιάζουν στην τροποποίηση του TiO_2 με σκοπό να επιλύσουν διάφορα από προβλήματα.

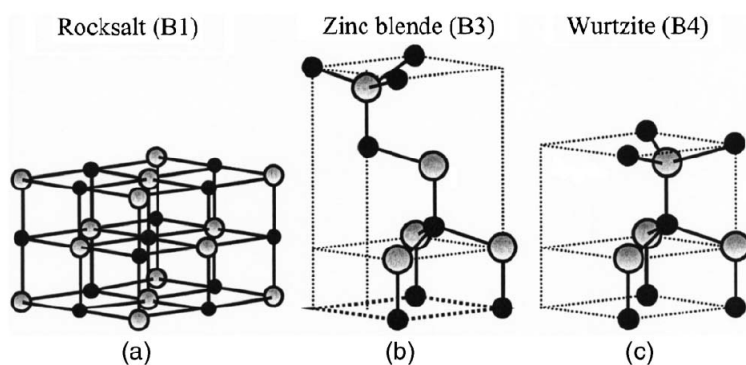
Ένας αυξανόμενος αριθμός από μεγάλες εταιρείες συμπεριλαμβανομένου της Degussa, Aldrich και Merck προωθούν τροποποιημένο και καθαρό TiO_2 για πολλές εφαρμογές. Μία από αυτές τις εταιρείες, η Degussa, δημιούργησε έναν καταλύτη με το όνομα Degussa P-25 TiO_2 (παράγεται από την Nirron Aerosil με την άδεια της Degussa Company στη Γερμανία [18]) και χρησιμοποιείται ευρέως ως ένας “ιδανικός” φωτοκαταλύτης για εφαρμογές που ενεργοποιούνται με UV ακτινοβολία.

Το Degussa P-25 TiO_2 είναι σε μορφή σκόνης. Παράγεται με την υδρόλυση TiCl_4 , θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους $1200\text{ }^\circ\text{C}$ υπό την παρουσία O_2 και H_2 και μετά χρησιμοποιείται ατμός για την απομάκρυνση του υπολείμματος του HCl [17]. Το τελικό προϊόν είναι καθαρό TiO_2 σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99,5 %, με μικρές ποσότητες προσμίξεων όπως SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 [19]. Το ανατάσιο και το ρουτίλιο είναι σε αναλογία περίπου 80:20 με μια μέση περιοχή επιφάνειας $50\text{ m}^2/\text{g}$ και μέσο μέγεθος σωματιδίων 21 nm. Το Degussa P-25 TiO_2 έχει εφαρμοστεί παγκοσμίως λόγω αξιοπρόσεκτης δραστηριότητας στη UV ακτινοβολία. Η δραστηριότητα του αυτή αποδίδεται στην κρυσταλλικότητά του, τη μεγάλη ειδική του επιφάνεια, και την καθαρότητά του. Το P-25 είναι δραστικό κυρίως στη UV ακτινοβολία, η οποία όμως, αποτελεί μόνο το 5 % της

ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η χρήση UV λαμπτήρων είναι πολύ δαπανηρή [20]. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που οι ομάδες ερευνών συνεχίζουν να μελετούν τροποποιημένους καταλύτες TiO_2 για αυξημένη απόδοσή τους κάτω από την ορατή ακτινοβολία.

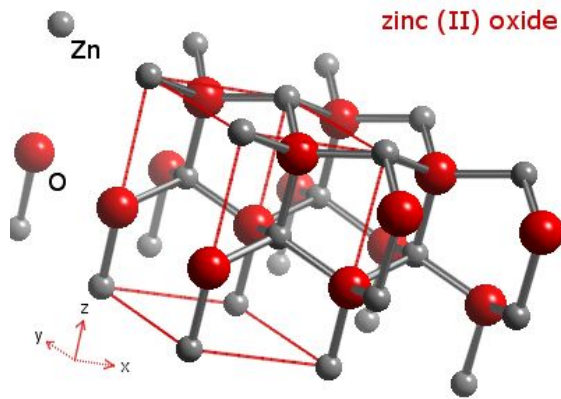
2.3.2. Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που η πολικότητά του τον τοποθετεί στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ ομοιοπολικών και ιοντικών ημιαγωγών. Οι πιο κοινές κρυσταλλικές δομές του είναι του wurtzite (B4), του zinc blende (B3) και του rocksalt (B1), όπως παρουσιάζονται σχηματικά στην εικόνα 2.7. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η πιο θερμοδυναμικά σταθερή δομή είναι του wurtzite. Η δομή zinc blende του ZnO μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο κατά τη σύνθεσή του σε κυβικά υποστρώματα ενώ η δομή rocksalt (NaCl) μπορεί να ληφθεί σε σχετικά υψηλές πιέσεις.

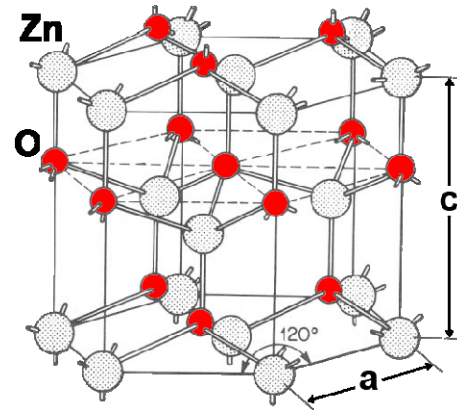


Εικ. 2.7. Παρουσίαση των κρυσταλλικών δομών του ZnO : (a) κυβικό rocksalt (B1), (b) κυβικός zinc blende (B3), και (c) εξαγωνικός wurtzite (B4). Οι σκιασμένες γκρι και οι μαύρες μπάλες υποδηλώνουν τα άτομα Zn και O αντίστοιχα [21].

Η δομή του ορυκτού wurtzite (Εικ. 2.8) που προκύπτει από την εξαγωνική διάταξη ανιόντων μέγιστης πυκνότητας (HCP) με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα έχει παραμέτρους πλέγματος $a = 3.250 \text{ \AA}$ και $c = 5.207 \text{ \AA}$ (Εικ. 1.19). Στη δομή τύπου wurtzite το κατιόν του ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στα άκρα ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου (ελάχιστες αποστάσεις Zn-O 1.992 \AA και 1.973 \AA).



Εικ. 2.8. Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου wurtzite (σταθερή στους 300K) [22].



Εικ. 2.9. Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωνικής δομής μέγιστης πυκνότητας (HCP) (ανασχεδιασμένο από [23]).

Οι κυριότερες ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4 που ακολουθεί:

Πίνακας 2.4. Τυπικές ιδιότητες του ZnO (προσαρμοσμένος από [24]).

Ιδιότητα	Τιμή
Παράμετροι πλέγματος στους 300K:	
a	0.32495 nm
c	0.52069 nm
a/c	1.602 (ιδανική τιμή της εξαγωνικής δομής:1,633)
u	0,345
Πυκνότητα	5.606 g/cm ³
Σταθερή κρυσταλλική δομή στους 300K	Wurtzite
Σημείο τήξης	1975 °C
Θερμική αγωγιμότητα (W.cm ⁻¹ .°C ⁻¹)	0.6, 1-1.2
Συντελεστής γραμμικής διαστολής (°C ⁻¹)	a:6.5×10 ⁻⁶ , c:3.0×10 ⁻⁶
Διηλεκτρική σταθερά (DC)	8,656
Δείκτης διάθλασης	2.008, 2.029
Ενεργειακό χάσμα	3.37 eV (άμεσο)
Ενδογενής συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας	<10 ⁶ cm ⁻³
Ενέργεια εκπομπής φωτονίου	60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίων	0.24
Ευκινησία ηλεκτρονίων για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου n (300K)	200 cm ² /V.s
Ενεργός μάζα οπών	0,59
Ευκινησία οπών για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου p (300K)	5-50 cm ² /V.s

2.4. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η φωτοαποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του TiO_2 ή του ZnO πραγματοποιείται μέσω δυο διαφορετικών μηχανισμών που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας (ορατό ή υπεριώδες) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι λοιπόν, όταν το δείγμα φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, τότε η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιέγερσης του καταλύτη και ονομάζεται άμεση φωτοκατάλυση (direct photooxidation). Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ορατής ακτινοβολίας τότε ονομάζεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (photosensitization). Ας δούμε όμως ξεχωριστά τον κάθε μηχανισμό της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και ποιοι είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος.

2.4.1. Άμεση φωτοκατάλυση

Σε αντίθεση με τα μέταλλα, όπως ήδη έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μια κενή ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της γεμάτης ηλεκτρόνια ζώνης σθένους (VB), μέχρι το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της άδειας ζώνης αγωγιμότητας (CB) που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα.

Απορρόφηση λοιπόν ενός φωτονίου με ενέργεια ($h\nu$) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 (ή του ZnO) προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (ή του ZnO). Ταυτόχρονα, λόγω της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα ισοδύναμο θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή.

Μια πιθανή ενεργειακή μετάπτωση του παραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι η “μετανάστευσή” του στην επιφάνεια του καταλύτη (βλέπε Εικ. 2.4). Στην επιφάνεια, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής μπορεί, είτε να επανασυνδεθεί εκλύοντας θερμότητα, είτε να συμμετάσχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου [25,26]. Ο χρόνος ζωής μέχρι την επανασύνδεση, ενός φωτοπαραγόμενου ζεύγους είναι της τάξεως μερικών νανοδευτερολέπτων. Παρόλα αυτά, ο χρόνος είναι

αρκετός ώστε να πραγματοποιηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση [27].

Η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να οξειδώσει μόρια H_2O σε ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$), οι οποίες προκαλούν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που οδηγούν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων, ή μπορεί να αντιδράσει με ένα δότη ηλεκτρονίων με τον οποίο έρχεται σε επαφή ο καταλύτης. Παρόμοια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με ένα δέκτη ηλεκτρονίων όπως το O_2 , δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες ($\cdot O_2^-$), ή να αντιδράσει απ' ευθείας με μια αναγόμενη ουσία, π.χ. με ένα ιόν μετάλλου με δυναμικό οξειδοαναγωγής περισσότερο θετικό από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 (ή του ZnO). Με αυτόν τον τρόπο το ιόν μετάλλου μπορεί να αναχθεί στη μικρότερη οξειδωτική του κατάσταση και να εναποτεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Το στάδιο της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το TiO_2 (ή το ZnO) σε άλλα μόρια είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση που αυτά τα μόρια είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συνοψίζοντας λοιπόν, ο μηχανισμός της άμεσης φωτοκατάλυσης μέσω φωτοδιέγερσης του TiO_2 απεικονίζεται στα παρακάτω βασικά στάδια [28,29]:

- ❖ Διέγερση του καταλύτη με φωτεινή ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$), που προκαλεί τη δημιουργία ηλεκτρονίων - οπών στην επιφάνεια του καταλύτη.



- ❖ Προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη και ειδικότερα στο πλεγματικό οξυγόνο (O_L^{2-}) του TiO_2 , του αρχικού οργανικού μορίου (R).

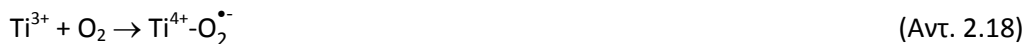


όπου, R το αρχικό οργανικό μόριο στο διάλυμα και R_{ads} το προσροφημένο μόριο στην επιφάνεια του TiO_2 .

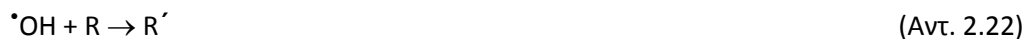
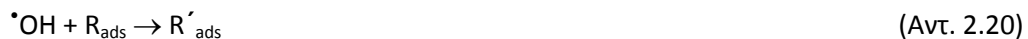
- ❖ Επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του TiO_2 με έκλυση θερμότητας.



- ❖ Παγίδευση ηλεκτρονίου - οπής στην επιφάνεια του TiO_2 .



- ❖ Προσβολή των προσροφημένων ή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($^\bullet\text{OH}$) στα προσροφημένα (Αντ. 2.19-2.20) ή ελεύθερα (2.21-2.22) οργανικά μόρια (R_{ads} , R) και αντίστοιχη αποικοδόμησή τους (R'_{ads} , R').



- ❖ Αντιδράσεις των λοιπών ελευθέρων ριζών (Αντ. 2.23-2.25).



2.4.2. Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός

Ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης ($\lambda > 400 \text{ nm}$) είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της άμεσης φωτοκατάλυσης [30-32].

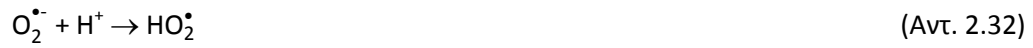
- ❖ Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την πλήρη κατανόηση των αντιδράσεων στη φωτοευαισθητοποίηση αφορά τη φωτοδιέγερση του προσροφημένου ρύπου, με ορατή ακτινοβολία, στην απλή ή τριπλή κατάσταση. Φυσικά, απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση του ρύπου με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης του ρύπου στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφόρων ομάδων του. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών, που έχουν την ικανότητα να απορροφούν στο ορατό. Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάστασή της είναι υψηλότερη ενεργειακά από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τότε ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση του ρύπου μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε η διεγερμένη ουσία οξειδώνεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα. Η κατιονική ρίζα υφίσταται αποικοδόμηση μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στα τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, μηχανισμός που περιγράφεται για τις χρωστικές μέσω των παρακάτω αντιδράσεων [27]:



όπου ο συμβολισμός του ${}^1\text{Dye}^*$ και ${}^3\text{Dye}^*$ αναφέρεται στη διεγερμένη απλή ή τριπλή κατάσταση αντίστοιχα.

- ❖ Η κατιονική ρίζα της χρωστικής αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου ή τις υπεροξειδικές ρίζες και αποικοδομείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.30-2.36) [27]:





Τέλος, όταν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται με τη χρήση ηλιακού ή εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (λαμπτήρας Xe), τότε μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και οι δυο μηχανισμοί φωτοκατάλυσης (εξαρτάται από την απορρόφηση ή μη του ρύπου στο ορατό). Φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή οι δυο μηχανισμοί δρουν συνεργιστικά αυξάνοντας τη συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας [33].

2.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική των αντιδράσεων ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Σε όλες τις μελέτες που γίνονται σχετικά με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία οργανικών ουσιών, πρωταρχικός στόχος είναι να βρεθούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οδηγούν σε πλήρη οξειδωση των ενώσεων, δημιουργώντας τελικά προϊόντα όσο το δυνατό λιγότερο τοξικά. Επιπλέον, ο ολικός χρόνος της διεργασίας πρέπει να είναι ο μικρότερος δυνατός. Ειδικά σε περιπτώσεις εφαρμογής των μεθόδων σε πιλοτικές ή πραγματικές μονάδες, αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης σημαίνει μείωση του λειτουργικού κόστους.

Μία σειρά παραμέτρων επηρεάζουν την απόδοση και την ταχύτητα των διαφόρων φωτοκαταλυτικών διεργασιών [27]. Στη συνέχεια εξηγείται ο ρόλος κάθε μιας από τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την πορεία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο γίνεται αυτό.

2.5.1. Συγκέντρωση καταλύτη

Ανεξάρτητα της γεωμετρίας και του τύπου του φωτοαντιδραστήρα στη φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ότι η ταχύτητα αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη, όταν ο καταλύτης βρίσκεται σε διασπορά στον αντιδραστήρα.

Παρόλα αυτά από πειραματικές μελέτες διαπιστώθηκε ότι πάνω από μια τιμή συγκέντρωσης καταλύτη στο σύστημα, η ταχύτητα της αντίδρασης παραμένει σταθερή είτε μειώνεται σημαντικά. Οι περισσότερες μελέτες έδειξαν ότι για συγκέντρωση καταλύτη μέχρι 0.8 - 0.9 g/l η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης αυξάνεται. Πάνω από 0.9 - 1.0 g/l και μέχρι 4 g/l παρατηρείται μείωση της ταχύτητας της φωτοκατάλυσης [27,34,35-37]. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνδέεται με την παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του TiO_2 καθώς και με τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός σε κάθε μικροκρυσταλλίτη καταλύτη μέσα στο διάλυμα. Έτσι, με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνεται η συγκέντρωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων, επομένως και η συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του TiO_2 ή του ZnO , άρα αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Όμως σε συγκεντρώσεις

καταλύτη, όπως προαναφέραμε, πάνω από 0.9 - 1.0 g/l είναι πιθανό να έχουμε μείωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Η μείωση αυτή οφείλεται στο ότι από μια συγκέντρωση και πάνω καταλύτη στο διάλυμα, ένα μέρος του καθίσταται ανενεργό στην απορρόφηση φωτονίων (shadow effect) ενώ ταυτόχρονα η διασκόρπιση του φωτός αυξάνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Στην περίπτωση των ακινητοποιημένων καταλυτών (λεπτά υμένια) σε διάφορα υποστρώματα παρατηρούνται ανάλογα φαινόμενα με την αύξηση του πάχους των υμενίων [38,39]. Πειραματικά έχει βρεθεί από τους Kim και Anderson [40] ότι με την αύξηση του πάχους του υμενίου σε υπόστρωμα υάλου μέχρι 7 εμβαπτισμούς, η ταχύτητα αποικοδόμησης του διαλύματος μυρμηγκικού οξέος αυξάνεται ενώ περαιτέρω αύξηση προκαλεί μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης. Ο Chen *et al.* [41] πρόσφατα μελέτησε την επίδραση του πάχους των υμενίων του TiO_2 σε ανοξειδωτο ασάλι, στην ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος (4-CBA). Αύξηση του πάχους των υμενίων μέχρι 4 εμβαπτισμούς (10 μm) προκαλεί και αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης του 4-CBA, ενώ περαιτέρω αύξηση του πάχους των υμενίων ελαττώνει την ταχύτητα της αντίδρασης. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και από την ερευνητική ομάδα του Kim *et al.* [42] κατά την εναπόθεση TiO_2 σε ανοξειδωτο ασάλι για την αποικοδόμηση του μυρμηγκικού οξέος.

Η αύξηση της ταχύτητας της φωτοκατάλυσης με την αύξηση του πάχους των υμενίων του TiO_2 μέχρι μια βέλτιστη τιμή, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα στην περίπτωση του ακινητοποιημένου καταλύτη δε συμμετέχει στην αντίδραση μόνο η εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη αλλά και ένα μέρος της εσωτερικής του μάζας [38]. Έτσι εξηγείται και η μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης σε μεγάλο πάχος υμενίων. Η περαιτέρω αύξηση του πάχους προκαλεί συσσωμάτωση των μορίων του καταλύτη, επομένως μείωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων και άρα μείωση του ρυθμού διάσπασης του ρύπου. Μια άλλη πιθανή εξήγηση σύμφωνα με τον Mills *et al.* [43] και τον Chen *et al.* [41] είναι το ποσοστό απορρόφησης φωτονίων από το υμένιο του TiO_2 . Η αύξηση του πάχους του υμενίου συνεπάγεται και αύξηση του ποσοστού απορρόφησης φωτονίων μέχρι και 100% της απορρόφησης. Περαιτέρω αύξηση του πάχους, προκαλεί μεταβολή του ποσοστού απορρόφησης με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται βελτίωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υμενίου. Αντίθετα, η αύξηση αυτή του πάχους του υμενίου οδηγεί, λόγω της συσσωμάτωσης, σε μείωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας του TiO_2 και συνεπώς μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

2.5.2. Συγκέντρωση ρύπου

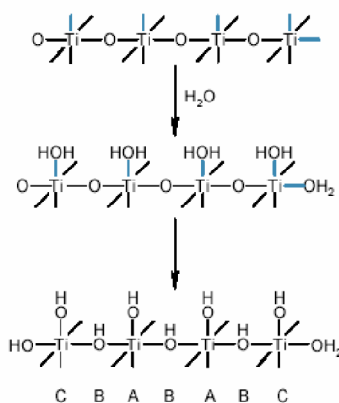
Ιδιαίτερα στα διαλύματα χρωστικών τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς τη τελευταία δεκαετία, έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής σε ένα διάλυμα προκαλεί αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης μέχρι η συγκέντρωση της χρωστικής να αποκτήσει μια συγκεκριμένη τιμή, οπότε περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου προκαλεί μείωση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης [44]. Η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet) στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και με την πιθανότητα αντίδρασης των σχηματιζόμενων ριζών με τα μόρια της χρωστικής [45,46]. Όταν λοιπόν αυξάνεται η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα, αυξάνεται και η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων χρωστικής και των οξειδωμένων μορίων ή των σχηματιζόμενων ριζών, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις χρωστικής μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια της χρωστικής (radiation - screening effect) [47,48]. Εξάλλου, σε μεγάλη συγκέντρωση χρωστικής, μειώνεται ο σχηματισμός ριζών HO^\bullet με τη βοήθεια του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια του καταλύτη, αφού στα ενεργά καταλυτικά κέντρα προσροφώνται ανταγωνιστικά με το νερό μόρια χρωστικής.

2.5.3. pH διαλύματος

Το pH του διαλύματος των χρωστικών αποτελεί μια σημαντική παράμετρο με πολύπλοκη επίδραση ανάλογα με τον τύπο της χρωστικής στην ταχύτητα φωτοκατάλυσης [49-51]. Μια πρώτη προσέγγιση της επίδρασης του pH του διαλύματος αφορά την επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου καταλύτη, π.χ. του TiO_2 . Η επιφάνεια του TiO_2 έχει αμφοτερικές ιδιότητες ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται [52]. Ο ιοντισμός της επιφάνειας του TiO_2 περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις (βλέπε και Εικ. 2.10):



Από τις δυο παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του καταλύτη. Κατά συνέπεια, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης της χρωστικής, το καθοριστικό δηλαδή στάδιο για τη φωτοκαταλυτική πορεία της αντίδρασης. Η τιμή του pH στο οποίο μεταβάλλεται το επιφανειακό φορτίο του TiO_2 καθορίζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο (p_{zc}) του TiO_2 . Οι τιμές του p_{zc} για κolloειδή σωματίδια μέχρι και σκόνη μεγάλου μεγέθους σωματιδίων TiO_2 (bulk material) κυμαίνονται από 3.5 - 6.7 [50-56].



Εικ. 2.10. Σχηματική αναπαράσταση υδροξυλίωσης του TiO_2 [57].

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη σημασία του p_{zc} του TiO_2 και την επίδραση του pH θα αναφερθούμε στην Degussa P-25, που έχει μελετηθεί ευρέως και έχει αποδειχθεί ότι το ισοηλεκτρικό σημείο της είναι σε $p_{H_{p_{zc}}} = 6.8$. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι σε $p_{H_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} < 6.8$ (δηλαδή σε όξινο περιβάλλον) η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται θετικά σύμφωνα με την αντίδραση 2.36, ενώ σε $p_{H_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} > 6.8$ (δηλαδή σε βασικό περιβάλλον) η επιφάνεια του TiO_2 φορτίζεται αρνητικά σύμφωνα με την αντίδραση 2.37.

Έτσι, ανάλογα με τον τύπο και το φορτίο της χρωστικής (π.χ. ανιονική χρωστική), σε $p_{H_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} < 6.8$ ευνοείται η προσρόφηση στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του TiO_2 , αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ του TiO_2 και της χρωστικής και άρα αυξάνεται η ταχύτητα διάσπασης της χρωστικής. Αντίθετα σε $p_{H_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} > 6.8$ η αρνητικά φορτισμένη χρωστική δεν προσροφάται στην επιφάνεια του TiO_2 λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της φωτοδιάσπασης της χρωστικής [54,58].

Να σημειώσουμε ότι η μεταβολή της ταχύτητας της αντίδρασης ανάλογα με το pH του $\delta/\tau\omicron\varsigma$ παρατηρείται στη φωτοκατάλυση των χρωστικών ανεξάρτητα του μηχανισμού (UV ή Vis), αφού και στις δυο περιπτώσεις οι αντιδράσεις είναι επιφανειακές. Μάλιστα στην περίπτωση της αποικοδόμησης μέσω φωτοευαισθητοποίησης της χρωστικής πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε όξινα διαλύματα ευνοείται η διαδικασία μεταφοράς φορτίου εξαιτίας του σχηματισμού επιφανειακού συμπλόκου. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα σε μικρότερη έκταση σε ουδέτερα και βασικά διαλύματα [59].

Το pH επηρεάζει επίσης τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (HO^{\bullet}) που προκύπτουν από την προσβολή των φωτοπαραγόμενων σπών σε ιόντα υδροξυλίου (HO^{\bullet}). Σε χαμηλές τιμές pH οι σπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία ριζών υδροξυλίου (HO^{\bullet}) μέσω των οποίων πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Έχει αποδειχθεί ότι σε αλκαλικά διαλύματα είναι πιο εύκολο να σχηματιστούν ρίζες υδροξυλίου διότι στην επιφάνεια του TiO_2 υπάρχουν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντα υδροξυλίου, οπότε αυξάνει και η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης.

Μια ακόμα εξήγηση της επίδρασης του pH αφορά την τάση των μορίων του καταλύτη, όταν βρίσκεται σε διασπορά στο λύμα, να συσσωματώνονται κάτω από όξινες συνθήκες οπότε να μειώνεται η επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση της χρωστικής και συνεπώς να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης [60].

2.5.4. Συγκέντρωση υδρατμών ή σχετική υγρασία

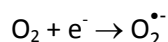
Η επίδραση της σχετικής υγρασίας (relative humidity, RH) στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης συναντάται μόνο στην περίπτωση αποικοδόμησης αερίου - στερεού φωτοκαταλυτικού συστήματος και έχει μελετηθεί κυρίως στη διάσπαση πτητικών οργανικών ρύπων (VOCs). Μάλιστα, η σχετική υγρασία σε ένα τέτοιο φωτοκαταλυτικό σύστημα δεν επηρεάζει μόνο την ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης του ρύπου αλλά και το μηχανισμό της αντίδρασης. Το νερό προσροφάται με χημικό δεσμό στη επιφάνεια του TiO_2 με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλομάδων της επιφάνειας του TiO_2 και συνεπώς αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Η απουσία H_2O στη φωτοκατάλυση τολουολίου και φορμαλδεΐδης μειώνει δραματικά την ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης ενώ ταυτόχρονα δεν παρατηρείται πλήρη διάσπαση των ρύπων προς CO_2 . Παρόλα αυτά, υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας στον αντιδραστήρα, έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το H_2O δρα ανταγωνιστικά κατά το στάδιο της προσρόφησης με τον οργανικό ρύπο με αποτέλεσμα σε υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας, η ενεργή καταλυτική επιφάνεια του TiO_2 να έχει καταληφθεί από μόρια νερού και όχι ρύπου.

Απόδειξη των παραπάνω αποτελούν τα πειραματικά αποτελέσματα των Luo και Ollis [61], οι οποίοι κατά την αποικοδόμηση μίγματος τολουολίου - ατμοσφαιρικού αέρα κατέληξαν ότι απουσία υδρατμών δεν πραγματοποιείται φωτοκατάλυση, παρουσία

υδρατμών μέχρι συγκέντρωση 1650 ppm η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης του τολουολίου αυξάνεται, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις υδρατμών (> 4000 ppm) η ταχύτητα μειώνεται. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν τόσο στη φωτοαποικοδόμηση της φορμαλδεΐδης [62] όσο και στη φωτοαποικοδόμηση του βενζολίου [63].

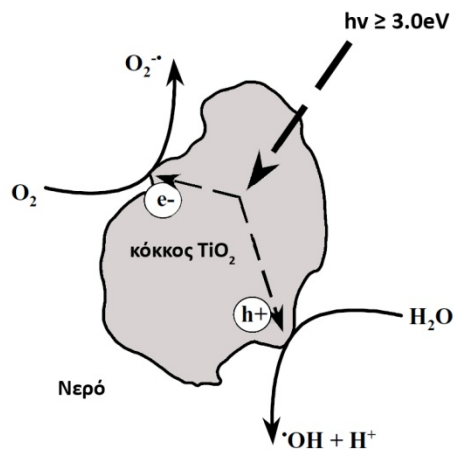
2.5.5. Συγκέντρωση οξυγόνου

Η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αυξάνεται με την παρουσία μοριακού οξυγόνου [29,36,64]. Η επίδραση του οξυγόνου στη φωτοκατάλυση οφείλεται στην ικανότητά του να δρα ως παγίδα ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής (βλέπε Αντ. 2.38). Είναι πλέον γνωστό ότι το μοριακό οξυγόνο αρχικά προσροφάται στην επιφάνεια του TiO_2 ενώ κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης η συγκέντρωσή του στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται λόγω της συμμετοχής του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία.



(Αντ. 2.38)

Η επίδραση του μοριακού οξυγόνου στην ταχύτητα της φωτοκατάλυσης συνδέεται με τη μικρή φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ρουτίλιου σε σχέση με το ανατάσιο. Μια εκδήλωση της διαφοράς στη φωτοκαταλυτική δράση των δυο κρυσταλλικών δομών του TiO_2 αποτελεί η μεγάλη ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής που παρουσιάζεται στο ρουτίλιο σε σχέση με το ανατάσιο. Η διαφορά αυτή στην ταχύτητα οφείλεται στη μικρότερη ικανότητα του ρουτίλιου προσρόφησης μοριακού οξυγόνου στην επιφάνειά του [65].



Εικ. 2.11. Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδατικό αιώρημα TiO_2 (ανασχεδιασμένο από [66]).

2.5.6. Οξειδωτικά μέσα

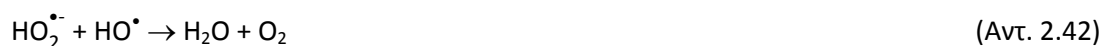
Ως γνωστόν, η προσθήκη οξειδωτικών μέσων στα διαλύματα χρωστικών, όπως H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ και KBrO_3 , επιδρούν θετικά στη φωτοαποικοδόμηση των χρωστικών [37,65,67] καθώς η παρουσία τους οδηγεί στο σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων ριζών (HO^\bullet και $^\bullet\text{SO}_4^-$). Παρουσία φωτοκαταλυτών, τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και τις οπές του TiO_2 , ενώ τα ίδια συμπεριφέρονται σαν παγίδες των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων του TiO_2 μειώνοντας την ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής.

2.5.6.1. Επίδραση H_2O_2

Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα, έχει αποδειχθεί ότι σε φωτοκαταλυτικά συστήματα, με τον καταλύτη είτε ακινητοποιημένο είτε σε διασπορά, η ταχύτητα τόσο του αποχρωματισμού του διαλύματος όσο και της ταχύτητας φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής αυξάνεται με την παρουσία του H_2O_2 . Οι Muruganandham και Swaminathan [50], μελέτησαν και κατέληξαν, ότι τόσο η ταχύτητα αποχρωματισμού όσο και η ταχύτητα φωτοδιάσπασης της χρωστικής Reactive Orange 4 αυξάνεται ανάλογα της συγκέντρωσης του H_2O_2 (μέχρι συγκέντρωση 15 mmol H_2O_2). Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις 2.38-2.40 με την παρουσία του H_2O_2 στο διάλυμα, αυξάνεται η συγκέντρωση των σχηματιζόμενων ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet).



Αντίθετα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, το H_2O_2 λειτουργεί ως παγίδα των HO^\bullet σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.41-2.42) μειώνοντας την ταχύτητα της φωτοκατάλυσης:



2.5.6.2. Επίδραση $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Η επίδραση του $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων χρωστικών ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του H_2O_2 . Καθώς αυξάνει την ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής, μιας και το $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 μειώνοντας ταυτόχρονα την ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής και σχηματίζοντας δραστικές ενδιάμεσες ρίζες ($^{\bullet}\text{SO}_4^-$) σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σχηματιζόμενη δραστική ρίζα μπορεί να αντιδράσει είτε με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια είτε με το νερό δίνοντας ρίζες υδροξυλίου, ενώ η ιοντική ρίζα $^{\bullet}\text{SO}_4^-$ είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που συμμετέχει άμεσα στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής (Αντ. 2.44-2.45):



Σε μεγάλες συγκεντρώσεις όμως $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ στο διάλυμα, παρατηρείται μείωση της ταχύτητας της φωτοαποικοδόμησης. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων SO_4^{2-} . Η περίσσεια των ιόντων SO_4^{2-} προσροφάται στην επιφάνεια του TiO_2 με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας.

2.5.6.3. Επίδραση KBrO_3

Το KBrO_3 δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα σθένους του TiO_2 , οπότε αυξάνει την ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης των χρωστικών σύμφωνα με τον εξής μηχανισμό (Αντ. 2.46):



Και σε αυτήν την περίπτωση το ιόν του BrO_3^- , δεσμεύοντας τα ηλεκτρόνια από το TiO_2 , μειώνει την ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις τα ιόντα Br^- προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 παρεμποδίζοντας την καταλυτική του δράση.

2.5.7. Άλατα

Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία αλάτων σε διαλύματα οργανικών ουσιών που επεξεργάζονται με την ετερογενή φωτοκατάλυση, έχει επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης. Από τα άλατα, τα ανιόντα είναι αυτά που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αντίδραση (Αντ. 2.47-2.48).



Από μελέτες που έχουν γίνει φαίνεται ότι τα ιόντα χλωρίου (Cl^-), είναι αυτά που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, καθώς αποδείχθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσής τους, προκαλεί συνεχόμενη μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ουσιών [68].

Επιπλέον, τα ανιόντα Cl^- δεσμεύουν τις οπές λειτουργώντας ως παγίδες οπών (hole scavengers), σύμφωνα με την αντίδραση [69,70]:



2.5.8. Ένταση και μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας

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

Όσον αφορά την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνοψίζοντας τις μέχρι τώρα ερευνητικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση φωτός (0 - 20 mW/cm²) η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μέτρια ένταση φωτός (\cong 25 mW/cm²) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της εντάσεως του φωτός. Η παραπάνω επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής.

Στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν προέρχεται από τον ήλιο, αλλά από μια φωτεινή πηγή, τότε η μέση ακτινοβολία που προσπίπτει στην επιφάνεια του καταλύτη δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [71]:

$$H_c = \frac{P_{lamp}}{l^2} \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

όπου, H_c , είναι η μέση ακτινοβολία που δέχεται η επιφάνεια του καταλύτη (σε W/m²), P_{lamp} , είναι η ισχύς που εκπέμπεται από την πηγή (σε W) και l είναι η απόσταση από τη λάμπα μέχρι και τον καταλύτη (σε m).

Σε χαμηλή ένταση φωτός, επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων - οπών, σύμφωνα με μελέτες από τον Ollis *et al.* [72]. Όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής δρα ανταγωνιστικά προς το μηχανισμό σχηματισμού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης [73].

Τέλος, είναι γνωστό ότι το ποσοστό αποχρωματισμού του διαλύματος μιας χρωστικής αλλά και το ποσοστό της φωτοαποικοδόμησης ενός οργανικού ρύπου αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης. Αντίθετα, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο φωτοβόλησης,

αφού οι περισσότερες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις με TiO_2 ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης τα οποία παρεμποδίζουν τη φωτοδιάσπαση του αρχικού ρύπου.

2.5.9. Θερμοκρασία

Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης E των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μηδαμινή και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης E_a είναι συνήθως πολύ χαμηλή (μερικά kJ/mol), σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος $20 - 80^\circ\text{C}$ [14]. Ωστόσο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a γίνεται θετική (η αντίδραση γίνεται ενδόθερμη). Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από $70 - 80^\circ\text{C}$, για διάφορους τύπους αντιδράσεων η ταχύτητα μειώνεται και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται αρνητική.

Η μείωση στη θερμοκρασία ευνοεί την προσρόφηση, η οποία είναι ένα αυθόρμητο εξώθερμο φαινόμενο. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί την προσρόφηση και των τελικών προϊόντων, οπότε παρεμποδίζεται η διαδικασία εκρόφησής τους, η οποία είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πολύ ($> 80^\circ\text{C}$) και πλησιάζει στη θερμοκρασία βρασμού του νερού, η εξώθερμη προσρόφηση των αντιδρώντων δεν ευνοείται και αυτό το στάδιο τείνει να γίνει αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης [74].

Από την κινητική μελέτη αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξειδωσης σε διάφορες θερμοκρασίες, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησής τους. Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησής E_a μιας αντίδρασης, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης [27].

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται προκύπτει με λογαρίθμηση της εξίσωσης Arrhenius:

$$k_T = k_{25^\circ\text{C}} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (\text{εξ. Arrhenius}) \quad (\text{Εξ. 2.6})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

όπου, $A = k_{25^{\circ}\text{C}} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R \cdot 298}\right]$, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων σε $\text{Joule mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$, και T η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση σε Kelvin.

Η E_a υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση του λογαρίθμου της σταθεράς k της ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας της αντίδρασης $1/T$. Για συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών η καμπύλη είναι ευθεία γραμμή [75].

2.6. Προϊόντα φωτοαποικοδόμησης οργανικών ρύπων

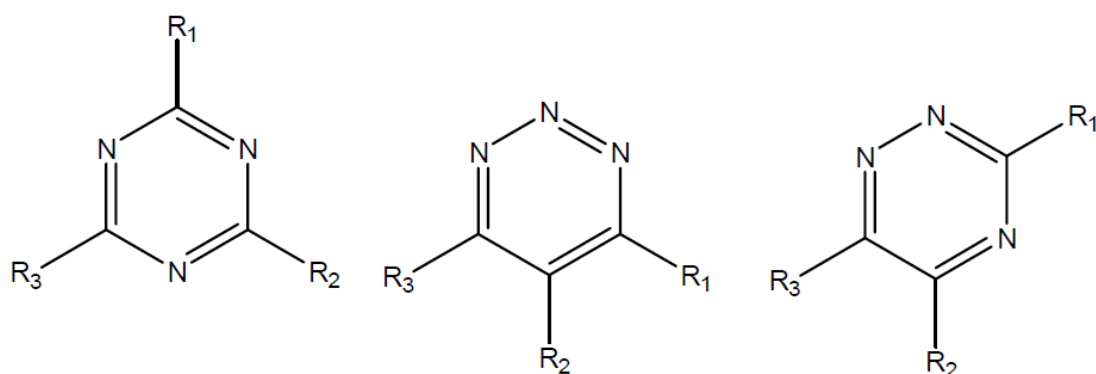
Η μελέτη και η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων αλλά και των τελικών προϊόντων της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ρυθμός αλλά και ο συνολικός βαθμός διάσπασης ενός οργανικού ρύπου κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία μπορεί να υπολογιστεί προσδιορίζοντας είτε τη μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος (συνήθως τη συγκέντρωση του αρχικού ρύπου) είτε την αύξηση της συγκέντρωσης ενός προϊόντος (συνήθως του παραγόμενου CO_2 ή των τελικών ανόργανων ιόντων στο διάλυμα) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Μέσω αυτών των μεθόδων μπορεί να προσδιοριστεί το συνολικό ποσοστό διάσπασης του οργανικού ρύπου, χωρίς όμως να λαμβάνουμε άμεσες πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, στη φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης και ταυτοποίησης των πιθανών ενδιάμεσων προϊόντων, μέσω των οποίων λαμβάνουμε πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης.

Γενικά, στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οργανικών ρύπων, σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης είναι μεγάλος αλλά δεν ανιχνεύονται ενδιάμεσα προϊόντα, ενώ αντίθετα σε υψηλές συγκεντρώσεις μειώνεται ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης αλλά ανιχνεύονται ενδιάμεσα προϊόντα.

Με μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι η πλειοψηφία των ερευνητών έχει επικεντρώσει το ερευνητικό της ενδιαφέρον σε δυο μεγάλες κατηγορίες οργανικών ρύπων με σκοπό την πλήρη μελέτη και κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Οι κατηγορίες αυτές των οργανικών ρύπων είναι (α) διαλύματα χρωστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων και (β) πτητικές οργανικές ενώσεις [27,54,76-78]:

2.6.1. Προϊόντα διαλυμάτων χρωστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων

Από πειραματικά αποτελέσματα έχει αποδειχθεί ότι στη φωτοκαταλυτική διάσπαση διαλυμάτων χρωστικών και φυτοφαρμάκων έχουμε πλήρη διάσπαση των ρύπων προς CO₂, έστω και σε μεγάλους χρόνους. Μόνο στην περίπτωση μιας κατηγορίας των φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα των φυτοφαρμάκων των ατραζινών (Εικ. 2.12) έχει παρατηρηθεί ότι δεν έχουμε πλήρη διάσπασή τους.

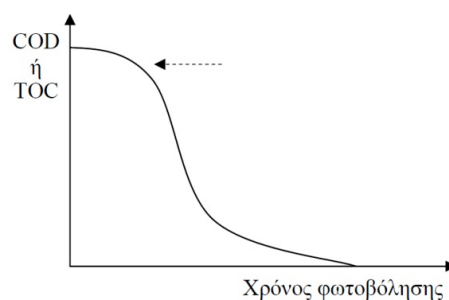


Εικ. 2.12. Συντακτικές δομές ισομερών των ατραζινών με R₁, R₂ και R₃, διάφοροι οργανικοί υποκαταστάτες [79].

Σύμφωνα με μελέτες [79,80] οι ατραζίνες κατά τη φωτοκατάλυση με TiO₂ αποικοδομούνται προς κυανουρικό οξύ χωρίς όμως να λαμβάνει χώρα περαιτέρω αποικοδόμηση. Το κυανουρικό οξύ λόγω των χημικών ιδιοτήτων του και της μεγάλης σταθερότητάς του πολύ δύσκολα υδρολύεται ή οξειδώνεται μόνο με τη βοήθεια TiO₂. Τελευταία έχει βρεθεί ότι το κυανουρικό οξύ αποικοδομείται πλήρως φωτοκαταλυτικά με TiO₂, παρουσία όμως ιόντων φθορίου (F⁻) σε χαμηλό pH.

Συνήθως, κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία η τιμή του COD και TOC μειώνεται με το χρόνο φωτοβόλησης, ενώ η συγκέντρωση των ανόργανων ιόντων συνήθως μειώνεται γραμμικά στην αρχή ενώ ακολούθως παραμένει σταθερή. Οι πειραματικές καμπύλες COD και TOC ακολουθούν εκθετική ή σιγμοειδή μορφή (S - μορφή). Η εμφάνιση σιγμοειδούς καμπύλης, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.13 υποδηλώνει το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων [76,81].

Καταγράφοντας τα αποτελέσματα αποικοδόμησης χρωστικών και ιδιαίτερα των αζω-ενώσεων, οι αναλυτικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων προϊόντων των διαλυμάτων χρωστικών είναι αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GC-MS), υγρή χρωματογραφία (HPLC) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) [31,32,53,82,83].



Εικ. 2.13. Μορφή σιγμοειδούς καμπύλης στην κατάλυση που υποδηλώνει το πιθανό σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων.

Η ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων, ανάλογα με τον τύπο της χρωστικής στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης. Ο μηχανισμός λοιπόν διάσπασης των αζω-ενώσεων περιγράφεται ως εξής:

Το μόριο μιας αζω-ένωσης προσβάλλεται αρχικά στον αζω-δεσμό ή σε γειτονικές του θέσεις (-C-N=N-) διασπώντας το αρχικό οργανικό μόριο σε αντίστοιχα μόρια μικρότερου μοριακού βάρους. Η ανίχνευση ενδιάμεσων με συντακτική δομή παρόμοια επιμέρους τμημάτων της αρχικής ένωσης επιβεβαιώνουν την παραπάνω υπόθεση. Πριν τη διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου φαίνεται ότι προσβάλλονται και οξειδώνονται πρώτα οι υποκατεστημένες ομάδες των αρωματικών δακτυλίων όπως -OH, -NH₂, -SO₃H ή οι πλευρικές τους αλυσίδες και τελευταίοι προσβάλλονται οι αρωματικοί δακτύλιοι οι οποίοι οξειδώνονται και δίνουν τα αντίστοιχα άκυκλα οργανικά οξέα όπως οξαλικό, προπανοδιϊκό οξύ (C₃H₄O₄), υδροξυ-οξικό (C₂H₄O₃), οξικό, μυρμηγκικό και από τα οποία τελικά λαμβάνουμε CO₂ και H₂O [83,84].

Στην περίπτωση των χλωριωμένων διαλυμάτων χρωστικών, τα ιόντα Cl⁻, απελευθερώνονται και εμφανίζονται πρώτα στο διάλυμα κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η διάσπαση του αζω-δεσμού ή των αμινομάδων στις αζωχρωστικές συνήθως καταλήγει σε ιόντα NH₄⁺, NO₃⁻ και N₂. Το ποσοστό μετατροπής του αζώτου της χρωστικής στα παραπάνω ιόντα εξαρτάται κυρίως από τον τύπο της χρωστικής και το χρόνο φωτοβόλησης. Τα άτομα του N στις αμινομάδες της χρωστικής οδηγούν σε ιόντα NH₄⁺ μέσω διαδοχικής προσβολής ριζών υδρογόνου (Αντ. 2.50 - 2.51).



Η συνολική ποσότητα των ιόντων που περιέχουν άζωτο και ανιχνεύονται στο τελικό διάλυμα μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι συνήθως μικρότερη από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης υποδηλώνοντας ότι ένα μέρος των σχηματιζόμενων ιόντων που περιέχουν άζωτο προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 κατά το σχηματισμό τους ή ότι ένα μέρος των ιόντων μετατρέπεται τελικά σε μοριακό N_2 ή NH_3 , οπότε διαφεύγει στην αέρια φάση χωρίς να μπορεί να ανιχνευθεί [77].

Στις χρωστικές στις οποίες περιέχεται θείο (S) στο μόριο τους, δημιουργούνταιθειικά ιόντα (SO_4^{2-}). Η ταχύτητα σχηματισμού τωνθειικών ιόντων στο διάλυμα είναι μικρότερη από την ταχύτητα αποχρωματισμού αλλά σημαντικά μεγαλύτερη από την ταχύτητα μείωσης του οργανικού φορτίου (TOC) της χρωστικής. Η ασυμφωνία της πειραματικής συγκέντρωσης θείου με τη μορφή ιόντων σε σχέση με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης οφείλεται, όπως και στην περίπτωση του αζώτου, στην προσρόφηση των SO_4^{2-} στην επιφάνεια του καταλύτη [54]. Ο σχηματισμός των SO_4^{2-} στο διάλυμα περιγράφεται γενικά από τις παρακάτω αντιδράσεις (Αντ. 2.52 - 2.54):



2.6.2. Προϊόντα πτητικών οργανικών ενώσεων

Οι πτητικοί οργανικοί ρύποι που έχουν χρησιμοποιηθεί στη φωτοκατάλυση με ZnO και TiO₂ και έχουν μελετηθεί είναι αλκάνια (CH₄, CH₃CH₃, CH₃CH₂CH₃), αλκοόλες (αιθανόλη), κετόνες (ακετόνη), λιπαρά οξέα (παλμιτικό [85], στεατικό [86-90]), αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, νιτροβενζόλιο) καθώς και το τριχλωροαιθυλένιο (CHCl₃) [76,91,92].

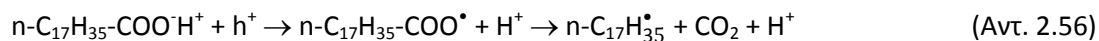
Από τα αποτελέσματα μελετών, φαίνεται ότι στην περίπτωση φωτοκατάλυσης αλκανίων μικρής ανθρακικής αλυσίδας (μέχρι 2 άτομα άνθρακα) έχουμε πλήρη οξειδωσή τους και σχηματισμό CO₂ και H₂O. Στη φωτοκατάλυση αλκανίων με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα ($n \geq 3$) ανιχνεύουμε ενδιάμεσα προϊόντα, όπως αλδεΐδες ή κετόνες και τελικά διάσπαση σε CO₂ και H₂O. Η δραστηριότητα των ατόμων άνθρακα των αλκανίων που προσβάλλονται κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία από τις δραστικές ρίζες (O₂^{•-}, HO₂[•], HO[•]) εξαρτάται από τη δομή και τον αριθμό των ατόμων άνθρακα ($C_{tert} > C_{quat} > C_{sec} > C_{prim}$) του αλκανίου. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι όσο αυξάνει το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τόσο αυξάνει η δραστηριότητα των ατόμων άνθρακα των αλκανίων [93]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκατάλυσης των αλκανίων είναι ο σχηματισμός ενδιάμεσου προϊόντος (αλκοόλη), που σε πολλές περιπτώσεις δεν ανιχνεύεται λόγω της προσρόφησής της στην επιφάνεια του καταλύτη. Τελικά, οξειδωση της αλκοόλης σε κετόνη και τελικά η μετατροπή της σε CO₂ και H₂O.

Στη φωτοκατάλυση αλκοολών και κετονών ο μηχανισμός της αντίδρασης προχωρεί μέσω της φωτοοξειδωσης. Έτσι, στη φωτοκατάλυση για παράδειγμα της αιθανόλης έχουν ανιχνευθεί CH₃CHO, CH₃COOH, HCHO, HCOOH, ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης σε αντίθεση με τη φωτοοξειδωση της ακετόνης που ανιχνεύθηκε μόνο CO₂ και κανένα άλλο ενδιάμεσο προϊόν [94,95]. Για τη φωτοοξειδωση των αλκοολών έχουν προταθεί δύο πιθανοί μηχανισμοί οξειδωσης: (α) άμεση οξειδωση ή αφυδάτωση οδηγώντας τελικά με οξειδωση σε αλδεΐδες ή κετόνες και (β) αφυδρογόνωση που τελικά οδηγεί στα αντίστοιχα αλκάνια και την οξειδωσή τους.

Ανάλογη είναι και η φωτοκαταλυτική αποδόμηση λιπαρών οξέων με τη συνολική αντίδραση αποδόμησής τους να δίνεται [86]:



Ενδεικτικά παρουσιάζεται η αποδόμηση του στεαρικού οξέος ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOH}$):



Μετά την έκλυση του πρώτου ατόμου άνθρακα, οι ρίζες $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}^\bullet$ οξειδώνονται από HO^\bullet δίνοντας μια αλκοόλη:



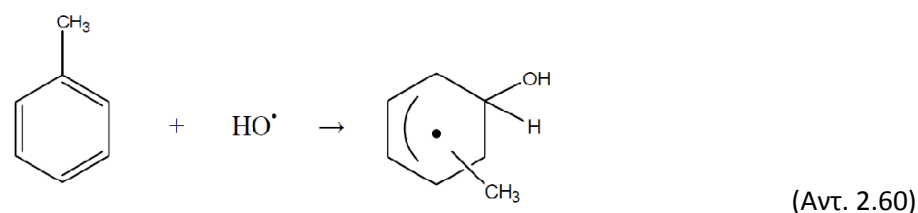
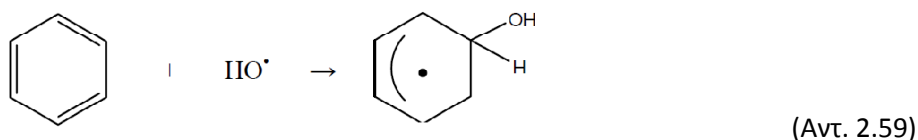
Η αλκοόλη $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{OH}$ συμμετέχει σε διαδοχικές οξειδώσεις δίνοντας αλδεΐδη και στη συνέχεια οξύ $n\text{-C}_{17}\text{H}_{33}\text{-COOH}$ και τελικά CO_2 .

Μια επίσης σημαντική κατηγορία οργανικών πτητικών ενώσεων που έχουν μελετηθεί είναι οι αρωματικές ενώσεις και κυρίως το βενζόλιο και τολουόλιο [96,97]. Από τα πειραματικά αποτελέσματα μελετών προκύπτει ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές από τη φωτοδιέγερση του TiO_2 οξειδώνουν τα υδροξύλια της επιφάνειας του καταλύτη (HO^\bullet) δίνοντας ρίζες HO^\bullet , σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση 2.58.

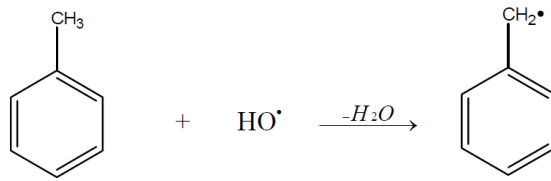


Οι ρίζες αυτές δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο ή απόσπασης στην πλευρική αλυσίδα ανάλογα την αρωματική ένωση (Αντ. 2.59 - 2.61).

(α) Προσθήκη



(β) Απόσπαση



(Αντ. 2.61)

Η ταχύτητα φωτοοξείδωσης των αρωματικών ενώσεων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτήν των αλκανίων ή αλκοολών, αφού αποτελούν πολύ σταθερότερες ενώσεις. Ένας άλλος λόγος της μικρής δραστηριότητας των αρωματικών ενώσεων στη φωτοοξείδωση τους, είναι η έντονη προσρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του TiO₂. Συγκεκριμένα, κατά τη φωτοκατάλυση του βενζολίου δεν ανιχνεύθηκαν, μέσω χρωματογραφίας (GC/MS), στην αέρια φάση ενδιάμεσα προϊόντα πλην του CO₂ που αποτελεί και το τελικό προϊόν. Αντίθετα, στην επιφάνεια του TiO₂ ανιχνεύθηκαν, προσροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα όπως 1,4-βενζοκινόνη, υδροκινόνη και φαινόλη [98]. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και κατά τη φωτοκατάλυση του τολουολίου στην αέρια φάση [99]. Στην επιφάνεια του TiO₂ ανιχνεύθηκε βενζυλική αλκοόλη, βενζαλδεΐδη και βενζοϊκό οξύ. Η φύση των ενδιάμεσων προϊόντων του τολουολίου μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο βενζολικός δακτύλιος προσβάλλεται και διασπάται δύσκολα κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, γεγονός που ερμηνεύει και τη μικρή ταχύτητα φωτοοξείδωσης των ενώσεων αυτών.

Αναφορές

- [1] C. Kittel, (1986), "Introduction to Solid State Physics", 8th ed., J. Wiley.
- [2] P. Suppan, (1973), "Principles of photochemistry" London: The chemical Society, printed by Aliard & Son Ltd, Bartholomew Press, Dorkin.
- [3] W. Shockley, (1950), "Electrons and Holes in Semiconductors", Van Norstrand.
- [4] R. Smith, (1978), "Semiconductors", Cambridge Univ. Press.
- [5] M. Gratzel, (1988) "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer", CRC Baton Rouge.
- [6] J. Desilvestro, M. Gratzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 2988.
- [7] D. Blake, (2001), "Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air", US National Renewal Energy Laboratory.
- [8] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, (2002) "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", 2nd ed., J. Wiley.
- [9] N. Serpone, Solar Energy Mater Solar Cells **38** (1995) 369.
- [10] M. Grätzel, Nature **414** (2001) 338.
- [11] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. **32** (2004) 33.
- [12] M.C. Yang, T.S. Yang Tien-Syh, M.S. Wong, Thin Solid Films **469** (2004) 1.
- [13] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Chem. Rev. **95** (1995) 735.
- [14] J.M. Herrmann, Catal. Today **24** (1995) 157.
- [15] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Appl. Catal., A **306** (2006) 120.

- [16] L. Wan, J.F.Li, J.Y. Feng, W. Sun, Z.Q. Mao, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4764.
- [17] A. Wold, *Chem. Mater.* **5** (1993) 280.
- [18] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, (1999), "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", 1st ed, Japan, BKC Inc.
- [19] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 1230.
- [20] D. Devilliers, *Energieia* 17 (2006) 1.
- [21] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [22] WebElements Periodic Table, zinc: compound data [zinc (II) oxide], [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.webelements.com/>].
- [23] Kottan Labs, "V Semiconductors Optics and Optoelectronics I", [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://kottan-labs.bgsu.edu/teaching/workshop2001/chapter5.htm>].
- [24] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *Mater. Today* **34** (2004) 34.
- [25] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Ghem. Rev.* **95** (1995) 735.
- [26] D. Bhatkhandle, V. Pangarkar, A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2001) 102.
- [27] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Sol. St. Chem.* **32** (2004) 33.
- [28] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* **122** (1990) 178.
- [29] K. Kabra, R. Chaudhary, R. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7683.
- [30] D. Chatterjee and S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C*: **6** (2005) 186.
- [31] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 1660.
- [32] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* **47** (2004) 189.

- [33] G.A. Epling, C. Lin, *Chemosphere*, **46** (2002) 561.
- [34] N. Guettai, H.A. Amar, *Desalination* **185** (2005) 439.
- [35] C.H. Wu, H.W. Chang, J.M. Chern, *J. Hazar. Mater. B* **137** (2006) 336.
- [36] C.G. Silva, W. Wang, J. Luis Faria, *J. Photochem. Photobiol., A* **181** (2006) 314.
- [37] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis, *J. Hazar. Mater. B* **136** (2006) 85.
- [38] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome. E. Pernot, J.C. Joud, *J. Photochem. Photobiol., A* **181** (2006) 203.
- [39] J. Cen, X. Li, M. He, S. Zheng, M. Feng, *Chemosphere* **62** (2006) 810.
- [40] D.H. Kim and M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 479.
- [41] Y. Chen, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.* **69** (2006) 24.
- [42] D.H. Kim and M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **94** (1996) 221.
- [43] A. Mills, S.K. Lee, A. Lepre, I.P. Parkin, S.A. O' Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002) 865.
- [44] M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigm.* **56** (2003) 37.
- [45] C.S. Turchi and D.F. Ollis, *J. Catal.* **122** (1990) 178.
- [46] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, *J. Hazar. Mater. B* **89** (2002) 303.
- [47] W.Z. Tang, H. An, *Chemosphere* **31** (1995) 4157.
- [48] J. Grzechulska, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B: Environ.* **36** (2002) 45.
- [49] K. Kabra, R. Chaudhary, R. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7683.
- [50] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Dyes Pigm.* **68** (2006) 133.

- [51] T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, J. Photochem. Photobiol., A **149** (2002) 147.
- [52] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **92** (1998) 5196.
- [53] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol., A **168** (2004) 23.
- [54] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol., A **158** (2003) 27.
- [55] T. Sugimoto and X. Zhou, J. Coll. Interf. Sci. **252** (2002) 347.
- [56] M.A. Hasnat, I.A. Siddiquey, A. Nuruddin, Dyes Pigm. **66** (2005) 185.
- [57] J-C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti P. Pichat, J. Photochem. Photobiol., A **72** (1993) 261.
- [58] K. Bourikas, M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Langmuir **21** (2005) 9222.
- [59] J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi, Langmuir **15** (1999) 7680.
- [60] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev. **93** (1993) 341.
- [61] Y. Luo, D.F. Ollis, J. Catal. **163** (1996) 1.
- [62] T.N. Obbe, R.T. Brown, Environ. Sci. Technol. **29** (1995) 1223.
- [63] J. Zhao, X. Yang, Build. Environ. **38** (2003) 645.
- [64] B. Liu, X. Zhao, Q. Zhao, C. Li, X. He, Mater. Chem. Phys. **90** (2005) 207.
- [65] T.L. Thompson and J.T. Yates, Top. Catal. **35** (2005) 197.
- [66] J. Blanco, S. Malato, "Solar Detoxification", UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.unesco.org/science/wsp>].
- [67] M. Faisal, M.A. Tariq, M. Muneer, Dyes Pigm. **72** (2007) 233.

- [68] M. Bekbölet, Z. Boyacioglu, B. Özkaraova, *Water Sci. Technol.* **38** (1998) 155.
- [69] M. Sökmen, A. Özkan, *J. Photochem. Photobiol., A* **147** (2002) 77.
- [70] M. Abdullah, G. Low, R. Matthews, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6820.
- [71] T. V. Gerven, G. Mulc, J. Moulijn, A. Stank, *Chem. Eng. Process.* **46** (2007) 781.
- [72] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1523.
- [73] J.C. D' Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 990.
- [74] D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, (1994), "Photocatalytic Treatment of Waters", in G. Helz, R. Zepp, D. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publs., CRC Press.
- [75] C. Lee, J. Yoon, *Chemosphere* **56** (2004) 923.
- [76] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* **40** (2003) 271.
- [77] S. Devipriya and S. Yesodharan, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **86** (2005) 309.
- [78] G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, *J. Hazard. Mater. B* **128** (2006) 158.
- [79] Y.C. Oh, W.S. Jenks, *J. Photochem. Photobiol., A* **162** (2004) 323.
- [80] V. Hequet, C. Gonzalez, P.L. Cloirec, *Wat. Res.* **35** (2001) 4253.
- [81] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, *Chemosphere* **46** (2002) 905.
- [82] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol., A* **130** (2000) 35.
- [83] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Wat. Res.* **34** (2000) 327.
- [84] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *J. Catal.* **201** (2001) 46.
- [85] J. Chen, C-S. Poon, *Build. Environ.* **44** (2009) 1899.
- [86] L. Peruchon, E. Puzenat, A. Girard-Egrot, L. Blum, J.M. Herrmann, C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol., A* **197** (2008) 170.

- [87] A. Mills, N. Elliot, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, R.J. Clark, J. Photochem. Photobiol., A **151** (2002) 171.
- [88] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. Photochem. Photobiol., A **160** (2003) 185.
- [89] A. Mills, J. Wang, J. Photochem. Photobiol., A **182** (2006) 181.
- [90] G. Kenanakis, N. Katsarakis, Appl. Catal. A **378** (2010) 227.
- [91] N.N. Lichtin and M. Sadeghi, J. Photochem. Photobiol., A **113** (1998) 81.
- [92] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, G.B. Barannik, V.N. Troitsky, V.N. Parmon, Catal. Today **39** (1997) 207.
- [93] J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis, J. Chem. Technol. Biotechnol. **70** (1997) 117.
- [94] A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin, E.N. Savinov, J. Catal. **186** (1999) 318.
- [95] A.V. Vorontsov, D.V. Kozlov, P.G. Smirniotis, V.N. Parmon, Kinet. Catal. **46** (2005) 422.
- [96] J. Zhao, X. Yang, Build. Environ. **38** (2003) 645.
- [97] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, Appl. Catal., B **38** (2002) 215.
- [98] O. D' Hennezel, P. Pichat, D.F. Ollis, J. Photochem. Photobiol., A **118** (1998) 197.
- [99] S.B. Kim, S.C. Hong, Appl. Catal., B **35** (2002) 305.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών ZnO / TiO₂

Εισαγωγή

Η σύνθεση και η εναπόθεση του στρώματος ημιαγωγού είναι προφανώς το κρίσιμότερο στάδιο στην προετοιμασία των καταλυτικών δειγμάτων και μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες: εναπόθεση κόνεων/κολλοειδών διαλυμάτων, χημική εναπόθεση ατμού (CVD) και φυσική εναπόθεση ατμού (PVD) (Πίνακας 3.1.).

Η κύρια διαφορά μεταξύ της εναπόθεσης κόνεων/κολλοειδών διαλυμάτων και των τεχνικών CVD ή PVD έγκειται στο διαφορετικό πάχος των υμενίων που προκύπτουν. Έτσι, με τις τεχνικές εναπόθεσης της πρώτης κατηγορίας παίρνουμε δείγματα μεγάλου πάχους (μεταξύ 0.005 μm και 2.0 μm), ενώ η φυσική ή χημική εναπόθεση ατμού μπορεί να δώσει πολύ λεπτότερα δείγματα.

Εντούτοις, η παραπάνω παρατήρηση είναι πολύ γενική. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι τεχνικές επικάλυψης μέσω περιστροφής (spin coating), που χρησιμοποιούν ουσιαστικά ένα κολλοειδές διάλυμα, μπορούν να δώσουν “λεπτά υμένια” από άποψη πάχους αλλά μεγάλου πορώδους. Όσον αφορά την τεχνική screen printing, πρέπει να γίνει κατανοητό ότι αυτή η τεχνική είναι μια διαδικασία δύο σταδίων: αρχικά λαμβάνεται η σκόνη (με sol-gel, καθίζηση ή οποιαδήποτε άλλη μέθοδο) και έπειτα ένα κολλοειδές διάλυμα βασισμένο στη σκόνη “εκτυπώνεται” στο υπόστρωμα που επιθυμούμε.

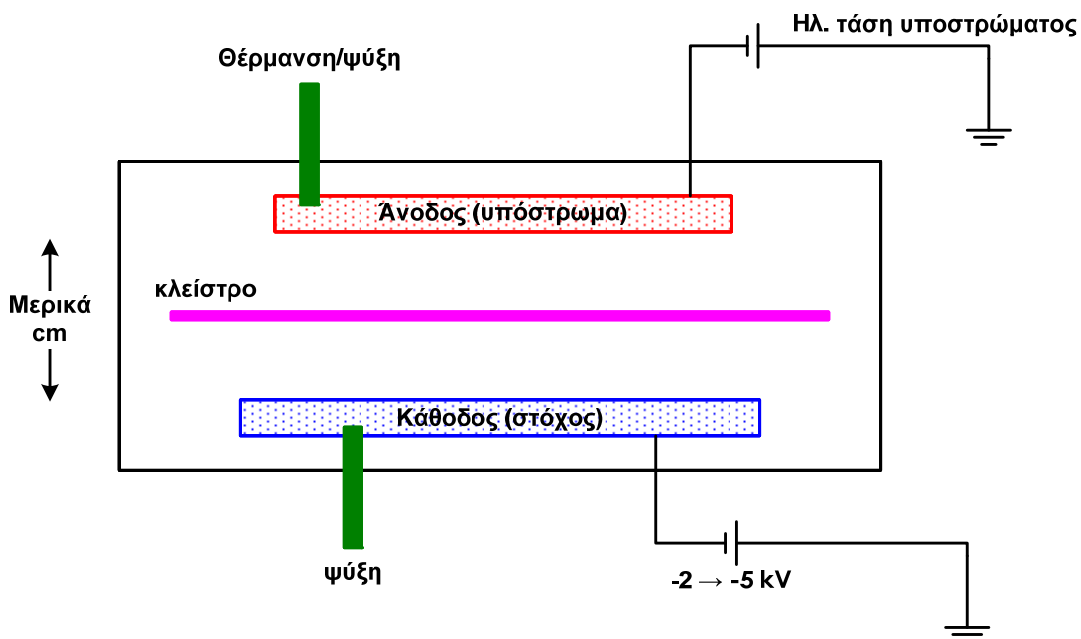
Πίνακας 3.1. Τυπικές τεχνικές εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ημιαγωγικών υλικών με φωτοκαταλυτική δράση.

Τεχνικές εναπόθεσης ημιαγωγικών υλικών			
Κόνεως-κολλοειδών δ/των (Powder/Slurry)	Χημική εναπόθεση ατμού (CVD)	Φυσική εναπόθεση ατμού (PVD)	
		Εξάχνωση (Evaporation)	Θρυμματισμός (Sputtering)
Καθίζηση υγρής κολλοειδούς χημείας (Sol-gel Precipitation)	Χημική εναπόθεση ατμού μέσω θέρμανσης (Thermal CVD)	Θερμική εξάχνωση (Thermal evaporation)	Θρυμματισμός (Sputtering)
Επικάλυψη μέσω βύθισης (Dip coating)	Χημική εναπόθεση ατμού μέσω ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων σε πλάσμα (Plasma CVD)	Αντιδρούσα εξάχνωση (Reactive evaporation)	Δραστικός θρυμματισμός (Reactive sputtering)
Επικάλυψη μέσω σταγόνων (Drop coating)		Εναπόθεση με λέιζερ (Laser evaporation)	Καθοδικός θρυμματισμός (Cathode sputtering)
Επικάλυψη μέσω κονιοποίησης (Pulverisation coating)			
Επικάλυψη μέσω περιστροφής (Spin coating)			

3.1. Θρυμματισμός (Sputtering)

Όταν μια επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργειακά σωματίδια «διαβρώνεται» και έτσι απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “sputtering”. Ο θρυμματισμός ήδη τις τρεις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα στη βιομηχανία ημιαγωγών και επικάλυψης εργαλείων.

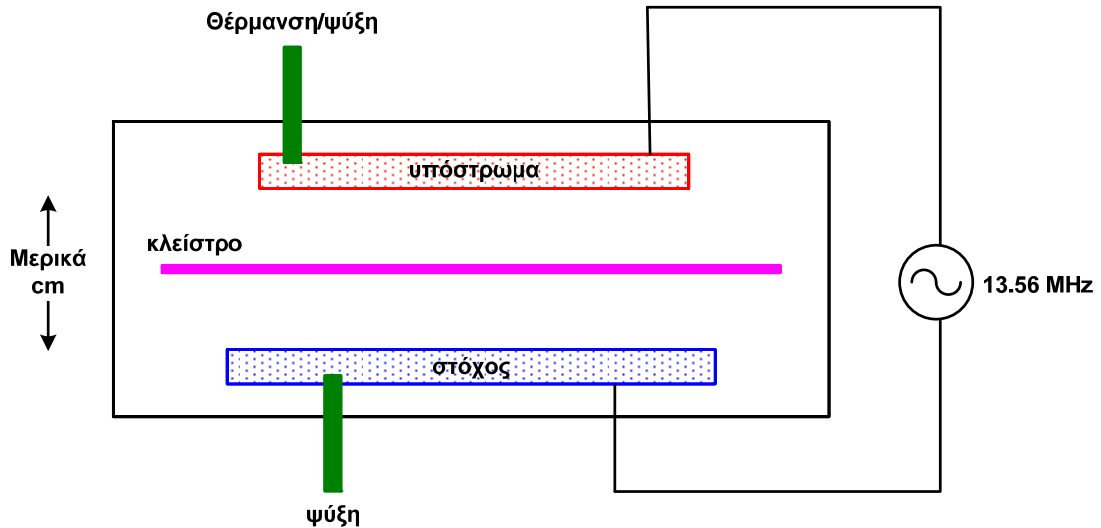
Μια πηγή (κάθοδος που επίσης ονομάζεται και στόχος) βομβαρδίζεται σε υψηλό κενό με ιόντα αερίου (συνήθως Ar^+) που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, παράγοντας εκκένωση αίγλης ή plasma. Άτομα από το στόχο εκτινάσσονται λόγω μεταφοράς ορμής και καταλήγουν στο υπόστρωμα μέσω του θαλάμου που βρίσκεται σε πολύ χαμηλή πίεση ($<10^{-7}$ mbar) για αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων.



Εικ. 3.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός DC sputtering (ανασχεδιασμένο από [1]).

Παραλλαγή της μεθόδου γίνεται με χρήση ισχυρών μαγνητικών πεδίων από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό το χωρικό περιορισμό του πλάσματος και την αύξηση της ομοιομορφίας του στρώματος που παράγεται (Magnetron Sputtering). Το χρησιμοποιούμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος, ενώ τα ιόντα κινούνται σε σπειροειδείς τροχιές και αυξάνει έτσι η πιθανότητα πρόσκρουσης στο στόχο.

Στην παραλλαγή RF sputtering της μεθόδου, χρησιμοποιείται πεδίο ραδιοσυχνοτήτων για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Βρίσκει εφαρμογή στην εναπόθεση μαγνητικών υλικών.



Εικ. 3.2. Σχηματικό διάγραμμα ενός RF sputtering (ανασχεδιασμένο από [1]).

Τέλος, ο βομβαρδισμός του στόχου σε περιβάλλον κάποιου αερίου (οξυγόνου, αζώτου, μεθανίου κλπ.) αποτελεί άλλη μια παραλλαγή του θρυμματισμού (Reactive Sputtering).

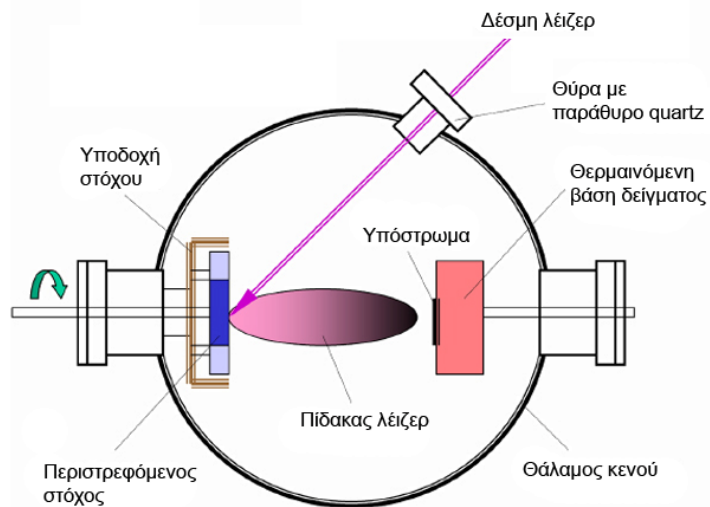
Ο θρυμματισμός χρησιμοποιείται κατά κόρον στην εναπόθεση νιτριδίων και καρβιδίων, επιτυγχάνει καλό έλεγχο της σύστασης του εναποτιθέμενου στρώματος χωρίς την απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών, αλλά έχει χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης.

3.2. Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)

Στη μέθοδο αυτή ένας εστιασμένος παλμός laser κατευθύνεται σε ένα στόχο υλικού σε θάλαμο υψηλού κενού, οπότε και θερμαίνει τοπικά και εξαχνώνει την επιφάνεια του στόχου, παράγοντας πλάσμα ατόμων, ιόντων ή μορίων του υλικού του στόχου υπό μορφή πίδακα (plume) (Εικ. 3.3). Ο πίδακας αυτός σωματιδίων κατευθύνεται σε γειτονικό υπόστρωμα όπου εναποτίθενται τα σωματίδια.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευχερής ανάπτυξη πολύπλοκων δομών, η ελεγχόμενη στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου στρώματος, η δυνατότητα ύπαρξης κάποιου αερίου στον περιβάλλοντα χώρο (π.χ. H_2 , O_2 - Reactive PLD) και ο ακριβής έλεγχος του ρυθμού εναπόθεσης.

Στην περίπτωση του ZnO , η οξείδωση του Zn γίνεται κυρίως στον πίδακα (plume) από πλάσμα σωματιδίων και όχι στην επιφάνεια του υποστρώματος.

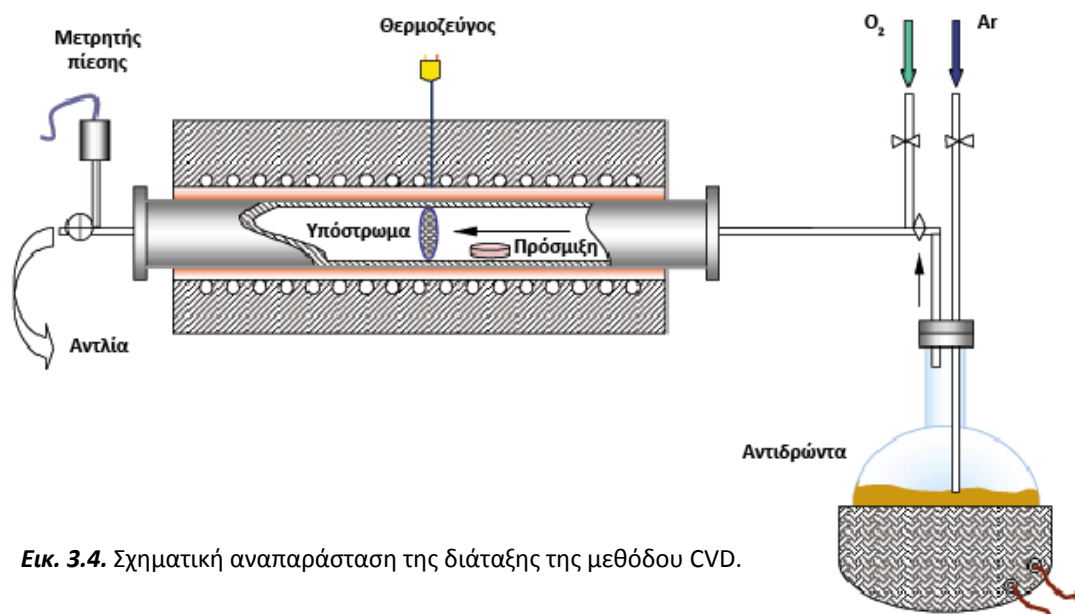


Εικ. 3.3. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου PLD (ανασχεδιασμένο από [2]).

3.3. Χημική Απόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Η τεχνική της χημικής απόθεσης ατμών (CVD), είναι μια τεχνική σχετικά σύνθετη και στηρίζεται στην αέρια αντίδραση, χημικά αντιδρώντων συστατικών πάνω από ένα υπόστρωμα (τα αντιδρώντα είναι σε αέρια φάση). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών, ο οποίος κρατάει το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (αρκετά υψηλή) [7].

Ειδικότερα, το υπόστρωμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα αντιδρώντα εισάγονται επίσης στον αντιδραστήρα, με εξαναγκασμένη ροή σε ορισμένη απόσταση πάνω από το υπόστρωμα. Επικάθονται στο υπόστρωμα και αντιδρούν μεταξύ τους (στο σημείο της διεπιφάνειας του υποστρώματος και του σχηματισμένου υμενίου).



Εικ. 3.4. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου CVD.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, αφορούν τον απόλυτο έλεγχο της δομής του επιστρώματος, με σχηματισμό διαφόρων ειδών νανοδομών.

Τα μειονεκτήματα της εν' λόγω τεχνικής, σχετίζονται με το υψηλό κόστος υποδομής και τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο υπόστρωμα (500 °C και πάνω), με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η εναπόθεση σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα.

3.4. Εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (sol-gel technique)

Η sol-gel [3] μέθοδος εναπόθεσης, είναι ευρέως διαδεδομένη τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων και διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους τεχνικές, την επικάλυψη με βύθιση (dip coating) και την επικάλυψη με περιστροφή (spin coating).

Τα επιμέρους στάδια της εν' λόγω τεχνικής είναι επτά:

- ❖ Ανάμιξη
- ❖ Ζελατινοποίηση (πύκνωση)
- ❖ Γήρανση
- ❖ Ξήρανση
- ❖ Αφυδάτωση
- ❖ Συμπύκνωση

Κατά το στάδιο της ανάμιξης, το υγρό κολλοειδές σύστημα (sol) σχηματίζεται από την ανάμιξη των σωματιδίων με το διαλύτη, χωρίς να καταβυθίζονται λόγω διαχωρισμού φάσεων.

Κατά το στάδιο της ζελατινοποίησης, το ιξώδες του συστήματος οδηγεί στη δημιουργία του τελικού επιστρώματος. Η πυκνότητα του κολλοειδούς συστήματος αυξάνεται, με αποτέλεσμα ένα σωματίδιο της γέλης, να αντιστοιχεί σε ένα μέρος του μακρομορίου της (σημείο ζελατινοποίησης - gelation point), επομένως σταδιακά δημιουργείται ένα δίκτυο κολλοειδών σωματιδίων. Το σημείο αυτό είναι δύσκολο να καθορισθεί ενώ ο χρόνος που απαιτείται για να είναι εφικτή η αντιστοιχία ονομάζεται χρόνος ζελατινοποίησης.

Στο στάδιο της γήρανσης πραγματοποιείται ο διαχωρισμός φάσεων στερεού - υγρού, το δίκτυο γίνεται όλο και συνεκτικότερο αφού συνεχίζονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και οι πόροι μειώνονται σε διάσταση.

Στο στάδιο της ξήρανσης πραγματοποιείται η απομάκρυνση του υγρού με εξάτμιση και μειώνεται ο όγκος της γέλης.

Τέλος, στο στάδιο της αφυδάτωσης και πυκνοποίησης σχηματίζεται το σταθερό πορώδες στερεό με αυξημένες μηχανικές αντοχές.

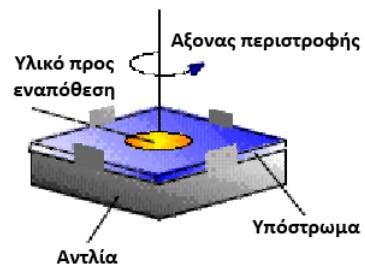
Τα ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα της sol-gel τεχνικής είναι τα εξής:

- ❖ Λαμβάνονται επιστρώματα μεγάλης καθαρότητας, με πολύ καλή ομοιογένεια σε μικρά πάχη (επιπέδου nm).
- ❖ Οι θερμοκρασίες των υποστρωμάτων είναι χαμηλές, οπότε μπορεί να πραγματοποιηθεί επίστρωση σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα.
- ❖ Δεν είναι διεργασία υψηλού κόστους.
- ❖ Δεν απαιτείται η χρήση εξειδικευμένου εξοπλισμού.
- ❖ Υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της δομής της εναπόθεσης.
- ❖ Τα επιστρώματα λαμβάνονται εύκολα και σε μεγάλα πάχη.

Το μειονέκτημα της τεχνικής sol-gel όμως αφορά το μεγάλο χρόνο παραγωγής των λεπτών υμενίων.

3.4.1. Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin - coating)

Η εναπόθεση μέσω περιστροφής είναι η συνιστώμενη μέθοδος για τη σύνθεση λεπτών, ομοιόμορφων υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα. Αρχικά, ένας μεγάλος όγκος διαλύματος με σχετικά μεγάλο ιξώδες τοποθετείται στο υπόστρωμα. Έπειτα, το υπόστρωμα περιστρέφεται σε υψηλή ταχύτητα προκειμένου να απλωθεί το ρευστό από τη φυγόκεντρη δύναμη. Η περιστροφή συνεχίζεται για κάποιο διάστημα, με το ρευστό να περιστρέφεται προς τις άκρες του υποστρώματος, έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου. Ο διαλύτης είναι συνήθως πτητικός, επιτρέποντας την ταυτόχρονη εξάτμισή του.



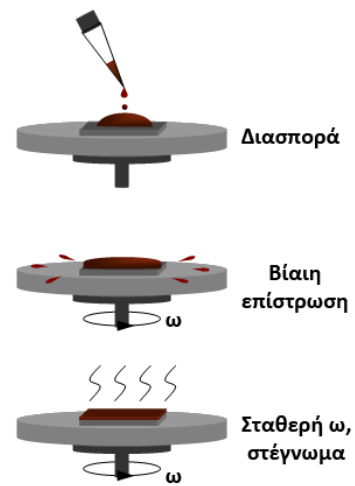
Εικ. 3.54. Εναπόθεση μέσω περιστροφής (ανασχεδιασμένο από [4]).

Η τεχνική spin coating επιτρέπει την εναπόθεση ομοιόμορφων υμενίων υψηλής οπτικής ποιότητας με πάχος από λίγα νανόμετρα (nm) έως αρκετά μικρόμετρα (μm). Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τη γήρανσή του και μπορεί να ελεγχθεί, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απόθεσης, από το ιώδες του διαλύματος και την ταχύτητα περιστροφής (βλέπε και Εικ. 3.8).

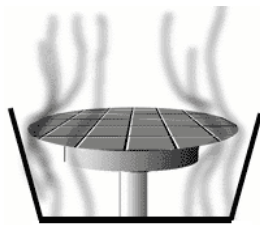
Τα υμένια εναποτίθενται σε θερμοκρασία δωματίου, και έπειτα θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του διαλύτη προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα.

Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος του δείγματος.

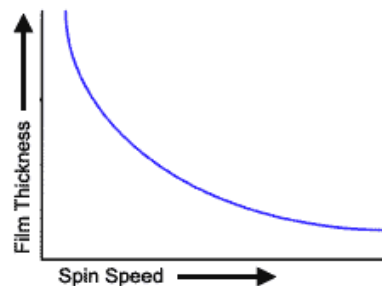
Προκειμένου να επιτύχουμε τη σύνθεση κρυσταλλικών δειγμάτων, πολλές φορές αυτά πρέπει να υποστούν ανόπτηση σε κατάλληλη θερμοκρασία με την παρουσία αέρα/ O_2 ή αναγωγικού περιβάλλοντος, π.χ. H_2 .



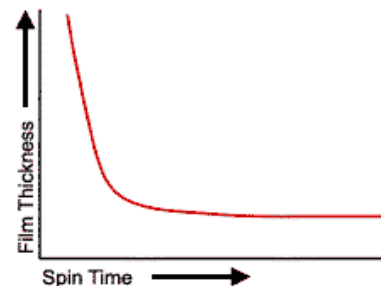
Εικ. 3.6. Μηχανισμός εναπόθεσης με περιστροφή (ανασχεδιασμένο από [5]).



Εικ. 3.7. Ανόπτηση δειγμάτων μετά την εναπόθεση με την τεχνική sol-gel [6].



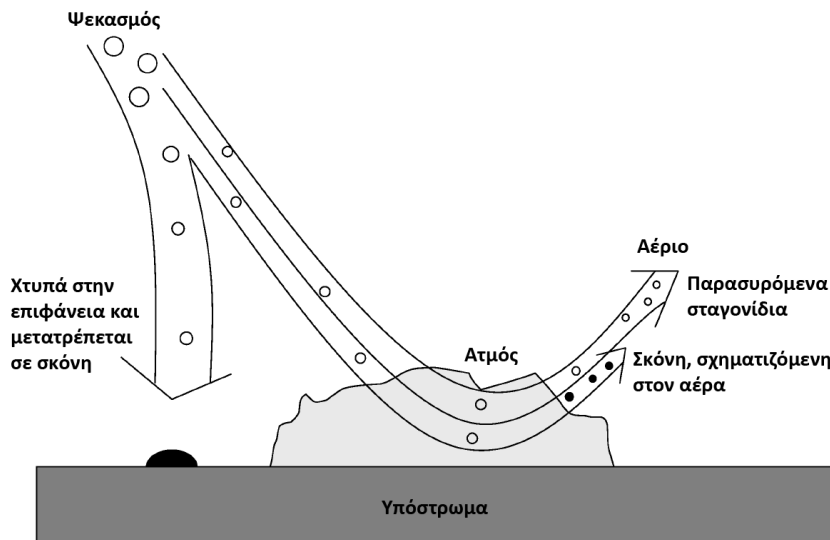
Εικ. 3.8. Μεταβολή πάχους υμενίων από την τεχνική sol-gel με την ταχύτητα και το χρόνο περιστροφής [6].



3.5. Εναπόθεση μέσω ψεκασμού (Spray Pyrolysis, SP)

Η εναπόθεση μέσω ψεκασμού είναι μια τεχνική γνωστή για την απλότητά της και τη δυνατότητα να παράγει μεγάλες επιφάνειες εναπόθεσης με μικρό κόστος.

Στη τεχνική spray pyrolysis [8-10], ένα πρόδρομο διάλυμα προωθείται με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου (π.χ. άζωτο) έτσι ώστε να φθάσει στο επιθυμητό θερμαινόμενο υπόστρωμα υπό μορφή πολύ λεπτών σταγονιδίων. Τα συστατικά του διαλύματος αντιδρούν επάνω στο υπόστρωμα με την καταλυτική βοήθεια της θερμοκρασίας, σχηματίζοντας την επιθυμητή χημική ένωση. Τα χημικά αντιδραστήρια επιλέγονται έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα, εκτός από την επιθυμητή ένωση, να είναι πτητικά στη θερμοκρασία της εναπόθεσης.

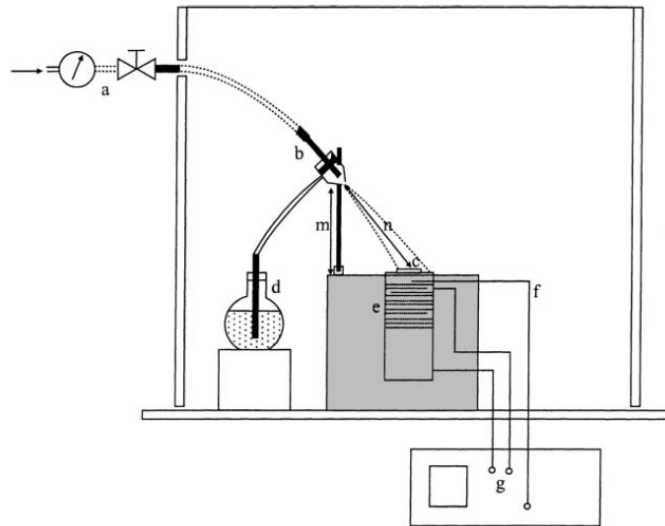


Εικ. 3.9. Μηχανισμός εναπόθεσης ψεκασμού (ανασχεδιασμένο από [10]).

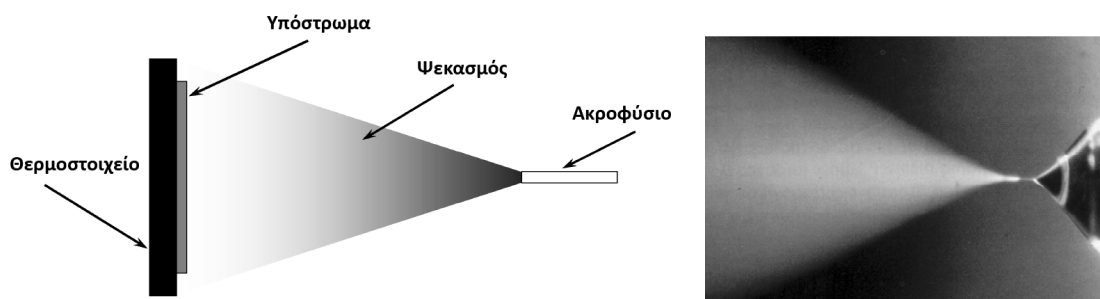
Η εικόνα 3.10 παρουσιάζει ένα τυπικό σύστημα εναπόθεσης ψεκασμού. Αποτελείται κυρίως από το ακροφύσιο ψεκασμού, το πρόδρομο διάλυμα, το θερμοστοιχείο των υποστρωμάτων, τον ελεγκτή θερμοκρασίας και τον αεροσυμπιεστή ή το προωθητικό αέριο. Για να μετρηθούν η ροή του πρόδρομου διαλύματος και του προωθητικού αερίου χρησιμοποιούνται μετρητές ροής υγρού και αερίου αντίστοιχα. Συχνά, η ροή του πρόδρομου δ/τος στην επιθυμητή επιφάνεια γίνεται υπό κλίση, ρυθμίζοντας είτε τη θέση του υποστρώματος, είτε του ακροφυσίου, ή και των δύο. Μερικές φορές το σύστημα ψεκασμού τοποθετείται σε έναν κινούμενο διάδρομο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εναπόθεση σε μεγαλύτερες επιφάνειες.

Εικ. 3.10. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος εναπόθεσης ψεκασμού [9].

- a) Μειωτήρας προωθητικού αερίου
- b) ακροφύσιο ψεκασμού
- c) υπόστρωμα
- d) δοχείο πρόδρομου διαλύματος
- e) θερμοστοιχείο υποστρώματος
- f) θερμοζεύγος
- g) ελεγκτής θερμοκρασίας
- m) κατακόρυφη απόσταση "f" του ακροφυσίου από το υπόστρωμα
- n) υποτείνουσα του ακροφυσίου.



Οι ιδιότητες των εναποτεθημένων δειγμάτων εξαρτώνται από την αναλογία ανιόντων/κατιόντων, το ρυθμό ψεκασμού, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, το προωθητικό αέριο, το μέγεθος των σταγονιδίων και τέλος, το ρυθμό ψύξης μετά την εναπόθεση. Το πάχος των δειγμάτων εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου ψεκασμού και του υποστρώματος, τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων, τη συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος και τον όγκο του διαλύματος που ψεκάζεται.



Εικ. 3.11. Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία διεργασίας εναπόθεσης ψεκασμού (ανασχεδιασμένο από [10]).

Λόγω της απλότητας της διάταξης της spray pyrolysis και της καλής παραγωγικότητας αυτής της τεχνικής σε μεγάλη κλίμακα, αποτελεί έναν ελκυστικό τρόπο για το σχηματισμό λεπτών υμενίων και νανοδομών ευγενών μετάλλων, οξειδίων μετάλλων, σπινελίων και υπεραγωγίων ενώσεων.

Παρά την απλότητά της, η εναπόθεση μέσω ψεκασμού έχει διάφορα πλεονεκτήματα:

- (1) Προσφέρει έναν εξαιρετικά εύκολο τρόπο να ενισχυθούν τα δείγματα με προσμίξεις σε οποιαδήποτε αναλογία στο διάλυμα ψεκασμού.
- (2) Αντίθετα από τις κλειστές μεθόδους εναπόθεσης ατμού, η spray pyrolysis δεν απαιτεί υψηλής ποιότητας στόχους ή/και υποστρώματα, ούτε απαιτεί κενό σε οποιοδήποτε στάδιο, γεγονός που αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα εάν η τεχνική πρόκειται να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα.
- (3) Ο ρυθμός εναπόθεσης και το πάχος των δειγμάτων μπορούν να ελεγχθούν εύκολα με την αλλαγή των παραμέτρων ψεκασμού, υπερνικώντας τα μειονεκτήματα των χημικών μεθόδων όπως της sol-gel που παράγει υμένα περιορισμένου πάχους.
- (4) Μπορεί να αναπτυχθεί σε μέτριες θερμοκρασίες (100 - 500 °C), γεγονός που την κάνει εύχρηστη σε θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα.
- (5) Αντίθετα από τις υψηλής ισχύος μεθόδους όπως του θρυμματισμού, δεν προκαλεί τοπική υπερθέρμανση που μπορεί να είναι καταστρεπτική για τα υλικά που εναποτίθενται. Δεν υπάρχει ουσιαστικά κανένας περιορισμός στο υλικό υποστρωμάτων, τις διαστάσεις τους ή την τραχύτητά τους.
- (6) Αλλάζοντας το πρόδρομο διάλυμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψεκασμού, μπορεί να παράγει διαστρωματικά υμένα έχοντας καλή πρόσφυση των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους, σε όλο το πάχος του τελικού δείγματος.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μορφές πυρόλυσης ψεκασμού: πυρόλυση ψεκασμού με χρήση υπερήχων, πυρόλυση ψεκασμού κορώνας, ηλεκτροστατική πυρόλυση ψεκασμού, πυρόλυση ψεκασμού με χρήση φλόγας κλπ.

3.5.1. Εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)

Η εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων αποτελεί είδος των τεχνικών spray pyrolysis με κυριότερο χαρακτηριστικό την αντικατάσταση του δοχείου πίεσης του πρόδρομου διαλύματος (βλέπε τμήμα (d), Εικ. 3.10) της κλασικής τεχνικής SP με δοχείο που στο πυθμένα του περιέχει παλλόμενη μεμβράνη σε συχνότητα μερικών MHz.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουμε αφενός ασφαλέστερη λειτουργία της τεχνικής και αφετέρου το σχηματισμό μικρότερων σταγονιδίων του διαλύματος ψεκασμού γεγονός που συνεπάγεται το σχηματισμό πιο λεπτόκοκκων και ομοιόμορφων λεπτών υμενίων.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε μια εμπορικά διαθέσιμη διάταξη (UltraSonic particle generator, Model 241 PG) της εταιρίας Sonaer Inc. που λειτουργεί με μέγιστη συχνότητα παλμού στα 2.4 MHz (Εικ. 3.13).

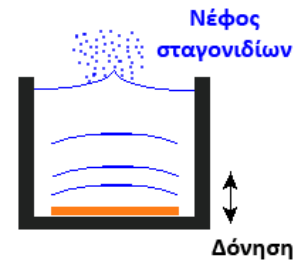
Η μέση διάμετρος των σταγονιδίων που παράγονται λόγω της δόνησης της μεμβράνης της διάταξης USP, δίνεται από τη σχέση του Lang [12].

$$D_{\text{drop}} = 0.34 \cdot \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot \gamma}{\rho \cdot f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

όπου, D_{drop} είναι η αναμενόμενη διάμετρος των σταγονιδίων σε μm ,
 γ , η επιφανειακή τάση του $\delta/\text{τος}$ (για νερό: $\sigma = 69.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$),
 ρ , η πυκνότητα (για νερό: $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
 f , η συχνότητα δόνησης της μεμβράνης ($f = 2.4 \text{ MHz}$)

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση 3.1 και τις παραπάνω τιμές, προκύπτει ότι η διάμετρος των σταγονιδίων του παραγόμενου νέφους είναι για την περίπτωση καθαρού νερού:

$$D_{\text{drop}_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.29 \mu\text{m}.$$



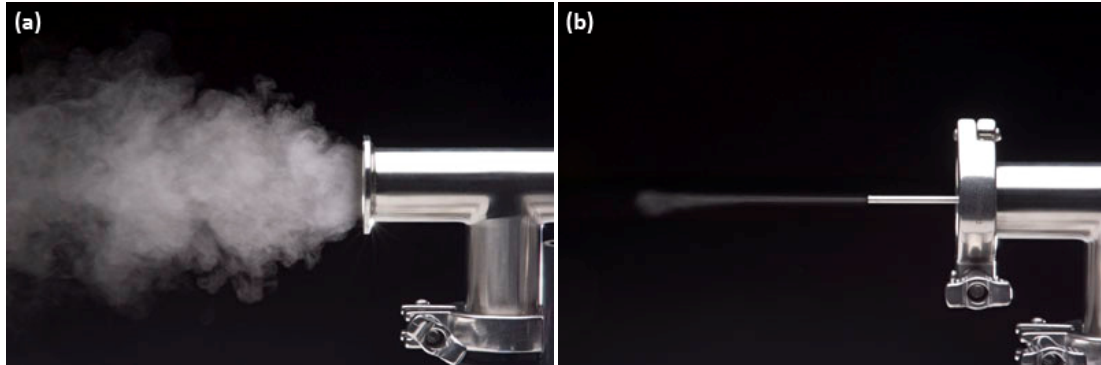
Εικ. 3.12. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας παλλόμενης μεμβράνης υπερήχων τεχνικής USP.

Με κίτρινο χρώμα παρουσιάζεται η παλλόμενη μεμβράνη. (ανασχεδιασμένο από [11]).



Εικ. 3.12. Φωτογραφία UltraSonic particle generator, Model 241 PG της εταιρίας Sonaer Inc.

Στην παραπάνω διάταξη, ο χρήστης μπορεί εκτός από τη συχνότητα δόνησης της παλλόμενης μεμβράνης (120 KHz - 2.4 MHz), να μεταβάλει τη διάμετρο του ακροφυσίου εξόδου των παραγόμενων σταγονιδίων (βλέπε για παράδειγμα τις Εικ. 3.13 (a) και (b)) καθώς και την πίεση-παροχή του προωθητικού αερίου.



Εικ. 3.13. Φωτογραφίες σχηματισμού σταγονιδίων νερού για ακροφύσιο διαμέτρου (a) 40 mm και (b) 2 mm αντίστοιχα [11].

3.6. Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG)

Η τεχνική ASG παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1993 από τον Andrés Vergés [13] και το 2004 από τον L. Vayssieres [14]. Πρόκειται για μια καινοτόμο και οικονομική τεχνική για την παραγωγή νανοδομών και επικαλύψεων μεταλλικών οξειδίων επάνω σε διάφορα υποστρώματα σε ήπιες θερμοκρασίες [14-16].

Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την παραγωγή νανο-, μέσο-, και μικρο-μοριακών λεπτών υμενίων καθώς επίσης διδιάστατων και τρισδιάστατων δομών, χωρίς οποιεσδήποτε παρεμβάσεις στην ενεργοποίηση των υποστρωμάτων, ή της μείωσης της επιφανειακής τους τάσης και χωρίς κάποιες απαιτήσεις για τη θερμική σταθερότητα του συστήματος ή την κρυσταλλικότητα των δομών.

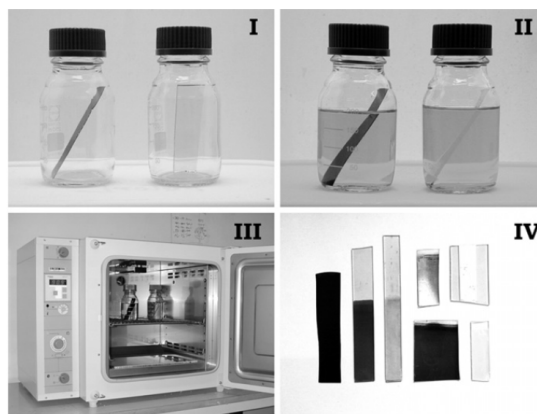
Δεδομένου ότι οι κρυσταλλίτες σχηματίζουν πυρήνες και αναπτύσσονται απευθείας επάνω στο υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρεται μια μεγάλη επιλογή υποστρωμάτων (π.χ. άμορφα, μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά, διαφανή, αγωγίμα, εύκαμπτα κλπ).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, αν όχι το σημαντικότερο, είναι η δυνατότητα σύνθεσης υλικών σε επιφάνειες μεγάλης κλίμακας π.χ. μερικές δεκάδες εκατοστόμετρων, ενώ με τη χρήση μεγαλύτερων δοχείων και μεγαλύτερων υποστρωμάτων δίνεται η δυνατότητα να εναποθετηθούν πολύ μεγαλύτερες επιφάνειες.

Η σύνθεση περιλαμβάνει την υδρόλυση-συμπύκνωση ένυδρων μεταλλικών ιόντων και των συμπλεγμάτων τους (ανόργανος πολυμερισμός) και την ετερογενή πυρηνοποίησή τους επάνω στα υποστρώματα.

Πειραματικά, η τεχνική ASG αποτελείται απλά από τη θέρμανση ενός υδατικού διαλύματος μεταλλικών αλάτων (ή συμπλεγμάτων) παρουσία των υποστρωμάτων σε ήπιες θερμοκρασίες (κάτω από 100°C) σε ένα κλειστό δοχείο όπως φαίνεται στην Εικ. 3.24. Επομένως, αυτή η μέθοδος δεν απαιτεί ακριβό και περίπλοκο εξοπλισμό ή επικίνδυνα δοχεία υψηλής πίεσης.

Είναι πλήρως ανακυκλώσιμη, ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι ο μόνος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό. Έτσι, δεν εγκυμονεί κινδύνους όπως αυτούς των οργανικών διαλυτών και της πιθανής τοξικότητάς τους λόγω της εξάτμισής τους.



Εικ. 3.24. Αναπαράσταση της τεχνικής ASG [14]:

- I. Εισαγωγή των γυμνών υποστρωμάτων ή των λεπτών υμενίων.
- II. Ολική (ή μερική) βύθιση των υποστρωμάτων στα επιλεγμένα υδατικά διαλύματα μεταλλικών αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου.
- III. Θερμική κατεργασία σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα κοινό εργαστηριακό πυριαντήριο κάτω από 100°C.
- IV. Παραγωγή νανο-, μέσο- και μικρο- μοριακών λεπτών υμενίων μεγάλης έκτασης.

Αναφορές

- [1] T.M. Christensen, *Physics of thin films/ Sputter deposition techniques*, Department of Physics and Energy Science, University of Colorado [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.uccs.edu/~tchriste/courses/PHYS549/549lectures/>].
- [2] Superconductivity Center at Argonne National Laboratory, University of Chicago, *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://superconductivity.et.anl.gov/Techniques/PLD.html>].
- [3] Μέθοδοι κατασκευής λεπτών υμενίων, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=44>].
- [4] Liquid Crystal Group Hamburg, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de>].
- [5] Spin coating mechanism, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://ssg.epfl.ch/dev-prep.html>].
- [6] Spin coater theory, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.brewerscience.com/...products/cee-benchtop-products/cee-technical-information/spin-coater-theory/#spscpd>].
- [7] Chemical vapor deposition - Wikipedia, the free encyclopedia, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition].
- [8] P.S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* **59** (1999) 185.
- [9] Benny Joseph, K.G. Gopchandran, P.V. Thomas, Peter Koshy, V.K. Vaidyan, *Mater. Chem. Phys.* **58** (1999) 71.
- [10] D. Perednis and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.* **14** (2005) 103.
- [11] Sonozap Ultrasonic Nozzles, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.sonozap.com/...nebulizer.htm>].
- [12] R.J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.* **34** (1962) 6.
- [13] M. Andrés Vergés, M. Martinez, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2916.

- [14] L. Vayssieres, *Int. J. of Nanotechnology* **1** (2004) 1.
- [15] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1001.
- [16] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, K. Yu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **129** (2006) 139.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική διαδικασία εναπόθεσης καταλυτών ZnO / TiO₂

Προετοιμασία υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση δειγμάτων TiO₂ και ZnO ήταν γυαλί Corning 7059 και γυαλί με επικάλυψη ITO (Indium Tin Oxide) καθώς και πυρίτιο Si (100).

Η προετοιμασία των υποστρωμάτων είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει τρία στάδια.

- (α) Κάθε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 ή Si (100) τοποθετείται σε μείγμα θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (διάλυμα Piranha) σε αναλογία 3/1 (H₂SO₄/H₂O₂ = 3/1) για 15 min και το μείγμα ανεβάζει θερμοκρασία 140 °C (λόγω της εξώθερμης αντίδρασης). Μετά από αυτό κάθε οργανικό προϊόν πάνω στα υποστρώματα έχει αποδομηθεί.

(β) Τα υποστρώματα ITO, λόγω της ευαισθησίας της επικάλυψής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του δ/τος Piranha, τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic bath) με ισοπροπανόλη 99.5 % για 15 λεπτά και ακετόνη 99.5 % για άλλα 15 min.
- Δεύτερο βήμα είναι το πολύ καλό και προσεκτικό ξέπλυμα των υποστρωμάτων σε υπερκάθαρο νερό (MilliQ water).
- Τέλος, έχουμε την τοποθέτηση των υποστρωμάτων σε ροή βιομηχανικού αζώτου για την απομάκρυνση και των τελευταίων μικροσταγονιδίων του νερού που θα μπορούσαν να μας αλλοιώσουν το αποτέλεσμα. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται υποστρώματα μεγάλης καθαρότητας με απώτερο στόχο την επίτευξη υμενίων υψηλής ποιότητας.

4.1. Εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition)

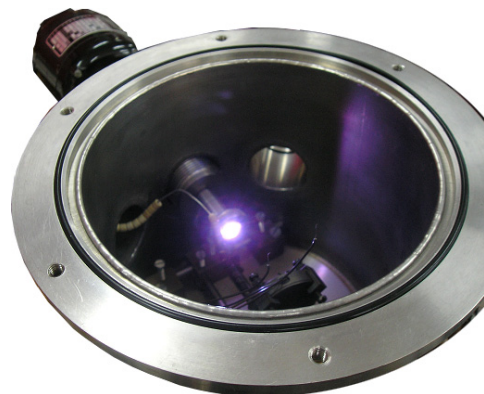
Η τεχνική PLD σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C εφαρμόστηκε για τη σύνθεση λεπτών υμενίων ZnO στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, στο εργαστήριο του Αναπληρωτή καθηγητή κ. Ι. Γιαπιντζάκη.

Για την ανάγκη της σύνθεσης των δειγμάτων ZnO χρησιμοποιήθηκε excimer λέιζερ KrF σε μήκος κύματος 248 nm με συχνότητα 5 Hz και εύρος παλμών 30 nm. Επειδή ο θάλαμος εναπόθεσης υμενίων είναι κάθετος στην αρχική ακτίνα λέιζερ, η ακτίνα στρέφεται κατά γωνία 45° και οδηγείται στον θάλαμο εναπόθεσης με την βοήθεια ενός καθρέπτη. Ο καθρέπτης που χρησιμοποιήθηκε είναι διηλεκτρικός πολυστρωματικός με συντελεστή ανάκλασης 99% για το μήκος κύματος του λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, δηλαδή τα 248 nm.

4.1.1. Προετοιμασία του στόχου

Ο στόχος εναπόθεσης είναι ZnO καθαρότητας 99.99% σε μορφή δισκίου (pellet) διαμέτρου 18 mm και πάχους 3 mm. Πριν την τοποθέτηση του στο θάλαμο εναπόθεσης, γίνονται εργασίες καθαρισμού και λείανσής του με ειδικά γυαλόχαρτα, για να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενής και πιο επίπεδη η επιφάνειά του.

Στη συνέχεια ο στόχος τοποθετείται σε κατάλληλο περιστρεφόμενο υποδοχέα εντός του θαλάμου εναπόθεσης. Πριν την πραγματοποίηση της εναπόθεσης ο στόχος ακτινοβολείται, δηλαδή γίνεται ένας δεύτερος καθαρισμός (προ-αποδόμηση, pre-ablation) για να πετύχουμε πιο ομοιογενές πλάσμα και να μειώσουμε το φαινόμενο του ραντίσματος στα υμένια.



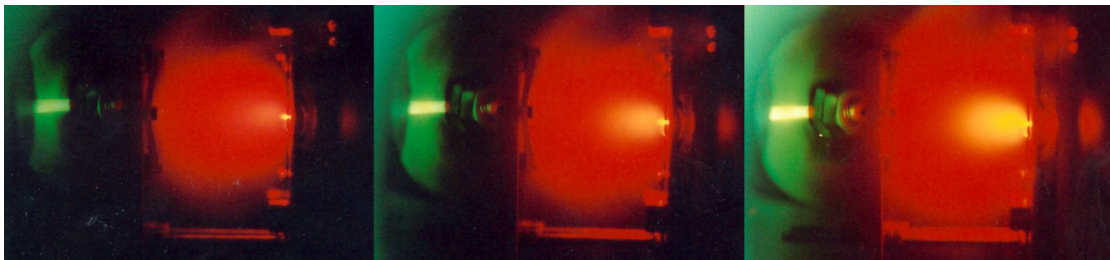
Εικ. 4.1. Φωτογραφία του στόχου κατά την διαδικασία της προ-αποδόμησης (pre-ablation).

4.1.2. Τελικό στάδιο εναπόθεσης

Αφού σφραγιστεί ο θάλαμος εναπόθεσης του PLD, ενεργοποιείται το σύστημα ψύξης της διάταξης. Πριν τη θέρμανση του υποστρώματος πρέπει να επιτευχθεί η παραγωγή του κενού εντός του θαλάμου. Αρχικά, μια μηχανική αντλία με την βοήθεια μιας παράκαμψης αντλεί απευθείας μέσα από τον θάλαμο. Όταν το κενό φτάσει την τιμή 3×10^{-3} mbar εκτρέπουμε τη μηχανική αντλία να αντλεί διαμέσου μιας αντλίας διαχύσεως. Ο συνδυασμός μηχανικής και αντλίας διαχύσεως υποβοηθούμενος από μια κρουπαγίδα υγρού αζώτου (LN_2) δημιουργούν στο θάλαμο κενό της τάξης 6×10^{-7} mbar.

Αφού δημιουργηθεί κενό στο εσωτερικό του θαλάμου, εισάγουμε στον θάλαμο διαμέσου μιας μικρομετρικής βαλβίδας μίγμα οξυγόνου (O_2) και αργού (Ar) υπό σταθερή πίεση στα 0.8 mbar.

Όταν το υπόστρωμα αποκτήσει την “επιθυμητή” θερμοκρασία είμαστε έτοιμοι για την εναπόθεση του υλικού. Αρχίζουμε την περιστροφή του στόχου και πυροδοτούμε το λέιζερ, οπότε ξεκινά η φωτοαποδόμηση (ablation) του υλικού του στόχου και η εναπόθεσή του στο υπόστρωμα που βρίσκεται απέναντι. Η συχνότητα παλμών του λέιζερ καθώς και η διάρκεια φωτοαποδόμησης του στόχου επιλέγονται ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος εναπόθεσης καθώς επηρεάζουν το πάχος και την ποιότητα του υμενίου.



Εικ. 4.2. Διαδοχικές φωτογραφικές λήψεις της εξέλιξης του προσπίπτοντος παλμού laser στο στόχο (δεξιά) και του πλάσματος (plasma) σωματιδίων που εκτοξεύονται προς το υπόστρωμα στο βάθος αριστερά [17].

Τέλος, αφού έχει εναποτεθεί το υμένιο, κλείνουμε το λέιζερ ώστε να κρυώσει το υπόστρωμα και σταματάμε την ψύξη του θαλάμου. Στη συνέχεια πλημμυρίζουμε τον θάλαμο εναπόθεσης με το μίγμα O_2/Ar μέχρι η πίεση να φτάσει στο επίπεδο της ατμόσφαιρας. Σ' αυτό το σημείο είμαστε έτοιμοι να ανοίξουμε τον θάλαμο και να πάρουμε το υμένιο που παρασκευάσαμε.

4.2. Εναπόθεση μέσω περιστροφής (spin-coating)

Στην παρασκευή ZnO και TiO₂ μέσω διαλυμάτων, η θερμοκρασία, η πρόδρομη ένωση και η μέθοδος παρασκευής επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων τους. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η μέθοδος παρασκευής υμενίων ZnO και TiO₂ μέσω υδρόλυσης - πολυμερισμού κολλοειδών διαλυμάτων (μέθοδος sol-gel). Η μέθοδος αυτή προτιμήθηκε διότι πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος, με χαμηλό κόστος χημικών αντιδραστηρίων, χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες και με ελεγχόμενες χημικές αντιδράσεις. Ταυτόχρονα, επιτρέπει τον εμπλουτισμό είτε του ZnO είτε του TiO₂ με μέταλλα στο αρχικό διάλυμα, επίσης, χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες. Τα τελικά προϊόντα είναι θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα ή διαφανή πηκτώματα, χωρίς την παρουσία ιζήματος τα οποία οδηγούν στην παρασκευή ομοιογενών και διάφανων υμενίων.

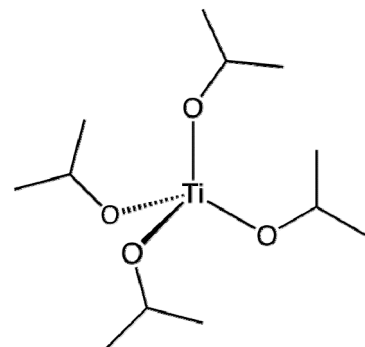
Οι θερμοκρασίες ανόπτησης που εφαρμόστηκαν για τη σύνθεση λεπτών υμενίων ZnO και TiO₂ ήταν της τάξεως 400 - 600 °C.

4.2.1. Σύνθεση υμενίων TiO₂

4.2.1.1. Υδρόλυση - πολυμερισμός αλκοξειδίων τιτανίου

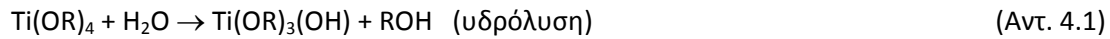
Ως πρόδρομη ένωση αυτής της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε ένα αλκοξείδιο του τιτανίου, το ισοπροποξείδιο του τιτανίου του οποίου η συντακτική δομή παριστάνεται στην Εικ. 4.3.

Σημαντικό ρόλο στη πορεία των αντιδράσεων αυτών έχουν οι πρόδρομες ενώσεις του TiO₂, όπως το Ti(OR)₄ που είναι εξαιρετικά δραστικό στην προσβολή νερού και οδηγεί σε ταχύτερες αντιδράσεις υδρόλυσης - πολυμερισμού [18].



Εικ. 4.3. Συντακτικός τύπος ισοπροποξειδίου του τιτανίου [19].

Τα βασικά στάδια των αντιδράσεων που λαμβάνουν ταυτόχρονα χώρα στη κλασική μέθοδο υδρόλυσης - πολυμερισμού ενός αλκοξειδίου του τιτανίου σε υδατικό περιβάλλον είναι [20]:

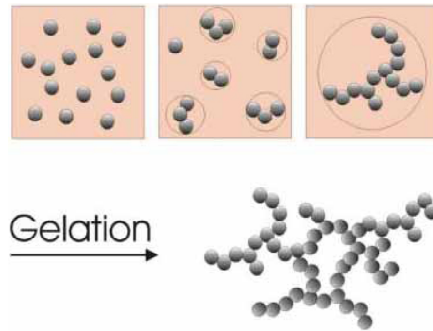


Η συνολική αντίδραση παρουσιάζεται στην Αντ. 4.3, ενώ ένας πιθανός μηχανισμός της παραπάνω διεργασίας φαίνεται στην Εικ. 4.5.

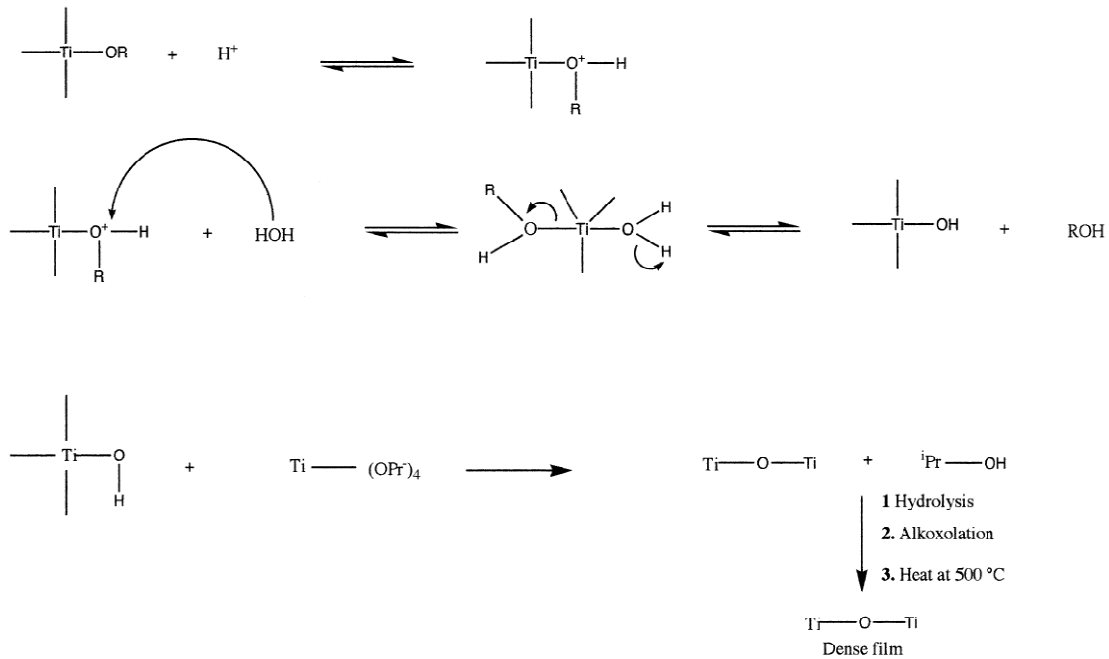


Η πρόδρομη ένωση υποβάλλεται σε μια σειρά αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού για να διαμορφωθεί ένα κolloειδές αιώρημα και μετά τα μόρια συμπυκνώνονται σε μια νέα φάση, στην οποία ένα στερεό μακρομόριο αναπτύσσεται μέσα στο διαλύτη. Ο πολυμερισμός της κolloειδούς-πηκτής γίνεται σε τρία στάδια (όπως φαίνεται και στην Εικ. 4.5):

1. Πολυμερισμός μονομερών για τη δημιουργία σωματιδίων (particles).
2. Ανάπτυξη των σωματιδίων (particles).
3. Ένωση των σωματιδίων, δημιουργώντας αλυσίδες και μετά «δίκτυα» που επεκτείνονται στο υγρό μέσο (διαλύτη) και κατόπιν έχουμε την πύκνωση σε γέλη (gel).



Εικ. 4.4. Βήματα σύνθεσης κolloειδούς γέλης.



Εικ. 4.5. Μηχανισμός παρασκευής TiO_2 με πρόδρομη ένωση Ti(OR)_4 [21].

- α) Υδρογόνωση του αλκοξειδίου του τιτανίου,
- β) Μετατροπή του ατόμου Ti σε πιο ηλεκτρονιόφιλο και ευαίσθητο στην παρουσία νερού,
- γ) Εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος σε γυάλινα υποστρώματα δίνει διαπερατά υμένια λόγω εξάτμισης και υδρόλυσης του Ti(OR)_4 .
- δ) Ανόπτηση του δείγματος σε θερμοκρασίες $> 400^\circ\text{C}$ συνεπάγεται την απομάκρυνση των άλκοξυ- και ύδροξυ-ομάδων και τη δημιουργία του δικτύου Ti-O-Ti δίνοντας τη δομή του ανατασίου.

Στα περισσότερα διαλύματα με πρόδρομη ένωση αλκοξείδιο του τιτανίου, η επαφή με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του αλκοξειδίου, άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου $[\text{Ti(OH)}_4]$ και τελικά το σχηματισμό σωματιδίων TiO_2 μεγάλου μεγέθους με ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας. Για τη σύνθεση λοιπόν ομογενών διαλυμάτων και καλής ποιότητας υμενίων απαιτείται ο έλεγχος και ο περιορισμός της καταβύθισης Ti(OH)_4 , άρα ο έλεγχος της υδρόλυσης του αλκοξειδίου.

Για το λόγο αυτό προσθέσαμε στο τελικό διάλυμα και αμέσως μετά την προσθήκη του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, μερικές σταγόνες υδροχλωρικού οξέος (HCl) ή ακετυλοακετόνης (acacH).

Σύμφωνα με παλαιότερες ερευνητικές μελέτες, έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη acacH στο κολλοειδές διάλυμα τροποποιεί χημικά το αλκοξείδιο υποκαθιστώντας τη μια από τις τέσσερις αλκόξυ-ομάδες του τιτανίου σύμφωνα με την αντίδραση 4.4 [22]:



Με τον τρόπο αυτό η πρόδρομη ένωση γίνεται λιγότερο ευαίσθητη στην προσβολή από το νερό με αποτέλεσμα η ταχύτητα υδρόλυσης να μειώνεται σημαντικά και τελικά να αυξάνεται ο χρόνος πήκτωσης του διαλύματος.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία για την παρασκευή των υμενίων TiO_2 μέσω της μεθόδου sol-gel και της εναπόθεσης μέσω περιστροφής (spin-coating) έχει ως εξής:

Πρόδρομο δ/μα #1 (με χρήση HCl)	Πρόδρομο δ/μα #2 (με χρήση acacH)
<p>Σε 25 ml αιθανόλης (καθαρότητας 99.8 % του οίκου Sigma-Aldrich) προσθέτουμε 2.8 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου (Ti(OR)_4, καθαρότητας 99.999 %, του οίκου Aldrich).</p> <p>Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min και θερμαίνουμε στους 60 °C (Η τιμή του pH σε αυτό το σημείο είναι $\cong 8.5 - 9$).</p> <p>Προσθέτουμε 5 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl, 37 % του οίκου Sigma-Aldrich) και μετράμε το pH του δ/τος (pH $\cong 1.25 - 1.75$).</p> <p>Αναδεύουμε το διάλυμα για 20 min στους 60 °C σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο το διάλυμα παραμένει ομογενές και διαυγές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.</p> <p>Συνεχίζουμε την ανάδευση κλείνοντας την πηγή θέρμανσης μέχρις ότου η θερμοκρασία του δ/τος φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.</p>	<p>Σε 25 ml αιθανόλης (καθαρότητας 99.8 % του οίκου Sigma-Aldrich) προσθέτουμε 0.1 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου (Ti(OR)_4, καθαρότητας 99.999 %, του οίκου Aldrich).</p> <p>Προσθέτουμε 0.1 ml ακετυλοακετόνης (καθαρότητας 98 %, του οίκου Fluka). Η ακετυλοακετόνη αποτελεί το 5 % του συνολικού όγκου του δ/τος.</p> <p>Αναδεύουμε το διάλυμα για 20 min σε θερμοκρασία δωματίου σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη.</p>

Η εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος σε υποστρώματα Corning 7059 (διαστάσεων $10 \times 10 \text{ mm}^2$) έγινε όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.4.1 με τις παραμέτρους της τεχνικής να αναφέρονται παρακάτω:

1. *Ρίχνουμε μία σταγόνα δ/τος όγκου 30 μL στο κέντρο του υποστρώματος και περιστρέφουμε τα δείγματα με ταχύτητα 2000 rpm για 30 sec.*
2. *Θερμαίνουμε τα δείγματα στους 350°C για 10 min προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα.*
3. *Επαναλαμβάνουμε τα βήματα (1) και (2) όσες φορές επιθυμούμε προκειμένου να παραλάβουμε δείγματα ικανού πάχους.*
4. *Πρωθούμε τα δείγματα σε σωληνωτό φούρνο και ακολουθεί το στάδιο της ανόπτησης σε θερμοκρασίες $400 - 600^\circ\text{C}$ για 2 hr. (Ο ρυθμός ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας ρυθμίζεται σε $5^\circ\text{C}/\text{min}$ και $2^\circ\text{C}/\text{min}$ αντίστοιχα.)*

4.2.1.2. Παρασκευή υμενίων Degussa P25

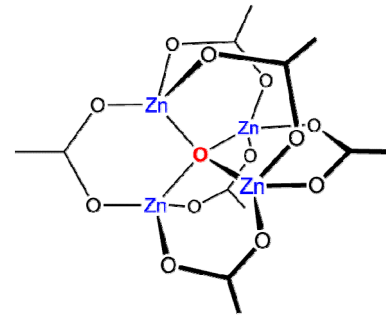
Η παρασκευή ακινητοποιημένου εμπορικού TiO_2 θεωρήθηκε απαραίτητη προκειμένου όλα τα δείγματα να είναι στην ίδια μορφή και να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους. Για την παρασκευή υμενίων Degussa P25 ακολουθήθηκε η εξής απλή πειραματική διαδικασία [23-25]:

1. *Ρίχνουμε 1 gr σκόνης Degussa P25 σε 20 ml υπερκάθαρου νερού (MilliQ water, $18.4 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) δημιουργώντας έτσι ένα αιώρημα 5 % (w/v) Degussa P25 σε νερό.*
2. *Αναδεύουμε το αιώρημα για 30 min. (Προκύπτει ένα γαλακτώδες αιώρημα.)*
3. *Ρίχνουμε μία σταγόνα αιωρήματος όγκου 30 μL στο κέντρο του υποστρώματος και περιστρέφουμε τα δείγματα με ταχύτητα 3000 rpm για 30 sec.*
4. *Ξεπλένουμε ήπια τα δείγματα με νερό και τα ξηραίνουμε στους 80°C για 60 min.*
5. *Επαναλαμβάνουμε τα βήματα (3) και (4) όσες φορές επιθυμούμε προκειμένου να παραλάβουμε δείγματα ικανού πάχους.*

4.2.2. Σύνθεση υμενίων ZnO

Ως πρόδρομη ένωση αυτής της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε ο οξικός ψευδάργυρος του οποίου η συντακτική δομή παριστάνεται στην Εικ. 4.6.

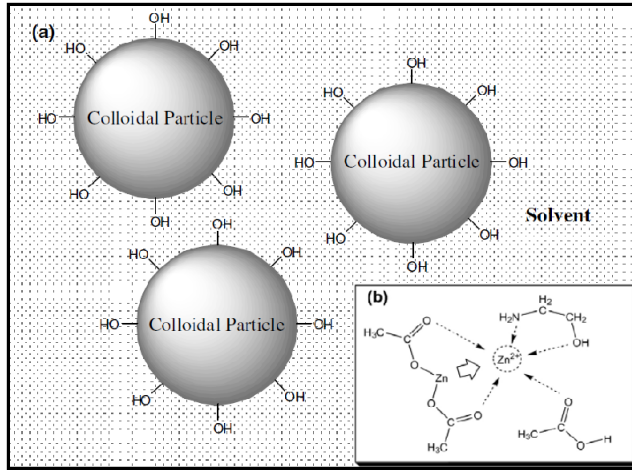
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία για την παρασκευή των υμενίων ZnO μέσω της μεθόδου sol-gel και της εναπόθεσης μέσω περιστροφής (spin-coating) έχει ως εξής [27-34]:



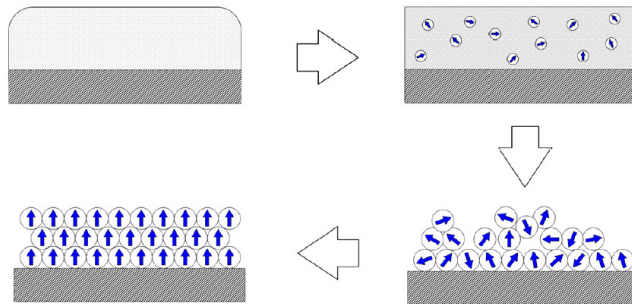
Εικ. 4.6. Συντακτικός τύπος οξικού ψευδαργύρου [26].

1. Σε 25 ml μέθοξυ-αιθανόλης (Methoxyethanol, καθαρότητας 99.5 % του οίκου Sigma-Aldrich) προσθέτουμε 1.125 ml αιθανολαμίνης (Ethanolamine, MEA, καθαρότητας 99.0 %, του οίκου Sigma-Aldrich).
2. Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min και θερμαίνουμε στους 60 °C λαμβάνοντας διαυγές δ/μα με ελαφριά κιτρινωπή απόχρωση.
3. Προσθέτουμε 3.44 gr ένυδρου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, καθαρότητας 99.99 % του οίκου Aldrich) προκειμένου να λάβουμε διάλυμα συγκέντρωσης 0.75 M (mol/L).
4. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 min στους 60 °C σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο το διάλυμα παραμένει ομογενές και διαυγές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.
5. Συνεχίζουμε την ανάδευση κλείνοντας την πηγή θέρμανσης μέχρις ότου η θερμοκρασία του δ/τος φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

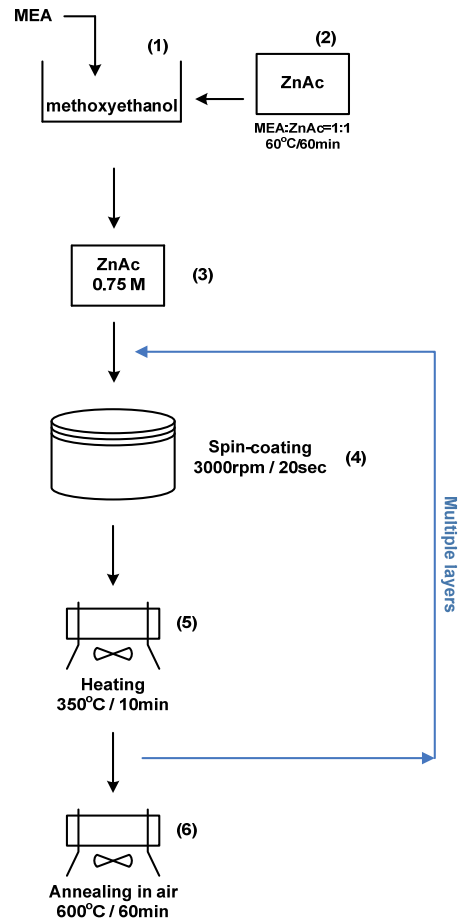
Η εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος ZnO σε υποστρώματα Corning 7059 (διαστάσεων $10 \times 10 \text{ mm}^2$) έγινε όπως ακριβώς στην περίπτωση των δειγμάτων TiO_2 (βλέπε ενότητα 4.2.1.1).



Εικ. 4.7. (a) Κολλοειδή σωματίδια και (b) μηχανισμός συμπλοκοποίησης και καταβύθισης του πρόδρομου δ/τος $Zn(CH_3COO)_2$ [27].



Εικ. 4.8. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO με προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση στον άξονα c [27].



Εικ. 4.9. Διάγραμμα ροής εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO με πρόδρομο δ/μα $Zn(CH_3COO)_2$.

4.2.2.1. Σύνθεση υμενίων ZnO εμπλουτισμένων με Al

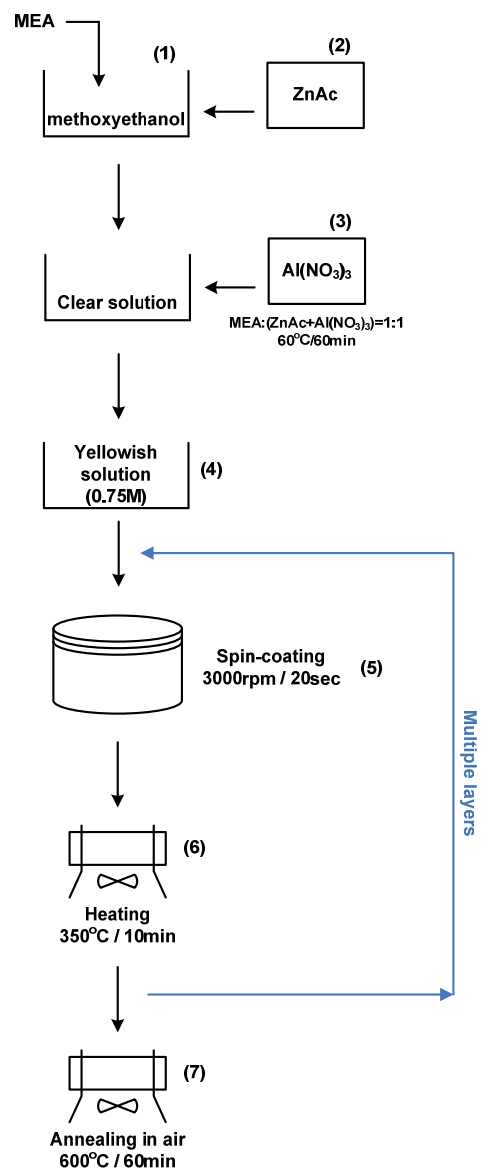
Η παρασκευή υμενίων ZnO εμπλουτισμένων με μέταλλα είναι μια πιθανή μέθοδος βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής τους απόδοσης. Η μέθοδος κolloειδούς γέλης και εναπόθεσης μέσω περιστροφής αποτελεί μια πρόσφορη μέθοδο για τον εμπλουτισμό του ZnO με μέταλλα.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε ο εμπλουτισμός λεπτών υμενίων ZnO με αλουμίνιο (Al^{3+}) σε διάφορες συγκεντρώσεις (1 %, 3 % και 5 %) στο αρχικό διάλυμα με τη μορφή ένυδρου νιτρικού άλατος $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Η προσθήκη των μετάλλων πραγματοποιείται στο αρχικό διάλυμα χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες όπως φαίνεται παρακάτω [28,30]:

1. Σε 25 ml μέθοξυ-αιθανόλης (Methoxyethanol, καθαρότητας 99.5 % του οίκου Sigma-Aldrich) προσθέτουμε 1.125 ml αιθανολαμίνης (Ethanolamine, MEA, καθαρότητας 99.0 %, του οίκου Sigma-Aldrich).
2. Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min και θερμαίνουμε στους 60 °C λαμβάνοντας διαυγές δ/μα με ελαφριά κιτρινωπή απόχρωση.
3. Προσθέτουμε τις ποσότητες ένυδρου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, καθαρότητας 99.999 % του οίκου Aldrich) και ένυδρου νιτρικού αλουμινίου ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, καθαρότητας 99.997 % του οίκου Aldrich) προκειμένου να λάβουμε το επιθυμητό ποσοστό εμπλουτισμού για διάλυμα συγκέντρωσης 0.75 M (mol/L).
 - ❖ 3.406 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και 0.071 gr $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ για 1 % πρόσμιξη σε Al
 - ❖ 3.337 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και 0.211 gr $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ για 3 % πρόσμιξη σε Al
 - ❖ 3.268 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και 0.352 gr $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ για 5 % πρόσμιξη σε Al
4. Αναδεύουμε το διάλυμα για 30 min στους 60 °C σε κλειστή κωνική φιάλη για την αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη. Με αυτόν τον τρόπο το διάλυμα παραμένει ομογενές και διαυγές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.
5. Συνεχίζουμε την ανάδευση κλείνοντας την πηγή θέρμανσης μέχρις ότου η θερμοκρασία του δ/τος φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος Al-ZnO έγινε όπως ακριβώς στην περίπτωση των δειγμάτων TiO₂:

1. Ρίχνουμε μία σταγόνα δ/τος όγκου 30 μL στο κέντρο του υποστρώματος και περιστρέφουμε τα δείγματα με ταχύτητα 2000 rpm για 30 sec.
2. Θερμαίνουμε τα δείγματα στους 350 °C για 10 min προκειμένου να ξηραθούν και να απαλλαχθούν από τυχόν υπολείμματα.
3. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα (1) και (2) όσες φορές επιθυμούμε προκειμένου να παραλάβουμε δείγματα ικανού πάχους.
4. Προωθούμε τα δείγματα σε σωληνωτό φούρνο και ακολουθεί το στάδιο της ανόπτησης σε θερμοκρασίες 400 - 600 °C για 1 hr. (Ο ρυθμός ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας ρυθμίζεται σε 5 °C/min και 2 °C/min αντίστοιχα.)



Εικ. 4.10. Διάγραμμα ροής εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO εμπλουτισμένων με Al.

4.3. Εναπόθεση ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis)

Η πυρόλυση ψεκασμού χρησιμοποιείται εδώ και πολλές δεκαετίες στη βιομηχανία γυαλιού και στην παραγωγή ηλιακών κυττάρων για την παραγωγή φωτοβολταϊκών. Η μέθοδος αυτή επιλέχτηκε διότι επιτρέπει την εναπόθεση υποστρωμάτων μεγάλων διαστάσεων, με χαμηλό κόστος χημικών αντιδραστηρίων, χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες και με ελεγχόμενες χημικές αντιδράσεις. Ταυτόχρονα, επιτρέπει τον εμπλουτισμό των δειγμάτων με μέταλλα, ενώ οδηγούν στην παρασκευή ομογενών και διάφανων υμενίων ή νανο-δομημένων δειγμάτων.

4.3.1. Σύνθεση δειγμάτων ZnO

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0.5 M, είτε νιτρικού είτε οξικού ψευδαργύρου ως πρόδρομοι δειγμάτων ZnO [35-38]:

Πρόδρομο δ/μα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Πρόδρομο δ/μα $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
<p>Σε 100 ml υπερκάρθρου νερού (MilliQ water, 18.4 MΩ·cm) προσθέτουμε 14.8735 gr $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, καθαρότητας 99.999 %, του οίκου Aldrich) προκειμένου να λάβουμε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M (mol/L).</p> <p>Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να λάβουμε ένα ομογενές και διαυγές δ/μα.</p>	<p>Σε 100 ml υπερκάρθρου νερού (MilliQ water, 18.4 MΩ·cm) προσθέτουμε 9.173 gr $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, καθαρότητας 99.999 %, του οίκου Aldrich) προκειμένου να λάβουμε διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M (mol/L).</p> <p>Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να λάβουμε ένα ομογενές και διαυγές δ/μα.</p>

Η εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος ZnO σε υποστρώματα Corning 7059 (διαστάσεων $25.4 \times 25.4 \text{ mm}^2$) έγινε στους 400 °C για 30, 60 και 120 min χρησιμοποιώντας ακροφύσια διαμέτρου 4 και 8 mm και βιομηχανικό άζωτο ως προωθητικό αέριο (βλέπε ενότητα 3.5.1).

Η πειραματική διαδικασία εναπόθεσης δειγμάτων ZnO μέσω της τεχνικής Ultrasonic Spray Pyrolysis παρατίθεται παρακάτω:

1. Προωθούμε το πρόδρομα δ/μα ZnO στην εμπορικά διαθέσιμη διάταξη (*UltraSonic particle generator, Model 241 PG*) της εταιρίας *Sonaer Inc.* και της προσαρμόζουμε το επιθυμητό ακροφύσιο (διαμέτρου 4 mm ή 8 mm). (Βλέπε και ενότητα 3.5.1 της παρούσας διατριβής.)
2. Συνδέουμε την πειραματική διάταξη με φιάλη βιομηχανικού αζώτου (προωθητικό αέριο) και ρυθμίζουμε την πίεσή της στα 0.6 bar με τη χρήση μειωτήρα.
3. Τοποθετούμε το υπόστρωμα *Corning* σε θερμαινόμενη πλάκα και προθερμαίνουμε σε θερμοκρασία 400 °C.
4. Τοποθετούμε τη διάταξη *Sonaer 241 PG* απέναντι από το υπόστρωμα σε απόσταση 5 cm.
5. Ρυθμίζουμε τη συχνότητα δόνησης της παλλόμενης μεμβράνης στα 2.4 MHz (μικρότερη δυνατή διάμετρος παραγόμενων σταγονιδίων) και ξεκινούμε την εναπόθεση.
6. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου εναπόθεσης (30 min, 60 min και 120 min) κλείνουμε τη διάταξη *Sonaer 241 PG* και την πηγή θέρμανσης.
7. Όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, το αφαιρούμε από το δειγματοφορέα του θερμοστοιχείου.

4.3.2. Σύνθεση δειγμάτων ZnO εμπλουτισμένων με Al

Η παρασκευή δειγμάτων ZnO εμπλουτισμένων με αλουμίνιο (Al^{3+}) σε συγκεντρώσεις (1 %, 3 % και 5 %) έγινε με τη χρήση ένυδρου νιτρικού άλατος $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, όπως φαίνεται παρακάτω:

1. Σε 100 ml υπερκάρου νερού (MilliQ water, 18.4 MΩ·cm) προσθέτουμε τις ποσότητες ένυδρου οξικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, καθαρότητας 99.999 % του οίκου Aldrich) και ένυδρου νιτρικού αλουμινίου ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, καθαρότητας 99.997 % του οίκου Aldrich) που φαίνονται παρακάτω:
 - ❖ 9.081 gr $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 1.876 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ για 1 % πρόσμιξη σε Al
 - ❖ 8.898 gr $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 5.627 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ για 3 % πρόσμιξη σε Al
 - ❖ 8.714 gr $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 9.379 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ για 5 % πρόσμιξη σε Al
2. Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 15 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να λάβουμε ένα ομογενές και διαυγές δ/μα.

Η εναπόθεση του πρόδρομου διαλύματος Al-ZnO έγινε όπως ακριβώς στην περίπτωση των δειγμάτων ZnO (βλέπε προηγούμενη ενότητα, 4.3.1), ενώ έγινε χρήση μόνο του ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm.

4.4. Χημική σύνθεση σε υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth)

Σε αυτή τη διατριβή γίνεται μια προσπάθεια εναπόθεσης νανοδομών ZnO και TiO₂ (με πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη ρύπο-δείκτη) σε γυάλινα υποστρώματα, στα πλαίσια της ευρύτερης προσπάθειας εφαρμογής της φωτοκατάλυσης για την αποδόμηση των οργανικών ρυπαντών.

Η εναπόθεση των μικρο- και νανο- δομών ZnO και TiO₂ επιτυγχάνεται με μια καινοτόμα μέθοδο, φιλική προς το περιβάλλον, που βασίζεται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων. Η μορφολογία των δομών αυτών και οι διαστάσεις τους εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και το χρόνο εναπόθεσης [39].

Ουσιαστικά, η όλη διαδικασία αφορά τη θέρμανση πρόδρομων διαλυμάτων TiO₂ και ZnO, παρουσία του υποστρώματος σε θερμοκρασία 95 °C. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε εργαστηριακά γυάλινα δοχεία, τα οποία ασφαλίζουν ερμητικά με πώματα πολυπροπυλενίου, απομονώνοντας το σύστημα, από το εξωτερικό περιβάλλον.

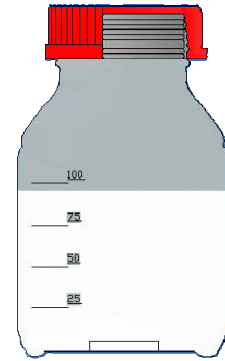
4.4.1. Σύνθεση δειγμάτων TiO₂

Όπως και στην περίπτωση της εναπόθεσης λεπτών υμενίων TiO₂ (βλέπε ενότητα 4.2.1.1), αυτή η μέθοδος βασίζεται στην υδρόλυση ισοπροποξειδίου του τιτανίου (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) [40-41]:

1. Σε 90 ml ισοπροπανόλης (καθαρότητας 99.5 % του οίκου Sigma) προσθέτουμε 0.2 ml υπερκάρου νερού (MilliQ water, 18.4 MΩ·cm).
2. Αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 10 min σε θερμοκρασία δωματίου.
3. Προσθέτουμε 1 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου (Ti(OR)₄, καθαρότητας 99.999 %, του οίκου Aldrich) και αναδεύουμε το διάλυμα για ~ 1-2 min ώστε να διασφαλιστεί η ομογενοποίηση του.

Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η βέλτιστη ποσότητα του νερού είναι 0.2 ml, αφού για > 0.2 ml η καθίζηση ήταν άμεση, ενώ για < 0.2 ml δεν πραγματοποιείται καθίζηση στο χρονικό διάστημα εναπόθεσης του υλικού.

4. Μεταφέρουμε το δ/μα στο γυάλινο δοχείο (το οποίο περιέχει το επιθυμητό υπόστρωμα), όπου σφραγίζεται με το πώμα και τοποθετείται σε εργαστηριακό πυριαντήριο, προθερμασμένο στους 95 °C.
5. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου εναπόθεσης (1-48 hr), εξάγονται τα υποστρώματα από τα δοχεία, ξεπλένονται με ισοπροπανόλη για να απομακρυνθούν τυχόν επιφανειακά άλατα και στεγνώνονται παρουσία αέρα στους 95 °C.



Εικ. 4.11. Γυάλινο δοχείο που περιέχει το υπόστρωμα και το διάλυμα του $Ti(OR)_4$.

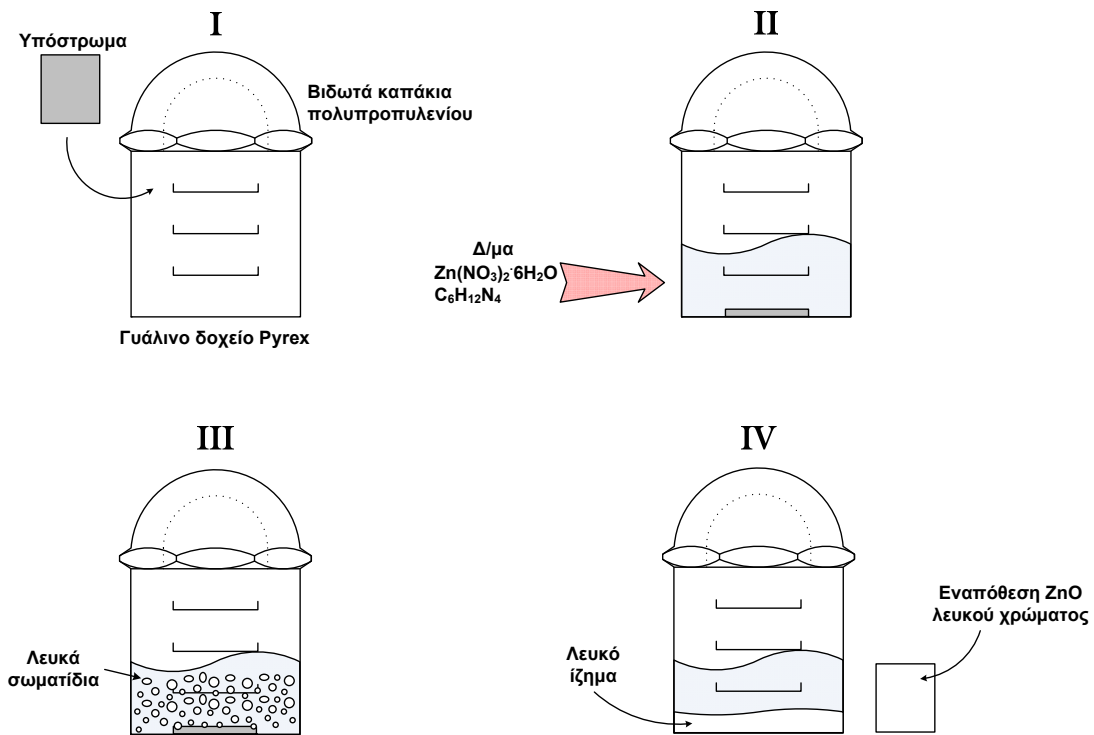
4.4.2. Σύνθεση δειγμάτων ZnO

Σε αυτήν την τεχνική χρησιμοποιούμε ως υποστρώματα είτε γυμνά κομμάτια γυαλιού Corning 7059 είτε λεπτά υμένα ZnO από την τεχνική sol-gel, τα οποία προωθούνται σε πυρίμαχα γυάλινα δοχεία με βιδωτά καπάκια πολυπροπυλενίου για να γίνει η χημική σύνθεση.

Κάθε δοχείο πληρώνεται με 50 ml ισομοριακού υδατικού διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) και εξαμεθυλ-τετραμίνης ($C_6H_{12}N_4$) συγκεντρώσεως 0.01 M. Τα δοχεία με το υπόστρωμα και το διάλυμα τοποθετούνται σε ένα κοινό πυριαντήριο στους 95 °C και παραμένουν εκεί για αρκετές ώρες [42-47].

Παρατηρώντας τη χημική αντίδραση, διακρίνουμε στα πρώτα στάδιά της το σχηματισμό λευκών σωματιδίων που καταβυθίζονται με την πάροδο του χρόνου, ενώ μετά από ικανό χρόνο (> 45 min) είναι εμφανές ένα στρώμα λευκού ιζήματος στον πυθμένα του δοχείου και ενός λεπτού στρώματος ZnO ίδιου χρώματος πάνω στο υπόστρωμα.

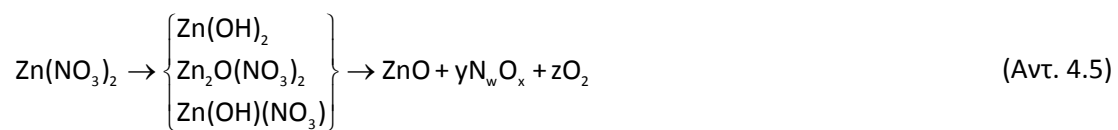
Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου εναπόθεσης, εξάγονται τα υποστρώματα από τα δοχεία, ξεπλένονται με υπερκάρθο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν επιφανειακά άλατα ή σύμπλοκα αμινών και στεγνώνονται παρουσία αέρα στους 95 °C.



Εικ. 4.12. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής ASG:

- I. Εισαγωγή των υποστρωμάτων στο πυρίμαχο γυάλινο δοχείο.
- II. Εισαγωγή του υδατικού διαλύματος και ρύθμιση της θερμοκρασίας στους $95^\circ C$.
- III. Εμφάνιση λευκών κροκιδωμάτων στο διάλυμα και έναρξη της καταβύθισης.
- IV. Διάκριση του λευκού ιζήματος ZnO από το υπερκείμενο υγρό και του λεπτού λευκού στρώματος στο υπόστρωμα.

Οι πιθανοί μηχανισμοί των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι [48-50]:



Έτσι, ο $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ κάτω από συνθήκες θέρμανσης ($95^\circ C$) σε υδατικό περιβάλλον, δίνει κάποια σύμπλοκα του Zn από τα οποία στη συνέχεια προκύπτει ZnO ενώ παράλληλα εκλύονται NO_x .



Η αμίνη ΗΜΤΑ δρα καταλυτικά στην αντίδραση 4.5 ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται φορμαλδεΰδη και αμμωνία (Αντ. 4.6) που στη συνέχεια υδρολύεται δίνοντας υδροξυλιόντα (OH^-) που είναι απαραίτητα για την εξουδετέρωση των κατιόντων (Zn^{2+}) προς το σχηματισμό ZnO .

Αναφορές

- [1] T.M. Christensen, *Physics of thin films/ Sputter deposition techniques*, Department of Physics and Energy Science, University of Colorado [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.uccs.edu/~tchriste/courses/PHYS549/549lectures/>].
- [2] Superconductivity Center at Argonne National Laboratory, University of Chicago, *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://superconductivity.et.anl.gov/Techniques/PLD.html>].
- [3] Μέθοδοι κατασκευής λεπτών υμενίων, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=44>].
- [4] Liquid Crystal Group Hamburg, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de>].
- [5] Spin coating mechanism, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://ssg.epfl.ch/dev-prep.html>].
- [6] Spin coater theory, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.brewerscience.com/...products/cee-benchtop-products/cee-technical-information/spin-coater-theory/#spscpd>].
- [7] Chemical vapor deposition - Wikipedia, the free encyclopedia, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition].
- [8] P.S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* **59** (1999) 185.
- [9] Benny Joseph, K.G. Gopchandran, P.V. Thomas, Peter Koshy, V.K. Vaidyan, *Mater. Chem. Phys.* **58** (1999) 71.
- [10] D. Perednis and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.* **14** (2005) 103.
- [11] Sonozap Ultrasonic Nozzles, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.sonozap.com/...nebulizer.htm>].
- [12] R.J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.* **34** (1962) 6.
- [13] M. Andrés Vergés, M. Martinez, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2916.

- [14] L. Vayssieres, *Int. J. of Nanotechnology* **1** (2004) 1.
- [15] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1001.
- [16] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, K. Yu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **129** (2006) 139.
- [17] Μ.Κομπίτσας, Ε.Ι.Ε © 2004.
- [18] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *Chem. Mater.* **1** (1989) 248.
- [19] Titanium isopropoxide - Wikipedia, the free encyclopedia, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_isopropoxide].
- [20] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non. Crystal. Sol.* **100** (1988) 65.
- [21] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, *Polyhedron* **22** (2003) 35.
- [22] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *Chem. Mater.* **1** (1989) 248.
- [23] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol., A* **160** (2003) 213.
- [24] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol., A* **182** (2006) 181.
- [25] A. Mills, N. Elliott, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, R.J. Clark, *J. Photochem. Photobiol., A* **151** (2002) 171.
- [26] Zinc acetate- Wikipedia, the free encyclopedia, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_acetate].
- [27] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, Y. Zhang, *Smart Mater. Struct.* **16** (2007) 2673.
- [28] K. Lin, P. Tsai, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8601.
- [29] Y. Ohya, T. Ogata, T. Ban, Y. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113** [3] (2005) 220.
- [30] M. Sharma, R.M. Mehra, *Thin Solid Films* **518** (2010) 3725.

- [31] J. Qiu, Z. Jin, Z. Liu, X. Liu, G. Liu, W. Wu, X. Zhang, X. Gao, *Thin Solid Films* **515** (2007) 2897.
- [32] H. Li, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, X. Li, *J. Cryst. Growth* **275** (2005) e943.
- [33] S.H. Yoon, D. Liu, D. Shen, Mi. Park, D. Kim, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 6177.
- [34] J. Zhao, Z. Jin, T. Li, X. Liu, *J. Eur. Cer. Soc.* **26** (2006) 2769.
- [35] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **83** [4] 2104.
- [36] S. Ilicana, Y. Caglara, M. Caglara, F. Yakuphanoglu, *Physica E* **35** (2006) 131.
- [37] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao, *Surf. Coat. Technol.* **198** (2005) 253.
- [38] X. Zhang, X.M. Li, T.L. Chen, C.Y. Zhang, W.D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 092101.
- [39] S. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J.A Kim, W. G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.* **313** (2007) 705.
- [40] D. Vernardou, G. Kalogerakis, E. Stratakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *Solid State Sci.* **11** (2009) 1499.
- [41] D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, H.M. Yates, S. Couris, M.E. Pemble, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *J. Photochem. Photobiol., A* **202** (2009) 81.
- [42] M. Andrés Vergés, M. Martinez, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2916.
- [43] L. Vayssieres, *Int. J. of Nanotechnology* **1** (2004) 1.
- [44] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1001.
- [45] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, K. Yu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **129** (2006) 139.
- [46] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4799.
- [47] G. Kenanakis, N. Katsarakis, *Appl. Catal., A* **378** (2010) 227.
- [48] S.A. Studenikin, N. Golego, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2104.

- [48] Q.L. Hong, S.J. Chua, K.P. Loh, C. Zhen, C.V. Thompson, E. Fitzgerald, Growth of ZnO nanorods on GaN using aqueous solution method, DSpace at MIT, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <https://dspace.mit.edu/>].
- [50] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, Chem. Mater. **17** (2005) 1001.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιαστούν οι πειραματικές τεχνικές για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Έτσι, για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιείται η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction), η μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων γίνεται με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy), ενώ η ταυτοποίηση των δεσμών του ZnO και του TiO₂ γίνεται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερώθρου (IR spectroscopy) και της φασματοσκοπίας Raman. Οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετώνται με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy), ενώ το πάχος τους μετράται με προφιλόμετρο.

Τέλος, περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων που βασίζονται σε φασματοσκοπικές μετρήσεις είτε ορατού είτε υπερώθρου, ενώ μελετώνται και οι υδροφιλικές τους ιδιότητες κάτω από συνθήκες εκφώτισης με υπεριώδη ακτινοβολία.

5.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, καθώς η απόσταση δύο πλεγματικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο είναι περίπου της τάξης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X. Ακτινοβολώντας ένα κρύσταλλο με μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, δημιουργείται συμβολή των σκεδαζόμενων από τα κρυσταλλικά επίπεδα ακτίνων X σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

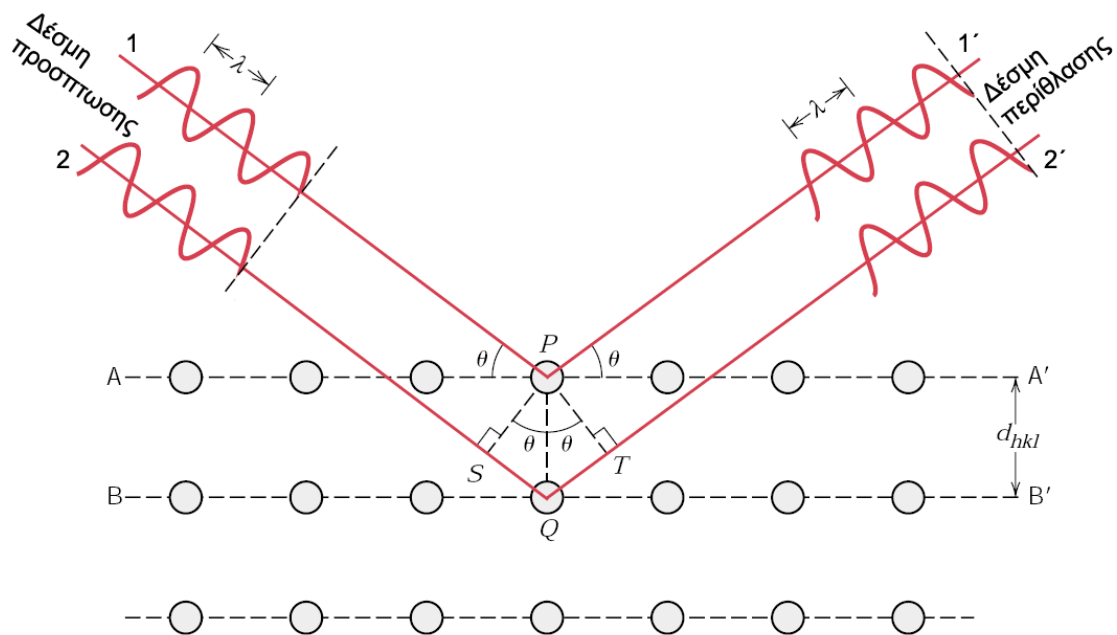
όπου, n = ακέραιος αριθμός

λ = το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X

d = η απόσταση δύο κρυσταλλικών επιπέδων (interlattice spacing) και

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X,

όπως φαίνεται στην Εικ. 5.1.



Εικ. 5.1. Περιθλαση ακτίνων X σε δύο κρυσταλλικά επίπεδα (A-A' και B-B') (ανασχεδιασμένο από [1]).

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ενισχυτική συμβολή από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου SQT των συμβαλλόμενων ακτίνων είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων. Για κάθε κρυσταλλικό υλικό η περιθλασιμετρία ακτίνων X δημιουργεί μια ομάδα δεδομένων που περιλαμβάνει τη γωνία

περίθλασης (θ), την ένταση της περιθλώμενης δέσμης καθώς και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης, καθώς οι διαφορετικές οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων με αποστάσεις μεταξύ τους d_1, d_2, d_3 κ.ο.κ. έχουν γωνίες περίθλασης αντίστοιχα $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ κ.ο.κ.

Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ στην ανάλυση των υλικών προσδιορίζει:

- 1) *Το είδος των κρυστάλλων.* Με το διάγραμμα των γωνιών και των εντάσεων της περίθλασης υπολογίζονται οι πλεγματικές σταθερές.
- 2) *Την ποιότητα των κρυστάλλων.* Αποκλίσεις από την ιδανική γωνία περίθλασης υποδεικνύουν την ύπαρξη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοιες αποκλίσεις μπορεί να δημιουργούνται από εσωτερικές τάσεις ή αλλαγή στη στοιχειομετρία του υλικού.
- 3) *Τον τρόπο ανάπτυξης των κρυστάλλων, ανάλογα με τον οποίο προκύπτει:*
 - i) *πολυκρυσταλλικό υλικό με τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων,*
 - ii) *πολυκρυσταλλικό υλικό με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης των κρυσταλλικών κόκκων,*
 - iii) *μονοκρυσταλλικό υλικό.*

Η διάκριση στα τρία παραπάνω είδη γίνεται με την πρόσπτωση των ακτίνων Χ σε μικρό εύρος γωνιών γύρω από τη γωνία της επικρατέστερης κορυφής θ του διαγράμματος περίθλασης, τοποθετώντας τον ανιχνευτή σε σταθερή θέση 2θ .

- 4) *Το μέγεθος του κρυστάλλου.* Από το εύρος της επικρατέστερης κορυφής του διαγράμματος ακτίνων Χ στο μισό της έντασης της (FWHM), υπολογίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer [1]:

$$d_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_g} \quad (\text{Εξ. 5.2})$$

όπου, d_g = μέγεθος των κόκκων

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων Χ (=0.154056 nm)

B = FWHM της επικρατέστερης κορυφής, σε rad και

θ_g = η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής.

Τα κύρια μέρη του περιθλασίμετρου είναι τα εξής:

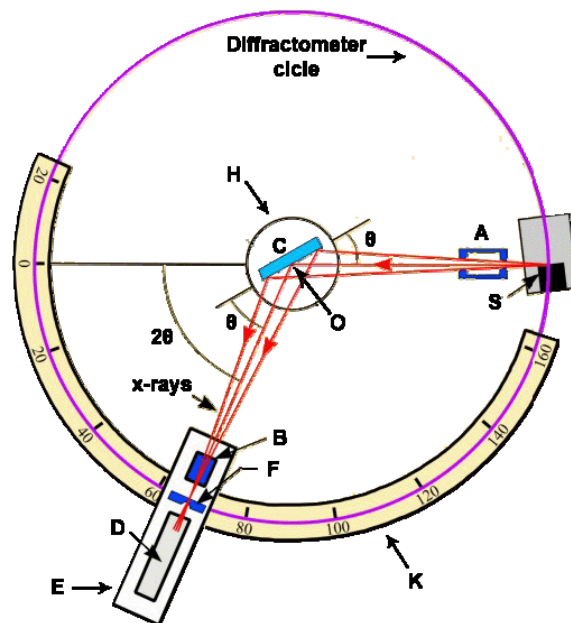
- ❖ Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-Χ
- ❖ Λυχνία ακτίνων-Χ, λεπτής γραμμικής εστίασης
- ❖ Γωνιόμετρο δύο κύκλων θ , 2θ με κοινό άξονα περιστροφής
- ❖ Κινητήρας γωνιομέτρου
- ❖ Μετρητική διάταξη
- ❖ Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface)
- ❖ Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή

Ένα τυπικό παράδειγμα περιθλασίμετρου δύο κύκλων με ακτίνες Χ δίνεται στην Εικ. 5.2.

Ο άξονας περιστροφής του περιθλασίμετρου είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος, στο σημείο Ο.

Το δείγμα C τοποθετείται σε μια τράπεζα Η η οποία μπορεί να περιστρέφεται γύρω από το σημείο Ο.

Η πηγή των ακτίνων Χ, S, είναι επίσης κάθετη στο επίπεδο της εικόνας και επομένως παράλληλη στον άξονα Ο και δίνει μια ελαφρά αποκλίνουσα δέσμη. Η αποκλίνουσα δέσμη, συγκλίνει και εστιάζεται στο σημείο Α του κύκλου εστιασμού, όπου είναι το παράθυρο εισόδου του κύκλου του περιθλασίμετρου (divergence-slit), με σύνηθες άνοιγμα 1° .



Εικ. 5.2. Σχηματική παράσταση ενός τυπικού περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (ανασχεδιασμένο από [2]).

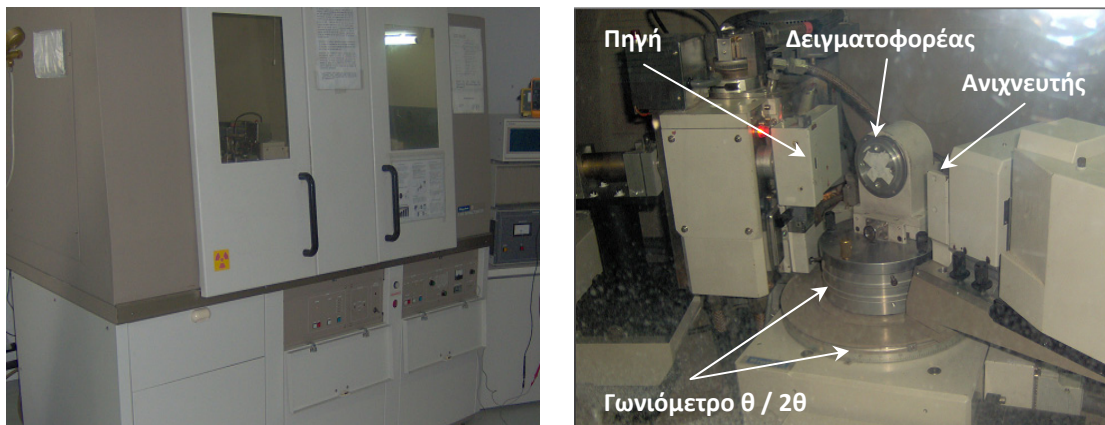
Ο ανιχνευτής D είναι τοποθετημένος σε μια βάση E που μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από τον άξονα Ο. Αυτός ο ανιχνευτής είναι ένας ηλεκτρονικός μετρητής που μετατρέπει τις εισερχόμενες περιθλόμενες ακτίνες Χ σε ηλεκτρικούς παλμούς ρεύματος με τη χρήση ειδικού ηλεκτρονικού κυκλώματος. Αυτό το κύκλωμα μετρά τον αριθμό των παλμών ανά μονάδα του χρόνου, και μιας και αυτός ο αριθμός είναι ανάλογος προς την ένταση των ακτίνων Χ, δίνει την τιμή τους στη μονάδα του χρόνου. Το F είναι ένα παράθυρο

συλλογής (receiving slit), με σύνηθες άνοιγμα 0.3 mm που προηγείται της δέσμης πριν αυτή φτάσει στο μετρητή.

Τα A και B είναι ειδικές σχισμές που ευθυγραμμίζουν την προσπίπτουσα και την περιθλώμενη δέσμη ακτίνων X αντίστοιχα.

Οι στηρίξεις E και H βρίσκονται σε τέτοια σημεία έτσι ώστε μια περιστροφή του μετρητή κατά γωνία 2θ να συνοδεύεται αυτόματα και από μια περιστροφή του δείγματος κατά θ . Έτσι διασφαλίζεται ότι η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X επάνω στο δείγμα είναι πάντα ίση με τη γωνία της ανάκλασης και ίση με τη μισή από τη συνολική γωνία της περίθλασης.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα περιθλασίμετρο Rigaku (RINT 2000) με άνοδο χαλκού (40 kV/178 mA), το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ μήκους κύματος 1.5405 Å, ενώ η γωνία 2θ ρυθμίστηκε κατά τη διάρκεια της μέτρησης μεταξύ $30\text{-}70^\circ$ για την περίπτωση των δειγμάτων ZnO και $20\text{-}60^\circ$ για τα δείγματα TiO_2 .



Εικ. 5.3. Περιθλασίμετρο ακτίνων X Rigaku (RINT 2000).

5.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy) κάνει χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά είτε οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό. Η υπεροχή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε σύγκριση με ένα οπτικό στηρίζεται στα εξής: Ένα οπτικό μικροσκόπιο μας επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορές. Ωστόσο η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm, όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το μήκος κύματός του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων, που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Όπως γνωρίζουμε η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή ενέργειας δίνεται από τον τύπο:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E} \quad (\text{Εξ. 5.3})$$

όπου, h η σταθερά του Planck,

p η ορμή και

E η ενέργεια.

Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο το μήκος κύματος ισούται με 0.02 nm. Βέβαια, η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη, της τάξεως του 0.1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από την κατασκευή του οργάνου.

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται οι διαφορές μεταξύ οπτικών μικροσκοπίων και ηλεκτρονικών όσον αφορά τη μέγιστη διακριτική ικανότητα που μπορούν να επιτύχουν.



Εικ. 5.4. Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων [3].

Μικροσκοπία αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:

- ❖ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).
- ❖ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope, TEM).
- ❖ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM).
- ❖ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερχόμενης δέσμης (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM).

5.2.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Για τη μέτρηση του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών καθώς και το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα όργανο που επιτρέπει την παρατήρηση και το χαρακτηρισμό ανόργανων υλικών και επιφανειών σε λεπτομέρειες που βρίσκονται στην περιοχή των νανομέτρων (nm). Η περιοχή που εξετάζεται ακτινοβολείται με πολύ καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.

Η βασική διάταξη του οργάνου αποτελείται από μια μεταλλική στήλη που περιλαμβάνει μια πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων (συνήθως νήμα βολφραμίου) και μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών και διαφραγμάτων για τη συμπύκνωση και εστίαση της ηλεκτρονικής δέσμης. Ένα σύστημα άντλησης δημιουργεί κενό της τάξης των 10^{-7} mbar μέσα στη στήλη ώστε να μειώνονται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα και να αυξάνεται ο χρόνος ζωής του νήματος. Για την παρατήρηση του ειδώλου χρησιμοποιείται ένας καθοδικός σωλήνας σε συνδυασμό με ανιχνευτή και ενισχυτή ή μια απλή φθορίζουσα πλάκα.

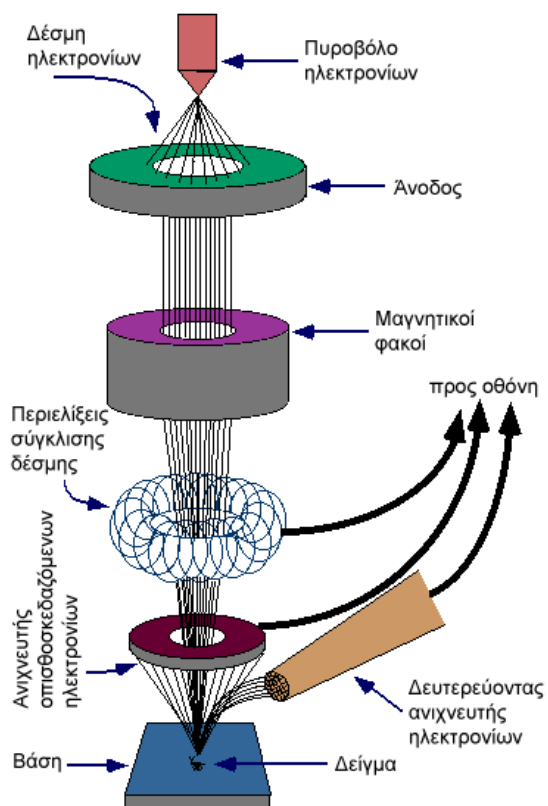
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL (JSM-6390LV) με πηγή εκπομπής νήμα βολφραμίου όπως φαίνεται και στην Εικ. 5.5.



Εικ. 5.5. Φωτογραφία SEM JEOL (JSM-6390LV).

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων πέσει πάνω στο εξεταζόμενο δείγμα, τα ηλεκτρόνια υπόκεινται ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις από τον πυρήνα και τα τροχιακά των ηλεκτρονίων των ατόμων του δείγματος. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκμεταλλευόμαστε και τα δύο είδη σύγκρουσης συλλέγοντας τα παρακάτω εκπεμπόμενα σήματα:

1. *Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια:* είναι τα πρωτογενή ηλεκτρόνια της δέσμης που μετά από πολλαπλές ελαστικές συγκρούσεις μέσα στο δείγμα καταφέρνουν να ανακλαστούν από την επιφάνεια του δείγματος προς τα πίσω.
2. *Δευτερογενή ηλεκτρόνια:* είναι τροχιακά e^- των ατόμων του δείγματος τα οποία εκπέμπονται μετά από ανελαστική σύγκρουση με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Λόγω της ισχυρής εξάρτησης από την τοπογραφία του δείγματος και του μικρού βάθους από το οποίο εκπέμπονται, τα δευτερογενή e^- χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών.



Εικ. 5.6. Αρχή λειτουργίας του SEM (ανασχεδιασμένο από [4]).

Στο SEM, τα σήματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτά των οπισθοσκεδαζόμενων και των δευτερογενών ηλεκτρονίων, αφού αυτά είναι συνάρτηση της τοπογραφίας της προς μελέτη επιφάνειας.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελεί σήμερα ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της μικροδομής των στερεών για τους εξής λόγους:

- ❖ Παρέχει υψηλή διακριτική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα είναι προσεγγιστικά το μισό του μήκους κύματος του μέσου που χρησιμοποιούμε για την παρατήρηση και αντιστοιχεί στην ελάχιστη απόσταση που μπορούμε να δούμε δύο αντικείμενα ξεχωριστά. Πρακτικά μπορούμε να έχουμε διακριτική ικανότητα περίπου 5-6 nm.
- ❖ Παρέχει τη δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης του δείγματος.
- ❖ Επιτρέπει τη μελέτη δειγμάτων και σε μικρές μεγεθύνσεις.

Για τη μελέτη ενός δείγματος με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία. Τα μη αγώγιμα δείγματα που εξετάζονται στο SEM χρειάζεται να επικαλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα αγώγιμου υλικού (συνήθως Χρυσού, Au ή Παλλάδιου, Pd). Αυτή η επικάλυψη είναι αναγκαία για να εξαιρεθεί η συσσώρευση στατικών ηλεκτρικών φορτίων από την ενεργειακή δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει το μη αγώγιμο δείγμα. Τυχόν απουσία τέτοιας επικάλυψης προκαλεί φαινόμενα που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοιωμένη απεικόνιση του ειδώλου του δείγματος. Τα λεπτά αυτά υμένα μπορούν να σχηματιστούν με ιοντική εξάχνωση ή με DC magnetron sputtering κατάλληλου υλικού ενώ πρέπει να είναι ομοιογενούς πάχους και να μην αντιδρούν με το δείγμα.

Στην παρούσα διατριβή τα δείγματα TiO_2 και ZnO καλύφθηκαν με 10 nm χρυσού με τη χρήση της τεχνικής sputtering προκειμένου να καταστεί δυνατή η μελέτη τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

5.2.1.1. Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας με ακτίνες X

Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας με ακτίνες X (EDX ή EDS ή EDAX ανάλυση), είναι μια τεχνική για την αναγνώριση της στοιχειώδους σύστασης ενός δείγματος. Το σύστημα της εν λόγω φασματοσκοπίας είναι ενοποιημένο με αυτό του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στο βομβαρδισμό του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια που συγκρούονται με τα άτομα του προς ανάλυση δείγματος, χτυπούν μερικά από αυτά με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται εκκένωση των θέσεων των ηλεκτρονίων των ατόμων που βομβαρδίζονται, ενώ παράλληλα υφίσταται και μεταφορά ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (από τις καταστάσεις μεγαλύτερης ενέργειας) στις κενές θέσεις, εκπέμποντας ενέργεια (ακτίνες Χ).

Το ποσό της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, είναι για κάθε άτομο διαφορετικό, οπότε η μέτρηση της ενέργειας (ακτινοβολία Χ) που απελευθερώνεται κατά το βομβαρδισμό ηλεκτρονίων με τα άτομα ενός στοιχείου, ουσιαστικά ταυτοποιεί το είδος των στοιχείων από το οποία αποτελείται το δείγμα.

Το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας με ακτίνες Χ, είναι το φάσμα EDS, από το οποίο προκύπτει πόσο συχνά μια ακτίνα Χ λαμβάνεται για το κάθε ενεργειακό επίπεδο και απεικονίζει κορυφές που αντιστοιχούν στα ενεργειακά επίπεδα για τα οποία λήφθηκαν οι περισσότερες ακτίνες Χ.

Κάθε μια από αυτές τις κορυφές είναι μοναδική και αντιστοιχεί σε διαφορετικό στοιχείο. Μια έντονη κορυφή αντιστοιχεί σε ένδειξη ενός συγκεκριμένου ατόμου στο δείγμα. Ένα φάσμα EDS δεν απεικονίζει μόνο το άτομο που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη κορυφή, αλλά και τον τύπο της ακτινοβολίας Χ που εκπέμπει το συγκεκριμένο άτομο.

Τέλος, με τη χρήση ειδικού λογισμικού είναι δυνατή η συλλογή μιας σειράς φασμάτων για κάθε σημείο του δείγματος. Σε αυτή τη περίπτωση γίνεται χρήση συσκευής εκπομπής ηλεκτρονιακής δέσμης, η οποία σαρώνει όλη την επιφάνεια του δείγματος.

Σημειώνεται ότι αν αναλυθεί μια μόνο θέση του δείγματος, είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των στοιχείων για τη συγκεκριμένη θέση. Η συγκεκριμένη ανάλυση ονομάζεται ανάλυση σημείου (point analysis). Αν αναλυθεί μια γραμμή του δείγματος τότε η ανάλυση αυτή ονομάζεται σάρωση γραμμής (line scanning), ενώ αν αναλυθεί κάθε ένα σημείο του δείγματος τότε η συγκεκριμένη ανάλυση ονομάζεται χαρτογράφηση με τελείες (dot mapping). Σε αυτή τη περίπτωση η εικόνα που λαμβάνεται απεικονίζει την κατανομή των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.

Στην παρούσα διατριβή λάβαμε τα φάσματα EDS για τα δείγματα TiO_2 και ZnO από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL, JSM-6390LV (Εικ. 5.5) δίνοντας ηλεκτρική τάση 20 kV στο νήμα βολφραμίου σε απόσταση εργασίας 10 mm από την επιφάνεια του δείγματος.

5.3. Μικροσκοπία ατομικής δύναμης

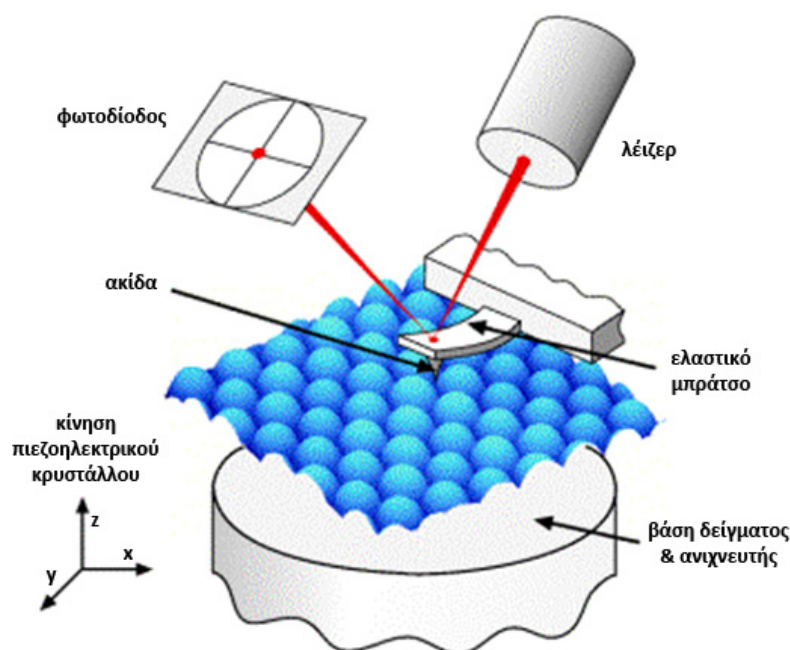
Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) είναι μια κατηγορία μικροσκοπίας ακίδας (Scanning Probe Microscopy) κατά την οποία μια λεπτή ακίδα σαρώνει την υπό μελέτη επιφάνεια και καταγράφοντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δείγματος και ακίδας, αντλούνται πληροφορίες για τη μορφολογία του δείγματος σε επίπεδο τάξης μεγέθους νανομέτρου (nm).

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι μια σύγχρονη μη καταστρεπτική τεχνική και βασίζεται σε μια ακίδα σχήματος πυραμίδας με πλάτος 2 μm. Η άκρη της ακίδας είναι ελαφρώς στρογγυλεμένη με ακτίνα περίπου 10 nm, και “σύρεται” πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Οι αλλαγές της θέσης της ακίδας στον κάθετο άξονα αντανakλούν τη μορφολογία της επιφάνειας.



Εικ. 5.7. Ακίδα AFM τύπου πυραμίδας.

Η ακίδα του AFM συγκρατείται από ένα ελαστικό μπράτσο (cantilever), το οποίο έχει συνήθως τριγωνικό σχήμα (V-shaped) και πάχος της τάξεως των μm. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου AFM το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ένα πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο κυλινδρικού σχήματος. Οι πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού όταν ασκείται πάνω τους πίεση ή αντίστροφα διαστέλλονται ή συστέλλονται όταν τους εφαρμόζεται τάση.



Εικ. 5.8. Αρχή λειτουργίας Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης, AFM.

Οι πιο γνωστές μέθοδοι μικροσκοπίας ατομικής δύναμης είναι: (α) Μέθοδος ακίδας επαφής (Contact mode AFM) και (β) Μέθοδος παλλόμενης ακίδας (Tapping mode AFM).

(α) Μέθοδος ακίδας επαφής (Contact mode AFM)

Με τη μέθοδο ακίδας επαφής η επιφάνεια σαρώνεται με ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο ενός πολύ ευαίσθητου βραχίονα-ελατηρίου. Κατά την κίνηση της ακίδας πάνω στο δείγμα οι εναλλαγές στο επιφανειακό ανάγλυφο προκαλούν αλλαγές στην απόκλιση του βραχίονα και στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω μιας ανακλώμενης δέσμης λέιζερ σε δισδιάστατη συστοιχία φωτοδιόδων. Ένα κύκλωμα ανάδρασης κινεί κατακόρυφα το δείγμα μέσω πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (scanner), με σκοπό να διατηρηθεί σταθερή η απόκλιση του βραχίονα σε κάθε σημείο (x,y) του δείγματος. Διατηρώντας σταθερή την απόκλιση του βραχίονα διατηρείται σταθερή και η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος. Αυτή η δύναμη υπολογίζεται από το νόμο του Hooke:

$$F = -k \cdot x \quad (\text{Εξ. 5.4})$$

όπου, F = δύναμη

k = σταθερά ελατηρίου

x = απόκλιση βραχίονα-ελατηρίου

Η σταθερά του ελατηρίου κυμαίνεται από 0,01 έως 1,0 N/m, καταγράφοντας έτσι δυνάμεις της τάξης nN έως μN σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η κατακόρυφη μετατόπιση του δείγματος σε κάθε σημείο (x,y) αποθηκεύεται από ένα υπολογιστή και δημιουργεί ένα είδωλο της τοπογραφίας της επιφάνειας.

(β) Μικροσκοπία παλλόμενης ακίδας (Tapping mode AFM)

Με τη μέθοδο παλλόμενης ακίδας η επιφάνεια σαρώνεται με μια ακίδα προσαρμοσμένη στο άκρο ενός βραχίονα-ελατηρίου, ο οποίος ταλαντώνεται κοντά στη συχνότητα συντονισμού του με πλάτος ταλάντωσης, από 20 nm έως 100 nm. Κατά τη σάρωση η ακίδα “αγγίζει” την επιφάνεια του δείγματος στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης προκαλώντας έτσι αλλαγή στο πλάτος της. Ένα κύκλωμα ανάδρασης διατηρεί σταθερό το πλάτος της ταλάντωσης, διατηρώντας σταθερή τη μέση τετραγωνική τιμή RMS του σήματος της ταλάντωσης το οποίο μεταφέρεται μέσω μιας ανακλώμενης δέσμης λέιζερ από κάθε σημείο (x,y) του δείγματος σε δισδιάστατη συστοιχία φωτοδιόδων.

Η κατακόρυφη κίνηση του δείγματος μέσω πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (scanner) για τη διατήρηση του αρχικού πλάτους της ταλάντωσης για κάθε σημείο (x,y) του δείγματος αποθηκεύεται σε υπολογιστή, διαμορφώνοντας έτσι το είδωλο της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος. Διατηρώντας σταθερό το αρχικό πλάτος της ταλάντωσης, διατηρείται σταθερή η αλληλεπίδραση μεταξύ ακίδας και δείγματος κατά τη διάρκεια της σάρωσης.

Με τη Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης δεν απαιτείται ειδική επεξεργασία του δείγματος και αυτό είναι από τα θετικά της τεχνικής αφού δεν προκαλείται και καμία καταπόνηση σε αυτό. Έτσι, παίρνουμε μια τρισδιάστατη εικόνα της επιφάνειας, χωρίς την απαίτηση κενού χρησιμοποιώντας μια πολύ μικρή περιοχή από το δείγμα της τάξης του μm.

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Digital Instruments-Nanoscope IIIa, Εικ. 5.9) με παλλόμενη ακίδα (silicon nitride, tapping mode) και μετρήθηκε η RMS τραχύτητα, η οποία είναι η τυπική απόκλιση από τη μέση τραχύτητα σε μια δεδομένη περιοχή.

Οι πληροφορίες που λαμβάνουμε από την ανάλυση των λεπτών υμενίων ZnO και TiO₂ με μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι το μέγεθος των κόκκων τους (D, nm) και η μέση τετραγωνική τραχύτητα της επιφάνειάς τους R_q (Root Mean Square, RMS) που ορίζεται στην εξίσωση 5.5.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|^2}$$

(Εξ. 5.5)

όπου, Z_i το ύψος του σημείου i σε σχέση με το χαμηλότερο σημείο στην εικόνα και N ο συνολικός αριθμός σημείων που περιλαμβάνονται στην εικόνα.

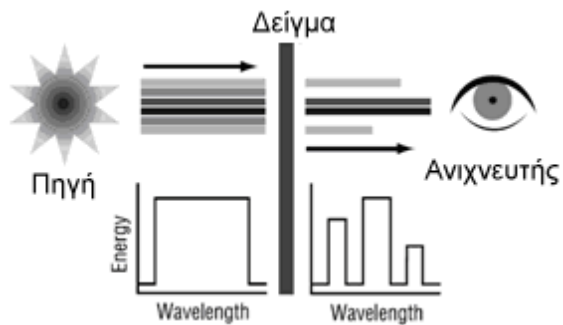


Εικ. 5.9. Φωτογραφία AFM Nanoscope IIIa.

5.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (InfraRed spectroscopy, IR) στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών που υπάρχουν στο δείγμα.

Όταν προσπίπτει υπέρυθρη ακτινοβολία σε ένα δείγμα ένα μέρος της απορροφάται και ένα άλλο διαπερνά το δείγμα (Transmittance). Το φάσμα που προκύπτει απεικονίζει τη μοριακή απορρόφηση ή διαπερατότητα δίνοντας έτσι μια μοναδική μοριακή ταυτότητα όπως ακριβώς το δακτυλικό αποτύπωμα. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι πολύ σημαντική στο χαρακτηρισμό των υλικών.

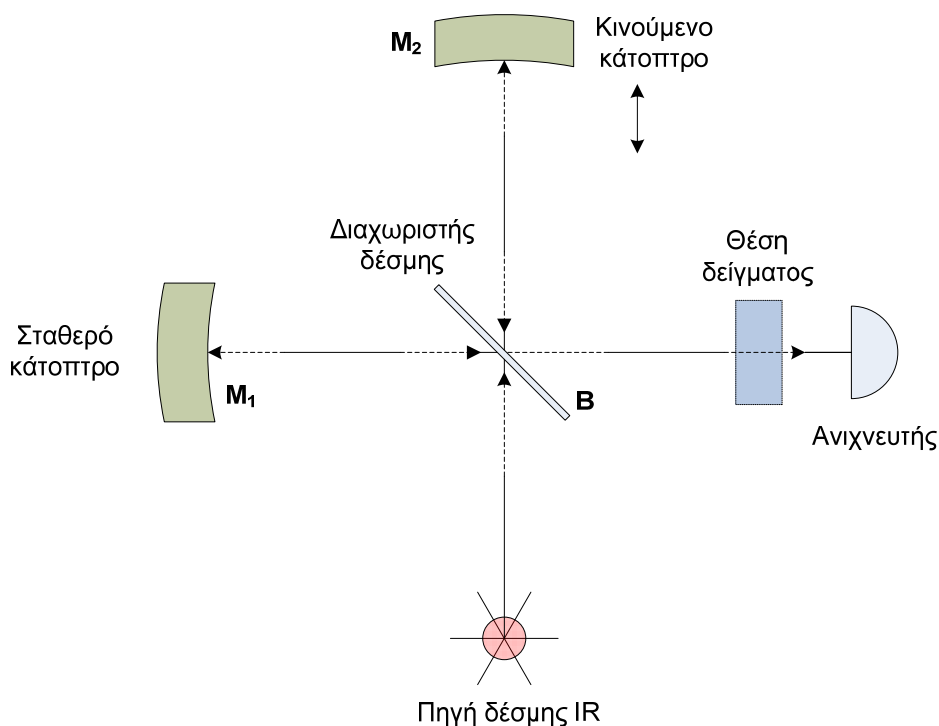


Εικ. 5.10. Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (ανασχεδιασμένο από [5]).

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ευρέως στη φασματοσκοπία υπέρυθρου φασματοφωτόμετρα τύπου μετασχηματισμού Fourier (FT spectrometers) τα οποία στηρίζονται στην αρχή του συμβολόμετρου του Michelson. Τα φασματόμετρα αυτά έχουν καλύτερα πλεονεκτήματα από τα παλαιότερα, καθώς παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακρίβεια, η συλλογή των φασμάτων είναι ταχύτερη, ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι μεγαλύτερος κ.α.

5.4.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου FT-IR ανήκουν στην κατηγορία των φασματοφωτομέτρων, που δεν έχουν επιλογή μήκους κύματος (μονοχρωμάτορα) και χρησιμοποιούν το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος. Στο όργανο αυτό αντί του μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιείται το σαρωτικό συμβολόμετρο του Michelson με το οποίο αναλύεται η υπέρυθη ακτινοβολία. Η ανάλυση κατά Fourier ή αλλιώς ο μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικής καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος, όπως αυτό που προέρχεται από τα φασματοφωτόμετρα FT-IR. [5] Η φασματοσκοπία FT-IR βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements), που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης τους φάσματος. Η διάταξη του μηχανισμού του συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FT-IR παρουσιάζεται στην Εικ. 5.11.



Εικ. 5.11. Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FT-IR (ανασχεδιασμένο από [6]).

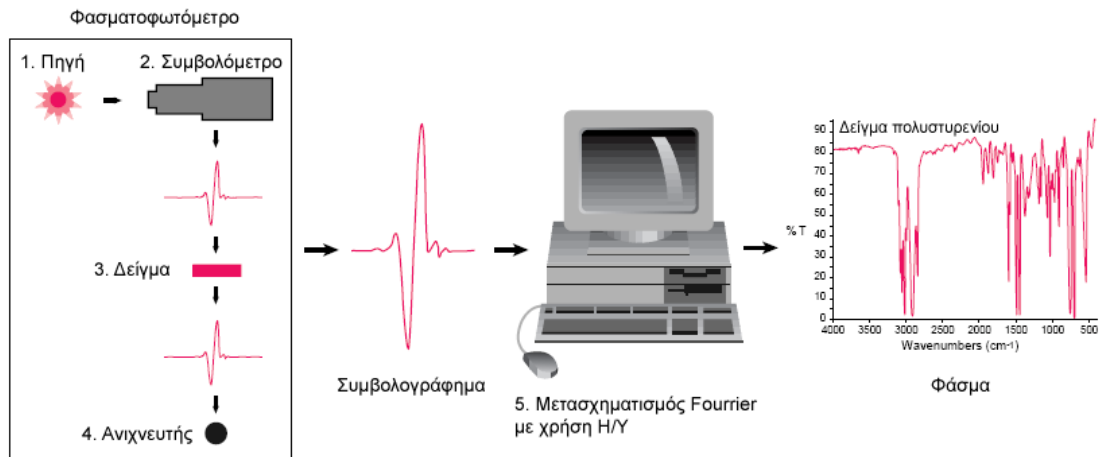
Το συμβολόμετρο Michelson (Michelson Interferometer) είναι μια πλάκα (B) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr, που δεν απορροφά την IR ακτινοβολία, και κατεργασμένη έτσι ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το πρώτο μισό στο κάτοπτρο M_1 και το άλλο μισό στο M_2 . Οι δύο δέσμες ανακλώνται στα M_1 και M_2 και γυρνούν στην πλάκα του διαχωριστή (plate beam splitter) της δέσμης φωτός, όπου και συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός, η οποία διαπερνά το δείγμα της ουσίας και οδηγείται στον ανιχνευτή.

Στην περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης φωτός μήκους κύματος λ (αν και στην περίπτωση της φασματοφωτομετρίας FT-IR δεν χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία) που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα B, υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας B από τα κάτοπτρα M_1 και M_2 . Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν, όμως οι αποστάσεις της B από τα M_1 και M_2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην B, όπου και εξουδετερώνονται.

Στη μονάδα του συμβολόμετρου, το κάτοπτρο M_2 κινείται αργά προς την πλάκα B ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1 , ν_2 κλπ), που δημιουργούν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο «μίγμα» ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier και με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι συχνότητες και οι εντάσεις των ακτινοβολιών και τελικά να δημιουργηθεί το υπέρυθρο φάσμα.

Όταν η συνενωμένη δέσμη ακτινοβολίας από την πλάκα B του συμβολόμετρου κατευθύνεται στο δείγμα, πριν φθάσει στον ανιχνευτή, οι απορροφήσεις του δείγματος θα εμφανιστούν ως κενά στην κατανομή των συχνοτήτων. Με το μετασχηματισμό Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων που δέχεται ο ανιχνευτής γίνεται κάθε 1/1000 του δευτερολέπτου και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε

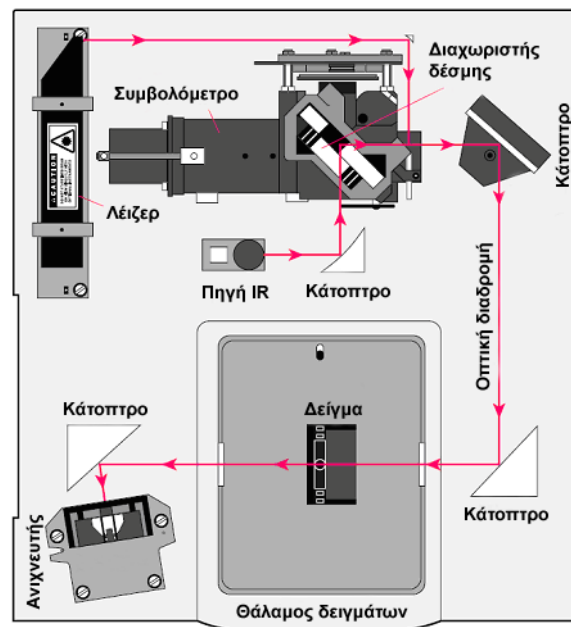
διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε λίγα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει ένα κανονικό φάσμα υπερύθρου. Η παραπάνω διαδικασία ολοκληρώνεται σε λίγα δευτερόλεπτα (10 - 20 sec) και μετά από έναν αριθμό σαρώσεων (20 - 100 σαρώσεις) του φάσματος ο «θόρυβος» μειώνεται σημαντικά, ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό.



Εικ. 5.12. Διαδικασία εξαγωγής φάσματος IR με μετασχηματισμό Fourier (ανασχεδιασμένο από [6]).

Η τεχνική αυτή του FT-IR έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας.

Καταρχάς, η χρήση των υπολογιστών στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας.



Εικ. 5.13. Σχηματικό διάγραμμα υπερύθρου φασματοφωτομέτρου FT-IR (ανασχεδιασμένο από [6]).

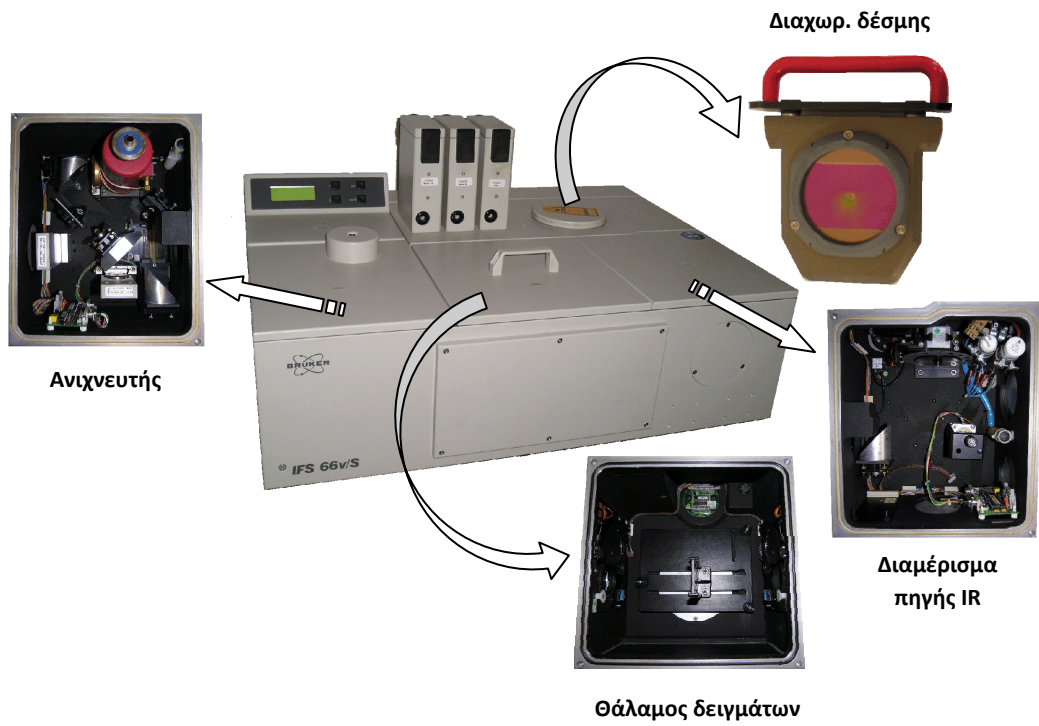
Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Επιπλέον, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Επιπλέον, υπάρχει ένα κινητό κομμάτι του εξοπλισμού, το κινητό κάτοπτρο (M_2), η δυνατότητα του οποίου να μεταβάλλει την απόσταση του από την πλάκα του συμβολομέτρου, δίνει την ευκαιρία στο φασματοφωτόμετρο αφενός να μεταβάλλει την διαχωριστική του ικανότητα και αφετέρου να ελαχιστοποιεί τις επιδράσεις της υγρασίας και του CO_2 του ατμοσφαιρικού αέρα. Επίσης, επειδή δεν γίνεται σκέδαση ή φιλτράρισμα της ακτινοβολίας, το FT-IR έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και στο άπω υπέρυθρο, όπου η ενέργεια των φωτονίων είναι πολύ μικρή. Αυτό αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα, ιδιαίτερα στο άπω υπέρυθρο (far-infrared).

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H_2O και το CO_2 του χώρου του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν χαμηλής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φωτόμετρα FT-IR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Bruker (IFS 66ν/S) που παρουσιάζεται στην Εικ. 5.14.

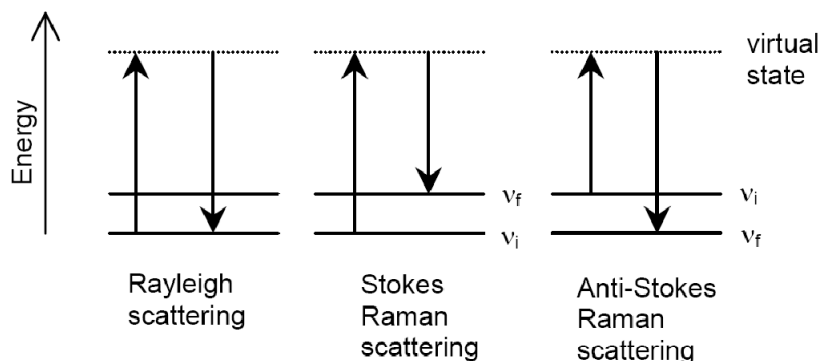


Εικ. 5.14. Φωτογραφία φασματοφωτομέτρου υπερύθρου Bruker (IFS 66v/S).

5.5. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy) είναι ένας τύπος φασματοσκοπίας δόνησης, παρόμοια με τη φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR). Εντούτοις, ενώ οι ζώνες IR προκύπτουν από μεταβολές στη διπολική ροπή ενός μορίου, οι ζώνες Raman προκύπτουν από μεταβολές στην πόλωσή του. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μεταβάσεις που επιτρέπονται στη φασματοσκοπία Raman είναι απαγορευμένες στο IR, έτσι αυτές οι τεχνικές είναι συχνά συμπληρωματικές.

Η φασματοσκοπία Raman διερευνά τα ενεργειακά επίπεδα εξετάζοντας τις συχνότητες που υπάρχουν στη σκεδαζόμενη από τα μόρια ή πολυατομικά ιόντα ακτινοβολία. Μια μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας συνίσταται από μια πλημμύρα φωτονίων ίδιας ενέργειας. Αν μια τέτοια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν_i προσπέσει σε ένα δείγμα, το 10⁻¹% των φωτονίων σκεδάζονται κατά τη σύγκρουσή τους με τα μόρια του δείγματος. Τα περισσότερα των σκεδαζόμενων φωτονίων μένουν ενεργειακά αμετάβλητα (ν_i , ακτινοβολία Rayleigh), ενώ μόλις το 10⁻²% των σκεδαζομένων ή το 10⁻³% των προσπιπτόντων φωτονίων σκεδάζονται με ταυτόχρονη μεταβολή της ενέργειάς τους. Μερικά από αυτά χάνουν λίγη από την ενέργειά τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και επομένως με μικρότερη συχνότητα ($\nu_i - \nu_f$, Stokes ακτινοβολία). Ακόμη λιγότερα είναι δυνατό να πάρουν κάποιο ποσό ενέργειας από τα μόρια του δείγματος, αν τα τελευταία ήταν ήδη διεγερμένα, και να εξέλθουν με μεγαλύτερη συχνότητα ($\nu_i + \nu_f$ anti-Stokes ακτινοβολία).



Εικ. 5.15. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων σκέδασης Rayleigh καθώς και σκέδασης Stokes και anti-Stokes [7]).

Αυτές οι μετατοπίσεις ν_f της συχνότητας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ν_i , που αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, ισοδυναμούν με τη διαφορά μεταξύ δυο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου. Η φασματοσκοπία Raman μετράει αυτές ακριβώς τις ενεργειακές διαφορές κάθε μια απ' τις οποίες αντιπροσωπεύει τη διέγερση μιας ορισμένης κανονικής μορφής δόνησης του εν' λόγω μορίου. Μια κορυφή σκέδασης Raman αντιστοιχεί σε μια κανονική μορφή δόνησης ενός διακεκριμένου χημικού είδους. Οι κανονικές μορφές δόνησης προκαλούν μεταβολή στην πόλωση του θεωρούμενου χημικού είδους, ονομάζονται Raman ενεργές και είναι αυτές που δίνουν σκέδαση Raman. Το σύνολο λοιπόν των ενεργών σε Raman κανονικών μορφών δόνησης ενός διακεκριμένου χημικού είδους αναγεννά ένα μοναδικό φάσμα Raman.

Οι συχνότητες δόνησης ν_f παρατηρούνται ως μετατοπίσεις $\nu_i \pm \nu_f$ (Raman shifts) από την προσπίπτουσα ακτινοβολία ν_i στην περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους.

Η ανελαστική σκέδαση Raman ($\nu_i + \nu_f$) είναι 10^3 με 10^4 φορές ασθενέστερη της ελαστικής Rayleigh (ν_i), ενώ οι συχνότητες δόνησης των ανιχνευόμενων χημικών ειδών στα M-MX_n συστήματα είναι στην περιοχή μεταξύ 30 - 600 cm⁻¹. Η απαιτούμενη λοιπόν ισχύς και μονοχρωματικότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ισχυρών γραμμών εκπομπής lasers.

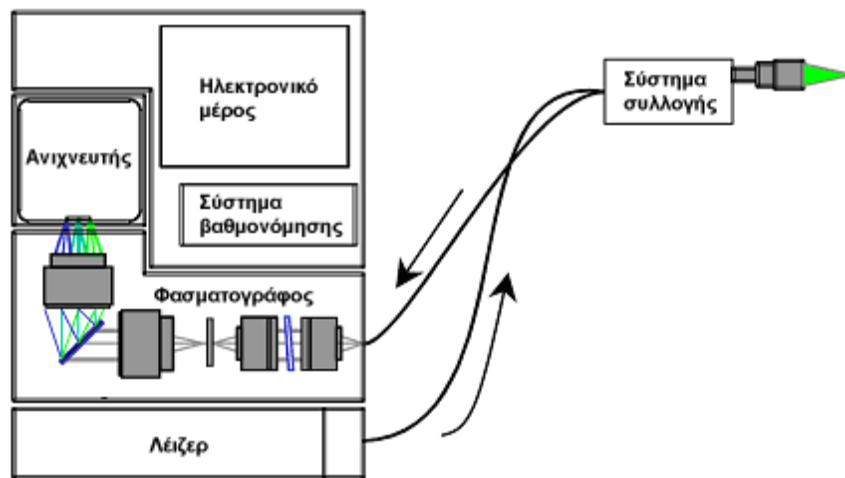
Ένα φασματοφωτόμετρο Raman αποτελείται από τρία βασικά μέρη: το λέιζερ, τη συσκευή συλλογής και το φασματογράφο:

Το λέιζερ χρησιμοποιείται για να διεγείρει τα φάσματα Raman επειδή αφενός δίνει μονοχρωματική δέσμη φωτός και αφετέρου ικανοποιητική ένταση για να παραχθεί καθαρό φάσμα, χωρίς ξένες ζώνες. Τα λέιζερ που χρησιμοποιούνται για τη φασματοσκοπία Raman πρέπει να χαρακτηρίζονται από σταθερότητα μήκους κύματος και χαμηλή εκπομπή υποβάθρου.

Το σύστημα συλλογής αποτελείται από οπτική ίνα που δέχεται τα σκεδαζόμενα φωτόνια, τα φιλτράρει από διάφορες ακτινοβολίες υποβάθρου και τα οδηγεί στο φασματογράφο.

Όταν τα μετατοπισμένα κατά Raman φωτόνια εισέλθουν στο φασματογράφο, διέρχονται αρχικά μέσω ενός φράγματος περίθλασης που τα διαχωρίζει ανάλογα με το

μήκος κύματός τους και μετά προωθούνται στον ανιχνευτή ο οποίος καταγράφει την ένταση του σήματος Raman σε κάθε μήκος κύματος.



Εικ. 5.16. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου Raman (ανασχεδιασμένο από [7]).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Raman Nicolet Almega XR με μήκη κύματος $0 - 900 \text{ cm}^{-1}$ που διαθέτει λέιζερ που εκπέμπει στο μπλε σε μήκος κύματος 473 nm , ισχύ 100% για χρόνο 3 s όπως παρουσιάζεται στην Εικ. 5.17.



Εικ. 5.17. Φωτογραφία φασματοφωτομέτρου Nicolet Almega XR.

5.6. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα απορρόφησης ενός υλικού στην περιοχή υπεριώδους-ορατού παρέχει πληροφορίες για τις οπτικές του ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την ηλεκτρονική του δομή. Δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του οπτικού χάσματος και αποτελεί μέτρο της ποιότητας των υλικών.



Εικ. 5.18. Φωτογραφία φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού Shimadzu (UV-2401).

Οι οπτικές ιδιότητες (οπτική διαπερατότητα) των δειγμάτων ZnO και TiO₂ σε sapphire και γυαλί Corning 7059 έγιναν με τη βοήθεια ενός Shimadzu UV/Vis φασματόμετρου διέλευσης σε μήκη κύματος $\lambda = 190\text{-}1100\text{ nm}$ (Εικ. 5.18).

Ο λόγος της έντασης του φωτός που διαπερνά ένα δείγμα I προς την αρχική ένταση I_0 δίνεται από το νόμο του Beer - Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{Εξ. 5.6})$$

Αν το δείγμα έχει πάχος d , συντελεστή απορρόφησης α και ανακλαστικότητα R , τότε η διαπερατότητα δίνεται από την εξίσωση:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (\text{Εξ. 5.7})$$

Η ανακλαστικότητα είναι σχεδόν σταθερή και μικρή και δεν λαμβάνεται υπόψη. Από την παραπάνω σχέση και αφού εξαιρεθεί η ανακλαστικότητα του γυαλιού (ή corning 7059) προσδιορίζεται ο συντελεστής απορρόφησης:

$$\alpha = \frac{\ln(T_s)}{d}, \text{ με } T_s = T/T_c \quad (\text{Εξ. 5.8})$$

όπου, T_s η διαπερατότητα του δείγματος

T_c η διαπερατότητα του γυαλιού.

Όμως, για απευθείας μεταβάσεις μεταξύ των ακμών των παραβολικών ενεργειακών ζωνών η εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων ($h\nu$) δίνεται από την εξίσωση:

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Εξ. 5.9})$$

ή

$$\alpha(h\nu) = A^* \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g \right)^{1/2} \quad (\text{Εξ. 5.10})$$

όπου, A^* είναι μια πολλαπλασιαστική σταθερά, και

E_g το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού.

Επομένως, κάνοντας τη γραφική παράσταση του α^2 με την ενέργεια ($h\nu$) και προσαρμόζοντας μια ευθεία γραμμή στην περιοχή πάνω από την ακμή απορρόφησης, υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα ως η τομή αυτής της ευθείας με τον άξονα των ενεργειών.

5.7. Μέτρηση πάχους - Προφιλόμετρο ακίδος

Το προφιλόμετρο ακίδος είναι ένα μέσο χαρακτηρισμού της επιφάνειας ενός στερεού σώματος. Περιλαμβάνει μία ακίδα, η οποία τοποθετείται κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος, την οποία διατρέχει κατά μία ευθύγραμμη κατεύθυνση. Η κατακόρυφη θέση της ακίδας κατά τη διαδρομή της ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και εκτυπώνεται μέσω καταγραφικού συστήματος. Η εφαρμογή του προφιλόμετρου μας δίνει πληροφορίες για την αδρότητα της παραμένουσας επιφάνειας, όπως και για την απώλεια όγκου. Η συσκευή μπορεί να καταγράψει αποκλίσεις της επιφάνειας κατά την κάθετη σ' αυτήν κατεύθυνση.

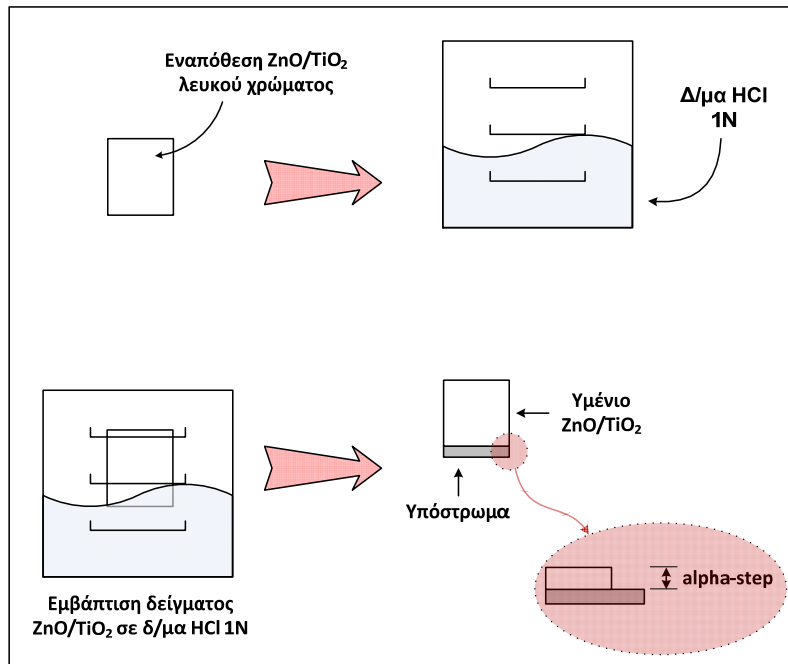
Το προφιλόμετρο ακίδας αποτελείται από δύο τμήματα: το χώρο του δείγματος όπου υπάρχει η ακίδα μέτρησης και τα αισθητήρια όργανα. Μια φωτογραφία του οργάνου φαίνεται στην Εικ. 5.19.

Ο χώρος του δείγματος, περιλαμβάνει: α) Ακίδα πολύ μικρής τελικής διατομής, έτσι ώστε η επαφή με την επιφάνεια του υμενίου να είναι όσο το δυνατόν ανεπαίσθητη και να μη χαράζει το δείγμα. β) Επιφάνεια τοποθέτησης του δείγματος, η οποία παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης του πάχους σε οποιοδήποτε σημείο του.



Εικ. 5.19. Φωτογραφία προφιλόμετρου ακίδος Tencor alpha-step 100.

Πριν τη μέτρηση του πάχους είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου “βήματος” (step). Έτσι, τμήμα του δείγματος εμβαπτίζεται σε πυκνό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl 1N) προκειμένου να “καταστραφεί” τμήμα της επικάλυψης του υποστρώματος δημιουργώντας μια υψομετρική διαφορά μεταξύ υποστρώματος και καταλύτη (“βήμα”, alpha-step). Το προφιλόμετρο κινεί την ακίδα κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος που περιλαμβάνει το “βήμα”. Καθώς η ακίδα συναντά το “βήμα” προκαλείται αλλαγή στο σήμα επαγωγικού χαρακτήρα, που είναι ενδεικτική του ύψους του βήματος δηλαδή του πάχους του δείγματος.



Εικ. 5.20. Πειραματική διαδικασία δημιουργίας “βήματος” (alpha-step) στα δείγματα ZnO και TiO₂.

Οι ρυθμίσεις που γίνονται στο χώρο του δείγματος αφορούν κυρίως την κλίση της επιφάνειας τοποθέτησής του και αφορούν: το είδος του “βήματος”, το μήκος του προφίλ, την ταχύτητα σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα, την πίεση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του υμενίου.

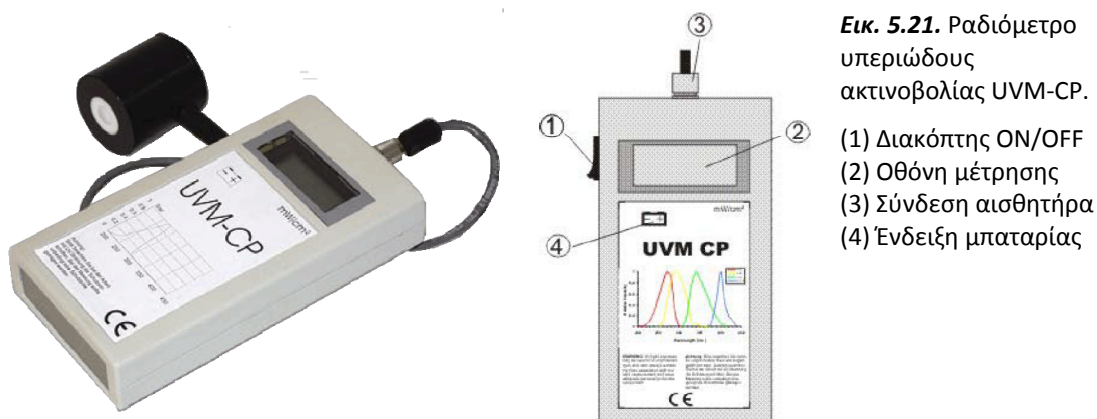
Αφού δοθεί η εντολή σάρωσης του δείγματος, μετράται το πάχος από την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση.

5.8. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση διαφόρων δεικτών-ρύπων. Οι πηγές φωτεινής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν είναι λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A, Black Light) διαφορετικής εντάσεως. Ανάλογα με την πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στα φωτοκαταλυτικά πειράματα σχεδιάστηκαν και ανάλογοι φωτοαντιδραστήρες ώστε να εκμεταλλεύονται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της φωτεινής πηγής και να αυξάνουν την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

5.8.1. Μέτρηση φωτεινής ακτινοβολίας

Η προσπίπτουσα φωτεινή ακτινοβολία σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα μετρήθηκε με ένα ειδικό όργανο μετρήσεως ισχύος/ενέργειας ακτινοβολίας, κατασκευής UV-Consulting Peschl (Εικ. 5.21). Τα βασικά μέρη του οργάνου αποτελούνται από έναν ανιχνευτή PTFE όπου προσπίπτει η φωτεινή ακτινοβολία και έναν ψηφιακό καταγραφέα που μετρά την ισχύ της ακτινοβολίας σε mW/cm^2 . Το παράθυρο PTFE που χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής της φωτεινής ακτινοβολίας εκτείνεται από 315 - 395 nm, έχει διάμετρο 20 mm και χρόνο απόκρισης στο φως 2 sec.



Εικ. 5.21. Ραδιόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας UVM-CP.

- (1) Διακόπτης ON/OFF
- (2) Οθόνη μέτρησης
- (3) Σύνδεση αισθητήρα
- (4) Ένδειξη μπαταρίας

Κατά τη διάρκεια λοιπόν των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων μετρήσαμε την ισχύ της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας στο δείγμα τοποθετώντας το μετρητή κάθε φορά στη θέση του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο μπορέσαμε να ελέγξουμε και να καταγράψουμε την ισχύ της πηγής φωτός στο φωτοαντιδραστήρα.

5.8.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “μπλε του μεθυλενίου”

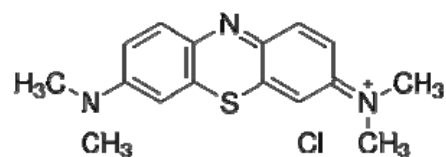
Οι διεργασίες βαφής, κάνουν χρήση χρωστικών σε μεγάλες ποσότητες, ένα ποσοστό (10 - 15 %) από τις οποίες απορρίπτεται στο περιβάλλον, αποτελώντας κίνδυνο για την υδάτινη ζωή και τη δημόσια υγεία.

Μια χρωστική απορροφάει στο ορατό φως, μέχρι να φτάσει μια διεγερμένη κατάσταση, στην οποία έχει χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής, συγκριτικά με αυτό της κατάστασης ισορροπίας της. Είναι επομένως προφανές, ότι αν το δυναμικό οξειδοαναγωγής της διεγερμένης κατάστασης, είναι χαμηλότερο από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού (TiO_2 , ZnO), τότε είναι δυνατή η μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από την πρώτη ζώνη στη δεύτερη [8]. Η μετακίνηση αυτή ενισχύει τη δημιουργία ριζών στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Ο μηχανισμός δε, αποδόμησης της χρωστικής, η οποία υφίσταται σε υδατικό διάλυμα και ακτινοβολείται υπό την παρουσία ενός καταλύτη, λαμβάνει χώρα όταν το υδατικό μέρος του διαλύματος και συγκεκριμένα τα μόρια του νερού, αντιδρούν με τις σπές στην περιοχή της ζώνης σθένους για να σχηματίσουν υδροξυ- ρίζες και να απελευθερώσουν ιόντα υδρογόνου.

Στη συγκεκριμένη εργασία, ερευνάται η αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου (Methylene blue) ως δείκτη που προσομοιάζει τις χρωστικές που απαντώνται στην εκροή υφαντουργείων και βαφείων.

Το μπλε του μεθυλενίου είναι μια ετεροκυκλική αρωματική ένωση [9] με μοριακό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε στερεή μορφή και συγκεκριμένα σε μορφή σκόνης, με σκούρα μπλε απόχρωση.



Εικ. 5.22. Στερεοχημικός τύπος του Methylene blue [9].

Τα υδατικά του διαλύματα, υφίστανται επίσης με μπλε απόχρωση, ενώ με την παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα, παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος. Το μπλε του μεθυλενίου, έχει μοριακό βάρος 319.86 gr/mole, ενώ ο στερεοχημικός του τύπος παρουσιάζεται στην Εικ. 5.22.

Το φάσμα απορρόφησης, για ένα υδατικό διάλυμα M. blue, στην περιοχή του ορατού

και του υπεριώδους, διέπεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές [10] που περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές για τα μονομερή, εντοπίζονται στα 670 και 653 nm. Για τα υδατικά διαλύματα όμως του M. blue, υφίσταται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών αυτών στα 664 nm [10]. Η μετατόπιση αυτή εξηγείται λόγω διαφοράς πολικότητας σε ένα περιβάλλον απορρόφησης, δεδομένου του υδατικού διαλύματος.

Πίνακας 5.1.

Χαρακτηριστικές κορυφές του μπλε του μεθυλενίου στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους [10].

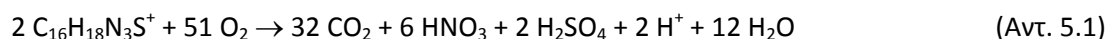
Κορυφή (nm)	Χημικά είδη	Περιγραφή
760	MbH ²⁺	Προτωνιομένο M. Blue
670	Mb	Μονομερές
653	Mb	Μονομερές
600 - 610	Mb, (Mb) ₂	Μονομερές και διμερές
570	(Mb) ₃ , (Mb) _n	Τριμερή και μεγαλύτερα συγκροτήματα
720	(Mb) ₂	L- διμερή

Απουσία ημιαγωγού με απουσία ή παρουσία φωτός, ή απουσία φωτός με παράλληλη παρουσία ημιαγωγού, δεν παρατηρείται αποδόμηση της συγκεκριμένης χρωστικής (παρουσιάζει σταθερότητα), ενώ παρουσία ημιαγωγού και φωτός είναι εφικτή η αποδόμηση της χρωστικής - ρύπου μετατρέποντάς την τελικά σε CO₂ και H₂O.

Η αποδόμηση του υδατικού διαλύματος του M. blue, μπορεί να ανιχνευτεί από τον αποχρωματισμό του και επομένως από τη μείωση του μεγέθους (εμβαδού) των χαρακτηριστικών του κορυφών [9-11] που παρουσιάζει στο συγκεκριμένο μήκος κύματος των 664 nm.

Ο αποχρωματισμός της κατιονικής, θειαζινικής χρωστικής ουσίας, μπλε του μεθυλενίου, είναι από τις πιο διάσημες τεχνικές ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δράσης υμενίων και κόνεων ZnO και TiO₂ [12-23].

Η συνολική αντίδραση αποχρωματισμού του μπλε του μεθυλενίου μπορεί να γραφεί:

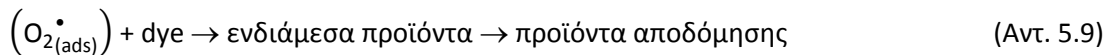
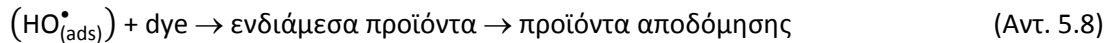


Το πρώτο στάδιο του αποχρωματισμού του μπλε του μεθυλενίου είναι το σπάσιμο του δεσμού R-S⁺=R' από ενεργές ομάδες [•]OH με το σχηματισμό σουλφοξειδίου [23].

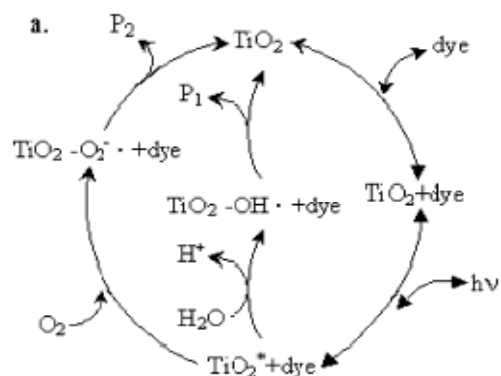


Στη συνέχεια, το σουλφοξείδιο $R-S(=O)-R'$ οξειδώνεται δίνοντας μία ασταθή σουλφόνη $R-(O=)S(=O)-R'$ η οποία διασπάται δίνοντας 2 αρωματικούς δακτυλίους οδηγώντας στον πλήρη αποχρωματισμό του αρχικού μορίου της χρωστικής.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία αποδόμησης του methylene blue, ως χρωστική - ρύπος, ακολουθεί διάφορα στάδια. Αρχικά ο ρύπος προσροφάται από τα μόρια του καταλύτη ημιαγωγού, όπου μόρια από το ρύπο δεσμεύονται για να παραχθούν υδροξυ- αλλά και υπεροξυ- ρίζες, οι οποίες και τελικά τον αποδομούν. Οι επιμέρους αντιδράσεις που εκφράζουν τα παραπάνω ακολουθούν, ενώ για την αποδόμηση του εν' λόγω ρύπου χρησιμοποιείται ως καταλύτης το TiO_2 [24]:



Η αντίδραση 5.3, αφορά την προσρόφηση του ρύπου-χρωστικής στην επιφάνεια του TiO_2 . Οι αντιδράσεις 5.4 έως και την 5.7 αφορούν το σχηματισμό των υδροξυ- και υπεροξυ- ριζών, οι οποίες επιτίθενται στο ρύπο. Η αποδόμηση του ρύπου φαίνεται στις αντιδράσεις 5.8 και 5.9, ενώ η σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω αντιδράσεων φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Εικ. 5.23).

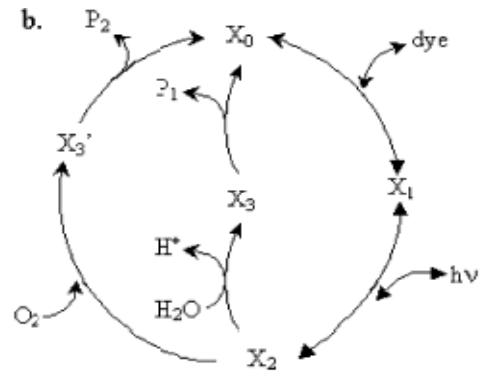


Εικ. 5.23. Αποδόμηση του οργανικού ρύπου, ως απόρροια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του ημιαγωγού [24].

Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης, περιγράφεται στο σχήμα που ακολουθεί, με τη χρήση πλέον του χαρακτήρα X (βλέπε Εικ. 5.24).

Ο χαρακτήρας X, διαφοροποιείται κάθε φορά από τους επιμέρους δείκτες, προκειμένου να περιγράψει ένα συγκεκριμένο επιφανειακό είδος παραγόμενου προϊόντος.

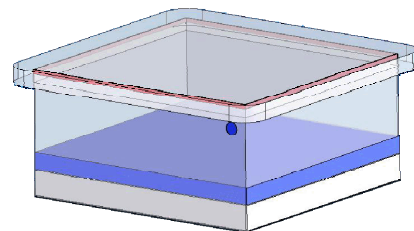
Έτσι, το X_0 , αφορά τον ημιαγωγό TiO_2 , στην αρχική του μορφή, το X_1 , αφορά το TiO_2 , με το ρύπο να είναι απορροφημένος στην επιφάνειά του, το X_2 , αφορά τη διεγερμένη από την ακτινοβολία επιφάνεια του ημιαγωγού, η οποία έχει απορροφήσει το ρύπο, το X_3 , αφορά τη δημιουργία μιας ύδροξυ-ρίζας στην επιφάνεια του ημιαγωγού (ο οποίος έχει απορροφήσει τον ρύπο), ενώ το X_3' , αφορά τη δημιουργία μιας υπεροξυ-ρίζας.



Εικ. 5.24. Αποδόμηση του οργανικού ρύπου, ως απόρροια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του ημιαγωγού [25].

Κάθε δείγμα τετραγωνικής διατομής 1 cm^2 , του οποίου η φωτοκαταλυτική δράση μελετάται, τοποθετείται με συναρμογή σύσφιξης, σε έναν αντιδραστήρα (Εικ. 5.25) που έχει εμβαδό κάτοψης 1.21 cm^2 . Ο αντιδραστήρας διαθέτει πώμα από κρύσταλλο quartz, έτσι ώστε να διαπερνάται από την προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία. Το σημείο επαφής δε, του πώματος με τον υπόλοιπο αντιδραστήρα, φέρει μονωτικό υλικό, ώστε να διασφαλίζεται η απομόνωση του συστήματος εσωτερικά του αντιδραστήρα, από το εξωτερικό περιβάλλον. Ο αντιδραστήρας τέλος, φέρει στο πλάι κυκλική θυρίδα επίσκεψης (οπτή) διαμέτρου 1 mm .

Αφού τοποθετηθεί το δείγμα στον αντιδραστήρα, υδατικό διάλυμα της χρωστικής (methylene blue), όγκου 1 ml και συγκέντρωσης 20 ppm , εφαρμόζεται πάνω στο δείγμα από τη θυρίδα επίσκεψης με τη χρήση σύριγγας.

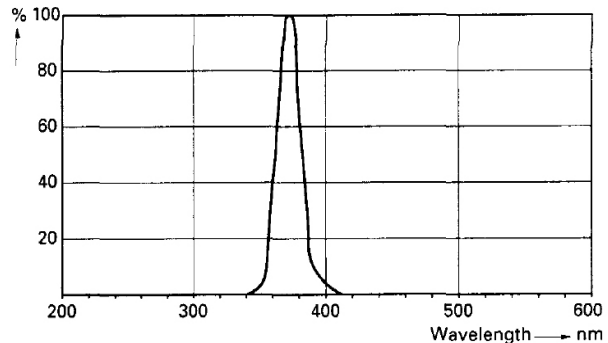


Εικ. 5.25. Αντιδραστήρας για μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων.

Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε ένα θάλαμο περιβαλλοντικής προσομοίωσης (βλέπε Εικ. 5.27), ο οποίος διαθέτει πέντε λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας τύπου black

light (Phillips TL 4W/08), ισχύος 4 W/λάμπα, που είναι συνδεδεμένες παράλληλα και εκπέμπουν κυρίως, στα 365 nm (Εικ. 5.26) [26].

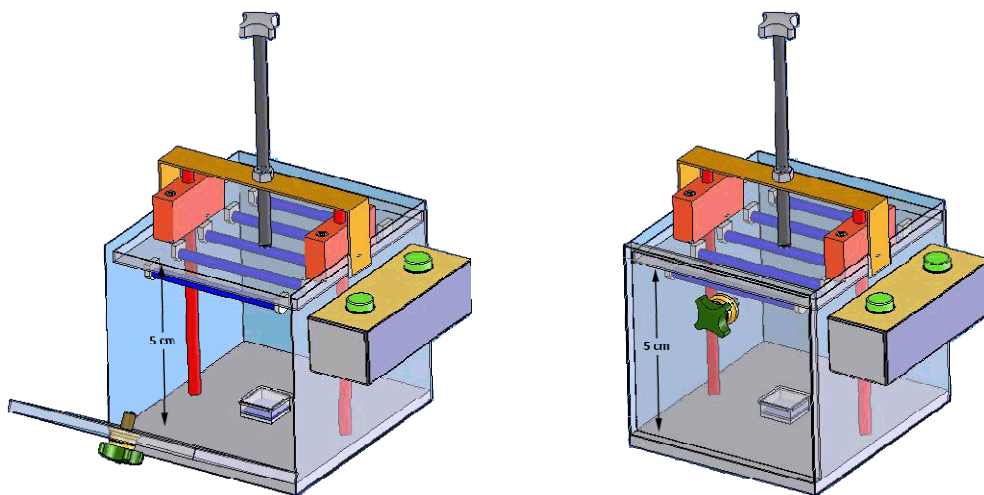
Η συνολική ακτινοβολία του θαλάμου, μετρήθηκε με τη χρήση ραδιομέτρου (τοποθέτηση αισθητήρα κάθετα στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία) και βρέθηκε να ανέρχεται στα 2.1 mW/cm^2 , έχοντας παράλληλα θερμοκρασία $31 \text{ }^\circ\text{C}$. Με τη χρήση του ίδιου οργάνου (βλέπε ενότητα 5.8.1) και στην ίδια θερμοκρασία, μετρήθηκε



Εικ. 5.26. Φάσμα διανομής ισχύος, για τους λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας Black Light Philips TL 4W/08.

και η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία, με τον αισθητήρα του οργάνου να δέχεται κάθετα τις ηλιακές ακτίνες (μέτρηση στις 12:00 μμ κατά το μήνα Μάιο) και βρέθηκε να είναι $\cong 2,6 - 2.8 \text{ mW/cm}^2$.

Σημειώνεται ότι ο θάλαμος περιβαλλοντικής προσομοίωσης (Εικ. 5.27) είναι κατασκευασμένος από χαλύβδινο ανοξειδωτο έλασμα, εξαιρετικά υψηλής στυλνότητας (εσωτερικά και εξωτερικά του θαλάμου), με σκοπό την ομοιόμορφη διάχυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Η απόσταση δε, των λαμπτήρων από τη βάση του θαλάμου, ρυθμίζεται με τη χρήση περιστρεφόμενου κοχλίου, ενώ για το σύνολο των πειραμάτων φωτοκατάλυσης, η απόσταση αυτή επιλέχθηκε στα 5 cm.



Εικ. 5.27. Θάλαμος περιβαλλοντικής προσομοίωσης.

Μετά την τοποθέτηση του αντιδραστήρα στο θάλαμο περιβαλλοντικής προσομοίωσης, η πόρτα του θαλάμου ασφαλίζει και η διάταξη τίθεται σε λειτουργία.

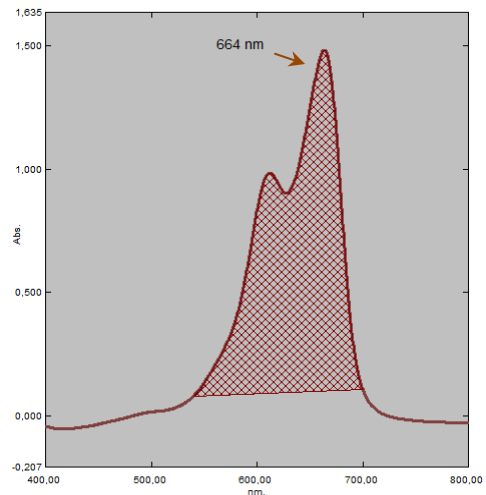
Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, αναλόγως με τη δραστικότητα του δείγματος, διακόπτεται η λειτουργία της διάταξης και λαμβάνεται μικρή ποσότητα δ/τος χρωστικής.

Με τη χρήση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, ελέγχεται η απορρόφηση του υγρού όγκου της χρωστικής που λήφθηκε από το σύστημα, ενώ μετά τον έλεγχο, το υγρό επιστρέφεται στον αντιδραστήρα και η διάταξη τίθεται ξανά σε λειτουργία.

Δεδομένου ότι τα υδατικά διαλύματα του methylene blue, παρουσιάζουν χαρακτηριστική κορυφή στα 664 nm [25], η μέτρηση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος μηκών κύματος από 800 έως και 200 nm.

Για κάθε μέτρηση που θα ληφθεί, πραγματοποιείται ολοκλήρωση της καμπύλης που υποδηλώνει την χαρακτηριστική κορυφή της χρωστικής, με όρια ολοκλήρωσης, από 540 έως και 700 nm (βλέπε Εικ. 5.28).

Ακολουθεί κανονικοποίηση των δεδομένων με βάση τη σχέση $E_t/E_0 \times 100\%$, όπου E_t = εμβαδόν του δείγματος σε χρόνο t και E_0 = εμβαδόν του αρχικού δείγματος πριν την έναρξη του πειράματος και προβολή αυτών σε γράφημα συναρτήσει του χρόνου.



Εικ. 5.28. Φάσμα ορατού υπεριώδους, υδατικού διαλύματος Methylene Blue, συγκέντρωσης 20 ppm.

Πριν από κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης προηγείται αυτό της φωτόλυσης του υδατικού διαλύματος M. Blue, δηλαδή της μελέτης της αποδόμησής του κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας χωρίς τη χρήση καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό είναι εμφανής η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

5.8.3. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Ένας συνήθης έλεγχος της φωτοκαταλυτικής δράσης υμενίων ημιαγωγικών υλικών π.χ. ZnO και TiO₂ είναι η αποδόμηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [27] ή λιπαρών οξέων [28-32].

Η συνολική αντίδραση αποδόμησης λιπαρών οξέων εναποτεθειμένων σε υμένια ZnO ή TiO₂ εκτεθειμένων σε υπεριώδη ακτινοβολία, μπορεί να γραφεί [33]:



Ένα τυπικό παράδειγμα λιπαρού οξέος που χρησιμοποιείται γενικά για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής δράσης υμενίων οξειδίων μετάλλων είναι το στεαρικό οξύ (CH₃(CH₂)₁₆CO₂H) [29,34-46].

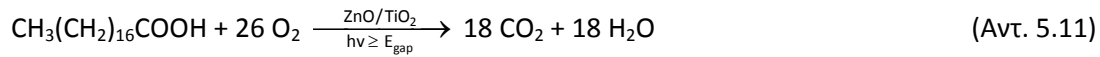
Το μήκος της αλυσίδας του στεαρικού οξέος μπορεί να ποικίλει (προπιονικού έως λιγνοκηρικού οξέος), αλλά η πλειοψηφία των λιπαρών οξέων που βρέθηκαν σε υδρογονωμένα φυτικά ή ζωικά έλαια είναι περίπου C₁₆-C₂₀ σε μήκος. Το στεαρικό οξύ είναι ένα κορεσμένο οξύ, εφόσον δεν υπάρχουν διπλοί δεσμοί μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα, με μοριακό βάρος 284.46 g/mol. Αυτό σημαίνει ότι η αλυσίδα υδρογονανθράκων είναι ευέλικτη.

Ο έλεγχος του στεαρικού οξέος έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια για διάφορους λόγους [46]:

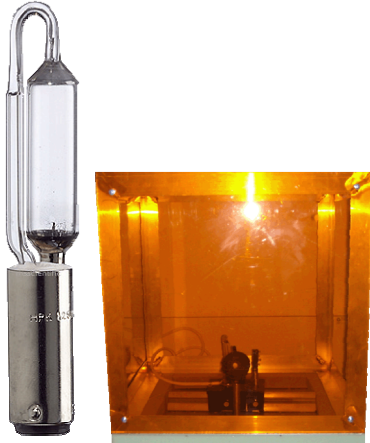
- (α). Παρέχει ένα ικανοποιητικό μοντέλο αποδόμησης επιστρώσεων κοινών οργανικών ρύπων που επικάθονται σε εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες.
- (β). Είναι πολύ σταθερό στην έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, απουσία καταλύτη.
- (γ). Η εναπόθεσή του στις υπό μελέτη καταλυτικές επιφάνειες είναι σχετικά εύκολη με τη χρήση διαλυμάτων του σε μεθανόλη ή χλωροφόρμιο.
- (δ). Η κινητική της διάσπασης του στεαρικού οξέος σε CO₂ είναι συνήθως απλή και μηδενικής τάξης με αποτέλεσμα το πάχος της επικάλυψής του να μην είναι κρίσιμος παράγοντας στη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων. Το παραπάνω γεγονός κάνει το τεστ με βάση το στεαρικό οξύ ακόμα πιο εύκολο.

- (ε). Υπάρχουν αρκετοί τρόποι ελέγχου της αποδόμησης του στεαρικού οξέος π.χ. με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώθρου.

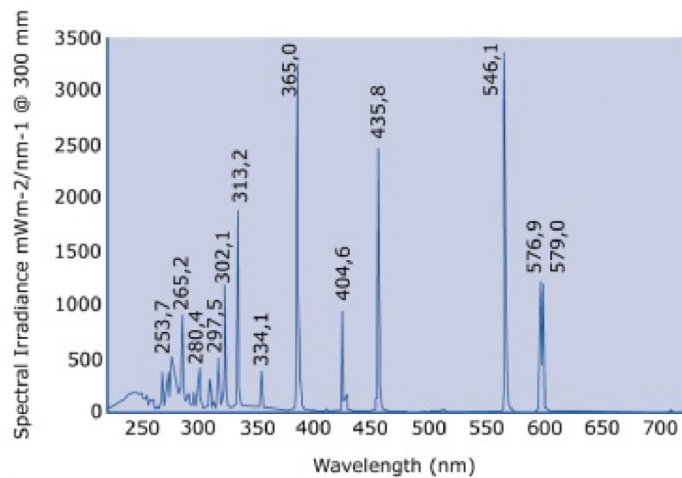
Η συνολική αντίδραση αποδόμησης του στεαρικού οξέος δίνεται [46]:



Σε κάθε δείγμα τετραγωνικής διατομής 1 cm^2 , του οποίου η φωτοκαταλυτική δράση μελετάται, εφαρμόζεται σταγόνα 30μL διαλύματος στεαρικού οξέος σε χλωροφόρμιο συγκεντρώσεως 0.1 M. Στη συνέχεια, τα δείγματα περιστρέφονται με ταχύτητα 500 rpm για να επιτευχθεί ομοιόμορφη κάλυψή τους με το δείκτη και προωθούνται σε εργαστηριακό πυριαντήριο, προθερμασμένο στους 80°C , για 10 λεπτά έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να ξηραθούν. Τέλος, τα δείγματα, επικαλυμμένα με υμένιο στεαρικού οξέος, προωθούνται σε θάλαμο περιβαλλοντικής προσομοίωσης (παρόμοιο με αυτόν της ενότητας 5.8.2), ο οποίος διαθέτει έναν λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας (Phillips HPK 125W, Εικ. 5.29) με φάσμα εκπομπής όπως φαίνεται στην Εικ. 5.30, σε απόσταση 6 cm από το δειγματοφόρο.



Εικ. 5.29. Λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας Philips HPK 125W και θάλαμος περιβαλλοντικής προσομοίωσης.



Εικ. 5.30. Φάσμα διανομής ισχύος, για το λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας Philips HPK 125W.

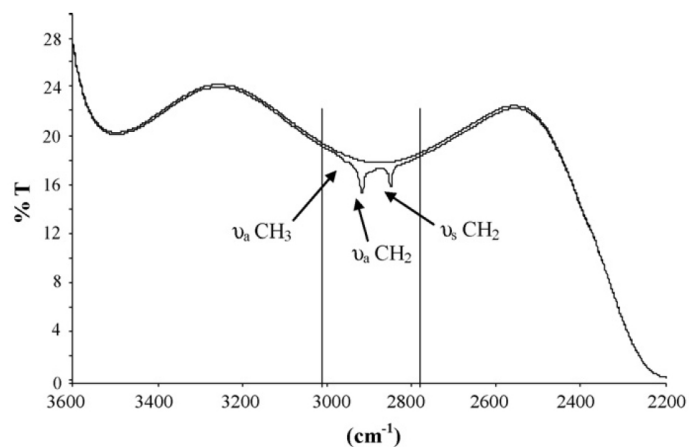
Η ακτινοβολία του λαμπτήρα σε εύρος 310 - 390 nm, μετρήθηκε με τη χρήση ραδιομέτρου (βλέπε ενότητα 5.8.1) και βρέθηκε να ανέρχεται στα 8.9 mW/cm^2 , έχοντας παράλληλα θερμοκρασία 35°C . Με τη χρήση του ίδιου οργάνου και στην ίδια θερμοκρασία, μετρήθηκε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή (375 - 475 nm)

στα 198.4 mW/cm^2 , ενώ το αντίστοιχο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας βρέθηκε να έχει ένταση $\cong 118.6 - 122.8 \text{ mW/cm}^2$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο θάλαμος περιβαλλοντικής προσομοίωσης διαθέτει διπλά πλευρικά τοιχώματα από γυαλί και Plexiglas (βλέπε Εικ. 5.29) έτσι ώστε να μην επιτρέπεται η διάχυση της υπεριώδους ακτινοβολίας προς το χειριστή και να επιτυγχάνεται η ασφαλής λειτουργία της διάταξης.

Μετά την τοποθέτηση του επικαλυμμένου δείγματος με στεαρικό οξύ στο θάλαμο περιβαλλοντικής προσομοίωσης, ο θάλαμος ασφαρίζει και τίθεται σε λειτουργία.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, αναλόγως με τη δραστηριότητα του δείγματος, διακόπτεται η λειτουργία της διάταξης και μετράται η διαπερατότητα του δείγματος με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου, ενώ μετά τον έλεγχο, το δείγμα επιστρέφεται στο θάλαμο και η διάταξη τίθεται ξανά σε λειτουργία.



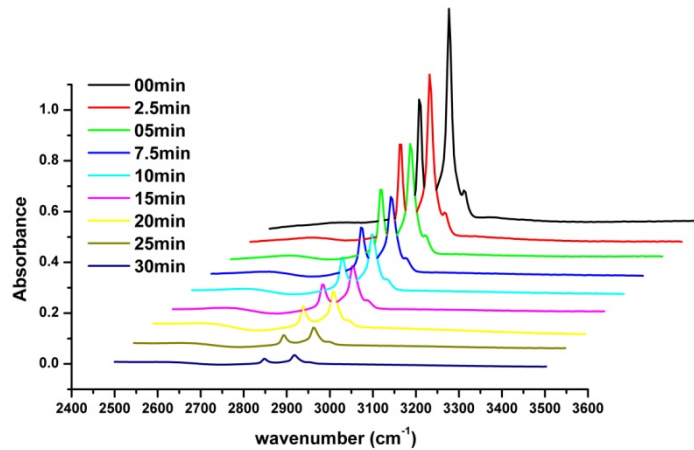
Εικ. 5.31. Χαρακτηριστικό φάσμα υπερύθρου δειγμάτων ZnO/TiO_2 επικαλυμμένων με στεαρικό οξύ [33].

Η πάνω καμπύλη αντιστοιχεί στη διαπερατότητα του γυμνού υποστρώματος χωρίς την εναπόθεση καταλύτη ή δείκτη-ρύπου.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν στην περιοχή $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ μιας και το στεαρικό οξύ, παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές στο παραπάνω εύρος όπως φαίνεται και στην Εικ. 5.31. Συγκεκριμένα, οι κορυφές στους 2849 και 2916 cm^{-1} αντιστοιχούν στη συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση έκτασης του δεσμού C-H της ομάδας CH_2 , ενώ η κορυφή 2953 cm^{-1} αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης της μεθυλομάδας CH_3 [33,43-46].

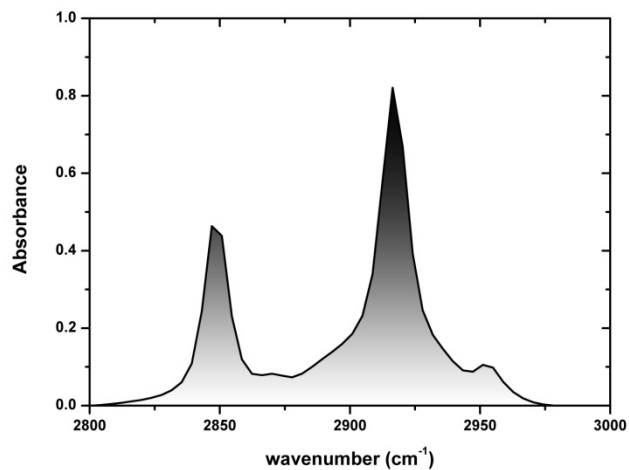
Για κάθε δείγμα προκύπτουν καμπύλες ανάλογες με αυτές της Εικ. 5.32, όπου διακρίνεται η μείωση των χαρακτηριστικών κορυφών του στεαρικού οξέος στην περιοχή $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει την αποδόμησή του με τη αύξηση του χρόνου εκφώτισης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Για κάθε μέτρηση, πραγματοποιείται αριθμητική ολοκλήρωση της καμπύλης που υποδηλώνει τους χαρακτηριστικούς δεσμούς του δείκτη στεαρικού οξέος, με όρια ολοκλήρωσης, από 2800 έως και 3000 cm^{-1} (βλέπε Εικ. 5.33).



Εικ. 5.32. Χαρακτηριστικό φάσμα υπέρυθρου δειγμάτων ZnO επικαλυμμένων με στεαρικό οξύ ως συνάρτηση του χρόνου εκφώτισης.

Ακολουθεί κανονικοποίηση των εξαγόμενων επιφανειών με βάση τη σχέση $E_t/E_0 \times 100\%$, όπου E_t = εμβαδόν του δείγματος σε χρόνο t και E_0 = εμβαδόν του αρχικού δείγματος πριν την έναρξη του πειράματος και προβολή αυτών σε γράφημα συναρτήσει του χρόνου.



Εικ. 5.33. Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου δειγμάτων ZnO επικαλυμμένων με στεαρικό οξύ.

Η φωτοκαταλυτική απόδοση (α) ενός δείγματος σε χρόνο t ορίζεται ως:

$$\alpha_t = (1 - E_t/E_0) \times 100\%$$

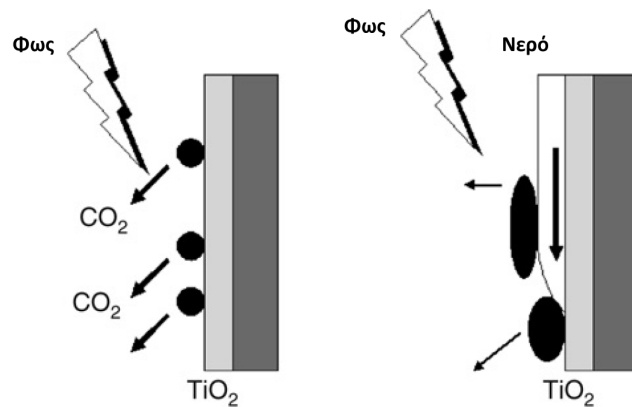
(Εξ. 5.11)

Πριν από κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης προηγείται αυτό της φωτόλυσης του στεαρικού οξέος, δηλαδή της μελέτης της αποδόμησής του κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας χωρίς τη χρήση καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό είναι εμφανής η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

5.8.4. Μελέτη υδροφιλικότητας

Μια σημαντική εφαρμογή με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον των ημιαγωγικών επικαλύψεων ZnO και TiO₂ είναι ο συνδυασμός της φωτοκαταλυτικής τους δράσης με υδροφιλική συμπεριφορά κάτω από την έκθεσή τους σε ακτινοβολία UV, προσδίδοντάς τους αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές λειτουργούν καταστρεπτικά για την πλειονότητα των οργανικών και ανόργανων ρύπων, για βακτήρια και άλλους μικροοργανισμούς, κάνοντάς τα αντίστοιχα υλικά ιδανικά για την μείωση των ρυπογόνων ή και βλαβερών ουσιών σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Είναι χαρακτηριστικό ότι μια από τις πρώτες εφαρμογές των υλικών αυτών, υπήρξε η χρήση φωτοκαταλυτικών πλακών στα εσωτερικά των ιατρείων για την βέλτιστη αποστείρωση των χώρων (βλέπε και Εικ. 5.34).

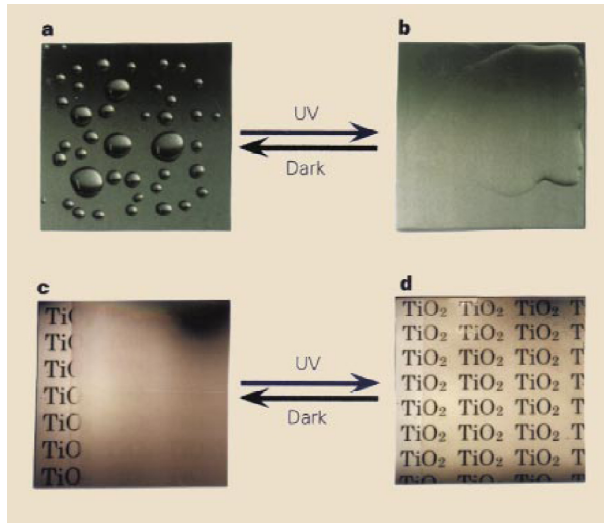
Εικ. 5.34. Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας της απολύμανσης πάνω σε μια αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια (ανασχεδιασμένο από [50]).



Τα αυτοκαθαριζόμενα υλικά αποτελούν λοιπόν ένα λαμπρό παράδειγμα διεπιστημονικής συνεργασίας ανάμεσα σε δύο τελείως διαφορετικούς χώρους της έρευνας και μπορούν να αποτελέσουν ένα πολύ σημαντικό, αν όχι αναγκαίο, συστατικό των μελλοντικών κατασκευών. Το φαινόμενο ονομάζεται φωτοεπαγόμενη υπερ-υδροφιλικότητα και ο μηχανισμός του παραμένει υπό εξέταση.

Το φαινόμενο της υπερ-υδροφιλικότητας είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν μια επιφάνεια ημιαγωγού ZnO ή TiO₂ υποβάλλεται σε ακτινοβολία υπεριώδους και εμφανίζει πολύ μικρές γωνίες διαβροχής με το νερό. Σε αυτές τις επιφάνειες, το νερό έχει την ιδιότητα να “απλώνεται” προς τα έξω αντί να σχηματίζει σταγόνες. Έχει αποδειχθεί ότι η παραπάνω συμπεριφορά των σταγόνων νερού σε επιφάνειες ημιαγωγών αντιστοιχεί στην πυκνότητα των ομάδων υδροξυλίου που επαναδημιουργούνται στην επιφάνειά τους λόγω της ακτινοβολίας UV [47].

Στην Εικ. 5.35 παρουσιάζεται η μετάβαση μιας επιφάνειας TiO_2 από υδρόφοβη σε υδρόφιλη μετά από έκθεσή της σε ακτινοβολία UV και αποθήκευσή της σε συνθήκες σκοταδιού, ενώ στην Εικ. 5.36 μπορεί κανείς να δει πληθώρα εφαρμογών αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών σε δομικά υλικά.



Εικ. 5.35. (a), Υδρόφοβη επιφάνεια πριν από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.

β) Υδρόφιλη επιφάνεια μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.

γ) Έκθεση υδρόφοβης επιφάνειας TiO_2 σε υδρατμούς. Ο σχηματισμός νέφους (σταγονίδια νερού) έκρυψε το κείμενο σε χαρτί που τοποθετήθηκε πίσω από το γυαλί.

δ) Δημιουργία υδρόφιλης επιφάνειας μετά από εκφώτιση με υπεριώδη ακτινοβολία. Η υπερ-υδροφιλικότητα της επιφάνειας δεν επιτρέπει το σχηματισμό σταγονιδίων νερού καθιστώντας το κείμενο ορατό [48].

Εικ. 5.36. Εφαρμογές αυτοκαθαριζόμενων υλικών σε εξωτερικές επιφάνειες κτιρίων.

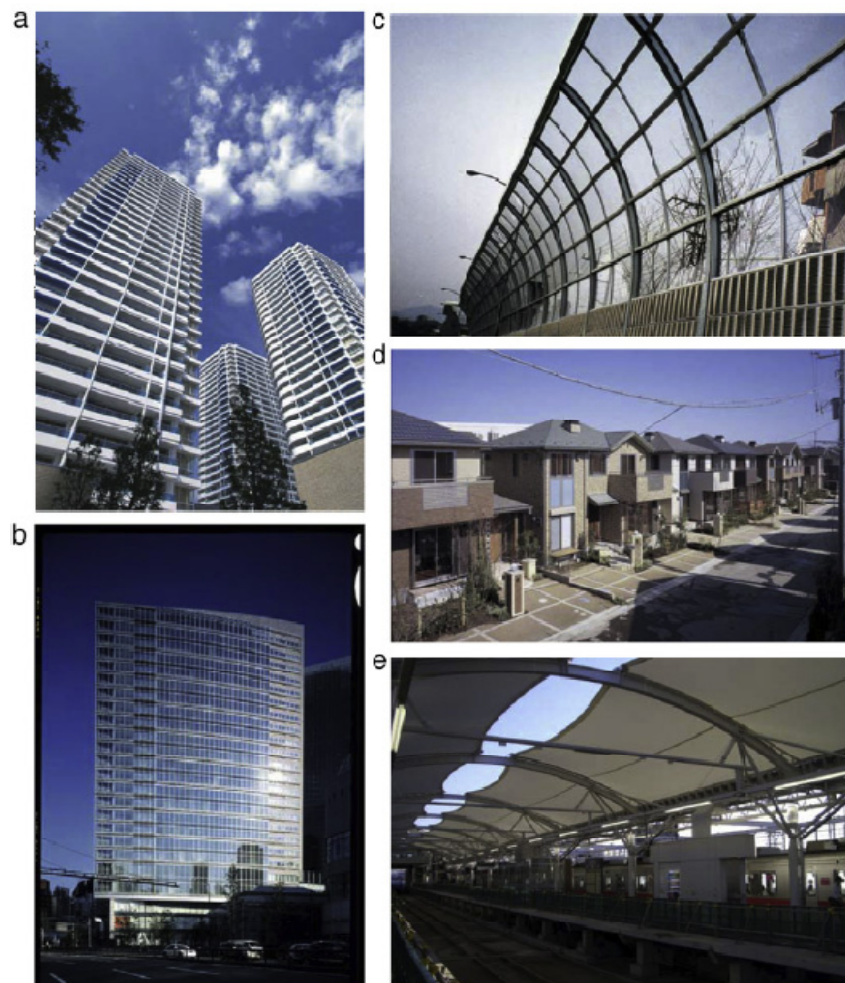
α) Φωτογραφία των MM πύργων στη Yokohama, επιστρωμένων με αυτοκαθαριζόμενα πλακίδια.

β) Φωτογραφία του κτιρίου της Matsushita Denso καλυμμένου με αυτοκαθαριζόμενα τζάμια.

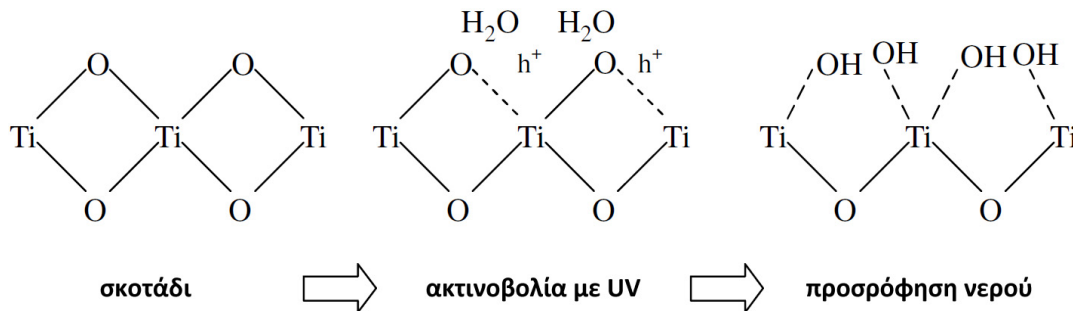
γ) Φωτογραφία αυτοκαθαριζόμενου υαλοπετάσματος ηχομόνωσης.

δ) Οικολογικά σπίτια που χρησιμοποιούν αυτοκαθαριζόμενα πλακίδια και τζάμια.

ε) Αυτοκαθαριζόμενη οροφή σταθμού τρένων στη Motsumiyoshi.



Όσον αφορά την περίπτωση του TiO_2 , η ενέργεια επανασύνδεσης μεταξύ του ατόμου Ti και του ατόμου οξυγόνου κρυσταλλικού πλέγματος μειώνεται από τις οπές που παράγονται μετά από την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Επομένως, τα προσροφημένα μόρια νερού μπορούν να σπάσουν το δεσμό Ti-O-Ti για να διαμορφώσουν δύο νέους δεσμούς Ti-OH με αποτέλεσμα την εμφάνιση υπερ-υδροφιλικότητας (Εικ. 5.37).

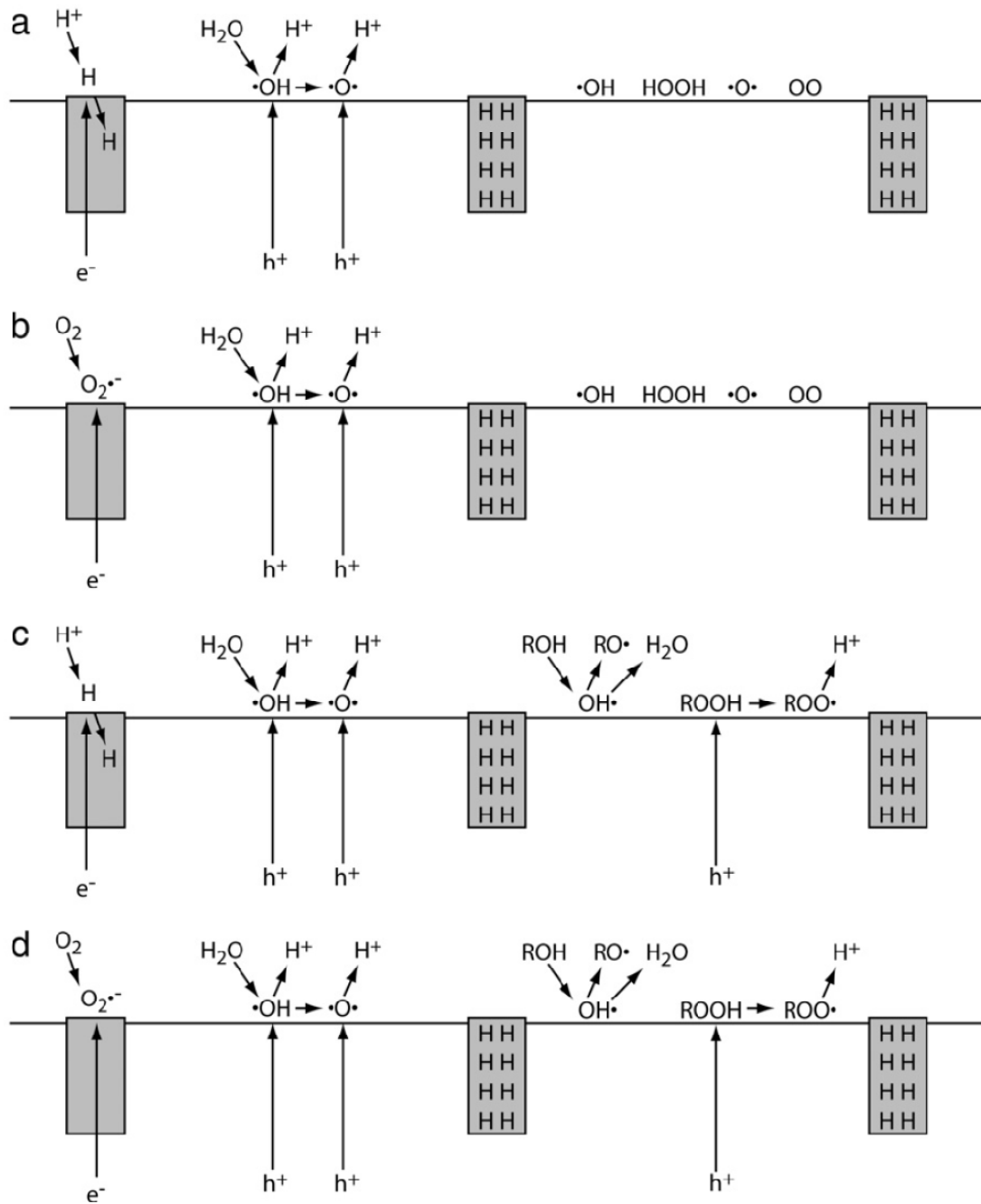


Εικ. 5.37. Υδροφιλικότητα επιφάνειας TiO_2 λόγω φωτο-διέγερσής του με υπεριώδη ακτινοβολία.

Στην πραγματικότητα, το TiO_2 μετά από την έκθεση σε UV ακτινοβολία μετατρέπεται όχι μόνο σε υδρόφιλο αλλά και αμφίφυλο. Η επιφάνειά του μπορεί να προσροφήσει και πολικά και μη πολικά υγρά. Όταν το νερό ξεπλένεται από την επιφάνεια, οι ρυπαρές ουσίες όπως για παράδειγμα έλαια απομακρύνονται εύκολα [48-49].

Το μακροσκοπικό φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού είναι στην πραγματικότητα ο συνδυασμός της υπερ-υδροφιλικότητας και της διάσπασης των οργανικών επικαθήσεων. Αν και η υδροφιλικότητα λόγω διέγερσης με φωτεινή ενέργεια και η αποδόμηση των οργανικών μολυσματικών παραγόντων είναι διαφορετικές διαδικασίες, μπορούν να εφαρμοστούν ταυτόχρονα. Είναι δύσκολο να διακριθεί ποιος μηχανισμός είναι σημαντικότερος στη λειτουργία των αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών. Επίσης, άξιο λόγου είναι το γεγονός ότι, ως ένα ορισμένο βαθμό, μπορεί να υπάρξει συνεργική δράση της φωτοκατάλυσης και της υπερ-υδροφιλικότητας ενισχύοντας το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού.

Ο αναλυτικός μηχανισμός μετάβασης πχ του TiO_2 σε υπερ-υδροφιλικό παρουσιάζεται στην Εικ. 5.38 [50].



Εικ. 5.38. Συνδυασμός αναγωγικού-οξειδωτικού μοντέλου για το φαινόμενο της υδροφιλικότητας κάτω από την επίδραση φωτός, κατά το οποίο σχηματίζονται αυθόρμητα αναγωγικές και οξειδωτικές ρίζες:

a) απουσία οξυγόνου, ανάγονται πρωτόνια δίνοντας ενδιάμεσα άτομα υδρογόνου (καμία οργανική ένωση παρούσα),

b) παρουσία οξυγόνου, ανάγονται πρωτόνια δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες ή υπεροξείδιο του οξυγόνου (καμία οργανική ένωση παρούσα),

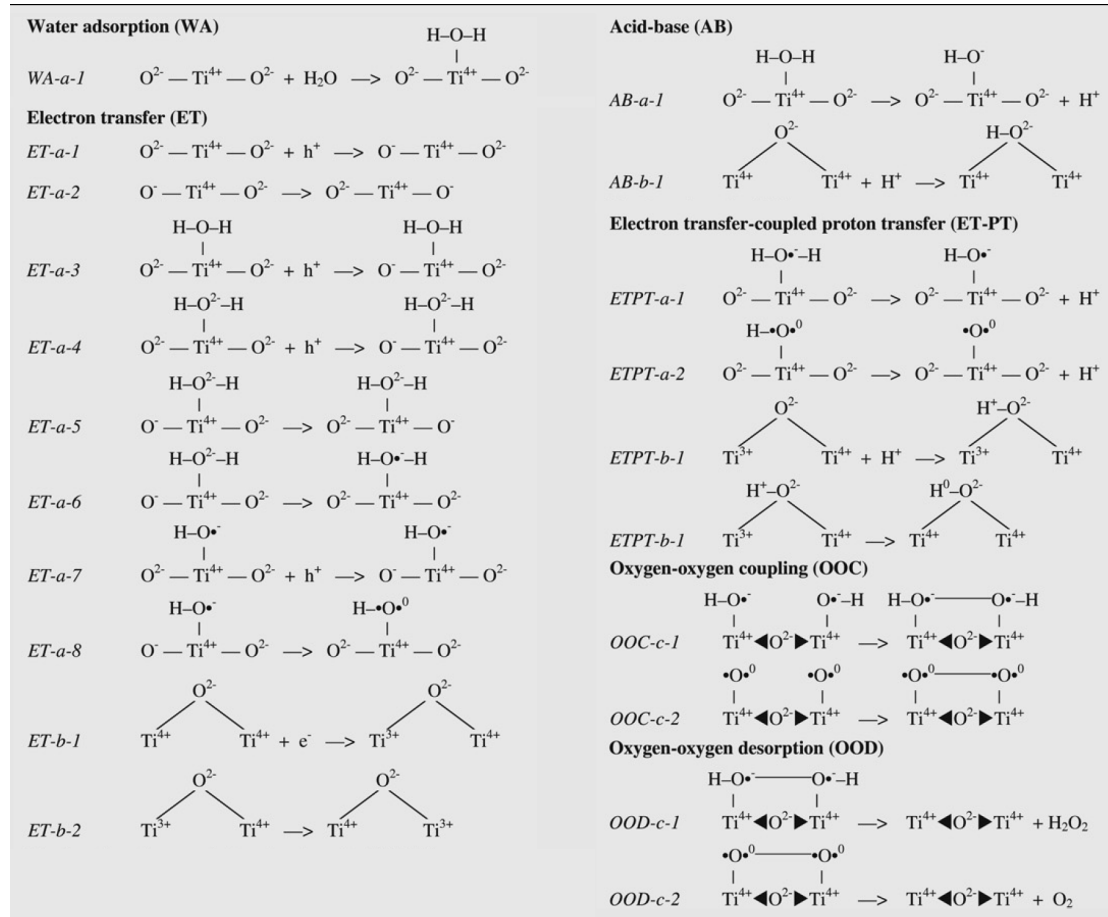
c) απουσία οξυγόνου, ανάγονται πρωτόνια, ενώ μια οργανική ένωση οξειδώνεται,

d) παρουσία οξυγόνου, ανάγονται πρωτόνια, ενώ μια οργανική ένωση οξειδώνεται.

Στα (a) και (b), σπές αντιδρούν με νερό δημιουργώντας πληθώρα πιθανών υδροφιλικών τμημάτων [50].

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χημικές αντιδράσεις που πιθανώς να συμμετέχουν στο φαινόμενο της υδροφιλικότητας για το TiO_2 κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

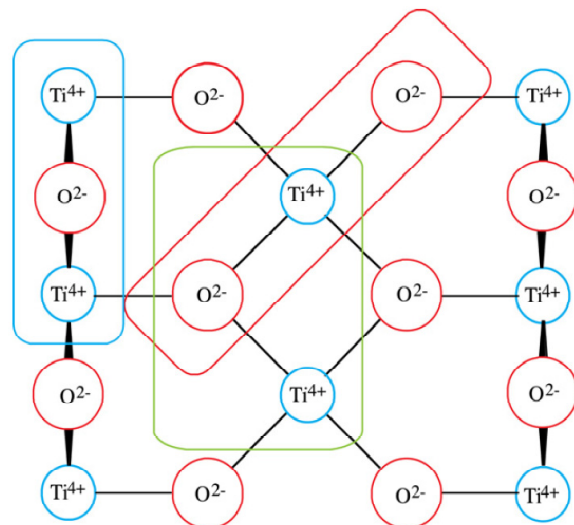
Πίνακας 5.1. Συγκεντρωτικές αντιδράσεις που πιθανώς να συμμετέχουν στο φαινόμενο της υδροφιλικότητας του TiO_2 [50].



^{a, b, c} Με "a", "b" και "c" συμβολίζονται οι επιφάνειες του TiO_2 που συμμετέχουν στις παραπάνω αντιδράσεις, όπως παρουσιάζονται στην Εικ. 5.38.

Εικ. 5.39. Σχηματική κάτοψη της επιφάνειας του ρουτίλιου (110), παρουσιάζοντας τις δομές που χρησιμοποιούνται στον πίνακα 5.1 σχετικά με το φαινόμενο της υδροφιλικότητας.

Το κόκκινο ορθογώνιο αντιστοιχεί στην ονομασία "a" του πίνακα 5.1, το μπλε στο "b" και το πράσινο στο "c".

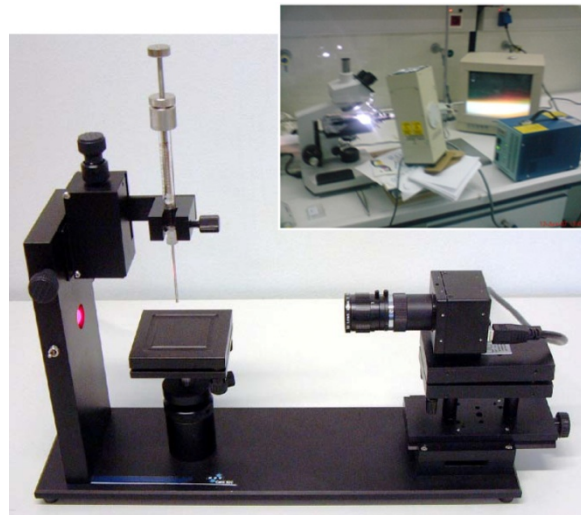


Οι ρίζες υδροξυλίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων. Εάν περισσότερες ομάδες υδροξυλίου μπορούν να εμφανιστούν στην επιφάνεια του καταλύτη ZnO / TiO_2 λόγω της ενισχυμένης υδροφιλικότητάς του, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ουσιών μπορεί επίσης να βελτιωθεί [51].

Από την άλλη, η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια των καταλυτών μπορεί να οδηγήσει σε μετατροπή της υδρόφιλης επιφάνειας σε υδρόφοβη. Η φωτοκαταλυτική αποσύνθεση αυτών των οργανικών μολυσματικών παραγόντων μπορεί να αποκαταστήσει την υπερ-υδροφιλική τους ιδιότητα [52].

Κατά συνέπεια, η συνεργική δράση της φωτοκατάλυσης και της υδροφιλικότητας εξασφαλίζουν ότι ο αυτοκαθαριζόμενος χαρακτήρας των δειγμάτων ZnO και TiO_2 μπορεί να διατηρηθεί συνεχώς.

Η ικανότητα διαβροχής (υδροφιλικότητα / υδροφοβικότητα) των δειγμάτων ZnO και TiO_2 μελετήθηκε με μέθοδο η οποία σχετίζεται με την τοποθέτηση μιας σταγόνας, 10 μ l απεσταγμένου νερού στην επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια μικροσύριγγας. Ένα οπτικό σύστημα (Εικ. 5.40) χρησιμοποιήθηκε για να “αποτυπώσει” ψηφιακά τις σταγόνες από μια θέση παράλληλη στο υπόστρωμα σε συνθήκες περιβάλλοντος.



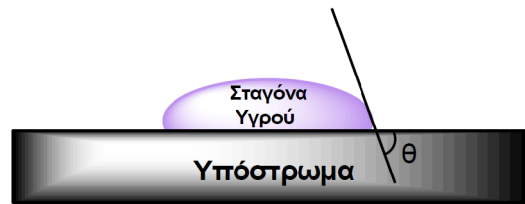
Εικ. 5.40. Εμπορική συσκευή μέτρησης γωνίας επαφής “KSV - CAM 100”.

Στο ένθετο της Εικ. 5.40 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της γωνίας διαβροχής των δειγμάτων.

Η γωνία επαφής, θ , αποτελεί μια ποσοτική μέτρηση του ποσοστού διαβροχής ενός στερεού από ένα υγρό. Γεωμετρικά, όπως φαίνεται και στην Εικ. 5.41, ορίζεται από τη γωνία θ που σχηματίζεται από το σημείο τομής της επαπτομένης που φέρεται από τη σταγόνα υγρού και το υπόστρωμα.

Μικρές γωνίες θ , σημαίνει ότι το υγρό διασπείρεται εύκολα στην επιφάνεια του στερεού, ενώ αντίθετα μεγάλες γωνίες θ σημαίνει χαμηλό ποσοστό διαβροχής της στερεής επιφάνειας.

Μάλιστα, στην περίπτωση που η υγρή σταγόνα είναι το νερό, τότε μικρές γωνίες θ , χαρακτηρίζουν το στερεό υπόστρωμα ως υδρόφιλο, ενώ μεγάλες γωνίες θ , ως υδρόφοβο.



Εικ. 5.41. Γεωμετρική απεικόνιση ορισμού της γωνίας επαφής ανάμεσα σε μια σταγόνα υγρού και μια στερεή επιφάνεια.

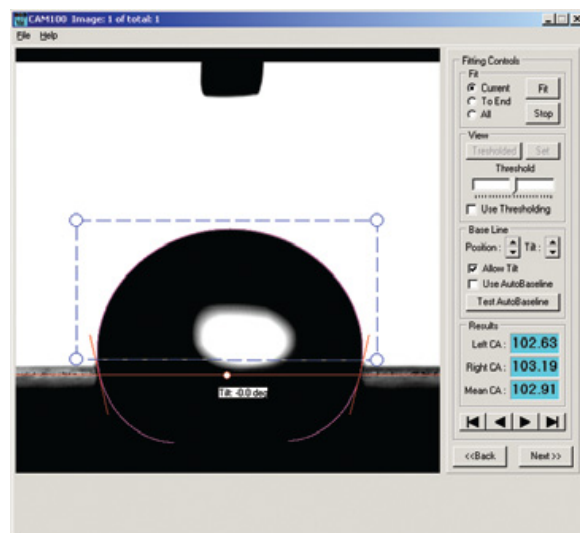
Στα πλαίσια αυτής της διατριβής μετρήθηκε η γωνία διαβροχής του κάθε δείγματος σε συνθήκες σκότους και κάτω από τη διέγερσή του με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας έναν λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας (Hamamatsu E 7536, 150W, Εικ. 5.42) με κύρια εκπομπή στα 365 nm.



Εικ. 5.42. Λαμπτήρας ακτινοβολίας UV, Hamamatsu E 7536.

Η συνολική ισχύς του λαμπτήρα, όπως μετρήθηκε με τη χρήση ραδιομέτρου UVM-CP (βλέπε ενότητα 5.8.1), βρέθηκε να ανέρχεται στα 4.0 mW/cm^2 , έχοντας παράλληλα θερμοκρασία 31 - 35 °C.

Οι γωνίες διαβροχής υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο επεξεργασίας εικόνας. Η κάθε τιμή υπολογίστηκε από τη μέση τιμή πέντε τουλάχιστον μετρήσεων στο ίδιο σημείο. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου για επτά ημέρες και έπειτα οι μετρήσεις των γωνιών διαβροχής επαναλήφθηκαν ξανά παρουσιάζοντας αντιστρεπτή μεταβολή.



Εικ. 5.44. Υπολογισμός της γωνίας επαφής ανάμεσα σε μια σταγόνα υγρού 10 μL και τα δείγματα που μελετήθηκαν με τη χρήση λογισμικού.

Αναφορές

- [1] W.D. Callister, (2001), *Materials Science and Engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons.
- [2] B.D. Cullity, (1978), *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York.
- [3] hy2.gr, Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.hy2.gr/reference.php?item=75>].
- [4] Iowa State University, Scanning Electron Microscopy, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.mse.iastate.edu/microscopy>].
- [5] Beckman Institute of the California Institute of Technology, The molecular materials research center, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://mmrc.caltech.edu>].
- [6] US EPA, Open Path Technologies: Measurement at a Distance (OP-FTIR), [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://clu-in.org/programs/21m2/openpath/op-ftir/>].
- [7] Raman spectroscopy experts – Kaiser Optical Systems Inc., Raman spectroscopy – An overview, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.kosi.com>].
- [8] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, *Top. Catal.* **35** (2005) 3.
- [9] Methylene blue - Wikipedia, the free encyclopedia, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue].
- [10] K.Y, Jacobs, R.A. Schoonheydt, *J. Colloid Interface Sci.* **220** (1999) 103.
- [11] L. Rizzoa, J. Kochb, V. Belgiornoa, M.A. Andersonb, *Desalination* **211** (2007) 1.
- [12] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, *J. Chem. Edu.* **70** (1993) 861.
- [13] R.W. Matthews, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** (1989) 1291.
- [14] R.W. Matthews, *Water Res.* **25** (1991) 1169.
- [15] P. Reeves, R. Ohlhausen, D. Sloan, K. Pamplin, T. Scoggins, C. Clark, B. Hutchinson, D. Green, *Solar Energy* **48** (1992) 413.

- [16] J.E. Valladares, J.R. Bolton, (1993), in: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, New York.
- [17] S. Lakshmi, R. Renganathan, S. Fujita, J. Photochem. Photobiol., A **88** (1995) 163.
- [18] B. Serrano, H. de Lasa, Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997) 4705.
- [19] Y.M. Artem'ev, M.A. Artem'eva, M.G. Vinogradov, T.I. Ilika, Russ. J. Appl., Chem. **67** (1994) 1354.
- [20] A. Mills, J. Wang, J. Photochem. Photobiol., A **127** (1999) 1301.
- [21] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol., A **140** (2001) 163.
- [22] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathoussky, Microporous Mesoporous Mat. **84** (2005) 247.
- [23] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Appl. Catal. B **31** (2001) 145.
- [24] C. H. Wu, J. M. Chern, Ind. Eng. Chem. Res. **45** (2006) 6450.
- [25] L. Rizzoa, J. Kochb, V. Belgiornoa, M.A. Andersonb, Desalination **211** (2007) 1.
- [26] Black Light Blue Lamps, [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.technilamp.co.za/...Products/bUltraVioletb/Lamps/BlackLightBlue/tabid/8985/Default.aspx>].
- [27] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut, Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 3878.
- [28] J.P. Vicente, T. Gacoin, P. Barboux, J.P. Boilot, M. Rondet and L. Gueneau, Int. J. Photoenergy **5** [2] (2003) 95.
- [29] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg and A. Heller, J. Mater. Res. **10** [11] (1995) 2842.
- [30] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut, New J. Chem. **23** (1999) 365.

- [31] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin and S.A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol., A* **160** [3] (2003) 21.
- [32] S. Sitkiewitz and A. Heller, *New J. Chem.* **20** (1996) 233.
- [33] L. Peruchon, E. Puzenat, A. Girard-Egrot, L. Blum, J.M. Herrmann, C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol., A* **197** (2008) 170.
- [34] R. Fretwell and P. Douglas, *J. Photochem. Photobiol., A* **143** (2001) 229.
- [35] Y. Paz and A. Heller, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2759.
- [36] T. Sawunyama, L. Jiang, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1100.
- [37] T. Minabe, D.A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol., A* **137** (2000) 53.
- [38] T.D. Manning, I.P. Parkin, R.J.H. Clark, D. Sheel, M.E. Pemble, D. Vernadou, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2936.
- [39] M. Arbab, L.J. Shekstak, C.S. Harris, *Am. Ceram. Bull.* **84** (2005) 34.
- [40] L. Frazer, *Environ. Health Perspect.* **109** (2001) 174.
- [41] J.T. Remillard, J.R. McBride, K.E. Nietering, A.R. Drews, X. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4440.
- [42] S. Sitkiewitz, A. Heller, *New J. Chem.* **20** (1996) 233.
- [43] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J.R. Durrant, R.L. Willis, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2** (2003) 591.
- [44] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol., A* **160** (2003) 185.
- [45] A. Mills, S.K. Lee, A. Lepre, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002) 865.
- [46] A. Mills and J. Wang, *J. Photochem. Photobiol., A* **182** (2006) 181.

-
- [47] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107** [4] (2003) 1028.
- [48] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **388** (1997) 431.
- [49] J. Chen, C. Poon, *Build. Environ.* **44** (2009) 1899.
- [50] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515.
- [51] P.F. Schwarz, N.J. Turro, S.H. Bossmann, A.M. Braun, A.A. Wahab, H. Dürr, *J. Phys. Chem. B* **101** [36] (1997) 7127.
- [52] K. Guan, *Surf. Coat. Technol.* **191** [2-3] (2005) 155.

ΚΕΦΑΛΑΙΑ 6 - 8

Συζήτηση - Αποτελέσματα

Σκοπός αυτών των κεφαλαίων είναι να παρουσιαστούν και να αναλυθούν τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα:

Έτσι, αρχικά παρατίθενται και σχολιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων TiO_2 και ZnO όπως εξάγονται από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) ενώ υπολογίζονται και οι κρυσταλλικές σταθερές τους με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) από τις οποίες εξάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων και τη μεταβολή της κάτω από διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία και το χρόνο εναπόθεσης.

Έπειτα, επιχειρείται η μελέτη της μικροδομής και η ταυτοποίηση των χημικών δεσμών των δειγμάτων με τη χρήση τεχνικών όπως η φασματοσκοπία υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και η φασματοσκοπία Raman.

Οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετώνται με τη φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού.

Η παρούσα ενότητα ολοκληρώνεται με τη μελέτη της υδροφιλικότητας και της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων που βασίζεται στις πειραματικές διατάξεις που έχουν ήδη περιγραφεί στο κεφάλαιο 5.

6. Αποτελέσματα δειγμάτων TiO_2

6.1. Εναπόθεση υμενίων TiO_2 μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα ($1 \times - 4 \times$) λεπτών υμενίων TiO_2 σε θερμοκρασίες 400°C , 500°C και 600°C πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.2.1). Μελετήθηκε σε βάθος η τεχνική μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης ερευνώντας το ρόλο του καταλύτη [*υδροχλωρικού οξέος*, *HCl* ή *ακετυλοακετόνης*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (*acacH*)] στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κόκκων και τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων.

Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος της επίδρασης του πάχους και της θερμοκρασίας εναπόθεσης των δειγμάτων στον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου και στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

6.1.1. Υδρόλυση – πολυμερισμός $Ti(OR)_4$ με καταλύτη HCl σε θερμοκρασία 400-600°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα ($1 \times - 4 \times$) λεπτών υμενίων TiO_2 σε 400 °C - 600 °C πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 με χρήση της τεχνικής sol-gel και καταλύτη HCl (βλέπε και ενότητα 4.2.1) και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρονται στο κεφάλαιο 5.

6.1.1.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO_2

Όπως περιγράφηκε και στην ενότητα 5.7, το πάχος των δειγμάτων TiO_2 μετρήθηκε με τη χρήση προφιλόμετρου ακίδος αφού δημιουργήθηκε κατάλληλο “βήμα” με τη βοήθεια υδατικού δ/τος HCl 1N.

Στον πίνακα 6.1 παραθέτονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων TiO_2 σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και καταλύτη HCl.

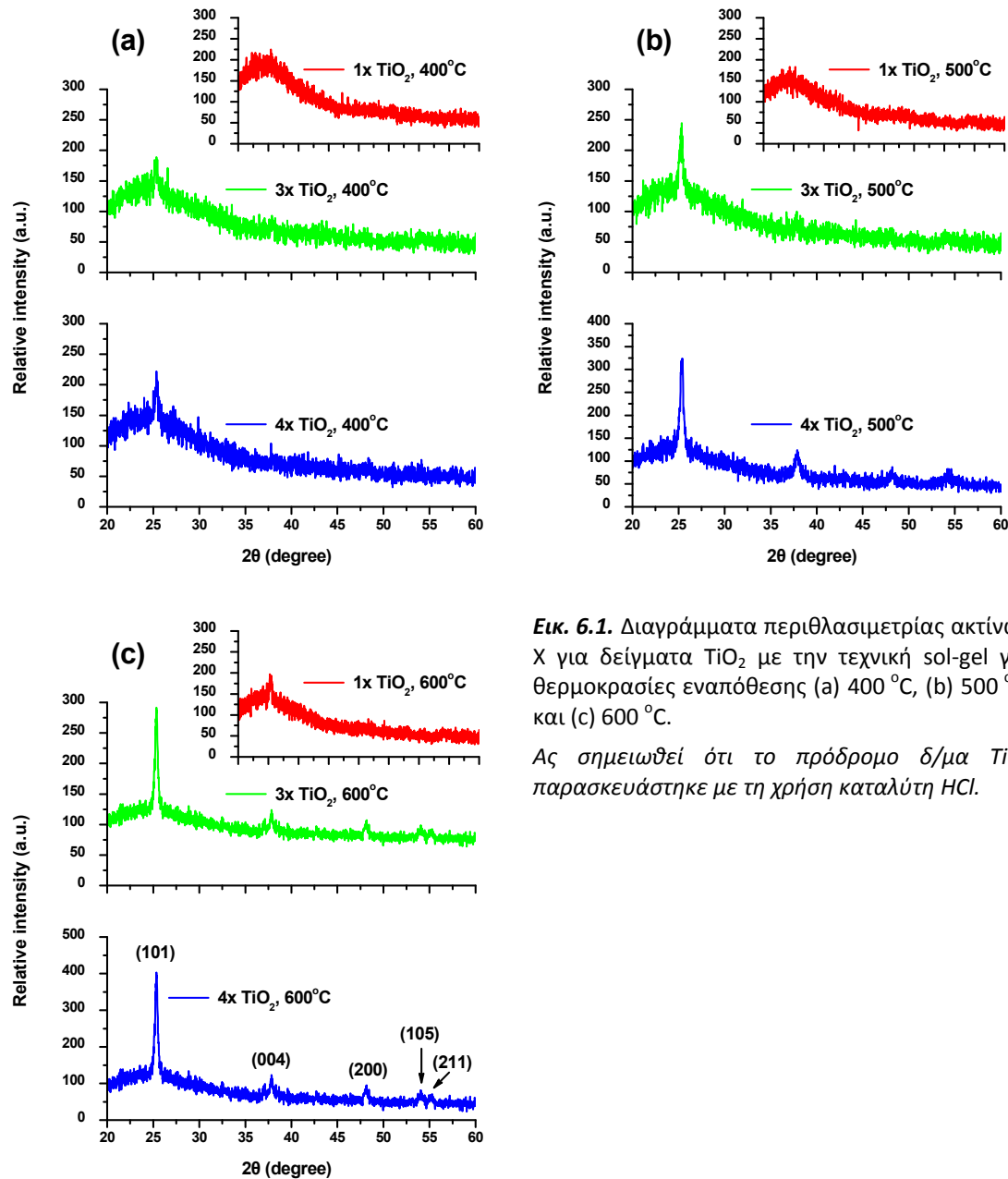
Πίνακας 6.1. Πάχη (nm) δειγμάτων TiO_2 με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και καταλύτη HCl.

Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	60	50	50
2 ×	80	70	70
3 ×	120	110	110
4 ×	150	150	150

Από τον πίνακα 6.1 παρατηρούμε ότι το πάχος των υμενίων TiO_2 αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο.

6.1.1.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 6.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα δείγματα ενός (1x), τριών (3x) και τεσσάρων (4x) στρωμάτων TiO_2 σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C και 600 °C.



Εικ. 6.1. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα TiO_2 με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης (a) 400 °C, (b) 500 °C, και (c) 600 °C.

Ας σημειωθεί ότι το πρόδρομο δ/μα TiO_2 παρασκευάστηκε με τη χρήση καταλύτη HCl .

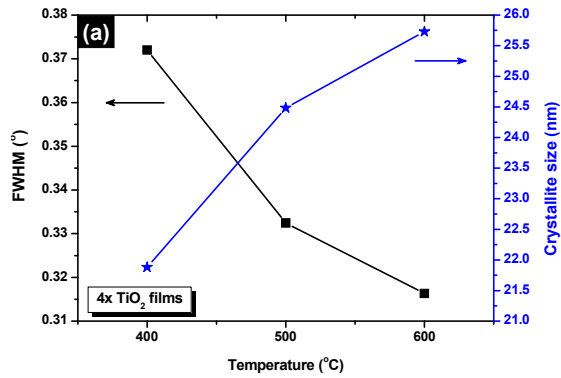
Από τα διαγράμματα XRD των παραπάνω δειγμάτων μπορούμε να έχουμε μια ξεκάθαρη εικόνα για την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κρυστάλλων του παρασκευαζόμενου TiO_2 .

Είναι γνωστό ότι κατά τη σύνθεση TiO_2 μέσω μεθόδων υδρόλυσης - πολυμερισμού αλκοξειδίων τιτανίου, το τελικό ανόργανο - οργανικό προϊόν που λαμβάνουμε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ένα άμορφο υλικό. Η μετατροπή από άμορφο σε κρυσταλλικό TiO_2 , επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες πύρωσης του TiO_2 [1]. Μάλιστα είναι γνωστό, ότι με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του υμενίου, με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των οργανικών προσμίξεων αυξάνει και η ένταση των κορυφών των φασμάτων XRD του TiO_2 . Ιδιαίτερα στο κρυσταλλικό επίπεδο του ανατασίου (101) με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, έχουμε όχι μόνο αύξηση της έντασης της κορυφής αλλά και ταυτόχρονη μείωση του πλάτους της κορυφής [2]. Η μείωση του πλάτους της κορυφής του κρυσταλλικού επιπέδου (101) οφείλεται στη συσσωμάτωση των σωματιδίων του TiO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες και άρα την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του TiO_2 .

Από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD καταγράφηκαν οι ακόλουθες κορυφές και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα: 25.34° (101), 37.84° (103), 48.18° (200), 54.02° (105) και 55.12° (211) που σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 84-1286 αντιστοιχούν στη κρυσταλλική δομή ανατασίου [3-8].

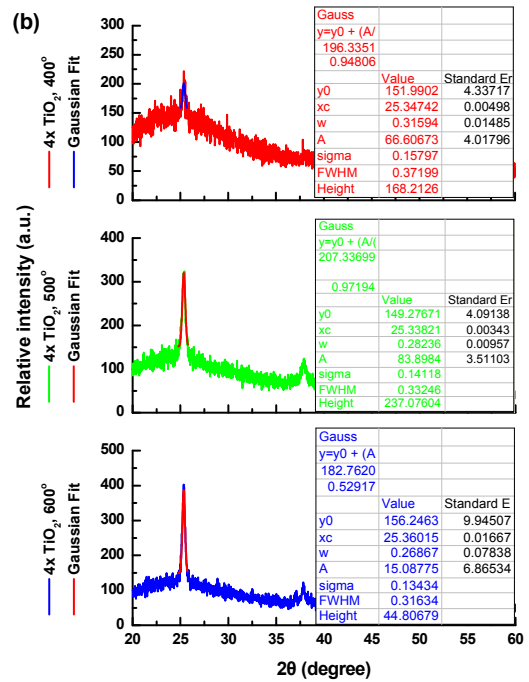
Όπως φαίνεται από την Εικ. 6.1, όλα τα δείγματα για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C , είναι κρυσταλλικά, με κυρίαρχη κορυφή στις 25.34° , ενώ ότι τόσο με την αύξηση του πάχους σε μια δεδομένη θερμοκρασία απόπτωσης, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας για δεδομένο πάχος δειγμάτων, προκύπτουν πιο κρυσταλλικά δείγματα σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [3-8].

Για κάθε δείγμα $4 \times \text{TiO}_2$ υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) καθώς και οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών (διάμετρος, D) όπως προκύπτουν από την εξίσωση του Scherrer.



Εικ. 6.2. Τιμές FWHM και μέγεθος κρυσταλλιτών (D) για δείγματα $4 \times \text{TiO}_2$ (150 nm) με την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C και 600 °C (a).

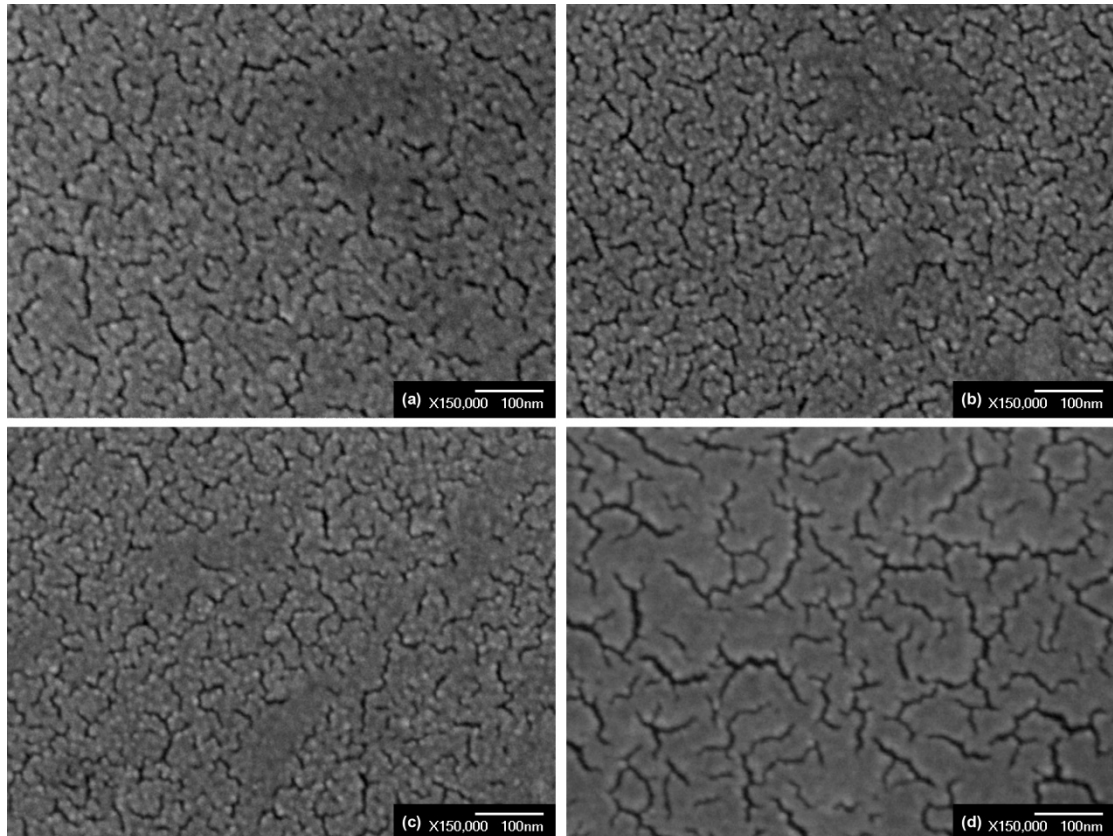
(b) Υπολογισμός των παραμέτρων FWHM και D για τα δείγματα $4 \times \text{TiO}_2$ με το λογισμικό πακέτο OriginPro εκδ. 8.0.



Από τις Εικ. 6.2 παρατηρούμε ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας για δεδομένο πάχος δειγμάτων 150 nm, προκύπτουν πιο οξείες κορυφές περίθλασης ακτίνων Χ, μεγαλύτερης έντασης, γεγονός που επίσης δηλώνει τη βελτίωση των κρυσταλλικών τους ιδιοτήτων [3-8].

6.1.1.3. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

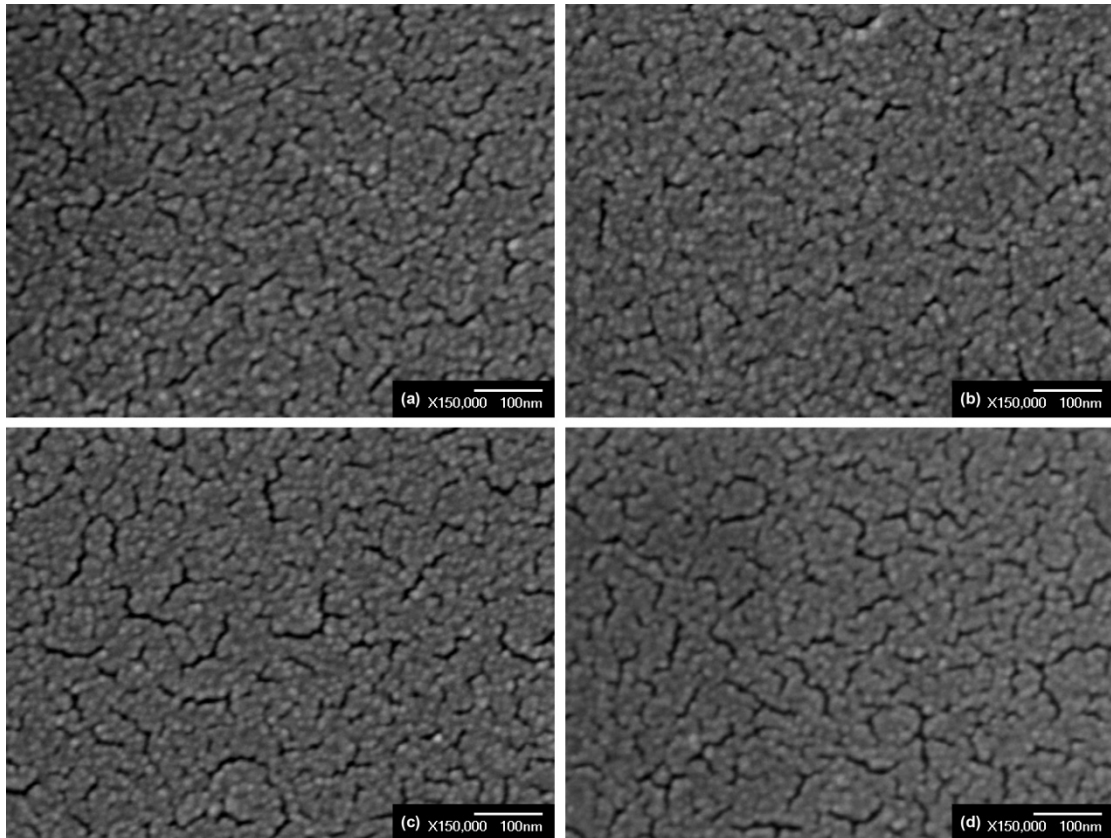
Στις Εικ. 6.3, Εικ. 6.4 και Εικ. 6.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των δειγμάτων $1 - 4 \times \text{TiO}_2$ σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400°C , 500°C και 600°C αντίστοιχα.



Εικ. 6.3. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων $1 \times$ (a), $2 \times$ (b), $3 \times$ (c) και $4 \times$ (d) TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε 400°C .

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm .

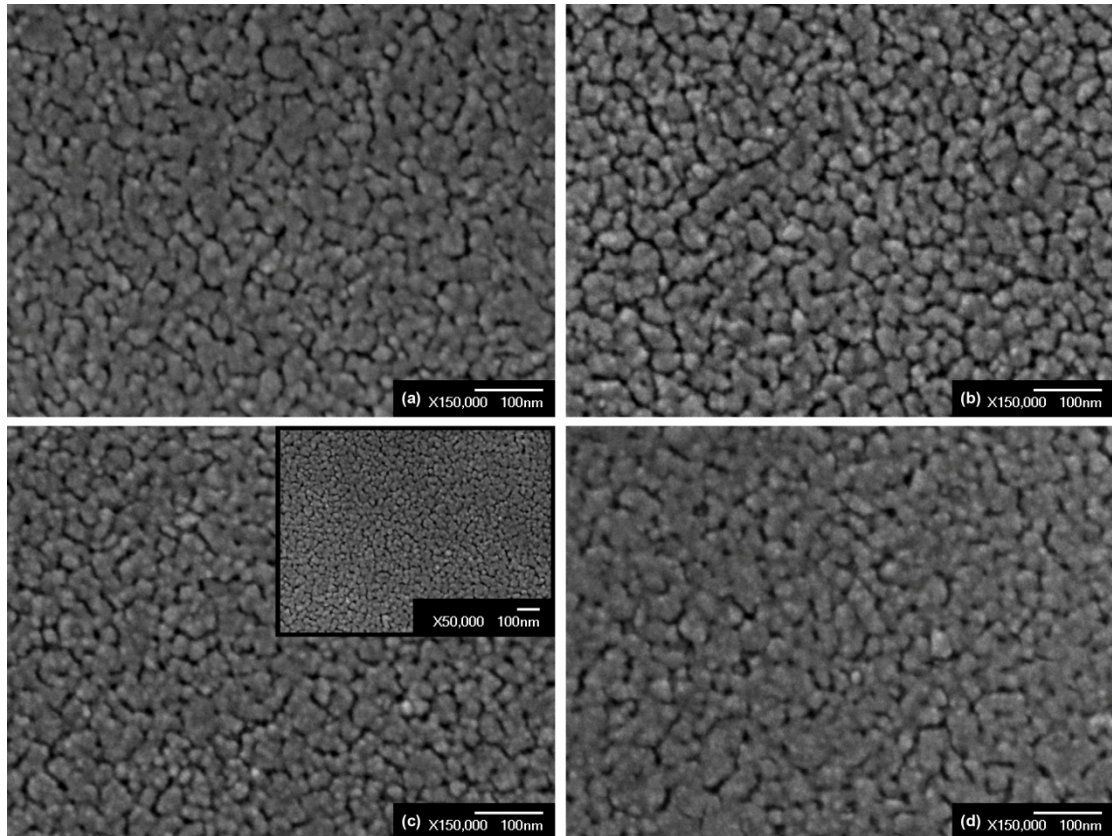
Από την Εικ. 6.3 παρατηρούμε ότι τα δείγματα $1 - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel σε 400°C περιέχουν ρωγμές πλάτους $8 - 10\text{ nm}$, οι οποίες απομακρύνονται μεταξύ τους όσο αυξάνεται το πάχος των δειγμάτων.



Εικ. 6.4. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων 1 × (a), 2 × (b), 3 × (c) και 4 × (d) TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε 500 °C.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm.

Από την Εικ. 6.4 παρατηρούμε ότι τα δείγματα 1 - 4 × TiO_2 των 500 °C περιέχουν λιγότερες ρωγμές πλάτους 8 - 10 nm σε σχέση με εκείνα για τη θερμοκρασία των 400 °C, ενώ παράλληλα είναι πιο ευδιάκριτοι οι κόκκοι των υμενίων.



Εικ. 6.5. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων 1 × (a), 2 × (b), 3 × (c) και 4 × (d) TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε 600 °C.

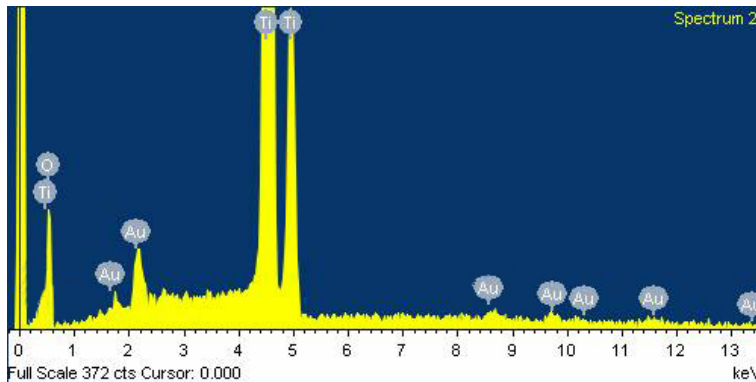
Στο ένθετο της (c) παρουσιάζεται περιοχή του δείγματος 3 × TiO_2 με μεγέθυνση X 50.000 απ' όπου διακρίνεται η ομοιομορφία των δειγμάτων.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm.

Από την Εικ. 6.5 παρατηρούμε ότι τα δείγματα 1 - 4 × TiO_2 για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C είναι απαλλαγμένα από ρωγμές, ενώ με την αύξηση του πάχους τους γίνονται πιο συμπαγή και πιο ομοιόμορφα λόγω και της καλύτερης κρυσταλλικότητάς τους [3-8] (βλέπε για παράδειγμα το ένθετο της Εικ. 6.5 για την περίπτωση του δείγματος 3 × TiO_2).

6.1.1.4. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Στην Εικ. 6.6 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων X για την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$.



Εικ. 6.6. Χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων X δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε γυαλί Corning 7059 από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα TiO_2 δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές φασματοσκοπίας EDS που αντιστοιχούν στα άτομα Ti και O, ενώ εύκολα διακρίνει κανείς και το στοιχείο το χρυσού (Au) λόγω της επικάλυψης των δειγμάτων με αυτό προκειμένου να είναι εφικτή η μελέτη τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Στον πίνακα 6.2 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τα στοιχεία τιτανίου (Ti) και οξυγόνου (O) του δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη HCl.

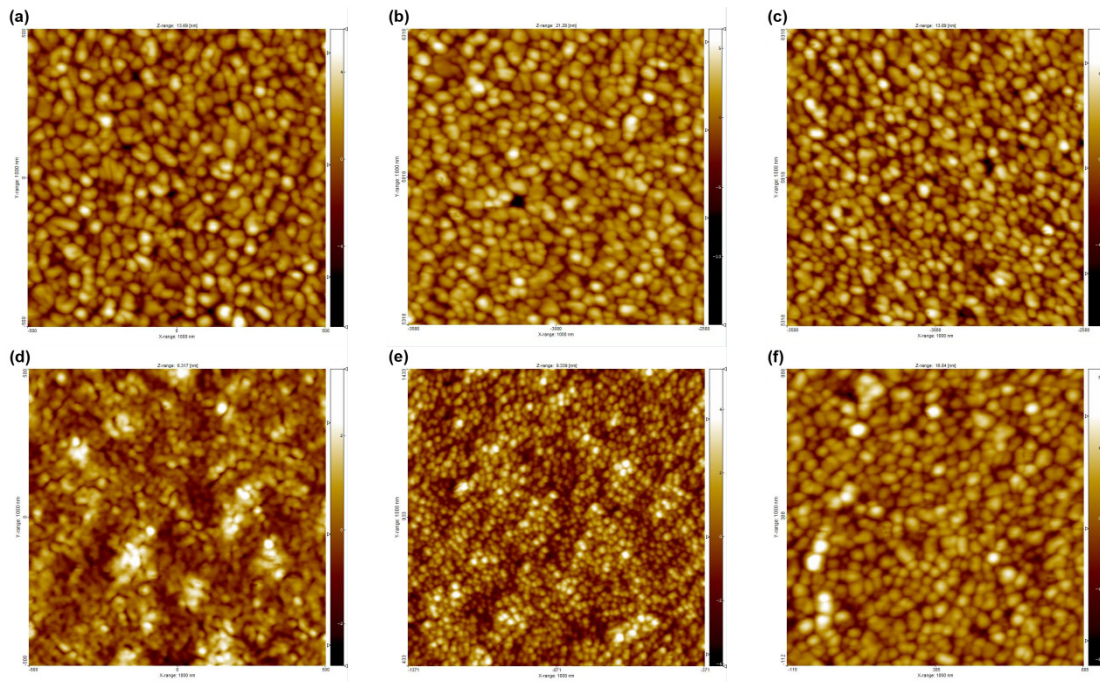
Πίνακας 6.2. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη HCl.

Στοιχεία	(%) κατά βάρος	MB	(%) κατά στοιχείο
Ti	76.31 %	47.867	51.85 %
O	23.69 %	15.9994	48.15 %
Σύνολο	100	-	100

Από τον πίνακα 6.2 παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων διοξειδίου του τιτανίου είναι σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία του μοριακού του τύπου TiO_2 .

6.1.1.5. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Στην Εικ. 6.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης των δειγμάτων $1 - 4 \times \text{TiO}_2$ που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία 600°C (a, b, c και d αντίστοιχα) καθώς και τα $4 \times \text{TiO}_2$ για θερμοκρασία εναπόθεσης 500°C και 600°C (e, f αντίστοιχα).



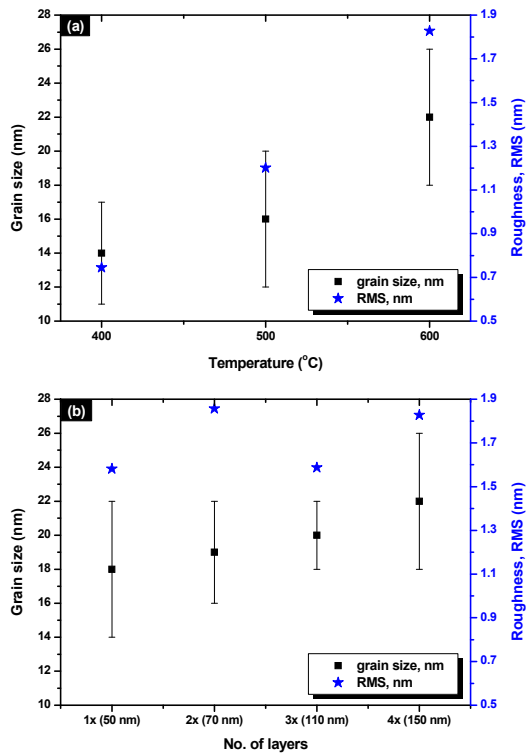
Εικ. 6.7. Φωτογραφίες AFM δειγμάτων $1 \times$ (a), $2 \times$ (b) και $3 \times$ (c) TiO_2 με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .

Στις (d), (e) και (f) παρουσιάζονται τα λεπτά υμένια $4 \times \text{TiO}_2$ για θερμοκρασία εναπόθεσης 400°C , 500°C και 600°C αντίστοιχα.

Η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων είναι $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Από την Εικ. 6.7 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το πάχος και η θερμοκρασία εναπόθεσης των δειγμάτων TiO_2 , εξαλείφονται οι ρωγμές τους και γίνονται πιο ομοιόμορφα, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ενότητας 6.1.1.3 της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης [βλέπε για παράδειγμα τις Εικ. 6.7 (d) - (f)].

Για κάθε δείγμα TiO_2 υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων και η μέση τραχύτητα RMS με τη χρήση του λογισμικού «SPIP, εκδ. 3.3.5.0» και τα αποτελέσματα παραθέτονται στην Εικ. 6.8.



Εικ. 6.8. Μεταβολή του μεγέθους των κόκκων (μαύρο χρώμα, D) και της τραχύτητας (μπλε χρώμα, RMS) των δειγμάτων TiO₂ από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 – 600 °C.

- (a) Δείγματα TiO₂ 4 στρωμάτων (4 ×) σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C και 600 °C.
- (b) Δείγματα 1 × - 4 × TiO₂ σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C.

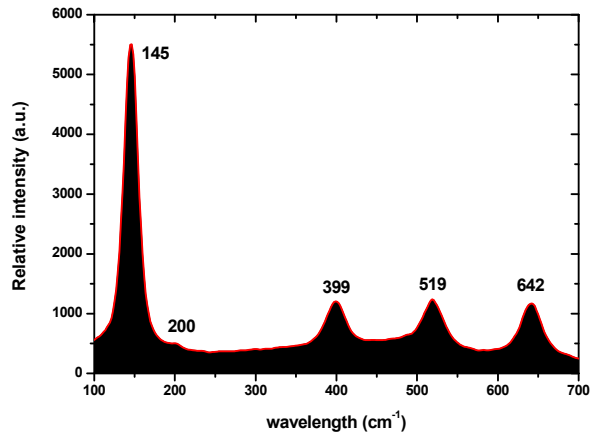
Από την Εικ. 6.8 συμπεραίνουμε ότι για σταθερό πάχος υμενίων TiO₂ και μεταβολή της θερμοκρασίας ανόπτησης από 400 °C - 600 °C, προκύπτουν δείγματα με χαμηλά επίπεδα τραχύτητας (0.8 - 1.8 nm) και σχετικά μικρής διακύμανσης μέγεθος κόκκων (14 ± 3 με 22 ± 4 nm), γεγονός που υποδηλώνει τη σταθερότητα της τεχνικής και του πρόδρομου δ/τος TiO₂ σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και για τα δείγματα 1 × - 4 × TiO₂ σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C καθώς έχουν τραχύτητα RMS = 1.6 – 1.8 nm και μέγεθος κόκκων (18 ± 4) – (22 ± 4) nm.

6.1.1.6. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Η Εικ. 6.9 παρουσιάζει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 600 °C.

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman είναι: 145 cm^{-1} (E_g), 200 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 519 cm^{-1} ($B_{1g} + A_{1g}$) και 642 cm^{-1} (E_g), που αντιστοιχούν στους δεσμούς του TiO_2 στη δομή του ανατασίου [9-14].



Εικ. 6.9. Τυπικό φάσματα Raman δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 – 600 °C.

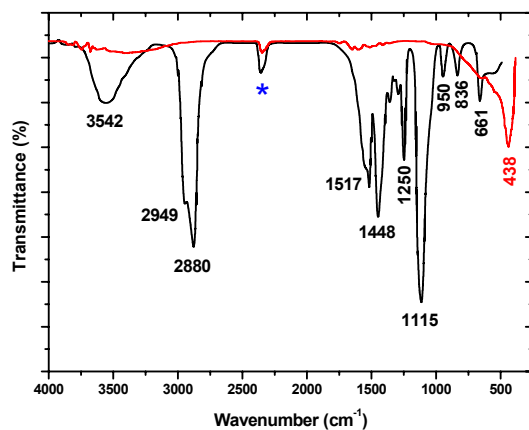
Τα φάσματα Raman της Εικ. 6.9 υποδηλώνουν ότι όλα τα δείγματα από την τεχνική sol-gel παρουσιάζουν

τους χαρακτηριστικούς δεσμούς TiO_2 στη δομή του ανατασίου και είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις σε συμφωνία με την ανάλυση από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

6.1.1.7. Φασματοσκοπία υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – Infrared spectroscopy, FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερέθρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων. Παρόλα αυτά, η ίδια τεχνική αυτή αποδεικνύεται εξίσου χρήσιμη και στο χαρακτηρισμό υμενίων TiO_2 . Για τη μελέτη των φασμάτων υπερέθρου υμενίων TiO_2 χρησιμοποιήθηκε $\text{Si}(100)$ ως υπόστρωμα λόγω της περιορισμένης χαρακτηριστικής απορρόφησης του μόνο στα $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, γεγονός που μας δίνει τη δυνατότητα να το χρησιμοποιήσουμε εύκολα ως υπόβαθρο για τις μετρήσεις FT-IR.

Στην παρούσα ενότητα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στην παρασκευή ενός χαρακτηριστικού υμενίου TiO_2 μέσω πρόδρομου δ/τος ισοπροποξειδίου του τιτανίου με καταλύτη HCl , όπως φαίνεται στην Εικ. 6.10.



Εικ. 6.10. Φάσμα FT-IR δειγμάτων $4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα $\text{Si}(100)$ από την τεχνική sol-gel.

- (a) Με μαύρη καμπύλη παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα $\text{Si}(100)$ που έχει υποβληθεί μόνο σε ξήρανση στους $350 \text{ }^\circ\text{C}$ για 10 min, χωρίς ανόπτηση.
- (b) Με κόκκινη καμπύλη παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα $\text{Si}(100)$ από την τεχνική sol-gel σε $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

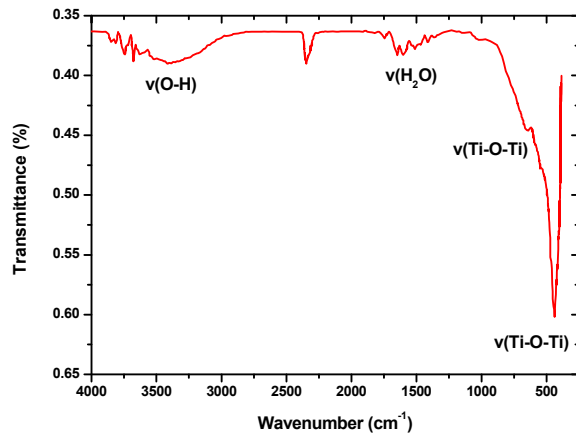
Με μπλε αστερίσκο (*) σημειώνεται η κορυφή στους 2356 cm^{-1} , που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού (Si-H) του υποστρώματος $\text{Si}(100)$ [15].

Από το φάσμα υπερέθρου της Εικ. 6.10 παρατηρούμε ότι τα δείγματα TiO_2 που δεν έχουν υποβληθεί στο στάδιο της ανόπτησης, δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε οργανικούς δεσμούς. Έτσι, μεταξύ 3600 και 3100 cm^{-1} ανιχνεύεται μία φαρδιά κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση έκτασης του δεσμού υδροξυλίου (O-H) [16]. Οι επόμενες δύο κορυφές στους 2949 cm^{-1} και 2880 cm^{-1} καθώς και εκείνη στους 1250 cm^{-1} αντιστοιχούν στη συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση των δεσμών ($-\text{CH}_2-$) και ($-\text{CH}_3$) από το ισοπροποξείδιο του τιτανίου [16]. Συνεχίζοντας, οι κορυφές στους 1517 cm^{-1} , 661 cm^{-1} και 1448 cm^{-1} οφείλονται στην ασύμμετρη παραμόρφωση του δεσμού (C-H) και στην ψαλιδοειδή δόνηση του δεσμού ($-\text{CH}_2-$) αντίστοιχα [16,17]. Τέλος, οι κορυφές στους 1517 cm^{-1} , 950 cm^{-1} και 836 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση των δεσμών (C-C) της ισοπρόπου- ομάδας [16-18].

Με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης φαίνεται ξεκάθαρα η μείωση της έντασης των κορυφών απορρόφησης που οφείλονται στους δεσμούς των οργανικών μορίων σε κυματάριθμο συχνότητας από 3000 ως 550 cm^{-1} .

Στην Εικ. 6.11 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα FT-IR για δείγματα $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Si(100) από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C.

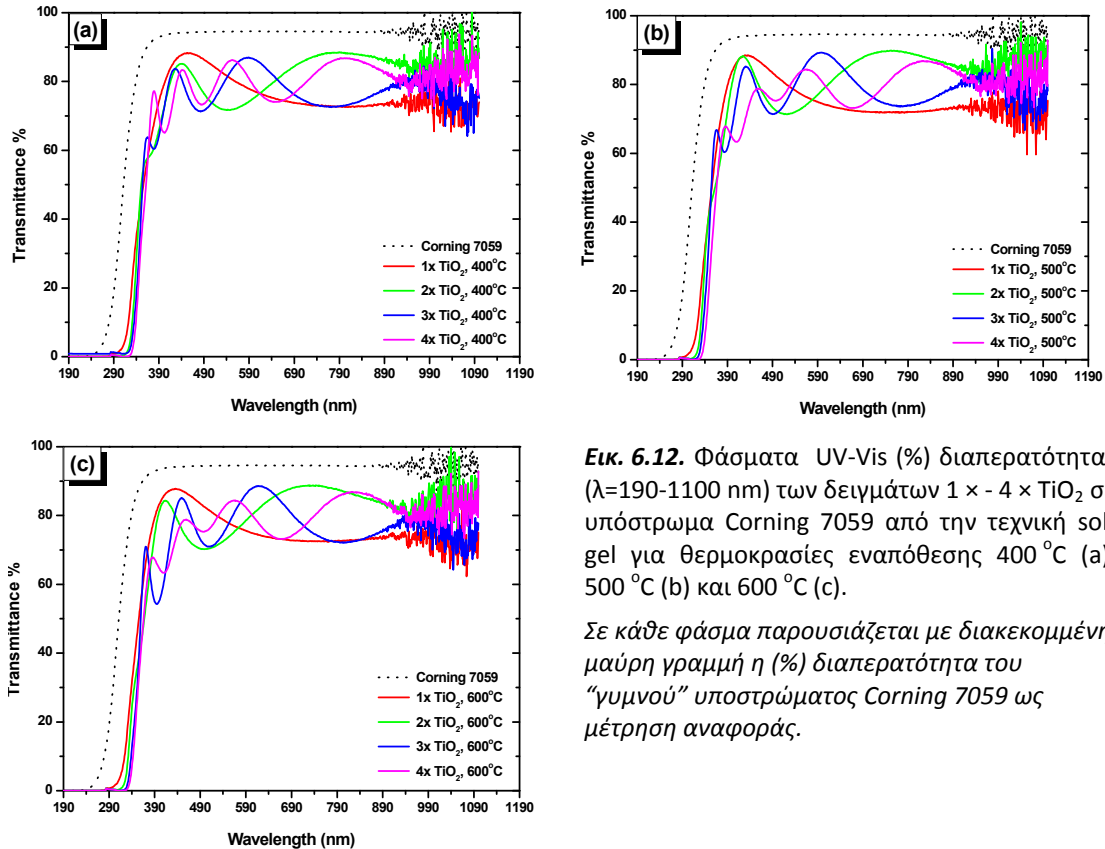
Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 3412.5 cm^{-1} και 1650 cm^{-1} οφείλονται στη δόνηση (stretching vibration) του δεσμού $\nu(\text{O-H})$ ενώ η απορρόφηση στα 650 cm^{-1} και 437.5 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση $\nu(\text{Ti-O-Ti})$ [19-20].



Εικ. 6.11. Χαρακτηριστικό φάσμα FT-IR δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Si(100) από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C.

6.1.1.8. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 6.12 παρουσιάζονται τα φάσματα (%) διαπερατότητας (transmittance) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασίες 400 - 600 °C, για ακτινοβολία με $\lambda=190-1100$ nm.

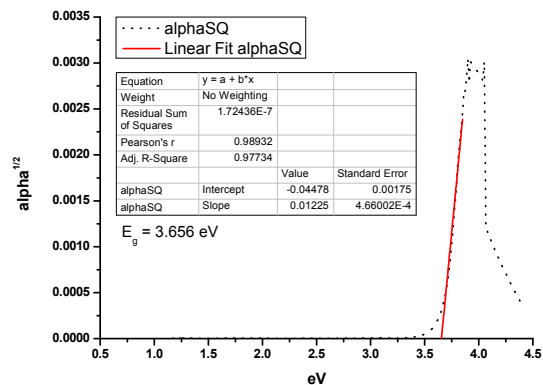


Εικ. 6.12. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C (a), 500 °C (b) και 600 °C (c).

Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Από τα φάσματα UV-Vis υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα (E_{gap}) για την κάθε περίπτωση, όπως περιγράφεται και στην ενότητα 5.6.

Από τα διαγράμματα UV-Vis και με τη χρήση του ν. Lambert-Beer ($I=A \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha d}$) υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης $\alpha \sim \ln T$ καθώς και το $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ (βλέπε και ενότητα 5.6). Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ που προέκυψαν με την τεχνική sol-gel σε 400 - 600 °C.



Εικ. 6.13. Υπολογισμός E_{gap} για την περίπτωση του δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ στους 600 °C.

Στο διπλανό πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της E_g για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων ($1 \times - 4 \times$) TiO_2 με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400 \text{ }^\circ\text{C} - 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 6.3. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

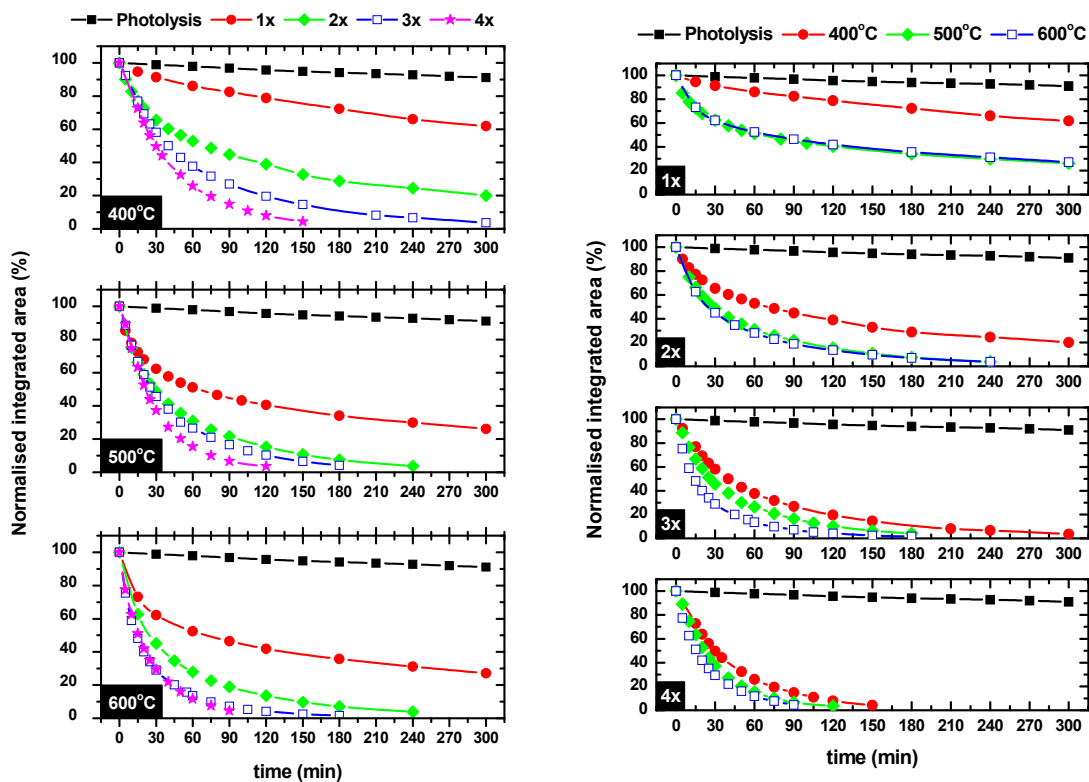
Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)		
	400 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$
1 ×	3.719	3.717	3.705
2 ×	3.715	3.713	3.700
3 ×	3.690	3.709	3.689
4 ×	3.681	3.667	3.656

Από τον πίνακα 6.3 παρατηρούμε ότι οι τιμές ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων TiO_2 , όπως προκύπτουν από τους παραπάνω υπολογισμούς, αυξάνονται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης και με την αύξηση του πάχους των δειγμάτων απέχοντας όμως αρκετά την τιμή 3.20 eV που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [21] για συνθήκες περιβάλλοντος. Έτσι, με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης ή του πάχους των δειγμάτων, έχουμε καλύτερο σχηματισμό τετραγωνικής δομής ανατασίου, δηλαδή τη βελτίωση των κρυσταλλικών τους ιδιοτήτων, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ενότητα 6.1.1.2.

6.1.1.9. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

6.1.1.9.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 6.14 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel και θερμοκρασίες ανόπτησης 400 - 600 °C.



Εικ. 6.14. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 με βάση τη θερμοκρασία (αριστερά) ή το πάχος τους (δεξιά).

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων TiO_2 έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 6.14 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα TiO_2 είναι αποτελεσματικά ως προς τον αποχρωματισμό του δ/τος δείκτη Methylene Blue.

Για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C, καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δείγμα 4 × (πάχος 150 nm) μιας και είναι εκείνο με την καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλέπε Εικ. 6.1) και μικρή διάμετρο κόκκων ($14 \pm 3 \text{ nm}$), φτάνοντας σε φωτοκαταλυτική απόδοση 95.66 % σε χρόνο 150 min. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εναπόθεσης σε 500 °C και 600 °C, τα δείγματα 4 × (με πάχος 150 nm) είναι επίσης τα πιο αποτελεσματικά, αφού αποτελούνται

από επίσης μικρούς κόκκους (16 ± 4 nm και 22 ± 4 nm για 500°C και 600°C αντίστοιχα), έχοντας διακριτές οξείες κορυφές περίθλασης ακτίνων X (βλέπε Εικ. 6.1).

Όσον αφορά τα δείγματα $1 \times$, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες πειραματικές σειρές (24.64 % για 400°C , 61.1 % για 500°C και 63.7 % για 600°C σε χρόνο 150 min) λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 6.1). Ανάλογη εικόνα ισχύει και για τα δείγματα $2 \times$, με φωτοκαταλυτική απόδοση 67.27 % για 400°C , 98.26 % για 500°C και 90.23 % για 600°C σε χρόνο 150 min.

Μεταξύ των δειγμάτων $3 \times$ και $4 \times$, εκείνα για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C έχουν τη βέλτιστη συμπεριφορά (92.74 % για τα $3 \times$ και 95.46 % για τα $4 \times$, σε 90 min εκφώτισης με UV) μιας και είναι όλα κρυσταλλικά δίνοντας την τετραγωνική δομή του ανατασίου με κύρια διαφορά τη διάμετρο των κόκκων τους (20 ± 2 nm για δείγματα $3 \times \text{TiO}_2$ και 22 ± 4 nm για $4 \times$ στους 600°C).

Σ' αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε ότι όλα τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε 500°C και 600°C έχουν παρόμοια συμπεριφορά μιας και οι δύο πειραματικές σειρές δίνουν δείγματα παρόμοιας κρυσταλλικότητας με μικρές διαφορές στο μέγεθος των κόκκων τους (βλέπε και Εικ. 6.1, Εικ. 6.7 και Εικ. 6.8). Αντίστοιχα, τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε 600°C είναι πιο ενεργά φωτοκαταλυτικά αφού έχουν καλύτερη κρυσταλλικότητα με πιο καλοσχηματισμένους κρυστάλλους και οξείες κορυφές στα διαγράμματα XRD (βλέπε Εικ. 6.1).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “μπλε του μεθυλενίου” για 60 και 90 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.4. Επί τοις % αποδόμηση “μπλε του μεθυλενίου” με τη χρήση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε 60 και 90 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

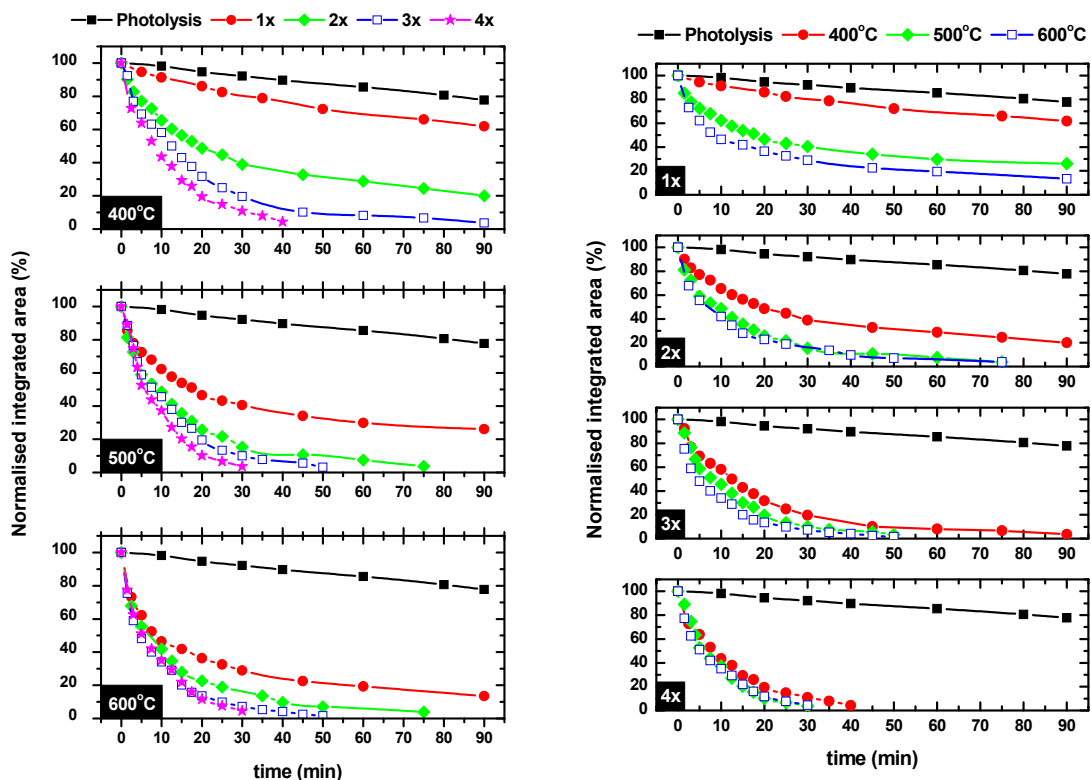
α (%)	$\theta_{\text{εναπόθ.}}$ ($^\circ\text{C}$)	Αρ. στρωμάτων			
		1 ×	2 ×	3 ×	4 ×
$\alpha_{60\text{min}}^{(%)}$	400°C	13.64 %	47.08 %	62.45 %	74.20 %
$\alpha_{60\text{min}}^{(%)}$	500°C	47.51 %	69.16 %	73.38 %	84.59 %
$\alpha_{60\text{min}}^{(%)}$	600°C	48.84 %	72.09 %	86.36 %	88.35 %
$\alpha_{90\text{min}}^{(%)}$	400°C	17.26 %	55.22 %	73.30 %	85.05 %
$\alpha_{90\text{min}}^{(%)}$	500°C	53.55 %	78.29 %	83.45 %	93.27 %
$\alpha_{90\text{min}}^{(%)}$	600°C	55.29 %	81.09 %	92.74 %	95.46 %

Το φαινόμενο της φωτόλυσης δίνει απόδοση 2.15 % και 3.25 % σε 60 min και 90 min εκφώτισης με UV, αντίστοιχα.

6.1.1.9.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού Corning με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασία $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ έναντι του δείκτη στεαρικού οξέος.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 .



Εικ. 6.15. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δείκτη στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 με βάση τη θερμοκρασία (αριστερά) ή το πάχος τους (δεξιά).

Η ακτινοβολία των δειγμάτων TiO_2 έγινε μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Τα συμπεράσματα της Εικ. 6.15 είναι ανάλογα με εκείνα της Εικ. 6.14: Τα δείγματα $1 \times \text{TiO}_2$, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση για κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 6.1), ενώ τα $3 \times$ και τα $4 \times$ καθώς και τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε 500°C και 600°C έχουν παρόμοια συμπεριφορά μιας και δε διαφέρουν πολύ όσον αφορά την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κόκκων τους.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 15 και 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.5. Επί τοις % αποδόμηση “στεαρικού οξέος” με τη χρήση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε 15 και 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

α (%)	$\theta_{\text{εναπόθ.}}$ ($^\circ\text{C}$)	Αρ. στρωμάτων			
		1 x	2 x	3 x	4 x
$\alpha_{15\text{min}}^{(%)}$	400°C	10.76 %	43.47 %	56.98 %	70.65 %
$\alpha_{15\text{min}}^{(%)}$	500°C	46.06 %	64.40 %	69.87 %	79.64 %
$\alpha_{15\text{min}}^{(%)}$	600°C	58.91 %	72.09 %	78.09 %	79.86 %
$\alpha_{30\text{min}}^{(%)}$	400°C	20.14 %	61.05 %	80.39 %	89.10 %
$\alpha_{30\text{min}}^{(%)}$	500°C	59.43 %	84.68 %	89.96 %	96.41 %
$\alpha_{30\text{min}}^{(%)}$	600°C	71.09 %	83.87 %	92.74 %	95.46 %

Το φαινόμενο της φωτόλυσης του στεαρικού οξέος δίνει απόδοση 3.56 % και 7.84 % σε 15 min και 30 min εκφώτισης με UV, αντίστοιχα.

6.1.2. Υδρόλυση – πολυμερισμός $Ti(OR)_4$ με καταλύτη $acacH$ σε θερμοκρασία $600^\circ C$

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα ($1 \times - 4 \times$) λεπτών υμενίων TiO_2 σε $600^\circ C$ πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 με χρήση της τεχνικής sol-gel και καταλύτη $acacH$ (βλέπε και ενότητα 4.2.1) και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού του κεφαλαίου 5.

6.1.2.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO_2

Όπως περιγράφηκε και στην ενότητα 5.7, το πάχος των δειγμάτων TiO_2 μετρήθηκε με τη χρήση προφιλόμετρου ακίδος αφού δημιουργήθηκε κατάλληλο “βήμα” με τη βοήθεια υδατικού δ/τος HCl 1N.

Στον πίνακα 6.6 παραθέτονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων TiO_2 σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $600^\circ C$ και καταλύτη $acacH$.

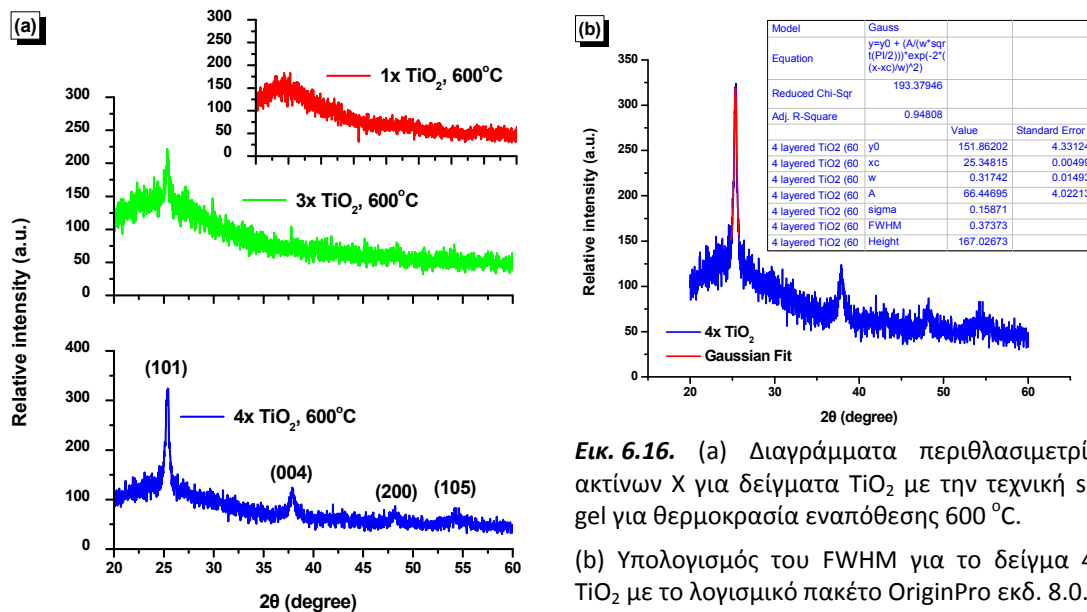
Πίνακας 6.6. Πάχη (nm) δειγμάτων TiO_2 με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης $600^\circ C$ και καταλύτη $acacH$.

	Αρ. στρωμάτων			
	1 ×	2 ×	3 ×	4 ×
Πάχος (nm)	30	50	70	110

Από τον πίνακα 6.6 παρατηρούμε ότι το πάχος των υμενίων TiO_2 αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα δείγματα TiO_2 από την τεχνική sol-gel με χρήση καταλύτη $acacH$ είναι ελαφρώς λεπτότερα από τα αντίστοιχα με καταλύτη HCl (βλέπε και πίνακα 6.1).

6.1.2.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 6.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα δείγματα ενός 1 ×, 3 × και 4 × TiO₂ σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C, ενώ για το δείγμα 4 × TiO₂ υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) καθώς και η μέση διάσταση των κρυσταλλιτών (διάμετρος, D) όπως προκύπτει από την εξίσωση του Scherrer.



Εικ. 6.16. (a) Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα TiO₂ με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C.

(b) Υπολογισμός του FWHM για το δείγμα 4 × TiO₂ με το λογισμικό πακέτο OriginPro εκδ. 8.0.

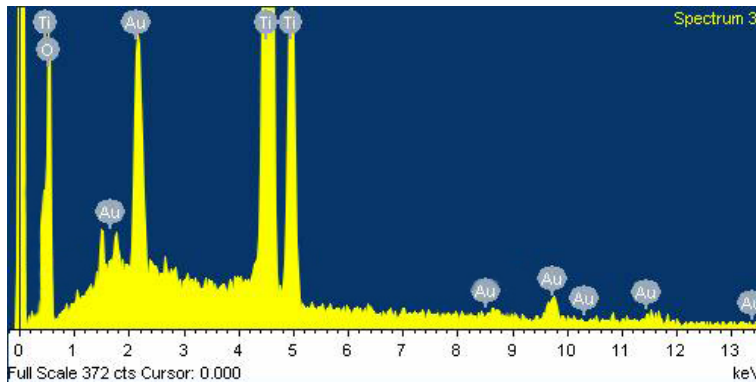
Ας σημειωθεί ότι το πρόδρομο δ/μα TiO₂ παρασκευάστηκε με τη χρήση καταλύτη asacH.

Συγκρίνοντας τις Εικ. 6.1 και Εικ. 6.2 (b) με την Εικ. 6.16 παρατηρούμε ότι οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης ακτίνων X είναι μικρότερες για την περίπτωση του πρόδρομου δ/τος TiO₂ με καταλύτη asacH, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές FWHM. Για παράδειγμα, το δείγμα 4 × TiO₂ σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C με καταλύτη HCl έχει ένταση 403 (a.u.) και FWHM 0.31634°, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για καταλύτη asacH είναι 324 (a.u.) και 0.37373°.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα δείγματα TiO₂ που προέκυψαν από την τεχνική sol-gel με χρήση καταλύτη asacH είναι μειωμένης κρυσταλλικότητας σε σχέση με εκείνα όπου χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης HCl.

6.1.2.3. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)

Στην Εικ. 6.7 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων X για την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη asacH και θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .



Εικ. 6.17. Χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς δέσμης ακτίνων X δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε γυαλί Corning 7059 από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .

Όπως και στην περίπτωση της Εικ. 6.6, παρατηρούμε ότι τα δείγματα TiO_2 από πρόδρομο δ/μα με καταλύτη asacH δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές φασματοσκοπίας EDS που αντιστοιχούν στα άτομα Ti και O, ενώ εύκολα διακρίνει κανείς και το στοιχείο το χρυσού (Au) λόγω της επικάλυψης των δειγμάτων με αυτό προκειμένου να είναι εφικτή η μελέτη τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Στον πίνακα 6.7 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τα στοιχεία τιτανίου (Ti) και οξυγόνου (O) του δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη asacH.

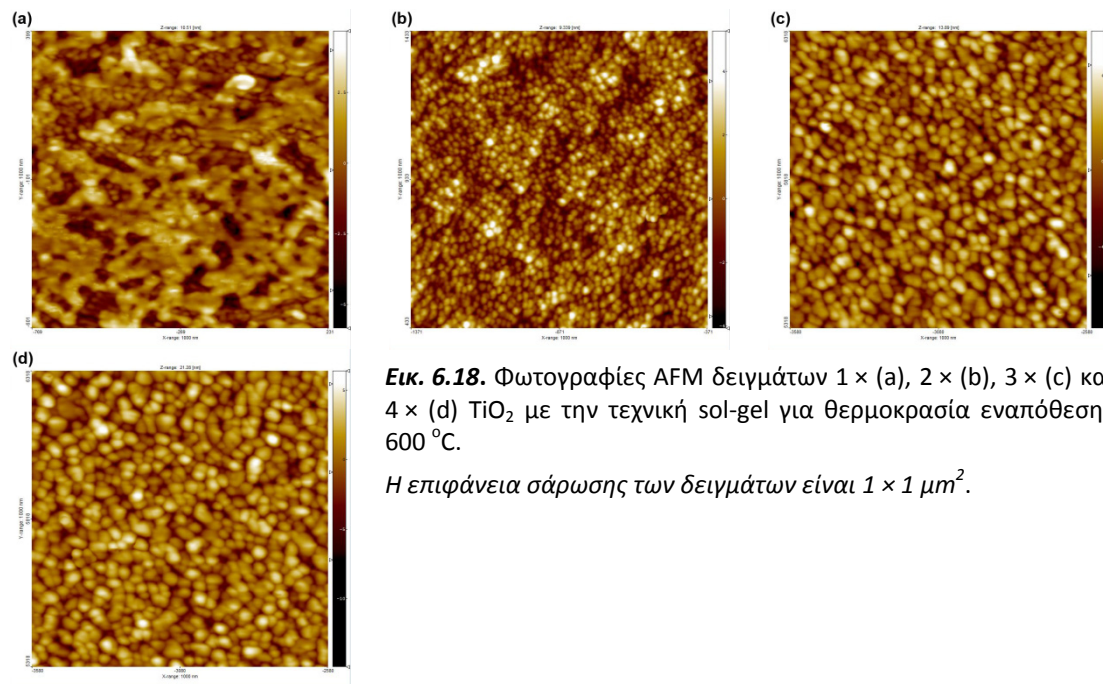
Πίνακας 6.7. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη asacH.

Στοιχεία	(%) κατά βάρος	MB	(%) κατά στοιχείο
Ti	75.71 %	47.867	51.03 %
O	24.29 %	15.9994	48.97 %
Σύνολο	100	-	100

Από τον πίνακα 6.7 παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων διοξειδίου του τιτανίου είναι σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία του μοριακού του τύπου TiO_2 .

6.1.2.4. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Στην Εικ. 6.18 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) των δειγμάτων 1 - 4 × TiO₂ που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel και καταλύτη acacH σε θερμοκρασία 600 °C (a, b, c και d αντίστοιχα).



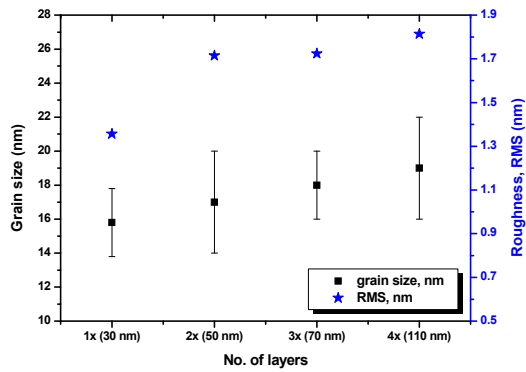
Εικ. 6.18. Φωτογραφίες AFM δειγμάτων 1 × (a), 2 × (b), 3 × (c) και 4 × (d) TiO₂ με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C.

Η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων είναι 1 × 1 μm².

Καταρχάς θα πρέπει να αναφερθεί ότι το λιγότερο ομοιόμορφο δείγμα είναι το 1 × TiO₂. Αν και έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων (\cong 14-18 nm), διακρίνονται συσσωματώματα που το μέγεθός τους ανέρχεται στα 100-140 nm. Αν συνδυάσουμε αυτή τη διαπίστωση με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, παρατηρούμε ότι το 1 × TiO₂ είναι το λιγότερο κρυσταλλικό, γεγονός που εξηγεί την παραπάνω ανομοιομορφία.

Από την Εικ. 6.18 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το πάχος των δειγμάτων TiO₂, γίνονται πιο ομοιόμορφα, χωρίς ρωγμές και συσσωματώματα κόκκων.

Στην Εικ. 6.19 παρατίθενται το μέγεθος των κόκκων και η μέση τραχύτητα RMS για κάθε δείγμα TiO₂ όπως υπολογίστηκαν από το λογισμικό πακέτο «SPIP, εκδ. 3.3.5.0».

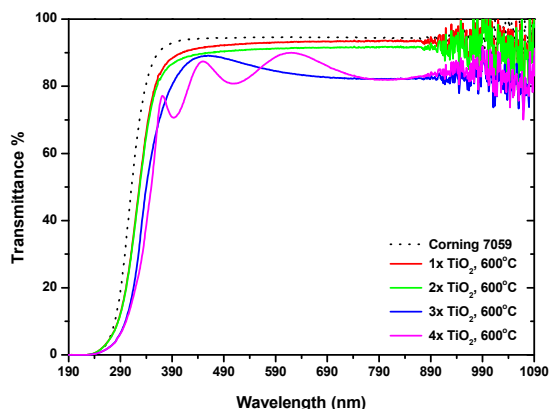


Εικ. 6.19. Μεταβολή του μεγέθους των κόκκων (μαύρο χρώμα, D) και της τραχύτητας (μπλε χρώμα, RMS) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη acacH.

Από την Εικ. 6.19 παρατηρούμε ότι τα δείγματα $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C και καταλύτη acacH έχουν σχετικά μικρότερο μέγεθος κόκκων $[(15.8 \pm 2) - (19 \pm 3) \text{ nm}]$, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα TiO_2 που προέκυψαν με τη χρήση καταλύτη HCl $[D = (18 \pm 4) - (22 \pm 4) \text{ nm}]$, ενώ η τραχύτητά τους κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, $[RMS = 1.4 - 1.8 \text{ nm}]$ (βλέπε και Εικ. 6.8).

6.1.2.5. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 6.20 παρουσιάζονται τα φάσματα (%) διαπερατότητας (transmittance) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 για θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C , και ακτινοβολία με $\lambda=190-1100 \text{ nm}$.



Εικ. 6.20. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-1100 \text{ nm}$) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH και θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .

Με διακεκομμένη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Στον πίνακα 6.8 παραθέτονται οι τιμές της E_g για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων ($1 \times - 4 \times$) TiO_2 με χρήση της τεχνικής sol-gel με καταλύτη acacH, σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .

Πίνακας 6.8. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel και καταλύτη acacH, σε 600°C .

	Αρ. στρωμάτων			
	1 ×	2 ×	3 ×	4 ×
E_g (eV)	3.615	3.611	3.602	3.456

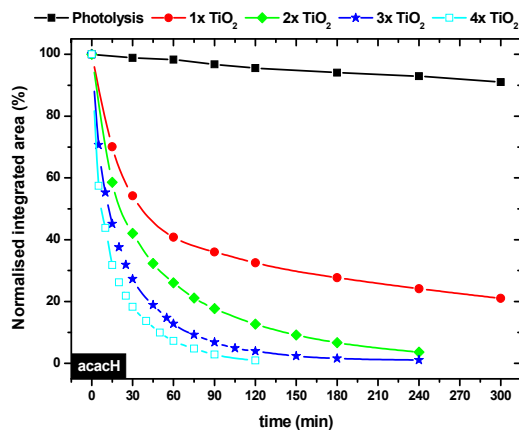
Από τον πίνακα 6.8 παρατηρούμε ότι η τιμή ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων TiO_2 μειώνεται με την αύξηση του πάχους των δειγμάτων φτάνοντας την τιμή 3.456 eV, σχετικά κοντά με τη θεωρητική τιμή 3.20 eV που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [21] για συνθήκες περιβάλλοντος.

Επιπλέον, αν λάβουμε υπόψη ότι τα δείγματα TiO_2 από την τεχνική sol-gel με χρήση καταλύτη acacH έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα με καταλύτη HCl και πιο κοντά στη θεωρητική τιμή 3.20 eV, καθώς και τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD (βλέπε ενότητα 6.1.2.2), συμπεραίνουμε ότι η χρήση της τεχνικής sol-gel με καταλύτη acacH οδηγεί στον καλύτερο σχηματισμό τετραγωνικής δομής ανατασίου.

6.1.2.6. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

6.1.2.6.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 6.21 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH και θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C .



Εικ. 6.21. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH και εναπόθεση σε 600°C .

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων TiO_2 έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm^2 .

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel με καταλύτη acacH και θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C , ως προς τον αποχρωματισμό του δείκτη “μπλε του μεθυλενίου” για 60 και 90 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.9. Επί τοις (%) αποδόμηση “μπλε του μεθυλενίου” με τη χρήση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε 60 και 90 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

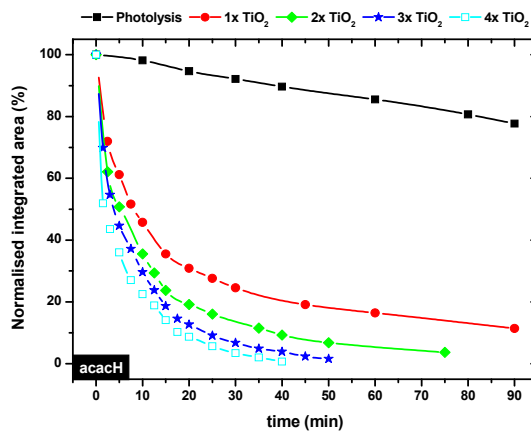
α (%)	Αρ. στρωμάτων			
	1 x	2 x	3 x	4 x
α (%) _{60min}	59.18 %	73.90 %	87.20 %	92.73 %
α (%) _{90min}	63.95 %	82.32 %	93.19 %	97.17 %

Το φαινόμενο της φωτόλυσης δίνει απόδοση 2.15 % και 3.25 % σε 60 min και 90 min εκφώτισης με UV, αντίστοιχα.

Από την Εικ. 6.21 και τον πίνακα 6.9 παρατηρούμε ότι το δείγμα $4 \times$ (πάχους 110 nm) είναι το πιο ενεργό ως προς τον αποχρωματισμό του δείκτη Methylene Blue, μιας και είναι εκείνο με την καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλέπε Εικ. 6.16) και μικρή διάμετρο κόκκων ($19 \pm 3 \text{ nm}$), φτάνοντας σε φωτοκαταλυτική απόδοση 93.19 % σε χρόνο 60 min.

6.1.2.6.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH σε 600 °C.



Εικ. 6.22. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δείκτη στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 1 × - 4 × TiO_2 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH και εναπόθεση σε 600 °C.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων TiO_2 έγινε μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm².

Στον πίνακα 6.10 παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων 1 × - 4 × TiO_2 με χρήση της τεχνικής sol-gel με καταλύτη acacH και θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C, ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 15 και 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.10. Επί τοις (%) αποδόμηση “στεαρικού οξέος” με τη χρήση δειγμάτων 1 × - 4 × TiO_2 σε 15 και 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

α (%)	Αρ. στρωμάτων			
	1 ×	2 ×	3 ×	4 ×
α (%)	64.45	76.30	81.32	85.89
α 15min	%	%	%	%
α (%)	75.48	86.11	93.27	96.61
α 30min	%	%	%	%

Το φαινόμενο της φωτόλυσης του στεαρικού οξέος δίνει απόδοση 3.56 % και 7.84 % σε 15 min και 30 min εκφώτισης με UV, αντίστοιχα.

Τα συμπεράσματα της Εικ. 6.22 είναι ανάλογα με εκείνα της Εικ. 6.21: Τα δείγματα 1 × TiO_2 , έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 6.16), ενώ τα 4 × παρέχουν απόδοση 96.61 % σε 30 min εκφώτισής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι όλα τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με καταλύτη acacH είναι λίγο πιο δραστικά από εκείνα με καταλύτη HCl (βλέπε πίνακες 6.3 και 6.7 καθώς και πίνακες 6.4 και 6.8). Αυτή η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων με acacH οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος των κόκκων τους, επομένως τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής τους με τον εκάστοτε δείκτη-ρυπαντή [βλέπε Εικ. 6.8 (b) και 6.19], και στις μικρότερες τιμές

ενεργειακού χάσματος (βλέπε πίνακες 6.2 και 6.6), επομένως τη λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης.

Από τις πειραματικές σειρές εναπόθεσης λεπτών υμενίων TiO_2 σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel, συμπεραίνουμε ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος για την φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των δειγμάτων TiO_2 είναι η κρυσταλλικότητά τους, ενώ πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των κόκκων τους.

Έτσι, ανεξάρτητα από τον καταλύτη και τη θερμοκρασία εναπόθεσης, μεταξύ των δειγμάτων $1 \times$ και $4 \times \text{TiO}_2$, πιο αποτελεσματικά είναι τα $4 \times$ μιας και είναι πιο κρυσταλλικά παρά το λίγο μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων τους (βλέπε διαγράμματα XRD στις Εικ. 6.1 και 6.16 και % αποδόμηση στεαρικού οξέος στους πίνακες 6.5 και 6.9, για δείγματα TiO_2 με καταλύτη HCl και acacH αντίστοιχα).

Ομοίως, από τα δείγματα $4 \times \text{TiO}_2$, για θερμοκρασίες εναπόθεσης $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$, πιο φωτοκαταλυτικά ενεργά είναι εκείνα για 500 και 600°C (βλέπε πίνακα 6.5), μιας και σύμφωνα με την Εικ. 6.1 παρουσιάζουν έντονες κορυφές XRD, ενώ μεταξύ των δύο τελευταίων κρυσταλλικών δειγμάτων ($4 \times \text{TiO}_2$ σε 500 και 600°C , αντίστοιχα) λίγο μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση παρουσιάζει το $4 \times \text{TiO}_2$ για 500°C , μιας και έχει λίγο μικρότερο μέγεθος κόκκων.

6.1.3. Παρασκευή υμενίων Degussa P25 σε θερμοκρασία 25°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα (1 ×, 2 × και 4 ×) λεπτών υμενίων TiO₂ από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου (βλέπε και ενότητα 4.2.1.2) και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρονται στο κεφάλαιο 5.

6.1.3.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων TiO₂

Στον πίνακα 6.11 παραθέτονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων TiO₂ σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.

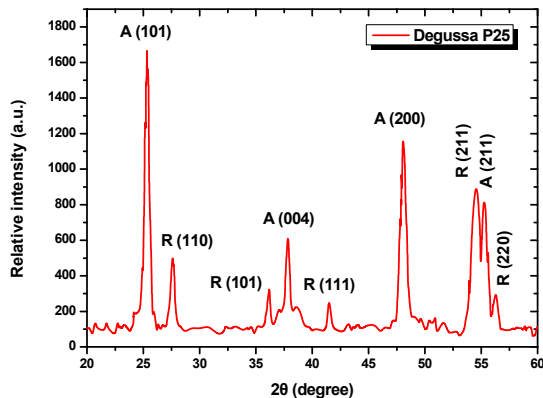
Πίνακας 6.11. Πάχη (nm) δειγμάτων TiO₂ με την τεχνική sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.

	Αρ. στρωμάτων		
	1 ×	2 ×	4 ×
Πάχος (nm)	25	40	90

Από τον πίνακα 6.11 παρατηρούμε ότι το πάχος των υμενίων TiO₂ αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα δείγματα TiO₂ από την τεχνική sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου είναι ελαφρώς λεπτότερα από τα αντίστοιχα με καταλύτη HCl ή acacH (βλέπε και πίνακα 6.1 και 6.6).

6.1.3.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 6.23 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα δείγματα 1 ×, 2 × και 4 × TiO₂ από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 4.2.1.2.



Εικ. 6.23. Τυπικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα TiO₂ με την τεχνική sol-gel με χρήση πρόδρομου αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25.

Στο διάγραμμα XRD διακρίνονται τα επίπεδα Miller των κρυσταλλικών δομών ανατασίου (A) και ρουτίλιου (R).

Σε αντίθεση με τα δείγματα TiO₂ από πρόδρομο δ/μα Ti(OR)₄ με καταλύτη HCl ή acacH, όπου το σύνολο των κορυφών περίθλασης αντιστοιχούν στη δομή του ανατασίου, τα διαγράμματα των υμενίων Degussa P25 δίνουν γωνίες περίθλασης που αντιστοιχούν στη συνύπαρξη ανατασίου (Anatase, A) και ρουτίλιου (Rutile, R) σε συμφωνία με τα αρχεία JCPDS No. 84-1286 και JCPDS No. 88-1175 αντίστοιχα, και τη βιβλιογραφία [9-14,22].

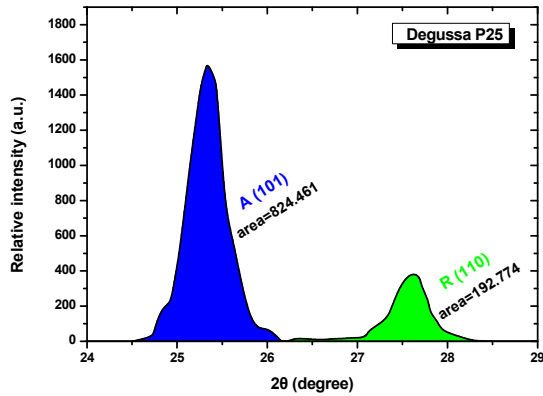
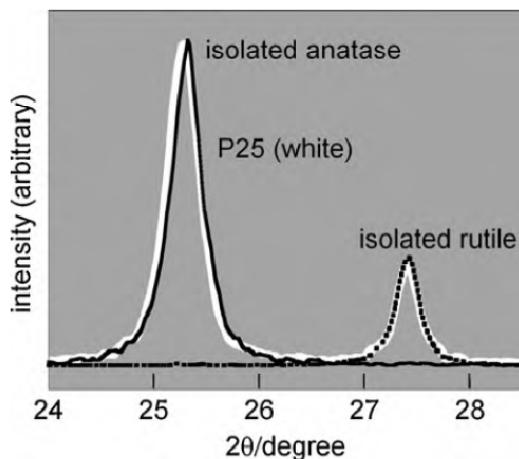
Στον πίνακα 6.12 παρουσιάζονται οι πειραματικές γωνίες περίθλασης που απαντώνται στα υμένια Degussa P25, η κρυσταλλική δομή που αντιστοιχούν και τα επίπεδα Miller.

Πίνακας 6.12. Γωνίες XRD υμενίων Degussa P25, επίπεδα Miller και δομή που αντιστοιχούν.

Γωνία XRD	Επίπεδο Miller	Δομή
25.33°	(101)	Ανατάσιο
27.61°	(110)	Ρουτίλιο
36.12°	(101)	- -
37.82°	(004)	- -
38.55°	(112)	- -
41.46°	(111)	- -
48.00°	(200)	- -
54.03°	(105)	- -
54.53°	(211)	- -
56.25°	(220)	- -

Ακολουθώντας τη μεθοδολογία του Ohtani *et al.* [23], υπολογίστηκε η αναλογία ανατασίου (A) προς ρουτίλιο (R) διαιρώντας το εμβαδό των χαρακτηριστικών κορυφών (101) για το ανατάσιο στις 25.33° και (110) για το ρουτίλιο στις 27.61° (βλέπε Εικ. 6.24 και 6.25) και βρέθηκε να είναι $A : R = 81.05 : 18.95$, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [23-26].

Άλλωστε, σύμφωνα με τον κατασκευαστή της (“Eonik Industries”), η εμπορική σκόνη Degussa P25 αποτελείται από ανατάσιο και ρουτίλιο σε αναλογία περίπου 80:20 [23-26] (βλέπε και Εικ. 6.25).



Εικ. 6.24. Υπολογισμός της αναλογίας ανατασίου προς ρουτίλιο με βάση τις χαρακτηριστικές τους κορυφές XRD.

Με μπλε χρώμα διακρίνεται η κορυφή (101) της δομής του ανατασίου (A), ενώ με πράσινο χρώμα η κορυφή (110) της δομής του ρουτιλίου (R).

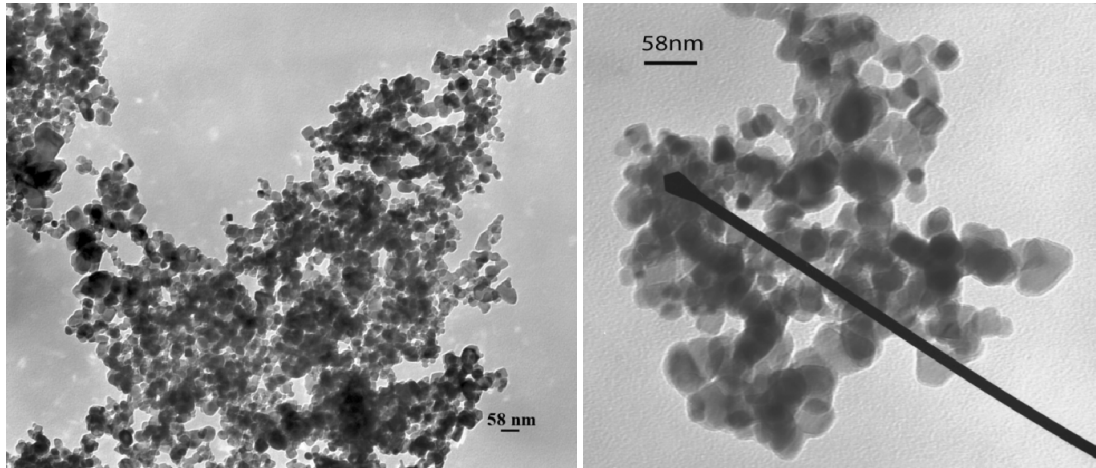
Entry	%Composition		
	Anatase	Rutile	Amorphous
1	78	14	8
2	73	14	13
3	82	16	2
4	83	17	0
5	84	16	0
6	85	15	0

Εικ. 6.25. Αριστερά: Κανονικοποιημένα διαγράμματα XRD καθαρής φάσης ανατασίου (συνεχής μαύρη γραμμή), ρουτιλίου (στικτή γραμμή) και TiO_2 Degussa P25 (λευκή καμπύλη).

Δεξιά: Αναλογία Ανατασίου/Ρουτιλίου για 6 δειγματοληψίες σε σκόνη Degussa P25 [23].

6.1.3.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας και σάρωσης (TEM & SEM)

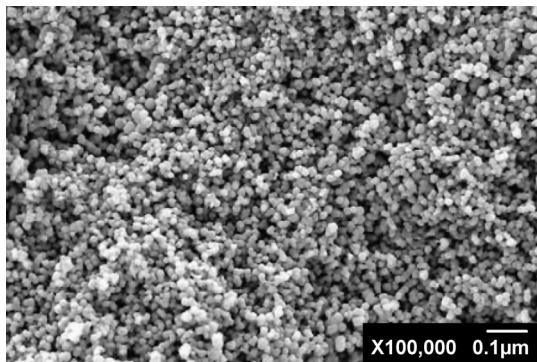
Στην Εικ. 6.26 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης (HRTEM) σκόνης TiO_2 Degussa P25.



Εικ. 6.26. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης σκόνης Degussa P25.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 58 nm.

Αντίστοιχα, στην Εικ. 6.27 παρουσιάζεται ενδεικτικά η φωτογραφία μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) λεπτού υμενίου $4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα γυαλιού Corning από την τεχνική sol-gel με χρήση πρόδρομου αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 6.27. Φωτογραφία SEM δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ σε γυαλί Corning από την τεχνική sol-gel με χρήση πρόδρομου αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.

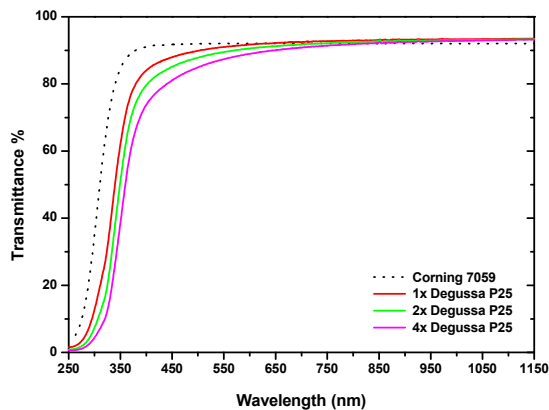
Διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm.

Από τις Εικ. 6.26 και 6.27 παρατηρούμε ότι τα δείγματα $1 - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel σε Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 αποτελούνται από νανο-σφαίρες διαμέτρου 16-30 nm και συσσωματώματα περίπου 100 nm, σε συμφωνία με τις προδιαγραφές της εμπορικής σκόνης Degussa P25 που αναφέρουν μέση διάμετρο σωματιδίων 25 nm [24,26].

Τέλος, όσο αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων Degussa P25, τα δείγματα TiO_2 γίνονται πιο συμπαγή και ομοιόμορφα, με μεγαλύτερη κάλυψη που προσεγγίζει το 100 % (βλέπε Εικ. 6.27).

6.1.3.3. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 6.28 παρουσιάζονται τα φάσματα (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 6.28. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.

Με διακεκομμένη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Στον πίνακα 6.13 παραθέτονται οι τιμές της E_g για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων ($1 \times - 4 \times$) TiO_2 με χρήση της τεχνικής sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25.

Πίνακας 6.13. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25.

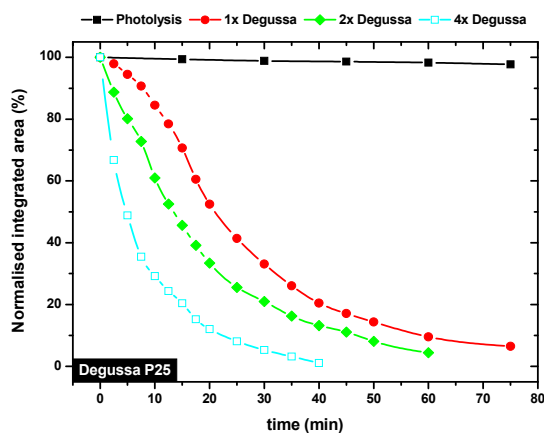
	Αρ. στρωμάτων		
	1 ×	2 ×	4 ×
E_g (eV)	3.558	3.561	3.452

Από τον πίνακα 6.13 παρατηρούμε ότι η τιμή ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων $1 \times$ και $2 \times$ και TiO_2 από την τεχνική sol-gel, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 έχει σχεδόν την ίδια τιμή, ενώ το $4 \times \text{TiO}_2$ δίνει την μικρότερη τιμή χάσματος από όλα τα πρόδρομα δ/τα εναπόθεσης TiO_2 (βλέπε πίνακες 6.3 και 6.8).

6.1.3.4. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

6.1.3.4.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 6.29 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 6.29. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων TiO_2 έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm^2 .

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$ με χρήση της τεχνικής sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25, ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “μπλε του μεθυλενίου” για 15 και 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

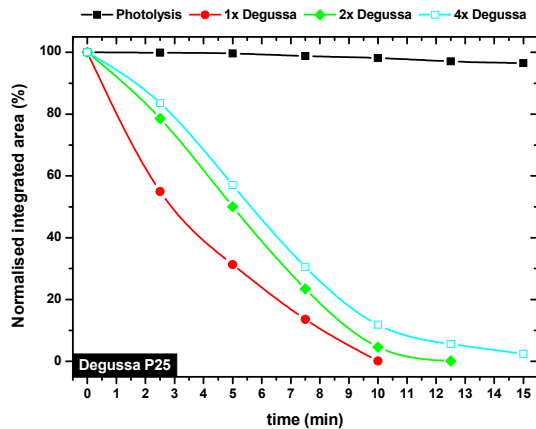
Πίνακας 6.14. Επί τοις (%) αποδόμηση “μπλε του μεθυλενίου” με τη χρήση δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{Degussa P25 TiO}_2$ σε 15 και 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

α (%)	φωτόλυση	Αρ. στρωμάτων Degussa		
		1 ×	2 ×	4 ×
$\alpha_{15\text{min}}$ (%)	0.60 %	15.51 %	39.04 %	70.83 %
$\alpha_{30\text{min}}$ (%)	1.11 %	66.90 %	79.05 %	94.71 %

Από την Εικ. 6.29 και τον πίνακα 6.14 παρατηρούμε ότι το δείγμα $4 \times$ (πάχους 90 nm) είναι το πιο ενεργό ως προς τον αποχρωματισμό δ/τος Methylene Blue, μιας και είναι εκείνο με την καλύτερη κάλυψη (βλέπε Εικ. 6.16) και τη μικρότερη τιμή E_g , φτάνοντας σε φωτοκαταλυτική απόδοση 94.71 % σε χρόνο 30 min.

6.1.3.4.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning 7059, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25 σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικ. 6.30. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δείκτη στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε γυαλί Corning, με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων TiO_2 έγινε μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Στον πίνακα 6.15 παρατίθεται η επί τοις (%) φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων 1 × - 4 × TiO_2 με χρήση της τεχνικής sol-gel με χρήση αιωρήματος 5 % (w/v) Degussa P25, ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 5 και 10 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.15. Επί τοις (%) αποδόμηση “στεαρικού οξέος” με τη χρήση δειγμάτων 1 × - 4 × Degussa P25 TiO_2 σε 5 και 10 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

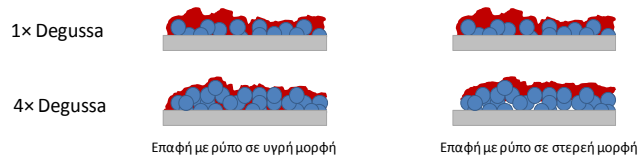
α (%)	φωτόλυση	Αρ. στρωμάτων Degussa		
		1 ×	2 ×	4 ×
α _{5min} (%)	0.34 %	68.70 %	49.95 %	42.99 %
α _{10min} (%)	1.84 %	99.92 %	95.37 %	88.16 %

Τα συμπεράσματα της Εικ. 6.30 είναι ανάλογα με εκείνα της Εικ. 6.29: Τα δείγματα Degussa P25 είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τα αντίστοιχα που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 με πρόδρομα δ/τα Ti(OR)_4 με τους απαιτούμενους χρόνους αποδόμησης να μειώνονται μέχρι και 5 φορές. Η αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων Degussa P25 οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κόκκων τους (περίπου 25 nm) και κυρίως στο συνδυασμό ανατασίου/ρουτιλίου (80/20 %) που επιτρέπει απ’ τη μια την προσρόφηση των ρυπαντών στη φάση του ρουτιλίου και από την άλλη την αποδόμησή τους στη φάση του ανατασίου [23-26].

Ωστόσο, αξίζει να αναφέρουμε ότι αν και το δείγμα 4 × Degussa TiO_2 είναι το πιο δραστικό φωτοκαταλυτικά στην περίπτωση του αποχρωματισμού υδατικού δ/τος Methylene Blue, δίνει μικρότερη απόδοση για την αποδόμηση του στερεού στεαρικού

οξέος από τα δείγματα 1 × και 2 ×. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στην επιφάνεια επαφής που παρέχει ένα δείγμα σε υγρούς και στερεούς ρυπαντές. Όπως φαίνεται και στην Εικ. 6.31, ένα δείγμα 1 × Degussa παρέχει την ίδια επιφάνεια επαφής είτε με υγρούς, είτε με στερεούς ρύπους. Στην περίπτωση όμως των 4 × Degussa TiO_2 που σχηματίζονται με τυχαία τοποθέτηση των νανοσφαιριδίων στον κατακόρυφο άξονα, ένα υγρό μπορεί να έρθει σε επαφή με κάθε σωματίο TiO_2 , ενώ ένα στερεό “απομονώνεται” στην επιφάνεια του δείγματος ερχόμενο σε επαφή μόνο με την τελευταία επίστρωση του καταλύτη.

Έτσι, αναμένεται το δείγμα 4 × να είναι πιο αποτελεσματικό στην αποδόμηση υγρών από ότι στερεών ρυπαντών, γεγονός που επαληθεύεται και πειραματικά.



Εικ. 6.31. Σχηματική αναπαράσταση δειγμάτων 1 × και 4 × Degussa και επαφή τους με ρύπους σε υγρή και στερεή μορφή.

Με γκρι χρώμα παρουσιάζεται το υπόστρωμα Corning, με μπλε οι νανο-σφαίρες Degussa TiO_2 και με κόκκινο ο ρύπος.

6.2. Εναπόθεση νανοδομών TiO_2 μέσω διαλυμάτων σε θερμοκρασία 95°C

Όπως φάνηκε και από τις προηγούμενες ενότητες η πιο κρίσιμη παράμετρος για την αποτελεσματικότητα ενός δείγματος ως φωτοκαταλυτικό μέσο είναι η κρυσταλλικότητά του και η επιφάνεια επαφής του με τον υπό μελέτη δείκτη. Έτσι, σ' αυτήν την ενότητα γίνεται μια προσπάθεια εναπόθεσης μικρο- και νανο- δομών TiO_2 με μια μέθοδο, φιλική προς το περιβάλλον, που βασίζεται στη χρήση αλκοολικών διαλυμάτων (*ισοπροπανόλης, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$*) [10-11].

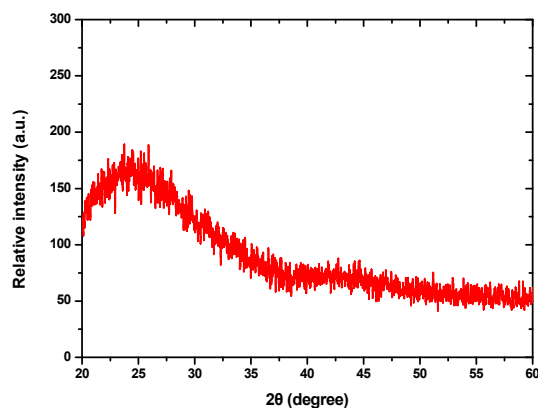
Σ' αυτήν την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν δείγματα TiO_2 για 1 hr, 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr, 48 hr και 72 hr στους 95°C , σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.4.1) και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες.

Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (π.χ. διάμετρο) των παραγόμενων δομών και συνεπώς την επιφάνεια επαφής τους με τους υπό μελέτη δείκτες, και η επίδρασή τους στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου και στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

6.2.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Για τη συγκεκριμένη τεχνική εναπόθεσης, η οποία πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με ακτίνες X δεν είναι εφικτός, γεγονός που δηλώνει ότι η περιοδική επαναλαμβανόμενη διάταξη των ατόμων δεν αφορά μεγάλες ατομικές αποστάσεις δηλαδή δεν υφίσταται η τάξη μακράς εμβέλειας, για ένα εύρος κρυσταλλογραφικών επιπέδων ώστε τα άτομα να είναι τοποθετημένα σε μια επαναλαμβανόμενη τρισδιάστατη διάταξη και να επαληθεύουν το νόμο του Bragg.

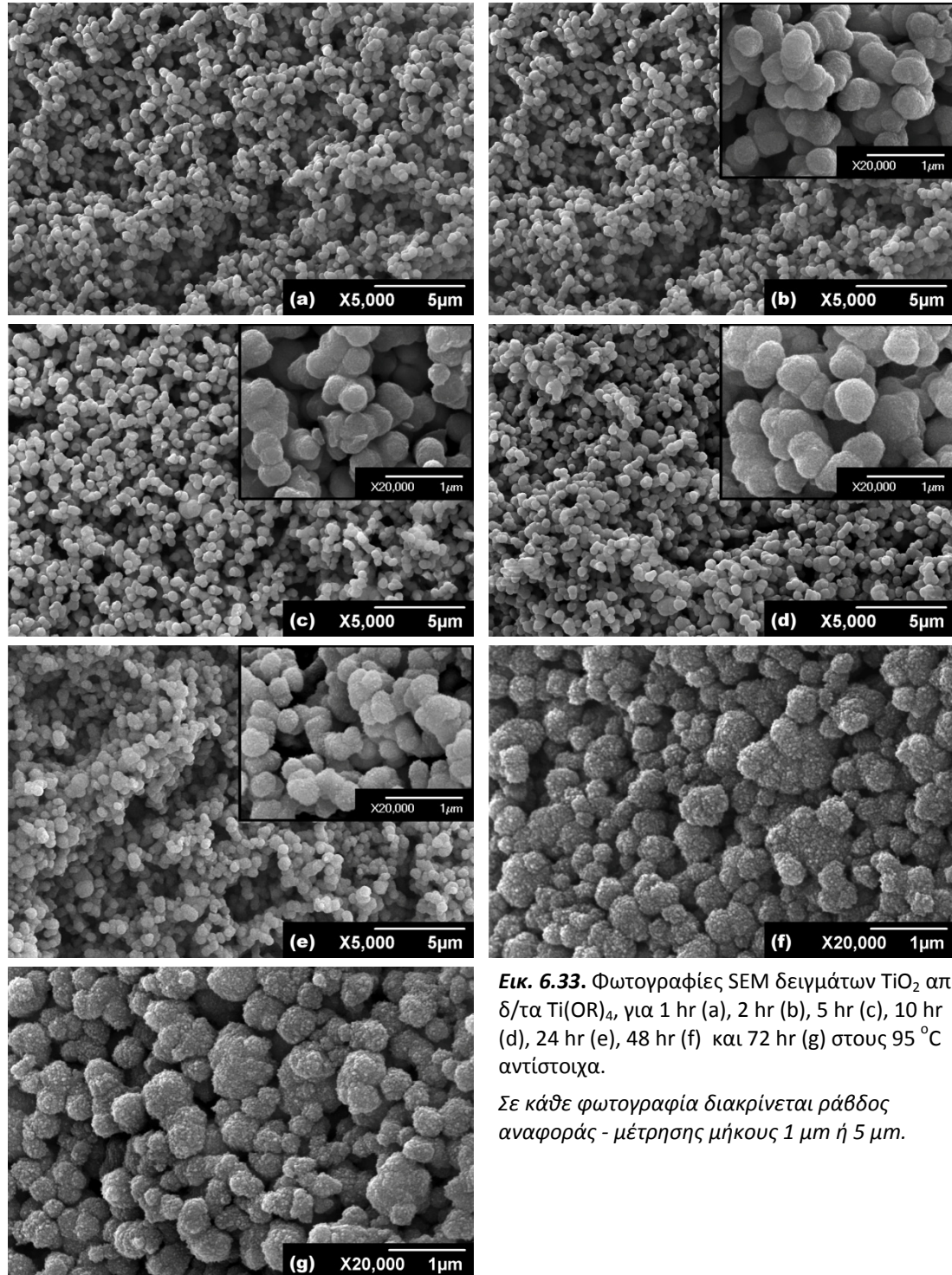
Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων X που πραγματοποιήθηκαν για το σύνολο των δειγμάτων. Ενδεικτικά παρατίθεται το διάγραμμα XRD για το δείγμα των 24 hr εναπόθεσης (Εικ. 6.32) που υποδηλώνει τη μειωμένη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων.



Εικ. 6.32. Τυπικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα TiO_2 μέσω δ/των $\text{Ti}(\text{OR})_4$ σε 95°C για χρόνους εναπόθεσης 1 - 72 hr.

6.2.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 6.33 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για δείγματα TiO_2 σε υποστρώματα Corning 7059 για 1 - 72 hr στους 95°C .



Εικ. 6.33. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων TiO_2 από δ/τα $\text{Ti}(\text{OR})_4$, για 1 hr (a), 2 hr (b), 5 hr (c), 10 hr (d), 24 hr (e), 48 hr (f) και 72 hr (g) στους 95°C αντίστοιχα.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 1 μm ή 5 μm .

Για 1 hr εναπόθεσης [Εικ. 6.33 (a)], παρατηρείται η δημιουργία υμενίου αποτελούμενου από μη καλοσχηματισμένες νανο-σφαίρες (δεν έχουν απόλυτα σφαιρικό σχήμα). Η μέση διάμετρος των σωματιδίων κυμαίνεται γύρω στα 500 nm, ενώ παράλληλα συνυπάρχουν και σφαιρίδια διαμέτρων 300 και 1000 nm (ανομοιόμορφη ανάπτυξη).

Για το δείγμα εναπόθεσης 2 hr [Εικ. 6.33 (b)], παρατηρούνται νανοσφαιρίδια μέσης διαμέτρου 300 nm. Η ανάπτυξη των νανο-σωματιδίων TiO_2 είναι αρκετά ομοιόμορφη αφού δεν παρατηρούνται δομές διαμέτρου μεγαλύτερης ή μικρότερης των 300 nm.

Για εναπόθεση 5 hr [Εικ. 6.33 (c)], εξακολουθεί να διατηρείται η ομοιόμορφη ανάπτυξη των νανοσφαιριδίων με τη μέση διάμετρό τους να κυμαίνεται στα 400 nm, ενώ αύξηση της διαμέτρου των σφαιριδίων παρατηρείται και για το δείγμα των 10 hr, αφού η τιμή της μέσης διαμέτρου αγγίζει τα 500 nm [Εικ. 6.33 (d)].

Για 24 hr εναπόθεσης [Εικ. 6.33 (e)], η μέση διάμετρος των νανοσφαιριδίων είναι γύρω στα 300 nm, αρκετά μειωμένη δηλαδή από αυτή του δείγματος εναπόθεσης 10 hr. Επιπρόσθετα όμως, για το συγκεκριμένο δείγμα παρατηρείται και αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας των νανοσφαιριδίων, εν' συγκρίσει με τις δομές του δείγματος των 10 hr.

Αύξηση της μέσης διαμέτρου των σφαιριδίων παρατηρείται για το δείγμα των 48 ωρών εναπόθεσης [Εικ. 6.33 (f)]. Συγκεκριμένα, η μέση διάμετρος τους κυμαίνεται γύρω στα 400 nm, παράλληλα όμως παρατηρείται αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των νανοσφαιριδίων, συγκριτικά με το δείγμα των 24 hr.

Τέλος, για το δείγμα εναπόθεσης 72 hr [Εικ. 6.33 (g)], η μέση διάμετρος των σφαιριδίων ακολουθεί μια αυξητική τάση με αποτέλεσμα να κυμαίνεται στα 500 nm.

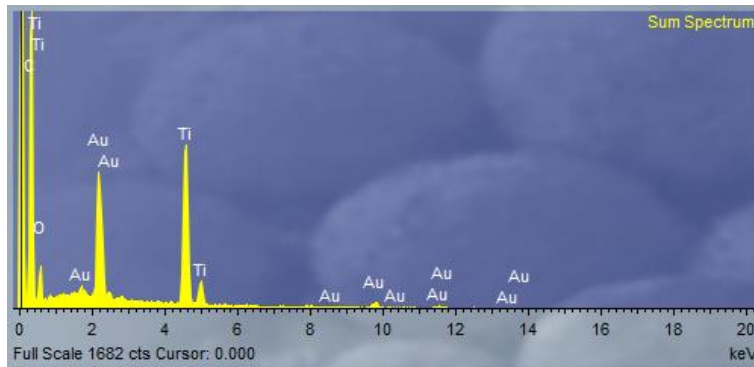
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες διαστάσεις των νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 για 1 - 72 hr εναπόθεσης.

Πίνακας 6.16. Μέσες διαστάσεις νανοδομών TiO_2 σε γυαλί Corning 7059, από δ/τα $\text{Ti}(\text{OR})_4$ για χρόνους εναπόθεσης 1 - 72 hr σε 95°C .

Διάμετρος (nm)	Χρόνος εναπόθεσης σε 95°C						
	1 hr	2 hr	5 hr	10 hr	24 hr	48 hr	72 hr
	300-1000	300	400	500	300	400	500

6.2.3. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS)

Στην Εικ. 6.34 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς δέσμης ακτίνων Χ για την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασία εναπόθεσης $95\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικ. 6.34. Χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων Χ δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασία εναπόθεσης $95\text{ }^\circ\text{C}$.

Παρατηρούμε ότι τα δείγματα TiO_2 δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές φασματοσκοπίας EDS που αντιστοιχούν στα άτομα Ti και O, ενώ εύκολα διακρίνει κανείς και το στοιχείο το χρυσού (Au) λόγω της επικάλυψης των δειγμάτων με αυτό προκειμένου να είναι εφικτή η μελέτη τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Στον πίνακα 6.17 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τα στοιχεία τιτανίου (Ti) και οξυγόνου (O) του δείγματος νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059, για 24 hr εναπόθεσης σε θερμοκρασία εναπόθεσης $95\text{ }^\circ\text{C}$.

Πίνακας 6.17. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059, για 24 hr εναπόθεσης σε $95\text{ }^\circ\text{C}$.

Στοιχεία	(%) κατά βάρος	MB	(%) κατά στοιχείο
Ti	76.47 %	47.867	52.07 %
O	23.53 %	15.9994	47.93 %
Σύνολο	100	-	100

Από τον πίνακα 6.17 παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων διοξειδίου του τιτανίου είναι σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία του μοριακού του τύπου TiO_2 .

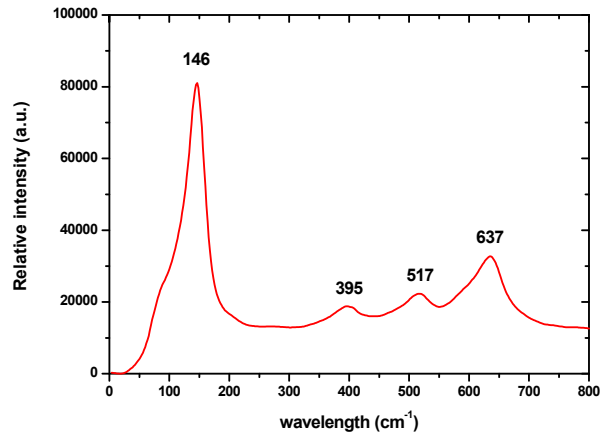
6.2.4. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Η Εικ. 6.35 παρουσιάζει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman των δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασία επαπόθεσης 95°C .

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman είναι: 146 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} ($B_{1g} + A_{1g}$) και 637 cm^{-1} (E_g), που αντιστοιχούν στους δεσμούς του TiO_2 στη δομή του ανατασίου [9-14].

Το φάσμα Raman της Εικ. 6.35 υποδηλώνει ότι όλα τα δείγματα νανοδομών TiO_2 σε 95°C εμφανίζουν χαρακτηριστικούς δεσμούς TiO_2 στη

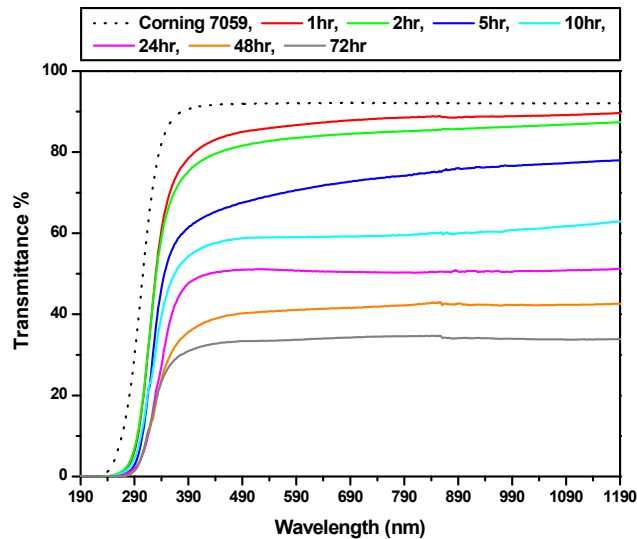
δομή του ανατασίου και είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις, αν και δεν επαληθεύονται με την ανάλυση από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.



Εικ. 6.35. Τυπικό φάσμα Raman δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασία επαπόθεσης 95°C .

6.2.5. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 6.36 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) των δειγμάτων νανοδομών TiO_2 πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης από 1 έως 72 hr και ακτινοβολία με $\lambda=190-1100$ nm.



Εικ. 6.36. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε γυαλί Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης 1 - 72 hr.

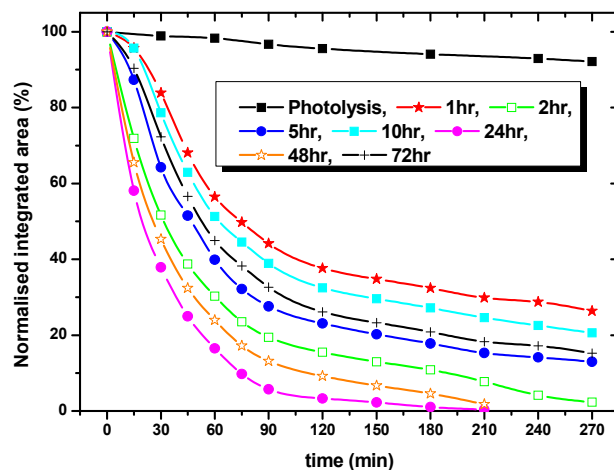
Με διακεκομμένη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η (%) διαπερατότητα του "γυμνού" υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Παρατηρούμε ότι η διαπερατότητα των δειγμάτων μειώνεται με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με το SEM, όπου παρατηρούμε την αύξηση της επιφανειακής κάλυψης των δειγμάτων για μεγαλύτερους χρόνους σύνθεσης.

6.2.6. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

6.2.6.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 6.37 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning σε θερμοκρασία 95°C για χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr.



Εικ. 6.37. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 σε 95°C και χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 6.37 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα TiO_2 είναι πιο αποτελεσματικά από το φαινόμενο της φωτόλυσης, ως προς τη διάσπαση του υδατικού δ/τος δείκτη Methylene Blue.

Επιπλέον, φαίνεται ότι τα δείγματα για 24 hr εναπόθεσης είναι τα πιο δραστήρια, μιας και είναι εκείνα με τη μεγαλύτερη ομοιομορφία, τις μικρότερες δομές TiO_2 (διάμετρος 300 nm) των οποίων η επιφάνεια έχει αυξημένη τραχύτητα, συγκριτικά με τα δείγματα των υπόλοιπων χρόνων εναπόθεσης (βλέπε Εικ. 6.33 και πίνακα 6.16). Η μικρή αυτή διάμετρος και η αυξημένη τραχύτητα των σφαιριδίων, αυξάνει την επιφάνεια επαφής των δειγμάτων με το υδατικό διάλυμα του Methylene Blue.

Ακολουθούν τα δείγματα για 48 hr εναπόθεσης που περιέχουν νανοδομές διαμέτρου 400 nm , επίσης τραχιά επιφάνεια και μικρή διακύμανση μεγέθους των σφαιριδίων TiO_2 .

Σειρά έχουν τα δείγματα για 2 hr και 5 hr εναπόθεσης με σφαίρες TiO_2 διαμέτρου 300 nm και 400 nm αντίστοιχα, που δίνουν μικρότερη επιφάνεια επαφής από τα δείγματα των 24 hr και 48 hr λόγω της λείας τους επιφάνειας (βλέπε Εικ. 6.33).

Ακολουθούν τα δείγματα για 72 hr και 10 hr εναπόθεσης με μέγεθος σωματιδίων $\cong 500$ nm και μόνη διαφορά την ανάγλυφη επιφάνεια των 72 hr έναντι των 10 hr, ενώ το λιγότερο φωτοκαταλυτικά δραστικό δείγμα είναι εκείνο για 1 hr εναπόθεσης, πιθανώς λόγω της ανομοιομορφίας του και της ύπαρξης σφαιριδίων διαμέτρων μεγάλης διακύμανσης (300 - 1000 nm) που προσφέρουν την ελάχιστη δυνατή επιφάνεια επαφής με το υδατικό δ/μα Methylene Blue.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος στο φαινόμενο της φωτοκαταλυτικής διάσπασης ενός οργανικού δείκτη είναι η ομοιομορφία των δειγμάτων και η επιφάνεια επαφής τους με αυτόν.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε υπόστρωμα Corning για 1 - 72 hr εναπόθεσης, ως προς τον αποχρωματισμό του δείκτη “μπλε του μεθυλενίου” για 60 και 90 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.18. Επί τοις (%) αποδόμηση “μπλε του μεθυλενίου” με τη χρήση δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε γυαλί Corning 7059, από δ/τα $\text{Ti}(\text{OR})_4$ για χρόνους εναπόθεσης 1 - 72 hr σε 95 °C.

α (%)	φωτόλυση	Χρόνος εναπόθεσης σε 95 °C						
		1 hr	2 hr	5 hr	10 hr	24 hr	48 hr	72 hr
$\alpha_{60\text{min}}^{(%)}$	2.15 %	43.53 %	69.75 %	60.10 %	48.74 %	83.48 %	76.07 %	55.07 %
$\alpha_{90\text{min}}^{(%)}$	3.25 %	55.85 %	80.55 %	72.42 %	61.05 %	92.28 %	86.87 %	67.38 %

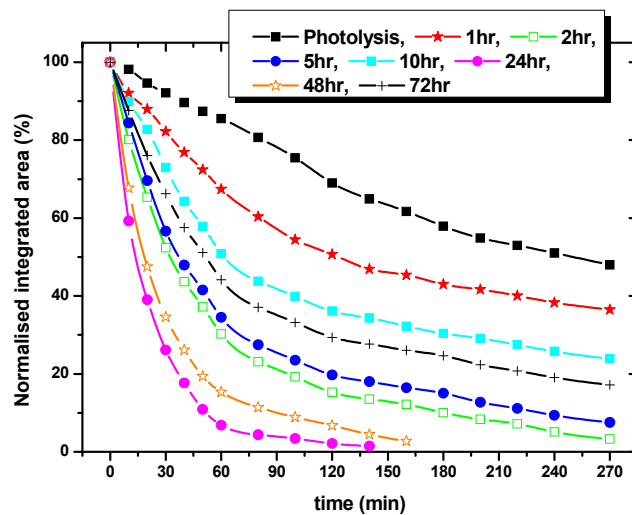
Σε αυτό το σημείο παρουσιάζει ενδιαφέρον η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων νανοσφαιριδίων TiO_2 σε 95 °C με τα λεπτά υμένια TiO_2 για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 600 °C.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι ναι μεν τα νανοδομημένα δείγματα TiO_2 που εναποτέθηκαν στους 95 °C, δεν προσφέρουν παρόμοιες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις με τα δείγματα Degussa P25 (βλέπε Εικ. 6.29 και πίνακα 6.14), αλλά για 24 hr εναπόθεσης είναι συγκρίσιμα με τα κρυσταλλικά λεπτά υμένια TiO_2 από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες 400 - 600 °C. Μάλιστα, το δείγμα νανοσφαιριδίων TiO_2 σε 95 °C για 24 hr εναπόθεσης έχει καλύτερη απόκριση από τα λεπτά υμένια TiO_2 που εναποτέθηκαν στους 400 °C και 500 °C (βλέπε πίνακα 6.4), παρά τη σαφώς καλύτερη κρυσταλλικότητα των δεύτερων και το πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων τους. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική απόδοση του νανοδομημένου δείγματος TiO_2 για 24 hr εναπόθεσης στους 95 °C (83.48 % και 92.28 % για 60 και 90 min εκφώτισής του σε UV-A) είναι συγκρίσιμη με εκείνη των λεπτών υμενίων TiO_2 για 600 °C εναπόθεσης (86.36 % και 92.74 % για την περίπτωση του καταλύτη HCl και 87.20 % και

93.19% για την περίπτωση του καταλύτη acacH , αντίστοιχα) πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής που προσφέρουν τα νανοσφαιρίδια έναντι των λεπτών υμενίων.

6.2.6.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 6.38 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα με νανοσφαίρες TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 και θερμοκρασία εναπόθεσης 95°C .



Εικ. 6.38. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα TiO_2 σε 95°C και χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολική ισχύ 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 6.38 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα TiO_2 είναι πιο αποτελεσματικά από το φαινόμενο της φωτόλυσης, ως προς τη διάσπαση του στεαρικού οξέος.

Επιπλέον, φαίνεται ότι τα δείγματα για 24 hr εναπόθεσης είναι τα πιο δραστικά, μιας και είναι εκείνα με τις μικρότερες δομές TiO_2 (διάμετρος 300 nm) και αυξημένη τραχύτητα, επομένως τη μέγιστη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη και ακολουθούν τα δείγματα για 48 hr εναπόθεσης με νανοσφαίρες διαμέτρου 400 nm .

Ακολουθούν τα δείγματα για 2 hr και 5 hr εναπόθεσης με νανοσφαίρες λείας επιφάνειας 300 nm και 400 nm αντίστοιχα, και μικρή διαφορά στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα δείγματα 2 hr και 10 hr με νανοσφαίρες TiO_2 διαμέτρου 500 nm, ενώ για 1 hr εναπόθεσης σημειώνεται η λιγότερο αποτελεσματική φωτοκαταλυτική δράση, λόγω της ανομοιομορφίας των δειγμάτων και της μεγάλης διακύμανσης στη διάμετρο των σφαιριδίων (300 - 1000 nm).

Στον πίνακα 6.19 παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των δειγμάτων νανοσφαιριδίων TiO_2 σε υπόστρωμα Corning 7059 για 1 - 72 hr εναπόθεσης, ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 60 και 90 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 6.19. Επί τοις (%) αποδόμηση “στεαρικού οξέος” με τη χρήση δειγμάτων νανοσφαιριδίων TiO_2 σε γυαλί Corning 7059, από $\delta/\tau\alpha$ $\text{Ti}(\text{OR})_4$ για χρόνους εναπόθεσης 1 - 72 hr σε 95 °C.

α (%)	φωτόλυση	Χρόνος εναπόθεσης σε 95 °C						
		1 hr	2 hr	5 hr	10 hr	24 hr	48 hr	72 hr
$\alpha_{60\text{min}}^{(\%)}$	7.84 %	32.55 %	69.75 %	65.47 %	49.12 %	93.15 %	84.66 %	55.84 %
$\alpha_{90\text{min}}^{(\%)}$	21.92 %	42.59 %	78.80 %	74.52 %	58.16 %	96.1 %	89.88 %	66.88 %

Συγκρίνοντας τη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων νανοδομών TiO_2 σε 95 °C με τα λεπτά υμένα TiO_2 για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 600 °C, παρατηρούμε ότι σε αντίθεση με την αποδόμηση του υδατικού $\delta/\tau\omicron\varsigma$ “μπλε του μεθυλενίου”, τα δείγματα νανοδομών δεν παρουσιάζουν καλύτερη απόκριση από τα λεπτά υμένα TiO_2 , πιθανώς λόγω της τυχαίας πάκτωσης των νανοσφαιριδίων στον κατακόρυφο άξονα και επομένως της μικρότερης επιφάνειας επαφής τους με το δείκτη “στεαρικού οξέος” σε σχέση με τα λεπτόκοκκα υμένα TiO_2 (βλέπε και Εικ. 6.31, για την περίπτωση των νανοδομημένων δειγμάτων Degussa P25).

Αναφορές

- [1] Y. Chen, D.D. Dionysiou, J. Mol. Catal. A: Chem. **244** (2006) 73.
- [2] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chiu, J. Cryst. Growth **247** (2003) 363.
- [3] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, J. Mater. Sci. **23** (1988) 2259.
- [4] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, Polyhedron **22** (2003) 35.
- [5] Y. Ohya, J. Mishina, T. Matsuda, T. Ban, Y. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc. **82** [10] (1999) 2601.
- [6] H. Yu, J. Yu, B. Cheng, M. Zhou, J. Solid State Chem. **179** (2006) 349.
- [7] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, Masaki Tanemura, J. Cryst. Growth **264** (2004) 246.
- [8] K.K. Saini, S.D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma, J. Non-Cryst. Solids **353** (2007) 2469.
- [9] Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, Chem. Phys. Lett. **338** (2001) 231.
- [10] D. Vernardou, E. Stratakis, G. Kenanakis, H.M. Yates, S. Couris, M.E. Pemble, E. Koudoumas, N. Katsarakis, J. Photochem. Photobiol., A **202** (2009) 81.
- [11] D. Vernardou, G. Kalogerakis, E. Stratakis, G. Kenanakis, E. Koudoumas, N. Katsarakis, Solid State Sci. **11** (2009) 1499.
- [12] A. Turkovic, M. Ivanda, A. Drasner, V. Vranesa, M. Persin, Thin Solid Films **198** (1991) 199.
- [13] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 2730.
- [14] P. Falaras, T. Stergiopoulos, D.S. Tsoukleris, small **4** [6] (2008) 770.
- [15] S. Yamazaki, Y. Kato, I. Taniguchi, surf. Sci. **7** (1967) 68.

- [16] M. Burgos, M. Langlet, *Thin Solid Films* **349** (1999) 19.
- [17] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley and Sons, 1994.
- [18] C.T. Lynch, K.S. Mazdiyasi, J.S. Smith, W.J. Crawford, *Anal. Chem.* **36** [12] (1964) 2332.
- [19] M.J. Alam, D.C. Cameron, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **25** (2002) 137.
- [20] M.S. Lee, G.D. Lee, C.S. Yu, S.S. Hong, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell.* **88** (2005) 389.
- [21] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515.
- [22] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* **42** (2008) 357.
- [23] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., A*, doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [24] A. Wold, *Chem. Mater.* **5** (1993) 280.
- [25] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, (1999), "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", 1st ed, Japan, BKC Inc.
- [26] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 1230.

7. Αποτελέσματα δειγμάτων ZnO

7.1. Εναπόθεση υμενίων ZnO με παλμικό λέιζερ σε θερμοκρασία 400-700°C

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εναπόθεση των υμενίων ZnO με την τεχνική PLD έγινε στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, στο εργαστήριο του Αναπληρωτή καθηγητή κ. Ι. Γιαπιντζάκη.

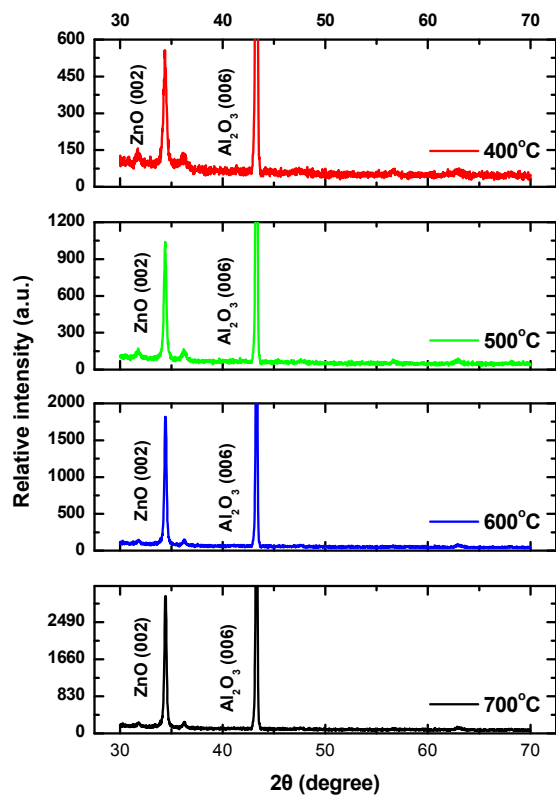
Σε αυτήν την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν υμένια ZnO πάχους 180 ± 5 nm σε θερμοκρασίες 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C πάνω σε υπόστρωμα sapphire (0001) (βλέπε και ενότητα 4.1). Επιλέχθηκε ένα δεδομένο πάχος ανάπτυξης των υμενίων ZnO προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κόκκων και τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων, με στόχο τον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου και την αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεσή τους σε υπεριώδη (UV-A) ακτινοβολία.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ZnO, οι οπτικές τους ιδιότητες καθώς και η φωτοκαταλυτική τους δράση.

7.1.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στις Εικ. 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές XRD για τα υμένα ZnO σε υποστρώμα sapphire (0001) για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C. Για όλες τις θερμοκρασίες εναπόθεσης, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

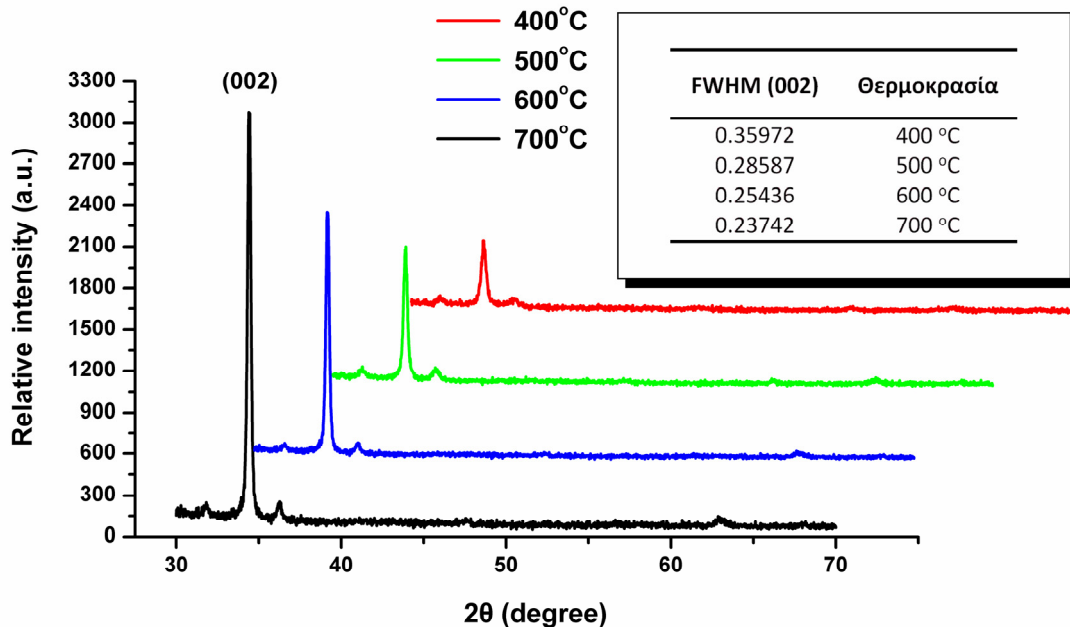
Αξίζει να σημειωθεί ότι για κάθε δείγμα, είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42°, αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.



Εικ. 7.1. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C.

Για κάθε διάγραμμα διακρίνεται η χαρακτηριστική γωνία περίθλασης του υποστρώματος sapphire (0001) στις 43.26°.

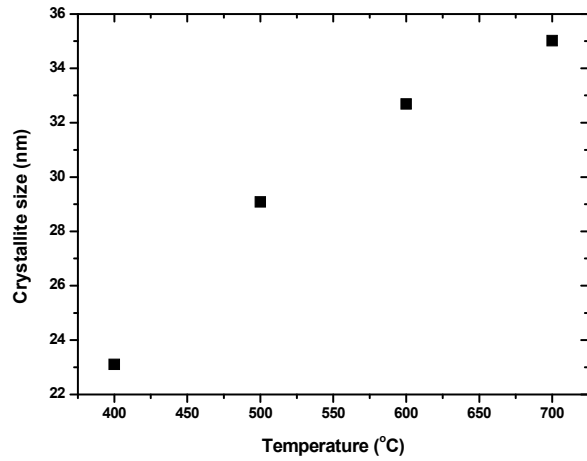
Για κάθε δείγμα ZnO υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) και έτσι, στον ένθετο της Εικ. 7.2 παραθέτονται οι τιμές του FWHM για την (002) κορυφή περίθλασης των δειγμάτων ZnO για κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης.



Εικ. 7.2. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, απαλλαγμένα από την χαρακτηριστική κορυφή του υποστρώματος sapphire, για δείγματα ZnO με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C. Στο ένθετο της Εικ. 7.1 φαίνονται οι τιμές του FWHM κατά τη διεύθυνση (002) για κάθε δείγμα.

Από τις Εικ. 7.1 και 7.2 παρατηρούμε την αύξηση της έντασης περίθλασης της κορυφής (002) με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης (555 για 400 °C, 1017 για 500 °C, 1818 για 600 °C και 3071 για 700 °C). Επίσης, είναι φανερό ότι το FWHM μειώνεται με τη θερμοκρασία (βλέπε ένθετο της Εικ. 7.1). Τα δύο παραπάνω γεγονότα υποδεικνύουν καλύτερη κρυσταλλικότητα των δειγμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες σύνθεσης.

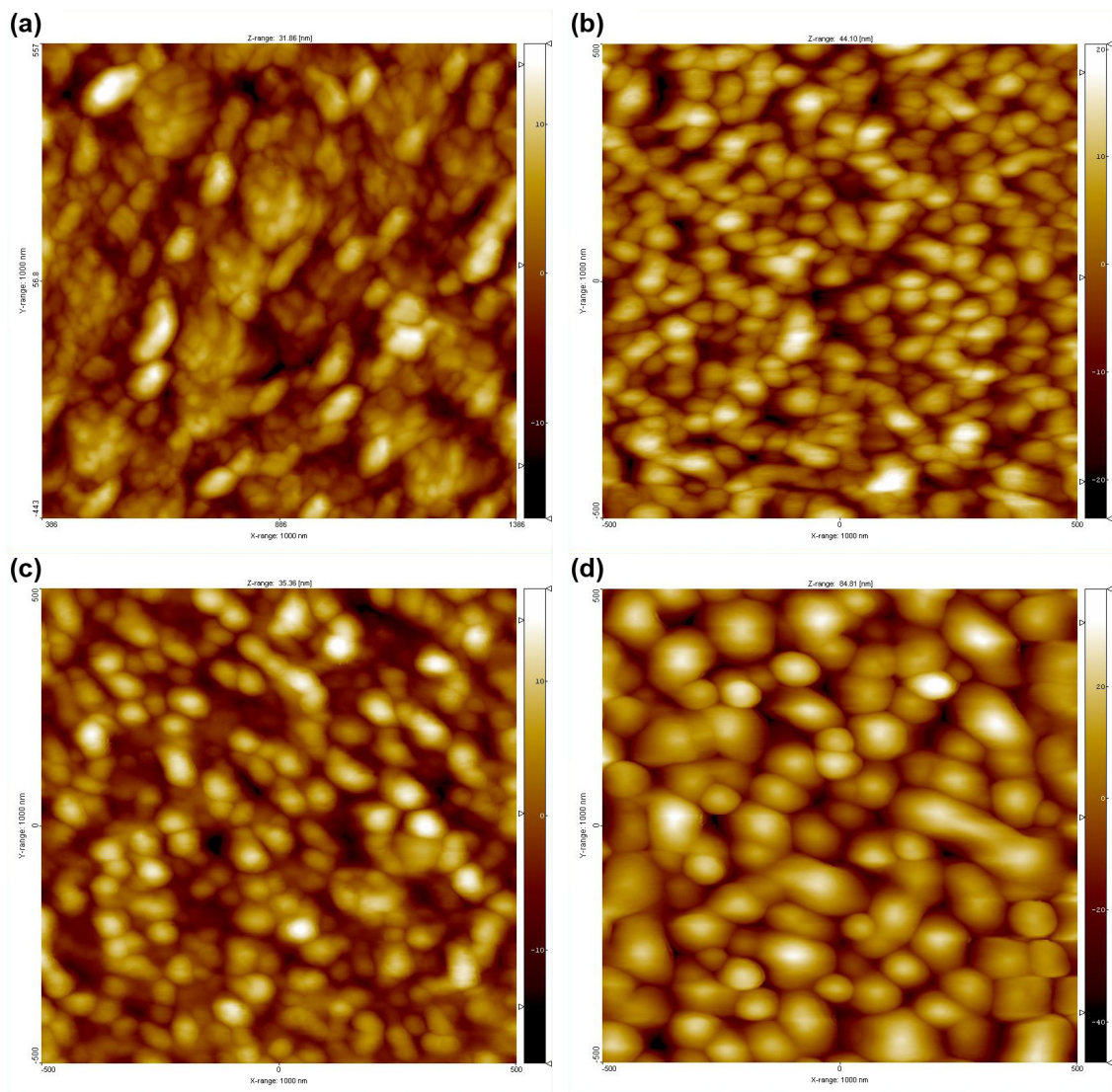
Οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών (διάμετρος, D) των υμενίων ZnO σε υπόστρωμα sapphire (0001) όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση του Scherrer είναι μεταξύ 23 και 35 nm. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικ. 7.3 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης για $2\theta=34.42^\circ$. Παρατηρούμε ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης.



Εικ. 7.3. Μέγεθος κρυσταλλιτών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία εναπόθεσης για $2\theta=34.42^\circ$ σε υπόστρωμα sapphire (0001).

7.1.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

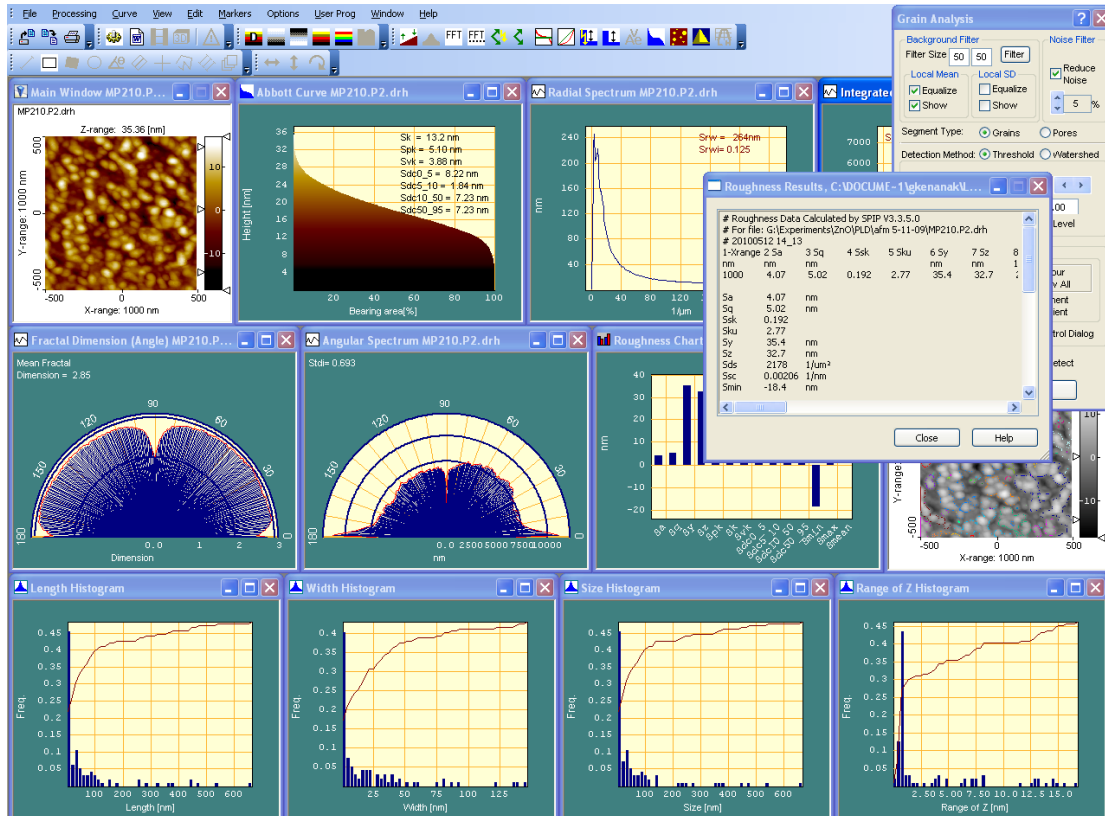
Στην Εικ. 7.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες AFM των υμενίων ZnO που εναποτέθηκαν με την τεχνική PLD σε υποστρώματα sapphire (0001) σε θερμοκρασία 400 °C, 500 °C, 600 °C και 700 °C.



Εικ. 7.4. Φωτογραφίες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης δειγμάτων ZnO με την τεχνική PLD για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c) και 700 °C (d).

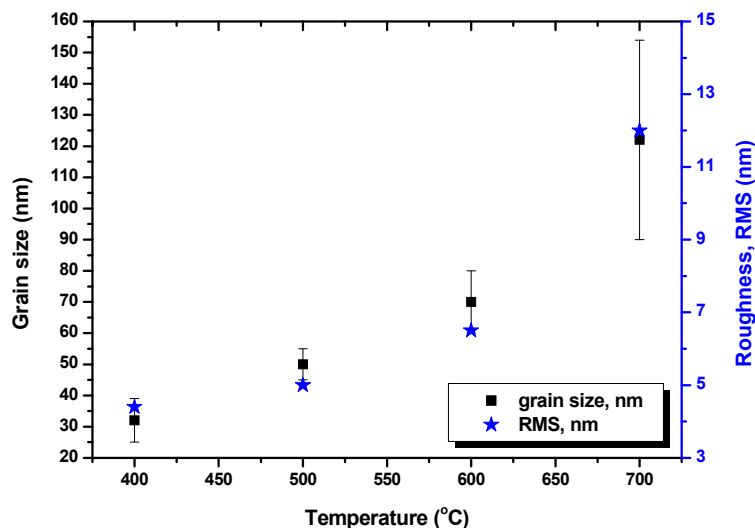
Σε κάθε περίπτωση η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων ήταν $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Για κάθε δείγμα ZnO υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων και η μέση τραχύτητα RMS με τη χρήση του λογισμικού «SPIP, εκδ. 3.3.5.0» της εταιρίας Image Metrology (Εικ. 7.5).



Εικ. 7.5. Φωτογραφία του λογισμικού «SPIP εκδ. 3.3.5.0» και υπολογισμός των παραμέτρων πάχους και τραχύτητας του δείγματος ZnO για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C πάνω σε υπόστρωμα sapphire.

Στην Εικ. 7.6 παρατίθενται οι τιμές της τραχύτητας και της διαμέτρου των κόκκων των δειγμάτων ZnO από την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.



Εικ. 7.6. Μεταβολή του μεγέθους των κόκκων (μαύρο χρώμα, D) και της τραχύτητας (μπλε χρώμα, RMS) των δειγμάτων ZnO από την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

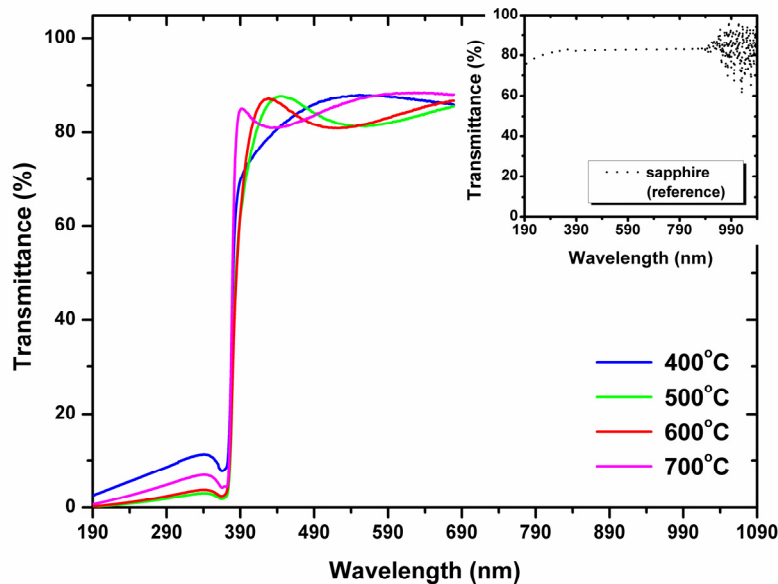
Καταρχάς θα πρέπει να αναφερθεί ότι το λιγότερο ομοιόμορφο δείγμα είναι εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C [βλέπε και Εικ. 7.4 (a)]. Αν και έχει το μικρότερο

μέγεθος κόκκων (25-39 nm), διακρίνονται μεγάλα κενά και συσσωματώματα που το μέγεθός τους ανέρχεται στα 150-200 nm. Αν συνδυάσουμε αυτή τη διαπίστωση με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, παρατηρούμε ότι το δείγμα των 400 °C είναι το λιγότερο κρυσταλλικό (μικρότερη ένταση διαγράμματος XRD και μεγαλύτερη τιμή FWHM) γεγονός που εξηγεί την παραπάνω ανομοιομορφία.

Όσο η θερμοκρασία εναπόθεσης ανεβαίνει, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται φτάνοντας σε ένα μέγιστο εύρος 90-154 nm για την περίπτωση των 700 °C (βλέπε και Εικ. 7.3 b-d).

7.1.3. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.7 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) των δειγμάτων ZnO πάνω σε υπόστρωμα sapphire για θερμοκρασίες 400 - 700 °C για ακτινοβολία με $\lambda=190-1100$ nm.

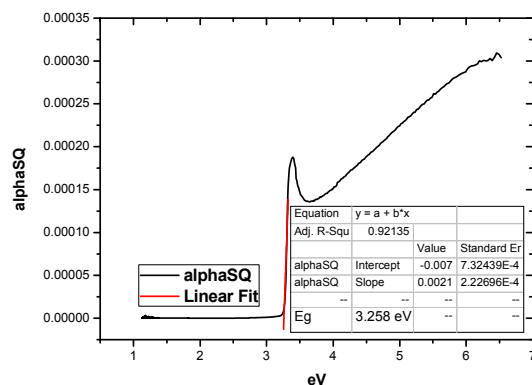


Εικ. 7.7. Διαπερατότητα (%) υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα sapphire με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

Στο ένθετο της Εικ. 7.7 παρουσιάζεται η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος sapphire ως μέτρηση αναφοράς.

Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα είναι αρκετά διαπερατά στην ορατή περιοχή την τιμή της (%) διαπερατότητας να κυμαίνεται στο 80 - 85 %. Επιπλέον, η διαπερατότητα των δειγμάτων αυξάνεται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με τις μετρήσεις AFM, όπου παρατηρούμε αύξηση του μεγέθους των κόκκων και των ορίων τους για υψηλότερες θερμοκρασίες σύνθεσης.

Από τα διαγράμματα UV-Vis και με τη χρήση του ν. Lambert-Beer ($I=A \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$) υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης $\alpha \sim \ln T$ καθώς και το $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ (βλέπε και ενότητα 5.6). Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

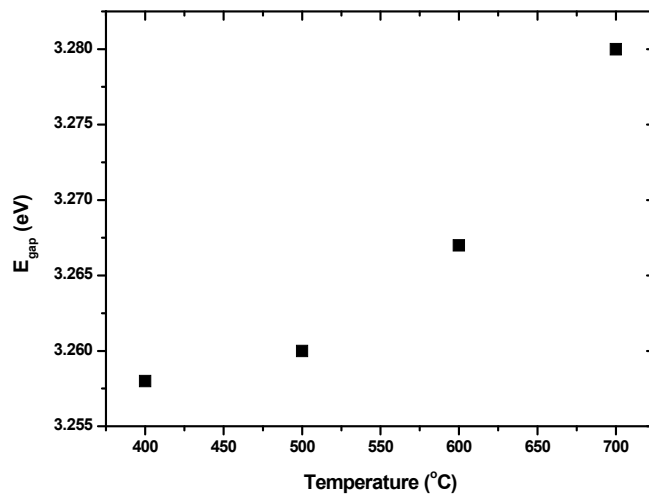


Εικ. 7.8. Υπολογισμός ενεργειακού χάσματος για την περίπτωση του δείγματος ZnO στους 400 °C.

Στον πίνακα που ακολουθεί και στην Εικ. 7.9 παρουσιάζονται οι τιμές E_g των δειγμάτων ZnO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης.

Πίνακας 7.1. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα sapphire με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

Θερμοκρασία (°C)	E_{gap} (eV)
400	3.258
500	3.260
600	3.267
700	3.280



Εικ. 7.9. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα sapphire με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 700 °C.

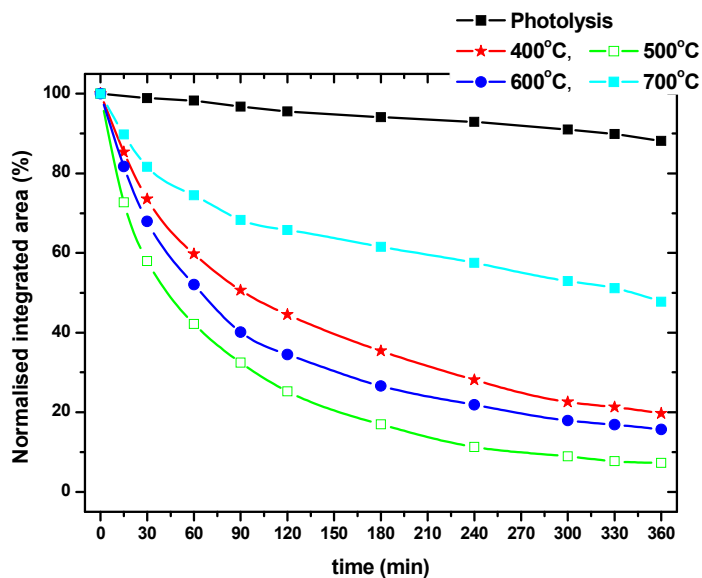
Από τον πίνακα 7.1 και την Εικ. 7.9 παρατηρούμε ότι οι τιμές ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων ZnO όπως προκύπτουν από τους παραπάνω υπολογισμούς αυξάνονται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης δηλώνοντας τη βελτίωση των κρυσταλλικών τους ιδιοτήτων, χωρίς όμως να προσεγγίζουν την τιμή 3.37 eV που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [1-2].

Έτσι, με αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης, έχουμε καλύτερο σχηματισμό εξαγωνικής δομής wurtzite, δηλαδή τη βελτίωση των κρυσταλλικών ιδιοτήτων των δειγμάτων ZnO, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ενότητα 7.1.1.

7.1.4. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

7.1.4.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 7.10 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα sapphire σε θερμοκρασίες 400 - 700 °C (βλέπε και ενότητα 5.8.2).



Εικ. 7.10. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm².

Από την Εικ. 7.10 παρατηρούμε ότι και τα τέσσερα δείγματα ZnO είναι αποτελεσματικά ως προς τον αποχρωματισμό του δ/τος δείκτη Methylene Blue. Οι % αποδόσεις των δειγμάτων κυμαίνονται από 52.2 %, για την περίπτωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης 700 °C, ως 92.8 % για το δείγμα των 500 °C.

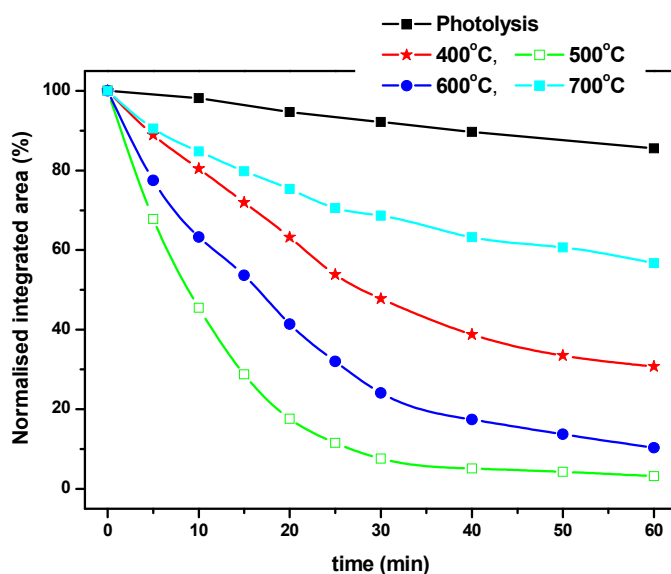
Ας θυμίσουμε ότι μιας και όλα τα δείγματα είναι κρυσταλλικά (βλέπε ενότητα 7.1.1) η μόνη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης είναι η επιφάνεια επαφής του δείγματος με τον υπό μελέτη δείκτη [3-6].

Έτσι, αν εξαιρέσουμε το δείγμα των 400 °C με τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα (βλέπε Εικ. 7.1 και 7.2) και τη μεγαλύτερη ανομοιομορφία κόκκων [βλέπε Εικ. 7.4 (a)], μεταξύ των υπόλοιπων δειγμάτων από την τεχνική PLD, εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C παρουσιάζει τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση μιας και έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων χωρίς συσσωματώματα και επομένως τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το υδατικό δ/μα M. Blue.

Επιπλέον, το δείγμα ZnO για θερμοκρασία εναπόθεσης 700 °C, αν και έχει την υψηλότερη ένταση στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ (Εικ. 7.1 και 7.2), έχει μειωμένη δράση ως προς τον αποχρωματισμό του δείκτη “μπλε του μεθυλενίου” μιας και παρουσιάζει τη μικρότερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη με μέγεθος κόκκων 122 ± 32 nm.

7.1.4.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.11 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε υπόστρωμα sapphire σε θερμοκρασίες 400 - 700 °C (βλέπε και ενότητα 5.8.3).



Εικ. 7.11. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.11 συμπεραίνουμε ότι το φαινόμενο της φωτόλυσης (αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, χωρίς τη χρήση καταλύτη ZnO) σχεδόν δεν φέρει μείωση στη συγκέντρωση του δείκτη στεαρικού οξέος, σε χρόνο 60 min.

Όπως και στην ενότητα 7.1.4, παρατηρούμε ότι το πιο φωτοκαταλυτικά ενεργό δείγμα ZnO είναι εκείνο με τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το δείκτη του στεαρικού οξέος, για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C (96.8 % σε χρόνο 60 min).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις % απόδοση των δειγμάτων ZnO που εναποτέθηκαν με παλμικό λέιζερ ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min και 60 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 7.2. Επί τοις % αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση δειγμάτων ZnO από PLD σε 30 και 60 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

θ (°C)	30 min	60 min
φωτόλυση	7.84 %	14.47 %
400 °C	52.21 %	69.25 %
500 °C	92.45 %	96.82 %
600 °C	63.95 %	77.73 %
700 °C	31.37 %	57.44 %

Από την πειραματική σειρά εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO σε sapphire με την τεχνική PLD σε θερμοκρασίες 400 - 700 °C, συμπεραίνουμε ότι μιας και όλα τα δείγματα είναι κρυσταλλικά (βλέπε Εικ. 7.1 και 7.2), η πιο κρίσιμη παράμετρος για την φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητά τους είναι η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων τους. Έτσι, το λεπτό υμένιο ZnO για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C παρουσιάζει τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση, τόσο για το “μπλε του μεθυλενίου”, όσο και για το “στεαρικό οξύ”, μιας και είναι το δείγμα με το μικρότερο μέγεθος ομοιόμορφων κόκκων χωρίς συσσωματώματα, προσφέροντας την μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τους υπό μελέτη δείκτες.

7.2. Εναπόθεση υμενίων ZnO μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης σε θερμοκρασία 400-600°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα ($1 \times 6 \times$) λεπτών υμενίων ZnO σε θερμοκρασίες 400 °C, 500 °C και 600 °C πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.2.2). Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος της επίδρασης του πάχους και της θερμοκρασίας εναπόθεσης στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κόκκων και τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων, με στόχο τον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου και την αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεσή τους σε υπεριώδη (UV-A) ακτινοβολία.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι μελετήθηκε σε βάθος η τεχνική μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης ερευνώντας το μηχανισμό του σταδίου θέρμανσης - ξήρανσης των εναποτεθειμένων υμενίων ZnO (βλέπε και ενότητες 4.2.2 και 4.2.1.1). Έτσι, η ξήρανση των δειγμάτων ZnO στους 350 °C για 10 min και η απαλλαγή τους από οργανικά υπολείμματα έγινε είτε σε προθερμασμένο θερμοστοιχείο, είτε με ρυθμό ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας ανάλογο με εκείνο στο στάδιο της ανόπτωσης (*ρυθμός ανόδου: 5 °C/min και καθόδου: 2 °C/min*).

7.2.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων ZnO

Όπως περιγράφηκε και στην ενότητα 5.7, το πάχος των δειγμάτων ZnO μετρήθηκε με τη χρήση προφιλόμετρου ακίδος αφού δημιουργήθηκε κατάλληλο “βήμα” με τη βοήθεια υδατικού δ/τος HCl 1N.

Στον πίνακα 7.3 παραθέτονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων ZnO σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Πίνακας 7.3. Πάχη (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	50	30	30
3 ×	80	60	60
6 ×	140	140	140

Οι αντίστοιχες τιμές για τα πάχη (nm) των δειγμάτων ZnO σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και βαθμιαία θέρμανση (5 °C/min) και ψύξη (2 °C/min) κατά το στάδιο της ξήρανσης παρουσιάζονται στον πίνακα 7.4.

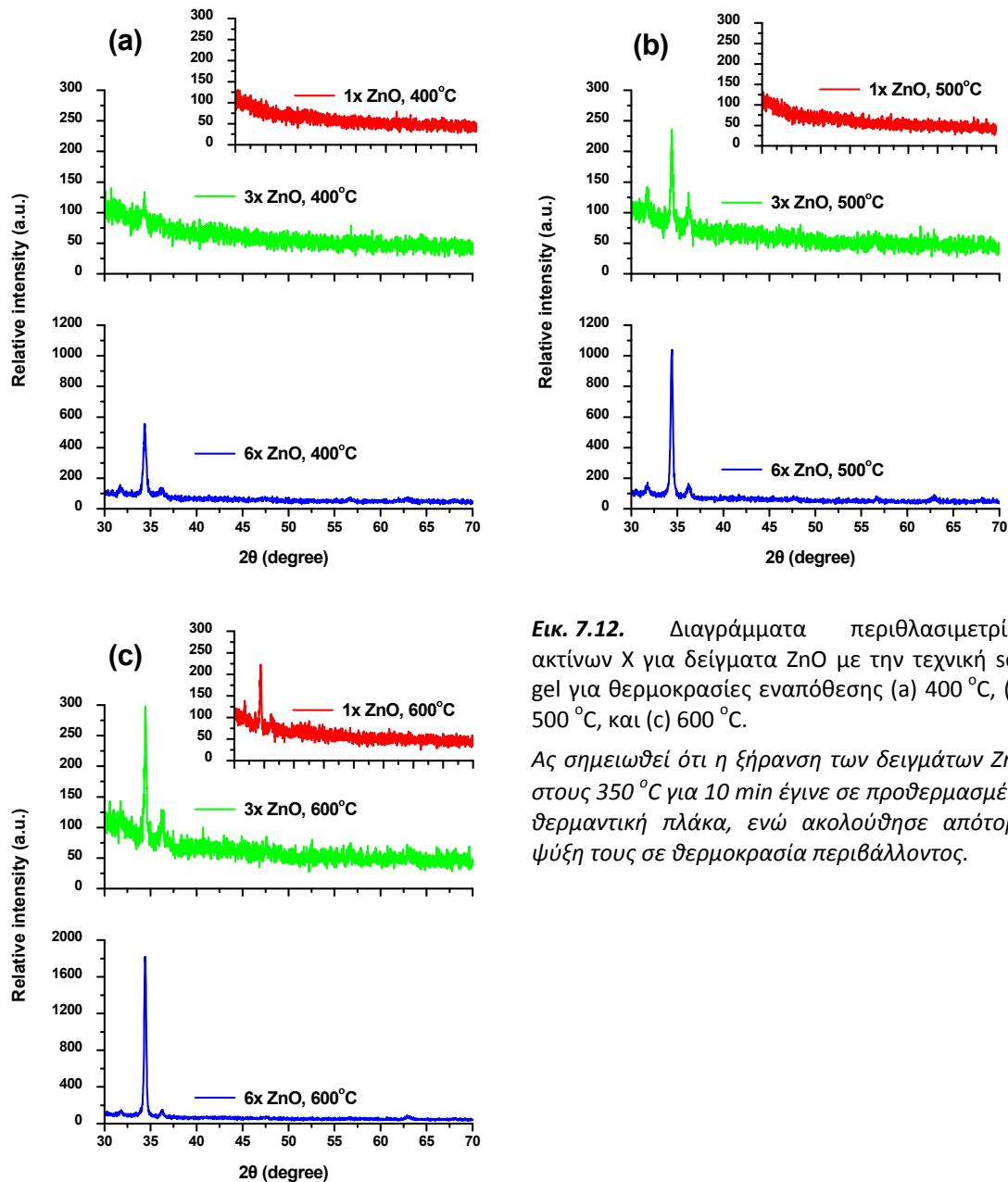
Πίνακας 7.4. Πάχη (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και βαθμιαία θέρμανση (5 °C/min) και ψύξη (2 °C/min) κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	55	40	40
3 ×	85	65	65
6 ×	150	150	150

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που ξηράθηκαν με βραδύτερο ρυθμό (Πίνακας 7.4) ή εναποτέθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400 °C) έχουν μεγαλύτερο πάχος, πιθανόν λόγω της μερικής καύσης και της παραμονής τμήματος των οργανικών ουσιών στη μάζα τους.

7.2.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στις Εικ. 7.12 και 7.14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για τα δείγματα ενός (1x), τριών (3x) και έξι (6x) στρωμάτων ZnO σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C και 600 °C.



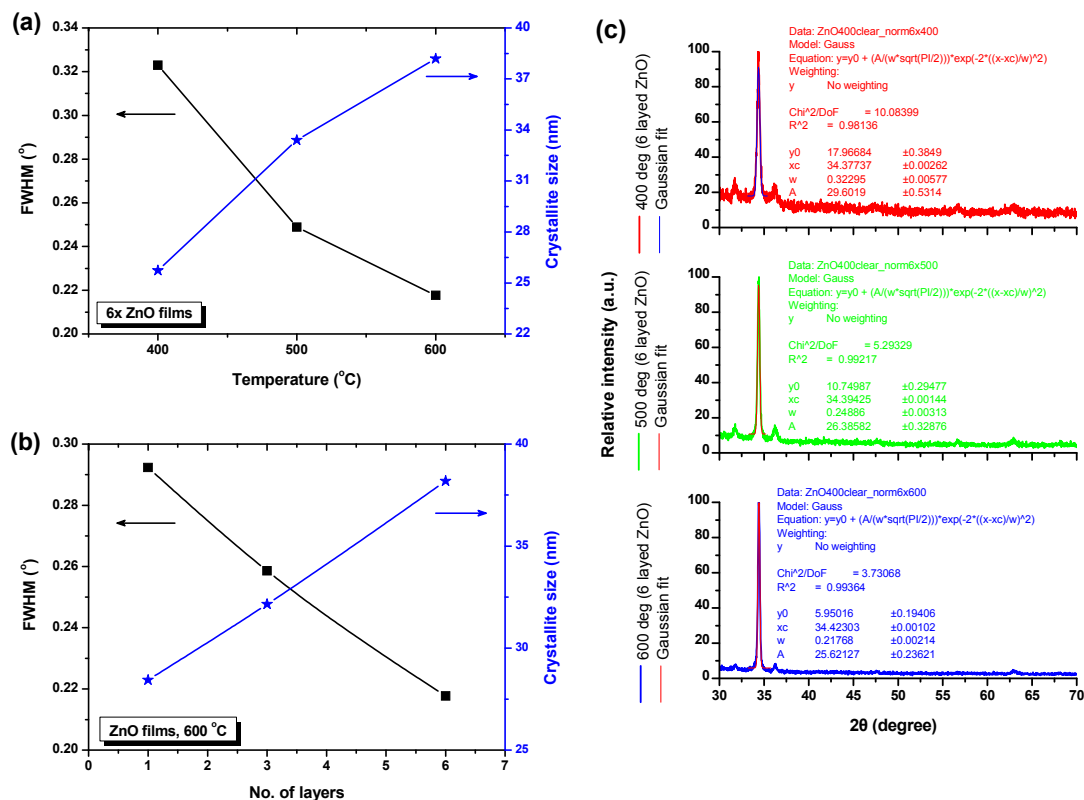
Εικ. 7.12. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης (a) 400 °C, (b) 500 °C, και (c) 600 °C.

Ας σημειωθεί ότι η ξήρανση των δειγμάτων ZnO στους 350 °C για 10 min έγινε σε προθερμασμένη θερμαντική πλάκα, ενώ ακολούθησε απότομη ψύξη τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται από την Εικ. 7.12, όλα τα δείγματα για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C, είναι κρυσταλλικά, με κυρίαρχη κορυφή στις 34.42°, αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ανόπτησης και το πάχος ($1 \times - 6 \times$) των δειγμάτων ZnO τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση των κορυφών περίθλασης ακτίνων X, γεγονός που υποδηλώνει τη βελτιωμένη τους κρυσταλλικότητα, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [5-9].

Για κάθε κρυσταλλικό δείγμα ZnO υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) καθώς και οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών (διάμετρος, D) όπως προκύπτουν από την εξίσωση του Scherrer.



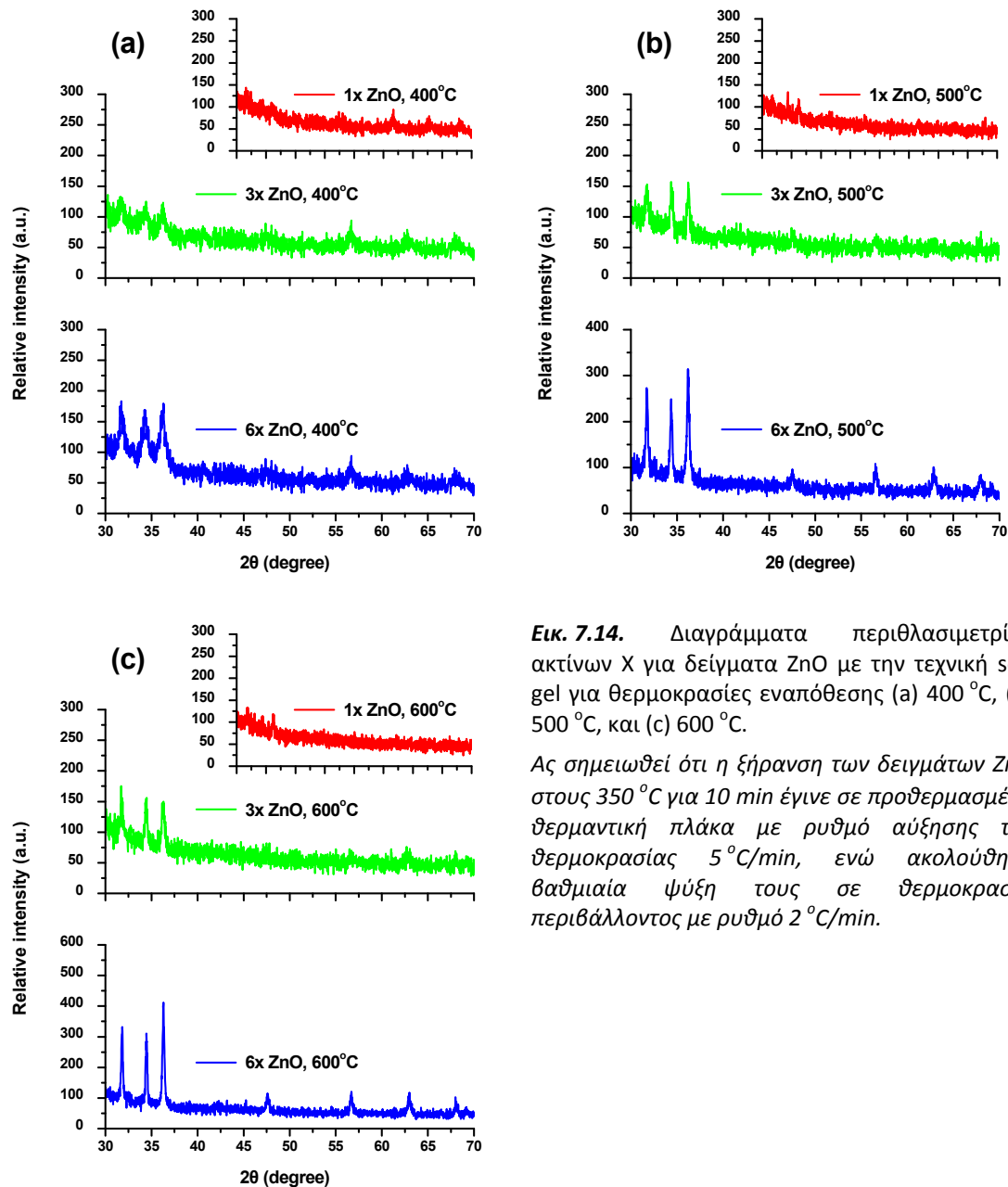
Εικ. 7.13. Τιμές FWHM και μέγεθος κρυσταλλιτών (D) για κρυσταλλικά δείγματα ZnO με την τεχνική sol-gel και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης.

- (c) Δείγματα ZnO 6 στρωμάτων (6 ×) σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C, 500 °C και 600 °C.
 (d) Δείγματα 1 × - 6 × ZnO σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C.
 (e) Υπολογισμός των παραμέτρων FWHM και D για τα δείγματα 6 × ZnO με το λογισμικό πακέτο OriginPro εκδ. 8.0.

Από τις Εικ. 7.12 και Εικ. 7.13 παρατηρούμε ότι τόσο με την αύξηση του πάχους σε μια δεδομένη θερμοκρασία ανόπτησης, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας για δεδομένο πάχος δειγμάτων, προκύπτουν πιο κρυσταλλικά δείγματα ZnO σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [5-8].

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης από 400 °C σε 600 °C, τα ιόντα $[Zn^{2+}]$ αποσυνδέονται από την οργανική αλυσίδα της πρόδρομης ένωσης $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$

σχηματίζοντας κρυσταλλίτες ενσωματωμένους στην προκύπτουσα γέλη (βλέπε και Εικ. 4.8, στην ενότητα 4.2.2) [7]. Έτσι, οι πλατιές κορυφές των διαγραμμάτων XRD για χαμηλές θερμοκρασίες (μεγάλες τιμές FWHM) υποδεικνύουν ότι ο προσανατολισμός των αρχικών πυρήνων είναι σχετικά τυχαίος [7]. Καθώς αυξάνεται όμως η θερμοκρασία ανόπτησης των δειγμάτων, ενεργοποιείται η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου μεταξύ των κόκκων του υλικού, έχοντας ως συνέπεια τον καλύτερο προσανατολισμό τους στον άξονα $-c$ και τη βελτίωση της κρυσταλλικότητάς τους [7].



Εικ. 7.14. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης (a) 400 °C, (b) 500 °C, και (c) 600 °C.

Ας σημειωθεί ότι η ξήρανση των δειγμάτων ZnO στους 350 °C για 10 min έγινε σε προθερμασμένη θερμοκρασιακή πλάκα με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5 °C/min, ενώ ακολούθησε βαθμιαία ψύξη τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό 2 °C/min.

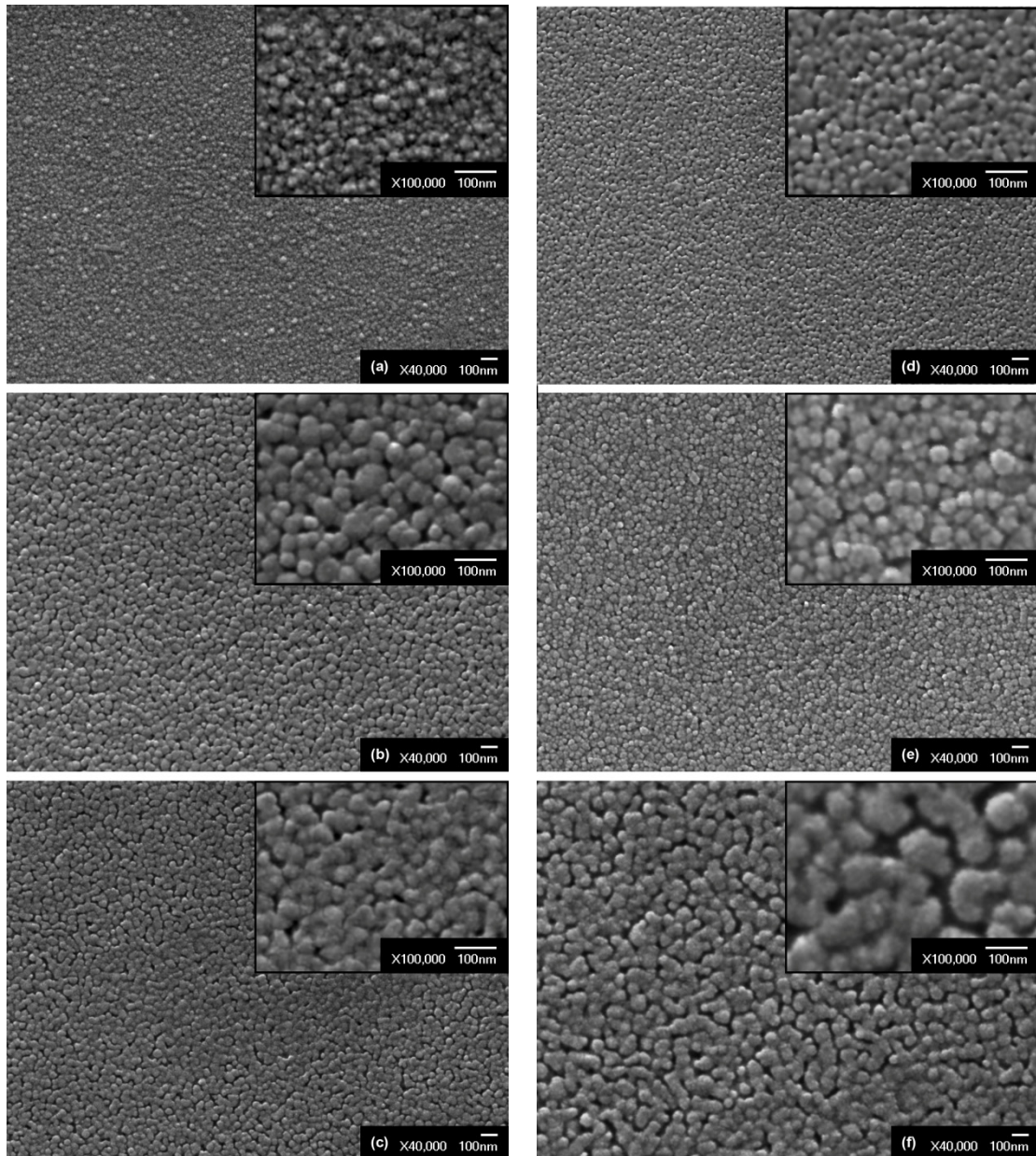
Σε αντίθεση με την Εικ. 7.12, τα υμένια ZnO που προέκυψαν με βαθμιαία ψύξη στο στάδιο της ξήρανσης (Εικ. 7.14) δίνουν και τις τρεις πρώτες κορυφές περίθλασης (100),

(002) και (101), με πολύ μικρότερες εντάσεις, λόγω ανομοιομορφων κρυσταλλιτών και περισσότερων ατελειών [9].

Για βαθμιαία (βραδεία) θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης δεν έχουμε πλήρη αποσύνδεση των ιόντων $[Zn^{2+}]$ από το πρόδρομο δ/μα $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ με αποτέλεσμα ο ρυθμός πυρηνοποίησης και ο σχηματισμός νανο-κρυστάλλων ZnO να λαμβάνουν χώρα με αργό ρυθμό [7]. Έτσι, όταν το σύστημα της κολλοειδούς γέλης καταρρεύσει, οι πυρήνες πέφτουν και στοιβάζονται ο ένας πάνω στον άλλο σε τυχαία κατανομή δίνοντας όλες τις κορυφές περίθλασης ακτίνων X της εξαγωνικής δομής του wurtzite [7].

7.2.3. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 7.15 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των δειγμάτων $1 \times$, $3 \times$ και $6 \times$ ZnO σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $400 \text{ }^\circ\text{C}$ και $600 \text{ }^\circ\text{C}$, για απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης στους $350 \text{ }^\circ\text{C}$.



Εικ. 7.15. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για $1 \times$, $3 \times$ και $6 \times$ στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Εικ. a, b και c αντίστοιχα) και στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Εικ. d, e και f αντίστοιχα).

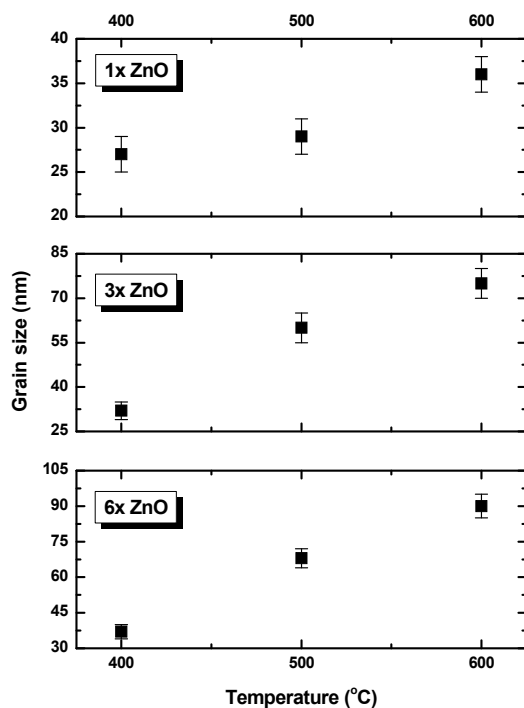
Στα ένθετα των εικόνων παρουσιάζονται περιοχές των δειγμάτων σε μεγέθυνση $\times 100000$, ενώ σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm .

Από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Εικ. 7.15) παρατηρούμε ότι τόσο με την αύξηση του πάχους, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης προκύπτουν πιο συμπαγή και πιο ομοιόμορφα δείγματα λόγω και της καλύτερης κρυσταλλικότητάς τους [5-8].

Στο διπλανό πίνακα παρουσιάζονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων ZnO σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης (βλέπε και Εικ. 7.16).

Πίνακας 7.5. Μέγεθος κόκκων (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και κατά το στάδιο της ξήρανσης.

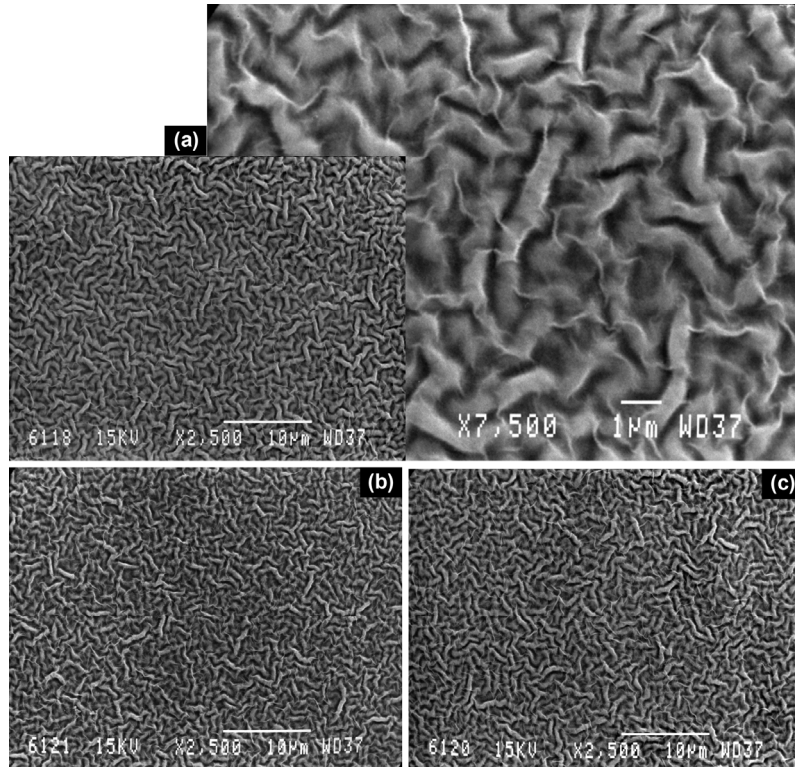
Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	25 - 30	30 - 35	35 - 40
3 ×	28 - 30	55 - 65	65 - 70
6 ×	35 - 38	70 - 80	85 - 95



Εικ. 7.16. Εκτίμηση του μεγέθους των κόκκων (από φωτογραφίες ηλ. μικροσκοπίας σάρωσης) δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

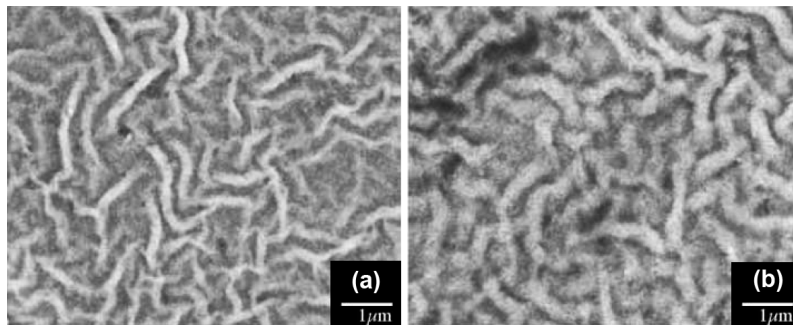
Από την Εικ. 7.16 παρατηρούμε ότι η διακύμανση του μεγέθους των κόκκων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης και του πάχους των δειγμάτων γεγονός που υποδηλώνει τη βελτίωση της κρυσταλλικότητάς τους [5-8].

Η εικόνα των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με βαθμιαία ψύξη στο στάδιο της ξήρανσης (Εικ. 7.17) είναι εντελώς διαφορετική από την Εικ. 7.15, λόγω ανομοιομορφίας και κρυσταλλικών ατελειών [9-10]. Για κάθε δείγμα ZnO παρατηρούνται πυκνές κυματοειδείς δομές με πάχος 500 - 600 nm, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων (βλέπε και Εικ. 7.18) [9-10].



Εικ. 7.17. Φωτογραφίες SEM 6-πλων δειγμάτων ($6 \times$) ZnO με την τεχνική sol-gel στους 400°C (a), 500°C (b) και 600°C (c), για βαθμιαία θέρμανση ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) και ψύξη ($2^\circ\text{C}/\\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρασης.

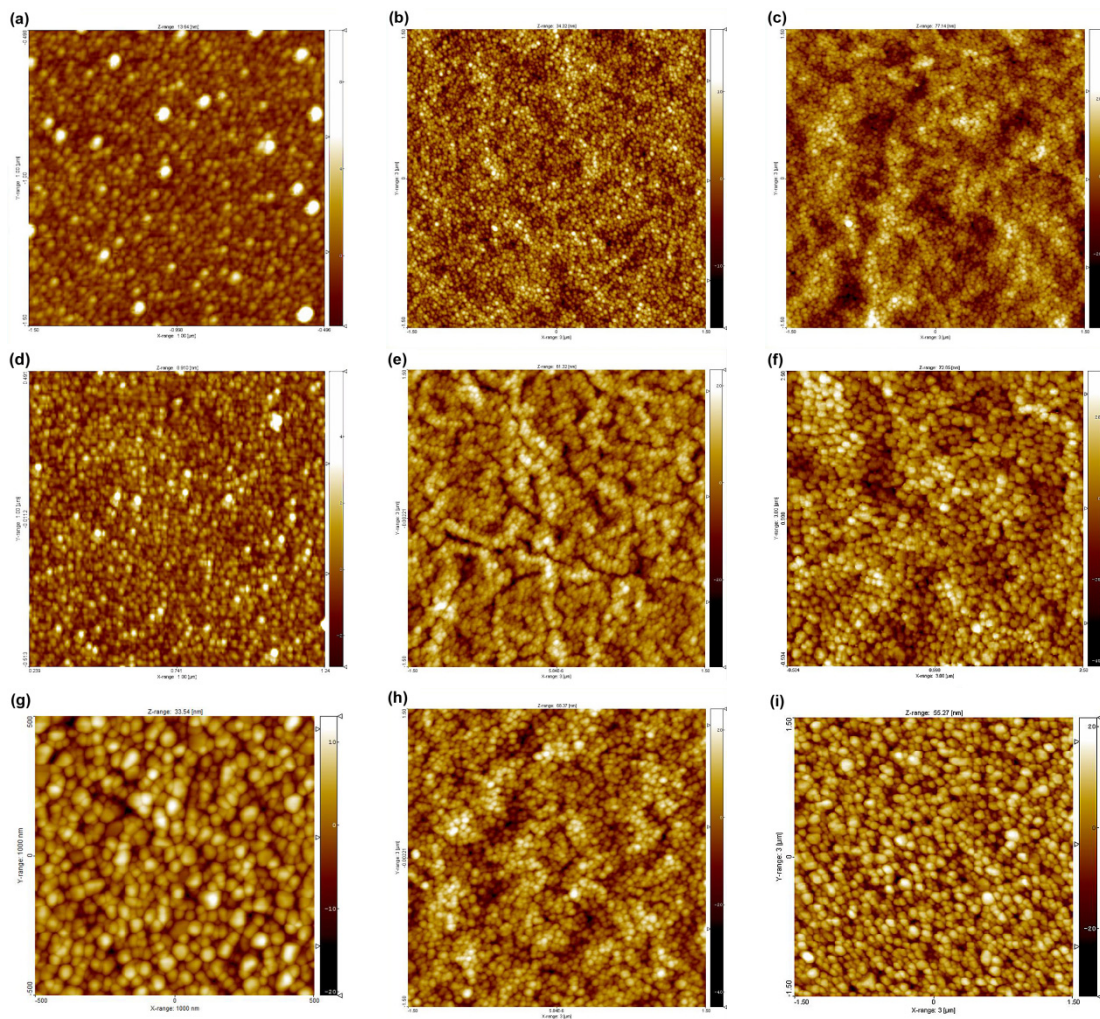
Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους $10\ \mu\text{m}$ (a, b και c) ή $1\ \mu\text{m}$ (ένθετο της a).



Εικ. 7.18. Φωτογραφίες SEM 3-πλων ($3 \times$) (Εικ. a) και 6-πλων ($6 \times$) (Εικ. b) δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel στους 600°C για βαθμιαία ψύξη κατά την ξήραση (ανασχεδιασμένο από [9]).

7.2.4. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Στην Εικ. 7.19 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης των δειγμάτων ZnO που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασίες 400 °C - 600 °C και για απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης στους 350 °C.



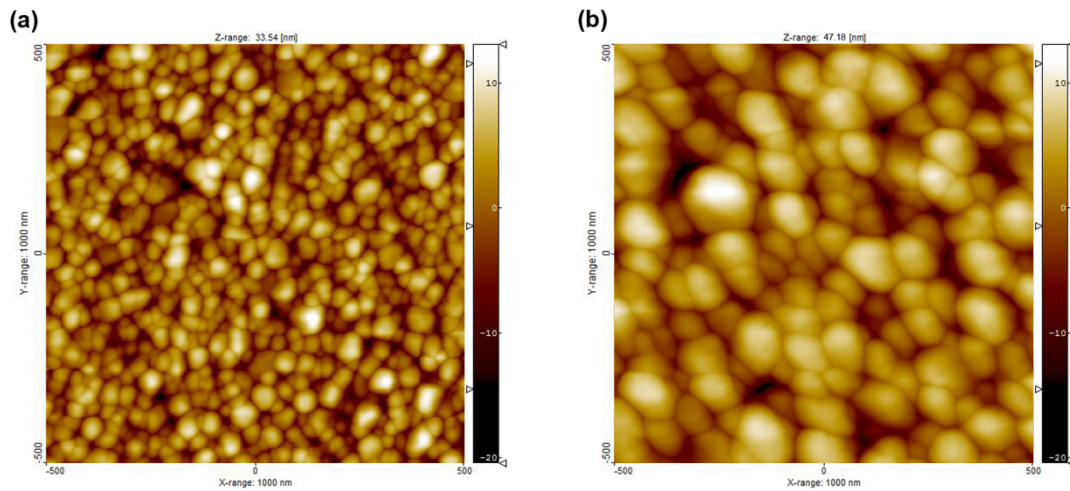
Εικ. 7.19. Φωτογραφίες AFM δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel για απότομη ψύξη και θερμοκρασίες ανόπτησης:

400 °C (δείγμα 1 × με επιφάνεια σάρωσης 1 × 1 μm², Εικ. a, δείγματα 3 × και 6 × με επιφάνεια σάρωσης 3 × 3 μm², Εικ. b και c, αντίστοιχα),

500 °C (δείγμα 1 × με επιφάνεια σάρωσης 1 × 1 μm², Εικ. d, δείγματα 3 × και 6 × με επιφάνεια σάρωσης 3 × 3 μm², Εικ. e και f, αντίστοιχα) και

600 °C (δείγμα 1 × με επιφάνεια σάρωσης 1 × 1 μm², Εικ. g, δείγματα 3 × και 6 × με επιφάνεια σάρωσης 3 × 3 μm², Εικ. h και i, αντίστοιχα).

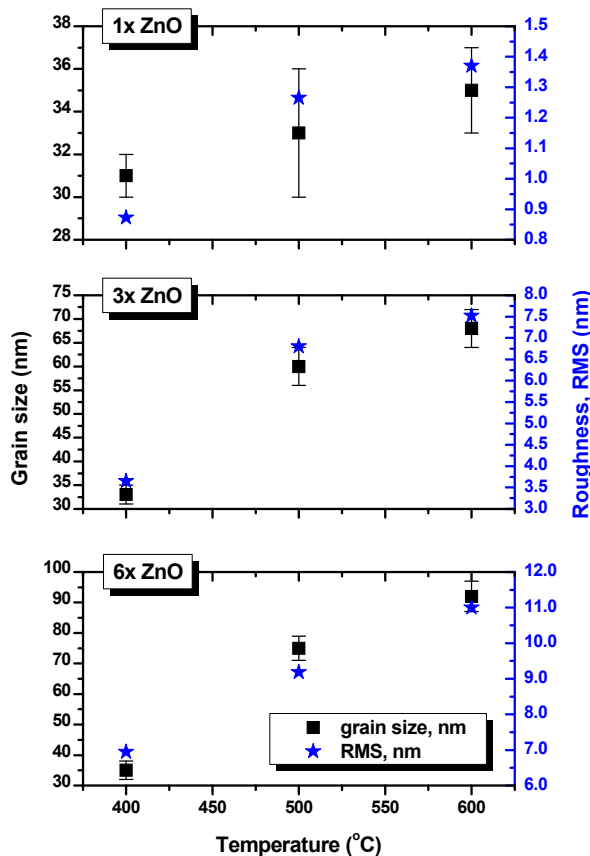
Από την Εικ. 7.19 παρατηρούμε ότι το μέγεθος των κόκκων και η τραχύτητα των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση του πάχους και της θερμοκρασίας ανόπτησης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ενότητας 7.2.3 της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Το παραπάνω συμπέρασμα φαίνεται πιο έντονα στην Εικ. 7.20 που παρουσιάζουν τα δείγματα 1 × και 6 × (στην ίδια επιφάνεια σάρωσης, 1 × 1 μm²) για την περίπτωση των 600 °C.



Εικ. 7.20. Φωτογραφίες AFM δειγμάτων 1 × (a) και 6 × (b) ZnO με την τεχνική sol-gel για απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 600 °C.

Η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων είναι 1 × 1 μm².

Όπως έχει ήδη περιγραφεί, για κάθε δείγμα ZnO υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων και η μέση τραχύτητα RMS με τη χρήση του λογισμικού «SPIP, εκδ. 3.3.5.0» και τα αποτελέσματα παραθέτονται στην Εικ. 7.21.



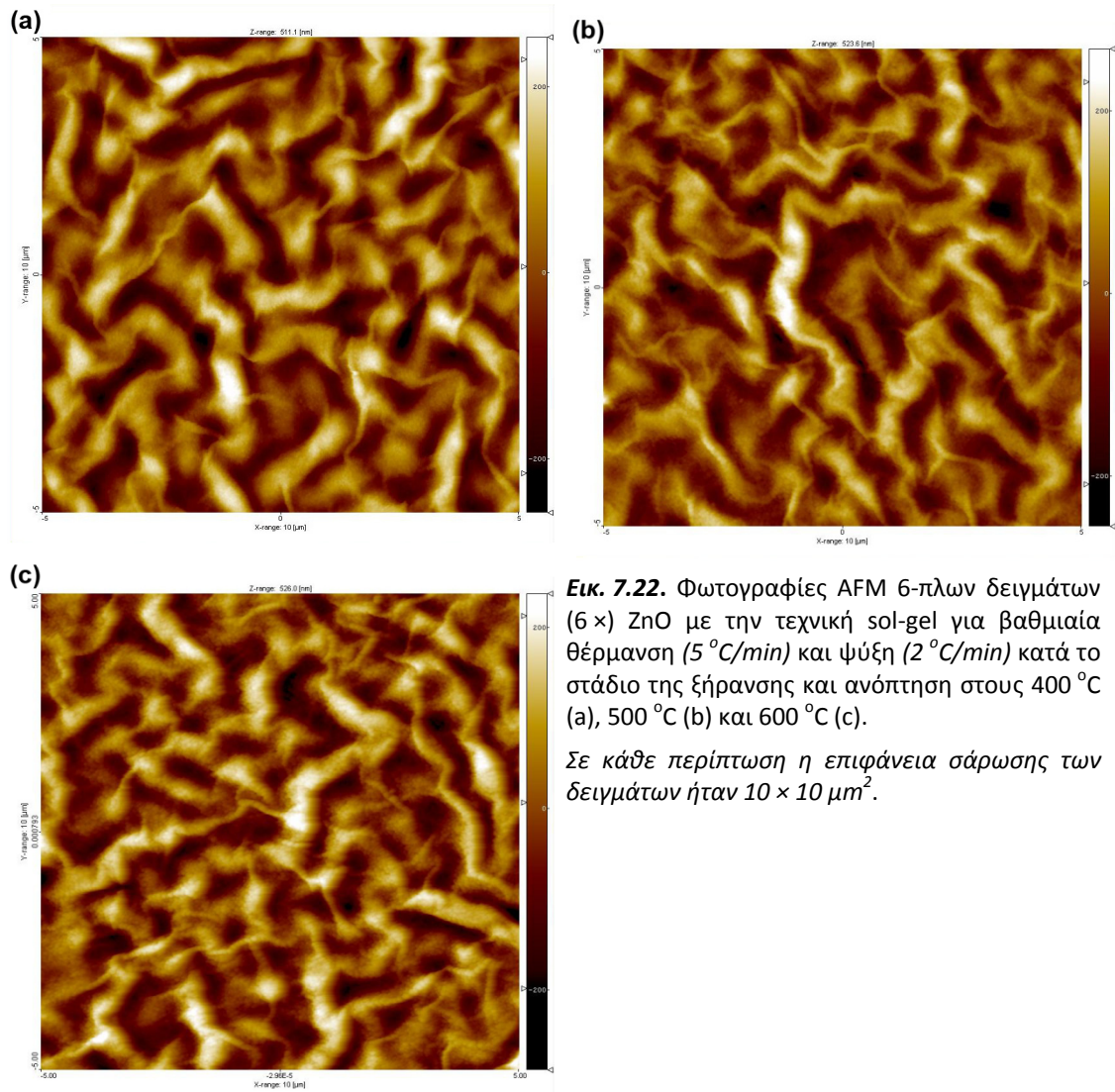
Εικ. 7.21. Μεταβολή του μεγέθους των κόκκων, D (μαύρο χρώμα) και της τραχύτητας, RMS (μπλε χρώμα) των δειγμάτων ZnO από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 600 °C και απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Από την Εικ. 7.21 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το πάχος των δειγμάτων ZnO (από 1 × σε 6 ×) αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων τους σε συμφωνία και με τα συμπεράσματα της ενότητας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (βλέπε ενότητα 7.2.3, Εικ. 7.15 & 7.16). Ειδικότερα στα δείγματα των 400 °C, η διάμετρος των κόκκων δεν αυξάνεται έντονα (από 30 σε 35 nm) μιας και η θερμοκρασία ανόπτησης είναι σχετικά χαμηλή [7,10].

Αξίζει να αναφέρουμε ότι όλα τα δείγματα που εναποτέθηκαν με την τεχνική sol-gel είναι σχετικά ομοιόμορφα με χαμηλά επίπεδα τραχύτητας (περίπου 1 nm για δείγματα 1 ×, έως 11 nm για την περίπτωση των 6 ×).

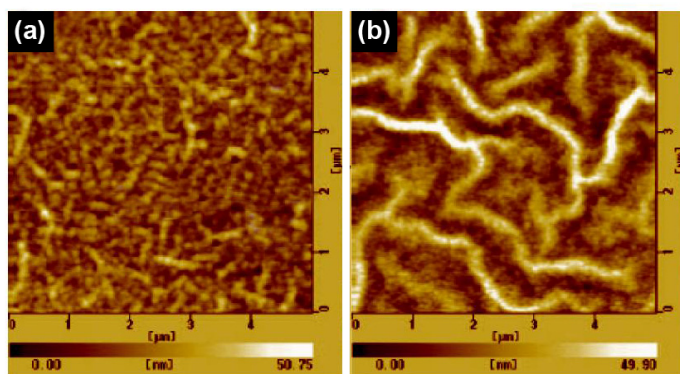
Αντίστοιχα, το μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων 1 × - 6 × ZnO παρουσιάζει μικρή διακύμανση για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 - 600 °C. Έτσι, το μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων 1 × κυμαίνεται από 31 ± 1 nm σε 35 ± 2 nm για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C και 600 °C αντίστοιχα, ενώ για τα δείγματα 3 × είναι 33 ± 2 nm στους 400 °C και 68 ± 4 nm στους 600 °C αντίστοιχα. Όταν το πάχος των δειγμάτων φτάσει τα 140 nm (δείγματα 6 ×), το μέγεθος των κόκκων τους κυμαίνεται από 35 ± 3 nm σε 92 ± 5 nm για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C και 600 °C αντίστοιχα, δηλώνοντας και πάλι την καλή ομοιομορφία τους.

Η εικόνα των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με βαθμιαία ψύξη στο στάδιο της ξήρανσης (Εικ. 7.20) είναι όμοια με εκείνη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Εικ. 7.17), λόγω κρυσταλλικών ατελειών σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων [10].



Εικ. 7.22. Φωτογραφίες AFM 6-πλων δειγμάτων ($6 \times$) ZnO με την τεχνική sol-gel για βαθμιαία θέρμανση ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) και ψύξη ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400°C (a), 500°C (b) και 600°C (c).

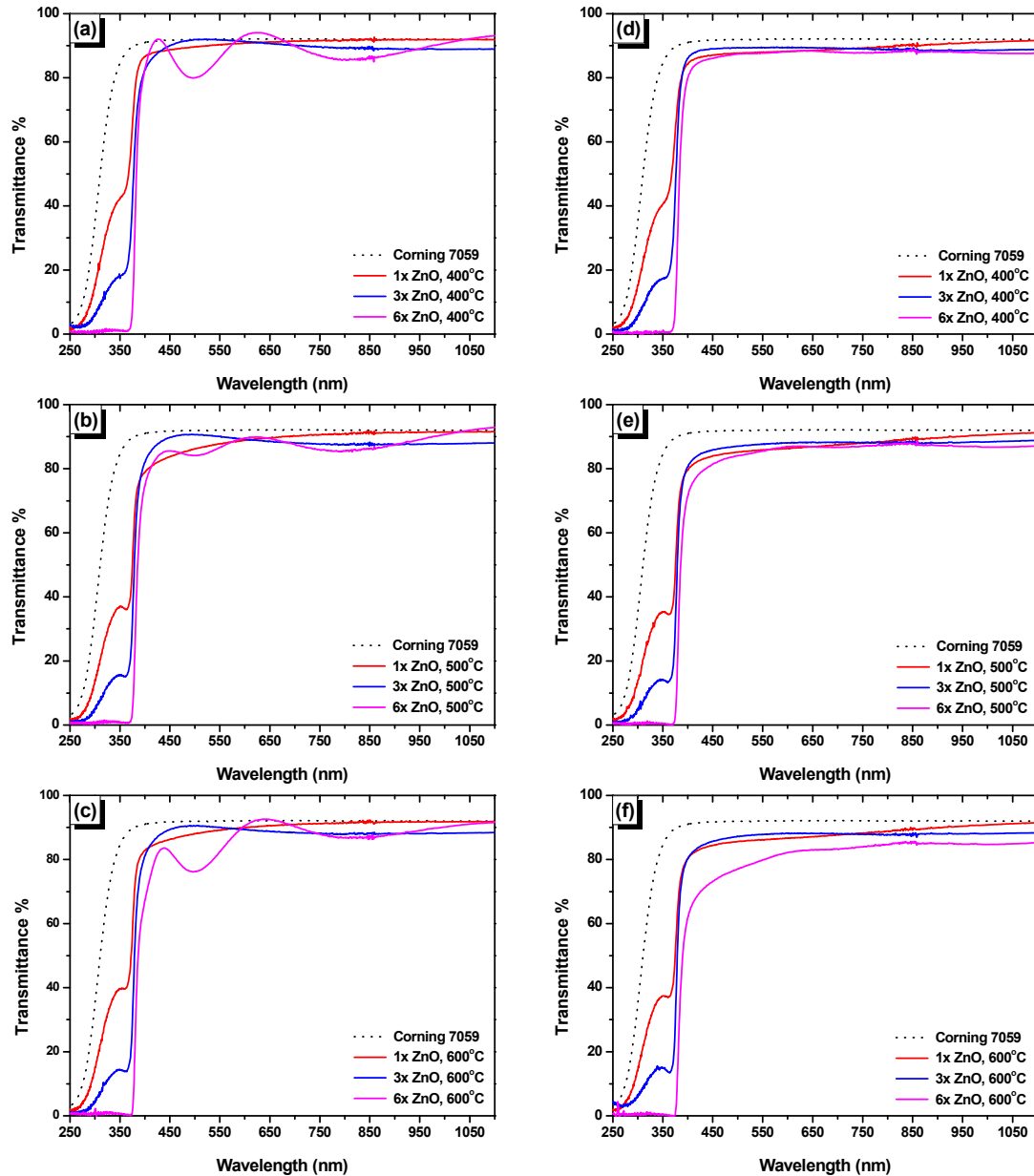
Σε κάθε περίπτωση η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων ήταν $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.



Εικ. 7.23. Φωτογραφίες AFM δειγμάτων ZnO με την τεχνική sol-gel στους 600°C για απότομη (a) και βαθμιαία ψύξη ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρανσης (b) (ανασχεδιασμένο από [10]).

7.2.5. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.24 παρουσιάζονται τα φάσματα % διαπερατότητας (transmittance) των δειγμάτων ZnO για θερμοκρασίες 400 - 600 °C για ακτινοβολία με $\lambda=250-1100$ nm.



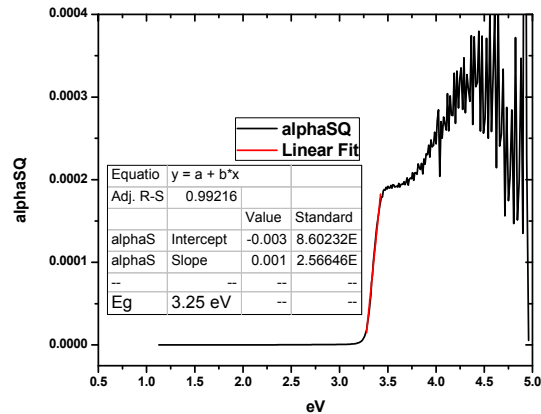
Εικ. 7.24. Φάσματα υπεριώδους/ορατού ($\lambda=250-1100$ nm) των δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 - 600 °C.

Στην αριστερή πλευρά παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis των δειγμάτων με απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 °C (a), 500 °C (b) και 600 °C (c), ενώ στη δεξιά πλευρά παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis των δειγμάτων με βαθμιαία θέρμανση (5 °C/min) και ψύξη (2 °C/min) κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 °C (d), 500 °C (e) και 600 °C (f).

Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Από τα παραπάνω φάσματα υπεριώδους/ορατού και με βάση το πάχος του κάθε δείγματος (Πίνακες 7.3 και 7.4), υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα (E_{gap}) για την κάθε περίπτωση, όπως περιγράφεται και στις ενότητες 5.6 και 7.1.3.

Από τα διαγράμματα UV-Vis και με τη χρήση του ν. Lambert-Beer ($I=A \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$) υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης $\alpha \sim \ln T$ καθώς και το $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ (βλέπε και ενότητα 5.6). Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με την τεχνική sol-gel με ταχεία θέρμανση και ψύξη στους 350 °C για 10 min και ανόπτηση στους 400 - 600 °C για 1 hr.



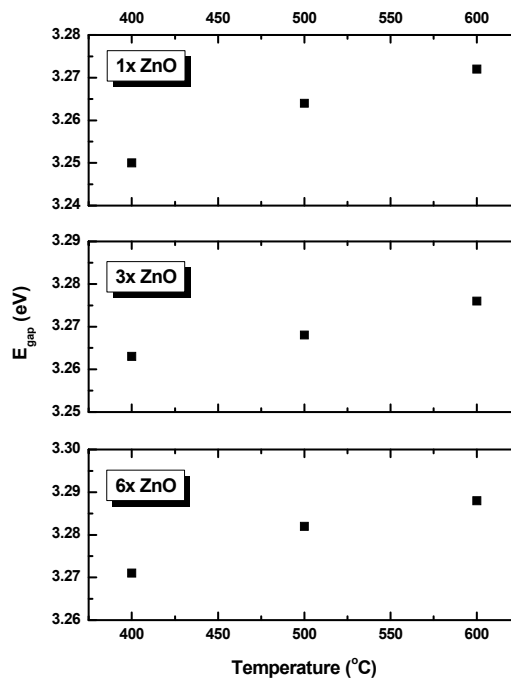
Εικ. 7.25. Υπολογισμός ενεργειακού χάσματος για την περίπτωση του δείγματος 1 × ZnO με απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 °C.

Στο διπλανό πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της E_g για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων (1 × - 6 ×) ZnO με χρήση της τεχνικής sol-gel για απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση σε θερμοκρασίες 400 °C - 600 °C.

Πίνακας 7.6. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel για απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 - 600 °C.

Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	3.250	3.264	3.272
3 ×	3.263	3.268	3.276
6 ×	3.271	3.282	3.288

Από τον πίνακα 7.6 και την Εικ. 7.26 παρατηρούμε ότι οι τιμές ενεργειακού χάσματος των δειγμάτων ZnO όπως προκύπτουν από τους παραπάνω υπολογισμούς αυξάνονται με τη θερμοκρασία εναπόθεσης και το πάχος των δειγμάτων προσεγγίζοντας την τιμή 3.37 eV που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [1-2] για συνθήκες περιβάλλοντος. Έτσι, με αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης ή του πάχους των δειγμάτων, έχουμε καλύτερο σχηματισμό εξαγωνικής δομής wurtzite, δηλαδή τη βελτίωση των κρυσταλλικών τους ιδιοτήτων, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ενότητα 7.2.1.



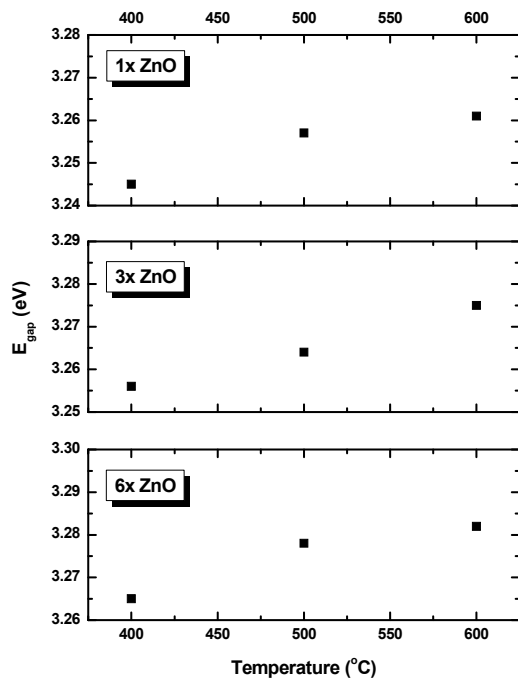
Εικ. 7.26. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel με απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης και ανόπτηση στους 400 - 600 °C.

Η ίδια διαδικασία υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος ακολουθήθηκε και για τα δείγματα ZnO που υποβλήθηκαν σε ξήραση με βραδύτερο ρυθμό (ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας ξήρασης: 5 °C/min και καθόδου: 2 °C/min) και παρατίθενται παρακάτω.

Στον πίνακα 7.7 και στην Εικ. 7.27 παραθέτονται οι τιμές της E_g για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων (1 × - 6 ×) ZnO με χρήση της τεχνικής sol-gel για βαθμιαία θέρμανση (5 °C/min) και ψύξη (2 °C/min) κατά το στάδιο της ξήρασης και ανόπτηση σε θερμοκρασίες 400 °C - 600 °C.

Πίνακας 7.7. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel για βαθμιαία ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης (5 °C/min) και ανόπτηση στους 400 - 600 °C.

Αρ. στρωμάτων	Θερμοκρασία (°C)		
	400 °C	500 °C	600 °C
1 ×	3.245	3.257	3.261
3 ×	3.256	2.264	3.275
6 ×	3.265	3.278	3.282



Εικ. 7.27. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel με βαθμιαία θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 - 600 °C.

τα δείγματα από την μέθοδο PLD (πίνακας 7.1), γεγονός που ίσως υποδηλώνει τον καλύτερο σχηματισμό κρυστάλλων στην περίπτωση των χημικών τεχνικών.

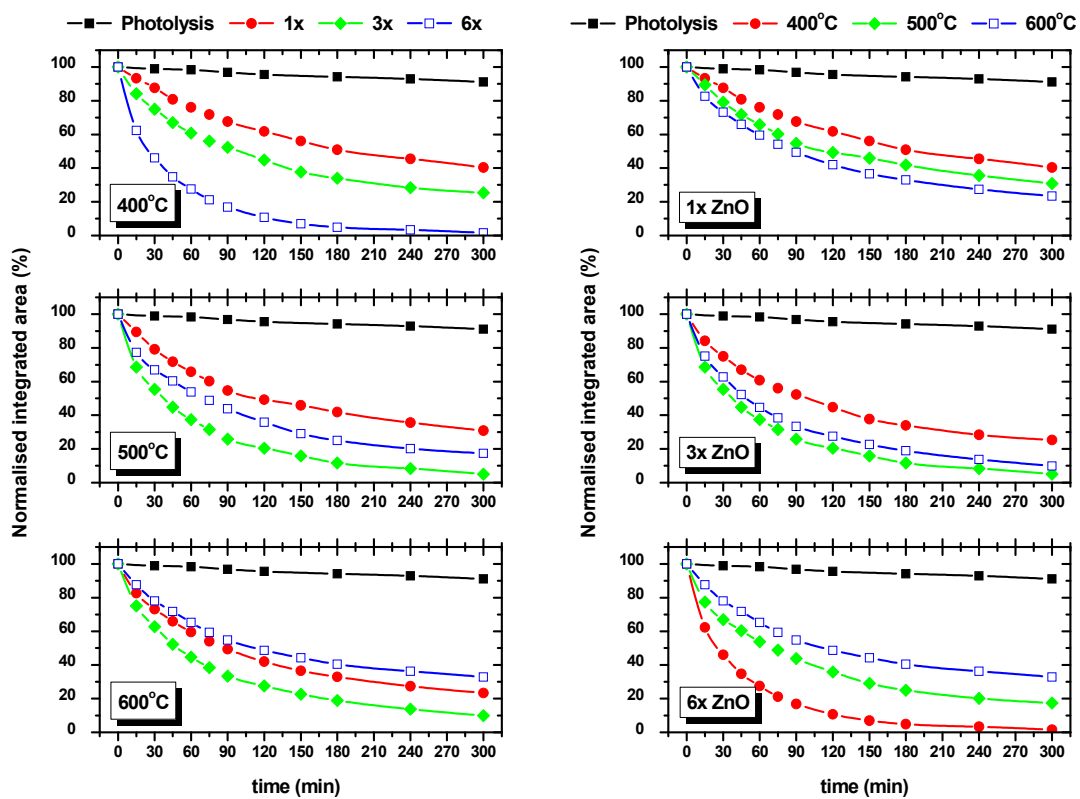
Από τους πίνακες 7.6 και 7.7 παρατηρούμε ότι όλες οι τιμές E_g για τα δείγματα ZnO που υποβλήθηκαν σε βραδεία ξήρανση είναι ελαφρώς μικρότερες από εκείνες που προκύπτουν για τα δείγματα για απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας. Το παραπάνω εξηγείται λόγω της ύπαρξης ανομοιομορφων κρυσταλλιτών και περισσότερων ατελειών [9] στην περίπτωση της βαθμιαίας ξήρανσης, όπως άλλωστε συζητήθηκε και στην ενότητα 7.2.1.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, οι τιμές E_g των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με την τεχνική sol-gel (πίνακες 7.6 και 7.7) είναι σχετικά μεγαλύτερες από εκείνες για

7.2.6. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

7.2.6.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 7.28 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 για απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και θερμοκρασίες ανόπτησης 400 - 600 °C.



Εικ. 7.28. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με βάση τη θερμοκρασία (αριστερά) ή το πάχος τους (δεξιά).

Τα δείγματα ZnO εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού Corning με την τεχνική *sol-gel*, με απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους 400 - 600 °C για 2 hr. Η ακτινοβολή τους έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου *black light* (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm².

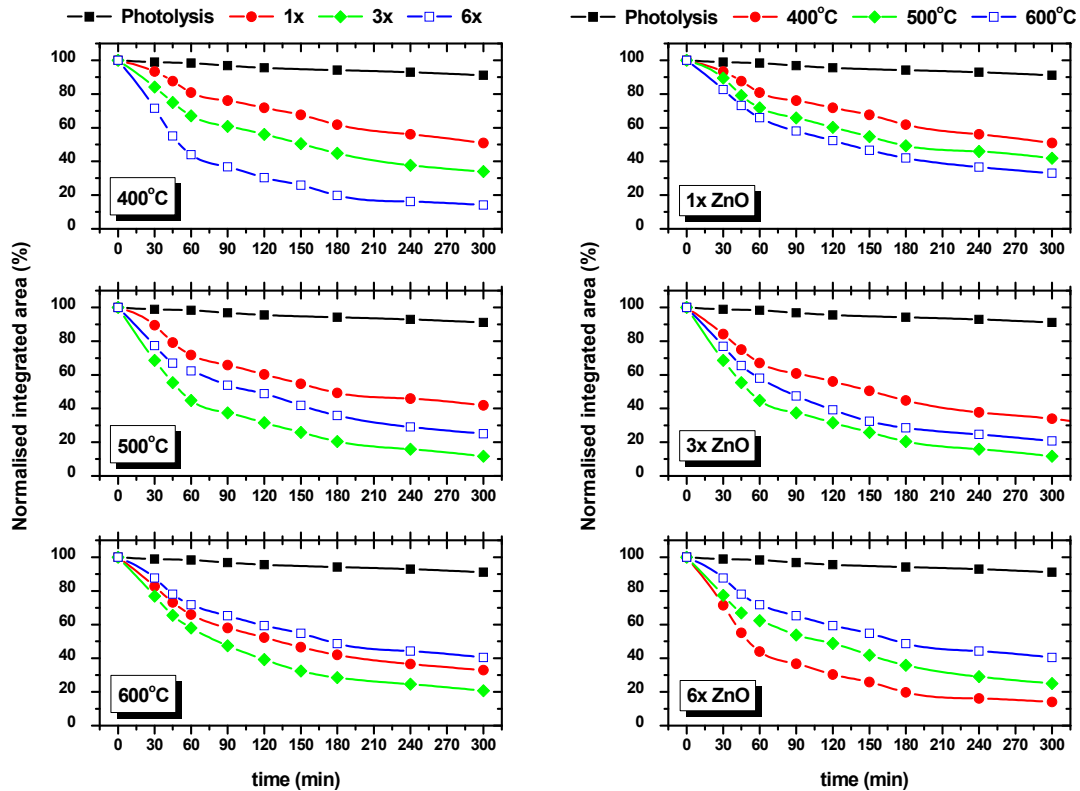
Από την Εικ. 7.28 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ZnO είναι αποτελεσματικά ως προς τον αποχρωματισμό του υδατικού δ/τος δείκτη Methylene Blue.

Για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C, καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δείγμα 6 × (πάχος 140 nm) μιας και είναι εκείνο με την καλύτερη κρυσταλλικότητα (βλέπε Εικ. 7.12)

και διάμετρο κόκκων $\cong 35$ nm, φτάνοντας σε φωτοκαταλυτική απόδοση 98.5% σε χρόνο 300 min. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εναπόθεσης σε 500 °C και 600 °C, τα δείγματα 3 × (με πάχος 60 nm) είναι τα πιο αποτελεσματικά, αφού αποτελούνται από τους μικρότερους κόκκους (60 ± 4 nm και 68 ± 4 nm για 500 °C και 600 °C αντίστοιχα), έχοντας ταυτόχρονα οξείες κορυφές περίθλασης ακτίνων X (βλέπε Εικ. 7.12).

Όσον αφορά τα δείγματα 1 ×, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες πειραματικές σειρές (59.6 % για 400 °C, 69.2 % για 500 °C και 76.7 % για 600 °C σε χρόνο 300 min) λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 7.12). Μεταξύ των δειγμάτων 3 ×, εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C έχει τη βέλτιστη συμπεριφορά (95 % σε 300 min) μιας και είναι το κρυσταλλικό δείγμα (βλέπε εικ. 7.12) με μικρότερη διάμετρο κόκκων (60 ± 4 nm). Τέλος, τα δείγματα 6 × είναι όλα κρυσταλλικά δίνοντας την εξαγωνική δομή του wurtzite με κύρια διαφορά τη διάμετρο των κόκκων τους (35 ± 3 nm για 400 °C, 75 ± 4 nm για 500 °C και 92.5 ± 5 nm για 600 °C). Έτσι, το 6 × στους 400 °C με το μικρότερο μέγεθος κόκκων έχει τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, οπότε και τη μέγιστη απόδοση (98.5 % σε 300 min).

Στην Εικ. 7.29 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 για βαθμιαία θέρμανση ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) και ψύξη ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρανσης και θερμοκρασίες ανόπτησης 400 - 600 °C.



Εικ. 7.29. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με βάση τη θερμοκρασία (αριστερά) ή το πάχος τους (δεξιά).

Τα δείγματα ZnO εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού Corning με την τεχνική sol-gel, με βαθμιαία θέρμανση ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και ψύξη ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρασης και ανόπτηση στους $400 - 600^{\circ}\text{C}$ για 2 hr. Η ακτινοβολήσή τους έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος $2.1\text{ mW}/\text{cm}^2$.

Τα δείγματα 1x, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες πειραματικές σειρές (49.1 % για 400°C , 58.1 % για 500°C και 67.1 % για 600°C σε χρόνο 300 min) λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 7.14). Μεταξύ των δειγμάτων 3x, εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 500°C έχει τη βέλτιστη συμπεριφορά (88.36 % σε 300 min), ενώ από τα κρυσταλλικά δείγματα 6x, εκείνο στους 400°C δίνει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική απόδοση (86 % σε 300 min).

Όπως φαίνεται από την Εικ. 7.29, όλα τα δείγματα ZnO που προέκυψαν με την τεχνική κolloειδούς γέλης για βαθμιαία θέρμανση ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και ψύξη ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) κατά το στάδιο της ξήρασης, έχουν σαφώς μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με εκείνα της Εικ. 7.28 για απότομη θέρμανση και ψύξη.

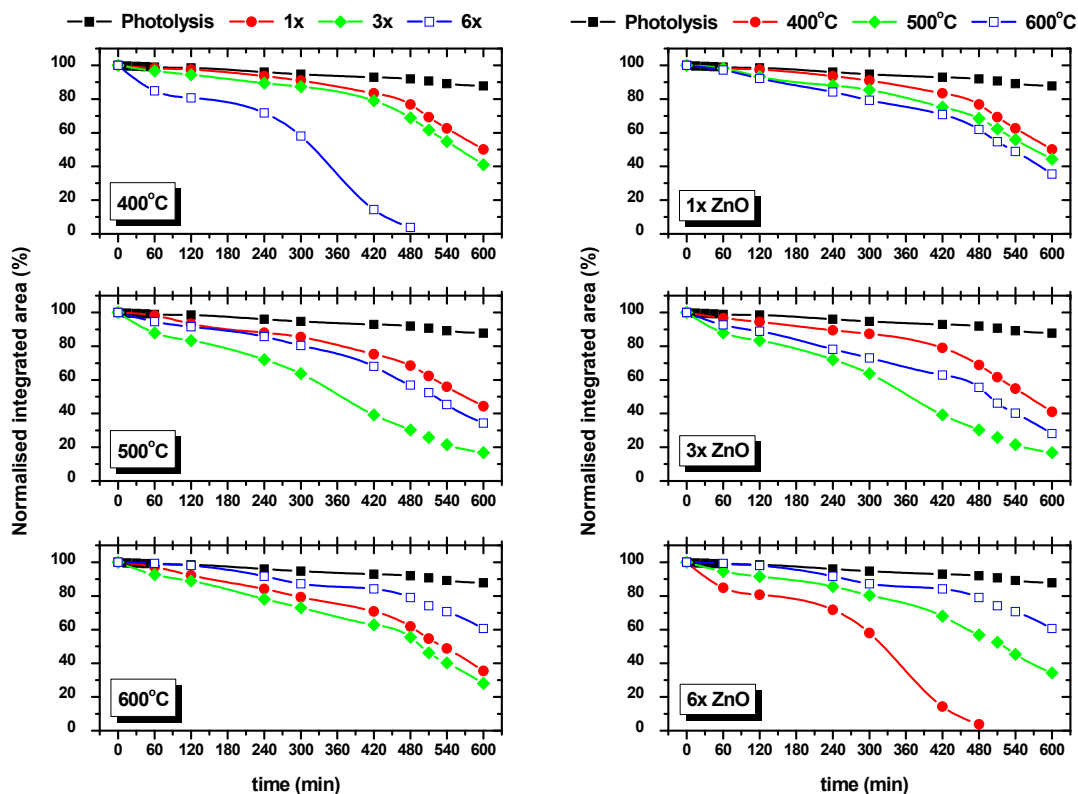
Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται βάσει των κρυσταλλικών και οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Έτσι, από τις Εικ. 7.12 και 7.14 της ενότητας 7.2.1 παρατηρούμε ότι τα δείγματα ZnO για βαθμιαία θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης (Εικ. 7.14) έχουν

κορυφές περίθλασης των ακτίνων X με πολύ μικρότερες εντάσεις από εκείνα για απότομη θέρμανση και ψύξη (Εικ. 7.12), γεγονός που υποδεικνύει τη μειωμένη κρυσταλλικότητα των πρώτων, λόγω ανομοιομόρφων κρυσταλλιτών και περισσότερων ατελειών [9]. Άλλωστε, τα λεπτά υμένα ZnO με ομοιομόρφους σφαιρικούς κόκκους διαμέτρου μερικών nm (βλέπε Εικ. 7.15 και 7.19) και προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος παρέχουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το δείκτη σε σχέση με τα δείγματα που αποτελούνται από κυματοειδείς δομές πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων (βλέπε Εικ. 7.17 και 7.22) και τυχαίο κρυσταλλικό προσανατολισμό. Η επιφάνεια επαφής είναι η πιο κρίσιμη παράμετρος στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης [3-6], με αποτέλεσμα κάθε δείγμα ZnO που προκύπτει με απότομη θέρμανση και ψύξη να είναι πιο αποτελεσματικό από το αντίστοιχο δείγμα για βαθμιαία θέρμανση και ψύξη στο στάδιο της ξήρανσης για κάθε θερμοκρασία ανόπτησης.

7.2.6.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δράση μόνο των δειγμάτων ($1 \times - 6 \times$) ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 με χρήση της τεχνικής sol-gel για απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση σε θερμοκρασίες $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ έναντι του δείκτη στεαρικού οξέος. Επιλέχθηκαν αυτά τα δείγματα έναντι εκείνων που προέκυψαν για βαθμιαία θέρμανση και ψύξη στο στάδιο της ξήρανσης, μιας και είναι πιο κρυσταλλικά (βλέπε ενότητα 7.2.1) και με πιο ομοιόμορφη μορφολογία (βλέπε ενότητες 7.2.3 και 7.2.4), ενώ είναι και πιο δραστικά ως προς τον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου (βλέπε ενότητα 7.2.6.1).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσε του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασίες $400 - 600^\circ\text{C}$ (βλέπε και ενότητα 5.8.3).

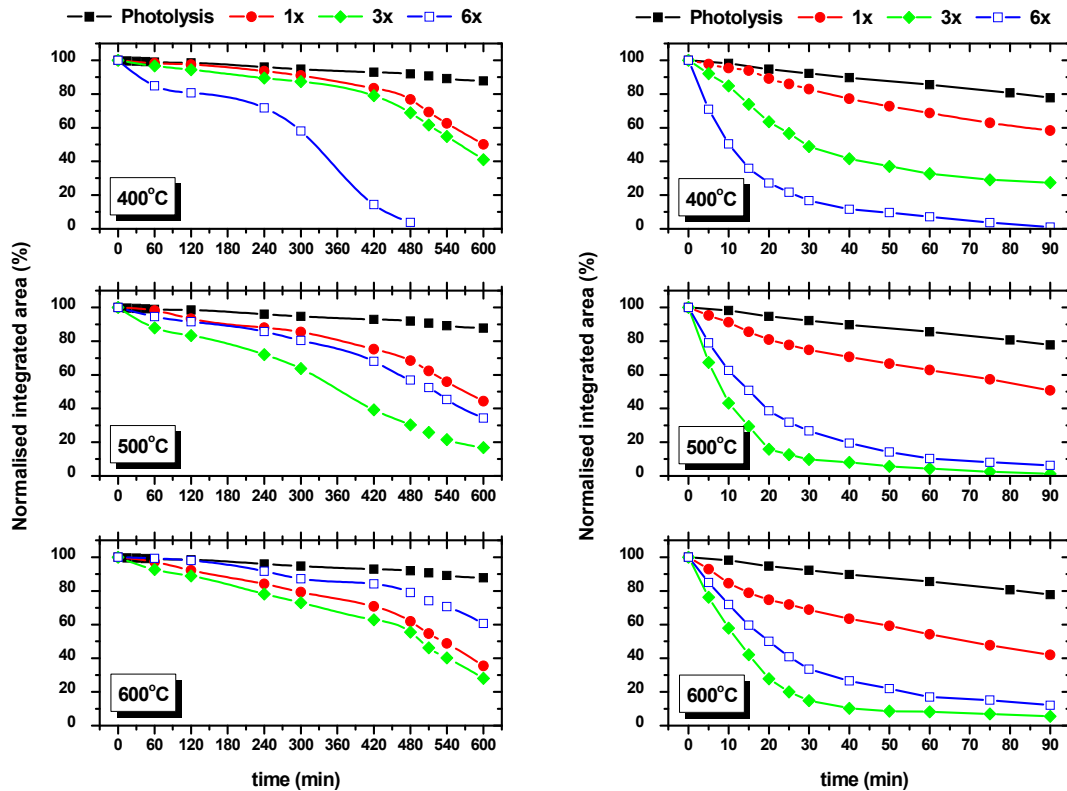


Εικ. 7.30. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δείκτη στεαρικού οξέος, συναρτήσε του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO.

Τα δείγματα ZnO εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού Corning με την τεχνική sol-gel, με απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης και ανόπτηση στους $400 - 600^\circ\text{C}$ για 2 hr. Η ακτινοβολήσή τους έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm^2 .

Τα συμπεράσματα της Εικ. 7.30 είναι ανάλογα με εκείνα της Εικ. 7.28: Τα δείγματα $1 \times \text{ZnO}$, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση (23.25 % για 400°C , 31.6 % για 500°C και 38.2 % για 600°C σε χρόνο 480 min) λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 7.12). Μεταξύ των δειγμάτων $3 \times$, εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 500°C έχει τη βέλτιστη συμπεριφορά (69.7 % σε 480 min) μιας και έχει τη μικρότερη διάμετρο κόκκων (60 ± 4 nm). Τέλος, τα δείγματα $6 \times$ είναι όλα κρυσταλλικά με κύρια διαφορά τη διάμετρο των κόκκων τους (35 ± 3 nm για 400°C , 75 ± 4 nm για 500°C και 92 ± 5 nm για 600°C). Έτσι, εκείνο με το μικρότερο μέγεθος κόκκων έχει τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, οπότε και τη μέγιστη απόδοση (96.3 % σε 480 min).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 2.5.8, μία κρίσιμη παράμετρος του φαινομένου της φωτοαποικοδόμησης ενός ρυπαντή είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του υπό μελέτη καταλύτη. Έτσι, στην Εικ. 7.31 παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη στεαρικού οξέος με τη χρήση δειγμάτων ZnO ($1 \times - 6 \times$) σε γυαλί Corning 7059 κάτω από την ακτινοβόλησή τους με δύο πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας: (α) πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολική ισχύ 2.1 mW/cm^2 (Εικ. 7.31, αριστερά) και (β) μία λυχνία Phillips HPK 125W με κύρια κορυφή εκπομπής επίσης στα 365 nm και συνολική ισχύ 8.9 mW/cm^2 (Εικ. 7.31, δεξιά).



Εικ. 7.31. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel με απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης και ανόπτηση στους 400 - 600 °C.

(αριστερά) Ακτινοβολήση των δειγμάτων με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm².

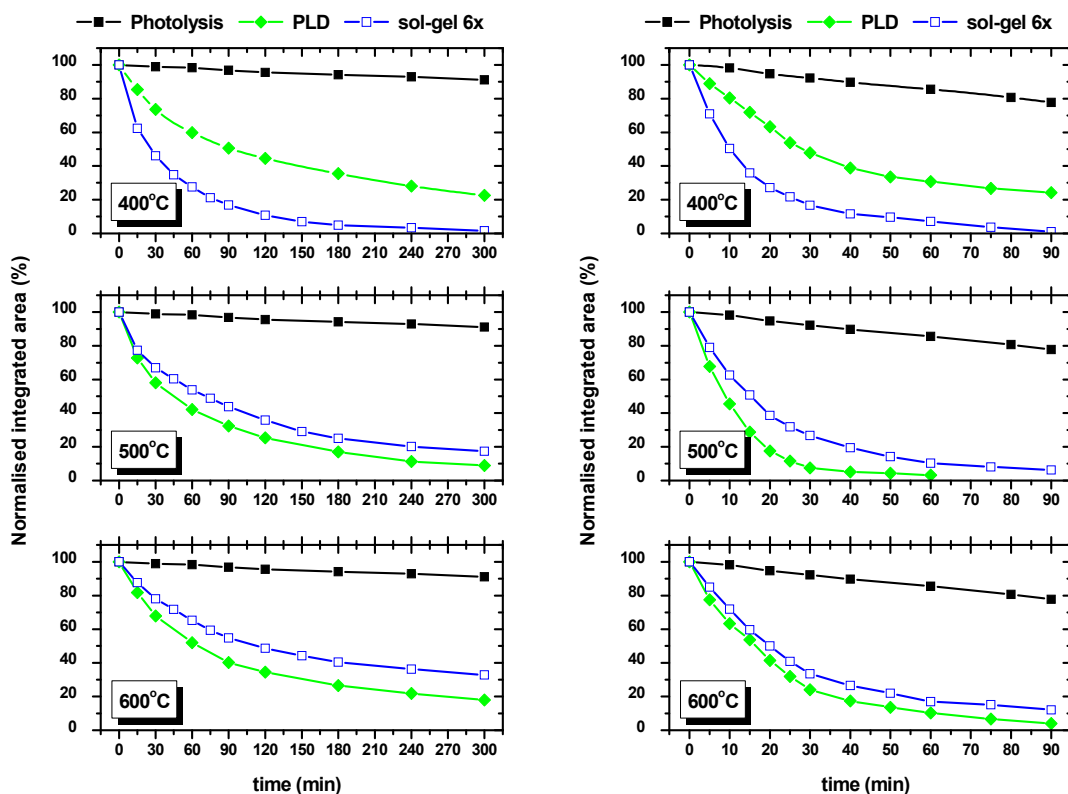
(δεξιά) Ακτινοβολήση των δειγμάτων με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm².

Συγκρίνοντας την αριστερή και τη δεξιά πλευρά της Εικ. 7.31, παρατηρούμε ότι ο απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση του στεαρικού οξέος μειώθηκε δραματικά από 600 min σε 90 min περίπου. Για παράδειγμα, το δείγμα 6 × για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C, δίνει μια απόδοση 96.3 % σε 480 min για εκφώτισή του με ακτινοβολία UV ισχύος 2.1 mW/cm², ενώ για ακτινοβόλησή του με πηγή ισχύος 8.9 mW/cm² η παραπάνω απόδοση γίνεται 96.4 % σε μόλις 75 min.

Η παραπάνω συμπεριφορά των δειγμάτων ZnO ήταν αναμενόμενη, αφού έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση φωτός (0 - 20 mW/cm²) η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης αυξάνει γραμμικά με την ένταση της ακτινοβολίας λόγω επικράτησης του σχηματισμού φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων - οπών [11].

Για άλλη μια φορά, το κρυσταλλικό δείγμα με το μικρότερο μέγεθος κόκκων (ZnO 6 x, 400°C), επομένως και τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, παρουσιάζει τη μέγιστη απόδοση (96.4 % σε 75 min).

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να συγκριθούν τα δείγματα ZnO που προέκυψαν με δύο διαφορετικές τεχνικές: τη φυσική εναπόθεση μέσω παλμικού λέιζερ, PLD και τη χημική εναπόθεση μέσω περιστροφής-κolloειδούς γέλης, sol-gel. Έτσι, στην Εικ. 7.32 παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των δεικτών “μπλε του μεθυλενίου” (Εικ. 7.31, αριστερά) και “στεαρικού οξέος” (Εικ. 7.32, δεξιά) με τη χρήση καταλύτη ZnO από την τεχνική PLD (πράσινο χρώμα) και sol-gel (κόκκινο χρώμα) για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 , 500 και 600°C . Αξίζει να αναφέρουμε ότι μιας και τα δείγματα ZnO από την τεχνική PLD έχουν πάχος $\cong 180$ nm, τα συγκρίνουμε με τα πιο κοντινά σε πάχος, 6 x από την τεχνική sol-gel, με τιμή πάχους $\cong 140$ nm.



Εικ. 7.32. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου (αριστερά) και στεαρικού οξέος (δεξιά), συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO από την τεχνική PLD (πράσινο) και sol-gel (μπλε) για θερμοκρασίες εναπόθεσης $400 - 600^\circ\text{C}$.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολική ισχύ 8.9 mW/cm².

Η συμπεριφορά των δειγμάτων ZnO της Εικ. 7.32 μπορεί εύκολα να εξηγηθεί αν εστιάσουμε στο μέγεθος των κόκκων τους όπως αυτό εξάγεται από τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης και παρουσιάζεται στους πίνακες 7.8 και 7.9.

Δεδομένου ότι όλα τα δείγματα της Εικ. 7.32 είναι κρυσταλλικά και με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002), δηλαδή κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος (βλέπε ενότητες 7.1.1 και 7.2.1), η πιο κρίσιμη παράμετρος που παίζει σημαντικό

ρόλο στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης είναι η διάμετρος των κόκκων των δειγμάτων που καθορίζει και την επιφάνεια επαφής τους με τον υπό μελέτη δείκτη [3-6]. Έτσι, στους 400 °C, πιο αποτελεσματικό είναι το δείγμα ZnO από την τεχνική sol-gel μιας έχει πιο ομοιόμορφους κόκκους χωρίς συσσωματώματα (βλέπε Εικ. 7.4 και 7.19). Στους 500 °C και 600 °C, καλύτερη απόκριση παρουσιάζουν τα δείγματα ZnO από την τεχνική PLD λόγω της μικρότερης διαμέτρου των κόκκων τους (βλέπε Πίνακες 7.8 και 7.9, καθώς και Εικ. 7.6 και 7.21).

Πίνακας 7.8. Διάμετρος κόκκων (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική PLD για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C.

Θερμοκρασία (°C)	Διάμετρος κόκκων (nm)
400 °C	32 ± 7
500 °C	50 ± 5
600 °C	70 ± 10

Πίνακας 7.9. Διάμετρος κόκκων (nm) δειγμάτων 6 × ZnO με την τεχνική sol-gel για θερμοκρασίες εναπόθεσης 400 °C - 600 °C και απότομη θέρμανση και κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Θερμοκρασία (°C)	Διάμετρος κόκκων (nm)
400 °C	35 ± 3
500 °C	75 ± 4
600 °C	92 ± 5

7.3. Εναπόθεση υμενίων ZnO με πρόσμιξη Al μέσω περιστροφής - κολλοειδούς γέλης σε θερμοκρασία 600°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν πολλαπλά στρώματα ($1 \times - 6 \times$) λεπτών υμενίων ZnO με πρόσμιξη αλουμινίου (Al-doped ZnO, $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$) σε ποσοστά 1 %, 3 % και 5 % σε 600 °C πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.2.2.1). Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος της επίδρασης του πάχους και του ποσοστού της πρόσμιξης Al στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κόκκων και τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων, με στόχο τον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου και την αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεσή τους σε υπεριώδη (UV-A) ακτινοβολία.

7.3.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων

Όπως περιγράφηκε και στην ενότητα 5.7, το πάχος των δειγμάτων ZnO με πρόσμιξη Al ($\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$) μετρήθηκε με τη χρήση προφιλόμετρου ακίδος αφού δημιουργήθηκε κατάλληλο “βήμα” με τη βοήθεια υδατικού δ/τος HCl 1N.

Στον πίνακα 7.10 παραθέτονται τα πάχη για πολλαπλά στρώματα δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ σε (nm) με χρήση της τεχνικής sol-gel σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

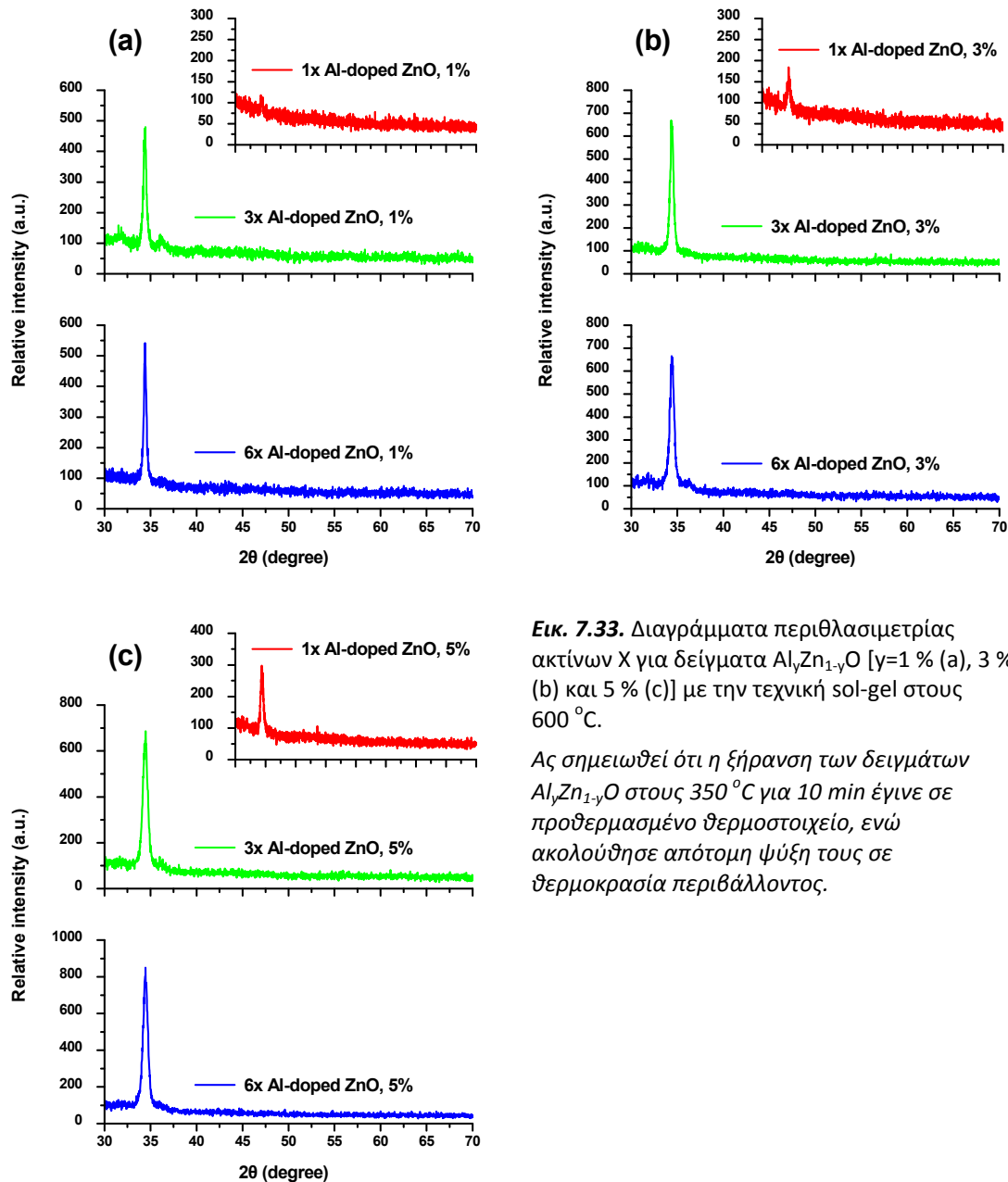
Πίνακας 7.10. Πάχη (nm) δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=1 \%$, 3 % και 5 %) με την τεχνική sol-gel σε 600 °C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Αρ. στρωμάτων	Ποσοστό (%) Al		
	1 %	3 %	5 %
1 ×	40	50	55
3 ×	110	115	120
6 ×	295	300	330

Από τον πίνακα 7.10 παρατηρούμε ότι το πάχος των υμενίων αυξάνεται με τον αριθμό των στρωμάτων, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Όμως, η αύξηση του πάχους στα δείγματα με προσμίξεις αλουμινίου είναι πολύ μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς αλουμίνιο (βλέπε πίνακα 7.3). Επίσης, παρατηρούμε ότι το ποσοστό πρόσμιξης σε αλουμίνιο δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος του δείγματος για σταθερό αριθμό στρωμάτων.

7.3.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.33 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα 600 °C, ενός (1 x), τριών (3 x) και έξι (6 x) στρωμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ και $\gamma=1\%$, 3 % και 5 % αντίστοιχα.



Εικ. 7.33. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ [$\gamma=1\%$ (a), 3 % (b) και 5 % (c)] με την τεχνική sol-gel στους 600 °C.

Ας σημειωθεί ότι η ξήρανση των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ στους 350 °C για 10 min έγινε σε προθερμασμένο θερμοστοιχείο, ενώ ακολούθησε απότομη ψύξη τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από την Εικ. 7.33 παρατηρούμε ότι σε κάθε δείγμα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$, όπως και στην περίπτωση του καθαρού ZnO (βλέπε Εικ. 7.12 c), εμφανίζεται κυρίαρχη κορυφή περιθλασης

ακτίνων X εκείνη στις 34.42° , αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ δίνουν μικρότερες κορυφές περίθλασης ακτίνων X από εκείνα χωρίς αλουμίνιο (βλέπε Εικ. 7.12 c), ενώ παράλληλα η έντασή τους αυξάνεται με το ποσοστό πρόσμιξης. Το παραπάνω έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες, λόγω αύξησης των εσωτερικών τους τάσεων και της επιφανειακής της ενέργειας [12-13].

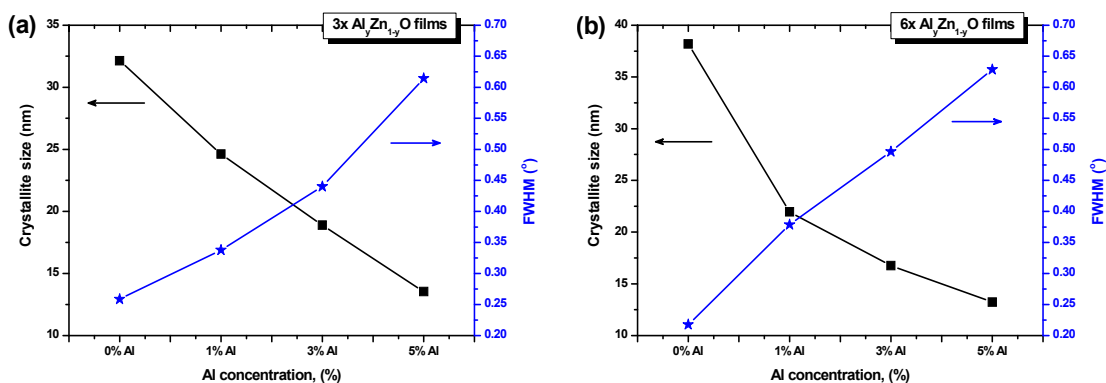
Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος ($1 \times - 6 \times$) των δειγμάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών περιθλασιμετρίας ακτίνων X, γεγονός που υποδηλώνει τη βελτιωμένη τους κρυσταλλικότητα, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [5-9].

Για κάθε δείγμα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) καθώς και οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών (διάμετρος, D) όπως προκύπτουν από την εξίσωση του Scherrer.

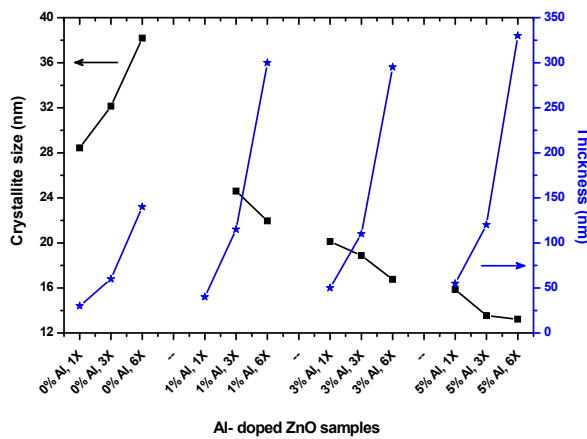
Πίνακας 7.11. Τιμές FWHM και μέγεθος κρυσταλλιτών (D) για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3% και 5%) με την τεχνική sol-gel σε $600^\circ C$.

Αρ. στρωμάτων	Ποσοστό (%) Al					
	1 %		3 %		5 %	
	FWHM	D (nm)	FWHM	D (nm)	FWHM	D (nm)
1 ×	-	-	0.4234	20.13	0.5243	15.85
3 ×	0.3378	24.61	0.4400	18.89	0.6143	13.54
6 ×	0.3786	21.96	0.4963	16.76	0.6287	13.23

Παρατηρώντας τις τιμές μεγέθους των κρυσταλλιτών βλέπουμε μια σχέση αντιστρόφου αναλογίας με το πάχος των υμενίων. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού των στρωμάτων, για σταθερό ποσοστό πρόσμιξης σε Al, αντιστοιχεί σε αύξηση του πάχους του υμενίου με ταυτόχρονα μείωση της διαμέτρου του κρυσταλλίτη.



Εικ. 7.34. Τιμές FWHM και μέγεθος κρυσταλλιτών (D) για δείγματα $3 \times$ (a) και $6 \times$ (b) $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=0\%$, 1% , 3% και 5%) με την τεχνική sol-gel σε $600^\circ C$.

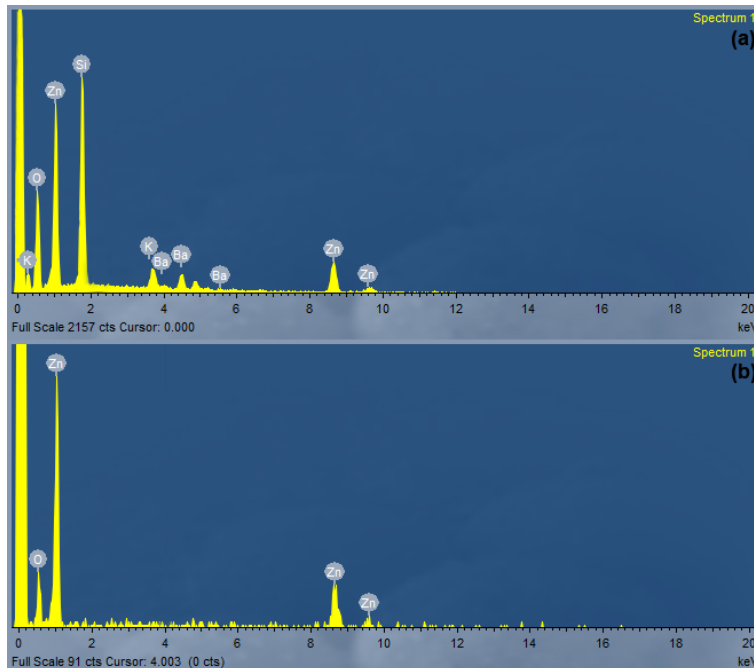


Εικ. 7.35. Απεικόνιση μεγέθους κρυσταλλιτών (D) και πάχους για δείγματα ($1 \times - 6 \times$) $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0\%$, 1% , 3% και 5%) με την τεχνική sol-gel σε 600°C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Για τον ίδιο αριθμό στρωμάτων π.χ. $3 \times$ ή $6 \times$, η αύξηση του ποσοστού προσμίξεων δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος του υμενίου, σε αντίθεση με το μέγεθος του κρυσταλλίτη το οποίο μειώνεται αρκετά. Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης Al ενισχύει το σχηματισμό πυρήνων της φάσης ZnO και οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών. Ο λόγος είναι ότι οι επαναλαμβανόμενες εναποθέσεις μέσω περιστροφής επιτρέπουν στα άτομα Al να επανατοποθετούνται σε θέσεις με χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια και να αναπτύσσονται κατά πλάτος. Συνεπώς, τα υμένια $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ γίνονται πυκνότερα [14]. Αυτό είναι απόλυτα αναμενόμενο αν σκεφτούμε ότι με την αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης ουσιαστικά αντικαθιστούμε άτομα ψευδαργύρου με άτομα αλουμινίου το οποίο είναι μικρότερης ατομικότητας στοιχείο, άρα και μικρότερης ατομικής ακτίνας.

7.3.3. Στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS)

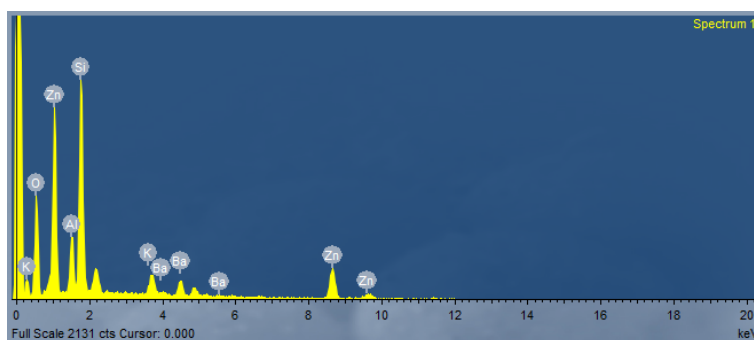
Στις Εικ. 7.36 και 7.37 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα διασποράς δέσμης ακτίνων X για την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων ZnO και $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$, αντίστοιχα.



Εικ. 7.36. Χαρακτηριστικά φάσματα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων X δειγμάτων ZnO σε γυαλί Corning 7059 (a) και απαλλαγμένα από τις χαρακτηριστικές κορυφές του υποστρώματος (b).

Παρατηρούμε ότι τα “μητρικά” δείγματα ZnO δίνουν χαρακτηριστικές κορυφές φασματοσκοπίας EDS που αντιστοιχούν στα άτομα Zn και O, ενώ στην Εικ. 7.36 (a) εύκολα διακρίνει κανείς και άλλα στοιχεία όπως K, Ba και Si λόγω της ύπαρξής τους στο υπόστρωμα Corning 7059 (*Barium Borosilicate glass*). Γι’ αυτό το λόγο, άλλωστε, δεν ανιχνεύονται στα υμένια μετά από απόξεσή τους από το παραπάνω γυαλί [Εικ. 7.36 (b)].

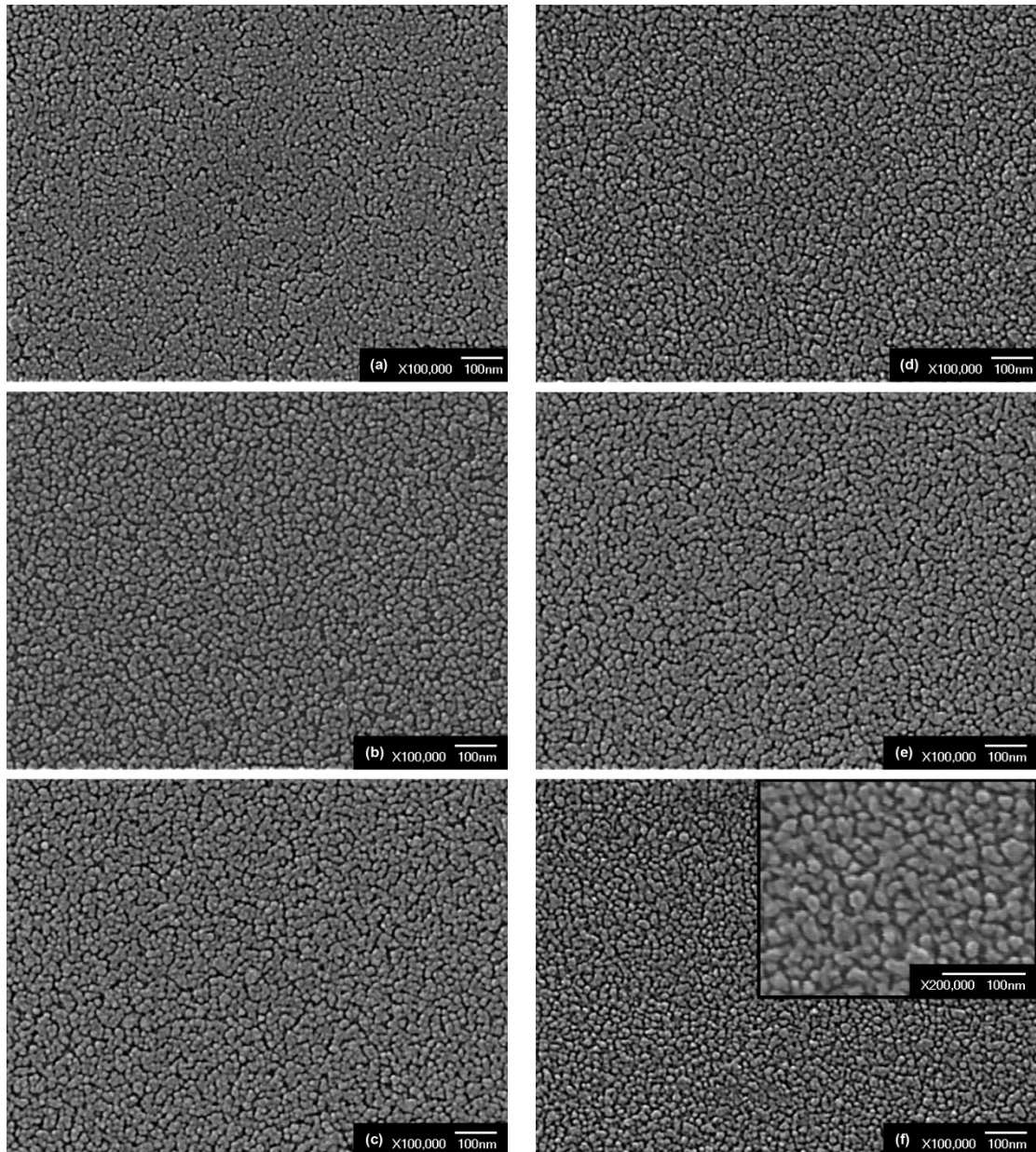
Από την Εικ. 7.37 επιβεβαιώνεται η ύπαρξη Al στα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3% , 5%), γεγονός που δηλώνει ότι η προσθήκη της πρόσμιξης Al ήταν επιτυχής.



Εικ. 7.37. Χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς ενέργειας δέσμης ακτίνων X δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3% και 5%) σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059.

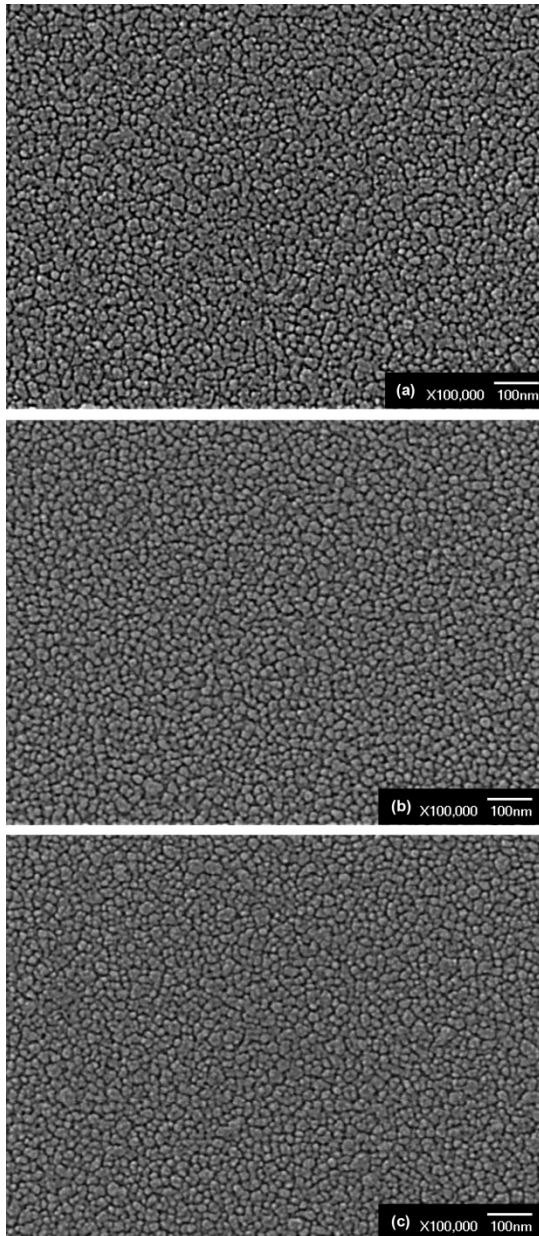
7.3.4. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στις Εικ. 7.38 και 7.39 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των δειγμάτων $1 \times$, $3 \times$ και $6 \times \text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ για $\gamma=1\%$ και 3% αντίστοιχα, στους 600°C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης στους 350°C .



Εικ. 7.38. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων $1 \times$, $3 \times$ και $6 \times \text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ με την τεχνική sol-gel στους 600°C για $\gamma=1\%$ (a, b, c) και $\gamma=3\%$ (d, e, f) αντίστοιχα.

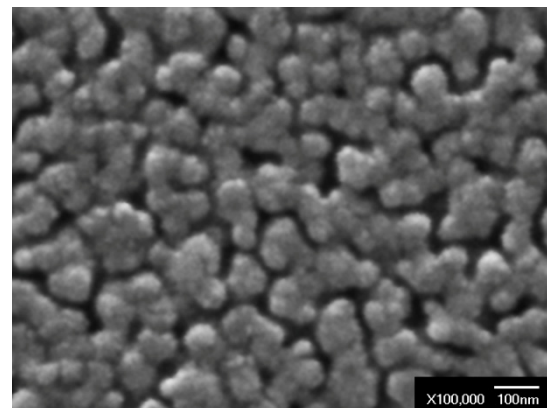
Στο ένθετο της εικόνας (f) παρουσιάζεται περιοχή του δείγματος σε μεγέθυνση $\times 200000$, ενώ σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm .



Εικ. 7.39. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων $1 \times$ (a), $3 \times$ (b) και $6 \times$ (c) $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ στους 600°C για $\gamma=5\%$.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm .

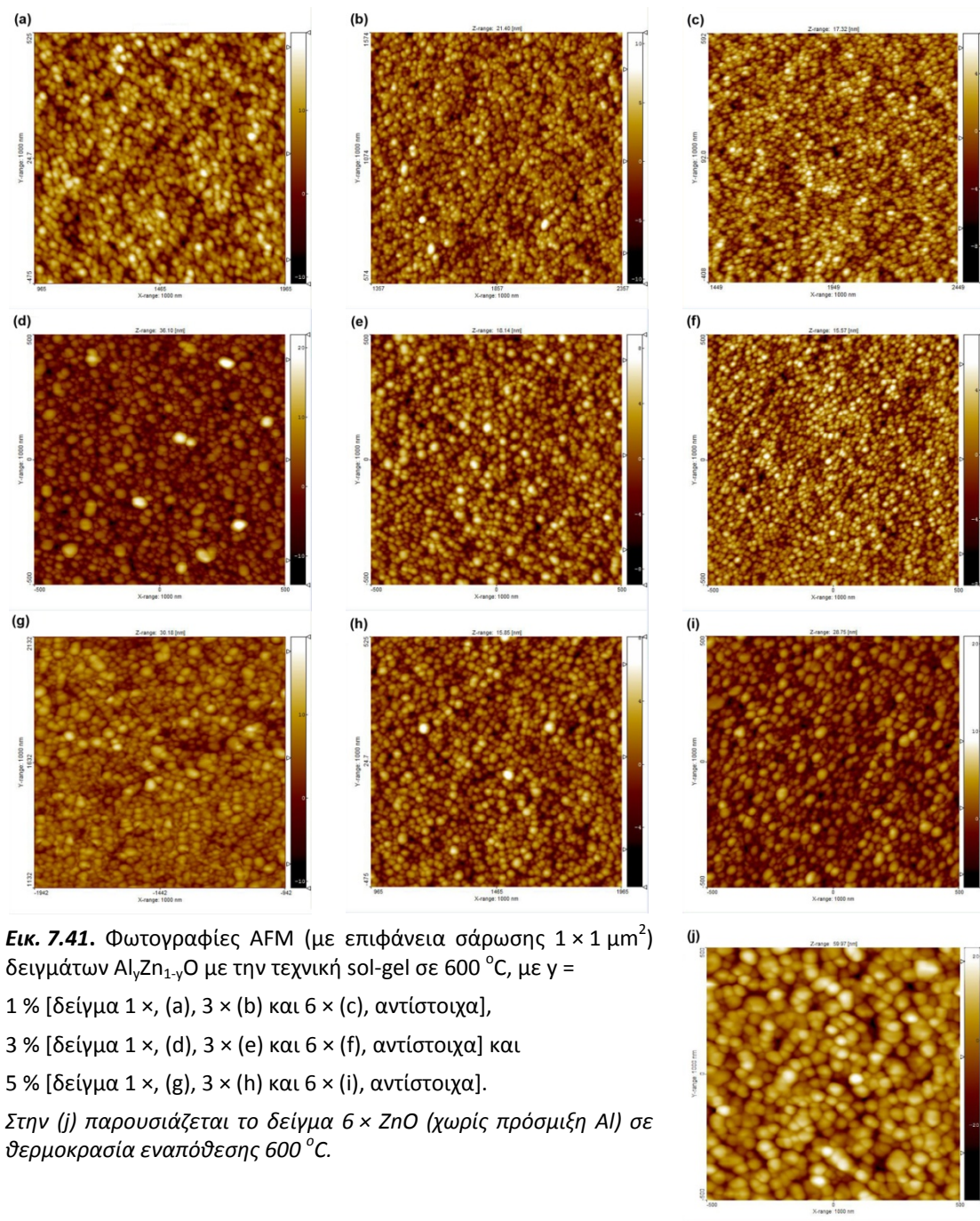
Από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ είναι συμπαγή και ομοιόμορφα, με τις διαστάσεις των κόκκων τους να μην μεταβάλλονται ιδιαίτερα με την αύξηση είτε του πάχους, είτε της συγκέντρωσης του Al. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το μέγεθος των κόκκων των υμενίων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ είναι πολύ μικρότερο από εκείνο των δειγμάτων ZnO χωρίς πρόσμιξη (Εικ. 7.15) όπως αναμένεται από τη βιβλιογραφία [14,15] (βλέπε για παράδειγμα τις Εικ. 7.39 (c) και Εικ. 7.40 για την περίπτωση δειγμάτων $6 \times \text{ZnO}$ με πρόσμιξη 5% Al και χωρίς).



Εικ. 7.40. Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δείγματος $6 \times \text{ZnO}$ στους 600°C . Κάτω δεξιά διακρίνεται η ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm .

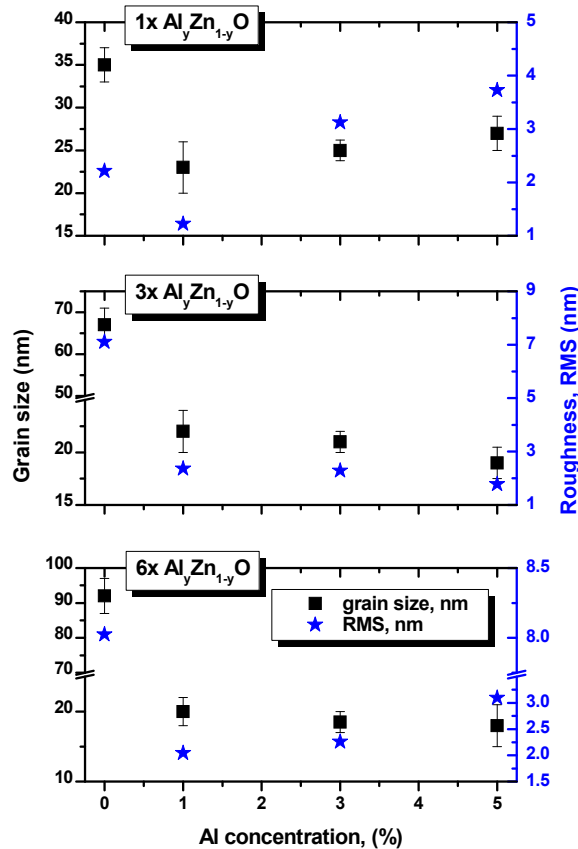
7.3.5. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Στην Εικ. 7.41 παραθέτονται οι φωτογραφίες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης των δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ για $\gamma=1\%$, 3% και 5% που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε $600\text{ }^\circ\text{C}$ για απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης στους $350\text{ }^\circ\text{C}$.



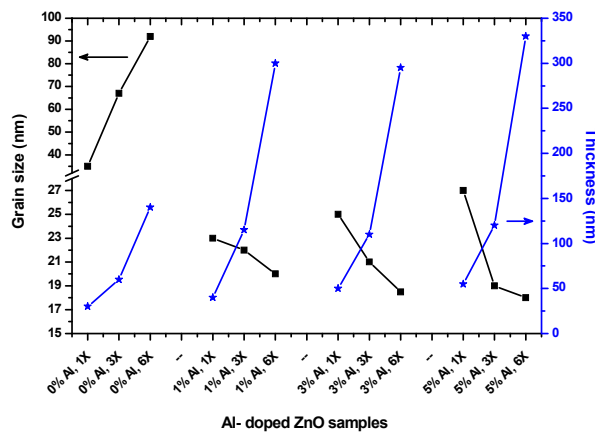
Εικ. 7.41. Φωτογραφίες AFM (με επιφάνεια σάρωσης $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ με την τεχνική sol-gel σε $600\text{ }^\circ\text{C}$, με $\gamma = 1\%$ [δείγμα 1 \times , (a), 3 \times (b) και 6 \times (c), αντίστοιχα], 3% [δείγμα 1 \times , (d), 3 \times (e) και 6 \times (f), αντίστοιχα] και 5% [δείγμα 1 \times , (g), 3 \times (h) και 6 \times (i), αντίστοιχα]. Στην (j) παρουσιάζεται το δείγμα 6 \times ZnO (χωρίς πρόσμιξη Al) σε θερμοκρασία εναπόθεσης $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Από την Εικ. 7.42 παρατηρούμε, σε συμφωνία με την ανάλυση των φωτογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, ότι το μέγεθος των κόκκων των υμενίων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ είναι πολύ μικρότερο από εκείνο των δειγμάτων ZnO χωρίς πρόσμιξη (Εικ. 7.19 και Εικ. 7.41 c, f, i, j) [14, 15]. Τα συμπεράσματα από την ανάλυση των φωτογραφιών AFM ως προς το μέγεθος των κόκκων και την τραχύτητα των δειγμάτων παρουσιάζονται στην Εικ. 7.42.



Εικ. 7.42. Μεταβολή του μεγέθους των κόκκων, D (μαύρο χρώμα) και της τραχύτητας, RMS (μπλε χρώμα) των δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=1\%$, 3% και 5%) από την τεχνική sol-gel σε 600°C και απότομη ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης.

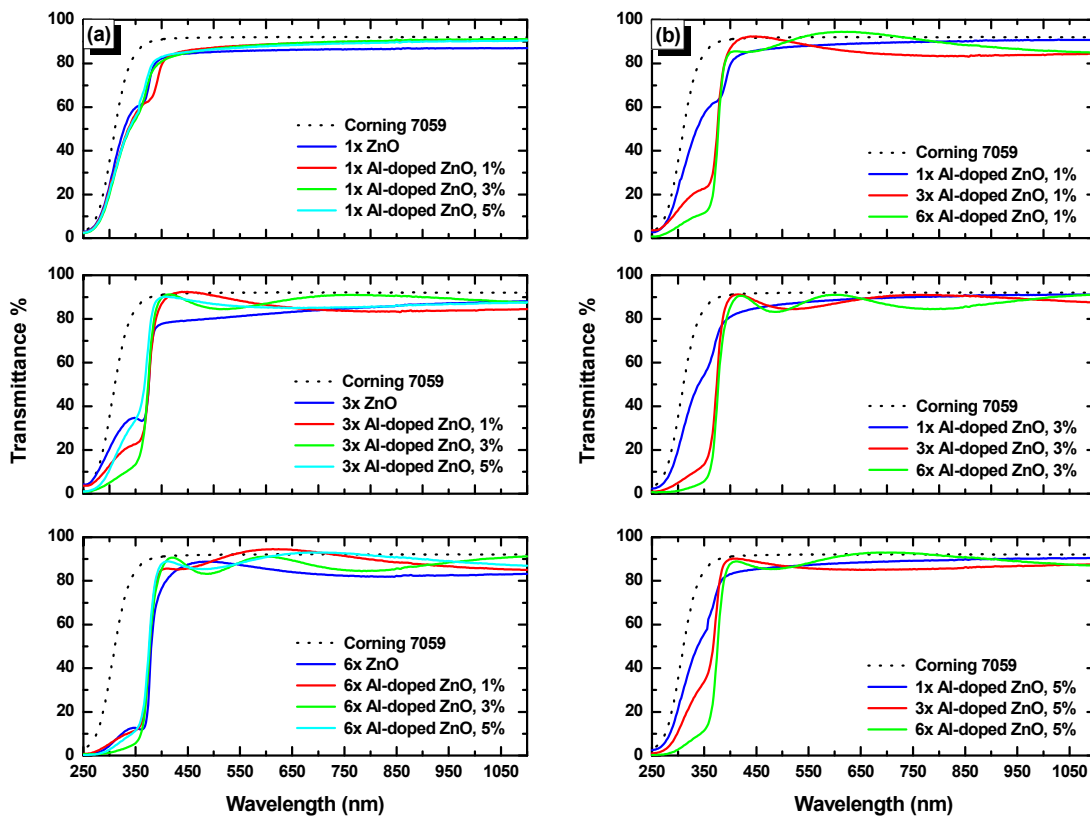
Από την Εικ. 7.43 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=1\%$, 3% , 5%) εμφανίζουν σαφώς μικρότερο μέγεθος κόκκου από τα “μητρικά” δείγματα ZnO , ενώ η αύξηση του ποσοστού πρόσμιξης του αλουμινίου δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στο μέγεθος του κόκκου των δειγμάτων, μολονότι εμφανίζεται μια μικρή τάση για παράλληλη μείωση της διαμέτρου του κόκκου.



Εικ. 7.43. Απεικόνιση μεγέθους κόκκων και πάχους για δείγματα ($1 \times - 6 \times$) $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0\%$, 1% , 3% και 5%) με την τεχνική sol-gel σε 600°C και απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρασης.

7.3.6. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

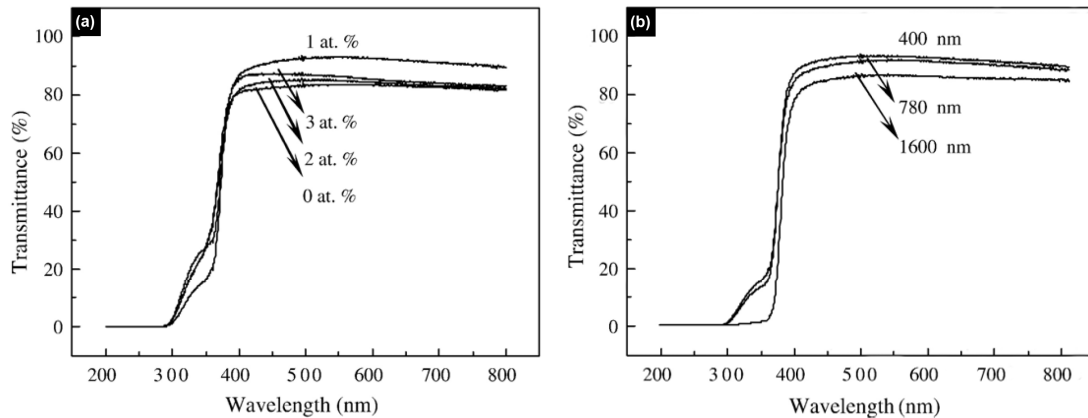
Στην Εικ. 7.44 παρουσιάζονται τα φάσματα % διαπερατότητας (transmittance) των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 1\%$, 3% και 5%) σε θερμοκρασία εναπόθεσης $600\text{ }^\circ\text{C}$ για ακτινοβολία με $\lambda=250\text{-}1100\text{ nm}$.



Εικ. 7.44. Φάσματα υπεριώδους/ορατού ($\lambda=250\text{-}1100\text{ nm}$) των δειγμάτων $(1 \times - 6 \times) Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3% και 5%) σε υπόστρωμα Corning 7059 σε $600\text{ }^\circ\text{C}$ με βάση τον αριθμό στρωμάτων (a) και το ποσοστό πρόσμιξης Al (b).

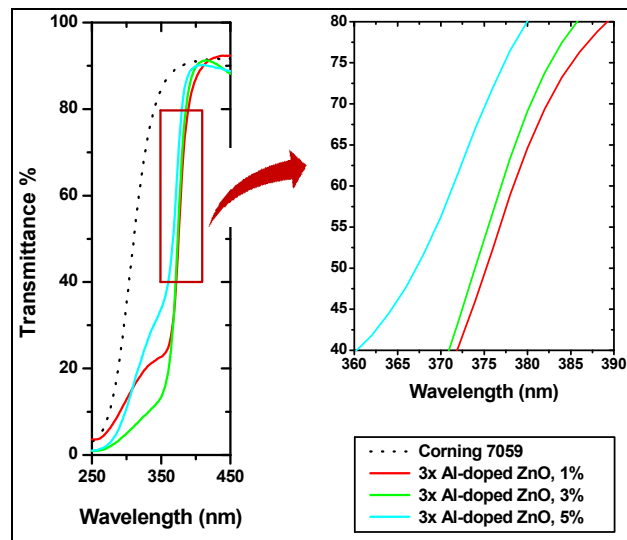
Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Από την Εικ. 7.44 (a) παρατηρούμε ότι τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 1\%$, 3% και 5%) είναι πιο διαπερατά στο φάσμα υπεριώδους/ορατού σε σχέση με τα “καθαρά” δείγματα ZnO , με εκείνο με 1% πρόσμιξη Al [κόκκινη γραμμή στην Εικ. 7.44 (a)] να εμφανίζει τη μεγαλύτερη (%) διαπερατότητα όπως έχει αναφερθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [16]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος κόκκων και των μεταξύ τους κενών (πυκνή δόμηση δειγμάτων) για τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ που συνεπάγεται μείωση της σκέδαση του φωτός και επομένως αύξηση της διαπερατότητας [15-19] (βλέπε και Εικ. 7.45).



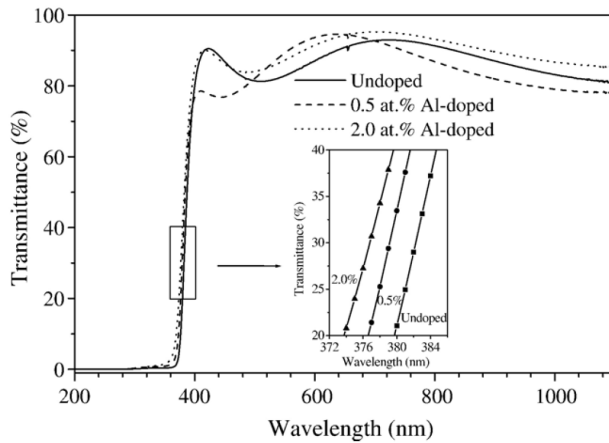
Εικ. 7.45. Φάσματα υπεριώδους/ορατού ($\lambda=200-900$ nm) δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=0\%$, 1% , 2% και 3%) σε 500°C με το ποσοστό πρόσμιξης Al (a) και το πάχος των δειγμάτων (b) (ανασχεδιασμένο από [16]).

Επιπλέον, τόσο από τα πειραματικά αποτελέσματα των Εικ. 7.44 (a) & (b) όσο και από την Εικ. 7.46, παρατηρούμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Al επιφέρει μετατόπιση του φάσματος UV-Vis των δειγμάτων στην περιοχή του μπλε (βλέπε ενδεικτικά και εστιασμένη περιοχή της Εικ. 7.46), γεγονός που επίσης αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος των κόκκων και των κενών τους [20,21] λόγω μείωσης του φαινομένου σκέδασης.



Εικ. 7.46. Φάσμα UV-Vis του δείγματος $3 \times \text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=1\%$, 3% , 5%) σε 600°C και εστίαση σε εύρος $360-390$ nm.

Η παραπάνω συμπεριφορά των δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=1\%$, 3% και 5%) επιβεβαιώνεται και από την Εικ. 7.47 και τα πειραματικά αποτελέσματα των Wang *et al.* [20].

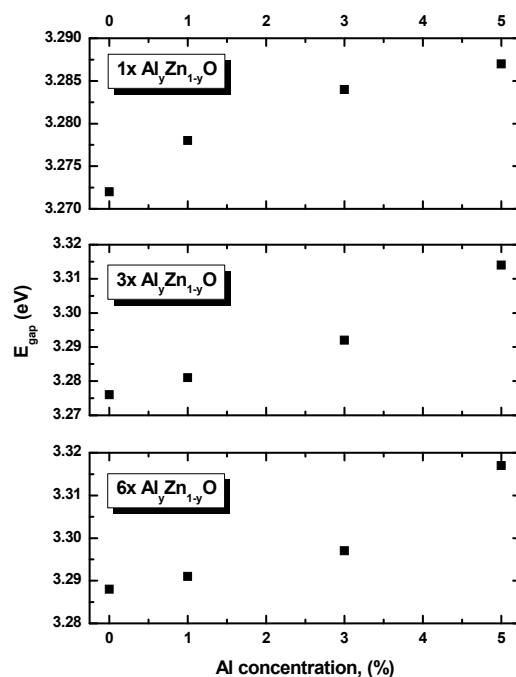


Εικ. 7.47. Φάσμα UV-Vis του δείγματος $3 \times \text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=0.5 - 5\%$) σε 400°C και εστίαση σε εύρος $372 - 390\text{ nm}$ (ανασχεδιασμένο από [20]).

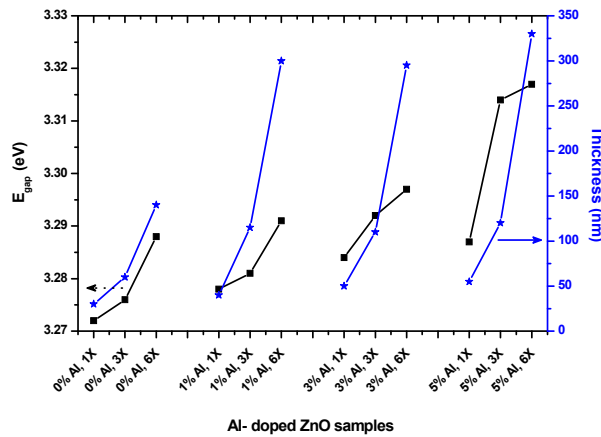
Από τα παραπάνω φάσματα υπεριώδους/ορατού και με βάση το πάχος του κάθε δείγματος (Πίνακας 7.10), υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα (E_{gap}) για κάθε περίπτωση δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 1\%$, 3% και 5%), όπως περιγράφεται και στις ενότητες 5.6 και 7.1.3 και παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 7.12).

Πίνακας 7.12. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ($1 \times - 6 \times$) $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=1\%$, 3% , 5%) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε 600°C .

Αρ. στρωμάτων	Ποσοστό (%) Al			
	0 %	1 %	3 %	5 %
1 ×	3.272	3.278	3.284	3.287
3 ×	3.276	3.281	3.292	3.314
6 ×	3.288	3.291	3.297	3.317

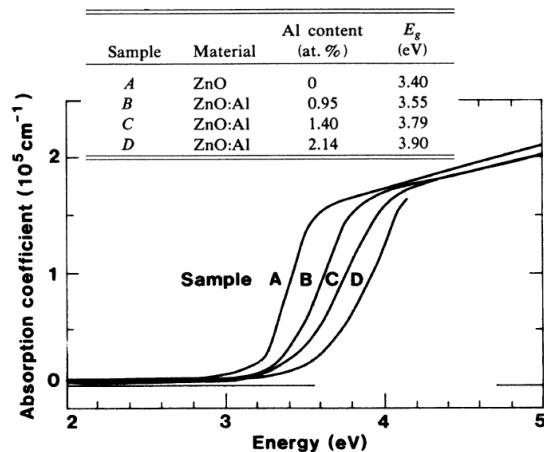


Εικ. 7.48. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ($1 \times - 6 \times$) $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma=1\%$, 3% , 5%) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε 600°C .

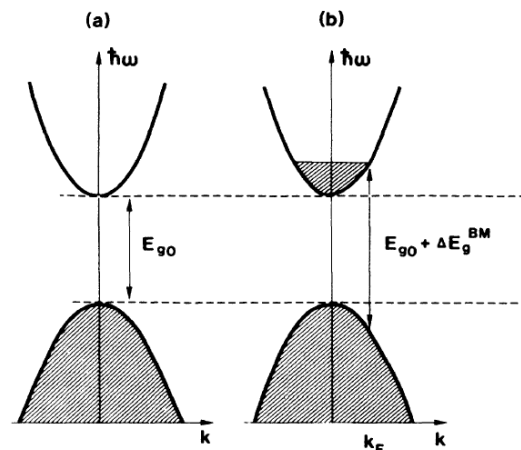


Εικ. 7.49. Απεικόνιση τιμών ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ($1 \times - 6 \times$) $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0\%$, 1% , 3% και 5%) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε 600°C ως συνάρτηση του πάχους των δειγμάτων.

Από τον πίνακα 7.12 και τις Εικ. 7.48 και 7.49 παρατηρούμε ότι η τιμή του ενεργειακού χάσματος για τα δείγματα $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0-5\%$) αυξάνεται όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό Al (y). Η παραπάνω διαπίστωση είναι λογική αν λάβουμε υπόψη τη μετατόπιση των φασμάτων UV-Vis στην περιοχή του υπεριώδους, όπως διαπιστώθηκε και από τις Εικ. 7.44 και 7.46. Η παραπάνω διεύρυνση της ενέργειας χάσματος εξηγείται με τη θεωρία των Burstein-Moss [22,23] σύμφωνα με την οποία η προσθήκη προσμίξεων σε ημιαγωγούς έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των φορέων ηλεκτρονίων στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας (βλέπε και Εικ. 7.50 και 7.51).



Εικ. 7.50. Υπολογισμός ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0-2.14\%$) (ανασχεδιασμένο από [22]).



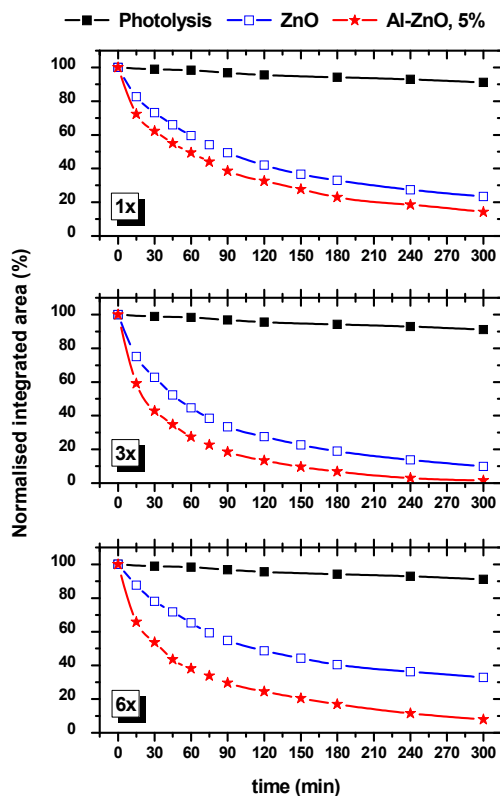
Εικ. 7.51. Σχηματική αναπαράσταση της διεύρυνσής του E_{gap} με βάση τη θεωρία των Burstein-Moss [22].

Διακρίνεται το ενεργειακό χάσμα του ZnO (a) και του ZnO με πρόσμιξη Al (b), διευρυμένο κατά ΔE_g^{BM} .

7.3.7. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

7.3.7.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 7.52 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0$ & 5 %).



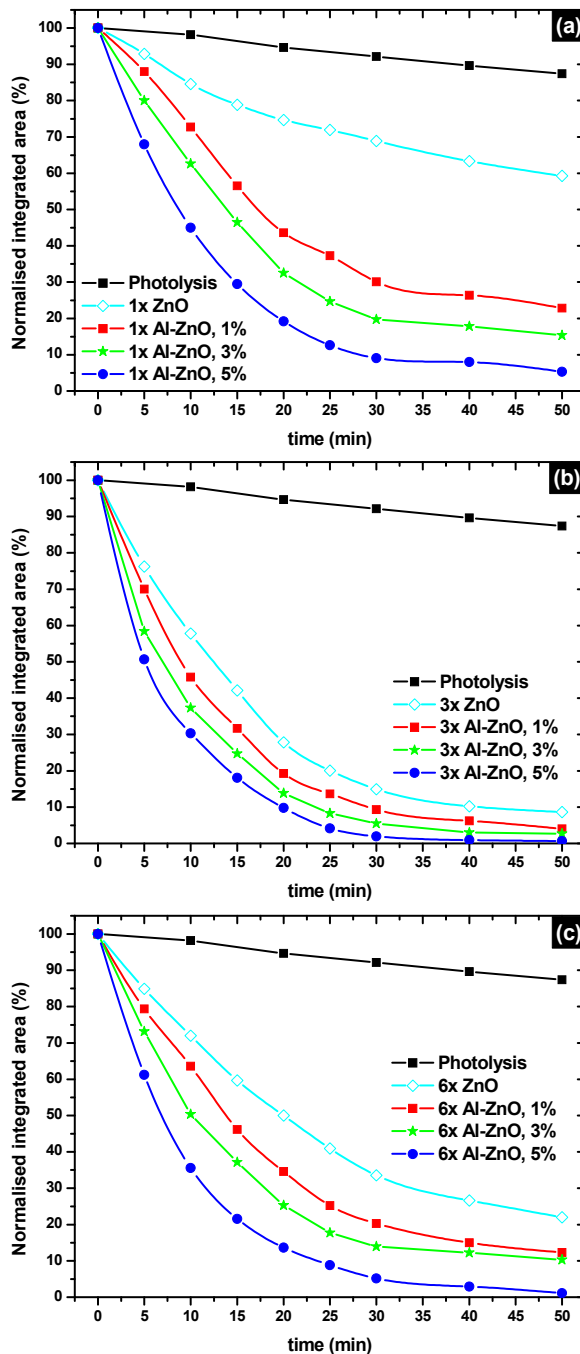
Εικ. 7.52. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0$ & 5 %).

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου *black light* (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm².

Από την Εικ. 7.52 παρατηρούμε ότι τα δείγματα 1x ZnO, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση (λόγω της μειωμένης τους κρυσταλλικότητας), ενώ η βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζεται για το δείγμα 3x με 5% πρόσμιξη Al, μιας και έχει τη μικρότερη διάμετρο κόκκων.

7.3.7.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.53 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0 - 5\%$) σε υπόστρωμα Corning 7059 για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 $^\circ\text{C}$.



Εικ. 7.53. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα 1 × (a), 3 × (b) και 6 × (c) $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0\%$, 1%, 3% και 5%).

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.53 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα με πρόσμιξη Al είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα “μητρικά” δείγματα ZnO. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του Al, τόσο πιο έντονο είναι το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης [βλέπε Εικ. 7.53 (a), (b), (c)].

Η παραπάνω συμπεριφορά των δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0 - 5\%$) είναι αναμενόμενη αν λάβουμε υπόψη ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό (%) Al, εμφανίζουν σαφώς μικρότερο μέγεθος

κόκκων (βλέπε Εικ. 7.43), ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν και τιμές ενεργειακού χάσματος πιο κοντά στη θεωρητική τιμή 3.37 eV [1,2] (βλέπε πίνακα 7.12). Έτσι, τα πιο φωτοκαταλυτικά ενεργά δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0 - 5\%$) είναι εκείνα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση Al που συνεπάγεται και τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το δείκτη του στεαρικού οξέος.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις % απόδοση των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0 - 5\%$) ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 7.13. Επί τοις % αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0 - 5\%$) σε 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Αρ. στρωμάτων	Ποσοστό (%) Al			
	0 %	1 %	3 %	5 %
1 ×	31.11 %	69.92 %	80.27 %	93.82 %
3 ×	85.08 %	90.69 %	94.50 %	98.05 %
6 ×	66.43 %	79.73 %	86.08 %	94.85 %

Από τον πίνακα 7.13 παρατηρούμε ότι τα δείγματα 1 ×, έχουν μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με τις υπόλοιπες πειραματικές σειρές, λόγω της χαμηλής τους κρυσταλλικότητας (βλέπε και Εικ. 7.33). Τα δείγματα 3 × είναι εκείνα με τη μεγαλύτερη απόδοση μιας και είναι τα κρυσταλλικά δείγματα με τη μικρότερη διάμετρο κόκκων. Έτσι, το δείγμα 3 × με 5 % πρόσμιξη Al έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων και συνεπώς τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, οπότε και τη μέγιστη απόδοση (98.05 % σε 30 min).

7.4. Εναπόθεση υμενίων ZnO μέσω ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων σε θερμοκρασία 400°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά χρησιμοποιήθηκε η τεχνική “Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP” για την εναπόθεση λεπτών υμενίων και νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.3). Ελέγχθηκε η επίδραση του πρόδρομου διαλύματος στην κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία των δειγμάτων, καθώς και η διάμετρος του ακροφυσίου για χρόνο εναπόθεσης 30 min, 60 min και 120 min σε θερμοκρασία 400 °C.

Έτσι, αρχικά γίνεται αναφορά σε δείγματα ZnO που προέκυψαν με την εναπόθεση υδατικού δ/τος ένυδρου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) για χρόνο 30 min, 60 min και 120 min με τη χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm και 8 mm, ενώ ακολουθούν τα δείγματα με τη χρήση υδατικού δ/τος ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) για τον ίδιο χρόνο εναπόθεσης και ακροφύσιο διαμέτρου 8 mm.

Όπως και στις προηγούμενες πειραματικές σειρές, ελέγχθηκε η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων ως προς την επίδρασή τους στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους (UV-A) ακτινοβολίας.

7.4.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων

Το πάχος των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν με την τεχνική εναπόθεσης μέσω ψεκασμού με χρήση υπερήχων, για ακροφύσια διαμέτρου 4 mm και 8 mm, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.14. Το πρόδρομο διάλυμα ZnO που επιλέχθηκε ήταν υδατικό ένυδρου οξικού ψευδαργύρου (0.5 M) και ο χρόνος εναπόθεσης 30 min, 60 min και 120 min αντίστοιχα (βλέπε ενότητα 4.3).

Πίνακας 7.14. Πάχη (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP σε 400 °C με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 4 mm και 8 mm, για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης.

Χρόνος εναπόθεσης	Ακροφύσιο	
	4 mm	8 mm
30 min	50 nm	30 nm
60 min	1375 nm	700 nm
120 min	2250 nm	1050 nm

Από τον πίνακα 7.14 παρατηρούμε ότι το πάχος των δειγμάτων ZnO αυξάνεται με το χρόνο εναπόθεσης όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, τα δείγματα που προέκυψαν από υδατικό δ/μα $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ για ακροφύσιο διαμέτρου 8 mm έχουν σχεδόν το μισό πάχος από εκείνα για 4 mm.

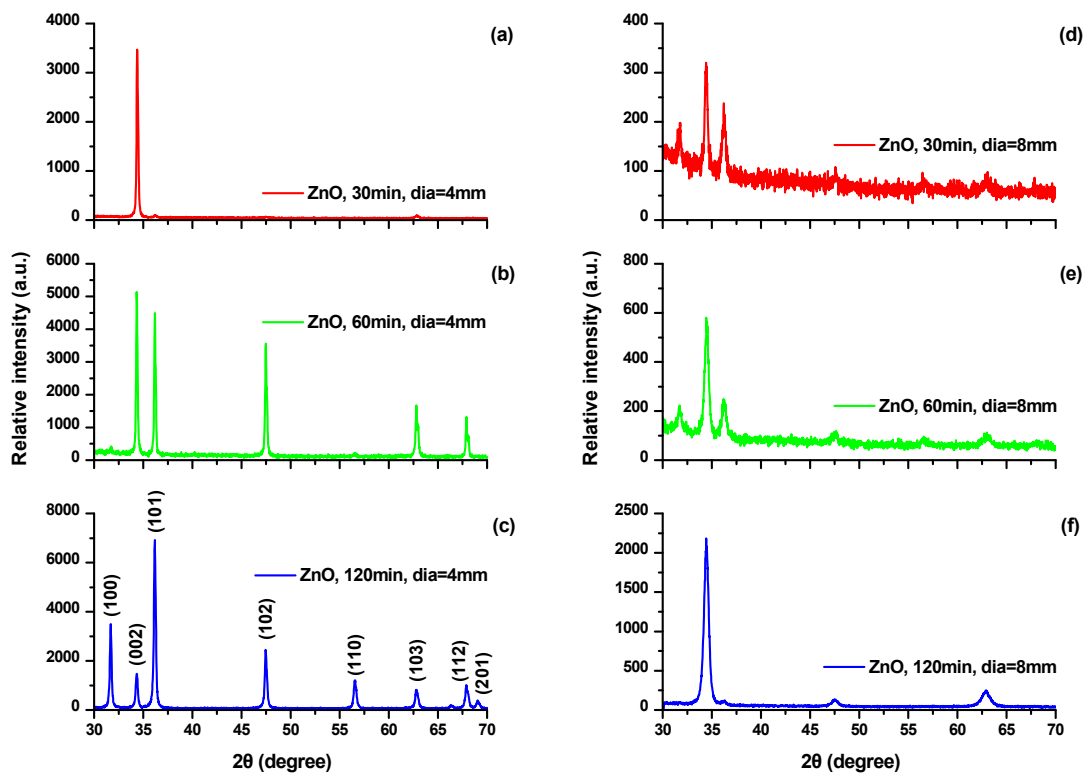
Στο διπλανό πίνακα (πίνακας 7.15) παρουσιάζονται τα πάχη των δειγμάτων ZnO που προέκυψαν από υδατικό δ/μα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και ακροφύσιο διαμέτρου 8 mm για 30 min, 60 min και 120 min εναπόθεσης στους 400 °C. Παρατηρούμε ότι το πρόδρομο δ/μα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ οδηγεί σε δείγματα ZnO αρκετά μεγαλύτερου πάχους από εκείνα του δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, γεγονός που είναι λογικό αν λάβουμε υπόψη τα μοριακά βάρη των δύο παραπάνω αντιδραστηρίων ($MB_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 297.47$, ενώ $MB_{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O} = 183.46$).

Πίνακας 7.15. Πάχη (nm) δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP σε 400 °C με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 8 mm, για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης.

Χρόνος εναπόθεσης	Ακροφύσιο 8 mm
30 min	45 nm
60 min	1020 nm
120 min	1550 nm

7.4.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.54 παρουσιάζονται οι κορυφές XRD για τα δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 σε 400 °C με την τεχνική USP, από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) και 8 mm για 30 min (d), 60 min (e), 120 min (f), αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.



Εικ. 7.54. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) και ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) και ακροφυσίου 8 mm για 30 min (d), 60 min (e), 120 min (f) σε 400 °C, αντίστοιχα.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων X, διαπιστώνουμε ότι για εναπόθεση με τη χρήση ακροφυσίου 4 mm μπορεί εύκολα κανείς να αλλάξει τις κρυσταλλικές ιδιότητες των παραγόμενων δειγμάτων, καθώς δίνουν είτε μόνο την κορυφή (002), κάθετη στο υπόστρωμα Corning 7059 [Εικ. 7.54 (a)], είτε τις (002), (101) και (102) [Εικ. 7.54 (b)], είτε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που αντιστοιχούν στην εξαγωνική δομή του wurtzite [Εικ. 7.54 (c)]. Αυτό είναι ίσως και το κυριότερο πλεονέκτημα της τεχνικής USP καθώς δίνει τη δυνατότητα να μεταβάλλουμε την

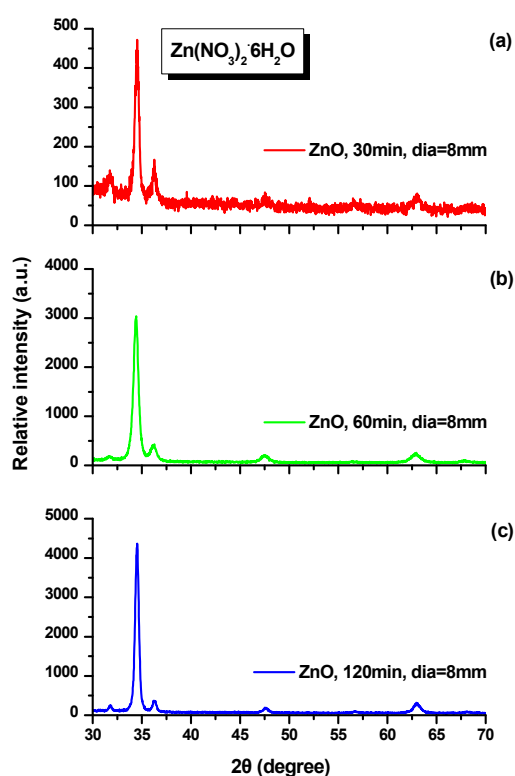
προτιμητέα διεύθυνση υψηλά κρυσταλλικών δειγμάτων ZnO αλλάζοντας μόνο το χρόνο εναπόθεσης.

Η εικόνα των διαγραμμάτων XRD είναι διαφορετική για τα δείγματα που προέκυψαν για ακροφύσιο 8 mm καθώς σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42° , αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος [Εικ. 7.54 (d-f)].

Επιπλέον, με βάση την αιχμηρότητα και την ένταση της επικρατέστερης κάθε φοράς κορυφής, παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων με ακροφύσιο 4 mm είναι βελτιωμένη από εκείνη των δειγμάτων με ακροφύσιο 8 mm, μιας και τα πρώτα δείγματα ZnO έχουν πολύ μεγαλύτερο πάχος από τα δεύτερα (βλέπε και πίνακα 7.14).

Στη διπλανή εικόνα (Εικ. 7.55) παρουσιάζονται οι κορυφές περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα ZnO που προέκυψαν από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και ακροφύσιο διαμέτρου 8 mm για 30 min (a), 60 min (b) και 120 min (c) εναπόθεσης στους 400°C .

Όπως και στην Εικ. 7.54 (d-f) (ακροφύσιο 8 mm), σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή (002) στις 34.42° , κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος, υποδεικνύοντας ότι η κρίσιμη παράμετρος για τη μεταβολή της κρυσταλλικής διεύθυνσης των δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP είναι ο χρόνος εναπόθεσης για μικρή διάμετρο ακροφυσίου και όχι το πρόδρομο δ/μα [βλέπε Εικ. 7.55 (a-c)].

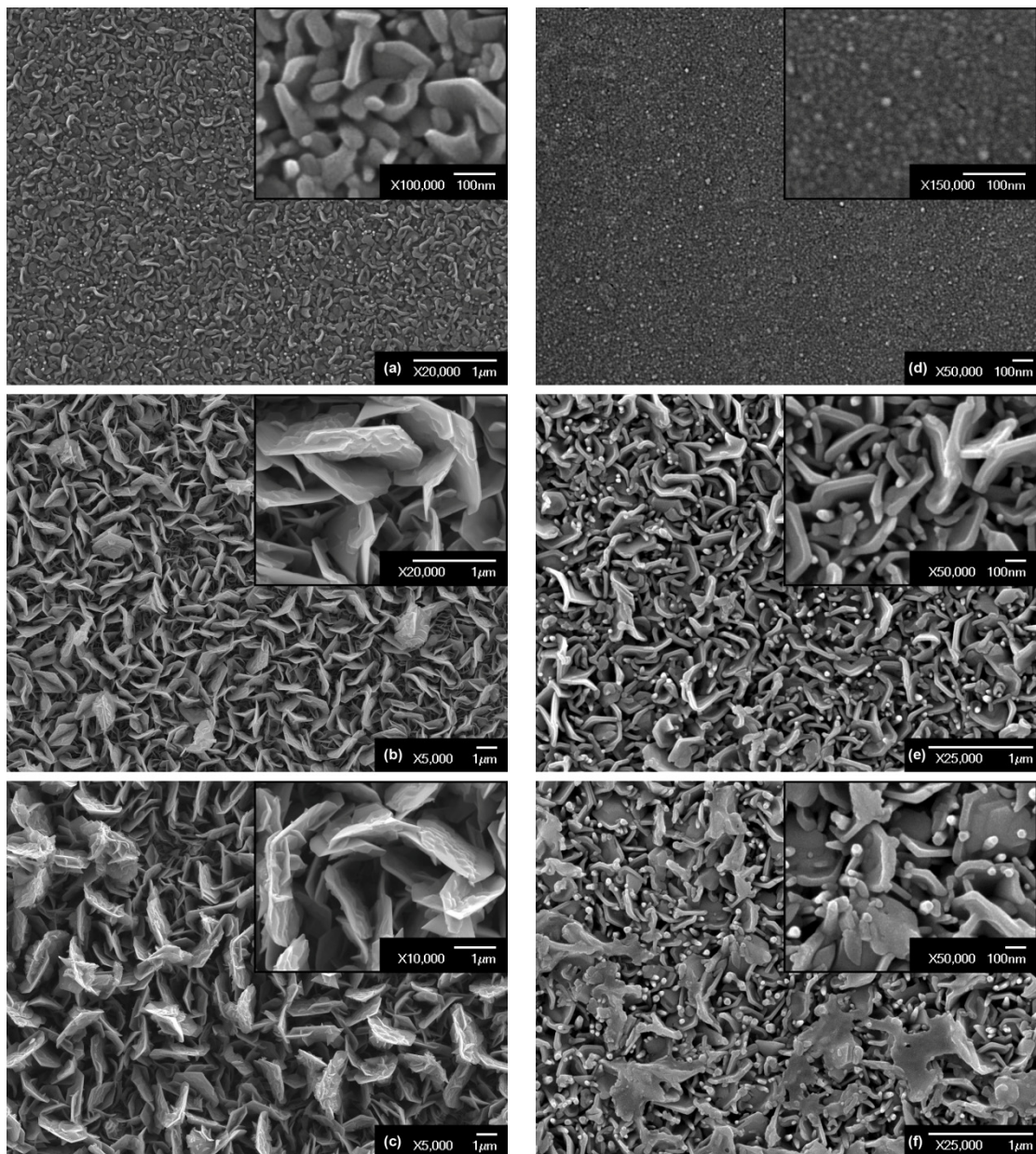


Εικ. 7.55. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) και ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), αντίστοιχα.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, αυξάνεται και η ένταση των κορυφών περίθλασης ακτίνων X, οι οποίες είναι εντονότερες για την περίπτωση του πρόδρομου διαλύματος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μιας τα δείγματα αυτά έχουν μεγαλύτερο πάχος (βλέπε πίνακα 7.14 και 7.15 για ακροφύσιο 8 mm).

7.4.3. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 7.56 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 σε 400 °C με την τεχνική USP, από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) και 8 mm για 30 min (d), 60 min (e), 120 min (f), αντίστοιχα.



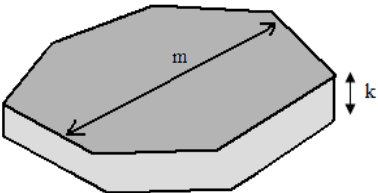
Εικ. 7.56. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) και ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) και 8 mm για 30 min (d), 60 min (e), 120 min (f) σε 400 °C, αντίστοιχα.

Από τις φωτογραφίες SEM παρατηρούμε ότι τόσο για ακροφύσιο διαμέτρου 4 mm όσο και για 8 mm προκύπτουν ομοιόμορφα δείγματα, αρκετά συμπαγή με πλήρη κάλυψη.

Οι εικόνες 7.57 (a)-(c) από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρουσιάζουν την εξέλιξη των σχηματιζόμενων νανοδομών (μη κανονικά εξάγωνα) καθώς αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης με τη χρήση ακροφυσίου 4 mm. Η εξέλιξη αυτή οδηγεί σταδιακά στο σχηματισμό σχεδόν επίπεδων επιφανειών - φύλλων (νανοπέταλα), των οποίων η διάμετρος μεγαλώνει με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης.

Πίνακας 7.16. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά νανοδομών ZnO με την τεχνική USP σε 400 °C με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 4 mm, για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης.

Χρόνος εναπόθεσης	Πάχος δομής (k, nm)	Διάμετρος δομής (m)
30 min	30 - 40 nm	200 - 230 nm
60 min	50 - 60 nm	1.2 - 1.6 μm
120 min	50 - 60 nm	2.2 - 2.8 μm

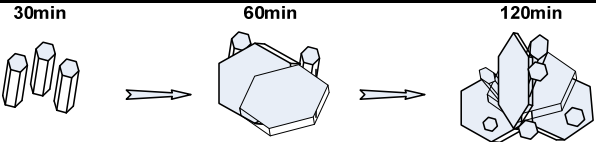


Από τις Εικ. 7.56 (d)-(f) μπορούμε να εξάγουμε ανάλογα συμπεράσματα για τις νανοδομές ZnO που προκύπτουν με τη χρήση ακροφυσίου 8 mm για 30 (d), 60 (e) και 120 min (f) αντίστοιχα.

Σε χρόνο 30 min διαπιστώνεται η ύπαρξη νανοράβδων ZnO, εξαγωνικής διατομής, κάθετων στο υποστρώμα Corning, με διάμετρο περίπου 20 nm.

Πίνακας 7.17. Διαστάσεις και μηχανισμός σχηματισμού νανοδομών ZnO με την τεχνική USP σε 400 °C με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 8 mm, για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης.

t (min)	Είδος δομής	Πάχος δομής	Διάμετρος δομής
30 min	ράβδοι	20 nm	20 nm
60 min	ράβδοι	-	20 - 30 nm
	πέταλα	400 - 450 nm	20 - 30 nm
120 min	ράβδοι	-	20 - 30 nm
	πέταλα	400 - 450 nm	20 - 30 nm



Για 60 min εναπόθεσης, παρατηρείται η συνύπαρξη νανοράβδων διαμέτρου 20-30 nm, κάθετων στο επίπεδο του υποστρώματος, και εξαγωνικών δομών με διάμετρο 400-450 nm και πάχος 20-30 nm.

Όταν ο χρόνος εναπόθεσης αυξηθεί σε 120 min η μορφολογία των δειγμάτων είναι ίδια με εκείνη για 60 min, με μόνη διαφορά ότι οι εξαγωνικές δομές που περιγράφηκαν προηγουμένως συσσωματώνονται δημιουργώντας επίπεδες πλάκες στην επιφάνειά τους.

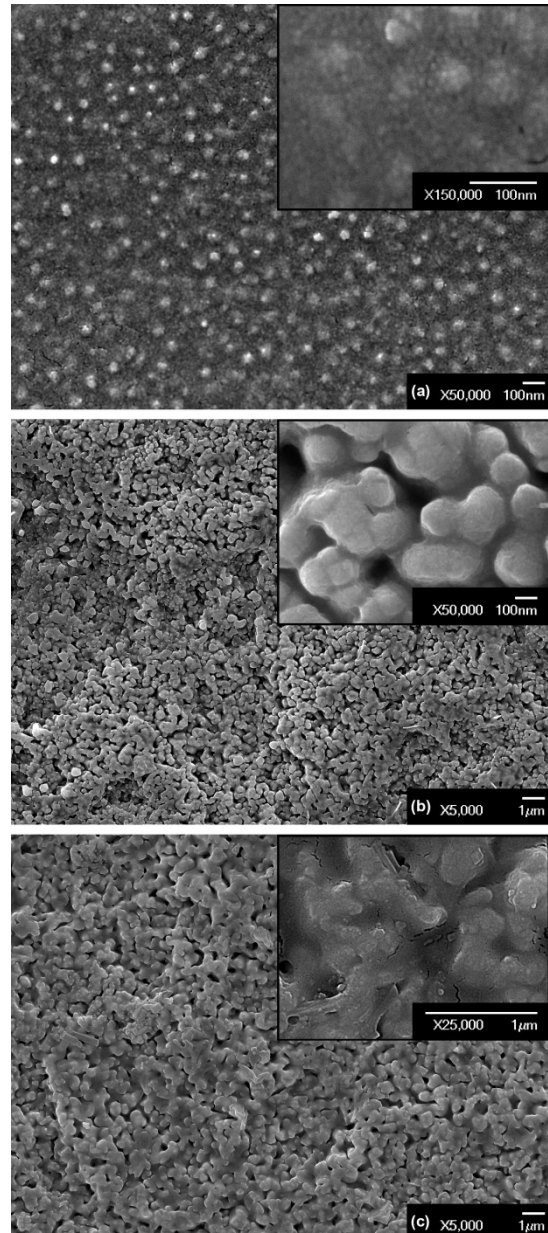
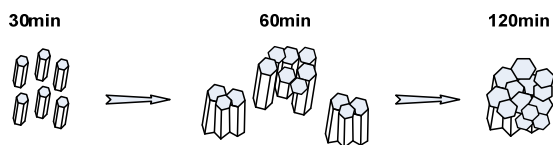
Στην Εικ. 7.57 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP από υδατικό δ/μα (0.5 M) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), αντίστοιχα.

Σε χρόνο 30 min διακρίνεται η ύπαρξη νανοράβδων ZnO, κάθετων στο υπόστρωμα Corning, με διάμετρο $\cong 50$ nm και απόσταση επίσης $\cong 50$ nm μεταξύ τους.

Αυξάνοντας το χρόνο εναπόθεσης σε 60 min, παρατηρούμε ότι οι δομές ZnO συσσωματώνονται σε συστάδες των 5 με 10 νανοράβδων, ενώ η διάμετρός τους κυμαίνεται από 150 σε 200 nm.

Τέλος, για χρόνο εναπόθεσης 120 min, είναι εμφανές από την Εικ. 7.57 (c) ότι οι νανοράβδοι ZnO έχουν πολύ πυκνή δόμηση με διάμετρο 200 - 300 nm.

Συγκεντρωτικά, παρουσιάζεται στην Εικ. 7.58 ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοδομών ZnO για χρόνο 30 - 120 min με τη χρήση υδατικού δ/τος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

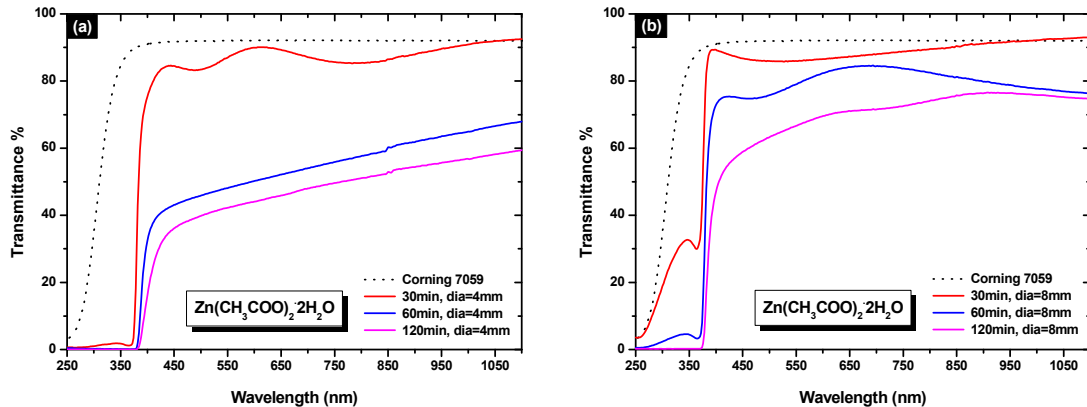


Εικ. 7.57. Φωτογραφίες SEM για δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), αντίστοιχα.

Εικ. 7.58. Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού ανάπτυξης νανοδομών ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 8 mm για 30-120 min.

7.4.4. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.59 παρουσιάζονται τα φάσματα % διαπερατότητας με $\lambda=250-1100$ nm των δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική USP, από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm (a) και 8 mm (b), αντίστοιχα.

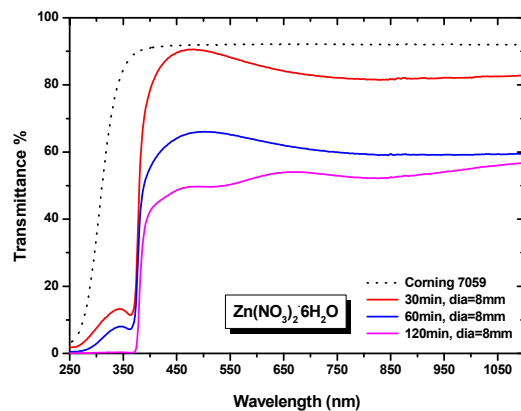


Εικ. 7.59. Φάσματα υπεριώδους/ορατού δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και ακροφύσιο διαμέτρου 4 mm (a) και 8 mm (b), αντίστοιχα.

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω φάσματα υπεριώδους/ορατού, τα δείγματα για 60 και 120 min εναπόθεσης με διάμετρο ακροφυσίου 4 mm παρουσιάζουν μειωμένη % διαπερατότητα στην ορατή περιοχή του φάσματος (έως και 35 % στα 400 nm). Τα δείγματα αυτά είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως αυτοκαθαριζόμενα τζάμια κ.α.. Αντίθετα, τα δείγματα για ακροφύσιο 8 mm, παρουσιάζουν αρκετά καλύτερη διαπερατότητα, $\cong 60 - 85$ %.

Στην Εικ. 7.60 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα % διαπερατότητας με $\lambda=250-1100$ nm των δειγμάτων ZnO από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm.

Από την Εικ. 7.60 παρατηρούμε ότι τα δείγματα που προέκυψαν με τη χρήση δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι λιγότερο διαπερατά σε



Εικ. 7.60. Φάσματα UV-Vis δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και ακροφύσιο 8 mm.

σχέση με τα αντίστοιχα του πρόδρομου δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για την ίδια διάμετρο ακροφυσίου (8 mm) μιας και τα πρώτα έχουν μεγαλύτερο πάχος από τα δεύτερα (βλέπε πίνακες 7.4 και 7.15).

Τέλος, είναι αξιοσημείωτο να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά εμφάνισης της εξιτονικής κορυφής περίπου στα 375 nm, και τη μείωση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, της διαπερατότητας, καθώς το πάχος των δειγμάτων αυξάνεται.

Με τα δεδομένα από τη μελέτη της διαπερατότητας και τις πληροφορίες για το πάχος των δειγμάτων μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας για κάθε δείγμα ZnO (βλέπε πίνακα 7.18).

Πίνακας 7.18. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων ZnO με την τεχνική USP για διαφορετικά πρόδρομα δ/τα και ακροφύσια στους 400 °C.

t (min)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
	4 mm	8 mm	8 mm
30 min	3.260	3.272	3.262
60 min	3.200	3.263	3.270
120 min	3.185	3.242	3.274

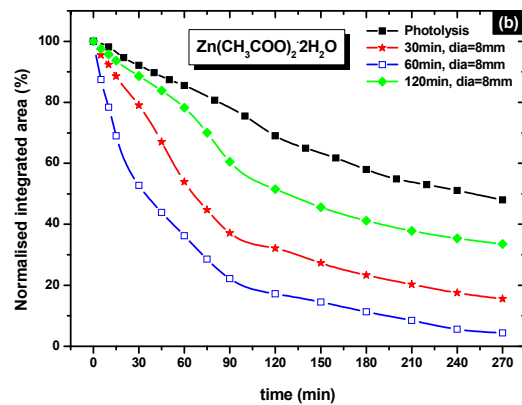
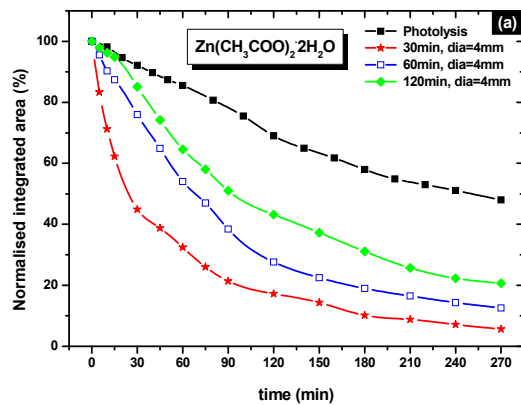
Το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων ZnO κυμαίνεται μεταξύ 3.185 και 3.274 eV. Η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης με πρόδρομο δ/μα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ανεξάρτητα από τη διάμετρο του ακροφυσίου, οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος.

Αντίθετα, η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης με χρήση πρόδρομου δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ συνεπάγεται αύξηση του ενεργειακού χάσματος.

Από τον πίνακα 7.18 παρατηρούμε επίσης ότι η χρήση ακροφυσίου 8 mm έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη διακύμανση της τιμής E_{gap} στους χρόνους εναπόθεσης που μελετήθηκαν, με ελάχιστη τιμή της διαφοράς E_{gap} , για την περίπτωση του δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

7.4.5. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

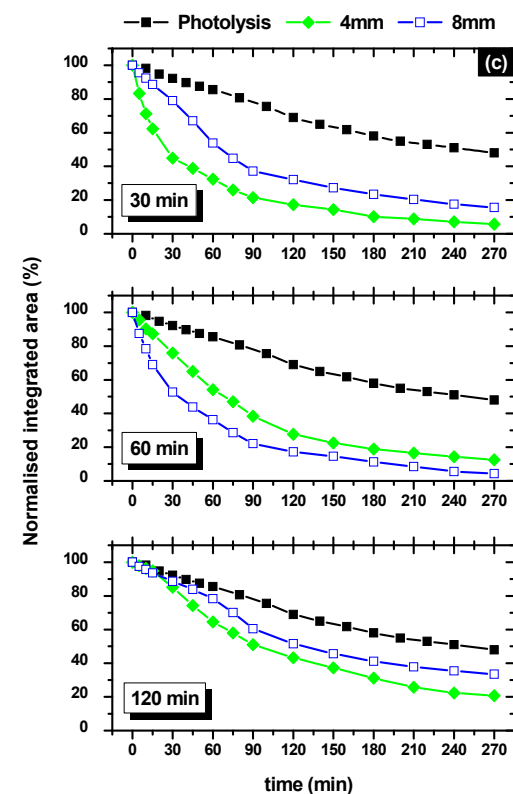
Στην Εικ. 7.61 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική USP, από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm (a) και 8 mm (b), αντίστοιχα.



Εικ. 7.61. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 - 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και ακροφύσιο διαμέτρου 4 mm (a) και 8 mm (b), αντίστοιχα.

Στην (c) παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος με βάση το χρόνο εναπόθεσης των δειγμάτων ZnO για ακροφύσιο 4 mm και 8 mm.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολική ισχύ 8.9 mW/cm^2 .



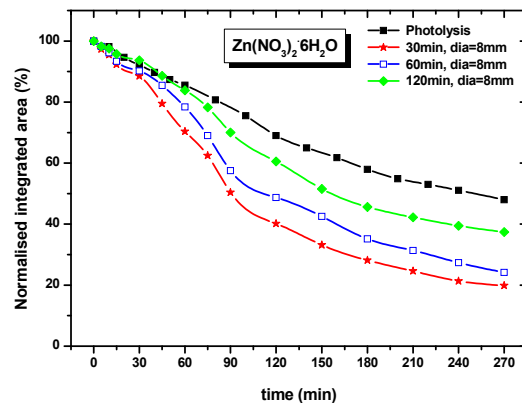
Από την Εικ. 7.61 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ZnO είναι αποτελεσματικά ως προς τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του δείκτη στεαρικού οξέος.

Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι η μορφολογία των σχηματιζόμενων νανοδομών είναι ο παράγοντας που παίζει κρίσιμο ρόλο στο φωτοκαταλυτικό αποτέλεσμα. Αναλυτικότερα, παρατηρούμε ότι από τα δείγματα που προέκυψαν από υδατικό δ/μα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και τη χρήση ακροφυσίου 4 mm, πιο αποτελεσματικό είναι εκείνο για 30 min εναπόθεσης μιας και περιέχει τις νανοδομές ZnO με τις μικρότερες διαστάσεις, ενώ ακολουθούν το δείγμα των 60 και των 120 min που αποτελούνται από δομές μεγαλύτερου μεγέθους (βλέπε και Εικ. 7.56 (a-c) και πίνακα 7.16).

Ανάλογη είναι και η συμπεριφορά των δειγμάτων ZnO για ακροφύσιο 8 mm, με εκείνο για 60 min εναπόθεσης να είναι πιο αποτελεσματικό από τα άλλα μιας και αποτελείται από καλοσχηματισμένα νανοπέταλα και νανοράβδους μικρών διαστάσεων (βλέπε και Εικ. 7.56 (d-f) και πίνακα 7.17). Σε αυτήν την πειραματική σειρά ανασταλτικός παράγοντας ως προς την απόδοση των δειγμάτων για 30 min και 120 min είναι το πολύ μικρό ύψος των νανοράβδων από τη μια ($\cong 20$ nm), και η ύπαρξη συσσωματωμάτων από την άλλη που μειώνουν την επιφάνεια επαφής του δείκτη με τον υπό μελέτη καταλύτη.

Στην Εικ. 7.62 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του δείκτη στεαρικού οξέος στο φάσμα υπεριώθρου, για δείγματα ZnO με την τεχνική USP από υδατικό δ/μα (0.5 M) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και ακροφύσιο 8 mm.

Συγκρίνοντας τις Εικ. 7.62 και 7.61 (b) παρατηρούμε ότι τα δείγματα για πρόδρομο δ/μα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ έχουν μειωμένη δράση ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του στεαρικού οξέος σε σχέση με τα αντίστοιχα για δ/μα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Εικ. 7.62. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης και ακροφύσιο 8 mm.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Ο λόγος είναι ότι για το δείγμα 30 min το πρώτο δ/μα οδηγεί σε νανοράβδους μεγαλύτερης διαμέτρου, άρα μειωμένης επιφάνειας επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, ενώ για τους άλλους χρόνους εναπόθεσης σχηματίζονται συσσωματώματα που καλύπτουν μεγάλη επιφάνεια των δειγμάτων απομονώνοντάς τα από τον περιβάλλοντα δείκτη στεαρικού οξέος.

Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να συγκριθούν μεταξύ τους τα δείγματα ZnO που συντέθηκαν στους 400 °C με τις τρεις τεχνικές που έχουμε αναφέρει μέχρι στιγμής: με παλμικό λέιζερ (PLD), με κολλοειδή δ/τα μέσω περιστροφής (sol-gel) και με ψεκασμό με τη χρήση υπερήχων (USP). Έτσι, στον πίνακα 7.19 παρουσιάζονται οι τιμές επί τοις % απόδοσης των δειγμάτων ZnO σε 400 °C, ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min και 60 min έκθεσής τους σε υπεριώδη (UV-A) ακτινοβολία.

Πίνακας 7.19. Επί τοις (%) αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση δειγμάτων ZnO από διάφορες τεχνικές στους 400 °C, σε 30 και 60 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία.

PLD	Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP												
	sol-gel			Zn acetate, 4 mm			Zn acetate, 8 mm			Zn nitrate, 8 mm			
	1 × ¹	3 ×	6 ×	30’ ²	60’	120’	30’ ³	60’	120’	30’ ⁴	60’	120’	
30’	52.21%	17.08%	51.18%	90.32%	55.06%	24.03%	14.88%	20.95%	47.25%	11.39%	11.43%	9.77%	6.34%
60’	69.25%	31.23%	67.37%	92.97%	67.57%	45.95%	35.44%	46.12%	63.74%	21.74%	29.65%	21.63%	16.18%

Με γκρι φόντο παρουσιάζονται τα δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C και περίπου ίδια τιμή πάχους (30-50 nm).

¹ Δείγμα 1 × ZnO, από την τεχνική sol-gel με πάχος 50 nm.

² Δείγμα ZnO, από την τεχνική USP για 30 min εναπόθεσης με χρήση πρόδρομου δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και ακροφυσίου 4 mm, με πάχος 50 nm.

³ Δείγμα ZnO, από την τεχνική USP για 30 min εναπόθεσης με χρήση πρόδρομου δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ και ακροφυσίου 8 mm, με πάχος 30 nm.

⁴ Δείγμα ZnO, από την τεχνική USP για 30 min εναπόθεσης με χρήση πρόδρομου δ/τος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και ακροφυσίου 8 mm, με πάχος 45 nm.

Από τον πίνακα 7.19 παρατηρούμε ότι τα πιο ενεργά δείγματα για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 °C, είναι τα 6 ×, πάχους 140 nm, από την τεχνική sol-gel για απότομη θέρμανση και ψύξη κατά το στάδιο της ξήρανσης (βλέπε ενότητα 7.2). Η παραπάνω διαπίστωση είναι λογική μιας και τα δείγματα αυτά είναι αρκετά κρυσταλλικά με διεύθυνση ανάπτυξης κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος, ενώ παράλληλα έχουν το μικρότερο μέγεθος κόκκου (35 ± 3 nm), χωρίς συσσωματώματα, προσφέροντας τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη.

Επίσης, από τα γκρι πεδία του πίνακα 7.19, παρατηρούμε ότι από τα δείγματα ιδίου πάχους (30 - 50 nm) ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning 7059 σε θερμοκρασία

400 °C, πιο αποτελεσματικό είναι εκείνο από την τεχνική εναπόθεσης ψεκασμού (USP) με τη χρήση πρόδρομο δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5 M) για 30 min εναπόθεσης και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm. Αν λάβουμε υπόψη τις κρυσταλλικές ιδιότητες των μελετώμενων δειγμάτων πάχους 30 - 50 nm [βλέπε Εικ. 7.12 (a), Εικ. 7.54 (a) και (d) καθώς και 7.55 (a)], παρατηρούμε ότι το πιο κρυσταλλικό δείγμα [30 min εναπόθεσης από USP με πρόδρομο δ/μα $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ακροφύσιο 4 mm, με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) και ένταση XRD 3500 (a.u.)] είναι και εκείνο με τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση (55.06 % σε 30 min και 67.57 % σε 60 min εκφώτισής του σε UV-A αντίστοιχα).

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων TiO_2 , η πιο κρίσιμη παράμετρος για την φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των δειγμάτων ZnO είναι η κρυσταλλικότητά τους.

7.5. Εναπόθεση δειγμάτων ZnO με πρόσμιξη Al μέσω ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων σε θερμοκρασία 400°C

Σε αυτή την πειραματική σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO με πρόσμιξη αλουμινίου (Al-doped ZnO, $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$) με την τεχνική “Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP” σε ποσοστά 1 %, 3 % και 5 % σε 400 °C σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (βλέπε και ενότητα 4.3.2). Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος της επίδρασης της πρόσμιξης Al στην κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κόκκων και τη μορφολογία των δειγμάτων, με στόχο τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

Το πρόδρομο δ/μα που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό δ/μα ένυδρου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) για χρόνο 30 min, 60 min και 120 min (βλέπε και ενότητα 4.3.2) μιας και είναι εκείνο που με βάση την προηγούμενη πειραματική σειρά προσφέρει καλύτερα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα, ενώ επιλέχθηκε ακροφύσιο διαμέτρου 8 mm αφού προσφέρει καλύτερη ομοιομορφία και μεγαλύτερη επιφάνεια κάλυψης των δειγμάτων.

7.5.1. Μέτρηση πάχους δειγμάτων

Τα πάχη των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ που προέκυψαν με την τεχνική USP, για ακροφύσιο 8 mm και χρόνο εναπόθεσης 30 min, 60 min και 120 min παρουσιάζονται στον πίνακα 7.20.

Πίνακας 7.20. Πάχη (nm) δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3 % και 5 %) με την USP σε 400 °C με χρήση υδατικού δ/τος $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.5 M) και ακροφυσίου 8 mm, για 30, 60 και 120 min εναπόθεσης.

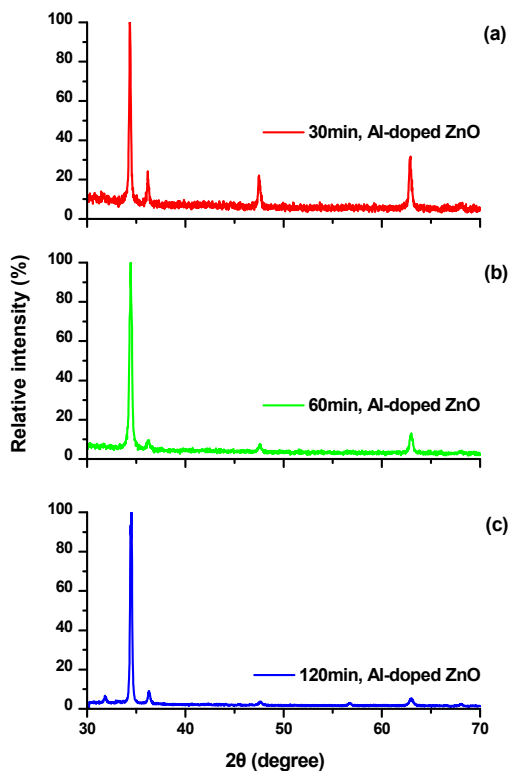
Χρόνος εναπόθεσης	Ποσοστό (%) Al			
	0 %	1 %	3 %	5 %
30 min	30 nm	45 nm	60 nm	65 nm
60 min	1375 nm	2500 nm	2680 nm	2720 nm
120 min	2250 nm	4100 nm	4230 nm	4400 nm

Από τον πίνακα 7.20 παρατηρούμε ότι το πάχος των δειγμάτων αυξάνεται με το χρόνο εναπόθεσης, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Επίσης, η αύξηση του πάχους στα δείγματα με προσμίξεις Al είναι μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς αλουμίνιο. Τέλος, παρατηρούμε ότι το ποσοστό πρόσμιξης σε αλουμίνιο δεν επηρεάζει σημαντικά το πάχος του δείγματος για δεδομένο χρόνο εναπόθεσης.

Από τον πίνακα 7.20 παρατηρούμε ότι το πάχος των δειγμάτων αυξάνεται με το χρόνο εναπόθεσης, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Επίσης, η αύξηση του πάχους στα δείγματα με προσμίξεις Al είναι μεγαλύτερη

7.5.2. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.63 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά κανονικοποιημένα (%) διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ [$\gamma=1\%$, 3% και 5%] με την τεχνική USP και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 8 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c).



Εικ. 7.63. Τυπικά κανονικοποιημένα (%) διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ [$\gamma=1\%$, 3% και 5%] με την τεχνική USP, για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), αντίστοιχα.

Από την Εικ. 7.63 διαπιστώνουμε ότι σε όλα τα διαγράμματα XRD εμφανίζονται οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42° , αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

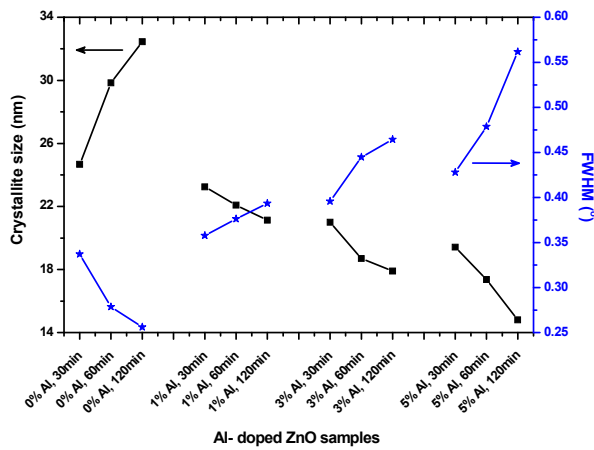
Επιπλέον, παρατηρούμε ότι με αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, η κορυφή (002) γίνεται πιο έντονη, δηλώνοντας έτσι τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας των παραγόμενων δειγμάτων.

Για κάθε δείγμα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ υπολογίστηκε το εύρος της κύριας κορυφής περίθλασης ακτίνων X στο μισό της έντασής της (FWHM) καθώς και οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών (D, nm) όπως προκύπτουν από την εξίσωση του Scherrer και παραθέτονται στον πίνακα 7.21 που ακολουθεί.

Πίνακας 7.21. Τιμές FWHM και μέγεθος κρυσταλλιτών (D) για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=1\%$, 3% και 5%) με την τεχνική USP σε $400^\circ C$.

Χρόνος εναπόθεσης	Ποσοστό (%) Al							
	0 %		1 %		3 %		5 %	
	FWHM	D (nm)	FWHM	D (nm)	FWHM	D (nm)	FWHM	D (nm)
30 min	0.3370	24.67	0.3577	23.24	0.3958	21.00	0.4280	19.42
60 min	0.2786	29.84	0.3763	22.09	0.4447	18.70	0.4786	17.37
120 min	0.2562	32.45	0.3935	21.13	0.4643	17.91	0.5617	14.80

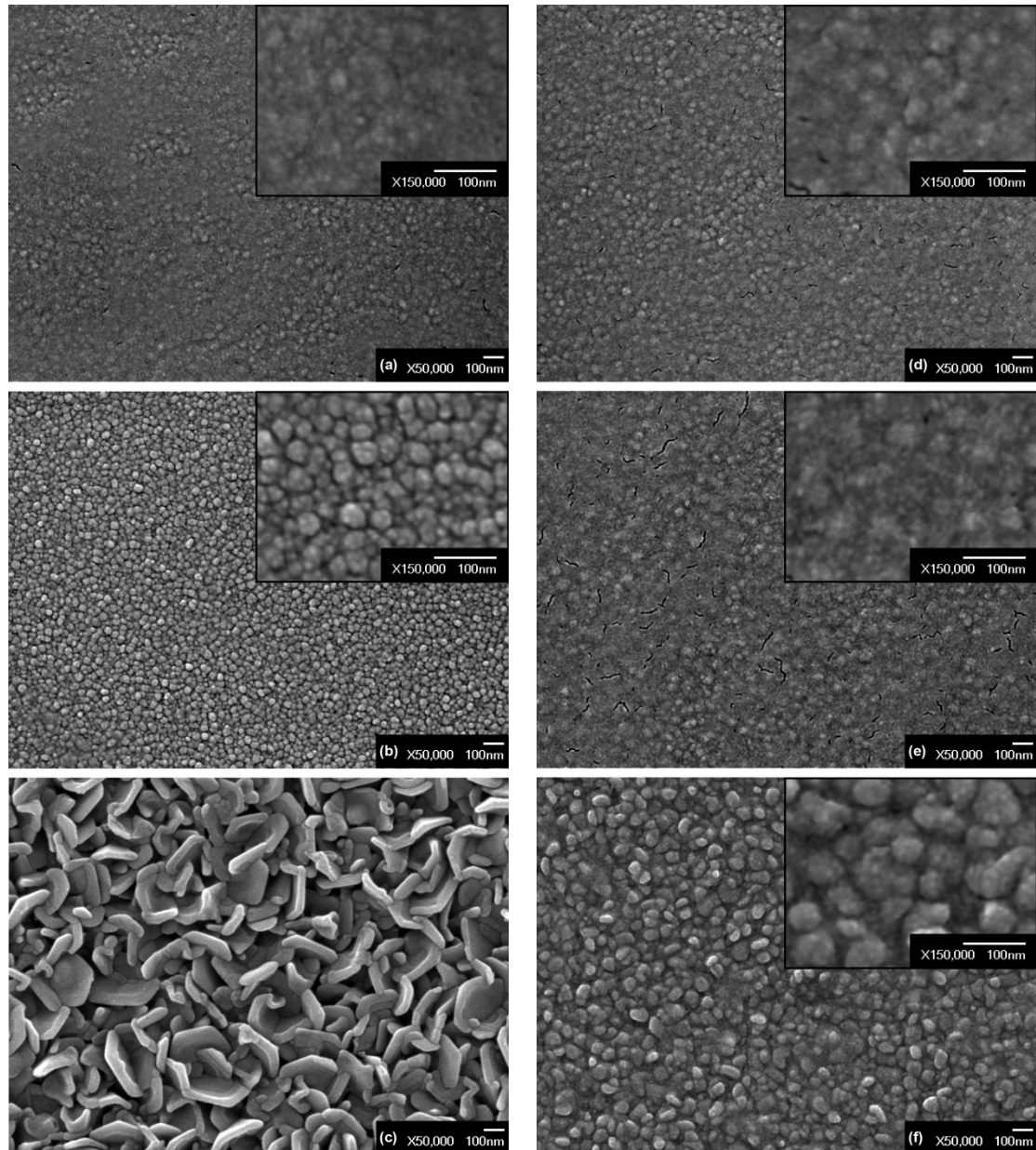
Από τον πίνακα 7.21, παρατηρούμε, όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ με την τεχνική sol-gel, η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών.



Εικ. 7.64. Απεικόνιση τιμών FWHM και μεγέθους κρυσταλλιτών (D) για δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=0\%$, 1% , 3% και 5%) με την τεχνική USP σε $400^\circ C$ και χρόνο εναπόθεσης 30 - 120 min.

7.5.3. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

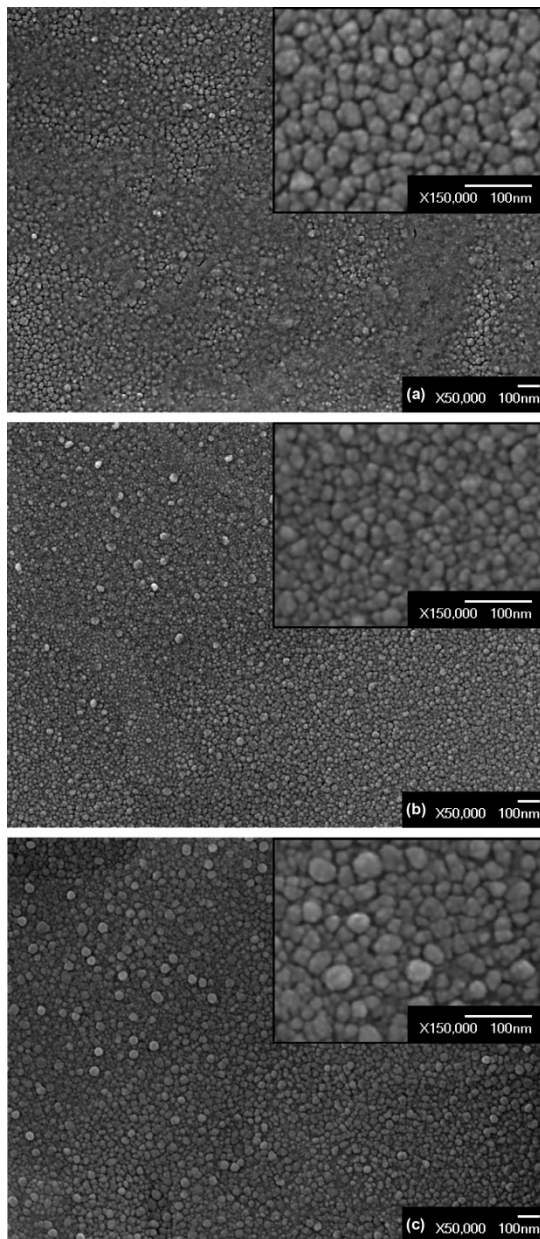
Στις Εικ. 7.65 και 7.66 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ με την τεχνική USP στους $400^\circ C$ για 30 min, 60 min και 120 min εναπόθεσης και $\gamma=1\%$, 3% και 5% αντίστοιχα.



Εικ. 7.65. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ με την τεχνική USP για 30 min, 60 min και 120 min στους $400^\circ C$ για $\gamma=1\%$ (a, b, c) και $\gamma=3\%$ (d, e, f) αντίστοιχα.

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm.

Από τις Εικ. 7.65 και 7.66 αξίζει να αναφέρουμε ότι τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ έχουν αρκετά διαφορετική μορφολογία από τα αντίστοιχα “καθαρού” ZnO .



Εικ. 7.66. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ για $\gamma=5\%$ με την τεχνική USP για 30 min (a), 60 min (b) και 120 min (c) εναπόθεσης στους $400^\circ C$

Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 100 nm.

τα δείγματα είναι πιο ομοιόμορφα, συμπαγή και με πιο καλοσχηματισμένους κόκκους μικρότερου μεγέθους (Εικ. 6.65 d - f). Έτσι, σε όλες τις περιπτώσεις ZnO με πρόσμιξη Al 5% (30 min, 60 min, 120 min) αναφερόμαστε σε υμένια με διάμετρο κόκκων 15 - 30 nm, με κύρια διαφορά ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ γίνονται πιο πυκνοδομημένα (βλέπε Εικ. 7.66 a - c).

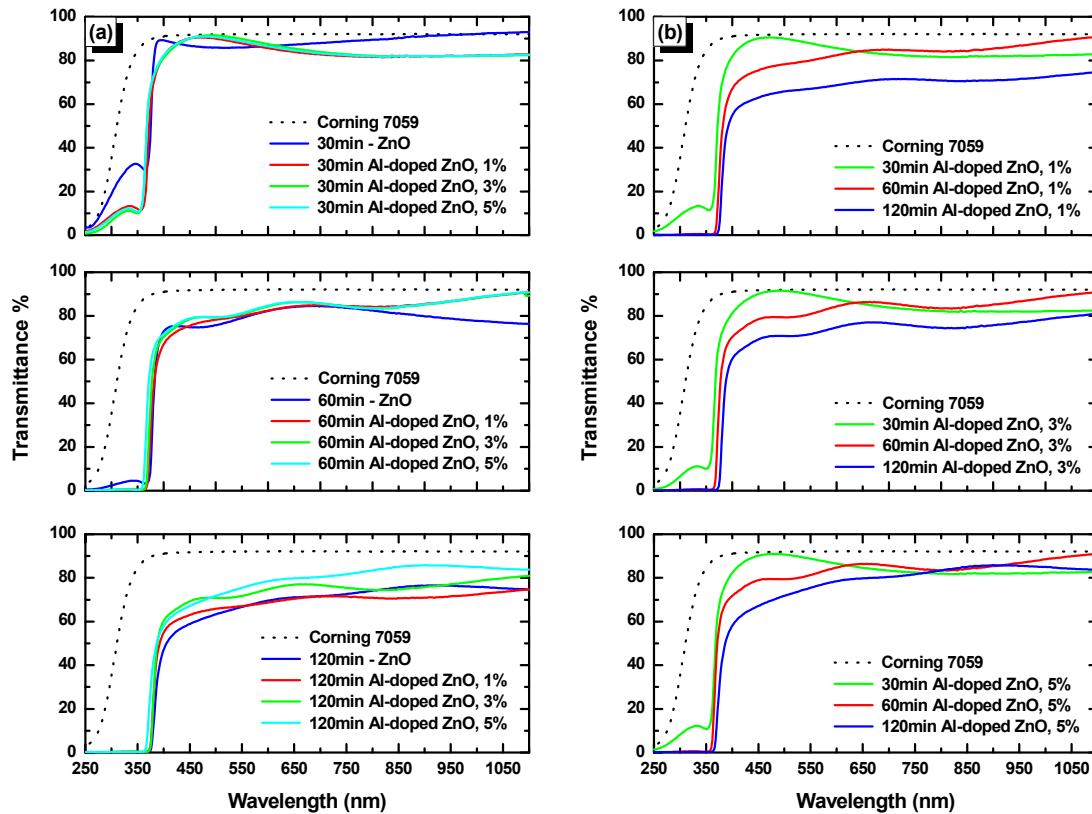
Έτσι, για πρόσμιξη Al 1%, και 30 min εναπόθεσης λαμβάνουμε λεπτά υμένια χωρίς καλοσχηματισμένους κόκκους και διάμετρο που δεν υπερβαίνει τα 25 nm. Σε 60 min, έχουμε το σχηματισμό συμπαγών υμενίων ZnO με διάμετρο κόκκων 20 - 40 nm, ενώ σε χρόνο 120 min, εξαγωνικά νανο-πέταλα με πάχος 30 - 40 nm και διάμετρο 200 - 250 nm.

Ομοίως, για ποσοστό πρόσμιξης Al 3%, και 30 min εναπόθεσης, σχηματίζονται υμένια ZnO με διαστάσεις κόκκων ίδιες με τα αντίστοιχα δείγματα για 1% Al, αλλά με πυκνότερη δόμηση. Σε χρόνο 60 min, λαμβάνουμε πιο συμπαγή δείγματα με μέγεθος κόκκων 20 - 40 nm, που δεν προσεγγίζουν όμως την Εικ. 7.65 (b) της περίπτωσης των δειγμάτων με πρόσμιξη 1% Al. Μετά από 120 min εναπόθεσης διακρίνουμε την ύπαρξη παρόμοιων νανο-πετάλων με την Εικ. 7.65 (c) αλλά πολύ μικρότερων διαστάσεων (πάχος $\cong 10$ nm και διάμετρο 50 - 100 nm).

Τέλος, για πρόσμιξη Al 5%, οι φωτογραφίες των δειγμάτων (Εικ. 7.66) είναι ανάλογες με εκείνες για 3% Al, αλλά

7.5.4. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.67 παρουσιάζονται τα φάσματα % διαπερατότητας (transmittance) των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0\%$, 1% , 3% και 5%) από την τεχνική USP σε θερμοκρασία εναπόθεσης $400^\circ C$, για ακτινοβολία με $\lambda=250-1100$ nm.

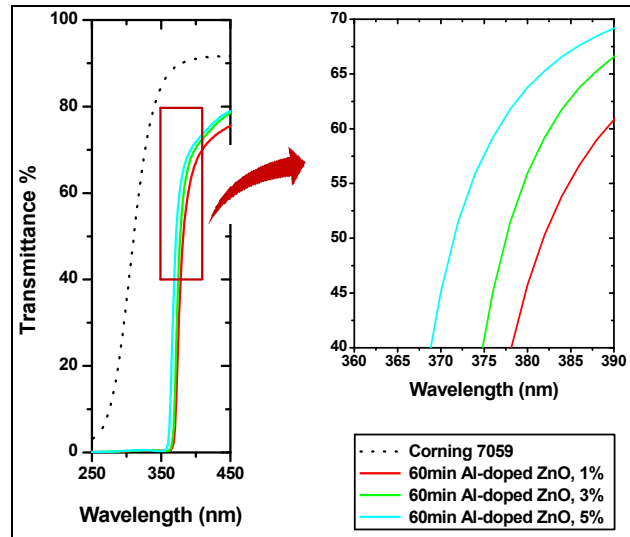


Εικ. 7.67. Φάσματα υπεριώδους/ορατού ($\lambda=250-1100$ nm) των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma=0\%$, 1% , 3% και 5%) σε υπόστρωμα Corning 7059 από την τεχνική USP σε $400^\circ C$ με βάση το χρόνο εναπόθεσης (a) και το ποσοστό πρόσμιξης Al (b).

Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Από την Εικ. 7.67 (a) παρατηρούμε ότι τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 1\%$, 3% και 5%) είναι ελαφρώς πιο διαπερατά στο φάσμα υπεριώδους/ορατού σε σχέση με τα “καθαρά” δείγματα ZnO, όπως διαπιστώθηκε και από τα υμένια με πρόσμιξη Al από την τεχνική sol-gel [Εικ. 7.45 (a)] και από άλλες ερευνητικές ομάδες [16]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη πιο συμπαγών και μικρότερου μεγέθους κόκκων για τα δείγματα $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ που συνεπάγεται μείωση της σκέδαση του φωτός και επομένως αύξηση της διαπερατότητας [15-19].

Άλλη μια συμφωνία με τα δείγματα $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y = 0 - 5\%$) από την τεχνική sol-gel, είναι η μετατόπιση του φάσματος UV-Vis των δειγμάτων στην περιοχή του μπλε που επιφέρει η αύξηση της συγκέντρωσης του Al (βλέπε ενδεικτικά την Εικ. 7.68), γεγονός που επίσης αποδίδεται στην πυκνότερη δόμηση των δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ και στο μικρότερο μέγεθος των κόκκων τους [20,21].

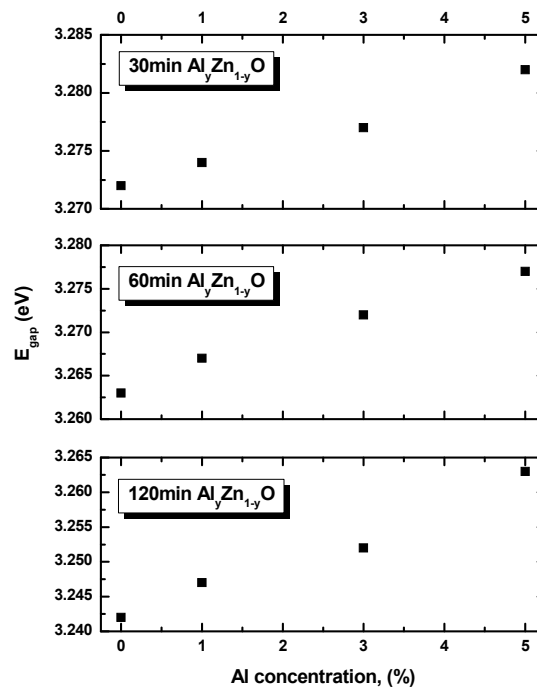


Εικ. 7.68. Φάσμα UV-Vis του δείγματος $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=1\%$, 3% , 5%) για 60 min εναπόθεσης και εστίαση σε εύρος 360 - 390 nm.

Από τα παραπάνω φάσματα υπεριώδους/ορατού και με βάση το πάχος του κάθε δείγματος (Πίνακας 7.20), υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα (E_{gap}) για κάθε περίπτωση δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y = 1\%$, 3% και 5%), όπως περιγράφεται και στις ενότητες 5.6 και 7.1.3 και παραθέτονται παρακάτω.

Πίνακας 7.22. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0-5\%$) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική USP για 30, 60 και 120 min σε 400°C .

Χρόνος εναπόθεσης	Ποσοστό (%) Al			
	0 %	1 %	3 %	5 %
30 min	3.272	3.274	3.277	3.282
60 min	3.263	3.267	3.272	3.277
120 min	3.242	3.247	3.252	3.263

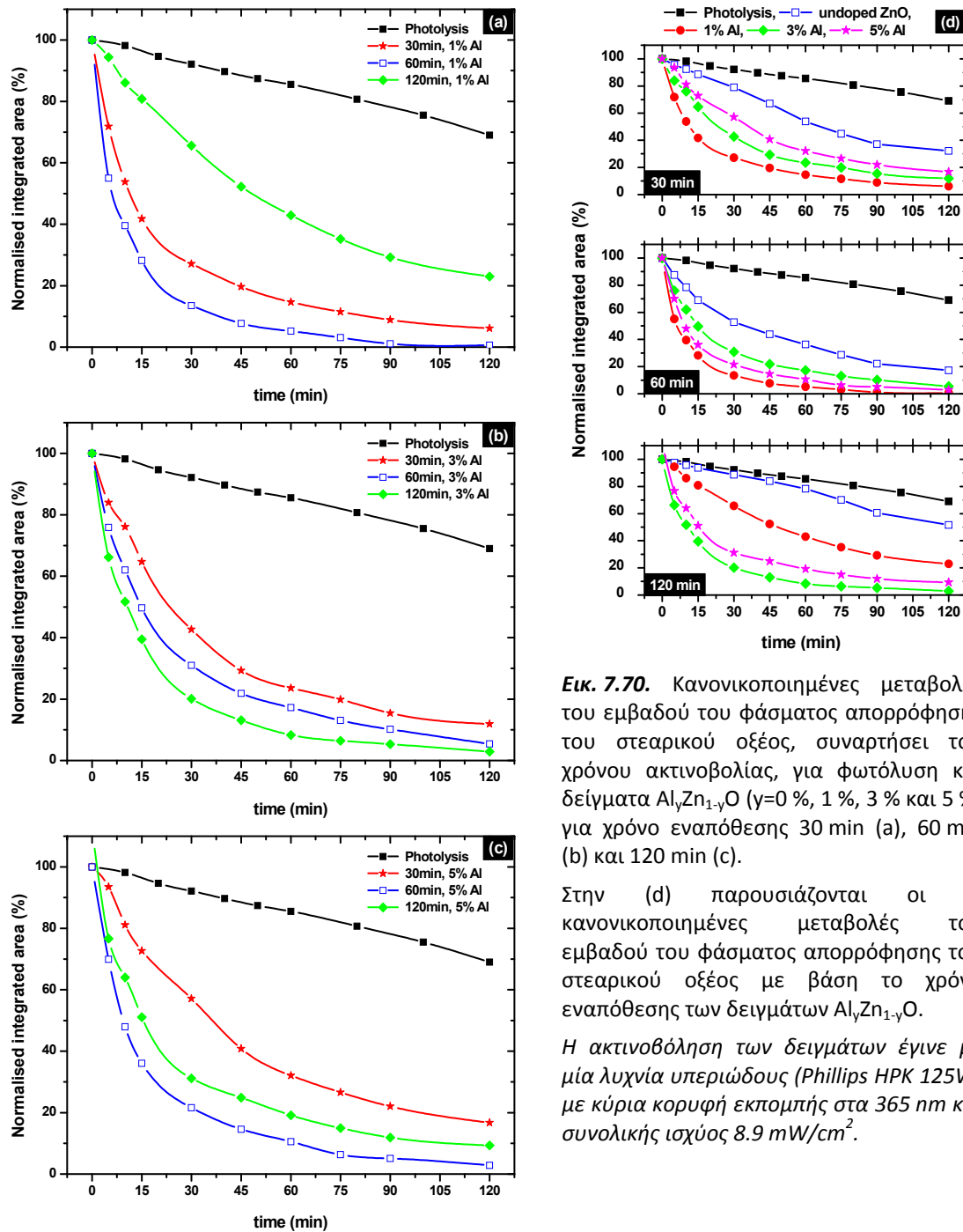


Εικ. 7.69. Τιμές ενεργειακού χάσματος (E_{gap} , eV) δειγμάτων $\text{Al}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ($y=0-5\%$) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική USP για 30, 60 και 120 min σε 400°C .

Το ενεργειακό χάσμα των δειγμάτων ZnO κυμαίνεται μεταξύ 3.242 και 3.282 eV. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Al οδηγεί σε αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Η παραπάνω διαπίστωση είναι λογική αν λάβουμε υπόψη τη μετατόπιση των φασμάτων UV-Vis στην περιοχή του υπεριώδους, όπως διαπιστώθηκε και από τις Εικ. 7.67 και 7.68 (βλέπε και Εικ. 7.51).

7.5.5. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.70 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0 - 5\%$) σε υπόστρωμα Corning 7059 με την τεχνική USP για 30, 60 και 120 min.



Εικ. 7.70. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$ ($\gamma = 0\%$, 1%, 3% και 5%) για χρόνο εναπόθεσης 30 min (a), 60 min (b) και 120 min (c).

Στην (d) παρουσιάζονται οι % κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος με βάση το χρόνο εναπόθεσης των δειγμάτων $\text{Al}_\gamma\text{Zn}_{1-\gamma}\text{O}$.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.70 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα με πρόσμιξη Al είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα “μητρικά” δείγματα ZnO.

Έτσι, το πιο φωτοκαταλυτικά ενεργό δείγμα για ποσοστό Al 1 % είναι εκείνο για χρόνο εναπόθεσης 60 min (απόδοση 86.5 % σε 30 min έκθεσής του σε UV-A), μιας και αποτελείται από καλοσηματισμένους κόκκους με διάμετρο 20 - 40 nm, ενώ το δείγμα με την ελάχιστη απόδοση φωτοκατάλυσης είναι εκείνο για ποσοστό Al 1 % και χρόνο εναπόθεσης 120 min που απαρτίζεται από νανοδομές σχετικά μεγάλων διαστάσεων (πάχος 30 - 40 nm, διάμετρο 200 - 250 nm) και έχει τη μικρότερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη.

Ομοίως, από τα δείγματα με 3 % Al [Εικ. 6.65 (d)-(f)], παρατηρούμε ότι εκείνο για 60 min εναπόθεσης είναι πιο αποτελεσματικό από το αντίστοιχο για 30 min, μιας και αποτελείται από πιο συμπαγείς και ομοιόμορφους κόκκους διαμέτρου 20 - 40 nm και επομένως έχει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το δείκτη στεαρικού οξέος. Το δείγμα για χρόνο εναπόθεσης 120 min δίνει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική δράση, έχοντας απόδοση περίπου 80 % σε 30 min έκθεσής του σε UV-A, λόγω των νανοδομών που περιέχει (νανοπέταλα πάχους 10 nm και διαμέτρου 50 - 100 nm) [βλέπε Εικ. 6.65 (f)] που προσφέρουν μέγιστη επιφάνειας επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη.

Ανάλογη είναι και η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ με συγκέντρωση Al 5 %. Το δείγμα για 60 min εναπόθεσης είναι πιο αποτελεσματικό από το αντίστοιχο για 30 min, μιας και αποτελείται από πιο ομοιόμορφους κόκκους διαμέτρου 15 - 30 nm. Για 120 min εναπόθεσης το παραγόμενο δείγμα είναι πολύ πιο συμπαγές και πυκνοδομημένο από το εκείνο για 60 min, με αποτέλεσμα να δίνει μικρότερη επιφάνεια επαφής και κατά συνέπεια μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις % απόδοση των δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0 - 5$ %) ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία UV-A.

Πίνακας 7.23. Επί τοις % αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση δειγμάτων $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 0 - 5$ %) σε 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία UV-A.

Χρόνος εναπόθεσης	Ποσοστό (%) Al			
	0 %	1 %	3 %	5 %
30 min	20.95 %	72.89 %	57.33 %	42.86 %
60 min	47.25 %	86.50 %	69.06 %	78.42 %
120 min	11.39 %	34.40 %	79.88 %	68.84 %

7.6. Εναπόθεση νανοδομών ZnO μέσω διαλυμάτων σε θερμοκρασία 95°C

Όπως φάνηκε και από τις προηγούμενες ενότητες η πιο κρίσιμη παράμετρος για την αποτελεσματικότητα ενός δείγματος ως φωτοκαταλυτικό μέσο είναι η κρυσταλλικότητά του και η επιφάνεια επαφής του με τον υπό μελέτη δείκτη. Έτσι, σ' αυτήν την ενότητα γίνεται μια προσπάθεια εναπόθεσης μικρο- και νανο- δομών ZnO με μια μέθοδο, φιλική προς το περιβάλλον, που βασίζεται στη χρήση υδατικών διαλυμάτων (Aqueous Solution Growth, ASG). Η μορφολογία των δομών αυτών και οι διαστάσεις τους εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και το χρόνο εναπόθεσης [5-6, 24-26].

Στις επόμενες πειραματικές σειρές εναποτέθηκαν δείγματα ZnO σε θερμοκρασία 95 °C, σε διάφορα υποστρώματα και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες.

Απώτερος στόχος είναι ο έλεγχος των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (διάμετρο και μήκος) των παραγόμενων νανοδομών και συνεπώς την επιφάνεια επαφής τους με τους υπό μελέτη δείκτες, και η επίδρασή τους στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου και στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

7.6.1. Εναπόθεση νανοδομών ZnO σε Si(100) για 1-72 hr

Σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 1 hr, 2 hr, 5 hr, 15 hr, 20 hr, 30 hr, 40 hr και 72 hr πάνω σε Si (100) από ισομοριακό διάλυμα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και εξαμεθυλ-τετραμίνης ($C_6H_{12}N_4$, HMTA) συγκέντρωσης 10^{-2} M σε θερμοκρασία 95 °C.

Επιλέχθηκε Si (100) ως υπόστρωμα προκειμένου να καταστεί δυνατή η ανάλυση των δειγμάτων ZnO με διάφορες τεχνικές όπως για παράδειγμα της φασματοσκοπίας υπερύθρου ενώ παράλληλα το εύρος του χρόνου εναπόθεσης ήταν αρκετά μεγάλο (1 hr - 72 hr) ώστε να μελετηθεί η μεταβολή των ιδιοτήτων τους με την πάροδο του χρόνου.

Έτσι, αρχικά παραθέτονται και σχολιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων όπως εξάγονται από μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) ενώ υπολογίζονται και οι κρυσταλλικές σταθερές τους με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) από την οποία εξάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων και τη μεταβολή της με την πάροδο του χρόνου.

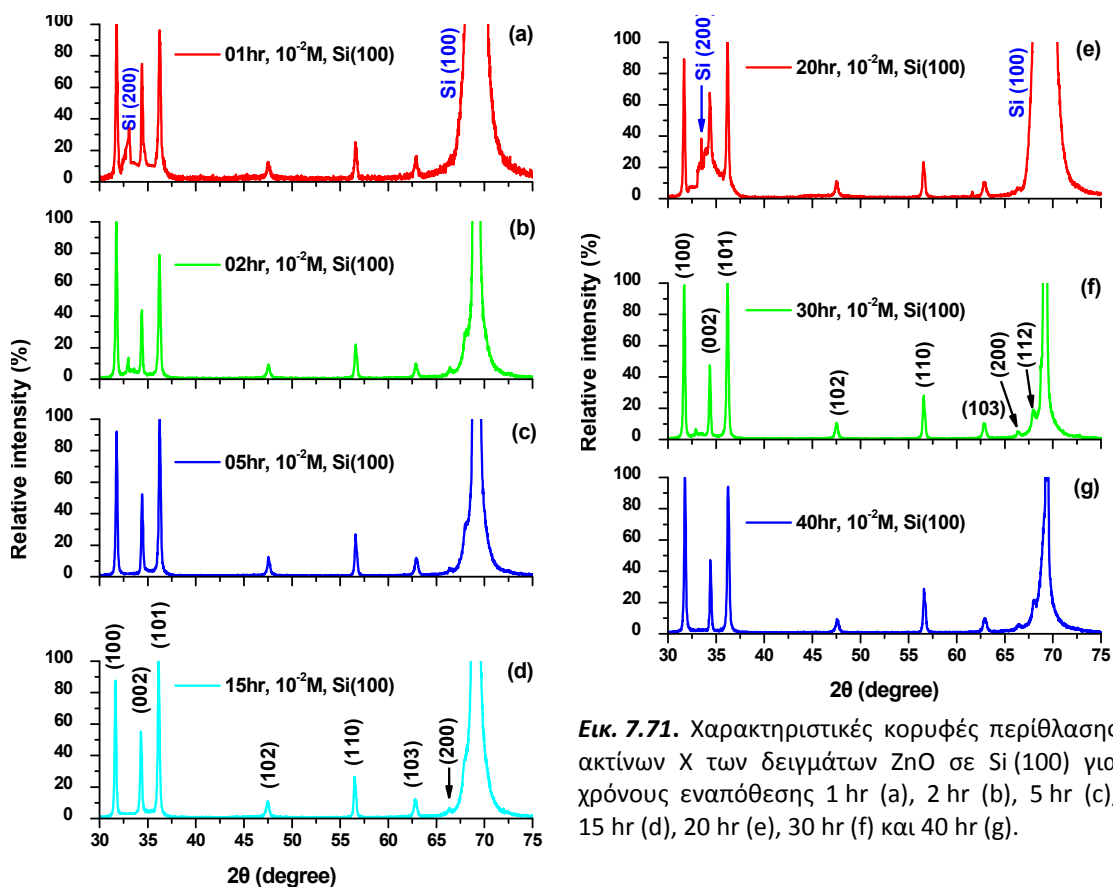
Έπειτα, επιχειρείται η μελέτη της μικροδομής και η ταυτοποίηση των χημικών δεσμών των δειγμάτων με τη χρήση τεχνικών όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και η φασματοσκοπία Raman.

7.6.1.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.71 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές XRD για τα δείγματα νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου (Si (100)) για χρόνους εναπόθεσης 1 hr, 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr, 36 hr και 48 hr, στους 95 °C καθώς και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα Miller ανάπτυξης του ZnO. Για όλους τους χρόνους εναπόθεσης, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για κάθε χρόνο εναπόθεσης από 1 hr έως και 48 hr τα γραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X είναι παρόμοια (Εικ. 7.71) ενώ ο αριθμός των κορυφών είναι ικανός ώστε να υπολογιστούν οι κρυσταλλικές σταθερές των δειγμάτων.

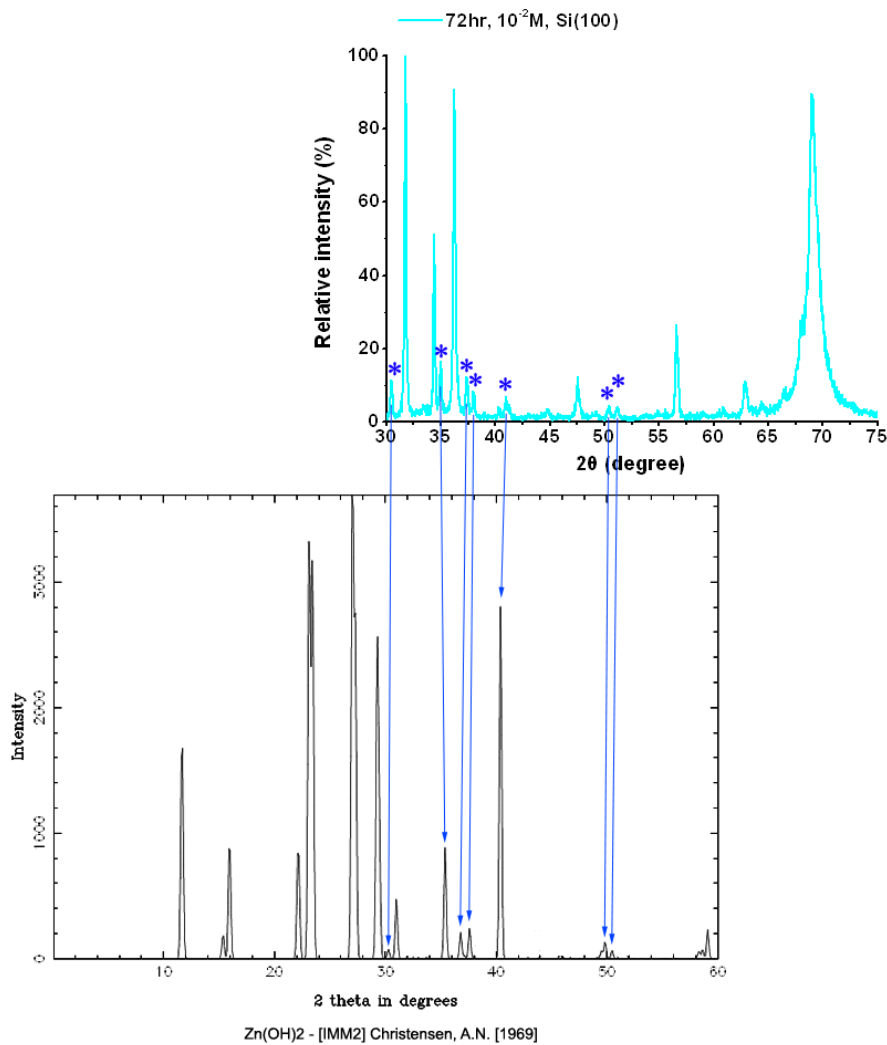
Επίσης, είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές κορυφές του Si (100) με διακριτή μείωση της έντασής τους όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης γεγονός που μάλλον οφείλεται στην αύξηση της κάλυψης του υποστρώματος.



Εικ. 7.71. Χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων ZnO σε Si (100) για χρόνους εναπόθεσης 1 hr (a), 2 hr (b), 5 hr (c), 15 hr (d), 20 hr (e), 30 hr (f) και 40 hr (g).

Για 72 hr σύνθεσης παρουσιάζονται επιπλέον κορυφές υποδηλώνοντας σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [27] την ύπαρξη $Zn(OH)_2$ ως παραπροϊόν της χημικής αντίδρασης.

Έτσι, στην (Εικ. 7.72) παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για το δείγμα ZnO με χρόνο εναπόθεσης 72 hr ενώ οι κορυφές που αντιστοιχούν σε $Zn(OH)_2$ σημειώνονται με αστερίσκο «*». Παράλληλα, γίνεται παράθεση του διαγράμματος XRD του $Zn(OH)_2$ βάσει της βιβλιογραφίας και γίνεται αντιστοίχιση των κορυφών του $Zn(OH)_2$ του δείγματος για εύρος γωνιών 2θ 30° - 60° .



Εικ. 7.72. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για το δείγμα ZnO σε $Si(100)$ με χρόνο εναπόθεσης 72 hr. Οι κορυφές του δείγματος που αντιστοιχούν σε $Zn(OH)_2$ σημειώνονται με «*» ενώ παράλληλα γίνεται αντιστοίχιση με το διάγραμμα XRD του $Zn(OH)_2$ βάσει της βιβλιογραφίας.

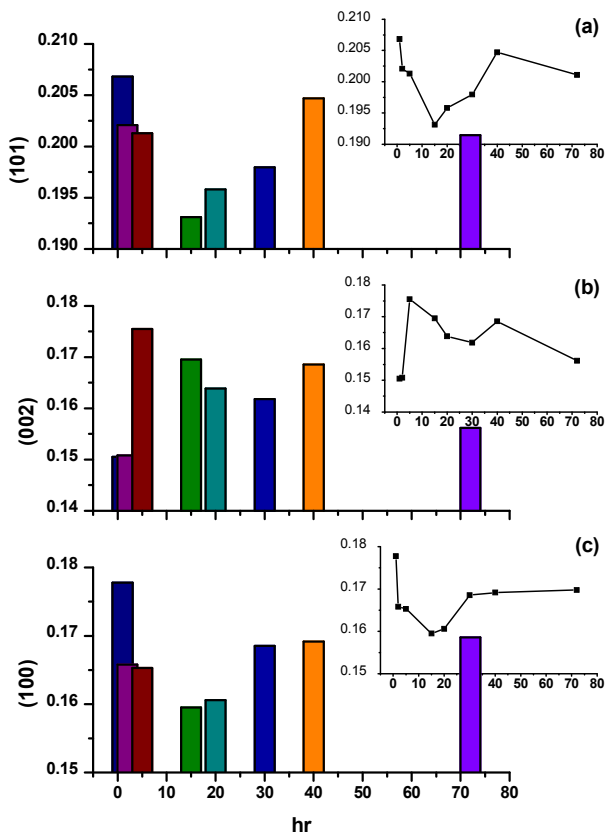
Για κάθε δείγμα ZnO υπολογίστηκε το εύρος κάθε κορυφής περίθλασης ακτίνων X της στο μισό της έντασής της (FWHM) και έτσι, στον Πίνακα 7.24 παραθέτονται οι τιμές του FWHM για τις τρεις κύριες κορυφές περίθλασης των δειγμάτων ZnO για κάθε χρόνο εναπόθεσης.

Πίνακας 7.24. Υπολογισμός του FWHM για τις τρεις κύριες κορυφές των δειγμάτων ZnO σε Si (100) (κορυφή (100), (002) και (111)) για χρόνο εναπόθεσης 1-72 hr.

	FWHM			Χρόνος εναπόθεσης
	(100)	(002)	(101)	
	0.17776	0.15451	0.20682	01 hr
	0.16579	0.15082	0.20208	02 hr
	0.16929	0.17549	0.20129	05 hr
	0.15951	0.16952	0.19312	15 hr
	0.16060	0.16389	0.19582	20 hr
	0.16853	0.16184	0.19797	30 hr
	0.16917	0.16857	0.20470	40 hr
	0.16977	0.15616	0.20111	72 hr

Όπως είναι φανερό από τον Πίνακα 7.24 και την Εικ. 7.73, το FWHM γενικά μειώνεται για κάθε κορυφή ανάπτυξης του ZnO μέχρι και τις 15 hr εναπόθεσης, υποδεικνύοντας τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Για μεγαλύτερες περιόδους σύνθεσης το FWHM αυξάνεται επισημαίνοντας έτσι τη μείωση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων ZnO για χρόνους μεγαλύτερους των 15 hr.

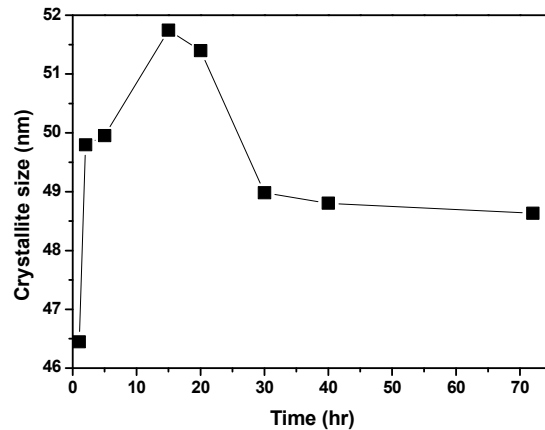
Έχοντας γνωστό το FWHM για την κύρια διεύθυνση ανάπτυξης του ZnO σε Si (100) (διδεύθυνση (100) για $2\theta=31.74^\circ$), υπολογίστηκαν οι μέσες διαστάσεις των κρυσταλλιτών των νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα Si (100) από την εξίσωση του Scherrer.



Εικ. 7.73. Γραφική παράσταση του FWHM για τις κορυφές (100) (a), (002) (b) και (101) (c) για τα δείγματα ZnO σε Si(100) με χρόνο εναπόθεσης 1-72 hr.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικ. 7.74 ως συνάρτηση του χρόνου εναπόθεσης για $2\theta=31.74^\circ$.

Παρατηρούμε ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται μέχρι 15 hr εναπόθεσης, ενώ για μεγαλύτερες περιόδους σημειώνεται μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών.



Εικ. 7.74. Μέγεθος κρυσταλλιτών σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης για $2\theta=31.74^\circ$ σε Si(100) στους 95°C .

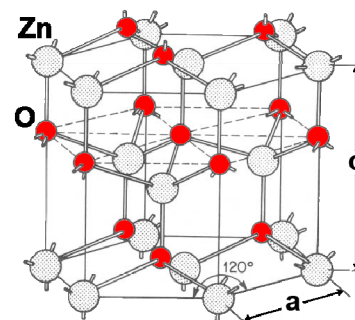
Για κάθε δείγμα ZnO υπολογίστηκαν οι κρυσταλλικές σταθερές a και c του εξαγωνικού του πλέγματος (Εικ. 7.75) με τη χρήση του λογισμικού «Chekcell» (Πίνακας 7.25).

Από τον Πίνακα 7.25 είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης τόσο οι τιμές των κρυσταλλικών σταθερών a και c των δειγμάτων ZnO φθίνουν. Επιπλέον, ο λόγος c/a είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή της ιδανικής εξαγωνικής δομής wurtzite ($a_{\text{θεωρ.}}=3.2496$, $c_{\text{θεωρ.}}=5.2042 \Rightarrow c/a=1.633$ [28]).

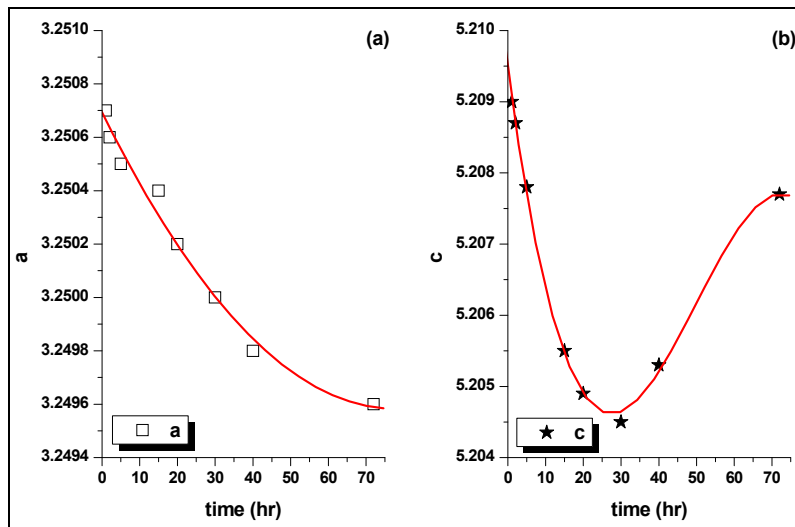
Στην Εικ. 7.76 παρατίθενται οι κρυσταλλικές σταθερές a και c για τα δείγματα ZnO σε Si(100) για χρόνους εναπόθεσης 1-72 hr.

Πίνακας 7.25. Υπολογισμός των κρυσταλλικών σταθερών του δείγματος ZnO σε Si(100) για χρόνο εναπόθεσης 1-72 hr.

Κρυσταλλικές σταθερές			Χρόνος εναπόθεσης
a (Å)	c (Å)	c/a	
3.2507	5.2090	1.6024	01 hr
3.2506	5.2087	1.6024	02 hr
3.2505	5.2078	1.6022	05 hr
3.2504	5.2055	1.6015	15 hr
3.2502	5.2049	1.6014	20 hr
3.2500	5.2045	1.6014	30 hr
3.2498	5.2053	1.6017	40 hr
3.2496	5.2077	1.6026	72 hr

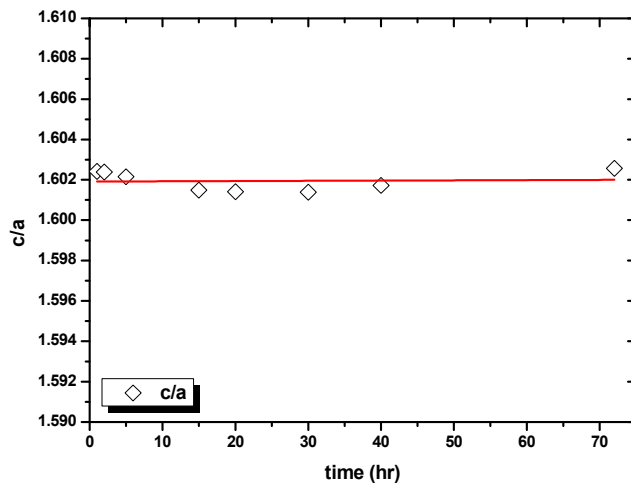


Εικ. 7.75. Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωνικής δομής μέγιστης πυκνότητας (HCP).



Εικ. 7.76. Κρυσταλλικές σταθερές a (a) και c (b) της εξαγωνικής δομής wurtzite των δειγμάτων ZnO σε Si (100) για χρόνο εναπόθεσης 1-72 hr.

Στην Εικ. 7.77 παρουσιάζεται ο λόγος των κρυσταλλικών σταθερών c/a των δειγμάτων ZnO σε χρόνους εναπόθεσης 1-72 hr. Όπως είναι εμφανές, ο λόγος c/a είναι σχεδόν σταθερός (με πολύ μικρή διακύμανση από 1.6014 ως 1.6026) υποδεικνύοντας τη σταθερή κρυσταλλικότητα που χαρακτηρίζει τα δείγματα ZnO που παρασκευάστηκαν σε Si (100) με τη μέθοδο ASG.



Εικ. 7.77. Λόγος c/a των κρυσταλλικών σταθερών a και c της εξαγωνικής δομής wurtzite των δειγμάτων ZnO σε Si (100) για χρόνο εναπόθεσης 1-72 hr.

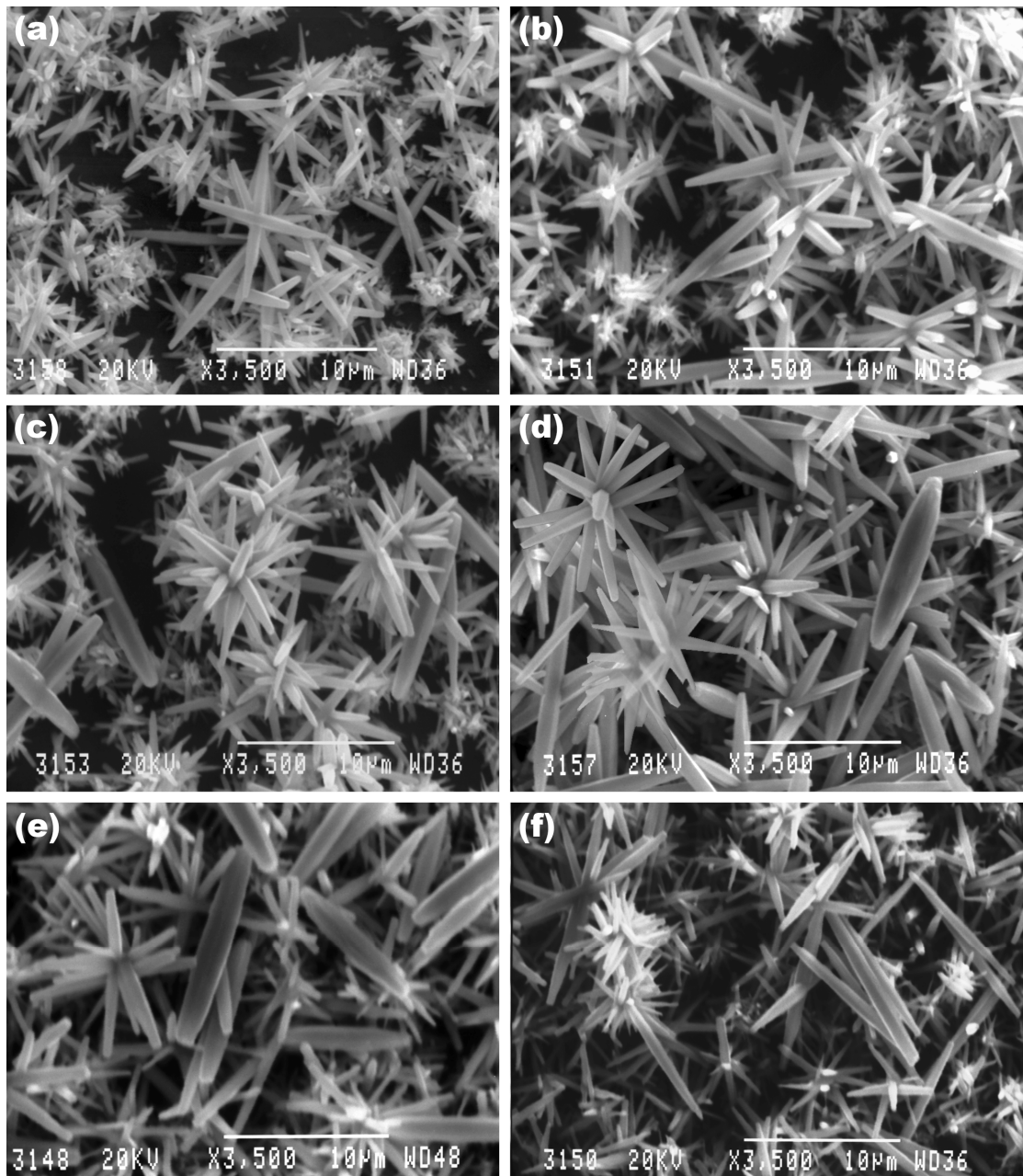
7.6.1.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στις Εικ. 7.78 και Εικ. 7.79 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) των δειγμάτων ZnO σε Si (100) για χρόνους εναπόθεσης 1 hr - 40 hr.

Παρατηρούμε ότι τόσο για 1 hr [Εικ. 7.78 (a)] όσο και για 2 hr εναπόθεσης [Εικ. 7.78 (b)] σχηματίζονται νανοδομές σε σχηματισμούς λουλουδιών (flowerlike nanostructures) που αποτελούνται από νανοράβδους με διαμέτρους $\cong 500$ nm και μήκος περίπου 4 - 5 μm . Παράλληλα παρατηρούνται και πολλές μεμονωμένες νανοράβδοι με διάμετρο περίπου 800 nm και μήκος 8-10 μm . Η μόνη διαφορά των δειγμάτων ZnO για 1 hr και 2 hr εναπόθεσης έγκειται στην αύξηση της κάλυψης του υποστρώματος από $\cong 40$ % σε 50 % αντίστοιχα.

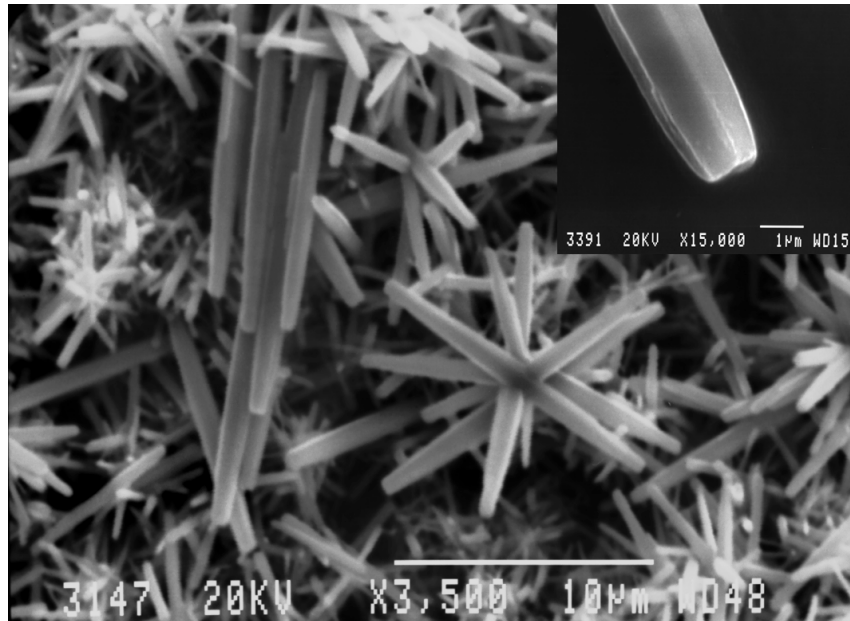
Η μορφολογία των δειγμάτων ακολουθεί την παραπάνω τάση με αυξανόμενο το μέγεθος των δομών και το ποσοστό κάλυψης του υποστρώματος για μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης.

Έτσι, για 5 hr [Εικ. 7.78 (c)] έως 40 hr εναπόθεσης (Εικ. 7.79) διακρίνονται νανοδομές σε σχηματισμούς λουλουδιών που αποτελούνται από νανοράβδους με διαμέτρους να ποικίλουν από 500 nm έως 800 nm και μήκος περίπου 7 - 8 μm και λιγότερες μεμονωμένες νανοράβδοι με διάμετρο περίπου 800 nm - 1 μm και μήκος $\cong 10$ μm .



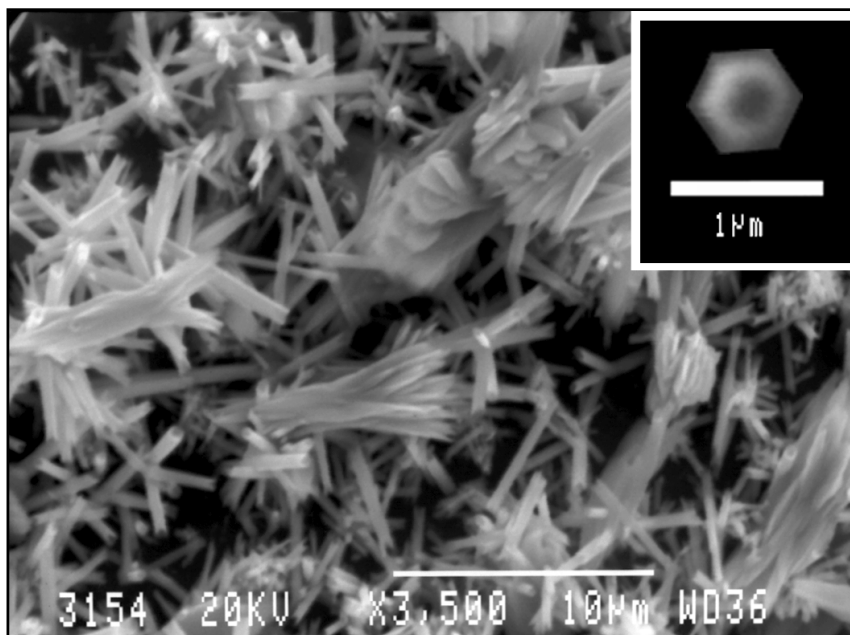
Εικ. 7.78. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG σε υπόστρωμα Si(100) για εναπόθεση 1 hr (a), 2 hr (b), 5 hr (c), 15 hr (d), 20 hr (e) και 30 hr (f).

Οι νανοράβδοι έχουν εξαγωνική διατομή (βλέπε για παράδειγμα την περίπτωση των 40 hr στο ένθετο της Εικ. 7.79) υποδηλώνοντας την ύπαρξη του ZnO με κρυσταλλική δομή wurtzite όπως άλλωστε αυτή προκύπτει και από την περιθλασιμετρία ακτίνων X.



Εικ. 7.79. Φωτογραφία SEM δείγματος ZnO με την τεχνική ASG σε Si (100) για εναπόθεση 40 hr. Στο ένθετο της Εικ. 7.79 είναι εμφανής η εξαγωνική διατομή των νανοράβδων ZnO.

Για 72 hr σύνθεσης παρατηρείται διαφορετική μορφολογία των νανοδομών (Εικ. 7.80) καθώς εμφανίζονται νανοσωλήνες εξαγωνικής διατομής (ένθετο της Εικ. 7.80) καθώς και δομές σε σχηματισμούς που μοιάζουν με «βούρτσες» που πιθανώς να οφείλονται στην συνύπαρξη του ZnO και $Zn(OH)_2$ όπως προκύπτει και από το δομικό χαρακτηρισμό (XRD) των δειγμάτων για χρόνο εναπόθεσης μεγαλύτερο των 40 hr (βλέπε και Εικ. 7.72).



Εικ. 7.80. Φωτογραφία νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG σε Si (100) για 72 hr. Στο ένθετο της Εικ. 7.80 είναι εμφανής η εξαγωνική διατομή των νανοσωλήνων ZnO.

7.6.1.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Η Εικ. 7.81 (α) παρουσιάζει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman των δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Si (100) για χρόνους εναπόθεσης 1 - 40 hr στους 95 °C.

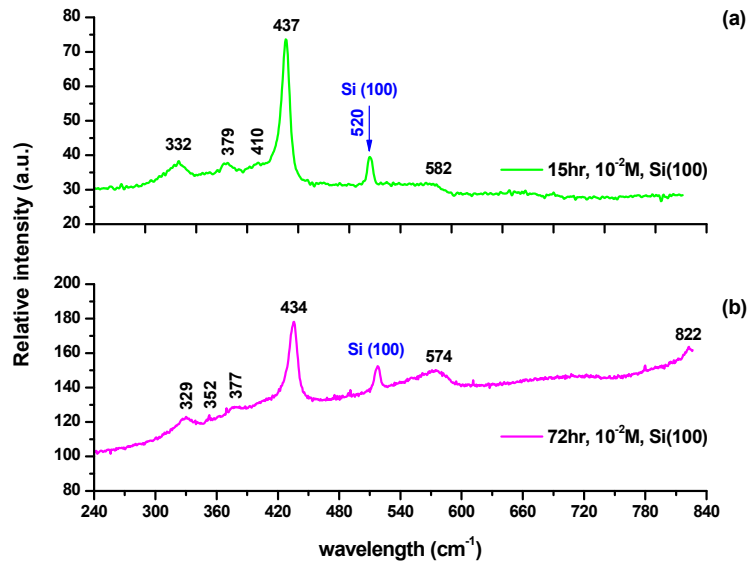
Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman είναι: 332 cm^{-1} (σκέδαση πολλαπλών φωτονίων, multiple - phonon scattering processes), 379 cm^{-1} (A_1 (TO)), 410 cm^{-1} (E_1 (TO)), 437 cm^{-1} (E_2 (high)) και 582 cm^{-1} (E_1 (LO)), που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [29].

Μεταξύ αυτών των κορυφών Raman, η E_2 (high) στους 437 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση και το μικρότερο εύρος κορυφής στο μισό της έντασης (FWHM) για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική ζώνη του ZnO [30].

Τα παραπάνω φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι όλα τα δείγματα σε υπόστρωμα Si (100) έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις. Με μπλε χρώμα παρουσιάζεται η χαρακτηριστική κορυφή του υποστρώματος Si (100) στους 520 cm^{-1} [5].

Απ' την άλλη, το φάσμα Raman για το δείγμα για 72 hr εναπόθεσης παρουσιάζει το ίδιο μοτίβο με προηγουμένως αλλά ελαφρώς μετατοπισμένο όπως φαίνεται και στην Εικ. 7.81 (β). Η διαφορά που αξίζει να αναφέρουμε είναι η μετατόπιση της κορυφής (E_1 (LO)) στους 574 cm^{-1} που γίνεται ισχυρότερη και πιο πεπλατυσμένη υποδηλώνοντας την ύπαρξη κενών οξυγόνου [6]. Επιπλέον, εμφανίζονται κορυφές στους 352 cm^{-1} (translational mode) και 822 cm^{-1} (R_{OH}) που αποδίδονται στην ύπαρξη $Zn(OH)_2$ [31].

Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε την ύπαρξη $Zn(OH)_2$ και ZnO καθώς και τη δημιουργία ατελειών που οδηγεί αφενός στην αύξηση της κορυφής E_1 (LO) και αφετέρου στη μετατόπιση προς τα αριστερά και ταυτόχρονα την πλάτυνση του συνόλου των κορυφών Raman. Η ανάλυση που προκύπτει από τη φασματοσκοπία Raman είναι σε συμφωνία με το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 5.5.



(a) **Εικ. 7.81.** Φάσματα Raman δειγμάτων ZnO σε Si (100) για χρόνο εναπόθεσης 15 hr (a) και 72 hr (b). Με μπλε χρώμα παρουσιάζεται η χαρακτηριστική κορυφή του υποστρώματος Si (100) στους 520 cm⁻¹.

7.6.1.4. Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – Infrared spectroscopy, FT-IR)

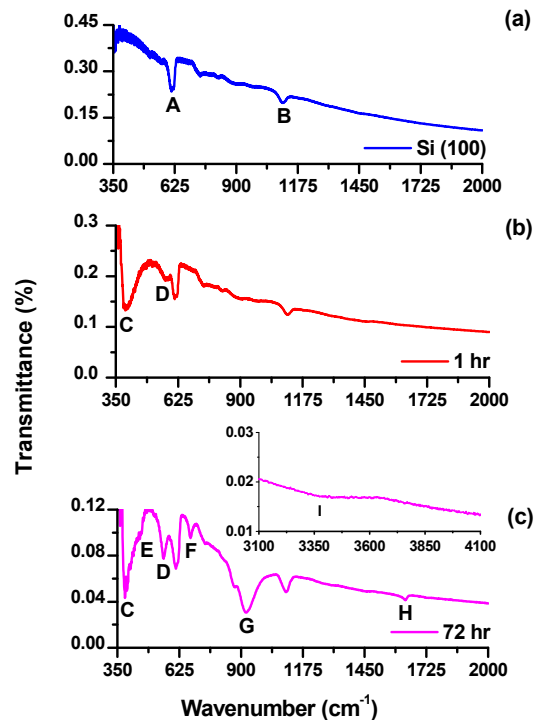
Η Εικ. 7.82 (a) παρουσιάζει το φάσμα FT-IR του υποστρώματος Si (100) [Εικ. 7.82 (a)] και των δειγμάτων ZnO για χρόνους εναπόθεσης 1 και 72 hr στους 95 °C [Εικ. 7.82 (b), (c)]. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα αναλύθηκαν ονομάζοντας κάθε κορυφή και ταυτοποιώντας την βάσει της βιβλιογραφίας.

Έτσι, το Si (100) δίνει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στους 604 cm^{-1} (A) και στους 1100 cm^{-1} (B) [Εικ. 7.82 (a)]. Οι κορυφές A και B αντιστοιχούν στις δονήσεις ατόμων Si-Si και Si-O-Si αντίστοιχα [32]. Η τελευταία πιθανώς να οφείλεται στο σχηματισμό SiO_2 στην επιφάνεια του υποστρώματος λόγω υγρασίας μετά την έκθεσή του στην ατμόσφαιρα.

Το φάσμα υπερόθρου για 1 hr εναπόθεσης εμφανίζει δύο κορυφές στους 397 cm^{-1} (C) και στους 568 cm^{-1} (D) που αντιστοιχούν στο ZnO [33] (Εικ. 7.82 (b)). Αυτές ακριβώς οι κορυφές εμφανίζονται για κάθε χρόνο εναπόθεσης έως τις 72 hr δηλώνοντας την ύπαρξη ZnO όπως αποδεικνύεται και από το XRD.

Όμως, από την Εικ. 7.82 (c) είναι εμφανές ότι το δείγμα των 72 hr παρουσιάζει διαφορετικό IR φάσμα σε σχέση με τους υπόλοιπους χρόνους εναπόθεσης. Εμφανίζει κορυφές στους 385 cm^{-1} (C), 557 cm^{-1} (D), 449 cm^{-1} (E), 675 cm^{-1} (F), 920 cm^{-1} (G), 1630 cm^{-1} (H) και 3369 cm^{-1} (I).

Οι κορυφές C και D είναι ελαφρώς μετατοπισμένες σε σχέση με τα δείγματα στους μικρότερους χρόνους εναπόθεσης ενώ εμφανίζεται και η κορυφή E που επίσης αντιστοιχεί στο ZnO [34]. Αυτές οι μετατοπίσεις πιθανώς να οφείλονται στην αλλαγή του γεωμετρικού σχήματος και του μεγέθους των νανοδομών ZnO από σχηματισμούς λουλουδιών



Εικ. 7.82. Φάσματα FT-IR για το υπόστρωμα Si (100) (a) και για τα δείγματα ZnO για χρόνους εναπόθεσης 1 hr (b), και 72 hr (c).

Στο ένθετο της (c) παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR σε εύρος κυματηριθμών $3100\text{--}4100\text{ cm}^{-1}$.

(Εικ. 7.78 (a)) σε νανοσωλήνες και σχηματισμούς που μοιάζουν με «βούρτσες» (Εικ. 7.80) για 1 hr και 72 hr αντίστοιχα.

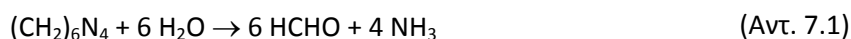
Οι κορυφές F, G, H και I αντιστοιχούν στην κανονική δόνηση του μορίου της NH_3 (N-H (out-of-plane bending vibration), NH_2^+ , N-H (deformation vibration) και N-H (stretching vibration) [35].

Παρατηρούμε επίσης ότι σε κανένα από τα φάσματα FT-IR δεν παρουσιάζονται κορυφές στην περιοχή $1370\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ (δόνηση δεσμού C-H) ή στην $1680\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ (ύπαρξη καρβονυλικής ομάδας -C=O) που να υποδηλώνουν την ύπαρξη φορμαλδεΐδης, γεγονός που αποκαλύπτει ότι η αρχική αμίνη (HMTA) που χρησιμοποιήθηκε ως αντιδρών της αντίδρασης καταναλώθηκε πλήρως [36].

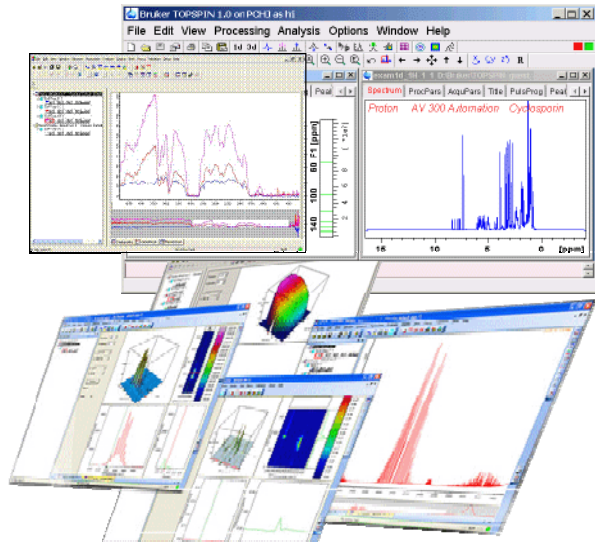
Η κορυφή στους 3369 cm^{-1} (I) θα μπορούσε να οφείλεται στην ύπαρξη υδροξυλιόντων (-OH). Όμως, σε αυτή την περίπτωση θα έπρεπε να υπάρχει και μια κορυφή στους 1569 cm^{-1} [37] γεγονός που δεν ισχύει με αποτέλεσμα να καταρρίπτεται η παραπάνω υπόθεση.

Τέλος, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια η παρουσία ή όχι του Zn(OH)_2 από τα φασματοσκοπικά δεδομένα του FT-IR μιας και είναι μεν παρούσα μια πολύ ασθενής κορυφή στους 739 cm^{-1} αλλά ταυτίζεται με κορυφή του υποστρώματος Si (100) όπως φαίνεται και από την Εικ. 7.82 (a) ενώ παράλληλα θα έπρεπε να εμφανίζεται και μια κορυφή στους 3681.5 cm^{-1} .

Ένας πιθανός μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό νανοδομών ZnO μπορεί να είναι ο σχηματισμός αμμωνίας και η απελευθέρωση - καταβύθιση φορμαλδεΐδης (αντίδραση 7.1) μιας και δεν υπάρχουν ίχνη της στα δείγματα, που ακολουθείται από την υδρόλυση της αμμωνίας (αντίδραση 7.2) και τελικά το μετασχηματισμό του Zn(OH)_2 σε ZnO και H_2O (αντίδραση 7.4), που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων [38,39].

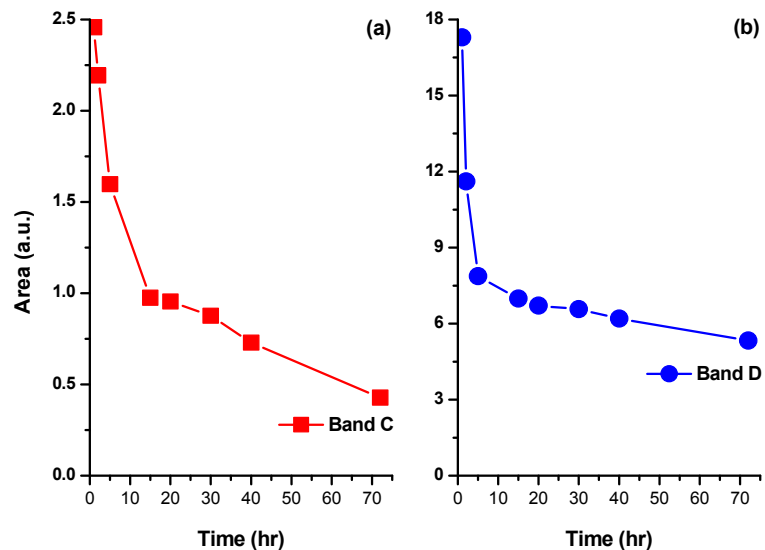


Προκειμένου να μελετηθούν και να συσχετισθούν οι κορυφές του ZnO για κάθε χρόνο εναπόθεσης, προσδιορίστηκε η επιφάνεια της κάθε κορυφής που αναφέραμε προηγουμένως με τη χρήση του λογισμικού «Opus» που συνοδεύει το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Bruker (IFS 66ν/S) (Εικ. 7.83) και μελετήθηκε η μεταβολή της σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης (Εικ. 7.84).



Εικ. 7.83. Φωτογραφία του λογισμικού «Opus» που συνοδεύει το φασματοφωτόμετρο Bruker (IFS 66ν/S).

Από την Εικ. 7.84 φαίνεται ότι τόσο η κορυφή C ($563\text{-}589\text{ cm}^{-1}$) όσο και η D ($382\text{-}428\text{ cm}^{-1}$) που αντιστοιχούν σε ZnO έχουν φθίνουσα τάση για χρόνους εναπόθεσης από 1 hr έως 72 hr (η τιμή της C κυμαίνεται από 2.45 ως 0.46 ενώ της D από 17.44 ως 5.45).



Εικ. 7.84. Επιφάνεια κάτω από τις χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR C και D του ZnO ως συνάρτηση του χρόνου εναπόθεσης για 1 hr, 2 hr, 5 hr, 15 hr, 20 hr, 30 hr, 40 hr και 72 hr.

Είναι επίσης εμφανές ότι για χρόνους εναπόθεσης από 15 hr έως 40 hr και οι δύο κορυφές διατηρούν σχεδόν σταθερές τιμές ενώ για μεγαλύτερο χρόνο (72 hr) η επιφάνεια μειώνεται ακόμα περισσότερο.

Η παραπάνω πτωτική τάση της επιφάνειας των κύριων κορυφών του ZnO είναι μια ένδειξη ότι για μικρούς χρόνους εναπόθεσης έχουμε έντονη παραγωγή ZnO. Μεσολαβεί ένα διάστημα ισορροπίας (15-40 hr), ενώ για σχετικά μεγάλους χρόνους εναπόθεσης σημειώνεται πιο μειωμένη παραγωγή ZnO και πιθανώς μετατόπιση της αντίδρασης (7.4) προς τα αριστερά.

Έχοντας υπόψη το παραπάνω συμπέρασμα όσον αφορά τη μεταβολή της έντασης του παραγόμενου ZnO σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης, κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης ως προς ZnO.

Από τις τελικές τιμές του pH των 1:1 διαλυμάτων $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : C_6H_{12}N_4$ σε 95 °C για χρόνους εναπόθεσης από 1 hr ως 72 hr μπορούν να εξαχθούν οι τιμές του pOH ($pOH = 14 - pH$) και επομένως η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου ($pOH = -\log [OH^-]$) (Πίνακας 7.26).

Πίνακας 7.26. Μελέτη της τελικής οξύτητας του 10^{-2} M διαλύματος 1:1 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : C_6H_{12}N_4$ σε 95 °C στη στοιχειομετρία της αντίδρασης για χρόνους εναπόθεσης 1-72 hr όπως έχει εξαχθεί από το XRD και τη φασματοσκοπία Raman).

pH	[OH ⁻]	Χρόνος εναπόθεσης (hr)	Στοιχειομετρία
6.73	$5.37 \cdot 10^{-8}$	01	ZnO
6.92	$8.32 \cdot 10^{-8}$	02	ZnO
7.01	$1.02 \cdot 10^{-7}$	05	ZnO
7.09	$1.23 \cdot 10^{-7}$	15	ZnO
7.13	$1.35 \cdot 10^{-7}$	20	ZnO
7.14	$1.38 \cdot 10^{-7}$	30	ZnO
7.22	$1.66 \cdot 10^{-7}$	40	ZnO
7.71	$5.13 \cdot 10^{-7}$	72	ZnO + Zn(OH) ₂

Με βάση τη συγκέντρωση των υδροξυλίων μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του Zn(OH)₂ που είναι προϊόν της αντίδρασης (7.3).

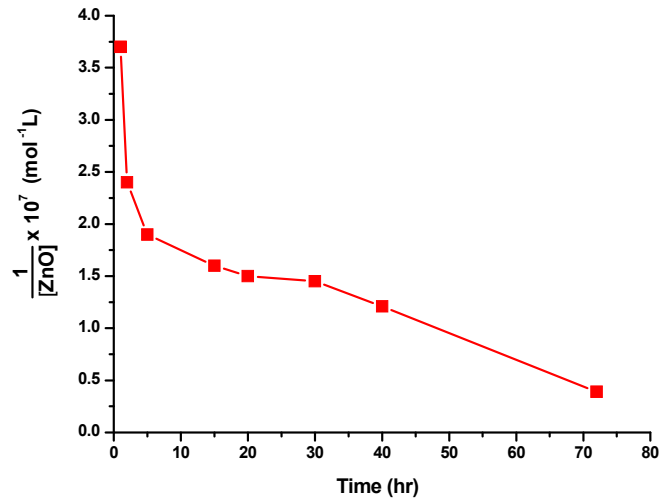
Το Zn(OH)₂ αποτελεί αντιδρών της αντίδρασης παραγωγής ZnO (αντίδραση 7.4) και επομένως μπορεί πλέον να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ZnO και η ταχύτητα παραγωγής του (Πίνακας 7.27).

Πίνακας 7.27. Υπολογισμός ταχύτητας αντίδρασης παραγωγής ZnO (αντίδραση 3.4) γνωρίζοντας τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου.

[OH ⁻]	[Zn(OH) ₂] = [OH ⁻]/2	[ZnO] = [Zn(OH) ₂]	Ταχύτητα αντίδρασης 4 (=1/[ZnO])
$5.37 \cdot 10^{-8}$	$2.69 \cdot 10^{-8}$	$2.69 \cdot 10^{-8}$	$3.72 \cdot 7$
$8.32 \cdot 10^{-8}$	$4.16 \cdot 10^{-8}$	$4.16 \cdot 10^{-8}$	$2.40 \cdot 7$
$1.02 \cdot 10^{-7}$	$5.10 \cdot 10^{-8}$	$5.10 \cdot 10^{-8}$	$1.96 \cdot 7$
$1.23 \cdot 10^{-7}$	$6.15 \cdot 10^{-8}$	$6.15 \cdot 10^{-8}$	$1.63 \cdot 7$
$1.35 \cdot 10^{-7}$	$6.75 \cdot 10^{-8}$	$6.75 \cdot 10^{-8}$	$1.48 \cdot 7$
$1.38 \cdot 10^{-7}$	$6.90 \cdot 10^{-8}$	$6.90 \cdot 10^{-8}$	$1.45 \cdot 7$
$1.66 \cdot 10^{-7}$	$8.30 \cdot 10^{-8}$	$8.30 \cdot 10^{-8}$	$1.20 \cdot 7$
$5.13 \cdot 10^{-7}$	$0.257 \cdot 10^{-8}$	$0.257 \cdot 10^{-8}$	$0.390 \cdot 6$

Η Εικ. 7.85 παρουσιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγής ZnO (αντίδραση 7.4) σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης.

Από τον Πίνακα 7.27 και την Εικ. 7.85 φαίνεται ότι η ταχύτητα παραγωγής ZnO μειώνεται από $3.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ (1 hr εναπόθεση) σε $0.39 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ (εναπόθεση 72 hr). Έτσι, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός κατανάλωσης Zn(OH)_2 προς ZnO είναι μικρότερος για 72 hr σε σύγκριση με τους υπόλοιπους χρόνους εναπόθεσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο από το XRD (Εικ. 7.71 και Εικ. 7.72) όσο και από



Εικ. 7.85. Ταχύτητα αντίδρασης του ZnO για χρόνους εναπόθεσης 1 hr, 2 hr, 5 hr, 15 hr, 20 hr, 30 hr, 40 hr και 72 hr σε 95°C για την αντίδραση $\text{Zn(OH)}_2 \leftrightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$.

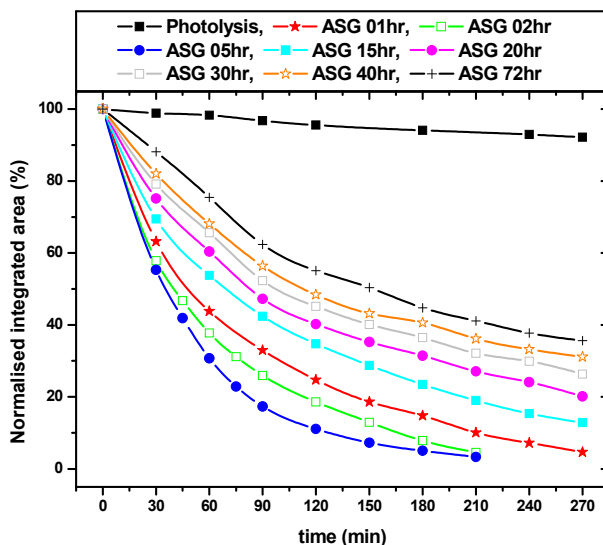
τη φασματοσκοπία Raman (Εικ. 7.81) και πιθανώς να συνδέεται και με τις αλλαγές στη μορφολογία των δειγμάτων (από σχηματισμούς λουλουδιών με εξαγωνικές ράβδους σε νανοσωλήνες και σχηματισμούς που θυμίζουν «βούρτσες»).

Από τις παραπάνω αναλύσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για χρόνους εναπόθεσης $> 40 \text{ hr}$ η αντίδραση (7.4) πηγαίνει προς τα αριστερά.

7.6.1.5. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

7.6.1.5.1. Αποχρωματισμός υδατικού δ/τος “μπλε του μεθυλενίου”

Στην Εικ. 7.86 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και τα δείγματα ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Si(100) σε θερμοκρασία 95 °C για χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr.



Εικ. 7.86. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του υδατικού δ/τος Methylene Blue, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε 95 °C και χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με πέντε λαμπτήρες τύπου black light (Phillips TL 4W/08), συνδεδεμένους εν σειρά, με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 2.1 mW/cm².

Από την Εικ. 7.86 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ZnO είναι πιο αποτελεσματικά από το φαινόμενο της φωτόλυσης, ως προς τη διάσπαση του υδατικού δ/τος δείκτη Methylene Blue. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα δείγματα για 1, 2 και 5 hr εναπόθεσης είναι τα πιο δραστικά μιας και είναι εκείνα με τις μικρότερες δομές ZnO (διαμέτρους 500-800 nm και μήκος 5-10 μm) και επομένως τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη. Μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων, καλύτερη απόκριση παρουσιάζει εκείνο για 5 hr εναπόθεσης μιας και έχει τις πιο καλοσηματισμένες δομές και παρουσιάζει την καλύτερη ομοιομορφία.

Όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης από 15 hr σε 72 hr, η % απόδοση των δειγμάτων μειώνεται αφού οι μικρο-δομές ZnO αναπτύσσονται ακόμα περισσότερο με αποτέλεσμα η επιφάνεια επαφής τους με το υδατικό δ/μα Methylene Blue να μειώνεται (βλέπε και Εικ. 7.78 - 7.80).

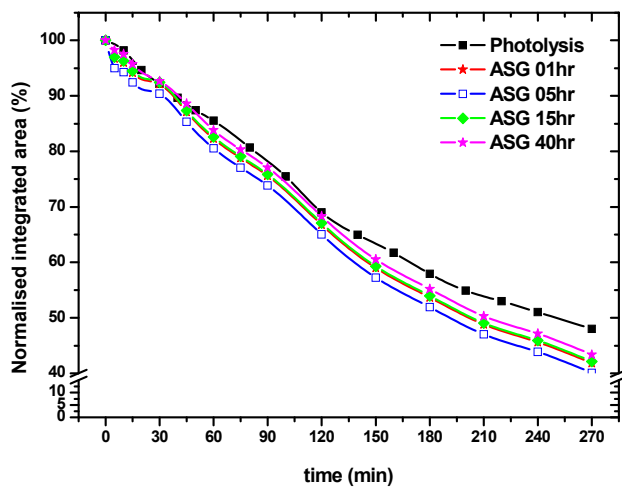
Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε ότι το λιγότερο φωτοκαταλυτικά δραστικό δείγμα είναι εκείνο για 72 hr εναπόθεσης, πιθανώς λόγω της συνύπαρξης του ZnO και Zn(OH)₂ όπως

προκύπτει και από το δομικό χαρακτηρισμό (XRD) των δειγμάτων για χρόνο εναπόθεσης μεγαλύτερο των 40 hr (βλέπε και Εικ. 7.72).

Για άλλη μια φορά λοιπόν, συμπεραίνουμε ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος στο φαινόμενο της φωτοκαταλυτικής διάσπασης ενός οργανικού ρυπαντή είναι η κρυσταλλικότητα του υπό μελέτη καταλύτη και η επιφάνεια επαφής των δύο χημικών ειδών μεταξύ τους.

7.6.1.5.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.87 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Si(100) με την τεχνική ASG σε 95 °C.



Εικ. 7.87. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 - 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO σε 95 °C και χρόνο εναπόθεσης 1 - 40 hr.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολική ισχύ 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.87 παρατηρούμε ότι κανένα δείγμα ZnO από την τεχνική ASG δεν είναι αισθητά πιο αποτελεσματικό από το φαινόμενο της φωτόλυσης, ως προς τη διάσπαση του δείκτη στεαρικού οξέος. Η παραπάνω διαπίστωση είναι λογική αν σκεφτεί κανείς ότι όλα τα δείγματα ZnO για χρόνο εναπόθεσης 1 - 72 hr αποτελούνται από μικρο-δομές αρκετών nm οπότε δεν προσφέρουν ικανοποιητική επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη στερεό δείκτη στεαρικού οξέος ώστε να τον αποδομήσουν υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (βλέπε και Εικ. 6.30 κατ' αντιστοιχία με τα δείγματα 1 × - 4 × Degussa TiO_2).

7.6.2. Εναπόθεση νανοδομών ZnO σε γυαλί Corning για 2-48 hr

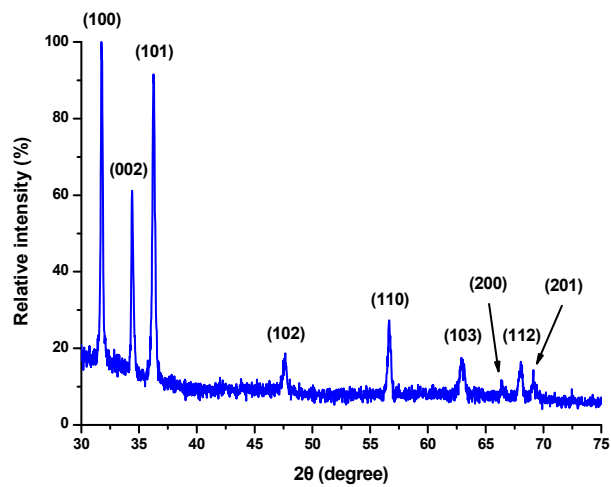
Σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr και 48 hr πάνω σε γυαλί Corning 7059 από ισομοριακό διάλυμα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και εξαμεθυλ-τετραμίνης ($C_6H_{12}N_4$, HMTA) συγκέντρωσης 10^{-2} M σε θερμοκρασία 95 °C.

Επιλέχθηκε χρόνος εναπόθεσης 2 hr - 48 hr μιας και για χρόνους < 2 hr η σύνθεση βρίσκεται σε σχετικά πρώιμο στάδιο δίνοντας σχετικά ανομοιόμορφες δομές (βλέπε και Εικ. 7.78), ενώ για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης (72 hr) προκύπτουν παραπροϊόντα που αντιστοιχούν σε $Zn(OH)_2$ (βλέπε Εικ. 7.72 και Εικ. 7.80).

Επιπλέον, η εναπόθεση των δειγμάτων ZnO έγινε σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 προκειμένου να καταστεί δυνατή η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού.

7.6.2.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.88 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα XRD για τα δείγματα νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr και 48 hr, στους 95°C καθώς και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα Miller ανάπτυξης του ZnO.



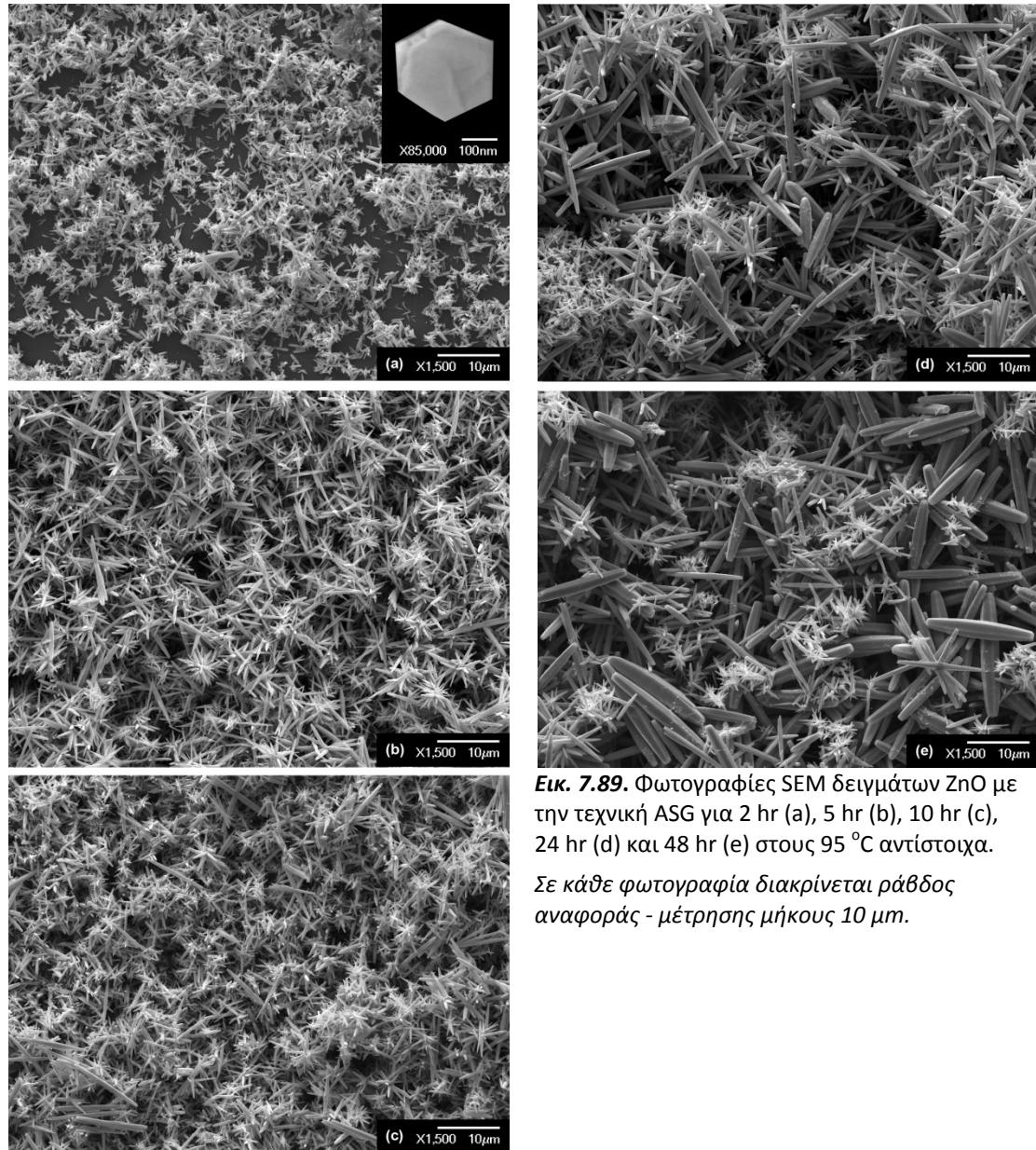
Για όλους τους χρόνους εναπόθεσης, εμφανίζονται οξείες κορυφές στα γραφήματα XRD που

Εικ. 7.88. Τυπικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα ZnO με χρόνο εναπόθεσης 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr και 48 hr σε γυαλί.

αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

7.6.2.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 7.89 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) των δειγμάτων ZnO σε γυαλί Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης 2 hr - 48 hr.



Εικ. 7.89. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG για 2 hr (a), 5 hr (b), 10 hr (c), 24 hr (d) και 48 hr (e) στους 95 °C αντίστοιχα. Σε κάθε φωτογραφία διακρίνεται ράβδος αναφοράς - μέτρησης μήκους 10 μm.

Από την Εικ. 7.89 παρατηρούμε ότι οι σχηματιζόμενες δομές ZnO με τη χρήση της τεχνικής ASG σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 είναι ανάλογες με εκείνες της Εικ. 7.78 που προκύπτουν για υπόστρωμα Si(100).

Έτσι, σε 2 hr εναπόθεσης [Εικ. 7.89 (a)] σχηματίζονται νανοράβδοι με διάμετρο περίπου 300 nm και μήκος 3-4 μm και συνολική κάλυψη του υποστρώματος 50 - 60 %.

Όπως και στην περίπτωση της ενότητας 6.7.1, οι νανοράβδοι έχουν εξαγωνική διατομή (βλέπε για παράδειγμα το ένθετο της Εικ. 7.89 (a) για την περίπτωση των 2 hr) υποδηλώνοντας την ύπαρξη του ZnO με κρυσταλλική δομή wurtzite όπως άλλωστε αυτή προκύπτει και από την περιθλασιμετρία ακτίνων X.

Για 5 hr [Εικ. 7.89 (b)] διακρίνονται νανοδομές σε σχηματισμούς λουλουδιών που αποτελούνται από νανοράβδους με διαμέτρους να ποικίλουν από 250 nm έως 400 nm και μήκος περίπου 3-4 μm και λιγότερες μεμονωμένες νανοράβδοι με διάμετρο περίπου 400-500 nm και μήκος 6-8 μm.

Η ίδια μορφολογία επαναλαμβάνεται για 10 hr εναπόθεσης [Εικ. 7.89 (c)] με μόνη διαφορά την αύξηση των μεμονωμένων νανοράβδων και του ποσοστού κάλυψης του υποστρώματος.

Από 24 hr έως 48 hr εναπόθεσης [Εικ. 7.89 (d) και (e) αντίστοιχα] υπερισχύουν οι νανοράβδοι ZnO με μήκος 14-15 μm και διαμέτρους που ποικίλουν από $\cong 1.5$ μm (24 hr) σε 3 μm (48 hr) αντίστοιχα.

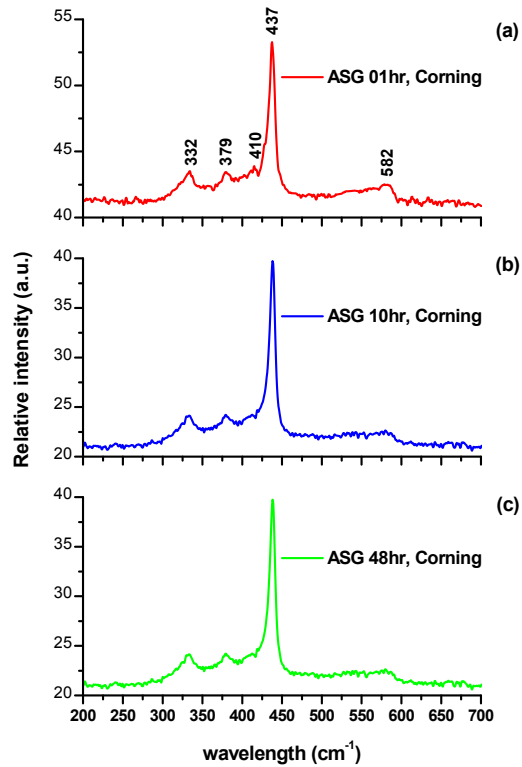
7.6.2.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Οι Εικ. 7.90 (a), (b), και (c) παρουσιάζουν τα φάσματα Raman για τα δείγματα νανοδομών ZnO επάνω σε γυαλί Corning 7059 για χρόνο εναπόθεσης 2, 10 και 48 hr αντίστοιχα, στους 95°C.

Οι συχνότητες που παρατηρούνται στα φάσματα Raman είναι: 332 cm^{-1} (σκέδαση πολλαπλών φωτονίων, multiple - phonon scattering processes), 379 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$), 410 cm^{-1} ($E_1(\text{TO})$), 437 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$) και 582 cm^{-1} ($E_1(\text{LO})$), που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [40].

Από τις παραπάνω κορυφές Raman, η $E_2(\text{high})$ στους 437 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική κορυφή του δεσμού ZnO [41].

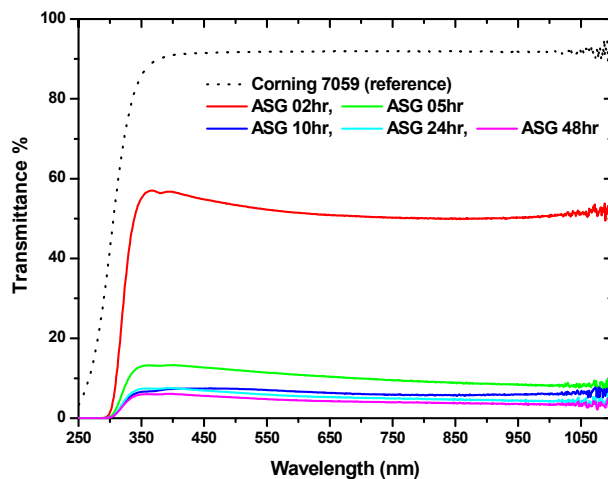
Τα παραπάνω φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα που εναποτέθηκαν με την τεχνική ASG σε γυαλί Corning 7059 για 2 - 48 hr έχουν χαρακτηριστικούς δεσμούς ZnO και είναι απαλλαγμένα από προσμίξεις.



Εικ. 7.90. Φάσματα Raman των δειγμάτων ZnO σε γυαλί Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης 2 hr (a), 10 hr (b) και 48 hr.

7.6.2.4. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.91 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) των δειγμάτων ZnO πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού Corning για χρόνους εναπόθεσης από 2 έως 48 hr και για ακτινοβολία με $\lambda=190-1100$ nm.



Εικ. 7.91. (%) διαπερατότητα UV-Vis ακτινοβολίας ($\lambda=190-1100$ nm) των δειγμάτων ZnO σε γυαλί Corning 7059 για χρόνους εναπόθεσης 2 - 48 hr.

Με διακεκομμένη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η (%) διαπερατότητα του "γυμνού" υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Παρατηρούμε ότι η διαπερατότητα των δειγμάτων μειώνεται με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, από 50.9 % σε 4.25 % για 2 και 48 hr εναπόθεσης αντίστοιχα σε μήκος κύματος 600 nm, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με το SEM, όπου παρατηρούμε την αύξηση του πάχους και της επιφανειακής κάλυψης των δειγμάτων για μεγαλύτερους χρόνους σύνθεσης.

7.6.2.5. Υπολογισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων ZnO που εναποτέθηκαν με την τεχνική ASG σε υπόστρωμα Corning 7059 για 2 - 48 hr ως προς την αποδόμηση των δεικτών “μπλε του μεθυλενίου” και “στεαρικού οξέος” δεν μεταβλήθηκε σημαντικά σε σχέση με εκείνη των δειγμάτων ZnO σε Si(100).

Άλλωστε, όπως φαίνεται και από την ανάλυση των κρυσταλλικών ιδιοτήτων των δύο πειραματικών σειρών (βλέπε Εικ. 7.71 και Εικ. 7.88), καθώς και τη μελέτη της μορφολογίας τους με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (βλέπε Εικ. 7.78, Εικ. 7.79 και Εικ. 7.89), η φύση του υποστρώματος (κρυσταλλικό Si ή άμορφο γυαλί) δεν επιφέρει αλλαγές στη μορφολογία και στην κρυσταλλικότητα των δειγμάτων ZnO με αποτέλεσμα να μη μεταβάλλονται και οι φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

7.6.3. Χρήση υποστρωμάτων με επικάλυψη υμενίων ZnO

Από τις ενότητες 6.2.1 και 6.2.2 παρατηρήσαμε ότι ναι μεν επιτεύχθηκε η εναπόθεση μικρο- και νανο- δομών ZnO με την τεχνική ASG σε διάφορα υποστρώματα, αλλά οι διαστάσεις τους είναι αρκετά μεγάλες για να δώσουν σημαντικές αλλαγές στην επιφάνεια επαφής τους με τους υπό μελέτη δείκτες. Σύμφωνα όμως με τη βιβλιογραφία [6,42-50], αν επιλεγεί ένα υπόστρωμα με κρυσταλλικές ιδιότητες παρόμοιες με το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε, στην προκειμένη περίπτωση το ZnO, όπως για παράδειγμα GaN [42] ή ακόμα καλύτερα ZnO [6,43-50], αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση νανοράβδων ZnO με διαμέτρους που καθορίζονται από τη διάμετρο των κόκκων του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα [6,50].

Έτσι, στις παραγράφους που ακολουθούν, μελετήθηκε η εναπόθεση νανοδομών ZnO σε ποικιλία υποστρωμάτων που ήταν καλυμμένα με λεπτά υμένια ZnO με χρήση των τεχνικών sol-gel και PLD.

Αναλυτικά, μελετήθηκαν οι παρακάτω συνθήκες εναπόθεσης:

Πίνακας 7.28. Παράμετροι εναπόθεσης νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG και χρήση υποστρωμάτων με επικάλυψη λεπτών υμενίων ZnO.

A/A	Χρόνος εναπόθεσης τεχνικής ASG	Υπόστρωμα	Μέθοδος εναπόθεσης υμενίων ZnO	Θερμοκρασία εναπόθεσης υμενίων ZnO
1	2 - 10 hr	Corning με κάλυψη 6 × ZnO	sol-gel	600 °C
2	2 - 10 hr	Corning με κάλυψη 3 × ZnO	sol-gel	600 °C
3	2 - 10 hr	Si(100) με κάλυψη 6 × ZnO	sol-gel	600 °C
4	2 - 10 hr	Si(100) με κάλυψη 3 × ZnO	sol-gel	600 °C
5	2 - 10 hr	ITO (Indium Tin Oxide) με κάλυψη 3 × ZnO	sol-gel	600 °C
6	2 - 10 hr	Corning με κάλυψη 3 × Al _{0.05} Zn _{0.95} O	sol-gel	600 °C
7	5 hr	Corning με κάλυψη 1 - 10 × ZnO	sol-gel	600 °C
8	2 - 48 hr	Corning με κάλυψη 1 × ZnO	sol-gel	95 °C
9	2 - 48 hr	Corning με κάλυψη 3 × ZnO	sol-gel	95 °C
10	5 hr	Sapphire με κάλυψη ZnO 180 ± 5nm	PLD	400 - 700 °C

7.6.3.1. Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2-10 hr σε διάφορα υποστρώματα με κάλυψη 3 × και 6 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600°C

Σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 2 hr, 5 hr και 10 hr από ισομοριακό διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ συγκέντρωσης 10^{-2} M σε θερμοκρασία 95 °C, πάνω σε γυαλί Corning 7059 και Si(100) με 6 × και 3 × ZnO και 3 × $\text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ και ITO με 3 × ZnO από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης υμενίων 600 °C (βλέπε Πίνακα 7.28 με A/A 1-6).

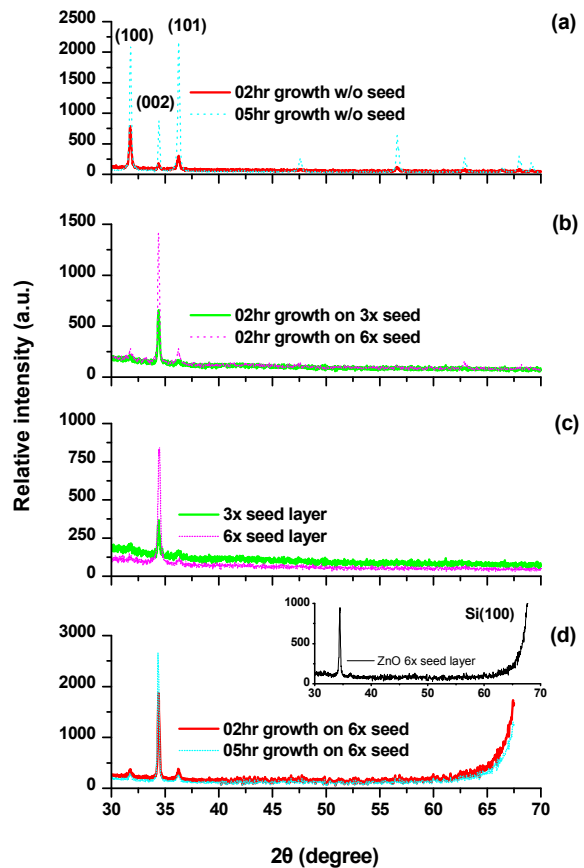
Επιλέχθηκε ποικιλία υποστρωμάτων προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή τους στην εναπόθεση των νανοδομών ZnO και τελικά στη φωτοκαταλυτική τους δράση για την αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

7.6.3.1.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.92 (a) παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα XRD για 2 και 5 hr εναπόθεσης νανοδομών ZnO σε γυμνά υποστρώματα Corning 7059 σε 95 °C (βλέπε και ενότητα 7.6.2).

Αντίστοιχα, στην Εικ. 7.92 (b) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για 2 hr εναπόθεσης νανοδομών ZnO σε 95 °C, σε υποστρώματα Corning 7059 επικαλυμμένα με λεπτά υμένια 3 × και 6 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600 °C [βλέπε και Εικ. 7.92 (c) και ενότητα 7.2].

Τέλος, στην Εικ. 7.92 (d) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για 2 και 5 hr εναπόθεσης νανοδομών ZnO σε υποστρώματα Si(100) επικαλυμμένα με λεπτά υμένια 6 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600 °C [βλέπε και ένθετο της Εικ. 7.92 (d) για την περίπτωση του υμενίου ZnO σε Si(100)].



Εικ. 7.92. Τυπικά διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG, για 2 - 10 hr εναπόθεσης σε διάφορα υποστρώματα καλυμμένα με λεπτά υμένια ZnO από την τεχνική sol-gel.

Από τις Εικ. 7.92 (a) - (d) διαπιστώνουμε ότι σε όλα τα διαγράμματα XRD εμφανίζονται οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42°, αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι με αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, η κορυφή (002) γίνεται πιο έντονη, δηλώνοντας έτσι τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας των παραγόμενων δειγμάτων [βλέπε Εικ. 7.92 (d)].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα δείγματα ZnO που προέκυψαν μετά από χημική σύνθεση έχουν πιο έντονη την κορυφή (002) από τα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO, γεγονός που επίσης δηλώνει την καλύτερη κρυσταλλικότητα των νανοδομημένων δειγμάτων έναντι των λεπτών υμενίων ZnO [βλέπε Εικ. 7.92 (b & c) και Εικ. 7.92 (d)].

Η ίδια εικόνα παρατηρείται και για τα δείγματα νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα ITO με $6 \times$ και $6 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600°C , για χρόνους εναπόθεσης 2 - 10 hr και δεν κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν.

7.6.3.1.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

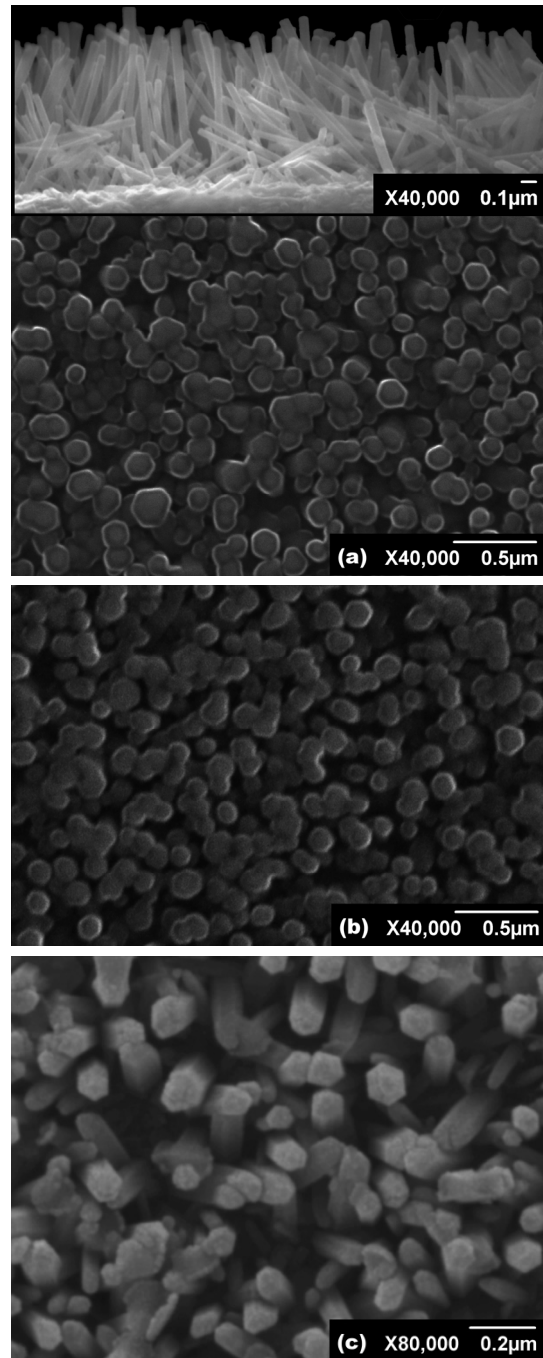
Στην Εικ. 7.93 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning με $6 \times \text{ZnO}$, για χρόνο εναπόθεσης 2 hr (a), 5 hr (b) και 10 hr (c) στους 95°C .

Από τις Εικ. 7.93 παρατηρούμε ότι για κάθε χρόνο εναπόθεσης (2 - 10 hr) επιτυγχάνεται η εναπόθεση νανοδομών ZnO κάθετων στο επίπεδο του υποστρώματος [διεύθυνση ανάπτυξης, (002)], όπως άλλωστε αναμενόταν από τα διαγράμματα XRD (βλέπε Εικ. 7.92).

Επιπλέον, οι διάμετροι των νανοδομών σε κάθε δείγμα βρίσκονται στην περιοχή 80 - 120 nm, σχεδόν ταυτόσημες με το εύρος της διαμέτρου των κόκκων του υμενίου $6 \times \text{ZnO}$ που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα (βλέπε Εικ. 7.15 (f) και Πίνακα 7.5 για σύγκριση με τα λεπτά υμένια $6 \times \text{ZnO}$).

Το μήκος των εναποτεθειμένων νανοδομών ZnO κυμαίνεται από 600 - 700 nm για 2 hr εναπόθεσης, 1.0 - 1.2 μm για 5 hr και 1.5 - 1.8 μm για 10 hr εναπόθεσης αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί, όπως φαίνεται και από την Εικ. 7.93 (c), ότι για εναπόθεση

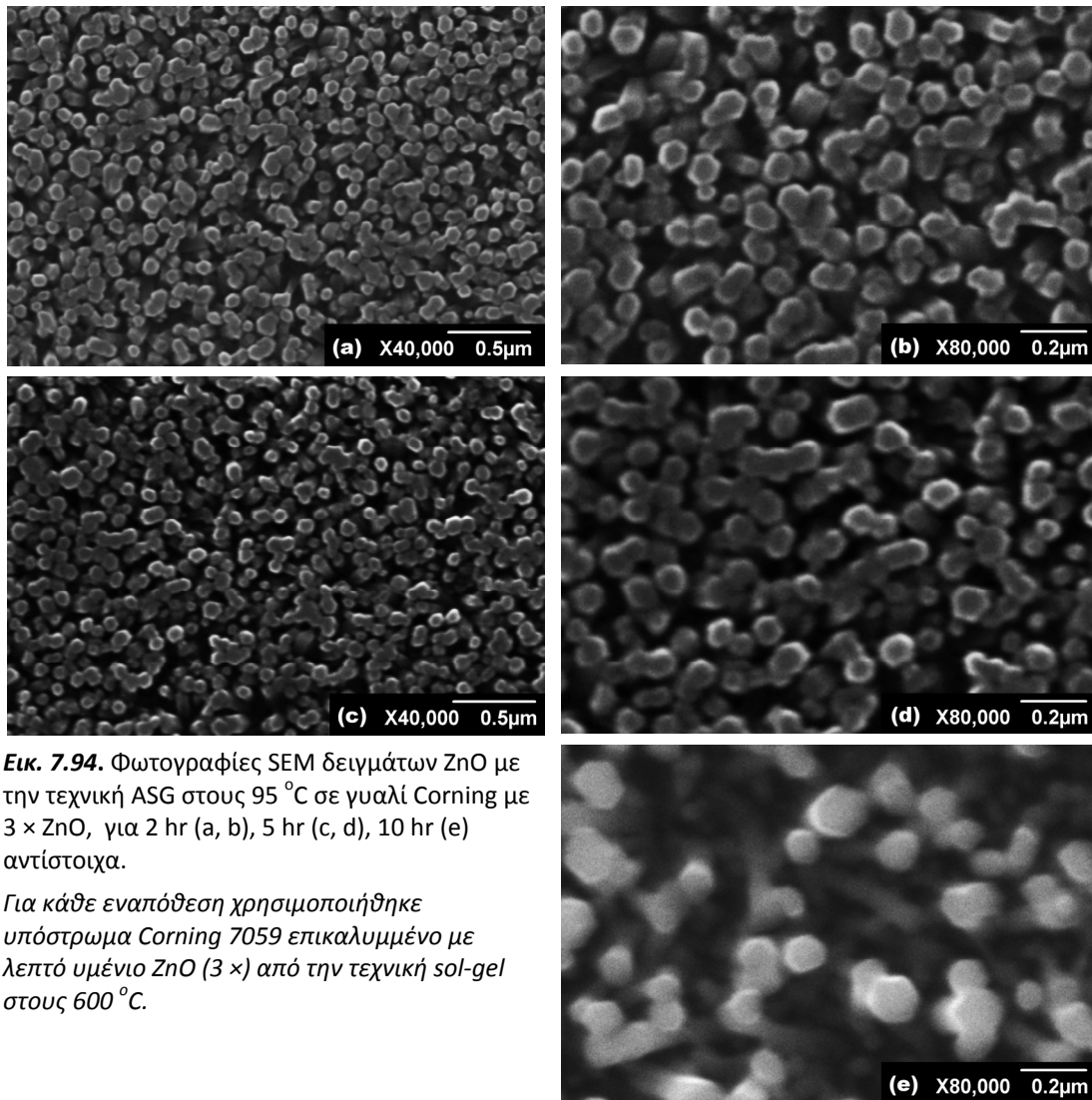


Εικ. 7.93. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C σε γυαλί Corning με $6 \times \text{ZnO}$, για 2 hr (a), 5 hr (b), 10 hr (c), αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Corning 7059 επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO ($6 \times$) από την τεχνική sol-gel στους 600°C .

10 hr οι νανοράβδοι ZnO παύουν να είναι 100 % ευθυγραμμισμένοι και κάθετοι στο υπόστρωμα, πιθανώς λόγω του μεγάλου τους μήκους.

Ομοίως με παραπάνω, στην Εικ. 7.94 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning με $3 \times \text{ZnO}$, για 2 - 10 hr στους 95°C .



Εικ. 7.94. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C σε γυαλί Corning με $3 \times \text{ZnO}$, για 2 hr (a, b), 5 hr (c, d), 10 hr (e) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Corning 7059 επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO ($3 \times$) από την τεχνική sol-gel στους 600°C .

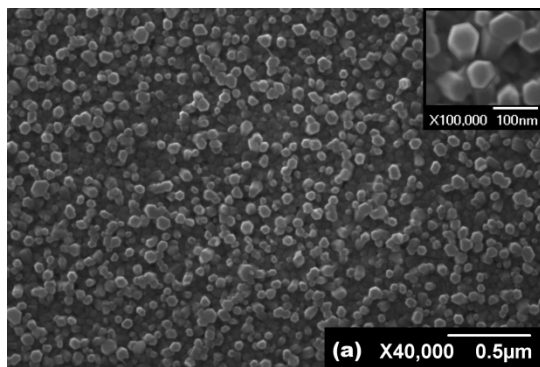
Όπως στην περίπτωση των υποστρωμάτων με $6 \times \text{ZnO}$, έτσι και για $3 \times \text{ZnO}$ (Εικ. 7.94), παρατηρούμε ότι για κάθε χρόνο εναπόθεσης (2 - 10 hr) επιτυγχάνεται η εναπόθεση νανοδομών ZnO στον άξονα -c (κάθετες στο επίπεδο του υποστρώματος).

Επιπλέον, οι νανοδομές ZnO σε κάθε δείγμα έχουν διάμετρο 70 - 80 nm, σχεδόν ίση με τη διάμετρο των κόκκων του υμενίου $3 \times \text{ZnO}$ που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα (βλέπε Εικ. 7.15 (e) και Πίνακα 7.5 για σύγκριση με τα λεπτά υμένια $3 \times \text{ZnO}$).

Το μήκος των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO, κυμαίνεται από 600 - 700 nm για 2 hr εναπόθεσης, 800 nm - 1.1 μm για 5 hr και 1.2 - 1.5 μm για 10 hr εναπόθεσης αντίστοιχα.

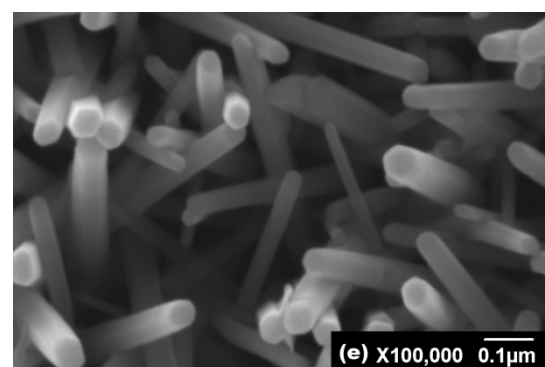
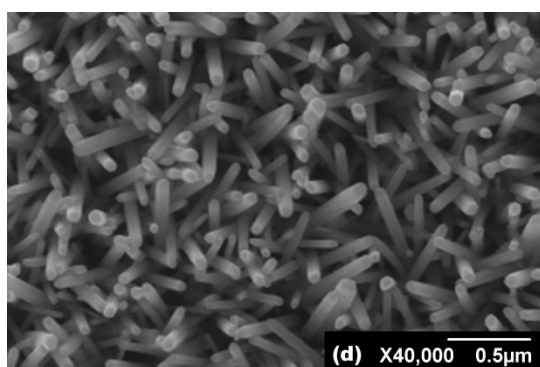
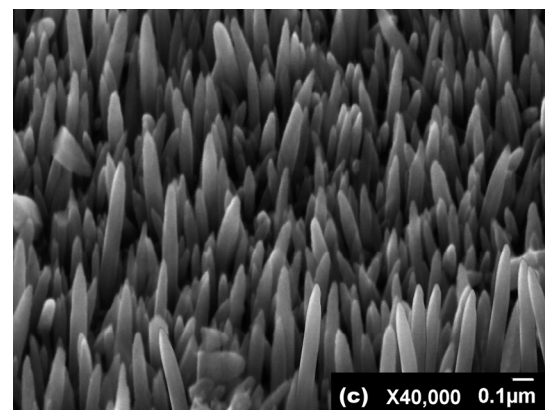
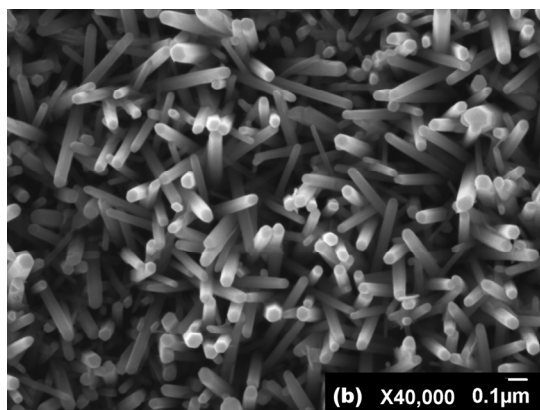
Τέλος, όπως φαίνεται και από την Εικ. 7.94 (e), για εναπόθεση 10 hr οι νανοράβδοι ZnO χάνουν την καθετότητά τους στο υπόστρωμα, πιθανώς λόγω του μεγάλου τους μήκους και του χρόνου παραμονής του δείγματος στο υδατικό δ/μα.

Ομοίως με παραπάνω, στην Εικ. 7.95 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Si(100) με $6 \times \text{ZnO}$, για 2 - 10 hr στους 95°C .

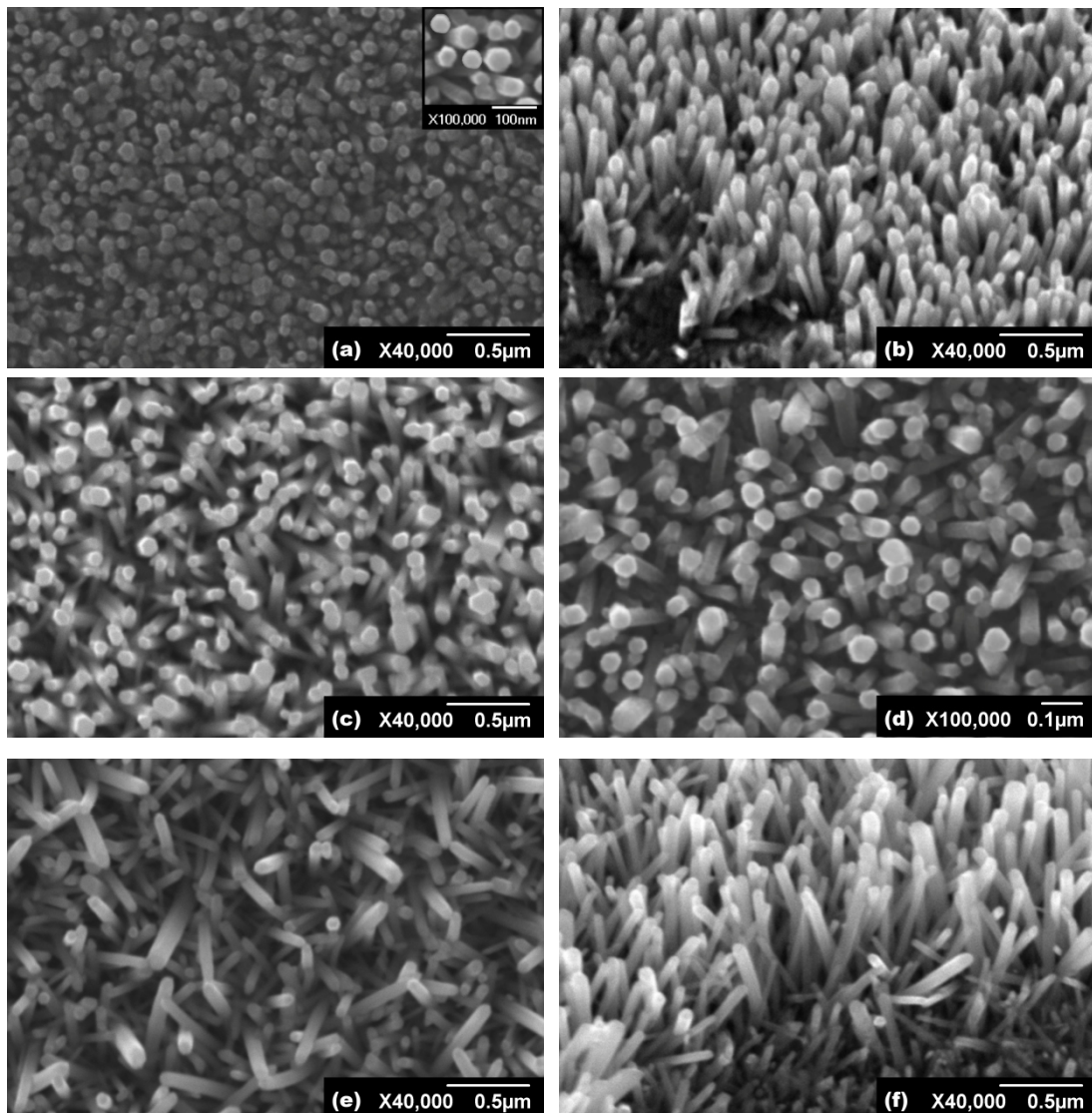


Εικ. 7.95. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C σε Si(100) με $6 \times \text{ZnO}$, για 2 hr (a), 5 hr (b, c), 10 hr (d, e) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Si(100) επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO ($6 \times$) από την τεχνική sol-gel στους 600°C .



Ομοίως, στην Εικ. 7.96 παρουσιάζονται οι νανοδομές ZnO που προέκυψαν για εναπόθεση 2 - 10 hr σε Si(100) επικαλυμμένο με $3 \times \text{ZnO}$.



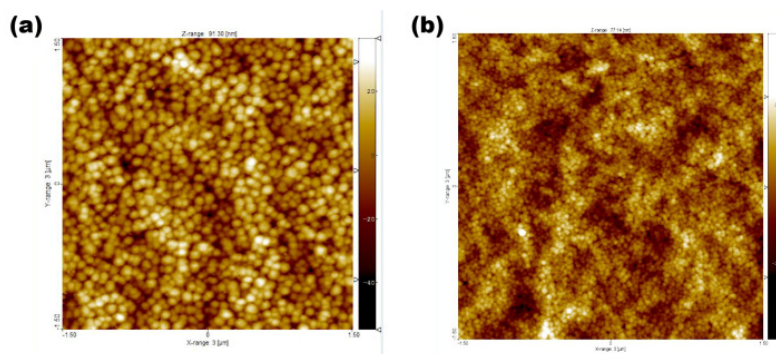
Εικ. 7.96. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C σε Si(100) με $3 \times \text{ZnO}$, για 2 hr (a, b), 5 hr (c, d), 10 hr (e, f) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Si(100) επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO ($3 \times$) από την τεχνική *sol-gel* στους 600°C .

Όπως φαίνεται από τις Εικ. 7.95 και 7.96, τόσο για χρήση υποστρώματος Si(100) με $6 \times$, όσο και με $3 \times \text{ZnO}$, επιτυγχάνεται η εναπόθεση νανοράβδων στον άξονα $-c$. Η διάμετρος των νανοράβδων είναι 50 - 60 nm για την περίπτωση του Si(100) / $6 \times \text{ZnO}$ και 35 - 50 nm για την περίπτωση του Si(100) / $3 \times \text{ZnO}$.

Παρατηρούμε ότι η διάμετρος των νανοράβδων σε υπόστρωμα Si(100) είναι πολύ μικρότερη από εκείνη για γυαλί Corning (50 - 60 nm για Si(100) με $6 \times \text{ZnO}$ και 80 - 120 nm για Corning με $6 \times \text{ZnO}$ αντίστοιχα). Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με τη διάμετρο

των κόκκων του υμενίου ZnO που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα. Έτσι, τα δείγματα $6 \times$ ZnO σε υπόστρωμα Corning έχουν διάμετρο κόκκων 92 ± 5 nm [βλέπε Εικ. 7.19 (i)] και οι νανοράβδοι ZnO από την τεχνική ASG $\cong 80 - 120$ nm, ενώ τα δείγματα $6 \times$ ZnO σε υπόστρωμα Si(100) έχουν διάμετρο κόκκων 50 ± 4 nm (βλέπε και Εικ. 7.97), με τις αντίστοιχες νανοράβδους να έχουν διάμετρο 50 - 60 nm. Η μεγαλύτερη διάμετρος κόκκων των υμενίων ZnO σε γυαλί Corning πιθανώς να συνδέεται με την ταχύτερη πυρηνοποίηση που λαμβάνει χώρα στο υπόστρωμα αυτό λόγω της μεγαλύτερης χημικής συγγένειας του ZnO με το Corning [50,51].

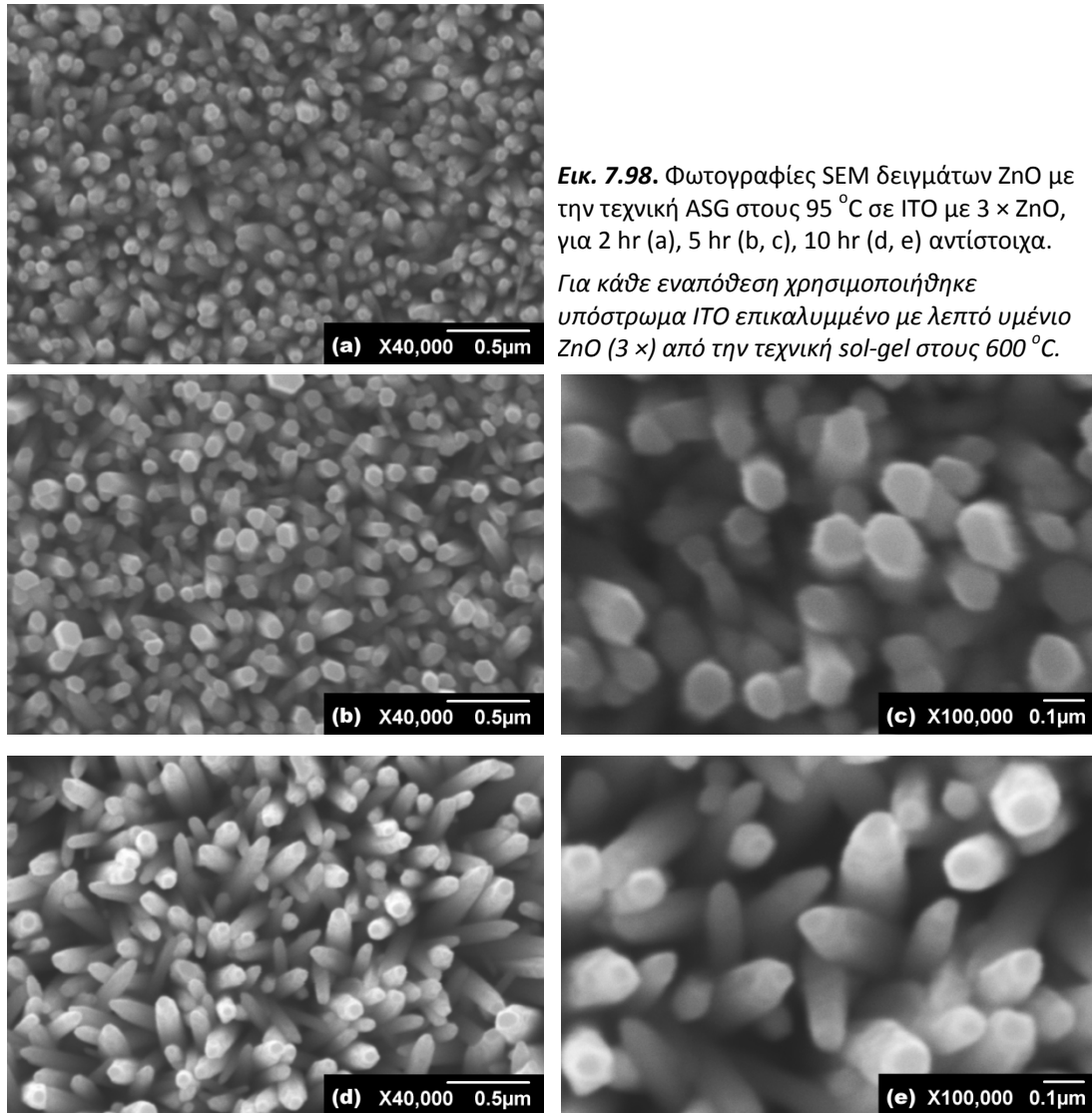


Εικ. 7.97. Φωτογραφίες AFM (με επιφάνεια σάρωσης $3 \times 3 \mu\text{m}^2$) δειγμάτων $6 \times$ ZnO με την τεχνική sol-gel σε 600°C , σε υπόστρωμα γυαλιού Corning 7059 (a) και Si(100) (b).

Επιπλέον, αξίζει να αναφέρουμε ότι αν και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε Si(100) είναι πυκνά και ομοιόμορφα, δεν είναι τόσο ευθυγραμμισμένα όσο τα αντίστοιχα σε γυαλί Corning πιθανώς λόγω της μορφολογίας και της τραχύτητας των υμενίων ZnO σε αυτά [38,50]. Ίσως για τον ίδιο λόγο παρατηρούμε ότι το μήκος των νανοράβδων δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις για χρόνο εναπόθεσης 2 - 10 hr. Έτσι, το μήκος των νανοράβδων είναι της τάξης 500 - 800 nm για την περίπτωση του Si(100) / $6 \times$ ZnO και 400 - 600 nm για τη χρήση του υποστρώματος Si(100) / $3 \times$ ZnO.

Τέλος, όπως φαίνεται και από τις Εικ. 7.95 (d, e) και Εικ. 7.96 (e, f), για εναπόθεση 10 hr οι νανοράβδοι ZnO χάνουν την καθετότητά τους στο υπόστρωμα, πιθανώς λόγω του χρόνου παραμονής του δείγματος στο υδατικό δ/μα.

Στην Εικ. 7.98 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα ITO με $3 \times \text{ZnO}$, για 2 - 10 hr στους 95°C .



Εικ. 7.98. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C σε ITO με $3 \times \text{ZnO}$, για 2 hr (a), 5 hr (b, c), 10 hr (d, e) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα ITO επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO ($3 \times$) από την τεχνική *sol-gel* στους 600°C .

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και για υπόστρωμα ITO με $3 \times \text{ZnO}$, παρατηρούμε ότι για κάθε χρόνο εναπόθεσης (2 - 10 hr) επιτυγχάνεται η εναπόθεση νανοδομών ZnO κάθετες στο επίπεδο του υποστρώματος, με διάμετρο 80 - 110 nm.

Το μήκος των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO, κυμαίνεται από 400 - 500 nm για 2 hr εναπόθεσης, 400 - 600 nm για 5 hr και 600 - 700 nm για 10 hr εναπόθεσης αντίστοιχα.

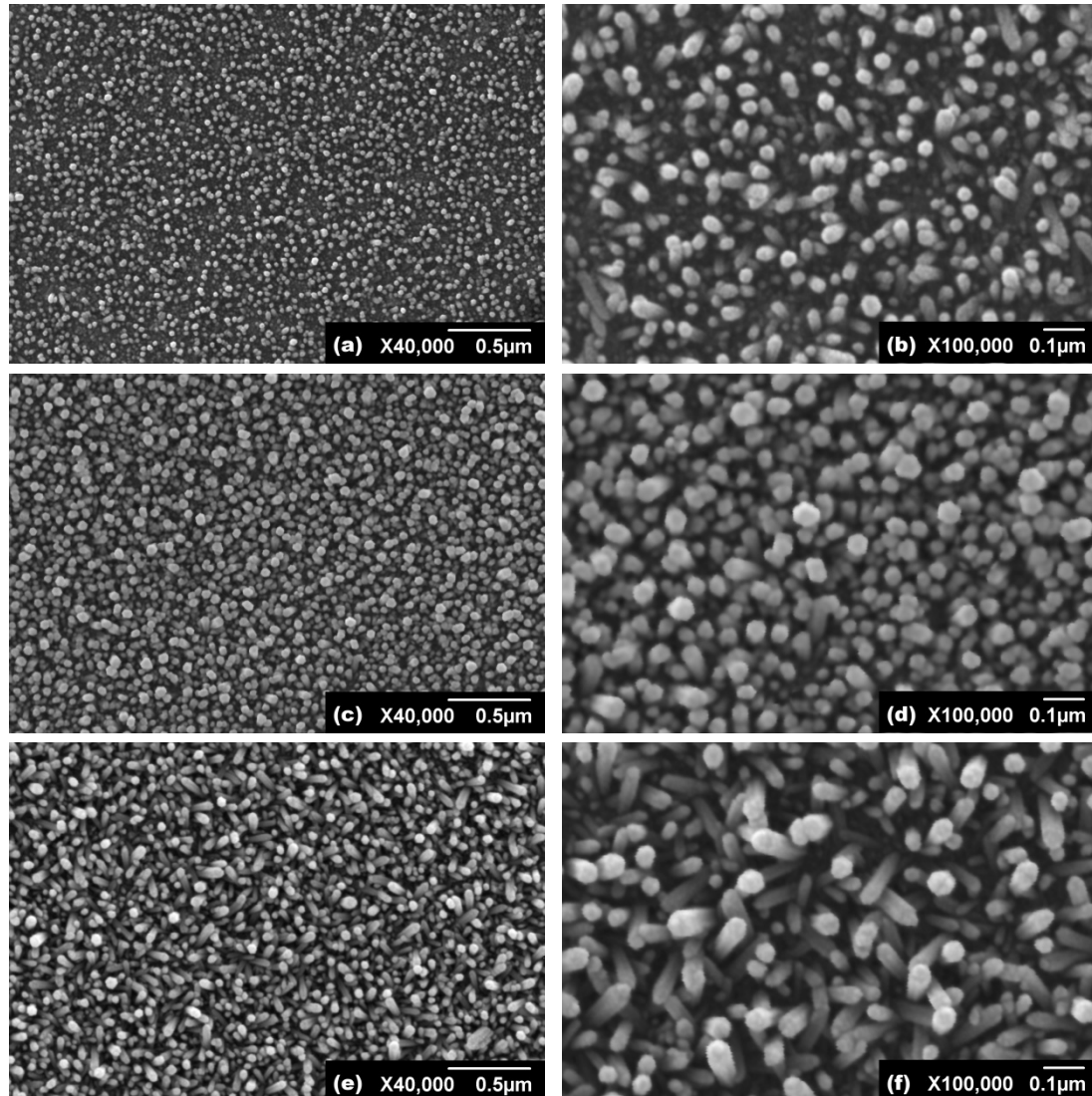
Τέλος, όπως έχει ήδη επισημανθεί για τα άλλα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, για εναπόθεση 10 hr οι νανοράβδοι ZnO χάνουν την καθετότητά τους

στο υπόστρωμα, πιθανώς λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής του δείγματος στο υδατικό δ/μα [βλέπε και Εικ. 7.98 (e)].

Όπως φάνηκε στις Εικ. 7.93 - 7.98, η διάμετρος των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO σε οποιοδήποτε υπόστρωμα με επικάλυψη λεπτού υμενίου ZnO καθορίζεται από τη διάμετρο των κόκκων του υποστρώματος, ενώ το μήκος τους ελέγχεται από το χρόνο εναπόθεσης. Η ιδιότητα που μελετάμε (*φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρυπαντών*) απαιτεί τη μεγιστοποίηση της επιφάνειας επαφής του δείγματος με το δείκτη-ρύπο [3-6].

Βάσει των λεπτών υμενίων που εναποτέθηκαν σε διάφορα υποστρώματα στα πλαίσια αυτής της διατριβής, παρατηρήθηκε ότι εκείνο που προσφέρει τους μικρότερους κόκκους και συνάμα είναι αρκετά ομοιόμορφο και κρυσταλλικό, είναι το δείγμα 3 × ZnO με πρόσμιξη Al 5 %, που έχει διάμετρο κόκκων 17 - 21 nm όπως φαίνεται και από τις Εικ. 7.39 (b), 7.41 (h) και 7.43.

Έτσι, στην Εικ. 7.99 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα Corning με $3 \times$ ZnO με πρόσμιξη Al 5 %, για 2 - 10 hr στους 95 °C.



Εικ. 7.99. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C σε γυαλί Corning με $3 \times$ ZnO με πρόσμιξη Al 5 %, για 2 hr (a, b), 5 hr (c, d), 10 hr (e, f) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Corning 7059 επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο $Al_{0.05}Zn_{0.95}O$ ($3 \times$) από την τεχνική *sol-gel* στους 600 °C.

Όπως και στα προηγούμενα δείγματα, η διάμετρος των νανοράβδων ZnO καθορίζεται από τη διάμετρο των κόκκων του υποστρώματος και είναι 20 - 40 nm (βλέπε και Εικ. 7.39 (b), 7.41 (h) και 7.43).

Το μήκος των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO, κυμαίνεται από 150 - 200 nm για 2 hr εναπόθεσης, 600 - 700 nm για 5 hr και 600 - 900 nm για 10 hr εναπόθεσης, αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις (διάμετρο, D και ύψος, L) των νανοδομών ZnO , υπολογίστηκε ο λόγος μήκους / διάμετρο, (L/D) ως δείκτης της επιφάνειας επαφής τους με το περιβάλλον και παρουσιάζεται στον πίνακα 7.29.

Πίνακας 7.29. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG και χρήση υποστρωμάτων με επικάλυψη λεπτών υμενίων ZnO .

Υπόστρωμα	d (nm) κόκκων ¹	Χρόνος εναπόθεσης					
		2 h			5 h		
		L ²	D ³	L/D ⁴	L ²	D ³	L/D ⁴
Corning, 6 × ZnO	87 - 97	600 - 700	80 - 120	8.75	1.0 - 1.2 μm	80 - 120	15.00
Corning, 3 × ZnO	64 - 72	600 - 700	70 - 80	10.00	0.8 - 1.1 μm	70 - 80	15.72
Si(100), 6 × ZnO	46 - 54	500 - 600	50 - 60	12.00	500 - 700	50 - 60	14.00
Si(100), 3 × ZnO	33 - 40	400 - 500	35 - 50	14.29	400 - 600	35 - 50	17.14
ITO, 3 × ZnO	90 - 100	400 - 500	80 - 110	6.25	400 - 600	80 - 110	7.50
Corning, 3 × $Al_{0.05}Zn_{0.95}O$	17 - 21	150 - 200	20 - 35	10.00	600 - 700	20 - 40	35.00

Υπόστρωμα	d (nm) κόκκων ¹	Χρόνος εναπόθεσης		
		10 h		
		L ²	D ³	L/D ⁴
Corning, 6 × ZnO	87 - 97	1.5 - 1.8 μm	80 - 120	22.50
Corning, 3 × ZnO	64 - 72	1.2 - 1.5 μm	70 - 80	21.43
Si(100), 6 × ZnO	46 - 54	700 - 800	50 - 60	16.00
Si(100), 3 × ZnO	33 - 40	500 - 600	35 - 50	17.14
ITO, 3 × ZnO	90 - 100	600 - 700	80 - 110	8.75
Corning, 3 × $Al_{0.05}Zn_{0.95}O$	17 - 21	600 - 900	20 - 40	45.00

¹ Με d συμβολίζεται η διάμετρος των κόκκων του υποστρώματος σε nm.

² Με D συμβολίζεται η διάμετρος των νανοράβδων ZnO σε nm.

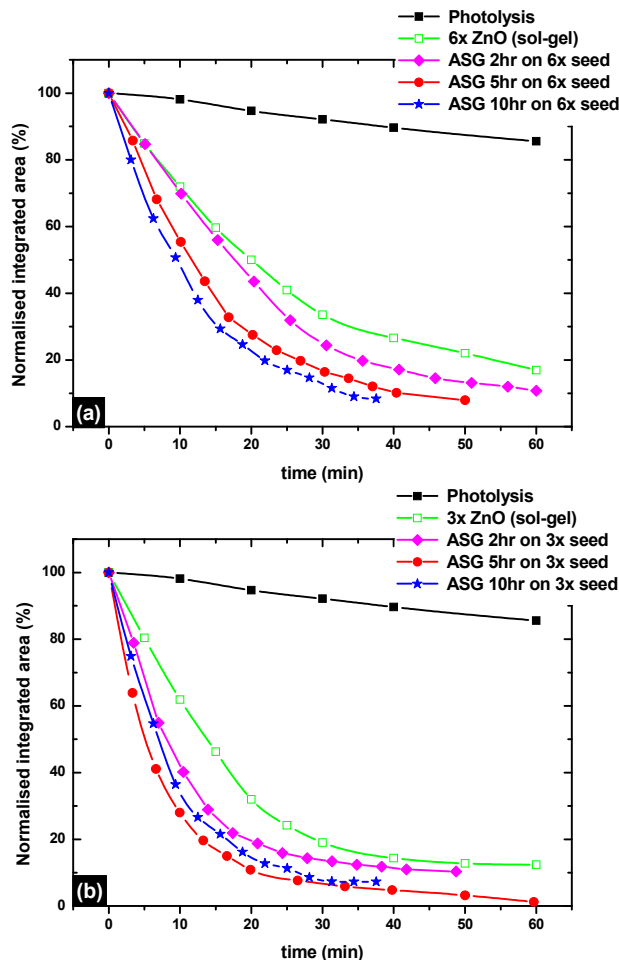
³ Με L συμβολίζεται το μήκος των νανοράβδων ZnO σε nm.

⁴ Με L/D παρουσιάζεται ο μέγιστος λόγος μήκους / διάμετρο των νανοράβδων ZnO .

Από τον πίνακα 7.29 παρατηρούμε ότι τα δείγματα ZnO σε υπόστρωμα Corning με 3 × ZnO και πρόσμιξη Al 5 % δίνουν τους μεγαλύτερους λόγους L/D και συνεπώς αναμένεται να είναι τα πιο αποτελεσματικά ως προς τη φωτοκαταλυτική τους δράση.

7.6.3.1.2. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.100 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, για 2 - 10 hr σε γυαλί Corning με 6 × (a) και 3 × (b) ZnO αντίστοιχα.



Εικ. 7.100. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, για 2 - 10 hr σε γυαλί Corning με 6 × (a) και 3 × (b) ZnO αντίστοιχα.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

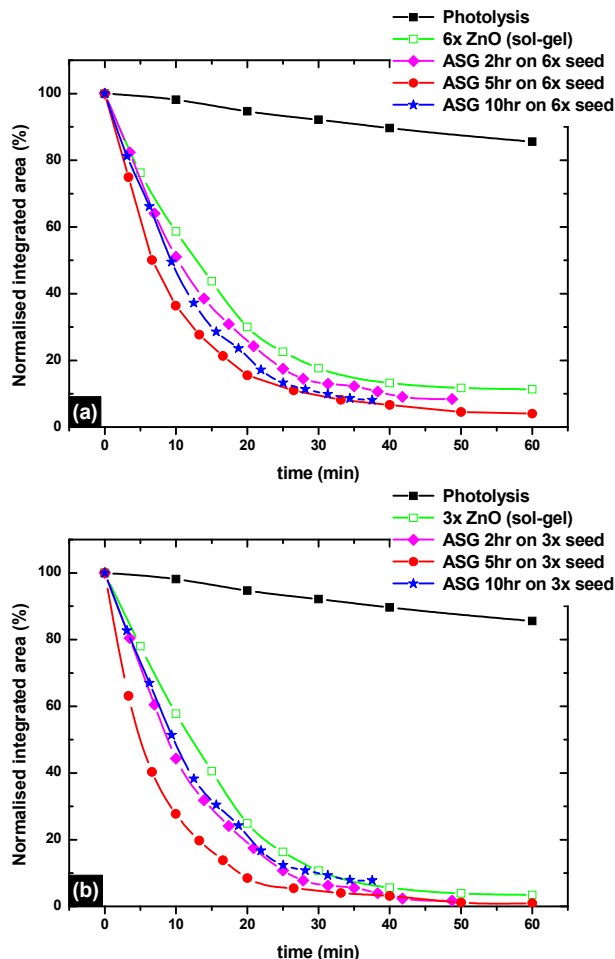
Από την Εικ. 7.100 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO.

Επιπλέον, από την Εικ. 7.100 (a) παρατηρούμε ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση των νανοδομημένων δειγμάτων ZnO ακολουθεί την τάση του λόγου L/D: Το δείγμα 2 hr με L/D = 8.75 είναι λιγότερο ενεργό από εκείνο για 5 hr (L/D = 15.00) και για 10 hr (L/D = 22.50) εναπόθεσης αντίστοιχα.

Αξίζει να αναφέρουμε επίσης, ότι αν και θα περίμενε κανείς το δείγμα των 10 hr να παρουσιάζει θεαματική βελτίωση ως προς τη φωτοκαταλυτική του δράση σε σχέση με εκείνο των 5 hr, η διαφορά τους είναι μικρή μιας και για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης η ευθυγράμμιση των νανοράβδων δεν είναι άριστη με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφάνεια επαφής τους με τον δείκτη [βλέπε και Εικ. 7.93 (c)].

Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται και από την Εικ. 7.100 (b) με το δείγμα των 5 hr ($L/D = 15.72$) να παρουσιάζει τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική απόδοση (93.25 % σε 30 min και 98.77 % σε 60 min). Ομοίως με παραπάνω, σε 10 hr εναπόθεσης, οι νανοράβδοι χάνουν την καθετότητά τους στο υπόστρωμα [βλέπε και Εικ. 7.94 (e)] με αποτέλεσμα, αν και έχουν υψηλή τιμή L/D ($= 21.43$), να παρουσιάζουν μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση (91.37 % σε 30 min) τόσο από το δείγμα 5 hr σε Corning με $3 \times \text{ZnO}$, όσο και από το δείγμα 10 hr σε Corning με $6 \times \text{ZnO}$.

Στην Εικ. 7.101 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C , για 2 - 10 hr σε υπόστρωμα $\text{Si}(100)$ με $6 \times$ (a) και $3 \times$ (b) ZnO αντίστοιχα.



Εικ. 7.101. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C , για 2 - 10 hr σε $\text{Si}(100)$ με $6 \times$ (a) και $3 \times$ (b) ZnO αντίστοιχα.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

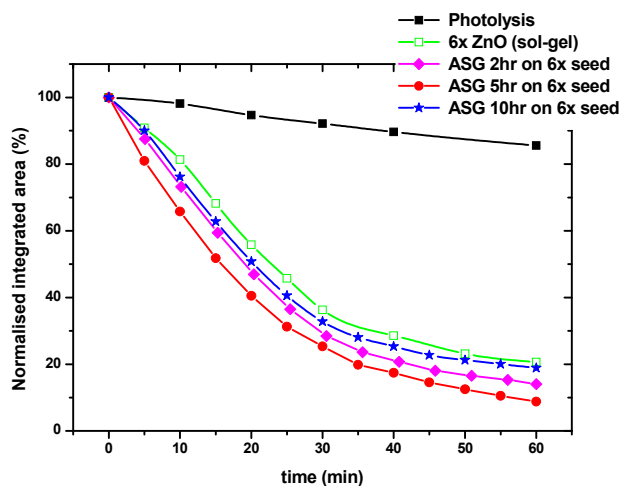
Από την Εικ. 7.101 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO σε $\text{Si}(100)$ είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα αντίστοιχα που εναποτέθηκαν σε γυαλί Corning.

Η παραπάνω παρατήρηση είναι λογική αν σκεφτεί κανείς ότι όλα δείγματα σε $\text{Si}(100)$, συμπεριλαμβανομένου και του υποστρώματος με $3 \times$ και $6 \times \text{ZnO}$ διαθέτουν μεγαλύτερο λόγο (L/D) και επομένως μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής (βλέπε και Εικ. 7.93 - 7.97).

Από την Εικ. 7.101 (a) παρατηρούμε ότι το δείγμα με τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση είναι εκείνο για 5 hr εναπόθεσης με $L/D = 14.00$, ενώ ακολουθεί εκείνο για 2 hr (με $L/D = 12.00$). Το δείγμα των 10 hr αν και χαρακτηρίζεται από λόγο $L/D = 16.00$ δεν είναι το πιο δραστικό λόγω της σχετικά μειωμένης ευθυγράμμισης των νανοράβδων του.

Ομοίως από την Εικ. 7.101 (b) παρατηρούμε ότι το πιο φωτοκαταλυτικά ενεργό δείγμα είναι εκείνο για 5 hr εναπόθεσης με $L/D = 17.14$, ενώ ακολουθεί εκείνο για 2 hr (με $L/D = 14.29$) και 10 hr αντίστοιχα (με $L/D = 17.14$, αλλά σχετικά ασθενή κατευθυντικότητα των νανοράβδων).

Όπως και στις προηγούμενες εικόνες, στην Εικ. 7.102 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C , για 2 - 10 hr σε υπόστρωμα ITO με $3 \times \text{ZnO}$.

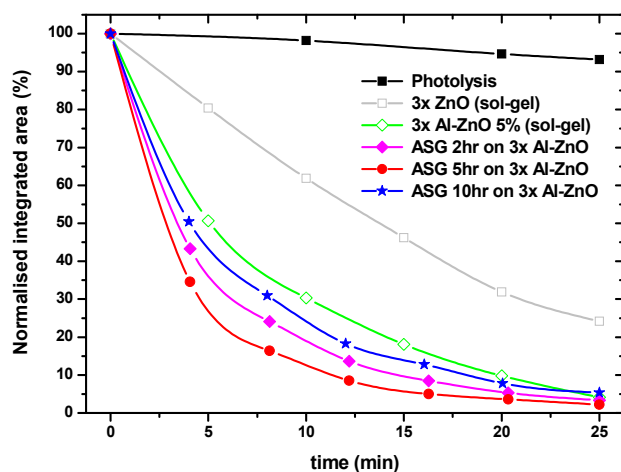


Εικ. 7.102. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95°C , για 2 - 10 hr σε ITO με $3 \times \text{ZnO}$.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Όπως από την Εικ. 7.98 και τον πίνακα 7.29 παρατηρείται ότι τα δείγματα 2 - 10 hr νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα ITO με $3 \times \text{ZnO}$ δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες αλλαγές στη μορφολογία τους και στο λόγο (L/D), έτσι και η φωτοκαταλυτική τους απόκριση δεν έχει ιδιαίτερες διακυμάνσεις. Η σχετικά μεγάλη διάμετρος των νανοδομών ZnO αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα στην επιφάνεια επαφής τους και επομένως στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, για 2 - 10 hr σε υπόστρωμα Corning με $3 \times \text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, ενώ για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται τόσο η φωτόλυση, όσο και η απόκριση των υποστρωμάτων Corning με $3 \times \text{ZnO}$ και ZnO με πρόσμιξη Al 5 %.



Εικ. 7.103. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση και δείγματα ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, για 2 - 10 hr σε γυαλί Corning με $3 \times \text{Al-ZnO}$, με πρόσμιξη Al 5 %.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.103 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO σε Corning με επικάλυψη $3 \times \text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα εκείνα που εναποτέθηκαν σε πληθώρα υποστρωμάτων που συζητήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη αφού όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO σε Corning με $3 \times \text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ αποτελούνται από νανοράβδους διαμέτρου 20 - 40 nm, πολύ μικρότερη από τις άλλες περιπτώσεις (βλέπε Εικ. 7.99 και πίνακα 7.29). Άλλωστε, και το ίδιο το υπόστρωμα με επικάλυψη $3 \times \text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ είναι πιο δραστικό φωτοκαταλυτικά από τα άλλα υποστρώματα π.χ. εκείνου με επικάλυψη $3 \times \text{ZnO}$ λόγω του μικρότερου μεγέθους κόκκων (βλέπε Εικ. 7.103, για την περίπτωση της γκρι και της πράσινης καμπύλης).

Από τα δείγματα νανοδομών ZnO σε Corning με $3 \times \text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$, πιο δραστικό είναι εκείνο για 5 hr εναπόθεσης με λόγο $(L/D) = 35$, ενώ ακολουθεί το δείγμα για 5 hr εναπόθεσης με $(L/D) = 10$ και έπεται το δείγμα των 10 hr λόγω της χαμηλής κατευθυντικότητας των νανοράβδων του [βλέπε Εικ. 7.99 (f)], παρά το μεγάλο λόγο του $(L/D) = 45$.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις % απόδοση των δειγμάτων νανοδομών ZnO (και των υποστρωμάτων τους) από την τεχνική ASG στους 95 °C, ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 15 min και 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 7.30. Επί τοις % αποδόμηση στεαρικού οξέος με τη χρήση νανοράβδων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C σε 15 min και 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

	Υπόστρωμα							
	Corning, 6 × ZnO				Corning, 3 × ZnO			
	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG
α (%), 15 min	40.34 %	44.03	61.82	70.65	53.76 %	73.39	83.28	77.55
α (%), 30 min	66.43 %	75.64	83.60	86.87	80.97 %	86.38	93.40	92.18

	Υπόστρωμα							
	Si(100), 6 × ZnO				Si(100), 3 × ZnO			
	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG
α (%), 15 min	56.32 %	64.18	75.79	69.98	59.41 %	70.62	83.47	68.13
α (%), 30 min	82.31 %	86.50	90.65	89.41	89.26 %	93.52	95.6	90.22

	Υπόστρωμα							
	ITO, 3 × ZnO				Corning, 3 × Al _{0.05} Zn _{0.95} O			
	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG	“γυμνό” υπόστρωμα	2 hr ASG	5 hr ASG	10 hr ASG
α (%), 15 min	31.79 %	40.58	48.16	37.19	81.91 %	90.36	94.32	86.18
α (%), 30 min	63.69 %	71.54	74.67	67.18	98.05 %	97.22	98.69	96.66

Από τον πίνακα 7.30 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ευθυγραμμισμένων νανοράβδων ZnO σε υποστρώματα επικαλυμένα με ZnO είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τις νανοδομές ZnO σε υπόστρωμα Si(100) και Corning 7059 χωρίς την επικάλυψη ZnO (βλέπε ενότητες 7.6.1 και 7.6.2 καθώς και την Εικ. 7.87). Επιπλέον, όλα τα δείγματα ευθυγραμμισμένων νανοράβδων ZnO στον άξονα -c προσφέρουν μεγαλύτερη απόδοση ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” σε σχέση με τα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO.

Η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστικότητα των δειγμάτων του πίνακα 7.30 οφείλεται τόσο στις μικρές διαμέτρους, όσο και στην καθετότητα των νανοράβδων τους στο επίπεδο του υποστρώματος, που τους προσδίνουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το δείκτη “στεαρικού οξέος”, όπως αναμένεται και από τη βιβλιογραφία [6,43-50].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πιο φωτοκαταλυτικά ενεργό δείγμα είναι εκείνο που προκύπτει από την εναπόθεση σε υπόστρωμα Corning με επικάλυψη 3 × Al_{0.05}Zn_{0.95}O μιας που διαθέτει μεγάλο λόγο (L/D) και βέλτιστη ευθυγράμμιση των νανοράβδων στον άξονα -c, δηλαδή κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος [βλέπε και Εικ. 7.99 (c), (d)].

7.6.3.2. Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 5 hr σε υπόστρωμα Corning με κάλυψη $1 \times - 10 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 600°C

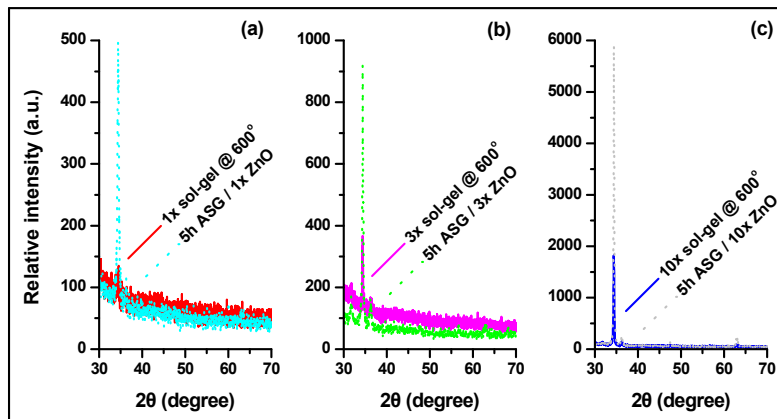
Από την προηγούμενη ενότητα παρατηρήθηκε ότι σε χρόνο εναπόθεσης 5 hr λαμβάνονται ευθυγραμμισμένοι νανοράβδοι ZnO, κάθετοι στο επίπεδο του υποστρώματος, με λόγο (L/D) αρκετά υψηλό ώστε να προσφέρουν σχεδόν πλήρη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” σε 30 min ή ακόμα και 15 min εκφώτισής τους με υπεριώδη ακτινοβολία.

Σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 5 hr από ισομοριακό διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ συγκέντρωσης 10^{-2} M σε θερμοκρασία 95°C , πάνω σε γυαλί Corning 7059 με $1 \times - 10 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης υμενίων 600°C (βλέπε Πίνακα 7.28 με A/A 7).

Σκοπός αυτής της πειραματικής σειράς είναι η επιβεβαίωση του ρόλου του υποστρώματος στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (διάμετρο και μήκος) των παραγόμενων νανοδομών και συνεπώς την επιφάνεια επαφής τους με τον υπό μελέτη δείκτη και η επίδρασή τους στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

7.6.3.2.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.104 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για 5 hr εναπόθεσης δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, σε υποστρώματα Corning 7059 επικαλυμμένα με λεπτά υμένα 1 × (a), 3 × (b) και 10 × ZnO (c) από την τεχνική sol-gel σε 600 °C.



Εικ. 7.104. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG, για 5 hr εναπόθεσης σε υπόστρωμα Corning επικαλυμμένο με 1 × (a), 3 × (b) και 10 × ZnO (c) από την τεχνική sol-gel.

Από τις Εικ. 7.104 διαπιστώνουμε ότι για όλα τα δείγματα ZnO από την τεχνική ASG εμφανίζονται οξείες κορυφές XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42°, αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

Στην Εικ. 7.104 (a) με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του υποστρώματος Corning με 1 × ZnO, που διακρίνεται να είναι μειωμένης κρυσταλλικότητας (βλέπε και ενότητα 7.2.2), ενώ με ανοικτή μπλε καμπύλη παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για 5 hr εναπόθεσης στο Corning με 1 × ZnO που δίνει προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) λόγω της πολικής φύσης της επιφάνειας του υποστρώματος ZnO [6,52].

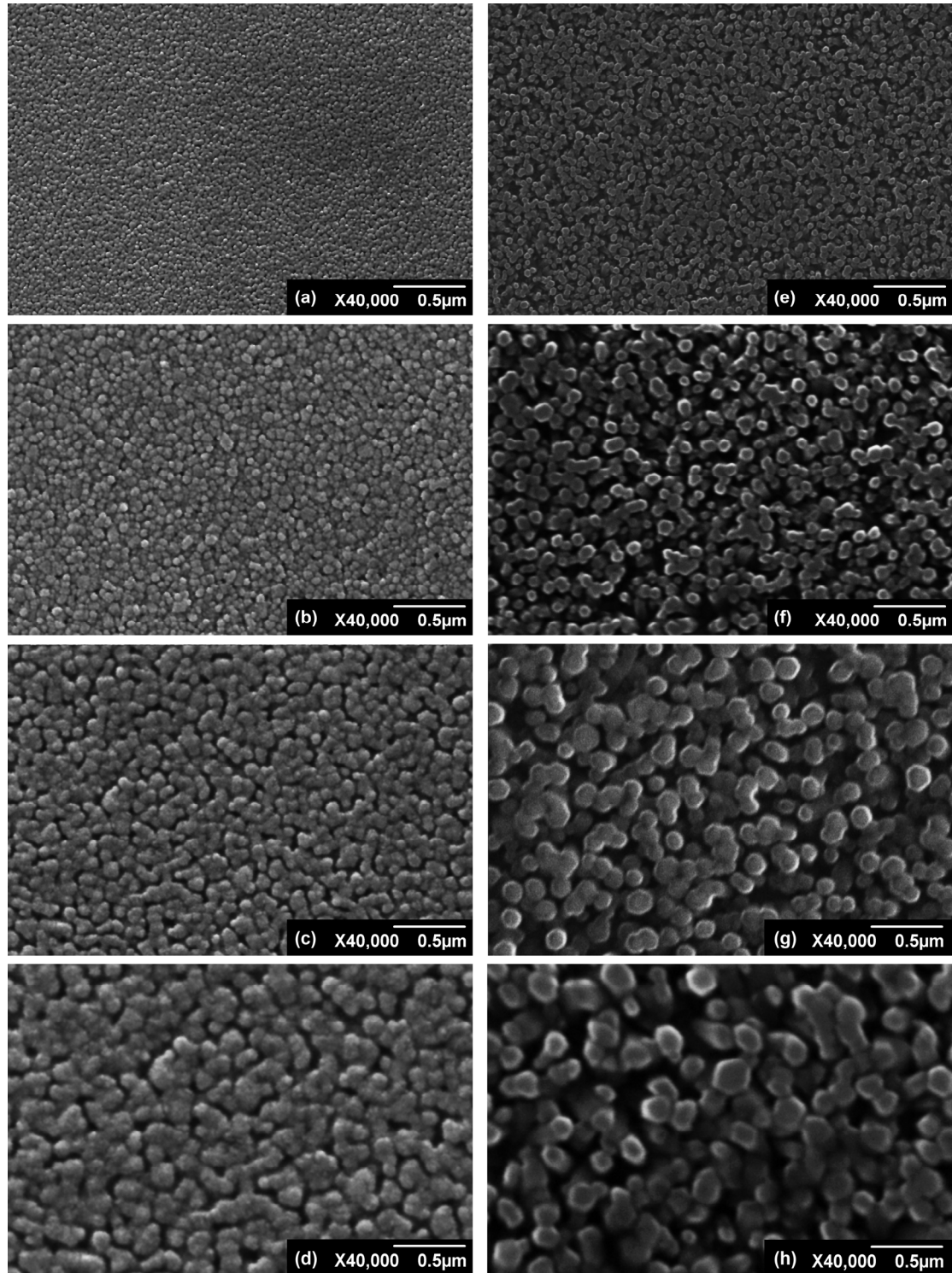
Στις Εικ. 7.104 (b) και (c) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD τόσο για υποστρώματα Corning με 3 × και 10 × ZnO, όσο και για 5 hr εναπόθεσης ASG πάνω σε αυτά. Τα υποστρώματα από μόνα τους έχουν κρυσταλλικό προσανατολισμό στη διεύθυνση (002) και έτσι έχοντας κοινές κρυσταλλικές ιδιότητες με το ZnO από τη χημική εναπόθεση, δρουν ως οδηγοί για ανάπτυξη στον άξονα -c [6,38]. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι με αύξηση του

πάχους του ZnO του υποστρώματος, η κορυφή (002) γίνεται πιο έντονη, δηλώνοντας έτσι τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας των παραγόμενων δειγμάτων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα δείγματα ZnO που προέκυψαν μετά από χημική σύνθεση έχουν πιο οξεία την κορυφή (002) από τα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO, γεγονός που επίσης δηλώνει την καλύτερη κρυσταλλικότητα των νανοδομημένων δειγμάτων έναντι των λεπτών υμενίων ZnO: η τιμή FWHM είναι μεταξύ 0.203° και 0.243° για την περίπτωση των υποστρωμάτων $3 \times$ και $10 \times$ αντίστοιχα, ενώ για 5 hr εναπόθεσης με την τεχνική ASG οι τιμές αυτές μεταβάλλονται σε 0.175° και 0.215° αντίστοιχα.

7.6.3.2.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

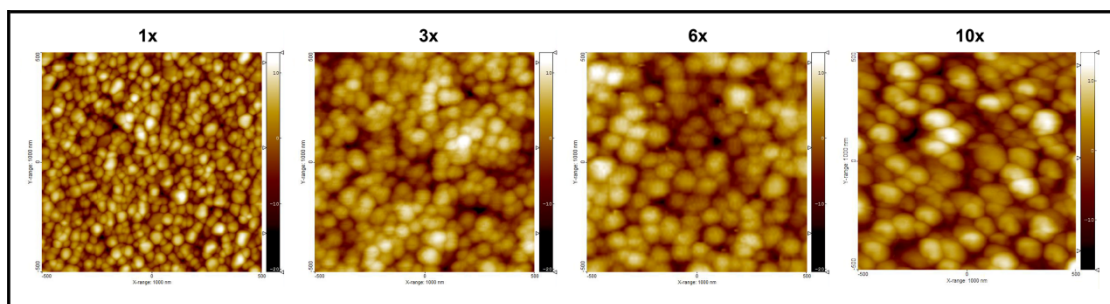
Στην Εικ. 7.105 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για γυαλιά Corning με $1 \times - 10 \times$ ZnO (a - b), καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους 95°C (e - h).



Εικ. 7.105. Φωτογραφίες SEM υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times$ (a), $3 \times$ (b), $6 \times$ (c), και $10 \times$ ZnO (b) και δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95°C για 5 hr (e - h, αντίστοιχα).

Από την Εικ. 7.105 (a - d) φαίνεται ότι όλα τα υποστρώματα Corning με επικάλυψη ZnO είναι ομογενή και συμπαγή, χωρίς ρωγμές, ενώ οι κόκκοι τους γίνονται πιο ομοιόμορφοι και μεγαλύτεροι όσο αυξάνεται το πάχος της επικάλυψης [6] (βλέπε και ενότητα 7.2.3).

Από την Εικ. 7.105 (e - h) φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις εναπόθεσης με την τεχνική ASG λαμβάνονται νανοράβδοι ZnO κάθετοι στο επίπεδο του υποστρώματος, με εξαγωνική διατομή. Η παρατήρηση αυτή συνάδει με την κρυσταλλική δομή του wurtzite και την προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης (002), όπως άλλωστε αυτή προκύπτει και από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η διάμετρος των νανοράβδων αυξάνεται με την αύξηση του πάχους του ZnO στο υπόστρωμα. Έτσι, όταν το πάχος της επικάλυψης ZnO στο γυαλί Corning αυξάνεται από $1 \times$ (30 nm) σε $10 \times$ (210 nm), η διάμετρος των νανοράβδων αυξάνεται από 35 ± 5 nm σε 160 ± 10 nm. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων του υποστρώματος [6,50]. Όπως φαίνεται από την 7.106 (e), η διάμετρος των νανοράβδων ZnO σε Corning με $1 \times$ ZnO είναι 35 ± 5 nm, σχεδόν ίση με τη διάμετρο των κόκκων του υποστρώματος, 32 ± 5 nm [βλέπε Εικ. 7.21, Εικ. 7.105 (a) και Εικ. 7.106]. Οι διαμέτροι των νανοράβδων ZnO σε υπόστρωμα $3 \times$, $6 \times$ και $10 \times$ ZnO είναι 65 ± 5 nm, 105 ± 15 nm και 160 ± 10 nm αντίστοιχα, τιμές πολύ κοντινές στις διαμέτρους των κόκκων των αντίστοιχων υποστρωμάτων [βλέπε Εικ. 7.21, Εικ. 7.105 (a) και Εικ. 7.106].



Εικ. 7.106. Φωτογραφίες AFM υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times$, $3 \times$, $6 \times$ και $10 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel στους 600°C .

Η επιφάνεια σάρωσης των δειγμάτων είναι $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

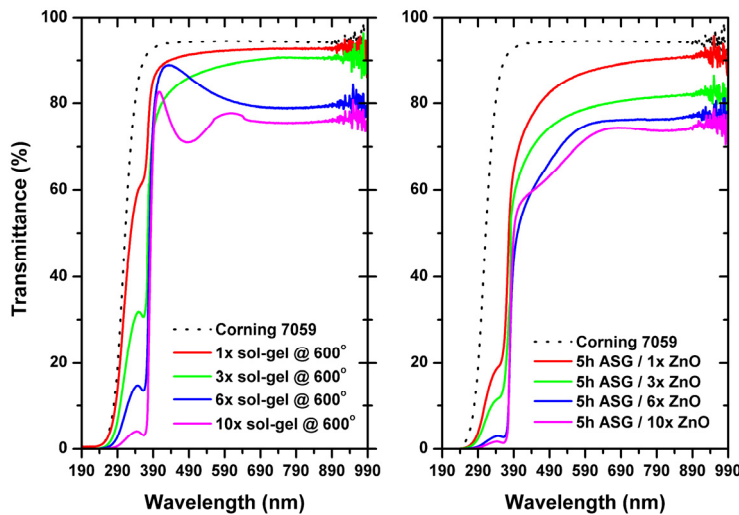
Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η ύπαρξη της επικάλυψης ZnO στο υπόστρωμα Corning (αλλά και κάθε άλλο υπόστρωμα), όχι μόνο επιβάλλεται για την ανάπτυξη νανοράβδων στον άξονα $-c$, αλλά συνάμα η διάμετρος των κόκκων του καθορίζει με ακρίβεια τη διάμετρο των νανοράβδων.

Για κάθε περίπτωση των Εικ. 7.105 (f - h), το μήκος των νανοράβδων ZnO είναι στην περιοχή 1 - 1.2 μm , υποδεικνύοντας ότι η μόνη παράμετρος που παίζει ρόλο στο μήκος των νανοδομών είναι ο χρόνος εναπόθεσης [6,53]. Το μήκος των νανοράβδων ZnO σε γυαλί Corning 7059 με επικάλυψη 1 \times ZnO είναι αρκετά μικρότερο (400 - 500 nm), πιθανώς λόγω της μικρής διαμέτρου τους και της μειωμένης κρυσταλλικότητας του υποστρώματος [6].

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις (διάμετρο, D και ύψος, L) των νανοράβδων ZnO, υπολογίστηκε ο λόγος (L/D), όπως και στην ενότητα 7.6.3.1.2. Έτσι, το δείγμα 5 hr σε γυαλί Corning με 1 \times ZnO έχει μια τιμή $L/D = 12.5$, η οποία γίνεται $\cong 17.2$, $\cong 12.0$ και $\cong 8.0$ για υπόστρωμα με επικάλυψη 3 \times , 6 \times και 10 \times ZnO αντίστοιχα. Έτσι, παρατηρούμε ότι για την περίπτωση εναπόθεσης νανοδομών ZnO σε Corning με 3 \times ZnO λαμβάνουμε το μέγιστο λόγο (L/D) μιας και αυτό είναι το κρυσταλλικό υπόστρωμα με το μικρότερο μέγεθος κόκκων (βλέπε και ενότητα 7.3).

7.6.3.2.3. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.107 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) για γυαλιά Corning με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$, καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους 95°C για ακτινοβολία με $\lambda=190-990 \text{ nm}$.



Εικ. 7.107. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-990 \text{ nm}$) υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ και δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95°C για 5 hr.

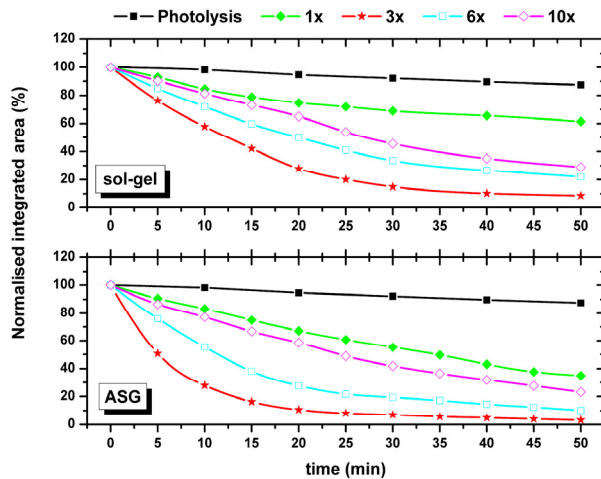
Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Όλα τα δείγματα είναι αρκετά διαπερατά στην ορατή περιοχή και εκπέμπουν μια οξεία κορυφή απορρόφησης στο υπεριώδες. Μια κορυφή εξιτονικής φύσεως είναι εμφανής τόσο στα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO (Εικ. 7.107, αριστερά), όσο και στα δείγματα ASG με νανοράβδους ZnO (Εικ. 7.107, δεξιά). Η ύπαρξη αυτής της κορυφής περίπου στα 350 nm συνδέεται με την ελαχιστοποίηση των τάσεων και την αύξηση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων με αύξηση τους πάχους τους [54]. Παρατηρούμε ότι η αύξηση του πάχους της επικάλυψης ZnO του υποστρώματος από $1 \times (30 \text{ nm})$ σε $10 \times (210 \text{ nm})$ οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας από 92% σε 78% , ενώ αντίστοιχα η μείωση της διαπερατότητας για τα δείγματα νανοδομών ZnO κυμαίνεται από 88% σε 72% . Αυτή η μείωση στην (%) διαπερατότητα για τα δείγματα που έχουν εναποτεθεί με την τεχνική ASG συνδέεται με την αύξηση τους.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG έχουν παρόμοιες τιμές διαπερατότητας με εκείνες για τα υποστρώματα με επικάλυψη $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$. Για παράδειγμα, το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $3 \times \text{ZnO}$ παρουσιάζει διαπερατότητα 89% στα 600 nm , ενώ η αντίστοιχη τιμή στο ίδιο μήκος κύματος για το υπόστρωμα με $3 \times \text{ZnO}$ είναι 79% .

7.6.3.2.4. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.108 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, γυαλιά Corning με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ (Εικ. 7.108, πάνω), καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους 95 °C (Εικ. 7.108, κάτω).



Εικ. 7.108. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, υποστρώματα Corning 7059 με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ και δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95 °C για 5 hr.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.108 παρατηρούμε ότι τόσο τα δείγματα νανοδομών ZnO, όσο και τα υποστρώματά τους (Corning 7059 με επικάλυψη $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$) δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα από πλευράς φωτοκατάλυσης, αποδομώντας το δείκτη “στεαρικού οξέος” κατά περισσότερο από 40 % σε χρόνο 50 min. Ειδικά όμως τα δείγματα νανοράβδων ZnO από την τεχνική ASG για εναπόθεση 5 hr είναι πιο δραστικά, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής τους με τον υπό μελέτη δείκτη. Για παράδειγμα, το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $3 \times \text{ZnO}$ παρουσιάζει φωτοκαταλυτική απόδοση 93.2 % σε 30 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία (βλέπε κόκκινη καμπύλη με συμπαγή αστέρια στην Εικ. 7.108, κάτω), ενώ το αντίστοιχο υπόστρωμα δίνει μια απόδοση 85.08 % (βλέπε κόκκινη καμπύλη με συμπαγή αστέρια στην Εικ. 7.108, πάνω).

Σ’ αυτό το σημείο αξίζει να επισημάνουμε ότι η έντονη φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων νανοράβδων ZnO σε γυαλί Corning 7059 με επικάλυψη $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ είναι πιο έντονη σε μικρούς χρόνους εκφώτισής τους με υπεριώδη ακτινοβολία UV-A. Έτσι, το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $3 \times \text{ZnO}$ παρουσιάζει φωτοκαταλυτική απόδοση 83.65 % σε 15 min έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία (βλέπε κόκκινη καμπύλη με συμπαγή αστέρια στην Εικ. 7.108, κάτω), ενώ το

αντίστοιχο υποστρώμα (Corning με $3 \times \text{ZnO}$) δίνει μια απόδοση 57.87 % (βλέπε κόκκινη καμπύλη με συμπαγή αστέρια στην Εικ. 7.108, πάνω). Ομοίως, το δείγμα νανοράβδων ZnO για 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $6 \times \text{ZnO}$ παρουσιάζει φωτοκαταλυτική απόδοση 61.91 % σε 15 min έκθεσης σε UV-A, ενώ το αντίστοιχο “γυμνό” Corning με $6 \times \text{ZnO}$ δίνει μια απόδοση 40.33 %.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επί τοις % απόδοση των υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ και των δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95°C για 5 hr, ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 7.31. Επί τοις % αποδόμηση στεαρικού οξέος υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times - 10 \times \text{ZnO}$ και δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95°C για 5 hr, σε 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

	Φωτόλυση	1×	ASG/1×	3×	ASG/3×	6×	ASG/6×
α (%) σε 30min	7.85 %	31.11 %	44.85 %	85.08 %	93.02 %	66.43 %	80.59 %
	10×	ASG/10×					
α (%) σε 30min	54.45 %	58.21 %					

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.31, το δείγμα νανοράβδων ZnO για 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $1 \times \text{ZnO}$ και λόγο $(L/D) = 12.5$, παρουσιάζει φωτοκαταλυτική απόδοση 44.85 %, ενώ όσο η τιμή (L/D) αυξάνεται, η φωτοκαταλυτική απόδοση ανέρχεται σε 93.02 % για την περίπτωση 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $3 \times \text{ZnO}$ [$(L/D) = 17.2$]. Όσο αυξάνεται το πάχος της επικάλυψης των υποστρωμάτων σε $6 \times$ (140 nm) και $10 \times \text{ZnO}$ (210 nm), ο λόγος (L/D) των εναποτεθειμένων νανοράβδων ZnO μειώνεται σε $\cong 12.0$ και $\cong 8.0$ αντίστοιχα. Η μείωση αυτή του (L/D) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης των δειγμάτων σε 80.59 % και 58.21 % αντίστοιχα, μιας και συνεπάγεται τη μείωση της επιφάνειας επαφής των δειγμάτων με το δείκτη στεαρικού οξέος [55,56].

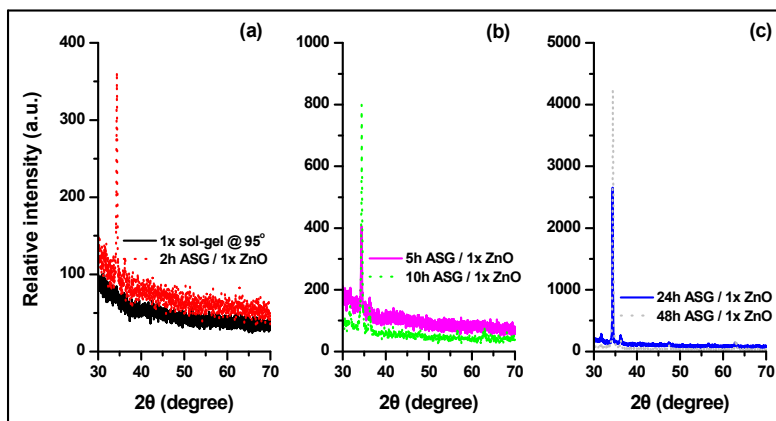
7.6.3.3. Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2-48 hr σε υπόστρωμα Corning με κάλυψη 1 × και 3 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C

Από τις ενότητες 7.6.3.1 και 7.6.3.2 συμπεράναμε ότι εφόσον χρησιμοποιηθούν υποστρώματα με επικάλυψη ZnO από την τεχνική sol-gel, μπορεί εύκολα κανείς να εναποθέσει νανοράβδους ZnO στους 95 °C και να ελέγξει τον προσανατολισμό και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους (μήκος, διάμετρο) με κατάλληλη επιλογή του χρόνου εναπόθεσης και της διαμέτρου των κόκκων του υποστρώματος με επικάλυψη ZnO αντίστοιχα.

Το μειονέκτημα όμως σε αυτά τα υποστρώματα είναι η σχετικά υψηλή θερμοκρασία εναπόθεσής τους. Έτσι, σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 2 hr, 5 hr, 10 hr, 24 hr και 48 hr από την τεχνική ASG σε θερμοκρασία 95 °C, πάνω σε γυαλί Corning 7059 με 1 × και 3 × ZnO από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης υμενίων 95 °C (βλέπε Πίνακα 7.28 με A/A 8-9).

7.6.3.3.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Οι κρυσταλλικές ιδιότητες των δειγμάτων ZnO από την τεχνική ASG σε υποστρώματα γυαλιού Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C είναι ανάλογες με εκείνες της Εικ. 7.104. Στην Εικ. 7.109 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα XRD για 2 - 48 hr εναπόθεσης δειγμάτων ZnO από την τεχνική ASG σε 95°C , σε υπόστρωμα Corning 7059 επικαλυμμένο με $1 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C .



Εικ. 7.109. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα νανοδομών ZnO με την τεχνική ASG, για 2 - 48 hr εναπόθεσης σε υπόστρωμα Corning επικαλυμμένο με $1 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C .

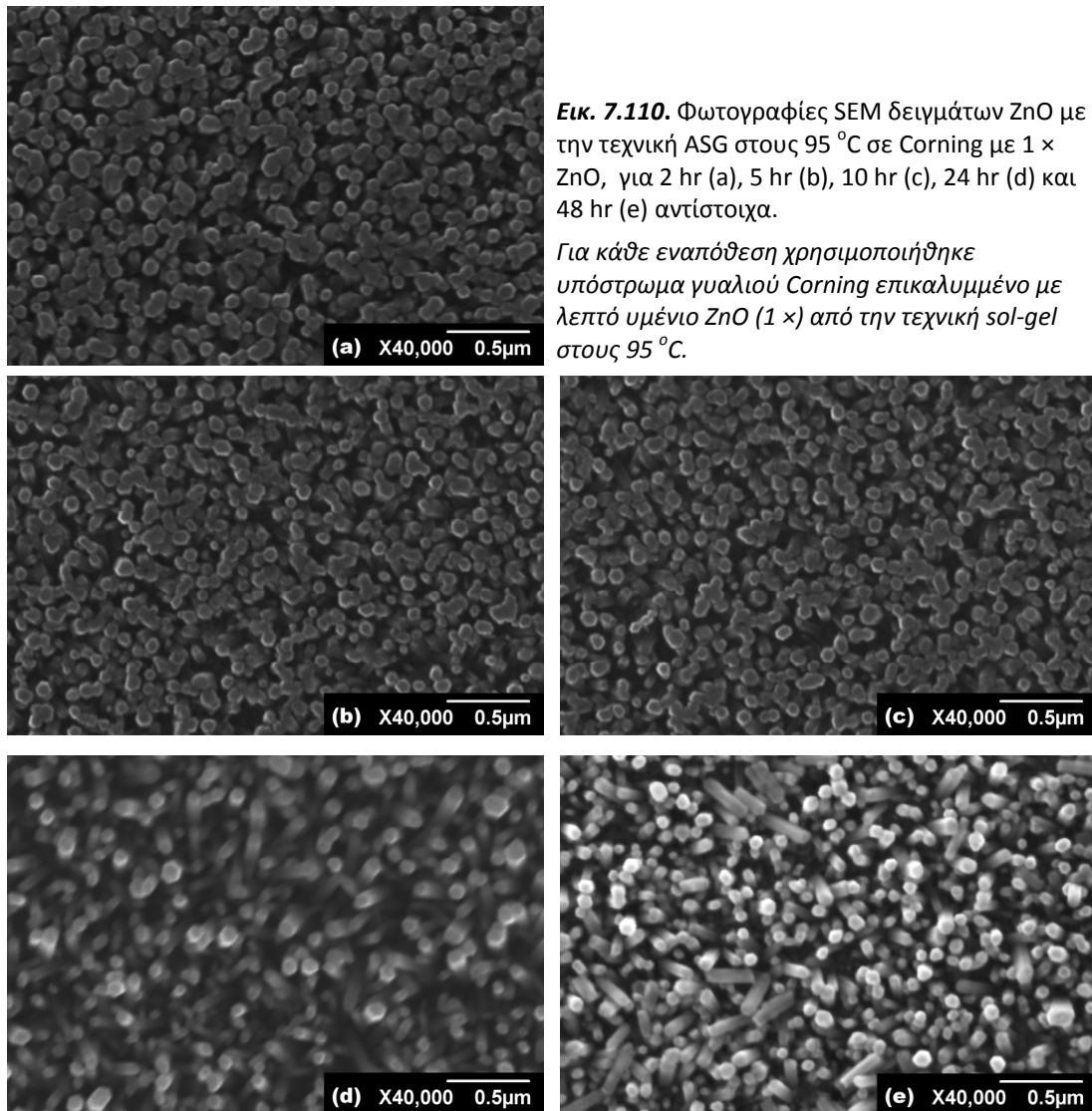
Από τις Εικ. 7.109 διαπιστώνουμε ότι για όλα τα δείγματα ZnO από την τεχνική ASG εμφανίζονται οξείες κορυφές XRD που αντιστοιχούν στο εξαγωνικό P6(3)mc ZnO με δομή wurtzite σύμφωνα με το αρχείο JCPDS No. 36-1451 ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση είναι κυρίαρχη η κορυφή στις 34.42° , αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι αν και η επικάλυψη $1 \times$ ZnO σε 95°C στο υπόστρωμα Corning 7059 είναι μειωμένης κρυσταλλικότητας (βλέπε Εικ. 7.109 (a) με μαύρο χρώμα και ενότητα 7.2.2), είναι ικανή να κατευθύνει τα δείγματα ZnO από την τεχνική ASG στη διεύθυνση ανάπτυξης (002) λόγω της πολικής φύσης της επιφάνειάς του [6,52].

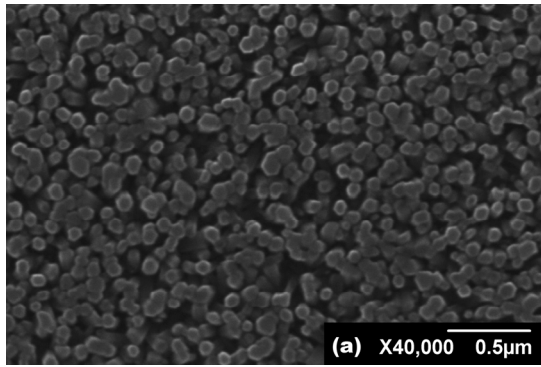
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι με αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, η κορυφή (002) γίνεται πιο έντονη και πιο οξεία με την τιμή FWHM να κυμαίνεται από 0.286° έως 0.179° για 2 και 48 hr εναπόθεσης αντίστοιχα, δηλώνοντας έτσι τη βελτίωση της κρυσταλλικότητας των παραγόμενων δειγμάτων.

7.6.3.3.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 7.110 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2 - 48 hr από την τεχνική ASG στους 95 °C, σε γυαλί Corning με 1 × ZnO και θερμοκρασία εναπόθεσης 95 °C επίσης.

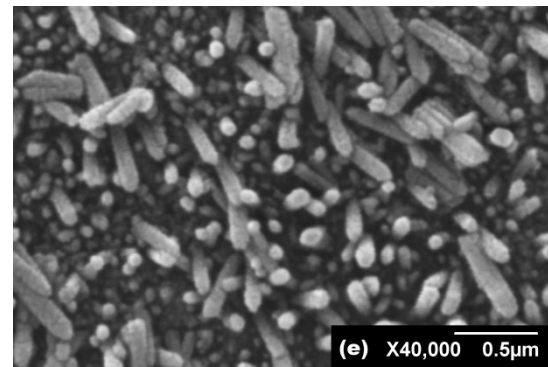
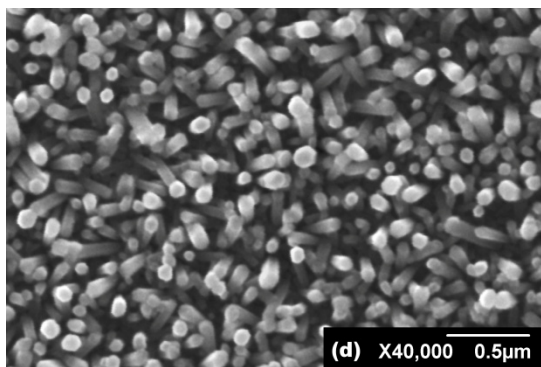
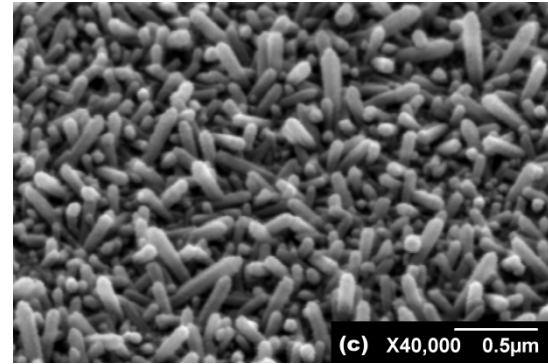
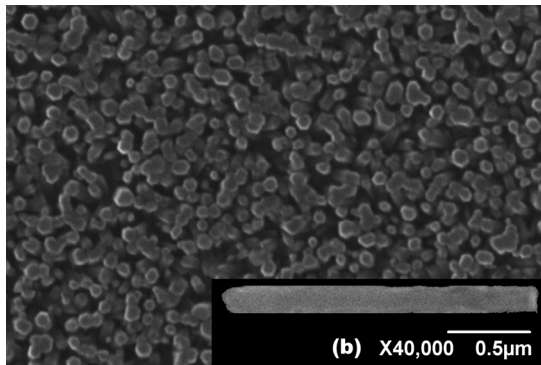


Ανάλογες είναι οι φωτογραφίες SEM για εναπόθεση νανοδομών ZnO για 2 - 48 hr από την τεχνική ASG στους 95 °C, σε Corning με 3 × ZnO και θερμοκρασία εναπόθεσης 95 °C (Εικ. 7.111).



Εικ. 7.111. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C σε Corning με 3 × ZnO, για 2 hr (a), 5 hr (b), 10 hr (c), 24 hr (d) και 48 hr (e) αντίστοιχα.

Για κάθε εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα γυαλιού Corning επικαλυμμένο με λεπτό υμένιο ZnO (3 ×) από την τεχνική sol-gel στους 95 °C.



Από τις Εικ. 7.110 και 7.111 παρατηρούμε ότι και στα δύο υποστρώματα (Corning με επικάλυψη 1 × και 3 × ZnO σε 95 °C) μέχρι και 5 hr εναπόθεσης λαμβάνουμε νανοράβδους ZnO, κάθετους στον άξονα -c, με εξαγωνική διατομή σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του wurtzite και την προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης (002), όπως ανδείχθηκε από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Στο υπόστρωμα με 1 × ZnO στους 95 °C, η διεύθυνση ανάπτυξης εξακολουθεί να είναι η (002) μέχρι 24 hr εναπόθεσης, ενώ για 48 hr οι νανοράβδοι ZnO χάνουν την καθετότητά τους στο υπόστρωμα, λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής του δείγματος στο υδατικό δ/μα. Το φαινόμενο της απευθυγράμμισης των νανοράβδων γίνεται πιο έντονο στην περίπτωση του υποστρώματος με 3 × ZnO σε 95 °C πιθανώς λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας ανάπτυξης της επικάλυψης 3 × ZnO και επομένως της μειωμένης πρόσφυσης της στο γυαλί Corning για χρόνους εναπόθεσης 10 - 48 hr.

Και για τις δύο περιπτώσεις υποστρωμάτων η διάμετρος των νανοράβδων ZnO είναι 120 -180 nm, ενώ το μήκος τους κυμαίνεται από 500 - 700 nm για 2 hr εναπόθεσης, 1.0 - 1.2 μm για 5 hr, 1.2 - 1.4 μm για 10 hr αντίστοιχα, ενώ ανέρχεται σε 1.3 - 1.6 μm για 24 hr και 48 hr εναπόθεσης.

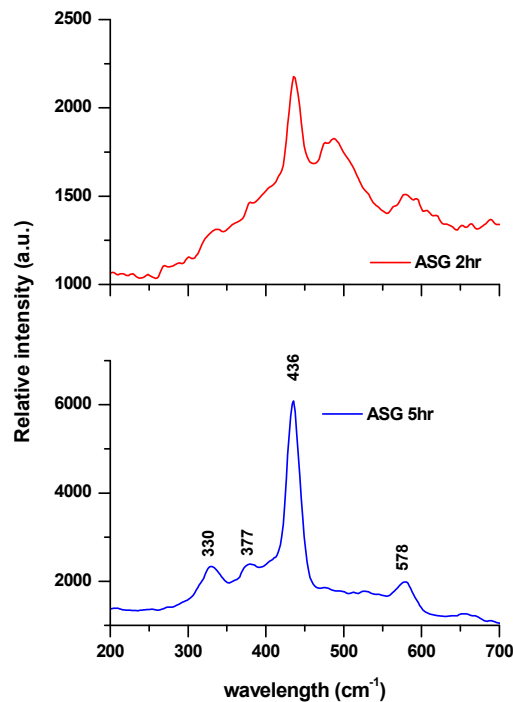
Με βάση τα παραπάνω, ο λόγος (L/D) και για τις δύο προηγούμενες πειραματικές σειρές διαμορφώνεται σε $\cong 5.8$ για 2 hr εναπόθεσης, $\cong 10$ για 5 hr, $\cong 11.7$ για 10 hr και $\cong 13.3$ για 24 hr και 48 hr εναπόθεσης.

7.6.3.3.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Οι Εικ. 7.112 (a), (b), και (c) παρουσιάζουν αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman για τα δείγματα νανοδομών ZnO σε υποστρώματα Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C , για 2 - 48 hr σε 95°C .

Οι κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα Raman είναι στις συχνότητες: 330 cm^{-1} (σκέδαση πολλαπλών φωτονίων, multiple - phonon scattering processes), 377 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$), 436 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$) και 578 cm^{-1} ($E_1(\text{LO})$), που επιβεβαιώνονται στη βιβλιογραφία [40].

Από τις παραπάνω κορυφές Raman, η $E_2(\text{high})$ στους 436 cm^{-1} που έχει την ισχυρότερη ένταση για όλα τα δείγματα αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική κορυφή του δεσμού ZnO [41]. Επιπλέον, όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, παρατηρείται αύξηση της έντασης της $E_2(\text{high})$, γεγονός που δηλώνει τον καλύτερο σχηματισμό των δεσμών Zn - O σε εξαγωνική συμμετρία (δομή wurtzite).

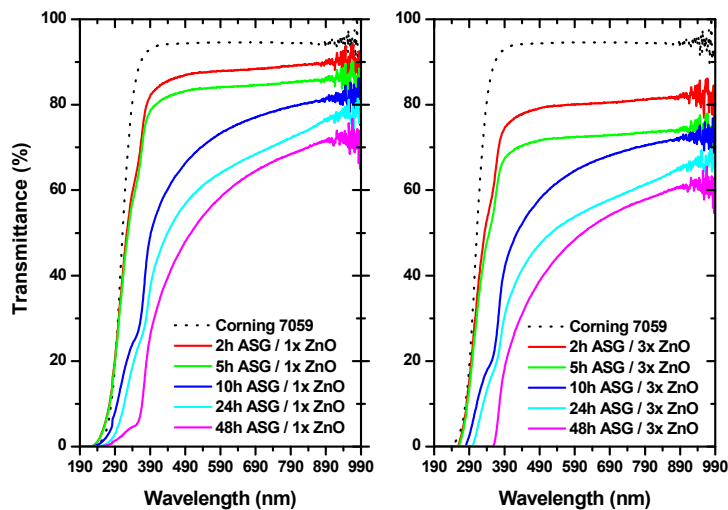


Εικ. 7.112. Φάσματα Raman των δειγμάτων νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 και 5 hr σε 95°C , σε γυαλί Corning 7059 με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C .

Τα παραπάνω φάσματα Raman υποδηλώνουν ότι τα δείγματα νανοδομών ZnO που εναποτέθηκαν με την τεχνική ASG σε υποστρώματα Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C , είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες προσμίξεις.

7.6.3.3.4. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.113 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) για τα δείγματα νανοδομών ZnO σε υποστρώματα Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C , για 2 - 48 hr σε 95°C , για ακτινοβολία με $\lambda=190-990$ nm.



Εικ. 7.113. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-990$ nm) δειγμάτων νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 - 48 hr σε 95°C , σε γυαλί Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95°C .

Σε κάθε φάσμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η (%) διαπερατότητα του “γυμνού” υποστρώματος Corning 7059 ως μέτρηση αναφοράς.

Από την Εικ. 7.113 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα είναι αρκετά διαπερατά στην περιοχή του ορατού, ενώ η διαπερατότητά τους μειώνεται με την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με το SEM, απ’ όπου παρατηρούμε την αύξηση του μήκους των νανοράβδων ZnO και επομένως του πάχους των δειγμάτων για μεγαλύτερους χρόνους σύνθεσης.

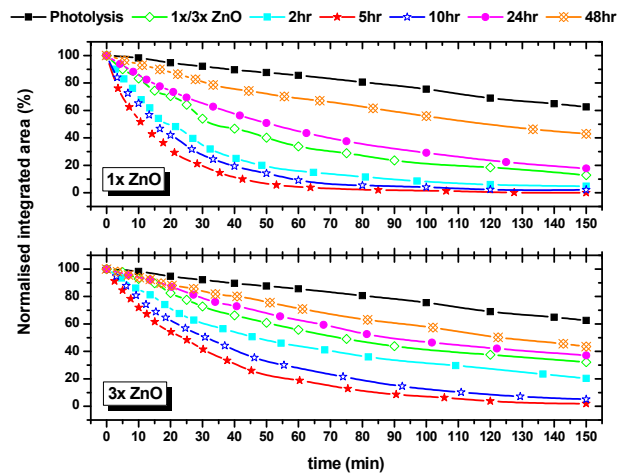
Για παράδειγμα, το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από 2 hr εναπόθεσης σε Corning με επικάλυψη $1 \times$ ZnO παρουσιάζει διαπερατότητα 87.91 % στα 600 nm, ενώ η αντίστοιχη τιμή στο ίδιο μήκος κύματος για το υπόστρωμα με $3 \times$ ZnO είναι 80.09 %.

Ομοίως, το δείγμα ZnO από την τεχνική ASG για 5 hr εναπόθεσης σε Corning με $1 \times$ ZnO παρουσιάζει διαπερατότητα 84.12 % στα 600 nm, ενώ η αντίστοιχη τιμή στο ίδιο μήκος κύματος για το υπόστρωμα με $3 \times$ ZnO είναι 72.47 %.

Το δείγμα ZnO από την τεχνική ASG με τη μικρότερη (%) διαπερατότητα είναι εκείνο για 48 hr εναπόθεσης, έχοντας τιμή 59.1 % στα 600 nm για χρήση υποστρώματος Corning με επικάλυψη $1 \times$ ZnO, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το υπόστρωμα με $3 \times$ ZnO είναι 49.12 %.

7.6.3.3.5. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.114 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, υποστρώματα Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε $95\text{ }^\circ\text{C}$ και δείγματα νανοδομών ZnO για $2 - 48\text{ hr}$ σε $95\text{ }^\circ\text{C}$ πάνω σε αυτά.



Εικ. 7.114. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, υποστρώματα Corning με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε $95\text{ }^\circ\text{C}$ και δείγματα νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για $2 - 48\text{ hr}$ σε $95\text{ }^\circ\text{C}$, σε αυτά.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.114 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO σε γυαλί Corning με $1 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε $95\text{ }^\circ\text{C}$ είναι πιο ενεργά φωτοκαταλυτικά από τα αντίστοιχα δείγματα στα υποστρώματα $3 \times$, πιθανώς λόγω του καλύτερου προσανατολισμού τους στον άξονα $-c$ (βλέπε Εικ. 7.110 και 7.111). Για τον ίδιο λόγο, τα δείγματα των $2 - 10\text{ hr}$ είναι πιο αποτελεσματικά μιας και για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης ο προσανατολισμός των δειγμάτων γίνεται ασθενής.

Στον πίνακα 7.32 παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των υποστρωμάτων Corning 7059 με $1 \times$ και $3 \times$ ZnO από την τεχνική sol-gel σε $95\text{ }^\circ\text{C}$ και των δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους $95\text{ }^\circ\text{C}$ για $2 - 48\text{ hr}$, ως προς την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

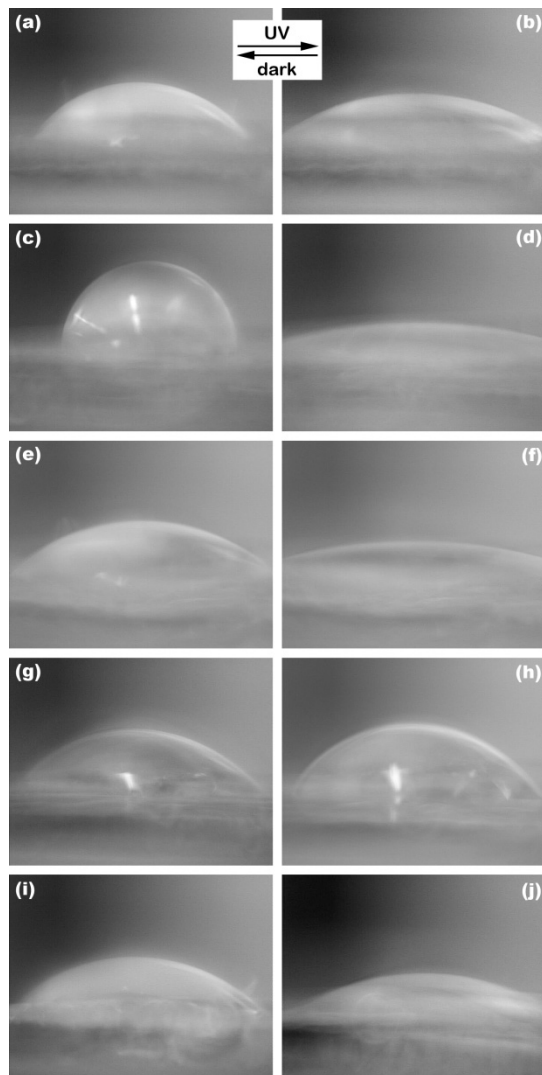
Πίνακας 7.32. Επί τοις (%) αποδόμηση στεαρικού οξέος υποστρωμάτων Corning με 1 × και 3 × ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95 °C και δειγμάτων νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 - 48 hr σε 95 °C, σε αυτά, σε 30 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

	Φωτόλυση	1× ZnO	ASG 2hr σε 1×	ASG 5hr σε 1×	ASG 10hr σε 1×	ASG 24hr σε 1×	ASG 48hr σε 1×
α (%) σε 30min	7.85 %	45.82 %	64.72 %	80.78 %	72.28 %	34.48 %	19.36 %
		3× ZnO	ASG 2hr σε 3×	ASG 5hr σε 3×	ASG 10hr σε 3×	ASG 24hr σε 3×	ASG 48hr σε 3×
α (%) σε 30min		28.09 %	40.37 %	58.32 %	48.87 %	21.47 %	16.74 %

Από τον πίνακα 7.32 παρατηρούμε ότι ίσως η πιο κρίσιμη παράμετρος για την αποτελεσματικότητα των δειγμάτων νανοδομών ZnO είναι ο κάθετος προσανατολισμός τους στο επίπεδο του υποστρώματος, καθώς για χρόνους εναπόθεσης ≥ 10 hr προσδίδουν μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση και από τα ίδια τα υποστρώματα με 1 × και 3 × ZnO λόγω του ασθενή προσανατολισμού τους και επομένως της μειωμένης επιφάνειας επαφής τους με το δείκτη στεαρικού οξέος [55,56].

7.6.3.3.6. Μελέτη υδροφιλικότητας με μετρήσεις γωνιών διαβροχής με νερό

Άλλη μια ιδιότητα σχετική με τη φωτοκαταλυτική δράση του ZnO, είναι και η φωτοπαραγόμενη υδροφιλικότητα του. Έτσι, στην Εικ. 7.115 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι φωτογραφίες διαβροχής μιας σταγόνας 10 μL αποσταγμένου νερού στην επιφάνεια των δειγμάτων νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 - 48 hr σε 95 °C πάνω σε υποστρώμα Corning με 1 \times ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95 °C, πριν και 20 min μετά την εκφώτισή τους με υπεριώδη ακτινοβολία UV-A (βλέπε και ενότητα 5.8.4).

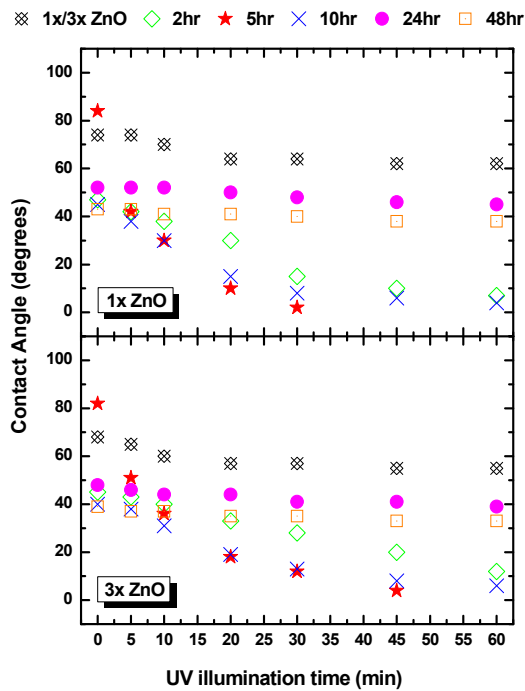


Εικ. 7.115. Φωτογραφίες διαβροχής μιας σταγόνας 10 μL απεσταγμένου νερού σε δείγματα νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 hr (a, b), 5 hr (c, d), 10 hr (e, f), 24 hr (g, h) και 48 hr (i, j) σε 95 °C πάνω σε Corning με επικάλυψη 1 \times ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95 °C, πριν (αριστερά) και 20 min μετά την εκφώτισή τους με υπεριώδη ακτινοβολία (δεξιά).

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Hamamatsu E 7536, 150W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 4.0 mW/cm².

Από την Εικ. 7.115 παρατηρούμε ότι τα δείγματα νανοδομών ZnO που προκύπτουν από την τεχνική ASG μέχρι και για 5 hr εναπόθεσης έχουν έντονη μετάβαση από υδρόφοβη [Εικ. 7.115 (a), (c)] σε υδρόφιλη [Εικ. 7.115 (b), (d)] συμπεριφορά, με πιο έντονη αλλαγή να σημειώνεται για το δείγμα των 5 hr που σημειώνει και τη μέγιστη αρχική γωνία επαφής με το νερό. Όσο ο χρόνος εναπόθεσης αυξάνεται σε 10 hr έως και 48 hr, τα δείγματα μετατρέπονται σε υδρόφιλα, χωρίς να παρουσιάζουν ιδιαίτερες αλλαγές στη γωνία διαβροχής τους με την πάροδο του χρόνου εκφώτισης.

Στην Εικ. 7.116 παρουσιάζεται η γωνία διαβροχής των δειγμάτων νανοδομών ZnO σε υποστρώματα Corning με 1 \times και 3 \times ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95 °C, για 2 - 48 hr σε 95 °C, ως συνάρτηση του χρόνου εκφώτισης με υπεριώδη ακτινοβολία.



Εικ. 7.116. Γωνίες διαβροχής μιας σταγόνας 10 μL απεσταγμένου νερού σε Corning με επικάλυψη 1 \times και 3 \times ZnO από την τεχνική sol-gel σε 95 $^{\circ}\text{C}$ και δείγματα νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 2 - 48 hr σε 95 $^{\circ}\text{C}$ σε αυτά, ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Hamamatsu E 7536, 150W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 4.0 mW/cm².

λούνται από πιο ευθυγραμμισμένους νανοράβδους σε σχέση με τα αντίστοιχα σε Corning με 3 \times ZnO (βλέπε Εικ. 7.110 και Εικ. 7.111), γεγονός που τους προσδίδει και την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση (βλέπε Εικ. 7.114).

Αξίζει να αναφέρουμε τη μεταβολή των γωνιών διαβροχής για τα δείγματα νανοράβδων ZnO από την τεχνική ASG σε υπόστρωμα Corning με 1 \times ZnO για 2 και 5 hr εναπόθεσης (βλέπε πράσινα, κόκκινα και μπλε σύμβολα στην Εικ. 7.116, πάνω).

Έτσι, για 2 hr εναπόθεσης η γωνία διαβροχής μιας σταγόνας 10 μL απεσταγμένου νερού μεταβάλλεται από 47 $^{\circ}$ σε 15 $^{\circ}$, για συνθήκες σκοταδιού και εκφώτισης με υπεριώδη ακτινοβολία για 30 min [βλέπε και Εικ. 7.115 (a-b)], αντίστοιχα.

Ομοίως, για 5 hr εναπόθεσης η γωνία διαβροχής μεταβάλλεται από 84 $^{\circ}$ σε 2 $^{\circ}$, για σκοτάδι και εκφώτιση με υπεριώδη ακτινοβολία για 30 min [βλέπε και Εικ. 7.115 (c-d)], αντίστοιχα, δηλώνοντας τη μετάβαση του δείγματος αυτού από υδρόφοβο σε υπέρ-υδρόφιλο.

Από τις Εικ. 7.115 και 7.116 βλέπουμε ότι όσο περισσότερο φωτοβολείται η επιφάνεια των νανοδομών ZnO με υπεριώδη ακτινοβολία, τόσο περισσότερο μειώνεται η γωνία επαφής τους με το νερό, η οποία τείνει στο μηδέν, ενώ η παραπάνω συμπεριφορά των δειγμάτων είναι πλήρως αντιστρέψιμη καθώς οι παραπάνω μετρήσεις επαναλήφθηκαν για τουλάχιστον τρεις (3) φορές μετά την αποθήκευση των δειγμάτων στο σκοτάδι.

Από την Εικ. 7.116 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοράβδων ZnO σε γυαλί Corning με 1 \times ZnO έχουν μεγαλύτερη διακύμανση γωνιών διαβροχής από συνθήκες σκότους σε εκφώτιση με UV καθιστώντας τα έτσι πιο ελπιδοφόρα για εφαρμογές αυτοκαθαρισμού. Άλλωστε, τα δείγματα ZnO σε Corning με 1 \times ZnO αποτε-

Ο συνδυασμός της φωτοκαταλυτικής δράσης και της υδροφιλικότητας εξασφαλίζει τον αυτοκαθαριζόμενο χαρακτήρα των δειγμάτων ZnO (βλέπε και ενότητα 5.8.4). Αν λάβουμε υπόψη τη φωτοκαταλυτική δράση του δείγματος για 5 hr εναπόθεσης σε Corning με κάλυψη $1 \times \text{ZnO}$ σε 95°C (αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” κατά 80.78 % σε 30 min εκφώτισης σε UV-A) και τις Εικ. 7.115 και Εικ. 7.116 (μετάβαση από υδρόφοβο με γωνία διαβροχής 84° σε υπέρ-υδρόφιλο με γωνία διαβροχής 2° σε επίσης 30 min), συμπεραίνουμε ότι το δείγμα αυτό που εναποτέθηκε σε ήπιες συνθήκες (95°C) είναι σημαντικός υποψήφιος για αυτοκαθαριζόμενες εφαρμογές.

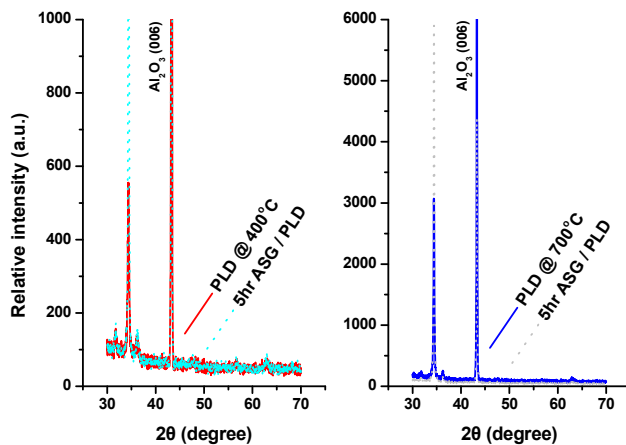
7.6.3.4. Εναπόθεση νανοδομών ZnO για 5 hr σε υπόστρωμα sapphire με κάλυψη υμενίων ZnO από την τεχνική PLD σε 400 - 700°C

Σε αυτή τη σειρά εναποτέθηκαν δείγματα ZnO για 5 hr από ισομοριακό διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ συγκέντρωσης 10^{-2} M σε θερμοκρασία 95°C , πάνω σε υπόστρωμα sapphire (0001) με επικάλυψη $180 \pm 5\text{ nm}$ ZnO από την τεχνική PLD σε θερμοκρασίες 400 - 700 °C (βλέπε Πίνακα 7.28 με A/A 10 και ενότητα 7.1).

Σκοπός αυτής της πειραματικής σειράς είναι αφ' ενός η επαλήθευση του μηχανισμού ανάπτυξης ευθυγραμμισμένων νανοράβδων ZnO σε υποστρώματα με επικάλυψη υμενίων ZnO τόσο από χημικές τεχνικές, όσο και από φυσικές όπως είναι και η PLD, και αφ' ετέρου η επίδραση των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών στην εναπόθεση των νανοδομών ZnO και τελικά στη φωτοκαταλυτική τους δράση για την αποδόμηση του δείκτη "στεαρικού οξέος" κάτω από την έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A.

7.6.3.4.1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην Εικ. 7.117 παρουσιάζονται τα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα XRD για 5 hr εναπόθεσης δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C, σε υποστρώματα sapphire (0001) με επικάλυψη 180 ± 5 nm ZnO από την τεχνική PLD σε θερμοκρασίες 400 - 700 °C.



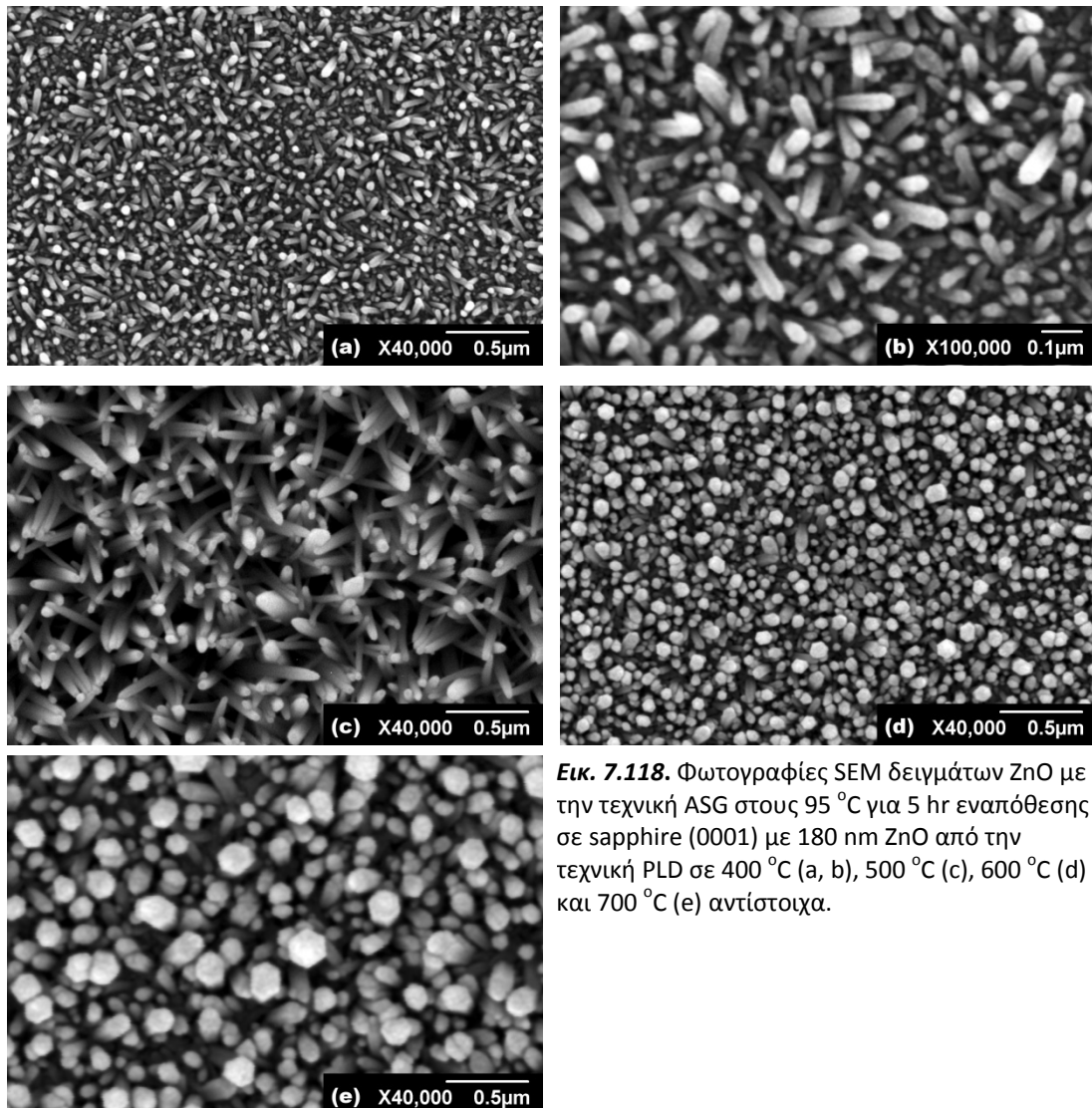
Εικ. 7.117. Διαγράμματα XRD για δείγματα ZnO με την τεχνική ASG, για 5 hr εναπόθεσης σε υπόστρωμα sapphire επικαλυμμένο με 180 nm ZnO από την τεχνική PLD σε 400 και 700 °C.

Από τις Εικ. 7.117 διαπιστώνουμε ότι για όλα τα δείγματα ZnO από την τεχνική ASG εμφανίζονται μοναδική κορυφή περίθλασης ακτίνων X στις 34.42° , αναδεικνύοντας ως προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002) που είναι κάθετη στο επίπεδο του υποστρώματος, ενώ δεν παρουσιάζονται προσμίξεις ή άλλες φάσεις του ZnO.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα δείγματα ZnO που προέκυψαν μετά από χημική σύνθεση έχουν πιο οξεία την κορυφή (002) από τα υποστρώματα με επικάλυψη ZnO, γεγονός που επίσης δηλώνει την καλύτερη κρυσταλλικότητα των νανοδομημένων δειγμάτων έναντι των λεπτών υμενίων ZnO: η τιμή FWHM είναι μεταξύ 0.356° και 0.238° για την περίπτωση των υποστρωμάτων sapphire με ZnO σε 400 °C και 700 °C αντίστοιχα (βλέπε και ενότητα 7.1.1), ενώ για 5 hr εναπόθεσης με την τεχνική ASG οι τιμές αυτές μεταβάλλονται σε 0.254° και 0.225° αντίστοιχα.

7.6.3.4.2. Μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην Εικ. 7.118 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C για 5 hr εναπόθεσης σε sapphire (0001) με κάλυψη 180 nm ZnO από την τεχνική PLD σε 400 °C (a, b), 500 °C (c), 600 °C (d) και 700 °C (e) αντίστοιχα.



Εικ. 7.118. Φωτογραφίες SEM δειγμάτων ZnO με την τεχνική ASG στους 95 °C για 5 hr εναπόθεσης σε sapphire (0001) με 180 nm ZnO από την τεχνική PLD σε 400 °C (a, b), 500 °C (c), 600 °C (d) και 700 °C (e) αντίστοιχα.

Από την Εικ. 7.118 (a - h) φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις εναπόθεσης με την τεχνική ASG λαμβάνονται νανοράβδοι ZnO κάθετοι στο επίπεδο του υποστρώματος, με εξαγωνική διατομή. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του wurtzite και την προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης (002), όπως προκύπτει και από την περιθλασιμετρία ακτίνων X.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η διάμετρος των νανοράβδων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης των υμενίων ZnO στο υπόστρωμα sapphire. Έτσι, η τεχνική ASG για 5 hr σε sapphire με κάλυψη ZnO σε 400 °C (και μέγεθος κόκκων 25 - 39 nm) δίνει νανοράβδους ZnO με διάμετρο 25 - 55 nm, ενώ η αντίστοιχη διάμετρος για χρήση υποστρώματος sapphire με κάλυψη ZnO σε 500 °C (και μέγεθος κόκκων 45 - 55 nm) είναι 50 - 70 nm. Ομοίως, οι νανοράβδοι ZnO σε sapphire με κάλυψη ZnO σε 600 °C (και μέγεθος κόκκων 60 - 80 nm) έχουν διάμετρο 60 - 95 nm, ενώ η αντίστοιχη διάμετρος για χρήση υποστρώματος sapphire με κάλυψη ZnO σε 700 °C (και μέγεθος κόκκων 90 - 154 nm) ανέρχεται σε 90 - 220 nm.

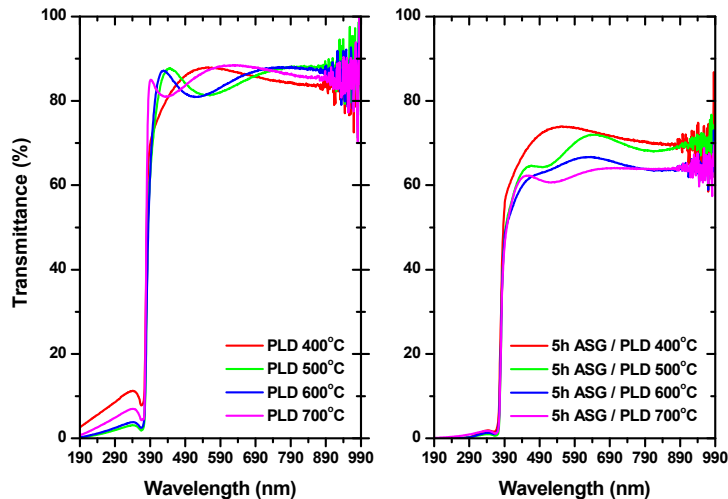
Σε κάθε περίπτωση των Εικ. 7.118, το μήκος των νανοράβδων ZnO είναι στην περιοχή 700 nm - 1.0 μm, υποδεικνύοντας ότι, για άλλη μια φορά, η μόνη παράμετρος που παίζει ρόλο στο μήκος των νανοδομών είναι ο χρόνος εναπόθεσης [6,53].

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις (διάμετρο, D και ύψος, L) των νανοράβδων ZnO, υπολογίστηκε ο λόγος (L/D). Έτσι, το δείγμα ASG για εναπόθεση 5 hr σε sapphire με κάλυψη ZnO από PLD σε 400 °C έχει μια τιμή L/D = 12.7 - 40, η οποία γίνεται 10.0 - 20.0, 8.75 - 16.67 και 4.55 - 11.11 για υπόστρωμα με ZnO σε 500 °C, 600 °C και 700 °C αντίστοιχα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές (L/D) για τα δείγματα νανοδομών σε sapphire με επικάλυψη ZnO από την τεχνική PLD έχουν μεγαλύτερη διακύμανση σε σχέση με εκείνα σε Corning με επικάλυψη ZnO από την τεχνική sol-gel, λόγω της μεγαλύτερης ανομοιομορφίας και διακύμανσης της διαμέτρου των κόκκων των υποστρωμάτων μεταξύ τους (βλέπε Εικ. 7.4, 7.6 και Εικ. 7.19, 7.21 καθώς και πίνακες 7.8 και 7.9).

7.6.3.4.3. Οπτικές ιδιότητες, φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Στην Εικ. 7.119 παρουσιάζεται η % διαπερατότητα (transmittance) για υποστρώματα sapphire (0001) με κάλυψη 180 ± 5 nm ZnO από την τεχνική PLD σε 400 - 700 °C, καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους 95 °C για ακτινοβολία με $\lambda=190-990$ nm.

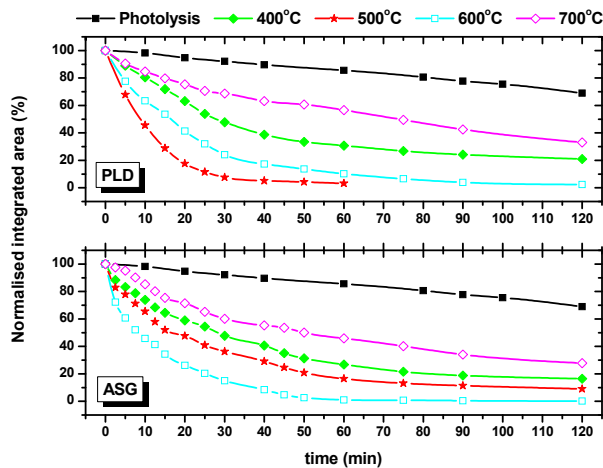


Εικ. 7.119. Φάσματα UV-Vis (%) διαπερατότητας ($\lambda=190-990$ nm) υποστρωμάτων sapphire με 180 ± 5 nm ZnO από την τεχνική PLD σε 400 - 700 °C και δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους 95 °C για 5 hr.

Όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO είναι αρκετά διαπερατά στην ορατή περιοχή (60 - 75 %) έχοντας ένταση (%) διαπερατότητας κοντά στην αντίστοιχη τιμή του εκάστοτε υποστρώματος. Για παράδειγμα, το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει μετά από 5 hr εναπόθεσης σε sapphire με ZnO από την τεχνική PLD σε 400 °C παρουσιάζει διαπερατότητα $\cong 74$ % στα 600 nm, ενώ η αντίστοιχη τιμή στο ίδιο μήκος κύματος για το υπόστρωμα με επικάλυψη ZnO από την τεχνική PLD είναι $\cong 88$ %.

7.6.3.4.4. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση “στεαρικού οξέος”

Στην Εικ. 7.120 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος στην περιοχή 2800 έως και 3000 cm^{-1} , συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, υποστρώματα sapphire (0001) με κάλυψη $180 \pm 5\text{ nm}$ ZnO από την τεχνική PLD σε $400 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους $95\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικ. 7.120. Κανονικοποιημένες μεταβολές του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του στεαρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, για φωτόλυση, υποστρώματα sapphire (0001) με κάλυψη $180 \pm 5\text{ nm}$ ZnO από την τεχνική PLD σε $400 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, καθώς και τα δείγματα νανοδομών ZnO σε αυτά, για 5 hr στους $95\text{ }^\circ\text{C}$.

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων έγινε με μία λυχνία υπεριώδους (Phillips HPK 125W) με κύρια κορυφή εκπομπής στα 365 nm και συνολικής ισχύος 8.9 mW/cm^2 .

Από την Εικ. 7.120 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα νανοδομών ZnO σε sapphire (0001) με κάλυψη $180 \pm 5\text{ nm}$ ZnO, εκτός εκείνου για θερμοκρασία εναπόθεσης υποστρώματος $500\text{ }^\circ\text{C}$, είναι πιο ενεργά φωτοκαταλυτικά από τα αντίστοιχα υποστρώματα, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής που προσφέρουν. Πιθανώς το δείγμα νανοράβδων ZnO που προκύπτει από την τεχνική ASG για εναπόθεση 5 hr να προσφέρει μικρότερη επιφάνεια επαφής από το ίδιο το υπόστρωμα sapphire με επικάλυψη ZnO από PLD σε $500\text{ }^\circ\text{C}$, λόγω της απευθυγράμμισης των νανοράβδων ZnO [βλέπε Εικ. 7.118 (c)].

Στον πίνακα 7.33 παρατίθεται η επί τοις (%) απόδοση των υποστρωμάτων sapphire με ZnO από την τεχνική PLD σε $400 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ και των δειγμάτων νανοδομών ZnO σε αυτά με την τεχνική ASG στους $95\text{ }^\circ\text{C}$ για 5 hr , ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” για 30 και 60 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Πίνακας 7.33. Επί τοις (%) αποδόμηση στεαρικού οξέος υποστρωμάτων sapphire με ZnO από την τεχνική PLD σε 400 - 700 °C και δειγμάτων νανοδομών ZnO από την τεχνική ASG για 5 hr σε 95 °C, σε αυτά, σε 30 και 60 min έκθεσής τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

	Φωτόλυση	PLD 400 °C	ASG/ PLD 400 °	PLD 500 °C	ASG/ PLD 500 °	PLD 600 °C	ASG/ PLD 600 °
α (%) σε 30min	7.85 %	52.21 %	52.31 %	92.45 %	63.76 %	75.93 %	85.03 %
α (%) σε 60min	14.47 %	69.25 %	73.13 %	96.82 %	83.58 %	89.71 %	98.97 %
	PLD 700 °C	ASG/ PLD 700 °					
α (%) σε 30min	31.37 %	39.82 %					
α (%) σε 60min	43.33 %	54.15 %					

Όπως και στην ενότητα 7.6.3.3.5, από τον πίνακα 7.33 επιβεβαιώνουμε την κρισιμότητα του προσανατολισμού και της ομοιομορφίας των νανοδομών ZnO, καθώς για περιπτώσεις μη ευθυγραμμισμένων και μεγάλης διακύμανσης διαμέτρου νανοράβδων (βλέπε περίπτωση 5 hr εναπόθεσης σε sapphire με ZnO στους 400 °C και 500 °C), τα δείγματα προσδίδουν μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση και από τα ίδια τα υποστρώματα λόγω της μειωμένης επιφάνειας επαφής τους με το χρησιμοποιούμενο δείκτη [55,56].

Από την Εικ. 7.120 και τον πίνακα 7.33 παρατηρούμε ότι το δείγμα ZnO από την τεχνική ASG για 5 hr σε sapphire με επικάλυψη ZnO από την τεχνική PLD σε 600 °C είναι το πιο δραστικό φωτοκαταλυτικά δείγμα, πιθανώς λόγω της καλύτερης ομοιομορφίας των νανοράβδων ZnO και του βέλτιστου προσανατολισμού τους στον άξονα -c [βλέπε Εικ. 7.118 (d)].

Αν λάβουμε υπόψη ότι όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την πειραματική σειρά είχαν επικάλυψη κρυσταλλικού ZnO πάχους 180 ± 5 nm με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002), η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την κατευθυντικότητα των νανοράβδων ZnO από την τεχνική ASG και τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες είναι η ομοιομορφία και η διάμετρος των κόκκων της επικάλυψης του υποστρώματος.

Αναφορές

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [2] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *Mater. Today* **34** (2004) 34.
- [3] P. Evans, S. Mantke, A. Mills, A. Robinson, D. W. Sheel, *J. Photochem. Photobiol., A* **188** (2007) 387.
- [4] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O' Neill, *J. Photochem. Photobiol., A* **160** (2003) 185.
- [5] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, *Catal. Today* **151** (2010) 34.
- [6] G. Kenanakis, N. Katsarakis, *Appl. Catal. A* **378** (2010) 227.
- [7] J. Wang, Y. Qi, z. Zhi, J. Guo, M. Li, Y. Zhang, *Smart Mater. Struct.* **16** (2007) 2673.
- [8] M.H. Aslan, A.Y. Oral, E. Mensur, A. Gul, E. Basaran, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82** (2004) 543.
- [9] J. Zhao, Z. Jin, T. Li, X. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2769.
- [10] Y. Ohya, T. Ogata, T. Ban, Y. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113** [3] (2005) 220.
- [11] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1523.
- [12] Z.B. Bahsi, A.Y. Oral, *Opt. Mater.* **29** (2007) 672.
- [13] A.E. Jimenez Gonzalez, *J. Solid State Chem.* **128** (1997) 176.
- [14] K. Lin, P. Tsai, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8601.
- [15] S.Y. Kuo, W.C. Chen, F.I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang, W.F. Hsieh, *J. Cryst. Growth* **287** (2006) 78.

- [16] H.M Zhou, D.Q Yi, Z.M. Yu, L.R. Xiao, J. Li, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6909.
- [17] W. Tang and D.C. Cameron, *Thin Solid Films* **238** (1994) 83.
- [18] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, M.Y. Chen, X. Xiang, *Physica B* **382** (2006) 201.
- [19] S.W. Xue, X.T. Zua, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, *Physica B* **381** (2006) 209.
- [20] M. Wang K.E. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, Eu.W. Shin, C. Park, *Mater. Lett.* **61** (2007) 1118.
- [21] T. Ratana, P. Amornpitoksuk, T. Ratana, S. Suwanboon, *J. Alloys Compd.* **470** (2009) 408.
- [22] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* **37** [17] (1988) 1.
- [23] B. Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyah, *Ceram. Int.* **32** (2006) 487.
- [24] S. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J.A Kim, W. G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.* **313** (2007) 705.
- [25] [M. Andrés Vergés, M. Martinez, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2916.
- [26] L. Vayssieres, *Int. J. of Nanotechnology* **1** (2004) 1.
- [27] C. Wang, X. Chu, M. Wu, *Sens. Actuators B* **113** (2006) 320.
- [28] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C.Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [29] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, C. Deliang, *Mater. Sci. Eng. B* **86** (2001) 109.
- [30] C. Roy, S. Byrne, E. McGlynn, J.P. Mosnier, E. de Posada, D. O'Mahony, J.G. Lunney, M.O. Henry, B. Ryan , A. A. Cafolla, *Thin Solid Films* **436** (2003) 273.
- [31] H.D. Lutz, M. Schmidt, B. Weckler, *J. Raman Spectrosc.* **24** (1993) 797.
- [32] D.C. Agarwal, A. Kumar, S. A. Khan, D. Kabiraj, F. Singh, A. Tripathi, J.C. Pivin, R.S. Chauhan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **244** (2006) 136.

- [33] S. Musić, D. Dragčević, M. Maljković, S. Popović, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 521.
- [34] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, D. Dragčević, *J. of Alloys Compd.* **347** (2002) 324.
- [35] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edn., John Wiley & Sons, Canada (1997) pp. 5.
- [36] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation "A Systematic Interpretation"*, CRS Press, Florida (1999) pp. 98.
- [37] C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 2nd Edn., McGraw-Hill Book Company Ltd, London (1972) pp. 88.
- [38] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1001.
- [39] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, K. Yu, *Mater. Sci. Eng. B* **129** (2006) 139.
- [40] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, C. Deliang, *Mater. Sci. Eng. B* **86** (2001) 109.
- [41] C. Roy, S. Byrne, E. McGlynn, J.P. Mosnier, E. de Posada, D. O'Mahony, J.G. Lunney, M.O. Henry, B. Ryan, A. A. Cafolla, *Thin Solid Films* **436** (2003) 273.
- [42] Q.L. Hong, S.J. Chua, K.P. Loh, c. Zhen, C.V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **87** [10] (2005) 101908.
- [43] J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, *Physica E* **31** (2006) 235.
- [44] M. guo, P. Diao, S. Cai, *Appl. Surf. Sci.* **249** (2005) 71.
- [45] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, K. Masuya, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 094305.
- [46] L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3010.
- [47] Z.R. Tian, J.A. voigt, J. Liu, B. McKenzie, M.J. McDermott, M.A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, *Nat. Mater.* **2** (2003) 821.
- [48] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 62.

- [49] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today* **10** [5] (2007) 40.
- [50] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 4799.
- [51] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 3773.
- [52] Z.L. Wang, *Mater. Today* **7** (2004) 26.
- [53] L.E. Greene, M. Law, D.H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.* **5** (7) (2005) 1231.
- [54] S. Mridha, D. Basak, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 875.
- [55] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, *Chem. Eng. J.* **119** (2006) 71.
- [56] L. Jing, Z. Xu, X. Sun, J. Shang, W. Cai, *Appl. Surf. Sci.* **180** (2001) 308.

8. Σύγκριση αποτελεσμάτων – Κβαντική απόδοση δειγμάτων

Από τα κεφάλαια 6 και 7 παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα TiO_2 και ZnO που εναποτέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής είναι αποτελεσματικά ως προς τον αποχρωματισμό υδατικού δ/τος της χρωστικής Methylene Blue και τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του στεαρικού οξέος, δίνοντας πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις σε σχέση με το φαινόμενο της φωτόλυσης (αποδόμηση των δεικτών κάτω από την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας χωρίς τη χρήση καταλυτικού μέσου).

Από τις πειραματικές σειρές εναπόθεσης λεπτών υμενίων TiO_2 σε γυαλί Corning 7059 με την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 400 - 600 °C, συμπεραίνουμε ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος για τη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων TiO_2 είναι η κρυσταλλικότητά τους, ενώ παράλληλα πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των κόκκων τους. Έτσι, ανεξάρτητα από τον καταλύτη και τη θερμοκρασία εναπόθεσης, μεταξύ των δειγμάτων $1 \times - 4 \times \text{TiO}_2$, πιο αποτελεσματικά είναι τα $4 \times$ μιας και είναι πιο κρυσταλλικά παρά το λίγο μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων τους (βλέπε διαγράμματα XRD στις Εικ. 6.1 και 6.16 και (%) αποδόμηση στεαρικού οξέος στους πίνακες 6.5 και 6.9, για δείγματα TiO_2 με καταλύτη HCl και acacH αντίστοιχα).

Τα ίδια ισχύουν σε γενικές γραμμές και για τα λεπτά υμένια $1 \times - 6 \times \text{ZnO}$ σε Corning 7059 από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 400 - 600 °C. Αν εξαιρέσουμε τα $1 \times \text{ZnO}$ που παρουσιάζουν μικρή φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω της μειωμένης τους κρυσταλλικότητας, όλα τα άλλα δείγματα ZnO είναι κρυσταλλικά με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002), δηλαδή κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος (βλέπε ενότητες 7.1.1 και 7.2.1). Η πιο κρίσιμη όμως παράμετρος για τη σειρά των δειγμάτων αυτών είναι η διάμετρος των κόκκων τους που καθορίζει και την επιφάνεια επαφής τους με τον υπό μελέτη δείκτη. Έτσι, το κρυσταλλικό δείγμα με το μικρότερο μέγεθος κόκκων ($\text{ZnO } 6 \times$, 400 °C), επομένως και τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη, παρουσιάζει τη μέγιστη φωτοκαταλυτική απόδοση (βλέπε και ενότητα 7.2.6.2).

Ομοίως, από την πειραματική σειρά εναπόθεσης λεπτών υμενίων ZnO σε υπόστρωμα sapphire με την τεχνική PLD σε θερμοκρασία 400 - 700 °C, συμπεραίνουμε ότι η πιο κρίσιμη

παράμετρος για τη φωτοκαταλυτική τους απόδοση είναι η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων τους, μιας και όλα τα άλλα δείγματα ZnO είναι κρυσταλλικά με προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης την (002). Έτσι, αν εξαιρέσουμε το δείγμα των 400 °C με τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα (βλέπε Εικ. 7.1 και 7.2) και τη μεγαλύτερη ανομοιομορφία κόκκων [βλέπε Εικ. 7.4 (a)], μεταξύ των υπόλοιπων δειγμάτων από την τεχνική PLD, εκείνο για θερμοκρασία εναπόθεσης 500 °C παρουσιάζει τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δράση μιας και έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων χωρίς συσσωματώματα και επομένως τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη (βλέπε ενότητα 7.1.4.1 και 7.1.4.2).

Η προσθήκη πρόσμιξης Al στα δείγματα $1 \times - 6 \times$ ZnO σε γυαλί Corning 7059 από την τεχνική sol-gel για θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών υμενίων με μικρότερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με τα “καθαρά” δείγματα ZnO. Για άλλη μια φορά οι παράμετροι που καθορίζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων είναι η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κόκκων τους, με αποτέλεσμα το δείγμα 3 × με 5 % πρόσμιξη Al που είναι κρυσταλλικό και έχει το μικρότερο μέγεθος κόκκων και συνεπώς τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη να παρουσιάζει και τη μέγιστη απόδοση (βλέπε ενότητα 7.3.7.2).

Συνεχίζοντας, από τα δείγματα ZnO και $Al_\gamma Zn_{1-\gamma}O$ ($\gamma = 1 - 5 \%$) μέσω εναπόθεσης ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων στους 400°C, παρατηρούμε ότι εκείνα με πρόσμιξη Al είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως προς την αποδόμηση του στεαρικού οξέος κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σχέση με τα “μητρικά” δείγματα ZnO. Έτσι, το πιο φωτοκαταλυτικά ενεργό δείγμα είναι εκείνο για ποσοστό Al 1 % και χρόνο εναπόθεσης 60 min, μιας και αποτελείται από καλοσχηματισμένους κόκκους με διάμετρο 20 - 40 nm, ενώ το δείγμα με την ελάχιστη απόδοση φωτοκατάλυσης είναι εκείνο για ποσοστό Al 1 % και χρόνο εναπόθεσης 120 min που απαρτίζεται από νανοδομές σχετικά μεγάλων διαστάσεων (πάχος 30 - 40 nm, διάμετρο 200 - 250 nm) και έχει τη μικρότερη επιφάνεια επαφής με τον υπό μελέτη δείκτη (βλέπε ενότητα 7.5.5).

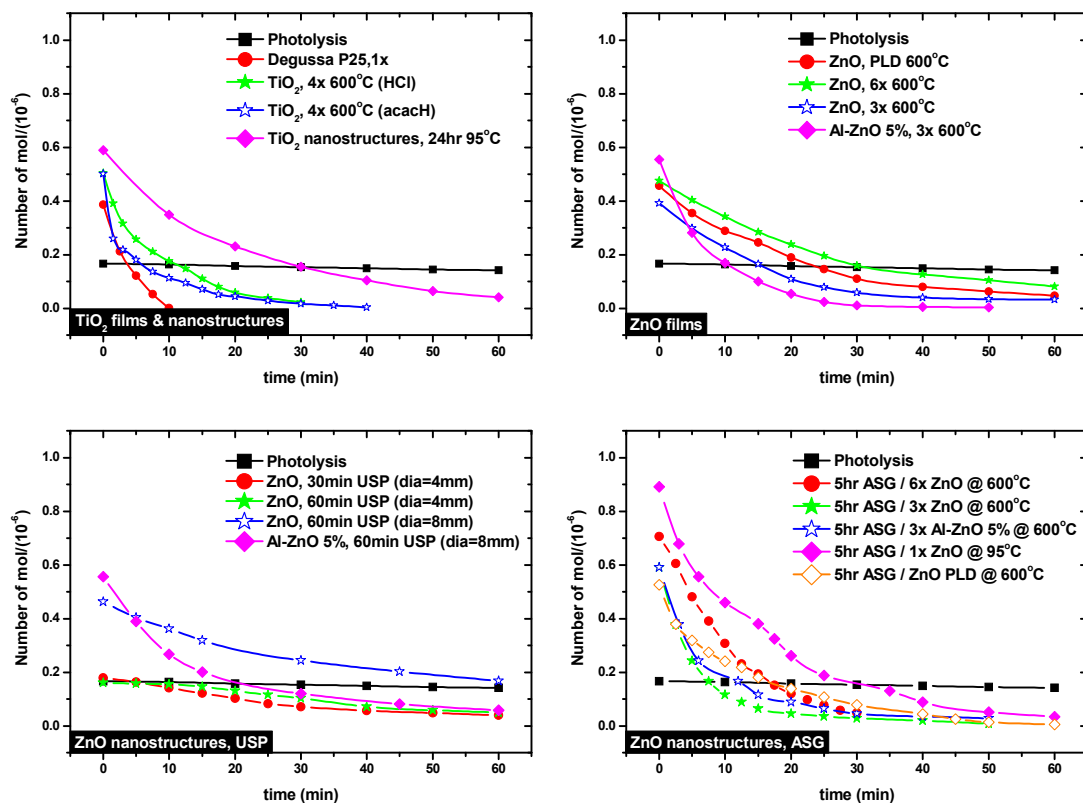
Οι νανοδομές ZnO που εναποτέθηκαν σε γυαλί στους 95 °C προσφέρουν συγκρίσιμες ή / και μεγαλύτερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα υμένια που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασίες 400 - 600 °C, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της μεγάλης επιφάνειας επαφής με τους δείκτες που μελετήθηκαν. Επιπλέον, είναι εύκολο να ελέγξει κανείς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των εναποτεθημένων νανοδομών ZnO, να μεταβάλει τη μορφολογία, τις διαστάσεις και την κατευθυντικότητά τους. Έτσι, το μήκος των

εναποτεθημένων νανοράβδων ZnO εξαρτάται από το χρόνο σύνθεσης, ενώ η επικάλυψη ενός λεπτού στρώματος ZnO πάνω στο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, εξασφαλίζει την ανάπτυξη των νανοράβδων στον άξονα -c. Η διάμετρος των νανοράβδων εξαρτάται άμεσα από τη διάμετρο των κόκκων του ενδιάμεσου στρώματος ZnO, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

Προκειμένου όμως να συγκριθούν τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής με εκείνα άλλων ερευνητικών ομάδων, πρέπει τα διαγράμματα κανονικοποιημένων μεταβολών του εμβαδού του φάσματος απορρόφησης του ρυπαντή να μετατραπούν σε διαγράμματα συγκέντρωσης ως συνάρτηση του χρόνου εκφώτισης.

Έτσι, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία των Mills *et al.* [1-4] και Paz *et al.* [5] για την περίπτωση της αποδόμησης του στεαρικού οξέος, σύμφωνα με την οποία κάθε επιφάνεια ολοκλήρωσης 1 cm^{-1} αντιστοιχεί σε 9.7×10^{15} μόρια στεαρικού οξέος ή $\frac{9.7 \times 10^{15}}{6.023 \times 10^{23}}$ moles.

Στην Εικ. 8.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του στεαρικού οξέος για χαρακτηριστικά δείγματα TiO_2 και ZnO που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής.



Εικ. 8.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του στεαρικού οξέος για φωτόλυση και χαρακτηριστικά δείγματα TiO_2 και ZnO.

Επιπλέον, μιας και δεν χρησιμοποιούνται οι ίδιες πηγές εκφώτισης από όλες τις ερευνητικές ομάδες, είτε όσον αφορά την ένταση, είτε το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, υπολογίστηκε η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας της πηγής Philips HPK 125W (8.9 mW/cm^2) σε $9.471 \times 10^{16} \text{ photons/sec}$ [6] και ο δείκτης FQE (Formal Quantum Efficiency ή κβαντική απόδοση, δ) που ορίζεται ως:

$$\text{FQE} = \frac{\text{ρυθμός αποδόμησης στεαρικού οξέος (molecules/sec)}}{\text{ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας (photons/sec)}} \quad (\text{Εξ. 8.1})$$

όπου, ο ρυθμός αποδόμησης του στεαρικού οξέος είναι η κλίση του ευθύγραμμου τμήματος που ορίζεται από τα 3 πρώτα σημεία της κάθε καμπύλης της Εικ. 8.1.

Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται οι κβαντικές αποδόσεις (FQE) για χαρακτηριστικά δείγματα TiO_2 και ZnO που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής και η σύγκρισή τους με βιβλιογραφικές τιμές [1].

Πίνακας 8.1. Αρχικός ρυθμός αποδόμησης στεαρικού οξέος και κβαντικές αποδόσεις (FQE) για χαρακτηριστικά δείγματα λεπτών υμενίων και νανοδομών TiO_2 και ZnO από χημικές τεχνικές.

Δείγματα νανοδομών και λεπτών υμενίων	Αρχικός ρυθμός αποδόμησης	
TiO_2 και ZnO από χημικές τεχνικές	SA (mol/min)	FQE ($/10^{-3}$)
Φωτόλυση	4.435×10^{-10}	0.047
Degussa P25, 1x	5.317×10^{-8}	5.636 ^a
TiO_2 - 4x 600°C, (HCl) ¹	6.278×10^{-8}	6.654 ^b
TiO_2 - 4x 600°C, (acacH) ²	9.443×10^{-8}	10.000 ^b
Νανοδομές TiO_2 - 24hr, 95°C ³	3.595×10^{-8}	3.811
ZnO (180 nm), PLD - 600 °C	1.680×10^{-8}	1.781
ZnO - 6x 600°C ⁴	1.330×10^{-8}	1.410
ZnO - 3x 600°C ⁴	1.653×10^{-8}	1.752
$\text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ - 3x 600°C ⁴	3.867×10^{-8}	4.098
ZnO - 30min USP (dia = 4mm) ⁵	3.679×10^{-9}	0.390
ZnO - 60min USP (dia = 4mm) ⁵	5.650×10^{-10}	0.060
ZnO - 60min USP (dia = 8mm) ⁵	9.992×10^{-9}	1.060
$\text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ - 60min USP (dia = 4mm) ⁵	2.896×10^{-8}	3.070
ZnO - 5hr / (6x 600°C ZnO), 95°C ⁶	4.500×10^{-8}	4.770
ZnO - 5hr / (3x 600°C ZnO), 95°C ⁶	6.962×10^{-8}	7.380
ZnO - 5hr / (3x 600°C $\text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$), 95°C ⁶	5.802×10^{-8}	6.150
ZnO - 5hr / (1x 95°C ZnO), 95°C ⁶	5.574×10^{-8}	5.908
ZnO - 5hr / (ZnO PLD 600°C), 95°C ⁶	4.135×10^{-8}	4.383

¹ Λεπτά υμένια 4 x TiO_2 , από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C με καταλύτη HCl.

² Λεπτά υμένια 4 x TiO_2 , από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C με καταλύτη acacH.

³ Νανοδομές TiO_2 από δ/μα $\text{Ti}(\text{OR})_4$ για 24 hr εναπόθεσης σε 95 °C.

⁴ Λεπτά υμένια ZnO , από την τεχνική sol-gel σε θερμοκρασία εναπόθεσης 600 °C.

⁵ Νανοδομημένα δείγματα ZnO από την τεχνική USP και υδατικά δ/τα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 400 °C και χρήση ακροφυσίου διαμέτρου 4 ή 8 mm.

⁶ Νανοδομές ZnO από υδατικό δ/μα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ για 5 hr εναπόθεσης σε 95 °C και χρήση υποστρωμάτων επικαλυμμένων με λεπτά υμένια ZnO από διάφορες τεχνικές.

^a Σύμφωνα με βιβλιογραφική έρευνα η τιμή της απόδοσης FQE των υμενίων Degussa P25 από άλλες ερευνητικές ομάδες είναι: 4.8 [1], 7.89 [2-4] και 8.2 [5].

^b Σύμφωνα με βιβλιογραφική έρευνα η τιμή της απόδοσης FQE των υμενίων TiO_2 από την τεχνική sol-gel από άλλες ερευνητικές ομάδες είναι: 2.5 [1], 4.5 [2-4] και 6.7 [5].

Από τον πίνακα 8.1 παρατηρούμε ότι το δείγμα με τη μεγαλύτερη απόδοση ως προς την αποδόμηση του δείκτη “στεαρικού οξέος” είναι το $4 \times \text{TiO}_2$ από την τεχνική sol-gel και θερμοκρασία εναπόθεσης 600°C δίνοντας τιμή $\text{FQE}=10.0$, μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές [1-5]. Η παραπάνω υψηλή δραστηριότητα του δείγματος $4 \times \text{TiO}_2$ οφείλεται στο μικρό μέγεθος κόκκων του ($19 \pm 3 \text{ nm}$) την υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητά του (βλέπε και ενότητα 6.1.2.2. και 6.1.2.4).

Ακολουθεί το δείγμα νανοδομών ZnO για 5 hr εναπόθεσης στους 95°C σε γυαλί με επικάλυψη $3 \times \text{ZnO}$ από την τεχνική sol-gel σε 600°C , με απόδοση $\text{FQE}=7.380$ λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής του με το ρύπο ($L = 0.8 - 1.1 \mu\text{m}$, $D = 70 - 80 \text{ nm} \Rightarrow L/D=15.72$).

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα νανοράβδων ZnO ευθυγραμμισμένων στον άξονα -c για εναπόθεση σε 95°C , σε υπόστρωμα γυαλιού με επικάλυψη ενδιάμεσου στρώματος ZnO στους 95°C επίσης. Έτσι, λαμβάνουμε κβαντική απόδοση 5.908, μεγαλύτερη από εκείνη του καταλύτη Degussa TiO_2 ($\text{FQE}_{\text{Degussa } 1x} = 5.636$). Η παραπάνω συμπεριφορά των νανοράβδων ZnO είναι πολύ σημαντική αν σκεφτεί κανείς ότι η θερμοκρασία εναπόθεσης τους δεν υπερβαίνει τους 95°C σε όλα τα στάδια της χημικής σύνθεσης με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων φιλικών προς το περιβάλλον, ενώ ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2 παράγεται από την υδρόλυση του ιδιαίτερα καυστικού και επιβλαβούς για τα μάτια και το αναπνευστικό TiCl_4 , σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1200°C υπό την παρουσία O_2 και H_2 [7-8].

Αναφορές

- [1] A. Mills, J. Wang, J. Photochem. Photobiol., A **182** (2006) 181.
- [2] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J.R. Durrant, R.L. Willis, Photochem. Photobiol. Sci. **2** (2003) 591.
- [3] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. Photochem. Photobiol., A **160** (2003) 185.
- [4] A. Mills, S.K. Lee, A. Lepre, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, Photochem. Photobiol. Sci. **1** (2002) 865.
- [5] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, J. Mater. Res. **10** (1995) 2842.
- [6] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, Catal. Today (2010).
- [7] A. Wold, Chem. Mater. **5** (1993) 280.
- [8] Sigma-Aldrich, Material Safety Data Sheet (MSDS) of TiCl_4 , [Διαθέσιμο στο διαδίκτυο: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Συμπεράσματα

Σ' αυτήν τη διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η εναπόθεση καταλυτικών επιστρώσεων λεπτών υμενίων και νανοδομών TiO_2 και ZnO επάνω σε διάφορα υποστρώματα όπως γυαλί Corning 7059, Si (100) και sapphire με τη χρήση χημικών τεχνικών σε ήπιες συνθήκες, η μορφολογία τους, οι οπτικές και κρυσταλλικές τους ιδιότητες με τελικό στόχο την αποδόμηση οργανικών δεικτών που προσομοιάζουν συνήθεις οργανικούς ρυπαντές.

Αναλυτικότερα μελετήθηκε ο αποχρωματισμός υδατικού δ/τος μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) που προσομοιάζει τις χρωστικές που απαντώνται στην εκροή υφαντουργείων και βαφείων και η φωτοκαταλυτική αποδόμηση στεαρικού οξέος (stearic acid), ενός οργανικού λιπιδίου που περιέχει χαρακτηριστικούς χημικούς δεσμούς που απαντώνται σε κοινούς οργανικούς ρύπους.

Η φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων ZnO ή TiO_2 εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το πάχος τους, η τραχύτητά τους, το μέγεθος των κόκκων, η θερμοκρασία της σύνθεσής τους κ.α. Από την άλλη, η χρήση νανοδομών οδηγεί σε σημαντικά καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση μιας και αυτές προσφέρουν μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τον εκάστοτε ρύπο. Έτσι, η μελέτη νανοδομημένων καταλυτικών δειγμάτων για χρήση σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης απαιτεί την ανάπτυξη τεχνικών που μας επιτρέπουν τον έλεγχο των γεωμετρικών και δομικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων δειγμάτων.

Τα λεπτά υμένια ZnO και TiO_2 παρασκευάστηκαν με την τεχνική της κολλοειδούς γέλης (sol-gel) σε θερμοκρασίες εναπόθεσης (θ , °C) 400 - 600 °C, μεταβάλλοντας το πάχος τους (t , nm) από 30 σε 150 nm, και ελέγχοντας την επίδραση των (t) και (θ) στις κρυσταλλικές και οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το πάχος και η θερμοκρασία εναπόθεσης των δειγμάτων, βελτιώνονται οι κρυσταλλικές τους

ιδιότητες δίνοντας την κρυσταλλική δομή του ανατασίου για τα δείγματα TiO_2 και του βουρτσιτή για τα ZnO , αντίστοιχα. Επιπλέον, αύξηση των (t) και (θ) επιφέρει αύξηση του μεγέθους των κόκκων των λεπτών υμενίων ZnO και TiO_2 , βελτιώνοντας την ομοιομορφία τους, χωρίς να μειώνεται η διαπερατότητά τους στο ορατό φάσμα.

Η εναπόθεση των νανοδομών TiO_2 σε γυαλί Corning 7059 επιτεύχθηκε με χρήση δ/των αιθανόλης στους 95°C , για χρόνο εναπόθεσης 2 - 48 hr. Παρατηρήθηκε ότι αύξηση του χρόνου εναπόθεσης συνεπάγεται τον καλύτερο σχηματισμό χαρακτηριστικών δεσμών TiO_2 στη δομή του ανατασίου, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η ομοιομορφία και η κάλυψη των δειγμάτων.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην εναπόθεση νανοδομών ZnO ως εναλλακτικό καταλύτη του TiO_2 , είτε με τη χρήση εναπόθεσης ψεκασμού με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP), είτε με μια καινοτόμα μέθοδο για τη σύνθεση νανοράβδων ZnO από υδατικά διαλύματα (Aqueous Solution Growth, ASG) σε χαμηλές θερμοκρασίες (95°C). Η τεχνική της εναπόθεσης ZnO από υδατικά διαλύματα (ASG) δεν απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό, γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης υλικών σε επιφάνειες μεγάλης κλίμακας και είναι φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι ο μόνος διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό.

Η τεχνική ASG σε υποστρώματα Si(100) και γυαλιού Corning 7059 δίνει κρυσταλλικά δείγματα νανοδομών ZnO , με τη μορφολογία τους να μεταβάλλεται από νανοράβδους μήκους αρκετών μm , σε σχηματισμούς λουλουδιών από νανοράβδους εξαγωνικής διατομής. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η διαπίστωση ότι η επικάλυψη ενός λεπτού στρώματος ZnO πάνω στο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, εξασφαλίζει την ανάπτυξη των νανοράβδων στον άξονα -c. Το μήκος των νανοράβδων εξαρτάται άμεσα από το χρόνο εναπόθεσης, ενώ η διάμετρος τους καθορίζεται από τη διάμετρο των κόκκων του ενδιάμεσου στρώματος ZnO , επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

Η πιο κρίσιμη παράμετρος για τη φωτοκαταλυτική απόδοση των λεπτών υμενίων TiO_2 και ZnO είναι η κρυσταλλικότητά τους καθώς και η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων τους που καθορίζει την επιφάνεια επαφής τους με τον υπό μελέτη δείκτη.

Για τα κρυσταλλικά δείγματα νανοράβδων ZnO από την τεχνική ASG στους 95°C , πιο σημαντικό ρόλο παίζει η κατευθυντικότητα τους, η ομοιομορφία τους και ο λόγος

μήκους / διάμετρο, (L/D) που αποτελεί και δείκτη της επιφάνειας επαφής τους με το περιβάλλον.

Η επεξεργασία χρωστικών και αποβλήτων βαφείων σε υδατικά διαλύματα, καθώς και οργανικών πτητικών ρυπαντών έχει τραβήξει την προσοχή διαφόρων επιστημόνων που ασχολούνται με την προστασία του περιβάλλοντος, και τις τεχνολογίες αντιρρύπανσης, εξαιτίας των οικονομικών και κοινωνικών διαστάσεων που λαμβάνει το θέμα. Γενικά, δεν υπάρχει ένας απλός τρόπος, ώστε αυτού του είδους τα απόβλητα να αδρανοποιηθούν με διαδικασίες ενός σταδίου. Τα σαφή πλεονεκτήματα των φωτοκαταλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, όπως ο απλός τρόπος εφαρμογής τους με χαμηλό λειτουργικό κόστος και κόστος εγκατάστασης, οι σχετικά γρήγοροι ρυθμοί τους και η οξειδωτική φύση τους, σε συνδυασμό με τα επιτυχή πειραματικά αποτελέσματα, τις καθιστούν ένα χρήσιμο εργαλείο για την οξειδωτική αποδόμηση οργανικών ρυπαντών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Επιπλέον, οι νανοδομές ZnO που εναποτέθηκαν με την τεχνική ASG σε ήπιες συνθήκες είναι σημαντικοί υποψήφιοι για την εφαρμογή τους σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.

