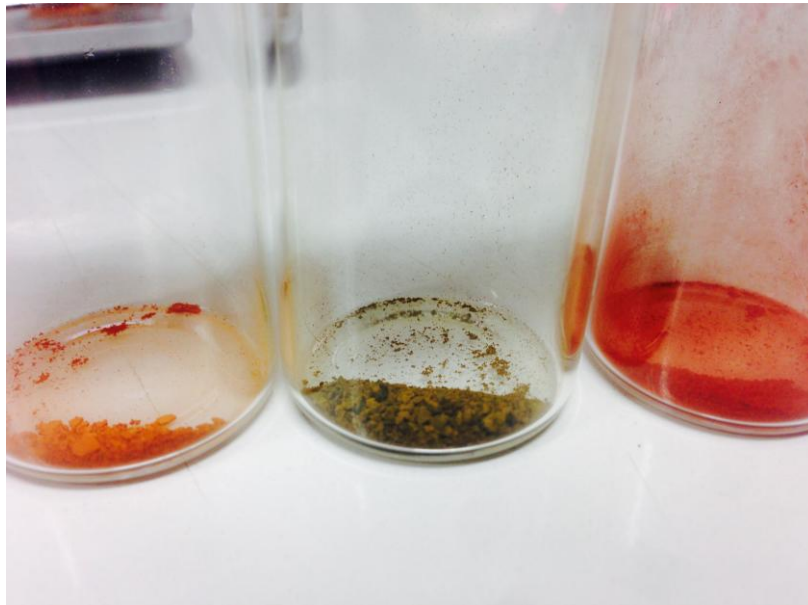


ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ p-ΤΥΠΟΥ Cu_2O ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ



ΛΕΜΠΙΔΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δρ ΜΠΙΝΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΦΩΤΟΝΙΚΗ ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	σελ. 4
Κεφάλαιο 1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	
1.1 Ημιαγωγοί.....	σελ. 5
1.2 Στοιχεία Μετάπτωσης – Οξειδία Μετάλλων Μετάπτωσης.....	σελ. 6
1.3 Χαλκός και Οξειδία του Χαλκού.....	σελ. 7
1.3.1 Χαλκός και Οξειδία του Χαλκού- Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	σελ. 7
1.3.2 Οξείδιο του χαλκού (II), CuO.....	σελ. 9
1.3.3 Οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (I), Cu ₂ O.....	σελ. 10
1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση (μέγεθος, σχήμα, έλεγχος της μορφολογίας και του μεγέθους, μέθοδοι σύνθεσης, Νανοσυνθέσης).....	σελ. 12
1.5 Εφαρμογές Νανοσωματιδίων οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού, Cu ₂ O.....	σελ. 17
1.5.1 Προσρόφηση.....	σελ. 20
1.5.2 Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα.....	σελ. 20
Κεφάλαιο 2. Σύνθεση – Χαρακτηρισμός	
2.1 Αντιδραστήρια.....	σελ. 23
2.2 Γενική Συνθετική Πορεία.....	σελ. 25
Κεφάλαιο 3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός οξειδίου του χαλκού, Cu₂O	
3.1 Σχεδιασμός πειραματικής μεθοδολογίας.....	σελ. 26
3.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός Cu ₂ O με την Συνθετική Πορεία I (SP1).....	σελ. 27
3.2.1 Επίδραση χρόνου αντίδρασης, t _R	σελ. 28
3.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου, C _{NaOH}	σελ. 30
3.2.3 Επίδραση συγκέντρωσης υδροξειδίου του καλίου, C _{KOH}	σελ. 34
3.2.4 Επίδραση οξειδωτικού παράγοντα (ασκορβικού οξέος).....	σελ. 37
3.2.5 Επίδραση αναλογίας οξικού χαλκού: ασκορβικού οξέος (Cu:asc).....	σελ. 40
3.2.6 Επίδραση της πυκνότητας του μίγματος με σταθερή αναλογία οξικού	

χαλκού και ασκορβικού οξέος 1:1.....σελ.	43
3.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός Cu_2O με την Συνθετική Πορεία II (SP2).....σελ.	45
3.3.1 Επίδραση χρόνου αντίδρασης, t_Rσελ.	45
3.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης καυστικού νατρίου, C_{NaOH}σελ.	47
3.3.3 Επίδραση καυστικού καλίου, C_{KOH}σελ.	50
3.4 Μέτρηση Ενεργειακού Χάσματος.....σελ.	52
3.5 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας (BET).....σελ.	54
3.6 Μετρήσεις Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM).....σελ.	54

Κεφάλαιο 4. Μελέτη της σταθερότητας νανοσωματιδίων υποξειδίου του χαλκού Cu_2O (νανο- σε μικρο- κλίμακα)

4.1 Σταθερότητας των Cu_2O στον χρόνο.....σελ.	55
4.2 Θερμική κατεργασίασελ.	61
4.3 Διασπορά σε διαφορετικούς διαλύτες.....σελ.	65
4.4 Επίστρωση σε διαφορετικά επιστρώματα.....σελ.	67

Κεφάλαιο 5. Εφαρμογές

5.1 Προσρόφηση και εκλεκτικότητα.....σελ.	69
5.1.1 Προσρόφηση Πορτοκαλί του Μεθυλίου.....σελ.	70
5.1.2 Προσρόφηση Μπλε του Μεθυλίου και Ροδαμίνης.....σελ.	72
5.1.3 Επιλεκτικότητα μεταξύ Πορτοκαλί και Μπλε του Μεθυλίου.....σελ.	74
5.2 Φωτοκατάλυση.....σελ.	76
5.2.1 Φωτοκατάλυση Πορτοκαλί του Μεθυλίου.....σελ.	77
5.2.2 Φωτοκατάλυση Μπλε του Μεθυλίου.....σελ.	79
5.2.3 Φωτοκατάλυση Πορτοκαλί του Μεθυλίου με ισχυρότερη ακτινοβολία 300Watt.....σελ.	80

Γενικά Συμπεράσματασελ.	82
--------------------------------------	----

Παράρτημασελ.	92
----------------------------	----

Βιβλιογραφίασελ.	97
-------------------------------	----

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας είναι η σύνθεση μονοσθενούς οξειδίου του χαλκού Cu_2O . Συγκεκριμένα εξετάσαμε αν υπάρχει η δυνατότητα να καθορίσουμε την μορφολογία (κύβοι, σφαίρες κλπ) και το μέγεθος (από νάνο σε μικρο κλίμακα) των σωματιδίων των υλικών ανάλογα με την συνθετική πορεία που θα ακολουθούσαμε και μεταβάλλοντας διάφορους παράγοντες της.

Σε πρώτο στάδιο επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες οι οποίες διεξάχθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η έρευνα έγινε γύρω από την επιρροή διάφορων παραγόντων στην δομή και την μορφολογία του υλικού. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν

- Ο χρόνος αντίδρασης
- Η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν
- Ο ρόλος των αντιδραστηρίων

Επιπλέον μελετήθηκε η αντοχή του υλικού στον χρόνο αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες. Καθώς επίσης και η διασπορά των σωματιδίων σε διαφορετικούς διαλύτες και επιστρώματα. Μετά την επιτυχή σύνθεση των υλικών, προχωρήσαμε στην μελέτη των προσροφητικών και καταλυτικών τους ιδιοτήτων και πως επιδρά το μέγεθος τους στις συγκεκριμένες ιδιότητες.

ABSTRACT

The purpose of this work is the synthesis of Cu_2O nanoparticles and its application as photocatalyst. In this work we present a simple and quick method for the production of Cu_2O nanoparticles under ambient conditions. We repeated the synthetic route varying different parameters such as time, concentration of reagents etc. The crystal structure of the samples was characterized using X-ray diffraction and the morphology was examined by FESEM, SEM and TEM. We managed to take pure Cu_2O with cubic particles 300nm-1800nm. Following the characterization, we checked the stability of the samples in time and temperature.

The second step was the research of the different sizes of Cu_2O cubes as photocatalysts. As a pollutant we chose three models textile: methyl orange, methylene blue and rhodamine 6G. Initially we noted that only MO can be adsorbed on the surface of particles. In addition we presume that nanoparticles have better adsorption property because of the bigger surface energy. The photocatalytic efficiency of the samples was investigated using visible light

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Τα στερεά υλικά διακρίνονται σε *μέταλλα*, *ημιαγωγούς* και *μονωτές* ανάλογα με το μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσιάζουν. Η ειδική αντίσταση των αγωγών είναι μικρότερη από 10^{-2} Ω·cm, στους μονωτές είναι μεγαλύτερη από 10^5 Ω·cm και στους ημιαγωγούς έχει ενδιάμεση τιμή η οποία μπορεί να ρυθμιστεί.

Μελετώντας τις ενεργειακές καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου σε ένα στερεό μπορούμε αρχικά να θεωρήσουμε ένα άτομο του απομονωμένο. Σε αυτή την περίπτωση οι ενεργειακές καταστάσεις δίνονται από την σχέση

$$E_n = - \frac{Z^2 m_0 q^4}{8 \epsilon_0 h^2 n^2}$$

Όπου Z : ατομικός αριθμός

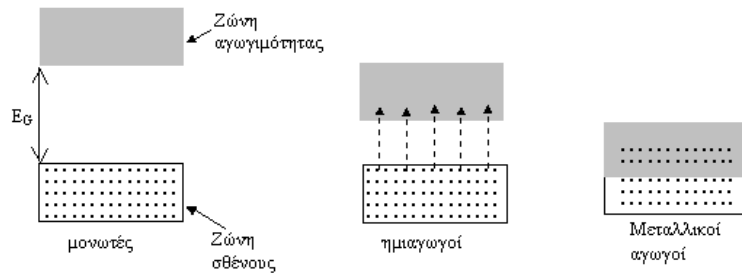
m_0 : μάζα ελεύθερου e^-

q : φορτίο e^-

ϵ_0 : διηλεκτρική σταθερά κενού

n : κύριος κβαντικός αριθμός

Στην περίπτωση N ατόμων σε ένα στερεό, ο πυρήνας του ενός επηρεάζει τα ηλεκτρόνια του άλλου με αποτέλεσμα να αλλάζουν τα ενεργειακά επίπεδα. Επίσης λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli έχουμε διεύρυνση των ενεργειακών σταθμών σε ενεργειακές μπάντες. Ανάλογα με το αν οι ενεργειακές μπάντες επικαλύπτονται ή όχι, καθορίζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του στερεού. Στην περίπτωση που δεν επικαλύπτονται σχηματίζουν ενεργειακό χάσμα το οποίο ανάλογα με το μέγεθος του διαχωρίζουμε τα υλικά σε μονωτές και ημιαγωγούς. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο από 5 eV ενώ στους ημιαγωγούς είναι της τάξης των eV. Στην περίπτωση που οι ενεργειακές μπάντες επικαλύπτονται το στερεό είναι αγωγός.



Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού χάσματος για τις τρεις κατηγορίες υλικών [1]

Στους ημιαγωγούς εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος, ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από την μία ενεργειακή μπάνα στην άλλη σε θερμοκρασίες πάνω από 0K. Η υψηλότερη ενεργειακή μπάνα η οποία είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη σθένους. Ενώ η ενεργειακή μπάνα στην οποία μεταπηδούν όταν αποκτήσουν ενέργεια ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας.

Ενδογενής ημιαγωγός λέγεται ένα δείγμα ημιαγωγού με ιδιότητες χαρακτηριστικές του υλικού, δηλαδή του καθαρού ημιαγωγού χωρίς προσμίξεις. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 0K ο ενδογενής ημιαγωγός έχει ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων (n) και οπών (p) ανά μονάδα όγκου. Ο *εξωγενής ημιαγωγός* περιέχει άτομα προσμίξεων που αυξάνουν την συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή των οπών και οι προσμίξεις λέγονται Δότες ή Αποδέκτες αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Δότη το άτομο έχει περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους από το άτομο που αντικαθιστά και ο ημιαγωγός έχει αγωγιμότητα τύπου n . Οι Αποδέκτες έχουν λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους και τότε ο ημιαγωγός είναι τύπου p .

1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ- ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στοιχεία μετάπτωσης ονομάζονται όλα τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των Ομάδων I και III και ανήκουν στον d τομέα του Περιοδικού Πίνακα. Πρόκειται για 24 μεταλλικά χημικά στοιχεία. Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στάθμες. Τα στοιχεία μετάπτωσης έχουν πολλές κοινές ιδιότητες οι οποίες είναι:

1. Έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
2. Έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης
3. Είναι παραμαγνητικά
4. Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
5. Σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις

6. Έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Τα περισσότερα οξειδία μετάλλων είναι στοιχειομετρικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα συνεπώς είναι μονωτές. Ωστόσο κάποια εμφανίζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά λόγω στοιχειομετρικών ατελειών. Οι τρεις βασικοί παράμετροι είναι

α) το είδος της ατέλειας που χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να δημιουργηθεί άρα υπερτερεί

β) η ενέργεια ιονισμού

γ) η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ατελειών που δρουν σαν δότες ή αποδέκτες και εξουδετερώνουν τους ηλεκτρικούς φορείς

Οι βασικές κατηγορίες ατελειών είναι

α) οι κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων ή ανιόντων

β) αντικαταστάσεις πλεγματικών θέσεων ανιόντος από κατιόν και αντίστροφα

γ) ανιόντα ή κατιόντα σε μη πλεγματικές θέσεις

1.3 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

1.3.1 ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΑ ΧΑΛΚΟΥ – ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το χημικό στοιχείο του χαλκού είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,5. Η θερμοκρασία τήξης είναι 1084,6°C και η θερμοκρασία βρασμού είναι 2567°C. Συμβολίζεται με Cu και ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι όλκιμος, ελατός και έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη.

Λόγω της ιδιότητας του να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα όταν είναι τηγμένος, τον οποίο αποβάλλει όταν ψύχεται, δεν μπορούν να κατασκευαστούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα, ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής και δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες.



Εικόνα 1.2: Χαλκός [2]

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης +1 και +2. Δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Έχει δύο σταθερά ισότοπα ^{63}Cu και ^{65}Cu . Η κρυσταλλική του δομή είναι εδροκεντρωμένη κυβική FCC με πλεγματική σταθερά $a= 3,6149 \text{ \AA}$. Χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς. Για παράδειγμα στην Χημεία χρησιμοποιείται ως καταλύτης οξείδωσης ενώ στην Διατροφή είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Επιπλέον χρησιμοποιείται σε διάφορες κατασκευές όπως στέγες, σωληνώσεις αλλά και σαν κράμα όπως ορείχαλκος και μπρούντζος. Τελευταία χρησιμοποιείται σε αντιμικροβιακές επιφάνειες λόγω της έντονης αντιμικροβιακής δράσης που εμφανίζει. Τα οξείδια του χαλκού έχουν μελετηθεί ως ημιαγώγιμα υλικά λόγω της αφθονίας στη φύση του αρχικού υλικού (χαλκού), του χαμηλού κόστους παραγωγής, της μη τοξικότητας τους και των καλών ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων.

Διάφοροι μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή οξειδίων του χαλκού όπως θερμική οξείδωση, ηλεκτροεναπόθεση, χημική μετατροπή, εγχάραξη, χημικός καθαρισμός, ψεκασμός, χημική εναπόθεση από ατμό και μοριακή επιταξία δέσμης. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται μία μίξη των φάσεων χαλκού (Cu), οξειδίου του δισθενούς χαλκού (CuO) και του μονοσθενούς (Cu_2O).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των οξειδίων του χαλκού CuO και Cu_2O .

IUPAC name	Copper (II) oxide	Copper (I) oxide
Synonyms	Cupric oxide	Copper oxide, cuprous oxide, dicopper oxide
CAS number	1317-38-0	1317-39-1
Molecular Formula	CuO	Cu ₂ O
Molecular weight (g/mol)	79.545 g/mol	143.09 g/mol
Appearance	Black to brown powder	Yellow, red or brown crystalline powder
Boiling point STP	1326 °C	1800 °C
Melting point STP	2000 °C	1235 °C
Density	6.315 g/cm ³	6 g/cm ³
Refractive index	2.63	2.705
Solubility	Insoluble in water, soluble in ammonium chloride, potassium cyanide, insoluble in alcohol, ammonium hydroxide, ammonium carbonate	Soluble in dilute mineral acid to form copper (I) salt or copper (II) salt plus metallic copper, aqueous ammonia and its salts. Insoluble in water and organic solvents

Πίνακας 1.1: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Οξειδίων του Χαλκού

1.3.2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (II) CuO

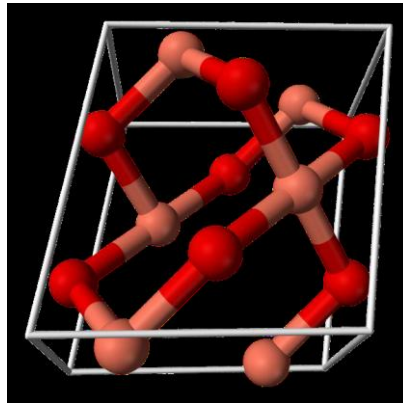
Το οξείδιο του χαλκού παρουσιάζει μονοκλινή (monoclinic) κρυσταλλική δομή με παραμέτρους πλέγματος $a=4,68\text{\AA}$, $b=3,42\text{\AA}$, $c=5,13\text{\AA}$. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από έξι άτομα χαλκού και έξι άτομα οξυγόνου.

Το οξείδιο του χαλκού (II) προκύπτει από την ένωση κατιόντων χαλκού Cu^{+2} με ανιόντα οξυγόνου O^{-2} και είναι ημιαγωγός p-τύπου με έμμεσο ενεργειακό διάκενο που κυμαίνεται από 1,2eV έως 1,9 eV.

Ο κρύσταλλος παρουσιάζει πολλές στοιχειομετρικές ατέλειες όπως

- Κενές πλεγματικές θέσεις ιόντων χαλκού ή οξυγόνου
- Αντικατάσταση ιόντων οξυγόνου από ιόντα χαλκού ή το αντίστροφο
- Ύπαρξη ιόντων χαλκού ή οξυγόνου σε μη πλεγματικές θέσεις

Το είδος της ατέλειας που υπερτερεί είναι οι κενές θέσεις κατιόντων χαλκού λόγω της μικρής ενέργειας που απαιτούν για να σχηματιστούν και σε αυτό οφείλεται η p- τύπου αγωγιμότητας του CuO.



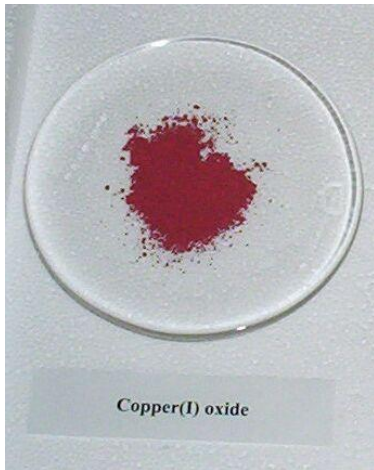
Εικόνα 1.3 : Τρισδιάστατη μοναδιαία κυψελίδα CuO [3]

Το οξείδιο του δισθενούς χαλκού χρησιμοποιείται σε βιταμίνες σε συμπληρώματα σαν μια ασφαλή πηγή χαλκού και σε θεραπείες. Χρησιμοποιείται επίσης σε καταναλωτικά προϊόντα όπου εκμεταλλευόμαστε τις αντι-μικροβιακές του ιδιότητες. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε κεραμικά, ώστε να παράγει διάφορες χρωματικές αποχρώσεις. Τέλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ασφαλή αποθήκευση των επικίνδυνων υλικών όπως κυάνιο, υδρογονάνθρακες, και διοξίνες.

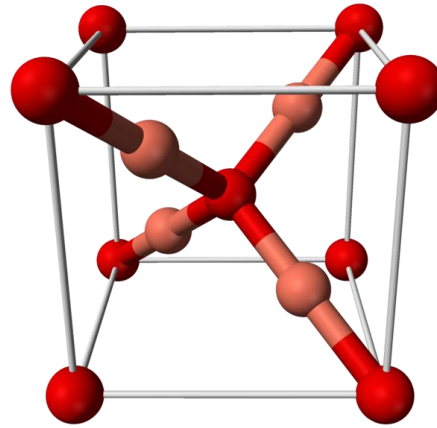
1.3.3 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΟΝΟΣΘΕΝΟΥΣ ΧΑΛΚΟΥ (I) Cu₂O

Το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού συναντάται ως το κοκκινωπό ορυκτό κιουπρίτης και είναι ένα από τα κύρια οξείδια του χαλκού. Έχει ερυθρό χρώμα ως στερεό και είναι συστατικό μερικών υφαλοχρωμάτων. Η ένωση μπορεί να εμφανιστεί με κίτρινο ή κόκκινο χρωματισμό, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων.

Το συγκεκριμένο οξείδιο του χαλκού είναι ένας ημιαγωγός τύπου p με άμεσο ενεργειακό χάσμα των 2eV. Το γεγονός ότι έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα σημαίνει ότι το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας είναι ακριβώς πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους [4] και έτσι απορροφά πιο αποτελεσματικά φως.



α



β

Εικόνα 1.4: α) φυσική δομή του οξειδίου του χαλκού (Cu_2O) [5] και β) Μοναδιαία κυψελίδα Cu_2O [6]

Μερικά από τα πλεονεκτήματα του Cu_2O είναι

- α) χαμηλή τοξικότητα, φθηνό, άφθονο
- β) απορροφά αποτελεσματικά το φως λόγω του άμεσου ενεργειακού χάσματος
- γ) απορροφά έντονα άτομα οξυγόνου

Ο κρύσταλλος του οξειδίου χαλκού (I) έχει κυβική συμμετρία με πλεγματική σταθερά $a=4.27 \text{ \AA}$ (24). Τα άτομα του χαλκού είναι οργανωμένα σε κρυσταλλική δομή FCC ενώ τα άτομα του οξυγόνου σε BCC. Κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται με δύο άτομα χαλκού και κάθε άτομο χαλκού με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Το μήκος του δεσμού χαλκού- οξυγόνου είναι 1.84 \AA . Εναλλακτικά, μπορούμε να πούμε ότι ο κρύσταλλος του οξειδίου χαλκού (I) αποτελείται από δύο όμοια δίκτυα ατόμων, με δομή όμοια με αυτή του χριστοβαλίτη. Οι δεσμοί ανάμεσα στα δύο δίκτυα είναι ασθενής Van der Waals με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ισχυρή σύνδεση μεταξύ τους. Έτσι είναι πιο εύκολο να σπάσουν οι δεσμοί ανάμεσα στα δυο δίκτυα παρά οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου και χαλκού.

Ο ατομικός αριθμός του χαλκού είναι $Z=29$ και ηλεκτρονική του κατανομή είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ενώ ο ατομικός αριθμός και η ηλεκτρονική κατανομή του οξυγόνου είναι $Z=8$ και $1s^2 2s^2 2p^4$ αντίστοιχα. Ο ιοντικός δεσμός σχηματίζεται από κατιόντα Cu^+ που συνδέονται με ανιόντα O^{2-} . Στην περίπτωση αυτή ο χαλκός χάνει ένα ηλεκτρόνιο από το 4s τροχιακό το οποίο συμμετέχει στη δημιουργία του δεσμού, παραμένουν όμως πλήρη τα 3d τροχιακά.

Το παραπάνω μοντέλο είναι απλό, ωστόσο δεν μπορεί να εξηγήσει βασικά δομικά χαρακτηριστικά του μονοσθενούς οξειδίου του χαλκού. Πρώτον δεν μπορεί να εξηγήσει τη γραμμική σύνδεση του

χαλκού με δυο άτομα οξυγόνου (O-Cu-O) και δεύτερον δεν δικαιολογεί τη συγκράτηση των δυο δικτύων με δομή χριστοβαλίτη μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, επειδή οι αποστάσεις ανάμεσα στα ιόντα χαλκού (Cu-Cu) και τα ιόντα οξυγόνου (O-O) είναι πολύ μικρές, τα δυο δίκτυα θα απωθούνταν μεταξύ τους και η δομή θα ήταν ασταθής .

Για να εξηγηθούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά του cuprous oxide θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα υβριδισμός ανάμεσα στα 3d και τα 4s, 4p τροχιακά του χαλκού. Δηλαδή ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε 3d τροχιακά μεταβαίνουν σε 4s ή 4p προκειμένου να συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμών ανάμεσα στα άτομα χαλκού και οξυγόνου ή ανάμεσα στα άτομα του χαλκού . Έτσι μπορεί να εξηγηθεί και η σύνδεση ενός ατόμου χαλκού με δύο άτομα οξυγόνου και η συγκράτηση των δυο δικτύων μεταξύ τους, αφού υπάρχει η δυνατότητα δεσμού ανάμεσα σε άτομα χαλκού. Επιπλέον τα ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν σε 4s τροχιακά δημιουργούν οπές οι οποίες ευθύνονται μαζί με τις στοιχειομετρικές ατέλειες για την τύπου-p αγωγιμότητα που παρουσιάζει το οξειδίο χαλκού (I) .

Η προέλευση του p-τύπου αγωγιμότητας οφείλεται σε ατέλεια στοιχειομετρίας και συγκεκριμένα σε κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων χαλκού [7]. Από την άλλη οι κενές θέσεις ανιόντων οξυγόνου δεν εισάγουν επίπεδα δοτών στο ενεργειακό χάσμα λόγω της χαμηλής ενέργειας σχηματισμού ενώ οι ατέλειες λόγω περίσσειας κατιόντων χαλκού έχουν πολύ υψηλή ενέργεια. Συνεπώς οι ατέλειες των κενών πλεγματικών θέσεων κατιόντων χαλκού υπερτερούν και είναι αυτές που καθορίζουν τον τύπο αγωγιμότητας του Cu₂O.

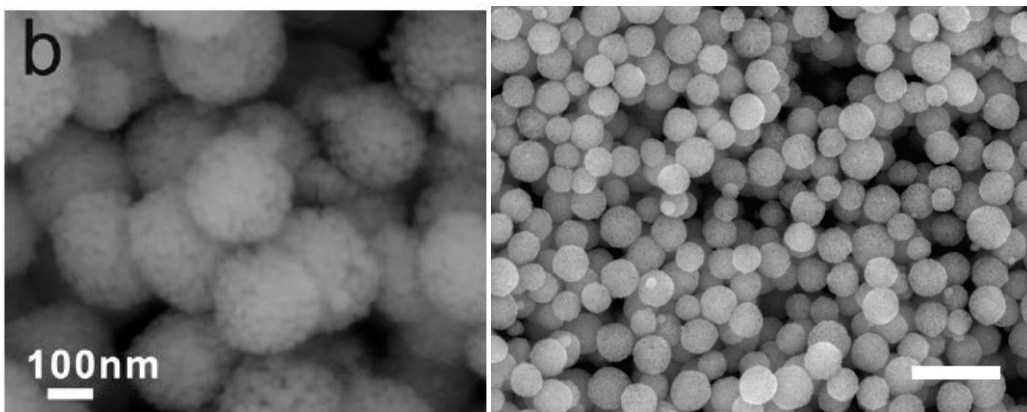
Μερικές από τις εφαρμογές του Cu₂O είναι μετατροπές της ηλιακής ενέργειας, προσρόφηση χρωστικών ουσιών [8], [9], [10], [11] φωτοκατάλυση [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], υδροφοβία [21], μπαταρίες ιόντων λίθιου, αισθητήρες αερίων [22], [23], [24] και ηλεκτρονικά.

1.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ (ΜΕΓΕΘΟΣ, ΣΧΗΜΑ, ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ, ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΣΗ)

Σε αυτή την ενότητα γίνεται μία ανασκόπηση στην έρευνα που έχει γίνει σήμερα γύρω από την σύνθεση οξειδίων μονοσθενούς χαλκού Cu₂O αλλά και τις εφαρμογές τους ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα και την μορφολογία. Σε γενικές γραμμές υπάρχουν ερευνητικές ομάδες οι οποίες έφτιαξαν στερεό Cu₂O ενώ άλλες ερευνητικές ομάδες έκαναν υμένια, μελετώντας τα υλικά σε διαφορετικές εφαρμογές. Οι κύριες τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήσαν είναι η περίθλαση ακτινών X για την δομή των υλικών και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης για την μορφολογία.

Η ομάδα Junli Liu et al [8] έκανε την σύνθεση του Cu_2O χρησιμοποιώντας τα εξής αντιδραστήρια: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH και *L*-ascorbic acid. Τα αντιδραστήρια $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και *L*-ascorbic acid χρησιμοποιήθηκαν σε στερεή μορφή ενώ το NaOH ήταν υδατικό διάλυμα. Αφού προστέθηκαν τα στερεά στο διάλυμα έμειναν υπό ανάδευση για 20 λεπτά. Στην συνέχεια απομόνωσαν το στερεό στην φυγόκεντρο το οποίο ξέπλυναν με νερό και αιθανόλη. Πειραματίστηκαν με διάφορες ποσότητες των στερεών αντιδραστηρίων κρατώντας σταθερή την αναλογία των mole τους 1:1. Σε όλες τις περιπτώσεις τα υλικά που πήραν αντιστοιχούσαν στην δομή του Cu_2O . Η μορφολογία των σωματιδίων ήταν σφαίρες με μέγεθος 300nm Εικόνα 1.5.

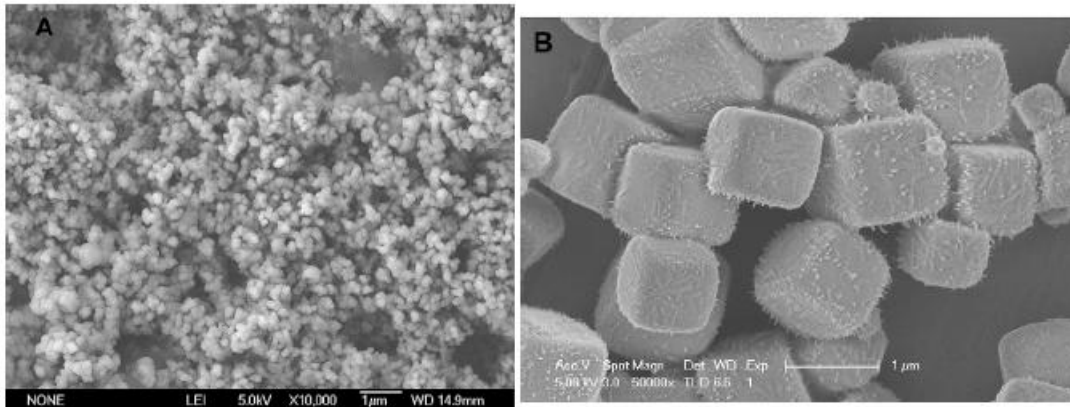
Την ίδια διαδικασία ακολούθησε και η ομάδα Yin Zhang et al [9] αντικαθιστώντας την πηγή του χαλκού αντί $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Τα σωματίδια του Cu_2O σε αυτή την περίπτωση ήταν σφαίρες με μέγεθος 400nm Εικόνα 1.5. Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι δύο ομάδες χρησιμοποίησαν τις ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων και η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaOH ήταν 0.1M



Εικόνα 1.5: Α. Σφαιρικά Νανοςωματίδια Cu_2O με μέγεθος 300nm [8] Β. Σφαιρικά Νανοςωματίδια Cu_2O με μέγεθος 400nm [9]

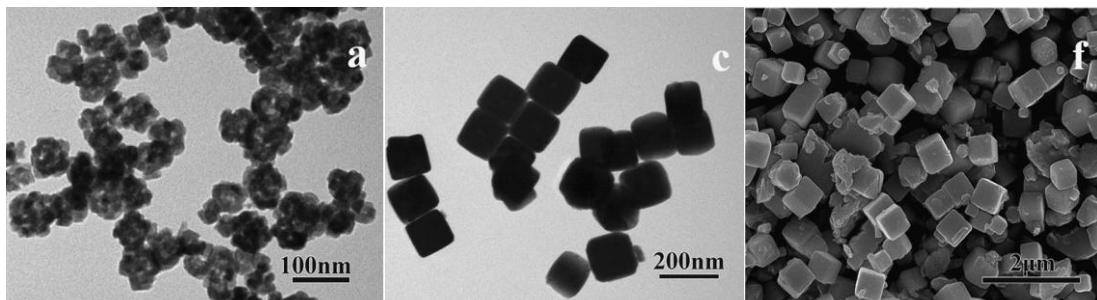
Από την άλλη η ομάδα Denf-Feng Zhang et al [10] ανάμειξαν $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *L*-ascorbic και NaOH τα οποία έμειναν υπό ανάδευση για 3 ώρες σε υδατικό λουτρό το οποίο ήταν σε σταθερή θερμοκρασία. Η διαφορά σε αυτή την περίπτωση σε σχέση με τις προηγούμενες ομάδες είναι ότι όλα τα αντιδραστήρια ήταν σε μορφή υδατικών διαλυμάτων. Η μορφολογία των σωματιδίων του Cu_2O ήταν κύβοι ενώ στην περίπτωση που πρόσθεταν polyvinylpyrrolidone (PVP) έπαιρναν πολύεδρα. Παρομοίως οι Xiaoxia et al [12] ανάμειξαν υδατικά διαλύματα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH και *L*-ascorbic acid τα οποία άφησαν υπό ανάδευση για 30min. Η παράμετρος που εξέτασε αυτή η ομάδα είναι η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaOH διατηρώντας τις αναλογίες των άλλων αντιδραστηρίων σταθερές. Κάνοντας αυτή

την έρευνα έδειξαν ότι μπορούν να ελέγξουν το μέγεθος των σωματιδίων του Cu_2O από 100nm μέχρι 1 μm ανάλογα με την συγκέντρωση του NaOH η οποία ήταν 0.5M εως 1.5M. Παρόλο που κατάφεραν να ελέγξουν το μέγεθος των σωματιδίων, δεν μπόρεσαν να κρατήσουν σταθερή την μορφολογία αφού στις μικρές συγκεντρώσεις έπαιρναν νανოსωματίδια χωρίς συγκεκριμένο σχήμα ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις έπαιρναν κύβους οι οποίοι εμφάνιζαν χνουδι στην επιφάνεια τους Εικόνα 1.6



Εικόνα 1.6: Α. Νανοςωματίδια μεγέθους 100nm Β. Κύβους μεγέθους 1 μm [12]

Την ίδια έρευνα έκαναν και οι Yanyan Cao et al [13] χρησιμοποιώντας ως πηγή χαλκού $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.038M έπαιρναν ψευδοσφαίρες ενώ όσο πιο πυκνό ήταν τόσο πιο μεγάλους κύβους έπαιρναν με μέγεθος μεταξύ 60nm-500nm Εικόνα 1.7.

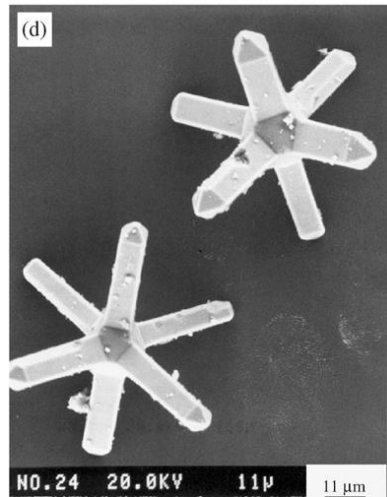


Εικόνα 1.7: Έλεγχος του μεγέθους των κυβικών σωματιδίων του Cu_2O με μέγεθος 60nm μέχρι 1 μm ανάλογα με την συγκέντρωση του NaOH . [13]

Οι παραπάνω ομάδες όπως παρατηρούμε ακολούθησαν μία απλή μέθοδο σύνθεσης σε συνθήκες περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά αντιδραστήρια όπου το ένα ήταν η πηγή χαλκού, το δεύτερο ήταν ο αναγωγικός παράγοντας και το τρίτο ο διαλύτης. Όμως και άλλες ομάδες οι οποίες ακολούθησαν πιο σύνθετη πορεία και με περισσότερα αντιδραστήρια. Για παράδειγμα οι Xue Wang et al [14] έκαναν την σύνθεση σε υδατικό λουτρό θερμοκρασίας 60°C. Συγκεκριμένα ανάμειξαν υδατικά

διαλύματα $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaOH και γλυκόζης και sodium dodecyl sulphate. Οι παράμετροι που εξέτασαν ήταν η ποσότητα του sodium dodecyl sulfate (SDS) και της γλυκόζης. Κατέληξαν ότι η ποσότητα του SDS επηρεάζει το επίπεδο ανάπτυξης των κρυστάλλων του Cu_2O ενώ ανάλογα με την ποσότητα της γλυκόζης μπορούσαν να καθορίσουν την μορφολογία των οκτάεδρων σωματιδίων του Cu_2O που έπαιρναν. Οι Jin-Yi Ho και Michael H. Huang [15] ανέμειξε sodium dodecyl sulfate με υδατικά διαλύματα NaOH και CuCl_2 και διάφορες ποσότητες hydroxylamine. Σε όλες τις περιπτώσεις έπαιρναν υλικά με δομή Cu_2O . Για μικρές ποσότητες του hydroxylamine έπαιρναν κύβους ενώ για μεγαλύτερες ποσότητες έπαιρναν οκτάεδρα και εξάεδρα μεγέθους 500nm.

Κάποιες άλλες ομάδες μπόρεσαν να ελέγξουν το μέγεθος και την μορφολογία των σωματιδίων του Cu_2O ανάλογα με την συνθετική πορεία που ακολουθούσαν. Οι Lei Huang et al [17] ακολούθησε τρεις διαφορετικές πορείες. Στην πρώτη περίπτωση ανάμειξαν CuSO_4 σε στερεή κατάσταση με υδατικό διάλυμα NaOH υπό ανάδευση για 1h. Σε αυτό το στάδιο απομόνωσαν το στερεό το οποίο ήταν CuO το οποίο πρόσθεσαν με cetyltrimethylammonium σε ethylene glycol υπό ανάδευση για 0.5h. Στην συνέχεια το μίγμα μπήκε σε λουτρό λαδιού για μισή ώρα και μετά απομόνωσαν τον Cu_2O . Στην δεύτερη περίπτωση διέλυσαν $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε αιθανόλη και εκεί πρόσθεσαν υδατικό διάλυμα γλυκόζης και NaOH και από αυτό το μίγμα απομόνωσαν με φυγόκεντρο το στερεό Cu_2O . Τέλος στην τρίτη περίπτωση σε υδατικό διάλυμα CuSO_4 πρόσθεσαν στερεή γλυκόζη και υδατικό διάλυμα NaOH . Το μίγμα θερμάνθηκε στους 60°C για 30min και μετά απομόνωσαν το στερεό Cu_2O . Η δομή των υλικών σε όλες τις περιπτώσεις ήταν Cu_2O . Στην πρώτη και δεύτερη συνθετική πορεία έπαιρναν νανοσωματίδια ενώ στην τρίτη έπαιρναν μικροσωματίδια. Τρεις διαφορετικές συνθετικές πορείες ακολούθησαν και οι Yin Zhang et al [18] καταφέρνοντας όμως σε αυτή την περίπτωση να πάρουν τρεις διαφορετικές μορφολογίες. Στην πρώτη συνθετική πορεία ανάμειξαν υδατικό διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με αιθανόλη και stearic acid υπό ανάδευση. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε Teflon-lined stainless steel autoclave στους 180°C για 12h. Η δεύτερη συνθετική πορεία ήταν η ίδια μόνο που διπλασίασαν την ποσότητα του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Και στην τρίτη περίπτωση ανάμειξαν formic acid με copper nitrate υδατικό διάλυμα το οποίο θέρμαναν στους 150°C σε hydrothermal συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις πήραν Cu_2O στερεό. Στην πρώτη περίπτωση τα σωματίδια ήταν πολυέδρα, στην δεύτερη ήταν οκτάεδρα ενώ στην τρίτη ήταν κύβοι. Υδροθερμική σύνθεση ακολούθησε και η ομάδα Zhi- Zhan Chen et al [25] και η μορφολογία των Cu_2O που πήραν ήταν εξάποδα όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.8 που ακολουθεί. Την ίδια μορφολογία πήραν και οι Xu Zhang et al [26] κάνοντας την σύνθεση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά ακτινοβολώντας το δείγμα με ακτινοβολία γ .



Εικόνα 1.8. Εικόνες SEM αναφοράς [25]

Όλες οι παραπάνω ομάδες είδαμε ότι πήραν τον Cu_2O σε σκόνη. Κάποιες άλλες ομάδες έφτιαξαν φιλμ Cu_2O πάνω σε υποστρώματα με spin και dip coating. Η ομάδα Lidia Armelao et al [27] έφτιαξε φιλμ Cu_2O χρησιμοποιώντας την τεχνική του dip coating. Συγκεκριμένα πρόσθεσαν σε αιθανόλη copper acetate και μέσα εκεί έκαναν επτά εμβαπτίσεις silica slides. Στην συνέχεια έψησαν τα φιλμ σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ $100-900^\circ\text{C}$ για διάφορες χρονικές διάρκειες και σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα συνθετικού αέρα, αζώτου και forming gas 4% H_2 σε N_2 . Τελικά διαπίστωσαν ότι έπαιρναν Cu_2O μόνο σε περιβάλλον αζώτου στους 900°C για 5h. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις έπαιρναν CuO ή μίγμα των δύο φάσεων. Παρομοίως η ομάδα Sekhar et al έφτιαξαν φιλμ Cu_2O με dip coating κάνοντας τις εμβαπτίσεις σε διάλυμα μεθανόλης με cupric chloride. Τα φιλμ ψήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ $360-500^\circ\text{C}$. Μόνο στην θερμοκρασία 360°C πήραν Cu_2O ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πήραν CuO και σε μικρότερες άμορφο υλικό.

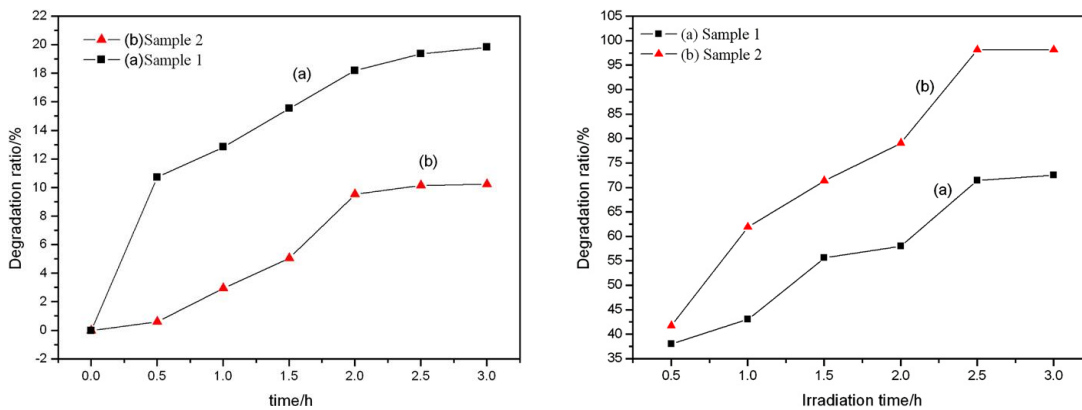
Κάποιες άλλες ομάδες έφτιαξαν φιλμ με την τεχνική του spin coating. Οι Dong Ick Son et al έφτιαξαν τα φιλμ με διάλυμα οξικού χαλκού σε αιθανόλη ενώ η ομάδα D.S.C Halin et al [28] χρησιμοποίησαν διάλυμα με copper acetate, diethanolamine και γλυκόζη σε ισοπροπανόλη. Και η δύο ομάδες έφτιαξαν τα φιλμ με spin coating και τα έψησαν σε θερμοκρασία μεταξύ $300-700^\circ\text{C}$. Σε όλες τις περιπτώσεις η δομή των φιλμ ήταν Cu_2O ενώ η δεύτερη ομάδα διαπίστωσε ότι όσο πιο μεγάλη ήταν η θερμοκρασία τόσο πιο κρυσταλλικός ήταν ο Cu_2O . Οι Hiroki Nagai et al [29] έφτιαξαν το διάλυμα με πιο περίπλοκο τρόπο. Συγκεκριμένα αρχικά διέλυσαν EDTA και acetate σε νερό σε θερμοκρασία 75°C . Αφού κρύωσε το θέρμαναν προκειμένου να εξατμιστεί το υγρό και στο τέλος πήραν μία μπλε σκόνη την οποία διέλυσαν με dibutylamine σε αιθανόλη. Με αυτό το διάλυμα έφτιαξαν φιλμ με την τεχνική του spin coating τα οποία έψησαν στους 450°C για 10min και πήραν Cu_2O . Η συγκεκριμένη ομάδα

έκανε και ηλεκτρικές μετρήσεις με την μέθοδο Van der Pauw και έδειξαν ότι οι φορείς πλειονότητας ήταν οπές άρα το υλικό ήταν p-type.

Τέλος έχουν πραγματοποιηθεί και εντελώς διαφορετικές πορείες για την σύνθεση είτε στερεού Cu_2O είτε σε μορφή φιλμ. Συγκεκριμένα οι Siyuan Yang et al [11] έφτιαξαν στερεό Cu_2O ακολουθώντας την τεχνική solvothermal σε διάφορες θερμοκρασίες και σε όλες τις περιπτώσεις πήραν δομή Cu_2O σε σφαίρες με μέγεθος 320nm- 1 μm . Ενώ η ομάδα Sofia E. Acosta- Ortiz et al [20] έφτιαξαν φιλμ με chemical vapor deposition πάνω σε fiberglass χρησιμοποιώντας ως πηγή χαλκού 2,4 Pentanidionate copper (II) σε διάφορες θερμοκρασίες. Στους 320°C πήραν Cu_2O , στους 340°C πήραν CuO ενώ σε ενδιάμεση θερμοκρασία έπαιρναν και τις δυο φάσεις.

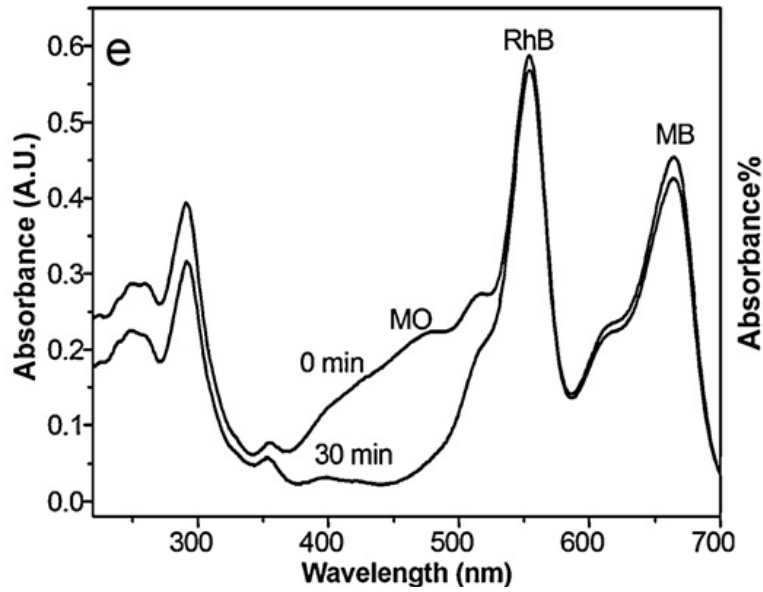
1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

Πολλές από τις ερευνητικές ομάδες μελέτησαν ,εκτός από την σύνθεση του Cu_2O , και τις εφαρμογές του σε διάφορους τομείς. Οι περισσότερες ομάδες χρησιμοποίησαν το στερεό Cu_2O για προσρόφηση και κατάλυση υγρών ρύπων. Οι Lei Huang et al [17] μελέτησαν την προσρόφηση και την κατάλυση υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας των μορίων χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου (Methyl orange, MO) χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Cu_2O σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων χωρίς συγκεκριμένη μορφολογία σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και όχι συνθετικού αέρα όπως στην περίπτωση μας. Συμπέραναν ότι όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια τόσο πιο έντονη είναι η προσρόφηση ενώ το φαινόμενο της κατάλυσης λειτουργεί αντίθετα. Στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα κατέληξαν και οι Xiaoxia Zhang et al [12] οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως καταλύτη νανοσωματίδια Cu_2O με μέγεθος μεταξύ 100nm και κυβικά σωματίδια Cu_2O με μέγεθος 1 μm Εικόνα 1.9. Από την άλλη οι Yanyan Cao et al [13] οι οποίοι είχαν φτιάξει κύβους Cu_2O με μέγεθος μεταξύ 80nm έως 265nm κατέληξαν ότι όσο πιο μικροί είναι οι κύβοι τόσο πιο έντονη είναι η φωτοκαταλυτική ιδιότητα τους. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη ομάδα δεν μελέτησε το φαινόμενο της προσρόφησης χωριστά, πράγμα το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι ξεκάθαρη η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού.



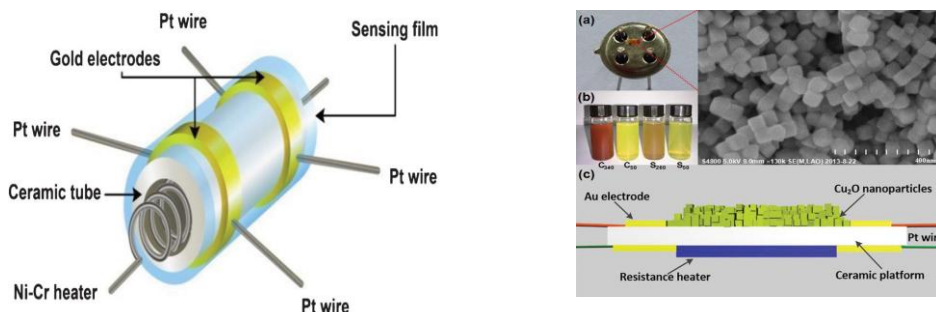
Εικόνα 1.9: Μαύρο: Σωματίδια Cu₂O μεγέθους 100nm Κόκκινο: Σωματίδια Cu₂O μεγέθους 1µm [12]
 Αριστερά: Προσρόφηση μορίων χρωστικής πορτοκαλί μεθυλίου από Cu₂O σε σκοτάδι.
 Δεξιά: Κατάλυση μορίων χρωστικής πορτοκαλί μεθυλίου από Cu₂O υπό ορατή ακτινοβολία

Ενώ οι παραπάνω ομάδες μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του Cu₂O, κάποιες άλλες ερεύνησαν αν η μορφολογία τους επηρεάζει αυτή την ιδιότητα. Οι Yin Zhang et al [18] μελέτησαν δύο διαφορετικές μορφολογίες σωματιδίων Cu₂O τους κύβους και τα πολύεδρα και κατέληξαν ότι καλύτερη συμπεριφορά όχι μόνο ως προς την προσρόφηση των μορίων του MO αλλά και ως προς την κατάλυση τους παρουσιάζουν τα πολύεδρα. Οι Jin-Yi Ho et al [15] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά οκτάεδρων, εξάεδρων και κυβικών σωματιδίων Cu₂O υπό ορατή ακτινοβολία για μόρια MO. Κατέληξαν ότι καλύτερη απόδοση είχαν τα οκτάεδρα και τα εξάεδρα ενώ οι κύβοι δεν αντιδρούσαν καθόλου. Ακριβώς το ίδιο διαπίστωσαν και οι Xue Wang et al [14]. Εκτός από την προσρόφηση της χρωστικής MO οι Junli Liu et al [8] μελέτησαν την προσρόφηση MB και Rh6G. Αρχικά μελέτησαν την συμπεριφορά του Cu₂O σε κάθε διάλυμα χρωστικής χωριστά και στην συνέχεια σε μίγμα των τριών χρωστικών. Και στις δύο περιπτώσεις κατέληξαν ότι το υλικό προσροφά μόνο ανιονικά μόρια όπως MO Εικόνα 1.10.



Εικόνα 1.10. Διάγραμμα απορρόφησης αναφοράς [8]

Άλλες ομάδες μελέτησαν την συμπεριφορά του Cu_2O σε άλλους ρύπους όπως για παράδειγμα μελετήθηκε η προσρόφηση (AO_7) σε νερό από σφαιρικά σωματίδια Cu_2O [31]. Επιπλέον έχει γίνει έρευνα γύρω από την παραγωγή H_2 όταν Cu_2O προστεθεί σε νερό [16],[19],[30] ή σε μίγμα νερού-γλυκερόλης [19]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Cu_2O έχει χρησιμοποιηθεί και ως αισθητήρα αερίων [32-40]. Η δομή ενός αισθητήρα παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.11. Η εναπόθεση του υλικού επάνω στον αισθητήρα έγινε είτε με την μέθοδο της εμβάπτισης του αισθητήρα Εικόνα 1.12 β σε διάλυμα αιθανόλης με Cu_2O [32] είτε ρίχνοντας σταγόνα σταγόνα διάλυμα νερού [33] ή αιθανόλης [38] με Cu_2O επάνω στον αισθητήρα σχηματίζοντας ένα φιλμ πάχους $10\mu\text{m}$. Οι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση διάφορων αερίων όπως αλκοόλης [32], αιθανόλης [33,34,35] και γλυκόζης [36,37,40].



Εικόνα 1.11. Αισθητήρας αερίων [33]/ Εικόνα αναφοράς [32]

1.5.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Προσρόφηση είναι η δέσμευση ατόμων, ιόντων ή μορίων κάποιων χημικών ουσιών στην επιφάνεια ημιαγωγίων υλικών. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί ένα φιλμ του προσροφημένου υλικού πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης είναι το γεγονός ότι η προσρόφηση βασίζεται στην επιφάνεια του υλικού ενώ η απορρόφηση περιλαμβάνει όλο τον όγκο του υλικού.

Στο εσωτερικό του υλικού οι απαιτούμενοι δεσμοί (ιοντικοί, ομοιοπολικοί και μεταλλικοί) γίνονται μεταξύ των γειτονικών ατόμων. Όμως τα άτομα της επιφάνειας του μέσου απορρόφησης δεν περιβάλλονται εξολοκλήρου από άτομα και έτσι μπορούν να έλξουν άλλα άτομα.

1.5.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μία μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η οποία γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία. Περιλαμβάνει την ανάμειξη του αποβλήτου με έναν ημιαγωγίμο καταλύτη και τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή φυσικό φως. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι

- Πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων
- Αποδοτική και σε μικρές συγκεντρώσεις ρύπων
- Ενεργοποίηση του μηχανισμού και με ηλιακό φως
- Χαμηλό κόστος ημιαγωγίμου καταλύτη
- Δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη
- Ύπαιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

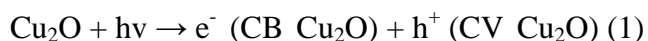
Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των οργανικών ενώσεων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο το οποίο αποτελεί τρόπο μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Αντί για ημιαγωγίμο ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται σκόνης ημιαγωγών.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση ημιαγωγίμης σκόνης σε σχέση με τα ηλεκτρόδια είναι τα εξής

- Οι φωτοεπαγόμενες οπές και τα ηλεκτρόνια φθάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη πιο γρήγορα συνεπώς μειώνεται η πιθανότητα επανασύνδεσης τους άρα αυξάνεται η ταχύτητα φωτοκατάλυσης και η απόδοση

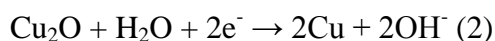
- Η ενεργός επιφάνεια που πραγματοποιείται η κατάλυση είναι αυξημένη λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη συνεπώς αυξάνεται η απόδοση
- Το κόστος είναι χαμηλό

Κατά τον φωτισμό της ημιαγώγιμης σκόνης και συγκεκριμένα στην περίπτωση των σωματιδίων οξειδίου του χαλκού, η απορρόφηση της ακτινοβολίας με ενέργεια ίσης του ενεργειακού χάσματος δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή ηλεκτρονίων και οπών. Οι οπές δημιουργούνται στην ζώνη αγωγιμότητας ενώ τα ηλεκτρόνια στην ζώνη σθένους (1).

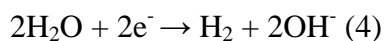


Οι φορείς αυτοί μπορούν να επάγουν μία σειρά από αντιδράσεις

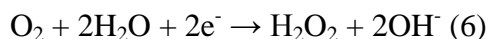
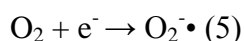
1. Οι φορείς μπορούν να αντιδράσουν άμεσα με τον ημιαγωγό: τα ηλεκτρόνια ανάγουν το Cu_2O σε Cu (2) και οι οπές οξειδώνουν το Cu_2O σε CuO (3).



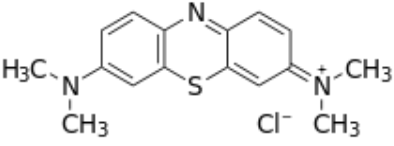
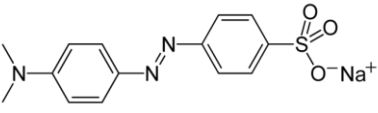
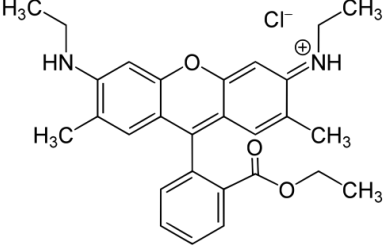
2. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν το H_2O σε H_2 (4)



3. Τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται από μόρια O_2 και δίνουν $\text{O}_2^{\cdot-}$ (5) ή H_2O_2 και OH^- (6). Τα $\text{O}_2^{\cdot-}$ και H_2O_2 αλληλεπιδρούν και παράγουν O_2 και $\cdot\text{OH}$ (7). Είναι γνωστό ότι το $\cdot\text{OH}$ είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας που μπορεί να αποδομήσει ρύπους πολλούς ρύπους (8).



Στην μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας συνήθως χρησιμοποιούνται αζωχρώματα. . Οι κυριότερες χρωστικές είναι τα αζωχρώματα οι οποίες έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στις βαφές ιδιαίτερα στην υφαντουργία και την βυρσοδεψία αλλά και στην βιομηχανία πλαστικών χαρτιού και την κηροποιεία. Στην συνέχεια παρουσιάζονται επιγραμματικά οι τρεις διαφορετικές χρωστικές που χρησιμοποιήσαμε στην συγκεκριμένη εργασία Πίνακας 1.2.

<p>ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ</p> <p>(MB)</p>		<p>Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει σε μία κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα επειδή έχουν έντονο χρωματισμό που όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσης τους. Ο συντακτικός τύπος είναι $C_{16}H_{18}ClN_3S$ και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται στο σχήμα και είναι πλήρως διαλυτό στο νερό. Το χρώμα του σχετίζεται με την παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδραση τους με άνθρακες των αρωματικών αλυσίδων.[41]</p>
<p>ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ</p> <p>(MO)</p>		<p>Ηλιανθίνη ή πορτοκαλί του μεθυλίου είναι η εμπειρική ονομασία της οργανικής χημικής ένωσης 4-διμεθυλ-αμινο-αζο-βενζενο-4-σουλφανιλικό νάτριο. Έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Ανήκει στις αζωενώσεις, στα αζωχρώματα και χρησιμοποιείται κυρίως ως δείκτης σε ογκομετρήσεις ασθενών βάσεων και ισχυρά οξέα, σε βαφές και εκτυπώσεις υφασμάτων. Είναι σκόνη με πορτοκαλί χρώμα και ασθενή οσμή. Στο νερό η διαλυτότητα της είναι 200mg /L στους 25 °C.[42]</p>
<p>ΡΟΔΑΜΙΝΗ</p> <p>Rh6G</p>		<p>Η Ροδαμίνη 6G ανήκει στα αζωχρώματα λόγω του έντονου χρωματισμού της. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ με μοριακή μάζα 479.02 g/mol. Η διαλυτότητα της στο νερό είναι 20 g/l στους 25°C.[43]</p>

Πίνακας 1.2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Σύνθεση-Χαρακτηρισμός

Στην συγκεκριμένη έρευνα ακολουθήσαμε δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες προκειμένου να πάρουμε Cu₂O. Η πρώτη συνθετική πορεία συμπίπτει με αυτή της ομάδας του [12] αλλά χρησιμοποιώντας τα ίδια αντιδραστήρια με την πηγή [13]. Αρχικά δοκιμάσαμε διάφορους χρόνου αντίδρασης προκειμένου να διαπιστώσουμε αν ο παράγοντας αυτός επηρεάζει την μορφολογία του υλικού. Στην συνέχεια αφού εξετάσαμε την επιρροή της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος NaOH όπως έκαναν και οι παραπάνω ομάδες, αντικαταστήσαμε το NaOH με KOH δοκιμάζοντας επίσης διάφορες συγκεντρώσεις ξεκινώντας από πολύ αραιά διαλύματα συγκέντρωσης 0.1M και φτάνοντας σε πολύ πυκνά συγκέντρωσης 2M. Επιπλέον φτιάξαμε υλικά μεταβάλλοντας την αναλογία Cu: Asc από 1:1 σε 1:2 και 2:1. Τέλος αντικαταστήσαμε τον αναγωγικό παράγοντα, δηλαδή το ασκορβικό οξύ, με άλλα αντιδραστήρια παρόμοιας δομής προκειμένου να διαπιστώσουμε αν εξακολουθούμε να παίρνουμε Cu₂O.

Η δεύτερη συνθετική πορεία που ακολουθήσαμε συμπίπτει με αυτή των ομάδων [8],[9]. Και σε αυτή την συνθετική πορεία μελετήσαμε την επίδραση του χρόνου αντίδρασης, την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος αλλά και τον ρόλο του αντικαθιστώντας το NaOH με KOH.

Χαρακτηρίσαμε όλα τα παραπάνω υλικά με περίθλαση ακτινών X για την δομή τους, με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και Διέλευσης Στην συνέχεια μελετήσαμε την σταθερότητα των υλικών στην πάροδο του χρόνου αλλά και στην έκθεση τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Επιπλέον εξετάσαμε την διασπορά τους σε διάφορους διαλύτες και σε επιστρώσεις φιλμ.

2.1 ANTIΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Στη ενότητα αυτή παρουσιάζονται φυσικές και χημικές ιδιότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την σύνθεση του Cu₂O Πίνακας 2.1.

ΟΝΟΜΑ	ΜΟΡΙΑΚΟ Σ ΤΥΠΟΣ	ΜΟΡΙΑΚ Η ΜΑΖΑ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙ Α ΤΗΞΗΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙ Α ΒΡΑΣΜΟΥ	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤ Α ΣΤΟ ΝΕΡΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤ Α
-------	--------------------	------------------	-----------------------	-------------------------	--------------------------	---------------

Καυστικό νάτριο[44]	NaOH	39.997g/mol	318°C	1388°C	1110g/l (20°C)	2.13 g/cm ³
Καυστικό κάλιο[45]	KOH	56.11 g/mol	406°C	1327°C	121 g/l (25°C)	2.12 g/cm ³
Οξικός χαλκός[46]	Cu(OAc) ₂	199.65 g/mol	115°C	240°C	7.2 g/100ml (20°C)	1.882 g/cm ³
Ασκορβικό οξύ[47]	C ₆ H ₈ O ₆	176.12 g/mol	190°C		330 g/l	1.65 g/cm ³
Κιτρικό οξύ[48]	C ₆ H ₈ O ₇	192.12 g/mol	156°C	310°C	147.76 g/l (20°C)	1.542 g/cm ³
Οξαλικό οξύ[49]	C ₂ H ₂ O ₄	126.07 g/mol	102°C		1.43 g/l (25°C)	1.653 g/cm ³
Ηλεκτρικό οξύ[50]	C ₄ H ₆ O ₄	118.09 g/mol	184°C	235°C	58 g/l (20°C)	1.542 g/cm ³

Πίνακας 2.1

2.2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

Όπως είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης η σύνθεση του Cu₂O μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές όπως electron vapor deposition, solvothermal σύνθεση, spin coating, dip coating κ.α..

Οι συνθετικές πορείες που ακολουθήσαμε εμείς βασίζονται στην σύνθεση που ακολούθησε η ομάδα του Junli Liu et al [8] και η ομάδα του Xiaoxia et al [12]. Τα πλεονεκτήματα αυτών των πορειών είναι

1. Η σύνθεση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση
2. Η σύνθεση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
3. Η σύνθεση δεν είναι χρονοβόρα
4. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι μη τοξικά
5. Δεν απαιτείται περίπλοκος εξοπλισμός

Τα κύρια αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε ήταν οξικός χαλκός, ασκορβικό και καυστικό νάτριο.

Η σύνθεση βασίζεται στον *μηχανισμό του Φελίγγειου*. Το φελίγγειο υγρό είναι ένα αντιδραστήριο που βρίσκει χρήση στην αναλυτική χημεία ως μέσο διάκρισης μεταξύ αλδευδών και κετόνων. Αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1849 από τον Γερμανό Χημικό Χέρμαν Φον Φέλινγκ.

Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο παρασκευάζεται με ανάμιξη ίσων όγκων δύο διαλυμάτων: το ένα είναι αλκαλικό διάλυμα θειικού χαλκού με βαθύ κυανό χρώμα και το άλλο είναι διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου. Το φερίγγειο υγρό προστίθεται σε διάλυμα που πρόκειται να εξεταστεί. Παρουσία αλδεϋδικής ομάδας τα ιόντα δισθενούς χαλκού Cu^{+2} ανάγονται σε μονοθενή χαλκό Cu^{+1} με δημιουργία καστανέρυθρου ιζήματος οξειδίου του χαλκού ενώ αλδεϋδες οξειδώνονται



Αντίθετα οι κετόνες δεν αντιδρούν. Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αναγωγικών σακχάρων.

Στην δική μας περίπτωση το Φερίγγειο αντιδραστήριο αποτελείται από καυστικό νάτριο και οξικό χαλκό. Προσθέτοντας αυτό το αντιδραστήριο σε διάλυμα ασκορβικού το οποίο είναι αναγωγικό σάκχαρο, παίρνουμε οξείδιο του χαλκού Cu_2O .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Cu_2O

3.1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του Cu_2O (οξειδίου του χαλκού ($^{+}$)) με δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες, την Συνθετική Πορεία I (SP1) και την Συνθετική Πορεία II (SP2), οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Καθοριστικό ρόλο για τον σχηματισμό του Cu_2O διαδραματίζει ο αναγωγικός παράγοντας που χρησιμοποιείται.

Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες συνθετικές πορείες γιατί όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη ενότητα μπορούν να πραγματοποιηθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας απλό εξοπλισμό και αντιδραστήρια τα οποία είναι μη τοξικά. Επιπλέον και οι δύο συνθετικές πορείες δεν είναι χρονοβόρες.

Στην Συνθετική πορεία I, όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή αραιών υδατικών διαλυμάτων ενώ στην περίπτωση της Συνθετικής πορείας II ο οξικός χαλκός ($\text{Cu}(\text{Ac})_2$) και το ασκορβικό οξύ (ascorbic acid) ήταν σε στερεή μορφή και μόνο το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ήταν υδατικό διάλυμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι δύο συνθετικές πορείες πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Προκειμένου να γίνει μία πλήρης παραμετροποίηση των συνθετικών πορειών και της επιτυχούς σύνθεσης οξειδίων του χαλκού Cu_2O με ελεγχόμενο μέγεθος από νάνο- σε μικρο- κλίμακα, εξετάσαμε την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Αρχικά, μελετήσαμε τον χρόνο αντίδρασης και την επίδραση στην δομή και την μορφολογία του Cu_2O αφήνοντας το μίγμα για ανάδευση σε διάφορους χρόνους. Στην συνέχεια, μελετήσαμε την επίδραση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από αραιά σε πυκνά διαλύματα (0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M, 0.7M, 1M, 2M), στον σχηματισμό Cu_2O και ιδιαίτερα στην δομή και την μορφολογία. Ακολούθησε η αντικατάσταση του υδροξειδίου του νατρίου με το υδροξείδιο του καλίου KOH , καθώς επίσης έγινε αντικατάσταση του ασκορβικού οξέως με οξαλικό οξύ (oxalic acid), ηλεκτρικό οξύ succinic acid και κιτρικό οξύ (citric acid) τα οποία εμφανίζουν παρόμοια δομή. Τέλος, μεταβάλλαμε την αναλογία του υδατικού διαλύματος οξικού χαλκού ως προς το υδατικό διάλυμα ασκορβικού οξέως.

3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Cu_2O ΜΕ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ I (SP1)

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε στην Συνθετική Πορεία I για την παρασκευή Cu_2O είναι η εξής:

Προϋπολογισμένες ποσότητες υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου (NaOH, KOH) 64ml προστέθηκαν σε 40ml υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέως συγκέντρωσης 0.009M υπό συνεχή ανάδευση (Διάλυμα Α). Στην συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη του Διαλύματος Β (64ml υδατικού διαλύματος οξικού χαλκού συγκέντρωσης 0.005M), στο Διάλυμα Α υπό συνεχή ανάδευση και συνθήκες περιβάλλοντος.

Το χρώμα του τελικού διαλύματος - μίγμα που προέκυψε μετά την προσθήκη του Διαλύματος Β στο Διάλυμα Α έχει χρώμα μπλε και αλλάζει σταδιακά από μπλε σε πράσινο, ανοιχτό κίτρινο και τελικά πορτοκαλί με την πάροδο του χρόνου όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1. Η αλλαγή χρώματος του μίγματος ήταν η πρώτη ένδειξη της αναγωγής του Cu^{+2} σε Cu^{+1} . Το μίγμα που σχηματίστηκε αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε συγκεκριμένους χρόνους αντίδρασης. Το τελικό στερεό απομονώθηκε με φυγοκέντρηση στις 3400 στροφές. Ακολούθησε πλύση του στερεού με νερό και αιθανόλη και έπειτα ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



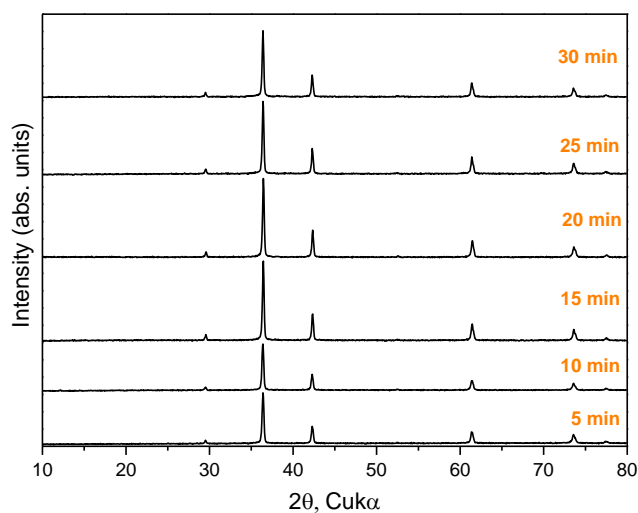
Εικόνα 3.1. Σταδιακή αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από μπλε σε πορτοκαλί κατά την πρόοδο της αντίδρασης σχηματισμού Cu_2O

Όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισμού για την μελέτη των δομικών (περίθλαση ακτινών X σε δείγματος σκόνης) και μορφολογικών ιδιοτήτων τους. Η μορφολογία των δειγμάτων εξετάστηκε με την χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Για καλύτερη διακριτική ικανότητα στις περιπτώσεις που είχαμε υλικά με μέγεθος κύβων $<100\text{nm}$ έγινε χρήση Field Emission Electron Microscopy.

3.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Σε αυτή την ενότητα έγινε μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης του μίγματος που προέκυψε κατά την Συνθετική Πορεία I, όπως περιγράφεται στην παραπάνω ενότητα. Στην συγκεκριμένη σειρά έμειναν σταθερές οι συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων του καυστικού νατρίου 0.5M, του ασκορβικού οξέως 0.009M και του οξικού χαλκού 0.005M. Το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε διαφορετικούς χρόνους 5, 10, 15, 20, 25, 30 και 35 min. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για χρόνο περισσότερο από 30min, το χρώμα του άλλαξε από πορτοκαλί ξανά σε μπλε το οποίο ήταν ένδειξη ότι τα ιόντα Cu^+ επανέρχονται σε Cu^{2+} Συνεπώς ενώ αρχικά είχαμε αναγωγή του χαλκού, μετά τα 30min αντίδρασης ο χαλκός οξειδώνεται. Επιπλέον στον συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης δεν καταφέραμε να απομονώσουμε στερεό.

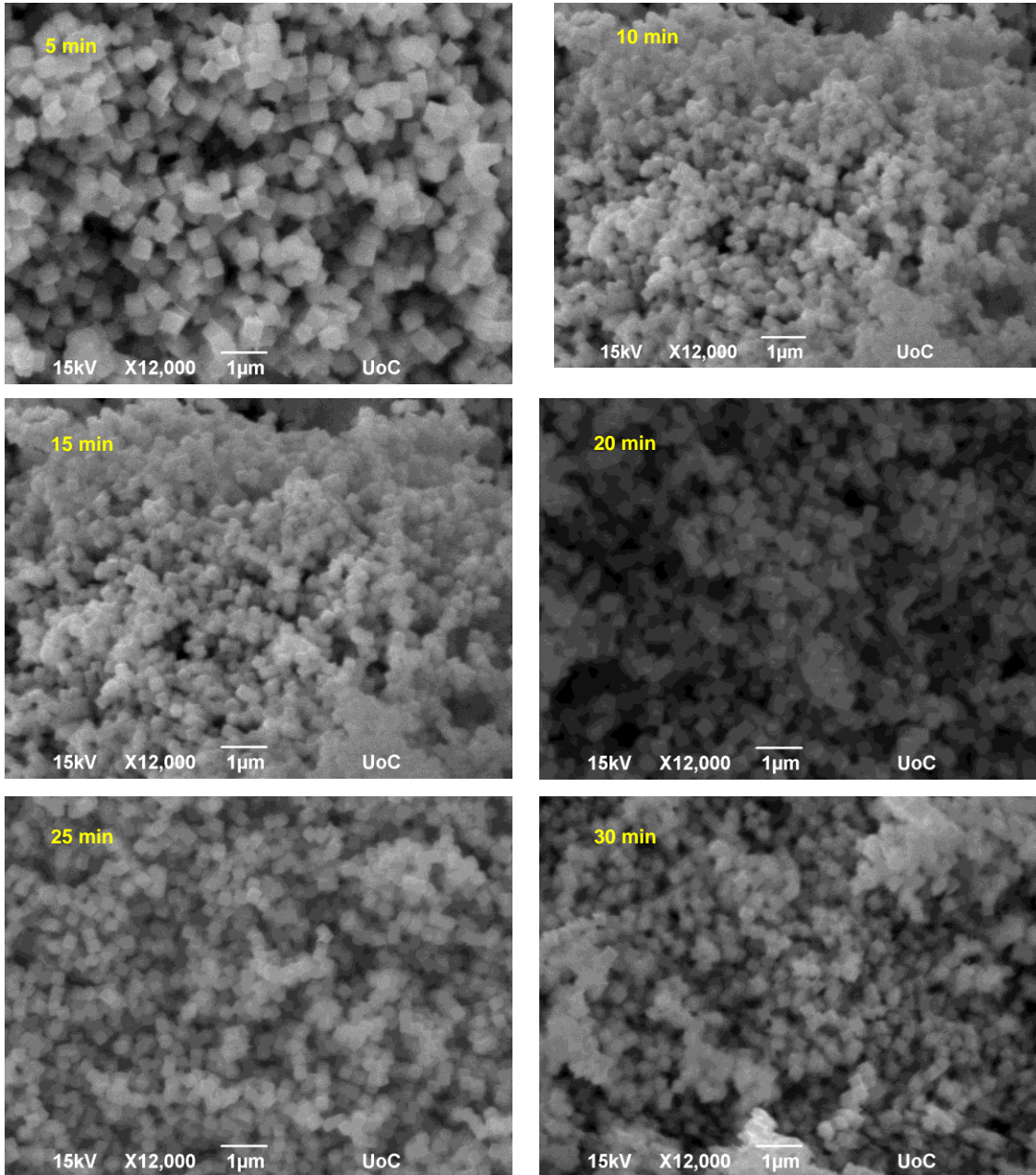
Παρακάτω αναλύονται τα αποτελέσματα των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των υλικών της σειράς στην οποία το υδροξείδιο του νατρίου είχε συγκέντρωση 0.5M. Έχουν παρασκευασθεί σειρές και σε άλλες συγκεντρώσεις υδροξειδίου του νατρίου και τα υλικά που προκύπτουν σε διαφορετικούς χρόνους εμφανίζουν τα ίδια δομικά χαρακτηριστικά και τις ίδιες χημικές συμπεριφορές.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ακτίνων X υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων X τα οποία εμφανίζουν αποκλειστικά τις κορυφές που αντιστοιχούν στην δομή του Cu_2O . Ο χρόνος αντίδρασης δεν φαίνεται να επηρεάζει τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών. Συγκεκριμένα οι κορυφές που εμφανίζονται στις μοίρες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311)

αντίστοιχα. Η κύρια κορυφή εμφανίζεται στις 36.4° το οποίο επιβεβαιώνει ότι το κύριο κρυσταλλικό επίπεδο ανάπτυξης του Cu_2O είναι το (111).



Εικόνα 3.2. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

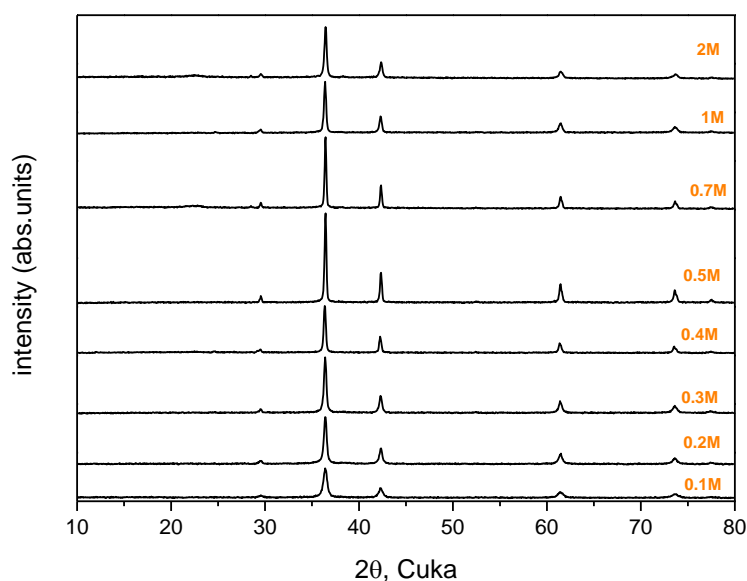
Στην Εικόνα 3.2, φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM, όπου σε όλους τους χρόνους αντίδρασης τα νανοδομάτια έχουν κυβική δομή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το μέγεθος των

νανοσωματιδίων είναι ομοιόμορφο με μέση τιμή μεγέθους ~300nm σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το δείγμα που έμεινε υπό ανάδευση για 5min του οποίου τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα με μέγεθος ~400nm.

Συνοψίζοντας μελετώντας τον χρόνο αντίδρασης για την Συνθετική Πορεία I καταλήξαμε ότι ο κρίσιμος χρόνος για να απομονωθεί υλικό Cu_2O είναι τα 30min διότι σε μεγαλύτερο χρόνο παρατηρούσαμε επαναδιάλυση του οξειδίου του χαλκού. Διερευνώντας τους ενδιάμεσους χρόνους αντίδρασης 5min έως 30min συμπεράναμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις παίρνουμε Cu_2O με παρόμοια μορφολογία. Τέλος διαπιστώσαμε ότι ο ελάχιστος χρόνος αντίδρασης με την βέλτιστη κρυσταλλικότητα για το υλικό Cu_2O είναι 15min. Γι' αυτό το λόγο επιλέξαμε τα 15min ως χρόνο αντίδρασης για την έρευνα των λοιπών παραμέτρων της σύνθεσης, παρόλο που σε κάποιες περιπτώσεις εξετάστηκαν και οι υπόλοιποι χρόνοι.

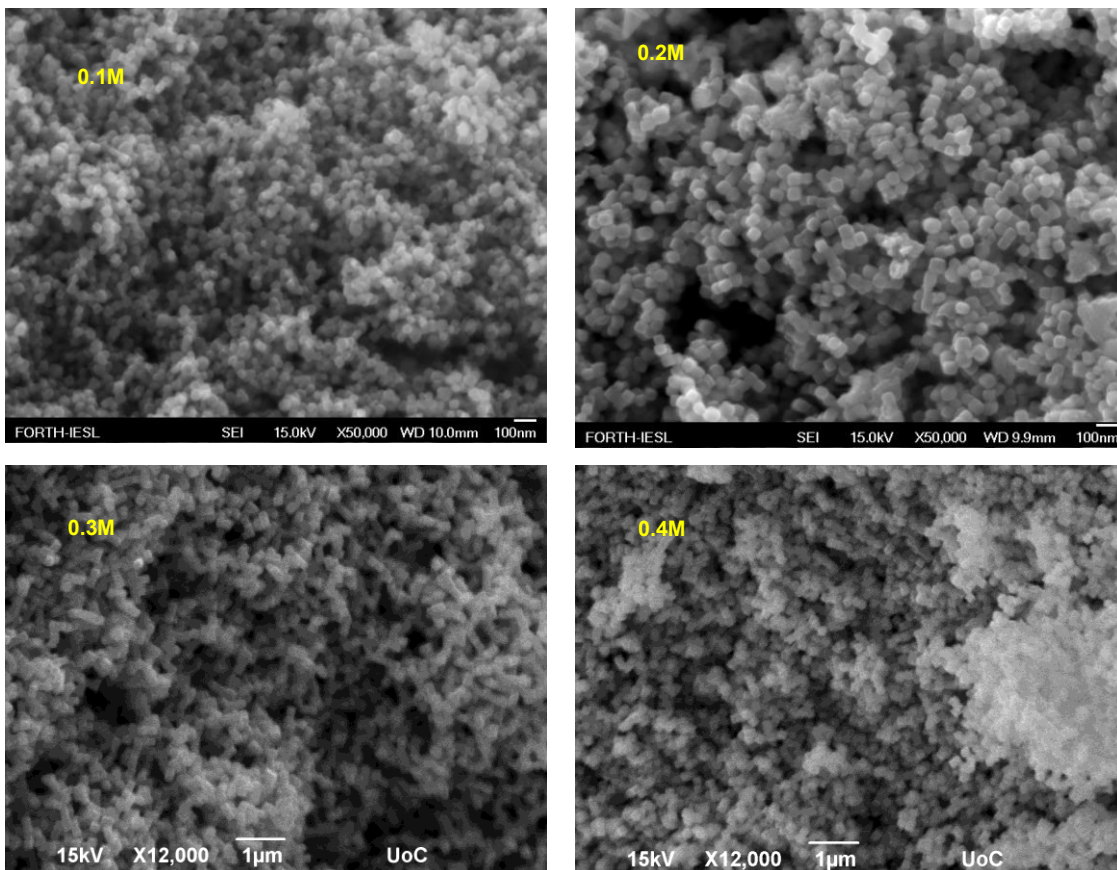
3.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

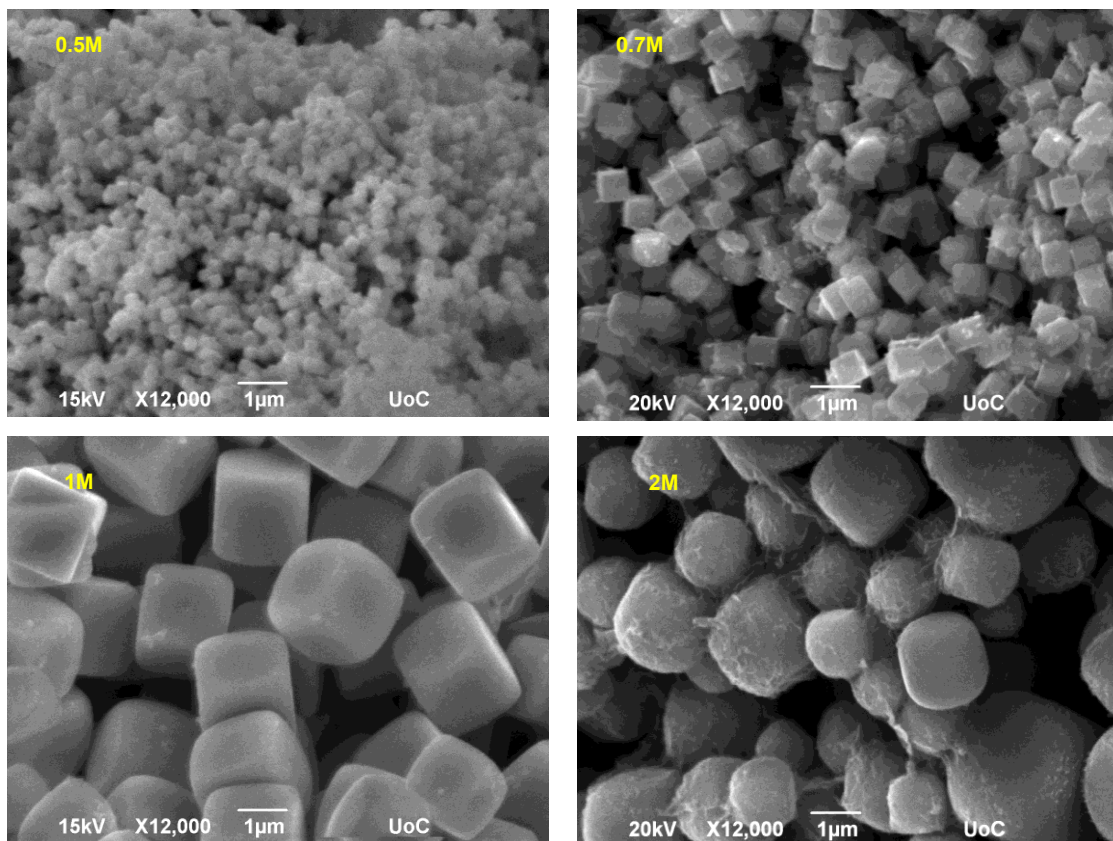
Σε αυτή την ενότητα εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών που προκύπτουν. Ακολουθήθηκε η Συνθετική Πορεία I όπως περιγράφεται στην εισαγωγή χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα NaOH σε εύρος συγκεντρώσεων 0.1M έως 2M. Οι συγκεντρώσεις των άλλων αντιδραστηρίων παρέμειναν σταθερές δηλαδή 0.009M και 0.005M για τα υδατικά διαλύματα του ασκορβικού οξέος και του οξικού χαλκού αντίστοιχα. Επίσης σταθερός παρέμεινε και ο χρόνος αντίδρασης για όλες τις σειρές δειγμάτων στα 15min.



Σχήμα 3.2 Διάγραμμα ακτινών X των υλικών Cu₂O με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

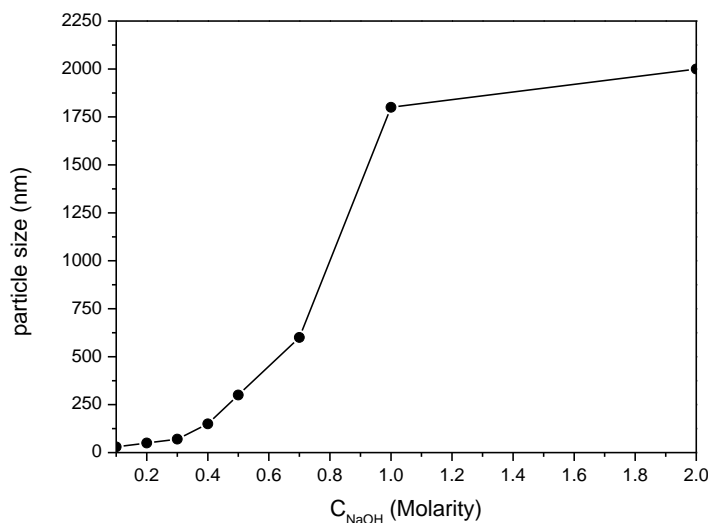
Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα του Σχήματος 3.2 φαίνεται ότι ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του καυστικού νατρίου, εμφανίζονται μόνο οι κορυφές στις μοίρες 29.5°, 36.4°, 42.3°, 61.4°, και 73.5° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) αντίστοιχα του οξειδίου του χαλκού Cu₂O το οποίο σημαίνει ότι αυτή η φάση επικρατεί στο υλικό μας σε όλες τις περιπτώσεις και δεν έχουμε την ύπαρξη κορυφών που να αντιστοιχούν στο σχηματισμό κάποιας άλλης φάσης. Το κύριο κρυσταλλικό επίπεδο ανάπτυξης είναι το (111) που αντιστοιχεί στην κορυφή 36.4°, και δεν μεταβάλετε με την αλλαγή στην συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου από αραιά διαλύματα σε πυκνά. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του NaOH από 0.1M εως 0.7M οι κορυφές εμφανίζονται πιο στενές και με μεγαλύτερη ένταση το οποίο οδηγεί σε καλύτερη κρυσταλλικότητα. Αντιθέτως για μεγάλες συγκεντρώσεις 1M και 2M οι κορυφές είναι λιγότερο έντονες, πιο φαρδιές που σημαίνει ότι έχει μικρότερη κρυσταλλικότητα.





Εικόνα 3.3 . Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Σχετικά με την μορφολογία των δειγμάτων παρατηρούμε στην Εικόνα 3.3 ότι η μορφολογία των δειγμάτων ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του $NaOH$ είναι κυβική. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου $2M NaOH$ όπου οι κύβοι αρχίζουν να αλλοιώνονται. Όσο αναφορά το μέγεθος των σωματιδίων παρατηρούμε ότι αυξάνεται αναλογικά με την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος $NaOH$ το οποίο παριστάνεται και γραφικά στο διάγραμμα που ακολουθεί. Επιπλέον σε γενικές γραμμές φαίνεται μία ομοιομορφία στο μέγεθος των σωματιδίων σε κάθε δείγμα χωρίς να λείπουν κάποιες μικρές ατέλειες.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα μεγέθους σωματιδίων Cu₂O συναρτήσει συγκέντρωσης NaOH

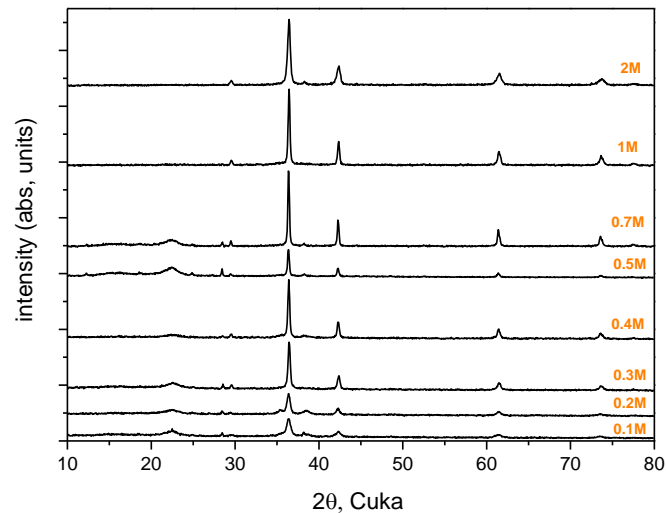
Στο Σχήμα 3.3 επιβεβαιώνεται η αναλογία της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου με το μέγεθος των σωματιδίων. Επιπλέον παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού μέσου 0.1M έως 1M η ευθεία παρουσιάζει έντονη κλίση. Ενώ όταν η συγκέντρωση διπλασιάζεται από 1M σε 2M η κλίση είναι μικρότερη το οποίο οφείλεται στην μικρή αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων.

Ανακεφαλαιώνοντας διαπιστώσαμε ότι η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaOH δεν επηρεάζει τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών εφόσον σε όλα τα υλικά κυριαρχεί η φάση του Cu₂O. Η κρυσταλλικότητα του όμως φαίνεται να μεταβάλλεται. Συγκεκριμένα όσο η συγκέντρωση του NaOH αυξάνεται εως 0.7M, η κρυσταλλικότητα βελτιώνεται, ενώ για μεγαλύτερες τιμές αλλοιώνεται. Όσο αναφορά την μορφολογία φαίνεται να μην επηρεάζει την ομοιομορφία του δείγματος αλλά καθορίζει το μέγεθος των σωματιδίων αφού για πυκνότερο διάλυμα NaOH σχηματίζονται μεγαλύτερα σωματίδια. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι για ακραίες τιμές της συγκέντρωσης του NaOH η μορφολογία αρχίζει να αλλοιώνεται.

3.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

Μία ακόμα παράμετρος που εξετάστηκε είναι ο ρόλος του αλκαλικού μέσου για την σύνθεση Cu₂O. Για τον σκοπό αυτό αντικαταστήσαμε το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Ακολουθήθηκε η Συνθετική Πορεία I, όπου σε 64ml υδατικού

διαλύματος KOH προσθέσαμε το μίγμα των υδατικών διαλυμάτων copper acetate και ascorbic acid υπο ανάδευση. Όλες οι άλλες παράμετροι συγκέντρωση διαλυμάτων ασκορβικού οξέος και οξικού χαλκού (0.009M και 0.005M αντίστοιχα) και ο χρόνος αντίδρασης (15min) κρατήθηκαν σταθερά.

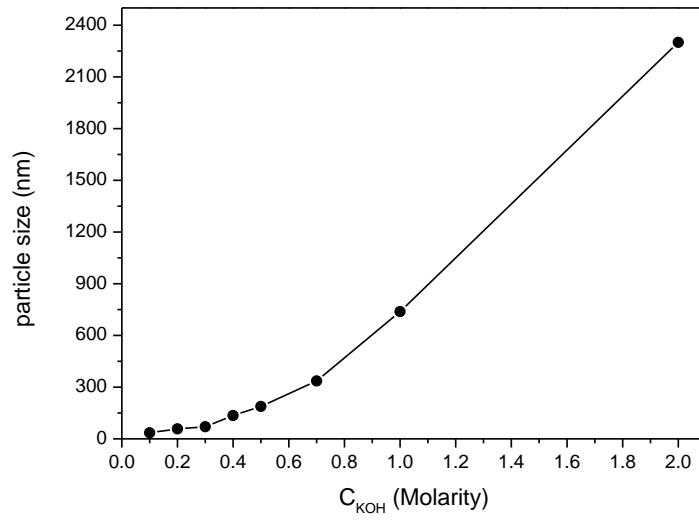


Σχήμα 3.4. Διάγραμμα XRD για δείγματα Συνθετικής Πορείας I με διάφορες συγκεντρώσεις KOH

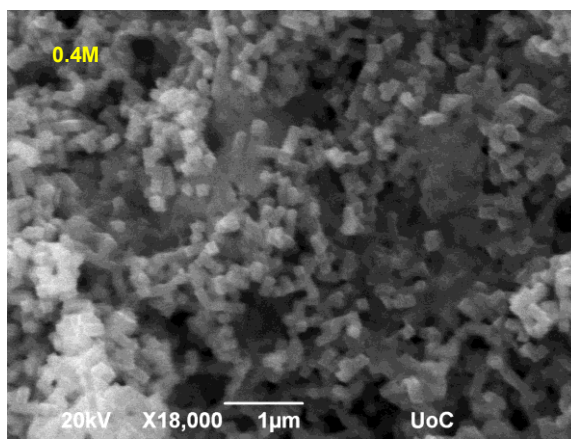
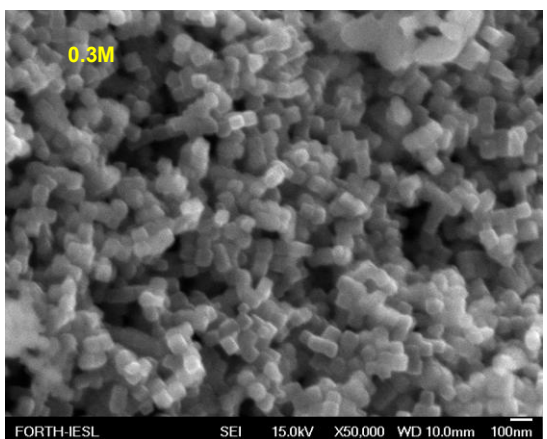
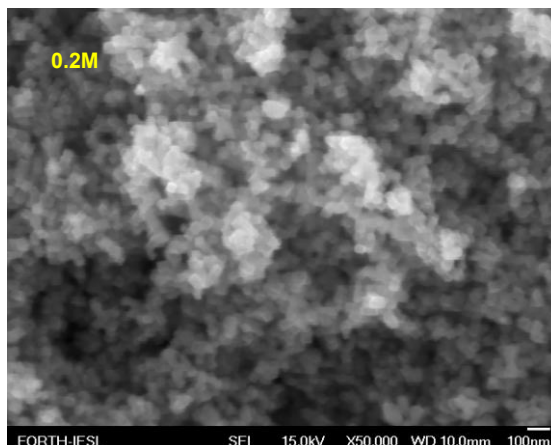
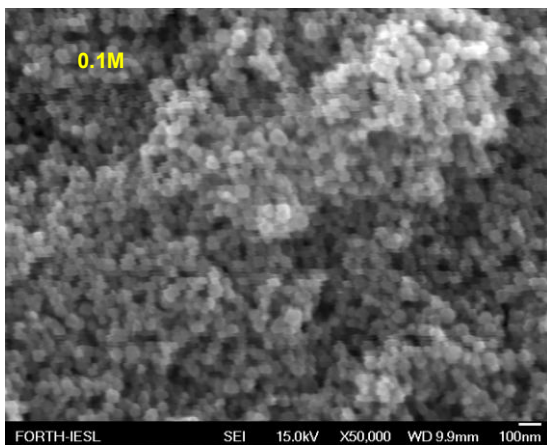
Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X που φαίνονται στο Σχήμα 3.4, όλες οι κορυφές ταυτοποιούνται με τις κορυφές καθαρής φάσης Cu₂O αφού εμφανίζονται μόνο οι κορυφές στις μοίρες 29.55° , 36.45° , 42.4° , 61.55° , και 73.75° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κορυφές σε αυτή την σειρά είναι ελαφρώς μετατοπισμένες. Επιπλέον παρατηρούμε ότι οι κορυφές του γραφήματος είναι εντονότερες για συγκεντρώσεις 0.1M έως 0.7M ενώ για μεγαλύτερες 1M και 2M οι κορυφές ελαττώνονται.

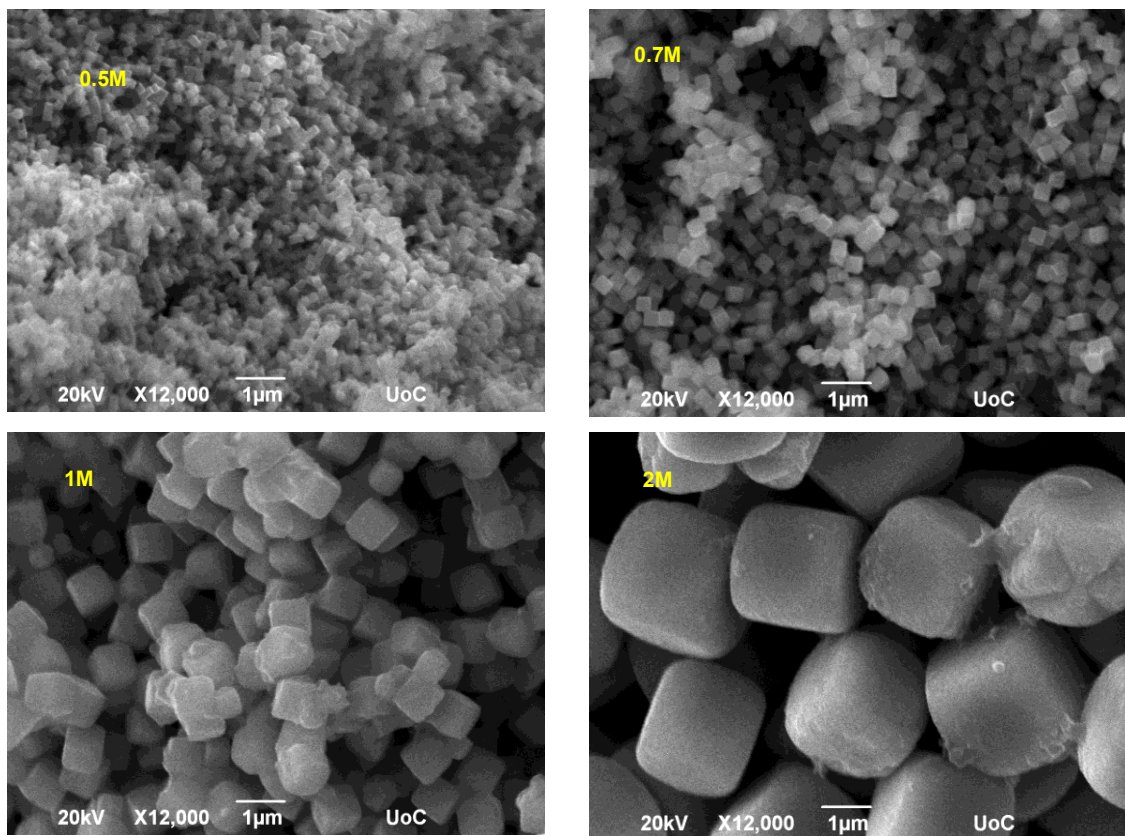
Στην Εικόνα 3.4 φαίνονται ενδεικτικές εικόνες από Field Emission και SEM οι οποίες μας δίνουν πληροφορίες για την μορφολογία των δειγμάτων. Σε γενικές γραμμές παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση παίρνουμε σωματίδια με κυβική μορφή. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της συγκέντρωσης 2M KOH το δείγμα δεν αλλοιώνεται τόσο έντονα όπως συνέβαινε στην περίπτωση που χρησιμοποιούσαμε υδατικό διάλυμα NaOH ίδιας συγκέντρωσης.

Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται η αναλογία του μεγέθους των σωματιδίων του Cu₂O συναρτήσει της συγκέντρωσης του KOH. Διαπιστώνουμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος KOH τόσο μεγαλώνουν σε μέγεθος τα σωματίδια. Επιπλέον επιβεβαιώνεται η αναλογία της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του καλίου και του μεγέθους των σωματιδίων. Παρατηρούμε ότι για συγκεντρώσεις μεταξύ 0.5M έως 2M ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους είναι σταθερός.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα μεγέθους σωματιδίων Cu_2O συναρτήσει συγκέντρωσης KOH





Εικόνα 3.4. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις καυστικού καλίου ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

3.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

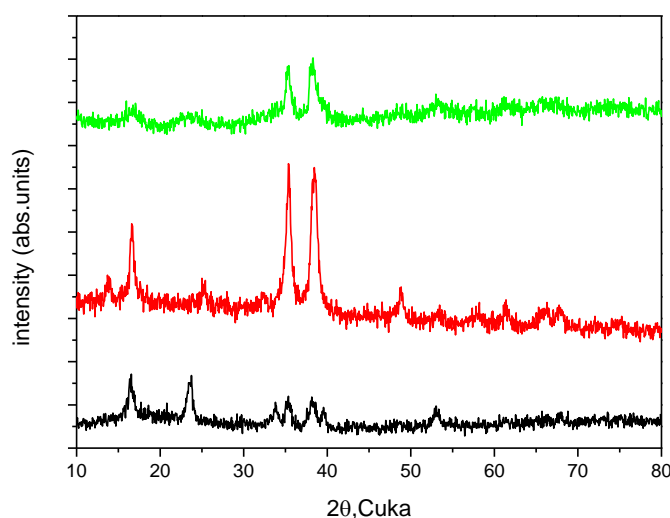
Σε αυτή την ενότητα αντικαταστάθηκε το ασκορβικό οξύ με ηλεκτρικό (succinic), κιτρικό (citric) και οξαλικό (oxalic) οξύ προκειμένου να εξεταστεί αν το αναγωγικό μέσο επιδρά στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των στερεών. Ακολουθήθηκε η Συνθετική Πορεία I όπως περιγράφεται στις προηγούμενες ενότητες χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.7M και για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης καθώς παρατηρήσαμε ότι μέχρι και τα 30min δεν είχε σχηματιστεί στερεό. Συγκεκριμένα τα μίγματα έμειναν για ανάδευση για 5 ώρες και overnight. Αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε προσπάθεια σύνθεσης χρησιμοποιώντας και τερεφθαλικό οξύ (terephthalic acid) αλλά δεν σχηματίστηκε στερεό. Στην συνέχεια παρατίθενται φωτογραφίες των διαλυμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης για κάθε αναγωγικό παράγοντα όπου παρατηρούμε ότι το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι πολύ πιο σκούρο σε σχέση με το αντίστοιχο του ασκορβικού οξέος που είδαμε σε προηγούμενη ενότητα.



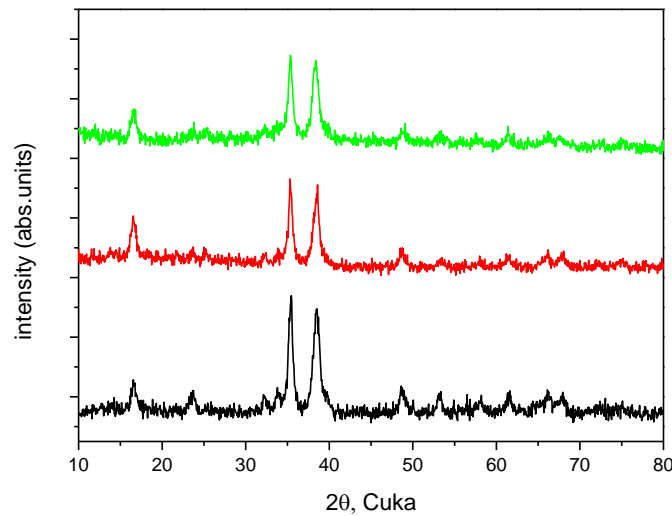
Εικόνα 3.5. Φωτογραφίες των διαλυμάτων με τους τρεις διαφορετικούς αναγωγικούς παράγοντες λίγο πριν μπουν στην φυγόκεντρο

Τα γραφήματα που ακολουθούν στο Σχήμα 3.6 αντιστοιχούν στα υλικά που φτιάχτηκαν με oxalic acid, citric acid και succinic acid. Σε κάθε γράφημα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για τους δύο διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης.

Στα Γραφήματα 3.6, 3.7 παρακάτω συγκρίνουμε για κάθε χρόνο ανάδευσης τα υλικά με τα τρία διαφορετικά αντιδραστήρια. φαίνεται ότι ανεξάρτητα από τον χρόνο αντίδρασης δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του Cu_2O . Ταυτοποιώντας τις κορυφές φαίνεται ότι οι περισσότερες από αυτές αντιστοιχούν σε πλεγματικά επίπεδα του CuO . Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση overnight εμφανίζονται πιο στενές και έντονες κορυφές που σημαίνει ότι το υλικό είναι πιο κρυσταλλικό



Σχήμα 3.6. Διάγραμμα ακτινών X υλικών που παρασκευάστηκαν με τρία διαφορετικά αναγωγικά διαλύματα (μαύρο: oxalic acid κόκκινο: succinic acid πράσινο: citric acid) με χρόνο αντίδρασης 3h

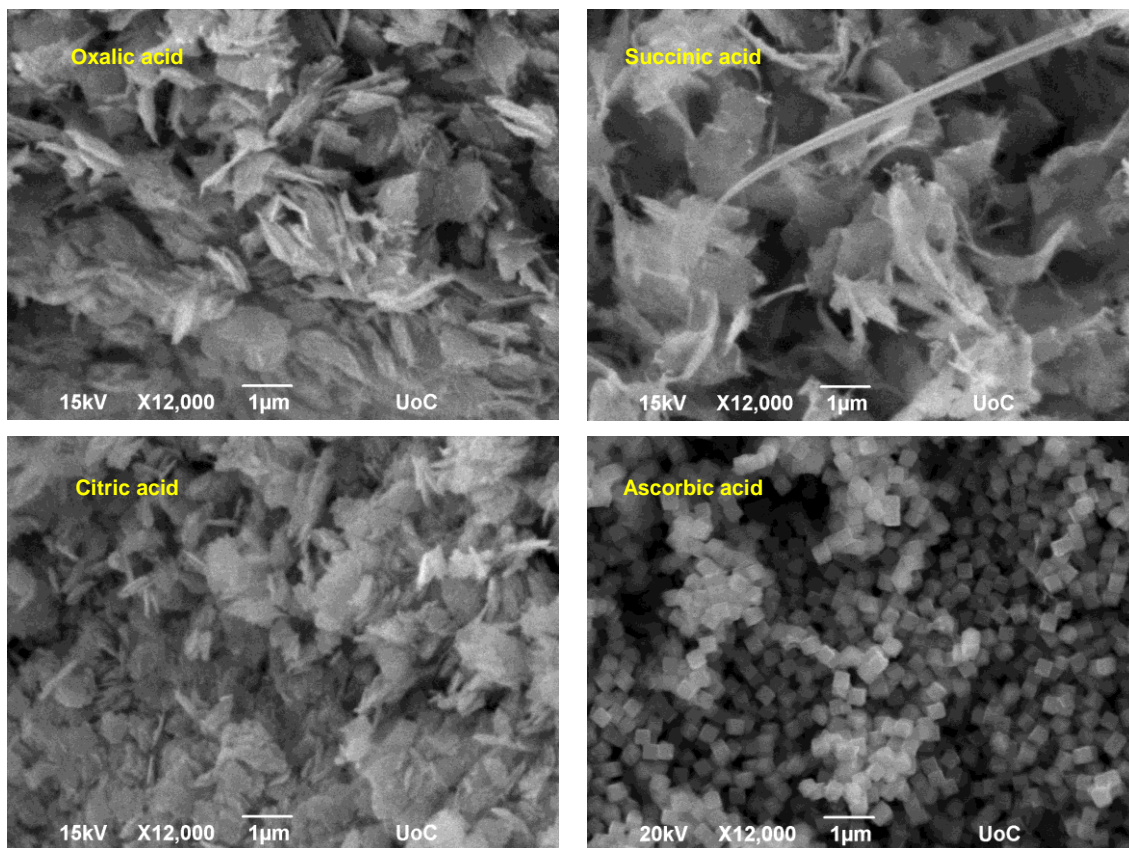


Σχήμα 3.7. Διάγραμμα ακτινών X υλικών που παρασκευάστηκαν με τρία διαφορετικά αναγωγικά διαλύματα (μαύρο: oxalic acid κόκκινο: succinic acid πράσινο: citric acid) με χρόνο αντίδρασης overnight

Στην περίπτωση του μικρού χρόνου αντίδρασης τα υλικά με oxalic και citric acid (Σχήμα 3.6) δεν εμφανίζουν έντονες κορυφές το οποίο αποδεικνύει ότι το υλικό δεν έχει προλάβει να κρυσταλλώσει μέσα σε 3 ώρες. Από την άλλη το δείγμα με succinic acid εμφανίζει πιο στενές και έντονες κορυφές συνεπώς ο μηχανισμός κρυστάλλωσης δρα πιο γρήγορα.

Στο Σχήμα 3.7 παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του CuO. Επιπλέον οι κορυφές αυτές έχουν την παρόμοια ένταση άρα όλα τα υλικά έχουν κρυσταλλώσει στον ίδιο βαθμό.

Στην Εικόνα 3.6 φαίνονται ενδεικτικές εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό τα σωματίδια των υλικών που φτιάχτηκαν με τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια δεν έχουν την μορφολογία κύβου όπως στην περίπτωση του ascorbic acid.



Εικόνα 3.6. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές αναγωγικά διαλύματα ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Όπως αναφέραμε και στην Ενότητα 2.2 ο μηχανισμός παραγωγής Cu₂O βασίζεται στον μηχανισμό του Φελίγγειου το οποίο είναι ένα υγρό που χρησιμοποιείται για την διάκριση μεταξύ αλδευδών και κετόνων. Παρουσίας αλδεϋδης έχουμε αναγωγή του δισθενούς χαλκού σε μονοσθενή. Αντιθέτως παρουσία κετόνης δεν πραγματοποιείται η αναγωγή. Στην περίπτωση μας το φελίγγειο υγρό αποτελείται από υδατικό διάλυμα οξικού χαλκού και υδροξειδίου του νατρίου.

Συνεπώς όταν το μίγμα της αντίδρασης περιέχει ασκορβικό οξύ το οποίο περιέχει καρβονυλική ομάδα έχει παρόμοια συμπεριφορά με την παρουσία αλδεϋδης και νσχηματίζεται Cu₂O. Ενώ στην περίπτωση που περιέχει ηλεκτρικό ή κιτρικό ή οξαλικό οξύ δεν πραγματοποιείται αναγωγή λόγω καρβοξυλικής ομάδας.

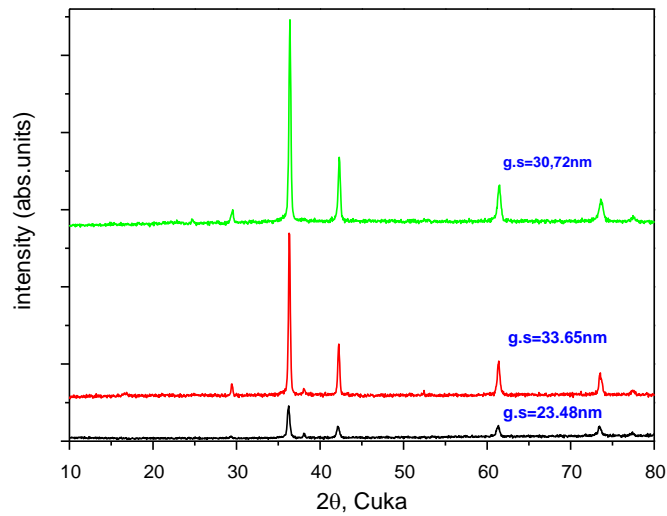
3.2.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΟΞΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ: ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Μία άλλη παράμετρος που εξετάστηκε διεξοδικά είναι η αναλογία σε mol του οξικού χαλκού προς ασκορβικό οξύ. Ακολουθήθηκε η συνθετική πορεία I όπου 64ml υδατικού διαλύματος copper acetate

συγκέντρωσης 0.005M και 40ml υδατικού διαλύματος ascorbic acid συγκέντρωσης 0.009M το οποίο αντιστοιχούσε σε αναλογία copper acetate: ascorbic acid 1:1 προστέθηκε σε 64ml υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου NaOH. Κρατήσαμε σταθερό τον αριθμό των υδροξειλίων και στην συνέχεια μεταβάλαμε την αναλογία των ιόντων του χαλκού ως προς τον αναγωγικό παράγοντα. Συγκεκριμένα δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές αναλογίες: η αναλογία 1:2 διπλασιάζοντας μόνο την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του ασκορβικού οξέως ascorbic acid σε 0.018M και η αναλογία 2:1 διπλασιάζοντας μόνο την συγκέντρωση του οξικού χαλκού σε 0.01M. Το υδατικό διάλυμα NaOH που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 1M και ο χρόνος αντίδρασης του μίγματος και στις δύο περιπτώσεις ήταν 15min. Ο λόγος που δοκιμάστηκαν αυτές οι αναλογίες ήταν για να δούμε την επίδραση περίσσιας αναγωγικού μέσου ως προς τα ιόντα χαλκού και επίδραση της περίσσιας ιόντων χαλκού σε σχέση με το αναγωγικό μέσο.

Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για τις αναλογίες 1:1 2:1 και 1:2 των copper acetate: ascorbic acid.

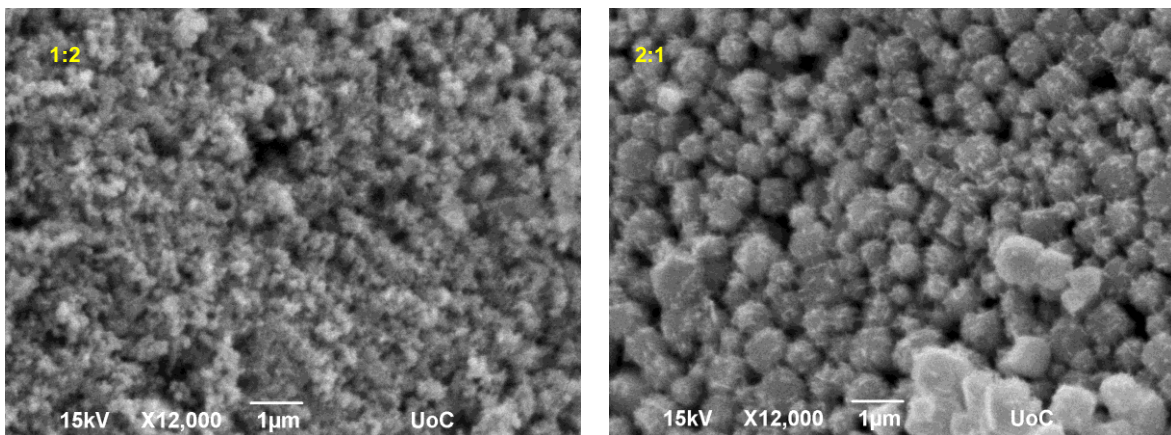
Παρατηρούμε ότι και στις τρεις περιπτώσεις οι κορυφές που παίρνουμε είναι στις γωνίες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) αντίστοιχα του Cu_2O . Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο πιο πυκνό είναι το υδατικό διάλυμα του copper acetate που χρησιμοποιούμε τόσο πιο έντονες και στενές είναι οι κορυφές και κατ' επέκταση τόσο πιο μεγάλο είναι το grain size. Αντιθέτως όσο πιο πυκνό είναι το διάλυμα του ascorbic acid τόσο πιο ασθενείς είναι οι κορυφές και πιο μικρό το grain size. Επιπλέον παρατηρήσαμε ότι όσο πιο πυκνό ήταν το υδατικό διάλυμα του ασκορβικού οξέος τόσο μεγαλύτερη ποσότητα στερεού απομονώναμε. Συγκεκριμένα στην περίπτωση της αναλογίας 1:2 Cu: Asc παίρναμε διπλάσια ποσότητα Cu_2O από την περίπτωση των αναλογιών 1:1 και 2:1.

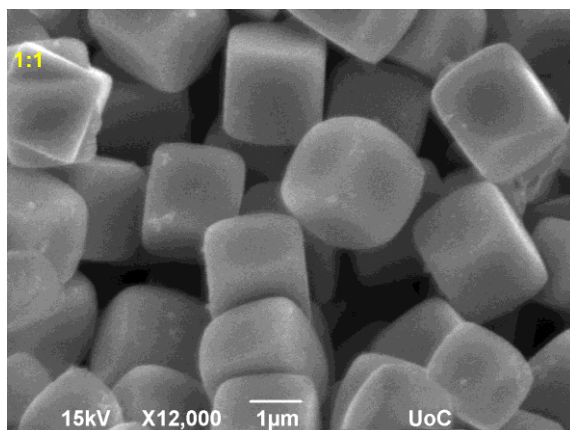


Σχήμα 3.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των υλικών με τις τρεις διαφορετικές αναλογίες υδατικών διαλυμάτων copper acetate : ascorbic acid (μαύρο 1:2 κόκκινο 2:1 πράσινο 1:1)

Στην Εικόνα 3.7 φαίνονται ενδεικτικές εικόνες από μικροσκοπία σάρωσης των υλικών που φτιάχτηκαν με τις τρεις διαφορετικές αναλογίες copper acetate: ascorbic acid.

Από προηγούμενες ενότητες δείξαμε ότι στην περίπτωση που η αναλογία copper acetate : ascorbic acid είναι 1:1, η μορφολογία των σωματιδίων του Cu_2O είναι κυβική και στην περίπτωση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος 1M το μέγεθος των σωματιδίων ήταν 1800nm. Όταν το υδατικό διάλυμα του ασκορβικού οξέος είναι πιο πυκνό παρατηρούμε από την Εικόνα 3.7 παραπάνω ότι το υλικό σχηματίζει πολύ μικρά σωματίδια των οποίων δεν μπορούμε να διακρίνουμε την μορφολογία. Ενώ όταν το διάλυμα του copper acetate είναι πιο πυκνό, τα σωματίδια που εμφανίζονται είναι ακόμα πιο μικρά και εμφανίζουν στην επιφάνεια τους ένα χνούδι. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι και στις τρεις περιπτώσεις υπάρχει μία ομοιομορφία στο μέγεθος.





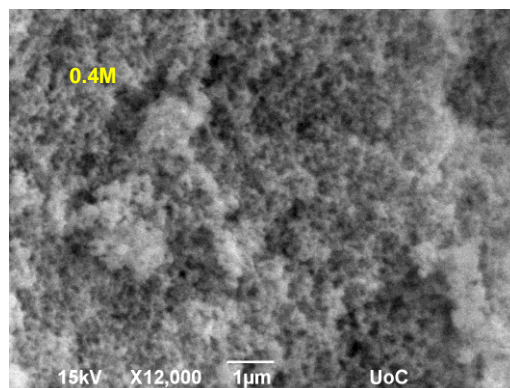
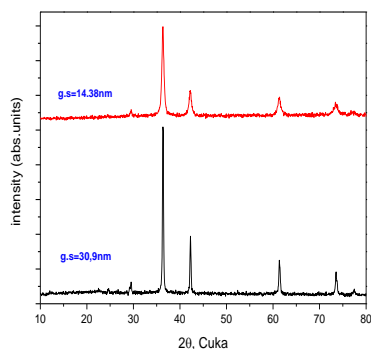
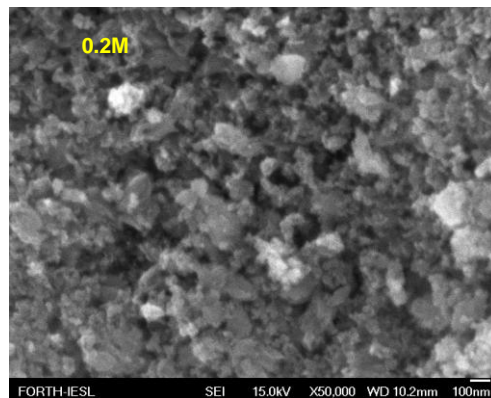
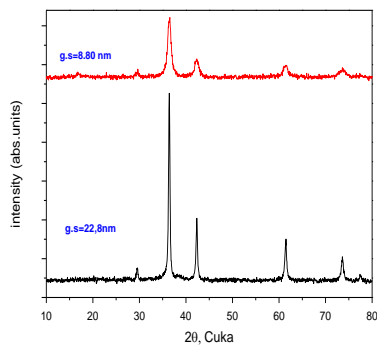
Εικόνα 3.7. Εικόνες των υλικών που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές αναλογίες οξικού χαλκού: ασκορβικό οξύ ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

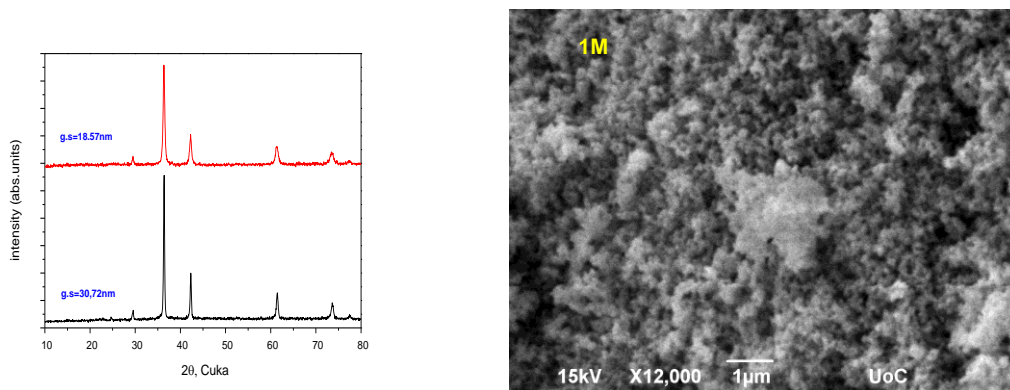
Ανακεφαλαιώνοντας παρατηρήσαμε ότι και για τις τρεις διαφορετικές αναλογίες οξικό χαλκό: ασκορβικό οξύ 1:2, 2:1 και 1:1 η δομή του υλικού που παίρνουμε αντιστοιχεί στην δομή του Cu_2O . Όσο αναφορά την κρυσταλλικότητα των υλικών, είναι καλύτερη στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε πυκνότερο υδατικό διάλυμα οξικού χαλκού σε σχέση με του ασκορβικού οξέος. Παρόλο που η δομή δεν επηρεάζεται, διαπιστώνουμε αλλαγές στην μορφολογία των υλικών. Συγκεκριμένα, σε αντίθεση με την περίπτωση αναλογίας των δύο αντιδραστηρίων 1:1 όπου τα σωματίδια είναι κύβοι, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις δεν παίρνουμε συγκεκριμένη μορφολογία.

3.2.6 ΠΥΚΝΟΤΕΡΑ ΟΞΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1:1

Στην συγκεκριμένη ενότητα συνθέσαμε υλικά χρησιμοποιώντας δέκα φορές πυκνότερα υδατικά διαλύματα ασκορβικού οξέος και οξικού χαλκού ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I όπως περιγράφηκε σε προηγούμενες ενότητες. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε υδατικά διαλύματα οξικού χαλκού συγκέντρωσης 0.05M και ασκορβικού οξέος συγκέντρωσης 0.09M. Φτιάχτηκαν υλικά με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaOH 0.2M, 0.4M και 1M. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν σταθερός 15min για όλα τα δείγματα.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν στο Σχήμα 3.9 συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του XRD για τα πυκνά και τα αραιά διαλύματα των δύο αντιδραστηρίων σε κάθε περίπτωση συγκέντρωσης καυστικού νατρίου 0.2M, 0.4M και 1M και τις αντίστοιχες εικόνες τους όπου φαίνεται η μορφολογία των σωματιδίων. Διαπιστώνουμε ότι παρόλο που χρησιμοποιούμε πυκνότερα διαλύματα οξικού χαλκού και ασκορβικού οξέος, το υλικό που προκύπτει είναι Cu_2O . Επίσης παρατηρούμε ότι όσο πιο πυκνό είναι το αλκαλικό διάλυμα που χρησιμοποιούμε τόσο πιο στενές και έντονες είναι οι κορυφές συνεπώς παίρνουμε πιο κρυσταλλικά υλικά. Ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του καυστικού νατρίου τα αραιά διαλύματα των δύο αντιδραστηρίων εμφανίζουν εντονότερες και πιο στενές κορυφές με μεγαλύτερο grain size. Συνεπώς τα δείγματα με πυκνότερα διαλύματα οξικού χαλκού και ασκορβικού οξέος δεν είναι τόσο κρυσταλλικά όσο τα αντίστοιχα δείγματα που η σύνθεση τους έχει γίνει με δέκα φορές πιο αραιά διαλύματα





Σχήμα 3.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υλικών με αραιά (μαύρο) και πυκνά (κόκκινο) υδατικά διαλύματα οξικού χαλκού και ασκορβικού οξέος και οι αντίστοιχες φωτογραφίες

Παρόλο που στον χαρακτηρισμό της δομής διαπιστώσαμε ότι το υλικό είναι Cu_2O , τα σωματίδια του δεν είναι κύβου όπως συνέβαινε σε προηγούμενες ενότητες. Όσο αναφορά το μέγεθος των σωματιδίων παρατηρούμε ότι είναι της τάξης του νάνο ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του υδροξειδίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα πυκνότερα διαλύματα έχουμε μεγαλύτερο αριθμό συσσωματωμάτων που οδηγούν στον σχηματισμό μικρών σωματιδίων. Από την άλλη τα αραιά διαλύματα τους δίνεται η δυνατότητα σχηματισμού της μορφολογίας των κύβων. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του στερεού που απομονώσαμε ήταν δεκαπλάσια σε σχέση με τις προηγούμενες ενότητες που χρησιμοποιούσαμε πιο αραιά διαλύματα.

Συνοψίζοντας διαπιστώσαμε ότι ακόμα και στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε δέκα φορές πιο πυκνά διαλύματα οξικού χαλκού και ασκορβικού οξέος, η δομή που παίρνουμε αντιστοιχεί σε Cu_2O . Αντιθέτως η μορφολογία των υλικών αλλοιώνεται με αποτέλεσμα να μην παίρνουμε σωματίδια με σχήμα κύβου. Συγκεκριμένα παίρνουμε σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους και ακαθόριστης μορφολογίας. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρούμε να αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων ανάλογα με την συγκέντρωση του καυστικού νατρίου όπως συνέβαινε σε προηγούμενες ενότητες.

3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Cu_2O ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ II

Στην συγκεκριμένη ενότητα η σύνθεση των υλικών έγινε ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II. Η μέθοδος που ακολουθήσαμε είναι η εξής: σε 40ml υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου προσθέσαμε 0.3632gr οξικού χαλκού και το μίγμα μπήκε στους υπέρηχους για 3min. Στην συνέχεια προσθέσαμε 0,352gr ασκορβικό οξύ και το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση. Ακολούθησε πλύση του

στερεού με νερό και αιθανόλη και έπειτα ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι παράμετροι που εξετάσαμε για την Συνθετική Πορεία II είναι

1. Ο χρόνος αντίδρασης του μίγματος
2. Η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του NaOH
3. Η αντικατάσταση του NaOH με KOH

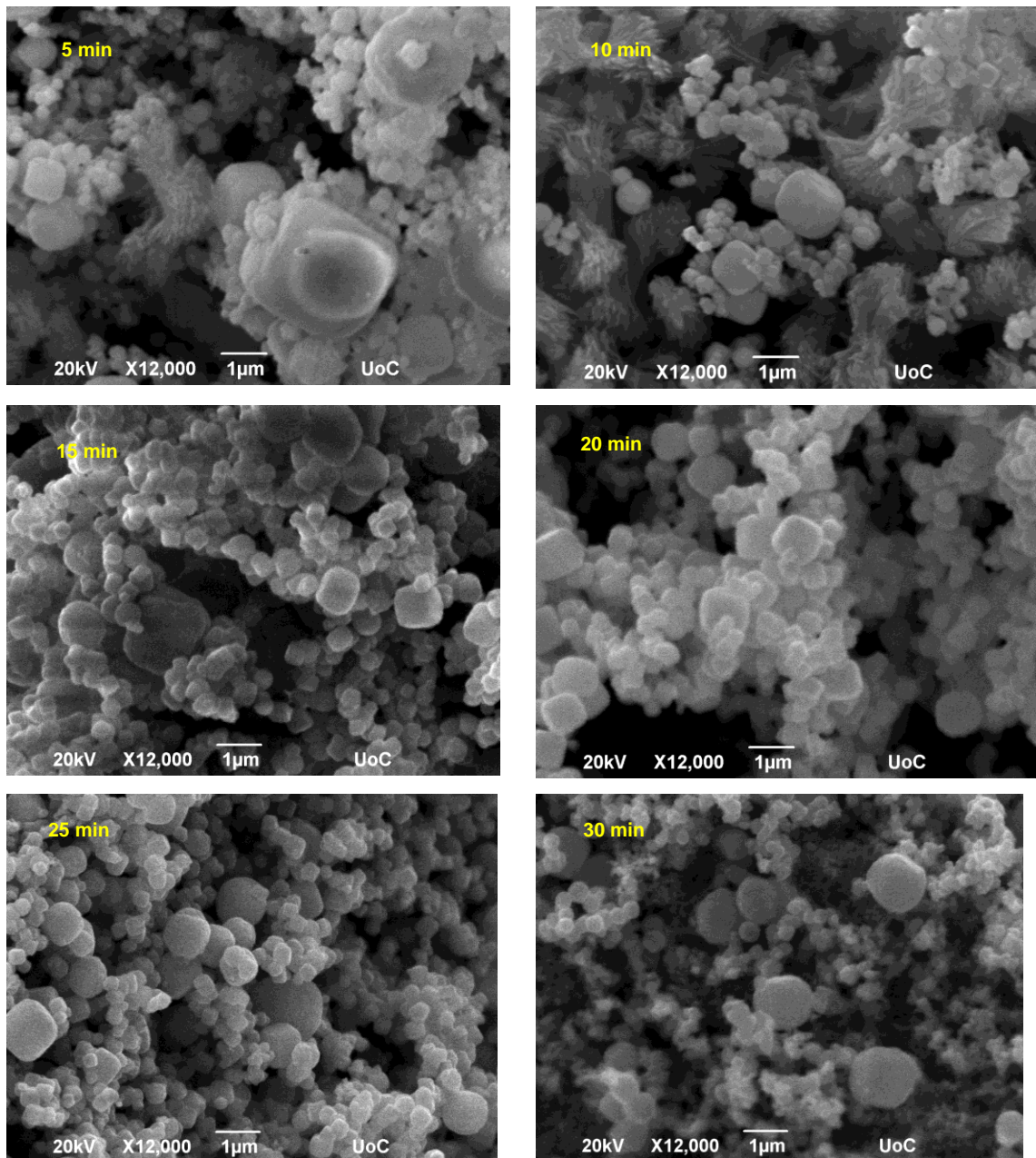
Όλα τα υλικά που συνθέσαμε χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισμού για την μελέτη των δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων τους.

3.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Σε αυτή την ενότητα έγινε μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης του μίγματος που προέκυψε κατά την Συνθετική Πορεία II όπως περιγράφεται στην εισαγωγή. Η έρευνα έγινε για ένα εύρος χρόνων αντίδρασης μεταξύ 5min έως 30min. Σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης και σε αυτή την συνθετική πορεία παρατηρήσαμε επαναδιάλυση του οξειδίου του χαλκού. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήσαμε την ίδια ποσότητα οξικού χαλκού και ασκορβικού οξέος 0.3632gr και 0.352gr αντίστοιχα και 0.5M υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH.

Με την βοήθεια της περίθλασης ακτινών X μελετήσαμε το υλικά ως προς την δομή τους όπου διαπιστώσαμε ότι ανεξάρτητα από τον χρόνο αντίδρασης οι κορυφές που παίρνουμε εμφανίζονται στις γωνίες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) αντίστοιχα του Cu_2O . Επιπλέον οι τιμές του grain size είναι πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα μεταξύ 27nm και 28nm εκτός από τις περιπτώσεις των 5min και των 30min. Για αυτούς τους ακραίους χρόνους ανάδευσης έχουμε αρκετά μικρό grain size το οποίο σημαίνει ότι ο χρόνος ανάδευσης δεν είναι αρκετός στα 5min για να κρυσταλλωθεί πλήρως το υλικό ενώ στα 30min αρχίζει να αλλοιώνεται.

Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζεται η μορφολογία των υλικών του Cu_2O . Τα σωματίδια δεν έχουν ομοιόμορφο σχήμα όπως στην περίπτωση της Συνθετικής Πορεία I όπου παίρναμε κύβους. Επιπλέον το μέγεθος σε κάθε υλικό δεν είναι ομοιόμορφο καθώς στο ίδιο δείγμα παίρνουμε σωματίδια με εύρος μεγέθους 30nm-400nm.



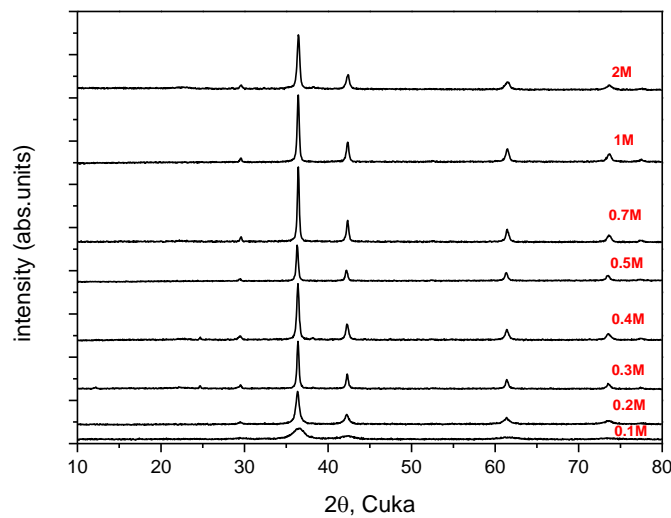
Εικόνα 3.7: Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης ακολουθώντας την συνθετική πορεία II

3.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

Σε αυτή την ενότητα μελετήσαμε την επίδραση της συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών που προκύπτουν. Ακολουθήσαμε την Συνθετική Πορεία II χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού

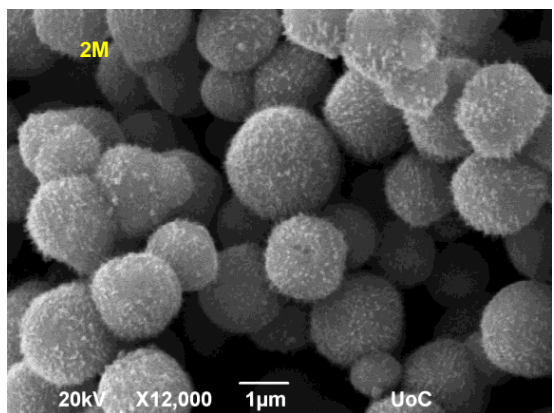
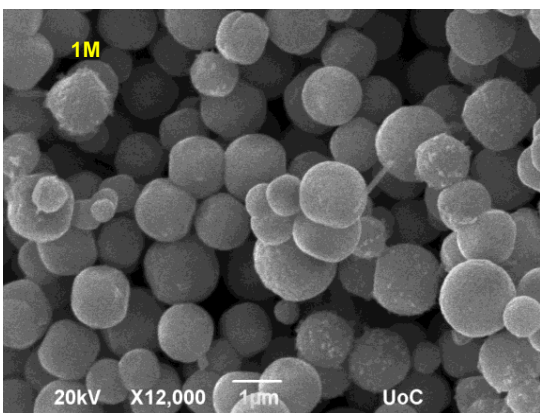
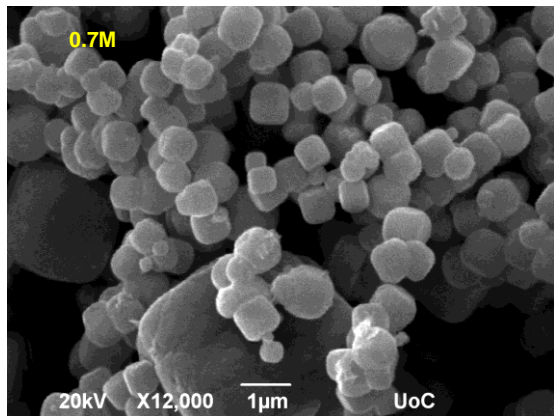
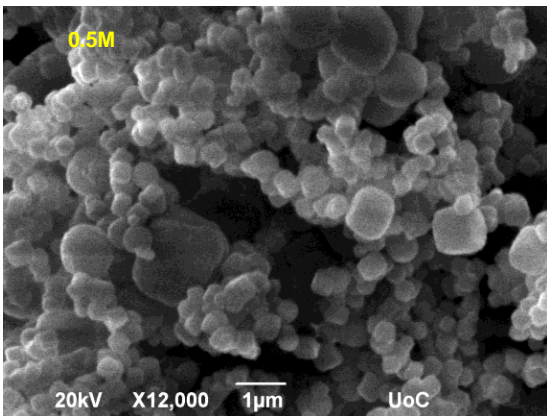
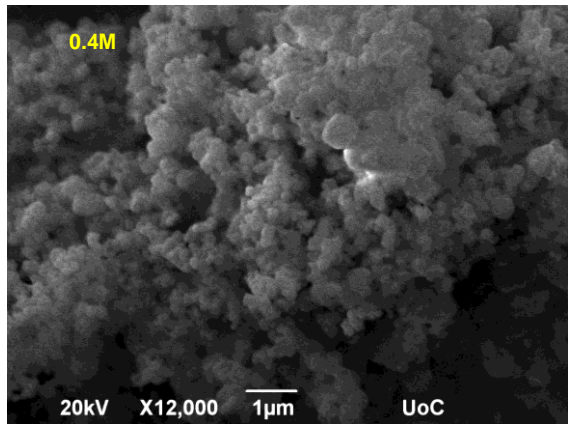
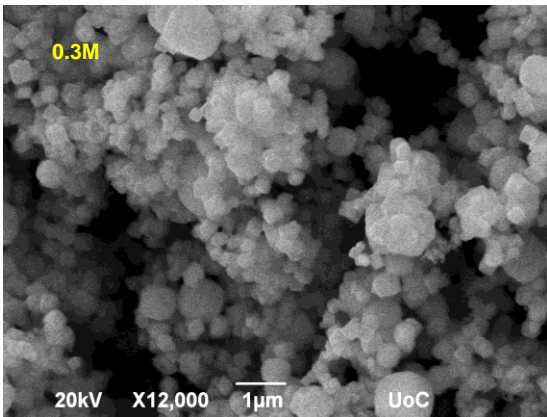
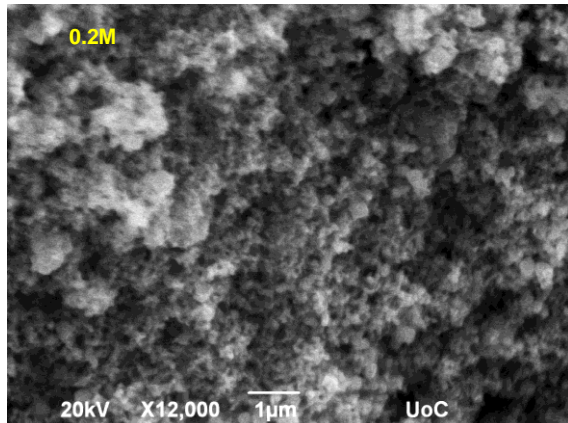
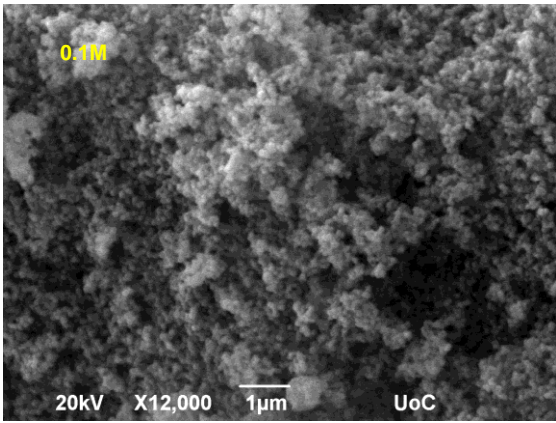
διαλύματος καυστικού νατρίου μεταξύ 0.1M και 2M. Επιπλέον προσθέσαμε 0.3632gr οξικού χαλκού και 0.352gr ασκορβικού οξέος. Ο χρόνος αντίδρασης παρέμεινε σταθερός στα 15min.

Στο Σχήμα 3.18 παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αραιού διαλύματος καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1M οι κορυφές δεν είναι έντονες και στενές το οποίο σημαίνει ότι το υλικό μας δεν έχει κρυσταλλωθεί. Αντιθέτως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουμε εντονότερες κορυφές. Η ένταση των κορυφών αντικατοπτρίζεται και στον υπολογισμό του grain size όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων της Συνθετικής Πορεία I με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου

Στο Σχήμα 3.10 παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αραιού διαλύματος καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.1M οι κορυφές δεν είναι έντονες και στενές το οποίο σημαίνει ότι το υλικό μας δεν έχει κρυσταλλωθεί. Αντιθέτως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχουμε εντονότερες κορυφές.



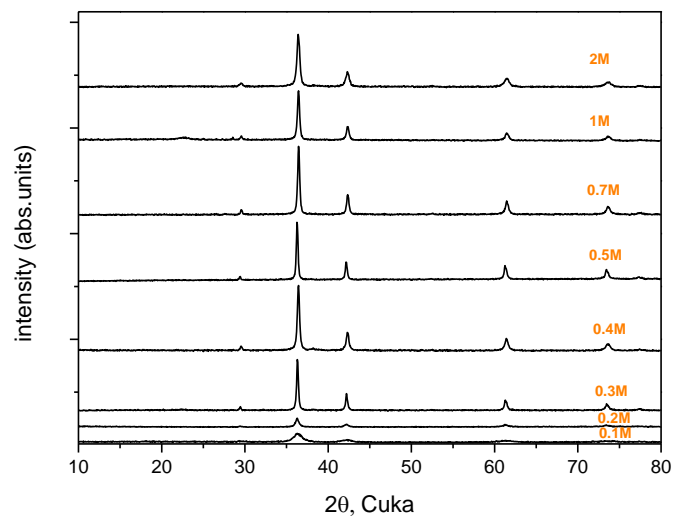
Εικόνα 3.8: Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες στην Εικόνα 3.8 διαπιστώνουμε ότι όσο πιο μικρή είναι η συγκέντρωση του NaOH τόσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια. Επιπλέον παρατηρούμε ότι για συγκεντρώσεις μεταξύ 0.1M έως 0.7M υπάρχει μία ποικιλία στο μέγεθος των σωματιδίων ενώ το σχήμα τους δεν είναι καθορισμένο. Στην περίπτωση όμως των μεγάλων συγκεντρώσεων 1M και 2M τα σωματίδια έχουν σχήμα σφαίρας αλλά εξακολουθούν να μην εμφανίζουν ομοιομορφία στο μέγεθος τους.

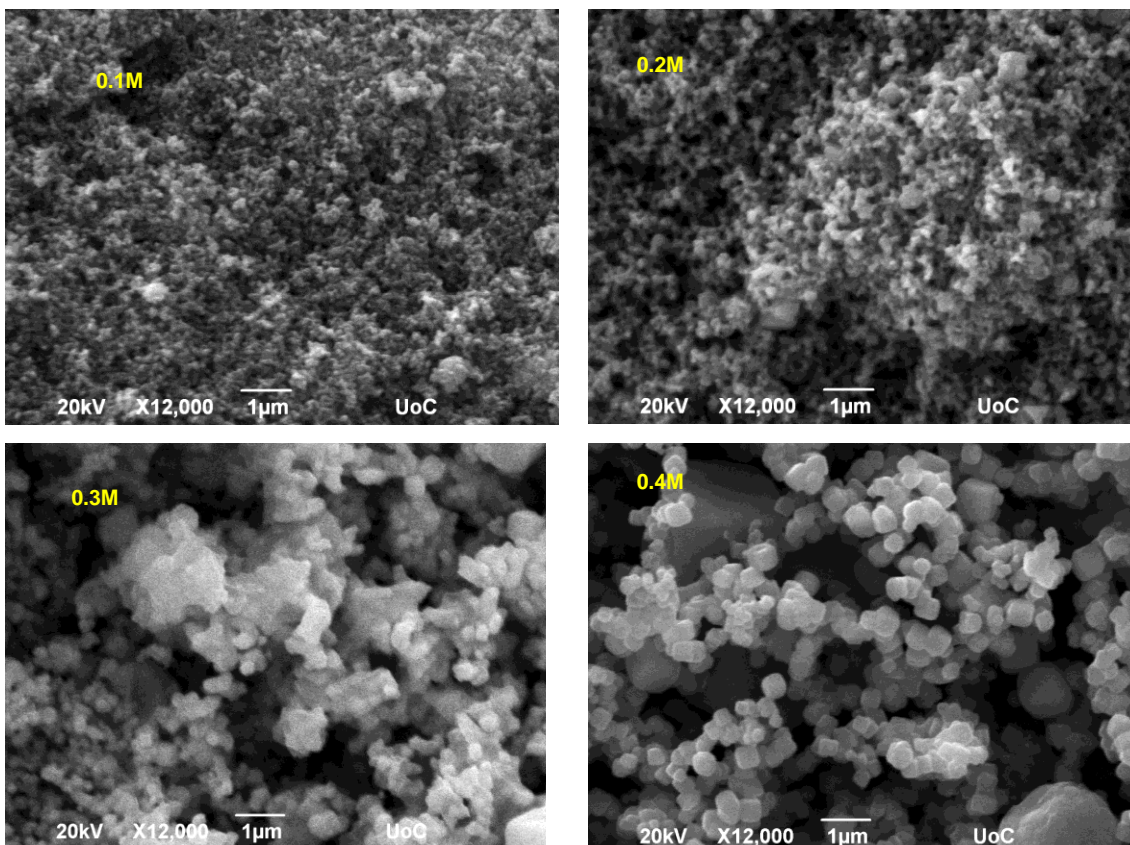
3.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΚΑΛΙΟΥ

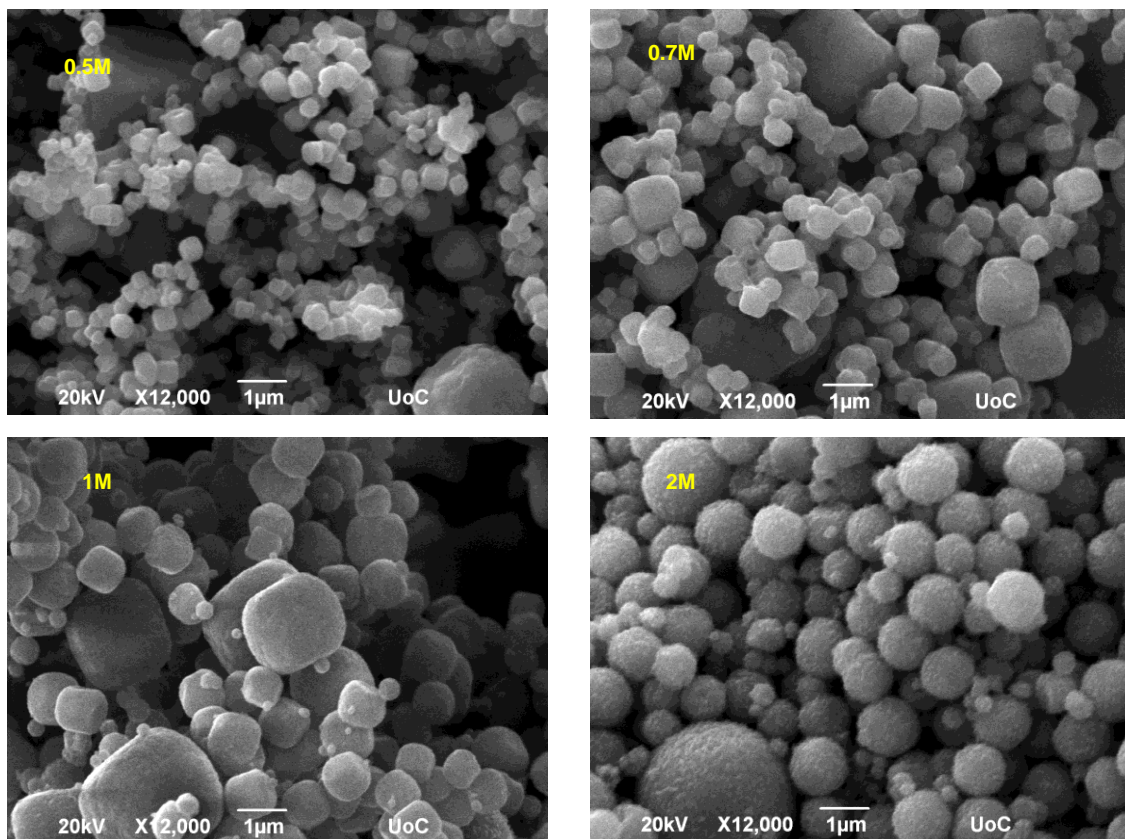
Σε αυτή την ενότητα εξετάσαμε τον ρόλο του αλκαλικού διαλύματος για την σύνθεση του Cu_2O . Αντικαταστήσαμε το υδατικό διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Η μελέτη έγινε ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II με υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου συγκέντρωσης 0.1M έως 2M. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν σταθερός 15min για όλα τα υλικά. Στο Παράρτημα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας για περισσότερους χρόνους αντίδρασης.

Στο Σχήμα 3.12 παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις συγκέντρωσης του καυστικού καλίου οι κορυφές εμφανίζονται στις γωνίες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) του Cu_2O . Όταν χρησιμοποιούμε αραιό υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου 0.1M και 0.2M οι κορυφές δεν είναι τόσο έντονες και στενές όπως στην περίπτωση πυκνότερων διαλυμάτων.



Σχήμα 3.11. Διάγραμμα ακτίνων X των υλικών που παρασκευάστηκαν με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος KOH ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II.





Εικόνα 3.9. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των υλικών Cu₂O που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις KOH ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II

Στην Εικόνα 3.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υλικών. Παρατηρούμε ότι τα σωματίδια δεν έχουν καθορισμένο και ομοιόμορφο σχήμα. Μόνο στην περίπτωση του υλικού που περιέχει υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου 2M, εμφανίζονται σφαιρικά σωματίδια διάφορων μεγεθών.

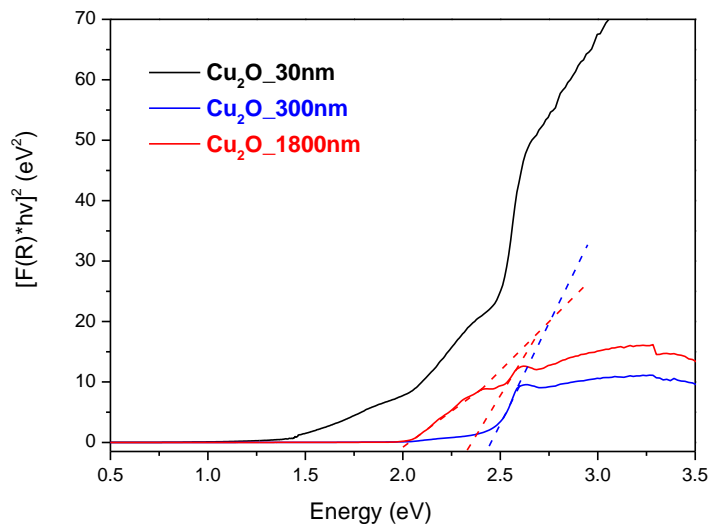
Συνοψίζοντας συμπεραίνουμε ότι ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II τα δείγματα που παίρνουμε έχουν δομή Cu₂O ανεξάρτητα από τον χρόνο ανάδευσης και την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του καυστικού καλίου. Ως προς την μορφολογία, τα σωματίδια έχουν ακαθόριστο σχήμα εκτός από τις μεγάλες συγκεντρώσεις καυστικού όπου σχηματίζουν σφαίρες. Το μέγεθος όμως σε όλες τις περιπτώσεις είναι ανομοιόμορφο.

3.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ

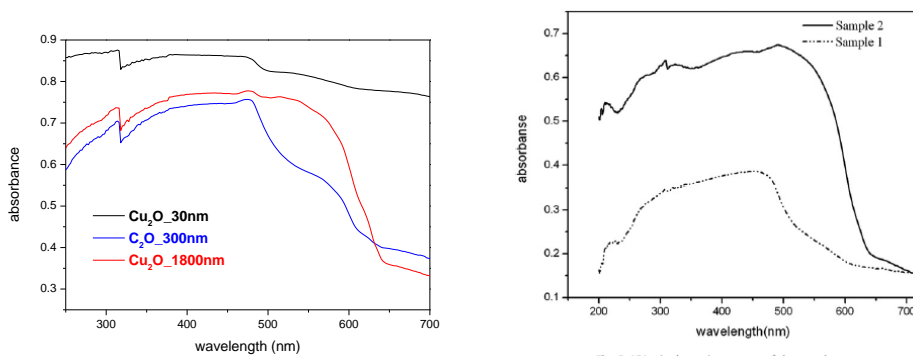
Σε αυτή την ενότητα μετρήσαμε το ενεργειακό χάσμα κάποιων υλικών με την μέθοδο του UV-vis. Επιλέξαμε τρία υλικά της Συνθετικής Πορείας I των οποίων η σύνθεση έχει γίνει χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Σκόπιμα επιλέξαμε τρία υλικά που αποτελούνται από

διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων (30nm, 300nm και 1800nm) προκειμένου να διαπιστώσουμε αν η ιδιότητα αυτή επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα των υλικών.

Στην συνέχεια παρατίθενται τα γραφήματα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων όπως επίσης και το αντίστοιχο γράφημα των Xiaoxia et al [12] οι οποίοι μέτρησαν το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων Cu₂O με μέγεθος 100nm (Sample 1) και 1μm (Sample 2). Στο Σχήμα 3.12 παρατηρούμε ότι τα σωματίδια Cu₂O με μέγεθος 300nm έχουν 2.42eV ενεργειακό χάσμα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια 1800nm εμφανίζουν δύο διαφορετικά ενεργειακά χάσματα στα 2eV και στα 2.3eV το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη μικρότερων σωματιδίων μέσα στο υλικό. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων 30nm λόγω έντονων φαινομένων σκέδασης δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με αντίστοιχες παρατηρήσεις που έκαναν οι Xiaoxia et al [12] όπου υπολόγισαν το ενεργειακό χάσμα 1.99eV για τα μικροσωματίδια και 2.07eV για τα νανοσωματίδια.



Σχήμα 3.12. Διάγραμμα ενεργειακού χάσματος



Σχήμα 3.13. Διάγραμμα απορροφησης

Fig. 6. UV-vis absorption spectra of the samples.

3.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (BET)

Σε αυτή την ενότητα μετρήσαμε την ειδική επιφάνεια των υλικών Cu_2O με τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων 30nm, 300nm και 1800nm. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Παρατηρούμε ότι όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο πιο μεγάλη ειδική επιφάνεια έχουν.

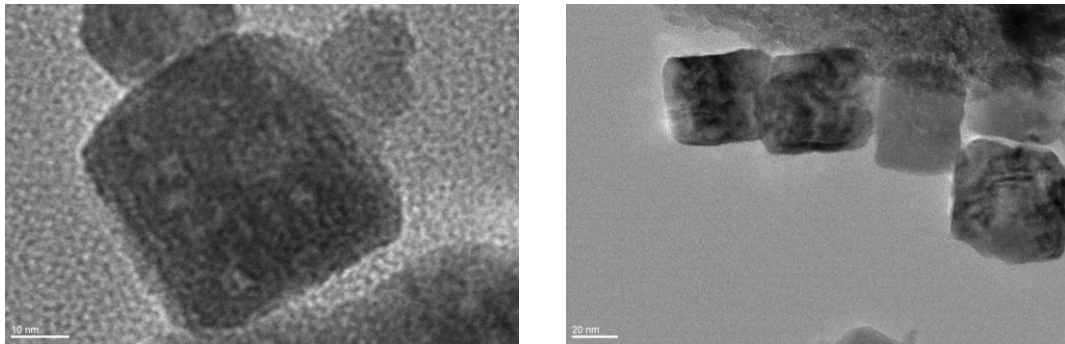
Μέγεθος σωματιδίων	30nm	300nm	1800nm
Surface energy	$33\text{m}^2/\text{g}$	$5\text{m}^2/\text{g}$	$2\text{m}^2/\text{g}$

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας

3.6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)

Όπως είδαμε και σε προηγούμενες ενότητες τα υλικά που φτιάχτηκαν έχουν δομή Cu_2O το οποίο επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτινών X. Σχετικά με την μορφολογία τους, πήραμε πληροφορίες από φωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) ή Field Emission Electron Microscope (FSEM). Στην περίπτωση όμως των υλικών που περιείχαν πιο αραιό υδατικό διάλυμα καυστικού, τα σωματίδια ήταν πολύ μικρά συνεπώς η διακριτική ικανότητα των παραπάνω οργάνων δεν μας επέτρεπε να πάρουμε ξεκάθαρες πληροφορίες για την μορφολογία τους. Συνεπώς για τα νανοσωματίδια μεγέθους μικρότερου από 50nm χρησιμοποιήσαμε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM). Στην συνέχεια παραθέτουμε ενδεικτικές φωτογραφίες Εικόνα από υλικά της Συνθετικής Πορείας I που περιείχαν 0.1M NaOH υδατικό διάλυμα.

Με βάση τις φωτογραφίες επιβεβαιώνεται ότι τα σωματίδια διατηρούν το κυβικό τους σχήμα ακόμα σε επίπεδο νανοσωματιδίων. Επιπλέον μετρώντας το μέγεθος τυχαίων σωματιδίων διαπιστώνουμε ότι κυμαίνεται μεταξύ 30nm-40nm.



Εικόνα 3.10. Φωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης

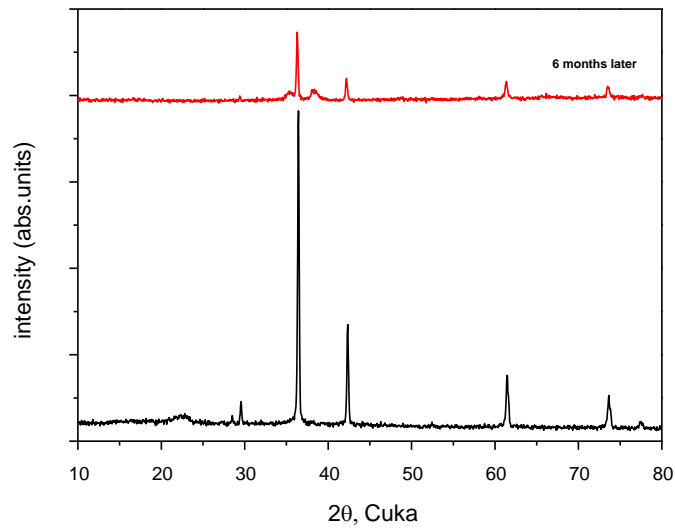
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ Cu_2O

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε μελέτη της σταθερότητας των υλικών στον χρόνο αλλά και στην θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών μετά από χρονικό διάστημα 6 μηνών από την σύνθεση τους. Επιπλέον έγινε θερμική κατεργασία των υλικών σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για να γίνει εφικτή η μελέτη της επίδρασης στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους.

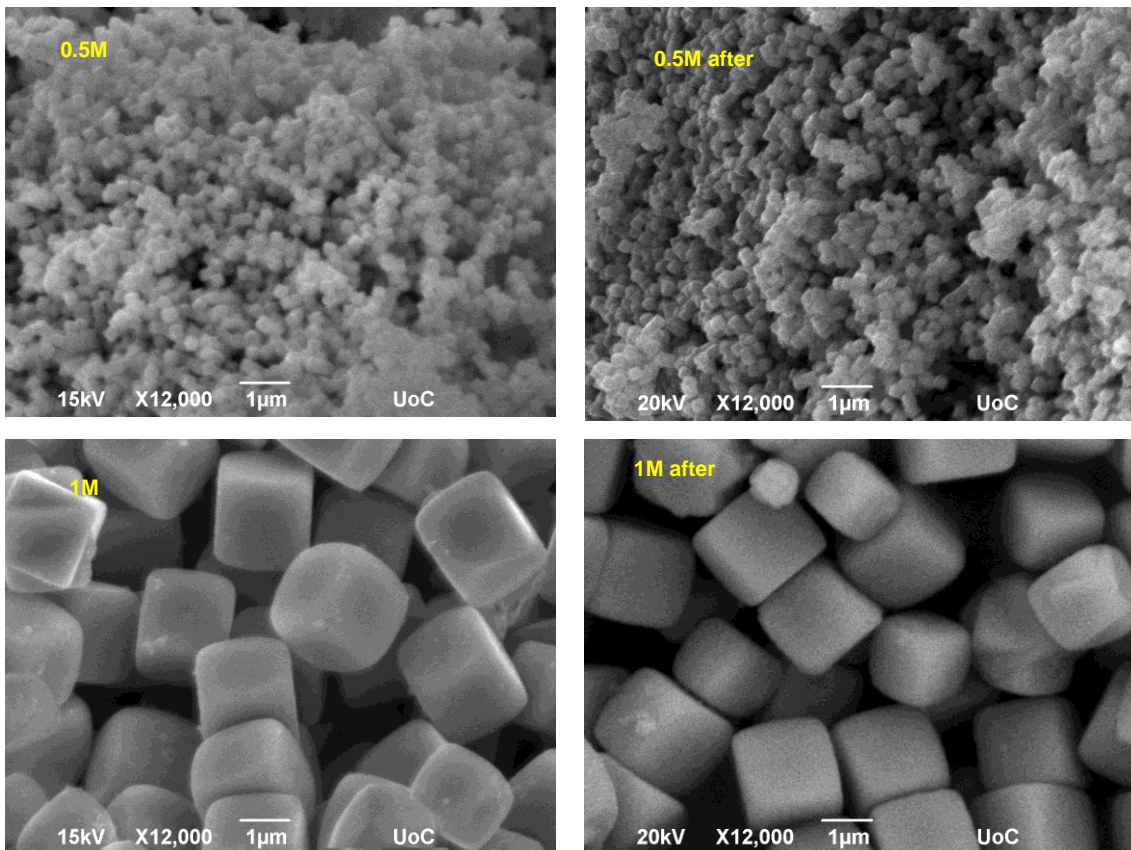
4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ Cu_2O

Αρχικά μελετήσαμε την σταθερότητα του υλικού στην πάροδο του χρόνου. Ενδεικτικά εξετάσαμε ένα υλικό από κάθε συνθετική πορεία δηλαδή την Συνθετική Πορεία I και την Συνθετική Πορεία II. Υπενθυμίζουμε ότι στην Συνθετική Πορεία I όλα τα αντιδραστήρια (καυστικό νάτριο, ασκορβικό οξύ και οξικός χαλκός) ήταν σε μορφή διαλύματος ενώ στην Συνθετική Πορεία II το ασκορβικό οξύ και ο οξικός χαλκός ήταν στερεά. Επιπλέον μελετήσαμε υλικά που περιείχαν υδροξείδιο του καλίου αντί νατρίου.

Το διάγραμμα στο Σχήμα 4.1 αντιστοιχεί σε δείγμα του οποίου η σύνθεση έγινε με βάση την Συνθετική Πορεία I. Η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος του καυστικού νατρίου είναι 0.7M και ο χρόνος αντίδρασης του δείγματος ήταν 15min..



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ακτίνων X υλικών με υδροξείδιο νατρίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I



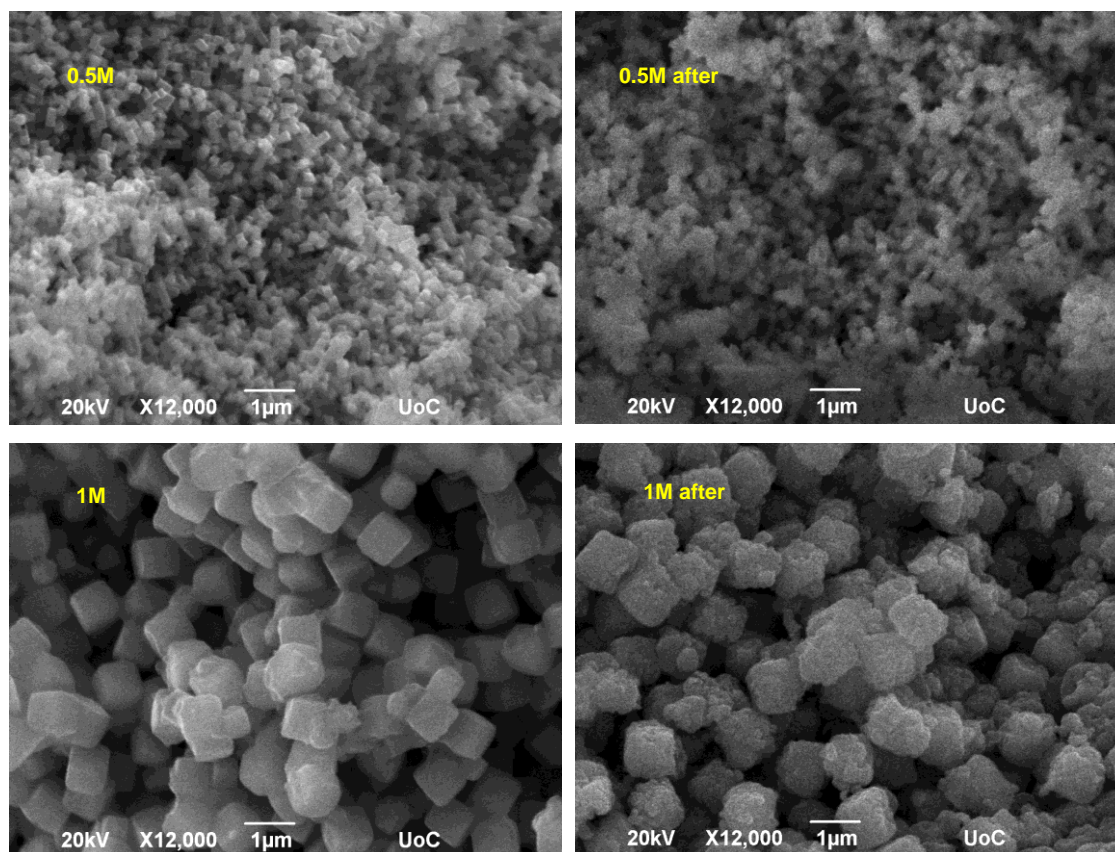
Εικόνα 4.1: Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υλικών με υδροξείδιο νατρίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται οι κορυφές στις γωνίες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) του Cu_2O . Αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάγραμμα που αντιστοιχεί στο υλικό μετά από 6 μήνες, εμφανίζονται κορυφές στις 35.3° και 38.15° οι οποίες αντιστοιχούν σε πλεγματικά επίπεδα του CuO .

Με βάση τις φωτογραφίες στην Εικόνα 4.1 διαπιστώνουμε ότι η μορφολογία των συγκεκριμένων δειγμάτων παραμένει αναλλοίωτη στην πάροδο του χρόνου. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνουμε ότι η δομή των υλικών που περιέχουν υδροξείδιο νατρίου και η σύνθεση τους έχει γίνει με βάση την Συνθετική Πορεία I δεν είναι σταθερή στην πάροδο του χρόνου. Όμως παρόλο που η δομή αλλάζει και συνυπάρχουν πλέον και οι δύο φάσεις Cu_2O και CuO η μορφολογία τους παραμένει η ίδια κρατώντας σταθερό το κυβικό σχήμα και το μέγεθος τους ανάλογα με την συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου. Συνεπώς με την πάροδο του χρόνου αρχίζει να σχηματίζεται ένα λεπτό υμένιο οξειδίου του χαλκού στο οποίο οφείλεται και η αλλαγή του χρώματος των υλικών από πορτοκαλί-κόκκινο σε μαύρο.

Επίσης εξετάσαμε την δομή των υλικών που περιείχαν υδροξείδιο του καλίου και διαπιστώσαμε ότι αποτελούνταν και από τις δύο φάσεις του οξειδίου του χαλκού Cu_2O και CuO .

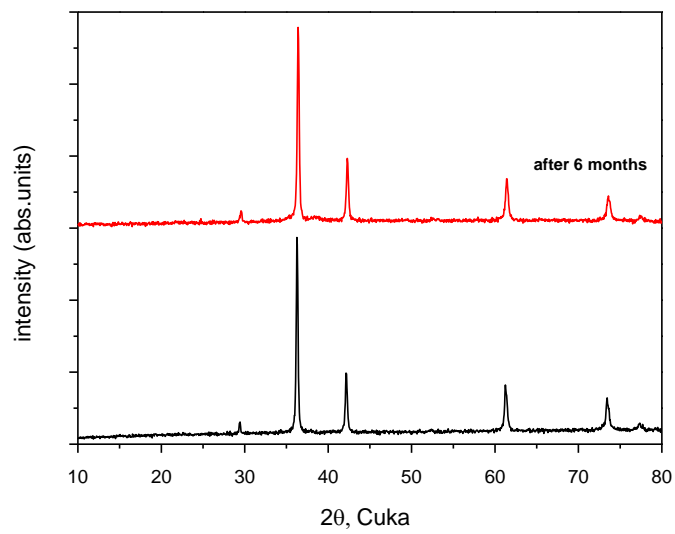
Στην Εικόνα 4.2 συγκρίνουμε την μορφολογία των φρέσκων δειγμάτων και των αντίστοιχων έπειτα από έξι μήνες. Και για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του αλκαλικού διαλύματος καλίου παρατηρούμε ότι η μορφολογία τους έχει αλλοιωθεί. Ειδικά στην περίπτωση του πυκνού διαλύματος, πέρα από την αλλοίωση των κύβων διαπιστώνουμε μείωση και ανομοιομορφία στο μέγεθος των σωματιδίων. Συνεπώς ο χρόνος επηρεάζει όχι μόνο την δομή αλλά και την μορφολογία των υλικών που περιέχουν υδροξείδιο καλίου.



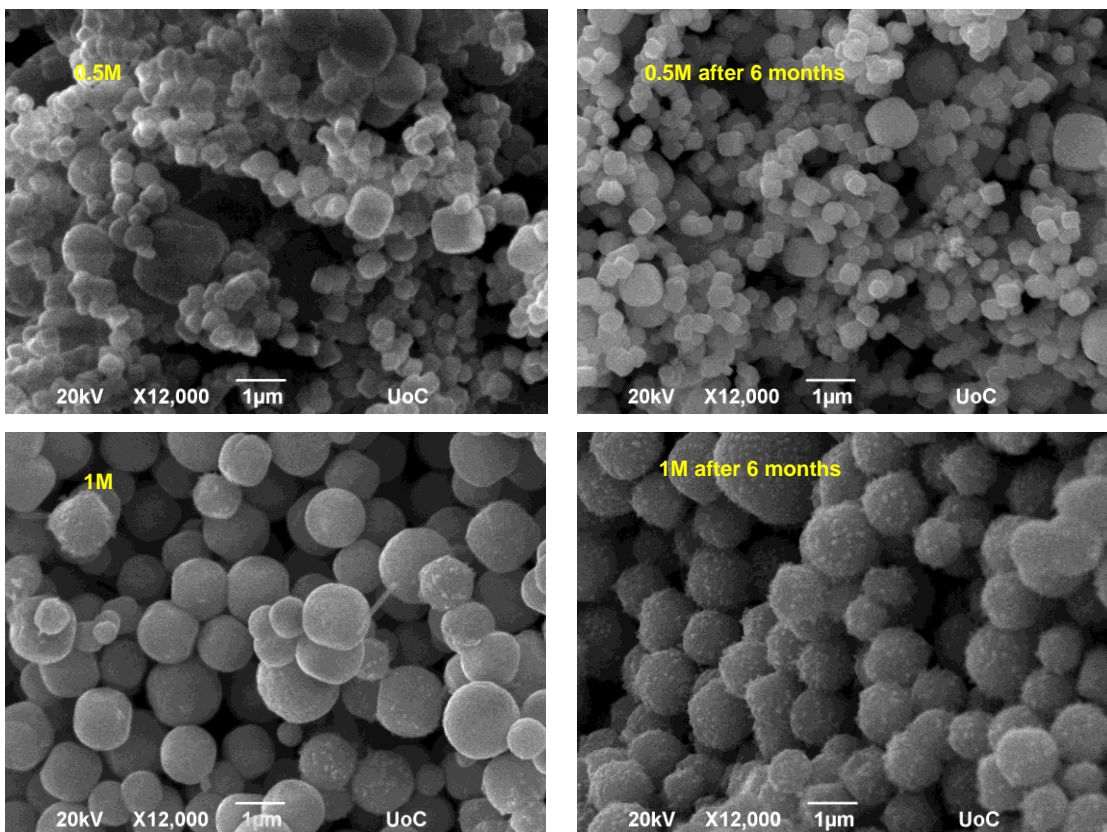
Εικόνα 4.2: Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υλικών με υδροξείδιο καλίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Στην συνέχεια παραθέτουμε τα αποτελέσματα της αντίστοιχης μελέτης της δομής και της μορφολογίας των υλικών που η Σύνθεση τους έγινε με βάση την Συνθετική Πορεία II. Αρχικά παρουσιάζονται τα γραφήματα XRD και οι φωτογραφίες SEM των υλικών που περιέχουν υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 0.5M.

Στο Σχήμα 4.2 παρατηρούμε ότι και στα δύο γραφήματα εμφανίζονται μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του Cu_2O συνεπώς τα υλικά δεν οξειδώνονται με την πάροδο του χρόνου. Από τις φωτογραφίες στην Εικόνα 4.3 παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζεται αλλαγή στην μορφολογία των δειγμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος 1M καυστικού νατρίου εμφανίζεται ένα είδος χνουδιού στην επιφάνεια των σφαιρών το οποίο πιθανόν οφείλεται σε οξείδωση της επιφάνειας σε CuO . Τέλος το μέγεθος των σωματιδίων δεν έχει επηρεαστεί από τον χρόνο.



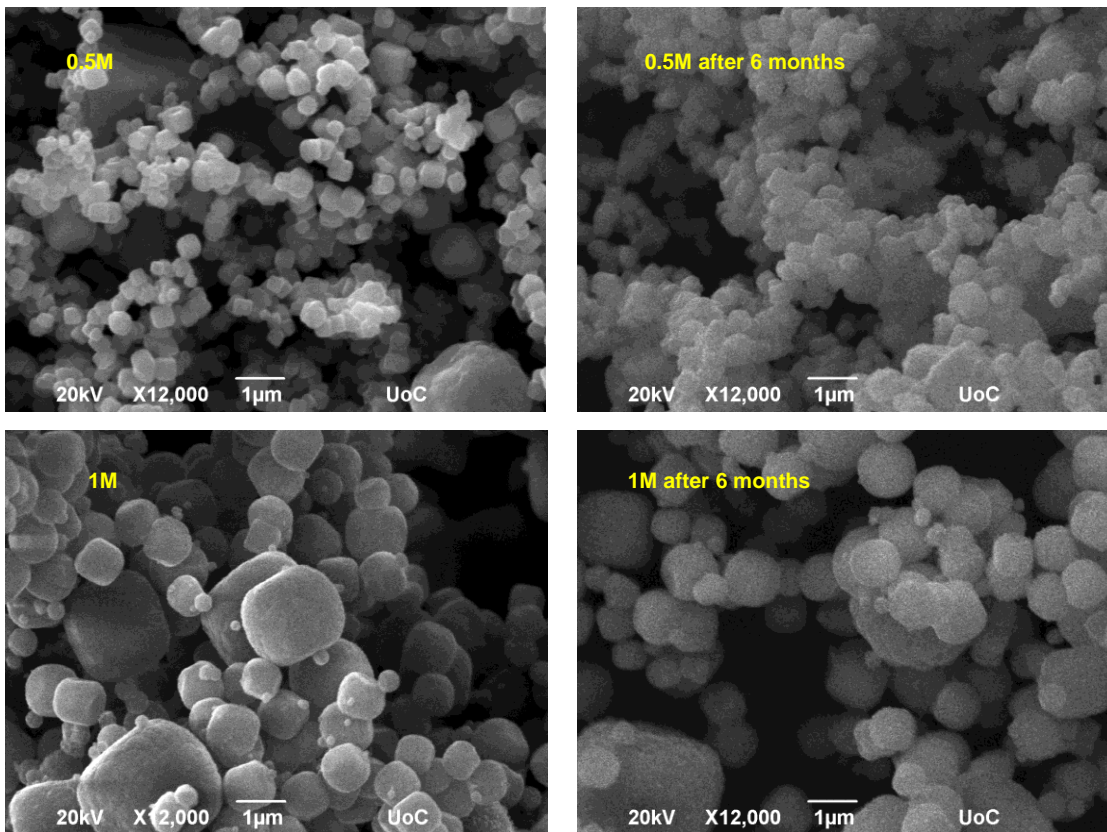
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ακτίνων X υλικών με υδροξείδιο νατρίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II



Εικόνα 4.3: Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υλικών με υδροξείδιο νατρίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας τη Συνθετική Πορεία II

Επιπλέον εξετάσαμε υλικά της ίδια Συνθετικής πορείας που περιείχαν υδροξείδιο του καλίου. Και σε αυτή την περίπτωση παίρναμε καθαρή δομή Cu_2O άρα δεν οξειδωνόταν το υλικό.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αντίστοιχες φωτογραφίες των συγκεκριμένων δειγμάτων όπου παρατηρούμε ότι σε γενικές γραμμές και σε αυτή την περίπτωση δεν παρουσιάζονται αλλαγές στην μορφολογία των δειγμάτων.



Εικόνα 4.4. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υλικών με υδροξείδιο καλίου που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II

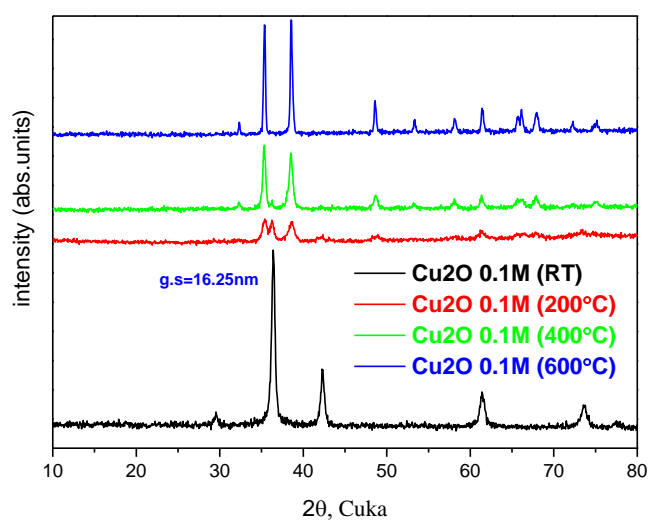
Συνοψίζοντας καταλήγουμε ότι τα υλικά που η σύνθεσή τους έχει γίνει με βάση την Συνθετική Πορεία I οξειδώνονται σε CuO ανεξάρτητα από το είδος του αλκαλικού διαλύματος που περιέχουν. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι μόνο η μορφολογία των υλικών που περιέχουν υδροξείδιο καλίου μεταβάλλεται αλλοιώνοντας το σχήμα αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων. Από την άλλη τα υλικά της Συνθετικής Πορείας II είναι σταθερότερα τον χρόνο αφού δεν επηρεάζεται ούτε η δομή αλλά ούτε η μορφολογία τους. Μόνο στην περίπτωση του υλικού που περιέχει πυκνό υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, παρατηρούμε επιφανειακή οξείδωση. Το ποσοστό του CuO σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ μικρό γι' αυτό τον λόγο δεν ανιχνεύεται με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X.

4.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

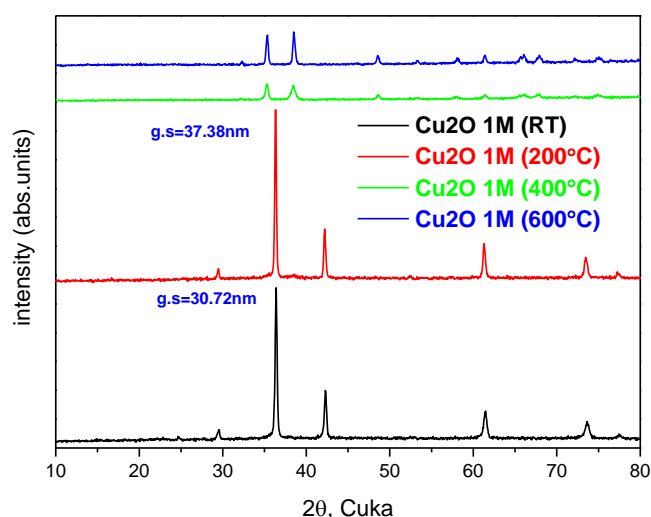
Στην ενότητα αυτή μελετήσαμε την σταθερότητα των υλικών ως προς την δομή και την μορφολογία τους κατόπιν την θερμική κατεργασία τους. Εξετάσαμε υλικά που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I τα οποία περιείχαν 64ml υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 40ml υδατικού διαλύματος ασκορβικού οξέως συγκέντρωσης 0.009M και 64ml υδατικού διαλύματος οξικού χαλκού συγκέντρωσης 0.005M. Τα υλικά ψήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 200°C, 400°C και 600°C.

Μελετώντας το διάγραμμα του Σχήματος 4.3 παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζονται κορυφές στις γωνίες 29.5°, 36.4°, 42.3°, 61.4°, και 73.5° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και (311) του Cu₂O. Συνεπώς σε αυτή την θερμοκρασία έχουμε καθαρό Cu₂O με κύριο κρυσταλλικό επίπεδο (111) και grain size 16.25nm. Σε θερμοκρασία 200° C παρατηρούμε ότι η κύρια κορυφή μειώνεται αισθητά και οι κορυφές στις γωνίες 29.5°, 42.3° 73.5° εξαφανίζονται. Επιπλέον εμφανίζονται δύο νέες κορυφές στις γωνίες οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα του CuO. Άρα σε αυτή την περίπτωση έχουμε και τις δύο φάσεις στο υλικό μας. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο πιο έντονες γίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον CuO και εμφανίζονται και άλλες κορυφές που αντιστοιχούν στην ίδια φάση. Στους 600° C πλέον εμφανίζονται κορυφές στις γωνίες συνεπώς σε αυτή την θερμοκρασία έχει οξειδωθεί όλο το υλικό.

Σο Σχήμα 4.4 φαίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD για το υλικό που περιέχει πυκνότερο υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου 1M. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι όχι μόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και στους 200°C το υλικό μας αποτελείται μόνο από Cu₂O. Αξίζει να σημειωθεί ότι στους 200°C το υλικό έχει μεγαλύτερο grain size το οποίο σημαίνει ότι είναι πιο κρυσταλλικό. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το υλικό αρχίζει να οξειδώνεται γι' αυτό και εμφανίζονται οι κορυφές στις γωνίες που αντιστοιχούν σε CuO.

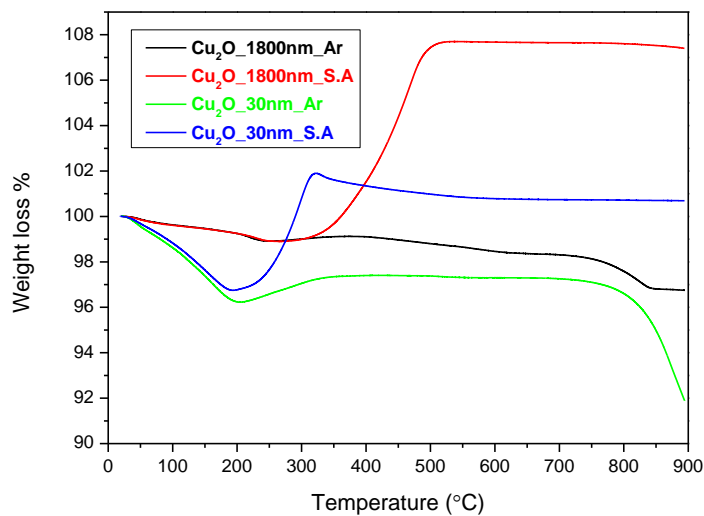


Σχήμα 4.3. Διάγραμμα ακτίνων Χ υλικών με υδροξείδιο νατρίου 0.1M που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I



Σχήμα 4.4. Διάγραμμα ακτίνων Χ των υλικών μετά από θερμική κατεργασία

Το διάγραμμα του Σχήματος 4.5 που ακολουθεί προέρχεται από μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Συγκεκριμένα έγινε μελέτη των δύο δειγμάτων ως προς την απώλεια του βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία σε συνθήκες συνθετικού αέρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχα πειράματα έγιναν υπό ροή αργού αλλά δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην μάζα των δειγμάτων.



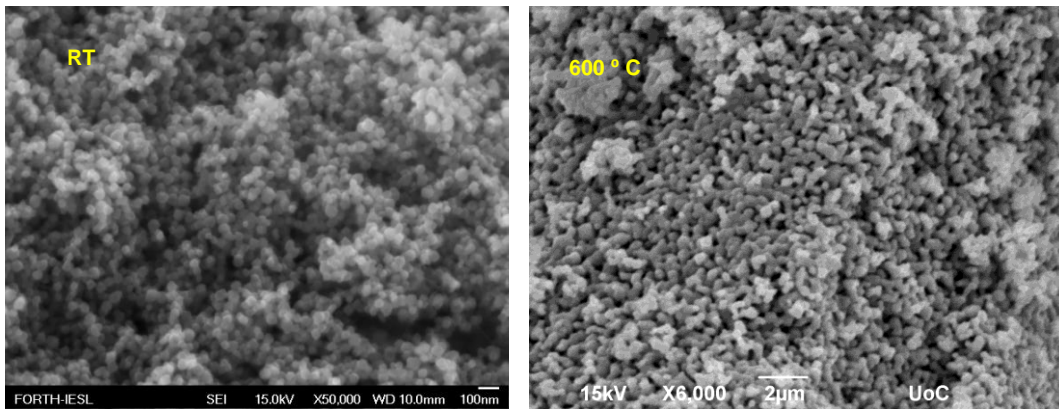
Σχήμα 4.5: Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα σωματίδια χαλκού 30nm και 1μm υπό ροή συνθετικού αέρα

Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων παρατηρούμε μία απώλεια βάρους 3.2% μέχρι τους 200°C η οποία οφείλεται στην απώλεια υγρασίας. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η μάζα αυξάνεται κατά 5% μέχρι τους 300 °C όπου σταθεροποιείται. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια του υλικού η οποία έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του και την αλλαγή φάσης από Cu₂O σε CuO. Η παρατήρηση αυτή επαληθεύεται και από το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X όπου στους 200°C εμφανίζονται μαζί με τις κορυφές του Cu₂O και κορυφές που αντιστοιχούν σε CuO. Ενώ στους 600 °C έχουμε καθαρό CuO με βάση το XRD γι' αυτό και σταθεροποιείται η μάζα.

Αντίστοιχα τα μικροσωματίδια εμφανίζουν μικρότερο ποσοστό μείωσης της μάζας μέχρι τους 300 °C. Η διαφορά αυτή σε σχέση με τα νανοσωματίδια οφείλεται στην μικρότερη επιφάνεια των μικροσωματιδίων που έχει ως αποτέλεσμα να συγκρατούν λιγότερη υγρασία. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από 300 °C και πάνω έχουμε αύξηση της μάζας λόγω της οξείδωσης του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση η άνοδος της μάζας παρατηρείται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία γιατί όπως είδαμε και στο διάγραμμα XRD μέχρι τους 200 °C έχουμε μόνο την φάση του Cu₂O. Ενώ στους 400 °C έχουμε CuO το οποίο σημαίνει ότι σε ενδιάμεση θερμοκρασία έχει γίνει η μετάβαση από την μία φάση στην άλλη.

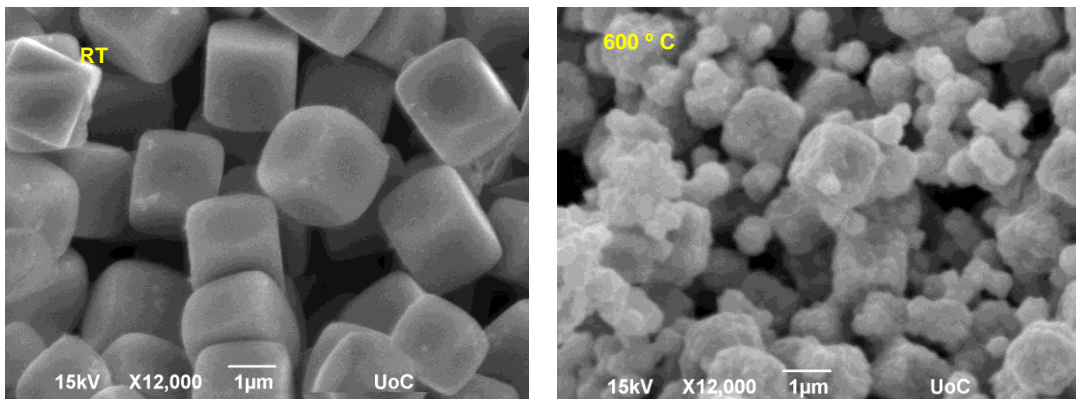
Οι φωτογραφίες που ακολουθούν αντιστοιχούν στα δείγματα με 0.1M και 1M με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου και αφού έχουν ψηθεί στους 600°C.

Στην περίπτωση του πρώτου δείγματος παρατηρούμε στην Εικόνα 4.5 ότι η μορφολογία έχει αλλοιωθεί το οποίο οφείλεται στην οξείδωση του υλικού και στην αλλαγή φάσης του από Cu_2O σε CuO .



Εικόνα 4.5. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πριν και μετά την θερμική κατεργασία (600°C) των υλικών με υδροξείδιο νατρίου 0.1M που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Σχετικά με την μορφολογία του δείγματος που περιέχει το πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου, παρατηρούμε ότι κατά ένα ποσοστό διατηρείται το κυβικό σχήμα των σωματιδίων. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι το μέγεθος τους έχει μειωθεί αισθητά. Επιπλέον εμφανίζει μία ποικιλία όσο αναφορά το μέγεθος των σωματιδίων.



Εικόνα 4.6. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πριν και μετά την θερμική κατεργασία (600°C) των υλικών με υδροξείδιο νατρίου 1M που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I

Συνοψίζοντας συμπεραίνουμε ότι όταν έχουμε νανοσωματίδια οξειδώνονται σε μικρότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα μικροσωματίδια. Επιπλέον τα μικροσωματίδια διατηρούν μέχρι ένα βαθμό την μορφολογία τους ακόμα και σε μεγάλες θερμοκρασίες όπως 600°C ενώ τα νανοσωματίδια αλλοιώνονται πλήρως.

4.3 ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

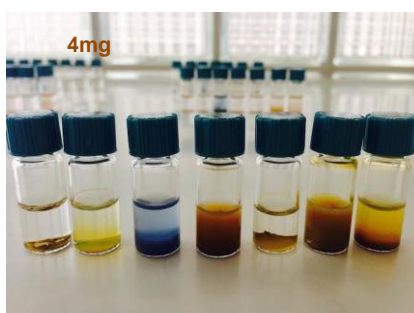
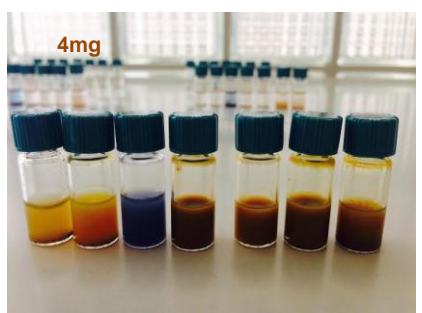
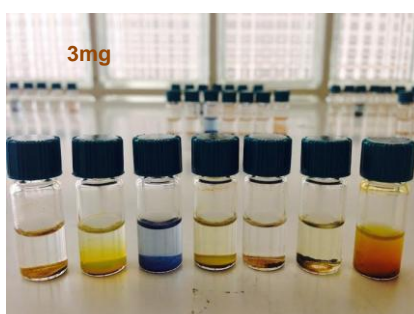
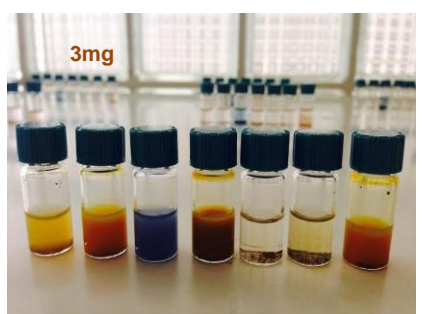
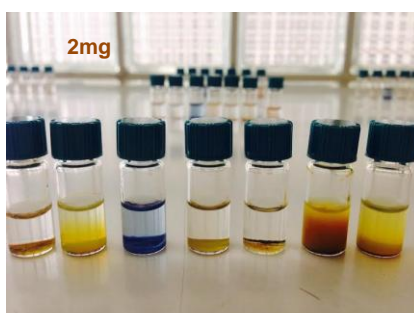
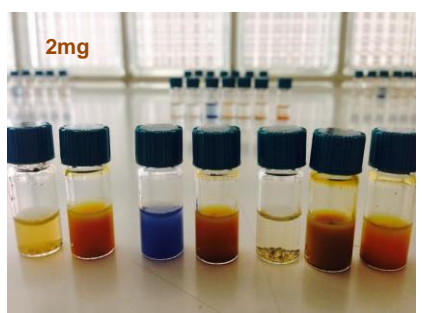
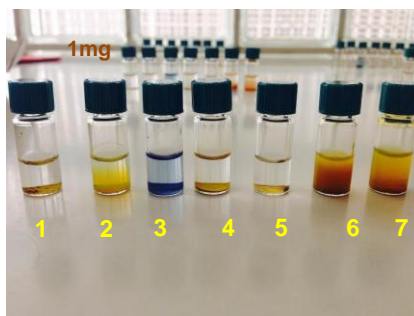
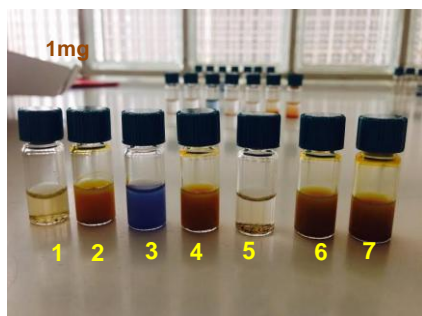
Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να μελετήσουμε την διασπορά του υλικού σε διάφορους διαλύτες. Επιλέξαμε δυο υλικά με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων προκειμένου να εξετάσουμε αν η ιδιότητα αυτή επηρεάζει την διασπορά τους στους διαλύτες. Το μέγεθος των σωματιδίων ήταν 30nm και 300nm. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε ήταν νερό, ακετόνη ακετυλακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη, προπανόλη και αιθυλεγκλυκόλη. Στους διαλύτες προσθέσαμε τέσσερις διαφορετικές ποσότητες από κάθε υλικό 1mg, 2mg, 3mg και 4mg. Η λήψη των φωτογραφιών έγινε σε δύο στάδια: το πρώτο στάδιο ήταν μόλις προστέθηκε το υλικό και το δεύτερο στάδιο ήταν μισή ώρα αργότερα.

Στις Εικόνες 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των μιγμάτων που περιέχουν υλικό με μέγεθος σωματιδίων 30nm και 300nm αντίστοιχα.

Με βάση την Εικόνα 4.2 διαπιστώνουμε ότι στην περίπτωση σωματιδίων Cu_2O μεγέθους 300nm καλύτερη διασπορά παίρνουμε σε διαλύτη μεθανόλης. Από την άλλη τα σωματίδια μεγέθους 1800nm μετά από μισή ώρα κάθονται στον πυθμένα συνεπώς δεν εμφανίζουν καλή διασπορά σε κανένα από τους διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε.

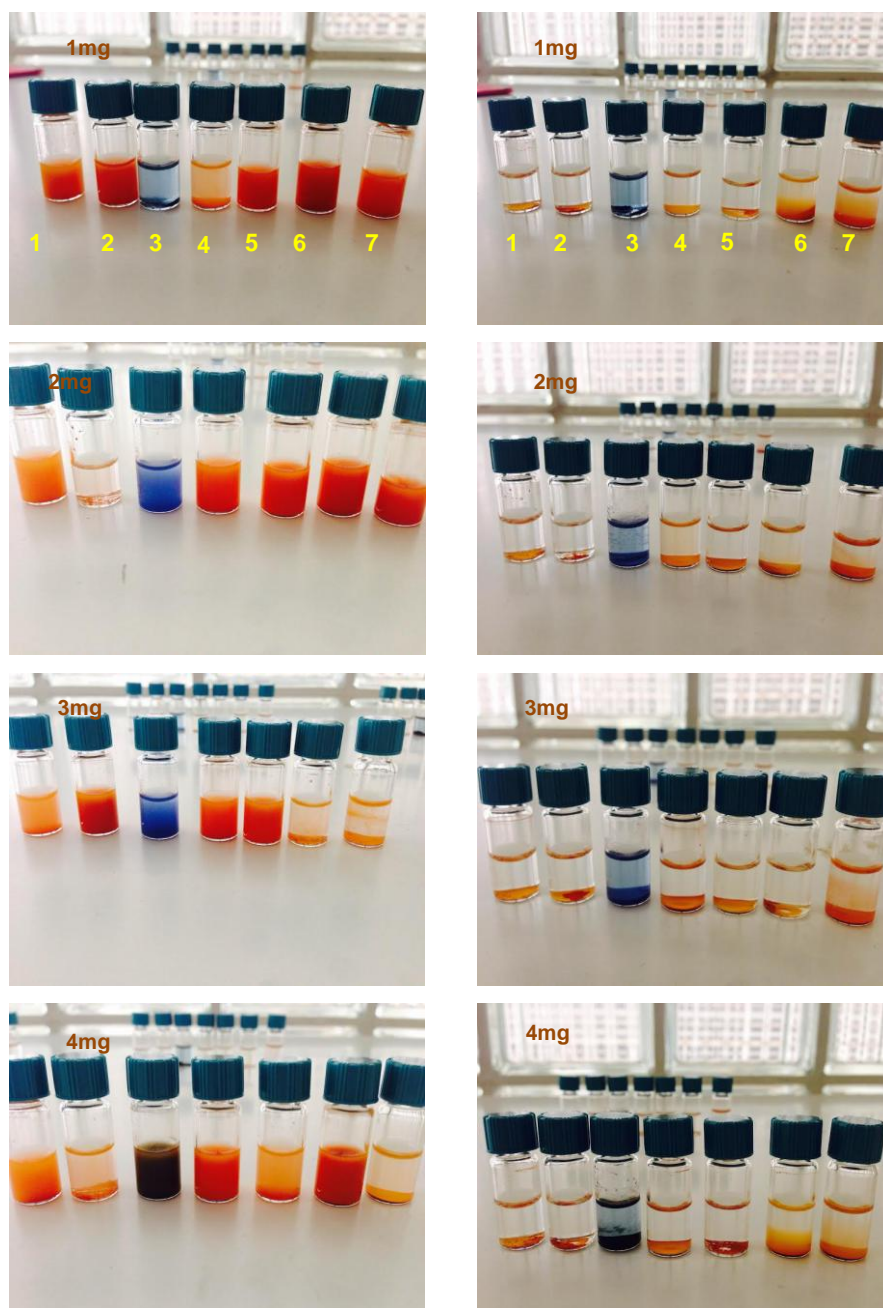
ΜΙΣΗ ΩΡΑ ΑΡΓΟΤΕΡΑ

1



Εικόνα 4.7 : Φωτογραφίες των μιγμάτων υλικού (30nm) και διαλυτών (1:νερό, 2:ακετόνη, 3:ακετυλακετόνη, 4: αιθανόλη, 5:αιθανόλη, 6:μεθανόλη, 7:προπανόλη, 8: αιθυλεγγλυκόλη)

ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΜΙΣΗ ΩΡΑ

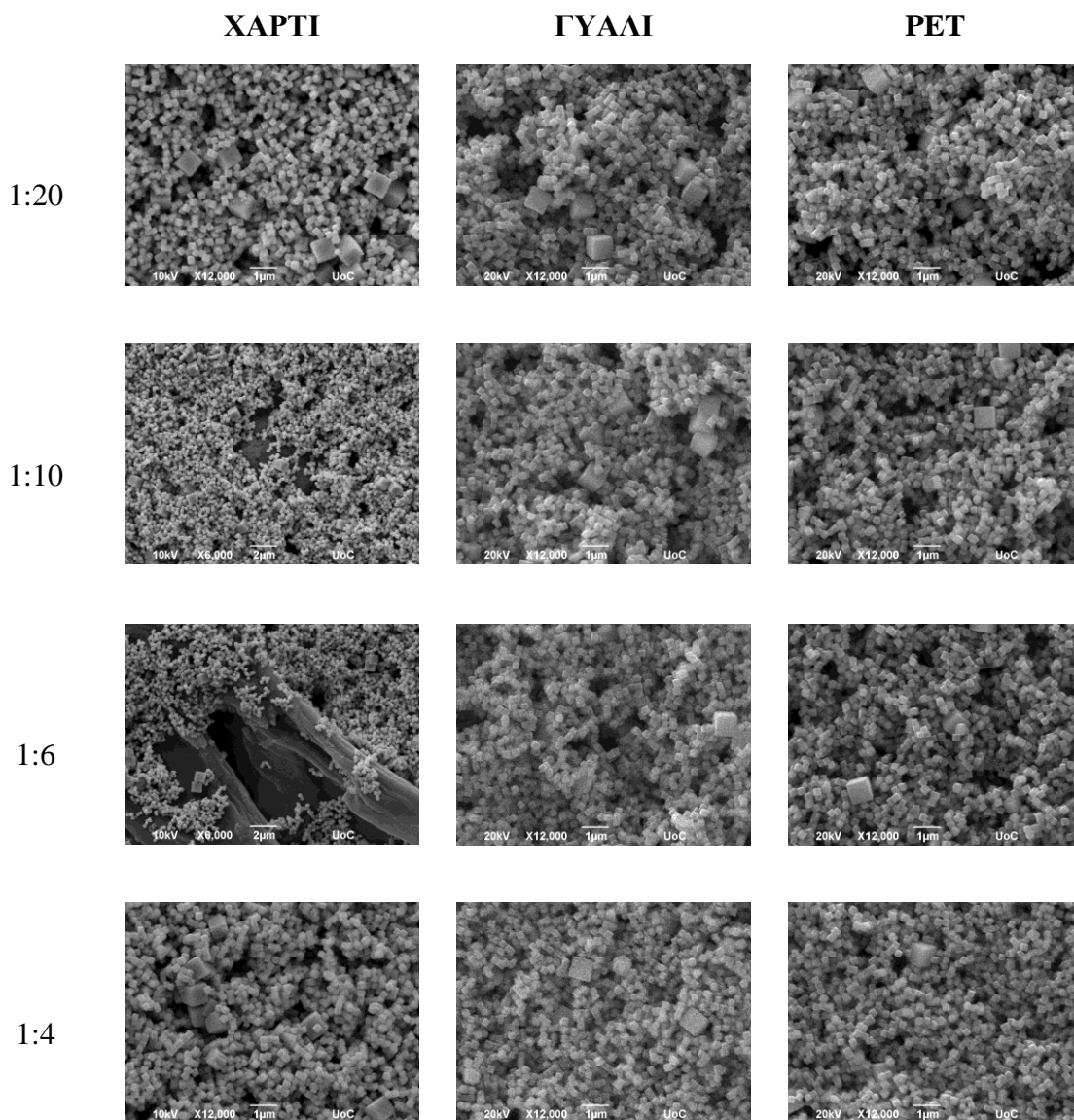


Εικόνα 4.8 . Φωτογραφίες των μιγμάτων υλικού (300nm) και διαλυτών (1:νερό, 2:ακετόνη, 3:ακετυλακετόνη, 4: αιθανόλη, 5:αιθανόλη, 6:μεθανόλη, 7:προπανόλη, 8: αιθυλεγκκόλη)

4.4 ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ-ΦΙΛΜ

Σε αυτή την ενότητα φτιάξαμε πάστες από Cu₂O και στην συνέχεια μελετήσαμε την διασπορά τους πάνω σε διάφορα είδη υποστρωμάτων. Οι πάστες φτιάχτηκαν διαλύοντας Cu₂O με μέγεθος σωματιδίων 300nm σε διαλύτη αιθανόλης. Φτιάξαμε τέσσερις διαφορετικές πάστες με διαφορετικές

αναλογίες μάζας Cu_2O σε αιθανόλη. Συγκεκριμένα επιλέξαμε τις ακόλουθες αναλογίες $\text{Cu}_2\text{O} : \text{EtOH} : 1:20, 1:10, 1:6$ και $1:4$. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά υποστρώματα: χαρτί, γυαλί και PET. Στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των επιφανειών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Παρατηρούμε ότι και οι τέσσερις πάστες εμφανίζουν πολύ καλή διασπορά και στα τρία υποστρώματα. Επιπλέον όσο πιο πυκνή είναι η πάστα τόσο καλύτερη ομοιομορφία εμφανίζει. Αξίζει να σημειωθεί στην περίπτωση του χαρτιού το οποίο έχει πορώδη δομή τα σωματίδια διείσδυναν στο εσωτερικό των πόρων.



Εικόνα 4.9. Διασπορά Cu_2O επάνω σε διάφορα υποστρώματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο Εφαρμογές

5.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Αφού μελετήσαμε την επίδραση όλων των παραπάνω παραμέτρων για την σύνθεση του Cu_2O , κάναμε μία έρευνα γύρω από την προσρόφηση μορίων κατιονικών και ανιονικών χρωστικών, στην επιφάνεια τους και την δυνατότητα κατάλυσης τους υπό ορατή ακτινοβολία. Σκόπιμα επιλέξαμε υλικά που περιείχαν διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων προκειμένου να ελέγξουμε αν το φαινόμενο της προσρόφησης και της φωτοκατάλυσης επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε σωματίδια με μέγεθος 30nm, 300nm και 1800nm.

Τα δείγματα που μελετήσαμε παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I, χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και σε χρόνο αντίδρασης 15min. Επιλέχθηκαν οι παραπάνω παράμετροι διότι μας δίνουν υλικά καλύτερης κρυσταλλικότητας.

Η προετοιμασία του δείγματος έγινε ως εξής:

1. Σε 5ml H_2O προσθέσαμε 40mg Cu_2O
2. Το μίγμα μπήκε στους υπέρηχους για 10min
3. Προσθήκη 95ml χρωστικής ουσίας 20ppm

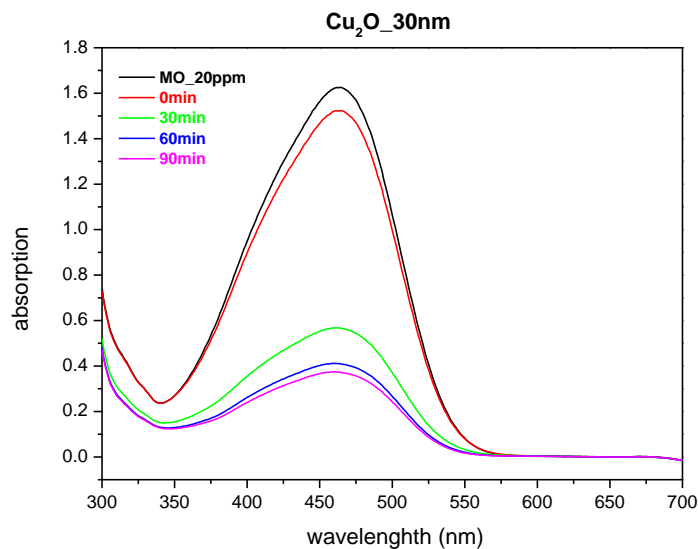
Επιπλέον φτιάχτηκε ένα δείγμα στο οποίο δεν προσθέσαμε Cu_2O παραμόνο με 1ml H_2O και 19ml χρωστικής ίδιας συγκέντρωσης. Το συγκεκριμένο δείγμα χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά προκειμένου να υπολογίσουμε το ποσοστό προσρόφησης των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια του υλικού μας.

Η πειραματική διαδικασία έγινε ως εξής: το δείγμα μπήκε σε σκοτεινό περιβάλλον υπό ήπια ανάδευση. Κάθε καμπύλη του γραφήματος αντιστοιχεί σε μία μέτρηση. Σε κάθε μέτρηση γινόταν δειγματοληψία με χρήση φίλτρου 3-4ml από το ολικό δείγμα και μέτρηση της απορρόφησης του με φασματοφωτόμετρο CARY 50 CON UV-Visible Spectrophotometer. Σε κάθε περίπτωση η πρώτη μέτρηση αντιστοιχεί στο δείγμα-αναφορά, η δεύτερη γίνεται μόλις ρίξουμε τον καταλύτη και οι επόμενες γίνονται κάθε μισή ώρα μέχρι τα ενενήντα λεπτά.

Ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία για τρεις διαφορετικές χρωστικές ουσίες πορτοκαλί του μεθυλίου (Methyl Orange) ,μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) και ροδαμίνη. Σε κάθε χρωστική δοκιμάσαμε τα υλικά με τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων (30nm,300nm και 1800nm)

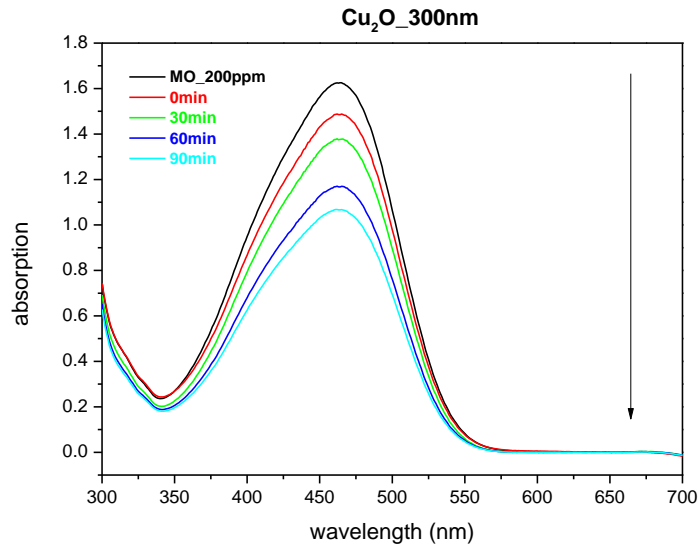
5.1.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

Σε αυτή την ενότητα μελετήσαμε την προσρόφηση ανιονικών μορίων όπως το πορτοκαλί του μεθυλίου (MO) συγκέντρωσης 20 ppm στην επιφάνεια των σωματιδίων μεγέθους 30nm. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται παραπάνω. Το πρώτο φάσμα αντιστοιχεί στο δείγμα-αναφορά το οποίο εμφανίζει την χαρακτηριστική κορυφή του MO στα 463nm. Μελετώντας τα φάσματα παρατηρούμε ότι μόλις προσθέσαμε το Cu_2O η κορυφή του MO μειώνεται κατά 6% το οποίο σημαίνει ότι ένα μέρος των μορίων της χρωστικής προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού μας. Έπειτα από μία ώρα παρατηρούμε μεγαλύτερη μείωση της κορυφής κατά 75% ενώ έπειτα από ενενήντα λεπτά έχει μειωθεί κατά 77%.



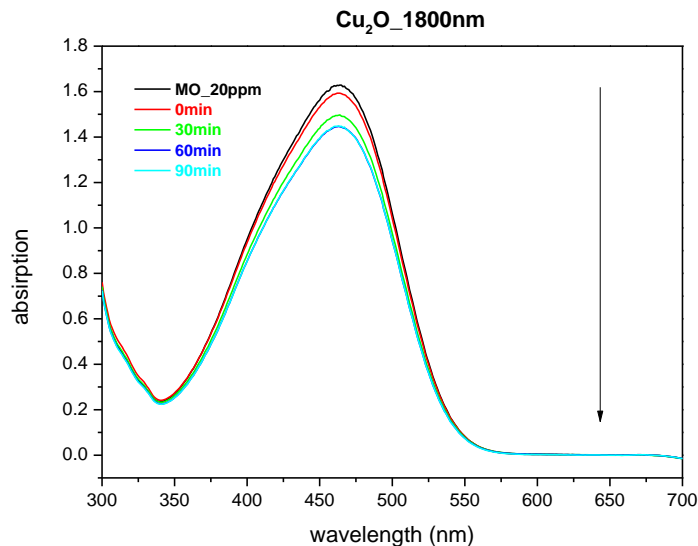
Σχήμα 5.1. Φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu_2O με μέγεθος σωματιδίων 30nm

Στο δεύτερο διάγραμμα μελετάμε την προσρόφηση του MO στην επιφάνεια του υλικού που περιέχει πυκνότερο διάλυμα καυστικού νατρίου 0.5M και τα σωματίδια έχουν μέγεθος 300nm. Σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρούμε μείωση της έντασης της κορυφής του MO μόλις προσθέσουμε το υλικό. Έπειτα από μία ώρα που έχουμε προσθέσει το υλικό μας εμφανίζεται μείωση στην ένταση της κορυφής του MO κατά 22% ενώ μετά από ενενήντα λεπτά έχουμε μείωση κατά 34%.



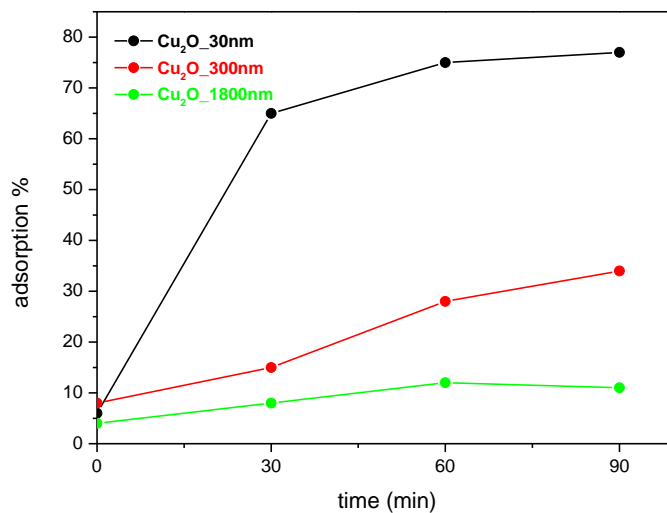
Σχήμα 5.2. Φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu_2O με μέγεθος σωματιδίων 300nm

Τέλος μελετήσαμε την προσρόφηση των μορίων του MO στην επιφάνεια του υλικού που περιέχει υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 1M και τα σωματίδια του έχουν μέγεθος 1.8 μm . Παρατηρούμε ότι η χαρακτηριστική κορυφή του MO δεν εμφανίζει μεγάλη μείωση. Ακόμα και έπειτα από ενενήντα λεπτά αφού είχαμε προσθέσει τον Cu_2O στο διάλυμα της χρωστικής διαπιστώνουμε μείωση μόλις 11%.



Σχήμα 5.3. Φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu_2O με μέγεθος σωματιδίων 1800nm

Συνοψίζοντας έπειτα από τα παραπάνω πειράματα διαπιστώσαμε ότι ο Cu_2O προσροφά στην επιφάνεια τα μόρια της χρωστικής ΜΟ. Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή ο Cu_2O είναι ένας ημιαγωγός τύπου p και στην συγκεκριμένη περίπτωση η επιφάνεια του είναι κατιονικά φορτισμένη. Το ΜΟ είναι ανιονικό μόριο συνεπώς λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης η προσρόφηση του ΜΟ στην επιφάνεια του Cu_2O ήταν αναμενόμενη. Στο Σχήμα 5.4 φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της προσρόφησης για τα τρία υλικά όπου παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των νανοδομημάτων είναι πολύ εντονότερη. Λαμβάνοντας υπόψιν μας τα ποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας που έγιναν στην Ενότητα 3.5, διαπιστώνουμε ότι η συμπεριφορά αυτή των διαφορετικών σωματιδίων σχετίζεται και με την ειδική τους επιφάνεια. Συγκεκριμένα τα νανοδομημάτια λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας $33\text{m}^2/\text{g}$ προσροφούν μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής σε σχέση με τα μικροσωμαίδια τα οποία έχουν ειδική επιφάνεια $2\text{m}^2/\text{g}$.



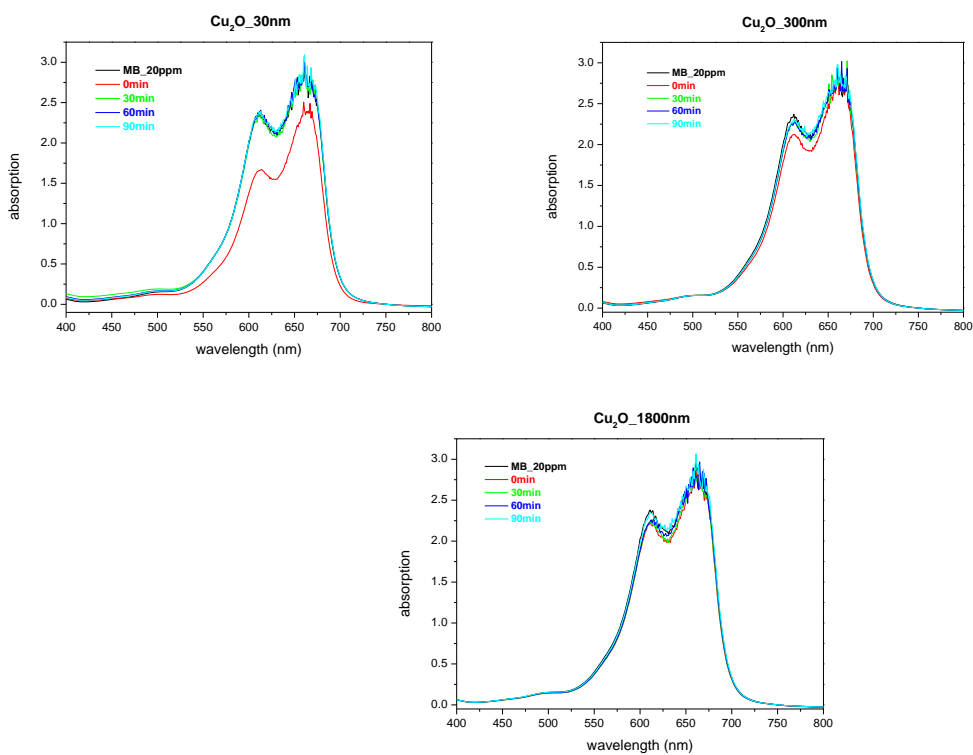
Σχήμα 5.4: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας προσρόφησης των μορίων του ΜΟ για τα τρία διαφορετικά υλικά.

5.1.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΡΟΔΑΜΙΝΗΣ

Σε αυτή την ενότητα επαναλάβαμε τα ίδια πειράματα με την προηγούμενη ενότητα αντικαθιστώντας την χρωστική του πορτοκαλί του μεθυλίου (ΜΟ) με μπλε του μεθυλίου (ΜΒ) και ροδαμίνη (Rh6G). Σκοπός μας ήταν να εξετάσουμε αν τα σωματίδια του Cu_2O μπορούν να προσροφήσουν τα ανιονικά μόρια των ΜΒ και Rh6G όπως προσροφούσαν τα κατιονικά μόρια του ΜΟ. Η προετοιμασία των

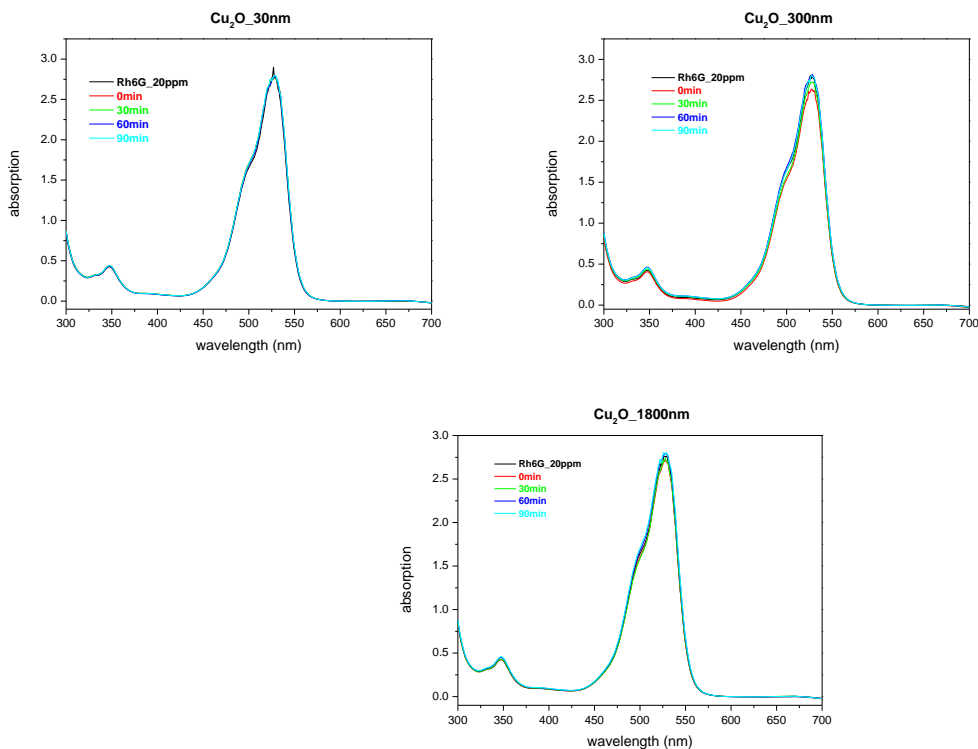
δειγμάτων και η πειραματική διαδικασία έγινε ακολουθώντας τα ίδια βήματα με την προηγούμενη ενότητα.

Αρχικά παραθέτουμε τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων που περιέχουν υδατικό διάλυμα MB συγκέντρωσης 20ppm. Αφού προσθέσαμε το υλικό μας πήραμε μετρήσεις ανά 30min έως τα 90min. Σε όλα τα διαγράμματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του MB στα 610nm και 666nm. Ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων διαπιστώνουμε ότι ο Cu_2O δεν προσροφά στην επιφάνεια του τα μόρια του MB. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρείται μία μείωση της κορυφής του MB στην περίπτωση που προσθέσουμε στο διάλυμα της χρωστικής Cu_2O με νανοσωματίδια μεγέθους 30nm. Η πτώση αυτή είναι παροδική αφού όπως φαίνεται έπειτα από μία ώρα η κορυφή επανέρχεται στην αρχική της ένταση.



Σχήμα 5.5. Φάσματα απορρόφησης υδατικού διαλύματος για τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων Cu_2O .

Στην συνέχεια παραθέτουμε τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων χρησιμοποιώντας διάλυμα χρωστικής ροδαμίνης συγκέντρωσης 20ppm. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούμε την χαρακτηριστική κορυφή της ροδαμίνης στα 529nm η οποία δεν μειώνεται. Συγκεκριμένα διαπιστώνουμε ότι ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων του Cu_2O αλλά και την πάροδο του χρόνου, η ένταση της κορυφής είναι σταθερή.



Σχήμα 5.6. Φάσματα απορρόφησης υδατικού διαλύματος ροδαμίνης για τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων Cu_2O .

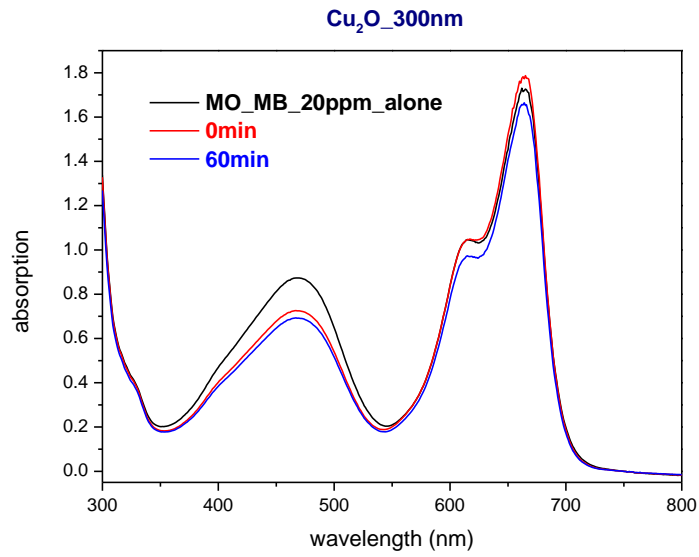
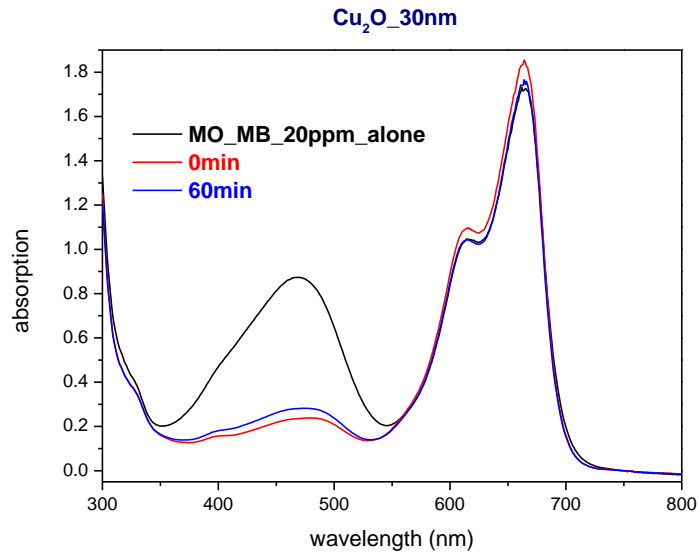
5.1.3 ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΞΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΚΑΙ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

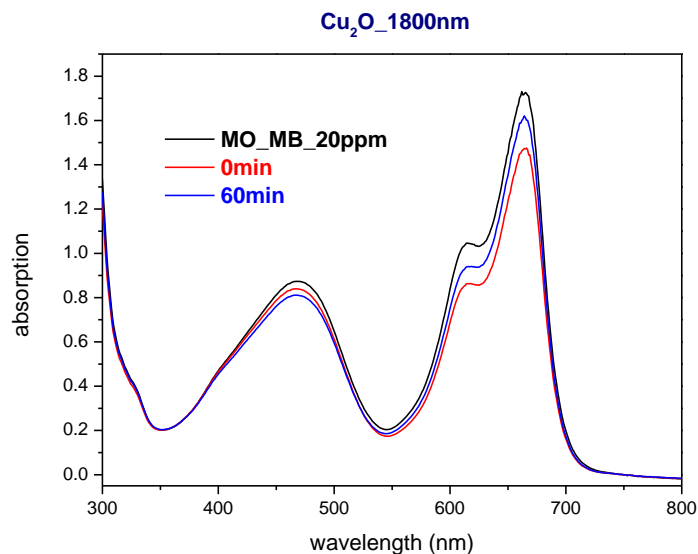
Στις προηγούμενες ενότητες μελετήσαμε την προσρόφηση μορίων τριών διαφορετικών χρωστικών ουσιών στην επιφάνεια του Cu_2O . Η μελέτη έγινε για κάθε είδος χρωστικής ουσίας ξεχωριστά. Σε αυτή την ενότητα θα ερευνήσουμε την δυνατότητα προσρόφησης μορίων χρωστικών ουσιών προσθέτοντας τον Cu_2O σε μίγμα υδατικών διαλυμάτων δύο διαφορετικών χρωστικών MO και MB.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής:

Σε 2ml H_2O προσθέσαμε 20mg από τα τρία διαφορετικά υλικά Cu_2O και το μίγμα μπήκε στους υπέρηχους για 15min. Στην συνέχεια προσθέσαμε 24ml υδατικού διαλύματος MO και 24ml υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 20ppm και τα δύο. Με τον ίδιο τρόπο φτιάξαμε ένα δείγμα χωρίς καταλύτη προκειμένου να πάρουμε το καθαρό φάσμα των χρωστικών.

Τα διαγράμματα που ακολουθούν αντιστοιχούν σε κάθε δείγμα με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη Cu_2O . Σε κάθε διάγραμμα το πρώτο φάσμα αντιστοιχεί στο μίγμα των χρωστικών χωρίς προσθήκη καταλύτη. Η δεύτερη μέτρηση έγινε μόλις προσθέσαμε τον καταλύτη και η τελευταία έγινε 1h μετά.





Σχήμα 5.7. Φάσματα απορρόφησης του μίγματος χρωστικών MO και MB για τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων Cu₂O.

Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του MO στα 465nm και του MB στα 610nm και 666nm . Σε καμία από τις περιπτώσεις δεν παρατηρείται προσρόφηση ή κατάλυση των μορίων του MB όπως ακριβώς είχαμε διαπιστώσει σε προηγούμενη ενότητα. Αντιθέτως σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε πτώση της κορυφής του MO. Συγκεκριμένα όταν ο καταλύτης Cu₂O αποτελείται από νανοσωματίδια 30nm και 300nm έχουμε μείωση της κορυφής κατά 67.8% και 20% μετά από 1h ανάδευσης. Στην περίπτωση των μικροσωματιδίων έχουμε μείωση της κορυφής κατά 7%. Συνεπώς ακόμα και σε μίγμα χρωστικών ουσιών το Cu₂O μπορεί επιλεκτικά να προσροφά τα ανιονικά μόρια του ρύπου.

5.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

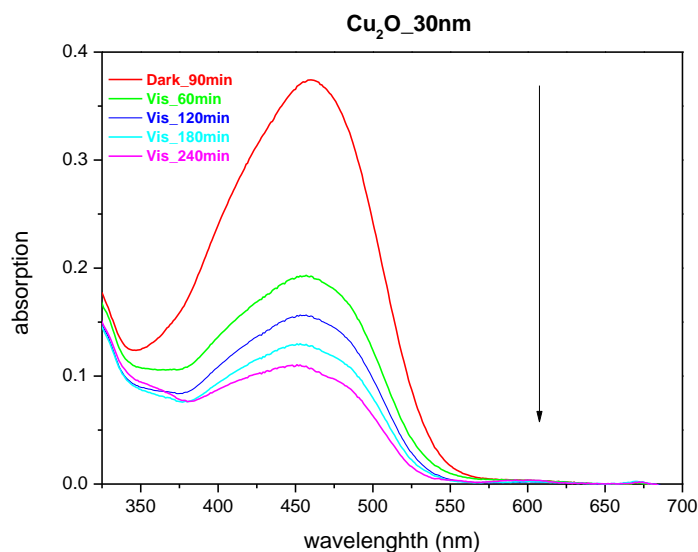
Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Cu₂O. Συγκεκριμένα θα εξετάσουμε εάν το υλικό μας έχει την δυνατότητα να αποδομήσει τα μόρια των χρωστικών ουσιών που θα έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του υπό την επίδραση ακτινοβολίας. Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή λόγω του στενού ενεργειακού χάσματος 2.1eV, ο Cu₂O απορροφά έντονα το φάσμα της ορατής ακτινοβολίας. Αυτή η ιδιότητα ευνοεί το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης υπό ορατή ακτινοβολία. Πέρα από την μελέτη αυτού του φαινομένου θα εξετάσουμε αν η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων. Μία από τις χρωστικές ουσίες που επιλέξαμε να μελετήσουμε είναι το MO το οποίο με βάση τα αποτελέσματα του προηγούμενου

κεφαλαίου προσροφάται στην επιφάνεια του Cu_2O . Επίσης επιλέξαμε το MB το οποίο δεν προσροφάται σε dark αλλά θέλαμε να εξετάσουμε μήπως το φαινόμενο επηρεαστεί από την ορατή ακτινοβολία.

Η προετοιμασία του διαλύματος της χρωστικής σε κάθε περίπτωση έγινε ως εξής: Προσθέσαμε 40mg Cu_2O σε 5ml H_2O και το βάλουμε σε υπέρηχους για 10min. Στην συνέχεια προσθέσαμε 95ml υδατικού διαλύματος χρωστικής συγκέντρωσης 20ppm. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν η εξής: Αρχικά αφήσαμε το δείγμα υπό ανάδευση για ενενήντα λεπτά σε dark ώστε να προσροφηθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα χρωστικής στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην συνέχεια ανάψαμε την λάμπα ορατής ακτινοβολίας. Σε κάθε μέτρηση παίρναμε 2ml από το διάλυμα χρησιμοποιώντας φίλτρο προκειμένου να αφαιρείται ο καταλύτης και το φάσμα που θα παίρνουμε να αντιστοιχεί αποκλειστικά στην χρωστική. Αξίζει να τονίσουμε ότι όλα τα ποσοστά που αναφέρονται στην συνέχεια αντιστοιχούν στην μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη που έχει παραμείνει στο διάλυμα, χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη μας την ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί επάνω στον καταλύτη. Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ένα φωτοκαταλυτικό κουτί διαστάσεων 81cm x81cm x81cm που περιλαμβάνει 4 λάμπες ορατής ακτινοβολίας Philips Master TL- D 18W/840 (l=60cm). Τα φάσματα που ακολουθούν σε κάθε ενότητα τα πήραμε με φασματοφωτόμετρο CARY 50 CON UV-Visible Spectrophotometer.

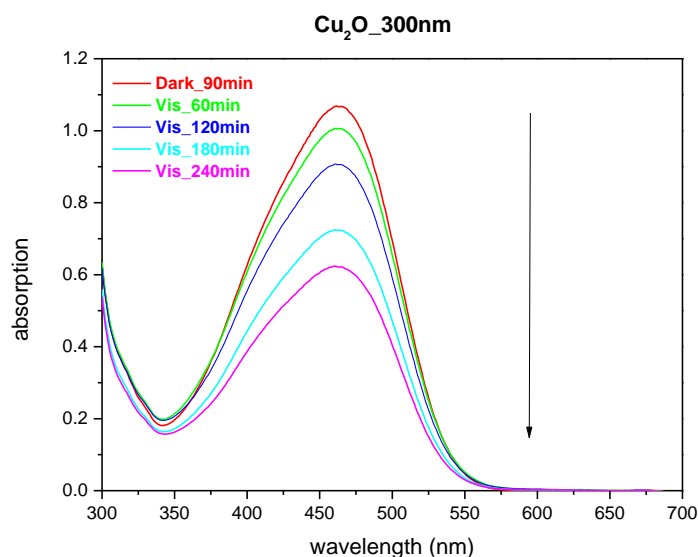
5.2.1 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

Το διάγραμμα που ακολουθεί αντιστοιχεί σε φάσματα απορρόφησης δειγμάτων διαλύματος χρωστικής ουσία MO συγκέντρωσης 20ppm που περιέχει Cu_2O με νανοσωματίδια 30nm. Στο όλα τα φάσματα εμφανίζεται μία κορυφή στα 465nm η οποία αντιστοιχεί στο μήκος κύματος του MO. Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε μετά από μία ώρα έκθεσης του μίγματος σε ορατή ακτινοβολία όπου παρατηρήσαμε μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής που είχε παραμείνει στο διάλυμα κατά 49%. Έπειτα από τέσσερις ώρες ακτινοβολίας το ποσοστό της φωτοκατάλυσης έχει πλέον φτάσει 73%.



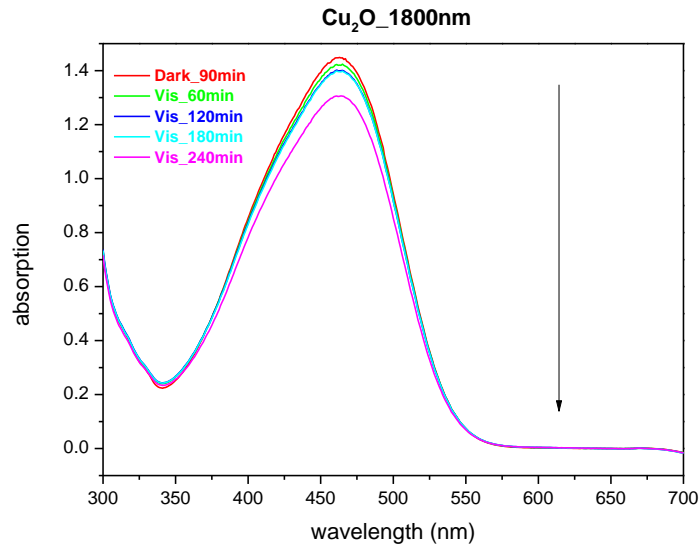
Σχήμα 5.8. Διάγραμμα με τα φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu₂O με σωματίδια μεγέθους 30nm

Ακολουθήσαμε την ίδια πειραματική διαδικασία προσθέτοντας στο διάλυμα της χρωστικής του MO Cu₂O που περιέχει νανοσωματίδια μεγέθους 300nm. Τα φάσματα της κάθε μέτρησης περιλαμβάνονται στο παρακάτω διάγραμμα. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το ποσοστό της φωτοκατάλυσης έπειτα από μία ώρα είναι 6% ενώ έπειτα από τέσσερις ώρες φτάνει 42%.



Σχήμα 5.9. Διάγραμμα με τα φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu₂O με σωματίδια μεγέθους 300nm

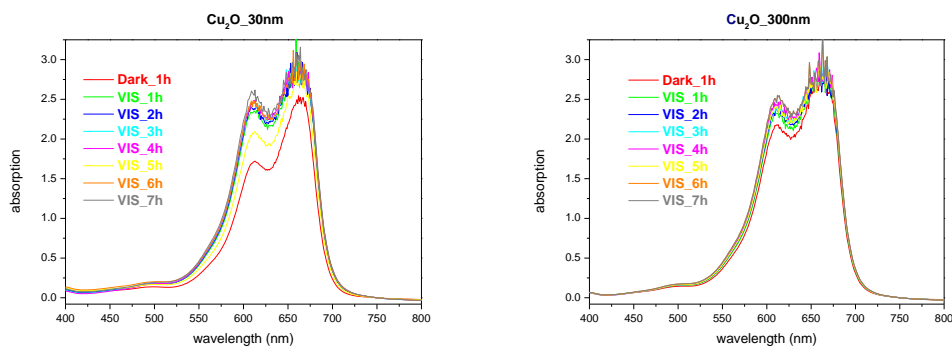
Αισθητά μειωμένη είναι η φωτοκατάλυση στην περίπτωση των μικροσωματιδίων, Συγκεκριμένα έπειτα από μία ώρα ακτινοβολήσης του μίγματος έχουμε μόλις 2% ποσοστό φωτοκατάλυσης ενώ μετά από τέσσερις ώρες φτάνει 10%.

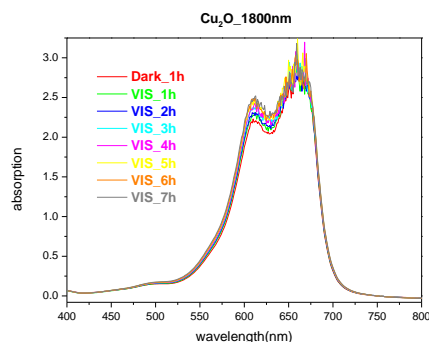


Σχήμα 5.10. Διάγραμμα με τα φάσματα απορρόφησης του MO με και χωρίς καταλύτη Cu_2O με σωματίδια μεγέθους 1800nm.

5.2.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

Σε αυτή την ενότητα μελετάμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Cu_2O για την χρωστική ουσία MB. Η μελέτη έγινε για τρία διαφορετικά μεγέθη των σωματιδίων. Η προετοιμασία του δείγματος και η πειραματική διαδικασία έγιναν με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως στην προηγούμενη ενότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση σε dark για μία μόνο ώρα εφόσον είχαμε ήδη διαπιστώσει ότι το MB ακόμα και σε μεγαλύτερους χρόνους δεν προσροφάται από το Cu_2O .



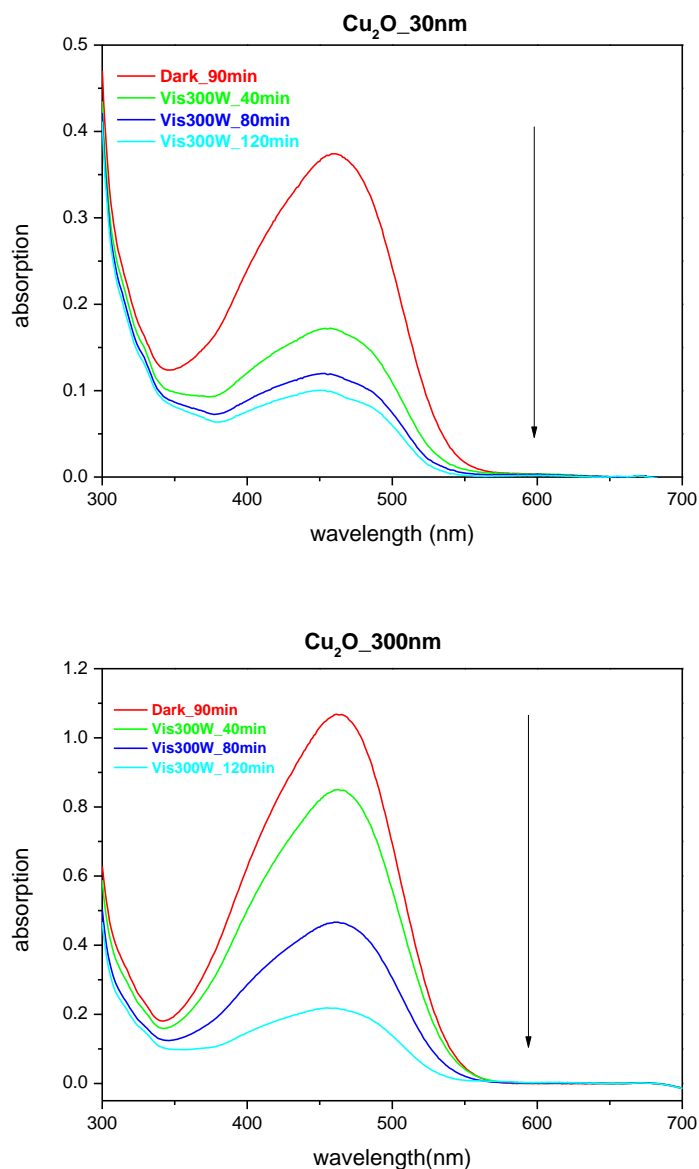


Σχήμα 5.11. Διαγράμματα με τα φάσματα απορρόφησης του MB με καταλύτη Cu_2O .

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων Cu_2O . Παρατηρούμε ότι ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων το συγκεκριμένο υλικό δεν καταλύει τα μόρια του MB υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, ακόμα και έπειτα από επτά ώρες. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο πείραμα έγινε χρησιμοποιώντας ως ρύπο Rh6G όπου και σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρήσαμε το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης.

5.2.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ ΜΕ ΙΣΧΥΡΟΤΕΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ 300WATT

Σε αυτή την ενότητα εξετάσαμε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του Cu_2O υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας από λάμπες ισχύς 300watt. Μελετήθηκαν και τα τρία υλικά Cu_2O με τα τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων σε υδατικό διάλυμα MO συγκέντρωσης 20ppm. Η προετοιμασία των υλικών έγινε όπως περιγράφεται στην εισαγωγή. Αφού ενεργοποιήσαμε τις λάμπες παίρναμε μέτρηση ανά 40min . Στο Σχήμα 5.12 ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης για τα σωματίδια με μέγεθος 30nm και 300nm. Η ίδια διαδικασία έγινε και για τα σωματίδια με μέγεθος 1800nm αλλά σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης δεν δούλεψε με τόσο ισχυρή ακτινοβολία.



Σχήμα 5.12. Διαγράμματα με τα φάσματα απορρόφησης του MO με καταλύτη Cu₂O.

Στην περίπτωση που το διάλυμα της χρωστικής περιέχει νανοσωματίδια Cu₂O μεγέθους 30nm παρατηρούμε μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής κατά 73% έπειτα από 120min δηλαδή στον μισό χρόνο σε σχέση με. Από τη άλλη στην περίπτωση των μεγαλύτερων σωματιδίων Cu₂O 300nm το ποσοστό της φωτοκατάλυσης είναι 80% σε 120min ενώ με τις ασθενέστερες λάμπες είχαμε φτάσει μόλις 42% έπειτα από 4h. Συνεπώς καταλήγουμε ότι όσο πιο ισχυρή είναι η ορατή ακτινοβολία τόσο πιο έντονο και πιο γρήγορο είναι το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης, εκτός από την περίπτωση των μικροσωματιδίων όπου ο μηχανισμός δεν δούλεψε.

6. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ολοκληρώνοντας την έρευνα σχετικά με την σύνθεση, καταφέραμε να φτιάξουμε υλικό με δομή Cu_2O με σωματίδια των οποίων μπορούμε να ελέγξουμε το μέγεθος και την μορφολογία.

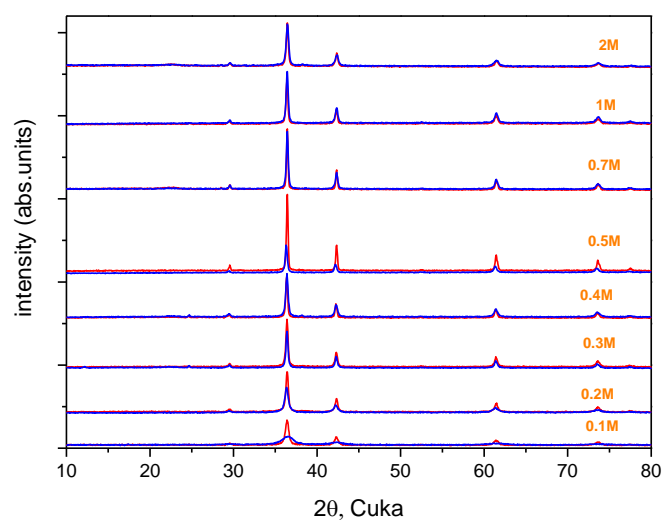
Σχετικά με την δομή του υλικού διαπιστώσαμε ότι παραμένει η ίδια Cu_2O ανεξάρτητα από τον χρόνο αντίδρασης όταν αυτός είναι μεταξύ 5min-30min (για μεγαλύτερους χρόνους δεν είναι δυνατόν να απομονώσουμε στερεό). Επιπλέον η δομή δεν επηρεάζεται από το είδος και την συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος αλλά ούτε και από την συνθετική πορεία που ακολουθούμε είτε είναι η Συνθετική Πορεία I ή II. Επίσης η δομή παραμένει ανεπηρέαστη και στην περίπτωση που μεταβάλλουμε την αναλογία $\text{Cu}:\text{Asc}$ από 1:1 σε 1:2 ή 2:1. Αντιθέτως αντικαθιστώντας τον οξειδωτικό παράγοντα του ασκορβικού με άλλα αντιδραστήρια παρόμοιας δομής, παίρνουμε δομή CuO .

Όσο αναφορά την μορφολογία των υλικών ο μοναδικός παράγοντας που δεν την επηρεάζει είναι ο χρόνος αντίδρασης. Το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να καθοριστεί από το είδος την συνθετικής πορείας που ακολουθούμε. Στην περίπτωση της Συνθετικής Πορεία I παίρνουμε κύβους ενώ στην Συνθετική Πορεία II παίρνουμε σφαίρες. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από την πυκνότητα του αλκαλικού διαλύματος αφού όσο πιο πυκνό είναι τόσο πιο μεγάλα σωματίδια παίρνουμε. Επιπλέον παρατηρήσαμε ότι σε γενικές γραμμές όταν χρησιμοποιούμε καυστικό νάτριο τα σωματίδια είναι μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά που περιέχουν καυστικό κάλιο. Όμως αξίζει να σημειωθεί ότι όταν μεταβάλλουμε την αναλογία $\text{Cu}:\text{Asc}$ παρόλο που η δομή παραμένει η ίδια όπως αναφέραμε και παραπάνω, η μορφολογία αλλοιώνεται περνώντας σωματίδια χωρίς καθορισμένο σχήμα.

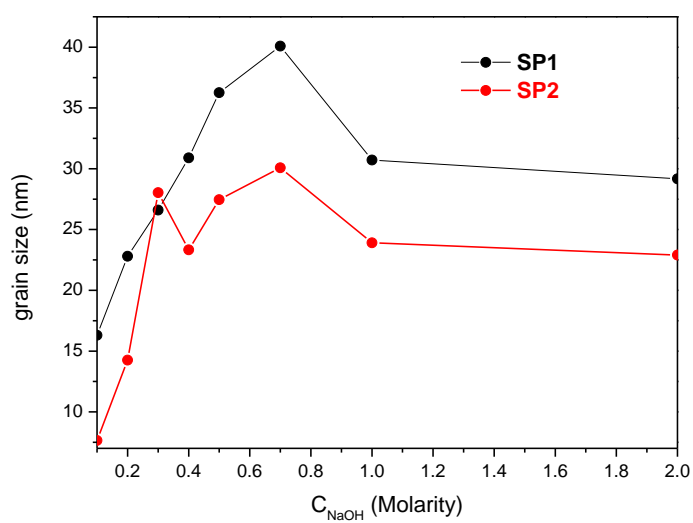
Στην συνέχεια συγκεντρώσαμε τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω ενοτήτων προκειμένου να τα συγκρίνουμε ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους

- την συνθετική πορεία που ακολουθούμε
- το είδος του αλκαλικού διαλύματος που χρησιμοποιούμε

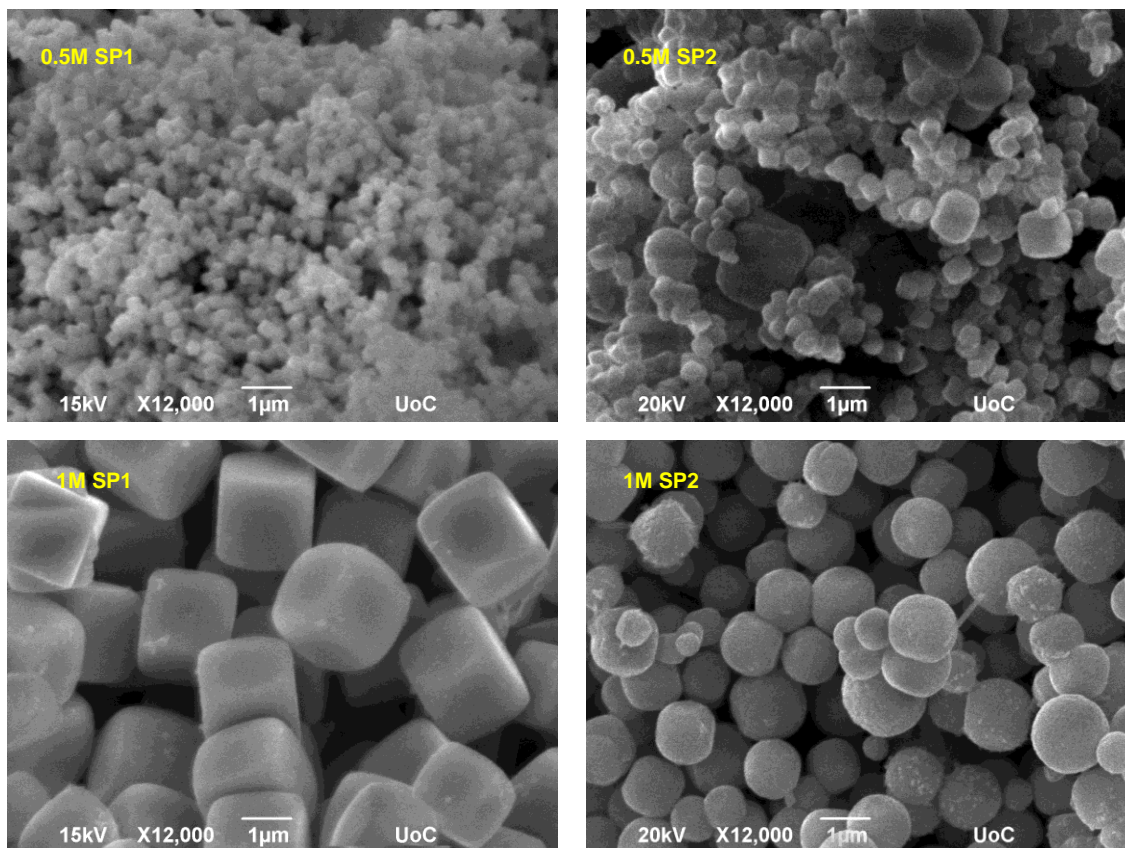
Αρχικά εξετάζουμε τον παράγοντα της συνθετικής πορείας. Συνεπώς συγκρίνουμε σε πρώτη φάση τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτινών X και τις φωτογραφίες SEM των υλικών που περιέχουν υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου. Ο χρόνος αντίδρασης όλων των υλικών είναι 15min.



Σχήμα 6.1. Διάγραμμα ακτίνων Χ των υλικών Cu_2O που περιέχουν υδροξείδιο του νατρίου (κόκκινο: Συνθετική Πορεία I μπλε: Συνθετική Πορεία II)



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα grain size σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaOH



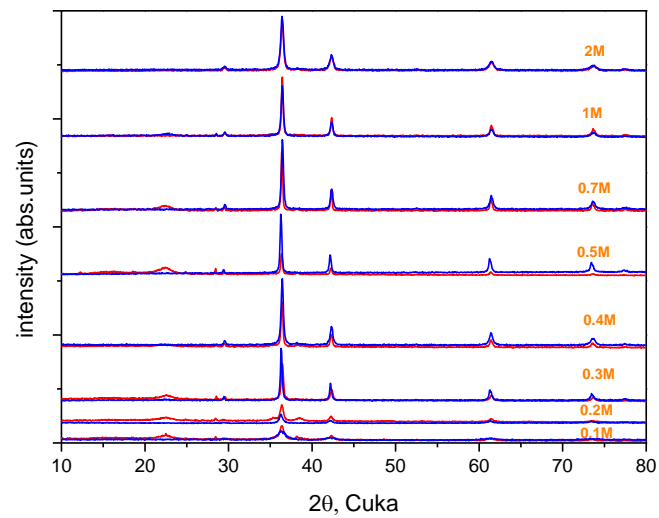
Εικόνες 6.1. Ενδεικτικές φωτογραφίες των υλικών Cu_2O που περιέχουν υδροξείδιο νατρίου

Στο διάγραμμα ακτίνων X του Σχήματος 6.1 παρατηρούμε ότι ανεξάρτητα από την συνθετική πορεία που ακολουθούμε η δομή των υλικών που παίρνουμε είναι Cu_2O εφόσον εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες 29.5° , 36.4° , 42.3° , 61.4° , και 73.5° που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (111), (200), (220) και $(311)^a$. Όσο αναφορά την κρυσταλλικότητα των υλικών από το Σχήμα 6.2 διαπιστώνουμε ότι στην περίπτωση της Συνθετικής Πορείας I έχουμε μεγαλύτερες τιμές grain size συνεπώς έχουν και καλύτερη κρυσταλλικότητα. Λόγω περιορισμού στη διακριτική ικανότητα του Rigaku τιμές κρυσταλλικότητας πάνω από 40 nm δεν μπορούσαν να είναι αξιόπιστες. Ως εκ τούτου μεγαλύτερου μεγέθους κρύσταλλοι χαρακτηρίστηκαν μόνο με βάση μετρήσεις από SEM.

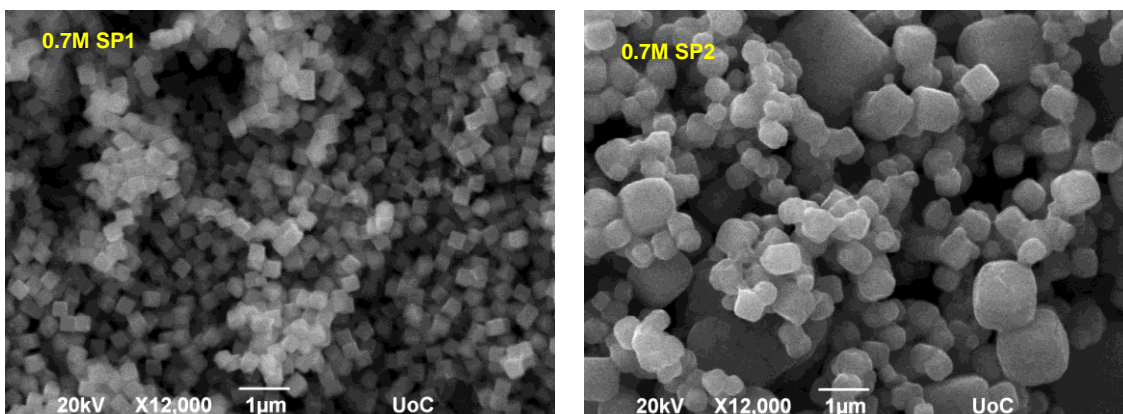
Σχετικά με την μορφολογία των υλικών, ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I τα σωματίδια του υλικού έχουν σχήμα κύβων και ομοιόμορφο σχήμα. Συγκεκριμένα όταν η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου είναι 0.5M παίρνουμε νανοσωματίδια μεγέθους 300nm ενώ όταν είναι πυκνότερο 1M παίρνουμε μικροσωματίδια μεγέθους 1800nm. Από την άλλη ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II τα σωματίδια δεν εμφανίζουν ομοιομορφία στο μέγεθος τους ανεξάρτητα από

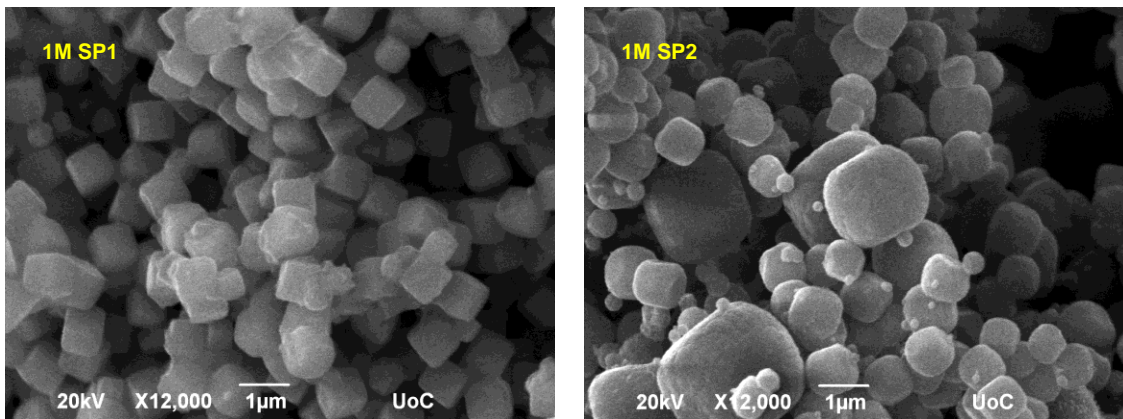
την συγκέντρωση του NaOH. Ός προς το σχήμα για αραιό διάλυμα NaOH τα σωματίδια εμφανίζουν ποικιλία στο σχήμα τους ενώ για πυκνότερο διάλυμα παίρνουμε σφαιρικό σχήμα (Εικόνα 6.1)

Στην συνέχεια κάνουμε ακριβώς την ίδια μελέτη για τα υλικά που περιέχουν υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου και η σύνθεση τους έχει γίνει με τις δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες.. Στο Σχήμα 6.3 παίρνουμε τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτινών X τα οποία μας δίνουν πληροφορίες για την δομή των υλικών ενώ στον Σχήμα 6.4 εμφανίζεται η συμπεριφορά του grain size για τις δύο Συνθετικές Πορείες. Επιπλέον ακολουθούν φωτογραφίες των υλικών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Εικόνα 6.2)



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα ακτινών X υλικών που παρασκευάστηκαν με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος KOH ακολουθώντας δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες (κόκκινο: Συνθετική Πορεία I μπλε: Συνθετική Πορεία II)



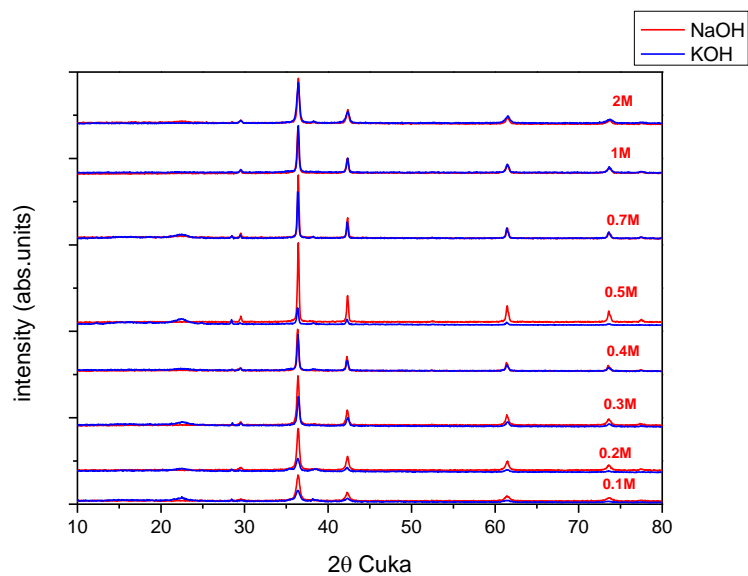


Εικόνα 6.2: Φωτογραφίες των υλικών Cu_2O που περιέχουν υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου ακολουθώντας δύο διαφορετικές συνθετικές

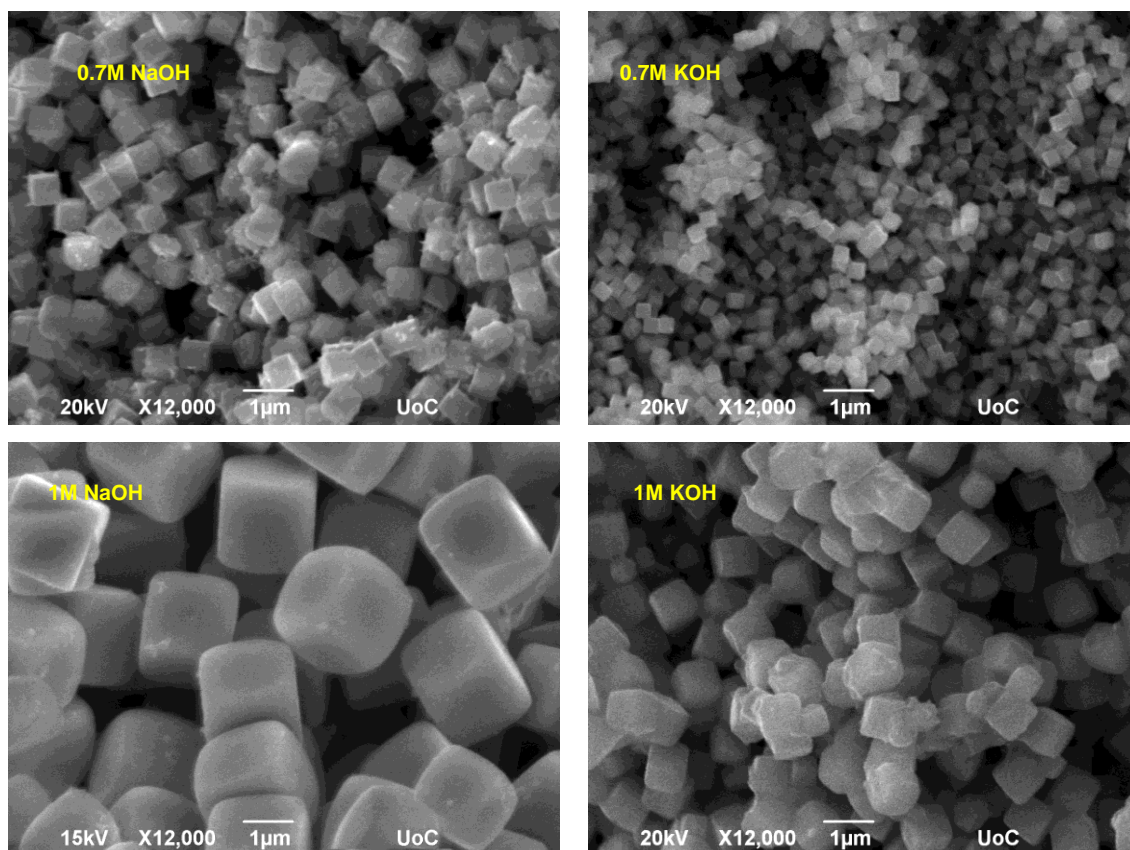
Συμπεραίνουμε ότι ανεξάρτητα από την Συνθετική Πορεία που έχουμε ακολουθήσει το υλικό που παίρνουμε έχει δομή που αντιστοιχεί στο Cu_2O . Ως προς την κρυσταλλικότητα σε γενικές γραμμές τα υλικά που η σύνθεση τους έγινε με βάση την Συνθετική Πορεία I έχουν μεγαλύτερες τιμές grain size συνεπώς είναι πιο κρυσταλλικά.

Με βάση τις φωτογραφίες παραπάνω διαπιστώνουμε ότι ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I τα σωματίδια των δειγμάτων έχουν σχήμα κύβου και επιπλέον έχουν ομοιόμορφο μέγεθος το οποίο είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος του καυστικού καλίου. Αντιθέτως στην περίπτωση της Συνθετικής Πορεία II τα σωματίδια δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη μορφολογία και το μέγεθος τους ποικίλει για κάθε δείγμα.

Σε δεύτερη φάση εξετάζουμε αν το αλκαλικό διάλυμα παίζει καθοριστικό ρόλο στην δομή και την μορφολογία του υλικού. Ακολουθούν τα αποτελέσματα XRD και Φωτογραφίες SEM των υλικών που η σύνθεση τους έγινε με βάση την Συνθετική Πορεία I.



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα ακτινών X Cu_2O που παρασκευάστηκε με δύο διαφορετικά αλκαλικά διαλύματα ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία I (κόκκινο NaOH, μπλε KOH)

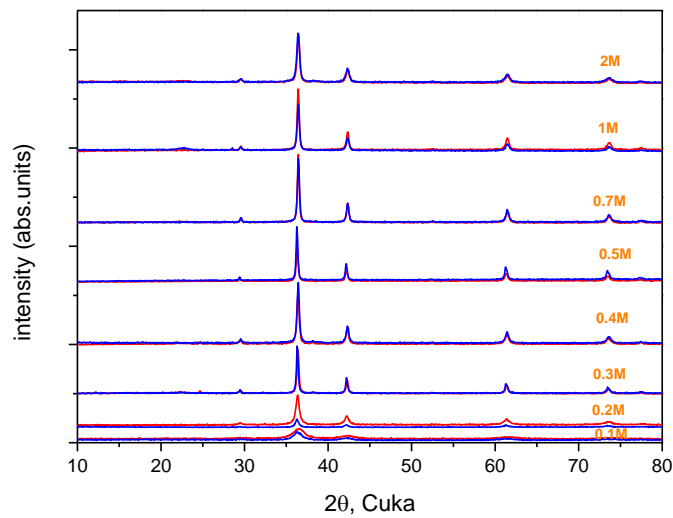


Εικόνα 6.3: Εικόνες υλικών με δύο διαφορετικά αλκαλικά υδατικά διαλύματα (αριστερά: καυστικό νάτριο δεξιά: καυστικό κάλιο)

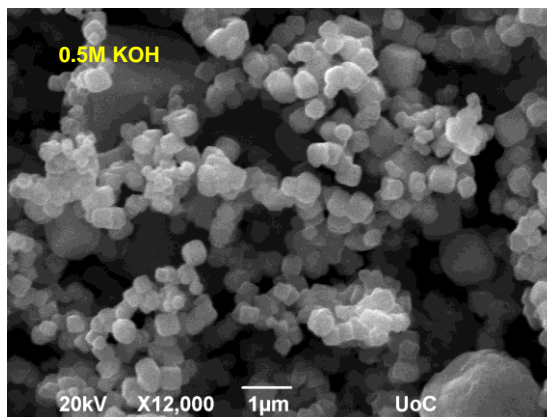
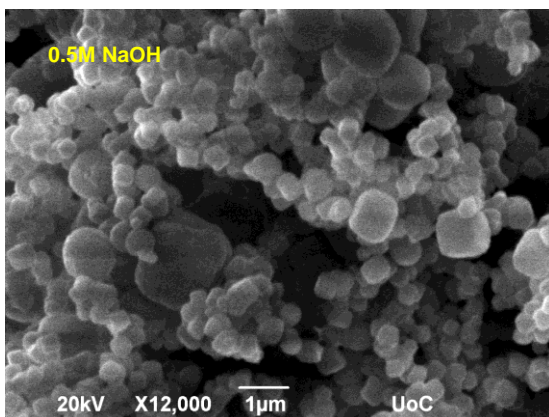
Παρατηρώντας το γράφημα του Σχήματος 6.4 συμπεραίνουμε ότι σε γενικές γραμμές οι κορυφές των δειγμάτων με NaOH είναι πιο στενές και έντονες σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα με KOH.

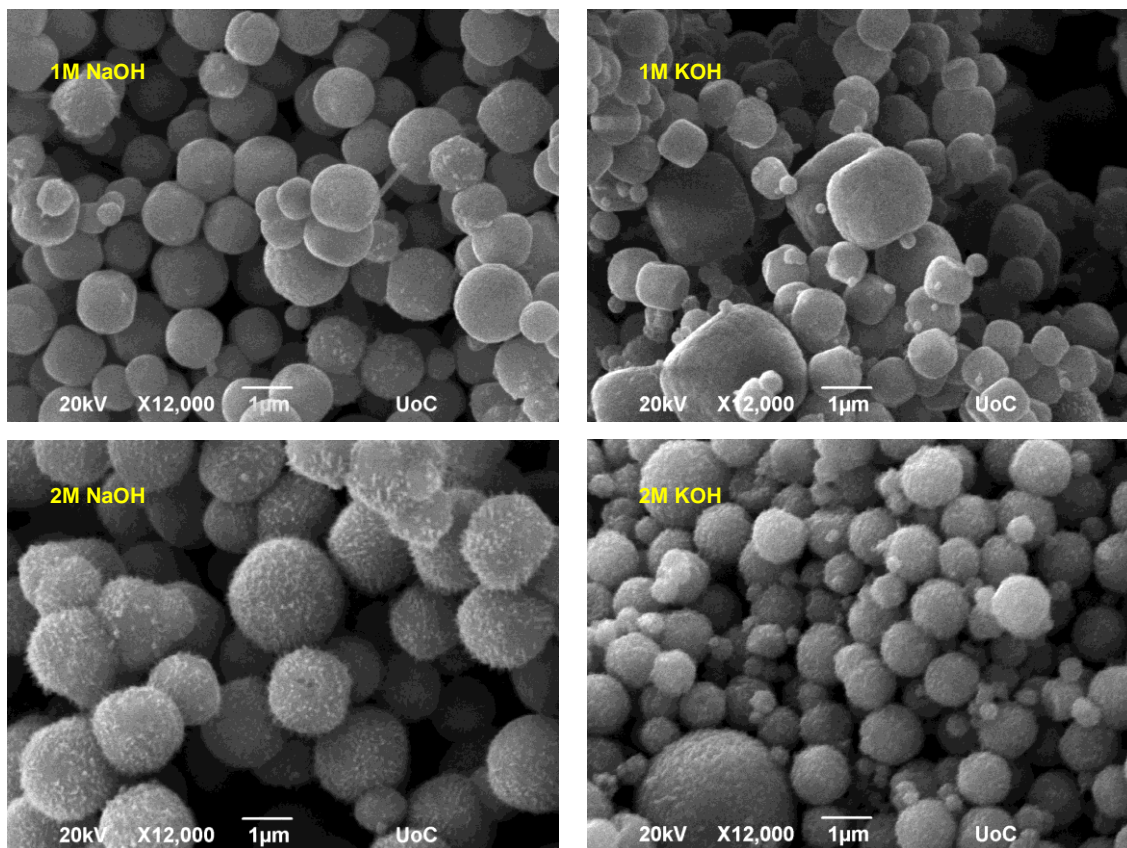
Σχετικά με την μορφολογία (Εικόνα 6.3) διαπιστώνουμε ότι και στις δυο περιπτώσεις τα σωματίδια που σχηματίζονται έχουν κυβικό σχήμα. Ως προς το μέγεθος παρατηρούμε ότι τα σωματίδια όπου η σύνθεση τους έχει γίνει με NaOH είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα ίδια συγκέντρωσης KOH.

Στην συνέχεια συγκρίνουμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα των υλικών της Συνθετικής Πορεία II.



Σχήμα 6.5 Διάγραμμα ακτινών X υλικών που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II με δύο διαφορετικά αλκαλικά υδατικά διαλύματα (κόκκινο: NaOH μπλε: KOH)





Εικόνα 6.4. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υλικών Cu_2O που παρασκευάστηκαν με την Συνθετική Πορεία II με δύο διαφορετικά υδατικά αλκαλικά διαλύματα

Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις υδατικών διαλυμάτων καυστικού τα υλικά δεν έχουν καλή κρυσταλλικότητα στις περιπτώσεις πολύ αραιών και πολύ πυκνών διαλυμάτων Σχήμα 6.5. Σε γενικές γραμμές διαπιστώνουμε ότι ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II τα υλικά που περιέχουν NaOH δεν έχουν τόσο καλή κρυσταλλικότητα όσο τα αντίστοιχα με KOH . Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με την αντίστοιχη διαπίστωση που είχαμε κάνει για την Συνθετική Πορεία I σύμφωνα με την οποία τα υλικά με NaOH ήταν πιο κρυσταλλικά σε σχέση με αντίστοιχα υλικά με KOH .

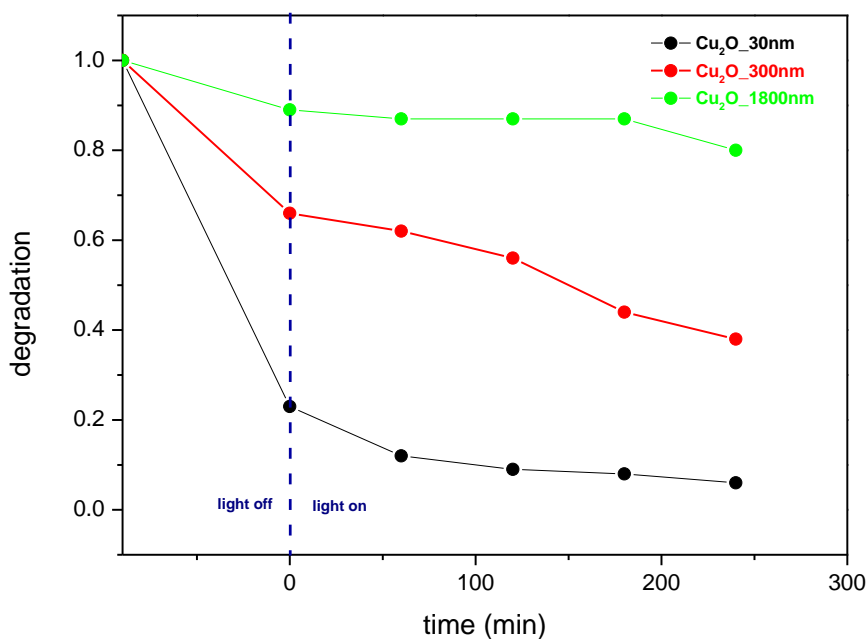
Σχετικά με την μορφολογία παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις τα σωματίδια των δειγμάτων δεν έχουν καθορισμένο σχήμα Εικόνα 6.4. Δεύτερον αξίζει να σημειωθεί ότι όταν χρησιμοποιούμε καυστικό νάτριο συγκέντρωσης 1M τα σωματίδια έχουν σχήμα σφαίρας ενώ όταν χρησιμοποιούμε υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου ίδιας συγκέντρωσης τα σωματίδια εξακολουθούν να μην έχουν καθορισμένο σχήμα.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με αντίστοιχα αποτελέσματα των ομάδων που ακολούθησαν παρόμοιες συνθετικές πορείες [8],[9],[12],[13] καταφέραμε να φτιάξουμε Cu_2O που αποτελούνται από κυβικά σωματίδια με ελεγχόμενο μέγεθος 30nm-1800nm ενώ μέχρι τώρα οι μικρότεροι κύβιοι που είχαν φτιαχτεί ήταν 80nm [13]. Οι [8] ακολουθώντας την Συνθετική Πορεία II

εξέτασαν την επιρροή της συγκέντρωσης των μορίων χαλκού και αναγωγικού παράγοντα στην μορφολογία των σωματιδίων του Cu_2O και κατέληξαν ότι όσο πιο αραιά είναι τόσο πιο μεγάλα σωματίδια έπαιρναν. Κατά την διάρκεια της έρευνας μας εξετάζοντας τον ίδιο παράγοντα για την Συνθετική Πορεία I διαπιστώσαμε ότι όσο πιο πυκνά είναι τα διαλύματα οξικού χαλκού και ασκορβικού τόσο πιο μικρά σωματίδια παίρνουμε αλλά χωρίς να έχουν κυβικό σχήμα και ομοιόμορφο μέγεθος.

Στο 4^ο Κεφάλαιο της εργασίας εξετάσαμε την σταθερότητα του υλικού. Όσο αναφορά τον χρόνο καταλήξαμε σε γενικές γραμμές ότι τα υλικά της Συνθετικής Πορεία I οξειδώνονται επιφανειακά δημιουργώντας ένα επιφανειακό στρώμα CuO επηρεάζοντας και την μορφολογία τους σε κάποιες περιπτώσεις. Επιπλέον η θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην δομή και την μορφολογία των υλικών. Διαπιστώσαμε ότι όσο πιο μικρά είναι τα νανοσωματίδια αρχίζουν να οξειδώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλοιώνοντας και την μορφολογία τους. Τέλος σχετικά με την διασπορά τους σε διαλύτες εμφανίζουν καλύτερη διασπορά στην μεθανόλη ενώ σε μορφή πάστας έχουμε καλύτερη ομοιομορφία όταν η πάστα είναι πιο πυκνή.

Στο Κεφάλαιο 5 εξετάσαμε την προσρόφηση και την κατάλυση ρύπων από το Cu_2O . Σκόπιμα επιλέξαμε τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων προκειμένου να ελέγξουμε αν επηρεάζονται τα παραπάνω φαινόμενα. Χρησιμοποιήσαμε ως ρύπους τρία διαφορετικά αζωχρώματα MO, MB και Rh6G. Διαπιστώσαμε ότι το υλικό μας προσροφά μόνο ανιονικά μόρια (MO) ακόμα και όταν προστεθεί σε μίγμα των παραπάνω αζωχρωμάτων. Συγκεκριμένα τα σωματίδια μεγέθους 30nm εμφάνισαν το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης το οποίο έφτανε το 77% έπειτα από 90min. Επιπλέον παρατηρήσαμε ότι το ίδιο μέγεθος σωματιδίων αποδομεί το μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου φτάνοντας το 73% μετά από τέσσερις ώρες υπό ορατή ακτινοβολία. Μελετώντας τα δύο φαινόμενα ταυτόχρονα καταλήγουμε ότι τα νανοσωματίδια 30nm μειώνουν την συγκέντρωση του ρύπου κατά 94% επί της συνολικής, τα 300nm την μειώνουν κατά 62% ενώ τα 1800nm μόλις 20%. Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί στο Σχήμα 6.6.



Σχήμα 6.6

Θα πρέπει να τονίσουμε ότι μέχρι τώρα το μικρότερο μέγεθος κυβικών σωματιδίων που έχουν μελετηθεί ως προς την προσρόφηση και την κατάλυση αζωχρωμάτων είναι 110nm ενώ το μεγαλύτερο είναι 1μm οι οποίοι όμως εξέτασαν τα δύο φαινόμενα ταυτόχρονα και όχι ξεχωριστά όπως κάναμε εμείς. Σε γενικές γραμμές αγνοώντας την μορφολογία των σωματιδίων, το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης των νανο και μικρό σωματιδίων έπειτα από 3h-7h είναι 83% και 10% αντίστοιχα. Από την άλλη στην περίπτωση μας σε μόλις 90min οι νανοκύβιοι προσρόφησαν 77% και οι μικροκύβιοι 11%. Σχετικά με την κατάλυση Κατά το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης οι περισσότερες ομάδες χρησιμοποίησαν ηλιακή ακτινοβολία ή λάμπες με ισχύ μεταξύ 200W-1000W. Τα αποτελέσματα που παραθέτουμε παραπάνω προκύπτουν από πειράματα που έγιναν με λάμπα ορατής ακτινοβολίας μικρής ισχύος μόλις 72W δηλαδή πολύ ασθενή σε σχέση με τις εντάσεις που έχουν εφαρμοστεί μέχρι τώρα. Παρόμοιες μετρήσεις έγιναν και με μεγαλύτερης έντασης λάμπα 300W όπου παρατηρήσαμε ότι σε αυτή την περίπτωση το μηχανισμός της φωτοκατάλυσης είναι πιο έντονος και γρήγορος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων της κρυσταλλικότητας ενός νανοδομημένου υλικού, όπως οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κτλ. Επίσης, με την περίθλαση ακτινών X, XRD μπορεί να γίνει και ταυτοποίηση ενός άγνωστου υλικού.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτινών X, με ακτινοβολία η οποία συνήθως προέρχεται από μια λυχνία Cu ή Mo, έναν δειγματοφόρα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος (τάξης ατομικών διαστάσεων). Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτινών X είναι μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X.

Το φάσμα εκπομπής ακτινών-X από λυχνία μετάλλου αποτελείται από ένα συνεχές υπόβαθρο και από χαρακτηριστικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα φωτονίων παράγεται από την επιβράδυνση των ηλεκτρονίων (e^-) (ακτινοβολία πέδησης Bremsstrahlung) από το μεταλλικό στόχο της ανόδου της λυχνίας. Οι χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής συμβολίζονται με τα γράμματα K α , K β ... Όπου το πρώτο γράμμα δείχνει τη στοιβάδα προς την οποία γίνεται η μετάβαση ενώ ο δείκτης δείχνει τον αριθμό των φλοιών που το ηλεκτρόνιο άλλαξε κατά την μετάβαση του.

Τρεις είναι οι κύριοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φωτονίων ύλης στην περιοχή μικρών μήκων κύματος.

- Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Το φαινόμενο Compton
- Δίδυμη γένεση

Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορέα) από μη κρυσταλλικό υλικό –ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση- μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου με σταθερό ρυθμό. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτινών X.

Η δέσμη των ακτινών που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού.

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την παρακάτω σχέση, γνωστή και ως νόμος του Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

όπου n είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ η γωνία πρόσπτωσης.

Η εξίσωση Scherrer συνδέει το μέσο μέγεθος κόκκων με τη διαπλάτυνση των κορυφών XRD. Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του μεγέθους κόκκων σε περιπτώσεις υλικού με κόκκους μικρότερους του 1μm. Η εξίσωση Scherrer δίνεται από την σχέση:

$$g = k \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$$

g: Μέγεθος Κόκκων (nm)

k: 0,9 (σταθερός συντελεστής)

λ: Μήκος κύματος της ακτινοβολίας (0,154nm)

B: πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της (FWHM-Full Width at Half Maximum) (rad)

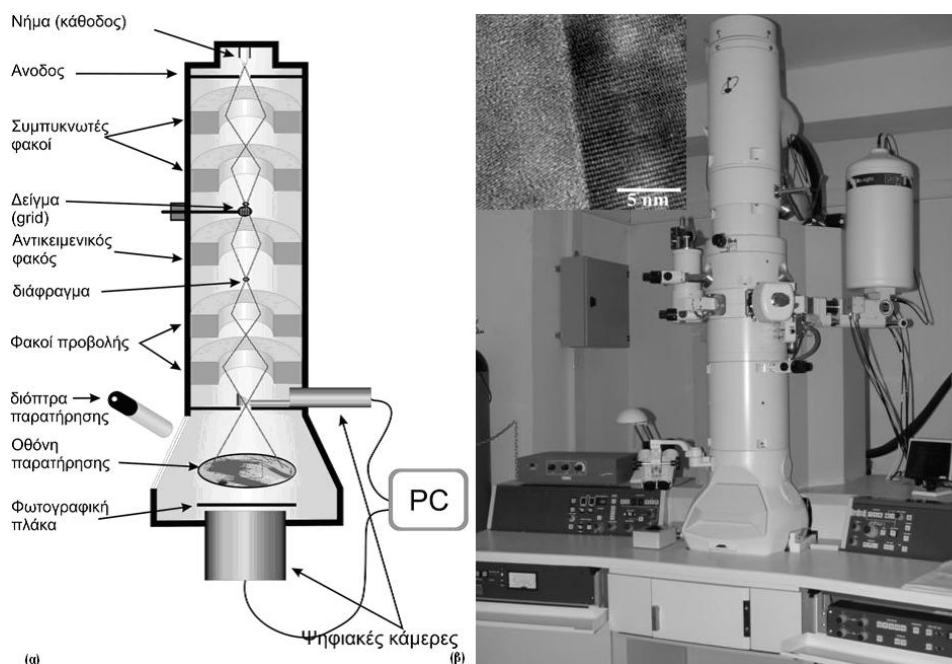
cosθ: το συνημίτονο της γωνίας περίθλασης

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των κόκκων που προκύπτει είναι το μέσο μέγεθος. Το πραγματικό μέσο μέγεθος (number average size) το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί με TEM, είναι συνήθως μικρότερο.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)

Οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την μελέτη της υφής των υλικών, όπως μέγεθος και σχήμα σωματιδίων, καθώς και για την εύρεση ατομικών χαρακτηριστικών.

Στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) (Εικόνα 1), η πηγή ηλεκτρονίων προκύπτει από ένα νήμα βολφραμίου ή κρυστάλλου LaB_6 . Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο και της ανόδου εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-300 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού τους πεδίου (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Η διακριτική ικανότητα του TEM περιορίζεται από τις ατέλειες αυτών των



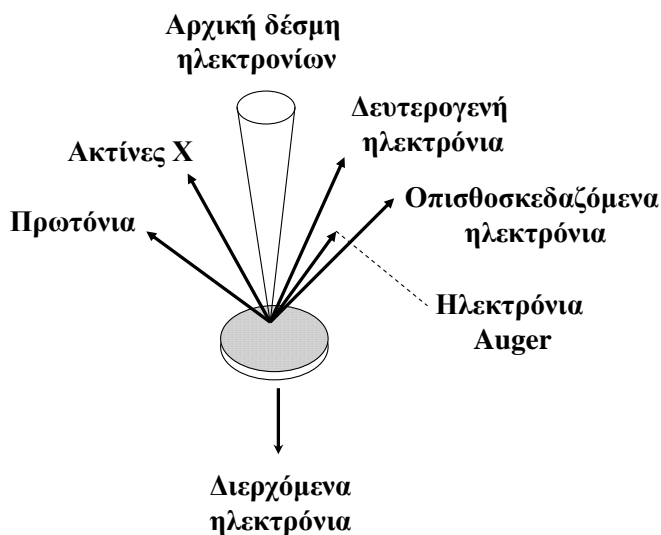
Εικόνα 1. Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.

ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα που έχει επιτευχθεί είναι της τάξης των 1.2 Å κάτω από ιδανικές συνθήκες δείγματος και περιβάλλοντος. Όταν μία δέσμη

ηλεκτρονίων διαπερνά ένα λεπτό δείγμα, τότε

τα άτομα του δείγματος αλληλεπιδρούν με τα γρήγορα ηλεκτρόνια της δέσμης με δύο τρόπους.

- I. Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου – Πυρήνα
- II. Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου με τα Ηλεκτρόνια τροχιακών γύρω από τον πυρήνα



Ο δεύτερος τρόπος σκέδασης είναι πιο σημαντικός στον σχηματισμό ειδώλου σε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα τροχιακά είναι πολύ περισσότερα από τους πυρήνες των ατόμων.

Ο αριθμός των σκεδαζόμενων πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι ανάλογος του αριθμού και του μεγέθους των ατόμων του δείγματος καθώς επίσης και του πάχους του δείγματος. Επομένως, η συνολική σκέδαση είναι ανάλογη του γινομένου αυτών των παραμέτρων, δηλαδή της πυκνότητας και του πάχους του δείγματος. Αυτό το γινόμενο είναι χαρακτηριστικό για κάθε δείγμα και ονομάζεται 'πυκνότητα μάζας'. Περιοχές με μεγάλη πυκνότητα μάζας θα δώσουν λιγότερα ηλεκτρόνια (σκοτεινή περιοχή), ενώ περιοχές περισσότερο διαπερατές (φωτεινή περιοχή) και έτσι σχηματίζεται το είδωλο του δείγματος. Το TEM μπορεί να σχηματίσει είδωλα δειγμάτων μόνο όταν αυτά είναι αρκετά λεπτά (~500Å) ώστε ένα σημαντικό ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (50-90%) να διαπερνά το δείγμα. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκευάσμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφισης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Torr τουλάχιστον.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος παράγεται από δέσμη ηλεκτρονίων, διαμέτρου τουλάχιστον 5 nm, τα οποία είτε έχουν οπισθοσκεδαστεί από την επιφάνεια του (back-scattered) είτε από τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του προς μελέτη στερεού.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια (10–50eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται. Το κενό που εφαρμόζεται στην μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

Σάρωσης είναι σχετικά υψηλό (10^{-5} Torr). Η ευκρίνεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης φθάνει σε ατομικό επίπεδο (~ 5 nm) αλλά σε χαμηλά όρια η ευκρίνεια εξαρτάται από την φύση του υλικού και όχι από την ίδια την τεχνική. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα που παράγει θολή και παραμορφωμένη εικόνα δείγματος.

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στην τεχνική αυτή μελετώνται οι αλλαγές στη μάζα ενός δείγματος, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης. Μεταξύ των διεργασιών που μελετούνται με TGA περιλαμβάνονται διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα που συνοδεύονται από μεταβολές μάζας, όπως αποσύνθεση, απορρόφηση, εκρόφηση, αφυδάτωση, εξάχνωση, εξάτμιση κ.ά. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε ατμόσφαιρα αέρα ή αδρανούς αερίου, όπως είναι Άζωτο, Αργό ή Ήλιο και η μάζα καταγράφεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Τα κύρια εξαρτήματα του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού, που αποκαλείται ο θερμοζυγός, είναι ένας καταγραφέας ισορροπίας, ένας φούρνος, ένας προγραμματιστής θερμοκρασίας, ένας δειγματοφορέας, ένας στεγανός χώρος για την διασφάλιση της απαραίτητης ατμόσφαιρας, και ένα μέσο για καταγραφή και επίδειξη των δεδομένων.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Όλα σχεδόν τα αέρια μπορούν να ροφηθούν στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Με τη ρόφηση ολοένα και περισσότερων μορίων αερίου, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα που καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του υλικού. Η ειδική επιφάνεια (specific surface area), η οποία ισούται με τη συνολική επιφάνεια του προς μελέτη υλικού ανά μονάδα επιφανειακής όγκου, μπορεί να μετρηθεί με βάση τη θεωρία BET (Brunauer –Emmett – Teller). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός μορίων αερίου, που απαιτείται για την κάλυψη μιας μονοστιβάδας Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου πάνω στην επιφάνεια του νανοδομημένου υλικού. Στη συνέχεια, ακολουθείται η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του υλικού. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και από τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση εξισώσεων υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://users.sch.gr/avelentz/CD%20METRSHS%20h/theor%20imiagogi.htm>
2. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82#/media/File:Cuire_natif_3\(USA\).jpg](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82#/media/File:Cuire_natif_3(USA).jpg)
3. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide#/media/File:Copper\(II\)-oxide-unit-cell-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide#/media/File:Copper(II)-oxide-unit-cell-3D-balls.png)
4. Anneli Önsten, Martin Månsson, Thomas Claesson, Takayuki Muro, Tomohiro Matsushita, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Ulf O. Karlsson, and Oscar Tjernberg “Probing the valence band structure of Cu₂O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy” *Physical review. B, Condensed matter* (Impact Factor: 3.66). 09/2007; 76(11)
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_oxide#/media/File:CopperIoxide.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide#/media/File:CopperIoxide.jpg)
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_oxide#/media/File:Copper\(I\)-oxide-unit-cell-A-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide#/media/File:Copper(I)-oxide-unit-cell-A-3D-balls.png)
7. Hannes Raebiger, Stephan Lany, and Alex Zunger “Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials” *Physical review. B, Condensed matter* (Impact Factor: 3.66). 07/2007; 76(4)
8. Junli Liu, Zhiyong Gao, Huijuan Han, Dapeng Wu, Fang Xu, Haixia Wang, Kai Jiang “Mesoporous Cu₂O submicro-spheres, facile synthesis and the selective adsorption properties” *Chemical Engineering Journal*, Volumes 185–186, 15 March 2012, Pages 151–159
9. Ying Zhang, Dong Wang, Xu Zhang, and Fengyu Qu “Template-Free Synthesis of Porous Cu₂O Nanospheres at Room Temperature and Investigation on Their Adsorption Property” *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013 (2013), 5 pages
10. Dong-Feng Zhang, Hua Zhang, Lin Guo, Kun Zheng, Xiao-Dong Han and Ze Zhang “Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability” *Journal of Materials Chemistry*, Issue 29, 2009
11. Siyuan Yang,^a Shengsen Zhang,^{ab} Hongjuan Wang,^a Hao Yu,^a Yueping Fang^b and Feng Peng^{*a} “Facile synthesis of self-assembled mesoporous CuO nanospheres and hollow Cu₂O microspheres with excellent adsorption performance” *RSC Advances*, Issue 81, 2014
12. Xiaoxia Zhang, Jimei Song, Jian Jiao, Xuefeng Mei “Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides” *Solid State Sciences*, Volume 12, Issue 7, July 2010, Pages 1215–1219
13. Yanyan Cao, Yanyan Xu, Hongying Hao, Guoying Zhang “Room temperature additive-free synthesis of uniform Cu₂O nanocubes with tunable size from 20 nm to 500 nm and photocatalytic property” *Materials Letters*, Volume 114, 1 January 2014, Pages 88–91
14. Xue Wang, Chang Liu, Binjie Zheng, Yaqi Jiang, Lei Zhang, Zhaoxiong Xie and Lansun Zheng “Controlled synthesis of concave Cu₂O microcrystals enclosed by {hhl} high-index facets and enhanced catalytic activity” *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 2, 2013
15. Jin-Yi Ho and Michael H. Huang “Synthesis of Submicrometer-Sized Cu₂O Crystals with Morphological Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity” *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (32), pp 14159–14164
16. Anshu Singhal¹, Mrinal R. Pai¹, Rekha Rao², Kodanthakurup T. Pillai³, Ingo Lieberwirth⁴ and Avesh K. Tyagi¹ “Copper(I) Oxide Nanocrystals – One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties”
17. Lei Huang, Feng Peng, Hao Yu, Hongjuan Wang “Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion” *Solid State Sciences* (Impact Factor: 1.68). 01/2009; 11(1):129-138
18. Ying Zhang, Bin Deng, Tierui Zhang, Daming Gao and An-Wu Xu “Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity” *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (11), pp 5073–5079

19. Kannekanti Lalitha[‡], Gullapelli Sadanandam[‡], Valluri Durga Kumari^{*‡}, Machiraju Subrahmanyam[‡], Bojja Sreedhar[‡], and Neha Y. Hebalkar[‡] “Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures” *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (50), pp 22181–22189
20. Jorge Ramírez-Ortiz^a, Tetsuya Ogura^b, Jorge Medina-Valtierra^c, Sofía E Acosta-Ortiz^c, Pedro Bosch^d, J Antonio de los Reyes^d, Victor H Lara^d “A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass” *Applied Surface Science*, Volume 174, Issues 3–4, 30 April 2001, Pages 177–184
21. Yanbo Ding, Yao Li, Lili Yang, Zhenyu Li, Wuhong Xin, Xin Liu, Lei Pan, Jiupeng Zhao “The fabrication of controlled coral-like Cu₂O films and their hydrophobic property” *Applied Surface Science*, Volume 266, 1 February 2013, Pages 395–399
22. Xuejuan Wan, Jilei Wang, Lianfeng Zhu and Jiaoning Tang “Gas sensing properties of Cu₂O and its particle size and morphology-dependent gas-detection sensitivity” *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 33, 2014
23. Yongming Sui, Yi Zeng, Linlin Fu, Weitao Zheng, Dongmei Li, Bingbing Liu and Bo Zou “Low-temperature synthesis of porous hollow structured Cu₂O for photocatalytic activity and gas sensor application” *RSC Advances*, Issue 40, 2013
24. Jiatao Zhang, Junfeng Liu, Qing Peng, Xun Wang, and Yadong Li “Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors” *Chem. Mater.*, 2006, 18 (4), pp 867–871
25. Zhi-Zhan Chen, Er-Wei Shi, Yan-Qing Zheng, Wen-Jun Li, Bing Xiao, Ji-Yong Zhuang “Growth of hex-pod-like Cu₂O whisker under hydrothermal conditions” *Journal of Crystal Growth*, Volume 249, Issues 1–2, February 2003, Pages 294–300
26. Xu Zhang, Yi Xie, Fen Xu, Di Xu, Huarong Liu “Growth and morphological evolution of hexapod-shaped cuprous oxide microcrystals at room temperature” *Canadian Journal of Chemistry*, 2004, 82(9): 1341-1345, 10.1139/v04-108
27. Lidia Armelao¹, Davide Barreca, Manuel Bertapelle, Gregorio Bottaro, Cinzia Sada, Eugenio Tondello “A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films” *Thin Solid Films*, Volume 442, Issues 1–2, 1 October 2003, Pages 48–52
28. D. S. C. Halin, I. A. Talib, M. A. A. Hamid, A. R. Daud “CHARACTERIZATION OF CUPROUS OXIDE THIN FILMS ON n-Si SUBSTRATE PREPARED BY SOL-GEL SPIN COATING” *Solid State Science and Technology*, Vol. 16, No 1 (2008) 232-237
29. Hiroki Nagai^a, Tatsuya Suzuki^b, Hiroki Hara^a, Chihiro Mochizuki^a, Ichiro Takano^a, Tohru Honda^a, Mitsunobu Sato “Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method” *Materials Chemistry and Physics*, Volume 137, Issue 1, 15 November 2012, Pages 252–257
30. Michikazu Hara, Takeshi Kondo, Mutsuko Komoda, Sigeru Ikeda, Junko N. Kondo, Kazunari Domen, Michikazu Hara, Kiyooki Shinohara and Akira Tanaka “Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation” *Chemical Communications*, Issue 3, 1998
31. Ghijsen J, Tjeng LH, van Elp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky GA, Czyzyk MT. “Electronic structure of Cu₂O and CuO” *Phys Rev B Condens Matter*. 1988 Dec 1;38(16):11322-11330
32. Xuejuan Wan, Jilei Wang, Lianfeng Zhu and Jiaoning Tang “Gas sensing properties of Cu₂O and its particle size and morphology-dependent gas-detection sensitivity” *Journal of Materials Chemistry A* Issue 33, 2014
33. Yongming Sui, Yi Zeng, Linlin Fu, Weitao Zheng, Dongmei Li, Bingbing Liu and Bo Zou “Low-temperature synthesis of porous hollow structured Cu₂O for photocatalytic activity and gas sensor application” *RSC Advances* Issue 40, 2013
34. Xiao-Wang Liu, Feng-Yun Wang, Fang Zhen and Jia-Rui Huang “In situ growth of Au nanoparticles on the surfaces of Cu₂O nanocubes for chemical sensors with enhanced performance” *RSC Advances* Issue 20, 2012
35. H. Zhang, Q. Zhu, Y. Zhang, Y. Wang, L. Zhao and B. Yu “One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Properties” *Advanced Functional Materials* Volume 17, Issue 15, pages 2766–2771, October, 2007

36. Zhiyong Gao, Junli Liu, Jiuli Chang, Dapeng Wu, Jinjin He, Kui Wang, Fang Xu and Kai Jiang “Mesocrystalline Cu₂O hollow nanocubes: synthesis and application in non-enzymatic amperometric detection of hydrogen peroxide and glucose” *CrystEngComm*, 2012,14, 6639-6646
37. Yuxin Zhao,^{ab} Yanpeng Li,^a Zhaoyang He^c and Zifeng Yan* “Facile preparation of Cu-Cu₂O nanoporous nanoparticles as a potential catalyst for non-enzymatic glucose sensing” *RSC Advances*, Issue 7, 2013
38. Li-Jing Zhou, Yong-Cun Zou, Jun Zhao, Pei-Pei Wang, Liang-Liang Feng, Li-Wei Sun, De-Jun Wang, Guo-Dong Li “Facile synthesis of highly stable and porous Cu₂O/ CuO cubes with enhanced gas sensing properties” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 188, November 2013, Pages 533–539
39. Jiatao Zhang , Junfeng Liu , Qing Peng , Xun Wang , and Yadong Li “Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors” *Chemistry of Materials* ., 2006, 18 (4), pp 867–871
40. Li Zhang, Hua Li, Yonghong Ni , Jun Li, Kaiming Liao, Guangchao Zhao “Porous cuprous oxide microcubes for non-enzymatic amperometric hydrogen peroxide and glucose sensing” *Electrochemistry Communications* Volume 11, Issue 4, April 2009, Pages 812–815
41. https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue
42. https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_orange
43. https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_6G
44. https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hydroxide
45. https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_hydroxide
46. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_acetate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_acetate)
47. https://en.wikipedia.org/wiki/Ascorbic_acid
48. https://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid
49. https://en.wikipedia.org/wiki/Oxalic_acid
50. https://en.wikipedia.org/wiki/Succinic_acid