



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΕΠΑΓΟΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Διδακτορική Διατριβή
Διαμαντοπούλου Αγγελική

ΑΘΗΝΑ 2020

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΕΠΑΓΟΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Διδακτορική Διατριβή
Διαμαντοπούλου Αγγελική

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Λυκοδήμος Βλάσης (Επιβλέπων)
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής,
ΕΚΠΑ
Γλένης Σπυρίδων
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής,
ΕΚΠΑ
Λόντος Χaráλαμπος
Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής,
ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Λυκοδήμος Βλάσης
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Γλένης Σπυρίδων
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Στεφάνου Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Γαρδέλης Σπυρίδων
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Μαυρόπουλος Φοίβος
Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Τσακμακίδης Κοσμάς
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ
Κόντος Αθανάσιος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., ΕΠΙΜ

Ευχαριστίες

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της διατριβής, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βλάση Λυκοδήμο, για τη διαρκή υποστήριξη και την πολύτιμη καθοδήγησή του. Ήταν πάντα διαθέσιμος να μου προσφέρει τις γνώσεις και την εμπειρία του και, χωρίς τη συνεχή βοήθειά του, η εργασία αυτή δε θα είχε ποτέ πραγματοποιηθεί.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σπυρίδων Γλένη και τον Καθηγητή κ. Χαράλαμπο Λόντο, για το ενδιαφέρον και τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις. Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Στεφάνου, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σπυρίδων Γαρδέλη, τον Καθηγητή κ. Φοίβο Μαυρόπουλο, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Κοσμά Τσακμακίδη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κόντο που δέχτηκαν να συμμετέχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, ακόμα, όλους όσους βοήθησαν στη διεξαγωγή μεγάλου μέρους των πειραματικών μετρήσεων. Ειδικότερα, ένα μεγάλο ευχαριστώ για την εξαιρετική συνεργασία και τη βοήθειά τους στους: κ. Σ. Γαρδέλη (*φασματοσκοπία φωταύγειας*) και κ. Ν. Στεφάνου (*θεωρία φωτονικών κρυστάλλων*) από το Τμήμα Φυσικής του ΕΚΠΑ, τους κ. Η. Σακέλλη και Ν. Μπούκο (*ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης*), κ. Α. Κόντο και κ. Π. Φαλάρα (*φασματοσκοπία Raman*), κ. Γ. Ρωμανό (*ποροσιμετρία N_2*), κ. Ν. Ιωαννίδη (*φασματοσκοπία EPR*), κ. Μ. Αρφάνη (*ηλεκτρονική μικροσκοπία και φασματοσκοπία Raman*), κα. Δ. Τσούτσου και κ. Α. Δημουλά (*φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων*) από το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», καθώς και τους κ. G. Zolnierkiwicz και κ. Ν. Γκούσκο (*φασματοσκοπία EPR, μαγνητικές μετρήσεις*) από το West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Πολωνία.

Ευχαριστώ πολύ, επίσης, τον κ. Δ. Πετρίδη από το ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που παρείχε τα δείγματα σκόνης οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου το γραφενίου για τη μελέτη των ηλεκτρονικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Καίρια ήταν και η βοήθεια των υποψήφιων διδασκόντων Α. Τουμαζάτου, Μ. Πυλαρινού, Δ. Παπαδάκη και Σ. Λουκόπουλου, ιδιαίτερα, κατά τη διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων και κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Τους ευχαριστώ πολύ για την άριστη συνεργασία.

Ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ I.K.Y./SIEMENS) για τη χρηματοδότηση μέρους της παρούσας εργασίας.

Περίληψη

Το οξειδίο του γραφενίου (GO) προσελκύει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς, μέσω της αναγωγής του, είναι δυνατή η μεγάλης κλίμακας παραγωγή γραφενίου αλλά και λόγω των μοναδικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του, οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για ενσωμάτωση σε ποικίλες εφαρμογές, όπως φωτοβολταϊκές διατάξεις και προηγμένα φωτοκαταλυτικά υλικά. Το GO αποτελείται από φύλλα γραφενίου με επιφανειακές ομάδες οξυγόνου τυχαία κατανεμημένες σε κάθε επίπεδο, οι οποίες προκαλούν την παρουσία μικτού υβριδισμού sp^2/sp^3 και ιδιαιτέρως ετερογενή ηλεκτρονική δομή που περιλαμβάνει αγωγίμες και μονωτικές περιοχές sp^2 και sp^3 , αντίστοιχα. Οι φωτονικοί κρύσταλλοι διοξειδίου του τιτανίου ή τιτανίας (TiO_2) υπό την μορφή αντιστρώφων οπαλίων αποτελούν μια προηγμένη δομική τροποποίηση, η οποία μπορεί να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας, προσφέροντας μια μακρο-μεσοπορώδη και περιοδική δομή, μέσω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί αφενός ταχύτερη διάχυση και διάσπαση των μορίων του ρύπου, αφετέρου ενίσχυση της φωτοεπαγόμενης διαδικασίας μέσω των αργών φωτονίων. Αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων φωτονικών κρυστάλλων οξειδίου του γραφενίου-διοξειδίου του τιτανίου ($GO-TiO_2$), οι οποίοι, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών, εκτός από τα πλεονεκτήματα των αντιστρώφων οπαλίων, παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσρόφηση ρύπου και βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου.

Αρχικά, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την χημική αναγωγή του με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου, περίθλασης ακτίνων-X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έδειξαν δραστική μείωση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στο πλέγμα του GO και αύξηση των γραφιτικών περιοχών sp^2 μετά την αναγωγή. Μετρήσεις στατικής μαγνήτισης και φασματοσκοπίας EPR φανέρωσαν την ύπαρξη ισχυρού παραμαγνητισμού καθώς και ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω εντοπισμένων μαγνητικών ροπών υψηλού spin ($S=2$), οι οποίες αποδόθηκαν σε χωρικά απομονωμένα μαγνητικά σύμπλοκα προερχόμενα από μικρές ομάδες ισχυρά συζευγμένων spin με αλληλεπίδραση ανταλλαγής, καθώς και σε ασύζευκτα spin σε πλεγματικές ατέλειες. Η αναγωγή οδήγησε σε δραστική μείωση του παραμαγνητισμού σε συνδυασμό με την εμφάνιση διαμαγνητισμού και ασθενούς παραμαγνητισμού Pauli λόγω της ελάττωσης της συγκέντρωσης ατελειών και της δημιουργίας νέων γραφιτικών περιοχών. Στην περίπτωση του ανηγμένου δείγματος, τα αποτελέσματα EPR υπέδειξαν, επίσης, την υπέρθεση δύο διακριτών συστημάτων spin, από τα οποία το ένα αποδόθηκε σε παραμαγνητικές ατέλειες στις περιοχές sp^2 ισχυρά συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας και το άλλο σε ασύζευκτα spin εντοπισμένα σε πλεγματικά κενά ή στα άκρα και ασθενώς συζευγμένα με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν αντίστροφα οπάλια TiO_2 μεταβλητού φωτονικού χάσματος με τη μέθοδο συν-απόθεσης των πολυμερικών σφαιρών με το κατάλληλο πρόδρομο διάλυμα τιτανίας, τα οποία τροποποιήθηκαν επιφανειακά με νανοκολλοειδές διάλυμα GO. Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μελετήθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διέλευσης, φασματοσκοπίας

Raman, μετρήσεων κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού και ποροσιμετρίας N_2 . Διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση νανοφύλλων GO στα φωτονικά υμένια μεταβάλλεται σύμφωνα με το μέγεθος των μακροπόρων, με αμελητέα, όμως, επίδραση στην περιοδικότητα και στις φωτονικές ιδιότητες. Η φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων αξιολογήθηκε στην αποικοδόμηση του ρύπου κυανού του μεθυλενίου (methylene blue - MB) στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής (UV-vis) και ορατής (Vis) ακτινοβολίας. Στην πρώτη περίπτωση η εναπόθεση nanoGO οδήγησε σε ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, προκαλώντας μεγαλύτερη προσρόφηση της χρωστικής ουσίας και ισχυρότερο διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων του TiO_2 . Η αυξημένη ικανότητα των τροποποιημένων υμενίων στην προσρόφηση του MB επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας Raman και αποδόθηκε στις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που διαθέτει το GO, οι οποίες αλληλεπιδρούσαν ηλεκτροστατικά με τη χρωστική ουσία. Ο ισχυρότερος διαχωρισμός φορτίου ήταν αποτέλεσμα μεταφοράς ηλεκτρονίων από την τιτανία στο οξείδιο του γραφενίου και επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία EPR και φωταύγειας. Η εισαγωγή των νανοφύλλων βελτίωσε, όμως, και τη φωτοκατάλυση υπό την επίδραση ορατού φωτός λόγω της μεγαλύτερης προσρόφησης των μορίων MB, η οποία ενίσχυσε τον μηχανισμό της αυτό-αποικοδόμησης. Τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής, όσο και υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σημαντική ενίσχυση παρατηρήθηκε όταν το άκρο του φωτονικού χάσματος που αντιστοιχούσε στα ερυθρά αργά φωτόνια συνέπεσε με την περιοχή ηλεκτρονικής απορρόφησης της χρωστικής ένωσης. Η παρουσία των αργών φωτονίων επιβεβαιώθηκε από την επιλεκτική ενίσχυση του σήματος Raman του MB μετά την προσρόφησης του στους φωτονικούς κρυστάλλους.

Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα ενίσχυσης της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ τιτανίας και GO μέσω της θερμικής αναγωγής των τροποποιημένων υμενίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (200 και 500 °C). Παρατηρήθηκε ότι η αναγωγή των αντιστρόφων οπαλίων GO- TiO_2 δεν επηρέασε την περιοδικότητα της δομής και τις φωτονικές τους ιδιότητες. Αντίθετα, μείωσε τον αριθμό των νανοφύλλων στην επιφάνειά τους, βελτιώνοντας, παράλληλα και τον γραφίτικο χαρακτήρα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDX, φασματοσκοπίας Raman και XPS. Πειράματα φωτοαποικοδόμησης του ρύπου MB στην υγρή φάση υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού και ορατού φωτός έδειξαν ότι η αναγωγή στους 200°C βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική απόδοση των τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων, παρόλο που η προσρόφηση της χρωστικής πάνω σε αυτά μειώθηκε εξαιτίας της αφαίρεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και της μερικής απομάκρυνσης των νανοφύλλων. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στον καλύτερο διαχωρισμό φορτίου σε συνδυασμό με την ύπαρξη φωτονικών φαινομένων. Η ενίσχυση του διαχωρισμού φορτίου κατά την αναγωγή στους 200 °C επιβεβαιώθηκε απευθείας με φασματοσκοπία φωταύγειας καθώς και με αντίστοιχα πειράματα φωτοκατάλυσης για την αποικοδόμηση σαλικυλικού οξέος με ακτινοβολία UV-vis, όπου η φωτονική ενίσχυση απουσίαζε.

Λέξεις-Κλειδιά: οξείδιο γραφενίου (GO), ανηγμένο οξείδιο γραφενίου (rGO), διοξείδιο τιτανίου (TiO_2), φωτονικοί κρύσταλλοι, αργά φωτόνια, φωτοκατάλυση

Abstract

Graphene oxide (GO) attracts particular scientific interest because its reduction enables large-scale production of graphene but also because of its unique electronic properties, which make it suitable for integration into a variety of applications, such as photovoltaic devices and advanced photocatalytic materials. GO is composed of graphene sheets with randomly distributed surface oxygen groups, which cause the presence of mixed sp^2/sp^3 hybridization and a highly heterogeneous electronic structure comprising conductive and insulating regions sp^2 and sp^3 , respectively. Photonic crystal-assisted TiO_2 photocatalysis has been attracting significant attention as an advanced photon management approach that combines light harvesting with the macro/mesoporous structured materials properties permitting enhanced mass transport and high adsorption. In this work, surface modification of TiO_2 photonic crystals by graphene oxide (GO) nanocolloids was explored as an integrated approach to further improve their performance by combining the advantages of better light harvesting, surface area and transport with the enhanced adsorption capability and charge separation that GO can induce.

In the beginning, the electronic and magnetic properties of graphene oxide before and after its chemical reduction by sodium borohydride ($NaBH_4$) were investigated. Raman spectroscopy, IR spectroscopy and XRD measurements revealed a drastic removal of the functional oxygen groups and a significant growth of the sp^2 graphitic domains after the reduction. Static magnetization and EPR spectroscopy indicated the presence of strong paramagnetism in GO along with weak antiferromagnetic interactions at low temperatures, mainly due to the existence of high spin ($S=2$) magnetic moments, attributed to spatially “isolated” magnetic clusters, stemming from exchange coupled localized spins. The chemical reduction resulted in the decrease of the paramagnetism along with the increase of the diamagnetism and the appearance of a weak Pauli contribution, reflecting the removal of the defects spins and the concomitant recovery of the sp^2 areas. In the case of reduced graphene oxide (rGO), EPR measurements, also, revealed the occurrence of two distinct spin systems, a major one possibly originating from localized defect states strongly coupled with itinerant spins within the sp^2 domains and a minor one due to edge/vacancy defects spins weakly coupled with the conduction electrons, indicative of structural inhomogeneity of rGO.

Subsequently, photonic band gap engineered TiO_2 inverse opal films were fabricated by the convective evaporation-induced co-assembly of polystyrene colloidal spheres with the titania precursor, leading to well-ordered nanocrystalline photonic films with controlled structural and optical properties, which were surface functionalized by GO nanocolloids (nanoGO). The loading of GO nanosheets was determined by the films' macropore size, with minimal effects on their long range periodicity and photonic properties according to scanning and transmission electron microscopy, specular and diffuse UV-Vis reflectance, Raman spectroscopy and N_2 porosimetry measurements. The photocatalytic performance of the films was evaluated on the aqueous phase degradation of the pollutant methylene blue (MB). Under UV-vis irradiation, the nanoGO deposition led to a marked improvement of the photocatalytic efficiency by enhancing the MB

adsorption on the films and reducing the electron-hole recombination of TiO_2 . The increase of the dye adsorption was corroborated by means of Raman spectroscopy and was ascribed to the electrostatic interactions between the oxygen groups of GO and the pollutant. The stronger charge separation was a result of electron transport from titania to GO and was verified using EPR and photoluminescence spectroscopy. The functionalization of the films, also, led to a significant improvement of the photocatalytic activity under visible light, as the higher MB adsorption enhanced the self-sensitized dye degradation mechanism on titania's surface. Under both UV-Vis and Vis light, slow photon amplification was identified, when the low energy edge of the inverse opal stop band (in water) approached the MB electronic absorption. Furthermore, the presence of the slow photons was confirmed by the selective response of the Raman signal of MB on the photonic films.

Finally, thermal reduction of GO-titania photonic films at different temperatures (200 and 500 °C) was explored as a means to further enhance the interfacial electron transfer and, thus, improve their photocatalytic performance. It was evidenced that post-reduction did not affect the highly ordered macroporous structure of the photonic films, leaving the photonic stop bands positions intact. Raman, EDX and XPS spectroscopies disclosed, however, that upon thermal treatment, not only were the sp^2 domains partially recovered, but also the amount of nanoGO on the modified films was moderated. Although the losses of oxygen functional groups and the GO nanosheets led to a decrease in the dye adsorption, aqueous phase photodegradation of the MB dye under UV-vis and visible light showed that thermal reduction of the GO-TiO_2 photonic films at 200°C, in synergy with slow photon amplification, improved the MB photocatalytic degradation rate, indicative of enhanced charge separation due to the lower work function and higher conductivity of the rGO nanosheets. The intensification of interfacial charge transfer was further supported by both PL spectroscopy and photocatalytic experiments under UV-vis light using salicylic acid as emerging water pollutant. In that case, the SA photocatalytic degradation was drastically increased on the post-treated rGO- TiO_2 inverse opals despite the absence of photonic effects.

Keywords: graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), titanium dioxide (TiO_2), photonic crystals, slow photons, photocatalysis

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ	3
1.1 Οξείδιο του γραφίτη ή οξείδιο του γραφενίου.....	3
1.1.1 Δομή GO.....	4
1.1.2 Ηλεκτρονική δομή GO.....	6
1.1.3 Αναγωγή του GO	7
1.1.4 Παρασκευή GO και rGO	7
1.1.5 Μαγνητικές ιδιότητες GO και rGO	8
1.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)	11
1.2.1 Δομή TiO_2	12
1.2.2 Ηλεκτρονική δομή TiO_2	13
1.2.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση TiO_2	14
1.2.2 Μηχανισμός αυτό-αποικοδόμησης έγχρωμων ρύπων	15
1.3 Φωτονικοί κρύσταλλοι	17
1.3.1 Δομή φωτονικών κρυστάλλων-φωτονικά χάσματα.....	17
1.3.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2 -Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας	19
1.4 Συνδυασμός διοξειδίου τιτανίου-οξειδίου γραφενίου (TiO_2 -GO)	20
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	23
2.1 Σύνθεση υλικών	23
2.1.1 Οξείδιο γραφενίου και ανηγμένο οξείδιο γραφενίου	23
2.1.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2	23
2.1.3 Μεσοπορώδη υμένα τιτανίας.....	26
2.1.4 Επιφανειακή τροποποίηση με νανοκολλοειδή GO	27
2.1.5 Φωτονικοί Κρύσταλλοι rGO- TiO_2	28
2.2 Πειραματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού	28
2.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	28
2.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης	28
2.2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου.....	29
2.2.4 Φασματοσκοπία Raman	32
2.2.5 Περίθλαση ακτίνων-X	36

2.2.6 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών- <i>X</i>	38
2.2.7 Μέθοδος <i>BET</i>	39
2.2.8 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού	40
2.2.9 Μετρήσεις μαγνήτισης-Μαγνητόμετρο <i>SQUID</i>	44
2.2.10 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού	46
2.2.11 Μετρήσεις φωτοφωταύγειας	51
2.3 Φωτοκαταλυτική αξιολόγηση	53
2.3.1 Κυανό του μεθυλενίου	53
2.3.2 Σαλικυλικό οξύ	56
3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	59
3.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες	59
3.1.1 Φασματοσκοπία <i>Raman</i>	59
3.1.2 Περίθλαση ακτινών- <i>X</i>	62
3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	62
3.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου	63
3.2 Μαγνητικές ιδιότητες	64
3.2.1 Στατική μαγνήτιση	64
3.2.2 Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός	69
3.3 Συμπεράσματα	77
4. ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ TiO_2-GO	79
4.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες	80
4.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	80
4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης	82
4.1.3 Φασματοσκοπία <i>Raman</i>	84
4.1.4 Ποροσιμετρία N_2	87
4.2 Οπτικές ιδιότητες	88
4.3 Φωτοκαταλυτική δράση	92
4.4 Προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου	102
4.5 Διαχωρισμός φορτίου	104
4.5.1 Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός	104
4.5.2 Φασματοσκοπία φωταύγειας	106

4.6 Συμπεράσματα.....	107
5. ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ TiO₂-rGO	109
5.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες	109
5.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	109
5.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διελευσης	110
5.1.3 Φασματοσκοπία Raman.....	111
5.1.4 Μετρήσεις EDX.....	112
5.1.5 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών-X	113
5.2 Οπτικές Ιδιότητες	113
5.3 Φωτοκαταλυτική δράση	114
5.3.1 Κυανό του μεθυλενίου	114
5.3.2 Σαλικυλικό Οξύ	117
5.4 Φασματοσκοπία φωταύγειας.....	119
5.5 Συμπεράσματα.....	120
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	121
Βιβλιογραφία.....	124

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

GO	Graphene Oxide (ή Graphitic Oxide)
NanoGO	Nanocolloid Graphene Oxide
Rgo	Reduced Graphene Oxide
CNT	Carbon Nanotubes
PC	Photonic Crystals
PBG	Photonic Band Gap
PS	Polystyrene
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
TTIP	Titanium Tetraisopropoxide
TiBALDH	Titanium (IV) bis(ammoniumlactate) dihydroxide
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
EFTEM	Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray
IR	Infrared Red
XRD	X-Ray Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultra Violet
Vis	Visible
ZFC	Zero Field Cooling
FC	Field Cooling
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Electron Spin Resonance
PL	Photoluminescence
MB	Methylene Blue
SA	Salicylic Acid
FWHM	Full Width at Half Maximum
TPV	Total Pore Voume
R%	Reflectance (%)
DR%	Diffuse Reflectance (%)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (τιτανία) βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή στον τομέα της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, συνδυάζοντας τη μεγάλη χημική σταθερότητα και τη χαμηλή τοξικότητα με την ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση, η οποία επιτρέπει την αποικοδόμηση ενός μεγάλου αριθμού υγρών και αέριων ρύπων. Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματά του, όμως, η γρήγορη επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων του και το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, το οποίο επιτρέπει την διέγερση των ηλεκτρονίων μόνο με υπεριώδη ακτινοβολία, αποτελούν παράγοντες που περιορίζουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική του απόδοση. Με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης αυτής, η σύγχρονη έρευνα εστιάζεται, κυρίως, σε δύο κατευθύνσεις: (α) στην ανάπτυξη νανοϋλικών τιτανίας με βέλτιστα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά και (β) στη διαμόρφωση των οπτο-ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του διοξειδίου του τιτανίου, εμπλουτίζοντας-τροποποιώντας το με προσμίξεις ή άλλα νανοϋλικά που προάγουν το διαχωρισμό φορτίου και ενισχύουν την οπτική απόκριση στο ορατό. Στα πλαίσια της πρώτης κατεύθυνσης, μια υποσχόμενη μορφή δομικά τροποποιημένης τιτανίας αποτελούν οι φωτονικοί κρύσταλλοι, οι οποίοι, λόγω της περιοδικής δομής που διαθέτουν, επιτρέπουν την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μέσω αργών φωτονίων. Ειδικότερα, χαρακτηριστικό των φωτονικών κρυστάλλων είναι η ύπαρξη φωτονικών χασμάτων, δηλαδή φασματικών περιοχών όπου η διάδοση Η/Μ ακτινοβολίας είναι αδύνατη σε όλες τις διευθύνσεις. Στις άκρες των χασμάτων αυτών η βαθμίδα της σχέσης διασποράς $\omega(k)$ τείνει να μηδενισθεί, οδηγώντας σε πολύ μικρή ταχύτητα ομάδας του φωτός (αργά φωτόνια). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μήκος της ενεργού οπτικής διαδρομής στον κρύσταλλο να μεγαλώνει και η αλληλεπίδραση ύλης-ακτινοβολίας να ενισχύεται, αυξάνοντας τον αριθμό των φωτοεπαγόμενων φορέων. Μάλιστα, όταν οι φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2 βρίσκονται υπό την μορφή αντιστρόφων οπαλίων, η δομή τους, εκτός από περιοδική, είναι και μακρο-μεσοπορώδης, επιταχύνοντας τη μεταφορά μάζας και αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η διάχυση των μορίων του ρύπου και να αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών θέσεων διάσπασής τους, αντίστοιχα.

Στη δεύτερη κατεύθυνση, μια νέα προσέγγιση αποτελεί ο συνδυασμός του TiO_2 με το οξείδιο του γραφενίου (GO). Αποτελούμενο από φύλλα γραφενίου με επιφανειακές ομάδες οξυγόνου τυχαία κατανεμημένες σε κάθε επίπεδο, οι οποίες προκαλούν την παρουσία μικτού υβριδισμού sp^2/sp^3 , το GO παρουσιάζει ισχυρή δραστηριότητα και μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για ενσωμάτωση σε ποικίλες εφαρμογές, όπως φωτοβολταϊκές διατάξεις και προηγμένα φωτοκαταλυτικά υλικά. Επίσης, η αναγωγή του GO-κατά την οποία αφαιρούνται λειτουργικές ομάδες οξυγόνου αυξάνοντας τον λόγο sp^2/sp^3 των ατόμων άνθρακα-αποτελεί μια χαμηλού κόστους μέθοδο παραγωγής γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα, ενώ μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι μαγνητικές του ιδιότητες λόγω παραμαγνητικών πλεγματικών ατελειών που αντανakλούν το βαθμό αναγωγής του GO και έχουν πιθανές εφαρμογές σε διατάξεις σπιντρονικής. Ο συνδυασμός του οξειδίου του γραφενίου με νανοσωματίδια τιτανίας, ιδιαίτερα στην περίπτωση νανοφύλλων GO που παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και έχουν ελάχιστα μελετηθεί μέχρι σήμερα, μπορεί να οδηγήσει σε ένα σύνθετο μακρο-μεσοπορώδες σύστημα με

ισχυρή διεπιφανειακή σύζευξη και προσροφητική ικανότητα και κυρίως μειωμένη επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων μέσω της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ GO και TiO_2 .

Στα πλαίσια αυτά, οι κύριοι **στόχοι** της παρούσας εργασίας ήταν:

- Η μελέτη των ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του GO, πριν και μετά τη χημική αναγωγή, ώστε να διερευνηθεί ο ρόλος των ομάδων οξυγόνου και των γραφιτικών περιοχών sp^2 στην ηλεκτρονική του δομή.
- Η ελεγχόμενη κατασκευή φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 υπό την μορφή αντιστρόφων οπαλίων με τη μέθοδο αυτό-οργάνωσης πολυμερικών νανοσφαιρών από κολλοειδή αιωρήματα.
- Η επιφανειακή τροποποίηση των φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 με νανοκολλοειδή οξειδίου γραφενίου, οδηγώντας στη ανάπτυξη νέων σύνθετων φωτονικών δομών GO- TiO_2 , οι οποίες συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και τη φωτονική ενίσχυση με την αυξημένη ικανότητα προσρόφησης ρύπων και τον ισχυρότερο διαχωρισμό φορτίου.
- Η εφαρμογή των φωτονικών δομών ως φωτοκαταλύτες.

Αναλυτικότερα, η διατριβή αποτελείται από πέντε κεφάλαια:

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου, του διοξειδίου τιτανίου, της φωτοκατάλυσης ημιαγωγών και της ενίσχυσης μέσω φωτονικών κρυστάλλων (αργών φωτονίων).

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι εναπόθεσης των φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας και τροποποίησής τους με νανοκολλοειδή GO καθώς και των αντίστοιχων υμενίων αναφοράς. Επίσης, περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές και διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των υλικών, καθώς και η πειραματική διάταξη και διαδικασία για τα πειράματα φωτοκατάλυσης.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται συστηματική μελέτη των ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO), ώστε να διερευνηθεί ο ρόλος των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και των γραφιτικών περιοχών sp^2 στην ηλεκτρονική δομή του γραφιτικού οξειδίου.

Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται διεξοδικά η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης των φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 με νανοφύλλα GO στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, στις δομικές και οπτικές ιδιότητές τους καθώς και στην φωτοκαταλυτική τους απόδοση στην αποικοδόμηση επιλεγμένων οργανικών ρύπων στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού και ορατού φωτός.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται μελέτη φωτονικών κρυστάλλων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου-τιτανίας (rGO- TiO_2), με στόχο να διαπιστωθεί αν η αφαίρεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και η μερική αποκατάσταση των γραφιτικών περιοχών sp^2 μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω τον διαχωρισμό φορτίου και, κατ' επέκταση, τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

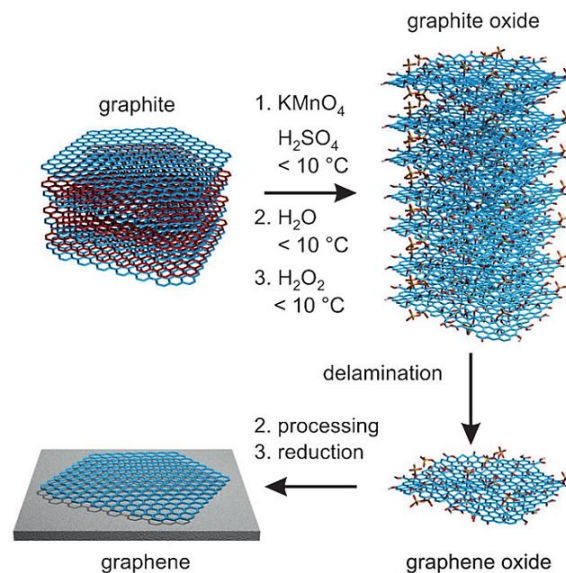
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1.1 Οξείδιο του γραφίτη ή οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφίτη ή αλλιώς γραφιτικό οξείδιο (graphite oxide or graphitic oxide-GO) αποτελείται από φύλλα γραφίτη, τα οποία περιέχουν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (εποξικές, υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες) τόσο στο βασικό επίπεδο όσο και στις άκρες τους.

Το GO συντέθηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον Άγγλο χημικό B. C. Brodie [1] και τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πολύ δημοφιλές στην επιστημονική κοινότητα, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή γραφενίου, ενός, δηλαδή, μοναδικού γραφιτικού στρώματος, η ανακάλυψη του οποίου χάρισε το Nobel φυσικής στους Andre Geim και Konstantin Novoselov το 2010. Ειδικότερα, μετά το 2004, όταν η ομάδα του Καθηγητή Andre Geim, παρατήρησε πειραματικά το κβαντικό φαινόμενο Hall σε θερμοκρασία δωματίου σε υμένα γραφενίου, τα οποία είχαν απομονωθεί μηχανικά από προσανατολισμένο πυρολυτικό γραφίτη (HOPG) [2, 3], το γραφένιο κατέκλυσε τον κόσμο της επιστήμης των νανοϋλικών και αποτέλεσε το κύριο αντικείμενο έρευνας μετά τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNT). Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις, όμως, αποτέλεσε η μεγάλης κλίμακας παραγωγή του, καθώς η μέθοδος που χρησιμοποίησε η ομάδα του Geim ήταν χρονοβόρα και πολύ χαμηλή σε απόδοση. Διάφορες πειραματικές τεχνικές παρουσιάστηκαν, συμπεριλαμβανομένων της παρένθεσης (intercalation) μεταλλικών ιόντων [4], της αποφλοιώσης του γραφίτη (στην υγρή φάση) σε οργανικούς διαλύτες [5], της χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapor deposition-CVD) [6], της υπό κενό γραφίτοποίησης του καρβιδίου πυριτίου [7], της οργανικής σύνθεσης μεγάλων πολυκυκλικών αρωματικών μορίων [8], καθώς και της χημικής αναγωγής του GO [9]. Μεταξύ αυτών, η αναγωγή του GO θεωρείται ότι είναι μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους και της σχετικά μεγάλης απόδοσής της (Σχήμα 1.1) [10]. Παρά τη συνάφειά του με το γραφένιο, το γραφιτικό οξείδιο έχει, όμως, τη δική του επιστημονική σπουδαιότητα ως μια βασική μορφή οξυγονωμένου άνθρακα, αλλά και ως μια πλατφόρμα για όλα τα είδη παραγώγων και σύνθετων νανοϋλικών του άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν ποικίλες εφαρμογές [11].

Ο όρος «οξείδιο το γραφενίου»

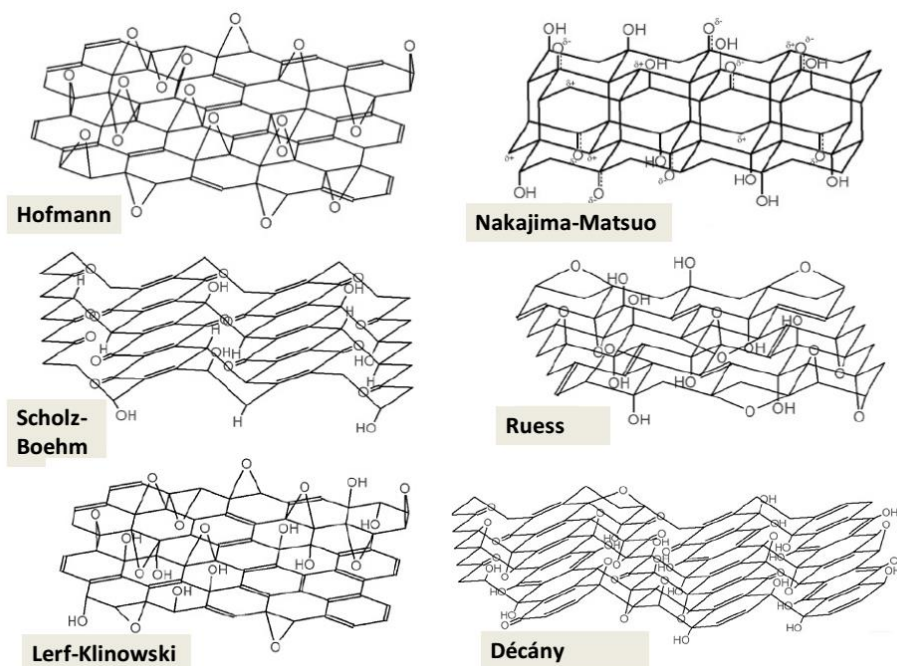


Σχήμα 1.1 Σχηματική πορεία σύνθεσης γραφενίου μέσω της αναγωγής του GO που προκύπτει από την οξείδωση γραφίτη προς το διαδοχικό σχηματισμό γραφιτικού οξειδίου και οξειδίου γραφενίου [10].

αναφέρεται κανονικά σε ένα μόνο στρώμα της ένωσης GO. Ωστόσο, στα περισσότερα πειράματα που σχετίζονται με χημικές διεργασίες, το οξείδιο του γραφίτη διασπείρεται σε διαλύτες, με αποτέλεσμα τα γραφίτικά επίπεδα να διαχωρίζονται από τα μόρια των διαλυτών και να μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοστρωματικό. Ακόμα, όμως, και σε ξηρή μορφή, τα επίπεδα του GO μπορούν να θεωρηθούν απομονωμένα, καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφίτικού οξειδίου και του οξειδίου του γραφενίου να μην διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (σε αντίθεση με το γραφίτη και το γραφένιο). Για το λόγο αυτό το όνομα «οξείδιο του γραφενίου» έχει επικρατήσει και χαρακτηρίζει πλέον και δείγματα με περισσότερα από ένα κρυσταλλικά επίπεδα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο όρος «οξείδιο του γραφενίου», στον οποίο αναφέρεται και η συντομογραφία GO (graphene oxide).

1.1.1 Δομή GO

Έχουν προταθεί τουλάχιστον έξι διαφορετικά μοντέλα για τη δομή του οξειδίου του γραφενίου, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2 [12].

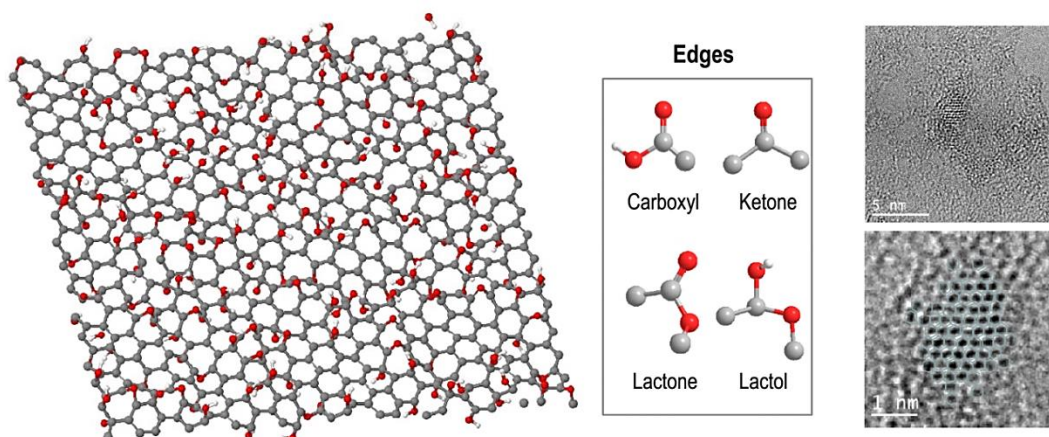


Σχήμα 1.2 Προτεινόμενα μοντέλα για τη δομή του GO [12].

Το αρχικό μοντέλο των Hofmann και Holst, το 1939, βασιζόταν στην παρουσία εποξικών ομάδων κατά μήκος του βασικού επιπέδου των φύλλων γραφενίου με τον λόγο C/O να ισούνται με δύο [13]. Το μοντέλο αυτό τροποποιήθηκε από τον Ruess το 1946 με την εισαγωγή κυματισμών και ομάδων υδροξυλίου και στο βασικό επίπεδο [14], γεγονός που εξήγησε για πρώτη φορά την παρουσία υδρογόνου στο πλέγμα. Το 1957, οι Clauss και Boehm συμπλήρωσαν το μοντέλο με δεσμούς C=C, κετόνες και ενολικές ομάδες καθώς και με καρβοξυλικές ομάδες στις άκρες [15]. Αργότερα, οι Scholz και Boehm

πρότειναν την ύπαρξη κυματοειδών στρωμάτων άνθρακα αποτελούμενα εναλλάξ από συνδεδεμένες λωρίδες κινσιδούς δομής και από ανοιχτά δαχτυλίδια κυκλοεξανίου σε διάταξη έδρας [16]. Το 1988, οι Nakajima και Matsuo πρότειναν ένα μοντέλο τύπου II $(C_2F)_n$ για τον φθοριούχο γραφίτη και προσπάθησαν να προβλέψουν μια ανάλογη δομή για το GO [17].

Τα περισσότερα από τα μοντέλα αυτά έχουν, ωστόσο, αντικατασταθεί από δύο πιο πρόσφατα, τα οποία προτάθηκαν από τους Lerf-Klinowski [18] και πρόσφατα τον Décány et al [12]. Ενώ όλες οι προηγούμενες αναφορές βασίζονταν σε αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης, δεδομένα αντιδραστικότητας και περίθλασης ακτίνων-X, στις μελέτες των Lerf-Klinowski αξιοποιήθηκε για πρώτη φορά η τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (SS-NMR) για το δομικό χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου. Σύμφωνα με το μοντέλο που πρότειναν, το GO αποτελείται από ασθενώς αλληλεπιδρώντα (ως προς τους μεταξύ τους δεσμούς) στρώματα, κάθε ένα από τα οποία βασίζεται σε μία διδιάστατη διάταξη ατόμων άνθρακα παρόμοια με του γραφίτη και περιέχει λειτουργικές ομάδες οξυγόνου τυχαία κατανεμημένες στο βασικό επίπεδο και στην περιφέρειά του. Στο βασικό επίπεδο συναντώνται κυρίως εποξικές, υδροξυλικές και καρβονυλικές ομάδες, ενώ οι στις άκρες ευνοούνται περισσότερο οι κετόνες και οι καρβοξυλικές ομάδες (Σχήμα 1.3). Το κάθε στρώμα έχει πάχος της τάξης του 1 nm και πλευρικές διαστάσεις μεταξύ αρκετών nm και μερικών μm .

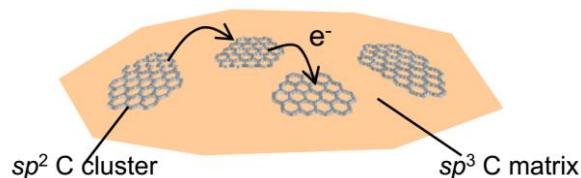


Σχήμα 1.3 Προσομοίωση της δομής ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου και εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης γραφιτικών περιοχών στο GO [19, 20].

Ο Décány ακολούθησε το βασικό πλαίσιο του μοντέλου Scholz-Boehm, προσθέτοντας 1,3-αιθέρες στην δομή και διευρύνοντας την υπερσύνδεση των δικτύων δαχτυλιοποίησης [12]. Το 2008, οι Cai et al. πραγματοποίησαν πειράματα SSNMR σε ισοτοπικά εμπλουτισμένα δείγματα GO με ^{13}C , επιβεβαιώνοντας τα δομικά μοντέλα των Lerf-Klinowski και Décány [11, 21]. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του GO είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, δηλαδή $d=3.354 \text{ \AA}$, λόγω της παρουσίας των ομάδων οξυγόνου. Ειδικότερα, η εισαγωγή των ομάδων αυτών απομακρύνει τα γραφιτικά στρώματα περίπου 2-3 φορές ανάλογα με το βαθμό οξείδωσης. Επίσης, τα καθιστά υδρόφιλα με αποτέλεσμα το GO να είναι διαλυτό στο νερό.

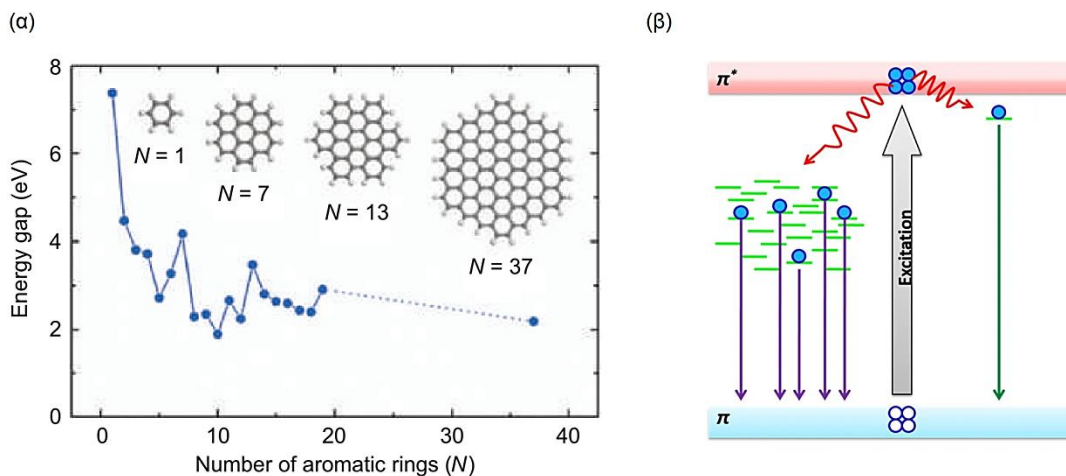
1.1.2 Ηλεκτρονική δομή GO

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα ετερογενές μονωτικό υλικό λόγω της συνύπαρξης ατόμων άνθρακα με υβριδικά τροχιακά sp^2 και sp^3 , τα οποία προέρχονται από τους απλούς/διπλούς δεσμούς μεταξύ των ανθράκων και τους δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου, αντίστοιχα. Ουσιαστικά, το GO περιλαμβάνει γραφιτικές περιοχές sp^2 διασπαρμένες σε μια ετερογενή μήτρα άνθρακα sp^3 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Οι αγωγήμες ηλεκτρονικές καταστάσεις π και π^* που προέρχονται από τα sp^2 τροχιακά βρίσκονται εντός του χάσματος (~ 6 eV) των εντοπισμένων καταστάσεων σ και σ^* των ατόμων sp^3 , καθορίζοντας και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες [22,23].



Σχήμα 1.4 Το GO αποτελείται από περιοχές άνθρακα sp^2 διεσπαρμένες σε μια ετερογενή μήτρα άνθρακα sp^3 [23].

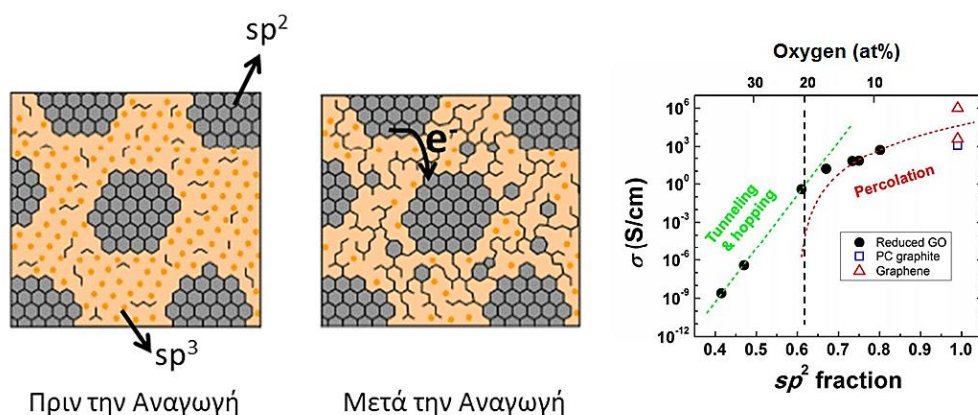
Το εύρος του χάσματος μεταξύ των καταστάσεων π και π^* εξαρτάται από το μέγεθος των περιοχών sp^2 . Ειδικότερα, όταν η έκταση των τομέων αυτών πάνω στα επίπεδα μεγαλώνει, το πλήθος των αγωγήμων καταστάσεων αυξάνεται και το αντίστοιχο χάσμα μικραίνει. Στο Σχήμα 1.5α παρουσιάζεται ενδεικτικά ότι το μέγεθος του ενεργειακού διάκενου που παρουσιάζουν σύμπλοκα άνθρακα με διπλό υβριδισμό, το οποίο ποικίλλει από ~ 7 eV για ένα μόνο δακτύλιο βενζολίου έως ~ 2 eV για περίπου 40 δακτυλίους [23]. Μεταβάσεις π - π^* καθώς και μεταβάσεις που πραγματοποιούνται σε καταστάσεις ατελειών εντός του χάσματος αυτού, οδηγούν σε έντονη εκπομπή φωταύγειας (Σχήμα 1.5β) [24-26].



Σχήμα 1.5 (α) Ενεργειακό χάσμα των ζωνών π - π^* συναρτήσει του αριθμού αρωματικών δακτυλίων (N) που φαίνονται στο ένθετο [23]. (β) Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στο ενεργειακό χάσμα των καταστάσεων π - π^* του GO [26].

1.1.3 Αναγωγή του GO

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο εδάφιο, η αναγωγή του GO αποτελεί μια ευρύτατα διαδεδομένη μέθοδο παρασκευής γραφενίου και νανοσύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο. Κατά την αναγωγή λειτουργικές ομάδες οξυγόνου αφαιρούνται με αποτέλεσμα άτομα άνθρακα sp^3 να μετατρέπονται σε sp^2 . Με τη διαδικασία αυτή ο αριθμός των καταστάσεων π και π^* αυξάνεται και το αντίστοιχο χάσμα ελαττώνεται. Ουσιαστικά, η αναγωγή δημιουργεί καινούργια «μονοπάτια», τα οποία καθιστούν δυνατή τη μεταφορά απεντοπισμένων ηλεκτρονίων ανάμεσα στις sp^2 περιοχές, οδηγώντας σε αύξηση της αγωγιμότητας σε όλο το σύστημα (Σχήμα 1.6). Οι υπάρχοντες τομείς sp^2 δεν μεγαλώνουν σε μέγεθος. Σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι οι κατάλοιπες ατέλειες, όπως για παράδειγμα εναπομείναντα άτομα οξυγόνου ή κενά λόγω απώλειας άνθρακα από το βασικό επίπεδο, οι οποίες μειώνουν την ηλεκτρονική ποιότητα. Άμεση συνέπεια είναι η αγωγιμότητα του GO να αυξάνεται, χωρίς, όμως, να φτάνει αυτή του γραφενίου που παράγεται μέσω της μηχανικής αποφλοίωσης γραφίτη. Για το λόγο αυτό, το προϊόν της αναγωγής καλείται, συνήθως, ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (reduced Graphene Oxide-rGO). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ευκινησία φορέων του rGO σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται από 100 έως 300 cm^2/Vs [22], τιμή που είναι περίπου 30-100 φορές μικρότερη από αυτή του καθαρού γραφενίου ($\sim 10.000 cm^2/Vs$) [20].

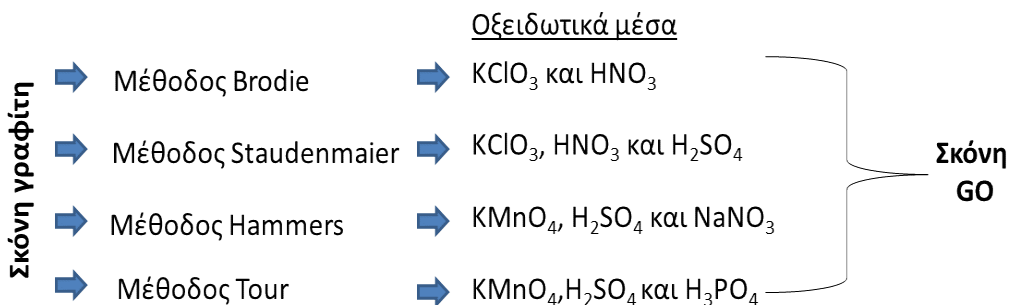


Σχήμα 1.6 (αριστερά) Σχηματική μεταβολή των γραφικτικών περιοχών στο rGO. Με την αναγωγή δημιουργούνται καινούριες περιοχές sp^2 καθιστώντας δυνατή τη μεταφορά ηλεκτρονίων. (δεξιά) Μεταβολή της αγωγιμότητας του rGO με το ατομικό ποσοστό οξυγόνου (at %) και το κλάσμα sp^2 [20].

1.1.4 Παρασκευή GO και rGO

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές παρασκευής του GO από τις οποίες οι βασικότερες είναι οι μέθοδοι των Brodie [1], Staudenmaier [27, 28], Hummers [29] και Tour [30]. Όλες οι τεχνικές περιλαμβάνουν την οξειδωση γραφίτη με τη βοήθεια του κατάλληλου αντιδραστηρίου μέσου (Σχήμα 1.7). Κατά τη μέθοδο Brodie (1859) χλωρικό κάλιο (KClO_3) προστίθεται σταδιακά σε αέριο νιτρικό οξύ (HNO_3) μέσα στο οποίο βρίσκεται ο γραφίτης. Η μέθοδος Staudenmaier αποτελεί παραλλαγή αυτής του Brodie, κατά την οποία το KClO_3 προσθέτεται σε μείγμα νιτρικού και θεικού οξέος ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$),

παράγοντας ένα προϊόν με υψηλότερο λόγο C/O. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις ο χρόνος ολοκλήρωσης της οξειδωσης είναι αρκετά μεγάλος (~1 εβδομάδα). Υψηλότερη απόδοση σε σχέση με τις μεθόδους Brodie και Staudenmaier παρουσιάζει η μέθοδος Hammers, όπου το αντιδραστήριο μείγμα αποτελείται από υπερμαγγανικό κάλιο, θειικό οξύ και νιτρικό νάτριο ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$), προκαλώντας ισχυρότερη οξείδωση σε μόνο 2 ώρες. Ιδιαίτερα δημοφιλής είναι και μια τροποποίηση της τεχνικής αυτής, η οποία προτάθηκε από τον Konnyukhova το 1999, κατά την οποία ο γραφίτης υφίσταται μια προ-επεξεργασία σε διάλυμα H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, και P_2O_5 για αρκετές ώρες, βελτιώνοντας περαιτέρω τον βαθμό οξείδωσης του GO [31]. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου Hammers και της τροποποίησής της είναι η παραγωγή τοξικών αερίων, όπως για παράδειγμα NO_x και ClO_2 . Τέλος, το 2010 η ομάδα του καθηγητή Tour στο Πανεπιστήμιο Rice πρότεινε την αντίδραση του γραφίτη με μείγμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (αναλογία όγκων 9:1) και KMnO_4 , η οποία είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον, καθώς η απουσία του NaNO_3 αποκλείει την εκπομπή των τοξικών αερίων [11].



Σχήμα 1.7 Οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέθοδο παρασκευής του οξειδίου του γραφενίου.

Ο γραφίτης που χρησιμοποιείται, συνήθως, για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου είναι φυσικό ορυκτό, το οποίο έχει καθαρισθεί ώστε να απομακρυνθούν ετεροατομικές προσμίξεις, όπως για παράδειγμα θείο και σίδηρος.

Η αναγωγή του GO σε rGO μπορεί να πραγματοποιηθεί θερμικά ή χημικά. Στην πρώτη περίπτωση, η ένωση θερμαίνεται υπό κενό ή σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, πχ He, με σκοπό την απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου. Κατά τη χημική αναγωγή το GO τοποθετείται σε κατάλληλο αναγωγικό μέσο. Τα πιο συνηθισμένα αντιδραστήρια είναι η ενυδατωμένη υδραζίνη ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hydrazine hydrate), το βοροϋδρίδιο του νατρίου (sodium borohydride – NaBH_4) και η βιταμίνη C. Τα δύο πρώτα οδηγούν μεν σε μεγαλύτερο βαθμό αναγωγής, είναι, όμως, τοξικά.

1.1.5 Μαγνητικές ιδιότητες GO και rGO

Πέρα από τις εξαιρετικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μαγνητική του απόκριση τόσο προς την κατεύθυνση της βασικής έρευνας όσο και προς την κατεύθυνση τεχνολογικών εφαρμογών, όπως διατάξεις σπιντρονικής όπου μπορεί να συνδυαστεί ιδανικά ο μεγάλος χρόνος ζωής και τα μήκη διάχυσης spin που αναμένονται στο γραφένιο με την υψηλή ευκινησία των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας [32]. Η έντονη ερευνητική δραστηριότητα

που αναπτύσσεται στην κατεύθυνση αυτή τα τελευταία χρόνια έχει σαν κύριο στόχο τη δημιουργία μαγνητικής ροπής και τον έλεγχο της στο γραφένιο, όπου η απουσία ασύζευκτων spin στις ενεργειακές ζώνες σ (sp^2) και π ($2p_z$) το καθιστούν ισχυρά διαμαγνητικό [33]. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί μέσω χημικής τροποποίησης του γραφενίου όπως φθορίωση/υδρογόνωση και ακτινοβόληση με υψηλής ενέργειας πρωτόνια και ιόντα C^{4+} που επάγουν παραμαγνητικές σημειακές ατέλειες μέσω ετεροατόμων (F/H) και πλεγματικών κενών, αντίστοιχα [34, 35], ενώ έχει παρατηρηθεί και η δυνατότητα μεταβολής της συγκέντρωσης spin μέσω χημικού εμπλουτισμού με οπές [36]. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μαγνητικές ιδιότητες του γραφενίου και των παραγώγων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής/τροποποίησης [37].

Πίνακας 1.1 Μαγνητικές ιδιότητες υλικών βασισμένων στο γραφένιο [37].

Material	Synthesis		M_s (emu/g)	N (spins/g)	S	Ref.
Graphene laminates	Ultrasonic graphite exfoliation in N-methylpyrrolidone	PM	≈ 0.10	2.2×10^{18}	5/2	[34]
Fluorinated GL ^a	XeF ₂ fluorination	PM	≈ 0.02 (F/C=0.1)	2.8×10^{18}	2	[35]
	CF _x ($x \equiv F/C=0.10-1.0$)		≈ 0.20 (F/C=0.9)	21×10^{18}	1/2	
Irradiated GL	High energy proton and C ⁴⁺ ion irradiation	PM	$\approx 0.01-0.022$	1.1×10^{18} 2.4×10^{18}	1/2	[35]
Hole doping of proton irradiated GL	Proton irradiation (350 keV), HNO ₃ (0.1-15 M) treatment (E _F =40-540 meV)	PM	0.06 _(40meV) 0.03 _(540meV)	$N_s/N_s^0=1-0.4$ $N_s^0=2.5-8.5 \times 10^{18}$	1/2	[36]
Hole doping of thermally annealed GL	Thermal annealing at 350 °C in Ar-H ₂ , HNO ₃ (0.1-15 M) treatment (E _F =40-540 meV)	PM	NA ^c	$N_s/N_s^0=1-0.1$ $N_s^0=3 \times 10^{18}$	1/2	[36]
Hydrogenated epitaxial graphene	Thermal growth on 4H-SiC(0001) and rf hydrogen plasma treatment	FM	0.2 μ _B /benzene ring			[38]
Irradiated graphene nanoflakes	Microwave plasma enhanced chemical vapour deposition N-ion irradiation (100 keV) 10 ¹² -10 ¹⁷ ions/cm ²	PM	20-50 μemu	NA	1	[39]
Grapehene nanoribbons	Potassium splitting of multiwalled carbon nanotubes	FM	0.25 _(5 K) 0.20 _(300 K)			[40]
Chemically converted graphene nanoribbons	Oxidative unzipping of multiwalled carbon nanotubes, hydrazine reduction	FM	0.18 _(1.8 K)			[40]
Nanomesh graphene	Template chemical vapor deposition on porous MgO	FM	0.69 _(1.9 K) 0.04 _(300 K)			[41]
rGO	Hydrazine reduction and thermal annealing at 400 and 600 °C in Ar	FM	0.004 _(400 °C) 0.25 _(400 °C) 0.020 _(600 °C) 0.90 _(600 °C)			[42]
rGO	Hydrazine reduction and thermal annealing at 200-800 °C in Ar	FM	0.08-2.0 _(300 K) 2.73 _(5 K)			[43]
Hydrogenated rGO	Birch reduction in Na/NH ₃ and methanol	FM	0.006			[44]
Fluorinated rGO	Thermal annealing at 900 °C in Ar and XeF ₂ fluorination	PM	0.13 _(F/C=0.02) 0.83 _(F/C=0.46)	1.4×10^{18} 8.9×10^{19}	1/2	[45]
N-doped rGO	Thermal annealing at 400-900 °C in NH ₃	PM	0.173 _(900 °C) 0.514 _(500 °C)	1.9×10^{19} 5.5×10^{19}	1/2	[46]

N-doped GO	Thermal annealing at 500 °C in NH ₃	PM /FM	1.39/0.27	NA	1.1	[47]
Weakly(w) strongly(s) oxidized GO, rGO	Modified Hummer's method Graphite:KMnO ₄ ratio= 2:3 (s-GO), 2:6 (w-GO) Thermal annealing at 600 °C in Ar (s-rGO), (w-rGO)	FM	≈0.002 _(w-GO) ≈0.24 _(w-rGO) ≈0.0005 _(s-GO) ≈0.01 _(s-rGO)			[48]
GO, rGO	Hummers method, hydrazine reduction, thermal annealing at 600 °C in Ar	FM	≈0.2 _(GO-600) <0.01 _(rGO-600)			[49]
Photoreduced GO	Hummers method -Photoreduction (500 W Hg lamp) for 1, 3 and 6 h	FM	0.0001-0.0006			[50]
GO	As-prepared (aGO)-Chemical exfoliation of graphite powder Aqueous NH ₃ treatment Highly oxidative debris (OD) Lightly oxidative GO sheets (ammonia washed GO-awGO)	PM	≈0.15 _(OD) ≈0.35 _(aGO) ≈0.42 _(awGO)	3.05×10 ¹⁸ 8.78×10 ¹⁸ 1.04×10 ¹⁹	2.65 2.15 2.18	[51]
Hydroxylated GO	Hummers method, thermal annealing at 200-900 °C in Ar	PM	1.27 _(GO) 0.91-2.41 _(OH-G)	2.73×10 ¹⁹ 2.97×10 ¹⁹ 6.28×10 ¹⁹	2.51 1.65- 2.07	[52]
GO	Brodie method, heating at 180 °C (H-GO) NaOH treatment (NaOH-GO)	PM spin glass	≈0.0025 _(GO) ≈0.0005 _(H-GO) ≈0.00015 _(NaOH-GO)	2.70×10 ¹⁷ 5.39×10 ¹⁶ 1.62×10 ¹⁶	1/2	[53]
GO rGO	Chemical exfoliation of graphite, sodium borohydride reduction	PM	1.20 _(GO) 0.17 _(rGO)	3.3×10 ¹⁹ 6.2×10 ¹⁸	2 3/2	[37]

^aGL: graphene laminates

^bPM: paramagnetic, FM: ferromagnetic

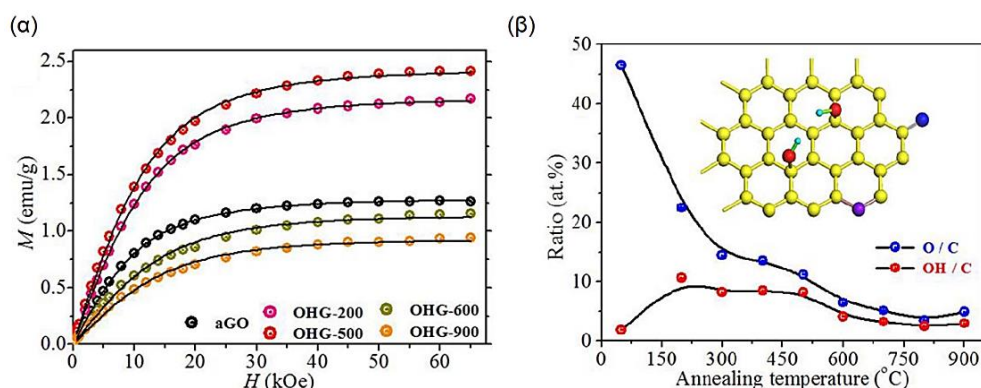
^cNA: not available

Διαπιστώνεται ότι η επαγόμενη μαγνητική ροπή μέσω ατελειών με spin $S=1/2$ στο γραφένιο είναι σχετικά μικρή, ενώ η παρουσία συσσωμάτωσης των ετεροατόμων καθώς και ο ανασχηματισμός των πλεγματικών κενών εμποδίζει τη συνεχή αύξηση της πυκνότητας spin [35]. Αντίθετα, η εγγενής ανομοιογένεια της ηλεκτρονικής δομής του οξειδίου του γραφενίου και η παρουσία πλήθους ατελειών που διατηρούνται μερικώς και μετά την αναγωγή του σε rGO, δίνει τη δυνατότητα σημαντικής ενίσχυσης της πυκνότητας spin στα υλικά του γραφενίου. Σημαντική αύξηση της μαγνήτισης στην περιοχή 0.5-1.7 emu/g παρατηρήθηκε σε χημικά τροποποιημένο rGO [46] και GO [47], ενώ περαιτέρω αύξηση, η οποία προσέγγισε την τιμή 2.4 emu/g, σημειώθηκε στο ανηγμένο rGO μέσω της δημιουργίας σταθερών ομάδων υδροξυλίου στα βασικά επίπεδα, η συγκέντρωση των οποίων ρυθμίστηκε με ανόπτηση σε ατμόσφαιρα Ar (Σχήμα 1.8) [52]. Στην περίπτωση αυτή όπως και στη μελέτη ικανής ποσότητας φύλλων γραφενίου που απομονώθηκαν με την αποφλοίωση γραφίτη σε οργανικό διαλύτη [34] και καθαρού GO [51], η προσομοίωση της ισόθερμης μαγνήτισης έδειξε την παρουσία καταστάσεων υψηλού spin ($S=2$ και $5/2$) υποδεικνύοντας σημαντικές διαφορές από τον παραμαγνητισμό μονήρων spin $S=1/2$.

Υψηλές μαγνητικές ροπές είχαν προβλεφθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς που υπέδειξαν το σχηματισμό σταθερών συμπλόκων μέσω της σύζευξης επτά ομάδων υδροξυλίου (-OH) που οδηγεί σε βασική κατάσταση υψηλού spin $S=5/2$ [54]. Ωστόσο, η ακριβής προέλευση των μαγνητικών ροπών και η σχέση τους με τις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στο οξύδιο του γραφενίου δεν έχει ακόμη αποσαφηνισθεί πλήρως, δεδομένης της μεγάλης διασποράς στη μαγνητική απόκριση του GO και του rGO (Πίνακας 1.1) που

αντικατοπτρίζει την ποικιλομορφία των συνθηκών οξείδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα, και την εγγενή ετερογένεια της δομής τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία σιδηρομαγνητικής (FM) συμπεριφοράς σε αρκετά δείγματα (Πίνακας 1.1) φαίνεται να σχετίζεται με παρασιτικές μαγνητικές προσμίξεις [35] ή και παραμαγνητικά ιόντα Mn^{2+} ($S=5/2$) από κατάλοιπα $KMnO_4$ κατά τη σύνθεση του GO με τη μέθοδο Hammers που έχουν ανιχνευθεί με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron paramagnetic resonance-EPR) [55]. Η φασματοσκοπία EPR, η οποία είναι ευαίσθητη τόσο στα εντοπισμένα και απεντοπισμένα (φορείς αγωγιμότητας) spins, έχει αποτελέσει ένα πολύτιμο εργαλείο μελέτης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών του άνθρακα [56]. Προηγούμενες μελέτες EPR έδειξαν καθαρά παραμαγνητική συμπεριφορά Curie σε δείγματα GO που είχαν παρασκευασθεί με τη μέθοδο Hammers, ενώ η συνεισφορά μιας μικρής συνιστώσας Pauli (θερμοκρασιακά ανεξάρτητης) στην επιδεκτικότητα spin παρατηρήθηκε στο rGO μόνο μετά τον εμπλουτισμό του με K [57], ενώ διαχωρισμός των γραμμών συντονισμού εντοπισμένων παραμαγνητικών ατελειών και ηλεκτρονίων αγωγιμότητας παρατηρήθηκε σε πειράματα EPR υψηλού μαγνητικού πεδίου (0.33~15 T, συχνότητα συντονισμού 9.4-420 GHz) [58].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια συστηματική μελέτη των ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του GO και του rGO χρησιμοποιώντας το συνδυασμό μετρήσεων στατικής μαγνήτισης και EPR ώστε να διερευνηθεί ο ρόλος των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και των γραφιτικών περιοχών sp^2 στην ηλεκτρονική δομή του γραφιτικού οξειδίου. Τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν αφενός επιτρέπουν τη συσχέτισή τους με το βαθμό αναγωγής του GO που συμβατικά γίνεται με άλλες πειραματικές μεθόδους αλλά και την καλύτερη κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 1.8 (α) Ισόθερμες καμπύλες μαγνήτισης καθαρού οξειδίου γραφενίου (aGO) και υδροξυλιωμένων δειγμάτων (OHG) συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης (°C) σε Ar, και (β) η αντίστοιχη μεταβολή των λόγων O/C και OH/C [44].

1.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

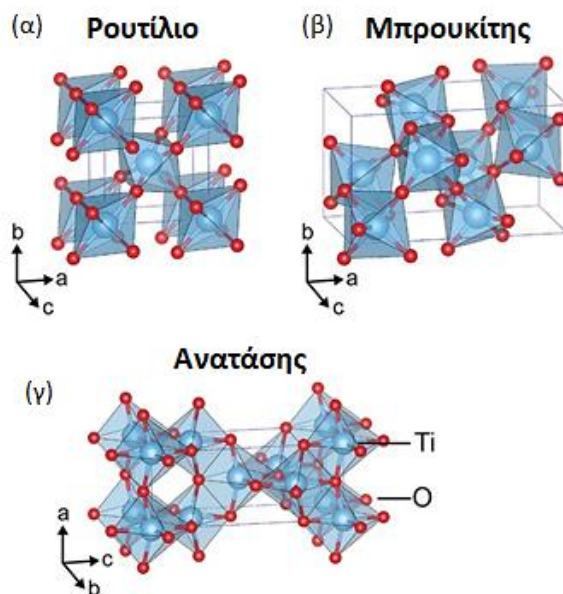
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ή αλλιώς τιτανία ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων και τα τελευταία χρόνια βρίσκεται ευρύτατη εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας λόγω της χημικής σταθερότητας, της χαμηλής τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και της ικανότητάς του να απορροφά την

υπεριώδη ακτινοβολία. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι το TiO_2 χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία σε χρώματα, πλαστικά και χαρτί, ως φίλτρο υπεριωδών ακτίνων, αλλά και σε φαρμακευτικά προϊόντα, όπως για παράδειγμα σε αντηλιακές κρέμες [59]. Η τιτανία προσελκύει, όμως, έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον και λόγω των φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων της [60], και, ειδικότερα, εξαιτίας της ισχυρής φωτοκαταλυτικής της δράσης, η οποία παρέχει τη δυνατότητα πλήρους αποικοδόμησης των περισσοτέρων υγρών και αέριων ρύπων και καταστροφής μικροβιακού φορτίου από το περιβάλλον [61], γεγονός που την καθιστά και κατάλληλη για ανάπτυξη αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, όπως για παράδειγμα την κατασκευή ηλιακών αντιδραστήρων για το καθαρισμό του νερού.

1.2.1 Δομή TiO_2

Το TiO_2 εμφανίζει εκτεταμένο πολυμορφισμό. Έχουν ταυτοποιηθεί τουλάχιστον έντεκα κρυσταλλικές του φάσεις με διαφορετική διεύθυνση των ατόμων Ti και O στο χώρο [62], από τις οποίες οι τρεις βασικότερες που απαντώνται στη φύση είναι το ρουτίλιο (rutile), ο μπρουκίτης (brookite) και ο ανατάσης (anatase). Σε όλες τις περιπτώσεις η κύρια δομική μονάδα υπό κανονικές συνθήκες πίεσης είναι τα οκτάεδρα TiO_6 . Οι φάσεις αυτές διαφέρουν, όμως, στο βαθμό παραμόρφωσης των οκταέδρων, καθώς και στον τρόπο σύνδεσής τους για το σχηματισμό αλυσίδων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, το ρουτίλιο εμφανίζει τετραγωνική συμμετρία $P4_2/mnm$, ο μπρουκίτης (brookite) ορθορομβική $Pbca$ και ο ανατάσης τετραγωνική $I4_1/amd$ συμμετρία [62].

Για κρυσταλλίτες τιτανίας μεγέθους >35 nm η πιο σταθερή κρυσταλλική φάση είναι το ρουτίλιο σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις έως 60 kbar. Για διαστάσεις νανοκρυστάλλων 11 έως 35 nm το TiO_2 εμφανίζεται στη φάση του μπρουκίτη, ενώ στην περίπτωση νανοκρυσταλλικής τιτανίας με μέγεθος κρυσταλλιτών < 11 nm η φάση του ανατάσης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη [65]. Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται τα βασικότερα στοιχεία της μοναδιαίας κυψελίδας για τις τρεις αυτές φάσεις του TiO_2 .



Σχήμα 1.9 Μοναδιαίες κυψελίδες (α) ρουτιλίου, (β) μπρουκίτη και (γ) ανατάσης [63].

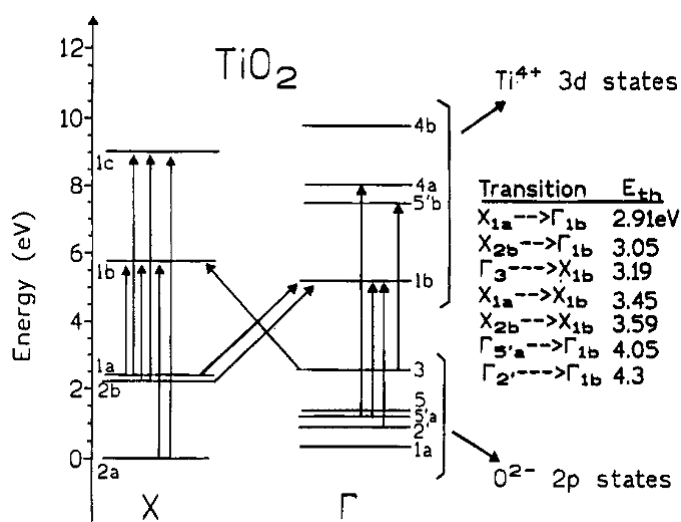
Πίνακας 1.2 Δομικές ιδιότητες των κύριων πολυμορφικών φάσεων του TiO_2 [62, 64].

Φάση	Ομάδα Συμμετρίας	Πλέγματικές σταθερές (Å)	Άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα	Πυκνότητα (g/cm^3)
Ρουτίλιο	$D_{4h}^{19} - P4_2/mnm$	$a=b=4.5941$ $c=2.9589$	2	4.248
Μπρουκίτης	$D_{2h}^{15} - Pbca$	$a=9.184$ $b=5.447$ $c=5.145$	8	3.895
Ανατάσης	$D_{4h}^{19} - P4_1/amd$	$a=b=3.7842$ $c=9.5146$	4	4.123

1.2.2 Ηλεκτρονική δομή TiO_2

Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται συνοπτικά η δομή των ενεργειακών ζωνών του TiO_2 , όπως έχει καταγραφεί από τους Daude et al [66]. Στο διάγραμμα αυτό το γράμμα Γ αντιστοιχεί στο κέντρο και το X στην άκρη της 1ης ζώνης Brillouin. Η τιτανία είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3-3.2 eV). Η ζώνη σθένους προέρχεται από τα τροχιακά 2p των ιόντων O^{2-} και έχει εύρος περίπου 16 eV, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας αποδίδεται στις καταστάσεις 3d των ιόντων Ti^{4+} και έχει εύρος περίπου 27 eV [66, 67]. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.10, στο TiO_2 παρατηρούνται άμεσες και έμμεσες ενεργειακές μεταβάσεις.

Το TiO_2 θεωρείται ημιαγωγός τύπου-n εξαιτίας των ατελειών που παρουσιάζονται στη δομή του, όπως για παράδειγμα ιόντα Ti^{3+} , τα οποία δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια παγιδεύονται στην επιφάνεια ή σε ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος, και κενά οξυγόνου (TiO_{2-x}) [68]. Η ύπαρξη τέτοιων σημειακών ατελειών οδηγεί στη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων (0.2-0.8 eV) εντός του ενεργειακού χάσματος κοντά στη ζώνη αγωγιμότητα [69], οι οποίες λειτουργούν ως στάθμες δοτών.

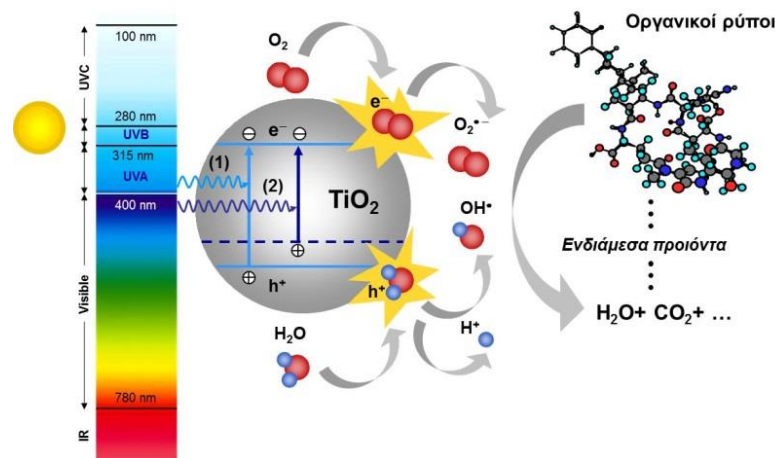


Σχήμα 1.10 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του TiO_2 από τους Daude et al [66]. Τα βέλη δείχνουν μερικές από τις επιτρεπτές άμεσες και έμμεσες μεταβάσεις [67].

1.2.3 Ετερογενής Φωτοκατάλυση TiO_2

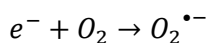
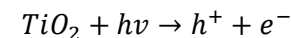
Η φωτοκατάλυση περιλαμβάνει μια σειρά αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα υπό την επίδραση Η/Μ ακτινοβολίας παρουσία καταλύτη και οδηγούν στην δημιουργία οξειδοαναγωγικών ριζών, καταστρέφοντας οργανικούς ή ανόργανους ρύπους, χωρίς η χημική σύσταση του καταλύτη να μεταβάλλεται [70]. Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής αν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια ή σε διαφορετική φάση, αντίστοιχα.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, πραγματοποιείται με τη χρήση ενός ημιαγωγού ως φωτοκαταλύτη όπως TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS συνήθως στο υδατικό διάλυμα κάποιου ρύπου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, ώστε να δημιουργηθούν ζεύγη φορτίου. Στο Σχήμα 1.11 απεικονίζεται η φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός. Αναλυτικά, στο βαθμό που δεν επανασυνδέονται, φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και οπές (e^- - h^+) μεταφέρονται στην επιφάνεια της τιτανίας, όπου έρχονται σε επαφή με προσροφημένα μόρια O_2 και H_2O , σχηματίζοντας ρίζες οξυγόνου ($\text{O}_2^{\bullet-}$) και τις ιδιαίτερα δραστικές ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}^\bullet$), αντίστοιχα. Μόρια του εκάστοτε ρύπου που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του TiO_2 αντιδρούν με τη σειρά τους με τις ισχυρές αυτές οξειδοαναγωγικές ρίζες, με αποτέλεσμα να αποσυντίθενται [71]. Ο ρύπος μπορεί, επίσης, να αντιδράσει απευθείας με ηλεκτρόνια και οπές που δημιουργούνται στη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα.

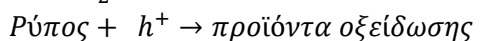
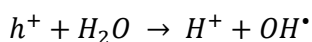


Σχήμα 1.11 Φωτοκαταλυτική δράση TiO_2 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

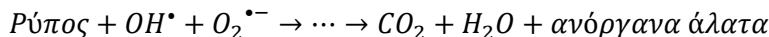
Οι βασικές αντιδράσεις που περιγράφουν αυτή τη διαδικασία είναι [70]:



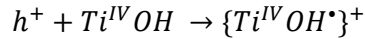
Αντιδράσεις
αναγωγής



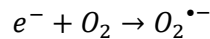
Αντιδράσεις
οξείδωσης



Η αποικοδόμηση του ρύπου δεν γίνεται άμεσα αλλά περιλαμβάνει αρκετά διαδοχικά στάδια, κατά τα οποία παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα. Ωστόσο, στην περίπτωση πλήρους αποικοδόμησης τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Στη συνέχεια, περιγράφεται αναλυτικότερα η διαδικασία σχηματισμού των οξειδοαναγωγικών ριζών στην επιφάνεια του TiO_2 , όπως έχει προσδιοριστεί από μετρήσεις φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR): Οι φωτοεπαγόμενες οπές (h^+) αντιδρούν με ομάδες OH, οι οποίες προέρχονται από τα προσροφημένα μόρια νερού και έχουν σχηματίσει δεσμό στη επιφάνεια των ατόμων Ti, δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίων ($OH^\bullet$) [72-74]:



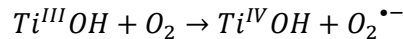
Τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια (e^-) είτε αντιδρούν με προσροφημένα μόρια O_2 , σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου ($O_2^{\bullet-}$):



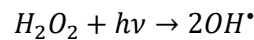
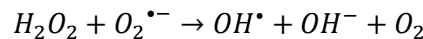
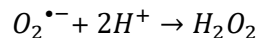
είτε παγιδεύονται στην επιφάνεια/ενδιάμεσες θέσεις της υδροξυλιωμένης τιτανίας ($Ti^{IV}OH$) δημιουργώντας κέντρα Ti^{3+} (Ti^{III}), σύμφωνα με την αντίδραση [72, 73]



Τα ιόντα $Ti^{III}OH$ μπορούν να αντιδράσουν με τη σειρά τους με μόρια O_2 οδηγώντας στη δημιουργία ανιόντων υπεροξειδίου [45]:



Το $O_2^{\bullet-}$ έχει, όμως, μεγάλο χρόνο ζωής και μπορεί εύκολα να αντιδράσει με κατιόντα H^+ στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και, στη συνέχεια, ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [74, 75]:

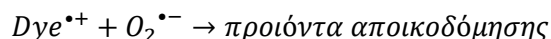
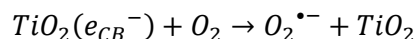
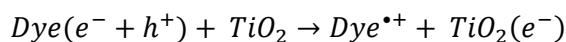
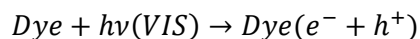


Τελικά, η διάσπαση του εκάστοτε ρύπου λαμβάνει χώρα είτε έμμεσα, όταν τα μόρια του ρύπου αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίων/οξυγόνου, είτε άμεσα, όταν τα μόρια του ρύπου αντιδρούν απευθείας με οπές/ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους/αγωγιμότητας [72, 74].

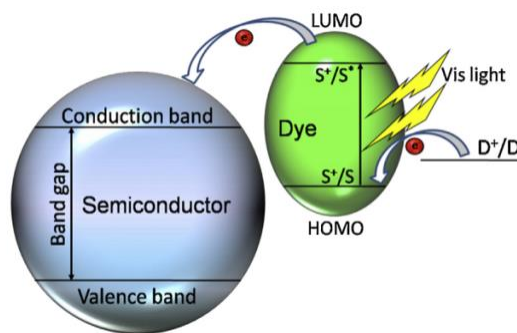
1.2.2 Μηχανισμός αυτό-αποικοδόμησης έγχρωμων ρύπων

Υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, όπου οι φωτοεπαγόμενοι φορείς της τιτανίας είναι απόντες λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης δεν μπορεί να ενεργοποιηθεί. Η ακτινοβολία στο ορατό μπορεί, όμως, να ενεργοποιήσει τον μηχανισμό αυτό-αποικοδόμησης έγχρωμων ρύπων, οδηγώντας στην αποσύνθεσή τους. Στην περίπτωση αυτή ηλεκτρόνια της ίδιας της

χρωστικής ουσίας (*Dye*), τα οποία διεγείρονται με ορατό φως, αντί να αποδιεγερθούν στη βασική κατάσταση του μορίου (υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό – highest occupied molecular orbital-HOMO), εγχέονται μέσω της διεπιφάνειας χρωστικής/τιτανίας στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίων (Σχήμα 1.12) [76]. Βασική προϋπόθεση είναι το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (lowest unoccupied molecular orbital-LUMO) του έγχρωμου ρύπου να βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα είναι η χρωστική ουσία να μεταβαίνει σε κατάσταση κατιονικής ρίζας ($\text{Dye}^{\bullet+}$), να αντιδρά με τις ρίζες υπεροξειδίων και να αποσυντίθεται. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τη διαδικασία αυτή είναι οι ακόλουθες:



Υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας ο μηχανισμός της αυτό-αποικοδόμησης των έγχρωμων ρύπων λαμβάνει χώρα παράλληλα με αυτόν της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.



Σχήμα 1.12 Σχηματικός μηχανισμός αυτό-αποικοδόμησης έγχρωμων ρύπων υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας [76].

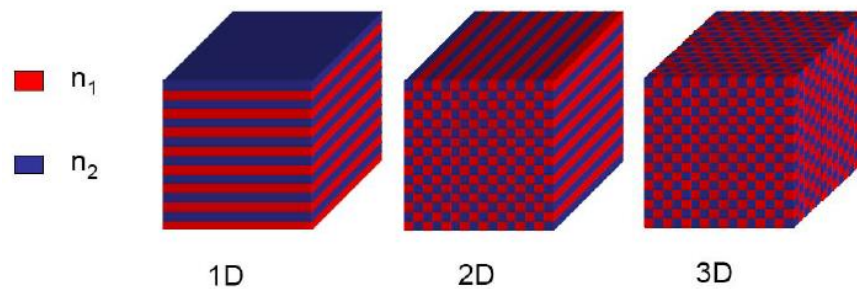
Παρά την ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 σε σύγκριση με άλλους ημιαγωγούς, η κβαντική απόδοσή του παραμένει σχετικά χαμηλή (0.14 για το βέλτιστο εμπορικό φωτοκαταλύτη Aeroxide® P25 (Evonik) στην αποικοδόμηση φαινόλης υπό ακτινοβολία UVA μήκους κύματος $\lambda=365$ nm) λόγω της ισχυρής επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων, καθώς και του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος (3.0-3.2 eV για τις κύριες πολυμορφικές φάσεις ανατάση και ρουτηλίου), το οποίο επιτρέπει την αξιοποίηση μόνο του υπεριώδους φάσματος (~5%) της ηλιακής ακτινοβολίας [77]. Για το λόγο αυτό η σύγχρονη έρευνα εστιάζεται στη βελτίωση της απόδοσης του TiO_2 ελέγχοντας τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ή/και τροποποιώντας το με μεταλλικά στοιχεία ή ετεροάτομα, με σκοπό τον ισχυρότερο διαχωρισμό φορέων και τη μετατόπιση

του χάσματος στο ορατό [78]. Μια υποσχόμενη μορφή δομικά τροποποιημένης τιτανίας, μέσω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, είναι οι *φωτονικοί κρύσταλλοι* TiO_2 .

1.3 Φωτονικοί κρύσταλλοι

1.3.1 Δομή φωτονικών κρυστάλλων-φωτονικά χάσματα

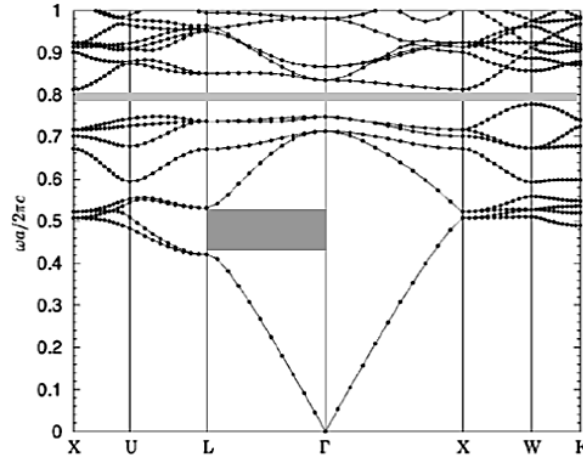
Οι φωτονικοί κρύσταλλοι είναι τεχνητές ή φυσικές διατάξεις μακροσκοπικών διαστάσεων που αποτελούνται από δύο διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά, ένα με υψηλό και ένα με χαμηλό δείκτη διάθλασης ($n = \sqrt{\epsilon}$, όπου ϵ η διηλεκτρική σταθερά), τα οποία είναι περιοδικά διατεταγμένα στο χώρο. Αν η περιοδικότητα εκτείνεται σε μία, δύο ή τρεις διευθύνσεις, η δομή τους είναι 1-D, 2-D ή 3-D, αντίστοιχα (Σχήμα 1.13).



Σχήμα 1.13 Φωτονικοί κρύσταλλοι με μονο-(1D), δισ-(2D) και τρισδιάστατη (3D) περιοδική δομή [79].

Η περιοδική δομή των φωτονικών κρυστάλλων σε συνδυασμό με την υψηλή αντίθεση μεταξύ των δεικτών διάθλασης των επιμέρους υλικών, δίνουν τη δυνατότητα ελέγχου της διάδοσης του φωτός στο εσωτερικό τους, όπως απέδειξαν πρώτοι οι E. Yablonovitch και John, ανεξάρτητα το 1987 [80, 81]. Ειδικότερα, όταν πολυχρωματικό φως εισέρχεται μέσα σε έναν τέτοιο σύστημα, υφίσταται συνεχόμενες ανακλάσεις και διαθλάσεις στις διαχωριστικές επιφάνειες, προκαλώντας τη δημιουργία φασματικών περιοχών, όπου η διάδοση H/M ακτινοβολίας είναι αδύνατη σε όλες ή ορισμένες διευθύνσεις και συχνότητες. Οι περιοχές αυτές καλούνται *φωτονικά χάσματα* (Photonic Band Gap-PBG), κατά αναλογία με τα ενεργειακά χάσματα που εμφανίζονται στην ηλεκτρονική δομή των κρυσταλλικών στερεών. Αν ένα φωτονικό χάσμα εμφανίζεται σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση του κρυστάλλου ορίζεται ως μερικό, ενώ αν εμφανίζεται σε όλες τις δυνατές διευθύνσεις καλείται ολικό. Το ενεργειακά χαμηλότερο άκρο του χάσματος ονομάζεται *ερυθρό (red edge)* και το ενεργειακά υψηλότερο άκρο *ιώδες (blue edge)*. Ρυθμίζοντας τη δομή και την περιοδικότητα ενός φωτονικού κρυστάλλου, η θέση του αντίστοιχου χάσματος και, κατά συνέπεια, η οπτική διαδρομή στον κρύσταλλο μπορούν να μεταβληθούν.

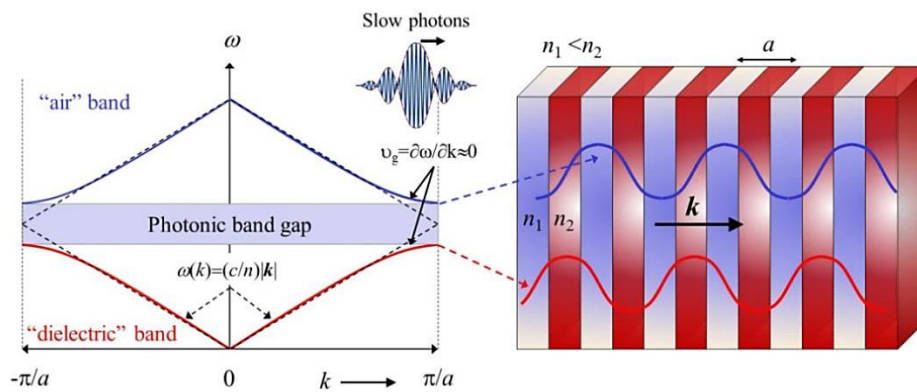
Όμοια με τις ενεργειακές ζώνες, η δομή των φωτονικών ζωνών που δημιουργούνται μπορεί να απεικονιστεί με το αντίστοιχο διάγραμμα, το οποίο κατασκευάζεται με τη χρήση διάφορων υπολογιστικών μοντέλων και περιγράφει τη σχέση διασποράς μεταξύ της ενέργειας του φωτός και του κυματανύσματος του αντίστροφου πλέγματος ($\mathbf{k}$).



Σχήμα 1.14 Διάγραμμα διασποράς ενός φωτονικού κρυστάλλου fcc, όπου $\frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda} \equiv \bar{\nu}$ και a η πλεγματική σταθερά. Η σκιασμένη με αχνό γκρι περιοχή αντιστοιχεί στο ολικό φωτονικό χάσμα και η σκούρα γκρι περιοχή αντιστοιχεί σε ένα μερικό χάσμα αυτής της δομής στη διεύθυνση ΓL [82].

Στο Σχήμα 1.14 παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς ενός φωτονικού κρυστάλλου με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc), όπου διακρίνεται ένα ολικό και ένα μερικό φωτονικό χάσμα.

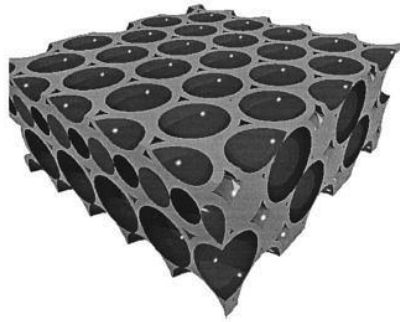
Στις άκρες των φωτονικών χασμάτων, η βαθμίδα της σχέσης διασποράς $\omega(k)$ τείνει να μηδενισθεί, οδηγώντας σε πολύ μικρή ταχύτητα ομάδας $v_g = \partial\omega/\partial k$ του φωτός. Στις περιοχές αυτές, δηλαδή, τα φωτόνια διανύουν μεγαλύτερη οπτική διαδρομή μέσα στον κρύσταλλο και για το λόγο αυτό ονομάζονται **αργά**. Τα αργά φωτόνια διακρίνονται σε ερυθρά και ιώδη, ανάλογα με το άκρο του χάσματος στο οποίο αντιστοιχούν. Τα ερυθρά είναι εντοπισμένα στο υλικό του φωτονικού κρυστάλλου με το μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, ενώ τα ιώδη στο υλικό με τον μικρότερο δείκτη διάθλασης (Σχήμα 1.15).



Σχήμα 1.15 (αριστερά) Απλοποιημένο φωτονικό διάγραμμα ζωνών και η επιβράδυνση της ταχύτητας ομάδας του φωτός καθώς το κυματάνυσμα k προσεγγίζει τις ακμές του φωτονικού χάσματος. (δεξιά) Ο εντοπισμός του φωτός χαμηλής και υψηλής ενέργειας στις περιοχές υψηλού και χαμηλού δείκτη διάθλασης του φωτονικού κρυστάλλου, αντίστοιχα [83].

1.3.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2 -Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

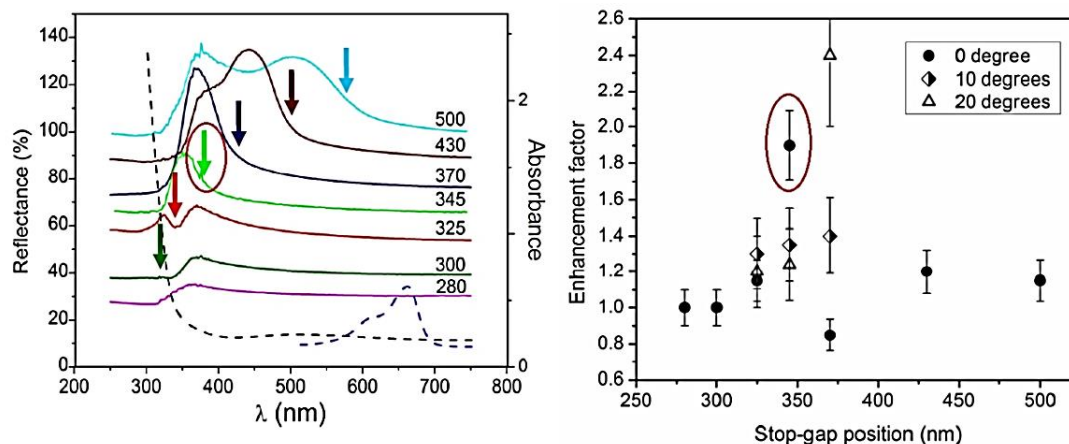
Πολύ υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάπτυξη φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 με τρισδιάστατη μακρο-μεσοπορώδη δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.16. Σε έναν τέτοιο φωτονικό κρύσταλλο, ο οποίος καλείται αντίστροφο οπάλιο (βλ. Παράγραφο 2.1.2), το υλικό με την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά είναι η τιτανία, από την οποία αποτελείται ο μεσοπορώδης κρυσταλλικός σκελετός, ενώ το υλικό με τη μικρότερη διηλεκτρική σταθερά είναι αυτό που πληρώνει τους μακροπόρους του σκελετού, δηλαδή ο αέρας ή το νερό, αν ο κρύσταλλος βρίσκεται στον αέρα ή είναι βυθισμένος σε κάποιο υδατικό διάλυμα, αντίστοιχα. Η παρουσία ενός ιεραρχικά δομημένου πορώδους δικτύου προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως γρήγορη μοριακή διάχυση και αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του πλήθους ενεργών θέσεων για προσρόφηση/διάσπαση των ρύπων. Επιπλέον, οι πολλαπλές ανακλάσεις και σκεδάσεις του φωτός στους μακροπόρους μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση της οπτικής διαδρομής και της συλλογής του φωτός [84].



Σχήμα 1.16 Φωτονικός κρύσταλλος με τρισδιάστατη μέσο-μακροπορώδη δομή (αντίστροφο οπάλιο) [85].

Παράλληλα, στα αντίστροφα οπάλια TiO_2 , η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να ενισχυθεί και μέσω των αργών φωτονίων. Ειδικότερα, όταν ένα από τα άκρα του φωτονικού χάσματος βρεθεί στη περιοχή ηλεκτρονικής απορρόφησης του ημιαγωγού, τότε η διεγείρουσα ακτινοβολία ακολουθεί μεγαλύτερη διαδρομή μέσα στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση ύλης-ακτινοβολίας να ενισχύεται και ο αριθμός των φωτοεπαγόμενων φορέων να αυξάνεται. Σημαντική βελτίωση της φωτοεπαγόμενης διεργασίας μέσω αργών φωτονίων επιτεύχθηκε για πρώτη φορά το 2006 στην αποικοδόμηση ενός αζοχρώματος από υμένα αντιστρόφων οπαλίων τιτανίας χρησιμοποιώντας σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία στο εγγύς υπεριώδες (~ 370 nm) [86]. Στην περίπτωση αυτή ο συντονισμός της συχνότητας αργών φωτονίων με την ακμή ηλεκτρονικής απορρόφησης του TiO_2 (~ 3.1 eV), οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (Σχήμα 1.17), ενώ η ανάκλαση Bragg λόγω φωτονικού χάσματος αντισταθμιζόταν από την ισχυρή ηλεκτρονική απορρόφηση εντός του ενεργειακού χάσματος ($\lambda_{\text{φωτ}} < \lambda_{\text{gap}} \approx 390$ nm). Επειδή τα ερυθρά αργά φωτόνια είναι εντοπισμένα στο υλικό με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά, δηλαδή στην τιτανία, αναμένεται να υφίστανται περισσότερες σκεδάσεις μέσα στον κρύσταλλο σε σχέση με τα αντίστοιχα ιώδη, αυξάνοντας τον αριθμό των φωτοεπαγόμενων φορέων σε μεγαλύτερο

βαθμό. Για το λόγο αυτό στα φωτοκαταλυτικά πειράματα γίνεται προσπάθεια συντονισμού της περιοχής απορρόφησης του ημιαγωγού με το ερυθρό άκρο του φωτονικού χάσματος. Έχει βρεθεί, ωστόσο, ότι και η αλληλοεπικάλυψη με το ιώδες άκρο μπορεί να βελτιώσει τη φωτοκατάλυση [87].



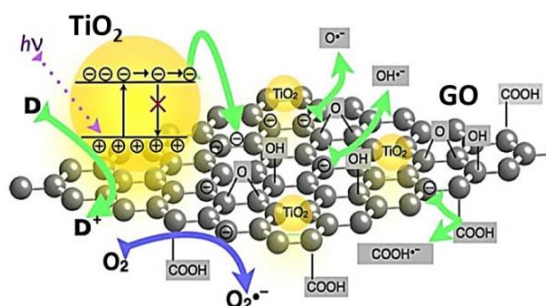
Σχήμα 1.17 (α) Φάσματα ανακλαστικότητας αντίστροφων οπαλίων TiO_2 διαφορετικής διαμέτρου. Δεξιά σε κάθε φάσμα αναγράφεται το μήκος κύματος (σε nm) στο οποίο εμφανίζεται το φωτονικό χάσμα. Τα βέλη δείχνουν τα μήκη κύματος των «αργών» φωτονίων. (β) Ο παράγοντας ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής δράσης σε διαφορετικές γωνίες προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν τα υμένια με τη βέλτιστη απόδοση σε γωνία 0° [86].

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι φωτονικοί κρύσταλλοι τιτανίας μπορούν να εφαρμοσθούν και στην αποσύνθεση έγχρωμων υδατικών ρύπων με ορατό φως, ενισχύοντας τον μηχανισμό αυτοαποικοδόμησης [88]. Η ενίσχυση αυτή μπορεί να επιτευχθεί όταν το άκρο του φωτονικού χάσματος συμπίπτει με την περιοχή απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτόν τον αριθμό των φωτοεπαγόμενων φορέων του ρύπου.

1.4 Συνδυασμός διοξειδίου τιτανίου-οξειδίου γραφενίου (TiO_2 -GO)

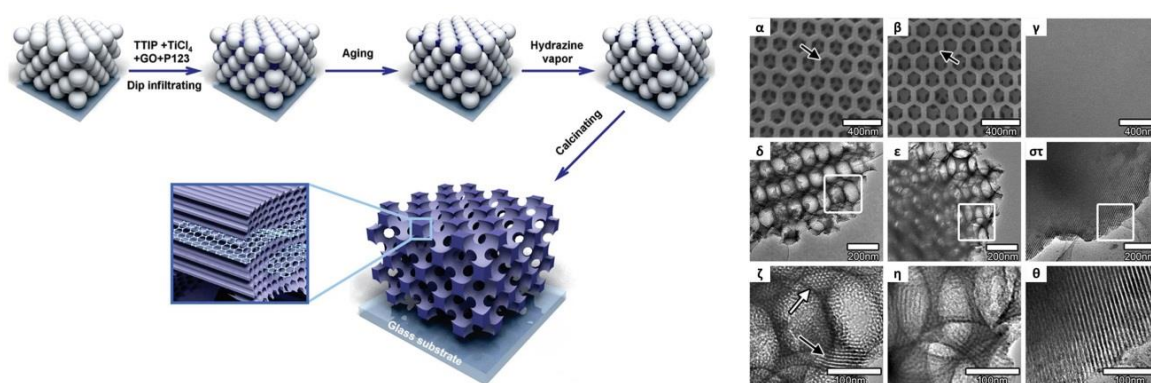
Στην κατεύθυνση της έρευνας που στοχεύει στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του διοξειδίου του τιτανίου μέσω της μείωσης της επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων, μία νέα προσέγγιση αποτελεί ο συνδυασμός της τιτανίας με νανοϋλικά του άνθρακα, όπως για παράδειγμα οι νανοσωλήνες άνθρακα [89] και πιο πρόσφατα το γραφένιο και τα παράγωγά του [90]. Από τα παράγωγα αυτά ιδιαίτερα δημοφιλές είναι το GO λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του, η οποία το καθιστά κατάλληλο για ανάπτυξη ετεροδομών. Ειδικότερα, η εναπόθεση των νανოსωματιδίων τιτανίας σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου οδηγεί σε ένα σύστημα με ισχυρή διεπιφανειακή σύζευξη λόγω των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, το οποίο παρουσιάζει αυξημένη ειδική επιφάνεια σε σχέση με το καθαρό TiO_2 , και κατ' επέκταση μπορεί να προσροφήσει περισσότερη ποσότητα ρύπου, και, κυρίως, προάγει τον διαχωρισμό φορτίου μέσω της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων [10, 91-93]. Αυτό συμβαίνει

επειδή η ζώνη αγωγιμότητας του GO βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας, με αποτέλεσμα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια του TiO_2 που αποδιεγείρονται, αντί να επανασυνδεθούν με οπές, να εγχέονται στο οξειδίο του γραφενίου, σχηματίζοντας δραστικές ρίζες, όπως ρίζες υπεροξειδίων (Σχήμα 1.18). Με τη διαδικασία αυτή η επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών μειώνεται και ο αριθμός των οξειδωτικών ριζών αυξάνεται, ενισχύοντας την φωτοκατάλυση.



Σχήμα 1.18 Μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ GO και TiO_2 που οδηγεί στη μείωση της επανασύνδεσης φωτοεπαγόμενων φορέων [92].

Η ενσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου σε φωτονικούς κρυστάλλους τιτανίας αποτελεί μια νέα προσέγγιση η οποία στοχεύει στην περαιτέρω επιτάχυνση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και τον ισχυρότερο διαχωρισμό φορτίου με την φωτονική ενίσχυση μέσω αργών φωτονίων. Προηγούμενη μελέτη έδειξε ότι η ενσωμάτωση φύλλων ανηγμένου GO σε συνδυασμό με επιφανειοδραστικές ουσίες στα τοιχώματα αντιστρόφων οπαλίων TiO_2 οδήγησε σε μακρο-μεσοπορώδεις δομές (Σχήμα 1.19) που έδειξαν πολύ ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση στην αποικοδόμηση του αζοχρώματος κυανού του μεθυλενίου με υπεριώδες φως ξεπερνώντας συμβατικά μεσοπορώδη υμένια TiO_2 [94].



Σχήμα 1.19 (αριστερά) Σχηματική πορεία σύνθεσης μακρο-μεσοπορώδων αντιστρόφων οπαλίων rGO-TiO_2 . (δεξιά) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διέλευσης των μακρο-μεσοπορώδων υμενίων TiO_2 (α, δ, ζ) και rGO-TiO_2 (β, ε, η) σε σύγκριση με συμβατικά μεσοπορώδη υμένια TiO_2 (γ, στ, θ). Τα βέλη στην εικόνα (ζ) υποδεικνύουν τους μεσοπόρους στα μακροπορώδη τοιχώματα [94].

Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ενισχυμένη προσρόφηση και γρήγορη μεταφορά του ρύπου στο πορώδες δίκτυο σε συνδυασμό με τον καλύτερο διαχωρισμό φορτίου λόγω της διεπιφανειακής σύζευξης rGO-TiO₂. Πρόσφατα, παρουσιάστηκε η επιφανειακή τροποποίηση αντιστρόφων οπαλίων TiO₂ μεγάλης διαμέτρου (500 nm) με πλασμονικά νανοσωματίδια Au και φύλλα rGO με αποτέλεσμα σημαντική ενίσχυση της φωτο-ηλεκτροχημικής διάσπαση του νερού και ειδικότερα της απόδοσης στην παραγωγή H₂ υπό ακτινοβολήση με ορατό φως που αποδόθηκε στη συνέργεια εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων και του ισχυρού διαχωρισμού και μεταφοράς φορτίου μέσω των φύλλων rGO [95]. Ωστόσο, στις λίγες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε τέτοιου είδους συστήματα η συνεισφορά των αργών φωτονίων δεν έχει διερευνηθεί ουσιαστικά. Από την υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση των δομών αυτών διαπιστώνεται, όμως, η σημαντική συνεισφορά του GO (ή rGO) στην αποικοδόμηση ρύπων μέσω της μεγαλύτερης προσρόφησης του ρύπου και της μείωσης της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών [94-96].

Πρόσφατα, η χημική αποφλοιώση νανοϊνών γραφίτη μέσω της μεθόδου Hammers επέτρεψε την ελεγχόμενη σύνθεση σταθερών υδατικών νανοκολλοειδών που αποτελούνται από νανοφύλλα GO (nanoGO) πλευρικών διαστάσεων <100 nm με μικρή διασπορά και μέγεθος που ρυθμίζεται από τη διάμετρο των αρχικών γραφιτικών ινών και το χρόνο οξείδωσης [97]. Σε σύγκριση με τα κανονικά φύλλα GO μεγέθους αρκετών μm, οι μειωμένες διαστάσεις των νανοφύλλων οδηγούν σε μεγαλύτερη πυκνότητα επιφανειακού φορτίου λόγω της αύξησης του πλήθους δραστικών ομάδων οξυγόνου όπως -COOH στα άκρα τους που αυξάνει την υδροφιλικότητα και την κολλοειδή σταθερότητα καθώς και τη δραστικότητα τους. Ωστόσο, παρά την πολλά υποσχόμενη δυνατότητα εφαρμογής τους, τα νανοφύλλα GO δεν έχουν ακόμη αξιοποιηθεί εκτενώς, με τις πιο σχετικές εφαρμογές να είναι στην παρασκευή νανοσωματιδίων μορφολογία πυρήνα-κελύφους TiO₂/nanoGO για παραγωγή υδρογόνου [98] και υβριδικές βιοπολυμερικές μεμβράνες για τον καθαρισμό του νερού [99]. Στο πλαίσιο αυτό, κύριος άξονας της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων φωτονικών κρυστάλλων nanoGO-TiO₂ για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές αξιοποιώντας το λειτουργικό συνδυασμό των μορφολογικών και οπτικών χαρακτηριστικών των φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας με την υψηλή ικανότητα προσρόφησης και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου που προσφέρουν τα νανοφύλλα GO μέσω της διεπιφανειακής σύζευξης με τα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα τιτανίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Σύνθεση υλικών

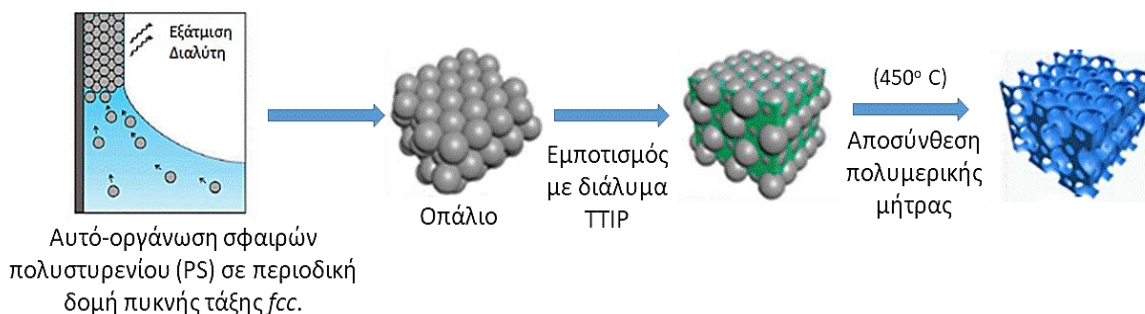
Στο πρώτο μέρος της διατριβής μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες ενός δείγματος οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την αναγωγή του. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα GO και rGO, τα οποία βρίσκονταν υπό μορφή σκόνης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 καθώς και η επιφανειακή τους τροποποίησή με νανοσκοπικά φύλλα GO και rGO. Παρασκευάστηκαν, επίσης, μεσοπορώδη υμένα TiO_2 ως δείγματα αναφοράς. Στη παρούσα ενότητα περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής όλων των δειγμάτων.

2.1.1 Οξείδιο γραφενίου και ανηγμένο οξείδιο γραφενίου

Το δείγμα σκόνης GO παρασκευάστηκε με χημική απολέπιση φυσικού γραφίτη 100 mesh (Alfa Aesar) χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικά αντιδραστήρια το συνδυασμό $\text{HNO}_3/\text{NaClO}_3$ (μέθοδος Brodie), ενώ η αναγωγή του σε rGO έγινε χημικά χρησιμοποιώντας το βοροϋδρίδιο NaBH_4 ως αναγωγικό μέσο [100].

2.1.2 Φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2

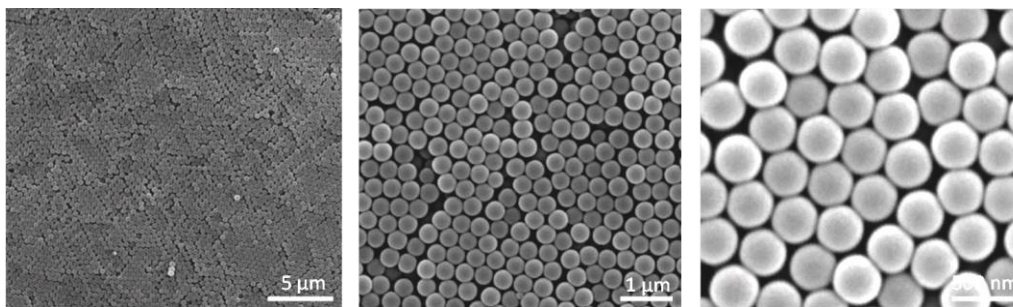
Η σύνθεση των φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 έγινε με την πλήρωση των κενών (ποσοστό κατάληψης χώρου 0.26) της δομής *fcc* πολυμερικών φωτονικών υμενίων χρησιμοποιώντας το κατάλληλο πρόδρομο διάλυμα τιτανίας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, αρχικά, περιελάμβανε τρία διαδοχικά στάδια: 1) την ανάπτυξη πολυμερικών κολλοειδών φωτονικών κρυστάλλων με τη μορφή οπαλίων, τα οποία αποτέλεσαν τις μήτρες/εκμαγεία για την παρασκευή των αντίστοιχων φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας, 2) τον εμποτισμό των οπαλίων με το πρόδρομο διάλυμα TiO_2 , και 3) την απομάκρυνση του πολυμερικού υποστρώματος με στόχο τη δημιουργία της αντίστροφης περιοδικής δομής (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρασκευής αντίστροφου οπαλίου τιτανίας [101, 102].

Αναλυτικά, για τη σύνθεση της πολυμερικής μήτρας αξιοποιήθηκε η μέθοδος αυτό-οργάνωσης μονοδιαεσπαρμένων πολυμερικών σφαιρών από κολλοειδή εναιωρήματα (Evaporation-Induced Self-Assembly/EISA). Κατά τη μέθοδο αυτή, γυάλινα

υποστρώματα τοποθετούνται σχεδόν κάθετα σε υδατικά διαλύματα νανοσφαιρών πολυστυρενίου (PS) ή πολυμεθυλμεθακρυλικού (PMMA), όπου η ελεγχόμενη εξατμισμό του διαλύτη σε συνδυασμό με τις τριχοειδείς δυνάμεις στη διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος-διαλύτη και αέρα, προκαλούν την αυτό-οργάνωση των σφαιρών σε περιοδική δομή πυκνής διάταξης και, ειδικότερα, στην εδροκεντρωμένη κυβική (*fcc*) δομή (οπαλία) (Σχήμα 2.1). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν σφαίρες πολυστυρενίου (PS) (Polysciences Inc.) διαμέτρων 220 (8% CV, SD=0.02 μm), 350 (3% CV, SD=0.01 μm) και 510 (5% CV, SD=0.01 μm) nm, οι οποίες βρίσκονταν σε απιονισμένο νερό υπό τη μορφή κolloειδούς εναιωρήματος συγκέντρωσης 2.6% (w/v), καθώς και αντίστοιχο εναιώρημα PS (Microparticles GmbH) με διάμετρο σφαιρών 425 nm (5% στερεό, 2.3% CV, SD=0.01 μm) και συγκέντρωση 5% (w/v). Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός των γυάλινων υποστρωμάτων, πλένοντάς τα με το επιφανειοδραστικό Hellmanex III (Sigma Aldrich) και τοποθετώντας τα σε λουτρό υπερήχων με διαδοχική εμβάπτιση σε ακετόνη (15 min) και αιθανόλη (15 min). Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν σε μικρά φιαλίδια υδατικά διαλύματα PS διαφορετικής διαμέτρου (220, 350, 425 και 510 nm) με όγκο 8 ml και συγκέντρωση 0.2 % w/v το καθένα. Τα εναιωρήματα τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπερήχων για 15 min ώστε να αναδευτούν καλά και να ομογενοποιηθούν. Τα γυάλινα υποστρώματα βυθίστηκαν, έπειτα, σχεδόν κάθετα στα διαλύματα PS και τα φιαλίδια αφέθηκαν σε ξηραντήρα με θερμοκρασία $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης και σχηματιστούν τα υμένα με τη δομή οπαλίου. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες SEM οπαλίων πολυστυρενίου με διάμετρο σφαιρών 350 nm.

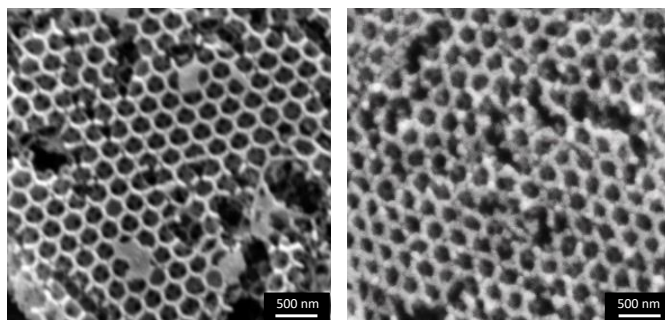


Σχήμα 2.2 Εικόνες SEM οπαλίων PS με διάμετρο σφαιρών 350 nm.

Κατά το δεύτερο στάδιο έγινε η παρασκευή του πρόδρομου διαλύματος τιτανίας για την πλήρωση των οπαλίων με βάση τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel). Στη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται ο σχηματισμός νανοκρυσταλλικής τιτανίας μέσω της δημιουργίας ενός κolloειδούς διαλύματος (sol) και της τελικής μετατροπής του σε πηκτή (gel) μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης-συνπύκνωσης. Η συνταγή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ακόλουθη [103]: 1 ml ακετυλακετόνης και 5.6 ml τετραισοπροποξειδίου του τιτανίου (titanium tetraisopropoxide-TTIP) (Sigma Aldrich) προστέθηκαν σε 45 ml αιθανόλης και αναδεύτηκαν για λίγα λεπτά. Όμοια πραγματοποιήθηκε ανάμιξη και ολιγόλεπτη ανάδευση 0.85 ml υδροχλωρικού οξέως και 4.6 ml απιονισμένου νερού. Εν συνεχεία, τα δύο διαλύματα αναμίχθηκαν και

αναδεύτηκαν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ο εμποτισμός των οπαλίων έγινε με τη μέθοδο εναπόθεσης μέσω περιστροφής (spin coating). Η εναπόθεση έγινε με γωνιακή ταχύτητα 3000 rpm για 60 s. Μετά την πλήρωσή τους, τα υμένια μεταφέρθηκαν σε φούρνο στους 75 °C για 24 h για να πραγματοποιηθεί ο σχηματισμός του πηκτώματος μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης-συμπύκνωσης εντός της πολυμερικής μήτρας.

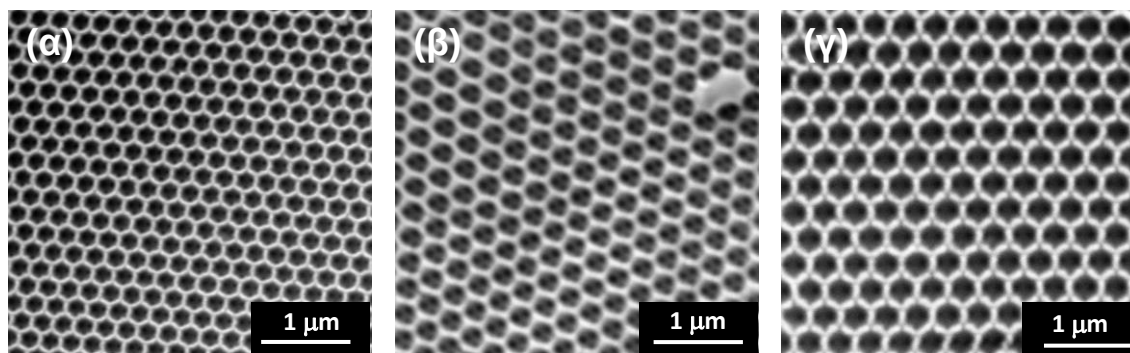
Στο τελευταίο στάδιο τα δείγματα υποβλήθηκαν στην κατάλληλη θερμική επεξεργασία (θέρμανση στους 500 °C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 1°C/min), με σκοπό να αποσυντεθεί το πολυμερικό υπόστρωμα και να κρυσταλλωθεί το TiO_2 , σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πορώδες δίκτυο, το λεγόμενο αντίστροφο οπάλιο. Στο Σχήμα 2.3 φαίνονται χαρακτηριστικές εικόνες SEM αντιστρόφων οπαλίων τιτανίας που προήλθαν από οπάλια με διάμετρο σφαιρών 350 nm. Όπως διαπιστώνεται και από τις εικόνες αυτές, σημαντικό μειονέκτημα της διαδοχικής αυτής μεθόδου παρασκευής των φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 ήταν η εμφάνιση εκτεταμένων ρωγμών στη δομή των υμενίων, οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά το στέγνωμα και τη θερμική τους κατεργασία λόγω του μη ομοιόμορφου και πλήρη εμποτισμού της κolloειδούς μήτρας.



Σχήμα 2.3 Εικόνες SEM αντιστρόφων οπαλίων τιτανίας που προήλθαν από οπάλια με διάμετρο σφαιρών 350 nm.

Με σκοπό να βελτιωθεί η δομή των φωτονικών υμενίων, αντί της διαδικασίας αυτής, εφαρμόστηκε η μέθοδος της συναπόθεσης των πολυμερικών σφαιρών με ένα πρόδρομο διάλυμα, το οποίο περιείχε οργανικό άλας τιτανίας διαλυτό στο νερό όπως προτάθηκε πρόσφατα από τους Hatton et. al [101]. Στην περίπτωση αυτή, το πρόδρομο διάλυμα παρασκευάστηκε με ανάμειξη 1.5 ml HCL (0.1 M), 2.5 ml αιθανόλης και 1.23 ml υδατικού διαλύματος 50 wt.% TiBALDH [Titanium (IV) bis(ammoniumlactate) dihydroxide] (Sigma Aldrich) και ανάδευση για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε ο καθαρισμός των γυάλινων υποστρωμάτων και η παρασκευή υδατικών εναιωρημάτων PS με την επιθυμητή διάμετρο (220, 350, 425, 510 nm), όγκου 8 ml και συγκέντρωσης 0.2 wt%, όπως και στην πρώτη μέθοδο. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0.168 ml από το πρόδρομο διάλυμα στα εναιωρήματα πολυστυρενίου και τα τελικά διαλύματα αναδεύτηκαν σε λουτρό υπερήχων για 15 min με σκοπό να ομογενοποιηθούν. Τα γυάλινα υποστρώματα βυθίστηκαν σχεδόν κάθετα στα τελικά εναιωρήματα και τα φιαλίδια αφέθηκαν σε θερμοκρασία $T=55^\circ\text{C}$ έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης και να αυτό-οργανωθούν οι σφαίρες σε δομή οπαλίου με το ανόργανο πηκτωμα τιτανίας στον ενδιάμεσο χώρο. Τέλος, τα υμένια υποβλήθηκαν σε θέρμανση (1 °C/min) στους 500 °C για 2 h στον αέρα, με στόχο να απομακρυνθεί το πολυστυρένιο και να κρυσταλλωθεί το TiO_2 δίνοντας τις αντίστοιχες αντίστροφες δομές. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται

χαρακτηριστικές εικόνες SEM φωτονικών υμενίων τιτανίας, οι οποίοι προέκυψαν από σφαίρες PS διαμέτρων 350, 425 και 510 nm. Παρατηρείται ότι με τη μέθοδο αυτή περιορίστηκε δραστικά η εμφάνιση των ρωγμών και τα αντίστροφα οπάλια TiO_2 που αναπτύχθηκαν ήταν περισσότερο ομοιογενή. Οι φωτονικοί κρύσταλλοι τιτανίας που προήλθαν από σφαίρες PS διαμέτρων 220, 350, 425 και 510 nm ονομάστηκαν PC220, PC350, PC425 και PC510, αντίστοιχα.



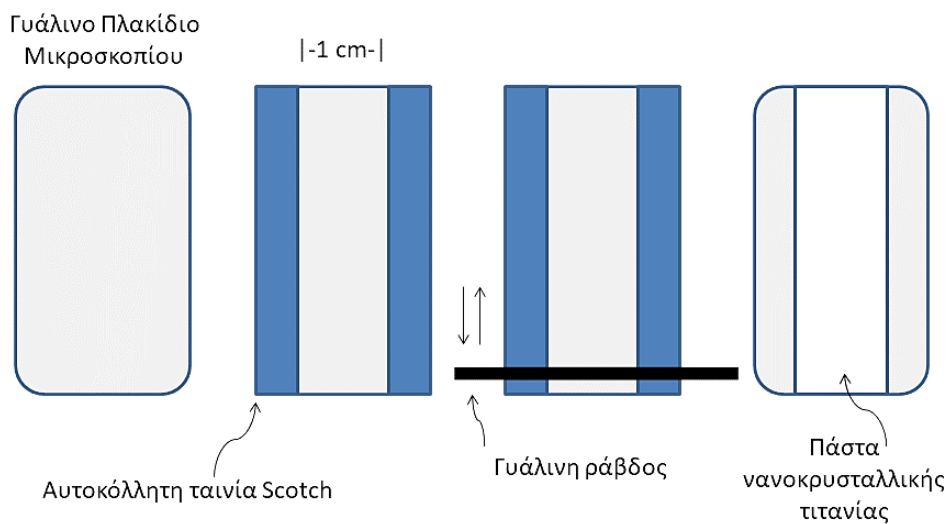
Σχήμα 2.4 Εικόνες SEM υμενίων αντιστρόφων οπαλίων TiO_2 που προήλθαν από εναιωρήματα σφαιρών PS διαμέτρου (α) 350, (β) 425 και (γ) 510 nm.

Με τη μέθοδο της συναπόθεσης παρασκευάστηκαν, επίσης, υμένια αναφοράς συνδυάζοντας σφαίρες PS διαφορετικών διαμέτρων. Στόχος ήταν η δημιουργία δειγμάτων αναφοράς τα οποία θα παρουσίαζαν τη χαρακτηριστική μακροπορώδη δομή οπαλίων χωρίς να διαθέτουν τη περιοδικότητα μεγάλης εμβέλειας των διατεταγμένων των αντιστρόφων οπαλίων, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση των φωτονικών χασμάτων. Τα υμένια αυτά ονομάστηκαν ως PC_{mix} και χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς για τη μελέτη της επίδρασης των αργών φωτονίων στα αντίστροφα οπάλια τιτανίας. Τα διαλύματα πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υμενίων PC_{mix} προέκυψαν από την ανάμειξη τριών κολλοειδών εναιωρημάτων PS με διαφορετική διάμετρο σφαιρών σε ίσα ποσοστά. Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν, αρχικά, υδατικά διαλύματα PS με διάμετρο σφαιρών 350, 425 και 510 nm και συγκέντρωση 0.2 wt% και, έπειτα, σε μικρά φιαλίδια αναμειχθηκαν 2.67 ml από κάθε επιμέρους εναιώρημα. Τα τελικά διαλύματα πολυστυρενίου (8 ml, 0.2 wt%) αναδεύτηκαν σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Ακολούθησε η ανάμειξη των εναιωρημάτων με το πρόδρομο διάλυμα, η κάθετη εναπόθεση των γυάλινων υποστρωμάτων και η θερμική κατεργασία των δειγμάτων, όπως περιγράφηκε για τη σύνθεση των φωτονικών υμενίων PC.

2.1.3 Μεσοπορώδη υμένια τιτανίας

Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των αντιστρόφων οπαλίων παρασκευάστηκαν ως δείγματα αναφοράς μεσοπορώδη υμένια TiO_2 , τα οποία εναποτέθηκαν σε γυαλιά μικροσκοπίου με την τεχνική doctor blade χρησιμοποιώντας πάστα αναφοράς νανοκρυσταλλικής τιτανίας Aeroxide® P25 (Evonik) [104]. Πιο συγκεκριμένα, γυάλινα πλακίδια μικροσκοπίας τοποθετήθηκαν σε μία επίπεδη επιφάνεια και, με τη βοήθεια αυτοκόλλητης ταινίας (Scotch 3M) πάχους περίπου 10 μm, καλύφθηκαν οι μακρόστενες πλευρές τους, ώστε το ενδιαμέσο τμήμα των γυαλιών το

οποίο έμενε ακάλυπτο να έχει πλάτος περίπου 1 cm (Σχήμα 2.5). Με μια βαθμονομημένη πιπέτα μεταφέρθηκαν στην άκρη του ελεύθερου αυτού τμήματος 250 μL της πάστας και, με τη χρήση μιας γυάλινης ράβδου, η πάστα απλώθηκε με δύο κινήσεις (μία προς τα επάνω και μία προς τα κάτω), ασκώντας ελαφριά πίεση. Η ταινία αφαιρέθηκε από τις πλαϊνές πλευρές και τα δείγματα θερμάνθηκαν αρχικά στους 120 °C για 15 min, ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα του νερού και, έπειτα, στους 450 °C για 30 min με σκοπό η τιτανία να κρυσταλλωθεί. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας από τους 120 °C στους 450 °C ήταν 5 °C/min. Τα δείγματα αυτά ονομάστηκαν υμένα P25.



Σχήμα 2.5 Εναπόθεση πάστας σε γυάλινα πλακίδια με τη μέθοδο «doctor-blade».

2.1.4 Επιφανειακή τροποποίηση με νανοκολλοειδή GO

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η επιφανειακή τροποποίηση των αντιστρώφων οπαλίων τιτανίας και των υμενίων αναφοράς PC_{mix} και P25. Ειδικότερα, τα δείγματα βυθίστηκαν σε υδατικό νανοκολλοειδές διάλυμα οξειδίου του γραφενίου (nanoGO) (2 mg/ml σε H₂O, μέγεθος νανοφύλλων: 5-50 nm) (Sigma Aldrich), όπου αφέθηκαν για 24 h έως ότου προσροφηθεί το GO. Για την επιτυχή προσρόφηση του GO πάνω στα δείγματα, το pH του διαλύματός του είχε ρυθμιστεί και σταθεροποιηθεί στην τιμή 10. Η ρύθμιση αυτή πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας ανά 30 min 2-3 σταγόνες υδατικού διαλύματος NaOH (1 M) και αφήνοντάς το κάθε φορά να αναδευτεί στους υπερήχους για 10 min. Τα τροποποιημένα με νανοφύλλα GO υμένα ονομάστηκαν nanoGO-PC220, nanoGO-PC350, nanoGO-PC425, nanoGO-PC510, nanoGO-PC_{mix} και nanoGO-P25 σε αντιστοιχία με τα μη-τροποποιημένα δείγματα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την τροποποίηση των καθαρών αντιστρώφων οπαλίων PC350, PC425 και PC510 με διάλυμα GO της ίδιας συγκέντρωσης (2 mg/ml σε H₂O) (Sigma Aldrich), το οποίο περιείχε διεσπαρμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου μεγέθους μερικών μικρομέτρων (η μέση διάμετρος των φύλλων ήταν 22 μm). Σκοπός της τροποποίησης αυτής ήταν να διερευνηθεί αν το μέγεθος των φύλλων GO επηρεάζει τις φωτονικές ιδιότητες και τη φωτοκαταλυτική απόδοση των υμενίων. Τα αντίστοιχα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως GO-PC350, GO-PC425 και GO-PC510.

2.1.5 Φωτονικοί Κρύσταλλοι rGO-TiO₂

Τέλος, παρασκευάστηκαν αντίστροφα οπάλια ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO)-τιτανίας από τους τροποποιημένους φωτονικούς κρυστάλλους PC425, με στόχο να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση του διαχωρισμού φορτίου στη φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης GO-TiO₂. Πιο συγκεκριμένα, υμένια nanoGO-PC425 θερμάνθηκαν για 2 h σε θερμοκρασία 200° C σε ροή ηλίου, με σκοπό να απομακρυνθούν μερικώς οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου του GO και να αποκατασταθούν/αυξηθούν σε ένα βαθμό οι γραφιτικές περιοχές sp². Τα δείγματα αυτά χαρακτηρίστηκαν ως nanorGO₍₂₀₀₎-PC425. Όμοια, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή δειγμάτων nanoGO-PC425 σε θερμοκρασία T=500°C. Τα υμένια αυτά ονομάστηκαν nanorGO₍₅₀₀₎-PC425.

2.2 Πειραματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού

2.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) είναι μία σύγχρονη μέθοδος απεικόνισης της επιφάνειας μεγάλου αριθμού υλικών στην κλίμακα των νανομέτρων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παράγει μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία κατευθύνεται και εστιάζεται πάνω σε μια πολύ μικρή επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια και αλληλεπιδρά με αυτή προκαλώντας ένα πλήθος εκπομπών, από τις οποίες οι κυριότερες είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται ανιχνεύονται και τα σήματά τους ενισχύονται. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων παράγεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή μια μεγεθυμένη εικόνα της εξεταζόμενης περιοχής, η οποία παρέχει πληροφορίες για τη δομή και τη σύνθεση του δείγματος. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς της ενέργειας των παραγόμενων ακτινών X (Energy Dispersive X-ray/EDX) μπορεί να πραγματοποιηθεί και στοιχειακή ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία ήταν το Quanta 200 της εταιρίας FEI. Η στήλη του μικροσκοπίου αυτού διαθέτει νήμα βολφραμίου για την παραγωγή της δέσμης ηλεκτρονίων, στο οποίο αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού 25 kV. Η δέσμη εστιάζεται με μεταλλικά ανοίγματα και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται με αντίστοιχα πηνία. Η διάμετρος της εστιασμένης δέσμης πάνω στο κάθε δείγμα ήταν περίπου 3-5 nm, ενώ η απόσταση του δείγματος από το πηνίο ήταν 10 mm. Πριν την εξέτασή τους με το μικροσκόπιο τα δείγματα επιχρυσώθηκαν στην κατάλληλη διάταξη μέσω εξάχνωσης Au υπό κενό, με στόχο να αποφευχθεί η επιφανειακή φόρτισή τους από τη δέσμη ηλεκτρονίων.

2.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης

Σε αντίθεση με την τεχνική SEM, όπου η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων σταματά μέσα στο εξεταζόμενο υλικό, στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM) η δέσμη διέρχεται μέσα από αυτό. Για τον λόγο αυτό και η αντίστοιχη τάση που παράγει τα ηλεκτρόνια είναι σημαντικά υψηλότερη. Επίσης, τα

δείγματα που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να είναι αρκετά λεπτά (<100 nm) για να είναι διαπερατά από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Κατά τη διέλευσή τους τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το υλικό, με αποτέλεσμα να σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά. Τα διερχόμενα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται και τα σήματά τους δημιουργούν ένα είδωλο το οποίο προβάλλεται σε μια φθορίζουσα οθόνη ή ανιχνευτή CCD (Charged-Coupled Device). Σε μια εικόνα TEM οι περιοχές του δείγματος που διαπερνώνται από περισσότερα ηλεκτρόνια εμφανίζονται πιο φωτεινές, ενώ οι περιοχές στις οποίες τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρότερες σκεδάσεις παρουσιάζονται σκοτεινότερες. Όταν το δείγμα είναι κρυσταλλικό ο σημαντικότερος παράγοντας για την εμφάνιση αυτής της αντίθεσης στη φωτεινότητα είναι η σκέδαση Bragg. Αναλυτικά, το μικροσκόπιο μπορεί να αποκλείσει τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται κατά Bragg να συνεισφέρουν στην δημιουργία ειδώλου, με αποτέλεσμα οι κρυσταλλίτες να απεικονίζονται σκουρόχρωμοι στις αντίστοιχες εικόνες (εικόνα φωτεινού πεδίου). Αντίθετα, αν το όργανο επιτρέπει μόνο στα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται κατά Bragg να σχηματίσουν είδωλο, τότε οι κρυσταλλίτες θα φαίνονται φωτεινοί (εικόνα σκοτεινού πεδίου). Το μικροσκόπιο παρέχει, επιπλέον, τη δυνατότητα απεικόνισης της κρυσταλλογραφικής δομής ενός υλικού σε ατομικό επίπεδο. Σε αυτές τις εικόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy-HRTEM) η αντίθεση στη φωτεινότητα οφείλεται στη διαφορά φάσης των ηλεκτρονίων που σκεδάζονται σε σχέση με αυτά που περνούν ανεπηρέαστα από το δείγμα. Τέλος, είναι εφικτή και η δημιουργία ειδώλου από ηλεκτρόνια με συγκεκριμένες κινητικές ενέργειες (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy-EFTEM). Με την τεχνική αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος υψηλής διακριτικής ικανότητας σε σχέση με την ανάλυση EDX. Ειδικότερα, ανάλογα με το στοιχείο πάνω στο οποίο σκεδάζονται ανελαστικά, τα ηλεκτρόνια χάνουν διαφορετική ποσότητα ενέργειας. Αποκλείοντας ή επιτρέποντας, λοιπόν, σε ηλεκτρόνια με συγκεκριμένο εύρος ενεργειών να συνεισφέρουν στην εικόνα, απεικονίζεται κάθε φορά διαφορετικό στοιχείο του εξεταζόμενου υλικού. Εκτός από τις εικόνες ειδώλου ενός δείγματος, το μικροσκόπιο μπορεί να παράγει εικόνες περίθλασης.

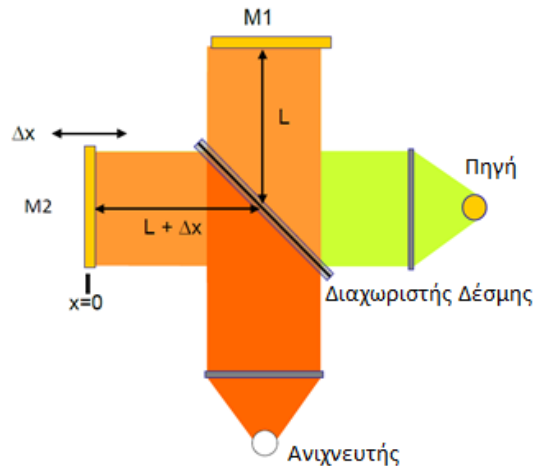
Η ηλεκτρονική μικροσκόπια διέλευσης αξιοποιήθηκε για την μελέτη της δομής των φωτονικών κρυστάλλων και την επιφανειακή τους τροποποίηση με φύλλα nanoGO. Το μικροσκόπιο διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Philips CM20 TEM της εταιρείας FEI. Το όργανο αυτό διαθέτει ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων, τα οποία επιταχύνονται με τάση 200 kV υπό συνθήκες κενού. Η εστίαση της δέσμη πάνω στο δείγμα, ώστε να διέλθει από αυτό, επιτυγχάνεται με δύο συμπυκνωτές φακούς. Το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται στην οθόνη και μεγεθύνεται με έναν αντικειμενικό και δύο φακούς προβολής, αντίστοιχα. Για τη στοιχειακή ανάλυση των φωτονικών κρυστάλλων εφαρμόστηκε η τεχνική EFTEM.

2.2.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Η φασματοσκοπία IR (Infrared Red) στηρίζεται στη απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα υλικό, προκαλώντας τη διέγερση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης ή των συλλογικών πλεγματικών ταλαντώσεων/φωνονίων στα μόρια ή στους κρυστάλλους, αντίστοιχα. Για να λάβει χώρα η απορρόφηση ενέργειας από ένα υλικό θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι ίση με την ιδιοσυχνότητα

ενός τρόπου ταλάντωσης ώστε να συμβεί συντονισμός. Επιπλέον, θα πρέπει κατά τη δόνηση να μεταβάλλεται μία τουλάχιστον συνιστώσα του ταυστή της διπολικής ροπής του υλικού σε σχέση με την απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας r_0 , δηλαδή να ισχύει: $(\frac{\partial \mu_{ij}}{\partial r})_{r=r_0} \neq 0$ [105]. Η σχέση αυτή αποτελεί και το βασικό κανόνα επιλογής λόγω συμμετρίας στη Φασματοσκοπία Υπερύθρου.

Τα φασματόμετρα που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη λήψη φασμάτων IR είναι τα Φασματόμετρα Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform-Infrared Spectrometer/FT-IR Spectrometer). Ένα φασματόμετρο FT-IR αποτελείται από 3 βασικά μέρη: την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο Michelson και τον ανιχνευτή. Το συμβολόμετρο διαθέτει δύο κάτοπτρα M1 και M2 (Σχήμα 2.6), εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (*fixed mirror*) και το άλλο κινείται με σταθερή ταχύτητα (*movable mirror*). Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης (*beamsplitter*), δηλαδή ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, το οποίο δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με 50% ανακλαστικότητα και 50% διαπερατότητα.



Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση του συμβολόμετρου Michelson [106].

Η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή κατευθύνεται στο συμβολόμετρο και προσπίπτει στο διαχωριστή, όπου χωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες. Η μία δέσμη υφίσταται ανάκλαση και προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο M1, διανύοντας μια απόσταση L , ενώ η άλλη διαπερνά το διαχωριστή και προσπίπτει στο κινούμενο κάτοπτρο M2, διανύοντας μια απόσταση $L + \Delta x$, όπου Δx η απόσταση που κινήθηκε το κάτοπτρο (Σχήμα 2.6). Οι δέσμες ανακλώνται στα κάτοπτρα M1 και M2 και επιστρέφουν στο διαχωριστή, έχοντας διανύσει η πρώτη μια συνολική διαδρομή $2L$ και η δεύτερη μια συνολική διαδρομή $2(L + \Delta x)$. Η διαφορά δρόμου των δύο ακτίνων ή αλλιώς η οπτική καθυστέρηση (*retardation*) είναι $2\Delta x$ [106]. Εξαιτίας της διαφοράς δρόμου $2\Delta x$ οι δέσμες συμβάλλουν στο διαχωριστή έχοντας μια διαφορά φάσης. Μετά τη συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή. Η ακτινοβολία που φτάνει στο δείγμα αλληλεπιδρά με αυτό και, στη συνέχεια, με τη βοήθεια κατόπτρων στρέφεται στον ανιχνευτή, ο οποίος καταγράφει την έντασή της και παράγει το *συμβολογράφημα* (*interferogram*) ως συνάρτηση της οπτικής καθυστέρησης $2\Delta x$. Αν η οπτική καθυστέρηση είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του

μήκους κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή $2\Delta x = n\lambda$ όπου $n = 0,1,2,3,\dots$, τότε πραγματοποιείται ενισχυτική συμβολή, και το σήμα που φτάνει στον ανιχνευτή λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του. Αν η οπτική καθυστέρηση είναι $2\Delta x = (n + 1/2)\lambda$ όπου $n = 0,1,2,3,\dots$, τότε πραγματοποιείται απόσβεση και ο ανιχνευτής δεν καταγράφει σήμα. Η σχέση, η οποία δίνει την ένταση του σήματος ως συνάρτηση της καθυστέρησης x είναι [105, 107, 108]:

$$I'(x) = 2 \int_0^\infty I(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu\delta) d\nu = 2 \int_0^\infty I(\nu) d\nu + 2 \int_0^\infty \cos(2\pi\nu\delta) d\nu, \quad \nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

από όπου φαίνεται ότι η ένταση $I'(x)$ αποτελείται από ένα σταθερό παράγοντα και ένα μεταβλητό, $2 \int_0^\infty \cos(2\pi\nu\delta) d\nu$, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την εμφάνιση του συμβολογραφήματος. Το συμβολογράφημα υφίσταται μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση μετασχηματισμού *Fourier* και μετατρέπεται στο φάσμα IR [108].

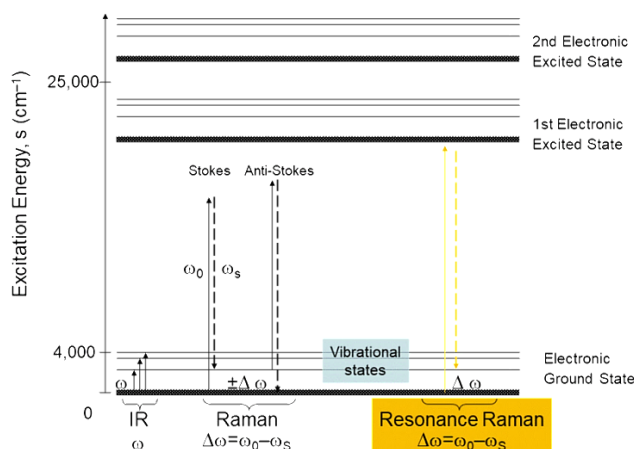
Σε ένα φάσμα υπέρυθρου καταγράφεται η επί τοις εκατό διαπερατότητα (T%) συναρτήσει της συχνότητας. Η διαπερατότητα T εκφράζει την απορροφημένη ποσότητα φωτός και ισούται με το λόγο της έντασης της εξερχόμενης από το υλικό ακτινοβολίας (I) προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0): $T = \frac{I}{I_0}$. Συχνά, αντί της διαπερατότητας, χρησιμοποιείται η απορροφητικότητα A , η οποία ορίζεται ως ο δεκαδικός λογάριθμος του λόγου I/I_0 : $A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(T)$ [105]. Οι κορυφές στα φάσματα IR εμφανίζονται στις συχνότητες ταλάντωσης των υλικών.

Στην παρούσα εργασία η φασματοσκοπία FT-IR αξιοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Πριν τη λήψη των φασμάτων, τα δείγματα σκόνης GO και rGO αραιώθηκαν σε KBr και κονιοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας γουδί αχάτη. Ειδικότερα, 1 mg δείγματος προστέθηκε σε 1 mg KBr και το μείγμα κονιοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε με τη βοήθεια του γουδιού. Έπειτα 2 mg μείγματος αναμείχθηκαν με 1 mg KBr και ακολούθησε κονιοποίηση και ομογενοποίηση. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου η προστιθέμενη ποσότητα KBr γίνει ίση με 100-400 mg. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε μείγμα δείγματος/KBr σε αναλογία 1/200. Το μείγμα μεταφέρθηκε, έπειτα, σε υδραυλική πρέσα όπου μετατράπηκε σε διαφανές δισκίο διαμέτρου 1 cm και πάχους ~1 mm. Η μετατροπή των δειγμάτων σε λεπτά διαφανή δισκία ήταν απαραίτητη, ώστε να είναι δυνατή η διέλευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ενώ για την αραιώση των δειγμάτων επιλέχθηκε ως αδρανές μέσο το άλας KBr που δεν απορροφά στο μέσο υπέρυθρο.

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των μετρήσεων ήταν το μοντέλο Jasco FT/IR-470 Plus, το οποίο διαθέτει μία λυχνία Global, κατασκευασμένη από καρβίδιο του πυριτίου, για την παραγωγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ένα συμβολόμετρο Michelson και ανιχνευτή υπέρυθρου DLATGS. Τα φάσματα που ελήφθησαν ήταν φάσματα διαπερατότητας (T%). Ως φάσμα αναφοράς (baseline) λήφθηκε το φάσμα του αέρα. Η ανάλυση των κορυφών έγινε με το πρόγραμμα Spectra Manager της JASCO.

2.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Ο όρος σκέδαση Raman αναφέρεται στην αλληλεπίδραση ύλης και ακτινοβολίας κατά την οποία λαμβάνει χώρα μη ελαστική σκέδαση του φωτός. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία προσπέσει στην επιφάνεια ενός υλικού, τα φωτόνια στην πλειοψηφία τους σκεδάζονται ελαστικά πάνω στο υλικό χωρίς να μεταβληθεί η ενέργεια και η συχνότητά τους. Η σκέδαση αυτή καλείται Rayleigh. Ένα μικρό ποσοστό φωτονίων ($\sim 10^{-3}$), όμως, υφίσταται ανελαστική σκέδαση, κατά την οποία η συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων μεταβάλλεται. Ειδικότερα, στην περίπτωση μοριακού υλικού, όταν μόρια από τη θεμελιώδη στάθμη διεγερθούν μετά τη σκέδαση σε μια δονητική στάθμη υψηλότερης ενέργειας, τα φωτόνια αποκτούν συχνότητα μικρότερη από την αρχική και η ανελαστική σκέδαση καλείται Stokes. Αντίθετα, όταν τα μόρια μεταβαίνουν από μια διεγερμένη στάθμη ταλάντωσης στη θεμελιώδη, η συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την αρχική και η ανελαστική σκέδαση ονομάζεται Anti-Stokes [109]. Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ενεργειακές μεταβάσεις ενός μορίου για κάθε περίπτωση. Κατά τη σκέδαση Rayleigh, ένα μόριο που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση απορροφά ένα φωτόνιο συχνότητας ω_0 και διεγείρεται σε κάποια εικονική στάθμη (virtual state). Στη συνέχεια, επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο ίσης συχνότητας με αυτό που απορρόφησε ($\omega_s = \omega_0$). Η ενεργειακή κατάσταση του μορίου, τελικά, δε μεταβάλλεται. Αντίθετα, στην σκέδαση Stokes, το μόριο, κατά την αποδιέγερσή του από την εικονική κατάσταση, δεν επιστρέφει στη θεμελιώδη, αλλά καταλήγει σε μια ενεργειακή στάθμη ταλάντωσης με υψηλότερη ενέργεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το φωτόνιο που εκπέμπεται να έχει ενέργεια και, κατ' επέκταση, συχνότητα μικρότερη σε σχέση με το προσπίπτον ($\omega_s = \omega_0 - \Delta\omega$). Στη σκέδαση Anti-Stokes πραγματοποιείται απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο το οποίο βρίσκεται ήδη σε κάποια διεγερμένη δονητική στάθμη. Το μόριο μεταβαίνει στην εικονική κατάσταση και, έπειτα, αποδιεγείρεται στη θεμελιώδη, εκπέμποντας ταυτόχρονα ένα φωτόνιο με συχνότητα μεγαλύτερη από το προσπίπτον ($\omega_s = \omega_0 + \Delta\omega$). Η ανελαστική σκέδαση Stokes και Anti-Stokes αποτελούν τη σκέδαση Raman. Στα φάσματα οι αντίστοιχες κορυφές Stokes και Anti-Stokes εμφανίζονται σε συχνότητες ίσες με τις συχνότητες ταλάντωσης των μορίων.



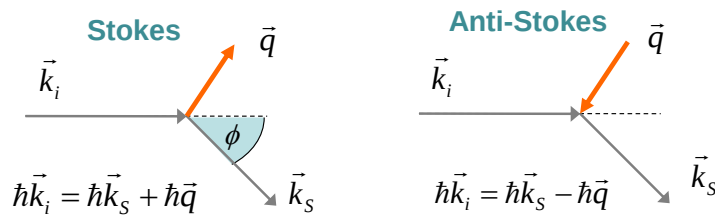
Σχήμα 2.7 Ενεργειακές μεταβάσεις ενός μορίου κατά την ελαστική και ανελαστική σκέδαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

Από την κλασική περιγραφή της σκέδασης Raman προκύπτει πως ένα κανονικός τρόπος ταλάντωσης του μορίου είναι ενεργός όταν μία τουλάχιστον συνιστώσα του τανυστή της πολωσιμότητας $\tilde{\alpha}$ (η πολωσιμότητα είναι γενικά ένας τανυστής δεύτερης τάξης που εκφυλίζεται, στην περίπτωση ισότροπων υλικών, σε ένα βαθμωτό μέγεθος [109]) μεταβάλλεται σε σχέση με τη απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας r_0 , δηλαδή: $(\frac{\partial \tilde{\alpha}_{ij}}{\partial r})_{r=r_0} \neq 0$ [109, 110]. Η σχέση αυτή αποτελεί βασικό κανόνα επιλογής της φασματοσκοπίας Raman λόγω συμμετρίας, σε αντίθεση με τον αντίστοιχο κανόνα επιλογής που ισχύει στην φασματοσκοπία IR, όπου μία δόνηση είναι ενεργή όταν προκαλεί μεταβολή σε μία τουλάχιστον συνιστώσα της μόνιμης διπολικής ροπής του μορίου, $(\frac{\partial \mu_{ij}}{\partial r})_{r=r_0} \neq 0$. Από αυτούς τους κανόνες επιλογής προκύπτει και η αρχή αμοιβαίου αποκλεισμού, η οποία αποτελεί τη βασική διαφορά μεταξύ φασματοσκοπίας Raman και IR και αναφέρεται στα μοριακά συγκροτήματα που διαθέτουν κέντρο συμμετρίας. Ειδικότερα, στα συστήματα με κέντρο συμμετρίας, οι συμμετρικές ταλαντώσεις είναι ενεργές κατά Raman και ανενεργές κατά IR, ενώ οι αντισυμμετρικές ταλαντώσεις είναι ενεργές κατά IR και ανενεργές κατά Raman [109].

Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο υλικό είναι κρύσταλλος, η σκέδαση Stokes και Anti-Stokes συνδέεται με τη «δημιουργία-εκπομπή» και την «καταστροφή-απορρόφηση» ενός φωνονίου, αντίστοιχα. Με βάση την πλήρη κβαντική περιγραφή προκύπτουν οι κινηματικοί κανόνες επιλογής για τη σκέδαση Raman από κρυστάλλους [109]:

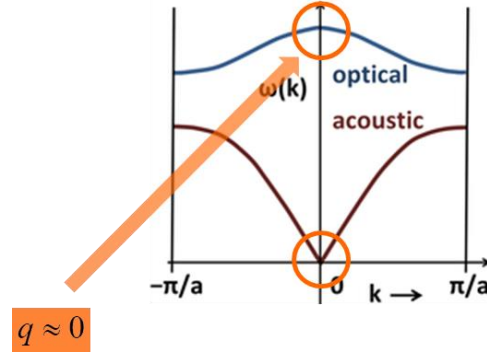
$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q \quad (\text{διατήρηση ενέργειας}) \quad \text{και} \quad \hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q} \quad (\text{διατήρηση ορμής})$$

όπου $\vec{k}_i$, $\vec{k}_s$ και $\vec{q}$ είναι το κυματάνυσμα του προσπίπτοντος φωτονίου, του σκεδαζόμενου φωτονίου και του απορροφημένου ή εκπεμπόμενου φωνονίου, αντίστοιχα, ενώ ω_i , ω_s και ω_q είναι οι αντίστοιχες συχνότητες. Το πρόσημο « + » αναφέρεται στη σκέδαση Stokes, όπου δημιουργείται ένα φωνόνιο, και το πρόσημο « - » αναφέρεται στη σκέδαση anti-Stokes, όπου ένα φωνόνιο καταστρέφεται (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8 Η εκπομπή (αριστερά) και η απορρόφηση (δεξιά) ενός φωνονίου κατά τη σκέδαση Stokes και Anti-Stokes, αντίστοιχα.

Πέρα από τους παραπάνω κινηματικούς κανόνες επιλογής που προκύπτουν από τις σχέσεις διατήρησης ενέργειας και ορμής, στα κρυσταλλικά συστήματα ισχύει και ο γενικός κανόνας επιλογής που σχετίζεται με τη συμμετρία των ταλαντώσεων/φωνονίων και απαιτεί τη μεταβολή της παραγώγου της πολωσιμότητας $(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial r})_{r=r_0}$, αντίστοιχα με την περίπτωση των μορίων.



Σχήμα 2.9 Ο οπτικός και ο ακουστικός κλάδος των φωνονίων. Τα φωνόνια που συμμετέχουν στη σκέδαση Raman προέρχονται από το κέντρο της ζώνης Brillouin.

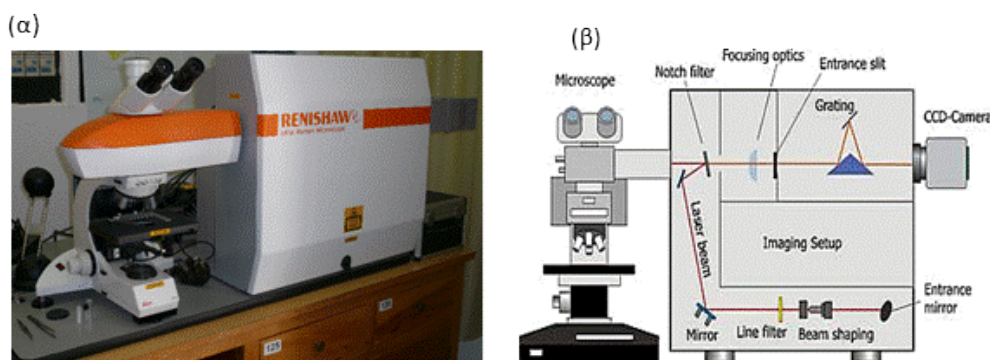
Για την φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιούνται μονοχρωματικές πηγές laser στην περιοχή του ορατού φάσματος με ενέργειες της τάξης $\hbar\omega_i \approx 2.5$ eV. Οι ενέργειες των φωνονίων που εκπέμπονται ή απορροφώνται, όμως, είναι πολύ μικρότερες και, ειδικότερα, της τάξης $\hbar\omega_q \approx 0.01$ eV [109]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας να προκύπτει σχεδόν ίση με αυτή της προσπίπτουσας, δηλαδή $\hbar\omega_i \approx \hbar\omega_s \Rightarrow \omega_i \approx \omega_s$. Για τις τιμές των κυματανυσμάτων $\vec{k}_i$ και $\vec{k}_s$ μέσα στον κρύσταλλο ισχύει: $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} = \frac{\omega_i}{c} \approx \frac{\omega_s}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_s} = k_s$, διότι $\bar{v} = \frac{c}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi}$. Στην περίπτωση που η σκέδαση δεν πραγματοποιείται σε μικρές γωνίες ϕ , από το Σχήμα 2.8 και με βάση τις τριγωνομετρικές σχέσεις προκύπτει: $q = 2k_i \sin(\frac{\phi}{2})$ τόσο για την σκέδαση Stokes όσο και για την σκέδαση Anti-Stokes. Το κυματάνυσμα $\vec{q}$ λαμβάνει τιμές στο διάστημα $0 \leq q \leq 2k_i$. Η μέγιστη τιμή του $\vec{q}$ αντιστοιχεί στην περίπτωση της οπισθοσκέδασης ($\phi=180^\circ$, $\vec{k}_s=-\vec{k}_i$) και είναι: $q_{max} = 2k_i = \frac{4\pi}{\lambda_i} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις διαστάσεις της 1^{ης} ζώνης Brillouin, $\frac{2\pi}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$, όπου a η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου με τυπική τιμή $a \sim 1$ nm. Τα φωνόνια, δηλαδή, που παίρνουν μέρος στην (1^{ης} τάξης) σκέδαση Raman προέρχονται από το κέντρο της ζώνης Brillouin, $q \approx 0$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Για $q \approx 0$, όμως, τα φωνόνια του ακουστικού κλάδου έχουν σχεδόν μηδενική συχνότητα και για αυτό οι αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα απέχουν ελάχιστα από τη συχνότητα της ελαστικά (Rayleigh) σκεδαζόμενης δέσμης [109]. Αντίθετα, τα οπτικά φωνόνια έχουν πεπερασμένη συχνότητα με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες κορυφές να απέχουν αρκετά από τη συχνότητα της ελαστικής σκέδασης. Οι γραμμές Stokes και Anti-Stokes, δηλαδή, στα φάσμα Raman προέρχονται κυρίως από φωνόνια του οπτικού κλάδου.

Ο ρυθμός σκέδασης Raman είναι ανάλογος της τετάρτης δύναμης της συχνότητας των φωτονίων ω_i^4 [109, 110]. Στην περίπτωση που η ενέργεια των φωτονίων που απορροφώνται συμπίπτει με την ενέργεια μετάβασης του μορίου σε μια πραγματική ηλεκτρονική στάθμη, τότε παρατηρείται μεγάλη αύξηση της σκέδασης Raman και το φαινόμενο ονομάζεται συντονισμός Raman (Resonance Raman) (Σχήμα 2.7) [110].

Η φασματοσκοπία Raman αξιοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό τόσο των δειγμάτων GO και rGO, όσο και των καθαρών και τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας. Ειδικότερα, ελήφθησαν μετρήσεις micro-Raman χρησιμοποιώντας ένα

φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης, η φωτογραφία του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10α. Στο Σχήμα 2.10β φαίνεται η πορεία που ακολουθεί η ακτινοβολία στο όργανο αυτό κατά τη λήψη ενός φάσματος. Ειδικότερα, η πηγή laser παράγει μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία οδηγείται με κάτοπτρα σε ένα φίλτρο αποκοπής (edge filter). Εκεί ανακλάται πλήρως και κατευθύνεται σε ένα οπτικό μικροσκόπιο, μέσω του οποίου εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη σκεδάζεται πάνω στο δείγμα και επιστρέφει στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο κόβει τη συχνότητα της ελαστικής σκέδασης, ώστε να γίνουν εμφανείς στο φάσμα οι γραμμές Stokes και Anti-Stokes, οι οποίες είναι αρκετά ασθενείς σε σχέση με την κορυφή Rayleigh. Η μη-ελαστικά σκεδαζόμενη συνιστώσα που διέρχεται από το φίλτρο αποκοπής εστιάζεται με ένα φακό στη σχισμή εισόδου (entrance slit), όπου περιορίζεται χωρικά, γεγονός που καθορίζει και τη φασματική ευκρίνεια του οργάνου. Στη συνέχεια, προσκρούει στη μια πλευρά ενός πρισματικού κατόπτρου και κατευθύνεται στο φράγμα περίθλασης (grating), το οποίο την αναλύει στα επιμέρους μήκη κύματος που την αποτελούν. Μετά την ανάλυσή της η δέσμη ανακλάται στην άλλη πλευρά του κατόπτρου και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό σε ανιχνευτή διάταξης συζευγμένου φορτίου CCD. Από την ένταση των επιμέρους ακτινών δημιουργείται το φάσμα Raman του δείγματος στην οθόνη ενός υπολογιστή.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman ελήφθησαν χρησιμοποιώντας δύο πηγές διέγερσης: ένα laser που εξέπεμπε σε μήκος κύματος 514.5 nm (ορατό) και μια δίοδο που εξέπεμπε στα 785 nm (εγγύς υπέρυθρο). Το οπτικό μικροσκόπιο (Leica DMLM) διέθετε αντικειμενικούς φακούς $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, και $\times 100$ για την εστίαση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε κυρίως ο φακός $\times 50$ ($NA = 0.75$) εστιακής απόστασης 0.37 mm, ο οποίος εστίαζε την ακτινοβολία σε επιφάνεια διαμέτρου 1-2 μm . Για την αποκοπή της συνιστώσας Rayleigh χρησιμοποιήθηκε διηλεκτρικό φίλτρο ακμής (edge filter) στα $\sim 100\text{ cm}^{-1}$. Το μέγεθος της σχισμής εισόδου για κανονική λειτουργία του οργάνου ήταν 65 μm . Το φασματόμετρο διέθετε δύο φράγματα περίθλασης, το ένα με 1800 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διέγερση με τα laser στα 514 και 785 nm, αντίστοιχα. Η απόσταση του φράγματος περίθλασης από τον ανιχνευτή (focal length) ήταν 250 mm. Τα φάσματα ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή από τα 100-3200 cm^{-1} . Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε το φάσμα κρυσταλλικού πυριτίου (Si). Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το πρόγραμμα WIRE της Renishaw.



Σχήμα 2.10 Φασματόμετρο micro-Raman Renishaw Invia-Reflex.

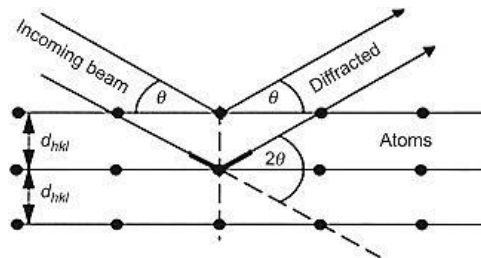
2.2.5 Περίθλαση ακτινών-X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον καθηγητή Wilhelm Conrad Röntgen στο Πανεπιστήμιο Würzburg στη Γερμανία και, ουσιαστικά αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με πολύ μικρό μήκος κύματος (10-0.01 nm). Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής των ακτινών-X στηρίζεται στην πρόσπτωση επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων σε μια επιφάνεια-στόχο, η οποία αποτελείται από μέταλλο με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στον στόχο, δίνουν στα άτομα του μετάλλου ενέργεια ικανή να διεγείρει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων, τα οποία, στη συνέχεια, απόδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια (ακτίνες X).

Κατά την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών-X σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τα φωτόνια της ακτινοβολίας σκεδάζονται πάνω στα άτομα του κρυστάλλου και οι σκεδαζόμενες ακτίνες συμβάλουν. Αν κάποια από τα πλεγματικά επίπεδα (hkl) που σχηματίζουν τα άτομα έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό ως προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία, τότε οι ακτίνες που σκεδάζονται σε αυτά έχουν την ίδια φάση και συμβάλουν ενισχυτικά. Στην περίπτωση αυτή, η περιθλώμενη δέσμη που εξέρχεται από το δείγμα έχει τη μέγιστη ένταση και ανιχνεύεται. Ειδικότερα, ενισχυτική συμβολή επιτυγχάνεται, όταν ικανοποιείται ο νόμος του Bragg [111] (Σχήμα 2.11):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

όπου d_{hkl} η απόσταση διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων (hkl), λ το μήκος κύματος των ακτινών-X, θ η γωνία πρόσπτωσης και n η τάξη της περίθλασης.

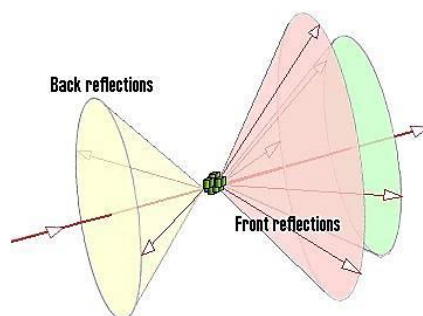


Σχήμα 2.11 Περίθλαση ακτινών-X σε ένα κρύσταλλο σύμφωνα με το νόμο Bragg.

Μεταβάλλοντας τη γωνία θ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μπορεί να επιτευχθεί ενισχυτική συμβολή από διαφορετικά επίπεδα (hkl). Σε κάθε περίπτωση η περιθλώμενη ακτίνα σχηματίζει γωνία 2θ ως προς την προσπίπτουσα. Από τη σχέση 2.2 είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ενδοπλεγματικών αποστάσεων d_{hkl} του κρυστάλλου, γεγονός που επιτρέπει αφενός την ταυτοποίησή του, αφετέρου τη μελέτη της δομής του.

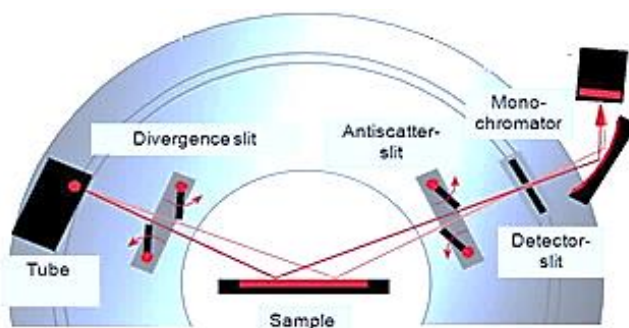
Όταν το δείγμα είναι πολυκρυσταλλικό, αποτελείται δηλαδή από ένα μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς, για κάθε γωνία θ , θα υπάρχουν αρκετοί κρύσταλλοι οι οποίοι θα ικανοποιούν τη συνθήκη περίθλασης (νόμος Bragg). Στην περίπτωση αυτή, για κάθε ομάδα πλεγματικών επιπέδων (hkl) δε θα ανιχνεύεται μία μόνο περιθλώμενη δέσμη, αλλά ένα σύνολο ακτινών, οι οποίες βρίσκονται πολύ κοντά ή μία στην άλλη σχηματίζοντας κώνους (γεωμετρία Debye-Scherrer) (Σχήμα 2.12). Η περιθλασιμετρία σκόνης ακτινών-X (X-Ray Powder Diffraction-XRPD) είναι μια από τις κυριότερες μεθόδους προσδιορισμού των

παραμέτρων της δομής και της μικροδομής πολυκρυσταλλικών υλικών, όπως για παράδειγμα το ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων, σταθερές πλέγματος, οι αποστάσεις των δεσμών, παραμορφώσεις κ.α.



Σχήμα 2.12 Κώνοι που δημιουργούν οι ακτίνες-X έπειτα από περίθλαση σε πολυκρυσταλλική σκόνη (γεωμετρία Debye-Scherrer) [112].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων-X σκόνης Siemens D5000 για μετρήσεις στα δείγματα GO και rGO. Το όργανο αυτό βασίζεται στη γεωμετρία Bragg-Brentano (Σχήμα 2.13) και αποτελείται κυρίως από μια λυχνία Cu για την παραγωγή ακτίνων-X (ακτινοβολία K_α , $\lambda=1.542 \text{ \AA}$), ένα γωνιόμετρο και έναν ανιχνευτή. Η δέσμη που εξέρχεται από τη λυχνία (tube) περνά από ένα σύστημα παράλληλων μεταλλικών πλακών (divergence slit) με σκοπό να ευθυγραμμιστεί και να μειωθεί η απόκλιση της και, στη συνέχεια, προσπίπτει στο δείγμα το οποίο βρίσκεται στο γωνιόμετρο του οργάνου πάνω σε κατάλληλο δειγματοφορέα. Η σκεδαζόμενη δέσμη περνά από μια σχισμή (antiscatter slit), η οποία μειώνει τη σκέδαση από άλλες αιτίες (αέρα, φθορισμό κλπ) και από μία σχισμή (detector slit), μέσω της οποίας μπορεί να μεταβάλλεται το εύρος της δέσμης που φτάνει στον ανιχνευτή και, συνεπώς, και η διακριτική ικανότητα της μέτρησης. Τέλος, ένας μονοχρωμάτορας γραφίτη (monochromator) αποκόπτει την ακτινοβολία CuK_β και η δέσμη εισέρχεται στον ανιχνευτή. Στη γεωμετρία Bragg-Brentano ο δειγματοφορέας και ο ανιχνευτής περιστρέφονται ταυτόχρονα με λόγο ταχυτήτων 2:1, ώστε να αλλάζει ο προσανατολισμός των πλεγματικών επιπέδων του εξεταζόμενου υλικού. Η σκεδαζόμενη δέσμη μετράται σε ένα εύρος γωνιών 2θ από 10° - 120° .



Σχήμα 2.13 Γεωμετρία Bragg-Brentano.

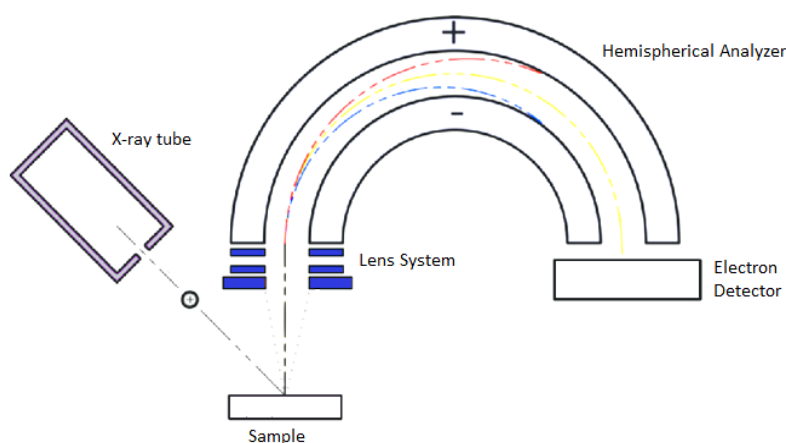
2.2.6 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών-X

Η Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτινών-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) είναι μια μέθοδος με την οποία μελετούνται οι ενέργειες σύνδεσης ηλεκτρονίων από τα δέσμια τροχιακά (core levels) των ατόμων ενός υλικού, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο πληροφορίες τόσο για τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου υλικού, όσο και για τη συγκέντρωση του κάθε επιμέρους στοιχείου. Η λειτουργία της τεχνικής XPS στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία γνωστού μήκους κύματος προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, με αποτέλεσμα να εξαγονται φωτοηλεκτρόνια. Επειδή οι ενέργειες σύνδεσης των ατόμων είναι υψηλές χρησιμοποιούνται ακτίνες-X ως ενέργειες διέγερσης.

Ένα τυπικό φασματόμετρο αποτελείται κυρίως από την πηγή των ακτινών-X, ένα σύστημα ηλεκτροστατικών φακών, έναν αναλυτή ηλεκτρονίων, ο οποίος είναι ημισφαιρικός, και τον ανιχνευτή (Σχήμα 2.14). Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει πάνω στο δείγμα και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια κατευθύνονται μέσω του συστήματος φακών στην είσοδο του αναλυτή. Μέσα σε αυτόν εφαρμόζονται ηλεκτροστατικά πεδία, τα οποία επιτρέπουν μόνο σε ηλεκτρόνια με μία συγκεκριμένη κινητική ενέργεια να εισέλθουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά κατευθύνονται στον ανιχνευτή και καταμετρώνται. Για την εξαγωγή των φωτοηλεκτρονίων από το δείγμα η ενέργεια διέγερσης, E , πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το έργο εξόδου Φ_0 του υλικού. Επειδή, όμως, το δείγμα είναι γειωμένο μαζί με τον αναλυτή, του οποίου το έργο εξόδου είναι μεγαλύτερο, η τιμή του Φ_0 αντιστοιχεί συνήθως στο έργο εξόδου του αναλυτή [113]. Η ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου προσδιορίζεται, τελικά, από τη Σχέση 2.3:

$$E_{binding} = E - E_{kin} - \Phi_0 \quad (2.3)$$

όπου E_{kin} η ενέργεια που μετρά ο αναλυτής.



Σχήμα 2.14 Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού φασματόμετρου XP με ημισφαιρικό αναλυτή.

Μαζί με τις πηγές των ακτινών X χρησιμοποιούνται, επίσης, και μονοχρωμάτορες, με σκοπό να περιορίσουν το εύρος της ενέργειας σύνδεσης ώστε να επιτευχθεί καλύτερη

διακριτική ικανότητα, η οποία θα επιτρέπει την ανίχνευση μικρών αλλαγών όπως μετατοπίσεις λόγω του σχηματισμού χημικών δεσμών [113].

Με τη βοήθεια μετρήσεων XPS πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας τροποποιημένων με GO και rGO. Για την παραγωγή ακτινών-X χρησιμοποιήθηκε πηγή μαγνησίου MgK_{α} με ενέργεια 1253.6 eV, ενώ για τη συλλογή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε ημισφαιρικός αναλυτής PHOIBOS 100 (SPECS) με ενέργεια διέλευσης στα 15 eV. Η κλίμακα των ενεργειών σύνδεσης βαθμονομήθηκε με βάση τη θέση των κορυφών Au $4f_{7/2}$ (84 eV) και Ag $3d_{5/2}$ (368.3 eV), οι οποίες είχαν προσδιοριστεί από μετρήσεις σε φύλλα καθαρού χρυσού και ασημιού, αντίστοιχα. Για τη μελέτη της συνέλιξης του καταγεγραμμένου φάσματος χρησιμοποιήθηκαν συναρτήσεις Voigt οι οποίες είναι αποτέλεσμα συνέλιξης μιας συνάρτησης Gauss και μιας Lorentz.

2.2.7 Μέθοδος BET

Με τη μέθοδο BET (Brunauer, Emmett, Teller) μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια ενός κονιοποιημένου ή/και πορώδους στερεού υλικού, προσδιορίζοντας την ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται από αυτό. Ειδικότερα, η μέθοδος αυτή αποτελεί επέκταση ενός μοντέλου που αναπτύχθηκε από τον Langmuir, σύμφωνα με το οποίο η επιφάνεια ενός στερεού αποτελείται από θέσεις ρόφησης, κάθε μία εκ των οποίων καταλαμβάνεται από μόνο ένα μόριο ροφημένης ουσίας, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτόν μια μονοστοιβάδα στην επιφάνεια του υλικού (monolayer adsorption) [114]. Οι Brunauer, Emmett και Teller, βασιζόμενοι στο μοντέλο Langmuir, αναγνώρισαν την πραγματοποίηση πολυστρωματικής ρόφησης (multilayer adsorption), δηλαδή τον σχηματισμό περισσότερων του ενός στρωμάτων μορίων (στοιβάδων) κατά τη προσρόφηση του αερίου, καταλήγοντας στην ακόλουθη εξίσωση [115]:

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{V_m \cdot C P^0} \quad (2.4)$$

- V ο όγκος του ροφημένου αερίου ανά μονάδα μάζας στερεού σε σχετική πίεση $\frac{P}{P^0}$
- V_m ο όγκος του ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστοιβάδας
- C μία σταθερά η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη θερμότητα ρόφησης και τη λανθάνουσα θερμότητα.

Η εξίσωση 2.1 μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\frac{P}{n^a \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{n_m^a \cdot C P^0} \quad (2.5)$$

- n^a η προσροφημένη ποσότητα σε σχετική πίεση $\frac{P}{P^0}$
- $n_m^a = \frac{V_m}{V_n}$ η μονοστρωματική χωρητικότητα (monolayer capacity), όπου $V_n = 22400 \frac{cm^3}{g}$ είναι ο γραμμομοριακός όγκος αερίου σε συνθήκες STP

Στην εξίσωση BET υπακούουν οι περισσότερες περιπτώσεις πολυστρωματικής ρόφησης με αρκετή ακρίβεια κυρίως σε σχετικές πιέσεις P/P_0 μεταξύ 0.05 και 0.3.

Αν η εξίσωση BET ακολουθείται, τότε η γραφική παράσταση του όρου $\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)}$ έναντι του όρου $\frac{P}{P^0}$ είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση $A = \frac{(C-1)}{n_m^a \cdot C}$ και τέμνουσα $i = \frac{1}{n_m^a \cdot C}$. Ο όρος n_m^a μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $n_m^a = \frac{1}{A+i}$. Η ολική επιφάνεια του στερεού δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$S(\text{BET}) = (\text{αριθμός των ροφημένων μορίων της μονοστιβάδας}) \cdot (\text{εμβαδόν μορίου}) \rightarrow$

$$S(\text{BET}) = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.6)$$

- N_A ο αριθμός Avogadro
- a_m η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε προσροφημένο μόριο στη συμπληρωμένη μονοστιβάδα: $a_m = 1.09 \cdot \frac{M}{N_A} \cdot \rho$, όπου M είναι το μοριακό βάρος του αερίου και ρ η πυκνότητα του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος.

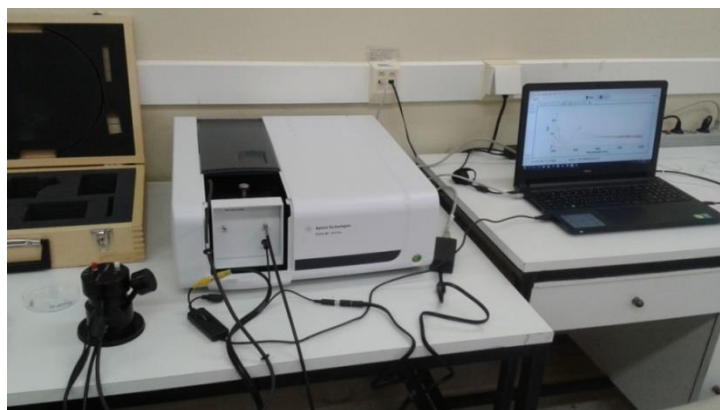
Το αέριο που χρησιμοποιείται κυρίως στη μέθοδο BET είναι το άζωτο (N_2), καθώς δεν αντιδρά χημικά με την επιφάνεια των περισσότερων υλικών. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ρόφηση είναι το σημείο βρασμού του N_2 , δηλαδή $T \approx 77 \text{ K}$.

Στην παρούσα εργασία για τη μελέτη της επιφάνειας και των πόρων των φωτονικών κρυστάλλων ελήφθησαν οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης N_2 των δειγμάτων. Ισόθερμη καμπύλη ρόφησης καλείται η γραφική παράσταση του όγκου του αερίου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος συναρτήσει της πίεσης για μια δεδομένη θερμοκρασία, $V=f(P)$, και χαρακτηρίζεται ως ισόθερμη προσρόφησης ή εκρόφησης, όταν ο προσδιορισμός του όγκου V πραγματοποιείται με σταδιακή αύξηση ή μείωση της πίεσης, αντίστοιχα. Για τη πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων Quantachrome, τύπου Autosorb-1, με αναβάθμιση K_g. Η διαδικασία μέτρησης που ακολουθείται είναι η εξής: Το δείγμα τοποθετείται σε σωλήνα κλειστό από τη μία πλευρά και οδηγείται στο σταθμό απαερίωσης (Outgasser) με σκοπό να καθαριστεί από υγρασία και ροφημένο οξυγόνο. Στη συνέχεια μεταφέρεται στο σταθμό μέτρησης (Sample), όπου δημιουργούνται συνθήκες κενού σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ($\approx 77 \text{ K}$). Κατάλληλη ποσότητα αερίου N_2 εκτονώνεται τμηματικά στο χώρο του δείγματος (Sample), ώστε για κάθε σημείο μέτρησης να αποκατασταθεί η πίεση ισορροπίας. Ο όγκος του αερίου που προσροφάται από το δείγμα υπολογίζεται από τη μεταβολή της πίεσης στο χώρο του δείγματος. Μετρήσεις λαμβάνονται μέχρι την αποκατάσταση ισορροπίας ρόφησης, ενώ, στο τέλος, λαμβάνεται και η ισόθερμη εκρόφησης του N_2 . Επειδή για τη λήψη των μετρήσεων τα δείγματα πρέπει να βρίσκονται σε μορφή σκόνης, τα υπό εξέταση φωτονικά υμένα τρίφτηκαν με τη βοήθεια μια σπάτουλας και αφαιρέθηκαν από το γυάλινο υπόστρωμα πάνω στο οποίο είχαν αναπτυχθεί.

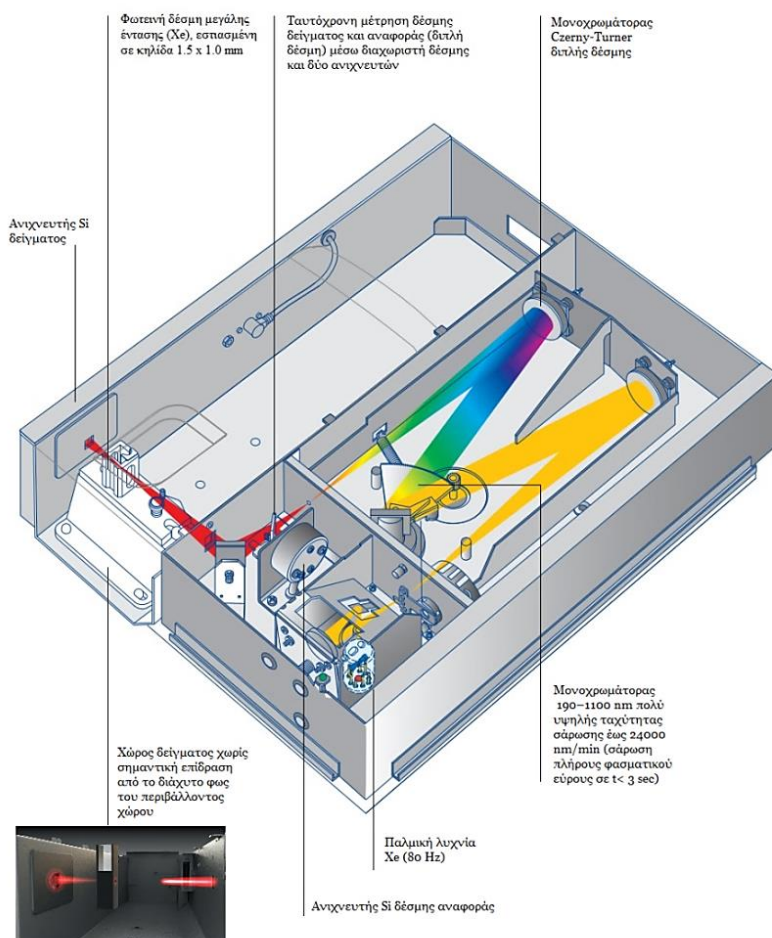
2.2.8 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Οι οπτικές ιδιότητες των φωτονικών κρυστάλλων και η ανίχνευση της μεταβολής της συγκέντρωσης των ρύπων στα πειράματα φωτοκατάλυσης προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) [116]. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας (T%), κατοπτρικής ανάκλασης (R%) και διάχυτης

ανακλαστικότητα (DR%) με ένα φασματομέτρο Agilent Cary 60 με την προσθήκη διαφορετικών εξαρτημάτων, όπως το σύστημα οπτικής ίνας διάχυτης ανακλαστικότητας (Barrelino) που φαίνεται στο Σχήμα 2.15.



Σχήμα 2.15 Φασματομέτρο Agilent Cary 60 συνδεδεμένο με σύστημα διάχυτης ανακλαστικότητας μέσω οπτικής ίνας.

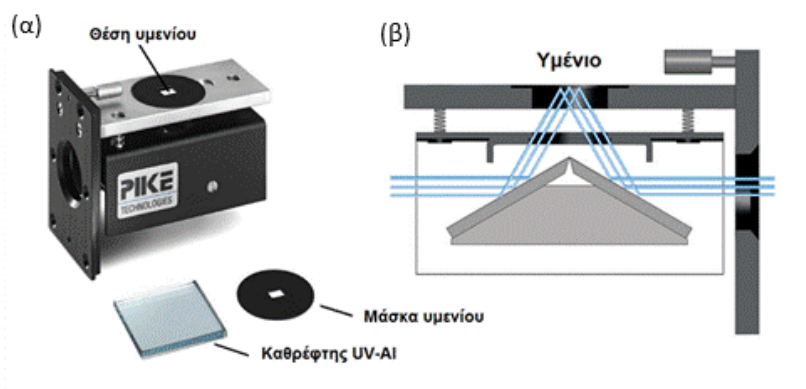


Σχήμα 2.16 Οπτικό σύστημα φασματοφωτομέτρου.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από μία παλμική λυχνία Xe (80 Hz), μονοχρωμάτορα Czerny-Turner διπλής δέσμης που καλύπτει τη φασματική περιοχή 190–1100 nm με φασματική ανάλυση ≤ 1.5 nm, ολογραφικό φράγμα περίθλασης 1200 γραμμές/mm, δύο φωτοδιόδους πυριτίου ως ανιχνευτές για ταυτόχρονη μέτρηση της δέσμης δείγματος και δέσμης αναφοράς μέσω διαχωριστή δέσμης καθώς και ταχύτητα σάρωσης έως 24000 nm/min και μέγιστο ρυθμό 80 data points/sec. Το Σχήμα 2.16 απεικονίζει το οπτικό σύστημα του φασματομέτρου. Η δέσμη φωτός εκπέμπεται παλμικά από τη λυχνία Xe (μεγάλη διάρκεια ζωής, αποφυγή επίδρασης του φωτός από τον περιβάλλοντα χώρο), ανακλάται σε κάτοπτρο και προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα διαθέτει μηχανοποιημένο πλέγμα που επιλέγει ένα κατάλληλο μήκος κύματος από το λευκό που εκπέμπεται από τη λυχνία. Το εύρος του μήκους κύματος για τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής είναι 190–1100 nm. Ένα τμήμα της δέσμης ανακλάται από το διαχωριστή δέσμης και κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή αναφοράς που μετρά την ένταση αναφοράς (I_0). Το άλλο τμήμα της δέσμης κατευθύνεται στο δείγμα όπου εστιάζεται σε κηλίδα 1,5 x 1,0 mm και στη συνέχεια στον ανιχνευτή που μετρά την ένταση του φασματικού φωτός (I). Στα φάσματα UV-vis καταγράφεται η διαπερατότητα $T(\%) = \frac{I}{I_0}$ ή η απορρόφηση $A(\%) = \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ συναρτήσει του μήκους κύματος.

Για τη λήψη των φασμάτων $T\%$ των φωτονικών κρυστάλλων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά πάρθηκε ως φάσμα αναφοράς (baseline) το φάσμα του αέρα. Στη συνέχεια, το δείγμα προσαρμόστηκε σε μεταλλικό δειγματοφορέα και τοποθετήθηκε στο θάλαμο του οργάνου. Ακολούθησε μέτρηση με το δείγμα στον οπτικό δρόμο. Ο H/Y διαίρεσε το φάσμα του δείγματος με το φάσμα αναφοράς, δίνοντας το τελικό φάσμα $T\%$. Τα φάσματα ελήφθησαν στην φασματική περιοχή 200–1000 nm με ρυθμό σάρωσης 300 nm/min.

Οι μετρήσεις κατοπτρικής ανάκλασης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της κατάλληλης οπτικής διάταξης (PIKE, UV-Vis 15Spec), η εικόνα της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 2.17α.



Σχήμα 2.17 (α) Οπτική διάταξη για μετρήσεις κατοπτρικής ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 15° και (β) ο τρόπος λειτουργίας της.

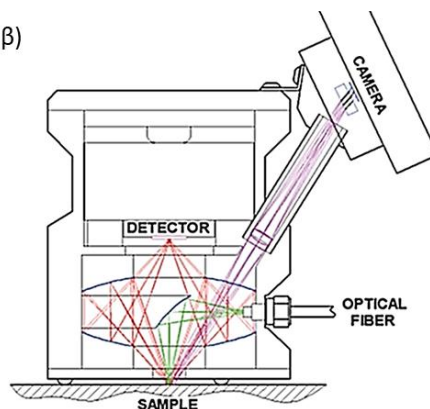
Στο εσωτερικό της διάταξης αυτής βρίσκεται ένα πρισματικό κάτοπτρο, ενώ στο πάνω μέρος υπάρχει μια υποδοχή στην οποία τοποθετείται το δείγμα σε οριζόντια θέση με τη βοήθεια μεταλλικής μάσκας. Το σύστημα προσαρμόζεται μέσα στο θάλαμο του φασματομέτρου και ευθυγραμμίζεται στην πορεία της μονοχρωματικής δέσμης που προέρχεται από το φράγμα περίθλασης. Η δέσμη ανακλάται στο κάτοπτρο και προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία 15° . Αφού ανακλαστεί στο δείγμα, υφίσταται εκ νέου ανάκλαση στην άλλη πλευρά του κατόπτρου και κατευθύνεται στον ανιχνευτή του φασματομέτρου, ο οποίος καταγράφει την έντασή της. Η πορεία της δέσμης φαίνεται στο Σχήμα 2.17β. Η μέτρηση αναφοράς (baseline) για τη βαθμονόμηση των φασμάτων κατοπτρικής ανάκλασης R% πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καθρέπτη Al ενισχυμένης ανακλαστικότητας στο υπεριώδες.

Για τις μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας χρησιμοποιήθηκε το κατάλληλο οπτικό σύστημα (Barrelino), το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 2.18α. Το σύστημα αυτό συνδέεται στο φασματομέτρο μέσω οπτικής ίνας. Αναλυτικότερα, η μονοχρωματική δέσμη που εξέρχεται από το φράγμα περίθλασης του φασματομέτρου ανακλάται κατοπτρικά και εστιάζεται σε οπτική ίνα μήκους 1.5 m, μέσω της οποίας κατευθύνεται στη διάταξη Barrelino. Όταν εισέλθει στο Barrelino, η δέσμη ανακλάται πάνω σε ελλειψοειδές κάτοπτρο και εστιάζεται στο επίπεδο του δείγματος με ίχνος διαμέτρου περίπου 1.5 mm (Σχήμα 2.17β). Οι διάχυτα ανακλώμενες ακτίνες προσπίπτουν σε ελλειψοειδή κάτοπτρα αξονικής συμμετρίας, τα οποία περιβάλλουν τη συσκευή, και, έπειτα από πολλαπλές ανακλάσεις, εστιάζονται στο άνω σημείο εστίασης των κατόπτρων, όπου είναι τοποθετημένος ανιχνευτής Si. Ο ανιχνευτής, ο οποίος συνδέεται ηλεκτρονικά με το σύστημα καταγραφής του φασματομέτρου Cary 60, καταγράφει την έντασή τους, δίνοντας τα αντίστοιχα φάσματα DR%. Η κατοπτρική ανάκλαση δεν καταγράφεται, καθώς η αντίστοιχη ακτίνα εμποδίζεται από το πρώτο κάτοπτρο (πάνω στο οποίο προσπίπτει η εισερχόμενη δέσμη από την οπτική ίνα) και δεν φτάνει στον ανιχνευτή. Η συσκευή διαθέτει ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα για τη μεγεθυμένη προβολή του δείγματος και την ακριβή επιλογή του σημείου δειγματοληψίας για ανάλυση. Για τη βαθμονόμηση των φασμάτων διάχυτης ανακλαστικότητας χρησιμοποιήθηκε δισκίο αναφοράς (HALON) DR~100%.

(α)



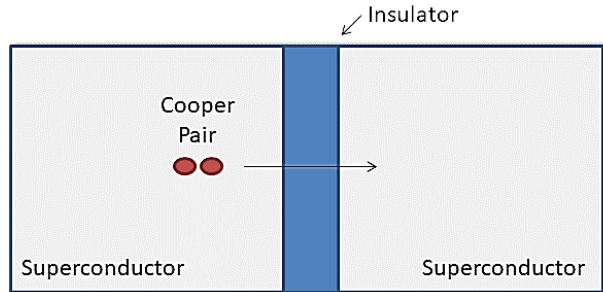
(β)



Σχήμα 2.18 (α) Οπτικό σύστημα διάχυτης ανακλαστικότητας (Barrellino) και (β) ο τρόπος λειτουργίας του.

2.2.9 Μετρήσεις μαγνήτισης-Μαγνητόμετρο SQUID

Το 1962 ο Brian Josephson μελέτησε δύο πανομοιότυπους υπεραγωγούς διαχωρισμένους από ένα λεπτό στρώμα μονωτή, διατυπώνοντας την άποψη ότι όχι μόνο ηλεκτρόνια, αλλά και ζεύγη Cooper, μπορούν να διαπεράσουν τον μονωτή βάσει του φαινομένου σήραγγας (Σχήμα 2.19). Ο Josephson προέβλεψε ότι τα ζεύγη Cooper θα διέρχονται από τη διάταξη αυτή, η οποία καλείται επαφή Josephson, χωρίς να υπάρχει ηλεκτρική αντίσταση και πως θα δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς την εφαρμογή κάποιας ηλεκτρικής τάσης. Διαπίστωσε, επίσης, ότι αν στα άκρα της επαφής εφαρμοστεί συνεχής τάση (dc), τότε αυτή θα διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα [117-119].



Σχήμα 2.19 Επαφή Josephson, η οποία αποτελείται από δύο υπεραγωγούς διαχωρισμένους από έναν λεπτό μονωτή.

Ειδικότερα, το υπεραγωγίμο ρεύμα που διαρρέει μιας επαφή Josephson, έχει τη μορφή:

$$I_v = I_0 \sin[\delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int_0^t V(t) dt] \quad (2.7)$$

Αν δεν εφαρμοστεί τάση, δηλαδή $V=0$, τότε το υπεραγωγίμο ρεύμα είναι συνεχές (φαινόμενο Josephson συνεχούς ρεύματος):

$$I_v = I_0 \sin \delta_0 \quad (2.8)$$

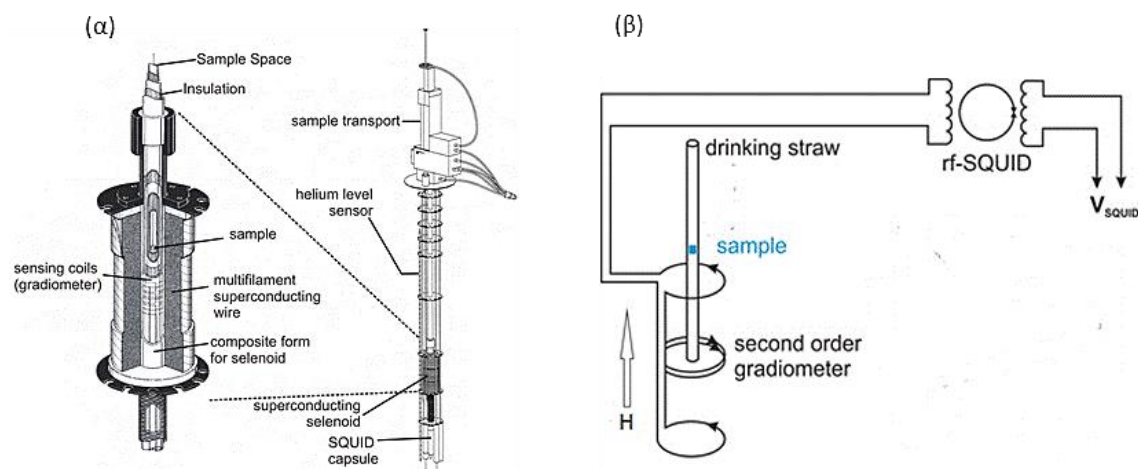
Αν κατά μήκος της επαφής, όμως, εφαρμοστεί μια τάση V , τότε το υπεραγωγίμο ρεύμα παίρνει τη μορφή:

$$I_v = I_0 \sin[\delta_0 - \left(\frac{2|e|V}{\hbar}\right)t] \quad (2.9)$$

Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα I_v ταλαντώνεται με συχνότητα $\omega = \frac{2|e|V}{\hbar}$ (φαινόμενο Josephson εναλλασσόμενου ρεύματος).

Το φαινόμενο Josephson αξιοποιείται στα μαγνητόμετρα SQUID (Superconducting Quantum Interference Design), παρέχοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης πολύ μικρών μαγνητικών πεδίων (της τάξης των 10^{-18} Tesla). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS XL-7 SQUID με σκοπό τον προσδιορισμό της μαγνήτισης των δειγμάτων σκόνης GO και rGO. Το όργανο αυτό διαθέτει έναν υπεραγωγίμο μαγνήτη (superconducting magnet), ο οποίος έχει τη μορφή σωληνοειδούς πηνίου (solenoid) και μπορεί να παράγει μαγνητικό πεδίο έως 7 Tesla (Σχήμα 2.20α). Το δείγμα τοποθετείται σε μια πλαστική ράβδο, η οποία εισέρχεται μέσω ενός σωλήνα διαμέτρου περίπου 9 mm στο κέντρο της σωληνοειδούς διάταξης. Το πάνω μέρος της

ράβδου στερεώνεται σε μηχανισμό, ο οποίος μπορεί να την κινεί κατά μήκος ενός υπεραγώγιμου πηνίου ανίχνευσης (detector coil) που βρίσκεται τοποθετημένο στο κέντρο του μαγνήτη. Το πηνίο ανίχνευσης αποτελείται από τέσσερις σπείρες τυλιγμένες σε διάταξη δευτέρας παραγωγού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.20β. Η διάταξη αυτή βοηθάει στη μείωση του θορύβου μέσα στο πηνίο από εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Οι σπείρες μαζί με το υπεραγώγιμο πηνίο σήματος (signal coil), αποτελούν το κύκλωμα ανίχνευσης του οργάνου, το οποίο μεταφέρει το σήμα από το δείγμα στον αισθητήρα SQUID, καθώς αυτά τα δύο δεν βρίσκονται σε επαφή. Ο αισθητήρας SQUID του μαγνητομέτρου, είναι τύπου RF, αποτελείται, δηλαδή από έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο, ένα σημείο του οποίου διακόπτεται από μια επαφή Josephson (εκτός από τους RF υπάρχουν και οι DC-SQUID, οι οποίοι διαθέτουν δύο επαφές Josephson πάνω σε έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο). Για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών όλη η διάταξη ψύχεται με σύστημα ροής υγρού ηλίου [120].



Σχήμα 2.20 Σχηματική απεικόνιση του μαγνητομέτρου SQUID [120, 121].

Αναλυτικότερα, η λειτουργία του μαγνητομέτρου κατά τη λήψη των μετρήσεων περιγράφεται ως εξής: Το δείγμα, το οποίο θεωρείται ότι είναι ένα μαγνητικό δίπολο με μαγνητική ροπή m , κινείται κατά μήκος του άξονα του πηνίου ανίχνευσης, προκαλώντας μεταβολή στη μαγνητική ροή που διέρχεται από αυτό. Αποτέλεσμα είναι να επάγεται στις σπείρες ένα ηλεκτρικό ρεύμα, με ένταση, η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με τη μεταβολή της μαγνητικής ροής, και φορά, η οποία αντιτίθεται σε αυτή. Το επαγόμενο ρεύμα μεταφέρεται μέσω υπεραγώγιμων καλωδίων στο πηνίο σήματος και επάγει με τη σειρά του ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο εφαρμόζεται στον αισθητήρα RF-SQUID. Επειδή τα πηνία και τα καλώδια αποτελούνται από υπεραγώγιμα υλικά, το ρεύμα που κυκλοφορεί σε αυτά δεν φθίνει. Εξαιτίας του επαγόμενου μαγνητικού πεδίου διέρχεται από τον υπεραγώγιμο δακτύλιο του αισθητήρα μαγνητική ροή Φ , η οποία είναι κβαντισμένη και, ειδικότερα, ακέραιο πολλαπλάσιο του στοιχειώδους κβάντου $\Phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$. Η ροή αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με αυτή που διέρχεται από το πηνίο ανίχνευσης. Στον αισθητήρα SQUID, λοιπόν, φτάνουν μέσω του κυκλώματος ανίχνευσης οι αλλαγές της μαγνητικής ροής, οι οποίες προκαλούνται από το δείγμα. Η επαφή Josephson πάνω στον δακτύλιο λειτουργεί σαν διακόπτης, ο οποίος «ανοιγοκλείνει» το

ρεύμα I_v που τον διαρρέει με πολύ μεγάλη συχνότητα και το διαμορφώνει. Αποδεικνύεται με βάση το φαινόμενο Josephson εναλλασσόμενου ρεύματος ότι το ρεύμα I_v παίρνει τη μορφή: $I_v \sim \sin\left(\frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\right)$. Η διαμόρφωση αυτή ενισχύει το σήμα και επιτρέπει την ανίχνευση πολύ μικρών αλλαγών του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τελικά, ο αισθητήρας παράγει στην έξοδο του ηλεκτρική τάση, η οποία είναι ανάλογη με τη μαγνητική ροπή του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η μαγνήτιση M συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου ή της θερμοκρασίας. Το συγκεκριμένο μαγνητόμετρο έχει ευαισθησία $\sim 10^{-8}$ emu. Η μάζα του δείγματος (σκόνη GO ή rGO), με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις, ήταν ~ 10 mg.

Μετρήσεις Zero Field Cooling (ZFC) και Field Cooling (FC)

Προκειμένου να διαπιστωθεί ότι η μαγνήτιση του δείγματος είναι αντιστρεπτή σε όλο το εύρος θερμοκρασιών υπολογίζεται συνήθως η μαγνητική του ροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας ύστερα από ψύξη χωρίς (zero field cooling) και με (field cooling) την παρουσία μαγνητικού πεδίου. Η μέθοδος που ακολουθείται είναι η εξής: Αρχικά το δείγμα ψύχεται στο μαγνητόμετρο SQUID στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία απουσία μαγνητικού πεδίου ($H=0$). Στη συνέχεια, εφαρμόζεται ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο H_1 και λαμβάνονται μετρήσεις της μαγνητικής ροπής καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει. Οι μετρήσεις αυτές δίνουν τον ZFC κλάδο μαγνήτισης. Το δείγμα ψύχεται, έπειτα, ξανά, αυτή τη φορά υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Λαμβάνονται πάλι μετρήσεις της μαγνητικής ροπής κατά την άνοδο της θερμοκρασίας, οι οποίες αποτελούν τον FC κλάδο μαγνήτισης. Οι μετρήσεις FC μπορούν να ληφθούν και κατά την ψύξη του δείγματος. Αν η μαγνήτιση είναι αντιστρεπτή, τότε οι κλάδοι ZFC και FC συμπίπτουν. Διαφορετικά, οι κλάδοι αυτοί κάτω από κάποια θερμοκρασία διαχωρίζονται.

2.2.10 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance-EPR) ή Ηλεκτρονικού Συντονισμού Spin (Electron Spin Resonance-ESR) στηρίζεται στο φαινόμενο Zeeman, σύμφωνα με το οποίο αίρεται ο εκφυλισμός των ενεργειακών επιπέδων παραμαγνητικών ιόντων/μορίων τα οποία έχουν μαγνητική ροπή λόγω της τροχιακής στροφορμής και του ηλεκτρονικού τους spin παρουσία μαγνητικού πεδίου, επιτρέποντας την απορρόφηση H/M ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυμάτων μέσω του φαινομένου μαγνητικού συντονισμού. Έστω ότι ένα παραμαγνητικό ιόν που περιγράφεται με spin $S=1/2$ και τροχιακή στροφορμή $\ell \neq 0$ βρίσκεται σε ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο $\mathbf{H}$ (H , θ , φ). Η αλληλεπίδραση του συστήματος αυτού με το μαγνητικό πεδίο θα δίνεται από την έκφραση [122]:

$$U = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} = \mu_B H (\cos\theta g_{zz} S_z + \sin\theta \cos\varphi g_{xx} S_x + \sin\theta \sin\varphi g_{yy} S_y) \quad (2.10)$$

Στη Σχέση 2.10 ο παράγοντας g είναι έχει τη μορφή ανισοτροπικού τανυστή με διαγώνιες τιμές g_{ii} ($i = x, y, z$). Από τα στοιχεία του πίνακα της U στη βάση των ιδιοκαταστάσεων $|\psi_1\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ και $|\psi_2\rangle = \left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$ του spin $S=1/2$,

	$ \psi_1\rangle$	$ \psi_2\rangle$
$\langle\psi_1 $	$-\frac{1}{2}\mu_B g_{zz} H \cos\theta$	$\frac{1}{2}\mu_B (g_{xx} H \sin\theta \cos\varphi + i g_{yy} \sin\theta \sin\varphi)$
$\langle\psi_2 $	$\frac{1}{2}\mu_B (g_{xx} H \sin\theta \cos\varphi - i g_{yy} \sin\theta \sin\varphi)$	$\frac{1}{2}\mu_B g_{zz} H \cos\theta$

προκύπτουν οι ακόλουθες ιδιοτιμές ενέργειας:

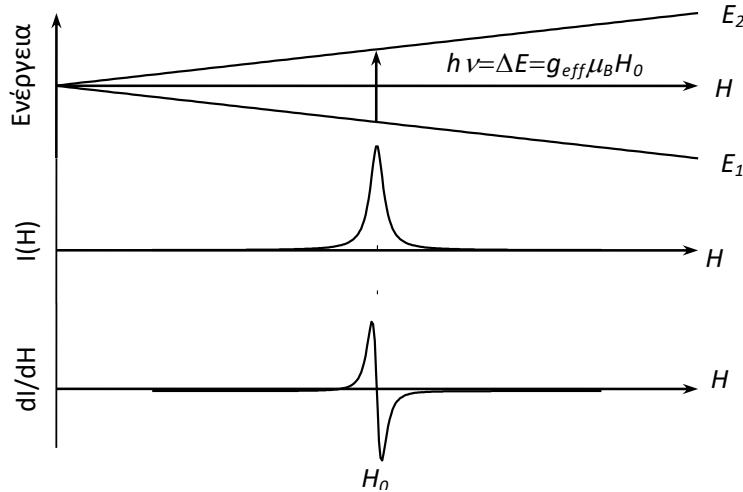
$$E_{2,1} = \pm \frac{1}{2} g_{eff} \mu_B H_0 \quad (2.11)$$

όπου $g_{eff} = (g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$ και H_0 το πεδίο συντονισμού.

Για να πραγματοποιηθεί μετάβαση EPR πρέπει το σύστημα να απορροφήσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολίας συχνότητας ν , η οποία να ικανοποιεί τη συνθήκη:

$$E_2 - E_1 = h\nu = g_{eff} \mu_B H_0 \quad (2.12)$$

Γίνεται φανερό ότι για να επιτευχθεί συντονισμός θα πρέπει είτε να διατηρείται σταθερό το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H και να μεταβάλλεται η συχνότητα, είτε να μεταβάλλεται το εξωτερικό πεδίο παραμένοντας σταθερή η συχνότητα ν της ακτινοβολίας. Λόγω της μεγαλύτερης τεχνικής ευκολίας στη σάρωση του μαγνητικού πεδίου, έχει καθιερωθεί στη φασματοσκοπία EPR να μελετάται η απόκριση ενός παραμαγνητικού συστήματος, που βρίσκεται υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας, στη μεταβολή ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση του πεδίου συντονισμού H_0 , συνηθίζεται, επίσης, αντί της απορρόφησης I συναρτήσει του πεδίου H , να καταγράφεται η αντίστοιχη πρώτη παράγωγος (Σχήμα 2.21) [123].



Σχήμα 2.21 Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός σε δισταθμικό σύστημα $S=1/2$. Παρουσιάζονται διαδοχικά οι ενεργειακές στάθμες E_1 και E_2 σαν συνάρτηση του πεδίου H , η απορρόφηση H/M ακτινοβολίας σε πεδίο συντονισμού H_0 και η πρώτη παράγωγος ως προς το μαγνητικό πεδίο [123].

Από τη Σχέση 2.12 προκύπτει η βασική σχέση συντονισμού που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία EPR [122, 124]:

$$g_{eff} = \frac{0.0714484 \times \nu(GHz)}{H_0(kG)} \quad (2.13)$$

Η μετάβαση EPR εξαρτάται και από το χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο της H/M ακτινοβολίας, το οποίο δρα σαν χρονοεξαρτημένη διαταραχή στις δύο ενεργειακές καταστάσεις $|\psi_1\rangle$ και $|\psi_2\rangle$. Για γραμμικά πολωμένο μαγνητικό πεδίο, $\mathbf{H}_1(t) = \mathbf{H}_1 \cos \omega t$, $\mathbf{H}_1 \ll \mathbf{H}_0$, η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από την έκφραση [122]:

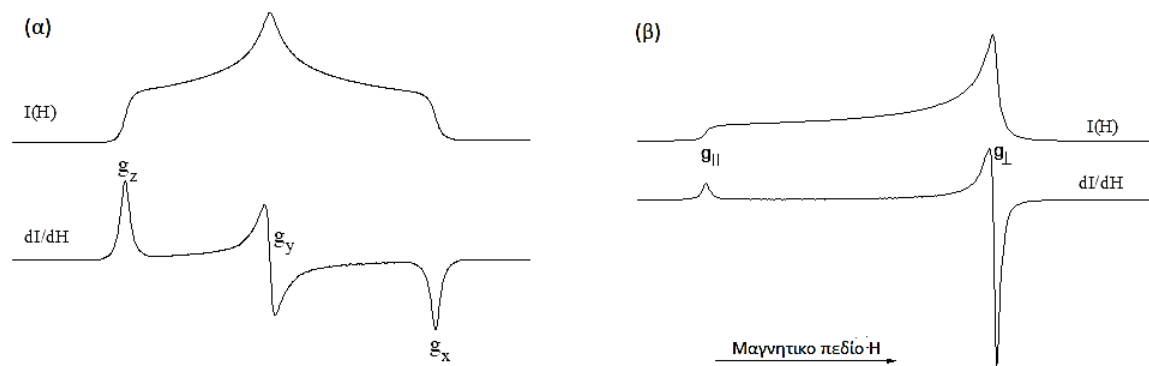
$$U_1 = \mu_B \mathbf{S} \cdot g \cdot \mathbf{H}_1 \cos \omega t \quad (2.14)$$

ενώ η πιθανότητα μετάβασης $P(\psi_1 \rightarrow \psi_2) \equiv P_{12}$ ανά μονάδα χρόνου μεταξύ των δύο καταστάσεων, δίνεται από τον κανόνα του Fermi,

$$P_{12} = \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | \mathbf{H}_1 \cdot g_s \cdot \mathbf{S} | \psi_2 \rangle|^2 f(\nu) \quad (2.15)$$

όπου $f(\nu)$ είναι η συνάρτηση σχήματος της γραμμής συντονισμού που ικανοποιεί τη σχέση κανονικοποίησης $\int f(\nu) d\nu = 1$. Με βάση τη Σχέση (2.15) αποδεικνύεται ότι η μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων $|\psi_1\rangle$ και $|\psi_2\rangle$ που διαφέρουν κατά $|\Delta M|=1$, είναι δυνατή μόνο όταν το πεδίο $\mathbf{H}_1$ είναι κάθετο στο επίπεδο του σταθερού πεδίου $\mathbf{H}$, διάταξη η οποία χρησιμοποιείται στα περισσότερα φασματομέτρα EPR [123].

Όταν το δείγμα είναι μονοκρυσταλλός που περιέχει ένα είδος ισοδύναμων παραμαγνητικών κέντρων, το φάσμα EPR αποτελείται από μία γραμμή σε πεδίο συντονισμού $H_0 = h\nu / \mu_B g_{eff}$. Η θέση της φασματικής γραμμής δεν είναι σταθερή, αλλά εξαρτάται από τον προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου $\mathbf{H}(H, \theta, \phi)$ σε σχέση με τους κύριους άξονες του τανυστή g . Όταν το δείγμα, όμως, είναι πολυκρυσταλλικό ή σε μορφή σκόνης, τότε το φάσμα EPR προκύπτει από την υπέρθεση των επιμέρους φασμάτων που αντιστοιχούν σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς. Στην περίπτωση αυτή η συνολική απορρόφηση συντονισμού καλείται φάσμα «σκόνης» και αποτελείται από περισσότερες από μία γραμμές. Αν $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$, τότε το φάσμα παρουσιάζει ρομβική συμμετρία, καταγράφονται, δηλαδή, τρεις ασυνέχειες στην καμπύλη απορρόφησης $I(H)$ που αντιστοιχούν στον προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου κατά του κύριους άξονες x, y, z (Σχήμα 2.22α). Αν οι άξονες x και y είναι ισοδύναμοι, τότε το φάσμα EPR παρουσιάζει αξονική συμμετρία με $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ και $g_{zz} = g_{\parallel}$ (Σχήμα 2.22β). Πρέπει, βέβαια, να αναφερθεί ότι σε ένα σύστημα με $S=1/2$ διαχωρισμός της γραμμής EPR μπορεί να παρατηρηθεί και όταν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ του spin των ηλεκτρονίων και των πυρήνων των ατόμων (υπέρλεπτη υφή). Ειδικότερα, αν ένας πυρήνας έχει κβαντικό αριθμό spin I , τότε η γραμμή EPR διαχωρίζεται σε $2I+1$ επιμέρους κορυφές. Σε ένα δισταθμικό σύστημα ($S=1/2$), στο οποίο δεν υπάρχει αλληλεπίδραση τροχιάς-spin ($\ell=0$), ο παράγοντας g είναι ισοτροπικός, δεν έχει, δηλαδή, τη μορφή τανυστή αλλά διατηρεί μια σταθερή τιμή. Στην περίπτωση αυτή η γραμμή συντονισμού είναι συμμετρική και εμφανίζεται στην ίδια θέση για όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς του μαγνητικού πεδίου $\mathbf{H}(H, \theta, \phi)$.

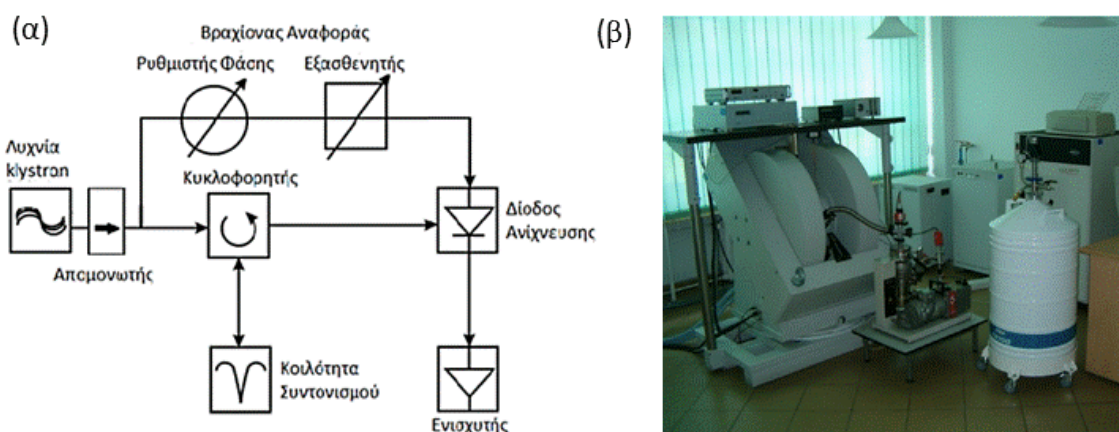


Σχήμα 2.22 Φάσμα σκόνης (α) ρομβικής συμμετρίας ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$) και (β) αξονικής συμμετρίας. Σε κάθε περίπτωση δίνεται η γραμμή απορρόφησης $I(H)$ και η πρώτη παράγωγος (dI/dH) ως προς το μαγνητικό πεδίο [123].

Όταν στο σύστημα υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις με υψηλό spin ($S > 1/2$), όπως για παράδειγμα στην περίπτωση ενός συμπλόκου συζευγμένων παραμαγνητικών spin, τότε η αλληλεπίδραση με το μαγνητικό πεδίο θα περιγράφεται από μία χαμιλτονιανή της μορφής [122]:

$$U = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.16)$$

όπου $\mathbf{D}$ είναι ανισοτροπικός τανυστής που προέρχεται από αλληλεπιδράσεις, όπως αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μέσα σε ένα σύμπλοκο, και ο οποίος προκαλεί τη μερική ή ολική άρση του εκφυλισμού ($2S+1$) και, κατ' επέκταση, την παρουσία λεπτής υφής στο αντίστοιχο φάσμα EPR. Στην περίπτωση αυτή, μπορεί, επίσης, να πραγματοποιηθεί ανάμειξη των ενεργειακών καταστάσεων, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια μικρή πιθανότητα μετάβασης μεταξύ καταστάσεων $|\psi_1\rangle$ και $|\psi_2\rangle$ που διαφέρουν κατά $|\Delta M| = 2$, δίνοντας κορυφές στο φάσμα σε μαγνητικό πεδίο $H_0/2$ (μεταβάσεις μέσου πεδίου).



Σχήμα 2.23 (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός φασματόμετρου EPR, (β) Φασματόμετρο X-band Bruker E500.

Ένα τυπικό φασματόμετρο EPR αποτελείται κυρίως από τη γέφυρα μικροκυμάτων, την κοιλότητα συντονισμού και τον μαγνήτη (Σχήμα 2.23). Στη γέφυρα μικροκυμάτων βρίσκεται η πηγή και η δίοδος ανίχνευσης. Ως πηγή χρησιμοποιείται συνήθως λυχνία klystron, η οποία παράγει μικροκυματική ακτινοβολία στην περιοχή συχνοτήτων 9.36 έως 9.76 GHz (X-band) με μέγιστη ισχύ 200 mW. Τα μικροκύματα που παράγονται από τη λυχνία προσπίπτουν, αρχικά, στον απομονωτή (*isolator*), ο οποίος επιτρέπει τη διέλευσή τους προς μία μόνο κατεύθυνση, ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο ανακλάσεις προς τη λυχνία. Η μικροκυματική ακτινοβολία χωρίζεται, έπειτα, σε δύο μέρη, εκ των οποίων το ένα κατευθύνεται, μέσω του κυκλοφορητή (*circulator*) προς την κοιλότητα συντονισμού, ενώ το άλλο οδηγείται στο βραχίονα αναφοράς (*arm reference*). Και στις δύο διαδρομές υπάρχει το σύστημα του εξασθενητή (*attenuator*), το οποίο ρυθμίζει την ισχύ των μικροκυμάτων. Στην κοιλότητα συντονισμού είναι τοποθετημένο το δείγμα. Η ακτινοβολία που φτάνει στο δείγμα ανακλάται σε αυτό και επιστρέφει στον κυκλοφορητή, ο οποίος δεν της επιτρέπει να κινηθεί προς τη λυχνία, αλλά την κατευθύνει στη δίοδο ανίχνευσης. Στον βραχίονα αναφοράς είναι τοποθετημένος ένας ρυθμιστής φάσης, ώστε τα μικροκύματα που φεύγουν από αυτόν να βρίσκονται σε φάση με τα ανακλώμενα κύματα από την κοιλότητα συντονισμού. Η ακτινοβολία αναφοράς που προέρχεται από τον βραχίονα και η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία συμβάλλουν και διαπερνούν τη δίοδο ανίχνευσης, η οποία μετατρέπει τη μικροκυματική ισχύ σε ηλεκτρικό ρεύμα. Το σήμα του ανιχνευτή, εν συνεχεία, ενισχύεται και καταγράφεται δίνοντας το φάσμα στην οθόνη ενός H/Y. Για τη σωστή λειτουργία της δίοδου, το ρεύμα στην έξοδό της θα πρέπει να είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της μικροκυματικής ισχύος. Για το λόγο αυτό ο βραχίονας προμηθεύει τη δίοδο ανίχνευσης και με επιπλέον μικροκυματική ισχύ.

Το σχήμα της κοιλότητας συντονισμού είναι συνήθως ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο, κάποιες διαστάσεις του οποίου είναι πολλαπλάσια του μισού μήκους κύματος. Με τη γεωμετρία αυτή δημιουργούνται στάσιμα κύματα, τα οποία παραμένουν μέσα στην κοιλότητα συντονισμού και δεν ανακλώνται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ένταση των μικροκυμάτων να ενισχύεται και η κοιλότητα να αποθηκεύει ενέργεια. Ειδικότερα, με τη γεωμετρία αυτή επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή του μαγνητικού πεδίου H_1 και η ελάχιστη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου E_1 των μικροκυμάτων, καθώς και ο κάθετος προσανατολισμός του H_1 σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H που προκαλεί ο μαγνήτης του οργάνου [124]. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιούνται οι διηλεκτρικές απώλειες και μεγιστοποιείται ο ρυθμός μετάβασης. Η ενισχυτική ικανότητα της κοιλότητας συντονισμού περιγράφεται από τον παράγοντα Q , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση: $Q = \frac{2\pi(E_{max})}{(\Delta E)}$, όπου E_{max} είναι η μέγιστη ενέργεια που αποθηκεύεται και ΔE είναι οι ενεργειακές απώλειες ανά κύκλο. Ο παράγοντας Q μπορεί να οριστεί και από τη σχέση: $Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu}$, όπου ν_0 είναι η συχνότητα συντονισμού της κοιλότητας στην οποία η απορρόφηση ενέργειας γίνεται μέγιστη και $\Delta\nu$ είναι η διαφορά στη συχνότητα ανάμεσα στα σημεία όπου η μικροκυματική ισχύς έχει ελαττωθεί στο μισό της μέγιστης.

Ο μαγνήτης χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ομογενούς μαγνητικού πεδίου (H) έντασης 0-1 T στο χώρο του δείγματος. Για τη βελτίωση του λόγου σήμα/θόρυβος, το εξωτερικό αυτό μαγνητικό πεδίο διαμορφώνεται κατά πλάτος εφαρμόζοντας ένα χρονομεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο της μορφής: $H' = H_m \cos 2\pi\nu_m t$ (H'/H). Το

πεδίο H' παράγεται μέσω δύο πηνίων Helmholtz, τα οποία βρίσκονται τοποθετημένα στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη. Η τεχνική αυτή έχει ως αποτέλεσμα, αντί να καταγράφεται η απορροφούμενη ισχύς ως προς το πεδίο, $I(H)$, να καταγράφεται η πρώτη παράγωγος, $dI(H)/dH$. Η συχνότητα διαμόρφωσης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως $\nu_m=100$ kHz, ενώ το πλάτος διαμόρφωσης H_m (modulation amplitude) θα πρέπει να είναι αρκετά μικρότερο από το εύρος της γραμμής απορρόφησης, ώστε να προκύπτει με καλή ακρίβεια η πρώτη παράγωγος [122, 124].

Η φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιήθηκε, αρχικά, για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων GO και rGO. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EPR με ένα φασματόμετρο X-band (9.46 GHz) Bruker E500 (Σχήμα 2.23β), με συχνότητα διαμόρφωσης 100 kHz. Το δείγμα (πρώτα η σκόνη GO και, έπειτα, η σκόνη rGO) τοποθετήθηκε σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα quartz, ο οποίος προσαρμόστηκε μέσα στην κοιλότητα συντονισμού. Η λήψη των φασμάτων έλαβε χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών 4-300 K. Η ψύξη του δείγματος στην περιοχή 4-100 K επιτεύχθηκε με τη βοήθεια κρυοστάτη συνεχούς ροής της εταιρείας OXFORD INSTRUMENTS τύπου ESR-900. Αναλυτικότερα, η θερμοκρασία ελαττώθηκε με ροή υγρού ηλίου περίπου στα 4 K και, έπειτα, με ελάττωση της ροής του υγρού ηλίου και θέρμανση (με ηλεκτρική αντίσταση) η θερμοκρασία ανήλθε ελεγχόμενα μέχρι τα 100 K. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν κατά την άνοδο της θερμοκρασίας ανά 5-10 K. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στην περιοχή θερμοκρασιών 100-300 K χρησιμοποιήθηκε σύστημα ψύξης υγρού αζώτου. Όμοια οι μετρήσεις λαμβάνονταν κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από τα 100 στα 300 K, η οποία γινόταν ελεγχόμενα με ρύθμιση της ροής του αερίου αζώτου και θέρμανση.

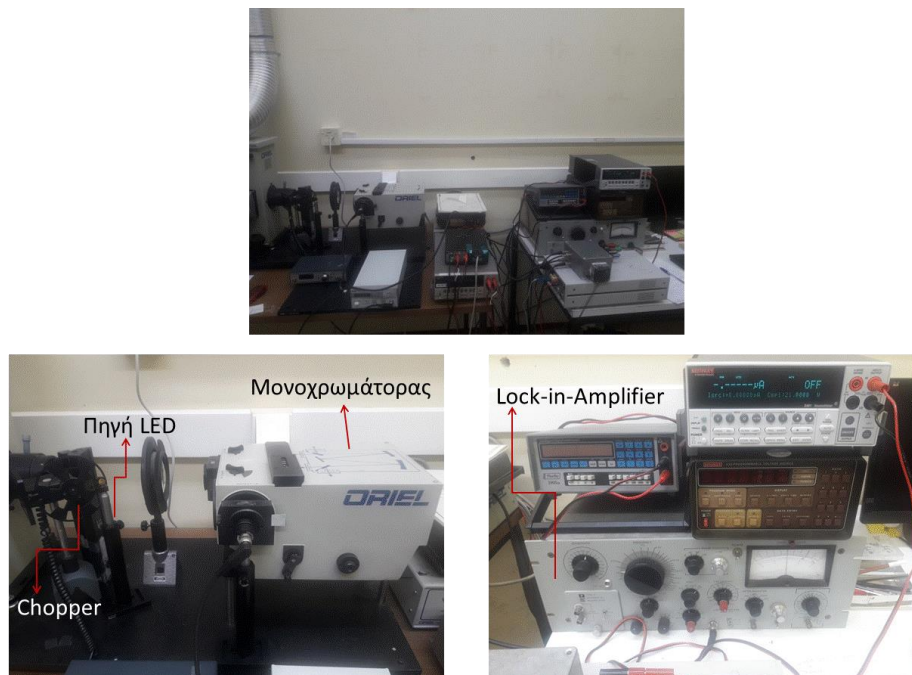
Η φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού αξιοποιήθηκε, επίσης, και για τη μελέτη φαινομένων μεταφοράς στους φωτονικούς κρυστάλλους GO-πιτανία. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο X-band (9.42 GHz) Bruker ER-200D, το οποίο ήταν και αυτό εφοδιασμένο με κρυοστάτη συνεχούς ροής ESR-900 (OXFORD INSTRUMENTS) για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η συχνότητα διαμόρφωσης ήταν 100 kHz, ενώ η μικροκυματική ισχύς ήταν 20 mW. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα σκόνη φωτονικού κρυστάλλου μάζας ~ 5 mg, η οποία προέκυψε ύστερα από τρίψιμο του αντίστοιχου φωτονικού υμενίου με σπάτουλα και αφαίρεσή του από το γυάλινο υπόστρωμα. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα quartz μέσα στην κοιλότητα συντονισμού. Στο χώρο του δείγματος δημιουργήθηκαν συνθήκες κενού και με ροή ηλίου από τον κρυοστάτη η θερμοκρασία μειώθηκε και σταθεροποιήθηκε στα $T=12$ K. Ακολούθησε η λήψη του φάσματος EPR. Στη συνέχεια, το δείγμα ακτινοβολήθηκε με λευκό φως για 5 min, χρησιμοποιώντας λάμπα αλογόνου-βολφραμίου (360 W) σε συνδυασμό με φίλτρο νερού για την αποκοπή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, εντός της κοιλότητας συντονισμού. Πραγματοποιήθηκε λήψη του φάσματος EPR μετά την ακτινοβολήση. Όμοια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πριν και μετά την ακτινοβολήση του δείγματος (5 min) με υπεριώδες φως, χρησιμοποιώντας λάμπα UVA Sylvania 15 W/BLB, η οποία εξέπεμπε στην περιοχή συχνοτήτων 350-390 nm (~ 0.5 mW cm⁻¹).

2.2.11 Μετρήσεις φωτοφωταύγειας

Ο όρος φωτοφωταύγεια (ή απλώς φωταύγεια) αναφέρεται στην εκπομπή φωτός από έναν ημιαγωγό, η οποία πραγματοποιείται κατά την επανασύνδεση ηλεκτρονίων και

οπών. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η διέγερση των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα E_g . Στην παρούσα εργασία ελήφθησαν μετρήσεις φωτοφωταύγειας με σκοπό να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη φαινομένων διαχωρισμού φορτίου στους τροποποιημένους φωτονικούς κρυστάλλους τιτανίας.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική ενίσχυσης lock-in στη διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 2.24. Αναλυτικότερα, η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής: Μία πηγή LED εξέπεμπε μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος 275 nm, η οποία προσέπιπτε πάνω στο αντίστροφο οπάλιο προκαλώντας διέγερση των ηλεκτρονίων της τιτανίας. Πριν φτάσει στο δείγμα, η έντασης της ακτινοβολίας διαμορφωνόταν μέσω ενός μηχανικού στροφέα (chopper) που ήταν τοποθετημένος κοντά στην πηγή και, ουσιαστικά, ανοιγόκλεινε το φως του LED με μια συγκεκριμένη συχνότητα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα και το φως που εκπεμπόταν από το δείγμα κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων να διαμορφώνεται με την ίδια συχνότητα. Το σήμα PL συλλεγόταν με έναν φακό και οδηγούταν στη σχισμή ενός μονοχρωμάτορα (Oriel 77200 1/4), μέσα στον οποίο εστιαζόταν με τη βοήθεια ενός κατόπτρου στο φράγμα περίθλασης. Εκεί αναλυόταν χωρικά και, στη συνέχεια, κατευθυνόταν μέσω ενός δεύτερου κατόπτρου προς την έξοδο, όπου ανιχνευόταν από μία φωτοδίοδο Si. Το σήμα της φωτοδίοδου εισερχόταν σε έναν ενισχυτή (PDA200C Benchtop Photodiode amplifier της εταιρίας Thorlabs) και, έπειτα, μεταφερόταν στον ενισχυτή lock-in, όπου πολλαπλασιαζόταν με το σήμα αναφοράς από το μηχανικό chopper, ενισχυόταν και γινόταν αποδιαμόρφωση στη συχνότητα περιστροφής μειώνοντας σημαντικά το θόρυβο από το φως του περιβάλλοντος. Τελικά, το αποδιαμορφωμένο σήμα καταγραφόταν στον Y/H μέσω του προγράμματος LabView.



Σχήμα 2.24 Πειραματική διάταξη για μετρήσεις φωτοφωταύγειας.

2.3 Φωτοκαταλυτική αξιολόγηση

Η φωτοκαταλυτική δράση των φωτονικών κρυστάλλων και των δειγμάτων αναφοράς αξιολογήθηκε, αρχικά, στην αποικοδόμηση ρυπογόνων ουσιών διαλυτών στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής (UV-vis) και ορατής (Vis) ακτινοβολίας. Οι ρύποι που επιλέχθηκαν ήταν το κυανό του μεθυλενίου (methylene blue-MB) [3,7-bis(dimethylamino)phenazathionium chloride] (Alfa Aesar A18174) και το σαλικυλικό οξύ (salicylic acid-SA) (ACS reagent, $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich 247588), ενώ το εμβαδό του κάθε υμενίου ήταν $\sim 1.5 \text{ cm}^2$.

Κύρια μέθοδος κατά τη εκτέλεση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης αποτέλεσε η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) η οποία δίνει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης διαλυμένων ουσιών σε διαλύματα μικρής συγκέντρωσης. Το γεγονός αυτό στηρίζεται στο νόμο Beer-Lambert, σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από ένα υλικό είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του υλικού. Αναλυτικότερα, αν I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε ένα δείγμα, το οποίο απορροφά φως, τότε η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από αυτό (χωρίς να σκεδάζεται), σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert θα είναι [125]:

$$I = I_0 e^{(-aCl)} \quad (2.17)$$

όπου C η συγκέντρωση του δείγματος, l το μήκος της οπτικής διαδρομής και a ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το υλικό.

Λογαριθμίζοντας τη Σχέση 2.17 προκύπτει:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon Cl \quad (2.18)$$

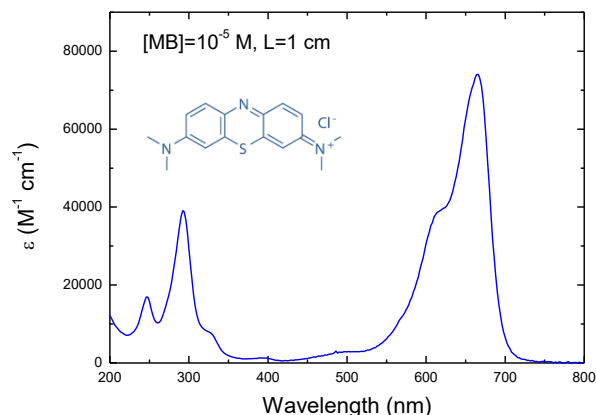
όπου $\varepsilon = \frac{a}{2.303}$ είναι ο συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]. Η απορρόφηση υπολογίζεται από τον τύπο: $A = -\log \frac{I}{I_0}$, οπότε, τελικά, προκύπτει:

$$A = \varepsilon Cl \quad (2.19)$$

Στη παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία UV-vis εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ρύπων MB και SA στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα.

2.3.1 Κυανό του μεθυλενίου

Αρχικά, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων στην αποικοδόμηση του υδατικού ρύπου κυανού του μεθυλενίου (319.86 g/mol), μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με μοριακό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$. Σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή σκούρας μπλε, άοσμης σκόνης, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό, δημιουργεί ένα σκούρο μπλε διάλυμα. Στο Σχήμα 2.25 παρουσιάζεται ο συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης ε [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] του MB, συνάρτησις του μήκους κύματος, που μετρήθηκε από φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10^{-5} M , σε κυψελίδα χαλαζία πάχους $L=1 \text{ cm}$, με χαρακτηριστική απορρόφηση στην περιοχή $500\text{-}700 \text{ nm}$ (μέγιστα απορρόφησης λ_{max} στα 660 , 614 και 292 nm).

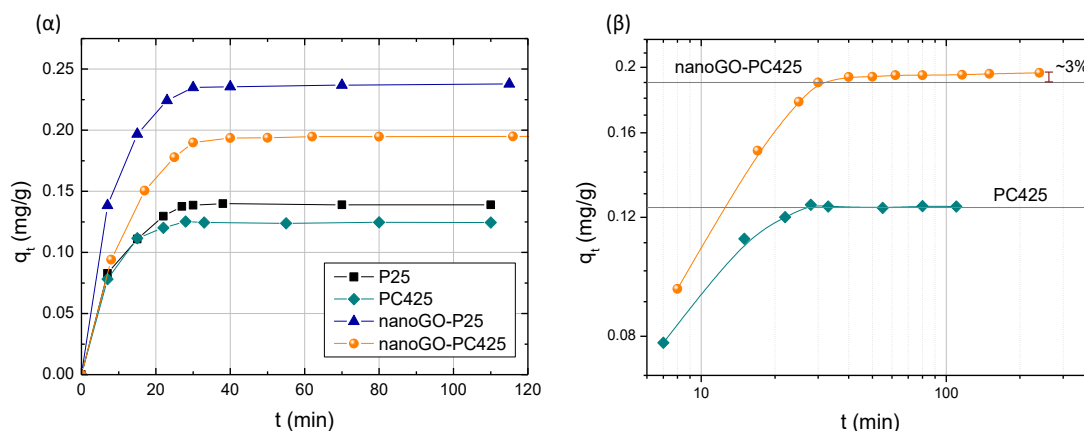


Σχήμα 2.25 Συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης ε του MB από φάσμα οπτικής απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης $10^{-5} M$.

Το υπό εξέταση υμένιο τοποθετήθηκε οριζόντια στον πυθμένα ποτηριού ζέσεως το οποίο περιείχε 4 ml υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 3 μM . Λόγω της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας στην επιφάνεια του υμενίου, το σύστημα παρέμεινε αρχικά στο σκοτάδι έως ότου επέλθει ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Για τον προσδιορισμό του χρόνου αποκατάστασης της ισορροπίας ελήφθησαν οι κινητικές προσρόφησης του MB σε αντιπροσωπευτικά δείγματα υπό συνθήκες σκότους. Τα δείγματα που επιλέχτηκαν ήταν PC425, nanoGO-PC 425, P25 και nanoGO-P25. Η ποσότητα της χρωστικής ουσίας που προσροφήθηκε από τα υμένια αυτά κάθε χρονική στιγμή $t \neq 0$, υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$q_t = \frac{[C(0) - C(t)]V M_r}{m} \left(\frac{mg(MB)}{g(TiO_2)} \right) \quad (2.20)$$

όπου $C(0)$ και $C(t)$ ήταν οι συγκεντρώσεις του MB στο υδατικό διάλυμα τις χρονικές στιγμές $t = 0$ και $t \neq 0$, αντίστοιχα, V ήταν ο όγκος του διαλύματος, m η μάζα του υμενίου-προσροφητή και M_r το μοριακό βάρος του MB. Οι συγκεντρώσεις $C(0)$ και $C(t)$ προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων οπτικής απορρόφησης, ενώ η μάζα m κάθε υμενίου υπολογίστηκε ζυγίζοντας το αντίστοιχο γυάλινο υπόστρωμα πριν και μετά την εναπόθεση του υμενίου σε αυτό. Στο Σχήμα 2.26α παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $q_t = f(t)$ για κάθε περίπτωση, από τις οποίες διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση του MB στα υμένια πρακτικά ολοκληρώνεται μέσα στα πρώτα 30 min. Ως εκ τούτου, ως χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας επιλέχτηκαν τα 30 min. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με παρόμοια αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί σε μακρο/μεσοπορώδη υμένια γραφενίου- TiO_2 [94]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τροποποιημένα δείγματα εμφάνισαν μεγαλύτερη προσρόφηση χρωστικής ουσίας σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά. Επιπλέον, η προσροφημένη ποσότητα MB, q_t , στα τροποποιημένα δείγματα παρουσίασε μικρή αύξηση της τάξης ~3% μετά το πέρασμα μεγάλου χρονικού διαστήματος ($t \geq 240$ min) (Σχήμα 2.26β). Η αύξηση αυτή είχε, παρόλα αυτά, αμελητέα επίδραση στις κινητικές αποικοδόμησης του ρύπου, καθώς τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε μικρότερο χρονικό διάστημα, $t \leq 110$ min.



Σχήμα 2.26 Προσρόφηση MB σε υμένια PC425, nanoGO-PC425, P25 και nanoGO-P25 συναρτήσει του χρόνου για (α) μικρότερες και (β) μεγαλύτερες χρονικές περιόδους.

Η ακτινοβολήση του υμενίου πραγματοποιήθηκε σε πειραματική διάταξη, η οποία αποτελείται από λυχνία Xenon (ORIEL 6255) ισχύος 150 W, ένα κάτοπτρο αλουμινίου (Newport ValuMax 20D520AL.2) με ενισχυμένη ανάκλαση στο υπεριώδες ($R_{avg} > 90\%$ στα 250-600 nm) και τα κατάλληλα φίλτρα. Εικόνα της οπτικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.27. Για την ακτινοβολήση του δείγματος με υπεριώδες-ορατό φως χρησιμοποιήθηκε φίλτρο αποκοπής υπεριώδους ακτινοβολίας με $\lambda < 305$ nm (Newport 20CGA-305) και ένα κάτοπτρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (Newport 20CLVS-3 CoolView™, $T_{avg} = 85\%$ στα 332-807 nm, $R_{avg} = 95\%$ στα 840-1500 nm). Για το φωτισμό με ορατή ακτινοβολία προσαρμόστηκε στην πειραματική διάταξη ένα επιπλέον φίλτρο αποκοπής υπεριώδους φωτός με $\lambda < 400$ nm (Newport 20CGA-400). Η εκπεμπόμενη υπεριώδης-ορατή/ορατή ακτινοβολία, αφού διερχόταν από τα φίλτρα, κατευθυνόταν με το κάτοπτρο μέσα στο φιαλίδιο, όπου προσέπιπτε κάθετα στην επιφάνεια του υμενίου έχοντας πυκνότητα ισχύος 2.8/2.1 mW/cm², αντίστοιχα.



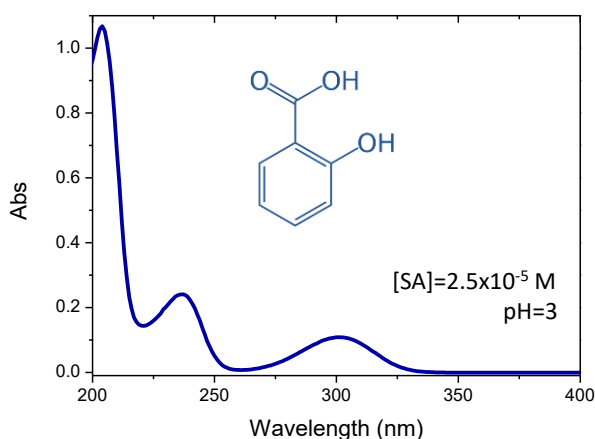
Σχήμα 2.27 Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10-20 min), 0.5 ml από το υδατικό διάλυμα MB μεταγγίζονταν μέσω σύριγγας σε μικρο-κυψελίδα quartz (HELMA Analytics 105B-QS, 500 μ L) και οδηγούνταν στο φασματομέτρο Agilent Cary 60 προκειμένου να γίνει μέτρηση του φάσματος απορρόφησης MB στην περιοχή 400-800 nm, και να

προσδιορισθεί η συγκέντρωση $C(t)$ του ρύπου. Κατόπιν το διάλυμα επιστρεφόταν στο φιαλίδιο και συνεχίζονταν ο φωτισμός. Για αν εξεταστεί σταθερότητα των φωτονικών κρυστάλλων πραγματοποιήθηκαν τρία διαδοχικά πειράματα φωτοκατάλυσης υπό την επίδραση φωτός UV-Vis με το ίδιο υμένιο (nanoGO-PC510), το οποίο, έπειτα από κάθε κύκλο, ξεπλενόταν με νερό και στεγνωνόταν σε ροή N_2 .

2.3.2 Σαλικυλικό οξύ

Ως δεύτερος υδατικός ρύπος επιλέχθηκε η φαρμακευτική ουσία σαλικυλικό οξύ (salicylic acid/SA), μια άχρωμη οργανική ένωση η οποία παρουσιάζει ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς η μέχρι τώρα φωτοκαταλυτική αξιολόγηση των φωτονικών κρυστάλλων έχει αναφερθεί κυρίως σε έγχρωμους ρύπους [83]. Στην περίπτωση αυτή, η φωτοκαταλυτική διάσπαση μπορεί να γίνει μέσω της διέγερσης του έγχρωμου ρύπου με ορατό φως και της μεταφοράς ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (μηχανισμός ευαισθητοποίησης) που προκαλεί τελικά την αυτό-διάσπασή του [126]. Η διεργασία αυτή μπορεί να ενισχυθεί σε φωτονικούς κρυστάλλους μέσω της φασματικής υπέρθεσης της ηλεκτρονικής απορρόφησης του έγχρωμου ρύπου με τα αργά φωτόνια του αντιστρόφου οπαλίου, αποκλείοντας την άμεση αξιολόγηση της δράσης του φωτονικού φωτοκαταλύτη στο ορατό. Το σαλικυλικό οξύ δεν παρουσιάζει ηλεκτρονική απορρόφηση στο ορατό (Σχήμα 2.28), συνεπώς επιλέχθηκε ώστε να αποφευχθεί η φωτοκαταλυτική διάσπαση μέσω του μηχανισμού ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του SA έγινε σε υδατικά διαλύματα το pH των οποίων είχε ρυθμιστεί στην τιμή 3, όπου ενισχύεται η προσρόφησή του στο TiO_2 και η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων SA- TiO_2 [127, 128]. Στην περίπτωση αυτή, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του SA γίνεται απευθείας από τις φωτοεπαγόμενες οπές στον ημιαγωγό καταλύτη και όχι μέσω ριζών υδροξυλίου επιτρέποντας να διαπιστωθεί η οξειδωτική ικανότητα των οπών στους φωτονικούς φωτοκαταλύτες ορατού.



Σχήμα 2.28 Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος SA συγκέντρωσης $2.5 \times 10^{-5} M$ και $pH=3$.

Για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του σαλικυλικού οξέος ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Τα φωτοκαταλυτικά υμένια τοποθετείται στον πυθμένα ποτηριού ζέσεως το οποίο περιέχει 3 ml υδατικού διαλύματος SA συγκέντρωσης $2.5 \times 10^{-5} M$, το pH του

οποίου είχε ρυθμιστεί με HCl στην τιμή 3, προκειμένου να ενισχυθεί η προσρόφηση του ρύπου στο TiO_2 . Το φιαλίδιο με το υμένιο αφήνεται υπό ανάδευση σε συνθήκες σκότους για 30 min για να πραγματοποιηθεί προσρόφηση του SA στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υμενίου. Πριν τη προσρόφηση αλλά και μετά από αυτήν λαμβάνονται φάσματα απορρόφησης από τα οποία προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις του SA, σύμφωνα με το νόμο Lambert – Beer, επιτρέποντας τον υπολογισμό της ποσότητας SA που προσροφήθηκε στο υμένιο. Κατόπιν το ποτήρι με το δείγμα ακτινοβολείται με υπεριώδη-ορατή ακτινοβολία με τη λυχνία Xenon και τα κατάλληλα φίλτρα με πυκνότητα ισχύος 94 mW/cm^2 στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε 30 min λαμβάνεται φάσμα απορρόφησης στην περιοχή 200-400 nm προκειμένου να προσδιορισθεί η συγκέντρωση $C(t)$ του ρύπου στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα επιστρέφεται στο φιαλίδιο και συνεχίζεται ο φωτισμός για 2 ώρες προσδιορίζοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του SA με το χρόνο. Μετρήσεις χωρίς φωτοκαταλύτη με τις ίδιες συνθήκες φωτισμού έδειξαν ότι η φωτόλυση του SA είναι αμελητέα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

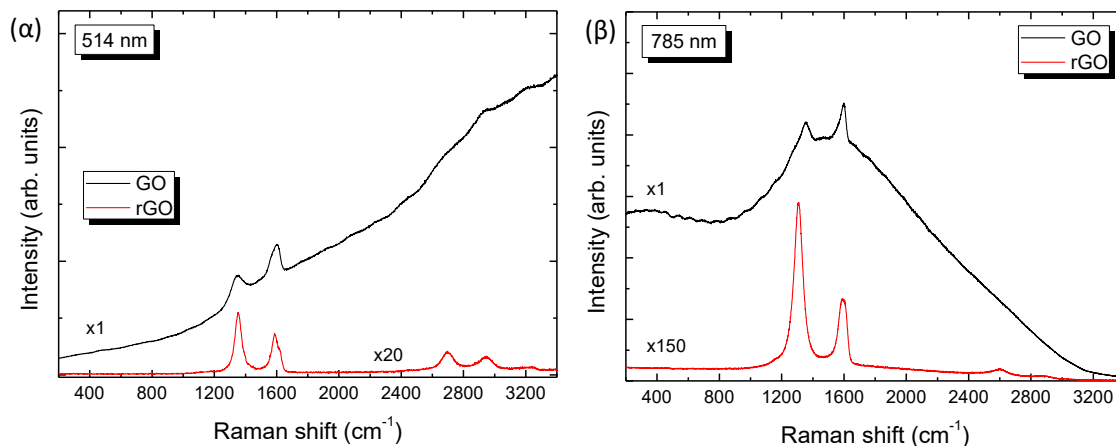
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη των ηλεκτρονικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την χημική αναγωγή του με βοροϋδρίδιο το νατρίου, ώστε να διερευνηθεί ο ρόλος των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και των γραφιτικών περιοχών sp^2 στην ηλεκτρονική δομή του. Δομικός χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με δονητική φασματοσκοπία Raman και υπερύθρου, περίθλαση ακτινών X και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, με βάση τις οποίες διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή οδηγεί σε μείωση των οξυγονομένων ομάδων και αύξηση των γραφιτικών περιοχών. Αποτελέσματα ματρήσεων στατικής μαγνήτισης και φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού φανέρωσαν την παρουσία εντοπισμένων μαγνητικών ροπών υψηλού spin ($S=2$) στο GO, εξαιτίας της ύπαρξης χωρικά απομονωμένων μαγνητικών συμπλόκων, αλλά και ασύζευκτων spin ($S=1/2$) σε πλεγματικές ατέλειες. Στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου παρατηρήθηκε ισχυρή μείωση του παραμαγνητισμού σε συνδυασμό με την εμφάνιση ασθενούς παραμαγνητισμού Pauli και διαμαγνητισμού λόγω της ελάττωσης της συγκέντρωσης των ατελειών και της ανάπτυξης των γραφιτικών περιοχών. Στην περίπτωση αυτή, τα αποτελέσματα EPR υπέδειξαν, επίσης, την υπέρθεση δύο διακριτών μαγνητικών συστημάτων ενδεικτικών της παραμένουσας δομικής ανομοιογένειας του rGO, τα οποία αποδόθηκαν σε παραμαγνητικές ατέλειες εντοπισμένες στις περιοχές sp^2 και συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας και σε ασύζευκτα spin εντοπισμένα σε άκρα ή πλεγματικά κενά.

3.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες

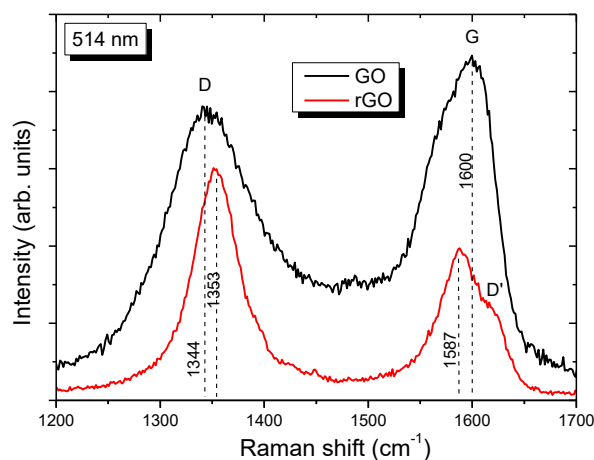
3.1.1 Φασματοσκοπία Raman

Οι δομικές ιδιότητες του GO και του rGO μελετήθηκαν αρχικά με φασματοσκοπία Raman. Στα Σχήματα 3.1α και 3.1β συγκρίνονται τα φάσματα Raman των δύο δειγμάτων με διέγερση laser στα 514 και 785 nm, αντίστοιχα. Και στα δύο μήκη κύματος, στο φάσμα του οξειδίου του γραφενίου κυριαρχεί ένα ευρύ υπόβαθρο λόγω φωταύγειας [91, 129], η οποία σχετίζεται με την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών στις γραφιτικές περιοχές sp^2 . Μετά την χημική αναγωγή με $NaBH_4$ το υπόβαθρο αυτό εξαφανίζεται, γεγονός που υποδεικνύει τη μείωση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, και κατ'επέκταση των εντοπισμένων καταστάσεων λόγω ατελειών στο π - π^* χάσμα [129], καθώς και την ανάπτυξη των sp^2 τομέων. Στην περιοχή συχνοτήτων 1000-2000 cm^{-1} , τόσο το GO όσο και το ανηγμένο δείγμα εμφανίζουν τη ζώνη G, η οποία προέρχεται από την εφαιπτομενική ταλάντωση των ατόμων άνθρακα, καθώς, επίσης, και τη ζώνη D, η οποία ενεργοποιείται από ατέλειες μέσω της σκέδασης Raman διπλού συντονισμού [130].

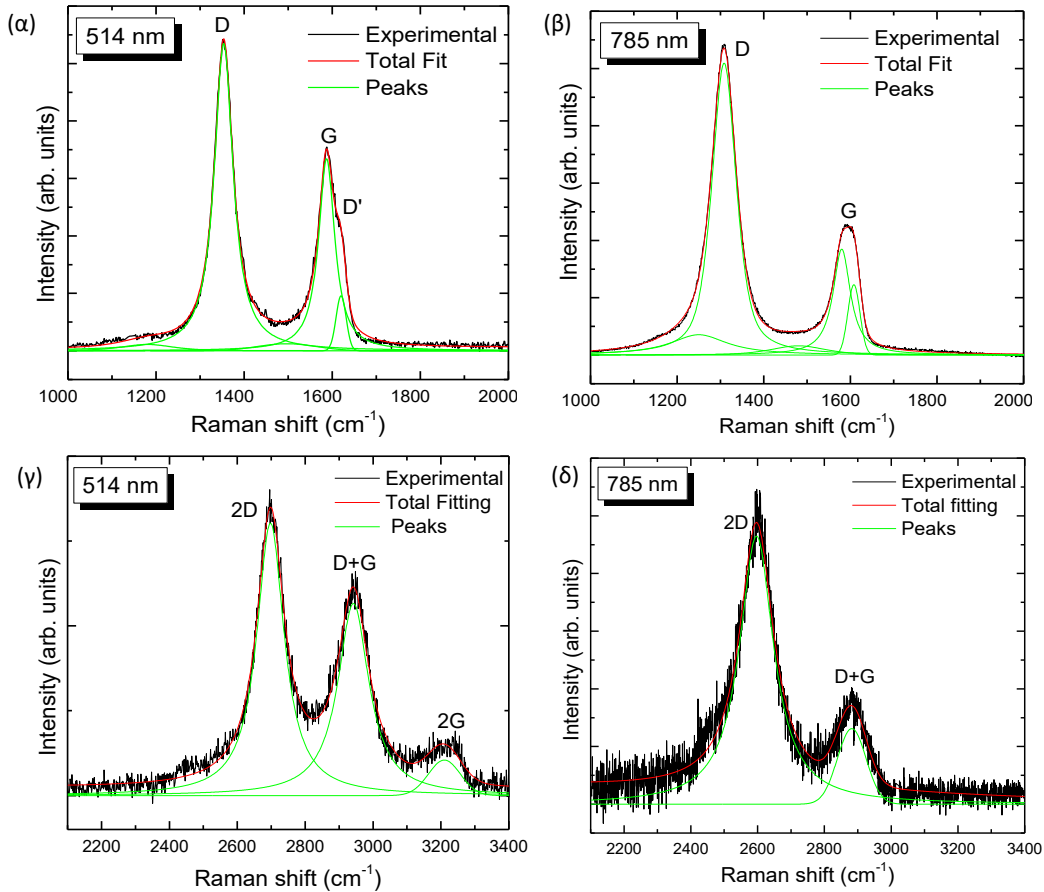


Σχήμα 3.1 Φάσματα Raman των GO και rGO στα (α) 514 και (β) 785 nm. Στο φάσμα του GO κυριαρχεί ένα υπόβαθρο φωταύγειας.

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η φασματική περιοχή 1200-1700 cm^{-1} για τα δύο δείγματα, έπειτα από την αφαίρεση του υποβάθρου φωταύγειας στα 514 nm. Η ζώνη G του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζει ένα χαρακτηριστικά ασύμμετρο σχήμα με την κορυφή της να είναι ελαφρώς μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες λόγω της συνεισφοράς των απλών-διπλών δεσμών άνθρακα στη δομή του [131]. Μετά την χημική αναγωγή, το σχήμα της κορυφής G αλλάζει, αποκτώντας ασυμμετρία όμοια με αυτή στα φάσματα του άτακτου γραφίτη, η οποία προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψή της με την ενεργοποιούμενη από ατέλειες ζώνη D' (~1620 cm^{-1}) [132, 133]. Εκτός, όμως από την αλλαγή στο σχήμα, η αναγωγή επιφέρει μεταβολή και στη θέση της κορυφής αυτής, μετατοπίζοντάς την από τα 1600 cm^{-1} στο φάσμα του GO στα 1587 cm^{-1} στο φάσμα του rGO, συχνότητα πιο κοντά σε αυτή του γραφίτη (1582 cm^{-1}). Η αλλαγή στη θέση και στο σχήμα της ζώνης G επιβεβαιώνουν και τη επιτυχή αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Μετατόπιση θέσης διαπιστώνεται, επίσης, και για την κορυφή D μετά την αναγωγή (από τα 1344 στα 1363 cm^{-1} στα 514 nm), υποδεικνύοντας την αλλαγή στο είδος των ατελειών που την ενεργοποιούν.



Σχήμα 3.2 Περιοχή συχνοτήτων 1200-1700 cm^{-1} των GO και rGO μετά από την αφαίρεση του υποβάθρου φωταύγειας σε μήκος κύματος 514 nm.



Σχήμα 3.3 Ανάλυση του φάσματος rGO στην περιοχή συχνοτήτων (α), (β) 1000-2000 cm^{-1} και (γ),(δ) 2000-3400 cm^{-1} στα 514 και 785 nm.

Ακριβής ανάλυση των φασμάτων Raman του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου στην περιοχή συχνοτήτων 1000-2000 cm^{-1} επιτυγχάνεται με την υπέρθεση 5 γραμμών, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.3α και 3.3β για τα μήκη κύματος 514 και 785 nm, αντίστοιχα. Η φασματική ανάλυση με την προσαρμογή 5 κορυφών περιγράφηκε για πρώτη φορά από τους Sadezky et al. [134] και εφαρμόζεται σε μια πληθώρα υλικών από άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [135, 136]. Στα Σχήματα 3.3α και 3.3β οι τρεις από τις 5 αυτές γραμμές αντιστοιχούν στις κορυφές G, D και D', ενώ οι δύο επιπλέον ζώνες D₃ (~1500 cm^{-1}) και D₄ (~1200 cm^{-1}) προέρχονται από την παρουσία άμορφου άνθρακα και άτακτου γραφιτικού υλικού, αντίστοιχα. Παρόμοια ανάλυση δεν μπορεί να γίνει για το GO, εξαιτίας της ασυμμετρίας που εμφανίζει η ζώνη G λόγω της εκτεταμένης καλύψης του οξειδίου του γραφενίου από τις ομάδες οξυγόνου. Στις υψηλές συχνότητες (>2000 cm^{-1}) στα φάσματα rGO διακρίνονται, επίσης, οι ζώνες 2D, D+D', οι οποίες ενεργοποιούνται και αυτές από ατέλειες και προέρχονται από σκέδαση Raman διπλού συντονισμού (Σχήματα 3.3γ και 3.3δ), καθώς και η ζώνη 2G, η οποία είναι η 1^η αρμονική της G. Οι κορυφές αυτές των υψηλών συχνοτήτων, δεν παρατηρούνται στην περίπτωση του GO εξαιτίας του ισχυρού υποβάθρου φωταύγειας. Στον Πίνακα 3.1 αναγράφονται οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών D, D', D₃, D₄, D+D' και 2D ως προς τη ζώνη G (I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, I_{D_3}/I_G , I_{D_4}/I_G , $I_{D+D'}/I_G$ και I_{2D}/I_G) για το rGO στα 514 nm.

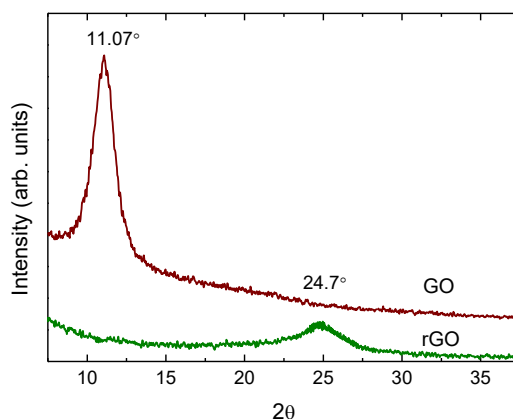
Πίνακας 3.1. Σχετικές εντάσεις των κορυφών D , D' , D_3 , D_4 , $D+D'$ και $2D$.

I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	I_{D_3}/I_G	I_{D_4}/I_G	$I_{D+D'}/I_G$	I_{2D}/I_G
1.86	0.12	0.09	0.09	0.85	1.04

Οι εντάσεις I προσδιορίστηκαν από τα εμβαδά των αντίστοιχων ζωνών στο φάσμα Raman του rGO. Οι τιμές του Πίνακα 3.1 είναι μικρότερες σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές που έχουν παρατηρηθεί σε δείγματα οξειδίου του γραφενίου, ανηγμένα με διαφορετικά αναγωγικά μέσα (υδραζίνη, βιταμίνη C, γλυκόζη), ακολουθώντας την ίδια φασματική ανάλυση [137]. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η χρήση NaBH_4 οδηγεί σε υψηλό βαθμό αναγωγής.

3.1.2 Περίθλαση ακτινών-X

Η αποτελεσματική NaHB_4 αναγωγή του GO επιβεβαιώθηκε περαιτέρω με μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα φάσματα σκόνης XRD των δύο δειγμάτων, όπου διακρίνεται η κορυφή περίθλασης από τα επίπεδα (002). Διαπιστώνεται ότι η αναγωγή προκαλεί μετατόπιση της κορυφής αυτής σε υψηλότερες γωνίες, καθώς και αύξηση του εύρους (Full Width at Half Maximum-FWHM) από 1.9° σε 3.8° . Στον Πίνακα 2 αναγράφεται η τιμή της γωνίας 2θ στην οποία εμφανίζεται η κορυφή XRD τόσο στο GO όσο και στο rGO, καθώς και η αντίστοιχη τιμή της απόστασης d_{002} των επιπέδων (002), όπως αυτή υπολογίζεται από το νόμο του Bragg (Σχέση 2.2).

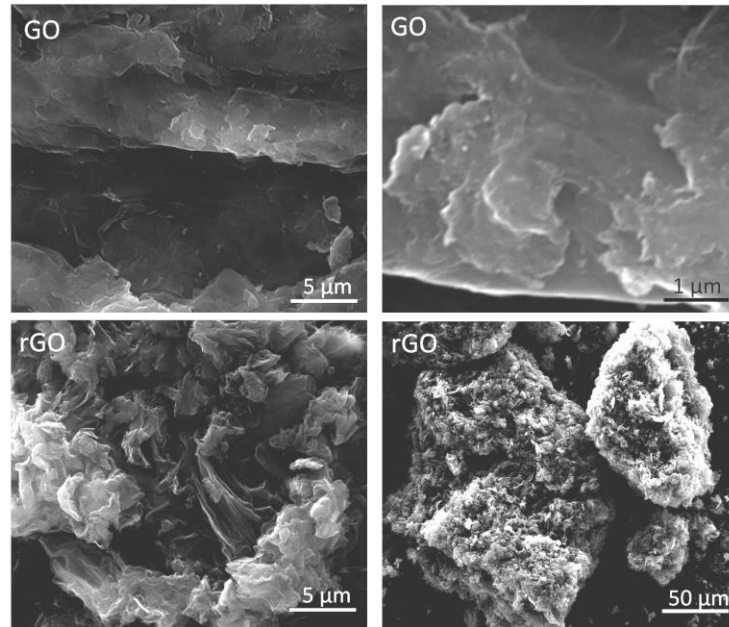
**Σχήμα 3.4** Φάσμα σκόνης XRD του GO πριν και μετά την αναγωγή του.**Πίνακας 3.2.** Απόσταση των επιπέδων (002) του GO πριν και μετά την αναγωγή.

	$2\theta(^{\circ})$	$d_{002}(\text{\AA})$
GO	11.1	8.0
rGO	24.7	3.6

Η παρατηρούμενη διεύρυνση της κορυφής XRD και η δραστική μείωση της d_{002} κατά τη χημική αναγωγή αποτελεί σημαντική ένδειξη της μετατροπής του GO σε ένα υλικό με στραμμένα γραφίτικα επίπεδα που δεν ακολουθούν τη διαστρωμάτωση ...ABA...και των οποίων η απόσταση κατά μήκος του άξονα c είναι σημαντικά μειωμένη λόγω της ελάττωσης της συγκέντρωσης επιφανειακών ομάδων οξυγόνου που στην περίπτωση του GO απομακρύνουν τα εξαγωνικά επίπεδα ab του γραφίτικού πλέγματος [100].

3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

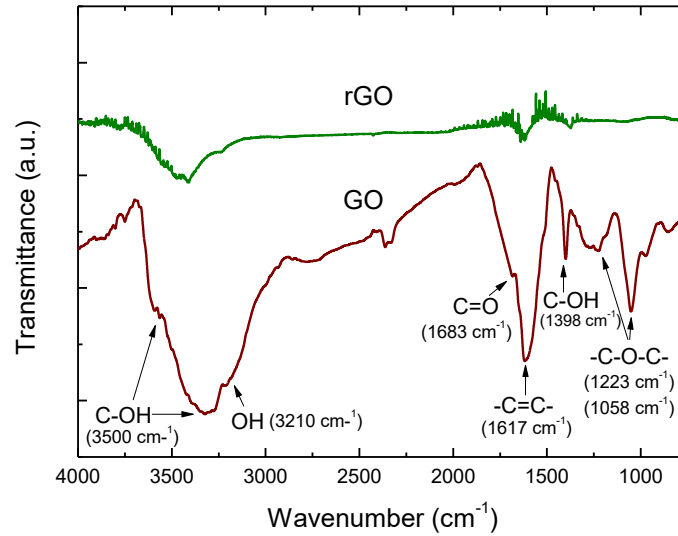
Η μετατροπή του GO σε rGO συνοδεύεται, επίσης, από αλλαγή στα μορφολογικά χαρακτηριστικά του, όπως φανερώνουν αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM (Σχήμα 3.5). Ειδικότερα, ενώ η μορφολογία του GO αποτελείται από συμπαγή συσσωματώματα, το rGO εμφανίζει λεπτές πτυχώσεις, οι οποίες δίνουν την εικόνα μιας «τσαλακωμένης» δομής [138].



Σχήμα 3.5 Εικόνες SEM για το GO (πάνω) και το rGO (κάτω).

3.2.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπερύθρου επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στο δείγμα του οξειδίου του γραφενίου (Σχήμα 3.6). Αναλυτικά, στο φάσμα FT-IR του GO παρατηρείται στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων μια ευρεία ζώνη, η οποία προέρχεται από την αλληλοεπικάλυψη δύο κορυφών (στα 3630 και 3500 cm^{-1}), οι οποίες αποδίδονται στις ταλαντώσεις των υδροξυλίων C-OH, και μιας κορυφής στα 3210 cm^{-1} , η οποία προέρχεται από τις δονήσεις των ομάδων υδροξυλίου OH στα προσροφημένα μόρια νερού [12]. Στα 1617 cm^{-1} διακρίνεται μία ισχυρή ζώνη, η οποία οφείλεται στις ταλαντώσεις του διπλού δεσμού άνθρακα ($\text{C}=\text{C}$) από μη οξειδωμένες περιοχές γραφίτη, και η οποία αλληλεπικαλύπτεται με μία κορυφή μικρότερης έντασης (1683 cm^{-1}), προερχόμενη από τις δονήσεις των καρβονυλίων και των καρβοξυλικών ομάδων ($\text{C}=\text{O}$) στις άκρες του GO [12]. Η κορυφή που παρατηρείται, επίσης, στα 1398 cm^{-1} αποδίδεται στις παραμορφώσεις του δεσμού O-H στις καρβοξυλικές ομάδες (C-OH), ενώ οι αυτές που εμφανίζονται στα 1223 και 1058 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις των εποξικών ομάδων (C-O-C) [12]. Μετά την αναγωγή του GO οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου αφαιρούνται και, κατά συνέπεια, δεν ανιχνεύονται στο φάσμα IR.



Σχήμα 3.6 FT-IR φάσματα του GO και του rGO. Κατά την αναγωγή οι ομάδες οξυγόνου απομακρύνονται.

3.2 Μαγνητικές ιδιότητες

3.2.1 Στατική μαγνήτιση

Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν, αρχικά, με μετρήσεις στατικής μαγνήτισης. Στα Σχήματα 3.7α και 3.7β παρουσιάζεται η εξάρτηση της μαγνήτισης (M) από το μαγνητικό πεδίο (H) σε θερμοκρασίες $T=5, 150$ και 300 K για το GO και το rGO, αντίστοιχα. Η στατική μαγνήτιση και των δύο συστημάτων απορρέει από τη υπέρθεση ενός παραμαγνητικού και ενός διαμαγνητικού όρου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T=5$ K) κυριαρχεί ο παραμαγνητικός όρος, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ο όρος αυτός μειώνεται, με αποτέλεσμα η θερμοκρασιακά ανεξάρτητη διαμαγνητική συνεισφορά να υπερισχύει και η μαγνήτιση να αποκτά αρνητικές τιμές. Αναλυτικότερα, οι καμπύλες $M(H)_T$ του Σχήματος 3.7 προσαρμόζονται στη σχέση:

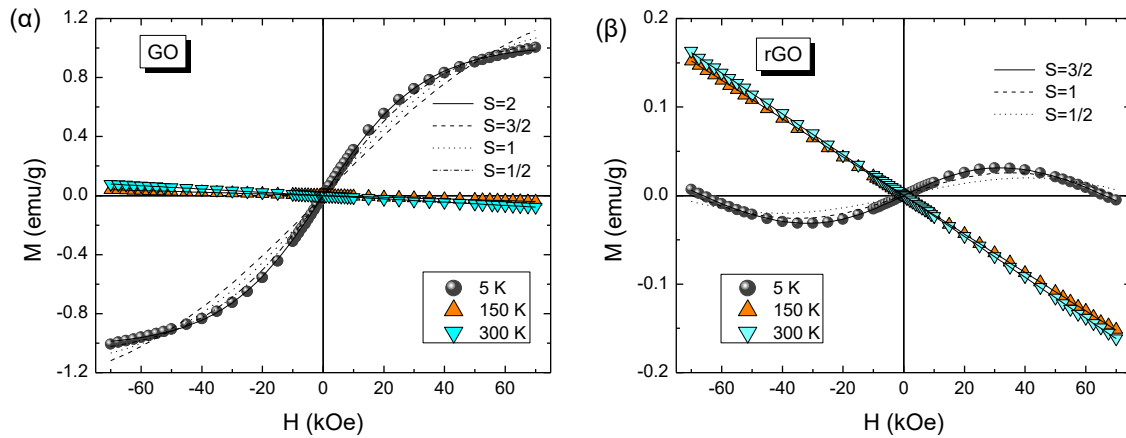
$$M(H, T) = M_{PM} + M_{dia} = M_S B_S(x) + \chi_{diam} H \quad (3.1)$$

Ο όρος $M_{PM} = M_S B_S(x)$ περιγράφει την παραμαγνητική συνιστώσα, ενώ ο όρος $M_{diam} = \chi_{diam} H$ αντιστοιχεί στη γραμμική διαμαγνητική συνεισφορά.

$M_S = N g S \mu_B$ είναι η μαγνήτιση κορεσμού, δηλαδή η μαγνήτιση που αποκτά το υλικό όταν όλα τα spins είναι προσανατολισμένα.

- S είναι η γωνιακή στροφορμή spin.
- N η πυκνότητα spin.
- $B_S(x)$ η συνάρτηση Brillouin με $x = g S \mu_B H / k_B T$, όπου k_B η σταθερά Boltzmann.
- χ_{diam} είναι η διαμαγνητική επιδεκτικότητα.

Στον Πίνακα 3.3 αναγράφονται οι τιμές των M_S και N που προέκυψαν από την κάθε προσαρμογή θεωρώντας ότι $g = 2.0$.

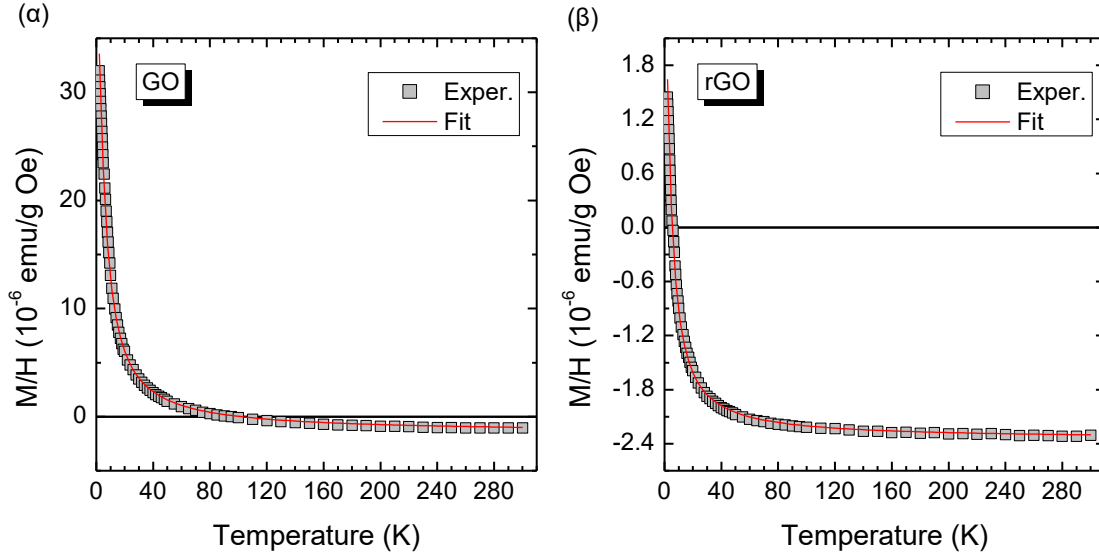


Σχήμα 3.7 Η εξάρτηση της μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο για το (α) GO και το (β) rGO σε θερμοκρασίες $T=5, 150$ και 300 K. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των καμπυλών στη σχέση $M(H, T)=M_S B_S(x)+\chi_{diam}H$ για (α) $S=2$ και (β) $S=3/2$. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην ανεπιτυχή προσαρμογή των καμπυλών στη συνάρτηση Brillouin για μικρότερες τιμές spin $S=1/2, 1$.

Η τιμή της μαγνήτισης κορεσμού $M_{S(GO)}$ βρίσκεται ανάμεσα στις μεγαλύτερες που έχουν καταγραφεί και συμπίπτει σχεδόν με αυτή που πρόσφατα παρατηρήθηκε για ελαφρώς οξειδωμένα δείγματα GO με μεγάλη πυκνότητα ομάδων υδροξυλίων [52]. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι η καλύτερη προσομοίωση των καμπυλών $M(H)_T$ του οξειδίου του γραφενίου επιτυγχάνεται για spin $S=2$, ενώ για $S=1$, ή $1/2$ η προσαρμογή είναι ανεπιτυχής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.7α. Η παρουσία υψηλών καταστάσεων spin υποδηλώνει την ύπαρξη μαγνητικών συμπλόκων στο πλέγμα του GO, τα οποία προέρχονται από μικρές ομάδες spin, εντοπισμένων στις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου και ισχυρά συζευγμένων μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τις μεγάλες μαγνητικές ροπές που αναφέρθηκαν πρόσφατα σε υδροξυλιωμένο GO [51, 52], ενώ υψηλές καταστάσεις spin έχουν επίσης παρατηρηθεί σε συσσωματώματα φύλλων μηχανικά αποφλοιωμένου γραφίτη [34], καθώς και σε φύλλα γραφενίου τροποποιημένων με άζωτο [39]. Όταν το οξείδιο του γραφενίου ανάγεται, παρατηρείται μια δραστική μείωση του παραμαγνητισμού και αύξηση του διαμαγνητισμού (Πίνακας 3.3). Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη μείωση των ομάδων οξυγόνου-και ιδιαίτερα αυτών που βρίσκονται στα βασικά επίπεδα (εποξικές ομάδες και υδροξύλια) παρά αυτών που βρίσκονται στις άκρες (καρβονύλια και καρβοξύλια) [91, 139, 140]-και, κατ' επέκταση στην ελάττωση της συγκέντρωσης των εντοπισμένων ατελειών στο πλέγμα. Άμεσο αποτέλεσμα είναι ο αριθμός των μαγνητικών συμπλόκων να περιοριστεί και η τιμή του S να μειωθεί από 2 σε $3/2$.

Πίνακας 3.3. Παράμετροι της προσαρμογής των καμπυλών $M(H)_T$.

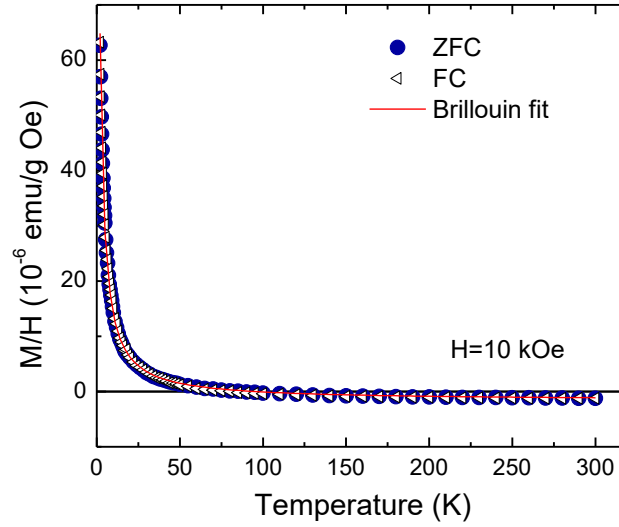
	S	M_S (emu/g)	N (spin/g)	χ_{diam} (emu/g Oe)
GO	2	1.20(3)	3.25×10^{19}	$-1.6(1) \times 10^{-6}$
rGO	$3/2$	0.17(2)	6.23×10^{18}	$-2.4(1) \times 10^{-6}$



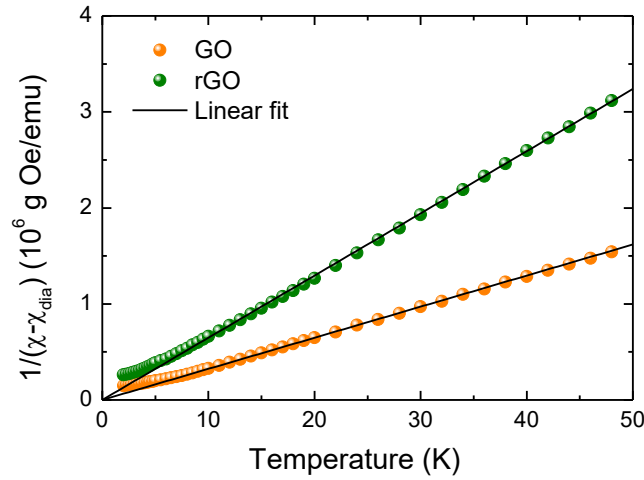
Σχήμα 3.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας M/H για το (α) GO και το (β) rGO σε μαγνητικό πεδίο $H=30$ kOe. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στην καλύτερη προσαρμογή των καμπυλών στη συνάρτηση Brillouin: $M(H,T)_H/H$.

Με σκοπό να μελετηθεί περαιτέρω η παραμαγνητική/διαμαγνητική απόκριση στα εξεταζόμενα συστήματα, ελήφθησαν μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερές τιμές μαγνητικού πεδίου 30 και 10 kOe. Στα Σχήματα 3.8α και 3.8β παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το GO και το rGO, αντίστοιχα, όταν $H=30$ kOe. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως $\chi \equiv M/H$ και καθορίζεται και αυτή από έναν παραμαγνητικό και έναν διαμαγνητικό παράγοντα. Στην περίπτωση του GO, η παραμαγνητική συνεισφορά κυριαρχεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ ο διαμαγνητικός όρος γίνεται ισχυρότερος σε θερμοκρασίες $T > 100$ K. Μετά την αναγωγή η συνιστώσα Curie μειώνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα το rGO να παραμένει διαμαγνητικό σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών ($T > 6$ K). Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για μαγνητικό πεδίο $H=10$ kOe. Πρέπει, βέβαια να αναφερθεί, ότι στη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών η μαγνήτιση δεν μεταβάλλεται γραμμικά με το μαγνητικό πεδίο (Σχήμα 3.7 για $T=5$ K), με αποτέλεσμα οι τιμές της επιδεκτικότητας για $H=10$ kOe να είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές για $H=30$ kOe, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 3.9 για το οξείδιο του γραφενίου. Προκειμένου να ληφθεί υπ' όψη η μη γραμμική αυτή μεταβολή, οι καμπύλες $\chi=f(T)$ προσαρμόζονται στη συνάρτηση Brillouin μέσω της σχέσης: $\chi=M(T)_H/H$, όπου $M(T)_H$ η μαγνήτιση όπως αυτή ορίζεται από τη Σχέση 3.1 για σταθερό πεδίο H . Από την προσαρμογή προέκυψαν οι ίδιες παράμετροι με αυτές που υπολογίστηκαν από τη θεωρητική αναπαράγωγή των καμπυλών $M(H)_T$.

Συγκρίνοντας τις πειραματικές και τις θεωρητικές καμπύλες $M(T)_H/H$ για $T < 5$ K, παρατηρείται μια μικρή απόκλιση των πειραματικών σημείων, με τη μαγνήτιση να μειώνεται ελαφρώς και για τα δύο δείγματα. Η απόκλιση αυτή διακρίνεται καλύτερα στα αντίστοιχα διαγράμματα $1/\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right)$ vs T , τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.9 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας M/H για το GO σε μαγνητικό πεδίο $H=10$ kOe. Κλάδοι μαγνήτισης ZFC-FC και η αντίστοιχη προσαρμογή των πειραματικών σημείων στη συνάρτηση Brillouin.



Σχήμα 3.10 Γραφική παράσταση της συνάρτησης $1/\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right) f(T)$ για το GO και το rGO καθώς και οι αντίστοιχες γραμμικές προσαρμογές (συνεχείς γραμμές) στο νόμο Curie.

Σε ένα καθαρά παραμαγνητικό σύστημα η γραφική παράσταση της συνάρτησης $1/\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right) f(T)$ είναι ευθεία γραμμή, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων, σύμφωνα με τη Σχέση 3.2.

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T} + \chi_{diam} \rightarrow \frac{M}{H} - \chi_{diam} = \frac{C}{T} \rightarrow \frac{1}{\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right)} = \frac{1}{C} T \quad (3.2)$$

Η σχέση αυτή αντιστοιχεί στο νόμο Curie με μια επιπρόσθετη θερμοκρασιακά ανεξάρτητη συνιστώσα χ_{diam} που αντικατοπτρίζει τη διαμαγνητική συνεισφορά. Παρατηρείται, όμως, ότι σε θερμοκρασίες $T < 5$ K οι καμπύλες $1/\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right)$ vs T τόσο του GO όσο και του rGO αποκλίνουν ελαφρά από τη γραμμικότητα, πηγαίνοντας προς μεγαλύτερες τιμές του όρου $1/\left(\frac{M}{H} - \chi_{diam}\right)$, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Οι καμπύλες $M(T)_H/H$ του Σχήματος 3.8 μπορούν, λοιπόν, να προσομοιωθούν με το νόμο Curie-Weiss, στον οποίο έχει συνυπολογιστεί και ο διαμαγνητικός όρος χ_{diam} :

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} + \chi_{diam} \quad (3.3)$$

Η σταθερά Curie-Weiss (C) και η θερμοκρασία Curie-Weiss (θ) που υπολογίζονται για κάθε σύστημα μέσω της θεωρητικής προσαρμογής αναγράφονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4. Παράμετροι προσαρμογής των καμπυλών της επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για μαγνητικό πεδίο $H=30$ kOe.

	C (emu K/g)	θ (K)	χ_{diam} (emu/g Oe)
GO	$2.09(5) \times 10^{-4}$	-3.8 (2)	$-1.6(1) \times 10^{-6}$
rGO	$2.01(3) \times 10^{-5}$	-2.9(2)	$-2.4(1) \times 10^{-6}$

Οι αρνητικές τιμές που προκύπτουν για τη θερμοκρασία Curie-Weiss επιβεβαιώνουν την παρουσία ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και στα δύο δείγματα. Παρόλα αυτά, ούτε στα διαγράμματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, ούτε στα διαγράμματα της μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου υπάρχει κάποια ένδειξη μακράς εμβέλειας μαγνητικής τάξης. Η ύπαρξη των ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μπορεί, κατά συνέπεια, να αποδοθεί στην παρουσία των μεμονομένων μαγνητικών συμπλόκων, τα οποία, όπως ήδη αναφέρθηκε, προέρχονται από ισχυρά συζευγμένα spin και οδηγούν σε καταστάσεις $S > 2$. Παρόμοια σύμπλοκα υψηλού spin ($\text{OH})_7$ έχουν παρατηρηθεί και στο βασικό επίπεδο του γραφενίου σε αποστάσεις μεταξύ του μεγαλύτερες από 3 nm [141]. Οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο δείγμα rGO εμφανίζονται, βέβαια, πιο εξασθενημένες σε σύγκριση με το GO ($\theta_{rGO} < \theta_{GO}$), γεγονός που οφείλεται στη μείωση των παραμαγνητικών ατελειών που προκαλεί η αναγωγή. Πράγματι, από τον Πίνακα 3.4 διαπιστώνεται ότι η σταθερά C_{rGO} είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την C_{GO} . Αντίθετα, η αναγωγή οδηγεί σε αύξηση του διαμαγνητισμού από $-1.6(1) \times 10^{-6}$ emu/g Oe σε $-2.4(1) \times 10^{-6}$ emu/g Oe, γεγονός που αντανάκλα τη μερική αποκατάσταση του δικτύου sp^2 [100] και την ταυτόχρονη απομάκρυνση των μαγνητικών ροπών. Πρέπει, βέβαια, να αναφερθεί ότι ο παρατηρούμενος διαμαγνητισμός του rGO είναι μικρότερος από αυτόν που έχει υπολογιστεί για αποφλοιωμένα φύλλα γραφενίου ($\chi_{diam}^+ \approx -7 \times 10^{-6}$ emu/g με το μαγνητικό πεδίο κάθετο στα φύλλα) [34], τα οποία, παρά τις μικρές διαστάσεις τους και εκτεταμένες ατέλειες στα άκρα, διατηρούν τον διαμαγνητισμό του γραφίτη, καθώς οι εσωτερικές γραφιτικές περιοχές sp^2 παραμένουν ανέπαφες και μετά την αποφλοιώση.

Με σκοπό να επιβεβαιωθεί ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα κάθε δείγματος είναι αντιστρεπτή, ελήφθησαν, επίσης, μετρήσεις μαγνήτισης ύστερα από ψύξη χωρίς (ZFC)

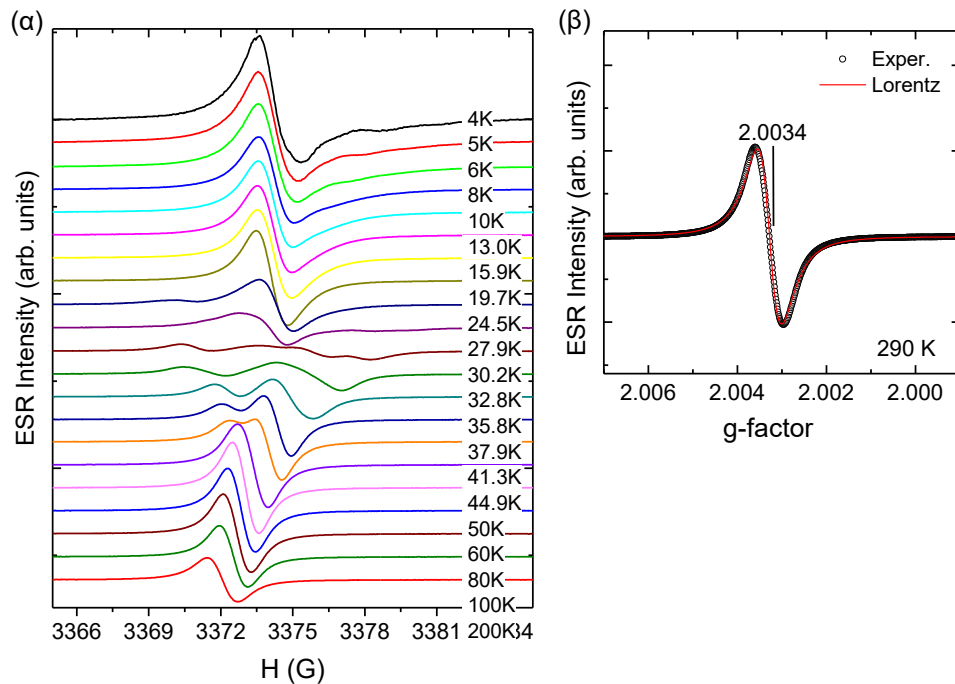
και με (FC) την παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=10$ kOe, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Σε αντίθεση με ορισμένες αναφορές για την παρουσία διαχωρισμού των κλάδων μαγνήτισης ZFC και FC στο GO [43, 49, 53], στην περίπτωση αυτή, δεν παρατηρείται τέτοια μεταβολή, γεγονός που αποκλείει την ύπαρξη υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς στα δείγματα λόγω των συμπλόκων spin.

3.2.2 Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός

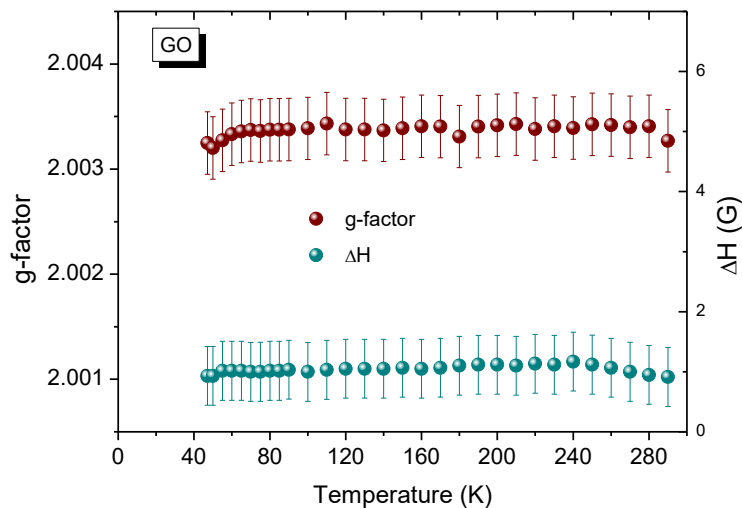
Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού. Στο Σχήμα 3.11α παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα EPR για το GO σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.2.10, το σήμα EPR αποτελεί την 1^η παράγωγο ως προς το μαγνητικό πεδίο ($d\chi/dH$) της γραμμής απορρόφησης (χ). Στην υψηλή περιοχή θερμοκρασιών ($T=290-40$ K) το φάσμα EPR του οξειδίου του γραφενίου αποτελείται από μία απλή γραμμή συντονισμού, η οποία είναι συμμετρική και μπορεί να προσομοιωθεί με την ακόλουθη σχέση:

$$y = \frac{d\chi}{dH} = \frac{d\chi''}{dH} = C \frac{2\Delta H(H_0 - H)}{[(H - H_0)^2 + \Delta H^2]^2} \quad (3.4)$$

όπου, ΔH είναι το μισό εύρος στο μισό ύψος της αντίστοιχης γραμμής απορρόφησης, H_0 είναι το πεδίο συντονισμού και C μια σταθερά που καθορίζει την ένταση της γραμμής. Η σχέση 3.4 αντιστοιχεί στη 1^η παράγωγο ως προς το μαγνητικό πεδίο ($d\chi/dH$) μιας συνάρτησης σχήματος γραμμής τύπου Lorentz $f(H) \propto \frac{\Delta H}{(H - H_0)^2 + \Delta H^2}$. Στο Σχήμα 3.11β παρουσιάζεται χαρακτηριστικά το φάσμα EPR στους 290 K και η αντίστοιχη θεωρητική καμπύλη.



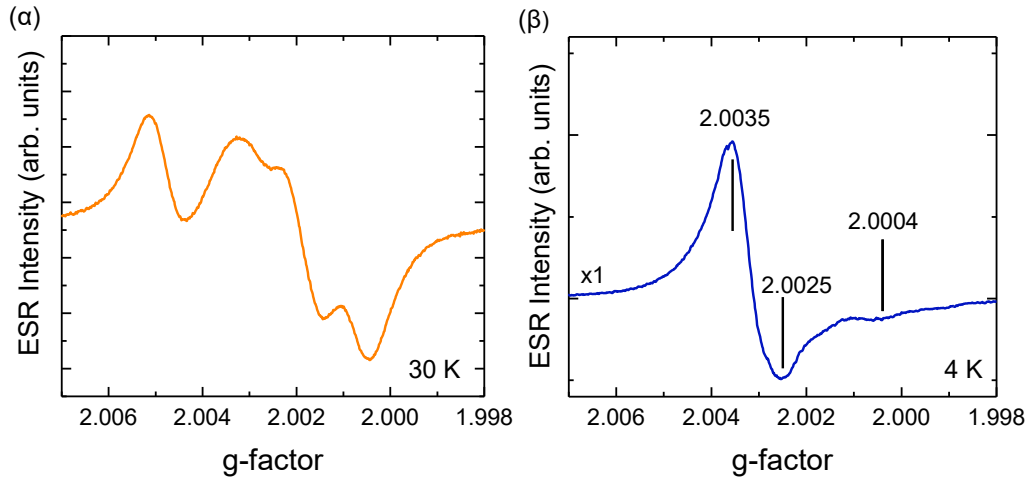
Σχήμα 3.11 (α) Φάσματα EPR του GO σε διαφορετικές θερμοκρασίες, (β) Φάσμα EPR του GO σε θερμοκρασία $T=290$ K.



Σχήμα 3.12 Παράγοντας g και εύρος συντονισμού ΔH_{pp} του δείγματος σκόνης GO σε θερμοκρασίες $T=40-290$ K.

Ο παράγοντας g της γραμμής συντονισμού για κάθε θερμοκρασία προσδιορίζεται με τη βοήθεια της Σχέσης 2.13, λαμβάνοντας κάθε φορά υπ' όψη την τιμή του πεδίου συντονισμού H_0 που προκύπτει από την προσομοίωση του αντίστοιχου φάσματος. Παρατηρώντας το Σχήμα 3.12α διαπιστώνεται ότι ο παράγοντας g παραμένει σταθερός με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και, μάλιστα, σε τιμή, $g_{GO}=2.0034(3)$, κοντά σε αυτή του ελεύθερου ηλεκτρονίου, $g_e=2.0023$. Θερμοκρασιακά ανεξάρτητο, όμως, εμφανίζεται και το εύρος συντονισμού ΔH_{pp} (peak-to-peak linewidth), παραμένοντας σταθερό στην τιμή $\Delta H_{pp(GO)}=1.1(4)$ G. Ειδικότερα, το εύρος ΔH_{pp} αποτελεί την απόσταση μεταξύ του μέγιστου H_2 και του ελαχίστου H_1 της παραγώγου απορρόφησης, $\Delta H_{pp}=H_2-H_1$, και μπορεί να προσδιοριστεί με απευθείας μέτρηση από το πειραματικό φάσμα. Στην περίπτωση της συνάρτησης γραμμής σχήματος Lorentz, το εύρος ΔH_{pp} για κάθε θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί και από τη σχέση $\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta H$. Οι παρατηρούμενες τιμές των g και ΔH_{pp} βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες τιμές που έχουν καταγραφεί για φάσματα σκόνης EPR του GO σε θερμοκρασία δωματίου [12, 55, 57, 142] και είναι χαρακτηριστικές εντοπισμένων ατελειών με spin $S=1/2$, όπως αυτές που εμφανίζονται στον άμορφο άνθρακα [143].

Ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες η γραμμή EPR είναι συμμετρική, σε θερμοκρασίες $T < 45$ K παρατηρείται διαχωρισμός του σήματος, ο οποίος οδηγεί σταδιακά στην εμφάνιση λεπτής δομής για $T=30$ K (Σχήμα 3.13α). Η μορφή των φασμάτων στην περιοχή $T=40-30$ K δεν μπορεί να αποδοθεί σε μια κατάσταση με spin $S=1/2$, ακόμα κι αν ληφθεί υπ' όψη μια πιθανή ανισοτροπία του παράγοντα g ή/και η ύπαρξη υπέρλεπτης υφής, όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται για ρίζες οξυγόνου, π.χ. ιόντα υπεροξειδίου (O_2^-), και ρίζες άνθρακα [144]. Αντίθετα, οι πολλαπλές γραμμές στα φάσματα αυτά αποτελούν ένδειξη λεπτής υφής εξαιτίας καταστάσεων με $S > 1/2$, οι οποίες καταλαμβάνονται σε αυτές τις θερμοκρασίες [145]. Ειδικότερα, μια κατάσταση με spin $S=1$ ή $S=2$ και μικρό παράγοντα $D=0.003-0.010$ cm⁻¹ $< h\nu$, οδηγεί σε ένα φάσμα σκόνης EPR (X-band) με 4 ή 8 γραμμές συντονισμού, αντίστοιχα [146].

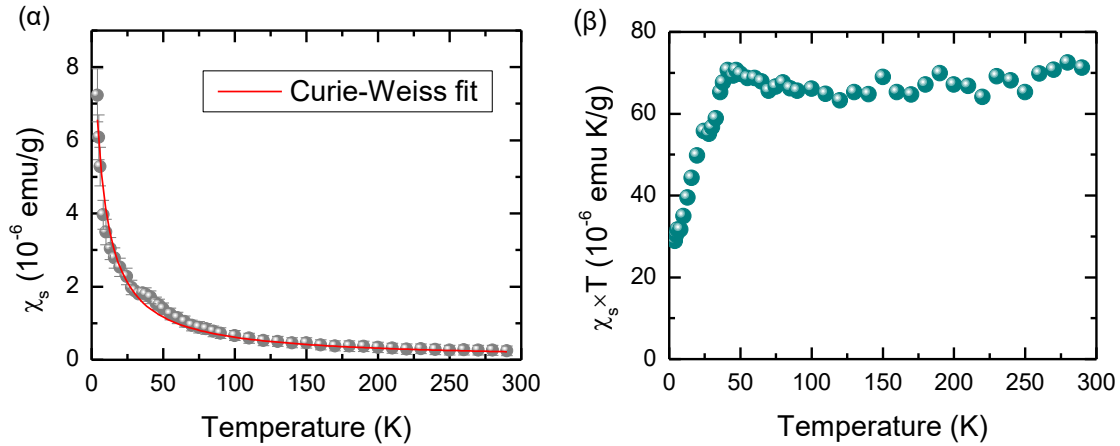


Σχήμα 3.13 (α) Φάσμα EPR του GO σε θερμοκρασία (α) $T=30\text{ K}$, όπου διακρίνεται η ύπαρξη λεπτής υφής και (β) $T=4\text{ K}$, όπου εμφανίζεται μια ασύμμετρη γραμμή συντονισμού.

Τα σήματα, βέβαια, που αντιστοιχούν σε μαγνητικό πεδίο παράλληλο στον άξονα-z, είναι πολύ ασθενή [146] και συνήθως δεν ανιχνεύονται. Ασθενείς και, κατ' επέκταση, μη διακριτές είναι και οι γραμμές συντονισμού που προέρχονται από μεταβάσεις μέσου πεδίου $\Delta M=\pm 2$, οι οποίες θα μπορούσαν να επιβεβαιώσουν απευθείας την ύπαρξη καταστάσεων με ακέραιο spin. Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπ' όψη τον αριθμό των παρατηρούμενων κορυφών στο Σχήμα 3.13α, η μορφή των φασμάτων EPR στη θερμοκρασιακή περιοχή $T=30\text{-}40\text{ K}$ μπορεί να αποδοθεί σε καταστάσεις με $S=2$, συμπέρασμα το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση της στατικής μαγνήτισης. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι και η ύπαρξη μιας κατάστασης με $S=3/2$ θα μπορούσε να προκαλέσει την εμφάνιση πολλαπλών γραμμών. Στην περίπτωση αυτή, όμως, η ισχυρότερη γραμμή θα βρισκόταν στο κέντρο του φάσματος, $g=2.000$ [146], συμπεριφορά που δεν παρατηρείται στο Σχήμα 3.13α.

Σε θερμοκρασίες $T<20\text{ K}$ εμφανίζεται στα φάσματα πάλι μία μόνο γραμμή συντονισμού με συμμετρικό σχήμα. Στη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών (6-4 K), όμως, το σήμα φαρδαίνει και γίνεται ασύμμετρο, ενώ παρατηρείται και μια ασθενής κορυφή, στην πλευρά των υψηλών πεδίων (Σχήμα 3.13β). Το ολικό φάσμα στην περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε κατάσταση με spin $S=1/2$, καθώς μοιάζει με φάσμα σκόνης EPR αξονικής συμμετρίας με $g_{||} \approx 2.0004$ και $g_{\perp} \approx 2.0035$. Παρόμοια μορφή φάσματος έχει καταγραφεί και για ρίζες που περιέχουν άνθρακα, όπως CO^- και CO_2^- , με τις συνιστώσες του παράγοντα g να παίρνουν τιμές από 2.0020 έως 2.0060 [144, 147].

Η ύπαρξη υψηλών καταστάσεων spin στο GO επιβεβαιώνεται και από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιδεκτικότητας spin (χ_s) (Σχήμα 3.14α). Η επιδεκτικότητα χ_s είναι ανάλογη της ολοκληρωμένης έντασης I της γραμμής συντονισμού, η οποία προκύπτει από το ολοκλήρωμα της καμπύλης απορρόφησης (χ) ως προς το μαγνητικό πεδίο, δηλαδή $I \propto \int_{H_1}^{H_2} \chi(H) dH$, όπου τα πεδία H_1 και H_2 ιδανικά αντιστοιχούν στις τιμές $-\infty$ και $+\infty$ (πρακτικά πρέπει να είναι αρκετά απομακρυσμένα από τη γραμμή συντονισμού ($H_2-H_1 > 10 \Delta H_{pp}$)).



Σχήμα 3.14 (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιδεκτικότητας spin του δείγματος GO και η αντίστοιχη καμπύλη προσαρμογής στο νόμο Curie-Weiss, (β) Μεταβολή του γινομένου $\chi_s \times T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αναλυτικότερα, για τον υπολογισμό του χ_s σε κάθε θερμοκρασίας ολοκληρώνεται αρχικά η παράγωγος απορρόφησης $d\chi/dt$ και, στη συνέχεια, υπολογίζεται το εμβαδόν που περικλείεται από την γραμμή απορρόφησης $\chi(H)$, το οποίο αντιστοιχεί στην ένταση I. Ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε το δείγμα $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ μάζας $m=0.26$ mg, το οποίο έχει επιδεκτικότητα spin $\chi_s=1.38 \times 10^{-4}$ emu/g στους 20 K και αντιστοιχεί σε εμβαδόν 1.2296×10^9 . Το σφάλμα της επιδεκτικότητας spin είναι της τάξης του 10% της τιμής του χ_s και οφείλεται στη διόρθωση που πραγματοποιείται στην κλίση της καμπύλης $\chi(H)$.

Η γραφική παράσταση $\chi_s = f(T)$ μπορεί να προσομοιωθεί με το νόμο Curie-Weiss:

$$\chi_s = (C^{ESR}/T - \theta^{ESR}) \quad (3.5)$$

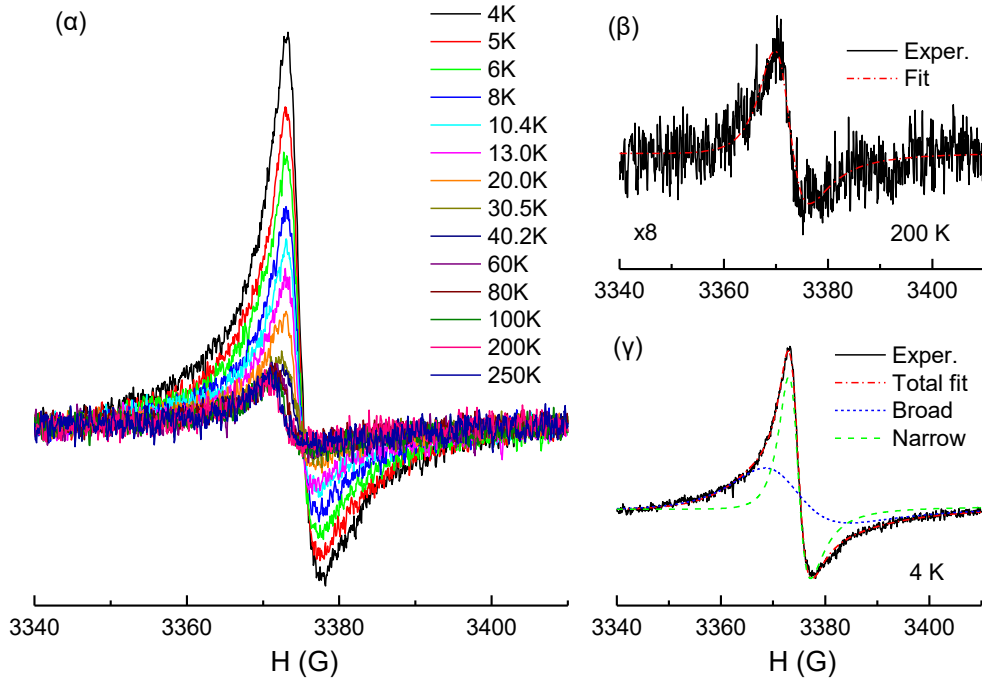
Από την προσαρμογή προκύπτουν οι παράμετροι: $C_{GO}^{EPR} = 6.5(2) \times 10^{-5}$ emu K/g και $\theta_{GO}^{EPR} = -6(1)$ K. Η μικρή απόκλιση των πειραματικών σημείων από τη θεωρητική καμπύλη στην περιοχή 30-40 K αντικατοπτρίζει την ύπαρξη υψηλών καταστάσεων spin στις θερμοκρασίες αυτές. Παρόλο που στο διάγραμμα της επιδεκτικότητας δεν διακρίνεται η παρουσία αντισιδηρομαγνητικής τάξης, η αρνητική τιμή της θερμοκρασίας θ_{GO}^{EPR} επιβεβαιώνει την ύπαρξη των ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που παρατηρήθηκαν για το GO από την ανάλυση της μαγνήτισης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να παρατηρηθεί καλύτερα στο Σχήμα 3.14β, όπου παριστάνεται γραφικά η θερμοκρασιακή μεταβολή του γινομένου $\chi_s \times T$. Ειδικότερα, σε ένα παραμαγνητικό σύστημα ($\theta = 0$) στο οποίο δεν υπάρχει συνεισφορά από ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, όπως στο GO που είναι μονωτής, το γινόμενο $\chi_s \times T$ παραμένει σταθερό σε όλο το εύρος θερμοκρασιών:

$$\chi_s = \frac{C}{T - \theta} \rightarrow \chi_s \cdot T = C, \quad \theta = 0 \quad (3.6)$$

Αντίθετα, η παρουσία μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ($\theta \neq 0$), ο όρος $\chi_s \times T$ εμφανίζει σημαντική αύξηση ή μείωση, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και προσεγγίζει την τιμή θ , για σιδηρομαγνητικές ($\theta > 0$) ή αντισιδηρομαγνητικές ($\theta < 0$) αλληλεπιδράσεις,

αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.14β, παρατηρείται ότι το γινόμενο $\chi_s \times T$ μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας σε $T < 40$ K, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των μαγνητικών συμπλόκων στα επίπεδα του οξειδίου του γραφενίου.

Σε αντίθεση με το GO, το φάσμα EPR του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου αποτελείται από μία απλή γραμμή συντονισμού σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15α.



Σχήμα 3.15 (α) Φάσματα EPR του δείγματος rGO σε διαφορετικές θερμοκρασίες, (β) φάσμα EPR του rGO σε 200 K και η θεωρητική καμπύλη προσαρμογής, (γ) Φάσμα EPR του rGO σε 4 K. Η ολική γραμμή συντονισμού αποτελείται από μια στενή (Narrow) και μια ευρύτερη (Broad) συνιστώσα.

Σε υψηλές θερμοκρασίες $T > 120$ K το σήμα EPR επιδεικνύει μια ασύμμετρη γραμμή σχήματος, η οποία είναι χαρακτηριστική αγωγίων δειγμάτων όταν το πάχος του δείγματος είναι συγκρίσιμο του επιδερμικού βάθους [148], όπου το επιδερμικό φαινόμενο (skin effect) προκαλεί διαφορά φάσης μεταξύ της ηλεκτρικής και της μαγνητικής συνιστώσας του πεδίου μικροκυμάτων, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο στην παρουσία διασποράς (χ') στα φάσματα της απορρόφησης (χ). Στην περίπτωση αυτή, η γραμμή EPR ($d\chi/dH$) μπορεί να προσομοιωθεί με μια μεταλλική γραμμή σχήματος, η οποία έχει τη μορφή [149]:

$$y = \frac{d\chi}{dH} = \frac{d\chi''}{dH} + a \frac{d\chi'}{dH} \quad (3.7)$$

Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην 1^η παράγωγο ως προς το μαγνητικό πεδίο ($d\chi''/dH$) μιας γραμμής Lorentz, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε για το GO (Σχέση 3.4). Ο δεύτερος

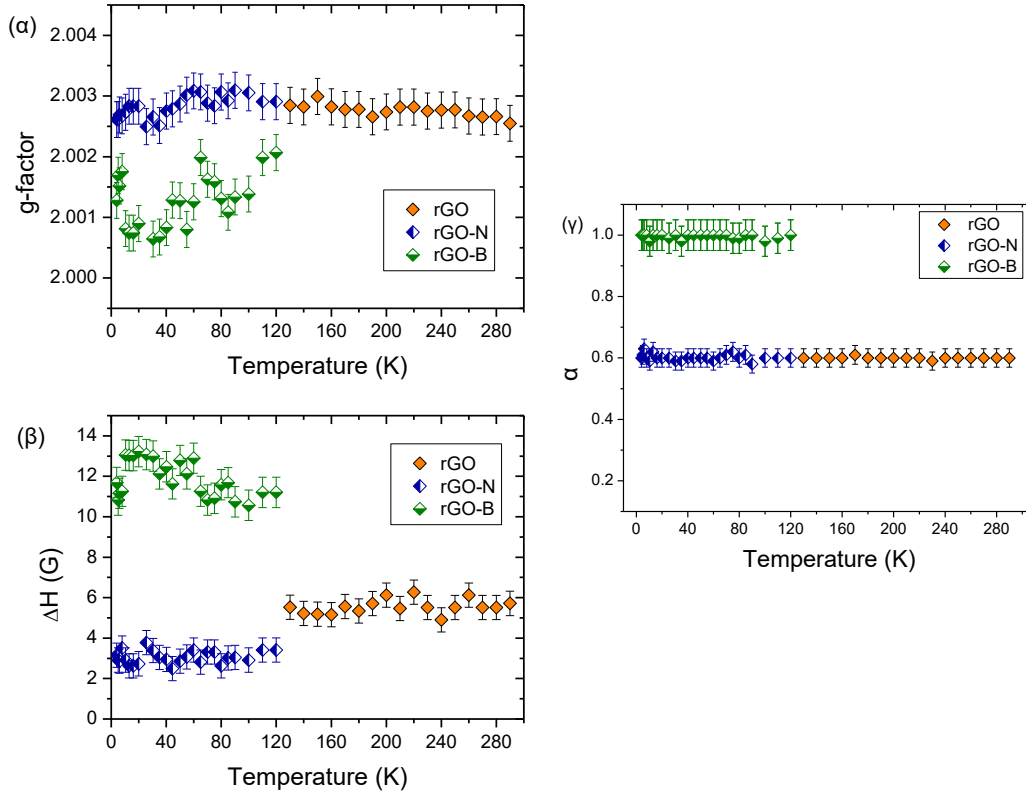
όρος αντιστοιχεί στην 1^η παράγωγο της σχέσης διασποράς $f_{disp}(H) \propto \frac{\Delta H(H-H_0)}{(H-H_0)^2 + \Delta H^2}$, δηλαδή: $\frac{d\chi'}{dH} = C \frac{\Delta H^2 - (H_0 - H)^2}{[(H-H_0)^2 + \Delta H^2]^2}$. Η συνάρτηση σχήματος που χρησιμοποιείται για τη προσομοίωση των φασμάτων είναι, τελικά, η ακόλουθη:

$$y = \frac{d\chi}{dH} = y_0 + C \frac{2\Delta H(H_0 - H)}{[(H-H_0)^2 + \Delta H^2]^2} + Ca \frac{\Delta H^2 - (H_0 - H)^2}{[(H-H_0)^2 + \Delta H^2]^2} \quad (3.8)$$

όπου α η παράμετρος ασυμμετρίας, η οποία μεταβάλλεται μεταξύ της τιμής $\alpha=0$ που αντιστοιχεί σε μια συμμετρική γραμμή Lorentz και $\alpha=1$, η οποία παράγει μια ασύμμετρη γραμμή συντονισμού με απορρόφηση και διασπορά ίσου βάρους και αντιστοιχεί στον κλασικό λόγο ασυμμετρίας $A/B=2.55$ της γραμμής συντονισμού για ένα παχύ μεταλλικό δείγμα [150]. Στο Σχήμα 3.15β φαίνεται το φάσμα EPR στους 200 K, καθώς και η αντίστοιχη θεωρητική καμπύλη.

Σε θερμοκρασίες $T < 120$ K, το σήμα EPR του rGO δεν μπορεί να προσομοιωθεί με μία μόνο μεταλλική γραμμή σχήματος. Ακριβής προσαρμογή επιτυγχάνεται με την υπέρθεση δύο γραμμών [151], κάθε μία από τις οποίες έχει τη μορφή της Σχέσης 3.8. Από τις γραμμές αυτές η μία είναι στενή (Narrow) και χαρακτηρίζεται με το γράμμα «N», ενώ η άλλη έχει μεγαλύτερο εύρος (Broad) και χαρακτηρίζεται με το γράμμα «B» (Σχήμα 3.15γ).

Ο παράγοντας g , το εύρος συντονισμού ΔH_{pp} και ο παράγοντας ασυμμετρίας α τόσο του ολικού σήματος, όσο και των συνιστωσών γραμμών EPR για $T < 120$ K παραμένουν σταθερά συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16 και στον Πίνακα 3.5, όπου αναγράφονται οι αντίστοιχες τιμές σε σύγκριση με αυτές που παρατηρήθηκαν στο GO. Διαπιστώνεται ότι, ενώ η τιμή του παράγοντα g μικραίνει μετά την αναγωγή και πλησιάζει περισσότερο αυτή του ελεύθερου ηλεκτρονίου ($g_e=2.0023$), το εύρος συντονισμού ΔH_{pp} μεγαλώνει αισθητά. Η διεύρυνση της γραμμής συντονισμού υποδηλώνει την ύπαρξη μιας μικρής συνεισφορά από ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στο rGO [57], η εμφάνιση των οποίων μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του ενεργειακού χάσματος $\pi-\pi^*$ και στην αποκατάσταση των sp^2 τομέων που επιφέρει η αναγωγή. Παρατηρείται, επίσης, ότι οι τιμές των g_{rGO} και α_{rGO} είναι ίδιες με τις τιμές g_{rGO-N} και α_{rGO-N} , αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι το σχήμα της συνισταμένης γραμμής EPR του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου καθορίζεται κυρίως από τη στενή συνιστώσα σε $T < 120$ K. Τέλος, ο παράγοντας ασυμμετρίας α_B της ευρύτερης συνιστώσας λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή, όπως, συνήθως, παρατηρείται για παχιά μεταλλικά δείγματα [150]. Η γραμμή αυτή προέρχεται, δηλαδή, από καταστάσεις με υψηλότερη αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.16 Θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) του παράγοντα g , (β) του εύρους συντονισμού ΔH και (γ) του παράγοντα ασυμμετρίας a για το ολικό σήμα και για τις συνιστώσες γραμμές EPR του δείγματος rGO.

Πίνακας 3.5. Παράγοντας g , εύρος συντονισμού ΔH_{pp} και παράγοντας ασυμμετρίας a της συνισταμένης και των συνιστωσών γραμμών EPR του δείγματος rGO.

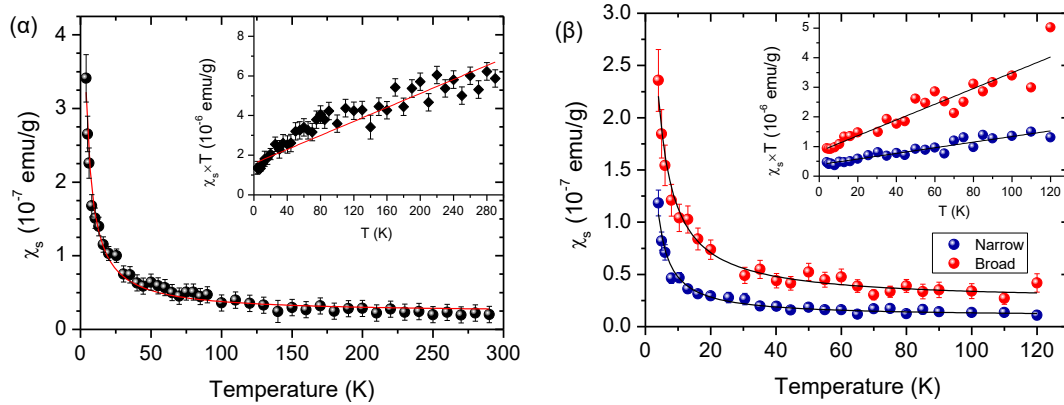
	g	ΔH_{pp} (G)	A
rGO	2.0026(3)	5.7 (6)	0.6(1)
rGO-N	2.0027(3)	3 (1)	0.6(1)
rGO-B	2.0015(5)	12 (1)	1.0(1)
GO	2.0034(3)	1.1 (4)	0

Στο Σχήμα 3.17α φαίνεται η μεταβολή της επιδεκτικότητας spin χ_s του ολικού σήματος EPR με τη θερμοκρασία. Ακριβής προσέγγιση της $\chi_s(T)$ επιτυγχάνεται με το νόμο Curie-Weiss στον οποίο έχει προστεθεί ένας θερμοκρασιακά ανεξάρτητος όρος χ_0 :

$$\chi_s = (C^{ESR}/T - \theta^{ESR}) + \chi_0 \quad (3.9)$$

Η σταθερά Curie-Weiss που υπολογίζεται από η προσαρμογή, $C_{rGO}^{EPR} = 1.5(1) \times 10^{-6}$ emu K/g, είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την αυτή που προσδιορίστηκε για το GO, $C_{GO}^{EPR} = 6.5(2) \times 10^{-5}$ emu K/g, επιβεβαιώνοντας ότι μετά από τη χημική αναγωγή ο παραμαγνητισμός του GO μειώνεται. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο εδάφιο, η μείωση αυτή αποδίδεται στην αφαίρεση παραμαγνητικών ατελειών και στη δημιουργία νέων γραφιτικών επιπέδων sp^2 κατά τη διαδικασία της αναγωγής, οδηγώντας και στην εξασθένιση των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Για το λόγο αυτό και η

θερμοκρασία Curie-Weiss του rGO, $\theta_{\text{rGO}}^{\text{EPR}} = -1.2(5)\text{K}$, προκύπτει μικρότερη από αυτή του GO, $\theta_{\text{GO}}^{\text{EPR}} = -6(1)\text{K}$. Πρέπει, βέβαια, να αναφερθεί ότι οι σταθερές Curie-Weiss που υπολογίζονται μέσω της φασματοσκοπίας EPR και για τα δύο δείγματα είναι περίπου μιας τάξης μεγέθους μικρότερες από τις αντίστοιχες σταθερές που προσδιορίστηκαν μέσω των μετρήσεων μαγνήτισης, υποδεικνύοντας ότι ένα μεγάλο μέρος παραμαγνητικών ροών δεν συνεισφέρει στο σήμα EPR εξαιτίας της αντισιδηρομαγνητικής τους σύζευξης.



Σχήμα 3.17 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιδεκτικότητας spin για (α) την ολική και (β) τις συνιστώσες γραμμές EPR του δείγματος rGO. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη σχέση $\chi_s = (C^{\text{ESR}}/T - \theta^{\text{ESR}}) + \chi_0$. Στα ένθετα παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή του γινομένου $\chi_s \times T$ για κάθε περίπτωση με τις αντίστοιχες θεωρητικές καμπύλες.

Από την προσαρμογή υπολογίζεται, επίσης, ο όρος $\chi_0 = 2.2(3) \times 10^{-8} \text{ emu/g}$, ο οποίος αντιστοιχεί στον παραμαγνητισμό Pauli των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Ειδικότερα, η συνεισφορά του θερμοκρασιακά ανεξάρτητου όρου χ_0 στη συνολική επιδεκτικότητα spin σε συνδυασμό με τη διεύρυνση της γραμμής συντονισμού αλλά και τη μετατόπιση του παράγοντα g σε τιμή πιο κοντά σε αυτή του ελεύθερου ηλεκτρονίου, επιβεβαιώνουν την εμφάνιση αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής των εντοπισμένων spins με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στις sp^2 αρωματικές περιοχές του rGO [57, 152-154]. Η ύπαρξη του όρου αυτού διακρίνεται καλύτερα στη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_s \times T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, της οποίας η κλίση είναι μη μηδενική (ένθετο στο Σχήμα 3.17α).

Παρόμοια θερμοκρασιακή συμπεριφορά παρουσιάζει και η επιδεκτικότητα spin των συνιστωσών γραμμών EPR σε $T < 120\text{ K}$ (Σχήμα 3.17β). Από την προσαρμογή των γραφικών παραστάσεων $\chi_s^{\text{N}}(T)$ και $\chi_s^{\text{B}}(T)$ στη Σχέση 3.9 προκύπτουν οι παράμετροι: $C_{\text{rGO}}^{\text{N}} = 3.7(3) \times 10^{-7} \text{ emu } \frac{\text{K}}{\text{g}}$, $\theta_{\text{rGO}}^{\text{N}} \approx 0\text{ K}$, $\chi_0^{\text{N}} = 9(2) \times 10^{-9} \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ και $C_{\text{rGO}}^{\text{B}} = 9.8(3) \times 10^{-7} \text{ emu } \frac{\text{K}}{\text{g}}$, $\theta_{\text{rGO}}^{\text{B}} = -1.0(6)\text{ K}$, $\chi_0^{\text{B}} = 2.0(3) \times 10^{-8} \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ για τη στενή και την ευρεία συνιστώσα, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι στην ολική επιδεκτικότητα spin συνεισφέρει κυρίως η ευρύτερη συνιστώσα EPR, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερά Curie-Weiss και μεγαλύτερο όρο Pauli, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η γραμμή αυτή προέρχεται από καταστάσεις spin με υψηλότερη

αγωγιμότητα. Αντίθετα, η στενή γραμμή συντονισμού παρουσιάζει μικρότερη σταθερά Curie-Weiss και επιδεκτικότητα Pauli, αλλά και μηδενικές αλληλεπιδράσεις spin-spin ($\Theta_{\text{rGO}}^{\text{N}} \approx 0 \text{ K}$). Διαπιστώνεται, λοιπόν, η ύπαρξη δύο διακριτών συστημάτων spin στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου: το πρώτο (ευρεία γραμμή EPR) περιλαμβάνει παραμαγνητικές ατέλειες, οι οποίες είναι εντοπισμένες κυρίως σε καταστάσεις π [36] και ισχυρά συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στις γραφιτικές περιοχές sp^2 του rGO, ενώ το δεύτερο (στενή γραμμή EPR) περιλαμβάνει παραμαγνητικές ατέλειες, οι οποίες βρίσκονται στις άκρες του πλέγματος ή σε πλεγματικά κενά (εντοπισμένες σε σ καταστάσεις) και είναι ασθενώς συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η παρατηρούμενη αγωγιμότητα του rGO αποδίδεται κυρίως στο πρώτο σύστημα spin. Ειδικότερα, η αύξηση της συγκέντρωσης των περιοχών sp^2 που προκαλεί η αναγωγή, καθιστά δυνατή την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των περιοχών αυτών, παρόλη την ύπαρξη των μη αγωγίων νησίδων sp^3 , αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την αγωγιμότητα σε όλο το δείγμα. Για το λόγο αυτό οι καταστάσεις αυτού του συστήματος εμφανίζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με αυτές που αντιστοιχούν στην στενή EPR συνιστώσα. Η ανομοιογενής χωρική κατανομή των spin στο rGO μπορεί να εξηγήσει και τις διαφορετικές τιμές S που έχουν κατά διαστήματα αναφερθεί, κυρίως μέσω μετρήσεων μαγνήτισης, καθώς η προέλευση και ο αριθμός των παραμαγνητικών κέντρων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο αναγωγής.

3.3 Συμπεράσματα

Στο καθαρό οξείδιο του γραφενίου παρατηρήθηκε ισχυρός παραμαγνητισμός με μαγνήτιση κόρου $\sim 1.2 \text{ emu/g}$ (ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντοπίστηκαν μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες) λόγω εντοπισμένων μαγνητικών ροπών υψηλού spin ($S=2$) που αποδόθηκαν σε χωρικά απομονωμένα μαγνητικά σύμπλοκα, προερχόμενα από μικρές ομάδες ισχυρά συζευγμένων spin με αλληλεπίδραση ανταλλαγής στα γραφιτικά επίπεδα, καθώς και σε μονήρη ασύζευκτα spin σε πλεγματικές ατέλειες. Η παρουσία καταστάσεων υψηλού spin επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας EPR σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική λεπτή υφή των φασμάτων συντονισμού για $S>1/2$. Η παραμαγνητική συμπεριφορά μειώθηκε δραστικά μετά τη χημική αναγωγή λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης παραμαγνητικών ατελειών και της ανάπτυξης των περιοχών sp^2 που οδήγησαν σε αύξηση του διαμαγνητισμού, ενδεικτική της αύξησης της τροχιακής επιδεκτικότητας των γραφιτικών περιοχών. Οι μετρήσεις EPR έδειξαν, επίσης, σημαντική μείωση της επιδεκτικότητας spin στο ανηγμένο δείγμα, η οποία εκτός της παραμαγνητικής συνιστώσας Curie εμφάνιζε μια θερμοκρασιακά ανεξάρτητη συνεισφορά Pauli. Η συμπεριφορά αυτή σε συνδυασμό με τη μετατόπιση του παράγοντα-g και τη διεύρυνση της γραμμής συντονισμού υποδεικνύαν τη σύζευξη των εντοπισμένων spin με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Ακριβής ανάλυση της γραμμής EPR στο rGO, η οποία παρουσίαζε τη χαρακτηριστική ασύμμετρη συνάρτηση σχήματος μεταλλικών συστημάτων, επιτεύχθηκε με την υπέρθεση δύο διακριτών μεταλλικών φασματικών γραμμών μεγάλου, $\Delta H=12(1) \text{ G}$, και μικρού, $\Delta H=3(1) \text{ G}$, εύρους που αποδόθηκαν σε παραμαγνητικές ατέλειες συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στις γραφιτικές περιοχές sp^2 και σε ασύζευκτα spin εντοπισμένα σε πλεγματικά κενά ή άκρα, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας την παραμένουσα ανομοιογένεια στη δομή του ανηγμένου GO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ TiO_2 -GO

Οι φωτονικοί κρύσταλλοι έχουν καθιερωθεί ως πρότυπες περιοδικές δομές ελέγχου της διάδοσης του φωτός και ενίσχυσης των αλληλεπιδράσεων ύλης-φωτός. Τα αντίστροφα οπάλια αποτελούν μια ιδιαίτερη μορφή φωτονικών κρυστάλλων με τρισδιάστατη μακρο-μεσοπορώδη δομή, η οποία τα τελευταία χρόνια βρίσκει εφαρμογή στην φωτοκατάλυση, συνδυάζοντας τη δυνατότητα ενίσχυσης της συλλογής φωτός μέσω “αργών” φωτονίων με την αυξημένη ικανότητα μεταφοράς μάζας που παρουσιάζουν τα πορώδη υλικά.

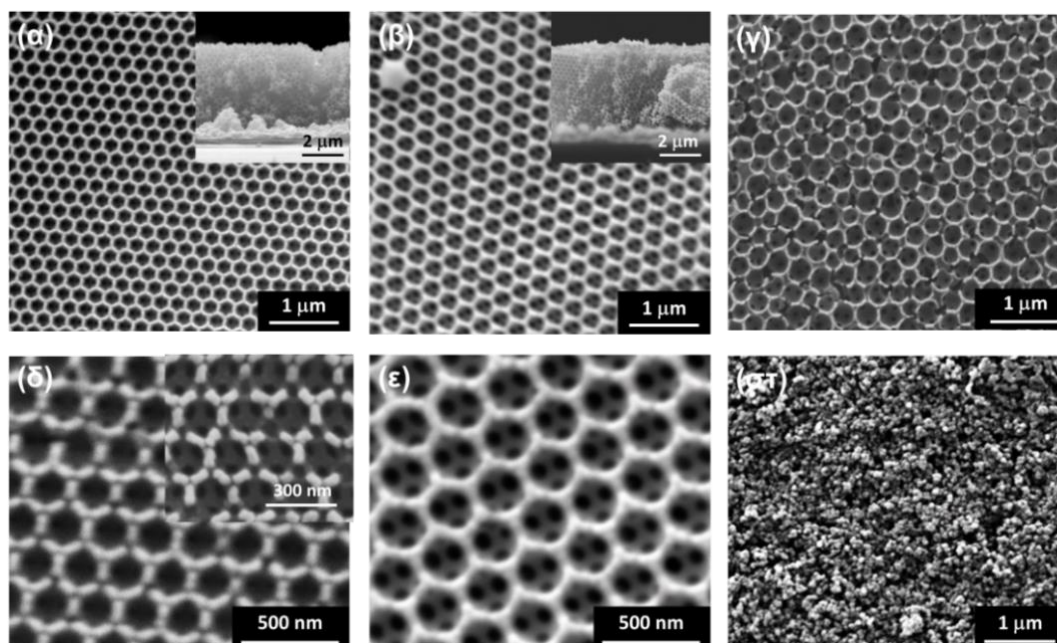
Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η επιφανειακή τροποποίηση αντιστρώφων οπαλίων TiO_2 με νανοκολλοειδές διάλυμα οξειδίου του γραφενίου (nanoGO) για την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών υμενίων που θα συνδυάζουν τις μοναδικές δομικές και οπτικές ιδιότητες των φωτονικών κρυστάλλων με την υψηλή ικανότητα προσρόφησης και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου που προσφέρουν τα νανοφύλλα GO μέσω της διεπιφανειακής σύζευξης στα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα τιτανίας. Κατασκευάσθηκαν αντίστροφα οπάλια TiO_2 μεταβλητού φωτονικού χάσματος με τη μέθοδο συν-απόθεσης, επιτρέποντας τη ρύθμιση του φωτονικού χάσματος στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση των μορφολογικών και δομικών χαρακτηριστικών των φωτονικών υμενίων που μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης, φασματοσκοπία Raman, μετρήσεις κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού και ποροσιμετρία N_2 . Για τη σύγκριση των οπτικών ιδιοτήτων αλλά κυρίως της φωτοκαταλυτικής δράσεως των αντίστροφων οπαλίων, παρασκευάστηκαν μεσοπορώδη υμένια αναφοράς τιτανίας P25, τα οποία εμφανίζουν πολύ υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρότυπο μέτρο σύγκρισης για νέους φωτοκαταλύτες νανοδομημένης τιτανίας, καθώς επίσης και μακροπορώδη υμένια αναφοράς PC_{mix} συνδυάζοντας σφαίρες πολυστυρενίου διαφορετικών διαμέτρων για τη μελέτη της επίδρασης των αργών φωτονίων στα αντίστροφα οπάλια τιτανίας χωρίς την παρουσία περιοδικότητας μεγάλης εμβέλειας. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής έδειξαν ότι η συγκέντρωση νανοφύλλων GO στα φωτονικά υμένια μεταβαλλόταν σύμφωνα με το μέγεθος των μακροπόρων των φωτονικών κρυστάλλων, με αμελητέα επίδραση στην περιοδικότητα και τις φωτονικές τους ιδιότητες. Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι αν και η εναπόθεση nanoGO προκάλεσε μείωση του μεσοπορώδους των νανοκρυσταλλικών τοιχωμάτων τιτανίας, η λειτουργικότητα της επιφάνειας τους βελτιώθηκε σημαντικά μέσω των ομάδων οξυγόνου των νανοφύλλων GO, οδηγώντας σε αυξημένη προσρόφηση ρύπων. Η επίδραση των αργών φωτονίων μελετήθηκε στην αποικοδόμηση του ρύπου κυανού του μεθυλενίου στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής (UV-vis) και ορατής (Vis) ακτινοβολίας και διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης στην περίπτωση φασματικής επικάλυψης των «ερυθρών» αργών φωτονίων που εντοπίζονται στο σκελετό των αντιστρώφων οπαλίων, με την ηλεκτρονική απορρόφηση της χρωστικής ένωσης. Η φωτοκαταλυτική απόδοση βελτιώθηκε περαιτέρω μετά την επιφανειακή τροποποίηση μέσω της συνέργειας με τη

διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια TiO_2 στα νανοφύλλα GO. Στην περίπτωση ακτινοβολήσης στο υπεριώδες-ορατό, τα φωτονικά υμένια nanogo-TiO_2 ξεπέρασαν σε απόδοση τα μεσοπορώδη υμένια αναφοράς τιτανίας P25, όπου η τροποποίηση με φύλλα nanogo είχε αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική απόδοση, δείχνοντας ότι ο συνδυασμός αντιστρόφων οπαλίων TiO_2 με νανοκολλοειδή οξειδίου του γραφενίου αποτελεί μια υποσχόμενη τροποποίηση για την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών υμενίων.

4.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες

4.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες SEM διαφορετικών μεγεθύνσεων για φωτονικούς κρυστάλλους τιτανίας και υμένια αναφοράς PC_{mix} (2.1.2) και μεσοπορώδη υμένια P25 (2.1.3). Οι εικόνες SEM των αντιστρόφων οπαλίων επιβεβαιώνουν την ύπαρξη τρισδιάστατης περιοδικής δομής, η οποία αντιστοιχεί στα επίπεδα (111) του πλέγματος fcc. Η περιοδικότητα αυτή περιορίζεται στην περίπτωση των δειγμάτων PC_{mix} (Σχήμα 4.1γ), τα οποία παρασκευάστηκαν από το συνδυασμό σφαιρών πολυστυρενίου διαφορετικών διαμέτρων, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου στα υμένια P25, των οποίων η μορφολογία μοιάζει σαν «σφουγγάρι» και είναι χαρακτηριστική της μεσοπορώδους δομής (Σχήμα 4.1στ). Από τις εικόνες SEM υψηλής μεγέθυνσης παρατηρείται ότι οι πόροι των αντιστρόφων οπαλίων έχουν σχήμα εξαγώνου και συνδέονται μεταξύ τους μέσω μικρότερων πόρων μεγέθους 40-90 nm.

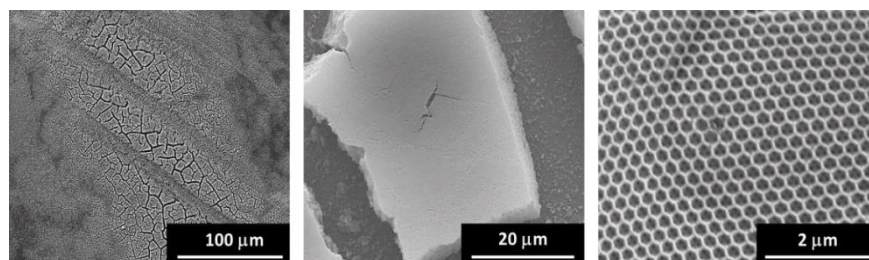


Σχήμα 4.1 Εικόνες SEM των αντιστρόφων οπαλίων (α, δ) PC_{350} , (β, ε) PC_{425} , (γ) PC_{mix} και των υμενίων αναφοράς (στ) P25 TiO_2 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Τα ένθετα στις εικόνες (α) και (β) δείχνουν τη διατομή των δειγμάτων PC_{350} και PC_{425} , αντίστοιχα. Το ένθετο στο σχήμα (δ) δείχνει τους πόρους του υμενίου PC_{220} .

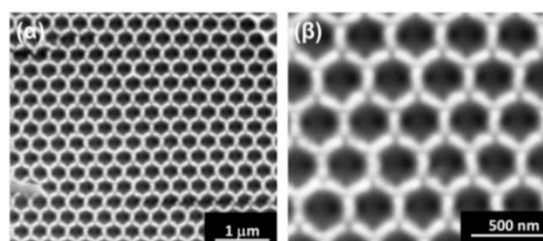
Πίνακας 4.1: Διάμετροι D των αντίστροφων οπαλίων TiO_2 .

Δείγμα	D_{PS} (nm)	D (nm)
PC220	220	140
PC350	350	200
PC425	425	240
PC510	510	280

Οι μικρότεροι αυτοί πόροι, οι οποίοι διακρίνονται στο Σχήμα 4.1ε, εμφανίζονται μετά την καύση του πολυστυρενίου στα σημεία επαφής των σφαιρών [155] και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάχυση και τη μεταφορά των μορίων του ρύπου στο φωτονικό κρύσταλλο [156, 157]. Στον Πίνακα 4.1 αναγράφονται οι τιμές των διαμέτρων των μακροπόρων των φωτονικών κρυστάλλων, όπως μετρήθηκαν από τις εικόνες SEM υψηλής μεγέθυνσης. Οι τιμές αυτές είναι περίπου 56% μικρότερες από τις διαμέτρους των αντίστοιχων οπαλίων (D_{ps}), γεγονός που υποδηλώνει σημαντική συρρίκνωση του ανόργανου πλέγματος κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων. Από τις εικόνες της εγκάρσιας διατομής των φωτονικών κρυστάλλων υπολογίστηκε, επίσης, το πάχος των υμενίων, το οποίο προέκυψε περίπου 4 μm (ένθετο στα Σχήματα 4.1α και 4.1β). Εικόνες SEM χαμηλής μεγέθυνσης (Σχήμα 4.2) φανερώνουν τη ύπαρξη ρωγμών στη δομή των φωτονικών κρυστάλλων, οι οποίες δημιουργήθηκαν αφενός κατά το στέγνωμα και τη θερμική κατεργασία των υμενίων (και ειδικότερα κατά τη μετάβαση του TiO_2 από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση και τη συρρίκνωση του αντίστοιχου πλέγματος [158]), αφετέρου λόγω του μη ομοιόμορφου και πλήρη εμποτισμού των οπαλίων από το πρόδρομο διάλυμα τιτανίας. Παρόλα αυτά, οι διατεταγμένες φωτονικές περιοχές έχουν μεγάλο μέγεθος (20-50 μm) και δεν περιέχουν συμπαγή στρώματα τιτανίας, υποδεικνύοντας την καλή ποιότητα των δειγμάτων.

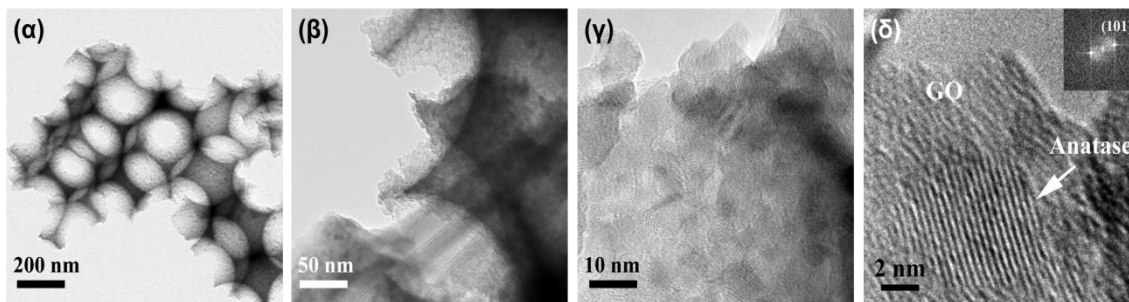
**Σχήμα 4.2** Εικόνες SEM αντιστρόφων οπαλίων PC350 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Ο εμποτισμός των φωτονικών κρυστάλλων είτε με το νανοκολλοειδές διάλυμα GO είτε με το με το διάλυμα με τα διεσπαρμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου, δεν είχε καμία φανερή επίδραση στη μορφολογία ή τη δομή τους, αφήνοντας ανεπηρέαστο τόσο το μέγεθος όσο και τη διάταξη των πόρων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.

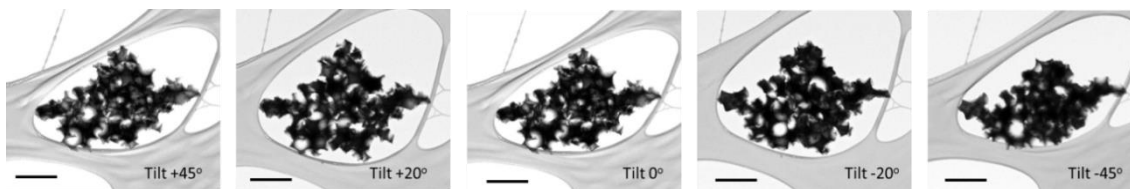
**Σχήμα 4.3** Εικόνες SEM αντιστρόφου οπαλίου nanoGO-PC510.

4.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης

Η δομή των αντιστρώφων οπαλίων TiO_2 μελετήθηκε περαιτέρω με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Στα Σχήμα 4.4α-4.4γ παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες TEM του δείγματος PC425 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, όπου οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν στους πόρους, ενώ οι σκοτεινές περιοχές στον κρυσταλλικό σκελετό του φωτονικού κρύσταλλου. Στο Σχήμα 4.5 φαίνονται εικόνες TEM του ίδιου δείγματος από διαφορετικές γωνίες (-45° έως $+45^\circ$), οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι το αντίστροφο οπάλιο παρουσιάζει μορφολογία κυψελίδας.



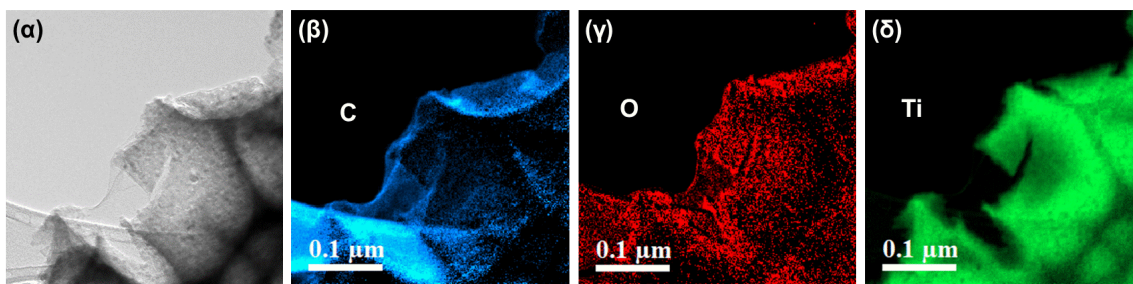
Σχήμα 4.4 (α)-(γ) Εικόνες TEM του υμενίου PC425 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. (δ) Εικόνα HR-TEM του nanoGO-PC425, όπου φαίνονται τα πλεγματικά επίπεδα ανατάση. Το ένθετο δείχνει τα νανοσωματίδια του ανατάση μέσα στα νανοφύλλα GO.



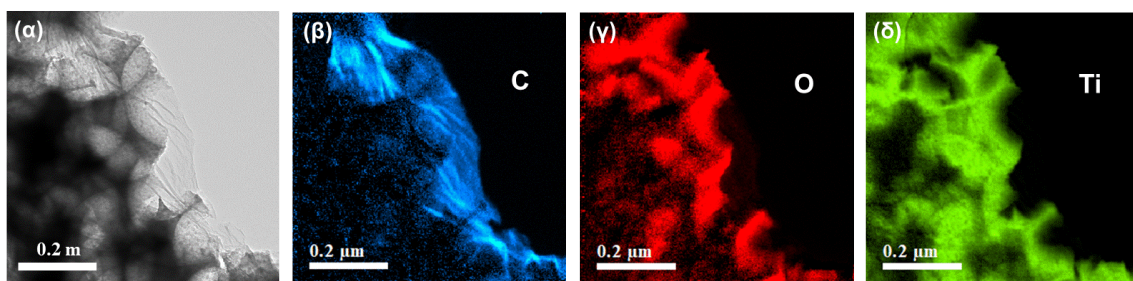
Σχήμα 4.5 Εικόνες TEM του αντιστρώφου οπαλίου PC425 σε διαφορετικές γωνίες (-45° έως $+45^\circ$). Η κλίμακα είναι 500 nm.

Οι εικόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας TEM (High Resolution-TEM) αποκαλύπτουν ότι ο σκελετός των φωτονικών υμενίων αποτελείται από κρυσταλλικά νανοσωματίδια τιτανίας μεγέθους 5-10 nm και έχει μεσοπορώδη δομή. Οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις των σωματιδίων τιτανίας είναι περίπου 0.35 nm, τιμή που αντιστοιχεί στα επίπεδα (101) της φάσης του ανατάση (ένθετο στο Σχήμα 4.4δ). Οι μεσοπόροι των τοιχωμάτων μερικών nm προέρχονται από τα κενά διαστήματα μεταξύ των νανοσωματιδίων TiO_2 . Αντίστοιχες εικόνες TEM για τα υμένια nanoGO-PC και GO-PC επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του οξειδίου του γραφενίου στα τροποποιημένα αντίστροφα οπάλια, το οποίο σε αντίθεση με το TiO_2 δεν διαθέτει κρυσταλλική δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4δ.

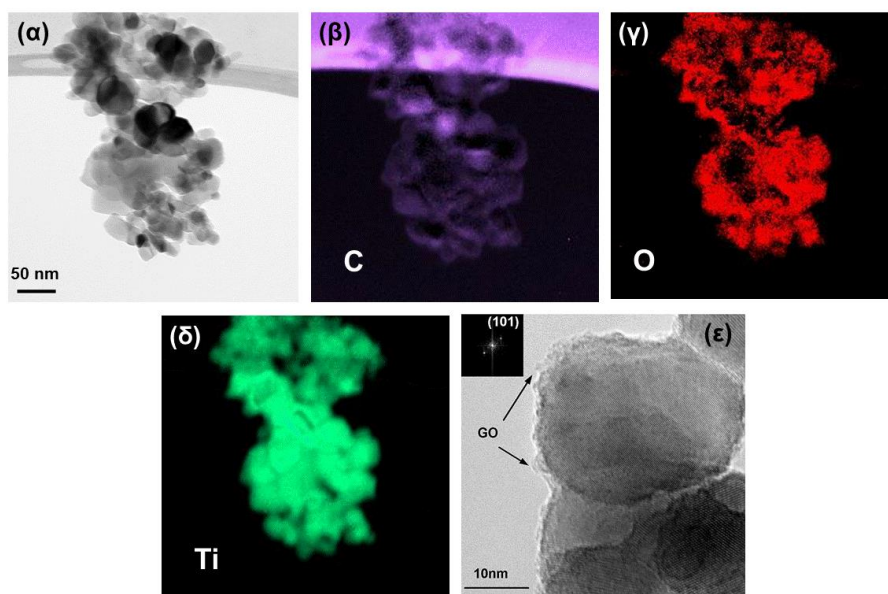
Για τη μελέτη της σύστασης των υμενίων εφαρμόστηκε η μέθοδος στοιχειακής χωρικής απεικόνισης TEM (Energy Filtered TEM elemental mapping-EFTEM elemental mapping). Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται χαρακτηριστικά μια μικρή περιοχή του δείγματος nanoGO-PC425 καθώς και η απεικόνιση των στοιχείων C, O και Ti για την περιοχή αυτή. Ειδικότερα, οι χρωματιστές περιοχές στα Σχήματα 4.6β, 4.6γ και 4.6δ αντιστοιχούν σε σημεία όπου ανιχνεύονται τα στοιχεία C, O και Ti αντίστοιχα. Η παρουσία του άνθρακα (C) μαζί με το οξυγόνο (O) στην επιφάνεια των τροποποιημένων αντιστρώφων οπαλίων επιβεβαιώνει και την ύπαρξη του GO στα δείγματα αυτά.



Σχήμα 4.6 (α) Εικόνα TEM του δείγματος nanoGO-PC425 και (β), (γ), (δ) οι αντίστοιχες χωρικές απεικονίσεις των στοιχείων C, O, Ti.



Σχήμα 4.7 (α) Εικόνα TEM του δείγματος GO-PC425 και (β), (γ), (δ) οι αντίστοιχες χωρικές απεικονίσεις των στοιχείων C, O, Ti.



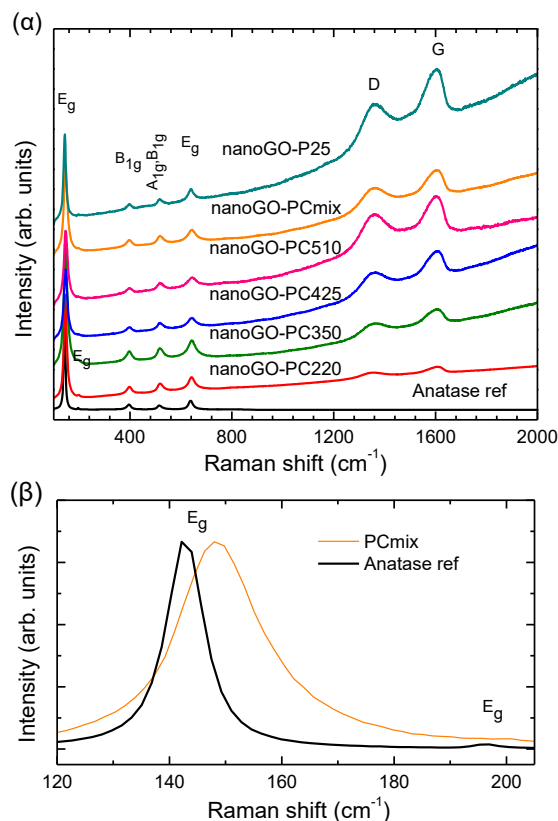
Σχήμα 4.8. (α) Εικόνα TEM του δείγματος nanoGO-P25, (β), (γ), (δ) οι αντίστοιχες χωρικές απεικονίσεις των στοιχείων C, O, Ti και (στ) εικόνα HR-TEM νανο-σωματιδίων τιτανίας τα οποία έχουν καλυφθεί με φύλλα GO.

Όμοια επιβεβαιώνεται και η ύπαρξη του οξειδίου του γραφενίου στα υμένια GO-PC, τα οποία δεν έχουν τροποποιηθεί με νανοκολλοειδές διάλυμα GO (2.1.4), αλλά με διασπαρμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου μεγέθους μερικών μικρομέτρων (Σχήμα 4.7). Στην περίπτωση αυτή, όμως, οι μεσοπόροι που διαθέτουν τα τοιχώματα των

αντιστρόφων οπαλίων καλύπτονται σε μεγάλο βαθμό από τα φύλλα GO, γεγονός που μπορεί να εμποδίσει τη διάχυση των μορίων του ρύπου στο εσωτερικό των φωτονικών κρυστάλλων, επηρεάζοντας αρνητικά τη φωτοκατάλυση. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και στα υμένια nanoGO-P25, όπως φαίνεται από εικόνες EFTEM και HRTEM του Σχήματος 4.8. Ειδικότερα, από το Σχήμα 4.8δ διαπιστώνεται ότι τα νανοφύλλα GO καλύπτουν όχι μόνο σωματίδια TiO_2 του nanoGO-P25 αλλά και τα διαστήματα ανάμεσά τους, με κίνδυνο να περιοριστεί η διέλευση των μορίων του ρύπου στο εσωτερικό του δείγματος κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

4.1.3 Φασματοσκοπία Raman

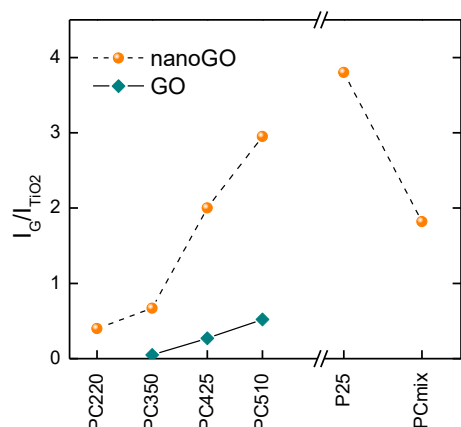
Οι δομικές ιδιότητες των αντιστρόφων οπαλίων ερευνήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματοσκοπία Raman. Στο Σχήμα 4.9α παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα Raman των δειγμάτων nanoGO-PC και nanoGO-P25 σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα ενός υμενίου αναφοράς ανατάση, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο “doctor blade” και περιείχε κρυσταλλίτες μεγάλου μεγέθους (>100 nm) [159]. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με laser στα 514 nm. Στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων τα φάσματα όλων των δειγμάτων εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του ανατάση: 148 (E_g), 199 (E_g), 398 (B_{1g}), 520 ($A_{1g}+B_{1g}$) και 643 cm^{-1} (E_g) [160]. Αντιθέτως, δεν παρατηρούνται καθόλου κορυφές πολυστυρενίου ή άλλων μορφών τιτανίας, όπως το ρουτίλιο και το μπρουκίτης.



Σχήμα 4.9 (α) Φάσματα Raman των τροποποιημένων υμενίων nanoGO-PC και P25 σε σύγκριση με δείγμα αναφοράς ανατάση στα 514 nm, (β) Η εντονότερη κορυφή E_g του ανατάση για το υμένιο PC_{mix} σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς.

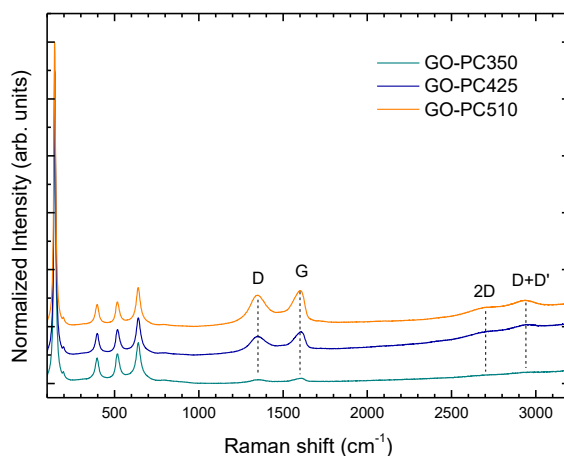
Συγκρίνοντας, όμως, τα φάσματα των φωτονικών κρυστάλλων και των υμενίων P25 με αυτό του υμενίου αναφοράς ανατάση διαπιστώνεται μια σημαντική διεύρυνση και μετατόπιση των κορυφών Raman στην πρώτη περίπτωση. Ειδικότερα, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 4.9β για το δείγμα PC_{mix}, η εντονότερη κορυφή E_g μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (148 cm^{-1}), ενώ το πλήρες εύρος στο μισό ύψος (Full Width at Half Maximum-FWHM) μεγαλώνει (18 cm^{-1}) σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (142.5 cm^{-1} με FWHM= 8 cm^{-1}). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία φαινομένων μεγέθους, εξαιτίας του “σπάσμιου” του βασικού κανόνα επιλογής $\vec{q} = 0$ της σκέδασης Raman, και φανερώνει ότι τα νανοσωματίδια τιτανίας έχουν μικρό μέγεθος ($<20\text{ nm}$) [161-163]. Διαπιστώνεται, δηλαδή, ότι, παρά τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες γίνεται η θερμική επεξεργασία των υμενίων ($500\text{ }^\circ\text{C}$), το μέγεθος των κρυσταλλιτών ανατάση δεν μεγαλώνει και η τιτανία δε μεταβαίνει στη φάση του ρουτιλίου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους οργανικούς γαλακτικούς υποκαταστάτες που διαθέτει το TiBALDH, οι οποίοι εμποδίζουν την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών [164-167] σε συνδυασμό με τον περιορισμένο χώρο μεταξύ των σφαιρών πολυστυρενίου στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση του πρόδρομου διαλύματος τιτανίας κατά την δημιουργία των φωτονικών κρυστάλλων [168-170].

Εκτός από τις κορυφές του ανατάση, τα φάσματα Raman των επιφανειακά τροποποιημένων υμενίων nanoGO-PC εμφανίζουν δύο επιπλέον κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του οξειδίου του γραφενίου. Ειδικότερα, εμφανίζεται η ζώνη G στα 1600 cm^{-1} , η οποία προέρχεται από την εφαιπτομενική ταλάντωση των ατόμων του άνθρακα και η ζώνη D στα 1347 cm^{-1} , η οποία ενεργοποιείται από ατέλειες στα γραφίτικα υλικά. Το σχήμα της ζώνης G είναι ασύμμετρο, με την κορυφή να είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με το γραφίτη (1582 cm^{-1}), λόγω της συνεισφοράς των απλών και διπλών δεσμών άνθρακα στο GO [131]. Στα φάσματα Raman παρατηρείται, επίσης, και ένα μικρό υπόβαθρο το οποίο αποδίδεται στη φωταύγεια του GO. Συγκρίνοντας τα φάσματα Raman του Σχήματος 4.9α μεταξύ τους διαπιστώνεται ότι η ένταση των ζωνών G και D αυξάνει καθώς μεγαλώνει η διάμετρος των αντιστρόφων οπαλίων, γεγονός που υποδεικνύει ότι στους φωτονικούς κρυστάλλους με μεγαλύτερους πόρους επικάθεται περισσότερο nanoGO. Για να επιβεβαιωθεί η συμπεριφορά αυτή, υπολογίστηκε ο λόγος της έντασης της ζώνης G (I_G) προς την ένταση της ισχυρότερης κορυφής ανατάση E_g (I_E) για όλα τα τροποποιημένα υμένια (Σχήμα 4.10). Οι τιμές επιβεβαιώνουν ότι ο λόγος I_G/I_E αυξάνει καθώς μεγαλώνει το μέγεθος των πόρων και, μάλιστα, είναι σχεδόν τετραπλάσιος για το δείγμα PC510 σε σχέση με το PC350. Πρέπει, παρόλα αυτά, να σημειωθεί ότι η τιμή που υπολογίζεται για τα υμένια PC350 και PC425 μπορεί να είναι λίγο μεγαλύτερη ή μικρότερη αντίστοιχα από την πραγματική [103]. Ειδικότερα, η δέσμη laser στα 514 nm εμπίπτει στην περιοχή αργών φωτονίων του υμενίου PC350, με αποτέλεσμα να ακολουθεί μεγαλύτερη οπτική διαδρομή και να υφίσταται περισσότερες σκεδάσεις, οδηγώντας σε αύξηση της έντασης Raman των φωνονίων του nanoGO. Αντίθετα, στο δείγμα PC425 η ακτινοβολία 514 nm πέφτει μέσα στο φωτονικό χάσμα, με αποτέλεσμα να υφίσταται ανάκλαση και η ένταση Raman του GO να μειώνεται. Η μεγαλύτερη τιμή του I_G/I_E , όμως, δεν εμφανίζεται στους φωτονικούς κρυστάλλους αλλά στα μεσοπορώδη υμένια nanoGO-P25, γεγονός που αποδίδεται στη μεγάλη κάλυψη των νανοσωματιδίων τιτανίας των δειγμάτων αυτών από τα νανοφύλλα GO, όπως παρατηρήθηκε και στις εικόνες TEM.



Σχήμα 4.10 Η διακύμανση του λόγου I_G/I_{TiO_2} για τα τροποποιημένα υμένια με νανοκολλοειδές GO και απλά φύλλα GO.

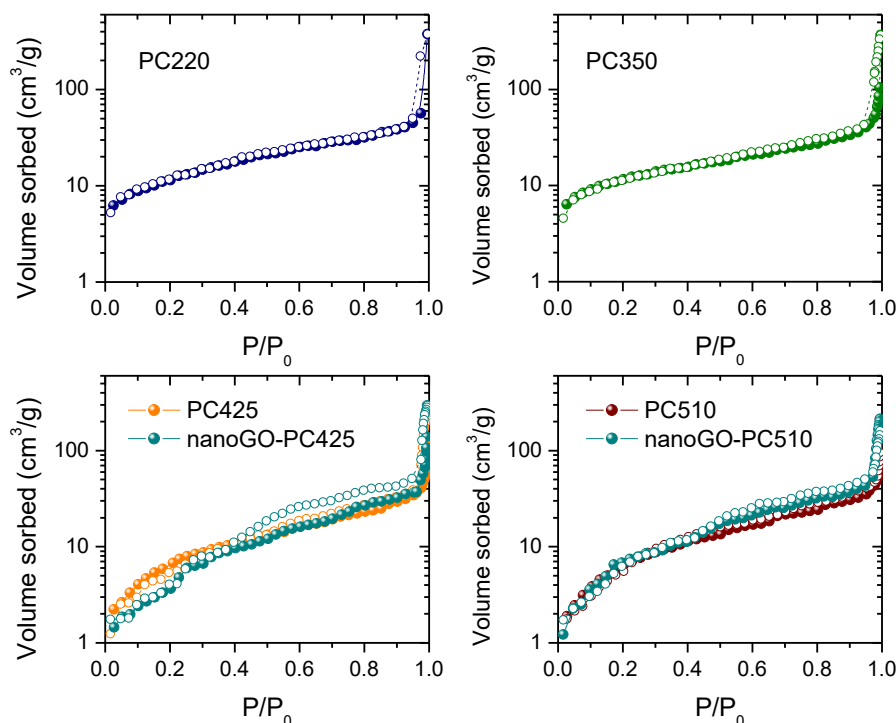
Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε και στο χαρακτηρισμό των φωτονικών υμενίων που τροποποιήθηκαν με φύλλα GO μεγέθους αρκετών μικρομέτρων. Στο Σχήμα 4.11 παρατίθενται τα φάσματα Raman των υμενίων αυτών, τα οποία ελήφθησαν με διέγερση laser στα 514 nm. Εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές ανατάση και τις ζώνες D και G του GO, εμφανίζονται στις υψηλές συχνότητες και δύο επιπλέον κορυφές του GO: η αρμονική 2D (2700 cm^{-1}) και η κορυφή D+D' (2930 cm^{-1}). Οι κορυφές αυτές δεν ήταν ευδιάκριτες στα αντίστοιχα φάσματα των υμενίων nanoGO-PC εξαιτίας του υποβάθρου φωταύγειας. Στην περίπτωση των υμενίων GO-PC, η φωταύγεια είναι μειωμένη επειδή τα φύλλα GO, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους, έχουν λιγότερες ατέλειες στην επιφάνειά τους και καλύτερη διεπιφανειακή σύζευξη με την τιτανία [91]. Παρατηρείται, όμως, ότι οι τιμές του λόγου I_G/I_E στα υμένια GO-PC είναι μικρότερες σε σχέση με τα υμένια nanoGO-PC κατά ένα παράγοντα 5-10. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα νανοφύλλα GO προσροφώνται καλύτερα από τα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα των αντιστρόφων οπαλίων TiO_2 εξαιτίας των μικρών τους διαστάσεων. Γι' αυτόν τον λόγο και η κάλυψη των φωτονικών υμενίων από τα απλά φύλλα GO είναι σχετικά μικρότερη.



Σχήμα 4.11 Φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων GO-PC με διέγερση στα 514 nm.

4.1.4 Ποροσιμετρία N_2

Η δομή των πόρων των φωτονικών κρυστάλλων μπορεί να μελετηθεί εκτενέστερα μέσω της μεθόδου BET (Brunauer-Emmet-Teller), όπως περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.7. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν οι καμπύλες ρόφησης N_2 για τα αντίστροφα οπάλια τιτανίας PC220, PC350, PC425 και PC510, καθώς και για τα τροποποιημένα δείγματα nanoGO-PC425 και nanoGO-PC510 σε θερμοκρασία 77.4 K, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12. Με τη βοήθεια των ισόθερμων καμπυλών $V=f(P/P_0)$ προσδιορίζεται, αρχικά, η γραφική παράσταση της εξίσωσης BET (Σχέση 2.5) και, στη συνέχεια, η ειδική επιφάνεια, $S(\text{BET})$, για κάθε δείγμα. Η ακριβής διαδικασία που ακολουθείται έχει περιγραφεί στην 2.2.7. Στον Πίνακα 4.2 αναγράφονται οι τιμές που προκύπτουν για την $S(\text{BET})$, καθώς και ο συνολικός όγκος των πόρων (TPV-Total Pore Volume) για κάθε περίπτωση, ο οποίος υπολογίζεται στο σημείο $P/P_0=0.995$. Από τις τιμές των $S(\text{BET})$ και TPV μπορεί να προσδιοριστεί, επίσης, και το κύριο μέγεθος των πόρων (D_{mean}) μέσω της σχέσης: $D_{\text{mean}} = 6 \cdot \frac{(\text{TPV})}{S(\text{BET})}$. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας κυμαίνονται μεταξύ 39-49 m^2/g και βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές τόσο για υμένα όσο και για σκόνες αντίστροφων οπαλίων TiO_2 [88, 170, 171]. Διαπιστώνεται, όμως, ότι είναι αρκετά μεγάλες και κατ'επέκταση, δεν μπορούν να αποδοθούν μόνο στην μακροπορώδη δομή των αντιστρώφων οπαλίων. Στις μεγάλες τιμές $S(\text{BET})$ συνεισφέρει και ο σκελετός των αντιστρώφων οπαλίων, ο οποίος είναι και αυτός μεσοπορώδης, καθώς ανάμεσα στους κρυσταλλίτες τιτανίας υπάρχουν κενά. Για το λόγο αυτό και οι διάμετροι των πόρων (D_{mean}) που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου BET προκύπτουν αρκετά μικρότερες από αυτές που υπολογίστηκαν μέσω των εικόνων SEM.



Σχήμα 4.12. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης N_2 για τα αντίστροφα οπάλια PC220, PC350, PC425, PC510, nanoGO-PC425, και nanoGO-PC510 σε θερμοκρασία 77.4 K.

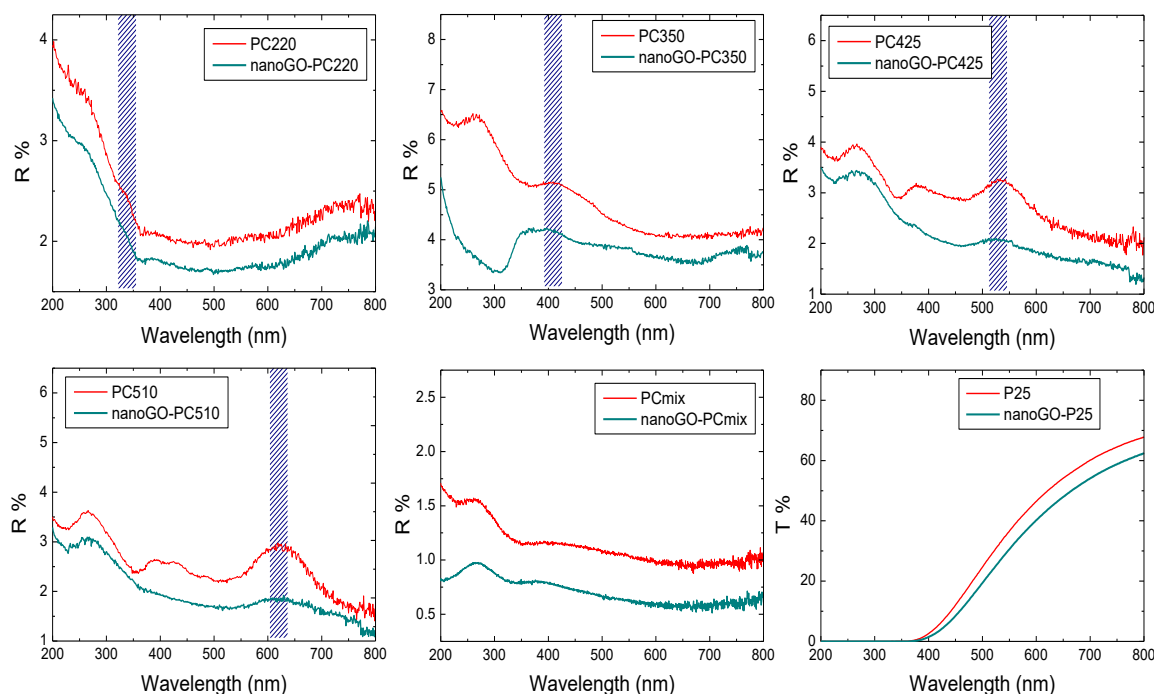
Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των αντιστρώφων οπαλίων TiO_2 .

	S(BET) (m^2/g)	TPV (ml/g)	D_{mean} (nm)
PC220	48.9	0.58	71
PC350	44.4	0.57	77
PC425	37.1	0.37	60
PC510	38.8	0.33	51
nanoGO-PC425	17.6	0.46	155
nanoGO-PC510	38.4	0.25	39

Παρατηρείται, επίσης, ότι η S(BET) μικραίνει για δείγματα με μεγαλύτερους πόρους, υποδεικνύοντας ότι ο σκελετός των φωτονικών κρυστάλλων λεπταίνει όταν μεγαλώνουν οι πόροι [94]. Τέλος, η προσρόφηση των νανοφύλλων GO από το δείγμα PC510 δεν επηρέασε την ειδική του επιφάνεια. Αντίθετα, μείωσε σημαντικά την ειδική επιφάνεια του δείγματος PC425, επειδή, στην περίπτωση αυτή, τα νανοφύλλα πιθανόν κάλυψαν τους πόρους των τοιχωμάτων, εμποδίζοντας με τον τρόπο αυτόν τη διάχυση του αερίου N_2 στο εσωτερικό του υμενίου.

4.2 Οπτικές ιδιότητες

Στη συνέχεια μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων με τη βοήθεια φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-vis). Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται τα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης (R%) των αντιστρώφων οπαλίων TiO_2 και των υμενίων P25 πριν και μετά την τροποποίησή τους με νανοκολλοειδή οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 4.13 Φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης (R%) των αντιστρώφων οπαλίων και των υμενίων P25 πριν και μετά την τροποποίησή τους με νανοφύλλα GO.

Πίνακας 4.3. Παράγοντας πλήρωσης των αντιστρόφων οπαλίων.

Δείγμα	λ_{exp} (nm)(15°)	λ_{th} (nm)	n_{eff}	1-f
PC220	330	335	1.47	0.209
PC350	420	428	1.31	0.131
PC425	530	540	1.38	0.163
PC510	625	636	1.39	0.170

Κατά τη λήψη των φασμάτων η γωνία μεταξύ της δέσμης και της επιφάνειας του κάθε δείγματος ήταν $\theta=15^\circ$. Στα φάσματα των αντιστρόφων οπαλίων διακρίνεται μία κορυφή, η οποία μετακινείται σε μικρότερα μήκη κύματος για δείγματα με μικρότερους πόρους. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στο φωτονικό χάσμα του εκάστοτε φωτονικού κρυστάλλου, το οποίο δημιουργείται κατά τη διάδοση της ακτινοβολίας στη διεύθυνση ΓL στο αντίστροφο χώρο ή στη διεύθυνση (111) στον πραγματικό χώρο [83]. Σε αντίθεση με τα αντίστροφα οπάλια, στα φάσματα των υμενίων αναφοράς PC_{mix} και P25 δεν παρατηρούνται φωτονικά χάσματα, καθώς τα υμένια αυτά δε διαθέτουν περιοδική δομή. Στον Πίνακα 3 αναγράφονται τα μήκη κύματος (λ_{exp}) στα οποία εμφανίζονται τα φωτονικά χάσματα στα φάσματα της κατοπτρικής ανάκλασης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές, όπως αυτές υπολογίζονται από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg [172]:

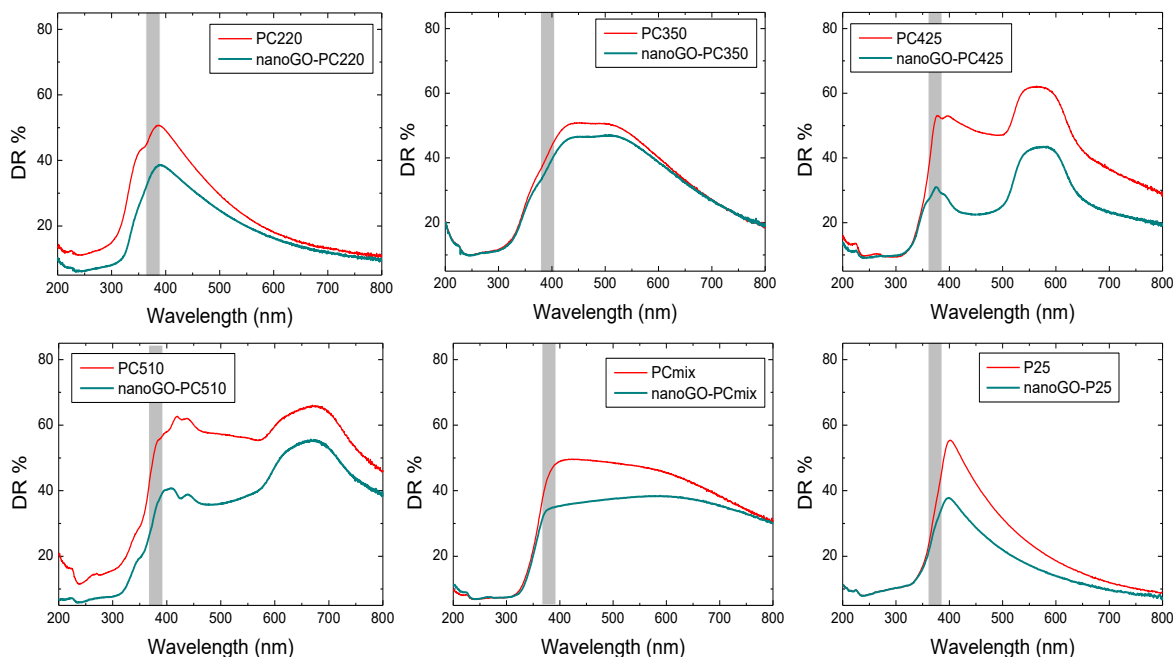
$$\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta} \quad (4.1)$$

όπου

- θ είναι η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα και την επιφάνεια του δείγματος
 - $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ είναι οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων (111), όπου α είναι η σταθερά κυβικού πλέγματος και D η διάμετρος των πόρων.
 - n_{eff} είναι ο μέσος δείκτης διάθλασης, ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση:
- $$n_{eff}^2 = n_{sphere}^2 + n_{solid}^2(1 - f) \quad (4.2)$$

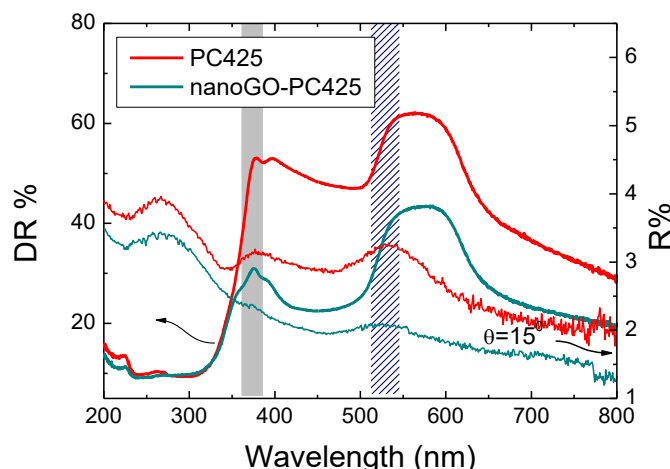
όπου f είναι ο παράγοντας πλήρωσης. Για το υπολογισμό των τιμών λ_{th} λαμβάνεται υπ' όψιν ότι: $f=0.74$ ή $1-f=0.26$ (για το πλέγμα fcc) και $n_{sphere}=n_{air}=1.0$ και $n_{solid}=n_{TiO_2}=2.55$.

Λαμβάνοντας υπ' όψη το μήκος κύματος λ_{exp} , όπως αυτό προσδιορίζεται από το οπτικό φάσμα, καθώς και την αντίστοιχη διάμετρο των πόρων, όπως αυτή προσδιορίζεται από τις εικόνες SEM (Πίνακας 4.1), υπολογίζεται, επίσης, από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg και τη σχέση 4.2 ο παράγοντας πλήρωσης $1-f$ για κάθε φωτονικό υμένιο. Οι τιμές που προκύπτουν αναγράφονται στον Πίνακα 4.3. Οι τιμές του παράγοντα πλήρωσης είναι μικρότερες από την αντίστοιχη θεωρητική τιμή για το πλέγμα fcc, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο εμποτισμός των κενών των οπαλίων κατά τη σύνθεση των φωτονικών κρυστάλλων δεν είναι πλήρης. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για αντίστροφα οπάλια τιτανίας παρασκευασμένα με τη διαδοχική μέθοδο εμποτισμού του κολλοειδούς πολυμερικού υποστρώματος με το πρόδρομο διάλυμα τιτανίας [171].



Σχήμα 4.14 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DR%) των αντιστρόφων οπαλίων και των υμενίων P25 πριν και μετά την τροποποίησή τους με νανο-φύλλα GO. Η γκρι ζώνη δείχνει τη θέση της ακμής της ηλεκτρονικής απορρόφησης του TiO_2 .

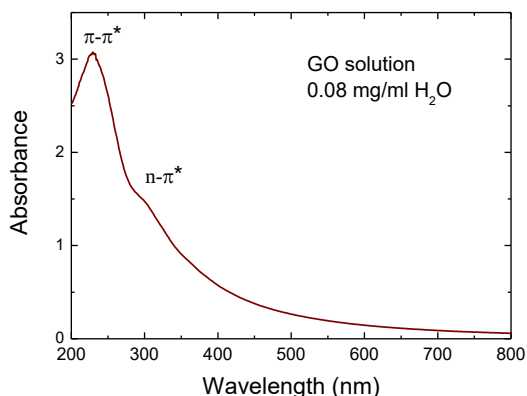
Η παρουσία των φωτονικών χασμάτων είναι εμφανής και στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DR%), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14. Στα φάσματα αυτά διακρίνεται, επίσης, και μία ασθενής ζώνη σε μήκος κύματος 375 nm, η οποία προέρχεται από την ακμή ηλεκτρονικής απορρόφησης λόγω του ενεργειακού χάσματος ανατάση TiO_2 . Παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών DR% είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την ένταση των κορυφών που παρατηρούνται στα φάσματα R%. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αταξία που παρουσίαζε η εξεταζόμενη περιοχή κατά τη λήψη των μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης. Ειδικότερα, το ίχνος της δέσμης που προσέπιπτε στο εκάστοτε φωτονικό υμένιο ήταν μεγαλύτερο σε εμβαδόν ($1.5 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$) από τη έκταση των επιμέρους φωτονικών περιοχών (20-50 μm) του υμενίου. Η προσπίπτουσα δέσμη, δηλαδή, κάλυπτε μια επιφάνεια δείγματος, η οποία αποτελείτο από περιοχές με διαφορετικό πάχος και ομοιομορφία, με αποτέλεσμα η σκέδασή της να είναι ισχυρότερη και η διάχυτη ανάκλαση μεγαλύτερη. Παρατηρείται, επίσης, ότι οι φωτονικές κορυφές DR% των αντιστρόφων οπαλίων είναι συστηματικά μετατοπισμένες σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με αυτές στα φάσματα R% και, πιο συγκεκριμένα, στην άκρη του φωτονικού χάσματος προς το ερυθρό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15 για το δείγμα PC425. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο οπτικό δρόμο που διανύουν τα (αργά) φωτόνια στις ακμές των φωτονικών χασμάτων με αποτέλεσμα η πιθανότητα να σκεδαστούν στις περιοχές αυτές να αυξάνεται [173, 174]. Η μετατόπιση πραγματοποιείται στο άκρο προς το ερυθρό επειδή εκεί τα αργά φωτόνια είναι εντοπισμένα στο υλικό με την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά, δηλαδή την τιτανία, και η πιθανότητα σκέδασής τους είναι μεγαλύτερη, σε σχέση με αυτά που εντοπίζονται στο υλικό με χαμηλό διηλεκτρικό, δηλαδή τον αέρα.



Σχήμα 4.15 Φάσματα κατοπτρικής ($R\%$) και διάχυτης ($DR\%$) ανάκλασης για το δείγμα PC425 πριν (κόκκινες γραμμές) και μετά (μπλε γραμμές) την τροποποίησή του με νανοφύλλα GO. Η γκρι ζώνη δείχνει την θέση της ακμής της ηλεκτρονικής απορρόφησης λόγω του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 , ενώ οι γραμμοσκιασμένη ζώνη δείχνει την θέση του φωτονικού χάσματος.

Στο φάσμα $DR\%$ του υμενίου PC510 διακρίνεται, επίσης, σε χαμηλά μήκη κύματος (420-440 nm) μία διπλή κορυφή, η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη φωτονικών χασμάτων σε υψηλότερες ενέργειες. Η ύπαρξη φωτονικών χασμάτων υψηλών ενεργειών έχει παρατηρηθεί και σε αντίστροφα οπάλια τιτανίας, τα οποία είχαν παρασκευαστεί με τη μέθοδο εναπόθεσης ατομικού στρώματος (atomic layer deposition) [175], και αποτελούν ένδειξη της καλής ποιότητας των φωτονικών υμενίων.

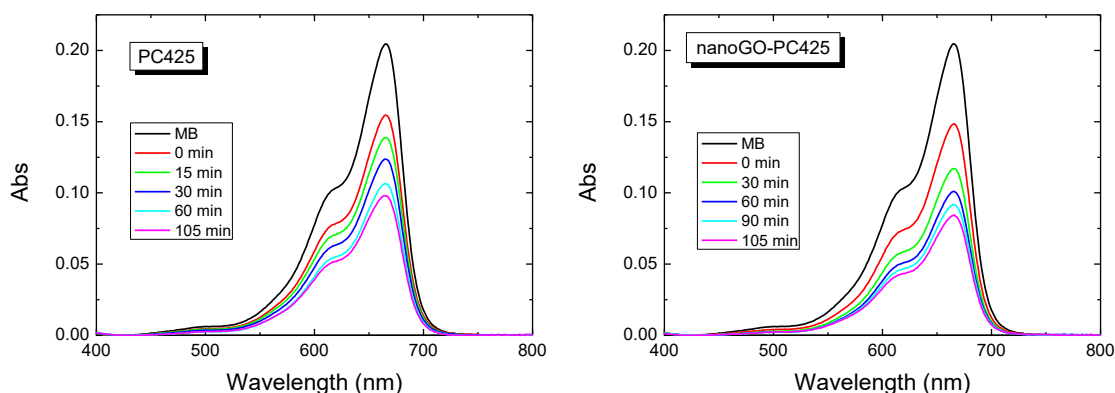
Η εναπόθεση των νανοφύλλων GO στα αντίστροφα οπάλια είχε ως συνέπεια την μείωση της ανακλαστικότητας και, κατ'επέκταση, τη μείωση της έντασης των φωτονικών κορυφών τόσο στα φάσματα της κατοπτρικής όσο και σε αυτά της διάχυτης ανάκλασης [97]. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην ηλεκτρονική απορρόφηση του GO, η οποία εμφανίζει μεν μια κορυφή υψηλής ενέργειας στα 230 nm λόγω της μετάβασης π - π^* των γραφιτικών περιοχών sp^2 , καθώς και μια ευρεία κορυφή στα ~300 nm εξαιτίας της μετάβασης n - π^* των δεσμών $\text{C}=\text{O}$, εκτείνεται, όμως, σε όλο το ορατό λόγω της ανομοιογένειας της δομής του οξειδίου του γραφενίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.16. Για τη λήψη του φάσματος ηλεκτρονικής απορρόφησης του GO μια μικρή ποσότητα του νανοκολλοειδούς διαλύματος, με το οποίο πραγματοποιήθηκε η επιφανειακή τροποποίηση των υμενίων, αραιώθηκε σε συγκέντρωση 0.08 mg/ml. Αντίθετα, η εναπόθεση των νανοφύλλων δεν επηρέασε τη θέση των φωτονικών χασμάτων, επειδή η εισαγωγή του οξειδίου του γραφενίου δεν επηρέασε το μέγεθος των μακροπόρων και τη δομή των φωτονικών κρυστάλλων, όπως παρατηρήθηκε και από τις εικόνες SEM. Παρόμοια, ελαττώθηκε η ένταση στα φάσματα των υμενίων P25 και PC_{mix} μετά την επιφανειακή τους τροποποίηση.



Σχήμα 4.16 Φάσματα απορρόφησης UV-vis αραιωμένου υδατικού διαλύματος GO.

4.3 Φωτοκαταλυτική δράση

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης των καθαρών και τροποποιημένων υμενίων TiO_2 στην αποικοδόμηση του ρύπου MB στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού και ορατού φωτός. Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα οπτικής απορρόφησης της χρωστικής ουσίας για τα δείγματα PC425 και nanoGO-PC425 συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης στο υπεριώδες-ορατό.



Σχήμα 4.17 Φάσματα οπτικής απορρόφησης της χρωστικής MB για το δείγμα PC425 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την τροποποίησή του με νανοκολλοειδές GO σε διαφορετικούς χρόνους ακτινοβόλησης στο υπεριώδες-ορατό.

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.3, η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρύπου σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert (Σχέση 2.19). Από το Σχήμα 16 παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης, η απορρόφηση και, κατ' επέκταση, η συγκέντρωση του MB μειώνεται. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης C σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H) δίνεται [126, 176-179]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (4.3)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε μια χρονική στιγμή t , K είναι ο συντελεστής προσρόφησης του ρύπου και k_r είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης. Αν $C(0) \equiv C_0$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου τη χρονική στιγμή $t = 0$, ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης r_0 είναι:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad (4.4)$$

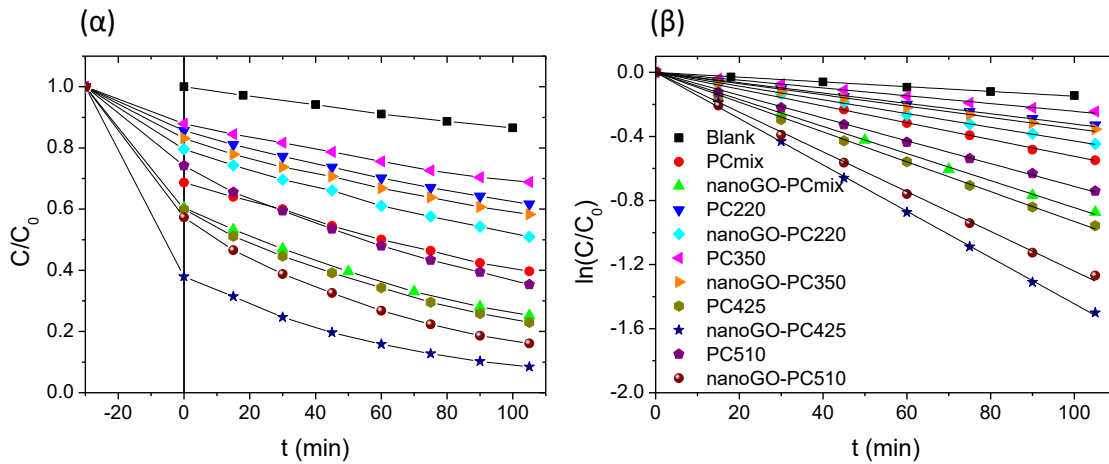
Για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ($K C \ll 1$), ο ρυθμός αποικοδόμησης του ρύπου ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης. Ειδικότερα, ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται:

$$\frac{dC}{dt} = -k_r K C \quad (4.5)$$

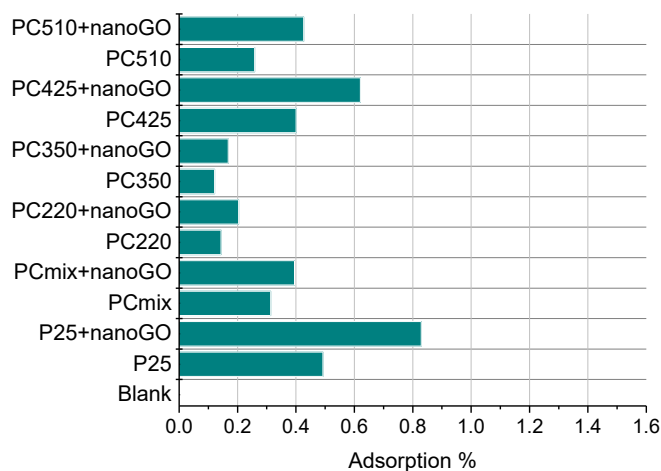
Θέτοντας $k_{app} = k_r K$ προκύπτει:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{app} C \rightarrow C(t) = C_0 e^{-k_{app} t} \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k_{app} t \quad (4.6)$$

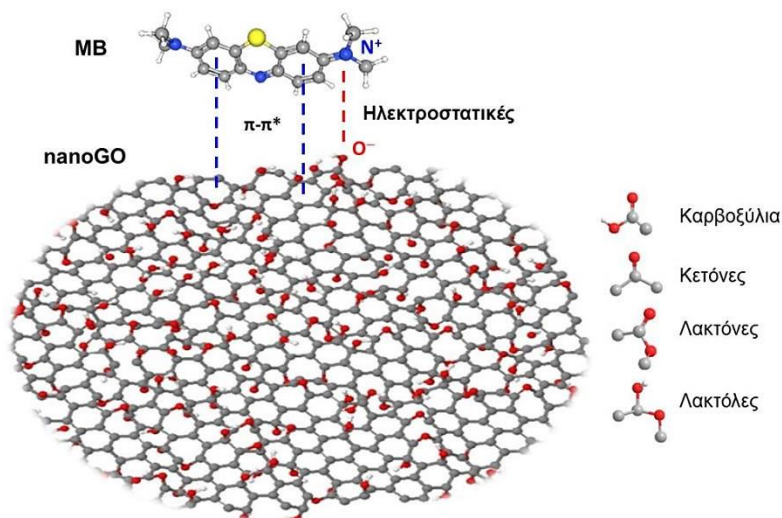
Η γραφική παράσταση της συνάρτησης $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ είναι ευθεία γραμμή από τη κλίση της οποίας μπορεί να προσδιοριστεί η σταθερά k_{app} . Στα Σχήματα 4.18α και 4.18β παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις $\frac{C}{C_0} = f(t)$ και $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$, αντίστοιχα, για όλα τα υμένια πριν και μετά την τροποποίησή τους με το νανοκολλοειδές GO. Σε όλες τις περιπτώσεις η συνάρτηση $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ μεταβάλλεται γραμμικά επιβεβαιώνοντας ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση ακολουθεί κινητική 1^η τάξης. Παράλληλα, διαπιστώνεται σημαντική προσρόφηση (%) της χρωστικής ουσίας στο σκοτάδι, που μεταβάλλεται με τη διάμετρο των αντιστρώφων οπαλίων και κυρίως την παρουσία νανοφύλλων GO.



Σχήμα 4.18 Κινητικές της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ρύπου MB για καθαρά και τροποποιημένα με νανοφύλλα GO υμένια υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας. Σε όλες τις περιπτώσεις η αποικοδόμηση της χρωστικής ουσίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.



Σχήμα 4.19 Προσρόφηση του ρύπου MB στα υμένια TiO_2 πριν και μετά την τροποποίηση τους με νανοφύλλα GO, στο σκοτάδι.

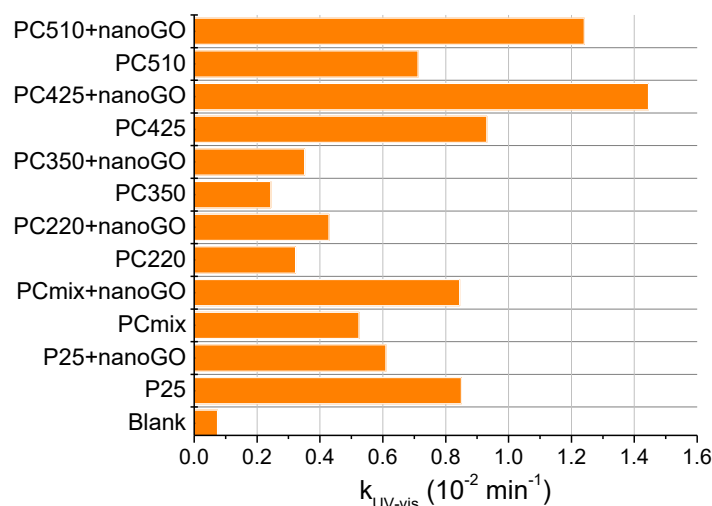


Σχήμα 4.20 Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων της χρωστικής MB με τα νανοφύλλα GO.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.19 παρουσιάζεται η προσρόφηση του MB στην επιφάνεια των υμενίων στο σκοτάδι, όπως προσδιορίζεται από τις γραφικές παραστάσεις $\frac{C}{C_0} = f(t)$. Από τους καθαρούς φωτονικούς κρυστάλλους, τη μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει το υμένιο PC425, γεγονός που υποδεικνύει ότι το δείγμα αυτό διαθέτει τον καλύτερο συνδυασμό μακρο- και μεσοπόρων, ο οποίος διευκολύνει τα μόρια της χρωστικής ουσίας να εισέλθουν και να διαχυθούν στο εσωτερικό του. Όταν τα αντίστοιχα οπάλια τροποποιούνται με τα νανοφύλλα, η προσρόφηση του ρύπου αυξάνεται σημαντικά. Η συμπεριφορά αυτή μάλιστα είναι εντονότερη στα υμένια PC425 και PC510, τα οποία διαθέτουν περισσότερη ποσότητα nanoGO στην επιφάνειά τους, όπως διαπιστώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman. Αναλυτικότερα, η εισαγωγή των νανοφύλλων οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης κατά ένα παράγοντα 1.45, 1.43, 1.56 και 1.67 για τα υμένια PC220, PC350, PC425 και PC510, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά

αυτή μπορεί να αποδοθεί στις λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που διαθέτει το οξείδιο του γραφενίου, όπως για παράδειγμα υδροξύλια (-OH) και καρβοξύλια (-COOH), οι οποίες φέρουν αρνητικό φορτίο και αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τις θετικά φορτισμένες αμινομάδες που διαθέτουν κατιονικές χρωστικές ουσίες, όπως το κυανό του μεθυλενίου (Σχήμα 4.20). Οι ηλεκτροστατικές αυτές αλληλεπιδράσεις μπορούν να ενισχυθούν περαιτέρω και από τη σύζευξη π-π των ηλεκτρονίων sp^2 του GO με απεντοπισμένα ηλεκτρόνια στους αρωματικούς δακτυλίους της χρωστικής ουσίας [180]. Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 4.19, όμως, η μεγαλύτερη προσρόφηση ρύπου δεν παρατηρείται για τους φωτονικούς κρυστάλλους αλλά για τα τροποποιημένα μεσοπορώδη υμένα P25. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη κάλυψη της επιφάνειάς τους από τα νανοφύλλα, όπως διαπιστώθηκε από τις εικόνες EF-TEM (Σχήμα 4.8).

Από την κλίση της κάθε γραφικής παράστασης $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ προσδιορίζεται η αντίστοιχη κινητική σταθερά k_{UV-Vis} της αντίδρασης. Οι τιμές k_{UV-Vis} όλων των υμενίων παρατίθενται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα του Σχήματος 4.21.



Σχήμα 4.21 Κινητικές σταθερές k_{UV-Vis} της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MB για τα καθαρά και τροποποιημένα υμένα υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού φωτός.

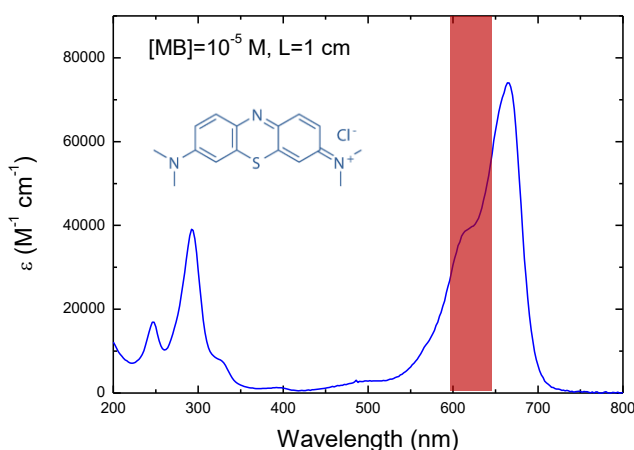
Από τα μη τροποποιημένα υμένα, την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση εμφανίζει το δείγμα PC425, ξεπερνώντας τα υμένα P25 κατά ένα ποσοστό περίπου 11 %. Η καλή απόδοση του PC425 οφείλεται αφενός στη μεγαλύτερη προσρόφηση ρύπου που παρουσιάζει το δείγμα αυτό σε σχέση με τους άλλους φωτονικούς κρυστάλλους, αφετέρου στην συνεισφορά των αργών φωτονίων. Ειδικότερα, όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.3, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων τα αντίστροφα οπάλια είναι βυθισμένα στο υδατικό διάλυμα MB. Αυτό έχει ως συνέπεια ο δείκτης διάθλασης του υλικού που περιβάλλει την τιτανία να μεγαλώνει (το υλικό είναι πλέον το νερό αντί του αέρα) και τα φωτονικά χάσματα να μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με αυτά που παρατηρούνται στα φάσματα της κατοπτρικής ανάκλασης (Πίνακας 4.2). Οι καινούργιες θέσεις των φωτονικών χασμάτων προσδιορίζονται από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg. Πιο αναλυτικά, λαμβάνοντας

υπ' όψιν τον παράγοντα πλήρωσης 1-f που προσδιορίστηκε με τη βοήθεια των φασμάτων R% και τον δείκτη διάθλασης του νερού, $n_{H_2O}=1.33$, υπολογίζονται από τη σχέση 4.2 και τον τροποποιημένο νόμο του Bragg ο ενεργός δείκτης διάθλασης $n_{eff}(H_2O)$ και η θέση του φωτονικού χάσματος στο νερό (λ_{H_2O}), αντίστοιχα. Οι τιμές των $n_{eff}(H_2O)$ και λ_{H_2O} για όλα τα υμένια αναγράφονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4. Μήκη κύματος των φωτονικών χασμάτων στο νερό.

Δείγμα	$\lambda_{exp} (nm)(15^\circ)$	$n_{eff}(H_2O)$	$\lambda_{H_2O} (nm)$
PC220	330	1.66	380
PC350	420	1.55	505
PC425	530	1.59	625
PC510	625	1.60	734

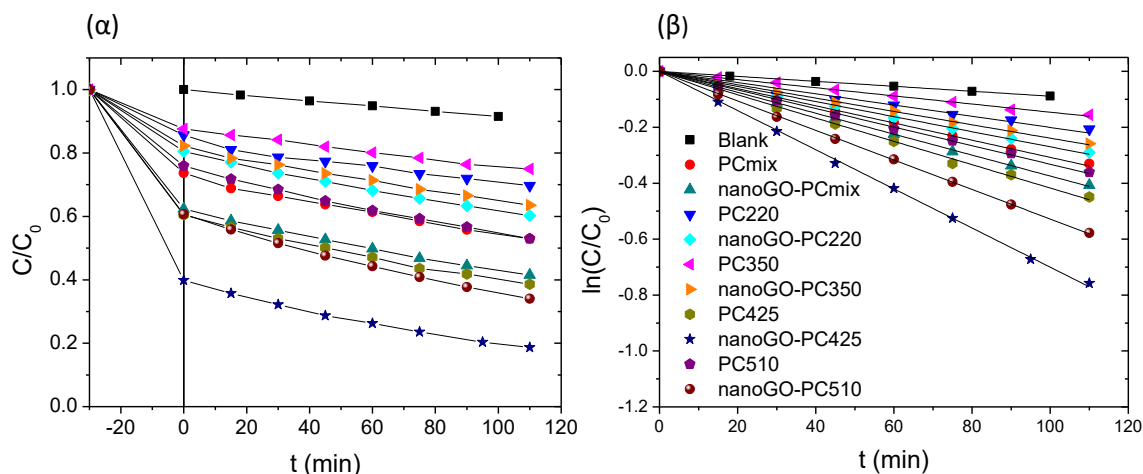
Παρατηρείται ότι το φωτονικό χάσμα του υμενίου PC425 μετατοπίζεται στα 625 nm. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ερυθρό άκρο του χάσματος αυτού (η περιοχή, δηλαδή, όπου τα αργά φωτόνια είναι εντοπισμένα στο σκελετό της πιτανίας) να βρίσκεται μέσα στη περιοχή ηλεκτρονικής απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.22. Στην φασματική περιοχή, λοιπόν, που απορροφά το MB η ακτινοβολία υφίσταται περισσότερες σκεδάσεις, οδηγώντας σε αύξηση του πλήθους φωτοεπαγόμενων φορέων του ρύπου και στην επιτάχυνση της φωτοκατάλυσης. Η παρουσία των αργών φωτονίων στο PC425 επιβεβαιώνεται και από τη σύγκρισή του με το υμένιο PC_{mix}. Το δείγμα PC_{mix} διαθέτει το ίδιο είδος κρυσταλλιτών ανατάση και παρουσιάζει παρόμοια προσρόφηση MB με το PC425. Επίσης, η δομή του είναι μακρο-μεσοπορώδης αλλά όχι περιοδική, αποκλείοντας την ύπαρξη φωτονικών φαινομένων. Παρατηρείται ότι η σταθερά k_{UV-vis} του PC425 είναι κατά έναν παράγοντα 1.78 μεγαλύτερη από αυτή του PC_{mix}, γεγονός που αποδίδεται στα αργά φωτόνια. Μια μικρή φωτονική ενίσχυση ενδεχομένως να υπάρχει και στο υμένιο PC510, του οποίου το φωτονικό χάσμα μετατοπίζεται στα 734 nm. Στην περίπτωση αυτή η ενίσχυση προέρχεται από τα ιώδη αργά φωτόνια, η περιοχή των οποίων πέφτει μέσα στην περιοχή απορρόφησης της χρωστικής ουσίας.



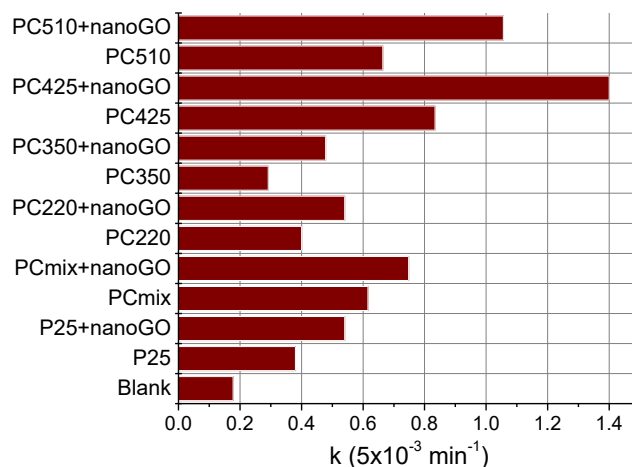
Σχήμα 4.22 Το φωτονικό χάσμα του υμενίου PC425 (κόκκινη ζώνη) μετατοπίζεται στα 625 nm, με αποτέλεσμα το ερυθρό άκρο του να πέφτει μέσα στην περιοχή ηλεκτρονικής απορρόφησης του MB, η οποία εμφανίζει μέγιστο στα 664 nm.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 4.21 παρατηρείται, επίσης, ότι οι κινητικές σταθερές $k_{\text{UV-Vis}}$ των τροποποιημένων φωτονικών υμενίων είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των καθαρών αντιστρόφων οπαλίων, δείχνοντας ότι μετά την εισαγωγή του nanoGO, η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται γρηγορότερα. Ειδικότερα, υπολογίζεται ότι, μετά την επιφανειακή τροποποίηση, η κινητική σταθερά αυξάνει κατά ένα παράγοντα 1.40, 1.45, 1.55 και 1.75 για τα δείγματα PC220, PC350, PC450 και PC510, αντίστοιχα. Η σχετική ενίσχυση της φωτοκατάλυσης είναι εντονότερη στα υμένια με μεγαλύτερους πόρους και μεγαλύτερη κάλυψη των τοιχωμάτων από τα νανοφύλλα GO, επειδή τα δείγματα αυτά προσροφούν περισσότερη ποσότητα ρύπου. Από όλους τους φωτονικούς κρυστάλλους, όμως, την υψηλότερη $k_{\text{UV-Vis}}$ παρουσιάζει το δείγμα nanoGO-PC425, συνδυάζοντας τη μεγάλη προσρόφηση του MB με τη φωτονική ενίσχυση. Πρέπει, βέβαια, να σημειωθεί ότι η παρουσία του GO μπορεί να επηρεάσει ευεργετικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση των αντιστρόφων οπαλίων προκαλώντας και μείωση της επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 1.2.3, κατά τη διάρκεια αποικοδόμησης της χρωστικής ουσίας υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός τα ηλεκτρόνια του TiO_2 τα οποία δεν επανασυνδέονται, αλληλεπιδρούν με προσροφημένα μόρια O_2 και H_2O και σχηματίζουν ρίζες οξυγόνου και ρίζες υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν, στη συνέχεια, με τον ρύπο, προκαλώντας την οξειδωση και την αποσύνθεσή του. Η διάσπαση του MB, όμως, μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω του μηχανισμού αυτο-αποικοδόμησης [126]. Κατά τον μηχανισμό αυτό, ηλεκτρόνια του ίδιου του έγχρωμου ρύπου, τα οποία έχουν διεγερθεί με ορατή ακτινοβολία, αντί να αποδιεγερθούν στη βασική κατάσταση του μορίου, εγγέονται μέσω της διεπιφάνειας χρωστικής/τιτανίας στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , δημιουργώντας στη συνέχεια οξειδωτικές ρίζες. Η χρωστική ουσία μεταβαίνει σε κατάσταση κατιονικής ρίζας, αντιδρά με τις ρίζες αυτές και αποσυντίθεται. Η παρουσία του GO στους φωτονικούς κρυστάλλους μπορεί να ενισχύσει τον διαχωρισμό φορτίου με τον εξής τρόπο: Η ζώνη αγωγιμότητας του GO βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας. Ηλεκτρόνια του TiO_2 που αποδιεγείρονται, αντί να επανασυνδεθούν με τις οπές, μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του GO, όπου μπορούν να δημιουργήσουν δραστικές ρίζες, όπως ρίζες υπεροξειδίων. Με τον τρόπο αυτό η επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων μειώνεται και ο αριθμός των οξειδωτικών ριζών αυξάνεται. Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να ενισχύσει, όμως, και τον μηχανισμό της αυτοαποικοδόμησης, προσροφώντας περισσότερα μόρια MB, τα οποία εγγέουν τα ηλεκτρόνια τους μέσω της διεπιφάνειας χρωστικής/GO στο GO. Τελικά, τα μόρια της χρωστικής ουσίας αποσυντίθενται αντιδρώντας είτε απευθείας με ρίζες υδροξυλίου που έχουν δημιουργηθεί από οπές στη ζώνη σθένους του TiO_2 , είτε με οξειδωτικές ρίζες που έχουν δημιουργηθεί στα φύλλα GO [176, 181].

Με σκοπό να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη του μηχανισμού αυτοαποικοδόμησης της χρωστικής ουσίας, διεξάχθηκαν πειράματα φωτοκατάλυσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κινητικές αποικοδόμησης του ρύπου για τα καθαρά και τροποποιημένα υμένια. Παρατηρείται ότι η αποσύνθεση του MB πραγματοποιείται και υπό την επίδραση ορατού φωτός, παρά το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια του TiO_2 δεν μπορούν να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος της τιτανίας (3.0-3.2 eV). Στο Σχήμα 4.24 αναγράφονται συγκεντρωτικά οι κινητικές σταθερές k_{Vis} των υμενίων.



Σχήμα 4.23 Κινητικές αποικοδόμησης του ρύπου MB υπό την επίδραση ορατού φωτός για τα υμένια πριν και μετά την τροποποίησή τους με νανοφύλλα GO. Η διάσπαση του ρύπου πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της αυτό-αποικοδόμησης και ακολουθεί κινητικής πρώτης τάξης.



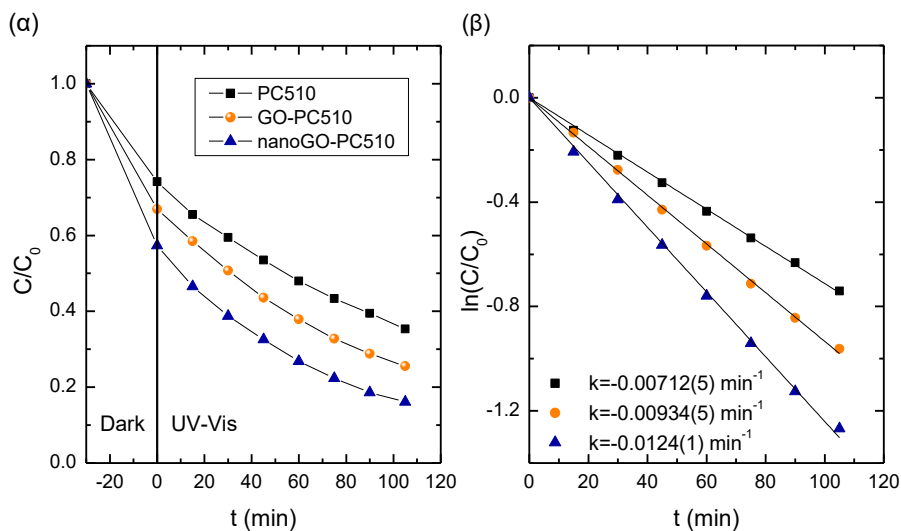
Σχήμα 4.24 Κινητικές σταθερές k_{vis} της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MB για τα καθαρά και τροποποιημένα υμένια υπό την επίδραση ορατού φωτός.

Η παρουσία των νανοφύλλων GO ενισχύει και την φωτοκατάλυση στο ορατό εξαιτίας της μεγαλύτερης προσρόφησης των μορίων MB που αυτά προκαλούν, η οποία ενισχύει τον μηχανισμό της αυτοαποικοδόμησης. Επειδή στη φωτοκατάλυση με ορατή ακτινοβολία απουσιάζουν οι ενδογενώς φωτοεπαγώμενοι φορείς του TiO_2 , οι σταθερές k_{vis} είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες k_{UV-vis} . Την καλύτερη απόδοση την παρουσιάζουν και στην περίπτωση αυτή τα υμένια PC425 και nanoGO-PC425.

Σε αντίθεση με τους φωτονικούς κρυστάλλους, η παρουσία του GO δεν έχει ευεργετική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων P25. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η σταθερά k_{UV-vis} του δείγματος P25 μειώνεται μετά την εισαγωγή του GO, ενώ η σταθερά k_{vis} αυξάνει πολύ λίγο. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην κάλυψη των πόρων των υμενίων P25 από τα νανοφύλλα GO, όπως παρατηρήθηκε από

τις εικόνες HRTEM, η οποία εμπόδισε τα μόρια του MB να εισέλθουν και να διαχυθούν στο εσωτερικό τους (διαστάσεις μορίου MB: $17.0 \times 7.6 \times 3.3 \text{ \AA}$).

Αντίστοιχα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν για αντίστροφα οπάλια GO-PC510, τα οποία είχαν τροποποιηθεί με φύλλα GO μεγέθους μερικών μικρομέτρων. Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται συγκριτικά οι κινητικές αποικοδόμησης του MB για τα δείγματα PC510, GO-PC510 και nanoGO-PC510 υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας. Παρατηρείται ότι τα νανοφύλλα GO έχουν μεγαλύτερη ικανότητα στην προσρόφηση της χρωστικής ουσίας σε σχέση με τα μεγαλύτερα φύλλα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο πλήθος άκρων και ατελειών που διαθέτουν τα νανοφύλλα, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία περισσότερων ομάδων οξυγόνου και μεγαλύτερου επιφανειακού φορτίου [97]. Διαπιστώνεται, ακόμη, ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται πιο αργά στην περίπτωση του δείγματος GO-PC510, καθώς η κινητική σταθερά του είναι 33% μικρότερη από αυτή του δείγματος nanoGO-PC510. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται αφενός στη μικρότερη κάλυψη του δείγματος GO-PC510 από οξείδιο του γραφενίου, όπως παρατηρήθηκε από τη φασματοσκοπία Raman, αφετέρου στο μεγαλύτερο μέγεθος των φύλλων GO, τα οποία καλύπτουν τους πόρους των αντιστρόφων οπαλίων, εμποδίζοντας με τον τρόπο αυτόν τη διάχυση των μορίων MB στο εσωτερικό το φωτονικού κρυστάλλου.



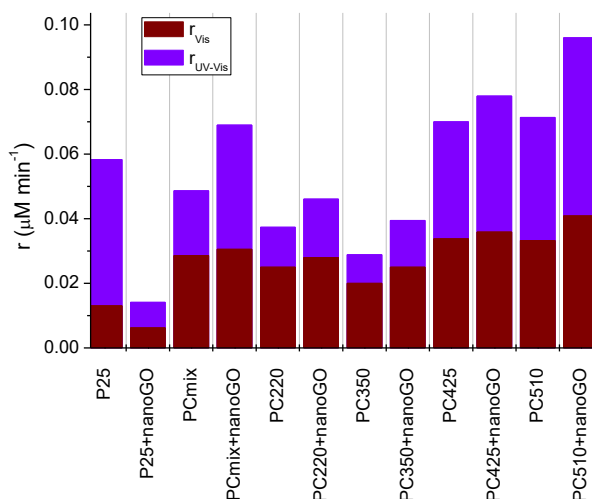
Σχήμα 4.25 Κινητικές αποικοδόμησης του MB για τα υμένια PC510, GO-PC510 και nanoGO-PC510 υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού φωτός.

Επειδή η προσρόφηση του ρύπου στο σκοτάδι είναι διαφορετική για κάθε δείγμα (Σχήμα 4.19), οι αρχικές συγκεντρώσεις C_0 του MB στα υδατικά διαλύματα διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους τόσο κατά τις φωτοκαταλύσεις με υπεριώδους-ορατή όσο και με ορατή ακτινοβολία (Σχήματα 4.18α και 4.21α). Το γεγονός αυτό μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό αποσύνθεσης της χρωστικής ουσίας σε κάθε περίπτωση [181]. Για να επιβεβαιωθούν, λοιπόν, τα συμπεράσματα που προέκυψαν για τις φωτοκαταλυτικές αποδόσεις των δειγμάτων, λαμβάνοντας υπ' όψιν και τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις C_0 , υπολογίζεται ο ρυθμός αντίδρασης r για κάθε υμένιο. Πιο

συγκεκριμένα, θεωρώντας ότι οι κινητικές αποικοδόμησης πρώτης τάξης περιγράφονται από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H) σύμφωνα με τις Σχέσεις (4.3)-(4.6) [126, 176], ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος του C_0 για μικρές συγκεντρώσεις ($< \text{mM}$) του MB, δηλαδή:

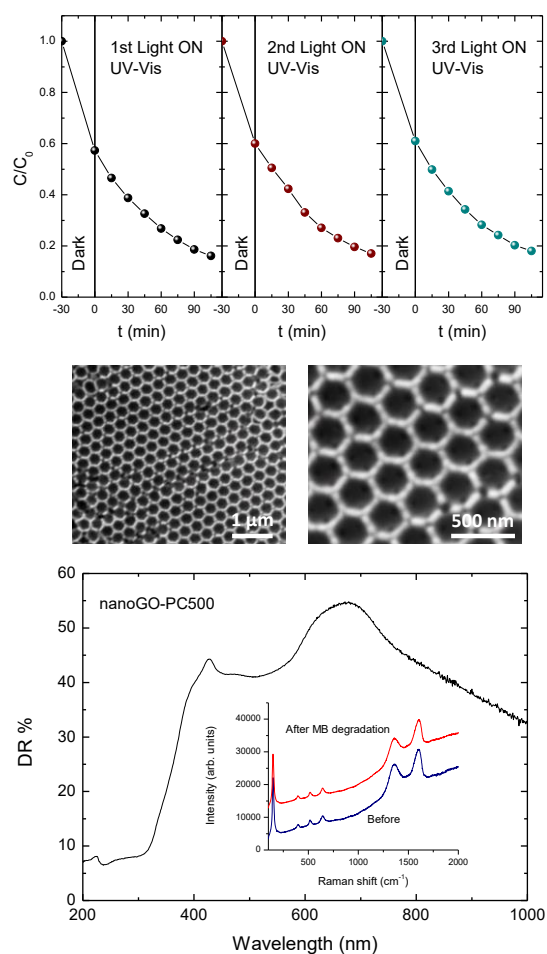
$$r = k_{app} C_0 \quad (4.7)$$

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.26 συγκρίνονται οι ρυθμοί αντίδρασης r_{UV-vis} και r_{Vis} για όλα τα καθαρά και τροποποιημένα με νανοφύλλα GO υμένια υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των καθαρών φωτονικών κρυστάλλων, η μεγαλύτερη τιμή του r_{UV-vis} παρατηρείται για τα δείγματα PC425 και PC510 λόγω της παρουσίας φωτονικών φαινομένων. Μετά την εισαγωγή του οξειδίου του γραφενίου οι ρυθμοί r_{UV-vis} αυξάνουν σημαντικά, ακολουθώντας τη μεταβολή των k_{UV-vis} , γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η τροποποίηση της επιφάνειας των δειγμάτων με nanoGO επιδρά ευεργετικά στη φωτοκαταλυτική τους δράση, όχι μόνο μέσω της μεγαλύτερης προσρόφησης του MB, αλλά και μέσω του ισχυρότερου διαχωρισμού των φωτοεπαγόμενων φορέων. Εξαιρέση παρουσιάζει το υμένιο nanoGO-P25, εξαιτίας της κάλυψης των μεσοπórων του από τα νανοφύλλα. Σε αντίθεση με τους ρυθμούς r_{UV-vis} , οι ρυθμοί αντίδρασης r_{Vis} των τροποποιημένων υμενίων διαφέρουν ελάχιστα από αυτούς των καθαρών δειγμάτων, παρουσιάζοντας μόνο μια πολύ μικρή άνοδο. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι η μεγάλη αύξηση των κινητικών σταθερών k_{Vis} που παρατηρήθηκε μετά την τροποποίηση των υμενίων, ήταν κυρίως αποτέλεσμα της ισχυρής προσρόφησης του ρύπου πάνω στο GO και όχι του διαχωρισμού φορτίου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία του μηχανισμού αυτοαποικοδόμησης κατά τη φωτοκατάλυση με ορατό φως, όπου απαιτείται επαφή του ρύπου με την επιφάνεια του καταλύτη και όπου η μεγάλη προσρόφηση τη χρωστικής ουσίας παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.



Σχήμα 4.26 Ρυθμοί r_{UV-vis} και r_{Vis} υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας αντίστοιχα.

Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι τα καθαρά και τα τροποποιημένα υμένια αναφοράς PC_{mix} παρουσιάζουν καλή φωτοκαταλυτική δράση τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού όσο και υπό την επίδραση ορατού φωτός, παρά τη μη περιοδικότητα που χαρακτηρίζει τη δομή τους, η οποία έχει ως συνέπεια την απόσβεση της φωτονικής ενίσχυσης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μακρο/μεσοπορώδη δομή των υμενίων PC_{mix} , η οποία ενισχύει την προσρόφηση και τη διάχυση των μορίων MB και μπορεί να οδηγήσει σε πολλαπλές σκεδάσεις της ακτινοβολίας στο εσωτερικό τους. Όλοι αυτοί οι παράγοντες είναι σημαντικοί στη φωτοκατάλυση σε υδατικό διάλυμα, όπου η επίδραση των αργών φωτονίων μετριάζεται, επειδή μικραίνει η διαφορά ανάμεσα στον δείκτη διάθλασης του TiO_2 και του υλικού που περιβάλλει τους φωτονικούς κρυστάλλους [182].

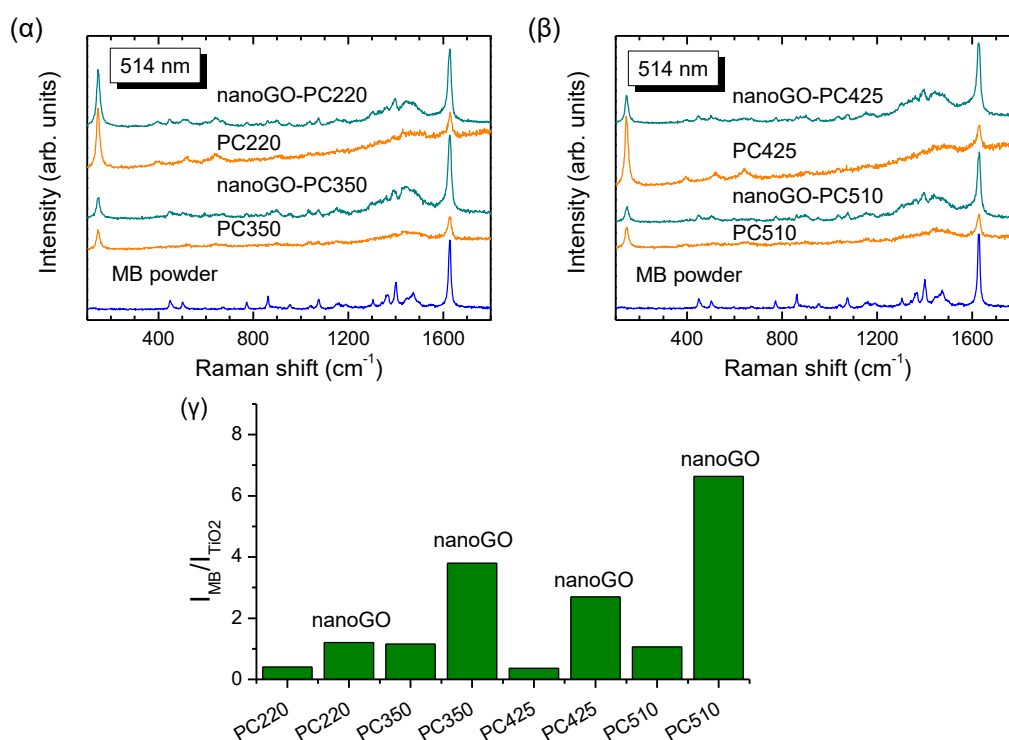


Σχήμα 4.27 Παρουσιάζονται διαδοχικά οι κινητικές αποικοδόμησης του ρύπου MB υπό την επίδραση UV-vis ακτινοβολίας, οι εικόνες SEM και τα φάσματα διάχυτης (DR%) ανάκλασης του υμενίου nanoGO-PC510 μετά από τρεις συνεχόμενες φωτοκαταλύσεις. Στο ένθετο του τρίτου σχήματος φαίνονται και τα φάσματα Raman του ίδιου δείγματος στα 514 nm πριν και μετά τις φωτοκαταλύσεις.

Τέλος, διεξάχθηκαν συνεχόμενα πειράματα φωτοκατάλυσης με το δείγμα nanoGO-PC510 με σκοπό να επιβεβαιωθεί η σταθερότητα των δειγμάτων. Πράγματι, μετρήσεις SEM, UV-vis και Raman φανερώνουν ότι το δείγμα διατηρεί τη δομή, τις φωτονικές του ιδιότητες και την ποσότητα του οξειδίου του γραφενίου που προσρόφησε ακόμα και μετά από αρκετές διαδοχικές φωτοκαταλύσεις (Σχήμα 4.27), ενώ διατηρεί τη φωτοκαταλυτική του απόδοση.

4.4 Προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου

Η ικανότητα των φωτονικών κρυστάλλων στην προσρόφηση της χρωστικής ουσίας MB μελετήθηκε περαιτέρω τη φασματοσκοπία Raman στα 514 nm. Για τη λήψη των μετρήσεων τα αντίστροφα οπάλια βυθίστηκαν σε υδατικά διαλύματα MB συγκέντρωσης 0.1 mM, όπου αφέθηκαν για 30 min στο σκοτάδι έως ότου προσροφηθεί το MB και επέλθει ισορροπία. Στην περίπτωση αυτή, στα φάσματα Raman, εκτός από τις κορυφές του ανατάση και του GO, αναμένεται να εμφανιστούν και οι χαρακτηριστικές κορυφές του MB. Στα σχήματα 4.28α και 4.28β παρατίθενται τα φάσματα των καθαρών και των τροποποιημένων αντιστρώφων οπαλίων συγκριτικά με ένα φάσμα σκόνης καθαρού MB, με στόχο να ταυτοποιηθούν οι κορυφές Raman της χρωστικής ουσίας. Η ισχυρότερη κορυφή του MB παρατηρείται στα 1628 cm^{-1} και προέρχεται από την ταλάντωση των δακτυλίων άνθρακα C-C. Στα φάσματα Raman των τροποποιημένων υμενίων δεν διακρίνονται οι ζώνες G και D διότι επικαλύπτονται από τις κορυφές της χρωστικής ουσίας.



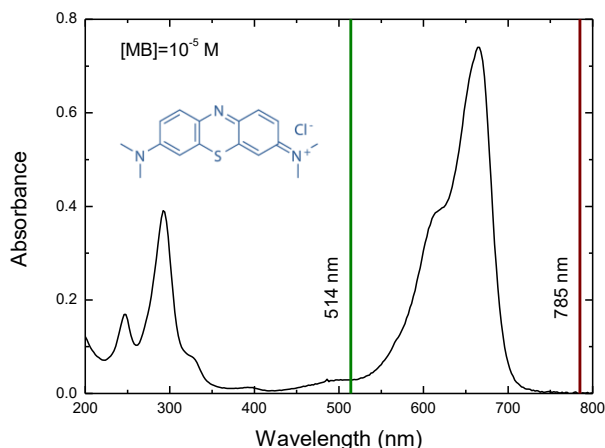
Σχήμα 4.28 (α), (β) Φάσματα Raman καθαρών και τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων μετά προσρόφηση του ρυλίου MB (0.1 mM) στα 514 nm, (γ) Ο λόγος I_M/I_{Eg} συναρτήσει του μέγεθος των πόρων των φωτονικών κρυστάλλων.

Στο Σχήμα 4.28γ παρουσιάζεται ο λόγος της έντασης (I_M) της ισχυρότερης κορυφής του MB προς την ένταση της ισχυρότερης κορυφής του ανατάση E_g (148 cm^{-1}) για όλα τα δείγματα. Οι τιμές του I_M/I_{Eg} σημειώνουν μία έντονη αύξηση μετά την τροποποίηση των δειγμάτων με νανοφύλλα GO, υποδεικνύοντας ότι τα αντιστροφικά οπάλια προσροφούν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπου μετά την εισαγωγή του οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνειά τους. Παρατηρείται, επίσης, ότι ο λόγος I_M/I_{Eg} των καθαρών και των τροποποιημένων υμενίων PC350 είναι μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν των καθαρών και τροποποιημένων υμενίων PC425 αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, όπου τη μεγαλύτερη προσρόφηση την παρουσίαζε το δείγμα PC425 και τη μικρότερη το υμένιο PC350 (Σχήμα 4.19). Η αντίθεση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη ύπαρξη φωτονικών φαινομένων στην περίπτωση των μετρήσεων με τη φασματοσκοπία Raman. Ειδικότερα, η ακτινοβολία των 514 nm πέφτει στη φασματική περιοχή των αργών φωτονίων του δείγματος PC350 και, συγκεκριμένα, στο άκρο του φωτονικού χάσματος προς το ερυθρό, με αποτέλεσμα να υφίσταται περισσότερες σκεδάσεις και να ενισχύει το σήμα Raman της χρωστικής ουσίας, παρόλο που η ποσότητα του MB στην επιφάνεια του δείγματος δεν είναι μεγάλη. Η ενίσχυση του σήματος Raman μέσω αργών φωτονίων έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη υποστρωμάτων επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering–SERS) απαλλαγμένων από ευγενή μέταλλα [103, 183]. Το αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται στην περίπτωση του υμενίου PC425. Η ακτινοβολία των 514 nm πέφτει πολύ κοντά στο φωτονικό χάσμα, το οποίο εμφανίζεται στα 530 nm, με αποτέλεσμα να υφίσταται ισχυρή ανάκλαση και η ένταση των κορυφών του MB να ελαττώνεται, ανεξάρτητα από την ποσότητα του ρύπου που έχει προσροφηθεί από το υμένιο.

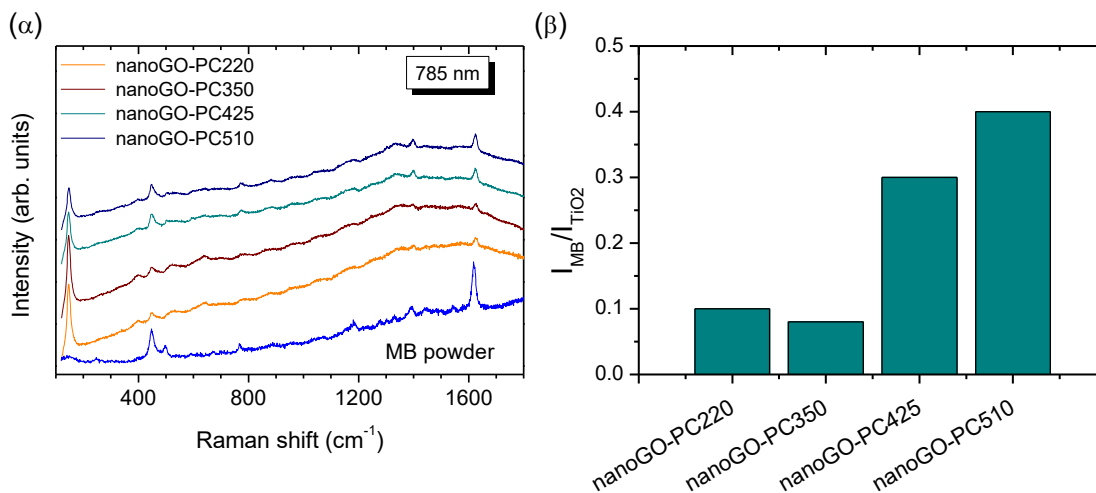
Για να επιβεβαιωθεί η επίδραση των αργών φωτονίων στην ένταση του σήματος Raman διεξάχθηκαν αντίστοιχα πειράματα με διέγερση στα 785 nm. Το συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτά στα οποία εμφανίζονται τα φωτονικά χάσματα των περισσοτέρων αντιστροφικών οπαλίων (Πίνακας 4.4), με αποτέλεσμα η φωτονική ενίσχυση να μετριάζεται. Επιπλέον, σε αντίθεση με τη διέγερση στο ορατό, δεν παρατηρείται αύξηση της έντασης των κορυφών του ρύπου λόγω ηλεκτρονικής απορρόφησης. Πράγματι, από το Σχήμα 4.29 φαίνεται ότι η ακτινοβολία των 514 nm μπορεί να προκαλέσει μια ασθενή ηλεκτρονική απορρόφηση ενισχύοντας το σήμα Raman του MB, καθώς πέφτει μέσα στην περιοχή που απορροφά ο ρύπος. Αντίθετα, μια τέτοιου είδους ενίσχυση δεν μπορεί να παρατηρηθεί με διέγερση στο εγγύς-υπέρυθρο (NIR), διότι το μήκος κύματος των 785 nm βρίσκεται έξω από την περιοχή αυτή.

Εξαιτίας της μειωμένης έντασης του σήματος Raman στα 785 nm, τα φάσματα των καθαρών αντιστροφικών οπαλίων δεν παρουσιάζουν καθόλου κορυφές MB. Ασθενές σήμα Raman ανιχνεύεται μόνο στα τροποποιημένα δείγματα, καθώς αυτά έχουν προσροφήσει περισσότερη ποσότητα χρωστικής ουσίας (Σχήμα 4.30α). Οι κορυφές του MB στα φάσματα των τροποποιημένων δειγμάτων είναι, βέβαια, δυσδιάκριτες και λόγω του υποβάθρου που παρατηρείται, το οποίο προέρχεται από τη φωταύγεια του GO. Στο Σχήμα 4.30β παρατίθενται οι αντίστοιχοι λόγοι I_M/I_{Eg} . Όπως προσδιορίστηκε και από τα πειράματα φωτοκατάλυσης, τη μικρότερη προσρόφηση ρύπου παρουσιάζει το δείγμα nanoGO-PC350. Ο λόγος I_M/I_{Eg} , όμως, δεν παίρνει τη μέγιστη τιμή του για το δείγμα nanoGO-PC425, όπως θα αναμενόταν από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα, αλλά για το

υμένιο nanoGO-PC510. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται πιθανότατα με την ύπαρξη μια μικρής φωτονικής ενίσχυσης στο δείγμα nanoGO-PC510, η οποία προέρχεται από το γεγονός ότι το μήκος κύματος 785 nm της διεγείρουσας ακτινοβολίας βρίσκεται κοντά στην περιοχή αργών φωτονίων προς το ερυθρό, όπως παρατηρείται και από το αντίστοιχο φάσμα διάχυτης ανάκλασης (Σχήμα 4.13δ) [184].



Σχήμα 4.29 Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης 10^{-5} M σε σύγκριση με τις διεγείροντες δέσμες laser μήκους κύματος 514 και 785 nm.



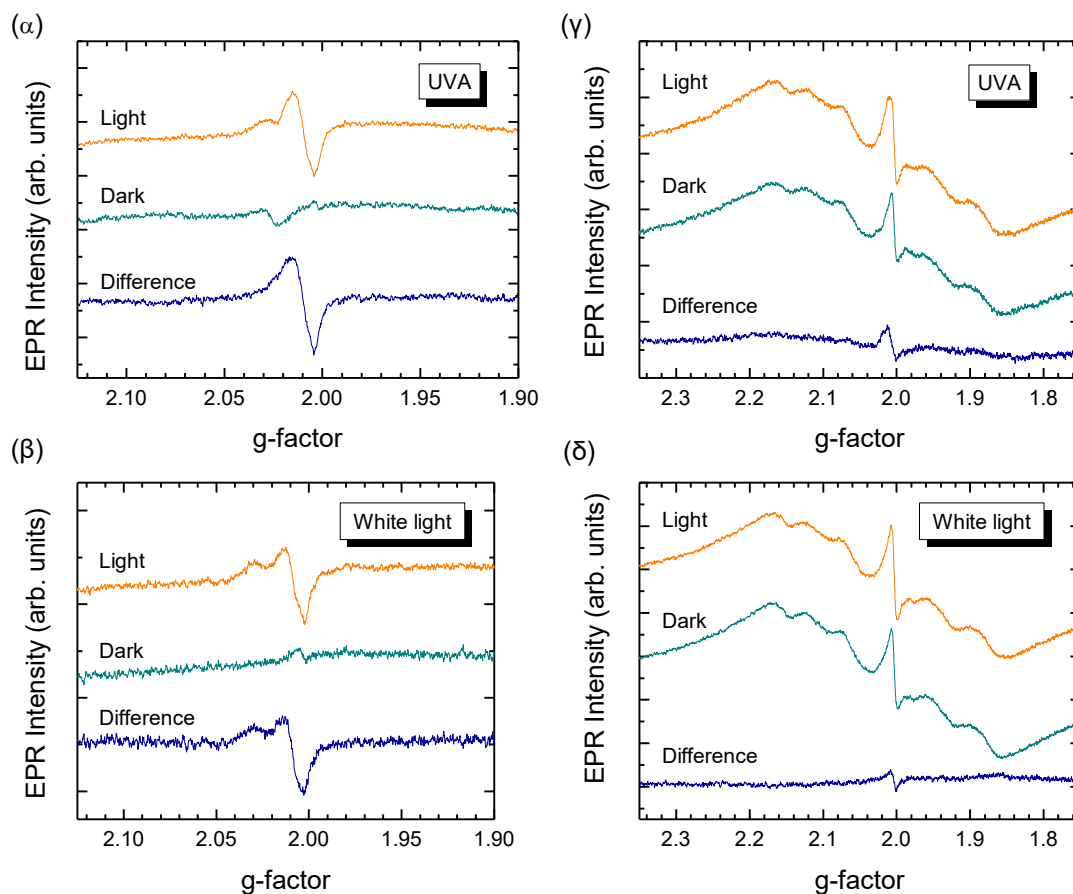
Σχήμα 4.30 (α) Φάσματα Raman των τροποποιημένων αντιστρώφων οπαλίων μετά την προσρόφηση του ρυंपου MB (0.1 mM) με διέγερση στα 785 nm, (β) Εξάρτηση του λόγου $I_{\text{MB}}/I_{\text{Eg}}$ από το μέγεθος των πόρων των αντιστρώφων οπαλίων στα 785 nm.

4.5 Διαχωρισμός φορτίου

4.5.1 Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός

Σε προηγούμενο εδάφιο αναφέρθηκε ότι, εκτός από την εξαιρετική ικανότητα τους στην προσρόφηση του MB, τα νανοφύλλα GO μπορούν να επιδράσουν ευεργετικά στη φωτοκαταλυτική δράση των φωτονικών υμενίων και μέσω της διεπιφανειακής

μεταφοράς ηλεκτρονίων. Για να διερευνηθεί το φαινόμενο αυτό αξιοποιήθηκε η φασματοσκοπία EPR υπό φωτισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου μειώνεται η επανασύνδεση φωτοεπαγόμενων φορέων δίνοντας τη δυνατότητα άμεσης παρατήρησης του διαχωρισμού φορτίου μέσω της παγίδευσης και του σχηματισμού παραμαγνητικών κέντρων από τα διεγερόμενα ηλεκτρόνια και οπές. Στο Σχήμα 4.31 συγκρίνονται τα φάσματα EPR των υμενίων PC425 και nanoGO-PC425, τα οποία παρουσίασαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση, πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους με UVA και λευκό φως σε θερμοκρασία $T=12$ K.



Σχήμα 4.31 (αριστερά) EPR φάσματα του δείγματος PC425 πριν και μετά τον φωτισμό του με (α) UVA ακτινοβολία και (β) λευκό φως σε $T=12$ K, (δεξιά) EPR φάσματα του δείγματος nanoGO-PC425 πριν και μετά τον φωτισμό του με (γ) UVA ακτινοβολία και (δ) λευκό φως στην ίδια θερμοκρασία.

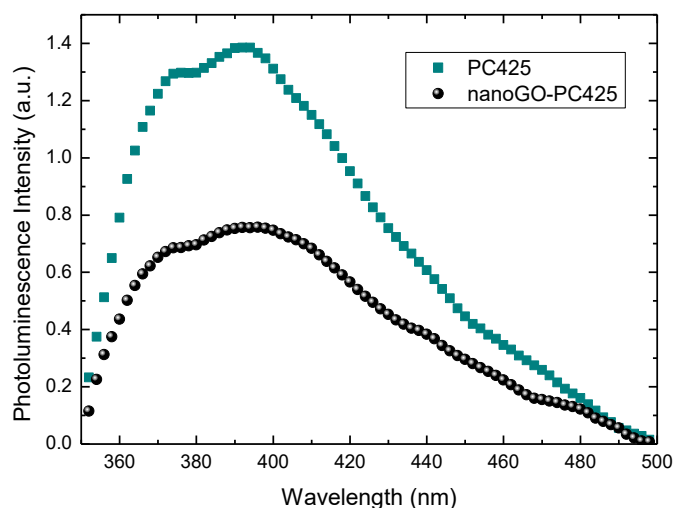
Το φάσμα του δείγματος PC425 που λήφθηκε στο σκοτάδι δεν παρουσιάζει κανένα ισχυρό σήμα, παρά μόνο μια ασθενή και στενή γραμμή συντονισμού με παράγοντα $g=2.003$, πιθανότατα εξαιτίας παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε κενά οξυγόνου [185]. Μετά τον φωτισμό του δείγματος με ακτινοβολία UVA εμφανίζεται ένα ανισοτροπικό σήμα με παράγοντα $g>2.00$, το οποίο, ύστερα από την αφαίρεση του φάσματος στο σκοτάδι, μοιάζει με φάσμα σκόνης EPR αξονικής συμμετρίας με $g_{\perp} \approx 2.014$ και $g_{\parallel} \approx 2.0044$. Το σχήμα αυτό είναι χαρακτηριστικό φωτοεπαγόμενων ριζών οξυγόνου, όπως $O^{\cdot -}$, οι οποίες

προκύπτουν από παγιδευμένες οπές σε ιόντα O^{2-} [186]. Υπό την επίδραση λευκού φωτός, εμφανίζεται ένα ευρύ σήμα EPR ρομβικής συμμετρίας με κύριες τιμές του τανυστή g : $g_x \approx 2.003$, $g_y \approx 2.009$ and $g_z \approx 2.030$, το οποίο προέρχεται κυρίως από ανιόντα υπεροξειδίου (O_2^-) [187]. Αντίθετα, δεν παρατηρούνται γραμμές συντονισμού για $g < 2.00$, όπου θα αναμενόταν σήμα από εντοπισμένα ιόντα Ti^{3+} , τα οποία δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια παγιδεύονται σε ιόντα Ti^{4+} στην επιφάνεια ή σε εσωτερικές θέσεις του πλέγματος του ανατάση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν σε μεγάλο βαθμό με προσροφημένα μόρια O_2 ή/και παραμένουν στη ζώνη αγωγιμότητας [188].

Στην περίπτωση του δείγματος nanoGO-PC425 (Σχήμα 4.31γ και δ), το φάσμα EPR παρουσιάζει τη χαρακτηριστική υπέρλεπτη υφή των ιόντων Mn^{2+} ($S=5/2$, $I=5/2$), η οποία αποτελείται από 6 γραμμές συντονισμού. Τα ιόντα Mn^{2+} προέρχονται από υπολείμματα υπερμαγγανικού καλίου, το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου [189]. Διακρίνεται, ακόμη, μια λεπτή γραμμή με $g=2.0028$, η οποία είναι χαρακτηριστική spins εντοπισμένων σε ατέλειες του GO [190]. Μετά από το φωτισμό του δείγματος και την αφαίρεση του φάσματος στο σκοτάδι διακρίνεται μια στενή και ελαφρά ασύμμετρη γραμμή με παράγοντα $g \approx 2.0040$, η οποία υποδεικνύει το σχηματισμό ρίζας με ασύζευκτο spin μέσω της παγίδευσης ηλεκτρονίων που έχουν μεταφερθεί από το TiO_2 στο GO.

4.5.2 Φασματοσκοπία φωταύγειας

Το φαινόμενο της μεταφοράς ηλεκτρονίων μελετήθηκε περαιτέρω με μετρήσεις φασματοσκοπίας φωταύγειας (PL) με διέγερση μήκους κύματος 275 nm στο υπεριώδες, η οποία προσέπιπτε πάνω στο αντίστροφο οπάλιο προκαλώντας διέγερση των ηλεκτρονίων του TiO_2 για τα δείγματα PC425 και nanoGO-PC425 (Σχήμα 4.32).



Σχήμα 4.32 Φάσμα φωταύγειας για τα υμένια PC425 και nanoGO-PC425.

Το φάσμα PL του υμενίου PC425 παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στα 395 nm λόγω φωταύγειας και μία μικρότερη στα 374 nm, η οποία οφείλεται σε έμμεσες μεταβάσεις εκπομπής πολύ κοντά στο ενεργειακό χάσμα του ανατάση [37, 55]. Η επιφανειακή

τροποποίηση του δείγματος με GO οδηγεί σε δραστική μείωση της έντασης PL, επιβεβαιώνοντας τη διεπιφανειακή μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων από το TiO_2 στα νανοφύλλα GO. Από τη φασματοσκοπία EPR και φωταύγειας επιβεβαιώνεται, λοιπόν, ότι η παρουσία των νανοφύλλων οξειδίου του γραφενίου επιταχύνει την αποικοδόμηση του ρύπου MB αυξάνοντας το διαχωρισμό φορτίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-vis, ανεξάρτητα από τη μεγάλη προσρόφηση που προκαλεί.

4.6 Συμπεράσματα

Φωτονικά υμένα TiO_2 με τη δομή αντιστρόφων οπαλίων μεταβλητού φωτονικού χάσματος εναποτέθηκαν με τη μέθοδο συν-απόθεσης κολλοειδών σφαιρών PS διαφορετικών διαμέτρων (220, 350, 425 και 510 nm) με υδατικό πρόδρομο διάλυμα αλκοξειδίου τιτανίας TiBALDH. Ο τρόπος αυτός παρασκευής επέτρεψε τη βελτιστοποίηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των υμενίων σε σχέση με τη μέθοδο διαδοχικής εναπόθεσης των πολυμερικών σφαιρών και εμποτισμού τους με πρόδρομο διάλυμα TTIP. Οι φωτονικοί κρύσταλλοι τροποποιήθηκαν, στη συνέχεια, επιφανειακά μέσω εμποτισμού σε υδατικό νανοκολλοειδές διάλυμα οξειδίου του γραφενίου, οδηγώντας στην εναπόθεση των νανοφύλλων GO στα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα του ανατάση ανάλογα με το μέγεθος των μακροπόρων, με ελάχιστη επίδραση στην περιοδικότητα μακράς εμβέλειας και τις φωτονικές τους ιδιότητες σύμφωνα με τα αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και TEM, φασματοσκοπίας Raman, καθώς και μετρήσεις κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας. Αν και η εισαγωγή του nanoGO προκάλεσε μείωση του μεσοπορώδους των τοιχωμάτων τιτανίας, η λειτουργικότητα της επιφάνειας τους βελτιώθηκε σημαντικά οδηγώντας σε αυξημένη προσρόφηση μορίων ρύπου μέσω των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου, οι οποίες φέρουν αρνητικό φορτίο και αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με κατιονικές χρωστικές ουσίες, όπως το MB, καθώς και της σύζευξης π-π των ηλεκτρονίων sp^2 με απεντοπισμένα ηλεκτρόνια στους αρωματικούς δακτυλίους της χρωστικής ουσίας. Η επίδραση των αργών φωτονίων επιβεβαιώθηκε στην αποικοδόμηση του ρύπου κυανού του μεθυλενίου στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής (UV-vis) και ορατής (Vis) ακτινοβολίας και διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης στην περίπτωση επικάλυψης της φασματικής περιοχής των «ερυθρών» αργών φωτονίων, τα οποία εντοπίζονται στο μέσο με το μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, δηλαδή το σκελετό τιτανίας, με την ηλεκτρονική απορρόφηση της χρωστικής ένωσης. Μελέτη με φασματοσκοπία EPR και φωτοφωταύγειας έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση βελτιώθηκε περαιτέρω στους επιφανειακά τροποποιημένους φωτονικούς κρυστάλλους nanoGO- TiO_2 μέσω του καλύτερου διαχωρισμού φορτίου, η οποία επιτεύχθηκε με τη διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια TiO_2 στα νανοφύλλα GO. Στην περίπτωση ακτινοβολίας στο υπεριώδες-ορατό, τα φωτονικά υμένα nanoGO- TiO_2 ξεπέρασαν σε απόδοση τα μεσοπορώδη υμένα αναφοράς τιτανίας P25, όπου η επιφανειακή τροποποίηση, παρά την ενισχυμένη προσρόφηση του ρύπου, είχε αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω φραγής των πόρων των υμενίων. Η παρουσία αργών φωτονίων επιβεβαιώθηκε και στην επιλεκτική ενίσχυση του σήματος Raman των μορίων MB μετά την προσρόφησης τους στα αντίστροφα οπάλια κατά το συντονισμό της συχνότητας διέγερσης laser με την περιοχή αργών φωτονίων, όπου η

αργή διάδοση του προσπίπτοντος φωτός έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλαπλών ανακλάσεων στα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα τιτανίας στα οποία βρίσκονται προσροφημένα τα μόρια της χρωστικής ουσίας. Το αποτέλεσμα αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη διηλεκτρικών υποστρωμάτων επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (SERS) χωρίς πλασμονικά υλικά. Συνδυασμός των εξαιρετικών δομικών και φωτονικών ιδιοτήτων των αντίστροφων οπαλίων TiO_2 με την υψηλή ικανότητα προσρόφησης και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου μέσω των νανοκολλοειδών GO προτείνεται ως μια ιδιαίτερα υποσχόμενη προσέγγιση για την ανάπτυξη αποδοτικών φωτοκαταλυτικών υμενίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

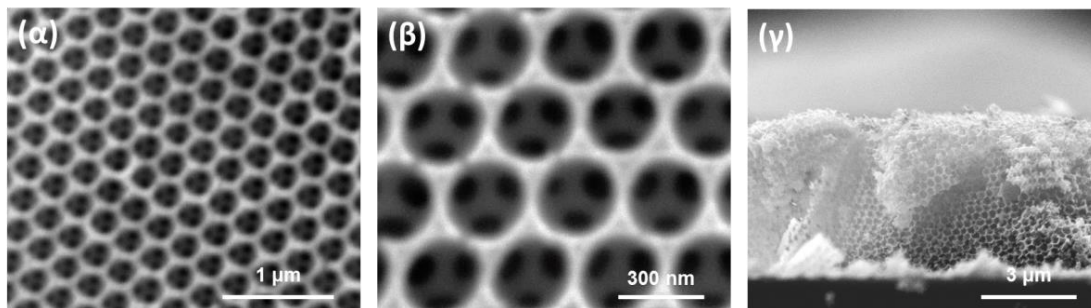
ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ TiO_2 -rGO

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου, η επιφανειακή τροποποίηση αντιστρόφων οπαλίων TiO_2 με νανοκολλοειδή οξειδίου του γραφενίου αποτελεί μια υποσχόμενη προσέγγιση για την ανάπτυξη προηγμένων φωτοκαταλυτών που συνδυάζουν την ενισχυμένη συλλογή φωτός μέσω αργών φωτονίων, την ειδική επιφάνεια και μεταφορά μάζας μακροπορωδών φωτονικών δομών με την υψηλή προσρόφηση, την επιφανειακή δραστηριότητα και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου των νανοφύλλων GO. Στην παρούσα ενότητα, μελετάται η δυνατότητα ενίσχυσης της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω θερμικής αναγωγής με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης των φωτονικών κρυστάλλων nanoGO-TiO_2 . Η αναγωγή πραγματοποιήθηκε μέσω θερμικής κατεργασίας των υμενίων nanoGO-PC425 στους 200 και 500 °C σε ροή He, τα οποία επιλέχθηκαν λόγω της βέλτιστης φωτοκαταλυτικής τους απόδοσης. Συγκριτική αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης των φωτονικών υμενίων στην αποικοδόμηση του κυανού του μεθυλενίου υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής και ορατής ακτινοβολίας έδειξε ότι η θερμική αναγωγή στους 200 °C βελτίωσε το ρυθμό της φωτοκατάλυσης παρά την απώλεια νανοφύλλων GO και των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, υποδεικνύοντας την ενίσχυση του διαχωρισμού φωτοεπαγόμενων φορτίων στα ανηγμένα δείγματα. Η συμπεριφορά αυτή υποστηρίχθηκε περαιτέρω με μετρήσεις φωτοφωταύγειας καθώς και πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του σαλικυλικού οξέος στο υπεριώδες-ορατό, ελλείπει φωτονικής ενίσχυσης, επιβεβαιώνοντας ότι η διεπιφανειακή σύζευξη των νανοκρυσταλλικών τοιχωμάτων TiO_2 και των νανοφύλλων αποτελεί κύριο παράγοντα για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης.

5.1 Μορφολογία και δομικές ιδιότητες

5.1.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

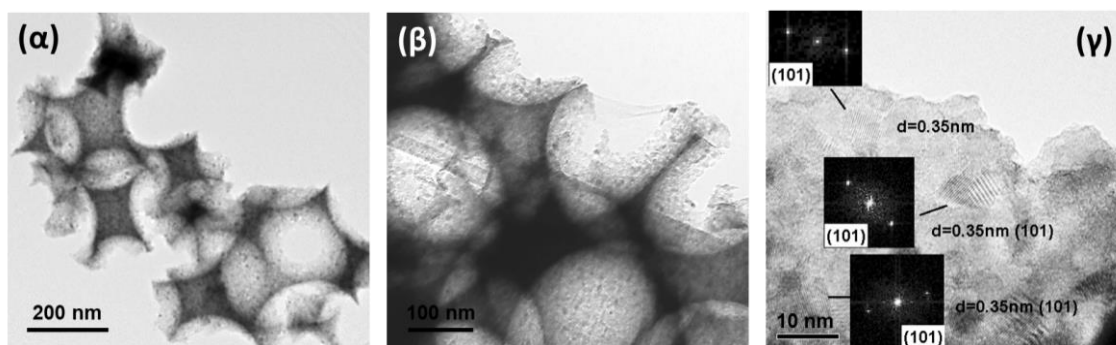
Η μορφολογία των αντιστρόφων οπαλίων nanoGO-PC μετά τη θερμική αναγωγή εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του υμενίου nanorGO(200)-PC σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Παρατηρείται ότι η δομή του υμενίων είναι περιοδική, παρόμοια με τα αρχικά αντίστροφα οπάλια, αποτελούμενη από μακροπόρους, οι οποίοι σχηματίζουν τα επίπεδα (111) ενός fcc πλέγματος. Οι μακροπόροι έχουν κατά μέσο όρο διάμετρο 245(10) nm και συνδέονται μεταξύ τους μέσω μικρότερων πόρων διαμέτρου περίπου 50-90 nm. Σύμφωνα με εικόνες SEM εγκάρσιας διατομής (Σχήμα 5.1γ) το πάχος κάθε υμενίου είναι περίπου 4.5 μm. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ανηγμένων δειγμάτων είναι ίδια με αυτά των φωτονικών μενίων PC425, τα οποία περιγράφηκαν στην ενότητα 4.1.1, επιβεβαιώνοντας ότι τόσο η τροποποίηση με το GO όσο και η μετέπειτα θερμική αναγωγή δεν επιφέρουν καμιά μεταβολή στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων των φωτονικών κρυστάλλων.



Σχήμα 5.1 Εικόνες SEM του αντιστρόφου οπαλίου nanorGO(200)-PC425.

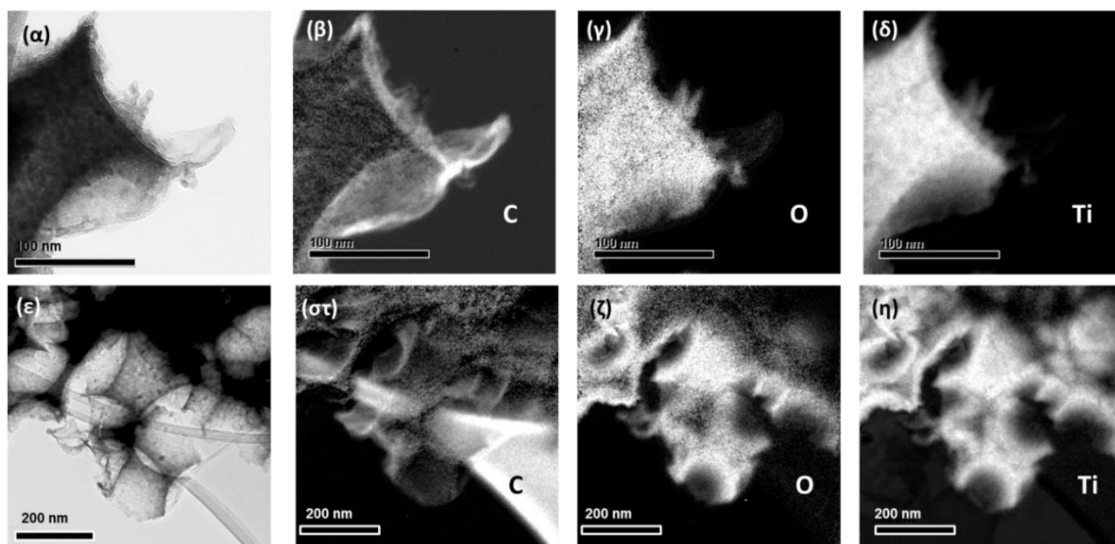
5.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διελευσης

Ανεπηρέαστος από την αναγωγή στους 200 και 500°C παραμένει και ο μεσοπορώδης σκελετός των αντιστρόφων οπαλίων. Ειδικότερα, εικόνες TEM σε διαδοχικά υψηλότερες μεγεθύνσεις (Σχήμα 5.2) φανερώνουν ότι τα τοιχώματα των πόρων των nanorGO(200)-PC425 και nanorGO(500)-PC425 αποτελούνται από νανοσωματίδια τιτανίας μεγέθους περίπου 10 nm, όμοια με την περίπτωση των υμενίων PC425 και nanoGO-PC425 (ενότητα 4.1.2). Οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις των σωματιδίων τιτανίας είναι περίπου 0.35 nm, τιμή που αντιστοιχεί στα επίπεδα (101) της φάσης του ανατάση.



Σχήμα 5.2 Εικόνες TEM του υμενίου nanorGO(200)-PC425. Τα ένθετα στο (γ) δείχνουν τα διαγράμματα μετασχηματισμού Fourier των υποδεικνυόμενων περιοχών που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα (101) των νανοσωματιδίων ανάταση.

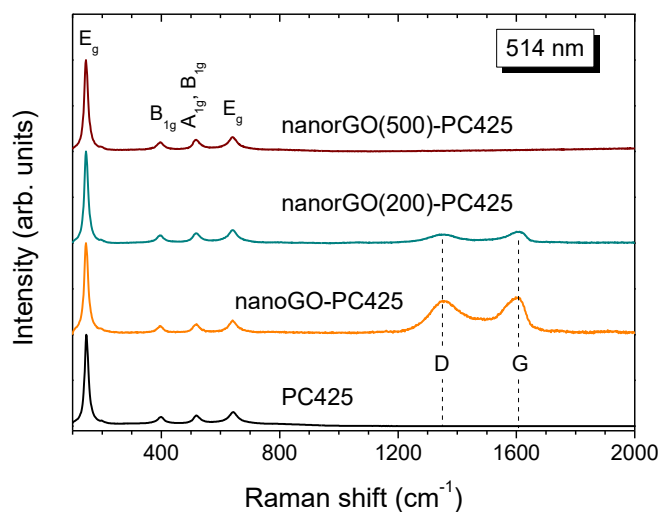
Με σκοπό να επιβεβαιωθεί η παρουσία του rGO στα ανηγμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε, αρχικά, η μέθοδος στοιχειακής χωρικής απεικόνισης TEM (EFTEM). Στα Σχήματα 5.3(α)-(δ) και 5.3(ε)-(η) παρουσιάζονται μια εικόνα TEM φωτεινού πεδίου και οι αντίστοιχες απεικονίσεις των στοιχείων C, O και Ti για υμένιο nanoGO-PC425 και nanorGO(200)-PC425, αντίστοιχα. Η παρουσία του άνθρακα στην επιφάνεια των δειγμάτων αυτών αποτελεί ένδειξη της επιτυχημένης επιφανειακής τροποποίησης των φωτονικών κρυστάλλων PC425 με τα νανοφύλλα GO καθώς και της επιτυχημένης αναγωγής τους στους 200°C. Αντίθετα, σε αντίστοιχες εικόνες TEM του δείγματος nanorGO(500)-PC425 δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση του άνθρακα, υποδηλώνοντας ότι η θέρμανση των υμενίων nanoGO-PC425 στους 500°C οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 5.3 Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου και οι αντίστοιχες χωρικές απεικονίσεις των στοιχείων C, O, Ti για υμένιο (α)-(δ) nanoGO-PC425 και (ε)-(η) nanorGO(200)-PC425.

5.1.3 Φασματοσκοπία Raman

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα Raman των καθάρων και τροποποιημένων με GO και rGO φωτονικών υμενίων στα 514 nm. Στα φάσματα όλων των δειγμάτων διακρίνονται κορυφές Raman που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του ανατάση: 148 (E_g), 199 (E_g), 398 (B_{1g}), 520 ($A_{1g}+B_{1g}$) και 643 cm^{-1} (E_g) [160], ενώ δεν παρατηρούνται κορυφές πολυστυρενίου, ρουτιλίου ή μπρουκίτη. Διαπιστώνεται, επίσης, μια σημαντική διεύρυνση και μετατόπιση των κορυφών του ανατάση, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη νανοκρυστάλλων τιτανίας με πολύ μικρό μέγεθος $\leq 10\text{ nm}$ [162], τιμή η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με αυτή που προσδιορίστηκε από τις εικόνες TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας.

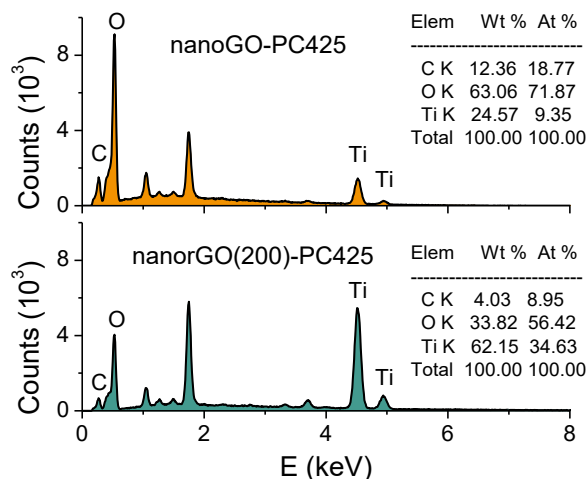


Σχήμα 5.4 Φάσματα Raman των αντιστρόφων οπαλίων.

Εκτός από τις κορυφές τιτανίας, τα υμένια nanoGO-PC425 και nanorGO(200)-PC425 παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική ζώνη G, η οποία προέρχεται από την ταλάντωση των ατόμων sp^2 , και τη ζώνη D στην περιοχή συχνοτήτων $1000-2000\text{ cm}^{-1}$. επιβεβαιώνοντας την παρουσία GO στα δείγματα αυτά. Και στις δύο περιπτώσεις, η ζώνη G εμφανίζει ασύμμετρο σχήμα, χαρακτηριστικό του GO [137], το οποίο προέρχεται από τη συνεισφορά απλών-διπλών δεσμών άνθρακα [131]. Στο φάσμα του nanorGO(200)-PC425, όμως, η ένταση των κορυφών G και D είναι αισθητά μικρότερη. Ειδικότερα, υπολογίζεται ότι οι λόγοι I_G/I_{Eg} και I_D/I_{Eg} , όπου I_{Eg} η ένταση της ισχυρότερης κορυφής του ανατάση, μειώνονται περίπου κατά 65% μετά τη θέρμανση στους $200\text{ }^\circ\text{C}$. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι σημαντική ποσότητα του GO χάνεται κατά τη θερμική τους επεξεργασία [97]. Η συμπεριφορά αυτή διακρίνεται καλύτερα στο φάσμα Raman του nanorGO(500)-PC425, όπου οι ζώνες G και D δεν παρατηρούνται καθόλου. Η αναγωγή στους 500°C επιφέρει, δηλαδή, την πλήρη απομάκρυνση των νανοφύλλων GO, με αποτέλεσμα το υμένιο να επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Επιπλέον, η τιμή του λόγου I_D/I_G , ο οποίος είναι χαρακτηριστικός του μεγέθους των περιοχών sp^2 και της πυκνότητας ατελειών στα γραφιτικά υλικά [130, 191], μειώνεται από 1.60 για το nanoGO-PC425 σε 1.54 για το nanorGO(200)-PC425. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη μερική αποκατάσταση των δεσμών sp^2 και στην απομάκρυνση ατελειών από τα νανοφύλλα GO [192-194], καθώς η θερμική αναγωγή δεν προκαλεί μεγάλη αύξηση του μεγέθους αλλά κυρίως του πλήθους των γραφιτικών περιοχών στο GO [195].

5.1.4 Μετρήσεις EDX

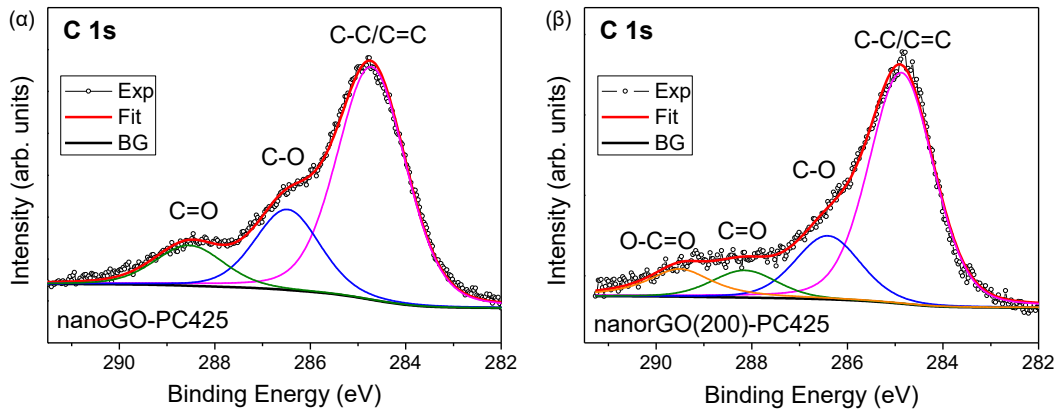
Η απομάκρυνση των φύλλων GO από τα τροποποιημένα υμένια κατά την αναγωγή επιβεβαιώθηκε και με μετρήσεις EDX. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα EDX των υμενίων nanoGO-PC425 και nanorGO(200)-PC425, καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις, από τις οποίες διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του άνθρακα στα τροποποιημένα δείγματα μειώνεται περίπου κατά 70% μετά τη θέρμανση στους 200°C , σε συμφωνία με τα αποτελέσματα Raman.



Σχήμα 5.4 Φάσματα EDX για τα φωτονικά υμένια nanoGO-PC425 (πάνω) και nanorGO(200)-PC425 (κάτω) με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις.

5.1.5 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών-X

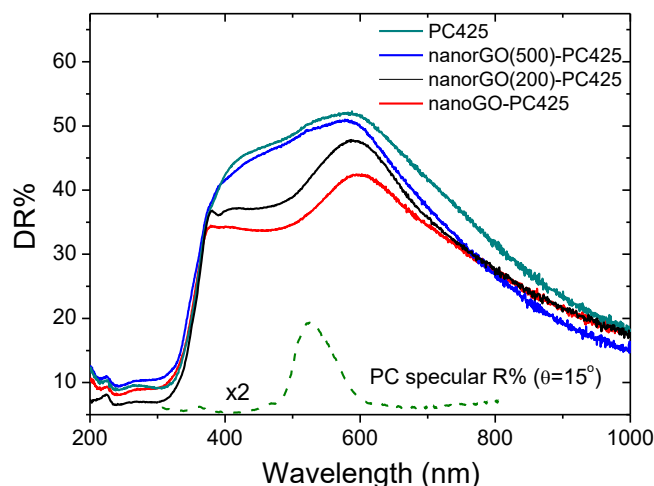
Η σύνθεση των αντιστρόφων οπαλίων με rGO μελετήθηκε περαιτέρω με μετρήσεις XPS. Στα φάσματα XPS C 1s των υμενίων nanoGO-PC425 και nanorGO(200)-PC425 (Σχήματα 5.5α και 5.5β, αντίστοιχα) διακρίνεται μια ισχυρή κορυφή, η οποία προέρχεται από τα άτομα άνθρακα με γραφιτικούς δεσμούς C-C/C=C, καθώς και κορυφές που αντιστοιχούν στις ομάδες άνθρακα-οξυγόνου, όπως εποξικές/υδροξυλικές (C-O στα ~286.5 eV), καρβονυλικές (C=O στα ~288.3 eV) και καρβοξυλικές (O-C=O στα ~290 eV) [137, 195]. Στην περίπτωση του nanoGO-PC425 ο λόγος της ισχυρότερης κορυφής φωτοηλεκτρονίων C 1s προς το σύνολο των υπολοίπων κορυφών του φάσματος είναι περίπου 1.5, τιμή που αποτελεί ένδειξη σημαντικού βαθμού οξείδωσης. Ύστερα από τη αναγωγή του υμενίου στους 200°C ο λόγος αυτός προσεγγίζει την τιμή 2.1, γεγονός που αντικατοπτρίζει την απομάκρυνση των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και τη μερική αποκατάσταση των γραφιτικών περιοχών [195].



Σχήμα 5.5 Φάσματα XPs C 1s των υμενίων (α) nanoGO-PC425 και (β) nanorGO(200)-PC425.

5.2 Οπτικές Ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των φωτονικών υμενίων μελετήθηκαν μέσω μετρήσεων διάχυτης και κατοπτρικής ανάκλασης. Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα φάσματα DR% των αντιστρόφων οπαλίων σε σύγκριση με ένα φάσμα κατοπτρικής ανάκλασης (R%) του υμενίου PC425 υπό γωνία 15°. Εκτός από την κορυφή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ανατάση (<400 nm), στα φάσματα DR% όλων των δειγμάτων εμφανίζεται μια ευρεία ζώνη, η οποία είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το φωτονικό χάσμα που διακρίνεται στο φάσμα R% στα ~525 nm. Πιο συγκεκριμένα, η ζώνη αυτή βρίσκεται κοντά στο ερυθρό άκρο του φωτονικού χάσματος, όπου τα αργά φωτόνια, τα οποία είναι εντοπισμένα στον σκελετό της τιτανίας, διανύουν μεγαλύτερη οπτική διαδρομή μέσα στον κρύσταλλο και υφίστανται περισσότερες σκεδάσεις. Παρατηρείται, επίσης, ότι σε κάθε περίπτωση η ένταση DR% είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την R%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη αταξία που παρουσιάζει η εξεταζόμενη περιοχή του εκάστοτε υμενίου κατά τις μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης, η οποία αποτελείται από φωτονικές περιοχές με διαφορετικό πλάτος και ομοιογένεια, γεγονός που οδηγεί και σε ισχυρότερη σκέδαση των φωτονίων.



Σχήμα 5.6 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DR%) των καθαρών και τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζεται φάσμα κατοπτρικής ανάκλασης (R%) για το υμένιο PC425 υπό γωνία προσπίπτουσας ακτινοβολίας 15°.

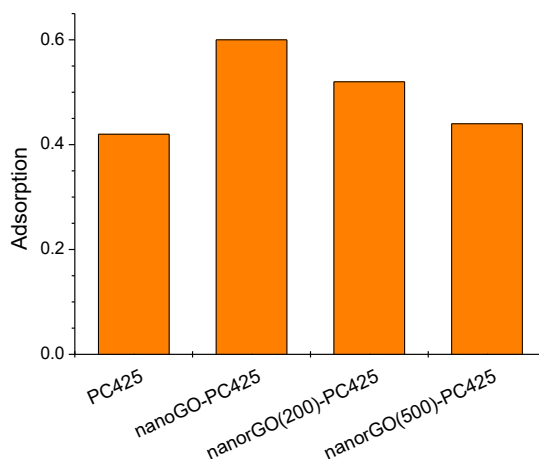
Επιπλέον, ούτε η επιφανειακή τροποποίηση με το GO ούτε η αναγωγή μεταβάλλουν τη θέση της ευρείας ζώνης DR%, αφού, όπως διαπιστώθηκε και από τις εικόνες SEM, δεν επηρεάζουν το μέγεθος των πόρων και την περιοδικότητα των αντιστρόφων οπαλίων. Η εισαγωγή του οξειδίου του γραφενίου στα υμένια PC425 προκαλεί, βέβαια, μείωση της έντασης της διάχυτης ανάκλασης εξαιτίας της μεγάλης απορρόφησης που αυτό παρουσιάζει (Σχήμα 4.16). Μετά την αναγωγή στους 200 και 500°C, όμως, η ένταση DR% επανέρχεται σταδιακά, με αποτέλεσμα το φάσμα του δείγματος nanorGO(500)-PC425 να προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό το φάσμα DR% του μη-τροποποιημένου υμενίου PC425. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν επίσης τη βαθμιαία απομάκρυνση των νανοφύλλων GO από την επιφάνεια των αντιστρόφων οπαλίων με τη θερμική αναγωγή.

5.3 Φωτοκαταλυτική δράση

5.3.1 Κυανό του μεθυλενίου

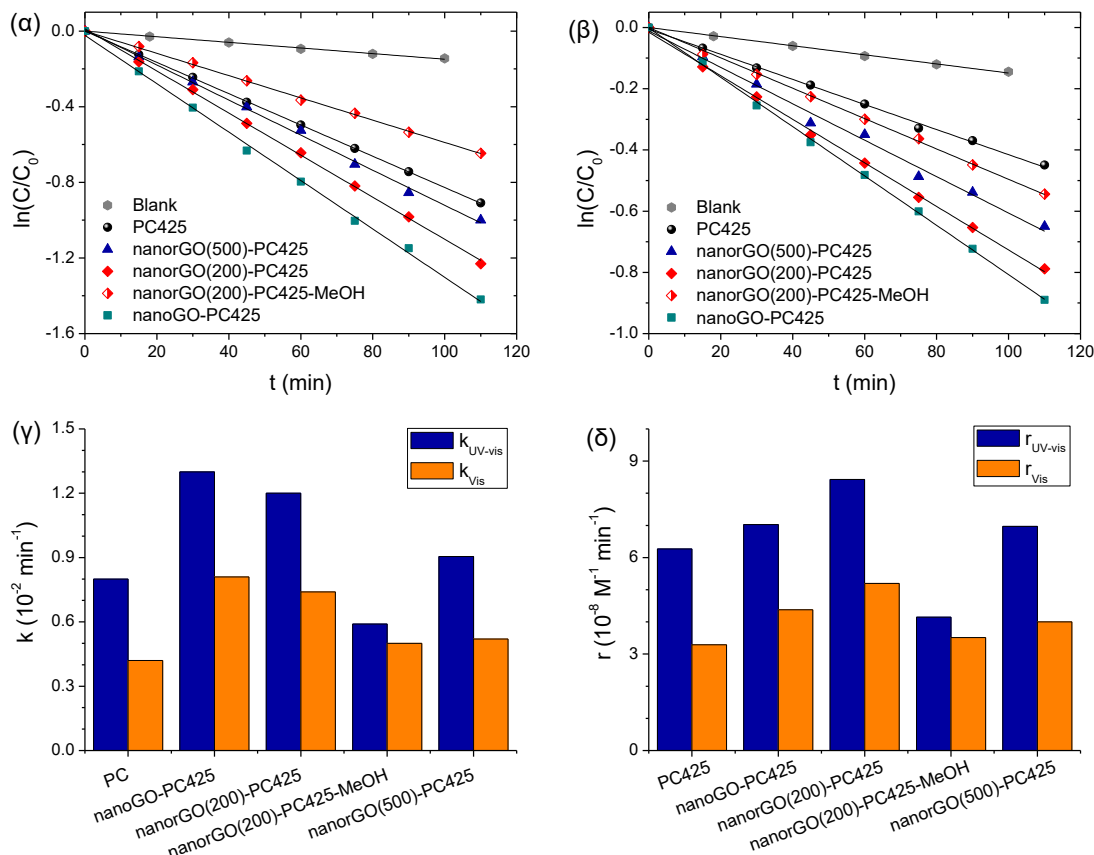
Στη συνέχεια μελετήθηκε η απόδοση των υμενίων nanorGO(200)-PC425 και nanorGO(500)-PC425 στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του κυανού του μεθυλενίου στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής και ορατής ακτινοβολίας. Στο Σχήμα 5.7 παρατίθεται η προσρόφηση του MB στην επιφάνεια των καθαρών και τροποποιημένων υμενίων στο σκοτάδι. Παρατηρείται ότι η εισαγωγή του GO προκαλεί σημαντική αύξηση της προσρόφησης του ρύπου, συμπεριφορά που μπορεί να αποδοθεί στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ομάδων οξυγόνου του GO και των θετικά φορτισμένων αμινομάδων της κατιονικής χρωστικής ουσίας [180]. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να ενισχυθούν περαιτέρω από τη σύζευξη π-π των sp^2 ηλεκτρονίων του GO με απεντοπισμένα ηλεκτρόνια στους αρωματικούς δακτυλίους των μορίων MB (Σχήμα 4.20). Μετά τη θερμική αναγωγή η προσρόφηση μειώνεται σημαντικά, γεγονός που οφείλεται στη μείωση της ποσότητας του GO νανοφύλλων και των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια των

φωτονικών υμενίων, όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα Raman, EDX, XPS και UV-vis. Μάλιστα η προσρόφηση της χρωστικής ουσίας στο αντίστροφο οπάλιο nanoGO(500)-PC425 προκύπτει ελάχιστη μεγαλύτερη από αυτή του PC425, αντικατοπτρίζοντας την «επιστροφή» του τροποποιημένου αυτού υμενίου στην αρχική κατάσταση έπειτα από τη θέρμανση στους 500°C . Η μικρή διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δύο αυτών δειγμάτων μπορεί να αποδοθεί σε μικρή ποσότητα εναπομένοντος rGO στο υμένιο nanoGO(500)-PC425, η οποία, όμως, δεν μπορεί να ανιχνευτεί από τη φασματοσκοπία Raman.



Σχήμα 5.7 Προσρόφηση MB στην επιφάνεια των φωτονικών υμενίων στο σκοτάδι.

Τα Σχήματα 5.8α και 5.8β παρουσιάζουν τις κινητικές αποικοδόμησης του MB για καθαρούς, nanoGO και nanoGO φωτονικούς κρυστάλλους σε σύγκριση με την κινητική αποικοδόμησης απουσία φωτοκαταλύτη υπό την επίδραση UV-vis και Vis ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις οι γραφικές παραστάσεις $\ln(C/C_0)=f(t)$ προκύπτουν ευθείες γραμμές, δείχνοντας ότι η διάσπαση του ρύπου ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Στο Σχήμα 5.8γ συνοψίζονται οι σταθερές k_{UV-vis} και k_{Vis} , όπως υπολογίζονται από την κλίση των αντίστοιχων ευθειών $\ln(C/C_0)=f(t)$. Παρατηρείται ότι η σταθερά k των nanoGO-PC425 υμενίων είναι μεγαλύτερη υπό την επίδραση τόσο του υπεριώδους-ορατού όσο και του ορατού φωτός, επιβεβαιώνοντας ότι η εναπόθεση των νανοφύλλων GO στα αντίστροφα οπάλια πιτανίας ενισχύει τη φωτοκαταλυτική τους δράση. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.3, η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται όχι μόνο στην μεγαλύτερη προσρόφηση, αλλά και στον καλύτερο διαχωρισμό φορτίου που προκαλεί το GO, καθώς και στη φωτονική ενίσχυση μέσω αργών φωτονίων, που εμφανίζεται στο συγκεκριμένους φωτονικούς κρυστάλλους PC425. Ειδικότερα, ηλεκτρόνια της πιτανίας που διεγείρονται υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού φωτός μεταφέρονται στο οξειδίο του γραφενίου, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε μείωση της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών. Τα μόρια MB μπορούν, λοιπόν, να αποσυντεθούν αντιδρώντας είτε με ρίζες υδροξυλίου που έχουν δημιουργηθεί από οπές στη ζώνη σθένους του TiO_2 , είτε με υπεροξείδια ή άλλες ρίζες που έχουν δημιουργηθεί στα φύλλα GO [196].



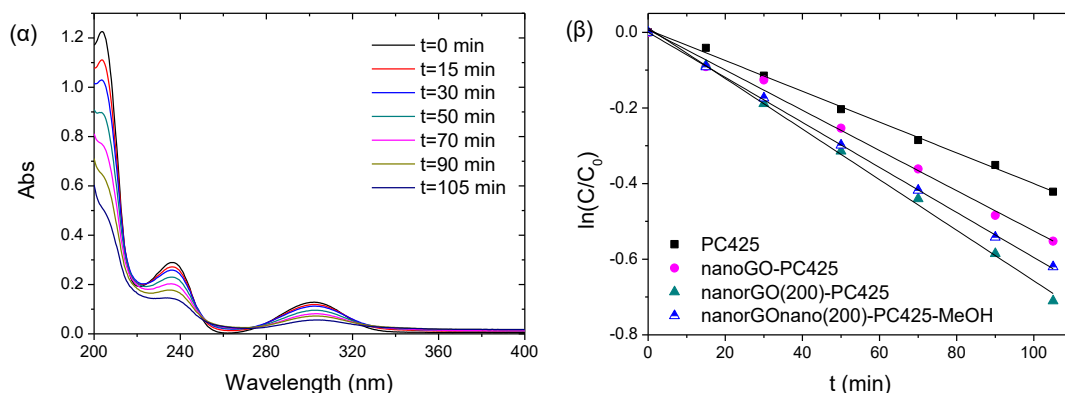
Σχήμα 5.8 Κινητικές αποικοδόμησης MB με ακτινοβολία (α) UV-vis και (β) Vis. (γ) Κινητικές σταθερές k και (δ) ρυθμοί αντίδρασης, $r=kC_0$, υπό φωτισμό UV-vis και Vis.

Επιπλέον, η κορυφή της ηλεκτρονικής απορρόφησης του MB, η οποία εμφανίζεται στα 664 nm, βρίσκεται στο ερυθρό άκρο του φωτονικού χάσματος των υμενίων PC425 στο νερό, το οποίο σύμφωνα με τον τροποποιημένο νόμο του Bragg (Σχέση 4.1) υπολογίζεται στα 626 nm. Αποτέλεσμα είναι στην περιοχή που απορροφά η χρωστική ουσία να εμφανίζονται αργά φωτόνια, τα οποία επιταχύνουν τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Επιπλέον, το GO μπορεί να ενισχύσει την αυτοαποικοδόμηση των μορίων MB, η οποία αποτελεί το βασικό μηχανισμό αποσύνθεσης του ρύπου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, όπου φωτοεπαγόμενοι φορείς τιτανίας είναι απόντες εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος της. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο κύριος μηχανισμός διάσπασης του MB πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοκατάλυσης με το υμένιο nanorGO(200)-PC425 υπό την παρουσία μεθανόλης (MeOH) συγκέντρωσης 0.01 M με UV-vis και Vis ακτινοβολία (Σχήματα 5.8α και 5.8β, αντίστοιχα). Η μεθανόλη έχει την ιδιότητα να δεσμεύει τα υδροξύλια που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα της χρωστικής ουσίας [197]. Οι κινητικές σταθερές k που προκύπτουν για κάθε περίπτωση αναγράφονται στο Σχήμα 5.8γ. Διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή του MeOH προκαλεί μείωση των σταθερών k_{UV-vis} και k_{Vis} , κατά 50% και 30%, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι, όταν ο αριθμός των ριζών $\text{OH}^\bullet$ μειωθεί, επιβραδύνεται σημαντικά και η αποικοδόμηση του ρύπου. Η αντίδραση των μορίων MB με τις ρίζες υδροξυλίων επιτελεί, δηλαδή, βασικό ρόλο στη διάσπαση του MB [176].

Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις C_0 των υδατικών διαλυμάτων MB κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων δεν ήταν ίδιες εξαιτίας του διαφορετικού βαθμού προσρόφησης της χρωστικής ουσίας σε κάθε υμένιο (Σχήμα 5.7). Για να ληφθούν υπόψη στα αποτελέσματα και οι συγκεντρώσεις C_0 , υπολογίζεται για κάθε φωτονικό κρύσταλλο ο ρυθμός αντίδρασης r σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir–Hinshelwood (L-H) (Σχέση 4.7). Στο Σχήμα 5.8δ συγκρίνονται οι ρυθμοί αντίδρασης όλων των αντιστρόφων οπαλίων υπό φωτισμό UV-vis και Vis. Και στις δύο περιπτώσεις, η μεγαλύτερη τιμή του r παρατηρείται για το υμένιο nanoGO(200)-PC425 και όχι για το nanoGO-PC425, παρόλο που το τελευταίο παρουσιάζει υψηλότερη σταθερά k , υποδεικνύοντας ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση αυξάνει μετά την αναγωγή στους 200°C. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει αύξηση της μεταφοράς φορτίου στα νανοφύλλα εξαιτίας της μείωσης του ενεργειακού χάσματος του GO [198, 199]. Η ενίσχυση αυτή της μεταφοράς ηλεκτρονίων φαίνεται να είναι και ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την αποδοτικότητα του υμενίου nanoGO(200)-PC425, καθώς η απορρόφηση MB στην επιφάνειά του ήταν μικρότερη από αυτή του nanoGO-PC425. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί και με αποτελέσματα που προέκυψαν για νανοσύνθετα υλικά $GO-TiO_2$ σε μορφή σκόνης τα οποία παρασκευάστηκαν με σκοπό τη αποικοδόμηση διαφορετικών υδάτινων ρύπων [137, 91, 200]. Και σε εκείνη την περίπτωση η ήπια θερμική αναγωγή στο 200°C σε ατμόσφαιρα αζώτου (N_2) έδειξε να βελτιώνει όχι μόνο τη σύνδεση των νανοσωματιδίων TiO_2 πάνω στα GO φύλλα αλλά και τη φωτοκαταλυτική τους δράση. Αντίθετα ο ρυθμός αντίδρασης του nanoGO-PC425 μειώνεται όταν αυτό ανάγεται θερμικά στους 500°C, με την τιμή του να βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή του καθαρού δείγματος. Παρόλο που η απευθείας σύγκριση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των εξεταζόμενων δειγμάτων με τιμές της βιβλιογραφίας είναι δύσκολη εξαιτίας των διαφορών που υπάρχουν στη συγκέντρωση του ρύπου, στο μέγεθος και τη μάζα των υμενίων και στην ένταση της ακτινοβολίας, οι ρυθμοί αντίδρασης που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία είναι συγκρίσιμοι ή και ακόμα μεγαλύτεροι από $r \sim 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, τιμή που υπολογίστηκε από τις σταθερές k που έχουν αναφερθεί για αντίστροφα οπάλια TiO_2 κατά την αποικοδόμηση του MB (5 ppm MB με φωτονικά υμένια μάζας 2 mg, εμβαδού 5 cm^2 και πάχους 2.5-3 nm υπό την επίδραση τεχνητού ηλιακού φωτός) [88], ενώ υπερβαίνουν και τις αντίστοιχες τιμές μεσοπορώδων υμενίων P25 υπό τις ίδιες συνθήκες.

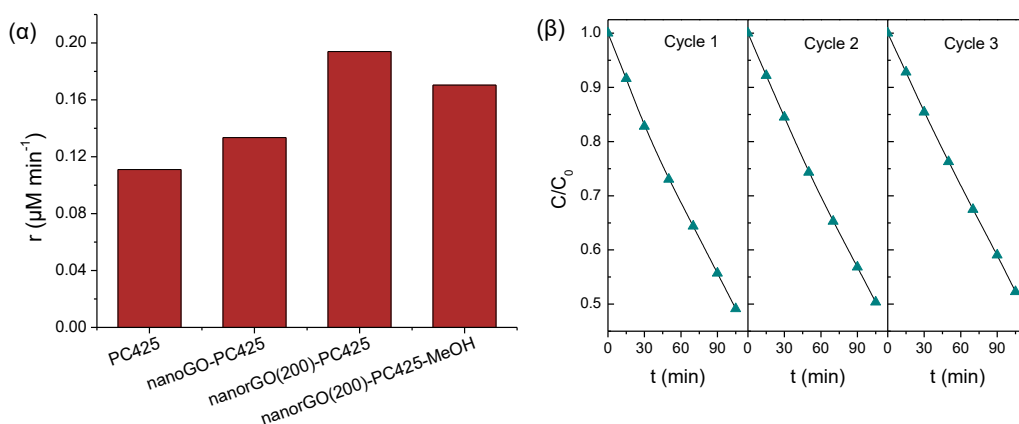
5.3.2 Σαλικυλικό Οξύ

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αποικοδόμηση του σαλικυλικού οξέος (SA) στο νερό υπό την επίδραση UV-vis ακτινοβολίας, με σκοπό να διερευνηθεί εκτενέστερα η μεταβολή του διαχωρισμού φορτίου στους τροποποιημένους φωτονικούς κρυστάλλους TiO_2 με GO και rGO. Το σαλικυλικό οξύ είναι ένας άχρωμος υδατικός ρύπος που απορροφά στο υπεριώδες, Σχήμα 2.28, μακριά, δηλαδή, από το φωτονικό χάσμα των δειγμάτων (626 nm στο νερό), αποκλείοντας με τον τρόπο αυτό τη συνεισφορά φωτονικών φαινομένων, η οποία είναι κυρίαρχη κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB. Επιπλέον, η προσρόφηση του ρύπου αυτού στην επιφάνεια των υμενίων τιτανίας, αν και ενισχύεται μέσω της ρύθμισης του pH του SA διαλύματος στην τιμή 3 [127, 128], είναι σχετικά ασθενής σε σύγκριση με αυτή των μορίων MB, με αποτέλεσμα να έχει μικρή επίδραση στους αντίστοιχους ρυθμούς αντίδρασης [201].



Σχήμα 5.9 (α) Χρονική μεταβολή της απορρόφησης SA παρουσία του nanorGO(200)-PC425 υπό ακτινοβολία υπεριώδους-ορατού. (β) Κινητικές αποικοδόμησης του SA για τα αντίστροφα οπάλια PC425, nanoGO-PC425 και nanorGO(200)-PC425.

Στο Σχήμα 5.9 παρατίθεται χαρακτηριστικά το φάσμα απορρόφησης του σαλικυλικού οξέος υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού φωτός παρουσία του υμενίου nanorGO(200)-PC425. Για όλα τα αντίστροφα οπάλια η αποικοδόμηση του SA ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9β. Η αντίστοιχη γραφική παράσταση του δείγματος nanorGO(500)-PC425 δεν παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό καθώς είναι σχεδόν ίδια με αυτή του καθαρού υμενίου.



Σχήμα 5.10 (α) Ρυθμοί αντίδρασης των φωτονικών υμενίων υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας, (β) Κινητικές αποικοδόμησης του SA μετά από τρεις διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης με το υμένιο nanorGO(200)-PC425.

Οι ρυθμοί αντίδρασης r φανερώνουν σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης των φωτονικών κρυστάλλων PC425 μετά την εισαγωγή του nanoGO, η οποία αυξάνει περεταίρω ύστερα από τη θερμική αναγωγή στους 200 °C (Σχήμα 5.10α), παρά την απώλεια νανοφύλλων GO και των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου. Στην περίπτωση αυτή η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης μπορεί να αποδοθεί, κυρίως, στον ισχυρότερο διαχωρισμό φορτίου, ο οποίος προέρχεται από τη βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων από το TiO₂ στα νανοφύλλα rGO εξαιτίας του μικρότερου έργου εξαγωγής και της υψηλότερης αγωγιμότητάς που αυτά παρουσιάζουν [195, 198, 202].

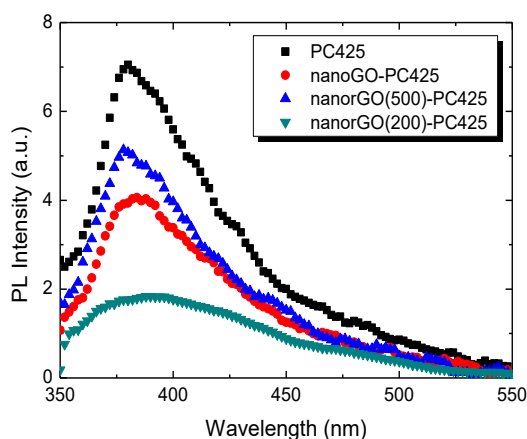
Στο Σχήμα 5.9β παρατίθεται, επίσης, η κινητική αποικοδόμησης που προσδιορίστηκε για υμένιο nanorGO(200)-PC425 υπό τις ίδιες συνθήκες με την παρουσία, όμως, μεθανόλης (MeOH) στα υδατικό διάλυμα του ρύπου. Διαπιστώνεται ότι η ύπαρξη του MeOH στο διάλυμα SA επηρεάζει ελάχιστα την τιμή του ρυθμού αντίδρασης (Σχήμα 5.10α), επιβεβαιώνοντας την απευθείας οξείδωση του σαλικυλικού οξέος από οπές που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους του TiO_2 [127], σε αντίθεση με το MB, του οποίου η διάσπαση πραγματοποιούνταν, κυρίως, μέσω των ριζών υδροξυλίου που σχημάτιζαν οι οπές έχοντας αντιδράσει πρώτα με τα μόρια νερού.

Επαναλαμβανόμενα πειράματα φωτοκατάλυσης με το δείγμα nanorGO(200)-PC425 (Σχήμα 5.10β) επιβεβαιώνουν τη σταθερότητα των υμενίων κατά την αποικοδόμηση του SA, όμοια με την εξαιρετική σταθερότητα που παρατηρήθηκε για τα αντίστροφα οπάλια nanoGO-PC κατά τη φωτοκαταλυτική αποσύνθεση του κυανού του μεθυλενίου (ενότητα 4.3). Ειδικότερα, διαπιστώνεται ότι η σταθερά k μειώνεται μόνο κατά 6% μετά από τρεις διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης.

5.4 Φασματοσκοπία φωταύγειας

Ο ισχυρότερος διαχωρισμός φορτίου στα τροποποιημένα με rGO αντίστροφα οπάλια εξετάστηκε και με φασματοσκοπία φωταύγειας (Σχήμα 5.11).

Το φάσμα PL του καθαρού υμενίου παρουσιάζει μια ευρεία ζώνη εκπομπής στα 380 nm, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αποδιέγερση των ηλεκτρονίων του ανατάση στην περιοχή του ενεργειακού χάσματος. Η ένταση της κορυφής μειώνεται δραστικά έπειτα από την επιφανειακή εναπόθεση του GO, επιβεβαιώνοντας τη μείωση της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και, κατ' επέκταση, τη διεπιφανειακή μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων από την τιτανία στα νανοφύλλα. Η αναγωγή του GO στους 200°C προκαλεί περαιτέρω μείωση της φωταύγειας, γεγονός που αντανάκλα την ενίσχυση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Αντίθετα, η ένταση PL αυξάνεται μετά την αναγωγή στους 500°C εξαιτίας της μείωσης της συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Η ένταση PL του υμενίου nanorGO(500)-PC425, βέβαια, δεν φτάνει αυτή του καθαρού φωτονικού κρυστάλλου πιθανότατα λόγω εναπομένουστος GO στην επιφάνειά του.



Σχήμα 5.11 Φάσματα φωταύγειας για τους καθαρούς και τροποποιημένους με GO και rGO φωτονικούς κρυστάλλους.

5.5 Συμπεράσματα

Φωτονικοί κρύσταλλοι TiO_2 τροποποιημένοι με νανοφύλλα οξειδίου του γραφενίου ανήχθηκαν θερμικά στους 200 και 500°C. Στόχος ήταν, μέσω της αφαίρεσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και της μερικής αποκατάστασης των γραφιτικών περιοχών sp^2 , να βελτιωθεί ο διαχωρισμός φορτίου και να ενισχυθεί η φωτοκαταλυτική δράση των υμενίων. Η αναγωγή των αντιστρόφων οπαλίων δεν είχε καμιά επίδραση στην περιοδικότητά της δομής και το μέγεθος των πόρων τους. Επίσης, δεν επηρέασε τις φωτονικές τους ιδιότητες. Αντίθετα, η θερμική επεξεργασία των υμενίων στους 200 και 500°C προκάλεσε τη μερική και ολική απομάκρυνση, αντίστοιχα, των νανοφύλλων από την επιφάνεια τους καθώς και τη βελτίωση του γραφιτικού χαρακτήρα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και TEM, ανάλυσης EDX, φασματοσκοπίας Raman και XPS, καθώς και οπτικές μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας. Πειράματα φωτοαποικοδόμησης του ρύπου MB στην υγρή φάση υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατής και ορατής ακτινοβολίας έδειξαν ότι η αναγωγή στους 200 °C βελτίωσε τη φωτοκαταλυτική απόδοση των τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων, παρόλο που η προσρόφηση της χρωστικής πάνω σε αυτά μειώθηκε εξαιτίας της μερικής αφαίρεσης των ομάδων οξυγόνου και του nanoGO. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στον καλύτερο διαχωρισμού φορτίου σε συνδυασμό με την ύπαρξη φωτονικών φαινομένων. Η ενίσχυση του διαχωρισμού φορτίου κατά την αναγωγή στους 200°C επιβεβαιώθηκε απευθείας με φασματοσκοπία φωταύγειας καθώς και με αντίστοιχα πειράματα φωτοκατάλυσης για την αποικοδόμηση σαλικυλικού οξέος με ακτινοβολία UV-vis. Στην περίπτωση αυτή, η μείωση της επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων ήταν η κύρια αιτία βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των αντιστρόφων οπαλίων καθώς απουσίαζε η φωτονική ενίσχυση.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Πρώτος στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθούν η ηλεκτρονική δομή και οι μαγνητικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την αναγωγή του. Μετρήσεις στατικής μαγνήτισης και φασματοσκοπίας EPR έδειξαν την ύπαρξη ασύζευκτων spin σε πλεγματικές ατέλειες και χωρικά απομονωμένων μαγνητικών συμπλόκων στο πλέγμα του GO, τα οποία οδήγησαν στην ύπαρξη ισχυρού παραμαγνητισμού, αλλά και ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αναγωγή οδήγησε στη μείωση της συγκέντρωσης των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και στην ανάπτυξη των γραφιτικών περιοχών sp^2 σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman, IR και περίθλασης ακτινών-X. Άμεσο αποτέλεσμα ήταν η μείωση του παραμαγνητισμού και η ταυτόχρονη εμφάνιση διαμαγνητισμού λόγω της τροχιακής επιδεκτικότητας των γραφιτικών περιοχών και παραμαγνητισμού Pauli, ο οποίος σε συνδυασμό με τη διεύρυνση του σήματος EPR υπέδειξε την εμφάνιση αγωγιμότητας. Στο αנהγμένο δείγμα έγινε, επίσης, δυνατή η διάκριση δύο συστημάτων spin, αντανακλώντας την παραμένουσα ανομοιογένεια στη δομή του. Το ένα σύστημα αντιστοιχήθηκε σε παραμαγνητικές ατέλειες εντοπισμένες στις περιοχές sp^2 και συζευγμένες με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, ενώ το άλλο σε ασύζευκτα spin εντοπισμένα στις άκρες ή σε πλεγματικά κενά.

Επόμενος στόχος που αποτέλεσε και τον κύριο άξονα της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων φωτονικών κρυστάλλων nanoGO-TiO_2 για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές αξιοποιώντας το λειτουργικό συνδυασμό της υψηλής ικανότητας προσρόφησης και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου που προσφέρουν τα νανοφύλλα GO μέσω της διεπιφανειακής σύζευξης με νανοσωματίδια τιτανίας με τα μορφολογικά και οπτικά χαρακτηριστικά των φωτονικών κρυστάλλων τιτανίας. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν αντίστροφα οπάλια TiO_2 εφαρμόζοντας τη μέθοδο συν-απόθεσης κολλοειδών σφαιρών PS διαφορετικών διαμέτρων (220, 350, 425 και 510 nm) με υδατοδιαλυτό πρόδρομο αλκοξειδίου τιτανίας TiBALDH και τροποποιήθηκαν επιφανειακά με νονοκολλοειδές διάλυμα οξειδίου του γραφενίου, οδηγώντας στην ανάπτυξη φωτονικών ετεροδομών GO-TiO_2 μεταβλητού φωτονικού χάσματος. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διέλευσης, φασματοσκοπίας Raman, κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού και ποροσιμετρίας N_2 έδειξαν ότι η συγκέντρωση νανοφύλλων GO στα φωτονικά υμένια μεταβαλλόταν σύμφωνα με το μέγεθος των μακροπόρων χωρίς, όμως, να επηρεάζει την περιοδικότητα της δομής και, κατ' επέκταση, τις θέσεις των φωτονικών χασμάτων. Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι αν και η εναπόθεση των νανοφύλλων προκάλεσε μείωση του μεσοπορώδους των νανοκρυσταλλικών τοιχωμάτων των υμενίων, η λειτουργικότητα της επιφάνειας τους βελτιώθηκε σημαντικά μέσω των ομάδων οξυγόνου που διαθέτει το GO, οδηγώντας σε αυξημένη προσρόφηση της ρυπογόνου ουσίας κυανού του μεθυλενίου σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman. Η φωτοκαταλυτική δράση των δειγμάτων μελετήθηκε στην αποικοδόμηση του MB στην υγρή φάση. Υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-vis, η εναπόθεση του nanoGO οδήγησε σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, αφενός εξαιτίας της μεγαλύτερης προσρόφησης του ρύπου, αφετέρου λόγω της μείωσης της επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων φορέων

στο TiO_2 , ο οποίος ήταν αποτέλεσμα μεταφοράς ηλεκτρονίων από την τιτανία στο οξειδίο του γραφενίου σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπία EPR και φωταύγειας. Η εισαγωγή των νανοφύλλων βελτίωσε, όμως, και τη φωτοκατάλυση με ορατό φως, ενισχύοντας τον μηχανισμό αυτό-αποικοδόμησης του έγχρωμου ρύπου. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης όταν τα «ερυθρά» αργά φωτόνια που εντοπίζονται στο σκελετό τιτανίας των αντιστρώφων οπαλίων συνέπεσαν με την ηλεκτρονική απορρόφηση της χρωστικής ένωσης. Η παρουσία αργών φωτονίων επιβεβαιώθηκε και από την επιλεκτική ενίσχυση του σήματος Raman των μορίων MB στην επιφάνεια των φωτονικών κρυστάλλων κατά το συντονισμό της συχνότητας διέγερσης laser με το ερυθρό άκρο του φωτονικού χάσματος.

Τέλος, αντίστροφα οπάλια GO-TiO_2 ανήχθηκαν θερμικά στους 200 και 500°C σε ροή ηλίου. Στόχος ήταν να μελετηθεί αν η αφαίρεση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και η μερική αποκατάσταση των γραφιτικών περιοχών sp^2 των νανοφύλλων μπορεί να βελτιώσει το διαχωρισμό φορτίου και να ενισχύσει περαιτέρω τη φωτοκαταλυτική δράση των φωτονικών υμενίων. Παρατηρήθηκε ότι η αναγωγή δεν επηρέασε ούτε την περιοδικότητα της δομής ούτε τις φωτονικές ιδιότητες των δειγμάτων. Αντίθετα, μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης EDX, φασματοσκοπίας Raman και φωτοηλεκτρονίων XPS έδειξαν ότι η θερμική επεξεργασία των υμενίων στους 200 και 500°C προκάλεσε τη μερική και ολική απομάκρυνση, αντίστοιχα, νανοφύλλων GO από την επιφάνεια τους καθώς και τη βελτίωση του γραφιτικού χαρακτήρα, με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης του ρύπου MB. Παρόλα αυτά, πειράματα φωτοαποικοδόμησης της χρωστικής ουσίας στο νερό υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού και ορατού φωτός έδειξαν ότι η αναγωγή στους 200 °C βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική απόδοση, προκαλώντας καλύτερο διαχωρισμό φορτίου. Η συμπεριφορά αυτή υποστηρίχθηκε περαιτέρω με μετρήσεις φωτοφωταύγειας καθώς και πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του σαλικυλικού οξέος στο υπεριώδες-ορατό, όπου η προσρόφηση του ρύπου ήταν αμελητέα και η φωτονική ενίσχυση απουσίαζε.

Με βάση τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι η χρήση των επιφανειακά τροποποιημένων αντιστρώφων οπαλίων GO-TiO_2 ως φωτοκαταλύτες αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο ενίσχυσης του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους-ορατού φωτός και χρωστικών ουσιών υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Η επιφανειακή τροποποίηση με νανοφύλλα οξειδίου του γραφενίου θα μπορούσε, όμως, να εφαρμοστεί και σε αντίστροφα οπάλια τιτανίας, τα οποία έχουν τροποποιηθεί ή εμπλουτιστεί με υλικά ώστε να φωτοκαταλύουν ρύπους που δεν είναι έγχρωμοι, με απόκριση στην ορατή περιοχή του φάσματος. Για παράδειγμα, η χημική τροποποίηση νανοδομημένων υλικών τιτανίας με αμέταλλα στοιχεία (N, C, F, S, P) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό εντοπισμένων καταστάσεων εντός του ενεργειακού χάσματος που επιτρέπουν τη διέγερση φωτοηλεκτρονίων στο ορατό [71]. Επίσης, η επιφανειακή τροποποίηση της τιτανίας με νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων, όπως Au, και Ag, και η διέγερση εντοπισμένων επιφανειακών πλασματικών συντονισμών (localized surface plasmon resonance-LSPR) στο ορατό μπορεί να προκαλέσει τη διέγερση ηλεκτρονίων και οπών του ημιαγωγού μέσω της μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίου χωρίς την άμεση ηλεκτρονική απορρόφηση του TiO_2 [203, 204]. Στις περιπτώσεις αυτές η ενσωμάτωση νανοφύλλων GO σε φωτονικούς κρυστάλλους

τροποποιημένους με πλασμονικά νανοσωματίδια μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση στο ορατό συνδυάζοντας τον ισχυρό διαχωρισμό φορτίου με την ενισχυμένη συλλογή φωτός μέσω αργών φωτονίων. Τα αντίστροφα οπάλια GO-τιτανία μπορούν να αξιοποιηθούν και ως καταλύτες σε αντιδράσεις διαχωρισμού του νερού (water splitting) για την παραγωγή υδρογόνου (H_2). Επίσης, λόγω της πορώδους δομής τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη δέσμευση CO_2 κατά την παραγωγή καυσίμων, χημικών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων. Τέλος, μια πολύ υποσχόμενη εφαρμογή αποτελεί η χρήση των τροποποιημένων με nanoGO φωτονικών κρυστάλλων TiO_2 για την ανάπτυξη ανακυκλώσιμων και χαμηλού κόστους διηλεκτρικών υποστρωμάτων επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (surface enhanced Raman spectroscopy-SERS) χωρίς πλασμονικά υλικά, με σκοπό την ανίχνευση ουσιών πολύς μικρής συγκέντρωσης. Ειδικότερα, πολύ πρόσφατη μελέτη όπου εφαρμόστηκαν οι φωτονικοί κρύσταλλοι nanoGO- TiO_2 που αναπτυχτήκαν στην παρούσα διατριβή, έδειξε για πρώτη φορά ότι η φωτονική ενίσχυση, η οποία επιτυγχάνεται όταν η ενέργεια διέγερσης συμπίπτει με το ερυθρό άκρο του φωτονικού χάσματος του κρυστάλλου, σε συνέργεια με τη δραστικότητα και την υψηλή προσρόφηση που προκαλεί το οξείδιο του γραφενίου, μπορούν να ενισχύσουν το σήμα Raman των προσροφημένων μορίων MB επιτρέποντας την ανίχνευσή του ακόμα και σε συγκέντρωση της τάξης $\sim 10^{-7}$ M [205].

Βιβλιογραφία

- [1] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. Royal Soc. Lond.* 149 (1859) 249-259.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438 (2005) 197-200.
- [4] L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner, A chemical route to carbon nanoscrolls, *Science* 299 (2003) 1361.
- [5] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563-568.
- [6] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 324 (2009) 1312-1314.
- [7] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Science* 312 (2006) 1191-1196.
- [8] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, R. Fasel, Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature* 466 (2010) 470-473.
- [9] S. Park, R. S. Ruof, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217-224 (2009).
- [10] S. Eigler, A. Hirsch, Chemistry with graphene and graphene oxide challenges for synthetic chemists, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 7720-7738.
- [11] W. Gao, Doctoral Thesis "Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications", Rice University, Houston, Texas, 2012.
- [12] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2740-2749.
- [13] U. Hofmann and R. Holst, The acidic nature and the methylation of graphite oxide, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72 (1939) 754-771.

- [14] G. Ruess, Über das graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd), *Monatsh. Chem.* 76 (1947) 381-417.
- [15] H.P. Boehm, A. Clauss, , G.O. Fischer, U. Hofmann, Dünnsche Kohlenstoff-Folien, *Z. Naturforsch. B* 17 (1962) 150-153.
- [16] W. Scholz, H.P.Z. Boehm, Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369 (1969) 327-340.
- [17] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, *Carbon* 26 (1988) 357-361.
- [18] A. Lerf, H.Y. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4477-4482.
- [19] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y.J. Chabal, M. Chhowalla, V.B. Shenoy, Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nature Chem.* 2 (2010) 581-587.
- [20] M. Chhowalla, Presentation "Opto-electronic properties of graphene oxide and partially oxidized graphene", Rutgers University, New Jersey, USA, 2011.
- [21] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shalbat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff, Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide, *Science*, 321 (2008) 1815-1817.
- [22] K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nature Chem.* 2 (2010) 1015-1024.
- [23] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla, Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, *Adv. Mater.* 22 (2010) 505-509.
- [24] Rusli, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, Photoluminescence behavior of hydrogenated amorphous carbon, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 2998-3003.
- [25] F. Demichelis, S. Schreiter, A. Tagliaferro, Photoluminescence in a-C-H films, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 2143-2147.
- [26] Abid, P. Sehrawat, S.s. Islam, P. Mishra, S. Ahmad, Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of temperature, defect states and quantum efficiency, *Sci. Rep.* 8 (2018) 3537.
- [27] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481-1487.
- [28] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32 (1899) 1394-1399.
- [29] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339-1339.
- [30] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4814.

- [31] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy, Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations, *Chem. Mater.* 11 (1999) 771-778.
- [32] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F.H.L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J.A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A.N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G.M. Williams, B. H. Hong, J. - H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I.A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R.T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwanderaq, J. Kinaretba Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.
- [33] J. Tucek, P. Błonski, J. Ugolotti, A.K. Swain, T. Enoki, R. Zboril, Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 3899-3990.
- [34] M. Sepioni, R.R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenny, A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Limits on intrinsic magnetism in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 207205.
- [35] R.R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A.V. Krasheninnikov, T. Thomson, A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects, *Nat. Phys.* 8 (2012) 199-202.
- [36] R.R. Nair, I.-L. Tsai, M. Sepioni, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, A. H. Castro Neto, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2010.
- [37] A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, V. Likodimos, Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide, *J. App. Phys.* 121 (2017) 043906.
- [38] L. Xie, X. Wang, J. Lu, Z. Ni, Z. Luo, H. Mao, R. Wang, Y. Wang, H. Huang, D. Qi, R. Liu, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, H. Peng, B. Özyilmaz, K. Loh, A.T.S. Wee, A. , W. Chen, Room temperature ferromagnetism in partially hydrogenated epitaxial graphene, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 193113.
- [39] A. Ney, P. Papakonstantinou, A. Kumar, N.-G. Shang, N. Peng, Irradiation enhanced paramagnetism on graphene nanoflakes, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 102504.
- [40] S.S. Rao, S.N. Jammalamadaka, A. Stesmans, V.V. Moshchalkov, J. van Tol, D.V. Kosynkin, A. Higginbotham-Duque, J.M. Tour, Ferromagnetism in graphene nanoribbons: split versus oxidative unzipped ribbons, *Nano. Lett.* 12 (2012) 1210-1217.

- [41] G. Ning, C. Xu, L. Hao, O. Kazakova, Z. Fan, H. Wang, K. Wang, J. Gao, W. Qian, F. Wei, Ferromagnetism in nanomesh graphene, *Carbon* 51 (2013) 390-396.
- [42] Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Y. Chen, Room-temperature ferromagnetism of graphene, *Nano Lett.* 9 (2009) 220-224.
- [43] G. Khurana, N. Kumar, R.K. Kotnala, T. Nautiyal, R.S. Katiyar, Temperature tuned defect induced magnetism in reduced graphene oxide, *Nanoscale* 5 (2013) 3346-3351.
- [44] A.Y.S. Eng, H.L. Poh, F. Šaněk, M. Maryško, S. Matějková, Z. Sofer, M. Pumera, Searching for magnetism in hydrogenated graphene: using highly hydrogenated graphene prepared via birch reduction of graphite oxides, *ACS Nano* 7 (2013) 5930-5939.
- [45] Q. Feng, N. Tang, F. Liu, Q. Cao, W. Zheng, W. Ren, X. Wan, Y. Du, Obtaining high localized spin magnetic moments by fluorination of reduced graphene oxide, *ASC Nano* 7 (2013) 6729-6734.
- [46] Y. Liu, Q. Feng, N. Tang, X. Wan, F. Liu, L. Lv, Y. Du, Increased magnetization of reduced graphene oxide by nitrogen-doping, *Carbon* 60 (2013) 549-551.
- [47] Y. Liu, N. Tang, X. Wan, Q. Feng, M. Li, Q. Xu, F. Liu, Y. Du, Realization of ferromagnetic graphene oxide with high magnetization by doping graphene oxide with nitrogen, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2566.
- [48] S. Qin, X. Guo, Y. Cao, Z. Ni, Q. Xu, Strong ferromagnetism of reduced graphene oxide, *Carbon* 78 (2014) 559-565.
- [49] K. Bagani, M.K. Ray, B. Satpati, N.R. Ray, M. Sardar, S. Banerjee, Contrasting magnetic properties of thermally and chemically reduced graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 13254-13259.
- [50] T. Taniguchi, H. Yokoi, M. Nagamine, H. Tateishi, A. Funatsu, K. Hatakeyama, C. Ogata, M. Ichida, H. Ando, M. Koinuma, Y. Matsumoto, Correlated optical and magnetic properties in photoreduced graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 28258-28265.
- [51] T. Tang, F. Liu, Y. Liu, X. Li, Q. Xu, Q. Feng, N. Tang, Y. Du, Identifying the magnetic properties of graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 123104.
- [52] T. Tang, N. Tang, Y. Zheng, X. Wan, Y. Liu, F. Liu, Q. Xu, Y. Du, Robust magnetic moments on the basal plane of the graphene sheet effectively induced by OH groups, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8448.
- [53] D. Lee, J. Seo, X. Zhu, J.M. Cole, H. Su, Magnetism in graphene oxide induced by epoxy groups, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 172402.
- [54] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, sp-electron magnetic clusters with a large spin in graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 2440-2446.
- [55] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, Paramagnetic impurities in graphene oxide, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 107-116.

- [56] A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, A. Szymczyk, N. Guskos, V. Likodimos, EPR Spectroscopy on Double-Walled and Multi-walled Carbon Nanotube Polymer Composites, in: D. Savchenko, A.H. Kassiba (Eds.), *Frontiers in Magnetic Resonance Volume 1: Electron Paramagnetic Resonance in Modern Carbon-Based Nanomaterials*, Bentham Science Publishers, 2018, pp. 87-106.
- [57] L. Ćirić, A. Sienkiewicz, R. Gaál, J. Jaćimović, C. Vâju, A. Magrez, L. Forró, Defects and localization in chemically-derived graphene, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 195139.
- [58] B. Nafradi, M. Choucair, L. Forró, Spin lifetime of itinerant electrons in chemically synthesized graphene multi-layers, *Carbon* 74 (2014) 346-351.
- [59] O. Carp, C.L Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.* 32 (2004) 33-177.
- [60] X. Chen, A. Selloni, Titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9281–9282.
- [61] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515-582.
- [62] H. Zhang, J.F. Banfield, Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9613- 9644.
- [63] J.E.S. Haggerty, L.T. Schelhas, D.A. Kitchaev, J.S. Mangum, L.M. Garten, W. Sun, K.H. Stone, J.D. Perkins, M.F. Toney, G. Ceder, D.S. Ginley, B.P. Gorman, J. Tat, High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15232.
- [64] L.E. Oi, C.M. Yee, H.V. Lee, H.C. Ong, S.B.A. Hamid, J.C. Juan, Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis, *RSC Adv.* 6 (2016) 108741–108754.
- [65] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, first ed., BKC Inc., Tokyo, 1999.
- [66] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 3229-3235.
- [67] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646-16654.
- [68] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny, Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5275-5300.
- [69] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Reduced and n-type doped TiO₂: nature of Ti³⁺ species, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20543- 20552.
- [70] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 331–349.

- [71] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2543–2554.
- [72] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [73] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *J. Photoch. Photobio. C* 15 (2013) 1–20.
- [74] H. Eskandarloo, A. Badiei, Photocatalytic application of titania nanoparticles for degradation of organic pollutants, in: M. Aliofkhazraei (Eds.), *Nanotechnology for optics and sensors*, One Central Press (OCP), Iran, 2014, pp.108–132.
- [75] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–29.
- [76] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 25 (2015) 1–29.
- [77] V. Likodimos, C. Han, M. Pelaez, A.G. Kontos, G. Liu, D. Zhu, S. Liao, A.A. de la Cruz, K. O'Shea, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Anion-doped TiO₂ nanocatalysts for water purification under visible light, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 13957–13964.
- [78] V. Likodimos, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Clean water: water detoxification using innovative photocatalysts, *Rev. Environ. Sci. Bio.* 9 (2010) 87–94.
- [79] I.M. Peters, A. Bielawny, B. Bläsi, R. Carius, S.W. Glunz, J.C. Goldschmidt, H. Hauser, M. Hermle, T. Kirchartz, P. Löüer, J. Üpping, R. Wehrspohn, G. Willeke, Photonic concepts for solar cells, in: V. Badescu, M. Paulescu (Eds.), *Physics of Nanostructured Solar Cells*, Publisher: Nova Science Publishers, 2010, pp. 1–41.
- [80] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2059–2062.
- [81] S. John, Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2486–2489.
- [82] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan, Photonic crystals: putting a new twist on light, *Nature* 386 (1997) 143–149.
- [83] V. Likodimos, Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environ.* 230 (2018) 269–303.
- [84] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2603–2636.
- [85] K. Busch, S. John, Photonic band gap formation in certain self-organizing systems, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 3896–3908.
- [86] J.I.L. Chen, G. von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin, Amplified photochemistry with slow photons, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1915–1919.

- [87] J. Liu, H. Zhao, M. Wu, B. Van der Schueren, Y. Li, O. Deparis, J. Ye, G.A. Ozin, T. Hasan, B.L. Su, Slow photons for photocatalysis and photovoltaics, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605349.
- [88] X. Zheng, S. Meng, J. Chen, J. Wang, J. Xian, Y. Shao, X. Fu, D. Li, Titanium dioxide photonic crystals with enhanced photocatalytic activity: matching photonic band gaps of TiO_2 to the absorption peaks of dyes, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21263–21273.
- [89] S.M. Miranda, G.Em. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, E.P. Favvas, F.K. Katsaros, K.L. Stefanopoulos, V.J.P. Vilar, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO_2/CNT composites, *Appl. Catal. B* 147 (2014) 65–81.
- [90] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, Versatile graphene-promoting photocatalytic performance of semiconductors: basic principles, synthesis, solar energy conversion, environmental applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4996–5008.
- [91] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide- TiO_2 composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Appl. Catal. B* 123–124 (2012) 241–256.
- [92] V. Stengl, J. Henych, P. Vomacka, M. Slusna, Doping of TiO_2 -GO and TiO_2 -GO with noble metals: synthesis, characterization and photocatalytic performance for azo dye discoloration, *Photochem. Photobiol.* 89 (2013) 1038–1046.
- [93] A. Morais, C. Longo, J.R. Araujo, M. Barroso, J.R. Durrant, A.F. Nogueira, Nanocrystalline anatase TiO_2 /reduced graphene oxide composite films as photoanodes for photoelectrochemical water splitting studies: the role of reduced graphene oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2608–2616.
- [94] J. Du, X. Lai, N. Yang, J. Zhai, D. Kisailus, F. Su, D. Wang, L. Jiang, Hierarchically ordered macro-mesoporous TiO_2 -graphene composite films: improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities, *ACS Nano* 5 (2011) 590–596.
- [95] R. Boppella, S.T. Kochuveedu, H. Kim, M.J. Jeong, F.M. Mota, J.H. Park, D.H. Kim, Plasmon-sensitized graphene/ TiO_2 inverse opal nanostructures with enhanced charge collection efficiency for water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7075–7083.
- [96] S. Lee, Y. Lee, D.H. Kim, J.H. Moon, Carbon-deposited TiO_2 3D inverse opal photocatalysts: visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 12526–12532.
- [97] J. Luo, L. J. Cote, V.C. Tung, A.T.L. Tan, P.E. Goins, J. Wu, J. Huang, Graphene oxide nanocolloids, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17667–17669.
- [98] H.-I. Kim, G.-H. Moon, D. Monllor-Satoca, Y. Park, W. Choi, Solar photoconversion using graphene/ TiO_2 composites: nanographene shell on TiO_2 core versus TiO_2 nanoparticles on graphene sheet, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1535–1543.
- [99] C. Zhu, P. Liu, A.P. Mathew, Self-assembled TEMPO cellulose nanofibers: graphene oxide-based biohybrids for water purification, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 21048–21058.

- [100] A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dékány, Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, *Langmuir* 19 (2003) 6050-6055.
- [101] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K.H. Sandhage, J. Aizenberg, Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films, *PNAS* 107 (2010) 10354–10359.
- [102] A. Stein, B.E. Wilson, S.G. Rudisill, Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials-chemical applications of inverse opals. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2763 –2803.
- [103] D. Qi, L. Lu, L. Wang, J. Zhang, Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO_2 photonic microarray by enhancing light-matter coupling, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9886-9889.
- [104] I.M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M.C. Bernard, P. Falaras, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO_2 catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 149 (2002) 237–245.
- [105] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, fourth ed., John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
- [106] Bruker optics, *Introduction in FTIR Spectroscopy*, 2004.
- [107] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Analytical Techniques in the Sciences, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [108] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Infrared Spectrometry*, second ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [109] Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010.
- [110] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, second ed., Elsevier, 2003.
- [111] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [112] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, 1978.
- [113] Σ. Αμιναλράγια-Γιαμινί, Διδακτορική Διατριβή «Γραφένιο και διδιάστατα υλικά για εφαρμογές στη Ναυοηλεκτρονική», Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2017.
- [114] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [115] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [116] T. Owen, *Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy*, Agilent Technologies, 2000.

- [117] B.D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunneling, *Phys. Lett.* 1 (1962) 251–253.
- [118] B.D. Josephson, The discovery of tunnelling supercurrents, *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974) 251–254.
- [119] P.W. Anderson, J.M. Rowell, Probable observation of the Josephson tunnel effect, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 230–232.
- [120] M. McElfresh, Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System, Quantum Design, Inc., 1994.
- [121] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, A. Ney, Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 161101.
- [122] M. Brustolon, E. Giamelo, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
- [123] Β. Λυκοδήμος, Διδακτορική Διατριβή «Μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των ενώσεων $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ », Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ, 1996.
- [124] J.E. Wertz, J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall Ltd, Great Britain, 1986.
- [125] J.A.N.T. Soares, Introduction to optical characterization of materials, in: M. Sardela (ed.), *Practical Materials Characterization*, Springer Science + Business Media, New York, 2014.
- [126] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [127] S. Tunesi, M. Anderson, influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO_2 ceramic membranes, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3399–3405.
- [128] E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes and M.A. Blesa, Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: a surface complexation description, *Langmuir* 14 (1998) 868–874.
- [129] C.-T. Chien, S.-S. Li, W.-J. Lai, Y.-C. Yeh, H.-A. Chen, I.-S. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, C.-W. Chen, Tunable photoluminescence from graphene oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 6662–6666.
- [130] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–91.
- [131] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2007) 36–41.

- [132] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392-401.
- [133] T. Gokus, R.R. Nair, A. Bonetti, M. Böhmeler, A. Lombardo, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A. Hartschuh, Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment, *ACS Nano* 3 (2009) 3963-3968.
- [134] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.
- [135] B. Frank, A. Rinaldi, R. Blume, R. Schlogl, D.S. Su, Oxidation stability of multiwalled carbon nanotubes for catalytic applications, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4462-4470.
- [136] V. Likodimos, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, G.E. Romanos, R.R.N. Marques, R.P. Rocha, J.L. Fariab, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras, Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO_3 hydrothermal oxidation, *Carbon* 69 (2014) 311-326.
- [137] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene- TiO_2 composites, *Appl. Catal. B: Environ.* 158-159 (2014) 329-340.
- [138] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
- [139] A.M. Dimiev, J.M. Tour, Mechanism of graphene oxide formation, *ACS Nano*. 8 (2014) 3060-3068.
- [140] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 832-842.
- [141] Y.F. Wang, S.B. Singh, M.V. Limaye, Y.C. Shao, S.H. Hsieh, L.Y. Chen, H.C. Hsueh, H.T. Wang, J.W. Chiou, Y.C. Yeh, C.W. Chen, C.H. Chen, S.C. Ray, J. Wang, W.F. Pong, Y. Takagi, T. Ohgashi, T. Yokoyama, N. Kosugi, Visualizing chemical states and defects induced magnetism of graphene oxide by spatially-resolved-X-ray microscopy and spectroscopy, *Sci. Rep.* 5 (2015) 15439.
- [142] C.V. Pham, M. Krueger, M. Eck, S. Weber, E. Erdem, Comparative electron paramagnetic resonance investigation of reduced graphene oxide and carbon nanotubes with different chemical functionalities for quantum dot attachment, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 132102.
- [143] R.C. Barklie, Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 174-181.
- [144] M. Chiesa, E. Giamello, M. Che, EPR Characterization and reactivity of surface-localized inorganic radicals and radical ions, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1320-1347.

- [145] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
- [146] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds*, in: *Studies in Inorganic Chemistry* 32, Elsevier Science, 1992.
- [147] F. Callens, G. Vanhaelewyn, P. Matthys, E. Boesman, EPR of carbonate derived radicals: Applications in dosimetry, dating and detection of irradiated food, *Appl. Magn. Reson.* 14 (1998) 235-254.
- [148] J.H. Pifer, R. Magno, Conduction-electron spin resonance in a lithium film, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 663-673.
- [149] V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, C.L. Lin, Antiferromagnetic behavior in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 075420.
- [150] H. Kodera, Dyson effect in the electron spin resonance of phosphorus doped silicon, *J. Phys. Soc. Jpn.* 28 (1970) 89-98.
- [151] A. Diamantopoulou, S. Glenis, V. Likodimos, N. Guskos, Low temperature magnetic phase transition and interlayer coupling in double-wall carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 083911.
- [152] V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, C.L. Lin, Magnetic and electronic properties of multiwall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 045417.
- [153] M.A. Augustyniak-Jabłokow, K. Tadyszak, M. Mackowiak, S. Lijewski, EPR study of spin relaxation in graphene, *Chem. Phys. Lett.* 557 (2013) 118-122.
- [154] L. Ćirić, A. Sienkiewicz, D.M. Djokić, R. Smajda, A. Magrez, T. Kaspar, R. Nesper, L. Forró, Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes – an electron spin resonance study, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 2958-2961.
- [155] M. Zhou, J. Bao, Y. Xu, J.J. Zhang, J.F. Xie, M.L. Guan, C.L. Wang, L.Y. Web, Y. Lei, Y. Xie, Photoelectrodes based upon Mo:BiVO₄ inverse opals for photoelectrochemical water splitting, *ACS Nano* 8 (2014) 7088-7098.
- [156] T. Cherdhirankorn, M. Retsch, U. Jonas, H.-J. Butt, K. Koynov, Tracer diffusion in silica inverse opals, *Langmuir* 26 (2010) 10141-10146.
- [157] R. Raccis, A. Nikoubashman, M. Retsch, U. Jonas, K. Koynov, H.-J. Butt, C.N. Likos, G. Fytas, Confined diffusion in periodic porous nanostructures, *ACS Nano* 5 (2011) 4607-4616.
- [158] K.R. Phillips, T. Shirman, E. Shirman, A.V. Shneidman, T.M. Kay, J. Aizenberg, Nanocrystalline precursors for the co-assembly of crack-free metal oxide inverse opals, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706329.
- [159] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, R. Harikisun, J. Desilvestro, G. Tulloch, Prolonged light and thermal stress effects on industrial dye-sensitized solar cells: a micro-Raman investigation on the long-term stability of aged cells, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9412-9422.

- [160] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276-282.
- [161] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2730–2734.
- [162] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO₂ thin films by micro Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1416–1422.
- [163] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, Phase composition, size, orientation, and antenna effects of self-assembled anodized titania nanotube arrays: a polarized micro-Raman investigation, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12687–12696.
- [164] H. Möckel, M. Giersig, F. Willig, Formation of uniform size anatase nanocrystals from bis(ammonium lactato)titanium dihydroxide by thermohydrolysis, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3051–3056.
- [165] K. Pelentridou, E. Stathatos, P. Lianos, V. Drakopoulos, A new precursor for the preparation of nanocrystalline TiO₂ films and their photocatalytic properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 6093–6098.
- [166] A.-L. Anderson, R. Binions, A preferential precursor for photocatalytically active titanium dioxide thin films: Titanium bis-ammonium lactato dihydroxide as an alternative to titanium tetra iso-propoxide, *Polyhedron* 118 (2016) 81–90.
- [167] G.A. Seisenbaeva, G. Daniel, J.-M. Nedelecde, V.G. Kessler, Solution equilibrium behind the room-temperature synthesis of nanocrystalline titanium dioxide, *Nanoscale* 5 (2013) 3330-3336.
- [168] M. Wu, J. Jin, J. Liu, Z. Deng, Y. Li, O. Deparis, B.-L. Su, High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 15491-15500.
- [169] M. Wu, J. Liu, J. Jin, C. Wang, S. Huang, Z. Deng, Y. Li, B.-L. Su, Probing significant light absorption enhancement of titania inverse opal films for highly exalted photocatalytic degradation of dye pollutants, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 411–420.
- [170] D. Qi, L. Lu, Z. Xi, L. Wang, J. Zhang, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ based on synergistic effect of Ti³⁺ self-doping and slow light effect, *Appl. Catal. B: Environ.* 160–161 (2014) 621–628.
- [171] V. Jovic, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Slow photon amplification of gas-phase ethanol photo-oxidation in titania inverse opal photonic crystals, *Chem. Phys.* 479 (2016) 109–121.
- [172] R.C. Schroden, M. Al-Daous, C.F. Blanford, A. Stein, Optical properties of inverse opal photonic crystals, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3305-3315.

- [173] V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos, Effect of stacking faults on the optical properties of inverted opals, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4811–4814.
- [174] V.N. Astratov, A.M. Adawi, S. Fricker, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, P.N. Pusey, Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 165215.
- [175] J.S. King, E. Graugnard, C.J. Summers, TiO_2 inverse opals fabricated using low-temperature atomic layer deposition, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1010–1013.
- [176] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Hermann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [177] A. Maleki, S. Nasser, M. Hadi, M. Solaimany Aminabad, Discoloration of aqueous direct blue 71 solutions using $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{nano-SiO}_2$ process, *Int. J. Environ. Res.*, 9(2015), 721-734.
- [178] S. Loghambal, A.J. Agvinos Catherine, S. Velu Subash, Analysis of Langmuir-Hinshelwood kinetics model for photocatalytic degradation of aqueous direct blue 71 through analytical expression, *Int. J. Math. Appl.*, 6(1-E) (2018), 903-913.
- [179] W.Z. Tang, H. An, UV/TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31 (1995), 4157-4170.
- [180] H. Kim, S-O. Kang, S. Park, H.S. Park, Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 1191–1196.
- [181] T. Zhang, T. Oyama A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140 (2001) 163–172.
- [182] M.J. Muñoz-Batista, M.M. Ballari, A.E. Cassano, O.M. Alfano, A. Kubacka, M. Fernández-García, Ceria promotion of acetaldehyde photo-oxidation in a TiO_2 -based catalyst: a spectroscopic and kinetic study, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1521-1531.
- [183] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of clofibric acid in a slurry reactor, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 926–937.
- [184] J.I.L. Chen, G.A. Ozin, Heterogeneous photocatalysis with inverse titania opals: probing structural and photonic effects *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2675–2678.
- [185] A. Toumazatou, M.K. Arfanis, P.-A. Pantazopoulos, A.G. Kontos, P. Falaras, N. Stefanou, V. Likodimos, Slow-photon enhancement of dye sensitized TiO_2 photocatalysis, *Mater. Lett.* 197 (2017) 123–126.
- [186] D. Qi, X. Yan, L. Wang, J. Zhang, Plasmon-free SERS self-monitoring of catalysis reaction on Au nanoclusters/ TiO_2 photonic microarray *Chem. Commun.* 51 (2015) 8813–8816.

- [187] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 205–212.
- [188] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, J.T. Yates Jr., Light-induced charge separation in anatase TiO₂ particles, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6061–6068.
- [189] E. Carter, A.F. Carley, D.M. Murphy, Evidence for O₂⁻ radical stabilization at surface oxygen vacancies on polycrystalline TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10630–10638.
- [190] V. Likodimos, A. Chrysi, M. Calamiotou, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Microstructure and charge trapping assessment in highly reactive mixed phase TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 192 (2016) 242–252.
- [191] G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras, Controlling and quantifying oxygen functionalities on hydrothermally and thermally treated single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8534–8546.
- [192] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 20489–20497.
- [193] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy, *Materials* 11 (2018) 1050.
- [194] H.V. Kumar, S.J. Woltornist, D.H. Adamson, Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization, *Carbon* 98 (2016) 491–495.
- [195] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Carfunkel, M. Chhowalla, Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2577–2583.
- [196] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, C.A. D'Amato, Recent advances in graphene based TiO₂ nanocomposites (GTiO₂Ns) for photocatalytic degradation of synthetic dyes, *Catalysts* 7 (2017) 305.
- [197] M. Pelaez, P. Falaras, V. Likodimos, K.O. Shea, A. Armah, P.S. Dunlop, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, Use of selected scavengers for the determination of NF-reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 425 (2016) 183–189.
- [198] T.F. Yeh, J. Cihlar, C.Y. Chang, C. Cheng, H.S. Teng, Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting, *Mater. Today* 16 (2013) 78–84.

- [199] P.V. Kumar, M. Bernardi, J.C. Grossman, The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide, *ACS Nano* 7 (2013) 1638–1645.
- [200] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, A.M.T. Silva, TiO_2 , surface modified TiO_2 and graphene oxide- TiO_2 photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 17–23.
- [201] M.K. Arfanis, P. Adamou, N.G. Moutakas, M.T. Theodoros, A.G. Kontos, P. Falaras, Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 525–536.
- [202] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19761–19781.
- [203] S.J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [204] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 046401.
- [205] D. Papadakis, A. Diamantopoulou, P.A. Pantazopoulos, D. Palles, E. Sakellis, N. Boukos, N. Stefanou, V. Likodimos, Nanographene oxide- TiO_2 photonic films as plasmon-free substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Nanoscale* 11 (2019) 21542–21553.