

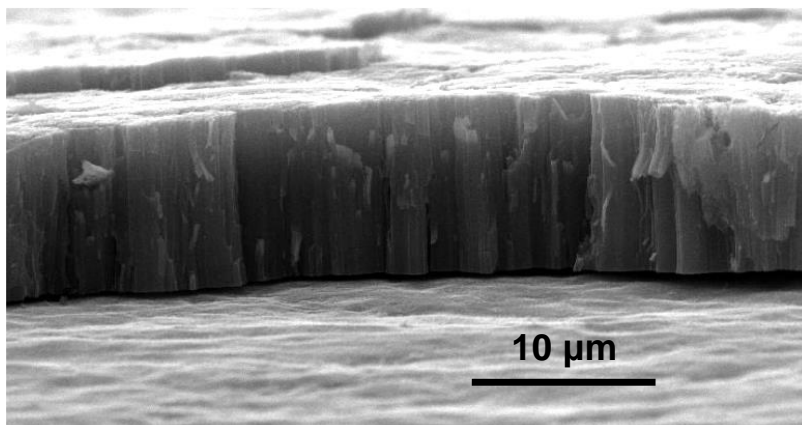
1837
2017
ΧΡΟΝΙΑ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Διπλωματική Εργασία

**Τροποποίηση αυτο-οργανωμένων νανοσωλήνων TiO_2 με
χαλκό για φωτοεπαγόμενες εφαρμογες**



Κονιδάρης Παναγιώτης

ΑΜ: 201100074

Επιβλέπων Καθηγητής: Βλάσης Λυκοδήμος

Εξεταστική περίοδος: Ιούνιος 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Ακαδημαϊκός επιβλέπων ήταν ο Επικουρος Καθηγητής Βλάσης Λυκοδήμος από τον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Ε.Κ.Π.Α. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο "Διεργασίες νανοτεχνολογίας για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος", τμήμα Φυσικοχημείας, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Την ερευνητική επίβλεψη είχε ο Δρ. Π. Φαλάρας, Διευθυντής Ερευνών του INN του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Β. Λυκοδήμο για τη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας καθώς και για τις συζητήσεις μας, οι οποίες μου έδωσαν την ευκαιρία να κατανοήσω βαθύτερα τον τομέα της Φυσικής που μελέτησα.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Μιχάλη Αρφάνη για την πολύτιμη καθοδήγησή του, τόσο στην εκπόνηση αυτής της εργασίας, όσο και κατά τη συγγραφή της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση και μελέτη αυτο-οργανωμένων νανοσωλήνων TiO_2 και η τροποποίηση τους με μεταλλικά στοιχεία χαλκού με στόχο την αύξηση της απόδοσης τους σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Αρχικά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης συντέθηκαν νανοδομημένα υμένα αποτελούμενα από συστάδες κάθετα προσανατολισμένων νανοσωλήνων TiO_2 σε φύλλα μεταλλικού Ti. Στην συνέχεια, μελετήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, οι δομικές και οπτικές ιδιότητες των υμενίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (SEM), φασματοσκοπία Raman και μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού (UV-vis). Διαπιστώθηκε ότι σχηματίστηκαν νανοσωλήνες μήκους 10 μm , οι οποίοι μετά την ανόπτηση στους 450 $^\circ\text{C}$ κρυσταλλώνονται στη φάση του ανατάση. Κατόπιν, αξιολογήθηκε η φωτοκαταλυτική ικανότητα των δειγμάτων στην αποικοδόμηση καφεΐνης υπό υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσιάζοντας μείωση του ρύπου έως και περίπου 50%.

Έχοντας ως στόχο να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση των νανοσωλήνων επιχειρήθηκε η τροποποίηση τους με χαλκό με δύο διαφορετικές μεθόδους: τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης και τη μέθοδο εμποτισμού. Στην πρώτη περίπτωση, προστέθηκε στον ηλεκτρολύτη ποσότητα νιτρικού χαλκού ώστε να επιτευχθεί η σύνθεση νανοσωλήνων TiO_2 με προσμίξεις ιόντων χαλκού στο πλέγμα τους, ενώ κατά τη μέθοδο του εμποτισμού οι νανοσωλήνες εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα νιτρικού χαλκού, ώστε να σχηματισθούν σύνθετα υλικά με σωματίδια οξειδίων χαλκού στα τοιχώματα των σωλήνων.

Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με μικροσκοπία SEM και φασματοσκοπίες Raman και UV-vis, έδειξε ότι τόσο το ενεργειακό χάσμα αλλά και η οπτική απορρόφηση στο ορατό δεν επηρεάστηκαν, ενώ η κρυσταλλική φάση παρέμεινε αυτή του ανατάση σε όλα τα δείγματα. Πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης καφεΐνης με τη χρήση των τροποποιημένων νανοσωλήνων έδωσαν χαμηλότερη απόδοση ως προς την απόδοση των δειγμάτων αναφοράς. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην έλλειψη επαρκούς ποσότητας φθορίου στον ηλεκτρολύτη κατά την ανοδίσωση, καθώς και στην έλλειψη αναγωγικού μέσου στη μέθοδο εμποτισμού, ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή των ιόντων χαλκού που λειτουργούν ως κέντρα επανασύνδεσης

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis and investigation of self-organized TiO₂ nanotubes as well as their modification by metallic copper in order to enhance their performance in photocatalytic processes. Nanostructured films consisting of vertically oriented nanotube arrays of TiO₂ on foils of metallic Ti were grown by electrochemical anodization. Their morphological characteristics, structural and optical properties were studied by means of scanning electron microscopy, Raman and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopies. The results showed the formation of 10 μm long TiO₂ nanotubes, which after annealing at 450 °C crystallized in the anatase phase. Evaluation of their photocatalytic activity on caffeine photodegradation showed 50% pollutant removal under UV irradiation.

In order to improve the photocatalytic activity of the TiO₂ nanotubes, they were modified by copper using two methods: electrochemical anodization and impregnation. In the first case, copper nitrate was added in the anodization electrolyte in order to introduce copper dopants in the TiO₂ nanotubes during their synthesis, while in the second case the nanotubes were impregnated in copper nitrate solutions that could lead to the formation of copper oxides on their walls after sintering.

Sample characterization by SEM, Raman and UV-vis spectroscopies showed that neither the energy gap or the optical absorbance in the visible range were modified, while their phase composition remained that of anatase TiO₂. Photocatalytic experiments on caffeine photodegradation showed lower activity compared to the reference samples. This behavior is attributed to the fluorine deficiency in the electrolyte during anodization in the presence of copper nitrate and the absence of an efficient reducing agent in the impregnation method to reduce copper ions that act as recombination centers.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΜΕΡΟΣ Α : ΘΕΩΡΙΑ</u>	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ TiO₂	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO ₂).....	9
1.2.1 Κρυσταλλικές φάσεις.....	9
1.2.2 Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	10
1.3 Εισαγωγή στους νανოსωλήνες TiO ₂ -Μορφολογικά χαρακτηριστικά.....	12
1.3.1 Ανόπτηση και κρυστάλλωση TiO ₂	15
1.4 Εισαγωγή στην φωτοκατάλυση TiO ₂ - Προβλήματα.....	17
1.5 Μέθοδοι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO ₂	19
1.5.1 Τροποποίηση της μορφολογίας.....	19
1.5.2 Δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών.....	19
1.5.3 Χημική τροποποίηση.....	20
1.5.3.1 Τροποποίηση νανοςωλήνων με μεταλλικά στοιχεία.....	20
1.5.3.2 Εμπλουτισμός με μη μεταλλικά στοιχεία.....	22
<u>ΜΕΡΟΣ Β : ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ</u>	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	24
2.1 Μέθοδος ηλεκτροχημικής ανοδίωσης.....	24
2.2 Φασματοσκοπία micro-Raman.....	29
2.2.1 Φασματοσκοπία Raman σε κρυστάλλους.....	35
2.2.2 Φασματοσκοπία Raman σε TiO ₂	37
2.2.3 Πειραματική διάταξη φασματομέτρου Raman.....	38
2.3 Φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης.....	40
2.3.1 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis.....	41
2.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	43

ΜΕΡΟΣ Γ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO₂.....46

3.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	46
3.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων	47
3.2.1 Δομικές ιδιότητες νανοσωλήνων	47
3.2.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά νανοσωλήνων	49
3.2.3 Οπτικές ιδιότητες νανοσωλήνων	51
3.3 Φωτοκαταλυτική δράση.....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO₂ ΜΕ ΧΑΛΚΟ- ΜΕΘΟΔΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΟΔΙΩΣΗΣ.....56

4.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	56
4.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων	57
4.2.1 Φασματοσκοπία Raman	57
4.2.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis	59
4.2.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) 62	
4.3 Φωτοκαταλυτική δράση	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO₂ ΜΕ ΧΑΛΚΟ-ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ.....66

5.1 Περιγραφή της μεθόδου	66
5.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων	66
5.2.1 Φασματοσκοπία Raman	66
5.2.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis	68
5.2.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).70	
5.3 Φωτοκαταλυτική δράση.....	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΝΟΣΚΟΠΗΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....75

ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ TiO₂

1.1 Εισαγωγή

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, περιβαλλοντικά προβλήματα που αφορούν μολύνσεις υδροβιοτόπων, λιμνών και θαλασσών προβληματίζουν την παγκόσμια κοινή γνώμη. Με την αύξηση της βαριάς βιομηχανίας είναι φυσικό επακόλουθο να πολλαπλασιάζονται τα χημικά απόβλητα των εργοστασίων τα οποία καταλήγουν σε ποτάμια ή θάλασσες, μολύνοντάς τες. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως ο υπερτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών, αποτελούν απειλή τόσο απέναντι στην οικονομική ευημερία, όσο και στην ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα, το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 20% του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού. Η έλλειψη ουσιαστικής αντιμετώπισης αυτών των προβλημάτων, με τις συμβατικές λύσεις όπως το φιλτράρισμα και ο βιολογικός καθαρισμός να μην επαρκούν, έχει στρέψει την επιστημονική κοινότητα στην έρευνα μη τοξικών υλικών που είναι φιλικά προς το περιβάλλον, με την ιδιότητα να αποικοδομούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους, αλλά και με τη δυνατότητα να δημιουργηθεί μία εναλλακτική πηγή νερού, μέσω κατάλληλα επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Υλικά που διαθέτουν αυτά τα χαρακτηριστικά είναι οι φωτοκαταλύτες. Τα υλικά αυτά μπορούν να επάγουν χημικές αντιδράσεις με μόνη προϋπόθεση την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας και καταφέρνουν να μετατρέπουν ρύπους σε απλούστερες χημικές ενώσεις, με τελικό αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμησή τους σε CO₂ και H₂O. Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- i. Φωτοενεργός
- ii. Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- iii. Βιολογικά και χημικά αδρανής
- iv. Φωτοσταθερός
- v. Χαμηλού κόστους
- vi. Μη τοξικός

Φωτοκατάλυση ημιαγωγών γενικά ονομάζουμε τη χημική διαδικασία που πραγματοποιείται όταν ένα ημιαγωγός διεγείρεται με φως (φωτόνια) κατάλληλης ενέργειας (και αρά συγκεκριμένου μήκους κύματος), παράγοντας ηλεκτρόνια και οπές στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα, τα οποία στο βαθμό που δεν επανασυνδέονται και μεταφέρονται στη επιφάνεια του ημιαγωγού παράγουν οξειδωτικά είδη τα οποία οδηγούν σε φωτοχημικές αντιδράσεις και τη φωτοκαταλυτική μετατροπή ενός ρύπου σε πιο αβλαβή μορφή. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια φωτοκαταλυτική αντίδραση, πρέπει να συμβούν ταυτόχρονα τουλάχιστον δυο γεγονότα, ώστε να δημιουργηθούν τα απαραίτητα οξειδωτικά μέσα. Αυτά είναι, πρώτον η οξείδωση των μορίων νερού που προσροφώνται από τις δημιουργούμενες οπές και δεύτερον η αναγωγή ενός αποδεκτή ηλεκτρονίων, συνήθως διαλυμένων μορίων οξυγόνου, από τα φωτοηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την δημιουργία ριζών υδροξυλίου και ριζών υπεροξειδίου του υδρογόνου, αντίστοιχα.

Στα πειράματα φωτοκατάλυσης χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, ημιαγωγοί. Το βασικό χαρακτηριστικό των ημιαγωγών που μπορούν να εφαρμοσθούν ως φωτοκαταλύτες είναι ο απαραίτητος διαχωρισμός φορτίου υπό την επίδραση Η/Μ ακτινοβολίας σε συνδυασμό με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών καθώς και με την όσο το δυνατό μικρότερη επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων πριν φτάσουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου πρέπει να συμβούν ταυτόχρονα οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής

Εμείς ασχοληθήκαμε με το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 . Πρόκειται για έναν ημιαγωγό με ευρύ ενεργειακό χάσμα ($E_g \approx 3.0$ έως 3.2 eV). Τα νανοδομημένα υλικά διοξειδίου του τιτανίου αποτελούν αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω των μοναδικών φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων τους. Το TiO_2 βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή στην ανάπτυξη αντιρρυπαντικής φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, όπου η φωτοκαταλυτική του δράση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προηγμένες τεχνικές οξείδωσης με τη δυνατότητα πλήρους αποικοδόμησης υγρών και αέριων ρύπων [1]. Εξίσου σημαντικές εφαρμογές της νανοδομημένης τιτανίας είναι η φωτοοξειδοαναγωγική μετατροπή και αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας [2], οι εφαρμογές στις βιοϊατρικές συσκευές καθώς και η ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών που στηρίζεται στη φωτοεπαγόμενη υπερυδροφιλικότητα και τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 μετά την ακτινοβόλησή του με υπεριώδες φως [3]. Η σύγχρονη έρευνα των υλικών αυτών εστιάζεται στην ανάπτυξη καινοτόμων μορφών νανοδομημένης τιτανίας με βέλτιστα μορφολογικά χαρακτηριστικά καθώς και στη διαμόρφωση των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων τους μέσω του εμπλουτισμού και της τροποποίησής τους με μεταλλικά στοιχεία ή ετεροάτομα που προάγουν το

διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου και οδηγούν στην οπτική απορρόφηση του TiO_2 στο ορατό [4]. Το συγκεκριμένο υλικό ξεχωρίζει από άλλα με παρεμφερή ιδιότητες κυρίως λόγω του συνδυασμού της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας με την κατευθυντικότητα στη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου. Ακόμη, δεν είναι τοξικό, είναι φιλικό με το περιβάλλον και είναι ανθεκτικό στη διάβρωση. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά το καθιστούν ιδανικό για διεργασίες φωτοκατάλυσης.

1.2 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

1.2.1 κρυσταλλικές φάσεις

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα από τα πιο χρήσιμα υλικά στην καθημερινή μας ζωή. Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορα υλικά όπως χρώματα, καλλυντικά και τρόφιμα, ενώ είναι εξίσου χρήσιμο για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών διεργασιών.

Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού που παρουσιάζουν διαφορετική διευσθέτηση των ατόμων στο χώρο: ανατάση (anatase), ρουτίλιου (rutile) και μπρουκίτη (brookite) Στις δυο πρώτες μορφές που αναφέραμε, οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί, ενώ στον μπρουκίτη ορθορομβικοί (σχήμα 1.1). Οι συνηθέστερες δομές είναι αυτές του ανατάση και του ρουτίλιου. Οι διάφορες κρυσταλλικές συμμετρίες αποκτούνται κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας (ή ανόπτησης - annealing) του ημιαγωγού, όπου η άμορφη τιτανία σταδιακά αποκτά κρυσταλλική δομή. Από τις τρεις κρυσταλλικές μορφές, το ρουτίλιο θεωρείται το πιο σταθερό θερμοδυναμικά και μαζί με τον ανατάση παίζουν σημαντικό ρόλο σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τα πειραματικά δεδομένα για τη φάση του μπρουκίτη είναι περιορισμένα, εξαιτίας της σπανιότητάς του στη φύση και της δύσκολης παρασκευής του [5].

Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, καθώς η θερμοκρασία που θα δοθεί στα δείγματα δίνει και διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι για θερμοκρασίες μεταξύ 300-500 °C το άμορφο υλικό κρυσταλλώνεται στη φάση νανοκρυσταλλικού ανατάση, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550 °C στη φάση του ρουτίλιου. Παρόλο που το ρουτίλιο έχει τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια (και επομένως είναι σταθερότερο), έχει διαπιστωθεί ότι για νανοϋλικά, και ειδικά για υλικά με μέγεθος 10-30 nm όπως οι νανοσωλήνες TiO_2 , η κρυσταλλική φάση του ανατάση είναι σταθερότερη σε θερμοκρασία δωματίου.

Κρυσταλλική φάση TiO_2	Anatase	Rutile	Brookite
Ενεργειακό χάσμα (eV)	3.2	3.0	3.1
Μήκος κύματος (nm)	387	413	400

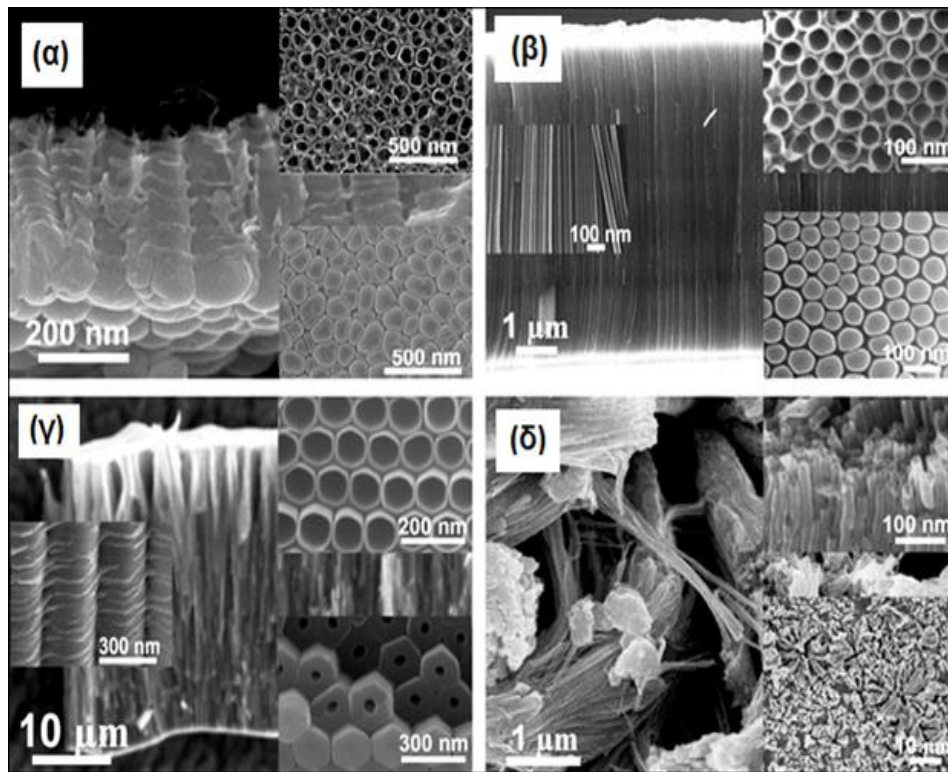
Πίνακας Α1. Ενεργειακό χάσμα των συνηθέστερων πολυμορφικών φάσεων του TiO_2

Πολύ σημαντικό στοιχείο για τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες είναι οι κρυσταλλικές ατέλειες ή οι προσμίξεις στο πλέγμα του υλικού, καθώς δίνουν πρόσθετες καταστάσεις φορέων στο ενεργειακό χάσμα κοντά στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους. Για παράδειγμα σε πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει μελετηθεί πώς επιδρά η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου (V_O) και ιόντων Ti^{3+} αντί Ti^{4+} στο πλέγμα της τιτανίας. Αυτές οι ατέλειες Ti^{3+} βρίσκονται περίπου 0.2 - 0.8 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι ατέλειες V_O βρίσκονται πιο κοντά στη ζώνη σθένους. Ως αποτέλεσμα μπορούν να παγιδευτούν ηλεκτρόνια στα τρισθενή ιόντα τιτανίου και οπές στις κενές θέσεις οξυγόνου και έτσι μπορούν ευκολότερα να διεγερθούν οι φορείς στις ζώνες αγωγιμότητας με ακτινοβολία ενέργειας μικρότερης των 3.2 eV.

Επίσης έχει παρατηρηθεί από έρευνες ότι υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στον κρυσταλλικό και στον άμορφο TiO_2 ως προς την ικανότητα των φωτονίων να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας προς παραγωγή φωτορεύματος συναρτήσει του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα στο άμορφο TiO_2 ένα πολύ μικρό ποσοστό των φωτονίων που πέφτουν στα τοιχώματα των νανοσωλήνων καταφέρνουν να διεγείρουν φορείς, ενώ τα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και κατά συνέπεια έχουν κρυσταλλωθεί, έχουν πολύ υψηλότερη απόδοση. Η αιτία που υπάρχει αυτή η διαφορά είναι ότι το άμορφο υλικό έχει πολύ περισσότερα κέντρα επανασύνδεσης φορέων, με αποτέλεσμα να μη δημιουργείται ρεύμα από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι για νανοσωλήνες με μήκος 5-10 μm το ποσοστό διέγερσης φορέων από ακτινοβολία είναι σχεδόν σταθερό ενώ για νανοσωλήνες με μήκος μεγαλύτερο των 10 μm το ποσοστό αυτό μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται εφόσον σε νανοσωλήνες με μεγάλο μήκος το φως δεν μπορεί πλέον να ανακλάται από τα εσωτερικά τοιχώματα και να εισχωρεί βαθύτερα με αποτέλεσμα οι φορείς που βρίσκονται σε μεγαλύτερο βάθος να μην διεγείρονται.

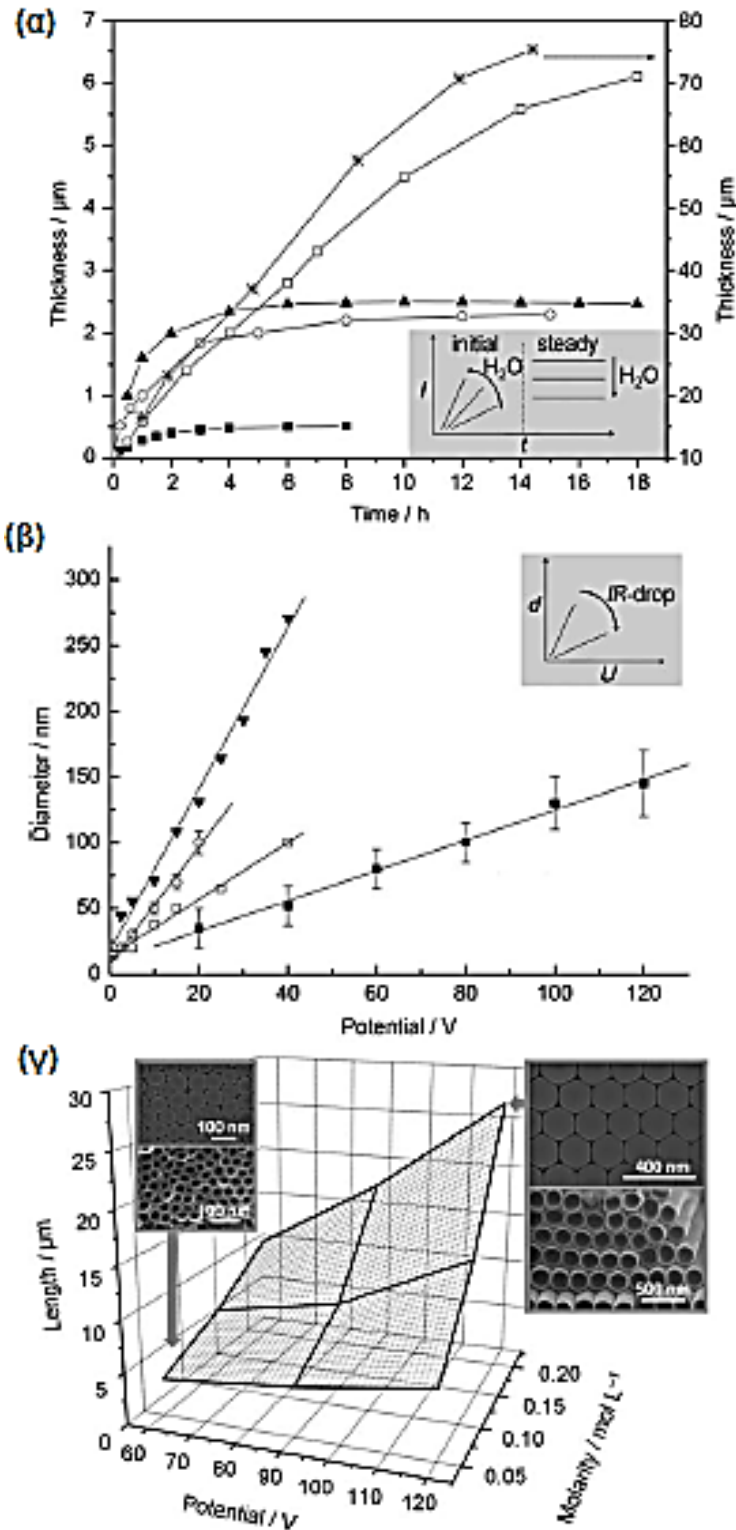
1.3 Εισαγωγή στους Νανοσωλήνες TiO₂ - Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Τα νανοδομημένα υλικά διοξειδίου του τιτανίου μελετώνται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂. Πιο συγκεκριμένα η ερευνητική δραστηριότητα επικεντρώνεται σε μορφές νανοδομημένης τιτανίας όπως ίνες καλώδια και σωλήνες. Από τις παραπάνω μορφές προτιμάται η δομή του νανοσωλήνα εφόσον επιτυγχάνεται μεγαλύτερος εμπλουτισμός της επιφάνειας τους χωρίς να μειώνεται η γεωμετρική τους επιφάνεια. Επίσης συγκριτικά με νανοκρυσταλλικό TiO₂ σε μορφή νανοσωματιδίων τα φορτία μεταφέρονται γρηγορότερα ενώ παράλληλα δημιουργούνται λιγότερα κέντρα επανασύνδεσης στον νανοσωλήνα εξαιτίας του κάθετου προσανατολισμού των συστάδων του. Για την δημιουργία νανοσωλήνων έχουμε διαφορές μεθόδους όπως η sol gel σύνθεση η ηλεκκραπύθωση η ανοδική οξειδωση κ.α. ωστόσο στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης η οποία προτιμάται κατά γενική ομολογία εξαιτίας της απλότητας και της ικανότητας της στην παρασκευή νανοσωλήνων με συγκεκριμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Για την διαδικασία της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης βέβαια θα γίνει ειδική αναφορά στο δεύτερο κεφάλαιο ωστόσο μπορούμε να πούμε εκ των προτέρων ότι με αυτήν την μέθοδο μετατρέπουμε ένα φύλλο τιτανίου σε νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου παρουσία ηλεκτρολύτη. Ανάλογα τώρα από το είδος του ηλεκτρολύτη παρατηρούμε διαφορές στα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων. Αν ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούμε είναι οργανικός τότε δημιουργείται μεγαλύτερη διάμετρος στους νανοσωλήνες σε σύγκριση με όσους έχει χρησιμοποιηθεί υδατικός ηλεκτρολύτης. Επίσης εξαιτίας της λιγότερης ποσότητας νερού που υπάρχει στους οργανικούς ηλεκτρολύτες σε σχέση με τους υδατικούς δημιουργούνται νανοσωλήνες που έχουν παχύτερα και μεγαλύτερου μήκους τοιχώματα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται εικόνες SEM νανοσωλήνων TiO₂ που συντέθηκαν με διάφορα είδη ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 1.2: Εικόνες SEM από δείγματα νανοσωλήνων που συντέθηκαν σε ηλεκτρολύτη α) HF, β) Glycerol/HF, γ) αιθυλενογλυκόλη/HF και δ) $\text{HClO}_4/\text{NaClO}$ [7].

Από τις παραπάνω εικόνες φανερώνεται η σημασία που παίζει ο ηλεκτρολύτης που θα χρησιμοποιήσουμε εφόσον όπως παρατηρούμε οι νανοσωλήνες που δημιουργήθηκαν από οργανικούς ηλεκτρολύτες έχουν παχύτερα τοιχώματα και μεγαλύτερο μήκος από αυτούς που δημιουργήθηκαν από όξιους ή υδατικούς ηλεκτρολύτες. Εκτός όμως από το είδος του ηλεκτρολύτη σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων διαδραματίζει και ο τρόπος που τους παρασκευάζουμε για παράδειγμα το μήκος και η διάμετρος των νανοσωλήνων εξαρτώνται από τον χρόνο της ανοδίωσης και από το δυναμικό που εφαρμόζουμε. Τα παρακάτω σχήματα καταδεικνύουν τις προαναφερθείσες σχέσεις εξάρτησης. Τέλος έχουμε την δυνατότητα να κατασκευάσουμε νανοσωλήνες κρατώντας σταθερό το ρεύμα και μεταβάλλοντας την τάση ωστόσο αν την αυξήσουμε πάνω από μια ορισμένη τιμή τότε ενδέχεται να καταστραφεί το στρώμα οξειδίου και διαφαίνεται η δημιουργία νέου στρώματος.



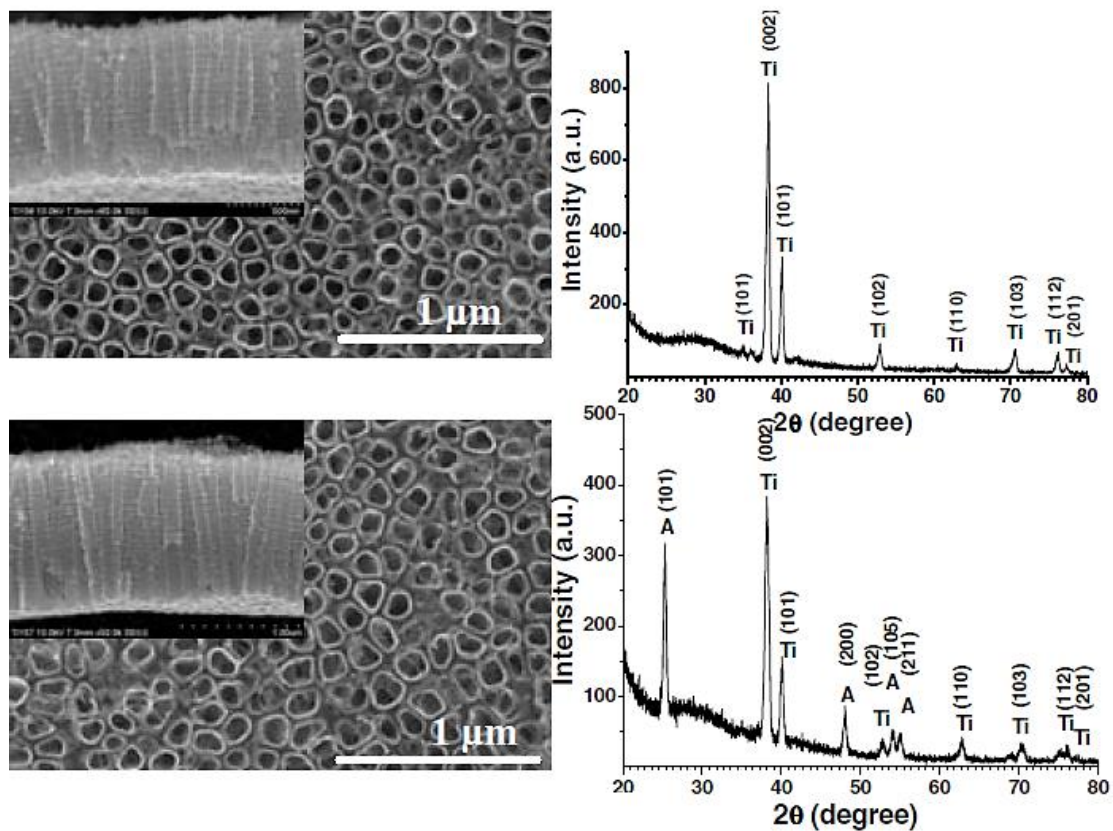
Σχήμα 1.3: Η εξάρτηση (α) του μήκους των νανοσωλήνων συναρτήσει του χρόνου ανοδίωσης για διαφορετικά είδη νανοσωλήνων, (β) της διαμέτρου και (γ) του μήκους νανοσωλήνων από το δυναμικό ανοδίωσης [6].

1.3.1 Ανόπτηση και κρυστάλλωση του TiO_2

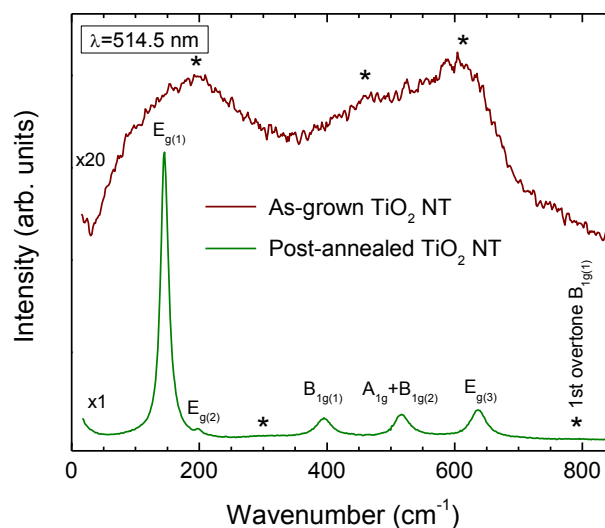
Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούμε περιέχει ποσότητες φθορίου και οργανικών ενώσεων οι οποίες κατά την διάρκεια της ανοδίωσης είναι πολύ πιθανόν να κολλήσουν στο άμορφο ακόμα διοξείδιο του τιτανίου. Για να αποφευχθεί κάτι τέτοιο προτιμάται η διαδικασία της ανόπτησης κατά την οποία απομακρύνονται όλα αυτά τα στοιχεία και μέσω της θερμικής κατεργασίας ο νανοσωλήνας μας αποκτά την κρυσταλλική μορφή του ανατάση ή του ρουτιλίου ενώ ταυτόχρονα εξαφανίζονται και ποσότητες υδροξυλίων που έχουν εμφανιστεί στην επιφάνειά του. Όπως λοιπόν κατανοούμε η θερμική επεξεργασία είναι πολύ σημαντική για να μας δώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα ωστόσο πρέπει να είμαστε προσεκτικοί διότι εάν υπερβάλλουμε και ξεπεράσουμε την θερμοκρασία των 450 °C τότε αρχίζουν να διαλύονται τα τοιχώματα των νανοσωλήνων και ως εκ τούτου η μεταφορά ηλεκτρονίων επιβραδύνεται. Αν πάλι ξεπεράσουμε τους 650 °C τότε αρχίζει να διαλύεται η ίδια η δομή των νανοσωλήνων. Τέλος είναι σημαντικό η ανόπτηση να γίνεται σε ξηρό περιβάλλον απουσία οξυγόνου καθώς ενδέχεται να εμφανιστεί στρώμα από ρουτίλιο στην βάση των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα να αχρηστεύονται οι ηλεκτρονιακές ιδιότητές των νανοσωλήνων που έχουν την μορφή του ανατάση.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction-XRD) και Raman αντίστοιχα, κάνοντας σύγκριση ανάμεσα σε δείγματα που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και όχι.

Τα φάσματα του XRD παρουσιάζουν για το άμορφο υλικό αποκλειστικά τις κορυφές περίθλασης του μεταλλικού υποστρώματος Ti , ενώ για το δείγμα που υπέστη θερμική επεξεργασία φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση TiO_2 . Αντίστοιχα, με τη φασματοσκοπία Raman παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του ανατάση εάν το υλικό έχει υποστεί ανόπτηση, ενώ εάν είναι άμορφο παρουσιάζονται δύο ζώνες μεγάλου εύρους και πολύ μικρής έντασης.



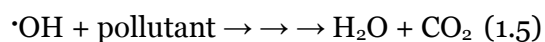
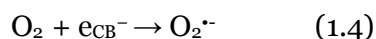
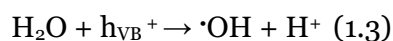
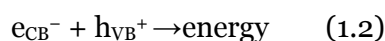
Σχήμα 1.4: Εικόνες SEM και περιθλασιγράμματα ακτίνων-X σε δείγματα νανοσωλήνων α) πριν την ανόπτηση και (β) μετά τη θερμική επεξεργασία στους 450 °C στον αέρα για 1 ώρα[8].

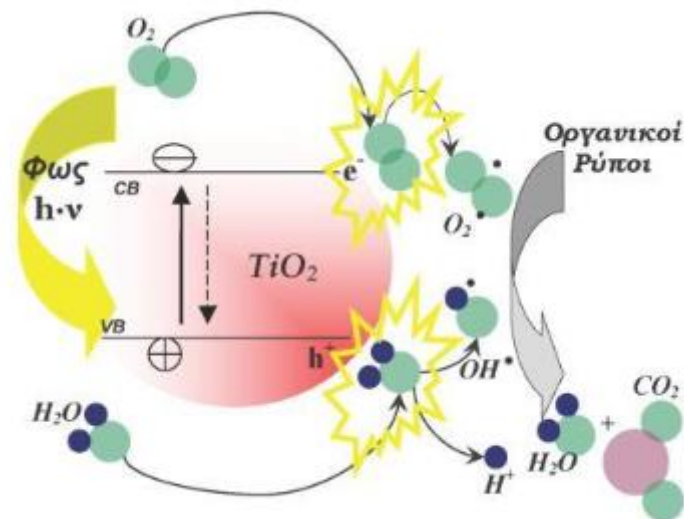
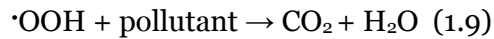
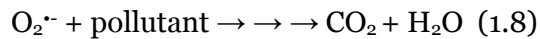
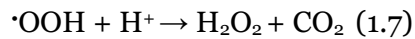
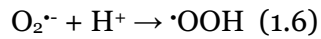


Σχήμα 1.5: Με την πράσινη γραμμή παρουσιάζεται το φάσμα για τους νανοσωλήνες TiO₂ μετά την ανόπτηση στην κρυσταλλική φάση του ανατάση και με το κόκκινο το φάσμα του άμορφου TiO₂ με μεγέθυνση x20 [9].

1.4 Εισαγωγή στην Φωτοκατάλυση TiO₂ -προβλήματα

Φωτοκατάλυση μπορούμε να ορίσουμε την επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη. Ως καταλύτης μπορεί να λειτουργεί ένας ημιαγωγός, ο πιο συνηθισμένος είναι το διοξείδιο του τιτανίου εξαιτίας της υψηλής του απόδοσης του χαμηλού του κόστους και της καλής χημικής και θερμικής του σταθερότητας. Στη φωτοκατάλυση, φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού διεγείρουν ηλεκτρόνια (e_{CB}^-) από την ζώνη σθένους (VB) του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), δημιουργώντας από μία (θετικά φορτισμένη) οπή (h_{VB}^+) στη ζώνη σθένους. Στην περίπτωση του TiO₂, με δομή ανατάση, το ενεργειακό χάσμα είναι 3.2 eV, το οποίο αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda=387$ nm. Επομένως, για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, απαιτείται ενέργεια μήκους κύματος $\lambda \leq 387$ nm, δηλαδή ενέργεια που αντιστοιχεί στην υπεριώδη περιοχή (UV) του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να πούμε ότι η απορρόφηση ενός φωτονίου προκαλεί την εκπομπή ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας και τη δημιουργία μιας οπής στη ζώνη σθένους σύμφωνα με την εξίσωση. Οι φορείς φορτίων είτε παγιδεύονται ως Ti³⁺ και O⁻, ατέλειες του πλέγματος, είτε επανασυνδέονται εκπέμποντας ενέργεια (εξίσωση 1.2). Διαφορετικά, μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη και να προκαλέσουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, οι θετικές οπές μπορούν να οξειδώσουν το νερό δημιουργώντας έτσι ρίζες υδροξυλίου (εξίσωση 1.3), οι οποίες δρουν ως εξαιρετικά δραστικά οξειδωτικά μέσα. Οι υδροξυλικές ρίζες μπορούν ακολούθως να αντιδράσουν με οργανικές ενώσεις (ρύπους) παράγοντας μεταλλικά άλατα, CO₂ και H₂O (εξίσωση 1.5). Τα ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας παγιδεύονται από μοριακό οξυγόνο το οποίο ανάγεται σχηματίζοντας μια ρίζα υπεροξειδίου (εξίσωση 1.4), η οποία μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω με πρωτόνια (H⁺). Δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο υπεροξυλικές ρίζες (εξίσωση 1.6) οι οποίες, αν αναχθούν περαιτέρω, σχηματίζουν μόρια υπεροξειδίου του οξυγόνου (H₂O₂) (εξίσωση 1.7). Όλες οι ρίζες που αναφέραμε μπορούν να συνεισφέρουν στην οξειδωτική διάσπαση ενός ρύπου





Σχήμα 1.6: Φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας TiO_2 . Στη ζώνη αγωγιμότητας πραγματοποιείται η αναγωγή και στη ζώνη σθένους η οξείδωση. Οι ρίζες που παράγονται αντιδρούν με τον ρύπο και παράγουν διοξείδιο του άνθρακα και νερό, διαλύοντάς τον.

Παρόλα αυτά αν και ο ημιαγωγός TiO_2 έχει πολλά πλεονεκτήματα για φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ωστόσο έχει και κάποια μειονεκτήματα. Είναι πολύ πιθανό να υπάρξει επανασύνδεση φορέων, δηλαδή διεγερμένα ηλεκτρόνια να μεταβούν στην ζώνη σθένους πριν προλάβουν να αντιδράσουν με τους ρύπους ενώ ταυτόχρονα εκπέμπεται ενέργεια υπό μορφήν ακτινοβολίας ή θερμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο ποσοστό ηλεκτρονίων να διεγείρονται στη ζώνη σθένους και τελικά να παράγονται λιγότερες ρίζες οξυγόνου και υδροξυλίου, οι οποίες διασπούν τους οργανικούς ρύπους του περιβάλλοντος μέσω αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής [1]. Δεύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε όταν χρησιμοποιούμε ως καταλυτή το διοξείδιο του τιτανίου είναι το σχετικά μεγάλο ενεργειακό χάσμα το οποίο, όπως αναφέραμε για την περίπτωση της δομής ανάταση, είναι της τάξεως των 3.2 eV. Αυτό σημαίνει ότι για να διεγείρουμε ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας χρειαζόμαστε φωτόνια μήκους κύματος $\lambda \leq 390 \text{ nm}$, δηλαδή υπεριώδη ηλιακή

ακτινοβολία, και επομένως τα φωτόνια που ανήκουν στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος και αποτελούν το 40% της ηλιακής ακτινοβολίας, δεν είναι σε θέση να διεγείρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό μειώνει σημαντικά την απόδοση της τιτανίας στη φωτοκατάλυση, αφού δεν είναι δυνατή η χρήση της σε διεργασίες διάσπασης ρύπων παρουσία ορατού φωτός [5].

1.5 Μέθοδοι βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα κατανοούμε ότι είναι σημαντικό να αναπτύξουμε λύσεις για την βελτίωση της απόδοσης του TiO₂ στην φωτοκατάλυση. Οι χώροι που θα αναζητήσουμε τις λύσεις αυτές είναι είτε στην μορφολογική τροποποίηση των νανοσωληνων του TiO₂ είτε σε χημικές παρεμβάσεις είτε στην δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών. Τέλος εκτός από τα δομικά χημικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη υπάρχουν και εξωγενείς παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του όπως οι συνθήκες που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η υγρασία παίζουν σημαντικό ρόλο ωστόσο στην παρούσα διπλωματική δεν θα αναφερθούμε σε αυτούς τους παράγοντες.

1.5.1 Τροποποίηση μορφολογίας

Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου. Όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος τόσο πιο μεγάλη είναι η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα τα ζεύγη φορτίων ηλεκτρονίων $e^-_{(CB)}$ και οπών $h^+_{(VB)}$ να μπορούν να αντιδράσουν με μεγαλύτερο αριθμό μορίων αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας. Έχει παρατηρηθεί ότι ακόμη και οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του TiO₂ αλλάζουν όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων συνεισφέροντας θετικά στην δράση του καταλύτη. Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι κατά την φωτοοξειδωση αέριων ρύπων επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή του αέριου ρύπου σε διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και νερό H₂O όταν χρησιμοποιούνται σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 6nm ενώ για σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο των 10 nm ο ρύπος μετατρέπεται σε άλλα οργανικά παραπροϊόντα.

1.5.2 Δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών

Ένας άλλος τρόπος είναι η δημιουργία ετεροεπαφών, δηλαδή συνθέτων συστημάτων συνήθως της μορφής MO_x/TiO₂ (οπού Μ κάποιο μεταλλικό στοιχείο και MO_x το αντίστοιχο οξείδιο), οι οποίες βοηθούν στη μείωση της επανασύνδεσης φορέων (ηλεκτρονίων-οπών) [5]. Μπορούμε δηλαδή να δημιουργήσουμε ετεροεπαφή ανάμεσα στην τιτανία με άλλους ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος. Το

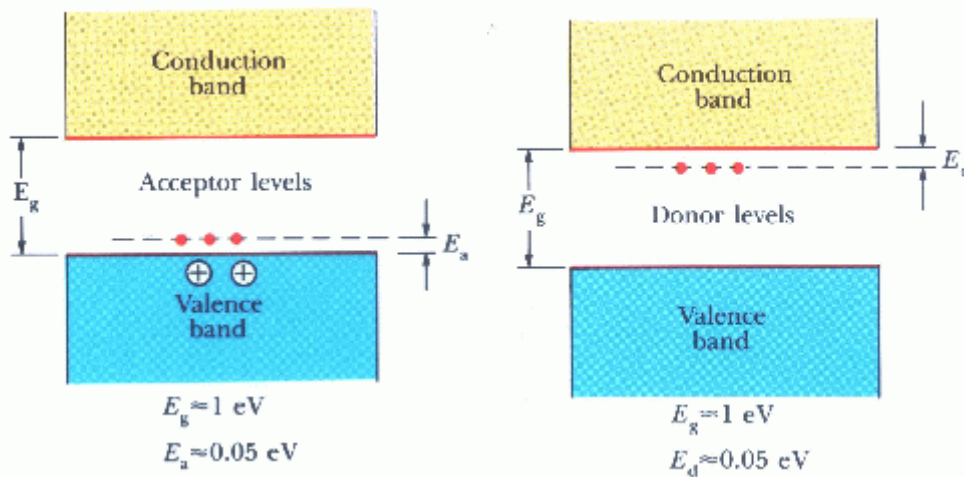
πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι πλέον ακτινοβολίες με λιγότερη ενέργεια που αντιστοιχούν στο ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια σθένους του ημιαγωγού με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα και να μεταφερθούν στην ζώνη σθένους της τιτανίας ώστε να ξανά αρχίσουν οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

1.5.3 Χημική τροποποίηση

Σκοπός της χημικής τροποποίησης του διοξειδίου του τιτανίου σε μοριακό επίπεδο είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη επιπλέον στοιχείων στο πλέγμα (εμπλουτισμός-doping) και τότε λέμε ότι ο ημιαγωγός αποκτά προσμίξεις. Ο εμπλουτισμός του ημιαγωγού μπορεί να γίνει τόσο με μη μεταλλικά στοιχεία όπως το άζωτο (N) είτε με μεταλλικά στοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe) και ο χαλκός (Cu).

1.5.3.1 Τροποποίηση νανοσωλήνων με μεταλλικά στοιχεία

Με τον εμπλουτισμό ενός ημιαγωγού με μεταλλικές προσμίξεις τον βοηθάμε να διεγείρει περισσότερους φορείς. Ανάλογα τώρα από το είδος των προσμίξεων (δοτές ή αποδέκτες) καθορίζουμε ποιοι θα είναι αυτοί οι φορείς που θα διεγερθούν (ηλεκτρόνια ή οπές). Αν θέλουμε λοιπόν να αποκτήσουμε οπές στην ζώνη σθένους δεν έχουμε παρά να τοποθετήσουμε καίοντα στην στάθμη των αποδεκτών ώστε να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους σε αυτήν δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μια οπή στην ζώνη σθένους. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή η στάθμη των αποδεκτών βρίσκεται πολύ κοντά στην ζώνη σθένους και έτσι χρειαζόμαστε μόνο μια μικρή ποσότητα ενέργειας ώστε να γίνει αυτή η μεταπήδηση ηλεκτρονίων. Αντίστοιχα επειδή η στάθμη των δοτών βρίσκεται πολύ κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας προσφέροντας μια μικρή ποσότητα ενέργειας επιτυγχάνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από την στάθμη των δοτών στην ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα να διεγείρονται περισσότεροι φορείς και να αυξάνεται η απόδοση του ημιαγωγού.

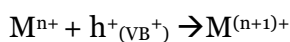
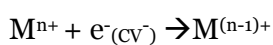


Σχήμα 1.7: Ενεργειακά επίπεδα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και τα επίπεδα των σταθμών δοτών/αποδεκτών.

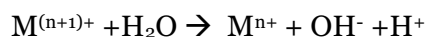
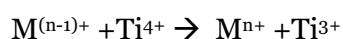
Ο εμπλουτισμός λοιπόν με μεταλλικά στοιχεία συνεισφέρει στην φωτοκαταλυτική διαδικασία επειδή επιφέρει δυο σημαντικές αλλαγές στον ημιαγωγό. Πρώτον χρησιμοποιώντας κατάλληλες συγκεντρώσεις τα μεταλλικά ιόντα πρόσμιξης μπορούν επιλεκτικά να εμποδίσουν έναν φορέα και να επιτρέψουν σ' έναν άλλο να φτάσει στην επιφάνεια του μορίου και να εμπλακεί στις επιθυμητές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Μελέτες έχουν δείξει μια δραστική αύξηση του χρόνου ζωής των φορέων και κατά συνέπεια μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών, η οποία είναι ένα από τα βασικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι επιστήμονες στα πειράματα φωτοκατάλυσης. Δεύτερον χάρη στη δημιουργία νέων ενεργειακών σταθμών εντός του χάσματος, η κορυφή του φάσματος απορρόφησης μπορεί να μετατοπιστεί προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, καθώς ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας είτε από την ζώνη σθένους μέσω των ενεργειακών σταθμών που δημιουργήσε το μέταλλο είτε απευθείας από αυτές. Επομένως, ικανοποιείται μια από τις βασικές επιδιώξεις των επιστημόνων για την ενεργοποίηση της φωτοκατάλυσης στο ορατό.

Συνοπτικά η δράση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να παρασταθεί από την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων.

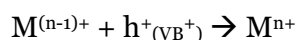
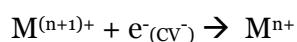
Παγίδευση φορτίων (charge trapping)



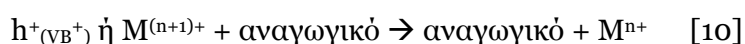
Απελευθέρωση και διάχυση φορτίων



Επανασύνδεση φωτοεπαγόμενου φορτίου



Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου



Ακόμα πιο ελπιδοφόρα θεωρούνται τα αποτελέσματα από τον ταυτόχρονο εμπλουτισμό του ημιαγωγού με σίδηρο και με χαλκό. Μελέτες περιθλασιμετρίας XRD έχουν δείξει ότι η ανόθευτη τιτάνια βρίσκεται κατά κύριο λόγο σε μορφή ανατάση. Αντιθέτως, τα φάσματα των δειγμάτων με προσμίξεις και των δυο μετάλλων φαίνεται να εμφανίζουν ταυτόχρονα τις φάσεις ανατάση και ρουτιλίου του TiO_2 . Απ' αυτό μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι με την ταυτόχρονη πρόσμιξη επιταχύνεται η μετατροπή από τη φάση ανάτασης σε αυτή του ρουτιλίου, η οποία έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα, και συνεπώς αναμένουμε μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος [11].

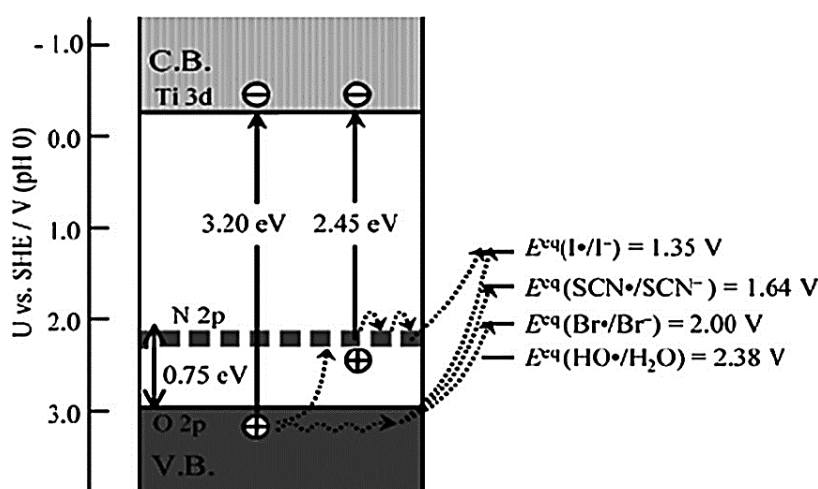
Από την άλλη πλευρά βέβαια πρέπει να αναφέρουμε ότι οι προσμίξεις μπορούν να δράσουν και σαν κέντρα επανασύνδεσης για τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, αν ξεπεράσουμε μια κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης σε προσμίξεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της φωτοκαταλυτικής δράσης του ημιαγωγού. Επομένως, ο εμπλουτισμός με μεταλλικά ιόντα δεν έχει μόνο θετικές επιδράσεις στην απόδοση του ημιαγωγού στη φωτοκατάλυση.

1.5.3.2 Εμπλουτισμός με μη μεταλλικά στοιχεία

Τέλος αν θέλουμε να επιτύχουμε οπτική διέγερση των φωτονίων του TiO_2 , μια διαδικασία γνωστή ως φωτοκατάλυση VLA (visible light activation) μπορούμε να εμπλουτίσουμε τον ημιαγωγό μας και με ανιόντα. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται εντός του χάσματος ενεργειακές καταστάσεις, λίγο πάνω από την

κορυφή της ζώνης σθένους του ημιαγωγού, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα το ενεργό «στένεμα» του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και συνεπώς την μετατόπιση του φάσματος στο ορατό. Ωστόσο παρά την ερυθρή-μετατόπιση του φάσματος δεν είναι δεδομένο ότι αυξάνεται η φωτοκαταλυτική ικανότητα του ημιαγωγού καθώς, εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας από κέντρα εντός του χάσματος, μπορεί να μην δημιουργούνται αρκετά ισχυρά οξειδωτικά μέσα για ορισμένες αντιδράσεις.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ένα από τα πιο αποτελεσματικά υποκατάστατα για τη σμίκρυνση του χάσματος του TiO_2 είναι το άζωτο (N), εξ αιτίας της επικάλυψης των τροχιακών 2p του O με τα τροχιακά 2p του N. Το στένεμα του ενεργειακού χάσματος επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά των φωτοδημιουργούμενων φορέων σε περιοχές της επιφάνειας του ημιαγωγού που αντιδρούν με τον ρύπο, εντός του χρόνου ζωής τους. Κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό με άλλους υποκατάστατες, είτε λόγω του μεγάλου μεγέθους του ιόντος, όπως το θείο (S), που καθιστά δύσκολη την ενσωμάτωση του στο πλέγμα, είτε επειδή οι νέες καταστάσεις δημιουργούνται βαθιά εντός του χάσματος, όπως στον άνθρακα (C) και στο φώσφορο (P) [12].



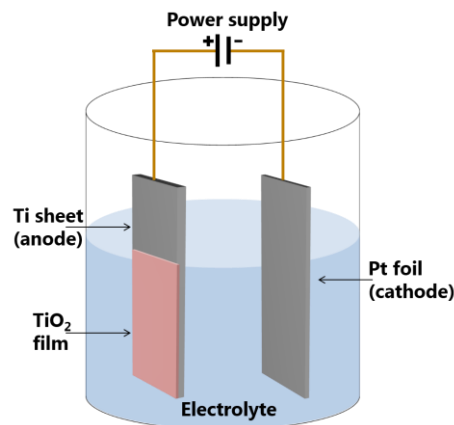
Σχήμα 3. Οι ενεργειακές ζώνες της δομής N-TiO₂ και η ενδεχομένη οξείδωση ορισμένων οξειδοαναγωγικών ζευγών [13].

ΜΕΡΟΣ Β : ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Μέθοδος ηλεκτροχημικής ανοδίωσης

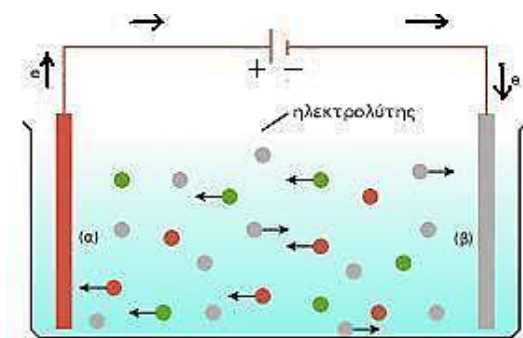
Με την τεχνική της ανοδίωσης, μπορούμε να μετατρέψουμε ένα φύλλο καθαρού τιτανίου σε νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου. Όπως βλέπουμε και από το σχήμα 2.1 χρησιμοποιούμε για κάθοδο ένα μέταλλο (συνήθως πλατίνα) και στην άνοδο τοποθετούμε το τιτάνιο. Η διαδικασία της ανοδίωσης πραγματοποιείται με την παρουσία ηλεκτρολύτη και τα φύλλα Ti και Pt συνδέονται με πηγή τάσης η οποία μπορεί να έχει είτε σταθερή τάση είτε σταθερή ένταση (potentiostatic/galvanostatic).



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση ανοδίωσης ενός φύλλου τιτανίου. Το φύλλο πλατίνας είναι τοποθετημένο στην κάθοδο και το τιτάνιο στην άνοδο.

Μετά το 1999, πειράματα ανοδίωσης έδειξαν ότι οι ηλεκτρολύτες που περιείχαν φθόριο έδιναν την ιδιότητα στους νανοσωλήνες να αυτό-οργανώνονται και να δημιουργούνται οι κάθετα προσανατολισμένες νανοδομές οξειδίου. Διαπιστώθηκε ότι το υλικό που προέκυπτε μετά την ανοδίωση ήταν κυρίως άμορφο, το οποίο επιλύθηκε με την απόπτηση των δομών σε κατάλληλες θερμοκρασίες. Ένα ακόμη βήμα προόδου στους ηλεκτρολύτες επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρολύτες με βάση οργανικές ενώσεις όπως η αιθυλενογλυκόλη. Τέτοιου τύπου ηλεκτρολύτες δημιουργούν παράλληλες εξαγωνικές σειρές από νανοσωλήνες οι οποίοι μπορούν να έχουν πάχος αρκετών εκατοντάδων μικρόμετρων. Έτσι, μπορούν να δημιουργηθούν τέλειες σειρές από αυτό-οργανωμένους νανοσωλήνες TiO_2 . Μία γενική εικόνα για την κίνηση των ιόντων κατά τη διαδικασία της ανοδίωσης μπορούμε να δούμε στο σχήμα 2.2 [13]. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στις χημικές αντιδράσεις που

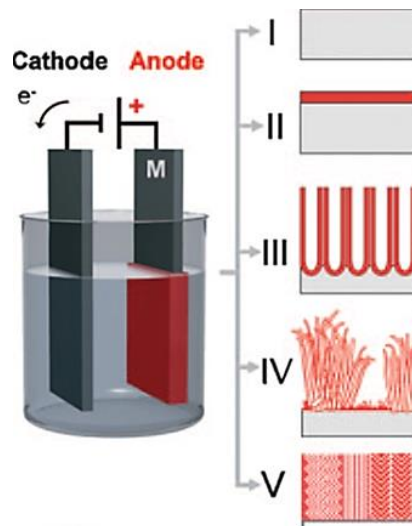
πραγματοποιούνται και στη σημασία που έχει η ποσότητα του φθορίου για τη δημιουργία των νανοσωλήνων TiO_2 .



Σχήμα 2.2: (α) η άνοδος που τοποθετείται το τιτάνιο και (β) η κάθοδος όπου βρίσκεται η πλατίνα. Με πράσινο χρώμα συμβολίζονται τα ανιόντα υδροξυλίου OH^- και με κόκκινο τα ανιόντα φθορίου F^- . Με γκρι είναι τα κατιόντα H^+ .

Κατά τη διαδικασία της ανοδίωσης, λόγω της έκθεσης του μετάλλου σε ηλεκτρική τάση το μέταλλο-στην προκειμένη περίπτωση το τιτάνιο οξειδώνεται με την αντίδραση $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{n+} + n\text{e}^-$ όπου n ο αριθμός οξειδωσης. Ο ηλεκτρολύτης παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη διαδικασία καθώς ανάλογα με τη φύση του επηρεάζεται και το αποτέλεσμα. Παρατηρούνται κυρίως τρία στάδια για την παραπάνω διαδικασία τα οποία επεξηγούνται στο σχήμα 2.3 [6]:

I) Στο πρώτο στάδιο τα ιόντα του μετάλλου (Ti^{n+}) διαλύονται στον ηλεκτρολύτη. Με αυτόν τον τρόπο, το μέταλλο θα διαλύεται συνεχώς και παρατηρείται διάβρωση και ηλεκτροστύλωση (electropolishing) του υλικού. II) Τα ιόντα που έχουν σχηματιστεί αντιδρούν με τα ανιόντα οξυγόνου O^{2-} τα οποία προέκυψαν από τη διάλυση των μορίων του νερού που βρίσκονταν στον ηλεκτρολύτη. Έτσι, σχηματίζεται ένα συμπαγές στρώμα οξειδίου (MO) το οποίο δεν διαλύεται στον ηλεκτρολύτη. III) Κάτω από συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές συνθήκες συμβαίνουν ταυτόχρονα η διάλυση και η σύνθεση του οξειδίου με αποτέλεσμα να σχηματίζεται πορώδες MO δηλαδή νανοπόροι ή νανοσωλήνες. Επιπλέον, ανάλογα με τις συνθήκες της ανοδίωσης υπάρχει αυτό-οργάνωση στη δημιουργία του πορώδες οξειδίου (PO). Τα στάδια I και II είναι τα πιο σημαντικά για την ανοδίωση καθώς ορίζουν το ρυθμό οξειδωσης του μετάλλου και το ρυθμό διάλυσης του οξειδίου. Ο έλεγχος και η εξισορρόπηση μεταξύ της οξειδωσης και της διάλυσης θα δώσει τις προσδοκώμενες νανοδομές. Ανεπιτυχής ρύθμιση των σταδίων I και II είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σταδιακή καταστροφή των νανοδομών, όπως απεικονίζεται στα δύο τελευταία στάδια στο σχήμα 2.3



Σχήμα 2.3: Στάδια ανοδίωσης μετάλλου Ti [6].

Έχει αποδειχθεί ότι οι όξινοι ηλεκτρολύτες είναι οι ιδανικότεροι για τέτοιες διεργασίες, καθώς συντελούν στην ανάπτυξη των πορώδων δομών οξειδίου όχι μόνο επιφανειακά στο υλικό που οξειδώνεται, αλλά και σε βάθος μεγαλύτερο των 100 μm με αποτέλεσμα να σχηματίζονται νανοσωλήνες.

Στάδια και παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη νανοσωλήνων TiO₂.

Παρακάτω θα συζητηθούν οι παράγοντες που παίζουν ρόλο στη σύνθεση των νανοσωλήνων με τη μέθοδο της ανοδίωσης. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο ηλεκτρολύτης περιέχει μια οργανική ένωση, συνήθως αιθυλενογλυκόλη, και επίσης μία ποσότητα φθορίου όπου θα αναφέρουμε σύντομα το λόγο που είναι απαραίτητη για τη διαδικασία. Στο κομμάτι αυτό θα παρουσιαστεί μία ποιοτική περιγραφή των φαινομένων και στα επόμενα κεφάλαια θα συμπεριληφθούν αναλυτικά οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες.

Η ανοδίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με σταθερή τάση είτε με σταθερή ένταση ρεύματος. Οι ιδανικές τιμές τάσης είναι από 1-30 V εάν χρησιμοποιείται υδατικός ηλεκτρολύτης και 5-150 V για μη-υδατικό ηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου κυμαίνεται από 0.05-0.5 M (0.1-1 wt%) [6]. Οι εξισώσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της ανοδίωσης είναι οι ακόλουθες (σε περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης δεν περιέχει φθόριο δημιουργείται το συμπαγές στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του τιτανίου σύμφωνα με τις εξισώσεις):





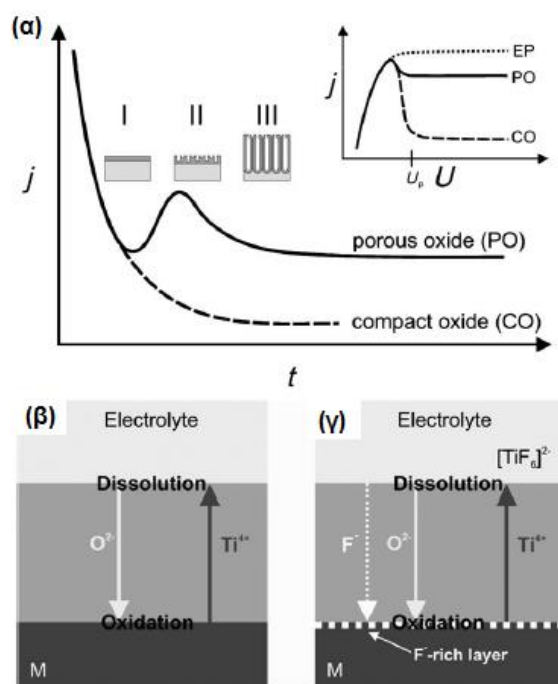
Όπου $z=4$.

Παρατηρείται λοιπόν ότι οξειδώνεται το τιτάνιο σε Ti^{4+} και ταυτόχρονα σχηματίζεται TiO_2 καθώς το νερό διαλύεται σε H^+ και OH^- . Στη συνέχεια, τα κατιόντα τιτανίου αντιδρούν με τη σειρά τους με μόρια νερού και σχηματίζεται $\text{Ti}(\text{OH})_2$ το οποίο μπορεί να ξαναδώσει TiO_2 . Παράλληλα, στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Μόλις ξεκινήσει η διαδικασία της ανοδίωσης, η μετακίνηση των ιόντων (O^{2-} , Ti^{4+}) που συμβαίνει λόγω της διαφοράς τάσης, καθορίζει την ανάπτυξη του στρώματος οξειδίου στην άνοδο (σχήμα 2.4b). Ανάλογα με τους ρυθμούς μετακίνησης αυτών των ιόντων, η ανάπτυξη του οξειδίου μπορεί να προχωράει στην περιοχή μεταξύ του οξειδίου και του ηλεκτρολύτη, ή στην περιοχή μεταξύ του μετάλλου και του οξειδίου. Το στρώμα που αναπτύσσεται στην περιοχή του οξειδίου-ηλεκτρολύτη αποτελείται από λιγότερο πυκνό οξείδιο, ενώ εκείνο που αναπτύσσεται στην περιοχή μετάλλου-οξειδίου είναι πιο πυκνό και σταθερό TiO_2 . Όσο αυξάνεται το οξείδιο, τόσο το πεδίο που κινεί τα ιόντα εξασθενεί, καθώς υπακούει στη σχέση $F = \frac{U}{d}$ με U : σταθερή τάση και d : πάχος του οξειδίου που συνεχώς αυξάνεται. Έτσι ερμηνεύεται η εκθετική πτώση που παρουσιάζεται στη γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος j συναρτήσει του χρόνου στο σχήμα 2.4a.

Η παρουσία ή μη ιόντων φθορίου παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των νανοσωλήνων. Σύμφωνα και με το σχήμα 2.4, εάν δεν υπάρχει φθόριο στον ηλεκτρολύτη η ένταση του ρεύματος πέφτει με εκθετικό ρυθμό και σχηματίζεται στην άνοδο συμπαγές οξείδιο (CO). Εάν υπάρχουν ιόντα φθορίου, η συμπεριφορά είναι διαφορετική και σχηματίζεται πορώδες οξείδιο (PO) ή νανοσωλήνες. Η διαδικασία σχηματισμού των νανοσωλήνων φαίνεται από τα στάδια I, II και III του σχήματος 2.4.



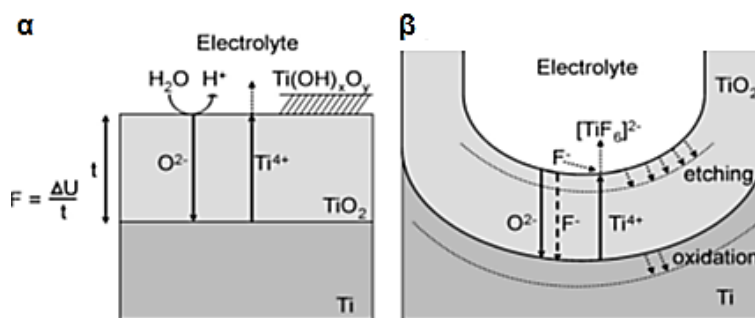
Σχήμα 2.4: α) Η διακεκομμένη γραμμή περιγράφει την πορεία της χαρακτηριστικής $j-t$ σε ηλεκτρολύτη χωρίς φθορίο και η συνεχής γραμμή περιγράφει τον ηλεκτρολύτη με ιόντα φθορίου. Η γραφική παράσταση $j-U$ περιγράφει τα τρία δυνατά αποτελέσματα που μπορεί να προκύψουν ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων F στον ηλεκτρολύτη [6].

Η παρουσία φθορίου στον ηλεκτρολύτη παίζει καίριο ρόλο στη διαδικασία της ανοδίωσης και ο λόγος είναι διότι δημιουργούνται διαλυτά μόρια $[TiF_6]^{2-}$. Τα ιόντα αυτά δημιουργούνται από δύο τρόπους:



Η συμπλοκοποίηση του $[TiF_6]^{2-}$ συμβαίνει λοιπόν με αυτούς τους παραπάνω τρόπους, από έγχυση των κατιόντων τιτανίου στην περιοχή οξειδίου-ηλεκτρολύτη αντιδρώντας με τα ανιόντα φθορίου (5), και ταυτόχρονα από την αντίδραση του ήδη δημιουργημένου TiO_2 με τα ανιόντα φθορίου (6). Ανάλογα τώρα με τη συγκέντρωση φθορίου στον ηλεκτρολύτη μπορούν να προκύψουν τρία διαφορετικά ηλεκτροχημικά αποτελέσματα όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4a. Εάν η συγκέντρωση είναι χαμηλή της τάξης $< 0.05 \text{ wt\%}$ τότε η χαρακτηριστική καμπύλη $j-t$ ταυτίζεται με εκείνη χωρίς καθόλου ιόντα φθορίου και σχηματίζεται συμπαγές οξείδιο (CO). Για μεγάλες συγκεντρώσεις ($\sim 1 \text{ wt\%}$) τότε δεν προλαβαίνει να δημιουργηθεί καθόλου οξείδιο καθώς όλα τα ιόντα τιτανίου Ti^{4+} αντιδρούν με την περίσσεια ανιόντων φθορίου και σχηματίζεται $[TiF_6]^{2-}$ το οποίο μπορεί να διαλυθεί από την επιφάνεια και από κάτω να

υπάρχει καθαρό τιτάνιο (electropolishing) με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται καθόλου νανοσωλήνες. Ενδιάμεσες τιμές συγκέντρωσης φθορίου στον ηλεκτρολύτη είναι οι ιδανικές ώστε να υπάρχει «ανταγωνισμός» μεταξύ των αντιδράσεων (5) και (6). Έτσι, σχηματίζεται το πορώδες οξείδιο (νανοσωλήνες). Από τη μία πλευρά δημιουργείται το διοξείδιο του τιτανίου από την αντίδραση (2a) και στη συνέχεια το φθόριο «τρώνει» το οξείδιο κατά μήκος του μετάλλου όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3c δημιουργώντας το νανοσωλήνα. Ο λόγος που στο σχήμα 2.4 παρατηρείται μία αύξηση στην ένταση του ρεύματος είναι διότι σε αυτό το σημείο η διαδικασία έχει φθάσει στο στάδιο II που φαίνεται στο σχήμα. Έχουν ξεκινήσει δηλαδή να δημιουργούνται πόροι οι οποίοι διαπερνούν το αρχικό οξείδιο. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι περιοχές που παρουσιάζονται αντιδράσεις. Καθώς δημιουργούνται οι νανοσωλήνες, το ρεύμα μειώνεται ξανά. Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται μια αναπαράσταση του σχηματισμού νανοσωλήνων TiO_2 .

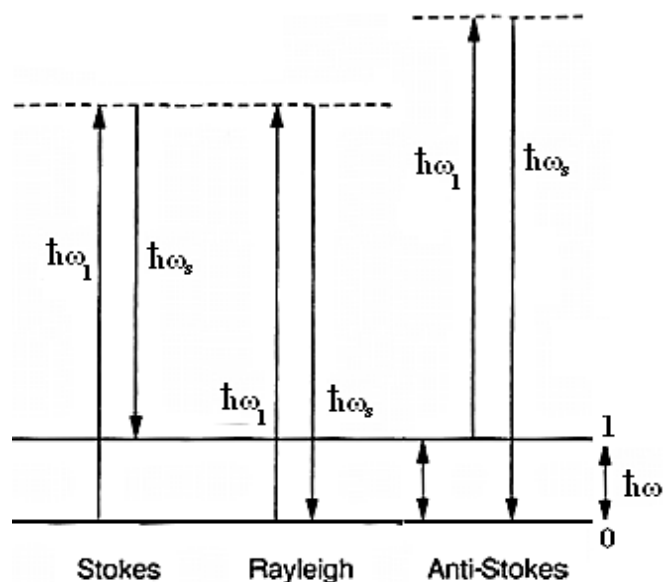


Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση ανοδίωσης Ti σε ηλεκτρολύτη (α) παρουσία και (β) απουσία ιόντων φθορίου [14].

2.2 Φασματοσκοπία micro-Raman

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στη μελέτη του μη-ελαστικά σκεδαζόμενου φωτός [7,8]. Έστω ότι σε ένα σώμα προσπίπτει μονοχρωματική δέσμη φωτός, συχνότητας ω_i . Η δέσμη αυτή υπόκειται σε ανακλάσεις, διαθλάσεις και σκεδάσεις. Ένα ευαίσθητο φασματόμετρο μπορεί να ανιχνεύσει και να καταγράψει τις συχνότητες του σκεδαζόμενου φωτός καθώς και την έντασή τους. Αν αναλύσουμε την εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα παρατηρήσουμε τη συχνότητα της προσπίπτουσας και τις ανώτερες αρμονικές της $2\omega_i$, $3\omega_i$ (σκέδαση Rayleigh, γένεση δεύτερης και τρίτης αρμονικής) και τις συχνότητες Stokes (ω_s) και Anti-Stokes (ω_a) οι οποίες είναι συμμετρικά κατανεμημένες γύρω από την ω_i , αφού $|\omega_i - \omega_s| = |\omega_a - \omega_i|$. Γραμμές Stokes ονομάζονται οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη από την συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και οφείλονται στην διέγερση του συστήματος από

μια βασική του κατάσταση. Αντίστοιχα, οι γραμμές Anti-Stokes εμφανίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα από την συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και οφείλονται στην αλληλεπίδραση του προσπίπτοντος φωτονίου με μια διεγερμένη κατάσταση του συστήματος όπου η επιπλέον ενέργεια δόνησης του μορίου αυτή τη φορά απελευθερώνεται. Τα παραπάνω αποδίδονται επόμενο ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 2.6 Ενεργειακό διάγραμμα για σκέδαση Rayleigh, Stokes και Anti – Stokes, όπου $\hbar\omega$ η ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας, $\hbar\omega_s$ η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και $\hbar\omega$ η ενέργεια της δόνησης του μορίου. 0 και 1 είναι η θεμελιώδης και διεγερμένη στάθμη του μορίου.

Η μονάδα της συχνότητας των φωτονίων και φωνονίων, που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Raman είναι ο κυματαριθμός 1 cm^{-1} . Η σχετική ένταση της σκέδασης Stokes και Anti – Stokes καθορίζεται από το σχετικό αριθμό των μορίων που βρίσκονται στη θεμελιώδη και τη διεγερμένη κατάσταση. Για την κορυφή Stokes, η μετάβαση ξεκινάει από την θεμελιώδη κατάσταση με πληθυσμό n_0 , ενώ για την Anti–Stokes από τη διεγερμένη κατάσταση με πληθυσμό n_1 . Γι' αυτό, η σχετική τους ένταση δίνεται από την κατανομή Boltzmann:

$$I_{\text{Anti - Stokes}} / I_{\text{Stokes}} = n_1 / n_0 = \exp(-\hbar\omega / kT),$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία του σκεδαζόμενου μέσου και ω η συχνότητα του φωνονίου. Συμβατικά αυτές οι εντάσεις μετρούνται από το ύψος των αντίστοιχων ζωνών.

Κατά την κλασική θεωρία, το φάσμα Raman παράγεται όταν η δόνηση ή η περιστροφή ενός μορίου μεταβάλλει την πολωσιμότητά του. Κάποια μόρια όταν βρίσκονται σε στατικό ηλεκτρικό πεδίο, στρεβλώνουν το σχήμα τους, καθώς οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό, με αποτέλεσμα τα μόρια να πολώνονται. Η τιμή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής μ , δίνεται από την σχέση: $\mu = \alpha E$,

όπου α είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης του μορίου (ή πολωσιμότητα) και E είναι το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Το ηλεκτρικό πεδίο $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$, είναι το πεδίο που αντιλαμβάνεται το κάθε μόριο, όταν προσπέσει πάνω του δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν και το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν με αποτέλεσμα η διπολική ροπή να γίνεται:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t).$$

Έτσι το δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία συχνότητας ω (συχνότητα Rayleigh) και αν δονείται και/ή περιστρέφεται, θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και την δονητική ή περιστροφική του κίνηση. Σε γενικές γραμμές, τα φάσματα Raman παράγονται όταν οι μοριακές δονήσεις ή η περιστροφή ενός μορίου προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητά του. Τα περιστροφικά φάσματα δίνουν δομικές λεπτομέρειες που δεν μπορούν να μελετηθούν με άλλες μεθόδους και παρουσιάζονται σε διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά άτομα. Για τα δονητικά φάσματα ισχύουν οι εξής κανόνες. Πρώτον, οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές ενώ οι μη συμμετρικές εμφανίζουν ασθενείς. Δεύτερον, ισχύει ο κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού (*rule of mutual exclusion*), σύμφωνα με τον οποίο, αν ένα μόριο είναι συμμετρικό τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο Raman και ανενεργές στο IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Στην αντίθετη περίπτωση, μερικές δονήσεις του μορίου μπορεί να είναι ενεργές και στο φάσμα Raman και στο IR. Η σύγκριση των δύο φασμάτων μπορεί να δώσει χρήσιμα στοιχεία για την συμμετρία ή μη ενός μορίου. Πιο αναλυτικά, αν ένα διατομικό μόριο ταλαντώνεται με συχνότητα Ω , η απόσταση q μεταξύ των ατόμων του μεταβάλλεται περιοδικά, με αρχική τιμή q_0 , δηλαδή $q = q_0 \cos \Omega t$. Θεωρώντας το πλάτος της ταλάντωσης μικρό, μπορούμε να πούμε ότι η πολωσιμότητα α είναι γραμμικά εξαρτημένη από τη μετατόπιση q , και συνεπώς γράφουμε:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots$$

όπου α_0 η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ και ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας ως προς την αλλαγή της απόστασης των μορίων στη θέση ισορροπίας. Η ηλεκτρική διπολική ροπή με χρήση της σειράς Taylor-Mclaurin γίνεται:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos \omega t \cos \Omega t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos \{(\omega + \Omega)t\} + \cos \{(\omega - \Omega)t\}] \end{aligned}$$

Στην παραπάνω σχέση, ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει ένα ταλαντούμενο δίπολο που εκπέμπει φως στη συχνότητα ω (σκέδαση Rayleigh), ενώ ο δεύτερος όρος μια επανεκπομπή φωτός (σκέδαση Raman) στις συχνότητες $\omega + \Omega$ (Stokes) και $\omega - \Omega$ (anti-Stokes). Μια ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman όταν ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας προς τη μετατόπιση είναι διάφορος του μηδενός, δηλαδή όταν $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0$.

Επειδή η συχνότητα του ορατού φωτός είναι της τάξης των 20000 cm^{-1} , ενώ οι συχνότητες των ταλαντώσεων του μορίου μπορεί να είναι της τάξης των μερικών cm^{-1} , οι μετατοπίσεις $\pm \Omega$ ως προς το ω είναι πολύ μικρές. Επιπλέον, επειδή η μεταβολή της πολωσιμότητας $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ είναι πολύ μικρή, η ένταση των πλευρικών ζωνών εκπομπής (ζώνες σκέδασης Raman) είναι πολύ χαμηλή.

Υπάρχουν κανόνες επιλογής που καθορίζουν αν θα πρέπει ή όχι να εμφανιστεί σκέδαση Raman για μια δεδομένη πόλωση του προσπίπτοντος φωτονίου και προβλέπουν την πόλωση του σκεδαζόμενου φωτονίου. Οι κανόνες δίνονται από τον ταυστή Raman, ο οποίος είναι ένας συμμετρικός πίνακας 3×3 . Στην γενική περίπτωση, που το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και, συνεπώς, και η επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή είναι σε τρεις διαστάσεις, η πόλωση του μορίου υπολογίζεται ως εξής:

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad \text{ή σε μορφή πίνακα:} \quad \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Τα στοιχεία α_{ij} , όπου $i, j = x, y, z$ συνθέτουν τον πίνακα πολωσιμότητας που ονομάζεται τανυστής πολωσιμότητας. Στη κανονική σκέδαση Raman ο πίνακας είναι συμμετρικός, δηλαδή: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$ και μια ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman αν ένας από αυτούς τους όρους μεταβάλλεται κατά την ταλάντωση αυτή.

Ένα μόριο που αποτελείται από n άτομα έχει $3n$ βαθμούς ελευθερίας. Από αυτούς οι τρεις βαθμοί ελευθερίας οφείλονται στη μεταφορική κίνηση όλου του μορίου και δύο ή τρεις βαθμούς στη περιστροφή του ανάλογα με το αν το μόριο είναι γραμμικό ή μη. Οι εναπομείναντες βαθμοί ελευθερίας $3n - 6$ (για μη γραμμικό μόριο) και $3n - 5$ (για γραμμικό) αντιστοιχούν στους δυνατούς τρόπους ταλάντωσης του μορίου. Για παράδειγμα, το μόριο της βενζίνης έχει 12 άτομα δηλαδή αναμένονται $3 \times 12 - 6 = 30$ κανονικοί τρόποι ταλάντωσης. Όμως μόνο οι 20 έχουν διακριτές δονητικές συχνότητες.

Στην απλή περίπτωση ενός διατομικού μορίου, η συχνότητα ταλάντωσης του δεσμού δίνεται από τη σχέση

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου k είναι η σταθερά ελατηρίου και μ η ανηγμένη μάζα του συστήματος των μαζών των δύο ατόμων.

Ας θεωρήσουμε τώρα το τριατομικό μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 . Θα μπορούσαμε να σκεφτούμε ότι το γραμμικό μόριο έχει μόνο μια συχνότητα έκτασης, γιατί οι δύο $\text{C}=\text{O}$ δεσμοί είναι ισοδύναμοι. Όμως μια τέτοια υπόθεση δεν είναι αληθής. Σύμφωνα με πειράματα, το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζει δύο διακριτές συχνότητες. Όταν ταλαντώνεται ο ένας $\text{C}=\text{O}$ δεσμός, οι θέσεις των ατόμων και η κατανομή των ηλεκτρονίων μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και ο δεύτερος δεσμός. Με άλλα λόγια, μπορεί κανείς να σκεφτεί ότι το συγκεκριμένο μόριο αποτελείται από ένα ζεύγος αρμονικών ταλαντωτών. Το διπλό αυτό σύστημα, παρουσιάζει δύο δονητικές συχνότητες, τον συμμετρικό και αντισυμμετρικό τρόπο.

Στον συμμετρικό τρόπο, το άτομο του άνθρακα C δεν μετακινείται και το πλάτος της δόνησης είναι ίσο και για τους δύο ταλαντωτές C=O. Στην περίπτωση του αντισυμμετρικού τρόπου ταλάντωσης, το άτομο του άνθρακα κινείται με τέτοιο τρόπο ώστε τότε πλησιάζει στο ένα άτομο οξυγόνου και απομακρύνεται από το άλλο και τότε συμβαίνει το αντίθετο.

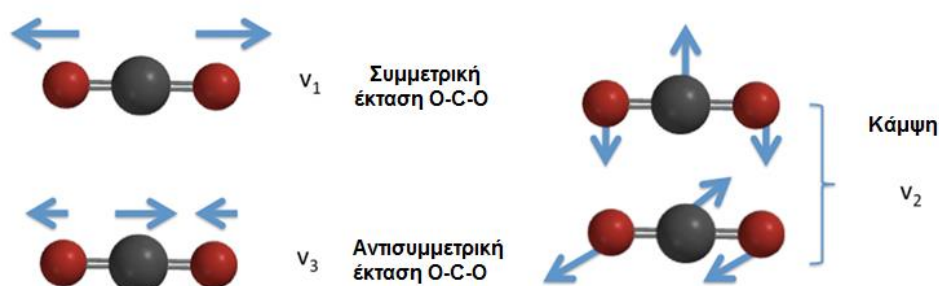
Η επίλυση του συστήματος των εξισώσεων που περιγράφουν τις δονήσεις έκτασης του μορίου του CO₂ καταλήγουν σε τιμές για τη συχνότητα της συμμετρικής και της αντισυμμετρικής δόνησης ίσες με:

$$v_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_o}} \quad \text{και} \quad v_{as} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_o}} (2\lambda + 1), \quad \lambda = \frac{m_o}{m_c}$$

όπου k είναι η σταθερά του ελατηρίου του δεσμού C=O.

Με βάση τη παραπάνω σχέση η συχνότητα του αντισυμμετρικού τρόπου ταλάντωσης είναι υψηλότερη από εκείνη του συμμετρικού. Η συμμετρική δόνηση οδηγεί σε μεταβολή της πολωσιμότητας και είναι ενεργή κατά Raman, ενώ η αντισυμμετρική δόνηση είναι ανενεργή.

Τέλος υπάρχει ένας ακόμα τρόπος δόνησης του μορίου κατά τον οποίο τα άτομα μετακινούνται στο κάθετο στον άξονα του γραμμικού μορίου. Αυτός είναι μια δόνηση κάμψης του μορίου και παρίσταται στο σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7 Διαφορετικοί τρόποι ταλάντωσης γραμμικού μορίου CO₂.

2.2.1 Φασματοσκοπία Raman σε κρυστάλλους

Στην περίπτωση κρυσταλλικών στερεών, η σκέδαση Raman γίνεται με την εκπομπή ή την απορρόφηση ενός φωνονίου από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η γεωμετρία της σκέδασης και η συχνότητα του φωνονίου καθορίζονται από τις αρχές διατήρησης της ορμής και διατήρησης της ενέργειας: $\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q}$, $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega$.

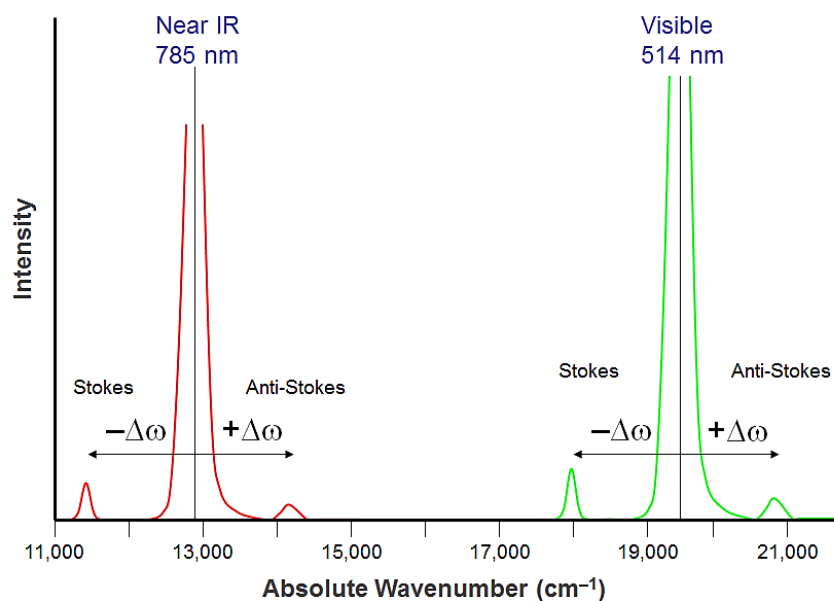
Οι δείκτες s και i αναφέρονται στη σκεδαζόμενη (scattered light) και στην προσπίπτουσα δέσμη φωτός (incident light), ενώ οι δείκτες $+$ και $-$ στη διέγερση και την απορρόφηση ενός φωνονίου. \vec{k}_i, \vec{k}_s και ω_i, ω_s είναι αντίστοιχα τα κυματάνυσμα και οι συχνότητες του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, ενώ \vec{q} και Ω είναι το κυματάνυσμα και η συχνότητα του διεγειρομένου φωνονίου.

Την μέγιστη επιτρεπτή τιμή λαμβάνει το \vec{q} σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης 180° , δηλαδή όταν $-\vec{k}_s // \vec{k}_i$:

$$\vec{q}_{\max} = \vec{k}_i + \vec{k}_s \approx 2\vec{k}_i$$

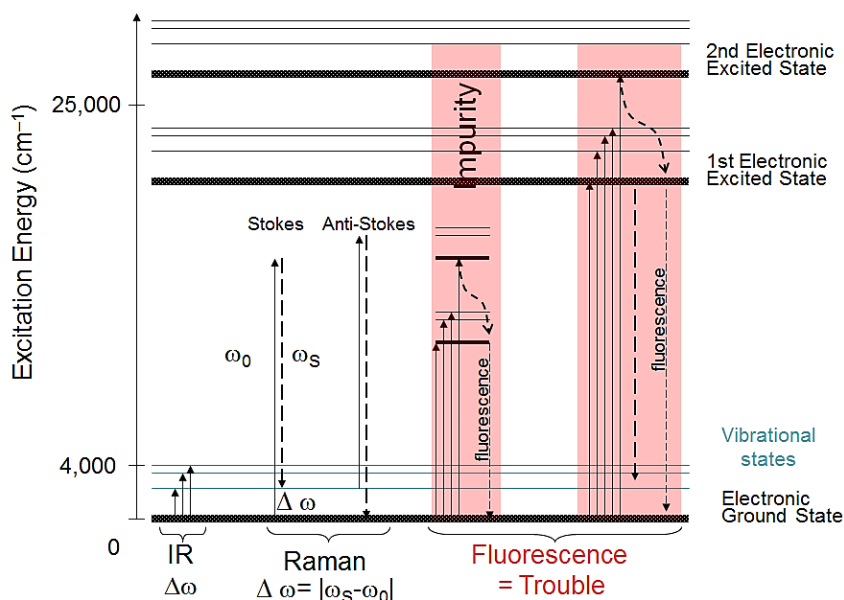
Το κυματάνυσμα του προσπίπτοντος φωτονίου ως συνάρτηση της συχνότητας είναι: $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda = \omega/c = 2\pi\tilde{\omega}(cm^{-1})$, και επειδή $2\pi/\lambda \ll 2\pi/a$, όπου a η πλεγματική σταθερά, η σκέδαση προέρχεται κυρίως από το κέντρο της ζώνης Brillouin.

Ανάλογα με το αν το μόριο ή το φωνόνιο διεγείρεται ή αποδιεγείρεται, η ενέργεια του μη-ελαστικά σκεδαζόμενου φωτός είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, και οι διαδικασίες σκέδασης χαρακτηρίζονται ως Stokes ($\omega - \Omega$) και anti-Stokes ($\omega + \Omega$) αντίστοιχα. Επειδή ανά πάσα στιγμή περισσότερα μόρια ή φωνόνια βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση (και συνεπώς διεγείρονται όταν φωτιστούν) παρά στη διεγερμένη κατάσταση, η ένταση των κορυφών Stokes είναι μεγαλύτερη από αυτή των κορυφών anti-Stokes, και για το λόγο αυτό αποτελούν τον προτιμητέο τρόπο καταγραφής των φασμάτων Raman. Στο σχήμα 2.3α παρουσιάζονται σχηματικά οι χαρακτηριστικές κορυφές σκέδασης Stokes και anti-Stokes σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος της προσπίπτουσα δέσμης (785 και 514 nm), οι οποίες είναι συμμετρικά διατεταγμένες ως προς την εξαιρετικά ισχυρή κορυφή του ελαστικά σκεδαζόμενου φωτός και με διαφορετικές εντάσεις.



Σχήμα 2.8 Οι χαρακτηριστικές κορυφές σκέδασης Stokes και anti-Stokes σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος της προσπίπτουσα δέσμης (785 και 514 nm).

Όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσεγγίζει την ενέργεια μιας πραγματικής ηλεκτρονικής μετάβασης του υλικού, η ένταση της σκέδασης Raman αυξάνει δραματικά λόγω του φαινομένου συντονισμού Raman (*resonance Raman*), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9.

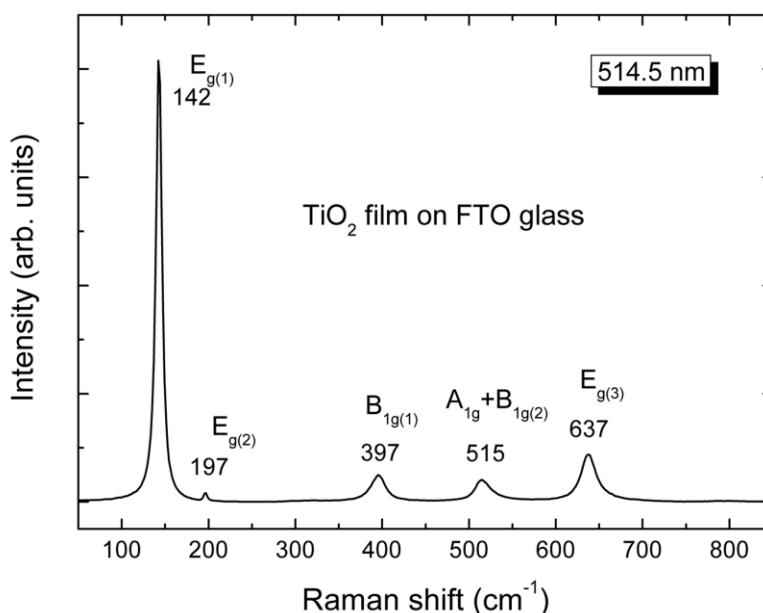


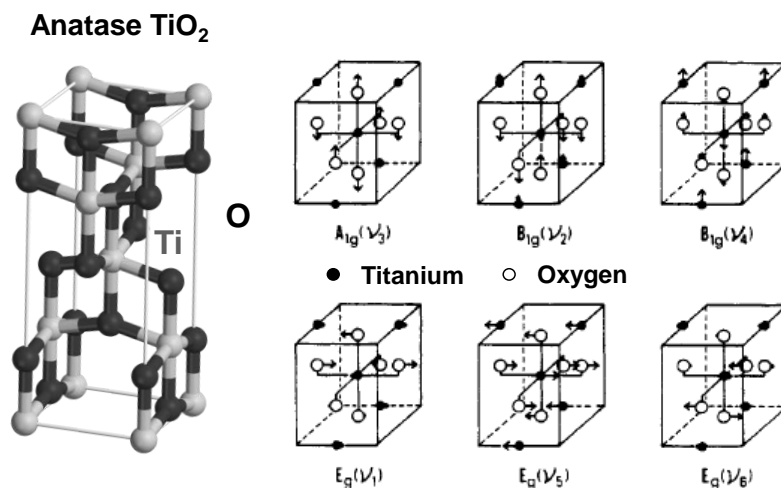
Σχήμα 2.9 Η διαδικασία συντονισμού Raman σε σύγκριση με τη συμβατική σκέδαση Raman και τη διεργασία φωτοφωταύγειας

Στην ειδική περίπτωση σκέδασης συντονισμού Raman, η ένταση των κορυφών που προέρχεται από τις συνιστώσες ενός σύνθετου υλικού ή ακόμη και τις δονήσεις ενός υλικού που διεγείρονται μέσω της ηλεκτρονικής μετάβασης, ενισχύονται σε μεγάλο βαθμό που προσεγγίζει τις 6 τάξεις μεγέθους. Αυτές οι συνθήκες διέγερσης επιτρέπουν την ανίχνευση τους ενός υλικού ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, θα ήταν αδύνατο να παρατηρηθούν με συμβατική φασματοσκοπία Raman. Τέλος, ένα από τα μειονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman είναι η ύπαρξη του φαινομένου της φωτοφωταύγειας, η οποία εμφανίζεται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία διεγείρει το υλικό σε ενεργειακή στάθμη η οποία βρίσκεται κοντά σε ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αυτό το φαινόμενο έχει μέγεθος αρκετές φορές μεγαλύτερο από την σκέδαση Raman, με αποτέλεσμα συχνά οι κορυφές Raman να καλύπτονται από την εκπομπή φωτονίων. Για τη μείωση της φωτοφωταύγειας, μια συνήθης μέθοδος είναι η χρήση διαφορετικών ενεργειών διέγερσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8, ώστε να αποφεύγεται η εκπομπή φωτονίων μέσω της διαδικασίας αυτής.

2.2.2 Φασματοσκοπία Raman σε TiO_2

Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό φάσμα Raman μεσοπορώδους υμενίου TiO_2 που έχει εναποτεθεί σε αγώγιμο γυαλί FTO με διέγερση στα 514.5 nm.





Σχήμα 2.10: Φάσμα Raman υμενίου TiO₂ που έχει εναποτεθεί σε αγωγίμο γυαλί με διέγερση στα 514.5 nm, όπου παρατηρούνται οι ενεργοί κατά Raman τρόποι ταλάντωσης της τετραγωνικής κρυσταλλικής φάσης του ανατάση [13].

Το φάσμα εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης Raman του ανατάση, ο οποίος κρυσταλλώνεται στην τετραγωνική δομή (ομάδα συμμετρίας D_{4h}^{19}) όπου υπάρχουν 6 τρόποι ταλάντωσης που είναι ενεργοί στη σκέδαση Raman [15], όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10.

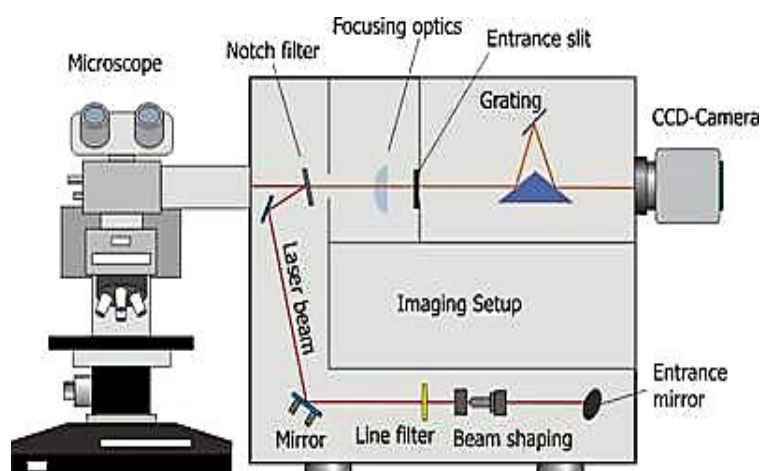
2.2.3 Πειραματική διάταξη φασματομέτρου Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.11. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Ar⁺ που εκπέμπει σε μήκος κύματος 514.5 nm (ορατό), ενώ συμπληρωματικές μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας μια δίοδο laser που εκπέμπει στα 785 nm (εγγύς υπέρυθρο). Το φασματόμετρο διαθέτει δύο φράγματα περίθλασης, το ένα με 1800 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο, αντίστοιχα. Η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με κατάλληλα διηλεκτρικά φίλτρα για το κάθε μήκος κύματος με όριο αποκοπής περίπου στα 100 cm⁻¹. Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με φακούς μικροσκοπίου ×5, ×20 και ×50 της εταιρίας Leica DMLM. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός ×50 (NA = 0.75) εστιακής απόστασης 0.37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου ~1.0 μm.



Σχήμα 2.11: Φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex του εργαστηρίου Raman του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Στο σχήμα 2.12 παρουσιάζεται σχηματικά η εστίαση της δέσμης laser στο δείγμα και η ανάλυσή της στο φασματόμετρο. Από την αναπαράσταση στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο ανακλά πλήρως τη δέσμη και την οδηγεί μέσω ενός μικροσκοπίου στο δείγμα. Το σκεδαζόμενο φως κατά 180° επιστρέφει στο φίλτρο. Η συνιστώσα που μας ενδιαφέρει (μη-ελαστική σκεδαζόμενη δέσμη) διέρχεται δύο φίλτρων αποκοπής (πρωτεύον και δευτερεύον) και εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματόμετρου που κάνει το διασκεδασμό του φωτός. Η συνιστώσα Rayleigh ανακλάται εκ νέου. Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει φακός που ρυθμίζει τη δέσμη ώστε μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης. Μετά την ανάλυσή της η δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού αυτού είναι 250 mm (focal length του φασματόμετρου). Το μέγεθος της σχισμής εισόδου και η πυκνότητα του φράγματος καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Τυπική τιμή για κανονική λειτουργία (normal) είναι 65 μm . Βέλτιστη διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι 1.8 cm^{-1} και στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη. Τα φάσματα ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή από τα 100 μέχρι τα 3400 cm^{-1} . Για τη βαθμονόμηση της συχνότητας χρησιμοποιήθηκε το φάσμα του κρυσταλλικού πυριτίου (Si).



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης του laser στο δείγμα και της ανάλυσής της στο φασματόμετρο Raman.

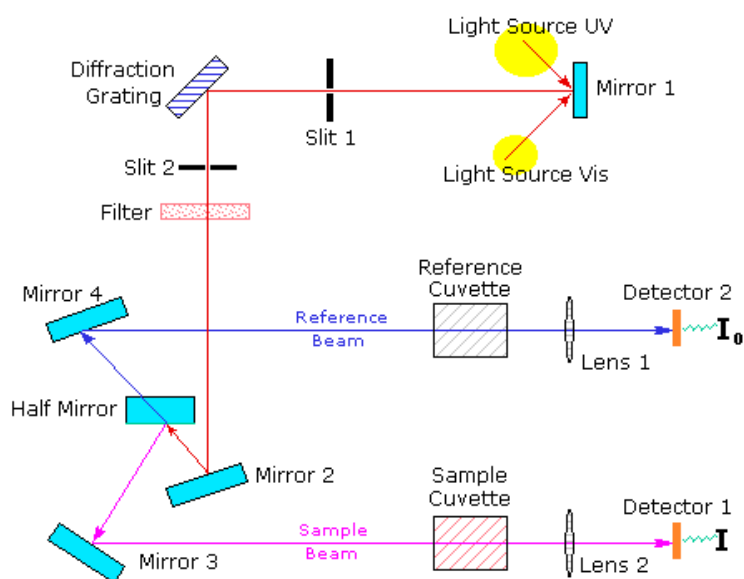
Η αφαίρεση του υποβάθρου λόγω φωτοφωταύγειας στο φάσμα Raman έγινε με πολυωνυμική προσαρμογή των φασμάτων μια λειτουργία του λογισμικού WIRE της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, με χρήση μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων μια μικτή συνάρτηση σχήματος Lorentz/Gauss προσδιορίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη θέση, το εύρος, το ύψος και την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών Raman.

2.3 Φασματοσκοπία οπτικής απορρόφησης

Οπτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) Hitachi 6400 (σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13 Οπτικό φασματόμετρο διάχυτης ανακλαστικότητας Hitachi 6400.



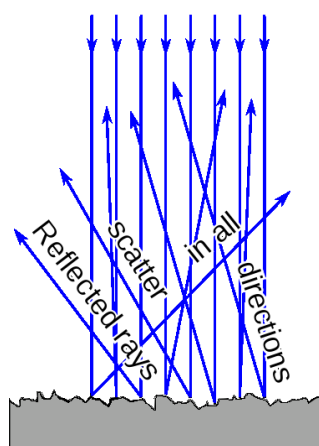
Σχήμα 2.14: Απεικόνιση λειτουργίας φασματόμετρου υπεριώδους-ορατού (UV-vis).

Στο σχήμα 2.14 απεικονίζεται η τυπική διάταξη ενός φασματόμετρου UV-vis. Μία δέσμη φωτός εκπέμπεται από πηγή ορατού (400 ως 800 nm) ή υπεριώδους φωτός (200 ως 400 nm) ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος. Η διασπορά της δέσμης πραγματοποιείται μέσω ενός φράγματος περίθλασης ή πρίσματος. Η μονοχρωματική δέσμη διαχωρίζεται στη συνέχεια σε δύο συνιστώσες ίσης έντασης μετά τη διέλευση από μία ημικατοπτρική επιφάνεια (half – mirror). Η μία δέσμη (sample beam) διέρχεται από μια κυψελίδα μικρών διαστάσεων που περιέχει το μελετούμενο υλικό σε μορφή διαλύματος (sample cuvette). Η άλλη συνιστώσα που αποτελεί τη δέσμη αναφοράς (reference beam), περνά από μια ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη. Μετρώντας τις τιμές έντασης των δύο δεσμών I_0 και I σε διαφορετικά μήκη κύματος, μπορούν να υπολογιστούν τα μεγέθη της ποσοστιαίας διαπερατότητας $T=I/I_0$ και της απορροφητικότητας A που προκύπτουν από το νόμο των Lambert–Beer $A=a(\lambda)bc$, όπου $a(\lambda)$ είναι η σταθερά απορρόφησης του υλικού που εξαρτάται από το μήκος κύματος, b είναι η απόσταση του δρόμου που διανύει η δέσμη και c η συγκέντρωση του δείγματος.

2.3.1 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis

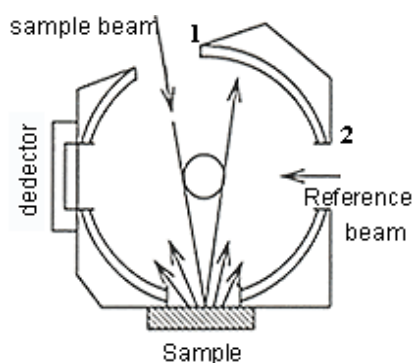
Στη περίπτωση ενός στερεού δείγματος, πλήρως ή μερικώς αδιαφανούς, δεν είναι δυνατή η λήψη οπτικών φασμάτων UV-vis με την προηγούμενη μέθοδο καθώς δεν

είναι διαπερατό από την ακτινοβολία. Για να μετρηθεί το ποσοστό απορρόφησης πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος να συλληχθεί και να μετρηθεί αυτή η ανακλώμενη ακτινοβολία μειωμένης έντασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για διάχυτη ανάκλαση, πρόβλημα που έχει να κάνει με την υφή της επιφάνειας του υλικού η οποία δεν είναι λεία για να λειτουργεί ως ιδανικό κάτοπτρο. Λειτουργεί ως μία μη κατοπτρική επιφάνεια, εξαιτίας της μεσοπορώδους επιφάνειας TiO_2 , παρουσιάζοντας διάχυτη ανακλαστικότητα. Γενικά διάχυτη ανακλαστικότητα παρουσιάζει ένα υλικό με κοκκώδη επιφάνεια όπου η ανακλώμενη ακτινοβολία ανακλάται διάσπαρτα υπό πολλές γωνίες παρουσιάζοντας πολλές κατευθύνσεις, αντί της μίας αναμενόμενης αν ήταν λεία (σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15: Διάχυτη ανακλαστικότητα.

Η λύση στο πρόβλημα της διάχυτης ανακλαστικότητας δίνεται από την προσθήκη στο φασματοόμετρο μίας σφαιρικής πλήρως ανακλαστικής επιφάνειας, της σφαίρας ολοκλήρωσης (integrating sphere) η οποία φέρει επίστρωση από θειικό βάριο. Αυτό το υλικό θεωρείται ότι είναι πλήρως ανακλαστικό χωρίς να απορροφά προσπίπτουσα ακτινοβολία.



Σχήμα 2.16: Σφαίρα ολοκλήρωσης.

Μέσα στη σφαίρα ολοκλήρωσης το δείγμα- παστίλια τοποθετείται αντιδιαμετρικά από το “παράθυρο” που εισέρχεται η ακτινοβολία που έχει το ρόλο της δέσμης – δείγμα. Αφού η ακτινοβολία ανακλασθεί από το δείγμα προς κάθε κατεύθυνση, μετά από συνεχόμενες ανακλάσεις και στη σφαίρα ολοκλήρωσης όλες οι δέσμες θα οδηγηθούν στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής υπολογίζει τη συνολική ένταση της ανακλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία θεωρείται ότι δεν έχει απώλειες, αφού η σφαίρα είναι 100% ανακλαστική χωρίς να απορροφά, άρα η μετρούμενη διαφορά στην ένταση μεταξύ της δέσμης που ανακλάσθηκε από το δείγμα και της αρχικής δέσμης οφείλεται αποκλειστικά στην απορρόφηση της κυψελίδας. Στην εικόνα 2.16 φαίνεται η σφαίρα ολοκλήρωσης, στην οποία από το “παράθυρο 1” εισέρχεται η δέσμη ακτινοβολίας – δείγμα, ενώ από το “παράθυρο 2” εισέρχεται η δέσμη αναφοράς. Και οι δύο δέσμες καταλήγουν στον ανιχνευτή.

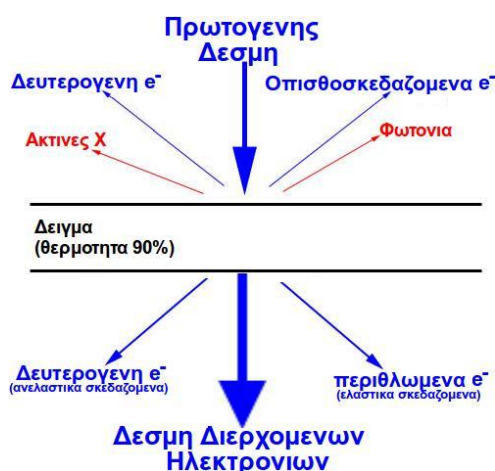
Το όργανο αυτό μας δίνει το συντελεστή ανακλαστικότητας του δείγματος συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που «πέφτει» πάνω του κατά τη διαδικασία της μέτρησης. Η απορρόφηση του δείγματος υπολογίζεται στη συνέχεια θεωρώντας η ακτινοβολία δεν διαπερνά το δείγμα ώστε να καταγραφούν τιμές T, με χρήση της συνάρτησης Kubelka – Munk $F(R_{\infty})$, η οποία συνδέεται με την ανακλαστικότητα R [15,16]: $F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ανακλαστικότητας σε μία σχέση που εκφράζει την απορρόφηση του δείγματος.

2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρησης επιφάνειας. Συγκεκριμένα το μικροσκόπιο σάρωσης, χάρις στον τρόπο λειτουργίας του, προσφέρει τόσο ποιοτική ανάλυση του δείγματος δίνοντας πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας του, τη διάταξη των ατόμων και τις φάσεις που βρίσκονται διάφορες περιοχές του δείγματος.

Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος γίνεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Με την πρόσπτωση και την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα παράγονται, εκτός των άλλων, δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες X (σχήμα 2.17). Με την ανίχνευση των παραγόμενων δεσμών από κατάλληλους ανιχνευτές, και με επεξεργασία των πληροφοριών που δίνουν, εξάγονται διάφορα, αλλά αλληλοσυμπληρούμενα συνολικά, στοιχεία για το δείγμα. Συγκεκριμένα, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια της δέσμης του οργάνου που, μετά

την πρόσκρουση τους, διαχέονται ελαστικά στην επιφάνεια ή σε μικρό βάθος (βάθος διείσδυσης) από την επιφάνεια του δοκιμίου, έως την πλήρη αλλαγή της φοράς κίνησης τους.



Σχήμα 2.17: Ανάλυση της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων (δέσμη του οργάνου) στις παράγωγες και ανιχνεύσιμες δέσμες, μετά την πρόσπτωση στην επιφάνεια του δείγματος.

Η σκέδαση τους μπορεί να γίνει μέχρι και σε γωνίες 180° . Η μεταβολή της πορείας και της ορμής των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πυκνότητα της επιφάνειας που προσπίπτουν, που πρακτικά σχετίζεται με το ατομικό βάρος των στοιχείων που την απαρτίζουν. Βαριά στοιχεία θα δώσουν τελικώς πιο φωτεινές περιοχές στις λαμβανόμενες εικόνες μικροσκοπίας, συγκριτικά με ελαφρύτερα στοιχεία, που δίνουν σκοτεινότερες. Γενικά με την ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων λαμβάνονται ποιοτικές πληροφορίες για την στοιχειακή κατανομή του υλικού και την εικόνα της δομής του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται από το δείγμα και οφείλονται στα ιονισμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους των ατόμων της επιφάνειας του. Αυτά τα ηλεκτρόνια βρίσκουν την απαραίτητη ενέργεια από την ανελαστική πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων του οργάνου στην επιφάνεια του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από τον σωλήνα αντικαθόδου του οργάνου, ο οποίος στην άλλη άκρη έχει μία οθόνη φθορισμού. Όσο περισσότερα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην μονάδα του χρόνου, τόσο περισσότερο σήμα δέχεται η οθόνη, δίνοντας φωτεινές περιοχές. Η φωτεινότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται από την περιοχή που προέρχονται τα ηλεκτρόνια. Αν προέρχονται από όρη ή εξογκώματα της επιφάνειας του δείγματος, δίνουν φωτεινές περιοχές. Αντιθέτως αν προέρχονται από ρωγμές ή βαθύτερες ως προς την επιφάνεια του υλικού περιοχές, δίνουν σκοτεινές περιοχές. Γενικά με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνονται

πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος. Οι εικόνες που λαμβάνονται μπορούν να αποτυπώσουν υπάρχουσες κοιλάδες, όρη, ρωγμές ή και όρια κόκκων στην επιφάνεια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του εργαστηρίου είναι το μοντέλο SEM FEI Quanta 200 (σχήμα 2.18), εφοδιασμένο με στοιχειακό αναλυτή. Η στήλη του μικροσκοπίου είναι εφοδιασμένη με ένα νήμα βολφραμίου, στο οποίο αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (accelerating voltage) 25 KV . Η απόσταση δείγματος – πηνίου (working distance – WD) ορίζεται στα 10.9 mm. Τέλος η διάμετρος της δέσμης επί του δείγματος (spot size) ορίζεται ίση με 5, δηλαδή στο 5% της αρχικής διαμέτρου της δέσμης. Αυτές οι πληροφορίες αποτυπώνονται στο κάτω μέρος των λαμβανόμενων εικόνων, μαζί με την τάξη μεγέθυνσης της εικόνας του δείγματος.



Σχήμα 2.18: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM FEI Quanta 200

ΜΕΡΟΣ Γ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO₂

3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Για να συνθέσουμε νανοσωλήνες TiO₂ απαιτούνται πρώτα απ' όλα μεταλλικά υποστρώματα τιτανίας Ti με τα οποία θα εφαρμόσουμε την μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης. Αυτά τα κόψαμε από ρολό τιτανίου υψηλής καθαρότητας σε παραλληλόγραμμα πλακίδια διαστάσεων 2x2 cm. Στην συνέχεια αφού τα πλύναμε με αιθανόλη και ακετόνη τα βάλουμε σε ποτήρια ζέσεως με ακετόνη και τα αφήσαμε σε υπέρηχους για δέκα λεπτά. Έπειτα αφού αφαιρέσαμε την ακετόνη τα ξαναβάλαμε σε ποτήρια ζέσεως με 2-προπανόλη αφήνοντας τα ξανά για αλλά 10 λεπτά ενώ τέλος επαναλάβαμε την διαδικασία με μεθανόλη αυτή την φορά. Με αυτόν τον τρόπο αφαιρέσαμε από τις επιφάνειες των πλακιδίων μας κάθε πιθανή πρόσμιξη αφήνοντας τα καθαρά. Στο τέλος τα ξεπλύνουμε με απιονισμένο νερό και τα στεγνώσαμε με αργό (Ar) ώστε να φύγει η υγρασία. Αφού καθαρίσαμε τα πλακίδια μας σειρά έχει ο ηλεκτρολύτης μας. Αυτός αποτελείται από ένα διάλυμα 100 ml το οποίο περιέχει 98% vol. αιθυλενογλυκόλη (C₂H₆O₂), 2% vol. απιονισμένο νερό δηλαδή 2 ml και 0.3 wt% φθοριούχο αμμώνιο (NH₄F) δηλαδή 0.3343 gr. Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας έναν μαγνητικό αναδευτήρα και αναδεύσαμε το διάλυμα μας για μια ώρα περίπου. Ύστερα από αυτά πήραμε ένα δείγμα τιτανίου και το τοποθετήσαμε σε μια χάλκινη επιφάνεια στην οποία συνδεόταν το θετικό καλώδιο του τροφοδοτικού μας. Με την βοήθεια ενός ειδικού σκεύους που τοποθετήθηκε πάνω από την χάλκινη επιφάνεια μας καταφέραμε να αφήσουμε εκτεθειμένη μόνο μια στρογγυλή επιφάνεια 1,3 cm². Κατόπιν σε απόσταση 2 cm απ' το τιτάνιο μας τοποθετήσαμε μια πλατίνα κεντραρισμένη και παράλληλη σε αυτό η οποία έπαιζε τον ρόλο του αρνητικού ηλεκτροδίου του κυκλώματός μας. Πλέον είμαστε έτοιμοι να ξεκινήσουμε την διαδικασία της ανοδίσωσης. Αρχικά συνθέσαμε 4 δείγματα και τα υποβάλαμε στην διαδικασία της ανοδίσωσης με γαλβανοστατικές συνθήκες δηλαδή με σταθερό ρεύμα έντασης 4 mA και στην συνέχεια συνθέσαμε ακόμα ένα δείγμα το οποίο το υποβάλαμε σε ποτενσιοστατικές συνθήκες δηλαδή με σταθερή τάση 30 V. Τα δείγματα που τα υποβάλαμε σε γαλβανοστατικές συνθήκες ανάλογα με τον χρόνο ανοδίσωσης δημιουργούμε διαφορετικού μήκους νανοσωλήνες, έτσι εμείς τα υποβάλαμε για 30, 60, 90 και 120 λεπτά φτιάχνοντας νανοσωλήνες μήκους 5, 10, 15 και 20 μm αντίστοιχα ενώ το δείγμα που το υποβάλαμε σε ποτενσιοστατικές συνθήκες με σταθερή τάση 30 volt για μισή ώρα δημιουργήσαμε νανοσωλήνες μήκους 2 μm. Εμείς παρόλο που

δημιουργήσαμε όλους αυτούς τους διαφορετικούς νανοσωλήνες χρησιμοποιήσαμε μόνο αυτούς των 10 μm στα πειράματά μας, ο λόγος είναι διότι έχει παρατηρηθεί ότι για μεγαλύτερου μήκους νανοσωλήνες δεν υπάρχει ιδιαίτερη αύξηση στην φωτοκαταλυτική τους δράση, αντίθετα όμως όσο αυξάνεται ο χρόνος ανοδίωσης επειδή αυξάνεται και η τάση έχουμε ως αποτέλεσμα το οξείδιο να καταστρέφεται πιο γρήγορα απ' ότι δημιουργείται εξαιτίας του φθορίου δηλαδή να ξεκολλάει η μεμβράνη οξειδίου από το υμένιό μου. Στην συνέχεια όταν ολοκληρώθηκε η διαδικασία της ανοδίωσης, ξεπλύνουμε τα δείγματα με απιονισμένο νερό για άλλη μια φορά. Τώρα πια φτάσαμε στο στάδιο της ανόπτησης, εδώ ρυθμίσαμε ώστε να υπάρχει μια αύξηση της θερμοκρασίας 5° C/min και να φτάσει στους 450 °C, έτσι πλέον κατασκευάσαμε τους νανοσωλήνες μας που θα μας χρειαστούν.

3.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων

Εφόσον πλέον κατασκευάσαμε τους νανοσωλήνες μας είμαστε σε θέση να τους αναλύσουμε ως προς τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, τις δομικές τους ιδιότητες και την οπτική τους απορρόφηση. Για αυτόν τον σκοπό θα χρησιμοποιήσουμε τις τεχνικές που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

3.2.1 Δομικές ιδιότητες νανοσωλήνων

Πρώτα απ' όλα θέλουμε να μελετήσουμε τις δομικές ιδιότητες των νανοσωλήνων που συνθέσαμε και να ταυτοποιήσουμε την κρυσταλλική φάση του TiO₂. Για να το πετύχουμε αυτό χρησιμοποιούμε την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman. Αρχικά βαθμονομούμε το όργανο πραγματοποιώντας μια επανάληψη σε ένα δείγμα πυριτίου. Όταν γίνει η βαθμονόμηση παίρνουμε τα δείγματά μας και πραγματοποιούμε 20 επαναλήψεις των 20 δευτερολέπτων σε κάθε ένα από αυτά χρησιμοποιώντας τον φακό μεγέθυνσης x50. Πρέπει επίσης να αναφέρουμε ότι το laser που χρησιμοποιούμε είναι ρυθμισμένο να εκπέμπει σε μήκος κύματος 514,5 nm.

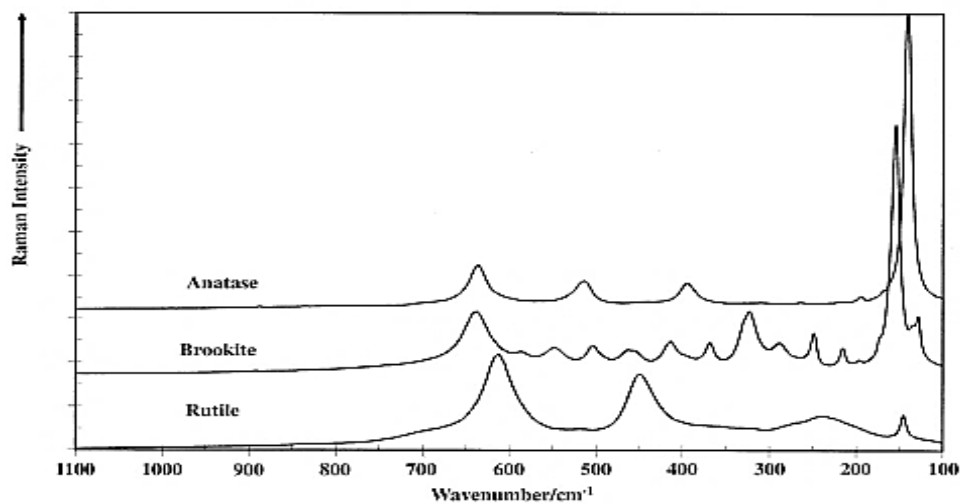
Οι χαρακτηριστικές κορυφές Raman, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, για τις τρεις κρυσταλλικές φάσεις του TiO₂ (ανατάσης, ρουτίλιο, μπρουκίτης) φαίνονται στο σχήμα ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές κάθε φάσης αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα [16-18].

Κρυσταλλική φάση Συχνότητα (cm⁻¹)

Ανατάσης 142 vs, 198w, 395 w, 514 w, 639 m

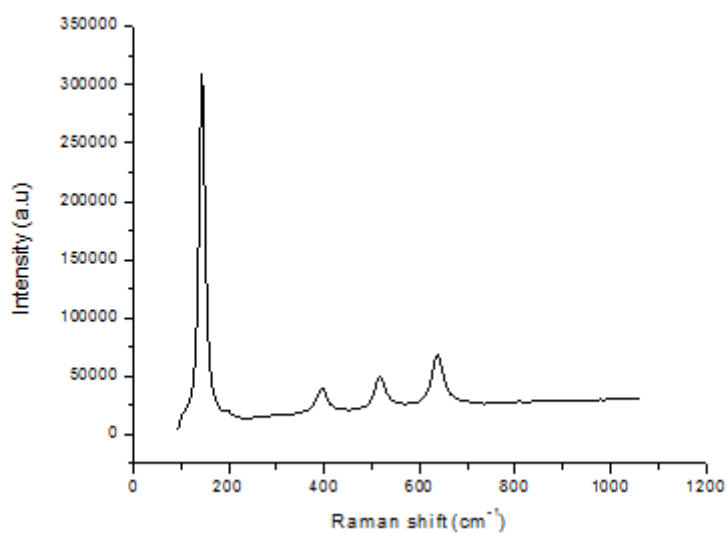
Ρουτίλιο 145 w, 244 w, 453 m, 612 ms

v: very, w: wide, s: strong, m: medium



Σχήμα 3.1: Χαρακτηριστικά φάσματα Raman ανατάση ρουτιλίου και μπρουκίτη [16-18].

Παρακάτω παραθέτω και το αντίστοιχο φάσμα Raman για το δείγμα που συνετέθη στο εργαστήριο

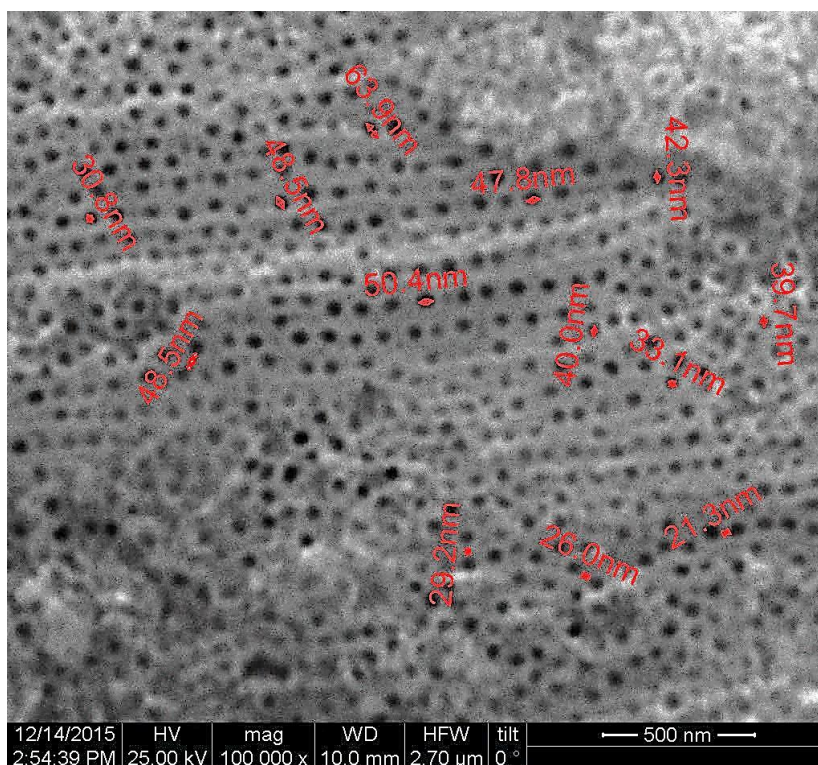


Σχήμα 3.2: Φάσμα Raman υμενίου TiO₂ στα 514.5 nm.

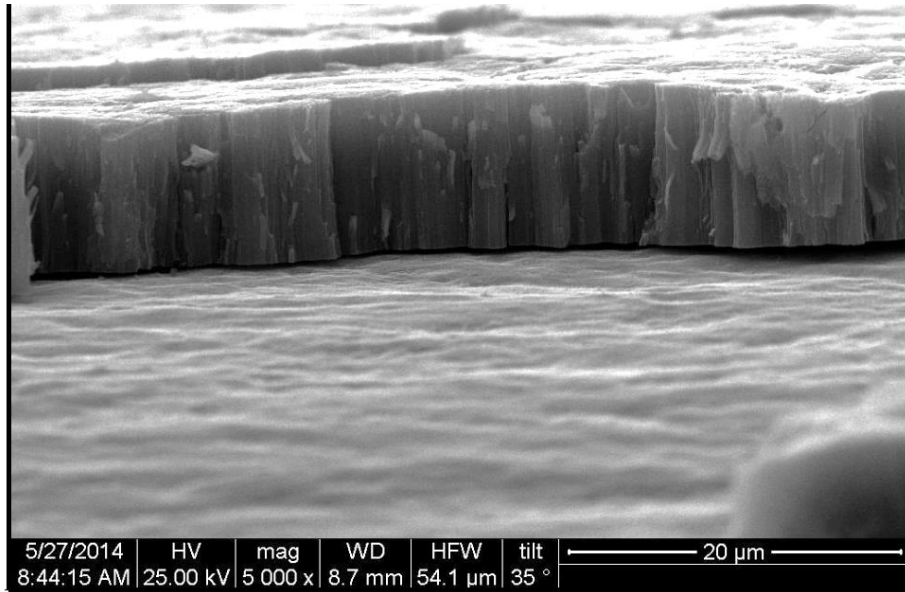
Όπως εύκολα μπορούμε λοιπόν να παρατηρήσουμε συγκρίνοντας το φάσμα από το υμένιο που δημιουργήσαμε στο εργαστήριο και τα χαρακτηριστικά φάσματα Raman του ανατάση, του μπρουκίτη και του ρουτιλίου βλέπουμε ότι τα υμένιά μας έχουν κρυσταλλωθεί στην φάση του ανατάση εφόσον οι κορυφές συμπίπτουν με τις θεωρητικά αναμενόμενες.

3.2.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά νανοσωλήνων

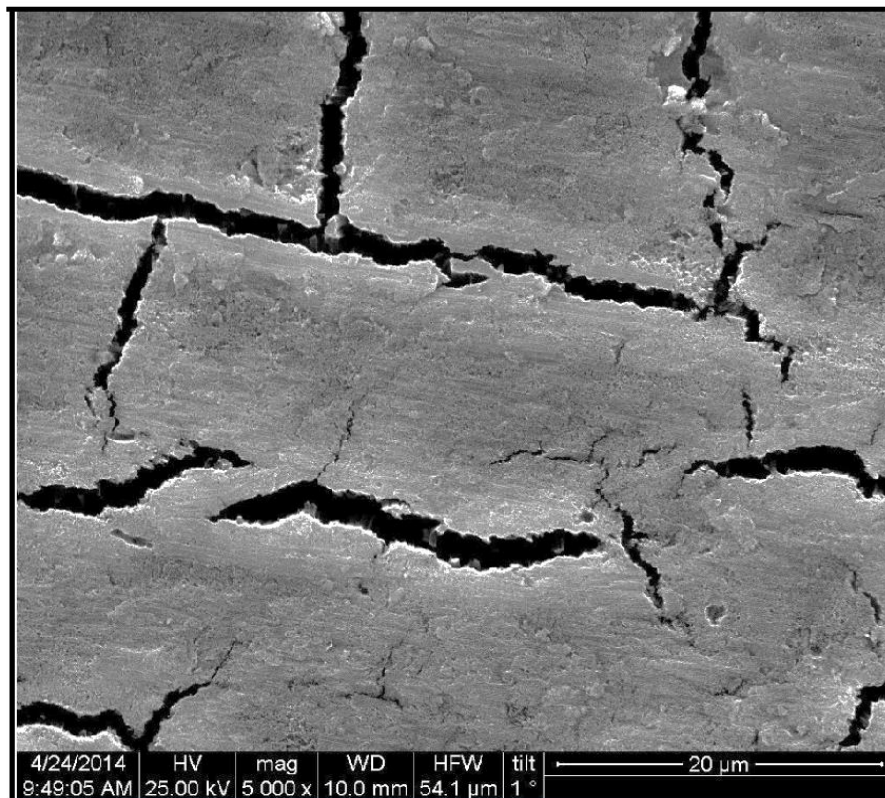
Σε αυτό το σημείο είναι ενδιαφέρον να δούμε μερικές αντιπροσωπευτικές εικόνες νανοσωλήνων σε διαφορετικές γωνίες λήψης και με διαφορετικές μεγεθύνσεις. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με το οποίο μπορούμε να παρατηρήσουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων δηλαδή την διάμετρό τους, το μήκος τους και το πάχος τους.



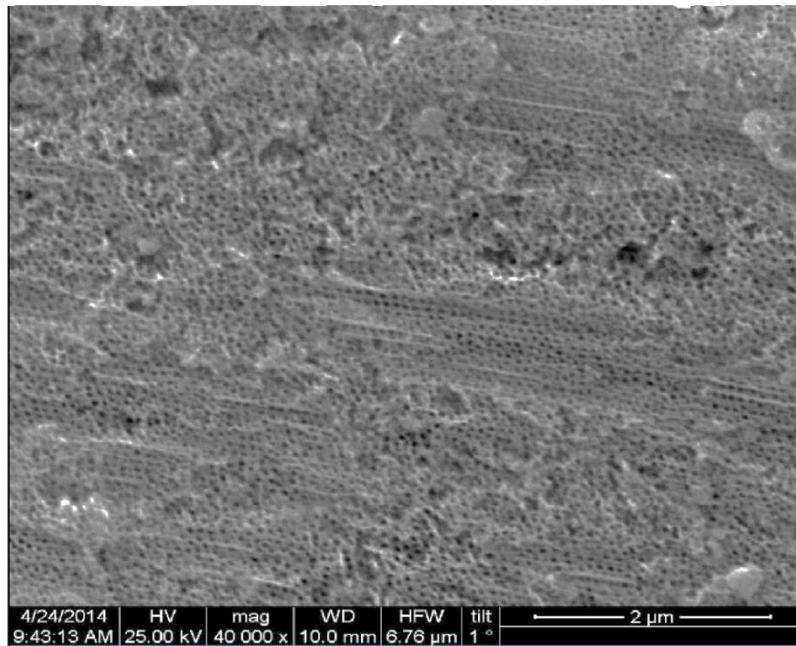
Σχήμα 3.3: Κάτοψη νανοσωλήνων TiO_2 σε $\times 100000$ μεγέθυνση. Με χρήση μιας ρύθμισης φαίνονται ενδεικτικά σε κάποιους νανοσωλήνες οι διάμετροι αλλά και το πάχος τους.



Σχήμα 3.4: Εγκάρσια τομή νανοσωλήνων TiO_2 σε μεγέθυνση x5000



Σχήμα 3.5: Ελεύθερη επιφάνεια νανοσωλήνων TiO_2 σε μεγέθυνση x5000

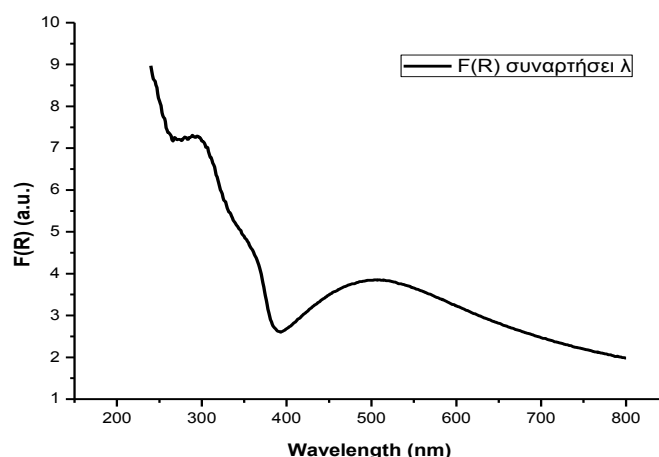


Σχήμα 3.6: Ελεύθερη επιφάνεια νανοσωλήνων TiO₂ σε μεγέθυνση x40000.

Τα παραπάνω σχήματα δείχνουν τις ελεύθερες επιφάνειες των νανοσωληνων διαφορετικών μηκών και σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο σχήμα 3.3 παρατηρούμε την ελεύθερη επιφάνεια νανοσωλήνων 500nm σε μεγέθυνση x100000 όπου μέσω μιας ρύθμισης βλέπουμε ότι η διάμετρος κυμαίνεται από 40-60 nm και το πάχος τους από 20-30 nm. Στο δεύτερο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η εγκάρσια τομή νανοσωλήνων 20μm ενώ στο τρίτο 3.5 και στο τέταρτο σχήμα 3.6 απεικονίζονται οι ελεύθερες επιφάνειες διαφορετικών μηκών νανοσωλήνων και διαφορετικών μεγεθύνσεων , έτσι στην τρίτη εικόνα παρατηρούμε χαραγές που δημιουργήθηκαν πιθανότατα κατά την ανόπτηση ενώ στην τελευταία μπορούμε να δούμε τον τρόπο με τον οποίο διατάσσονται οι νανοσωλήνες.

3.2.3 Οπτικές ιδιότητες νανοσωλήνων

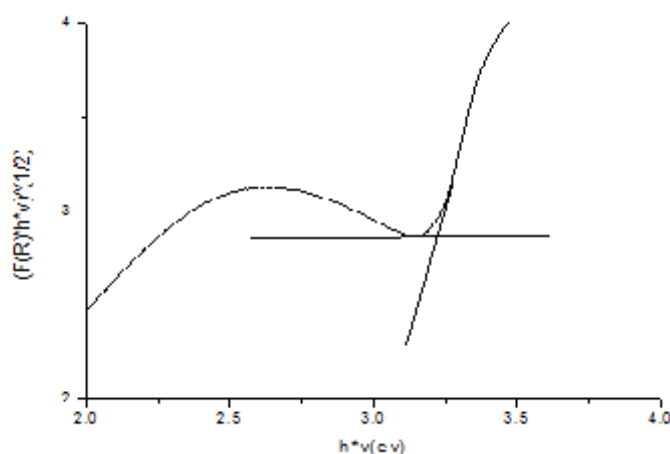
Σειρά πλέον έχει να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα των νανοσωλήνων TiO₂ , αυτό όμως για να επιτευχθεί πρέπει πρώτα να μελετήσουμε το φάσμα απορρόφησης τους. Αυτή η διαδικασία θα γίνει μέσω του φασματοφωτομέτρου UV-VIS. Το όργανο αυτό μετατρέπει την ανακλαστικότητα σε μονάδες απορρόφησης με χρήση της συνάρτησης Kubelka-Munk -F(R). Έτσι έχουμε το παρακάτω διάγραμμα της F(R) συναρτήσε του μήκους κύματος.



Σχήμα 3.7: Φάσμα οπτικής απορρόφησης $F(R)$ συναρτήσεως του μήκους κύματος.

Όπως λοιπόν παρατηρούμε η απορρόφηση είναι εντονότερη στο διάστημα των 200-300 nm δηλαδή στην υπεριώδη περιοχή ενώ στο διάστημα των 300-385 nm και στο διάστημα πέραν των 500 nm βλέπουμε μια μείωση της απορρόφησης. Αντίθετα είναι ενδεικτική μια αύξηση της απορρόφησης στο διάστημα των 400-500 nm που οφείλεται όμως στο μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίας και είναι χαρακτηριστική για τους νανοσωλήνες TiO_2 .

Αφού λοιπόν απεικονίσαμε και το φάσμα οπτικής απορρόφησης $F(R)$ συναρτήσεως του μήκους κύματος λ μπορούμε να το μετατρέψουμε έτσι ώστε στον y άξονα να έχουμε $F(R) \cdot h \cdot \nu$ και στον x άξονα $h \cdot \nu$ σε μονάδες ενέργειας (eV) σύμφωνα με την σχέση $E = h\nu = hc/\lambda$. Έτσι λοιπόν δημιουργούμε την παρακάτω γραφική παράσταση

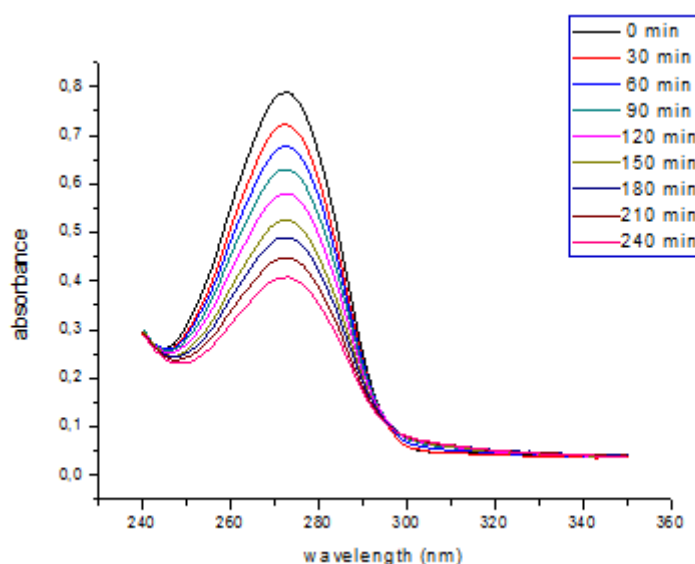


Σχήμα 3.8: Υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος του υλικού βασιζόμενοι στη θεωρία Kubelka-Munk.

Από την παραπάνω γραφική παράσταση μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μας. Αρχικά παρατηρούμε ότι από ένα σημείο κοντά στα 3,1 eV η καμπύλη μας αρχίζει να έχει μια εκθετική αύξηση, αν προεκτείνουμε τώρα μια ευθεία απ' αυτό το σημείο και την τμήσουμε με μια άλλη παράλληλη στον χ άξονα τότε το σημείο τομής δείχνει προσεγγιστικά το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μας. Στην δική μας περίπτωση είναι περίπου στα 3,2 eV πράγμα που μας επιβεβαιώνει για άλλη μια φορά ότι πρόκειται για την κρυσταλλική μορφή του ανατάση.

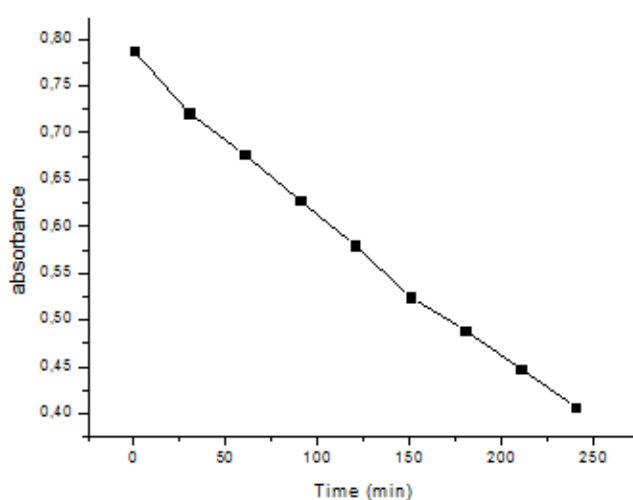
3.3 Φωτοκαταλυτική δράση

Όπως έχουμε προαναφέρει ο κύριος λόγος που κατασκευάζουμε νανοσωλήνες TiO_2 είναι για να χρησιμοποιούνται σε πειράματα φωτοκατάλυσης, έτσι λοιπόν υποβάλλαμε και εμείς τα υμένιά μας σε μια φωτοκαταλυτική διαδικασία ενός ρύπου καφεΐνης ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$). Αρχικά συνθέσαμε τον ρύπο μας διαλύοντας 3,75 mg σκόνης καφεΐνης σε 250 ml H_2O . Απ' αυτό το διάλυμα τώρα πήραμε 4 ml και το εκθέσαμε στον φωτοαντιδραστήρα UV ακτινοβολίας και είδαμε ότι είχε απορρόφηση στα 0,788 abs. Έπειτα πήραμε ένα δείγμα TiO_2 με νανοσωλήνες 10 μm και το τοποθετήσαμε μέσα στο φιαλίδιο με τον ρύπο μας εκθέτοντας πλέον τον ρύπο με το υμένιό μας υπό ακτινοβολία UV. Κάθε 30 λεπτά και σε μια συνολική διάρκεια 4 ωρών μετρούσαμε πάλι την απορρόφηση που υφίστατο ο ρύπος μας μέσω του οργάνου UV-vis. Τα αποτελέσματα φαίνονται παραστατικά στο παρακάτω γράφημα

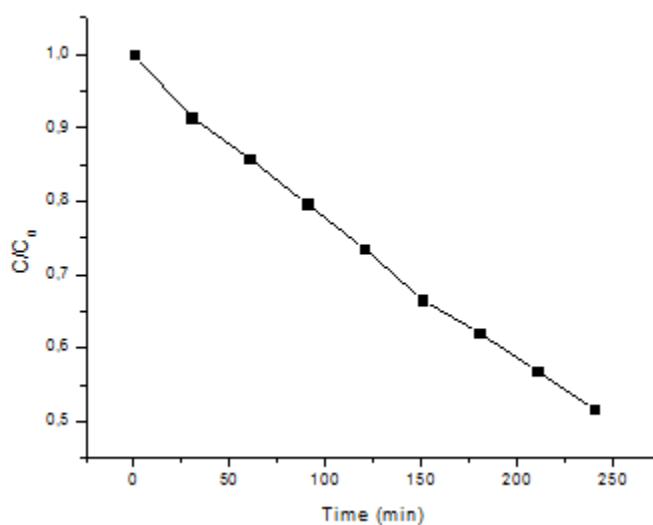


Σχήμα 3.9: Φωτοκατάλυση ρύπου καφεΐνης με χρήση νανοσωλήνων TiO_2 10 μm για 4 ώρες.

Όπως παρατηρούμε η κύρια κορυφή απορρόφησης είναι στα 273 nm και η μείωση της είναι φανερή από τα πρώτα κίολας 30 λεπτά που έπεσε από 0,788 στα 0,721 abs. Οι επόμενες κορυφές βρίσκονται στα 0,677 abs 0,628 abs 0,580 abs 0,525 abs 0,489 abs 0,448 abs και 0,407 abs , βλέπουμε δηλαδή ότι μετά από 4 ώρες φωτοκατάλυσης έπεσε σχεδόν στο μισό η κορυφή απορρόφησης πράγμα που σημαίνει ότι και η συγκέντρωση του ρύπου μας έχει μειωθεί σχεδόν στο μισό. Μπορούμε φυσικά να παραστήσουμε γραφικά την πορεία μείωσης των κορυφών απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου καθώς και την μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου μας συναρτήσει του χρόνου που εκτίθεται στην ακτινοβολία πράγμα το οποίο γίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.10: Παρουσίαση χρονικής εξέλιξης της μείωσης των κορυφών απορρόφησης



Σχήμα 3.11: Παρουσίαση χρονικής εξέλιξης της φωτό-διάλυσης ρύπου καφεΐνης υπό ακτινοβολία

Ο λόγος που το τελευταίο διάγραμμα δηλώνει την ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου μας ενώ στην πραγματικότητα δεν κάναμε τίποτα άλλο από το να διαιρέσουμε τις τιμές των κορυφών απορρόφησης κάθε μέτρησης με την αρχική τιμή της κορυφής απορρόφησης είναι ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση που συνδέει την συγκέντρωση του ρύπου μας με την απορρόφηση του. Αυτή η σχέση είναι ο νόμος του Beer δηλαδή $A=a(\lambda)bc$ όπου A η απορρόφηση, $a(\lambda)$ είναι μία σταθερά απορρόφησης που εξαρτάται από το μήκος κύματος, b είναι η απόσταση του δρόμου που διανύει η δέσμη και c η συγκέντρωση του δείγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΤΙΟ₂ ΜΕ ΧΑΛΚΟ - ΜΕΘΟΔΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΟΔΙΩΣΗΣ

4.1 Περιγραφή της μεθόδου

Όπως έχουμε αναφέρει πολλές φορές ο κύριος λόγος που συνθέτουμε νανοσωλήνες TiO_2 είναι εξ' αιτίας της αποδοτικότητάς τους στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Αυτήν την αποδοτικότητα όμως έχουμε τρόπο να την αυξήσουμε αρκεί να βελτιώσουμε τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών και να διευρύνουμε το φάσμα απορρόφησης των νανοσωλήνων μας. Ένας τρόπος για να τα πετύχουμε αυτά είναι εισάγοντας μεταλλικά στοιχεία χαλκού στις νανοδομές τιτανίας. Στο παρόν κεφάλαιο ασχολούμαστε με την μέθοδο ηλεκτροχημικής ανοδίωσης ώστε να εισαγάγουμε αυτά τα στοιχεία χαλκού στις νανοδομές μας. Ο τρόπος που παρασκευάσαμε τις νανοδομές μας είναι παρόμοιος με αυτόν του προηγούμενου κεφαλαίου. Αρχικά και πάλι κόψαμε , διπλάσιων διαστάσεων αυτήν την φορά , κομμάτια τιτανίου 2×4 cm και αφού τα πλύναμε με αιθανόλη και ακετόνη τα τοποθετήσαμε σε ποτήρια ζέσεως τα οποία περιείχαν πρώτα ακετόνη μετά με 2- προπανόλη και τέλος αιθανόλη , και τα αφήσαμε σε υπερήχους για 10 λεπτά κάθε φορά. Στην συνέχεια τα ξεπλύναμε με απιονισμένο νερό και τα στεγνώσαμε με αργό. Ο ηλεκτρολύτης μας όμως αυτήν την φορά ήταν λίγο διαφορετικός , περιείχε τα εξής στοιχεία

- 2% vol απιονισμένο νερό δηλαδή 2 ml
- 98% vol. αιθυλενογλυκόλης ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) δηλαδή 98 ml
- 0.3 wt % φθοριούχο αμμώνιο (NH_4F) δηλαδή 0,3343 gr και τέλος
- 0,0139 % wt ένυδρου νιτρικού χαλκού $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ δηλαδή 0,01875 gr

Κατά τα άλλα η διαδικασία της ανοδίωσης εκτελέστηκε όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αφού αναδεύσαμε το διάλυμά μας για περίπου μια ώρα ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως πήραμε ένα δείγμα τιτανίου και το τοποθετήσαμε σε μια χάλκινη επιφάνεια στην οποία συνδεόταν το θετικό καλώδιο του τροφοδοτικού μας. Με την βοήθεια ενός ειδικού σκεύους που τοποθετήθηκε πάνω από την χάλκινη επιφάνεια μας καταφέραμε να αφήσουμε εκτεθειμένη μόνο μια στρογγυλή επιφάνεια $1,3 \text{ cm}^2$. Κατόπιν σε απόσταση 2 cm απ' το τιτάνιο μας τοποθετήσαμε μια πλατίνα κεντραρισμένη και παράλληλη σε αυτό η οποία έπαιζε τον ρόλο του αρνητικού ηλεκτροδίου του κυκλώματος μας. Έτσι ξεκινήσαμε την διαδικασία της ανοδίωσης φτιάχνοντας 2 δείγματα το ένα κρατώντας σταθερή την τάση στα 30 volt και μεταβάλλοντας το ρεύμα και το άλλο κρατώντας σταθερό το ρεύμα στα 4 mA και

μεταβάλλοντας την τάση. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο παρακάτω πίνακάκι.

Χρόνος (t)	Τάση (v) με $I=4\text{mA}=\text{σταθ.}$	Ρεύμα (I) με $V=30\text{V}=\text{σταθ.}$
0 sec	6,7 volt	43,7 mA
10 sec	11,8 volt	15,4 mA
30 sec	22,1 volt	14,9 mA
60 sec	31,9 volt	11,1 mA
90 sec	37,2 volt	7 mA
120 sec	42,5 volt	4 mA
180 sec	49,9 volt	1,7 mA
240 sec	53,9 volt	0,75 mA
300 sec	56,2 volt	0,5 mA
1800 sec = 30 min	64,2 volt	0,42 mA

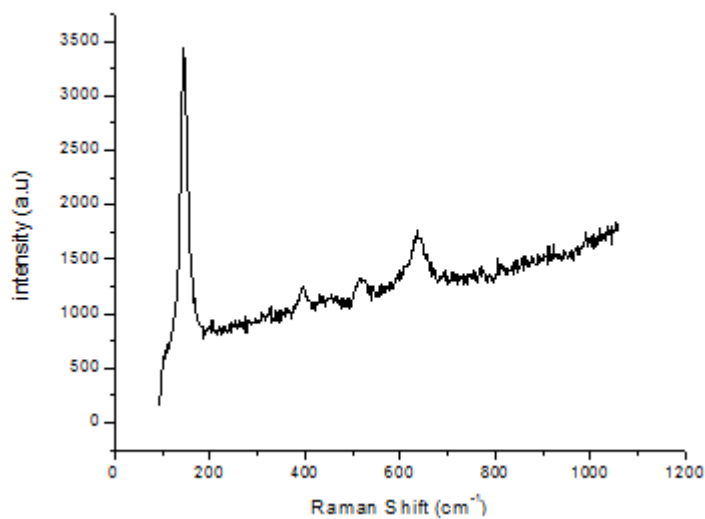
Όπως παρατηρούμε λοιπόν από τα παραπάνω αποτελέσματα βλέπουμε ότι το ρεύμα ακολουθεί μια εκθετική πτώση ενώ η τάση αυξάνεται. Το γεγονός ότι το ρεύμα ακολουθεί αυτήν την πτώση χωρίς ποτέ να μην αυξάνεται υποδηλώνει την παρουσία συμπαγούς οξειδίου (CO) και όχι το επιθυμητό πορώδες οξείδιο (PO) δηλαδή λειτούργησε η διαδικασία μας σαν να μην υπήρχαν καθόλου ιόντα φθορίου.

Η τελική φάση είναι και πάλι παρόμοια όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο τα δείγματα ξηπλύθηκαν με αιθανόλη και τοποθετήθηκαν σε φούρνο απόψησης στους 450 °C για 2 ώρες με βήμα 1 °C/λεπτό.

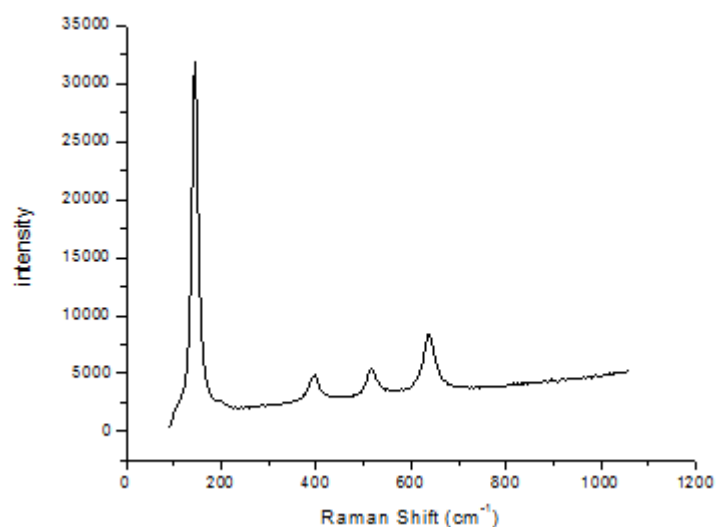
4.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων

4.2.1 Φασματοσκοπία Raman

Για να μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες των υμενίων που συνθέσαμε χρησιμοποιούμε και πάλι την φασματοσκοπία Raman. Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα Raman για τα δυο δείγματά μας που συντέθηκαν το ένα γαλβανοστατικά και το άλλο ποτενοιστοστατικά.



Σχήμα 4.1: Φάσμα Raman υμενίου Cu-TiO₂ το οποίο συντέθηκε ποτενσιοστατικά



Σχήμα 4.2: Φάσμα Raman υμενίου Cu-TiO₂ το οποίο συντέθηκε γαλβανοστατικά

Για το δείγμα που συνετέθη ποτενσιοστατικά παρατηρούμε τα εξής

- Πρώτον, οι κορυφές είναι οι αναμενόμενες του ανατάση δηλαδή στα 143, 396, 516 και 634 cm⁻¹
- Δεύτερον, δεν εμφανίζονται καθόλου καινούριες κορυφές που να υποδηλώνουν την παρουσία χαλκού.
- Τρίτον, οι εντάσεις των κορυφών είναι πολύ μικρότερες απ' ότι στα δείγματα αναφοράς που ήταν 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες, πράγμα που δηλώνει την έλλειψη

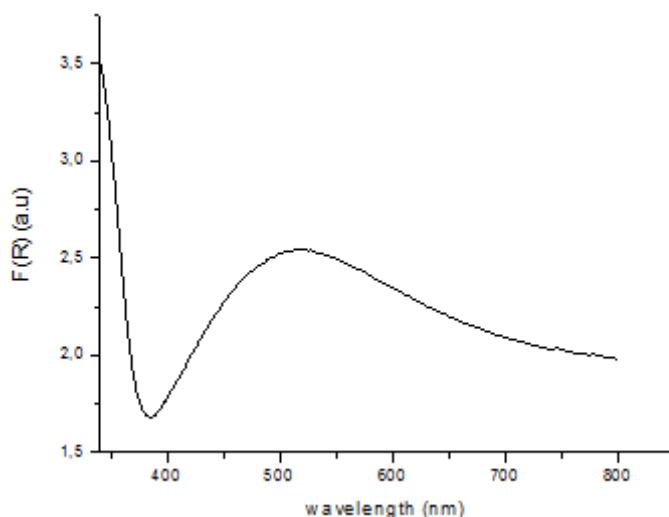
ποσότητας οξειδίου.

- Τέλος εμφανίζεται ένας θόρυβος στο φάσμα εξαιτίας του οποίου χάνεται η αμυδρή κορυφή στα 198 cm^{-1} . Αυτός πιθανόν να εμφανίζεται επειδή το μεταλλικό υπόστρωμα στο οποίο δημιουργείται το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να συμμετέχει στην σκέδαση της δέσμης laser ενώ το ίδιο δεν είναι κρυσταλλικό.

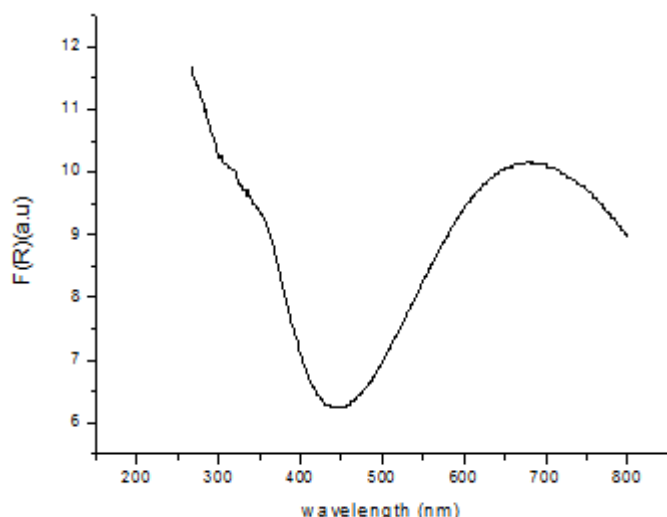
Για το δείγμα που συνετέθη γαλβανοστατικά δεν έχουμε να πούμε τίποτα άλλο από το γεγονός ότι παρουσιάζει το ίδιο φάσμα με αυτό του δείγματος αναφοράς σαν να μην υπήρχε καθόλου προσθήκη χαλκού. Η αλήθεια βέβαια είναι ότι δεν περιμέναμε να δούμε διαφορές στο Raman εξαιτίας του χαλκού για αυτό και θα χρησιμοποιήσουμε το όργανο UV-vis για να δούμε αν υπάρχουν οπτικές διαφορές.

4.2.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-VIS

Όπως είπαμε και προηγουμένως για να μελετήσουμε τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μας και επομένως να δούμε αν έχει μειωθεί το ενεργειακό χάσμα χρησιμοποιήσαμε το φασματοφωτόμετρο UV-vis και για το γαλβανοστατικό και για το ποτενοστατικό δείγμα μας. Τα γραφήματα μας φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 4.3: Οπτική απορρόφηση $F(R)$ συναρτήσει του λ για το γαλβανοστατικό δείγμα

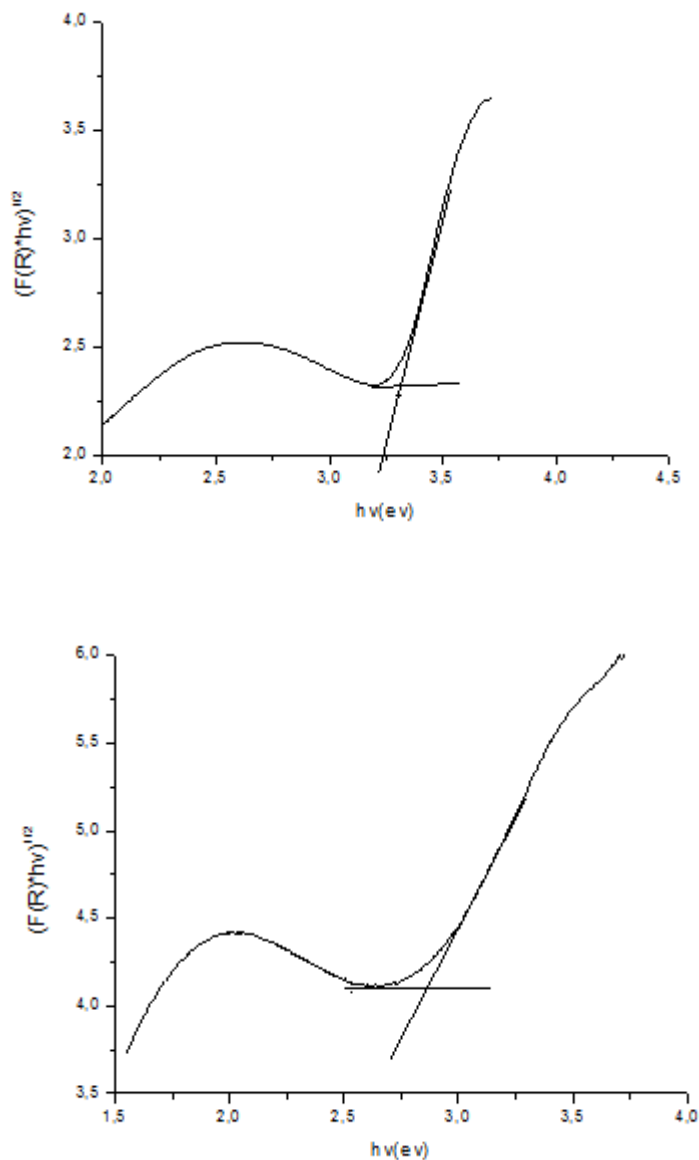


Σχήμα 4.4: Οπτική απορρόφηση $F(R)$ συναρτήσει του λ για το ποτενσιοστατικό δείγμα

Παρατηρώντας τα δυο γραφήματα και συγκρινόμενα μεταξύ τους αλλά και με το γράφημα $F(R)$ του προηγούμενου κεφαλαίου διακρίνουμε μερικές ομοιότητες και μερικές διαφορές. Όσον αφορά το γαλβανοστατικό δείγμα οι ομοιότητες με το αντίστοιχο γράφημα του προηγούμενου κεφαλαίου είναι εμφανείς ενώ δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές πέραν της έντασης της απορρόφησης. Βλέπουμε ότι η πορεία που ακολουθεί πέραν των 300 nm είναι η αναμενόμενη καθώς σταδιακά μειώνεται η απορρόφηση. Αυτό που μας προβληματίζει βέβαια είναι το γεγονός ότι δεν φαίνεται πουθενά η διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης καθώς και πάλι όπως και στο δείγμα χωρίς πρόσμιξη χαλκού του προηγούμενου κεφαλαίου το κατώτερο της απορρόφησης είναι περίπου στα 390 nm, πράγμα που σημαίνει ότι δεν έχει μειωθεί ούτε το ενεργειακό χάσμα. Τέλος η συνέχεια είναι παρόμοια καθώς βλέπουμε μια πλασματική αύξηση από τα 400 μέχρι τα 500 nm που οφείλεται όμως στο μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίας.

Όσον αφορά τώρα το ποτενσιοστατικό δείγμα εδώ παρατηρούμε κάποιες διαφορές με τα προηγούμενα γραφήματα όπως το γεγονός ότι βλέπουμε να έχει διευρυνθεί το φάσμα απορρόφησης μέχρι τα 450 nm πράγμα που υπονοεί ότι έχει μειωθεί και το ενεργειακό χάσμα αντίστοιχα όπως και αναμέναμε με την πρόσμιξη χαλκού. Τέλος όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις βλέπουμε μια αύξηση από τα 450 μέχρι τα 670 nm μεγαλύτερου εύρους και μεγαλύτερης απορρόφησης όμως από τις προηγούμενες περιπτώσεις πράγμα που σημαίνει ότι έχει καταγραφεί και η ανάκλαση που προέρχεται από το μεταλλικό πλακίδιο όπως και τις άλλες φορές απλά τώρα

περισσότερο. Στην συνέχεια υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα των δυο δειγμάτων αφού μετατρέψουμε καταλλήλως τους άξονες όπως κάναμε και στο κεφάλαιο 3.

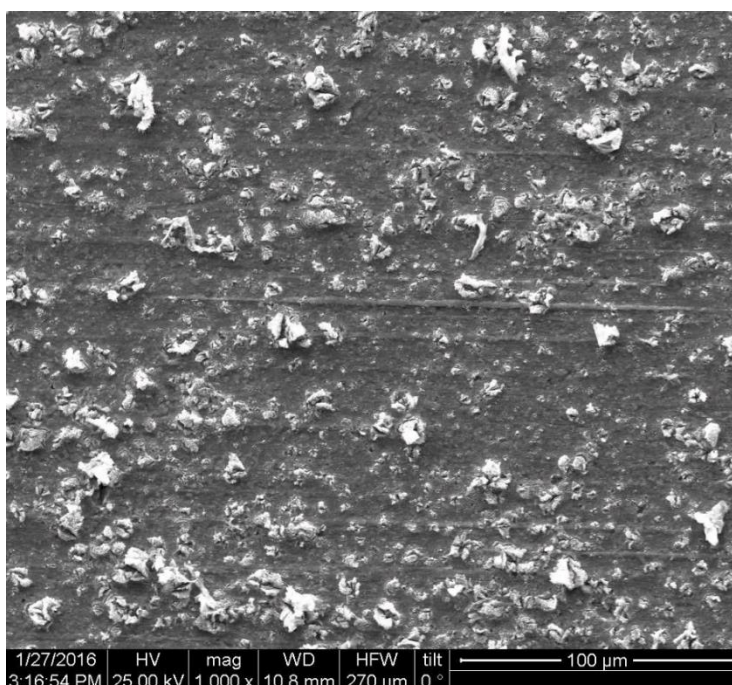


Σχήμα 3.5: Υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος των υλικών α) για το γαλβανοστατικό δείγμα και β) για το ποτενσιοστατικό.

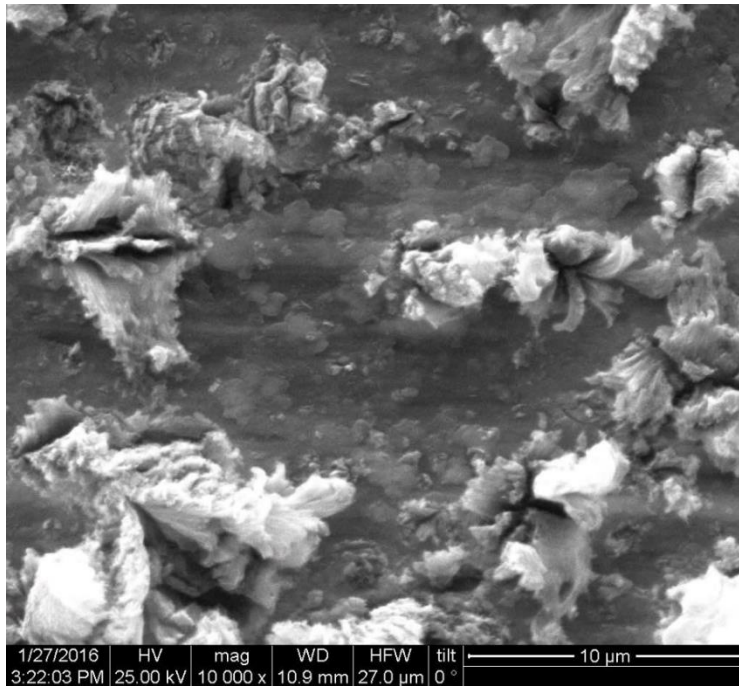
Βλέπουμε λοιπόν αυτά που αναμέναμε, δηλαδή ότι στο μεν γαλβανοστατικό δείγμα το ενεργειακό χάσμα είναι κοντά στα 3,2 ev ενώ στο ποτενσιοστατικό κοντά στα 2,75 ev εξαιτίας της μετατόπισης του φάσματος προς το ορατό.

4.2.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

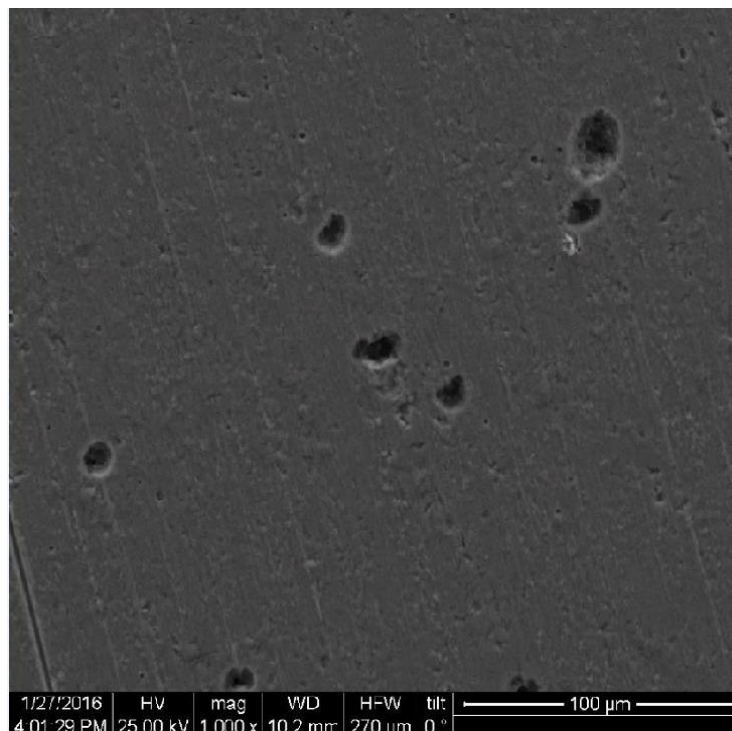
Εφόσον τελειώσαμε με τον χαρακτηρισμό των οπτικών και δομικών ιδιοτήτων των δειγμάτων μας από τα Raman και UV-vis σειρά έχει τώρα να μελετήσουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υμενίων μας. Αυτό θα γίνει με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Παρακάτω παραθέτω τις εικόνες που πήραμε για το γαλβανοστατικό και το ποτενσιοστατικό δείγμα που συνθέσαμε. Όσον αφορά το γαλβανοστατικό δείγμα δεν διακρίνονται νανοσωλήνες αλλά μοιάζει περισσότερο σαν να έχει ξεφλουδίσει το στρώμα της τιτανίας μας όπως και στο σχήμα 1.2 δ, ωστόσο αν είχαμε εστιάσει περισσότερο με το όργανο μπορεί να παρατηρούσαμε κάποιες μορφές νανοσωλήνων, όχι προσανατολισμένων ούτε με κάποια καθαρή μορφή όπως τους είδαμε παραπάνω ή όπως θα τους διακρίνουμε στο επόμενο κεφάλαιο αλλά τουλάχιστον καλύτερα απ' ότι φαίνονται τώρα. Άλλωστε όπως θα δούμε και στην φωτοκαταλυτική διεργασία τουλάχιστον για το γαλβανοστατικό δείγμα θα παρατηρήσουμε μια μικρή μείωση του ρύπου πράγμα που σημαίνει ότι μέσα από το ξεφλούδισμα ίσως να σχηματίστηκαν κάποιες μορφές νανοσωλήνων. Όσον πάλι αφορά το ποτενσιοστατικό δείγμα η μικρή εστίαση δεν μας επιτρέπει να αποφανθούμε για την ύπαρξη ή όχι νανοσωλήνων.



Σχήμα 4.6: Εικόνα SEM για το γαλβανοστατικό δείγμα σε μεγέθυνση x1000



Σχήμα 4.7: Εικόνα SEM για το γαλβανοστατικό δείγμα σε μεγέθυνση x10000

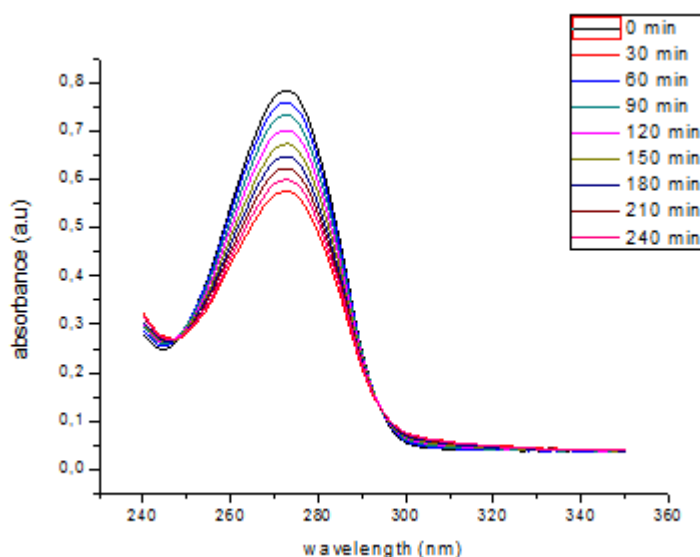


Σχήμα 4.8: Εικόνα SEM για το ποτενσιοστατικό δείγμα σε μεγέθυνση x1000.

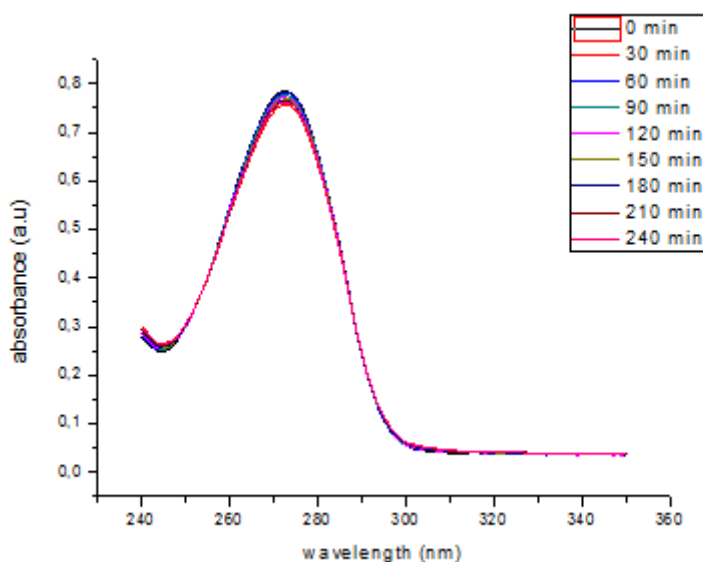
4.3 Φωτοκαταλυτική δράση

Για να μελετήσουμε την φωτοκαταλυτική δράση των νέων υμενίων μας φτιάξαμε τον ίδιο ρύπο που είχαμε και στα δείγματα αναφοράς. Διαλύσαμε 3,75 mg καφεΐνης σε 250

ml H₂O. Το μείγμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά σε μαγνητικό αναδευτήρα ώστε να ομογενοποιηθεί. Απ' αυτό το διάλυμα τώρα πήραμε 4 ml και το εκθέσαμε στον φωτοαντιδραστήρα UV ακτινοβολίας και είδαμε ότι είχε απορρόφηση στα 0,785 abs. Στην συνέχεια με τον ίδιο τρόπο όπως και στα δείγματα αναφοράς εκθέταμε το διάλυμα του ρύπου μας μαζί με τα υμένιά μας σε ακτινοβολία και έπειτα μετρούσαμε την απορρόφησή τους. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 4.9: Φωτοκατάλυση ρύπου καφεΐνης με χρήση των νανοσωλήνων Cu-TiO₂ που αναπτύχθηκαν γαλβανοστατικά.



Σχήμα 4.10: Φωτοκατάλυση ρύπου καφεΐνης με χρήση των νανοσωλήνων Cu-TiO₂ που αναπτύχθηκαν ποτενσιοστατικά

Παρατηρούμε λοιπόν κοιτώντας τα δυο γραφήματα ότι ο χαλκός δεν είχε καμία επίδραση στην φωτοκαταλυτική διαδικασία εφόσον στο μεν γαλβανοστατικό δείγμα ο ρύπος μειώθηκε αλλά όχι περισσότερο απ' ότι στο δείγμα αναφοράς που δεν είχε προσμίξεις χαλκού. Πιο συγκεκριμένα μετά από 4 ώρες φωτοκαταλυτικής δράσης η απορρόφηση έπεσε στα 0,577 abs σε αντίθεση με το δείγμα αναφοράς που είχε πέσει στα 0,407 abs. Στο δε ποτενσιοστατικό δείγμα δεν υπήρξε παρά μόνο μια πολύ μικρή μείωση της απορρόφησης σαν να μην υπήρχε φωτοκαταλύτης στο διάλυμα, πράγμα που υποδηλώνεται και από τις μικρές εντάσεις που φαίνονται στο Raman δηλωτικό στοιχείο της μικρής ύπαρξης οξειδίου. Πιθανότατα βέβαια ιδιαίτερα στο ποτενσιοστατικό δείγμα να εξατμίζεται κατά την ακτινοβόληση το διάλυμά μας και για αυτό να μην έχουμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ TiO₂ ΜΕ ΧΑΛΚΟ - ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ

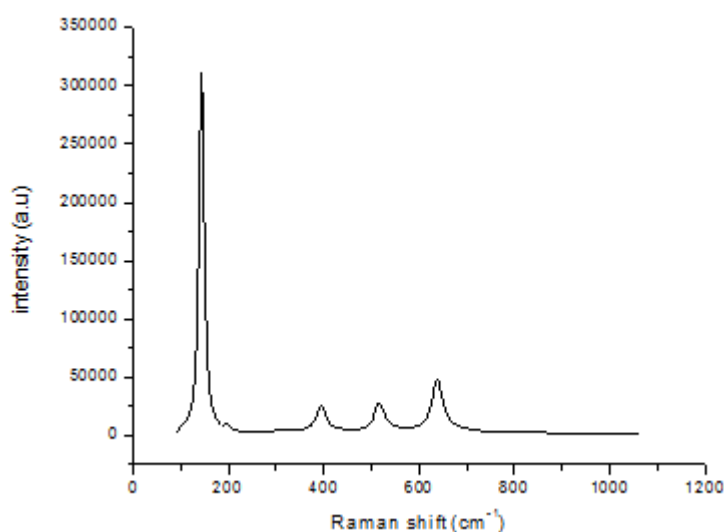
5.1 Περιγραφή της μεθόδου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράψαμε το πώς μπορούμε να συνθέσουμε νανοσωλήνες TiO₂ με προσμίξεις χαλκού χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης . Στο παρόν κεφάλαιο τώρα θα περιγράψουμε πως μπορούμε να προσθέσουμε ιόντα χαλκού σε νανοσωλήνες TiO₂ με την μέθοδο του εμποτισμού. Αρχικά διαλύσαμε 0,375 gr νιτρικού χαλκού σε 10 ml νερού και αναδεύοντάς το για 60 λεπτά ώστε να ομογενοποιηθεί σχηματίσαμε διάλυμα συγκέντρωσης C=0,2M. Υστέρα διαβρέξαμε την επιφάνεια ενός από τα υμένα TiO₂ που είχαμε συνθέσει εξ' αρχής όπως αναφέραμε και στο τρίτο κεφάλαιο και αφήσαμε το δείγμα μας για 2 ώρες. Έπειτα από αυτά πήραμε 0,5 ml από το προηγούμενο πυκνό διάλυμα των 0,2 M και το αναδεύσαμε με 9,5 ml νερού. Με αυτόν τρόπο δημιουργήσαμε ένα πιο αραιωμένο διάλυμα νιτρικού χαλκού συγκέντρωσης 0,01 M. Κατόπιν ρίξαμε ένα υμένιο TiO₂ στο αραιωμένο διάλυμα και το υποβάλαμε στην διαδικασία των υπερήχων για 5 λεπτά .Τέλος ξεπλύναμε τα δείγματά μας με αιθανόλη και τα βάλουμε σε φούρνο για 2 ώρες ώστε να φτάσουν τους 450°C με βήμα 10°C /min. Έτσι έχουμε δυο δείγματα το ένα πιο πυκνό και το άλλο πιο αραιό. Αυτή ήταν η διαδικασία της μεθόδου του εμποτισμού πλέον είμαστε σε θέση να αναλύσουμε τα δείγματά μας ως προς τις ιδιότητες τους μέσω των οργάνων που χρησιμοποιήσαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια.

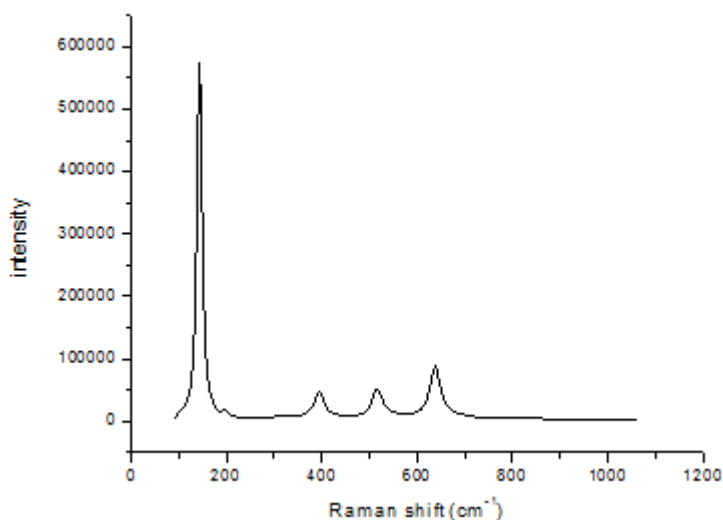
5.2 Χαρακτηρισμός και ανάλυση δειγμάτων

5.2.1 Φασματοσκοπία Raman

Όπως πάντα ξεκινάμε με την φασματοσκοπία Raman ώστε να αναλύσουμε τις δομικές ιδιότητες των υμενίων μας και να ελέγξουμε αν φαίνεται η πρόσμιξη του χαλκού στους νανοσωλήνες μας. Στα παρακάτω γραφήματα εμφανίζονται τα φάσματα Raman για το πυκνό και αραιό μας δείγμα.



Σχήμα 5.1: Φάσμα Raman για το δείγμα νανοσωλήνων TiO_2 σε πυκνό διάλυμα νιτρικού χαλκού

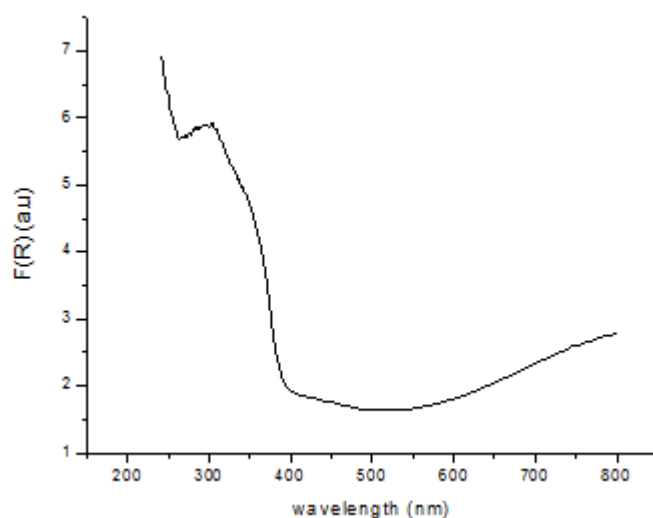


Σχήμα 5.2: Φάσμα Raman για το δείγμα νανοσωλήνων TiO_2 σε αραιό διάλυμα νιτρικού χαλκού

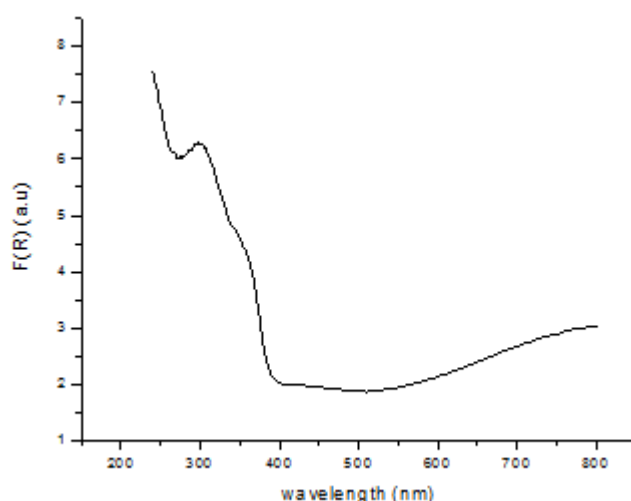
Είναι φανερό ότι και τα δύο δείγματα μας έχουν κρυσταλλωθεί στην φάση του ανατάση εφόσον παρουσιάζουν τις 5 αναμενόμενες κορυφές. Ωστόσο όπως και στα φάσματα του προηγούμενου κεφαλαίου δεν εμφανίζονται κορυφές που να υποδηλώνουν την παρουσία χαλκού. Μια πιθανή εξήγηση είναι οι κορυφές της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση να υπερκαλύπτονται οποιεσδήποτε άλλες. Τέλος η διαφορά στην ένταση του σήματος οφείλεται στην διαφορά της ποσότητας του κρυσταλλικού TiO_2 των δυο δειγμάτων.

5.2.2 Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-VIS

Έπειτα από την μελέτη Raman σειρά έχει να αναλυθούν τα δείγματά μας με το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού ώστε να ανακαλύψουμε αν έχει διευρυνθεί το ενεργειακό χάσμα τόσο ώστε να μπορεί να απορροφά και στο ορατό τμήμα της ακτινοβολίας . Έτσι λοιπόν μέσω του φασματοφωτομέτρου έχουμε την συνάρτηση Kubelka-Munk - $F(R)$ συναρτήσει του μήκους κύματος για τα δύο δείγματά μας (πυκνό και αραιό) .

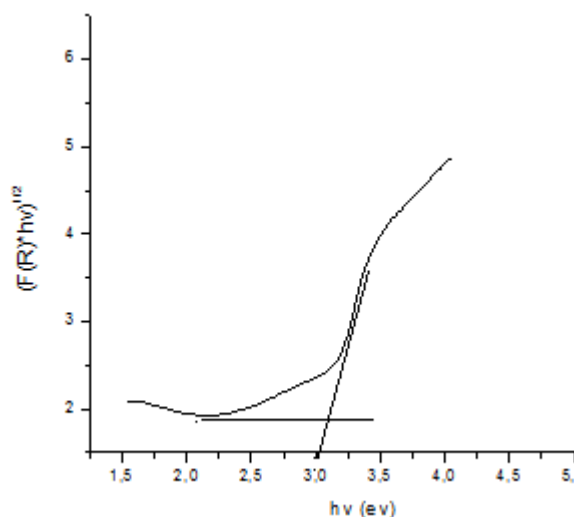


Σχήμα 5.3: Οπτική απορρόφηση $F(R)$ συναρτήσει του μήκους κύματος λ για το δείγμα νανοσωλήνων στο πυκνό διάλυμα νιτρικού χαλκού.

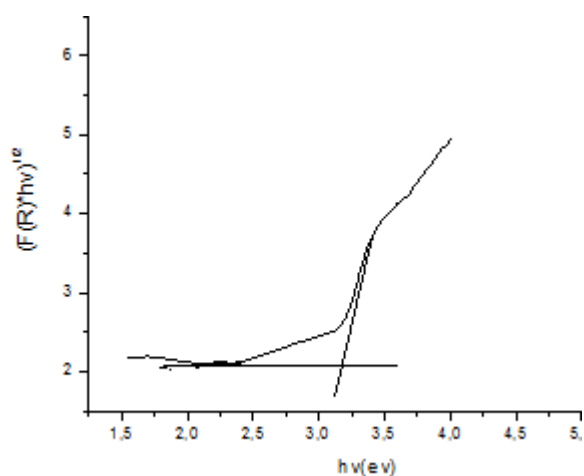


Σχήμα 5.4: Οπτική απορρόφηση $F(R)$ συναρτήσει του μήκους κύματος λ για το δείγμα νανοσωλήνων στο αραιό διάλυμα νιτρικού χαλκού.

Παρατηρούμε λοιπόν κοιτάζοντας τα δυο παραπάνω γραφήματα ότι δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους αλλά ακόμα και συγκρινόμενα με τα δείγματα αναφοράς ούτε εκεί βλέπουμε τις διαφορές που θα θέλαμε . Πιο συγκεκριμένα βλέπουμε ότι δεν διευρύνθηκε το φάσμα απορρόφησης στο διάστημα των 400– 500 nm που θα θέλαμε οπότε υποθέτουμε κιόλας ότι δεν θα μειώθηκε ούτε το ενεργειακό χάσμα. Βλέπουμε παρόλα αυτά ότι αυξάνεται η απορρόφηση μετά τα 600 nm πράγμα όμως το οποίο δεν μας ενδιαφέρει διότι οφείλεται στο μεταλλικό υπόστρωμα της πιτανίας όπως ακριβώς συνέβαινε και στα δείγματα αναφοράς στο διάστημα των 400 με 500 nm. Παρακάτω παραθέτω και τα γραφήματα από τα οποία θα υπολογιστούν τα ενεργειακά χάσματα μετατρέποντας τους άξονες σε $(F(R)h\nu)^{1/2}$ συναρτήσει της ενέργειας $h\nu$.



Σχήμα 5.5: Γραφική αναπαράσταση της ποσότητας $[F(R)h\nu]^{1/2}$ συναρτήσει $h\nu$, για το δείγμα νανοσωλήνων στο πυκνό διάλυμα νιτρικού χαλκού.

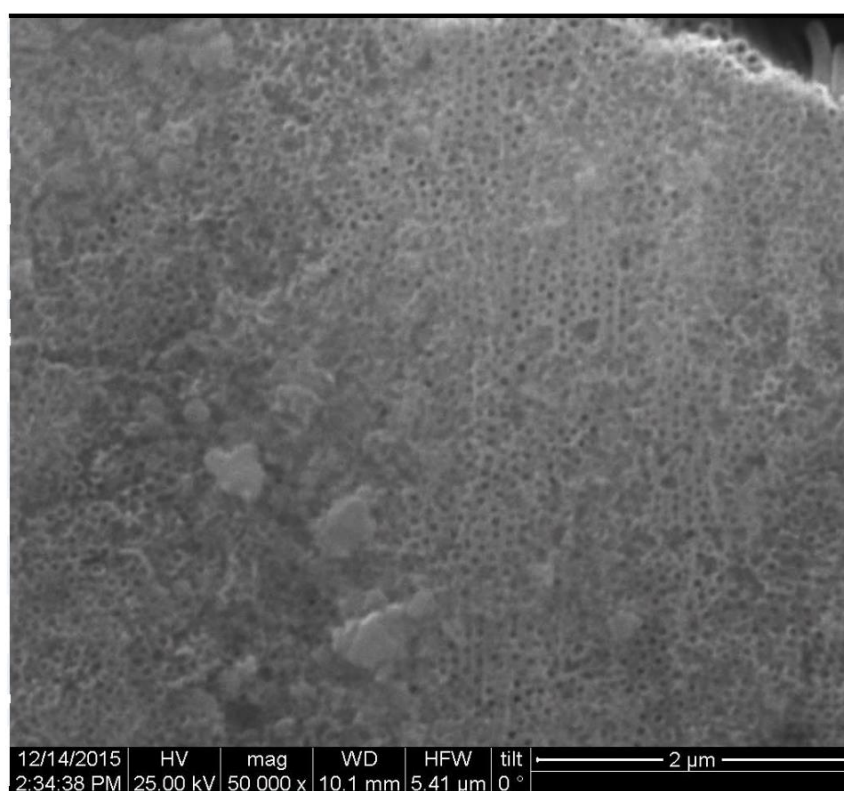


Σχήμα 5.6: Γραφική αναπαράσταση της ποσότητας $[F(R)h\nu]^{1/2}$ συναρτήσει $h\nu$, για το δείγμα νανοσωλήνων στο αραιό διάλυμα νιτρικού χαλκού.

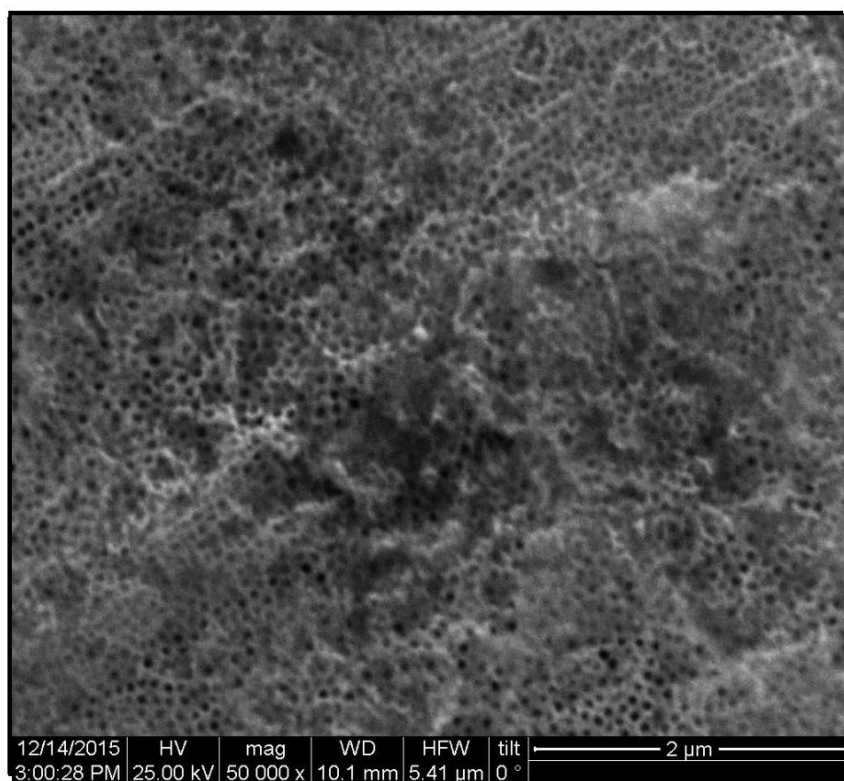
Παρατηρώντας λοιπόν τα παραπάνω δυο γραφήματα και συγκρίνοντάς τα με τα αντίστοιχα των δειγμάτων αναφοράς επιβεβαιώνεται η σκέψη περί της μη μείωσης του ενεργειακού χάσματος καθώς και σε αυτά τα δείγματα έχουμε ενεργειακό χάσμα περίπου 3,2 ev. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν έχει γίνει επιτυχής και αρκετή πρόσμιξη ιόντων χαλκού.

5.2.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Τέλος είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μερικές εικόνες από τα δείγματα που συνθέσαμε και να μελετήσουμε τις μορφολογικές διαφορές που πιθανόν να έχουν από τα δείγματα στα οποία δεν προστέθηκαν ιόντα χαλκού. Διακρίνουμε λοιπόν και στις δύο εικόνες αλλά κυρίως στην πρώτη (πυκνό διάλυμα) ότι οι νανοσωλήνες μας έχουν καλυφθεί από ένα λευκό στρώμα και έτσι σε πολλά σημεία δεν φαίνονται καν. Γενικά δεν φαίνεται κάπου η παρουσία χαλκού σε κανένα από τα δυο δείγματα εκτός από ορισμένες περιοχές που φαίνονται κάποια λευκά σημεία γύρω από τους νανοσωλήνες.



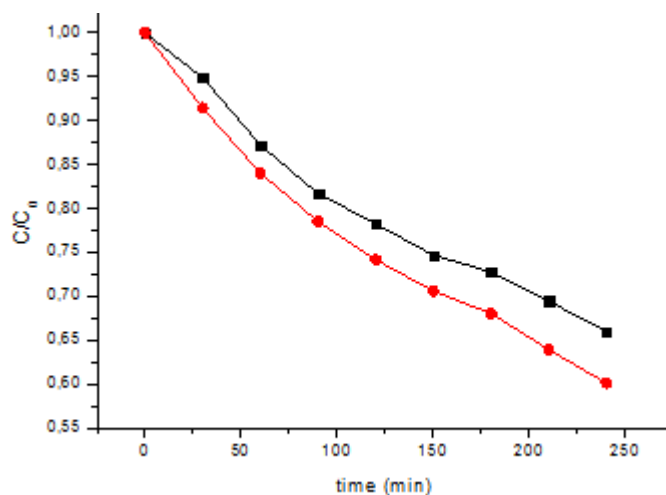
Σχήμα 5.7: Εικόνες SEM του δείγματος που εμβάπτιστηκε σε πυκνό διάλυμα



Σχήμα 5.8: Εικόνες SEM του δείγματος που εμβαπτίστηκε σε αραιό διάλυμα

5.3 Φωτοκαταλυτική δράση

Όπως πάντα αφήσαμε στο τέλος την φωτοκαταλυτική διαδικασία η οποία είναι ακριβώς ίδια με τα προηγούμενα κεφάλαια δηλαδή φωτοκαταλύσαμε ένα ρύπο καφεΐνης με τα δείγματά μας υποβάλλοντάς τον σε ακτινοβολία UV για 30 λεπτά και έπειτα μετρούσαμε την απορρόφηση του. Παρακάτω παρατίθεται το γράφημα μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου και για τα δύο δείγματα (αραιό και πυκνό).



Σχήμα 5.9: Φωτοκατάλυση καφεΐνης για τα δείγματα νανοσωλήνων που εμβολπίστηκαν στο αραιό (**κόκκινο**) και πυκνό (μαύρο) διάλυμα νιτρικού χαλκού.

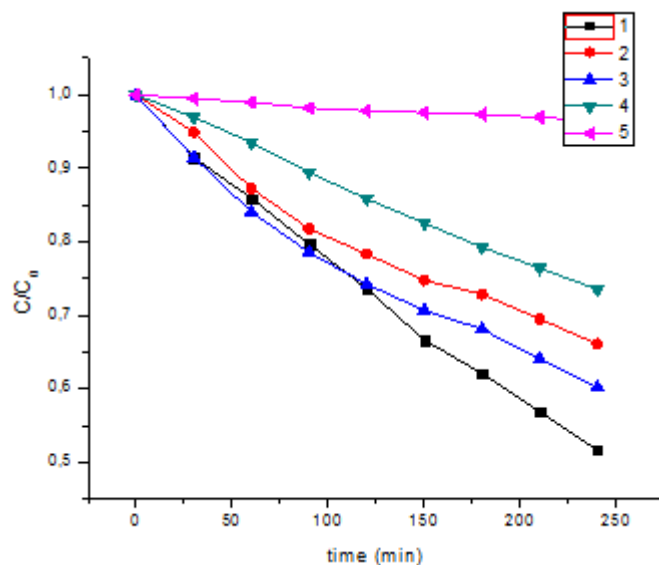
Παρατηρούμε λοιπόν ότι δεν μειώνεται ο ρύπος μας περισσότερο απ' όσο μειώθηκε στο δείγμα χωρίς την πρόσμιξη χαλκού όπως επίσης βλέπουμε ότι μειώθηκε περισσότερο στην περίπτωση του δείγματος που εναποτέθηκε στο αραιό διάλυμα απ' ότι στο πυκνό. Προκύπτουν λοιπόν προβληματισμοί για το κατά πόσο επίδρασε ο χαλκός στους νανοσωλήνες μας εφόσον περιμέναμε τα ακριβώς αντίθετα συμπεράσματα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η τροποποίηση που επιδιώξαμε ήταν μάλλον ασθενής και θα έπρεπε να βάζαμε περισσότερο νιτρικό χαλκό, αλλιώς θα μπορούσαμε να τοποθετούσαμε τα υμένιά μας μετά την διαδικασία του εμποτισμού σε διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4) ώστε τα ιόντα που λειτουργούν σαν κέντρα επανασύνδεσης να απομακρύνονται και να γίνονται ουδέτερα με αποτέλεσμα να μειώνονται τα κέντρα επανασύνδεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία είχαμε ως στόχο να δημιουργήσουμε υμένα αποτελούμενα από συστάδες νανοσωλήνων TiO_2 με την μέθοδο ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης καθώς επίσης και να τροποποιήσουμε νανοσωλήνες TiO_2 προσθέτοντας ιόντα χαλκού με δύο διαφορετικές μεθόδους, τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης και τη μέθοδο του εμποτισμού. Κατόπιν μελετήσαμε τα δείγματά μας με φασματοσκοπία Raman, με μετρήσεις διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες TiO_2 χωρίς προσμίξεις χαλκού παρατηρήσαμε την ανάπτυξη κάθετα προσανατολισμένων νανοσωλήνων με μήκος 2, 5, 10, 15 μm και 20 μm ανάλογα με τον χρόνο και το είδος της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης (ποτενσιοστατικά ή γαλβανοστατικά). Εμείς όμως ασχοληθήκαμε μόνο με νανοσωλήνες 10 μm διότι προηγούμενα πειράματα έχουν δείξει ότι αυτοί έχουν την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Μέσω φασματοσκοπίας Raman παρατηρήσαμε ότι τα υμένα μας αφού ανοιπήθηκαν στους 450 °C κρυσταλλώθηκαν στην φάση του ανατάση εφόσον παρουσίαζαν κορυφές στα 143, 198, 396, 516 και 634 cm^{-1} . Τις ίδιες κορυφές παρουσίαζαν και όλοι οι νανοσωλήνες που τροποποιήθηκαν με ιόντα χαλκού ανεξαρτήτως από τη μέθοδο τροποποίησης. Στην συνέχεια, υποβάλλαμε τα δείγματά μας σε πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ρύπου καφεΐνης ακτινοβολώντας τα με υπεριώδες φως. Παρατηρήσαμε λοιπόν την μείωση έως και 50% του ρύπου στην περίπτωση των νανοσωλήνων χωρίς προσμίξεις.

Ο λόγος για την εισαγωγή μεταλλικών στοιχείων χαλκού ήταν η επιδίωξη περαιτέρω αύξησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης εφόσον θα διευρυνόταν το οπτικό φάσμα απορρόφησης και θα διαχωρίζονταν ευκολότερα οι φορείς e^-/h^+ , ωστόσο τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας έδειξαν ότι είχαμε τα αντίθετα αποτελέσματα καθώς μειώθηκε η απόδοση. Επίσης, δεν παρατηρήσαμε διεύρυνση προς το ορατό του φάσματος απορρόφησης και ως εκ' τούτου δεν μειώθηκε το ενεργειακό χάσμα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούν γιατί δεν αυξήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση με την εισαγωγή μεταλλικών στοιχείων χαλκού. Παρακάτω παρατίθεται ένα συνολικό γράφημα ποσοστού μείωσης του ρύπου χρησιμοποιώντας όλα τα δείγματά μας. Βλέπουμε λοιπόν ότι τα δείγματα που συντέθηκαν με την μέθοδο του εμποτισμού είχαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση απ' ότι αυτά που συντέθηκαν με την μέθοδο ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης. Πιθανές εξηγήσεις γιατί δεν είχαμε τα αποτελέσματα που περιμέναμε είναι ότι στη μεν ηλεκτροχημική μέθοδο χρειαζόμασταν περισσότερο φθόριο για να υπάρχει μια σταθερή αναλογία στην δημιουργία και στην διάλυση οξειδίων, στη δε μέθοδο εμποτισμού η έλλειψη του αναγωγικού παράγοντα

βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4) έπαιξε καταλυτικό ρόλο. Και για τις δύο περιπτώσεις βέβαια προτείνεται μεγαλύτερη προσθήκη ιόντων χαλκού.



Σχήμα 6.1: Φωτοκατάλυση καφεΐνης για τα δείγματα με 1) νανοσωλήνες χωρίς προσμίξεις, 2) νανοσωλήνες που εμβαπτίστηκαν στο πυκνό διάλυμα, 3) νανοσωλήνες που εμβαπτίστηκαν στο αραιό διάλυμα, 4) γαλβανοστατικά τροποποιημένους νανοσωλήνες, 5) ποτενσιοστατικά τροποποιημένους νανοσωλήνες.

Τέλος προτείνεται σε μελλοντικά πειράματα τροποποίησης νανοσωλήνων να γίνει πρόσμιξη χαλκού και με μη μεταλλικά στοιχεία.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surf. Sci. Rep. **63** (2008) 515.
2. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414** (2001) 338.
3. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Photogenration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces*, Nature **388** (1997) 431.
4. X. Chen, A. Selloni, *Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials*, Chem. Rev. **114** (2014) 9281.
5. 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.
6. P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: synthesis and applications*, Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 2904.
7. V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, *Micro-Raman spectroscopy on self-assembled anodized TiO₂ nanotube arrays*, J. Phys. Chem. C. **112** (2008) 12687.
8. A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, *Annealing effects on the photoresponse of TiO₂ nanotubes*, Phys. Stat. Sol. (a) **203** (2006) R28.
9. T. Stergiopoulos, A. Ghicov, V. Likodimos, D. S. Tsoukleris, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, *Dye-sensitized solar cells based on thick highly ordered TiO₂ nanotubes produced by controlled anodic oxidation in non-aqueous electrolytic media*, Nanotechnology **19** (2008) 235602.
10. Κοντος Αθανάσιος, *Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπεριδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου*, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ (2009).
11. D. Zhang, *Enhanced photocatalytic activity for titanium dioxide by co-modification with copper and iron*, Trans. Met. Chem. **35** (2010) 933.
12. H. Zhang, G. Chen, D. W. Bahnemann, *Photoelectrocatalytic materials for environmental applications*, J. Mater. Chem. **19** (2009) 5089.
13. Α. Καραντώνης, *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημεία-Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική*, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ (2011).
14. J. M Macak, H. Tsuchiya, A.Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **11** (2007) 3.
15. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase TiO₂*, J. Raman Spectrosc. **7** (1978) 321.

16. U. Balachandran, N. G. Eror, *Raman spectra of titanium dioxide*, J. Solid State Chem. **42** (1982) 276.
17. Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter, W. Guo, *Micro Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO₂ powders prepared by vapor hydrolysis*, J. Mater. Res. **13** (1998) 2602.
18. G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rogers, J. M. Seakins, *The Raman spectrum of brookite TiO₂*, J. Raman Spectrosc. **26** (1995) 57.