ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΡΗΣΤΟΣ Ε. ΚΑΡΠΕΡΑΚΗΣ
Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Χ. Αργυρούσης
Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2016

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΡΗΣΤΟΣ Ε. ΚΑΡΠΕΡΑΚΗΣ
Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2016

(κενή σελίδα)

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, κύριο Χ. Αργυρούση, αναπληρωτή καθηγητή της σχολής Χημ/Μηχ του Ε.Μ.Π. , για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα αλλά και για την καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο τεχνολογίας ανόργανων υλικών. Πρέπει επίσης να ευχαριστήσω την Marta Stucchi, υποψήφια διδάκτορα στο πανεπιστήμιο του Μιλάνο και συνεργάτιδα του ΕΤΑΥ για την πολύτιμη βοήθεια της σχετικά με τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των παρασκευασμένων υλικών. Θα ήθελα επίσης να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον πατέρα μου, Μανώλη Καρπεράκη, και στον κύριο Γιώργο Μελενεκλή, συνάδελφοι ηλεκτρολόγοι στο επάγγελμα, που με τις γνώσεις και την εμπειρία τους προσέφεραν μεγάλη βοήθεια στον σχεδιασμό και την κατασκευή της φωτοκαλυτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία. Άλλο ένα μεγάλο ευχαριστώ πρέπει να πω στην αδερφή μου, Αγγελίνα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που προσέφερε σε υπολογιστικά θέματα και στην συγγραφή της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω του συνάδελφους μέσα στο εργαστήριο και φίλους, Θανάση Πλήκα και Νεφέλη Παπαδοπούλου για την βοήθεια τους στην διεξαγωγή πειραμάτων και στην επίλυση προβλημάτων - δυσκολιών που προέκυπταν κατά καιρούς.

(κενή σελίδα)

Περιεχόμενα

Λίστα γραφημάτων

Περίληψη

Η χρήση χρωστικών σε συνδυασμό με χημικά για βαφή προϊόντων χρησιμοποιούνται από διαφορές βιομηχανίες και βιοτεχνίες μεταποίησης όπως πλαστικών, ένδυσης κ.α παράγοντας τεράστιες ποσότητες υδάτινων λυμάτων που τελικώς απορρίπτονται στο περιβάλλον προκαλώντας καταστροφικές συνέπειες. Έτσι η επεξεργασία και η αποδόμηση των παραπάνω ρύπων κρίνεται αναγκαία πριν από την απόρριψη τους για την προστασία του περιβάλλοντος και την ευημερία της κοινωνίας.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση ανήκει στις Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης και χρησιμοποιείται κατά κόρων για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων αλλά και αέριων ρύπων που εμπεριέχουν οργανικά κυρίως μόρια. Η εμπορική νανομετρική τιτανία, P25 είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους φωτοκαταλυτές και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στην αποδόμηση υδάτινων οργανικών λυμάτων. Παρά όλα αυτά μειονεκτεί από άποψη φωτοκαταλυτικής απόδοσης στο ορατό φάσμα της Η/Α, είναι δυσκολότερο να διαχειριστεί λόγω του μικρού μεγέθους της ενώ παράλληλα εγκυμονεί κινδύνους για τον άνθρωπο καθώς τα νανοσωματίδια θεωρούνται επικίνδυνα σε σχέση με τα μικροσωματίδια, και σχετίζονται ιδιαίτερα με την παρουσία καρκίνου του πνεύμονα. Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων είναι αναγκαίο να παρασκευαστούν και να δοκιμαστούν ως φωτοκαταλύτες νέα υλικά. Η επιστράτευση υπερήχων υψηλής ενέργειας για την τροποποίηση κεραμικών επιφανειών με την διακόσμηση μεταλλικών νανοσωματίδιων θεωρείται μια καλή, γρήγορή, ευέλικτη και αποδοτική προσέγγιση για την σύνθεση φωτοκαταλυτών .

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε χρήση υπερήχων για την διακόσμηση της επιφάνειας της εμπορικής μικρομετρικής τιτανίας Kronos1077 με μεταλλικά σωματίδια αργύρου. Κατόπιν έγινε μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του παρασκευασθέντος υλικού σε σχέση με τον μη τροποποιημένο Kronos1077, με την χρήση του δείκτη-χρωστική Μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB). Παράλληλα εξετάστηκαν συγκεκριμένοι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία όπως είναι το pH του φωτοκαταλυόμενου συστήματος και η ποσότητα του καταλύτη. Η παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο για φωτοβόληση με UV-A όσο και με τεχνητή ακτινοβολία ορατού φάσματος. Ο παρασκευασμένος καταλύτης έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, κατάφερε να αποδομήσει σχεδόν το 80% του διαλύματος MB με το αντίστοιχο ποσοστό για τον μη τροποποιημένο καταλύτη να φτάνει το 70% στον ίδιο χρόνο. Αντίστοιχα αποτελέσματα, με χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης, παρουσιάστηκαν και στην περίπτωση όπου το σύστημα προς φωτοκατάλυση ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία τεχνητού λευκού φωτός.

Λέξεις-Κλειδιά: Φωτοκατάλυση, Μπλε του μεθυλενίου, Ηχοχημεία, Υπέρηχοι Kronos1077, UV-A, Visible light

Extended Abstract

Synthetic organic dyes comprise a significant part of industrial water effluents, as they are discharged in abundance by many manufacturing industries (e.g. textile industries). The potential carcinogenic properties of these dyes render their safe disposal a major environmental concern. The colored wastewater in the presence of the aforementioned dyes is a major cause of eutrophication and production of hazardous byproducts through processes such as oxidation, hydrolysis, or other chemical reactions taking place in the wastewater phase. The colored wastewater release in the ecosystem may also block both sunlight penetration and oxygen dissolution, which are essential for energy intake and the preservation of aquatic life. Thus there is a dire need to treat these colored effluents before discharging them into various water bodies. For the safe removal of dye pollutants, traditional physical techniques (adsorption on activated carbon, ultrafiltration, reverse osmosis, coagulation by chemical agents, ion exchange on synthetic adsorbent resins, etc.) can generally be used efficiently. Nevertheless, they are non-destructive for the pollutant, since they merely transfer the organic compounds from liquid to another phase, thus causing secondary pollution. Consequently, costly regeneration of adsorbent materials and post-treatment of solid-wastes, which are expensive operations, are mandated. Due to the large degree of aromatics present in dye molecules and the stability of modern dyes, conventional biological treatment methods (Cyclic Activated Sludge System) are ineffective for decolorization and degradation.

Lately, Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as photochemical processes, Fenton, photo-Fenton, Fenton-like, ozonation and photocatalysis, are being applied to treat dye effluents with encouraging results. AOPs were based on the generation of very reactive species such as hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH$), that oxidize a broad range of pollutants quickly and non-selectively. Among AOPs, heterogeneous photocatalysis appears as the most promising pollutant destructive technology. Heterogeneous photocatalytic processes involve irradiation– usually UV-A (λ= 320 – 400 nm) or solar irradiation, in the presence of a semiconductor acting as a catalyst for the production of free hydroxyl radicals. The basic mechanism for generating $^{\bullet}OH$ involves the adsorption of a photon, the generation of an electron-hole pair ($e_{cb}^{-} + h_{vb}^{+}$) and subsequently the production of $^{\bullet}OH$. The photo-generation of a hole-electron pair is a reversible process and it can therefore correspondingly diminish the rate of $^{\bullet}OH$ production. The generated electrons react with adsorbed oxygen and this inhibits the recombination step. In the absence of a surface e^- acceptor species recombination of the hole-electron pair proceeds very fast. The photogenerated holes can oxidize the organic molecule to form R^+, or react with OH^- or H_2O, thus oxidizing them into $^{\bullet}OH$ radicals. Together with other highly oxidant species (peroxide radicals) they are reported in the literature to be responsible for the heterogeneous photodecomposition of organic substrates as dyes.

Considering efficient photocatalysts, nanometric commercial Titania (Degussa P25), is one of the most promising materials due to its potent photocatalytic properties. However, it strongly suffers from a low photocatalytic activity when employed under visible light, while also exhibiting a positive correlation with the appearance of human lung cancer, attributed to the presence of respirable, nano-sized particles. To overcome these problems, new materials need to be produced and tested for their photocatalytic properties. Utilizing high energy ultrasounds (US), in order to modify the surface of a ceramic substrate with metallic nanoparticles, is considered an easy, fast and effective approach for synthesizing photocatalysts and increase their photocatalytic potential in the visible range.

In the present thesis, a sonochemical procedure exploiting high energy ultrasounds was used in order to obtain decoration (10% W/W) of Ag metallic nanoparticles (NPs) on the surface of commercial micrometric Titania Kronos 1077 (100% anatase, average crystallite size: 110nm, E_g=3.2eV). To investigate the photocatalytic activity of the prepared sample the molecule of Methylene Blue dye was used. A parametric study of the photocatalytic oxidation was carried out, accounting for variable pH and amount of employed catalyst. Tests were conducted both under UV-A light and artificial visible light.

To ensure the decoration of silver NPs on the titanium dioxide substrate two different solutions were prepared. The first solution (A) contains the silver precursor $AgNO_3$ (Sigma Aldrich, 99.0%), PVP (polyvinylpyrrolidone, Sigma Aldrich, 99.0%), TiO_2 Kronos 1077 and dist. H_2O. The second solution (B) contains $NaBH_4$ (Sigma Aldrich, 99.0%) and dist. H_2O. First, solution A was treated by US generated using a VCX 750 by SONICS®, utilizing a 200W US generator and a sonication extension horn (US frequency: 20 kHz) of 13 mm diameter and maintaining the temperature at 30°C using a heating circulator for 10 minutes with 33.0% amplitude and an intensity of $30Wcm^{-2}$. Without stopping sonication, solution B was then mixed with solution A and sonication continued for one hour. The presence of $NaBH_4$ acts as a reducing agent on the silver precursor molecules while PVP, which acts as a surfactant, plays a crucial role on the morphology and size of the final product. Ultrasound is fundamental for both the formation of NPs from the precursor and for their optimal distribution on the TiO_2 support surface. Indeed, ultrasonic irradiation speeds up the diffusion of solute in the reaction system, as well as influences the selective adsorption of the surfactant on silver, thus inducing elongation or compression in defined directions, affecting the particles morphology. Moreover, the use of US allows working in conditions that do not require high temperatures and thus they are not energy intensive. Finally, the sonicated mixture is centrifuged in order to remove the solvent and it is then washed with dist. water. After centrifugation, the obtained slurry mixture was put in an oven for two hours at 400 °C.

XRD analysis of the modified sample showed that surface decoration does not affect the structural properties of Kronos 1077. The XRD pattern exhibits the peaks characteristic of the anatase phase [ICDD anatase file no. 21-1272]. The TEM analysis of bare Kronos 1077 shows that it is characterized by an average crystallites dimensions lying in the 100–150nm range. Respectively, the decorated sample exhibits the main morphological features typical of the parent Kronos system, with an average Ag nanoparticle size on the Kronos surface lying in the 10–30nm range.

In order to test the photocalytic properties of the prepared sample, compared to the bare one, and examine certain parameters that effect the degradation of Methylene Blue molecule (pH, catalyst loading), a photocalytic apparatus was designed and build in the lab. The experiments were carried out in a glass vessel of 120ml, transparent to UV-A irradiation. A total of 6 lamps, 11W each, were placed above the vessel either for UV-A (PL-S 11W/10/2P 1CT, λ_{max}=365nm) or for VL, (PL-S 11W/865/2P 1CT, λ_{max}=545nm) irradiation. Since dyes are colored in nature, it is straightforward to monitor their color change during the course of the experiment. In photocatalytic studies, the sample is typically exposed to UV or VL irradiation for a given time period and the changes in solution property (such as color) are observed by a spectrophotometer. To monitor the photodegradation of the dye a sample of the solution after irradiation is transferred to a cuvette and subjected to absorption studies on a UV-Vis spectrophotometer (U-5100 Hitachi). The degree of decoloration (τ) is then calculated from the decrease of absorbance of the dye solution at its maximum absorption wavelength as follows: $\tau = \left[1 - \frac{A_i}{A_0}\right] \times 100$ where, A_0 and A_i are the absorbance values of the dye solution, before and after irradiation respectively. After each measurement the sample is returned back to the glass vessel. The MB removal was studied by monitoring the degradation of the MB dye in an aqueous solution (100ml, 2×10^{-5}M), under continuous stirring and exposure to UV-A light irradiation or visible light (VL). The characteristic absorption at 663 nm was used to determine the MB concentration. In the experiments regarding the photodegradation efficiency of MB, as affected by the initial pH of the solution, the catalyst loading was kept constant at 2 mg and pH varied from the natural pH at 5.8 to 4 and 2. Respectively, the experiments regarding the catalyst loading, the pH of the suspension was fixed and kept constant at pH value 4 and the catalyst loading varied between 1, 2 and 3 mg.. Before starting each experiment the prepared suspension was put in an ultrasonic bath for 30 minutes under dark conditions to ensure the best possible distribution of the catalysts particles in the solution and a maximum absorption of the dye molecules onto the catalyst surface. A benchmark absorption spectrum, before irradiation, was obtained. Subsequently, the lamps were turned on and the experiments lasted for one hour of illumination, taking measurements of the absorption spectra at specific time intervals during the illumination process.

The photocatalytic studies under different pH solutions showed that at lower pH values the photocatalytic oxidation is enhanced. The variation in solution pH changes the surface charge of TiO_2 particles and shifts the potentials of the catalytic reactions taking place. The surface of Titania will remain positively charged in an acidic medium and negatively charged in an alkaline medium because of protonation or deprotonation respectively. Therefore as the pH value decreases, the reaction between the photogenarated h_{vb}^{+} and the negative hydroxyl molecules OH^{-} is predominant, due to electrostatic attractions, causing the formation of more hydroxyl radicals $^{\bullet}OH$ resulting in a faster degradation rate for MB. Respectively, the increase of the catalyst loading in the solution improves the photooxidation of MB due to the increased number of active sites on the photocatalyst surface thus causing an increase in the number of $^{\bullet}OH$ radicals, which can take part in the actual discoloration of the dye solution. A similar pattern but much lower degradation percentages were observed under VL irradiation. The above was anticipated due to the present low photons energy causing a reduced electron-hole pair generation and resulting in a decreased rate of formation for $^{\bullet}OH$ radicals and eventually to a lower photocatalytic oxidation of MB. In every examined case, the decorated sample with Ag NPs exhibited better photocatalytic activity than the unmodified, bare Kronos 1077. Species like metals NPs on the catalyst surface are able to act as an electron trap, reducing the electron–hole recombination rate, and also increase the number of active sites on the surface of the catalyst, causing the formation of more $^{\bullet}OH$ radicals, leading to higher oxidation rates. Summarizing the results, the decorated sample achieved to degrade almost 80% of the initial dye concentration, under pH value 2 (2mg catalyst) or with 3mg catalyst loading (pH=4) under one hour of UV-A irradiation, whereas bare Kronos 1077 degraded 73% and 67% respectively. Under VL irradiation, Kronos1077/Ag achieved a 34% degradation under pH value 2 (2mg catalyst) and a 24% using 3 mg catalyst loading (pH=4) while bare Kronos achieved almost 20% in both cases.

Through the innovations introduced by sonochemistry, it was possible to obtain a novel process of surface decoration for a pigmentary micro-TiO_2. This modification method was observed to improve the photocatalytic activity of the material, in particular under the visible light, where bare TiO_2 was found to be a less effective photocatalyst. Significant differences in decolorization and degradation rates were found depending on system parameters. With proper combinations of TiO_2 loading and initial pH, decolorization and degradation efficiencies can reach a maximum potential.

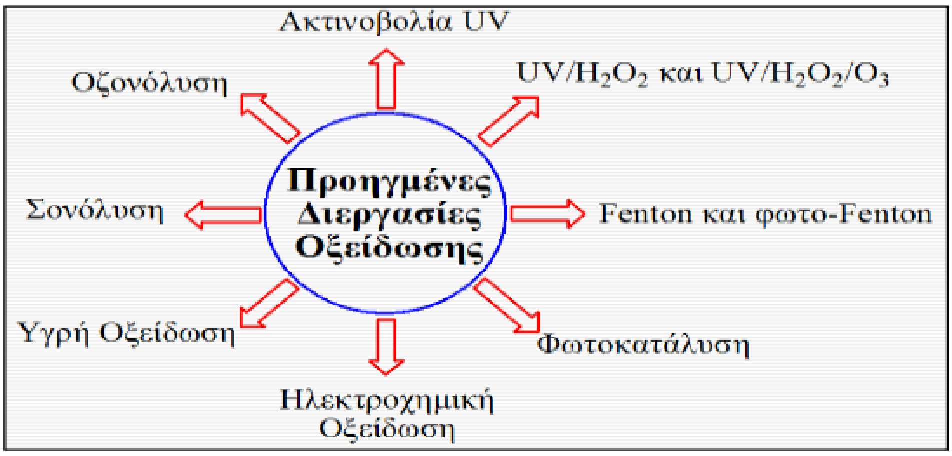
Keywords: Photocatalysis, Methylene blue, Sonochemistry, Ultrasounds, Kronos1077, UV-A, Visible light

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως ο υπερτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειών νερών, αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Αρκετές βιομηχανίες όπως βιομηχανίες υφασμάτων, χαρτιού, πλαστικών, βαφής κ.α. χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες νερού σε συνδυασμό με χημικά και χρωστικές ουσίες για να χρωματίσουν τα προϊόντα τους. Σαν συνέπεια αυτού παράγονται τεράστια ποσά υδάτινων λυμάτων που αποθέτονται στο περιβάλλον υποβαθμίζοντας ραγδαία την ποιότητα του νερού και του υδροφόρου ορίζοντα.

Οι πολυάριθμες οργανικές προσμίξεις που ανιχνεύονται στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα περιλαμβάνουν φαινολικές και χρωστικές ουσίες. Ύδατα που εμπεριέχουν χρωστικές είναι αρκετά δύσκολο να επεξεργαστούν καθώς τα μόρια των χρωστικών είναι σχετικά δύσκολο να διαχειριστούν και αντιστέκονται στην αερόβια πέψη (Aerobic digestion). Ο αντίκτυπος για το περιβάλλον αποτελεί σημαντικό λόγο ανησυχίας, καθώς ορισμένες χρωστικές μπορούν να υποβληθούν σε αναερόβιο αποχρωματισμό προς τον σχηματισμό πιθανών καρκινογόνων ουσιών [1,2,3]. Τα υδάτινα λύματα τα οποία είναι χρωματισμένα λόγω παρουσίας χρωστικών μπορούν επίσης να μπλοκάρουν τόσο το φως του ήλιου όσο και την διείσδυση και διάλυση του οξυγόνου, τα οποία είναι απαραίτητα για την υδρόβια ζωή. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η αντιμετώπιση των χρωματιστών υγρών απόβλητων πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Στην προσπάθεια να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή επεξεργασία των λυμάτων με το μικρότερο δυνατό κόστος μια σειρά από διαδικασίες μελετούνται και δοκιμάζονται καθημερινά. Τυπικές τεχνικές περιλαμβάνουν τις κλασικές μεθόδους όπως προσρόφηση, πήξη και καθίζηση. Όλες αυτές οι τεχνικές είναι ευέλικτες, αλλά καταλήγουν στην παραγωγή δευτερογενών προϊόντων αποβλήτων που πρέπει και αυτά να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία [4].

Ένα άλλο σύνολο τεχνικών που είναι σχετικά νεότερο, πιο ισχυρό, και πολύ υποσχόμενο είναι οι Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (ΠΔΟ), η οποίες έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων αλλά και αέριων ρύπων . Η μεθοδολογία αυτή συνήθως χρησιμοποιεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, όπως ρίζες υδροξυλίου ˙OH που παράγονται in situ, και προκαλούν μια ακολουθία αντιδράσεων ώστε να σπάσουν τα ρυπογόνα μακρομόρια σε μικρότερα και λιγότερο βλαβερές ουσίες. Κάποιες από τις τεχνικές που ανήκουν στις ΠΔΟ είναι η διαδικασία Fenton και photo-Fenton, η διαδικασία οζονοποίησης και βιοαποδόμησης, η σονόληση καθώς και η φωτοκαταλυτική προσέγγιση [5].



Εικόνα 1 : Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης [6]

Από τις διάφορες φυσικο-χημικές τεχνικές που είναι διαθέσιμες για την αποδόμηση οργανικών ουσιών τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση, η φωτοκατάλυση είναι η περισσότερο υποσχόμενη. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρησιμοποίηση των ΠΔΟ και ιδιαίτερα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, εντάσσεται στο πλαίσιο της αναζήτησης νέων αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την καταστροφή των οργανικών ρύπων και των μικροοργανισμών που συναντώνται στους υδάτινους πόρους και στον αέρα. Η ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης υπήρξε ραγδαία λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές. Πρακτικά, ο ρύπος, αναμειγνύεται με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και το σύστημα ακτινοβολείται είτε με φυσικό είτε με τεχνητό φως επιφέροντας την πλήρη αποδόμησή του ρύπου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την έναρξη οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων και εντέλει την πλήρη αποδόμηση των οργανικών ρυπογόνων μορίων. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου σε σχέση με άλλες που την κάνουν τόσο σημαντική είναι [7]:

- η πλήρης αποδόμηση των οργανικών μορίων
- η απουσία υπολειμματικών υλικών (δευτερογενή απόβλητα) που να απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης
- το χαμηλό κόστος
- η απαίτηση για σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Σήμερα η φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή σε μια πληθώρα περιπτώσεων όπως οι :

- Μερικές ή ολικές οξειδώσεις
- Αφυδρογόνωση
- Ανάκτηση μετάλλων
- Απολύμανση του νερού
- Απομάκρυνση αέριων ρύπων κ.α.

Η χρήση φωτοευαίσθητων ημιαγωγών ως φωτοκαταλύτες όπως οι TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, ZnS, Si, Ga κ.α. αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την ιδιότητα τους να αποχρωματίζουν διαλύματα χρωστικών. Το γεγονός επίσης ότι οι παραπάνω ημιαγωγοί είναι φιλικοί προς το περιβάλλον βοηθάει στην εξοικονόμηση πόρων όπως νερό, ενέργεια, χημικών και άλλων υλικών. Η συνεχής ανάγκη για την κάλυψη των αναγκών μιας σύγχρονης αστικής κοινωνίας, όπως είναι η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων απαιτεί την εύρεση, σύνθεση και χρήση νέων υλικών. Μια από τις πιο σύγχρονες και πολύ υποσχόμενες τεχνικές σύνθεσης νέων υλικών γίνεται με χρήση υπερήχων (ultrasounds) όπου εμπίπτει στο επιστημονικό πεδίο της ηχοχημείας.

Το TiO_2 είναι ένας από το πιο διαδεδομένους φωτοκαταλύτες λόγω της μεγάλης του φωτοευαισθησίας, το χαμηλό του κόστος, την χαμηλή τοξικότητα του αλλά και την χημική και θερμική του σταθερότητα. Στα τέλη της δεκαετίας του ΄70 το TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ευρέως για την αποκατάσταση και καθαρισμό από περιβαλλοντολογικούς ρύπους και από τότε έχει αυξηθεί δραματικά το επιστημονικό ενδιαφέρον στον τομέα αυτό λόγω της δυνατότητας κάθαρσης του αέρα και των υδάτων [8]. Παρά όλα αυτά μειονεκτεί από άποψη φωτοκαταλυτικής απόδοσης στο ορατό φάσμα της Η/Α ακτινοβολίας. Η επανασύνδεση των φορέων αγωγιμότητας είναι ένας από τους κύριους λόγους που το TiO_2 εμφανίζει το παραπάνω μειονέκτημα καθώς έχει αποδειχθεί ότι παίζει ανταγωνιστικό ρόλο στην κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Ανάμεσα στις διάφορες τροποποιήσεις που μπορεί να υποστεί το TiO_2 , η διακόσμηση της επιφάνειας του με νανοσωματίδια μετάλλων αλλά και οξείδια αυτών μπορεί να καταστεί μια καλή προσέγγιση για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO_2 ακόμα και στο ορατό φάσμα. Ο λόγος που η νανοδιακόσμηση της επιφανείας του TiO_2 μπορεί να φανεί χρήσιμη οφείλεται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούν να ενισχύσουν, την μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, αλλά και να αποτρέψουν το φαινόμενο της επανασύνδεσης φορέων, και να βελτιωθεί έτσι ο σχηματισμός των ισχυρών οξειδωτικών ριζών προς την τελική αποδόμηση του ρύπου [7,9,36]. Η νανοδιακόσμηση με μέταλλα ή οξείδια μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί εύκολα και γρήγορα με την χρήση υπερήχων υψηλών παλμών σε υδατικά ή οργανικά διαλύματα όπου υπάρχουν κεραμικά ή πολυμερή υποστρώματα υπό την μορφή διεσπαρμένης σκόνης. [10,36]. Η επιλογή της κλίμακας του καταλυτικού υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο. Παρά το γεγονός ότι η νανομετρική τιτανία (P25-Degussa) παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση σε οργανικούς ρύπους, κυρίως λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που έχει λόγω της μικρής της κλίμακας, παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Το εξαιρετικά μικρό μέγεθος των κόκκων εγκυμονεί κινδύνους καθώς μπορεί να εισχωρήσει μέσω της εισπνοής και να έρθει σε άμεση επαφή με τα κύτταρα του ανθρώπινου οργανισμού. Παρόλο που οι αρνητικές επιπτώσεις της P25 στον άνθρωπο δεν έχουν ερευνηθεί πλήρως, τεστ σε ζώα έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια λόγω πολύ μικρού μεγέθους είναι πιο επικίνδυνα σε σχέση με τα μικροσωματίδια και σχετίζονται ιδιαίτερα με την παρουσία καρκίνου του πνεύμονα [32,36]. Επίσης άλλο ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια έναντι των μίκροσωματιδίων είναι η δυσκολία στο φιλτράρισμα όταν αυτό απαιτείται, κάτι που συναντάται συχνά στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές υδάτινων λυμάτων. Βασισμένο στα παραπάνω, η χρήση μικρομετρικής τιτανίας ως φωτοκαταλύτη για την καταστροφή υδάτινων χρωματισμένων λυμάτων είναι ιδιαίτερα χρήσιμό να μελετηθεί.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε χρήση υπερήχων υψηλής ενέργειας για την νανοδιακόσμηση της επιφάνειας εμπορικής μικρομετρικής τιτανίας, kronos1077, με νανοσωματίδια μετάλλου αργύρου (Ag). Κατόπιν έγινε, μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως (TEM) και περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) του παρασκευασθέντος υλικού - φωτοκαταλύτη. Στην συνέχεια έγινε μελέτη της φωτοκαταλύτικής απόδοσης αλλά και σύγκριση της τιτανίας kronos1077 με την τιτανία που παρασκευάστηκε Kronos1077/Ag, σε πειραματική διάταξη η οποία σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε εξολοκλήρου στο εργαστήριο προκειμένου να καλύψει τις ανάγκες της συγκεκριμένης μελέτης. Ως τεχνητή πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες που εκπέμπουν στο υπεριώδες φάσμα (UV-A, 400-315nm) της Η/Α ακτινοβολίας, αλλά και λαμπτήρες ορατού φωτός (800-400nm). Η φωτοκαταλυτική αξιολόγηση έγινε χρησιμοποιώντας ως δείκτη αποδόμησης την χρωστική ουσία μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue) συγκέντρωσης 2×10^{-5} M. Παράλληλα ερευνήθηκαν συγκεκριμένες παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών όπως είναι η ποσότητα του καταλύτη αλλά και οι διαφορετικές τιμές του pH του υδατικού διαλύματος καταλύτη / ρύπου. Στην συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα, ο σχολιασμός και η ερμηνεία αυτών.

Κεφάλαιο 2. Φωτοκατάλυση – Ημιαγωγοί

2.1 Φωτοκατάλυση

Η λέξη φωτοκατάλυση είναι μια σύνθετη λέξη που αποτελείται από δύο συνθετικά, τη λέξη ‘‘φως’’ και τη λέξη ‘‘κατάλυση’’. Κατάλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία συμμετέχει στην μεταβολή της ταχύτητας χημικού μετασχηματισμού των αντιδρώντων ουσιών χωρίς η ίδια να αλλάζει ή να καταναλώνεται τελικά. Η ουσία αυτή είναι γνωστή ως ο καταλύτης και αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Γενικά μιλώντας, η φωτοκατάλυση είναι μια αντίδραση που χρησιμοποιεί το φως για να ενεργοποιήσει μια ουσία που μεταβάλλει την ταχύτητα χημικής αντίδρασης χωρίς η ίδια να εμπλέκεται. Ο φωτοκαταλύτης είναι η ουσία που μπορεί να αλλάξει την ταχύτητα χημικής αντίδρασης χρησιμοποιώντας την φωτεινή ακτινοβολία [11]. Η ανάμιξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις, με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη που είναι χημικά αδρανής (π.χ. TiO_2 , ZnO) και ο ταυτόχρονος φωτισμός του συστήματος, μπορεί να επιφέρει πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό με την μετατροπή τους σε CO_2 και ανόργανα άλατα. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία πρακτικά μιμείται τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει την διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

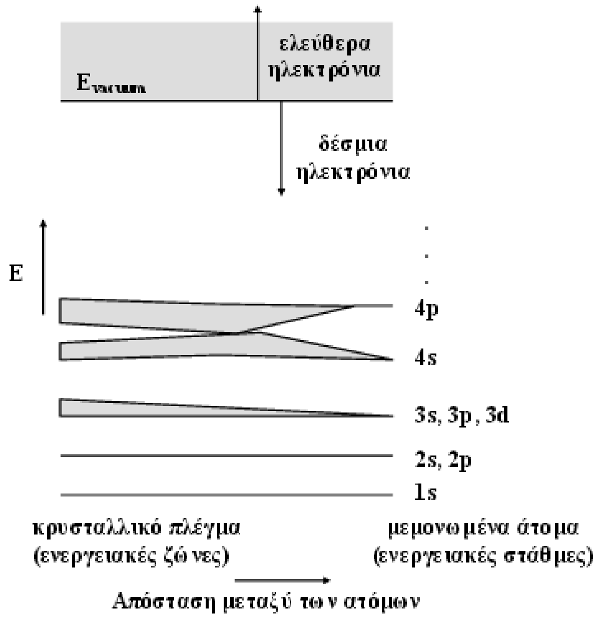
Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι στη υγρή φάση όπως το ίδιο το καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση καλείται ομογενής. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα είναι σε υγρή ή αέρια φάση, τότε η διεργασία που πραγματοποιείται είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ομογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποτελούν οι αντιδράσεις αποικοδόμησης υγρών αποβλήτων με χρήση αντιδραστηρίων Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και photo-Fenton ($Fe^{2+}/UV/H_2O_2$). Οι παραπάνω φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα φωτοκαταλυόμενα υγρά απόβλητα [12]. Μια ακόμα κατηγοριοποίηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών γίνεται ανάλογα με το που πραγματοποιείται η αρχική διέγερση. Όταν διεγείρεται αρχικά ο φωτοκαταλύτης, τότε η φωτοκατάλυση ονομάζεται άμεση. Ενώ όταν διεγείρεται αρχικά ένα μόριο που έχει προσροφηθεί στον καταλύτη, η φωτοκαταλυτική διεργασία ονομάζεται ευαισθητοποιημένη, ή αλλιώς φωτοευαισθητοποιμένη [13]. Η ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση πραγματοποιείται κυρίως υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας ($\lambda > 400nm$).

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2, E_g= 3.2eV) και συγκεκριμένα στη μορφή του anatase και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO, E_g= 3.37eV), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση υγρών αποβλήτων κατά την οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η αποικοδόμηση ουσιών όπως αλκάνια, καρβοξυλικά οξέα, ζιζανιοκτόνα, απορρυπαντικά και χρωστικές ουσίες. Προκειμένου να αναφερθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες στη μηχανισμό μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι αναγκαίο να γίνει μια σύντομη αναφορά σε κάποιες βασικές αρχές της φυσικής των ημιαγωγών.

2.2 Ημιαγωγοί

2.2.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

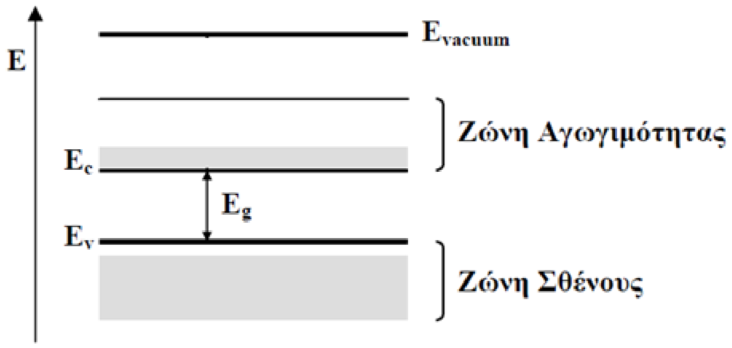
Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειες τους είναι κβαντισμένες, δηλαδή μπορούν να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διακριτή τιμή. Στην Εικόνα 2 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό διάγραμμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δύο καταστάσεις, την θεμελιώδη όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται σε συγκεκριμένη απόσταση από τον πυρήνα λόγων ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb, και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Οι δύο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας E_{vacuum}. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων [14].



Εικόνα 2 : Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής σε ζώνες κατά τον σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού [14]

Κατά την περίπτωση όπου N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού, καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια ‘‘βλέπουν’’ τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, που εν συντομία ορίζει ότι δύο ηλεκτρόνια, ενός ατόμου, με ίδιο σπιν δεν μπορούν να συνυπάρξουν στην ίδια ενεργειακή κατάσταση, υπαγορεύει τον διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε N κατά το πλήθος διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N ,πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη και διαχωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες τιμές ενέργειας όπου δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς και καλούνται ενεργειακά χάσματα (energy gap) [14,15] .

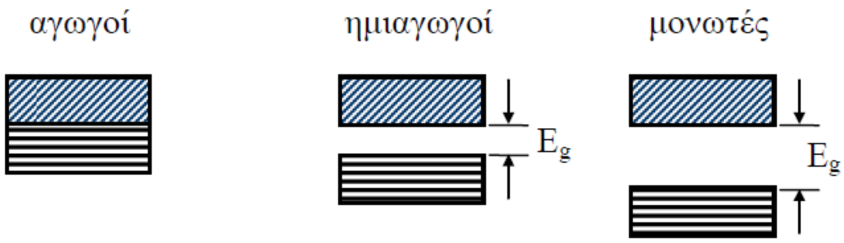
Σε συνθήκες $T=0^{\circ}K$ η ζώνη που είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια καλείται ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού , αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη καλείται ζώνη αγωγιμότητας. Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο σχήμα της Εικόνας 3, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας (Conductivity Band,CB). Η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους (Valence Band,VB) σημειώνεται από τη γραμμή E_v [14,15]. Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια E_g. Είναι δηλαδή, $E_g = E_c - E_v$



Εικόνα 3 : Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα Eg και η ενέργεια ελεύθερων ηλεκτρονίων *Evacuum* [14]

2.2.2 Μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα έως και καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια [15]. Πιο συγκεκριμένα οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης στην περιοχή $10^{-4} – 10^{-7}$ *Ωm*, ενώ τα μέταλλα τιμές της τάξης του 10^{-8} *Ωm* και οι μονωτές μεγαλύτερες του 10^{12} *Ωm* . Μια άλλη σημαντική διαφορά που εμφανίζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες στερεών είναι αυτή που σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα (E_g) μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας(ΖΑ) και σθένους (ΖΣ) [14].



Εικόνα 4 : Ενεργειακή απεικόνιση κρυσταλλικών στερεών α) Αγωγού, β) Ημιαγωγού, γ) Μονωτή [15]

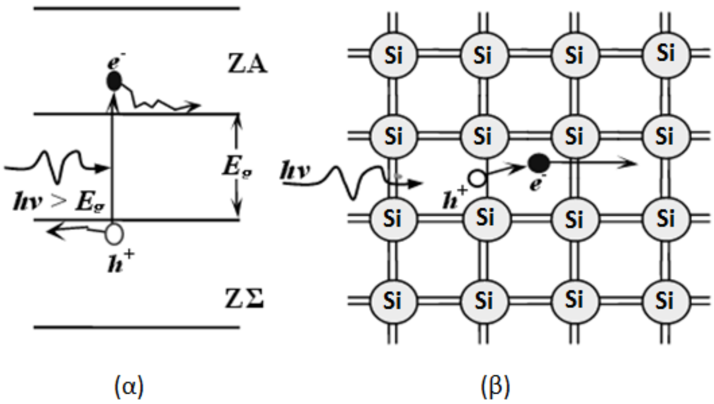
Για κάποιες σχετικές αποστάσεις των ατόμων του κρυστάλλου, οι ΖΣ και ΖΑ εφάπτονται δίνοντας έτσι μηδενικό ενεργειακό χάσμα (E_g=0). Στην περίπτωση αυτή ,η εφαρμογή έστω και ενός μικρού ηλεκτρικού πεδίου ανυψώνει τα ηλεκτρόνια της ΖΣ σε κενές στάθμες της ΖΑ με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελευθέρων ηλεκτρονίων που συμβάλλουν στην ύπαρξη μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα στερεά αυτά είναι οι Αγωγοί (Σχήμα 4α). Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο (τυπικά μεγαλύτερο από 6*eV*) τότε είναι εξαιρετικά δύσκολη από ενεργειακή άποψη η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ΖΣ στην ΖΑ, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα σχεδόν καμία στάθμη της ΖΑ να μην είναι κατειλημμένη. Στην περίπτωση αυτή, συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι σχεδόν μηδενική και συνεπώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανεπαίσθητη. Τα στερεά αυτά είναι οι Μονωτές (Σχήμα 4γ). Η ενδιάμεση περίπτωση των δύο προηγουμένων είναι εκείνη όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό ,της τάξης μεγέθους του 1*eV*. Αυτό σημαίνει ότι σε T=0°K συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Όμως με την επιβολή μικρής εξωτερικής ενέργειας (π.χ. αύξηση θερμοκρασίας) τα ηλεκτρόνια έχουν την δυνατότητα να διεγερθούν πλέον προς την ΖΑ και να καταστούν ελεύθερα, συμβάλλοντας έτσι στην ραγδαία αύξηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων και συνεπώς και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του στερεού. Τα στερεά αυτά είναι οι Ημιαγωγοί (Σχήμα 4β) [14-16] .

Η χαρακτηριστική αυτή ικανότητα των ημιαγωγών να μεταβάλλουν την συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είτε με την αλλαγή της θερμοκρασίας είτε με άλλες διαδικασίες, προσδίδει σ' αυτούς εξαιρετικές ιδιότητες που τους καθιστούν μοναδικά υλικά με απεριόριστες δυνατότητες και χρήσεις, ιδιαίτερα στον τομέα των ηλεκτρονικών διατάξεων.

2.2.3 Διέγερση ημιαγωγού

Η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους από την ΖΣ στην ΖΑ συνήθως γίνεται είτε οπτικά είτε θερμικά με απαραίτητη προϋπόθεση να δοθεί ενέργεια στο υλικό τουλάχιστον ίση με αυτή του ενεργειακού του χάσματος. Στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο στην ΖΑ είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία λόγω κενών γειτονικών ενεργειακών καταστάσεων.

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση της οπτικής διέγερσης όπου ένα φωτόνιο με ενέργεια $hv \geq E_g$ αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο της ΖΣ ενός ημιαγωγού και απορροφάται από αυτό (Σχήμα 5). Το ηλεκτρόνιο τότε προσλαμβάνει ενέργεια ικανή ώστε να μπορέσει να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα E_g του υλικού, να μετακινηθεί στην ΖΑ και να καταστεί ελεύθερο. Κατά την μετακίνηση αυτή το ηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του, στην ΖΣ, μια κενή θέση που καλείται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου, από μια ουδέτερη κατά τα άλλα περιοχή. Η οπή, που συμβολίζεται ως h^+, επίσης μετακινείται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού μπορεί καλύψει την θέση της δημιουργώντας έτσι μια νέα κενή θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι φορείς αγωγιμότητας του ημιαγωγού και συμμετέχουν σε αυτή. Το παραγόμενο ζεύγος, λόγω διέγερσης του ημιαγωγού, ηλεκτρονίου – οπής καλείται εξιτόνιο. Κατά την αποδιέγερση ενός ηλεκτρονίου της ΖΑ προς την ΖΣ συναντά μια οπή και την καλύπτει, το φαινόμενο αυτό καλείται επανασύνδεση φορέων και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση εξιτονίου. Σε μερικούς ημιαγωγούς το πλεονάζον ποσό ενέργειας του ηλεκτρονίου που αποδιεγείρεται από την μια ζώνη στην άλλη εκπέμπεται υπό την μορφή ενός φωτονίου, ενώ σε άλλες περιπτώσεις ημιαγωγών διαφεύγει υπό τη μορφή θερμότητας [16].



Εικόνα 5 : α) Φωτόνιο με ενέργεια $h\nu \geq E_g$ διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από την ΖΣ στην ΖΑ, β) Κάθε γραμμή σ'ένα δεσμό μεταξύ των ατόμων Si - Si είναι ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου σπάει ένας δεσμός και δημιουργείται ένα ζεύγος e^- - h^+ [14]

Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί φωτονική διέγερση ενός ημιαγωγού είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό του χάσμα, E_g . Δηλαδή:

$$h\nu \geq E_g$$

όπου το μήκος κύματος, λ , της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

$$\lambda_{(nm)} = \frac{hC}{E_g} = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

Όπου h = 4.135x10^{-15} eVs είναι η σταθερά του Planck και $C = 3 \cdot 10^8$ m/s είναι η ταχύτητα του φωτός.

Το φως κατά την διείσδυση του στον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο της απορρόφησης:

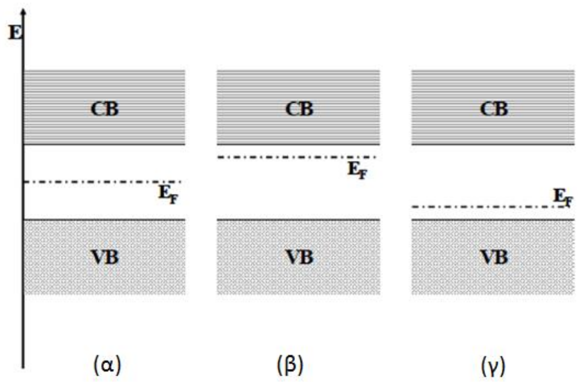
$$I = I_0 e^{-ad}$$

όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι, στο TiO_2 για παράδειγμα, το a έχει την τιμή 2.6 × 104 cm^{-1} στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900Å στον ημιαγωγό [16].

2.2.4 Ημιαγωγοί n και p τύπου

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς (π.χ. Si ,Ge, CuO) και εξωγενείς (π.χ. ZnO, TiO_2). Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ή πρόσπτωση Η/Μ ακτινοβολία τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα από την ΖΣ στην ΖΑ και αφήνουν πίσω κενές θέσεις, τις οπές. Έτσι για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που διεγείρεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, δημιουργείται και μια θετικά φορτισμένη οπή. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ΖΑ είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στην ΖΣ [16]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες , οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται σαν μονωτές καθώς δεν προσδίδεται αρκετή ενέργεια στο υλικό ώστε να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου να διεγερθούν.

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο και η διέγερση γίνεται δυσκολότερα. Ένας τρόπος αύξησης της αγωγιμότητας, δηλαδή, μεταπήδησης ηλεκτρονίων από την ΖΣ στην ΖΑ είναι η προσθήκη προσμίξεων. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, οι προσμίξεις δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία. Αντιθέτως, στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη προσμίξεων (doping) στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου που προστίθεται σαν πρόσμιξη, οι ημιαγωγοί που προκύπτουν διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου. Στους ημιαγωγούς αυτούς δημιουργούνται στάθμες ενέργειας λόγω προσμίξεων που προστίθεται στο πλέγμα τους, προσφέροντας φορείς φορτίου [16].
Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, δηλαδή αρνητικούς φορείς φορτίου στον ημιαγωγό λέγονται δότες. Στους n-τύπου ημιαγωγούς (π.χ. ZnO, TiO_2) δημιουργείται μια στάθμη δότη, μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στην ΖΑ. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στάθμη αυτή μπορούν πολύ εύκολα να μεταπηδήσουν στην ΖΑ μετά από θερμική ή φωτονική διέγερση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων στην ΖΑ σε σχέση με τις θετικά παραγόμενες οπές που βρίσκονται στην ΖΣ. Η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω της πληθώρας των αρνητικών φορτίων γι’ αυτό και ο ημιαγωγός λέγεται n-τύπου (negative). Αντίστοιχα στους ημιαγωγούς p-τύπου (π.χ. NiO) δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, τοποθετημένη κοντά στο άνω άκρο της ΖΣ. Με την κατάλληλη διέγερση, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν πολύ εύκολα από την ΖΣ στη στάθμη δέκτη με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στην ΖΣ σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στην ΖΑ. Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται τώρα στην πληθώρα των θετικών φορτίων που υπάρχουν, γι’ αυτό και οι ημιαγωγοί αυτοί λέγονται p-τύπου (positive) [15,16].



Εικόνα 6 : Ενεργειακό επίπεδο fermi για α) ενδογενείς ημιαγωγούς β) n-τύπου εξωγενείς γ) p-τύπου εξωγενείς ημιαγωγούς [14]

Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς και εξωγενείς καθώς και σε n και p τύπου περιγράφεται στο Σχήμα 2.3 με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi, E_f. Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ½ [15]. Όπως παρατηρείται , στους ενδογενείς ημιαγωγούς η περιοχή αυτή βρίσκεται ακριβώς στο μέσο του ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα , στους ημιαγωγούς με προσμίξεις το ενεργειακό επίπεδο Fermi βρίσκεται πιο κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας για p-τύπου, και πιο κοντά στην ΖΣ για n-τύπου.

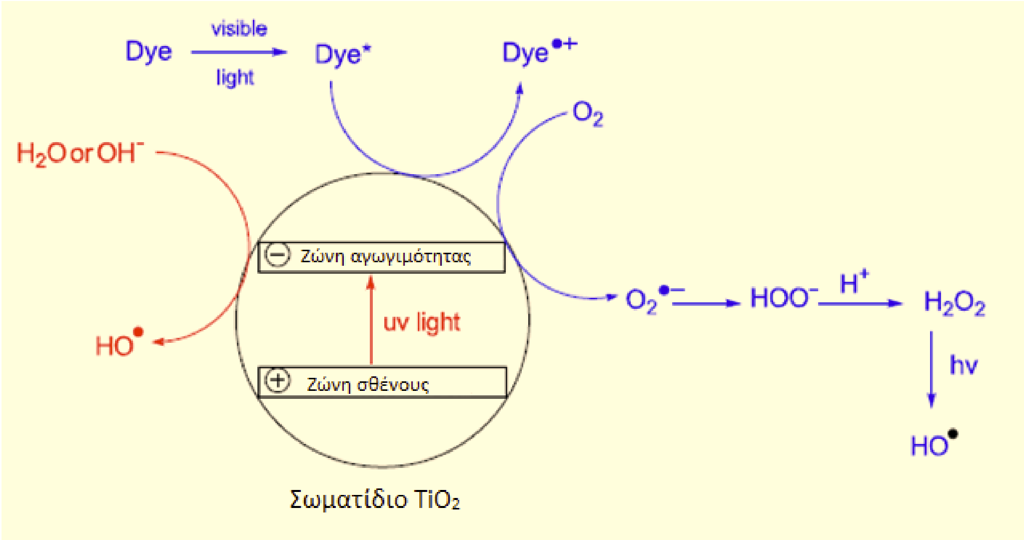
Από την μελέτη των τύπων των ημιαγωγών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών προκαλείται κυρίως από θερμική διέγερση. Εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος, το παραγόμενο εξιτόνιο μπορεί εύκολα να επανασυνδεθεί κατά την αποδιέγερση των ημιαγωγών. Αντίθετα , στους εξωγενείς ημιαγωγούς, είτε n-τύπου είτε p-τύπου, η επανασύνδεση ηλεκτρόνιου-οπής είναι δυσκολότερη, γι' αυτό και παρουσιάζουν περισσότερο ενδιαφέρον. Η χρήση των ημιαγωγών αυτών (εξωγενείς) ενδείκνυται στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και αυτό γιατί με την απορρόφηση ΗΜ/Α κατάλληλου μήκους κύματος, οι ημιαγωγοί διεγείρονται και τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από την μία ζώνη στην άλλη, με μειωμένη πιθανότητα επανασύνδεσης φορέων (recombination effect), με αποτέλεσμα να οδηγούν στην πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Κεφάλαιο 3. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διέγερσης TiO_2

3.1 Γενικά για τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης

Η φωτοκαταλύτικη οξείδωση των διαφόρων οργανικών ενώσεων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος (οργανικής βάσης, πχ. χρωστική ουσία - dye), ο οποίος περιέχει κατάλληλα οξειδοαναγωγικά συστήματα. Ο μηχανισμός αυτός διενεργείται επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη (στην περίπτωση μας είναι το TiO_2). Όσο πιο μεγάλη είναι η επιφάνεια αυτή και όσο πιο προσβάσιμη είναι στα μόρια των οργανικών ενώσεων του ρύπου τόσο πιο αποδοτική θα είναι η αποσύνθεση τους. Για τον λόγο αυτό, σε υγρά διαλύματα ρυπαντών που εμπεριέχουν σωματίδια καταλύτη είναι προτιμητέο η διάσταση του κάθε σωματιδίου να είναι όσο μικρότερη γίνεται (διαστάσεις micro ή nano).

Κατά τον φωτισμό του συστήματος TiO_2/ρύπου με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (UV light, UV ή / και Visible light), τα ηλεκτρόνια από την ΖΣ διεγείρονται, απορροφώντας ενέργεια $h\nu \geq E_g$ (E_g=$3.2eV$), και μεταπηδούν στην ΖΑ αφήνοντας πίσω στην ΖΣ κενές θέσεις ηλεκτρονίων, τις οπές. Το εξιτόνιο στην συνέχεια μπορεί συμμετάσχει σε μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης - αναγωγής με διάφορα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα φωτοπαραγώμενα ηλεκτρόνια στην ΖΑ μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή στην χρωστική ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως μόρια O_2 προσροφημένα στην επιφάνεια του Ti ή διαλυμένα στο νερό ανάγοντας τα σε υπεροξειδικές ισχυρές ανιοντικές ρίζες $O_2^{-\bullet}$. Αντίστοιχα οι φωτοπαραγώμενες οπές στην ΖΣ, μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση στα οργανικά μόρια της χρωστικής προς τον σχηματισμό R^+ , ή να αντιδράσουν με ανιόντα OH^- ή με μόρια H_2O οξειδώνοντας τα προς τον σχηματισμό ριζών $^\bullet OH$. Τόσο οι ρίζες $O_2^{-\bullet}$ όσο και οι ρίζες $^\bullet OH$ μαζί με άλλα οξειδωτικά μέσα (peroxide radicals) είναι υπεύθυνα για την ετερογενή φωτοαποδόμηση οργανικών χρωστικών μορίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις στην φωτοκατάλυση είναι πιθανές λόγω της παρουσίας διαλυμένων μορίων O_2 και H_2O και OH^- εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος ,ειδάλλως οι ισχυρές ρίζες $^\bullet OH$ δεν μπορούν να σχηματιστούν ώστε να ξεκινήσει η φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων στην υγρή φάση. Τελικώς οι οξειδωτικές ρίζες που σχηματίζονται κατά την διαδικασία προκαλούν την οξείδωση των οργανικών μορίων σχηματίζοντας ενδιάμεσα (αλδεΰδες, οξέα) και τελικά προϊόντα (CO_2, H_2O και διάφορα ανόργανα ιόντα). Παρακάτω παρατίθεται μια σχηματική αναπαράσταση με τον μηχανισμό παραγωγής οξειδωτικών μέσων σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 και η σειρά των πρότυπων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα [13,17,37].



Εικόνα 7 : Μηχανισμός παραγωγής οξειδωτικών μέσων στην επιφάνεια καταλύτη TiO_2 κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία [37]

Γενικά ο μηχανισμός της φωτοκατάλυτικής αντίδρασης ακολουθεί τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$Tio_2 + hf\ (UV) \rightarrow Tio_2\ (e_{cb}^{-} + h_{vb}^{+}) \quad (1)$$

$$Tio_2(h_{vb}^{+}) + H_2O \rightarrow Tio_2 + H^{+} + OH^{\cdot} \quad (2)$$

$$Tio_2(h_{vb}^{+}) + OH^{-} \rightarrow Tio_2 + OH^{\cdot} \quad (3)$$

$$Tio_2(e_{cb}^{-}) + O_2 \rightarrow Tio_2 + O_2^{\cdot -} \quad (4)$$

$$O_2^{\cdot -} + H^{+} \rightarrow HO_2^{\cdot} \quad (5)$$

$$Dye + OH^{\cdot} \rightarrow intermediates \rightarrow degradation\ products \quad (6)$$

$$Dye + h_{vb}^{+} \rightarrow oxidation\ products \quad (7)$$

$$Dye + e_{cb}^{-} \rightarrow reduction\ products \quad (8)$$

Η άμεση και η έμμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων είναι οι δύο διαφορετικοί προτεινόμενοι μηχανισμοί εξήγησης για την φωτοαποδόμηση οργανικών ρύπων στην υγρή φάση.

3.2 Άμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων - Μοντέλο Langmuir Hinshelwood

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί γενικά να εξηγηθεί βάση του μοντέλου Langmuir – Hinshelwood. Κατά το μοντέλο αυτό οι φωτοπαραγώμενες οπές παγιδεύονται από τα προσροφημένα, στην επιφάνεια του καταλύτη, μόρια του ρύπου προς τον σχηματισμό δραστικών ριζών οι οποίες μπορούν να διασπαστούν στην συνέχεια σαν αποτέλεσμα της επανασύνδεσης φορέων. Ο καταλύτης σε αυτή τη διαδικασία αναγεννιέται (regenerated). Η εξίσωση Langmuir – Hinshelwood (L–H) μπορεί να εκφραστεί ως εξής [18] :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a C} \quad (9)$$

όπου r είναι ο ρυθμός αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L min), k_r είναι η ειδική σταθερά αντίδρασης οξείδωσης των αντιδρώντων (mg/L min), k_a είναι η σταθερά ισορροπίας των αντιδρώντων και C είναι η συγκέντρωση του ρύπου. Όταν η συγκέντρωση του ρύπου αρχικά, C_0 , είναι πολύ μικρή (millimolar solution) , τότε η σχέση (8) μπορεί να απλοποιηθεί σε μια εξίσωση 1^{ης} τάξης :

$$ln\frac{C_0}{C} = k_{app}t \text{ ή } C = \exp(-k_{app}t) \quad (10)$$

Το διάγραμμα $f\left(ln\frac{C_0}{C}\right) = time$ αντιπροσωπεύει μια, προσαρμοσμένη, ευθεία γραμμή όπου η κλίση της ορίζει την φαινόμενη σταθερά ταχύτητα αντίδρασης 1^{ης} τάξης k_{app}. Γενικά οι κινητικές αντίδρασης 1^{ης} τάξης είναι κατάλληλες για την μελέτη φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπου η αρχική συγκέντρωση του ρύπου είναι μερικά ppm. Πολλές μελέτες που έχουν ακολουθήσει αυτή την προσέγγιση έχουν επιβεβαιώσει το μοντέλο L–H [20,21].

3.3 Έμμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων

Σε αυτή την διαδικασία το ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής φωτοπαράγεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην συνέχεια οι οπές παγιδεύονται από μόρια H_2O οδηγώντας στον σχηματισμό δραστικών ριζών •OH και H^+ . Οι ρίζες •OH μπορούν να σχηματίσουν είτε H_2O_2 ή να ''επιτεθούν'' κατευθείαν στην χρωστική ώστε να παραχθούν κάποια ενδιάμεσα προϊόντα. Επιπλέον, τα φωτοπαραγώμενα ηλεκτρόνια μπορούν να παγιδευτούν από μόρια O_2 και να σχηματιστούν υπεροξειδικές ρίζες οι οποίες μπορούν να ξεκινήσουν μια σειρά αντιδράσεων και να παραχθεί HO_2• και H_2O_2. Τελικώς οι οξειδωτικές ρίζες που σχηματίζονται κατά την διαδικασία είναι υπεύθυνες για την οξείδωση των οργανικών μορίων σχηματίζοντας ενδιάμεσα (αλδεΰδες, οξέα) και τελικά προϊόντα (CO_2, H_2O και διάφορα ανόργανα ιόντα). Ο μηχανισμός έμμεσης φωτοκατάλυσης περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω [22]:

$$Tio_2 + hf\ (UV) \rightarrow Tio_2\ (e_{cb}^- + h_{vb}^+) \quad (11)$$

$$H_2O_{(ads)} + h_{vb}^+ \rightarrow H^+{}_{(ads)} + OH^{\cdot}{}_{(ads)} \quad (12)$$

$$O_2 + e_{cb}^- \rightarrow O_2{}^{\cdot -}{}_{(ads)} \quad (13)$$

$$O_2{}^{\cdot -}{}_{(ads)} + H^+ \leftrightarrow HO_2{}^{\cdot}{}_{(ads)} \quad (14)$$

$$HO_2{}^{\cdot}{}_{(ads)} \rightarrow H_2O_{2(ads)} \rightarrow O_2 \quad (15)$$

$$H_2O_{2(ads)} \rightarrow 2HO^{\cdot}{}_{(ads)} \quad (16)$$

$$OH^{\cdot} + Dye \rightarrow intermediates \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (17)$$

3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών μορίων

Οι ρυθμοί οξείδωσης και η απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτώνται άμεσα από αρκετούς παράγοντες. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι σημαντικότεροι.

3.4.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ρύπου

Η ποσότητα της χρωστική που απορροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκατάλυση μιας και μόνο αυτή συνεισφέρει στην φωτοκαταλυτική διαδικασία και όχι η χρωστική στον υπόλοιπο όγκο του διαλύματος. Γενικά μιλώντας το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής, ενώ άλλοι παράγοντες παραμένουν σταθεροί (π.χ. ποσότητα καταλύτη, pH κ.α.). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός, ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης περισσότερα οργανικά μόρια απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα λιγότερος αριθμός φωτονίων να μπορεί να τον διεγείρει και κατ’ επέκταση να παράγονται λιγότερες οξειδωτικές ρίζες $^{\bullet}OH$ που ευθύνονται για την αποδόμηση των οργανικών μορίων [23].

3.4.1 Επίδραση ποσότητας καταλύτη

Η αποσύνθεση οργανικών μορίων επίσης επηρεάζεται από την ποσότητα του καταλύτη αλλά και την συσσωμάτωση των σωματιδίων του για μεγάλες ποσότητες καταλύτη. Με αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό διάλυμα αυξάνεται και η αποδόμηση του ρύπου, κάτι που είναι χαρακτηριστικό στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Η αύξηση της ποσότητας καταλύτη πρακτικά αυξάνει τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη (ειδική ενεργώς επιφάνεια) με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των οξειδωτικών ριζών $^{\bullet}OH$ που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό του ρύπου. Πάνω από κάποιο όριο ποσότητας καταλύτη, το διάλυμα γίνεται θολό και αποτρέπει την διείσδυση της ακτινοβολίας ώστε να μην μπορεί να ξεκινήσει η φωτοκαταλυτική αντίδραση και τελικώς ο ρύπος να μην αποσυντίθεται [5,24].

3.4.2 Επίδραση του pH

Η ερμηνεία της επίδρασης των διαφορετικών τιμών pH, του διαλύματος καταλύτη / ρύπου, στην απόδοση της φωτοαποδόμησης μιας χρωστικής είναι αρκετά δύσκολη εξαιτίας των διαφόρων ρόλων που παίζει κατά την διάρκεια της φωτοχημικής διαδικασίας.

Αρχικά συνδέεται με την κατάσταση ιονισμού, της επιφανείας του TiO_2 σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :

$$TiOH + H^{+} \Leftrightarrow TiOH_2^{+} \tag{18}$$

$$TiOH + OH^{-} \Leftrightarrow TiO^{-} + H_2O \tag{19}$$

όσο και με αυτή των αντιδρώντων χρωστικών και προϊόντων αντίδρασης όπως οξέα και αμίνες. Οι διακυμάνσεις στο pH του αιωρήματος επηρεάζουν την προσρόφηση των χρωστικών μορίων πάνω στην επιφάνεια του TiO_2, παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. O Bahnemann et. al. [44] έχει μελετήσει πως οι επιφανειακές ιδιότητες μεταλλικών οξειδίων υπό συνθήκες όξινου περιβάλλοντος επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση. Το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pzc) του TiO_2 (P25) βρίσκεται στο pH = 6.5 [45]. Έτσι η επιφάνεια του TiO_2

φορτίζεται θετικά για τιμές pH μικρότερες του pzc (pH<6.5) και αρνητικά για τιμές μεγαλύτερες του (pH>6.5).

Δεύτερον οι ρίζες $^{\bullet}OH$ σχηματίζονται από την αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα OH^{-} και τις φωτοπαραγόμενες οπές. Οι θετικές οπές θεωρούνται τα κύρια οξειδωτικά μέσα για χαμηλές τιμές pH, ενώ για ουδέτερες και μεγαλύτερες τιμές θεωρούνται οι ρίζες $^{\bullet}OH$ [48,49]. Σε αλκαλικά διαλύματα οι ρίζες $^{\bullet}OH$ είναι ευκολότερο να σχηματιστούν με την οξείδωση περισσότερων ιόντων OH^{-} προσροφημένα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, ευνοώντας έτσι αποδόμηση των οργανικών χρωστικών μορίων [50]. Πρέπει να αναφερθεί ότι σε αλκαλικά διαλύματα είναι πιθανόν, ο σχηματισμός των ριζών $^{\bullet}OH$ να αποτρέπεται εξαιτίας της απωστικής δύναμης Coulomb που αναπτύσσεται μεταξύ των ιόντων OH^{-} και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του TiO_2 ,μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική οξείδωση. Οι υψηλές τιμές pH έχουν βρεθεί να ευνοούν την φωτοοξείδωση ακόμα και για ανιοντικές ρίζες, όπου οι η προσρόφηση των αρνητικών χρωστικών μορίων στην αρνητικά φορτισμένη καταλυτική επιφάνεια θα έπρεπε να δυσκολεύει τον σχηματισμό των ριζών $^{\bullet}OH$ λόγω άπωσης των ομοίων φορτίων [46]. Για χαμηλές τιμές pH, η οξείδωση που προκαλείται από τα φωτοπαραγώμενα ηλεκτρόνια στην ΖΑ πιθανότατα παίζουν σημαντικό ρόλο στην διάσπαση των αζο δεσμών της χρωστικής.

3.4.3 Επίδραση έντασης ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

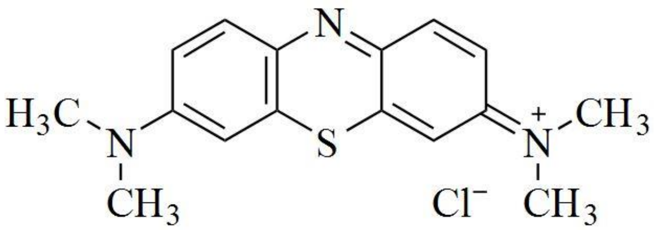
Η ένταση και το είδος της φωτεινής πηγής (UV-A/B/C , τεχνητό ορατό φώς, ηλιακό φως) αλλά και ο χρόνος ακτινοβόλησης παίζουν σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Έχει αναφερθεί ότι για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ($0 – 20\ mW / cm^2$) οι ταχύτητες αντιδράσεις και οι ρυθμοί οξείδωσης παρουσιάζουν μια γραμμική αύξηση ($1^{ης}$ τάξης) με την αύξηση της έντασης [41]. Για ενδιάμεσες τιμές έντασης ακτινοβολίας (περίπου $25\ mW / cm^2$) οι ρυθμοί οξείδωσης εξαρτώνται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης ($1/2^{ης}$ τάξης) [42], ενώ για υψηλότερες εντάσεις οι ρυθμοί είναι ανεξάρτητοι της έντασης ακτινοβολίας. Τα παραπάνω πιθανότερο να συμβαίνουν εξαιτίας της κυρίαρχης διαδικασίας του σχηματισμού φορέων που επικρατεί για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας σε σχέση με την διαδικασία επανασύνδεσης που θεωρείται αμελητέα. Ωστόσο, με την αύξηση της έντασης ακτινοβολίας ο ρυθμός σχηματισμού του ζευγαριού e_{cb}^{-}/h_{vb}^{+} ανταγωνίζεται εκείνον της επανασύνδεσης του προκαλώντας μειωμένη δράση στην φωτοκαταλυτική οξείδωση.

Έχει αποδειχθεί ότι το ποσοστό αποχρωματισμού και της φωτοαποδόμησης των οργανικών μορίων αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης. Ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται με τον χρόνο ακτινοβόλησης αφού ακολουθεί φαινόμενες κινητικές αντιδράσεων $1^{ης}$ τάξης . Επιπλέον παρατηρείται ανταγωνισμός στην αποδόμηση των ρύπων, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις μεταξύ αντιδρώντων και των ενδιάμεσων παραγόμενων προϊόντων. Οι αργές κινητικές αποδόμησης των χρωστικών έπειτα από κάποιο συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης οφείλονται : (i) στην δυσκολία μετασχηματισμού των N-ατόμων των μορίων χρωστικής σε οξειδωμένες χημικές ενώσεις αζώτου, (ii) στις αργές αντιδράσεις μεταξύ αλιφατικών ενώσεων μικρής αλυσίδας με τις ρίζες $^{\bullet}OH$, (iii) στον μικρό χρόνο ζωής του φωτοκαταλύτη λόγω απενεργοποίησης των ενεργών του κέντρων εξαιτίας εναπόθεσης σχηματιζόμενων παραπροϊόντων πάνω σε αυτά (π.χ. άνθρακας κ.α.) [43].

Κεφάλαιο 4. Αποδόμηση Μπλε του μεθυλενίου – Διοξείδιο του Τιτανίου

4.1 Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου

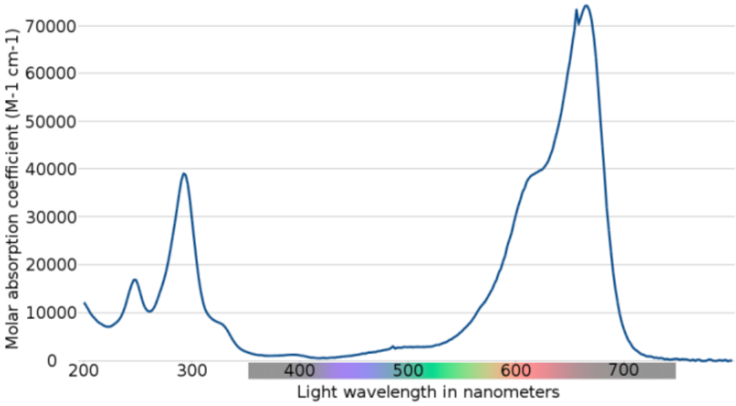
Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει σε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα , επειδή έχουν έντονο χρωματισμό που όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσης τους. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε στερεή μορφή σκόνης με σκούρα μπλε-πράσινη απόχρωση και αποδίδει μπλε χρώμα όταν διαλυθεί σε νερό. Το μοριακό του βάρος είναι 373,86 gr/mole και ο συντακτικός του τύπος είναι $C_{16}H_{18}ClN_3S$ και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται στην Εικόνα 8. Το χρώμα του σχετίζεται με την παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδραση τους με άνθρακες από τις αρωματικές αλυσίδες. Άλλα εμπορικά ονόματα με τα οποία συναντάται το μπλε του μεθυλενίου είναι Desmoid piller, Urolene Blue,C.I. Basic Blue 9 (8CI), Methylthioninium chloride, Tetramethylthionine chloride κ.α. [28]. Είναι μια εν γένει κατιοντική χρωστική και παρουσιάζει μια υψηλή χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στα 664nm στο φάσμα της Η/Μ ακτινοβολίας όπως φαίνεται στο γράφημα της Εικόνας 9. Η απορρόφηση του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η πρωτονοποίηση, η προσρόφηση του με άλλα υλικά και τον σχηματισμό διμερών και υψηλότερου βαθμού συσσωματώματα εξαρτώμενα από την συγκέντρωση και άλλες αλληλεπιδράσεις.



(α)

(β)

Εικόνα 8 : α) μόριο μπλε του μεθυλενίου, β) υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου [51]



Εικόνα 9 : Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης μπλε του μεθυλενίου [51]

Το μπλε του μεθυλενίου όπως και η πλειοψηφία των αζωχρωμάτων χρησιμοποιείται ως συνθετική χρωστική και βαφή ιδιαίτερα στην υφαντουργία ,την βυρσοδεψία αλλά και στην βιομηχανία πλαστικών, χαρτιού και την κηροποιεία. Εδώ και αρκετά χρόνια αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς είναι ιδιαίτερα δύσκολο να υποστεί βίο αποδόμηση και χαρακτηρίζεται από μεγάλη τοξικότητα όταν απορρίπτεται στο περιβάλλον χωρίς νωρίτερο επεξεργασία. Σε μεγάλες ποσότητες έχει την ικανότητα να εξαντλεί τα αποθέματα διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και αποτρέπει το ηλιακό φώς να διεισδύσει στο στον υδροφόρο ορίζοντα που είναι σημαντικό για την υδρόβια ζωή. Τα αζωχρώματα λοιπόν αποτελούν οργανικούς ρύπους όταν απορρίπτονται στο περιβάλλον και πρέπει να επ για την ασφάλεια της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

Όταν υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου, με σωματίδια καταλύτη (π.χ. TiO_2) στο εσωτερικό του, δεχθεί κατάλληλου μήκους κύματος Η/Α τότε οξειδώνεται (προσλαμβάνει οξυγόνα, ½O_2) επάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, παρουσία των ελεύθερων οξειδωτικών ριζών που έχουν προέλθει από τις αντιδράσεις 1-3 και αποσυντίθεται (και επομένως το διάλυμα αποχρωματίζεται) προς ανόργανες ενώσεις (mineralization) σύμφωνα με την αντίδραση :

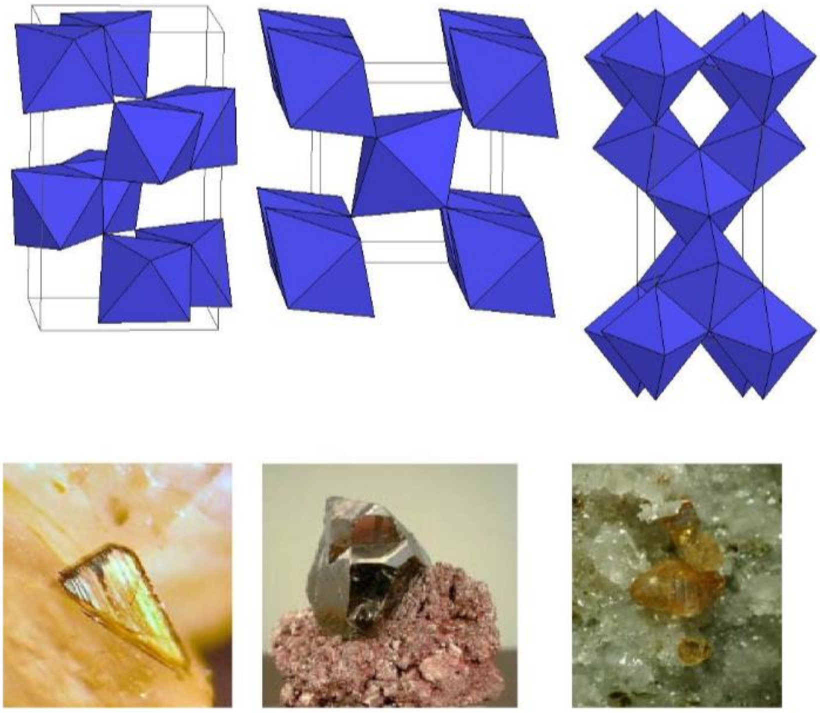
$$C_{16}H_{18}ClN_3S + 51\left(\frac{1}{2}O_2\right) \rightarrow HCl + H_2SO_4 + 3HNO_3 + 16CO_2 + 6H_2O \qquad (20)$$

Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Τα κύρια προϊόντα από πλευράς ποσότητας είναι το CO_2 και το H_2O. Αυτά μάλιστα αποτελούν το πάγιο αποτέλεσμα οποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο και όχι μόνο στα αζωχρώματα [29,30].

4.2 Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2) – Ένας καλός φωτοκαταλύτης

4.2.1 Γενικά για το TiO_2

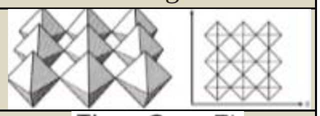
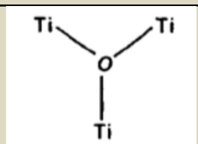
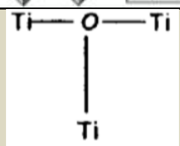
Το TiO_2 είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρείς κρυσταλλικές δομές: ανατάση με E_g=3,23eV, ρουτίλιο με E_g=3.02eV και μπρουκίτης (Εικόνα 10). Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) σε ποικιλία βαφών, σε καλλυντικά, σε υφάσματα, στην βιομηχανία τροφίμων, σε δομικά στοιχεία λόγω της φωτοκαταλυτικής του δράσης, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό, όπως και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, αλλά και ως λεπτό φιλμ. Η εκτεταμένη χρήση του TiO_2 αποδίδεται στο γεγονός ότι είναι ένα υλικό φθηνό που απαντάται σε αφθονία, είναι χημικά σταθερό, μη τοξικό, είναι αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και παρασκευάζεται εύκολα.



(α) (β) (γ)

Εικόνα 10 : Κρυσταλλική δομή (α) μπρουκίτη (β) ρουτίλιο (γ) ανατάση

Πίνακας 1 : Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO_2

TiO_2	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Ενεργειακό χάσμα, E_g	3.02eV	3.20eV
ΔG_f^0 *Σχηματισμού*	-212.6 kcal/mol	-211.4 kcal/mol
Πυκνότητα, ρ	4.250 gcm^3	3.894 gcm^3
Δομή πλήρωσης χώρου		
		

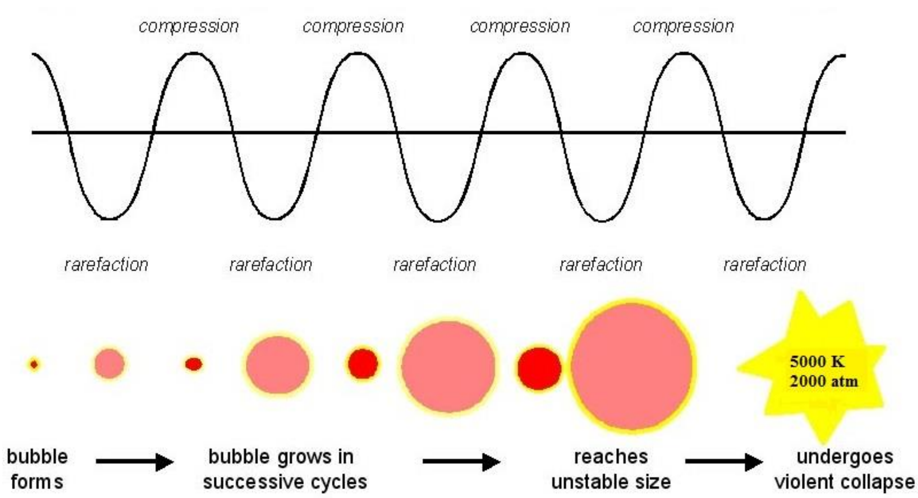
4.2.2 Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης

Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως ελεύθερα σωματίδια είτε ως επίστρωση σε κάποιο υπόστρωμα. Η πιο κοινή χρήση του είναι αυτή του αιωρήματος, διότι παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια και ανακτάται μετά τη χρήση ευκολότερα. Πληθώρα ερευνών για πάνω από δύο δεκαετίες για την εύρεση του ιδανικού καταλύτη συγκλίνουν στο ίδιο αποτέλεσμα : το τιτάνιο είτε στη μορφή του ανατάση ή στη συνδυασμένη μορφή ανατάση - ρουτιλίου είναι αδιαμφισβήτητα ο πιο αξιόπιστος καταλύτης. Η φτωχή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζει η κρυσταλλική μορφή του ρουτιλίου, όταν παρουσιάζεται μόνο αυτή, έχει αποδοθεί στον υψηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοπαραγώμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής που δρα ανταγωνιστικά στην φωτοκαταλυτική οξείδωση . Η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 επηρεάζεται, εκτός από την κρυσταλλική του δομή και από πολλούς άλλους παράγοντες την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και τη μέθοδο παρασκευής. Είναι γνωστό ότι η μετατροπή του άμορφου υλικού σε ανατάση και ρουτίλιο, καθώς επίσης και το μέγεθος των σωματιδίων και το σχήμα τους, επηρεάζεται από τις συνθήκες παρασκευής του υλικού και από τη θερμική του κατεργασία. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη μπορεί να αυξηθεί δραματικά μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του στην κλίμακα των νάνο-μέτρων (nm) καθώς η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων έχει σημαντικές συνέπειες στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα [7,11,13].

Κεφάλαιο 5. Εναπόθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ) σε κεραμική επιφάνεια με χρήση υπερήχων

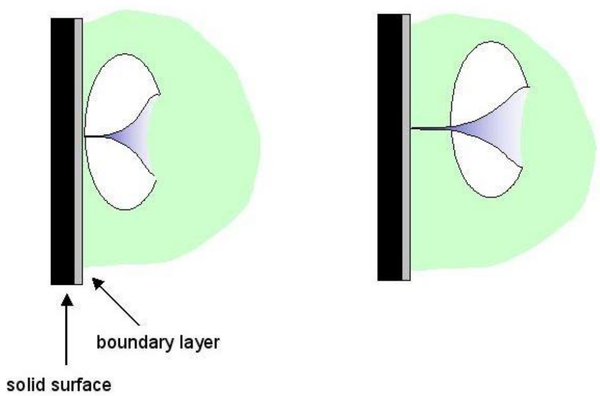
Ο ήχος διαδίδεται σαν μια διαταραχή σε ένα μέσο, ως μεταβολή πίεσης προκαλώντας μικρές περιοχές συμπίεσης (compression) και αραίωσης (rarefaction) . Ως υπέρηχος (ultrasound, US) ορίζεται ένα ηχητικό κύμα με συχνότητα άνω των 16 kHz και με άνω όριο τα 5MHz για αέρια ή τα 500 MHz για στερεά και υγρά. Η εφαρμογή υπερήχων στις φυσικές και βιολογικές επιστήμες μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες : α) χαμηλής συχνότητας ή ισχυρό υπέρηχο (20-100 kHz) και β) υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικό υπέρηχο (1-10 MHz). Η χρήση υπερήχων έχει βρει πολλές εφαρμογές στις χημικές και μεταποιητικές βιομηχανίες όπου χρησιμοποιούνται για την βελτίωση συνθετικών και καταλυτικών διεργασιών. Η έρευνα και η εφαρμογή των υπέρηχων σε αυτό τομέα καλείται ηχοχημεία και αφορά κυρίως μόρια ενός ρευστού που υπόκεινται σε αντιδράσεις λόγω εξωτερικής επιβολής υπερήχων (20 kHz – 10 MHz), που οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης, αποδόσεις προϊόντων και διαβρώσεις επιφανειών. Το φυσικό φαινόμενο που είναι υπεύθυνο για την έναρξη των ηχοχημικών αντιδράσεων είναι αυτό της ακουστικής σπηλαίωσης (acoustic cavitation) [31].

Πληθώρα ερευνών έχουν γίνει προκειμένου να εξηγηθεί πώς η εφαρμογή υπερήχων 20 kHz και άνω μπορεί να σπάσει χημικούς δεσμούς. Όλες συμφωνούν με το γεγονός ότι κατά την ηχοβόληση ενός ρευστού δημιουργούνται, αναπτύσσονται και καταρρέουν φυσαλίδες εντός του (φαινόμενο ακουστικής σπηλαίωσης – Εικόνα 11). Το στάδιο της ανάπτυξης των φυσαλίδων προκύπτει λόγο της διάχυσης διαλυμένων ατμών εντός του όγκου των φυσαλίδων. Ο ρυθμός διάχυσης κατά της φάση της αραίωσης είναι μεγαλύτερος από αυτόν κατά την φάση της συμπίεσης. Οι ακόλουθοι κύκλοι συμπίεσης – αραίωσης προκαλούν την αύξηση του μεγέθους των φυσαλίδων από 5 – 20 μm. Το στάδιο της κατάρρευσης της φυσαλίδας, που είναι και το τελευταίο, συμβαίνει όταν το μέγεθος της φυσαλίδας ξεπεράσει ένα κρίσιμο σημείο [32]. Στην συνέχεια, ο μηχανισμός του θερμού σημείου είναι αυτός που έχει υιοθετηθεί για να εξηγηθεί γιατί κατά την κατάρρευση μιας φυσαλίδας πάνω σε μία επιφάνεια σπάνε χημικοί δεσμοί. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, κατά την κατάρρευση μιας φυσαλίδας αναπτύσσονται τεράστια ποσά θερμότητας, από 5000 – 25,000 $^{\circ}$K , και πίεσης (2000 atm) και επιτυγχάνονται παράλληλα πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης, της τάξης 10^{11} K/s ,σε χρόνο μικρότερο από 1 ns. Οι υψηλοί ρυθμοί ψύξης παρεμποδίζουν την κρυσταλλοποίηση των προϊόντων, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου το πρόδρομο διάλυμα είναι πτητικό όπου οι αντιδράσεις αέριας φάσης είναι κυρίαρχες, και δημιουργούνται άμορφα νανοσωματίδια [32,33]. Στην προκειμένη περίπτωση οι ταχύτητες των αντιδράσεων που συμβαίνουν είναι τόσο γρήγορες όπου με κάθε κατάρρευση φυσαλίδας δεν επιτρέπεται ο οργανωμένος σχηματισμός ατόμων. Εάν το πρόδρομο διάλυμα προς ηχοβόληση είναι ένα μη πτητικό ρευστό, οι αντιδράσεις συμβαίνουν στην υγρή φάση πλησίον ενός δακτυλίου ακτίνας 200 nm γύρω από την φυσαλίδα που καταρρέει.



Εικόνα 11 : Φαινόμενο ακουστικής σπηλαίωσης – Σχηματισμός, ανάπτυξη και κατάρρευση φυσαλίδας [52]

Τα προϊόντα σε αυτή τη περίπτωση είναι είτε άμορφα νανοσωματίδια ή κρυσταλλικά. Αυτό εξαρτάται από την θερμοκρασία κοντά στον δακτύλιο όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Η θερμοκρασία αυτή είναι χαμηλότερη από εκείνη στο εσωτερικό της καταρρέουσας φυσαλίδας αλλά υψηλότερη από τη θερμοκρασία στο κύριο όγκο διαλύματος (bulk) . Μελέτες έδειξαν ότι η θερμοκρασία στην γειτονική περιοχή του δακτυλίου είναι της τάξης των 1900 ˚C . Μετά την κατάρρευση μιας φυσαλίδας κοντά σε μια στερεή επιφάνεια διεσπαρμένη στο διάλυμα (π.χ. κεραμική ή πολυμερική επιφάνεια) εμφανίζονται επιφανειακοί πίδακες υγρού και ωστικά κύματα κατευθυνόμενα προς την στερεή επιφάνεια και το εσωτερικό της προκαλώντας διαβρώσεις και μεταφορά μάζας και θερμότητας όπως φαίνεται στην Εικόνα 12. Τελικώς τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται κατά την κατάρρευση μιας φυσαλίδας, οδηγούνται στο μεσοπορώδες της στερεής επιφάνειας μέσω των πιδάκων και των ωστικών κυμάτων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυροί χημικοί δεσμοί και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του υποστρώματος σχηματίζοντας ένα “στρώμα επικάλυψης” πάνω στην επιφάνεια [34,35]. Με λίγα λόγια σχεδόν όλες οι ηχοχημικές αντιδράσεις που καταλήγουν στον σχηματισμό ανόργανων προϊόντων, οδηγούν στον σχηματισμό νανοσωματιδίων όπου διαφέρουν στο μέγεθος, το σχήμα, τη κατανομή αλλά και στην κρυσταλλικότητα τους.



Εικόνα 12 : Διείσδυση πίδακα υγρού από το εσωτερικό της καταρρέουσας φυσαλίδας προς το εσωτερικό της στερεής επιφάνειας [52]

Κεφάλαιο 6. Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα

6.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ) Ag διακοσμημένα στην επιφάνεια εμπορικής Τιτανίας Kronos 1077 με χρήση υπερήχων

Το TiO_2 1077 της εταιρίας Kronos είναι μικρομετρικής κλίμακας σε μορφή σκόνης. Οι κύριες ιδιότητες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

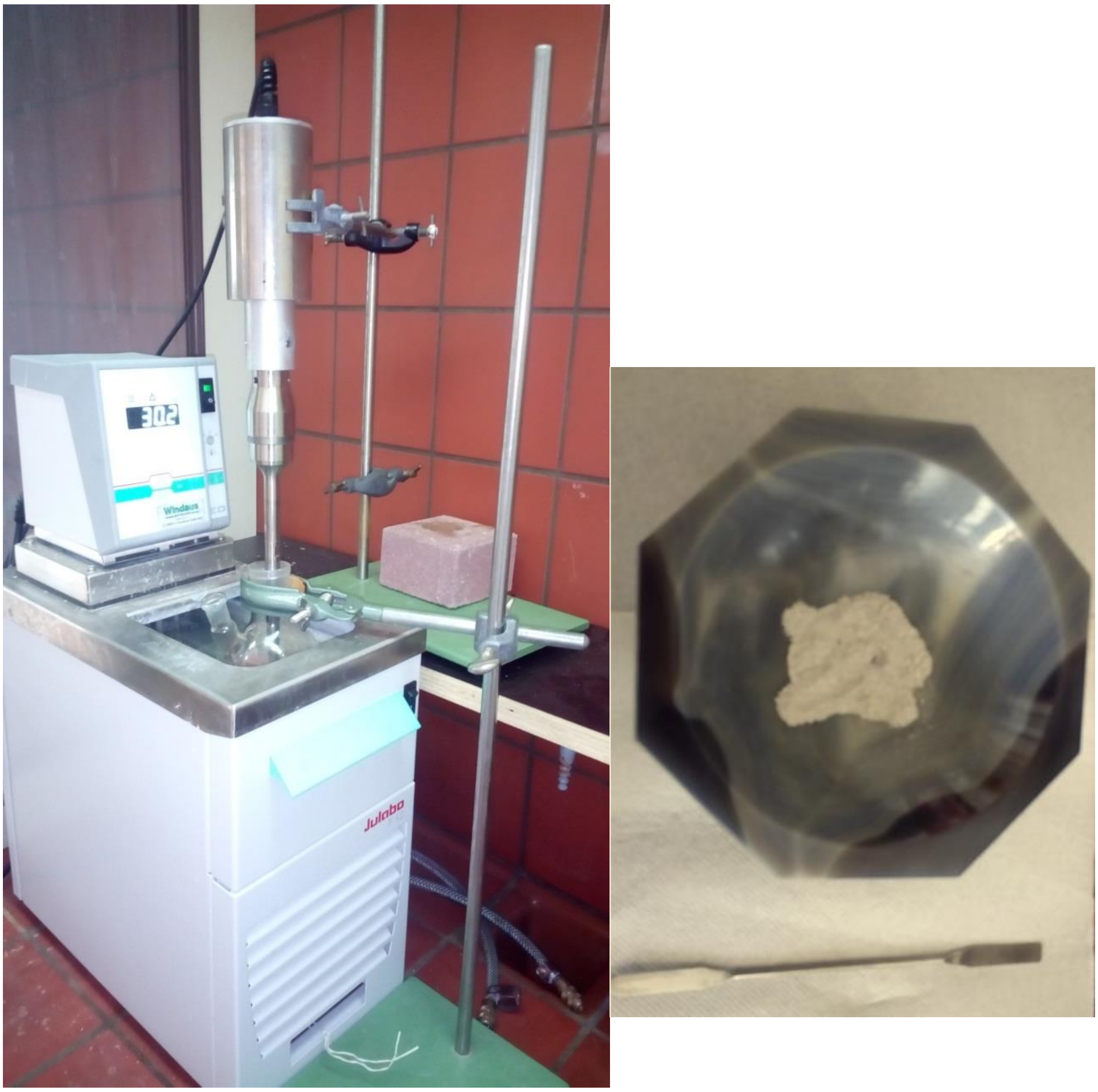
Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικά τιτανίας Kronos1077

Υλικό	**Σύσταση**	**Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)**	**Ειδική επιφάνεια (m^2 g^{-1})**	**XPS**	**Ενεργειακό χάσμα (eV)**
Kronos1077	100 % Ανατάσης	110	12	Ti (IV)	3.15

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ΝΣ αργύρου βασίστηκε στην εργασία του Tao et al. [38] ακολουθούμενη από κάποιες τροποποιήσεις προκειμένου να σιγουρευτεί η διακόσμηση των μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του Kronos1077. Για την επιβολή των ηχητικών παλμών επιστρατεύτηκε η συσκευή υπερήχων VCX 750 της εταιρίας SONICS® αξιοποιώντας μια γεννήτρια υπερήχων 200 W και 20 kHz και ένα ηχόδιο διαμέτρου 13 mm. Οι υπέρηχοι παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο για τον σχηματισμό των ΝΣ από το πρόδρομο διάλυμα, όσο και για την καλή κατανομή τους πάνω στην επιφάνεια της κεραμικής επιφάνειας Kronos1077. Η ηχοβόληση επιταχύνει την διάχυση των διαλυμένων αντιδρώντων εντός του αντιδραστηρίου και επηρεάζει την επιλεκτική προσρόφηση των επιφανειοδραστικών μέσων στο μέταλλο προκαλώντας επιμηκύνσεις ή συμπιέσεις προς διάφορες κατευθύνσεις επηρεάζοντας εντέλει την μορφολογία και το μέγεθος του παραγόμενου σωματιδίου [32]. Παράλληλα έγινε χρήση συσκευής θερμικού κυκλοφορητή, SL-6 Heating Circulator της εταιρίας Windaus®, προκειμένου το διάλυμα προς ηχοβόληση να κρατείται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία κατά την διάρκεια παρασκευής των ΝΣ.

Για την ηχοχημική διαδικασία σύνθεσης παρασκευάστηκαν αρχικά δύο πρόδρομα διαλύματα με τις απαραίτητες ποσότητες να ζυγίζονται σε μικροζυγό ακριβείας. Όλα τα αντιδρώντα αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επιπλέον επεξεργασία. Αρχικά επιλέχθηκε το ποσοστό διακόσμησης κατά βάρος 10% W/W σε σχέση με την κεραμική μήτρα. Για την παρασκευή του πρώτου πρόδρομου διαλύματος χρησιμοποιήθηκε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη 250ml και ζυγίστηκαν 3g τιτανίας Kronos1077, 0.33g $AgNO_3$ (νιτρικός άργυρος ,Sigma Aldrich, 99.0%), 0.77g polyvinylpyrrolidone – PVP (Sigma Aldrich, 99.0%) και 100ml αποσταγμένου H_2O. Για την παρασκευή του δεύτερου πρόδρομου διαλύματος ζυγίστηκαν 1.420g $NaBH_4$ (βορουδρίδιο του νατρίου, Sigma Aldrich, 99.0%) και 10ml αποσταγμένου H_2O ενώ τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως και στην συνέχεια αφήνεται σε λουτρό υπερήχων προς ανάδευση για 10 λεπτά. Κατά την ηχοχημική διαδικασία το $NaBH_4$ δρα ως αναγωγικό μέσο στο πρόδρομο διάλυμα αργύρου προς τον σχηματισμό των ΝΣ ενώ η PVP σαν επιφανειοδραστικό [39,36].

Το πρώτο διάλυμα τοποθετείται κατάλληλα εντός του θερμικού κυκλοφορητή και προσαρμόζεται ανάλογα και το ηχόδιο της συσκευής υπερήχων όπως φαίνεται στην Εικόνα 13. Αρχικά το πρώτο διάλυμα ηχοβολείται για 10 λεπτά με ένταση παλμών 30 Wcm^{-2} που αντιστοιχεί στο 33% της έντασης που μπορεί να παράξει η συσκευή υπερήχων, ενώ η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 30 ˚C με τη βοήθεια του θερμικού κυκλοφορητή. Στην συνέχεια χωρίς να διακοπεί η διαδικασία της ηχοβόλησης προστίθεται σταγόνα - σταγόνα το διάλυμα $NaBH_4$ έως ότου τελειώσει και συνεχίζεται η ηχοβόληση υπό τις ίδιες συνθήκες έντασης και θερμοκρασίας για τα επόμενα 60 λεπτά. Παρατηρείται μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων μια έντονη αλλαγή στο χρώμα, από το αρχικά λευκό σε καφέ – πράσινο. Το προκύπτον διάλυμα υπόκειται σε φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 15 λεπτά τέσσερεις φορές για να αφαιρεθεί ο διαλύτης, και το τελικό προϊόν ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό και φυγοκεντρήται ξανά. Στην συνέχεια το προκύπτον προϊόν, που είναι σε μορφή γέλης, τοποθετείται σε φούρνο στους 100 ˚C για 12 ώρες ώστε να εξατμιστούν οποιαδήποτε ίχνη διαλύτη έχουν εναπομείνει και τελικώς ακολουθεί το στάδιο της έψησης σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, στους 400 ˚C για 2 ώρες. Το τελικό προϊόν είναι σκόνη ανοιχτού γκρίζου χρώματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 13β.

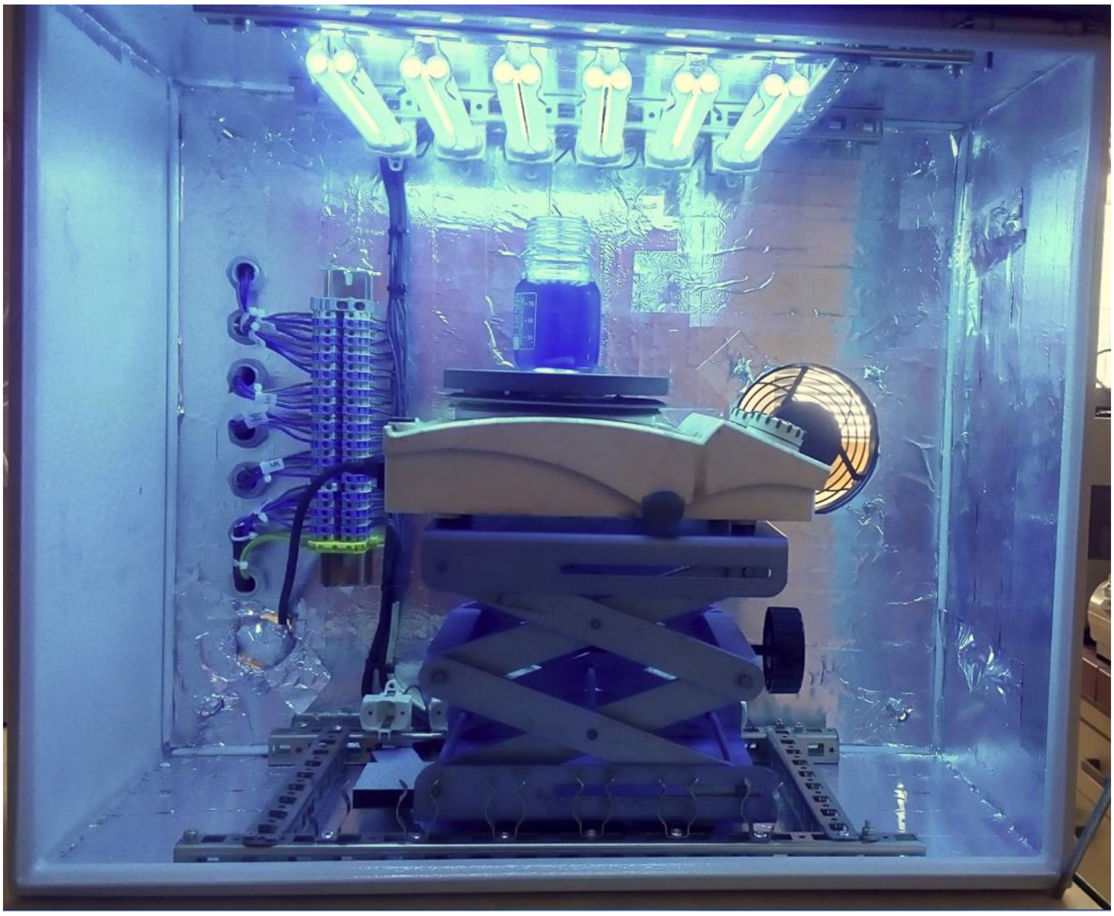


(α) (β)

Εικόνα 13 : α) Συσκευή υπερήχων, β) Παρασκευασμένη σκόνη TiO_2 επικαλυμμένη με ΝΣ Ag

6.2 Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης

Ο φωτοκαταλυτική διάταξη κατασκευάστηκε εξολοκλήρου στο εργαστήριο, προκείμενου να καλύψει τις ανάγκες της συγκεκριμένης εργασίας, αλλά και τις προδιαγραφές που διέπουν διατάξεις φωτοκατάλυσης υδάτινων ρύπων. Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος αποτελείται από ένα μεταλλικό κουτί διαστάσεων 60cm×70cm×30cm (Υ, Π, Β), όπου η εσωτερική του επιφάνεια έχει καλυφθεί με ταινία αλουμινίου ώστε να διαμορφωθούν ανακλαστικέ επιφάνειες. Στην οροφή υπάρχει η δυνατότητα εύκολης τοποθέτησης και αφαίρεσης λαμπτήρων τύπου PL-S 2p κουμπώματος G23. Για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα κάτω από το υπεριώδες φάσμα της Η/Α χρησιμοποιήθηκαν 6 λαμπτήρες (PL-S 11W/10/2P 1CT) 11W ο καθένας της εταιρίας Philips που εκπέμπουν στο UV-A φάσμα μεταξύ 400-315 nm με μέγιστη εκπομπή ακτινοβολίας στα 365 nm σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία. Για τα πειράματα που διεξήχθησαν στο ορατό φάσμα χρησιμοποιήθηκαν 6 λαμπτήρες (PL-S 11W/865/2P 1CT) 11W ο καθένας, επίσης της εταιρίας Philips, που εκπέμπουν μεταξύ 800-400nm με μέγιστη εκπομπή στα 545 nm. Στην πίσω πλευρά του φωτοκαταλυτικού θαλάμου τοποθετήθηκε ειδικός ανεμιστήρας 12V και 12cm διαμέτρου ώστε να γίνεται απαγωγή της αναπτυσσόμενης θερμότητας εντός του θαλάμου. Η μέγιστη θερμοκρασία εντός του θαλάμου κατά την διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε και έφτανε τους 45 °C. Μέσα στον φωτοκαταλυτικό θάλαμο υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης έως και δύο μαγνητικών αναδευτήρων.



Εικόνα 14 : Εσωτερικό φωτοκαταλυτικής διάταξης

6.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου

Διάφορες πειραματικές τεχνικές έχουν προταθεί για ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις της αποδόμησης διαφόρων χρωστικών οργανικών ρύπων. Οι μέθοδοι αυτοί συνήθως περιλαμβάνουν μετρήσεις απορρόφησης με φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (UV-vis Spectroscopy). Οι χρωστικές στη φύση είναι χρωματισμένες, είναι εύκολο λοιπόν να παρακολουθήσει κανείς τον αποχρωματισμό τους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος φωτοκατάλυσης. Ο βαθμός αποχρωματισμού (Degradation %) της χρωστικής υπολογίζεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης του Μπλε του μεθυλενίου η οποία παρατηρείται στα 664 nm, πριν και μετά την ακτινοβόληση του υδατικού διαλύματος ρύπου παρουσία καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω σχέση :

$$Degradation\,\% = \left[1 - \frac{A_i}{A_0}\right] \times 100 \tag{21}$$

όπου A_0 και A_i είναι η μέγιστη απορρόφηση της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία, αντίστοιχα [13, 29,37].

Σύμφωνα με το μοντέλο L – H και την σχέση (10) που δίνεται στην § 3.2 προκύπτει το διάγραμμα σημείων :

$$f\left(ln\frac{A_0}{A_\iota}\right) = irradiation\ time \tag{22}$$

Το κάθε σημείο αντιστοιχεί σε έναν όρο $ln\frac{A_0}{A_\iota}$ σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης που δίνει την ταχύτητα αντίδρασης για συγκεκριμένο χρόνο. Από την εφαρμογή γραμμικής προσαρμογής (linear fitting) προκύπτουν προσαρμοσμένες ευθείες γραμμές όπου η κλίση της ορίζει την φαινόμενη σταθερά ταχύτητα αντίδρασης $1^{ης}$ τάξης k_{app} στο χρονικό διάστημα που διήρκησε η φωτοβολία [13,29,30,37,40].

Σε πρώτο στάδιο παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα Μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 2×10^{-5} M διαλύοντας 0.0075g στερεάς ουσίας methylene blue (MB, Sigma Aldrich, 95%) σε 1000ml αποσταγμένου νερού. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφήνεται προς ανάδευση για 2 ώρες υπό συνθήκες σκότους. Ως φωτοκαταλυτικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία, τύπου Boro 3.3 όγκου 120ml, διαπερατά από τη UV-A ακτινοβολία. Έπειτα παρασκευάζεται το διάλυμα / αιώρημα καταλύτη – ρύπου αναμιγνύοντας κάθε φορά συγκεκριμένη ποσότητα και είδος καταλύτη (Kronos1077 ή Kronos1077/Ag) και ρυθμίζεται το pH ανάλογα με τις ανάγκες της παραμετρικής μελέτης με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος HNO_3. Σε κάθε περίπτωση το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε αρχικά και βρέθηκε μεταξύ 5.8 – 6. Για κάθε πείραμα η ποσότητα του ρύπου καθώς και η απόσταση των δοχείων από την φωτεινή πηγή παρέμειναν σταθερά, στα 100 ml και 12 cm αντίστοιχα και οι παράμετροι που διαφέρουν είναι το είδος και η ποσότητα του καταλύτη, το pH του φωτοκαταλυτικού συστήματος αλλά και το είδος της φωτεινής πηγής.

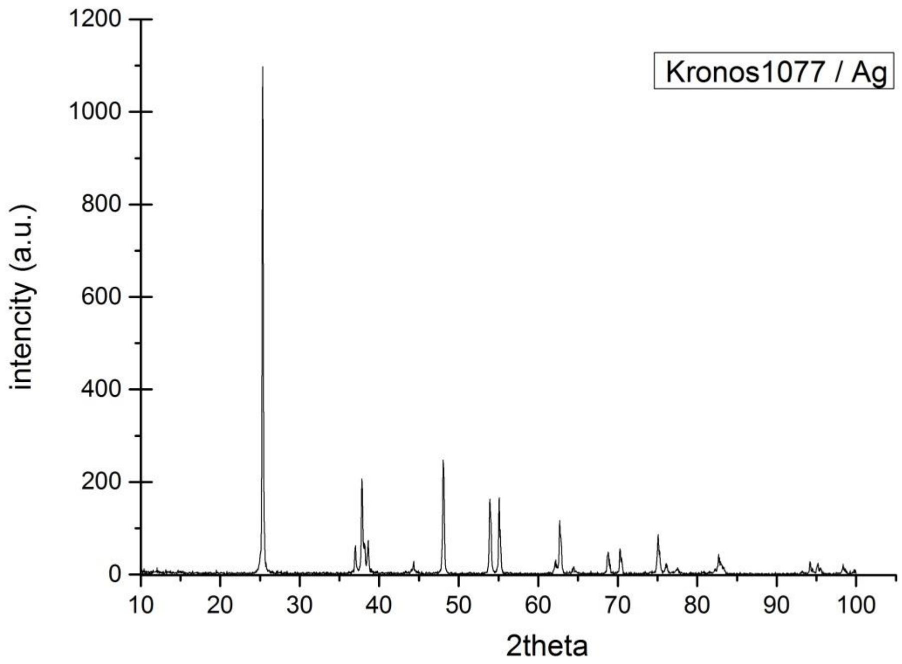
Για τα πειράματα που αφορούν την μελέτη της επίδρασης του pH, κρατήθηκε σταθερή η ποσότητα του καταλύτη στα 2mg, διαλυμένα σε 100ml υδατικού διαλύματος MB, και το pH ρυθμίζεται στις τιμές 2, 4 και 5.8 . Αντίστοιχα για την μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του MB αναμείχθηκε ποσότητα καταλύτη που διέφερε από 1, 2 και 3 mg, με 100ml υδατικού διαλύματος MB ενώ το pH του συστήματος καταλύτης / ρύπος διαμορφώθηκε και κρατήθηκε κάθε φορά σταθερό στην τιμή 4. Κάθε παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο για φωτοβόληση με UV-A (400-315 nm) όσο και με ορατή ακτινοβολία (800-400 nm), χρησιμοποιώντας κατάλληλους λαμπτήρες κάθε φορά, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα. Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα διαλύματα προς φωτοκατάλυση τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά και στην συνέχεια αναδεύονται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για άλλα 30 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση και μέγιστη δυνατή προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Έπειτα τοποθετούνται εντός του φωτοκαταλυτικού θαλάμου ο οποίος σφραγίζει και κατά την διάρκεια των πειραμάτων βρίσκονται υπό συνεχή μέτρια ανάδευση. Πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης – dark, έπειτα από 30 λεπτά όπου η μέγιστη κορυφή απορρόφησης, που είναι χαρακτηριστική της χρωστικής MB, αντιστοιχεί στο A_0. Κατόπιν, ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες και λαμβάνεται ξανά φάσμα απορρόφησης ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα όπου η μέγιστη κορυφή απορρόφησης πλέον αντιστοιχεί στο A_i . Για την πραγματοποίηση της εκάστοτε μέτρησης απορρόφησης λαμβάνεται κάθε φορά, μέσο γυάλινης πιπέτας μιας χρήσεως, περίπου 2 ml διαλύματος και τοποθετείται σε ειδικές κυβέτες αντίστοιχα μιας χρήσεως οι οποίες στην συνέχεια τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (U-5100 Hitachi) και μέσο του ειδικού λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης σαρώνοντας από 750-450nm. Έπειτα από κάθε μέτρηση το περιεχόμενο της κυβέτας επανατοποθετείται εντός του φωτοκαταλυτικού δοχείου για την συνέχιση του πειράματος. Εν τελεί η παρακολούθηση της πτώσης της μέγιστης κορυφής απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης δίνει το βαθμό αποχρωματισμού - αποδόμησης του ρύπου. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτουν τα φάσματα απορρόφησης κάθε παραμετρικής μελέτης, ενώ σύμφωνα με την σχέση (21) και (22) που δόθηκαν παραπάνω προκύπτουν τα γραφήματα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης και οι φαινόμενες ταχύτητες των αντιδράσεων αντίστοιχα. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ένα ενδεικτικό παράδειγμα αποχρωματισμού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου παρουσία καταλύτη έπειτα από φωτοβόληση με UV-A ακτινοβολία και μπορεί να παρατηρηθεί η αλλαγή στο χρώμα που σηματοδοτεί την αποδόμηση του ρύπου MB.

(α) (β)

Εικόνα 15: α) Διάλυμα MB παρουσία 1mg καταλύτη Kronos1077 / Ag προ ακτινοβόλησης, β) Αποχρωματισμός MB παρουσία 1mg καταλύτη Kronos1077 / Ag έπειτα από 5 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A

6.4 Μελέτη κρυσταλλικής δομής δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction)

Πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός με χρήση ακτίνων X, του καταλύτη Kronos 1077/Ag που παρασκευάστηκε με την ηχοχημική διαδικασία. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Siemens / Bruker D-5000 με χαρακτηριστική κορυφή εκπομπής $CuKa_1$ = 0.154Å . Η ανάλυση έγινε στο εύρος γωνιών $10^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$ με βήμα 0.02° / Sec Με την βοήθεια του λογισμικού Origin κατασκευάστηκε και παρατίθεται το χαρακτηριστικό γράφημα XRD της παρασκευασμένης σκόνης Kronos1077/Ag.

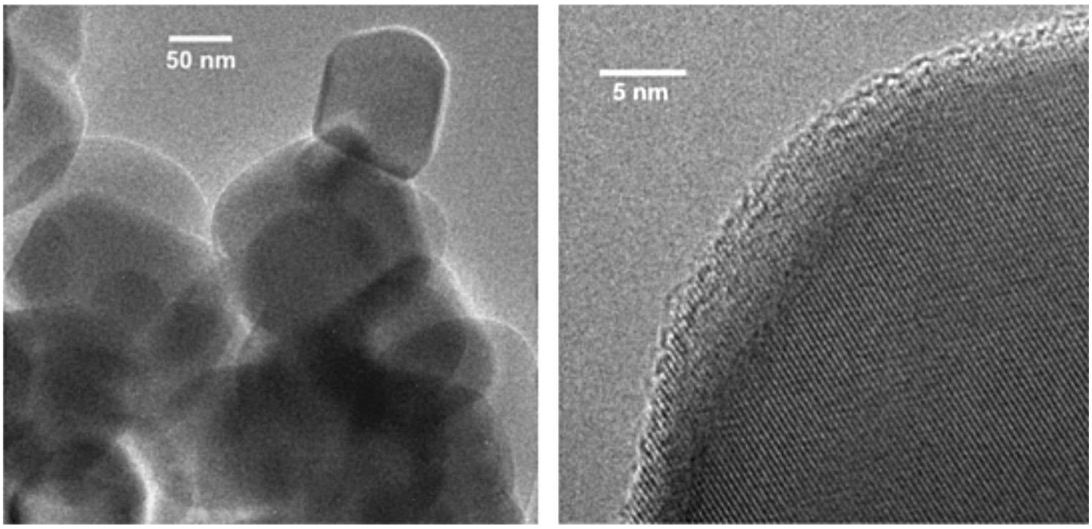


Γράφημα 1 : Φάσμα XRD σκόνης Kronos1077 / Ag

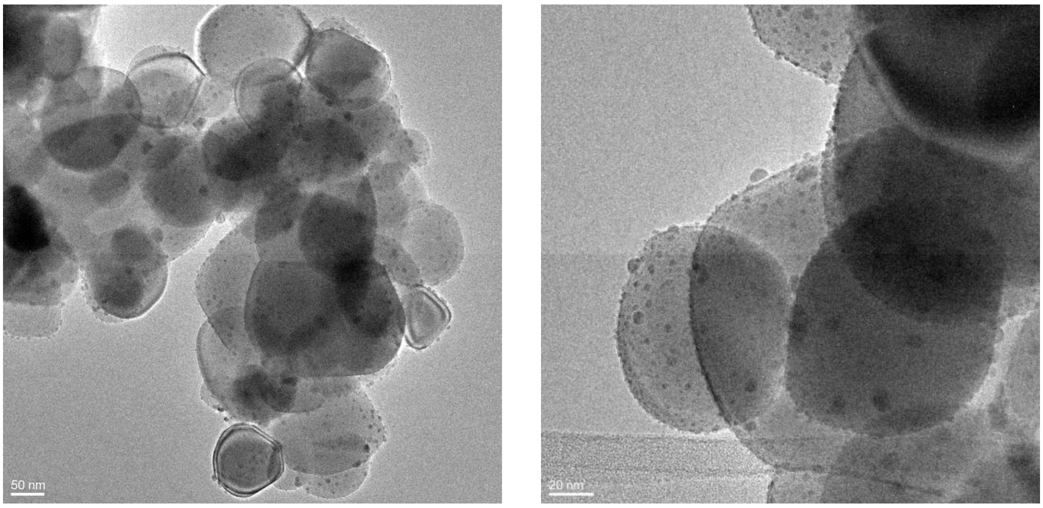
Από το γράφημα XRD μπορεί να παρατηρήσει κανείς την ύπαρξη όλων των χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης της κρυσταλλικής φάσης του Ανατάση (ICDD anatase file no. 21-1272). Η ηχοχημική διαδικασία παρασκευής της σκόνης Kronos1077/Ag που ακολουθήθηκε αποσκοπούσε στην διακόσμηση της επιφάνειας του $TiO_2$1077 με ΝΣ αργύρου και όχι στην παρέμβαση του κρυσταλλικού πλέγματος της τιτανιακής μήτρας. Οι κορυφές που παρατηρούνται στο παραπάνω γράφημα XRD αλλά και η έλλειψη επιπλέον κορυφών, που θα δήλωναν την ύπαρξη και άλλων κρυσταλλογραφικών φάσεων, ήταν αναμενόμενες καθώς όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα η εμπορική τιτανιά Kronos1077 είναι 100% ανατάσης (Πίνακας 2).

6.5 Μελέτη μορφολογίας δειγμάτων με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως (Transmittance electron microscopy, TEM)

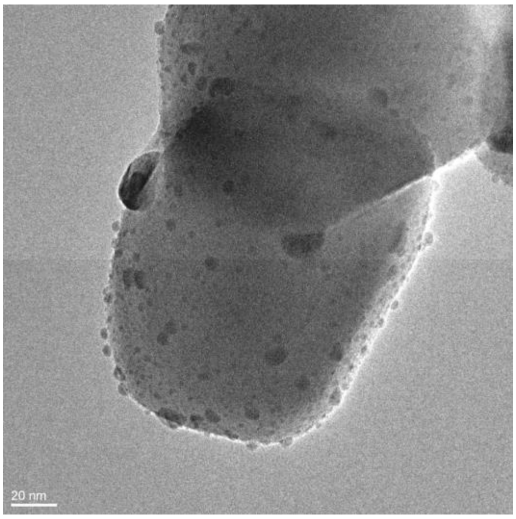
Για την μελέτη της μορφολογίας του παρασκευασμένου φωτοκαταλύτη χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως και συγκεκριμένα το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL3010-UHR. Στην συνέχεια ακολουθούν οι εικόνες HR-TEM υψηλής ευκρίνειας των υλικών Kronos1077 και Kronos1077 / Ag .



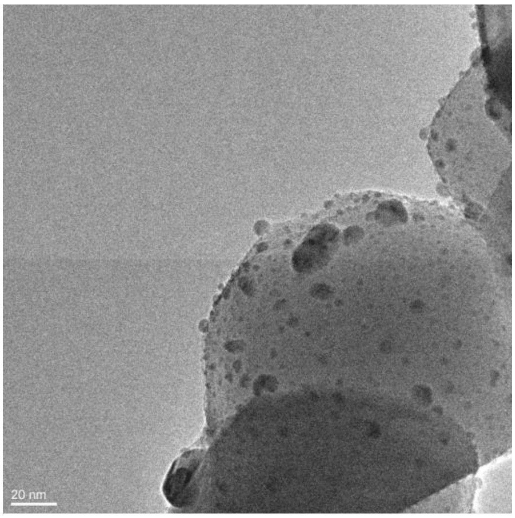
Εικόνα 16 : Εικόνες HR-TEM σκόνης Kronos1077 [36]



(α) (β)



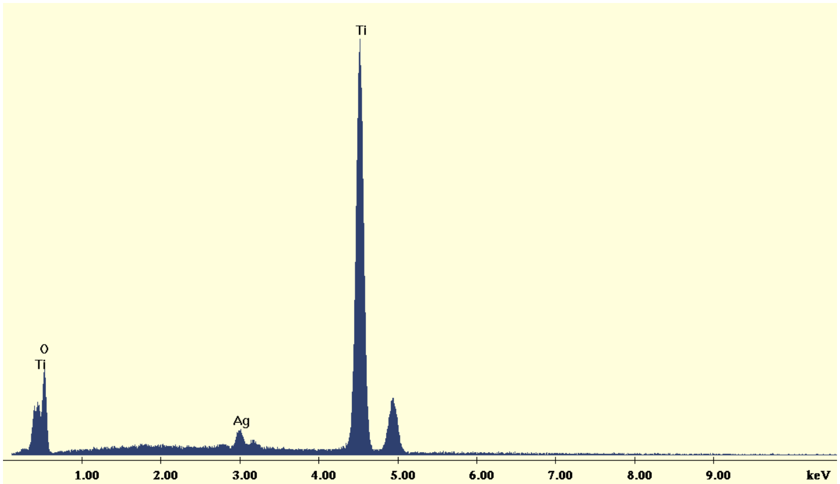
(γ)



(δ)

Εικόνα 177 : Εικόνες HR-TEM σκόνης Kronos1077 / Ag α) υψηλής μεγέθυνσης, β, γ, δ) υψηλής μεγέθυνσης

Από την ανάλυση HR-TEM για το δείγμα Kronos1077 (Εικόνα 16) παρατηρούμε ότι χαρακτηρίζεται από ένα μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη μεταξύ 100 – 120 nm κυκλικού σχήματος με εμφανή διεπιφάνεια, χαρακτηριστικά τα οποία εμφανίζει η κρυσταλλική μορφή ανατάση. Παρατηρώντας κανείς τις εικόνες HR-TEM χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης του δείγματος Kronos1077/Ag (Εικόνα 17) βλέπει τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά της μήτρας Kronos1077 όπως ήταν αναμενόμενο. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη έχει υποστεί ελάχιστες αλλαγές παραμένοντας στο εύρος των 100nm ενώ είναι εμφανή η κατανομή των διακοσμημένων σωματιδίων Ag πάνω στην τιτανιακή επιφάνεια με μέσο μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 10 – 30 nm. Μια ποιοτική παρατήρηση που μπορεί να γίνει βλέποντας την Εικόνα 17 είναι ότι η “μικρή” κατανομή των ΝΣ Ag στην επιφάνεια του TiO_2 όπως φαίνεται, ήταν αναμενόμενη αφού το κατά βάρος ποσοστό της νανοδιακόσμησης ήταν μόλις 10% W/W. Από την ανάλυση EDAX για την σκόνη Kronos1077/Ag, που απεικονίζεται στο παρακάτω γράφημα, είναι προφανή η κυρίαρχη παρουσία της τιτανίας αλλά και των ΝΣ Ag που βρίσκονται αγκιστρωμένα πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 .



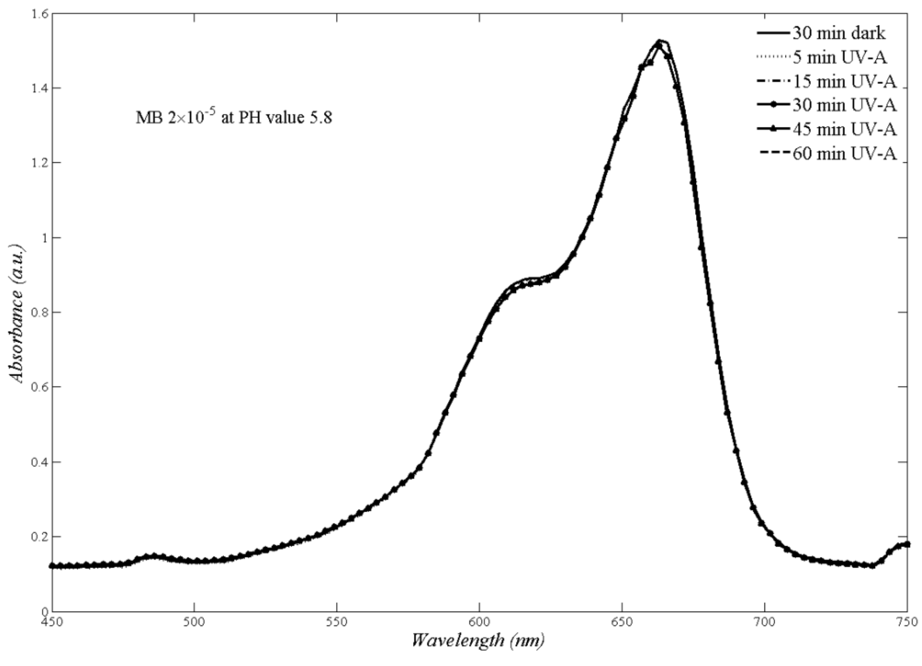
Γράφημα 2 : Ανάλυση EDAX σκόνης Kronos1077 / Ag

Κεφάλαιο 7. Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου

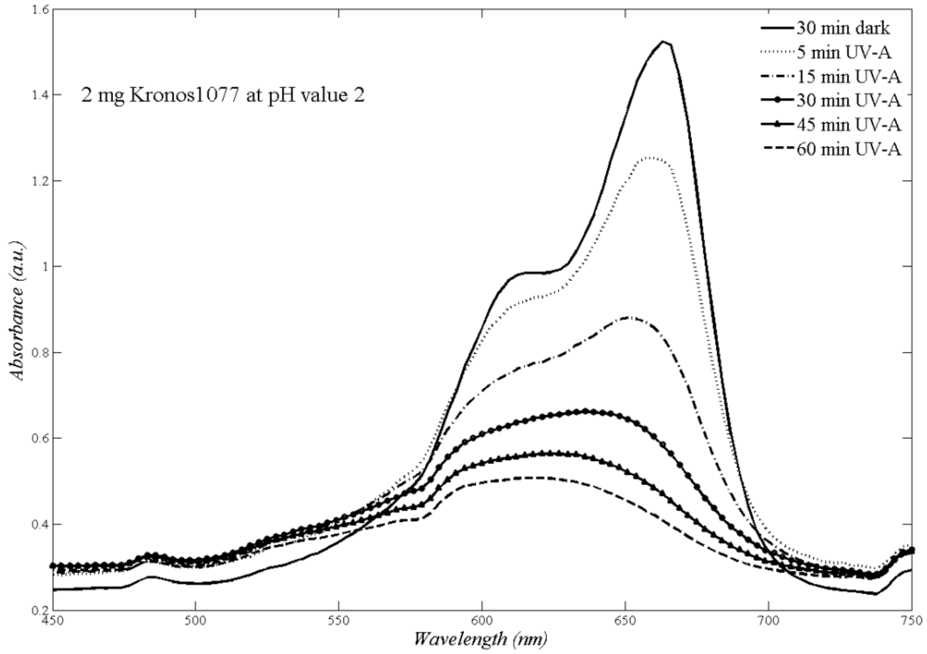
7.1 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου (MB) με UV-A ακτινοβολία

7.1.1 Μελέτη επίδρασης pH του διαλύματος καταλύτη / ρύπος υπό την ακτινοβόληση με UV-A

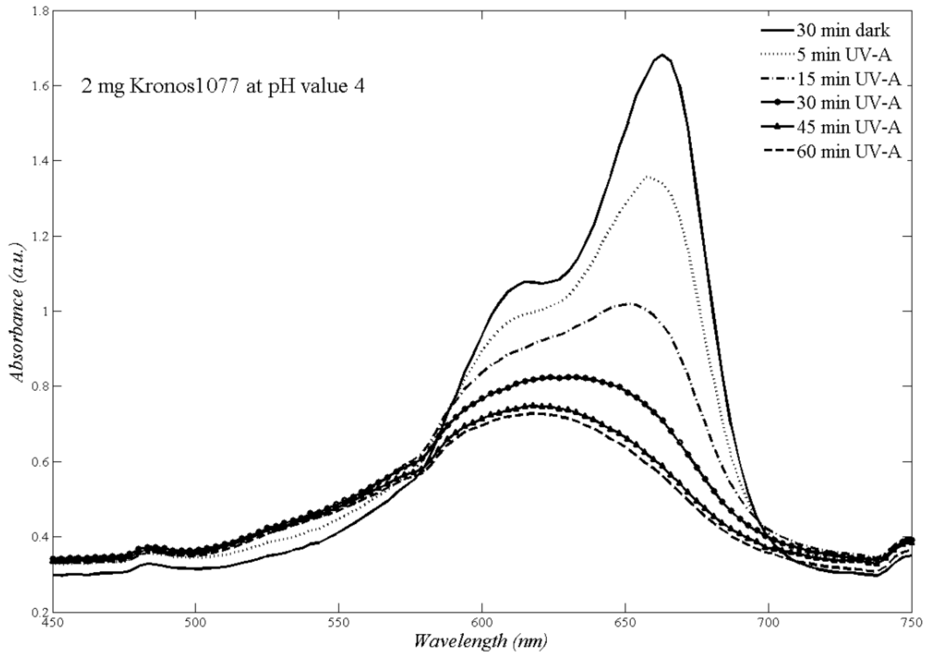
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών Kronos1077 και Kronos1077/Ag για διαφορετικές τιμές pH=2, 4, 5.8 , των διαλυμάτων καταλύτης / ρύπος υπό την φωτοβόληση με UV-A ακτινοβολία περιγράφεται αναλυτικά στην § 6.3. Με την χρήση του λογισμικού MATLAB R2014a προκύπτουν τα παρακάτω φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτικών διαλυμάτων σύμφωνα με τον χρόνο ακτινοβόλησης για τα διάφορα pH. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα φάσματα απορρόφησης των διαλυμάτων MB απουσία καταλύτη για τις διαφορετικές τιμές pH παρουσίασαν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους και για λόγους συντομίας παρουσιάζεται μόνο εκείνο της φυσικής τιμής pH=5.8.



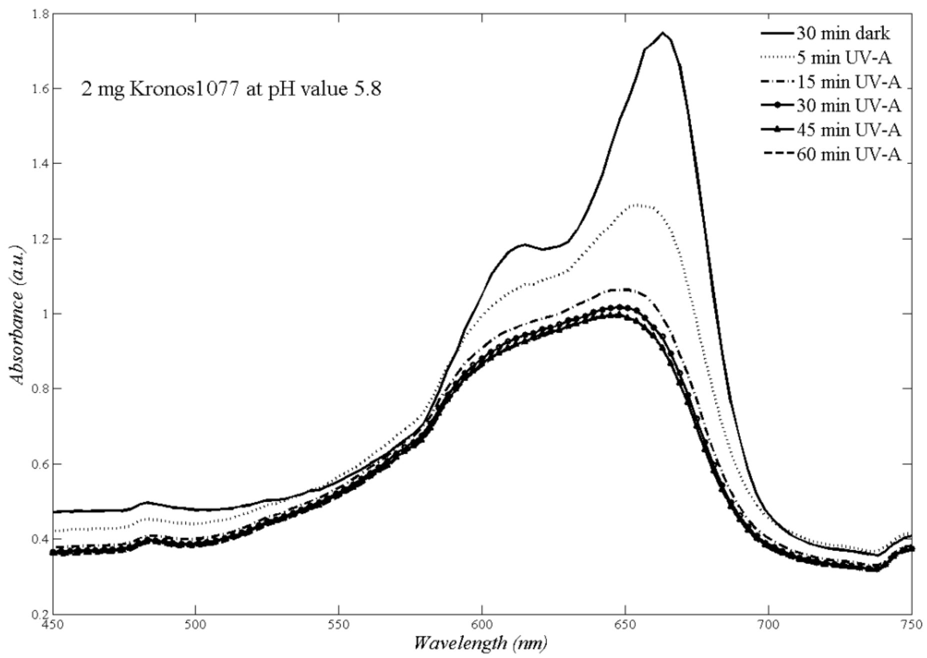
Γράφημα 3 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB απουσία καταλύτη, έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 5.8



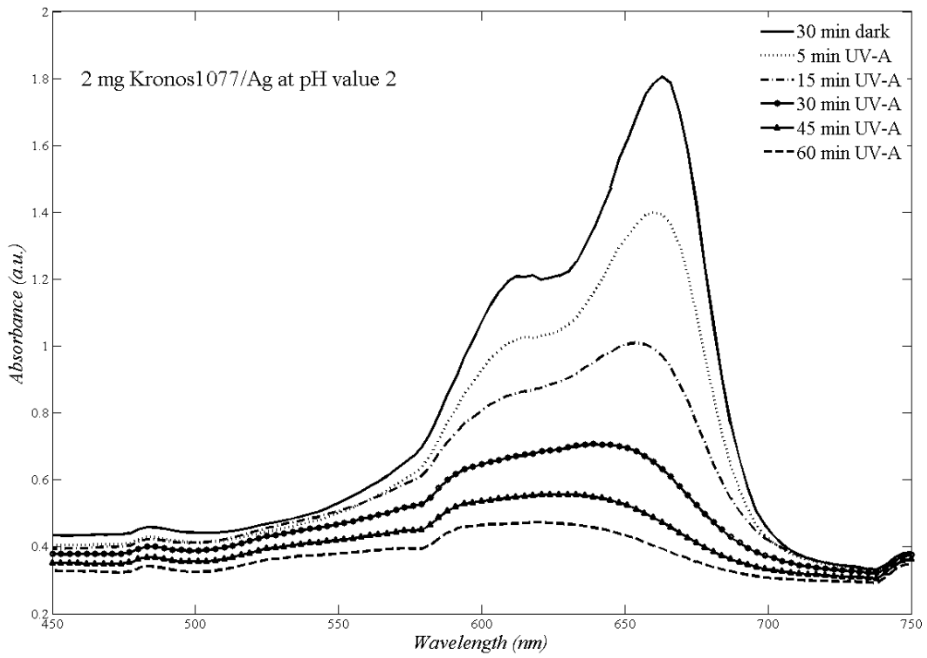
Γράφημα 4 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 2



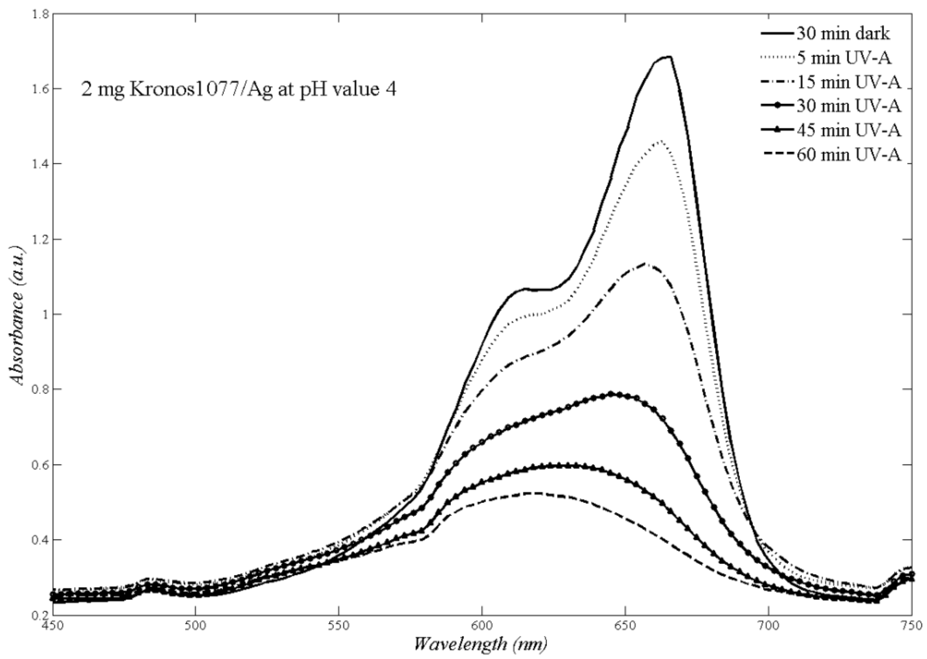
Γράφημα 5 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



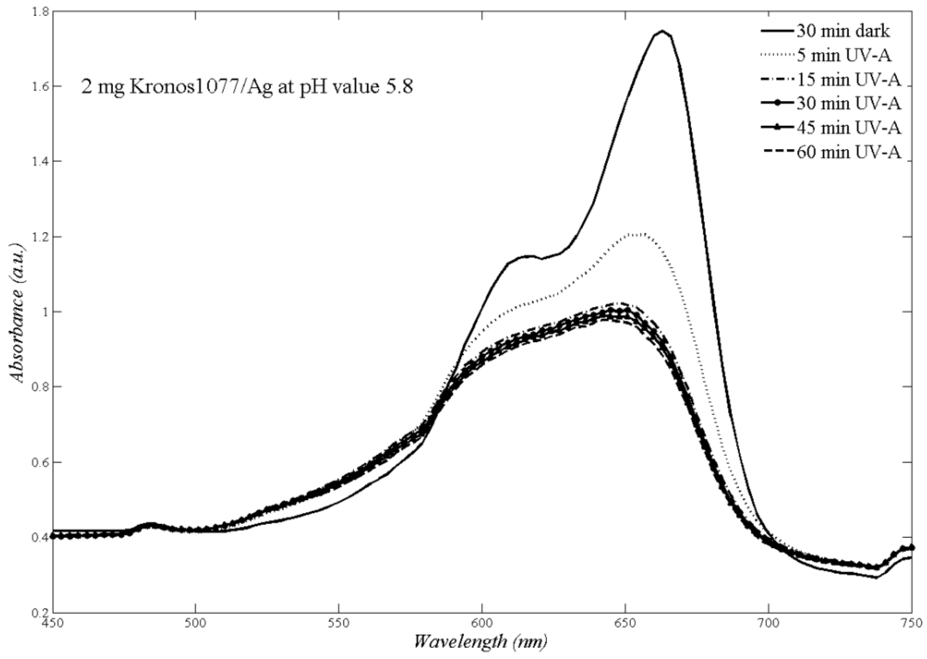
Γράφημα 6 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 5.8



Γράφημα 7 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077- Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 2

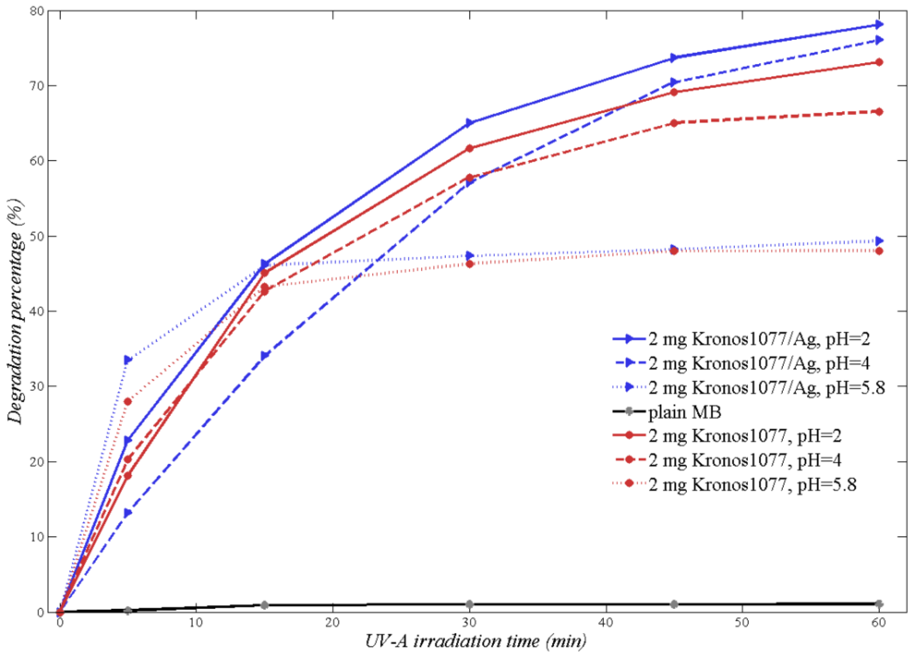


Γράφημα 8 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077- Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



Γράφημα 9 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077- Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 5.8

Σύμφωνα με την σχέση (21) της § 6.3 κατασκευάστηκε και φαίνεται παρακάτω το συγκεντρωτικό γράφημα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A για τις διάφορες τιμές pH.



Γράφημα 10 : Ποσοστά αποδόμησης του ρύπου MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A για διαφορετικές τιμές pH διαλύματος καταλύτη / ρύπου

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου L–H και την σχέση (22).

Πίνακας 3 : Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας αντιδράσεων

Υλικό	**Πηγή ακτινοβολίας**	**Ποσότητα καταλύτη (*mg*)**	**pH**	**k_{app} (*min^{-1}*)**	**Adj. R^2**
Kronos1077/Ag	UV-A	2	2	0.02516	0.94859
Kronos1077/Ag	UV-A	2	4	0.02463	0.98567
Kronos1077/Ag	UV-A	2	5.8	0.00842	0.45221
Kronos1077	UV-A	2	2	0.02192	0.92323
Kronos1077	UV-A	2	4	0.01819	0.88181
Kronos1077	UV-A	2	5.8	0.00884	0.54411
MB	UV-A	–	5.8	1.68476E-4	0.6238

Από τα Γραφήματα 3-9 παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη MB στα 663-664nm, αλλά και η πτώση της κορυφής αυτής με τον χρόνο ακτινοβόλησης με UV-A για τα διαλύματα όπου ο καταλύτης είναι παρόν. Είναι φανερό ότι η προσθήκη καταλύτη και η παράλληλη αλλαγή του pH του διαλύματος σε πιο όξυνες τιμές επηρεάζει σημαντικά την οξείδωση του ρύπου και στις δύο περιπτώσεις φωτοκαταλυτών, γεγονός που συμφωνεί απόλυτα με την θεωρία όπως αναφέρθηκε νωρίτερα στην § 3.4.3 . Η δε μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB, έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, οφείλεται καθαρά στην καταστροφή του ρύπου και στην έλλειψη του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος.

Το φωτοπαραγώμενο εξιτόνιο που προκύπτει από την πρόσπτωση της UV-A ακτινοβολίας στο διάλυμα, σηματοδοτεί την έναρξη διάφορων χημικών αντιδράσεων που οδηγούν εν τέλει στην αποδόμηση του MB. Σύμφωνα με το συγκεντρωτικό Γράφημα 10 που παρουσιάζονται τα ποσοστά αποδόμησης του MB, τα διαλύματα με pH=2 παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση του καταλύτη Kronos1077/Ag, έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A σημειώθηκε το υψηλότερο ποσοστό αποδόμησης με 78.1 % ενώ ο σκέτος καταλύτης Kronos1077 στον ίδιο χρόνο σημείωσε αποδόμηση 73%. Τα διαλύματα με pH=4, τόσο για τον καταλύτη Kronos1077 όσο και για τον Kronos1077/Ag, έφεραν μέγιστα ποσοστά αποδόμησης για τον ίδιο χρόνο ακτινοβόλησης 66.5% και 76% αντίστοιχα. Η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του MB παρουσιάστηκε για την τιμή pH=5.8, που ήταν και το φυσικό pH των διαλυμάτων, με τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης να φτάνουν στο 48% και 49.4% για τον Kronos1077 και Kronos 1077/Ag αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση ο καταλύτης με τα διακοσμημένα ΝΣ Ag στην επιφάνεια του πέτυχε υψηλότερη απόδοση στην αποδόμηση του MB σε σχέση με τον σκέτο εμπορικό καταλύτη και τον χρόνο ακτινοβόλησης.

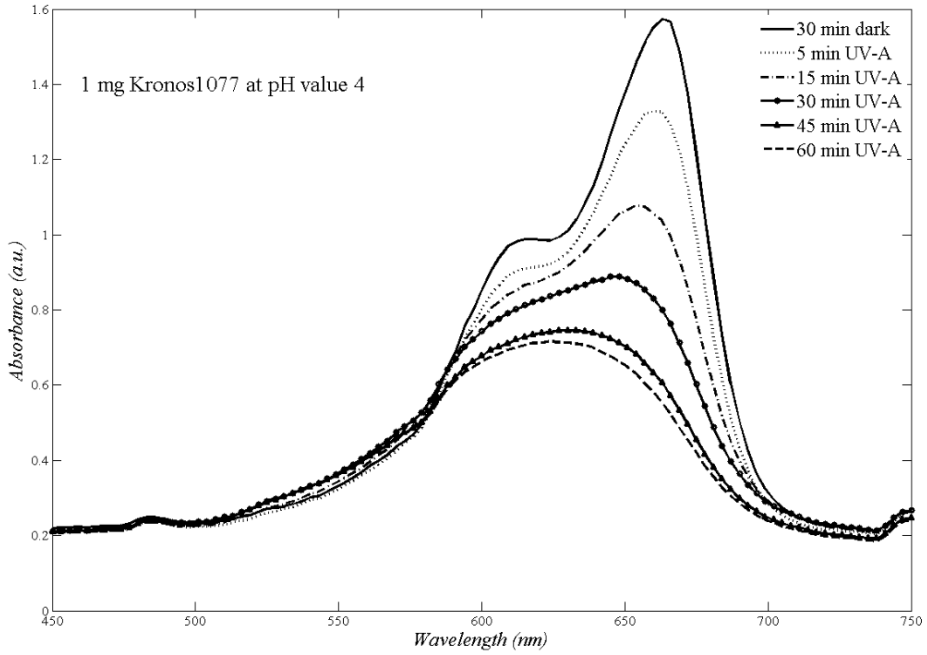
Η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δράσης σε χαμηλά pH μπορεί να αποδοθεί στις φωτοπαραγώμενες θετικές οπές αλλά και στην αλλαγή του φορτίου επιφανείας του TiO_2. Το pcz του TiO_2 βρίσκεται στο pH=6.5, κάτω από αυτή την τιμή η επιφάνεια του φορτίζεται θετικά και πάνω από αυτή αρνητικά σύμφωνα με τις αντιδράσεις (18) και (19) που δίνονται στην § 3.4.3 [37]. Συνεπώς όσο πιο όξινο το pH τόσο πιο θετικά φορτισμένη είναι η επιφάνεια του καταλύτη. Το θετικό επιφανειακό αυτό φορτίο ευνοεί τη προσρόφηση αρνητικών ιόντων OH^- που βρίσκονται εντός του υδατικού διαλύματος ενώ παράλληλα απωθεί τα κατιοντικά μόρια του MB, λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων/απώσεων Coulomb. Συνέπεια αυτού είναι να λαμβάνουν χώρα στη επιφάνεια του καταλύτη αντιδράσεις ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια OH^- και τις φωτοπαραγώμενες θετικές οπές σύμφωνα με την αντίδραση (3) της § 3.1 και να σχηματίζονται έτσι περισσότερες οξειδωτικές ρίζες $^{\bullet}OH$ στις οποίες οφείλεται τελικώς η αποδόμηση του ρύπου. Η καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη Kronos1077/Ag έναντι του σκέτου Kronos1077 μπορεί να αποδοθεί στα διακοσμημένα νανοσωματίδια Ag στην επιφάνεια του TiO_2 . Τα μεταλλικά ΝΣ στην επιφάνεια έχουν τη δυνατότητα να δράσουν ως παγίδες ηλεκτρονίων και να αποτρέψουν το φαινόμενο της επανασύνδεσης των φωτοπαραγώμενων φορέων που παίζει ανταγωνιστικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική διαδικασία, αφήνοντας έτσι τις οπές να αντιδράσουν με τα OH^- πάνω καταλυτική στην επιφάνεια προς τον σχηματισμό $^{\bullet}OH$ [36,39]. Επίσης η προσθήκη μεταλλικών ΝΣ προσφέρει επιπλέον ειδική ενεργό επιφάνεια στον φωτοκαταλύτη, όπως φάνηκε και από τις αντίστοιχες εικόνες TEM, προσφέροντας επιπλέον χώρο πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη για πραγματοποίηση περισσότερων αντιδράσεων, σε σχέση με το σκέτο δείγμα Kronos1077, καταλήγοντας εντέλει στην πιο γρήγορη καταστροφή του MB σε σχέση με το σκέτο, μη τροποποιημένο επιφανειακά, Kronos1077 .

Τέλος, τα χαμηλά και πολύ κοντινά ποσοστά αποδόμησης που παρατηρούνται για τα διαλύματα με το φυσικό pH=5.8 και για τους δύο καταλύτες, μπορούν να ερμηνευθούν ποικιλοτρόπως. Αρχικά, όπως φαίνεται και από τα φάσματα απορρόφησης και για τα δύο υλικά (Γράφημα 5, 8), έπειτα από 15 λεπτά ακτινοβόλησης η πτώση της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του MB έχει αρκετά μειωμένο ρυθμό σε σχέση με τα διαλύματα με pH=2, 4 επιτυγχάνοντας εν τέλει και τα χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης. Το pH=5.8 είναι πολύ κοντά στο pzc του TiO_2 (pH=6.5) που σημαίνει ότι το επιφανειακό φορτίο είναι λιγότερο θετικά φορτισμένο ευνοώντας περισσότερο την προσρόφηση των κατιοντικών μορίων του MB. Παρόλο που η προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια έχει αναφερθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση, αφού τα φωτοπαραγώμενα ζεύγη e_{cb}^{-}/ h_{vb}^{+} ενδέχεται να αντιδράσουν απευθείας με τα μόρια του MB σύμφωνα με τις σχέσεις (7) και (8) της § 3.1 και να οδηγήσουν σε αποδόμηση του ρύπου, παράλληλα φαίνεται να παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Η ισχυρότερη σύζευξη των μορίων του ρύπου με την καταλυτική επιφάνεια προκαλεί την δημιουργία μιας “μάσκας” γύρω αυτή, ιδιαίτερα έπειτα από κάποιο χρόνο ακτινοβόλησης, αποτρέποντας την περεταίρω διείσδυση φωτονίων στο καταλύτη. Ο μειωμένος αριθμός φωτονίων δυσχεραίνει την δημιουργία του φωτοπαραγώμενου ζεύγους e_{cb}^{-}/ h_{vb}^{+}, προκαλώντας έτσι μειωμένο σχηματισμό ριζών ˙OH. Η μείωση των ˙OH φαίνεται να ελαττώνει την φωτοκαλυτική οξείδωση του ρύπου σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης. Αντίστοιχα, παρατηρούμε τον μεγαλύτερο βαθμό πτώσης της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του MB, σε σχέση με τα διαλύματα με pH=2, 4, από 0 έως 15 λεπτά ακτινοβόλησης (Γράφημα 6, 9) που οφείλεται στην ισχυρή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των αντίθετων φορτίων των μορίων του MB και του καταλύτη. Αυτό ενδεχομένως στην προκειμένη περίπτωση να δρα και πάλι ως μειονέκτημα αφού παράγονται περισσότερα και πιο γρήγορα ενδιάμεσα παραπροϊόντα, από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των καταλυτών, τα οποία παραμένουν πάνω σε αυτήν εμποδίζοντας έτσι την διείσδυση φωτονίων αντίστοιχα. Αυτό και πάλι μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένο σχηματισμό ˙OH και κατ’ επέκταση σε χαμηλή αποδόμηση του MB σε βάθος χρόνου ακτινοβόλησης [13,37].

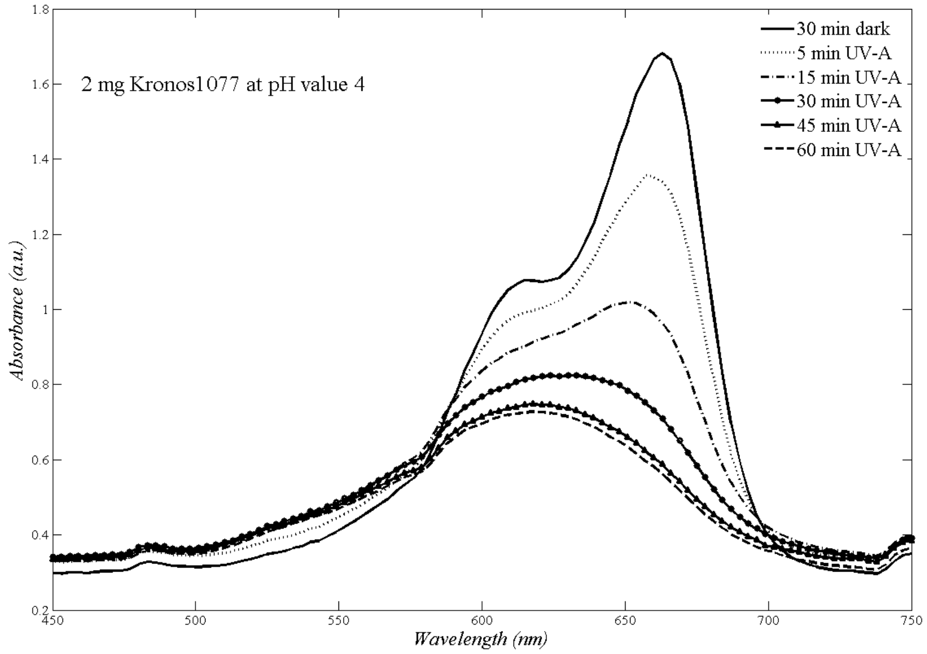
Όλα τα παραπάνω μπορούν να πιστοποιηθούν και από τις φαινόμενες σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων όπως φαίνονται στο Πίνακα 3. Πράγματι οι μεγαλύτερες ταχύτητες αντίδρασης σύμφωνα με τον χρόνο ακτινοβόλησης έχουν επιτευχθεί στις περιπτώσεις όπου το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 2 και όταν χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης το Kronos1077/Ag. Τις αμέσως υψηλότερες ταχύτητες σημείωσαν τα διαλύματα με pH=4 και τις χαμηλότερες τα διαλύματα με pH=5.8. Η θεωρία και η εφαρμογή του μοντέλου L–H φαίνεται να έρχεται σε συμφωνία με τα διαλύματα όπου το pH είναι 2 και 4 και για τους δύο φωτοκαταλύτες. Παρατηρώντας τις τιμές του R^2 να είναι πολύ κοντά στη μονάδα δείχνει ότι οι ταχύτητες των αντιδράσεων σε αυτές τις περιπτώσεις να είναι ψεύδο 1^ης^ τάξης και ότι εκφράζονται από μια προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$ $(ln\frac{A_0}{A_t} = k_{app}t + \beta)$ με την κλίση της να δίνει την k_{app} . Δεν μπορούμε να πούμε το ίδιο για την περίπτωση όπου το pH του διαλύματος διατηρήθηκε στην φυσική του τιμή (pH=5.8) . Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι το μοντέλο L–H να μην εφαρμόζεται με επιτυχία καθώς το R^2 απέχει αρκετά από την μονάδα και δεν είναι δυνατόν να προσαρμοστούν ευθείες ώστε να δώσουν μια πιο σαφή ταχύτητα αντίδρασης k_{app} . Κάτι τέτοιο ενδεχομένως να οφείλεται στο ίδιο λόγο όπου σε αυτό το pH σημειώθηκε και η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Ανεξάρτητα το είδος του φωτοκαταλύτη στον ίδιο χρόνο αποδομήθηκε σχεδόν το ίδιο ποσοστό του ρύπου, με τις αντιδράσεις να μην ακολουθούν ταχύτητες 1^{ης} τάξης αλλά 1/2^{ης} (half order) [13].

7.1.2 Μελέτη επίδρασης ποσότητας καταλύτη του διαλύματος καταλύτη /ρύπος υπό την ακτινοβόληση με UV-A

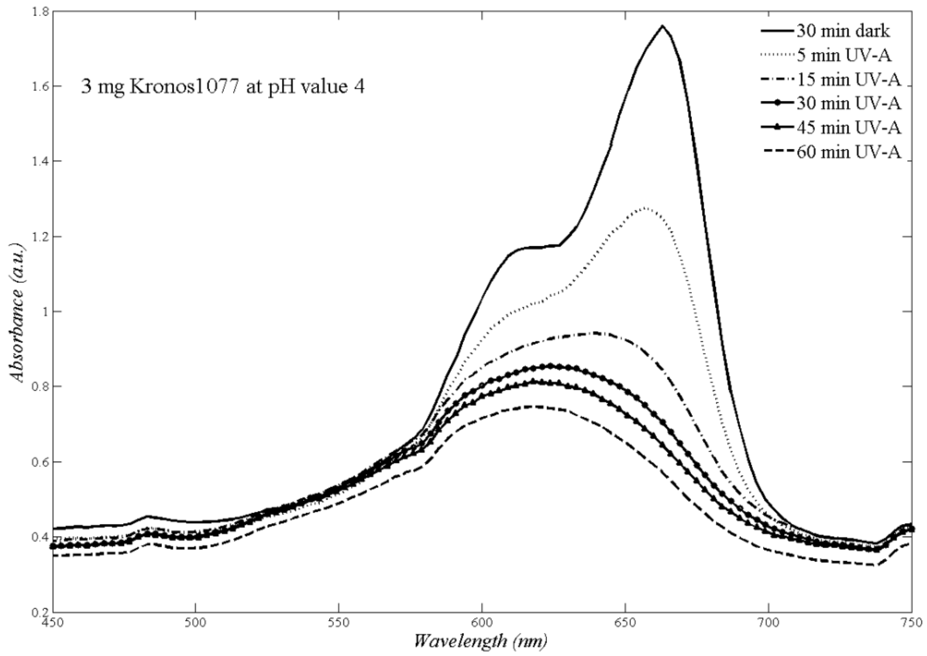
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών Kronos1077 και Kronos1077/Ag για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη 1, 2 και 3mg, των διαλυμάτων καταλύτης / ρύπος υπό την φωτοβόληση με UV-A ακτινοβολία περιγράφεται αναλυτικά στην § 6.3. Με την χρήση του λογισμικού MATLAB R2014a προκύπτουν τα παρακάτω φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτικών διαλυμάτων σύμφωνα με τον χρόνο ακτινοβόλησης για τις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα φάσμα απορρόφησης του διαλύματος MB απουσία καταλύτη παρέμεινε κοινό με την προηγούμενη περίπτωση και δεν παρουσιάζεται.



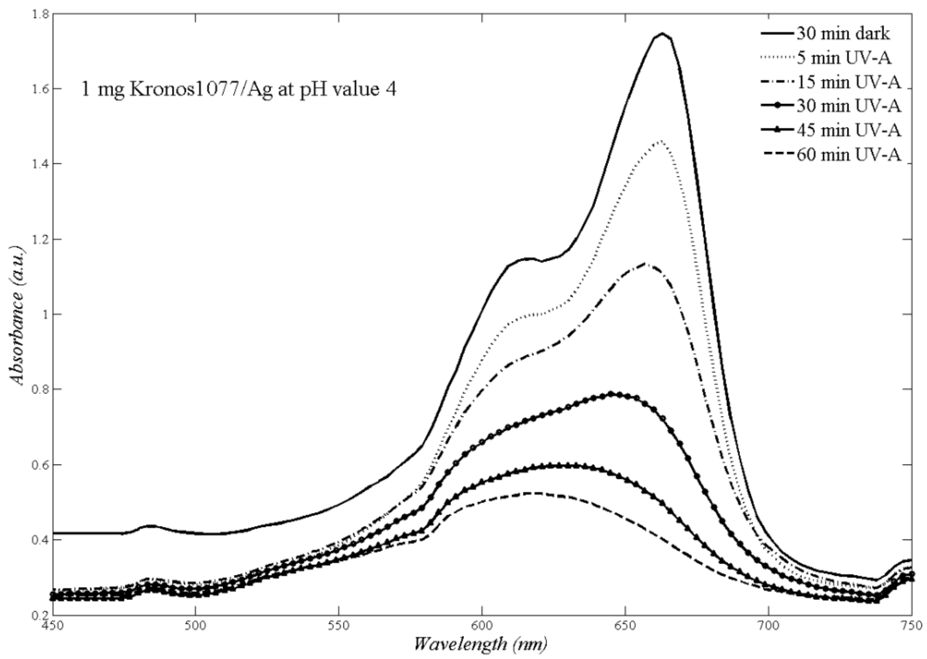
Γράφημα 11 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 1mg Kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



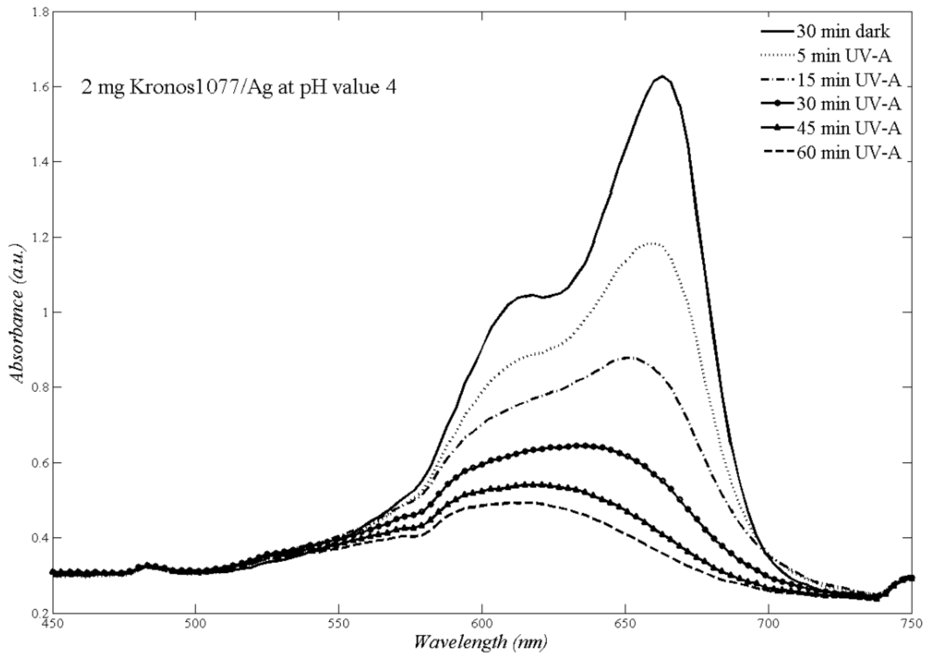
Γράφημα 12 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



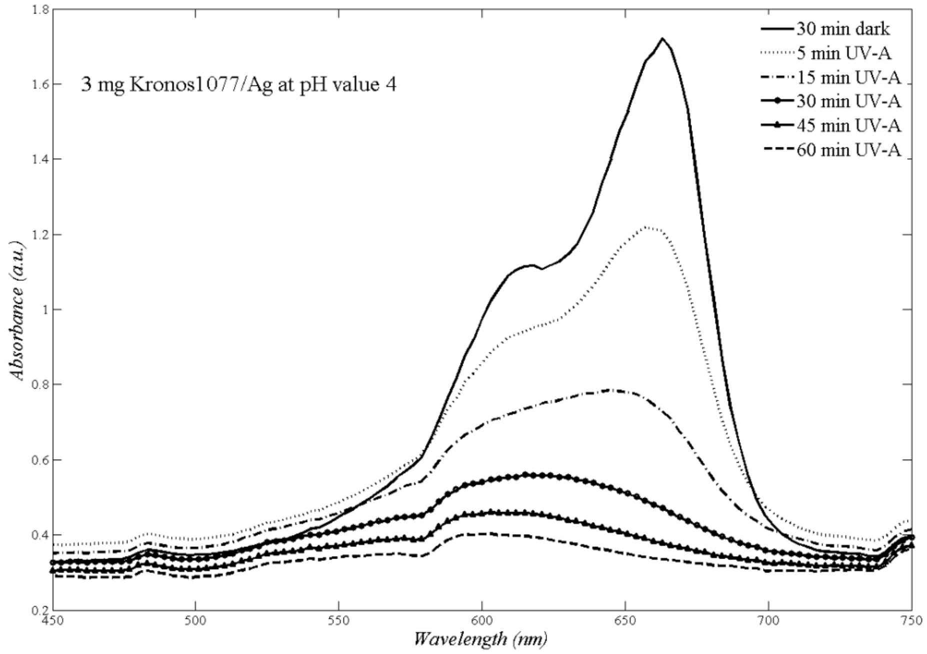
Γράφημα 13: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 3mg kronos1077 / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



Γράφημα 14: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 1mg Kronos1077- Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4

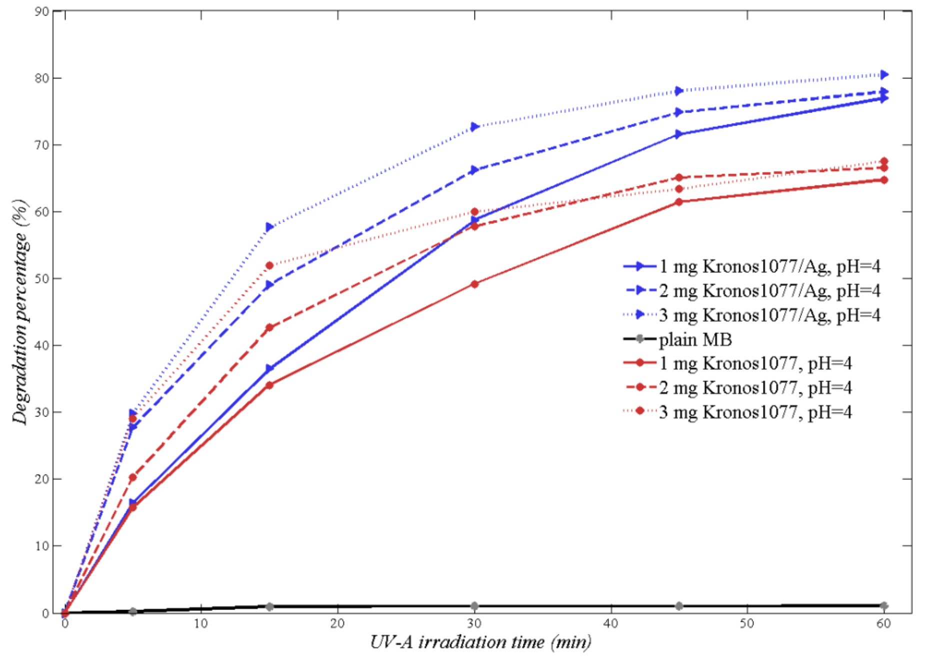


Γράφημα 15 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 - Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4



Γράφημα 16 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 3mg Kronos1077 - Ag / MB ,έπειτα από ακτινοβόληση με UV-A για pH = 4

Σύμφωνα με την σχέση (21) της § 6.3 κατασκευάστηκε και φαίνεται παρακάτω το συγκεντρωτικό γράφημα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A για τις διάφορες ποσότητες καταλύτη.



Γράφημα 17 : Ποσοστά αποδόμησης του ρύπου MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με UV-A για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη και για τιμή pH = 4 του διαλύματος καταλύτη / ρύπου

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου L–H και την σχέση (22).

Πίνακας 4 : Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας αντιδράσεων

Υλικό	**Πηγή ακτινοβολίας**	**Ποσότητα καταλύτη (*mg*)**	**pH**	**k_{app} (*min^{-1}*)**	**Adj. R^2**
Kronos1077/Ag	UV-A	1	4	0.0247	0.9834
Kronos1077/Ag	UV-A	2	4	0.02499	0.92683
Kronos1077/Ag	UV-A	3	4	0.02657	0.87473
Kronos1077	UV-A	1	4	0.01672	0.95623
Kronos1077	UV-A	2	4	0.01754	0.88181
Kronos1077	UV-A	3	4	0.01819	0.82649
MB	UV-A	–	5.8	1.68476E-4	0.6238

Από τα Γραφήματα 11-16 φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη MB στα 663-664nm, αλλά και η πτώση της κορυφής αυτής με τον χρόνο ακτινοβόλησης με UV-A, γεγονός που συνάδει απόλυτα με την θεωρία όπως έχει αναφερθεί αλλά και με τα προηγούμενα πειράματα. Αντίστοιχα με πριν, η μετατόπιση που παρατηρείται, προς μικρότερα μήκη κύματος της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB σε κάθε περίπτωση, έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, οφείλεται και πάλι στην καταστροφή του ρύπου και στην έλλειψη του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος.

Παρατηρώντας το συγκεντρωτικό Γράφημα 17 με τα ποσοστά αποδόμησης του MB φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αύξηση της ποσότητας καταλύτη στο διάλυμα καταλύτης / ρύπος συνεισφέρει θετικά στην αύξηση της αποδόμησης του MB σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης. Αναλυτικότερα, τα 3mg καταλύτη, που ήταν και η μέγιστη ποσότητα που μελετήθηκε, σημείωσε τα υψηλοτέρα ποσοστά αποδόμησης σε 60 λεπτά ακτινοβόλησης, σε σύγκριση με τις ποσότητες των 1mg και 2mg, και για τα δύο διαφορετικά υλικά. Τα 3mg καταλύτη τιτανίας με τα διακοσμημένα νανοσωματίδια στην επιφάνεια της πέτυχαν μέγιστο ποσοστό αποδόμησης 80.5% σε μια ώρα ακτινοβόλησης έναντι της σκέτης εμπορικής τιτανίας που κατάφερε να αποδομήσει στον ίδιο χρόνο το 67.5% του MB. Τα 2mg καταλύτη στο διάλυμα πέτυχαν μέγιστα ποσοστά αποδόμησης 66.5% και 77.9% για τα υλικά Kronos1077 και $TiO_2$1077/Ag αντίστοιχα. Τα χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης επιτεύχθηκαν όταν μελετήθηκε ως ποσότητα καταλύτη το 1mg, με το Kronos1077 να φτάνει το 64.8% και το $TiO_2$1077/Ag το 76.9%.

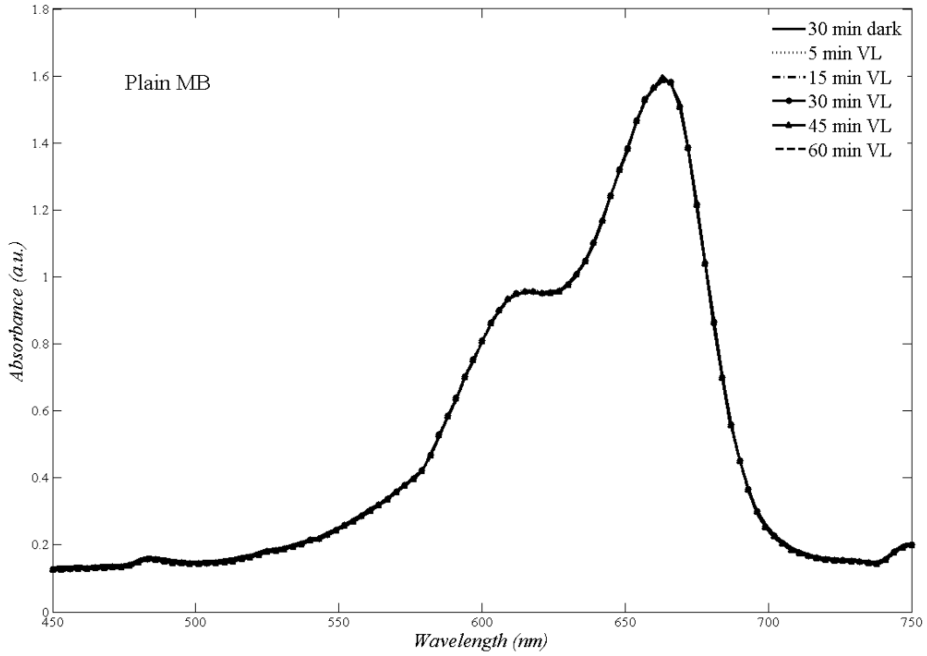
Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα καθώς με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων (ειδική ενεργώς επιφάνεια) όπου πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν τελικώς στην αποδόμηση του MB. Η αύξηση των ενεργών κέντρων έχει σαν συνέπεια να αυξάνεται ο αριθμός των σχηματιζόμενων οξειδωτικών ριζών $^{\bullet}OH$ που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό του ρύπου. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης για την περίπτωση των 2mg καταλύτη και για τα δύο φωτοκαταλυτικά υλικά έρχονται σε συμφωνία με την προηγούμενη παραμετρική μελέτη που αφορούσε την επίδραση των διαφορετικών τιμών pH, και συγκεκριμένα την περίπτωση όπου το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4 (όπου η ποσότητα καταλύτη είχε παραμείνει σταθερή στα 2mg). Η καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση του παρασκευασμένου καταλύτη $TiO_2$1077/Ag σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη Kronos1077 σε κάθε περίπτωση, μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή παρέμβαση της τιτανίας με την διακόσμηση ΝΣ Ag, όπως παρατηρήθηκε και νωρίτερα στην μελέτη της επίδρασης του pH. Τέλος δεν πρέπει να μείνει ασχολίαστο ότι η προσθήκη καταλύτη από 1 σε 3 mg και για τους δύο φωτοκαταλύτες δεν παρουσιάζει εμφανή διαφορά στην φωτοκαταλυτική οξείδωση του ρύπου παρά τα μεγαλύτερα ποσοστά αποδόμησης που επιτυγχάνονται με την αύξηση της καταλυτικής ποσότητας. Αυτό πιθανός να συμβαίνει εξαιτίας του pH των διαλύματων που ρυθμίστηκε και κρατήθηκε σταθερό στην τιμή 4. Έχει παρατηρηθεί ότι σε όξινες συνθήκες τα διεσπαρμένα σωματίδια τιτανίας εντός του διαλύματος έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα. Ο συνδυασμός του όξινου pH με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη ενδέχεται να αυξάνει την πιθανότητα σχηματισμού συσσωματωμάτων γεγονός το οποίο θα μπορούσε να προκαλέσει προβλήματα στην διείσδυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την φώτοενεργοποίηση του καταλύτη.

Τέλος από τον υπολογισμό των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας, που απεικονίζονται στον Πίνακα 4, φαίνεται ότι η με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη παρατηρείται μια μικρή αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης . Το μοντέλο L–H εφαρμόζεται με επιτυχία σε όλες τις περιπτώσεις καθώς το R^2 πλησιάζει την μονάδα, και οι αντιδράσεις είναι ψεύδο 1ης τάξης και εκφράζονται από μια προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$ $(ln\frac{A_0}{A_\iota} = k_{app}t + \beta)$ με την κλίση της να δίνει την k_{app} των αντιδράσεων.

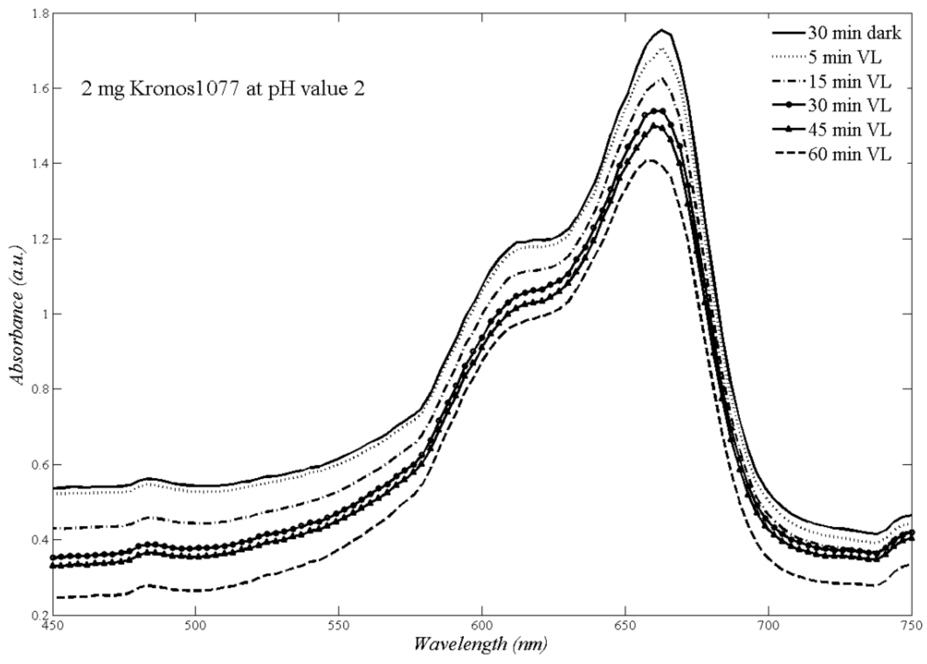
7.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου (MB) με ακτινοβολία ορατού φωτός (Visible Light)

7.2.1 Μελέτη επίδρασης pH του διαλύματος καταλύτη / ρύπος υπό την ακτινοβόληση με VL

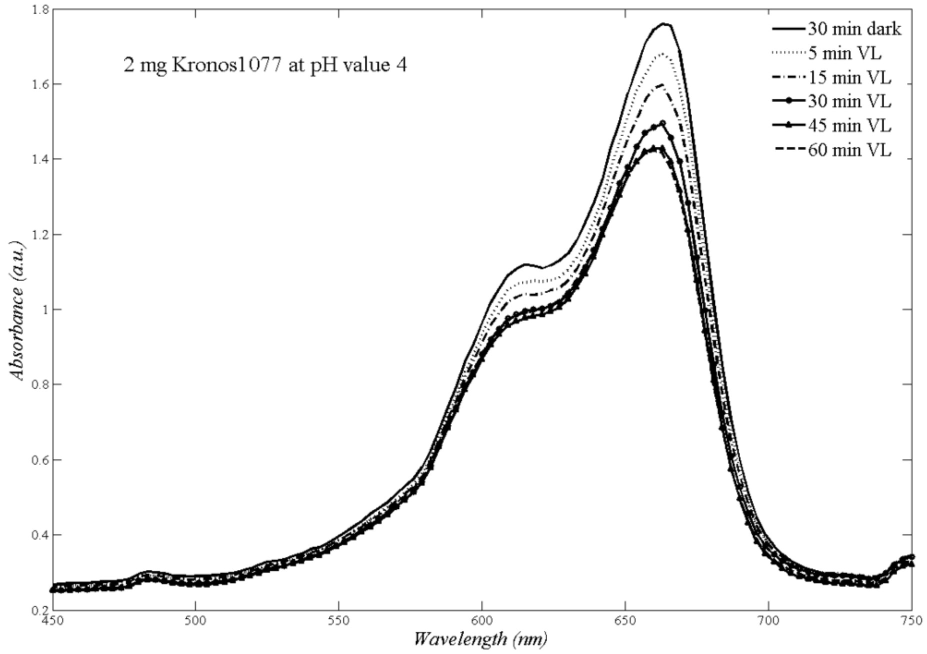
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών Kronos1077 και Kronos1077/Ag για διαφορετικές τιμές pH=2, 4, 5.8 , των διαλυμάτων καταλύτης / ρύπος υπό την φωτοβόληση με ορατού φάσματος ακτινοβολία περιγράφεται αναλυτικά στην § 6.3. Με την χρήση του λογισμικού MATLAB R2014a προκύπτουν τα παρακάτω φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτικών διαλυμάτων σύμφωνα με τον χρόνο ακτινοβόλησης για τα διαφορετικά pH των διαλυμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα φάσματα απορρόφησης των διαλυμάτων MB απουσία καταλύτη για τις διαφορετικές τιμές pH παρουσίασαν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους και για λόγους συντομίας παρουσιάζεται μόνο εκείνο της φυσικής τιμής pH=5.8.



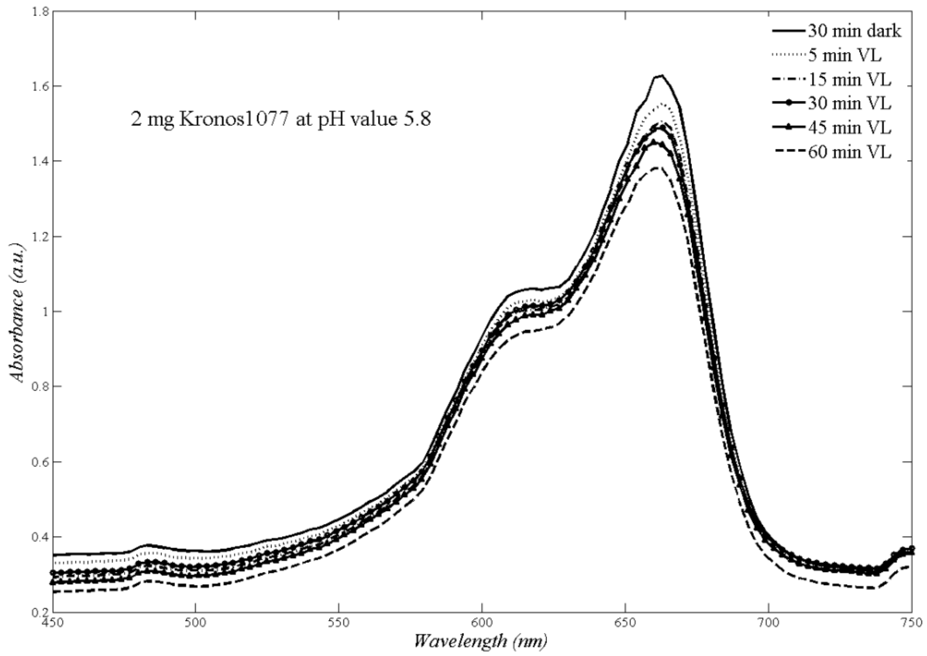
Γράφημα 18 Φάσμα απορρόφησης διαλύματος MB απουσία καταλύτη ,έπειτα από ακτινοβόληση με VL για pH = 5.8



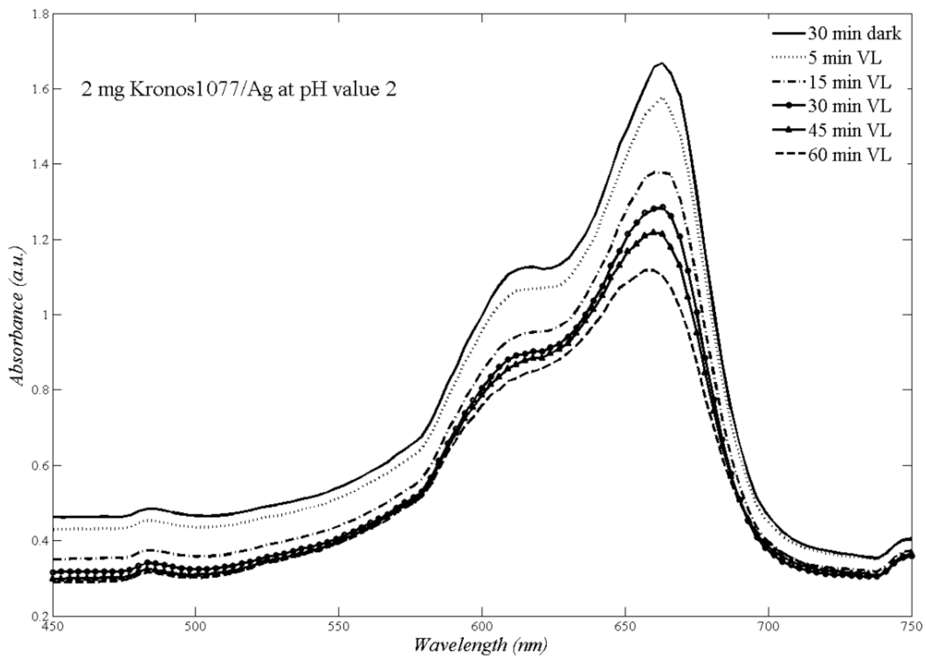
Γράφημα 19 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=2



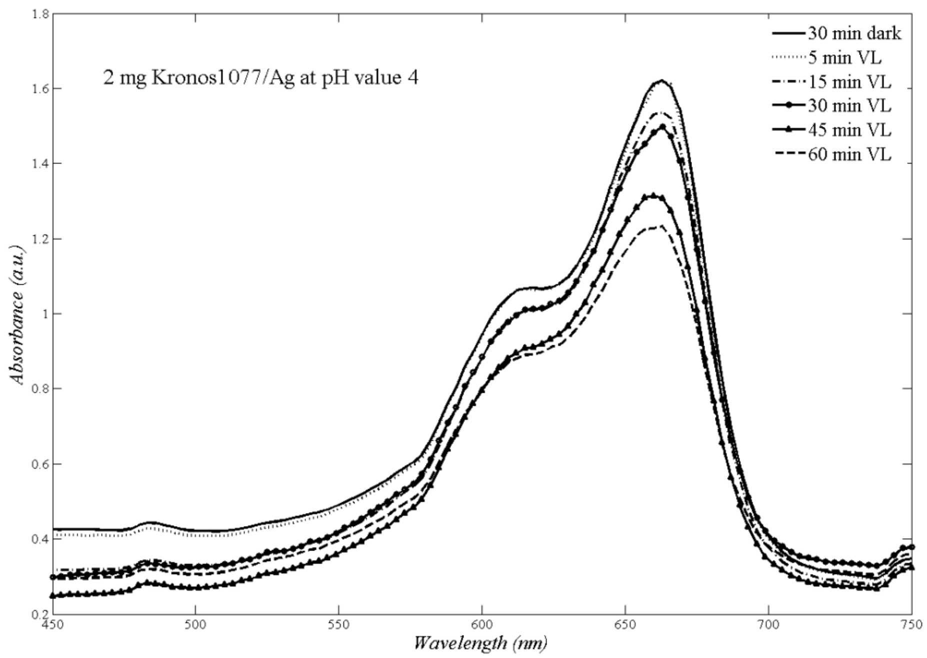
Γράφημα 20 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4



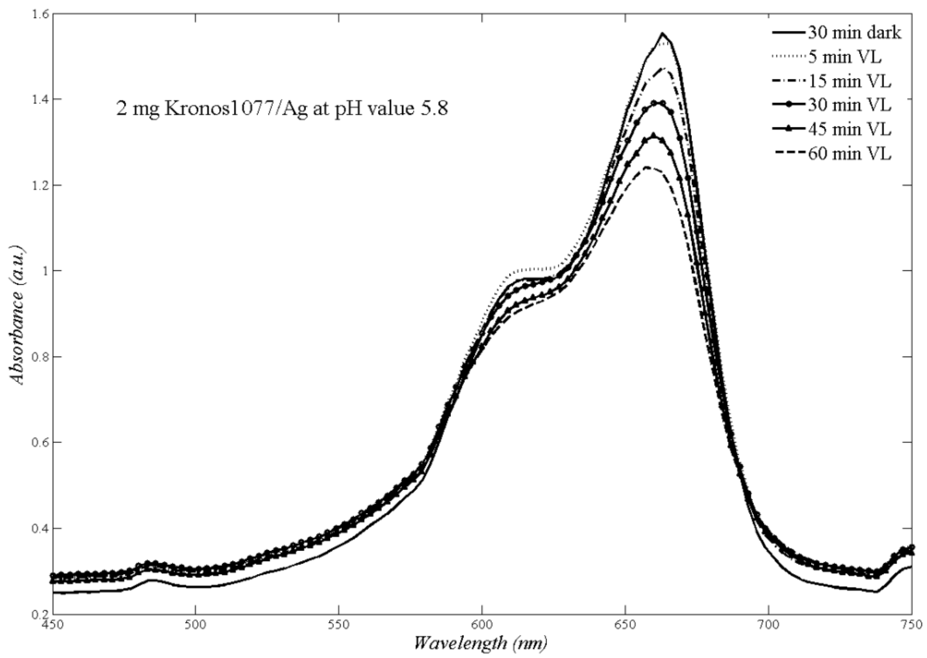
Γράφημα 21 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB, έπειτα από ακτινοβόληση με VL για pH=5.8



Γράφημα 22 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077-Ag / MB, έπειτα από ακτινοβόληση με VL για pH=2

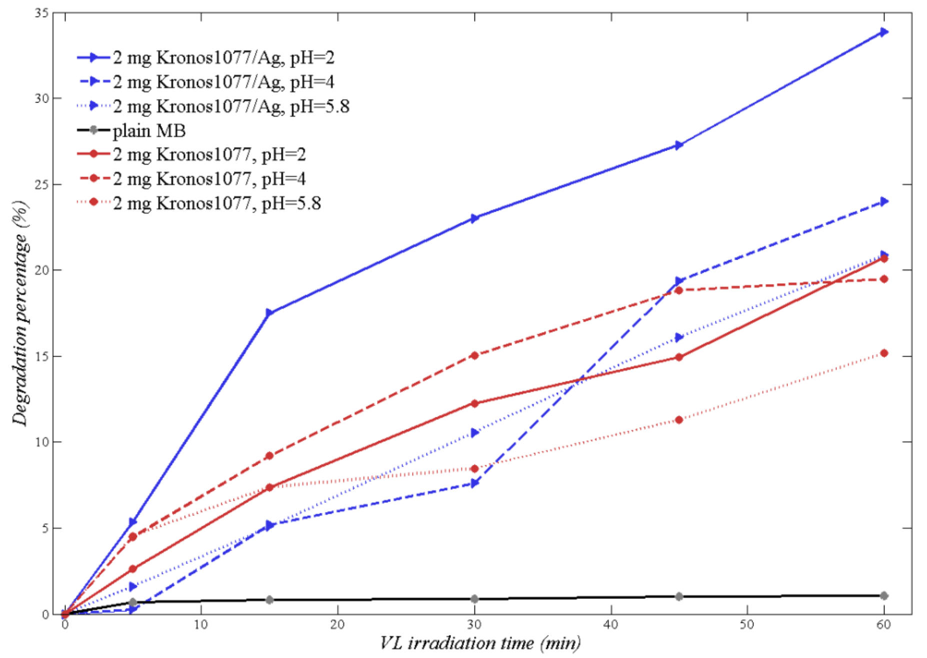


Γράφημα 23: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077-Ag / MB, έπειτα από ακτινοβόληση με VL για pH=4



Γράφημα 24 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077-Ag / MB, έπειτα από ακτινοβόληση με VL για pH=5.8

Σύμφωνα με την σχέση (21) της § 6.3 κατασκευάστηκε και φαίνεται παρακάτω το συγκεντρωτικό γράφημα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με VL για τις διάφορες τιμές pH διαλυμάτων.



Γράφημα 25 : Ποσοστά αποδόμησης του ρύπου MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με VL για διαφορετικές τιμές pH διαλύματος καταλύτη / ρύπου

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου L–H και την σχέση (22).

Πίνακας 5 : Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας αντιδράσεων

Υλικό	**Πηγή ακτινοβολίας**	**Ποσότητα καταλύτη (*mg*)**	**pH**	**k_{app} (min^{-1})**	**Adj. R^2**
Kronos1077/Ag	VL	2	2	0.00653	0.93869
Kronos1077/Ag	VL	2	4	0.00476	0.94589
Kronos1077/Ag	VL	2	5.8	0.00394	0.99891
Kronos1077	VL	2	2	0.00367	0.98267
Kronos1077	VL	2	4	0.00364	0.91111
Kronos1077	VL	2	5.8	0.00234	0.91575
MB	VL	–	5.8	4.32494E-4	0.89588

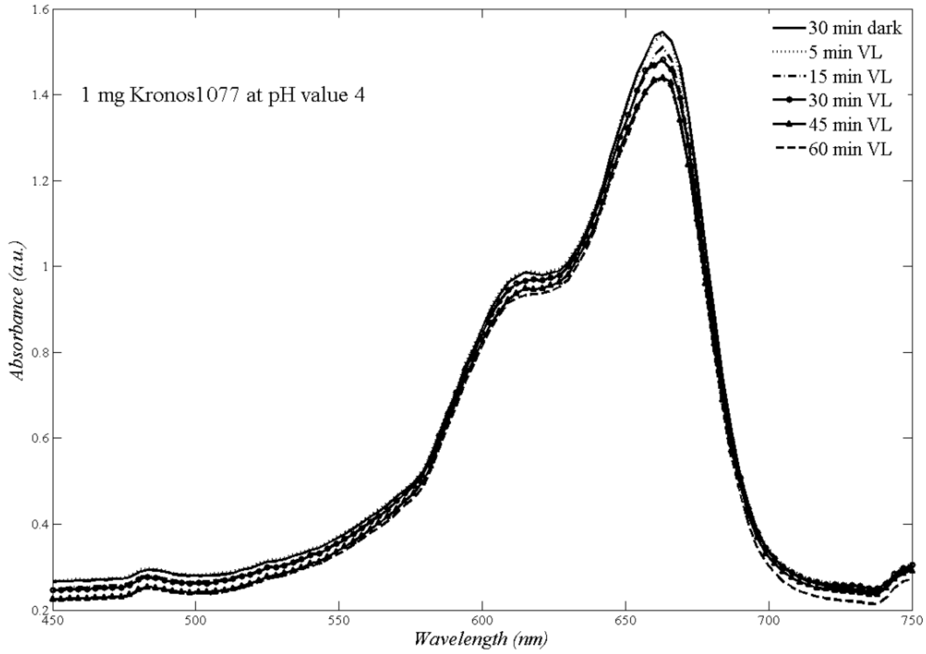
Από τα Γραφήματα 18-24 φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη MB στα 663-664nm, αλλά και η πτώση της κορυφής αυτής με τον χρόνο ακτινοβόλησης με VL, κάτι που συνάδει απόλυτα όχι μόνο με την θεωρία όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αλλά και με τα προηγούμενα πειράματα που αφορούσαν την επίδραση της UV-A ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διαδικασία. Είναι φανερό ότι και σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα MB απουσία καταλύτη δεν επηρεάζεται από την ακτινοβόληση με VL και ο ρύπος μετά από μια ώρα φωτοβόλησης δεν παρουσιάζει σημάδια αποδόμησης (Γράφημα 18). Αντίστοιχα με πριν, η μετατόπιση που παρατηρείται σε κάθε περίπτωση, προς μικρότερα μήκη κύματος της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB, έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, οφείλεται και πάλι στην καταστροφή του ρύπου και στην έλλειψη του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος.

Από την μελέτη του γραφήματος 25 που δείχνει τα ποσοστά αποδόμησης του MB για 60 λεπτά ακτινοβόλησης με VL φαίνεται και πάλι η ισχυρή επίδραση που παρουσιάζει το pH του φωτοκαταλυτικού διαλύματος αλλά και το είδος του καταλύτη στην τελική οξείδωση του ρύπου. Σε συμφωνία με τα αντίστοιχα προηγούμενα πειράματα, το παρασκευασμένο υλικό Kronos1077/Ag παρουσίασε υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης, σε κάθε περίπτωση, έναντι του εμπορικού καταλύτη Kronos1077 για τον ίδιο χρόνο ακτινοβόλησης. Η μείωση του pH του διαλύματος σε πιο όξυνες τιμές εμφανίζει αντίστοιχη συμπεριφορά με πριν, με τα πιο όξινα διαλύματα (pH=2) να παρουσιάζουν υψηλοτέρα ποσοστά αποδόμησης σε σχέση με τα λιγότερο όξινα (pH=4, 5.8). Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης Kronos1077/Ag εμφάνισε ποσοστά αποδόμησης 34%, 24%, 21% για τα διαλύματα με τιμές pH 2, 4 και 5.8 αντίστοιχα. Αντίθετα ο καταλύτης Kronos1077 για τον ίδιο χρόνο ακτινοβόλησης παρουσίασε αντίστοιχα ποσοστά 20.7%, 19.5% και 15.1%. Η εξήγηση για την επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική διαδικασία δόθηκε με λεπτομέρειες στην § 7.1.1 και μπορούμε να πούμε ότι παρέμεινε ίδια. Κατά αντιστοιχία και πάλι με τα προηγούμενα πειράματα, η υπεροχή του Kronos1077/Ag σαν φωτοκαταλύτης σε σχέση με τον Kronos1077 μπορούμε να πούμε ότι οφείλεται ξανά στην διακόσμηση της επιφάνειας του TiO_2 με ΝΣ Ag. Πρέπει να σχολιαστεί το γεγονός ότι τα τελικά ποσοστά αποδόμησης που επιτεύχθηκαν κατά την συγκεκριμένη παραμετρική μελέτη είναι αρκετά μικρότερα, έως και δύο φορές, σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά που σημειώθηκαν υπό την ακτινοβόληση με UV-A. Αυτό οφείλεται καθαρά στο γεγονός ότι τα προσπίπτων φωτόνια στον καταλύτη είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος στην ακτινοβόληση με VL σε σχέση με την UV-A, συνεπώς έχουν χαμηλότερη ενέργεια κάτι που καθιστά δυσκολότερο την φωτοενεργοποιήση του καταλύτη και την παραγωγή εξιτονίου που θα δώσει το εναρκτήριο λάκτισμα για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις προς την τελική αποδόμηση του ρύπου. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού η παρεμβολή στο TiO_2 με τα σωματίδια Ag έγινε στην επιφάνεια του και πουθενά αλλού αφήνοντας εντέλει το E_g του ημιαγωγού ανέπαφο στα 3.15eV. Παρόλα αυτά υπό την ακτινοβόληση με VL από 800-400nm υπάρχει και κάποιος περιορισμένος αριθμός φωτονίων με ενέργεια πολύ κοντά στο UV-A, ικανός να διεγείρει τον καταλύτη και να προκληθεί ο σχηματισμός φορέων. Ο μειωμένος αριθμός φωτονίων ικανός για φωτοδιέγερση του καταλύτη, είναι ο λόγος που στο ορατό φάσμα της Η/Α οι φωτοκατλύτες παρουσιάζουν μειωμένη δράση στην καταστροφή του ρύπου σε σχέση με το UV-A φάσμα.

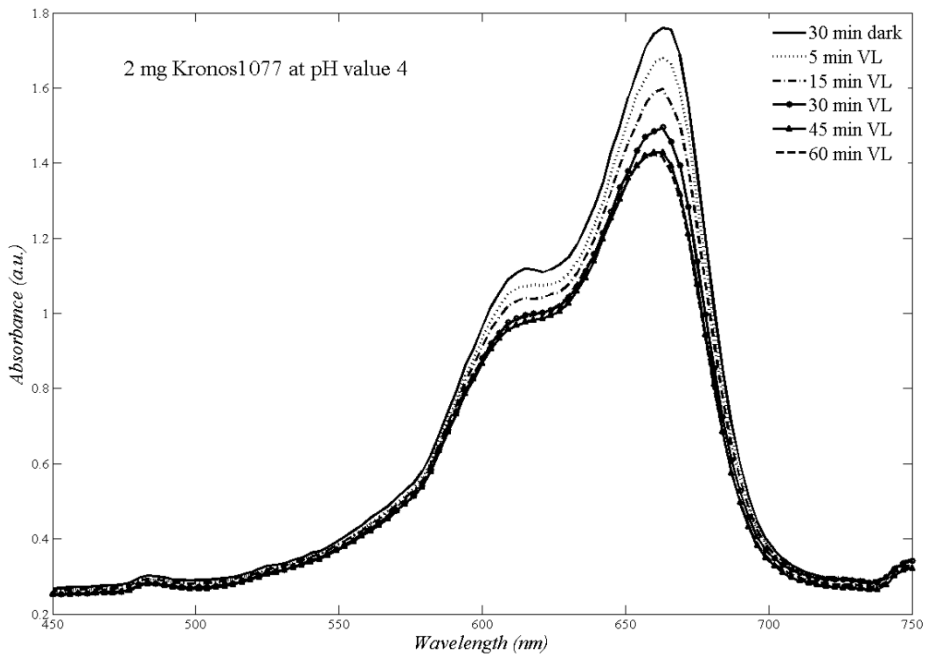
Παρατηρώντας τον Πίνακα 5 με τις τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας αντιδράσεων και αυτές για το R^2 , μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο L–H εφαρμόζεται με επιτυχία σε όλες τις περιπτώσεις καθώς το R^2 πλησιάζει αρκετά την μονάδα. Οι αντιδράσεις είναι ψεύδο 1^{ης} τάξης και εκφράζονται από μια προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$ $(ln\frac{A_0}{A_\iota} = k_{app}t + \beta)$ με την κλίση της να δίνει την k_{app} των αντιδράσεων. Όσο για την επίδραση του pH, φαίνεται και πάλι ότι τις υψηλότερες ταχύτητες αντιδράσεων τις παρουσιάζουν τα διαλύματα με pH=2 ανεξαρτήτου φωτοκαταλύτη με τις υπόλοιπες να ακολουθούν αναλογικά όπως έγινε και στη περίπτωση όπου το σύστημα ακτινοβολήθηκε με UV-A.

7.2.2 Μελέτη επίδρασης ποσότητας καταλύτη του διαλύματος καταλύτη / ρύπος υπό την ακτινοβόληση με VL

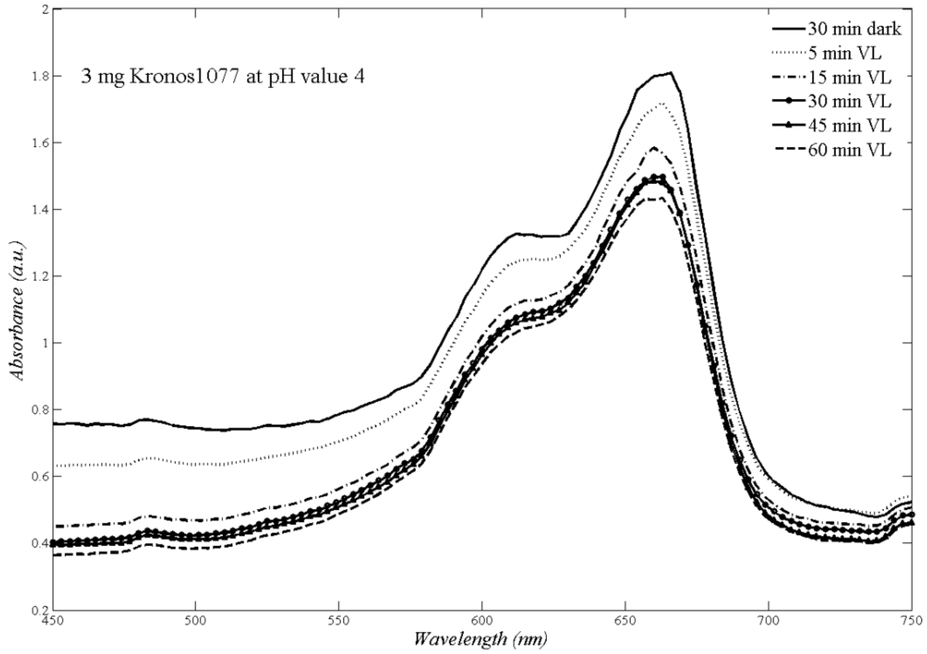
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των υλικών Kronos1077 και Kronos1077/Ag για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη υπό την φωτοβόληση με VL ακτινοβολία περιγράφεται αναλυτικά στην § 6.3. Σύμφωνα με την σχέση (21) και την βοήθεια του λογισμικού MATLAB προκύπτουν τα φάσματα απορρόφησης των φωτοκαταλυτικών διαλυμάτων συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης για κάθε ποσότητα και είδος καταλύτη. Τα φάσματα απορρόφησης του διαλύματος MB απουσία καταλύτη παραμένει ίδιο με πριν και δεν παρουσιάζεται.



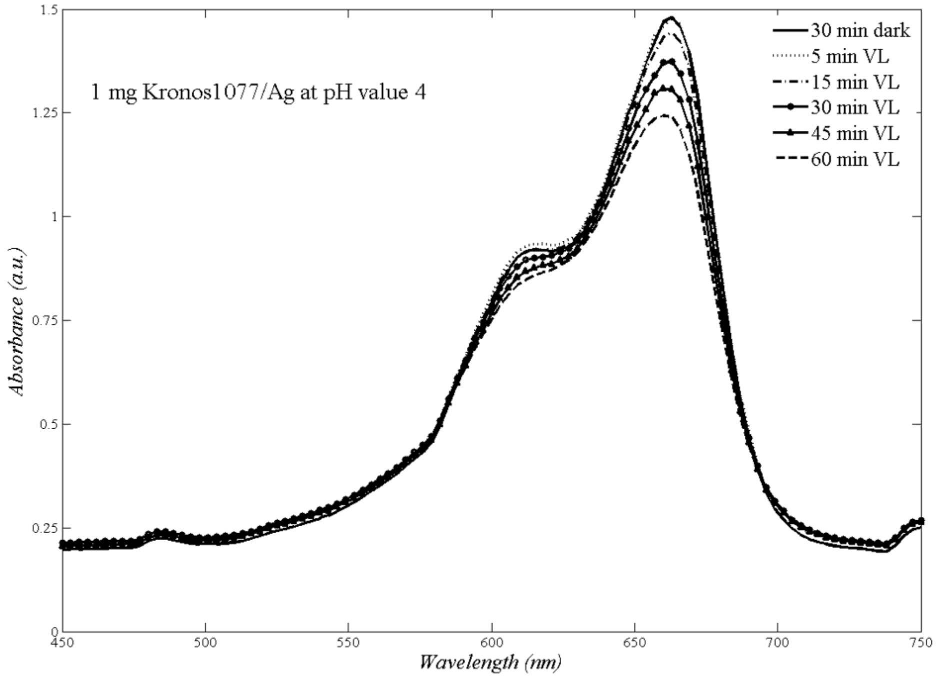
Γράφημα 26 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 1mg Kronos1077 / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4



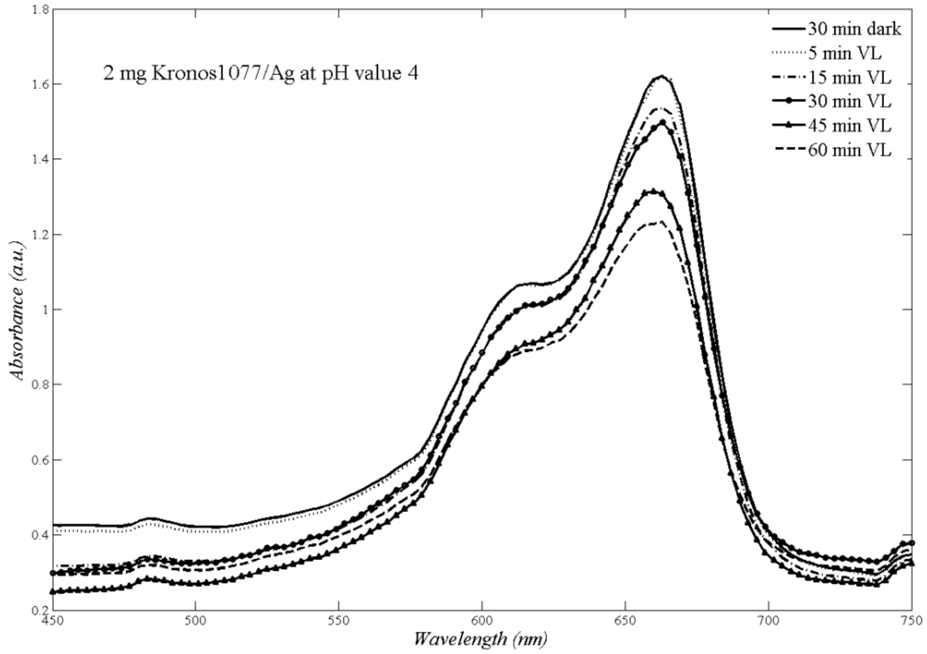
Γράφημα 27: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077 / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4



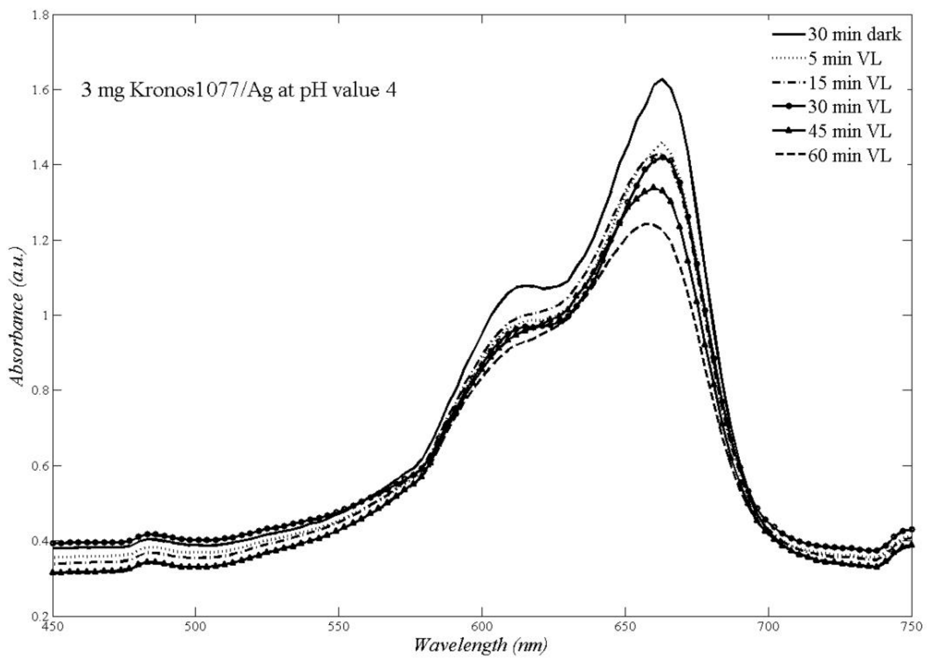
Γράφημα 28: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 3mg Kronos1077 / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4



Γράφημα 29 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 1mg Kronos1077-Ag / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4

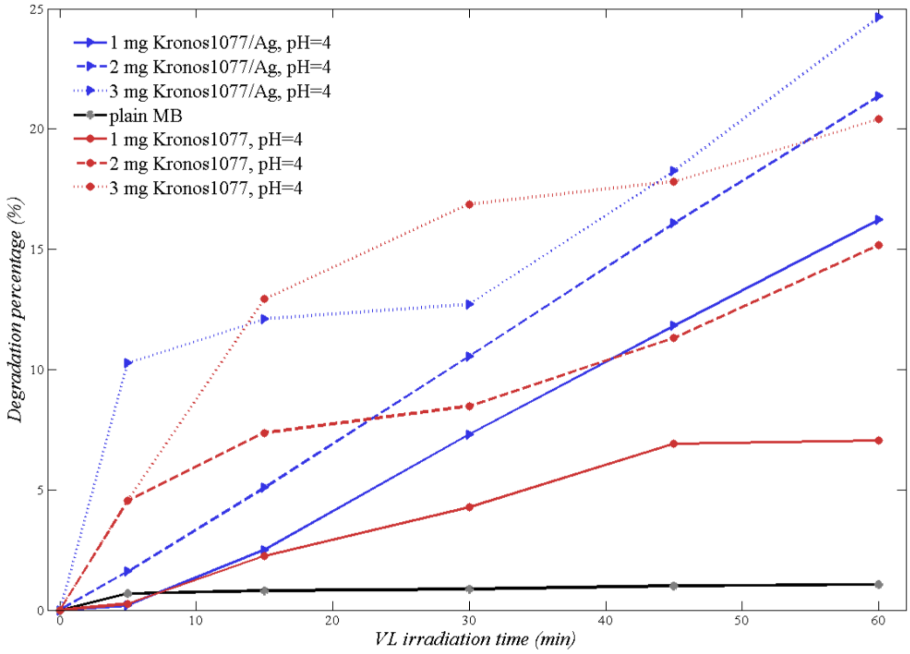


Γράφημα 30 : Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077-Ag / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4



Γράφημα 31: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος 2mg Kronos1077-Ag / MB έπειτα από ακτινοβόληση με VL, για pH=4

Σύμφωνα με την σχέση (21) της § 6.3 κατασκευάστηκε και φαίνεται παρακάτω το συγκεντρωτικό γράφημα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με VL για τις διάφορες τιμές pH διαλυμάτων.



Γράφημα 32: Ποσοστά αποδόμησης του ρύπου MB έπειτα από 60 λεπτά ακτινοβόλησης με VL για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη και για τιμή pH = 4 του διαλύματος καταλύτη / ρύπου

Στην συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας όπως προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου L–H και την σχέση (22).

Πίνακας 6 : Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας αντιδράσεων

Υλικό	Πηγή ακτινοβολίας	Ποσότητα καταλύτη (*mg*)	pH	k_{app} (min^{-1})	Adj. R^2
Kronos1077/Ag	VL	1	4	0.00305	0.98746
Kronos1077/Ag	VL	2	4	0.00377	0.99808
Kronos1077/Ag	VL	3	4	0.00402	0.84552
Kronos1077	VL	1	4	0.00135	0.94972
Kronos1077	VL	2	4	0.00234	0.91575
Kronos1077	VL	3	4	0.00356	0.8216
MB	VL	–	5.8	4.32494E-4	0.89588

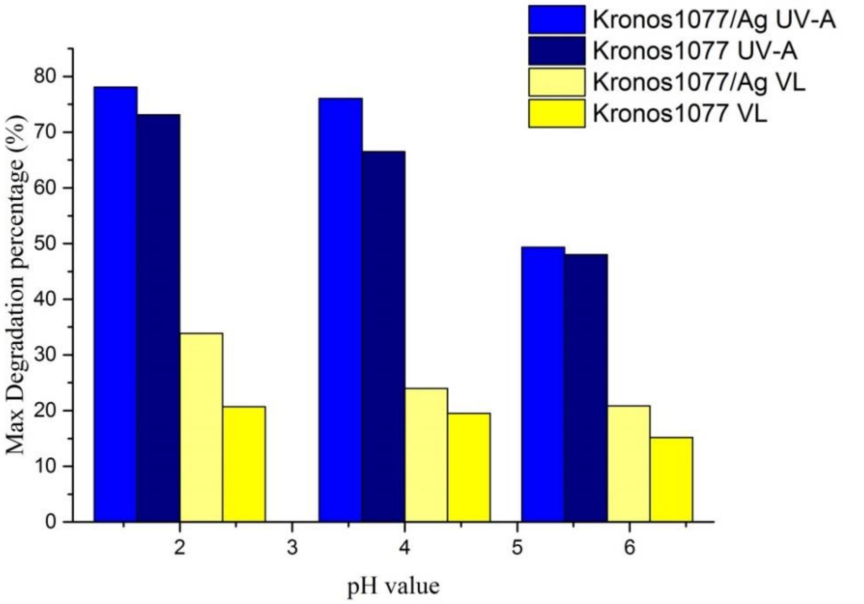
Από τα Γραφήματα 26-31 φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη MB στα 663-664nm, αλλά και η πτώση της με τον χρόνο ακτινοβόλησης με VL. Αντίστοιχα με πριν, η μετατόπιση που παρατηρείται σε κάθε περίπτωση, προς μικρότερα μήκη κύματος της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB, έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, οφείλεται και πάλι στην καταστροφή του ρύπου και στην έλλειψη του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος.

Παρατηρώντας το συγκεντρωτικό Γράφημα 32 με τα ποσοστά αποδόμησης του ΜΒ φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αύξηση της ποσότητας καταλύτη στο διάλυμα καταλύτης / ρύπος συνεισφέρει θετικά στην αύξηση της αποδόμησης του ΜΒ σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης. Αναλυτικότερα, τα 3mg καταλύτη σημείωσαν τα υψηλοτέρα ποσοστά αποδόμησης σε 60 λεπτά ακτινοβόλησης, σε σύγκριση με τις ποσότητες των 1mg και 2mg, και για τα δύο διαφορετικά υλικά. Τα 3mg καταλύτη τιτανίας με τα διακοσμημένα ΝΣ στην επιφάνεια της πέτυχαν μέγιστο ποσοστό αποδόμησης 24.7% σε μια ώρα ακτινοβόλησης έναντι της σκέτης εμπορικής τιτανίας που κατάφερε να αποδομήσει στον ίδιο χρόνο το 20.5% του ΜΒ. Τα 2mg καταλύτη στο διάλυμα πέτυχαν μέγιστα ποσοστά αποδόμησης 15.2 % και 21.4% για τα υλικά Kronos1077 και Kronos1077/Ag αντίστοιχα. Τα χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης επιτεύχθηκαν όταν μελετήθηκε ως ποσότητα καταλύτη το 1mg, με το Kronos1077 να φτάνει το 7% και το Kronos1077/Ag το 16.2%. Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα καθώς όπως επισημάνθηκε και στην αντίστοιχη παραμετρική μελέτη υπό την επίδραση της UV-A ακτινοβολίας η αύξηση της ποσότητας καταλύτη εντός του φωτοκαταλυτικού διαλύματος αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων (ειδική ενεργώς επιφάνεια) όπου πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν τελικώς στην αποδόμηση του ΜΒ. Και πάλι παρατηρείται για τους ίδιους λόγους που έχουν αναφερθεί παραπάνω η καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση, σε βάθος χρόνου ακτινοβόλησης, του καταλύτη Kronos1077/Ag έναντι του φωτοκαταλύτη Kronos1077. Τέλος τα αρκετά χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης του ΜΒ σε σχέση με εκείνα που παρατηρήθηκαν με την UV-A ακτινοβολία οφείλονται στα φωτόνια υψηλότερης ενέργειας λόγω της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ορατού φάσματος.

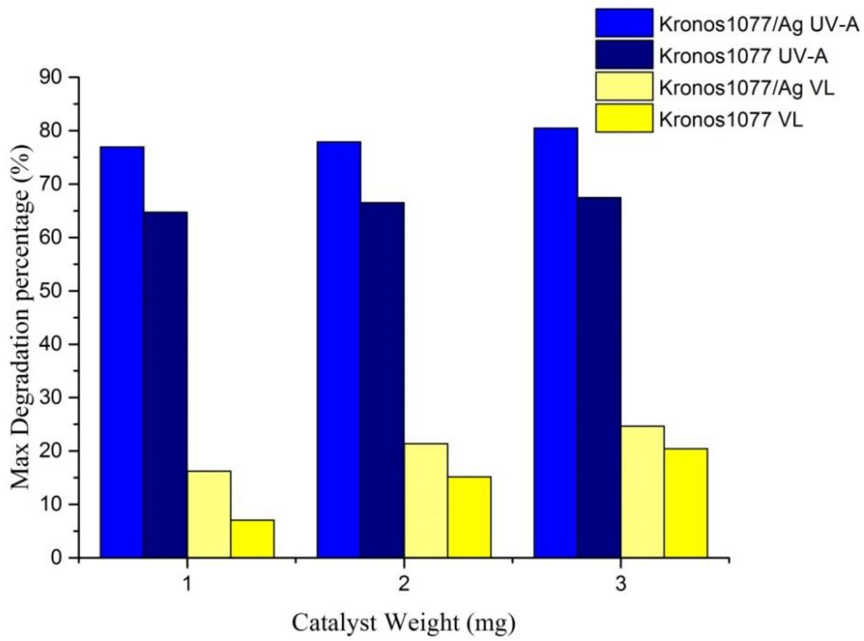
Παρατηρώντας τις τιμές των φαινόμενων σταθερών ταχύτητας αντιδράσεων, k_{app} , και αυτές για το R^2 που δίνονται στον τον Πίνακα 6, φαίνεται ξανά ότι το μοντέλο L–H εφαρμόζεται με επιτυχία σε όλες τις περιπτώσεις καθώς το R^2 πλησιάζει αρκετά την μονάδα. Οι αντιδράσεις είναι ψεύδο 1^{ης} τάξης και εκφράζονται από μια προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$ $(ln\frac{A_0}{A_\iota} = k_{app}t + \beta)$ με την κλίση της να δίνει την k_{app} των αντιδράσεων. Η αύξηση της ποσότητας καταλύτη προσδίδει και την αναμενόμενη αύξηση στις ταχύτητες αντίδρασης σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης.

7.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά γραφήματα σε μορφή ιστογραμμάτων με τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης που επιτεύχθηκαν σε 1 ώρα ακτινοβόλησης για κάθε φωτοκαταλύτη σε κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, αλλά και από την παρατήρηση των ιστογραμμάτων φαίνεται η ανωτερότητα από φωτοκαταλυτικής άποψης που παρουσίασε ο διακοσμημένος με ΝΣ Ag φωτοκαταλύτης σε σχέση με τον μη τροποποιημένο. Παρά το γεγονός ότι οι διαφορές των δύο υλικών είναι σχετικά μικρές (κατά περιπτώσεις) υπό την ακτινοβόληση με UV-A, στο ορατό φάσμα της Η/Α, υπό συγκεκριμένες παραμετρικές συνθήκες, ο παρασκευασμένος καταλύτης παρουσιάζει εντονότερη φωτοκαταλύτική δράση. Οι εμφανείς διαφορές ανάμεσα στους δύο φωτοκαταλύτες παρουσιάζονται στη περίπτωση όπου το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στην τιμή 2 αλλά και όταν ή μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1mg.



Γράφημα 33 : Ιστόγραμμα με τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης για διαφορετικές τιμές pH διαλυμάτων έπειτα από 1 ώρα ακτινοβόλησης με UV-A ή VL



Γράφημα 34 : Ιστόγραμμα με τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης για διαφορετικές ποσότητες καταλύτηέπειτα από 1 ώρα ακτινοβόλησης με UV-A ή VL

Κεφάλαιο 8.

8.1 Συμπεράσματα

Η αποδοτική καταστροφή της χρωστικής Μπλε του μεθυλενίου τόσο με UV-A όσο και με ορατή ακτινοβολία παρουσία του παρασκευασμένου καταλύτη, με ηχοχημική διαδικασία, Kronos1077/Ag είναι εμφανής. Παρόλο που στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες έως και καθόλου αναφορές στην χρήση του φωτοκαλύτη μικρομετρικής κλίμακας Kronos1077 για την καταστροφή υδάτινων οργανικών ρύπων, ώστε να γίνει άμεσα σύγκριση, μπορούμε να πούμε ότι τα αποτελέσματα είναι αρκετά υποσχόμενα. Η χρήση ηχοχημικών διαδικασιών για την σύνθεση νανουλικών που προορίζονται για φωτοκαταλύτες φαίνεται να λειτουργεί με επιτυχία. Η τροποποίηση της επιφάνειας της μικρομετρικής σκόνης του TiO_2 με ΝΣ Ag δείχνει να ενισχύει την φωτοκαταλυτική απόδοση συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης σε σχέση με τον μη τροποποιημένο, σκέτο, καταλύτη Kronos1077. Αυτή η επιφανειακή επέμβαση ενίσχυσε την οξείδωση του MB και στο ορατό φάσμα της Η/Α, κάτι το οποίο δίνει μεγάλο πλεονέκτημα καθώς έχει αναφερθεί πολλάκις η χαμηλή αποδόση της φωτοκαταλύτικής οξείδωσης οργανικών μορίων παρουσία του σκέτου TiO_2 σε αυτό. Οποιαδήποτε προσπάθεια ενεργοποίησης ημιαγώγιμων καταλυτών στο ορατό φάσμα προϋποθέτει το ντοπάρισμα τους με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης προκειμένου ο φωτοκαταλύτης εντέλει να είναι πλήρως αποκρίσιμος μεταξύ 800 - 400nm και να είναι σε θέση να εκμεταλλευτεί στο 100% τα προσπίπτοντα φωτόνια. Τέτοιου είδους παρεμβάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα ημιαγώγιμων υλικών είναι δυσκολότερο να πραγματοποιηθούν, απαιτούν περισσότερο ελεγχόμενο περιβάλλον, περισσότερα στάδια κατά την διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης αλλά και επιπλέον χρόνο. Η παρέμβαση πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, ειδικά με ηχοχημικές τεχνικές, είναι μια εύκολη, γρήγορη και αποδοτική προσέγγιση στην επίλυση του προβλήματος. Η δε χρήση του μικρομετρικού ημιαγώγιμου υποστρώματος Kronos1077 δείχνει να φέρνει επιθυμητά αποτελέσματα στην φωτοοξείδωση του MB, ιδιαίτερα στο UV-A φάσμα, παρόλο το μειονέκτημα του “μεγάλου” μέγεθος κόκκου και της μικρότερης ενεργούς επιφάνειας που παρουσιάζει σε σχέση με την νανομετρική σκόνη TiO_2, P25.

Η παραμετρική μελέτη που ακολουθήθηκε για την φωτοκαταλυτική αξιολόγηση του παρασκευασμένου καταλύτη Kronos1077/Ag σε σχέση με τον σκέτο Kronos1077 έδειξε με περισσότερες λεπτομέρειες την φωτοκαταλυτική ανωτερότητα που παρουσιάζει ο πρώτος καταλύτης. Τόσο με την πρόσπτωση UV-A όσο και με ορατή ακτινοβολία η επίδραση των διαφορετικών pH και η αύξηση της ποσότητας καταλύτη, στα διαλύματα καταλύτης / ρύπος, έρχονται σε πλήρη συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία και επιδεικνύουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του ρύπου MB σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης για τον καταλύτη Kronos1077/Ag. Τα πιο όξυνα pH σε συνδυασμό με την μέγιστη δυνατή ποσότητα καταλύτη ενισχύουν κατακόρυφα την καταστροφή του ρύπου σε μικρό χρόνο ακτινοβόλησης. Υψηλά ποσοστά αποδόμησης, αντίστοιχα με αυτά που σημειώθηκαν στο UV-A φάσμα θα μπορούσαν να επιτευχθούν και στο ορατό, αν αυξανόταν ο χρόνος ακτινοβόλησης με VL ή το ποσοστό διακόσμησης της καταλυτικής επιφάνειας με ΝΣ Ag ήταν μεγαλύτερο του 10% W/W, όπως επιλέχτηκε για την συγκεκριμένη εργασία. Η αύξηση του χρόνου ακτινοβόλησης με VL ή / και η αύξηση του επί της εκατό ποσοστό κατά βάρος των διακοσμημένων ΝΣ Ag πάνω στην καταλυτική επιφάνεια θα σημείωνε αύξηση στο αριθμό των προσπιπτόντων φωτονίων και αύξηση της ενεργούς ειδικής επιφάνειας του καταλύτη αλλά και εντονότερης αποτροπής της επανασύνδεσης φορέων, που θα οδηγούσαν τελικώς σε μεγαλύτερα και ενδεχομένως πιο γρήγορα ποσοστά αποδόμησης του MB.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι η επιστράτευση μικρομετρικών κεραμικών υποστρωμάτων και η τροποποίηση της επιφάνειας τους με διακόσμηση ΝΣ μετάλλων μετάπτωσης ή / και οξείδια αυτών χρησιμοποιώντας ηχοχημικές διαδικασίες σύνθεσης, είναι μια αποδοτική και εύκολη προσέγγιση για την καταστροφή οργανικών μορίων σε ύδατα, που αποτελούν ρύπους, και απειλούν σημαντικά το περιβάλλον, την ευημερία της κοινωνίας και την οικονομία.

8.2 Προοπτικές

Η περεταίρω μελέτη για την φωτοκαταλυτική οξείδωση υδάτινων οργανικών ρύπων κρίνεται αναγκαία. Ιδιαίτερα χρήσιμο είναι η μελέτη ημιαγώγιμων καταλυτών παρασκευασμένων από διάφορες τεχνικές σύνθεσης υλικών (π.χ. Sol gel, Spray pyrolysis, DC / RF Sputtering, PLD κ.α.), είτε υπό μορφή κόνεων είτε άλλων δομών (π.χ. λεπτά υμένια, nanotubes κ.α.). Η τροποποίηση διαφόρων κεραμικών ή πολυμερικών επιφανειών με μέταλλα μετάπτωσης και με διαφορετικά επί τις εκατό ποσοστά κατά βάρος, είναι μια καλή και αποδοτική προσέγγιση για την αύξηση φωτοκαταλυτικής δράσης ιδιαίτερα στο ορατό φάσμα της Η/Α. Η χρήση διάφορων υδάτινων ρύπων προς αποδόμηση, με διαφορετική μοριακή δομή και δεσμούς (π.χ. Methylene Orange, Acridine O, Malachite green κ.α.) και διάφορες συγκεντρώσεις αυτών, κρίνεται σημαντική για την αξιολόγηση των διαφόρων υποψήφιων φωτοκαταλυτικών υλικών. Αντίστοιχα η λεπτομερέστερη μελέτη των κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι σημαντικό να γίνει. Η χρήση UV ακτινοβολίας σε όλο το φάσμα (UV-A/B/C) καθώς και η χρήση φυσικού φωτός θα έριχνε περισσότερο φώς στην κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Η επίδραση του pH σε όλο το εύρος σε συνδυασμό με τη φύση του ρύπου, και οι διάφορες ποσότητες καταλύτη, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία που ακόμα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Τέλος πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η φωτοκαταλυτική διάταξη. Από την στιγμή που τέτοιες διατάξεις είναι ιδιοκατασκευές και δεν υπάρχουν σε εργαστηριακή κλίμακα έτοιμες στο εμπόριο, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό και την κατασκευή της έτσι ώστε να πληροί αναγκαίες προϋποθέσεις και να καλύπτει τις ανάγκες της εκάστοτε φωτοκαταλυτικής μελέτης.

Βιβλιογραφία

[1] S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater, IWA Publishing, London, UK, 2004.

[2] M. Zubair Alam, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad, Ecotoxicology and Environmental Safety 73 (2010) 1620–1628.

[3] C. O'Neill, A. Lopez, S. Esteves, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, S. Wilcox, Applied Microbiology and Biotechnology 53 (1999) 249–254.

[4] S. Zodi, O. Potier, F. Lapicque, J.-P. Leclerc, Desalination 261 (2010) 186–190.

[5] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Dyes and Pigments: New Research, Nova Science Publishers, Inc, 2009.

[6] Bahnemann 1999

[7] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide”, Surface Science Reports 48(2003) 53–229C. Chen, Z. Wang, S. Ruan, B. Zou, M. Zhao, F. Wu,

[8] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, Applied Catalysis B: Environmental 125(2012) 331-349.

[9] C. Chen, Z. Wang, S. Ruan, B. Zou, M. Zhao, F. Wu, Dyes and Pigments 77 (2008) 204–209.

[10] A. Gedanken, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2004) 418-430.

[11] A. L. Linsebigler, Γ. Lu, and J. T. Yates, Chemical Reviews 95(1995) 735-758.

[12] G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler, J. , Photochem. Photobiology. A: Chem., 73 (1993) 75-78.

[13] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, Applied Catalysis B: Environmental, 49 (2004) 1-14.

[14] Οικονόμου Ε.Ν. , “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

[15] Τραχανάς Στέφανος, “ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ Ι”, Κεφ. 14, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

[16] Singh Jaspit, “ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ”, Κεφ. 2 – 4, Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε.

[17] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 159–164.

[18] A.E.H. Machado, J.A. de Miranda, R.F. de Freitas, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155 (2003) 231–241.

[20] C.G. da Silva, J.L. Faria, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155 (2003) 133–143.

[21] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 781–791.

[22] B. Yue, Y. Zhou, J. Xu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Zou, S. Jin, Environmental Science & Technology 36 (2002) 1325–1329.

[23] C.-C. Wang, C.-K. Lee, M.-D. Lyu, L.-C. Juang, Dyes and Pigments 76 (2008) 817–824.

[24] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 312–319

[25] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 75–90.

[26] J. M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 461–468.

[27] Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan, Chemical Engineering Journal 142 (2008) 147–155.

[28] American Chemistry Council, Methylene Blue, Part 2: The Chemist's Indicator , 2007.

[29] J. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, Research on Chemical Intermediates 34 (2008) pp. 381-392.

[30] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental 31(2001) pp. 145–157.

[31] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, Nature 353 (1991) 414.

[32] P. Sakkas, O. Schneider, S. Martens, J Appl Electrochem (2012) 42:763–777.

[33] R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1182.

[34] B.P. Barber, S.J. Putterman, Nature 352 (1991) 414.

[35] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5641.

[36] M. Stucchi, C.L.Bianchi, C.Pirola , S.Vitali, G.Cerratod, S.Morandi, C. Argirusis, G.Sourkouni, P.M.Sakkas, Applied Catalysis B: Environmental 178 (2015) 124–132.

[37] M.A. Rauf , M.A. Meetani, S. Hisaindee, Desalination 276 (2011) 13–27.

[38] X. Tao, Y. Zhao, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 219–223.

[39] Marta Stucchi, Claudia L. Bianchi , Christos Argirusis, Georgia Sourkouni, Ultrasonics Sonochemistry 31 (2016) 295–301.

[40] K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulios , A. Riga , K. Ntampegliotis, X. Spiliotis, Desalination 250 (2010) 345–350.

[41] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Environmental Science and Technology 25 (1991) 1523.

[42] J.M. Hermann, Catalysis Today 53 (1999) 115.

[43] C. Walling, Accounts of Chemical Research 8 (1975) 125.

[44] D.W. Bahnemann, J. Cunningham, Aquatic Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, p. 261.

[45] I. Poulios, I. Tsachpinis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 71 (1999) 349.

[46] A. Mills, R.H. Davis, D. Worsley, Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 417.
[47] W.Z. Tang, C.P. Huang, Wat. Res. 29 (1995) 745.

[48] S. Tunesi, M. Anderson, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3399.

[49] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, Indian J. Chem. Tech. 6 (1999) 161.

[50] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, Indian J. Chem. Tech. 6 (1999) 161.

[51] wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg

[52] http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009Sept/SonochemistryBeyondSynthesis.asp