



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΛΗΚΑ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ , Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ , Φεβρουάριος 2017

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΛΗΚΑ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ , Αναπληρωτής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΜΕΛΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ :

Ευαγγελία Παυλάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ευάγγελος Τόπακας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ , Φεβρουάριος 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χ. Αργυρούση Αναπληρωτή καθηγητή Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Ευχαριστώ πάρα πολύ την κυρία Ευαγγελία Παυλάτου Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. του τομέα Χημικών Επιστημών και τον κύριο Ευάγγελο Τόπακα Επίκουρο καθηγητή Ε.Μ.Π. στο εργαστήριο βιοτεχνολογίας του τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών , μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου, για τις παρατηρήσεις , τις διορθώσεις και το χρόνο που αφιέρωσαν για την μελέτη της εργασίας μου.

Επίσης τους αποφοίτους του μεταπτυχιακού προγράμματος της σχολής Χημικών Μηχανικών , Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, Παπαδοπούλου – Φέρμελη Νεφέλη και Χρήστο Καρπεράκη για την έμπρακτη συμπαράσταση στην διεξαγωγή των πειραμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων.

Ευχαριστώ επίσης τους Πανδή Παύλο υποψήφιο διδάκτορα της σχολής Χημικών Μηχανικών, Σχοινά Πέτρο υπεύθυνο εργαστηρίων SEM/EDX της σχολής Χημικών Μηχανικών, Marta Stucchi και Valeria Oldani υποψήφιους διδάκτορες της σχολής Βιομηχανικής Χημείας του Università degli Studi di Milano για τις γνώσεις και το χρόνο τους που ήταν απαραίτητες για την εκπόνηση της διπλωματικής μου.

Ευχαριστώ την κυρία Ζαμπία Κατσανεβάκη υπεύθυνη στα εργαστήρια οργανικής χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών και την υποψήφια διδάκτορα Κάρμεν Μυλωνάκου για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Τέλος τους γονείς μου , Αγορίτσα και Νικόλαο Πλήκα , για την απέραντη υπομονή και την αγάπη τους, καθώς και όλα τα παιδιά από τις εστίες για την ψυχολογική υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια (2003-2016).

Πλήκας Αθανάσιος

Φεβρουάριος 2017

Περιεχόμενα

Περίληψη στην Ελληνική γλώσσα

Περίληψη στην Αγγλική γλώσσα

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1. Φωτοκατάλυση	7
1.2. Ηχοχημεία	13
1.2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ	13
1.3. Σύνθετα πολυμερικής μήτρας	16
1.3.1. Πολυμερική μήτρα (PMC)	16
1.3.2. Υλικά που χρησιμοποιώ για τον πολυμερισμό-Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας-διοξειδίου τιτανίου για φωτοκαταλυτικές διεργασίες	17
1.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού του καταλύτη και μέτρησης απόδοσης κατάλυσης	17
1.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	17
1.4.2. Φασματοφωτομετρία UV-VIS	17
1.4.3. Dynamic light scattering - μετρήσεις μεγέθους ZETASIZER	19
1.4.4. Αρχή λειτουργίας SEM	20
1.4.5. Περιθλασιμετρία ακτίνων -X {XRD}	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
2.1. Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης υγρών ρύπων	24
2.2. Παρασκευή διαλύματος μπλε μεθυλενίου	26
2.3. Παρασκευή δειγμάτων πολυμερικής μήτρας	27
2.3.1. Degussa με nipam 50w/w [9]	27
2.3.2. Διαδικασία σύνθεσης KRONOS 1077 με AgNO ₃ 10% w/w	29
2.4. Διαδικασία μετρήσεων	31
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
3.1. Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων	35
3.2. Ανάλυση πειραματικών δεδομένων	41
3.3. Αρχικά πειράματα αναγνώρισης συνθηκών	41
3.4. Φωτόλυση του μπλε του μεθυλενίου	54
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	57
5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	58
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67

Περίληψη

Στην εργασία αυτή προσπαθούμε να εντοπίσουμε τις κατάλληλες συνθήκες στις οποίες μπορούν να αποδομηθούν οι υδάτινοι ρύποι που προκύπτουν από τη βιομηχανία. Για αυτό χρησιμοποιούμε εκτός από TiO_2 σε μικρο- και νάνο-μετρική διάμετρο σωματιδίων, νέα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος Επιστήμη και Τεχνολογία των υλικών για ειδικές εφαρμογές σε αντιδραστήρες εργοστασίων επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτά είναι σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, με σκοπό την ακινητοποίηση του καταλύτη χωρίς να χάσει τις ιδιότητές του και σωματίδια διακοσμημένα με νανοσωματίδια Ag με σκοπό την ενίσχυση των ιδιοτήτων κατάλυσης.

Μελετούνται κάποιοι παράμετροι της μεθόδου επεξεργασίας ή εφαρμογής που θα μπορούσαν να βελτιστοποιήσουν την απόδοση τους ως φωτοκαταλύτες όπως η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση και ο διαλύτης του ρύπου.

Στο **πρώτο κεφάλαιο** περιγράφεται εκτενώς η θεωρία της φωτοκατάλυσης και οι μηχανισμοί αποδόμησης του μπλε του μεθυλενίου καθώς και τα χαρακτηριστικά του καταλύτη που χρησιμοποιώ. Ακολουθεί η θεωρία των διαδικασιών σύνθεσης των νέων ανόργανων υλικών και η λειτουργία των οργάνων του χαρακτηρισμού των δειγμάτων.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** περιγράφεται πως στήθηκε η διάταξη της φωτοκατάλυσης, πως έγιναν οι μετρήσεις και η μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων του φασματομέτρου ορατού-υπεριώδους με τη χρήση του μοντέλου Langmuir – Hinshelwood για τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας της ταχύτητας και τον υπολογισμό των ποσοστών αποδόμησης για δεδομένο χρόνο.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** παρατίθενται οι συγκριτικοί πίνακες, τα διαγράμματα και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Η πολυμερική μήτρα διατηρεί την καταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου και ο καταλύτης φέρει κοντινά χαρακτηριστικά με τα δείγματα TiO_2 με Ag.

Το καλύτερο δείγμα για φωτοκατάλυση σε υπεριώδη ακτινοβολία εμφανίζεται να είναι το Kronos 1077 ενώ σε όξινες συνθήκες, με διαλύτη ισοπροπανόλη και συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας το δείγμα Degussa.

Τα δείγματα με TiO_2 και Ag 10% φαίνεται να παρουσιάζουν κοντινά χαρακτηριστικά ως προς τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες με τα υπόλοιπα.

ABSTRACT

This thesis studies the photocatalytic activity of composite materials based on titania either with a polymer matrix in which TiO_2 nanoparticles are embedded or TiO_2 particles decorated with Ag nanoparticles. We use two different titania powders, one micrometric (Kronos 1077) and one nanometric (Degussa P25). The Ag decorated samples are made by employing the advanced preparation method of sonochemistry with commercial available types of TiO_2 , in order to be used to degrade water wastes. Our goal is to develop "clean" technology and materials for waste treatment facilities.

The aim of the composite preparation and use is to increase the photocatalytic activity of the used micrometric as well as nanometric titania due to the synergy between the composite components.

We investigated the influence of several parameters like pH, solvent, and concentration of the waste.

We found that the best degradation performance under UV light are obtained with the Ag decorated Kronos sample and the best performance in isopropanol and higher temperatures with the Degussa based samples.

The NIPAM matrix preserves the photocatalytic action of TiO_2 nanoparticles and the results are very close to the TiO_2 with Ag decoration.

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Φωτοκατάλυση

Ο φωτοκαταλύτης είναι η ουσία που μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας την φωτεινή ακτινοβολία χωρίς η ίδια να αλλάζει ή να καταναλώνεται τελικά, ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης [1]. Η ανάμιξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις, με έναν ημιαγωγίμο 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.

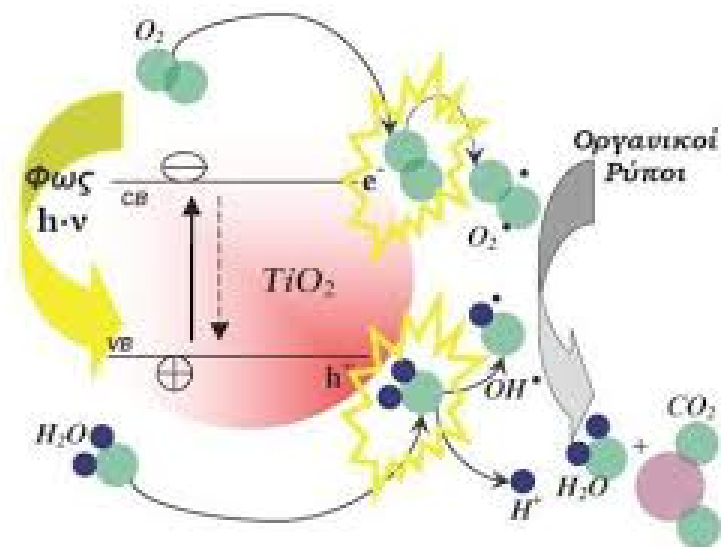
Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι στη υγρή φάση όπως το ίδιο το καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση καλείται ομογενής. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα είναι σε υγρή ή αέρια φάση, τότε η διεργασία που πραγματοποιείται είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση. [2]

Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ενώσεων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό 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 αποσύνθεσή 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*).

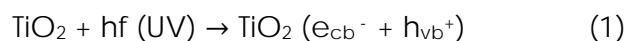
Όταν φωτίζουμε το σύστημα TiO_2 -ρύπου με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος τα ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους διεγείρονται, απορροφώντας ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του E_g που είναι 3.2eV , και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω στην ζώνη σθένους κενές θέσεις ηλεκτρονίων, τις οπές. Το εξιτόνιο στην συνέχεια μπορεί συμμετάσχει σε μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης ή αναγωγής με διάφορα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας 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 $\text{O}_2^{\cdot-}$. Αντίστοιχα οι φωτοπαραγόμενες οπές στην ζώνη σθένους, 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 $\cdot\text{OH}$. Τόσο οι ρίζες $\text{O}_2^{\cdot-}$ όσο και οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ μαζί με άλλα οξειδωτικά μέσα (peroxide radicals) είναι

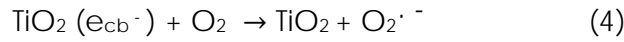
υπεύθυνα για την ετερογενή φωτοαποδόμηση οργανικών χρωστικών μορίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις στην φωτοκατάλυση είναι πιθανές λόγω της παρουσίας διαλυμένων μορίων O_2 και H_2O και OH^- εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ειδώς οι ισχυρές ρίζες $\cdot OH$ δεν μπορούν να σχηματιστούν 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 (αλδεΐδες, 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 [3,4,5].



Σχήμα 1: Αναπαράσταση των κύριων διεργασιών στην επιφάνεια του ημιαγωγού [6].

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιγράφεται από τις επιμέρους αντιδράσεις:



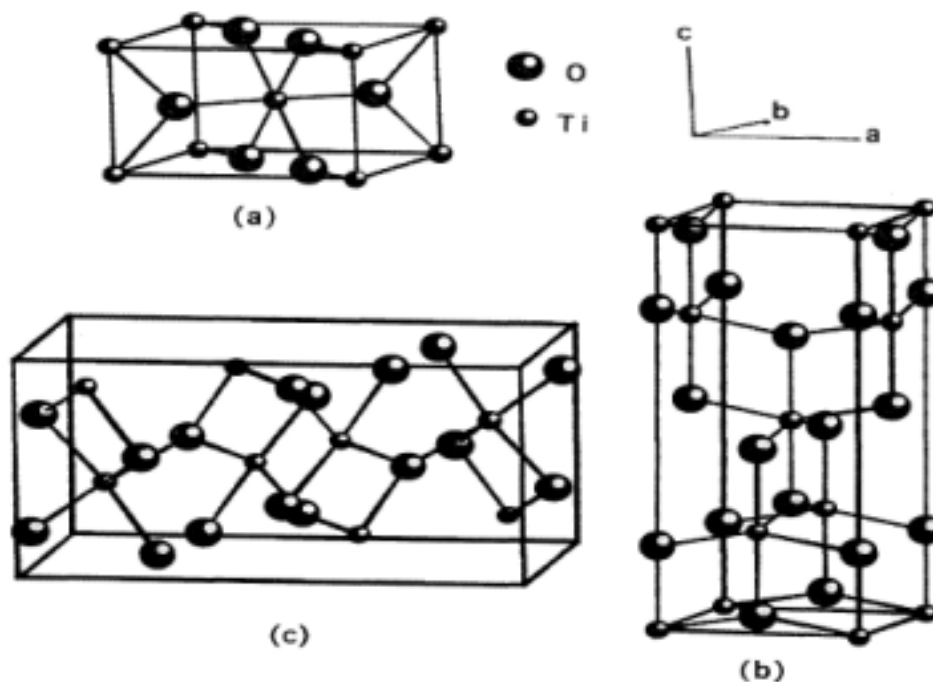


ρύπος + OH^{\cdot} → ενδιάμεσα προϊόντα → προϊόντα αποδόμησης (6)



Γενικά για το TiO_2

Το TiO_2 είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις κρυσταλλικές δομές: ανατάση με $E_g=3,23\text{eV}$, ρουτίλιο με $E_g=3.02\text{eV}$ και μπρουκίτης (σχήμα 2). 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 φθινό που απαντάται σε αφθονία, είναι χημικά σταθερό, μη τοξικό, είναι αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και παρασκευάζεται εύκολα.



Σχήμα 2: Κρυσταλλική δομή (a) ανατάση (b) ρουτιλίου (c) μπρουκίτη [7]

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 φωτοπαραγόμενου 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 [1,3, 8].

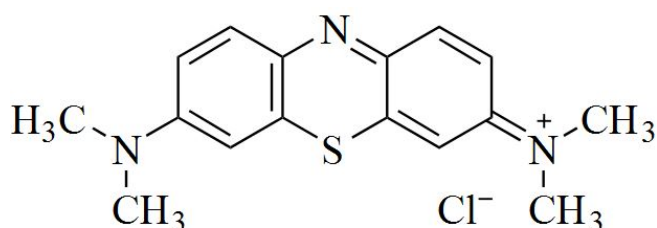
Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του Τιτανίου που χρησιμοποιούμε στα πειράματα με την πολυμερική μήτρα είναι το TiO_2 P25 της εταιρείας Degussa. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μίγμα ανατάση-ρουτιλίου σε αναλογία 75:25. Η ενεργή επιφάνεια του είναι $50 \text{ m}^2/\text{g}$ και έχει μέση διάμετρο σωματιδίων 21 nm. Ο κύριος λόγος που ο P25 υπερέρχει έναντι των άλλων

μορφών διοξειδίου του Τιτανίου, είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση, μπορεί να μεταπηδήσει στο ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση. [9]

Το TiO_2 1077 της εταιρίας Kronos που χρησιμοποιούμε στα πειράματα ηχοχημείας είναι μικρομετρικής κλίμακας σε μορφή σκόνης. Η ενεργή του επιφάνεια είναι $12 \text{ m}^2/\text{g}$ και έχει μέση διάμετρο σωματιδίων 110 nm . Έχει ενεργειακό χάσμα $3,15 \text{ eV}$ και η δομή του είναι 100% ανατάση. Ο κύριος λόγος που τη χρησιμοποιούμε είναι το σχετικά χαμηλό κόστος και η ευκολία στην ανάκτηση σε σχέση με σωματίδια μικρότερης διαμέτρου. [10]

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως ρύποι

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 $373,86 \text{ gr/mole}$ και ο συντακτικός του τύπος είναι $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται στο σχήμα 3. 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 (8Cl), Methylthioninium chloride, Tetramethylthionine chloride κ.α. [12]. Είναι μια εν γένει κατιοντική χρωστική και παρουσιάζει μια υψηλή χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στα 664 nm στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. 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.

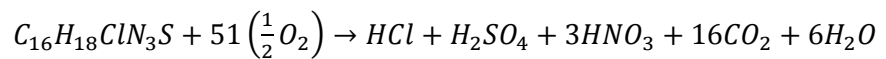


Σχήμα 3: Μόριο μπλε του μεθυλενίου [11].

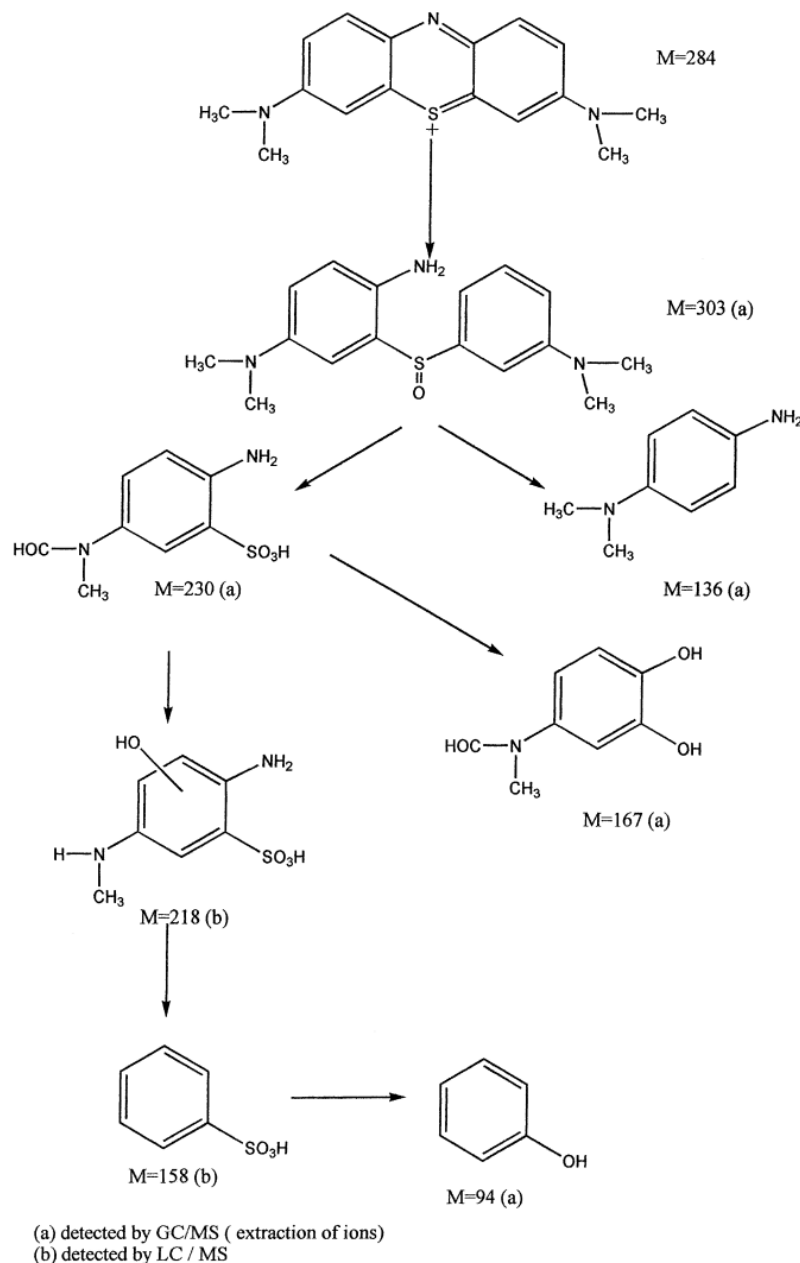
Το μπλε του μεθυλενίου όπως και η πλειοψηφία των αζωχρωμάτων χρησιμοποιείται ως συνθετική χρωστική και βαφή ιδιαίτερα στην υφαντουργία, την βυρσοδεξία αλλά και στην

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 κάποια επεξεργασία. Σε μεγάλες ποσότητες έχει την ικανότητα να εξαντλεί τα αποθέματα διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και εμποδίζει το ηλιακό φως να διεισδύσει στον υδροφόρο ορίζοντα που είναι σημαντικό για την υδρόβια ζωή. Τα αζωχρώματα λοιπόν αποτελούν οργανικούς ρύπους όταν απορρίπτονται στο περιβάλλον και πρέπει να επεξεργάζονται πριν αφηθούν στο περιβάλλον 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 ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τότε οξειδώνεται (προσλαμβάνει οξυγόνα, $\frac{1}{2}O_2$) 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 :



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 [13,14].



Σχήμα 4: Απεικόνιση των αντιδράσεων διάσπασης των ετεροκυκλικών δακτυλίων του μπλε του μεθυλενίου που καταλήγουν σε μόρια με απλούστερες δομές [14].

1.2. Ηχοχημεία

1.2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

Η εφαρμογή των υπερήχων στην χημεία τόσο για σκοπούς καθαρισμού όσο για την επιτάχυνση των υφιστάμενων και εισαγωγή νέων χημικών αντιδράσεων και διαδικασιών είναι πλέον καλά εδραιωμένη. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί πρόοδος στον τομέα της ηχοχημείας και έχουν βρεθεί νέα πεδία εφαρμογής. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, καθώς έχουν δημοσιευθεί και αρκετές εργασίες πάνω στην ανερχόμενη τεχνική της ηχοχημείας. Οι Υπέρηχοι έχουν εφαρμοστεί

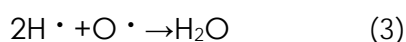
στα πεδία της ηλεκτρολυτικής, ηλεκτροοργανικής σύνθεσης, ηλεκτροπολυμερισμού, ηλεκτροαναλυτικής χημείας καθώς και για την ηλεκτροχημική παραγωγή νανοσωματιδίων.

Ένα από τα σημαντικότερα αποτελέσματα του πολλαπλασιασμού υπερήχων σε ένα υγρό μέσο είναι η ακουστική σπηλαιώση. Υπάρχουν πολλές καλές εργασίες που καλύπτουν αυτό το φαινόμενο, αλλά η διαδικασία δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Κατά τη διάρκεια της φάσης αρνητικής πίεσης μικρές φυσαλίδες μπορεί να σχηματιστούν είτε επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις του διαλύτη υπερνικούνται από την αρνητική ακουστική πίεση ή λόγω της παρουσίας των διαλυμένων συσσωματωμάτων αερίου στο διάλυμα. Διακρίνονται εύκολα οι παροδικές από τις σταθερές φάσεις σπηλαιώσης. Μελέτες φωτογράφισης υψηλής ταχύτητας σε μεμονωμένα φυσαλίδες με χρήση ακουστικής παγίδας, έχουν δείξει ότι αυτές οι φούσκες μεγαλώνουν αργά κατά τη διάρκεια του κύκλου αραιώσης και καταρρέουν γρήγορα κατά τον κύκλο συμπίεσης. Κατά τη διάρκεια της κατάρρευσης της φούσκας η θερμοκρασία στο εσωτερικό της αυξάνεται σε τιμές έως 15.000 K. Στην παροδική σπηλαιώση, η ακτίνα της φυσαλίδας μεγαλώνει από την μία περίοδο των υπερήχων στην επόμενη με διάχυση ανόρθωσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης ανάπτυξης της φούσκας περισσότεροι ατμοί διαλύτη εισέρχονται στην κοιλότητα που συμπυκνώνεται κατά τη διάρκεια του κύκλου συμπίεσης. Οι φυσαλίδες αυξάνονται σε μέγεθος από 5 έως 20 μm . Σε κάποιο σημείο, η φούσκα παθαίνει μια βίαιη κατάρρευση που συνδέεται με μια τοπική αύξηση της θερμοκρασίας για τιμές μερικών χιλιάδων K, πολύ υψηλή πίεση, υψηλά ποσοστά θέρμανσης και ψύξης, στα όρια της φούσκας και ισχυρά κρουστικά κύματα (θεωρία hot spot). Λόγω της αστάθειας στην επιφάνεια της φούσκας πίδακες συμπυκνωμένου υγρού κατευθύνονται προς το εσωτερικό της φυσαλίδας. Στην κοντινή περιοχή της επιφάνειας η συμμετρία διαταράσσεται και η δέσμη υγρού κατευθύνεται προς την επιφάνεια. Αυτοί οι πίδακες υγρού, καθώς και τα κρουστικά κύματα φθείρουν την επιφάνεια, αν και υπήρξε μια μελέτη που θέτει υπό αμφισβήτηση την ύπαρξη αυτών των κατευθυνόμενων πιδάκων στις συχνότητες των υπερήχων. Ένα άλλο σημαντικό αποτέλεσμα που προκαλείται από τους υπέρηχους είναι τα ακουστικά κύματα. Αυτά είναι το ανάλογο του λεγόμενου χαλαζιακού ανέμου και προκαλείται από τη μεταφορά ορμής του πολλαπλασιαστικού υπερηχητικών κυμάτων στο μέσο, μετατρέποντας την ακουστική ενέργεια του ηχητικού κύματος, σε κινητική ενέργεια του μέσου. Ως εκ τούτου μια ισχυρή, μη-στρωτή μεταφορά του υγρού μέσου προς την κατεύθυνση του κύματος που διαδίδεται πραγματοποιείται στην περιοχή, όπου οι υπέρηχοι εισέρχονται στο μέσο.

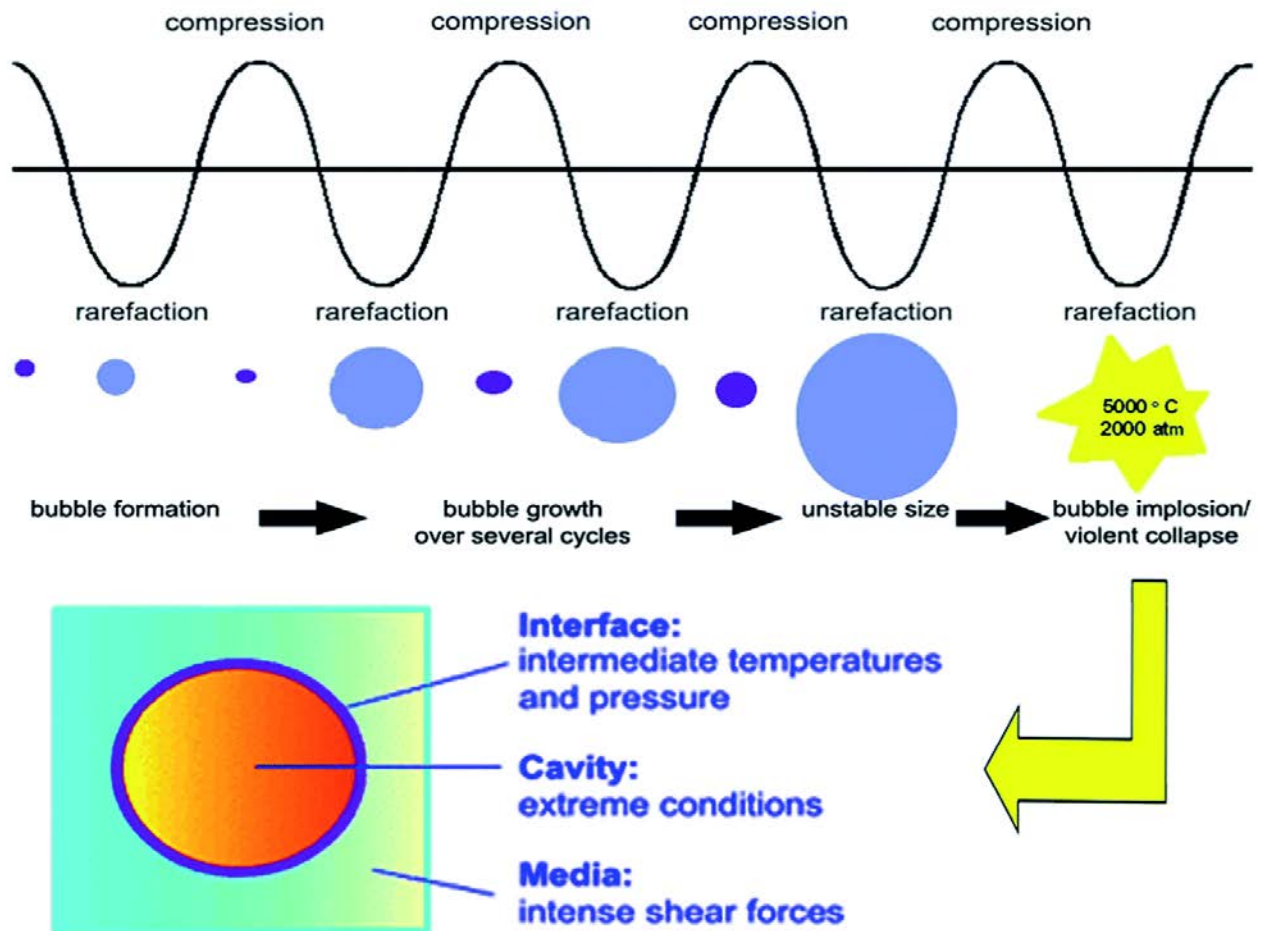
Τα πειράματα ηχοχημείας μπορούν να διεξαχθούν με πολλούς τρόπους που διαφέρουν στο πόσο υπερήχων που εισάγεται στο σύστημα, τη γεωμετρία της εγκατάστασης, συμπεριλαμβανομένης της διάταξης του ηλεκτροδίου και μετατροπέα υπερήχων, την ένταση και τη συχνότητα των υπερήχων. Χρησιμοποιώντας ειδική κορυφή για υπερήχους, το ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να τοποθετηθεί σε σταθερή απόσταση ευθυγραμμισμένο με την ράβδο παραγωγής υπερήχων, έτσι ώστε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και η επιφάνεια της κορυφής να είναι παράλληλες και ότι το υπερηχητικό κύμα να κινείται προς το ηλεκτρόδιο. Αυτό αποκαλείται με άκρο προς τα πάνω γεωμετρία κατασκευής. Έτσι το ακουστικό κύμα είναι συνεχούς ροής και κατευθύνεται προς το ηλεκτρόδιο. Εναλλακτικά, η ράβδος παραγωγής υπερήχων μπορεί να λειτουργεί και ως ηλεκτρόδιο, που ονομάζεται ηχόδιο. Η τεχνική αυτή αποτελεί ένα εύκολο τρόπο για την παραγωγή νανοσωματιδίων με συνδυασμό εφαρμογής τάσης και υπερηχητικών παλμών, δηλαδή: σε μικρή χρονική απόσταση παλμός ρεύματος υπό συνθήκες απουσίας ηχοβόλησης οδηγεί στην εναπόθεση μικρών νανοκρυστάλλων ενός μετάλλου στην επιφάνεια της κορυφής της ράβδου. Αυτά στη συνέχεια απομακρύνονται από ένα παλμό υπερήχων από το ηχόδιο και ως εκ τούτου τα νανοσωματίδια δεν μπορούν πλέον να μεγαλώσουν. Η προσθήκη

επιφανειοδραστικών ουσιών μπορεί τότε να σταθεροποιήσει τα νανοσωματίδια σε αναστολή. Επανάληψη της διαδικασίας επιτρέπει την παραγωγή μεγαλύτερου αριθμού νανοσωματιδίων. Αυτή η τεχνική έχει εφαρμοστεί σε έναν αριθμό διαφορετικών μετάλλων. Οι υπέρηχοι επίσης ευνοούν την ηλεκτροχημική εναπόθεση των σύνθετων υλικών. Στην απλούστερη περίπτωση μέταλλο-κεραμικά σύνθετα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με την ενσωμάτωση οξειδίων που διασπείρονται στον ηλεκτρολύτη κατά την διάρκεια ηλεκτροφόρητικής εναπόθεσης των μετάλλων (electro-co-deposition). Εδώ υπέρηχοι έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την αποσυσσωμάτωση σωματιδίων, τόσο με προκατεργασία της εναπόθεσης αιωρήματος πριν και κατά τη διάρκεια της διεργασίας ηλεκτροεναπόθεσης. Επιπλέον, η κατευθυνόμενη κίνηση των οξειδίων λόγω ακουστικού κύματος θα μπορούσε να ενισχύσει τη μεταφορά των οξειδίων στο ηλεκτρόδιο. [15]

Οι ταχείες κινητικές δεν ευνοούν την ανάπτυξη πυρήνων σταθερής δομής και με κάθε κατάρρευση φυσαλίδας τα κέντρα που δημιουργούνται καταστρέφονται άμεσα. Οι ηχοχημικές αντιδράσεις παράγουν σε κάθε περίπτωση προϊόντα της τάξης των νανομέτρων. Μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά σε λιγότερες περιπτώσεις και αυτό έχει να κάνει με το αν το διάλυμα θα είναι πηκτικό ή όχι. Τα προϊόντα επίσης μπορούν να διαφέρουν ως προς τη μορφολογία, δηλαδή αν θα έχουν σφαιρική ή σχεδόν σφαιρική μορφή. Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις όμως που γίνονται με υπερήχους είναι της τάξης των 20kHz και άνω προκειμένου να επιτευχθεί το φαινόμενο της σπηλαιώσης. Γενικά όλες οι ηχοχημικές αντιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν με έναν βασικό μηχανισμό, το βασικό στάδιο του οποίου είναι η αφαίρεση ενός υδρογόνου από το διαλύτη ή το υπόστρωμα. Η ακόλουθη στοιχειώδης αντίδραση είναι δυνατό να συμβεί στη φυσαλίδα, οδηγώντας στη δημιουργία ενός μορίου νερού. [16]



Ultrasonic Cavitation



Σχήμα 5: Παρουσίαση του φαινομένου της φυσαλίδας που κατά την κατάρρευσή της δημιουργεί θερμό σημείο, από όπου προκύπτει η ενέργεια για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων [17].

1.3. Σύνθετα πολυμερικής μήτρας

1.3.1. Πολυμερική μήτρα (PMC)

Τα πολυμερή είναι ιδανικά υλικά ως μήτρες διότι είναι εύκολα στην επεξεργασία, μπορούν να διαμορφωθούν σε ποικίλα μεγέθη και μορφές, έχουν μικρό βάρος, προσφέρουν τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες, αντέχουν στην εφαρμογή μεγάλων φορτίων και δεν διαβρώνονται. Γι' αυτούς τους λόγους οι μήτρες αυτού του είδους, κατέχουν εξέχουσα θέση ανάμεσα στα προηγμένα σύνθετα υλικά και έχουν τις περισσότερες εφαρμογές. Υπάρχουν τρία είδη πολυμερών, τα θερμοσκληρυνόμενα, τα θερμοπλαστικά και τα ελαστομερή. Συνήθως όμως σε μήτρες σύνθετων χρησιμοποιούνται τα θερμοσκληρυνόμενα και τα θερμοπλαστικά. [9]

1.3.2. Υλικά που χρησιμοποιώ για τον πολυμερισμό-Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας-διοξειδίου τιτανίου για φωτοκαταλυτικές διεργασίες

Η περιβαλλοντική νανοτεχνολογία έχει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της τρέχουσας περιβαλλοντικής μηχανικής και επιστήμης. Κοιτάζοντας στη νανοκλίμακα παρατηρούμε ότι έχουν τονωθεί, η ανάπτυξη και η χρήση νέων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών για την καταλυτική αποικοδόμηση, απομάκρυνση και ανίχνευση των μολυσματικών παραγόντων καθώς και άλλες περιβαλλοντικές ανησυχίες. Τα νανοσύνθετα με πολυμερική μήτρα (PNCs), που ενσωματώνουν πλεονεκτήματα και των δύο νανοσωματιδίων (διοξειδίου τιτανίου και πολυμερούς), έχουν λάβει αυξημένη προσοχή, τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από τη βιομηχανία. Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και συμβατότητα λόγω της πολυμερικής τους μήτρας, που φέρει μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Λαμβάνοντας υπόψη τα διάφορα υποστρώματα που έχουν δοκιμαστεί για την υποστήριξη της φωτοκαταλυτικής TiO_2 , τα πολυμερικά υποστρώματα φαίνεται να είναι πολύ ελπιδοφόρα λόγω διαφόρων πλεονεκτημάτων, όπως για παράδειγμα είναι εύκαμπτα έχουν σχετικά χαμηλό κόστος, χημική αντοχή, μηχανική σταθερότητα, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή και είναι ευρέως διαθέσιμα. Ωστόσο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων θέτει επίσης θέματα που αφορούν τη μεταφορά μάζας στο διαχωρισμό και την επαναχρησιμοποίηση, αλλά ακόμη και πιθανό κίνδυνο για τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία που προκαλούνται από την ενδεχόμενη απελευθέρωση των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Μια αποτελεσματική προσέγγιση για την αντιμετώπιση των παραπάνω τεχνικών κωλυμάτων, είναι να κατασκευαστούν υβριδικά νανοσύνθετα με εμπότισμό ή επικάλυψη των νανοσωματιδίων με στερεά σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους [9].

1.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού του καταλύτη και μέτρησης απόδοσης κατάλυσης

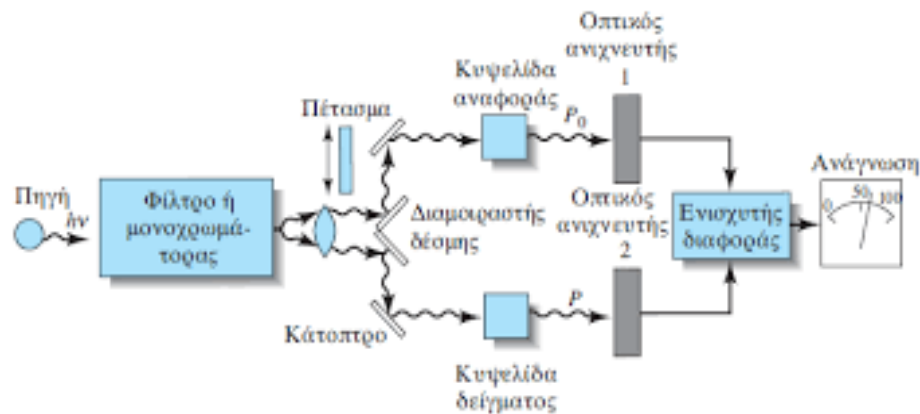
1.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Πριν μετρήσουμε την αποδόμηση των ρύπων, συγκρίνοντας τις καμπύλες απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας και μέσω μοντέλων να εξάγουμε την ταχύτητα της αντίδρασης κατάλυσης, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το μέγεθος των σωματιδίων, την κρυσταλλική δομή και να έχουμε μια εικόνα, για την αναλογία σύστασης του δείγματός μας. Γι' αυτές τις εργασίες χρησιμοποιούμε τα ακόλουθα μηχανήματα.

1.4.2. Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Η φασματοσκοπία απορρόφησης αναφέρεται στις φασματομετρικές τεχνικές που αφορούν την μέτρηση της ορατής ακτινοβολίας 400 - 800nm και της υπεριώδους ακτινοβολίας 10 – 400nm (πριν τις ακτίνες X). Η απορρόφηση της ενέργειας αυτής προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων σε νέες με μεγαλύτερη ενεργειακή στάθμη, οι οποίες είναι συγκεκριμένες και χαρακτηριστικές. Μετρώντας τη διαφορά στην ένταση της ακτινοβολίας πριν και μετά την πρόσπτωση στο δείγμα,

παίρνουμε ένα διάγραμμα ένδειξης της διαπερατότητας σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που επιτρέπει την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση του δείγματος.



Σχήμα 6: Απεικόνιση λειτουργίας φασματοφωτομέτρου UV-VIS [19].

Το σύστημα (όπως βρίσκεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία) αποτελείται από:

Την πηγή του φωτός που μπορεί να είναι Tungsten filament (300-2500 nm),

- λάμπα τόξου δευτερίου (190-400 nm), λάμπα τόξου Ξένιου, (160-2,000 nm) ή LED για το ορατό.
- τον μονοχρωμάτορα που αναλύει το φως και επιλέγει το επιθυμητό μήκος κύματος, με μεγάλη ακρίβεια.
- τον διαχωριστή δέσμης που χωρίζει την εξερχόμενη δέσμη σε δύο ίσα μέρη
- την κυψελίδα που περιέχει το δείγμα μέτρησης, (συνήθως από χαλαζία για το υπέρυθρο, ή από ειδικό πλαστικό ή γυαλί για το ορατό).
- Τους ανιχνευτές που μετράνε την ένταση της φωτεινής δέσμης που εξέρχεται από το δείγμα αλλά και της αναφοράς.
- τον ενισχυτή του εξερχόμενου σήματος
- και τέλος την παρουσίαση του σήματος στο πρόγραμμα του υπολογιστή προς μελέτη.[18]



Σχήμα 7: Φασματόμετρο UV-VIS HITACHI 5100.

1.4.3. Dynamic light scattering - μετρήσεις μεγέθους ZETASIZER

Το μηχάνημα που χρησιμοποιούμε είναι το Zetasizer nano (MALVERN) και η τεχνική ονομάζεται δυναμική σκέδαση φωτός. Το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να μετρηθεί από τις διακυμάνσεις της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Laser από ένα διάλυμα ή ένα αιώρημα, που προκύπτει από την τυχαία κίνηση Brown λόγω της θερμικής ενέργεια που προσφέρεται στα σωματίδια. Η αντιστοιχία μεταξύ του μεγέθους και της ταχύτητας περιγράφεται από την εξίσωση Stokes- Einstein και συγκεκριμένα τα μεγάλα σωματίδια κινούνται πιο αργά και τα μικρότερα πιο γρήγορα.

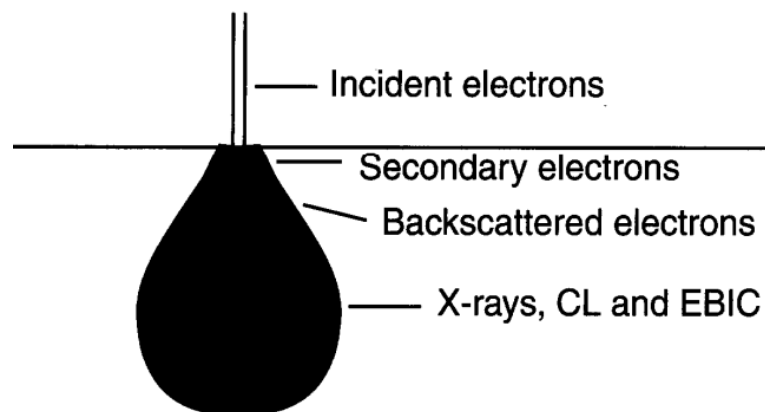
$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t}$$

όπου

- D_h θερμοδυναμική διάμετρος (ζητούμενο)
- D_t σταθερά διασποράς μετακίνησης- ταχύτητα
- k_B σταθερά Boltzmann
- T θερμοδυναμική θερμοκρασία
- η δυναμικό ισώδεις [21]

1.4.4. Αρχή λειτουργίας SEM

Στη ηλεκτρονική μικροσκοπία, ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε υψηλές ενέργειες μεταξύ 2 και 1000 keV που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος 0,027-0,0009nm και προσπίπτουν στο υπό ανάλυση δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, ηλεκτρόνια και ακτίνες X, ανιχνεύονται και δημιουργεί την εικόνα του δείγματος επειδή αυτά προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος, αν είναι αρκετά παχύ ώστε να μη μπορεί να το διαπεράσει.



Σχήμα 8: Ο όγκος αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και οι κατηγορίες ακτινοβολίας ανάλογα το βάθος διείσδυσης.

Βασική δομή του μηχανήματος-Λήψη εικόνας

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων είτε με θερμοϊονική εκπομπή είτε με εφαρμογή πεδίου υψηλής τάσης (field emission) και εστιάζονται μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών πάνω στο δείγμα. Όλη η διάταξη βρίσκεται υπό κενό ώστε τα ηλεκτρόνια να μη προσκρούουν με τα μόρια του αέρα και χάνουν ενέργεια. Το βάθος της διείσδυσης αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων, την γωνία πρόσπτωσης και το μικρότερο ατομικό βάρος. Η αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγει πολλά δευτερεύοντα 50eV, λιγότερα οπισθοσκεδαζόμενα μεγαλύτερης ενέργειας,

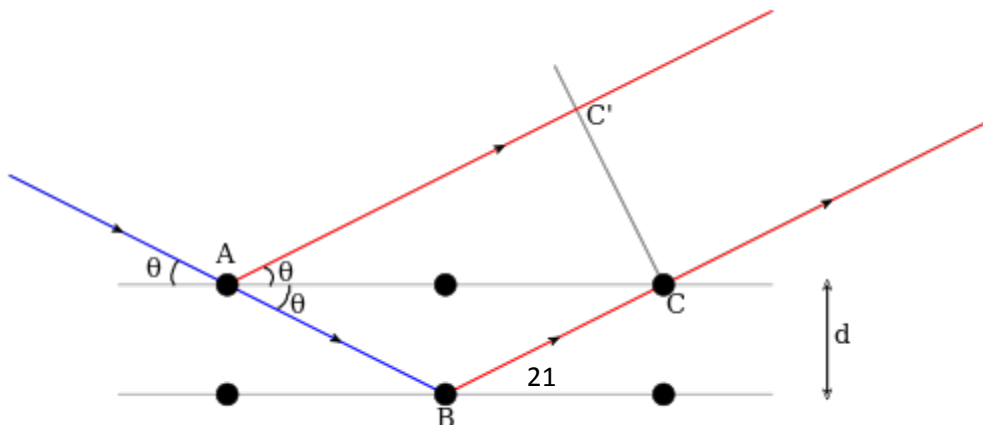
Auger ηλεκτρόνια , ακτίνες X και φως που ανιχνεύονται στο θάλαμο του δείγματος όπως αναπαρίσταται στο σχήμα 8.

Κάθε μία από αυτές τις ακτινοβολίες δίνει και κάποια διαφορετική πληροφορία για το δείγμα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια δίνουν καλή διακριτική ικανότητα εικόνας και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος, Τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι αυτά που ανακλώνται σχεδόν ελαστικά από τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος και αφού φτάσουν στο εσωτερικό επανεξέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Όσο μεγαλύτερο ατομικό αριθμό έχουν τα στοιχεία του δείγματος , τόσο περισσότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα σε αριθμό και δημιουργούν μεγαλύτερη αντίθεση στην εικόνα. Όταν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας διεγείρουν ηλεκτρόνια εσωτερικής στοιβάδας και τη θέση τους καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια εξωτερικής στοιβάδας εκπέμπονται χαρακτηριστικές ακτίνες X. Από τη μέτρηση των ενεργειών αυτών των ακτίνων εξάγουμε συμπεράσματα για τα στοιχεία που αποτελούν το δείγμα (EDX) [21].

1.4.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων -X {XRD}

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι, μεταξύ άλλων, ανάλογη προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων τα ηλεκτρόνια ωθούνται:

α) σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-X (κλασσική σκέδαση) και



Σχήμα 9 : Σχήμα για την απόδειξη της εξίσωσης του Bragg.

β) σε ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας από ότι της πρωτογενούς ακτινοβολίας, ως επακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες ή και εξοστρακισμό των εξωτερικών ηλεκτρονίων από τα άτομα (σκέδαση COMPTON). Τα άτομα γίνονται έτσι σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα, τα οποία στην περίπτωση της κλασσικής σκέδασης είναι σύμφωνα και κατά συνέπεια είναι δυνατόν να συμβάλλουν με αποτέλεσμα να προκύπτουν λόγω διαφορών φάσης, διαφορές των εντάσεων τους. Όταν η διάταξη των ατόμων είναι μια περιοδική κανονικά επαναλαμβανόμενη διάταξη, αποτέλεσμα της κλασσικής σκέδασης των ακτίνων-Χ στα άτομα, είναι το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-Χ. Τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.

Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή δίνεται από τον νόμο του Bragg (Σχήμα 9):

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

όπου:

- λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
- d : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση,
- θ : η γωνία περίθλασης (ή γωνία Bragg),
- n : ένας ακέραιος που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης (fraction pattern) των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλικό πλέγμα. Επομένως αν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι ακτίνες Χ που εκπέμπονται από την άνοδο περνούν από ένα αυτόματο διάφραγμα απόκλισης, από τον κύριο ευθυγραμμιστή των ακτίνων και πέφτουν πάνω στο δείγμα το οποίο με τη βοήθεια του γωνιομέτρου μπορεί να περιστρέφεται δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης από το δευτερεύοντα ευθυγραμμιστή και καταλήγει σε ένα ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα της προς εξέτασης ουσίας.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ

Το μέγεθος L των κρυσταλλιτών δίνεται από την προσεγγιστική σχέση (εξίσωση Scherrer):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Όπου λ : το μήκος κύματος σε nm,

θ : η γωνία Bragg

K : η σταθερά Scherrer, σχετίζεται με το σχήμα του κρυστάλλου, για σφαιρικό σχήμα θεωρείται ίση με 0,9

β : το πλάτος του σήματος στο μισό της μέγιστης έντασης (ή FWHM) σε rad

Η ανάλυση χρησιμοποιεί το πλάτος του σήματος στο μισό του μεγίστου (Full Width at Half Maximum FWHM). Καθώς το μέγεθος των κόκκων μειώνεται το πλάτος του σήματος διευρύνεται. [22]

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης υγρών ρύπων

Η φωτοκαταλυτική διάταξη μελετήθηκε, σχεδιάστηκε και στήθηκε στα πλαίσια του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών από την κα. Νεφέλη Παπαδοπούλου - Φέρμελη για την μεταπτυχιακή εργασία της με τίτλο “Παρασκευή σύνθετων υλικών για επικαλύψεις μετατροπής/απενεργοποίησης αέριων ρύπων σε εξωτερικές επιφάνειες κτιρίων” που παρουσιάστηκε τον Οκτώβριο του 2015 καθώς επίσης και από τον Χρήστο Καρπεράκη στην μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο , „Σύνθεση νανοϋλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές” που παρουσιάστηκε τον Φεβρουάριο του 2016 ενώ την κατασκευή του ηλεκτρικού κυκλώματος, με τους ανεμιστήρες και τους διακόπτες καθώς και τις τροποποιήσεις του μεταλλικού κουτιού ανέλαβαν οι κύριοι Μανώλης Καρπεράκης, και Γιώργος Μελενεκλής επαγγελματίες ηλεκτρολόγοι, με συμμετοχή του Χρήστου Καρπεράκη, προκειμένου να καλυφθούν οι προδιαγραφές που δίδουν ηλεκτρικές διατάξεις (με ιδιαιτερότητα στη φωτοκατάλυση υδάτινων ρύπων).

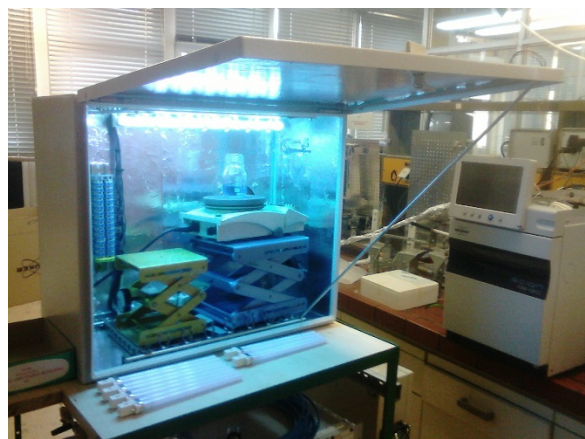
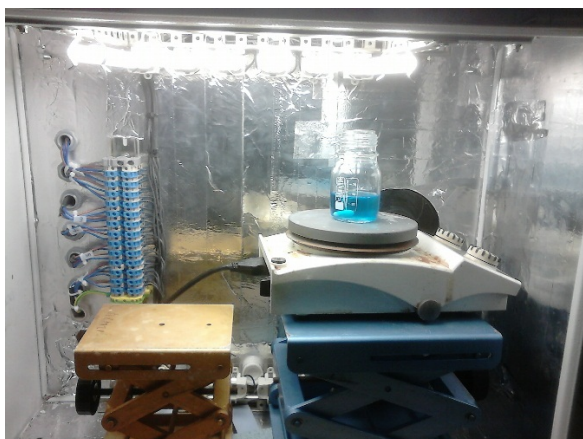
Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος αποτελείται από ένα μεταλλικό κουτί διαστάσεων 60cm×70cm×30cm (Υ, Π, Β), όπου η εσωτερική του επιφάνεια έχει καλυφθεί με ταινία αλουμινίου ώστε να διαμορφωθούν ανακλαστικές επιφάνειες. Στην οροφή υπάρχει η δυνατότητα εύκολης τοποθέτησης και αφαίρεσης λαμπτήρων τύπου PL-S 2P κουμπώματος τύπου G23. Για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα κάτω από το υπεριώδες φάσμα της UV ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν 6 λαμπτήρες 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 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. Ανεμιστήρας επίσης τοποθετήθηκε στο κουτί που φυλάει τις καλωδιώσεις και τους διακόπτες, το οποίο προσαρμόστηκε στα πλάγια του κυλιόμενου πάγκου όπου στηρίχθηκε η διάταξη. 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.

Οι υδάτινοι ρύποι τοποθετούνται για την φωτοκατάλυση σε ανοιχτά δοχεία που είναι κατασκευασμένα από γυαλί DURAN boro 3.3 κυλινδρικού σχήματος, συνολικού όγκου 100ml αλλά τα γεμίζουμε μέχρι τα 50ml. Προσπαθούμε να τα τοποθετήσουμε κεντρικά για να έχουν πλήρη επαφή με την ακτινοβολία και μέσα στο κάθε δοχείο υπάρχει μαγνήτης, για συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα.



Σχήμα 10 : Λεπτομέρειες διάταξης φωτοκατάλυσης, εσωτερική όψη (πάνω) και σύστημα ελέγχου λαμπτήρων.



Σχήμα 11: Εσωτερικό διάταξης φωτοκατάλυσης με λάμπες ορατού(αριστερά) και υπεριώδους (δεξιά).

2.2. Παρασκευή διαλύματος μπλε μεθυλενίου

Παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε μπλε του μεθυλενίου ενώ από τον τύπο υπολογισμού της molarity βρέθηκαν τα γραμμάρια της στερεής ουσίας που διαλύθηκαν σε 1 λίτρο νερό που έχει γίνει απόσταξη μία φορά μετά το πέρασμά του από στήλη απιονισμού. Δηλαδή,

$$C = m * 1000 / V * Mr$$

Όπου είναι: V, ο όγκος σε λίτρα του τελικού δ/τος

m, η μάζα του μπλε του μεθυλενίου σε γραμμάρια που ψάχνουμε

Mr=284 g/mole, η γραμμομοριακή μάζα του μπλε του μεθυλενίου

Έτσι προκύπτει ότι για σύνθεση διαλύματος συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ απαιτούνται 0,00748 gr στερεής ένυδρης σκόνης μπλε του μεθυλενίου (χρησιμοποιήθηκε αυτή της εταιρίας Sigma Aldrich).



Σχήμα 12: Άποψη του διαλύματος μπλε του μεθυλενίου πριν την προσθήκη καταλύτη και τη φωτοβόληση.

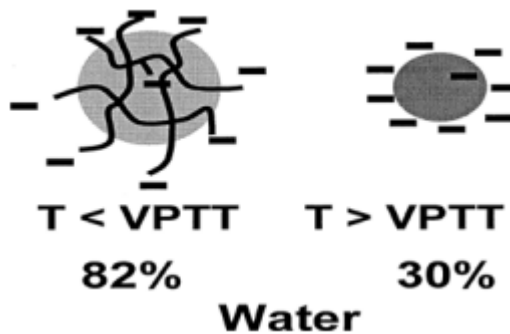


Σχήμα 13: Μεταβολή χρώματος του μεθυλενίου μετά από λουτρό υπερήχων, ανάδευση και φωτοβόληση.

2.3. Παρασκευή δειγμάτων πολυμερικής μήτρας

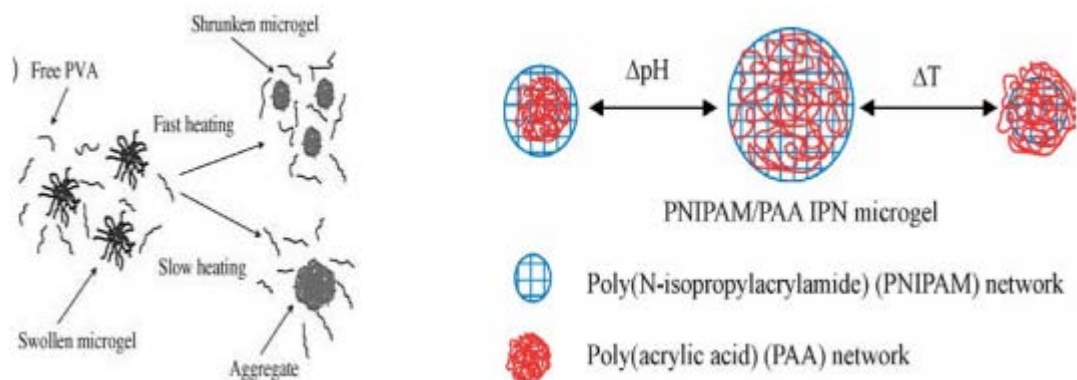
2.3.1. Degussa με niram 50w/w [9]

Το p-NIPAM είναι ένα μη ιονικό πολυμερές και τυπικά, παρασκευάζεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Σε υδατικά διαλύματα το p-NIPAM εμφανίζει μια αναστρέψιμη και συνεχή μεταβολή του όγκου του και κατά συνέπεια της υδροδυναμικής ακτίνας του περίπου στους 32 °C .



Σχήμα 14: Μεταβολή όγκου σωματιδίου μικροπηκτής σε σχέση με τη θερμοκρασία. [9]

Οι Cross-linked μικροπηκτές του PNIPAM παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συνήθως παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ένα διβινυλο- παράγοντα διασταύρωσης ώστε να σχηματιστεί ένα δίκτυο αλυσίδων.



Σχήμα 15: Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς μικροπηκτής σε σχέση με την αλλαγή της θερμοκρασίας, Δεξιά: ip-microgel pnipam-AAc. [9]

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις φωτοκατάλυσης με pNipam παρασκευάστηκαν εξ' ολοκλήρου για την μεταπτυχιακή εργασία της Νεφέλης Παπαδοπούλου-Φέρμελη, από την ίδια. Η συμμετοχή μου σε κάποια από τα πειράματα της εν λόγω εργασίας είχε το ρόλο του βοηθού ή του παρατηρητή.

Στην εν λόγω διπλωματική εργασία έγινε η προσπάθεια σύνθεσης του πολυμερούς και εκμετάλλευσης του πορώδους του τρισδιάστατου δικτύου αλυσίδων του microgel, προκειμένου να ενσωματωθούν νανοσωματίδια τιτανίας. Γραμμικές αλυσίδες πολυ-(ακρυλικού οξέος) εισήχθησαν εντός των μικροπηκτών p-NIPAM για να προωθούν την ένταξη του TiO_2 εντός του πολυμερούς. Το πολυ-(ακρυλικό οξύ) είναι ένας πολύ γνωστός τροποποιητής επιφανειών οξειδίου μετάλλου όπως αλουμίνα, πυριτία, τιτανία. Έτσι, η μορφή του microgel που συντέθηκε ήταν ένα IP-microgel (interpenetrating polymer network microgel) όπως φαίνεται και στο Σχ15. Ουσιαστικά πρόκειται για δύο διαφορετικά δίκτυα που είναι «αλληλένδετα» και διεισδύει το ένα μέσα στο άλλο, σχηματίζοντας ένα νέο πλέγμα, που περιλαμβάνει και τα δύο δίκτυα. Τα δύο αυτά δίκτυα, μπορούν να συμπλεχθούν μερικώς ή ολικώς, χωρίς όμως να συνδέονται μεταξύ τους με κάποιο χημικό δεσμό[9].

Παρασκευή αιωρήματος με τιτανία Degussa

Για την παρασκευή του αιωρήματος της τιτανίας, ζυγίστηκε ποσότητα ίση με 50% του κλάσματος μάζας του πολυμερούς σε απιονισμένο νερό. Το pH του αιωρήματος ήταν κοντά στο 6 λόγω του ότι το ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point) της τιτανίας Degussa είναι γνωστό και είναι κοντά στο 6.2, οπότε και προστέθηκε HCl 37% v/v ώστε να σταθεροποιηθεί το pH στο 1.5 προκειμένου να διατηρήσει ένα θετικό φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων. Μεγάλα συσσωματώματα στο αιώρημα απομακρύνθηκαν με φυγοκέντρηση, έτσι ώστε να ληφθεί ένα πιο ομοιογενές αιώρημα με διασπορά του TiO_2 [9].

Παρασκευή συνθέτου microgel p-Nipam-Degussa

Το αιώρημα της τιτανίας αναμείχτηκε με το microgel p-Nipam με απλή ανάδευση για λίγη ώρα, ενώ στο τέλος το pH μετρήθηκε ~6. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε. Το

αιώρημα φυγοκεντρίθηκε, διαχωρίστηκε και ξηράθηκε σε ξηραντήρα με silica gel με φυσικό τρόπο για να μη καταστραφεί η δομή του πολυμερούς και συλλέχθηκε στη μορφή σκόνης.[9]

2.3.2. Διαδικασία σύνθεσης KRONOS 1077 με AgNO₃ 10% w/w

Η διαδικασία που περιγράφεται, πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τον Χρήστο Καρπεράκη στην μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τίτλο „Σύνθεση νανοϋλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές“, στο διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, και παρουσιάστηκε τον Φεβρουάριο του 2016.

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ΝΣ αργύρου βασίστηκε στην εργασία του Tao et al. [23] 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.

Προετοιμάζουμε ξεχωριστά τα 2 δείγματα σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία:

Υπολογίζω ότι σε 3gr Kronos 1077 για 10% w/w AgNO₃ αντιστοιχούν 0.33gr AgNO₃

1ο διάλειμμα

- i. 3gr kronos 1077
- ii. 0.33gr AgNO₃ (από εδώ προκύπτουν τα νανოსωματίδια αργύρου In situ μέσω της αντίδρασης: $\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{H}_6 + \text{NaNO}_3$)
- iii. 0.777gr PVP (επιφανειοδραστικό)
- iv. 90ml απεσταγμένο H₂O σε σφαιρική φιάλη και εμβάπτιση σε λουτρό θερμοκρασία 30°C

2ο διάλειμμα

- i. 1.419gr NaBH₄ (αναγωγικό μέσο)
- ii. 10ml απεσταγμένο H₂O

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΗΧΟΒΟΛΗΣΗΣ

Προκαταρκτική ηχοβολήση για 10min με υπερήχους ισχύος 33 W/m² απ' όπου προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης ηχοδίου

$$y = 1.8904 x - 27.468$$

y: ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας

x: Ένταση υπερήχων (Amplitude)

i. $30\% \text{ w/cm}^2 = 33\%$ έντασης με παλμό ανά 1 δευτερόλεπτο

ii. 10min ηχοβόληση του 1^{ου} διαλύματος για καλύτερη διασπορά των επιμέρους συστατικών

iii. Πρόσθεση του 2ου διαλύματος σταγόνα-σταγόνα χωρίς να σταματήσω την ηχοβόληση γιατί έχω αντίδραση παραγωγής υδρογόνου και αφρίζει έντονα

iv. Συνεχίζω την ηχοβόληση για 1h

v. Φυγοκέντρωση 3 φορές με αποσταγμένο H₂O στις 4000rpm για 15min

vi. Ξήρανση 12hr στους 100°C

vii. Έψηση στους 400°C for 2hr [10]



Σχήμα 16: Συσκευή ελέγχου παλμών και έντασης και διάταξη ηχοβόλησης με το ηχόδιο να φαίνεται μπροστά και το λουτρό από πίσω καθώς και το ανεμιστηράκι για να μην υπερθερμαίνεται το ηχόδιο.



Σχήμα 17: Άποψη των μηχανήματων φυγοκέντρησης (πάνω αριστερά) ξήρανσης (πάνω δεξιά) και φούρνου έψησης (κάτω) που χρησιμοποιήθηκαν.

2.4. Διαδικασία μετρήσεων

Η ποσότητα 2mg του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε προέκυψε ύστερα από δοκιμές με διάφορες ποσότητες καταλύτη και τελικά προέκυψε ότι τα 2mg καταλύτη είναι ικανά να αποδημήσουν αρκετή ποσότητα μπλε του μεθυλενίου και σε σύντομο χρόνο και επίσης να έχει μικρότερο σφάλμα ο ζυγός ακριβείας.



Σχήμα 18: Άποψη του ζυγού ακριβείας και του λουτρού υπερήχων.

Τα δείγματα σε μορφή σκόνης αφού ζυγιστούν τοποθετούνται μέσα σε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου και αφήνονται στο λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά της ώρας ώστε να διασπαρθεί η σκόνη σε όλη τη μάζα του υγρού και να μην κατακάθεται. Συνεχίζεται ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για να ηρεμήσει το διάλυμα και να ισορροπήσει χωρίς ακτινοβολία UV για άλλα 30 λεπτά. Τότε παίρνουμε το πρώτο φάσμα (dark) που το χρησιμοποιούμε ως αναφορά σύγκρισης για τα επόμενα φάσματα, ώστε να βλέπουμε την διαφορά των ενδείξεων απορρόφησης, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα ρύπου που αποδομήθηκε. Το μπλε του μεθυλενίου έχει κορυφή μέγιστης απορρόφησης στα 663nm. Θα ελέγξουμε κατάλυση του ρύπου μέσω του αποχρωματισμού του διαλύματος, δηλαδή βάσει της κορυφής απορρόφησης. Όσο ο ρύπος αποχρωματίζεται, απορροφάει λιγότερη ακτινοβολία και η κορυφή μέγιστης απορρόφησης εμφανίζεται χαμηλότερα.

Ανά τακτό χρονικό διάστημα κλείνουμε τις λάμπες και λαμβάνουμε δείγμα από το διάλυμα που περιέχει μπλε του μεθυλενίου και καταλύτη, με τη χρήση γυάλινης πιπέτας και γεμίζουμε το δειγματοφόρο του φασματογράφου υπεριώδους. Στη συνέχεια καταγράφονται τα φάσματα απορρόφησης. Επιστρέφουμε το περιεχόμενο του δειγματοφόρου στο δοχείο των 100ml, το οποίο έχουμε αφήσει σε συνεχόμενη ανάδευση και με κλειστή είσοδο θαλάμου. Ανοίγουμε ξανά τους διακόπτες των λαμπών για να συνεχίσουμε τη διαδικασία.

Φωτοκατάλυση -Μαθηματική επεξεργασία δεδομένων

Το % ποσοστό της αποδόμησης προκύπτει από τη σχέση:

$$\text{απόδόμηση\%} = (1 - A/A_0) \times 100$$

Όπου, A_0 είναι η απορρόφηση πριν και A μετά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία.

Για την κινητική της κατάλυσης θεωρούμε ότι θα ισχύει το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood της φωτο-οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των

ημιαγώγων δηλαδή στην επιφάνεια του καταλύτη μας. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα r_0 μιας μονομοριακής αντίδρασης με τη μορφή

A → Προϊόντα

στην επιφάνεια του στερεού, είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση A:

$$r = -dC / dt = k_r * C / 1 + k * C$$

Όπου, k_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, k : η σταθερά ισορροπίας, C : η συγκέντρωση της ουσίας

Για πολύ αραιά διαλύματα ο όρος $k * C$ στον παρονομαστή της εξίσωσης γίνεται σημαντικά μικρότερος της μονάδας ($k * C < 1$) και χωρίς σημαντικό σφάλμα, η εξίσωση απλοποιείται:

$$-dC / dt = k' * C$$

όπου $k' = k_r * k$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (k_{app}).

Αν ολοκληρώσουμε την τελευταία εξίσωση προκύπτει:

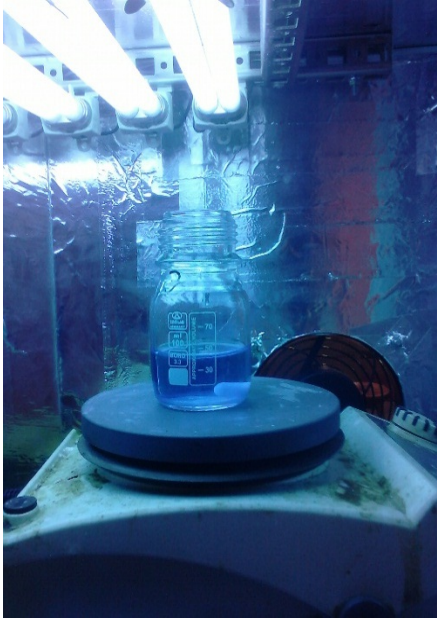
$$\ln (C / C_0) = - k' * t \text{ ή καλύτερα } \ln (C_0 / C) = k' * t$$

που περιγράφει την κινητική των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Όπου:

k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης, C_0 η αρχική συγκέντρωση της μελετώμενης ουσίας και C η εκάστοτε συγκέντρωση της ουσίας σε χρόνο t από την έναρξη της αντίδρασης.

Η γραφική παράσταση του $\ln(C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης του φωτοκαταλυτικού συστήματος, μας δίνει μια ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας ισούται με τη φαινόμενη τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης k' . Ισχύει δηλαδή: $\ln(C_0/C) = k' * t$. [24]



τάλυση σε υπερ



3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
- 3.1. Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων

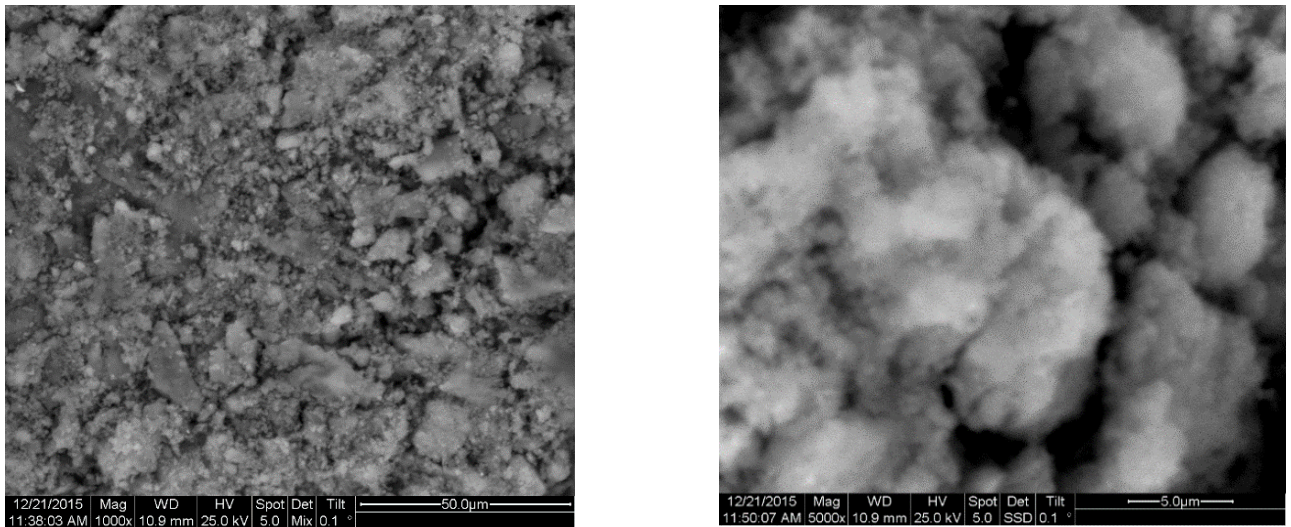
Αποτελέσματα της ανάλυσης XRD

Σχήμα 20: Διάγραμμα που προκύπτει από το δείγμα διακοσμημένο 10% w/w με Ag.

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο D500 SIEMENS BRUKER, με χαρακτηριστική κορυφή Cu Kα1 στα 0,154 Angstrom , για $10 < 2\theta < 100$ με βήμα 0,02 μοίρες ανά δευτερόλεπτο

Παρατηρείται χαρακτηριστική κορυφή Ανατάση, που είναι αναμενόμενο αφού τα νανοσωματίδια Ag είναι διακοσμημένα στην επιφάνεια του Κρόνος και έτσι δεν έγινε παρέμβαση στο κρυσταλλικό πλέγμα και δεν υπάρχει παράλληλη φάση , καθώς η εμπορική μορφή του Κρόνος 1077 είναι μόνο ανατάσης.

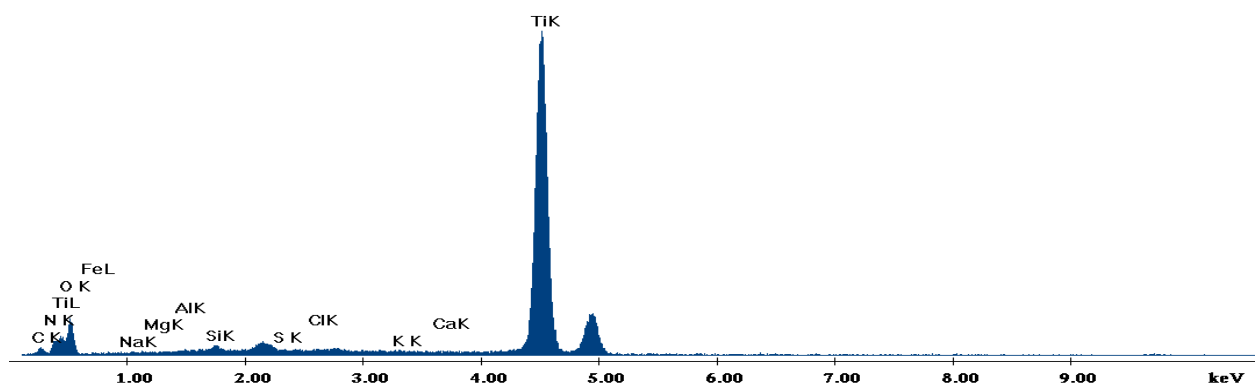
Αποτελέσματα της ανάλυσης SEM για δείγματα TiO_2 με ηίραμα



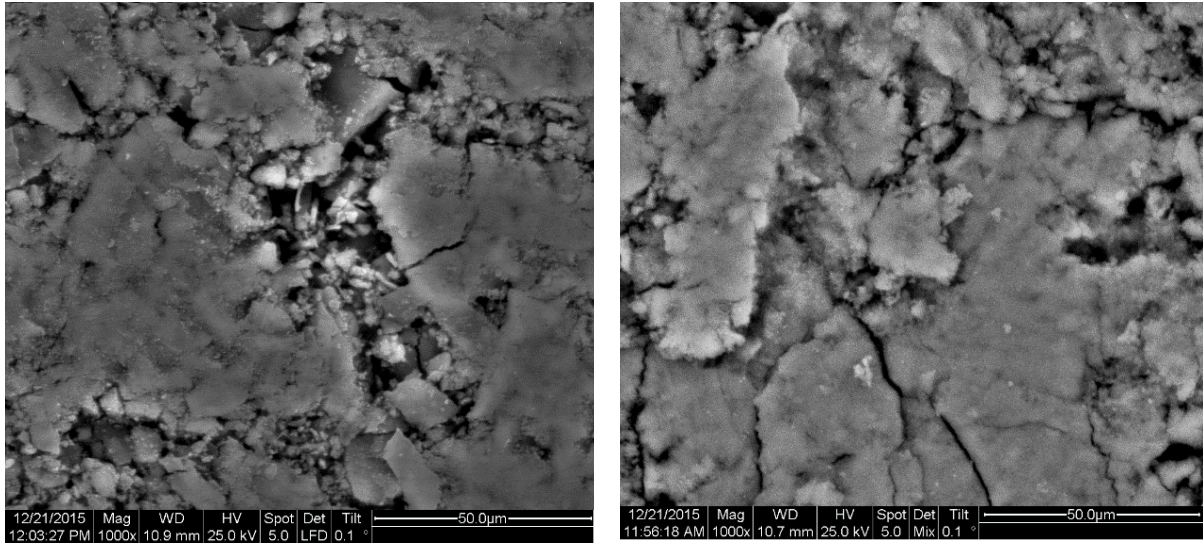
Σχήμα 21: Απεικόνιση δείγματος TiO_2 με ηίραμα σε μεγεθύνσεις x1000 και x5000.

C:\EDS\USR\Argirusis\Thanasis_22122015_edax3_x1000_map_001.spc

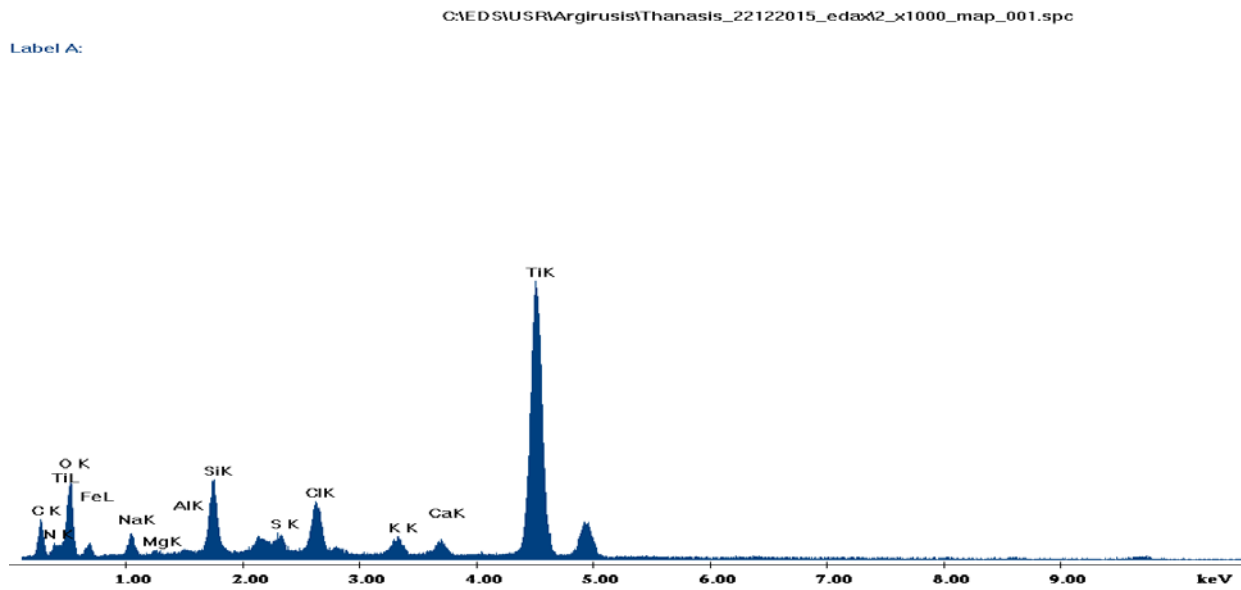
Label A:



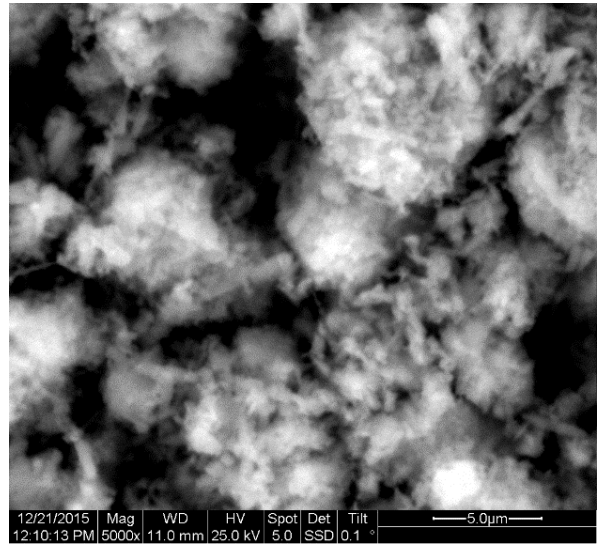
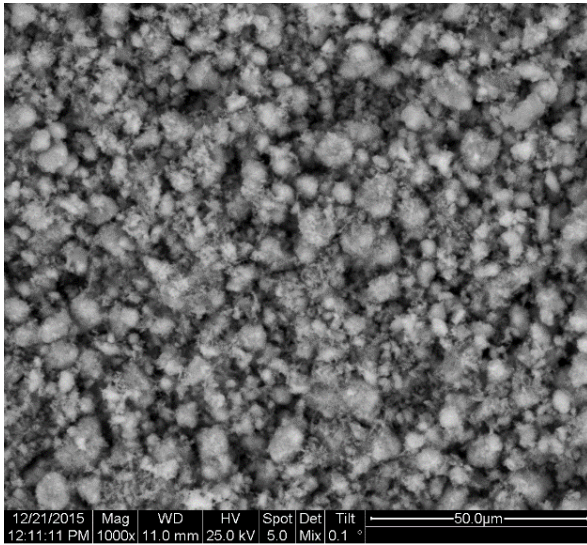
Σχήμα 22: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος TiO_2 με ηίραμα που παρασκευάστηκε με αποσταγμένο νερό και χρησιμοποιήθηκε μια φορά για κατάλυση ρύπου που είχε παρασκευαστεί επίσης με αποσταγμένο νερό.



Σχήμα 23: Δύο διαφορετικές απόψεις του ίδιου δείγματος TiO_2 με ηίραμα που επαναχρησιμοποιήθηκε.



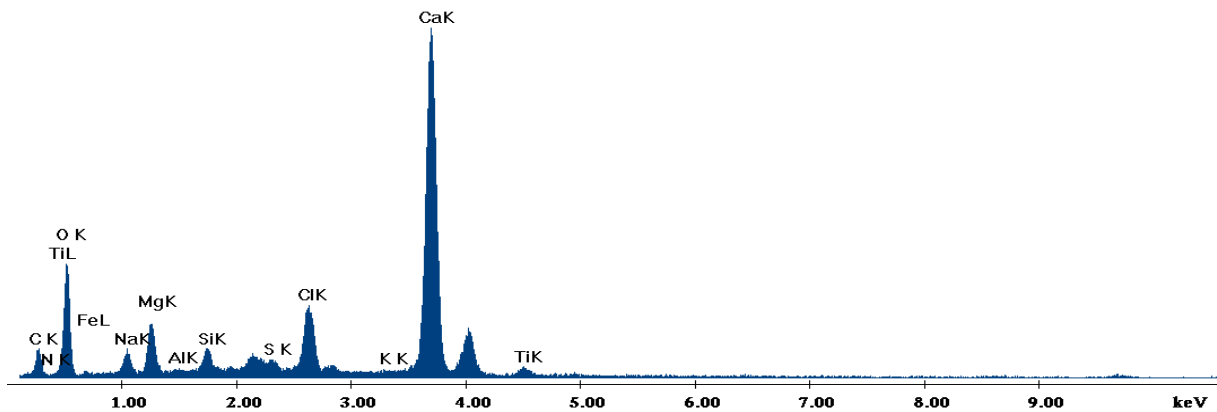
Σχήμα 24: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος TiO_2 με ηίραμα που επαναχρησιμοποιήθηκε για κατάλυση υγρού ρύπου και παρατηρήθηκε πυρίτιο λόγω του ότι είχε σπάσει το γυάλινο δοχείο υποδοχής δείγματος



Σχήμα 25: Απόψεις σε ανάλυση x1000 και x5000 δείγματος κροπος 1077 που ξαναχρησιμοποιήθηκε μέχρις ότου να μην είναι πλέον καταλυτικά ενεργό.

C:\EDS\USR\Argiris\Thanasis_22122015_edax1_x1000_map_001.spc

Label A:



Σχήμα 26: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος κροπος 1077 που ξαναχρησιμοποιήθηκε μέχρι να μη γίνεται κατάλυση λόγω θολώματος του υγρού δείγματος ρύπου.

Αποτελέσματα DLS

Οι μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων έγιναν με το Όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) Zetasizer Nano ZS της εταιρίας Malvern με πηγή laser He-Ne 5mW max 633nm. Διαθέτει θερμοστατούμενο θάλαμο μέτρησης (0-120 ° C), ανιχνευτή φωτοδιόδου τύπου «χιονοστιβάδας» και προηγμένο σύστημα ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

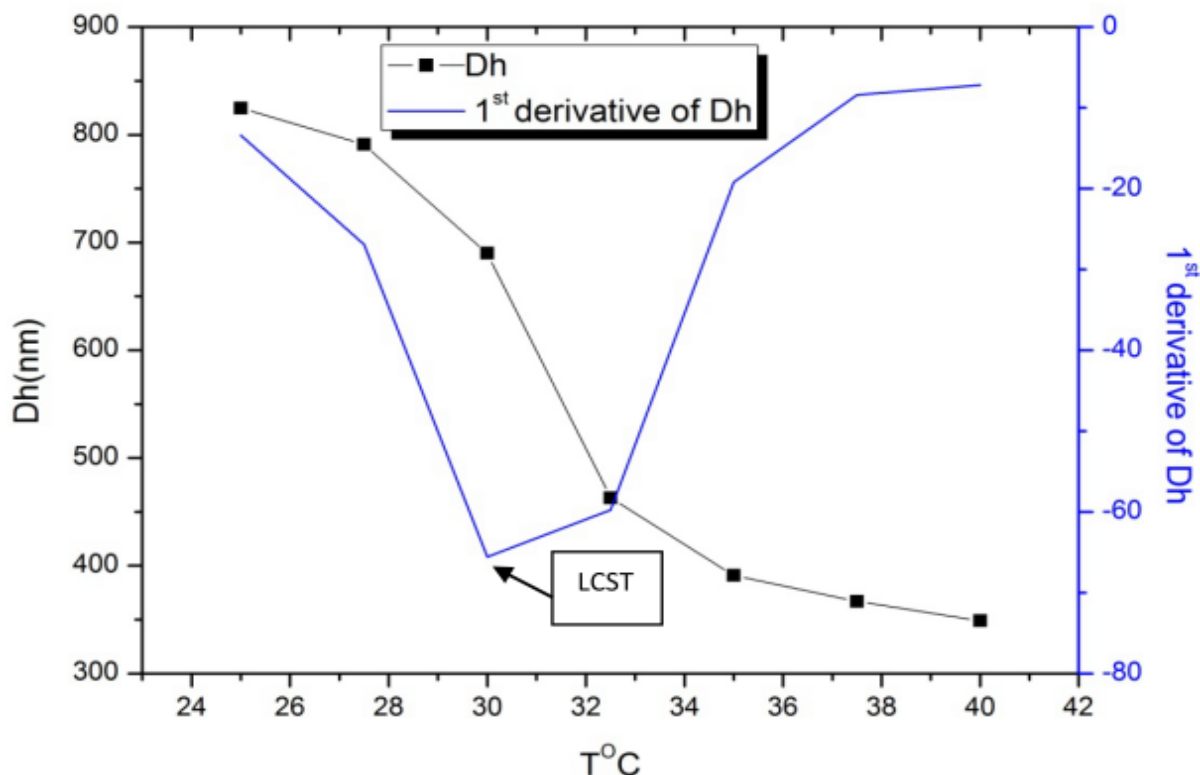
Μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων δειγμάτων

Σκοπός των μετρήσεων της δυναμικής σκέδασης φωτός, ήταν να προσδιοριστεί το μέγεθος των σωματιδίων του πολυμερούς p-Nipam αλλά και των σωματιδίων του συνθέτου pNipam-Degussa. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το μέγεθος των σωματιδίων αναμένεται σε συγκεκριμένα όρια σε δεδομένες θερμοκρασίες, και έτσι παίρνοντας τα διαγράμματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, υπάρχει ένα μέτρο περί του αν το πολυμερές έχει σωστό μέγεθος σωματιδίων, παρουσία συμπλόκων, δείκτες διασποράς κ.λπ. Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται κατωτέρω αφορούν στο πολυμερές (μικροπηκτή) πριν την προσθήκη τιτανίας. [9]

Δείγμα microgel p-Nipam

T(ο C)	Dh(nm)
25	824.5
27,5	791
30	690
32,5	463
35	391
37,5	367
40	349

Σχήμα 27: Θερμοκρασίες και Dh για το p-Nipam microgel. [9]



Σχήμα 28: Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσει θερμοκρασίας και προσδιορισμός LCST microgel p-Nipam. [9]

LCST

Το γράφημα της υδροδυναμικής διαμέτρου σε σχέση με τη θερμοκρασία παρουσιάζει αναμενόμενη συμπεριφορά ως προς τη μορφή του (σιγμοειδής). Η καμπύλη της υδροδυναμικής διαμέτρου ως προς τη θερμοκρασία έχει καθοδική μορφή ενώ παρατηρείται ότι τα σωματίδια έχουν τη μέγιστη υδροδυναμική διάμετρο στους 25 °C, δηλαδή βρίσκονται στη διογκωμένη κατάσταση. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τα σωματίδια συρρικνώνονται. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι αποδεκτό με υδροδυναμική διάμετρο στην πλήρως διογκωμένη κατάσταση περίπου 825nm και στην πλήρως συρρικνωμένη κατάσταση περίπου 349nm, ενώ μετά τους 38° C η διάμετρος σταθεροποιείται. Η κρίσιμη θερμοκρασία LCST ορίζεται στους 30° C όπου σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία είναι αποδεκτή. Το διάγραμμα των εντάσεων της σκέδασης ως προς το μέγεθος των σωματιδίων είναι αναμενόμενο αφού επαληθεύει τα αριθμητικά δεδομένα των υδροδυναμικών διαμέτρων δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια σκεδάζουν περισσότερο το φως από τα μικρότερα σωματίδια και παρουσιάζεται μονοδιάσπαρτο. Σε γενικές γραμμές το δείγμα ακολουθεί τις διαμετρικές βιβλιογραφικές αναφορές. Το microgel με την προσθήκη τιτανίας δεν μπόρεσε να μετρηθεί με την τεχνική DLS λόγω ταχείας κατακρήνησης [9].

3.2. Ανάλυση πειραματικών δεδομένων

Πορεία πειραμάτων:

1) Αρχικά έγιναν κάποιες συγκρίσεις για την επιλογή των βέλτιστων σταθερών συνθηκών αποδόμησης για

α) επιλογή ακτινοβολίας, β) δοχείων , γ) επιλογή διαλύτη ,δ) προετοιμασία δειγμάτων, ε) χρόνος ακτινοβολήσης

2) Σύγκριση των υλικών μεταξύ των, ως προς την ταχύτητα αποδόμησης και το ποσοστό ρύπου που διασπάνε σε συγκεκριμένο χρόνο

3) Σύγκριση ξανά αλλάζοντας διαλύτη ρύπου , οξύτητα, θερμοκρασία

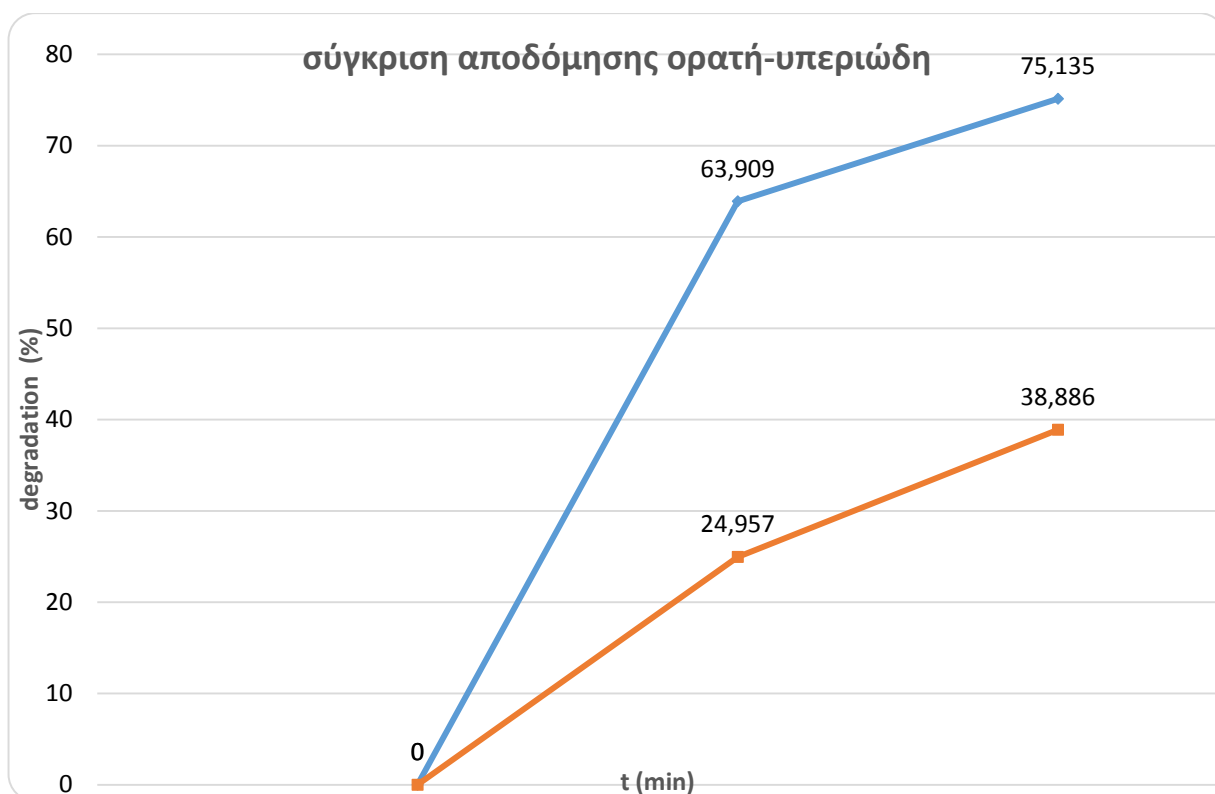
3.3. Αρχικά πειράματα αναγνώρισης συνθηκών

Πειράματα και αποτελέσματα, μελετώντας τις καμπύλες πτώσης της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου σε ορατό και υπεριώδες φως.

- 1) Ενδεικτικά με καταλύτη 2mg Κρονος 1077 σε 50ml ρύπου, υπολογίστηκαν τα ποσοστά αποδόμησης για υπεριώδη ακτινοβολία στα 60min 63.91% και στα 120min 75.14%. Αντίστοιχα για ορατή στα 60min 24.96% και στα 120min 38.89%. Δηλαδή παρατηρήθηκε διαφορά στα 60min 38,95% και στα 120min 36,25% , οπότε για λόγους επίστευσης πειραμάτων επιλέξαμε τα πειράματα σύγκρισης να γίνουν με υπεριώδη ακτινοβολία.

t (min)	UV (% degradation)	VL ((% degradation)
60	63.91	24.96
120	75.14	38.89

Σχήμα 29: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης Κρονος 1077 για υπεριώδες και ορατό φως.



Σχήμα 30: Σύγκριση αποδόμησης ορατής(κίτρινο)-υπεριώδους (μπλε) ακτινοβολίας.

- 2) Ενδεικτικά με καταλύτη 2mg Κρονος 1077 , υπολογίστηκαν τα ποσοστά αποδόμησης για 3 ίδια διαλύματα σε 250ml ρύπου με ποσοστά αποδόμησης στα 60min 4.09%, -12.83% και 15.19% οπότε επιλέξαμε τα πειράματα σύγκρισης να γίνουν στα 50ml που βρέθηκε να υπάρχει συνέπεια αποτελεσμάτων λόγω καλύτερης ανάδευσης.

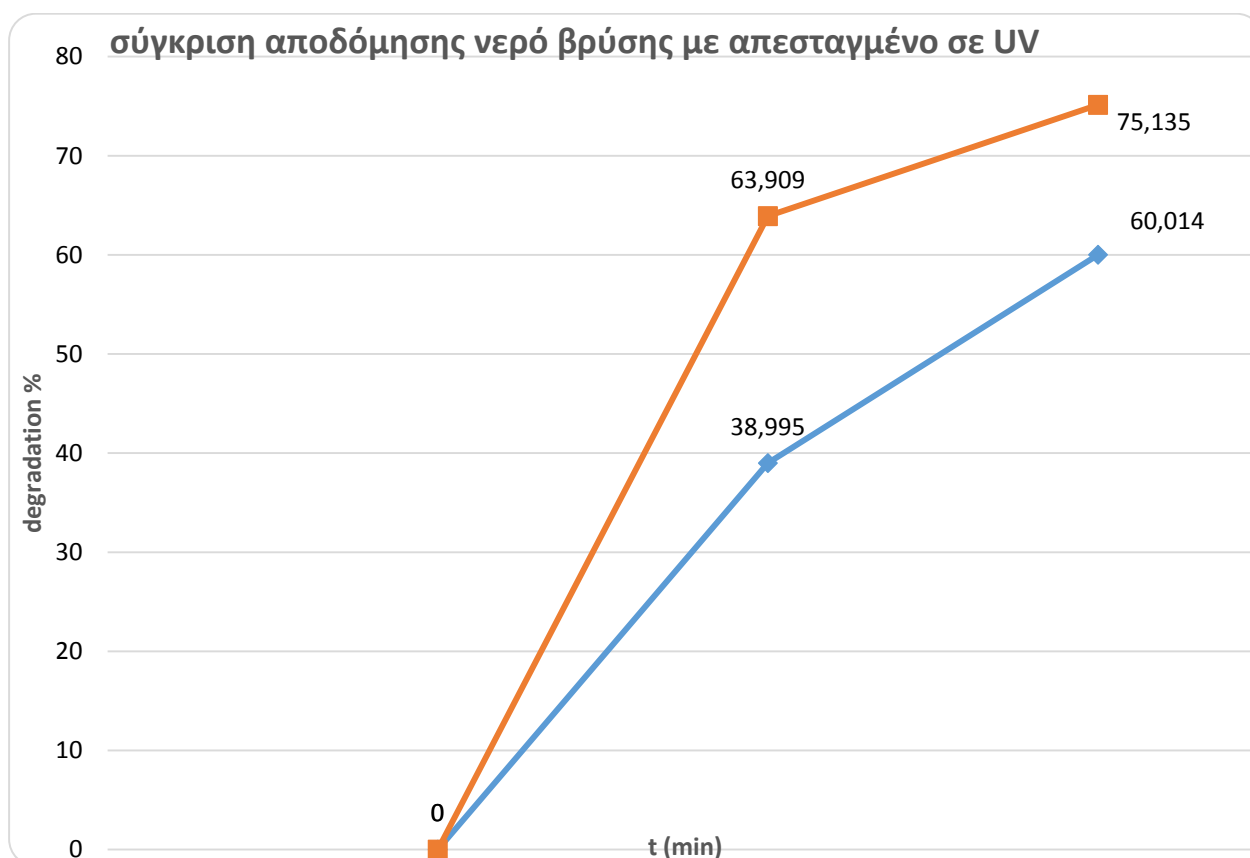
t (60min)	UV (degradation%)
ΔΕΙΓΜΑ 1	4.09
ΔΕΙΓΜΑ 2	-12.83
ΔΕΙΓΜΑ 3	15.19

Σχήμα 31: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης Κρονος 1077 για δείγματα 250ml.

- 3) Ενδεικτικά με καταλύτη 2mg και Κρονος 1077 σε 50 ml ρύπου , υπολογίστηκαν τα ποσοστά αποδόμησης για ρύπο φτιαγμένο με νερό βρύσης στα 60min 39% και στα 120min 60.01%. Αντίστοιχα για αποσταγμένο νερό 60min 63.91% και στα 120min 75.14%. Δηλαδή παρατηρήθηκε διαφορά στα 60min 24,91% και στα 120min 11,23%, οπότε για λόγους επίστευσης πειραμάτων επιλέξαμε τα πειράματα σύγκρισης να γίνουν με αποσταγμένο νερό.

t (min)	UV-common water (deg%)	UV- distilled water (deg%)
60	38.99	63.91
120	60.01	75.14

Σχήμα 32: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης για νερό βρύσης και αποσταγμένο σε υπεριώδη ακτινοβολία.



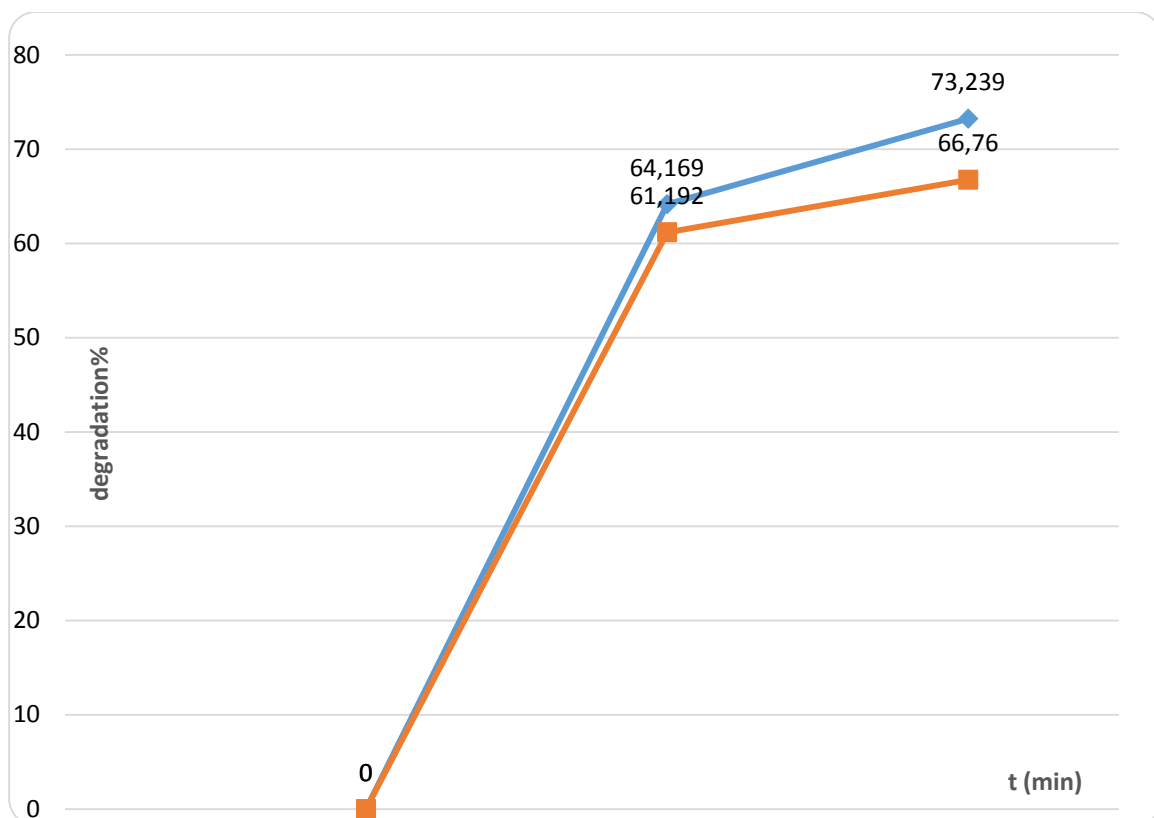
Σχήμα 33: Σύγκριση αποδόμησης με υπεριώδες φως για νερό βρύσης(μπλε) – και απεσταγμένο (κίτρινο).

- 4) Με καταλύτες τα δείγματα Ag-TiO_2 και Nipam-TiO_2 που μας ενδιαφέρουν ιδιαίτερα επειδή τα παρασκευάσαμε στο εργαστήριο και μελετάμε τις ιδιότητές τους, υπολογίστηκαν τα ποσοστά αποδόμησης, για παρασκευή διαλυμάτων με καταλύτη, υπέρηχους και ανάδευση μέσα σε 1hr για το Ag TiO_2 στα 60min 64.17% και στα 120min 73.24% ενώ για το NIPAM-TiO_2 στα 60min 56.73% και στα 120min 67.69%. Αντίστοιχα για παρασκευή διαλυμάτων με καταλύτη, υπέρηχους και ανάδευση και χρήση μετά 48hr για το Ag TiO_2 στα 60min 61.19% και στα 120min 66.76% ενώ για το NIPAM-TiO_2 στα 60min 51.56% και στα 120min 60.68%. Δηλαδή παρατηρήθηκε

μείωση της δυνατότητας αποδόμησης με μεγάλη έκθεση του καταλύτη στο ρύπο και τις συνθήκες ανάδευσης, οι οποίες υπολογίστηκαν σε ποσοστά αποδόμησης για το Ag TiO₂ στα 60min 2,98% και στα 120min 6,48% ενώ για το NIPAM TiO₂ στα 60min 5,17% και στα 120min 7,01%. Για να αποφευχθεί η απορρόφηση του ρύπου στον καταλύτη, και η δημιουργία συμπλόκων και παραπροϊόντων που δείχνουν λανθασμένα ότι γίνεται κατάλυση και για να μην απενεργοποιηθεί μερικώς ο καταλύτης επιλέξαμε την συντομότερη διαδικασία προετοιμασίας διάρκειας 1hr.

t (min)	Ag-TiO ₂ (% UV degradation difference)	Nipam-TiO ₂ (% UV degradation difference)
60	2,98	5,17
120	6,48	7,01

Σχήμα 34: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης με UV για δείγματα με Ag και Nipam και διαφορά στη διαδικασία προεργασίας.

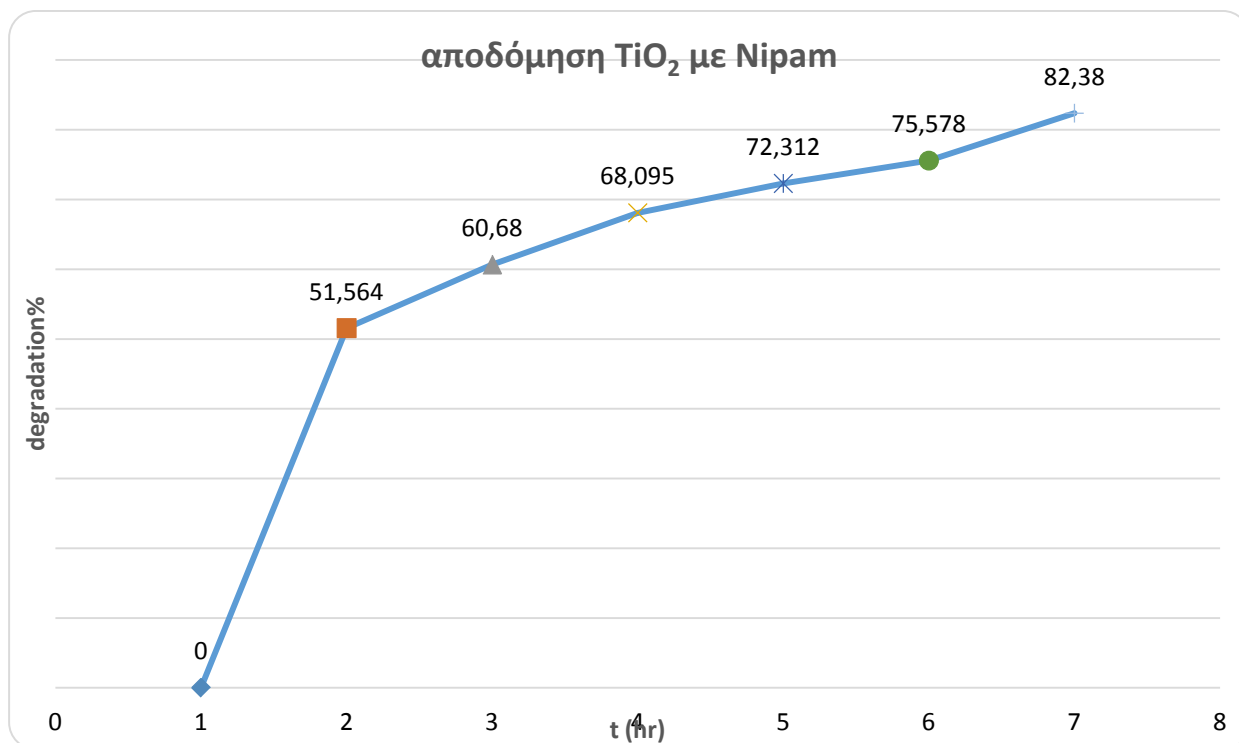


Σχήμα 35: Σύγκριση αποδόμησης για διαφορετικούς χρόνους προεργασία σε δείγματα με nipam και Ag και υπεριώδη ακτινοβολία.

5) Με καταλύτη το Nipam-TiO₂, επειδή φαίνεται να κάνει την πιο αργή κατάλυση, υπολογίζουμε την αποδόμηση στη 1hr 51.56%, στις 2hr 60.68%, στις 3h 68.09%, στις 4hr 72.31%, στις 5hr 75.58% και στις 12hr 82.38%. Επειδή μετά τη 1 ώρα, η ταχύτητα της αντίδρασης γίνεται πολύ μικρή και η καμπύλη απορρόφησης παραμένει σχεδόν σταθερή, αποφασίσαμε να συγκρίνουμε μόνο τις 2 πρώτες ώρες αποδόμησης. Ωστόσο επειδή μέσα στην πρώτη ώρα παρατηρείται ο μεγαλύτερος ρυθμός αποδόμησης για τον υπολογισμό των ταχυτήτων χρησιμοποιούμε μετρήσεις ανά 10min ξεχωριστά για τις δύο πρώτες ώρες, ώστε να γίνει με μικρότερα σφάλματα η σύγκριση.

t (hr)	Βαθμός αποδόμησης %
0	0
1	51.56
2	60.68
3	68.09
4	72.31
5	75.58
12	82.38

Σχήμα 36: Συγκεντρωτικός πίνακας αποδόμησης δείγματος με nipam για 12 ώρες σε UV.



Σχήμα 37: Αποδόμηση για 12 ώρες με δείγματα nipam σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Κυρίως πειράματα σύγκρισης

Σύγκριση ρυθμού αποδόμησης και ταχύτητας αντίδρασης των Κρόνος 1077, Degussa, Ag TiO₂, Nipam - TiO₂ με υπεριώδες φως

- 1) Από τα δεδομένα της καμπύλης απορρόφησης που δίνει ο φασματογράφος υπεριώδους προκύπτουν οι βαθμοί αποδόμησης για τα 4 δείγματα με αυξανόμενη σειρά

για τα 60min

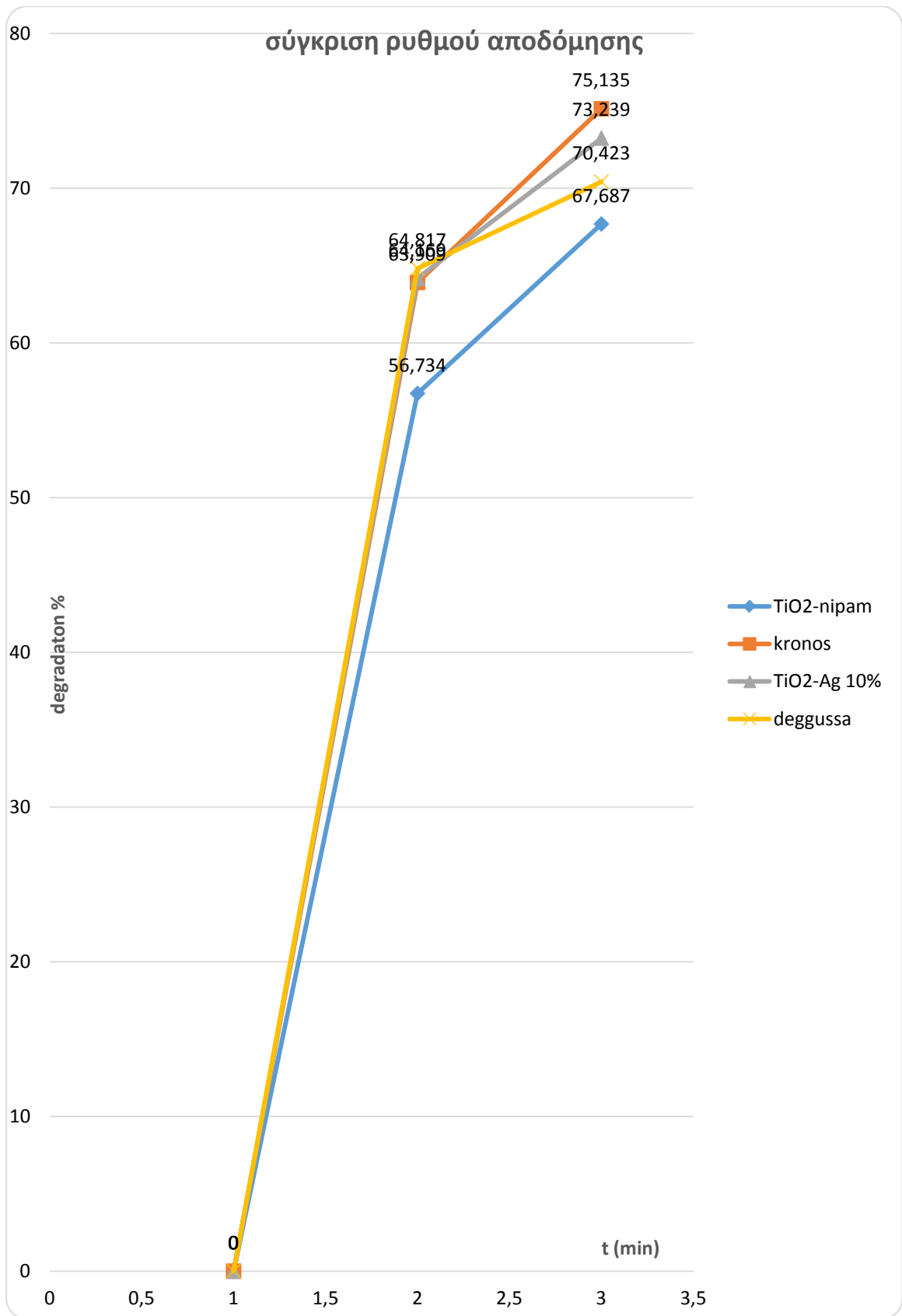
56.73% NIPAM TiO₂ < 63.91% KRONOS 1077 < 64.17% Ag TiO₂ < 64.82% DEG

Για τα 120min

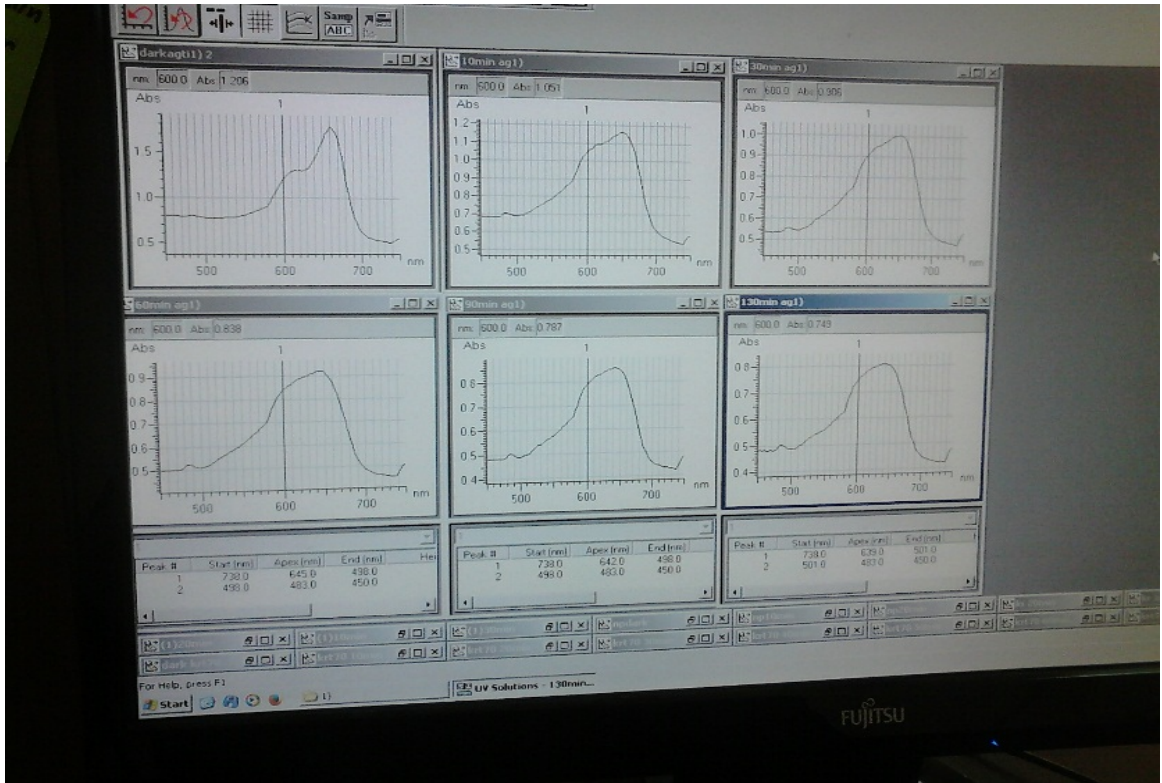
67.69% NIPAM TiO₂ < 70.42% DEG < 73.24% Ag TiO₂ < 75.14% KRONOS 1077

%	TiO ₂ - nipam	Kronos	TiO ₂ -Ag 10%	Degussa
60min	56.73	63.91	64.17	64.82
120min	67.69	75.14	73.24	70.42

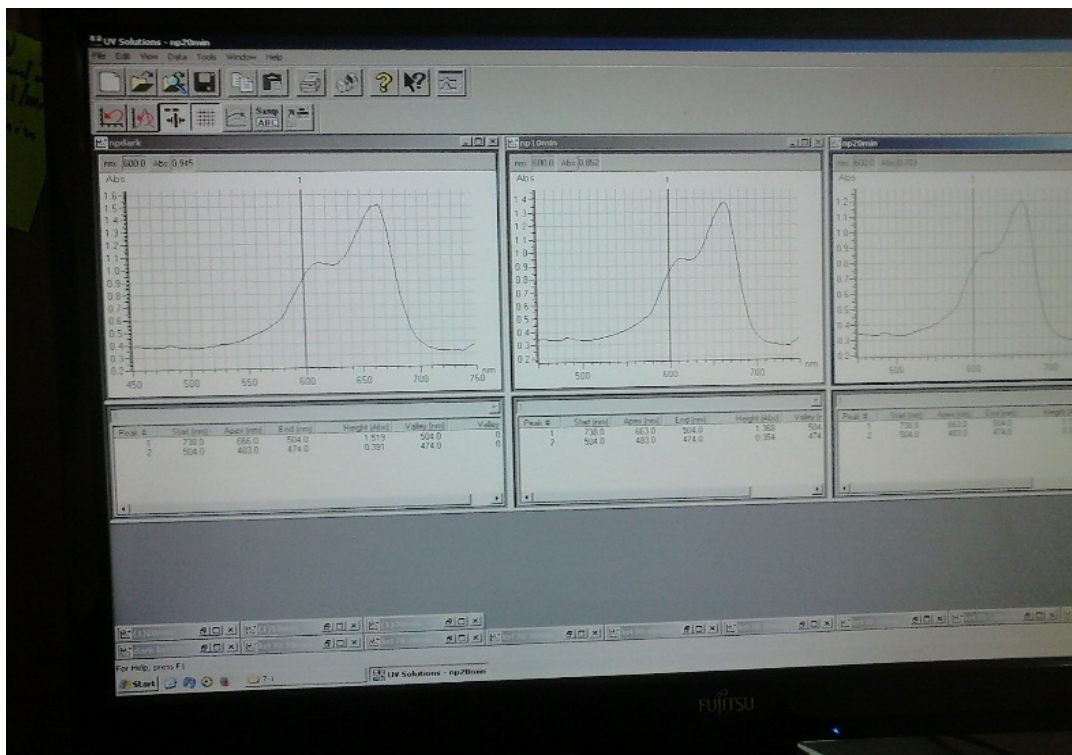
Σχήμα 38: Συγκεντρωτικός πίνακας αποδόμησης για υπεριώδη ακτινοβολία.



Σχήμα 39: Σύγκριση αποδόμησης των τεσσάρων δειγμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία.



Σχήμα 40: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με καταλύτη TiO_2 με 10% Ag w/w.



Σχήμα 41: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με καταλύτη TiO_2 με pH rapam ανά 10min.

- 2) Από τα δεδομένα για την πρώτη και τη δεύτερη ώρα της αντίδρασης , χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir, όπου θεωρούμε γραμμική συνάρτηση την ταχύτητα της αντίδρασης και στους τύπους υπολογισμού υποκαθιστούμε την συγκέντρωση του ρύπου με τα δεδομένα απορρόφησης ακτινοβολίας και τη βοήθεια του προγράμματος Origin για τον σχεδιασμό της βέλτιστης ευθείας , προκύπτει από την κλίση αυτής, η σταθερά k, της συνάρτησης ταχύτητας της αντίδρασης. Συγκεκριμένα με αυξανόμενη σειρά

για τα 60min

0,00513 Ag TiO₂ < 0,0089 KRONOS 1077< 0,00963 NIPAM TiO₂< 0,01534 DEG

Και για τα 120min

0,00168 Ag TiO₂ <0,00275 NIPAM TiO₂< 0,00451 DEG< 0,00763 KRONOS 1077

k	TiO ₂ -nipam	Kronos	TiO ₂ -Ag 10%	Degussa
60min	0,00963	0,0089	0,00513	0,01534
120min	0,00275	0,00763	0,00168	0,00451

Σχήμα 42: Συγκεντρωτικός πίνακας σταθεράς k της φαινομενικής ταχύτητας αντίδρασης για τα δείγματα με φωτοβόληση UV.

Ελέγχοντας για τις βέλτιστες συνθήκες αποδόμησης

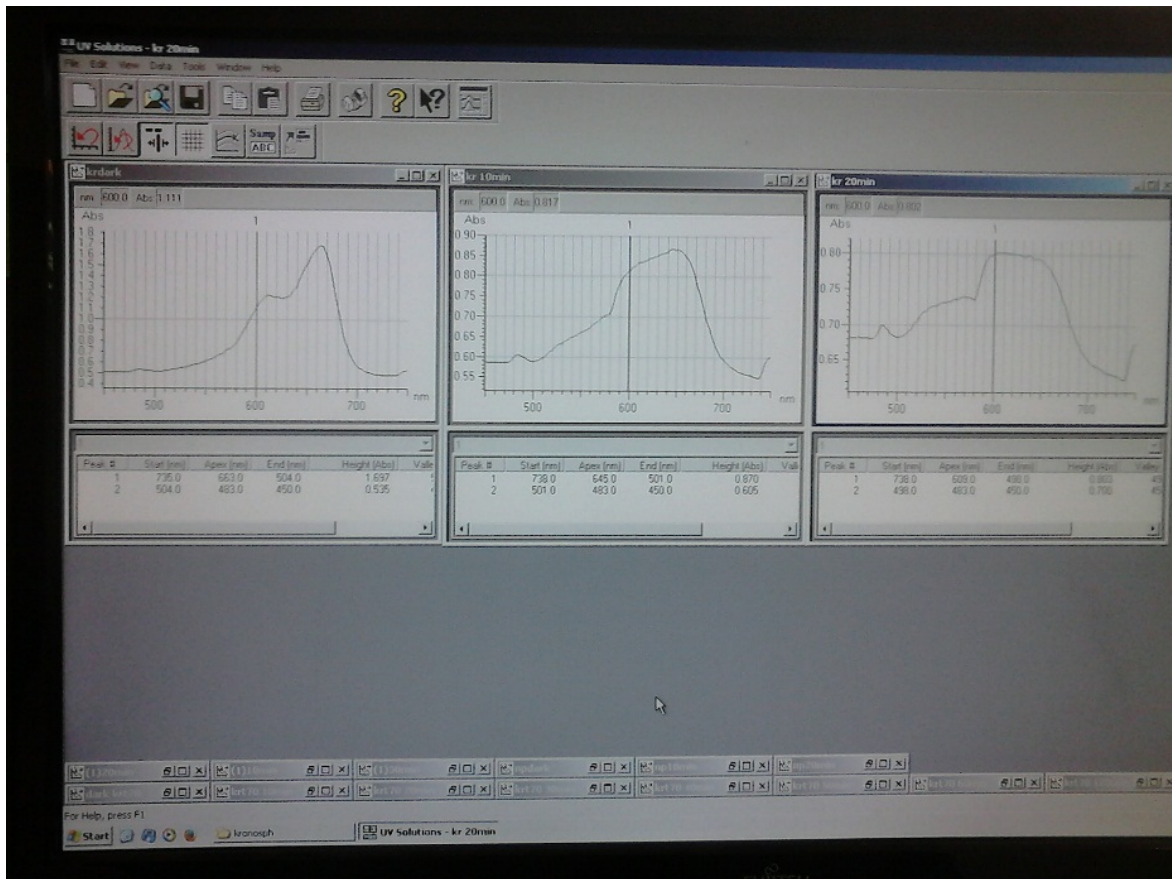
Σύγκριση ρυθμού αποδόμησης και ταχύτητας αντίδρασης των Kronos 1077, Degussa, Ag-TiO₂, Nipam-TiO₂ σε όξινες συνθήκες με pH~1, σε υπεριώδεις φως.

Από τα δεδομένα της καμπύλης απορρόφησης που δίνει ο φασματογράφος υπεριώδους προκύπτουν οι βαθμοί αποδόμησης για τα 4 δείγματα με αυξανόμενη σειρά για τα 30min

47.84% NIPAM TiO₂ < 58.99% KRONOS 1077 < 62.44% DEG < 68.65% Ag TiO₂

%	TiO ₂ -nipam	Kronos	TiO ₂ -Ag 10%	Degussa
30min	47.84	58.99	68.65	62.44

Σχήμα 43: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης με UV σε pH1.



Σχήμα 44: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος μπλε του μεθυλενίου σε pH κοντά στο 1 με καταλύτη TiO₂ Kronos 1077.

Επίσης από τον σχεδιασμό της βέλτιστης ευθείας με άξονα y το $\ln(C_0/C)$, όπου C οι ενδείξεις απορρόφησης και x το χρόνο μέτρησης προκύπτει η σταθερά k της ταχύτητας της αντίδρασης με βάση το μοντέλο Langmuir για τα δείγματα που μελετάμε σε αύξουσα σειρά

0,00934 KRONOS 1077 < 0,02699 DEG < 0,02783 NIPAM TiO₂ < 0,03381 Ag TiO₂

k	TiO ₂ -nipam	Kronos	TiO ₂ -Ag 10%	Degussa
30min	0,02783	0,00934	0,03381	0,02699

Σχήμα 45: Συγκεντρωτικός πίνακας σταθεράς k φαινομενικής ταχύτητας αντίδρασης με UV σε pH1.

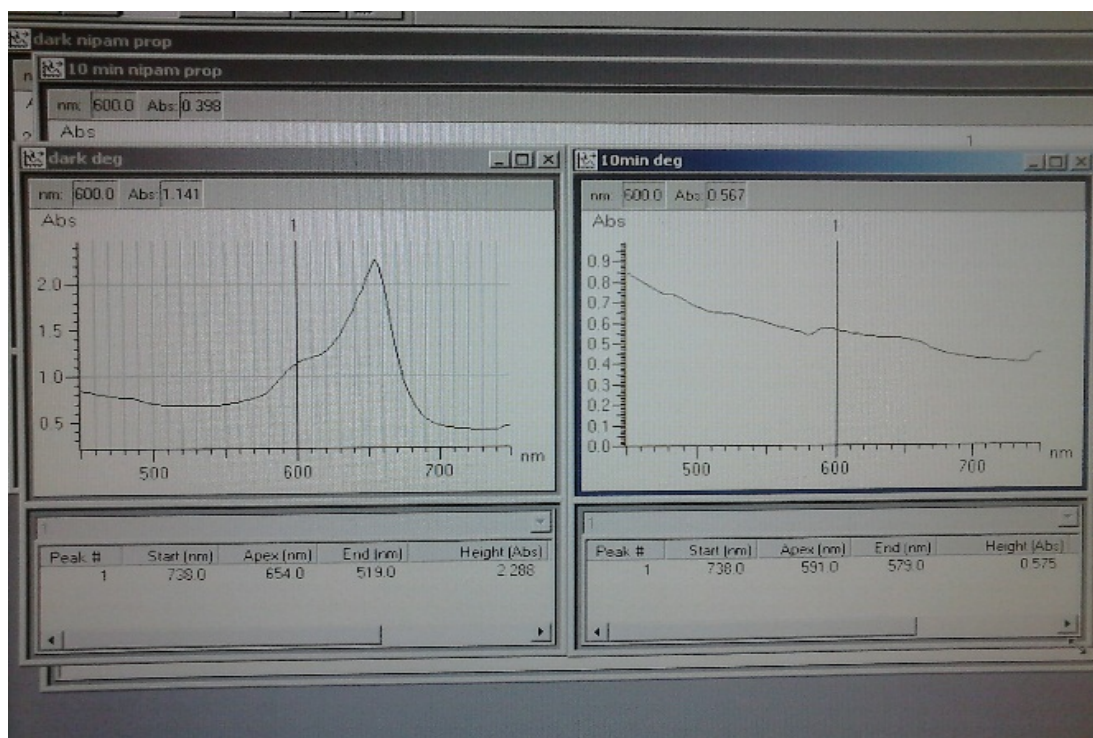
3) Σύγκριση ρυθμού αποδόμησης με διαλύτη του μπλε του μεθυλενίου ισοπροπανόλη αντί για νερό και φωτοβόληση με υπεριώδες φως.

Από τα δεδομένα της καμπύλης απορρόφησης που δίνει ο φασματογράφος υπεριώδους προκύπτουν οι βαθμοί αποδόμησης για τα 4 δείγματα με αυξανόμενη σειρά για τα 30min

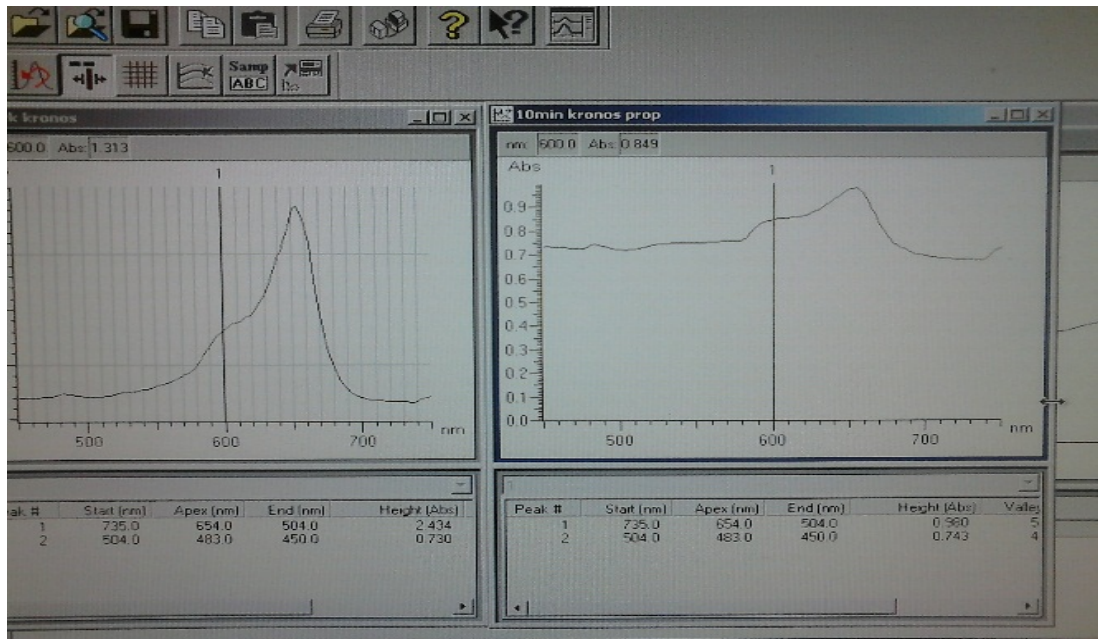
53.43% KRONOS 1077 < 56.81% Ag TiO₂ < 71.55% NIPAM TiO₂ < 72.71% DEG

%	TiO ₂ -nipam	kronos	TiO ₂ -Ag 10%	degussa
30min	71.55	53.43	56.81	72.71

Σχήμα 46: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης με UV σε ρύπο με διαλύτη ισοπροπανόλη.



Σχήμα 47: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος ισοπροπανόλης μπλε του μεθυλενίου με καταλύτη TiO₂ Degussa.



Σχήμα 48: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος ισοπροπανόλης μπλε του μεθυλενίου με καταλύτη TiO_2 kronos 1077.

3) Σύγκριση ρυθμού αποδόμησης σε θερμοκρασία 70 °C και φωτοβολήση με υπεριώδες φως.

Από τα δεδομένα της καμπύλης απορρόφησης που δίνει ο φασματογράφος υπεριώδους προκύπτουν οι βαθμοί αποδόμησης για τα 4 δείγματα με αυξανόμενη σειρά

στα 60min

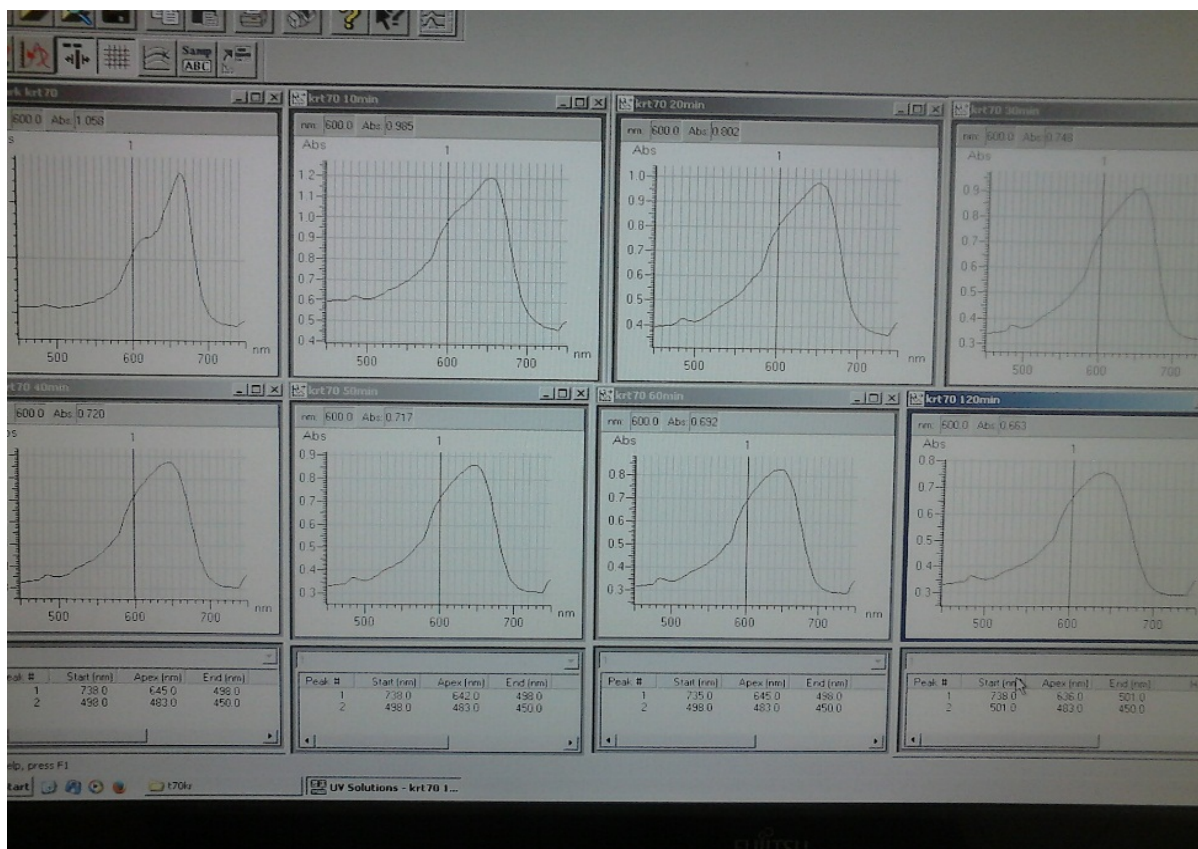
36.36% $Ag TiO_2$ < 58.73% KRONOS 1077 < 61.89% DEG

Ενώ στα 120min

53.14% $Ag TiO_2$ < 64.19% KRONOS 1077 < 69.56% DEG

%	TiO_2 - nipam	kronos	TiO_2 -Ag 10%	degussa
60min	-	58.73	36.36	61.89
120min	-	64.19	53.14	69.56

Σχήμα 49: Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών αποδόμησης δειγμάτων με UV και θερμοκρασία διαλύματος 70°C .



Σχήμα 50: Ενδείξεις του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους ορατού για απορρόφηση διαλύματος μπλε του μεθυλενίου σε θερμοκρασία 70°C με καταλύτη TiO_2 .

Σημείωση παρατήρησης για την προ-επεξεργασία των δειγμάτων με ρNirram-Degussa

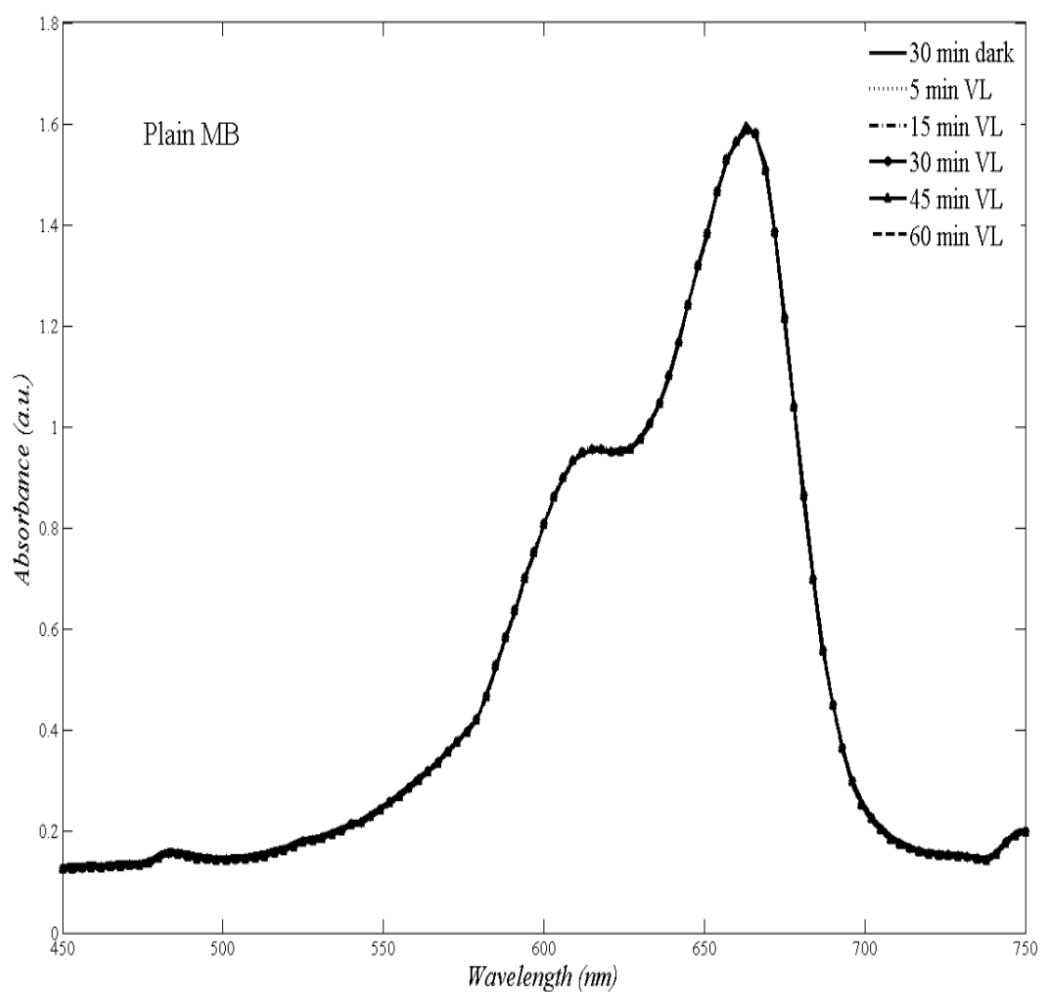
Κατά τη διάρκεια της προεργασίας των διαλυμάτων των δειγμάτων της σκόνης με το διάλυμα του μπλε του μεθυλενίου σε λουτρό υπερήχων έντασης 75 % , για μισή ώρα, με σκοπό την ομοιόμορφη διασπορά της σκόνης στο διάλυμα και της καλύτερης ομογενοποίησης του τελικού διαλύματος για βελτιστοποίηση των δυνατοτήτων κατάλυσης, παρατηρήθηκε ότι αντί να αυξάνεται η ένδειξη του οργάνου όπως στα υπόλοιπα δείγματα, σε τιμές πάνω από τα επίπεδα ένδειξης του σκέτου διαλύματος ρύπου, εδώ μειωνότανε έως 24 % , από αυτά τα επίπεδα. Μια εξήγηση είναι η δημιουργία συμπλόκων μεταξύ του πολυμερούς ρNirram και της διαλυμένης ουσίας του ρύπου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά τη διαδικασία επειδή τα δοχεία των 50ml ήταν σκεπασμένα με parafilm. Τα ποσοστά αποδόμησης μετρήθηκαν σε αυτή την περίπτωση σε σχέση με την ένδειξη του σκέτου μπλε του μεθυλενίου.

Μήκος κύματος (nm)	Ένδειξη 0 min	Ένδειξη 60 min	Ένδειξη 120 min
669.0	1.066	0.561	0.414
666.0	1.103	0.599	0.438
663	1.113	0.631	0.46
660.0	1.104	0.657	0.478
657.0	1.089	0.679	0.497
654.0	1.067	0.696	0.513
Μπλε του μεθυλενίου με 2mg μόνο Degussa ύστερα από λουτρό υπερήχων	1.748	-	-
Καθαρό Μπλε του Μεθυλενίου	1.47	% ΑΡΧΙΚΟΥ	% ΣΚΕΤΟΥ
Μπλε του μεθυλενίου με 2mg niram- Degussa ύστερα από λουτρό υπερήχων έντασης 75% για 30λεπτά	1.113	-	24.29
60min	0.636	42.86	56.73
120min	0.475	57.32	67.69

Σχήμα 51: Συγκέντρωση δεδομένων φασματοφωτόμετρου (πάνω) και παρατήρηση ενδείξεων διαφορετικών από τις αναμενόμενες που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα δείγματα (κάτω) για το δείγμα pNiram-Degussa.

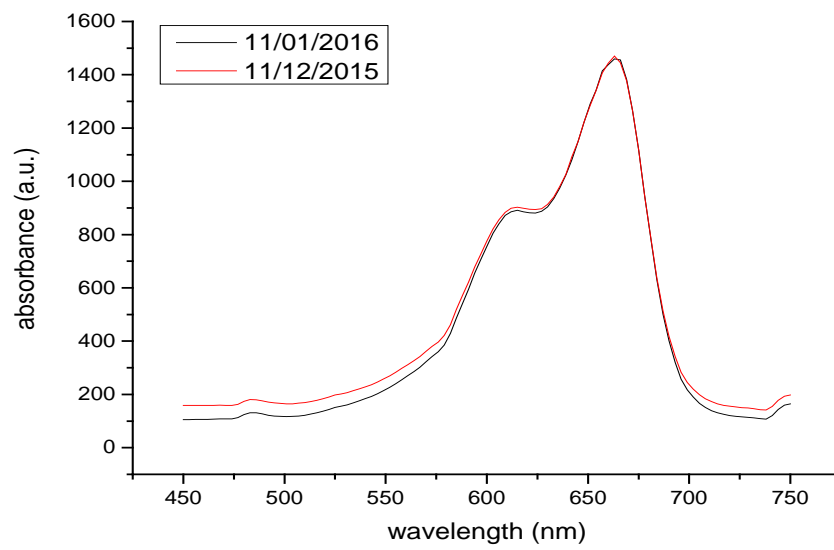
3.4. Φωτόλυση του μπλε του μεθυλενίου

Το γράφημα παρουσιάζει τα φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου απουσία καταλύτη με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα και επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι ο συγκεκριμένος ρύπος δεν μπορεί να καταλυθεί χωρίς κάποιο καταλύτη, αφού όπως φαίνεται η κορυφή της μέγιστης απορρόφησης είναι σχεδόν σταθερή αν θεωρήσουμε ότι κάθε μέτρηση ανάλογα με το πώς ανακατεύεται το διάλυμα του ρύπου παρουσιάζει και κάποιο σφάλμα της τελικής ένδειξης του φασματομέτρου που λαμβάνουμε. [10]



Σχήμα 52: Δεδομένα απορρόφησης μπλε του μεθυλενίου απουσία καταλύτη για διάφορους χρόνους φωτοβόλησης.

Επίσης το παρακάτω γράφημα δείχνει ότι σε συνθήκες αποθήκευσης, δηλαδή σκοτάδι και μόνο του σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη δε διασπάται με το πέρασμα του χρόνου για ένα μήνα που έγιναν οι μετρήσεις. Κάποιες ελάχιστες αποκλίσεις που φαίνονται να υπάρχουν πιθανόν να οφείλονται στον τρόπο διεξαγωγής των μετρήσεων.



Σχήμα 53: Σύγκριση των μετρήσεων του διαλύματος μπλε του μεθυλενίου που παρασκευάσαμε σε μεγάλη ποσότητα με διαφορά ενός μήνα, όπου βλέπουμε την κορυφή να παραμένει αμετάβλητη.

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Συμπεράσματα

- 1) Αρχικά επιλέχθηκαν οι συνθήκες που διευκόλυναν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων αλλά χρειάζεται παραπάνω μελέτη των συνθηκών κυρίως για το μέγεθος των δοχείων και τη συγκέντρωση καταλύτη ώστε να καταλήξουμε σε ασφαλή συμπεράσματα
- 2) Στις δεδομένες συνθήκες για υπεριώδη ακτινοβολία φαίνεται να υπερέχει σε ποσοστά αποδόμησης δεδομένου του χρόνου η Kronos 1077 χωρίς επεξεργασία, αλλά σε ταχύτητα αντίδρασης η Degussa πιθανώς λόγω της κοκομετρικής διαφοράς που επιτρέπει την πιο εύκολη πρόσβαση των μορίων του ρύπου στον καταλύτη, όμως όλα τα υλικά επιδεικνύουν κοντινές ιδιότητες φωτοκατάλυσης
- 3) Σε όξινες συνθήκες παρατηρούμε γενικά αύξηση του ποσοστού αποδόμησης και μεγάλη μείωση του χρόνου πλήρους αποχρωματισμού των δειγμάτων, ενώ εδώ υπερερεί το δείγμα TiO_2 με διακόσμηση νανোসωματιδίων Αργύρου πιθανώς λόγω κάποιου μηχανισμού που έχει να κάνει με τη θετική φόρτιση των σωματιδίων αυτών που δημιουργεί πιο πολλές οπές για να αντιδράσουν με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του ρύπου.
- 4) Σε διαλύτη ισοπροπανόλη επίσης ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και σε αυτή την περίπτωση υπερέχει η Degussa πιθανώς λόγω της νανομετρικής διαμέτρου των σωματιδίων, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα που έχουν μικρομετρική διάμετρο έχουν εμφανώς μικρότερο ρυθμό αποδόμησης του ρύπου.
- 5) Σε θερμοκρασία $70\text{ }^\circ\text{C}$ γενικά οι ρυθμοί αποδόμησης μειώνονται για τα δείγματα με Kronos και TiO_2 με Ag 10% και αυξάνονται για την Degussa ενώ δεν έγιναν μετρήσεις του δείγματος με *niram* επειδή τα πλέγματα του πολυμερούς αποσυντίθενται μετά τους $40\text{ }^\circ\text{C}$ εντελώς και καταστρέφεται το πλέγμα.
- 6) Παρατηρήθηκε από μετρήσεις του φάσματος απορρόφησης ότι από μόνο του το μπλε του μεθυλενίου, δεν διασπάται στο σκοτάδι για τουλάχιστο ένα μήνα και με φωτοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία μόνο του παρουσιάζει αμελητέα πτώση σε σχέση με την αποδόμηση οποιουδήποτε καταλύτη [10]. Όμως κατά την προεργασία των δειγμάτων για σωστή διασπορά των σωματιδίων του καταλύτη σε λουτρό υπερήχων και με μαγνητικό αναδευτήρα, παρατηρήθηκε πτώση της κορυφής απορρόφησης πριν την φωτοβόληση που αντιστοιχούσε στην περίπτωση του TiO_2 με *niram* σε 15-20% της συνολικής πτώσης. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί ως σύμπλοκα που δημιουργούνται από την διάσπαση του πολυμερούς κατά την έκθεση του σε συνθήκες υπερήχων και θερμοκρασίας.

5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Η διαδικασία επεξεργασίας των δεδομένων που λαμβάνουμε από το φασματοόμετρο υπεριώδους ακολουθεί την εξής διαδικασία:

- 1) Παίρνουμε το φάσμα απορρόφησης της ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το δειγματοφόρα, σε αρχεία δεδομένων κειμένου της μορφής που απεικονίζεται παρακάτω.

```
Wavelength data tableSample Name      800.0nm(Abs)  750.0nm(Abs)  700.0nm(Abs)  650.0nm(Abs)
      600.0nm(Abs)  550.0nm(Abs)  500.0nm(Abs)  450.0nm(Abs)  400.0nm(Abs)  350.0nm(Abs)
      300.0nm(Abs)  250.0nm(Abs)
'1          0.427  0.480  1.575  1.020  0.512  0.422  0.408                               Sample: '1
File name:   2mgr_TiO2Ag_MB-2x10^-5M_30mindark.UDS
Run Date:    13:10:28, 10/20/2015
Operator:    limt1
Comment:     '

```

Instrument

Model: U-5100 Spectrophotometer

Serial Number: '2418-018

ROM Version: 3J25300 11

Option: 6-Cell Positioner (Off)

Instrument Parameters

Measurement Type: Wavelength Scan

Data Mode: Abs

Start Wavelength: 750.0 nm

End Wavelength: 450.0 nm

Scan Speed: 800 nm/min

Sampling Interval: 3.0 nm

Delay: 0 s

Cycle Time: 0.0 min

Replicates: 1

Auto Zero before each run: Off

Slit Width: 5.00 nm

Baseline Correction: User

Response: Fast

Path Correct: On

Path Length: 10.0 mm

Data Interval: Normal

Peak Detection

Integration Method: Rectangular

Sensitivity: 1

Threshold: 0.0100

Peaks

Peak #	Start (nm)	Apex (nm)	End (nm)	Height (Abs)	Valley (nm)	Valley (Abs)
1	738.0	663.0	504.0	1.775	504.0	0.422
2	504.0	483.0	450.0	0.437	450.0	0.408

Data Points

nm	Abs
750.0	0.427
747.0	0.422
744.0	0.408
741.0	0.384
738.0	0.372
735.0	0.373
732.0	0.378
729.0	0.380
726.0	0.383
723.0	0.384
720.0	0.386
717.0	0.391
714.0	0.398
711.0	0.408
708.0	0.420
705.0	0.437
702.0	0.462
699.0	0.489
696.0	0.533
693.0	0.598
690.0	0.683
687.0	0.786
684.0	0.926
681.0	1.083
678.0	1.248

675.0	1.409
672.0	1.578
669.0	1.688
666.0	1.762
663.0	1.775
660.0	1.752
657.0	1.712
654.0	1.657
651.0	1.598
648.0	1.529
645.0	1.457
642.0	1.382
639.0	1.320
636.0	1.266
633.0	1.227
630.0	1.192
627.0	1.174
624.0	1.165
621.0	1.162
618.0	1.157
615.0	1.163
612.0	1.151
609.0	1.134
606.0	1.102
603.0	1.068
600.0	1.020
597.0	0.971
594.0	0.925
591.0	0.865
588.0	0.817
585.0	0.763
582.0	0.707
579.0	0.665
576.0	0.644
573.0	0.626
570.0	0.609
567.0	0.589
564.0	0.574

561.0	0.560
558.0	0.545
555.0	0.531
552.0	0.519
549.0	0.508
546.0	0.497
543.0	0.487
540.0	0.482
537.0	0.473
534.0	0.467
531.0	0.460
528.0	0.456
525.0	0.452
522.0	0.446
519.0	0.438
516.0	0.434
513.0	0.429
510.0	0.426
507.0	0.423
504.0	0.422
501.0	0.422
498.0	0.422
495.0	0.424
492.0	0.427
489.0	0.432
486.0	0.436
483.0	0.437
480.0	0.430
477.0	0.418
474.0	0.414
471.0	0.414
468.0	0.413
465.0	0.412
462.0	0.411
459.0	0.411
456.0	0.410
453.0	0.409
450.0	0.408

Εικόνα 1: Μορφή του αρχείου κειμένου των δεδομένων απορρόφησης του φασματοφωτόμετρου υπεριώδους

- 2) Στη συνέχεια ομαδοποιούμε τα δεδομένα σε αρχεία excel συγκεντρωτικά προς διευκόλυνση μας, όπως φαίνεται εδώ.

2mgr_TiO2Ag_MB-2x10 ^{^-5} M (20-10)UV	30mindark	60minUV	120minUV				
nm							
750.0	0.427	0.450	0.463				
747.0	0.422	0.443	0.456				
744.0	0.408	0.427	0.439				
741.0	0.384	0.403	0.414				
738.0	0.372	0.391	0.402				
735.0	0.373	0.392	0.402				
732.0	0.378	0.392	0.403				
729.0	0.380	0.393	0.400				
726.0	0.383	0.392	0.401				
723.0	0.384	0.391	0.400				
720.0	0.386	0.391	0.400				
717.0	0.391	0.391	0.398				
714.0	0.398	0.392	0.399				
711.0	0.408	0.394	0.397				
708.0	0.420	0.395	0.398				
705.0	0.437	0.397	0.398				
702.0	0.462	0.398	0.395				
699.0	0.489	0.402	0.397	dark	1.775 %		
696.0	0.533	0.411	0.404	1.775 60min	0.636	64.169	
693.0	0.598	0.418	0.403	1.775 120min	0.475	73.239	
690.0	0.683	0.430	0.406				
687.0	0.786	0.443	0.411				
684.0	0.926	0.461	0.415				
681.0		1,083 0.483	0.421				
678.0		1,248 0.507	0.428				
675.0		1,409 0.533	0.436				
672.0		1,578 0.560	0.446				
669.0		1,688 0.585	0.456				
666.0		1,762 0.613	0.466				
663.0		1,775 0.636	0.475				
660.0		1,752 0.654	0.485				
657.0		1,712 0.671	0.496				
654.0		1,657 0.687	0.504				
651.0		1,598 0.696	0.513				
648.0		1,529 0.705	0.521				

Εικόνα 2: Ομαδοποίηση δεδομένων με το excel .

- 3) Χρησιμοποιούμε το χαρακτηριστικό μήκος κύματος 663 nm , όπου παρατηρείται το μέγιστο της καμπύλης απορρόφησης και υπολογίζονται τα ποσοστά αποδόμησης σε σχέση με το αρχικό ύψος της καμπύλης

dark	1.775	%
60min	0.636	64.17
120min	0.475	73.24
180min	0.405	77.18

Εικόνα 3: Υπολογισμός ποσοστών αποδόμησης.

- 4) Στην περίπτωση υπολογισμού της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης k , υπολογίζω και τον νεπέριο λογάριθμο του πηλίκου των συγκεντρώσεων όπως φαίνεται παρακάτω για να σχεδιάσω τη βέλτιστη ευθεία $\ln(C/C_0)=k \cdot t$

Μήκος κύματος (nm)	Ένδειξη 0 min	Ένδειξη 10 min	Ένδειξη 20 min	Ένδειξη 30 min	Ένδειξη 40 min	Ένδειξη 50 min	Ένδειξη 60 min
669.0	1.661	1.222	0.97	0.828	0.71	0.623	0.587
666.0	1.754	1.281	1.018	0.87	0.739	0.644	0.599
663	1.748	1.319	1.051	0.902	0.762	0.662	0.615
660.0	1.733	1.333	1.084	0.929	0.788	0.68	0.627
657.0	1.688	1.347	1.103	0.95	0.806	0.696	0.641
654.0	1.647	1.346	1.119	0.969	0.827	0.715	0.655
651.0	1.585	1.331	1.123	0.984	0.842	0.729	0.668
648.0	1.527	1.312	1.124	0.993	0.859	0.745	0.682

Χρόνος φωτοβόλησης (min)	Ενδείξεις φασματοφωτόμετρου (μονάδες οργάνου)	Λογάριθμος πηλίκου, τελικής προς αρχική ένδειξη
0min	1.748	$\ln(C/C_0)$
10min	1.319	0.2815984
20min	1.051	0.5087302
30min	0.902	0.661613
40min	0.762	0.830281
50min	0.662	0.970962
60min	0.615	1.0446053

Εικόνα 4: Ομαδοποίησης των ενδείξεων (πάνω) και υπολογισμός του $\ln(C/C_0)$ πριν την εισαγωγή των δεδομένων ανά δέκα λεπτών φωτοκατάλυσης, συναρτήσεως του χρόνου για τον υπολογισμό της βέλτιστης ευθείας για 2mg Degussa και ρύπτο μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} M$ (κάτω).

5) Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Origin παίρνω την ευθεία καθώς και την κλίση της που είναι η σταθερά ταχύτητας (slope), όπως φαίνεται από τα δεδομένα παρακάτω,

Equation $y = a + b \cdot x$

Weight No Weighting

Residual Sum of Squares 0,00258127099136505

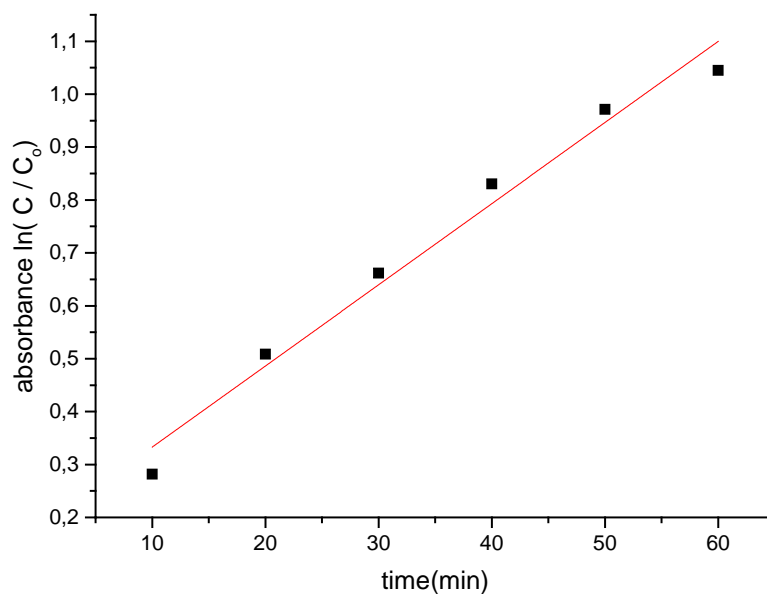
Pearson's r 0,973095887360457

Adj. R-Square 0,933644507497299

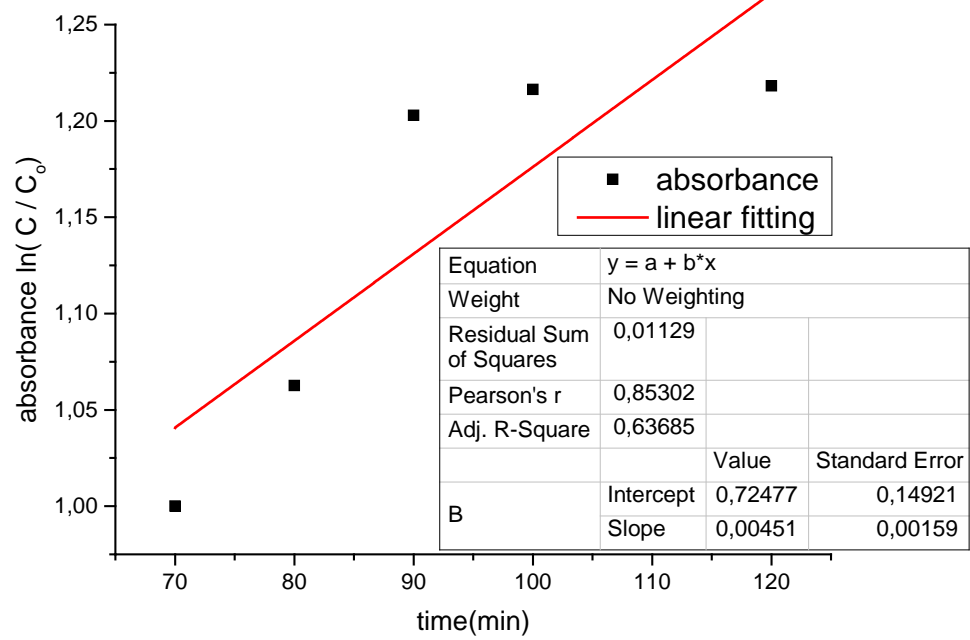
Value Standard Error

absorbance Intercept 0,459123385621491 0,0236490038154343

absorbance Slope 0,00512944031894515 6,07250359214744E-4



Εικόνα 5: Σχεδιασμός βέλτιστης ευθείας επεξεργασμένων δεδομένων απορρόφησης ακτινοβολίας από το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους, για δείγμα Degussa και χρόνο την πρώτη μία ώρα ανά δέκα λεπτά.



Εικόνα 6: Σχεδιασμός βέλτιστης ευθείας επεξεργασμένων δεδομένων απορρόφησης ακτινοβολίας από το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους, για δείγμα Degussa και χρόνο την δεύτερη ώρα φωτοβόλησης ανά δέκα λεπτά.

- 6) Με τη βοήθεια του προγράμματος Origin, εισάγοντας τα δεδομένα από τα αρχεία txt του φασματογράφου να παρουσιάζονται οι καμπύλες αποδόμησης και συγκρίνονται όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα

Εικόνα 7: Οπτικοποίηση των δεδομένων για ευκολότερη παρουσίαση, σύγκριση μεταξύ ορατού και υπεριώδους για φωτοκατάλυση με kronos1077.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. L. Linsebigler, Γ. Lu, and J. T. Yates, *Chemical Reviews* 95(1995) 735-758.
2. G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler, J. , *Photochem. Photobiology. A: Chem.*, 73 (1993) 75-78.
3. I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
4. N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 159–164.
5. M.A. Rauf , M.A. Meetani, S. Hisaindee, *Desalination* 276 (2011) 13–27.
6. <https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=imgres&cd=&ved=0ahUK Ewinjtn98prLAhWEYpoKHVMtAGgOjB0IBA&url=http%3A%2F%2Fminos.materials.uoc.gr%2Fel%2Fundergrad%2Fcourses%2FETY443%2F2011%2Faskiseis%2FPhotoCatalysis.pdf&psig=AFQjCNHxh0mGfEm4DPejblIFzdq9rgJC2Q&ust=1456764012904008> (2016)
7. Mo, Shang-Di και Ching. *Physical Review B*. 1995, τόμοι. 51, 19, σελ 13023.
8. 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
9. Παπαδοπούλου-Φέρμελη Ν. (2015) , Παρασκευή σύνθετων υλικών για επικαλύψεις μετατροπής/απενεργοποίησης αέριων ρύπων σε εξωτερικές επιφάνειες κτιρίων, μεταπτυχιακή εργασία στο διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα
10. Καρπεράκης Χ. (2016), Σύνθεση νανουλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, μεταπτυχιακή εργασία στο διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα
11. wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg (2016)
12. American Chemistry Council, *Methylene Blue, Part 2: The Chemist's Indicator* , 2007.
13. J. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, *Research on Chemical Intermediates* 34 (2008) pp. 381-392.
14. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 31(2001) pp. 145–157.
15. P. Sakkas et al. --- Fundamental studies of sonoelectrochemical nanomaterials preparation --- *J. Appl. Electrochem.* September 2012, Vol. 42(9), pp 763-777
16. Μπόζης Γ., Σακκάς Π., Αργυρούσης Χ., Σουρκούνη Γ., Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του Μολυβδενίου και εναπόθεσή τους σε σκόνες ανόδου SOFC,9 ο ΠΕΣΧΜ,2013
17. <https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwid5dfaq5vLAhVISZoKHTzOAlcOjB0IBg&url=http%3A%2F%2Fpubs.rsc.org%2Fen%2Fcontent%2Farticlehtml%2F2015%2Fra%2Fc5ra05406k&bvm=bv.115339255,d.d24&psig=AFQjCNG4XQZASKdqmOa4KVZ1M202Mx9YPg&ust=1456779228780351> (2016)
18. <http://www.innovateus.net/science/what-uv-spectrophotometer> (2016)
19. <https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=imgres&cd=&ved=0ahUK Ewi7it7u85rLAhXGYZoKHUWKBo8OjB0IBg&url=http%3A%2F%2Fdocplayer.gr%2F4407215-Genikoi-shediasmoi-ton-optikon-organon.html&psig=AFQjCNF5YtxmEVScEoTrJ4RHff2dEil9g&ust=1456764250183770> (2016)

20. <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/> (2016)
21. K D Vernon-Parry, Scanning Electron Microscopy: an introduction, Analysis III-Vs Review Vol.13 No.4 (2000)
22. B. D. Cullidy, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley publishing company, inc. (1956)170
23. X. Tao, Y. Zhao, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 219–223.
24. M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, Desalination 276 (2011) 13–27