



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΡΗΝΗ Ν.ΚΑΝΕΛΛΟΥ

Πτυχιούχος Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Χ. Αργυρούσης Αν. Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ ΓΙΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΡΗΝΗ Ν.ΚΑΝΕΛΛΟΥ

Πτυχιούχος Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

Κ.ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

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

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της, και συγκεκριμένα, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα αυτής της εργασίας Αν.Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Χρήστο Αργυρούση για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα, τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση του αλλά και την αμέριστη υποστήριξη του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της Εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών και φίλο κ. Χρήστο Βαΐτση για την πολύτιμη βοήθεια του μέσα στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ευχαριστώ πολύ την κ. Κατερίνα Παρασκευοπούλου συνάδελφο μέσα στο εργαστήριο και φίλη, για την βοήθεια της και την άριστη συνεργασία μας.

Ευχαριστώ πολύ τους κ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη Επίκουρο Καθηγητή Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., κ. Ελευθέριο Προφήτη Υποψήφιο Διδάκτορα του τομέα Γεωλογικών Επιστημών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. και κ. Πέτρο Τσακίριδη Ε.Δι.Π. της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. για τη πολύτιμη συνεισφορά του στις μετρήσεις XRD των δοκιμίων που αφορούν τη Μεταπτυχιακή μου εργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνάδελφους μέσα στο εργαστήριο και φίλους, Γρηγόρη Τσώνο και Λάμπρο Νταβέλλα για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και αλληλοβοήθειας που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου.

Περίληψη

Με τον όρο φωτοκατάλυση αναφερόμαστε στη διαδικασία για την αποικοδόμηση των ρύπων διαφόρων λυμάτων. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων αποδείχθηκε χρήσιμη για την αποδόμηση των ρύπων. Ουσιαστικά λειτουργεί για την μετατροπή των οργανικών ρύπων σε ανόργανες ενώσεις όπως CO_2 , H_2O και ανόργανα οξέα. Η φωτοκατάλυση με χωρίζεται δύο συστήματα αντίδρασης, δηλαδή σε διαλύματα και σε ακινητοποιημένα συστήματα.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση καταλυτών σε στερεή φάση TiO_2 , CdS, CdS- TiO_2 , ZnO, ZnO-CdS, CdS- TiO_2 -Au σε nano κλίμακα και στη συνέχεια μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση της Οργανικής χρωστικής ουσίας του Μπλε του Μεθυλενίου από αυτούς τους καταλύτες. Μελετάται δηλαδή το σύστημα αντίδρασης σε διαλύματα. Παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης CdS έχει αξιόλογη φωτοκαταλυτική δράση. Τα οξείδια των μετάλλων του Zn και Ti που ανήκουν στα στοιχεία Μετάπτωσης, έχουν ευεργετική επίδραση στο σουλφίδιο του καδμίου όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική του ιδιότητα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το οξείδιο του Zn ενισχύει περισσότερο τον καταλύτη CdS από ότι το οξείδιο του Ti.

Η δράση του Au είναι ανασταλτικός παράγοντας στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη CdS - TiO_2 .

Λέξεις-Κλειδιά: Φωτοκατάλυση, Υπέρηχοι, Μπλε του Μεθυλενίου, Νανοσωματίδια.

Abstract

By photocatalysis we refer to the process for the degradation of pollutants of various sewage. Over the last few decades, photocatalysis with transition metal oxide nanoparticles has proven to be useful for the degradation of pollutants. It essentially works to convert organic pollutants into inorganic compounds such as CO_2 , H_2O and inorganic acids. The photocatalysis is divided into two reaction systems, solutions and immobilized systems. In the present postgraduate work the solid phase catalysts of TiO_2 , CdS, CdS- TiO_2 , ZnO, ZnO-CdS, CdS- TiO_2 -Au in nanoscale were studied and photocatalytic decomposition of the Organic Blue Methylene dye was studied the catalysts.

The reaction system in solutions is studied. It has been observed that the CdS catalyst has a remarkable photocatalytic effect. The metal oxides of Zn and Ti belonging to the transition elements have a beneficial effect on cadmium sulfide with respect to its photocatalytic property. It has also been noticed that Zn oxide is better than the Ti oxide of the CdS catalyst.

The effect of Au is an inhibitory factor in the photocatalytic activity of the CdS- TiO_2 catalyst.

Key words: Photocatalysis, Ultrasound, Methylene Blue, Nanoparticles.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Βασική θεωρία και ιδιότητες φωτοκαταλυτών	7
Εισαγωγή	7
1.1 Βασικές αρχές και παρουσίαση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη	8
1.2 Ο ρόλος της αγωγιμότητας σε ένα φωτοκαταλύτη	8
1.3 Ηλεκτρόνια και οπές	9
1.4 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.....	11
1.5 Απορρόφηση και βάθος διείσδυσης φωτός από ημιαγωγούς.....	12
1.6 Ημιαγωγοί άμεσου και έμμεσου χάσματος.....	13
1.7 Ημιαγωγού τύπου-n και τύπου-p.....	14
1.8 Κινητικότητα των φορέων φορτίου	16
1.9 Ιδιότητες φωτοκαταλυτών και ηλεκτροχημική κλίμακα.....	18
1.10 Αποικοδόμηση οργανικών ουσιών και καθαρισμός του νερού	21
1.11 Ετερογενής φωτοκατάλυση	21
1.12 Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ουσιών.....	23
1.13 Φωτοηλεκτροκατάλυση: βασικές αρχές.....	24
1.14 Φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων	26
1.15 Το διοξείδιο του Τιτανίου: Ιδιότητες και φωτοκαταλυτική δράση.....	27
1.15.1 Κρυσταλλική δομή και αλλοτροπικές δομές του TiO_2	27
1.15.2 Μέθοδοι βελτίωσης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2	29
1.15.3 Συζευγμένοι και σύνθετοι φωτοκαταλύτες TiO_2	31
1.15.4 Σύνθεση λεπτών ημιαγωγικών υμενίων TiO_2	32
1.15.5 Εφαρμογές του TiO_2	34
1.16 Ιστορική αναδρομή φωτοκαταλυτών	35
Κεφάλαιο 2. Εναπόθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ) σε κεραμική επιφάνεια με χρήση υπερήχων	38
Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα.....	40
Σκοπός	40
3.1 Σκεύη -Συσκευές.....	40
Α) Καθαρισμός Γυάλινων σκευών με Διάλυμα Pyranhas	40
Β) Συσκευές	40
Περιγραφή διάταξης των Υπερήχων	40
Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης	41
3.2 Σύνθεση α) νανοσωματιδίων (ΝΣ)CdS και β) νανοσωματιδίων (ΝΣ)CdS- TiO_2 με χρήση υπερήχων.	42

3.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ) ZnO και νανοσωματιδίων (ΝΣ)ZnO-CdS με χρήση υπερήχων.	43
3.4 Σύνθεση ΝΣ Au	44
3.5 Σύνθεση ΝΣ CdS-TiO ₂ -Au	44
3.6 Σύνθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ)TiO ₂ με χρήση υπερήχων.....	44
3.7 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης Μπλε του μεθυλενίου	45
Κεφάλαιο 4 Χαρακτηρισμός σωματιδίων	47
Κεφάλαιο 5. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών	54
5.1 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου (MB) με UV ακτινοβολία	54
α) MB με TiO ₂ (Kronos) Εμπορική Τιτανία σε μικροκλίμακα	54
β) MB με TiO ₂ (Sigma)Τιτανία Εμπορική τιτανία σε νανοκλίμακα.....	55
γ) MB με TiO ₂ Τιτανία σε νανοκλίμακα.....	56
δ) MB με CdS σε νανοκλίμακα	58
ε) MB με CdS-TiO ₂ σε νανοκλίμακα.....	59
στ) MB με CdS-TiO ₂ nano-Au	60
ζ) MB με ZnO σε νανοκλίμακα.....	62
η) MB με CdS-ZnO σε νανοκλίμακα.....	63
5.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων	71
Κεφάλαιο 6	72
6.1 Συμπεράσματα	72
6.2 Προοπτικές	72
Βιβλιογραφία	73

Κεφάλαιο 1: Βασική θεωρία και ιδιότητες φωτοκαταλυτών

Εισαγωγή

Καταλύτης ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο διευκολύνει την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων μέσω της ανταλλαγής φορέων φορτίου χωρίς το ίδιο να υφίσταται μόνιμη μεταβολή. Μεταλλικοί καταλύτες, όπως τα ευγενή μέταλλα, ανταλλάσσουν φορείς φορτίου χάρη στην υψηλή τους αγωγιμότητα και το ευνοϊκό ηλεκτροχημικό τους δυναμικό. Άλλες κατηγορίες καταλυτών ενεργοποιούνται υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Υπάρχει όμως και μία κατηγορία καταλυτών, η οποία αφορά την παρούσα εργασία, που ενεργοποιούνται με απορρόφηση φωτός. Για το λόγο αυτό, οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται φωτοκαταλύτες. Η δημιουργία δραστικών φορέων φορτίου με απορρόφηση φωτός είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση ημιαγωγών. Οι ημιαγωγοί, για τους οποίους θα γίνει μία σύντομη αναφορά στις επόμενες παραγράφους, απορροφούν φωτόνια τα οποία δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών.

Τα μεν ηλεκτρόνια συμμετέχουν σε αναγωγικές, οι δε οπές σε οξειδωτικές αντιδράσεις, όπως θα περιγραφεί διεξοδικά παρακάτω. Επομένως, οι φωτοκαταλύτες απορροφούν φωτόνια τα οποία δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, φορείς δηλαδή φορτίου, που διευκολύνουν την πραγματοποίηση οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων. Ένα μέρος των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου συμμετέχει σε αντιδράσεις ώσπου τελικά τα εξερχόμενα ηλεκτρόνια ισούνται με τον αριθμό των εισερχομένων ηλεκτρονίων και το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.

Ένα άλλο μέρος των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου εξουδετερώνονται με επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών και ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η επιτυχής λειτουργία ενός φωτοκαταλύτη μπορεί να εκτιμηθεί από το ποσοστό των φορέων που χρησιμοποιούνται για την κατάλυση χημικών αντιδράσεων σε σχέση με αυτούς που επανασυνδέονται. Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει μία σύντομη αναφορά στις ιδιότητες των ημιαγωγών για να αναδειχθεί η διαδικασία δημιουργίας φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου σε ένα φωτοκαταλύτη και η διαθεσιμότητα των φορέων αυτών προς πραγματοποίηση οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων.

Πιο συγκεκριμένα, στις πρώτες ενότητες του κεφαλαίου θα οριστούν όλα τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν έναν ημιαγωγό άρα και ένα φωτοκαταλύτη και θα γίνει αναλυτική παρουσίαση των ιδιοτήτων των φωτοκαταλυτών και θα παρουσιαστούν τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που είναι απαραίτητη για τη διέγερση των φωτοκαταλυτών. Θα αναλυθεί επίσης η διαδικασία φωτοδιέγερσης και το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας σε ένα φωτοκαταλύτη. Στο τέλος του κεφαλαίου, θα γίνει μια

ιστορική αναδρομή στην ανάπτυξη υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες και στους λόγους που οδήγησαν στη χρήση σύγχρονων φωτοκαταλυτών.

1.1 Βασικές αρχές και παρουσίαση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.

Η φωτοκατάλυση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα πολυεπιστημονικό πεδίο αφού αποτελεί συνδυασμό της επιστήμης επιφανειών, της φωτοηλεκτροχημείας, της φυσικής στερεάς κατάστασης και της οπτικής. Όπως περιγράφεται αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο, η βασική αρχή είναι ότι όταν η επιφάνεια ενός ημιαγωγού φωτοβολείται ($h\nu \geq E_g$) δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών (e^-/h^+) που προκύπτουν από τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Όταν ένα ηλεκτρόδιο που φέρει τον φωτοκαταλύτη εμβαπτιστεί σε έναν ηλεκτρολύτη το προσροφημένο νερό ή/και τα ιόντα υδροξυλίου ($-\text{OH}$) αντιδρούν με τις οπές στη ζώνη σθένους και έτσι δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες είναι ισχυρές οξειδωτικές ενώσεις (+2,80V) [35, 36]. Στις μέρες μας η φωτοηλεκτροκατάλυση αποτελεί έναν πλήρως αναπτυσσόμενο τομέα με εφαρμογές όπως η οξείδωση οργανικών ουσιών [37], η αναγωγή ανόργανων ιόντων [38] αλλά και η παραγωγή ενέργειας όπως ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο [39]. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι θεμελιώδεις αρχές της φωτοκατάλυσης και της φωτοηλεκτροκατάλυσης, συμπεριλαμβάνοντας τις βασικές έννοιες των τεχνικών, καθώς και την ανάπτυξη υλικών που βρίσκουν εφαρμογή τα τελευταία χρόνια σε τέτοιου είδους εφαρμογές. Η ανάπτυξη της τεχνικής είναι άμεσα συνδεδεμένη με την κατανόηση των ιδιοτήτων των φωτοκαταλυτών. Έτσι στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου θα πραγματοποιηθεί λεπτομερής παρουσίαση του πλέον χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, που αποτελεί και τον βασικό φωτοκαταλύτη της παρούσας εργασίας και αυτός είναι το TiO_2 . Μέσα από την ανάλυση αυτή θα αναδειχθούν οι λόγοι που καθιστούν το TiO_2 την ιδανικότερη επιλογή φωτοκαταλύτη.

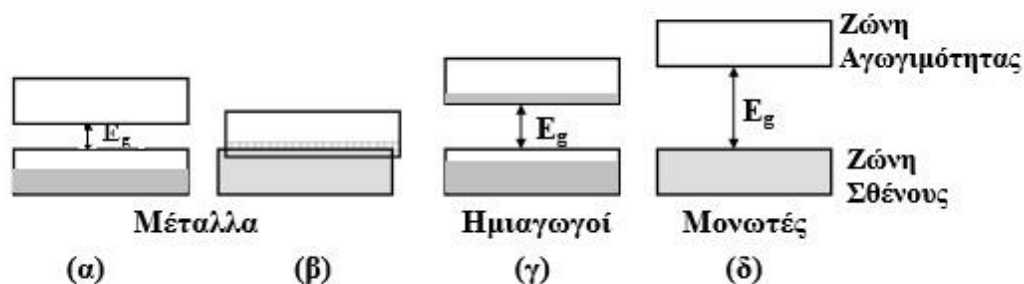
1.2 Ο ρόλος της αγωγιμότητας σε ένα φωτοκαταλύτη

Για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως προς την ικανότητα του να πραγματοποιεί φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πρέπει να είναι γνωστή η ενεργειακή δομή του καθώς και ποιες ενεργειακές ζώνες είναι κενές, μερικώς πληρωμένες ή τελείως πληρωμένες. Ουσιαστικά, πρέπει να χαρακτηριστεί ως προς την αγωγιμότητα του. Οι πιο κοινοί φωτοκαταλύτες είναι μια σειρά ημιαγωγών και οξειδίων μετάλλων, τα οποία έχουν μοναδικά χαρακτηριστικά. Σε αντίθεση με τα μέταλλα στα οποία οι ενεργειακές ζώνες είτε

βρίσκονται σε πολύ κοντινές τιμές ενέργειας είτε επικαλύπτονται με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές καταστάσεις να είναι συνεχείς.

Οι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος που παρεμποδίζει την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών που παράγονται από τη φωτοδιέγερση του στερεού [1]. Έτσι, ένας αγωγός θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιήσει μια φωτοκαταλυτική αντίδραση εφόσον θα ήταν αδύνατος ο διαχωρισμός ηλεκτρονίου-οπής. Η επανασύνδεση είναι ανεπιθύμητη και οδηγεί σε μη αποδοτικό φωτοκαταλύτη. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο και η οπή μπορούν ωστόσο να ανασυνδυάζονται και να απελευθερώνουν την ενέργεια που αποκτήθηκε από τη διέγερση των ηλεκτρονίων ως θερμότητα.

Ο απώτερος στόχος της διέγερσης του φωτοκαταλύτη είναι η αντίδραση μεταξύ των διεγερμένων ηλεκτρονίων με ένα οξειδωτικό για να παραχθεί ένα ανηγμένο προϊόν, καθώς επίσης και η αντίδραση των παραγόμενων οπών με ένα αναγωγικό για να παράξει ένα οξειδωμένο προϊόν. Τέλος, ένας μονωτής είναι επίσης αδύνατο να πραγματοποιήσει μια φωτοκαταλυτική αντίδραση για διαφορετικό όμως λόγο από αυτόν των αγωγών. Τα μονωτικά υλικά λόγω του πολύ υψηλού ενεργειακού χάσματος δεν μπορούν να φωτοδιεγερθούν γιατί απαιτείται ακτινοβολία πολύ υψηλής ενέργειας (>4eV) ώστε να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Από την παραπάνω ανάλυση γίνεται κατανοητός ο λόγος για τον οποίο ένας φωτοκαταλύτης επιβάλλεται να ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών.

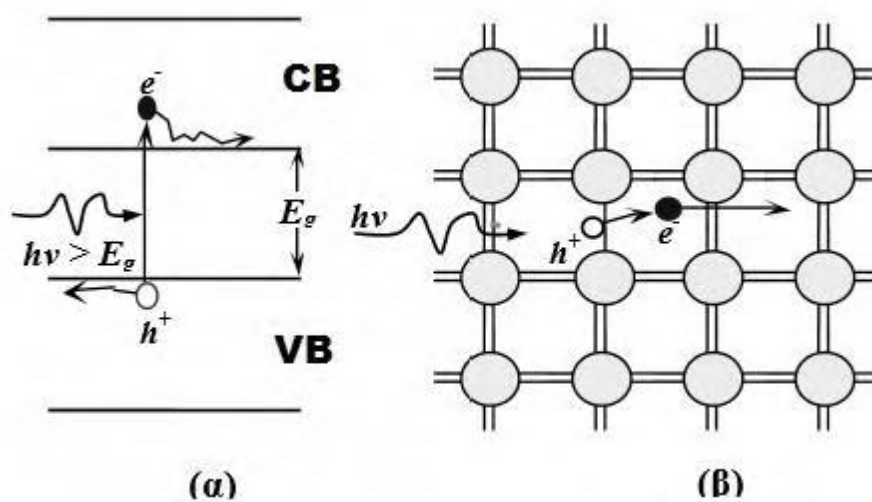


Σχήμα 1.1: Διαχωρισμός υλικών σε μέταλλα ημιαγωγούς και μονωτές με βάση το ενεργειακό τους χάσμα [2].

1.3 Ηλεκτρόνια και οπές

Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους από τη ζώνη σθένους (valence band, VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB), γίνεται με θερμική ή φωτονική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου E_g . Ένα ηλεκτρόνιο

στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών. Στην περίπτωση όπου ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu > E_g$ αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους, απορροφάται από αυτό (σχήμα 1.2). Σε αυτή τη περίπτωση, το ηλεκτρόνιο αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα E_g , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Είναι φανερό ότι κατά την μετακίνηση του ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης αρνητικού φορτίου από μια ουδέτερη, κατά τα άλλα περιοχή. Η οπή, που συμβολίζεται ως h^+ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού, μπορεί να καλύψει τη θέση της, δημιουργώντας έτσι μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους, συναντά μια οπή την οποία και καλύπτει με ταυτόχρονη εκπομπή ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό καλείται επανασύνδεση και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής [2].



Σχήμα 1.2: (α) Ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu > E_g$ διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. (β) Κάθε γραμμή σε ένα δεσμό μεταξύ ατόμων του ημιαγωγού, αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Όταν ένα φωτόνιο σπάσει το δεσμό, δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής [2].

1.4 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Για να πραγματοποιήσει ένας φωτοκαταλύτης μια αντίδραση, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η απορρόφηση ακτινοβολίας. Έτσι, σε αυτό το μέρος του κεφαλαίου θα παρουσιαστεί συνοπτικά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και πως αυτή απορροφάται από έναν ημιαγωγό καθώς και το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας και πως αυτό συμβάλει στην τελική αποτελεσματική φωτοδιέγερση του ημιαγωγού. Αρχικά θα γίνει μια σύντομη αναφορά στη φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στην αλληλεπίδραση της με την ύλη. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας, που περιέχει και τη σωματιδιακή και την κυματική φύση. Έτσι για να περιγραφεί γίνεται χρήση μεγεθών που αφορούν τόσο την κυματική φύση του φωτός, όπως το μήκος κύματός (λ) και η συχνότητα (ν), όσο και τη σωματιδιακή, όπως η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($c=2.998 \cdot 10^8 \text{m/sec}$).

Αυτά τα μεγέθη συνδέονται με τη σχέση 1.1:

$$\lambda \nu = c/n \quad (1.1)$$

όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης, δηλαδή ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα σε ένα μέσο. Σύμφωνα με το μήκος κύματος η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαχωρίζεται σε ομάδες από τις ακτίνες- γ μέχρι τα ραδιοκύματα.

Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να σχετιστεί με την ενέργεια ενός Φωτονίου, όπως φαίνεται και από τη σχέση 1.2:

$$E=h\nu=hc/n\lambda \quad (1.2)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck ($6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) [3].

Το φως μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη και να της μεταφέρει ενέργεια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απορρόφηση του φωτός. Με την απορρόφηση ενός φωτονίου, δηλαδή κβάντου φωτός, ένα μόριο μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Η απορρόφηση του φωτός αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταφορά από φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας, δηλαδή ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Για να πραγματοποιηθούν μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών, θα πρέπει η ενέργεια των φωτονίων να είναι τουλάχιστον ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης. Η κάθε μετάπτωση έχει ορισμένη πιθανότητα πραγματοποίησης η οποία καθορίζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης, ϵ .

Στην περίπτωση διαλυμένων ουσιών, δηλαδή, σε ένα διάλυμα, ο συντελεστής απορρόφησης προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της κάθε ένωσης, σύμφωνα με το νόμο των Beer– Lambert (σχέση 1.3):

$$A = \epsilon C d \quad (1.3)$$

όπου ως A ορίζεται η απορρόφηση του διαλύματος, C η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα και d η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό. Έτσι, όταν ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης έχει μικρή τιμή, η διέγερση είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί ενώ για μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού, η διέγερση είναι επιτρεπτή [3].

1.5 Απορρόφηση και βάθος διείσδυσης φωτός από ημιαγωγούς

Για να μπορεί ένας ημιαγωγός να είναι αποδοτικός πρέπει αρχικά να απορροφά όσο το δυνατόν περισσότερη από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η απορρόφηση του φωτός ακολουθείται από διέγερση η οποία οδηγεί το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και τη δημιουργία των φορέων φορτίου. Η διαδικασία αυτή είναι το πρώτο βήμα για την μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε ηλεκτρική ή/και χημική. Για την επιτυχή απορρόφηση του φωτός από τον ημιαγωγό υπάρχει ένα κατώφλι ενέργειας που πρέπει να ξεπεραστεί. Το κατώφλι αυτό είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (E_g). Άρα, απαραίτητη προϋπόθεση για την απορρόφηση ακτινοβολίας από έναν ημιαγωγό είναι:

$$h\nu \geq E_g \quad (1.4)$$

όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απαιτείται για την απορρόφηση της συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σύμφωνα με τη σχέση 1.5:

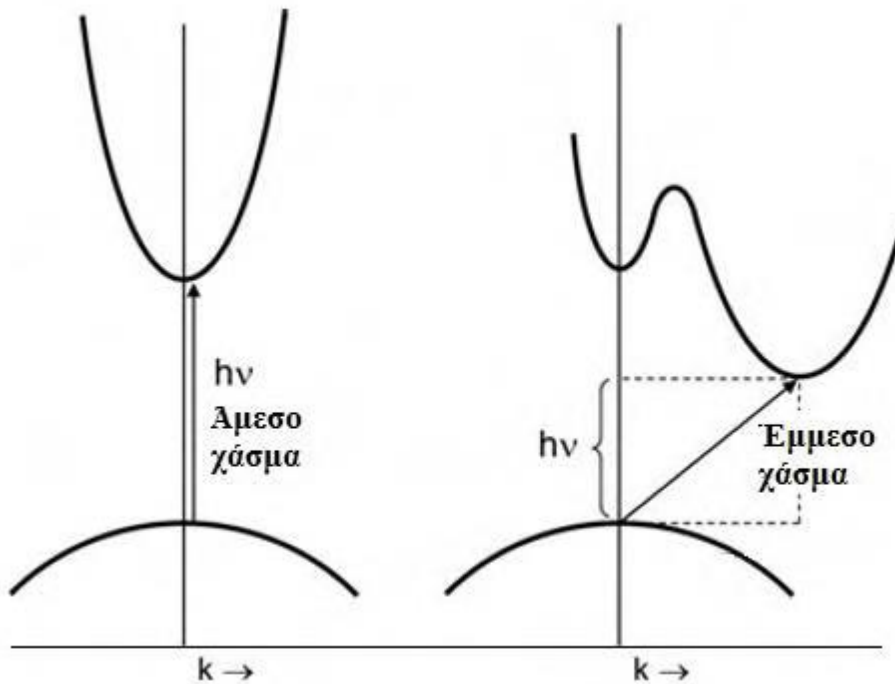
$$\lambda = (hc)/E_g = 1240/E_g \quad (1.5)$$

1.6 Ημιαγωγοί άμεσου και έμμεσου χάσματος

Στους κλασσικούς ημιαγωγούς, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, σχηματίζονται κυρίως ομοιοπολικοί δεσμοί. Στο πυρίτιο, για παράδειγμα, τα εξωτερικά 3s και 3p τροχιακά συνδυάζονται για να σχηματιστούν sp^3 υβριδικά τροχιακά. Τα γειτονικά sp^3 τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να σχηματιστούν οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Οι δεσμοί στα οξείδια μετάλλων είναι διαφορετικής φύσης. Εφόσον το οξυγόνο είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικό από κάθε μέταλλο, τα ηλεκτρόνια σθένους μεταφέρονται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου από το οξυγόνο στο ιόν του μετάλλου. Οι δεσμοί που σχηματίζονται στα οξείδια μετάλλων είναι ισχυρά πολικοί ή ιοντικοί. Αρκετά οξείδια μετάλλων (όπως το TiO_2 , το ZnO , το Fe_2O_3 , το WO_3) είναι ημιαγωγοί που εμφανίζουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες γιατί, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, οι ενεργειακές τους στάθμες βρίσκονται σε δυναμικά στα οποία μπορούν να πραγματοποιηθούν οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Αν και είναι πολύ σύνθετη, η κατανόηση της δομής των ενεργειακών ζωνών μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις φωτοηλεκτρικές ιδιότητες του εκάστοτε ημιαγωγού. Μια βασική παράμετρος σε ένα ενεργειακό διάγραμμα, είναι αν ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας και η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζονται στην ίδια τιμή του κυματικού ανύσματος k . Αν συμβαίνει αυτό, το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός άμεσου χάσματος.

Αν δεν εμφανίζονται στην ίδια τιμή, τότε το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο και ο ημιαγωγός καλείται ημιαγωγός έμμεσου χάσματος (σχήμα 1.5). Σε αυτή την περίπτωση για να γίνει η μετάβαση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται και μετατροπή στην ορμή και τη δυναμική ενέργεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συνολική απορρόφηση στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος να είναι πολύ μικρότερη από αυτή στους ημιαγωγούς άμεσου χάσματος. Αυτό εξηγεί το ότι οι ημιαγωγοί άμεσου χάσματος απορροφούν σε βάθος μερικών μικρομέτρων ενώ οι έμμεσου χάσματος περιορίζουν την απορρόφηση σε μερικά νανόμετρα [6].

Οι κρύσταλλοι Ge και Si εφόσον παρουσιάζουν ελάχιστο της ζώνης σθένους σε διαφορετική τιμή του k , απ' αυτήν που παρουσιάζει ελάχιστο η ζώνη αγωγιμότητας, είναι ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος. Το TiO_2 είναι ημιαγωγός που παρουσιάζει πολλές αλλότροπες μορφές, με την πιο συνηθισμένη κρυσταλλική δομή που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές (ανατάσης) να ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών έμμεσου ενεργειακού χάσματος [7].

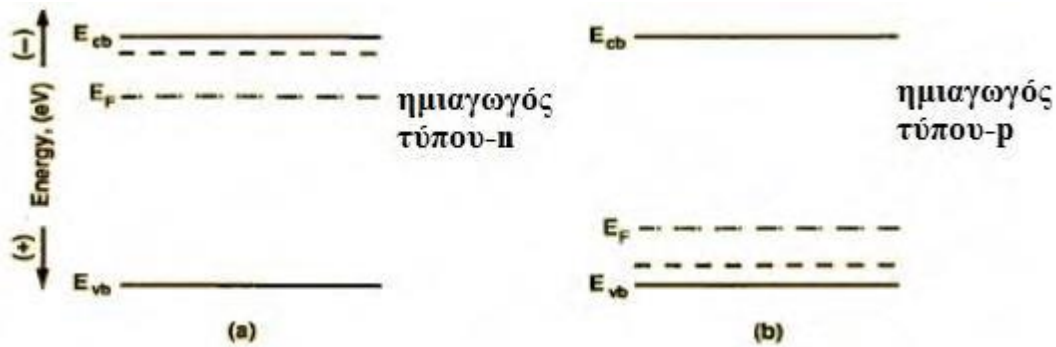


Σχήμα 1.3: Ενεργειακά διαγράμματα ημιαγωγών άμεσου και έμμεσου χάσματος [6].

1.7 Ημιαγωγού τύπου-n και τύπου-p

Μέχρι τώρα έχει γίνει διαχωρισμός των ημιαγωγών σε άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Μια άλλη παράμετρος που διαχωρίζει τους ημιαγωγούς σε δύο μεγάλες κατηγορίες είναι η συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών στο εσωτερικό τους. Με βάση αυτόν το διαχωρισμό οι ημιαγωγοί κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: τους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί έχουν ίση συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί αντιθέτως δεν έχουν ίση κατανομή φορέων φορτίου. Έτσι, προκύπτουν δύο περιπτώσεις εξωγενούς ημιαγωγού. Στην πρώτη περίπτωση η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους και οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου-n (n-type semiconductors). Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους οι ημιαγωγοί ορίζονται ως τύπου-p. Σε κάθε περίπτωση ο φορέας φορτίου που έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ονομάζεται φορέας πλειονότητας. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρίας στην κρυσταλλική τους δομή ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα (doping). Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται στάθμες δότη ηλεκτρονίων για τους ημιαγωγούς τύπου-n οι οποίες βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ για τους ημιαγωγούς

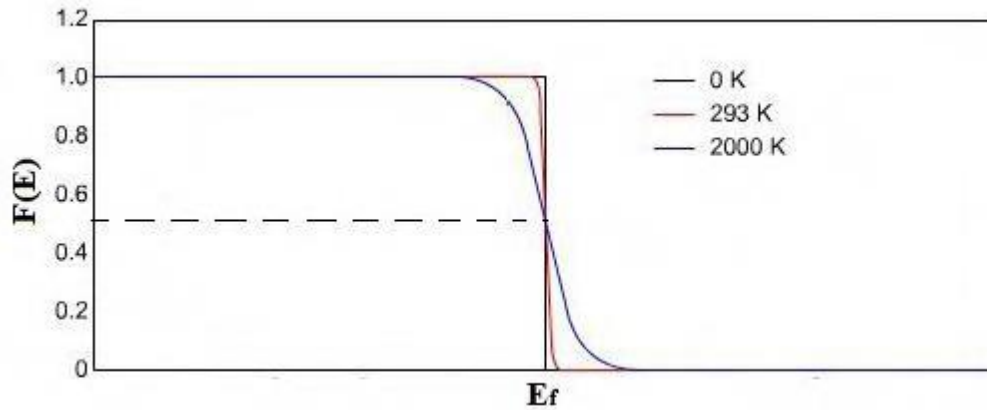
τύπου-p δημιουργούνται στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους(σχήμα 1.4) [8]. Τυπικά παραδείγματα ενδογενών ημιαγωγών αποτελούν οι στοιχειακοί (όπωςSi, Ge), και οι σύνθετοι (όπως InSb, GaAs, SiC), ενώ στους εξωγενείς ημιαγωγούς συμπεριλαμβάνονται οξείδια μετάλλων όπως NiO, ZnO, TiO₂.



Σχήμα 1.4: Ημιαγωγός τύπου-n (a) και ημιαγωγός τύπου-p (b).

Το επίπεδο Fermi ή αλλιώς η ενέργεια Fermi ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο που η πιθανότητα να είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνιο είναι 0,5. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση μεταξύ του άνω ορίου της ζώνης σθένους και του κάτω ορίου της ζώνης αγωγιμότητας αφού οι φορείς φορτίου έχουν ίση πυκνότητα. Σε έναν ημιαγωγό τύπου-n βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ σε ημιαγωγό τύπου p βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους. Επί της ουσίας το επίπεδο Fermi είναι ένα μέτρο που εκφράζει την συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους και των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας [9].

Αν εφαρμοστεί η παραπάνω σχέση σε συνθήκες απόλυτου μηδενός ($T=0^0\text{K}$), η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ενέργεια πάνω από το επίπεδο Fermi ισούται με 0 ενώ κάτω από αυτό ισούται με 1. Αύξηση της θερμοκρασίας συνιστά αλλαγή στην κατανομή και μετακίνηση της πιθανότητας σε ενέργειες μεγαλύτερες της ενέργειας Fermi (σχήμα 1.5). Έτσι, αυξάνοντας την θερμοκρασία τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους, δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τη δημιουργία φωτοφορέων φορτίου [10].



Σχήμα 1.5: Κατανομή Fermi-Dirac σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, δωματίου (293⁰K) και 2000⁰K [11].

1.8 Κινητικότητα των φορέων φορτίου

Η παράγραφος αυτή θα επικεντρωθεί στην επίδραση των φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρόνια και οπές) στην αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού. Θα γίνει εισαγωγή στην έννοια της κινητικότητας των φορέων καθώς και στις εξισώσεις που συνδέουν την κινητικότητα ηλεκτρονίων και οπών με την αγωγιμότητα του σώματος. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα προκύπτει από το συνδυασμό της συγκέντρωσης και της κινητικότητας των φορέων φορτίου σύμφωνα με τη σχέση 1.6:

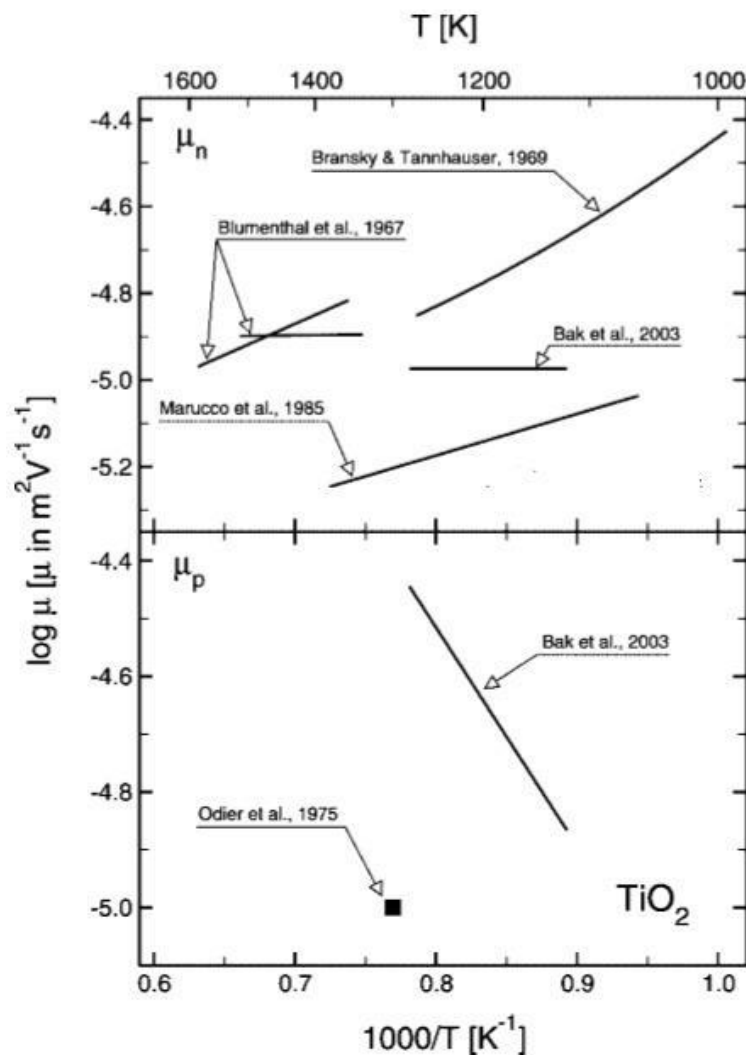
$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.6)$$

όπου e είναι το στοιχειώδες φορτίο, n και p οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα, και μ_n και μ_p είναι οι αντίστοιχοι όροι κινητικότητας. Ως εκ τούτου, ο προσδιορισμός της κινητικότητας των φορέων φορτίου δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες του ημιαγωγού [12].

Σε έναν ημιαγωγό η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οπών, λόγω της διαφορετικής δομής των ζωνών σθένους και αγωγιμότητάς καθώς και των μηχανισμών. Σε έναν ημιαγωγό η κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οπών, λόγω της διαφορετικής δομής των ζωνών σθένους και αγωγιμότητάς καθώς και των μηχανισμών σκέδασης των δύο τύπων φορέα φορτίου. Δεδομένου ότι οι οπές υποβάλλονται σε ισχυρότερες ατομικές δυνάμεις από τον πυρήνα συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε υψηλότερες ζώνες, οι οπές έχουν χαμηλότερη κινητικότητα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το TiO_2 αποτελεί τον πλέον

χρησιμοποιούμενο φωτοκαταλύτη και έτσι οι ηλεκτρικές ιδιότητες του έχουν εξεταστεί ευρέως. Εφόσον το TiO_2 είναι ημιαγωγός τύπου-n η βιβλιογραφία ως αναφορά την κινητικότητα των φορέων φορτίου του TiO_2 έχει αναφορές κυρίως για τα ηλεκτρόνια. Κάποιες μελέτες έχουν δείξει, ωστόσο, ότι το TiO_2 είναι ένας αμφοτερικός ημιαγωγός που επιδεικνύει ιδιότητες τύπου-n και τύπου-p σε χαμηλές και υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, αντίστοιχα [13]

Αυτά τα δεδομένα προσδιορίστηκαν από μελέτες είτε ηλεκτρικής αγωγιμότητας, είτε θερμοβαρυτικής ανάλυσης, είτε από μετρήσεις του φαινομένου Hall. Όπως φαίνεται, τα δεδομένα εμφανίζουν ουσιαστική διαφορά στις απόλυτες τιμές τους και σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία [14].

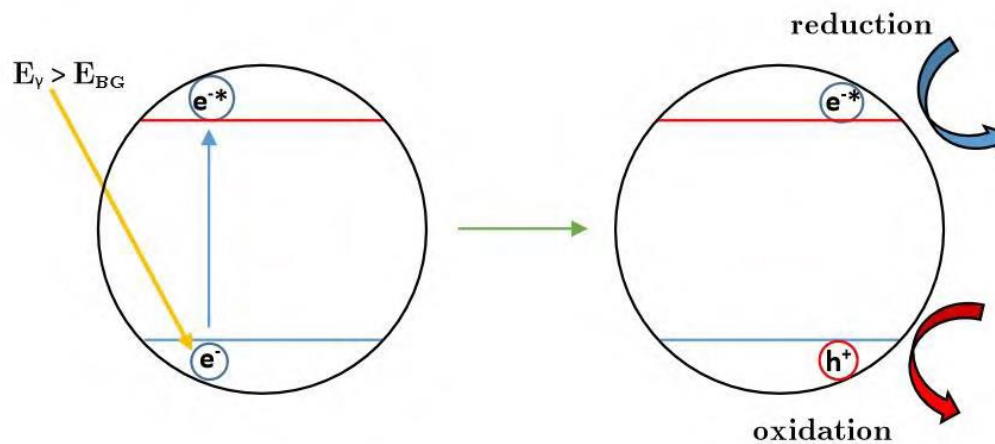


Σχήμα 1.6: Καμπύλες Arrhenius των αναγραφόμενων βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με την κινητικότητα των ηλεκτρονίων (άνω μέρος) και των οπών (κάτω μέρος) στο TiO_2 ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1000/T$) στο εύρος 1000-1600 K [14].

Κάποιες πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα των φορέων φορτίου μπορούν να προκύψουν από τη δομή των ηλεκτρονιακών ζωνών και πιο συγκεκριμένα από το εύρος των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών ατομικών τροχιακών τόσο ευρύτερες είναι οι ζώνες και τόσο ευκολότερη η μεταφορά των ελεύθερων φορέων στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Η υψηλή κινητικότητα είναι πολύ επιθυμητή σε φωτοηλεκτρόδια που φέρουν ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος γιατί τέτοιου είδους ηλεκτρόδια απαιτούν σχετικά υψηλό πλάτος ώστε να απορροφούν περισσότερο φως και έτσι οι φορείς φορτίου χρειάζεται να ταξιδέψουν μεγάλες αποστάσεις ώστε να φτάσουν στη διεπιφάνεια.

1.9 Ιδιότητες φωτοκαταλυτών και ηλεκτροχημική κλίμακα

Αφού έχουν οριστεί όλα τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν έναν ημιαγωγό στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι επιθυμητές ιδιότητες που πρέπει να φέρει ένας ημιαγωγός για να μπορεί να θεωρηθεί αποδοτικός φωτοκαταλύτης. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη σθένους (VB) ενός ημιαγωγού μπορούν να διεγερθούν από τα φωτόνια που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα. Τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια προωθούνται από την κορυφή του VB προς το κάτω μέρος της CB, αφήνοντας ταυτόχρονα θετικά φορτισμένες οπές στη VB.



Σχήμα 1.7: Διάγραμμα του διαχωρισμού φορτίου και αντιδράσεων σε ένα φωτοκαταλύτη [15].

Αν τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (εξιτόνιο) δεν ανασυνδιαστούν μπορούν να ταξιδεύσουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να ενεργήσουν ως οξειδοαναγωγικά μέσα για τη διάσπαση, παραδείγματος χάριν, του νερού, την αποσύνθεση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, ή την αναγωγή του CO_2 [15].

Η ικανότητα ενός ημιαγωγού να συμμετέχει στη φωτοεπαγόμενη μεταφορά των ηλεκτρονίων σε προσροφημένα είδη πάνω στην επιφάνεια του καθορίζεται από τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών του ημιαγωγού και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του προσροφημένου είδους. Το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού (ECB) πρέπει να είναι σε σημαντικά υψηλότερη τιμή από το δυναμικό ενός δέκτη ηλεκτρονίων και το δυναμικό της ζώνης σθένους (EVB) πρέπει να βρίσκεται σε σημαντικά χαμηλότερη τιμή από το δυναμικό των ενώσεων δοτών ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, προκειμένου να αναχθούν τα πρωτόνια σε μοριακό υδρογόνο, τα ηλεκτρόνια στη CB απαιτείται να έχουν δυναμικό αναγωγής που είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του H^+/H_2 , 0 eV έναντι κανονικού δυναμικού υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE). Η οξείδωση του νερού συμβαίνει όταν το δυναμικό της οπής είναι πιο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του O_2/H_2O , 1,23 eV vs NHE. Ως εκ τούτου, απαιτείται ένα ελάχιστο θεωρητικό BG 1,23 eV. Πραγματικά, η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι πολύ υψηλότερη λόγω των απωλειών ενέργειας που σχετίζονται κυρίως με τη μεταφορά των φορέων φορτίου. Συνεπώς, η αντίδραση από μόνη της είναι θερμοδυναμικά δύσκολη [16].

Η τεταγμένη παριστάνει την εσωτερική ενέργεια και όχι την ελεύθερη ενέργεια. Η ελεύθερη ενέργεια ενός ζεύγους e^-/h^+ είναι μικρότερη από την ενέργεια χάσματος γιατί τα ζεύγη e^-/h^+ έχουν εντροπία που προκύπτει από τον μεγάλο αριθμό καταστάσεων στη ζώνη σθένους στις οποίες έχουν πρόσβαση οι φορείς φορτίου. Έτσι, γίνεται σύγκριση της εσωτερικής ενέργειας με τη στάθμη του κενού (vacuum level) στην αριστερή πλευρά ενώ στη δεξιά σε σχέση με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου, του οποίου το ηλεκτροχημικό δυναμικό βρίσκεται στα -4,5eV σε σχέση με τη στάθμη του κενού [17].

Εκτός από το κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει επίσης να είναι εύκολο να παραχθεί και να χρησιμοποιηθεί, από πλευράς ενεργειακού και οικονομικού κόστους και να είναι φωτοσταθερός, δηλαδή θα πρέπει να παγιδεύει γρήγορα τους φορείς φορτίου που φτάνουν στη διεπιφάνεια και μπορούν να οξειδώσουν τον ίδιο τον φωτοκαταλύτη. Επίσης ο ιδανικός φωτοκαταλύτης δεν πρέπει να είναι επικίνδυνος για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, να μπορεί να ενεργοποιηθεί αποτελεσματικά από ηλιακό φως και να είναι σε θέση να συμμετάσχει σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις αποτελεσματικά [18].

Για να πραγματοποιηθεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση από έναν φωτοκαταλύτη πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης οπής να είναι θετικό έτσι ώστε να ευνοείται η δημιουργία των οξειδωτικών ριζών (π.χ. στην περίπτωση της δημιουργίας

ριζών υδροξυλίου, το επίπεδο μετατροπής $H_2O/OH\bullet$ που είναι $E_0 = -2,8 \text{ eV}$ θα πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα της ζώνης σθένους του ημιαγωγού [19]) οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουν τις οξειδωτικές αντιδράσεις. Παράλληλα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοπαραγόμενου ηλεκτρονίου πρέπει να είναι αρνητικό έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα η αναγωγή του προσροφημένου οξυγόνου. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζεται μια σειρά φωτοκαταλυτών με το ενεργειακό τους χάσμα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίησή τους [20]. Ο πλέον αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) οι ιδιότητες του οποίου και οι λόγοι που τον καθιστούν ιδανικό.

Οι ενεργειακές καταστάσεις για τους διάφορους ημιαγωγούς προέρχονται από τα δυναμικά της οριζόντιας ζώνης των ημιαγωγών όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με διαλύματα που έχουν $pH=0$. Όμως οι αλλαγές στην τιμή του pH του διαλύματος επηρεάζουν τις θέσεις των ζωνών σε σχέση με οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων ειδών σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$E = E_0 - 0,059 \times pH \text{ (V)} \quad (1.7)$$

Δηλαδή, για κάθε μονάδα αύξησης του pH , ισχύει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό μεταβάλλεται κατά 59 mV προς τα αρνητικά [21]. Τέλος για να είναι ένας ημιαγωγός αποτελεσματικός ως προς τη συμμετοχή του σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες πρέπει να παρουσιάζει υψηλή κβαντική απόδοση. Η κβαντική απόδοση (quantum yield) ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων που παράγονται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται κατά την αντίδραση ανά μονάδα χρόνου. [19]. Έτσι, αν όλα τα απορροφημένα φωτόνια μετατραπούν σε θερμότητα λόγω επανασύνδεσης τότε η κβαντική απόδοση θα είναι ίση με μηδέν, ενώ αν όλα οδηγήσουν σε προϊόντα η κβαντική απόδοση θα είναι ίση με 1. Η κβαντική απόδοση εξαρτάται κυρίως από τη φύση του φωτοκαταλύτη, τις συνθήκες της διεργασίας, και την φύση της αντίδρασης. Σε ορισμένες περιπτώσεις φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι δυνατόν να είναι και μεγαλύτερη της μονάδας αν ισχύουν οι προϋποθέσεις για διπλασιασμό του ρεύματος (current doubling) [22]. Το φαινόμενο διπλασιασμού ρεύματος προέρχεται από το σχηματισμό των ασταθών ριζών που προκύπτουν από την οξείδωση ορισμένων ενώσεων, ακολουθούμενη από έγχυση ηλεκτρονίων από αυτές τις ρίζες στη ζώνη αγωγιμότητας του

φωτοκαταλύτη. Έτσι για κάθε απορροφημένο φωτόνιο καταλήγουν στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη δυο ηλεκτρόνια.

1.10 Αποικοδόμηση οργανικών ουσιών και καθαρισμός του νερού

Η παρουσία δυσδιάσπαστων οργανικών ρυπογόνων ουσιών όπως ορμόνες, φαρμακευτικές ουσίες, φαινόλες, φυτοφάρμακα και χρωστικές ουσίες στο νερό και τα λύματα έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα για το περιβάλλον [40]. Η μεγαλύτερη ανησυχία είναι κυρίως ότι οι γονιδιοτοξικές και μεταλλαξιγόνες ιδιότητες αυτών των ρύπων μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα βιοσυσσώρευσης που επηρεάζουν την τροφική αλυσίδα [41]. Οι συμβατικές τεχνικές όπως προσρόφηση, καθίζηση και αντίστροφη όσμωση απλά μεταφέρουν τους ρύπους από διάφορες φάσεις σε μία φάση, χωρίς στην πραγματικότητα να τις αποικοδομούν [40].

Εναλλακτικές μεθοδολογίες έχουν προταθεί για την πλήρη αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Μεταξύ αυτών, η χρήση των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (AOPs) έχει θεωρηθεί ως μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την αποδόμηση ρύπων και έχει τύχει μεγάλης προσοχής από την επιστημονική κοινότητα. Η *in situ* παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην οξείδωση των περισσότερων οργανικών ουσιών, διότι είναι μη εκλεκτική [42]. Ωστόσο, για την πλήρη ανοργανοποίηση, δηλαδή τη μετατροπή των οργανικών μορίων σε CO_2 , H_2O και σε άλλα μικρά μόρια, οι μηχανισμοί αντίδρασης και ο χαρακτηρισμός των δευτερογενών προϊόντων και τα ενδιάμεσα δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως. Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν αναπτυχθεί διάφορες ηλεκτροχημικές μέθοδοι για την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, όπως η ηλεκτροπήξη, ηλεκτροκαταλυτική οξειδοαναγωγή, η *electro-Fenton*, η *photoelectro-Fenton*, και η φωτοηλεκτροκατάλυση οι οποίες έχουν επισημανθεί ως καλές εναλλακτικές λύσεις για την προώθηση της διάσπασης και ανοργανοποίησης των οργανικών ρύπων, δεδομένου ότι συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου και την ηλεκτροχημική απόδοση [42].

1.11 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) προσφέρονται ως μια εναλλακτική μέθοδος για την αποικοδόμηση δυσδιάσπαστων οργανικών ουσιών στο νερό, τον αέρα ή το έδαφος. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης βασίζονται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) οι οποίες αποτελούν ισχυρά οξειδωτικές ρίζες και είναι υπεύθυνες για την οξείδωση σημαντικών ρύπων [42]. Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό παράγοντα με πρώτο το φθόριο. Ως εκ τούτου, έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν την

πλειοψηφία των οργανικών ενώσεων προς τη δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ανόργανων ιόντων. Η διάρκεια ζωής τους εξαρτάται από το εκάστοτε χημικό περιβάλλον και συνήθως είναι της τάξης των 10μς.

Η οξειδωση οργανικών ουσιών μέσω των ριζών υδροξυλίου λαμβάνουν χώρα μέσω της απόσπασης ενός υδρογόνου από την οργανική ένωση και τη δημιουργία οργανικών ριζών. Αυτές με τη σειρά τους αντιδρούν με το οξυγόνο παράγοντας υπερόξυ ρίζες, οι οποίες μέσω αντιδράσεων οξειδωτικής διάσπασης καταλήγουν στην πλήρη αποδόμηση της αρχικής ένωσης. Ανάμεσα στις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει συγκεντρώσει το περισσότερο ενδιαφέρον. Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στη χρήση καταλύτη-ημιαγωγού (όπως το TiO_2) ο οποίος φωτοβολείται με ακτινοβολία κατάλληλη, που να επιτρέπει να λάβουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη μέθοδο που γίνεται η ακτινοβολήση απαιτείται φως κατάλληλου μήκους κύματος ώστε να πραγματοποιηθεί η φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων. Έτσι, από την επιλογή του ημιαγωγού εξαρτάται προφανώς η δυνατότητα χρήσης του ηλιακού φωτός ως πηγή ακτινοβολίας. Όπως είναι γνωστό περίπου το 4-5% της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης βρίσκεται στην περιοχή του υπεριώδους (300-400nm), το 45% περίπου βρίσκεται στο φάσμα του ορατού ενώ το υπόλοιπο βρίσκεται στην περιοχή του υπέρυθρου (σχήμα 3 εισαγωγής). Οι αντιδράσεις και η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα περιλαμβάνει μια σειρά από διεργασίες και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κυρίως στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη.

Η συνολική διεργασία περιλαμβάνει τα οκτώ παρακάτω στάδια:

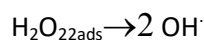
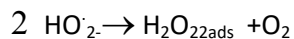
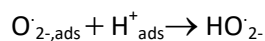
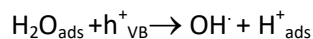
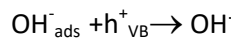
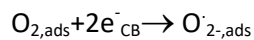
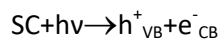
1. Διέγερση του ημιαγωγού με φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα ($\geq E_g$).
2. Επιτυχή διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών).
3. Μεταφορά των αντιδρώντων από την κυρίως μάζα του ρευστού στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
4. Ρόφηση τουλάχιστον ενός εκ των αντιδρώντων.
5. Μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας και εκκίνηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
6. Χημική μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.
7. Εκρόφηση των προϊόντων.
8. Μεταφορά των προϊόντων στην κυρίως μάζα του ρευστού.

Με εξαίρεση τα στάδια 1, 2 και 5 τα υπόλοιπα στάδια είναι χαρακτηριστικά οποιουδήποτε καταλυτικού συστήματος [43]. Η αντίδραση φωτοκατάλυσης συμβαίνει

αφού προσροφηθεί ένα αντιδρών στην επιφάνεια του καταλύτη όπως σε κάθε καταλυτικό σύστημα άρα η κύρια διαφορά της φωτοκατάλυσης από την κλασσική κατάλυση είναι ο τρόπος ενεργοποίησης του καταλύτη.

1.12 Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ουσιών

Σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση τα ηλεκτρόνια και οι οπές παράγονται με σκοπό την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων προς τη διάσπαση οργανικών ουσιών. Απουσία κατάλληλων ενώσεων που θα δέσμευαν τους φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίου ή ενέργεια που αποθηκεύεται στον ημιαγωγό από την απορρόφηση της ακτινοβολίας θα αποβαλλόταν υπό τη μορφή κυρίως θερμότητας. Αν όμως υπάρχουν κατάλληλες ενώσεις τότε λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ των ουσιών και των φορέων φορτίου, καθώς οι οπές αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά (+1 με +3,5V vs NHE) και τα ηλεκτρόνια μπορούν να δράσουν ως αναγωγικά (+0,5 με -1,5V vs NHE). Συνεπώς, ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διάσπασης από τη φωτοβόληση ημιαγωγού μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά από τις παρακάτω αντιδράσεις [44]:

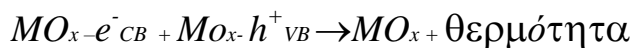


Η πρώτη σχέση αντιπροσωπεύει τη δημιουργία των φορέων φορτίου όταν φως κατάλληλης ενέργειας προσπίπτει στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η δεύτερη είναι η αντίδραση επανασύνδεσης των φορέων που όπως έχει περιγραφεί είναι ανεπιθύμητη αντίδραση. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του ημιαγωγού προς τη δημιουργία υπερόξυ ριζών (τρίτη σχέση). Οι οπές με τη σειρά τους οξειδώνουν τα προσροφημένα μόρια νερού σε όξινο περιβάλλον ή τα ιόντα υδροξυλίου σε αλκαλικό περιβάλλον για τη δημιουργία των ριζών υδροξυλίου. Τέλος οι υπερόξυ ρίζες μπορούν μέσω άλλων αντιδράσεων να παράξουν επίσης ρίζες υδροξυλίου (τελευταίες τρεις σχέσεις) [45].

1.13 Φωτοηλεκτροκατάλυση: βασικές αρχές

Όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο όταν η επιφάνεια ενός ημιαγωγού ακτινοβολείται με φως ($h\nu \geq E_{bg}$), δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών (e^-/h^+) από την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (E_{VB}) προς την ζώνη αγωγιμότητας (E_{CB}), όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση όπου ο ημιαγωγός συμβολίζεται με MO_x [46].

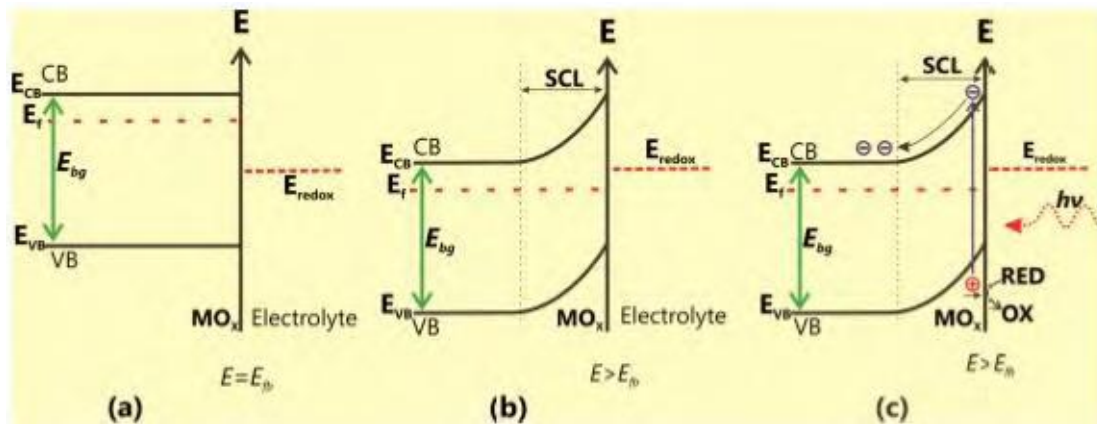
Ωστόσο, η εκμετάλλευση αυτών των φορέων φορτίου σε χημικές αντιδράσεις δεν είναι εύκολη λόγω της χαμηλής φωτονικής απόδοσης κυρίως εξαιτίας της επανασύνδεσης των ζευγών e^-/h^+ [13]:



Πολλές προσεγγίσεις έχουν στοχεύσει στην ελαχιστοποίηση της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων/οπών, με το συνδυασμό ηλεκτροχημικών και φωτοκαταλυτικών διαδικασιών να προσφέρει μια ελκυστική λύση. Η φωτοηλεκτροκατάλυση στοχεύει στο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών e^-/h^+ με χρήση εξωτερικού δυναμικού [47, 48]. Ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος στην επιφάνεια ενός αγώγιμου υποστρώματος και χρησιμοποιείται ως φωτοηλεκτρόδιο. Προφανώς, οι ακινητοποιημένοι σε υποστρώματα φωτοκαταλύτες πάσχουν από σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια και αυτό μειώνει τη συνολική μετατροπή, μεταφορά μάζας και γενικά την αξιοποίηση του φωτός. Η απόδοση των ακινητοποιημένων φωτοκαταλυτών μπορεί να ενισχυθεί (όταν το υπόστρωμα είναι αγώγιμο) με την εφαρμογή δυναμικού στην επιφάνεια του ημιαγωγού, αν ο τελευταίος είναι μέρος φωτοηλεκτροχημικού κελιού. Οι φωτοπαραγόμενες οπές και ηλεκτρόνια του ηλεκτροδίου του ημιαγωγού διαχωρίζονται αποτελεσματικά από την εφαρμογή εξωτερικής θετικής τάσης (της τάξης του ενός ή μερικών Volt) μεταξύ του ημιαγωγού (φωτοάνοδος) και ενός ηλεκτροδίου καθόδου, τα οποία διαχωρίζονται από ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη ή ένα στερεό πολυμερικό ηλεκτρολύτη.

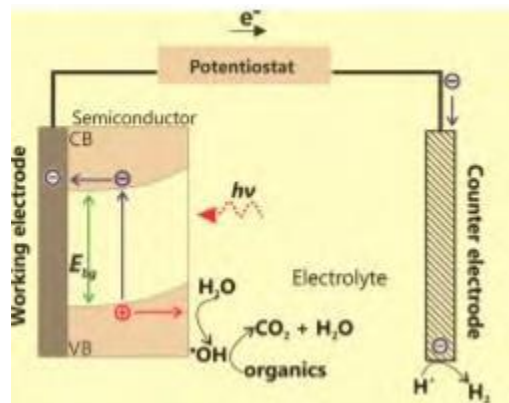
Η εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού είναι επίσης ένας τρόπος για τον έλεγχο του επιπέδου Fermi ενός ημιαγωγού και, ως εκ τούτου, βελτιώνει τον διαχωρισμό των φορέων φορτίου διευκολύνοντας την πραγματοποίηση των αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Σε έναν ημιαγωγό τύπου-n, αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό επίπεδων ζωνών (EFB) του ημιαγωγού, θα προκληθεί κάμψη ζωνών. Έτσι, τα ηλεκτρόνια θα εξαντληθούν ενώ οι οπές θα παραμείνουν στην επιφάνεια (σχήμα 1.8b). Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι ίσο με το EFB, οι ζώνες είναι επίπεδες και όλοι οι φορείς φορτίου παραμένουν επανασυνδεδεμένοι (Σχ. 1.8a). Υπό φωτισμό, οι

φωτοπαραγόμενες οπές στην επιφάνεια του ημιαγωγού θα πραγματοποιήσουν τις οξειδωτικές αντιδράσεις (σχήμα 1.8c) [46, 49] .



Σχήμα 1.8: Κάμψη ενεργειακών ζωνών όταν σε ένα ημιαγωγό τύπου-n εφαρμόζεται δυναμικό (a) $E=E_{fb}$, (b) $E>E_{fb}$ και (c) $E>E_{fb}$ και ακτινοβολείται με φως με $h\nu \geq E_{bg}$ [49].

Στο σχήμα 1.9 απεικονίζεται συνοπτικά ένα σύστημα για φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιώντας έναν ημιαγωγό τύπου-n. Οι φωτοπαραγόμενες οπές στην φωτοάνοδο πραγματοποιούν τις αντιδράσεις οξείδωσης ενώ τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος όπου εκεί λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναγωγής. Ως εκτούτου, η επανασύνδεση των φορέων φορτίου ελαχιστοποιείται και φωτοκαταλυτική διαδικασία γίνεται πιο αποδοτική.



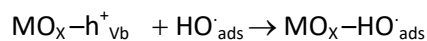
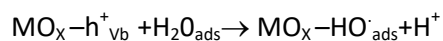
Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος φωτοηλεκτροκαταλυτικής οξείδωσης που φέρει ως φωτοάνοδο έναν ημιαγωγό τύπου-n.

Η φωτοηλεκτροκατάλυση διαφέρει επίσης από την απλή φωτοκατάλυση στο ότι δεν υπάρχει ανάγκη για αναπλήρωση οξυγόνου κατά τη διάρκεια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, καθώς τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και όχι από την αντίδρασή τους με ένα οξειδωτικό (π.χ. οξυγόνο). Αντιστρόφως, εάν τα ηλεκτρόδια επιλεγθούν ώστε, όταν η φωτοάνοδος φωτίζεται, οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου λαμβάνουν χώρα

αυθόρμητα, τότε το σύστημα λειτουργεί ως ένα φωτοστοιχείο καυσίμου (Photo Fuel Cell). Το σχήμα 1.9 παρουσιάζει σχηματικά ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί το οποίο λειτουργεί σε υγρό ηλεκτρολύτη είτε ως φωτοηλεκτροκαταλυτικό κελί (ηλεκτρικά υποβοηθούμενη φωτοοξείδωση των οργανικών) ή ως ένα φωτοστοιχείο καυσίμου (αυθόρμητη ροή ηλεκτρικού ρεύματος) [50].

1.14 Φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων

Η μεγάλη ευελιξία στη χρήση των ημιαγωγών και η δυνατότητα δημιουργίας ηλεκτρονίων, οπών, ριζών υδροξυλίου, και ριζών υπεροξειδίου έχουν αυξήσει δραματικά την εφαρμογή των φωτοηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων τα τελευταία χρόνια. Στο πλαίσιο αυτό, είναι επίσης ουσιαστικά σημαντικό να παρουσιαστεί η εφαρμογή της φωτοηλεκτροκατάλυσης στην απολύμανση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου. Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση είναι μια μέθοδος καταστροφής οργανικών ρύπων, η οποία, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, παρουσιάζει ενίσχυση της ταχύτητας καταστροφής διαφόρων οργανικών μορίων σε σχέση με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση, όταν η τελευταία συμβαίνει σε ακινητοποιημένο φωτοκαταλύτη. Επιπλέον, σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι παραλείπεται το επίπονο και χρονοβόρο στάδιο της διήθησης που είναι απαραίτητο όταν ο φωτοκαταλύτης εισαχθεί στο διάλυμα σε μορφή σκόνης. Η φωτοηλεκτροκατάλυση βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), οι οποίες είναι ικανές για την πλήρη ανοργανοποίηση οργανικών ενώσεων. Η βασική λειτουργία της μεθόδου έγκειται στην ακτινοβολήση του ημιαγωγού με φως ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό της χάσμα, υπεύθυνη για την παραγωγή του ζεύγους ηλεκτρονίων/οπών. Η οξειδωτική φύση της οπής στη ζώνη σθένους παράγει τις $\bullet\text{OH}$ μέσω της οξείδωσης των μορίων H_2O ή ιόντα OH^- που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και είναι επίσης σε θέση να οξειδώνουν άμεσα οργανικά μόρια όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



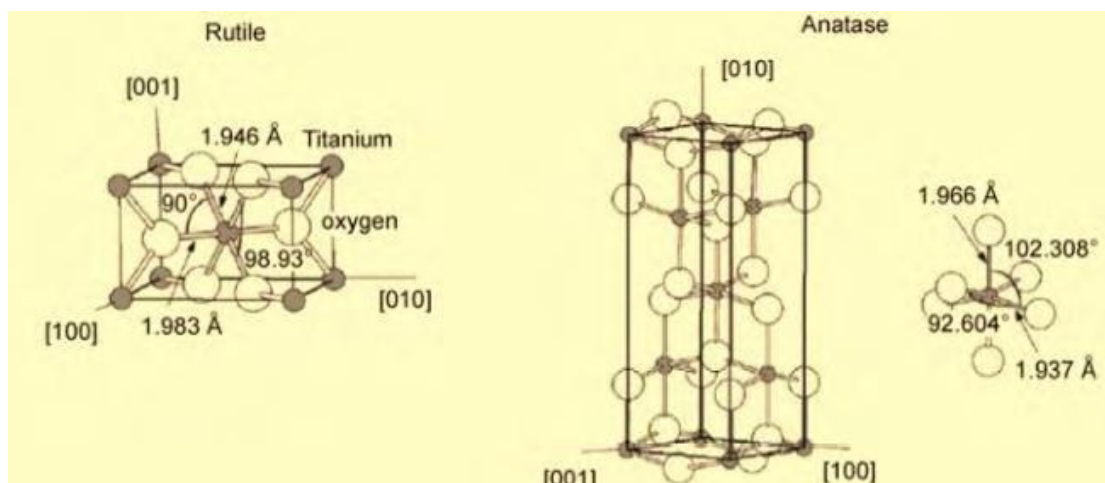
Στη φωτοηλεκτροκατάλυση τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος με το αντι-ηλεκτρόδιο (counter electrode) πραγματοποιούν τις αναγωγικές αντιδράσεις και πιο συγκεκριμένα την αναγωγή του νερού σε ιόντα υδροξυλίου και υδρογόνο.

1.15 Το διοξείδιο του Τιτανίου: Ιδιότητες και φωτοκαταλυτική δράση

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει παρουσίαση του πλέον δημοφιλούς φωτοκαταλύτη που δεν είναι άλλος από το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) το οποίο αποτελεί και το βασικό υλικό της πλειοψηφίας των φωτοανόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η αναφορά θα εστιάσει στις φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές ιδιότητες του TiO_2 και στο πως αυτές επηρεάζονται από την κρυσταλλική του δομή, τη μέθοδο παρασκευής και εναπόθεσης σε διάφορα υποστρώματα καθώς και από τη χημική τροποποίηση και ενίσχυση. Μέσα από την ανάλυση θα γίνουν σαφείς οι λόγοι για τους οποίους το TiO_2 αποτελεί την ιδανικότερη επιλογή φωτοκαταλύτη τόσο για φωτοκαταλυτικές εφαρμογών.

1.15.1 Κρυσταλλική δομή και αλλοτροπικές δομές του TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Υπάρχουν τέσσερα κοινώς γνωστά πολύμορφα του TiO_2 που βρίσκονται στη φύση (σε παρένθεση η κρυσταλλική δομή): ανατάσης (τετραγωνική), βρουκίτης (ορθορομβικό), ρουτίλιο (τετραγωνική), και μονοκλινές TiO_2 (μονοκλινές) [51]. Εκτός από αυτά τα πολύμορφα, δύο επιπλέον μορφές υψηλής πίεσης έχουν συντεθεί από τη φάση ρουτίλιου. Αυτά είναι το TiO_2 (II) με τη δομή PbO_2 και TiO_2 με δομή ολλανδίτη [52]. Στην ανασκόπηση αυτή, θα αναπτυχθούν μόνο οι κρυσταλλικές δομές και οι ιδιότητες των πολυμόρφων ανατάσης, ρουτίλιου και βρουκίτη [53].

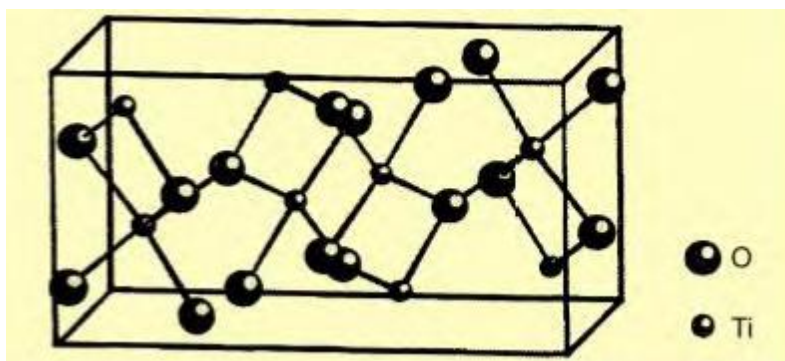


Σχήμα 1.10: Κρυσταλλική δομή ρουτίλιου και ανατάσης [23].

Ρουτίλιο: Το ρουτίλιο έχει τετραγωνική δομή και περιέχει 6 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το οκτάεδρο TiO_6 είναι ελαφρώς παραμορφωμένο [54]. Η δομή ρουτίλιου είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις έως 60 kbar, όπου σε αυτές τις τιμές η δομή αυτή ευνοείται θερμοδυναμικά [55]. Έχει διαπιστωθεί ότι ο ανατάσης και ο βρουκίτης μετασχηματίζονται σε ρουτίλιο μετά από ένα ορισμένο μέγεθος σωματιδίων, εφόσον το ρουτίλιο είναι πιο σταθερό από τον ανατάση για μεγέθη σωματιδίων μεγαλύτερα από 14 nm. [56]. Μόλις σχηματιστεί η δομή ρουτίλιου, αναπτύσσεται ταχύτερα από ότι ο ανατάσης. Η δραστηριότητα του ρουτίλιου ως φωτοκαταλύτης είναι γενικά πολύ φτωχή. Ωστόσο, η δομή ρουτίλιου μπορεί να γίνει φωτοκαταλυτικά ενεργή, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής της.

Ανατάσης: Ο ανατάσης έχει επίσης τετραγωνική δομή, αλλά η παραμόρφωση του οκταέδρου TiO_6 είναι ελαφρώς μεγαλύτερη σε σχέση με το ρουτίλιο [53]. Έχει βρεθεί ότι ο ανατάσης είναι πιο σταθερός από το ρουτίλιο στους 0 K, αλλά η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αυτών των δύο φάσεων είναι μικρή (~2 έως 10 kJ/mol) [58]. Η δομή ανατάσης προτιμάται έναντι των άλλων δομών για εφαρμογές ηλιακών κελιών λόγω της υψηλότερης κινητικότητας των ηλεκτρονίων της, τη χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και τη χαμηλότερη πυκνότητα [51]. Η αυξημένη φωτοδραστηριότητα οφείλεται στο ελαφρώς υψηλότερο επίπεδο Fermi, τη μικρότερη χωρητικότητα για προσρόφηση οξυγόνου και τον υψηλότερο βαθμό υδροξυλίωσης. Έχει αναφερθεί ότι σε ένα κρύσταλλο ανατάσης η αντιδραστικότητα των εδρών (001) είναι μεγαλύτερη από εκείνη των εδρών (101) [59].

Βρουκίτης: Ο βρουκίτης ανήκει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα. Η μοναδιαία κυψελίδα του αποτελείται από 8 μονάδες TiO_2 και σχηματίζεται από τον επιμερισμό των άκρων των TiO_6 οκταέδρων (σχήμα 1.11). Είναι πιο περίπλοκη δομή από τον ανατάση και το ρουτίλιο, έχει μεγαλύτερο όγκο ανά μόριο και επίσης είναι το λιγότερο πυκνό από τα 3 μορφές. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τη δομή βρουκίτη μη ελκυστική για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές[53].



Σχήμα 1.11: Κρυσταλλική δομή βρουκίτη [19].

Γενικά, το TiO_2 είναι ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος, δηλαδή 3,2 eV, 3,02 eV, και 2,96 eV για τον ανατάση, το ρουτίλιο και τον βρουκίτη, αντίστοιχα. Η ζώνη σθένους του TiO_2 αποτελείται από τα 2p τροχιακά του οξυγόνου υβριδισμένα με τα 3d τροχιακά του τιτανίου, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται μόνο από τα 3d τροχιακά του τιτανίου [26]. Όταν το TiO_2 εκτίθεται σε εγγύς-υπεριώδες φως, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω οπές (h^+). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας είναι πλέον σε καθαρά 3d κατάσταση. Η ανατάση θεωρείται ότι είναι η πιο δραστική δομή φωτοκαταλυτικά λόγω της καλής κινητικότητας των φορέων φορτίου, τις καλές χημικές ιδιότητες και τη δραστικότητα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων [61].

1.15.2 Μέθοδοι βελτίωσης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2

Η τιμή του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 που είναι λίγο πάνω από τα 3eV αποτελεί επί της ουσίας και το μεγάλο ίσως μειονέκτημα του καθώς για να ενεργοποιηθεί πρέπει να ακτινοβοληθεί με φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης ή ίσης από αυτή τη τιμή. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο ένα μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας (3- 5%) που φθάνει στην επιφάνεια του πλανήτη. Ένα άλλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το υψηλό ποσοστό των φορέων φορτίου που ανασυνδιάζονται μετά τη φωτοδιέγερση. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι βελτίωσης των παραπάνω μειονεκτημάτων με τις δημοφιλέστερες από αυτές να παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες (*dye sensitization*):

Η επιφανειακή ευαισθητοποίηση ενός φωτοκαταλύτη με ευρύ ενεργειακό χάσμα όπως TiO_2 μέσω χημειοροφημένων ή φυσιορόφημενων χρωστικών ουσιών μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της διέγερσης και να επεκτείνει το φάσμα μήκους κύματος διέγερσης του φωτοκαταλύτη. Αυτό συμβαίνει μέσω της διέγερσης του ευαισθητοποιητή που ακολουθείται από μεταφορά φορτίου στον ημιαγωγό εφόσον η χρωστική είναι προσκολλημένη στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η διεγερμένη κατάσταση μπορεί να εγχύσει είτε μια οπή, ή συνηθέστερα, ένα ηλεκτρόνιο στα σωματίδια του TiO_2 . Η έγχυση φορτίου γίνεται εξαιρετικά αποτελεσματική όταν μια μονοσιβάδα της χρωστικής διασκορπίζεται σε ένα φωτοκαταλύτη με υψηλή ειδική επιφάνεια.

Αυτή η μέθοδος ευαισθητοποίησης αυξάνει το εύρος του μήκους κύματος που απορροφά ο φωτοκαταλύτης, το οποίο είναι αναγκαίο στην περίπτωση του TiO_2 ώστε να λειτουργεί υπό φυσικό ηλιακό φως. Τα ευαισθητοποιημένα με χρωστικές φωτοηλεκτρόδια

TiO₂ (ds-TiO₂) έχουν λάβει αρκετή προσοχή σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές, όπως ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ουσίες ηλιακά κελιά (DSSCs) και φωτόλυση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο, πολύ λίγες χρωστικές είναι σταθερές στην φωτοαποικοδόμηση και μπορούν να προσφέρουν υψηλή απόδοση φωτορεύματος [64].

2. Ενίσχυση TiO₂ με προσμίξεις:

Η ενίσχυση του TiO₂ με προσμίξεις αποτελεί μια σημαντική προσέγγιση στην αλλαγή της οπτικής απόκρισης του. Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο ο κύριος στόχος της ενίσχυσης είναι να προκαλέσει μείωση του ενεργειακού χάσματος ή την εισαγωγή καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, η οποία οδηγεί στην απορρόφηση στο ορατό φως. Οι προσμίξεις μπορούν να οδηγήσουν σε φωτοκαταλυτικά συστήματα που εμφανίζουν βελτιωμένη απόδοση [51]. Είναι όμως αναγκαίο να διατηρηθεί η ακεραιότητα της κρυσταλλικής δομής του φωτοκαταλύτη καθώς αλλάζει ηλεκτρονική δομή του από τις προσμίξεις.

3. Ενίσχυση TiO₂ με κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης:

Τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να παρέχουν επιπλέον επίπεδα ενέργειας εντός του ενεργειακού χάσματος του TiO₂. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα από αυτά τα επίπεδα στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια φωτονίων σε σχέση με την περίπτωση ενός μη νοθευμένου ημιαγωγού. Το TiO₂ μπορεί να ενισχυθεί με πολλά διαφορετικά μέταλλα μετάπτωσης όπως Fe (III), Mo (V), Ru (III), Os (III), Re (V) και V (V). Η βελτίωση του ρυθμού φωτοαναγωγής με ενίσχυση ενός ημιαγωγού με μεταλλικά ιόντα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φωτοκαταλύτη με βελτιωμένη αναλογία παγίδευσης προς ανασυνδυασμό. Ωστόσο, όταν τα ιόντα μετάλλων ή οξειδία ενσωματώνονται στο πλέγμα του TiO₂, τα επίπεδα προσμείξεων που δημιουργούνται στο ενεργειακό χάσμα του TiO₂ μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε αύξηση του ρυθμού ανασυνδυασμού μεταξύ φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μόνο εάν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια και οπές μεταφέρονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Αυτό σημαίνει ότι τα μεταλλικά ιόντα πρέπει να βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ώστε να επιτραπεί η αποτελεσματική μεταφορά φορτίου. Προσμίξεις μεταλλικών ιόντων σε υψηλή συγκέντρωση συμπεριφέρονται ως κέντρα ανασυνδυασμού και επιφέρουν αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση [31-33].

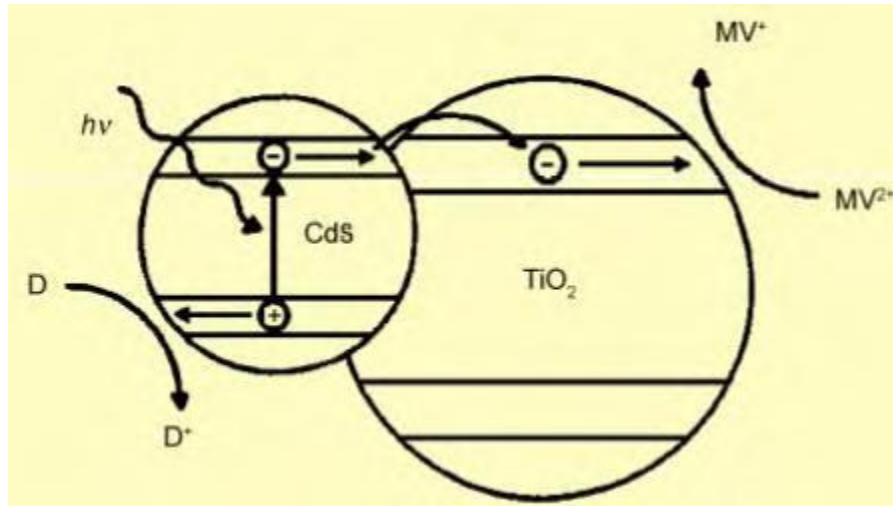
4. Ενίσχυση TiO_2 με ανιόντα:

Πολλές μελέτες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη TiO_2 που αποκρίνεται στο ορατό φως με ενίσχυση με διάφορα ανιόντα ως υποκατάστατο του οξυγόνου στο πλέγμα TiO_2 . Σε αυτή την περίπτωση, γίνεται ανάμιξη των p καταστάσεων του ανιόντος (N, S ή O) με τις $2p$ καταστάσεις του οξυγόνου του πλέγματος με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ζώνης σθένους προς τα πάνω, μικραίνοντας το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 . Σε αντίθεση με μεταλλικά κατιόντα, τα ανιόντα είναι λιγότερο πιθανό να σχηματίσουν κέντρα ανασυνδυασμού και επομένως, είναι πιο αποτελεσματικά στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 [68, 69].

1.15.3 Συζευγμένοι και σύνθετοι φωτοκαταλύτες TiO_2

Οι συζευγμένοι φωτοκαταλύτες εμφανίζουν πολύ υψηλή φωτοκαταλυτική δράση σε αντιδράσεις τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση με αύξηση του διαχωρισμού φορτίων και αύξηση του ενεργειακού εύρους της φωτοδιέγερσης. Η γεωμετρία των σωματιδίων, η επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των φωτοκαταλυτών. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για σύζευξη διαφορετικών σωματιδίων ημιαγωγών με TiO_2 , αφορά σύνθετα όπως $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, και $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Η συζευγμένη δομή που έχει λάβει την μεγαλύτερη προσοχή είναι αποτελείται από κολλοειδή σωματίδια CdS και TiO_2 . Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.12, το CdS είναι δυνατό να διεγερθεί με φως χαμηλότερης ενέργειας από εκείνη που χρειάζεται για να διεγείρει τα σωματίδια του TiO_2 , έτσι ώστε τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να εγχυθούν από το Cd στο TiO_2 ενώ η οπή παραμένει στο CdS [70]. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το Cd στο TiO_2 αυξάνει το διαχωρισμό φορτίου και την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Τα διαχωρισμένα ηλεκτρόνια και οπές είναι τότε ελεύθερα να αλληλεπιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του καταλύτη [71].



Σχήμα 1.12: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εγχυμένου φορτίου κατά τη διέγερση του CdS σε ένα κολλοειδές CdS/TiO₂ [72].

Η προσθήκη ευγενών μετάλλων είναι μια άλλη προσέγγιση για την σύζευξη φωτοκαταλύτων. Τα ευγενή μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh και Cu είναι πολύ αποτελεσματικά στην προετοιμασία συζευγμένων δομών TiO₂ για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Επειδή τα επίπεδα Fermi των ευγενών μετάλλων είναι μικρότερα από εκείνο του TiO₂, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταφερθούν από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ στα μεταλλικά σωματίδια που είναι διεσπαρμένα στην επιφάνεια του TiO₂, ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους παραμένουν στο TiO₂. Αυτό μειώνει σημαντικά την πιθανότητα επανένωσης ηλεκτρονίων-οπών, με αποτέλεσμα αποδοτικότερο διαχωρισμό και υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση [73].

1.15.4 Σύνθεση λεπτών ημιαγωγικών υμενίων TiO₂

Η εύρεση νέων τεχνολογιών που να παρέχουν εφικτές εναλλακτικές λύσεις για την ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτών έχουν αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο υλικό το οποίο μπορεί να παρασκευαστεί σε μορφή σκόνης, κρυστάλλου ή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή καλής ποιότητας υλικών περιγράφονται πολλές μέθοδοι στη βιβλιογραφία, όπως η καταβύθιση, η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (solgel), ηλεκτροχημικές μέθοδοι και μέθοδοι αέριας φάσης [51, 74, 75].

Η ετερογενής φωτοκατάλυση ξεκίνησε με τη χρήση του ημιαγωγού TiO₂ σε μορφή σκόνης σε ένα σύστημα πολτού. Η πιο αποτελεσματική και διαδομένη σκόνη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι η Degussa P25, η οποία είναι ένας συνδυασμός των αλλοτροπικών φάσεων ανατάσης και ρουτιλίου σε αναλογία 3:1. Τα πλεονεκτήματα της Degussa P25 είναι πολλά όπως το μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας που παρουσιάζει εξαιρετική φωτοκαταλυτική

δράση, λόγω της καλής προσροφητικότητας οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια της ανατάσης. Ωστόσο, η χρήση της σκόνης απευθείας στο διάλυμα απαιτεί ένα στάδιο διήθησης μετά την φωτοκαταλυτική αντίδραση, ώστε να διαχωριστεί από το διάλυμα, το οποίο περιορίζει την πρακτική εφαρμογή καθώς αυτή είναι μια χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία. Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις, η οποία καθιστά το διαχωρισμό πιο περίπλοκο και θέτει όρια στην εφαρμογή σε συστήματα συνεχούς ροής [76].

Από το 1993, η ακινητοποίηση του TiO_2 σε διάφορα υποστρώματα έχει προσφέρει μια εναλλακτική μέθοδο, χρησιμοποιώντας τη σκόνη TiO_2 σε λεπτά υμένα. Αρκετά είδη επιφανειών είναι κατάλληλα για την εναπόθεση του TiO_2 , όπως το γυαλί (ITO και FTO), διάφορα μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή, λεπτές μεμβράνες, ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, κυτταρίνη και άλλοι. Για την αποδοτική εναπόθεση του TiO_2 πρέπει να πληρούνται τρία βασικά κριτήρια: ισχυρή προσκόλληση, σταθερότητα του καταλύτη, μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να μεγιστοποιηθεί η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [51].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, φωτοκαταλυτική δράση ενός συστήματος TiO_2 εξαρτάται κυρίως από τις εγγενείς του ιδιότητες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, το εμβαδόν επιφάνειας, το πάχος του υμενίου, η κρυσταλλικότητα και η κρυσταλλική φάση. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν και αναπτύσσονται πολλές διαφορετικές τεχνικές σύνθεσης και εναπόθεσης, δεδομένου ότι οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την μέθοδο παρασκευής. Για παράδειγμα, οι πιο συνηθισμένες τεχνικές εναπόθεσης TiO_2 σε υποστρώματα είναι η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος sol-gel, η χημική εναπόθεση ατμού (CVD), η ηλεκτροεναπόθεση, η μέθοδος διαλύματος-ψεκασμού solspray, και υδροθερμικές μέθοδοι. [56, 77].

Συγκριτικά με άλλες μεθόδους, τα πλεονεκτήματα της τεχνικής sol-gel είναι η ευκολία στην εναπόθεση, η αξιοπιστία και δυνατότητα αναπαραγωγής καλής ποιότητας λεπτά νανοδομημένα υμένα. Στην πραγματικότητα, ο σχηματισμός της επιθυμητής κρυσταλλικής φάσης σχετίζεται άμεσα με το αρχικό υλικό, τη σύνθεση και την απόθεση, καθώς επίσης και από τη θερμοκρασία ανόπτησης. Η κρυσταλλική δομή έχει άμεση σχέση με την απορρόφηση φωτός, καθώς η προσπίπτουσα ακτινοβολία επηρεάζει άμεσα την φωτοηλεκτροκαταλυτική απόδοση. Για παράδειγμα, το πάχος του υμενίου μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική όσο και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο υπόστρωμα καθώς παχιά υμένα μπορούν να μειώσουν την απόδοση γιατί παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση [51]. Έχει επίσης

αποδειχθεί ότι το pH του αρχικού διαλύματος μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των σωματιδίων. Είναι γνωστό ότι όξινες συνθήκες ευνοούν τον σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH παρατηρείται μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων. Επίσης, η θερμοκρασία ανόπτησης επηρεάζει άμεσα τον σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής γιατί η αλλαγή φάσης εξαρτάται από την θερμοκρασία. Για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της φωτοηλεκτροκατάλυσης, η πιο επιθυμητή κρυσταλλική δομή είναι η δομή ανατάσης, επειδή αυτή η δομή δείχνει μια μεγαλύτερη κινητικότητα φορέα φορτίου από το ρουτίλιο. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις φωτοκατάλυσης, οι συνδυασμοί ανατάση και ρουτιλίου έχουν χρησιμοποιηθεί λόγω της υψηλότερης φωτοκαταλυτικής δράσης που παρουσιάζουν σε σύγκριση με καθαρό ανατάση, πιθανώς λόγω του μικρότερου ενεργειακού χάσματος του ρουτιλίου ($E_g = 3.0 \text{ eV}$) έναντι του ανατάση ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) απορροφά περισσότερο ορατό φως [78].

Η χρήση των λεπτών υμενίων μεσοπορώδους TiO_2 έχει επίσης μελετηθεί. Κατά IUPAC, τα πορώδη στερεά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες ανάλογα με διάμετρο πόρων τους, δηλαδή μικροπορώδη υλικά ($5\text{-}20 \text{ \AA}$), μεσοπορώδη υλικά ($20\text{-}500 \text{ \AA}$), και μακροπορώδη υλικά ($>500 \text{ \AA}$). Η επιτυχής σύνθεση μεσοπορώδων υλικών εξαρτάται από την επιλογή των προδρόμων υλικών, καθώς και από την επιλογή του κατάλληλου επιφανειοδραστικού. Για να συντεθούν μεσοπορώδη υλικά με καλά φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια κατάλληλη μέθοδος για την παραγωγή υμενίων με ένα μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, πορώδη δομή τοιχώματος και κρυσταλλικότητα [79].

1.15.5 Εφαρμογές του TiO_2

Οι σημαντικότερες από τις εφαρμογές στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης. Μέσα από την ανάλυση φαίνεται ότι οι ευκολία στη σύνθεση και απόθεση του TiO_2 σε διάφορα υποστρώματα αλλά και οι ιδιότητες του το καθιστούν την πιο αξιόλογη επιλογή φωτοκαταλύτη για πληθώρα εφαρμογών όπως:

Υδρόφιλες επικαλύψεις και συσκευές αυτόματου καθαρισμού: Οι επιφάνειες των κτιρίων ρυπαίνονται, από καυσαέρια των οχημάτων και άλλα σωματίδια με αποτέλεσμα την ανάγκη καθαρισμού τους. Η ανάπτυξη οργανισμών, όπως βακτήρια και μύκητες παραμορφώνει τις προσόψεις των κτιρίων και οδηγεί σε μηχανική εξασθένιση και την ενδεχόμενη καταστροφή. Για να αποφευχθεί αυτό, τα κτίρια μπορούν να επικαλυφθούν με ένα στρώμα φωτοκαταλύτη. Η φωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα παρουσία του φωτός και με την ενέργεια που αντιστοιχεί στην ενέργεια του διακένου ζώνης του φωτοκαταλύτη

προκαλεί την χημική διάσπαση των προσροφημένων οργανικών σωματιδίων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Επίσης, η γωνία επαφής του νερού αυξάνεται, καθιστώντας την επιφάνεια υπερυδρόφοβη και έτσι η βρωμιά πλένεται εύκολα. Η γενική ιδέα της ικανότητας αυτοκαθαρισμού του TiO_2 είναι ευρέως γνωστή και με την εφαρμογή επιστρώσεων TiO_2 σε κτίρια έχει προσελκύσει πολύ ενδιαφέρον [80]. Τα τελευταία χρόνια, έχουν δημοσιευθεί πολλά άρθρα σχετικά με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του νερού με γενικά θετικά αποτελέσματα, υποδεικνύοντας τις δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης για την εξουδετέρωση πολύ τοξικών ενώσεων στο νερό [81].

Αποδόμηση φυτοφαρμάκων: Τα φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, και μυκητοκτόνα) έχουν ευρεία ποικιλία δομών και έχουν αναπτυχθεί για να είναι αποτελεσματικά έναντι παρασίτων, μυκητιάσεων και ζιζανίων. Η παρουσία τους ως ρύποι σε υδάτινα περιβάλλοντα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα για τον άνθρωπο και άλλους οργανισμούς. Η χρήση του TiO_2 για την περιβαλλοντική εκκαθάριση τέτοιων οργανικών ρύπων μέσω φωτοοξειδωσης έχει λάβει πολλή προσοχή.

1.16 Ιστορική αναδρομή φωτοκαταλυτών

Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μια ιστορική αναδρομή στην ανάπτυξη των φωτοκαταλυτών μέσα από την οποία αναδεικνύονται οι λόγοι που οδήγησαν στην ανάπτυξη και τη χρήση των σύγχρονων φωτοκαταλυτών. Από το 1911, δηλαδή 76 χρόνια μετά τον ορισμό της κατάλυσης από τον Berzelius, ο όρος φωτοκατάλυση πραγματοποιήσε την εμφάνιση του σε πολλές επιστημονικές δημοσιεύσεις. Στη Γερμανία, η έννοια αυτή είχε ήδη ενσωματωθεί σε μελέτες σχετικά με την επίδραση της ακτινοβολίας του ZnO για τον αποχρωματισμό της Prussian Blue [23]. Συγχρόνως, ο όρος φωτοκατάλυση εμφανιζόταν στους τίτλους μερικών άρθρων που παρουσίαζαν την αποδόμηση του οξαλικού οξέος κάτω από φωτισμό παρουσία ουρανυλίου (UO^{2+}) [24, 25]. Μετά από αυτές τις πρώτες αναφορές, το ενδιαφέρον για αυτές τις διαδικασίες σταμάτησε για σχεδόν μια δεκαετία και η επόμενη αναφορά στη βιβλιογραφία δημοσιεύθηκε το 1921. Σε αυτή, μελετήθηκε η παραγωγή φορμαλδεΐδης κάτω από το ορατό φως, χρησιμοποιώντας κolloειδή άλατα ουρανίου και υδροξείδια του σιδήρου ως καταλύτες [26]. Λίγο αργότερα, αναφέρθηκε ότι η ακτινοβολία ενός αιωρήματος ZnO οδηγεί στη αναγωγή των ιόντων Ag^+ σε Ag [27].

Λίγα χρόνια μετά, αναγνωρίστηκε η επιρροή του ρουτιλίου στη γήρανση χρωμάτων και υφασμάτων κάτω από φωτισμό [28]. Μετά από αυτή την ανακάλυψη, ερευνήθηκε για

πρώτη φορά η ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) να δρα ως φωτοευαισθητοποιητής για τον αποχρωματισμό χρωστικών ενώσεων παρουσία οξυγόνου [29]. Η εργασία αυτή αναφέρει ότι η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) παράγει ενεργά είδη οξυγόνου στην επιφάνεια του TiO_2 , προκαλώντας τον αποχρωματισμό των οργανικών χημικών ουσιών με φωτοξείδωση, αν και το TiO_2 παραμένει αμετάβλητο μετά τη διαδικασία. Ως εκ τούτου, ο πλέον χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης είχε ήδη ανακαλυφθεί κατά τη διάρκεια αυτών των πρώτων ερευνών. Ωστόσο, λόγω της απουσίας των πρακτικών εφαρμογών, το ενδιαφέρον για τα φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά ορισμένων ημιαγωγών είχε σχεδόν ξεθωριάσει στις επόμενες δεκαετίες. Παρ'όλα αυτά, ορισμένα θέματα που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των ημιαγωγών με προσροφημένα μόρια, όπως ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης παρουσία χρωστικών ουσιών διερευνήθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1950 [30].

Στη δεκαετία του 1960, η κατάσταση άρχισε να αλλάζει όταν άρχισε να διερευνάται η φωτοξείδωση οργανικών ουσιών χρησιμοποιώντας υλικά όπως ZnO ή TiO_2 ως φωτοκαταλύτες [31]. Το ενδιαφέρον για την φωτοκαταλυτική οξείδωση συνεχίστηκε στις αρχές του 1970. Σε εκείνη τη δεκαετία, η τιμή του αργού πετρελαίου, εκτινάχτηκε στα ύψη και η μελλοντική πιθανότητα έλλειψης πετρελαίου προκάλεσε σοβαρή ανησυχία. Αυτή η κρίση του πετρελαίου οδήγησε σε μια άνευ προηγουμένου ώθηση της έρευνας σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας, έτσι ώστε να ξεπεραστεί η εξάρτηση από το πετρέλαιο. Έτσι, δύο Ιάπωνες ερευνητές, οι Fujishima και Honda (1972), ανέφεραν σε άρθρο στο Nature την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο ρουτιλίου εκτεθειμένο στο εγγύς υπεριώδες φως και συνδεδεμένο με ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου [32]. Αυτή η φαινομενικά μικρή εργασία άνοιξε ένα νέο κόσμο δυνατοτήτων για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου χρησιμοποιώντας το άφθονο και φθινό νερό και το φως του ήλιου. Κατά συνέπεια, αυτή η δημοσίευση είναι ακόμα πάρα πολύ δημοφιλής, όπως μπορεί να φανεί από τον μεγάλο αριθμό των αναφορών και από τη ραγδαία αύξηση των δημοσιεύσεων που συμπεριλαμβάνουν τη λέξη "photocatalysis" στον τίτλο τους.

Στη συνέχεια, αποδείχθηκε ότι η φωτοδραστικότητα του TiO_2 θα μπορούσε να ενισχυθεί εάν ενσωματωθεί στην επιφάνεια του ένα ευγενές μέταλλο (π.χ. Pt) [33]. Σε μεταγενέστερες έρευνες μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου H_2 από την ακτινοβολία εναιωρημάτων Pt/TiO_2 σε υδατική αιθανόλη με κβαντική απόδοση 38% [34]. Η επιρροή του έργου Fujishima ήταν επίσης σημαντική στην εδραίωση της υπεροχής του TiO_2 μεταξύ των φωτοκαταλυτών λόγω της σταθερότητας του σε υδατικά διαλύματα. Ωστόσο όσο ελκυστικές και αν είναι οι ιδιότητες του TiO_2 παρουσιάστηκαν δύο βασικά μειονεκτήματα

που εμπόδιζαν τη χρήση του σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές με χρήση του ηλιακού φωτός. Τα μειονεκτήματα αυτά ήταν η χαμηλή απορρόφηση ηλιακού φωτός (3-5%) και ο μη αποδοτικός διαχωρισμός φορτίων. Ως εκ τούτου, τις επόμενες δεκαετίες έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την επίλυση αυτών των προβλημάτων και οι προσπάθειες αυτές συνεχίζονται και μέχρι σήμερα. Οι κύριοι στόχοι που τέθηκαν ήταν είτε η βελτίωση της απορρόφησης του TiO_2 είτε η αναζήτηση νέων φωτοκαταλύτων που να έχουν τη δυνατότητα λειτουργίας υπό την ηλιακή ακτινοβολία. Η βελτίωση του TiO_2 πραγματοποιήθηκε είτε με την φωτοευαισθητοποίηση του με χρήση χρωστικών ουσιών ή κβαντικών τελειών είτε με την προσθήκη προσμίξεων για την ενίσχυση του. Ωστόσο, ακόμη και σήμερα δεν έχει επιτευχθεί ένα ιδανικό φωτοηλεκτροχημικό κελί με βάση το TiO_2 και έτσι η έρευνα για την βελτιστοποίηση του συνεχίζεται. Παράλληλα, τις τελευταίες δεκαετίες αναπτύσσονται νέοι φωτοκαταλύτες που απορροφούν στο ορατό με στόχο την εκμετάλλευση μεγαλύτερου ποσοστού από το ηλιακό φως. Οξειδία μετάλλων με μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 όπως τα WO_3 , Fe_2O_3 και το BiVO_4 αναπτύσσονται ραγδαία και γίνονται μελέτες για την βελτίωση της ικανότητας τους να πραγματοποιούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι μελέτες αυτές βασίζονται είτε στην τροποποίηση του ίδιου του φωτοκαταλύτη (π.χ. ενίσχυση με προσμίξεις) είτε στην αλλαγή του τρόπου λειτουργίας του φωτοηλεκτροχημικού κελιού (π.χ. εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού)[34].

Κεφάλαιο 2. 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 αραιώσης (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 σπηλαιώσης (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 σπηλαιώσης). Το στάδιο της ανάπτυξης των φυσαλίδων προκύπτει λόγω της διάχυσης διαλυμένων ατμών εντός του όγκου των φυσαλίδων. Ο ρυθμός διάχυσης κατά της φάση της αραιώσης είναι μεγαλύτερος από αυτόν κατά την φάση της συμπίεσης. Οι ακόλουθοι κύκλοι συμπίεσης – αραιώσης 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 [83]. 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 – 25000 °K , και πίεσης (2000 atm) και επιτυγχάνονται παράλληλα πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης, της τάξης 10¹¹ 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 [83,84]. 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.

Φαινόμενο ακουστικής σπηλαιώσης – Σχηματισμός, ανάπτυξη και κατάρρευση φυσαλίδας .

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 . 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 [86,87]. 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 κρυσταλλικότητά τους [85].

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα

Σκοπός

Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η σύνθεση νανοσωματιδίων που δρουν ως καταλύτες στη φωτοκατάλυση. Τα νανοσωματίδια που έχουν συντεθεί μελετώνται ως προς τη διάμετρο τους καθώς και ως προς τη περίθλαση της σκόνης τους. Γίνονται οι δοκιμές των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων για τη φωτοκατάλυση της χρωστικής Methylene Blue.

3.1 Σκεύη -Συσκευές

A) Καθαρισμός Γυάλινων σκευών με Διάλυμα Pyranhas

Τα γυάλινα σκεύη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στη συγκεκριμένη εργασία έχουν καθαριστεί με Διάλυμα Pyranhas. Αυτό πραγματοποιείται γιατί δεν επιτρέπεται να περιέχονται στα σκεύη οργανικοί ρύποι που θα δηλητηριάσουν τα παραγόμενα ΝΣ και θα αποτελούν προσμίξεις.

Παρασκευή του Διαλύματος Pyranhas

Έχει επιλεγεί η χρήση και Παρασκευή της αναλογίας 1:3 Διαλύματος H_2O_2 : Διαλύματος H_2SO_4 . Για τη παρασκευή του διαλύματος Pyranhas απαιτήθηκαν Διάλυμα H_2O_2 (Merck 30%) και Διάλυμα H_2SO_4 (Merck 95-97%). Ογκομετρήθηκαν με ογκομετρικό κύλινδρο 25 ml διάλυματος H_2O_2 και 75ml διαλύματος H_2SO_4 . Σε ποτήρι ζέσεως των 200 ml αποχύθηκε το διάλυμα H_2O_2 και στη συνέχεια με συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα αποχύθηκε στάγδην το διάλυμα H_2SO_4 . Η αντίδραση είναι εξώθερμη οπότε και το ποτήρι ζέσεως που χρησιμοποιείται για την ανάμιξη των διαλυμάτων είναι σε υδατόλουτρο προκειμένου της απαγωγής της θερμότητας που εκλύεται. Πραγματοποιείται με προσοχή και τις καταλληλες προφυλάξεις. Το διάλυμα είναι έτοιμο προς χρήση άμεσα.

B) Συσκευές

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Διάταξη των Υπερήχων και η Διάταξη της Φωτοκατάλυσης.

Περιγραφή διάταξης των Υπερήχων

Για την επιβολή των ηχητικών παλμών χρησιμοποιήθηκε 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 όταν αυτή σχηματιστεί. Η ηχοβόληση επιταχύνει την διάχυση των διαλυμένων αντιδρώντων εντός του αντιδραστήριου και επηρεάζει την επιλεκτική προσρόφηση των επιφανειοδραστικών μέσων στο μέταλλο προκαλώντας

επιμηκύνσεις ή συμπιέσεις προς διάφορες κατευθύνσεις επηρεάζοντας τελικά την μορφολογία και το μέγεθος του παραγόμενου σωματιδίου [88].



Εικόνα 3.1 Διάταξη των Υπερήχων.

Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης

Ο φωτοκαταλυτική διάταξη κατασκευάστηκε εξολοκλήρου στο εργαστήριο, προκείμενου να καλύψει τις ανάγκες της παλαιότερης μεταπτυχιακής 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 ανακλαστικές επιφάνειες. Στα τοιχώματα υπάρχει η δυνατότητα εύκολης τοποθέτησης και αφαίρεσης λαμπτήρων τύπου PL-S 2p κουμπώματος G23. 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 3.2. Φωτοκαταλυτικής διάταξη

Η μέτρηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Zetasizer της Malvern.

Οι δοκιμές απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (U-5100 Hitachi) και μέσω του ειδικού λογισμικού UV Solutions.

Τα δείγματα των νανοσωματιδίων υποβλήθηκαν σε δοκιμές με τη χρήση της συσκευής περίλθασης ακτίνων Χ, Bruker D8 Focus με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54060$ και με βήμα 0,05 μέσω της τεχνικής της μεθόδου κόνεως όπου τα δείγματα έχουν κονιοποιηθεί μέχρι να γίνουν πολύ μικρής διαμέτρου κοκκοί.

3.2 Σύνθεση α) νανοσωματιδίων (ΝΣ)CdS και β) νανοσωματιδίων (ΝΣ)CdS-TiO₂ με χρήση υπερήχων.

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ΝΣ CdS και ΝΑ CdS-TiO₂ βασίστηκε στην εργασία του Narjas Ghows et al. [88].

A) Για την διαδικασία σύνθεσης παρασκευάστηκαν αρχικά δύο πρόδρομα διαλύματα όπου οι απαραίτητες ποσότητες ζυγίζονται σε μικροζυγό ακριβείας. Όλα τα αντιδρώντα αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία επεξεργασία. Επιλέχτηκε η αναλογία mol TiO₂ /CdS ίση με 2,5. Για την παρασκευή του πρώτου πρόδρομου διαλύματος

χρησιμοποιήθηκε ένα ποτήρι ζέσεως των 20ml και ζυγίστηκαν 0,2106g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chempur99,9%), τα οποία διαλύθηκαν σε 10 ml απεσταγμένου H_2O . Για την παρασκευή του δεύτερου πρόδρομου διαλύματος, μετρήθηκαν 0,6ml αιθυλενοδιαμίνης (Merck99%) με τη χρήση πιπέτας και 40ml απεσταγμένου H_2O το οποίο πρέπει να διατηρηθεί στους 15 °C και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως . Στην συνέχεια σαυτό το δεύτερο πρόδρομο διάλυμα προστίθεται 0,2ml CS_2 (Fluka , purum $\geq 95\%$) αφήνεται σε λουτρό υπερήχων προς ανάδευση για 2 λεπτά [48]. Μετά τη πάροδο 10 λεπτών όπου η θερμοκρασία έχει φτάσει στους 35°C το αιώρημα είναι λευκό προστίθεται το πρώτο πρόδρομο διάλυμα και ηχοβολείται για 30 λεπτά Με τη πάροδο των 30 λεπτών η θερμοκρασία έχει φτάσει τους 70 °C. Το διάλυμα –αιώρημα έχει γίνει υποκίτρινο στο χρόνο των 5 λεπτών και στο τέλος του χρόνου των 30 λεπτών κιτρινίζει. Εκείνη τη χρονική στιγμή έχουν συντεθεί τα νανοσωματίδια CdS.

Σαυτό το σημείο απομακρύνουμε το ηχόδιο και φυγοκεντρούμε το αιώρημα στις 3000 στροφές , ακολουθεί έκπλυση με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη για δύο φορές .

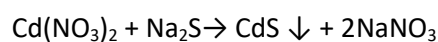
B) Ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τη σύνθεση των ΝΣ CdS-TiO₂ , μέχρι αυτό το σημείο , απλά προστίθεται 0,4 ml TTIP (Titanium(IV) isopropoxide) (Aldrich97%) γιατί επιλέχτηκε η αναλογία mol TiO₂ /CdS ίση με 2,5. Το διάλυμα ηχοβολείται για 1,5 της ώρας όπου το διάλυμα παραμένει στους 70-73°C. Ισχύουν οι ίδιες συνθήκες φυγοκέντρωσης και έκπλυσης με τα νανοσωματίδια CdS όπως αναφέρθηκαν παραπάνω.

Τα ΝΣ CdS και τα ΝΑ CdS- TiO₂ ξηραίνονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [88]

3.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ) ZnO και νανοσωματιδίων (ΝΣ) ZnO-CdS με χρήση υπερήχων.

Το πείραμα σύνθεσης των ΝΣ ZnO- CdS βασίστηκε στην εργασία του I. Zgura et al. [89]. Αρχικά συνθέτονται νανοσωματίδια CdS. Για τη σύνθεση αυτή ζυγίστηκαν 3,0842 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chempur99,9%) και διαλύονται σε 10 ml απεσταγμένο H_2O (Δ1), στη συνέχεια ζυγίζονται 0,78g $\text{Na}_2\text{S}(\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 30% σε Na_2S Chem-Lab NV) τα οποία διαλύονται σε 10 ml απεσταγμένο H_2O (Δ2). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το διάλυμα Δ2 προστίθεται σταγόνη στο διάλυμα Δ1 υπό συνεχή ανάδευση μετά από 30 λεπτά σχηματίζονται 0,01mol CdS ή 1,4441g CdS τα οποία συλλέγονται με φυγοκέντρωση ξεπλένονται δύο φορές με απεσταγμένο H_2O και ξηραίνεται στους 100 °C για 2 ώρες [89,90] .

Η αντίδραση σύνθεσης του CdS είναι η ακόλουθη :



Επιλέγεται η αναλογία 5% w/w ZnO /CdS άρα προστίθεται 0,072g ZnO() στη ποσότητα 1,4441g CdS που έχουμε παραλάβει από το προηγούμενο πείραμμα σε 20 ml ml απεσταγμένο H₂O. Με ανάδευση του αιωρήματος για 30 min παραλαμβάνεται ZnO /CdS σε αιώρημα. Ξηραίνεται σε φούρνο στους 100 °C για 2ώρες[91,92].

3.4 Σύνθεση ΝΣ Au

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ΝΣ Au βασίστηκε στην εργασία του Anand Gole et al. [93]. Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Au χρησιμοποιήθηκαν τρία πρόδρομα διαλύματα. Για το πρώτο διάλυμα ζυγίστηκαν 0,182 g CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)(VWR Prolabo) και διαλύθηκαν σε 25ml απεσταγμένο H₂O με ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Το δεύτερο πρόδρομο διάλυμα παρασκευάζεται με τη διάλυση προζυγισμένων 4,25 mg HAuCl₄ (Sigma-Aldrich ≥49% σε Au) σε 25 ml απεσταγμένο H₂O με μαγνητική ανάδευση. Τα δύο αυτά διαλύματα αναμιγνύονται υπό ανάδευση και στο διάλυμα που έχει προκύψει προστίθεται το τρίτο πρόδρομο διάλυμα το οποίο παρασκευάστηκε με τη διάλυση 1,135 mg NaBH₄ (Merck) σε 3 ml απεσταγμένο H₂O σε θερμοκρασία 0-4 °C που επιτυγχάνεται με τη χρήση υδατόλουτρου. Το τελικό διάλυμα που περιέχει τα νανοσωματίδια Au είναι χρώματος καφεκόκκινου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετά την πάροδο 30 λεπτών. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε για τη χρήση του στην ενσωμάτωση σε CdS -TiO₂. Είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται σε άμεσο χρόνο από τη Παρασκευή του γιατί με τη παραμονή διαπιστώνεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων και το χρώμα του διαλύματος πλησιάζει το κοκκινο[93].

3.5 Σύνθεση ΝΣ CdS-TiO₂ -Au

Η συνταγή που ακολουθείται βασίζεται στην εργασία του Tian Lv et al. με την παραλλαγή του ότι το CdS-TiO₂ λαμβάνεται από προηγούμενο πείραμμα που παρασκευάστηκε άρα ζυγίζονται 0,2083g CdS-TiO₂ που συντέθηκαν στο 4.2.β και προστίθενται υπό μαγνητική ανάδευση στο διάλυμα του Au που συντέθηκε στο 4.4. Εφόσον ομογενοποιηθεί το διαλυμα οδηγείται στο φούρνο/πυραντήριο στους 150 °C για 10 λεπτά. Στη συνέχεια παραμένει στους 60 °C για 24 ώρες. Το δείγμα συλλέγεται για τη παραπέρα χρήση.

3.6 Σύνθεση νανοσωματιδίων (ΝΣ)TiO₂ με χρήση υπερήχων

Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης των ΝΣ TiO₂ βασίστηκε στην εργασία του Narjas Ghows et al. [88]. Με βάση αυτή τη συνταγή σε 50 ml απεσταγμένο H₂O προστίθεται στάγδην 1 ml TTIP και ηχοβολείται για 1,5 ώρες. Η θερμοκρασία στην αρχή της διαδικασίας είναι 25 °C και στο τέλος όπου έχουν σχηματιστεί (ΝΣ) TiO₂ έχει φτάσει τους 70 °C Δεν έχει γίνει η χρήση κάποιου μέσου ψύξης.

3.7 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 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 ακτινοβολία του υδατικού διαλύματος ρύπου παρουσία καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω σχέση :

$$Degradation \% = [1 - A_i/A_0] \times 100 \quad (3.1)$$

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

Σύμφωνα με το μοντέλο L – H προκύπτει το διάγραμμα σημείων :

$$f(\ln A_0/A_i) = irradiation \ time \quad (3.2)$$

Το κάθε σημείο αντιστοιχεί σε έναν όρο $\ln A_0/A_i$ σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβολίας 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 1ης 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 στο σκοτάδι. Ως φωτοκαταλυτικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία, τύπου Borco 3.3 όγκου 50ml, διαπερατά από τη UV ακτινοβολία. Έπειτα παρασκευάζεται το διάλυμα / αιώρημα καταλύτη – ρύπου αναμιγνύοντας κάθε φορά συγκεκριμένη ποσότητα 2mg και είδος καταλύτη Για κάθε πείραμα η ποσότητα του ρύπου καθώς και η απόσταση των δοχείων από την φωτεινή πηγή παρέμειναν σταθερά, στα 50 ml και 12 cm αντίστοιχα και η παράμετρος που διαφέρει είναι το είδος του καταλύτη.

Κάθε παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο για φωτοβολία με UV (400-800nm) χρησιμοποιώντας κατάλληλους λαμπτήρες . Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα

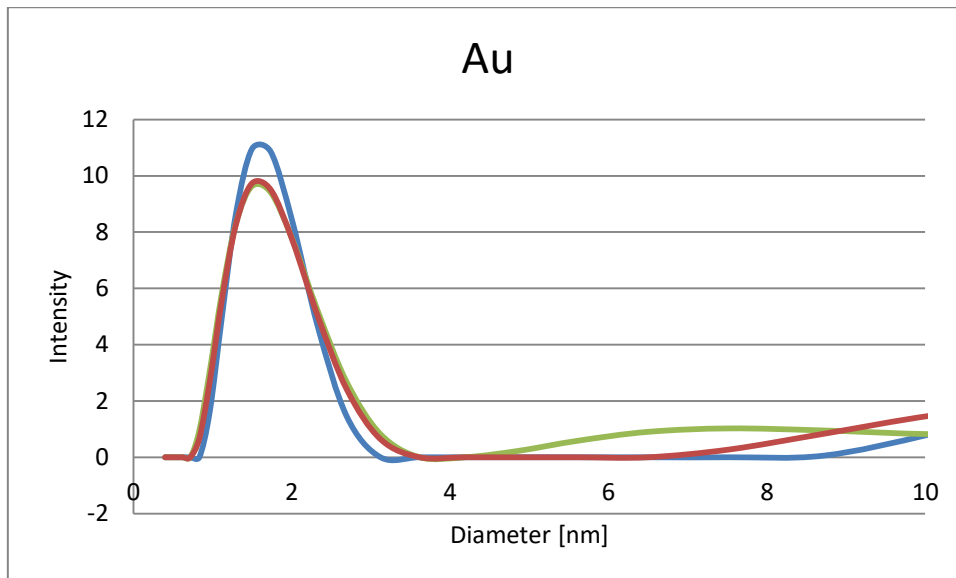
διαλύματα προς φωτοκατάλυση αναδεύονται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για 15 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση και μέγιστη δυνατή προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Έπειτα τοποθετούνται μέσα στο φωτοκαταλυτικό θάλαμο ο οποίος σφραγίζει και κατά την διάρκεια των πειραμάτων βρίσκονται υπό συνεχή μέτρηση ανάδευση. Πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης – dark, έπειτα από 15 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, μέσω 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 μέσω του ειδικού λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης σαρώνοντας από 800-400nm. Έπειτα από κάθε μέτρηση το περιεχόμενο της κυβέτας επανατοποθετείται εντός του φωτοκαταλυτικού δοχείου για την συνέχιση του πειράματος. Τελικά η παρακολούθηση ειδικού λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης σαρώνοντας από 800-400nm.

Η παρακολούθηση της πτώσης της μέγιστης κορυφής απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης δίνει το βαθμό αποχρωματισμού - αποδόμησης του ρύπου. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτουν τα φάσματα απορρόφησης κάθε παραμετρικής μελέτης, ενώ σύμφωνα με την σχέση (3.1) και (3.2) που δόθηκαν παραπάνω προκύπτουν τα γραφήματα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβολήσης .

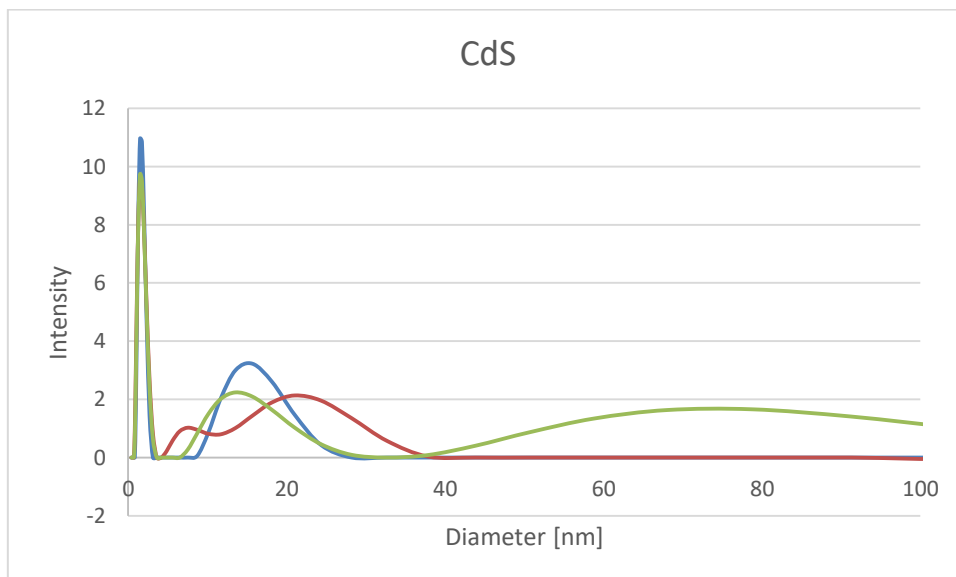
Κεφάλαιο 4 Χαρακτηρισμός σωματιδίων

A) Χαρακτηρισμός μεγέθους σωματιδίων

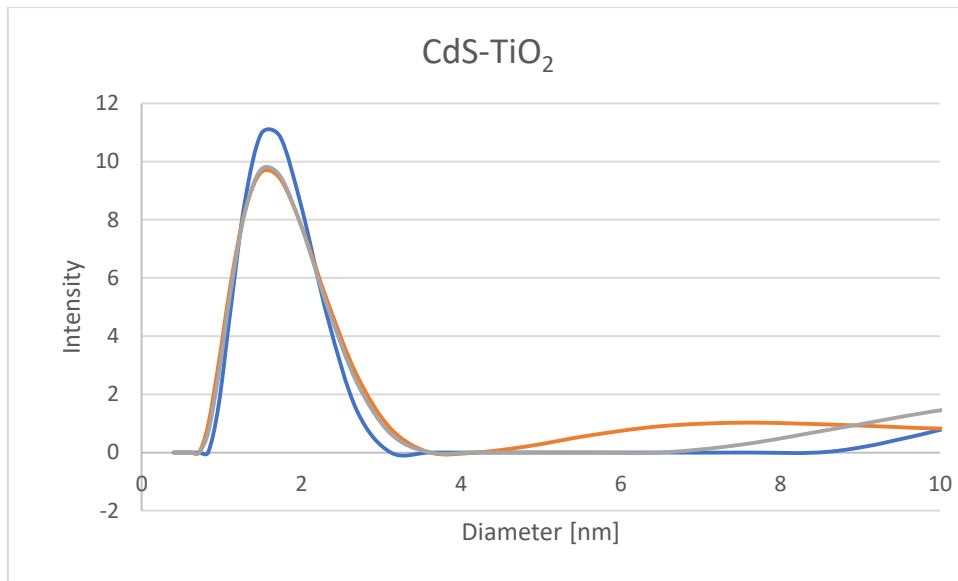
Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα διαγράμματα που λαμβάνονται για το χαρακτηρισμό του μεγέθους των σωματιδίων με βάση τη διάμετρό τους.



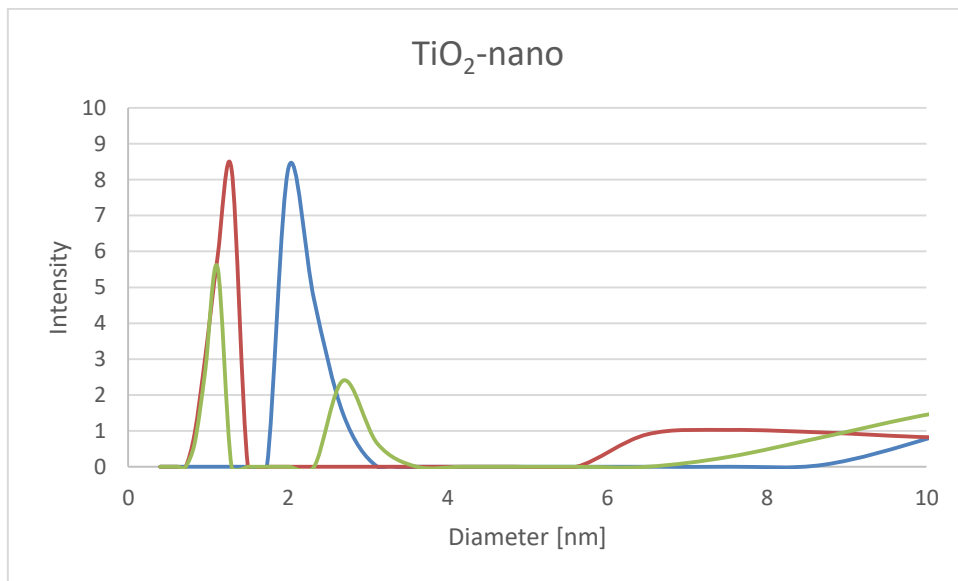
Γράφημα 4.1: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων Au με βάση τη διάμετρο.



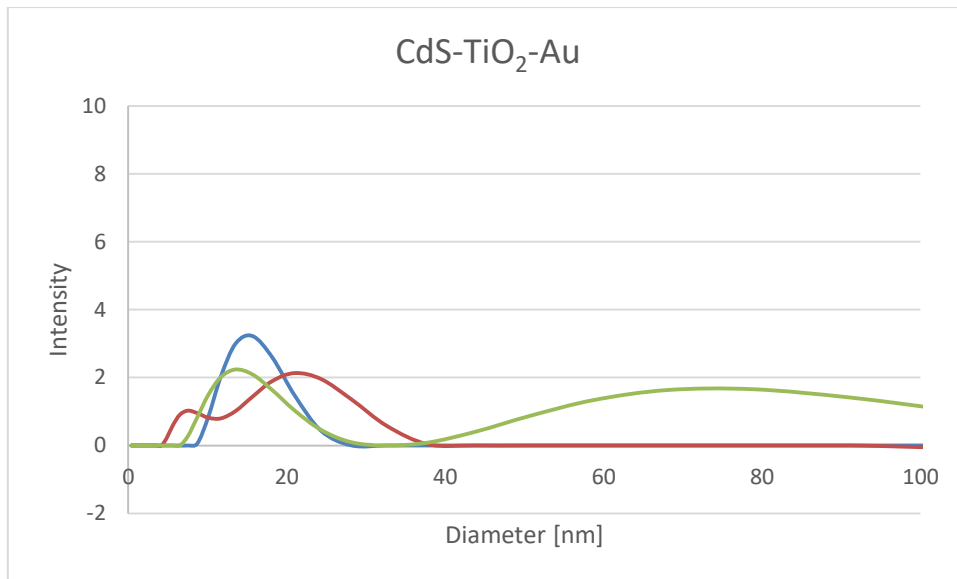
Γράφημα 4.2: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων CdS με βάση τη διάμετρο.



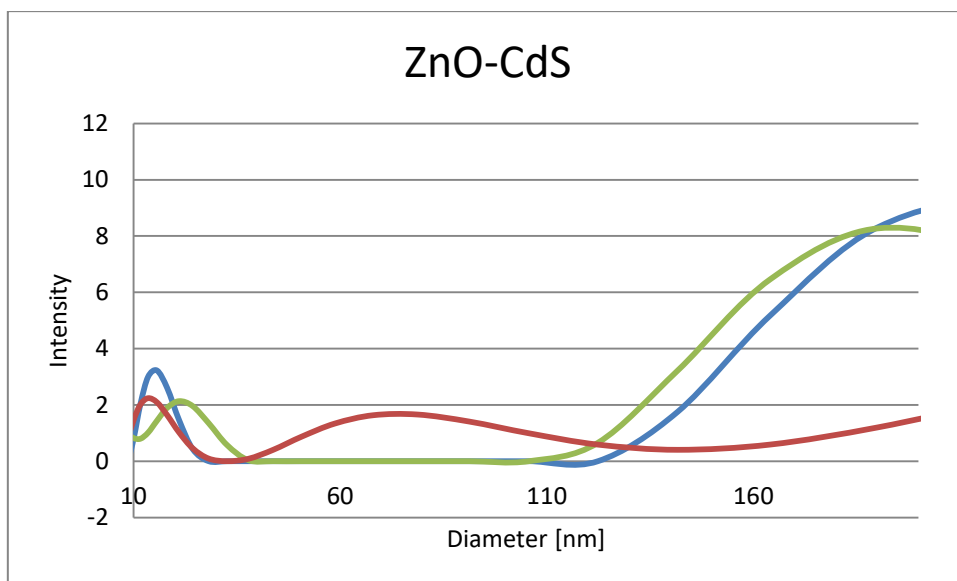
Γράφημα 4.3: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων CdS-TiO₂ με βάση τη διάμετρο.



Γράφημα 4.4: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων TiO₂ Nano με βάση τη διάμετρο.



Γράφημα 4.5: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων CdS-TiO₂-Au με βάση τη διάμετρο.



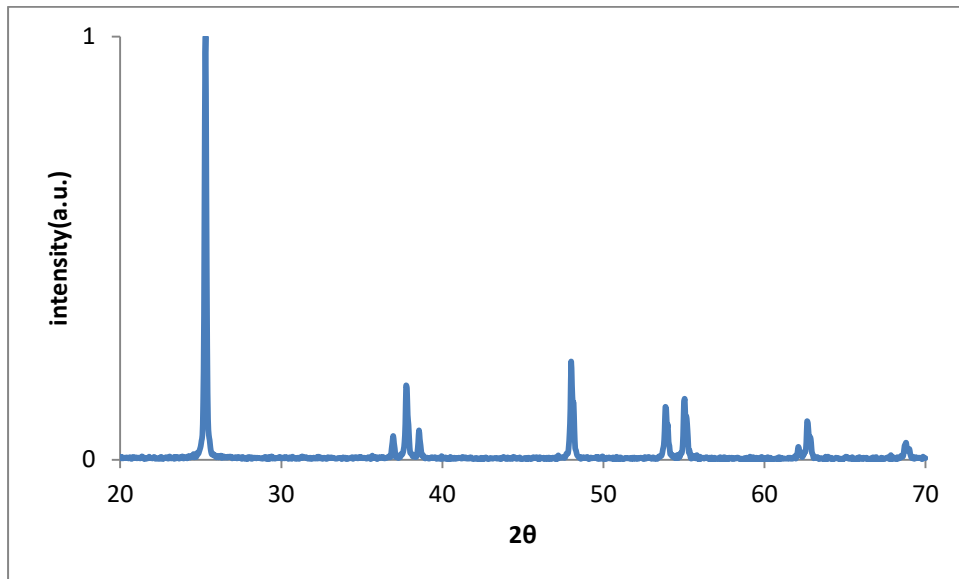
Γράφημα 4.6: Μελέτη σταθερότητας διασποράς του μεγέθους των σωματιδίων ZnS-CdS με βάση τη διάμετρο.

Πίνακας 4.1: Πίνακας Διασποράς Μεγέθους των Σωματιδίων με βάση τη Διάμετρο.

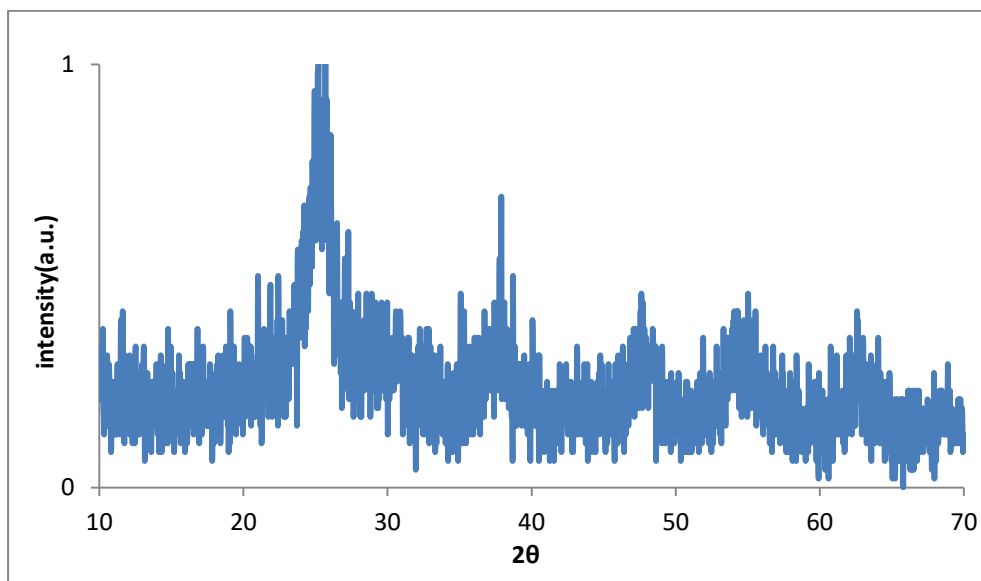
ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ(nm)
Νανოსωματίδια CdS	17-20
Νανოსωματίδια TiO ₂	1-4
Νανοςωματίδια Au	1.9-2.0
Νανοςωματίδια CdS-TiO ₂	19-27
Νανοςωματίδια CdS-ZnO	10-110
Νανοςωματίδια CdS-TiO ₂ -Au	5-40

Βάσει του Παραπάνω Πίνακα 4.1 τα σωματίδια που έχουν συντεθεί είναι σε νάνο κλίμακα.

Β) Χαρακτηρισμός σωματιδίων με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ(XRD).

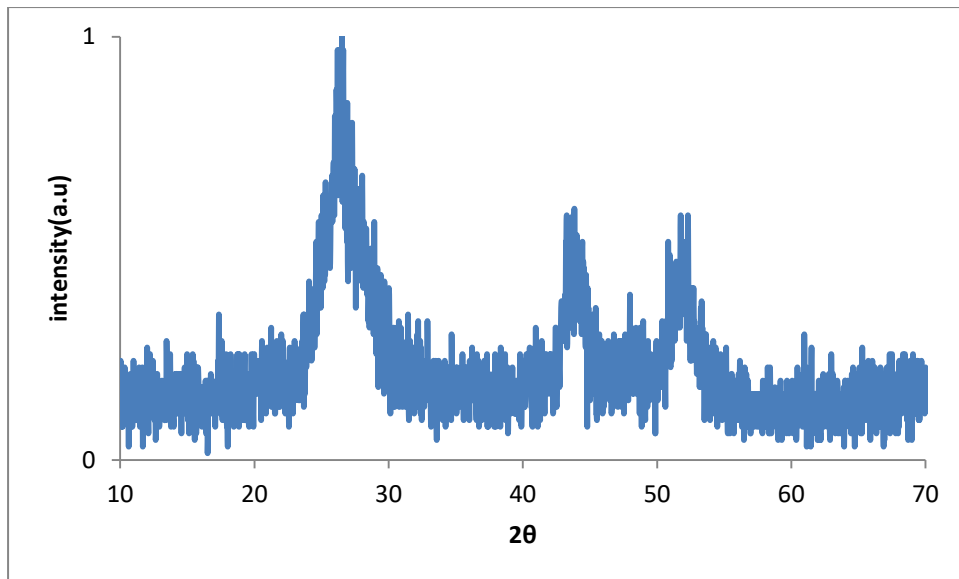


Γράφημα 4.7: Φάσμα PXRD TiO₂Kronos.

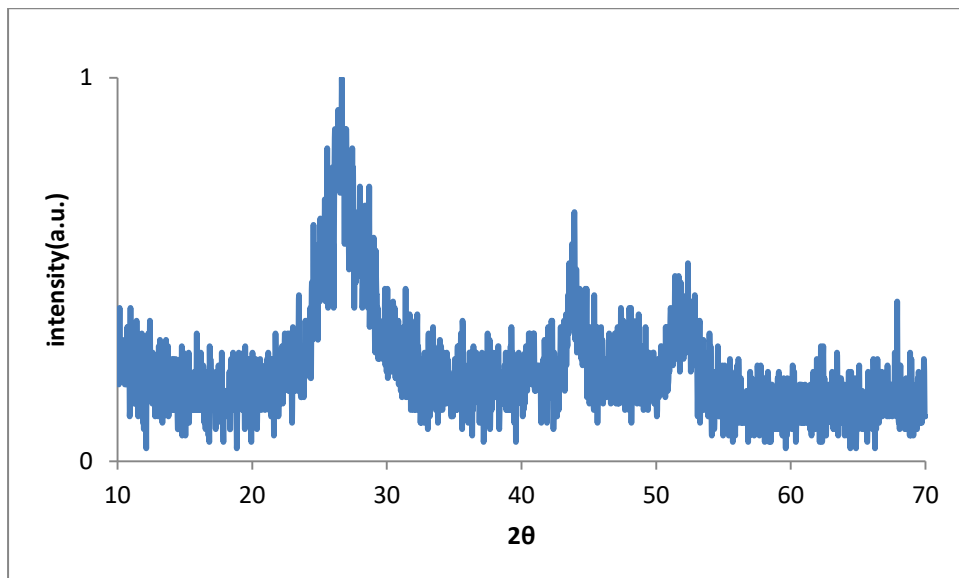


Γράφημα 4.8: Φάσμα PXRD nano TiO₂.

Τα παραπάνω γραφήματα αναφέρονται στις τιτανίες και παρουσιάζουν ανάλογες κορυφές. Η διαφορά τους εντοπίζεται στη κλίμακα μεγέθους, η Τιτανία Kronos1077 είναι μικρο κλίμακας και η συντιθέμενη TiO₂ νάνο κλιμακας που δικαιολογεί και το θόρυβο στις κορυφές του φάσματος.



Γράφημα 4.9: Φάσμα PXRD CdS.



Γράφημα 4.10: Φάσμα PXRD CdS-TiO₂.

Τα παραπάνω 4.9 και 4.10 γραφήματα παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές για έχουν ως μήτρα το CdS αλλά στο γράφημα 4.10 που υπάρχει και η TiO₂ έχουμε μία κορυφή στις 27^ο περίπου που αναφέρεται στη τιτανία βιβλιογραφικά ενώ του CdS αναφέρεται 28,4^ο.

Τα Φάσματα PXRD μας υποδεικνύουν ότι τα δείγματα των CdS-TiO₂, CdS, nano TiO₂ είναι σε νάνο κλίμακα ενώ η TiO₂ κρυσταλλίτιο είναι σε μικρο κλίμακα. Με τη χρήση της εξίσωσης του

$$\text{Scherrer } \tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Κ:σταθερά με βάση τη δομή του κρυστάλλου, $\kappa \approx 0,9$.

λ :μήκος κύματος X-Ray ,πηγή Cu άρα $\lambda=0.154060$

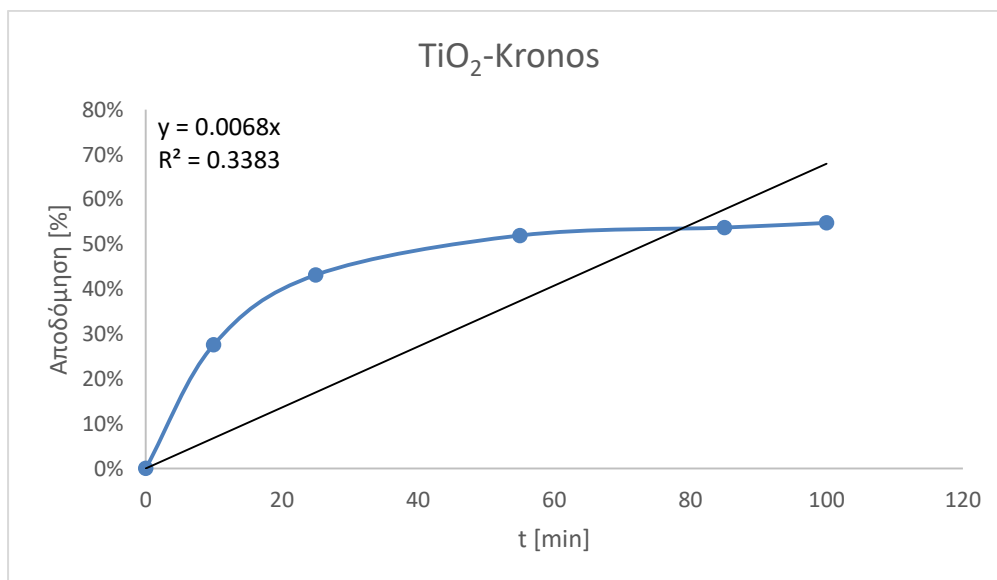
β :FWHM | θ :γωνία Bragg

υπολογίζω ότι η διάμετρος των nano TiO_2 είναι 3,25nm, της TiO_2 Kronos 407 nm ,του CdS 20,5nm ,και του CdS- TiO_2 21,5nm.

Κεφάλαιο 5. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών

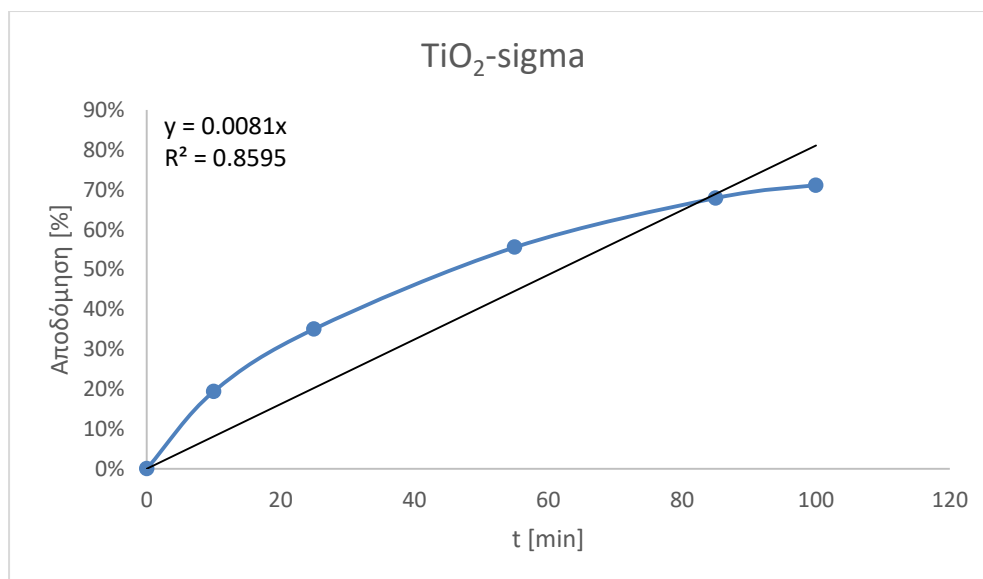
5.1 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου (MB) με UV ακτινοβολία

α) MB με TiO_2 (Kronos) Εμπορική Τιτανία σε μικροκλίμακα



Γράφημα 5.1: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη TiO_2 -Kronos σε συνάρτηση με το χρόνο.

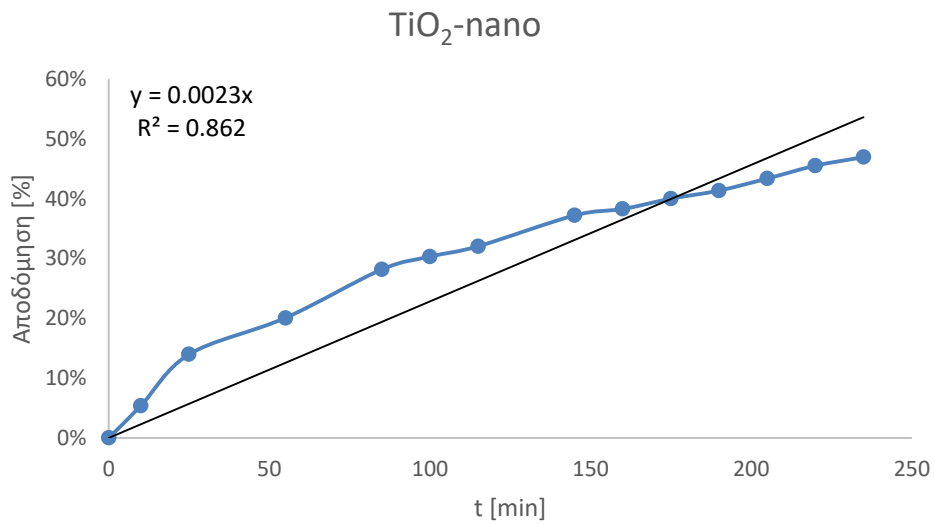
Το γράφημα που παρατίθεται μας υποδεικνύει ότι η μικρομετρική τιτανία αποδομείται σε ποσοστό 50%. Η αύξηση του ποσοστού αποδόμησης ξεκινά απότομα γραμμικά αρχικά και φτάνει σε ένα πλατό μετά από 100 min.

β) MB με TiO_2 (Sigma) Τιτανία Εμπορική τιτανία σε νανοκλίμακα

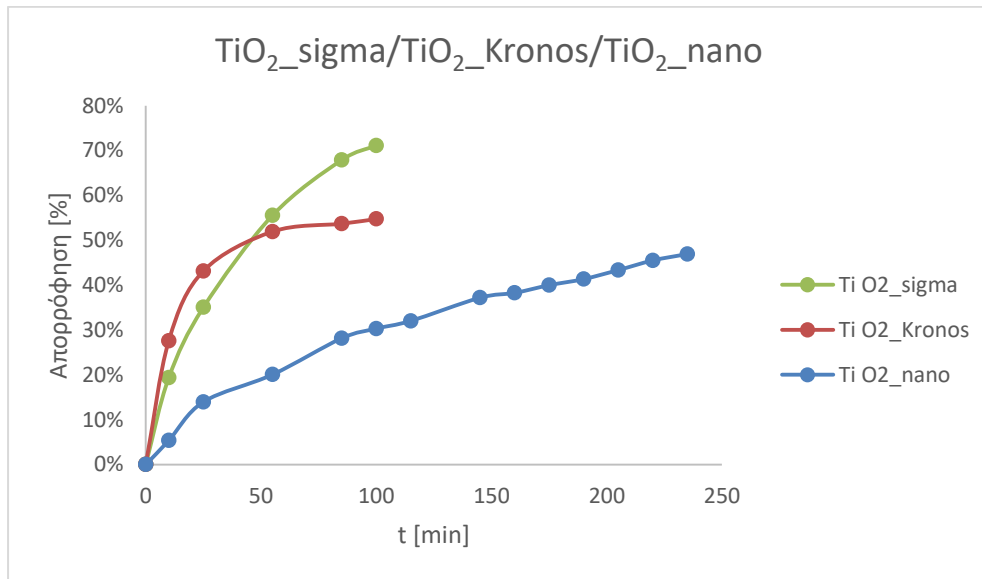
Γράφημα 5.2: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη TiO_2 -sigma σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το γράφημα της αποδόμησης της νανομετρικής εμπορικής τιτανίας μας δείχνει ότι αυξάνεται γραμμικά από την έναρξη του πειράματος και φτάνει το 70 % στο χρόνο των 100 min όπου και σταματά η ακτινοβολήση.

γ) MB με TiO_2 Τιτανία σε νανοκλίμακα



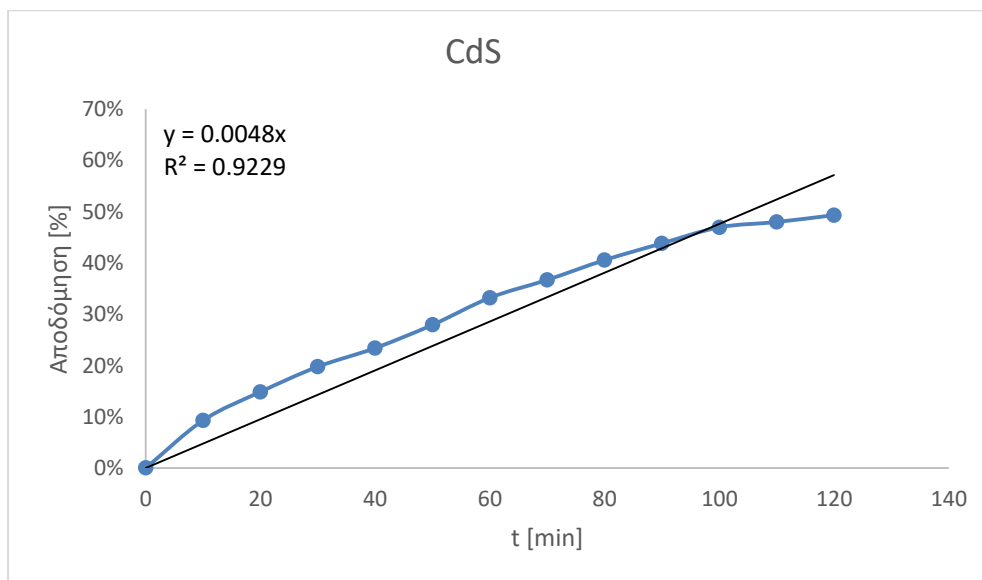
Γράφημα 5.3: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη TiO_2 -nano σε συνάρτηση με το χρόνο.



Γράφημα 5.4: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτες TiO_2 -nano, TiO_2 -kronos και TiO_2 -sigma σε συνάρτηση με το χρόνο.

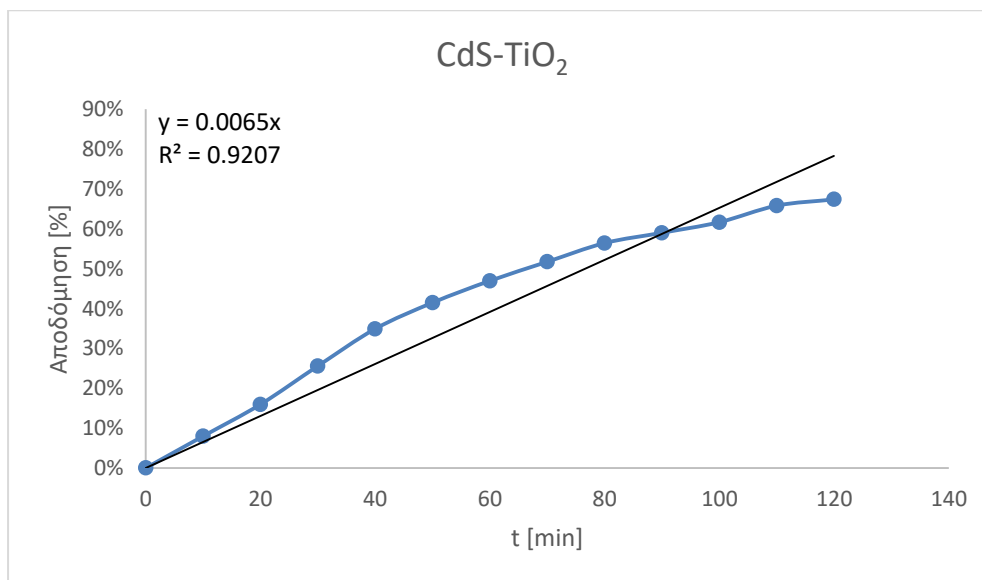
Τα παραπάνω γραφήματα 5.1-5.4 έχουν ληφθεί από την παρακολούθηση της ακτινοβόλησης 50 ml διαλύματος MB στο οποίο έχουν προστεθεί 2mg της καθεμίας τιτανίας κατά περίπτωση. Πρόκειται για δύο τιτανίες εμπορικές kronos (μικροκλίμακας), sigma (νανοκλίμακας) και τιτανίας νανοκλίμακας που παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στη παραπάνω πειραματική διαδικασία. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα αποδόμησης του δείγματος νανοτιτανίας (sigma Degusa) είναι 70% ενώ με τη τιτανία (kronos) μικροκλίμακας είναι 50% στον ίδιο χρόνο των 100 min. Αναμενόμενο αποτέλεσμα γιατί η δραστική επιφάνεια της ουσίας σε νανοκλίμακα είναι μεγαλύτερη και η δράση αμεσότερη.

δ) MB με CdS σε νανοκλίμακα



Γράφημα 5.5: Ποσοστό αποδόμησης του διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη CdS σε συνάρτηση με το χρόνο.

Ακολουθώντας τη πειραματική διαδικασία διαβιβάζονται 2mg νανοσωματιδίων CdS σε 50ml διάλυματος Methylene Blue και ακτινοβολούνται με ακτινοβολία UV για χρονικό διάστημα 120 min. Σύμφωνα με το διάγραμμα η αποδόμηση του MB ξεκινά από την αρχή όπως ακτινοβολήσης και συνεχίζεται με τη πάροδο του χρόνου μέχρι τη μέγιστη αποδόμηση της χρωστικής που επιτυγχάνεται με αυτό το σωματίδιο στο χρόνο των 120 min και είναι όπως τάξης του 50%. Η χρωστική MB έχει αποχρωματιστεί σημαντικά όπως φαίνεται και στη φωτογραφία που παρατείνεται πριν και μετά την ακτινοβολήση.

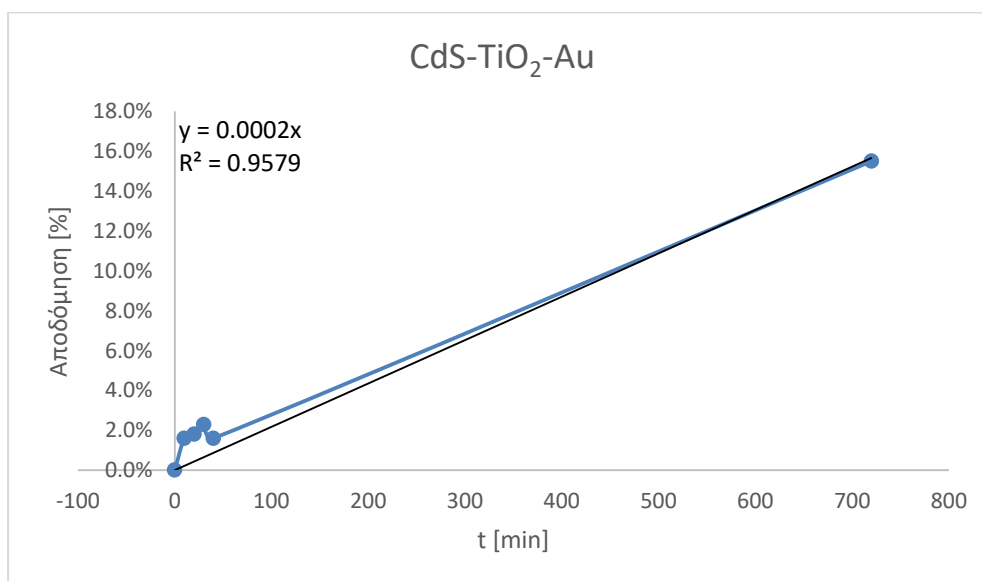
ε) MB με CdS-TiO₂ σε νανοκλίμακα

Γράφημα 5.6: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη CdS-TiO₂ σε συνάρτηση με το χρόνο.

Σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία διαβιβάζονται 2mg νανοσωματιδίων CdS-TiO₂ σε 50ml διαλύματος Methylene Blue και ακτινοβολούνται με ακτινοβολία UV για χρονικό διάστημα 120 min. Το διάγραμμα δείχνει την αποδόμηση του MB ξεκινά από την αρχή της ακτινοβολήσης και συνεχίζεται με τη πάροδο του χρόνου μέχρι τη μέγιστη αποδόμηση της χρωστικής που επιτυγχάνεται με αυτό το σωματίδιο στο χρόνο των 120 min και είναι της τάξης του 70% .Η χρωστική MB έχει αποχρωματιστεί σημαντικά όπως φαίνεται και στη

φωτογραφία που παρατείνεται και δείχνει τη μεταβολή του χρώματος πριν και μετά την ακτινοβολή.

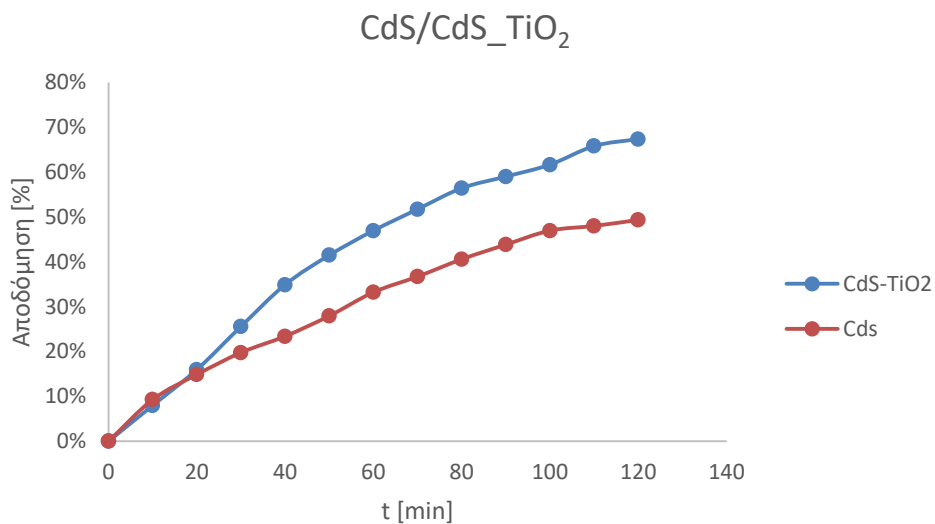
στ) MB με CdS-TiO₂ nano-Au



Γράφημα 5.7: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη CdS-TiO₂-Au σε συνάρτηση με το χρόνο.

Σε αυτό το πείραμα το CdS είναι διακοσμημένο με TiO₂ και με νανοσωματίδια Au και σε ποσότητα 2 mg προστίθεται σε 50 ml διαλύματος MB όπως και στις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες. Το γράφημα δείχνει ότι τα νανοσωματίδια Au ουσιαστικά επιβραδύνουν τη διαδικασία αποδόμησης της χρωστικής. Αυτό το σωματίδιο αποδομεί σε

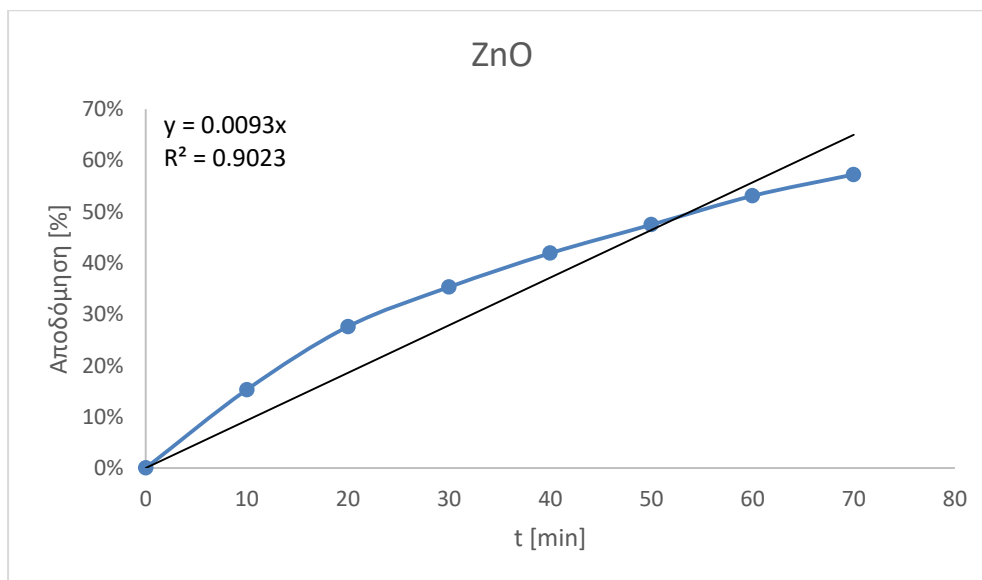
πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 2% τη χρωστική. Το γράφημα δείχνει επίσης ότι μια αποδόμηση της τάξης 16% απαιτούν χρόνο 13 ωρών .



Γράφημα 5.8: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτες CdS και CdS-TiO₂ σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το γράφημα 5.8 απεικονίζει τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης του MB με το σουλφίδιο CdS καθώς και του ίδιου σουλφιδίου CdS διακοσμημένο με το TiO₂. Είναι ξεκάθαρο ότι το οξειδίο του μετάλλου επιδρά θετικά και ανεβάζει το ποσοστό αποδόμησης που παρουσιάζει το σουλφίδιο μόνο του δηλαδή από 50 % σε 70 %.

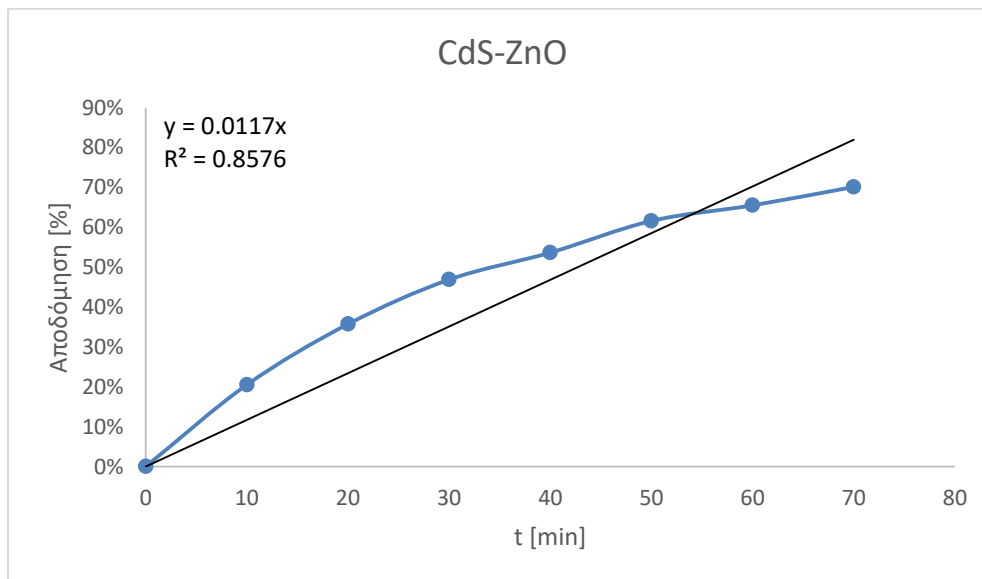
ζ) MB με ZnO σε νανοκλίμακα.



Γράφημα 5.9: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη ZnO σε συνάρτηση με το χρόνο.

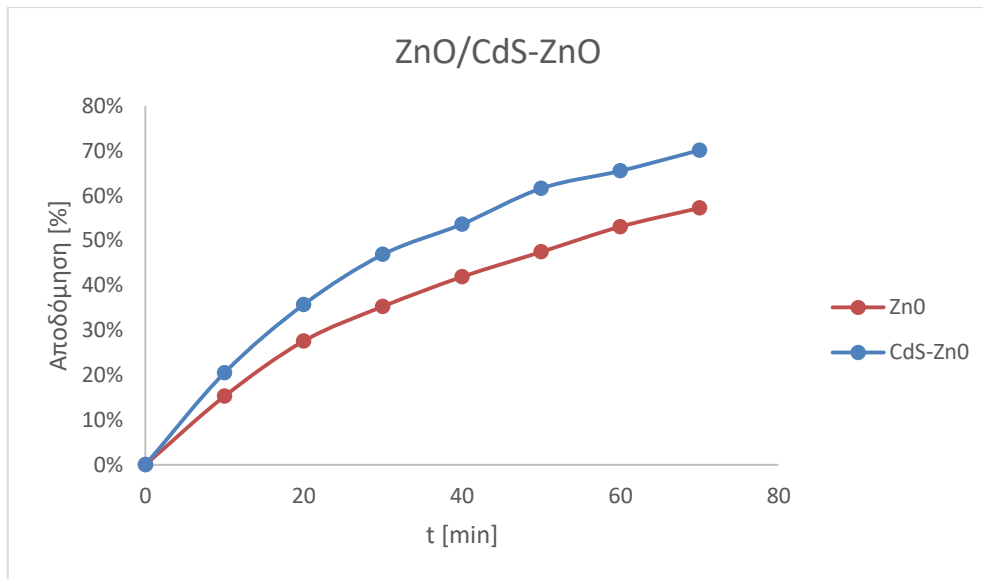
Το γράφημα έχει ληφθεί κατά την ακτινοβόληση του διαλύματος MB 50 ml με 2mg του σωματίδιου ZnO και παρατηρείται σε χρόνο 70 min αποδόμηση 55%. Το ποσοστό της απόδομησης αυξάνεται γραμμικά από την αρχή του χρόνου της ακτινοβόλησης.

η) MB με CdS-ZnO σε νανοκλίμακα



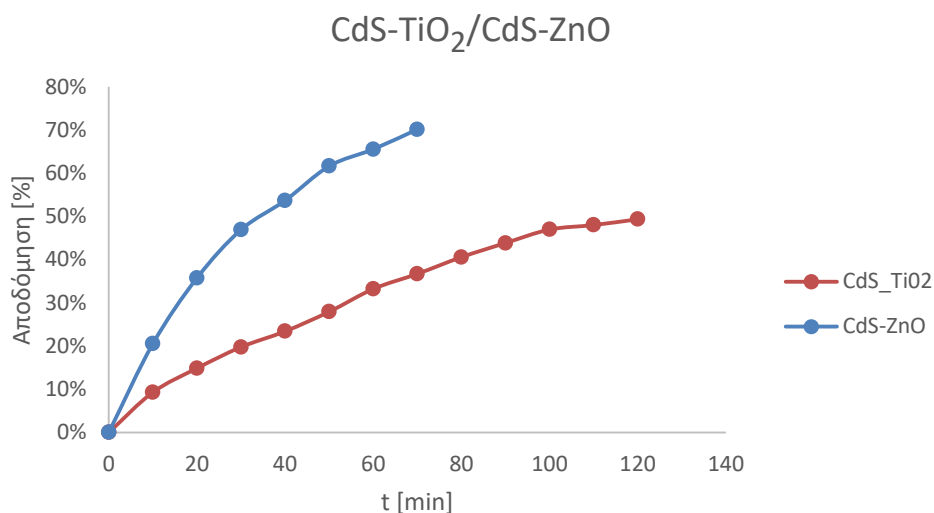
Γράφημα 5.10: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτη CdS-ZnO σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το παραπάνω γράφημα έχει ληφθεί κατά την ακτινοβόληση του διαλύματος MB 50 ml με 2mg του σωματίδιου CdS-ZnO και παρατηρείται σε χρόνο 70 min αποδόμηση 70%. Το ποσοστό της αποδόμησης αυτής αυξάνεται γραμμικά από την αρχή του χρόνου της ακτινοβόλησης.



Γράφημα 5.11: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτες ZnO και ZnO-CdS σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το γράφημα 5.11 δίνει το συγκριτικό φάσμα για τη αποδόμηση του MB με το οξείδιο ZnO και το σωματίδιο CdS –ZnO. Είναι φανερό ότι το διακοσμημένο σουλφίδιο είναι αποδοτικότερο σε σχέση με το απλό οξείδιο ως προς το βαθμό αποδόμησης της χρωστικής.



Γράφημα 5.12: Ποσοστό αποδόμησης διαλύματος Methylene Blue με καταλύτες CdS-TiO₂ και με ZnO-CdS σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το παραπάνω γράφημα δείχνει ότι το ZnO σε σχέση με το TiO₂ όταν διακοσμούν το CdS έχει καλύτερα αποτελέσματα στο ποσοστό αποδόμησης της χρωστικής εφόσον σε λιγότερο χρόνο έχει επιτύχει μεγαλύτερο ποσοστό.

Πίνακας 5.1: Πίνακας Αποτελεσμάτων Αποδόμησης του Methylene Blue με τα νανοσωματίδια.

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(min)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(%)
TiO ₂ Kronos	100	50
TiO ₂ Sigma	100	70
TiO ₂ Nano	100	45
TiO ₂ Nano	250	45
ZnO Nano	70	70
Νανοσωματίδια CdS	120	50
Νανοσωματίδια CdS- TiO ₂ Nano	120	70
Νανοσωματίδια ZnO	70	55
Νανοσωματίδια CdS -ZnO	70	70
Νανοσωματίδια CdS- TiO ₂ Nano-Au	100	2
Νανοσωματίδια CdS- TiO ₂ Nano-Au	46800	16

Πίνακας 5.2: Πίνακας Σύγκρισης Αποτελεσμάτων Αποδόμησης του Methylene Blue με τις μορφές Τιτανίας.

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(min)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(%)
TiO ₂ Kronos	100	60
TiO ₂ Sigma	100	70
TiO ₂ Nano	100	30

Πίνακας 5.3: Πίνακας Σύγκρισης Αποτελεσμάτων Αποδόμησης του Methylene Blue με CdS διακοσμημένου με τα ZnO και TiO₂ .

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(min)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ(%)
Νανοσωματίδια CdS	120	50
Νανοσωματίδια CdS- TiO ₂ Nano	120	70
Νανοσωματίδια CdS -ZnO	70	70

Στο Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα όλων των δειγμάτων σε χρόνο αποδόμησης και ποσοστό αποδόμησης.

Με βάση το πίνακα 5.2 τα δείγματα της τιτανίας παρουσιάζουν διαφορετικό ποσοστό αποδόμησης στον ίδιο χρόνο. Το καλύτερο ποσοστό αποδόμησης παρουσιάζει η τιτανία Sigma Degusa 70 % η οποία είναι σε νάνο κλίμακα. Η μικρο TiO_2 καθώς και η νάνο TiO_2 φτάνουν σε περίπου ίδιο ποσοστό αποδόμησης αλλά με μεγάλη διαφορά χρόνου της τάξης των 150 λεπτών. Η νάνο Sigma Degusa αποδομείται γρηγορότερα.

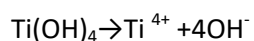
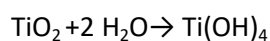
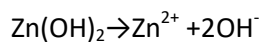
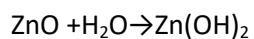
Με βάση το πίνακα 5.3 το ZnO ευνοεί την αποδόμηση σε σχέση με το TiO_2 όταν αυτό διακοσμή την επιφάνεια του CdS γιατί το ποσοστό 70% λαμβάνεται σε 70 min του CdS-ZnO έναντι 120 min που λαμβάνεται το ίδιο ποσοστό με το CdS-TiO_2 .

Αυτό που διαφαίνεται ξεκάθαρα είναι ότι η ύπαρξη του οξειδίου του μετάλλου ευνοεί την αποδόμηση σε σχέση με το απλό σωματίδιο του σουλφιδίου CdS γιατί στον ίδιο χρόνο δίνει καλύτερα ποσοστά αποδόμησης σε σχέση με το CdS χωρίς το οξύδιο.

Τα Νανოსωματίδια CdS-TiO_2 Nano-Au αυτά παρουσιάζουν πολύ χαμηλά ποσοστά δηλαδή ο Au επιβραδύνει κατά πολύ την αποδόμηση της χρωστικής. Στα πρώτα 100 λεπτά είναι της τάξης του 2%. Ενώ στις 13 ώρες περίπου παρουσιάζει ποσοστό της τάξης 16%.

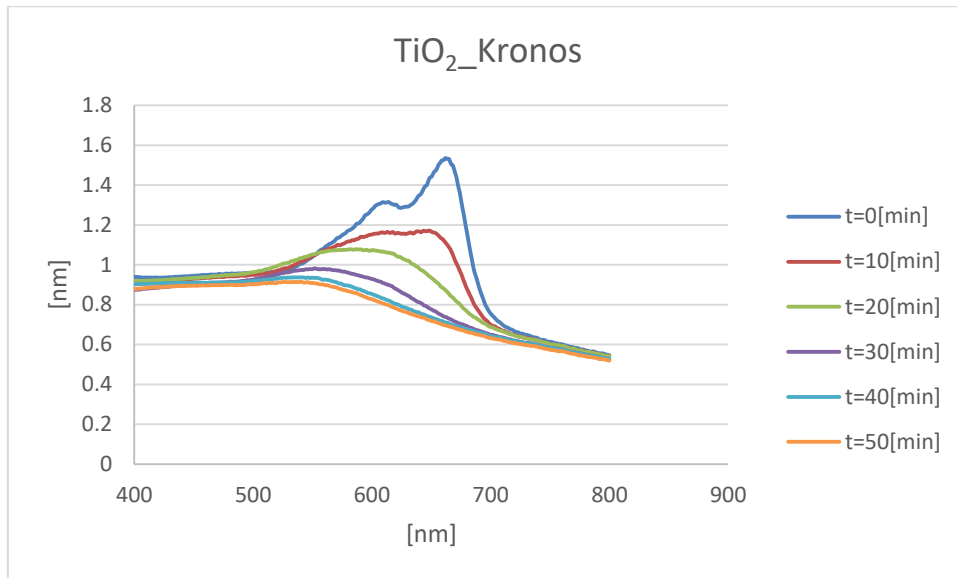
Το παραπάνω γράφημα δείχνει τη σύγκριση της αποδόμησης του διαλύματος του MB με CdS-ZnO και του διαλύματος του MB με CdS-TiO_2 όταν έχουν ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία UV. Το σωματίδιο CdS-ZnO έχει αποδόσει μεγαλύτερο ποσοστό σε μικρότερο χρονικό διάστημα δηλαδή σε χρόνο 70 min έχει αποδομηθεί κατά 70% ενώ το σωματίδιο CdS-TiO_2 στον ίδιο χρόνο δίνει 40% αποδόμηση και φτάνει σε χρόνο 120 min 55%.

Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα γιατί με την χρήση των οξειδίων των μετάλλων αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων των σχηματιζόμενων οξειδωτικών ριζών $\bullet\text{OH}$ που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό της χρωστικής (ειδική ενεργός επιφάνεια) όπου πραγματοποιούνται και οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν τελικά στην αποδόμηση του MB.



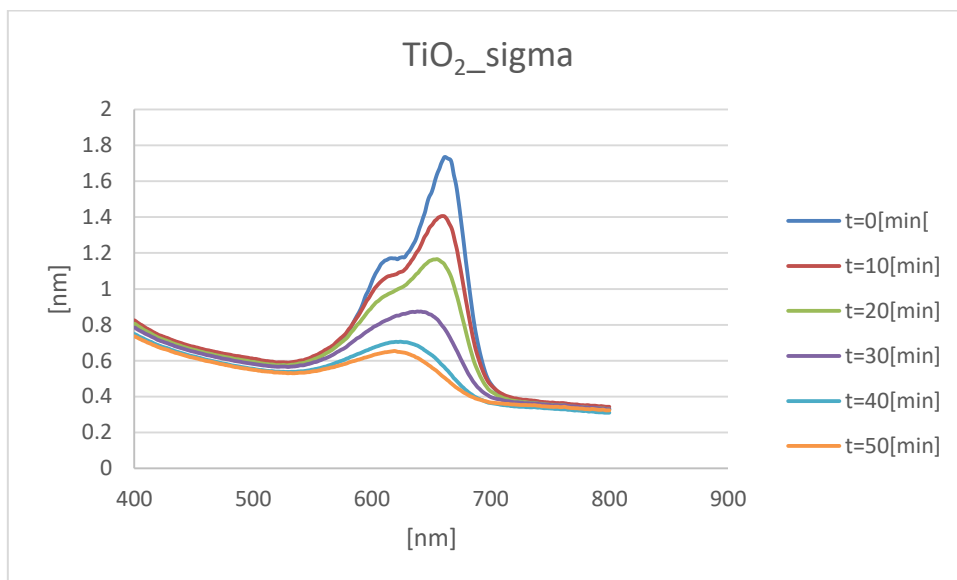
Τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζουν τα ποσοστά αποδόμησης του διαλύματος Methylene Blue έπειτα από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβολήσης με ακτινοβολία UV .

A)TiO₂-Kronos

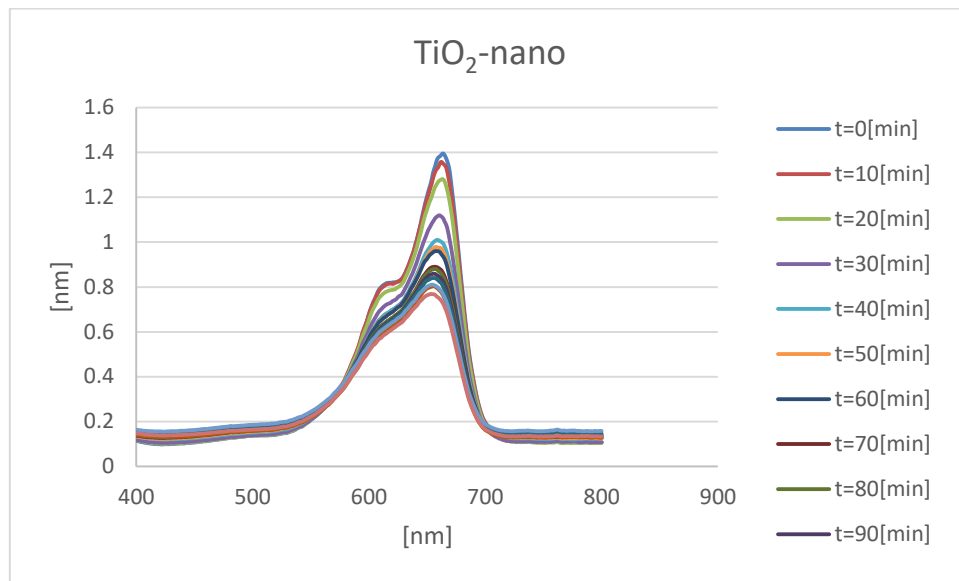


Γράφημα 5.13: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 50 min με καταλύτη TiO₂-Kronos.

B)TiO₂-Sigma

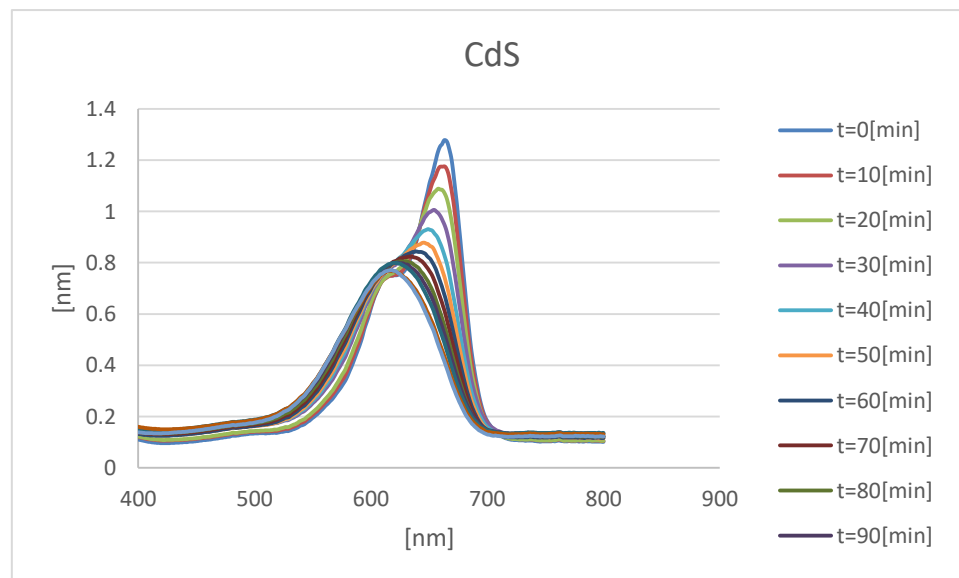


Γράφημα 5.14: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 50 min με καταλύτη TiO₂ - sigma.

Γ)TiO₂-nano

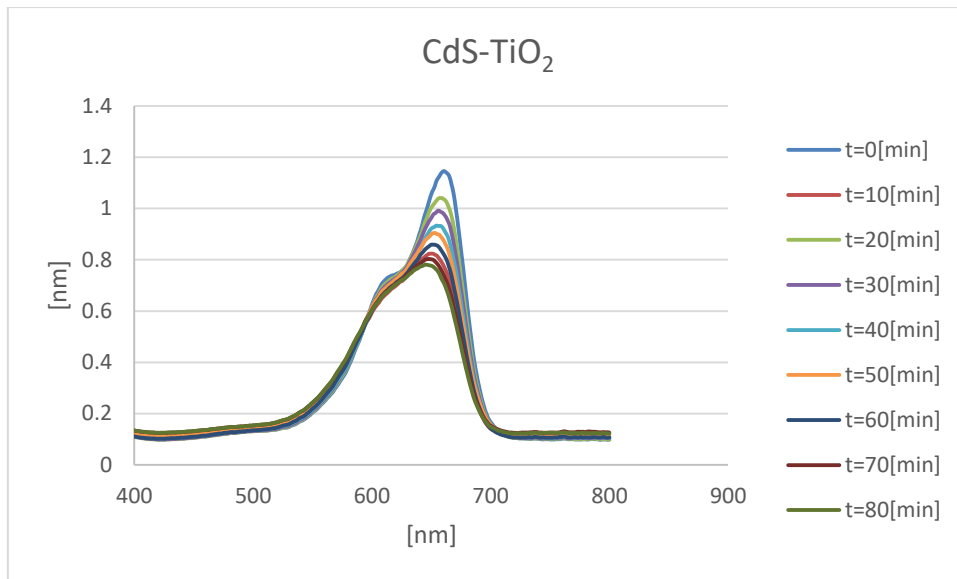
Γράφημα 5.15: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 90 min με καταλύτη TiO₂ – nano.

Δ)CdS



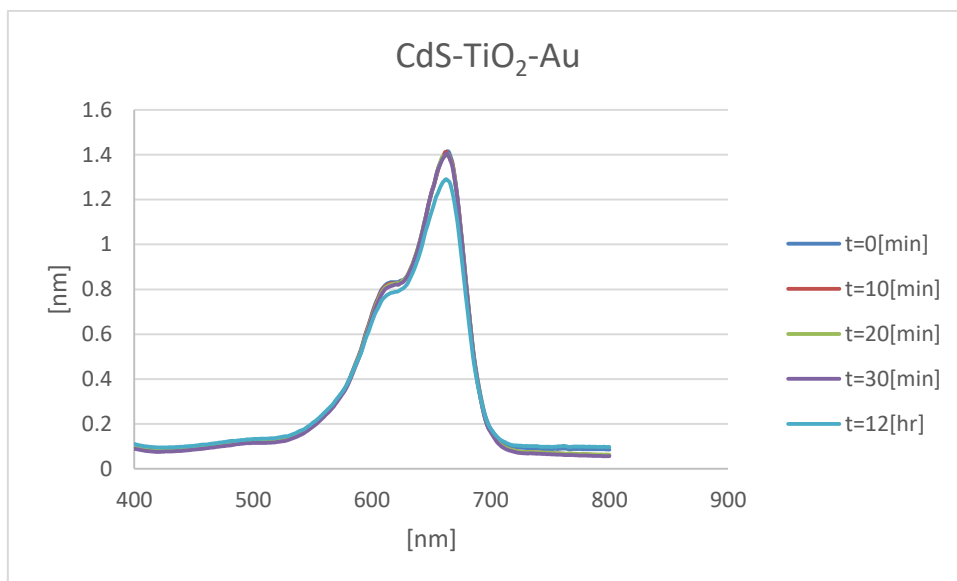
Γράφημα 5.16: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 90 min με καταλύτη CdS.

Ε)CdS-TiO₂



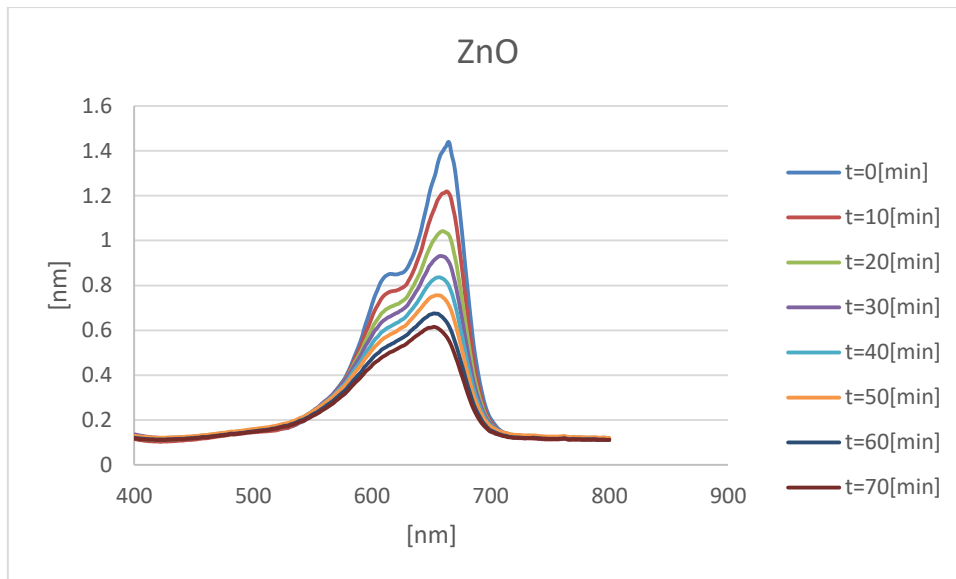
Γράφημα 5.17: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 80 min με καταλύτη CdS-TiO₂.

ΣΤ) CdS-TiO₂-Au



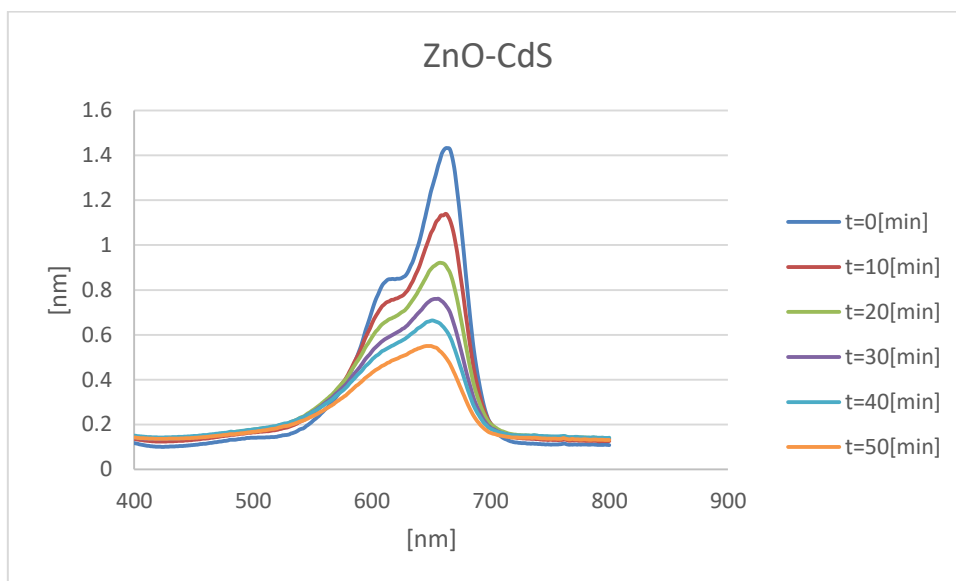
Γράφημα 5.18: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 12h με καταλύτη CdS-TiO₂-Au.

Ζ) ZnO



Γράφημα 5.19: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 70 min με καταλύτη ZnO.

Η) ZnO-CdS



Γράφημα 5.20: Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος του Methylene Blue έπειτα από 50min με καταλύτη ZnO-CdS.

Από τα Γραφήματα 5.13-5.20 φαίνεται πως η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δείκτη MB είναι στα 663-664nm, αλλά και η πτώση της κορυφής αυτής με τον χρόνο ακτινοβολήσης με UV, το οποίο επαληθεύει την θεωρία που έχει αναφερθεί και τα προηγούμενα πειράματα. Παρατηρείται επίσης ότι η μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του MB σε κάθε περίπτωση, μετά από

συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβολήσης. Αυτό οφείλεται και πάλι στην καταστροφή του ρύπου και στην έλλειψη του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος που αρχικά διαθέτει.

Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα καθώς με την χρήση των οξειδίων των μετάλλων αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων των σχηματιζόμενων οξειδωτικών ριζών •OH που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό του ρύπου (ειδική ενεργώς επιφάνεια) όπου πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν τελικώς στην αποδόμηση του MB.

5.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω έχουμε τη δυνατότητα να αποφανθούμε ότι στη παρούσα εργασία συντέθηκαν νανο σωματίδια ικανοποιητικού μεγέθους διαμέτρου τους.

Τα φάσματα XRD μας επιβεβαιώνουν ότι τα νανοσωματίδια έχουν παρασκευαστεί και είναι της νανο κλίμακας. Σε αντίθεση με συγκρινόμενη Τιτανία του εμπορίου που είναι της μικρο κλίμακας.

Στα παραπάνω διαγράμματα αποδεικνύεται ότι τα νανοσωματίδια έχουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες που ικανοποιούν τις ερευνητικές προσδοκίες. Τα TiO_2 , ZnO όταν συσσωματώνονται στο CdS το ενισχύουν. Το ZnO είναι πιο αποτελεσματικό σε σχέση με το TiO_2 . Τα σωματίδια TiO_2 των εταιρειών Sigma (Degusa) και Kronos 1077 του εμπορίου καθώς και η συντιθέμενη νανο τιτανία έχουν απόδοση σε φωτοκαταλυτικό επίπεδο της τάξης των 70%, 50% και 45% αντίστοιχα στο χρόνο των 100 min.

Το CdS αποδίδει το 80% της φωτοκαταλυτικής του ιδιότητας σε 90 min, ενώ όταν ενσωματωθεί και τιτανία και προκύψει το νανοσωματίδιο CdS-TiO_2 το ίδιο ποσοστό αποδίδεται σε χρόνο λιγότερο, δηλαδή σε 80 min. Το νανοσωματίδιο $\text{CdS-TiO}_2 - \text{Au}$ δεν έχει καλή απόδοση φωτοκαταλυτικά δηλαδή παρουσιάζει ελάχιστες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Στο χρόνο των 80-90-min δε παρουσιάζει καμία δράση. Με τη πάροδο 12 ωρών παρατηρείται μια αξιοσημείωτη δράση, που παρόλαυτα δεν είναι ενθαρυντική εξαιτίας του μεγάλου χρονικού διαστήματος που πρέπει να δράσει.

Με βάση την απεικόνιση των αποτελεσμάτων στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως το CdS χρειάζεται 90 min για την δράση του, το CdS-TiO_2 χρειάζεται 80 min και το CdS-ZnO απαιτεί 50 min για να εκδηλώσει το φωτοκαταλυτικό χαρακτήρα του.

Κεφάλαιο 6

6.1 Συμπεράσματα

Εν τέλει η χρήση ηχοχημικών διαδικασιών για την σύνθεση νανουλικών που προορίζονται για φωτοκαταλύτες φαίνεται να έχει θετικά αποτελέσματα. Τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με το τρόπο αυτό έχουν επιθυμητές διαστάσεις και διαθέτουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

Τα νανοσωματίδια CdS που έχουν διακοσμηθεί με οξείδια των μετάλλων όπως ZnO και TiO₂ έχουν καλύτερα αποτελέσματα. Το ποσοστό αποδόμησης στο οποίο καταλήγουν είναι μεγαλύτερο. Ουσιαστικά επιδρούν θετικά όταν υπάρχουν στο νανοσωματίδιο και του ενισχύουν τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες.

Τα νανοσωματίδια που διακοσμήθηκαν με το Au δεν ευνοούν τη φωτοκατάλυση. Δείχνουν να καθυστερούν το νανοσωματίδιο CdS-TiO₂ που από μόνο του έχει φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

6.2 Προοπτικές

Η μελέτη για την φωτοκαταλυτική οξειδωση υδάτινων οργανικών ρύπων κρίνεται αναγκαία. Ιδιαίτερα χρήσιμο είναι η μελέτη ημιαγωγικών καταλυτών που έχουν κατασκευαστεί από διάφορες τεχνικές σύνθεσης υλικών (π.χ. Sol gel, Spray pyrolysis, DC / RF Sputtering, PLD κ.α.), είτε με τη μορφή κόνεων είτε με τη μορφή άλλων δομών (π.χ. λεπτά υμένια, nanotubes κ.α.).

Τα διάφορα κεραμικά ή πολυμερικά υλικά μπορούν να τροποποιηθούν στην επιφάνειά τους με μέταλλα μετάπτωσης και με διαφορετικά επί τις εκατό ποσοστά κατά βάρος ώστε να μπορέσει να προσεγγιστεί καλύτερα και αποδοτικότερα η αύξηση φωτοκαταλυτικής δράσης. 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 είναι σημαντική για την αξιολόγηση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών υλικών. Επίσης μια πιο λεπτομερής μελέτη των κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική οξειδωση είναι σημαντικό να γίνει. Η χρήση UV ακτινοβολίας βοηθά σημαντικά στην κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Η επίδραση της φύσης του ρύπου, και οι διάφορες ποσότητες καταλύτη, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία που ακόμα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η φωτοκαταλυτική διάταξη όπου θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό και την κατασκευή της έτσι ώστε να πληρεί τις προϋποθέσεις και να καλύπτει τις ανάγκες της εκάστοτε φωτοκαταλυτικής μελέτης.

Βιβλιογραφία

1. A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 735.
2. Kasap, S., Principles of Electronic Materials and Devices. Third Edition ed, ed. McGraw-Hill. **2006**.
3. Δρακάκη, Οπτοηλεκτρονική. **1995**, Θεσσαλονίκη. Ελλάδα: Εκδόσεις Τζιόλα.
4. <http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/Aktinovolies/Aktinovolies.htm>.
5. Henry, C.H., Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics* , **1980**, 8, 4494.
6. Krol, R.v.d., Principles of Photoelectrochemical Cells. *Electronic Materials: Science & Technology*, ed. Springer., **2011**, 102, 13 .
7. R. López, R. Gomez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2012**, 61, 1.
8. M.X. Tan, P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton N.S. Lewis, Principles & applications of semiconductor photoelectrochemistry, *Progress in Inorganic Chemistry*. *Progress in Inorganic Chemistry*. **1994**: J. Willey & SonsInc. ,Vol. 141.
9. Maheshwar, S.The Photoelectrochemistry of Semiconductor/Electrolyte Solar Cells. *Encyclopedia of Electrochemistry*, **2007**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
10. Salvador, P., Semiconductors' photoelectrochemistry: A kinetic and thermodynamic analysis in the light of equilibrium and nonequilibrium models *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 6128.
11. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/fermi.php>.
12. T. Bak, J. Nowotny, M.K. Nowotny, Defect disorder of titanium dioxide. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 12981.
13. M.K. Nowotny, T. Bak, J.J. Nowotny, Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. I. Electrical conductivity. *Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 16270.
14. T. Bak, M.K.Nowotny, L. R. Sheppard, J. Nowotny, Mobility of Electronic Charge Carriers in Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 21560.
15. A. Kudo, Y.Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 253.
16. D. Jing, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, P. Guo, Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 25.

17. A. Hagfeldt, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 332.
18. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Prog in Solid State Chem*, 2004, 32: 33–117
24 Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. in Solid State Chem.*, **2004**, 32, 33.
19. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *J. Nanoparticle Res.*, **1999**, 1, 439.
20. M.A. Quiroz, E.R. Bandala, C.A. Martinez-Huitle, Advanced oxidation Processes for removal of pesticides from aqueous media. *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. **2011**: InTech Publisher. 685.
21. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
22. E. Kalamaras, P. Lianos, Current doubling effect revisited: Current multiplication in a PhotoFuelCell. *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, 751, 37.
23. Eibner, A., Action of light on pigments I. *Chem-Ztg*, **1911**, 35.
24. L. Bruner, Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Z Elektrochem Angew P*, **1911**, 17, 753.
25. Landau, M., Le phénomène de la photocatalyse. *Compt Rend*, **1913**, 156, 1894.
26. E.C.C. Baly, I.M. Heilbron, W.F. Barker, Photocatalysis. Part I. The synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water. *J Chem Soc*, **1921**, 119, 1025.
27. E. Baur, A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. *Helv Chim Acta*, **1924**, 7, 910.
28. Keidel, E., The fading of aniline dyes in the presence of titanium white. *Farben-Zeitung*, **1929**, 34, 1242.
29. C.F. Doodeve, The mechanism of photosensitization by solids trans. *Faraday Soc*, **1938**, 34, 902.
30. N. Serpone, A.V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid 1980s. *Photochem Photobiol Sci* **2012**, 11, 1121.
31. Filimonov, V.N., Photocatalytic oxidation of gaseous isopropanol on ZnO, TiO₂. *Dokl Akad Nauk SSSR*, **1964**, 154, 922.
32. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **1972**, 238, 37.
33. Nozik, A.J., Photochemical diodes. *Appl Phys Lett*, **1977**, 30, 567.

34. T. Sakata, T. Kawai, Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chem Phys Lett*, **1981**, 80, 341.
35. Bard, A.J., Photoelectrochemistry. *Science* **1980**, 207, 139.
36. R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 238,41.
37. G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, B.F. Silva, M.V.B. Zanoni, Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2013**, 276, 96.
38. F.M. Monteiro Paschoal, L. Nunez, M.R. de Vasconcelos Lanza, M.V. Boldrin Zanoni, Nitrate Removal on a Cu/Cu₂O Photocathode under UV Irradiation and Bias Potential. *Journal of Advanced Oxidation Techn*, **2013**. 16, 63.
39. Lianos, P., Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**. 185, 102.
40. Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han, X. Zhang, F. Shen, S. Deng, H. Xiao, X. Yang, G. Yang, H. Peng Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview. *Chemosphere*, **2012**. 88, 145.
41. I. Rostami, A.L. Juhasz, Assessment of Persistent Organic Pollutant (POP) Bioavailability and Bioaccessibility for Human Health Exposure Assessment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2011**, 41, 623.
42. R. Andreozzi, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **1999**, 53, 954.
43. Βερύκιος, Ξ.Ε., Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες. **2004**, Αθήνα Εκδόσεις Κωσταράκη.
44. K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou, C.-Y. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl Catal B Environ*, **1999**, 21, 1.
45. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
46. Rajeshwar, K., Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. *Encyclopedia of Electrochemistry*, Weinheim. **2007**, 6, 145.
47. Egerton, T.A., Does photoelectrocatalysis by TiO₂ work? *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2011**, 86.

48. J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov, N. Philippidis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *J. Hazard Mater* 211, 30, **2012**, J Hazard ,Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes, *Mater*, **2012**, 211, 30.
49. G.G. Bessegato, M.V.B. Zanoni, Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, *Modern Electrochemical Methods in Nano.Surface and Corrosion Science*, **2014**, 271.
50. N. Karanasios, J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov, G. Litsardakis and S.Sotiropoulos, Photoelectrocatalytic Oxidation of Organics Under Visible Light Illumination: A Short Review *Current Organic Chemistry*, **2015**, 19, 512.
51. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller . *Prog in Solid State Chem*, **2004**, 32: 33–117
24, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. in Solid State Chem.*, **2004**, 32, 33.
52. L. Diamandescu, F.Vasiliu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, A.M. Vlaicu, C.M.Teodorescu, D Macovei, I. Enlulescu, V. Parvulescu, E, Vasile Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions. *Mater Chem Phys*, **2008**, 112, 146.
53. S. Mo, W. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Phys Rev B*, **1995**, 51, 13023.
54. X. Chen, S.S. Mao., Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*, **2007**, 107, 2891.
55. A. Norotsky, J.C. Jamieson, O.J. Kleppa, Enthalpy of transformation of a high pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. *Science*, **1967**, 158, 338.
56. Q. Zhang, J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Appl Catal B Environ*, **2000**, 26, 138.
57. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide. *Sur. Sci. Rep.*, **2003**, 48, 256.
58. J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phy. Rev. B*, **2002**, 65 , 1.
59. Selloni, A., Anatase shows its reactive side. *Nature Mater.*, **2008**, 7, 45.
60. A.T. Paxton, L.Thien, Electronic structure of reduced titanium dioxide. *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 1579.
61. L. Gonghu, L.Chen, M.E. Graham, K.A. Gray, A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solidsolid interface. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 275, 30.

62. X. You, F.Chen, J. Zhang, Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO₂ powders prepared by sol-gel template method. *J Sol-Gel Sci. Tech.*,**2005**, 34, 181.
63. J. Wang, Z.H. Zhang, W. Sun, X.F. Wang, Z.Q. Xing, R. Xu, X.D. Zhang Heat treatment of nanometer anatase powder and its photocatalytic activity for degradation of acid red B dye under visible light irradiation. *Inorganic Materials*, **2008**, 44, 1024.
64. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 1.
65. C. Wang, P. Wang, J. Hou, J. Qian, S. Zhang, Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. *J. Hazard. Mater.*,**2010**, 178, 344.
66. H.P. Maruska, Transition-metal dopants for extending the response of titanate photoelectrolysis anodes. *Solar Energy Mater.*, **1979**, 1, 1.
67. M.A.Khan, D.H. Han, O.B. Yang, Enhanced photoresponse towards visible light in Ru-doped titania nanotube. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255, 3687.
68. S. Sakthivel, H.Kich., Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4908.
69. Y. Ao, S. Zhang, D. Fu, A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, 256, 2565.
70. A. Mills, An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 108, 1.
71. C. Wang, X. Zhang, Y. Liu SnO₂ Nanostructures-TiO₂ nanofibers heterostructures: Controlled fabrication and high photocatalytic properties, **2009**, 48, 459.
72. S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles *Chinese Science Bulletin*, **2011**, 56, 1639.
73. A.V. Rupa, D. Divacar, T. Sivakumar, Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartrazine. *Catal. Lett.*, **2009**, 132, 269.
74. C. Shao, Z. Li, Y. Wu, D. Xu, B. Sun, Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO₂ via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 230, 1114.
75. F. He, T. Li, G. Li, Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂: The effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene, *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 237, 447.
76. K.E. Rajashekhar, L.G. Devi, Polymorphic phase transformation of Degussa P25 TiO₂

by the chelation of diaminopyridine on TiO₂ octahedron: Correlation of anatase to rutile phase ratio on the photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis Chemical*, **2013**, 374, 12.

77. A.Y. Shan, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 389, 144.

78. R. Mechiakh, N.B. Sendrine, R. Chtourou, R. Bensaha, Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by solgel dip coating. *Applied Surface Science*, **2010**, 257, 670.

79. J.H. Pan, W.I. Lee, Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO₂-based films and their photoelectrochemical applications. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 170, 543.

80. I.P. Parkin, R.G. Palgrave, Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1689.

81. N.M. Mahmoodi, Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **2009**, 94, 300.

82. K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature* **1991**, 353, 414.

83. P. Sakkas, O. Schneider, S. Martens, *J Appl Electrochem*, **2012**, 42, 763–777.

84. R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, 1182.

85. <http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009Sept/SonochemistryBeyondSynthesis.asp>

86. B.P. Barber, S.J. Putterman, *Nature*, **1991**, 352, 414.

87. K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5641.

88. Najes Ghoews, Mohammad H. Entezari, Sono-synthesis of core-shell nanocrystal (CdS-TiO₂) without surfactant, *Ultrason. Sonochem.*, **2012**, 19, 1070-1078.

89. Zguraa, N. Predaa, G. Socolb, C. Ghicaa, D. Ghicaa, M. Enculescua, I. Negutb,c, L. Nedelcua, L. Frunzaa, C.P. Ganeaa, S. Frunzaa. Wet chemical synthesis of ZnO-CdS composites and their photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, **2018**, 99, 174-181.

90. Q. Zhang, L. Ma, Q. Zhao, Z. Li, X. Xu, Morphology-modulations of TiO₂ nanostructures for enhanced photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 332, 224–228.

91. C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Song, N. Wang Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 4181.

92. C. Chen, Z. Li, H. Lin, G. Wang, J. Liao, M. Li, S. Lv, W. Li, Enhanced visible light photocatalytic performance of ZnO nanowires integrated with CdS and Ag₂S, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 3750–3758.

93. Anand Gole and Catherine J. Murphy, Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3634.

94. Tian Lv, Likun Pan*, Xinjuan Liu, Zhuo Sun ,Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by CdS–TiO₂–Aucomposites synthesized via microwave-assisted reaction, *Electrochimica Acta* **2012**, 83,216-220.

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Κανέλλου Ειρήνη

📍 Αγίας Ελένης 11, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα (Ελλάδα)

☎ 6988455699

✉ irinikanellou@yahoo.gr

Φύλο Θήλυ | Ημερομηνία γέννησης 14/12/1971 | Εθνικότητα Ελληνική

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

Μεταπτυχιακό Δ.Π.Μ.Σ. "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών"

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο "Σύνθεση και χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων υλικών με βάση ημιαγωγούς για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές", στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Πτυχίο Χημείας

Σχολή Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ.

Διπλωματική εργασία με τίτλο "Βαφή φυσικών ινών με φυσικές χρωστικές - Στερέωση της βαφής με ενζυμικές και κλασικές μεθόδους", στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

10/2016–Σήμερα

Εκπόνηση πειραμάτων στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

10/2017–10/2018

Εκπόνηση Μεταπτυχιακής Εργασίας με τίτλο "Σύνθεση και χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων υλικών με βάση ημιαγωγούς για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές", στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανοργάνων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

09/2000–Σήμερα

Καθηγήτρια Χημείας

Παράδοση ιδιαιτέρων μαθημάτων Χημείας σε μαθητές Λυκείου καθώς και Οργανικής, Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας σε φοιτητές Ιατρικής, Φαρμακευτικής και Χημείας.

09/2011–07/2012

Καθηγήτρια Χημείας

Ίδρυμα Γεωργίου και Αικατερίνης Χατζηκώνστα στο Χαλάνδρι, Αθήνα.

11/2008–06/2010

Καθηγήτρια Χημείας

Ζάνειο Ίδρυμα Παιδικής προστασίας Εκάλης, Αθήνα.

06/2000–30/09/2000

Χημικός

ΑΣΠΙΣ Κ.ΔΕΔΕΣ, Άργος.

Τμήματα : Ποιοτικού ελέγχου, Παραγωγής και Εμφιάλωσης χυμών σε πρωτογενές στάδιο κοπής

φρούτων.

07/1994–09/1994 **Πρακτική άσκηση 2 μηνών στη Βιομηχανία**
 Motor oil Hellas, Κόρινθος.
 Ποιοτικός έλεγχος στη Παραγωγή Λιπαντικών.

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική(ές) γλώσσα(ες) Ελληνικά

Ξένες γλώσσες

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
Αγγλικά	B2	B2	B2	B2	B2
First Certificate of English					
Γαλλικά	B2	B2	B2	B2	B2
Certificat de Langue Francaise					

Επίπεδα: A1 και A2: Βασικός χρήστης - B1 και B2: Ανεξάρτητος χρήστης - C1 και C2: Έμπειρος χρήστης
 Κοινό Ευρωπαϊκό Πλαίσιο Αναφοράς για Γλώσσες

Επικοινωνιακές δεξιότητες Άριστες επικοινωνιακές δεξιότητες που αποκτήθηκαν μέσω της διδασκαλίας ως καθηγήτρια Χημείας καθώς και της διδασκαλίας των εργαστηριακών ασκήσεων.

Οργανωτικές / διαχειριστικές δεξιότητες Καλές οργανωτικές ικανότητες που αποκτήθηκαν κατά την επαγγελματική μου εμπειρία και στη βιομηχανία και ως καθηγήτρια.

Επαγγελματικές δεξιότητες

- Άριστη εργαστηριακή εμπειρία
- Χειρισμός Οργάνων Ανάλυσης UV-Vis, XRD, FTIR, NMR, SEM
- Διδασκαλία Χημείας και εργαστηριακών ασκήσεων
- Ακρίβεια
- Μεθοδικότητα

Ψηφιακές δεξιότητες

ΑΥΤΟΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ				
Επεξεργασία δεδομένων	Επικοινωνία	Δημιουργία Περιεχομένου	Ασφάλεια	Επίλυση προβλημάτων
Έμπειρος χρήστης	Έμπειρος χρήστης	Ανεξάρτητος χρήστης	Ανεξάρτητος χρήστης	Ανεξάρτητος χρήστης

Ψηφιακές δεξιότητες - Πίνακας αυτοαξιολόγησης

ECDL

Δίπλωμα οδήγησης A, B, BE, C1, C1E, D1, D1E, D, DE

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Posters-Συνέδρια

- Ειρήνη Κανέλλου, Ευγενία Καραλή, Ιωάννης Σιμιτζής, "Θερμική Συμπεριφορά Βαμμένων ινών ομοπολυμερούς πολυακρυλονιτριλίου", 1 Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης ΘΕΡΜΑ 2002, Λίμνη Κερκίνη 27/09- 29/09/2002 .
- Irini Kanellou, Trisevgeni Pouloupoulou, Iohannis Simitzis, "FTIR-Characterization of polyacrylonitrile synthesized with different initiator-systems" ,3 Aeagean Analytical Chemistry days ,

Polihnitos,Lesvos,Greece 29/09- 03/10/2002 .

Εργαστηριακές Ασκήσεις

Διδασκαλία εργαστηριακών ασκήσεων σε προπτυχιακό και μεταπτυχιακό επίπεδο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ,Ε.Μ.Π.

- "Παραγωγή Ακρυλονιτριλίου και ινοποίηση Ακρυλικών ινών",στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών.
- "Παρασκευή και χαρακτηρισμός Κεραμικών Υλικών ",στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών.
- "Σύνθεση Ηλεκτροκεραμικού", για το προπτυχιακό μάθημα "Διαδικασίες Παραγωγής Νέων Ανόργανων Υλικών".
- "Ηλεκτροφορητική Εναπόθεση", για το προπτυχιακό μάθημα "Τεχνική Ανόργανων Ηλεκτροχημικών Βιομηχανιών".

Εθελοντισμός

- 15-09-2015 μέχρι σήμερα :Παράδοση μαθημάτων Χημείας σε μαθητές Λυκείου στο Κοινωνικό Φροντιστήριο του Δήμου Ζωγράφου ως εθελόντρια καθηγήτρια.
- 15-09-2012 μέχρι σήμερα :Παράδοση μαθημάτων Χημείας σε μαθητές Λυκείου στο Κοινωνικό Φροντιστήριο της Ιεράς Αρχιεπισκοπής Αθηνών ως εθελόντρια καθηγήτρια.

Ενδιαφέροντα

- Λογοτεχνία
- Θέατρο
- Ακουστική κιθάρα
- Ορειβασία