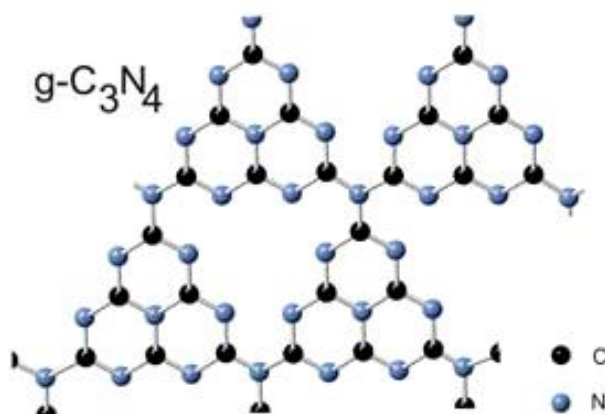




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΗΛΙΑΣ-ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΑΠΑΗΛΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ, 2020

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 02/06/2015

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Δήμητρα Δημοτικάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Χρήστος Τράπαλης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ημερομηνία Ορισμού Θέματος: 08/07/2015

Θέμα: «Ανάπτυξη Νέων Φωτοκαταλυτών με Τεχνικές Πυρόλυσης για Περιβαλλοντικές και Ενεργειακές Εφαρμογές»

Ορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής: 18/12/2019

Δήμητρα Δημοτικάλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Χρήστος Τράπαλης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT	11
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	15
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	22
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	23
1.1. Αέριοι ρύποι και ατμοσφαιρική ρύπανση	23
1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	27
2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	30
2.1. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	30
2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση	32
2.2.1. Ποσότητα του φωτοκαταλύτη	32
2.2.2. Συγκέντρωση των αντιδρώντων	33
2.2.3. Μήκος κύματος της ακτινοβολίας	33
2.2.4. Θερμοκρασία	33
2.2.5. pH διαλύματος	34
2.3. Μέθοδοι βελτίωσης της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη	34
2.3.1. Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)	34
2.3.2. Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (Metal Doping)	35
2.3.3. Ενίσχυση με μη-μεταλλικά στοιχεία	36
2.3.4. Δημιουργία ετεροδομών	37
2.3.5. Προσθήκη αλκαλικών γαιών	38
3. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (g-C₃N₄)	40
3.1. Γενικά χαρακτηριστικά	41
3.2. Μέθοδοι ενίσχυσης του g-C ₃ N ₄	43
3.3. Εφαρμογές στη φωτοκατάλυση	44
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	48
4.1. Αντιδραστήρια	48
4.2. Εξοπλισμός και μικροσυσκευές	49

4.3. Παρασκευή g-C ₃ N ₄ σε διαφορετικές θερμοκρασίες	50
4.4. Τροποποίηση του g-C ₃ N ₄ με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)	51
4.5. Χημική και θερμική αποφλοιώση του g-C ₃ N ₄	51
4.6. Παρασκευή ετεροδομών g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	53
4.7. Τροποποίηση των ετεροδομών g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με Ca	53
4.8. Παρασκευή ετεροδομών g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	54
5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	58
5.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών	58
5.1.1. Θερμική Ανάλυση	58
5.1.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)	59
5.1.3. Προσρόφηση-Εκρόφηση Αζώτου	61
5.1.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	63
5.1.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	65
5.1.6. Φασματοσκοπία Raman	67
5.1.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	71
5.1.8. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων X (XPS)	72
5.1.9. Στοιχειακή Ανάλυση	74
5.1.10. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis)	76
5.1.11. Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)	80
5.1.12. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)	83
5.2. Εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας	86
5.2.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO _x	86
5.2.2. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H ₂	89
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
6.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών	93
6.1.1. g-C ₃ N ₄ παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες	93
6.1.1.1. Κρυσταλλική δομή	95
6.1.1.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	96
6.1.1.3. Χημική δομή και σύσταση	98
6.1.1.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	102
6.1.2. g-C ₃ N ₄ τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)	104
6.1.2.1. Κρυσταλλική δομή	104
6.1.2.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	105
6.1.2.3. Χημική δομή και σύσταση	107
6.1.2.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	110
6.1.3. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	112
6.1.3.1. Κρυσταλλική δομή	112
6.1.3.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	113
6.1.3.3. Χημική δομή και σύσταση	116
6.1.3.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	119

6.1.4. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂	123
6.1.4.1. Κρυσταλλική δομή	123
6.1.4.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	124
6.1.4.3. Χημική δομή και σύσταση	126
6.1.4.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	129
6.1.5. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ τροποποιημένες με Ca	131
6.1.5.1. Κρυσταλλική δομή	131
6.1.5.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	132
6.1.5.3. Χημική δομή και σύσταση	134
6.1.5.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	136
6.1.6. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄	137
6.1.6.1. Κρυσταλλική δομή	137
6.1.6.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία	137
6.1.6.3. Χημική δομή και σύσταση	139
6.1.6.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	142
6.1.7. Σύνοψη των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού	145
6.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών	148
6.2.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x	148
6.2.1.1. g-C ₃ N ₄ παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες	148
6.2.1.2. g-C ₃ N ₄ τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)	152
6.2.1.3. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	157
6.2.1.4. Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	161
6.2.1.5. Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ τροποποιημένες με Ca	165
6.2.1.6. Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	168
6.2.2. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂	171
6.2.2.1. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	171
6.2.2.2. Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	174
6.2.2.3. Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	176
6.2.3. Σύνοψη των αποτελεσμάτων της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας	178
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	180
7.1. Συμπεράσματα	180
7.2. Προοπτικές	182
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	184
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	206
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	208
ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΓΟ	212

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Διδακτορική Διατριβή με τίτλο “ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ” πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Νανοσύνθετων και Νανολειτουργικών Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», υπό την επίβλεψη του Διευθυντή Ερευνών Δρ. Χ. Τράπαλη και της Καθηγήτριας Δ. Δημοτίκαλη της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Καθηγήτρια Δ. Δημοτίκαλη για τις υποδείξεις και τη στήριξή της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, καθώς και το Διευθυντή Ερευνών Δρ. Χ. Τράπαλη του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις συμβουλές και τις ιδέες του στο ευρύτερο πλαίσιο του ερευνητικού μου έργου. Εξίσου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συνεργαζόμενες ερευνήτριες Δρ. Ν. Τοντόροβα και Δρ. Τ. Γιαννακοπούλου για τη μετάδοση των επιστημονικών τους γνώσεων, την πολύτιμη βοήθειά τους στο χαρακτηρισμό των υλικών και τη συνεισφορά τους στη συγγραφή επιστημονικών δημοσιεύσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Ν. Ιωαννίδη του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη συνεργασία και τις μετρήσεις Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR), καθώς και το Δρ. Ν. Μπούκο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη μελέτη των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM). Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθηγητή Τ. Βαϊμάκη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις Θερμικής Ανάλυσης και τον Prof. Jiaguo Yu του Wuhan University of Technology για τις μετρήσεις Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Ακτίνων Χ (XPS). Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ενιαίο Σύνδεσμο Διαχείρισης Απορριμάτων Κρήτης (ΕΣΔΑΚ) για την αναγνώριση και την οικονομική ενίσχυση των σπουδών μου μέσω του 1^{ου} Βραβείου “Βιργινία Μανασάκη”.

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», εκτός από τη Θερμική Ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τις μετρήσεις XPS οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο Wuhan University of Technology στην Κίνα.

Ευχαριστώ θερμά όσους έδειξαν ενθουσιασμό στις καλές και κατανόηση στις δύσκολες στιγμές που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της πορείας αυτής.

~

«Επιστήμη ποιητική ευδαιμονίας»

Πλάτων, 427-347 π.Χ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών Γραφιτικού Νιτριδίου του Άνθρακα ($g-C_3N_4$) και η κατάλληλη τροποποίησή τους για εφαρμογή στην απομάκρυνση αέριων ρύπων NO_x και την παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Το $g-C_3N_4$ είναι πολυμερικός ημιαγωγός ο οποίος τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των φυσικοχημικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του, καθώς και των απλών μεθόδων σύνθεσής του. Το δομικό του πλέγμα, αποτελούμενο από μονάδες τρι-*s*-τριαζίνης, προσφέρει εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ το εύρος του ενεργειακού του χάσματος E_g (~2,7 eV) επιτρέπει την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική του απόδοση περιορίζεται από την ταχεία επανασύνδεση των ηλεκτρονίων-οπών και τη χαμηλή οξειδωτική του ικανότητα.

Για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του $g-C_3N_4$ έγινε σύζευξή του με τον ημιαγωγό TiO_2 , καθώς έτσι επιτυγχάνονται ευνοϊκές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Επιπλέον, καθώς η αποτελεσματική απομάκρυνση αέριων ρύπων απαιτεί μεγάλη ειδική επιφάνεια και προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη $g-C_3N_4$, μελετήθηκε η παρουσία αλκαλικών γαιών οι οποίες ενισχύουν την προσρόφηση των οξειδίων της ατμόσφαιρας. Αντίστοιχα, για την αποδοτική φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 , όπου η απουσία επιφανειακών ατελειών παίζει σημαντικό ρόλο, πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία του $g-C_3N_4$ με σκοπό την επίτευξη κατάλληλων επιφανειακών χαρακτηριστικών.

Για τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών $g-C_3N_4$ χρησιμοποιήθηκε μελαμίνη ως πρόδρομη ένωση για το $g-C_3N_4$ και εμπορικό TiO_2 P25. Η δομή και η μορφολογία των υλικών μελετήθηκε με μεθόδους XRD, BET, SEM και TEM, η χημική σύσταση με φασματοσκοπίες FT-IR, Raman και XPS, ενώ οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες με μεθόδους UV-vis, EIS και EPR. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα αξιολογήθηκε με βάση την οξείδωση του ανόργανου αέριου ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου (NO), καθώς και την παραγωγή H_2 παρουσία τριαιθανολαμίνης.

Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης του $g-C_3N_4$ μέσω θερμικής πολυσυμπύκνωσης της μελαμίνης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 450 °C έως 650 °C)

υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Οι αναλύσεις XRD και FT-IR έδειξαν ότι η χαρακτηριστική για το g-C₃N₄ κρυσταλλική δομή και χημική σύσταση επιτυγχάνεται στους 550 °C.

Στη συνέχεια, το g-C₃N₄ τροποποιήθηκε με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca και Ba) χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα αντίστοιχα οξικά άλατα, ενώ μελετήθηκε η επίδρασή τους στην προσρόφηση του τοξικού ενδιάμεσου προϊόντος NO₂. Το g-C₃N₄ που τροποποιήθηκε με Ca έδειξε τη χαμηλότερη εκπομπή NO₂ και την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση NO_x. Η δράση αυτή αποδόθηκε στην αυξημένη προσρόφηση των NO και NO₂ λόγω της παρουσίας CaCO₃.

Πραγματοποιήθηκε χημική και θερμική αποφλοίωση του g-C₃N₄ με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Η χημική αποφλοίωση του g-C₃N₄ έγινε με επεξεργασία σε H₂SO₄ για 1, 3 και 5 ώρες, ενώ για τη θερμική αποφλοίωσή του εφαρμόστηκε θέρμανση στους 550 °C υπό ατμόσφαιρα αέρα για 1, 2 και 3 ώρες. Και με τις δύο μεθόδους επιτεύχθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας, από τα 9,64 m²/g έως και τα 134,42 m²/g. Οι μετρήσεις BJH και EPR έδειξαν ότι το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ εμφανίζει μεγάλο μέγεθος πόρων και αυξημένο ποσοστό σχηματιζόμενων ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου O₂^{•-}, ενώ σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS και FT-IR το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ διαθέτει λιγότερες επιφανειακές ατέλειες. Λόγω των χαρακτηριστικών αυτών το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ έδειξε καλύτερη συμπεριφορά στην απομάκρυνση των NO_x, ενώ το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ σημαντική βελτίωση της παραγωγής H₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Έπειτα, παρασκευάστηκαν ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θέρμανση μελαμίνης και TiO₂ σε αναλογίες 3/1, 1/1 και 1/3 στους 550 °C. Διαπιστώθηκε ότι η αναλογία επηρεάζει σημαντικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος και τη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Οι ετεροδομές με αναλογία 1/3 έδειξαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ιδιαίτερα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, κάτι που αποδόθηκε στην ενισχυμένη απορρόφηση ακτινοβολίας και την οξειδωτική ικανότητα. Αξιολογώντας τα ανωτέρω αποτελέσματα, παρασκευάστηκαν ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ τροποποιημένες με Ca. Σύμφωνα με την ανάλυση EDS το Ca ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνεια των ετεροδομών, ενώ οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις έδειξαν εξαιρετική δραστηριότητα κατά την απομάκρυνση των NO_x. Αυτό αποδόθηκε στην αποτελεσματική προσρόφηση του αέριου ρύπου NO και την πορεία της οξείδωσής του σε NO₃⁻ αντί για NO₂.

Τέλος, το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με αναλογίες 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 και 1/9. Η εφαρμογή υπερήχων είχε ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη ανάμειξη και αποτελεσματική επαφή μεταξύ των δύο ημιαγωγών. Οι ετεροδομές με αναλογία 3/1 έδειξαν τη μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής H₂

με 48 $\mu\text{mol/g/h}$, το οποίο αποδόθηκε στα κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ αλλά και τη δημιουργία ετεροσύζευξης που ενισχύει το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων.

Συνολικά, αναπτύχθηκαν νέοι φωτοκαταλύτες $\text{g-C}_3\text{N}_4$ κατάλληλοι για χρήση σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Η αποδοτικότητά τους μεγιστοποιήθηκε χάρη στη βελτιστοποίηση παραγόντων όπως η δυνατότητα προσρόφησης των αέριων ρύπων και η αξιοποίηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Έτσι, κατέστη δυνατή η επίτευξη των στόχων οι οποίοι είχαν τεθεί για αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα από τους αέριους ρύπους NO_x και υψηλή παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

ABSTRACT

The subject of this Doctoral Thesis was the synthesis of novel Graphitic Carbon Nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) photocatalysts and their appropriate modification for application in the removal of NO_x gaseous pollutants and the production of H_2 under visible light radiation.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ is a polymeric semiconductor which during the recent years has attracted the interest of the scientific community due to its physicochemical and photocatalytic properties, as well as the simple methods for its synthesis. Its structural network consisting of tri-s-triazine units offers excellent chemical and thermal stability, while the energy band gap E_g (~ 2.7 eV) allows the absorption of visible light radiation. However, its photocatalytic performance is limited by rapid electron-hole recombination and low oxidative capacity.

In order to improve the photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, it was combined with the semiconductor TiO_2 , as this provides favorable valence and conduction band edges. In addition, since the effective removal of gaseous pollutants requires a high specific surface area and adsorption of the pollutants on the photocatalyst surface, the presence of alkaline earths that enhance the adsorption of atmospheric oxides has been studied. Likewise, for the efficient photocatalytic production of H_2 , where the absence of surface defects plays an important role, thermal treatment of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was performed in order to obtain suitable surface characteristics.

For the synthesis of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts, melamine as a precursor for $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and commercial TiO_2 P25 were used. The structure and morphology of the materials were studied by XRD, BET, SEM and TEM methods, the chemical composition by FT-IR, Raman and XPS spectroscopies, while the optical and electronic properties by UV-vis, EIS and EPR methods. Their photocatalytic activity was evaluated based on the oxidation of the inorganic gas pollutant nitrogen monoxide (NO), as well as the production of H_2 in the presence of triethanolamine.

Initially, the optimal conditions for the synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ through thermal polycondensation of melamine were determined, by applying different temperatures (from 450 °C to 650 °C) under argon (Ar) atmosphere. The XRD and FT-IR analyzes showed that the characteristic crystalline structure and chemical composition of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was achieved at 550 °C.

Subsequently, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was modified with alkaline earths (Mg, Ca and Ba) using the corresponding acetates as precursors, while their effect on the adsorption of the toxic NO_2

intermediate was studied. The Ca-modified g-C₃N₄ showed the lowest NO₂ emission and the more efficient NO_x removal activity. This result was attributed to the increased adsorption of NO and NO₂ due to the presence of CaCO₃.

Chemical and thermal exfoliation of g-C₃N₄ was performed in order to increase the specific surface area. The chemical exfoliation of g-C₃N₄ was achieved by treatment with H₂SO₄ for 1, 3 and 5 hours, while for the thermal exfoliation heating at 550 °C under air atmosphere was applied for 1, 2 and 3 hours. Both methods displayed an increase in specific surface area from 9,64 m²/g to 134,42 m²/g. The BJH and EPR measurements showed that the chemically exfoliated g-C₃N₄ has large pore size and increased amount of formed superoxide radicals O₂^{•-}, whereas the XPS and FT-IR results showed that the thermally exfoliated g-C₃N₄ has fewer surface defects. Because of these characteristics, the chemically exfoliated g-C₃N₄ showed better behavior in NO_x removal, while the thermally exfoliated g-C₃N₄ exhibited significantly improved H₂ production under visible light.

Next, g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures were prepared by heating melamine and TiO₂ in ratios 3/1, 1/1 and 1/3 at 550 °C. It was found that the ratio significantly affects the energy band gap and the position of the valence and conduction band edges. The heterostructures with ratio 1/3 showed the best photocatalytic activity especially under visible light irradiation, which was attributed to the enhanced light absorption and oxidative capacity. After evaluation of the above results, Ca-modified g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures were prepared. According to the EDS analysis, Ca was evenly distributed on the surface of the heterostructures, while the photocatalytic measurements showed excellent NO_x removal activity. This was attributed to the efficient adsorption of NO gaseous pollutant and its oxidation towards NO₃⁻ instead of NO₂.

Finally, the thermally exfoliated g-C₃N₄ was used for the preparation of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures with ratios 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 and 1/9. The use of ultrasound treatment resulted in uniform mixing and effective contact between the two semiconductors. The heterostructures with 3/1 ratio showed the highest H₂ production at 48 μmol/g/h, which was attributed to the appropriate surface characteristics of g-C₃N₄ and also the efficient coupling of the semiconductors that enhances the separation of the photogenerated charge carriers.

Overall, novel g-C₃N₄ photocatalysts suitable for use in environmental and energy applications were developed. Their efficiency has been maximized by optimizing factors such as the ability to adsorb gaseous pollutants and the utilization of absorbed radiation. Thus, the objectives set for efficient purification of air from NO_x gaseous pollutants and high H₂ production under visible light radiation were successfully accomplished.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η σύνθεση νέων φωτοκαταλυτών Γραφιτικού Νιτριδίου του Άνθρακα ($g-C_3N_4$) για την αποτελεσματική απομάκρυνση αέριων ρύπων NO_x και την παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Οι κύριοι επιστημονικοί στόχοι της διατριβής ήταν οι εξής:

1) Οι νέοι φωτοκαταλύτες να διαθέτουν οπτικές ιδιότητες κατάλληλες για την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός και κατά συνέπεια την αξιοποίηση της άφθονης ηλιακής ενέργειας.

2) Να προσροφούν και να οξειδώνουν αποτελεσματικά τους αέριους ρύπους χωρίς την εκπομπή τοξικών ενδιάμεσων προϊόντων, όπως το NO_2 , οδηγώντας έτσι σε ουσιαστικό καθαρισμό του αέρα.

3) Να διαθέτουν κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά για την αποδοτική φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Τα κύρια περιβαλλοντικά και ενεργειακά ζητήματα στα οποία εστιάζει η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύσσονται στο Κεφάλαιο 1. Αρχικά παρουσιάζονται οι αέριοι ρύποι, οι πηγές τους και ο ρόλος τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση και την υγεία των οργανισμών. Στη συνέχεια περιγράφεται η αναγκαιότητα και τα πλεονεκτήματα χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς και τα οφέλη εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφονται οι βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης, με έμφαση στους ημιαγωγούς, καθώς και οι παράμετροι που την επηρεάζουν. Επίσης, παρουσιάζονται διάφορες μέθοδοι βελτίωσης της δραστηριότητας ενός φωτοκαταλύτη, όπως η επεξεργασία με αλκαλικές γαίες που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται ο νέος πολυμερικός φωτοκαταλύτης $g-C_3N_4$, ο οποίος αποτέλεσε και το βασικό υλικό που μελετήθηκε. Αναλύονται τα πλεονεκτήματα που τον έχουν καταστήσει ως τον πλέον ανερχόμενο φωτοκαταλύτη, αλλά και τα μειονεκτήματα τα οποία αντιμετωπίστηκαν αποτελεσματικά στην παρούσα διατριβή. Επίσης, γίνεται συνοπτική περιγραφή των εφαρμογών του $g-C_3N_4$ έως σήμερα με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία σύνθεσης και τροποποίησης των υλικών. Παρουσιάζεται η σύνθεση του $g-C_3N_4$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες, η τροποποίησή του με αλκαλικές γαίες, η αποφλοίωσή του με χημική και θερμική μέθοδο, καθώς και ο συνδυασμός του με τον ημιαγωγό TiO_2 .

Στο Κεφάλαιο 5 παρατίθενται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού και εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν. Αναπτύσσεται η βασική θεωρία που διέπει κάθε μια από αυτές, ενώ περιγράφονται οι συνθήκες και οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για τις μετρήσεις. Επίσης, παρουσιάζεται ο πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αλλά και η αρχή λειτουργίας των οργάνων.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6. Αρχικά μελετάται η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, η μορφολογία, η χημική δομή και σύσταση, οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών. Στη συνέχεια, γίνεται εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας για την απομάκρυνση των αέριων ρύπων NO_x και την παραγωγή H₂, υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της παρούσας διατριβής, ενώ αναφέρονται οι προοπτικές εφαρμογής των νέων φωτοκαταλυτών και οι δυνατότητες επέκτασης της μελέτης που πραγματοποιήθηκε.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.1.** Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές αέριων ρύπων NO_x.
- Σχήμα 1.2.** Οι βασικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).
- Σχήμα 2.1.** Τυπικός μηχανισμός φωτοκατάλυσης για το φωτοκαταλύτη TiO₂.
- Σχήμα 2.2.** Μεταφορά ηλεκτρονίων στο φράγμα Schottky έπειτα από ακτινοβόληση τροποποιημένου με μέταλλο ημιαγωγού φωτοκαταλύτη.
- Σχήμα 2.3.** Μηχανισμός ετεροσύζευξης τύπου-II (α) και άμεσου Z-συνδυασμού (β).
- Σχήμα 3.1.** Αριθμός ετήσιων δημοσιεύσεων (α) και αριθμός ετήσιων ετεροαναφορών (β) από το 2000 έως το 2019 για το «g-C₃N₄».
- Σχήμα 3.2.** Οι δύο βασικές δομές του g-C₃N₄ και οι δομικές μονάδες από τις οποίες αποτελούνται: (α) s-τριαζίνη (1,3,5-τριαζίνη) και (β) τρι-s-τριαζίνη (επταζίνη).
- Σχήμα 3.3.** Το εύρος εφαρμογών του g-C₃N₄ [64].
- Σχήμα 4.1.** Ο παρασκευασμένος σε διαφορετικές θερμοκρασίες φωτοκαταλύτης g-C₃N₄.
- Σχήμα 4.2.** Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης των αέριων ρύπων στην επιφάνεια του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 4.3.** Συγκριτική απεικόνιση ποσότητας 80 mg του χημικά (αριστερά) και θερμικά (δεξιά) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 4.4.** Διάγραμμα ροής της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- Σχήμα 5.1.1.** Η αρχή λειτουργίας (αριστερά) του περιθλασίμετρου D500 της Siemens (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.2.** Το ποροσίμετρο Quantachrome Autosorb-iQ.
- Σχήμα 5.1.3.** Τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (αριστερά) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Quanta Inspect (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.4.** Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (αριστερά) και η συσκευή FEI CM20 (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.5.** Τα είδη σκέδασης.
- Σχήμα 5.1.6.** Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου Raman (αριστερά) και η συσκευή Progeny™ της Rigaku (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.7.** Τυπικό συμβολόμετρο Michelson (αριστερά) και το φασματόμετρο Bruker Equinox 55/S (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.8.** Το φαινόμενο της φωτοεκπομπής (αριστερά) και το φασματόμετρο XPS ESCALAB 200-X (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.9.** Ο στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer 2400 CHN.

- Σχήμα 5.1.10.** Σχηματική παράσταση ροών για συμπαγές υλικό (αριστερά) και το φασματοφωτόμετρο UV-2100 της Shimadzu (δεξιά).
- Σχήμα 5.1.11.** Οι κυματομορφές στιγμιαίας εναλλασσόμενης τάσης και ρεύματος.
- Σχήμα 5.1.12.** Το φαινόμενο του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού για $S = 1/2$ (αριστερά) και το φασματόμετρο Bruker ER-200D (δεξιά).
- Σχήμα 5.2.1.** Πειραματική διάταξη εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών για τον καθαρισμό αέρα, βασισμένη στο πρότυπο ISO/DIS 22197-1.
- Σχήμα 5.2.2.** Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός παραγωγής H_2 παρουσία μεθανόλης.
- Σχήμα 5.2.3.** Πειραματική διάταξη εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών για την παραγωγή H_2 .
- Σχήμα 6.1.1.** Θερμική ανάλυση της μελαμίνης σε ατμόσφαιρα N_2 .
- Σχήμα 6.1.2.** Στάδια της αντίδρασης σχηματισμού του $g-C_3N_4$ κατά τη θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης.
- Σχήμα 6.1.3.** Διαγράμματα XRD της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.4.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.5.** Μικρογραφίες SEM της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.6.** Φάσματα Raman της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.7.** Φάσματα FT-IR της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.8.** Φάσματα XPS του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$: (α) Survey, (β) C1s και (γ) N1s.
- Σχήμα 6.1.9.** Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (β) του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.
- Σχήμα 6.1.10.** Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβόληση του $g-C_3N_4$ με ακτινοβολία ορατού φωτός.
- Σχήμα 6.1.11.** Διαγράμματα XRD του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $g-C_3N_4$: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.
- Σχήμα 6.1.12.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (αριστερά) και κατανομή μεγέθους των πόρων (δεξιά) του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $g-C_3N_4$: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.
- Σχήμα 6.1.13.** Μικρογραφίες SEM (πάνω) και στοιχειακή χαρτογράφηση EDS (κάτω) των δειγμάτων CN-Mg10, CN-Ca10 και CN-Ba10.

- Σχήμα 6.1.14.** Μικρογραφίες TEM των δειγμάτων CN-Mg10, CN-Ca10 και CN-Ba10.
- Σχήμα 6.1.15.** Φάσματα FT-IR του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.
- Σχήμα 6.1.16.** Φάσματα XPS του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg1s, (β) Mg2p, (γ) Ca2p, (δ) Ba3d, (ε) C1s και (στ) O1s.
- Σχήμα 6.1.17.** Γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.
- Σχήμα 6.1.18.** Διαγράμματα XRD του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.19.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.20.** Κατανομή μεγέθους των πόρων του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.21.** Μικρογραφίες SEM του χημικά και θερμικά αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.22.** Μικρογραφίες TEM των αποφλοιωμένων δειγμάτων Chem3 και Ther3.
- Σχήμα 6.1.23.** Φάσματα FT-IR του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.24.** Φάσματα XPS του χημικά (αριστερά) και του θερμικά (δεξιά) αποφλοιωμένου g-C₃N₄: (α) N1s, (β) O1s και (γ) S2p.
- Σχήμα 6.1.25.** Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών στο πλέγμα του g-C₃N₄ κατά την εφαρμογή της χημικής αποφλοίωσης.
- Σχήμα 6.1.26.** Διάχυτη ανάκλαση UV-vis του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.27.** Γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.28.** Δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.29.** Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβόληση του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ με ορατό φως.
- Σχήμα 6.1.30.** Ένταση του σήματος EPR του TEMPO προς το χρόνο ακτινοβόλησης για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄. Το ένθετο διάγραμμα δείχνει το φάσμα EPR του TEMPO πριν και μετά την ακτινοβόληση παρουσία g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.31.** Διαγράμματα XRD των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.32.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.

- Σχήμα 6.1.33.** Μικρογραφίες SEM των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ και του TiO₂.
- Σχήμα 6.1.34.** Μικρογραφίες TEM του δείγματος CNTi-3/1.
- Σχήμα 6.1.35.** Φάσματα Raman των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.36.** Φάσματα FT-IR των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.37.** Φάσματα XPS των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂: (α) Survey, (β) C1s, (γ) N1s, (δ) O1s και (ε) Ti2p.
- Σχήμα 6.1.38.** Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης (F×E)^{1/2} προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.39.** Δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.40.** Διαγράμματα XRD των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.1.41.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.1.42.** Μικρογραφίες SEM (α), στοιχειακή χαρτογράφηση EDS (β) και φάσματα EDS (γ) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.1.43.** Φάσματα FT-IR των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.1.44.** Φάσματα XPS των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂: (α) Survey, (β) C1s και (γ) Ca2p.
- Σχήμα 6.1.45.** Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης (F×E)^{1/2} προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.1.46.** Διαγράμματα XRD των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.47.** Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.48.** Μικρογραφίες SEM των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.1.49.** Φάσματα FT-IR των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.50.** Φάσματα XPS των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂: (α) Survey, (β) C1s, (γ) N1s, (δ) O1s και (ε) Ti2p.
- Σχήμα 6.1.51.** Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης (F×E)^{1/2} προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.

- Σχήμα 6.1.52.** Δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.
- Σχήμα 6.1.53.** Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβολία των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂ σε ακετονιτρίλιο (α) και νερό (β).
- Σχήμα 6.2.1.** Αντιδράσεις οξείδωσης των NO_x στην επιφάνεια του g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.2.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για το παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.3.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.4.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.5.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO υπό ακτινοβολία UV, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.6.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.7.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.8.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δείγματος CN-Ca10 για 24 ώρες σε ροή NO υπό ακτινοβολία UV.
- Σχήμα 6.2.9.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO₂ υπό ακτινοβολία UV, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.10.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.11.** Δείκτης DeNO_x του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.12.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.13.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV.
- Σχήμα 6.2.14.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.15.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

- Σχήμα 6.2.16.** Σταθερότητα του δείγματος Chem3 για πέντε φωτοκαταλυτικούς κύκλους υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.
- Σχήμα 6.2.17.** Αντιδράσεις οξείδωσης των NO_x στην επιφάνεια ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.2.18.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂, το bulk g-C₃N₄ και το TiO₂.
- Σχήμα 6.2.19.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂, το bulk g-C₃N₄ και το TiO₂.
- Σχήμα 6.2.20.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.21.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις τροποποιημένες με Ca ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.2.22.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.23.** Δείκτης DeNO_x των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.2.24.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.25.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.26.** Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.27.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H₂ υπό ακτινοβολία UV, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.28.** Ρυθμός παραγωγής H₂ (HER) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV.
- Σχήμα 6.2.29.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.
- Σχήμα 6.2.30.** Ρυθμός παραγωγής H₂ (HER) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.
- Σχήμα 6.2.31.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂.
- Σχήμα 6.2.32.** Ρυθμός παραγωγής H₂ (HER) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα 6.2.33.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.

- Σχήμα 6.2.34.** Ρυθμός παραγωγής H_2 (HER) των ετεροδομών $g-C_3N_4/TiO_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g-C_3N_4$ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).
- Σχήμα Π.Α.1.** Διαγράμματα Mott-Schottky σε πέντε συχνότητες για το δείγμα CN-550. Η προέκταση του γραμμικού τμήματος της συνάρτησης δίνει το δυναμικό επίπεδης ζώνης, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας μέσω της εξίσωσης Mott-Schottky (5.26).
- Σχήμα Π.Α.2.** Διαγράμματα Mott-Schottky στα 100 Hz των ετεροδομών $g-C_3N_4/TiO_2$, καθώς και των bulk $g-C_3N_4$ και TiO_2 .
- Σχήμα Π.Β.1.** Η χημική δομή του DMPO και τα προϊόντα προσθήκης με ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) και ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου ($O_2^{\cdot -}$).
- Σχήμα Π.Β.2.** Η αλληλεπίδραση του TEMPO με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια οδηγεί στη δημιουργία του TEMPOH το οποίο είναι μη ανιχνεύσιμο στο EPR.
- Σχήμα Π.Β.3.** Φάσματα προσομοίωσης των δραστικών προϊόντων προσθήκης για το δείγμα Chem1, τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος που καταγράφει το EPR (Sum) με λογισμικό EasySpin-5.0.2.
- Σχήμα Π.Γ.1.** Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης για το δείγμα CN-Ca10 σε ροή NO (α) και NO₂ (β). Η συγκέντρωση του NO₂ δεν επανέρχεται στο 1 ppm στο σκοτάδι, κάτι που υποδεικνύει την προσρόφησή του από το δείγμα.
- Σχήμα Π.Δ.1.** Πειραματικό αέριο χρωματογράφημα μέτρησης της συγκέντρωσης H_2 . Στα 3,1 λεπτά εμφανίζεται η κορυφή για το H_2 , ολοκλήρωση της οποίας δίνει τη συγκέντρωσή του σε ppm. Οι δύο μεγάλες κορυφές οφείλονται στην παρουσία O_2 και N_2 αντίστοιχα, τα οποία προέρχονται από τις χρησιμοποιούμενες φιάλες.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 4.1.** Αντιδραστήρια (στερεά, υγρά και αέρια).
- Πίνακας 4.2.** Εξοπλισμός και μικροσυσκευές.
- Πίνακας 4.3.** Βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ και TiO₂.
- Πίνακας 4.4.** Παρουσίαση και κωδική ονομασία των παρασκευασθέντων δειγμάτων.
- Πίνακας 6.1.** Κρυσταλλικό μέγεθος, ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαία σύσταση του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.
- Πίνακας 6.2.** Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαίο ποσοστό αλκαλικών γαιών του τροποποιημένου g-C₃N₄.
- Πίνακας 6.3.** Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) και εκατοστιαία σύσταση του αποφλοιωμένου g-C₃N₄.
- Πίνακας 6.4.** Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, του bulk g-C₃N₄ και του TiO₂.
- Πίνακας 6.5.** Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαία σύσταση των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.
- Πίνακας 6.6.** Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, του Ther2 και του TiO₂.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παροιμιώδης φράση «Τα πάντα ρει, μηδέποτε κατά τ' αυτό μένειν» χαρακτηρίζει τη φιλοσοφία του Ηράκλειτου, ο οποίος 25 περίπου αιώνες πριν εξέφραζε την άποψη ότι η διαρκής κίνηση και μεταβολή αποτελεί το θεμελιώδες χαρακτηριστικό της πραγματικότητας. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η ατμόσφαιρα της Γης μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, με τη σύστασή της να επηρεάζεται τόσο από τις χημικές και βιολογικές διεργασίες κατά το σχηματισμό της όσο και από μεταγενέστερες φυσικές επιδράσεις όπως τα ηφαίστεια και οι θερμές πηγές. Ένας ακόμη παράγοντας όμως που επηρεάζει ταχύτατα το φυσικό περιβάλλον είναι η σύγχρονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις του 18^{ου} αιώνα και η βιομηχανική επανάσταση που ακολούθησε οδήγησαν στη μαζική χρήση ορυκτών καυσίμων, με το φαινόμενο να παίρνει τεράστιες διαστάσεις τον 20^ο αιώνα. Οι ανθρωπογενώς εκπεμπόμενοι ρύποι προστέθηκαν με εκθετικό ρυθμό στους ήδη υπάρχοντες από τις φυσικές διεργασίες, με αποτέλεσμα την αλλοίωση της ατμόσφαιρας και τη γενικότερη ρύπανση του περιβάλλοντος. Έτσι, παρόλο που η βασική σύσταση της ατμόσφαιρας σε άζωτο και οξυγόνο παραμένει ουσιαστικά σταθερή, η αύξηση αερίων που υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις (όπως CO, NO₂, SO₂, κ.ά.) συνεισφέρει σημαντικά στη δημιουργία μη βιώσιμων συνθηκών διαβίωσης [1, 2]. Η υγεία των ανθρώπων και των ζώων, η ευστάθεια του κλίματος και το φυσικό περιβάλλον είναι εξαιρετικά ευαίσθητα σε μεταβολές των αέριων ρύπων, ακόμη και της τάξης του 0,04 % [3, 4]. Ως επιβεβαίωση αυτών, στοιχεία αναφέρουν ότι μόνο το 2015 περίπου 9 εκατομμύρια άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους εξαιτίας της ρύπανσης [5, 6].

1.1. Αέριοι ρύποι και ατμοσφαιρική ρύπανση

Ως ατμοσφαιρική ρύπανση χαρακτηρίζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα, όπως διάφορες ενώσεις, θόρυβος ή ακτινοβολία σε τέτοια ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια ώστε να έχουν αρνητικές συνέπειες στην υγεία των ζωντανών οργανισμών και τα οικοσυστήματα [7]. Τα επίπεδα των ρύπων εκφράζονται συνήθως με δύο μονάδες συγκέντρωσης, σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ή σε ppm (parts per million, μέρη ανά εκατομμύριο). Ενδεικτικά, συγκέντρωση 1 ppm (ένα μέρος ανά εκατομμύριο) σημαίνει ότι μία μονάδα όγκου του ρύπου

περιέχεται σε 10^6 μονάδες όγκου του αέρα. Και παρόλο που η τιμή αυτή φαίνεται μικρή, υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες ή τις επιτρεπόμενες από τη νομοθεσία τιμές στην ατμόσφαιρα [8].

Σε αντίθεση με την κοινή αντίληψη, η πλειοψηφία των αέριων ρύπων προέρχεται από φυσικές πηγές. Παρόλα αυτά, οι ανθρωπογενώς εκπεμπόμενοι ρύποι είναι κυρίως υπεύθυνοι για τα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν τους τελευταίους δύο αιώνες. Αυτό οφείλεται αφενός στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας και αφετέρου στη μεγάλη πυκνότητα των ανθρωπογενών ρύπων οι οποίοι συγκεντρώνονται κυρίως σε αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες. Αντίθετα, οι φυσικές πηγές ρύπων είναι σχετικά ομοιόμορφα κατανομημένες στον πλανήτη επιτρέποντας, με ελάχιστες εξαιρέσεις, την ισορροπημένη ανάμιξη των φυσικών ρύπων με τον καθαρό αέρα.

Η χλωρίδα του πλανήτη αποτελεί τη βασική φυσική πηγή εκπομπής αέριων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά το ζωτικής σημασίας ρόλο τους στη φωτοσύνθεση και τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε οξυγόνο, αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων. Οι ωκεανοί αποτελούν επίσης σημαντική πηγή ρύπων, καθώς η δράση βενθικών και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών παράγει μεγάλες ποσότητες θειούχων ενώσεων. Επίσης, η διάβρωση των πετρωμάτων από τη μηχανική δράση των κυμάτων μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό σωματιδίων με μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Ο άνεμος μπορεί να συμπαρασύρει αυτά τα σωματίδια δημιουργώντας αιωρήματα (aerosols). Ωστόσο, τέτοιου είδους σωματίδια μπορεί να προέρχονται και από την απλή επαφή του ανέμου με το έδαφος. Σε πολλές περιπτώσεις, όπως η μεταφορά σκόνης από τη Β. Αφρική, τα αιωρούμενα σωματίδια ξεπερνούν τις ασφαλείς συγκεντρώσεις και προκαλούν προβλήματα όπως η μείωση της ορατότητας [9]. Μια άλλη σημαντική φυσική πηγή ρύπων είναι η καύση της βιομάζας λόγω μη ανθρωπογενών πυρκαγιών σε δάση και λιβάδια. Τέτοιες πυρκαγιές προκαλούνται κυρίως κατά τους θερινούς μήνες λόγω υψηλών θερμοκρασιών, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες εξαιτίας κεραυνών. Από τις φυσικές πηγές ρύπων, δεν μπορεί να παραλειφθεί η ηφαιστειακή δράση. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και αέρια όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Αυτά εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος όπου παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ μπορούν στη συνέχεια να παρασυρθούν σε μεγάλες αποστάσεις.

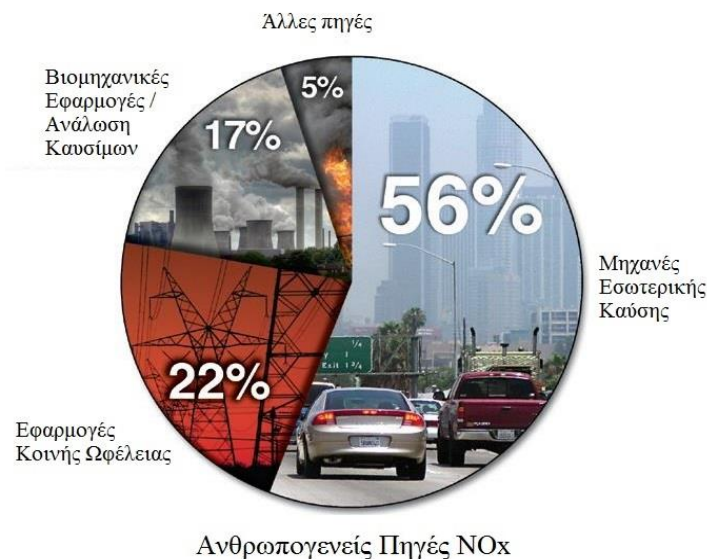
Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης είναι η βιομηχανική δραστηριότητα, οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις [10]. Η βιομηχανία αποτελεί τη βασική πηγή αέριων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος απαιτεί την ύπαρξη μεγάλων σταθμών παραγωγής

ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται οδηγούν στην εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων (όπως κάδμιο, μόλυβδος, χρώμιο κ.ά.). Οι συγκοινωνίες και τα μεταφορικά μέσα αποτελούν σημαντική πηγή ρύπων, όχι τόσο λόγω της μεμονωμένης συνεισφοράς κάθε οχήματος αλλά του μεγάλου αριθμού τους και της συσσωρευτικής ρύπανσης. Η καύση στους κινητήρες δεν είναι τέλεια, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται κυρίως υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών που αναπτύσσονται το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα αντιδρούν σχηματίζοντας οξείδια του αζώτου. Η συνεισφορά της θέρμανσης των κτιρίων είναι μικρότερη καθώς είναι κυρίως εποχική. Παρόλα αυτά, κατά τη διαδικασία θέρμανσης έχουμε παραγωγή καπνού και διοξειδίου του θείου, τα οποία αποτελούν απειλή για την ποιότητα του αέρα στις πόλεις. Ένα από τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα είναι η δημιουργία αιθαλομίχλης λόγω της μαζικής καύσης ξύλων κατά τους χειμερινούς μήνες.

Οι κύριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι που απασχολούν και καταγράφονται συνεχώς από τις υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος είναι το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, το όζον και τα αιωρούμενα σωματίδια. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εστιάζει στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου. Υπάρχουν έξι γνωστά οξείδια του αζώτου: το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), το τριοξείδιο του διαζώτου (N₂O₃), το τετροξείδιο του διαζώτου (N₂O₄) και το πεντοξείδιο του διαζώτου (N₂O₅). Ενώ τα τρία τελευταία οξείδια είναι ασταθή, τα NO και NO₂ είναι σταθερά και εξαιρετικά τοξικά, και για αυτό το λόγο μελετήθηκαν διεξοδικά στην παρούσα διατριβή.

Για τα δύο αυτά οξείδια έχει επικρατήσει και χρησιμοποιείται ο όρος NO_x, ο οποίος συνήθως δηλώνει το άθροισμά τους (NO + NO₂ = NO_x). Το NO είναι άχρωμο και άγευστο, ενώ το NO₂ έχει καστανοκόκκινο χρώμα και ιδιαίτερη οσμή. Τα NO_x παράγονται κυρίως κατά τη χρήση καυσίμων σε αυτοκίνητα, βιομηχανικούς καυστήρες αλλά και σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Σχήμα 1.1). Η παραγωγή τους γίνεται είτε από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης είτε από την οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα. Το μεγαλύτερο μέρος των εκπεμπόμενων NO_x βρίσκεται σε μορφή NO, το οποίο όμως οξειδώνεται γρήγορα προς NO₂. Το NO₂ συμμετέχει έμμεσα τόσο στην ατμοσφαιρική ρύπανση όσο και στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας αντιδρά με τους υδρογονάνθρακες της ατμόσφαιρας, οδηγώντας στο σχηματισμό όζοντος και τη δημιουργία φωτοχημικού νέφους στα αστικά κέντρα [11, 12]. Το όζον με τη σειρά του επηρεάζει τον

σχηματισμό των νεφών και την απορρόφηση του άνθρακα από τα φυτά, γεγονός που έχει άμεσο αντίκτυπο στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Τέλος, λόγω της μετατροπής του σε οξύ το NO₂ συμβάλλει άμεσα στην όξινη βροχή προκαλώντας διάβρωση των μετάλλων και των διάφορων υλικών, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και τη βλάστηση.



Σχήμα 1.1. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές αέριων ρύπων NOx.

Γίνεται έτσι εμφανές ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο [13]. Η όξινη βροχή, που οφείλεται στη διάλυση των ενώσεων θείου και αζώτου στα σταγονίδια νερού, μπορεί να διαβρώσει υλικά και να αλλοιώσει ιστορικά μνημεία και κτίρια. Η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα μπορεί να ξεράνει τα φυτά ή να περιορίσει την ανάπτυξή τους. Έτσι, έχει παρατηρηθεί νέκρωση ή υπανάπτυξη ορισμένων φυτών, όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου ή του όζοντος είναι υψηλά.

Σε μεγαλύτερη κλίμακα, αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄) και το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), γνωστά ως αέρια του θερμοκηπίου, είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτά απορροφούν τη μεγάλη μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία και επανεκπέμπουν θερμική ακτινοβολία, θερμαίνοντας έτσι την επιφάνεια του πλανήτη και αυξάνοντας τη μέση θερμοκρασία του. Η μεταβολή αυτή έχει συμβάλει στην αλλαγή του κλίματος, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση των γεωγραφικών ζωνών και τη μετακίνηση των βροχοπτώσεων προς το βορρά, την ερημοποίηση περιοχών κοντά στον ισημερινό, την άνοδο της στάθμης των θαλασσών και τη μείωση των υδάτινων πόρων.

Σημαντικές επιπτώσεις της ρύπανσης εμφανίζονται στην ανθρώπινη υγεία και ιδιαίτερα σε ευπαθείς ομάδες, καθώς πολλές ενώσεις αντιδρούν άμεσα με τον οργανισμό. Έτσι, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την αιμογλοβίνη του αίματος, το διοξείδιο του θείου (SO₂) επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ το όζον προκαλεί ζάλη, εμετούς κτλ.

1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Τα τελευταία 150 χρόνια παρατηρείται ραγδαία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων, ως συνέπεια της τεχνολογικής ανάπτυξης αλλά και της εκθετικής αύξησης του πληθυσμού της Γης. Κύρια πηγή παραγωγής ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα όπως το πετρέλαιο, η βενζίνη, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο κτλ, η χρήση των οποίων σχετίζεται άμεσα με την ατμοσφαιρική ρύπανση του πλανήτη και το φαινόμενο του θερμοκηπίου [14]. Επιπλέον, η υπέρμετρη κατανάλωση αυτών οδηγεί στη φαινόμενη μείωση των αποθεμάτων τους, γεγονός που καλεί σε άμεση εύρεση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Τα ανωτέρω, σε συνδυασμό με την ενισχυμένη περιβαλλοντική ευαισθησία και οικολογική συνείδηση της κοινωνίας τα τελευταία χρόνια, έχουν οδηγήσει τη σύγχρονη επιστημονική και τεχνολογική έρευνα προς την κατεύθυνση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Η τεχνολογική ωρίμανση και η μείωση του κόστους των ΑΠΕ που παρατηρείται τελευταία τις καθιστά όλο και πιο προσίτες προς χρήση, ενώ εντείνονται συνεχώς οι προσπάθειες για την παγκόσμια εφαρμογή τους. Χαρακτηριστικό είναι ότι, σύμφωνα με στοιχεία του 2014 της Διεθνούς Οργάνωσης Ενέργειας, οι ΑΠΕ αποτελούν πλέον τη δεύτερη μεγαλύτερη πηγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως, με το μερίδιό τους να διαμορφώνεται στο 22,3 % έναντι 40,7 % για τον άνθρακα, 21,6 % για το φυσικό αέριο, 10,6 % για την πυρηνική ενέργεια και 4,3 % για το πετρέλαιο. Έτσι, πηγές ενέργειας φιλικές ως προς το περιβάλλον (Σχήμα 1.2) όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική και η βιομάζα γίνονται πλέον κύριο κομμάτι της ζωής μας, καθώς προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των ορυκτών καυσίμων:

- 1) Είναι πρακτικά ανεξάντλητες και μειώνουν την εξάρτηση από συμβατικούς πόρους.
- 2) Συμβάλλουν στη σταθεροποίηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και των αερίων του θερμοκηπίου.
- 3) Είναι εγχώριες πηγές ενέργειας και συνεισφέρουν στην ενεργειακή ανεξαρτησία.
- 4) Έχουν συνήθως χαμηλό ενεργειακό κόστος και δεν επηρεάζονται από τις διακυμάνσεις της διεθνούς οικονομίας.

5) Οι νέες επενδύσεις σε ΑΠΕ δημιουργούν σημαντικό αριθμό νέων θέσεων εργασίας, ενώ μπορούν να συμβάλλουν στην αναζωογόνηση οικονομικά και κοινωνικά υποβαθμισμένων περιοχών.

Από την πληθώρα των ΑΠΕ, η ηλιακή ενέργεια είναι εκείνη στην οποία στρέφεται τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο ήλιος είναι ένας τεράστιος πυρηνικός αντιδραστήρας και από τη συνολική ενέργεια που εκπέμπει μόλις το 5×10^{-10} προσπίπτει στη Γη. Παρόλα αυτά, είναι περίπου 15.000 φορές μεγαλύτερη από την παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας. Από την ενέργεια που εισέρχεται στον πλανήτη μας το 7,82 % είναι στο υπεριώδες, το 47,33 % στο ορατό και το 44,85 % στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος [15]. Η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών (π.χ. παραγωγή ρεύματος με φωτοβολταϊκά συστήματα) ή για τη θέρμανση νερού και αέρα (ηλιακή θερμική τεχνολογία), ενώ ταυτόχρονα αποτελεί πηγή άφθονη, φθηνή και παγκόσμια διαθέσιμη. Για τους ανωτέρω λόγους, στην παρούσα διατριβή δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη λειτουργικότητα και τη δραστικότητα των υλικών υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.



Σχήμα 1.2. Οι βασικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε αξιοποιήσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί μέσω διεργασιών που ανήκουν στις εξής κατηγορίες:

1) *Θερμικές διεργασίες*, στις οποίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα και στη συνέχεια χρησιμοποιείται απευθείας ή μετατρέπεται σε μηχανική ή/και ηλεκτρική ενέργεια.

2) *Φωτονικές διεργασίες*, στις οποίες τα φωτόνια απορροφώνται απευθείας από ένα μέσο και στη συνέχεια μέρος της ενέργειάς τους μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό ή αποθηκεύεται ως χημική ενέργεια (π.χ. φωτοσύνθεση).

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή των παραπάνω διεργασιών διακρίνονται στα ενεργητικά ηλιακά συστήματα, τα ηλιακά φωτοβολταϊκά, τα ηλιακά

παθητικά και τα φωτοηλεκτροχημικά [16]. Στα φωτοηλεκτροχημικά συστήματα η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από ένα υλικό το οποίο μετατρέπει τη φωτονική ενέργεια σε ηλεκτρισμό ή αποθηκεύει μέρος αυτής ως χημική ενέργεια. Τα τελευταία, γνωστά και ως φωτοχημικά συστήματα, μελετώνται όλο και περισσότερο καθώς μπορούν να αξιοποιηθούν αποδοτικά για εφαρμογές όπως η παραγωγή υδρογόνου (H_2), η αναγωγή του CO_2 κτλ.

Στα φωτοχημικά συστήματα πραγματοποιείται διέγερση ενός μέσου, μορίου ή κρυστάλλου (ημιαγωγός), με φωτόνια που έχουν την απαραίτητη ενέργεια με αποτέλεσμα τη μετάπτωση του μέσου από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου συστήματος, αποτελεί η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού σε H_2 και O_2 από τους Fujishima και Honda [17], η οποία έδωσε το έναυσμα για σημαντικές εξελίξεις στα συστήματα ημιαγωγών και συγκεκριμένα στον τομέα της φωτοκατάλυσης με χρήση υλικών όπως TiO_2 , CdS , MoS_2 κτλ.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα το φως απορροφάται από το ημιαγωγίμο υλικό που βρίσκεται συνήθως σε μορφή αιωρήματος. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων η οποία μετατρέπεται σε χημική ή ηλεκτρική ενέργεια και στη συνέχεια χρησιμοποιείται στη διάσπαση του νερού ή των ρύπων που υπάρχουν στο εγγύς περιβάλλον. Το κύριο πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, μπορεί να παρέχεται από φυσικές πηγές όπως είναι ο Ήλιος. Επίσης, ως αντιδρώντα συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέσα όπως το νερό, τα αέρια της ατμόσφαιρας (π.χ. N_2 , CO_2) [18], ακόμη και οργανικοί ρύποι (π.χ. Ροδαμίνη Β, p-Χλωροφαινόλη) [19, 20].

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη ο όρος φωτοκατάλυση περιγράφει τη διεργασία επιτάχυνσης μιας χημικής αντίδρασης παρουσία καταλύτη υπό την επίδραση του φωτός [21]. Η διεργασία αυτή διαφέρει από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης η ενεργοποίηση αυτή γίνεται με τη χρήση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας, ενώ στις απλές καταλυτικές διεργασίες ο καταλύτης ενεργοποιείται θερμικά (δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας).

Ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε [22]:

1) *Ομογενείς*, όταν καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (π.χ. υγρή).

2) *Ετερογενείς*, όταν καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετική φάση (π.χ. στερεή και αέρια). Στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητη η ύπαρξη διεπιφάνειας μεταξύ φωτοκαταλύτη και καταλυόμενης φάσης, στην οποία βρίσκονται τα αντιδραστήρια.

Επίσης, ανάλογα με την αρχική διέγερση η φωτοκατάλυση μπορεί να χωριστεί σε δύο ακόμη κατηγορίες [23]:

1) *Άμεση*, όταν αρχικά διεγείρεται ο ίδιος ο φωτοκαταλύτης.

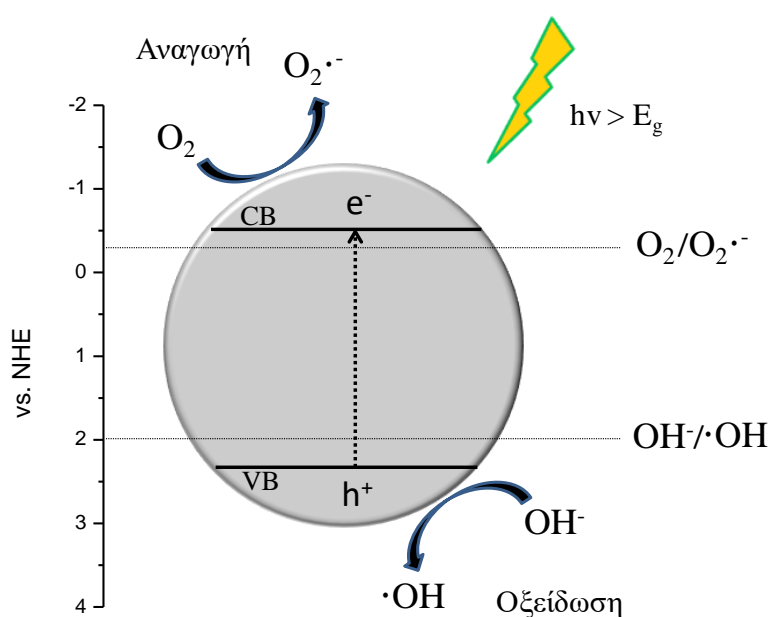
2) *Εναισθητοποιημένη*, όταν αρχικά διεγείρεται ένα μόριο το οποίο έχει προσροφηθεί στο φωτοκαταλύτη.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εστιάζει σε ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, στερεού φωτοκαταλύτη σε καταλυόμενα συστήματα αέριας (αέριοι ρύποι NO_x) και υγρής φάσης (κατά την παραγωγή H₂). Έτσι, στη συνέχεια περιγράφονται οι βασικές αρχές και η διαδικασία ηλεκτρονιακής διέγερσης των υλικών στην ετερογενή φωτοκατάλυση.

2.1. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως ημιαγωγοί λόγω της ιδιαίτερης ηλεκτρονικής δομής τους, αλλά και της ιδιότητάς τους να απορροφούν φως και να διεγείρονται με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η μεταφορά φορτίων μεταξύ των ενεργειακών ζωνών τους. Εκ φύσεως οι ημιαγωγοί είναι μη αγώγιμα υλικά, λόγω του ενεργειακού χάσματος που υπάρχει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Σαν ζώνη σθένους (Valence Band, VB) χαρακτηρίζεται η υψηλότερη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια

ενεργειακή ζώνη, ενώ αντίστοιχα τη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) αποτελεί η χαμηλότερη κενή ενεργειακή ζώνη. Το ενεργειακό εύρος μεταξύ των CB και VB ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (Energy Band Gap, E_g). Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ξεκινάει με τη διέγερση ηλεκτρονίων από το VB στο CB με χρήση φωτονίων ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από το E_g , το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικά φορτισμένων οπών (h^+) στο VB. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών μπορούν στη συνέχεια να μεταφερθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού όπου έρχονται σε επαφή με τυχόν προσροφημένα μόρια προκαλώντας την αναγωγή ή οξείδωσή τους αντίστοιχα (Σχήμα 2.1), είτε να επανασυνδεθούν (recombination) με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας.



Σχήμα 2.1. Τυπικός μηχανισμός φωτοκατάλυσης για το φωτοκαταλύτη TiO_2 .

Γενικά, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί σχετικά με το ρόλο των φωτοπαραγόμενων φορτίων στη φωτοκατάλυση. Ο πρώτος αναφέρει την ικανότητά τους να έρχονται σε άμεση επαφή με τους ρύπους που βρίσκονται προσροφημένοι στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη προκαλώντας την αναγωγή ή/και οξείδωσή τους [24]. Ο δεύτερος προϋποθέτει το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$) και ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου ($O_2^{\cdot -}$) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με προσροφημένα μόρια των ρύπων [25].

Παρά τη συνεχή έρευνα στον τομέα αυτό, ο ακριβής μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διάσπασης χημικών ενώσεων παραμένει ακόμη σε μεγάλο βαθμό αδιευκρίνιστος. Ανεξάρτητα όμως από την ακριβή πορεία του μηχανισμού, ο ρόλος της μεταφοράς και της

επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων είναι καθοριστικός για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος, καθώς τα φαινόμενα αυτά επηρεάζουν το χρόνο ζωής των διαφόρων ειδών που συμμετέχουν στη διεργασία. Για να είναι αποδοτική μια φωτοκαταλυτική διεργασία θα πρέπει να υπάρχει αποτελεσματικός διαχωρισμός των φορτίων ώστε αυτά στη συνέχεια να μεταφερθούν στη διεπιφάνεια του συστήματος και να λάβουν χώρα οι αντίστοιχες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σημαντικό παράγοντα στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης του φαινομένου της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών φαίνεται να παίζει ο στερεός ημιαγωγός, ο οποίος προσφέρει την επιφάνεια πάνω στην οποία μπορούν να προσροφηθούν και να αντιδράσουν οι χημικές ενώσεις, παρέχοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα φορτία για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων μέσω της ικανότητάς του να απορροφά φωτόνια. Έτσι, η θέση των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, η κρυσταλλικότητα, η παρουσία επιφανειακών ατελειών, το μέγεθος των σωματιδίων και η ειδική επιφάνεια αποτελούν μερικές από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την τελική φωτοκαταλυτική απόδοση [26]. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου ημιαγωγού, καθώς και η στοχευμένη τροποποίηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του είναι μείζονος σημασίας για την ανάπτυξη ενός αποδοτικού φωτοκαταλυτικού συστήματος.

2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης επηρεάζεται τόσο από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, όσο και από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη και των διασπώμενων ενώσεων. Οι κύριοι παράγοντες είναι η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η θερμοκρασία και το pH στην περίπτωση διαλυμάτων. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των παραγόντων αυτών.

2.2.1. Ποσότητα του φωτοκαταλύτη

Γενικά, η αύξηση της ποσότητας του φωτοκαταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, καθώς υπάρχει μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια για την προσρόφιση των ρύπων και περισσότερα ενεργά κέντρα για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων [27, 28]. Εάν όμως η ποσότητα υπερβεί μια βέλτιστη τιμή, υπάρχει πιθανότητα να μειωθεί η ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από τη συγκέντρωση του ρύπου. Ειδικά για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα (όπως η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2), ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται γραμμικά μέχρι

μια συγκεκριμένη τιμή και στη συνέχεια φτάνει σε πλατό. Ακόμη μεγαλύτερες ποσότητες του φωτοκαταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση του ρυθμού, εξαιτίας της παρεμπόδισης διείσδυσης του φωτός στο εσωτερικό του αιωρήματος.

2.2.2. Συγκέντρωση των αντιδρώντων

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι η προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Έτσι, μέχρι ένα βαθμό η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου ευνοεί το ρυθμό της αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η πιθανότητα αλληλεπίδρασης των δραστικών ριζών του φωτοκαταλύτη με το ρύπο [29, 30]. Υπερβολική αύξηση της συγκέντρωσης όμως οδηγεί σε μείωση των παραγόμενων δραστικών ριζών, λόγω της κάλυψης των ενεργών κέντρων από ιόντα του ρύπου. Επομένως, και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μια βέλτιστη τιμή για την επίτευξη αποδοτικού φωτοκαταλυτικού αποτελέσματος.

2.2.3. Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Οι ιδανικότεροι ημιαγωγοί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι εκείνοι που μπορούν να απορροφήσουν αποδοτικά την ηλιακή ακτινοβολία. Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας παρουσιάζει μέγιστο στα ~480 nm, άρα ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να απορροφά κυρίως στο ορατό φάσμα. Γενικά όμως, το βέλτιστο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα (E_g) του εκάστοτε ημιαγωγού φωτοκαταλύτη. Για το TiO_2 με $E_g = 3,2$ eV το ιδανικό μήκος κύματος είναι ~387 nm, ενώ για το $g-C_3N_4$ με $E_g = 2,7$ είναι ~459 nm. Η παρασκευή ετεροδομών με συνδυασμό δύο ημιαγωγών, επιτρέπει τη δημιουργία σύνθετων φωτοκαταλυτών με ελεγχόμενο E_g και ζώνες σθένους και αγωγιμότητας (εξαρτώμενα από την αναλογία των ημιαγωγών), για στοχευμένη χρήση και επιλεκτική αποδόμηση ρύπων [31].

2.2.4. Θερμοκρασία

Ένας ημιαγωγός λόγω του μεγάλου εύρους ενεργειακού χάσματος που έχει, δεν μπορεί να διεγερθεί θερμικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις δεν επηρεάζονται από μικρές αλλαγές της θερμοκρασίας, ενώ τα πιθανά στάδια που γενικά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία όπως η ρόφηση και η εκρόφηση, δεν είναι καθοριστικά για το ρυθμό της αντίδρασης σε αυτήν την περίπτωση [32]. Παρόλα αυτά, για θερμοκρασίες άνω των 80 °C η προσρόφηση του ρύπου δυσχεραίνεται, οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Στην ειδική περίπτωση της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2

έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της απόδοσης, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται στο μικρότερο ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και τη διευκόλυνση της εκρόφησης του ροφημένου H_2 ή/και O_2 [33].

2.2.5. pH διαλύματος

Το pH επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα, αφού μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, την ισορροπία προσρόφησης και την επιφανειακή κατανομή των φορτίων [34]. Η επίδραση αυτή εξαρτάται, γενικά, από το είδος του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο. Έτσι, η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αντίδρασης αναμένεται να μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού φωτοκαταλύτη.

2.3. Μέθοδοι βελτίωσης της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη

Σημαντικό κομμάτι της έρευνας στον τομέα της φωτοκατάλυσης, αποτελεί η βελτίωση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη για την επίτευξη της μέγιστης δραστηριότητας και αποδοτικότητας. Στην κατεύθυνση αυτή έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι τροποποίησης του φωτοκαταλύτη, που στοχεύουν σε τρεις βασικούς μηχανισμούς που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη φωτοκατάλυση:

- 1) Τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών και τη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσής τους.
- 2) Την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός για την ουσιαστική αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας.
- 3) Την αποτελεσματική προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

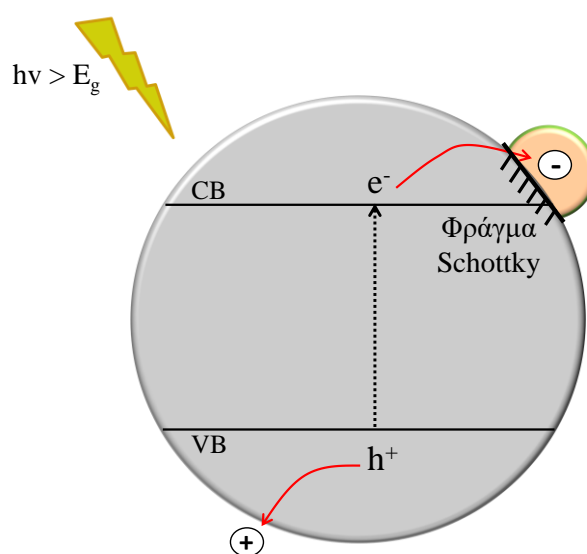
Οι κύριες μέθοδοι τροποποίησης που περιγράφονται στη συνέχεια είναι η εναπόθεση μετάλλου, η ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης ή μη-μεταλλικά στοιχεία, η δημιουργία ετεροδομών και η προσθήκη αλκαλικών γαιών.

2.3.1. Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων, όπως άργυρος (Ag), χρυσός (Au), παλλάδιο (Pd), λευκόχρυσος (Pt), ρόδιο (Rh) και ρουθίνιο (Ru) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο [35, 36]. Έτσι, λόγω της μείωσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων

στο εσωτερικό του ημιαγωγού παρατηρείται αύξηση της οξύτητας των ομάδων υδροξυλίου που επηρεάζει τη φωτοενεργότητά του. Ταυτόχρονα, ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο δημιουργείται φράγμα Schottky, το οποίο λειτουργεί σαν παγίδα ηλεκτρονίων εμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών (Σχήμα 2.2).

Οι κρύσταλλοι του μετάλλου μπορούν να συμπεριφερθούν και ως θερμικοί καταλύτες, επηρεάζοντας το ρυθμό των «σκοτεινών» αντιδράσεων ή/και την εκλεκτικότητα των προϊόντων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κυρίως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που έχουν αέρια ως αντιδρώντα ή προϊόντα.



Σχήμα 2.2. Μεταφορά ηλεκτρονίων στο φράγμα Schottky έπειτα από ακτινοβολία τροποποιημένου με μέταλλο ημιαγωγού φωτοκαταλύτη.

Σημαντική παράμετρος για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι το ποσοστό του μετάλλου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [37, 38]. Συγκεκριμένα, μεγάλες ποσότητες μετάλλου οδηγούν σε μείωση της ακτινοβολούμενης επιφάνειας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί και στο αυξημένο κόστος του τροποποιημένου με μέταλλα φωτοκαταλύτη, ειδικά για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε *in situ* φωτοεναπόθεση Pt στο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και τα σύνθετα υλικά αυτού, για την αποδοτική φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .

2.3.2. Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (Metal Doping)

Για τη διεύρυνση της απόκρισης ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (όπως το TiO_2) στο ορατό φως, μπορούν να γίνουν κατάλληλες τροποποιήσεις στις ηλεκτρονικές

ιδιότητες του. Η συνηθέστερη μέθοδος στοχεύει στη δημιουργία νέων ζωνών μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Αυτό επιτυγχάνεται ενισχύοντας το φωτοκαταλύτη με κατιόντα τα οποία μπορεί να έχουν σθένος μικρότερο ή μεγαλύτερο από το σθένος του ημιαγωγού, δημιουργώντας έτσι στάθμες δότη ηλεκτρονίου κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή στάθμες δέκτη ηλεκτρονίου κοντά τη ζώνη σθένους, αντίστοιχα. Το πλεονέκτημα της ενίσχυσης με μέταλλα μετάπτωσης είναι η αύξηση της «παγίδευσης» των ηλεκτρονίων και η παρεμπόδιση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών. Συγκεκριμένα κατιόντα μετάλλων όπως Cu^{2+} , Fe^{3+} και V^{4+} παρεμποδίζουν αποτελεσματικά την επανασύνδεση [39], ενώ άλλα όπως το Cr^{3+} προκαλούν το αντίθετο αποτέλεσμα δημιουργώντας στάθμες δότη και δέκτη όπου συμβαίνει απευθείας επανασύνδεση [40].

Αναλυτική έρευνα στο συγκεκριμένο θέμα διεξήχθη από τους Choi *et al* [41], οι οποίοι μελέτησαν διαφορετικά κατιόντα για τη βελτίωση της απόκρισης του TiO_2 σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Σύμφωνα με τη μελέτη, κατά την εισαγωγή μετάλλων στο πλέγμα του TiO_2 δημιουργούνται ενεργειακά επίπεδα μέσα στο ενεργειακό χάσμα ως εξής:



όπου M^n μέταλλα και M^{n+} ιόντα μετάλλου. Επίσης, για την πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων όπου ο διαχωρισμός των φορτίων είναι ζωτικής σημασίας, τα μέταλλα θα πρέπει να βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού φωτοκαταλύτη.

Η πλήρης γνώση των χαρακτηριστικών της δομής και των οπτικών ιδιοτήτων των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών είναι απαραίτητη για την κατανόηση της φωτοχημικής τους συμπεριφοράς. Τέλος, το είδος της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι πολύ σημαντικό για την εκτίμηση παραγόντων που επηρεάζουν τη φωτοενεργότητα του συστήματος.

2.3.3. Ενίσχυση με μη-μεταλλικά στοιχεία

Μια ακόμη μέθοδος ενίσχυσης των φωτοκαταλυτών αποτελεί η διεύρυνση του φάσματος απορρόφησής τους χρησιμοποιώντας μη μεταλλικά στοιχεία όπως το άζωτο (N), ο άνθρακας (C), το θείο (S), το φθόριο (F) και ο φώσφορος (P). Τα στοιχεία αυτά όταν ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή ημιαγωγών (όπως g- C_3N_4 , TiO_2 κτλ) ενισχύουν την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός, μετατοπίζοντας τη ζώνη σθένους σε πιο

αρνητικές τιμές και μειώνοντας επί της ουσίας το εύρος ενεργειακού χάσματος. Επίσης, σε αντίθεση με τα κατιόντα μετάλλων, δε δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων βελτιώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [42, 43].

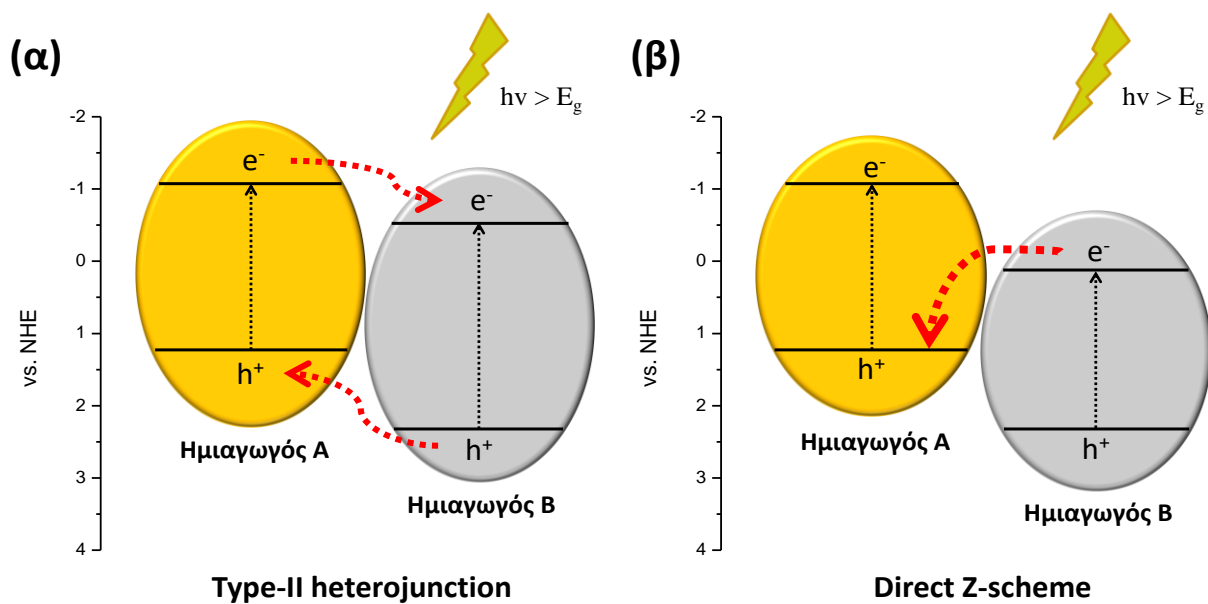
2.3.4. Δημιουργία ετεροδομών

Στην προσπάθεια ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, οι ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη ετεροδομών οι οποίες συνήθως προέρχονται από τη σύζευξη δύο ημιαγωγών. Κύριοι στόχοι της μεθόδου αυτής είναι η βελτίωση του διαχωρισμού, του χρόνου ζωής και της διεπιφανειακής μεταφοράς των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Ταυτόχρονα, είναι δυνατό να διευρυνθεί το φάσμα απορρόφησης του ημιαγωγού στο ορατό φως, προσφέροντας έτσι εξαιρετική αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.

Οι ετεροδομές είναι δυνατό να αποτελούνται από ημιαγωγούς με αρκετά διαφορετικό εύρος ενεργειακού χάσματος (π.χ. CdS/TiO₂) [44], είτε από ημιαγωγούς με παραπλήσιο εύρος (π.χ. g-C₃N₄/Bi₂WO₄) [45]. Σε κάθε περίπτωση οι ζώνες αγωγιμότητας των δύο ημιαγωγών θα πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα ώστε να υπάρχει ουσιαστική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, έχουν προταθεί δύο πιθανοί μηχανισμοί δράσης των ετεροδομών [46]:

1) *Η τύπου-II ετεροσύζευξη (Type-II heterojunction)*. Κατά την ακτινοβόληση, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού B με το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, ενώ οι οπές κατευθύνονται προς τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού A με το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο (Σχήμα 2.3.α).

2) *Ο άμεσος Z-συνδυασμός (Direct Z-scheme)*. Κατά την ακτινοβόληση, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια με ασθενή αναγωγική ικανότητα του ημιαγωγού B «πέφτουν» στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού A, ενώ τα ισχυρά αναγωγικά ηλεκτρόνια και οι ισχυρά οξειδωτικές οπές διατηρούνται (Σχήμα 2.3.β).



Σχήμα 2.3. Μηχανισμός ετεροσύζευξης τύπου-II (α) και άμεσου Z-συνδυασμού (β).

Όπως είναι εμφανές το κέρδος μπορεί να είναι διπλό, καθώς επιτυγχάνεται βελτιωμένη απόκριση στο ορατό φως αλλά και αποτελεσματικός διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών. Επίσης, η μέθοδος αυτή προσφέρει μεγάλη ευελιξία ανάλογα με την εφαρμογή, αφού οι ημιαγωγοί που θα συνδυαστούν μπορούν να επιλεγούν με βάση τα ιδιαίτερα οπτικά χαρακτηριστικά τους ώστε να δημιουργηθούν ετεροδομές που στοχεύουν συγκεκριμένες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, οι οποίες στη συνέχεια τροποποιήθηκαν ανάλογα με την περιβαλλοντική ή την ενεργειακή εφαρμογή.

2.3.5. Προσθήκη αλκαλικών γαιών

Μια από τις λιγότερο μελετημένες μεθόδους βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, αποτελεί η τροποποίηση με αλκαλικές γαίες. Κατά τη μέθοδο αυτή, γίνεται επεξεργασία των φωτοκαταλυτών με πρόδρομες ενώσεις (συνήθως άλατα) που περιέχουν αλκαλικές γαίες όπως Ca, Ba, Sr κτλ [47, 48]. Έτσι, σχηματίζονται σταθερά άλατα ή οξείδια των εκάστοτε αλκαλικών γαιών (όπως CaCO_3 ή BaO αντίστοιχα) τα οποία είναι ενσωματωμένα στη δομή του φωτοκαταλυτικού υλικού. Οι σχηματισμοί αυτοί έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικοί σε διεργασίες απομάκρυνσης αέριων ρύπων όπως τα CO_2 , NO_x και SO_2 , οι οποίοι συσσωρεύονται κυρίως σε αστικές περιοχές προκαλώντας βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς αλλά και ιστορικά μνημεία ή κτίρια [49].

Η παρουσία των αλκαλικών γαιών καθεαυτή δε συμβάλλει στη βελτίωση των οπτικών ή δομικών ιδιοτήτων ενός ημιαγωγού. Η κύρια συνεισφορά τους έγκειται στην αποτελεσματική

προσρόφηση των «όξινης φύσης» αέριων ρύπων, στην επιφάνεια του «βασικής φύσης» τροποποιημένου φωτοκαταλύτη. Έτσι, επιτυγχάνεται καλύτερη επαφή μεταξύ ρύπου-φωτοκαταλύτη, με συνέπεια την αποδοτικότερη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Παρόλα αυτά, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην προστιθέμενη ποσότητα των αλκαλικών γαιών, καθώς μπορεί να επικαλύψουν την επιφάνεια του ημιαγωγού δυσχεραίνοντας τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οξικά άλατα μαγνησίου (Mg), βαρίου (Ba) και ασβεστίου (Ca), για την τροποποίηση του g-C₃N₄ και των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, με σκοπό τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα από τους ρύπους NOx.

3. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (g-C₃N₄)

Ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα στον τομέα της φωτοκατάλυσης και σίγουρα εκείνο το οποίο πυροδότησε την έρευνα για νέα φωτοκαταλυτικά υλικά και εφαρμογές, αποτέλεσε η διάσπαση του νερού με χρήση ηλεκτροδίων TiO₂ υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV) στην πρωτοποριακή εργασία των Fujishima και Honda το 1972 [17]. Το 1976 αναφέρθηκε από τους Carey *et al* [50] η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, παρουσία TiO₂ σε υδατικά αιωρήματα. Τρία χρόνια αργότερα, οι Inoue *et al* [51] διερεύνησαν την φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ προς διάφορες οργανικές ενώσεις, χρησιμοποιώντας ημιαγωγούς σε μορφή σκόνης (TiO₂, ZnO και CdS). Από τότε έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην παρασκευή ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών υψηλής απόδοσης για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, με χαρακτηριστικά παραδείγματα: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, Bi₂WO₆, BiVO₄, Ag₃PO₄, Ta₃N₅, MoS₂, CeO₂ κ.ά. Επίσης, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην τροποποίηση αυτών αλλά και τη σύζευξή τους με άλλα υλικά ή/και ημιαγωγούς, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων και της δραστηρότητάς τους. Ειδικά τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει τις προσπάθειες στην αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας και κατά συνέπεια στην παρασκευή φωτοκαταλυτών οι οποίοι απορροφούν την ακτινοβολία ορατού φωτός. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα ημιαγωγών όπως αυτό του TiO₂, αποτελεί τροχοπέδη για την ικανοποίηση των απαιτήσεων που επιβάλλει πλέον η στροφή προς την πράσινη ενέργεια.

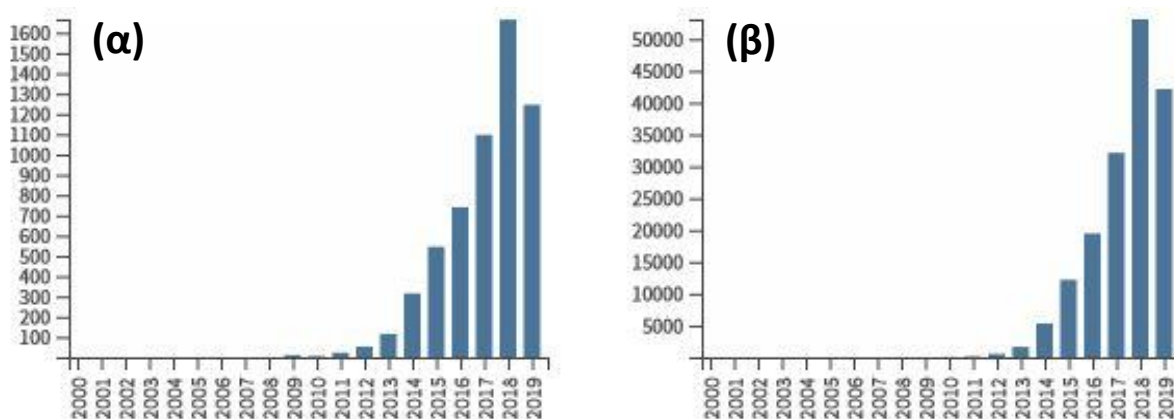
Στο πεδίο αυτό ένας νέος πολυμερικός ημιαγωγός, το Γραφιτικό Νιτρίδιο του Άνθρακα (Graphitic Carbon Nitride, g-C₃N₄), έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας:

- 1) Του ευνοϊκού εύρους ενεργειακού χάσματος (~2,7 eV) που επιτρέπει την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός.
- 2) Της υψηλής φυσικοχημικής σταθερότητας.
- 3) Της εύκολης σύνθεσης με θερμική πολυσυμπύκνωση πλούσιων σε άζωτο πρόδρομων ενώσεων, όπως μελαμίνη, κυαναμίδιο, δικυανοδιαμίδιο, ουρία και θειουρία.

Αυτά τα βασικά πλεονεκτήματα του g-C₃N₄, σε συνδυασμό με επιπλέον χαρακτηριστικά όπως η βιοσυμβατότητα και η μη τοξικότητα, επέτρεψαν την άμεση και απρόσκοπτη χρήση του ως πολυλειτουργικού φωτοκαταλύτη σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.

3.1. Γενικά χαρακτηριστικά

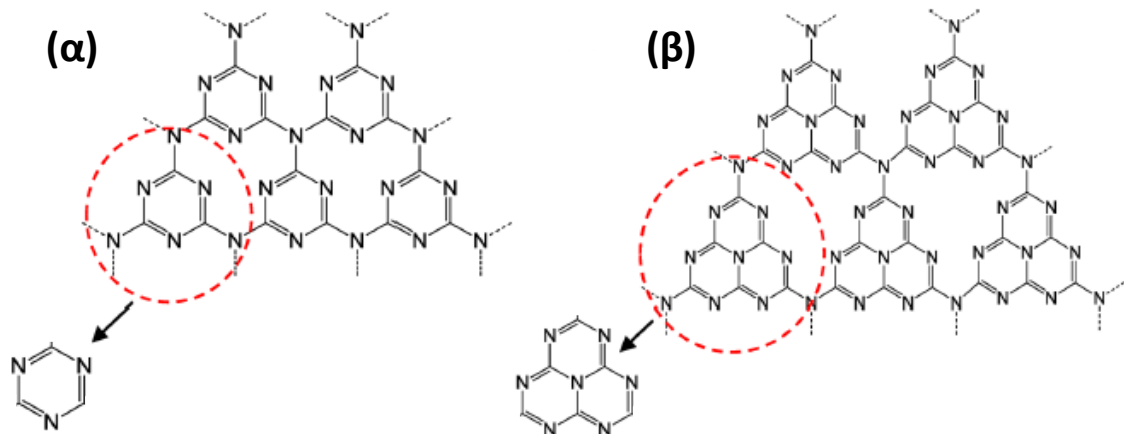
Σε αντίθεση με την κοινή αντίληψη, το C_3N_4 δεν είναι νέο προϊόν, αλλά αντίθετα ένα από τα παλαιότερα αναφερθέντα πολυμερή στην επιστημονική βιβλιογραφία. Η ιστορία των C_3N_4 πολυμερών και των πρόδρομων ενώσεών τους μπορεί να αναχθεί πίσω στο 1834 όπου το melon, ένα γραμμικό πολυμερές συνδεδεμένων μονομερών s-τριαζίνης, συντέθηκε από τους Berzelius και Liebig. Η γραφική μορφή του C_3N_4 (g- C_3N_4) παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τους Kounetakis *et al* το 1994 [52], ενώ η εφαρμογή του ως φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H_2 αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Wang *et al* το 2009 [53]. Από τότε παρατηρείται εκθετική αύξηση στον αριθμό των δημοσιεύσεων και των ετεροαναφορών που αφορούν το g- C_3N_4 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Αριθμός ετήσιων δημοσιεύσεων (α) και αριθμός ετήσιων ετεροαναφορών (β) από το 2000 έως το 2019 για το «g- C_3N_4 ».

Με μια τόσο μακρά ιστορία, είναι φυσικό να έχουν ανακαλυφθεί και συντεθεί πολλές μορφές του C_3N_4 . Μερικές εξ αυτών είναι οι: α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , κυβικό- C_3N_4 , ψευδοκυβικό- C_3N_4 , g-o-τριαζίνη, g-h-τριαζίνη και g-h-επταζίνη, οι οποίες εμφανίζουν εύρος ενεργειακού χάσματος (E_g) 5,49 eV, 4,85 eV, 4,30 eV, 4,13 eV, 0,93 eV, 2,97 eV και 2,88 eV, αντίστοιχα [54, 55]. Με βάση αυτό, οι g-h-τριαζίνη και g-h-επταζίνη παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για εφαρμογή σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, οι βασικές δομικές μονάδες από τις οποίες αποτελούνται οι μορφές αυτές είναι αντίστοιχα δακτύλιοι s-τριαζίνης (C_3N_3) και τρι-s-τριαζίνης (C_6N_7). Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης από πρόδρομες ενώσεις οι μονάδες αυτές ενώνονται με τριτοταγή άζωτα, σχηματίζοντας έτσι το χαρακτηριστικό πλέγμα του g- C_3N_4 . Σε αυτό το πλέγμα, μελέτες DFT δείχνουν πως τα άτομα αζώτου αποτελούν σημεία οξείδωσης ενώ τα άτομα άνθρακα λειτουργούν ως σημεία αναγωγής [56, 57]. Επίσης, οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι με θερμική

πολυσυμπύκνωση μελαμίνης, κυαναμιδίου, δικυανοδιαμιδίου, ουρίας ή θειουρίας σχηματίζεται ένα πολυμερές συγκροτούμενο από δομικές μονάδες τρι-s-τριαζίνης, γεγονός που υποδεικνύει ότι αυτή η δομή ευνοείται και είναι η σταθερότερη σε συνθήκες περιβάλλοντος. Έτσι, η τρι-s-τριαζίνη έχει αναγνωριστεί πλέον ως η κύρια δομική μονάδα κατά την τυπική σύνθεση του $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Σχήμα 3.2. Οι δύο βασικές δομές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και οι δομικές μονάδες από τις οποίες αποτελούνται: (α) s-τριαζίνη (1,3,5-τριαζίνη) και (β) τρι-s-τριαζίνη (επταζίνη).

Σε αυτή τη μορφή, το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ εμφανίζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ιδιότητες που το αναδεικνύουν μεταξύ των υπόλοιπων φωτοκαταλυτών:

1) Εμφανίζει ενδιάμεσο $E_g = \sim 2,7$ eV, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός μήκους κύματος ~ 460 nm, λόγω της παρουσίας sp^2 ατόμων άνθρακα και αζώτου που δημιουργούν μια π -συζυγιστική εκτεταμένη δομή.

2) Η δομή του μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί σε μοριακό επίπεδο ακόμη και με απλές μηχανικές μεθόδους, χάρη στην πολυμερική του φύση.

3) Παραμένει θερμικά σταθερό μέχρι και τους 650 °C στον αέρα, γεγονός που αποδίδεται στους ετεροκυκλικούς δακτυλίους C–N.

4) Είναι χημικά σταθερό, δε διαλύεται σε οξέα, βάσεις και οργανικούς διαλύτες, κάτι που το καθιστά ένα ανθεκτικό υλικό σε συνθήκες συνθήκες.

5) Συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χωρίς να μεταβάλλεται η δομή και η σύστασή του.

Συνεπώς το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κατέχει όλες εκείνες τις ιδιότητες, οι οποίες το αναδεικνύουν ως έναν πολλά υποσχόμενο μη-μεταλλικό ημιαγωγίμο φωτοκαταλύτη, ο οποίος μπορεί να αξιοποιήσει το ορατό μέρος του ηλιακού φάσματος.

3.2. Μέθοδοι ενίσχυσης του g-C₃N₄

Εκτός από τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα, το g-C₃N₄ (όπως και οι περισσότεροι ημιαγωγοί στην αρχική τους μορφή) παρουσιάζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Αυτά είναι η ταχεία επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών, η μικρή ειδική επιφάνεια (~10 m²/g) και η ασθενής οξειδωτική ικανότητα (ζώνη σθένους στα +1.39 eV vs NHE). Έτσι τα τελευταία χρόνια πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία με σκοπό την εξάλειψη αυτών των μειονεκτημάτων και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του g-C₃N₄. Οι πιο χαρακτηριστικές και αποτελεσματικές αυτών είναι:

1) Ο συμπολυμερισμός με άλλες ουσίες και η ενίσχυση με μέταλλα, οι οποίες αποτελούν αποτελεσματικές προσεγγίσεις για την επέμβαση στο πλέγμα του g-C₃N₄ ώστε να τροποποιηθεί η ηλεκτρονική δομή και να μεταβληθεί κατάλληλα το εύρος του ενεργειακού χάσματος [58, 59]. Ο συμπολυμερισμός θεωρείται ως ένα τυπικό μοριακό doping για την προσαρμογή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, της οπτικής απορρόφησης και εν τέλει της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Μερικές από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι το βαρβιτουρικό οξύ, η φαινυλουρία, η 2,6-διαμινοπυριδίνη κ.ά. Κατά την ενίσχυση με μέταλλα, τα αντίστοιχα μεταλλικά ιόντα μπορούν να συντονιστούν με τα ζεύγη ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στις θέσεις του αζώτου του πλέγματος g-C₃N₄. Ο συνδυασμός αυτός ενισχύει το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου, λόγω της μεταφοράς των ηλεκτρονίων από το g-C₃N₄ στο μέταλλο και της επίδρασης του φράγματος Schottky (Σχήμα 2.2).

2) Τεχνικές όπως η χρήση σκληρού ή μαλακού εκμαγείου (hard or soft templating) και η υπερμοριακή οργάνωση (supramolecular preorganization), που επιτρέπουν τη δημιουργία ελεγχόμενων μορφολογιών και μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικά μεγάλες τιμές ειδικής επιφάνειας [60, 61]. Στην τεχνική του σκληρού εκμαγείου, χρησιμοποιούνται «σκληροί» παράγοντες για τη δημιουργία διάφορων δομών και γεωμετριών του g-C₃N₄ με μέγεθος μικρομέτρων ή/και νανομέτρων. Τυπικούς παράγοντες αποτελούν τα υλικά πυριτίας με καθορισμένες δομές (όπως το SiO₂), τα οποία μετά την επεξεργασία απομακρύνονται με τη βοήθεια οξέων (όπως το HF). Αντίθετα στην προσέγγιση με μαλακό εκμαγείο, οι νανοδομές g-C₃N₄ συντίθενται με τη χρήση «μαλακών» παραγόντων όπως ιοντικά υγρά, αμφίφιλα πολυμερή και επιφανειοδραστικές ουσίες (όπως το Triton X-100), οδηγώντας στη δημιουργία υλικών g-C₃N₄ με εξαιρετικά πορώδεις νανοδομές.

3) Η ετεροσύνθεση με άλλους ημιαγωγούς όπως TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, MoS₂ κ.ά., όπου επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός ηλεκτρονίων-οπών και προσφέρεται η

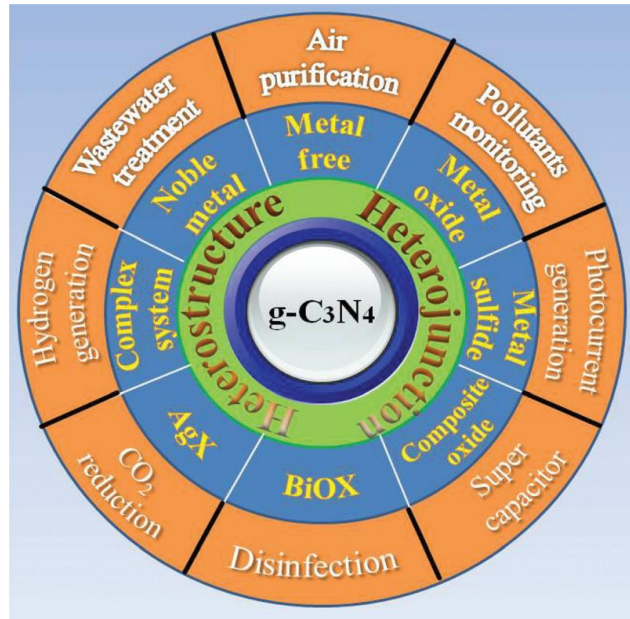
δυνατότητα ελεγχόμενης διαμόρφωσης των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας [62, 63]. Έτσι, για παράδειγμα η χρήση ενός ημιαγωγού με αρκετά θετικό δυναμικό ζώνης σθένους (όπως το TiO_2 ή το Bi_2WO_6) μπορεί να ενισχύσει την ασθενή οξειδωτική ικανότητα του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ και να ξεκλειδώσει ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων που πριν ήταν αδύνατες ή ελάχιστα αποτελεσματικές. Επίσης, ανάλογα με τα δυναμικά των ζωνών και τον καταλυόμενο ρυθμό μπορούν να παρατηρηθούν διάφοροι φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί, όπως η τύπου-II ετεροσύζευξη και ο άμεσος Z-συνδυασμός (Σχήμα 2.3). Με τον κατάλληλο συνδυασμό ημιαγωγών, μπορούν να στοχευθούν οι επιθυμητές ανά περίπτωση εφαρμογές και να αντιμετωπιστούν επιλεκτικά συγκεκριμένοι ρύποι.

Όπως είναι εμφανές υπάρχουν πολλές και διαφορετικές μέθοδοι τροποποίησης του $\text{g-C}_3\text{N}_4$, κάτι που οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητές του, αλλά και στην «ευέλικτη» μοριακή δομή του. Η ανάπτυξη τροποποιημένων $\text{g-C}_3\text{N}_4$ φωτοκαταλυτών με βελτιωμένες ιδιότητες και ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους στόχους της επιστημονικής κοινότητας στην προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν σε στοχευμένες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

3.3. Εφαρμογές στη φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση με χρήση ημιαγωγών παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μόνη κινητήρια δύναμη που απαιτείται για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι η ανεξάντλητη ηλιακή ακτινοβολία, ενώ ολόκληρη η διεργασία μπορεί να προχωρήσει κάτω από ήπιες συνθήκες. Παρόλα αυτά, η χαμηλή απόδοση και η ανεπαρκής αξιοποίηση του ορατού φωτός από τους περισσότερους ημιαγωγούς καθυστέρησαν τις πρακτικές εφαρμογές τους.

Με το κατάλληλο εύρος του ενεργειακού χάσματος ($E_g = \sim 2,7 \text{ eV}$) και τη φυσικοχημική σταθερότητα, το $\text{g-C}_3\text{N}_4$ φαίνεται να έχει ανανεώσει τα τελευταία χρόνια τον τομέα της φωτοκατάλυσης καθώς έχει ανοίξει πλέον το δρόμο για πράσινες εφαρμογές και την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.3. Το εύρος εφαρμογών του $g-C_3N_4$ [64].

Έτσι, πολλές είναι οι φωτοκαταλυτικές εφαρμογές του $g-C_3N_4$ οι οποίες έχουν μελετηθεί και συνεχίζουν να μελετώνται από την επιστημονική κοινότητα (Σχήμα 3.3). Οι πιο βασικές είναι οι εξής:

1) Καθαρισμός του αέρα από ανόργανους και οργανικούς αέριους ρύπους. Με την ταχεία αύξηση του πληθυσμού και την επιταχυνόμενη εκβιομηχάνιση, η περιβαλλοντική μόλυνση έχει γίνει μια από τις σημαντικότερες απειλές για τη δημόσια υγεία παγκοσμίως. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το διοξείδιο του αζώτου και το μονοξείδιο του αζώτου συγκαταλέγονται στους κυριότερους ανόργανους αέριους ρύπους καθώς συμβάλλουν στη δημιουργία αστικού νέφους, όξινης βροχής κ.ά. Επίσης, ένας από τους βασικούς οργανικούς ρύπους που συναντάται, κυρίως, σε εσωτερικούς χώρους είναι η ακεταλδεΐδη, η οποία αποτελεί μια αρκετά τοξική και ερεθιστική ένωση. Στον τομέα αυτό, οι Sano *et al* ανέφεραν για πρώτη φορά την εφαρμογή του $g-C_3N_4$ για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO ή της ακεταλδεΐδης [65]. Οι μελέτες EPR έχουν δείξει πως η δράση του $g-C_3N_4$ προέρχεται από τις ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$ που σχηματίζονται όταν τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας αντιδράσουν με το περιεχόμενο O_2 . Αντίθετα, το δυναμικό της ζώνης σθένους είναι λιγότερο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής $OH^-/\cdot OH$ και οι οπές δεν μπορούν να οξειδώσουν το OH^- σε ρίζες $\cdot OH$. Κατά συνέπεια, οι έρευνες στοχεύουν είτε στην ενίσχυση της δραστηριότητας των ριζών $O_2^{\cdot-}$ (π.χ. με ενσωμάτωση μετάλλων όπως ο Ag), είτε στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου $\cdot OH$ (π.χ. με συνδυασμό με άλλους ημιαγωγούς με θετικότερο δυναμικό ζώνης σθένους όπως το TiO_2) [31, 66].

2) *Επεξεργασία αποβλήτων και αποδόμηση υγρών ρύπων.* Εκτός από την αποδόμηση ρύπων στην αέρια φάση, η απομάκρυνση οργανικών ρύπων στην υγρή φάση αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό κομμάτι της επιστημονικής έρευνας που σχετίζεται με τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Από την πρώτη αναφορά στην ετερογενή φωτοκατάλυση περιβαλλοντικών ρύπων με χρήση τιτανίας από τους Frank και Bard το 1977 [67], η φωτοκατάλυση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον καθαρισμό του νερού από ρύπους και τοξικές ουσίες. Όπως αποδείχθηκε για μία ακόμη φορά, το g-C₃N₄ μπορεί να αποτελέσει κατάλληλο φωτοκαταλύτη για εφαρμογή σε συστήματα υγρής φάσης, ειδικά υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Η δράση του g-C₃N₄ ενάντια στους υγρούς ρύπους οφείλεται κυρίως στα σχηματιζόμενα κατά την ακτινοβόληση O₂⁻ και h⁺. Παρόλα αυτά, σε σύνθετες δομές αυτού όπως είναι τα g-C₃N₄/Ag και g-C₃N₄/WO₃ φαίνεται πως οι ρίζες •OH συμμετέχουν επίσης στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ενισχύοντας σημαντικά τη συνολική δραστηριότητα [68, 69]. Στην κατεύθυνση αυτή, αναμένεται ότι οι έρευνες θα συνεχίσουν να εστιάζουν στην εύρεση φθηνότερων συγκαταλυτών αλλά και την ανάπτυξη νέων μεθόδων τροποποίησης του g-C₃N₄.

3) *Αναγωγή του CO₂ προς ενεργειακά καύσιμα.* Η συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως καθώς συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την ταχεία αλλαγή του κλίματος. Έχοντας ως κίνητρο τη φυσική φωτοσύνθεση στα φυτά, η φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε ενεργειακά προϊόντα (όπως CO, μεθάνιο και μεθανόλη) θεωρείται η πλέον πράσινη εναλλακτική λύση για τη μείωση της χρήσης ορυκτών πόρων και την ύφεση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Από την άποψη ανάπτυξης της βιώσιμης ενέργειας και προστασίας του περιβάλλοντος, αυτό λειτουργεί ως το γνωστό «με ένα σμπάρο δυο τρυγόνια». Μεταξύ των φωτοκαταλυτών που έχουν μελετηθεί, τα υλικά με βάση το g-C₃N₄ έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για τη φωτοκαταλυτική μετατροπή του CO₂ σε υδρογονάνθρακες ή άλλες χημικές ουσίες, λόγω της εξαιρετικής σταθερότητας, του εξαιρετικά αρνητικού δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας και της χαμηλής τιμής [70, 71]. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι προς το παρόν η κβαντική απόδοση παραμένει χαμηλή για εμπορικές εφαρμογές, ενώ ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης φωτοαναγωγής του CO₂ αναμένεται ακόμη να αποδειχθεί πλήρως.

4) *Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.* Το H₂ αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες περιπτώσεις εναλλακτικού καυσίμου καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (140 MJ/kg), σημαντικά μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη των περισσότερων καυσίμων υδρογονανθράκων (όπως βενζίνη και ντίζελ) τα οποία κυμαίνονται από

40-50 MJ/kg. Στην κατεύθυνση αυτή, έπειτα από την πρωτοποριακή δουλειά των Honda και Fujishima το 1972 [17], διάφοροι φωτοκαταλύτες έχουν εφαρμοστεί ευρέως για την παραγωγή H_2 σε υδατικά διαλύματα. Μεταξύ αυτών, τα υλικά με βάση το $g-C_3N_4$ έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχουν εφαρμοστεί εκτενώς για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 δίνοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα [72, 73]. Κύριο πλεονέκτημα της χρήσης του $g-C_3N_4$ αποτελεί για μία ακόμη φορά η δυνατότητα του εν λόγω φωτοκαταλύτη να απορροφά στο ορατό φως. Παρόλα αυτά, καθώς η διάσπαση του καθαρού νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο απαιτεί εξαιρετικά υψηλά δυναμικά, σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης παίζει η παρουσία «θυσιαζόμενων ενώσεων» (κυρίως οργανικών όπως η μεθανόλη, η τριαιθανολαμίνη κ.ά.) και συγκαταλυτών (όπως ο Pt, το Ni κ.ά) τα οποία ενισχύουν το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Έτσι, η εύρεση ενός αποδοτικού φωτοκαταλυτικού συστήματος με βάση το $g-C_3N_4$ για την παραγωγή H_2 αποτελεί ακόμα πρόκληση και αντικείμενο εντατικής έρευνας.

5) *Απολύμανση μέσω της αντιβακτηριακής δράσης.* Ως μη τοξική και σταθερή μέθοδος, η φωτοκαταλυτική απολύμανση μπορεί να χαρακτηριστεί αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους, όπως είναι η χλωρίωση, η χρήση όζοντος και η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά, η παρουσία τοξικών μετάλλων στους αποδοτικούς μεταλλικούς φωτοκαταλύτες αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την αξιοποίηση σε πράσινες εφαρμογές. Στην κατεύθυνση αυτή, το μη-μεταλλικό $g-C_3N_4$ φαίνεται να είναι η πιο ελπιδοφόρα λύση στη φωτοκαταλυτική απολύμανση, με τους Huang *et al* να αποδεικνύουν πρώτοι ότι ο συγκεκριμένος φωτοκαταλύτης παρουσιάζει αντιβακτηριακή δράση ενάντια στο *Escherichia Coli* υπό ακτινοβολία ορατού φωτός [74]. Η δραστηριότητα του $g-C_3N_4$ φαίνεται να προκύπτει σε μεγάλο βαθμό από τις δραστικές ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$ και υδροξυλίου $\cdot OH$ οι οποίες δημιουργούνται μέσω των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών [75, 76]. Ωστόσο, εξαιτίας του περιορισμένου μέχρι σήμερα αριθμού μελετών που έχουν επικεντρωθεί στη φωτοκαταλυτική απολύμανση με χρήση του $g-C_3N_4$, ο μηχανισμός αλλά και η επίδραση σε άλλα βακτήρια ή μικροοργανισμούς μένει να εξερευνηθεί.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι σύνθεσης και τροποποίησης των υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Πριν από αυτό όμως, για τη διευκόλυνση του αναγνώστη, παρουσιάζονται συγκεντρωμένα όλα τα αντιδραστήρια και οι μικροσυσκευές που χρησιμοποιήθηκαν.

4.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια (στερεά, υγρά και αέρια) που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Πρέπει να σημειωθεί πως η χρήση τους έγινε χωρίς να είναι απαραίτητη προηγούμενη επεξεργασία.

Πίνακας 4.1. Αντιδραστήρια (στερεά, υγρά και αέρια).

Στερεά				
Όνομασία		Συντομογραφία, Χημικός Τύπος	Καθαρότητα	Εταιρεία
1-όξυλο-2,2,6,6- τετραμεθυλοπιπεριδίνη	2,2,6,6- tetramethylpiperidine- 1-oxyl	TEMPO	98 %	Alfa Aesar
Βρωμιούχο κάλιο	Potassium bromide	KBr	99 %	Honeywell Fluka
Διοξείδιο του τιτανίου	Titanium dioxide	TiO ₂ (P25)	99,5 %	Evonik Degussa
Εξαχλωροπλατινικό οξύ	Hexachloroplatinic acid	H ₂ PtCl ₆	99,9 %	Merck
2,4,6-τριαμινο-1,3,5- τριαζίνη (Μελαμίνη)	2,4,6-triamino-1,3,5- triazine (Melamine)	MLM	99 %	Alfa Aesar
N-οξειδίο της 5,5- διμεθυλο-1-πυρολλίνης	5,5-dimethyl-1- pyrroline N-oxide	DMPO	98 %	Sigma- Aldrich
Οξικό άλας ασβεστίου	Calcium acetate	Ca(CH ₃ COO) ₂	99 %	Merck
Οξικό άλας βαρίου	Barium acetate	Ba(CH ₃ COO) ₂	99 %	Alfa Aesar
Οξικό άλας μαγνησίου	Magnesium acetate	Mg(CH ₃ COO) ₂	98 %	Alfa Aesar
Χλωριούχο κάλιο	Potassium chloride	KCl	99,5 %	Chem-Lab

Υγρά				
Όνομασία		Συντομογραφία, Χημικός Τύπος	Καθαρότητα	Εταιρεία
Ακετονιτρίλιο	Acetonitrile	CH ₃ CN	99,8%	Alfa Aesar
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	Dimethyl sulfoxide	DMSO	99,9 %	Chem-Lab
Θειικό οξύ	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	97 %	Chem-Lab
Ισοπροπανόλη	Isopropanol	IPA	99,5 %	Sigma- Aldrich
Τριαιθανολαμίνη	Triethanolamine	TEOA	99,8 %	Chem-Lab
Αέρια				
Όνομασία		Συντομογραφία, Χημικός Τύπος	Καθαρότητα	Εταιρεία
Αργό	Argon	Ar	99,999 %	Linde Hellas
Διοξείδιο του αζώτου	Nitrogen dioxide	NO ₂	98,5 %	Linde Hellas
Μονοξείδιο του αζώτου	Nitrogen monoxide	NO	99,5 %	Linde Hellas

4.2. Εξοπλισμός και μικροσυσκευές

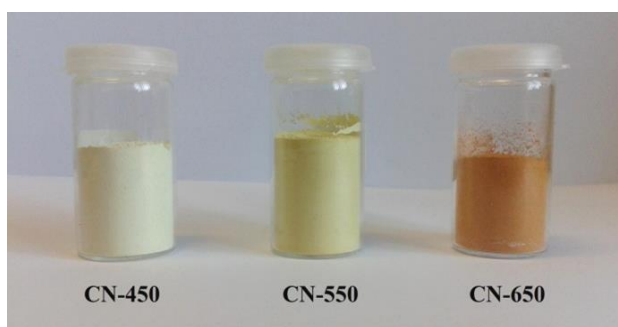
Ο εξοπλισμός και οι μικροσυσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Εξοπλισμός και μικροσυσκευές.

Συσκευή	Τύπος	Εταιρεία
Αναλυτικός ζυγός	ACS 220-4	KERN
Θερμο-υγρόμετρο	HI-9565	HANNA
Λάμπα υπεριώδους	Cleo Compact 15W	Phillips
Λάμπα ορατού	T5-8W-4000K	Nordex
Λάμπα ορατού (υψηλής έντασης)	R7S 400W	Osram
Λουξόμετρο ψηφιακό	LX-101	Lutron
Μαγνητικός αναδευτήρας	M6	CAT
Φούρνος σωληνωτός	CTF	Carbolite
Φωτόμετρο ψηφιακό	HD2302.0	DeltaOHM

4.3. Παρασκευή g-C₃N₄ σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Το συμπαγές (bulk) g-C₃N₄ συντίθεται με θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης. Συγκεκριμένα, 10 g μελαμίνης τοποθετούνται σε σκαφίδιο αλουμίνιας και εισάγονται σε σωληνωτό φούρνο όπου θερμαίνονται στους 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C και 650 °C για 3 h. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας είναι 20 °C/min και διαβιβάζεται Ar για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας οξυγόνου. Κατά τη θέρμανση η μελαμίνη υφίσταται αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποβολή αμμωνίας (NH₃). Σε κάθε δεδομένη στιγμή ο βαθμός πολυμερισμού και η σύσταση του υλικού διαφέρει, καθώς σχηματίζονται διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα μέχρι το τελικό πλέγμα τρι-s-τριαζινών. Τα υλικά g-C₃N₄ συλλέγονται και θρυμματίζονται σε λεπτή σκόνη με χρήση ιγδίου πορσελάνης. Οι τελικές ποσότητες που λαμβάνονται είναι 4,6 g, 4,4 g, 4,3 g, 3,8 g και 3,5 g αντίστοιχα, παρουσιάζοντας μείωση με την άνοδο της θερμοκρασίας. Επίσης, τα δείγματα εμφάνισαν διαφορετικά χρώματα, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο Σχήμα 4.1, με το χαρακτηριστικό κίτρινο του g-C₃N₄ να παρατηρείται στους 550 °C. Η κωδική ονομασία τους είναι CN-*x*, όπου το *x* αντιστοιχεί στη θερμοκρασία επεξεργασίας της μελαμίνης (*x* = 450, 500, 550, 600 και 650).

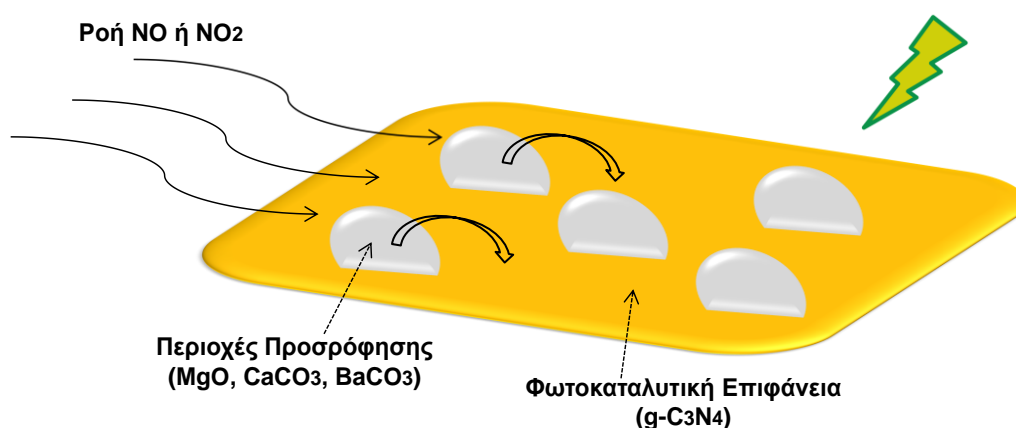


Σχήμα 4.1. Ο παρασκευασμένος σε διαφορετικές θερμοκρασίες φωτοκαταλύτης g-C₃N₄.

Στόχος ήταν ο προσδιορισμός της βέλτιστης θερμοκρασίας παρασκευής του g-C₃N₄, καθώς και η συσχέτιση με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα. Με βάση τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6.1.1, το δείγμα CN-550 διαθέτει την κατάλληλη κρυσταλλική και χημική δομή, την απαραίτητη ειδική επιφάνεια, καθώς και το χαρακτηριστικό εύρος ενεργειακού χάσματος του τυπικού g-C₃N₄, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Έτσι, το συγκεκριμένο δείγμα επιλέχθηκε ως βασικό υλικό για όλα τα πειράματα, ενώ θα αναφέρεται πλέον ως bulk g-C₃N₄.

4.4. Τροποποίηση του $g-C_3N_4$ με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)

Η τροποποίηση του $g-C_3N_4$ με αλκαλικές γαίες πραγματοποιήθηκε με τη θέρμανση μείγματος μελαμίνης και οξικών αλάτων αλκαλικών γαιών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα οξικά άλατα μαγνησίου $Mg(CH_3COO)_2$, ασβεστίου $Ca(CH_3COO)_2$ και βαρίου $Ba(CH_3COO)_2$. Κατάλληλες ποσότητες μελαμίνης και του αντίστοιχου οξικού άλατος αναμειγνύονται ώστε το συνολικό βάρος να είναι 5 g και να επιτευχθούν συγκεντρώσεις άλατος 5 % και 10 %. Στη συνέχεια τα μείγματα διασπείρονται σε 30 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί ανάδευση 15 min για την ομογενοποίησή τους. Έπειτα από ξήρανση στους 60 °C τα τελικά μείγματα τοποθετούνται σε σκαφίδια αλουμίνιας και εισάγονται σε σωληνωτό φούρνο όπου θερμαίνονται στους 550 °C για 3 h. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας είναι 20 °C/min και διαβιβάζεται Ar για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας οξυγόνου. Τα τελικά προϊόντα συλλέγονται και θρυμματίζονται σε λεπτή σκόνη. Η τελική ποσότητα που λαμβάνεται είναι 1,2 g σε όλες τις περιπτώσεις. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι CN-Mgx, CN-Cax και CN-Bax, όπου το x αντιστοιχεί στο αρχικό wt % του οξικού άλατος (x = 5 και 10).



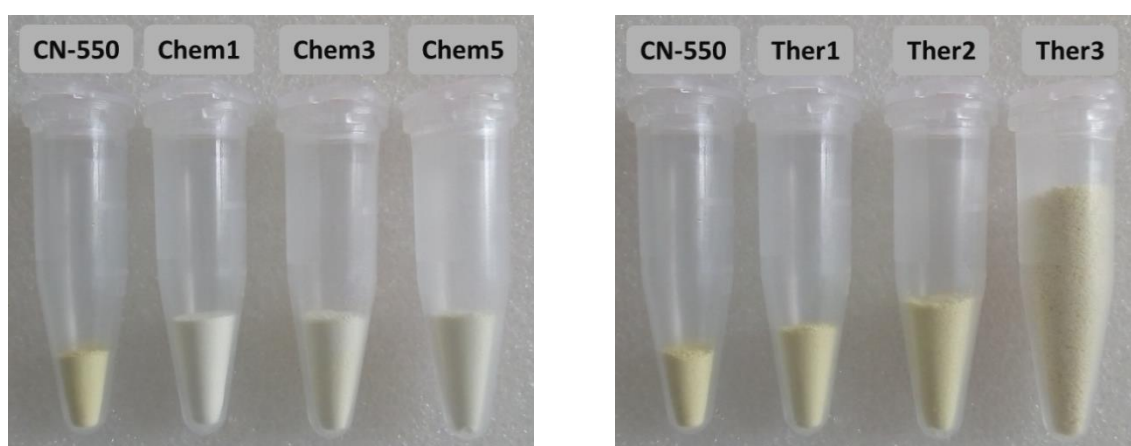
Σχήμα 4.2. Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης των αέριων ρύπων στην επιφάνεια του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $g-C_3N_4$.

Στόχος της τροποποίησης του $g-C_3N_4$ ήταν η αξιοποίηση του βασικού χαρακτήρα των αλκαλικών γαιών για τη βελτίωση της προσρόφησης των αέριων ρύπων NO_x και τον περιορισμό της εκπομπής του τοξικού NO_2 κατά την οξείδωση του NO (Σχήμα 4.2).

4.5. Χημική και θερμική αποφλοιώση του $g-C_3N_4$

Για τη χημική αποφλοιώση, 0,5 g bulk $g-C_3N_4$ αναδεύονται με 8 mL H_2SO_4 για 1 h, 3 h και 5 h. Έπειτα 2 mL απιονισμένου νερού προστίθενται με αργό ρυθμό στο υπό ανάδευση

μείγμα, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται γρήγορα λόγω της εξώθερμης αντίδρασης του H_2SO_4 με το νερό. Ταυτόχρονα παρατηρείται αποχρωματισμός από το χαρακτηριστικό κίτρινο του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ σε ωχρό άσπρο. Το μείγμα μεταφέρεται σε ποτήρι που περιέχει 100 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια το αιώρημα ξεπλένεται αρκετές φορές με νερό έως ότου επιτευχθεί $\text{pH} = \sim 7$. Η εναπομένουσα λευκή σκόνη διασπείρεται σε 100 mL IPA και πραγματοποιείται επεξεργασία με υπερήχους για 1 h. Ακολουθεί ξήρανση στους 60 °C, με την τελική ποσότητα που λαμβάνεται να είναι 0,32 g και στις τρεις περιπτώσεις. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι Chem x , όπου το x αντιστοιχεί στο χρόνο επεξεργασίας με H_2SO_4 ($x = 1, 3$ και 5).



Σχήμα 4.3. Συγκριτική απεικόνιση ποσότητας 80 mg του χημικά (αριστερά) και θερμικά (δεξιά) αποφλοιωμένου $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Για τη θερμική αποφλοιώση, 1 g bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ τοποθετούνται σε σκαφίδιο αλουμίνας και εισάγονται σε σωληνωτό φούρνο με ανοιχτά τα δύο άκρα ώστε να επιτυγχάνεται ελεύθερη ροή αέρα. Ακολουθεί θέρμανση στους 550 °C για 1 h, 2 h και 3 h, με τις τελικές ποσότητες που λαμβάνονται να είναι 0,72 g, 0,40 g και 0,15 g, αντίστοιχα. Αυτή η απώλεια βάρους αποδίδεται στην αποσύνθεση του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ προς αέρια προϊόντα κατά τη θερμική επεξεργασία. Σημαντική, επίσης, ήταν η αύξηση του όγκου των υλικών ανάλογα με τη διάρκεια της επεξεργασίας (Σχήμα 4.3), ενώ αντίστοιχα παρατηρείται σταδιακή αλλαγή του χρώματος από το χαρακτηριστικό κίτρινο του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ σε ανοιχτό κίτρινο. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι Ther x , όπου το x αντιστοιχεί στο χρόνο θερμικής επεξεργασίας ($x = 1, 2$ και 3).

Στόχος της αποφλοιώσης του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ήταν η ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς του κατά την απομάκρυνση αέριων ρύπων NO_x ή/και την παραγωγή H_2 , διατηρώντας παράλληλα τη μέθοδο επεξεργασίας σύντομη και αποδοτική.

4.6. Παρασκευή ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂

Οι ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ παρασκευάζονται με θερμική πολυσυμπύκνωση μελαμίνης παρουσία TiO₂ P25. Συγκεκριμένα, μελαμίνη και TiO₂ αναμειγνύονται σε αναλογίες 1/3, 1/1 και 3/1 δίνοντας κάθε φορά συνολική ποσότητα 4 g. Στη συνέχεια τα μείγματα διασπείρονται σε 30 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί ανάδευση επί 15 min για την ομογενοποίησή τους. Έπειτα από ξήρανση στους 60 °C τα τελικά μείγματα τοποθετούνται σε σκαφίδια αλουμίνια και εισάγονται σε σωληνωτό φούρνο όπου θερμαίνονται στους 550 °C για 3 h. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας είναι 20 °C/min και διαβιβάζεται Ar για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας οξυγόνου. Τα τελικά προϊόντα συλλέγονται και θρυμματίζονται σε λεπτή σκόνη. Οι τελικές ποσότητες που λαμβάνονται είναι 2,9 g, 2 g και 1,75 g, αντίστοιχα. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι CNTi-x, όπου το x αντιστοιχεί στην αρχική αναλογία μελαμίνης/TiO₂ (x = 1/3, 1/1 και 3/1).

Πίνακας 4.3. Βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ και TiO₂.

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
g-C₃N₄	Απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός (E _g = 2,7 eV)	Μικρή ειδική επιφάνεια (~10 m ² /g)
	Ισχυρή αναγωγική ικανότητα (ζώνη αγωγιμότητας στα -1.27 eV vs NHE)	Ασθενής οξειδωτική ικανότητα (ζώνη σθένους στα +1.39 eV vs NHE)
TiO₂	Θερμική και χημική σταθερότητα	Απορρόφηση ακτινοβολίας UV (E _g = 3,2 eV)
	Ισχυρή οξειδωτική ικανότητα (ζώνη σθένους στα +2,47 eV vs NHE)	Ασθενής αναγωγική ικανότητα (ζώνη αγωγιμότητας στα -0.67 eV vs NHE)

Στόχος της παρασκευής των ετεροδομών ήταν ο συνδυασμός των δύο ημιαγωγών με τέτοιο τρόπο ώστε να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματά τους και να εξαλειφθούν τα μειονεκτήματα της μεμονωμένης χρήσης τους (Πίνακας 4.3).

4.7. Τροποποίηση των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με Ca

Η τροποποίηση των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ πραγματοποιείται με τη θέρμανση μειγμάτων μελαμίνης και TiO₂ σε αναλογία βάρους 1/3 παρουσία Ca(CH₃COO)₂. Συγκεκριμένα, κατάλληλες ποσότητες μελαμίνης, TiO₂ και Ca(CH₃COO)₂ αναμειγνύονται ώστε το συνολικό βάρος να είναι 4 g και να επιτευχθούν συγκεντρώσεις άλατος 5 % και 10 %. Στη συνέχεια τα μείγματα διασπείρονται σε 30 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί

ανάδευση επί 15 min για την ομογενοποίησή τους. Έπειτα από ξήρανση στους 60 °C τα τελικά μείγματα τοποθετούνται σε σκαφίδια αλουμίνιας και εισάγονται σε σωληνωτό φούρνο όπου θερμαίνονται στους 550 °C για 3 h. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας είναι 20 °C/min και διαβιβάζεται Ar για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας οξυγόνου. Τα τελικά προϊόντα συλλέγονται και θρυμματίζονται σε λεπτή σκόνη. Η τελική ποσότητα που λαμβάνεται είναι 2,8 g και στις δύο περιπτώσεις. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι CNTi-Cax, όπου το x αντιστοιχεί στο αρχικό wt % του Ca(CH₃COO)₂ (x = 5 και 10).

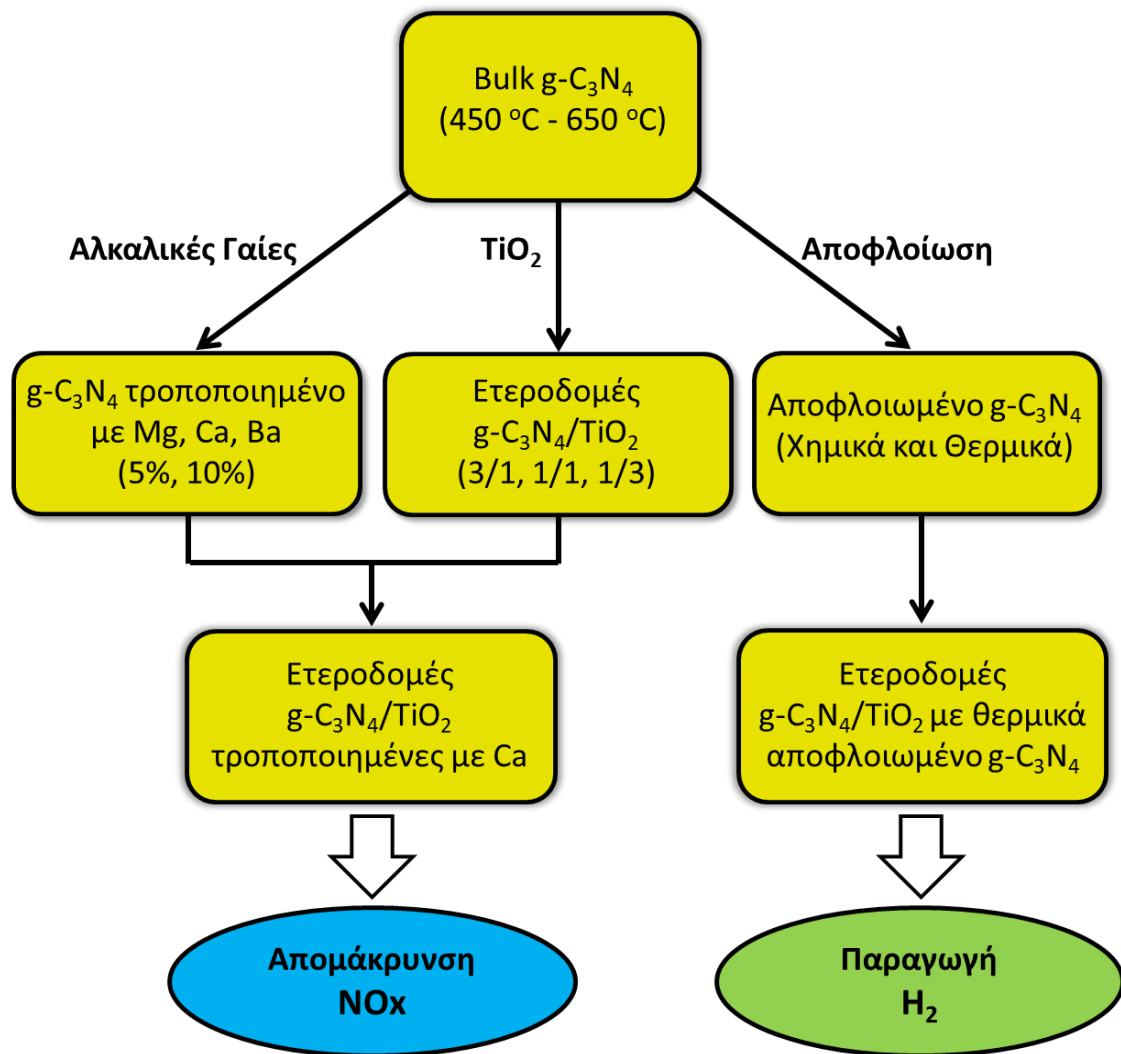
Στόχος της τροποποίησης των ετεροδομών ήταν η ταυτόχρονη αξιοποίηση της συνεργιστικής δράσης των δύο ημιαγωγών και της παρουσίας αλκαλικών γαιών, προσφέροντας:

- 1) Βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.
- 2) Ενίσχυση της προσρόφησης των αέριων ρύπων NO και NO₂.
- 3) Αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα.

4.8. Παρασκευή ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄

Η παρασκευή των συγκεκριμένων ετεροδομών πραγματοποιείται με ανάμειξη του θερμικά αποφλοιωμένου g-C₃N₄ (δείγμα Ther2) και του εμπορικού TiO₂. Έτσι τα δύο υλικά αναμειγνύονται σε αναλογίες 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 και 1/9 δίνοντας κάθε φορά συνολική ποσότητα 4 g. Στη συνέχεια τα μείγματα διασπείρονται σε 100 mL απιονισμένο νερό και ακολουθεί επεξεργασία με υπερήχους για 30 min ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια και επαρκής επαφή μεταξύ των δύο φωτοκαταλυτών. Έπειτα από ξήρανση στους 60 °C τα τελικά προϊόντα συλλέγονται και θρυμματίζονται σε λεπτή σκόνη, ενώ δεν υπήρξε απώλεια υλικού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Η κωδική ονομασία των δειγμάτων είναι THTi-x, όπου το x αντιστοιχεί στην αναλογία Ther2/TiO₂ που χρησιμοποιήθηκε (x = 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 και 1/9).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παρούσας διατριβής με συνοπτική απεικόνιση των βημάτων που ακολουθήθηκαν και τις στοχευόμενες εφαρμογές (Σχήμα 4.4). Επίσης, δίνεται συγκεντρωτική λίστα με την κωδική ονομασία των παρασκευασθέντων δειγμάτων καθώς και συνοπτική περιγραφή της παρασκευής τους (Πίνακας 4.4).



Σχήμα 4.4. Διάγραμμα ροής της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Πίνακας 4.4. Παρουσίαση και κωδική ονομασία των παρασκευασθέντων δειγμάτων.

Ομάδα Υλικών	Κωδική Ονομασία	Περιγραφή Παρασκευής Δείγματος
g-C ₃ N ₄ παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες	CN-450	g-C ₃ N ₄ με θέρμανση μελαμίνης στους 450 °C
	CN-500	g-C ₃ N ₄ με θέρμανση μελαμίνης στους 500 °C
	CN-550	g-C ₃ N ₄ με θέρμανση μελαμίνης στους 550 °C
	CN-600	g-C ₃ N ₄ με θέρμανση μελαμίνης στους 600 °C
	CN-650	g-C ₃ N ₄ με θέρμανση μελαμίνης στους 650 °C
g-C ₃ N ₄ τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες	CN-Mg5	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας μαγνησίου 5%
	CN-Mg10	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας μαγνησίου 10%
	CN-Ca5	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας ασβεστίου 5%
	CN-Ca10	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας ασβεστίου 10%
	CN-Ba5	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας βαρίου 5%
	CN-Ba10	g-C ₃ N ₄ επεξεργασμένο με οξικό άλας βαρίου 10%
Χημικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	Chem1	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία με H ₂ SO ₄ για 1h
	Chem3	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία με H ₂ SO ₄ για 3h
	Chem5	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία με H ₂ SO ₄ για 5h
Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	Ther1	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία σε αέρα για 1h
	Ther2	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία σε αέρα για 2h
	Ther3	Αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ , επεξεργασία σε αέρα για 3h
Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	CNTi-1/3	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θέρμανση μελαμίνης/TiO ₂ σε αναλογία 1/3
	CNTi-1/1	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θέρμανση μελαμίνης/TiO ₂ σε αναλογία 1/1
	CNTi-3/1	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θέρμανση μελαμίνης/TiO ₂ σε αναλογία 3/1

Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ τροποποιημένες με Ca	CNTi-Ca5	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ επεξεργασμένο με οξικό άλας ασβεστίου 5%
	CNTi-Ca10	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ επεξεργασμένο με οξικό άλας ασβεστίου 10%
Ετεροδομές g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄	THTi-9/1	Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ και TiO ₂ σε αναλογία 9/1
	THTi-3/1	Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ και TiO ₂ σε αναλογία 3/1
	THTi-1/1	Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ και TiO ₂ σε αναλογία 1/1
	THTi-1/3	Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ και TiO ₂ σε αναλογία 1/3
	THTi-1/9	Θερμικά αποφλοιωμένο g-C ₃ N ₄ και TiO ₂ σε αναλογία 1/9

Διευκρινίζεται ότι το g-C₃N₄ που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις ομάδες υλικών, εκτός από την πρώτη, παρασκευάστηκε με θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης στους 550 °C. Επίσης, κατά τη θερμική αποφλοίωση του g-C₃N₄ ο μέγιστος χρόνος επεξεργασίας (3h) επιλέχθηκε με γνώμονα την απόδοση της μεθόδου, καθώς μεγαλύτερη διάρκεια οδηγούσε σε εξαιρετικά χαμηλή ποσότητα τελικού υλικού (< 0,05 g).

5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

5.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών, οι πειραματικές συνθήκες, καθώς και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

5.1.1. Θερμική Ανάλυση

Η θερμική ανάλυση αποτελεί μέρος της επιστήμης υλικών και περιλαμβάνει μια ομάδα φυσικοχημικών μεθόδων που μελετούν τη θερμική σταθερότητα και τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στα υλικά όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η θερμοκρασία είναι από τους σπουδαιότερους παράγοντες που καθορίζουν την κατάσταση ισορροπίας, την κινητική και γενικότερα τη θερμική συμπεριφορά ενός συστήματος. Οι φυσικές και χημικές σταθερές του υπό μέτρηση σώματος έχουν σημαντική επίδραση στη θερμική συμπεριφορά του. Κατά κανόνα η μεταφορά ενέργειας (θερμότητας) και η μεταφορά μάζας σε μια μετατροπή είναι φαινόμενα που σχετίζονται μεταξύ τους [77].

Η θερμική ανάλυση παρουσίασε την μεγαλύτερή της ανάπτυξη τα τελευταία 40 χρόνια. Οι τεχνικές της έχουν επιτυχή εφαρμογή στην εξέταση διαφόρων υλικών όπως είναι τα βιολογικά υλικά, δομικά υλικά, καταλύτες, κεραμικά, άργιλοι, σύνθετα υλικά, εκρηκτικά, λίπη, έλαια και παραφίνες, λιπάσματα, τρόφιμα, καύσιμα, γυαλιά, ανόργανα και οργανικά χημικά, υγροί κρύσταλλοι, μέταλλα, ορυκτά, οργανομεταλλικά, φαρμακευτικά, πλαστικά, ελαστικά και υφαντικές ύλες.

Μεταξύ του μεγάλου αριθμού τεχνικών θερμικής ανάλυσης οι πιο σημαντικές και συχνά εφαρμοζόμενες είναι:

Η **Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)** κατά την οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Κάθε μεταβολή που μπορεί να υφίσταται το δείγμα σε αυτή τη διαδικασία, έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το δείγμα με αντίστοιχη απόκλιση της θερμοκρασίας του από αυτή της ουσίας αναφοράς. Η διαφορά της θερμοκρασίας ως προς τη θερμοκρασία του όλου συστήματος, δίνει πληροφορίες άμεσα για την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή και αν αυτή η μεταβολή

είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη και έμμεσα, μετά από επεξεργασία, την ενθαλπία της μετατροπής.

Η **Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)** κατά την οποία καταγράφεται η μεταβολή του βάρους ενός δείγματος συναρτήσει του χρόνου ή/και της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες TG είναι χαρακτηριστικές για μια συγκεκριμένη ουσία ή για ένα σύστημα ουσιών εξαιτίας της μοναδικής αλληλουχίας των φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Οι μεταβολές βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ή/και της αντίδρασης του δείγματος με την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την έκλυση πτητικών προϊόντων ή την αύξηση του βάρους του.

Η **Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (Differential Thermogravimetry, DTG)** στην οποία καταγράφεται η πρώτη παράγωγος της μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

Η **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)** καταγράφει τη διαφορά του ποσού ροής θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Από την τεχνική DSC εξάγουμε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά της DTA.

Για την εξαγωγή των καμπυλών της θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή DSC/TG τύπου STA 449C της NETZSCH, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 800 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και υπό ροή N₂ 40 mL/min. Η μάζα του δείγματος ήταν ~20 mg και τα χωνευτήρια από Al₂O₃. Για την επεξεργασία των καμπυλών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό SW/STA.01 της NETZSCH, ενώ για την εξαγωγή των καμπυλών DTG το λογισμικό PEAK SEPARATION της NETZSCH.

5.1.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό της δομής στερεών υλικών και τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Η μέθοδος βασίζεται στην ελαστική σκέδαση προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από τα άτομα των κρυσταλλικών επιπέδων ενός στερεού [78, 79]. Τα κρυσταλλικά επίπεδα ανακλούν τη δέσμη ακτίνων σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (5.1)$$

όπου: λ , το μήκος κύματος των ακτίνων X

d , η απόσταση των παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων

θ , η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X.

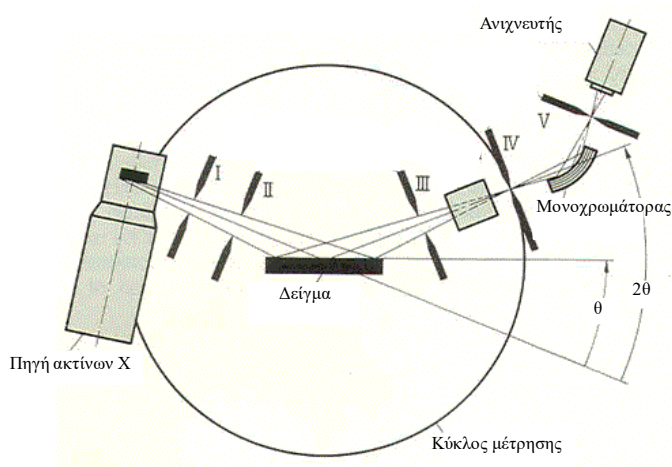
Ο νόμος του Bragg χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλικό υλικό, θεωρώντας ότι έχουμε πρώτης τάξεως ανάκλαση ($n = 1$).

Για να συμβάλουν διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στην πορεία να είναι ακέραια πολλαπλάσια του λ :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (5.2)$$

Επομένως, με σταθερό λ μόνο για θ που ικανοποιεί το νόμο του Bragg θα υπάρχει ισχυρή ανάκλαση και ο μόνος περιορισμός είναι $\lambda \leq 2d$.

Κάθε επίπεδο ανακλά μόνο το 10^{-3} έως 10^{-5} της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για την ανάλυση στερεών χρησιμοποιείται η μέθοδος Debye-Scherrer. Καταγράφονται οι κώνοι ανάκλασης των ακτίνων από τα διάφορα επίπεδα της κρυσταλλικής δομής. Η κάθε γραμμή είναι το μισό από αυτό που τοποθετείται στην κάμερα καταγραφής, αφού κάθε κώνος περίθλασης δίνει δύο συμμετρικές ως προς τη πορεία προσπτώσεως γραμμές. Η κάθε γραμμή περίθλασης προκύπτει από ένα συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο που χαρακτηρίζεται από τους τρεις δείκτες Miller $\{h, k, l\}$. Οι δείκτες δείχνουν τον αριθμό των ίσων τμημάτων στα οποία διαιρείται ο αντίστοιχος άξονας της κυψελίδας από το σύνολο των παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων $\{h, k, l\}$. Οι πιθανές τρισδιάστατες μοναδιαίες κρυσταλλικές κυψελίδες είναι μόνο 14 και ανήκουν σε 7 κρυσταλλικά συστήματα.



Σχήμα 5.1.1. Η αρχή λειτουργίας (αριστερά) του περιθλασίμετρου D500 της Siemens (δεξιά).

Σήμερα όλα τα κρυσταλλικά στερεά που πρακτικά χρησιμοποιούνται είναι κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα και στα εργαστήρια γίνεται συνήθως ταυτοποίηση μέσω σύγκρισης με γνωστές βάσεις δεδομένων.

Από το πλάτος των κορυφών που καταγράφονται είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών του στερεού σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (5.3)$$

όπου:

d, το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε Å

b, το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής σε deg

k, η σταθερά σχήματος (~0,9)

θ, η γωνία του Bragg σε deg.

Για το χαρακτηρισμό των υλικών που περιλαμβάνονται στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο SIEMENS D500 (Σχήμα 5.1.1) με μονοχρωμάτορα γραφίτη και ακτινοβολία CuKα ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Οι μετρήσεις έγιναν για γωνίες 2θ από 2° έως 80° με βήμα $0,03^\circ$ ανά 2 s.

5.1.3. Προσρόφηση-Εκρόφηση Αζώτου

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των καταλυτών είναι η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA, m^2/g) η οποία καθορίζει την απόδοσή τους στις διάφορες βιολογικές, χημικές ή φυσικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιείται με την μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης (Braunauer-Emmett-Teller, BET). Η μέθοδος βασίζεται στην προσρόφηση αερίου, συνήθως αζώτου (N_2), στην πορώδη επιφάνεια του υλικού και υγροποίησή του στους -196°C σε ποσότητες ανάλογες της μερικής πίεσης P [77]. Αρχικά το N_2 που προσροφάται σχηματίζει ένα μονομοριακό στρώμα έως τη μερική πίεση P για την οποία $\frac{P}{P_0}$ είναι 0,2 - 0,3. Η πίεση αυξάνεται έως $P = P_0$ όπου το N_2 συμπυκνώνεται στην επιφάνεια σε υγρή μορφή. Λόγω της ιδιομορφίας της επιφάνειας είναι πιθανό να σχηματισθεί τοπικά δεύτερο και τρίτο στρώμα πριν ολοκληρωθεί το πρώτο.

Εάν V_m είναι ο όγκος του N_2 που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος, V ο προσροφούμενος όγκος και k η σταθερά, τότε για την κάλυψη της επιφάνειας ($\theta = \frac{V}{V_m}$) ισχύουν οι εξισώσεις του Langmuir (5.4) και των BET (5.5):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{k \cdot P}{(1 + k \cdot P)} \quad (5.4)$$

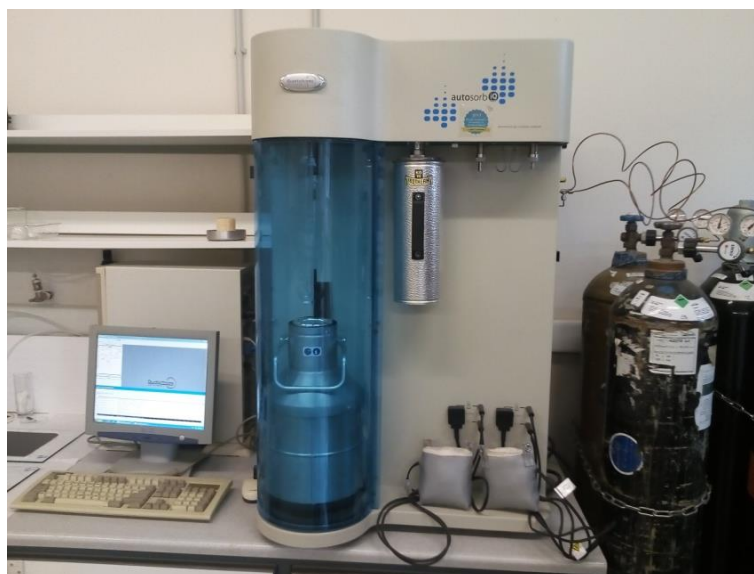
$$\frac{V}{V_m} = \left[\frac{k \cdot P}{1 + (k - 1)P} \right] \cdot \left[\frac{1}{(1 - P)} \right] \quad (5.5).$$

Δεδομένου ότι το μόριο του προσροφούμενου N_2 καταλαμβάνει $16,2 \text{ \AA}^2$ και ότι $1 \text{ mL } N_2$ υπό κανονικές συνθήκες περιέχει $N/22400$ μόρια, τότε η προσρόφηση $1 \text{ mL } N_2$ καλύπτει επιφάνεια $A_0 = 4,356 \text{ m}^2$. Επομένως, η επιφάνεια A (m^2) ενός δείγματος βάρους W (g) που έχει προσροφήσει $V \text{ mL } N_2$ και η ειδική επιφάνειά του S είναι:

$$A = A_0 \cdot V \quad (5.6)$$

$$S = \frac{A}{W} \quad (5.7).$$

Σαν προσροφούμενα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα αέρια, όπως Ar , Xe , CO_2 κ.ά. με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες ανά μόριο ($14,2 \text{ m}^2$, $2,5 \text{ m}^2$ και $19,5 \text{ m}^2$ αντίστοιχα). Ευρέως χρησιμοποιείται το N_2 ως αδρανές και σχετικά φθινό αέριο, ενώ η εφαρμογή της εξίσωσης BET (5.5) ισχύει για ορισμένη περιοχή πιέσεων ώστε $\frac{P}{P_0}$ να είναι μεταξύ $0,05 - 0,35$.



Σχήμα 5.1.2. Το ποροσίμετρο Quantachrome Autosorb-iQ.

Η μελέτη της επιφάνειας και του πορώδους των υλικών έγινε με βάση τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους $-196\text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση του ποροσίμετρου Quantachrome Autosorb-iQ (Σχήμα 5.1.2). Πριν τη μέτρηση απαερώνονται τα δείγματα στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ για 4 ώρες. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο BET ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$) και η κατανομή των πόρων με την ανάλυση Barret-Joyner-Halenda (BJH) για το τμήμα των ισόθερων εκρόφησης.

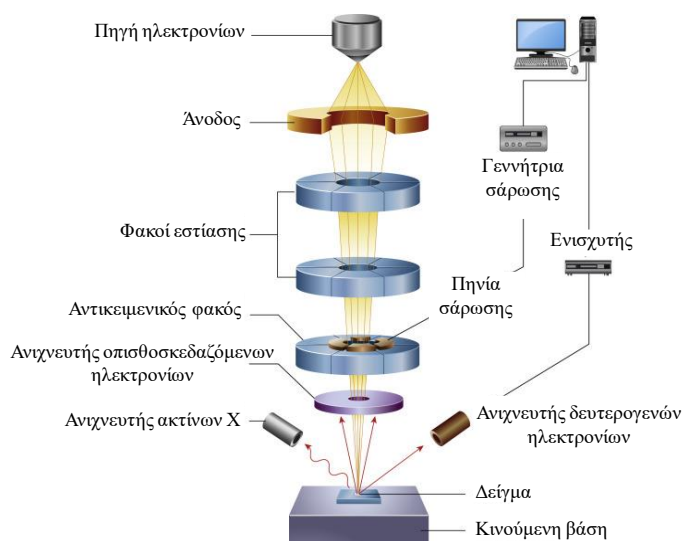
5.1.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, το οποίο παράγει μια μεγεθυμένη εικόνα μιας επιφάνειας με το να «βομβαρδίζει» ένα δείγμα μέσω μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων. Το όριο ανάλυσης εξαρτάται από τη διείδυση της δέσμης, τον ατομικό αριθμό του δείγματος και τη διάμετρο της δέσμης πάνω στο δείγμα που μπορεί να φτάσει το ελάχιστο των 5 nm [80].

Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπά το δείγμα και αλληλεπιδρά με τα άτομα μέσα στον όγκο αλληλεπίδρασης. Το βάθος και το σχήμα του όγκου αλληλεπίδρασης επηρεάζονται από τη σύσταση του δείγματος. Η διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια και τα άτομα εκτρέπονται ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης ονομάζεται σκέδαση [80]. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων κινείται πάνω στην επιφάνεια, τα ηλεκτρόνια αποβάλλονται από την επιφάνεια λόγω ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης [81]. Δευτερογενή ηλεκτρόνια με χαμηλότερη ενέργεια ($< 50\text{ eV}$), ως αποτέλεσμα της ανελαστικής σκέδασης μεταξύ των ενεργών

ηλεκτρονίων και των ασθενώς συνδεδεμένων ηλεκτρονίων σθένους του υλικού, εκπέμπονται από βάθος επιφάνειας λίγων νανομέτρων. Αυτά τα ηλεκτρόνια έλκονται από έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων και παράγουν μια εικόνα της τοπογραφίας και της μορφολογίας του δείγματος [81]. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι πρωτογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα μετά από ελαστική σκέδαση μεγάλης γωνίας, φέρουν υψηλή ενέργεια που εξαρτάται άμεσα από τον ατομικό αριθμό του δείγματος [82]. Αυτά παρέχουν τη δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης και απεικόνισης της επιφανειακής τοπογραφίας.

Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων του SEM βομβαρδίζει το δείγμα, ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δείγματος αποβάλλονται. Ηλεκτρόνια από υψηλότερη ενεργειακή στάθμη γεμίζουν τις κενές θέσεις και ακτίνες X εκπέμπονται ώστε να εξισορροπηθεί η διαφορά ενέργειας. Αυτή η ενέργεια ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του κάθε στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται [83]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.3, πρόσθετοι αισθητήρες ανιχνεύουν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι χρήσιμα για την απεικόνιση αντιθέσεων σε δείγματα πολλών φάσεων, καθώς και ακτίνες X οι οποίες εκπέμπονται από σημεία βαθύτερα της επιφάνειας. Η δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία ελέγχεται μέσω πηνίων σάρωσης που δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο χρησιμοποιώντας κυμαινόμενη τάση, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η ποσότητα ενέργειας των πρωτευόντων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την τάση επιτάχυνσης [83]. Σήματα υψηλής ενέργειας δημιουργούνται με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, καθώς παράγουν μεγαλύτερο όγκο αλληλεπίδρασης [84, 85]. Για την επιφάνεια των δειγμάτων χρησιμοποιείται χαμηλή τάση επιτάχυνσης [80].



Σχήμα 5.1.3. Τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (αριστερά) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Quanta Inspect (δεξιά).

Το SEM είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική χαρακτηρισμού, αν και μερικές φορές η ακτινοβολία της δέσμης ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο δείγμα, με σχετικά εύκολη ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η εικόνα του δείγματος μοιάζει να είναι τρισδιάστατη και ρεαλιστική, λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου [86]. Μη αγώγιμα υλικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την απεικόνιση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, αλλά μόνο ηλεκτρικά αγώγιμα για την απεικόνιση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Για να επιτευχθεί η απαραίτητη αγωγιμότητα, πραγματοποιείται συνήθως επικάλυψη με χρυσό ή άλλα αγώγιμα υλικά.

Η **Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)** είναι μια τεχνική χημικής μικροανάλυσης που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το SEM. Μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων βομβαρδίζει το δείγμα και το φάσμα ακτίνων X που εκπέμπεται, παρέχει τοπική χημική ανάλυση [87]. Ακτίνες X με αρκετή ενέργεια για να διαφύγουν από την επιφάνεια του δείγματος, μπορούν να αναγνωριστούν και να δημιουργηθεί ένα φάσμα με κορυφές που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ενέργειες των υπαρχόντων στοιχείων [88]. Κατά προσέγγιση ποσοτικές πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση των υλικών μπορούν να ληφθούν μέσω των περιοχών κάτω από συγκεκριμένες κορυφές. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ελαφρά (με χαμηλό ατομικό αριθμό Z) στοιχεία δεν ανιχνεύονται αποτελεσματικά στο EDS.

Ο ανιχνευτής EDS, μετρά τη σχετική αφθονία των εκπεμπόμενων ακτίνων X σε σχέση με την ενέργειά τους. Όταν μια προσπίπτουσα ακτίνα X φτάνει στον ανιχνευτή, παράγεται ένας παλμός φορτίου που αντιστοιχεί στην ενέργεια της ακτίνας και στη συνέχεια ένας προενισχυτής τον μετατρέπει σε παλμό τάσης [89]. Ένας πολυκαναλικός αναλυτής διαχωρίζει τους παλμούς σύμφωνα με την τάση και καθορίζει την ενέργεια για κάθε προσπίπτουσα ακτίνα. Τέλος, η στοιχειακή σύσταση του δείγματος καθορίζεται από το φάσμα της ενέργειας των ακτίνων X σε σχέση με τη μετρούμενη ένταση [87].

Η μορφολογία των υλικών μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Quanta Inspect (Σχήμα 5.1.3) εξοπλισμένο με νήμα βολφραμίου που λειτουργούσε στα 25 kV. Για την ενίσχυση της επιφανειακής αγωγιμότητας και την αποφυγή φόρτισης των δειγμάτων από τη δέσμη ηλεκτρονίων κατά τη συλλογή μικρογραφιών, πραγματοποιήθηκε επικάλυψη με χρυσό εφαρμόζοντας την πρότυπη μέθοδο της καθοδικής ιοντοβολής.

5.1.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό δειγμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτά έτσι ώστε να

είναι διαπερατά από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι παρόμοιο με το κλασικό οπτικό μικροσκόπιο με την διαφορά ότι το φως αντικαθίσταται από ηλεκτρόνια και οι οπτικοί φακοί από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Γενικά το μικροσκόπιο έχει δύο τρόπους λειτουργίας: τη δημιουργία εικόνας ηλεκτρονίων (image mode) και τη δημιουργία εικόνας περίθλασης του δείγματος (diffraction pattern mode). Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (transmitted electrons) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση στοιχείων, καθώς η απώλεια της ενέργειάς τους είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο [90, 91].

Συνοπτικά η λειτουργία του TEM είναι η ακόλουθη:

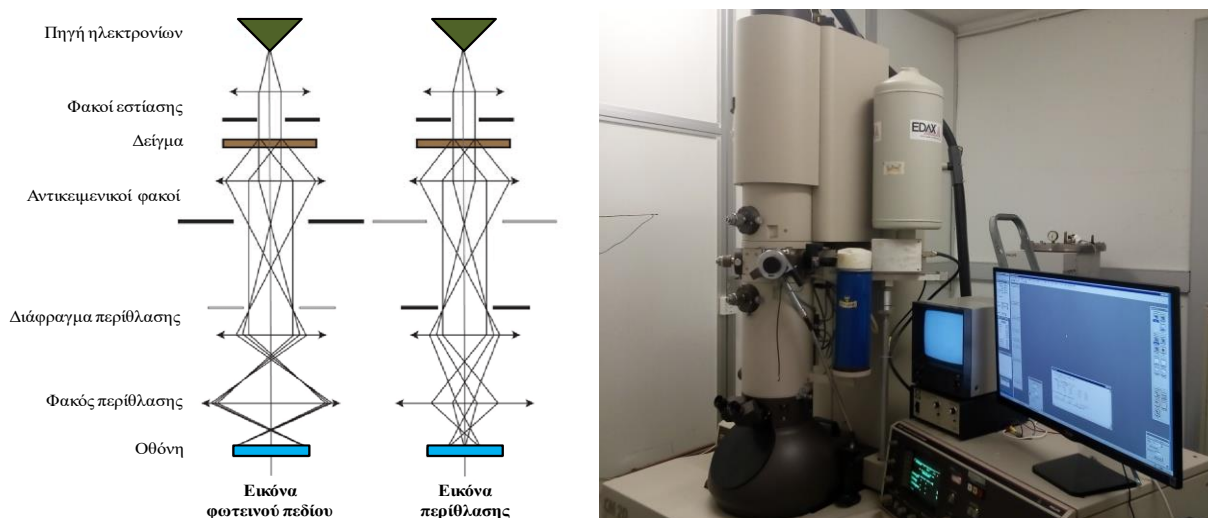
Μια δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μια θερμαινόμενη κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται με μια διαφορά τάσης ανόδου-καθόδου της τάξεως των 20.000 V - 100.000 V και αποκτούν ταχύτητες που αντιστοιχούν στην ενέργεια ακτινοβολίας με μήκος κύματος 0,1 Å - 0,05 Å. Με κατάλληλο σύστημα μαγνητικών φακών η δέσμη γίνεται παράλληλη και προσπίπτει στο δείγμα. Καθώς η μείωση της ταχύτητας των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την πυκνότητα και το πάχος του δείγματος, τα διερχόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν μια δισδιάστατη προβολή του δείγματος. Η προβολή αυτή υφίσταται μεγέθυνση με κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και η τελική εικόνα λαμβάνεται σε οθόνη ή/και φωτογραφικό φιλμ.

Οι ηλεκτρονικοί φακοί με τους οποίους είναι δυνατόν να επέμβουμε στην δέσμη ηλεκτρονίων είναι κυλινδρικά μαγνητικά πηνία. Η μορφή του πεδίου του μαγνήτη δημιουργεί σύγκλιση ή απόκλιση της ηλεκτρονικής δέσμης, αφού τα ηλεκτρόνια ακολουθούν τις μαγνητικές γραμμές. Όταν το TEM βρίσκεται στο συμβατικό τρόπο λειτουργίας (image mode), ένα αντικειμενικό διάφραγμα τοποθετείται στη πίσω εστιακή επιφάνεια των φακών. Αυτό το διάφραγμα επιλέγει μόνο μια δέσμη ηλεκτρονίων για τη δημιουργία της εικόνας. Όταν για το σχηματισμό της τελικής εικόνας χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (Σχήμα 5.1.4) η εικόνα έχει μαύρα σήματα σε άσπρο φόντο (εικόνα φωτεινού πεδίου), ενώ όταν λαμβάνονται περιθλώμενα ηλεκτρόνια η εικόνα έχει μαύρο φόντο (εικόνα περίθλασης). Σε κάποιες περιπτώσεις δεν είναι δυνατόν μόνο μια δέσμη ηλεκτρονίων να περάσει από το αντικειμενικό διάφραγμα, πράγμα που οφείλεται στο μικρό διαχωρισμό των δεσμών στην εικόνα περίθλασης. Τότε η εικόνα που λαμβάνεται είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μερικών δεσμών.

Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution Electron Microscope, HREM) πολλές δέσμες περιθλώμενων ηλεκτρονίων μαζί με ελαστικά και μη-ελαστικά σκεδασμένα ηλεκτρόνια τα οποία μπορεί να παρουσιαστούν, πρέπει να

διέλθουν από το αντικειμενικό διάφραγμα ώστε η περιοδικότητα του δείγματος και οποιαδήποτε απόκλιση από αυτήν να αναλυθούν με σαφήνεια.

Τα σύγχρονα μικροσκόπια TEM έχουν τρεις ή τέσσερις μετα-αντικειμενικούς φακούς (post-objective lenses) με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται μεγεθύνσεις έως και 10^6 , η εναλλαγή μεταξύ εικόνας και περίθλασης να είναι περιορισμένη και να συνδυάζονται με άλλα μηχανήματα (electron energy loss spectrometers), κλπ.



Σχήμα 5.1.4. Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (αριστερά) και η συσκευή FEI CM20 (δεξιά).

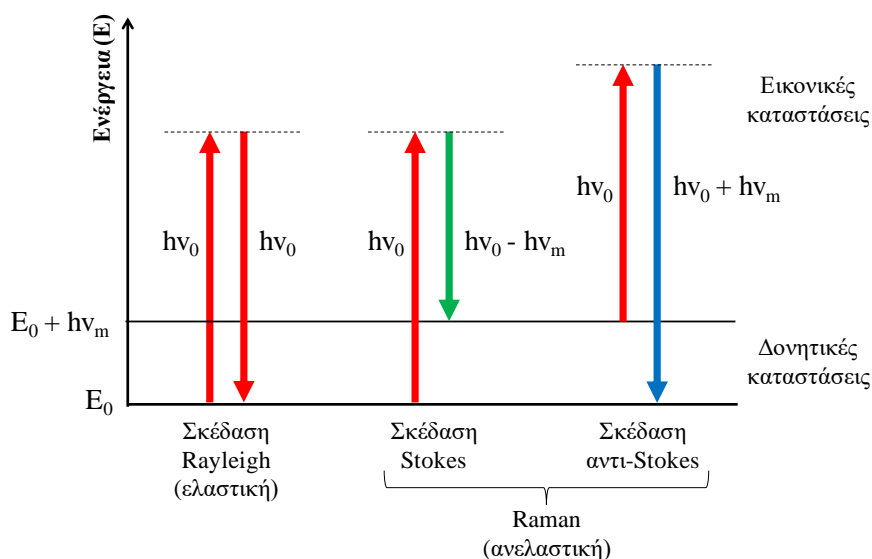
Για τη λήψη των μικρογραφιών TEM των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FEI CM20 (Σχήμα 5.1.4) η οποία έχει τάση επιτάχυνσης ανόδου-καθόδου 200 kV και είναι εξοπλισμένη με το ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για τη στοιχειακή χαρτογράφηση. Για την ανάλυση των δειγμάτων παρασκευάζονται αιωρήματα των ουσιών σε αιθανόλη με ήπια ανάδευση σε λουτρό υπερήχων. Μια σταγόνα του αιωρήματος τοποθετείται πάνω σε δειγματοφορέα χαλκού καλυμμένο με λεπτό φιλμ άνθρακα και αφήνεται να στεγνώσει. Με τον τρόπο αυτό τα λεπτά σωματίδια διασκορπίζονται στην επιφάνεια του υμενίου άνθρακα.

5.1.6. Φασματοσκοπία Raman

Η σκέδαση Raman του μονοχρωματικού φωτός είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που μελετά τα φαινόμενα συντονισμού. Στη φασματοσκοπία Raman, οι δονήσεις εντοπίζονται εκτιμώντας την ενέργεια των σκεδαζόμενων φωτονίων τα οποία δημιουργούνται όταν το δείγμα εκτίθεται σε ακτινοβολία laser. Η φασματοσκοπία συντονισμού Raman είναι η διαδικασία όπου ο συνδυασμός της διεργασίας Raman και της οπτικής απορρόφησης σε (ή εκπομπής από) μια διεγερμένη κατάσταση ενισχύει την ένταση Raman [92]. Η

φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων.

Τα φωτόνια μπορούν να σκεδαστούν από άτομα ή μόρια. Όταν το προσπίπτον φως διέρχεται από ένα δείγμα, ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα μόριο που διαστρεβλώνει (πολώνει) το ηλεκτρονιακό νέφος και το θέτει σε μια «εικονική κατάσταση». Αυτή η κατάσταση είναι εξαιρετικά βραχύβια και το μόριο σύντομα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, απελευθερώνοντας ένα φωτόνιο [93]. Κατά συνέπεια, μπορεί να λάβει χώρα ελαστική και ανελαστική σκέδαση.



Σχήμα 5.1.5. Τα είδη σκέδασης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.5, η σκέδαση Rayleigh είναι ένα ελαστικό φαινόμενο που αφήνει το μόριο στην ίδια δονητική κατάσταση. Το φωτόνιο απελευθερώνει την ίδια ενέργεια με το αρχικό φωτόνιο και το μήκος κύματος παραμένει το ίδιο. Η σκέδαση Raman είναι ανελαστική και το μόριο στο τέλος βρίσκεται σε μια διαφορετική κβαντική κατάσταση [93]. Το σκεδασμένο φωτόνιο έχει διαφορετική ενέργεια (συχνότητα, μήκος κύματος) από το προσπίπτον φωτόνιο και αυτή η διαφορά αντιστοιχεί σε μεταβάσεις μεταξύ των δονητικών επιπέδων των μορίων [94]. Η ανελαστική σκέδαση μπορεί να διαιρεθεί περαιτέρω στη σκέδαση Stokes και αντι-Stokes. Στη σκέδαση Stokes το μόριο μεταβαίνει από την αρχική σε μια εικονική κατάσταση και στη συνέχεια πέφτει σε μια διαφορετική δονητική κατάσταση. Έτσι, το σκεδασμένο φωτόνιο έχει λιγότερη ενέργεια από το προσπίπτον και μεγαλύτερο μήκος κύματος. Στη σκέδαση αντι-Stokes το μόριο ξεκινά από μια δονητική κατάσταση, οπότε το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει περισσότερη ενέργεια και μικρότερο μήκος κύματος

[93]. Γενικά, για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιείται συνήθως η σκέδαση Stokes. Το αντι-Stokes σήμα δεν έχει αρκετή ένταση, ενώ τα φωτόνια με ενέργεια υψηλότερη της προσπίπτουσας απαιτούν φιλτράρισμα προκειμένου να εξαλειφθούν [95]. Ο πληθυσμός ακολουθεί την κατανομή Boltzmann [96]:

$$N \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

όπου:

N, ο συνολικός αριθμός σωματιδίων

E, η ενέργεια

k_B , η σταθερά Boltzmann

T, η θερμοκρασία.

Το φάσμα του μήκους κύματος του φωτός είναι συμμετρικό, καθώς το Stokes και αντι-Stokes σκεδαζόμενο φως μετατοπίζεται στις αντίθετες πλευρές του Rayleigh κατά την ίδια απόσταση. Η υψηλή ένταση του σήματος της σκέδασης Stokes οδηγεί στο να είναι η μόνη που χρησιμοποιείται [97].

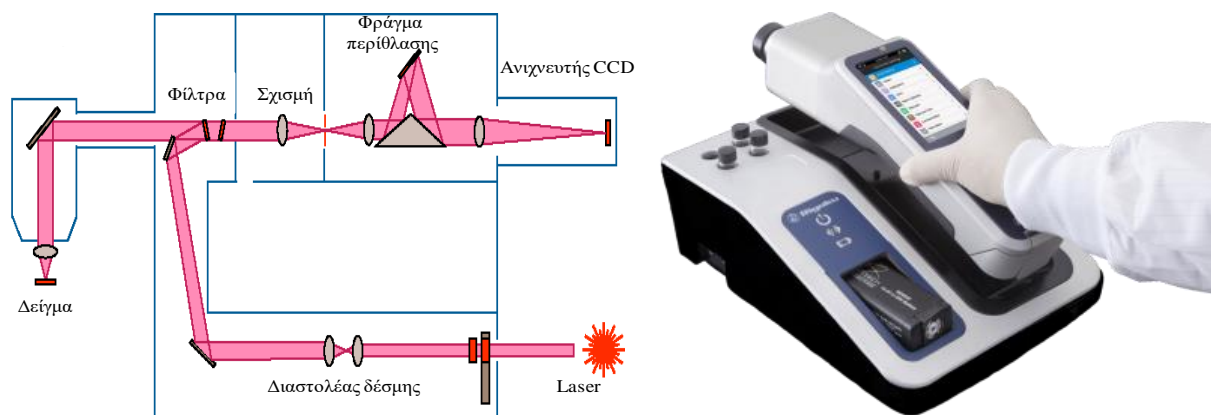
Στο φασματοφωτόμετρο Raman, το δείγμα απορροφά τα προσπίπτοντα φωτόνια από το laser και τα επανεκπέμπει. Το φαινόμενο Raman είναι μια μετατόπιση της συχνότητας μεταξύ του αρχικού μονοχρωματικού φωτός και των εκπεμπομένων φωτονίων, παρέχοντας έτσι πληροφορίες σχετικά με δονητικές, περιστροφικές και άλλες μεταβάσεις χαμηλής συχνότητας στα μόρια [98]. Σήμα με μεγαλύτερο εύρος μπορεί να ανιχνευθεί όταν προσπίπτοντα (συντονισμός πρόσπτωσης) ή σκεδαζόμενα φωτόνια (συντονισμός σκέδασης) είναι σε συντονισμό με τα διεγερμένα ηλεκτρόνια [94]. Η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτίνας laser θα πρέπει να αντιστοιχεί στην ενέργεια διαχωρισμού μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων [98]. Αυτή η διαφορά είναι:

$$\text{Για συντονισμό πρόσπτωσης,} \quad E_L = \Delta E \quad (5.9)$$

$$\text{Για συντονισμό σκέδασης,} \quad E_L = \Delta E + h\nu \quad (5.10)$$

όπου E_L είναι η ενέργεια της ακτίνας laser και $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού φασματομέτρου Raman παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.6. Το laser μεταφέρει τα φωτόνια μέσω κατόπτρων, φίλτρου και πολωτή στο διαστολέα δέσμης που τροποποιεί τη διάμετρο έτσι ώστε να ευθυγραμμίζεται η ακτίνα laser [99]. Η δέσμη που ανακλάται από το δείγμα περνάει μέσα από φακούς και ένα μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια, ταξιδεύει σε ένα φίλτρο εγκοπής, το οποίο έχει σχεδιαστεί να μεταδίδει τα περισσότερα μήκη κύματος χωρίς απώλειες, ενώ το φως εξασθενεί μεταξύ συγκεκριμένου μήκους κύματος σε χαμηλά επίπεδα [100]. Αυτό το φίλτρο αφαιρεί τη σκέδαση Rayleigh. Τέλος, η ακτινοβολία που μετατοπίζεται λόγω σκέδασης Raman ανιχνεύεται και αναλύεται με συσκευή συζευγμένου φορτίου (ανιχνευτής CCD) και ένα φωτοπολλαπλασιαστή, προκειμένου να συλλεχθούν δεδομένα και να γίνει η κατάλληλη προσαρμογή της καμπύλης χρησιμοποιώντας το λογισμικό του υπολογιστή [99].



Σχήμα 5.1.6. Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου Raman (αριστερά) και η συσκευή Progeny™ της Rigaku (δεξιά).

Η **Πολωμένη Φασματοσκοπία Raman** χρησιμοποιεί τη διέγερση με πολωμένο laser και έναν αναλυτή πόλωσης για να ληφθούν φάσματα που είναι είτε παράλληλα είτε κάθετα προς το laser διέγερσης. Ο λόγος αποπόλωσης ρ μπορεί να υπολογιστεί ως η αναλογία της έντασης κορυφής του παράλληλου και κάθετου σήματος [93]:

$$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel} \quad (5.11)$$

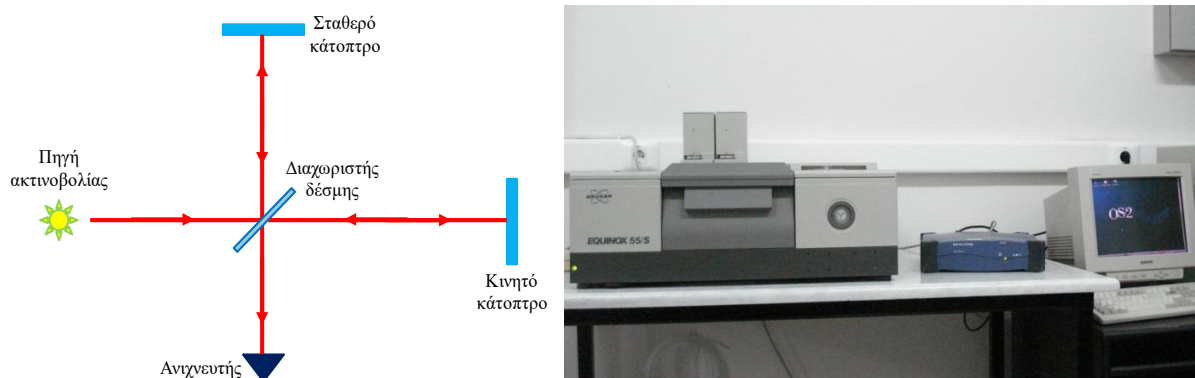
όπου I_{\perp} είναι η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός με πόλωση κάθετη προς την πόλωση του φωτός διέγερσης και I_{\parallel} η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός με πόλωση παράλληλη προς την πόλωση του φωτός διέγερσης που συλλέγεται από το σύστημα.

Τα φάσματα Raman των υλικών ελήφθησαν με το όργανο Progeny™ της Rigaku, με laser μήκους κύματος 1064 nm και έντασης 450 mW. Το μετρούμενο εύρος κυματηριθμού ήταν $200\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$ με φασματική ανάλυση $6,4\text{ cm}^{-1}$ και χρόνο έκθεσης 1 s.

5.1.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ανιχνεύει τις δονητικές μεταπτώσεις ενός μορίου, προκειμένου να προσδιοριστεί η μοριακή σύσταση και η δομή του [94]. Το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής στερεών, αερίων ή υγρών καταγράφεται συνήθως σε εύρος από 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} [101].

Η υπέρυθρη ακτινοβολία περνά μέσω ενός δείγματος, καθώς μόνο ορισμένες συχνότητες που αντιστοιχούν στις ενέργειες μετάπτωσης των δεσμών και των χημικών ομάδων απορροφώνται από τα μόρια. Η φασματοσκοπία FT-IR ανιχνεύει τις μοριακές κινήσεις που συνεπάγονται αλλαγή στη διπολική ροπή ενός δεσμού [92]. Τα υπέρυθρα φωτόνια έχουν παρόμοιες ενέργειες με τις δονητικές ενέργειες των μοριακών δεσμών. Όταν ένας δεσμός απορροφά ένα φωτόνιο που έχει ίση συχνότητα με τη φυσική συχνότητα δόνησης, ο δεσμός δονείται [95].



Σχήμα 5.1.7. Τυπικό συμβολόμετρο Michelson (αριστερά) και το φασματόμετρο Bruker Equinox 55/S (δεξιά).

Τα φασματόμετρα FT-IR αντικατέστησαν τα αντίστοιχα IR, λόγω της ταχύτερης συλλογής δεδομένων και της μεγαλύτερης ευαισθησίας και ακρίβειας, καθώς η μαθηματική συνάρτηση μετασχηματισμού Fourier επιτρέπει απευθείας την πλήρη ανάλυση του φάσματος IR [101]. Στο FT-IR, μια ευρυζωνική δέσμη φωτός που περιέχει πολλαπλές συχνότητες περνά μέσα από ένα συμβολόμετρο Michelson (Σχήμα 5.1.7), που είναι μια συγκεκριμένη διάταξη κατόπτρων όπου ένα από αυτά μετακινείται με κατάλληλο μηχανισμό.

Δημιουργείται έτσι ένα μοτίβο ενεργειακής συμβολής που μπορεί να απορροφηθεί ή να μεταδοθεί από το δείγμα [101].

Στη συνέχεια, απαιτείται υπολογιστική επεξεργασία για το μετασχηματισμό Fourier της ανιχνευόμενης ακτινοβολίας για κάθε θέση του κατόπτρου, σε αντίστοιχο απορροφούμενο φως για κάθε μήκος κύματος. Το διάγραμμα της απορρόφησης (ή % διαπερατότητας) συναρτήσει του κυματαριθμού παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για το δείγμα, καθώς οι κορυφές αντιστοιχούν σε απορροφούμενες από τα μόρια συχνότητες που αντιστοιχούν με τις φυσικές συχνότητες δόνησης των μοριακών δεσμών [102].

Οι φασματοσκοπίες Raman και FT-IR μετρούν τις δονητικές ενέργειες των μορίων. Μπορούν να θεωρηθούν συμπληρωματικές τεχνικές, καθώς βασίζονται σε διαφορετικούς κανόνες επιλογής. Υψηλή πολικότητα και ασθενής διπολική ροπή είναι απαραίτητες ώστε να είναι ένα μόριο ενεργό στη φασματοσκοπία Raman, ενώ για να απορροφηθεί υπέρυθη ακτινοβολία από ένα υλικό θα πρέπει το ηλεκτρικό στοιχείο της ακτινοβολίας να αλληλεπιδράσει με τη διπολική ροπή του δεσμού [103]. Ένας πολικός δεσμός εκτείνεται και συμπιέζεται διαδοχικά λόγω του ταλαντευόμενου ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας, καθώς αυτό εφαρμόζει δύναμη στο θετικό άκρο και αντίστροφα στο αρνητικό. Σε περίπτωση που η δόνηση του δεσμού είναι ίση με τη φυσική συχνότητα δόνησης, ο δεσμός μπορεί να απορροφήσει ενέργεια [83].

Τα φάσματα FT-IR των υλικών ελήφθησαν με το φασματόμετρο Bruker Equinox 55/S (Σχήμα 5.1.7) σε εύρος κυματαριθμού 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . Τα δείγματα προετοιμάστηκαν σε μορφή δισκίων έπειτα από ανάμειξη με KBr.

5.1.8. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων X (XPS)

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) είναι τεχνική για το χαρακτηρισμό των επιφανειών. Χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η χημική σύσταση στην επιφάνεια των υλικών, το σθένος και το περιβάλλον των στοιχείων αλλά και οι δεσμοί στους οποίους συμμετέχουν.

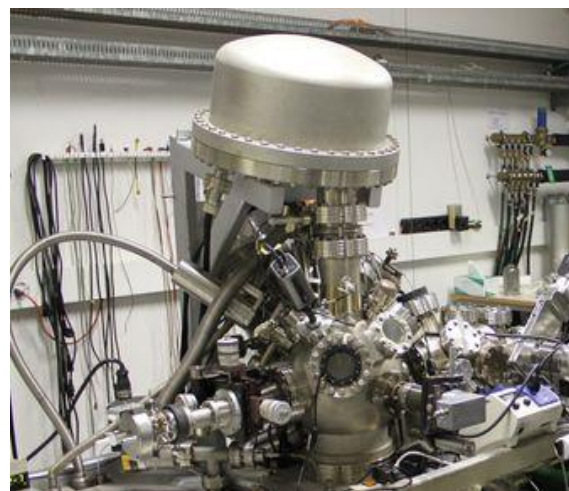
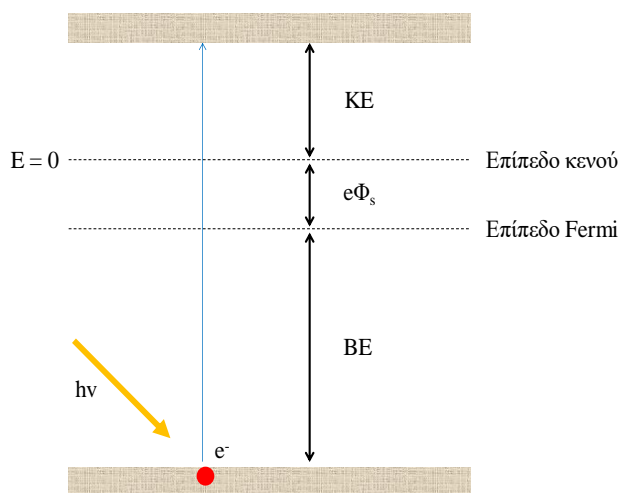
Η τεχνική XPS στηρίζεται στην ανίχνευση ηλεκτρονίων που προέρχονται από άμεση φωτοεκπομπή από το στερεό. Όταν τα άτομα ενός στερεού διεγερθούν από δέσμη φωτονίων (συνήθως υπεριώδη ακτινοβολία ή ακτίνες X) τότε από τις ενεργειακές στάθμες των ατόμων εκπέμπονται ηλεκτρόνια που ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια [104]. Στην πράξη χρησιμοποιείται μονοχρωματική πηγή φωτονίων και μετριέται ο αριθμός των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων εξαρτάται από την ενέργεια σύνδεσής τους (Binding Energy, BE) μέσα

στο στερεό. Η ενέργεια $h\nu$ του προσπίπτοντος φωτονίου απορροφάται από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο. Κατά την εκπομπή του ηλεκτρονίου αυτού τα υπόλοιπα τροχιακά παραμένουν «παγωμένα» (Θεώρημα Koopman). Έτσι η ενέργεια σύνδεσης του εκπεμπομένου ηλεκτρονίου μπορεί να θεωρηθεί ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται αρχικά το ηλεκτρόνιο και του επιπέδου Fermi. Από το Σχήμα 5.1.8 φαίνεται ότι, αν KE είναι η κινητική ενέργεια του εκπεμπομένου φωτοηλεκτρονίου, τότε η μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης, με αναφορά το επίπεδο Fermi, θα δίνεται από την εξίσωση:

$$BE = h\nu - (e\Phi_s + KE) \quad (5.12)$$

όπου το $e\Phi_s$ είναι το έργο εξόδου του στερεού.

Ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης των φωτονίων, οι φασματοσκοπίες που στηρίζονται στη φωτοεκπομπή διαχωρίζονται σε φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS). Στη φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιούνται ακτίνες με ενέργειες μεταξύ 1.000 eV - 1.500 eV και τα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται από εσωτερικές στάθμες των ατόμων. Στη φασματοσκοπία UPS η διεγείρουσα δέσμη έχει ενέργεια μικρότερη από 100 eV και ανιχνεύονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του στερεού. Το βάθος ανάλυσης της XPS είναι μερικές δεκάδες Å, ενώ της UPS είναι περίπου 10 Å.



Σχήμα 5.1.8. Το φαινόμενο της φωτοεκπομπής (αριστερά) και το φασματόμετρο XPS ESCALAB 200-X (δεξιά).

Στη φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται πηγή ακτίνων X που παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Αυτά συλλέγονται στον αναλυτή που τα διαχωρίζει ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια τα εστιάζει σε ανιχνευτή, που παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά μέσω μετρητή παλμών, είτε ψηφιακά μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Το φάσμα XPS δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας ή της ενέργειας σύνδεσής τους μέσα στο άτομο. Ο αριθμός των ηλεκτρονικών σταθμών, καθώς και οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων, είναι χαρακτηριστικές για τα άτομα κάθε στοιχείου. Για αυτό οι ενεργειακές θέσεις των κορυφών στο φάσμα XPS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική ανάλυση μιας στερεάς επιφάνειας. Παράλληλα, το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δίνουν ποσοτικές πληροφορίες.

Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν με το φασματόμετρο ESCALAB 200-X της VG Scientific (Σχήμα 5.1.8) με μονοχρωματική ακτινοβολία διέγερσης MgK α ($h\nu = 1.253,6 \text{ eV}$). Για κάθε δείγμα λαμβάνονται φάσματα ευρείας σάρωσης (wide scan) καθώς επίσης και φάσματα επιλεγμένων περιοχών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι περιοχές του C1s, N1s, O1s, S2p, και Ti2p δεδομένου ότι τα υλικά που συντέθηκαν αποτελούνται από τα στοιχεία αυτά. Για τη βαθμονόμηση όλων των ενεργειών σύνδεσης χρησιμοποιήθηκε η κορυφή του τυχαίου άνθρακα C1s στα 484,5 eV. Με βάση την ένταση των κορυφών προσδιορίστηκε η ποσότητα των στοιχείων σε κάθε δείγμα.

Για την ανάλυση τα υλικά διαμορφώθηκαν σε συμπίεσμένα δισκία (διαμέτρου 7 mm) με εφαρμογή πίεσεως $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$. Πριν την μέτρηση, εισήχθησαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού και παρέμειναν στους 150 °C και πίεση στην περιοχή των 10^{-10} mbar για 12 ώρες.

5.1.9. Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση (Elemental Analysis) είναι μια τεχνική με την οποία ένα υλικό αναλύεται για τη στοιχειακή ή την ισοτοπική του σύνθεση. Για την οργανική χημεία, η στοιχειακή ανάλυση σχεδόν πάντα αναφέρεται στην ανάλυση CHNX, δηλαδή στον προσδιορισμό των ποσοστών μάζας άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και ετεροατόμων (X) όπως αλογόνα, θείο κτλ. Αυτή η πληροφορία είναι πολύ σημαντική για τον προσδιορισμό της δομής μιας άγνωστης ένωσης, καθώς και για την εξακρίβωση της δομής και της καθαρότητας μιας συντεθειμένης ένωσης. Σήμερα, παρότι τεχνικές όπως η φασματοσκοπία NMR και η φασματομετρία μάζας έχουν αντικαταστήσει τη στοιχειακή ανάλυση ως κύρια μέθοδο για το

δομικό προσδιορισμό, εξακολουθεί να δίνει πολύ χρήσιμες συμπληρωματικές πληροφορίες, ενώ παραμένει η γρηγορότερη και πιο φθηνή μέθοδος για τον προσδιορισμό της καθαρότητας ενός δείγματος.

Η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να είναι ποιοτική (προσδιορίζοντας *ποια* στοιχεία υπάρχουν) ή/και ποσοτική (προσδιορίζοντας *πόσο* από κάθε στοιχείο υπάρχει). Στις ποιοτικές μεθόδους ανήκουν η βαρυμετρία, η οπτική φασματοσκοπία και η ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων (NAA). Στις ποσοτικές μεθόδους ανήκουν η φασματομετρία μάζας, η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) και ο φθορισμός ακτίνων X (XRF).

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων γίνεται με τον προσδιορισμό της αναλογίας των στοιχείων στο δείγμα και την επεξεργασία του κατάλληλου χημικού τύπου. Έτσι, επιβεβαιώνεται εάν ένα δείγμα έχει την επιθυμητή σύσταση και προσδιορίζεται η καθαρότητα μιας ένωσης. Η αποδεκτή απόκλιση της στοιχειακής ανάλυσης είναι της τάξης του 0,3 % [105].



Σχήμα 5.1.9. Ο στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer 2400 CHN.

Το σύνηθες επιστημονικό όργανο που χρησιμοποιείται στις στοιχειακές αναλύσεις είναι ο αναλυτής CHN. Όπως φαίνεται και από την ονομασία του, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου. Οι ποσότητες των δειγμάτων που απαιτούνται είναι συνήθως μερικά mg, αλλά αυτό ενδέχεται να διαφέρει ανάλογα με το σύστημα. Ο αναλυτής CHN χρησιμοποιεί καύση για να οξειδώσει το δείγμα σε απλές ενώσεις οι οποίες στη συνέχεια ανιχνεύονται με θερμική αγωγιμότητα ή φασματοσκοπία υπερύθρου. Κατά την καύση, ένα δείγμα καίγεται σε περίσσεια οξυγόνου και συλλέγονται τα προϊόντα της καύσης: διοξείδιο του άνθρακα, νερό και οξείδια του αζώτου. Οι μάζες αυτών των προϊόντων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της σύστασης του

άγνωστου δείγματος. Οι σύγχρονοι στοιχειακοί αναλυτές είναι επίσης ικανοί για ταυτόχρονο προσδιορισμό του θείου μαζί με τον άνθρακα, το υδρογόνο και το άζωτο [106, 107].

Οι μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με αναλυτή Perkin Elmer 2400 CHN (Σχήμα 5.1.9). Τα δείγματα ζυγίζονται με ακρίβεια τριών δεκαδικών του mg σε αναλυτικό ζυγό και τυλίγονται με κασσίτερο. Έπειτα τοποθετούνται ένα-ένα στο στοιχειακό αναλυτή όπου λαμβάνει μέρος η καύση και στη συνέχεια τα προϊόντα αναλύονται σε ενσωματωμένο αέριο χρωματογράφο.

5.1.10. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της εξασθένησης της δέσμης φωτός όταν διαπεράσει ένα υλικό ή μετά από την αντανάκλαση σε μια επιφάνεια του υλικού. Οι μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να πραγματοποιηθούν για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ή για μια περιοχή, όπως το υπεριώδες ή/και το ορατό (Ultraviolet-visible, UV-vis). Η ενέργεια της ακτινοβολίας UV-vis είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει διέγερση των ηλεκτρονίων, δηλαδή μετάβαση από χαμηλότερα σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Το φαινόμενο, που συνοδεύεται από απορρόφηση φωτονίων, παρατηρείται ως εξασθένηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετά το πέρασμά της μέσα από το υλικό. Η τεχνική αυτή είναι συμπληρωματική της φασματοσκοπίας φθορισμού (fluorescence spectroscopy), όπου καταγράφεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από την μετάβαση διεγερμένων ηλεκτρονίων στη αρχική τους θέση [108].

Τα φάσματα UV-vis που λαμβάνονται έχουν περιορισμένη χρησιμότητα για την ταυτοποίηση ουσιών, όμως χρησιμοποιούνται ευρέως για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους σε διαλύματα με την εφαρμογή του νόμου Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5.13)$$

όπου:

A, η μετρούμενη απορρόφηση

I_0 , η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I, η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το δείγμα

l, η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο δείγμα

c, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας

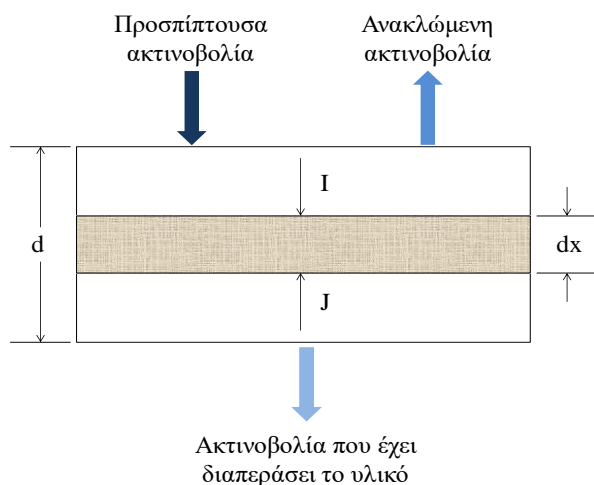
ε , η σταθερά της μοριακής απορροφητικότητας της ουσίας.

Επιπλέον, η φασματοσκοπία UV-vis χρησιμοποιείται για τη μελέτη οπτικών ή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων υμενίων και κόνεων. Τα UV-vis φάσματα απορρόφησης (absorption), διαπερατότητας (transmittance) ή ανάκλασης (reflectance) λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρο που αποτελείται κυρίως από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα και ανιχνευτή. Ως πηγή ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεταξύ 180 - 900 nm χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης δευτερίου (Deuterium, D₂) και βολφραμίου (Tungsten, W) για την περιοχή του υπεριώδους και ορατού, αντίστοιχα. Ο λόγος $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ χαρακτηρίζει τη

διαπερατότητα (T, %) του φωτός, ενώ η απορρόφηση (A, %) εκτιμάται ως $-\log = \frac{T\%}{100\%}$.

Φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης δίνει τη δυνατότητα να λαμβάνονται φάσματα διάχυτης ανάκλασης (diffuse reflectance) στην περίπτωση που το φως ανακλάται από το υλικό εξίσου προς όλες τις κατευθύνσεις.

Για να περιγράψουν τη διαδρομή του φωτός στο εσωτερικό ενός υλικού με ιδιότητες διάχυσης, οι Kubelka και Munk (1931) ανέπτυξαν μοντέλο ροών όπου ένα ομογενές στρώμα με πάχος d χωρίζεται σε τμήματα απειροελάχιστου πάχους dx [109]. Στο Σχήμα 5.1.10 παρουσιάζονται σχηματικά οι ροές ακτινοβολίας σε ένα συμπαγές υλικό.



Σχήμα 5.1.10. Σχηματική παράσταση ροών για συμπαγές υλικό (αριστερά) και το φασματοφωτόμετρο UV-2100 της Shimadzu (δεξιά).

Οι ροές περιγράφονται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$-dI = -(S + K) \cdot I \cdot dx + S \cdot J \cdot dx \quad (5.14)$$

$$-dJ = -(S + K) \cdot J \cdot dx + S \cdot I \cdot dx \quad (5.15)$$

όπου:

I, η ένταση της ακτινοβολίας που μετακινείται στο εσωτερικό του δείγματος προς τη μη-φωτιζόμενη επιφάνεια,

J, η ένταση της ακτινοβολίας που μετακινείται στο εσωτερικό του δείγματος προς την φωτιζόμενη επιφάνεια,

S και K, οι Kubelka-Munk συντελεστές διάχυσης και απορρόφησης, αντίστοιχα, οι οποίοι δεν έχουν άμεση φυσική έννοια και εμφανίζονται για να περιγράψουν τις ποσότητες φωτός που έχουν διαχυθεί ή απορροφηθεί ανά μονάδα μήκους διαδρομής του φωτός στο υλικό [109, 110].

Για την ακραία περίπτωση άπειρου πάχους του δείγματος όταν η ανάκλαση δεν εξαρτάται από αυτό, η συνάρτηση Kubelka-Munk για κάθε μήκος κύματος εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5.16)$$

όπου $R_\infty = \frac{R_{\text{δείγματος}}}{R_{\text{πρότυπου}}}$

$$\frac{K}{S} = F(R_\infty) \text{ είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk} \quad (5.17).$$

Όταν ένα υλικό διαχέει πλήρως το φως, ο συντελεστής διάχυσης S θεωρείται αμετάβλητος ως προς το μήκος κύματος, ενώ ο συντελεστής απορρόφησης K γίνεται 2a [109]. Ως a ορίζεται ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και εξαρτάται από το R_∞ . Επίσης, ο συντελεστής a συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα E_g του υλικού με την εξίσωση:

$$a \cdot hv = C_1 \cdot (hv - E_g)^m \quad (5.18)$$

όπου:

$h\nu$, η ενέργεια των φωτονίων,

C_1 , η σταθερά αναλογικότητας,

m , ο συντελεστής ο οποίος έχει διαφορετική τιμή ανάλογα με τον τύπο μετάβασης των ηλεκτρονίων στο υλικό. Έτσι, για επιτρεπτή άμεση και έμμεση διάβαση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας το m είναι 1/2 και 2, αντίστοιχα, ενώ για απαγορευμένη άμεση και έμμεση διάβαση το m είναι 3/2 και 3, αντίστοιχα [111].

Το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ θεωρείται ημιαγωγός έμμεσης απαγορευμένης ζώνης όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο των 5 nm. Επομένως, το m παίρνει την τιμή 2 και η εξίσωση (5.18) διαμορφώνεται ως εξής:

$$a \cdot h\nu = C_1 \cdot (h\nu - E_g)^2 \quad (5.19)$$

ή

$$(a \cdot h\nu)^{1/2} = C_1 \cdot (h\nu - E_g) \quad (5.20).$$

Στην περίπτωση αυτή, το εύρος του ενεργειακού χάσματος εκτιμάται από την προέκταση έως $h\nu = 0$ του γραμμικού τμήματος που προκύπτει από την τετραγωνική ρίζα της συνάρτησης $(a \cdot h\nu)$ έναντι της ενέργειας του φωτονίου ($h\nu$). Δηλαδή:

$$[F(R_\infty) \cdot E]^{1/2} = f(E) \quad (5.21)$$

όπου:

$F(R_\infty)$, η συνάρτηση Kubelka-Munk

E , η ενέργεια των φωτονίων σε eV.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού UV-2100 της Shimadzu (Σχήμα 5.1.10), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και πρότυπη επιφάνεια BaSO_4 . Εκτός από τον προσδιορισμό της περιοχής ανάκλασης και απορρόφησης των υλικών, τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης αποτέλεσαν βάση για την εκτίμηση του εύρους του ενεργειακού χάσματος (E_g) των υλικών με την μέθοδο

Kubelka-Munk. Έτσι, η εξίσωση $F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$ χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία της

συνάρτησης απορρόφησης $[F(R_\infty) \cdot E]^{1/2} = f(E)$ και στη συνέχεια από την προέκταση του γραμμικού τμήματος αυτής υπολογίστηκε το E_g των υλικών.

5.1.11. Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) παρέχει πληροφορίες για την κινητική και το μηχανισμό διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη διάβρωσης μετάλλων, στην επιστήμη των ημιαγωγών, στην τεχνολογία των συσσωρευτών ενέργειας, καθώς και για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας ημιαγωγίμων ή μονωτικών υλικών. Επίσης, εφαρμόζεται στην ανάπτυξη βιοχημικών πυκνωτών [112], την ανάπτυξη εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων, τη μελέτη αλληλεπίδρασης φαρμάκων-πρωτεϊνών, αλλά και τον ποιοτικό έλεγχο επιστρώσεων όπως χρώματα, βερνίκια κτλ [113].

Η φασματοσκοπία εμπέδησης συνίσταται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και την παρακολούθηση της χρονικής ή συχνотικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής. Οι κυματομορφές διέγερσης είναι συνήθως μικρής έντασης, ώστε η απόκριση του συστήματος να θεωρείται γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασής του να είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Τέτοιες διεγέρσεις επιτρέπουν στο σύστημα να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες, ενώ ελαττώνεται η πιθανότητα μεταβολής ή καταστροφής του, κυρίως, σε ευαίσθητες περιπτώσεις όπως η μελέτη της συμπεριφοράς πρωτεΐνης ως προς ένα φάρμακο ή η αλληλεπίδραση μεταξύ βιομορίων [114].

Σημαντικό πλεονέκτημα της EIS είναι η δυνατότητα προσομοίωσης του υπό μελέτη ηλεκτροχημικού συστήματος με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Η διεπιφάνεια ενός ηλεκτροδίου που υφίσταται ηλεκτροχημική αντίδραση είναι τυπικά ανάλογη με ένα ηλεκτρικό κύκλωμα με αντιστάσεις, πηνία και πυκνωτές. Έτσι, σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, οι αντιδράσεις και τα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα μπορούν να παρεμποδίσουν τη ροή ηλεκτρονίων και να θεωρηθούν ανάλογα με αντιστάσεις ή πυκνωτές.

Η θεωρία της EIS περιγράφει την απόκριση ενός κυκλώματος σε ένα σήμα εναλλασσόμενου ρεύματος ή τάσης ως συνάρτηση της συχνότητας. Στην περίπτωση συνεχούς ρεύματος (μηδενική συχνότητα) η αντίσταση του κυκλώματος καθορίζεται από το

νόμο του Ohm, ο οποίος συνδέει το ρεύμα I (Ampere) που διαρρέει έναν αγωγό με την τάση V (Volt) που εφαρμόζεται στα άκρα του, με την ακόλουθη εξίσωση:

$$V = I \cdot R \quad (5.22)$$

όπου το R είναι η αντίσταση του αγωγού σε Ohm (Ω). Στην περίπτωση εναλλασσόμενου ρεύματος (μη μηδενική συχνότητα) η αντίστοιχη εξίσωση είναι:

$$V_{ac} = I_{ac} \cdot Z \quad (5.23)$$

όπου το Z ορίζεται ως εμπέδηση και αποτελεί το ισοδύναμο της ωμικής αντίστασης σε κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος.

Από την εξίσωση (5.23) προκύπτει ότι η εμπέδηση είναι ίση με το πηλίκο της εφαρμοζόμενης τάσης προς το διερχόμενο ρεύμα. Η εμπέδηση μετρείται σε Ohm και εκφράζει τη συνολική αντίσταση του κυκλώματος στη ροή των ηλεκτρονίων. Στα κυκλώματα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτός από τις αντιστάσεις, τη ροή αυτή παρεμποδίζουν τα πηνία και οι πυκνωτές.

Η στιγμιαία τιμή της εναλλασσόμενης τάσης και του εναλλασσόμενου ρεύματος δίνονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.24)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.25)$$

όπου:

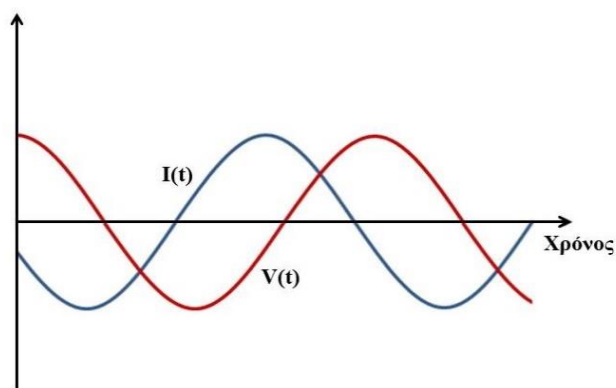
V_0 , η τάση κορυφής

I_0 , το ρεύμα κορυφής

ω , η κυκλική συχνότητα ίση με $2\pi f$ (όπου f η συχνότητα σε Hz)

φ , η μεταβολή της γωνίας φάσης σε rad.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.11, οι κυματομορφές του $V(t)$ και του $I(t)$ εμφανίζουν μέγιστα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, εξαιτίας της διαφορετικής γωνίας φάσης ή της διαφοράς φάσης μεταξύ των διανυσμάτων.



Σχήμα 5.1.11. Οι κυματομορφές στιγμιαίας εναλλασσόμενης τάσης και ρεύματος.

Η ηλεκτροχημική απόδοση των υλικών εκτιμήθηκε με το ποτενσιόμετρο Autolab PGSTAT302 της Metrohm, εξοπλισμένο με κελί τριών ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (glassy carbon), λευκόχρυσου (Pt) και Ag/AgCl KCl 3M χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδιο εργασίας, αντίθετο ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς, αντίστοιχα. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, 10 mg από το εξεταζόμενο υλικό διασπείρονται σε 5 mL IPA και ακολουθεί επεξεργασία με υπέρηχους για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, 30 μ L από το αιώρημα τοποθετούνται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αφήνονται να στεγνώσουν στους 70 °C. Ως ηλεκτρολύτης για τις μετρήσεις χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα KCl 0,1 M.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις αξιοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) των υλικών. Εφόσον το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας πρακτικά ταυτίζεται με το δυναμικό της επίπεδης ζώνης (flat band potential) για ημιαγωγούς n-τύπου, η εξίσωση Mott-Schottky μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του [115, 116]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.26)$$

όπου:

ϵ , η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού

ϵ_0 , η διηλεκτρική σταθερά ελεύθερου χώρου

e , το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο

N_D , η συγκέντρωση του δότη ηλεκτρονίων (στην περίπτωση n-ημιαγωγών)

k , η σταθερά Boltzmann

T , η θερμοκρασία.

Η εξίσωση (5.26) συνδέει τη χωρητικότητα C στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ημιαγωγού και το εφαρμοζόμενο δυναμικό V . Η χωρητικότητα εκτιμήθηκε εφαρμόζοντας τάση 10 mV σε πέντε διαφορετικές συχνότητες των 10 Hz, 31 Hz, 100 Hz, 316 Hz και 1.000 Hz, ενώ η διαφορά δυναμικού κυμαινόταν μεταξύ $-1,2$ V και $0,5$ V.

Τα διαγράμματα Mott-Schottky σχεδιάστηκαν για κάθε συχνότητα ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ενώ το δυναμικό της επίπεδης ζώνης V_{FB} προσδιορίστηκε από την προέκταση του γραμμικού τμήματος της συνάρτησης στον άξονα δυναμικού (Παράρτημα Α, Σχήμα Π.Α.1).

5.1.12. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) είναι μια τεχνική μελέτης υλικών με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Συγκεκριμένα, μελετά τη συμπεριφορά μαγνητικών διπόλων κατά την επίδραση σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ή/και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται από μια ενδογενή μαγνητική ροπή λόγω της ιδιοστροφορμής του (spin) αλλά και της τροχιακής του κίνησης, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρεται ως μαγνητικό δίπολο. Σε συστήματα όπου τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ζεύγη με μηδενικό συνολικό spin δεν υπάρχει μαγνητική ροπή κι επομένως δεν προκαλείται αλληλεπίδραση με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του EPR. Αντίθετα, συστήματα με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτουν μη-μηδενική μαγνητική ροπή ικανή να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του EPR [117]. Έτσι η φασματοσκοπία EPR εφαρμόζεται μόνο σε παραμαγνητικά συστήματα.

Σε πολλές περιπτώσεις η συνεισφορά της τροχιακής κίνησης είναι αμελητέα, οπότε η μαγνητική ροπή εκφράζεται μόνο συναρτήσει του spin (S):

$$\vec{m} = -g \cdot \mu \cdot \vec{S} \quad (5.27)$$

όπου:

g , ο παράγοντας Lande (ίσος με 2,00232 για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο),

μ , η μαγνητόνη του Bohr ($4,6688 \times 10^{-5}$ cm⁻¹/G).

Στο Σχήμα 5.1.12 δίνεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός σωματιδίου με $S = 1/2$ (π.χ. ελεύθερο ηλεκτρόνιο) μέσα σε μαγνητικό πεδίο έντασης B . Η προβολή του S στη διεύθυνση του B μπορεί να είναι παράλληλη (\uparrow) ή αντιπαράλληλη (\downarrow) προς το B , με ενέργειες:

$$E\uparrow = +1/2 g \cdot \mu \cdot B \quad (5.28)$$

$$E\downarrow = -1/2 g \cdot \mu \cdot B \quad (5.29)$$

Οι δύο αυτές ηλεκτρονιακές καταστάσεις θα αποκτήσουν, λόγω του μαγνητικού πεδίου, ενεργειακή διαφορά $\Delta E = g \cdot \mu \cdot B$. Εάν το σύστημα δεχθεί φωτόνιο ενέργειας ίσης με το ΔE ($h\nu = g \cdot \mu \cdot B$), τότε απορροφάται ενέργεια και εμφανίζεται το φαινόμενο του συντονισμού (resonance). Η ενέργεια του φωτονίου για μαγνητικά πεδία που μπορούν να εφαρμοστούν πειραματικά βρίσκεται στην περιοχή των μικροκυμάτων [118].

Για την ορθή εκτέλεση ενός πειράματος EPR υπάρχουν ορισμένοι χαρακτηριστικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη:

1) *Θερμοκρασία μέτρησης*. Ενώ οι οργανικές ρίζες έχουν πολύ αργούς χρόνους χαλάρωσης, στα μεταλλικά κέντρα οι χρόνοι αποκατάστασης είναι γρήγοροι και μπορούν να διαπλάτνουν τα φάσματα σε σημείο που να μην είναι πλέον ανιχνεύσιμα. Έτσι, κατά κανόνα τα φάσματα EPR των μεταλλικών παραμαγνητικών κέντρων μετρώνται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ των ελεύθερων ριζών σε υψηλές.

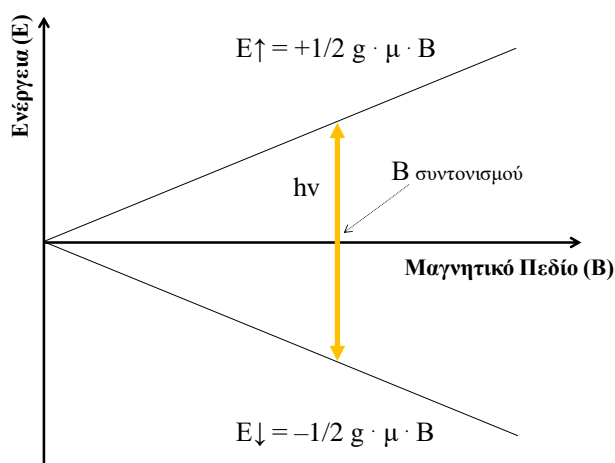
2) *Ισχύς μικροκυμάτων*. Επιλέγεται ανάλογα με τον τύπο των κέντρων που μελετώνται. Για παράδειγμα, τα φάσματα των οργανικών ριζών ανιχνεύονται σε χαμηλή ισχύ ενώ στα μέταλλα απαιτείται υψηλή ισχύς.

3) *Συγκέντρωση δείγματος*. Στα πολύ πυκνά δείγματα τα παραμαγνητικά κέντρα μπορεί να βρίσκονται τόσο κοντά ώστε το spin του ενός να επηρεάζει τα γειτονικά του spins, με αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη διαπλάτυνση των φασμάτων EPR. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων είναι απαραίτητο τα δείγματα να υφίστανται κατάλληλη αραιώση.

Για τις μετρήσεις EPR χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Bruker ER-200D (Σχήμα 5.1.12) εξοπλισμένο με κρυοστάτη Oxford ESR 900, μετρητή συχνότητας Anritsu MF76 A και μετρητή gauss Bruker 035M NMR. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν θέτοντας τις ακόλουθες παραμέτρους: ισχύς μικροκυμάτων 20 mW, συχνότητα μικροκυμάτων 9,41 GHz, εύρος σάρωσης 8 mT και πεδίο 1 Gpp.

Ο σχηματισμός των δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) έπειτα από ακτινοβόληση των υλικών με ορατό φως, εκτιμήθηκε μετά από αντίδρασή τους με το DMPO (βλέπε Πίνακα 4.1) το οποίο δρα σαν παγίδα spin. Οι παγίδες spin είναι μορφές μη ανιχνεύσιμες στο EPR οι οποίες σχηματίζουν προϊόντα προσθήκης (adducts) με τα ROS μεταφέροντάς τους ένα ηλεκτρόνιο (Παράρτημα Β, Σχήμα Π.Β.1). Τα προϊόντα αυτά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τα ROS, ενώ ταυτόχρονα είναι παραμαγνητικά και μπορούν

να ανιχνευθούν με τη φασματοσκοπία EPR [119, 120]. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, παρασκευάζονται αιωρήματα των δειγμάτων σε ακετονιτρίλιο ή/και νερό σε συγκέντρωση 0,5 mg/mL και στη συνέχεια προστίθεται DMPO έως ότου η τελική συγκέντρωσή τους να είναι 0,1 M. Τουλάχιστον 50 μL από τα αιωρήματα εισάγονται σε τριχοειδή σωλήνα διαμέτρου 0,9 mm, σφραγίζεται το ανοιχτό άκρο του σωλήνα και τοποθετείται σε σωλήνα EPR των 4 mm ο οποίος εισάγεται στην κοιλότητα του EPR. Ακολουθεί ακτινοβόληση με ορατό φως για διάφορα χρονικά διαστήματα με λάμπα βολφραμίου 360 W/82 V και καταγράφονται τα φάσματα. Τα φάσματα EPR αναλύθηκαν και προσομοιώθηκαν με το λογισμικό EasySpin-5.0.2 [121]. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β, Σχήμα Π.Β.3.



Σχήμα 5.1.12. Το φαινόμενο του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού για $S = 1/2$ (αριστερά) και το φασματόμετρο Bruker ER-200D (δεξιά).

Η δραστηριότητα των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση με ορατό φως εκτιμάται χρησιμοποιώντας τη σταθερή οργανική ρίζα TEMPO (βλέπε Πίνακα 4.1). Το TEMPO είναι ένα μόριο το οποίο μπορεί να αναχθεί από αυτά τα ηλεκτρόνια προς την υδροξυλαμίνη TEMPOH η οποία είναι μη ανιχνεύσιμη στο EPR (Παράρτημα Β, Σχήμα Π.Β.2). Έτσι, μετρήθηκε η ένταση του σήματος EPR του TEMPO συγκέντρωσης 0,05 mM ανάλογα με το χρόνο ακτινοβόλησης, παρουσία 0,4 mg/mL δειγμάτων σε ακετονιτρίλιο με 20 % v/v DMSO. Κατά την ακτινοβόληση με ορατό φως, τα ηλεκτρόνια από την VB του υλικού διεγείρονται στην CB, δημιουργώντας θετικά φορτισμένες οπές. Το DMSO (βλέπε Πίνακα 4.1) λειτουργεί ως δεσμευτής αυτών των οπών εμποδίζοντας έτσι την επανασύνδεση των φορτίων.

5.2. Εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας

Οι φωτοκαταλύτες συμμετέχουν σε αρκετές διεργασίες ετερογενούς κατάλυσης αέριας και υγρής φάσης. Συνήθως παρασκευάζονται στερεά δείγματα ή υδατικά αιωρήματα στα οποία ο καταλύτης έρχεται σε επαφή με οργανικούς ή/και ανόργανους ρύπους. Βασικό μειονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης υγρής φάσεως είναι ο απαραίτητος διαχωρισμός του καταλύτη από το διάλυμα, για την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού των υπό επεξεργασία υδάτων. Αντίθετα, στην ετερογενή κατάλυση αέριας φάσης η ανάκτηση του καταλύτη για την συμμετοχή του σε επόμενους καταλυτικούς κύκλους είναι άμεση. Οι μέθοδοι εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας που εφαρμόζονται στα εργαστήρια ή σε πιλοτικές μονάδες είναι πλέον πάρα πολλοί, με συνέπεια τα αποτελέσματά τους να είναι δύσκολο να συγκριθούν [122]. Έτσι, γίνεται προσπάθεια για προτυποποίηση (standardization) των μεθόδων αυτών, χωρίς να παραβλέπεται η ιδιαιτερότητα των διαφόρων ρύπων και η αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλύτη στην εξουδετέρωσή τους. Ο μηχανισμός, οι συνθήκες και η δραστηριότητα ενός φωτοκαταλύτη είναι ξεχωριστές και πολλές φορές μοναδικές για κάθε μια οργανική ή ανόργανη ουσία.

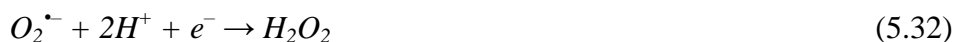
Για να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών διεξήχθησαν πειράματα οξειδωσης αέριων ρύπων NO_x και παραγωγής H_2 . Στα πειράματα αυτά οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια αέριου-στερεού και υγρού-στερεού, αντίστοιχα. Ως αέριοι ρύποι χρησιμοποιήθηκαν το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Η παραγωγή H_2 πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα παρουσία τριαιθανολαμίνης. Οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις έγιναν υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και ακτινοβολία ορατού φωτός.

5.2.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x

Η ατμοσφαιρική ρύπανση που οφείλεται στα οξείδια του αζώτου (NO_x) έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα κύρια και σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα [123]. Ο όρος NO_x αναφέρεται στα NO και NO_2 που αποτελούν τις πιο κοινές ενώσεις της ομάδας των οξειδίων του αζώτου. Οι ρύποι αυτοί εντοπίζονται τόσο σε φυσικές όσο και ανθρώπινες διεργασίες. Στη φύση, η ηφαιστειακή δραστηριότητα και η αποδόμηση οργανικής ύλης μπορεί να εκπέμπει ποσότητες NO_x [124]. Σε αστικές περιοχές, οι διεργασίες καύσης, οι βιομηχανικοί φούρνοι και τα οχήματα είναι κάποιες από τις κύριες πηγές NO_x [125, 126]. Καθώς η συνολική τους συγκέντρωση σε μεγάλες πόλεις φτάνει έως τα 0,5 ppm, αποτελούν σοβαρό κίνδυνο για το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλουν στη

δημιουργία φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής [127, 128]. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές καθαρισμού του αέρα από τα NO_x, όπως προσρόφηση σε άνθρακα, καταλυτική οξείδωση και φωτοκαταλυτική οξείδωση [129-132].

Στη φωτοκαταλυτική οξείδωση, τα αέρια NO και NO₂ οξειδώνονται προς στερεά προϊόντα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη έπειτα από απορρόφηση της ακτινοβολίας σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία). Σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ISO/DIS 22197-1 [133], κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση το αέριο NO προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας οξειδώνεται σε αέριο NO₂. Στη συνέχεια το τελευταίο οξειδώνεται σε NO₃⁻, το οποίο απομακρύνεται μέσω της ατμοσφαιρικής υγρασίας ή/και της βροχής προς το έδαφος υπό μορφή αραιού νιτρικού οξέος. Η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί ως πρότυπη μέθοδος (standard method) για την εκτίμηση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτικών υλικών διεθνώς. Οι πιθανές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός φωτοκαταλύτη είναι [134, 135]:

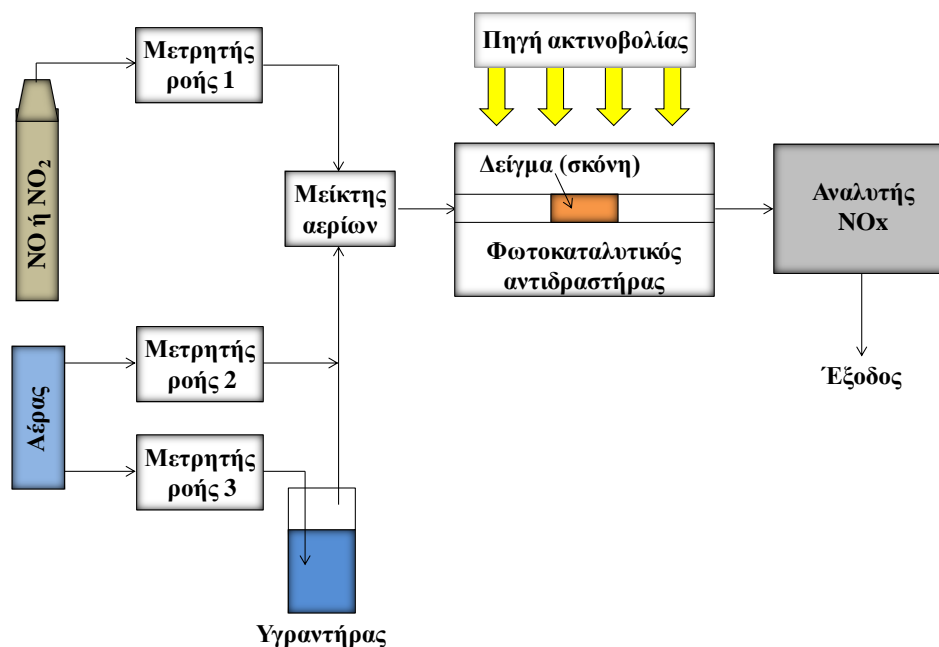


Η απόδοση του φωτοκαταλυτικού υλικού για τον καθαρισμό του αέρα καθορίζεται από την ποσότητα των NO_x που απομακρύνεται, η οποία εκφράζεται με τη διαφορά:

$$\text{μείωση } [NO] - \text{εκπομπή } [NO_2] = \text{απομάκρυνση } NO_x \quad (5.37)$$

Για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων NO, NO₂ και το άθροισμά τους NO_x χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2.1. Τα δείγματα (σε μορφή σκόνης) προετοιμάζονται πιέζοντάς τα σε επίπεδους δειγματοφορείς επιφάνειας

20 cm² και στη συνέχεια τοποθετούνται σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής διαστάσεων 30 cm × 5 cm. Η σχετική υγρασία (RH) μέσα στον αντιδραστήρα μετράται με θερμο-υγρόμετρο HANNA HI-9565 (ακρίβειας ± 3 % RH) και ορίστηκε στο 50 % όπως απαιτείται από το πρότυπο ISO/DIS 22197-1. Αυτό επιτεύχθηκε με την παροχή ροής 1,5 L/min ξηρού αέρα και 1,5 L/min υγρού αέρα (συνολική ροή: 3 L/min) χρησιμοποιώντας μετρητές ροής μάζας Bronkhorst EL-FLOW. Η παροχή των αερίων NO ή/και NO₂ γίνεται από φιάλες 50 ppm της Linde Hellas. Η συγκέντρωση στον αντιδραστήρα ορίστηκε στο 1 ppm, όπως επίσης απαιτείται από το πρότυπο, εφαρμόζοντας ροή ~60 mL/min. Το μεικτό πλέον αέριο περνάει πάνω από το δείγμα για τουλάχιστον 5 min, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ του δείγματος και της αέριας φάσης στο 1 ppm.



Σχήμα 5.2.1. Πειραματική διάταξη εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών για τον καθαρισμό αέρα, βασισμένη στο πρότυπο ISO/DIS 22197-1.

Η φωτοκαταλυτική δραστηρότητα των υλικών μετρήθηκε υπό ακτινοβολία UV έντασης 10 W/m² (λάμπα Cleo Compact 15W της Phillips) καθώς και υπό ακτινοβολία ορατού φωτός έντασης 7.000 Lux (λάμπα T5-8W-4000K της Nordex) για 30 min σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συγκεντρώσεις των αερίων NO, NO₂ και το άθροισμά τους NO_x καταγράφηκαν στον αναλυτή NO_x APNA-370 της Horiba (με όριο ανίχνευσης 0,005 ppm).

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το NO₂ είναι σημαντικά πιο τοξικό από το NO, η εκπομπή του κατά της οξείδωση του NO ενδέχεται να οδηγήσει σε υποβάθμιση αντί για βελτίωση της ποιότητας του αέρα. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εκφραστεί υπολογίζοντας το δείκτη

DeNO_x (Εξίσωση 5.38), ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλύτη για την απομάκρυνση των NO_x [136].

$$\Delta\text{είκτης DeNO}_x = \Delta(\text{NO}) - 3\cdot\Delta(\text{NO}_2) \quad (5.38)$$

όπου $\Delta(\text{NO})$ και $\Delta(\text{NO}_2)$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης (σε ppm) των NO και NO₂, αντίστοιχα. Εάν ο δείκτης DeNO_x είναι θετικός τότε η συνολική τοξικότητα του αέρα μειώνεται ενώ αν είναι αρνητικός αυξάνεται. Τέλος, ο συντελεστής 3 χρησιμοποιήθηκε με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία [137, 138], εφόσον δεν υπάρχουν ακριβή δεδομένα τοξικότητας για το NO₂.

5.2.2. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂

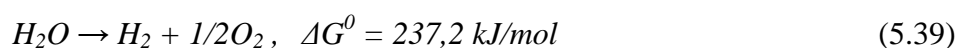
Η παραγωγή H₂ από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού αποτελεί μια από τις πιο ελκυστικές διεργασίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Το γεγονός αυτό αποδίδεται συνοπτικά στους εξής παράγοντες:

1) Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το νερό, ενώ σαν πηγή ενέργειας αξιοποιείται η άφθονη ηλιακή ακτινοβολία.

2) Λόγω του μικρού μοριακού βάρους, η αποθηκευμένη ενέργεια ανά μονάδα μάζας H₂ είναι πολύ υψηλή (119 kJ/mol), περίπου έξι φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πετρελαίου (19 kJ/mol).

3) Το H₂ αποτελεί ιδανικό καύσιμο για κυψελίδες καυσίμων (fuel cells), η τεχνολογία των οποίων εξελίσσεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια.

Η παραγωγή H₂ και O₂ από τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού με βάση την αντίδραση:



μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φωτονίων ενέργειας 4 eV - 6,5 eV [139], που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος 310 nm - 190 nm, αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι η απαιτούμενη ενέργεια βρίσκεται εκτός της διαθέσιμης στη Γη ηλιακής ακτινοβολίας.

Ο σημαντικότερος όμως περιορισμός της απ' ευθείας εφαρμογής της φωτοκατάλυσης στη διάσπαση του καθαρού νερού, είναι ότι η διεργασία κρίνεται μη αποδοτική ή ακόμη και ανεπαρκής. Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι η ταυτόχρονη αναγωγή και οξείδωση του νερού είναι μια πολύπλοκη αντίδραση με πολλά στάδια στην οποία συμμετέχουν τέσσερα

ηλεκτρονία. Η χρήση «θυσιαζόμενων ενώσεων» που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, έχει σαν αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση της παραγωγής H_2 [140], καθώς οι οπές δεσμεύονται από αυτές τις ενώσεις και εμποδίζεται η επανασύνδεση των φορτίων. Επιπλέον, καθώς δεν παράγεται O_2 , η αντίθετη αντίδραση που οδηγεί σε δημιουργία νερού καταστέλλεται αυξάνοντας περαιτέρω την απόδοση παραγωγής H_2 , ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται η ενδεχόμενη διαδικασία διαχωρισμού των αερίων.

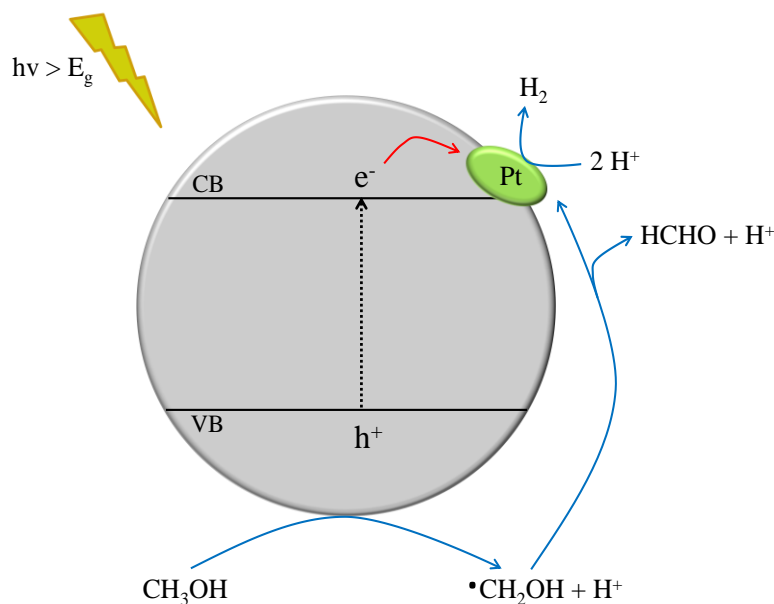
Οι «θυσιαζόμενες ενώσεις» μπορούν να χωριστούν σε ανόργανους και οργανικούς δότες ηλεκτρονίων:

➤ Θειούχα (S^{2-}) και θειώδη (SO_3^{2-}) μπορούν να δράσουν ως ανόργανες «θυσιαζόμενες ενώσεις» για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 καθώς είναι ισχυροί δέκτες οπών, επιτρέποντας τον αποτελεσματικό διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών [141-143]. Ενδεικτικά, το θειούχο κάδμιο (CdS) έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H_2 παρουσία S^{2-} ή/και SO_3^{2-} .

➤ Διάφορες οργανικές ενώσεις όπως αλκοόλες, οργανικά οξέα και υδρογονάνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δεσμευτές οπών για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 [144-146]. Έτσι, για παράδειγμα, η μεθανόλη (CH_3OH) μπορεί να αντιδράσει με τις οπές που παράγονται κατά την ακτινοβολήση του φωτοκαταλύτη, ενισχύοντας το διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών και οδηγώντας σε αυξημένη απόδοση. Όσον αφορά τις πρακτικές εφαρμογές, η χρήση τέτοιων οργανικών ενώσεων μπορεί να χαρακτηριστεί περιβαλλοντικά βιώσιμη εφόσον αυτές προέρχονται από βιομάζα ή από τοξικά υπολείμματα.

➤ Επιπλέον, πολλοί οργανικοί ρύποι όπως χρωστικές, προϊόντα φινιρίσματος, αντιβιοτικά και οργανικά απόβλητα μικρής συγκέντρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δεσμευτές οπών για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 με παράλληλο καθαρισμό του φέροντος υδατικού μέσου [147, 148].

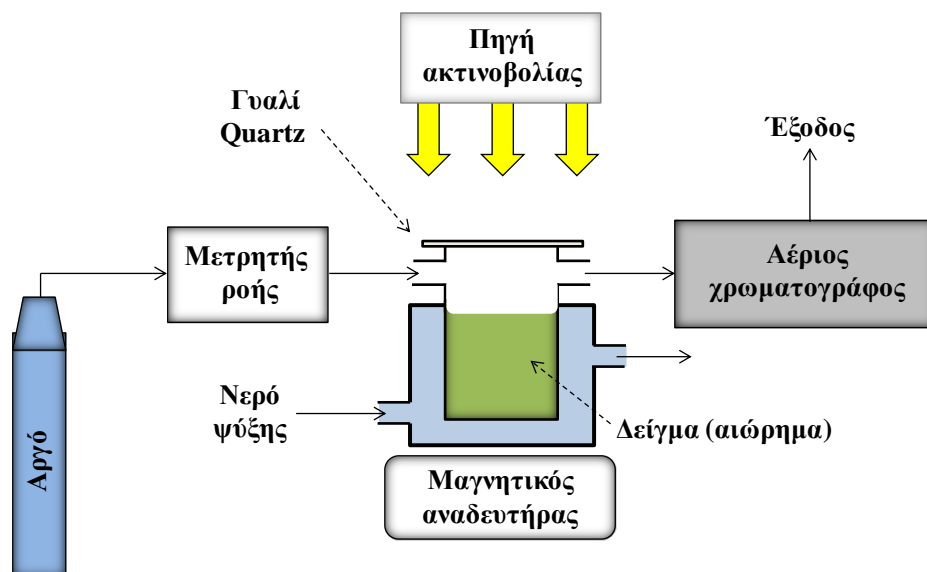
Ο μηχανισμός αντίδρασης που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2.2 δείχνει ξεκάθαρα ότι τουλάχιστον το μισό από το ανιχνευόμενο αέριο H_2 που παράγεται σε ένα σύστημα που περιέχει μεθανόλη ως «θυσιαζόμενη ένωση», σχηματίζεται από τη δράση των οπών και όχι των ηλεκτρονίων [149]. Ίδιοι ή παρόμοιοι μηχανισμοί ισχύουν για κάθε αλκοόλη που φέρει ένα άτομο υδρογόνου στον άνθρακα που συνδέεται με την ομάδα OH, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ισοπροπανόλη, η βουτανόλη, η πολυβινυλική αλκοόλη, κτλ [150]. Κατά συνέπεια, είναι δίκαιο να ειπωθεί ότι σε τέτοιες περιπτώσεις η παραγωγή H_2 που παρατηρείται, δεν μπορεί (και δεν πρέπει) να χαρακτηριστεί ως «διάσπαση του νερού».



Σχήμα 5.2.2. Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός παραγωγής H_2 παρουσία μεθανόλης.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των υλικών για παραγωγή H_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2.3. Αρχικά, 0,03 g του εκάστοτε δείγματος αναμειγνύονται με 45 mL απιονισμένο νερό και επεξεργάζονται με υπερήχους για 30 min. Το αιώρημα μεταφέρεται σε ειδικό γυάλινο αντιδραστήρα με διπλό τοίχωμα το οποίο επιτρέπει τη συνεχή διέλευση νερού και τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα. Εκεί, υπό ανάδευση, προστίθενται 5 mL TEOA (βλέπε Πίνακα 4.1) η οποία χρησιμοποιείται ως «θυσιαζόμενη ένωση» και 0,465 mL υδατικού διαλύματος H_2PtCl_6 που χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση για το Pt (3 wt %). Ο Pt εναποτίθεται in situ στην επιφάνεια του υλικού κατά την ακτινοβολία και δρα ως δέκτης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών. Στη συνέχεια, διαβιβάζεται Ar στο εσωτερικό του αιωρήματος για 30 min με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυμένου O_2 . Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίζεται στο επάνω μέρος με γυαλί quartz, το οποίο είναι διαπερατό από την ορατή ακτινοβολία.

Η φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 των υλικών μετρήθηκε υπό ακτινοβολία UV έντασης $6,5 \text{ W/m}^2$ (λάμπα Cleo Compact 15W της Phillips) και υπό ακτινοβολία ορατού φωτός έντασης 35.000 Lux (λάμπα R7S 400W της Osram), διατηρώντας πάνω από το αναδεδυμένο αιώρημα ροή Ar 10 mL/min. Η συγκέντρωση του παραγόμενου H_2 σε ppm προσδιορίστηκε με αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 εξοπλισμένο με στήλη Carboxen 1010 και ανιχνευτή BID-2010. Η λήψη δείγματος για τη μέτρηση της συγκέντρωσης γίνεται αυτόματα κάθε 10 λεπτά (χαρακτηριστικό παράδειγμα του αέριου χρωματογραφήματος που λαμβάνεται από το όργανο GC δίνεται στο Παράρτημα Δ, Σχήμα Π.Δ.1).



Σχήμα 5.2.3. Πειραματική διάταξη εκτίμησης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών για την παραγωγή H₂.

Στη συνέχεια δημιουργούνται οι πειραματικές καμπύλες της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο, από το ευθύγραμμο τμήμα των οποίων υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H₂ για κάθε δείγμα σε $\mu\text{mol/g/h}$. Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν την έναρξη της καταγραφής των τιμών, προηγήθηκαν 30 λεπτά ακτινοβολήσης ώστε να πραγματοποιηθεί η *in situ* φωτοεναπόθεση του Pt.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών

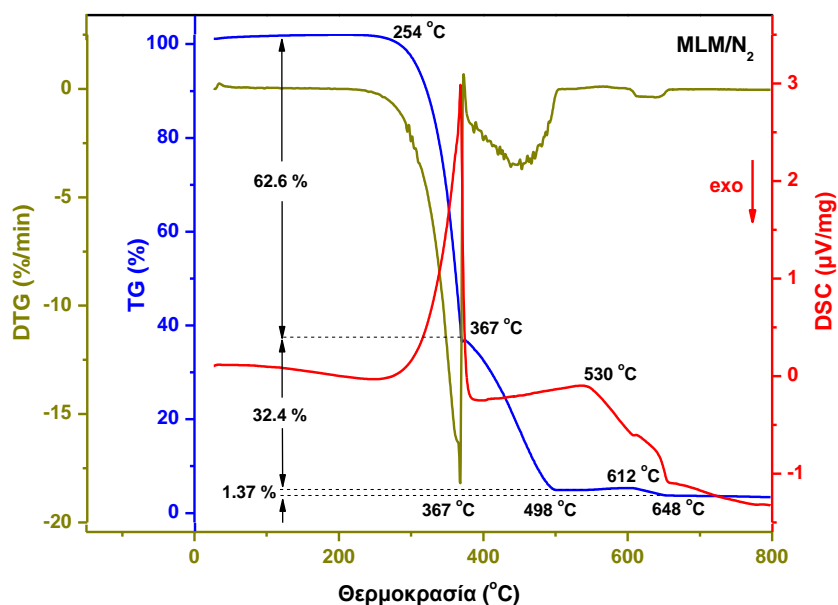
Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υλικών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής. Τα κύρια χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, η μορφολογία, η χημική δομή και σύσταση, οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού, οι πειραματικές συνθήκες, καθώς και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε περιγράφησαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.1.

6.1.1. g-C₃N₄ παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Στην ενότητα αυτή μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των φωτοκαταλυτών g-C₃N₄ που παρασκευάστηκαν με θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης (2,4,6-τριαμινο-1,3,5-τριαζίνη (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), δομή Σχήμα 6.1.2) σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Είναι γνωστό πως κατά τη θέρμανση, η μελαμίνη υφίσταται αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποβολή NH₃ (απαμίνωση) [151]. Ως εκ τούτου, η θερμική ανάλυση της μελαμίνης ήταν απαραίτητη για να διερευνηθούν οι αλλαγές στη φυσική και χημική κατάσταση σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 6.1.1). Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) γενικά μετρά τις μεταβολές της μάζας μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η καμπύλη TG δείχνει μια μεγάλη μεταβολή από τους 254 °C έως τους 367 °C και στη συνέχεια μικρότερη από τους 367 °C έως τους 498 °C. Αυτά τα στάδια αντιπροσωπεύουν την εξάτμιση της NH₃ και συνεπώς την απώλεια της συνολικής μάζας. Αντίστοιχα, η καμπύλη διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (Differential Thermogravimetry, DTG) παρουσιάζει δύο ξεχωριστές κορυφές στις ίδιες περιοχές με σχετικές εντάσεις. Η πρώτη και πιο έντονη κορυφή υποδεικνύει την ταχεία απαμίνωση της μελαμίνης και μεγάλη απώλεια βάρους, ενώ η δεύτερη και ασθενέστερη κορυφή αντιστοιχεί στην περαιτέρω διαδικασία συμπύκνωσης όπου η μελαμίνη μετατρέπεται σε melem (2,5,8-τριαμινο-τρι-s-τριαζίνη (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), δομή Σχήμα 6.1.2) και τα παράγωγα αυτού [152, 153]. Ένα τρίτο βήμα ξεκινά μετά τους 498 °C και αποδίδεται στον μετασχηματισμό των παραγώγων melem σε g-C₃N₄ (δομή Σχήμα 6.1.2) συνοδευόμενο από περαιτέρω απώλεια βάρους. Έτσι, η τελική ποσότητα του

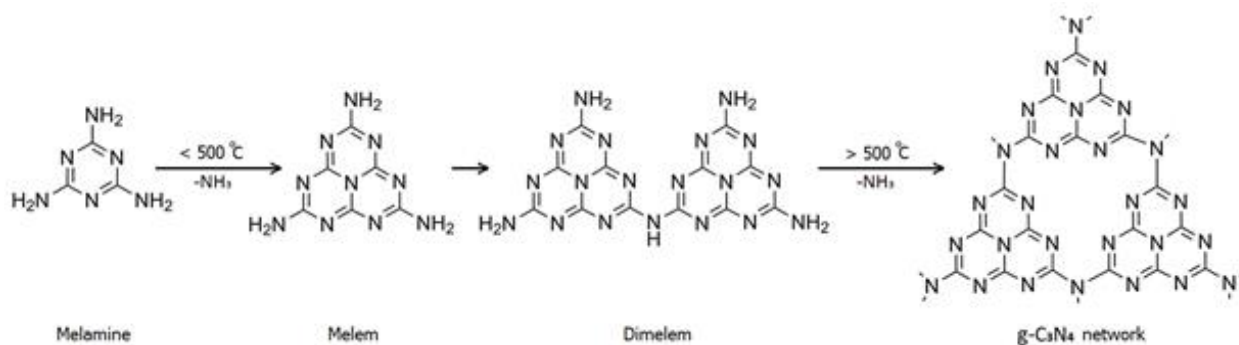
δείγματος CN-550 είναι μικρότερη από το CN-450. Αυτό το βήμα ακολουθείται από την πρόσθετη απώλεια βάρους μετά τους 612 °C η οποία σχετίζεται με την αποσύνθεση του g-C₃N₄, κάτι που συμβάλλει στην ακόμη μικρότερη τελική ποσότητα του δείγματος CN-650.



Σχήμα 6.1.1. Θερμική ανάλυση της μελαμίνης σε ατμόσφαιρα N₂.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις θερμικές αλλαγές που δεν συνεπάγονται αλλαγή στη μάζα της ουσίας. Ως εκ τούτου, η έντονη κορυφή στους ~367 °C δηλώνει ένα ενδόθερμο γεγονός το οποίο οφείλεται στην έναρξη τήξης της μελαμίνης. Τέλος, το αργό εξώθερμο γεγονός που εμφανίζεται μετά τους 530 °C αποδίδεται στο σχηματισμό και την επέκταση του χαρακτηριστικού g-C₃N₄ πλέγματος (Σχήμα 6.1.2).

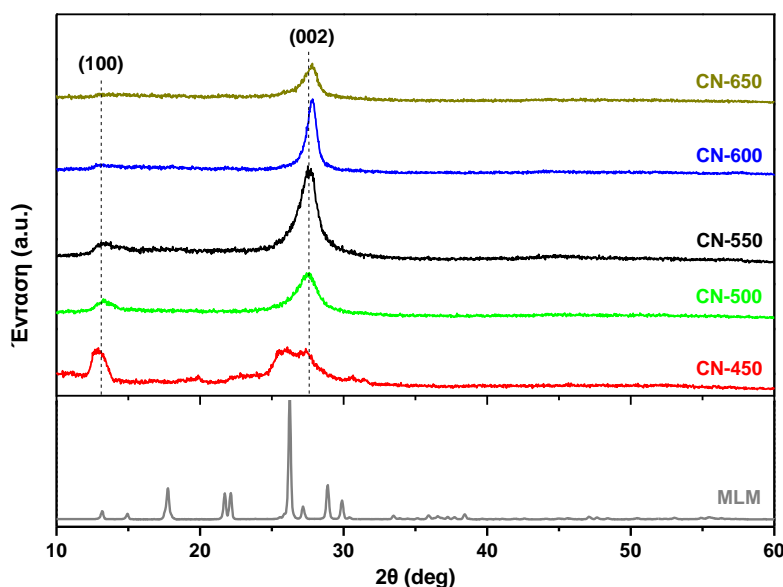
Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης έδειξαν τρεις ενδιαφέρουσες περιοχές προς μελέτη: α) 367 °C - 498 °C, β) 530 °C - 612 °C και γ) άνω των 648 °C. Έτσι, για την παρασκευή του g-C₃N₄ επιλέχθηκε το εύρος θερμοκρασιών από 450 °C - 650 °C.



Σχήμα 6.1.2. Στάδια της αντίδρασης σχηματισμού του g-C₃N₄ κατά τη θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης.

6.1.1.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g\text{-C}_3\text{N}_4$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.3. Το κρυσταλλικό μέγεθος των δειγμάτων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Scherrer (Εξίσωση 5.3) και τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στον Πίνακα 6.1 (Σελίδα 103). Μια σειρά κορυφών περίθλασης διακρίνεται για το δείγμα CN-450 στην περιοχή 2θ μεταξύ $12,8^\circ$ και $31,4^\circ$. Συγκεκριμένα, οι περισσότερες από αυτές τις κορυφές (στις $12,8^\circ$, $19,9^\circ$, 26° , $30,7^\circ$ και $31,4^\circ$) αποδίδονται στο melem [154, 155] και τα παράγωγά του όπως το dimelem [156], κάτι το οποίο είναι σύμφωνο με τα ευρήματα της θερμικής ανάλυσης. Ωστόσο, αυτές οι φάσεις είναι μόνο ενδιάμεσα προϊόντα κατά τη θερμική πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης προς $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και υποδηλώνει ότι η διεργασία δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί [157].



Σχήμα 6.1.3. Διαγράμματα XRD της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

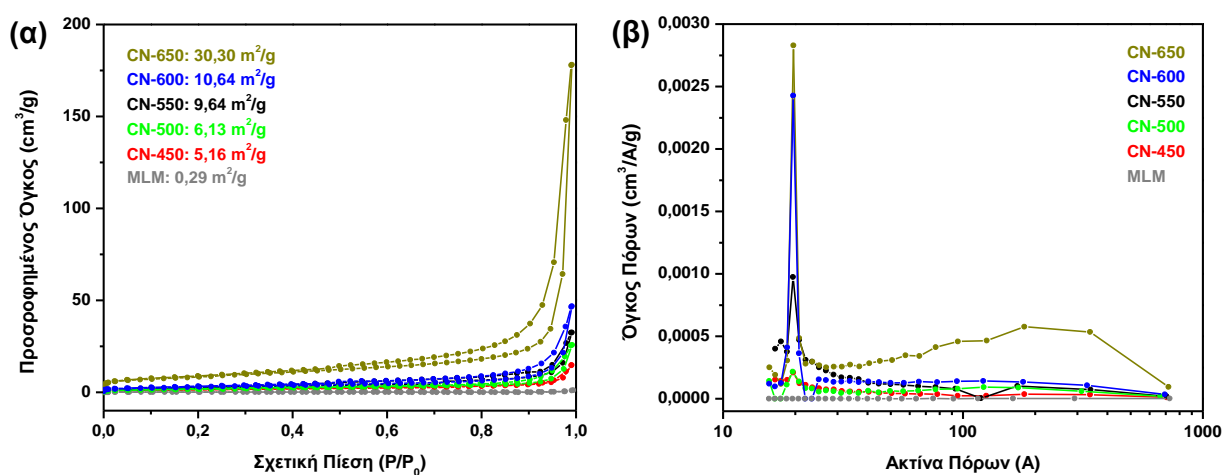
Για θερμοκρασίες παρασκευής από 500°C και άνω, παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Η έντονη κορυφή στις $27,6^\circ$ αντιστοιχεί στο (002) επίπεδο, το οποίο αποδίδεται στη διαστρωματική διάταξη των αρωματικών δακτυλίων με απόσταση $d = 0,323\text{ nm}$ [158, 159]. Αυτή η διάταξη είναι πιο πυκνή από την αντίστοιχη του άνθρακα με μονάδες γραφενίου ($d = 0,353\text{ nm}$), αλλά και του κρυσταλλικού γραφίτη ($d = 0,335\text{ nm}$) [160]. Η υψηλότερη πυκνότητα των στρωμάτων σε αρωματικά συστήματα μπορεί να αποδοθεί στον εντοπισμό των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένες θέσεις και την ισχυρότερη σύνδεση μεταξύ των στρωμάτων [161]. Η ασθενής κορυφή στις $13,1^\circ$ αντιστοιχεί στο (100)

επίπεδο, το οποίο σχετίζεται με το δομικό μοτίβο των μονάδων τρι-s-τριαζίνης με ενδοπλεγματική απόσταση $d = 0,645$ nm [162, 163]. Στην περίπτωση του CN-650 είναι εμφανές πως οι δύο κορυφές περίθλασης είναι λιγότερο έντονες. Επίσης, η μικρή μετατόπιση της κορυφής (002) σε $2\theta = 27,8^\circ$ υποδηλώνει τη μείωση της διαστρωματικής απόστασης σε $d = 0,320$ nm και επομένως την πιο πυκνή διάταξη των στρωμάτων του g-C₃N₄.

Τα διαγράμματα XRD υποδεικνύουν ότι ενδιάμεσα προϊόντα, όπως το melem και τα παράγωγά του, σχηματίζονται σε θερμοκρασίες περίπου 450 °C. Ωστόσο, υψηλοί βαθμοί πολυσυμπύκνωσης εμφανίζονται μεταξύ 500 °C - 600 °C, με αποτέλεσμα το σχηματισμό εκτεταμένου πλέγματος g-C₃N₄ με στρωματική δομή (layered structure). Τέλος, την πιο έντονη κρυσταλλικότητα εμφανίζει το δείγμα CN-550, ενώ αντίθετα την πιο χαμηλή το δείγμα CN-650.

6.1.1.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (BET) και οι κατανομές μεγέθους πόρων Barrett-Joyner-Halenda (BJH) των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.4. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης ισόθερμων τύπου IV (ταξινόμηση BDDT), οι οποίοι είναι τυπικοί για μεσοπορώδη υλικά [164, 165].

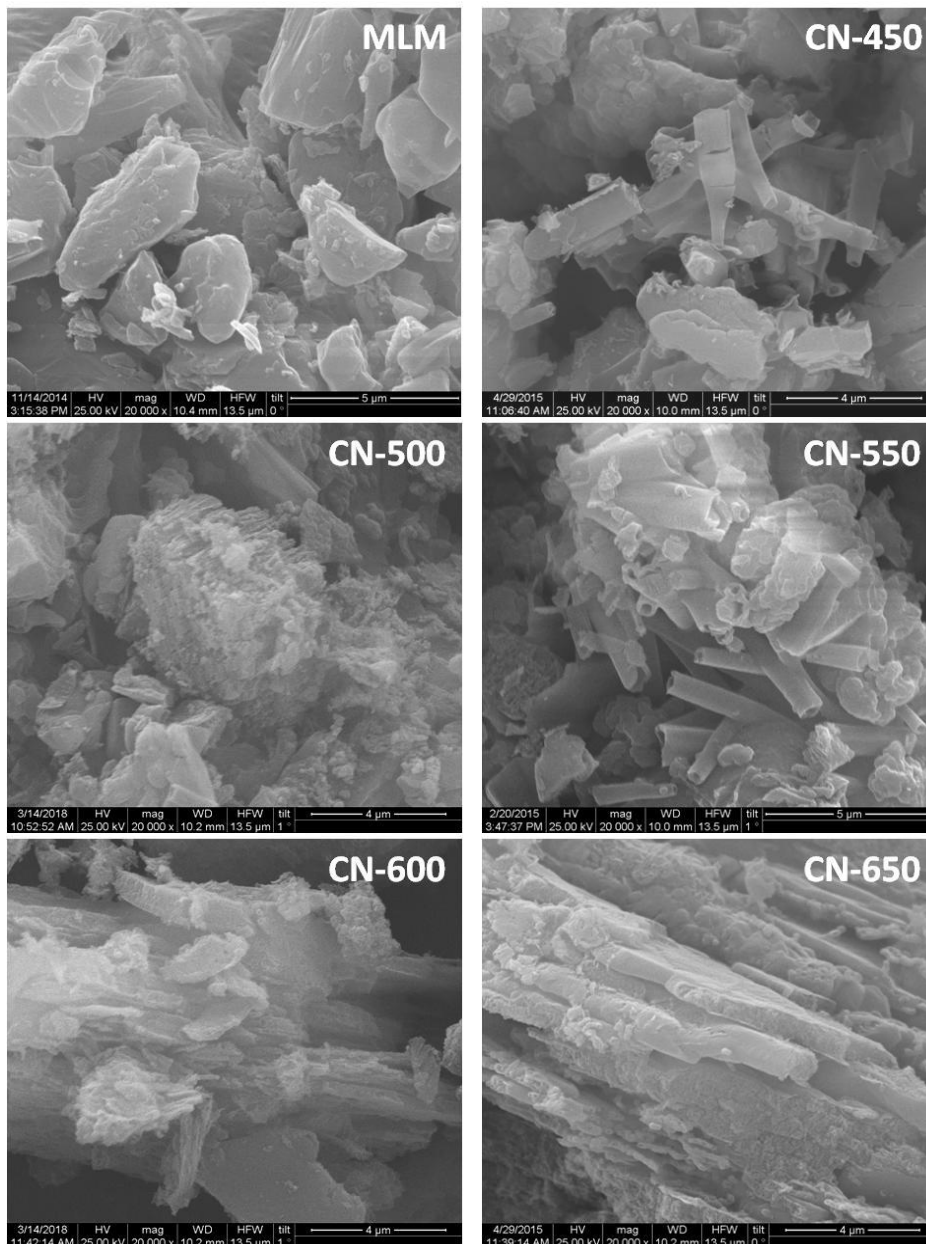


Σχήμα 6.1.4. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.

Στο Σχήμα 6.1.4.β φαίνεται ότι οι καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων είναι πολύ έντονες και στενές σε ακτίνες ~20 Å (διάμετρος: 4 nm), κάτι που δηλώνει τη μεσοπορώδη δομή των δειγμάτων η οποία οφείλεται στα κενά που σχηματίζονται μεταξύ των στρωμάτων του g-C₃N₄. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το δείγμα CN-650 το οποίο εμφανίζει μια ευρεία κατανομή

μεγάλων μεσοπόρων και μικρών μακροπόρων με ακτίνα $100 \text{ \AA} - 400 \text{ \AA}$ (διάμετρος: $20 \text{ nm} - 80 \text{ nm}$). Ομοίως, η τιμή της ειδικής επιφάνειας μεγαλώνει από $5,16 \text{ m}^2/\text{g}$ σε $30,30 \text{ m}^2/\text{g}$ καθώς η θερμοκρασία παρασκευής αυξάνεται. Τα υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων αναμένεται να εμφανίζουν καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, λόγω της βελτιωμένης προσρόφησης αντιδραστηρίων και μεταφοράς μάζας [166].

Οι μικρογραφίες SEM των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.5. Όπως φαίνεται, η μελαμίνη εμφανίζει κοκκώδη μορφολογία με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ $5 \mu\text{m}$ και $80 \mu\text{m}$.



Σχήμα 6.1.5. Μικρογραφίες SEM της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

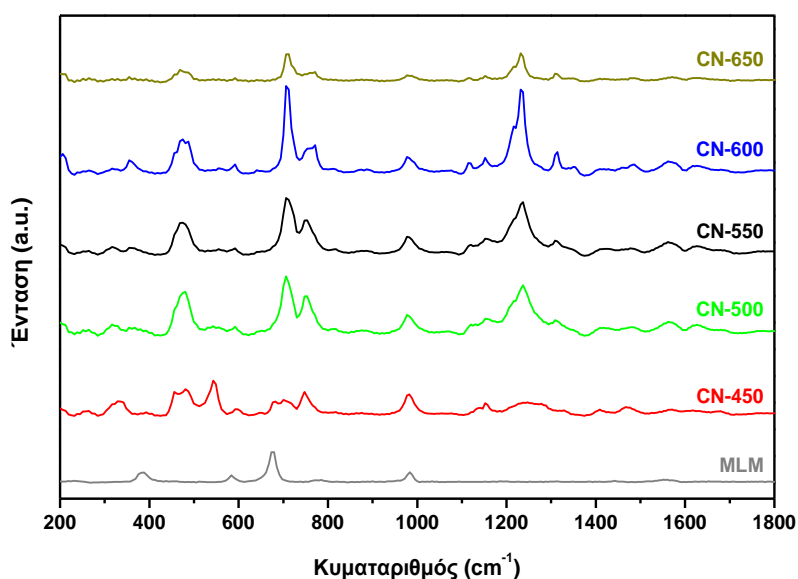
Σε θερμοκρασία παρασκευής 450 °C, παρατηρείται μια αρκετά ακανόνιστη μορφολογία. Μικρά φύλλα αλλά και μεγάλα συσσωματώματα είναι εμφανή στο δείγμα CN-450, ενώ μερικές σωληνοειδείς δομές αρχίζουν επίσης να εμφανίζονται στην επιφάνεια του δείγματος. Στους 500 °C με 550 °C, παρατηρείται μια πιο οργανωμένη κρυσταλλική μορφολογία, ενώ το μέγεθος των φύλλων αυξάνεται αισθητά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το δείγμα CN-550 το οποίο εκτός από τα μεγάλα φύλλα, εμφανίζει και μια σωληνοειδή μορφολογία με ανοικτά άκρα. Αυτοί οι «σωλήνες» έχουν εσωτερικές διαμέτρους 200 nm - 400 nm και φαίνεται να είναι πιο άφθονοι στην επιφάνεια του δείγματος. Πιθανή αιτία αυτών των σχηματισμών είναι η απελευθέρωση της NH₃ κατά τη διάρκεια της θερμικής πολυσυμπύκνωσης. Έτσι, μεγάλες ποσότητες NH₃ περνούν κατακόρυφα μέσα από τα αραιά ακόμη διατεταγμένα στρώματα του υλικού για να σχηματίσουν ελαφρώς τυλιγμένα φύλλα g-C₃N₄ (όπως παρατηρήθηκε στο δείγμα CN-450). Επιπλέον, τα αρχικά διαμορφωμένα φύλλα g-C₃N₄ τείνουν να ελαχιστοποιούν την ολική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια σχηματίζοντας τις χαρακτηριστικές σωληνοειδείς δομές [167]. Όταν η θερμοκρασία παρασκευής ξεπερνά τους 600 °C, παρατηρούνται πλέον δομές πολλαπλών στρωμάτων μεγάλου πάχους (0,5 μm - 1 μm) καθώς τα φύλλα φαίνεται να στοιβάζονται μεταξύ τους σε πυκνές δομές.

Ουσιαστικά, η εξέλιξη από την κοκκώδη μορφολογία σε στρωματική δομή είναι άμεσα σχετιζόμενη με τη θερμοκρασία παρασκευής και τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης [168]. Η αυξανόμενη θερμοκρασία ωθεί τη διεργασία προς τα εμπρός, με συνέπεια ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης να αυξάνεται και έτσι να αναπτύσσονται τα φύλλα του g-C₃N₄.

6.1.1.3. Χημική δομή και σύσταση

Τα φάσματα Raman των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.6. Η έντονη κορυφή Raman για τη μελαμίνη στα 675 cm⁻¹, καθώς και η κορυφή στα 980 cm⁻¹ αποδίδονται στη διαστολή-συστολή (breathing mode) των δακτυλίων τριαζίνης (δομή Σχήμα 3.2) [169, 170]. Οι κορυφές στα 584 cm⁻¹ και 1557 cm⁻¹ οφείλονται στις δονήσεις σθένους των δακτυλίων [171]. Για το δείγμα CN-450, παρατηρείται μια σειρά κορυφών σε όλο το μήκος του φάσματος, οι περισσότερες των οποίων σχετίζονται με το melem και τα παράγωγά του. Συγκεκριμένα, οι έντονες κορυφές που εμφανίζονται στα 544 cm⁻¹, 751 cm⁻¹ και 1152 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των δακτυλίων τρι-s-τριαζίνης. Αντίθετα, η ένταση της κορυφής στα 675 cm⁻¹ μειώνεται καθώς περισσότεροι δακτύλιοι τριαζίνης συνδυάζονται ώστε να σχηματίσουν τις μονάδες τρι-s-τριαζίνης [157, 170]. Η πληθώρα κορυφών και η παρουσία

του melem στο φάσμα του δείγματος CN-450 επιβεβαιώνουν ότι στους 450 °C η διαδικασία πολυσυμπύκνωσης είναι ακόμη ατελής.

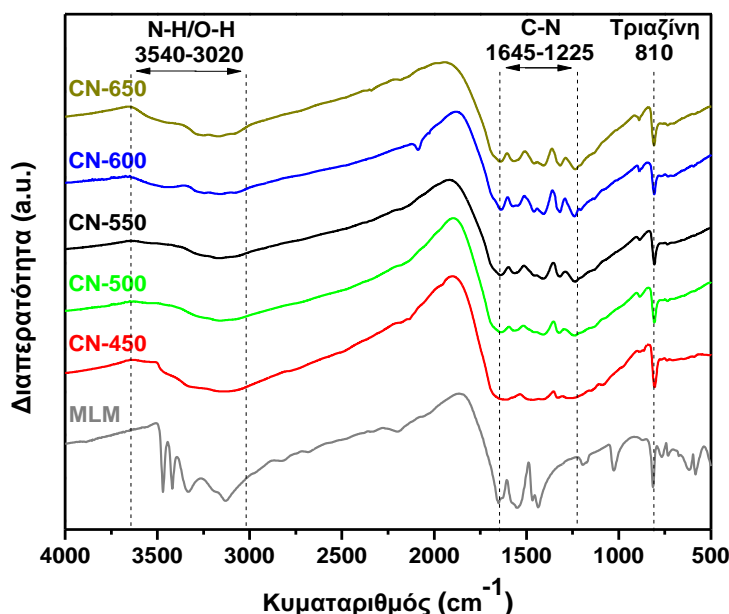


Σχήμα 6.1.6. Φάσματα Raman της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.

Καθώς η θερμοκρασία παρασκευής αυξάνεται, τα υλικά διαμορφώνονται πλήρως σε g-C₃N₄. Διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές του g-C₃N₄ στα 472 cm⁻¹, 712 cm⁻¹ και 1226 cm⁻¹ παρατηρούνται στα φάσματα των δειγμάτων CN-500, CN-550, CN-600 και CN-650 [171]. Η ένταση των κορυφών στα 751 cm⁻¹ και 1152 cm⁻¹ είναι σημαντικά χαμηλότερη, ενώ η κορυφή στα 544 cm⁻¹ εξαφανίζεται, υποδεικνύοντας την ελαχιστοποίηση των δονήσεων των δακτυλίων λόγω της σύνδεσης των μονάδων τρι-s-τριαζίνης μεταξύ τους και κατά συνέπεια τη δημιουργία μιας πιο σταθερής δομής.

Η χημική δομή των δειγμάτων μελετήθηκε περαιτέρω με φασματοσκοπία FT-IR (Σχήμα 6.1.7). Όλα τα φάσματα παρουσιάζουν στενή κορυφή στα 810 cm⁻¹, που αντιστοιχεί στη διαστολή-συστολή των δακτυλίων τριαζίνης [172, 173]. Για τα παρασκευασμένα δείγματα, αρκετές κορυφές παρατηρούνται από τα 1645 cm⁻¹ έως τα 1225 cm⁻¹, που αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των C–N ετεροκυκλών, συμπεριλαμβανομένων των μονάδων N–(C)₃ και H–N–(C)₂ [174, 175]. Για το δείγμα CN-450, οι χαρακτηριστικές κορυφές των μονάδων τρι-s-τριαζίνης παρατηρούνται στα 1610 cm⁻¹ και 1460 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την παρουσία melem [156]. Επιπλέον, οι κορυφές στα 1402 cm⁻¹, 1322 cm⁻¹ και 1238 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στον C–N δεσμό των αρωματικών δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών [161], μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό του dimelem με τη σύνδεση δύο μορίων melem (Σχήμα 6.1.2). Συνεπώς, σε συμφωνία με τις αναλύσεις XRD και Raman, οι εντάσεις των

κορυφών εξαρτώνται άμεσα από το βαθμό πολυσυμπύκνωσης σε συστήματα με βάση την τρι-s-τριαζίνη.



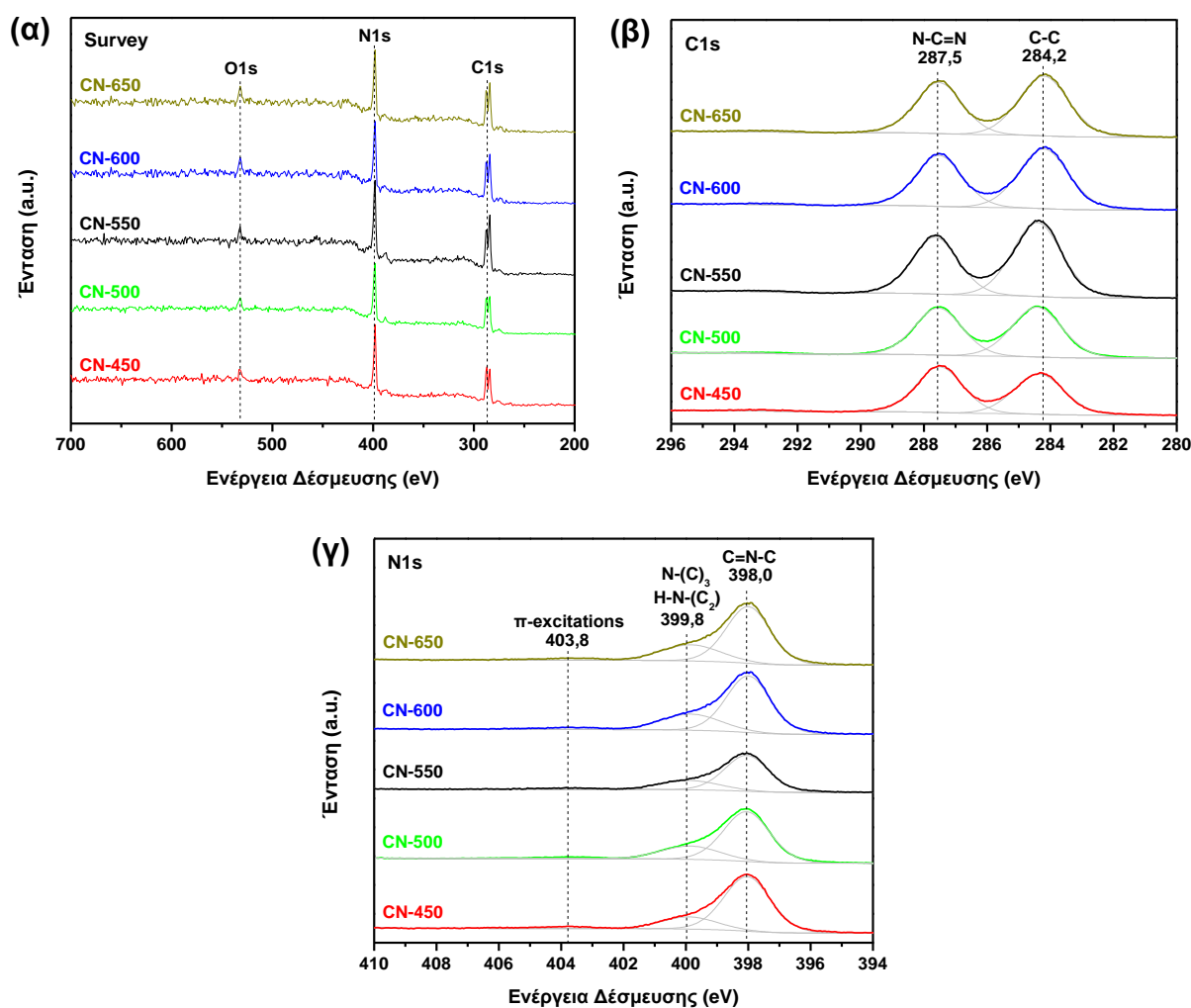
Σχήμα 6.1.7. Φάσματα FT-IR της μελαμίνης και του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.

Επίσης, παρατηρούνται δύο ακόμη κορυφές στα 1640 cm⁻¹ και 1561 cm⁻¹ που οφείλονται στις δονήσεις έκτασης C–N των πλευρικών ασύμμετρων αλυσίδων [157]. Τέλος, οι πλατιές κορυφές στην περιοχή 3540 cm⁻¹ - 3020 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης N–H λόγω των εναπομεινάντων αμινομάδων και σε ομάδες –OH από προσροφημένα μόρια H₂O [176, 177]. Αξιοσημείωτη είναι η μεγάλη διαφορά στην ένταση των κορυφών μεταξύ της μελαμίνης και των παρασκευασμένων δειγμάτων, καθώς οι ομάδες –NH₂ της μελαμίνης αποσυντίθεται προς σχηματισμό του πλέγματος g-C₃N₄.

Τα φάσματα XPS των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.8. Τα φάσματα ευρείας σάρωσης (Σχήμα 6.1.8.α) φανερώνουν πως όλα τα παρασκευασμένα δείγματα περιέχουν άνθρακα, άζωτο και μικρή ποσότητα οξυγόνου. Εφόσον τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αναγωγικές συνθήκες υπό ατμόσφαιρα Ar, η παρουσία οξυγόνου μπορεί να αποδοθεί στην απορρόφησή του κατά τη διάρκεια των μετρήσεων XPS [178]. Τα φάσματα C1s, που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.8.β, αποτελούνται από δύο κορυφές. Η κορυφή στα 287,5 eV ταυτοποιείται ως sp² άνθρακας στην ομάδα N–C=N [179, 180], ενώ η κορυφή στα 284,2 eV αποδίδεται στον sp² άνθρακα του δεσμού C–C και σε τυχαίο υδρογονάνθρακα που προέρχεται από το όργανο XPS [181, 182]. Στα φάσματα N1s (Σχήμα 6.1.8.γ) διακρίνονται τρεις κορυφές. Η κύρια κορυφή βρίσκεται στα 398,0 eV και αντιστοιχεί στο sp² άζωτο των δακτυλίων τριαζίνης (C=N–C) [183], ενώ η κορυφή στα 399,8 eV αποδίδεται στο sp³

τριτοταγές άζωτο των ομάδων $N-(C)_3$ και $H-N-(C)_2$ [184, 185]. Η ασθενής κορυφή στα 403,8 eV οφείλεται σε φαινόμενα φόρτισης ή διέγερσης π ηλεκτρονίων [186, 187]. Η σχετική ένταση των δύο κύριων κορυφών φανερώνει ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρασκευής, εντοπίζονται περισσότερες ομάδες $N-(C)_3$ σε σύγκριση με τις $C=N-C$. Αυτό δείχνει ότι ένας αυξανόμενος αριθμός μονάδων τρι-*s*-τριαζίνης συνδέονται μεταξύ τους με ομάδες $N-(C)_3$ για το σχηματισμό εκτεταμένου πλέγματος $g-C_3N_4$ (Σχήμα 6.1.2).

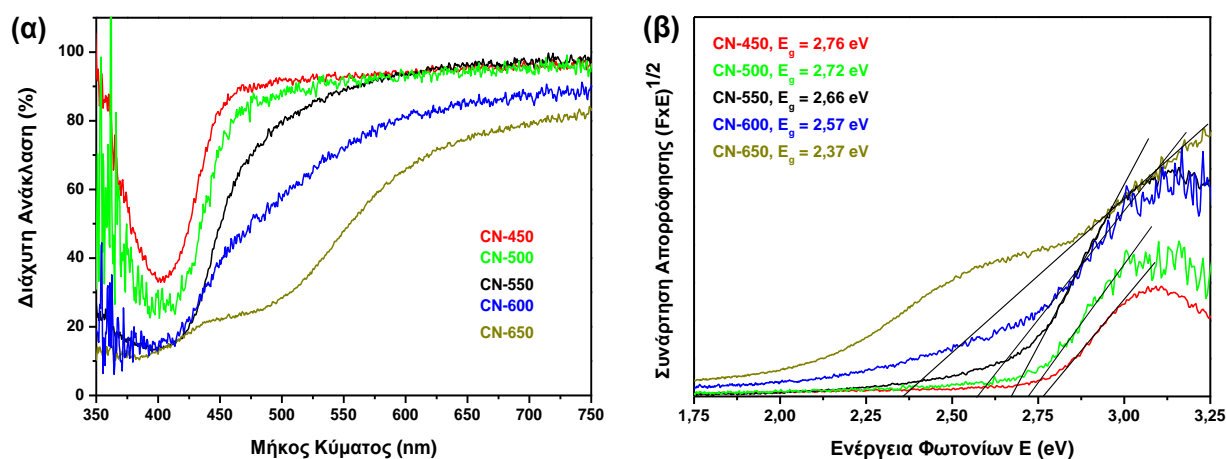
Η στοιχειακή ανάλυση, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1, υποδεικνύει ότι η ατομική αναλογία C/N στα παρασκευασμένα δείγματα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρασκευής. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις ο λόγος C/N ήταν μικρότερος από τη θεωρητική τιμή (0,75) κάτι που επιβεβαιώνει την παρουσία εναπομεινάντων αμινομάδων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [188], τα άτομα υδρογόνου που παραμένουν δεσμεύονται στις άκρες του πλέγματος του $g-C_3N_4$ με τη μορφή δεσμών $C-NH_2$ και $(C)_2-NH$.



Σχήμα 6.1.8. Φάσματα XPS του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$: (α) Survey, (β) C1s και (γ) N1s.

6.1.1.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

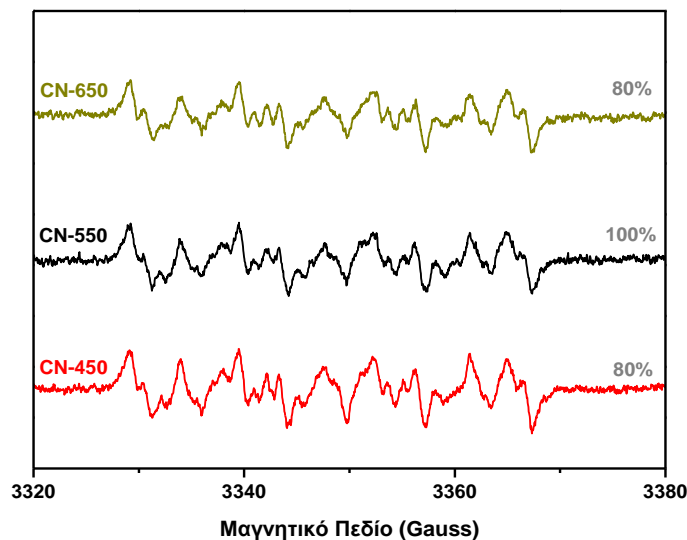
Η οπτική απορρόφηση των δειγμάτων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-vis (Σχήμα 6.1.9.α). Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1.9.β, το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), υπολογισμένο με τη μέθοδο Kubelka-Munk, κυμαίνεται από 2,76 eV για το δείγμα CN-450 έως 2,37 eV για το δείγμα CN-650. Με βάση αυτό, το όριο απορρόφησης της ακτινοβολίας κυμαίνεται από τα 450 nm έως τα 523 nm, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα για το δείγμα CN-550, το E_g είναι 2,66 eV και το όριο απορρόφησης είναι στα 462 nm, τα οποία και συμφωνούν με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [189, 190]. Τα αποτελέσματα αυτά, δείχνουν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής, τα όρια απορρόφησης των δειγμάτων μετατοπίζονται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, ενώ το E_g μειώνεται σημαντικά. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην επέκταση του πολυμερικού πλέγματος του g- C_3N_4 με τη σύνδεση περισσότερων μονάδων τρι-s-τριαζίνης και στην αύξηση του μήκους των sp^2 δεσμών C-N σε υψηλότερες θερμοκρασίες [191]. Και τα δύο αυτά γεγονότα αυξάνουν το μέγεθος των sp^2 συμπλεγμάτων C-N το οποίο συνήθως οδηγεί σε μικρότερο E_g [192]. Γενικά, ένα μεγαλύτερο E_g σε συνδυασμό με ενισχυμένη ικανότητα απορρόφησης, μπορεί να βελτιώσει την φωτοκαταλυτική απόδοση του g- C_3N_4 .



Σχήμα 6.1.9. Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (β) του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g- C_3N_4 .

Τέλος καταγράφηκαν τα φάσματα EPR με παγίδα spin DMPO, ώστε να προσδιοριστούν οι δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) που σχηματίζονται. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Σχήμα 6.1.10, δείχνουν ότι η ακτινοβολία των δειγμάτων g- C_3N_4 με ορατό φως προκαλεί διαχωρισμό των φορτίων και τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται στη ζώνη

αγωγιμότητας αντιδρούν με το O_2 σχηματίζοντας ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$ [193]. Το δείγμα CN-550 εμφάνισε το πιο έντονο σήμα, δείχνοντας το σχηματισμό περισσότερων ριζών $O_2^{\cdot-}$.



Σχήμα 6.1.10. Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβόληση του $g-C_3N_4$ με ακτινοβολία ορατού φωτός.

Στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων δειγμάτων $g-C_3N_4$.

Πίνακας 6.1. Κρυσταλλικό μέγεθος, ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαία σύσταση του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες $g-C_3N_4$.

Δείγμα	Κρυσταλλικό μέγεθος (nm) ^a	SSA (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	E_g (eV)	Σύσταση (%) ^b			
					C	N	H	C/N
CN-450	5,97	5,16	$2,28 \times 10^{-2}$	2,76	33,38	61,26	2,31	0,63
CN-500	6,14	6,13	$3,97 \times 10^{-2}$	2,72	33,47	61,05	2,09	0,64
CN-550	6,21	9,64	$5,02 \times 10^{-2}$	2,66	34,71	60,94	1,67	0,66
CN-600	6,89	10,84	$7,22 \times 10^{-2}$	2,57	34,56	59,28	1,71	0,68
CN-650	7,45	30,30	$2,75 \times 10^{-1}$	2,37	34,01	58,41	1,67	0,68

^a Υπολογισμένο μέσω της εξίσωσης Scherrer (5.3).

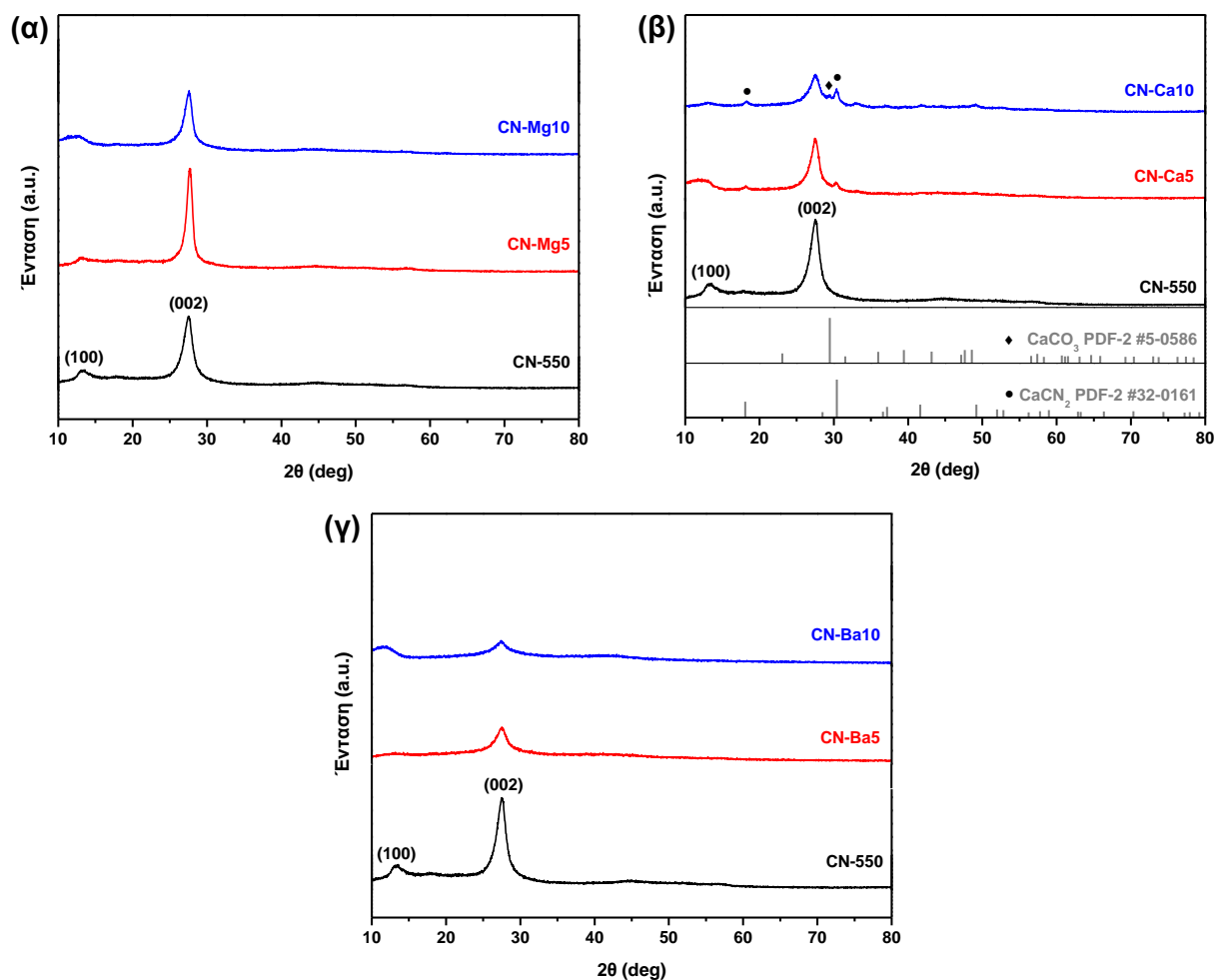
^b Προσδιορισμένο με στοιχειακή ανάλυση.

6.1.2. g-C₃N₄ τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)

Στην ενότητα αυτή μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των τροποποιημένων με αλκαλικές γαίες φωτοκαταλυτών g-C₃N₄. Πρόκειται για καινοτόμα υλικά τα οποία συνεισέφεραν στη διεθνή βιβλιογραφία μέσω της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή [194].

6.1.2.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.11. Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία Mg(CH₃COO)₂ και Ba(CH₃COO)₂ δε διακρίνονται επιπλέον κορυφές σε σύγκριση με το bulk g-C₃N₄, με τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στα (100) και (002) επίπεδα του g-C₃N₄ να είναι οι μόνες εμφανείς. Ωστόσο, στα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία Ca(CH₃COO)₂ εμφανίζεται μια σειρά νέων κορυφών.



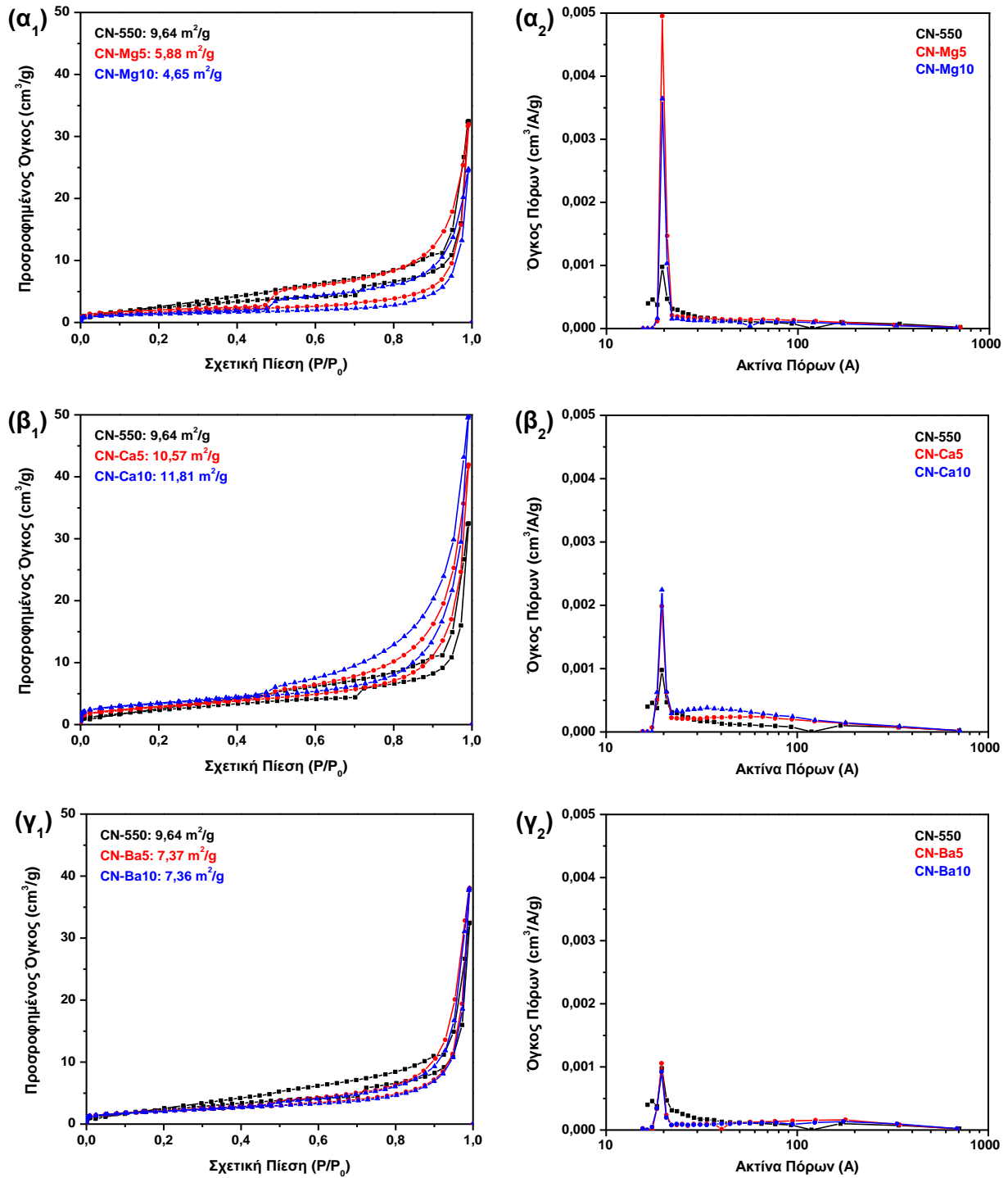
Σχήμα 6.1.11. Διαγράμματα XRD του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.

Σύμφωνα με τα πρότυπα διαγράμματα από το Powder Diffraction File-2 (PDF-2) του International Centre for Diffraction Data (ICDD), στις $29,4^\circ$ ανιχνεύεται η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 (ICDD, PDF-2 #5-0586) [195], ενώ οι κορυφές στις $18,1^\circ$ και $30,4^\circ$ αντιστοιχούν στο κυαναμίδιο του ασβεστίου CaCN_2 (ICDD, PDF-2 #32-0161) [194]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία παρουσία οξικών αλάτων αλκαλικών γαιών έχει αντίκτυπο στη δομή και την κρυσταλλικότητα των υλικών. Με την προσθήκη των αλάτων, η κορυφή (100) γίνεται πιο πλατιά και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές 2θ , ενώ η διαφορά είναι πιο εμφανής καθώς η συγκέντρωση του άλατος αυξάνεται. Αυτή η αλλαγή υποδηλώνει αύξηση της απόστασης μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μονάδων τρι-s-τριαζίνης και μείωση της ενδοπλεγματικής περιοδικότητας [196, 197]. Επίσης, η μειωμένη ένταση της κορυφής (002) υποδηλώνει μειωμένη κρυσταλλικότητα λόγω της ενσωμάτωσης των αλκαλικών γαιών στο πλέγμα του $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

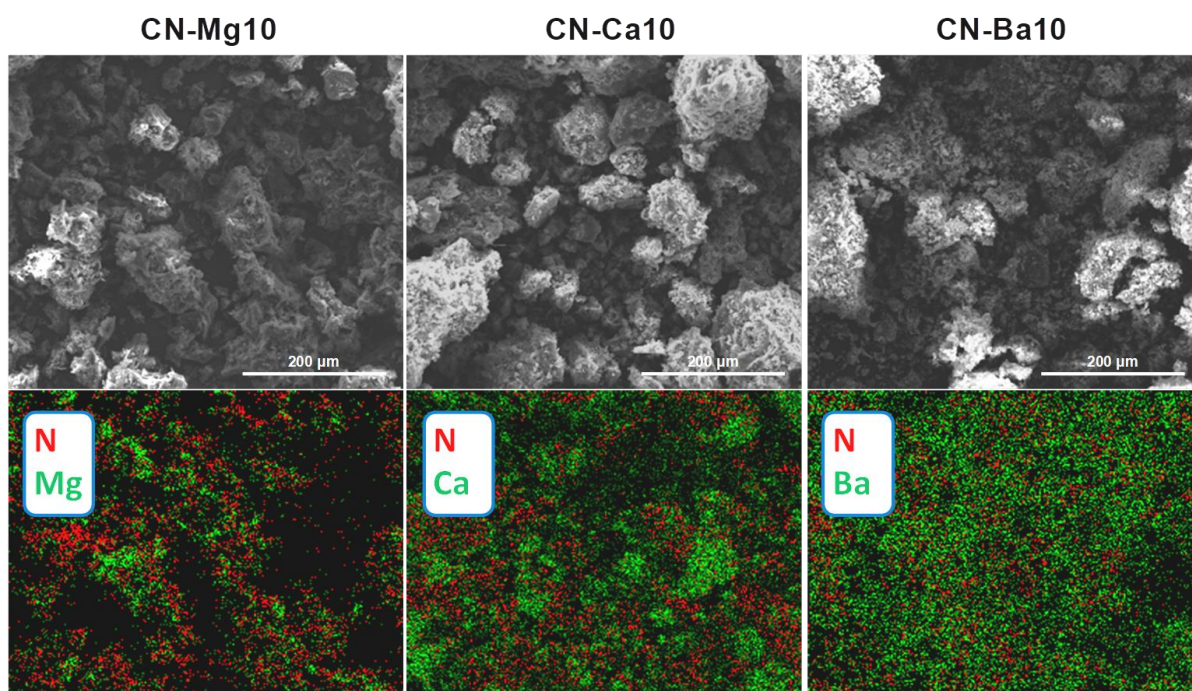
6.1.2.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

Οι ισόθερμες καμπύλες BET και οι κατανομές μεγέθους πόρων BJH των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.12, με όλα τα δείγματα να παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης ισόθερμων τύπου IV. Η προσθήκη οξικών αλάτων αλκαλικών γαιών δεν επηρέασε σημαντικά την επιφάνεια και το πορώδες των δειγμάτων, γεγονός που δείχνει ότι αυτές οι παράμετροι αναμένεται να έχουν μικρή επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση τους.

Η ανάλυση SEM έδειξε επίσης ομοιότητα στη μορφολογία των τροποποιημένων υλικών (Σχήμα 6.1.13) με συσσωματώματα μεγέθους έως $150\ \mu\text{m}$ να παρατηρούνται και για τις τρεις ομάδες δειγμάτων. Η στοιχειακή χαρτογράφηση EDS έδειξε ότι οι αλκαλικές γαίες Mg, Ca και Ba είναι σε αφθονία εντός του κύριου όγκου του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Ωστόσο, παρατηρείται ότι τα στοιχεία Ca και Ba είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στην επιφάνεια των τροποποιημένων υλικών σε σύγκριση με το Mg. Εξαιτίας αυτού, μπορεί να ειπωθεί ότι οι ενώσεις Ca και Ba που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία θα έχουν αυξημένη συνέργεια με το $g\text{-C}_3\text{N}_4$, οπότε και αναμένεται βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

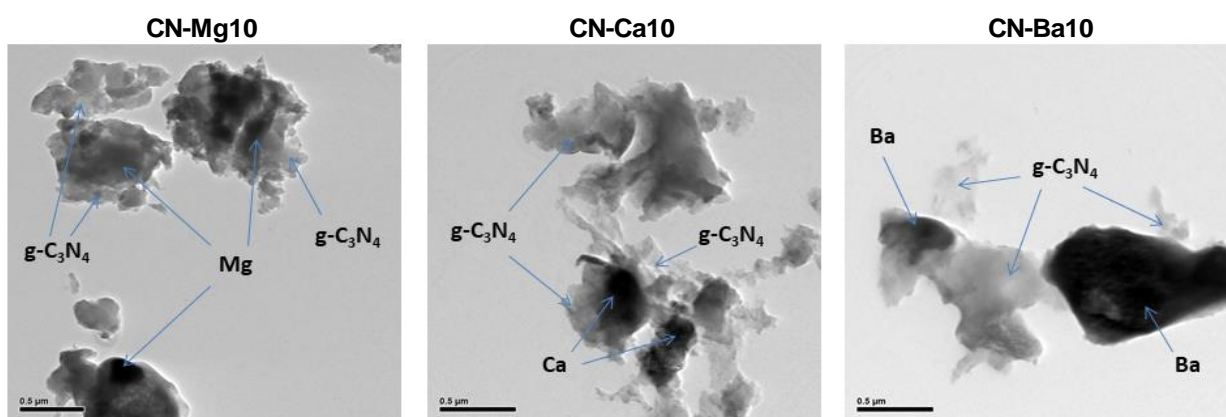


Σχήμα 6.1.12. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (αριστερά) και κατανομή μεγέθους των πόρων (δεξιά) του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.



Σχήμα 6.1.13. Μικρογραφίες SEM (πάνω) και στοιχειακή χαρτογράφηση EDS (κάτω) των δειγμάτων CN-Mg10, CN-Ca10 και CN-Ba10.

Τέλος, η επιτυχής ενσωμάτωση των αλκαλικών γαιών στο $g-C_3N_4$ επιβεβαιώθηκε με ανάλυση TEM (Σχήμα 6.1.14). Οι αλκαλικές γαίες εμφανίζονται τυχαία και ακανόνιστα διατεταγμένες εντός της χαρακτηριστικής μορφολογίας του $g-C_3N_4$.

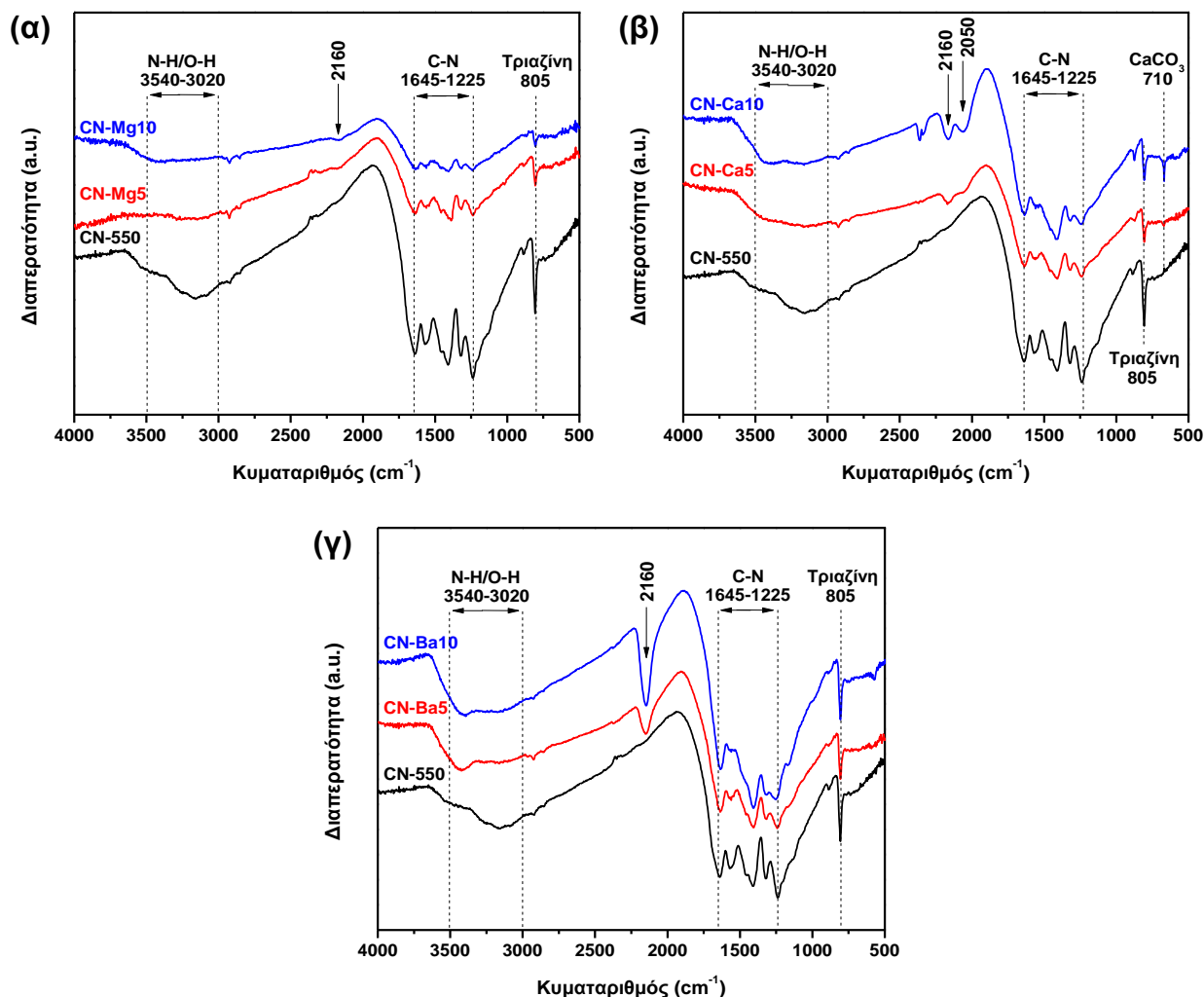


Σχήμα 6.1.14. Μικρογραφίες TEM των δειγμάτων CN-Mg10, CN-Ca10 και CN-Ba10.

6.1.2.3. Χημική δομή και σύσταση

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.15. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του $g-C_3N_4$, στα 3540 cm^{-1} - 3020 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} - 1225 cm^{-1} και 805 cm^{-1} . Ωστόσο, η ένταση αυτών των κορυφών μειώνεται στην περίπτωση των τροποποιημένων υλικών, λόγω της προσθήκης αλκαλικών

γαιών. Η πλατιά κορυφή στα $\sim 3160\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης N–H των εναπομεινάντων αμινομάδων γίνεται επίσης ασθενέστερη με την προσθήκη αλκαλικών γαιών, υποδεικνύοντας τη μικρότερη έκθεση των επιφανειακών αμινομάδων [176, 198].

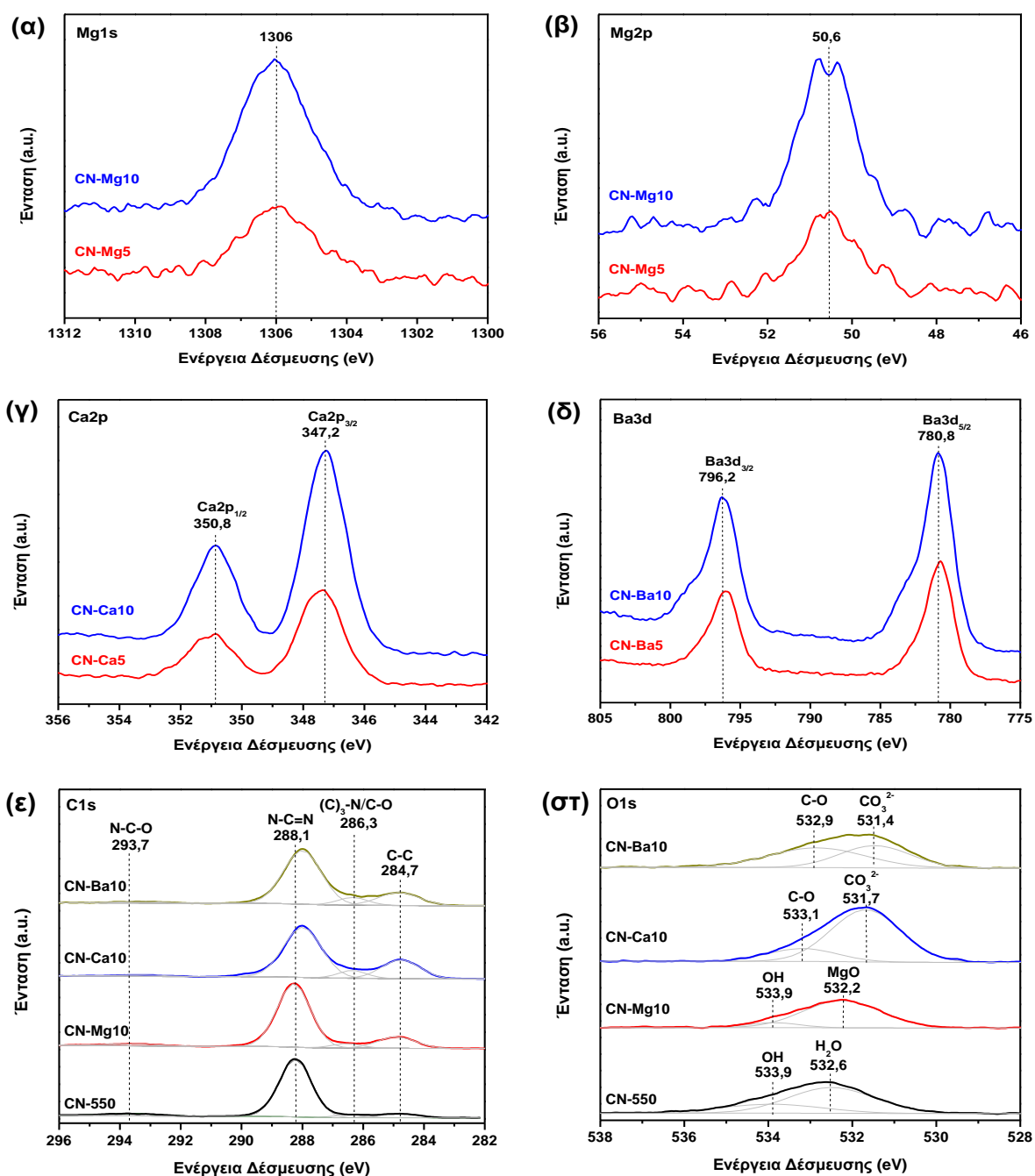


Σχήμα 6.1.15. Φάσματα FT-IR του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $g\text{-C}_3\text{N}_4$: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.

Επίσης, στα τροποποιημένα υλικά εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 2160 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης $\text{C}\equiv\text{N}$ [199]. Η έντασή της αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αλκαλικών γαιών, φαινόμενο το οποίο είναι πιο εμφανές για τα στοιχεία Ca και Ba. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παραμόρφωση των ετεροκυκλικών δεσμών C–N ή/και στη θραύση των δακτυλίων της τρι-s-τριαζίνης κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας [198, 200]. Επιπροσθέτως, μετά την τροποποίηση παρουσία $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Σχήμα 6.1.15.β) παρατηρείται η χαρακτηριστική στενή κορυφή του CaCO_3 στα 710 cm^{-1} [201], ενώ η κορυφή στα 2050 cm^{-1} οφείλεται σε ενώσεις αζώτου με πολλαπλούς δεσμούς,

όπως κυανίδια, κυαναμίδια ή κυανικά άλατα, το οποίο σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα XRD αποδεικνύει την παρουσία κυαναμιδίου του ασβεστίου [202].

Η επιφανειακή χημική σύσταση των δειγμάτων μελετήθηκε περαιτέρω με XPS (Σχήμα 6.1.16), όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία αλκαλικών γαιών καθώς και η φάση στην οποία βρίσκονται.

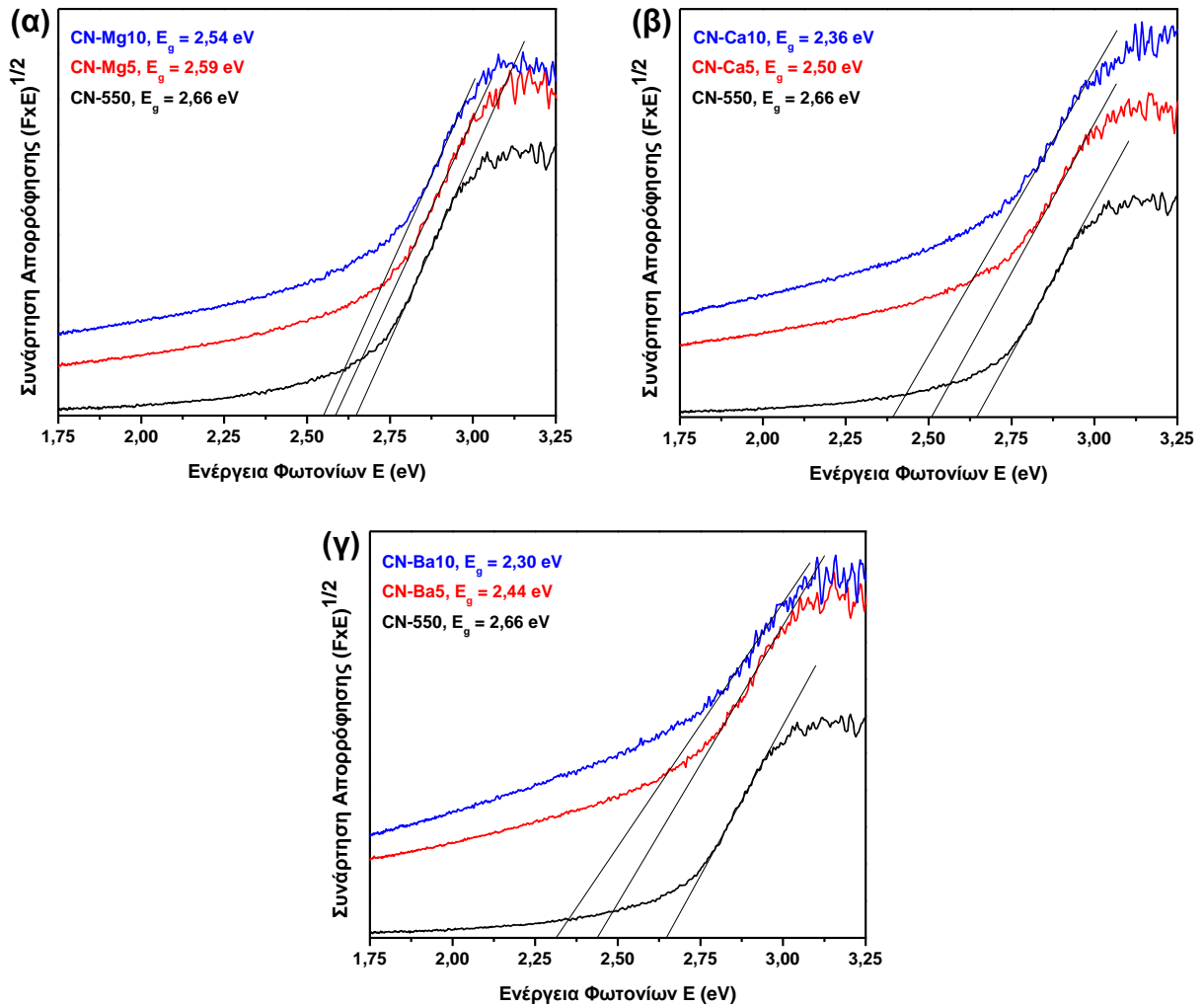


Σχήμα 6.1.16. Φάσματα XPS του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄: (α) Mg1s, (β) Mg2p, (γ) Ca2p, (δ) Ba3d, (ε) C1s και (στ) O1s.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του Mg που παρατηρούνται στα 1306 eV (Σχήμα 6.1.16.α) και 50,6 eV (Σχήμα 6.1.16.β) αντιστοιχούν στο οξείδιο του μαγνησίου MgO [203]. Στα φάσματα Ca2p (Σχήμα 6.1.16.γ) διακρίνονται δύο κορυφές στα 350,8 eV και 347,2 eV, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του CaCO₃ [204]. Οι δύο κορυφές στα φάσματα Ba3d (Σχήμα 6.1.16.δ) στα 796,2 eV και 780,8 eV αποδίδονται στο ανθρακικό βάριο BaCO₃ [205]. Τα φάσματα C1s και O1s του bulk g-C₃N₄ και των δειγμάτων με την υψηλότερη περιεκτικότητα αλκαλικών γαιών, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.1.16.ε και 6.1.16.στ, αντίστοιχα. Τα φάσματα C1s μπορούν να αναλυθούν σε τέσσερις βασικές κορυφές. Στα 288,1 eV και 284,7 eV εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του g-C₃N₄ για τον sp² άνθρακα της ομάδας N-C=N και του δεσμού C-C, αντίστοιχα. Η ασθενής κορυφή στα 293,7 eV συνδέεται με το συντονισμό N-C-O, ενώ η κορυφή στα 286,3 eV αποδίδεται στις ομάδες N-(C)₃ [168, 184] του g-C₃N₄. Η ένταση της τελευταίας αυξάνεται για τα τροποποιημένα υλικά, κάτι το οποίο υποδεικνύει το σχηματισμό δεσμών C-O (οι οποίοι εντοπίζονται στην ίδια ενέργεια δέσμευσης) που πιθανώς οφείλονται στα οξικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις [206]. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής στα 288,1 eV προς χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης για τα δείγματα CN-Ca10 και CN-Ba10, το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με τη θραύση των δακτυλίων τρι-s-τριαζίνης όπως φάνηκε και από τα φάσματα FT-IR. Τα φάσματα O1s των δειγμάτων μπορούν να αναλυθούν σε δύο βασικές κορυφές. Για το bulk g-C₃N₄, οι κορυφές στα 533,9 eV και 532,6 eV αποδίδονται στις προσροφημένες ομάδες OH και H₂O, αντίστοιχα [207]. Στην περίπτωση του δείγματος CN-Mg10, οι κορυφές στα 533,9 και 532,2 eV οφείλονται στις ομάδες OH και το MgO, αντίστοιχα [208]. Για το CN-Ca10, η κορυφή στα 533,1 eV αποδίδεται στους δεσμούς C-O [209], ενώ η κορυφή του ανθρακικού ιόντος CO₃²⁻ που προέρχεται από το CaCO₃ βρίσκεται στα 531,7 eV [210]. Όμοια για το CN-Ba10, η κορυφή στα 532,8 eV αντιστοιχεί στους δεσμούς C-O, ενώ η κορυφή στα 531,4 eV αποδίδεται στο ανθρακικό ιόν CO₃²⁻ και το σχηματισμό BaCO₃ [211].

6.1.2.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα για το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) των δειγμάτων, υπολογισμένο με τη μέθοδο Kubelka-Munk (Εξίσωση 5.16), παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.17.



Σχήμα 6.1.17. Γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $g\text{-C}_3\text{N}_4$: (α) Mg, (β) Ca και (γ) Ba.

Όπως φαίνεται, τα τροποποιημένα υλικά έδειξαν μετατόπιση της απορρόφησης σε χαμηλότερες ενέργειες eV σε σχέση με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, κάτι που υποδηλώνει την απορρόφηση του φωτός με μεγαλύτερο μήκος κύματος [212]. Η μετατόπιση είναι πιο σημαντική για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν παρουσία $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ και $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, με το δείγμα CN-Ba10 να φθάνει την τιμή $E_g = 2,30 \text{ eV}$. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να σχετίζεται με τις δομικές μεταβολές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ λόγω της τροποποίησης με αλκαλικές γαίες. Η μεταβολή της ενδοπλεγματικής περιοδικότητας, όπως παρατηρήθηκε και στην ανάλυση XRD, φαίνεται πως δημιουργεί επιπλέον ενεργειακά επίπεδα κοντά στο κατώτατο σημείο της ζώνης αγωγιμότητας [213]. Τέλος, το γεγονός πως οι καμπύλες της συνάρτησης απορρόφησης προς την ενέργεια φωτονίων εμφανίζουν ένα μόνο γραμμικό τμήμα υποδεικνύει τη σύνθετη φύση των υλικών.

Στον Πίνακα 6.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των τροποποιημένων με αλκαλικές γαίες δειγμάτων g-C₃N₄.

Πίνακας 6.2. Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαίο ποσοστό αλκαλικών γαίων του τροποποιημένου g-C₃N₄.

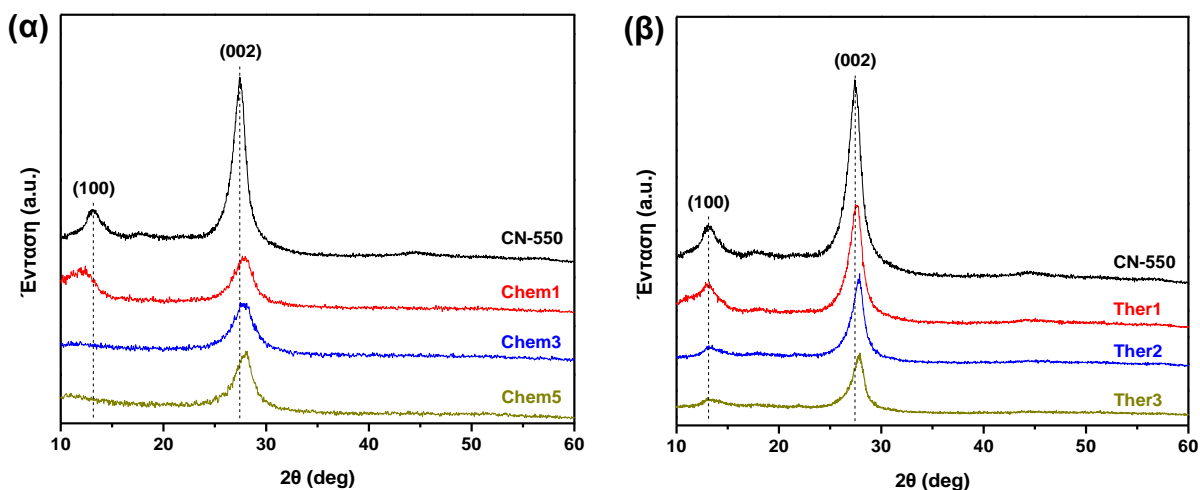
Δείγμα	SSA (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	E _g (eV)	Αλκαλικές Γαίες (%)		
				Mg	Ca	Ba
CN-550	9,64	5,02×10 ⁻²	2,66	-	-	-
CN-Mg5	5,88	4,94×10 ⁻²	2,59	7,19	-	-
CN-Mg10	4,65	3,82×10 ⁻²	2,54	17,25	-	-
CN-Ca5	10,57	6,48×10 ⁻²	2,50	-	10,34	-
CN-Ca10	11,81	7,70×10 ⁻²	2,36	-	22,39	-
CN-Ba5	7,37	5,88×10 ⁻²	2,44	-	-	11,50
CN-Ba10	7,36	5,87×10 ⁻²	2,30	-	-	18,18

6.1.3. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄

Στην ενότητα αυτή μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των χημικά και θερμικά αποφλοιωμένων φωτοκαταλυτών g-C₃N₄. Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, πραγματοποιείται παράλληλη σύγκριση των δύο μεθόδων αποφλοίωσης όπου συζητούνται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους [214].

6.1.3.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD του χημικά και θερμικά αποφλοιωμένου g-C₃N₄ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.18. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στα (100) και (200) επίπεδα του g-C₃N₄. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μειωμένη κρυσταλλικότητα και αραιότερη ενδοπλεγματική δομή μετά από τη χημική και τη θερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, η ένταση των κορυφών (100) και (002) μειώνεται υποδεικνύοντας μικρότερο μέγεθος του πλέγματος g-C₃N₄ και χαμηλότερο αριθμό διατεταγμένων στρωμάτων, αντίστοιχα. Και οι δύο αυτές μεταβολές είναι αρκετά πιο αισθητές για το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.



Σχήμα 6.1.18. Διαγράμματα XRD του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$.

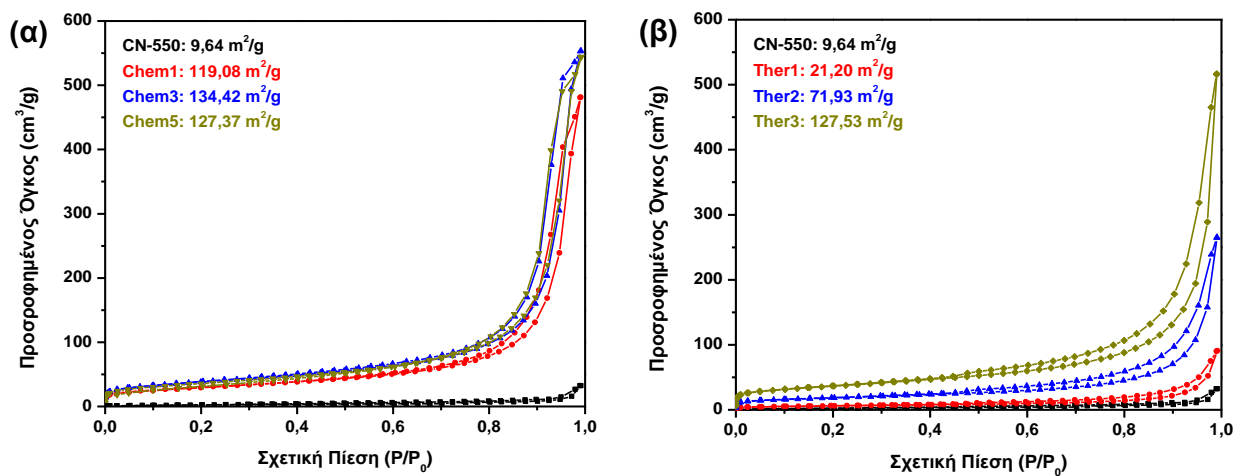
Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1.18.α, η κορυφή (100) απουσιάζει εντελώς από τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων Chem3 και Chem5, υποδεικνύοντας σημαντική μείωση του μεγέθους των στρωμάτων ως αποτέλεσμα της έντονης επεξεργασίας με H_2SO_4 . Η μειωμένη ένταση της κορυφής (002) σχετίζεται με την απομάκρυνση και την αυξημένη αταξία των στρωμάτων του $g-C_3N_4$, αποδεικνύοντας την επιτυχή αποφλοίωσή του. Επίσης, παρατηρείται μικρή μετατόπιση της κορυφής (002) σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας (τόσο της χημικής όσο και της θερμικής), κάτι που φανερώνει τη σταδιακή μείωση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων [165]. Έτσι, η υπολογιζόμενη απόσταση μεταξύ τους μειώθηκε φτάνοντας την τιμή $d = 0,318$ nm για το δείγμα Chem5.

6.1.3.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

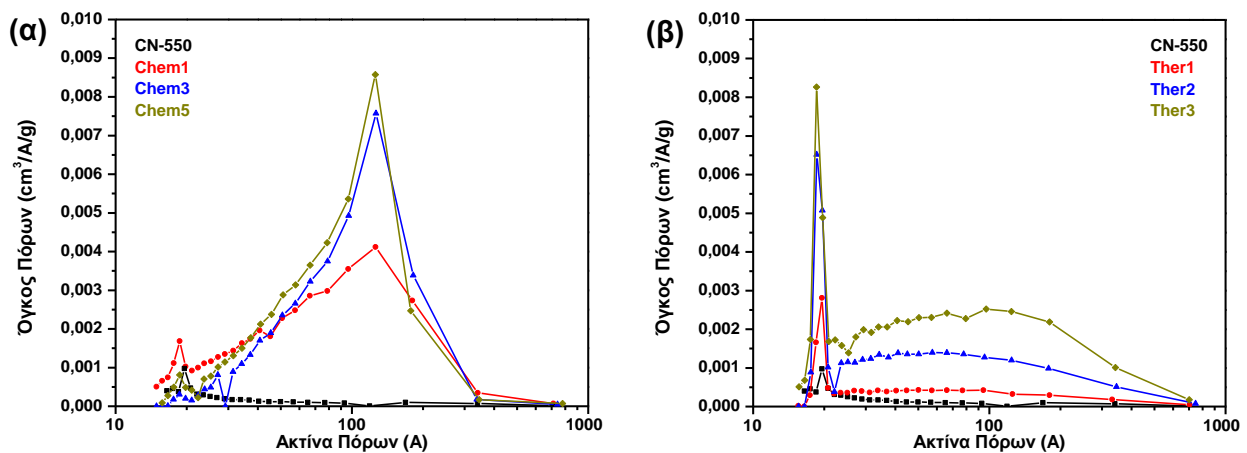
Οι ισόθερμες καμπύλες BET των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.19, με όλα τα δείγματα να παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης ισόθερμων τύπου IV. Η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε σημαντικά μετά την επεξεργασία. Χαρακτηριστικά, το χημικά αποφλοιωμένο $g-C_3N_4$ έδειξε τουλάχιστον δώδεκα φορές μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το bulk $g-C_3N_4$ ανεξάρτητα από το χρόνο επεξεργασίας, με το δείγμα Chem3 να αγγίζει τα $134,42$ m^2/g , ενώ το θερμικά αποφλοιωμένο $g-C_3N_4$ έδειξε αύξηση ανάλογη με το χρόνο επεξεργασίας φτάνοντας τα $127,63$ m^2/g για το δείγμα Ther3. Όμοια, ο συνολικός όγκος των πόρων (V_p) αυξήθηκε κατά μία τάξη μεγέθους μετά την επεξεργασία (Πίνακας 6.3).

Οι κατανομές μεγέθους πόρων BJH των δειγμάτων φαίνονται στο Σχήμα 6.1.20. Οι μικροί μεσοπόροι που υποδεικνύονται από τη στενή κατανομή με ακτίνα ~ 20 Å (διάμετρος: 4 nm), μπορούν να αποδοθούν στο πορώδες των στρωμάτων $g-C_3N_4$. Οι μεγάλοι μεσοπόροι

που παρατηρούνται ως πλατιά κατανομή στα 30 Å - 400 Å (διάμετρος: 6 nm - 80 nm), αποδίδονται στους πόρους που σχηματίζονται μεταξύ των στρωμάτων του g-C₃N₄ [215]. Η θερμική αποφλοίωση φαίνεται να μην επηρεάζει τον τύπο του πορώδους, καθώς και τα δύο είδη πόρων αυξάνουν διατηρώντας, όμως, σταθερό το λόγο μεταξύ τους, ανάλογα και πάλι με το χρόνο επεξεργασίας. Εντούτοις, μεγάλοι πόροι με μέση ακτίνα στα ~120 Å (διάμετρος: 24 nm) υπερισχύουν και εμφανίζονται ως η πλειοψηφία μετά τη χημική αποφλοίωση. Αυτό οφείλεται στην επίδραση της εξώθερμης αντίδρασης κατά την προσθήκη νερού στο H₂SO₄, η οποία προκάλεσε την απομάκρυνση των στρωμάτων του g-C₃N₄ [216].



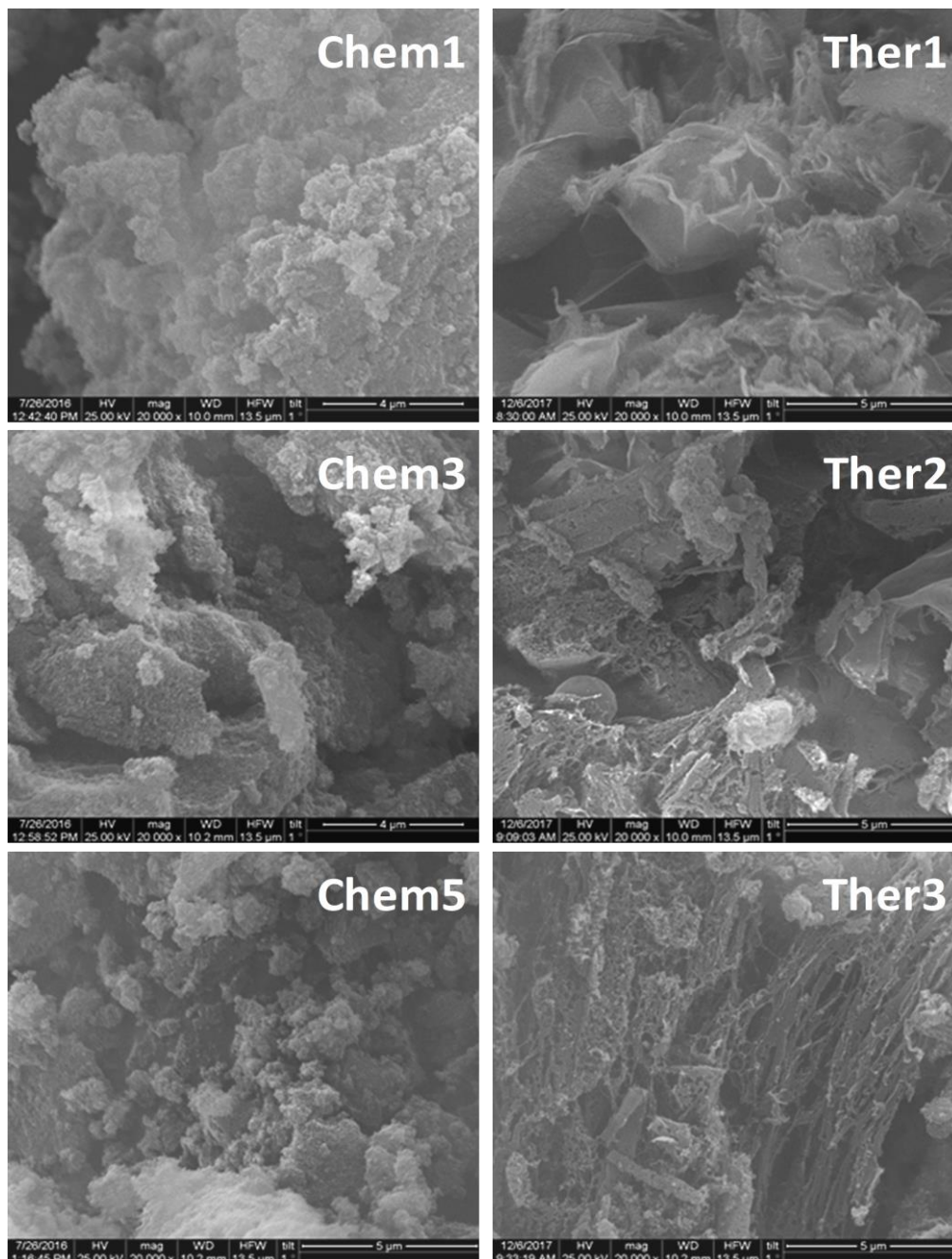
Σχήμα 6.1.19. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.



Σχήμα 6.1.20. Κατανομή μεγέθους των πόρων του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.

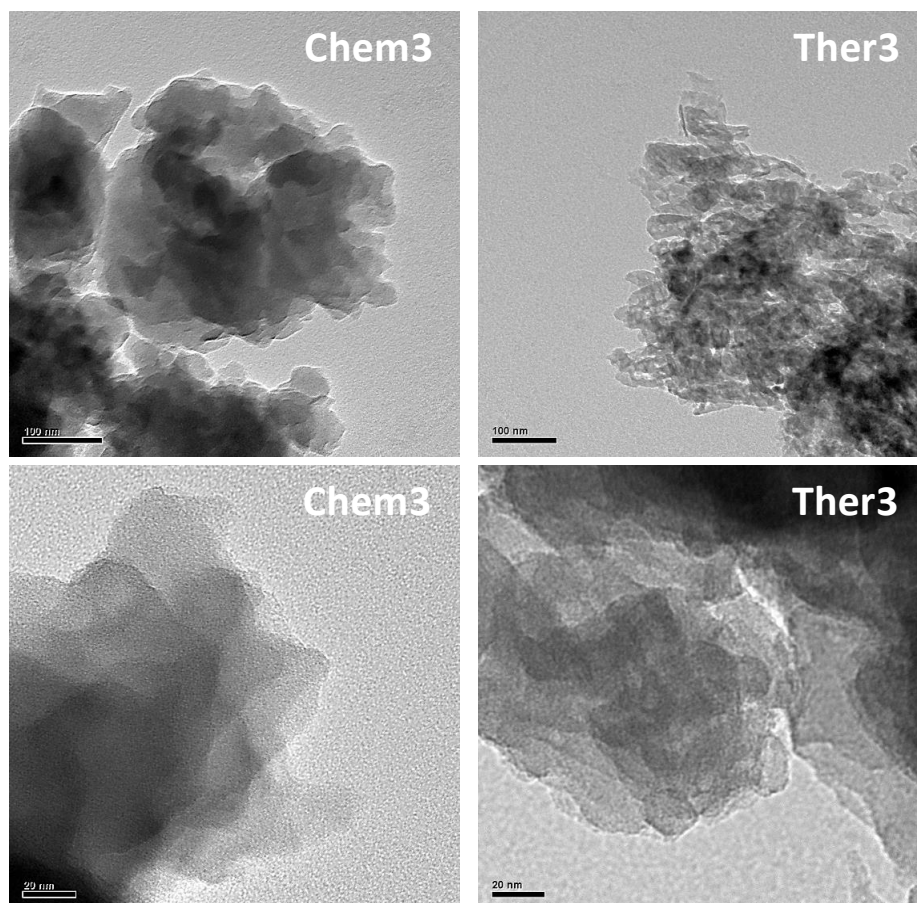
Οι υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας και το διευρυμένο πορώδες, αναμένεται να αυξήσουν τον αριθμό των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια των υλικών και να διευκολύνουν τη μεταφορά των ρύπων στο εσωτερικό τους [217].

Η ανάλυση SEM αποκάλυψε επίσης σημαντικές διαφορές στη μορφολογία των υλικών (Σχήμα 6.1.21). Ως γνωστόν το bulk $g-C_3N_4$ παρουσιάζει μια μη πορώδη δομή με μεγάλα συσσωματώματα, γεγονός που εξηγεί την πολύ μικρή ειδική επιφάνεια ($9,64 \text{ m}^2/\text{g}$). Τα χημικά αποφλοιωμένα δείγματα έδειξαν τρισδιάστατη σπογγώδη μορφολογία με πορώδη δομή, κάτι που οφείλεται στη διαβρωτική δράση του H_2SO_4 το οποίο εισχωρεί μεταξύ των φύλλων του $g-C_3N_4$ και τα «κατατρώνει» κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας [176]. Από την άλλη πλευρά, τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα έδειξαν φυλλώδεις δομές, οι οποίες γίνονται λεπτότερες και πιο αραιές καθώς αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας.



Σχήμα 6.1.21. Μικρογραφίες SEM του χημικά και θερμικά αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$.

Η ανάλυση TEM έδειξε ότι τα επεξεργασμένα δείγματα έχουν δομή λίγων φύλλων, τυπική για δισδιάστατα (2D) αποφλοιωμένα υλικά (Σχήμα 6.1.22). Όπως παρατηρείται, το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ αποτελείται από φύλλα με μικρότερο πάχος από το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄. Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα των XRD και BET/BJH αναλύσεων, ενώ υποδεικνύουν ότι αναμένεται σημαντική βελτίωση της επαφής μεταξύ του αέριου ρύπου και του στερεού φωτοκαταλύτη.

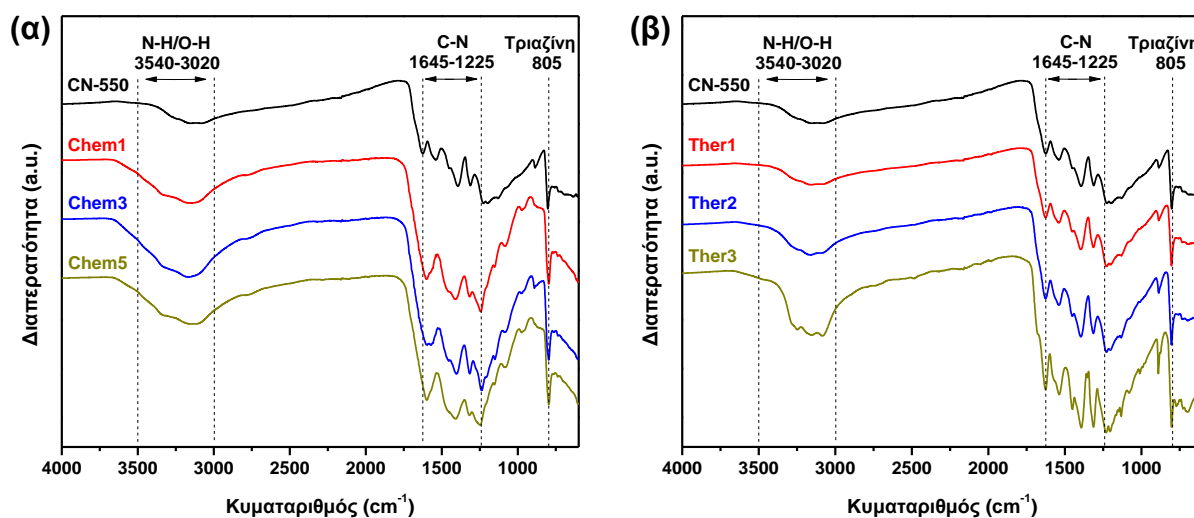


Σχήμα 6.1.22. Μικρογραφίες TEM των αποφλοιωμένων δειγμάτων Chem3 και Ther3.

6.1.3.3. Χημική δομή και σύσταση

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.23. Σε όλα τα παρασκευασμένα δείγματα παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του g-C₃N₄, στα 3540 cm⁻¹ - 3020 cm⁻¹, 1645 cm⁻¹ - 1225 cm⁻¹ και 805 cm⁻¹. Σε σύγκριση με το bulk g-C₃N₄, παρατηρούνται μερικές ενδιαφέρουσες αλλαγές στα φάσματα των αποφλοιωμένων δειγμάτων. Μετά τη χημική επεξεργασία, η ένταση των κορυφών στα 1629 cm⁻¹ και 1538 cm⁻¹ μειώνεται, ενώ μια νέα κορυφή εμφανίζεται στα 1602 cm⁻¹. Αυτό αποδίδεται στη δομή του dimelem [156, 218], υποδεικνύοντας τη διάσπαση του δεσμού που συνδέει τις

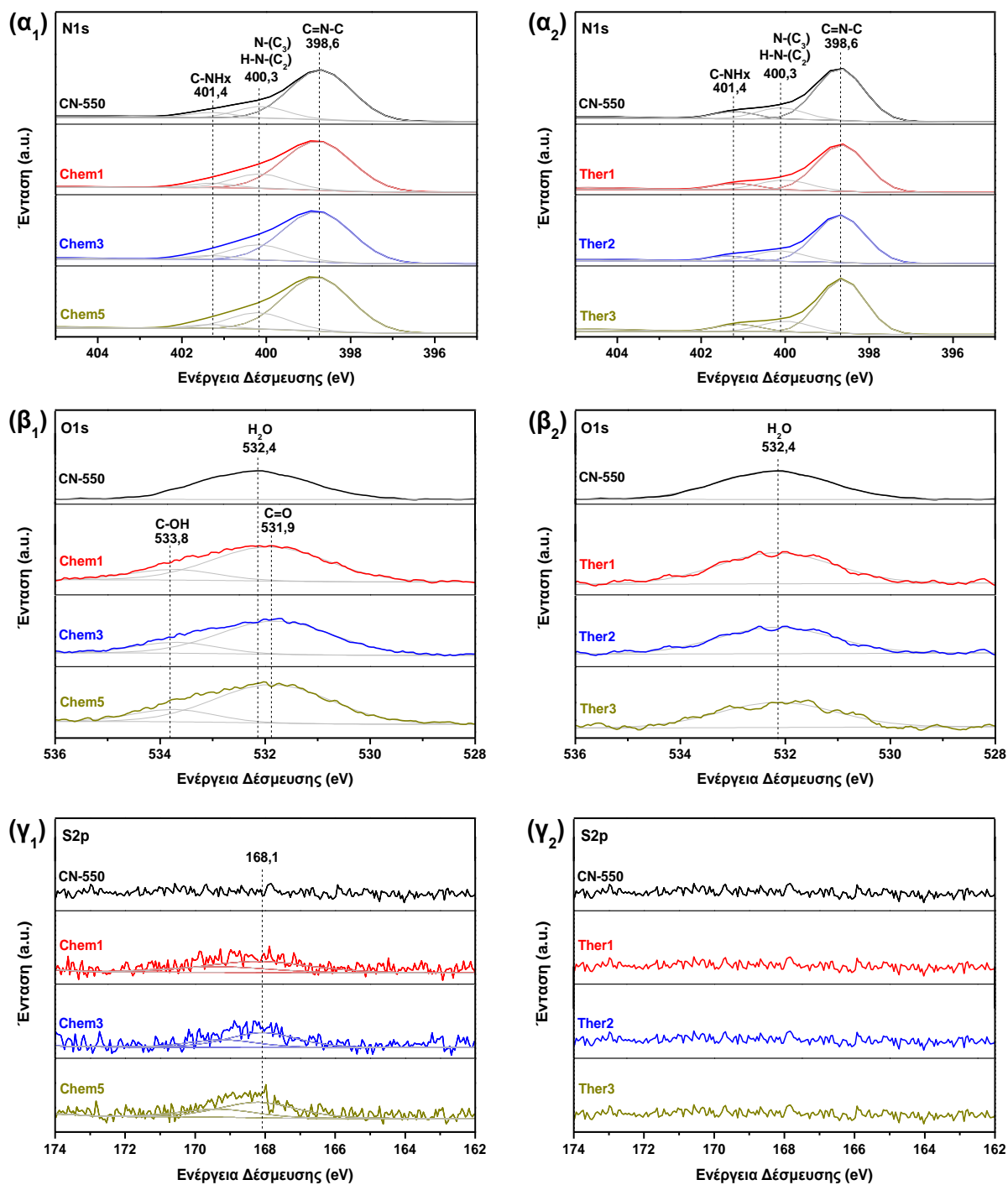
μονάδες τρι-s-τριαζίνης και το διαχωρισμό του πλέγματος $g\text{-C}_3\text{N}_4$ σε μικρότερα τμήματα [219, 220]. Επιπλέον, οι κορυφές που οφείλονται σε ομάδες που περιέχουν οξυγόνο στα 963 cm^{-1} και 1082 cm^{-1} γίνονται πιο έντονες, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης/οξειδωσης του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κατά τη διάρκεια της χημικής επεξεργασίας [221]. Τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα έδειξαν παρόμοια χαρακτηριστικά FT-IR με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Εντούτοις, οι κορυφές εμφανίζουν αυξημένη ένταση που μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερα οργανωμένη διάταξη των μονάδων τρι-s-τριαζίνης στα φύλλα $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [168, 222].



Σχήμα 6.1.23. Φάσματα FT-IR του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

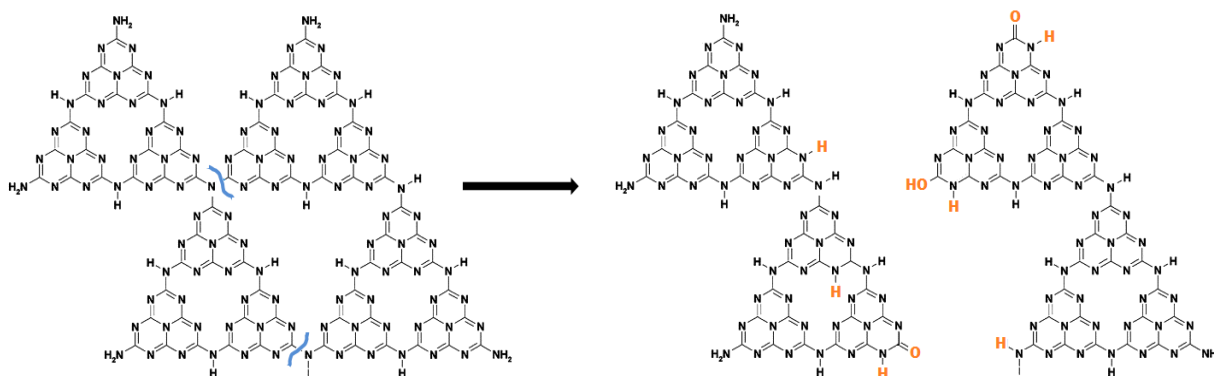
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS και τα φάσματα N1s, O1s και S2p για τα αποφλοιωμένα δείγματα δίνονται στο Σχήμα 6.1.24. Τα φάσματα N1s αποτελούνται από τρεις κορυφές στα $398,6\text{ eV}$, $400,3\text{ eV}$ και $401,4\text{ eV}$, που αποδίδονται αντίστοιχα στο sp^2 άζωτο των δακτυλίων τριαζίνης ($\text{C}=\text{N}-\text{C}$), στο sp^3 τριτοταγές άζωτο των ομάδων $\text{N}-(\text{C})_3$ και $\text{H}-\text{N}-(\text{C})_2$ και στις εναπομένουσες αμινομάδες ($\text{C}-\text{NH}_x$) [220, 223]. Τα φάσματα O1s του bulk και του θερμικά αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ έδειξαν μόνο μια κύρια κορυφή στα $532,4\text{ eV}$, η οποία οφείλεται στο προσροφημένο H_2O [220]. Ωστόσο, μετά τη χημική επεξεργασία μπορούν να παρατηρηθούν δύο κορυφές στα $531,9\text{ eV}$ και $533,8\text{ eV}$, που αποδίδονται στις ομάδες $\text{C}=\text{O}$ και $\text{C}-\text{OH}$, αντίστοιχα [173, 224]. Αυτά τα χαρακτηριστικά συμφωνούν με τις παρατηρήσεις της FT-IR ανάλυσης και υποδεικνύουν ότι υπάρχουν πλέον λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια των υλικών και όχι απλά προσροφημένο H_2O , ως αποτέλεσμα της χημικής επεξεργασίας του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ με H_2SO_4 . Τέλος, η κορυφή των $168,1\text{ eV}$ στα φάσματα S2p δείχνει την παρουσία μικρών ποσοτήτων θείου στα χημικά αποφλοιωμένα δείγματα (Σχήμα 6.1.24.γ), το οποίο επίσης οφείλεται στην επεξεργασία με H_2SO_4 .

Η στοιχειακή ανάλυση αποκάλυψε ότι η ατομική αναλογία C/N μεταβλήθηκε αισθητά μόνο μετά τη χημική επεξεργασία, αυξάνοντας από 0,635 σε 0,669 για το δείγμα Chem5 (Πίνακας 6.3). Η μετρηθείσα περιεκτικότητα σε άζωτο μειώθηκε σημαντικά υποδηλώνοντας την υποκατάστασή της από ομάδες –O ή/και –OH κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των φύλλων g-C₃N₄ [225, 226]. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε υδρογόνο αυξήθηκε ελαφρώς υποδεικνύοντας την πρωτονίωση του πλέγματος του g-C₃N₄.



Σχήμα 6.1.24. Φάσματα XPS του χημικά (αριστερά) και του θερμικά (δεξιά) αποφλοιωμένου g-C₃N₄: (α) N1s, (β) O1s και (γ) S2p.

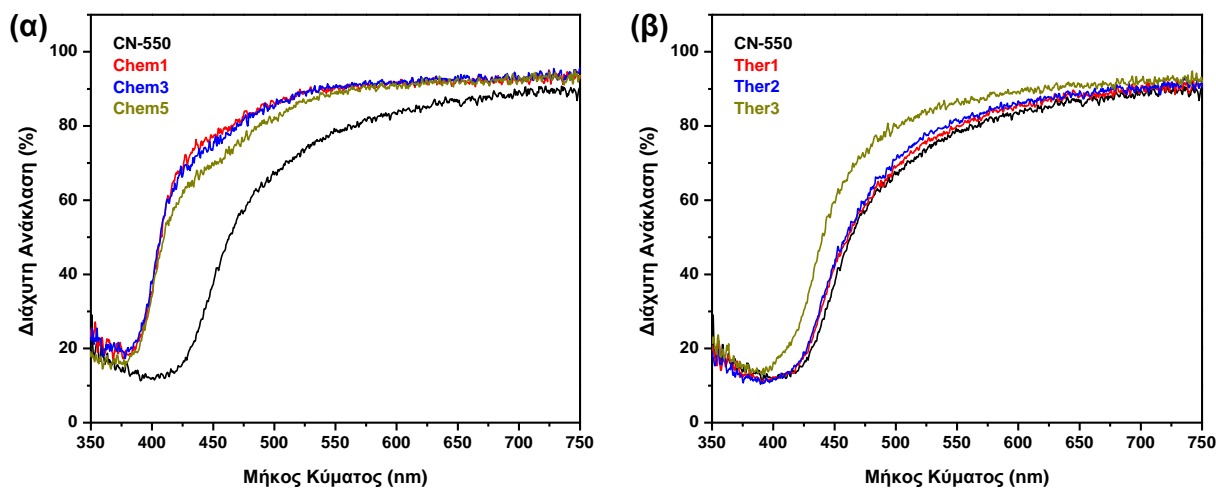
Τα παραπάνω αποτελέσματα έδειξαν ότι η χημική επεξεργασία οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στη δομή και τη χημική σύνθεση του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Σχήμα 6.1.25). Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης το H_2SO_4 εισχωρεί εντός των φύλλων του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και προκαλεί την οξείδωσή τους, όπως αποκαλύφθηκε από την ενίσχυση των κορυφών FT-IR που σχετίζονται με τις ομάδες που περιέχουν οξυγόνο (963 cm^{-1} και 1082 cm^{-1}) καθώς και την εμφάνιση των δεσμών $\text{C}=\text{O}$ και $\text{C}-\text{OH}$ στα φάσματα XPS. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διάσπαση των συνδετικών ομάδων του δικτύου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ λόγω της ταχείας εξώθερμης αντίδρασης που προκαλείται με τη σταδιακή προσθήκη νερού. Το φαινόμενο αυτό αποδείχθηκε με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής FT-IR (1602 cm^{-1}), καθώς και με τη μείωση της ενδοπλεγματικής περιοδικότητας σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD. Επίσης, πρωτονίωση των νέων τμημάτων του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ αποκαλύφθηκε από τις μετρήσεις της στοιχειακής ανάλυσης και την αυξημένη (διπλάσια) περιεκτικότητα σε υδρογόνο.



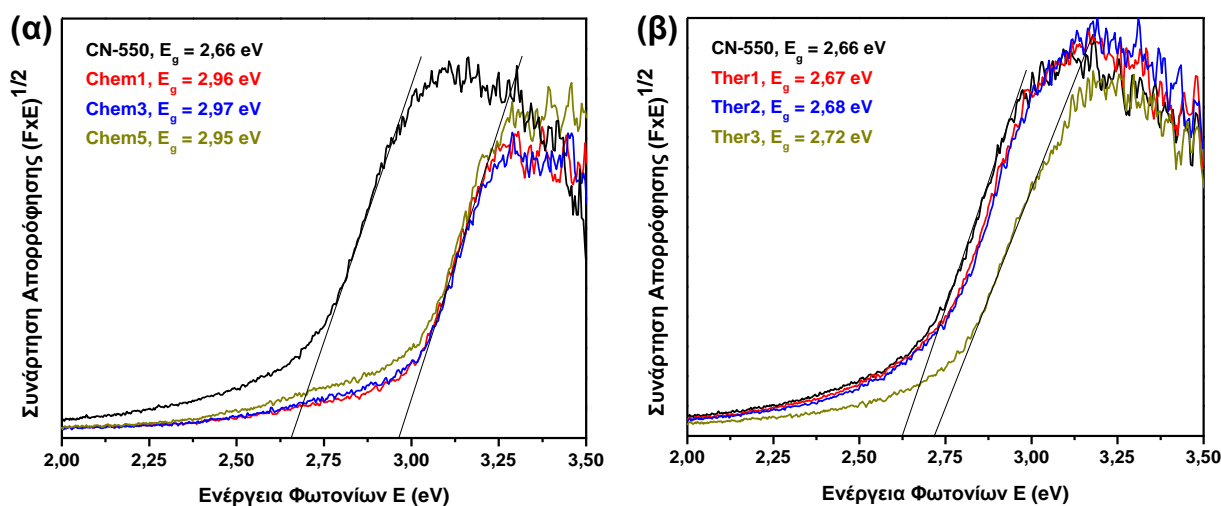
Σχήμα 6.1.25. Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών στο πλέγμα του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κατά την εφαρμογή της χημικής αποφλοιώσης.

6.1.3.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-vis και το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), υπολογισμένο με τη μέθοδο Kubelka-Munk (Εξίσωση 5.16), παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.1.26 και 6.1.27, αντίστοιχα. Μετά τη χημική και τη θερμική επεξεργασία παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του E_g των υλικών σε σχέση με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Η μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος [227] και το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (Quantum Confinement Effect, QCE) λόγω του μειωμένου πάχους των στρωμάτων [217, 219]. Αυτή η μεταβολή είναι πιο έντονη για τα χημικά αποφλοιωμένα δείγματα, τα οποία εμφανίζουν E_g περίπου $2,96\text{ eV}$, λόγω της σημαντικής επίδρασης της χημικής επεξεργασίας στο πλέγμα του $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

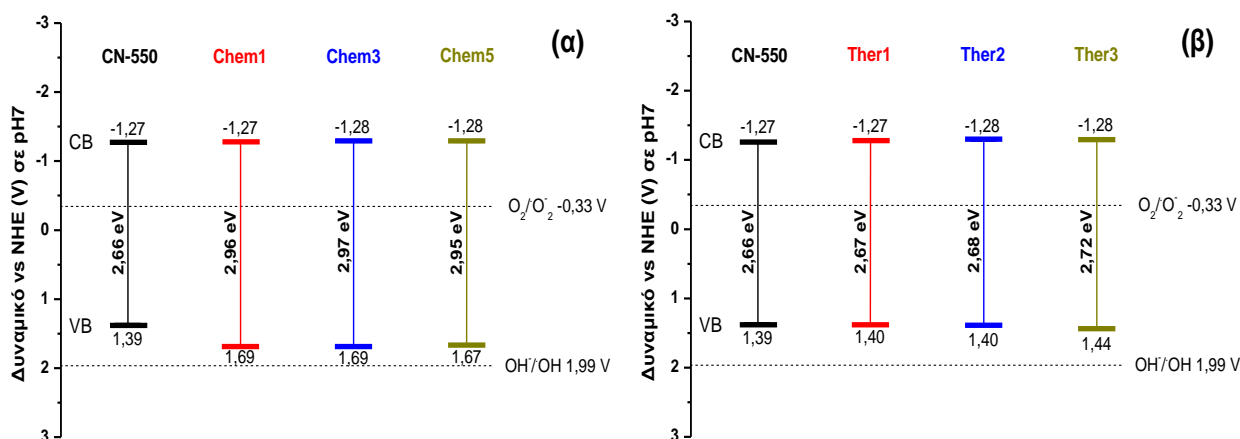


Σχήμα 6.1.26. Διάχυτη ανάκλαση UV-vis του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.



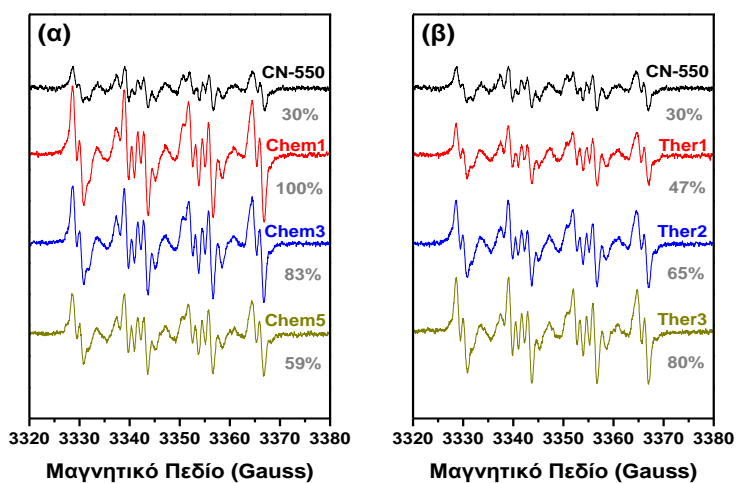
Σχήμα 6.1.27. Γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.

Το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας (CB) των δειγμάτων που μετρήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) παρέμεινε ουσιαστικά αμετάβλητο, ενώ το αντίστοιχο δυναμικό της ζώνης σθένους (VB) μετατοπίστηκε σε πιο θετικές τιμές (Σχήμα 6.1.28). Έτσι, διατηρείται η ισχυρή αναγωγική δράση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων, ενώ η κινητικότητα των δημιουργούμενων οπών αυξάνεται προσφέροντας ενισχυμένη οξειδωτική ικανότητα [228]. Αυτά τα χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι αναμένεται βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για τα αποφλοιωμένα υλικά g-C₃N₄.



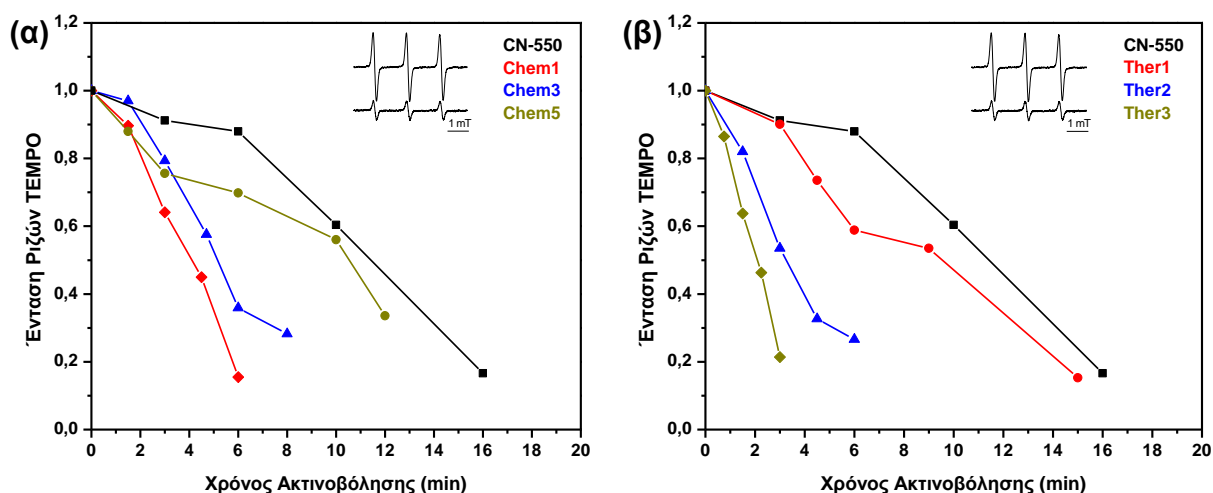
Σχήμα 6.1.28. Δυναμικό των ζώνων σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φασμάτων EPR. Τα πειράματα με παγίδα spin DMPO (Σχήμα 6.1.29) έδειξαν ότι η ακτινοβόληση του g-C₃N₄ με ορατό φως προκαλεί διαχωρισμό φορτίων όπου τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας αντιδρούν με το διαλυμένο O₂ δίνοντας ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου O₂⁻ [229], ο σχηματισμός των οποίων αυξήθηκε ιδιαίτερα μετά την επεξεργασία. Η αύξηση αυτή ήταν σημαντικότερη για το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, το οποίο λόγω της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας και του μεγαλύτερου όγκου πόρων παρέχει περισσότερα επιφανειακά ενεργά κέντρα, με το δείγμα Chem1 να εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά. Ωστόσο, όσο αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας με H₂SO₄ ο σχηματισμός O₂⁻ φαίνεται να ελαττώνεται. Αντίθετα, το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ έδειξε αυξανόμενο σχηματισμό O₂⁻ ανάλογα με τον χρόνο επεξεργασίας, με το δείγμα Ther3 να εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα.



Σχήμα 6.1.29. Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβόληση του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ με ορατό φως.

Οι μετρήσεις δραστηριότητας των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων έδειξαν ότι τα αποφλοιωμένα υλικά προκαλούν ταχύτερη χημική αναγωγή του TEMPO σε TEMPOH σε σύγκριση με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Σχήμα 6.1.30). Όμοια με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, ο ρυθμός μείωσης του TEMPO αυξάνεται ανάλογα με τον χρόνο της θερμικής επεξεργασίας αλλά μειώνεται μετά από εκτεταμένη χημική επεξεργασία.



Σχήμα 6.1.30. Ένταση του σήματος EPR του TEMPO προς το χρόνο ακτινοβόλησης για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Το ένθετο διάγραμμα δείχνει το φάσμα EPR του TEMPO πριν και μετά την ακτινοβόληση παρουσία $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Συνολικά, τα αποτελέσματα EPR έδειξαν ότι τα δείγματα Chem1 και Ther3 αναμένεται να εμφανίσουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά, δεδομένου ότι έδειξαν υψηλότερο σχηματισμό $\text{O}_2^{\bullet -}$ και δραστηριότητα των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων.

Στον Πίνακα 6.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των αποφλοιωμένων δειγμάτων g-C₃N₄.

Πίνακας 6.3. Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) και εκατοστιαία σύσταση του αποφλοιωμένου g-C₃N₄.

Δείγμα	SSA (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	E _g (eV)	Δυναμικό ζωνών (V) ^a		Σύσταση (%) ^b			
				VB	CB	C	N	H	C/N
CN-550	9,64	5,02×10 ⁻²	2,66	1,39	-1,27	35,25	64,66	1,14	0,635
Chem1	119,08	6,99×10 ⁻¹	2,96	1,69	-1,27	31,81	56,37	2,34	0,658
Chem3	134,42	8,56×10 ⁻¹	2,97	1,69	-1,28	32,14	56,59	2,33	0,662
Chem5	127,37	8,42×10 ⁻¹	2,95	1,67	-1,28	32,09	55,90	2,43	0,669
Ther1	21,20	1,40×10 ⁻¹	2,67	1,40	-1,27	34,02	62,96	0,69	0,630
Ther2	71,93	4,10×10 ⁻¹	2,68	1,40	-1,28	34,20	63,00	0,99	0,633
Ther3	127,53	7,99×10 ⁻¹	2,72	1,44	-1,28	34,19	62,59	1,30	0,634

^a NHE σε pH 7.

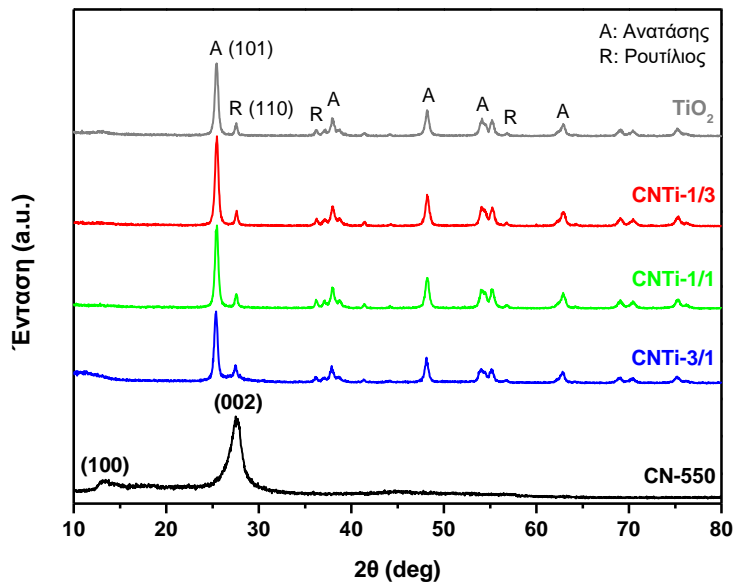
^b Προσδιορισμένο με στοιχειακή ανάλυση.

6.1.4. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂

Στην ενότητα αυτή, μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των παρασκευασμένων ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂. Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των σύνθετων φωτοκαταλυτών αποτελεί η δυνατότητα «προσαρμογής» του εύρους του ενεργειακού χάσματος και της θέσης των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας με τη μεταβολή της αναλογίας των δύο ημιαγωγών [31].

6.1.4.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.31. Για το bulk g-C₃N₄ παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές στις 13,1° και 27,6°, που υποδεικνύουν το (100) επίπεδο το οποίο σχετίζεται με το δομικό μοτίβο των μονάδων τρι-s-τριαζίνης και το (002) επίπεδο το οποίο αποδίδεται στη διαστρωματική διάταξη των αρωματικών δακτυλίων, αντίστοιχα. Οι κορυφές περίθλασης του TiO₂ αποδίδονται είτε στη φάση του ανατάση (ICDD, PDF-2 #21-1272) [31] είτε στη φάση του ρουτιλίου (ICDD, PDF-2 #21-1276) [31], καθώς το εμπορικό TiO₂ P25 εμφανίζει διφασική δομή.

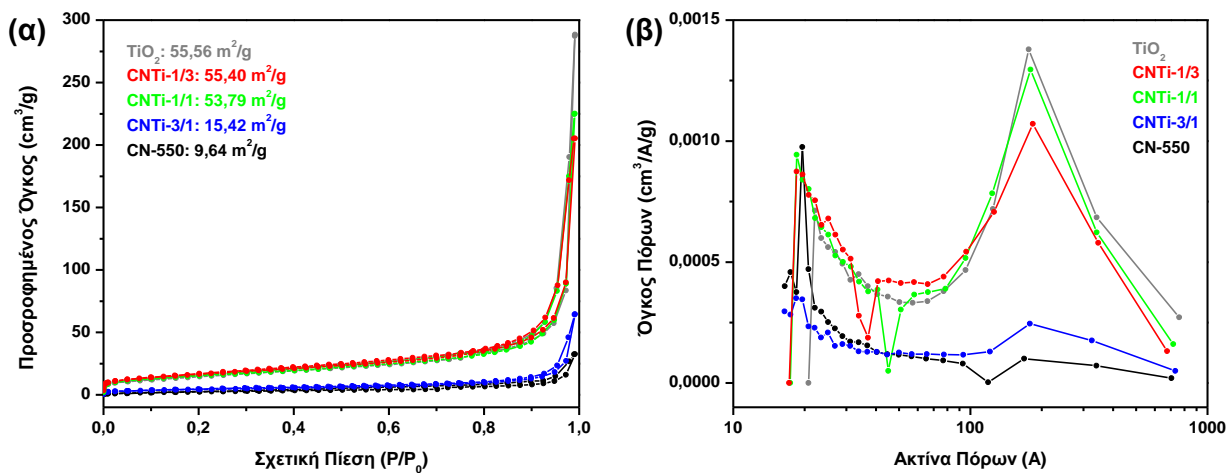


Σχήμα 6.1.31. Διαγράμματα XRD των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 .

Τα διαγράμματα XRD των ετεροδομών είναι παρόμοια με αυτό του TiO_2 , χωρίς να εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$, λόγω του ότι η κύρια κορυφή περίθλασης (002) επικαλύπτεται με την κορυφή (110) του ρουτιλίου. Επίσης, η ένταση της κορυφής (100) είναι πολύ χαμηλή ώστε να μπορεί να διακριθεί ακόμα και στα σύνθετα υλικά με υψηλότερη ποσότητα $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

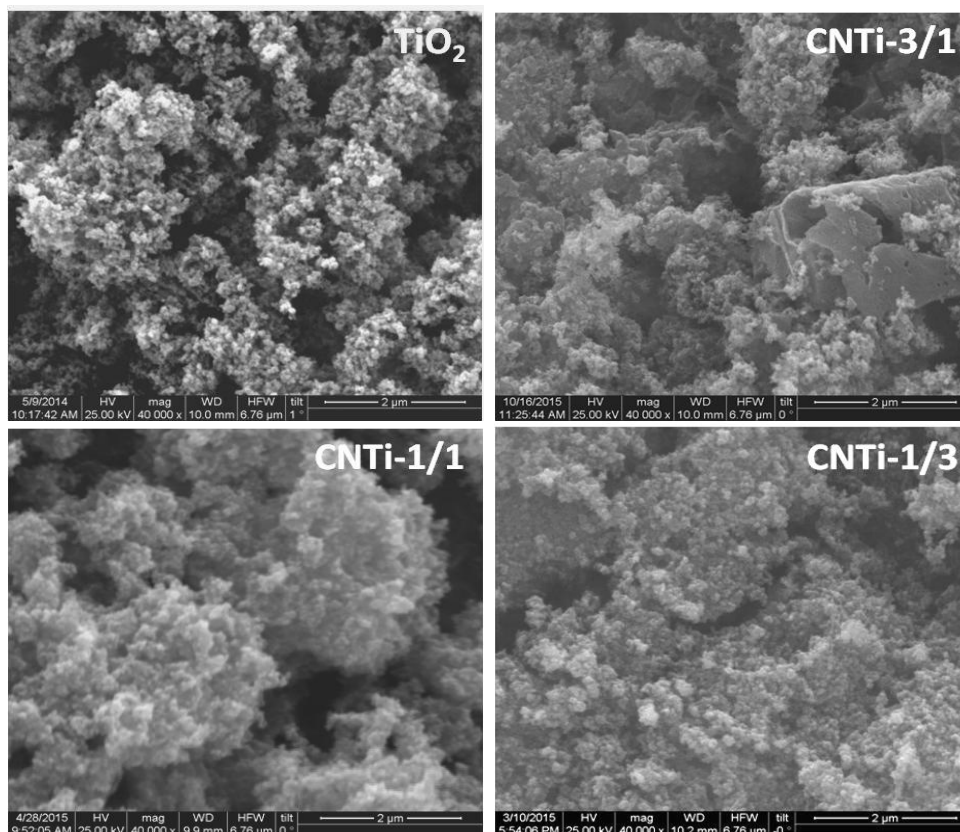
6.1.4.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

Οι ισόθερμες καμπύλες BET και οι κατανομές μεγέθους των πόρων BJH παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.32. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης των ισόθερμων τύπου IV (Σχήμα 6.1.32.α), με την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων να κυμαίνεται από $9,64 \text{ m}^2/\text{g}$ για το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ έως $55,56 \text{ m}^2/\text{g}$ για το TiO_2 . Οι παρασκευασμένες ετεροδομές εμφάνισαν ενδιάμεσες τιμές ειδικής επιφάνειας εξαρτώμενες από την αναλογία $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Στο Σχήμα 6.1.32.β παρατηρείται ότι ενώ το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ εμφανίζει μικροπόρους με ακτίνα $\sim 20 \text{ \AA}$ (διάμετρος: 4 nm), το δείγμα TiO_2 έχει μεγάλους πόρους με μέση ακτίνα στα $\sim 175 \text{ \AA}$ (διάμετρος: 35 nm) οι οποίοι οφείλονται στα κενά που βρίσκονται μεταξύ των συσσωματωμένων σωματιδίων. Σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων BET, το πορώδες των δειγμάτων εξαρτάται από την αναλογία των δύο ημιαγωγών. Έτσι, οι ετεροδομές με υψηλότερη περιεκτικότητα σε TiO_2 (δείγματα CNTi-1/1 και CNTi-1/3) εμφάνισαν μεγάλους πόρους με κατανομή όμοια του TiO_2 , ενώ αντίθετα το δείγμα CNTi-3/1 έδειξε μικροπορώδη κατανομή.



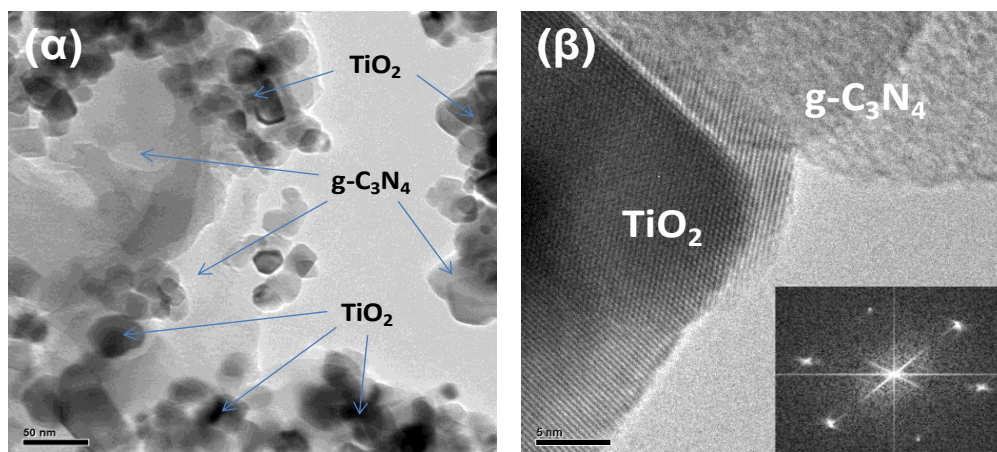
Σχήμα 6.1.32. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.

Οι μικρογραφίες SEM των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.33. Όπως φαίνεται, το bulk g-C₃N₄ αποτελείται από δομές μεγάλων φύλλων, ενώ το TiO₂ από σφαιρικές δομές συσσωματωμένες μεταξύ τους [230]. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε TiO₂, τα συσσωματώματα αυτά περιβάλλουν τα φύλλα του g-C₃N₄ καλύπτοντας όλο και περισσότερο την επιφάνειά του.



Σχήμα 6.1.33. Μικρογραφίες SEM των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ και του TiO₂.

Όπως επιβεβαιώνεται από τις μικρογραφίες TEM του δείγματος CNTi-3/1, οι ετεροδομές αποτελούνται από φύλλα του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ πάνω στα οποία βρίσκονται διασκορπισμένα τα σωματίδια του TiO_2 (Σχήμα 6.1.34.α). Η επαφή μεταξύ των δύο ημιαγωγών φαίνεται στην εικόνα υψηλής ανάλυσης TEM (Σχήμα 6.1.34.β), όπου διακρίνονται επίσης τα επίπεδα (101) του ανατάση. Η ένθετη εικόνα FFT επαληθεύει την απόσταση των 0,350 nm, χαρακτηριστική για το επίπεδο (101) του ανατάση [231].

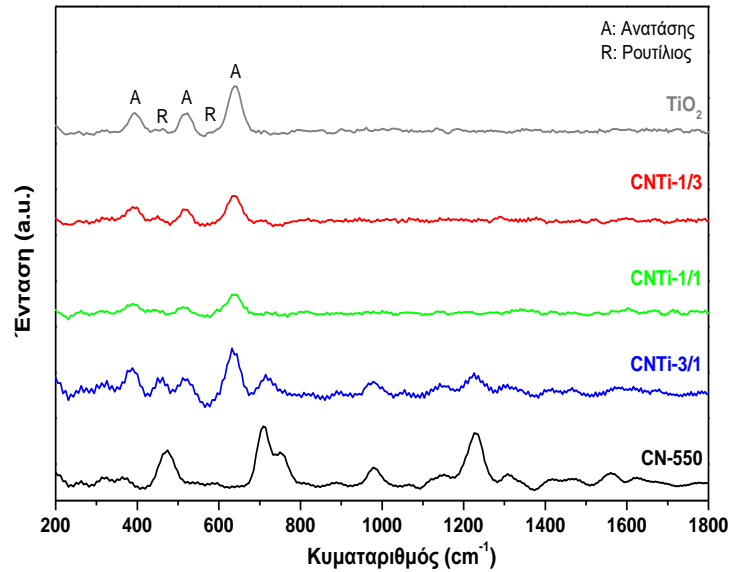


Σχήμα 6.1.34. Μικρογραφίες TEM του δείγματος CNTi-3/1.

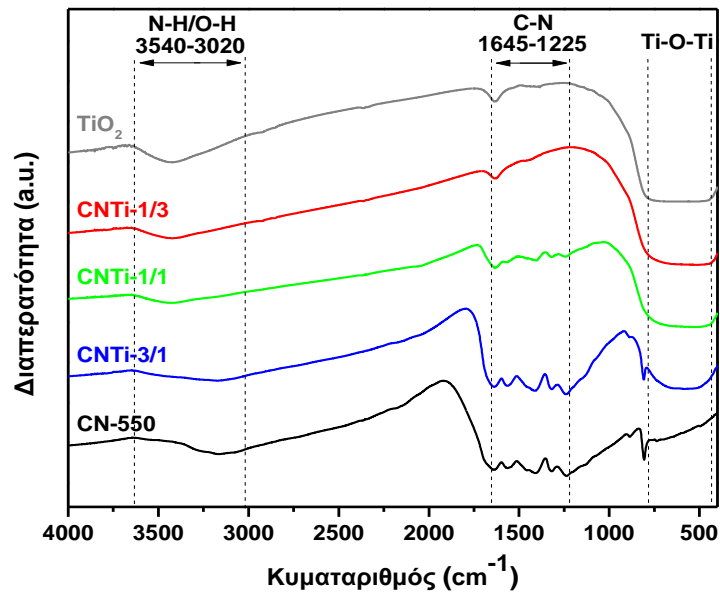
6.1.4.3. Χημική δομή και σύσταση

Τα φάσματα Raman των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.35. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ παρατηρούνται στα 472 cm^{-1} , 712 cm^{-1} και 1226 cm^{-1} . Εν τούτοις, η έντασή τους ελαττώνεται καθώς η αναλογία $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ μειώνεται, με τις χαρακτηριστικές κορυφές του TiO_2 να επικρατούν. Συγκεκριμένα, οι έντονες κορυφές στα 400 cm^{-1} , 518 cm^{-1} και 640 cm^{-1} αντιστοιχούν στις B_{1g} , A_{1g} και E_g δονήσεις του ανατάση, ενώ οι ασθενείς κορυφές στα 455 cm^{-1} και 610 cm^{-1} οφείλονται στις E_g και A_{1g} δονήσεις του ρουτιλίου [232].

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.36. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ διακρίνονται στα 3540 cm^{-1} - 3020 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} - 1225 cm^{-1} και 805 cm^{-1} . Η εμφάνισή τους στα φάσματα των ετεροδομών (δείγματα CNTi-3/1, CNTi-1/1 και CNTi-1/3) αποδεικνύει τον επιτυχή in situ σχηματισμό του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ παρουσία του TiO_2 , κάτι το οποίο δεν ήταν ξεκάθαρο από την ανάλυση XRD [166]. Παρόλα αυτά, η ένταση των κορυφών αυτών ελαττώνεται καθώς η περιεκτικότητα σε $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μειώνεται. Ταυτόχρονα, ενισχύεται η πλατιά κορυφή στα 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} η οποία οφείλεται στο TiO_2 και τις χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών Ti-O-Ti [181, 233].

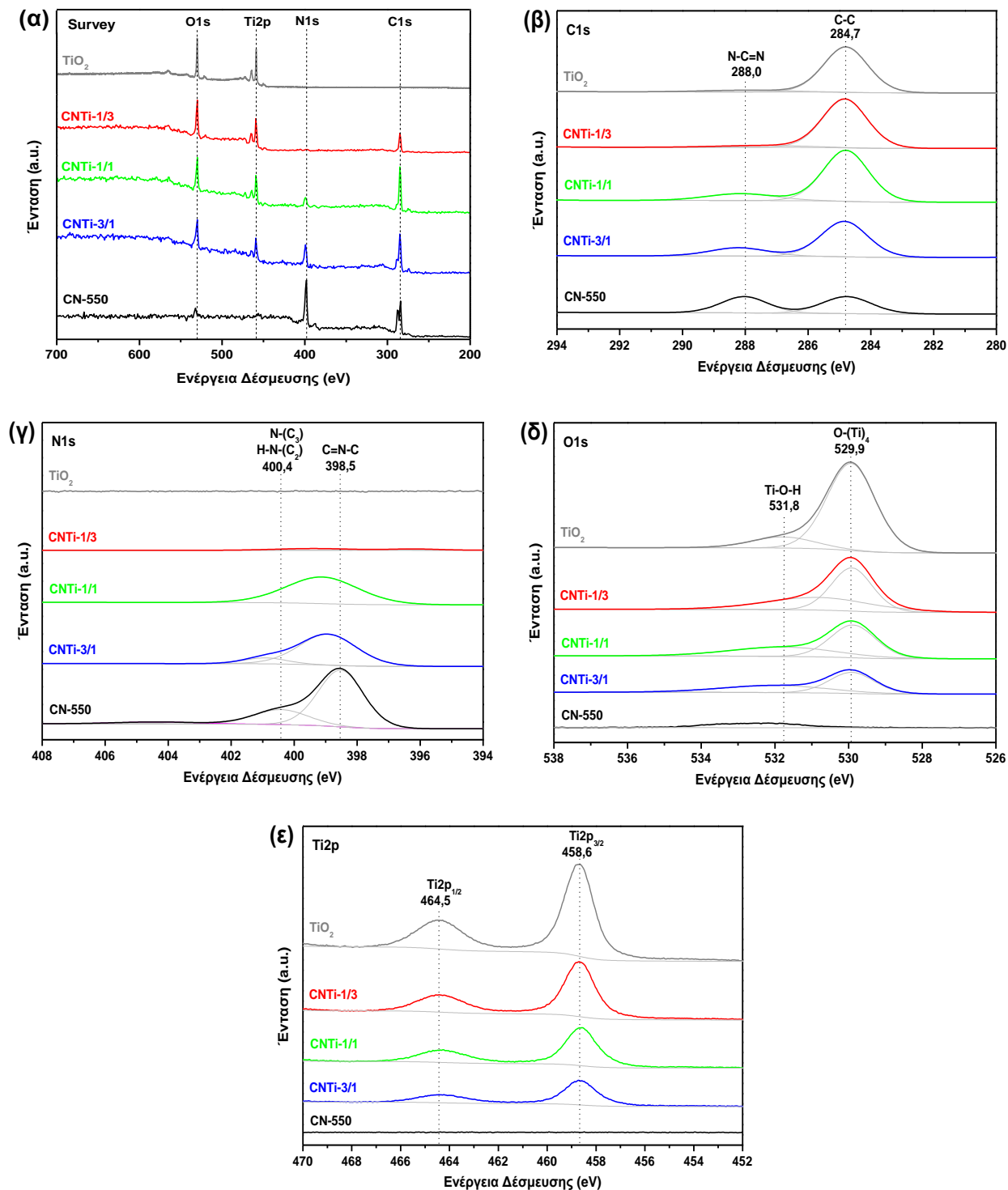


Σχήμα 6.1.35. Φάσματα Raman των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 .



Σχήμα 6.1.36. Φάσματα FT-IR των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 .

Τα φάσματα XPS των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.37. Τα φάσματα ευρείας σάρωσης που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.37.α, φανερώνουν πως οι ετεροδομές περιέχουν άνθρακα, άζωτο, τιτάνιο και οξυγόνο. Τα φάσματα C1s (Σχήμα 6.1.37.β) αποτελούνται από δύο κορυφές στα 288,0 eV και 284,7 eV, που αποδίδονται στον sp^2 άνθρακα των ομάδων N-C=N και στον sp^2 άνθρακα του C-C δεσμού ή/και σε τυχαίο υδρογονάνθρακα από το όργανο XPS, αντίστοιχα.



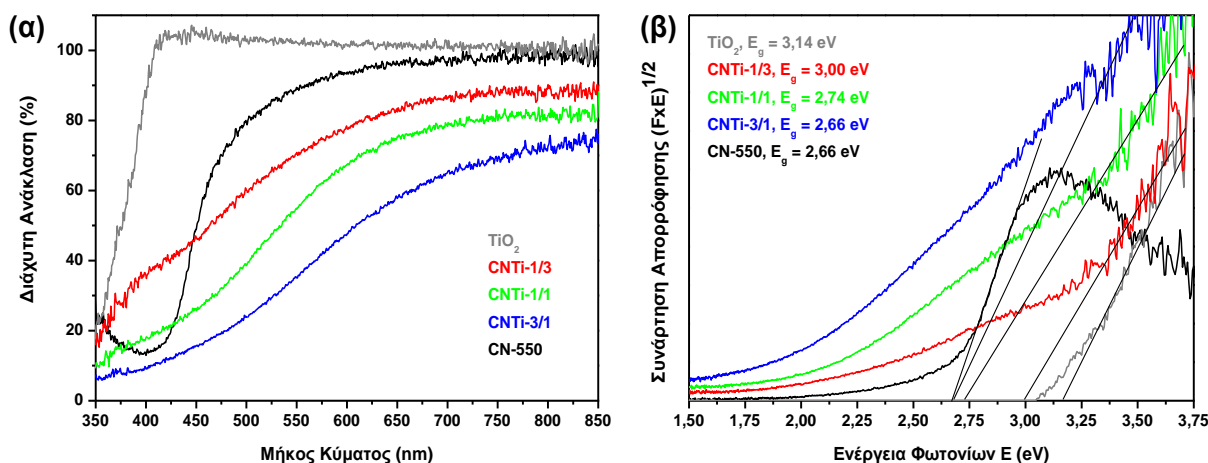
Σχήμα 6.1.37. Φάσματα XPS των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 : (α) Survey, (β) C1s, (γ) N1s, (δ) O1s και (ε) Ti2p.

Στα φάσματα N1s (Σχήμα 6.1.37.γ) διακρίνονται δύο κορυφές, στα 398,5 eV και 400,4 eV που αντιστοιχούν στο sp^2 άζωτο των δακτυλίων τριαζίνης (C=N-C) και στο sp^3 τριτοταγές άζωτο των ομάδων N-(C)₃ και H-N-(C)₂. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα CNTi-3/1 και CNTi-1/1 οι κορυφές αυτές εμφανίστηκαν ελαφρώς μετατοπισμένες σε υψηλότερες ενέργειες

δέσμευσης, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη θραύση των αντίστοιχων δεσμών λόγω της παρουσίας του TiO_2 κατά τη σύνθεση [234]. Τα φάσματα $\text{O}1s$ που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.37.δ, αποτελούνται από δύο κορυφές στα 529,9 eV και 531,8 eV. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στις ομάδες $\text{O}-(\text{Ti})_4$ υποδεικνύοντας το δεσμό μεταξύ Ti^{4+} και O^{2-} , ενώ η δεύτερη οφείλεται στους δεσμούς $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ λόγω του προσροφημένου στην επιφάνεια οξυγόνου [230, 235]. Η ένταση των κορυφών αυτών ελαττώνεται όσο η περιεκτικότητα σε TiO_2 μειώνεται, ενώ δεν εμφανίζονται καθόλου στο δείγμα CN-550. Στα φάσματα $\text{Ti}2p$ (Σχήμα 6.1.37.ε) παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές $\text{Ti}2p_{3/2}$ και $\text{Ti}2p_{1/2}$ του TiO_2 , στα 458,6 eV και 464,5 eV, αντίστοιχα. Όπως ήταν αναμενόμενο οι κορυφές αυτές δεν εμφανίστηκαν στο δείγμα CN-550, καθώς δεν περιέχει TiO_2 .

6.1.4.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

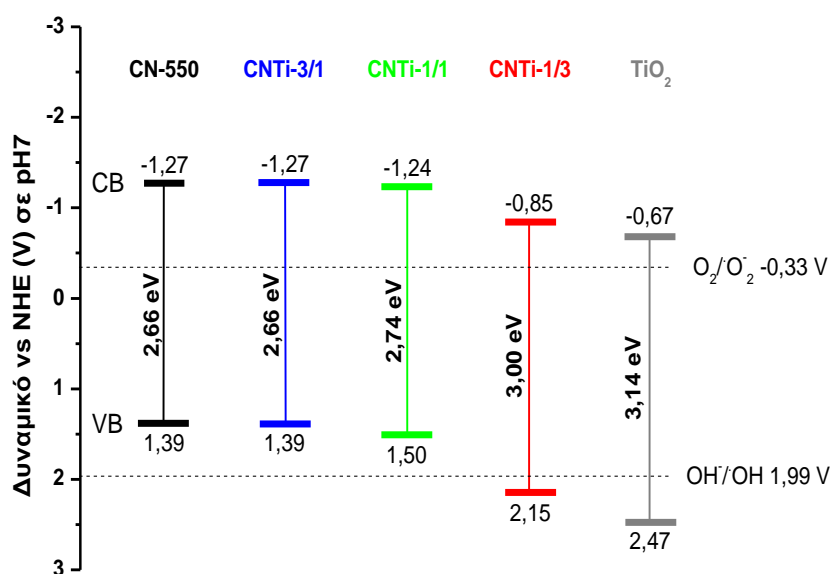
Τα φάσματα της διάχυτης ανάκλασης UV-vis και το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.38.α. Όπως προκύπτει από τις γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια φωτονίων (Σχήμα 6.1.38.β), το E_g των δειγμάτων αλλάζει σταδιακά από 2,66 eV για το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ σε 3,14 eV για το TiO_2 .



Σχήμα 6.1.38. Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 .

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) για τον υπολογισμό των δυναμικών της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και σθένους (VB), τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 6.1.39 και στον Πίνακα 6.4. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO_2 στις ετεροδομές οδηγεί σε σταδιακή μετατόπιση του CB σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Η μετατόπιση αυτή συνεπάγεται μείωση της

αναγωγικής ικανότητας των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας για το σχηματισμό ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$, αφού μειώνεται η διαφορά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής $O_2/O_2^{\cdot-}$. Ωστόσο, καθώς οι τιμές του CB καθίστανται λιγότερο αρνητικές και οι τιμές E_g αυξάνονται, οι τιμές του VB μετατοπίζονται σε πιο θετικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δείγμα CNTi-1/3 να εμφανίζει VB πιο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής $OH^-/\cdot OH$, με συνέπεια να καθίσταται εφικτή η οξειδωτική δράση των οπών της ζώνης σθένους για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου $\cdot OH$ [236].



Σχήμα 6.1.39. Δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών $g-C_3N_4/TiO_2$, καθώς και των bulk $g-C_3N_4$ και TiO_2 .

Έτσι λόγω των ευνοϊκών δυναμικών VB και CB, καθώς και του εύρους του ενεργειακού χάσματος E_g στα 3,00 eV που επιτρέπει την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός, το δείγμα CNTi-1/3 αναμένεται να εμφανίσει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Στον Πίνακα 6.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, καθώς και των bulk g-C₃N₄ και TiO₂.

Πίνακας 6.4. Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, του bulk g-C₃N₄ και του TiO₂.

Δείγμα	SSA (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	E _g (eV)	Δυναμικό ζωνών (V) ^a	
				VB	CB
CN-550	9,64	5,02×10 ⁻²	2,66	1,39	-1,27
CNTi-3/1	15,42	9,98×10 ⁻²	2,66	1,39	-1,27
CNTi-1/1	53,79	3,48×10 ⁻¹	2,74	1,50	-1,24
CNTi-1/3	55,40	4,83×10 ⁻¹	3,00	2,15	-0,85
TiO ₂	55,56	4,46×10 ⁻¹	3,14	2,47	-0,67

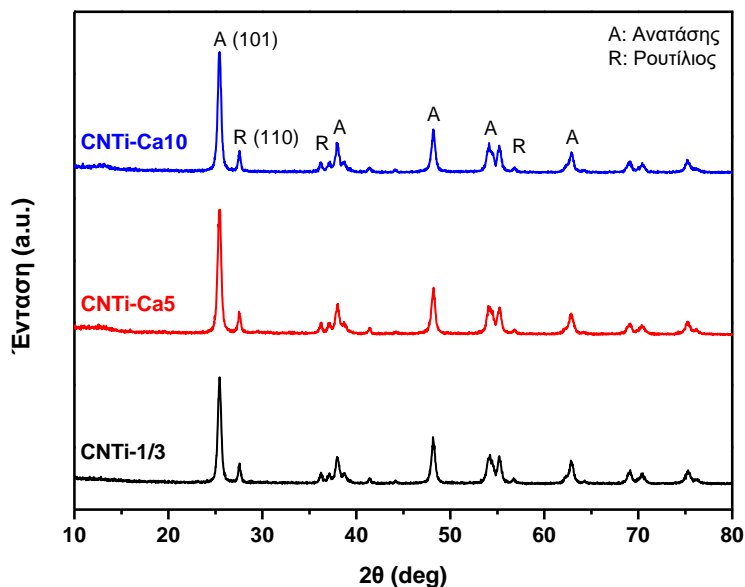
^a NHE σε pH 7.

6.1.5. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ τροποποιημένες με Ca

Στην ενότητα αυτή, μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των καινοτόμων τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της συνεργιστικής δράσης των δύο ημιαγωγών, αλλά και της παρουσίας αλκαλικών γαιών.

6.1.5.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD των τροποποιημένων ετεροδομών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.40. Σε όλα τα δείγματα διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του TiO₂ για τη φάση του ανατάση και τη φάση του ρουτιλίου. Επιπλέον χαρακτηριστικά που να οφείλονται στο g-C₃N₄ δεν εμφανίζονται, λόγω του ότι η κύρια κορυφή (002) επικαλύπτεται με την κορυφή (110) του ρουτιλίου. Αυτό αποδίδεται στη χαμηλή τελική περιεκτικότητα (Πίνακας 6.5) των τροποποιημένων ετεροδομών σε g-C₃N₄ [166], καθώς και στο χαμηλό βαθμό κρυστάλλωσής του λόγω της παρουσίας TiO₂ κατά τη σύνθεση [233]. Όμοια, δεν παρατηρούνται κορυφές που να υποδεικνύουν την παρουσία Ca σε οποιαδήποτε μορφή.



Σχήμα 6.1.40. Διαγράμματα XRD των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

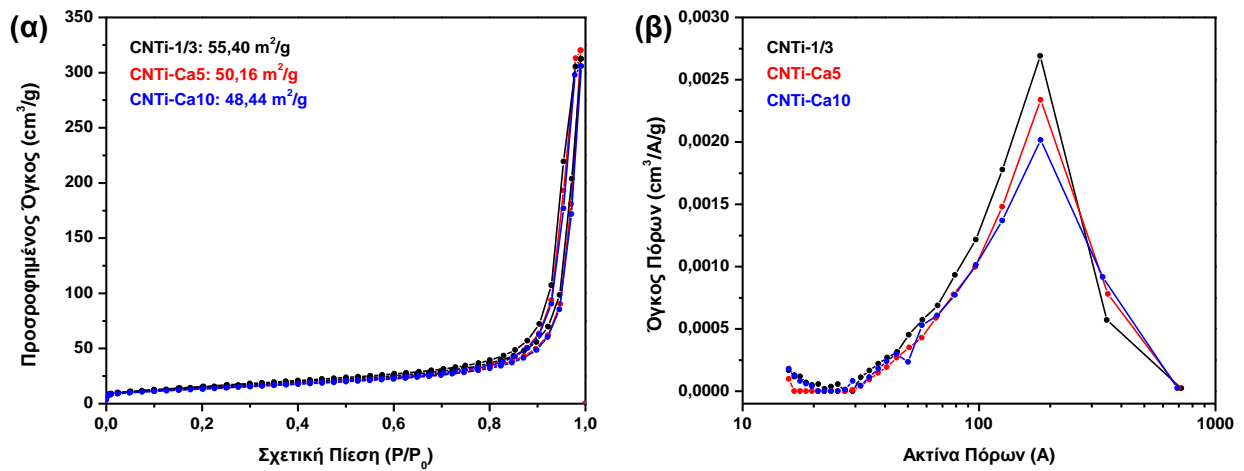
Τέλος, δεν υπάρχουν αλλαγές στις θέσεις, τις εντάσεις και τα πλάτη των χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης του TiO_2 , κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι η τροποποίηση παρουσία $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ και ο *in situ* σχηματισμός $g\text{-C}_3\text{N}_4$ δεν έχουν σημαντική επιρροή στη δομή και το κρυσταλλικό μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 [233].

6.1.5.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

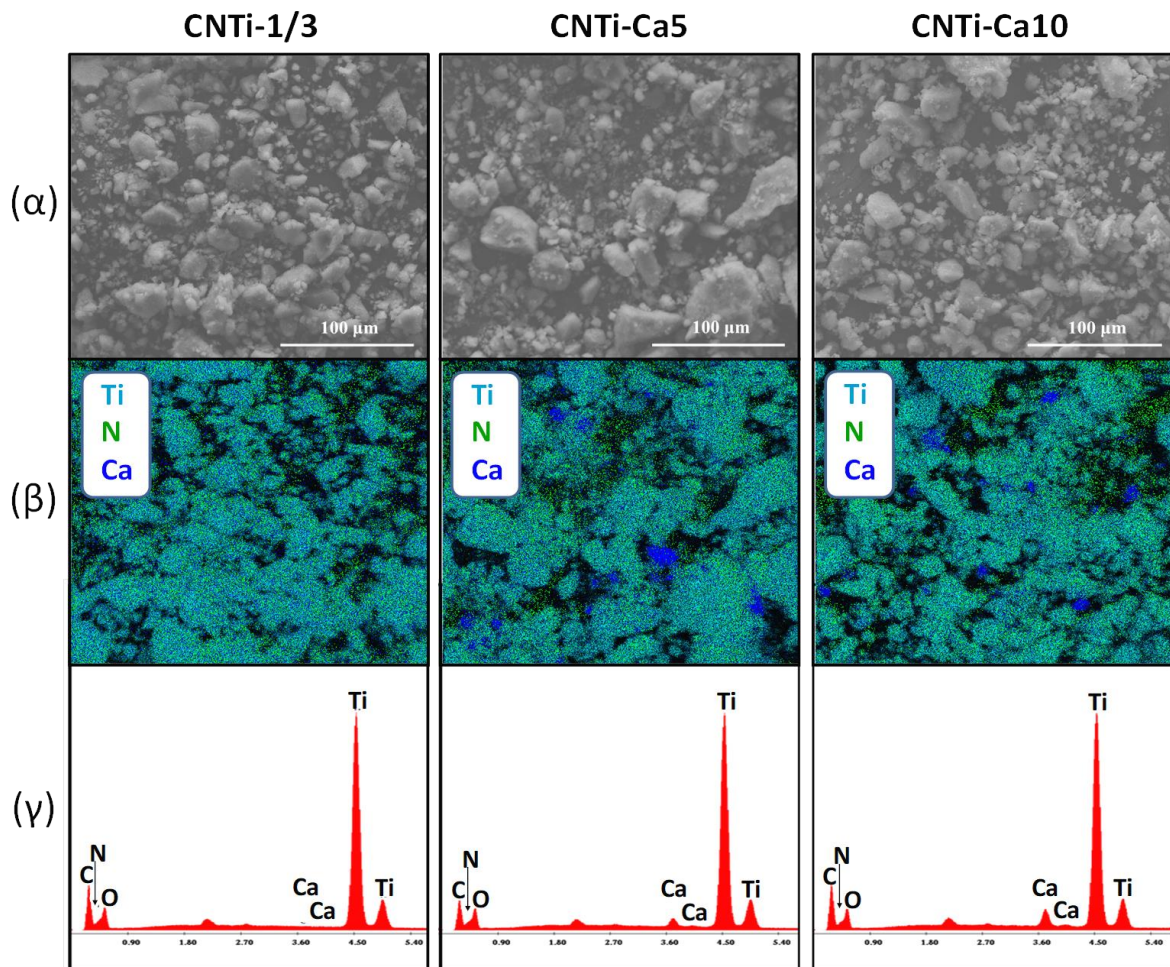
Οι ισόθερμες καμπύλες BET και οι κατανομές μεγέθους πόρων BJH των τροποποιημένων ετεροδομών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.41. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης των ισόθερμων τύπου IV, με την ειδική επιφάνεια να είναι στα $55,40 \text{ m}^2/\text{g}$, $50,16 \text{ m}^2/\text{g}$ και $48,44 \text{ m}^2/\text{g}$ για τα δείγματα CNTi-1/3, CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται, η τροποποίηση με $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ προκάλεσε ελάττωση της ειδικής επιφάνειας, κάτι που θεωρητικά μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς τους. Τέλος, τα δείγματα εμφάνισαν κατανομές BJH όμοιες με του TiO_2 , με κύριο χαρακτηριστικό τους μεγάλους πόρους μέσης ακτίνας $\sim 175 \text{ \AA}$ (διάμετρος: 35 nm).

Η παρουσία και η κατανομή του στοιχείου Ca στα δείγματα, μελετήθηκε με ανάλυση EDS (Σχήμα 6.1.42). Όπως ήταν αναμενόμενο, ενώ το δείγμα CNTi-1/3 δεν παρουσιάζει ίχνη Ca, η ποσότητά του στα δείγματα CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10 αυξάνεται αναλόγως (Σχήμα 6.1.42.γ). Επιπλέον, η χαρτογράφηση των στοιχείων Ti, N και Ca για τα δείγματα απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1.42.β. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι δύο ημιαγωγοί $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 (που αντιπροσωπεύονται αντίστοιχα από τα στοιχεία Ti και N) είναι ομοιόμορφα

κατανομημένοι, ενώ το στοιχείο Ca φαίνεται να διαμορφώνει μεγαλύτερα συσσωματώματα ομοιογενούς διεσπαρμένα μέσα στο σύνθετο υλικό.



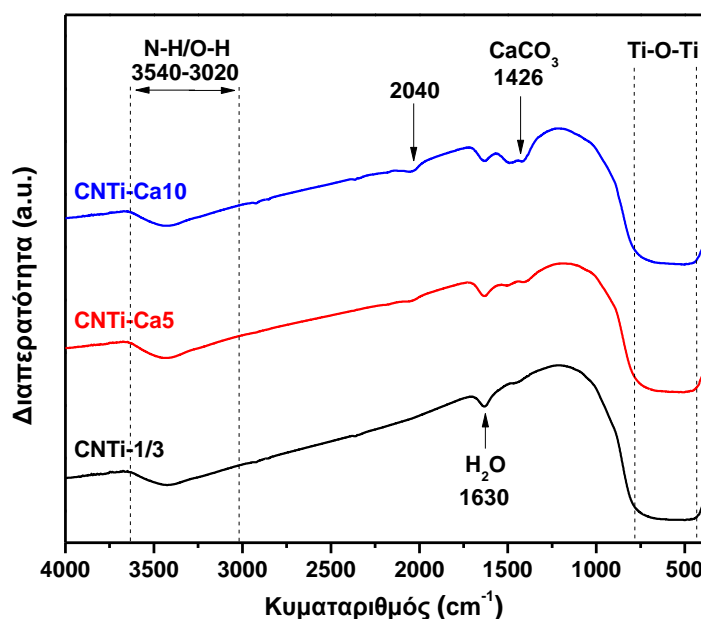
Σχήμα 6.1.41. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.



Σχήμα 6.1.42. Μικρογραφίες SEM (α), στοιχειακή χαρτογράφηση EDS (β) και φάσματα EDS (γ) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.

6.1.5.3. Χημική δομή και σύσταση

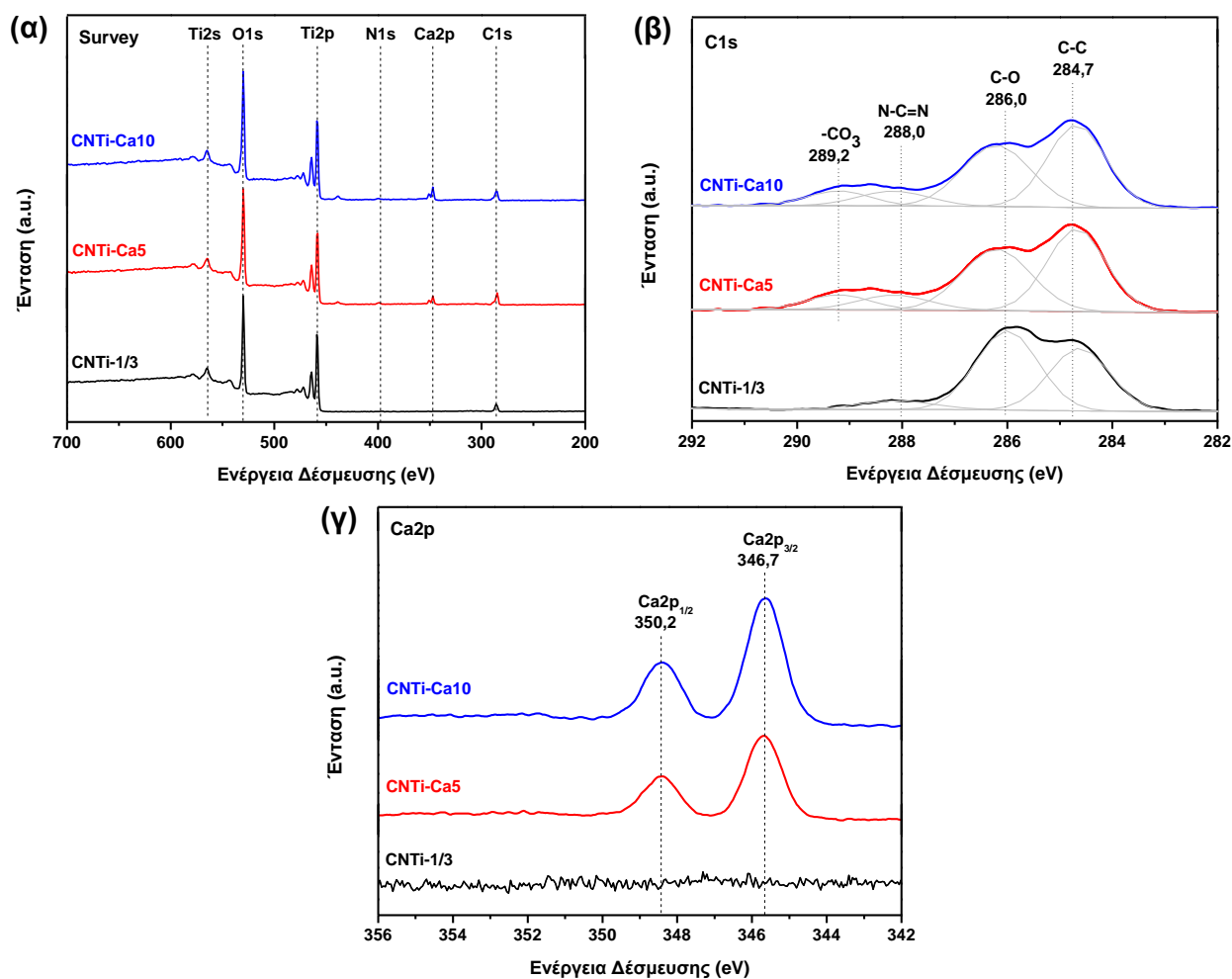
Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.43. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κορυφή στα 3540 cm^{-1} - 3020 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης N-H των εναπομεινάντων αμινομάδων καθώς και σε ομάδες -OH, ενώ η κορυφή στα 1630 cm^{-1} αποκαλύπτει την παρουσία μοριακού H_2O . Η πλατιά κορυφή στα $400 - 700\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών Ti-O-Ti και είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό των φασμάτων, καθώς το TiO_2 αποτελεί τον κύριο όγκο των σύνθετων υλικών. Μετά την τροποποίηση παρουσία $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, η κορυφή που αποδίδεται στο CaCO_3 εμφανίζεται στα 1426 cm^{-1} , ενώ σταδιακά εμφανίζεται και η κορυφή στα 2040 cm^{-1} που οφείλεται σε ενώσεις αζώτου με πολλαπλούς δεσμούς, όπως κυανίδια, κυαναμίδια ή κυανικά άλατα. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 6.1.2.3 και υποδεικνύουν τη φάση στην οποία βρίσκεται το Ca μετά τη σύνθεση. Ακόμη, πρέπει να σημειωθεί ότι στις τροποποιημένες ετεροδομές, η ένταση των κορυφών που αναφέρονται στο CaCO_3 ενισχύθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.1.43. Φάσματα FT-IR των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

Η επιφανειακή χημική σύσταση των δειγμάτων και η παρουσία CaCO_3 μελετήθηκαν με ανάλυση XPS (Σχήμα 6.1.44). Το στοιχείο από τα οποία αποτελούνται τα TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ και CaCO_3 δηλαδή Ti, O, C, N και Ca, ανιχνεύονται στις τροποποιημένες ετεροδομές. Αν και μικρές, οι χαρακτηριστικές κορυφές N1s και C1s καθώς και η διπλή κορυφή Ca2p μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα ευρείας σάρωσης (Σχήμα 6.1.44.α). Το φάσμα C1s του

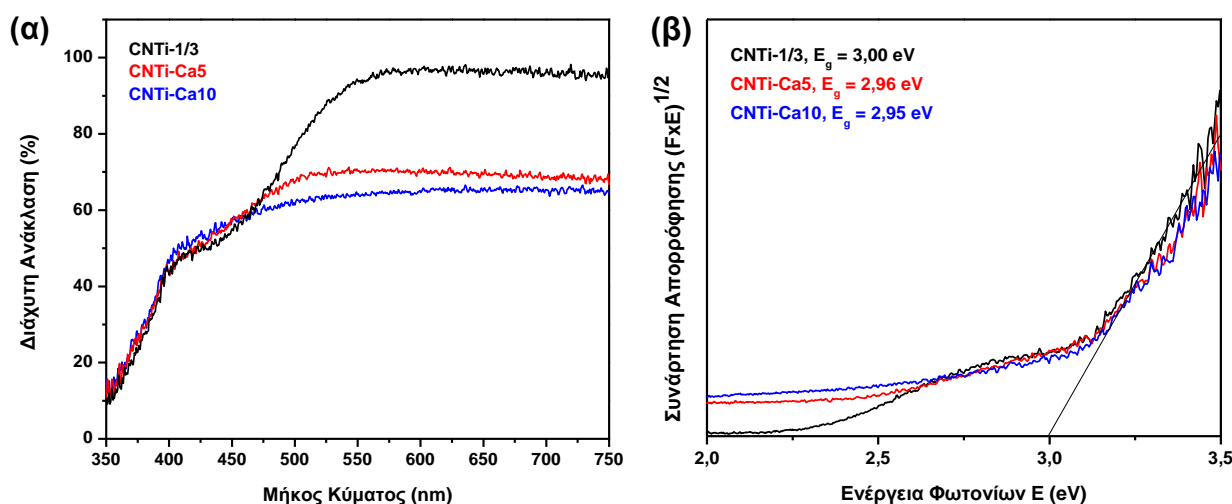
δείγματος CNTi-1/3, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1.44.β, αποτελείται από τρεις κύριες κορυφές στα 288,0 eV, 286,0 eV και 284,7 eV. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στον sp^2 άνθρακα των ομάδων N-C=N, η δεύτερη στους δεσμούς C-O της επιφάνειας του εμπορικού TiO₂, ενώ η τρίτη στον sp^2 άνθρακα του δεσμού C-C ή/και σε τυχαίο υδρογονάνθρακα από το όργανο XPS [237, 238]. Στα τροποποιημένα δείγματα CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10, εκτός από τις προαναφερθείσες κορυφές εμφανίζεται μια ακόμη κορυφή στα 289,2 eV, η οποία συνδέεται με τους άνθρακες των ομάδων -CO₃ [204]. Η παρουσία του Ca επιβεβαιώνεται περαιτέρω από τα φάσματα Ca2p που απεικονίζονται στο Σχήμα 6.1.44.γ. Ενώ το δείγμα CNTi-1/3 δεν εμφανίζει κανένα σήμα, δύο έντονες κορυφές στα 350,2 eV και 346,7 eV είναι ορατές στα φάσματα των δειγμάτων CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10 οι οποίες αναγνωρίζονται ως Ca2p_{1/2} και Ca2p_{3/2}, αντίστοιχα. Η ενέργεια δέσμευσης του Ca2p_{3/2} αντιστοιχεί στο πολύμορφο του ασβεστίτη, επιβεβαιώνοντας έτσι το σχηματισμό CaCO₃ [204].



Σχήμα 6.1.44. Φάσματα XPS των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂: (α) Survey, (β) C1s και (γ) Ca2p.

6.1.5.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα φάσματα της διάχυτης ανάκλασης UV-vis και το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), υπολογισμένο με τη μέθοδο Kubelka-Munk (Εξίσωση 5.16), παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.45. Τα αποτελέσματα για τα προσδιορισμένα E_g των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Το E_g του δείγματος CNTi-1/3 προσδιορίστηκε στα 3,00 eV, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός (~413 nm) λόγω της παρουσίας του g-C₃N₄. Όπως παρατηρείται, η τροποποίηση παρουσία Ca(CH₃COO)₂ οδήγησε σε μικρή μείωση του E_g , στα 2,96 eV και 2,95 eV για τα δείγματα CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10, αντίστοιχα. Τα παραπάνω ευρήματα δείχνουν τη σύνθετη φύση των τροποποιημένων υλικών, ενώ η ικανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος (~420 nm) τα καθιστά κατάλληλα για φωτοκατάλυση υπό ορατό φως [239, 240].



Σχήμα 6.1.45. Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.

Στον Πίνακα 6.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.

Πίνακας 6.5. Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) και εκατοστιαία σύσταση των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.

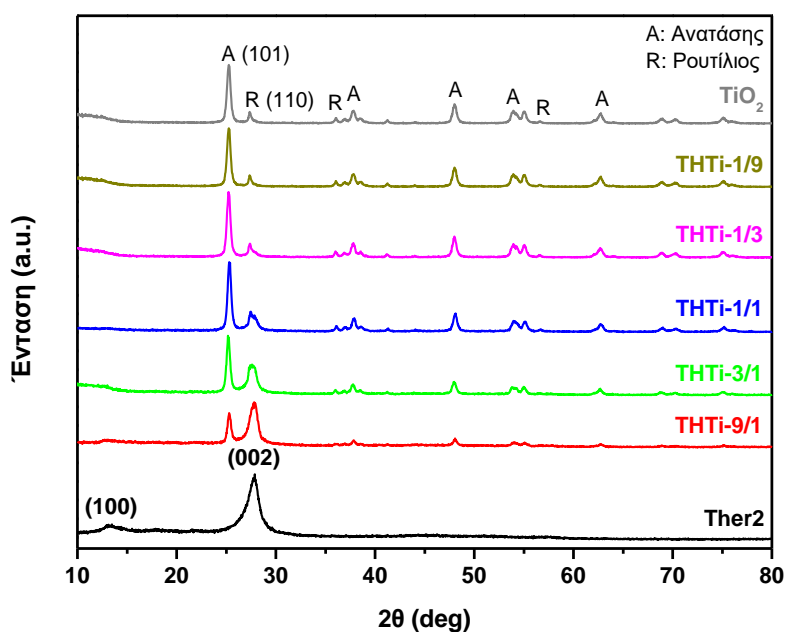
Δείγμα	SSA (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	E_g (eV)	Σύσταση (%)		
				g-C ₃ N ₄	TiO ₂	CaCO ₃
CNTi-1/3	55,40	4,83×10 ⁻¹	3,00	12,65	87,35	-
CNTi-Ca5	50,16	4,95×10 ⁻¹	2,96	12,97	81,65	5,38
CNTi-Ca10	48,44	4,73×10 ⁻¹	2,95	9,98	80,15	9,87

6.1.6. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄

Στην ενότητα αυτή, μελετώνται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.

6.1.6.1. Κρυσταλλική δομή

Τα διαγράμματα XRD των τροποποιημένων ετεροδομών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.46. Σε όλα τα σύνθετα υλικά παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του TiO₂ για τη φάση του ανατάση και τη φάση του ρουτίλιου. Επίσης, σε αντίθεση με τις ετεροδομές όπου η σύνθεση του g-C₃N₄ έγινε *in situ*, μπορεί να διακριθεί και η χαρακτηριστική κορυφή του επιπέδου (002) στις 27,6° η οποία αποδίδεται στη διαστρωματική διάταξη των αρωματικών δακτυλίων. Παρόλα αυτά, είναι ευδιάκριτη κυρίως στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα αποφλοιωμένου g-C₃N₄ (THTi-9/1, THTi-3/1 και THTi-1/1), καθώς η έντασή της ελαττώνεται όσο η αναλογία g-C₃N₄/TiO₂ μειώνεται.

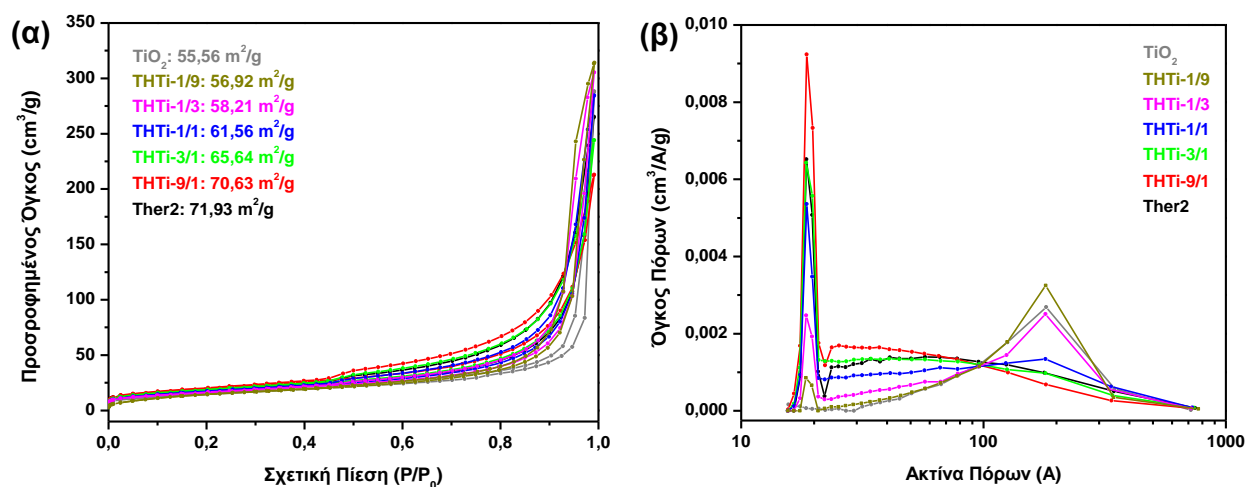


Σχήμα 6.1.46. Διαγράμματα XRD των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.

6.1.6.2. Ειδική επιφάνεια και μορφολογία

Οι ισόθερμες καμπύλες BET και οι κατανομές μεγέθους πόρων BJH παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.47. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν χαρακτηριστικούς βρόχους υστέρησης των ισόθερμων τύπου IV (Σχήμα 6.1.47.α), με την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων να κυμαίνεται από 55,56 m²/g για το TiO₂ έως 71,93 m²/g για το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ (Ther2). Οι

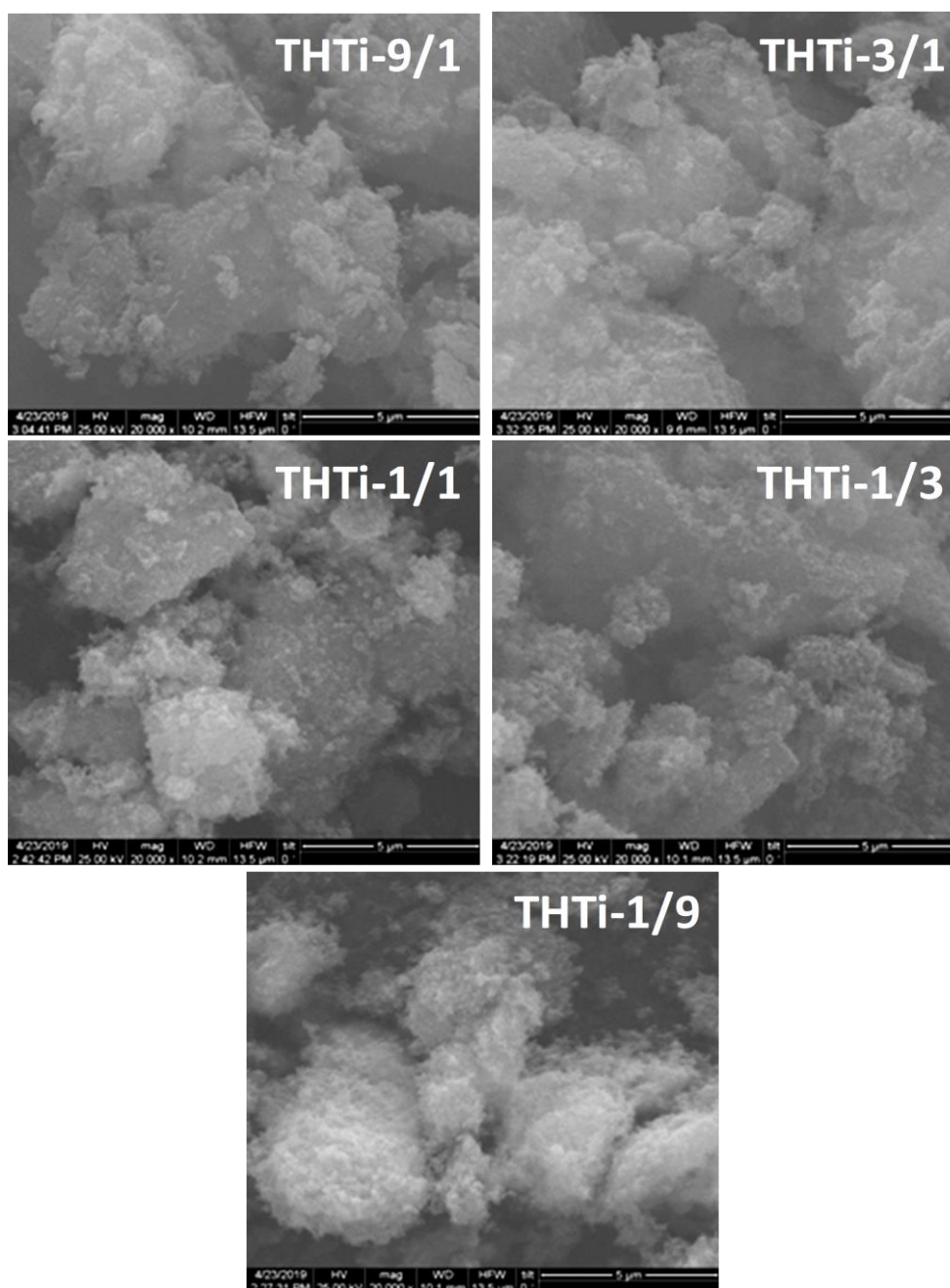
παρασκευασμένες ετεροδομές εμφάνισαν ενδιάμεσες τιμές ειδικής επιφάνειας εξαρτώμενες και πάλι από την αναλογία $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.



Σχήμα 6.1.47. Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης-εκρόφησης N_2 (α) και κατανομή μεγέθους των πόρων (β) των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$, καθώς και των Ther2 και TiO_2 .

Όσον αφορά την κατανομή των πόρων (Σχήμα 6.1.47.β), οι ετεροδομές με υψηλή περιεκτικότητα αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (δείγματα THTi-9/1, THTi-3/1 και THTi-1/1) έδειξαν κυρίως μικροπορώδη κατανομή με πόρους ακτίνας $\sim 20 \text{ \AA}$ (διάμετρος: 4 nm), ενώ αντίθετα εκείνες με υψηλή περιεκτικότητα TiO_2 (δείγματα THTi-1/3 και THTi-1/9) εμφάνισαν μεγάλους πόρους με μέση ακτίνα στα $\sim 175 \text{ \AA}$ (διάμετρος: 35 nm).

Οι μικρογραφίες SEM των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.48. Όπως παρατηρείται, στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κυριαρχεί η οργανωμένη φυλλώδης μορφολογία που χαρακτηρίζει τα συγκεκριμένα υλικά. Τα σωματίδια του TiO_2 φαίνεται να είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στην επιφάνεια των φύλλων $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα TiO_2 τα σωματίδια αυτά δημιουργούν όλο και περισσότερα συσσωματώματα, τα οποία καλύπτουν σχεδόν όλη την επιφάνεια του $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

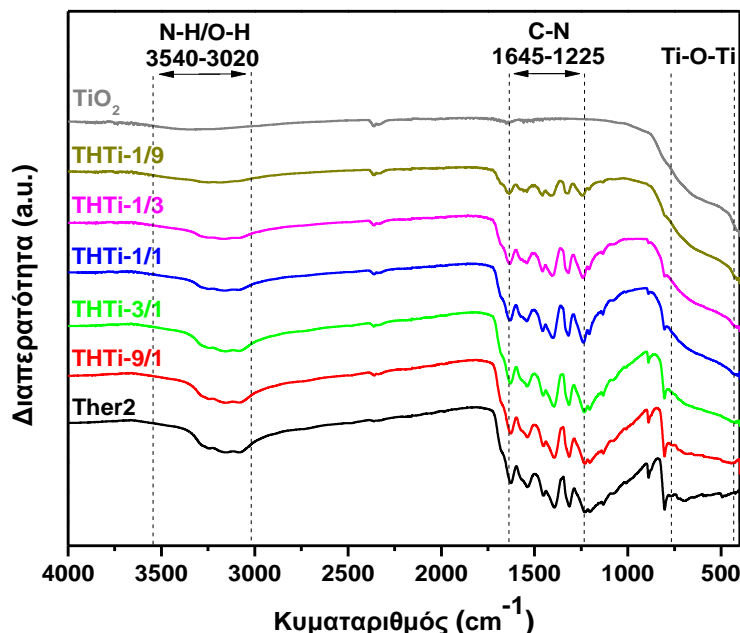


Σχήμα 6.1.48. Μικρογραφίες SEM των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

6.1.6.3. Χημική δομή και σύσταση

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT-IR παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.49. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ διακρίνονται στα 3540 cm^{-1} - 3020 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} - 1225 cm^{-1} και 805 cm^{-1} . Όπως αναμενόταν, η ένταση των κορυφών αυτών ελαττώνεται καθώς η αναλογία $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ και συνεπώς η περιεκτικότητα αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μειώνονται. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών Ti-O-Ti, που υποδηλώνουν την παρουσία του TiO_2 , φαίνονται με την πλατιά κορυφή στα 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} . Αντίστοιχα, η έντασή της αυξάνεται όσο η αναλογία $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ μειώνεται λόγω της αυξανόμενης

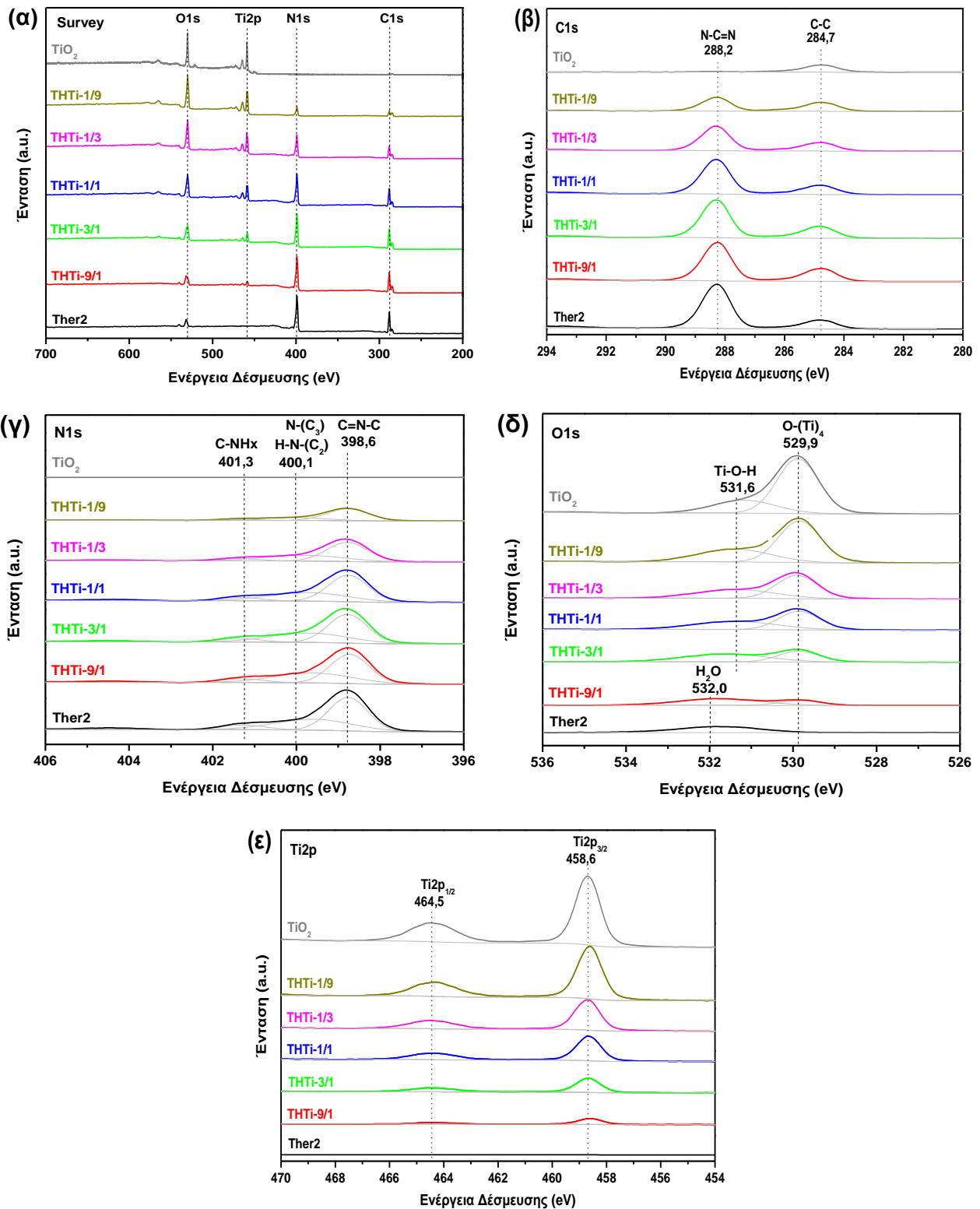
περιεκτικότητας σε TiO_2 . Η ύπαρξη όλων των προαναφερθέντων κορυφών στα φάσματα των ετεροδομών και η μεταβολή της σχετικής έντασής τους ανάλογα με την περιεκτικότητα σε $\text{g-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 , υποδεικνύει την επιτυχή σύζευξη των δύο ημιαγωγών.



Σχήμα 6.1.49. Φάσματα FT-IR των ετεροδομών $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$, καθώς και των Ther2 και TiO_2 .

Τα φάσματα XPS των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.50. Τα φάσματα ευρείας σάρωσης που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.50.α, φανερώνουν πως οι ετεροδομές περιέχουν άνθρακα, άζωτο, τιτάνιο και οξυγόνο. Τα φάσματα C1s (Σχήμα 6.1.50.β) αποτελούνται από δύο κορυφές στα 288,2 eV και 284,7 eV, που αποδίδονται στον sp^2 άνθρακα των ομάδων N-C=N και στον sp^2 άνθρακα του δεσμού C-C ή/και σε τυχαίο υδρογονάνθρακα από το όργανο XPS, αντίστοιχα. Στα φάσματα N1s (Σχήμα 6.1.50.γ) διακρίνονται τρεις κορυφές, στα 398,6 eV, 400,1 eV και 401,3 eV που αντιστοιχούν στο sp^2 άζωτο των δακτυλίων τριαζίνης (C=N-C), στο sp^3 τριτοταγές άζωτο των ομάδων N-(C)_3 και H-N-(C)_2 και στις εναπομένουσες αμινομάδες (C-NH_x) στο πλέγμα του θερμικά αποφλοιωμένου $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Τα φάσματα O1s που φαίνονται στο Σχήμα 6.1.50.δ, αποτελούνται από δύο κορυφές στα 529,9 eV και 531,6 eV. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στις ομάδες O-(Ti)_4 υποδεικνύοντας το δεσμό μεταξύ Ti^{4+} και O^{2-} , ενώ η δεύτερη οφείλεται στους δεσμούς Ti-O-H λόγω του προσροφημένου στην επιφάνεια οξυγόνου. Η ένταση των κορυφών αυτών ελαττώνεται όσο η περιεκτικότητα σε TiO_2 μειώνεται, ενώ δεν εμφανίζονται καθόλου στο δείγμα Ther2. Στα φάσματα Ti2p (Σχήμα 6.1.50.ε) παρατηρούνται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ και $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ του TiO_2 , στα 458,6 eV και 464,5 eV,

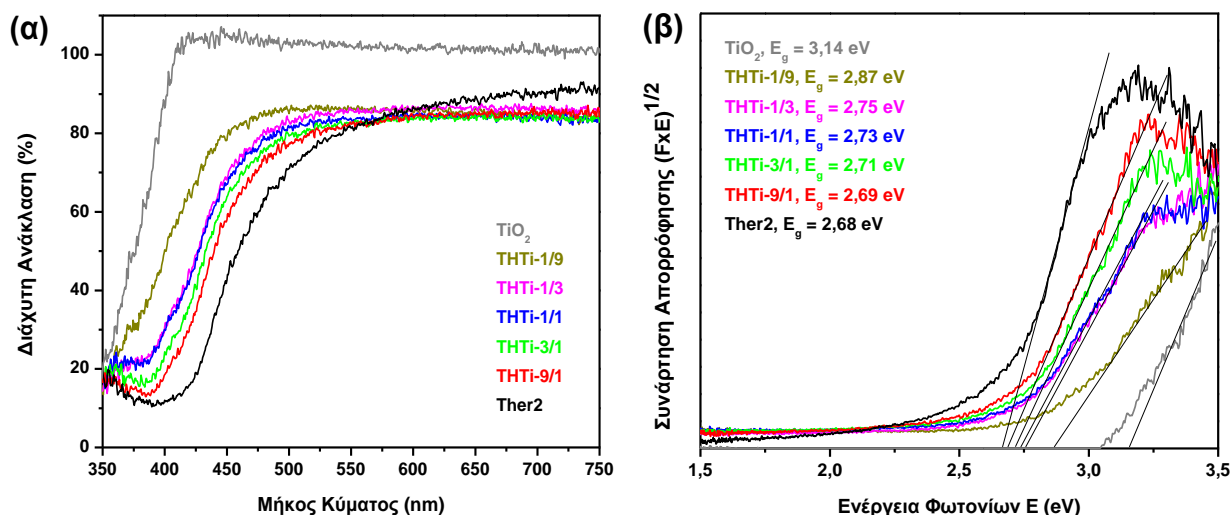
αντίστοιχα. Όπως αναμενόταν οι κορυφές αυτές δεν εμφανίστηκαν στο δείγμα Ther2, καθώς δεν περιέχει TiO_2 .



Σχήμα 6.1.50. Φάσματα XPS των ετεροδομών $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$, καθώς και των Ther2 και TiO_2 : (α) Survey, (β) C 1s, (γ) N 1s, (δ) O 1s και (ε) Ti 2p.

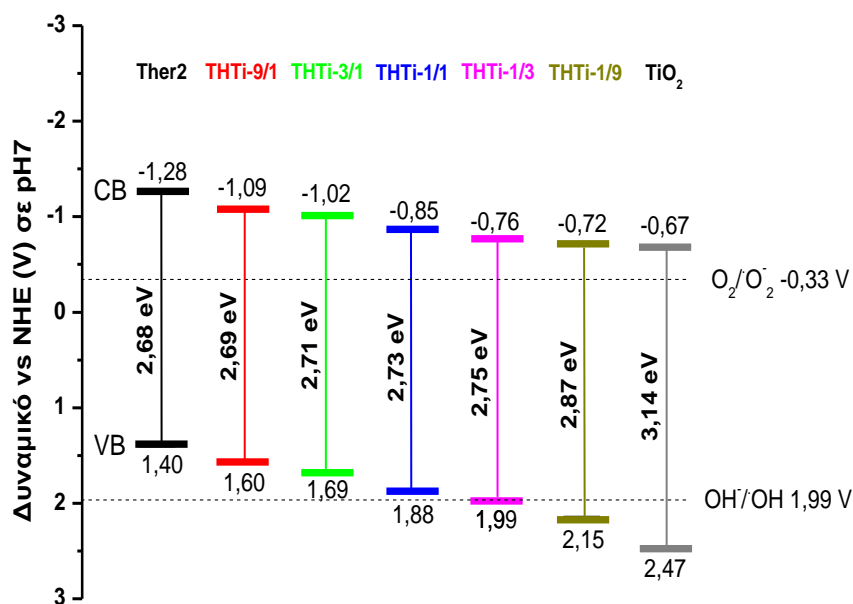
6.1.6.4. Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα φάσματα της διάχυτης ανάκλασης UV-vis και το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.51. Από τις γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (Σχήμα 6.1.51.β), προκύπτει ότι το E_g των δειγμάτων αλλάζει σταδιακά από 2,68 eV για το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ σε 3,14 eV για το TiO₂.



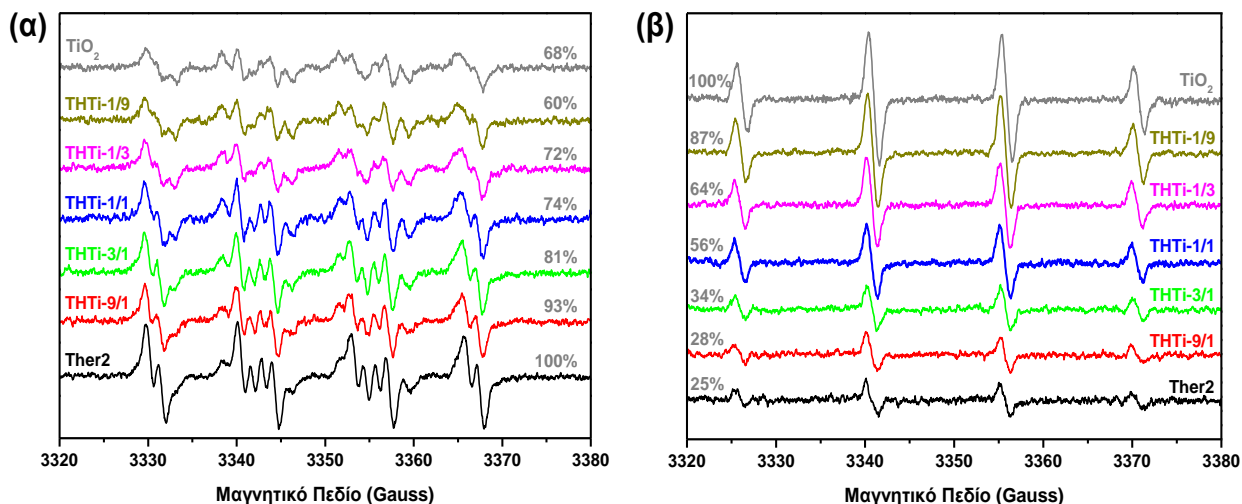
Σχήμα 6.1.51. Διάχυτη ανάκλαση UV-vis (α) και γραφική παράσταση της συνάρτησης $(F \times E)^{1/2}$ προς την ενέργεια των φωτονίων (β) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.

Όπως και στο Κεφάλαιο 6.1.4, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποτελέσματα υπολογισμού των δυναμικών της ζώνης αγωγιμότητας (CB) και σθένους (VB), τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 6.1.52 και στον Πίνακα 6.6. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO₂ στις ετεροδομές προκαλεί σταδιακή μετατόπιση του CB σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Η μετατόπιση αυτή συνεπάγεται μείωση της αναγωγικής ικανότητας των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας για το σχηματισμό ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου O₂⁻, αφού μειώνεται η διαφορά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής O₂/O₂⁻. Ωστόσο, καθώς οι τιμές E_g αυξάνονται οι τιμές του VB μετατοπίζονται σε πιο θετικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δείγματα THTi-1/3 και THTi-1/9 να εμφανίζουν VB ίσο ή πιο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής OH⁻/•OH, με συνέπεια να είναι πλέον εφικτή η οξειδωτική δράση των οπών της ζώνης σθένους για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου •OH. Έτσι, λόγω των ευνοϊκών δυναμικών VB και CB, καθώς και του μικρού εύρους του ενεργειακού χάσματος E_g στα 2,75 eV και 2,87 eV, τα δείγματα THTi-1/3 και THTi-1/9 αναμένεται να εμφανίσουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ειδικά υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.



Σχήμα 6.1.52. Δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φασμάτων EPR. Όπως και προηγουμένως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με παγίδα spin DMPO (Σχήμα 6.1.53). Παρόλα αυτά, εξαιτίας της σύνθετης φύσης των υλικών, επιλέχθηκε η διεξαγωγή των πειραμάτων τόσο σε ακετονιτρίλιο όσο και σε νερό. Στην πρώτη περίπτωση, η ακτινοβολία των υλικών με ορατό φως προκαλεί διαχωρισμό των φορτίων όπου οι οπές της ζώνης σθένους δεσμεύονται από το ακετονιτρίλιο, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας αντιδρούν με το O₂ δίνοντας ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου O₂^{•-}. Στη δεύτερη περίπτωση, το υδατικό περιβάλλον επιτρέπει την αντίδραση των οπών με τα ιόντα υδροξειδίου OH⁻ δίνοντας ρίζες υδροξυλίου •OH. Παρουσία ακετονιτρίλιου λοιπόν (Σχήμα 6.1.53.α), το μεγαλύτερο σχηματισμό O₂^{•-} έδειξε το δείγμα Ther2, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο αφού διαθέτει το πιο αρνητικό CB. Για τα υπόλοιπα δείγματα, όσο μειώνεται η διαφορά με το δυναμικό οξειδοαναγωγής O₂/O₂^{•-} τόσο μειώνεται η αναγωγική ικανότητα των ηλεκτρονίων και άρα ο σχηματισμός O₂^{•-}. Παρουσία νερού (Σχήμα 6.1.53.β), το μεγαλύτερο σχηματισμό OH⁻ έδειξε το TiO₂, αφού εμφανίζει το πιο θετικό VB. Αντίστοιχα, η μείωση της διαφοράς με το δυναμικό οξειδοαναγωγής OH⁻/•OH οδηγεί σε μειωμένη οξειδωτική ικανότητα των οπών και επομένως σχηματισμό OH⁻. Χαρακτηριστικά, παρατηρείται κατακόρυφη πτώση για τα δείγματα THTi-1/1, THTi-3/1, THTi-9/1 και Ther2, τα οποία κατά σειρά εμφανίζουν VB λιγότερο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής OH⁻/•OH.



Σχήμα 6.1.53. Φάσματα EPR για τον προσδιορισμό των δραστικών προϊόντων προσθήκης του DMPO έπειτα από ακτινοβολήση των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$, καθώς και των Ther2 και TiO_2 σε ακετονιτρίλιο (α) και νερό (β).

Συνολικά, τα αποτελέσματα των φασμάτων EPR έδειξαν ότι δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ευνοούν αντιδράσεις οι οποίες εξαρτώνται από τις δραστικές ρίζες $\text{O}_2^{\bullet-}$, ενώ αντίθετα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε TiO_2 ευνοούν αντιδράσεις οι οποίες εξαρτώνται από τις δραστικές ρίζες $\cdot\text{OH}$. Παρόλα αυτά, ανάλογα με τη φύση των ρύπων και των αντιδράσεων, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλες ιδιότητες του φωτοκαταλύτη, όπως τα επιφανειακά χαρακτηριστικά, η ειδική επιφάνεια, το εύρος ενεργειακού χάσματος κτλ.

Στον Πίνακα 6.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, καθώς και των Ther2 και TiO₂.

Πίνακας 6.6. Ειδική επιφάνεια (SSA), συνολικός όγκος των πόρων (V_p), εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), δυναμικό των ζωνών σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CB) των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄, του Ther2 και του TiO₂.

Δείγμα	SSA (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	E _g (eV)	Δυναμικό ζωνών (V) ^a	
				VB	CB
Ther2	71,93	4,10×10 ⁻¹	2,68	1,40	-1,28
THTi-9/1	70,63	3,29×10 ⁻¹	2,69	1,60	-1,09
THTi-3/1	65,64	3,77×10 ⁻¹	2,71	1,69	-1,02
THTi-1/1	61,56	4,40×10 ⁻¹	2,73	1,88	-0,85
THTi-1/3	58,21	4,72×10 ⁻¹	2,75	1,99	-0,76
THTi-1/9	56,92	4,85×10 ⁻¹	2,87	2,15	-0,72
TiO ₂	55,56	4,46×10 ⁻¹	3,14	2,47	-0,67

^a NHE σε pH 7.

6.1.7. Σύνοψη των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού

Η θερμοκρασία πολυσυμπύκνωσης της μελαμίνης κατά τη σύνθεση του bulk g-C₃N₄ αποδείχθηκε πως είναι εξαιρετικής σημασίας για τις ιδιότητες του φωτοκαταλύτη. Σύμφωνα με την ανάλυση XRD, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500 °C η πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης είναι ατελής, με αποτέλεσμα τα τελικά υλικά να αποτελούνται κυρίως από melem και τα παράγωγα αυτού. Η επεξεργασία άνω των 500 °C οδηγεί στη δημιουργία και την επέκταση του πλέγματος τρι-s-τριαζινών του g-C₃N₄. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις XRD και FT-IR έδειξαν ότι η χαρακτηριστική για το g-C₃N₄ κρυσταλλική δομή και χημική σύσταση επιτυγχάνεται στους 550 °C. Όταν η θερμοκρασία επεξεργασίας αυξάνεται περαιτέρω, παρατηρείται μεγάλη απώλεια βάρους η οποία με βάση τη θερμική ανάλυση σχετίζεται με την αποσύνθεση του g-C₃N₄. Τα υλικά έδειξαν αρκετά μικρή ειδική επιφάνεια, από 5,16 m²/g για το δείγμα CN-450 έως 30,30 m²/g για το CN-650, με αποτέλεσμα να αναμένεται εξίσου χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Η τροποποίηση του g-C₃N₄ με άλατα αλκαλικών γαιών Mg, Ca και Ba, οδήγησε στη δημιουργία σύνθετων υλικών που περιέχουν MgO, CaCO₃ και BaCO₃, αντίστοιχα. Η

ανάλυση EDS φανέρωσε ότι τα CaCO_3 και BaCO_3 είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στο $\text{g-C}_3\text{N}_4$ σε σχέση με το MgO , κάτι το οποίο ενδέχεται να επηρεάσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών. Επίσης, η φασματοσκοπία UV-vis έδειξε σημαντική μείωση του εύρους του ενεργειακού χάσματος των υλικών μετά την τροποποίηση, ανάλογη με το μέγεθος και την αρχική ποσότητα της αλκαλικής γαίας, με τη μικρότερη τιμή στα 2,30 eV να καταγράφεται για το δείγμα CN-Ba10. Η αλλαγή αυτή σχετίζεται με επιπλέον ενεργειακά επίπεδα τα οποία δημιουργούνται από τις δομικές μεταβολές του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ κατά την τροποποίηση. Ο σχηματισμός των ενώσεων αλκαλικών γαιών στη δομή του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ αναμένεται να ενισχύσει την προσρόφηση των αέριων ρύπων και να βοηθήσει στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνσή τους.

Εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια επιτεύχθηκε με τη χημική και τη θερμική αποφλοιώση του $\text{g-C}_3\text{N}_4$, με τα αποτελέσματα BET να αποδεικνύουν αύξηση από 9,64 m^2/g για το CN-550 έως και 134,42 m^2/g για το δείγμα Chem3. Οι μετρήσεις BJH έδειξαν σημαντική διαφορά στο πορώδες που επιτυγχάνεται με τις δύο μεθόδους, με το χημικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$ να εμφανίζει πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου. Η φασματοσκοπία EPR έδειξε επίσης ότι κατά την ακτινοβολήση το χημικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$ παρουσιάζει αυξημένο ποσοστό σχηματιζόμενων δραστικών ριζών $\text{O}_2^{\bullet-}$ σε σχέση με το θερμικά αποφλοιωμένο. Παράλληλα, η χημική αποφλοιώση οδήγησε στη δημιουργία επιφανειακών ομάδων C=O και C-OH, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης/οξειδωσίας του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ κατά την επεξεργασία με H_2SO_4 . Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των υλικών αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Εμπορικό TiO_2 P25 χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή ετεροδομών $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Η παρουσία των δύο ημιαγωγών καταγράφηκε με τις μικρογραφίες SEM και τα φάσματα FT-IR, ενώ η ανάλυση TEM έδειξε αποτελεσματική επαφή μεταξύ τους κάτι το οποίο κρίνεται απαραίτητο για την επίτευξη συνεργιστικής δράσης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η αναλογία μεταξύ των δύο ημιαγωγών επηρεάζει σημαντικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος και τη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) έδειξαν ότι το δείγμα CNTi-1/3 εμφανίζει δυναμικό της ζώνης σθένους θετικότερο (+2,15 eV vs NHE) από το δυναμικό οξειδοαναγωγής $\text{OH}^{\bullet}/\cdot\text{OH}$ (+1,99 eV vs NHE) με συνέπεια να καθίσταται εφικτή η οξειδωτική δράση των οπών για την παραγωγή ριζών $\cdot\text{OH}$. Οι ευνοϊκές θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας αναμένεται να ενισχύουν το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη αξιοποίησή τους στις αντιδράσεις οξειδωσίας των ρύπων.

Το δείγμα CNTi-1/3 τροποποιήθηκε περαιτέρω με οξικό άλας ασβεστίου, αποσκοπώντας στον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα από αέριους ρύπους NO_x. Τα φάσματα FT-IR και XPS επιβεβαίωσαν το σχηματισμό CaCO₃, το οποίο σύμφωνα με την ανάλυση EDS βρίσκεται ομοιογενώς διεσπαρμένο στις τροποποιημένες ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂. Παρόλα αυτά, οι ετεροδομές δεν έδειξαν αξιοσημείωτες μεταβολές στην ειδική επιφάνεια και το εύρος του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το CNTi-1/3. Έτσι, τα νέα φωτοκαταλυτικά υλικά με κατάλληλη αναλογία των δύο ημιαγωγών διατηρούν την ευνοϊκή θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, την οποία συνδυάζουν με ενισχυμένη δυνατότητα προσρόφησης των αέριων ρύπων μέσω του σχηματισμένου CaCO₃.

Το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ (δείγμα Ther2) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂. Η παρουσία των δύο ημιαγωγών επιβεβαιώθηκε με τα διαγράμματα XRD και τα φάσματα FT-IR, ενώ οι μικρογραφίες SEM φανέρωσαν την ομοιόμορφη ανάμειξη και επαφή των δύο ημιαγωγών. Διαπιστώθηκε ότι η αναλογία μεταξύ τους επηρεάζει σημαντικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος (από 2,69 eV για το THTi-9/1 έως 2,87 eV για το THTi-1/9) και τη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Το εύρημα αυτό ενισχύθηκε με τα φάσματα EPR που έδειξαν διαφορετικό ποσοστό σχηματισμού ριζών O₂^{•-} και OH⁻ μεταξύ των δειγμάτων. Η απουσία ατελειών και λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών και η συνεργιστική δράση μεταξύ των δύο ημιαγωγών αναμένεται να είναι σημαντικοί παράγοντες κατά τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂.

6.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών

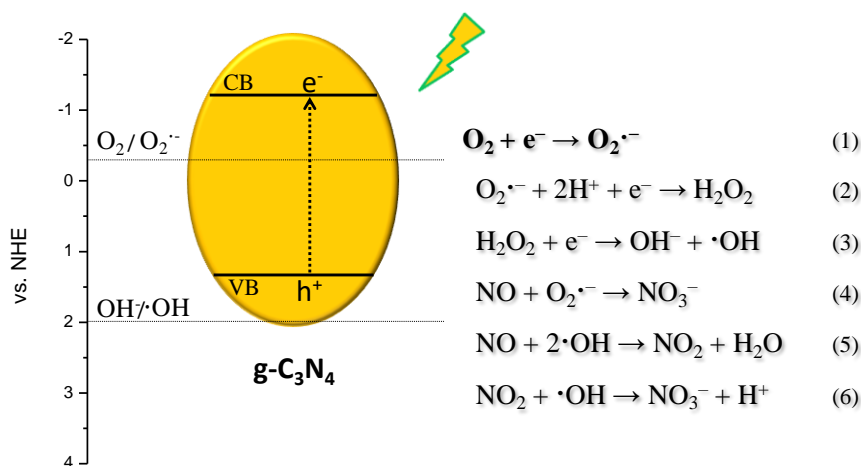
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν. Συγκεκριμένα, τα υλικά μελετήθηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x και τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂. Οι πειραματικές διατάξεις, οι συνθήκες μέτρησης, καθώς και οι μηχανισμοί των αντιδράσεων περιγράφησαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.2.

6.2.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των αέριων ρύπων NO_x ανά ομάδα υλικών. Παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των ρύπων, καθώς και συγκεντρωτικά ραβδογράμματα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.

6.2.1.1. g-C₃N₄ παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Τα παρασκευασμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες δείγματα g-C₃N₄ μελετήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την οξείδωση του NO παράγεται NO₂ το οποίο είναι εξαιρετικά τοξικό. Για το λόγο αυτό, στις καμπύλες και τα ραβδογράμματα που παρουσιάζονται απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του NO, του NO₂, αλλά και το σύνολο αυτών (NO_x).

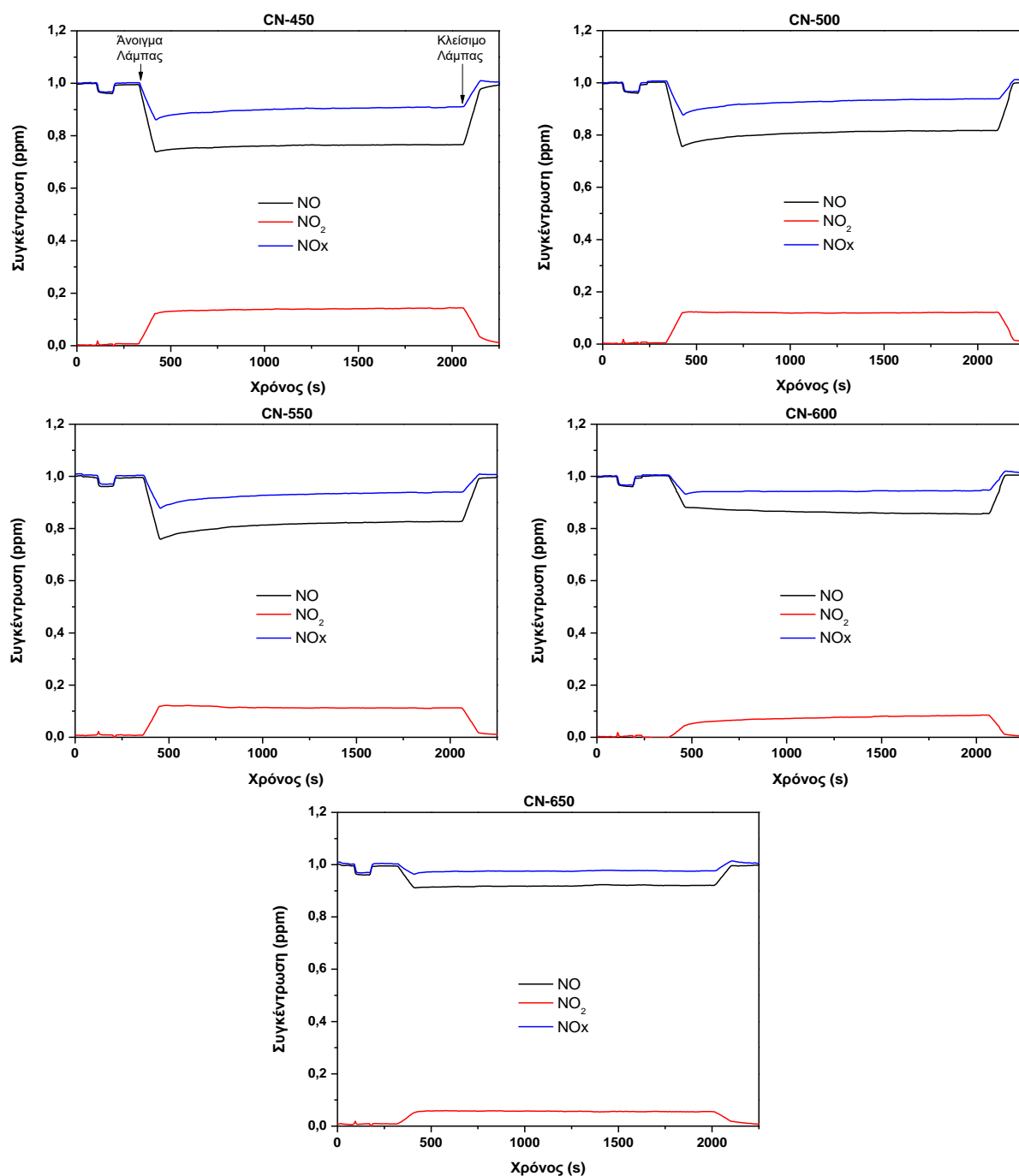


Σχήμα 6.2.1. Αντιδράσεις οξείδωσης των NO_x στην επιφάνεια του g-C₃N₄.

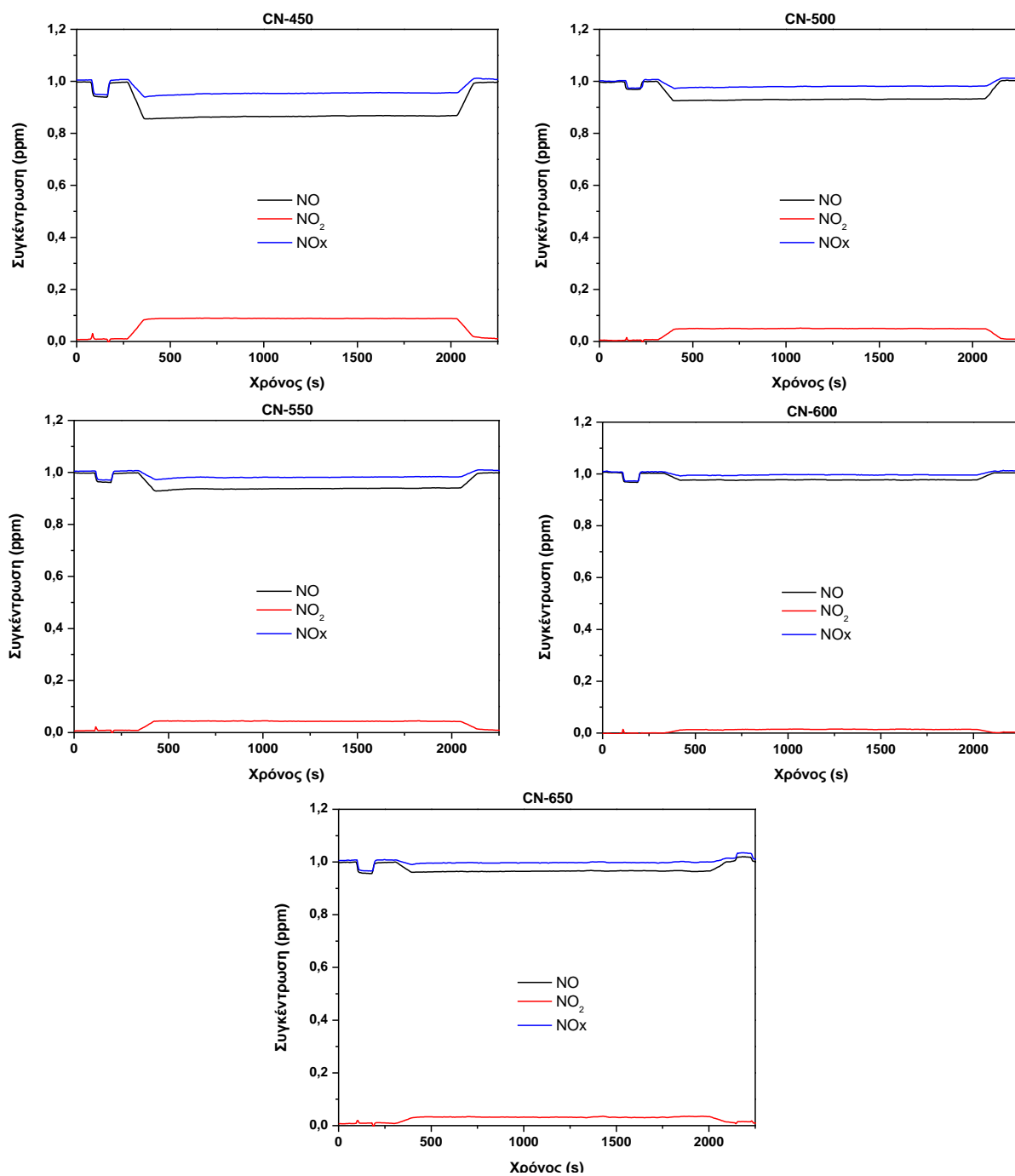
Όπως προέκυψε από τα φάσματα EIS και EPR, μετά από ακτινοβολία το g-C₃N₄ καθίσταται δραστικό μέσω των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας (Σχήμα 6.2.1) τα οποία αντιδρούν με το O₂ σχηματίζοντας ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου O₂^{•-} (Αντίδραση 1). Οι ρίζες αυτές συμμετέχουν είτε άμεσα (Αντίδραση 4) στην οξείδωση του NO σε NO₃⁻

[241, 242], είτε έμμεσα σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$ (Αντιδράσεις 2-3) οι οποίες έπειτα συμβάλλουν στο μηχανισμό απομάκρυνσης των NO_x (Αντιδράσεις 5-6) [243, 244].

Από τις πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης (Σχήματα 6.2.2 και 6.2.3), φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις των αερίων παραμένουν αμετάβλητες τα πρώτα λεπτά κατά τα οποία δεν έχει ξεκινήσει η ακτινοβολία. Έτσι, επιβεβαιώνεται η αναγκαιότητα της ύπαρξης ακτινοβολίας προκειμένου να προχωρήσει η φωτοκαταλυτική αντίδραση.



Σχήμα 6.2.2. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO , NO_2 και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για το παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

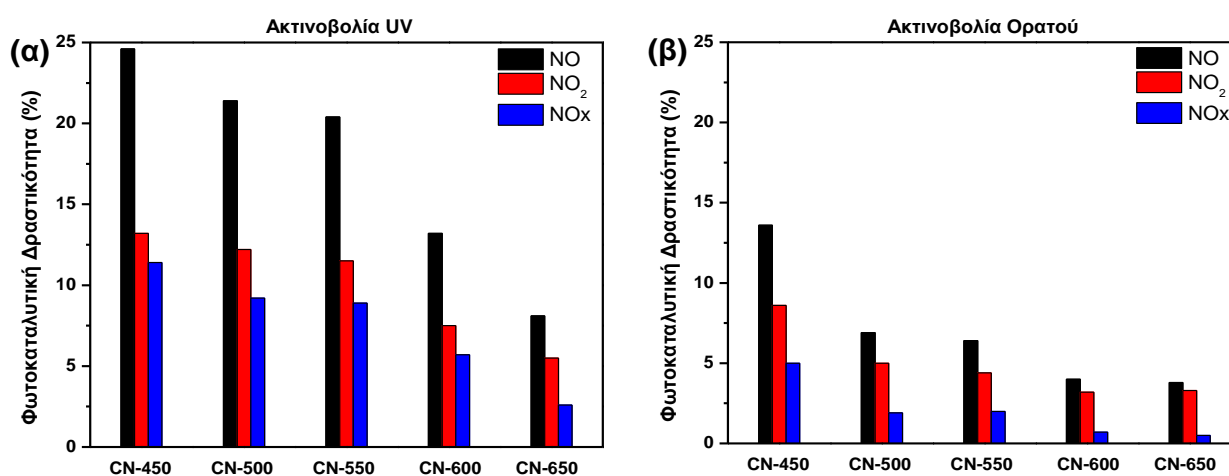


Σχήμα 6.2.3. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το παρασκευασμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄.

Υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 6.2.2) το δείγμα CN-450 έδειξε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, μειώνοντας τη συγκέντρωση NO κατά 25 %. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής η δραστηριότητα των υλικών παρουσίασε μείωση, με το δείγμα CN-550 να μειώνει τη συγκέντρωση του NO κατά 20 % και το δείγμα CN-650 να είναι ο ασθενέστερος φωτοκαταλύτης μειώνοντάς τη μόνο κατά 8 %. Η ίδια πτωτική τάση παρατηρήθηκε και υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (Σχήμα 6.2.3). Το δείγμα CN-450

παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, μειώνοντας τη συγκέντρωση του NO κατά 14 %. Συγκριτικά, το δείγμα CN-550 κατάφερε να μειώσει τη συγκέντρωση NO κατά 7 %, ενώ το δείγμα CN-650 μόνο κατά 4 %.

Η μείωση του NO, η παραγωγή του NO₂ και η συνολική απομάκρυνση των NO_x παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα ραβδογράμματα του Σχήματος 6.2.4. Όπως είναι εμφανές, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των παρασκευασμένων g-C₃N₄ δειγμάτων, δεν ακολουθεί την αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET και τη μείωση του εύρους του ενεργειακού χάσματος. Αν και οι δύο αυτές παράμετροι αναμένετο να επηρεάζουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δεν φαίνεται να είναι οι βασικοί παράγοντες στη συγκεκριμένη περίπτωση. Έτσι, η αυξημένη δραστηριότητα του δείγματος CN-450 πιθανόν να σχετίζεται με την ετεροσύζευξη που σχηματίζεται μεταξύ του melem και των παραγώγων του. Όπως φάνηκε από τα δεδομένα του χαρακτηρισμού (Κεφάλαιο 6.1.1), σε θερμοκρασία κάτω των 500 °C η διαδικασία πολυσυμπύκνωσης είναι ατελής, με τις ενδιάμεσες φάσεις melem και dimelem να συνυπάρχουν. Συνεπώς, οι διαφορετικές αυτές φάσεις αναμένεται να σχηματίζουν ετεροσύζευξη η οποία βελτιώνει το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων, ενισχύοντας τη συνολική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.



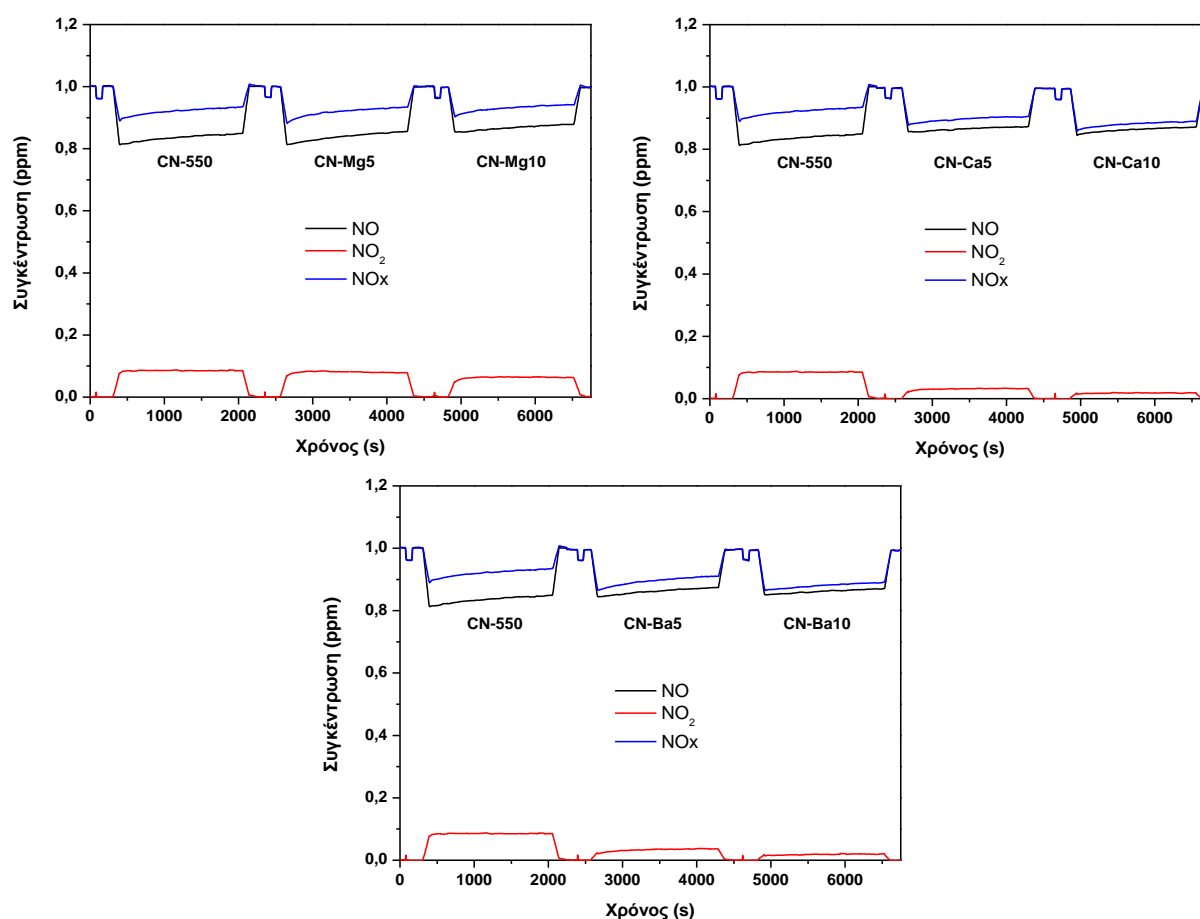
Σχήμα 6.2.4. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του παρασκευασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Κοινό χαρακτηριστικό των g-C₃N₄ δειγμάτων αποτελεί η αρκετά υψηλή παραγωγή NO₂, με αποτέλεσμα η συνολική απομάκρυνση των NO_x να είναι χαμηλή. Έτσι, δεν μπορεί να ειπωθεί, ακόμη, πως υπάρχει ουσιαστική βελτίωση της ποιότητας του αέρα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση των υλικών με αλκαλικές γαίες και τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

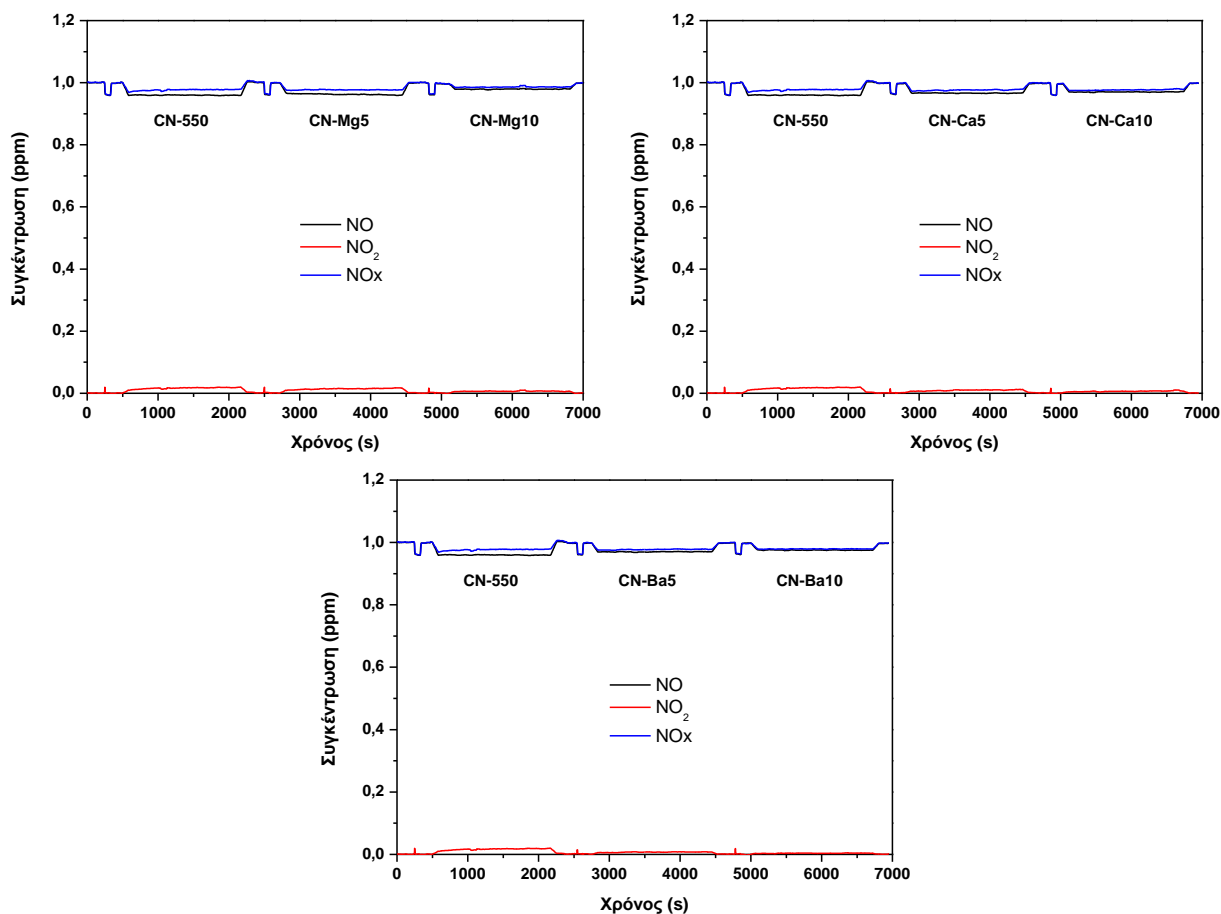
6.2.1.2. g-C₃N₄ τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba)

Τα τροποποιημένα με αλκαλικές γαίες δείγματα g-C₃N₄ μελετήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO και του NO₂ υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Επίσης, έγινε αξιολόγηση της τοξικότητας του αέρα μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, υπολογίζοντας την τιμή του δείκτη DeNO_x (Εξίσωση 5.38) για κάθε δείγμα.

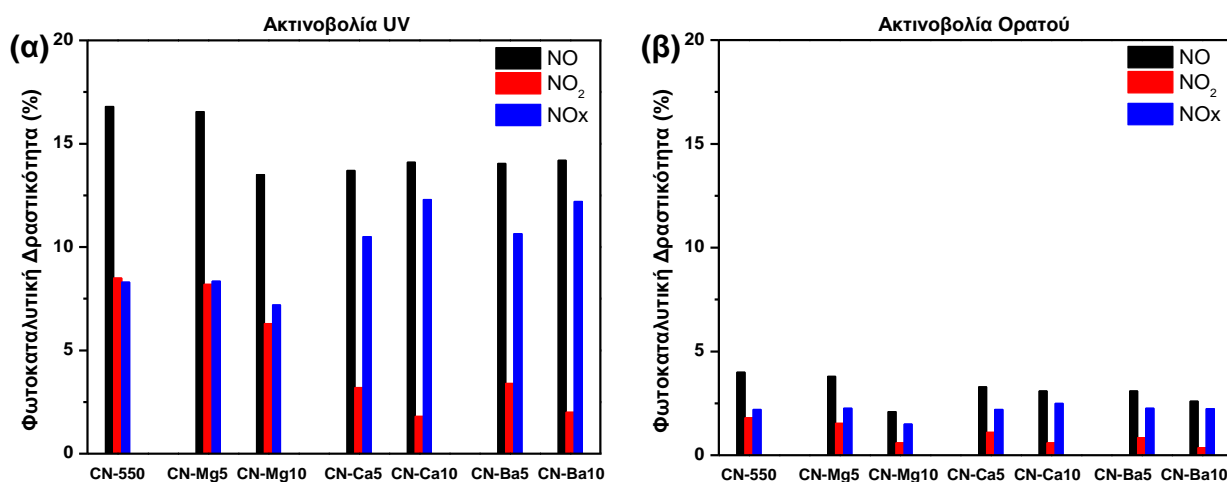
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός σε ροή NO παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.5 και 6.2.6, αντίστοιχα. Είναι αμέσως εμφανές ότι η παρουσία αλκαλικών γαιών παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των NO_x ανεξάρτητα από το είδος της ακτινοβολίας. Όσον αφορά την οξείδωση του NO, οι τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες παρουσίασαν ελαφρώς μειωμένη δραστηριότητα σε σύγκριση με το bulk g-C₃N₄, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο ότι υπάρχει λιγότερη εκτεθειμένη στην ακτινοβολία φωτοκαταλυτική επιφάνεια [136].



Σχήμα 6.2.5. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO υπό ακτινοβολία UV, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.



Σχήμα 6.2.6. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.

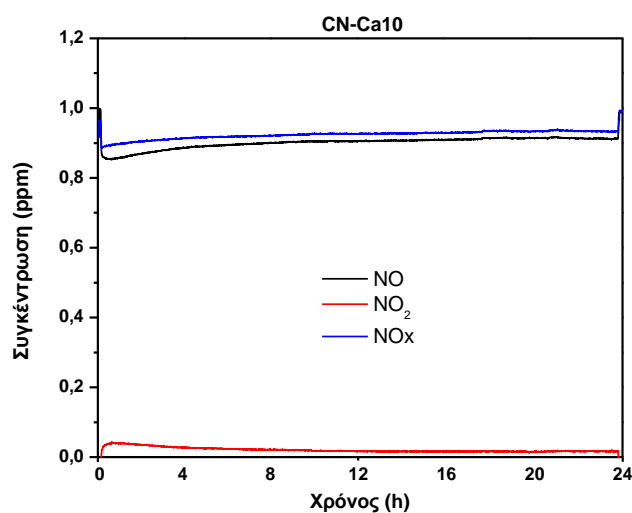


Σχήμα 6.2.7. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Ωστόσο, η συνολική απομάκρυνση των NO_x βελτιώνεται σημαντικά λόγω της εξαιρετικά χαμηλής εκπομπής NO₂. Αυτό το φαινόμενο ενισχύεται ακόμη περισσότερο με την αύξηση

της συγκέντρωσης αλκαλικών γαιών, φθάνοντας σχεδόν στο 80 % μείωση για τα δείγματα CN-Ca10 και CN-Ba10. Η τροποποίηση με οξικό άλας μαγνησίου φαίνεται να έχει πολύ μικρότερη επίπτωση στο NO₂, με το πιο δραστικό δείγμα CN-Mg10 να προκαλεί μείωση μόνο κατά 30 %. Όπως προκύπτει, η συμβολή των αλκαλικών γαιών έγκειται στην αποτελεσματική προσρόφηση των οξειδίων του αζώτου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, λόγω του βασικού χαρακτήρα του τροποποιημένου g-C₃N₄ και του όξινου χαρακτήρα των αέριων ρύπων [245].

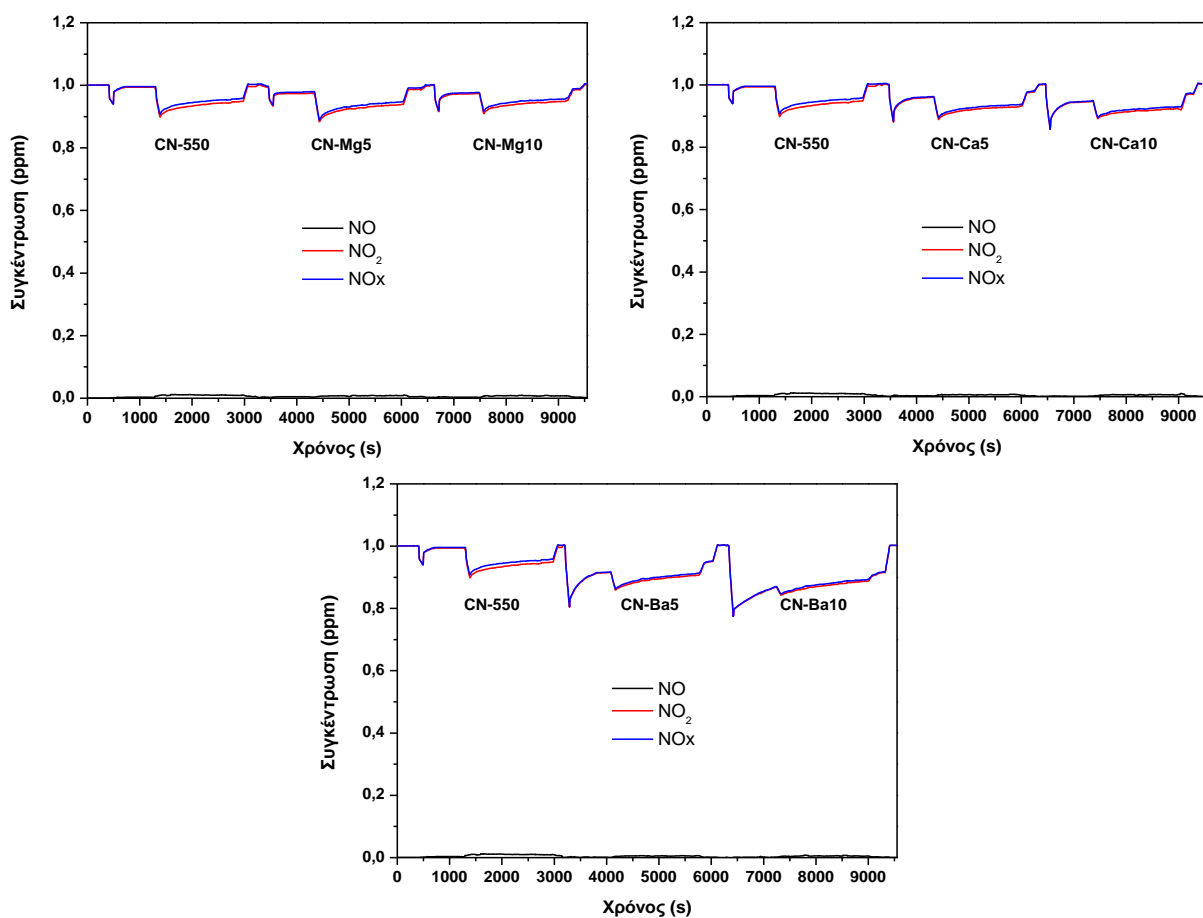
Με τη σκέψη στις πρακτικές εφαρμογές, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του δείγματος CN-Ca10 στην οξείδωση του NO εξετάστηκε υπό ακτινοβολία UV για 24 ώρες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2.8. Είναι προφανές ότι το δείγμα παρουσιάζει εξαιρετικά σταθερή συμπεριφορά κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου ακτινοβολίας, ιδιαίτερα για την εκπομπή NO₂ που παρέμεινε σημαντικά χαμηλή. Η συνολική απομάκρυνση των NO_x μειωνόταν ελαφρά τις πρώτες 5 ώρες. Στη συνέχεια, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρέμεινε αμετάβλητη μέχρι το τέλος του πειράματος. Λαμβάνοντας υπόψη το μικρό εμβαδόν των δειγμάτων (20 cm²), τα ανωτέρω αποτελέσματα είναι πολλά υποσχόμενα για την πρακτική χρήση και τη βιωσιμότητα των νέων τροποποιημένων φωτοκαταλυτών.



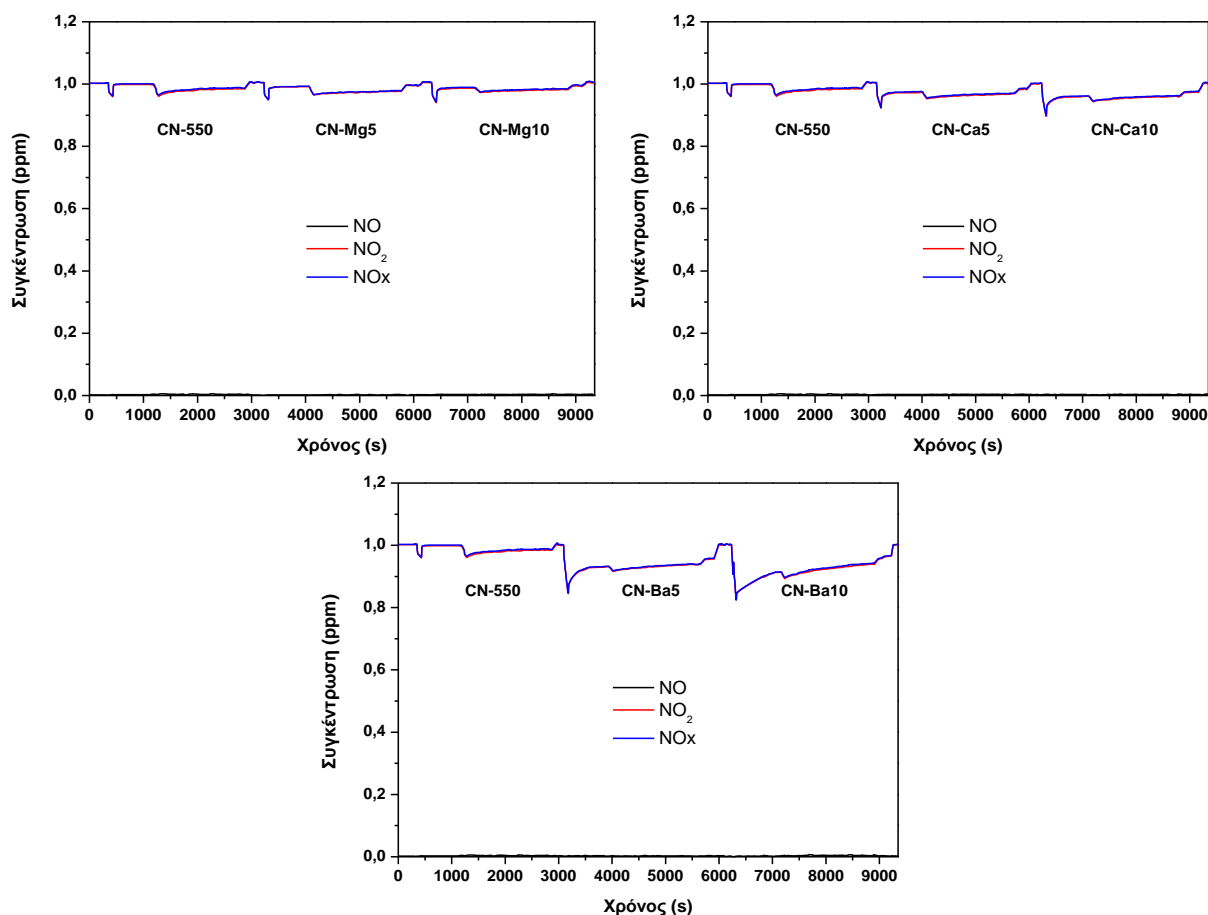
Σχήμα 6.2.8. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του δείγματος CN-Ca10 για 24 ώρες σε ροή NO υπό ακτινοβολία UV.

Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών μετρήσεων υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός σε ροή NO₂ παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.9 και 6.2.10, αντίστοιχα. Πολύ σημαντικές πληροφορίες μπορούν να αντληθούν από το τμήμα της καμπύλης συγκέντρωσης πριν την έναρξη της ακτινοβολίας. Συνήθως, η ροή του αέριου ρύπου που παρέχεται στον

αντιδραστήρα φθάνει σε ισορροπία με το δείγμα σχεδόν άμεσα, που σημαίνει ότι η συγκέντρωση του ρύπου σταθεροποιείται στο προκαθορισμένο 1 ppm. Υπό ροή NO₂, το bulk g-C₃N₄ φθάνει σε ισορροπία μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα όπως αναμενόταν, ενώ το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄ δε φθάνει σε ισορροπία για τουλάχιστον 15 λεπτά. Επιλεγμένες καμπύλες συγκέντρωσης του δείγματος CN-Ca10 που απεικονίζουν αυτήν τη διαφοροποίηση παρουσιάζονται λεπτομερέστερα στο Παράρτημα Γ, Σχήμα Π.Γ.1. Είναι προφανές ότι η παρουσία αλκαλικών γαιών έχει μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση του αερίου NO₂. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αλκαλικών γαιών, με το φαινόμενο να είναι περισσότερο έντονο για τα στοιχεία Ca και Ba. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η προσρόφηση του NO₂ δεν είναι μια απλή διαδικασία φυσικής προσρόφησης αλλά συνοδεύεται από σχηματισμό νιτρικού (HNO₃) ή/και νιτρώδους (HNO₂) οξέος [246]. Κατά την ακτινοβόληση, η συγκέντρωση του NO₂ μειώνεται απότομα στην αρχή λόγω της διαδικασίας οξείδωσης και στη συνέχεια αυξάνεται αργά λόγω της επικάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη με νιτρώδη και νιτρικά είδη.



Σχήμα 6.2.9. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO₂ υπό ακτινοβολία UV, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.

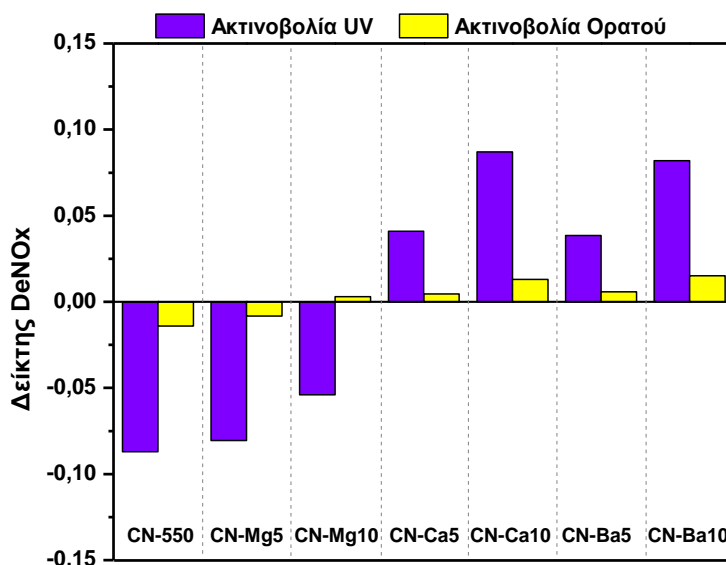


Σχήμα 6.2.10. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x, σε ροή NO₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το τροποποιημένο με αλκαλικές γαίες g-C₃N₄.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι οι τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες βελτιώνουν τη διαδικασία οξείδωσης του NO παρέχοντας τη δυνατότητα προσρόφησης του NO₂ και στη συνέχεια την περαιτέρω οξείδωση του, με αποτέλεσμα τη χαμηλή παρουσία αυτού του ενδιάμεσου προϊόντος. Μέρος του NO₂ που σχηματίζεται στα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη κατά τη διάρκεια της οξείδωσης μεταφέρεται στα άλατα των αλκαλικών γαίων (όπως CaCO₃ ή BaCO₃), όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα χημικής προσρόφησης μειώνοντας έτσι τη συνολική περιεκτικότητα του αέρα σε NO₂.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την αξιολόγηση της τοξικότητας του αέρα φαίνονται στο Σχήμα 6.2.11. Το bulk g-C₃N₄ δείχνει αρνητικό δείκτη DeNO_x τόσο υπό ακτινοβολία UV όσο και υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Μετά την τροποποίηση με οξικό άλας ασβεστίου και βαρίου, ο δείκτης γίνεται θετικός και υπό τα δύο είδη ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Η επεξεργασία με οξικό άλας μαγνησίου δε βελτίωσε σημαντικά το δείκτη DeNO_x (Εξίσωση 5.38), δεδομένου ότι μόνο το δείγμα CN-Mg10 δίνει θετική τιμή και μόνο υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Ο σχηματισμός

του CaCO_3 και του BaCO_3 φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην προσρόφηση του NO_2 , λόγω της υψηλής τους αλκαλικότητας και της αφθονίας τους στην επιφάνεια των τροποποιημένων υλικών, όπως φάνηκε στις εικόνες στοιχειακής χαρτογράφησης EDS (Σχήμα 6.1.13). Αντίθετα, η επίδραση του MgO ήταν ουσιαστικά ασήμαντη, κάτι που σχετίζεται με την ασθενή αλληλεπίδρασή του με το NO_2 [247] και την ανεπαρκή κατανομή στα τροποποιημένα υλικά.

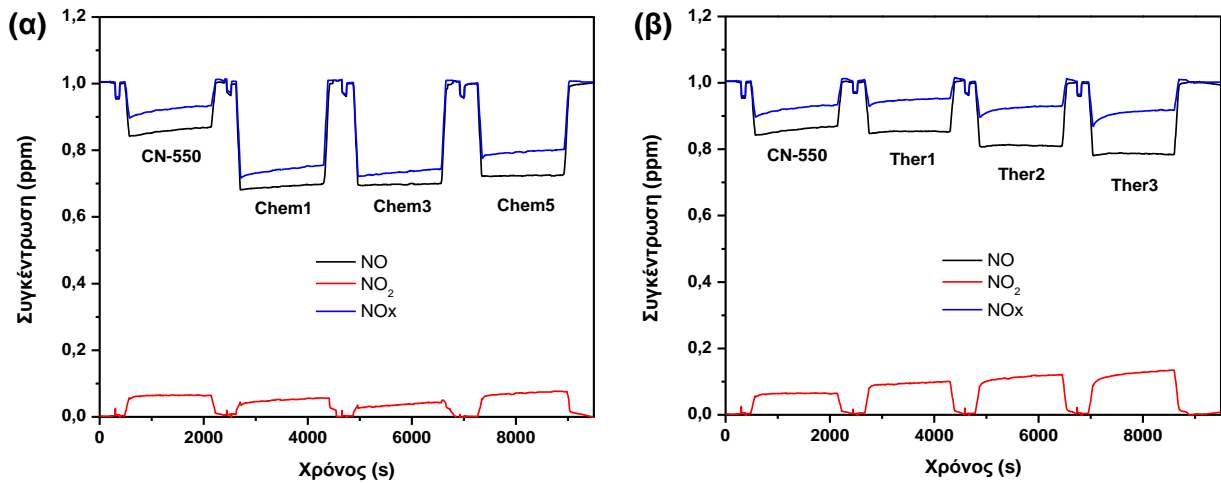


Σχήμα 6.2.11. Δείκτης DeNOx του τροποποιημένου με αλκαλικές γαίες $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

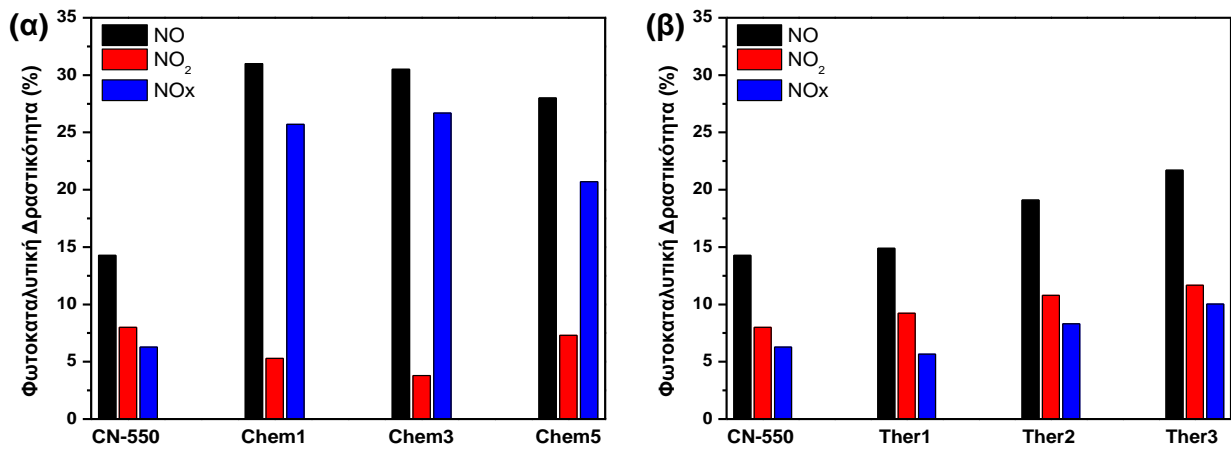
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συνολική φωτοκαταλυτική δράση των υλικών φαίνεται να είναι χαμηλή. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς το $\text{g-C}_3\text{N}_4$ στη bulk μορφή του εμφανίζει αρκετά μικρή ειδική επιφάνεια (κάτω από $10 \text{ m}^2/\text{g}$). Περαιτέρω χημική ή θερμική επεξεργασία, μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση των μορφολογικών και οπτικών ιδιοτήτων του $\text{g-C}_3\text{N}_4$ και κατά συνέπεια σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης.

6.2.1.3. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$

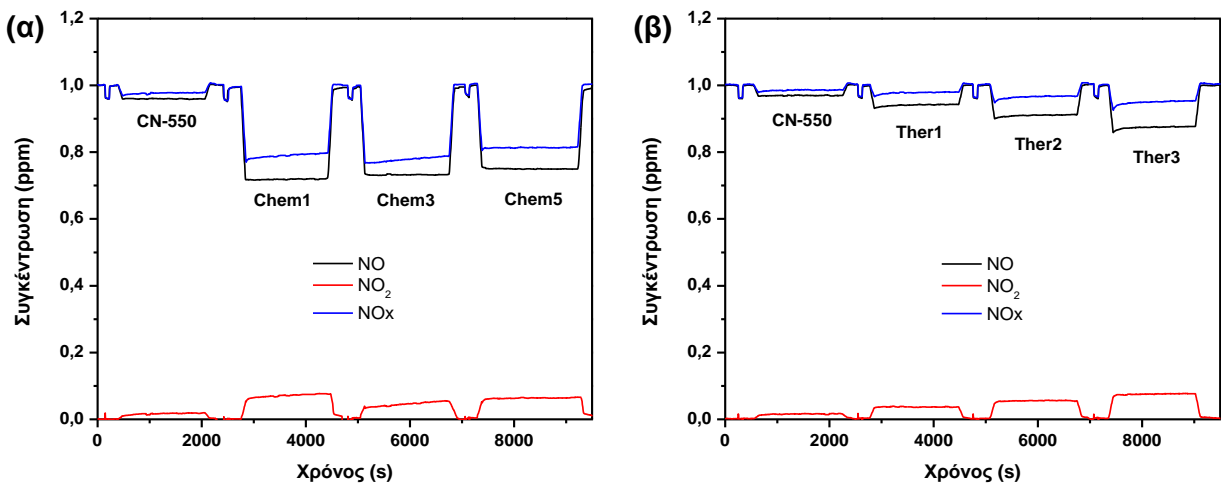
Τα χημικά και θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα $\text{g-C}_3\text{N}_4$ μελετήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.12 έως 6.2.15. Για πρακτικούς σκοπούς, εκτιμήθηκε επίσης η σταθερότητα του πιο δραστικού δείγματος (Chem3) για πέντε συνεχόμενους φωτοκαταλυτικούς κύκλους.



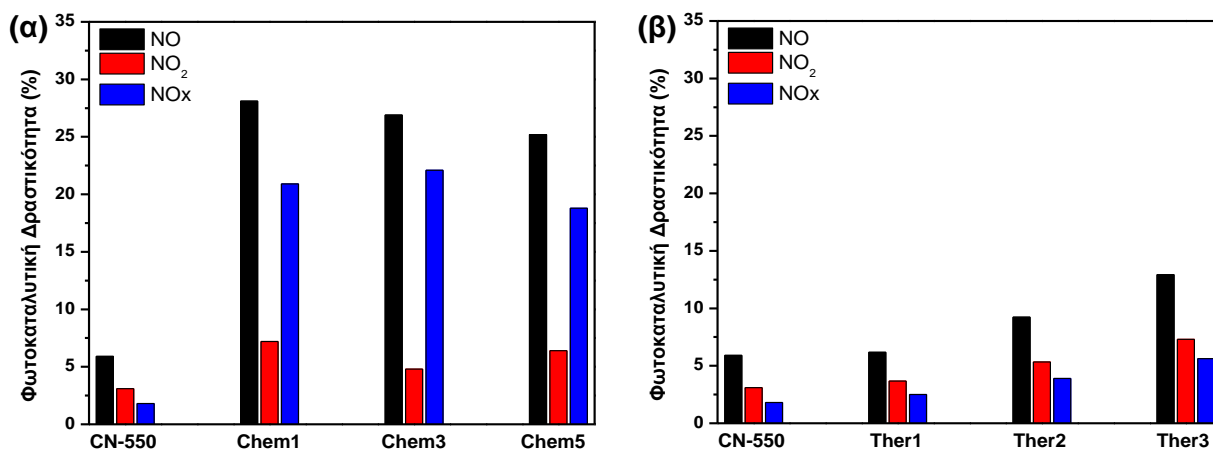
Σχήμα 6.2.12. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.



Σχήμα 6.2.13. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου g-C₃N₄ υπό ακτινοβολία UV.

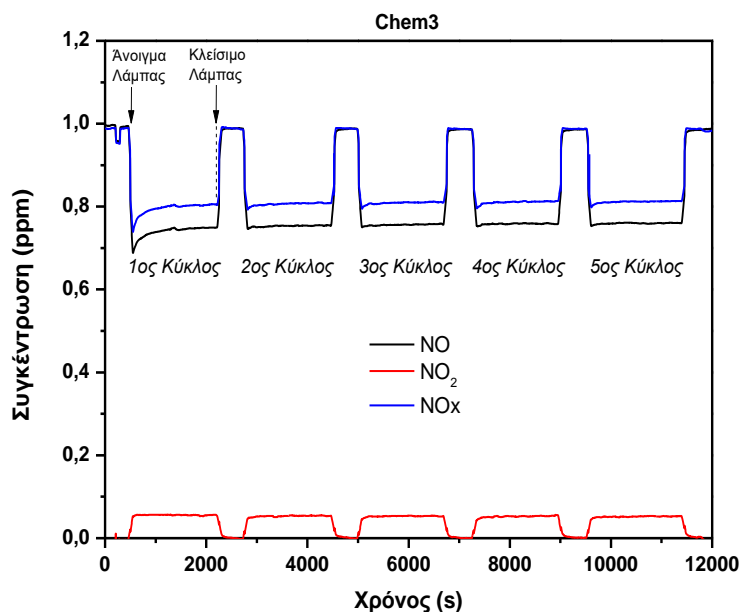


Σχήμα 6.2.14. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο g-C₃N₄.



Σχήμα 6.2.15. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Από τις πειραματικές καμπύλες προκύπτει αμέσως ότι τα αποφλοιωμένα δείγματα δείχνουν σημαντικά βελτιωμένα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα σε σύγκριση με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (SSA) που παρέχει περισσότερα ενεργά κέντρα για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και τον αυξημένο όγκο των πόρων (V_p) που διευκολύνει την πρόσβαση των ρύπων και την απομάκρυνση των προϊόντων της οξείδωσης. Μετά από τη χημική επεξεργασία, τα υλικά έδειξαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, με το δείγμα Chem1 να εμφανίζει μέχρι και εννέα φορές μεγαλύτερη οξείδωση του NO από το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Η συγκέντρωση του ενδιάμεσου εκπεμπόμενου NO_2 παρέμεινε αρκετά χαμηλή, παρέχοντας έτσι σημαντικά βελτιωμένη συνολική απομάκρυνση των NO_x , με το δείγμα Chem3 να είναι το πιο δραστικό εμφανίζοντας επιπλέον εξαιρετική σταθερότητα (Σχήμα 6.2.16). Τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα έδειξαν επίσης βελτιωμένη οξείδωση του NO, η οποία μάλιστα αυξανόταν ανάλογα με τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Μεταξύ αυτών, το δείγμα Ther3 παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Παρά το γεγονός ότι το δείγμα Ther3 έχει παρόμοια ειδική επιφάνεια (SSA) και όγκο πόρων (V_p) με το χημικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$, η συνολική του φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι σημαντικά χαμηλότερη. Για το λόγο αυτό, οι κρίσιμες παράμετροι που διέπουν τη δραστηριότητα των παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών αναζητήθηκαν περαιτέρω.



Σχήμα 6.2.16. Σταθερότητα του δείγματος Chem3 για πέντε φωτοκαταλυτικούς κύκλους υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στον σχηματισμό ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$, στο εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g), στη θέση του δυναμικού της ζώνης σθένους (VB) και στην κατανομή μεγέθους των πόρων, με τις πλέον ευνοϊκές τιμές να καταγράφονται για το χημικά αποφλοιωμένο $g-C_3N_4$. Μεταξύ αυτών, το E_g δεν μπορεί να προταθεί ως σημαντικός παράγοντας, δεδομένου ότι το διευρυμένο ενεργειακό χάσμα θα οδηγούσε θεωρητικά σε περιορισμένη απορρόφηση του ορατού μέρους του φάσματος. Επίσης, αν και βελτιωμένη μετά την αποφλοίωση, το VB παραμένει λιγότερο θετικό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής $OH^-/\cdot OH$ (Σχήμα 6.1.28) και συνεπώς οι οπές δεν μπορούν να οξειδώσουν το OH^- σε ρίζες $\cdot OH$. Κατά συνέπεια, η κατανομή μεγέθους των πόρων και ο σχηματισμός ανιοντικών ριζών υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$ θεωρούνται οι πλέον κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών. Το ευνοϊκό μέγεθος των πόρων διευκολύνει την επαφή μεταξύ του φωτοκαταλύτη και του αέριου ρύπου, ενώ οι ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$ εμπλέκονται άμεσα στην οξείδωση του NO σε NO_3^- και έμμεσα στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου $\cdot OH$ οι οποίες συμμετέχουν στο μηχανισμό απομάκρυνσης των NOx.

Συμπερασματικά, η χημική επεξεργασία οδήγησε σε αποφλοιωμένα υλικά $g-C_3N_4$ με ιδιότητες κατάλληλες για την αποτελεσματική απομάκρυνση των NOx αλλά και σταθερή συμπεριφορά.

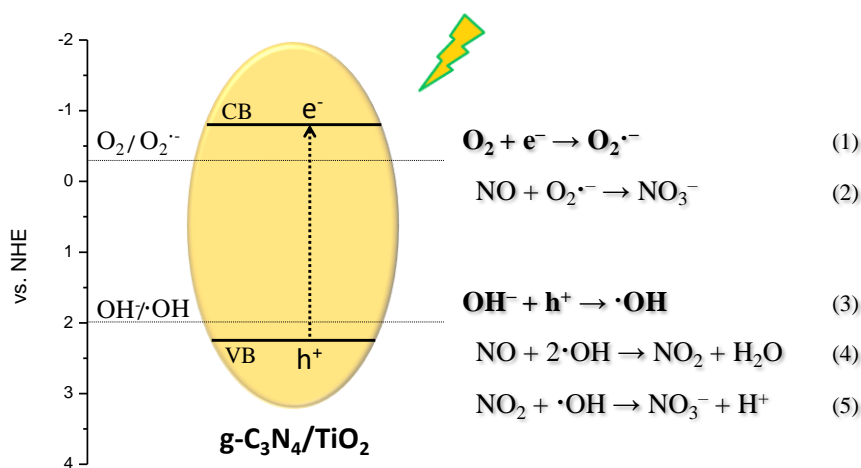
6.2.1.4. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.18 έως 6.2.20. Για καλύτερη σύγκριση παρουσιάζονται επίσης τα δείγματα CN-550 και TiO₂.

Υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 6.2.18), τα δείγματα CNTi-1/1 και CNTi-1/3 εμφάνισαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική οξειδωση του NO μειώνοντας τη συγκέντρωσή του κατά 28 % και 29 %, αντίστοιχα. Τα δείγματα CNTi-3/1 και TiO₂ έδειξαν συγκρίσιμη δραστηριότητα, με 25 % μείωση της συγκέντρωσης του NO. Ωστόσο, η σημαντικότερη διαφορά παρατηρείται στο παραγόμενο NO₂, το οποίο παραμένει χαμηλό για τα δείγματα CNTi-1/1 και CNTi-1/3 με αποτέλεσμα να εμφανίζουν τουλάχιστον διπλάσια απομάκρυνση των NO_x σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να οφείλεται κυρίως σε δύο παράγοντες:

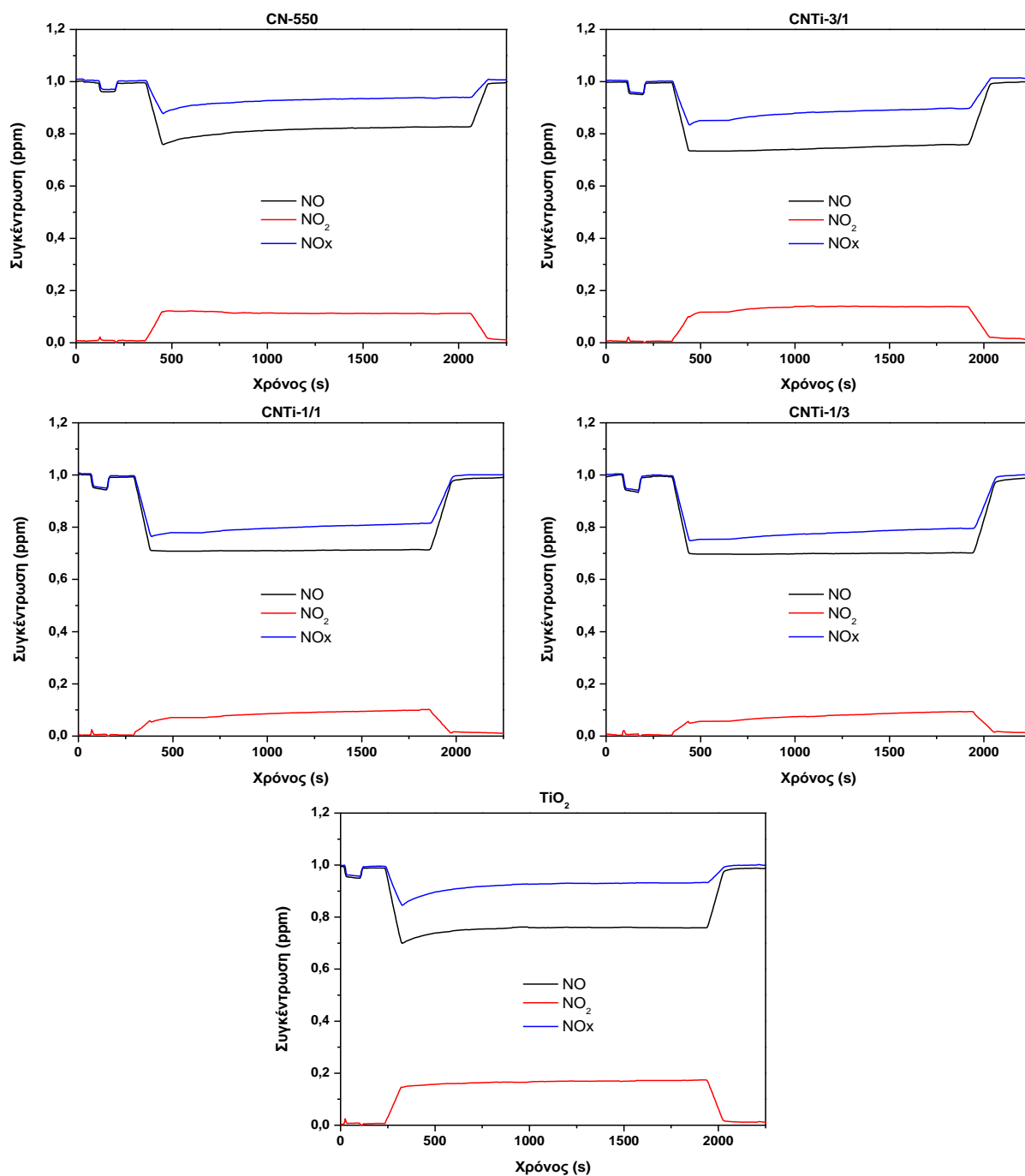
1) Τη μεγάλη ειδική επιφάνεια (~55 m²/g), η οποία είναι τέσσερις με πέντε φορές μεγαλύτερη των δειγμάτων CN-550 και CNTi-3/1 (Πίνακας 6.4). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεγάλη ειδική επιφάνεια μπορεί να διευκολύνει την επαφή μεταξύ του φωτοκαταλύτη και του αέριου ρύπου.

2) Τις ευνοϊκές θέσεις των CB και VB. Όπως φάνηκε στο Σχήμα 6.1.39, οι συγκεκριμένες ετεροδομές εμφανίζουν, σε σχέση με το TiO₂ το οποίο διαθέτει παρόμοια ειδική επιφάνεια, τιμές CB περισσότερο αρνητικές και τιμές VB λιγότερο θετικές. Έτσι, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται σε πιο ευνοϊκές θέσεις για το σχηματισμό ριζών O₂^{•-}, ενώ οι οπές της ζώνης σθένους σε πιο δυσμενείς θέσεις για το σχηματισμό ριζών OH[•]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ευνοείται η πορεία της οξειδωσης του NO (Σχήμα 6.2.17) κυρίως μέσω της αντίδρασής του με τις ρίζες O₂^{•-} προς NO₃⁻ (Αντιδράσεις 1-2) και λιγότερο μέσω της δράσης των ριζών OH[•] (Αντιδράσεις 3-5) κατά την οποία παράγεται NO₂.



Σχήμα 6.2.17. Αντιδράσεις οξειδωσης των NO_x στην επιφάνεια ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂.

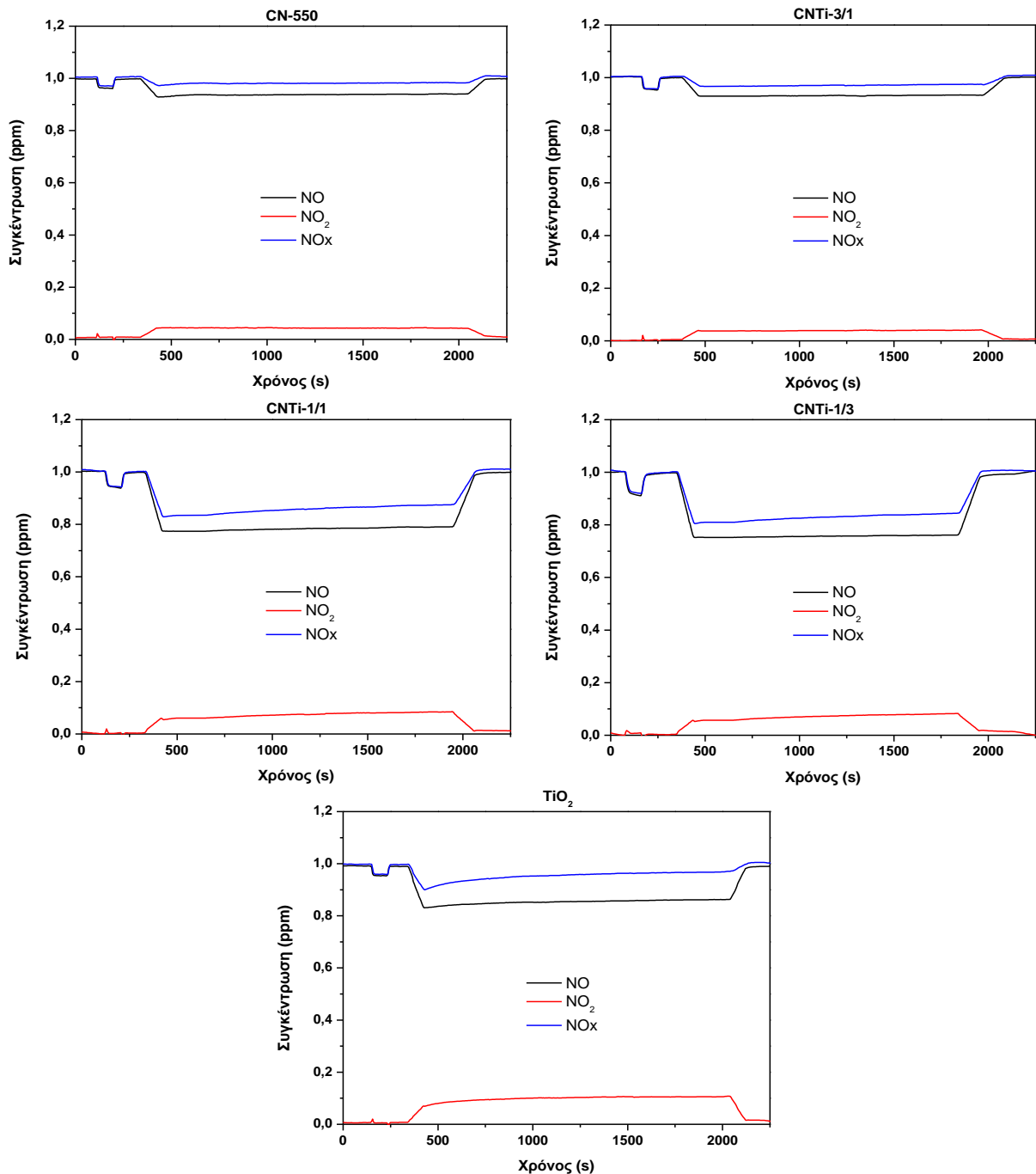
Υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (Σχήμα 6.2.19) τα δείγματα CNTi-1/1 και CNTi-1/3 παρουσιάζουν και πάλι την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Σε αυτήν την περίπτωση όμως η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των συγκεκριμένων ετεροδομών ήταν σημαντικά αυξημένη σε σχέση με τα άλλα δείγματα.



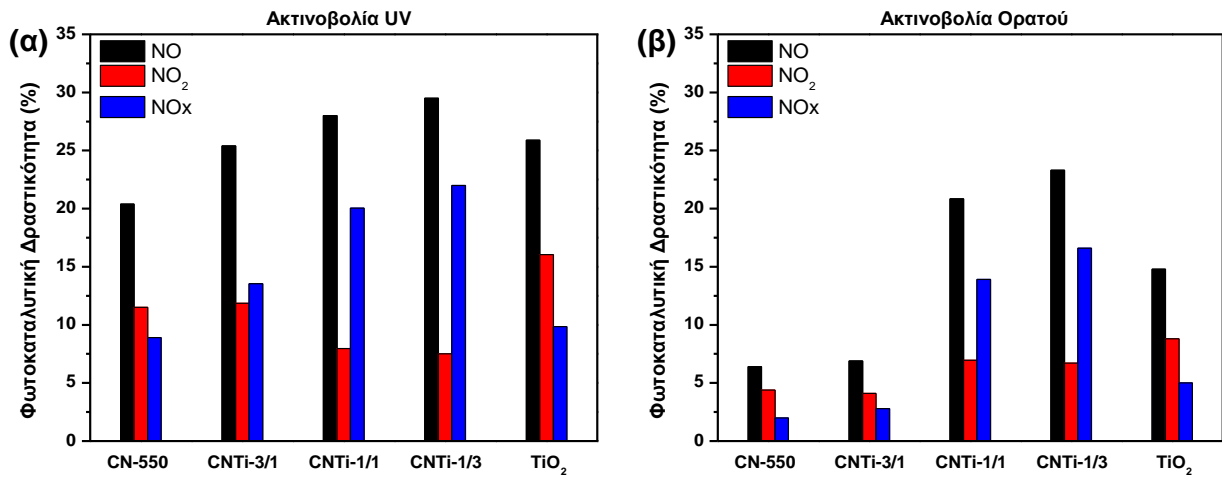
Σχήμα 6.2.18. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂, το bulk g-C₃N₄ και το TiO₂.

Χαρακτηριστικά το CNTi-1/3 έδειξε μείωση της συγκέντρωσης του NO κατά 24 % και συνολική απομάκρυνση των NO_x 17 %, τιμή σχεδόν διπλάσια και τριπλάσια αντίστοιχα από

το TiO_2 . Όπως φαίνεται, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, εκτός από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν ανωτέρω καθοριστικό ρόλο παίζει και το εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g). Συγκεκριμένα, τα δείγματα CNTi-1/1 και CNTi-1/3 παρόλο που περιέχουν μεγάλη ποσότητα TiO_2 , εμφανίζουν E_g στα 2,74 eV και 3,00 eV αντίστοιχα (Πίνακας 6.4), το οποίο σημαίνει πως ευνοείται η απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός.



Σχήμα 6.2.19. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂, το bulk g-C₃N₄ και το TiO₂.



Σχήμα 6.2.20. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, καθώς και των bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και TiO_2 υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος κατά την παρασκευή ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, είναι η αναλογία μεταξύ των δύο ημιαγωγών και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Υψηλή περιεκτικότητα $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μπορεί να επιφέρει αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική δράση λόγω της υπερβολικής κάλυψης της επιφάνειας του TiO_2 [166]. Έτσι, η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια των υλικών μειώνεται, οδηγώντας σε δημιουργία λιγότερων φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών και επομένως χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση των ετεροδομών. Επιπλέον, όταν η επιφάνεια των σωματιδίων TiO_2 καλυφθεί εντελώς από $g\text{-C}_3\text{N}_4$, το επιφανειακό αυτό στρώμα $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μπορεί να λειτουργήσει ως κέντρο επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών με συνέπεια αυτά να μην μπορούν να έρθουν σε επαφή με τα O_2 και OH^\cdot . Επομένως, δεν αποτελεί έκπληξη το ότι το δείγμα με τη χαμηλότερη ποσότητα $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CNTi-1/3) εμφανίζει και την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Σχήμα 6.2.20).

Συνοψίζοντας, οι ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ έδειξαν βελτιωμένη δραστηριότητα κατά τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των NO_x σε σύγκριση με τους μεμονωμένους ημιαγωγούς, ειδικά υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Οι ευνοϊκές θέσεις των δυναμικών CB και VB, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η κατάλληλη αναλογία, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη συνολική φωτοκαταλυτική δράση των υλικών αλλά και στην πορεία της αντίδρασης οξειδωσης του NO σε NO_3^- .

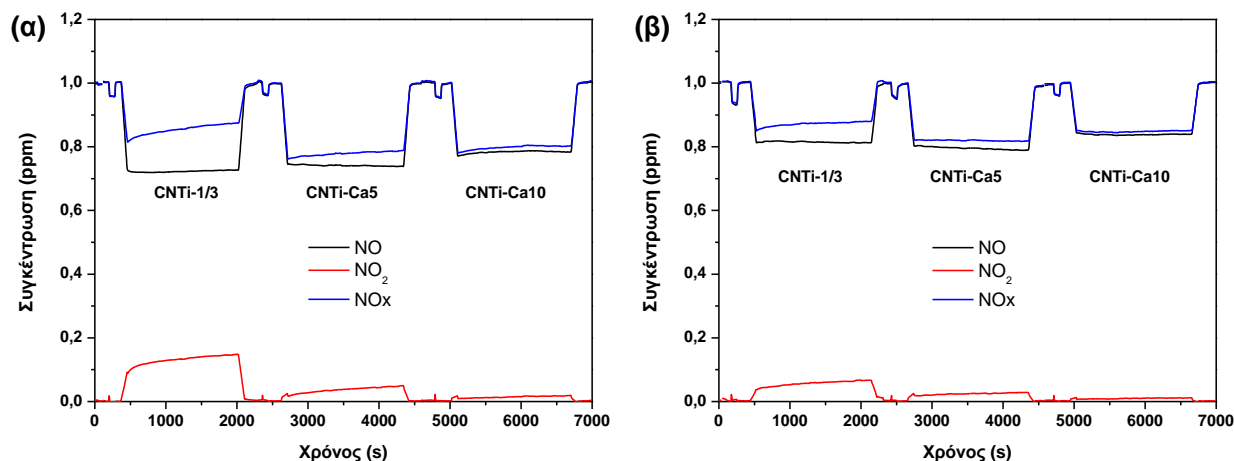
6.2.1.5. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ τροποποιημένες με Ca

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.21 και 6.2.22. Επίσης, έγινε αξιολόγηση της τοξικότητας του αέρα μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, υπολογίζοντας την τιμή του δείκτη DeNO_x (Εξίσωση 5.38) για κάθε δείγμα.

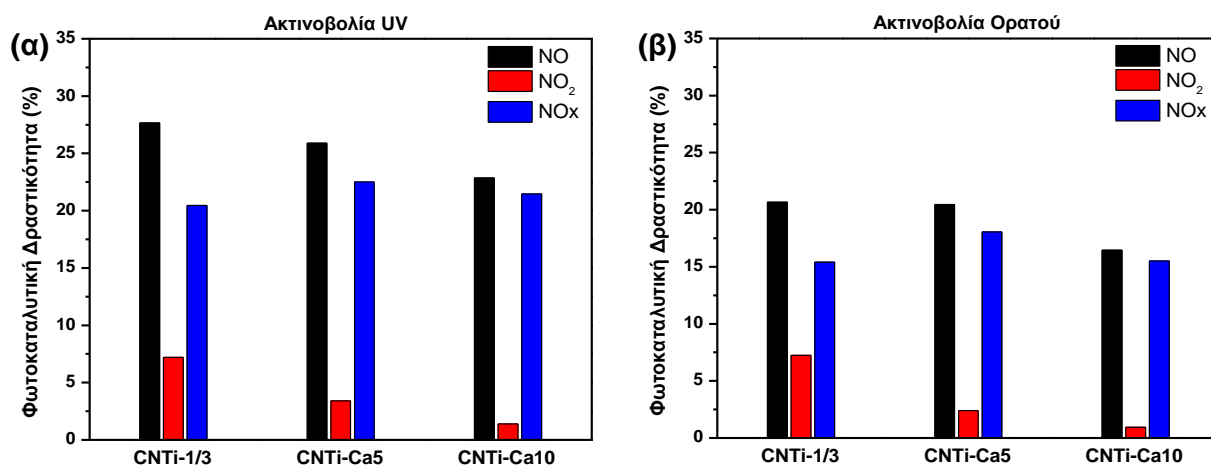
Υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 6.2.21.α), το μη τροποποιημένο δείγμα CNTi-1/3 έδειξε την καλύτερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO, μειώνοντας τη συγκέντρωση αυτού κατά 28 %. Οι τροποποιημένες ετεροδομές παρουσίασαν ελαφρώς μειωμένη δραστηριότητα, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη μικρότερη εκτεθειμένη στην ακτινοβολία φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Παρόλα αυτά, η συνολική απομάκρυνση των NO_x βελτιώνεται σημαντικά λόγω της εξαιρετικά χαμηλής εκπομπής NO₂, με το φαινόμενο να ενισχύεται ακόμη περισσότερο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ca. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση NO_x καταγράφηκε για το δείγμα CNTi-Ca5 με 23 %, ενώ το δείγμα CNTi-Ca10 έδειξε εκπομπή NO₂ μόλις 1,5 %. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (Σχήμα 6.2.21.β). Τα δείγματα CNTi-1/3 και CNTi-Ca5 εμφάνισαν την καλύτερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO, μειώνοντας τη συγκέντρωσή του κατά ~20 %. Τη μεγαλύτερη απομάκρυνση NO_x έδειξε πάλι το δείγμα CNTi-Ca5 με 18 %, ενώ το δείγμα CNTi-Ca10 σχεδόν μηδένισε τη συγκέντρωση του NO₂ (λιγότερο από 1 %). Όπως αναμενόταν, η συνολική αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτών επηρεάζεται από την παρουσία του CaCO₃ κατά τρόπο που διατηρεί την εκπομπή NO₂ σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10 (Σχήμα 6.2.22), όσον αφορά τον καθαρισμό του αέρα και την αξιοποίηση του ορατού φωτός μπορεί να αποδοθεί στο συνεργιστικό αποτέλεσμα των TiO₂, g-C₃N₄ και CaCO₃. Συγκεκριμένα, η σύζευξη των δύο ημιαγωγών φωτοκαταλυτών (TiO₂ και g-C₃N₄) διεύρυνε την απόκριση από την περιοχή του UV στο ορατό μέρος του φάσματος. Η προσθήκη του CaCO₃ βοήθησε στην αποτελεσματική ολοκλήρωση της οξείδωσης του NO μειώνοντας σημαντικά το ενδιάμεσο προϊόν NO₂. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO συμμετέχουν δραστικά είδη, όπως οι ρίζες O₂^{•-} και •OH που σχηματίζονται μέσω της μεταφοράς φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών σε προσροφημένα μόρια O₂ και OH⁻, αντίστοιχα. Έτσι, είναι σημαντικό το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας (CV) / ζώνης σθένους (VB) του φωτοκαταλύτη να είναι πιο αρνητικό / θετικό από τα αντίστοιχα δυναμικά οξειδοαναγωγής.

Τα δυναμικά CB και VB για το δείγμα CNTi-1/3 προσδιορίστηκαν στις τιμές $-0,85$ και $2,15$ eV (Σχήμα 6.1.39). Αμφότερες οι τιμές καλύπτουν τα αντίστοιχα δυναμικά οξειδοαναγωγής το οποίο σε συνδυασμό με το μειωμένο εύρος του ενεργειακού χάσματος και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση των ετεροδομών υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.



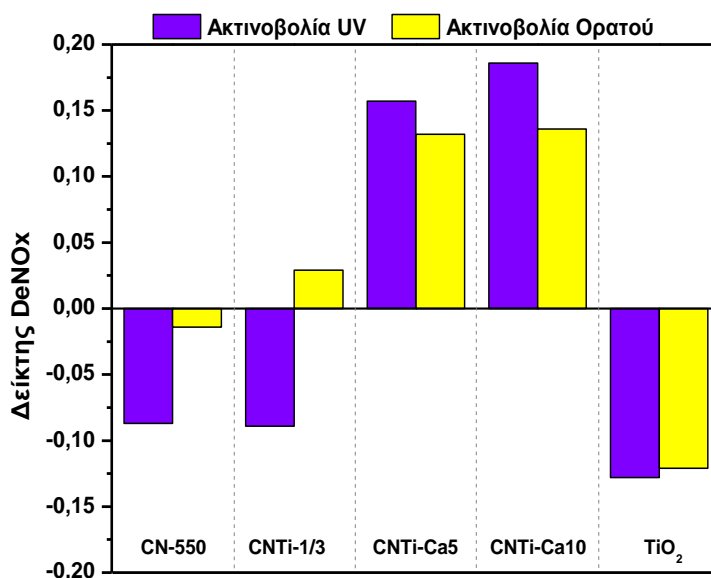
Σχήμα 6.2.21. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις τροποποιημένες με Ca ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂.



Σχήμα 6.2.22. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Καθώς το CaCO₃ δεν είναι ημιαγωγός, δε συμβάλλει στη δημιουργία ηλεκτρονίων-οπών. Επίσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα BET (Σχήμα 6.1.41), η ειδική επιφάνεια μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας CaCO₃. Παρά τα αρνητικά αυτά

χαρακτηριστικά, οι τροποποιημένες ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ εμφάνισαν αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση, ιδιαίτερα λόγω της μείωσης του εκπεμπόμενου NO_2 . Όπως αποδεικνύεται, η συμβολή του CaCO_3 έγκειται στην αποτελεσματική προσρόφηση των οξειδίων του αζώτου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, λόγω του βασικού χαρακτήρα του τροποποιημένου υλικού και του όξινου χαρακτήρα των αέριων ρύπων. Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, η αυξημένη περιεκτικότητα του «προσροφητικού» μέσου δεν επηρεάζει σημαντικά την οξείδωση του NO , αλλά καθώς βρίσκεται ομοιογενώς καταμεμημένο στο φωτοκαταλυτικό μέσο του σύνθετου υλικού διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό την οξείδωση του παραγόμενου NO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ευνοείται η πορεία της αντίδρασης προς σχηματισμό NO_3^- και να επιτυγχάνεται αποτελεσματικός καθαρισμός του αέρα με σχεδόν μηδενική παρουσία NO_2 .



Σχήμα 6.2.23. Δείκτης DeNOx των τροποποιημένων με Ca ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2.23, το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, το TiO_2 αλλά και το δείγμα CNTi-1/3 εμφανίζουν αρνητικό δείκτη DeNOx, κάτι που υποδεικνύει την αύξηση της τοξικότητας του αέρα. Για τα τροποποιημένα δείγματα CNTi-Ca5 και CNTi-Ca10, όμως, ο δείκτης DeNOx καθίσταται θετικός, δείχνοντας αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα, είναι προφανές ότι υλικά που εμφανίζουν την υψηλότερη οξείδωση NO δεν είναι απαραίτητα και κατάλληλα για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Έτσι, είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό πως η απόλυτη δραστηριότητα δεν πρέπει να είναι ο μοναδικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν αξιολογείται η φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών.

6.2.1.6. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄

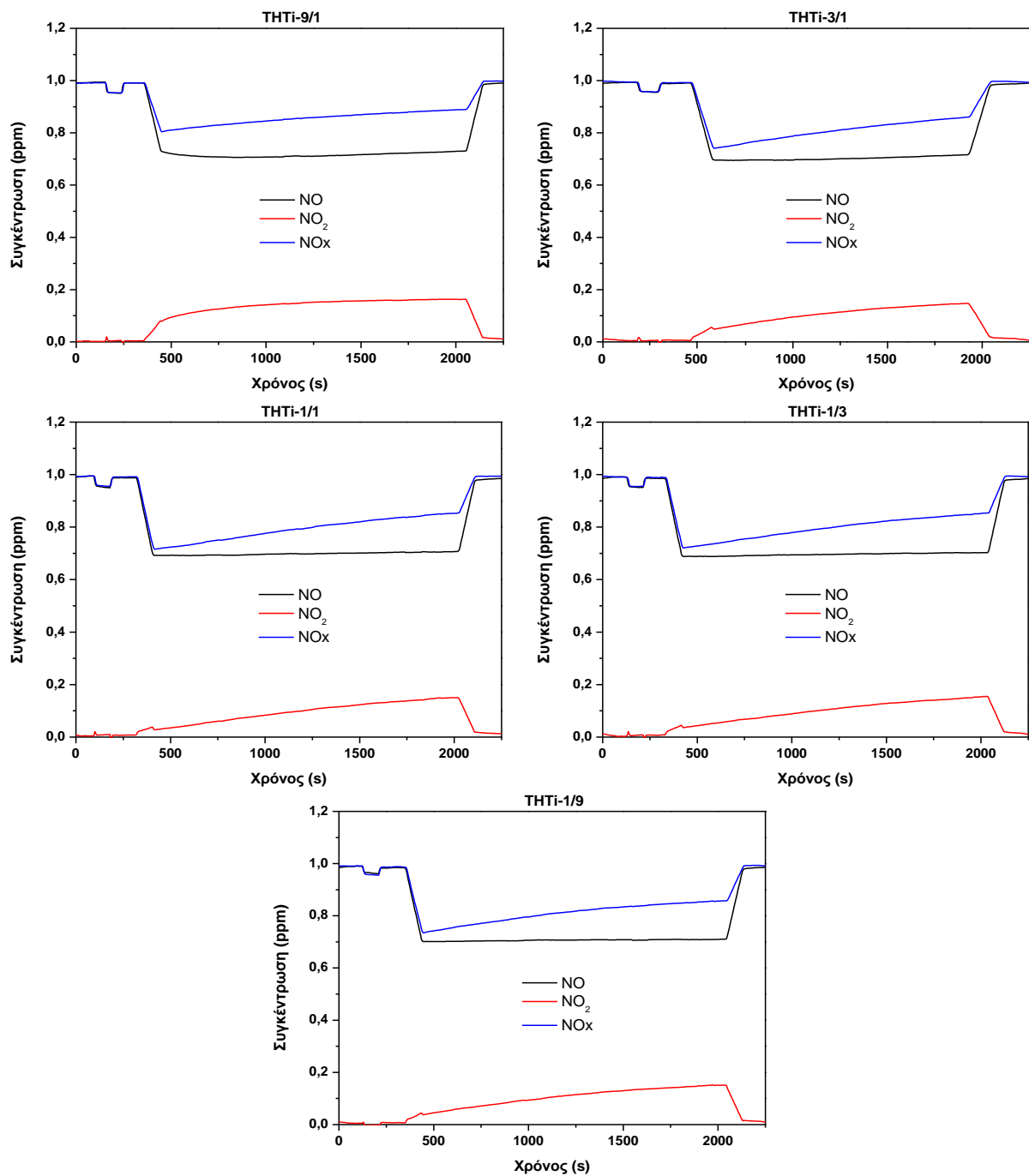
Οι ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ συντέθηκαν με σκοπό την εφαρμογή στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂. Παρόλα αυτά, μελετήθηκαν και για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.24 έως 6.2.26.

Υπό ακτινοβολία UV (Σχήμα 6.2.24), την καλύτερη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO εμφάνισαν τα δείγματα THTi-1/1, THTi-1/3 και THTi-1/9, μειώνοντας τη συγκέντρωσή του κατά ~30 %. Τα δείγματα THTi-9/1, THTi-3/1 και TiO₂ έδειξαν συγκρίσιμη δραστηριότητα, με μείωση της συγκέντρωσης του NO κατά 28 %, 29 % και 26 %, αντίστοιχα. Ωστόσο, λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης του ενδιάμεσου NO₂, τα δείγματα THTi-1/1, THTi-1/3 και THTi-1/9 παρουσιάζουν την καλύτερη συνολική απομάκρυνση των NO_x μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους κατά ~21 % αμφότερα. Υπό ακτινοβολία ορατού φωτός (Σχήμα 6.2.25) το δείγμα THTi-1/9 εμφανίζει ξεκάθαρα την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μειώνοντας τη συγκέντρωση του NO κατά 19 % και των NO_x κατά 7 %. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά οφείλεται σε δύο παράγοντες:

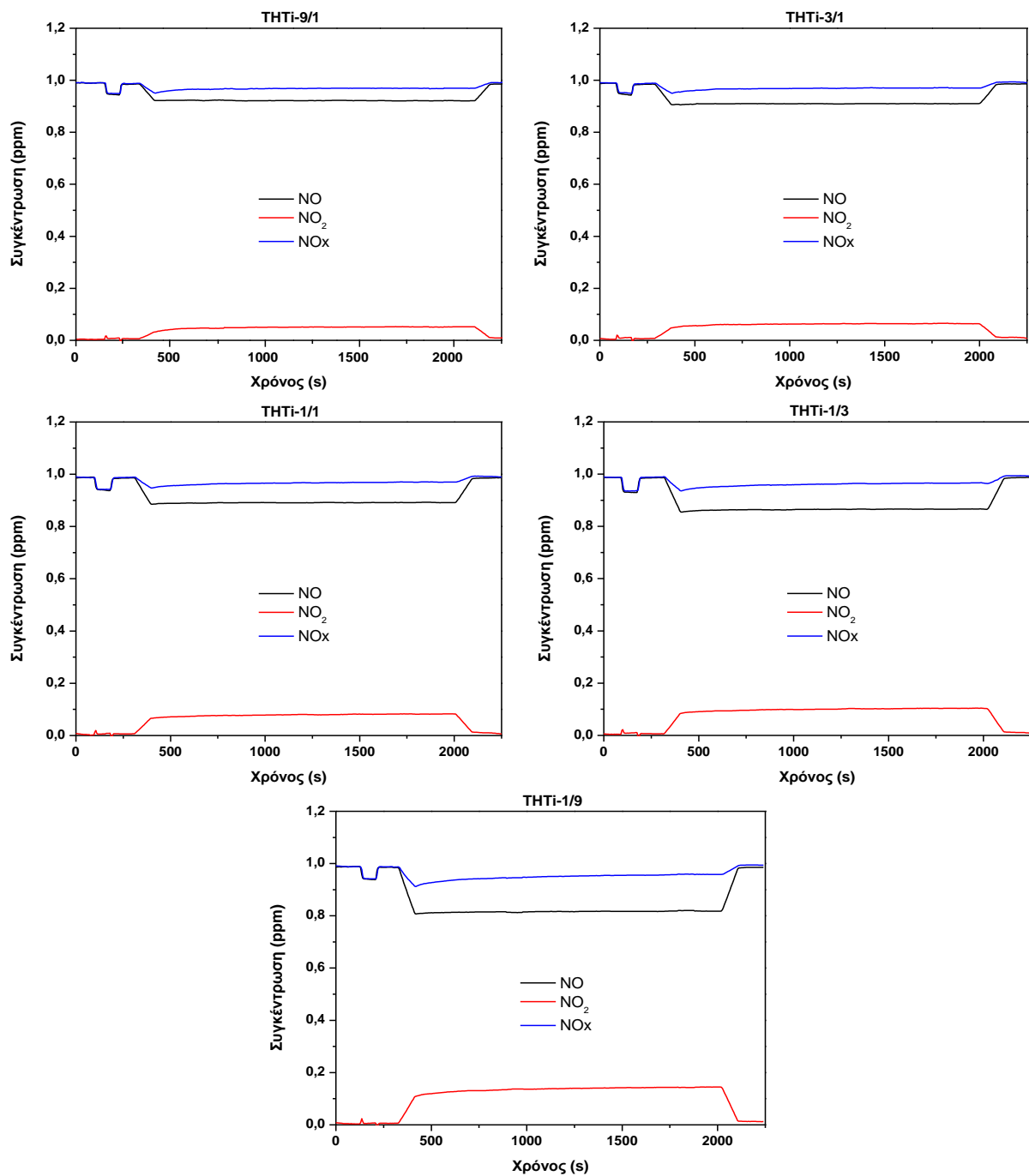
1) Το κατάλληλο εύρος του ενεργειακού χάσματος (E_g) στα -2,87 eV, το οποίο ενισχύει την απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού φωτός.

2) Τις ευνοϊκές θέσεις των CB και VB που προσδιορίστηκαν στα -0,72 eV και 2,15 eV αντίστοιχα (Σχήμα 6.1.52), οι οποίες καλύπτουν τα δυναμικά οξειδοαναγωγής O₂/O₂^{•-} και OH⁻/•OH. Έτσι, επιτρέπεται η αξιοποίηση τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών για το σχηματισμό δραστικών ριζών O₂^{•-} και •OH αντίστοιχα, οι οποίες στη συνέχεια θα συμμετέχουν στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

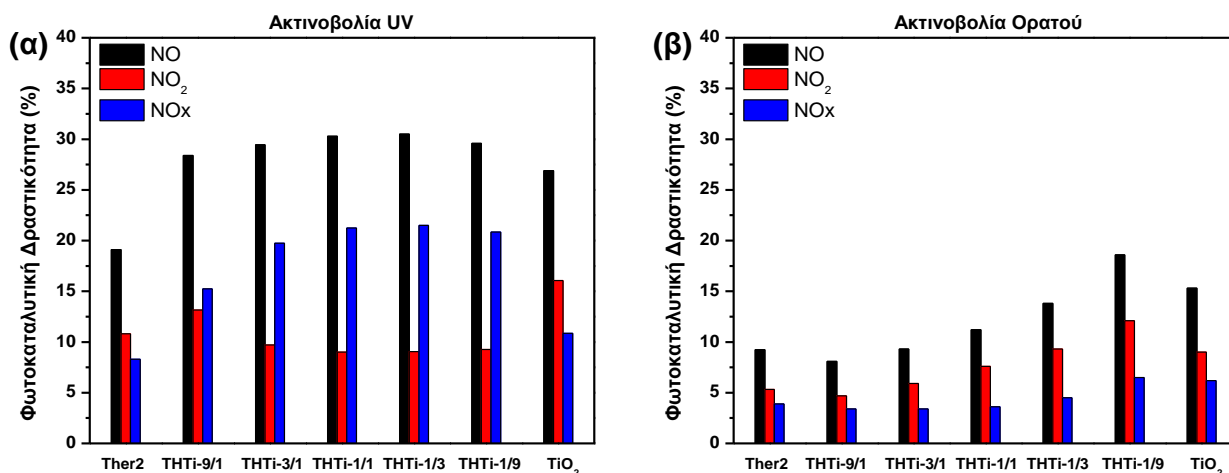
Παρόλα αυτά, όπως γίνεται περισσότερο εμφανές στο Σχήμα 6.2.26, τα συγκεκριμένα δείγματα εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εκπεμπόμενου NO₂ σε σύγκριση με προηγούμενα υλικά της παρούσας διατριβής, με αποτέλεσμα η συνολική απομάκρυνση των NO_x και τελικά η απόδοση να παραμένει σχετικά χαμηλή. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε TiO₂ και μπορεί να αποδοθεί στην πορεία την οποία ακολουθεί η φωτοκαταλυτική αντίδραση. Όπως προέκυψε από τα φάσματα EPR (Σχήμα 6.1.53), δείγματα όπως τα THTi-1/1, THTi-1/3 και THTi-1/9 σχηματίζουν έπειτα από ακτινοβολία υψηλό ποσοστό δραστικών ριζών •OH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αντιδράσεις οι οποίες εξαρτώνται από τις ρίζες •OH, με βασικότερες εκείνες που εμφανίζουν ως ενδιάμεσο προϊόν το NO₂.



Σχήμα 6.2.24. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία UV, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.



Σχήμα 6.2.25. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης των αερίων NO, NO₂ και NO_x υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄.



Σχήμα 6.2.26. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$, καθώς και των Ther2 και TiO_2 υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Συμπερασματικά, οι ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως κατάλληλες για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Παρόλα αυτά, τα μειονεκτήματα που παρουσίασαν κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO αναμένεται να μετατραπούν σε πλεονεκτήματα κατά τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .

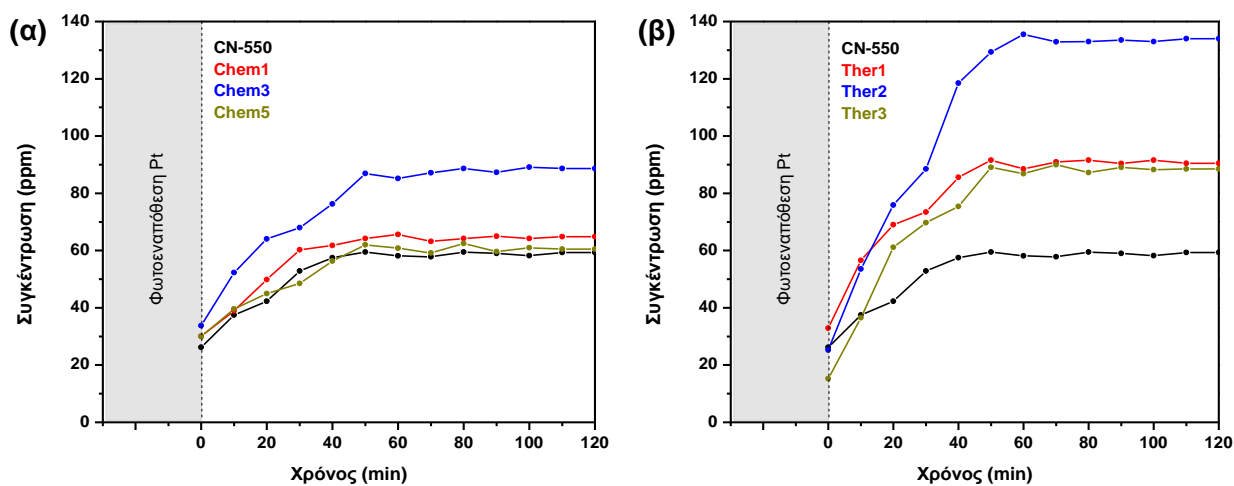
6.2.2. Φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H_2 (Ρυθμός Παραγωγής Υδρογόνου, Hydrogen Evolution Rate, HER) ανά ομάδα υλικών. Παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης που προκύπτουν από τις μετρήσεις, καθώς και τα συγκεντρωτικά ραβδογράμματα της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Για την οικονομική αξιοποίηση του νερού και της ηλιακής ενέργειας, απαιτούνται φωτοκαταλύτες αποδοτικοί, σταθεροί και φθηνοί. Στη συνέχεια, αποδεικνύεται πως το άφθονο διαθέσιμο $g\text{-C}_3\text{N}_4$, είναι κατάλληλος φωτοκαταλύτης για την παραγωγή H_2 , υπό ακτινοβολία ορατού φωτός και παρουσία «θυσιαζόμενης ένωσης».

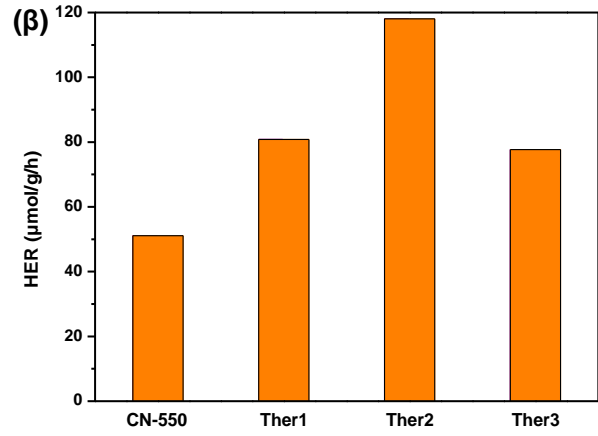
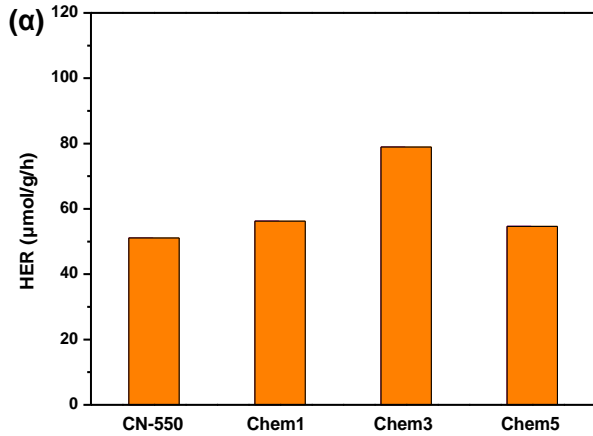
6.2.2.1. Χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Τα χημικά και θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μελετήθηκαν για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.27 έως 6.2.30. Τα προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι δεν ανιχνεύεται παραγωγή H_2 απουσία ακτινοβολίας ή φωτοκαταλύτη, υποδηλώνοντας ότι το υδρογόνο παράγεται μέσω των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

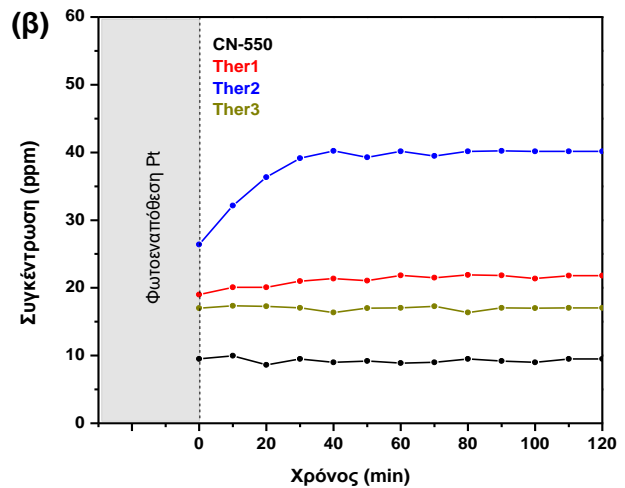
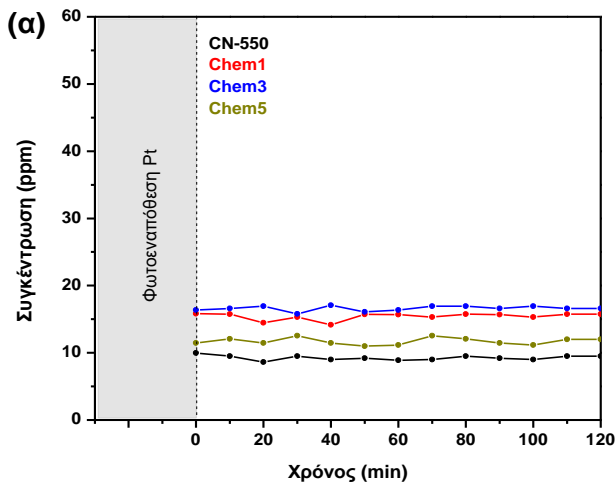
Από τις πειραματικές καμπύλες προκύπτει ότι τα αποφλοιωμένα δείγματα δείχνουν βελτιωμένα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα σε σύγκριση με το bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$, τόσο υπό UV όσο και υπό ορατή ακτινοβολία, αντίστοιχα (Σχήματα 6.2.27 και 6.2.29). Εκ πρώτης όψεως αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (SSA) που παρέχει περισσότερα ενεργά κέντρα για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και τον αυξημένο όγκο των πόρων (V_p) που διευκολύνει τη μεταφορά προϊόντων. Μετά από τη χημική επεξεργασία, τα υλικά έδειξαν μικρή αύξηση της παραγωγής H_2 με το δείγμα Chem3 να εμφανίζει την καλύτερη απόδοση με $80 \mu\text{mol/g/h}$ και $15 \mu\text{mol/g/h}$ υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα (Σχήματα 6.2.28.α και 6.2.30.α). Τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα έδειξαν σημαντικά βελτιωμένη παραγωγή H_2 , η οποία μάλιστα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις καλύτερη από εκείνη των χημικά αποφλοιωμένων δειγμάτων. Μεταξύ των δειγμάτων, το Ther2 παρουσίασε την καλύτερη απόδοση με $118 \mu\text{mol/g/h}$ και $30 \mu\text{mol/g/h}$ υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα (Σχήματα 6.2.28.β και 6.2.30.β). Όπως είναι εμφανές, η δραστηριότητα των υλικών παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά από εκείνη που παρατηρήθηκε κατά την απομάκρυνση των αέριων ρύπων NO_x , με τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα να έχουν το «πάνω χέρι» στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 .



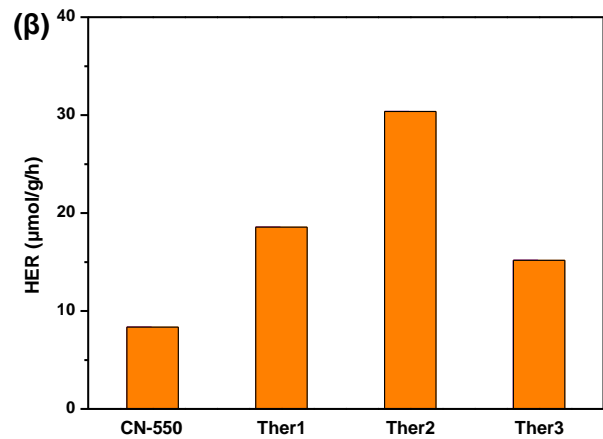
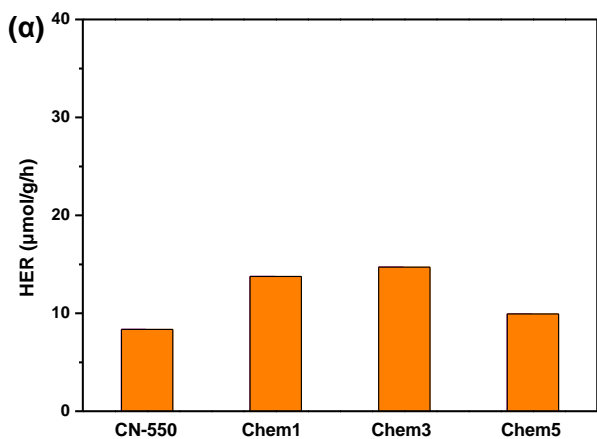
Σχήμα 6.2.27. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H_2 υπό ακτινοβολία UV, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Σχήμα 6.2.28. Ρυθμός παραγωγής H_2 (HER) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$ υπό ακτινοβολία UV.



Σχήμα 6.2.29. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H_2 υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, για το χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένο $g-C_3N_4$.



Σχήμα 6.2.30. Ρυθμός παραγωγής H_2 (HER) του χημικά (α) και θερμικά (β) αποφλοιωμένου $g-C_3N_4$ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

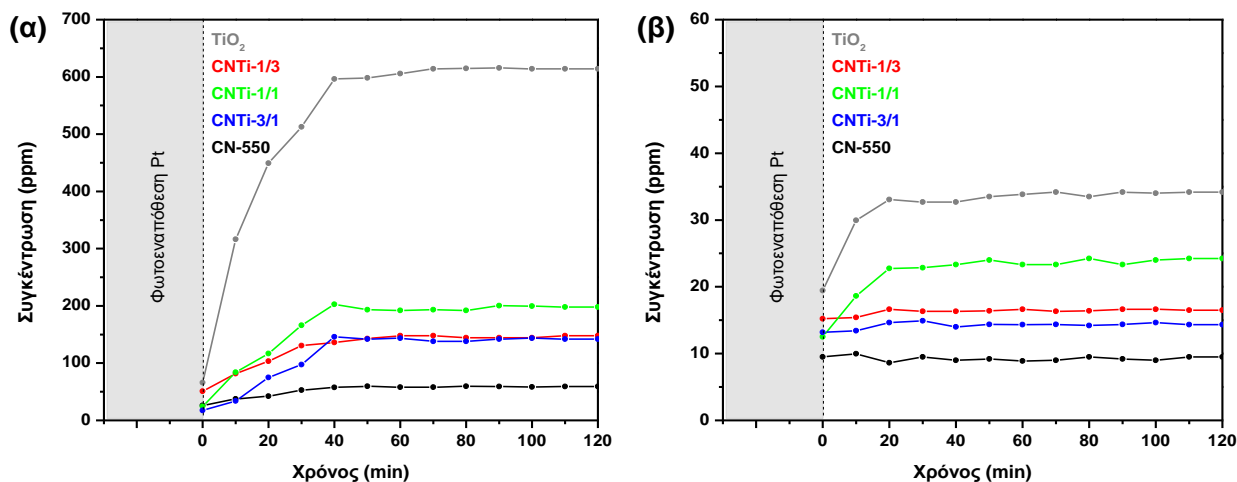
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα BET της παρούσας διατριβής (Κεφάλαιο 6.1.3.2), τα χημικά αποφλοιωμένα δείγματα εμφανίζουν εν γένει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων σε σχέση με τα αντίστοιχα θερμικά αποφλοιωμένα. Επίσης, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις FT-IR και XPS, έχουν πολύ περισσότερες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Παρόλα αυτά, ενώ τα ανωτέρω χαρακτηριστικά συμβάλλουν στην ενίσχυση της απομάκρυνσης των αέριων ρύπων NO_x, δεν έχουν τον ίδιο αντίκτυπο και στη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂. Τα θερμικά αποφλοιωμένα δείγματα που διαθέτουν μικρότερη ειδική επιφάνεια αλλά παρουσιάζουν έλλειψη επιφανειακών ατελειών εμφανίζουν ξεκάθαρα την καλύτερη απόδοση. Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με μελέτες στη βιβλιογραφία οι οποίες αναφέρουν ότι παράμετροι, όπως η παρουσία επιφανειακών ατελειών, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη διαδικασία παραγωγής H₂. Ατέλειες, όπως πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες, ομάδες που περιέχουν οξυγόνο κλπ, συχνά διευκολύνουν τη διασπορά του g-C₃N₄ σε υδατικά συστήματα ευνοώντας τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [248, 249]. Από την άλλη πλευρά, μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση καθώς καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις του φωτοκαταλύτη και εμποδίζουν τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορτίων μέσω του δομικού πλέγματος [250-253]. Επιπροσθέτως, οι επιφανειακές ατέλειες μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φορτίων και ουσιαστικά να ανταγωνίζονται τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το g-C₃N₄ στο εναποθετημένο Pt [254, 255]. Επομένως, μπορεί να επιβεβαιωθεί πως η ειδική επιφάνεια δεν είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση, αλλά αυτή εξαρτάται κυρίως από την απουσία επιφανειακών ατελειών.

6.2.2.2. Ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂

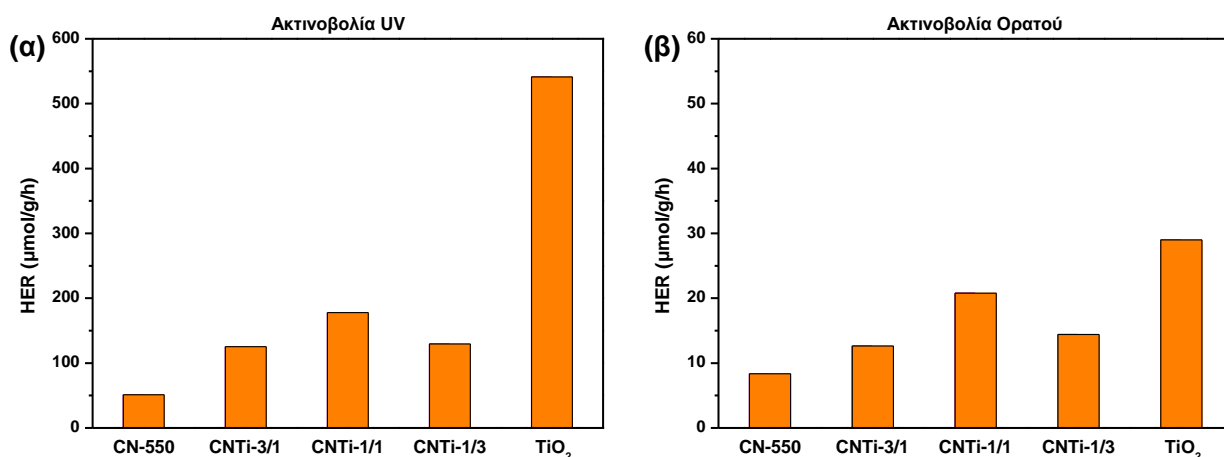
Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής παραγωγής H₂ υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.31 και 6.2.32. Οι συγκεκριμένες ετεροδομές δεν έδειξαν κάποια ιδιαίτερα βελτιωμένη συμπεριφορά σε σύγκριση με τα μεμονωμένα g-C₃N₄ και TiO₂, παρόλα αυτά μερικά χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν.

Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις, οι ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ εμφάνισαν βελτιωμένη δράση σε σχέση με το bulk g-C₃N₄, με το δείγμα CNTi-1/1 να παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση με 180 μmol/g/h και 20 μmol/g/h υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, το εμπορικό TiO₂ παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση με 540 μmol/g/h και 28 μmol/g/h, αντίστοιχα (Σχήμα 6.2.32). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει

πως η σύνθεση των ετεροδομών με *in situ* σχηματισμό $g\text{-C}_3\text{N}_4$ παρουσία του TiO_2 δεν επιφέρει κάποιο σημαντικό πλεονέκτημα για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 [256].



Σχήμα 6.2.31. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H_2 υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.



Σχήμα 6.2.32. Ρυθμός παραγωγής H_2 (HER) των ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες:

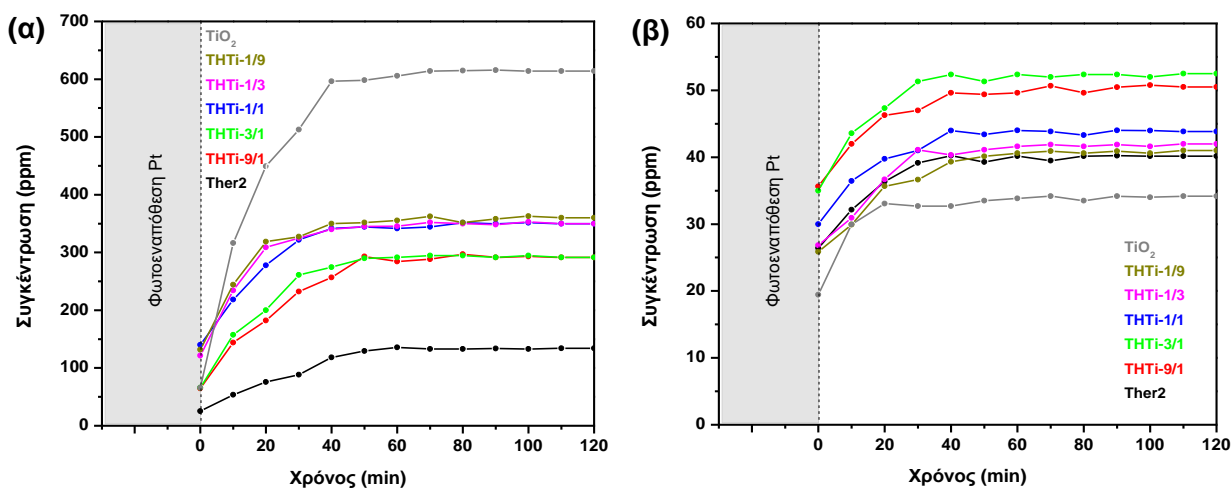
- 1) Τη φύση του τελικού $g\text{-C}_3\text{N}_4$ στις ετεροδομές, όπου βρίσκεται ουσιαστικά στην bulk μορφή του, η οποία ως γνωστόν εμφανίζει χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.
- 2) Τη μη επαρκή ετεροσύζευξη των δύο ημιαγωγών για εφαρμογή σε υγρά συστήματα, όπου η μεταφορά και η επαφή μεταξύ αντιδρώντων-δραστικών ριζών είναι δυσκολότερη σε σχέση με την περίπτωση των αέριων ρύπων.

Τα παραπάνω μειονεκτήματα αναμένεται να ξεπεραστούν τόσο με τη δημιουργία νανοφύλλων $g\text{-C}_3\text{N}_4$ κατά την αποφλοιώσή του, όσο και με την αποτελεσματικότερη

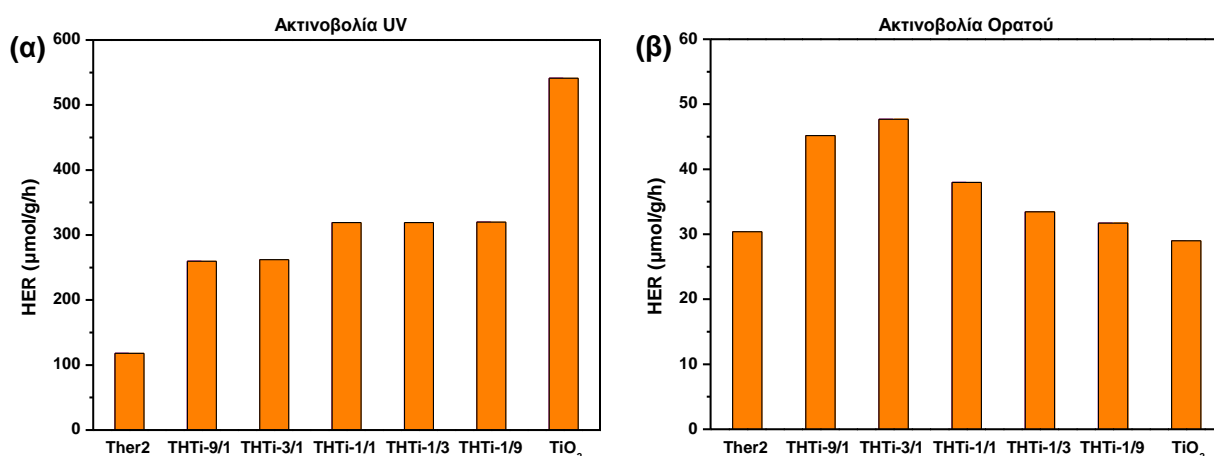
ετεροσύζευξη με το TiO_2 , χρησιμοποιώντας ισχυρούς υπερήχους. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις ετεροδομές $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$, τα οποία επιβεβαιώνουν τις ανωτέρω υποθέσεις.

6.2.2.3. Ετεροδομές $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Οι ετεροδομές $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$ μελετήθηκαν και για τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Όπως αναμενόταν, οι συγκεκριμένες ετεροδομές εμφάνισαν τα καλύτερα αποτελέσματα, τα οποία και παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.33 και 6.2.34.



Σχήμα 6.2.33. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης του H_2 υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β), για τις ετεροδομές $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Σχήμα 6.2.34. Ρυθμός παραγωγής H_2 (HER) των ετεροδομών $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ με θερμικά αποφλοιωμένο $\text{g-C}_3\text{N}_4$ υπό ακτινοβολία UV (α) και ορατού φωτός (β).

Υπό ακτινοβολία UV (Σχήματα 6.2.33.α και 6.2.34.α), την καλύτερη δραστηριότητα εμφάνισε και πάλι το εμπορικό TiO₂ με απόδοση 540 μmol/g/h. Την αμέσως καλύτερη συμπεριφορά έδειξαν οι ετεροδομές THTi-1/1, THTi-1/3 και THTi-1/9, με όμοια μεταξύ τους απόδοση στα 320 μmol/g/h. Η υπεροχή του TiO₂ οφείλεται, κυρίως, στο μεγάλο εύρος του ενεργειακού χάσματος ($E_g = 3,14$ eV) το οποίο ευνοεί την απορρόφηση στο υπεριώδες μέρος του φάσματος. Κατά την ακτινοβολία με ορατό φως όμως (Σχήματα 6.2.33.β και 6.2.34.β), το μεγάλο E_g μετατρέπεται σε μειονέκτημα γιατί τα ηλεκτρόνια δεν έχουν επαρκή ενέργεια να μεταπηδήσουν στην CB και το TiO₂ παρουσιάζει τη χαμηλότερη απόδοση με 28 μmol/g/h. Την μεγαλύτερη παραγωγή H₂ εμφανίζουν πλέον τα δείγματα THTi-3/1 και THTi-9/1 φτάνοντας τα 48 μmol/g/h και 45 μmol/g/h. Αυτό σημαίνει αύξηση τουλάχιστον 60 % σε σχέση με το Ther2 και το TiO₂, καθώς και υπερδιπλάσια απόδοση σε σύγκριση με τις ετεροδομές CNTi.

Η βελτιωμένη αυτή δραστηριότητα οφείλεται τόσο στα επιφανειακά χαρακτηριστικά του θερμικά αποφλοιωμένου g-C₃N₄ (όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 6.2.2.1) αλλά και τη συνεργιστική δράση μεταξύ των δύο ημιαγωγών. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί ως εξής:

α) Καθώς το εμπορικό TiO₂ δεν υφίσταται καμία ουσιαστική τροποποίηση στην παρούσα μελέτη, φαίνεται πως τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε g-C₃N₄ είναι εκείνα που παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο όταν παρατηρούνται μεταβολές στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών. Έτσι, η απουσία επιφανειακών ατελειών και η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του Ther2 σε σχέση με το bulk g-C₃N₄, που σχηματίζεται *in situ* στις ετεροδομές CNTi, είναι οι βασικοί παράγοντες στους οποίους οφείλεται η αυξημένη απόδοση.

β) Όπως προέκυψε στο Κεφάλαιο 6.1.3, τα αποφλοιωμένα υλικά g-C₃N₄ αποτελούνται από λεπτότερα και μικρότερα φύλλα σε σύγκριση με το bulk g-C₃N₄, κάτι το οποίο βοηθάει στην καλύτερη διασπορά σε νερό ή αλκοόλες. Σε συνδυασμό με τη χρήση έντονων υπερήχων κατά τη σύνθεση των ετεροδομών THTi, εκτιμάται ότι επιτεύχθηκε εξαιρετική ομοιογένεια και επαρκής ανάμειξη των δύο ημιαγωγών. Έτσι, η μεταξύ τους επαφή είναι περισσότερο από ικανή ώστε να σχηματιστεί αποτελεσματική ετεροσύζευξη, η οποία τελικά οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας [257, 258].

6.2.3. Σύνοψη των αποτελεσμάτων της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας

Οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις απομάκρυνσης των NO_x έδειξαν ότι τα bulk g-C₃N₄ υλικά εμφανίζουν αρκετά χαμηλή δραστηριότητα, γεγονός που αποδόθηκε στην πολύ μικρή ειδική επιφάνειά τους. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έδειξε το δείγμα CN-450 μειώνοντας τη συγκέντρωση του NO κατά 25 % και 14 % υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Καθώς η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών δεν ακολουθεί την αύξηση της ειδικής επιφάνειας που παρατηρείται, η ενισχυμένη δραστηριότητα του δείγματος CN-450 σχετίζεται με την ετεροσύζευξη, που σχηματίζεται μεταξύ του melem και των παραγώγων του κατά τη σύνθεση. Χαρακτηριστικό των g-C₃N₄ υλικών αποτελεί επίσης η αρκετά υψηλή παραγωγή NO₂, με αποτέλεσμα η συνολική απομάκρυνση των NO_x να είναι χαμηλή.

Τα τροποποιημένα με άλατα αλκαλικών γαιών Mg, Ca και Ba υλικά g-C₃N₄ παρουσίασαν σημαντικά βελτιωμένη απομάκρυνση των NO_x, καθώς το ενδιάμεσο προϊόν NO₂ διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα. Η δράση αυτή αποδόθηκε στην αυξημένη προσρόφηση των αέριων ρύπων, λόγω της παρουσίας ενώσεων όπως το MgO, CaCO₃ και BaCO₃, με συνέπεια την αποτελεσματικότερη οξείδωσή τους από το φωτοκαταλύτη. Η παρουσία των αλκαλικών ενώσεων αποδείχθηκε πως έχει μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση του αερίου NO₂, με το φαινόμενο να είναι περισσότερο έντονο για τα τροποποιημένα με Ca και Ba υλικά. Έτσι, τα δείγματα CN-Ca10 και CN-Ba10 εμφάνισαν τη βέλτιστη απομάκρυνση NO_x και τον καλύτερο δείκτη DeNO_x, ενώ τα τροποποιημένα με Mg υλικά πέτυχαν τη μικρότερη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.

Τα χημικά και θερμικά αποφλοιωμένα υλικά έδειξαν σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σε σχέση με το bulk g-C₃N₄. Ενώ και οι δύο μέθοδοι αποφλοιώσεως έδειξαν όμοια μέγιστη ειδική επιφάνεια, το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ έδειξε την καλύτερη, στην παρούσα διατριβή, απομάκρυνση των NO_x, με το δείγμα Chem3 να μειώνει τη συγκέντρωσή τους κατά 27 % και 22 % υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Η απόδοση αυτή οφείλεται κυρίως στο μεγαλύτερο μέγεθος των πόρων, το οποίο επιτρέπει την απρόσκοπτη πρόσβαση των ρύπων και την απομάκρυνση των προϊόντων οξείδωσης, αλλά και στον αυξημένο σχηματισμό δραστικών ριζών O₂^{•-}. Αντίστοιχα, το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ έδειξε σημαντική βελτίωση της παραγωγής H₂, με το δείγμα Ther2 να παρουσιάζει ρυθμό παραγωγής 118 μmol/g/h και 30 μmol/g/h υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Αυτό αποδόθηκε στο συνδυασμό της αυξημένης ειδικής επιφάνειας και της απουσίας επιφανειακών ατελειών, όπως προέκυψε από

τα αποτελέσματα των αναλύσεων XPS και FT-IR, οι οποίες δυσχεραίνουν τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων φορτίων προς το εναποθετημένο Pt.

Οι ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ παρουσίασαν ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα μεμονωμένα g-C₃N₄ και TiO₂. Το δείγμα CNTi-1/3 έδειξε την καλύτερη δραστηριότητα, ιδιαίτερα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, με μείωση της συγκέντρωσης του NO κατά 24 % και συνολική απομάκρυνση των NO_x κατά 17 %. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδόθηκε τόσο στις ευνοϊκές θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, όσο και στη χαμηλή περιεκτικότητα g-C₃N₄ στα σύνθετα υλικά, η οποία επιτρέπει την επαρκή έκθεση των δύο ημιαγωγών στην ακτινοβολία. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ετεροδομές δεν εμφάνισαν ικανοποιητική δράση κατά την φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂, κάτι το οποίο οφείλεται στη bulk μορφή του g-C₃N₄ και τη μη επαρκή ετεροσύζευξη των δύο ημιαγωγών για εφαρμογή σε υγρά συστήματα.

Η τροποποίηση των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ με οξικό άλας ασβεστίου οδήγησε στην παρασκευή φωτοκαταλυτών με εξαιρετική δραστηριότητα κατά την απομάκρυνση αέριων ρύπων NO_x. Συγκεκριμένα, το δείγμα CNTi-Ca5 έδειξε μείωση των NO_x κατά 23 % και 18 % υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός αντίστοιχα, ενώ το δείγμα CNTi-Ca10 παρουσίασε τη χαμηλότερη συγκέντρωση εκπεμπόμενου NO₂ στην παρούσα διατριβή. Κύριοι παράγοντες για την εξαιρετική αυτή συμπεριφορά ήταν η κατάλληλη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, καθώς και το ομοιόμορφα κατανεμημένο CaCO₃ που συμβάλλει στην προσρόφηση των αέριων ρύπων και την αποτελεσματικότερη οξειδωσή τους. Έτσι, η ελαχιστοποίηση της εκπομπής NO₂ συντέλεσε στον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα, κάτι το οποίο επαληθεύτηκε και από το θετικό δείκτη DeNO_x.

Οι νέες ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ δεν αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την οξειδωση των αέριων ρύπων, με το δείγμα THTi-1/9 να εμφανίζει την καλύτερη δραστηριότητα μεταξύ αυτών μειώνοντας τη συγκέντρωση των NO_x κατά 21 % και 7 % υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ετεροδομές έδειξαν τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική παραγωγή H₂ στην παρούσα διατριβή, με το δείγμα THTi-3/1 να φτάνει σε ρυθμό παραγωγής 48 μmol/g/h. Η απόδοση αυτή οφείλεται στη συνεργιστική δράση μεταξύ των δύο ημιαγωγών και στην απουσία επιφανειακών ατελειών του θερμικά αποφλοιωμένου g-C₃N₄, τα οποία ενισχύουν το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

7.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκε η ανάπτυξη τροποποιημένων και σύνθετων υλικών g-C₃N₄, καθώς και η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα για την απομάκρυνση αέριων ρύπων NO_x και την παραγωγή H₂ υπό ακτινοβολία UV και ορατού φωτός. Όπως προέκυψε, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του κάθε υλικού επηρεάζουν σημαντικά τη λειτουργικότητα και την απόδοσή του ανάλογα με την εφαρμογή.

Η θερμοκρασία πολυσυμπύκνωσης της μελαμίνης παίζει κυρίαρχο ρόλο κατά τη σύνθεση του bulk g-C₃N₄. Σύμφωνα με τα δεδομένα της ανάλυσης XRD, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500 °C είναι έντονη η παρουσία του melem και των παραγώγων του, υποδεικνύοντας ότι η πολυσυμπύκνωση της μελαμίνης είναι ακόμη ατελής. Η επεξεργασία άνω των 500 °C οδήγησε στη δημιουργία και την επέκταση του πλέγματος τρι-s-τριαζινών του g-C₃N₄. Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις XRD και FT-IR έδειξαν ότι η χαρακτηριστική για το g-C₃N₄ κρυσταλλική δομή και χημική σύσταση επιτυγχάνεται στους 550 °C. Όταν η θερμοκρασία επεξεργασίας πλησιάζει πλέον τους 650 °C, παρατηρείται μεγάλη απώλεια βάρους η οποία σχετίζεται με την αποσύνθεση του g-C₃N₄. Οι φωτοκαταλυτικές μετρήσεις για την απομάκρυνση των NO_x έδειξαν ότι το bulk g-C₃N₄ εμφανίζει αρκετά χαμηλή δραστηριότητα, γεγονός που αποδόθηκε κυρίως στην πολύ μικρή ειδική επιφάνεια.

Όπως αποδείχθηκε, τα υλικά που παρουσιάζουν υψηλή οξειδωση του NO δεν είναι πάντοτε κατάλληλα για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Έτσι, η τροποποίηση του g-C₃N₄ με άλατα αλκαλικών γαιών Mg, Ca και Ba οδήγησε στη δημιουργία υλικών με βελτιωμένη απομάκρυνση NO_x καθώς το ενδιάμεσο προϊόν NO₂ διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Η δράση αυτή αποδόθηκε στην αυξημένη προσρόφηση των NO και NO₂, λόγω της παρουσίας ενώσεων όπως το MgO, CaCO₃ και BaCO₃, η οποία παρέχει στο φωτοκαταλύτη τη δυνατότητα για αποτελεσματικότερη οξειδωση των αέριων ρύπων. Από τον υπολογισμό του δείκτη DeNO_x ήταν εμφανές πως τη βέλτιστη απομάκρυνση NO_x παρουσιάζουν τα τροποποιημένα με Ca και Ba υλικά g-C₃N₄, ενώ το Mg είχε τη μικρότερη επίδραση στη συνολική δραστηριότητα.

Η ειδική επιφάνεια αποτέλεσε έναν από τους κυριότερους παράγοντες κατά τη φωτοκαταλυτική οξειδωση των αέριων ρύπων NO_x. Σύμφωνα με τις μετρήσεις BET, χάρη στη χημική και θερμική αποφλοιώση του g-C₃N₄ που εφαρμόστηκαν επιτεύχθηκε αύξηση

της ειδικής επιφάνειας από τα 9,64 m²/g έως και τα 134,42 m²/g. Οι μετρήσεις BJH και EPR έδειξαν ότι το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ εμφανίζει μεγάλο μέγεθος πόρων και αυξημένο ποσοστό σχηματιζόμενων δραστικών ριζών O₂⁻, ενώ σύμφωνα με τα αποτελέσματα XPS και FT-IR το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ διαθέτει λιγότερες επιφανειακές ατέλειες και λειτουργικές ομάδες. Παρόλο που και οι δύο μέθοδοι αποφλοιώσης έδειξαν παραπλήσια μέγιστη ειδική επιφάνεια, οι ανωτέρω διαφορές αποδείχθηκαν εξαιρετικά σημαντικές κατά τη φωτοκαταλυτική εφαρμογή των υλικών. Έτσι, το χημικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ έδειξε καλύτερη δραστηριότητα στην απομάκρυνση των NO_x, ενώ το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ σημαντική βελτίωση της παραγωγής H₂ υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Συγκρίνοντας πρακτικά τις δύο μεθόδους, η θερμική επεξεργασία προσφέρει έναν εύκολο και οικονομικό τρόπο βελτίωσης της απόδοσης του g-C₃N₄, ενώ η πιο χρονοβόρα χημική επεξεργασία οδηγεί στη δημιουργία g-C₃N₄ με εξαιρετική δραστηριότητα στην οξείδωση αέριων ρύπων.

Με την *in situ* παρασκευή των ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ διαπιστώθηκε ότι η αναλογία μεταξύ των ημιαγωγών επηρεάζει σημαντικά το εύρος του ενεργειακού χάσματος και τη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Οι σύνθετοι φωτοκαταλύτες παρουσίασαν βελτιωμένη δραστηριότητα σε σύγκριση με τα μεμονωμένα g-C₃N₄ και TiO₂, με το δείγμα CNTi-1/3 να παρουσιάζει την καλύτερη απομάκρυνση NO_x, ιδιαίτερα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Οι μετρήσεις EIS έδειξαν ότι τα δυναμικά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας βρίσκονται σε ευνοϊκές θέσεις επιτρέποντας την αξιοποίηση τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό που συνεισέφερε στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας ήταν η χαμηλή περιεκτικότητα του g-C₃N₄ στα σύνθετα υλικά, η οποία διευκόλυνε την έκθεση των δύο ημιαγωγών στην ακτινοβολία. Οι συγκεκριμένες ετεροδομές δεν εμφάνισαν ικανοποιητική δράση κατά την παραγωγή H₂, διαπίστωση η οποία αποδόθηκε στη bulk μορφή του g-C₃N₄ και τη μη κατάλληλη ετεροσύζευξη των δύο ημιαγωγών για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Τροποποιώντας τις ετεροδομές g-C₃N₄/TiO₂ με οξικό άλας ασβεστίου, παρασκευάστηκαν φωτοκαταλύτες με εξαιρετική δραστηριότητα κατά την απομάκρυνση των NO_x, δείχνοντας μείωση των ρύπων κατά 18 % υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Η σχεδόν μηδενική εκπομπή NO₂ συντέλεσε στην επίτευξη θετικού δείκτη DeNO_x, αποδεικνύοντας τον αποτελεσματικό καθαρισμό του αέρα. Η κατάλληλη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ετεροδομών, καθώς και το ομοιόμορφα κατανεμημένο CaCO₃ που συμβάλλει στην προσρόφηση των αέριων ρύπων αποτέλεσαν τους κύριους παράγοντες για την εξαιρετική αυτή συμπεριφορά. Έτσι, είναι σημαντικό να τονιστεί, για μια ακόμη φορά,

πως η φωτοκαταλυτική απόδοση των υλικών δεν είναι αρκετό να αξιολογείται με βάση την απόλυτη δραστηριότητα ως προς ένα ρύπο, αλλά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη παράγοντες όπως η δημιουργία ή/και η εκπομπή τοξικών προϊόντων των αντιδράσεων.

Το θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (δείγμα Ther2) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ετεροδομών $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Οι συγκεκριμένες ετεροδομές δεν αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικές για τον καθαρισμό του αέρα. Παρόλα αυτά, τα μειονεκτήματα που παρουσίασαν κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO μετατράπηκαν σε πλεονεκτήματα κατά τη φωτοκαταλυτική παραγωγή H_2 , με το δείγμα THTi-3/1 να δείχνει εξαιρετική δραστηριότητα φτάνοντας σε απόδοση τα $48 \mu\text{mol/g/h}$. Η τιμή αυτή, η οποία είναι τουλάχιστον 60 % μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του εμπορικού TiO_2 , οφείλεται τόσο στην απουσία επιφανειακών ατελειών του θερμικά αποφλοιωμένου $g\text{-C}_3\text{N}_4$ όσο και στη συνεργιστική δράση μεταξύ των δύο ημιαγωγών. Επιπλέον, η εφαρμογή ισχυρών υπερήχων βοήθησε στην ομοιόμορφη ανάμειξη και επαφή των δύο ημιαγωγών, με συνέπεια την αποτελεσματική αξιοποίηση της μεταξύ τους ετεροσύζευξης.

7.2. Προοπτικές

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά τόσο σε περιβαλλοντικές όσο και ενεργειακές εφαρμογές. Η ευκολία σύνθεσης του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και η ελεγχόμενη αναλογία των ημιαγωγών στις ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, προσφέρουν ευελιξία και δυνατότητα επιλεκτικής οξείδωσης/διάσπασης ανόργανων ή/και οργανικών ρύπων.

Τα τροποποιημένα με αλκαλικές γαίες υλικά $g\text{-C}_3\text{N}_4$ αποδεικνύονται κατάλληλα για εφαρμογές οξείδωσης αέριων ρύπων, καθώς η προσρόφηση αυτών παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική απομάκρυνσή τους.

Το χημικά και θερμικά αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλό δυναμικό ζώνης αγωγιμότητας, όπως η αναγωγή του CO_2 προς υδρογονάνθρακες.

Επιπλέον, κατάλληλα αποφλοιωμένο $g\text{-C}_3\text{N}_4$ αναμένεται να χρησιμοποιηθεί για μορφοποίηση και ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών με σύγχρονες τεχνικές σύνθεσης και επεξεργασίας, όπως η Liquid Spray Pyrolysis και η Flame Spray Pyrolysis.

Οι ετεροδομές $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ αξιοποιούν τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τις οπές που δημιουργούνται κατά την ακτινοβολήση. Έτσι, δύναται να βρουν εφαρμογή σε πληθώρα

διεργασιών, όπως η οξείδωση οργανικών ρύπων (ακεταλδεΐδη, φορμαλδεΐδη κτλ), αλλά και πιο σύνθετων ρύπων, όπως είναι τα υγρά απόβλητα.

Το θερμικά αποφλοιωμένο g-C₃N₄ και οι ετεροδομές αυτού με άλλους ημιαγωγούς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποδοτική παραγωγή ενέργειας (υπό τη μορφή π.χ. H₂), με ταυτόχρονη διάσπαση υγρών ρύπων.

Τέλος, συστηματική μελέτη κρίνεται σκόπιμο να πραγματοποιηθεί προκειμένου να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες για την παρασκευή του g-C₃N₄ σε μεγάλες ποσότητες. Το κόστος των πρώτων υλών, το ενεργειακό κόστος, καθώς και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, πρέπει να εκτιμηθούν ώστε να γίνει εφικτή η μελλοντική μετάβαση από την εργαστηριακή κλίμακα στη βιομηχανική.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.G. Griffin, “Principles of Air Quality Management”, *Lewis Publishers, Boca Raton, 1994*.
- [2] R. Hardy, P. Wright, J. Gribbin, J. Kington, “The Weather Book”, *Harrow House Limited, London, 1982*.
- [3] G.M. Masters, W.P. Ela, “Introduction to Environmental Engineering and Science”, *3rd Edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2007*.
- [4] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, “Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change”, *3rd Edition, Wiley, New York, 2016*.
- [5] L. Beil, “Pollution killed 9 million people in 2015”, *2017, <https://www.sciencenews.org/article>*.
- [6] D. Carrington, “Global pollution kills 9m a year and threatens survival of human societies”, *2017, <https://www.theguardian.com/environment>*.
- [7] Γ.Σ. Βασιλικιώτης, “Χημεία Περιβάλλοντος”, *University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 1989*.
- [8] Ι. Γεντεκάκης, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες”, *Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999*.
- [9] Δ. Μελάς, “Διασπορά Αέριων Ρύπων”, *Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 1997*.
- [10] Ν. Μουσιόπουλος, “Φαινόμενα Μεταφοράς στην Ατμόσφαιρα”, *Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 1991*.
- [11] M.L. Bell, A. McDermott, Z.L. Zeger, J.M. Samet, F. Dominici, “Ozon and short-term mortality in 95 US urban communities”, *Journal of American Medical Association 292 (2004) 2372-2378*.
- [12] R.P. Wayne, “Chemistry of Atmospheres”, *3rd Edition, Oxford University Press, Oxford, 2000*.
- [13] Σ. Πασχαλίδης-Φυντικάκης, Μ. Πασχαλίδης, Δ. Μελάς, “Επιδράσεις των ρύπων στον άνθρωπο, στα φυτά, στα ζώα και στα υλικά”, *Περισκόπιο της Επιστήμης, 1993*.
- [14] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών & Εξοικονόμησης Ενέργειας, *<http://www.cres.gr>*.
- [15] Α. Πατσούρα, “Ανάπτυξη Καινοτόμων Καταλυτών και Αντιδραστήρων για την Φωτοκαταλυτική Διάσπαση του Νερού προς Παραγωγή Υδρογόνου με Χρήση Ηλιακής Ακτινοβολίας”, *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007*.

- [16] Β. Δασκαλάκη, “Ανάπτυξη Ολοκληρωμένης Διεργασίας για τη Φωτοκαταλυτική Διάσπαση του Νερού προς Παραγωγή Υδρογόνου με Χρήση Ηλιακής Ακτινοβολίας”, Διδακτορική Διατριβή, *Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών*, 2009.
- [17] A. Fujishima, K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [18] N. Serpone, E. Pelizzetti, “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”, *1st Edition, Wiley, New York*, 1989.
- [19] P. Wang, S. Sun, X. Zhang, X. Ge, W. Lu, “Efficient degradation of organic pollutants and hydrogen evolution by g-C₃N₄ using melamine as the precursor and urea as the modifier”, *RSC Advances* 6 (2016) 33589-33598.
- [20] X.H. Jiang, L.C. Wang, F. Yu, Y.C. Yie, Q.J. Xing, X. Liu, Y. Pei, J.P. Zou, W.L. Dai, “Photodegradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic evolution of hydrogen using quantum-dot-modified g-C₃N₄ catalysts under visible-light irradiation”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) 12695-12705.
- [21] J.M Hermann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalysis Today* 54 (1999) 115-129.
- [22] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, “The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 73 (1993) 75-78.
- [23] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, “TiO₂ - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review”, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [24] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, “Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO₂ films in air”, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 2117-2120.
- [25] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, “Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their role in photocatalytic reactions”, *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 1167-1170.
- [26] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results”, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [27] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, “Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution”, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 2417-2420.

- [28] M.P. Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, "Hydroxyapatite supported Ag-TiO₂ as E. Coli disinfection photocatalyst", *Water Research* 41 (2007) 379-386.
- [29] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-117.
- [30] K. Wang, Y. Hsieh, L. Chen, "The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solutions of cresols and nitrophenols", *Journal of Hazardous Materials* 59 (1998) 251-260.
- [31] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J.G. Yu, C. Trapalis, "Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal", *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 571-580.
- [32] M.A. Fox, M.T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews* 93 (1993) 341-357.
- [33] L.B. Reutergerdh, M. Iangphasuk, "Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis", *Chemosphere* 35 (1997) 585-596.
- [34] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Report* 48 (2003) 53-229.
- [35] A. Brudnik, M. Bucko, M. Radecka, A. Trenczek-Zaja, K. Zakrewska, "Microstructure and optical properties of photoactive TiO₂:N thin films", *Vacuum* 82 (2008) 936-941.
- [36] G. Colon, "Towards the hydrogen production by photocatalysis", *Applied Catalysis A: General* 518 (2016) 48-59.
- [37] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, "Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption", *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [38] M. Sathis, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, "Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 891-898.
- [39] R.F. Howe, "Recent developments in photocatalysis", *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering* 6 (1998) 55-84.
- [40] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, "Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination", *Chemical Physics Letters* 108 (1984) 618-622.

- [41] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669-13679.
- [42] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, "Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand", *Environmental Science & Technology* 22 (1988) 798-806.
- [43] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science* 293 (2001) 269-271.
- [44] S. Qian, C. Wang, W. Liu, Y. Zhu, W. Yao, X. Lu, "An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule", *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 4945-4952.
- [45] D. Ma, J. Wu, M. Gao, Y. Xin, T. Ma, Y. Sun, "Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/RGO/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal* 290 (2016) 136-146.
- [46] Q. Xu, L. Zhang, J.G. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, M. Jaroniec, "Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications", *Materials Today* 21 (2018) 1048-1063.
- [47] A. Yamamoto, Y. Mizuno, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, "Surface Ba species effective for photoassisted NO_x storage over Ba-modified TiO₂ photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 283-290.
- [48] M. Pérez-Nicolás, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández, J.I. Alvarez, "Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion", *Cement and Concrete Research* 70 (2015) 67-76.
- [49] A. Proto, R. Cucciniello, F. Rossi, O. Motta, "Ca-based adsorbents for NO_x measurement in atmospheric environments surrounding monumental and archeological sites" in: *Built Heritage 2013 - Monitoring Conservation and Management, Milan, 2013, pp.1447-1453.*
- [50] J.H. Carey, B.G. Oliver, "Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO₂ electrode", *Nature* 259 (1976) 554-556.
- [51] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature* 277 (1979) 637-638.

- [52] J. Kouvetakis, M. Todd, B. Wilkens, A. Bandari, N. Cave, "Novel synthetic routes to carbon-nitrogen thin films", *Chemistry of Materials* 6 (1994) 811-814.
- [53] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light", *Nature Materials* 8 (2009) 76-80.
- [54] W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, S.T. Yong, S.P. Chai, "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?", *Chemical Reviews* 116 (2016) 7159-7329.
- [55] Y. Xu, S.P. Gao, "Band gap of C₃N₄ in the GW approximation", *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11072-11080.
- [56] J. Chen, S. Shen, P. Guo, P. Wu, L. Guo, "Spatial engineering of photo-active sites on g-C₃N₄ for efficient solar hydrogen generation", *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 4605-4612.
- [57] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, "Highly selective production of hydrogen peroxide on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalyst activated by visible light", *ACS Catalysis* 4 (2014) 774-780.
- [58] S. Ma, S. Zhan, Y. Jia, Q. Shi, Q. Zhou, "Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C₃N₄ composite under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016) 77-87.
- [59] S. Bai, X. Wang, C. Hu, M. Xie, J. Jiang, Y. Xiong, "Two-dimensional g-C₃N₄: An ideal platform for examining facet selectivity of metal co-catalysts in photocatalysis", *Chemical Communications* 50 (2014) 6094-6097.
- [60] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P.M. Ajayan, "Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light", *Advanced Materials* 25 (2013) 2452-2456.
- [61] J. Wang, H. Xu, X. Qian, Y. Dong, J. Gao, G. Qian, J. Yao, "Direct synthesis of porous nanorod-type graphitic carbon nitride/CuO composite from Cu-melamine supramolecular framework towards enhanced photocatalytic performance", *Chemistry - An Asian Journal* 10 (2015) 1276-1280.
- [62] J. Shen, H. Yang, Q. Shen, Y. Feng, Q. Cai, "Template-free preparation and properties of mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite photocatalyst", *CrystEngComm* 16 (2014) 1868-1872.

- [63] Q. Li, N. Zhang, Y. Yang, G. Wang, D.H.L. Ng, "High efficiency photocatalysis for pollutant degradation with MoS₂/C₃N₄ heterostructures", *Langmuir* 30 (2014) 8965-8972.
- [64] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review", *Nanoscale* 7 (2015) 15-37.
- [65] T. Sano, S. Tsutsui, K. Koike, T. Hirakawa, Y. Teramoto, N. Negishi, K. Takeuchi, "Activation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase", *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 6489-6496.
- [66] K. Katsumata, R. Motoyoshi, N. Matsushita, K. Okada, "Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas", *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013) 475-482.
- [67] S.N. Frank, A.J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder", *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 303-304.
- [68] Y. Yang, Y. Guo, F. Liu, X. Yuan, Y. Guo, S. Zhang, W. Guo, M. Huo, "Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013) 828-837.
- [69] S. Chen, Y. Hu, S. Meng, X. Fu, "Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃", *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151 (2014) 564-573.
- [70] Y. He, Y. Wang, L. Zhang, B. Teng, M. Fan, "High-efficiency conversion of CO₂ to fuel over ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 1-8.
- [71] Y. Wang, Y. Xu, Y. Wang, H. Qin, X. Li, Y. Zuo, S. Kang, L. Cui, "Synthesis of Mo-doped graphitic carbon nitride catalysts and their photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O", *Catalysis Communications* 74 (2016) 75-79.
- [72] Y. Shi, S. Jiang, K. Zhou, B. Wang, B. Wang, Z. Gui, Y. Hu, R.K.K. Yuen, "Facile preparation of ZnS/g-C₃N₄ nanohybrids for enhanced optical properties", *RSC Advances* 4 (2014) 2609-2613.

- [73] X. Fan, L. Zhang, R. Cheng, M. Wang, M. Li, Y. Zhou, J. Shi, “Construction of graphitic C₃N₄-based intramolecular donor-acceptor conjugated copolymers for photocatalytic hydrogen evolution”, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5008-5015.
- [74] J. Huang, W. Ho, X. Wang, “Metal-free disinfection effects induced by graphitic carbon nitride polymers under visible light illumination”, *Chemical Communications* 50 (2014) 4338-4340.
- [75] H. Zhao, H. Yu, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, H. Zhao, H. Wang, “Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 46-50.
- [76] W. Bing, Z. Chen, H. Sun, P. Shi, N. Gao, J. Ren, X. Qu, “Visible-light-driven enhanced antibacterial and biofilm elimination activity of graphitic carbon nitride by embedded Ag nanoparticles”, *Nano Research* 8 (2015) 1648-1658.
- [77] Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, “Εργαστηριακές Ασκήσεις Χημικής Τεχνολογίας και Προστασία Περιβάλλοντος”, *Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1999.*
- [78] W.D. Callister Jr., “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”, 5^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [79] J.C. Anderson, K.D. Leaver, R.D. Rawlings, J.M. Alexander, “Materials Science”, 4th Edition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [80] L. Reimer, “Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis”, 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1998.
- [81] Capcoat, Center for Atmospheric Plasma Coating, Auger Electron Spectroscopy - AES, <http://www.capcoat.be/auger-electron-spectroscopy-aes>.
- [82] J.J. Bozzola, L.D. Russell, “Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists”, 2nd Edition, Jones & Bartlett, London, 1999.
- [83] Materials Evaluation and Engineering, Handbook of Analytical Methods for Materials, 2014, <http://primeadvertising.com/publications/MEE/MEE2016Handbook/index.html>.
- [84] N. Yao, Z.L. Wang, “Handbook of Microscopy for Nanotechnology”, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2005.
- [85] E.M. Griffith, G.D. Danilatos, “Environmental Scanning Electron Microscopy”, Wiley-Liss, New York, 1993.
- [86] D.M. Anderson, Scanning Electron Microscope (SEM) in “Mosby's Dictionary of Medicine, Nursing & Health Professions”, 9th Edition, Mosby/Elsevier, St. Louis, 2012.

- [87] Central Facility for Advanced Spectroscopy and Microanalysis, University of California, Riverside, “Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)”, 2014, <http://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf>.
- [88] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, “Quantitative X-ray Analysis: The Basics” in: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd Edition, Springer US, Boston, 2003, pp. 391-451.
- [89] Materials Evaluation and Engineering, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), 2014, <http://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds>.
- [90] Y.C. Hong, C.U. Bang, D.H. Shin, H.S. Uhm, “Band gap narrowing of TiO₂ by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma”, *Chemical Physics Letters* 413 (2005) 454-457.
- [91] M.H. Loretto, “Electron Beam Analysis of Materials”, 1st Edition, Chapman and Hall, London, 1984.
- [92] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes”, *Science* 275 (1997) 187-191.
- [93] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Physics Reports* 409 (2005) 47-99.
- [94] A. Fahimi, “Functional materials assembled at the air/water interface based on carbon nanotubes and graphene”, *PhD, University of Surrey, Guildford, UK, 2013*.
- [95] M. Foygel, R. D. Morris, D. Anez, S. French, V.L. Sobolev, “Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity”, *Physical Review B* 71 (2005) 104201.
- [96] A. Barron, C. Payne, “Raman and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, 2010, <http://cnx.org/content/m34528/1.1/>.
- [97] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes”, *Advances in Physics* 60 (2011) 413-550.
- [98] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, “Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy” in: Annual Review of Condensed Matter Physics, *Annual Reviews* 1 (2010) 89-108.

- [99] I. Jurewicz, "Self-Organisation of Highly-Structured Carbon Nanotube Polymer Composites", *PhD, University of Surrey, Guildford, 2009*.
- [100] Thorlabs, Notch Filters, 2016, www.thorlabs.com.
- [101] H. Murray, "Overview and Comparison of Portable Spectroscopy Techniques: FTIR, NIR and Raman", 2015, www.analytik.co.uk.
- [102] R. Bhargava, S.Q. Wang, J.L. Koenig, "FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems" in: *Liquid Chromatography / FTIR Microspectroscopy / Microwave Assisted Synthesis, 1st Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2003, pp. 137-191*.
- [103] P.B. Rao, "Quantitative analyses of dispersion, doping and electronic separation of single wall HiPco carbon nanotubes", *PhD, Dublin Institute of Technology, Dublin, Ireland, 2009*.
- [104] G. Ertl, J. Kupperts, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", *1st Edition, VCH, Deerfield Beach, 1985*.
- [105] CHN Elemental Microanalysis, www.ucl.ac.
- [106] R.C. Sahu, R. Patel, B.C. Ray, "Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions", *Fuel and Energy Abstracts 92 (2011) 1587-1592*.
- [107] M. Källdström, N. Meine, C. Farès, R. Rinaldi, F. Schüth, "Fractionation of 'water-soluble lignocellulose' into C₅/C₆ sugars and sulfur-free lignins", *Green Chemistry 16 (2014) 2454-2462*.
- [108] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", *6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007*.
- [109] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures", *Revista Mexicana De Fisica S 53 (2007) 18-22*.
- [110] E.L. Simmons, "Relation of the diffuse reflectance remission function to the fundamental optical parameters", *Optica Acta 19 (1972) 845-851*.
- [111] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal, "Bandgap optical transitions in thin films from reflectance measurements", *Vacuum 43 (1992) 313-316*.
- [112] M.I. Prodromidis, "Impedimetric immunosensors - A review", *Electrochimica Acta 55 (2010) 4227-4233*.
- [113] F. Deflorian, S. Rossi, P. Kamarchik, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products", *Progress in Organic Coatings 52 (2005) 271-279*.

- [114] Α. Μαντζύλα, “Ανάπτυξη Εμπεδησιομετρικών Βιοαισθητήρων σε Επιφάνειες Τιτανίου και Χρυσού για την Άμεση Παρακολούθηση της Σύζευξης Βιομορίων και την Ανίχνευση *Salmonella Typhimurium* σε Πραγματικά Δείγματα”, Διδακτορική Διατριβή, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2009*.
- [115] R. Beranek, “(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials”, *Advances in Physical Chemistry (2011) ID 786759*.
- [116] C. Baumanis, D.W. Bahnemann, “TiO₂ thin film electrodes: correlation between photocatalytic activity and electrochemical properties”, *Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 19097-19101*.
- [117] C.P. Poole, H.A. Farach, “Theory of Magnetic Resonance”, *1st Edition, Wiley, New York, 1972*.
- [118] J.E. Werz, J.R. Bolton, “Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications”, *1st Edition, McGraw-Hill, New York, 1972*.
- [119] M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M.C. Paganini, “Generation of superoxide ions at oxide surfaces”, *Topics in Catalysis 8 (1999) 189-198*.
- [120] E. Morra, E. Giamello, M. Chiesa, “EPR approaches to heterogeneous catalysis. The chemistry of titanium in heterogeneous catalysts and photocatalysts”, *Journal of Magnetic Resonance 280 (2017) 89-102*.
- [121] S. Stoll, A. Schweiger, “EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR”, *Journal of Magnetic Resonance 178 (2006) 42-55*.
- [122] A. Mills, M. McFarlane, “Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films”, *Catalysis Today 129 (2007) 22-28*.
- [123] S.D. Beevers, E. Westmoreland, M.C. de Jong, M.L. Williams, D.C. Carslaw, “Trends in NO_x and NO₂ emissions from road traffic in Great Britain”, *Atmospheric Environment 54 (2012) 107-116*.
- [124] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang, “A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design”, *Chemical Engineering Journal 310 (2017) 537-559*.
- [125] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, “Trends in NO_x abatement: a review”, *Science of the Total Environment 408 (2010) 3976-3989*.
- [126] B. Chen, C. Hong, H. Kan, “Exposures and health outcomes from outdoor air pollutants in China”, *Toxicology 198 (2004) 291-300*.

- [127] A.C. Stern, R.W. Boubel, D.B. Turner, D.L. Fox, “Fundamentals of Air Pollution”, *2nd Edition, Academic Press, Orlando, 1984.*
- [128] J. Angelo, L. Andrade, L.M. Madeira, A. Mendes, “An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement”, *Journal of Environmental Management* 129 (2013) 522-539.
- [129] M. Shelef, “Selective catalytic reduction of NO_x with N-Free reductants”, *Chemical Reviews* 95 (1995) 209-225.
- [130] L. Ma, J.H. Li, R. Ke, L.X. Fu, “Catalytic performance characterization, and mechanism study of Fe₂(SO₄)₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia”, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 7603-7612.
- [131] S. Karapati, T. Giannakopoulou, N. Todorova, N. Boukos, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Eco-efficient TiO₂ modification for toxic air pollutants oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) 578-585.
- [132] G. Dong, D.L. Jacobs, L. Zang, C. Wang, “Carbon vacancy regulated photoreduction of NO to N₂ over ultrathin g-C₃N₄ nanosheets”, *Applied Catalysis B: Environmental* 218 (2017) 515-524.
- [133] ISO/DIS 22197-1, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - part 1: Removal of nitric oxide, 2016, 1-11.
- [134] Y. Ohko, Y. Nakamura, N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, “Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 205 (2009) 28-33.
- [135] Q. Zhang, Y. Huang, L. Xu, J. Cao, W.K. Ho, S.C. Lee, “Visible-light-active plasmonic Ag-SrTiO₃ nanocomposites for the degradation of NO in air with high selectivity”, *ACS Applied Materials and Interfaces* 8 (2016) 4165-4174.
- [136] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, J.G. Yu, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal”, *Catalysis Today* 280 (2017) 37-44. (Βράβευση από το Θωμαΐδειο Ίδρυμα)
- [137] J.Z. Bloh, A. Folli, D.E. Macphee, “Photocatalytic NO_x abatement: why the selectivity matters”, *RSC Advances* 4 (2014) 45726-45734.
- [138] S. Ifang, M. Gallus, S. Liedtke, R. Kurtenbach, P. Wiesen, J. Kleffmann, “Standardization methods for testing photo-catalytic air remediation materials: Problems and solution”, *Atmospheric Environment* 91 (2014) 154-161.

- [139] J.R. Bolton, "Solar fuels", *Science* 202 (1978) 705-711.
- [140] T. Kawai, T. Sakata, "Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process", *Nature* 286 (1980) 474-476.
- [141] T.Y. Peng, K. Li, P. Zeng, Q.G. Zhang, X.G. Zhang, "Enhanced photocatalytic hydrogen production over graphene oxide-cadmium sulfide nanocomposite under visible light irradiation", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 22720-22726.
- [142] W.F. Yao, X.L. Song, C.P. Huang, Q.J. Xu, Q. Wu, "Enhancing solar hydrogen production via modified photochemical treatment of Pt/CdS photocatalyst", *Catalysis Today* 199 (2013) 42-47.
- [143] N.Z. Bao, L.M. Shen, T. Takata, K. Domen, "Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light", *Chemistry of Materials* 20 (2008) 110-117.
- [144] P. Chowdhury, G. Malekshoar, M.B. Ray, J. Zhu, A.K. Ray, "Sacrificial hydrogen generation from formaldehyde with Pt/TiO₂ photocatalyst in polar radiation", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 5023-5029.
- [145] X.B. Chen, S.H. Shen, L.J. Guo, S.S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation", *Chemical Reviews* 110 (2010) 6503-6570.
- [146] M. Wang, S. Shen, L. Li, Z. Tang, J. Yang, "Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts", *Journal of Materials Science* 52 (2017) 5155-5164.
- [147] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, "Photocatalytic hydrogen production: A rift into the future energy supply", *ChemCatChem* 9 (2017) 1523-1544.
- [148] A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, D. Dondi, G. Fisogni, E. Annovazzi, A. Profumo, A. Buttafava, "Evaluation of UV-A and solar light photocatalytic hydrogen gas evolution from olive mill wastewater", *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 4303-4310.
- [149] J. Schneider, D. Bahnemann, "Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis", *Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013) 3479-3483.
- [150] R.M. Gao, A. Safrany, J Rabani, "Fundamental reactions in TiO₂ nanocrystallite aqueous solutions studied by pulse radiolysis", *Radiation Physics and Chemistry* 65 (2002) 599-609.
- [151] L. Costa, G. Camino, "Thermal behaviour of melamine", *Journal of Thermal Analysis* 34 (1988) 423-429.

- [152] I. Papailias, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Demotikali, T. Vaimakis, C. Trapalis, “Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄”, *Applied Surface Science* 358 (2015) 278-286.
- [153] F. Dong, M. Ou, Y. Jiang, S. Guo, Z. Wu, “Efficient and durable visible light photocatalytic performance of porous carbon nitride nanosheets for air purification”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 2318-2330.
- [154] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, “Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 162201.
- [155] J. Zhang, Y. Li, P. Zhu, D. Huang, S. Wu, Q. Cui, G. Zou, “Graphitic carbon nitride materials synthesized via reactive pyrolysis routes and their properties”, *Diamond and Related Materials* 20 (2011) 385-388.
- [156] X.Q. Wei, Y. Qiu, W.Y. Duan, Z.X. Liu, “Cathodic and anodic photocurrents generation from melem and its derivatives”, *RSC Advances* 5 (2015) 26675-26679.
- [157] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, “Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by X-ray powder diffraction, solid-state NMR, and theoretical studies”, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 10288-10300.
- [158] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Lv, T. Hou, X. Liu, “Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures”, *Chemical Physics Letters* 380 (2003) 84-87.
- [159] H. Zhao, X.L. Chen, C. Jia, T. Zhou, X. Qu, J. Jian, Y. Xu, T. Zhou, “A facile mechanochemical way to prepare g-C₃N₄”, *Materials Science and Engineering B* 122 (2005) 90-93.
- [160] W. Ruland, B. Smarsly, “X-ray scattering of non-graphitic carbon: an improved method of evaluation”, *Journal of Applied Crystallography* 35 (2002) 624-633.
- [161] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.O. Mueller, R. Schloegl, J.M. Carlsson, “Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts”, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 4893-4908.
- [162] H.J. Yan, Y. Chen, S.M. Xu, “Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 125-133.

- [163] W. Ho, Z. Zhang, M. Xu, X. Zhang, X. Wang, Y. Huang, "Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of NO: effect on layer distortion on g-C₃N₄ by H₂ heating", *Applied Catalysis B: Environmental* 179 (2015) 106-112.
- [164] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems", *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [165] K. Wang, Q. Li, B. Liu, B. Cheng, W. Ho, J.G. Yu, "Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance", *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) 44-52.
- [166] J.G. Yu, S.H. Wang, J.X. Low, W. Xiao, "Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalyst for decomposition of formaldehyde in air", *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 16883-16890.
- [167] S. Wang, C. Li, T. Wang, P. Zhang, A. Li, J. Gong, "Controllable synthesis of nanotube-type graphitic C₃N₄ and their visible-light photocatalytic and fluorescent properties", *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 2885-2890.
- [168] F. Dong, Y.H. Li, Z.Y. Wang, W.-K. Ho, "Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C₃N₄ nanosheets via thermal exfoliation", *Applied Surface Science* 358 (2015) 393-403.
- [169] E. Koglin, B.J. Kip, R.J. Meier, "Adsorption and displacement of melamine at the Ag/electrolyte interface probed by surface-enhanced Raman microprobe spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 5078-5089.
- [170] P.V. Zinin, L.C. Ming, S.K. Sharma, V.N. Khabashesku, X.R. Liu, S.M. Hong, S. Endo, T. Acosta, "Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C₃N₄ phase", *Chemical Physics Letters* 472 (2009) 69-73.
- [171] W. Sawodny, K. Niedenzu, "Vibrational spectrum and assignment of normal vibrations of melamine", *Journal of Chemical Physics* 45 (1966) 3155-3156.
- [172] F. Dong, L.W. Wu, Y.J. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, "Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalyst", *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 15171-15174.
- [173] W.J. Ong, L.L. Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, A.R. Mohamed, "Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrostatic self assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane", *Nano Energy* 13 (2015) 757-770.

- [174] Y.B. Li, H.M. Zhang, P. Liu, D. Wang, Y. Li, H.J. Zhao, “Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity”, *Small* 9 (2013) 3336-3344.
- [175] Y. Cao, Q. Lia, W. Wang, “Construction of a crossed-layer-structure MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic performance”, *RSC Advances* 7 (2017) 6131-6139.
- [176] M.J. Bojdys, J.O. Muller, M. Antonietti, A. Thomas, “Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride”, *Chemistry - A European Journal* 14 (2008) 8177-8182.
- [177] M. Xu, L. Han, S.J. Dong, “Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013) 12533-12540.
- [178] F. Dong, Y.J. Sun, L.W. Wu, M. Fu, Z.B. Wu, “Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance”, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 1332-1335.
- [179] Q.J. Xiang, J.G. Yu, M. Jaroniec, “Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites”, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 7355-7363.
- [180] X. Wang, W. Yang, F. Li, Y. Xue, R. Liu, Y. Hao, “In situ microwave-assisted synthesis of porous N-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 17140-17150.
- [181] Z. Tong, D. Yang, T. Xiao, Y. Tian, Z. Jiang, “Biomimetic fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation”, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 117-125.
- [182] S.W. Cao, J.X. Low, J.G. Yu, M. Jaroniec, “Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride”, *Advanced Materials* 27 (2015) 2150-2176.
- [183] Y. Zhong, Z. Wang, J. Feng, S. Yan, H. Zhang, Z. Li, Z. Zou, “Improvement in photocatalytic H₂ evolution over g-C₃N₄ prepared from protonated melamine”, *Applied Surface Science* 295 (2014) 253-259.
- [184] S.W. Cao, Y.P. Yuan, J. Barber, S.C. Joachim Loo, C. Xue, “Noble-metal-free g-C₃N₄/Ni(dmgh)₂ composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation”, *Applied Surface Science* 319 (2014) 344-349.
- [185] C.B. Cao, Q. Lv, H.S. Zhu, “Carbon nitride prepared by solvothermal method”, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 1070-1074.

- [186] J.H. Liu, T.K. Zhang, Z.C. Wang, G. Dawson, W. Chen, "Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 14398-14401.
- [187] S.Z. Hu, L. Ma, J.G. You, F. Li, Z.P. Fan, G. Lu, D. Liu, J.Z. Gui, "Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus", *Applied Surface Science* 311 (2014) 164-171.
- [188] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou, "Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine", *Langmuir* 25 (2009) 10397-10401.
- [189] G. Liao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao, "Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation", *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 2721-2726.
- [190] L. Ge, "Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts", *Materials Letters* 65 (2011) 2652-2654.
- [191] Y.J. Sun, T. Xiong, Z. Ni, J. Liu, F. Dong, W. Zhang, W.K. Ho, "Improving g-C₃N₄ photocatalysis for NO_x removal by Ag nanoparticles decoration", *Applied Surface Science* 358 (2015) 356-362.
- [192] Y. Iwano, T. Kittaka, H. Tabuchi, M. Soukawa, S. Kunitsugu, K. Takarabe, K. Itoh, "Study of amorphous carbon nitride films aiming at white light emitting devices", *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 7842-7844.
- [193] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, "Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts" in: *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications, 1st Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, pp. 3-24.*
- [194] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, N. Boukos, D. Dimotikali, C. Trapalis, "Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification", *Applied Surface Science* 430 (2018) 225-233.
- [195] H. Peng, K. Li, T. Wang, J. Wang, J. Wang, R. Zhu, D. Sun, S. Wang, "Preparation of hierarchical mesoporous CaCO₃ by a facile binary solvent approach as anticancer drug carrier for etoposide", *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 321-331.
- [196] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, M. Antonietti, "Triazoles a new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives", *Chemistry of Materials* 27 (2015) 5170-5179.

- [197] J. Zhao, L. Ma, H. Wang, Y. Zhao, J. Zhang, S. Hu, "Novel band gap-tunable K–Na co-doped graphitic carbon nitride prepared by molten salt method", *Applied Surface Science* 332 (2015) 625-630.
- [198] J. Fu, B. Zhu, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J.G. Yu, "Hierarchical porous O-Doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity", *Small* 13 (2017) 1603938.
- [199] C.L. Schmidt, M. Jansen, "New directions in carbonitride research: synthesis of resin-like dense-packed C₃N₄ using a hydrogen-free precursor", *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 4183-4192.
- [200] H. Zou, X. Yan, J. Ren, X. Wu, Y. Dai, D. Sha, J. Pan, J. Liu, "Photocatalytic activity enhancement of modified g-C₃N₄ by ionothermal copolymerization", *Journal of Materiomics* 1 (2015) 340-347.
- [201] N.V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis, "Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy", *Talanta* 59 (2003) 831-836.
- [202] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach" in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp. 10815-10837.*
- [203] P.J. Burke, Z. Baynadir, G.J. Kipouros, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) investigation of the surface film on magnesium powders", *Applied Spectroscopy* 66 (2012) 510-518.
- [204] M. Ni, B.D. Ratner, "Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques - an XPS and TOF-SIMS study", *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 1356-1361.
- [205] X. Wu, L. Wang, F. Luo, B. Ma, C. Zhan, Y. Qiu, "BaCO₃ modification of TiO₂ electrodes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells: performance improvement and possible mechanism", *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 8075-8079.
- [206] D.H. Chu, M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, I.H. Baek, S.C. Nam, Y. Yoon, S.H. Kim, S.K. Jeong, "CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using anaqueous CO₂ system", *RSC Advances* 3 (2013) 21722-21729.
- [207] S. Martha, A. Nashima, K.M. Parida, "Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light", *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 7816-7824.
- [208] X. Zhu, D. Wu, W. Wang, F. Tan, P.K. Wong, X. Wang, X. Qiu, X. Qiao, "Highly effective antibacterial activity and synergistic effect of Ag-MgO nanocomposite against *Escherichia coli*", *Journal of Alloys and Compounds* 684 (2016) 282-290.

- [209] J. Baltrusaitis, C.R. Usher, V.H. Grassian, “Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water carbonate interface”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 3011-3024.
- [210] J. Baltrusaitis, V.H. Grassian, “Atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of NO₂ reactions on CaCO₃ (1014) surfaces in humid environments”, *Journal of Physical Chemistry A* 116 (2012) 9001-9009.
- [211] R. Ayouchi, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, “Compositional, structural and electrical characterization of barium titanate thin films prepared on fused silica and Si(111) by spray pyrolysis”, *Surface and Interface Analysis* 30 (2000) 565-569.
- [212] S. Zuluaga, L.H. Liu, N. Shafiq, S.M. Rupich, J.F. Veyan, Y.J. Chabal, T. Thonhauser, “Structural band-gap tuning in g-C₃N₄”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 957-962.
- [213] K. Li, F.Y. Su, W.D. Zhang, “Modification of g-C₃N₄ nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen”, *Applied Surface Science* 375 (2016) 110-117.
- [214] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Ioannidis, N. Boukos, C.P. Athanasekou, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Chemical vs thermal exfoliation of g-C₃N₄ for NO_x removal under visible light irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 239 (2018) 16-26.
- [215] X. Song, Q. Yang, X. Jiang, M. Yin, L. Zhou, “Porous graphitic carbon nitride nanosheets prepared under self-producing atmosphere for highly improved photocatalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental* 217 (2017) 322-330.
- [216] C.J. Wang, Z.W. Zhao, B. Luo, M. Fu, F. Dong, “Tuning the morphological structure and photocatalytic activity of nitrogen doped (BiO)₂CO₃ by the hydrothermal temperature”, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014) 192797.
- [217] X. Yuan, C. Zhou, Y. Jin, Q. Jing, Y. Yang, X. Shen, Q. Tang, Y. Mua, A.K. Du, “Facile synthesis of 3D porous thermally exfoliated g-C₃N₄ nanosheet with enhanced photocatalytic degradation of organic dye”, *Journal of Colloid and Interface Science* 468 (2016) 211-219.
- [218] A.I. Finkel'shtein, N.V. Spiridonova, “Chemical properties and molecular structure of derivatives of sym-heptazine [1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene, tri-1,3,5-triazine]”, *Russian Chemical Reviews* 33 (1964) 400-405.

- [219] J. Tong, L. Zhang, F. Li, K. Wang, L. Han, S. Cao, "Rapid and high-yield production of g-C₃N₄ nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H₂ evolution", *RSC Advances* 5 (2015) 88149-88153.
- [220] H.J. Li, B.W. Sun, L. Sui, D.J. Qian, M. Chen, "Preparation of water-dispersible porous g-C₃N₄ with improved photocatalytic activity by chemical oxidation", *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 3309-3315.
- [221] X. Yang, F. Qian, G. Zou, M. Li, J. Lu, Y. Li, M. Bao, "Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental* 193 (2016) 22-35.
- [222] Y. Li, M.Q. Wang, S.J. Bao, S. Lu, M. Xu, D. Long, S. Pu, "Tuning and thermal exfoliation graphene-like carbon nitride nanosheets for superior photocatalytic activity", *Ceramics International* 42 (2016) 18521-18528.
- [223] C. Ye, J.X. Li, Z.J. Li, X.B. Li, X.B. Fan, L.P. Zhang, B. Chen, C.H. Tung, L.Z. Wu, "Enhanced driving force and charge separation efficiency of protonated g-C₃N₄ for photocatalytic O₂ evolution", *ACS Catalysis* 5 (2015) 6973-6979.
- [224] Y. Yang, L. Geng, Y. Guo, J. Meng, Y. Guo, "Easy dispersion and excellent visible light photocatalytic activity of the ultrathin urea-derived g-C₃N₄ nanosheets", *Applied Surface Science* 425 (2017) 535-546.
- [225] X. Guo, Y. Wang, F. Wu, Y. Ni, S. Kokot, "Preparation of protonated, two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets by exfoliation, and their application as a fluorescent probe for trace analysis of copper(II)", *Microchimica Acta* 183 (2016) 773-780.
- [226] Z. Yang, K. Hu, X. Meng, Q. Tao, J. Dong, B. Liu, Q. Lu, H. Zhang, B. Sundqvist, P. Zhu, M. Yao, B. Liu, "Tuning the band gap and the nitrogen content in carbon nitride materials by high temperature treatment at high pressure", *Carbon* 130 (2018) 170-177.
- [227] W.B. Luo, S.L. Chou, J.Z. Wang, Y.C. Zhai, H.K. Liu, "A metal-free, free-standing, mesoporous graphene@g-C₃N₄ composite air electrode for high-energy lithium oxygen batteries", *Small* 11 (2015) 2817-2824.
- [228] J. Ding, W. Xu, H. Wan, D. Yuan, C. Chen, L. Wang, G. Guan, W.L. Dai, "Nitrogen vacancy engineered graphitic C₃N₄-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes", *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 626-634.
- [229] V. Brezová, S. Gabčová, D. Dvoranová, A. Staško, "Reactive oxygen species produced upon photoexcitation of sunscreens containing titanium dioxide (An EPR study)", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 79 (2005) 121-134.

- [230] G. Song, Z. Chu, W. Jin, H. Sun, “Enhanced performance of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for degradation of organic pollutants under visible light”, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23 (2015) 1326-1334.
- [231] Z. Lu, L. Zeng, W. Song, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, “In situ synthesis of C-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer”, *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 489-499.
- [232] M. Giannouri, Th. Kalampaliki, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Boukos, D. Petrakis, T. Vaimakis, C. Trapalis, “One-step synthesis of TiO₂/perlite composites by flame spray pyrolysis and their photocatalytic behavior”, *International Journal of Photoenergy* (2013) ID 729460.
- [233] N. Boonprakob, N. Wetchakun, S. Phanichphant, D. Waxler, P. Sherrell, A. Nattestad, J. Chen, B. Inceesungvorn, “Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ films”, *Journal of Colloid and Interface Science* 417 (2014) 402-409.
- [234] X. Xu, G. Liu, C. Randor, J.T.S. Irvine, “g-C₃N₄ coated SrTiO₃ as an efficient photocatalyst for H₂ production in aqueous solution under visible light irradiation”, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 13501-13507.
- [235] G.D. Shen, Y.P. Pu, Y.F. Cui, P.P. Jing, “Easy synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ heterostructure photocatalyst with large surface area and excellent photocatalytic activity”, *Ceramics International* 43 (2017) S664-S670.
- [236] D. Dvoranová, M. Mazúr, I. Papailias, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, V. Brezová, “EPR Investigations of g-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites”, *Catalysts* 8 (2018) 47.
- [237] F. Chang, J. Zhang, Y. Xie, J. Chen, C. Li, J. Wang, J. Luo, B. Deng, X. Hu, “Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C₃N₄-TiO₂ hybrids”, *Applied Surface Science* 311 (2014) 574-581.
- [238] Q. Huang, J.G. Yu, S. Cao, C. Cui, B. Cheng, “Efficient photocatalytic reduction of CO₂ by amine-functionalized g-C₃N₄”, *Applied Surface Science* 358 (2015) 350-355.
- [239] K. Sridharan, E.Y. Jang, T.J. Park, “Novel visible light active graphitic C₃N₄-TiO₂ composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants”, *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013) 718-728.
- [240] L.Y. Huang, H. Xu, Y.P. Li, H.M. Li, X.N. Cheng, J.X. Xia, Y.G. Xu, G.B. Cai, “Visible-light-induced WO₃/g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity”, *Dalton Transactions* 42 (2013) 8606-8616.

- [241] F. Dong, Z. Zhao, Y. Sun, Y. Zhang, S. Yan, Z. Wu, "An advanced semimetal-organic Bi spheres/g-C₃N₄ nanohybrid with SPR enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification", *Environmental Science & Technology* 49 (2015) 12432-12440.
- [242] Q. Zhang, Y. Huang, S. Peng, Y. Zhang, Z. Shen, J. Cao, W.K. Ho, S.C. Lee, D.Y.H. Pui, "Perovskite LaFeO₃-SrTiO₃ composite for synergistically enhanced NO removal under visible light excitation", *Applied Catalysis B: Environmental* 204 (2017) 346-357.
- [243] M. Ou, S. Wan, Q. Zhong, S. Zhang, Y. Song, L. Guo, W. Cai, Y. Xu, "Hierarchical Z-scheme photocatalyst of g-C₃N₄@Ag/BiVO₄ (040) with enhanced visible-light-induced photocatalytic oxidation performance", *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 97-107.
- [244] S. Wan, M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, "Z-scheme CaIn₂S₄/Ag₃PO₄ nanocomposite with superior photocatalytic NO removal performance: fabrication, characterization and mechanistic study", *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 318-326.
- [245] C. Verrier, J.H. Kwak, D.H. Kim, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "NO_x uptake on alkaline earth oxides (BaO, MgO CaO and SrO) supported on gamma-Al₂O₃", *Catalysis Today* 136 (2008) 121-127.
- [246] H.J. Li, T. Zhu, D.F. Zhao, Z.F. Zhang, Z.M. Chen, "Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of NO₂ on CaCO₃ surfaces under dry and wet conditions", *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010) 463-474.
- [247] Q. Ma, T. Wang, C. Liu, H. He, Z. Wang, W. Wang, Y. Liang, "SO₂ initiates the efficient conversion of NO₂ to HONO on MgO surface", *Environmental Science Technology* 51 (2017) 3767-3775.
- [248] I. Krivtsov, D. Mitoraj, C. Adler, M. Ilkaeva, M. Sardo, L. Mafra, C. Neumann, A. Turchanin, C. Li, B. Dietzek, R. Leiter, J. Biskupek, U. Kaiser, C. Im, B. Kirchhoff, T. Jacob, R. Beranek, "Water-soluble polymeric carbon nitride colloidal nanoparticles for highly selective quasi-homogeneous photocatalysis", *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020) 487-495.
- [249] N. Meng, J. Ren, Y. Liu, Y. Huang, T. Petit, B. Zhang, "Engineering oxygen-containing and amino groups into two-dimensional atomically-thin porous polymeric carbon nitrogen for enhanced photocatalytic hydrogen production", *Energy & Environmental Science* 11 (2018) 566-571.

- [250] J.S. Kim, J.W. Oh, S.I. Woo, "Improvement of the photocatalytic hydrogen production rate of g-C₃N₄ following the elimination of defects on the surface", *Catalysis Today* 293-294 (2017) 8-14.
- [251] P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, F.E. Osterloh, "Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage", *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 20338-20344.
- [252] K S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P.M. Ajayan, "Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light", *Advanced Materials* 25 (2013) 2452-2456.
- [253] X.L. Wang, W.Q. Fang, S. Yang, P. Liu, H. Zhao, H.G. Yang, "Structure disorder of graphitic carbon nitride induced by liquid-assisted grinding for enhanced photocatalytic conversion", *RSC Advances* 4 (2014) 10676-10679.
- [254] R. Godin, Y. Wang, M.A. Zwijnenburg, J. Tang, J.R. Durrant, "Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation", *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 5216-5224.
- [255] J. Zhang, M. Zhang, L. Lin, X. Wang, "Sol processing of conjugated carbon nitride powders for thin-film fabrication", *Angewandte Chemie International Edition* 127 (2015) 6395-6399.
- [256] Y. Tan, Z. Shu, J. Zhou, T. Li, W. Wang, Z. Zhao, "One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution", *Applied Catalysis B: Environmental* 230 (2018) 260-268.
- [257] J. Ma, C. Wang, H. He, "Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C₃N₄-TiO₂ under UV and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 184 (2016) 28-34.
- [258] Z. Xu, C. Zhuang, Z. Zou, J. Wang, X. Xu, T. Peng, "Enhanced photocatalytic activity by the construction of a TiO₂/carbon nitride nanosheets heterostructure with high surface area via direct interfacial assembly", *Nano Research* 10 (2017) 2193-2209.

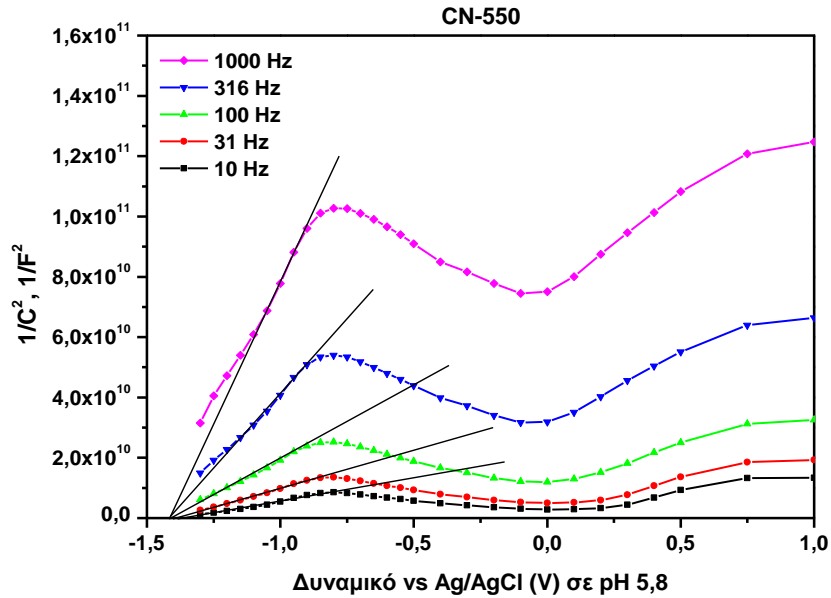
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

- ΑΠΕ:** Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Renewable Energy Sources
- BE:** Binding Energy, Ενέργεια Σύνδεσης
- BET:** Braunauer-Emmett-Teller
- BJH:** Barrett-Joyner-Halenda
- CB:** Conduction Band, Ζώνη Αγωγιμότητας
- DMPO:** 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, N-οξείδιο της 5,5-διμεθυλο-1-πυρολλίνης
- DMSO:** Dimethyl sulfoxide, Διμεθυλοσουλφοξείδιο
- DSC:** Differential Scanning Calorimetry, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
- DTA:** Differential Thermal Analysis, Διαφορική Θερμική Ανάλυση
- DTG:** Differential Thermogravimetry, Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση
- E_g:** Energy band gap, Εύρος ενεργειακού χάσματος
- EDS:** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X
- EIS:** Electrochemical Impedance Spectroscopy, Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης
- EPR:** Electron Paramagnetic Resonance, Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού
- FT-IR:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier
- GC:** Gas Chromatograph, Αέριος Χρωματογράφος
- HER:** Hydrogen Evolution Rate, Ρυθμός Παραγωγής Υδρογόνου
- HREM:** High Resolution Electron Microscopy, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας
- ICDD:** International Center for Diffraction Data
- MLM:** Melamine, Μελαμίνη
- NHE:** Normal Hydrogen Electrode, Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου
- PDF:** Powder Diffraction File
- ppm:** Parts per million, Μέρη ανά εκατομμύριο
- RH:** Relative Humidity, Σχετική Υγρασία
- ROS:** Reactive Oxygen Species, Δραστικές Μορφές Οξυγόνου
- SEM:** Scanning Electron Microscopy, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
- SSA:** Specific Surface Area, Ειδική Επιφάνεια

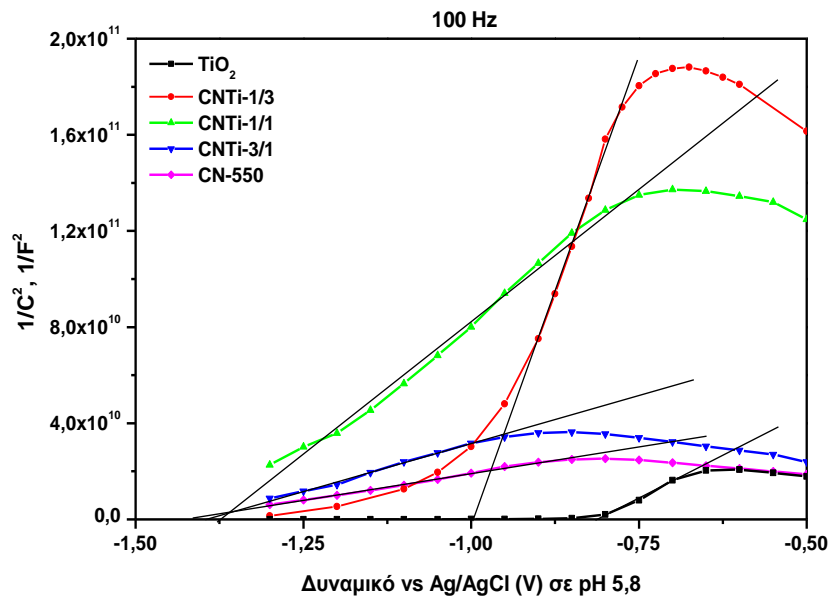
- TEM:** Transmission Electron Microscopy, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης
- TEMPO:** 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, 1-όξυλο-2,2,6,6-τετραμεθυλοπιπεριδίνη
- TEOA:** Triethanolamine, Τριαιθανολαμίνη
- TGA:** Thermogravimetric Analysis, Θερμοσταθμική Ανάλυση
- UPS:** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ακτινοβολίας
- UV:** Ultraviolet, Υπεριώδες
- V_p:** Total pore volume, Συνολικός όγκος πόρων
- VB:** Valence Band, Ζώνη Σθένους
- XPS:** X-ray Photoelectron Spectroscopy, Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ
- XRD:** X-ray Diffraction, Περίθλαση Ακτίνων Χ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)



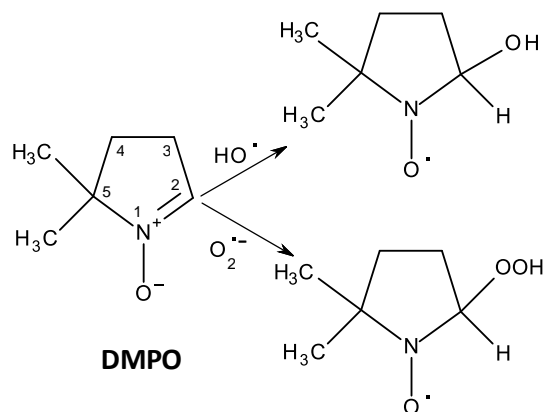
Σχήμα Π.Α.1. Διαγράμματα Mott-Schottky σε πέντε συχνότητες για το δείγμα CN-550. Η προέκταση του γραμμικού τμήματος της συνάρτησης δίνει το δυναμικό επίπεδης ζώνης, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας μέσω της εξίσωσης Mott-Schottky (5.26).



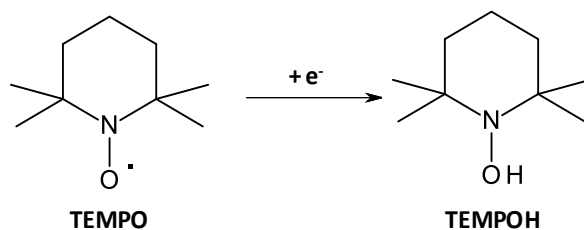
Σχήμα Π.Α.2. Διαγράμματα Mott-Schottky στα 100 Hz των ετεροδομών $g-C_3N_4/TiO_2$, καθώς και των bulk $g-C_3N_4$ και TiO_2 .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

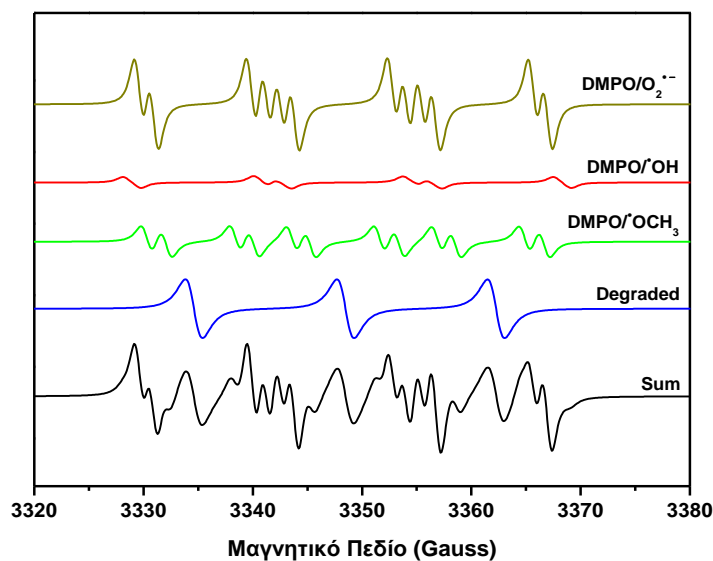
Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)



Σχήμα Π.Β.1. Η χημική δομή του DMPO και τα προϊόντα προσθήκης με ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και ανιοντικές ρίζες υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\cdot-}$).



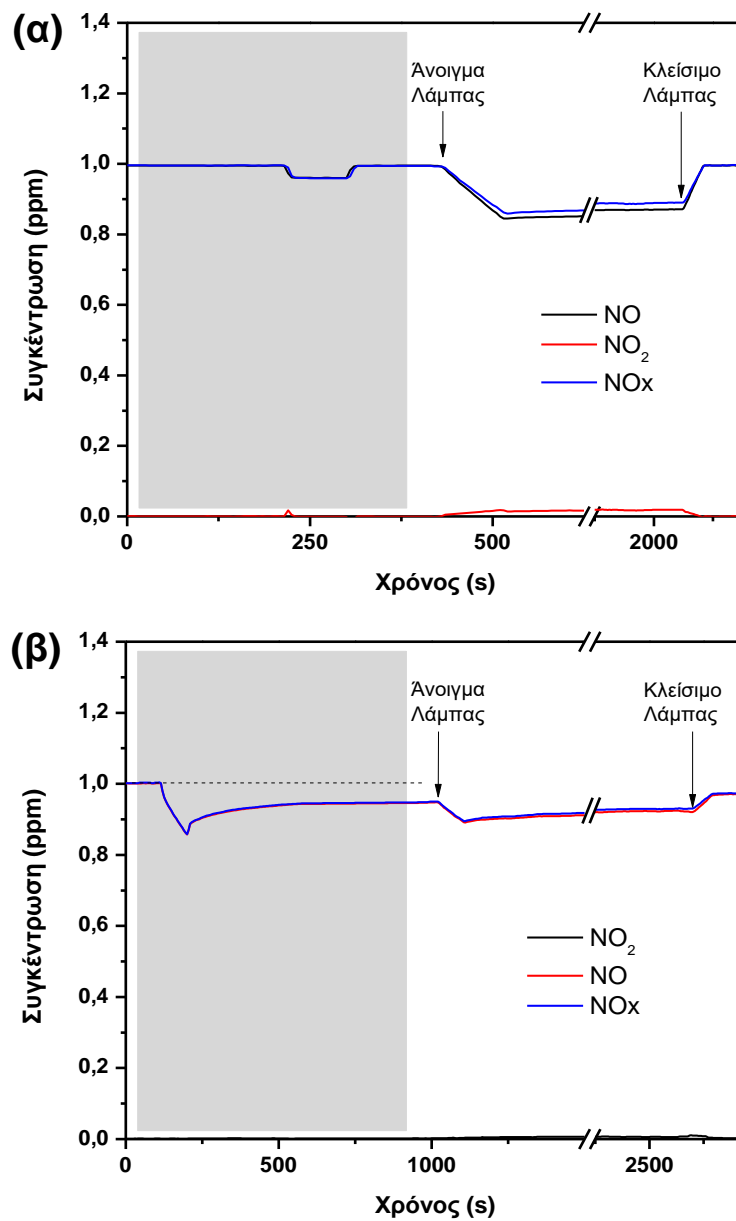
Σχήμα Π.Β.2. Η αλληλεπίδραση του TEMPO με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια οδηγεί στη δημιουργία του TEMPOH το οποίο είναι μη ανιχνεύσιμο στο EPR.



Σχήμα Π.Β.3. Φάσματα προσομοίωσης των δραστικών προϊόντων προσθήκης για το δείγμα Chem1, τα οποία προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος που καταγράφει το EPR (Sum) με λογισμικό EasySpin-5.0.2.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

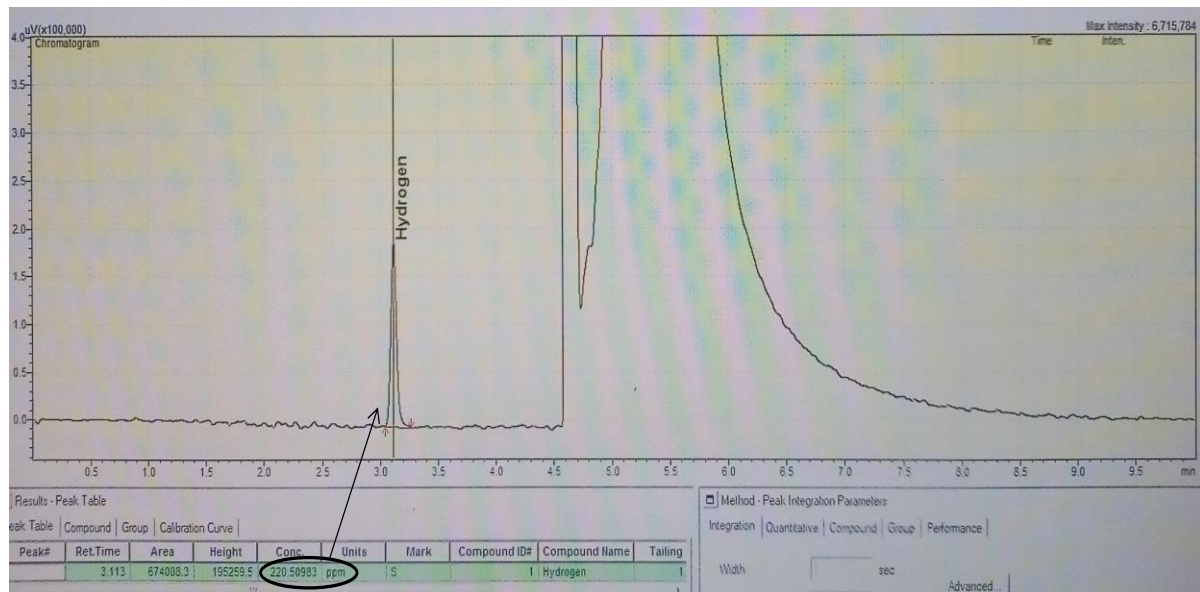
Φωτοκαταλυτική Οξείδωση των Αέριων Ρύπων NO_x



Σχήμα Π.Γ.1. Πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης για το δείγμα CN-Ca10 σε ροή NO (α) και NO₂ (β). Η συγκέντρωση του NO₂ δεν επανέρχεται στο 1 ppm στο σκοτάδι, κάτι που υποδεικνύει την προσρόφησή του από το δείγμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Φωτοκαταλυτική Παραγωγή H₂



Σχήμα Π.Δ.1. Πειραματικό αέριο χρωματογράφημα μέτρησης της συγκέντρωσης H₂. Στα 3,1 λεπτά εμφανίζεται η κορυφή για το H₂, ολοκλήρωση της οποίας δίνει τη συγκέντρωσή του σε ppm. Οι δύο μεγάλες κορυφές οφείλονται στην παρουσία O₂ και N₂ αντίστοιχα, τα οποία προέρχονται από τις χρησιμοποιούμενες φιάλες.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΓΟ

Από τα καινοτόμα ερευνητικά αποτελέσματα της Διδακτορικής Διατριβής προέκυψαν, έως τώρα, δέκα δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά και οκτώ ανακοινώσεις σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

1. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, D. Dvoranová, V. Brezová, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Selective removal of organic and inorganic air pollutants by adjusting the g-C₃N₄/TiO₂ ratio”, *Catalysis Today*, In press. (IF: 4,888)
2. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Ioannidis, P. Dallas, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Novel torus shaped g-C₃N₄ photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* 268 (2020) 118733. (IF: 14,229)
3. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Ioannidis, N. Boukos, C. Athanasekou, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Chemical vs thermal exfoliation of g-C₃N₄ for NO_x removal under visible light irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 239 (2018) 16-26. (IF: 14,229)
4. D. Dvoranová, M. Mazúr, **I. Papailias**, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, V. Brezová, “EPR Investigations of g-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites”, *Catalysts* 8 (2018) 47-60. (IF: 3,444)
5. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, N. Boukos, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification”, *Applied Surface Science* 430 (2018) 225-233. (IF: 5,155)
6. S. Karapati, T. Giannakopoulou, N. Todorova, N. Boukos, **I. Papailias**, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Novel ‘Pickering’ modified TiO₂ photocatalysts with high De-NO_x efficiency”, *Catalysis Today* 287 (2017) 45-51. (IF: 4,888)

7. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, J. Yu, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal”, *Catalysis Today* 280 (2017) 37-44. (IF: 4,888) (Βράβευση από το Θωμάϊδειο Ίδρυμα)
8. T. Giannakopoulou, **I. Papailias**, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis, “Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal”, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 571-580. (IF: 8,355)
9. **I. Papailias**, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Demotikali, T. Vaimakis, C. Trapalis, “Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄”, *Applied Surface Science* 358 (2015) 278-286. (IF: 5,155)
10. **I. Papailias**, M. Giannouri, A. Trapalis, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Boukos, C. Lekakou, “Decoration of crumpled rGO sheets with Ag nanoparticles by spray pyrolysis”, *Applied Surface Science* 358 (2015) 84-90. (IF: 5,155)

Ανακοινώσεις σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια

1. **H. Παπαηλίας**, N. Todorova, T. Γιαννακοπούλου, Δ. Δημοτίκαλη, Γ. Ανυφαντής, I. Αραμπατζής, Χ. Τράπαλης, “Ανάπτυξη νέων ετεροδομών g-C₃N₄/TiO₂ για φωτοκαταλυτική οξειδωση αέριων ρύπων εσωτερικού χώρου”, *12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (12^ο ΠΕΣΧΜ), Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019.*
2. **I. Papailias**, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Dimotikali, I. Arabatzis, G.C. Anyfantis, C. Trapalis, “Selective removal of organic and inorganic air pollutants by adjusting the g-C₃N₄/TiO₂ ratio”, *6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-6), Portorož, Slovenia, 26-30 June 2019.*
3. N. Todorova, T. Αποστόλου, **H. Παπαηλίας**, Γ. Γιαννούλας, T. Γιαννακοπούλου, Χ. Τράπαλης, “Σύνθετα g-C₃N₄/BiVO₄ υλικά για φωτοκαταλυτική οξειδωση NO_x”, *15^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης (15ΠΣΚ), Ιωάννινα, 18-20 Οκτωβρίου 2018.*

4. **H. Παπαηλίας**, T. Γιαννακοπούλου, N. Todorova, Δ. Δημοστίκαλη, X. Τράπαλης, “Οξειδωση Αέριων Ρύπων NO και Αποτελεσματική Βελτίωση της Ποιότητας του Αέρα με Τροποποιημένο g-C₃N₄”, *11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (11^ο ΠΕΣΧΜ), Θεσσαλονίκη, 25-27 Μαΐου 2017.*
5. S. Karapati, N. Todorova, T. Giannakopoulou, **I. Papailias**, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Functionalized TiO₂ Nanoparticles with De-NO_x Properties”, *2nd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EPPM2), Wuhan, China, 1-4 April 2016.*
6. **I. Papailias**, N. Todorova, T. Giannakopoulou, Y. Liu, J.G. Yu, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Ca Modified g-C₃N₄/TiO₂ Photocatalysts for Efficient Air Purification”, *9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA9), Strasbourg, France, 13-17 June 2016.*
7. **I. Papailias**, T. Giannakopoulou, N. Todorova, D. Dimotikali, C. Trapalis, “Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites for NO_x Removal”, *4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-4), Athens, Greece, 21-24 October 2015.*
8. **I. Papailias**, T. Giannakopoulou, N. Todorova, C. Trapalis, D. Dimotikali, “Photocatalytic Properties of g-C₃N₄ Materials Synthesized at Different Temperatures”, *Photocatalytic and Superhydrophilic Surfaces Workshop (PSS2015), Guimaraes, Portugal, 10-11 September 2015.*