



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ
ΤΕΛΟΥΣ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΗΓΑΣ ΚΙΜΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ :
ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια του προγράμματος «ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ (ΦΩΤΟΜΕΓΑ)» ΕΣΠΑ ΕΠΑνεΚ 2014-2020.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας Γεράσιμο Λυμπεράτο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., για τις συμβουλές του και την πολύτιμη καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση του παρόντος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χάρη Παυλόπουλο, για την συνεχή βοήθειά του και την άψογη συνεργασία μας, στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, χωρίς την οποία δε θα μπορούσε να έρθει εις πέρας.

Ευχαριστίες οφείλω συνολικά στους συναδέλφους από το Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, και ιδιαίτερα στην Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, ΕΔΙΠ για την υποστήριξη και τη βοήθειά της καθόλη την διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
2.1 ΠΥΡΙΤΙΟ	8
2.1.1 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (Si)	9
2.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	9
2.1.3 ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΩΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ	10
2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	11
2.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	11
2.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	11
2.2.3 ΓΕΝΙΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	14
2.2.4 ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	15
2.2.5 ΔΟΜΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ	16
2.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	17
2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
2.3.2 ΘΕΩΡΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	19
2.3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	20
2.3.4 ΕΠΙΠΕΔΟ FERMI (EF)	22
2.3.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	23
2.3.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	24
2.3.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	26
2.3.8 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	27
2.3.8.1 ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	27
2.3.8.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ – ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	29
2.3.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	35
2.4 ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	37
2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	37
2.4.2 ΤΟ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (METHYLENEBLUE)	37

2.4.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENEBLUE	38
2.4.4 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)	39
2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	40
2.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
2.5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)	40
2.5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	42
2.5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
3.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ	45
3.1.1 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	45
3.1.2 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	46
3.1.2.1 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΑΤΜΟ	46
3.1.2.2 ΦΛΟΓΙΣΤΡΟ ΑΣΕΤΥΛΙΝΗΣ	46
3.1.2.3 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ	47
3.1.2.4 ΕΨΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	47
3.1.3 ΔΙΑΛΟΓΗ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΥΛΙΚΩΝ	47
3.1.4 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΛΑΚΙΔΙΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	47
3.1.4.1 ΠΥΡΙΤΙΟ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΠΑΝΕΛ	47
3.1.4.2 ΠΥΡΙΤΙΟ ΕΜΠΟΡΙΟΥ	48
3.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	48
3.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΤΟΥ ΕΜΠΟΡΙΟΥ	48
3.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ	48
3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ	50
3.3.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΕ ΑΡΓΥΡΟ	50
3.3.2 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΡΓΥΡΟ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟ (Ag, Cu)	51
3.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΕΝΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	52
3.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ METHYLENEBLUE	52
3.5 ΦΩΤΟΛΥΣΗ / ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	53
3.5.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	53
3.5.2 ΦΑΣΜΑ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΠΗΓΩΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	54
3.5.3 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ (RUN)	55

3.5.3.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΦΑΣΜΑ	55
3.5.3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΦΑΣΜΑ	56
3.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ UV – VIS	57
3.7 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM – XRD	58
3.7.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	58
3.7.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	59
4.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ	59
4.1.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΦΩΤ/ΚΟΥ ΠΑΝΕΛ	59
4.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	61
4.1.3 XRD ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ Si ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΣΚΟΝΗΣ	65
4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ	66
4.2.1 ΟΠΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΜΕ Ag	66
4.2.2 ΟΠΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΜΕ Cu	68
4.3 ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	69
4.4 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	70
4.4.1 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΦΑΣΜΑ	70
4.4.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΦΑΣΜΑ	72
4.4.2.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ	72
4.4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ (MACE)	75
4.4.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ (DOPING)	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	79
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
5.1.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ - ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	79
5.1.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	79
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη διαχείρισης των φωτοβολταϊκών πάνελ τέλους κύκλου ζωής γίνεται ολοένα και πιο επιτακτική. Η παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματεύεται τρόπους διαχωρισμού και αξιοποίησης των υλικών ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου, και ιδιαίτερα του πυριτίου, που αποτελεί από οικονομικής σκοπιάς το σημαντικότερο συστατικό.

Ειδικότερα, μελετάται η δυνατότητα παρασκευής φωτοκαταλύτη πυριτίου (Si), ικανού προς διάσπαση ρύπων, υπό την επίδραση τόσο ορατής όσο και υπεριώδους ακτινοβολίας. Η εύρεση ενός τέτοιου φθηνού καταλύτη, θα επέφερε σημαντικά οφέλη σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας, όπως η Ελλάδα.

Ο διαχωρισμός των υλικών του φωτοβολταϊκού πάνελ, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της έψησης στους 550 °C για 30 min, αποδίδοντας μικρά κομμάτια πυριτίου ακανόνιστου σχήματος.

Πραγματοποιήθηκε επιτυχής καθαρισμός του υλικού με HNO₃ και HF, όπως προέκυψε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ακολούθως παρασκευάστηκαν 13 διαφορετικά δείγματα πιθανών φωτοκαταλυτών. Ορισμένα εξ αυτών κατεργάστηκαν με την μέθοδο της επιφανειακής προσβολής (Metal Assisted Chemical Etching), σε άλλα έγινε εναπόθεση μετάλλων (Ag,Cu), ενώ δοκιμάστηκαν και διάφοροι συνδυασμοί εξ αυτών.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα με ακτινοβολία ορατού φάσματος, έδειξαν πως καλύτερη απομάκρυνση του ρύπου (34 %) επιτεύχθηκε με δείγμα συνδυαστικής εφαρμογής των μεθόδων MACE και Ag Doping. Ωστόσο, οι απομακρύνσεις που βρέθηκαν, οφείλονται κυρίως στο φαινόμενο της προσρόφησης του ρύπου εντός της μικροδομής του υλικού και δευτερευόντως σε φωτοκαταλυτική διάσπαση.

ABSTRACT

In recent years the need of managing end-of-life photovoltaic panels has become increasingly urgent. This thesis deals with ways of separating and exploiting the materials of a photovoltaic panel, and especially silicon, which is the most important component from an economic point of view.

In particular, the feasibility of producing a silicon (Si) photocatalyst capable of degrading pollutants under the light of either visible or ultraviolet radiation is being studied. Finding such a catalyst would bring significant benefits to areas of high sunlight, like Greece.

The separation of the photovoltaic panel materials was performed in a furnace conditioned at 550 °C for 30 min, which gave us small pieces of irregularly shaped silicon.

Our raw material, was successfully purified by HNO₃ and HF solutions, as revealed by SEM. After this step, 13 different samples of potential photocatalysts were prepared. Some of them were treated with the Metal Assisted Chemical Etching method, others got deposited by metals (Ag, Cu), and lastly many combinations of these two methods were tested.

Runs on the photocatalytic reactor with the visible spectrum radiation, showed that the maximum percentage of pollutant degradation (34%) was achieved with the sample of the combined application of MACE and Ag Doping. However, the degradation levels that were found, are mainly due to the adsorption of the pollutant into the microstructure of the material and secondary to the photocatalytic activity.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

Κατά την διάρκεια του τελευταίου αιώνα, οι ανθρώπινες κοινωνίες άντλησαν το μεγαλύτερο μέρος της καταναλισκόμενης ενέργειας τους από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συμβατικές μορφές ενέργειας ήταν σημαντικά φθηνότερες, και πιο εύκολες στην εκμετάλλευση τους σε σχέση με τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Ωστόσο όταν η ρύπανση του περιβάλλοντος έλαβε ανησυχητικές διαστάσεις, πολλά κράτη του ανεπτυγμένου κόσμου στράφηκαν στην προσπάθεια εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας, επενδύοντας σημαντικά κεφάλαια στην εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων. Με την αυξανόμενη παραγωγή και εγκατάσταση των φωτοβολταϊκών (PV) σε όλο τον κόσμο και την περιορισμένη διαθεσιμότητα των πόρων αλλά και την επικινδυνότητα ορισμένων εξ αυτών, η ανάγκη της διαχείρισης του τέλους του κύκλου ζωής των φωτοβολταϊκών γίνεται όλο ένα και πιο σημαντική.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μέχρι πρόσφατα η ισχύουσα νομοθεσία δεν προέβλεπε την υποχρεωτική συλλογή και ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών. Ωστόσο, η βιομηχανία φωτοβολταϊκών είχε σχεδιάσει και υλοποιούσε εθελοντικά σχέδιο όσον αφορά στην συγκομιδή και ανακύκλωση τους μέχρις ότου αυτό γίνει υποχρεωτικό από την νομοθεσία. Συγκεκριμένα, η δέσμευση της ευρωπαϊκής βιομηχανίας φωτοβολταϊκών ήταν να συλλέγει το 65% κατ' ελάχιστον των φωτοβολταϊκών που έχουν εγκατασταθεί στην Ευρώπη από το 1990 και να ανακυκλώνει το 85% των υλικών (Πρωτοβουλία PV CYCLE).

Μεταξύ των πολλών τμημάτων της φωτοβολταϊκής μονάδας, το πυρίτιο είναι το σημαντικότερο συστατικό. Το κόστος παραγωγής για την φωτοβολταϊκή κυψέλη αντιπροσωπεύει το 60% του συνολικού κόστους ενώ το κόστος κατασκευής για τις πλάκες πυριτίου καταλαμβάνει περισσότερο από το 65% του κόστους παραγωγής των φωτοβολταϊκών κυψελών. Σήμερα η τεχνολογία ανακύκλωσης πυριτίου αποβλήτων φωτοβολταϊκών μονάδων είναι επί του παρόντος ανεπαρκής. Κατά την επεξεργασία των πλακιδίων πυριτίου, περισσότερο από το 40% χάνεται. Πρόσφατα, η τεχνολογία της ανακύκλωσης του πυριτίου επιτρέπει την ανάκτηση 60% του στοιχείου που ακόμα και αυτή η τιμή ανάκτησης θεωρείται χαμηλή. Φαίνεται λοιπόν ότι είναι επιτακτική ανάγκη όχι μόνο η εύρεση ενός σχεδίου διαχείρισης αυτών των

αποβλήτων αλλά και τρόποι αξιοποίησης του πυριτίου, δεδομένου του υψηλότερου κόστους παραγωγής του. [1]

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εύρεση τρόπων – μεθόδων αξιοποίησης του πυριτίου μετά την πλήρη ανάκτηση των επιμέρους υλικών των φωτοβολταϊκών πάνελ. Συγκεκριμένα, μελετάται η δυνατότητα δημιουργίας φωτοκαταλύτη από το ανακτημένο πυρίτιο, ικανού να χρησιμοποιηθεί προς διάσπαση ρύπων υπό την επίδραση ακτινοβολίας ορατού και υπεριώδους φάσματος. Ως χαρακτηριστικός προς διάσπαση ρύπος χρησιμοποιείται το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue).

Μελέτες έχουν αποδείξει, ότι πλακίδια μονοκρυσταλλικού πυριτίου όταν κατεργαστούν με συγκεκριμένο τρόπο μπορούν να αποτελέσουν ικανότατους φωτοκαταλύτες. Δεδομένου όμως ότι τα φωτοβολταϊκά πάνελ είναι τόσο μονοκρυσταλλικά όσο και πολυκρυσταλλικά, σε συνδυασμό με τον βίαιο τρόπο αποξήλωσης τους από το πεδίο, δεν μένει παρά να γίνουν δοκιμές αυτών των τεχνικών σε πούδρα (σκόνη) πυριτίου, όπως ακριβώς χρησιμοποιείται ως καταλύτης και το TiO_2 (διοξείδιο του τιτανίου), με μεγάλη επιτυχία.

Γενικά η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πλέον καινούργια από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης. Αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία καθώς η εύρεση και χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων. [2]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΥΡΙΤΙΟ

2.1.1 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (Si)

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο. Περίπου το 28 % w/w του στερεού φλοιού της γης είναι πυρίτιο. Ωστόσο, δεν απαντά ποτέ ελεύθερο, αλλά πάντοτε ενωμένο σε ενώσεις που περιέχουν κατά το πλείστον δεσμούς Si-O. Πρόκειται για ένα κρυσταλλικό στερεό, σκούρου φαιού χρώματος με εμφάνιση μετάλλου (π.χ. μεταλλική λάμψη), τετραεδρικής κρυσταλλικής δομής, ανάλογης αυτής του διαμαντιού. Έχει αρκετά μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, που το διαχωρίζει από τα μεταλλικά στοιχεία, παρά τις όποιες ομοιότητες. Στην στερεή του κατάσταση πρόκειται για ένα χημικά αδρανές στοιχείο, καθώς δεν αντιδρά με το οξυγόνο, με το νερό ή τα υδατικά διαλύματα. Αντίθετα σε κατάσταση τήξης, το πυρίτιο είναι αρκετά δραστικό αφού αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και ανάγει τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων.

2.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Η παραγωγή του στοιχείου πυριτίου είναι περίπου 0,5 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο. Η κύρια χρήση του στοιχειακού πυριτίου είναι στην κατασκευή κραμάτων. Προστιθέμενο στους χάλυβες, χυτοσιδήρους και σε ορισμένα ελαφρά κράματα βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες και κυρίως την αντοχή τους στην οξειδωση. Όμως το πυρίτιο είναι κυρίως γνωστό για τις εφαρμογές του στην κατασκευή ημιαγωγών για τις ανάγκες της ηλεκτρονικής βιομηχανίας και των ηλιακών κυψελίδων. Η καθαρότητα του πυριτίου για τις ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών πρέπει να είναι εξαιρετικά υψηλή. Για παράδειγμα η παρουσία 1 ppb φωσφόρου είναι αρκετή, ώστε να μειωθεί η ειδική αντίσταση του πυριτίου από 150 σε 0,1 kW cm.

Η διαδικασία καθαρισμού του πυριτίου ανεβάζει πολύ το κόστος παραγωγής. Το υπερκαθαρό πυρίτιο είναι τουλάχιστον 1000 φορές ακριβότερο από το μεταλλουργικό πυρίτιο. Αξιοσημείωτο είναι, ότι αυτό το είδος πυριτίου, κατόπιν, νοθεύεται με επιλεγμένα στοιχεία, τα οποία δημιουργούν αφενός μεν πλεόνασμα ηλεκτρονίων και αφετέρου κάποια μικροσκοπικά κενά, που οφείλονται σε έλλειψη ηλεκτρονίων. Μια

εφαρμογή του νοθευμένου πυριτίου, έχουμε στα φωτοβολταϊκά κύτταρα, με τα οποία το ηλιακό φως μετατρέπεται απ' ευθείας σε ηλεκτρισμό. [3]

2.1.3 ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΩΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ

Το πυρίτιο αποτελεί έναν από τους ευρύτερα χρησιμοποιούμενους ημιαγωγούς. Συγκεκριμένα πρόκειται για έναν ενδογενή ημιαγωγό, που στην μεγάλη πλειοψηφία των εφαρμογών του, απαντάται με προσμίξεις. Ελάχιστες συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων (συνήθως φωσφόρου P) σε έναν ενδογενή ημιαγωγό μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητά του και κατ' επέκταση το πεδίο εφαρμογής του.

Στο στοιχείο του πυριτίου κάθε άτομο συνδέεται με τα γειτονικά του με τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν προστεθεί σε ίχνη ένα στοιχείο της V ομάδας του Περιοδικού Συστήματος, το στοιχείο αυτό εισέρχεται στο πλέγμα του Si χωρίς να διαταράξει αισθητά τόσο τις ενδοατομικές αποστάσεις όσο και τη γεωμετρία και γενικά τους δεσμούς του πλέγματος κάθε ατόμου Si. Επειδή τα άτομα της V ομάδας του Περιοδικού Συστήματος έχουν ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^3$ στην στοιβάδα σθένους, δηλαδή πέντε ηλεκτρονίων αντί τεσσάρων, που απαιτούνται για την δημιουργία τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, απομένει ένα ηλεκτρόνιο σε περίσσεια σε κάθε προστιθέμενο άτομο, μετά την διευθέτηση του πλέγματος. [4]

Τα ηλεκτρόνια αυτά που βρίσκονται σε περίσσεια, τοποθετούνται στο σύνολο τους λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή ή του ημιαγωγού και σχηματίζουν μια στενή ζώνη που ονομάζεται επίπεδο δότου ή στάθμη δότου (Donor Level). Ο μονωτής ή ημιαγωγός μικρής αγωγιμότητας γίνεται ημιαγωγός καλής αγωγιμότητας διότι τα ηλεκτρόνια αυτά μεταβαίνουν εύκολα, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στη ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στην παρουσία ηλεκτρονίων, δηλαδή στην περίσσεια αρνητικών (Negative) φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού, ονομάζεται ημιαγωγός n τύπου. Συνήθως οι προσμίξεις για την παραγωγή καλού ημιαγωγού είναι συγκεντρώσεις της τάξεως των 100 – 1000 ppm. Εάν στο Si προστεθεί στοιχείο της III ομάδας του Περιοδικού Συστήματος, π.χ. B ή Al με ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^1$ προκύπτει ημιαγωγός p-τύπου. Λόγω των τριών ηλεκτρονίων η πρόσμιξη μπορεί να σχηματίσει τρεις μόνο δεσμούς με τα γειτονικά άτομα Si. Έτσι σε κάθε άτομο προσμίξεως υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνεπώς υπάρχουν άδειες ζώνες που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια. Οι ζώνες αυτές αποτελούν το επίπεδο του δέκτη (Acceptor Level) και

βρίσκονται συνήθως κοντά στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας που δέχεται την πρόσμιξη. Έτσι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας μεταπηδούν, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στο επίπεδο δέκτη όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων για να τα δεχτεί. Με τη μεταπήδηση αυτή σχηματίζονται κενές θετικές οπές στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού που δέχεται την πρόσμιξη. Εξαιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος μέσω θετικών φορτίων που κινούνται στο πλέγμα, οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί p-τύπου από το αρχικό της λέξης Positive. [5,6]

2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Με τον γενικό όρο Φωτοβολταϊκά ονομάζεται η βιομηχανική διάταξη πολλών φωτοβολταϊκών κυττάρων σε μία σειρά. Στην ουσία πρόκειται για τεχνητούς ημιαγωγούς οι οποίοι ενώνονται με σκοπό να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό κύκλωμα σε σειρά. Οι ημιαγωγοί αυτοί απορροφούν φωτόνια από την ηλιακή ακτινοβολία και παράγουν μια Ηλεκτρική τάση. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται "Φωτοβολταϊκό φαινόμενο".

2.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η λειτουργία του φωτοβολταϊκού κυττάρου μπορεί να αναλυθεί ως εξής: Το σύνολο των φωτοβολταϊκών κυττάρων (ή αλλιώς φωτοβολταϊκή κυψέλη) καλούνται οι κρυσταλλοδιόδοι που απαρτίζονται από ημιαγωγούς. Οι ημιαγωγοί αυτοί είναι φτιαγμένοι από υλικά τα οποία είναι ημιαγώγιμα και φέρουν την ιδιότητα της φωτοαγωγιμότητας (να μπορούν δηλαδή να απορροφούν φωτόνια και στην συνέχεια να είναι σε θέση να μεταδίδουν το ποσοστό της ενέργειας αυτής, σε χωριστά ηλεκτρόνια).

Το φωτοβολταϊκό κύτταρο δημιουργείται ως εξής: Αρχικά τοποθετείται ένα λεπτό στρώμα πυριτίου, το οποίο είναι ενισχυμένο με φώσφορο και στην συνέχεια έρχεται σε επαφή με ένα στρώμα το οποίο είναι ενισχυμένο από Βόριο. Καθώς το φωτοβολταϊκό κύτταρο θα δεχτεί την ηλιακή ακτινοβολία, μέρος αυτής θα διεγείρει τα ηλεκτρόνια τα οποία με την σειρά τους θα κινούνται ελεύθερα στον χώρο του ημιαγωγού. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου θέτει το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων να κινηθούν σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, με αποτέλεσμα να

παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου η ισχύς εξαρτάται άμεσα από την ροή του πλήθους των ηλεκτρονίων καθώς και την εφαρμοσμένη τάση στο φωτοβολταϊκό κύτταρο. Αναλυτικότερα κάθε άτομο του εσωκλείει δεκατέσσερα ηλεκτρόνια τα οποία είναι κατηγοριοποιημένα σε τρεις διαφορετικές στοιβάδες. Οι δύο πρώτες είναι συμπληρωμένες με δυο και με οκτώ άτομα αντίστοιχα. Η στοιβάδα η οποία είναι η εξωτερική εσωκλείει τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, τα οποία στον αριθμό είναι τέσσερα. Τα τελευταία συμμετέχουν σε δεσμούς με τα άτομα του πυριτίου και μπορούν να θεωρηθούν ως γειτονικά με αποτέλεσμα να σχηματίζουν την κρυσταλλική πυραμιδική δομή του καθαρού πυριτίου. Το καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού αφού δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια να κινούνται ελεύθερα όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του μεταλλικού πλέγματος.

Όταν διοχετευτεί στο κρυσταλλικό πυρίτιο η απαιτούμενη ενέργεια τότε κάποια από τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και στην συνέχεια διαλύουν τους δεσμούς τους και τείνουν να απομακρύνονται προς άλλα γειτονικά τους άτομα και σχηματίζουν διαθέσιμες οπές στην εκάστοτε δομή του υλικού. Οι οπές αυτές είναι θετικά φορτισμένες. Με την διαδικασία αυτή δημιουργείται η ροή των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του υλικού. Οι θέσεις αυτές θα καλυφτούν από ηλεκτρόνια ενός γειτονικού ατόμου και έτσι δημιουργείται η ροή του πλήθους των ηλεκτρονίων μέσα στο εσωτερικό του υλικού.

Το πλήθος των ηλεκτρονίων που είναι ικανά να κινηθούν είναι αρκετά περιορισμένος ώστε να μπορέσει να φανεί χρήσιμο για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Αυτός λοιπόν είναι και ο λόγος που τοποθετούνται ετεροάτομα στην δομή του κρυστάλλου (για παράδειγμα άτομα φωσφόρου). Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί φώσφορο η εξωτερική του στοιβάδα έχει πέντε ηλεκτρόνια. Από το σύνολο των πέντε αυτών ηλεκτρονίων τα τέσσερα μπορούν να συμμετέχουν σε δεσμούς με το πλήθος των γειτονικών ατόμων του πυριτίου. Τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια αυτά ελευθερώνονται και μπορούν να γίνουν φορείς ηλεκτρικού ρεύματος από εκείνους του κρυσταλλικού πυριτίου. Η πρόσμιξη μεταξύ του κρυσταλλικού πυριτίου με το πλήθος των ατόμων του φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ημιαγωγού τύπου N. Στην περίπτωση τοποθέτησης Βορίου προκύπτουν ημιαγωγοί τύπου P. Αναλυτικότερα το Βόριο απαρτίζεται από τρία ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, τα οποία μετέχουν σε δεσμούς με άτομα πυριτίου. Καθώς σε κάθε άτομο απαιτούνται οκτώ ηλεκτρόνια ώστε να μπορέσει να συμπληρωθεί η εξωτερική του

στοιβάδα, στην αντίστοιχη του Βορίου υπάρχουν 2 ελεύθερες θέσεις ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμες με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν αντίστοιχες θετικά φορτισμένες οπές. Η κάλυψη αυτή των οπών από πλήθος ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων είναι στην ουσία η διαδικασία της μεταφοράς των θετικών φορτίων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Κατά την διάρκεια που θα έρθουν σε επαφή οι ημιαγωγοί τύπου N και P εμφανίζεται το ηλεκτρικό πεδίο. Αναλυτικότερα το πλήθος των ηλεκτρονίων του πυριτίου (τύπου N) θα κινηθούν προς την κάθε κενή θέση του πυριτίου (τύπου P) έχοντας ως σκοπό να τις καλύψουν. Κατά την διαδικασία της ένωσης των δυο υλικών, επέρχεται η ισορροπία και δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα σε αυτές τις δύο πλευρές. Το ηλεκτρικό αυτό πεδίο έχει τον ρόλο του ηλεκτροδίου και επιτρέπει στο πλήθος των ηλεκτρονίων να διαπεράσουν από το πυρίτιο P στο N. Η αντίστροφη διαδρομή δεν μπορεί να γίνει. Κατά την διάρκεια που το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας του ήλιου (με το κατάλληλο μήκος κύματος) θα προσπέσουν σε ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο θα διεγείρουν αυτόματα τα ηλεκτρόνια τα οποία ελευθερώνονται δημιουργώντας και τις αντίστοιχες οπές. Καθένα από τα φωτόνια που έχουν αρκετή ενέργεια μπορούν να ελευθερώσουν πλήθος ηλεκτρονίων και να δημιουργήσουν μια οπή. Αν η διαδικασία που μόλις περιγράφηκε συμβεί κοντά στον χώρο του ηλεκτρικού πεδίου ή εάν κάποιο από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και μία οπή βρεθούν κοντά στον χώρο της ένωσης P-N ημιαγωγών, το πεδίο έχει την ιδιότητα να αναγκάσει το εκάστοτε ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί στον ημιαγωγό N και να οδηγήσει την οπή στο πυρίτιο P. Η όλη αυτή διαδικασία επιφέρει ακόμη πιο μεγάλη ανισορροπία στην ηλεκτρική ουδετερότητα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί μια εξωτερική αγωγίμη οδός τότε τα ηλεκτρόνια θα διαπεράσουν στο εσωτερικό της ώστε να κατευθυνθούν στην αρχική τους θέση. Η όλη αυτή ροή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο ευθύνεται για την τάση του ρεύματος. Το μεγαλύτερο ποσό της ενέργειας θεωρητικά που μπορεί να απορροφήσει ένα κοινό φωτοβολταϊκό κύτταρο κυμαίνεται περίπου στα 25% της ενέργειας που θα δεχτεί αλλά πρακτικά το πιο κοινό ποσοστό είναι λιγότερο από 15%. Δεδομένου ότι η ηλιακή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απαρτίζεται από ένα φάσμα με διάφορα μήκη κύματος και δεν χαρακτηρίζεται ως μονοχρωματική είναι εύλογο να αντιληφθεί κανείς ότι απαρτίζεται και από φωτόνια τα οποία έχουν διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Το πλήθος των φωτονίων τα οποία περιέχουν χαμηλά ποσοστά ενέργειας δεν είναι ικανά να διεγείρουν ηλεκτρόνια του ημιαγωγού και έχουν τον ρόλο να διέρχονται απλά μέσα

από το φωτοβολταϊκό κύτταρο. Η εξέλιξη της τεχνολογίας των ημιαγώγιμων υλικών έδωσε την δυνατότητα της αξιολόγησης της ηλιακής ακτινοβολίας με σκοπό την παραγωγή του ηλεκτρισμού δεδομένου ότι η χρήση αγώγιμων υλικών όπως για παράδειγμα τα μέταλλα θα είχε μεν ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ροή των ηλεκτρονίων αλλά θα επέφερε την παρουσία χαμηλότερης τάσης. [7]

2.2.3 ΓΕΝΙΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Τα ηλιακά στοιχεία γενικά κατηγοριοποιούνται σε διαφορετικές γενιές με βάση τα απαιτούμενα υλικά για τη σύνθεση τους, τις εφαρμογές και τις εμπορικές προοπτικές. Η τεχνολογία πυριτίου πρώτης γενιάς κυριαρχεί σήμερα στον κόσμο της αγοράς φωτοβολταϊκών, που χρησιμοποιείται από ~ 90% των εγκαταστάσεων. Το καλύτερο εργαστηριακό ρεκόρ απόδοσης μετατροπής ισχύος για ηλιακά στοιχεία πυριτίου είναι ~ 25% για απλά ηλιακά στοιχεία και ~ 22% για πλαίσια, με την απόδοση να εξαρτάται από την ποιότητα του πυριτίου που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό. Οι συσκευές αυτές είναι αξιόπιστες, καθώς και σταθερές εκ φύσεως, αλλά πάσχουν από τα μειονεκτήματα του υψηλού κόστους παραγωγής, καθώς και την εφαρμογή σε ηλιακά πλαίσια & το θεωρητικό όριο Shockley Queisser της αποτελεσματικότητας. Τα ηλιακά στοιχεία δεύτερης γενιάς αφορούν κυρίως άμορφου και λεπτού υμενίου τεχνολογίες όπως το άμορφο πυρίτιο, αρсениούχο γάλλιο (GaAs), τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), ινδιοσεληνιούχος χαλκός (CIGS) με απόδοση ~ 21% [8] και χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Οι σύνθετες διαδικασίες με βάση το κενό για την επεξεργασία των υλικών και επεξεργασίες υψηλής θερμοκρασίας για την κατασκευή των ηλιακών στοιχείων 2ης γενιάς, καθώς και (και το πιο σημαντικό) η διαθεσιμότητα των υλικών και ως εκ τούτου το κόστος, τα καθιστούν λιγότερο ελκυστικά για τους σκοπούς της παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο, 2ης γενιάς λεπτού υμενίου ηλιακά στοιχεία έχουν μια εξειδικευμένη αγορά σε ορισμένους κλάδους, όπως οι ευέλικτες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Από την 1η έως τη 2η γενιά ηλιακών στοιχείων, η μείωση του κόστους πήρε ένα βήμα προς τη σωστή κατεύθυνση, αλλά το κόστος δεν είναι ακόμη αρκετά χαμηλό για σημαντική εμπορική αξιοποίηση από τους καταναλωτές ως αποτελεσμάτων εγγενών προβλημάτων με αυτές τις συσκευές. Τα ηλιακά στοιχεία τρίτης γενιάς που βασίζονται σε νανοδομημένα υλικά από τεχνικές κατασκευής χαμηλού κόστους έχουν προσελκύσει περισσότερη προσοχή λόγω της απλοποιημένης διαδικασίας κατασκευής, της διαθεσιμότητας των υλικών και της ανταγωνιστικότητας του κόστους. Αυτά έδωσαν

κίνητρα σε διάφορες ερευνητικές κοινότητες να αναπτύξουν λύσεις που, τελικά, θα αντιμετωπίσουν όχι μόνο τις βασικές προκλήσεις για τη διαθεσιμότητα υλικών, αλλά και τη φθηνή παραγωγή και υψηλή απόδοση. Τα ηλιακά στοιχεία τρίτης γενιάς αποτελούνται από διαφορετικούς τύπους συσκευών, όπως τα ηλιακά στοιχεία ευαισθητοποιημένα χρωστικής (DSSCs), οργανικά ηλιακά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών συσκευών, ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία κβαντικών ακίδων (DSSCs), περοβσκίτες και συσκευές πολλαπλών διαδοχικών στρώσεων με στοιχεία άμορφου πυριτίου ή αρσενιούχου γάλλιου GaAs. Ένας από τους πρωταρχικούς υποψηφίους με μια κάθετη αύξηση της αποδοτικότητας είναι τα πρόσφατα υλικά περοβσκίτη που έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση λόγω του κόστους τους και της υψηλής απόδοσης.

2.2.4 ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

A) Μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Single Crystalline Silicon)

Το βασικό υλικό κατασκευής των φωτοβολταϊκών αυτών είναι το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Το πάχος των υλικών αυτών είναι σχετικά μεγάλο, περίπου 300 μm. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών μονοκρυσταλλικού πυριτίου με τη μορφή πλαισίων κυμαίνεται από 13 – 18% και χαρακτηρίζεται από το υψηλό κόστος κατασκευής.

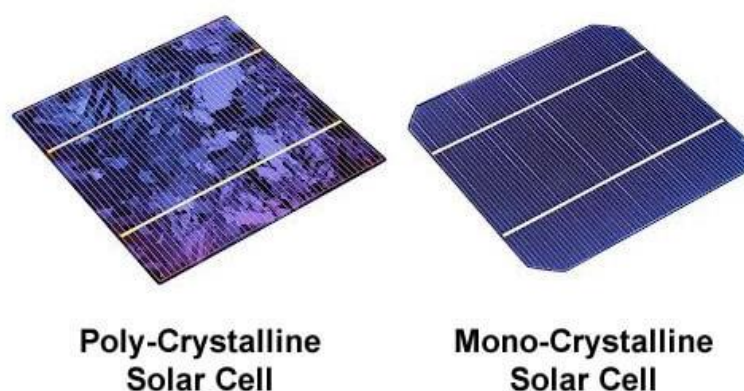
B) Πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Multi Crystalline Silicon)

Η κατασκευή φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι πιο γρήγορη και έχει μικρότερο κόστος σε σχέση με αυτή των φωτοβολταϊκών μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Τα στοιχεία αυτά κόβονται σε τετραγωνική μορφή και αποτελούνται από λεπτά στρώματα πάχους 10 έως 50 μm. Γενικά όσο μεγαλύτερες είναι οι διαστάσεις των μονοκρυσταλλικών περιοχών του πολυκρυσταλλικού φωτοβολταϊκού πλαισίου τόσο υψηλότερη απόδοση παρουσιάζει. Τα φωτοβολταϊκά αυτού του είδους έχουν αποδόσεις από 10 – 14 % υπό την μορφή πλαισίου.

Γ) Άμορφου πυριτίου (Amorphous Silicon)

Τα φωτοβολταϊκά αυτού του είδους έχουν χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τα προηγούμενα είδη. Πρόκειται για ταινίες λεπτών επιστρώσεων πάχους 10-4mm οι οποίες παράγονται με την εναπόθεση πυριτίου πάνω σε ένα υπόστρωμα από γυαλί ή αλουμίνιο πάχους 1 – 3 mm. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου

κυμαίνεται από 6 – 8% ενώ σε εργαστηριακό περιβάλλον έχουν επιτευχθεί μεγαλύτερες αποδόσεις που αγγίζουν το 15 % [9]

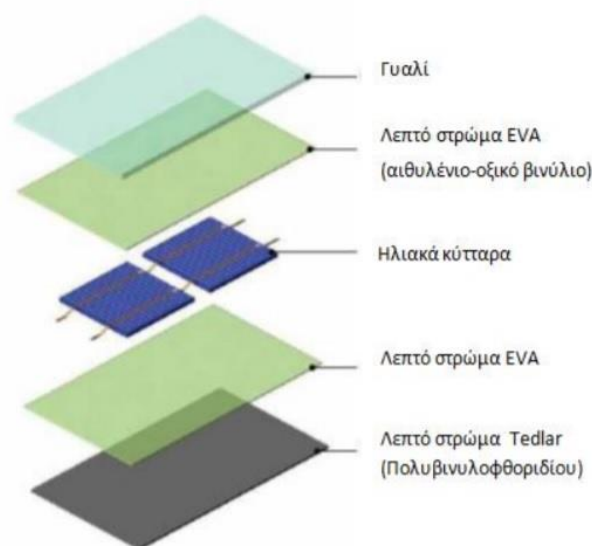


Εικόνα 1 : Πολυκρυσταλλικό και Μονοκρυσταλλικό Πάνελ πυριτίου

2.2.5 ΔΟΜΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ

Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό πλαίσιο πυριτίου αποτελείται από 36 ηλιακά κύτταρα σε σειρά, έχει έξοδο με συνεχές ρεύμα και συνεχή τάση. Συνήθως τροφοδοτεί συσσωρευτή τάσης 12V. Όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί, η επιφάνεια που είναι στραμμένη προς τον ήλιο καλύπτεται από γυάλινο κάλυμμα που είναι ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες και στην υπεριώδη ακτινοβολία, προφυλάσσει τα κύτταρα και τις ηλεκτρικές επαφές από την βροχή, το χαλάζι και το χιόνι που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση. Το γυάλινο κάλυμμα τοποθετείται πάνω σε υμένα πολυμερούς EVA (Ethylene Vinyl Acetate), για την ενθυσάλκωση των στοιχείων. Κατά τον εγκλεισμό με EVA, τα ηλιακά κύτταρα φυλλοποιούνται μαζί σε ένα θάλαμο κενού με την εφαρμογή αρνητικής και θετικής πίεσεως σε θερμοκρασίες μέχρι 150°C (κενόν διαδικασία πλαστικοποίησης). Το EVA τήκεται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας και περιβάλλει τα ηλιακά κύτταρα σε όλες τις πλευρές. Το EVA απαιτεί ανθεκτική στην υπεριώδη ακτινοβολία στεγανότητα στην μπροστινή πλευρά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτό συμβαίνει από το λευκό διαφανές γυαλί που είναι σκληρυμένο φύλλο γυαλιού κατασκευασμένο από εξαιρετικά διαφανές λευκό γυαλί (ηλιακό γυαλί). Το υπόστρωμα σε συνηθισμένες ενότητες είναι γενικά μια αδιαφανή πολυστρωματική μεμβράνη ή πιο σπάνια ένα συμβατικό φύλλο σκληρυμένου γυαλιού. Πάνω και κάτω από την επιφάνεια του πυριτίου υπάρχουν ηλεκτρικές επαφές από υλικό μικρής θερμικής αντίστασης που το συνδέουν με το

εξωτερικό κύκλωμα. Το Tedlar είναι φιλμ πολυβινυλοφθοριδίου, ένα συγκολλημένο σύνθετο φύλλο υποστήριξης και χρησιμοποιείται ως πίσω κάλυμμα. Τέλος, το φωτοβολταϊκό πλαίσιο ασφαρίζεται μέσα σε μια μεταλλική θήκη αλουμινίου.[10]



Εικόνα 2 : Η δομή ενός φωτοβολταϊκού πάνελ

2.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος κατάλυση περιγράφει τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται, παρουσία καταλύτη. Όταν η ενεργοποίηση αυτού, γίνεται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία αποκαλείται φωτοκατάλυση.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: (α) στις Ομογενείς και (β) στις Ετερογενείς αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα τότε η αντίδραση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πλέον καινούργια από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή, λόγω της ευκολότερης διαδικασίας διαχωρισμού των προϊόντων με τον καταλύτη της αντίδρασης. Συγκεκριμένα,

αναφέρεται σε καταλυτικές αντιδράσεις και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες με τη σειρά τους επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η οξειδωτική αυτή δράση ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει πολλές μελέτες και έρευνες πάνω κομμάτι αυτό, που έχουν συντελέσει σημαντικά στην εξέλιξη της σημερινής τεχνολογίας. Πυροδοτητή αυτής της τάσης αποτέλεσαν τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία ημιαγωγών, έναντι των συνήθων αντιρρυπαντικών μεθόδων. Τα σημαντικότερα εξ αυτών, μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα [11] :

- Προκαλεί μη επιλεκτικά, πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ. προσρόφηση) οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μία φάση στην άλλη.
- Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται κυρίως στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- Τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (συνήθως οξειδία των μετάλλων) είναι γενικά αβλαβείς ενώσεις.
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απαιτούνται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών όπως τα H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ και O_3 για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- Αξιοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική, ειδικά για της μεσογειακές χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα.
- Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο, το TiO_2 , είναι ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.

- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb)
- Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν υπόκεινται σε περιορισμούς αντιδραστήρων αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με την μορφή αιωρήματος είτε με την ακινητοποίηση τους σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια των παραπάνω είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- Μπορεί να εφαρμοστεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.
- Η δυνατότητα ανάκτησης είναι πιθανή, ειδικά για τα μέταλλα, τα οποία μετατρέπονται στις λιγότερο τοξικές/μη τοξικές μεταλλικές τους καταστάσεις.

2.3.2 ΘΕΩΡΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Ο μηχανισμός του φαινομένου της φωτοκατάλυσης, βασίζεται στην ηλεκτρονική θεωρία των ημιαγωγών. Θεωρείται λοιπόν αναγκαίο να γίνει αναφορά σε αυτήν προτού, παρουσιαστεί ο τρόπος δράσης του φωτοκαταλύτη.

Τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων περιγράφονται από την ηλεκτρονική θεωρία των ζωνών. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, σ' ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ζώνη ενέργειας, που περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας, αν N είναι τα άτομα του κρυστάλλου. Κάθε μία από αυτές τις στάθμες μπορεί να φιλοξενήσει μόνο δύο ηλεκτρόνια, τα οποία μάλιστα πρέπει να έχουν αντίθετο spin (Απαγορευτική Αρχή του Pauli). Καθώς ο αριθμός των μορίων αυξάνει εμφανίζονται όλο και περισσότερες ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα να μην γίνονται εύκολα διακριτές μεταξύ τους και να σχηματίζουν μία ενεργειακή ζώνη. Η κάθε ενεργειακή ζώνη (Band) έχει καθορισμένο άνω και κάτω άκρο, εντός των οποίων οι ενεργειακές στάθμες είναι δυνατό να καταληφθούν από ηλεκτρόνια. Εάν το πλήθος των ηλεκτρονίων είναι αρκετό ώστε να γεμίσει η ζώνη από ηλεκτρόνια τότε η ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band). Εάν αντίθετα το πλήθος των ηλεκτρονίων που προστίθεται για την πλήρωση της ζώνης, δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό, τότε η ζώνη φέρεται ως μερικώς συμπληρωμένη και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band).

Στη φωτοκατάλυση το ενδιαφέρον εστιάζεται στις δυο αυτές ενεργειακές ζώνες. Το άνω άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με EVB ενώ το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας με ECB. Αν ανάμεσα στις δυο αυτές ζώνες υπάρχει ενεργειακό κενό,

δηλαδή μη επιτρεπτές ενεργειακές θέσεις για τα ηλεκτρόνια, τότε το κενό αυτό ονομάζεται ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών (Band Gap) και συμβολίζεται με E_g .

Το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος είναι αυτό που διαχωρίζει τα στερεά υλικά σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Στους αγωγούς, όπως είναι τα μέταλλα, το ενεργειακό χάσμα είναι μηδενικό. Συγκεκριμένα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες και σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα στις κενές στάθμες και μετακινούνται με την ώθηση μιας εφαρμοζόμενης τάσης.

Αντίθετα, στους ημιαγωγούς και τους μονωτές, οι κατειλημμένες και οι κενές ενεργειακές στάθμες, διαχωρίζονται μεταξύ τους από το ενεργειακό χάσμα. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς βέβαια, το ενεργειακό χάσμα δεν είναι μεγαλύτερο από 4eV το οποίο είναι και το όριο που καθιστά ένα στερεό ως μονωτή. Η διαφορά ημιαγωγών και μονωτών είναι ότι, για την πρώτη κατηγορία υλικών, σε θερμοκρασία δωματίου ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να έχουμε με αυτό τον τρόπο μία ροή ρεύματος. Για τους μονωτές, μία τέτοια θερμική διέγερση δεν είναι δυνατή. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος που έχουν, η ζώνη σθένους τους είναι πάντα πλήρως κατειλημμένη και η ζώνη αγωγιμότητας κενή.[12,13]

2.3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες :

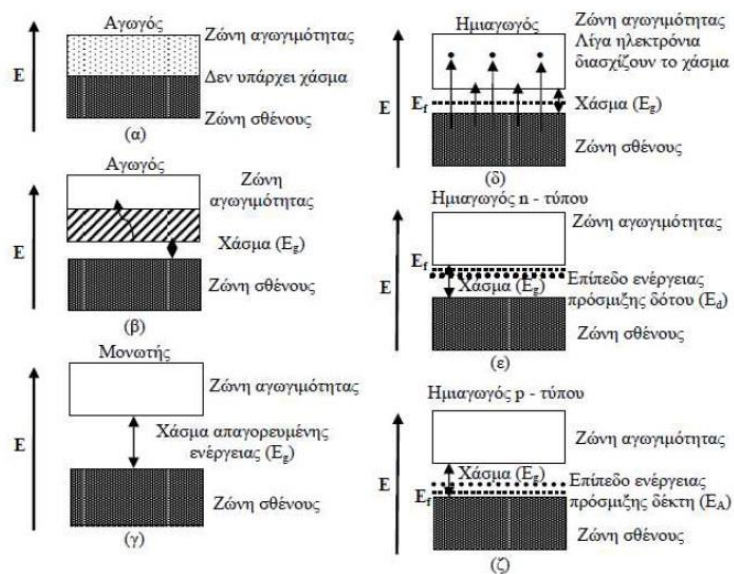
(Α) Ενδογενείς ημιαγωγοί (Si, Ge, InSb, GaAs, SiC, Cu₂O)

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα E_g είναι σχετικά μικρό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η αγωγιμότητα του υλικού να είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Με άλλα λόγια η αύξηση της θερμοκρασίας, επιτρέπει σε ηλεκτρόνια (e^-) να μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας προκαλώντας τη δημιουργία κενών θέσεων (οπών, h^+) στη ζώνη σθένους. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενή ημιαγωγού, ο αριθμός των παραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές.

(B) Εξωγενείς ημιαγωγοί (TiO₂, NiO, ZnO)

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα παράγεται από εξωγενή αίτια π.χ. από την προσθήκη προσμίξεων σε ένα μονωτή. Τα ίχνη των προσμίξεων ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μονωτή. Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προστίθεται ως πρόσμιξη, οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους, στους ημιαγωγούς n-τύπου και στους ημιαγωγούς p-τύπου. [4]

Όταν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στην ζώνη σθένους τότε τα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς πλειονότητας (majority carriers) και το ρεύμα οφείλεται κυρίως σε αυτά. Στην περίπτωση αυτή οι ημιαγωγοί, ορίζονται ως τύπου n (n-type semiconductors). Στη αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές οι ημιαγωγοί ορίζονται ως τύπου p. Στο συγκεκριμένο είδος ημιαγωγών, η συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών δεν είναι η ίδια.[4]



Εικόνα 3 : Διαφοροποίηση Αγωγών-Ημιαγωγών-Μονωτών

2.3.4 ΕΠΙΠΕΔΟ FERMI (EF)

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να γίνει αναφορά στο λεγόμενο επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi (Fermi Energy Level). Είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ημιαγωγών.

Ως γνωστόν, τα ηλεκτρόνια ενός στερεού είναι δυνατόν να μετακινούνται σε διάφορα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac. Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac περιγράφει την πιθανότητα μια ορισμένη ενεργειακή στάθμη (E) σε δεδομένη θερμοκρασία (T) να είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς ίση με 0.5 και σχετίζεται άμεσα με το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων στο στερεό. Όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων παραμένει σταθερός συναρτήσει της θερμοκρασίας, το επίπεδο Fermi παραμένει επίσης σταθερό.

Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους αντιπροσωπεύοντας την ισοδύναμη στατιστικά πιθανότητα να υπάρχει κάποιος φορέας φορτίου σε μια από τις δύο ενεργειακές ζώνες. Στην περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών το επίπεδο Fermi μετακινείται ανάλογα με το είδος του επικρατούντος φορέα φορτίου. Ειδικότερα, στη περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δότη (n τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετατόπιση του επιπέδου Fermi είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η πιθανότητα κατάληψης των ενεργειακών επιπέδων στη ζώνη αγωγιμότητας έχει αυξηθεί. Έτσι, η ενέργεια του επιπέδου στο οποίο η πιθανότητα ισούται με $1/2$ (επίπεδο Fermi) είναι πιο κοντά στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας ECB, Αντίστοιχα, στη περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δέκτες (p τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων οπών είναι αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους ώστε και πάλι η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο να είναι ακριβώς ίση με 0.5.[14]

2.3.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Η πορεία μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αποτελείται από πέντε ανεξάρτητα στάδια :

- ❖ Μεταφορά των αντιδρώντων ουσιών από την υγρή ή αέρια φάση στην επιφάνεια του καταλύτη
- ❖ Προσρόφηση, τουλάχιστον μίας από τις αντιδρώντες ενώσεις, στην επιφάνεια του καταλύτη
- ❖ Αντίδραση στην προσροφημένη φάση
- ❖ Εκρόφηση των προϊόντων
- ❖ Απομάκρυνση των προϊόντων από τη διεπιφάνεια μεταξύ καταλύτη και υγρής ή αέριας φάσης

Τα στάδια 1,2 και 4 δεν σχετίζονται άμεσα με την φύση και τον μηχανισμό της διεργασίας της φωτοκατάλυσης, όμως είναι κομβικά για μια αποτελεσματική αντίδραση και περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση Langmuir. Η λεπτομερής περιγραφή της κινητικής που ακολουθείται σε μία διεργασία ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης είναι ένα πολύ δύσκολο εγχείρημα. Η δυσκολία προέρχεται από τον διαφορετικό βαθμό αλληλεπίδρασης της ετερογενούς επιφάνειας με το διαλύτη και τα διάφορα υποστρώματα. Αύξηση στην πολυπλοκότητα της διεργασίας, επιφέρει η επίδραση των φωτονίων στις ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη, για παράδειγμα στην ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης ή στην φύση των καταλυτικών κέντρων. Για τους λόγους αυτούς, η κινητική που παρατηρείται στην ετερογενή φωτοκατάλυση πρέπει να θεωρείται ως η φαινόμενη κινητική (apparent kinetics).[15]

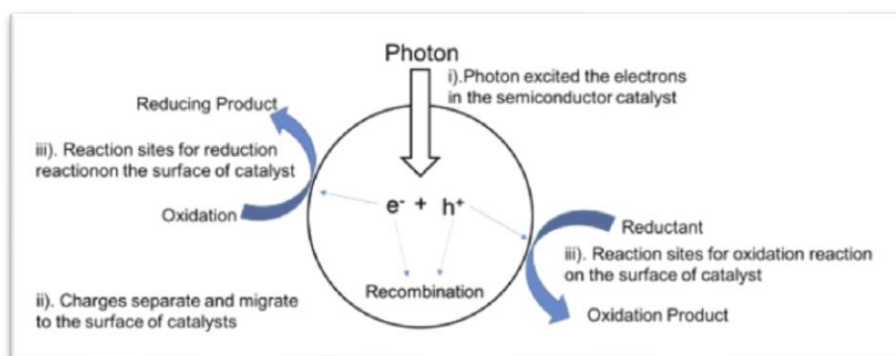
Η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στο στάδιο 3. Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγώγιμου ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσία της κατάλληλης ενέργειας φωτός, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος Όπως περιεγράφηκε στην

προηγούμενη παράγραφο, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, είναι η ζώνη σθένους (Valence Band, VB), και αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB), και αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους υπάρχει η απαγορευμένη ζώνη η οποία εκτείνεται από το πάνω άκρο της κατειλημμένης ζώνης σθένους ως το κάτω άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας και χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια $\leq 4\text{eV}$ (Band Gap Energy, E_g). [16]

Τα τρία αυτά στοιχεία, αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το ενεργειακό χάσμα, καθορίζει ποιο μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι το πιο αποτελεσματικό, ενώ η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη. [17]

2.3.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗΣ ΟΞΕΙΔ/ΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ο μηχανισμός μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παρουσία φωτοκαταλύτη αποτελείται από τρία διαδοχικά στάδια. Σε πρώτο επίπεδο, ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους διεγείρονται και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας όταν φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος πέσουν πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Συνεπακόλουθα, αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένες οπές παρουσιάζονται στην επιφάνεια του, τα οποία δρώντας ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοίχως, είναι ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, είτε θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια δέκτες/δότες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, είτε θα πραγματοποιηθεί επανασύνδεση φορέων.[18]



Εικόνα 4 Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Αντίδρασης [18]

Συγκεκριμένα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν να αντιδράσουν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Μπορούν επίσης να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου με αποτέλεσμα και πάλι το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών. Παράλληλα, στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ. H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$) αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ανάγονται και οδηγούν στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να παράγει ρίζες υδροξυλίου. Κατά συνέπεια, υπάρχουν δύο πιθανές περιπτώσεις οξειδωσης των οργανικών ενώσεων: είτε άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται. Γενικά δεν είναι ξεκάθαρο αν επικρατεί ο μηχανισμός της άμεσης ή της έμμεσης φωτόλυσης. Μπορούμε να πούμε όμως ότι οι οργανικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να οξειδωθούν απ' ότι το νερό. Επομένως όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη, αυξάνεται η πιθανότητα ότι η φωτοπαραγόμενη οπή θα αντιδράσει απευθείας με την ένωση αντί να αντιδράσει με τον νερό παράγοντας ρίζες υδροξυλίου. [16]

Προκειμένου να παρατηρηθεί το εν λόγω φαινόμενο είναι απαραίτητο η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$). Παράλληλα, το μήκος κύματος των φωτονίων που μπορούν να ενεργοποιήσουν την παραπάνω διαδικασία δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda(nm) = \frac{h \cdot c}{E_g(eV)} = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

Όπου,

λ : το μήκος κύματος του φωτονίου

h : η σταθερά του Planck

c : η ταχύτητα του φωτός

E_g : το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού

2.3.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

A) Η ποσότητα και το είδος του φωτοκαταλύτη

Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων. Εάν η βέλτιστη τιμή ξεπεραστεί, η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας (φαινόμενο σκίασης) που προκαλείται. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από τη συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου.[19]

B) Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα

Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολία του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων. Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.[19]

Γ) Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό-καταλύτη (πχ TiO_2 , $E_g=3.02\text{eV}$ επομένως το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400nm). Το ηλιακό φως, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις για την διέγερση του καταλύτη.[19]

Δ) Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\text{OH}\cdot$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης τους με τον ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία

αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.[19]

E) Οξυγόνο

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ συγχρόνως βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους.[19]

ΣΤ) pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Για κάποιους ρύπους που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης αυξάνει σε χαμηλότερο pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες.[19]

2.3.8 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ο όρος φωτοκαταλύτες, στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα στερεά τα οποία μπορούν να προωθήσουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Συνήθως τέτοιοι καταλύτες είναι τα ημιαγώγιμα στερεά, όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το πυρίτιο (Si).

2.3.8.1 ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα στερεό ως φωτοκαταλύτης θα πρέπει να τηρεί κάποιες βασικές προϋποθέσεις. Οι σημαντικότερες είναι :

- ❖ Να είναι φωτοενεργός, δηλαδή να ενεργοποιείται παρουσία ακτινοβολίας
- ❖ Να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο ορατό φως ή/και στο εγγύς υπεριώδες ώστε να είναι οικονομικά και τεχνικά ωφέλιμη η χρήση του
- ❖ Να είναι ανθεκτικός στην διάβρωση
- ❖ Να έχει χαμηλό κόστος
- ❖ Να μην είναι τοξικός

Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό ώστε με βάση τον μηχανισμό που αναφέρθηκε παραπάνω, να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο. Ο πιο διαδεδομένος και ευρύτατα χρησιμοποιούμενος καταλύτης, ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης είναι το TiO_2 λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Αποτελεί ένα υλικό με υψηλή σταθερότητα, καλή απόδοση, μη τοξικότητα και ιδιαίτερα χαμηλό κόστος. Η οξείδωση πολλών ρύπων, ιδίως των οργανικών ενώσεων απαιτεί υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα η θέση της ζώνης σθένους να πρέπει να είναι αρκετά θετική όπως συμβαίνει με καταλύτες όπως το TiO_2 και το CdS (Εικόνα 3). Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι φωτοδημιουργούμενες οπές έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις μέσω του σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου.

Η αποδοτικότητα ενός φωτοκαταλύτη εξαρτάται :

- ❖ Από την απορρόφηση της ακτινοβολίας , και κατά συνέπεια από τη δομή του ημιαγωγού (κρυσταλλικό πλέγμα, μέγεθος σωματιδίων κτλ.)
- ❖ Από τον ρυθμό μεταφοράς των δημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού
- ❖ Από την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων.

Συγκεκριμένα, οι δύο τελευταίοι παράγοντες δηλαδή ο αποδοτικός διαχωρισμός των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και η διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου, δύναται να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Τέτοιες ρυθμίσεις προκαλούνται με τον έλεγχο στο τρόπο παρασκευής του υλικού, δίνοντας έμφαση στα επιφανειακά χαρακτηριστικά, τη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος και τον περιορισμό της απενεργοποίησης του καταλύτη.[15]

Γενικότερα, η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιορίζεται σημαντικά από τον ρυθμό επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Η επανασύνδεση

των φορέων φορτίου εξαρτάται κυρίως από τις εγγενείς ιδιότητες του ημιαγωγού, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων των φωτοκαταλυτών, αλλά και από τις κινητικότητες και τους χρόνους ζωής των φορέων φορτίου [20].

Οι προσπάθειες που γίνονται για την αύξηση της ενεργότητας των φωτοκαταλυτών εστιάζονται κυρίως α) στην αύξηση της απόκρισης και της λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, β) στην αύξηση της σταθερότητας των καταλυτών έναντι της φωτοδιάβρωσης και γ) στη βελτίωση της κβαντικής απόδοσης μέσω παρεμπόδισης των διεργασιών επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου.[21]

Φωτοκαταλύτης	Ενεργειακό χάσμα (eV)
Si	1.1
TiO ₂ (rutile)	3.0
WO ₃	2.7
ZnS	3.7
SnO ₂	3.5
Fe ₂ O ₃	2.2
ZnO	3.2
TiO ₂ (anatase)	3.2
CdS	2.4
SrTiO ₃	3.4
WSe ₂	1.2
Si - H	1.65

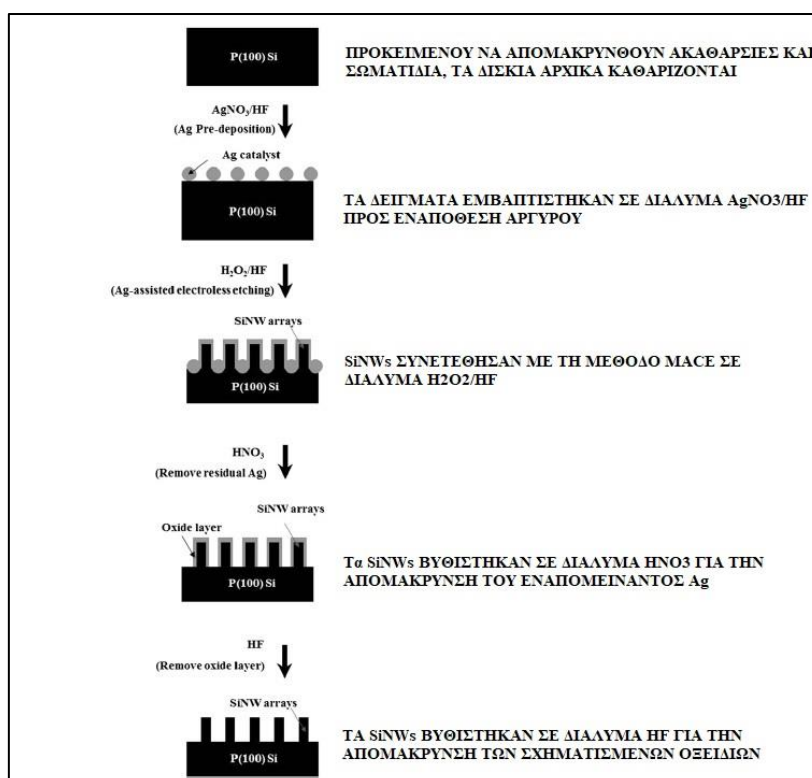
Εικόνα 5 : Ενεργειακά Χάσματα Φωτοκαταλυτών

2.3.8.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ – ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Όπως προκύπτει από τις ανωτέρω παραγράφους, η διαδικασία ανάπτυξης υλικών που θα πληρούν ταυτόχρονα το σύνολο των προϋποθέσεων για να θεωρηθούν αποδοτικοί φωτοκαταλύτες (κατάλληλες θέσεις ζωνών αγωγιμότητας, μικρό ενεργειακό χάσμα, σταθερότητα κλπ.) είναι πολύπλευρη. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τεχνικές που επιτρέπουν την τροποποίηση είτε της επιφάνειας είτε της δομής του ημιαγωγού, προκειμένου να βελτιωθούν ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, που μπορεί να οδηγήσουν σε αυξημένη φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Έτσι, υλικά όπως το πυρίτιο που εκ πρώτης όψεως φαίνεται να στερούνται σημαντικών

χαρακτηριστικών για την χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, είναι πολλά υποσχόμενα με τις παρακάτω μεθόδους.

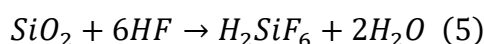
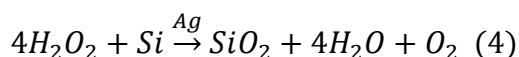
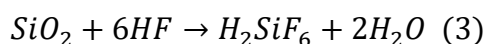
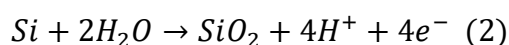
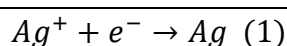
Επιφανειακή Προσβολή - Metal Assisted Chemical Etching (MACE): Πρόκειται για μια διαδικασία διάνοιξης πορώδους και σχηματισμού νανοδομών στην μάζα του καταλύτη αυξάνοντας σημαντικά, την επιφάνεια του, τον αριθμό των ενεργών κέντρων και την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Σε πρώτο επίπεδο ο καταλύτης εμβαπτίζεται σε κατάλληλο διάλυμα προκειμένου να γίνει εναπόθεση μετάλλου (συνήθως Ag) στην επιφάνεια του. Στην συνέχεια, μεταφέρεται σε διάλυμα οξέων (συνήθως H_2O_2/HF) όπου το εναποθέν μέταλλο του προηγούμενου σταδίου λειτουργώντας ως καταλύτης διανοίγει αυλούς στο υλικό. Τελευταίο στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η απομάκρυνση του εναπομεινάντος μετάλλου και των οξειδίων που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην παρακάτω εικόνα περιγράφεται σχηματικά η επίδραση της διαδικασίας σε πλακίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου, με σκοπό την δημιουργία νάνο-σωλήνων πυριτίου (NanoWires). [22 , 23 , 24]



Εικόνα 6: Οπτική περιγραφή του Chemical Etching [24]

Στην βιβλιογραφία έχει δοκιμαστεί ένα πλήθος παραλλαγών της διαδικασίας αυτής, με την αποτελεσματικότητα της να εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, όπως η θερμοκρασία διεξαγωγής των αντιδράσεων, η ηλεκτρική αντίσταση του προς επεξεργασία υλικού, το μέγεθος των κόκκων του εναποτιθέμενου μετάλλου και τέλος ο χρόνος παραμονής στα δοχεία με τα αντιδραστήρια.

Ο μηχανισμός της επίδρασης της επιφανειακής προσβολής με Ag πάνω σε κομμάτια πυριτίου περιγράφεται με τις παρακάτω εξισώσεις :

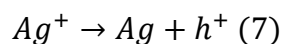
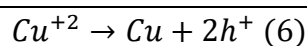


Αναλυτικά, νανοσωματίδια Ag οξειδώνονται από το H₂O₂, παράγοντας κατιόντα αργύρου Ag⁺. Στην συνέχεια τα κατιόντα ανάγονται από ηλεκτρόνια του πλησιέστερου ατόμου πυριτίου Si, ενώ ταυτόχρονα το HF διαλύει τα σχηματιζόμενα οξείδια του πυριτίου SiO₂ αφήνοντας οπές στην επιφάνεια του υλικού.

Εμπλουτισμός (Εναπόθεση Μετάλλων) : Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά γι' αυτό το σκοπό είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh), ο χαλκός (Cu), ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag). Ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο σχηματίζεται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σαν μια ικανή παγίδα ηλεκτρονίων, παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών. Έτσι, οι φωτοπαραγόμενες οπές διαχέονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οξειδώνουν είδη που συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων. Σημαντική παράμετρος της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας αποτελεί το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Συγκεκριμένα, για υψηλές φορτίσεις μετάλλου, παρατηρείται αρνητική επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης. Το φαινόμενο αυτό έχει αποδοθεί (i) στο γεγονός ότι οι

υπερβολικές εναποθέσεις μετάλλου μειώνουν την εισερχόμενη ποσότητα φωτός που μπορεί να φτάσει στον ημιαγωγό, με αποτέλεσμα να μειώνεται και ο αριθμός των φωτοπαραγόμενων φορτίων που απαιτούνται για την εκκίνηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και (ii) στην αύξηση του ρυθμού επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής χωρίς να λαμβάνουν μέρος τα ροφημένα είδη. [25,58,59]

Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται η εναπόθεση Χαλκού (Cu) και Αργύρου (Ag) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό πραγματοποιείται απουσία παροχής ηλεκτρικού φορτίου (Electroless Metal Deposition), εντός υδατικού διαλύματος HF που περιέχει τα αντίστοιχα άλατα των μετάλλων. Οι δύο καθοδικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι οι εξής [58] :



Ενίσχυση με κατιόντα: Η ενίσχυση ενός ημιαγωγού, μεγάλου ενεργειακού χάσματος, με κατιόντα μπορεί να μειώσει το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη, καθιστώντας το ικανό να απορροφήσει ορατή ακτινοβολία [26 - 28]. Τα κατιόντα αυτά μπορεί να έχουν σθένος μεγαλύτερο είτε μικρότερο από το σθένος του ημιαγωγού. Έτσι, δημιουργούνται στάθμες δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους αντίστοιχα, μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα.

Ενίσχυση με ανιόντα : Η ενίσχυση ενός ημιαγωγού με ανιόντα, όπως N, S, C, έχει παρουσιάσει τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα ως μέθοδος βελτίωσης της απόκρισης ενός φωτοκαταλύτη στο ορατό τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [4, 29-30]. Συγκεκριμένα, έχει προταθεί ότι η ανάμιξη των 2p τροχιακών του ανιόντος με τα τροχιακά O 2p, μετατοπίζει την ζώνη σθένους προς τα πάνω, μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Σε αντίθεση με τα κατιόντα, η ενίσχυση αυτή δημιουργεί συνήθως λιγότερα κέντρα επανασύνδεσης, και γι' αυτό οι ενισχυμένοι με ανιόντα φωτοκαταλύτες είναι, συνήθως, πιο αποδοτικοί για την διάσπαση του νερού. [31,32].

Σύνθετοι ημιαγωγοί : [33,34] Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στη σύζευξη ενός ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος με έναν άλλο μικρού ενεργειακού

χάσματος, ο οποίος διαθέτει πιο αρνητική ζώνη αγωγιμότητας σε σχέση με τον πρώτο. Έτσι, ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μεταπηδούν από τον ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος στον ημιαγωγό με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα. Η παραπάνω σύζευξη μετριάζει το ρυθμό επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών, λόγω της δια-σωματιδιακής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι στους σύνθετους ημιαγωγούς δεν πραγματοποιείται ανάμιξη σε σωματιδιακό επίπεδο αλλά μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ημιαγωγών. [35,37]

Έχουν αναπτυχθεί και σύνθετοι ημιαγωγοί στους οποίους τα φωτοπαραγόμενα φορτία καταλήγουν στον έναν από τους δύο ημιαγωγούς με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός φορέων-φορτίων. Η ανάπτυξη σύνθετων φωτοκαταλυτών μπορεί, σε πολλές περιπτώσεις, να βελτιώσει και την σταθερότητα ημιαγωγών που εμφανίζουν χαμηλή αντίσταση στη φωτοδιάβρωση. Σε ορισμένους ημιαγωγούς τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια/οπές τείνουν να ανάγουν/οξειδώσουν τον ίδιο τον φωτοκαταλύτη διαβρώνοντας τον. Η σύζευξη με άλλους ημιαγωγούς οδηγεί στην απομάκρυνση αυτών των φορτίων βελτιώνοντας έτσι τη σταθερότητα του τελικού υλικού άρα και την φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Ο αποδοτικός διαχωρισμός ηλεκτρονίων και οπών, η απαλλαγή από τη φωτοδιάβρωση και η ταυτόχρονη διέγερση στο ορατό φάσμα καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο αρκετά δημοφιλή στο σύνολο των φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. [38]

Προσθήκη “θυσιαζόμενων” ενώσεων ως δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων : Ο ρυθμός επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών μπορεί να κατασταλεί αποτελεσματικά με τη χρήση “θυσιαζόμενων” ενώσεων, οι οποίες μπορεί να είναι είτε δέκτες είτε δότες ηλεκτρονίων. Ο ρόλος των ενώσεων αυτών είναι να αντιδρούν αναντίστρεπτα με τις οπές της ζώνης σθένους ή με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας καθιστώντας τα ηλεκτρόνια ή τις οπές, αντίστοιχα, πιο διαθέσιμες για την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [39-41].

Στήριξη σε διάφορες μορφές άνθρακα : Ένας τρόπος αύξησης της ειδικής επιφάνειας ενός ημιαγωγού, που μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας είναι η στήριξή του σε ενεργό άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ενεργός άνθρακας διαθέτει μια άμορφη πορώδη δομή με μακροπόρους (>25 nm), μεσοπόρους (1-25 nm) και μικροπόρους (<1 nm). Επιπλέον ο ενεργός άνθρακας είναι αδρανής, φθηνός και εύκολα παρασκευάσιμος. Τα

πλεονεκτήματα της στήριξης σε ενεργό άνθρακα περιορίζονται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας, διότι συνήθως ο ενεργός άνθρακας και ο ημιαγωγός δεν αλληλεπιδρούν χημικά. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν επίσης να ενισχύσουν τη φωτοκαταλυτική δράση ενός ημιαγωγού, διότι η χρήση τους παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια αλλά ταυτόχρονα επιβραδύνει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών. Η επανασύνδεση ηλεκτρονίων οπών μειώνεται γιατί τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, οι οποίοι δρουν σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Έτσι δημιουργείται μια περίσσεια οπών στον φωτοκαταλύτη, οι οποίες μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια και να αντιδράσουν. [42]

Φωτοευαισθητοποίηση με χρωστική : Ο μηχανισμός της ευαισθητοποίησης με χρωστική για φωτοδιάσπαση των ρύπων βασίζεται στην απορρόφηση του ορατού φωτός για διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό στο χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό της βαφής. Το διεγερμένο μόριο της βαφής ακολούθως μεταφέρει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη, ενώ η χρωστική μετατρέπεται σε κατιοντική ρίζα. [43,44]

Πλασμονική Φωτοκατάλυση : Η πλασμονική φωτοκατάλυση μπορεί να οδηγήσει στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης στην ορατή περιοχή του φάσματος, επιτρέποντας την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών διεργασιών σε βιομηχανική κλίμακα. Στην συγκεκριμένη μέθοδο, χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων διασκορπισμένα σε ημιαγωγίσιμους φωτοκαταλύτες με κύριο χαρακτηριστικό το «συντονισμό εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων» (*LSPR*). Αυτό συμβάλλει στη μέγιστη δυνατή απορρόφηση του φωτός και στη διέγερση των ενεργών φορέων φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η διέγερση πολαριτονίων, εντοπισμένων πλασμονίων, στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων προκαλεί τεράστια αύξηση στην ενίσχυση του τοπικού πεδίου σε πολύ καλά καθορισμένα μήκη κύματος. Το ακριβές μήκος κύματος του πλασμονικού συντονισμού εξαρτάται από το σχήμα, το μέγεθος και τη διηλεκτρική σταθερά των νανοσωματιδίων [45]. Η πλειοψηφία των δημοσιεύσεων που διαπραγματεύονται την πλασμονική φωτοκατάλυση αφορούν την αποδόμηση οργανικών χρωστικών ουσιών [46-48]. Γενικά, η πλασμονική φωτοκατάλυση απαιτεί την ταυτόχρονη εξέταση πολλών παραμέτρων και για το λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω μελέτη για την

κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα και τη βελτιστοποίηση της μεθόδου.

2.3.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί μια, από τις πιο πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες στον κλάδο της διαχείρισης των υδατικών αποβλήτων. Βρίσκει εφαρμογή σε διεργασίες οξειδωσης και καταστροφής οργανικών ενώσεων, αναγωγής ανόργανων ρύπων και αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, όπως το βακτήριο E.coli.

Αναφορικά με την οξείδωση οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα, οι Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασιενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.α. είναι οι κύριοι στόχοι της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή της στις αλογονωμένες ενώσεις που σχηματίζονται μετά τη χλωρίωση όπως το χλωροφόρμιο. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα στάδιο μετά τη χλωρίωση για να απομακρύνει αυτές τις ενώσεις.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NO₂⁻, CN⁻, S⁻², S₂O₃⁻² κ.α.) όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολύτιμων καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του χρυσού, του λευκοχρυσού, του αργύρου, του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου κ.α. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτο-οξείδωση, είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με απλό και αποτελεσματικό τρόπο.[16]

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους ρύπους όπως τα NO_x, SO₂, κ.τ.λ. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο

βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων.

Τέλος η μέθοδος έχει αρχίσει και εφαρμόζεται επιτυχώς στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH⁻ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολλειματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.[49]

2.4 ΦΩΤΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΟΥΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

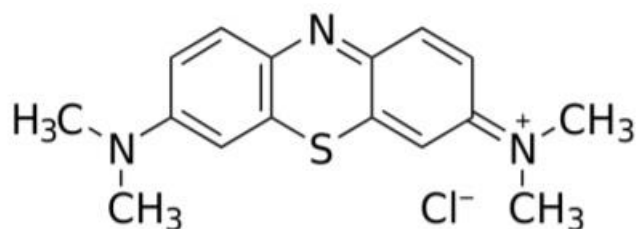
Οι αποικοδομούμενες ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς ως «θυσιαστήριες ενώσεις» στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι διάφορες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις. Με μία ανασκόπηση στη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των ερευνητών έχει επικεντρώσει το ερευνητικό της ενδιαφέρον σε μία μεγάλη κατηγορία οργανικών ρύπων με σκοπό την πλήρη μελέτη και κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Η κατηγορία αυτή αναφέρεται στα διαλύματα χρωστικών ουσιών.[50]

Οι περισσότεροι ερευνητές επιλέγουν τη μελέτη της αιθανόλης, της μεθανόλης, της γλυκερόλης, και διάφορων χρωστικών (όπως MethyleneBlue, BasicBlue 41, AcidOrange 7) ως φωτοδιασπόμενες οργανικές ουσίες. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή είναι προϊόντα βιομάζας, οπότε βρίσκονται σε αφθονία στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Αρκετοί είναι και οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη φωτοδιάσπαση ανόργανων ουσιών, όπως η αμμωνία.

2.4.2 ΤΟ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (METHYLENEBLUE)

Το μπλε του μεθυλενίου (MB=337,85 g/mol), με διεθνή ονομασία methyl-thioninium chloride, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με τύπο $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$. Σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή σκούρης μπλέ, άοσμης σκόνης, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό, δημιουργεί ένα σκούρο μπλέ διάλυμα.

Η επιλογή αυτή της χρωστικής βασίστηκε στην εκτεταμένη χρήση της συγκεκριμένης ουσίας, στον τομέα της βιομηχανίας χρωμάτων και χαρτιού, αλλά και της υφαντουργίας. Οι βιομηχανίες αυτές συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος, και συγκεκριμένα των υδάτων, αποτελώντας μία από τις πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης



Εικόνα 7: Η δομή του Methylene Blue

2.4.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENEBLUE

Ο πλέον διαδεδομένος φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται για την διάσπαση του methylene blue (MB), είναι η σκόνη τιτάνιας TiO_2 . Πάνω στο θέμα αυτό έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες σχετικά με την κινητική που ακολουθεί η ετερογενής φωτοκατάλυση του ρύπου. Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να παρατεθεί ο εν λόγω μηχανισμός ως γνώμονας για την περαιτέρω διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του ρύπου μέσω εναλλακτικών καταλυτών.[51]

Τα στάδια είναι τα εξής :

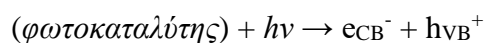
- 1) Στην επιφάνεια του TiO_2 , σε κατάσταση ισορροπίας, η ουσία (Methylene Blue) προσροφάται σε ορισμένες δραστικές θέσεις.
- 2) Η κάθε ενεργή θέση στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να προσροφήσει μόνο ένα μόριο ουσίας, δηλαδή γίνεται μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειάς του TiO_2 από την προσροφημένη ουσία.
- 3) Οι ασκούμενες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα γειτονικά προσροφηθέντα μόρια στην επιφάνεια του TiO_2 να είναι αμελητέες.
- 4) Η αντίδραση προσρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι αντιστρεπτή.
- 5) Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι ομοιογενής. Σύμφωνα λοιπόν με το πρότυπο Langmuir, υπάρχει ακαριαία αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στα μόρια της αντιδρώσας ουσίας στη φάση του ρευστού και στην προσροφημένη κατάσταση.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων χρωστικών, ως ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ορίζεται είτε ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος μέσω της καταγραφής της απορρόφησης του χρώματος με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, είτε ο ρυθμός διάσπασης του συνολικού οργανικού φορτίου της αρχικής ένωσης.

2.4.4 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΜΠΑΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)

Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων, άρα και της χρωστικής που εξετάζουμε είναι ο εξής [52]:

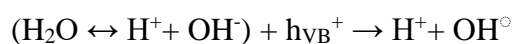
1. Απορρόφηση των φωτονίων ($h\nu \geq E_g=3,2 \text{ eV}$) από τον καταλύτη



2. Αντίδραση ηλεκτρονίων με οξυγόνο και παραγωγή ριζών σουπεροξειδίου



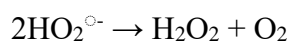
3. Τα ιόντα υδροξυλίου OH^- αντιδρούν με τις οπές παράγοντας ουδέτερες ρίζες υδροξυλίου OH°



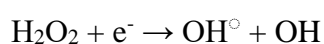
4. Εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του $\text{O}_2^{\bullet-}$ από τα κατιόντα υδρογόνου



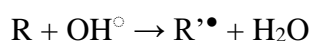
5. Σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)



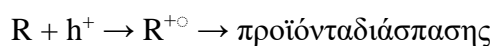
6. Διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και δεύτερη αναγωγή του οξυγόνου



7. Οξειδωση της οργανικής ουσίας από τις ρίζες υδροξυλίου OH°



8. Απ' ευθείας οξειδωση της οργανικής ουσίας από τις οπές



2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε η χρήση ορισμένων τεχνικών ανάλυσης, για την ταυτοποίηση στοιχείων - ενώσεων, την αξιολόγηση και τον έλεγχο της πορείας των αντιδράσεων καθώς και τον οπτικό έλεγχο του σχηματιζόμενου καταλύτη. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι :

- Φασματομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)
- Περίθλαση Ακτινών X (XRD)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Οι πρώτες δύο ανήκουν στις φασματοσκοπικές μεθόδους χημικής ανάλυσης, και χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι :

- Η μικρή ποσότητα δείγματος
- Μη καταστρεπτικές τεχνικές
- Μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία
- Μικρός χρόνος μέτρησης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών, που βρίσκει σήμερα πληθώρα εφαρμογών.

2.5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα

της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

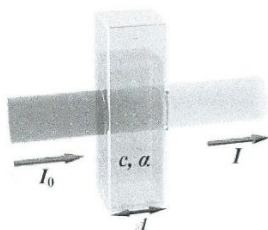
Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (ενέργεια περίπου 100 Kcal/mole) προκαλεί μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός, το τελικό αποτέλεσμα είναι η λήψη ευρέων κορυφών. Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές: α) το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και β) το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190 nm α) από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και β) από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται δε από τον τύπο :

$$E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = h \cdot$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Plank, ν η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος.

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer-Lambert. Στην Εικόνα 8 απεικονίζεται μια κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα μιας ουσίας, μέσα από την οποία διέρχεται ακτινοβολία αρχικής έντασης I_0 και εξέρχεται ακτινοβολία έντασης I.



Εικόνα 8: Ακτινοβολία διερχόμενη μέσα από κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα χημικής ουσίας

Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert ισχύει:

$$I = I_0 e^{-\alpha Cl}$$

Όπου c η συγκέντρωση του διαλύματος, l η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα και α ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το μόριο ή ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Ο νόμος του Beer ισχύει όταν: 1) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική 2) Τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης 3) η απορρόφηση συμβαίνει σ' έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής 4) η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη (όχι φθορισμός).

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας.

Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με λ_{\max} . Η τιμή του λ_{\max} είναι χαρακτηριστική της ουσίας, άρα μας δίνει ποιοτική πληροφορία. Το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, και δίνει την ποσοτική πληροφορία. [53]

2.5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platinocyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των

εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπανίσια ενεργεία, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 – 10Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg και είναι :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. [54]

Έτσι λοιπόν, όταν οι περιθλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται σε φωτογραφικό φιλμ ανάλογα με την θέση και την ένταση των κηλίδων στο φιλμ εξάγονται συμπεράσματα για την κρυσταλλική δομή του δείγματος.

2.5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των

στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετρούνται ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. [55]

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- 1) Πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν στην δέσμη
- 2) Διάμετρο της δέσμης
- 3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων
- 4) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης είναι οι εξής [55]:

- Φόρτιση : Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα
- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Θέρμανση του δείγματος

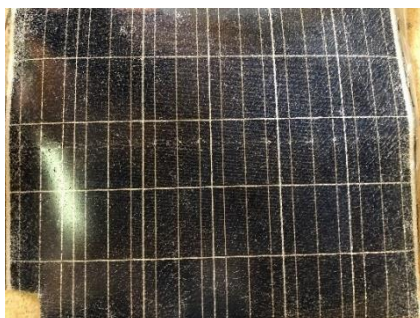
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

Πρώτη ύλη της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος, αποτελούν φωτοβολταικά πάνελ πρώτης γενιάς πυριτίου (πολυκρυσταλλικό). Σε πρώτο στάδιο παραλαμβάνονται τα πάνελ όπως απεγκαταστάθηκαν από τα φωτοβολταικά πάρκα, αποτελούμενα από γυαλί, κόλλα, αντί-ανακλαστική επιφάνεια, φύλλο αλουμινίου, οπισθόφυλλο Tedlar, ηλεκτρόδια χαλκού και πλακίδια πυριτίου. Για λόγους σύγκρισης και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, αγοράστηκαν πλακίδια καθαρού μονοκρυσταλλικού πυριτίου που μεταχειρίστηκαν με ανάλογο τρόπο, όπως παρουσιάζεται παρακάτω (παράγραφοι 3.1.4 , 3.2.1) [56,57]

3.1.1 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Για λόγους διαχειρισιμότητας του υλικού, αυτό τεμαχίζεται σε μικρότερα κομμάτια προτού ξεκινήσει η διαδικασία διαχωρισμού των επιμέρους στοιχείων. Συγκεκριμένα, με την βοήθεια ηλεκτρικής σέγας, το φωτοβολταϊκό πάνελ κόβεται σε μικρά παραλληλόγραμμα τμήματα, μεγέθους περίπου 2 cm x 3 cm. Εξαιτίας της διαχείρισης που έχουν υποστεί τα πάνελ τέλους ζωής κατά την αποσυναρμολόγηση και μεταφορά τους, τα γυαλί καθώς και τα πλακίδια πυριτίου παρουσιάζουν ακανόνιστη θραύση, επομένως ο τεμαχισμός δεν επεμβαίνει στη δομή της πρώτης ύλης.



Εικόνα 9 : Φωτοβολταϊκό Πάνελ Πολυκρυσταλλικού Πυριτίου

Εικόνα 10 : Κομμάτια φωτοβολταϊκού πάνελ

3.1.2 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Για το διαχωρισμό του των επιμέρους στοιχείων του φωτοβολταϊκού πάνελ (πυρίτιο, γυαλί, κόλλα EVA, πίσω φύλλο) εξετάστηκαν τα εξής:

1. Έκθεση σε ατμό
2. Έκθεση σε φλόγιστρο ασετυλίνης
3. Εμβάπτιση σε οργανικό διαλύτη (τολουόλιο)
4. Καύση

3.1.2.1 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΑΤΜΟ

Σε κατάλληλη διάταξη αυτόκλειστου, τρία δείγματα παρέμειναν στον ατμό για χρόνους 15, 30, 120 min.

Θερμοκρασία ατμού: 121°C

Πίεση Ατμού: 1bar

Μετά την απομάκρυνση του δείγματος γίνεται άμεσα προσπάθεια να αποκολληθεί το γυαλί και το πίσω φύλλο με τη χρήση λαβίδας.

3.1.2.2 ΦΛΟΓΙΣΤΡΟ ΑΣΕΤΥΛΙΝΗΣ

Δείγμα εκτέθηκε σε φλόγιστρο που λειτουργεί με ασετυλίνη (προπυλένιο 99.5-100% / προπάνιο 0-0.5%), για 1 min.



Εικόνα 11: Πάνελ σε φλόγα ασετυλίνης

Μετά την απομάκρυνση του δείγματος γίνεται άμεσα προσπάθεια να αποκολληθεί το γυαλί με τη χρήση λαβίδας.

3.1.2.3 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΤΗ

Δείγμα φωτοβολταϊκού εμβαπτίστηκε σε τολουόλιο για 3 ημέρες.

Μετά την απομάκρυνση το δείγμα πλένεται με ακετόνη και απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση οργανικών καταλοίπων και αφαιρείται το εναπομένον γυαλί με λαβίδα. Τέλος, με χρήση λαβίδας απομονώνεται το πυρίτιο από το πίσω φύλλο.

3.1.2.4 ΕΨΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Έπειτα του τεμαχισμού, τα κομμάτια του πάνελ τοποθετούνται σε πορσελάνινες κάψες, προκειμένου να ακολουθήσει θερμική κατεργασία – έψηση στους 550°C για 30 min. Κατά την διεργασία αυτή απομακρύνονται υγρασία, όλα τα πτητικά και οργανικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένης και της κόλλας, αφήνοντας ένα μίγμα γυαλιού, πυριτίου, χαλκού και στάχτης.

3.1.3 ΔΙΑΛΟΓΗ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΥΛΙΚΩΝ

Μετά το διαχωρισμό των υλικών ακολουθεί διαλογή των επιμέρους υλικών. Η διαλογή πραγματοποιείται σε πρώτο στάδιο με χρήση ενός περιστρεφόμενου κόσκινου, όπου γίνεται διαλογή των μεγάλων γυάλινων κομματιών και των ηλεκτροδίων χαλκού. Η μηχανική διαλογή είναι αυτή που θα αποδώσει εν τέλει, καθαρά πλακίδια – κομμάτια πυριτίου.



Εικόνα 12: Περιστρεφόμενο Κόσκινο

3.1.4 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΛΑΚΙΔΙΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

3.1.4.1 ΠΥΡΙΤΙΟ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΠΑΝΕΛ

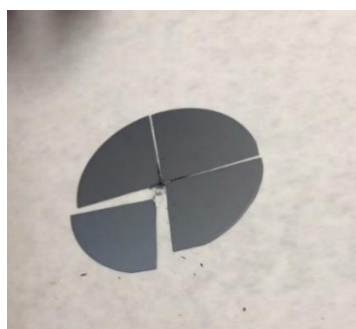
Δεδομένης της χρήσης και της μεταχείρισης που έχουν υποστεί τα φωτοβολταϊκά πάνελ, κάτω από ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, είναι απαραίτητη η κονιορτοποίηση των ανακτημένων κομματιών πυριτίου με την βοήθεια γουδιού. Έτσι εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα και η αξιοπιστία των πειραματικών διαδικασιών.

3.1.4.2 ΠΥΡΙΤΙΟ ΕΜΠΟΡΙΟΥ

Το πλακίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου που αγοράστηκε, αρχικά τμηματίζεται σε μικρότερα κομμάτια. Αυτό επιτυγχάνεται με χτύπημα από ένα μικρό καρφί στο νοητό του κέντρο. Τα μικρότερα πλέον τμήματα του, μπορούν να τοποθετηθούν εντός γουδιού, ώστε να γίνει η κατάλληλη κονιορτοποίηση.



Εικόνα 13: Πλακίδιο Εμπορίου Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου



Εικόνα 14 : Πλακίδιο Μονοκρυσταλλικού Πυριτίου μετά την θραύση

3.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΤΟΥ ΕΜΠΟΡΙΟΥ

Τα δείγματα πυριτίου του εμπορίου σε μορφή σκόνης εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό και διηθούνται υπό κενό. Στη συνέχεια πλένονται με ακετόνη για να απομακρυνθούν οργανικά υπολείμματα και ξηραίνονται στους 105C για μια μέρα, προτού εμβαπτιστούν σε 30ml υδατικού διαλύματος υδροφθορίου, HF 10% w/w, για 1min, με αναλογία 15ml/gSi. Το υδροφθόριο είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση οξειδίων από την επιφάνεια των δειγμάτων. Τέλος, ξεπλένονται με περίσσεια απιονισμένου νερού, διηθούνται, και ξηραίνονται στους 105 C για μια μέρα.

3.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ

Αρχικά τα δείγματα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και ακετόνη για την απομάκρυνση υπολειμμάτων και στάχτης από την καύση του πάνελ.

Καθαρισμός με Νιτρικό οξύ.

Για τον καθαρισμό του πυριτίου που προέρχεται από φωτοβολταϊκά τέλους ζωής απαιτείται η απομάκρυνση του αργύρου και χαλκού των ηλεκτροδίων στην επιφάνειά του, καθώς και υπολειμμάτων άλλων μετάλλων.

Η απομάκρυνση αυτή επιτυγχάνεται με χρήση νιτρικού οξέος. Συγκεκριμένα, 5 g στερεού πυριτίου ανά 100 mL διαλύματος HNO_3 4 N αναδεύονται σε shakerστα 200 rpm για 24 ώρες.

Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο και διηθείται υπό κενό.

Καθαρισμός με Υδροφθόριο

Απαραίτητη είναι επίσης η απομάκρυνση της αντί-ανακλαστικής επικάλυψης στην μπροστά όψη του πυριτίου και της λεπτής στρώσης αλουμινίου στην πίσω. Ταυτόχρονα είναι θεμιτό να απομακρυνθούν μικροί κόκκοι γυαλιού που συμπαρασύρονται κατά τη συλλογή των flakes πυριτίου στο τελευταίο στάδιο της ανάκτησης.

Αυτό επιτυγχάνεται με βύθιση του δείγματος σε διάλυμα υδροφθορίου, HF 10% w/w, σε αναλογία 100 ml διαλύματος ανά 5 g δείγματος για 3 ώρες.

Το δείγμα ξεπλένεται με απιονισμένο και διηθείται υπό κενό.

Καθαρισμός με υδροξείδιο του νατρίου

Το doping τύπου p, n (βόριο, φώσφορος αντίστοιχα) που έχει το προερχόμενο από φωτοβολταϊκά πυρίτιο μπορεί να απομακρυνθεί με χρήση υδροξειδίου του νατρίου. Τα απόβλητα αυτής της διεργασίας μπορούν να αξιοποιηθούν για εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων καθιστώντας τη συνολική διεργασία πιο φιλική στο περιβάλλον (citation).

Ωστόσο, αυτή η τροποποίηση του πυριτίου (p, n doping) μπορεί να δράσει ευεργετικά στην αξιοποίησή του ως φωτοκαταλύτη, επομένως αυτό το στάδιο καθαρισμού δεν εφαρμόζεται. [56]

3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ

Όλες οι διαδικασίες που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με τις κατάλληλες αραιώσεις και αναμίξεις των αντιδραστηρίων :

- 48% HF
- 68% HNO₃
- 99,5% AgNO₃
- 99% CuSO₄.5H₂O
- 30% H₂O₂
- Απιονισμένο νερό
- Ακετόνη

3.3.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΜΕ ΑΡΓΥΡΟ

Η επιφανειακή προσβολή ή αλλιώς το metal assisted chemical etching (MACE) πραγματοποιείται με την εμβάπτιση των δειγμάτων πυριτίου σε μια σειρά διαλυμάτων ισχυρών οξέων για διάφορους χρόνους παραμονής. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η εναπόθεση του αργύρου στην επιφάνεια των δειγμάτων, έπειτα τα δείγματα μεταφέρονται σε δοχείο με διάλυμα HF/H₂O₂ όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση του chemical etching, και ακολούθως γίνονται οι απαραίτητοι καθαρισμοί τόσο για την απομάκρυνση του εναπομείναντος αργύρου όσο και των πιθανών οξειδίων που εμφανίστηκαν στην επιφάνεια του πυριτίου. Σε όλα τα στάδια της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε αναλογία 15 mL διαλύματος / g Si.

Συγκεκριμένα :

- I. Παρασκευάζεται διάλυμα HF 4,6M από HF 48% + 0.030M AgNO₃ σε ποτήρι ζέσεως από PTFE. Για όγκο διαλύματος 30 mL απαιτούνται 5 mL HF και 25 mL H₂O, ενώ ζυγίζονται 0,1530 g AgNO₃.

Χρόνος Παραμονής : 3 min στους 50 °C , με χρήση υδατόλουτρου.

- II. Παρασκευάζεται διάλυμα HF/H₂O₂ 4,6M / 0,5M σε ποτήρι ζέσεως από PTFE. Για όγκο διαλύματος 30 mL απαιτούνται 5 mL HF, 1,5 mL H₂O₂ και 23,5 mL H₂O.

Χρόνος Παραμονής : 3 min στους 50 °C , που επιτυγχάνεται με την χρήση υδατόλουτρου.

- III. Παρασκευάζεται διάλυμα HNO₃ 34% για την απομάκρυνση του εναπομείναντος αργύρου. Για όγκο διαλύματος 30 mL απαιτούνται 15 mL απιονισμένου H₂O και 15 mL HNO₃ 68%.

Χρόνος Παραμονής : 5min

- IV. Παρασκευάζεται διάλυμα HF10% για την απομάκρυνση οξειδίων από την επιφάνεια του πυριτίου. Για όγκο διαλύματος 30 mL απαιτούνται 6,25 mL HF και 23,75 mL H₂O.

Χρόνος Παραμονής : 1min

Τα δείγματα απομακρύνονται με φυγοκέντριση, ξεπλένονται με άφθονο απιονισμένο νερό και ξηραίνονται στους 105 °C για μια μέρα.

3.3.2 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΡΓΥΡΟ ΚΑΙ ΧΑΛΚΟ (Ag, Cu)

Ο εμπλουτισμός ή αλλιώς doping πραγματοποιείται με χημική εναπόθεση κατά την εμφότιση των δειγμάτων πυριτίου σε υδατικό διάλυμα υδροφθορίου που περιέχει άλατα των μετάλλων.

Συγκεκριμένα:

- I. Παρασκευάζονται 40ml διαλύματος HF 1,38M, αραιώνοντας 2 mL πυκνού υδροφθορίου σε απιονισμένο νερό.
- II. Ζυγίζονται 0,136g AgNO₃ στην περίπτωση του αργύρου και 1,398g CuSO₄*5H₂O στην περίπτωση του χαλκού.
- III. Οι ποσότητες των αλάτων διαλύονται στα παρασκευασμένα διαλύματα HF 1,38M, ώστε να προκύψουν διαλύματα 0,02M AgNO₃ και 0,14M CuSO₄.
- IV. Τα δείγματα πυριτίου εμφότιζονται στα διαλύματα για 2 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αναλογία 20ml/gSi.
- V. Τα δείγματα απομακρύνονται με φυγοκέντριση, ξεπλένονται με άφθονο απιονισμένο νερό και ξηραίνονται στους 105 °C για μια μέρα.

3.3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΕΝΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Βάση συνδυασμών των παραπάνω διαδικασιών παρασκευάστηκαν 13 διαφορετικά δείγματα τα οποία και δοκιμάστηκαν ως προς την φωτοκαταλυτικής τους ενεργότητα. Αυτά είναι τα εξής :

Πίνακας 1 : ΛΙΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗ

α/α	MATERIAL	ETCHING	DOPING
1	PV (as retrieved)	-	-
2	PV (cleaned)	-	-
3	PV	-	Ag
4	PV	-	Cu
5	PV	YES	-
6	PV	YES	Ag
7	PV	YES	Cu
8	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	-	-
9	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	-	Ag
10	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	-	Cu
11	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	YES	-
12	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	YES	Ag
13	ΕΜΠΟΡΙΟΥ	YES	Cu

Αναλυτικά, ο όρος PV αναφέρεται σε πλακίδια πυριτίου που προήλθαν από χρησιμοποιημένα φωτοβολταϊκό πάνελ, ενώ με τον όρο ΕΜΠΟΡΙΟΥ, σε καινούργιο πλακίδιο καθαρού μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Χάριν ευκολίας, στο παρών κείμενο εφεξής, τα δείγματα θα προσδιορίζονται με τους αριθμούς από 1 έως 13, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα.

3.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ METHYLENEBLUE

Ο προς διάσπαση ρύπος που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή της φωτοκατάλυσης είναι το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue). Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε σκόνη monohydrate methylene blue καθαρότητας 99,5 % και απιονισμένο νερό. Το μοριακό βάρος του ένυδρου MB είναι 337,85 g/mol. Συγκεκριμένα για την παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 10^{-5} M , που είναι και η κύρια συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε, απαιτήθηκαν 0,0068 g σκόνης MB που ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό, και 2 L απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη 2L. Το διάλυμα που παρασκευάζεται φυλάσσεται στη σκιά γιατί είναι ευαίσθητο στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η συγκέντρωση του διαλύματος

ελέγχεται πριν τις φωτοκαταλυτικές μετρήσεις και το διάλυμα ανανεώνεται ανά δυο ημέρες.

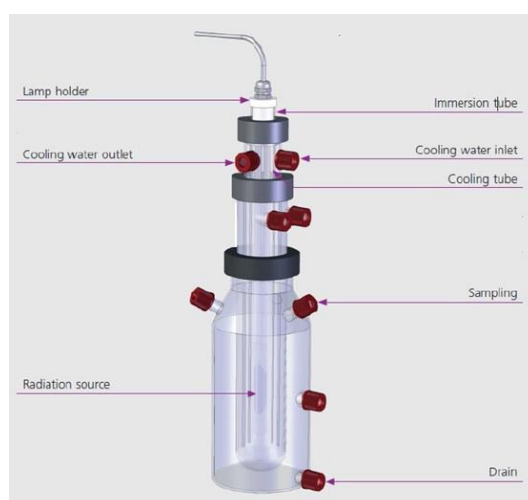
3.5 ΦΩΤΟΛΥΣΗ / ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.5.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι τύπου batch. Το κύριο μέρος του είναι ένα κυλινδρικό δοχείο (Reactor Vessel), κατασκευασμένο από borosilicate glass το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας με μήκος κύματος $>300\text{nm}$. Σε διάφορα σημεία κατά μήκος του, υπάρχουν κατάλληλες οπές για την πλήρωση, το άδειασμα και την λήψη δείγματος από τον αντιδραστήρα.

Χρησιμοποιούνται δύο πηγές ακτινοβολίας, μια λάμπα υπεριώδους (Hg-Arc) και μια ορατού φωτός (Xenon - Arc), με έκαστη ισχύ στα 150W, οι οποίες τοποθετούνται εντός ενός μικρότερου κυλινδρικού δοχείου (immersing tube) που τις προστατεύει από το να έρθουν σε άμεση επαφή με οποιοδήποτε ξένο σώμα. Το σύστημα λάμπα-immersing tube τοποθετείται εντός σωλήνα ψύξης (cooling tube), συνδεδεμένου με εναλλάκτη θερμότητας νερού/αέρα ισχύος 100 W, για αποφυγή της υπερθέρμανσης του συστήματος. Τόσο ο σωλήνας ψύξης όσο και το immersing tube είναι κατασκευασμένα από ειδικό γυαλί quartz το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας μήκους κύματος $>200\text{nm}$ ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμο το φάσμα UV.

Η φωτοκαταλυτική διάταξη αγοράστηκε από την εταιρία KarlBrieden - Peschl Ultraviolet. Αναλυτικότερα η διάταξη του αντιδραστήρα φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 15 : Διάταξη Φωτοκαταλυτικού Αντιδραστήρα

Το όλο σύστημα βρίσκεται εντός ειδικής μεταλλικής κατασκευής τόσο για την σωστότερη στήριξη και προστασία των εξαρτημάτων όσο και για την αποφυγή της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία.



Εικόνα 16 : Συνολική Διάταξη Αντιδραστήρα



Εικόνα 17: Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας πληρωμένος με διάλυμα methyleneblue

3.5.2 ΦΑΣΜΑ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΠΗΓΩΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η λάμπα ορατού φάσματος που χρησιμοποιείτε είναι μάρκας KARLBRIEDEN , μοντέλο novaLIGHTTXE150, ισχύος 150 W, η οποία εκπέμπει στο παρακάτω εύρος ακτινοβολίας :

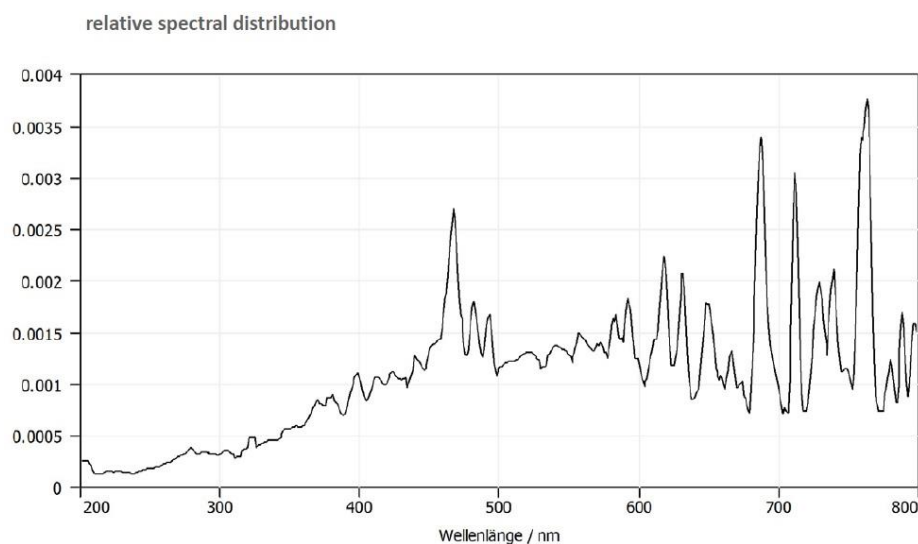


Figure 1 : Φάσμα εκπομπής λάμπας ορατής ακτινοβολίας

Αντίστοιχα, η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) που χρησιμοποιείται είναι ίδιας μάρκας και ισχύος, με εκπομπή στο κάτω φάσμα ακτινοβολίας :

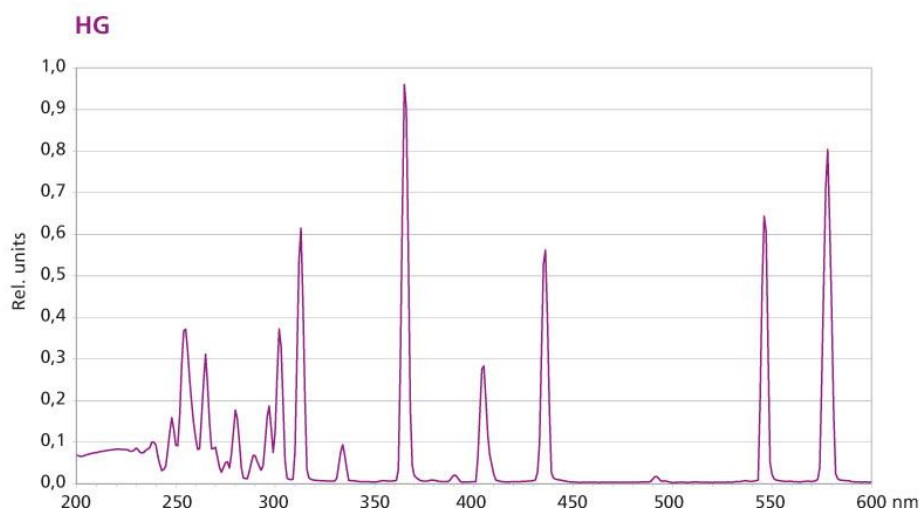


Figure 2 : Φάσμα εκπομπής λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας

3.5.3 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Ο αντιδραστήρας συναρμολογείται από τα διάφορα τμήματά του και πληρώνεται με κατάλληλης συγκέντρωσης διάλυμα methylene blue, όγκου 500 mL. Τοποθετείται πάνω σε μαγνητική πλάκα και τίθεται σε λειτουργία ο μαγνητικός αναδευτήρας. Μέσω κατάλληλης οπής στο τοίχωμα του αντιδραστήρα προστίθεται ο καταλύτης σε μορφή σκόνης, σε αναλογία 1,3 g καταλύτη /L διαλύματος. Το σύστημα αφήνεται χωρίς την παρουσία ακτινοβολίας για ορισμένο χρονικό διάστημα ώστε να υπάρξουν μόνιμες συνθήκες (20 λεπτά) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος και πριν ενεργοποιηθεί η πηγή της ακτινοβολίας λαμβάνεται δείγμα 5 mL μέσω σύριγγας, φυγοκεντρίζεται για απομάκρυνση σωματιδίων καταλύτη και οδηγείται σε φασματόμετρο υπεριώδους. Ενεργοποιείται η πηγή της ακτινοβολίας (λάμπα) και λαμβάνεται δείγμα το οποίο οδηγείται προς ανάλυση κάθε 10 λεπτά έως ότου δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στο διάλυμα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, αδειάζεται από το περιεχόμενο του και καθαρίζεται με απιονισμένο νερό και ακετόνη.

3.5.3.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΦΑΣΜΑ

Το μπλε του μεθυλενίου διασπάται στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας. Βάση της θεωρίας η ευαισθητοποίηση ενός ημιαγωγού όπως το Si ή το Si-H στο υπεριώδες μπορεί να αποτελέσει πρόκληση λόγω του χαμηλού Energy Gap (1.1 και 1.65

αντίστοιχα) και βασίζεται κυρίως στην επίδραση του συγκαταλύτη (εναπόθεση μετάλλων).

Συγκεκριμένα εξετάζεται η δράση τροποποιημένων δειγμάτων από πυρίτιο του εμπορίου σε συγκεντρώσεις διαλύματος $5 \cdot 10^{-5}$ M μπλε του μεθυλενίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα μεταβολής της συγκέντρωσης των διαλυμάτων που συλλέχθηκαν για την κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων παραθέτονται στο Παράρτημα της εργασίας, Πίνακες 5, 6.

Καθώς η αρχική συγκέντρωση χρωστικής που μελετήθηκε φάνηκε να δυσχεραίνει τη δράση λόγω μείωσης της διαπερατότητας, ακολούθησαν δοκιμές σε συγκέντρωση διαλύματος 10^{-5} M. Κρίνεται σκόπιμο να εξετασθεί και η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη για τιμές 0.325, 0.65 και 1.3 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$, ώστε να εξακριβωθεί αν συμβάλει και η ποσότητα στερεού στην οπτική παρεμπόδιση. Εξετάζεται το δείγμα στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί Etching και εναπόθεση Ag, καθώς αναμένεται θεωρητικά να έχει την καλύτερη απόδοση.

3.5.3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΦΑΣΜΑ

Τα υψηλότερα μήκη κύματος του ορατού φάσματος ενδείκνυνται για ημιαγωγούς χαμηλών Energy Gap. Κύριος στόχος εξάλλου είναι η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την επίτευξη της διάσπασης του ρύπου. Χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις διαλύματος και στερεού 10^{-5} M και 1.3 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$ αντίστοιχα, ενώ διατηρήθηκαν σταθερές όλες οι υπόλοιπες συνθήκες (θερμοκρασία, pH).

Συγκεκριμένα αξιολογήθηκαν όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπως φαίνονται στον Πίνακα 1. και κατασκευάστηκαν διαγράμματα $C/C_0 - t$ (min). Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων βάση των καμπυλών που λήφθηκαν με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την επιρροή:

1. της προέλευσης του πυριτίου (Εμπορίου VS PV)
2. της διεργασίας του MACE
3. της διεργασίας εναπόθεσης μετάλλων

Τα πειραματικά αποτελέσματα μεταβολής της συγκέντρωσης των διαλυμάτων που συλλέχθηκαν για την κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων παραθέτονται στο Παράρτημα της εργασίας, Πίνακες 2 - 4.

3.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ UV – VIS

Η ανάλυση των δειγμάτων που λαμβάνονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης πραγματοποιείται σε φασματόμετρο υπεριώδους. Συγκεκριμένα με την βοήθεια σύριγγας λαμβάνεται δείγμα 5 mL από το εσωτερικό του αντιδραστήρα. Μεταγγίζεται σε falcon και οδηγείται σε συσκευή φυγοκέντρησης, ρυθμισμένη στα 3000 rpm για 30 δευτερόλεπτα, προκειμένου να γίνει η απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων καταλύτη. Με την βοήθεια πιπέτας μεταφέρονται 4 mL, του απαλλαγμένου από στερεά πλέον δείγματος, σε κατάλληλη κυψελίδα που τοποθετείται εντός του φασματόμετρου. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιείτε είναι το HATCHLANGEDR-6000 το οποίο είναι ρυθμισμένο σε ακτινοβολία μήκους κύματος 665 nm, στην οποία το methylene blue εμφανίζει την μέγιστη απορρόφηση, όπου και λαμβάνεται η μέτρηση. Η τιμή αυτή αρχικά βρέθηκε βιβλιογραφικά, και στην συνέχεια επιβεβαιώθηκε με wavelengthscan, με την βοήθεια του φασματόμετρου.

Κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία συσχετίζει την μέτρηση της απορρόφησης με την συγκέντρωση του διαλύματος. Ανάλογα με το στάδιο που βρίσκεται η αντίδραση αλλά και την αρχική συγκέντρωση του ρύπου κρίνεται η αναγκαιότητα ή μη της αραίωσης του δείγματος προτού οδηγηθεί στο φασματόμετρο. Συγκεκριμένα το εύρος συγκεντρώσεων στο οποίο απαντά η καμπύλη είναι από 10^{-5} M έως 10^{-7} M, $R^2=0.999$.

3.7 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM – XRD

Προκειμένου να μπορεί να γίνει λεπτομερέστερη αξιολόγηση τόσο της φύσης των υλικών όσο και της αποτελεσματικότητας των ανωτέρω διεργασιών, γίνεται η χρήση της φασματομετρικής μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων X καθώς και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

3.7.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Με την πρώτη μέθοδο γίνεται η ταυτοποίηση των υλικών και συγκεκριμένα του πυριτίου που προέρχεται από τα φωτοβολταϊκά πάνελ. Προσδιορίζεται η καθαρότητα του, και κατά συνέπεια η αποτελεσματικότητα των τεχνικών καθαρισμού του, καθώς και η μορφολογία του. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις είναι το BRUKER D8 ADVANCE.

Συνολικά τέσσερα δείγματα πυριτίου ελέγχθηκαν με αυτή τη διαδικασία.

Αυτά είναι τα εξής :

- ✓ Δείγμα 1 : Πυρίτιο όπως απομονώθηκε από το πάνελ (PV as Retrieved)
- ✓ Δείγμα 2 : PV Cleaned
- ✓ Δείγμα 3 : PV Cleaned, Etched & Ag Doped
- ✓ Δείγμα 4 : PV Cleaned, Etched & Cu Doped

3.7.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Με αυτήν τη μέθοδο λαμβάνεται καλύτερη κατανόηση της κρυσταλλικής δομής του υλικού και των μετατροπών που υφίσταται κατά τις τροποποιήσεις.

Τα δείγματα που ελέγχθηκαν είναι τα εξής:

- ✓ Δείγμα 1 : Πυρίτιο Εμπορίου μετά τον καθαρισμό και άλεση
- ✓ Δείγμα 2: PV καθαρισμένο μόνο με νιτρικό οξύ (μονοκρυσταλλικό)
- ✓ Δείγμα 3 : PV Cleaned (Νιτρικό & Υδροφθόριο)
- ✓ Δείγμα 4 : PV Cleaned, Etched & Ag Doped
- ✓ Δείγμα 5 : PV Cleaned, Etched & Cu Doped

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

4.1.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΦΩΤ/ΚΟΥ ΠΑΝΕΛ

Για τις διεργασίες διαχωρισμού που εξετάστηκαν λήφθηκαν τα εξής αποτελέσματα.

Έκθεση σε Ατμό

Η έκθεση στον ατμό δεν φαίνεται να επηρεάζει τη συνοχή της κόλλας EVA, τα επιμέρους τμήματα εξακολουθούν να διαχωρίζονται με δυσκολία.

Φλόγιστρο Ασετυλίνης

Το γυαλί αμέσως μετά την έκθεση στο φλόγιστρο απομακρύνεται πολύ εύκολα από το δείγμα χωρίς να παρατηρείται εμφανής φθορά στο πυρίτιο. Παρόλα αυτά ο διαχωρισμός από το πίσω φύλλο εξακολουθεί να είναι δύσκολος και το πυρίτιο συνεχίζει να έχει υπολείμματα κόλλας EVA στην επιφάνειά του καθιστώντας απαραίτητη την εφαρμογή περαιτέρω μεθόδων διαχωρισμού.

Εμβάπτιση σε οργανικό διαλύτη

Μετά το πέρας των 3 ημερών το τολουόλιο φαίνεται να έχει απομακρύνει πλήρως την κόλλα ανάμεσα στο γυαλί και το πυρίτιο καθιστώντας την απομάκρυνσή του ιδιαίτερα εύκολη. Το πυρίτιο επίσης με τη χρήση λαβίδας απομακρύνεται και από το πίσω φύλλο όπως φαίνεται στην εικόνα, χωρίς όμως να έχει απομακρυνθεί πλήρως η κόλλα η οποία παρουσιάζει υπολείμματα πάνω στο ανακτηθέν πυρίτιο.



Εικόνα 18 : Αποτέλεσμα διαχωρισμού με τολουόλιο

Παρά τον σχετικά εύκολο διαχωρισμό του πυριτίου ο μεγάλος χρόνος παραμονής που απαιτείται και οι ποσότητες οργανικού διαλύτη που θα απαιτούνταν για το διαχωρισμό ενός ολόκληρου πάνελ καθιστούν τη διεργασία προβληματική και περιβαλλοντικά ασύμφορη.

Έψηση Δείγματος

Η εν λόγω μέθοδος είναι αυτή που τελικά επιλέχθηκε ως η καταλληλότερη, καθώς κρίθηκε ικανοποιητική, επιτυγχάνοντας πολύ καλό διαχωρισμό τόσο του πυριτίου όσο και των υπολοίπων χρήσιμων μετάλλων από το σύνολο του φωτοβολταϊκού πάνελ. Συγκεκριμένα, το πυρίτιο Si λήφθηκε σπασμένο σε κομμάτια ακανόνιστου σχήματος.



Εικόνα 19: Αποτέλεσμα έψησης στους 550 C για 30 min

Το δείγμα που προκύπτει από την καύση του πάνελ διαχωρίζεται με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου κόσκινου. Μετά τη διαλογή το γυαλί έχει απομακρυνθεί και λαμβάνονται τα πολύτιμα μέρη (ηλεκτρόδια - πυρίτιο) όπως φαίνονται στην Εικόνα 20, που οδηγούνται προς καθαρισμό.



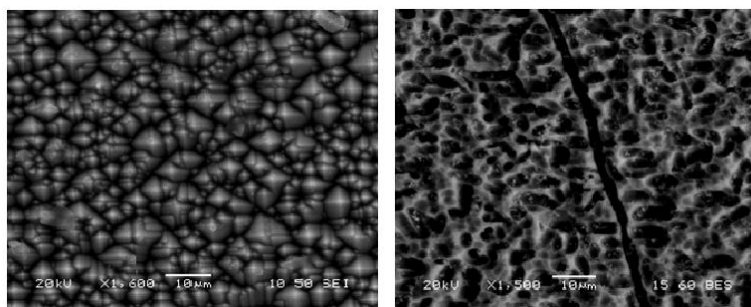
Εικόνα 20 : Αριστερά : Ηλεκτρόδια χαλκού , Δεξιά : Κομμάτια Πυριτίου

4.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Εν συνεχεία ακολούθησε ο καθαρισμός του πυριτίου με νιτρικό οξύ και υδροφθόριο προκειμένου να απομακρυνθούν μέταλλα και κατάλοιπα από το πλαίσιο του φωτοβολταϊκού πάνελ αντίστοιχα, όπως το αλουμίνιο. Ο έλεγχος της διαδικασίας καθαρισμού έγινε με την χρήση του SEM και XRD.

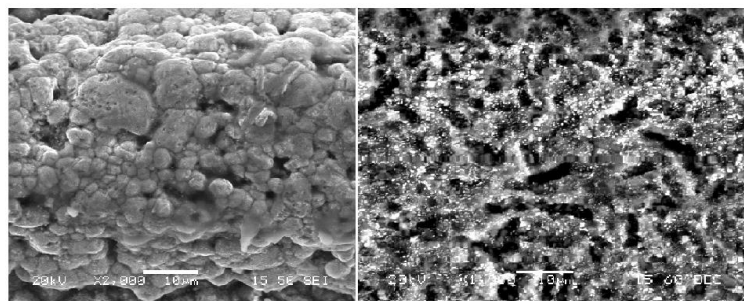
Ο καθαρισμός της μπροστινής όψης έχει διττό σκοπό, την απομάκρυνση της αντιανακλαστικής επιφάνειας και την απομόνωση του αργύρου.

Συγκρίνοντας τις λήψεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, Εικόνα 21, παρατηρείται ότι το υδροφθόριο έχει όντως απομακρύνει την επικάλυψη, σκάβοντας την επιφάνεια προς τα μέσα αναπτύσσοντας ταυτόχρονα μεγάλη ειδική επιφάνεια.



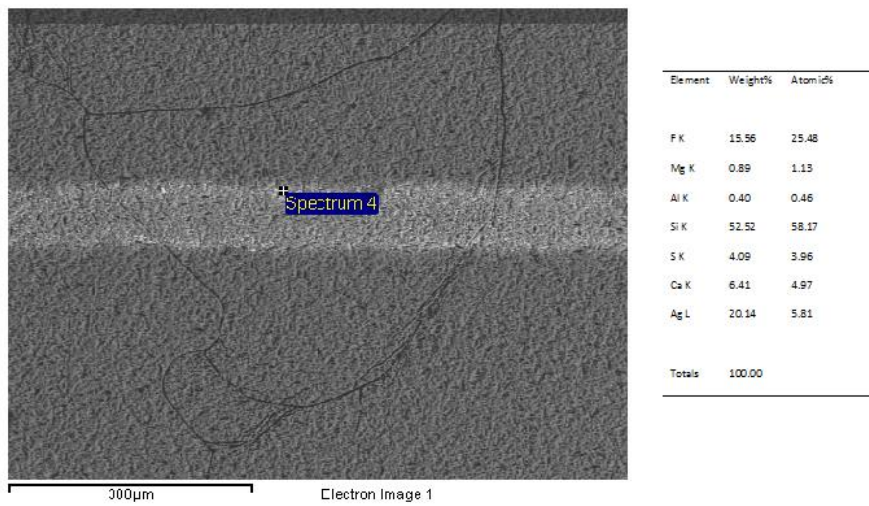
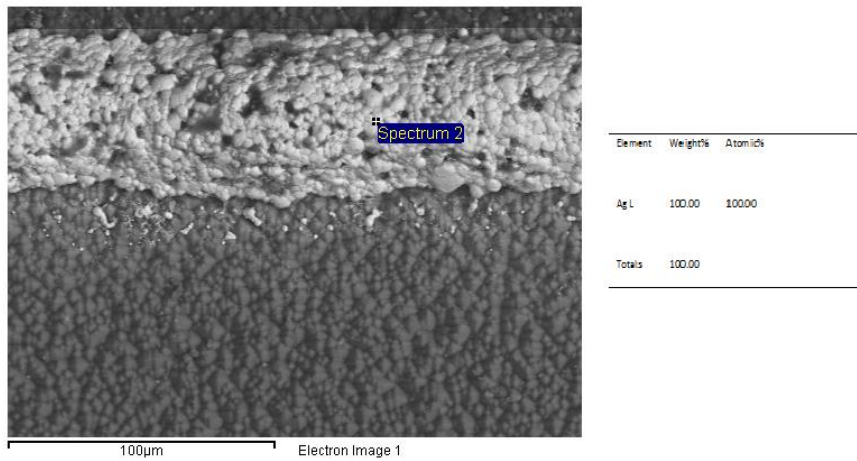
Εικόνα 21 : Απεικόνιση SEM σε κομμάτι πυριτίου πριν και μετά τον καθαρισμό – μπροστινή όψη

Σε διαφορετικό τμήμα του ίδιου δείγματος, στο οποίο περνάει ηλεκτρόδιο αργύρου παρατηρείται απομάκρυνση του μεγαλύτερου όγκου του στοιχείου, το οποίο όμως έχει αφήσει υπόλειμμα πάνω στο πυρίτιο. Η διαφορά μπορεί να παρατηρηθεί στην παρακάτω εικόνα.



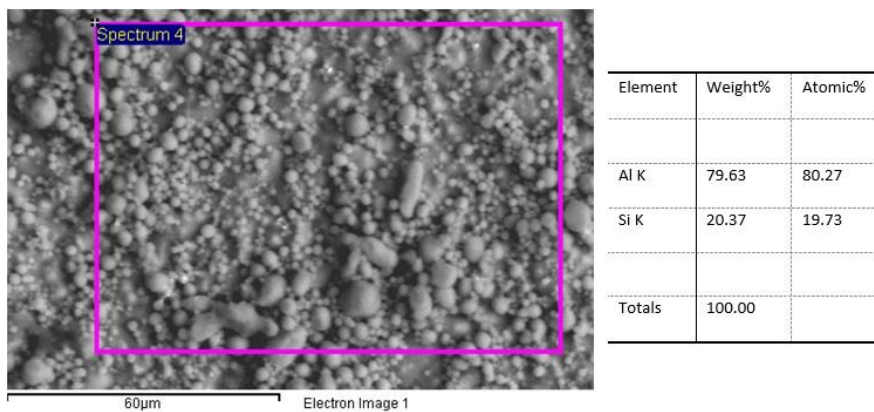
Εικόνα 22 : Απεικόνιση SEM σε κομμάτι πυριτίου πριν και μετά τον καθαρισμό – μπροστινή όψη (2)

Στις παρακάτω απεικονίσεις φαίνεται και η στοιχειακή διαφορά μέσω του EDS.

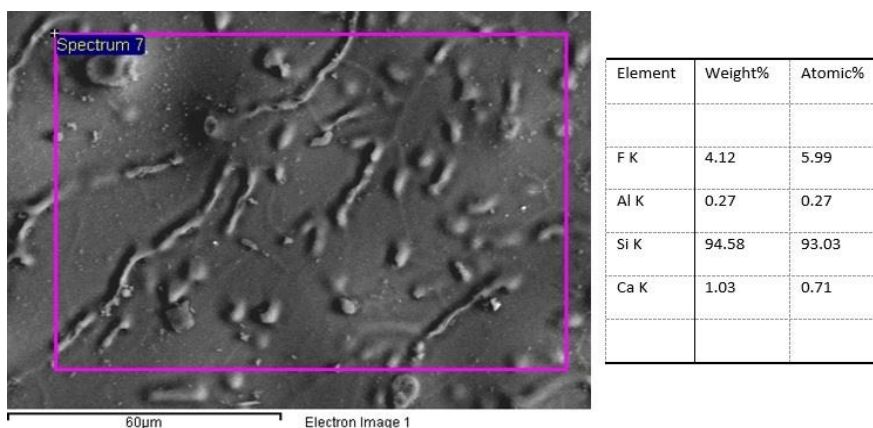


Εικόνα 23 : Στοιχειακή ανάλυση του υλικού

Αντίστοιχα για την πίσω όψη του υλικού :



Εικόνα 24 : Απεικόνιση SEM σε κομμάτι πυριτίου πριν τον καθαρισμό – πίσω όψη



Εικόνα 25 : Απεικόνιση SEM σε κομμάτι πυριτίου μετά τον καθαρισμό – πίσω όψη

Φαίνεται, συγκρίνοντας τις εικόνες 24, 25, ότι ενώ αρχικά το αλουμίνιο κάλυπτε σχεδόν ολοκληρωτικά την επιφάνεια του πυριτίου, πλέον βρίσκεται σε ελάχιστο ποσοστό στο σύνολο του δείγματος (0,3 %). Παρατηρούνται επίσης προσμίξεις φθορίου, ασβεστίου ως κατάλοιπα του καθαρισμού.

Ακόμη και με την οπτική παρατήρηση, η διαφορά είναι αισθητή καθώς έχει απομακρυνθεί η αντί-ανακλαστική επικάλυψη που προσδίδει το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα στο πάνελ, αφήνοντας την επιφάνεια του υλικού σαφώς πιο τραχεία. Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται η μπροστινή όψη του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, πριν και μετά τον καθαρισμό με το νιτρικό οξύ και το υδροφθόριο ενώ στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται αντίστοιχα η πίσω όψη του υλικού.

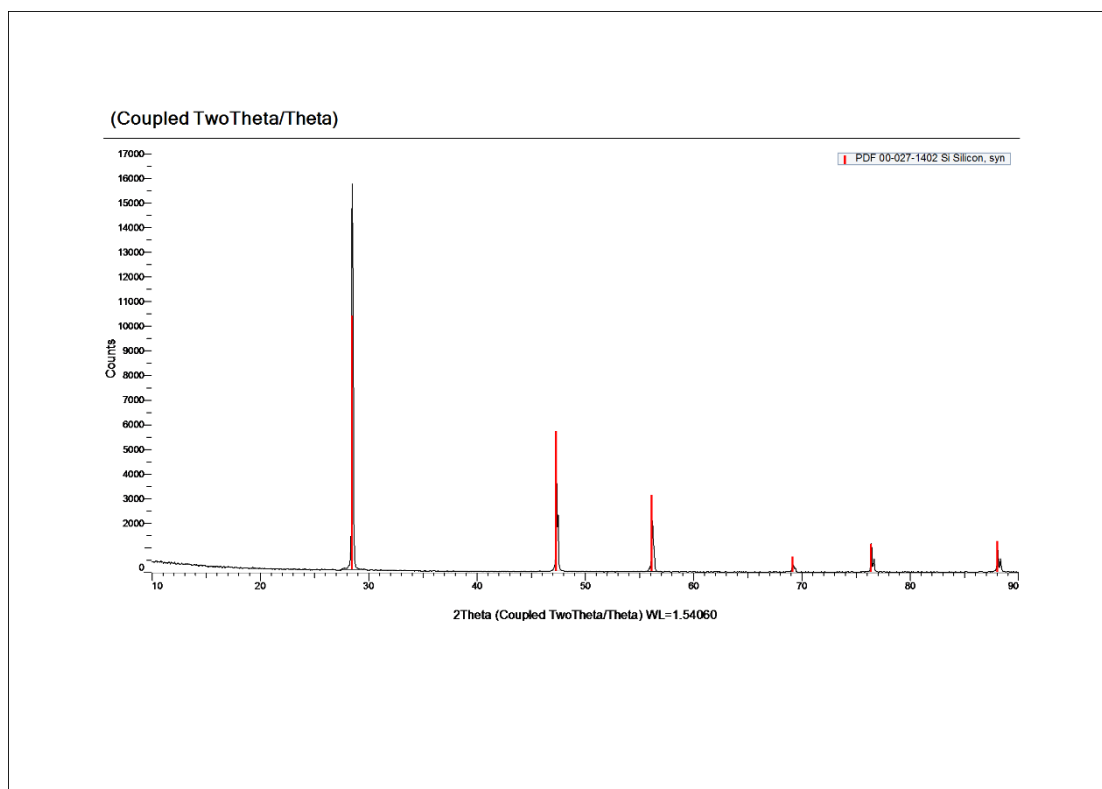


Εικόνα 26: Σύγκριση πυριτίου φωτοβολταϊκού πάνελ, πριν και μετά τον καθαρισμό. Μπροστινή όψη. (Αριστερά, μετά από καθαρισμό, δεξιά πριν τον καθαρισμό)



Εικόνα 27 : Σύγκριση πυριτίου φωτοβολταϊκού πάνελ, πριν και μετά τον καθαρισμό. Πίσω όψη. (Αριστερά, μετά από καθαρισμό, δεξιά πριν τον καθαρισμό)

Τέλος, στο καθαρισμένο πλέον δείγμα πυριτίου πραγματοποιήθηκε έλεγχος με XRD, προκειμένου να βρεθεί τυχόν επίδραση της διαδικασίας στην δομή του υλικού. Το κάτωθι φάσμα προέκυψε όμοιο με αυτό του ανεπεξέργαστου πυριτίου υποδηλώνοντας ότι η δομή παρέμεινε ανεπηρέαστη μετά την εφαρμογή της μεθόδου καθαρισμού.

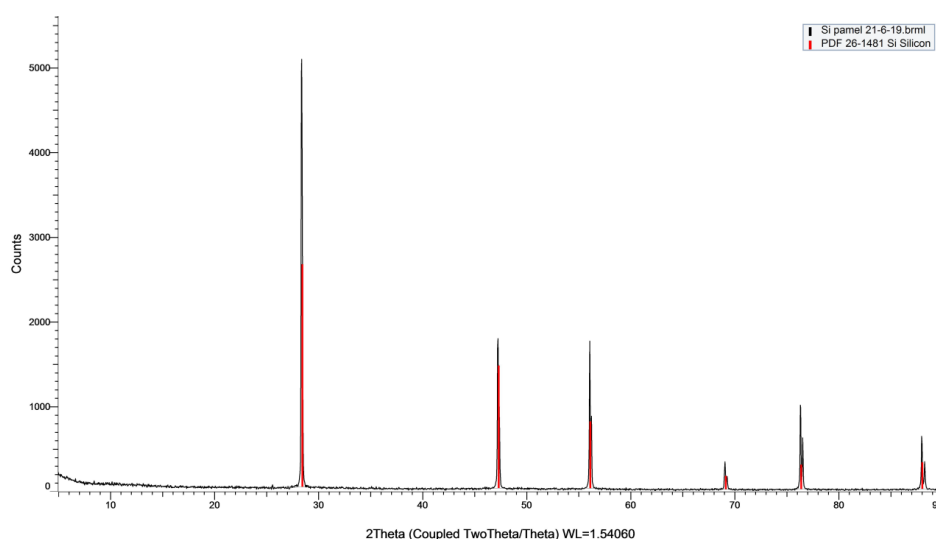


Φάσμα XRD 1 : Καθαρισμένου δείγματος Si

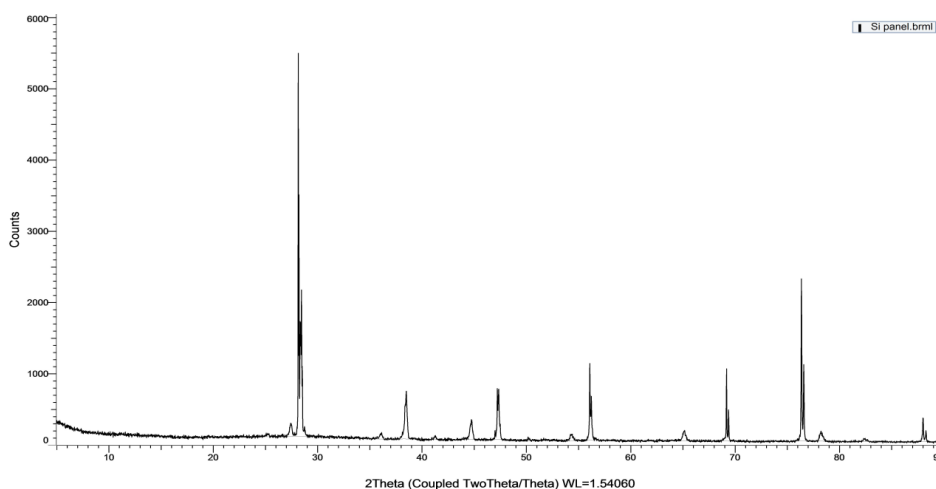
4.1.3 XRD ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ Si ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΣΚΟΝΗΣ

Αξίζει να αναφερθεί πως με τα XRD που πραγματοποιήθηκαν στη σκόνη που προέκυψε από την άλεση του μονοκρυσταλλικού πυριτίου του εμπορίου, αλλά και πυριτίου από μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ, το αποτέλεσμα είναι η αλλοίωση της κρυσταλλικής τους δομής σε πολυκρυσταλλική.

Το γεγονός αυτό μπορεί να φανεί στα παρακάτω φάσματα που λήφθηκαν από το XRD, όπου κύρια κορυφή είναι αυτή στις 28 μοίρες που αντιστοιχεί στο πεδίο (1 1 1). Στη δεύτερη εικόνα παρατηρούμε και μικρότερες κορυφές που οφείλονται στο Αργίλιο το οποίο δεν έχει απομακρυνθεί σε αυτήν τη φάση.



Φάσμα XRD 2 : Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο εμπορίου μετά την άλεση (πολυκρυσταλλικό φάσμα)



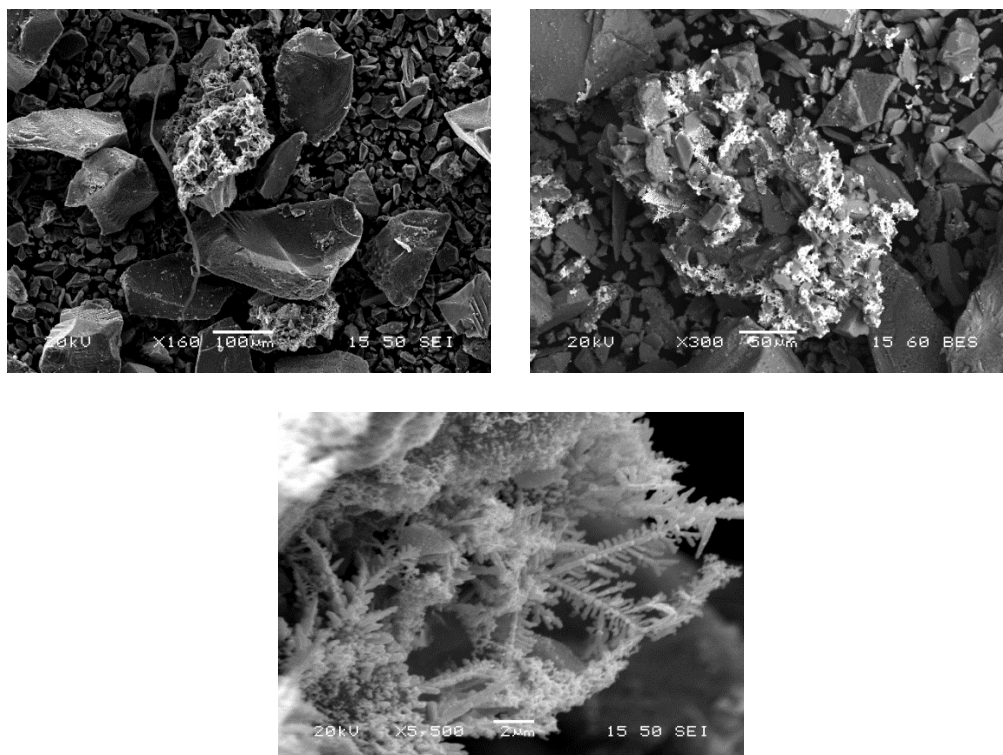
Φάσμα XRD 3 : PV μονοκρυσταλλικό καθαρισμένο μόνο με νιτρικό οξύ (πολυκρυσταλλικό φάσμα)

4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ

Κατά την πειραματική διαδικασία της τροποποίησης με την μέθοδο MACE, παρατηρήθηκε ότι κατά τα στάδια που περιγράφονται με τις εξισώσεις (2) και (4) έγινε έκλυση αερίου. Παράλληλα, κατά την εναπόθεση του Cu παρατηρούμε την αναγωγική δράση της εξίσωσης (6) κατά την οποία το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του δισθενή χαλκού μετατράπηκε σε καφέ-κόκκινο, επιβεβαιώνοντας την θεωρία, με οπτική παρατήρηση. Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα κατεργασμένα δείγματα πυριτίου ελέγχθηκαν με SEM, προκειμένου να υπάρξει σαφής εικόνα της αποτελεσματικότητας των ανωτέρω αντιδράσεων.

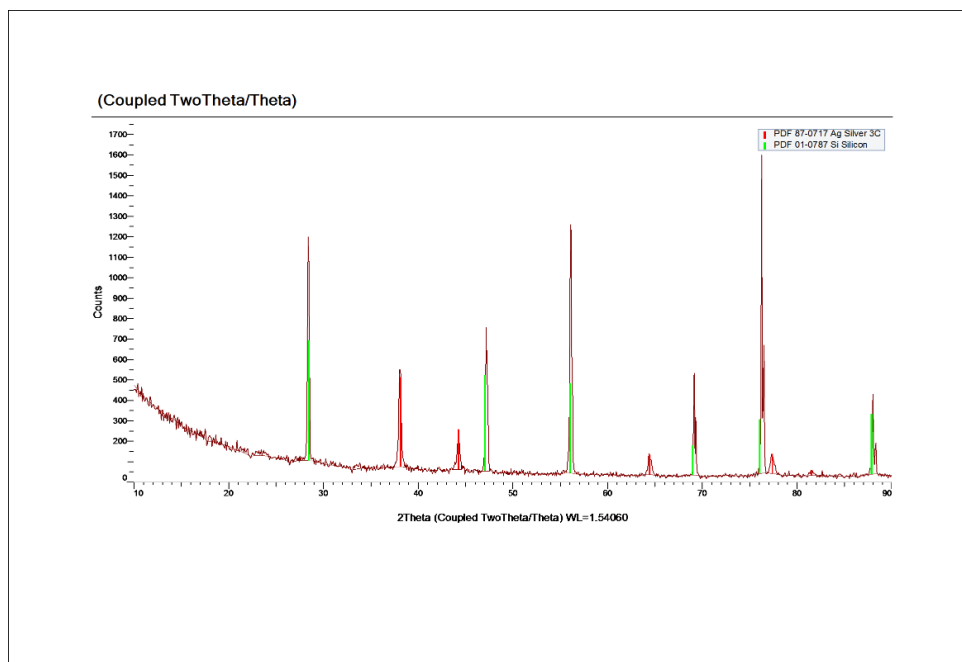
4.2.1 ΟΠΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΜΕ Ag

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, φαίνεται ότι ο άργυρος (φωτεινά σημεία) δεν έχει εναποτεθεί ομοιόμορφα επάνω στην επιφάνεια του πυριτίου. Σημαντικό τμήμα της σκόνης, αποτελείται μόνο από Si, ενώ σε διάσπαρτα σημεία υπάρχουν ορισμένες δομές αργύρου. Αυτό πιθανώς οφείλεται στις ήπιες συνθήκες που επικράτησαν κατά την διάρκεια της αντίδρασης.



Εικόνα 28 : Απεικόνιση SEM πυριτίου μετά από επιφανειακή προσβολή, εμπλουτισμένο με Άργυρο

Αναφορικά με την επίδραση της διαδικασίας στην κρυσταλλικότητα του υλικού, τα αποτελέσματα είναι τα εξής :

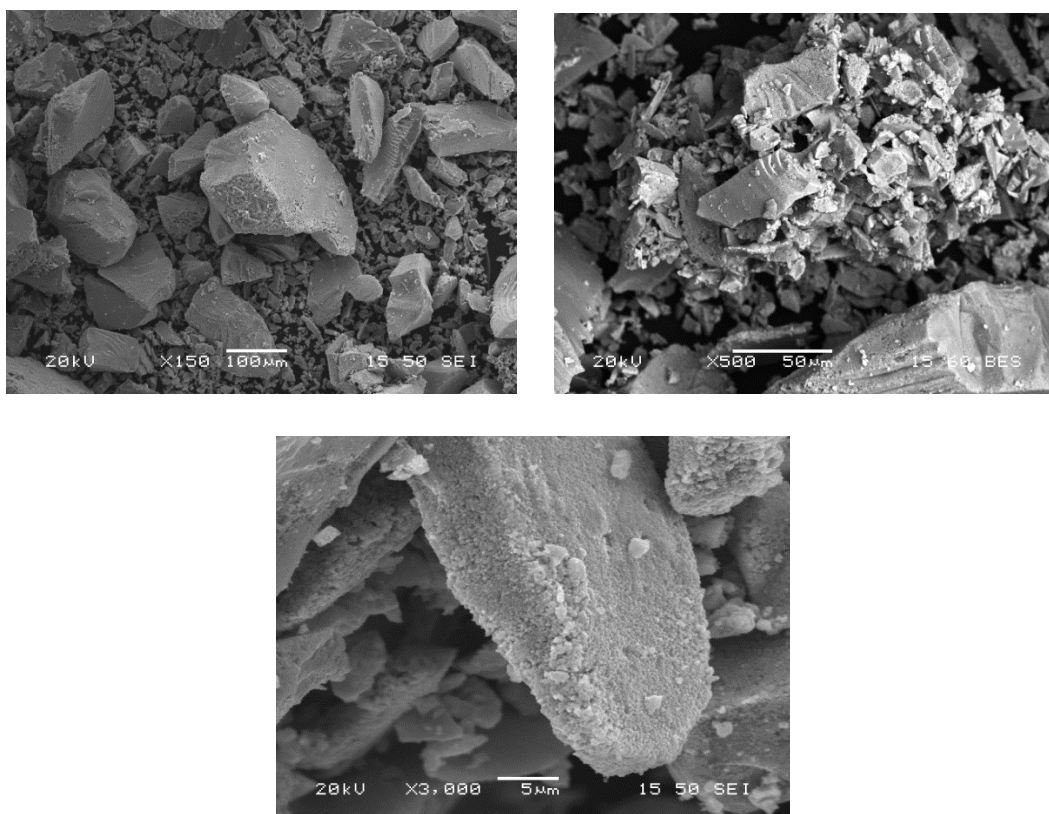


Φάσμα XRD 4 : Πυρίτιο με επιφανειακή προσβολή, εμπλουτισμένο με Άργυρο

Φαίνεται ότι οι κορυφές του πυριτίου έχουν αρκετά διαφορετικές εντάσεις σε σχέση με πριν, γεγονός που υποδηλώνει την τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του υλικού που μπορεί να συνάδει με τη διαφορετική συμπεριφορά κατά τη φωτοκατάλυση, όπως φαίνεται στις επόμενες παραγράφους.

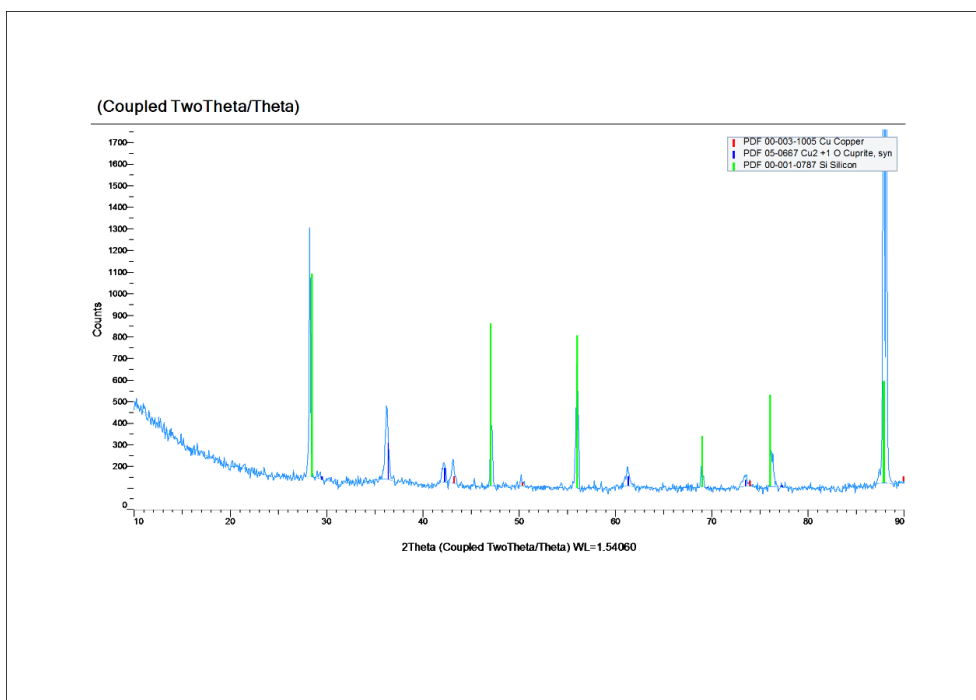
4.2.2 ΟΠΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΜΕ Cu

Στην περίπτωση της διαδικασίας εναπόθεσης χαλκού στην επιφάνεια του πυριτίου, το αποτέλεσμα ήταν αρκετά διαφορετικό. Φαίνεται ότι οι συνθήκες που επικράτησαν κατά την διάρκεια της αντίδρασης ήταν αρκετά έντονες, ώστε να καλυφθεί ομοιόμορφα σχεδόν ολόκληρη η επιφάνεια του υλικού.



Εικόνα 29 : Απεικόνιση SEM πυριτίου μετά από επιφανειακή προσβολή, εμπλουτισμένο με Χαλκό

Ακριβώς όπως και με την περίπτωση του Αργύρου (Ag), έτσι και εδώ υπάρχει επίδραση της διαδικασίας εναπόθεσης του χαλκού στην δομή, και συγκεκριμένα στην κρυσταλλικότητα του υλικού, όπως φαίνεται από το κάτωθι φάσμα του XRD. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα είναι αρκετά διαφορετικά τόσο με το αρχικό δείγμα όσο και μεταξύ τους. Δεδομένου ότι ο χαλκός είναι πιο ασταθής και οξειδώνεται εύκολα, είναι αναμενόμενο να προκύπτουν κορυφές λόγω οξειδίων.



Φάσμα XRD 5 : Πυρίτιο με επιφανειακή προσβολή, εμπλουτισμένο με Χαλκό

4.3 ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Προκειμένου να διεξαχθεί άμεσα ο έλεγχος της πορείας της αντίδρασης μέσω της αναλυτικής μεθόδου του UV-Vis, ελέγχθηκε η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το methylene blue στο ορατό φάσμα. Με τον τρόπο αυτό, βρέθηκε ότι το μήκος κύματος κατά το οποίο το MB εμφανίζει μέγιστο, είναι τα 665 nm, επιβεβαιώνοντας την θεωρία.

Αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση διαλύματος MB 10^{-5} M, και $5 \cdot 10^{-6}$ M.

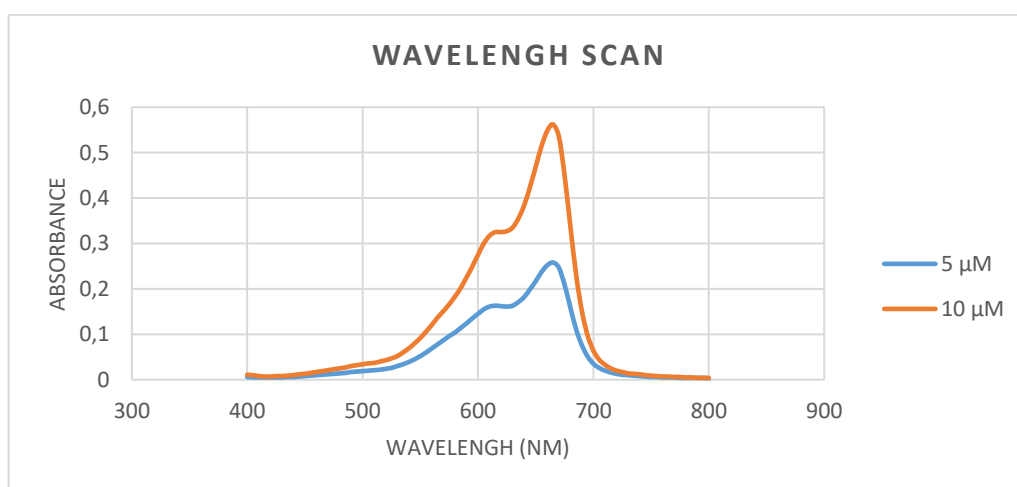


Figure 3 Σάρωση μήκους κύματος διαλύματος μπλε του μεθυλενίου

4.4 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό την μορφή γραφημάτων. Όλα τα πειραματικά δεδομένα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τους, βρίσκονται σε μορφή πινάκων στο Παράρτημα της εργασίας.

4.4.1 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΦΑΣΜΑ

Στην περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης διαλύματος η παρουσία του στερεού στο διάλυμα σε συνδυασμό με το αρκετά πυκνό χρωματισμό φαίνεται να παρεμποδίζουν και να καθυστερούν τη διάσπαση της ουσίας όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Σε όλες τις περιπτώσεις η φωτόλυση επιδεικνύει τα καλύτερα αποτελέσματα.

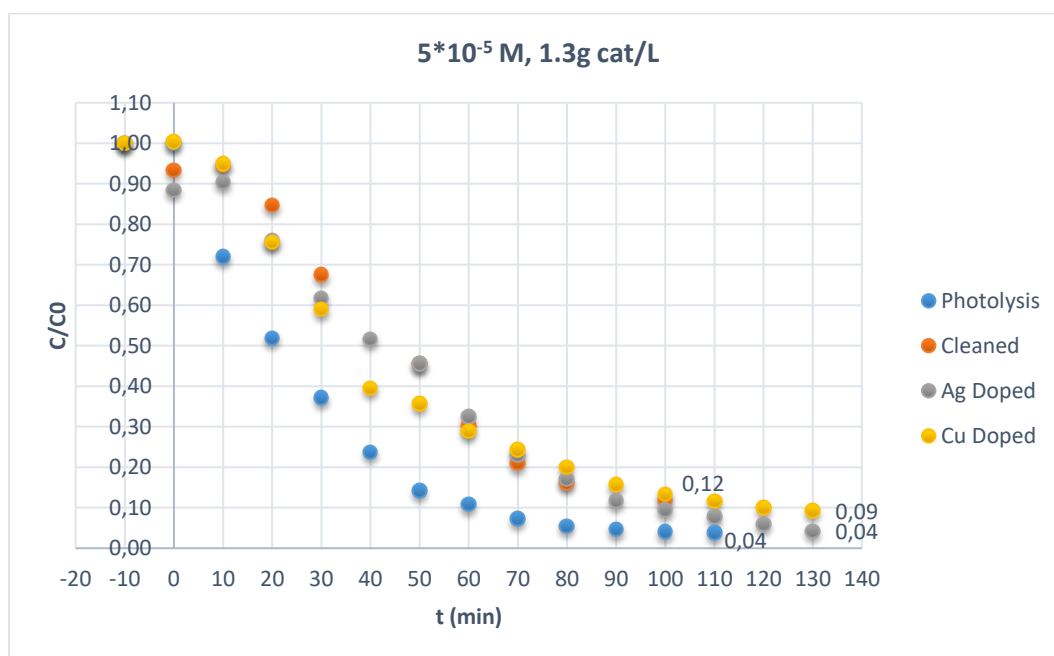


Figure 3 Διάγραμμα αποσύνθεσης όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 5 (Παράρτημα)

Ακολουθώς, σε μικρότερη συγκέντρωση διαλύματος η εξέλιξη των φωτολύσεων/φωτοκαταλύσεων παρουσιάζει μεγαλύτερη ομαλότητα.

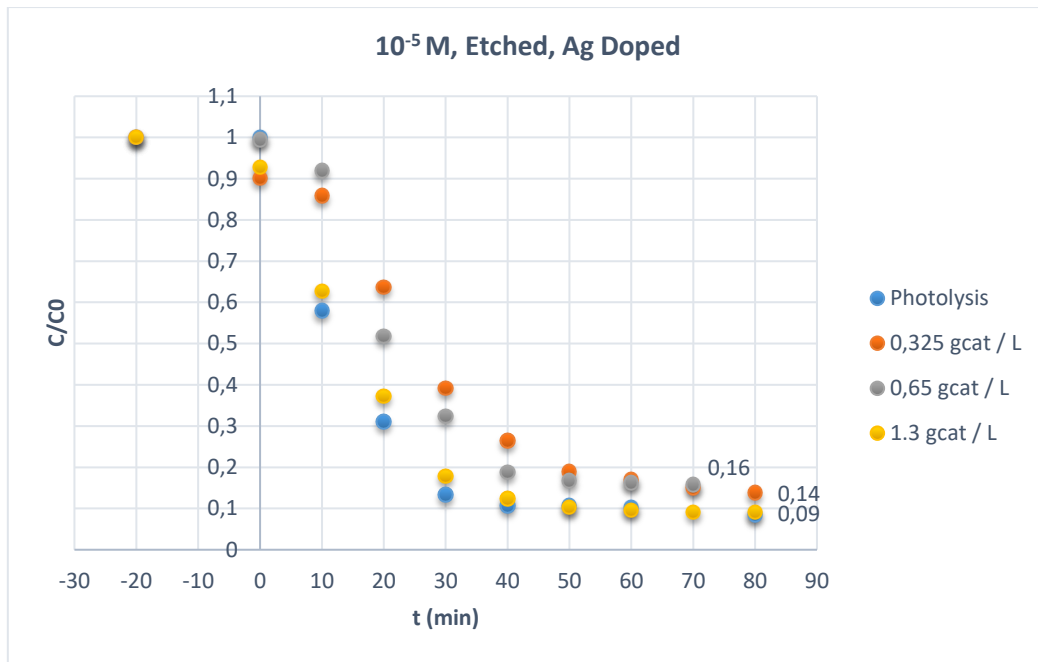


Figure 4 Διάγραμμα αποσύνθεσης όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 6 (Παράρτημα)

Η μείωση της συγκέντρωσης του στερεού φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση, ενώ η προκαθορισμένη συγκέντρωση 1.3 gcat /L βρίσκεται πολύ κοντά στην φωτόλυση. Ακόμα και έτσι όμως δεν φαίνεται να έχει ενεργοποιηθεί στο υπεριώδες.

Συγκριτικά η τιτανία (degussap25) στη συγκεκριμένη διάταξη και τις παρούσες συνθήκες δίνει απομάκρυνση 90% εντός 10 λεπτών λειτουργίας της λάμπας UV, υποδεικνύοντας ότι το παρόν τροποποιημένο πυρίτιο απέχει από το να χρησιμοποιηθεί ως ικανός φωτοκαταλύτης για διάσπαση ρύπου με υπεριώδη ακτινοβολία.

4.4.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ ΦΑΣΜΑ

4.4.2.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Δεδομένης της προέλευσης του πυριτίου, σε πρώτο επίπεδο, είναι σκόπιμο να γίνει η αξιολόγηση και η σύγκριση του με δείγμα από καινούργιο δίσκο πυριτίου του εμπορίου. Τα παρακάτω διαγράμματα κατασκευάστηκαν από τις πειραματικές τιμές των Πινάκων 2-4 του Παραρτήματος.

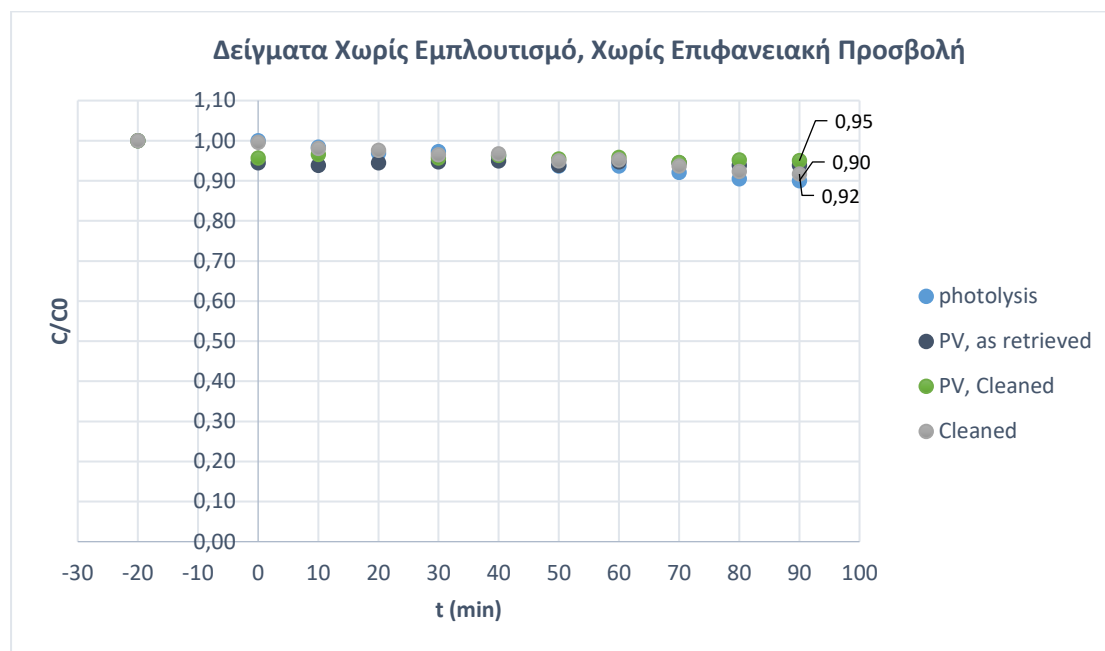


Figure 5 Σύγκριση Πρώτης Ύλης

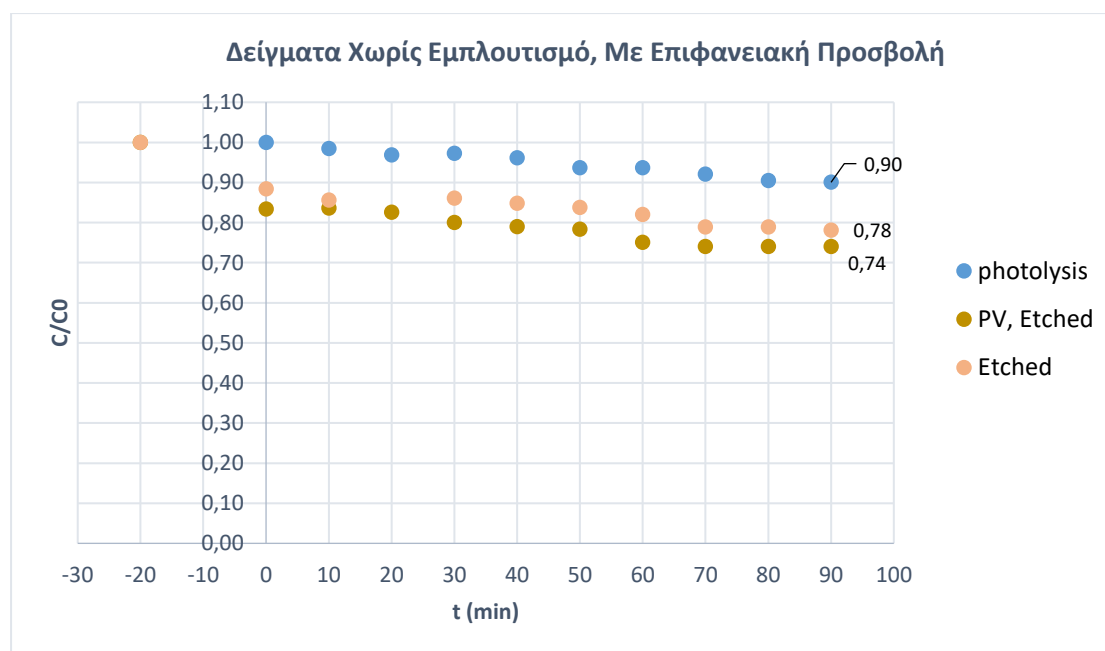


Figure 6 : Σύγκριση Πρώτης Ύλης (MACE)

Βάσει των ανωτέρω μετρήσεων του διαγράμματος 5, προκύπτει ότι ανεξαρτήτως προέλευσης της πρώτης ύλης, χωρίς κάποια τροποποίηση του υλικού η πορεία της αντίδρασης είναι όμοια, χωρίς κάποια φωτοκαταλυτική δράση.

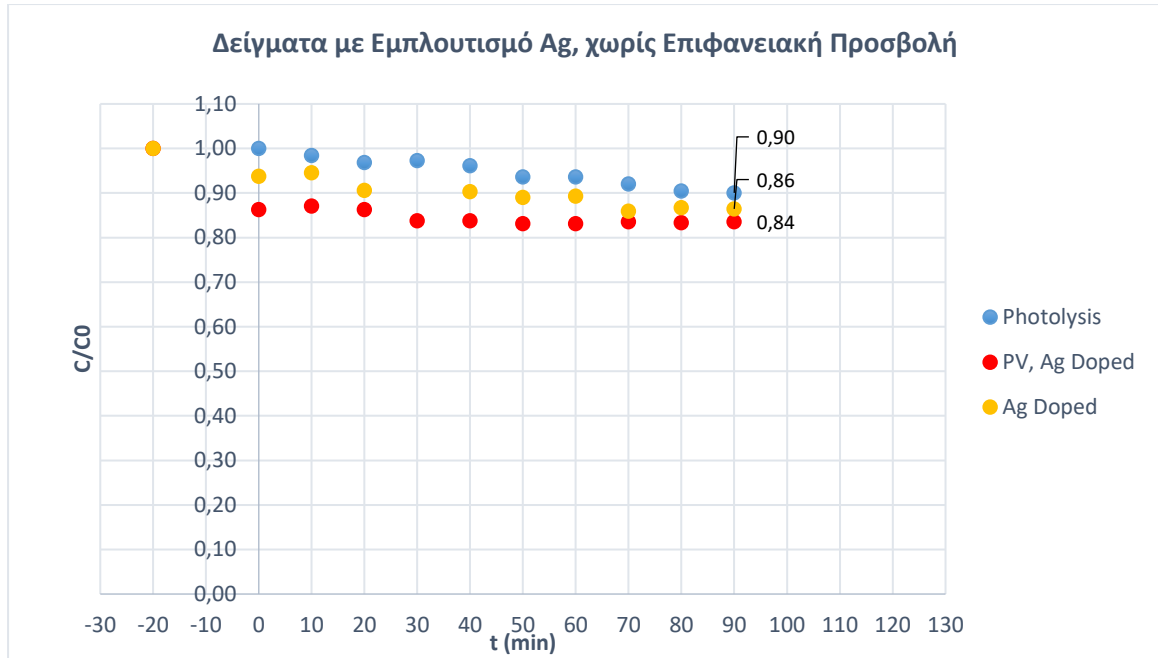


Figure 7 Σύγκριση Πρώτης Ύλης (Ag DOPING)

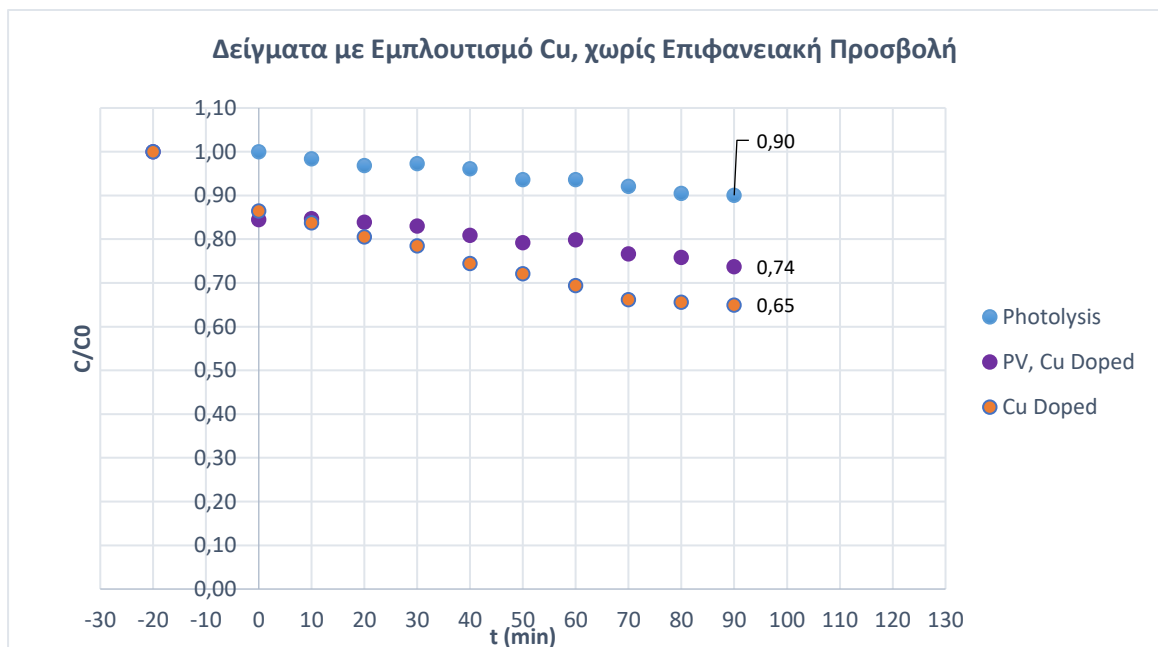


Figure 8 Σύγκριση Πρώτης Ύλης (Cu DOPING)

Συγκρίνοντας τα δείγματα Εμπορίου και από PV που έχουν κατεργαστεί μόνο με την μέθοδο του Doping - εμπλουτισμού, παρατηρούμε όμοια συμπεριφορά στην περίπτωση του αργύρου, ενώ διαφοροποίηση παρατηρείται στον χαλκό. Συγκεκριμένα το δείγμα του εμπορίου εμφανίζει μεγαλύτερη απομάκρυνση.

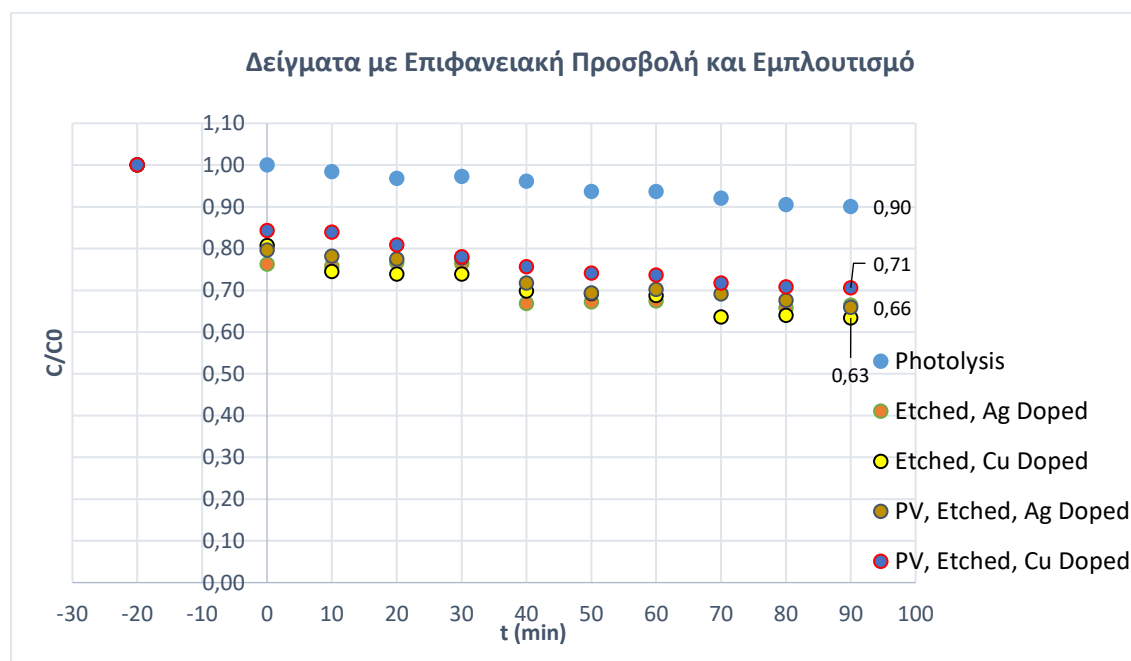


Figure 9 Σύγκριση Πρώτης Ύλης (ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΩΝ)

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων οδηγεί σε παρόμοια συμπεριφορά όλων των δειγμάτων ως προς την προσρόφηση και την διάσπαση του ρύπου. Όπως και πριν, στην περίπτωση του χαλκού η πρώτη ύλη εμφανίζει διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση υπολογίστηκε από 29 % για την περίπτωση του δείγματος PV, Etched, Cu Doped έως 37 % για την περίπτωση του δείγματος Εμπορίου Etched, Cu Doped. Ομοίως, τα δείγματα με εναπόθεση αργύρου εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά ανεξαρτήτως της πρώτης ύλης (Απομάκρυνση 34 %). Στα ποσοστά αυτά συνυπολογίζεται τόσο το φαινόμενο της προσρόφησης όσο και της φωτοκαταλυτικής διάσπασης, με την προσρόφηση όμως να υπερισχύει σημαντικά.

4.4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ

Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού με την κατεργασία των δειγμάτων με τη μέθοδο MACE αποδεικνύεται από τα παρακάτω αποτελέσματα. Φαίνεται ότι η χρήση ακατέργαστου καθαρισμένου πυριτίου εντός του αντιδραστήρα δεν επιφέρει κάποια μεταβολή ως προς την εξέλιξη της αντίδρασης, συγκριτικά με την απλή φωτόλυση. Σε καμία από τις παρακάτω πειραματικές μετρήσεις δεν παρουσιάζεται ουσιαστική φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB. Τα δείγματα που έχουν υποστεί την κατεργασία, θεωρητικά έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες συγκριτικά με τα υπόλοιπα, κάτι που δικαιολογεί και την πορεία του γραφήματος.

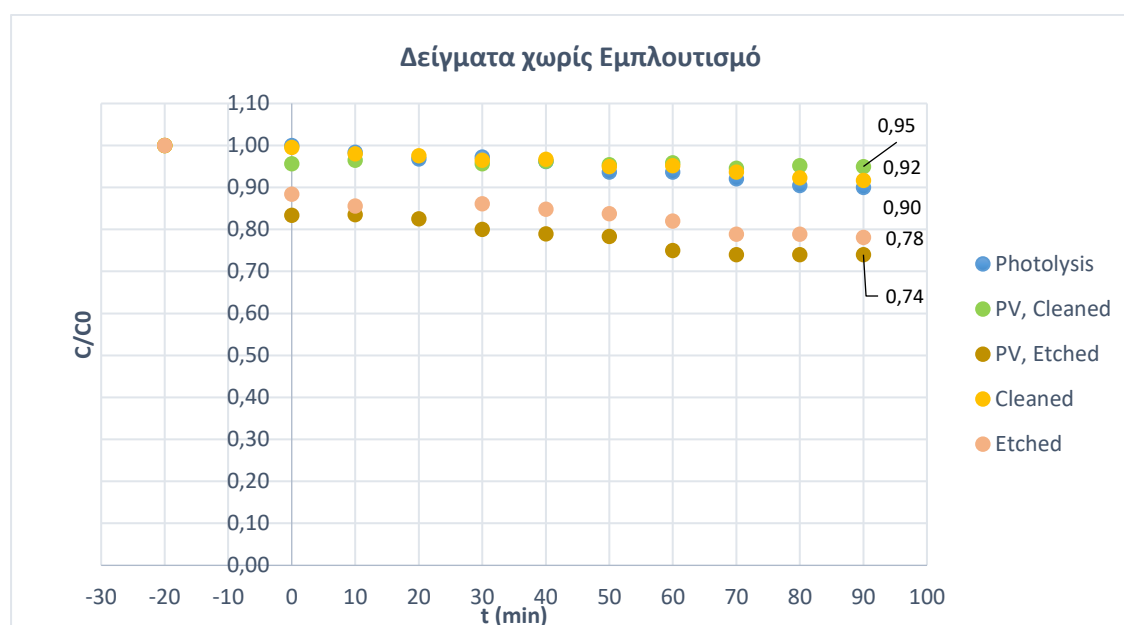


Figure 10 Επίδραση MACE (Ακατέργαστο Si)

Στην περίπτωση της εναπόθεσης χαλκού Cu, τα δείγματα εμφανίζουν αυξημένη απομάκρυνση πριν την παροχή ακτινοβολίας, ανεξαρτήτως κατεργασίας με τη μέθοδο MACE. Αναφορικά με την διάσπαση του ρύπου αυτή εμφανίζεται αυξημένη για την περίπτωση του πυριτίου κατεργασμένου και με τις δύο μεθόδους με την βέλτιστη απομάκρυνση (35 – 37 %) να επιτυγχάνεται με τα δείγματα του εμπορίου.

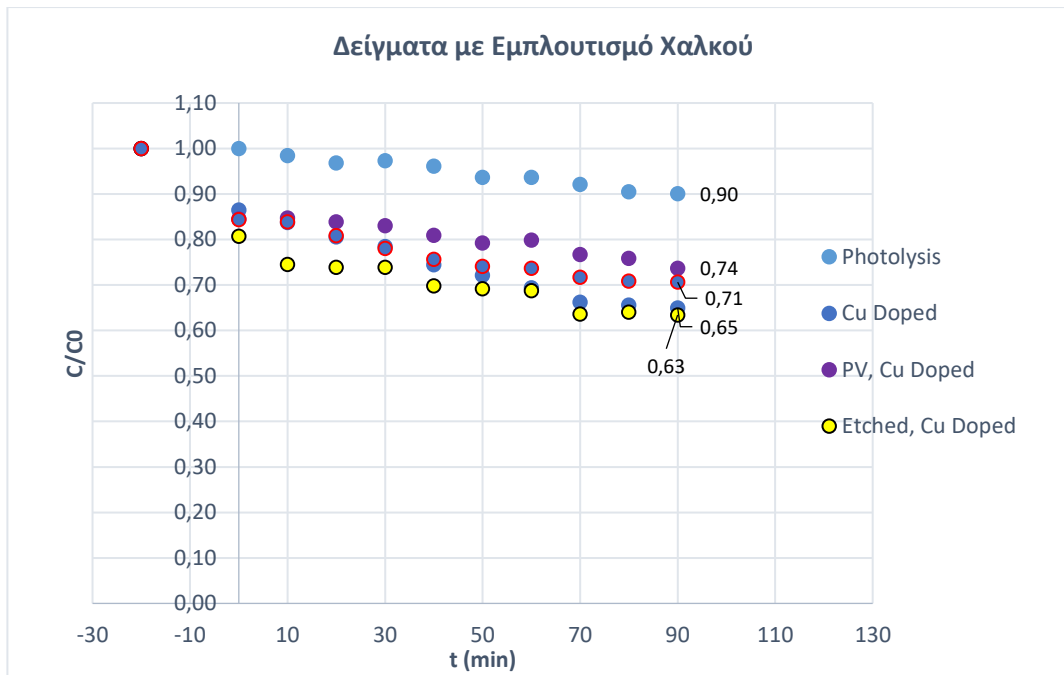


Figure 11 Επίδραση MACE (Cu - Doped Si)

Αναφορικά με τις περιπτώσεις εναπόθεσης αργύρου Ag, τόσο η προσροφητική ικανότητα όσο και η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού, αυξάνονται σημαντικά με την εφαρμογή της μεθόδου MACE, με την μέγιστη απομάκρυνση να ανέρχεται στο 34 % της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου.

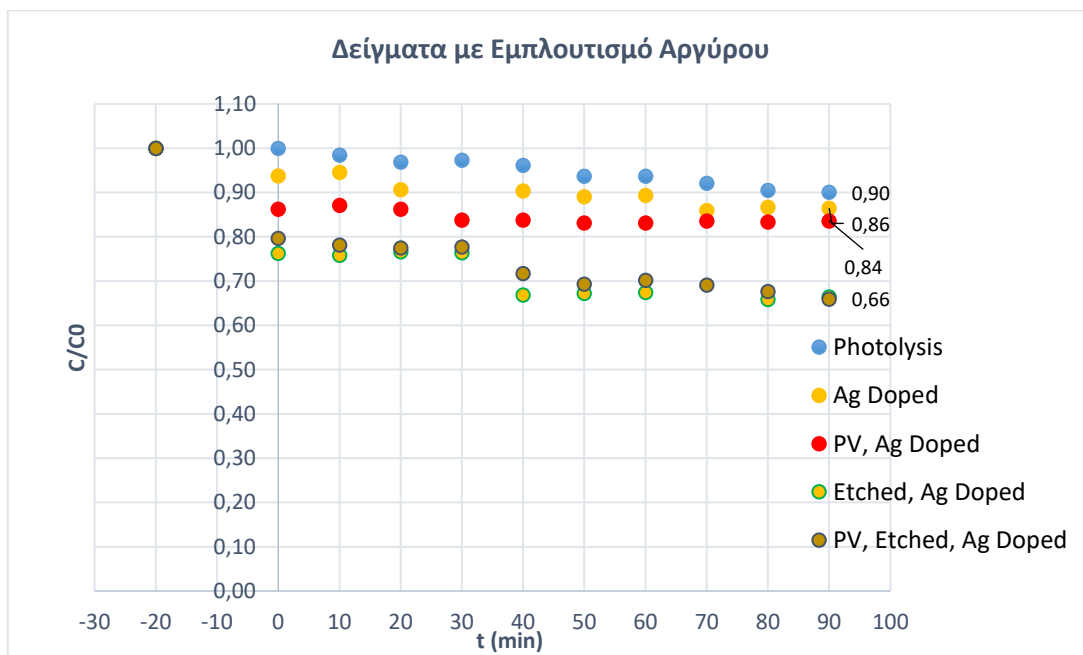


Figure 12 Επίδραση MACE (Ag Doped - Si)

4.4.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ (DOPING)

Η μέθοδος της εναπόθεσης των μετάλλων αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, τα δείγματα πυριτίου (Εμπορίου και PV) με την εναπόθεση χαλκού Cu, παρουσιάζουν μικρή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε αντίθεση με τα αντίστοιχα ακατέργαστου πυριτίου και τα δείγματα με την εναπόθεση αργύρου Ag, όπου δεν πραγματοποιείται διάσπαση του ρύπου.

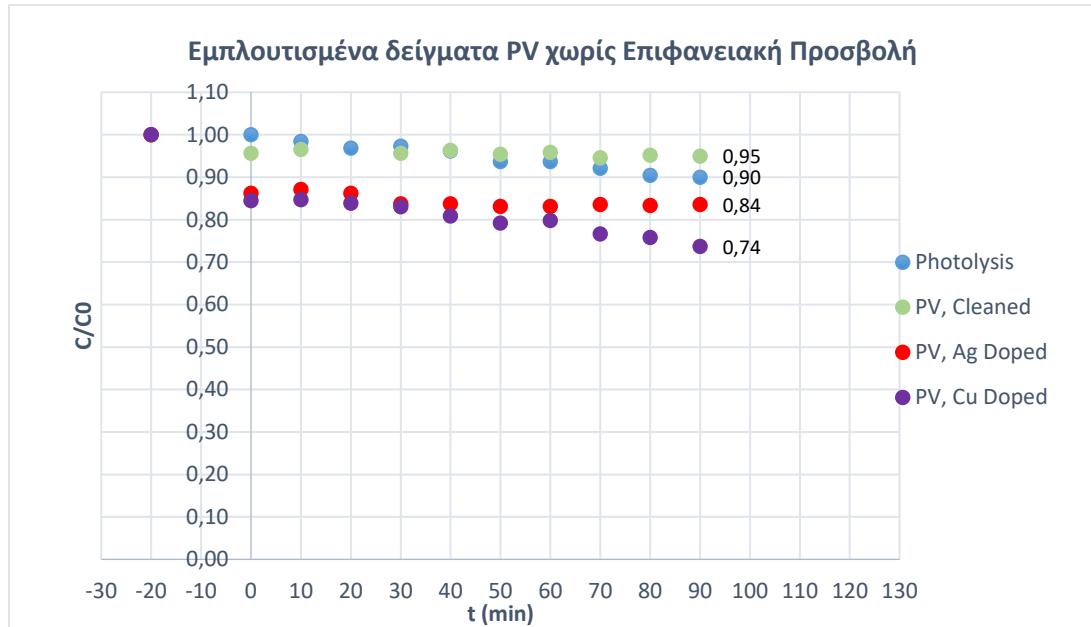


Figure 13 Επίδραση Doping (PV)

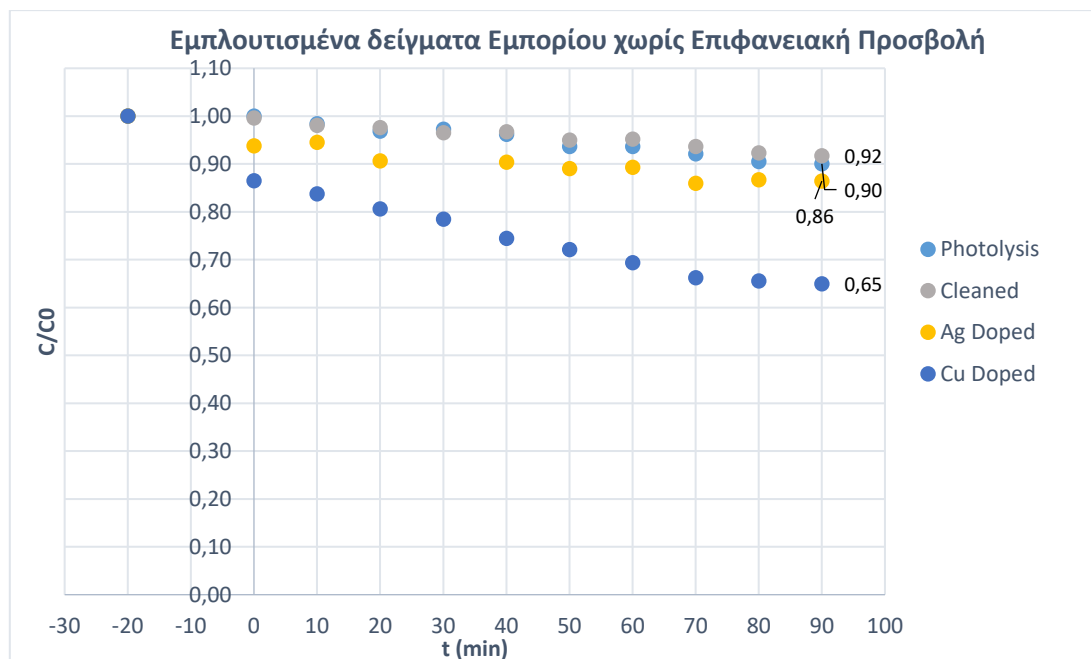


Figure 14 Επίδραση Doping (ΕΜΠΟΡΙΟΥ)

Βελτίωση της απόδοσης του καταλύτη παρατηρείται για τα δείγματα τα οποία έχουν κατεργαστεί προηγουμένως και με MACE, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα της χρήσης και των δύο τεχνικών ταυτόχρονα. Στο συγκεκριμένο γράφημα, το δείγμα PV με την εναπόθεση του αργύρου Ag φαίνεται να εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με το αντίστοιχο με χαλκό Cu.

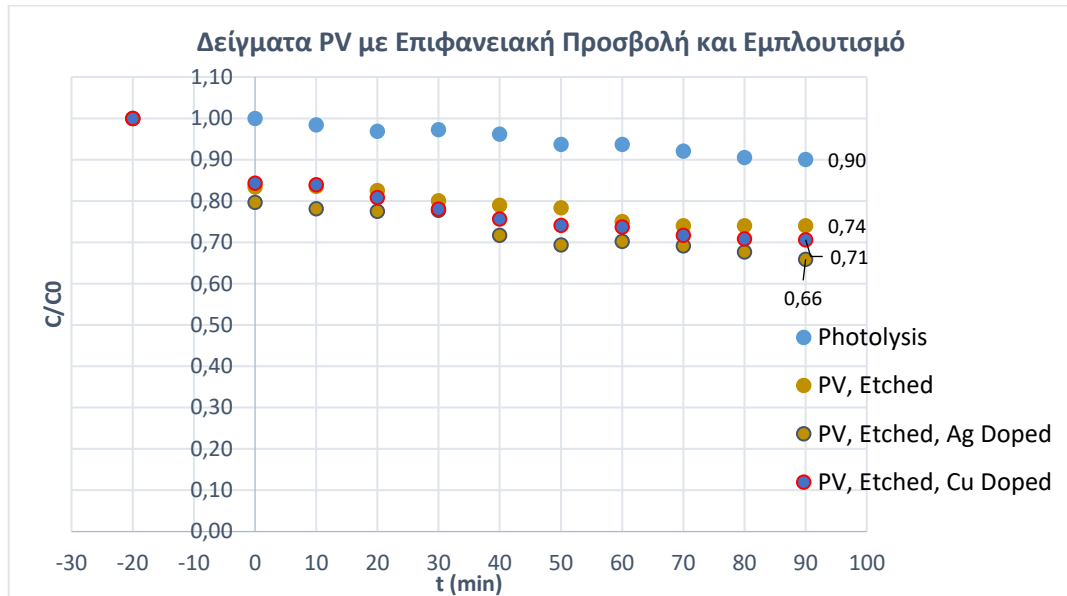


Figure 15 Επίδραση Doping (PV - MACE)

Αναφορικά με τα δείγματα του εμπορίου, ο συνδυασμός των δύο μεθόδων οδηγεί σε παρόμοια αποτελέσματα μεταξύ των δειγμάτων με την εναπόθεση Ag και Cu, δίνοντας απομάκρυνση 34 – 37 %, από την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος.

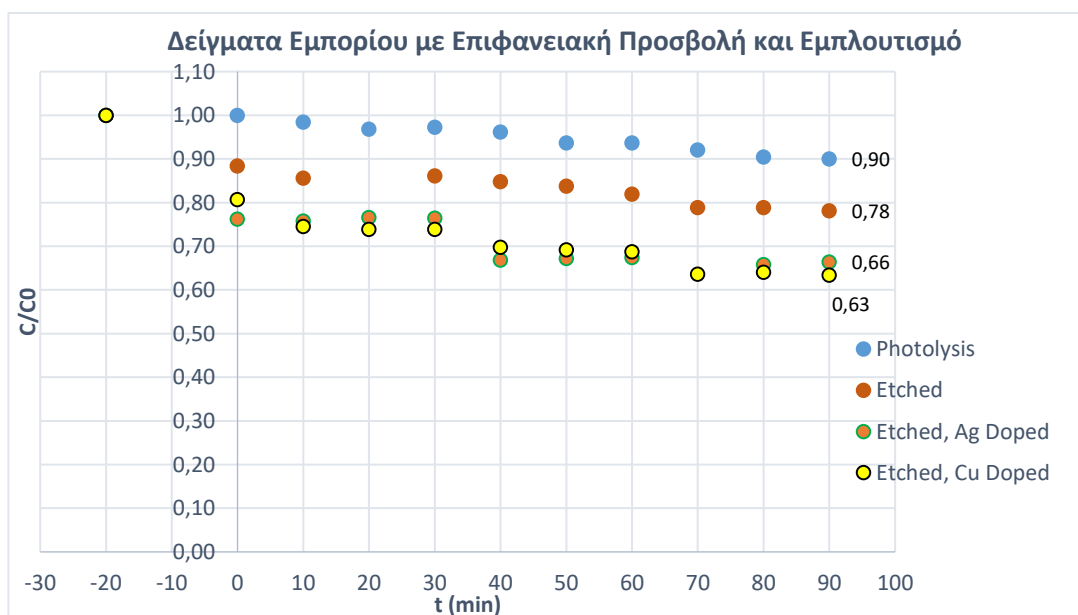


Figure 16 Επίδραση Doping (ΕΜΠΟΡΙΟΥ - MACE)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1.1 ΑΝΑΚΤΗΣΗ - ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

Κατά την διαδικασία ανάκτησης του πυριτίου από τα φωτοβολταϊκά πάνελ, βέλτιστος τρόπος διαχωρισμού των επιμέρους υλικών κρίθηκε αυτός με την έψηση των δειγμάτων. Αποτελεί μια γρήγορη, εύκολη και αποτελεσματική διαδικασία, χωρίς σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο όπως θα είχε η χρήση διαλυτών, που επέφερε επίσης καλά αποτελέσματα. Με το σύνολο των διαδικασιών διαχωρισμού, επιτεύχθηκε ικανοποιητική απομόνωση του πυριτίου καθώς και των υπολοίπων χρήσιμων μετάλλων και ηλεκτροδίων.

Ο εν λόγω διαχωρισμός αποδίδει κομμάτια πυριτίου ακανόνιστου σχήματος και κοκομετρίας, δεδομένης της μεταχείρισης και της προέλευσης των φωτοβολταϊκών πάνελ, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την κονιορτοποίηση του, προτού κατεργαστεί με την οποιαδήποτε διαδικασία.

Ο καθαρισμός των δειγμάτων τόσο με το νιτρικό οξύ, όσο και με το υδροφθόριο κατέστη επιτυχής, αποδίδοντας πυρίτιο καλής καθαρότητας.

5.1.2 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Αναφορικά με τις πειραματικές διαδικασίες ελέγχου της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του υλικού, προέκυψε ότι το πυρίτιο, με τις συγκεκριμένες τροποποιήσεις, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, λόγω του μικρού Energy Gap (1,65 eV) επιβεβαιώνοντας την θεωρία.

Πρωταρχικό στόχο όμως, αποτελεί η μελέτη των επιδόσεων του πυριτίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας στο ορατό φάσμα.

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα προέκυψαν τα εξής :

- Το πυρίτιο αυτούσιο, χωρίς κάποια κατεργασία, ανεξαρτήτως της πηγής προέλευσης του, δεν εμφάνισε καμία καταλυτική συμπεριφορά στο ορατό φάσμα.

- Εφαρμόζοντας την μέθοδο του MACE, τα δείγματα εμφανίζουν αυξημένη προσροφητική ικανότητα του ρύπου, χωρίς όμως να εμφανίζεται ουσιαστική μεταβολή στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα.
- Εφαρμόζοντας την μέθοδο του Εμπλουτισμού - Doping, παρατηρήθηκε ορισμένη φωτοκαταλυτική διάσπαση του MB. Συγκεκριμένα, σε δείγματα που δεν έχουν κατεργαστεί με MACE, ευνοϊκότερη ήταν η εναπόθεση Cu, ενώ για τον συνδυασμό των δύο μεθόδων, καλύτερα αποτελέσματα εμφάνισε η εναπόθεση Ag. Ωστόσο, δεδομένης της ομοιότητας κάποιων αποτελεσμάτων, θα ήταν θεμιτή η αξιολόγηση με βελτιωμένες παραμέτρους (θερμοκρασία, pH, θυσιαζόμενες ενώσεις κλπ)
- Από τα δείγματα του εμπορίου, καλύτερη απομάκρυνση (37 %) επιτεύχθηκε σε εκείνο με συνδυαστική εφαρμογή του MACE και του Doping, με εναπόθεση Cu.
- Από τα δείγματα από φωτοβολταϊκό πάνελ (PV), καλύτερη απομάκρυνση (34 %) επιτεύχθηκε σε εκείνο με συνδυαστική εφαρμογή του MACE και του Doping, με εναπόθεση Ag.
- Συγκριτικά, τα δείγματα του εμπορίου εμφάνισαν ελαφρώς καλύτερες επιδόσεις από αυτά των φωτοβολταϊκών πάνελ, γεγονός που οφείλεται πιθανότερα στη φθορά και την καθαρότητα του πυριτίου.
- Οι απομακρύνσεις που βρέθηκαν, οφείλονται κυρίως στο φαινόμενο της προσρόφησης του ρύπου εντός της μικροδομής του υλικού και δευτερευόντως σε φωτοκαταλυτική διάσπαση.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Δεδομένων όλων των ανωτέρω κρίνεται σκόπιμη η παράθεση ορισμένων προτάσεων για μελλοντική έρευνα πάνω στο κομμάτι αυτό.

- ✓ Λήψη πειραματικών αποτελεσμάτων, με βελτιστοποιημένες λειτουργικές παραμέτρους, όπως pH και θερμοκρασία, ώστε να υπάρχει πιο καθαρή εικόνα της δράσης του φωτοκαταλύτη.
- ✓ Επανάληψη των δοκιμών για δείγματα που προέρχονται από φωτοβολταϊκά πάνελ 1ης γενιάς μονοκρυσταλλικού πυριτίου, καθώς και αξιολόγηση των ημιαγωγών φωτοβολταϊκών 2ης γενιάς ως πιθανούς φωτοκαταλύτες.
- ✓ Έλεγχος της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης ενός δείγματος φωτοκαταλύτη, και τρόποι εκρόφησης της χρωστικής ουσίας.
- ✓ Έλεγχος αποτελεσματικότητας σε άλλους ρύπους σε υγρή ή αέρια φάση (π.χ. φαινόλες).
- ✓ Βελτιστοποίηση παραμέτρων εμπλουτισμού του πυριτίου με μέταλλα (Cu, Ag).
- ✓ Αξιολόγηση χρήσης διαλυμάτων Χαλκού, Αργύρου για τον εμπλουτισμό, τα οποία θα προέρχονται από ανάκτηση μετάλλων των ηλεκτροδίων των φωτοβολταϊκών συστημάτων, με στόχο μια κυκλική διαδικασία αξιοποίησης των πάνελ τέλους ζωής. .
- ✓ Εύρεση τρόπων αξιοποίησης των ανακτημένων ηλεκτροδίων από το φωτοβολταϊκό πάνελ.
- ✓ Έλεγχος φωτοκαταλυτικής διάσπασης νερού ή οργανικών ρύπων προς παραγωγή υδρογόνου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (SOLAR)

Πίνακας 2 Πειραματικές μετρήσεις Φωτοκατάλυσης I

Sample t (min)	Photolysis		PV Cleaned		PV Ag Doped		PV Cu Doped		PV Etched	
	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO
-20			9,48E-06	1,00	9,91E-06	1,00	9,73E-06	1,00	9,91E-06	1,00
0	9,11E-06	1,00	9,07E-06	0,96	8,55E-06	0,86	8,22E-06	0,85	8,26E-06	0,83
10	8,97E-06	0,98	9,15E-06	0,97	8,63E-06	0,87	8,24E-06	0,85	8,28E-06	0,84
20	8,82E-06	0,97			8,55E-06	0,86	8,16E-06	0,84	8,18E-06	0,83
30	8,86E-06	0,97	9,07E-06	0,96	8,30E-06	0,84	8,08E-06	0,83	7,93E-06	0,80
40	8,76E-06	0,96	9,13E-06	0,96	8,30E-06	0,84	7,87E-06	0,81	7,83E-06	0,79
50	8,53E-06	0,94	9,05E-06	0,95	8,24E-06	0,83	7,71E-06	0,79	7,77E-06	0,78
60	8,53E-06	0,94	9,09E-06	0,96	8,24E-06	0,83	7,77E-06	0,80	7,44E-06	0,75
70	8,39E-06	0,92	8,97E-06	0,95	8,28E-06	0,84	7,46E-06	0,77	7,33E-06	0,74
80	8,24E-06	0,90	9,03E-06	0,95	8,26E-06	0,83	7,38E-06	0,76	7,33E-06	0,74
90	8,20E-06	0,90	9,01E-06	0,95	8,28E-06	0,84	7,17E-06	0,74	7,33E-06	0,74

Πίνακας 3 Πειραματικές μετρήσεις Φωτοκατάλυσης II

Sample t (min)	PV Etched Ag Doped		PV Etched Cu Doped		Cleaned		Ag Doped		Cu Doped	
	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO
-20	9,63E-06	1,00	9,48E-06	1,00	9,42E-06	1,00	7,91E-06	1,00	9,77E-06	1
0	7,67E-06	0,80	8,00E-06	0,84	9,38E-06	1,00	7,42E-06	0,94	8,45E-06	0,86
10	7,52E-06	0,78	7,95E-06	0,84	9,23E-06	0,98	7,48E-06	0,95	8,18E-06	0,84
20	7,46E-06	0,77	7,67E-06	0,81	9,19E-06	0,98	7,17E-06	0,91	7,87E-06	0,81
30	7,48E-06	0,78	7,40E-06	0,78	9,09E-06	0,96			7,67E-06	0,78
40	6,90E-06	0,72	7,17E-06	0,76	9,11E-06	0,97	7,15E-06	0,90	7,27E-06	0,74
50	6,67E-06	0,69	7,03E-06	0,74	8,94E-06	0,95	7,05E-06	0,89	7,05E-06	0,72
60	6,76E-06	0,70	6,98E-06	0,74	8,97E-06	0,95	7,07E-06	0,89	6,78E-06	0,69
70	6,65E-06	0,69	6,80E-06	0,72	8,82E-06	0,94	6,80E-06	0,86	6,47E-06	0,66
80	6,51E-06	0,68	6,72E-06	0,71	8,70E-06	0,92	6,86E-06	0,87	6,41E-06	0,66
90	6,34E-06	0,66	6,70E-06	0,71	8,63E-06	0,92	6,84E-06	0,86	6,34E-06	0,65

Πίνακας 4 Πειραματικές μετρήσεις Φωτοκατάλυσης III

Sample t (min)	Etched		Etched Ag Doped		Etched Cu Doped		PV as Retrieved	
	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO	C (M)	C/CO
-20	8,02E-06	1,00	1,03E-05	1,00	1,00E-05	1,00	9,40E-06	1,00
0	7,09E-06	0,88	7,87E-06	0,76	8,10E-06	0,81	8,88E-06	0,95
10	6,86E-06	0,86	7,83E-06	0,76	7,48E-06	0,75	8,82E-06	0,94
20			7,91E-06	0,77	7,42E-06	0,74	8,88E-06	0,95
30	6,90E-06	0,86	7,89E-06	0,76	7,42E-06	0,74	8,90E-06	0,95
40	6,80E-06	0,85	6,90E-06	0,67	7,00E-06	0,70	8,92E-06	0,95
50	6,72E-06	0,84	6,94E-06	0,67	6,94E-06	0,69	8,82E-06	0,94
60	6,57E-06	0,82	6,96E-06	0,67	6,90E-06	0,69	8,90E-06	0,95
70	6,32E-06	0,79			6,39E-06	0,64	8,88E-06	0,95
80	6,32E-06	0,79	6,80E-06	0,66	6,43E-06	0,64	8,82E-06	0,94
90	6,26E-06	0,78	6,86E-06	0,66	6,37E-06	0,63	8,82E-06	0,94

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (UV)

Πίνακας 5 Πειραματικές μετρήσεις Φωτοκατάλυσης IV

Sample	Photolysis		Cleaned		Ag Doped		Cu Doped	
	t (min)	C (M)	C/C0	C (M)	C/C0	C (M)	C/C0	C (M)
-10			6,49E-05	1,00	6,87E-05	1,00	4,98E-05	1,00
0	4,57E-05	1,00	6,06E-05	0,93	6,08E-05	0,88	5,00E-05	1,00
10	3,29E-05	0,72	6,14E-05	0,95	6,21E-05	0,90	4,73E-05	0,95
20	2,37E-05	0,52	5,50E-05	0,85	5,22E-05	0,76	3,77E-05	0,76
30	1,70E-05	0,37	4,38E-05	0,68	4,24E-05	0,62	2,94E-05	0,59
40	1,09E-05	0,24			3,55E-05	0,52	1,97E-05	0,40
50	6,47E-06	0,14	2,96E-05	0,46	3,13E-05	0,45	1,78E-05	0,36
60	4,94E-06	0,11	1,97E-05	0,30	2,23E-05	0,32	1,44E-05	0,29
70	3,33E-06	0,07	1,36E-05	0,21	1,58E-05	0,23	1,21E-05	0,24
80	2,51E-06	0,05	1,05E-05	0,16	1,17E-05	0,17	9,95E-06	0,20
90	2,11E-06	0,05			8,11E-06	0,12	7,83E-06	0,16
100	1,87E-06	0,04	7,70E-06	0,12	6,56E-06	0,10	6,65E-06	0,13
110	1,74E-06	0,04			5,31E-06	0,08	5,79E-06	0,12
120					4,05E-06	0,06	4,94E-06	0,10
130					2,90E-06	0,04	4,59E-06	0,09

Πίνακας 6 Πειραματικές μετρήσεις Φωτοκατάλυσης V

Sample 12	Photolysis		0,325 gcat / L		0,65 gcat / L		1.3 gcat / L	
	t (min)	C (M)	C/C0	C (M)	C/C0	C (M)	C/C0	C (M)
-20			7,98E-06	1,00	8,82E-06	1,00	1,19E-05	1,00
0	9,34E-06	1	7,20E-06	0,90	8,77E-06	0,99	1,11E-05	0,93
10	5,42E-06	0,58	6,86E-06	0,86	8,10E-06	0,92	7,50E-06	0,63
20	2,90E-06	0,31	5,09E-06	0,64	4,57E-06	0,52	4,45E-06	0,37
30	1,25E-06	0,13	3,13E-06	0,39	2,86E-06	0,32	2,13E-06	0,18
40	1,00E-06	0,11	2,11E-06	0,26	1,66E-06	0,19	1,47E-06	0,12
50	1,00E-06	0,11	1,52E-06	0,19	1,47E-06	0,17	1,23E-06	0,10
60	9,59E-07	0,10	1,35E-06	0,17	1,43E-06	0,16	1,14E-06	0,10
70			1,21E-06	0,15	1,39E-06	0,16	1,08E-06	0,09
80	7,94E-07	0,09	1,10E-06	0,14			1,08E-06	0,09

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Βασίλειος Πηλιχός, Μέθοδοι Επεξεργασίας και Ανακύκλωσης Φωτοβολταϊκών Πλαισίων, ΑΠΘ (2013) pp. 50-60
- [2] Ζουμπούλης Αναστάσιος, Αρχές & Εφαρμογές Πράσινης Χημείας, (2015),Κεφ. 7.4
- [3] Σ. Λιοδάκης, Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις Παρισιανού pp. 810-814
- [4] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, (2004), pp. 33–177
- [5] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, H. Van Langenhove, Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂, Building and Environment, (2008), pp. 406-414
- [6] G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, Building and Environment, (2009), pp. 2463-2474
- [7] Καμπίτη Δήμητρα, Ανάπτυξη και εφαρμογή αποκεντρωμένων φωτοβολταϊκών συστημάτων ενσωματωμένων σε κτίρια, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών (2016)
- [8] Satheesh Krishnamurthy, Η πρόοδος στα φωτοβολταϊκά και εξειδικευμένα θέματα, OPEN University, UK
- [9] Ζήρας Κοσμάς, ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΑΥΤΟΝΟΜΟΥ ΥΒΡΙΔΙΚΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ, (2017)
- [10] ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΗΛΙΧΟΣ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΛΑΙΣΙΩΝ, ΑΠΘ (2013) pp. 37-38
- [11] Kabra K. et al, (2004), Κωνσταντίνου I., (2000), Wang K.H. et al, (1999), Pelizzetti E. Et al, (1990)
- [12] Χ.Α.Παπαγεωργόπουλος, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Ιωάννινα (2006)
- [13] Κ.Α.Καρύμπακα, Γενική Ηλεκτρονική (Τόμος Α')/ Θεσσαλονίκη (2001)

- [14] Μ.Ε. Στυλίδη, Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα, Πάτρα (2004)
- [15] Πριονά Σοφία, Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων, Πανεπιστήμιο Πατρών (2015) κεφ. 2.2
- [16] Ευγενίδου Ε., Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Α.Π.Θ. (2005)
- [17] Τσίμας Μ., Ταυτόχρονη επεξεργασία As(II) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης (2007)
- [18] LizhuoWang, JinhuiZhao, HuiminLiu, JunHuang, Design, modification and application of semiconductor photocatalysts (2018), 2.1 – pp. 590
- [19] Μπερτάκης Ιωάννης, Σύνθεση φωτοκαταλυτών οξειδίου του τιτανίου, συζευγμένο με γραφένιο και μελέτη της δραστηριότητας τους για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση, (2015), pp.30
- [20] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995)
- [21] BhatkhandeD.S., PangarkarV.G., BeenackersA. ACM., J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol.77, (2001) pp. 102-116,
- [22] Chartier C., Bastide S., Levy-Clement C., Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂, (2008) pp. 4
- [23] N. Brahiti, T. Hadjersi, S. Amirouche, H. Menari, O. ElKechai, Photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes in water using hydrogen-terminated silicon nanowires as catalyst, International Journal of Hydrogen Energy 43, (2018), pp. 11411-11421.
- [24] Chiou, A., Chien T., Su C., Lin J., Hsu C., The effect of differently sized Ag catalysts on the fabrication of a silicon nanowire array using Ag-assisted electroless etching, (2013) pp.717-724

- [25] J. Xing, Y.H. Li, H.B. Jiang, Y. Wang, H.G. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) pp. 1237-1242.
- [26] A. Kudo, R. Nishiro, A. Iwase, H. Kato, *Chem. Phys.* 339 (2007) pp.104-110.
- [27] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) pp. 1184-1189.
- [28] F. Yu, Y. Wang, H. Tang, Y. Zhang, C. Jin, X. Liu, M. Li, J. Wang, *Catal. Commun.* (2014) pp. 46-52.
- [29] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen., *J. Phys. Chem. B* (2004) pp. 1230-1240.
- [30] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* (2002) pp. 454-456.
- [31] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* (2005) pp. 132104-3.
- [32] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Am. Chem.*
- [33] R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* (2014) pp. 2421-2440.
- [34] Y. Hu, D. Li, Y. Zheng, W. Chen, Y. He, Y. Shao, X. Fu, G. Xiao, *Appl. Catal. B* (2011) pp. 30-36.
- [35] N. Serpone, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) pp. 342-344.
- [36] J. Yoshimura, A. Kudo A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* (1988) pp. 401-404.
- [37] J. S. Lee, *Catal. Surv. Asia* 9 (2005) 217-227 H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sato, *Appl. Catal. B* 132-133 (2013) 487-492.
- [38] D. Barpuzary, Z. Khan, N. Vinothkumar, M. De, M. Qureshi, *J. Phys. Chem. C* (2012) pp. 150-156.
- [39] M. Antoniadou, D.I. Kondarides, D. Labou, S. Neophytides, P. Lianos, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2010) pp. 592-597.
- [40] M. Kawai, T. Kawai, S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.* (1984) pp. 58-62.

- [41] T. Sakata, T. Kawai, Chem. Phys. Lett. (1981) pp. 341-344.
- [42] Β. Τσούλιας, Φωτοκαταλυτική διάσπαση του ύδατος με χρήση καταλυτών που δεν βασίζονται στο TiO₂, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα (2011).
- [43] Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S.M. Dunlop, Jeremy W.J. Hamilton, J. Anthony Byrne, Kevin O'Shea, Mohammad H. Entezari, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.
- [44] Dionysios D. Dionysiou, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 331-349, (2012)
- [45] Δ. Λουφάκης, Αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων της Τιτανίας με χρήση Εντοπισμένου Επιφανειακού Πλασμονικού Συντονισμού (LSPR), ΑΠΘ (2015).
- [46] P. Falaras, I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, Int. J. Photoenergy 5 (2003) pp. 123–130.
- [47] M. Alvaro, B. Cojocar, A.A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F.A. Harraz, V.I. Parvulescu, H. Garcia, Appl. Catal. B (2010) pp. 191-197.
- [48] M. Di Vece, A.B. Laursen, L. Bech, C.N. Maden, M. Duchamp, R.V. Mateiu, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. Photochem. Photobiol. A (2012) pp. 10-14.
- [49] Πούλιος Ι, Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.
- [50] Μπούρας Παναγιώτης, Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές, Πάτρα (2007)
- [51] V. M. Daskalaki, D. I. Kondarides, Efficient production by photoinduced reforming of glycerol at ambient conditions, Catal. Today (2009) pp. 75-80
- [52] Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.
- [53] Σογομών Μπογοσιάν, Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα Πανεπιστημίου Πατρών, Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού UV-Vis.

[54] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη (2002)

[55] Μ.Κουή - Θ.Λυμπεροπούλου, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

[56] Wen-Hsi Huang, Woo Jung Shin, Laidong Wang, Wen-Cheng Sun, Meng Tao, Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules, Solar Energy 144 (2017) 22–31

[57] F. Corcelli, M. Ripa, S. Ulgiati, End-of-life treatment of crystalline silicon photovoltaic panels. An emergy-based case study, Journal of Cleaner Production 161 (2017) 1129-1142.

[58] Sabrina Naama, Toufik Hadjersi, Hamid Menari, Ghania Nezzal, Latefa Baba Ahmed, Sabrina Lamrani, Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal nanoparticles, Materials Research Bulletin 76 (2016) 317–326.

[59] N. Brahiti, T. Hadjersi, H. Menari, S. Amirouche, O. El Kechai, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by metal-modified silicon nanowires, Materials Research Bulletin 62 (2015) 30–36.