



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ Ι : ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

---

**Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων με χρήση  
TiO<sub>2</sub> νάνο-υλικών-  
Βελτιστοποίηση πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΖΩΗ**

*Επιβλέπουσα*  
**Ε.Α.ΠΑΥΛΑΤΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ 2020**





## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020 υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ευαγγελίας Παυλάτου. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, και εν καιρό μιας δύσκολης κατάστασης με την οποία ολόκληρη η ανθρωπότητα ήρθε αντιμέτωπη, υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με την παρουσία, την υποστήριξη και τις συμβουλές τους συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου αναφέροντάς τους ξεχωριστά.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη μου κ. Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα όσο και για την επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας αλλά και σε όλα τα χρόνια φοίτησής μου στη σχολή.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου αξίζουν στην υποψήφια διδάκτωρ Μαρία-Εμμανουέλα Κασσαλιά, καθώς η βοήθειά της και η συμπαράστασή της επί καθημερινής βάσεως σε όλα τα θέματα, επιστημονικά και προσωπικά, με βοήθησαν τόσο στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής όσο και σαν άτομο. Την ευχαριστώ, κυρίως, για την εμπιστοσύνη που έδειξε σε μένα από την αρχή, για την καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής εργασίας και για την εξαιρετική συνεργασία μας.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Γενικής Χημείας ένα προς ένα για την καθημερινή βοήθεια και την άπογη συνεργασία, όπως επίσης και για το ευχάριστο και φιλικό κλίμα που επικρατούσε καθημερινά. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τις υποψήφιες διδάκτωρ Εύη Γαλατά για τις επισημάνσεις της κατά την διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών δοκιμών και Μαριάννα Γάτου για την βοήθεια στο χαρακτηρισμό της σκόνης με φασματοσκοπία micro-Raman.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την οικογένεια μου που βρίσκεται συνεχώς στο πλευρό μου, υποστηρίζοντάς με σε κάθε μου βήμα και βοηθώντας με να εξελίσσομαι ανελλιπώς. Ακόμη, ένα τελευταίο ευχαριστώ αξίζει στους φίλους μου που με στηρίζουν εδώ και χρόνια με την αγάπη και το ενδιαφέρον τους, καθώς και στους φίλους που απέκτησα μέσα από την 5ετή πορεία μου στη σχολή και συνέβαλαν ώστε αυτό το ταξίδι σπουδών να γίνει πιο όμορφο.

Ζωή Νικολάου,

Ιούνιος 2020



## Περίληψη

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως μελετώμενα οξειδία μετάλλων των τελευταίων ετών, κυρίως λόγω της πληθώρας εφαρμογών που προσφέρει. Η φωτοκατάλυση αποτελεί, επίσης, μια διεργασία που κερδίζει συνεχώς έδαφος για επεξεργασία υγρών αποβλήτων και επικίνδυνων ενώσεων, που σε συνδυασμό με το διοξείδιο του τιτανίου επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης και διαχείρισης ρύπων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά έγινε σύνθεση σκόνης διοξειδίου του τιτανίου τροποποιημένης με άζωτο ( $\text{N-TiO}_2$ ) με την μέθοδο sol-gel και στην συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός αυτής με φασματοσκοπικές μεθόδους, Περίθλαση ακτίνων X (XRD), Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Raman (micro-Raman) και Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Ακολούθως, για να δοκιμαστεί η ικανότητα της σκόνης να αποικοδομεί επικίνδυνες τοξικές ενώσεις έγιναν φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό ορατό φως σε ειδικά σχεδιασμένο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα. Παράλληλα, με τη βοήθεια μεθόδου στατιστικής επεξεργασίας πειραματικών αποτελεσμάτων (Taguchi methods) συντάχθηκαν 9 πειράματα ( $L_9$ ) με σκοπό να εξεταστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική δράση των συνθετιμένων νανοϋλικών. Κύριος στόχος, λοιπόν, της παρούσας εργασίας αποτελεί η πρόταση και σύνταξη συγκεκριμένου πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων για τροποποιημένα σωματίδια  $\text{TiO}_2$ .

Από τον χαρακτηρισμό της σκόνης N-doped  $\text{TiO}_2$  μέσω XRD και micro-Raman εξάχθηκαν πληροφορίες για την μορφή κρυσταλλικότητας και εκτιμήθηκε το μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών. Κατά τη μελέτη της κρυσταλλικότητας εμφανίζεται κυρίως η μορφή ανατάση σε ποσοστό 65 % και σε 35 % η μορφή του ρουτιλίου. Το μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών ορίζεται στα 17,25 nm. Ακόμη, μέσω SEM έγινε μελέτη της μορφολογίας της σκόνης με ταυτόχρονη στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση της επιφάνειάς της. Η μορφολογία της σκόνης αποδείχθηκε ομοιογενής και έγινε ταυτοποίηση των στοιχείων τιτανίου και αζώτου. Τέλος, με φασματοσκοπία UV-Vis με σφαίρα ολοκλήρωσης, προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα το οποίο υπολογίστηκε στα 2,7 eV.

Για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν 9 συνολικά πειράματα τα οποία καθορίστηκαν μέσω της μεθόδου Taguchi για τον έλεγχο 4 παραγόντων (επιλογή του ρύπου, ποσότητα του καταλύτη προς τον ρύπο, απόσταση της ειδικής κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας, χρονικό πρωτόκολλο), με 3 επίπεδα τιμών/επιλογών ο καθένας. Σε διαφορετική περίπτωση η πλήρης μελέτη όλων των δυνατών συνδυασμών θα απαιτούσε τη διεξαγωγή  $3^4 = 81$  πειραμάτων. Από αυτά προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει την τελική αποικοδόμηση του ρύπου η κάθε παράμετρος, ποιοτικά και ποσοτικά. Η παράμετρος που αποδείχθηκε ότι επηρεάζει σε μεγαλύτερο ποσοστό την αποικοδόμηση του ρύπου ήταν η επιλογή του ρύπου με ποσοστό 52,21 %, αμέσως μετά η ποσότητα του καταλύτη με ποσοστό 28,78 % και οι υπόλοιποι 2 παράγοντες επηρεάζουν σχεδόν ελάχιστα με παραπλήσιο ποσοστό, κοντά στο 10 %.

Κατέστη έτσι δυνατή η βελτιστοποίηση της όλης φωτοκαταλυτικής διεργασίας, καθώς και ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Το φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο το οποίο προέκυψε από όλη την στατιστική επεξεργασία με σκοπό τα αποτελέσματα να είναι συνδεδεμένα όσο γίνεται με τη δράση του καταλύτη, οδήγησε στις ακόλουθες βέλτιστες συνθήκες: Χρήση ρύπου Rhodamine B, ποσότητα καταλύτη 1 g/l ρύπου, απόσταση κυψελίδας από πηγή ακτινοβολήσης 15 cm και συνολικός χρόνος ακτινοβολήσης 150 min με λήψη δείγματος ανά 30 min. Το εν λόγω φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο, έπειτα από επαλήθευση, οδήγησε σε τελική αποικοδόμηση 60 %, αποδεικνύοντας την φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη N-doped TiO<sub>2</sub> καθώς και την επιτυχία του προτεινόμενου πρωτοκόλλου αφού παρουσιάζει μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη σε σχέση με άλλες έρευνες, αποδεικνύοντας ότι άλλα φωτοκαταλυτικά πρωτόκολλα υπερεκτιμούσαν την δράση του.

### **Λέξεις κλειδιά**

Διοξείδιο του τιτανίου, πρόσμειξη με άζωτο, Μέθοδος sol-gel, Φωτοκατάλυση, Μέθοδος Taguchi, Βελτιστοποίηση, Φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο

## Abstract

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is one of the most widely studied metal oxides over the last few years, mainly due to the plethora of applications it offers. Photocatalysis is also a process that is constantly gaining ground in the treatment of wastewater and hazardous compounds, which with the use of titanium dioxide achieve high rates of decomposition and pollution management.

In the present diploma thesis, nitrogen-modified titanium dioxide (N- $\text{TiO}_2$ ) powder was first synthesized by sol-gel method and then characterized by spectroscopic methods, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy (micro-Raman) and Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis). Subsequently, photocatalytic tests were performed on a specially designed photocatalytic reactor to test the ability of the powder to degrade hazardous toxic compounds. At the same time, with the help of Taguchi methods, 9 experiments (L9) were compiled in order to examine the factors that affect the photocatalytic activity of the composite nanomaterials. The main objective of this paper is to propose and compile a specific protocol for photocatalytic measurements for modified  $\text{TiO}_2$  particles.

Information on the form of crystallinity was extracted from the characterization of N-doped  $\text{TiO}_2$  powder via XRD and micro-Raman and the mean size of nanocrystals was estimated. In the study of crystallinity, the form of anatase appears mainly, in 65% and only in 35% the form of rutile. The average size of nanocrystals is set at 17.25 nm. Also, there was an-analysis of the morphology of the powder by SEM with simultaneous elemental and semi-quantitative analysis of the surface. The morphology of the powder turned out to be homogeneous and the titanium and nitrogen elements were identified. Finally, with UV-Vis spectroscopy with a completion sphere, the energy gap was determined at 2.7 eV.

For the photocatalytic tests, a total of 9 experiments were performed using the Taguchi method to control 4 selected parameters (pollutant selection, amount of catalyst to pollutant, distance of the special cell from the radiation source, time protocol), with 3 levels / options each. Otherwise, a full study of all possible combinations would require  $3^4 = 81$  experiments. In addition, conclusions were drawn regarding the way that each parameter affects the final degradation of the pollutant, in both quantitative and qualitative manner. The parameter that proved to affect the degradation of the pollutant to a greater extent was the choice of pollutant at 52.21%, immediately after the amount of catalyst at 28.78% and the other 2 factors affect almost slightly with a similar percentage, approximately at 10%.

It has thus become possible to optimize the entire photocatalytic process, as well as to determine the optimal conditions for photocatalytic testing. The photocatalytic protocol that emerged from all the statistical processing in order the results be as relevant as possible to the action of the catalyst, led to the following optimal conditions: Use of Rhodamine B as a pollutant, amount of catalyst 1 g / l pollutant, cell distance from radiation source 15 cm and total irradiation time 150 min by sampling every 30 min. This photocatalytic protocol, after verification, led to a final degradation of 60%, proving the photocatalytic activity of the N-doped  $\text{TiO}_2$  catalyst as well as the success of the proposed protocol as it presents reduced photocatalytic action of the catalyst compared to other surveys, proving that other photocatalytic protocols overestimated its action.



## **Keywords**

Titanium dioxide, Nitrogen doping, Sol-gel Method, Photocatalysis, Taguchi Method, Optimization, Photocatalytic protocol

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	IV
Περίληψη.....	VI
Λέξεις κλειδιά .....	VII
Abstract.....	VIII
Keywords.....	IX
Περιεχόμενα.....	X
Κατάλογος Σχημάτων.....	XII
Κατάλογος Πινάκων .....	XIV
<b>Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο.....</b>	<b>15</b>
1.1 Εισαγωγή στα νανοϋλικά .....	15
1.2 Ημιαγώγιμα υλικά.....	17
1.3 Το διοξείδιο του Τιτανίου-TiO <sub>2</sub> .....	19
1.3.1 Δομή και ιδιότητες του TiO <sub>2</sub> .....	19
1.4 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO <sub>2</sub> .....	24
1.4.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού.....	24
1.4.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO <sub>2</sub> .....	27
1.4.3 Κινητική φωτοκαταλυτικής δράσης.....	31
1.5 Στρατηγικές για αναβάθμιση φωτοενεργότητας του TiO <sub>2</sub> .....	35
1.6 Χημική τροποποίηση τιτανίας για ενεργότητα στο ορατό φώς .....	35
1.6.1 Εισαγωγή ιόντων μετάλλων και αμετάλλων .....	35
1.6.2 Τροποποίηση με άζωτο .....	37
1.7 Λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση.....	40
1.8 Περιβαλλοντικές εφαρμογές του TiO <sub>2</sub> στο ορατό φώς.....	42
<b>Κεφάλαιο 2: Παρασκευή τιτανίας ενεργής στο ορατό φώς .....</b>	<b>45</b>
2.1 Η μέθοδος σύνθεσης λύματος-πήκτης (sol-gel).....	45
2.2 Πειραματική διαδικασία.....	51
2.2.1 Σύνθεση σκόνης τιτανίας ντοπαρισμένης με άζωτο (N-doped TiO <sub>2</sub> ) με την τεχνική sol-gel .....	51
<b>Κεφάλαιο 3: Χαρακτηρισμός σκόνης τιτανίας.....</b>	<b>55</b>
3.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	55
3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – EDX) .....	57
3.3 Φασματοσκοπία Raman .....	60

3.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy) .....	63
<b>Κεφάλαιο 4: Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης .....</b>	<b>66</b>
4.1 Taguchi Method .....	66
4.1.1 Σχεδιασμός πειραμάτων .....	66
4.2 Πειραματική διαδικασία.....	73
<b>Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων.....</b>	<b>75</b>
5.1 Χαρακτηρισμός σκόνης N doped-TiO <sub>2</sub> .....	75
5.1.1 Περίθλαση ακτίνων X, XRD .....	75
5.1.2 Φασματοσκοπία Raman .....	77
5.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM .....	78
5.1.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, UV-Vis .....	80
5.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης.....	83
5.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών δοκιμών .....	83
5.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέσω Taguchi Method.....	89
5.2.3 Προτεινόμενο πρωτόκολλο φωτοκαταλυτικών δοκιμών .....	96
<b>Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα-Προτάσεις για το μέλλον.....</b>	<b>99</b>
6.1 Συμπεράσματα .....	99
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	101
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>102</b>

## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1:</b> Παράδειγμα ταξινόμησης νανοδομών άνθρακα βάσει της διαστατικότητάς του .....	16
<b>Σχήμα 2:</b> Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα.....	18
<b>Σχήμα 3:</b> Ενεργειακό διάγραμμα και μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου) .....	18
<b>Σχήμα 4:</b> Κρυσταλλική δομή TiO <sub>2</sub> Ανατάση (α), Ρουτίλιο (β), Μπρουκίτη (c). .....	20
<b>Σχήμα 5:</b> Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO <sub>2</sub> .....	23
<b>Σχήμα 6:</b> Οι διαφορετικές φάσεις του μπρουκίτη.....	23
<b>Σχήμα 7:</b> Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου.....	25
<b>Σχήμα 8:</b> Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας .....	27
<b>Σχήμα 9:</b> Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας. ....	28
<b>Σχήμα 10:</b> Πορεία κινητικής των αρχικών σταδίων της φωτοκαταλυτικής δράσης της ένωσης A .....	32
<b>Σχήμα 11:</b> α) Διαγράμματα ενεργειακού επιπέδου για ανεπεξέργαστο και N-doped TiO <sub>2</sub> και (β) πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων με N-doped TiO <sub>2</sub> υπό ακτινοβολία ορατού φωτός .....	38
<b>Σχήμα 12:</b> Μερική γεωμετρία και σχηματική σχεδίαση του μοντέλου για (α)υποκατάστατο και (β)παραπλεγματικό doping σε μήτρα ανατάση. Το άτομο N αντιπροσωπεύεται από μια μαύρη σφαίρα, τα άτομα O από κίτρινες σφαίρες και τα άτομα Ti από μικρές καφέ σφαίρες .....	39
<b>Σχήμα 13:</b> Σχηματικό διάγραμμα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους καθαρού και ντοπαρισμένου με άζωτο TiO <sub>2</sub> .....	39
<b>Σχήμα 14:</b> Απεικόνιση της μεθόδου sol-gel και των προϊόντων της.....	46
<b>Σχήμα 15:</b> Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) με βασικό καταλύτη, (γ) με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου, (δ) με ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις .....	50
<b>Σχήμα 16:</b> Συντακτικός τύπος αλκοξειδίου του τιτανίου, Ti(OBu) <sub>4</sub> .....	51
<b>Σχήμα 17:</b> Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης .....	51
<b>Σχήμα 18:</b> Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης (2).....	52
<b>Σχήμα 19:</b> Διάγραμμα ροής παρασκευής νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> με τη μέθοδο sol-gel.....	52
<b>Σχήμα 20:</b> Το διάλυμα που προκύπτει πριν (υπόλευκο) και μετά την προσθήκη 2-προπανόλης (διαυγές).....	53
<b>Σχήμα 21:</b> Σκόνη N-doped TiO <sub>2</sub> πριν την λειοτρίβηση.....	54
<b>Σχήμα 22:</b> Πορεία προσπίπτουσας ακτίνας σε ένα σημείο του κρυστάλλου. ....	55
<b>Σχήμα 23:</b> Συσκευή περίθλασης ακτινών X, Bruker D8 Advance .....	57
<b>Σχήμα 24:</b> Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης-δείγματος .....	58
<b>Σχήμα 25:</b> Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.....	59
<b>Σχήμα 26:</b> Συσκευή ηλεκτρονικής σάρωσης(SEM) τύπου JEOL JSM-6390.....	60
<b>Σχήμα 27:</b> Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης61	

<b>Σχήμα 28:</b> Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman .....	62
<b>Σχήμα 29:</b> Συσκευή microRaman τύπου RENISHAW inVia .....	63
<b>Σχήμα 30:</b> Ρύποι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν (a) Rhodamine B (b) Methylene Blue (c) Brilliant Green .....	69
<b>Σχήμα 31:</b> Κυψελίδα για φωτοκαταλυτικές δοκιμές .....	73
<b>Σχήμα 32:</b> Ειδικός αντιδραστήρας για φωτοκατάλυση .....	74
<b>Σχήμα 33:</b> Ακτινοδιάγραμμα XRD σκόνης N-doped TiO <sub>2</sub> .....	76
<b>Σχήμα 34:</b> Φάσμα Raman σκόνης N-doped TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Σχήμα 35:</b> Μορφολογία παραγόμενης σκόνης N-doped TiO <sub>2</sub> σε μεγεθύνσεις (α) x100 (β) x300 .....	78
<b>Σχήμα 36:</b> Μορφολογία παραγόμενης σκόνης N-doped TiO <sub>2</sub> σε μεγέθυνση x1500 .....	79
<b>Σχήμα 37:</b> Γράφημα ανάκλασης F(R) συναρτήσει του μήκους κύματος (nm) για την σκόνη N-doped TiO <sub>2</sub> .....	81
<b>Σχήμα 38:</b> Γράφημα ενεργειακού διάκενου ζώνης για σκόνη N-doped TiO <sub>2</sub> .....	81
<b>Σχήμα 39:</b> Καμπύλες αποικοδόμησης της Rhodamine B σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.....	83
<b>Σχήμα 40:</b> Καμπύλες αποικοδόμησης του Methylene Blue σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.....	84
<b>Σχήμα 41:</b> Αποχρωματισμός Methylene Blue μετά το πέρας 30 min ακτινοβολίας υπό ορατό φως σε παρουσία 10 g/l καταλύτη. ....	85
<b>Σχήμα 42:</b> Brilliant Green (a) πριν την φωτοκατάλυση (b) μετά το πέρας 180 min με παρουσία 0,1 g/l καταλύτη, σε ορατός φως .....	85
<b>Σχήμα 43:</b> Καμπύλες αποικοδόμησης του Brilliant Green σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.....	86
<b>Σχήμα 44:</b> Κινητικές φωτοκατάλυσης υπό ορατό φως (a) για το Methylene Blue (b) για την Rhodamine B (c) για το Brilliant Green .....	88
<b>Σχήμα 45:</b> Ποσοτική(%) επίδραση των παραγόντων στην τελική αποικοδόμηση του ρύπου ....	91
<b>Σχήμα 46:</b> Ποιοτική επίδραση ρύπου στην τελική αποικοδόμηση C/Co .....	92
<b>Σχήμα 47:</b> Ποιοτική επίδραση ποσότητας καταλύτη στην τελική αποικοδόμηση C/Co .....	93
<b>Σχήμα 48:</b> Ποιοτική επίδραση απόστασης κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας στην τελική αποικοδόμηση C/Co .....	94
<b>Σχήμα 49:</b> Ποιοτική επίδραση χρονικού πρωτοκόλλου στην τελική αποικοδόμηση C/Co .....	95
<b>Σχήμα 50:</b> Αποτελέσματα πειράματος επαλήθευσης προτεινόμενου φωτοκαταλυτικού πρωτόκολλου (a) καμπύλη αποικοδόμησης (b) κινητική φωτοκατάλυσης.....	96
<b>Σχήμα 51:</b> Rhodamine B (a) πριν την φωτοκατάλυση (b) μετά το πέρας 150 min με παρουσία 1 g/l καταλύτη, σε ορατός φως .....	97

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 1:</b> Φυσικές και δομικές ιδιότητες ανατάση και ρουτιλίου $\text{TiO}_2$ .....	21
<b>Πίνακας 2:</b> Ενεργειακό χάσμα των συνηθέστερων πολυμορφικών φάσεων του $\text{TiO}_2$ .....	24
<b>Πίνακας 3:</b> Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δράσης προς εξέταση .....	68
<b>Πίνακας 4:</b> Ορθογώνια συστοιχία L9 .....	71
<b>Πίνακας 5:</b> Συνθέσεις και συνθήκες των πειραμάτων με βάση την ορθογωνική συστοιχία L9 ( $3^4$ ) στη μέθοδο Taguchi .....	72
<b>Πίνακας 6:</b> Αποτελέσματα XRD σκόνης N-doped $\text{TiO}_2$ .....	75
<b>Πίνακας 7:</b> Πρότυπες γωνίες περίθλασης του $\text{TiO}_2$ .....	75
<b>Πίνακας 8:</b> Στοιχειακή ανάλυση N-doped $\text{TiO}_2$ .....	79
<b>Πίνακας 9:</b> Στοιχειακή ανάλυση N-doped $\text{TiO}_2$ απουσία τιτανίου .....	80
<b>Πίνακας 10:</b> Αποτελέσματα και μεταβλητή εξόδου για την σύνθεση πειραμάτων L9 .....	89
<b>Πίνακας 11:</b> Ποσοστό επίδρασης του κάθε παράγοντα στην τελική αποικοδόμηση .....	90
<b>Πίνακας 12:</b> Βέλτιστες συνθήκες φωτοκατάλυσης .....	97

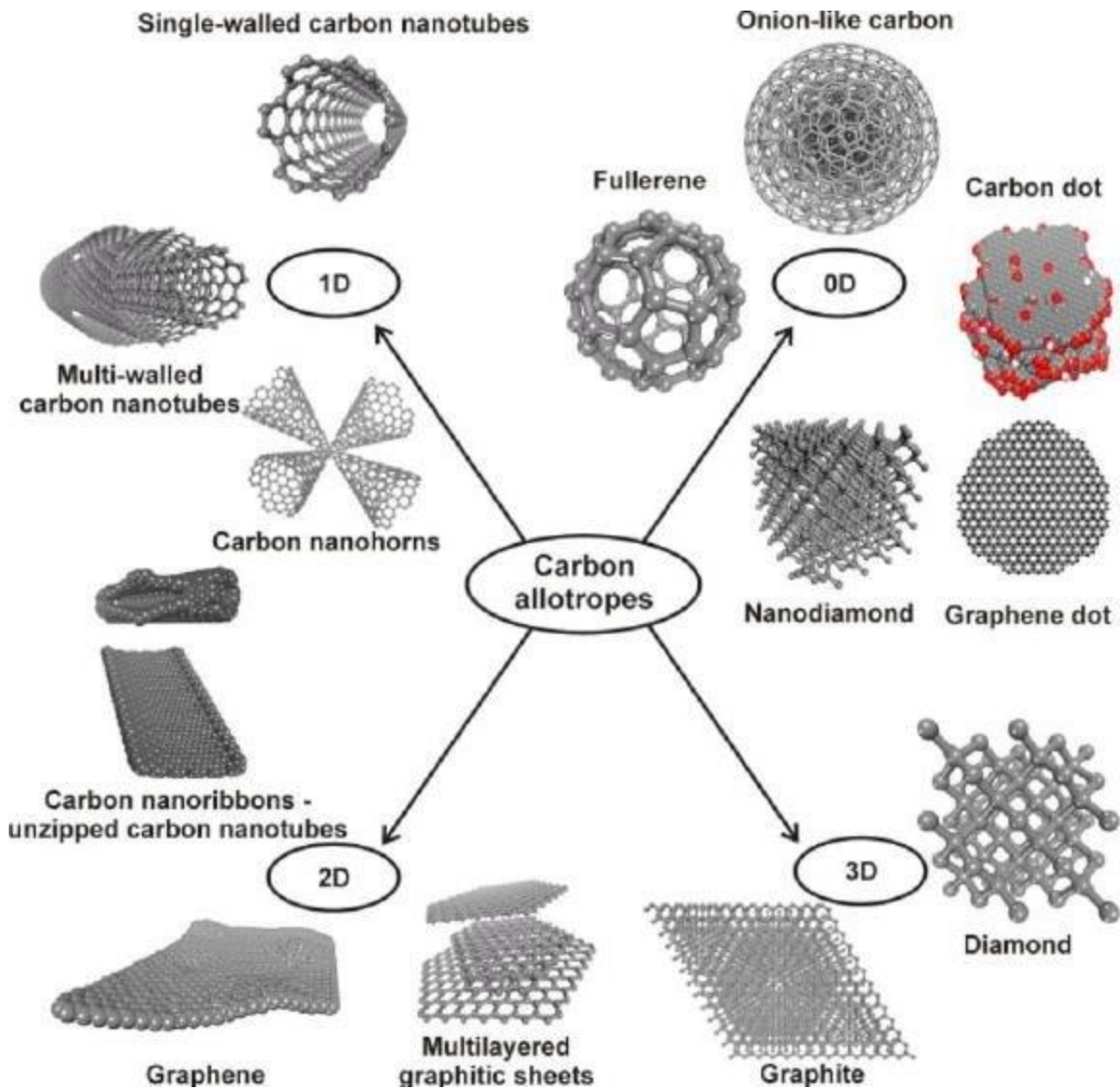
# Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο

## 1.1 Εισαγωγή στα νανοϋλικά

Ο άνθρωπος εκτίθεται σε νανοσωματίδια στο φυσικό του περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια της ύπαρξής του πάνω στη γη. Παρόλα αυτά, έχουν περάσει μόλις μερικές δεκαετίες από τότε που δημιουργήθηκαν τα πρώτα τεχνητά νανοϋλικά, με στόχο θέματα κυρίως υγείας και ασφάλειας. Η ανακάλυψη νέων υλικών και φαινομένων στη νανοκλίμακα, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη νέων πειραματικών και θεωρητικών τεχνικών παρέχουν νέες δυνατότητες στην ανάπτυξη προηγμένων νανοσυστημάτων με ευρύ φάσμα εφαρμογών [1]. Τα νανοϋλικά (ή νανοδομημένα υλικά ή νανοδομές) αποτελούν τη θεμελιώδη μονάδα πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή νανοδιατάξεων και νανοσυστημάτων που με τη σειρά τους συνιστούν τη νανοτεχνολογία.

Η Νανοτεχνολογία είναι μια νέα επιστημονική περιοχή που σχετίζεται με την κατανόηση και την άρτια γνώση των ιδιοτήτων της ύλης στη νανοκλίμακα: ένα νανόμετρο (ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου) είναι το μήκος ενός μικρού μορίου. Στη Νανοτεχνολογία, και γενικότερα στις νανοεπιστήμες, η βασική μονάδα μέτρησης διαστάσεων είναι το νανόμετρο (nm),  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . Στο επίπεδο αυτό αποκαλύπτονται διαφορετικές και συχνά καταπληκτικές ιδιότητες της ύλης και είναι δυσδιάκριτα τα όρια μεταξύ των καθιερωμένων επιστημών και τεχνικών κλάδων. Ως εκ τούτου, ο χαρακτήρας της νανοτεχνολογίας είναι άκρως διεπιστημονικός. Η νανοτεχνολογία ασχολείται με δομές και υλικά, των οποίων τουλάχιστον η μία διάσταση είναι σε νανοκλίμακα ( $1/10 \text{ nm}$  έως μερικές εκατοντάδες nm). Δεν είναι, όμως, η νανοτεχνολογία μια απλή συνέχεια αλληπάλληλων σμικρύνσεων από το επίπεδο της μικροκλίμακας προς τα κάτω. Τα υλικά σε μικροκλίμακα έχουν φυσικές ιδιότητες ακριβώς ίδιες με όλες τις αντίστοιχες της μακροκλίμακας. Αντίθετα, τα υλικά της νανοκλίμακας εμφανίζουν φυσικές ιδιότητες με χαρακτηριστικές διαφορές από αυτές της ογκώδους/ στερεάς (bulk) ύλης. Τα υλικά σε αυτό το μέγεθος εμφανίζουν αξιοσημείωτες ειδικές ιδιότητες, γιατί στο επίπεδο του νάνο γίνεται η μετάβαση της ύλης από άτομα ή μόρια στην τελική στερεά μορφή. [2]

Τα νανοϋλικά εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να απαιτείται κάποια μορφή κατηγοριοποίησης. Επί του παρόντος, ο πιο τυπικός τρόπος κατάταξης των νανοϋλικών για την αναγνώρισή τους είναι σύμφωνα με τις διαστάσεις τους. Τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν ως (1) μηδέν διαστάσεων (0-D), (2) μονοδιάστατα (1-D), (3) δύο διαστάσεων (2-D), και (4) τριών διαστάσεων (3-D). Η ταξινόμηση βασίζεται στον αριθμό των διαστάσεων, οι οποίες δεν περιορίζονται στο εύρος νανοκλίμακας ( $<100 \text{ nm}$ ). Όσο οι κατηγορίες αυτές των νανοϋλικών μετακινούνται από τη 0-D στη διαμόρφωση 3-D, η κατηγοριοποίηση γίνεται όλο και πιο δύσκολο να προσδιοριστεί [3][4]. Ωστόσο υπάρχει ακόμη ένας άλλος τρόπος κατάταξής τους ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους. Οι κατηγορίες νανοϋλικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής: quantum dots (κβαντικές νησίδες) - nanodots (νανονησίδες), nanorods (νανοράβδοι), nanowires (νανοσύρματα), thin films (λεπτά φιλμ/υμένιο), bulk υλικά (ογκώδη υλικά) φτιαγμένα από δομικές μονάδες νανοδιαστάσεων (**Σχήμα 1**).



*Σχήμα 1: Παράδειγμα ταξινόμησης νανοδομών άνθρακα βάσει της διαστατικότητάς του*

Οι παράγοντες που καθιστούν τα νανοϋλικά πολύ διαφορετικά από τα άλλα υλικά είναι η αυξημένη ελεύθερη επιφάνεια και τα κβαντικά φαινόμενα. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να αλλάξουν ή να ενισχύσουν ιδιότητες όπως δραστηριότητα, ισχύς και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Όσο ένα σωματίδιο μειώνεται σε μέγεθος, μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων βρίσκονται στην επιφάνεια σε σύγκριση με εκείνα που είναι μέσα. Για παράδειγμα, ένα σωματίδιο μεγέθους 30 nm έχει 5% του συνόλου των ατόμων του στην επιφάνειά του, ενώ ένα 10 nm 20% και ένα 3 nm 50% των ατόμων του. Έτσι, τα νανοςωματίδια έχουν ένα πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας ανά μονάδα μάζας σε σύγκριση με μεγαλύτερα σωματίδια. Καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης και οι καταλυτικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε επιφάνειες, μια δεδομένη μάζα υλικού νανοςωματιδίων θα είναι πολύ πιο δραστηρική από ότι η ίδια μάζα υλικού που απαρτίζεται από μεγαλύτερα σωματίδια. [5]

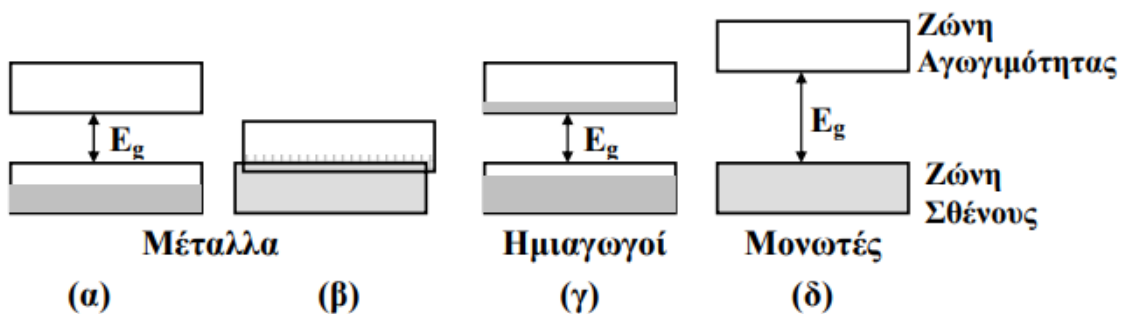


Οι δυνατότητες εφαρμογών των νανοϋλικών είναι απεριόριστες. Υπάρχουν νανοσυστήματα και νανοσυσκευές που έχουν κατασκευαστεί και μελετηθεί, αλλά η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε διαφορετικά πεδία, τα οποία έχουν διαφορετικές απαιτήσεις, δημιουργεί συνεχώς την ανάγκη να δημιουργούνται νέες μέθοδοι και προσεγγίσεις. Οι εφαρμογές και χρήσεις των νανοϋλικών στηρίζονται πάντα σε ιδιότητες, οι οποίες εν κατακλείδι προέρχονται από τις μικρές διαστάσεις τους. Τα κύρια πεδία εφαρμογών των νανοϋλικών μπορούν να συνοψισθούν σε [2]:

1. μοριακή ηλεκτρονική και νανοηλεκτρονική
2. νανορομποτική
3. βιολογικές εφαρμογές νανοσωματιδίων
4. κατάλυση με νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων
5. συσκευές quantum διακένου
6. νανομηχανική
7. εκπομποί νανοσωλήνων μετάλλων και ημιαγωγών (π.χ. άνθρακα)
8. φωτοηλεκτροχημικά κύτταρα
9. φωτονικοί κρύσταλλοι και οδηγοί κυμάτων πλάσματος (Plasmon waveguides)

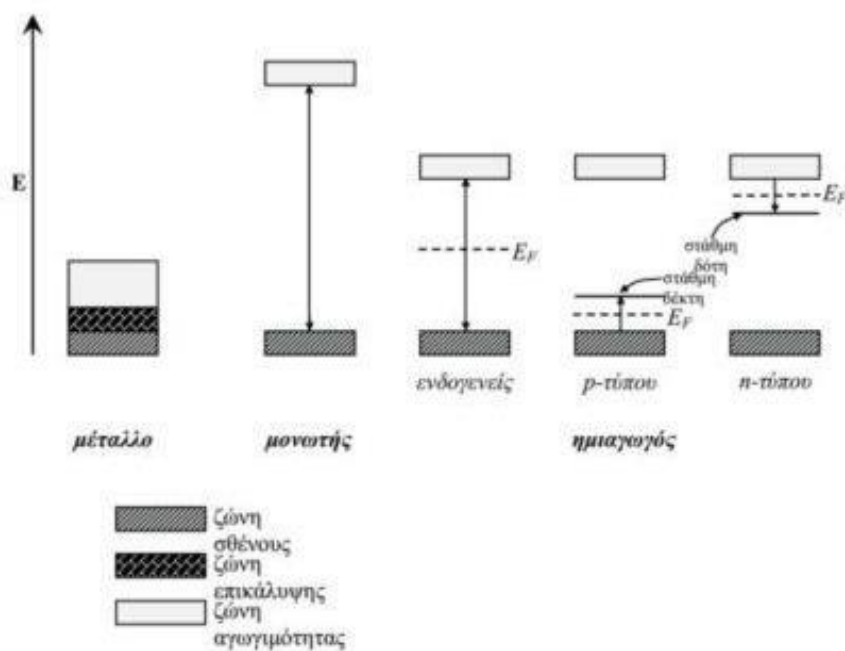
## 1.2 Ημιαγώγιμα υλικά

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία των στερεών, τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από τη παρουσία ενεργειακών ζωνών. Κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία σημαντικό ρόλο έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους ( $E_{VB}$ ) (valence band) ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας ( $E_{CB}$ ) (conduction band) και ανάμεσα σε αυτές πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ονομάζεται ενέργεια ζώνης χάσματος ή ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) (bandgap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη μια ζώνη στην άλλη. Αντιθέτως για τα μέταλλα δεν υπάρχει η ζώνη χάσματος επειδή δύο ζώνες αλληλοκαλύπτονται (**Σχήμα 2**). [6]



**Σχήμα 2:** Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δυο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνη, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα

Στα μέταλλα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV), σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί εφόσον υπάρξει μια θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος [7]. Τα ηλεκτρόνια σθένους στις περιπτώσεις αυτές είναι δεσμευμένα και δύσκολα μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους κενές θέσεις (οπές). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, το υλικό είναι μονωτής σε χαμηλές θερμοκρασίες και καλός αγωγός σε υψηλές. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors). Γενικώς η αγωγιμότητα των ημιαγωγών οφείλεται αφενός μεν στη κίνηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, αφετέρου στην κίνηση των οπών στη ζώνη σθένους. Οι οπές συμπληρώνονται λόγω θερμικής δόνησης από ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων γι' αυτό και μετατοπίζονται. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η αγωγιμότητα των ημιαγωγών μπορεί να αυξηθεί με προσθήκη καταλλήλων προσμίξεων-εξωγενείς ημιαγωγοί ή ημιαγωγοί πρόσμιξης (extrinsic semiconductors). [8]



**Σχήμα 3:** Ενεργειακό διάγραμμα και μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου)

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς, οι στάθμες ενέργειας δημιουργούνται είτε από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στο κρύσταλλο (π.χ. μερικά ανοιγμένο μεταλλοξείδιο) είτε με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping) και προσφέρουν τους περισσότερους φορείς φορτίου. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε n-τύπου και σε p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα.

Στους n-ημιαγωγούς, η περίσσεια αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες δοτών, που προκαλούνται από ατέλειες ή προσμίξεις, και βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης ενός δότη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα πλέον ηλεκτρόνια (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους (φορείς μειονότητας). Έτσι η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου.

Στους p-ημιαγωγούς, η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών (acceptor level) που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη αποδέκτη, δημιουργώντας θετικές οπές. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας). Έτσι, η αγωγιμότητα τώρα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου (φορείς πλειονότητας). [7][9]

Στην παρούσα εργασία ο ημιαγωγός που θα παρασκευαστεί και θα εξεταστεί είναι το n-TiO<sub>2</sub> με πρόσμειξη αζώτου, N. Ο ημιαγωγός θα εξεταστεί σε νανοσωματιδιακή μορφή, γεγονός που του προσδίδει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στην μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων, εκτενών στερεών σωμάτων (bulk solids).

### 1.3 Το διοξείδιο του Τιτανίου-TiO<sub>2</sub>

#### 1.3.1 Δομή και ιδιότητες του TiO<sub>2</sub>

Το τιτάνιο αποτελεί το ένατο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Το σχηματιζόμενο οξείδιο του, μαζί με άλλα οξείδια μετάλλων και σουλφίδια, εμφανίζει ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων από ημιαγώγιμα νανοσωματίδια.

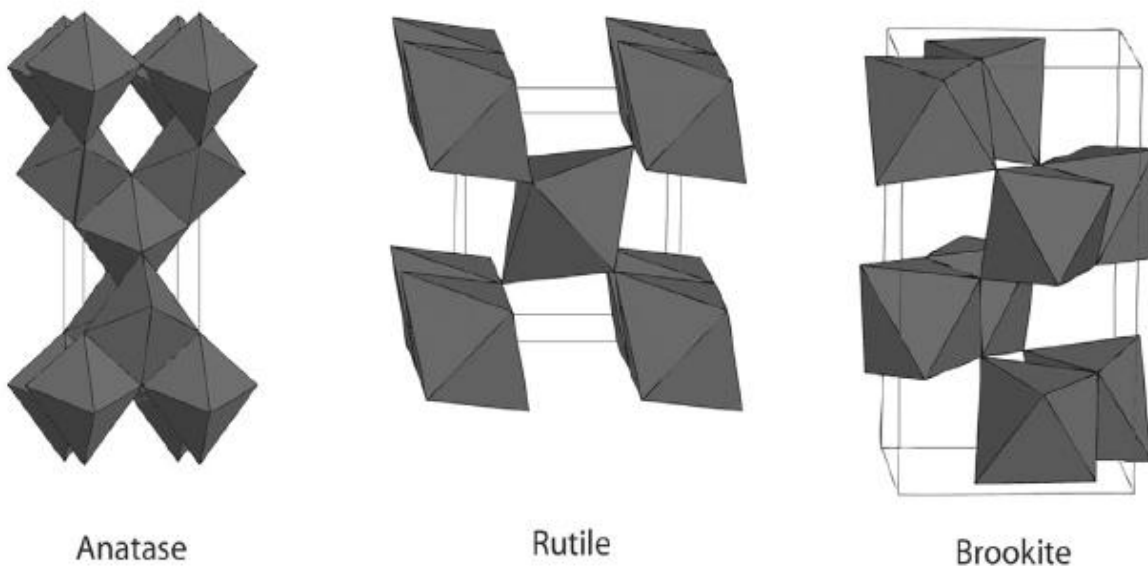
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) αποτελεί ένα από τα βασικότερα υλικά καθημερινής χρήσης. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) σε ποικιλία βαφών, σε καλλυντικά, σε υφάσματα, στην βιομηχανία τροφίμων, σε δομικά στοιχεία λόγω της φωτοκαταλυτικής του δράσης, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό, όπως και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, ως λεπτό φιλμ [10]. Η εκτεταμένη χρήση του TiO<sub>2</sub> αποδίδεται στο γεγονός ότι είναι ένα υλικό

- φθινό που απαντάται σε αφθονία
- με υψηλή φωτοσταθερότητα
- μη τοξικό

- αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας
- με υψηλή αποδοτικότητα οξείδωσης
- φιλικό προς το περιβάλλον

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), ένας ημιαγωγός τύπου η, είναι ένας από τους περισσότερο αξιοποιήσιμους φωτοκαταλύτες που με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως ο καθαρισμός τόσο του νερού όσο και του αέρα αλλά και η παραγωγή  $\text{H}_2$ , ο αυτοκαθαρισμός, η απόψυξη, αποστείρωση κλπ. [11]. Γενικά, το  $\text{TiO}_2$  είναι ένας ημιαγωγός με ένα ευρύ κενό ζώνης ( $E_g = 3,0 - 3,2 \text{ eV}$ ) που απαιτεί φως διέγερσης με μήκος κύματος μικρότερο από 400 nm ( $E = hc \cdot \lambda \approx 1240 \cdot \lambda$ ) για να ξεκινήσει η φωτοαντιδραστικότητα. [12][13]

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Συναντάται στη φύση με τρεις κρυσταλλικές δομές: τον ανατάση, το ρουτίλιο και το μπρουκίτη (**Σχήμα 4**) [14]. Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του  $\text{TiO}_2$  είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase), των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ανατάσης είναι η φάση που κατασκευάζεται κανονικά κατά τη διαδικασία sol-gel, αλλά ο μπρουκίτης μπορεί να βρεθεί ως παραπροϊόν όταν η καθίζηση πραγματοποιείται σε όξινο μέσο σε χαμηλή θερμοκρασία. Το ρουτίλιο είναι μια σταθερή δομή, ενώ τόσο ο μπρουκίτης όσο και ο ανατάσης είναι μεταστατικές και συνήθως μεταμορφώνονται στο ρουτίλιο όταν θερμαίνονται. Ο μπρουκίτης είναι εξαιρετικά δύσκολο να συντεθεί στο εργαστήριο αλλά οι άλλες δύο μορφές του ανατάσης και ρουτίλιου μπορεί να παραχθούν άμεσα. Αυτές οι δύο μορφές του  $\text{TiO}_2$  είναι που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές μελέτες. [15][16]



*Σχήμα 4: Κρυσταλλική δομή  $\text{TiO}_2$  Ανατάση (a), Ρουτίλιο (b), Μπρουκίτη (c).*

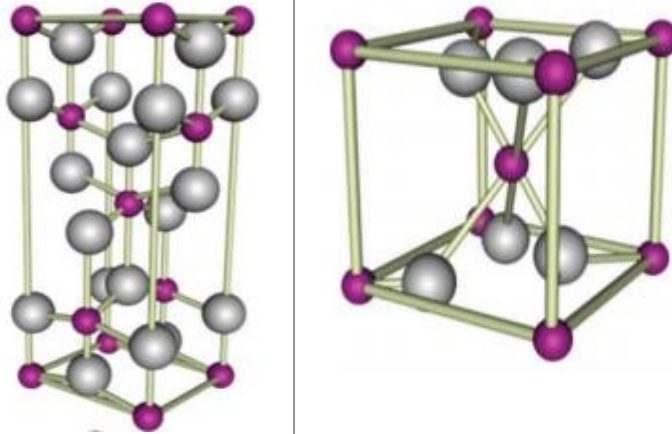
Οι κρύσταλλοι του  $TiO_2$  αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή.

Οι διαφορές στη δομή όλων αυτών των φάσεων οδηγούν στην ύπαρξη διαφορετικών ιδιοτήτων. Στον **Πίνακα 1** που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων των δύο πιο συνηθισμένων απαντώμενων μορφών του  $TiO_2$ , ρουτίλιο και ανατάση. Θερμοδυναμικά, η φάση του ανατάση θεωρείται μία μετασταθής φάση. Η θερμική επεξεργασία του  $TiO_2$  σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $450\text{ }^\circ\text{C}$  δίνει το μετασχηματισμό της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο. Από την άλλη, το ρουτίλιο παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. [17][18]

*Πίνακας 1: Φυσικές και δομικές ιδιότητες ανατάση και ρουτίλιου  $TiO_2$*

Ιδιότητες	Ανατάσης	Ρουτίλιο
<b>Μοριακό βάρος(g/mol)</b>	79,88	79,88
<b>Σημείο τήξης (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	1825	1825
<b>Σημείο βρασμού (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	2500-3000	2500-3000
<b>Απορρόφηση φωτός(nm)</b>	<390	<415
<b>Σκληρότητα(Mohr)</b>	5,5	6,5-7,0
<b>Δείκτης διάθλασης</b>	2,55	2,75
<b>Διηλεκτρική σταθερά</b>	31	114
<b>Κρυσταλλική δομή</b>	Τετραγωνική	Τετραγωνική
<b>Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος a</b>	3,78	4,59
<b>Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος c</b>	9,52	2,96
<b>Πυκνότητα( g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,79	4,13
<b>Μήκος δεσμού Ti-O (Å)</b>	1,94(4)-1,97(2)	1,95(4)-1,98(2)

**Δομή κρυστάλλου (Τα γκρι και μωβ σφαιρίδια αναπαριστούν τα άτομα του οξυγόνου και τιτανίου αντίστοιχα)**



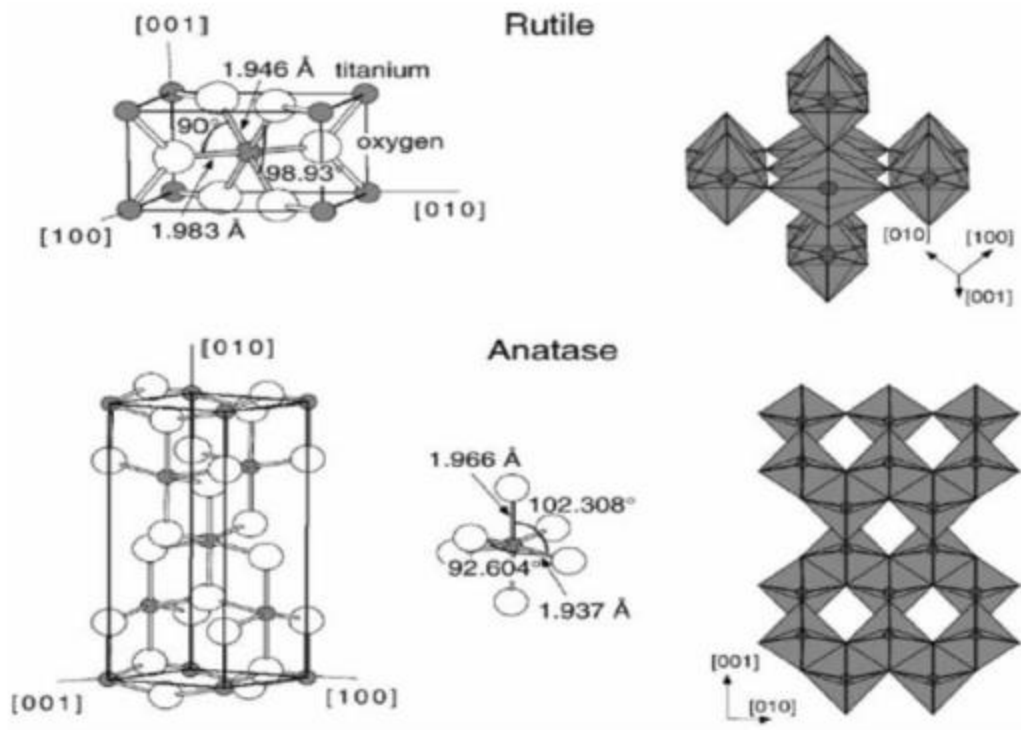
Η δομή του ανατάση είναι αυτή που εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό δυναμικό των δύο δομών (3,0 eV για το ρουτίλιο και 3,2 eV για τον ανατάση) καθώς και στην διαφορετική κρυσταλλική δομή τους. Η διαφορά των 0,2 eV, σημαίνει ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται σε μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο από το αντίστοιχο του ρουτιλίου επομένως διαθέτει και μεγαλύτερο χημικό δυναμικό. [19]

Το ρουτίλιο έχει τρεις κύριες κρυσταλλικές φάσεις, δύο από τις οποίες είναι αρκετά χαμηλής ενέργειας και έτσι θεωρούνται πιο σημαντικές για πολυκρυσταλλίτες ή υλικά σε σκόνη. Αυτές είναι οι (110) και (100). Η πιο σταθερή θερμικά είναι η (110) και ως εκ τούτου η πιο μελετημένη. Υπάρχει και η (001) φάση που είναι θερμικά λιγότερο σταθερή, με αποικοδόμηση πάνω από τους 475 °C. [20]

Ο ανατάσης έχει δύο φάσεις χαμηλής ενέργειας, επίσης, τις (101) και (001), οι οποίες είναι κοινές στους φυσικούς κρυστάλλους. Η (101) φάση, η οποία είναι η πλέον διαδεδομένη στους νανοκρυσταλλούς ανατάση, είναι κυματοειδής ενώ η (001) είναι επίπεδη. Η (100) φάση είναι λιγότερο συχνή. [20]

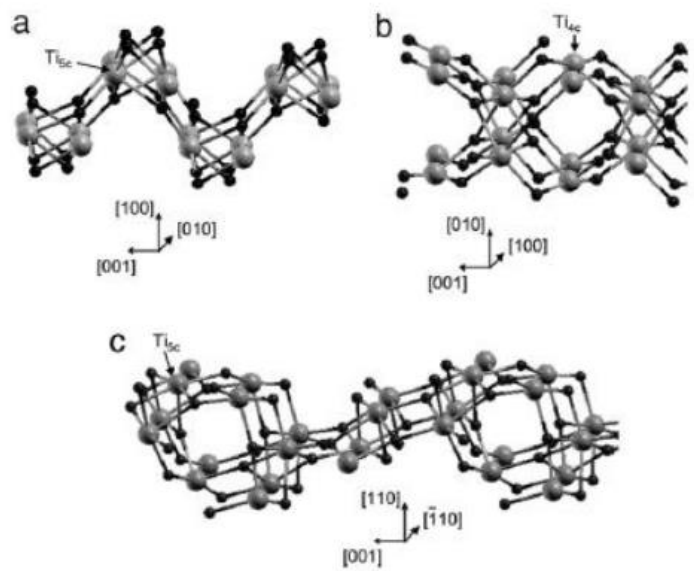
Τόσο η δομή του ανατάση όσο και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά οκτάεδρα  $\text{TiO}_6$ , στο κέντρο των οποίων βρίσκονται τοποθετημένα τα ιόντα τιτανίας ( $\text{Ti}^{4+}$ ), ενώ έξι ιόντα οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ) το περιβάλλουν. Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκτάεδρων. Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 5**, κάθε ιόν  $\text{Ti}^{4+}$  περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο από έξι  $\text{O}^{2-}$ . Οι αποστάσεις Ti-Ti είναι μεγαλύτερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του  $\text{TiO}_2$ . [20]





Σχήμα 5: Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO<sub>2</sub>.

Πρόσφατα, η δομή του μπρουκίτη, η οποία είναι σπανιότερη και πιο δύσκολη στη σύνθεση, έχει επίσης μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης και η σταθερότητα των κρυσταλλικών της φάσεων είναι (010) < (110) < (100) (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Οι διαφορετικές φάσεις του μπρουκίτη

Το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή φάση για σωματίδια μεγέθους άνω των 35 nm. Ο ανατάσης είναι η πιο σταθερή φάση για τα νανοσωματίδια κάτω από τα 11 nm. Ο μπρουκίτης έχει βρεθεί να είναι η πιο σταθερή για τα νανοσωματίδια με εύρος 11 έως 35 nm. [22]

Όσο μειώνονται οι διαστάσεις ενός δείγματος  $TiO_2$ , τόσο αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα, με ραγδαία αύξηση όμως κάτω από τα 2 nm. Στον επόμενο **Πίνακας 2** συνοψίζονται το ενεργειακό χάσμα των τριών κρυσταλλικών φάσεων για νανοσωματίδια  $TiO_2$  μεγαλύτερα των 5 nm αλλά και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας το οποίο αντιστοιχεί σε αυτές τις ενέργειες.

*Πίνακας 2: Ενεργειακό χάσμα των συνηθέστερων πολυμορφικών φάσεων του  $TiO_2$*

Κρυσταλλική φάση $TiO_2$	Ανατάσης	Ρουτίλιο	Μπρουκίτης
Ενεργειακό χάσμα (eV)	3,2	3,0	3,1
Μήκος κύματος (nm)	387	413	400

Πολύ σημαντικό στοιχείο για τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες είναι οι κρυσταλλικές ατέλειες ή οι προσμίξεις στο πλέγμα του υλικού, καθώς δίνουν πρόσθετες καταστάσεις φορέων στο ενεργειακό χάσμα κοντά στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους. Για παράδειγμα σε πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει μελετηθεί πώς επιδρά η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου ( $V_O$ ) και ιόντων  $Ti^{3+}$  αντί  $Ti^{4+}$  στο πλέγμα της τιτανίας. Αυτές οι ατέλειες  $Ti^{3+}$  βρίσκονται περίπου 0,2 – 0,8 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι ατέλειες  $V_O$  βρίσκονται πιο κοντά στη ζώνη σθένους. Ως αποτέλεσμα μπορούν να παγιδευτούν ηλεκτρόνια στα τρισθενή ιόντα τιτανίου και οπές στις κενές θέσεις οξυγόνου και έτσι μπορούν ευκολότερα να διεγερθούν οι φορείς στις ζώνες αγωγιμότητας με ακτινοβολία ενέργειας μικρότερης των 3,2 eV. [22]

## 1.4 Φωτοκαταλυτική δράση και μηχανισμός φωτοκατάλυσης $TiO_2$

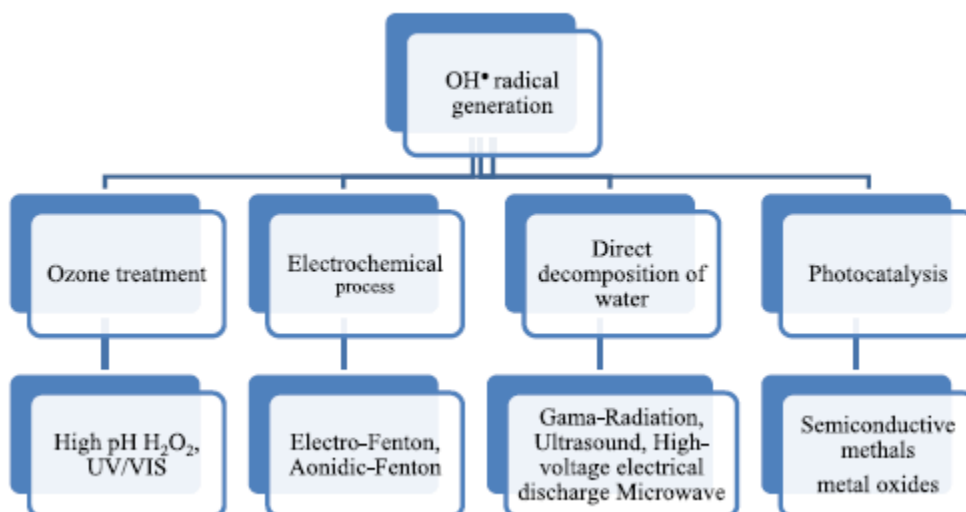
### 1.4.1 Γενική περιγραφή μηχανισμού

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ταχεία ανάπτυξη στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOP-Advanced Oxidation Processes) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα και υπόγεια νερά. Έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες, ικανοποιώντας έτσι τους ολοένα και αυστηρότερους κανονισμούς που ρυθμίζουν περιβαλλοντικά ζητήματα. [21]

Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται ο οζονισμός, η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με υπεριώδη ακτινοβολία ( $O_3/UV$ ) ή υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $O_3/H_2O_2$ ), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $UV/H_2O_2$ ), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου και όζον ( $UV/H_2O_2/O_3$ ) και τέλος η χρήση αντιδραστηρίου Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) μόνου του ή σε συνδυασμούς με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία (**Σχήμα 7**). Οι μέθοδοι αυτές είναι αποτελεσματικές λόγω του γεγονότος



ότι δημιουργούν ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ ) που είναι ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα, ενώ παράλληλα δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) οδηγώντας στη δημιουργία υπεροξειδικών ριζών. Αυτές προκαλούν θερμικές οξειδωτικές αντιδράσεις που καταλήγουν τελικά στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ουσιών σε διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και νερό. [14]



*Σχήμα 7: Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου*

Η φωτοκατάλυση όπως προαναφέρθηκε πιο πάνω, αποτελεί μία από τις πολύ προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOP-Advanced Oxidation Processes) που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση τοξικών ενώσεων όπως επίσης και για τον καθαρισμό του νερού [24]-[26]. Συγκεκριμένα, η φωτοκατάλυση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες (1) ετερογενής κατάλυση και (2) ομογενής κατάλυση. Η ομογενής φωτοκατάλυση πραγματοποιείται σε ομογενή φάση. Παράδειγμα ομογενούς φωτοκατάλυσης είναι οι αντιδράσεις Fenton. Το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μια σειρά οργανικών ρύπων σε απόβλητα. Η οξειδωτική του ικανότητα είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών  $\text{OH}$  και της προσβολής από αυτές των οργανικών ουσιών στα προς επεξεργασία απόβλητα. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, καθώς και η μερική οξείδωση πολλών οργανικών ρύπων.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η φωτοκατάλυση που λαμβάνει χώρα παρουσία ετερογενών φάσεων (υγρό-στερεό, στερεό-αέριο). Έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποικοδόμηση διαφόρων οικογενειών επικίνδυνων υλικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση χωρίς να δημιουργούνται επιβλαβής ενδιάμεσα προϊόντα. Η φωτοαποικοδόμηση έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών τεχνικών επεξεργασίας λυμάτων όπως η χημική οξείδωση [27], η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα [28], βιολογική επεξεργασία [29] κ.λπ. Όσον αφορά την μέθοδο προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα γίνεται μεταφορά φάσεων των ρύπων χωρίς

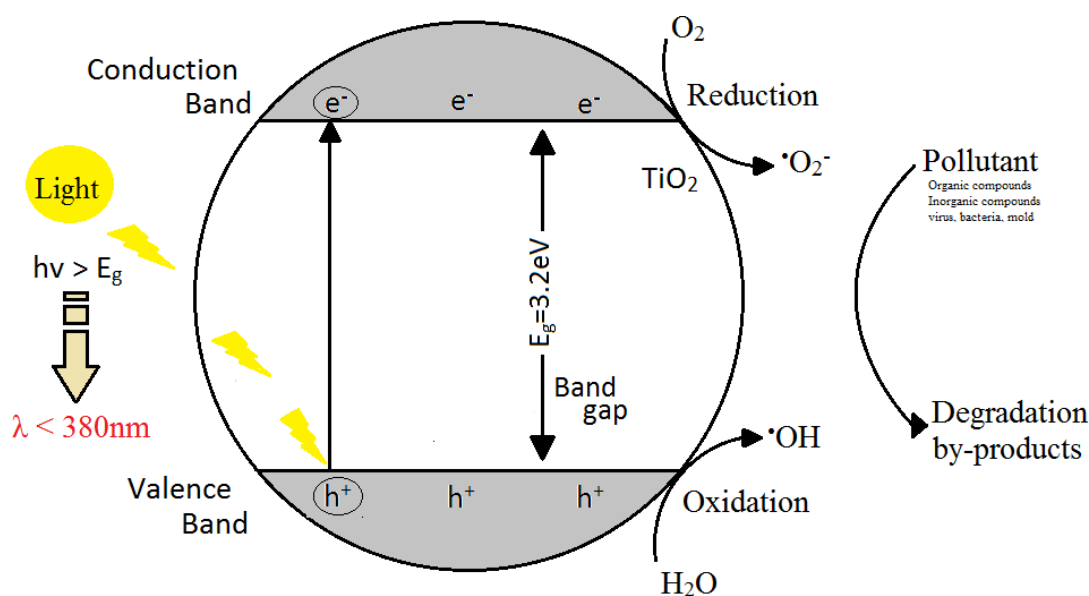
αποσύνθεση και έτσι δημιουργείται ένα άλλο πρόβλημα ρύπανσης. Η μέθοδος της χημικής οξειδωσης δεν είναι σε θέση να απομακρύνει όλες τις οργανικές ουσίες και είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η βιολογική επεξεργασία είναι πολύ αργή με απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων ιλύος, όπως επίσης απαιτείται αυστηρός έλεγχος του pH και της θερμοκρασίας [30]. Αντιθέτως οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα για την απομάκρυνση των ρύπων ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομηχανικών λυμάτων [31]. Στην φωτοοξειδωση πραγματοποιείται πλήρης οξειδωση των οργανικών ρύπων μέσα σε λίγες ώρες, ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων ppb, χωρίς σχηματισμό δευτερογενών επικίνδυνων προϊόντων, χρησιμοποιώντας υψηλά ενεργούς και φθηνούς καταλύτες σε ειδικά σχεδιασμένα συστήματα αντιδραστήρων. Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος έχει σημαντικά πλεονεκτήματα στα οποία συγκαταλέγονται :

- η πλήρης φωτοκαταλυτική οξειδωση των οργανικών μορίων ακόμη και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων
- το γεγονός ότι οι καταλύτες είναι χημικά και βιολογικά αδρανή υλικά
- το σχετικά χαμηλό κόστος των καταλυτών
- η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών που βοηθά στον περιορισμό του κόστους και στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους
- η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός, που είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια
- η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

Ο όρος φωτοκατάλυση συχνά χρησιμοποιείται για να δηλώσει διεργασίες που πραγματοποιούνται παρουσία ημιαγωγικών υλικών και με στόχο την εξυγίανση των λυμάτων ή τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου ως καυσίμου. Ωστόσο, η ιδέα ότι η φωτοκατάλυση μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση για πιο συμβατικές συνθετικές οδούς σταδιακά κατακτά έδαφος. Στην ευρύτερη έννοιά της, η φωτοκατάλυση αφορά τη χρήση φωτός για πυροδότηση χημικού μετασχηματισμού οργανικών ή ανόργανων υποστρωμάτων που είναι διαφανείς στην περιοχή μήκους κύματος που χρησιμοποιείται. Η ακτινοβολία απορροφάται από ένα φωτοκαταλύτη, του οποίου ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις είναι σε θέση να προκαλέσουν τις χημικές αντιδράσεις που προσδοκούνταν και παρουσίαζαν ενδιαφέρον. Η συνολική διεργασία μπορεί να θεωρηθεί φωτοκαταλυτική όταν: (1) το φωτοδιεγερμένο είδος αναγεννιέται και επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση στο τέλος του κύκλου αντίδρασης, ακριβώς όπως συμβαίνει σε θερμική κατάλυση, και (2) ο φωτοκαταλύτης καταναλώνεται λιγότερο από ότι ανέρχεται στοιχειομετρικά, ενώ το φως είναι στοιχειομετρικό αντιδραστήριο. [32]

Όταν ένα ημιαγωγικό σωματίδιο ακτινοβολείται με φως ενέργειας υψηλότερης ή ίσης με την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος (Eg: Band Gap), ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους (VB: Valence Band) διεγείρεται και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας (CB: Conduction Band) με ταυτόχρονη παραγωγή μιας οπής ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους λόγω της απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ( $e_{cb}^-$ ) έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ( $h_{vb}^+$ ).

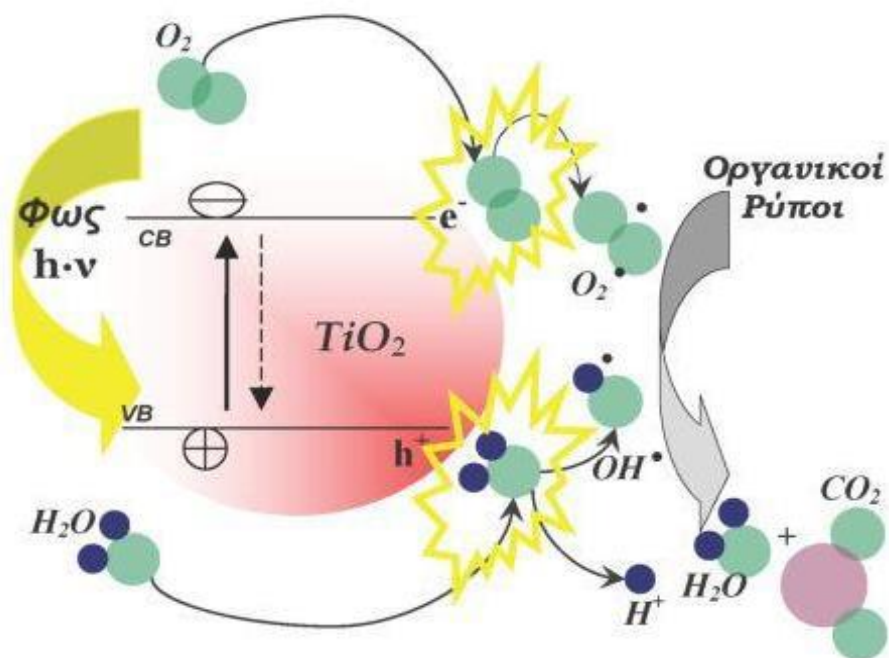
Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων [ $e_{cb}^-$  και  $h_{vb}^+$  ] μπορούν να επανασυνδεθούν στην επιφάνεια ή στον όγκο του σωματιδίου σε μερικά νανοδευτερόλεπτα με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας ή μπορεί να διαχωριστούν λόγω του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου και να μεταφερθούν σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια ώστε να αντιδράσουν με δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων που έχει προσροφηθεί πάνω ή βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, μετέπειτα ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορεί να ξεκινήσουν. Το **Σχήμα 8** δείχνει το σχηματικό διάγραμμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε ένα ακτινοβολημένο ημιαγώγιμο σωματίδιο. Το φωτοηλεκτρόνιο, που έχει ισχυρή αναγωγική ισχύ, εύκολα παγιδεύεται από δέκτες ηλεκτρονίων όπως το προσροφημένο  $O_2$ , για την μετέπειτα παραγωγή ρίζας ανιόντος υπεροξειδίου ( $O_2^-$ ). Όσο πιο αρνητικό είναι το επίπεδο ενέργειας της βάσης της ζώνης αγωγιμότητας, τόσο ισχυρότερη είναι η αναγωγική ισχύς των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, οι φωτοεπαγόμενες οπές έχουν ένα ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα και εύκολα παγιδεύονται από δότες ηλεκτρονίων, όπως οι οργανικοί ρύποι, με αποτέλεσμα να τους οξειδώνουν. Όσο πιο θετικό το επίπεδο ενέργειας στην κορυφή της ζώνης σθένους, τόσο ισχυρότερη είναι η οξειδωτική ισχύς των φωτοεπαγόμενων οπών. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ένα είδος ειδικής φωτοχημικής διεργασίας. Κατά τη διάρκεια της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης, η ικανότητα οξείδωσης των φωτοεπαγόμενων οπών είναι αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται [18][33][34].



**Σχήμα 8:** Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτάνιας

#### 1.4.2 Περιγραφή μηχανισμού φωτοκατάλυσης TiO<sub>2</sub>

Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO<sub>2</sub> έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω του επιστημονικού ενδιαφέροντός του ως ημιαγώγιμο υλικό. Το **Σχήμα 9** δίνει μία συνοπτική περιγραφή του μηχανισμού δράσης του TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη.



*Σχήμα 9: Γραφική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίας.*

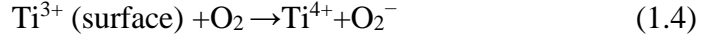
Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου, γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ( $E_{hv} \geq E_g = 3,2 \text{ eV} \rightarrow \lambda \leq 387,5 \text{ nm}$ ). Ως αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια ( $e^-_{CB}$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας CB και θετικές σπές ( $h^+_{VB}$ ) στη ζώνη σθένους VB, αντίστοιχα. Τα φωτο-επαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και σπών [ $(e^-_{CB})$  και  $(h^+_{VB})$ ] μπορούν στη συνέχεια να ακολουθήσουν δύο πορείες: είτε να επανασυνδεθούν, μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του νανοκρυστάλλου, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανανοσωματιδίου, όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες [μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο)] και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό), σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Πιο αναλυτικά, η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: Τα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) που έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα  $Ti^{4+}$  στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



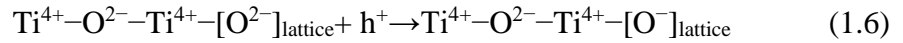
Τα επιφανειακά κατιόντα  $\text{Ti}^{3+}$  αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια  $\text{O}_2$  και προς τον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων ( $\text{O}_2^{-}$ ) σύμφωνα με την αντίδραση:



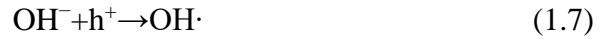
Το  $\text{O}_2^{-}$  έχει μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{O}_2\text{H}\cdot$ ) σύμφωνα με την αντίδραση:



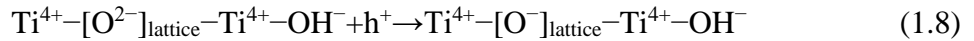
Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές οι οποίες έχουν σχηματιστεί στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε αντιδρώντας με ιόντα οξυγόνου πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση :



είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}^{-}$ ):



Επίσης, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα  $\text{OH}$  σε οξυγόνο πλέγματος κάτω από την επιφάνεια [35][36]:

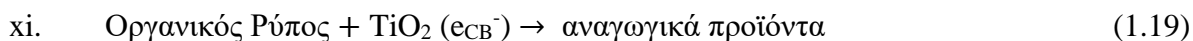
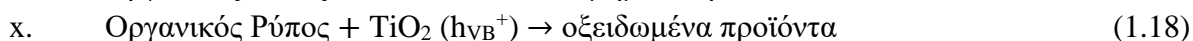
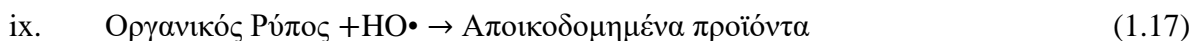


### • Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υγρών ρύπων

Η διαδικασία επεξεργασίας UV-TiO<sub>2</sub> είναι μια έμμεση αλλά αποτελεσματική ετερογενής φωτοκαταλυτική διαδικασία επεξεργασίας, η οποία χρησιμοποιεί ενέργεια από την υπεριώδη ακτινοβολία για να διασπάσει διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες στα λύματα [37]-[40]. Η διεργασία φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ακολουθεί πέντε στάδια όπως αναφέρονται παρακάτω [41][42]: (i) μεταφορά μάζας οργανικών ρύπων από την υγρή φάση στην επιφάνεια TiO<sub>2</sub> (ii) προσρόφηση οργανικών ρύπων στην φωτοενεργή επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> (iii) αντίδραση φωτοκατάλυσης στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> (iv) εκρόφιση των αποικοδομημένων οργανικών ρύπων (ενδιάμεσα / μεταλλικά προϊόντα) από την επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. και (v) μεταφορά μάζας των υποβαθμισμένων ρύπων από την περιοχή διεπαφής στο υγρό διάλυμα. Το βραδύτερο βήμα αντιπροσωπεύει το συνολικό ποσοστό αντιδράσεων που εκτελούνται κατά τη διάρκεια της υποβάθμισης των οργανικών ενώσεων. Τα βήματα μεταφοράς μάζας (i) και (v) είναι πολύ γρήγορα σε σύγκριση με τα στάδια (ii), (iii) και (iv) της αντίδρασης. Επομένως, τα στάδια (i) και (v) δεν επηρεάζουν το συνολικό ποσοστό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων και δεν περιορίζουν το ρυθμό.

Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξειδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Όπως γίνεται όμως αντιληπτό η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων δεν γίνεται άμεσα αλλά αντιθέτως απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια οδηγώντας πολλές φορές σε μη επιθυμητά αποτελέσματα όπως είναι ο τερματισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης και ο σχηματισμός παραπροϊόντων. Ωστόσο, αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει ότι χάρη στην υψηλή δραστηριότητα των ελεύθερων ριζών δύναται η πλήρης οξείδωση των οργανικών ρύπων προς διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και νερό (H<sub>2</sub>O) και των ανόργανων ενώσεων σε αβλαβή ανόργανα προϊόντα όπως HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> κ.α. ανάλογα με την φύση του ρυπαντή. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Όπως ήταν ωστόσο αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ενός ημιαγωγού όπως π.χ. το TiO<sub>2</sub> μπορεί, επίσης, να περιγραφεί με τις επόμενες αντιδράσεις:



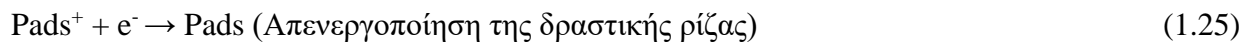
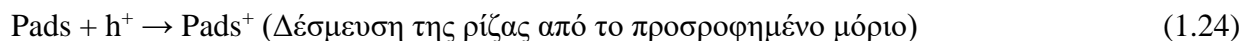
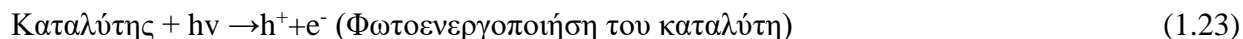
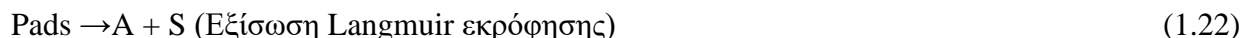
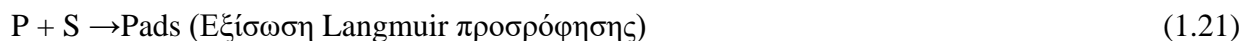
Όταν τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> ακτινοβολούνται με υπεριώδες / ορατό φως, παράγονται φωτοεπαγόμενες οπές (Εξ. (i)). Ως αποτέλεσμα, οι φωτοεπαγόμενες οπές υφίστανται αντίδραση οξειδωσης με OH<sup>-</sup> ή H<sub>2</sub>O και έτσι, παράγουν OH<sup>•</sup> (εξισώσεις (ii) και (iii)). Αυτή η ρίζα OH είναι κυρίως υπεύθυνη για την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων. Όπως φαίνεται στην εξ. (iv) χρησιμοποιείται αποτελεσματικό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) που παγιδεύεται με ηλεκτρόνια, πράγμα που εμποδίζει τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων και των φωτοεπαγόμενων οπών. Οι εξισώσεις (v) - (viii) αντιπροσωπεύουν τις άλλες αντιδράσεις του UV-TiO<sub>2</sub>. Εάν το οξυγόνο είναι περιορισμένο, ο ταχύς ανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων που παράγονται από το φως και οι οπές στο TiO<sub>2</sub> μειώνουν την αποτελεσματικότητα των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

### 1.4.3 Κινητική φωτοκαταλυτικής δράσης

Για την περιγραφή της κινητικής κατά τη φωτοκατάλυση, υπάρχουν δύο επικρατέστερα μοντέλα, αυτά των Eley-Rideal και των Langmuir-Hinshelwood τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια. [43][46]

#### (α) Μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood

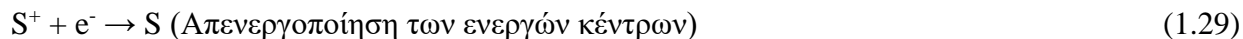
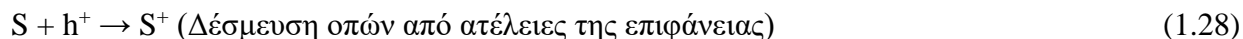
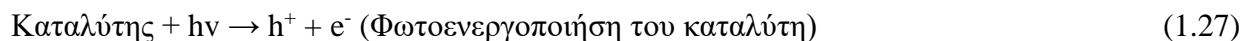
Ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood περιγράφεται από τις αντιδράσεις 1.1-1.6 και περιλαμβάνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων οπών από τα προσροφημένα οργανικά μόρια (Pads) και τη δημιουργία μιας προσροφημένης δραστηκής ρίζας (Pads<sup>+</sup>). Η δραστηκή αυτή ρίζα είτε απενεργοποιείται, κατά την επανασύνδεση της με ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας είτε μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων οδηγεί στο σχηματισμό άλλων προϊόντων επαναφέροντας ταυτόχρονα και την επιφάνεια του καταλύτη στην αρχική της κατάσταση (S).

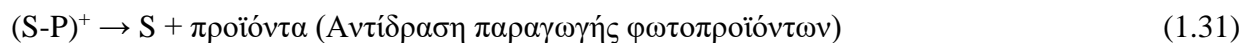


Όπου: P=οργανικά μόρια, Pads=προσροφημένα οργανικά μόρια και S=επιφάνεια του καταλύτη

#### (β) Μηχανισμός Eley-Rideal

Ο μηχανισμός Eley-Rideal περιλαμβάνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών από τις ατέλειες της επιφάνειας του καταλύτη (S) προς σχηματισμό ενεργών επιφανειακών κέντρων (S<sup>+</sup>). Αυτά τα επιφανειακά κέντρα αντιδρούν με τα οργανικά μόρια για να δημιουργήσουν τα είδη (S-P)<sup>+</sup> τα οποία στη συνέχεια διασπώνται περαιτέρω παράγοντας φωτοκαταλυτικά προϊόντα ή επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια και απενεργοποιούνται. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την οξειδωση ενός οργανικού μορίου, σύμφωνα με το μηχανισμό Eley-Rideal δίνονται από τις αντιδράσεις 1.7-1.11:

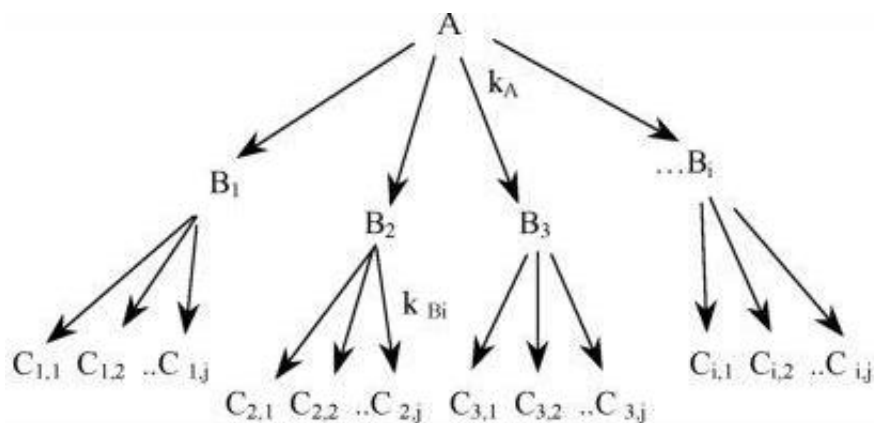




Όπου: P=οργανικά μόρια και S=επιφάνεια του καταλύτη (1.32)

Γενικά, δεν ακολουθείται πάντα ο ίδιος κύριος μηχανισμός διάσπασης των οργανικών ενώσεων και η άμεση ή έμμεση οξείδωση τους εξαρτάται από τις ιδιότητες του καταλύτη και των οργανικών ενώσεων.

Η πολυπλοκότητα που παρουσιάζει η περιγραφή της κινητικής που ακολουθεί μια φωτοκαταλυτική διεργασία είναι απόρροια της αλληλεπίδρασης της ετερογενούς επιφάνειας με το διαλύτη και τα διάφορα υποστρώματα σε διαφορετικό βαθμό και αυξάνεται λόγω της επίδρασης των φωτονίων στη φύση και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του καταλύτη αλλά και στην ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης. Έτσι η παρατηρούμενη κινητική μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας πρέπει να θεωρείται ως φαινόμενη σύμφωνα με το απλουστευμένο μοντέλο των φαινομενικών διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων του **Σχήμα 10**. [47]



**Σχήμα 10:** Πορεία κινητικής των αρχικών σταδίων της φωτοκαταλυτικής δράσης της ένωσης A

Η σταθερά  $k_A$  εκφράζει το άθροισμα των επιμέρους σταθερών ( $\sum k_{A_i} = k_A$ ) των αντιδράσεων μετατροπής της ένωσης A σε  $B_i$  (i είναι ο αριθμός των πιθανών διαθέσιμων κέντρων στην ένωση A, από την οποία σχηματίζονται i ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία συμβολίζονται ως B) ως αποτέλεσμα της προσβολής του από τα παραγόμενα οξειδωτικά είδη. Η σταθερά  $k_B$  χαρακτηρίζει τις διαδοχικές και παράλληλες αντιδράσεις καταστροφής των ενδιάμεσα σχηματιζόμενων προϊόντων. Σύμφωνα με τα παραπάνω ο ρυθμός καταστροφής του A ή ο ρυθμός εμφάνισης των ενδιάμεσων  $B_i$  δίνεται από τις κινητικές εξισώσεις 1.33 και 1.34.

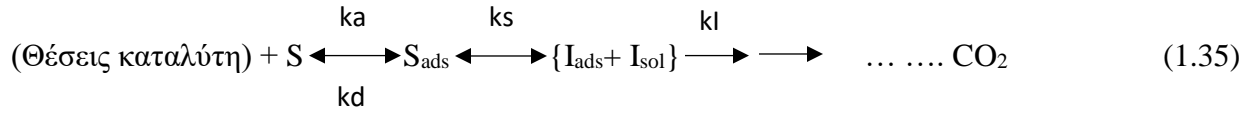
$$[A_{(t)}] = [A_{(0)}] \exp\{-k_A t\} \quad (1.33)$$

$$[B_{i(t)}] = \frac{k_{A_i} [A_0]}{k_B - k_{A_i}} \{ \exp(-k_A t) - \exp(-k_{B_i} t) \} \quad (1.34)$$

Παρόλο που αρκετές οργανικές ουσίες προσροφούνται ελάχιστα στην επιφάνεια του καταλύτη στο σκοτάδι, η παρουσία του φωτός μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη διεργασία της φώτο-προσρόφησης του υποστρώματος στα σωματίδια του καταλύτη και να μεταβάλλει την κινητική



της διάσπασης του. Η προσρόφηση ενός μέρους του οργανικού υποστρώματος (S) στις ενεργές επιφανειακές θέσεις του καταλύτη (Ti<sup>4</sup>-OH) περιγράφεται από την αντίδραση 1.35:



Όπου  $k_a$  και  $k_d$  οι σταθερές προσρόφησης εκρόφησης αντίστοιχα,  $k_s$  το άθροισμα των σταθερών σχηματισμού των διαφόρων ενδιάμεσων στην προσροφημένη φάση ή στο διάλυμα ( $I_{\text{ads}}$  και  $I_{\text{sol}}$  αντίστοιχα) και  $K_i$  το άθροισμα των σταθερών διάσπασης των παραπάνω ενδιάμεσων. Η κινητική της παραπάνω αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση 1.36:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{k_s K_s N_s [S]}{1 + a K_s [S]} \quad (1.36)$$

Όπου  $[S]$  η συγκέντρωση του υποστρώματος,  $a = \frac{(k_s + k_i)}{k_i}$ ,  $K_s = \frac{k_a}{(k_d + k_s)}$  ο συντελεστής φωτοπροσρόφησης για τα διάφορα υποστρώματα, και  $N_s$  ο αριθμός των οξειδωτικών ενεργών θέσεων.

Η παραπάνω εξίσωση έχει ανάλογη μορφή με την εξίσωση 1.37 που περιγράφει την κινητική Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (1.37)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και  $K$  η σταθερά προσρόφησης του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη

Ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών μελετών έχουν αποδείξει ότι η κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης πολυάριθμων οργανικών ρύπων παρουσία TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη και ακτινοβολίας ακολουθεί το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood [44][45]. Όταν η οργανική ένωση έχει σχετικά μικρή συγκέντρωση (συνήθως της τάξης millimole L<sup>-1</sup>),  $K_C \ll 1$  και η ανωτέρω εξίσωση 1.37 μπορεί να απλοποιηθεί στη φαινομενική εξίσωση πρώτης τάξης 1.38:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k_{\text{app}}t \quad \text{ή} \quad C_t = C_0 e^{-k_{\text{app}}t} \quad (1.38)$$

όπου  $k_{\text{app}}$  είναι η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης και μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση  $\ln \frac{C_0}{C}$  συναρτήσεως του χρόνου  $t$ . Σε περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων της οργανικής ένωσης ( $K_C \gg 1$ ), ο ρυθμός αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης.

Η κινητική πρώτης τάξης περιγράφει ικανοποιητικά αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα: (α) μεταξύ ρίζας και οργανικού μορίου που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, (β) μεταξύ ενός οργανικού μορίου που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη και μιας οξειδωτικής ρίζας που βρίσκεται στο διάλυμα, (γ) μεταξύ μιας προσροφημένης ρίζας στην επιφάνεια του καταλύτη και ενός οργανικού μορίου που βρίσκεται στο διάλυμα και (δ) μεταξύ ενός οργανικού μορίου και μιας ρίζας που βρίσκονται στο διάλυμα. Αν και η αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, δεν είναι εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων που να αφορούν το αν η διεργασία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια, στο διάλυμα ή στη διεπιφάνεια. [44][45]

Σε μικρό αριθμό περιπτώσεων η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών μπορεί να περιγραφεί επαρκώς με το μοντέλο Eley-Rideal (ER). Το κινητικό αυτό μοντέλο χρησιμοποιείται για τις αντιδράσεις: (α) που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των προσροφημένων δραστικών ειδών και του υποστρώματος στο διάλυμα και (β) του προσροφημένου υποστρώματος στον καταλύτη και των δραστικών ειδών στο διάλυμα [47]. Η κινητική της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ προσροφημένων δραστικών ειδών (A) και ενός υποστρώματος (B) στο διάλυμα περιγράφεται από την εξίσωση 1.39:

$$r = k\theta_A C_B \quad (1.39)$$

όπου  $\theta_A$  είναι το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη από τα δραστικά είδη. Με αντικατάσταση του  $\theta_A = \frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A}$  σύμφωνα με την ισόθερμη Langmuir η εξίσωση 1.39 μετασχηματίζεται στην εξίσωση 1.40:

$$r = k \frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A} C_B \quad (1.40)$$

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του A και θεωρώντας τη συγκέντρωση σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η εξίσωση 1.40 μετασχηματίζεται στην εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης 1.41 ως προς το υπόστρωμα B:

$$R = kK_1 C_A C_B = k_{ER} C_B \quad (1.41)$$

Όπου  $k_{ER}$  είναι η σταθερά της ταχύτητας μετασχηματισμού του υποστρώματος B

Σε υψηλές συγκεντρώσεις του A,  $K_1 C_A \gg 1$ , η εξίσωση 1.40 μετασχηματίζεται επίσης σε εξίσωση πρώτης τάξης ως προς το υπόστρωμα B.

Όμοια η κινητική της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ του προσροφημένου υποστρώματος (B) στον καταλύτη και των δραστικών ειδών (A) στο διάλυμα σε μικρές συγκεντρώσεις του οργανικού υποστρώματος θα περιγράφεται από μια εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης. [46]

## 1.5 Στρατηγικές για αναβάθμιση φωτοενεργότητας του TiO<sub>2</sub>

Έχουν υιοθετηθεί διάφορες στρατηγικές για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO<sub>2</sub>. Μπορούν να συνοψιστούν είτε ως μορφολογικές τροποποιήσεις, όπως η αύξηση της επιφάνειας και του πορώδους ή ως χημικές τροποποιήσεις, με ενσωμάτωση πρόσθετων συστατικών στη δομή του TiO<sub>2</sub>. Αν και οι φωτοκαταλύτες TiO<sub>2</sub> ενεργού (VLA) ορατού φωτός απαιτούν χημικές τροποποιήσεις, οι οποίες θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα, η συνολική τους απόδοση βελτιώνεται σημαντικά με τον έλεγχο της μορφολογίας των ημιαγωγών.

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO<sub>2</sub> καθώς μπορεί να επιτευχθεί: μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια, αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά την διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών μέσων στα μόρια-στόχους.

Η πιο συχνά συναντώμενη μορφολογία TiO<sub>2</sub> είναι μόνο-διασκορπισμένα νανοσωματίδια όπου η διάμετρος ελέγχεται για να συνεισφέρει στα οφέλη που συνδέονται με τα μικρότερα σωματίδια κρυσταλλίτη [48]. Τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα ζώνης για τη δημιουργία φωτονίων / ριζών OH και έτσι εφαρμόζεται χημική τροποποίηση (doping) για τη μείωση του ενεργειακού χάσματος ζώνης. Η χημική τροποποίηση όχι μόνο μειώνει την ενέργεια χάσματος ζώνης, αλλά μετατοπίζει επίσης τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ενεργό ορατό φως (VLA). Επιπλέον, η εισαγωγή της έννοιας του doping μπορεί να τροποποιήσει και άλλες φυσικές ιδιότητες όπως τη μορφολογία της επιφάνειας, πράγμα που μπορεί να αυξήσει τη φωτοενεργότητα του φωτοκαταλύτη TiO<sub>2</sub>.

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης του TiO<sub>2</sub> είναι ο ανασυνδυασμός του φώτο-παραγόμενου ηλεκτρονίου ( $e_{CB}^-$ ) και της οπής ( $h_{VB}^+$ ). Αυτό το βήμα μειώνει την κβαντική απόδοση και προκαλεί σπατάλη ενέργειας. Ως εκ τούτου, ο ανασυνδυασμός της διαδικασίας  $e^-h^+$  μπορεί να ανασταλεί χρησιμοποιώντας την αποτελεσματική φωτοκατάλυση. Αναφέρεται ότι η προσθήκη πρόσθετων ουσιών, μετάλλων ή αμετάλλων, μπορεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα ανασυνδυασμού μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών αυξάνοντας το διαχωρισμό των φορτίων. Τα πλεονεκτήματα του doping για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση είναι: (i) η αυξημένη φωτοενεργότητα και επομένως η πλήρης αποικοδόμηση σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (ii) η επαναχρησιμοποίηση του φωτοκαταλύτη (iii) μικρότερη απαιτούμενη ποσότητα φωτοκαταλύτη (iv) η λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια [49]. Ως εκ τούτου, η φωτοκαταλυτική δράση του TiO<sub>2</sub> μπορεί να αυξηθεί με doping ή co-doping διαφορετικών μετάλλων και μη-μετάλλων με νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> για την επεξεργασία λυμάτων.

## 1.6 Χημική τροποποίηση τιτανίας για ενεργότητα στο ορατό φως

### 1.6.1 Εισαγωγή ιόντων μετάλλων και αμετάλλων

Το TiO<sub>2</sub> έχει εξαιρετική φωτοκαταλυτική δράση, είναι μη τοξικό, έχει σταθερότητα στον χρόνο και το κόστος παραγωγής του είναι αρκετά φθηνό όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω. Ωστόσο,

υπάρχουν δύο μειονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας βασισμένη στη χρήση  $\text{TiO}_2$ . Από τη μία πλευρά, το καθαρό  $\text{TiO}_2$  (ενεργειακό χάσμα: 3,2 eV σε μορφή ανατάσης και 3,0 eV σε μορφή ρουτιλίου) απορροφά μόνο υπεριώδεις (UV) φως με αποτελεσματικό τρόπο, από την άλλη καθιστά έτσι τις εφαρμογές με ηλιακή ενέργεια μη ανταγωνιστικές σε άλλες διεργασίες. Επιπλέον, εάν οι φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται ως αιωρούμενα αδρανή νανοσωματίδια μέσα στο υγρό μέσο αντίδρασης, μπορούν να καταστρέψουν τις αντλίες ανακύκλωσης και μετά την επεξεργασία απαιτείται διαδικασία διαχωρισμού για την αφαίρεση του φωτοκαταλύτη.[50]

Για την επίλυση των προβλημάτων που σχετίζονται με τη χαμηλή απόδοση του  $\text{TiO}_2$  υπό ορατό φως, η μέθοδος doping είναι μια πολύ ελπιδοφόρα προσέγγιση για την αύξηση της φασματικής απόδοσης του  $\text{TiO}_2$  στην ορατή περιοχή [51][52]. Διάφορες προσμίξεις κατιόντος μετάλλου μεταπτώσεως έχουν μελετηθεί εκτεταμένα. Ωστόσο, το μειονέκτημα των κατιονικών προσμίξεων είναι ότι μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία κέντρων ανασυνδυασμού για φωτοπαραγόμενους φορείς φορτίου μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Πρόσφατα, διάφορες ανιονικές μη μεταλλικές προσμίξεις όπως, B, C, N, S και F έχουν χρησιμοποιηθεί για την επέκταση της φάσματος από το UV στην περιοχή του ορατού φωτός [52]-[54]. Ο εμπλουτισμός, δηλαδή, του  $\text{TiO}_2$  με N, S, C και F (αμέταλλα) φαίνεται πως τροποποιεί τις οπτικές ιδιότητες αλλά και την αγωγιμότητα του ημιαγωγού, διότι δημιουργούνται νέες επιφανειακές ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή ζώνη σθένους του ημιαγωγού.

Το  $\text{TiO}_2$  έχει περιορισμένες εφαρμογές υπό ακτινοβολία ορατού φωτός λόγω της χαμηλής ικανότητάς του να απορροφά το φως και της χαμηλής απόδοσης διαχωρισμού φορτίου υπό κανονικές συνθήκες αντίδρασης. Ως εκ τούτου, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τη βελτίωση της απορρόφησης φωτός του  $\text{TiO}_2$  για αποτελεσματική εκμετάλλευση όλου του φάσματος της ηλιακής ενέργειας. Για το σκοπό αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι για την επέκταση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του  $\text{TiO}_2$  προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (ορατό φως), όπως ευαισθητοποίηση με οργανικές χρωστικές ουσίες, όπου η βαφή δρα ως φωτοευαισθητοποιητής και ευνοεί την έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , οδηγώντας σε καλύτερες ιδιότητες απορρόφησης του φωτός. Μια άλλη μεθοδολογία είναι το doping με μεταβατικά μέταλλα, το οποίο εισάγει μια νέα ζώνη στο αρχικό διάκενο ζώνης  $\text{TiO}_2$  ή τροποποιεί τη ζώνη αγωγιμότητας (CB) ή σθένους (VB) του  $\text{TiO}_2$  για να ενισχύσει τις ιδιότητες απορρόφησης του φωτός. Εκτός από τις προαναφερθείσες τεχνικές, μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία είναι η εναπόθεση ιόντων ευγενούς μετάλλου (Ag, Au, κ.λπ.) στην επιφάνεια  $\text{TiO}_2$ , όπου το ευγενές μέταλλο χρησιμοποιείται ως ελαφρύς συλλέκτης που βοηθά στη βελτίωση της απορρόφησης φωτός στην ορατή περιοχή. Από την άλλη πλευρά, τα κύρια μειονεκτήματα της τελευταίας τεχνικής είναι το υψηλό κόστος της ρύθμισης της αντίδρασης και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τα ευγενή μέταλλα, όπως το ασήμι ή ο χρυσός, είναι τοξικά και αρκετά ακριβά, γεγονός που δημιουργεί κίνδυνο για την υγεία και αυξάνει το κόστος, αντίστοιχα.

Μεταξύ όλων των επιλογών, το τροποποιημένο με άζωτο (N-doped) - $\text{TiO}_2$  φαίνεται να είναι ο πιο ελπιδοφόρος φωτοκαταλύτης, ενεργός υπό ακτινοβολία ορατού φωτός [54]. Επιπλέον, προκειμένου να αποφευχθούν ακριβές διαδικασίες διαχωρισμού σωματιδίων μετά την

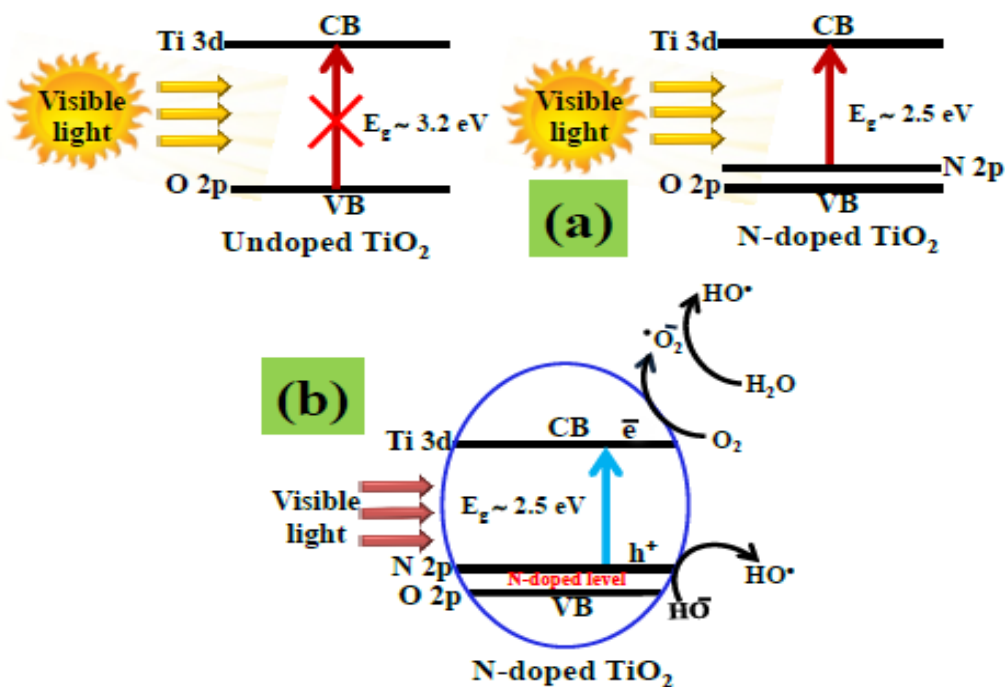
επεξεργασία, η ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη πάνω σε κατάλληλα υποστηρίγματα θα μπορούσε να είναι μια αποτελεσματική λύση.

### 1.6.2 Τροποποίηση με άζωτο

Το υπεριώδες φως αποτελεί μόνο το 4-5% του ηλιακού φάσματος, ενώ περίπου το 40% των ηλιακών φωτονίων βρίσκονται στην ορατή περιοχή. Ένα σημαντικό μειονέκτημα του καθαρού  $\text{TiO}_2$  όπως έχει προαναφερθεί είναι το μεγάλο κενό ζώνης. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο μετά από ακτινοβολία με φωτόνια φωτός στην περιοχή UV ( $\lambda \leq 387 \text{ nm}$  για ανατάση), περιορίζοντας την πρακτική του αποτελεσματικότητα για ηλιακές εφαρμογές [55]-[57]. Επομένως, προκειμένου να ενισχυθεί η ηλιακή απόδοση του  $\text{TiO}_2$  υπό ηλιακή ακτινοβολία, είναι απαραίτητο να τροποποιηθεί το νανοϋλικό προκειμένου να διευκολυνθεί η απορρόφηση ορατού φωτός. Το μη μεταλλικό doping του  $\text{TiO}_2$  φαίνεται να υπόσχεται την επίτευξη φωτοκατάλυσης VLA, με το άζωτο να είναι το πιο ελπιδοφόρο πρόσθετο [58][59].

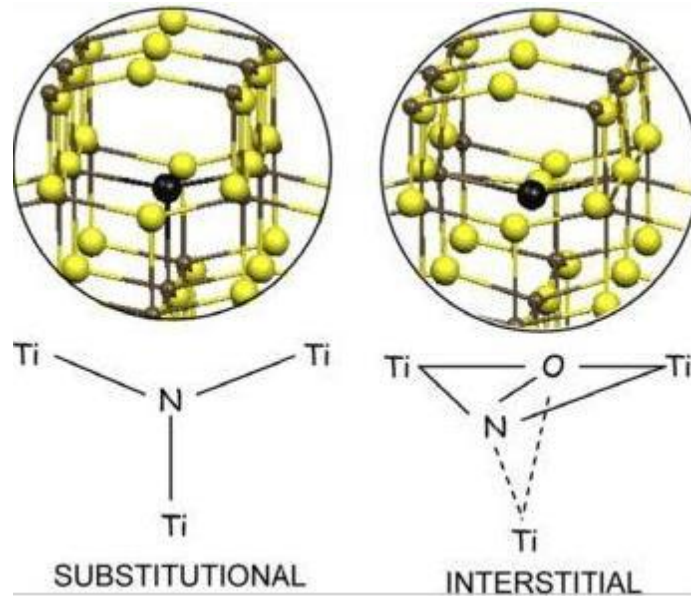
Το άζωτο μπορεί εύκολα να εισαχθεί στη δομή του  $\text{TiO}_2$ , λόγω του συγκρίσιμου ατομικού του μεγέθους με το οξυγόνο, τη μικρή ενέργεια ιοντισμού και την υψηλή σταθερότητα του. Επιπλέον, το doping αζώτου δεν τροποποιεί μόνο την κρυσταλλική δομή του  $\text{TiO}_2$ , αλλά καταστέλλει επίσης τον ρυθμό ανασυνδυασμού των φωτογεννόμενων ηλεκτρονίων και οπών, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση σε σύγκριση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ .

Γενικά, η φωτοκατάλυση βασίζεται στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών κατά την ακτινοβολία με το φως. Το ηλεκτρόνιο μεταναστεύει από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω του μια οπή στη ζώνη σθένους, η οποία συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με προσροφημένα οργανικά είδη και προσροφημένο μοριακό οξυγόνο. Από την άλλη πλευρά, η δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους αντίστοιχα υπό ακτινοβολία ορατού φωτός δεν είναι εφικτή, λόγω του μεγάλου χάσματος ζώνης  $\text{TiO}_2$  ( $\approx 3,2 \text{ eV}$ ). Η ενσωμάτωση του αζώτου στο πλέγμα  $\text{TiO}_2$  οδηγεί στο σχηματισμό μιας νέας ενεργειακής κατάστασης στο μέσο διάκενο, δηλαδή στη ζώνη  $\text{N } 2p$  πάνω από τη ζώνη σθένους  $\text{O } 2p$ , η οποία τελικά μειώνει το χάσμα ζώνης  $\text{TiO}_2$  (σε  $\approx 2,5 \text{ eV}$ ) και μετατοπίζει την οπτική απορρόφηση στην περιοχή ορατού φωτός. Συνεπώς, είναι δυνατόν τα ηλεκτρόνια να μεταναστεύσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας κατά την απορρόφηση ορατού φωτός, πράγμα που οδηγεί στη ενεργότητα ορατού φωτός του N-doped  $\text{TiO}_2$  (**Σχήμα 11α**). Το προτεινόμενο σχηματικό διάγραμμα (**Σχήμα 11β**) αντιπροσωπεύει τη μειωμένη κατάσταση διάκενου ζώνης μετά από αντιδράσεις N doping και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Το σχήμα δείχνει την παραγωγή ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους κάτω από φωτισμό ορατού φωτός. Αυτά τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας συσσωρεύονται στην επιφάνεια του καταλύτη και στη συνέχεια απομακρύνονται από μόρια οξυγόνου που βρίσκονται είτε διαλυμένα στο νερό είτε στην ατμόσφαιρα, για να αποδώσουν στην συνέχεια εξαιρετικά οξειδωτικά είδη, όπως ανιόντα ριζών υπεροξειδίου και ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι εξαιρετικά δραστηρές ρίζες ευθύνονται για την υποβάθμιση των οργανικών ρύπων. Οι οπές που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους απορρίπτονται από τα ιόντα  $\text{OH}$  για να παράγουν εξαιρετικά οξειδωτικά είδη, όπως ρίζες υδροξυλίου ( $\text{HO}$ ), που είναι ιδιαίτερα αντιδραστικά και υπεύθυνα για την αποικοδόμηση και την ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. [60][62]



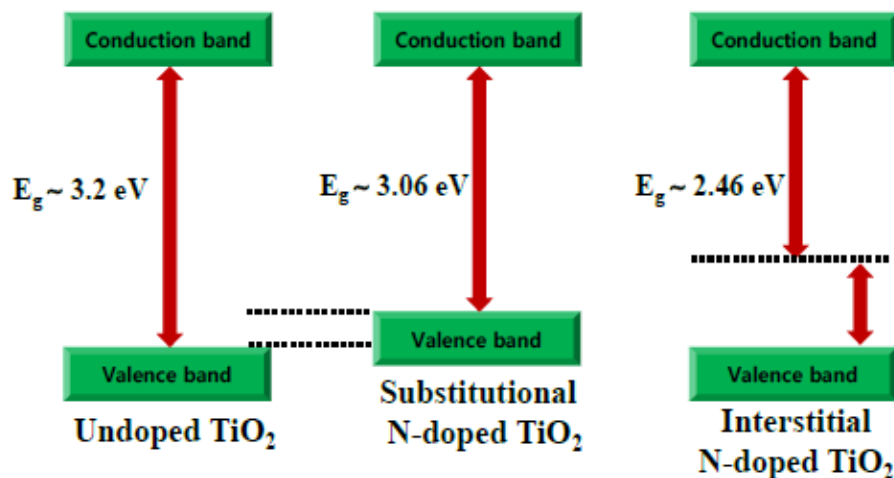
*Σχήμα 11: α) Διαγράμματα ενεργειακού επιπέδου για ανεπεξέργαστο και N-doped TiO<sub>2</sub> και β) πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων με N-doped TiO<sub>2</sub> υπό ακτινοβολήση ορατού φωτός*

Το doping αζώτου επάγει σημαντικές βελτιώσεις στην ικανότητα απορρόφησης και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του TiO<sub>2</sub> στην περιοχή του ορατού φωτός. Παρόλα αυτά, ο τρόπος πρόσμιξης αζώτου στο πλέγμα TiO<sub>2</sub> είναι ασαφής, δηλαδή εάν το doping αζώτου είναι υποκατάστατο (substitutional) ή παραπλεγματικό (interstitial), το οποίο είναι απαραίτητο για την φωτοκαταλυτική του δράση στο ορατό φως. Στο υποκατάστατο doping, το N αντικαθιστά το O του TiO<sub>2</sub> και οδηγεί στην τροποποίηση της επιφανείας μέσω της προσάρτησης του αζώτου στην δομή του TiO<sub>2</sub> υπό διαδραστικές δυνάμεις, όπως οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, οι δυνάμεις Van der Waals, οι δυνάμεις London ή οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη πλευρά, το παραπλεγματικό doping επηρεάζει την δομή πλέγματος του N-doped TiO<sub>2</sub>. Το N εισάγεται παραπλεγματικά ως ατέλεια, χωρίς να παίρνει τη θέση ενός άλλου ατόμου. Ανάλογα με τον τρόπο πρόσμιξης του αζώτου στο πλέγμα TiO<sub>2</sub>, οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων αζώτου με τα άτομα τιτανίου και οξυγόνου του διοξειδίου του τιτανίου διαφοροποιούνται (Σχήμα 12). [61][63]



**Σχήμα 12:** Μερική γεωμετρία και σχηματική σχεδίαση του μοντέλου για (α)υποκατάστατο και (β)παραπλεγματο doping σε μήτρα ανατάση. Το άτομο N αντιπροσωπεύεται από μια μαύρη σφαίρα, τα άτομα O από κίτρινες σφαίρες και τα άτομα Ti από μικρές καφέ σφαίρες

Αναφέρεται σε πολλές έρευνες ότι το υποκατάστατο doping περιλαμβάνει υποκατάσταση οξυγόνου, ενώ το παραπλεγματο doping συνεπάγεται την προσθήκη αζώτου στα πλέγματα του  $\text{TiO}_2$ . Το υποκατάστατο doping μειώνει το κενό της ζώνης ( $\approx 3,06 \text{ eV}$ ) αλλά σε μικρότερο βαθμό από αυτό που επιτυγχάνεται με το παραπλεγματο doping ( $\approx 2,46 \text{ eV}$ ). Η θέση του αζώτου στο  $\text{TiO}_2$  είναι κρίσιμη για τη συμπεριφορά του ως φωτοκαταλύτη, αλλά υπάρχει διαμάχη σχετικά με το ποια θέση είναι η πιο επωφελής. Πολλές αναφορές έδειξαν ότι ένας συνδυασμός τόσο υποκατάστατου όσο και παραπλεγματο doping εμφανίζεται κατά τη διάρκεια ντοπαρίσματος του αζώτου στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ .



**Σχήμα 13:** Σχηματικό διάγραμμα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους καθαρού και ντοπαρισμένου με άζωτο  $\text{TiO}_2$



## 1.7 Λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση

Το ντοπάρισμα του  $\text{TiO}_2$  με διάφορους τύπους μεταβατικών μετάλλων μπορεί να παράγει καταστάσεις ακαθαρσιών μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, γεγονός που προκαλεί μείωση του χάσματος ζώνης και αυξημένη φωτοευαισθησία του  $\text{TiO}_2$ . Οι μέθοδοι παρασκευής επηρεάζουν τη δομή και τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη. Το ντοπάρισμα του  $\text{TiO}_2$  με ιόντα μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική sol-gel προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως είναι η ευελιξία εισαγωγής προσμείξεων σε μεγάλες συγκεντρώσεις, ομοιογένεια και ευκολία επεξεργασίας. Η συγκέντρωση πρόσθετου και η θερμοκρασία πύρωσης επηρεάζουν τη δομή του φωτοκαταλύτη αλλάζοντας το μέγεθος του κρυστάλλου, το μέγεθος των σωματιδίων, την επιφάνεια και το επίπεδο ενεργειακού διάκενου ζώνης [64]. Γενικά, η τεχνική doping είναι μια αποτελεσματική μέθοδος που βελτιώνει τη μορφολογία και τη δραστηριότητα του  $\text{TiO}_2$ . Ωστόσο, διάφοροι παράμετροι μπορεί να επηρεάσουν την αποδοτικότητα αυτής της μεθόδου.

Εκτός από τους παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο doping υπάρχουν και αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Οι ρυθμοί οξειδωσης και η αποτελεσματικότητα του φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από έναν αριθμό λειτουργικών παραμέτρων που διέπουν τη φωτοαποικοδόμηση του οργανικού μορίου, αρκετοί από τους οποίους πρόκειται να εξεταστούν και στην παρούσα εργασία με σκοπό την σύνταξη ενός πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα η φωτοαποικοδόμηση εξαρτάται από ορισμένες βασικές παραμέτρους οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια. [65]

- **Επίδραση της συγκέντρωσης χρωστικής**

Η φωτοκατάλυση εξαρτάται από την προσρόφηση των βαφών την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Στη διεργασία φωτοκατάλυσης, μόνο η ποσότητα βαφής που προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη συμβάλλει και όχι η ποσότητα του όγκου του διαλύματος. Η προσρόφηση της βαφής εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση της βαφής. Η αρχική συγκέντρωση χρωστικής σε δεδομένη φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη. Γενικά, το ποσοστό της αποικοδόμησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης χρωστικής, διατηρώντας παράλληλα μια σταθερή ποσότητα καταλύτη. [66]

Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση το ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση χρωστικής, περισσότερες οργανικές ουσίες απορροφούνται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , ενώ λιγότερος αριθμός φωτονίων είναι διαθέσιμος για να φτάσει στην επιφάνεια του καταλύτη και συνεπώς σχηματίζονται λιγότερα  $\bullet\text{OH}$ , οδηγώντας έτσι σε μικρότερο ποσοστό αποικοδόμησης.

- **Επίδραση της ποσότητας του καταλύτη**

Η αποικοδόμηση της χρωστικής επηρεάζεται από την ποσότητα του φωτοκαταλύτη. Η φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη, η οποία είναι το χαρακτηριστικό της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η αύξηση της ποσότητας καταλύτη αυξάνει πράγματι τον αριθμό των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη προκαλώντας έτσι αύξηση του σχηματισμού του αριθμού των ριζών  $\bullet\text{OH}$  που μπορούν να λάβουν



μέρος στον πραγματικό αποχρωματισμό του διαλύματος βαφής. Πέρα από ένα ορισμένο όριο ποσότητας καταλύτη, το διάλυμα γίνεται θολό και έτσι αποκλείει την ακτινοβολία για να προχωρήσει η αντίδραση και επομένως η ποσοστιαία αποικοδόμηση αρχίζει να μειώνεται. [67]

- **Μέγεθος και δομή του φωτοκαταλύτη**

Η μορφολογία της επιφάνειας, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και το μέγεθος των συσσωματωμάτων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στη διεργασία φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, διότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ των οργανικών ενώσεων και της κάλυψης της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη. Ο αριθμός φωτονίων που χτυπά τον φωτοκαταλύτη ελέγχει τον ρυθμό αντίδρασης ο οποίος υποδηλώνει ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στην απορροφημένη φάση του φωτοκαταλύτη. [68]

- **Επιφάνεια φωτοκαταλύτη**

Η μορφολογία επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  είναι ένας κρίσιμος παράγοντας στη χρήση του ως φωτοκαταλύτη, καθώς όλα τα χημικά συμβάντα λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια, άρα επιχειρείται η διεύρυνσή του, συνήθως με τη χρήση πολύ λεπτών σωματιδίων είτε εναιωρούμενων σε διαλύτες είτε σε πορώδες φιλμ. Τα νανοδομημένα υλικά με μέγεθος κρυσταλλίτη / κόκκου μικρότερο από 20 nm έχουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον κυρίως λόγω του γεγονότος ότι οι φυσικές τους ιδιότητες μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από το αντίστοιχο ογκώδες/ στερεό (bulk). Αυτό έχει επίσης ανοίξει δρόμους για τις εφαρμογές τους ως φωτοκαταλύτες σε πολυάριθμους τομείς. [69]

- **Επίδραση της έντασης του φωτός και του χρόνου ακτινοβολίας**

Τόσο η ένταση φωτός όσο και ο χρόνος ακτινοβολίας επηρεάζουν την αποικοδόμηση της βαφής [70]**Error! Reference source not found.** Έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλές εντάσεις φωτός (0-20 mW / cm<sup>2</sup>), ο ρυθμός θα αυξανόταν γραμμικά με την αύξηση της έντασης του φωτός (πρώτης τάξης), ενώ στις ενδιάμεσες εντάσεις φωτός (25 mW / cm<sup>2</sup>) ο ρυθμός θα εξαρτιόταν από την τετραγωνική ρίζα της έντασης φωτός [71]. Σε υψηλές εντάσεις φωτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την ένταση του φωτός, επειδή σε αντιδράσεις χαμηλής έντασης φωτός που ενέχουν σχηματισμό οπών ηλεκτρονίων κυριαρχούν και ο ανασυνδυασμός οπών ηλεκτρονίων είναι αμελητέος. Από την άλλη πλευρά, όταν η ένταση φωτός αυξάνεται, ο διαχωρισμός ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών ανταγωνίζεται τον ανασυνδυασμό, προκαλώντας έτσι μικρότερη επίδραση στον ρυθμό αντίδρασης.

Ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται με τον χρόνο ακτινοβολίας καθώς ακολουθεί την κινητική ψεύδο-πρώτης τάξεως και επιπροσθέτως μπορεί να συμβεί ανταγωνισμός για αποικοδόμηση μεταξύ του αντιδραστήριου και των ενδιάμεσων προϊόντων. Μετά από κάποιο χρονικό όριο παρατηρείται αργή κινητική αποικοδόμησης των χρωστικών η οποία οφείλεται κυρίως στη δυσκολία αντίδρασης των αλειφατικών με μικρή αλυσίδα ενώσεων με τις ελεύθερες ρίζες OH, όπως επίσης και λόγω της μικρής διάρκειας ζωής του φωτοκαταλύτη που προκαλείτε μέσω της απενεργοποίησης των ενεργών θέσεων του με απόθεση ισχυρών υποπροϊόντων σε αυτόν.

- **Θερμοκρασία αντίδρασης**

Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης γενικά έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη φωτοκαταλυτική δράση, ωστόσο θερμοκρασία αντίδρασης  $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  προάγει τον ανασυνδυασμό των φορέων φορτίου και εμποδίζει την προσρόφηση οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια της τιτανίας [72]. Μία θερμοκρασία αντίδρασης κάτω των  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ευνοεί την προσρόφηση ενώ η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης [73]. Συνεπώς, η θερμοκρασία μεταξύ  $20\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  θεωρείται ως η επιθυμητή θερμοκρασία για αποτελεσματική φώτο-μεταλλοποίηση του οργανικού περιεχομένου [74].

- **Επίδραση του pH**

Η φωτοαποικοδόμηση των βαφών επηρεάζεται από το pH του διαλύματος. Η μεταβολή του pH του διαλύματος αλλάζει το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  και μετατοπίζει τα δυναμικά των καταλυτικών αντιδράσεων. Ως αποτέλεσμα, η προσρόφηση της βαφής στην επιφάνεια μεταβάλλεται προκαλώντας έτσι μια αλλαγή στον ρυθμό αντίδρασης. Υπό όξινες ή αλκαλικές συνθήκες η επιφάνεια της τιτανίας μπορεί να πρωτονιωθεί ή να αποπρωτονιωθεί αντίστοιχα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Έτσι η επιφάνεια του τιτανίου θα παραμείνει θετικά φορτισμένη σε όξινο περιβάλλον και αρνητικά φορτισμένη σε αλκαλικό μέσο. Το διοξείδιο του τιτανίου αναφέρεται ότι έχει υψηλότερη οξειδωτική δραστηριότητα σε χαμηλότερο pH, αλλά η περίσσεια  $\text{H}^+$  μπορεί να μειώσει την ταχύτητα αντίδρασης. Το  $\text{TiO}_2$  συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ Lewis λόγω του θετικού φορτίου της επιφάνειας. Με άλλα λόγια, η ανιονική χρωστική δρα ως ισχυρή βάση Lewis και μπορεί εύκολα να προσροφάται στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό ευνοεί την προσρόφηση της βαφής υπό όξινες συνθήκες, ενώ στις αλκαλικές συνθήκες αυτή η μέθοδος συμπλοκοποίησης δεν ευνοείται προφανώς λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης από ομάδες υδροξυλίου και του μορίου χρωστικής [75]. Η έκταση της προσρόφησης βαφής εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση χρωστικής, τη φύση της χρωστικής, την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και το pH του διαλύματος. Το pH καθορίζει το επιφανειακό φορτίο του φωτοκαταλύτη. Η προσρόφηση της χρωστικής είναι ελάχιστη όταν το pH του διαλύματος βρίσκεται στο ισοηλεκτρικό σημείο (σημείο μηδενικού φορτίου) [76]. Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είναι θετικά φορτισμένη κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο και φέρει αρνητικό φορτίο πάνω από αυτό.

## 1.8 Περιβαλλοντικές εφαρμογές του $\text{TiO}_2$ στο ορατό φως

Η λειψυδρία είναι ένα από τα σημαντικότερα παγκόσμια προβλήματα αυτού του αιώνα. Η εκθετική ανάπτυξη του παγκόσμιου πληθυσμού και η υπερθέρμανση του πλανήτη είναι οι κυριότεροι λόγοι για αυτό το πρόβλημα. Οι συμβατικές επεξεργασίες λυμάτων δεν είναι κατάλληλες για την αποκατάσταση των υδάτων, καθώς η παρουσία χημικών και βιολογικών αναδυόμενων μολυσματικών ουσιών που είναι ανθεκτικές σε αυτές τις μεθοδολογίες μπορεί να

ανιχνευθούν στα λύματα των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων καθώς και στα ποτάμια και τις λίμνες όπου διατίθεται αυτό το επεξεργασμένο νερό [77]. Σε ένα προτεινόμενο σενάριο, το μέλλον της ύδρευσης πρέπει να περάσει στην επαναχρησιμοποίηση του νερού που προέρχεται από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, πρέπει να δοθεί έμφαση στις νέες τεχνολογίες επεξεργασίας που συνεπάγονται χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργικού κόστους για την προσέλκυση ενδιαφερομένων. Η επιστημονική κοινότητα ασχολείται με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για το σκοπό αυτό. Η χρήση του  $TiO_2$  είναι μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική στις μελέτες αυτές, καθώς υπάρχει η δυνατότητα χρήσης του με ακτινοβολία ηλιακού φωτός για την προώθηση της απομάκρυνσης ρύπων από το νερό, γεγονός που θα μείωνε το κόστος επεξεργασίας νερού.

Ένα τρανταχτό παράδειγμα βιομηχανίας η οποία αποβάλλει καθημερινά μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων στο περιβάλλον αποτελεί η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας και συγκεκριμένα οι βαφές. Οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στην οικονομική ανάπτυξη πολλών αναπτυσσόμενων χωρών, μεταξύ των οποίων η Κίνα, το Μπαγκλαντές, το Βιετνάμ, η Ινδία, η Σριλάνκα κλπ. και επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο και στην αύξηση των ακαθάριστων εγχώριων προϊόντων αυτών των χωρών. Αυτές οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν διαφορετικές πρώτες ύλες όπως βαμβάκι, συνθετικές και μάλλινες ίνες και χημικές ουσίες συμπεριλαμβανομένων των βαφών. Περίπου 10.000 διαφορετικές συνθετικές βαφές διατίθενται στην αγορά και η παγκόσμια ετήσια παραγωγή αυτών των βαφών είναι πάνω από 700.000 τόνους. Σχεδόν 200.000 τόνοι συνθετικών βαφών χάνονται στο περιβάλλον εξαιτίας της αναποτελεσματικής διαδικασίας βαφής που χρησιμοποιείται στις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες. Σύμφωνα με την εκτίμηση της Παγκόσμιας Τράπεζας, περίπου 17-20% βιομηχανικά απόβλητα προέρχονται από τη βαφή και τη φινίρισμα [78].

Έτσι, αν και η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας παρέχει σημαντικά οικονομικά οφέλη, αντιμετωπίζει επίσης τις περιβαλλοντικές και κοινωνικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τα τοξικά λύματα που προέρχονται από τις επεξεργασίες της, όπως η αφαίρεση του μεγέθους, το μέγεθος, το πλύσιμο, η λεύκανση, ο μερσερισμός, η βαφή, η εκτύπωση, ή άλλες διαδικασίες. Τα υγρά απόβλητα υφαντουργίας περιέχουν υψηλή βιολογική ζήτηση οξυγόνου (BOD), χημική ζήτηση οξυγόνου (COD), άζωτο, χρώμα, οξύτητα, υψηλά αιωρούμενα στερεά, υψηλά διαλυμένα στερεά, επιφανειοδραστικές ουσίες, βαφές, βαρεά μέταλλα και άλλες διαλυτές ουσίες λόγω της χρήσης διαφόρων τύπων χρωστικών για να χρωματίζουν τα προϊόντα τους. Προκειμένου να ικανοποιηθεί η απαίτηση χρώματος, χρησιμοποιούνται δραστικές και αζωχρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτές και κατά συνέπεια περίπου το 10-20% των χρησιμοποιούμενων χρωμάτων ξεπλένονται με νερό ως εκροές που είναι επικίνδυνες (καρκινογόνες ή μεταλλαξιογόνες) και τοξικές για το περιβάλλον. Αναφέρεται ότι τα παραγόμενα υγρά απόβλητα μπορεί να προκαλέσουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως πονοκέφαλο, ναυτία, ερεθισμό του δέρματος, πρόβλημα των πνευμόνων και συγγενείς δυσπλασίες. Έχει επίσης αντίκτυπο στην ποιότητα των υδάτινων σωμάτων υποδοχής, στο υδάτινο οικοσύστημα και στη βιοποικιλότητα του περιβάλλοντος.

Διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί για τα υγρά απόβλητα κλωστοϋφαντουργιών, συγκεκριμένα φυσική, χημική και βιολογική επεξεργασία. Ωστόσο, όπως

έχει προαναφερθεί και πιο πάνω στην παρούσα εργασία, η φωτοκατάλυση με UV χρησιμοποιώντας  $\text{TiO}_2$  είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους οξειδωσης (AOP) και η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία αποβλήτων βαφών. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η παραγωγή ριζών υδροξυλίου- $\text{OH}\cdot$  από την φωτοκαταλυτική δράση του  $\text{TiO}_2$  και η ικανότητα χρησιμοποίησης της μεθόδου υπό ευρεία περιοχή πειραματικών συνθηκών. Συνήθως, η διαδικασία διεξάγεται υπό συνθήκες περιβάλλοντος, με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο να χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ενώσεων προς διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Ως αποτέλεσμα, η φωτοκαταλυτική διαδικασία που χρησιμοποιεί  $\text{TiO}_2$  λαμβάνει αυξημένη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Επί του παρόντος, η ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης έχει επικεντρωθεί σε ένα ευρύ φάσμα τομέων έρευνας που περιέχουν περιβαλλοντικά και ενεργειακά πεδία.

## Κεφάλαιο 2: Παρασκευή τιτανίας ενεργής στο ορατό φώς

### 2.1 Η μέθοδος σύνθεσης λύματος-πήκτης (sol-gel)

Για την παρασκευή τροποποιημένης ή μη τιτανίας σε μορφή κόνεων ή/και υμενίων εφαρμόζονται ποικίλες διεργασίες όπως η μέθοδος λύματος-πήκτης (sol-gel), η πυρόλυση με ψεκασμό (spray pyrolysis), η ιοντική εμφύτευση (ion implantation), η καθοδική ιοντοβολή (magnetron sputtering), η εναπόθεση ατομικών επιπέδων (atomic layer deposition), η επικάλυψη με περιστροφή και πυρόλυση (spin coating-pyrolysis), η δημιουργία φλόγας πλάσματος με μικροκύματα (microwave plasma-torch), υδροθερμική (hydrothermal) μέθοδο, μηχανοχημική (mechanochemical) μέθοδο κ.α. [79]

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής τιτανίας είναι η μέθοδος λύματος-πήκτης, η οποία εφαρμόστηκε για την παρασκευή του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές στην παρούσα εργασία. Οι βασικές αρχές της μεθόδου περιγράφονται παρακάτω.

Η μέθοδος βασίζεται στη μετατροπή ενός κolloειδούς συστήματος (sol) σε ένα στερεό γνωστό ως πήκτη (gel) [79][80]. Ο όρος «sol-gel» αποδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα ή αλλιώς (sol) μετατρέπεται σε μια άκαμπτη πορώδες μάζα, δηλαδή μια γέλη ή αλλιώς πήκτωμα (gel). Δηλαδή είναι μια διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται μεγάλα ανόργανα πολυμερή. Εφαρμόζεται ευρέως για την σύνθεση νανοδομημένων υλικών. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η καθαρότητα, η στοιχειομετρία, η ομοιογένεια (ή ελεγχόμενη ανομοιογένεια) των παραγόμενων σωματιδίων, καθώς και η δυνατότητα ελέγχου χαρακτηριστικών της δομής σε μικροεπίπεδο όπως το πορώδες και η ειδική επιφάνεια.

- **Πρώτες ύλες**

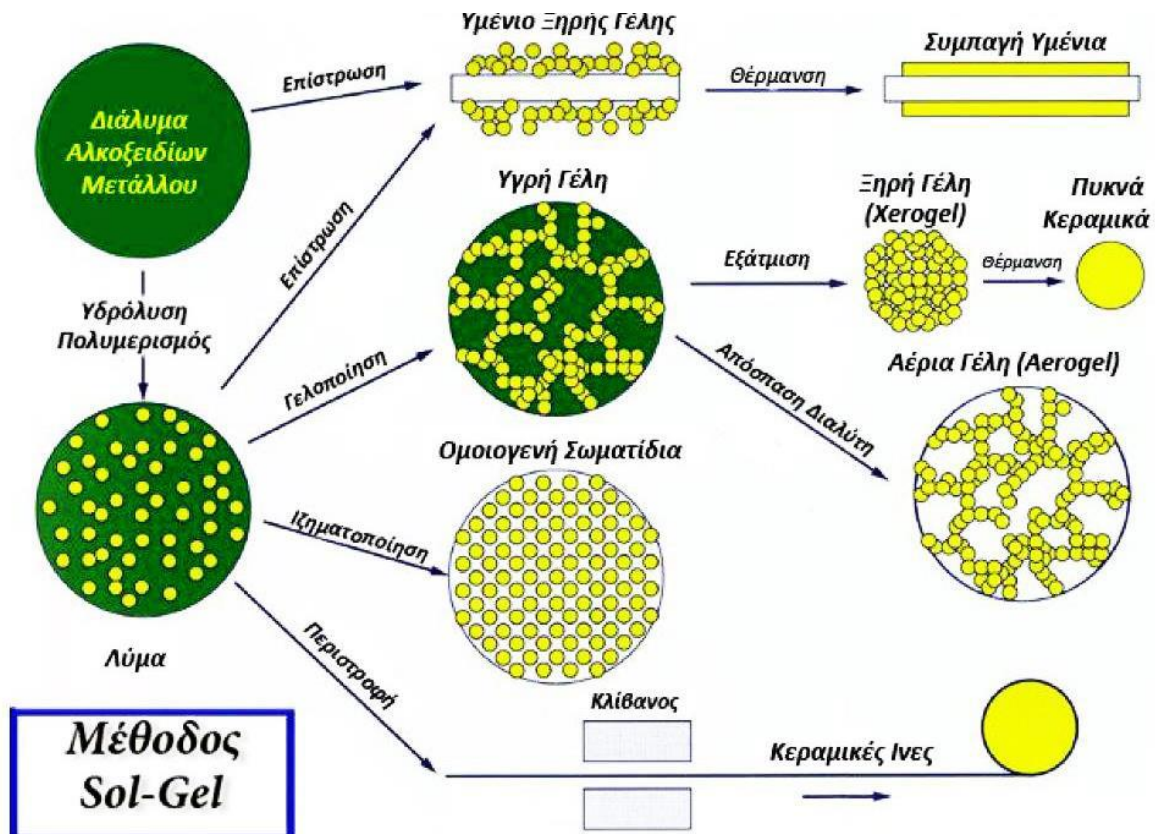
Ως Sols ορίζονται οι διασπορές κolloειδών σωματιδίων, που αποτελούν πρώτες ύλες της διεργασίας. Κolloειδές (colloid) καλείται ένα αιώρημα στο οποίο το μέγεθος της εν διασπορά φάσης είναι τόσο μικρό ( $10^{-3}$  έως  $10^{-7}$  cm) ώστε οι δυνάμεις βαρύτητας να είναι αμελητέες και οι αλληλεπιδράσεις αποτελούνται κυρίως από δυνάμεις μικρής κλίμακας επίδρασης, όπως δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις λόγω των επιφανειακών φορτίων. Στη κolloειδή κατάσταση η διασπαρμένη ουσία μπορεί να είναι είτε αέρια, είτε υγρή, είτε στερεή και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό, αέριο, ή στερεό μέσο διασποράς. Για τη διάκριση των κolloειδών έχει εισαχθεί ο όρος λύμα (sol) προκειμένου να περιγραφεί η διασπορά στερεάς ουσίας σε ρευστό μέσο και ο όρος πήκτη (gel), ο οποίος περιγράφει μια διασπορά σωματιδίων τα οποία έχουν αναπτύξει τέτοια δομή που εμποδίζεται η κίνηση τους.

Τα λύματα διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες, τα αερολύματα (aerosol) και τα υδρολύματα (hydrosol). Ως παραδείγματα κolloειδών, αναφέρονται ο καπνός, ο οποίος αποτελεί αερόλυμα και προέρχεται από τη διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα, το γαλάκτωμα που σχηματίζεται από διασπορά υγρών σε υγρό μέσο και ο αφρός που σχηματίζεται από τη διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό. Στις περιπτώσεις που οι δυνάμεις μεταξύ των κolloειδών σωματιδίων και των

μορίων του διαλύματος είναι ισχυρές, τα σωματίδια του κολλοειδούς είναι δυνατό να προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς, όποτε διογκώνονται και αυξάνουν το ιξώδες του συστήματος. Η σταθερότητα ενός κολλοειδούς συστήματος βασίζεται στο ότι τα διασκορπισμένα σωματίδια στα κολλοειδή συστήματα είναι ομώνυμος φορτισμένα, θετικά ή αρνητικά. Με τον τρόπο αυτόν απωθούνται αμοιβαία και έτσι αποφεύγεται η συσσώρευση τους προς μεγαλύτερα συγκροτήματα. Η εμφάνιση τους εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων. Άλλοτε παρουσιάζονται ως θολά, όπως για παράδειγμα τα αιωρήματα και άλλοτε ως διαυγή, όπως τα διαλύματα.

Για την προετοιμασία ενός κολλοειδούς χρησιμοποιούνται πρόδρομες ενώσεις (precursors) που αποτελούνται από ένα μέταλλο (π.χ. Ti) περιστοιχισμένο από ποικίλους υποκαταστάτες. Για παράδειγμα, οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παρασκευή οξειδίου του τιτανίου περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα όπως  $TiCl_4$  ή και ενώσεις μετάλλων-αλκοολών όπως  $Ti(OC_2H_5)_4$ . Το τελευταίο είναι ένα παράδειγμα αλκοξειδίου. Τα αλκοξειδία είναι οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες στην μέθοδο sol-gel.

Μια συνοπτική παρουσίαση της διεργασίας sol-gel δίδεται στο **Σχήμα 14**. Οι πρόδρομες ενώσεις συμμετέχουν σε σειρά αντιδράσεων υδρόλυσης, πολυσυμπύκνωσης για σχηματισμό κολλοειδούς συστήματος που οδηγεί στη δημιουργία πήκτης, δημιουργία ιών, κατακρήμνιση λεπτόκοκκης σκόνης, ή εναπόθεση λεπτού υμενίου ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής και τη μορφοποίηση που εφαρμόζεται. Περαιτέρω θερμική επεξεργασία της πήκτης επιτρέπει την απομάκρυνση των



Σχήμα 14: Απεικόνιση της μεθόδου sol-gel και τον προϊόντων της

οργανικών και την ανάπτυξη άμορφων και κρυσταλλικών υλικών διαφόρων μορφών, με προσχεδιασμένες ιδιότητες.[79]

- **Υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση**

Τα αλκοξειδία μετάλλων ( στην προκειμένη περίπτωση τιτανίου) χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρώτες ύλες επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Η αντίδραση ονομάζεται υδρόλυση, επειδή ένα ιόν υδροξυλίου συνδέεται με το μεταλλικό άτομο, όπως στην ακόλουθη αντίδραση:



Το R αντιπροσωπεύει το πρωτόνιο ή έναν άλλο υποκαταστάτη και, αν το R είναι αλκύλιο, τότε το ROH είναι αλκοόλη. Η υδρόλυση ολοκληρώνεται ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη:



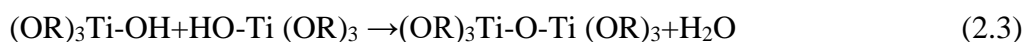
ή σταματάει όταν το μέταλλο έχει υδρολυθεί μερικώς  $\text{Ti(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$

Μια μεγάλη ομάδα αλκοξειδίων (όπως είναι τα τετρααλκόξυ, τα τριαλκόξυ και τα δι-αλκόξυ σιλάνια), υδρολύονται ακόμα και με την έκθεση τους σε υδρατμούς που απορροφούν από το περιβάλλον. Οι παράμετροι από τις οποίες ελέγχεται η υδρόλυση των αλκοξειδίων είναι κυρίως οι εξής:

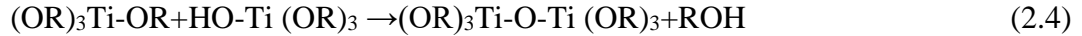
- έλεγχος του προστιθέμενου νερού
- έλεγχος του παραγόμενου νερού
- επιλογή και συγκέντρωση του διαλύτη
- συγκέντρωση και επιλογή των πρόδρομων συστατικών
- παρουσία και επιλογή του καταλύτη

Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας νερού είναι σημαντικός παράγοντας, ώστε να συντελείται η πλήρης υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων του μετάλλου. Η αντίδραση υδρόλυσης με την παρουσία καταλύτη ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Διευκολύνεται με την παρουσία μέσων ομογενοποίησης, όπως αλκοόλη, ακετόνη, κ.ά., ενώ τα οξέα και η αμμωνία αποτελούν τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή των υλικών Sol-Gel. Συγκεκριμένα για την κατάλυση της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται οξικό οξύ, KOH, αμίνες, KF, HF, και τα αλκοξειδία τιτανίου και βαναδίου.

Όταν δύο μερικώς υδρολυμένα μόρια ενώνονται πραγματοποιείται η αντίδραση της συμπύκνωσης:



ή



Με την συμπύκνωση ελευθερώνεται ένα μόριο νερού ή αλκοόλης και η διαδικασία συνεχίζεται σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις οδηγώντας τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο  $TiO_2$ . Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους σωματίδια που περιέχουν οξείδιο του τιτανίου σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία του πολυμερισμού (πολυσυμπύκνωσης). Το «πολυμερές» αναπτύσσεται έτσι σε ένα τεράστιο μόριο (μακρομόριο), το οποίο σχηματίζεται από εκατοντάδες ή χιλιάδες μονάδες (μονομερή ή ολιγομερή) που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν τουλάχιστον δύο δεσμούς.

Το παραγόμενο νερό και η αλκοόλη που προκύπτουν από τις παραπάνω αντιδράσεις παραμένουν στους πόρους του δικτύου. Σε περίσσεια νερού ευνοείται η αντίδραση (2.2). Με ακόλουθη θέρμανση, απομάκρυνση του διαλύτη και του νερού δημιουργείται  $TiO_2$  σε μορφή σκόνης, μονόλιθου, ιών ή υμενίου ανάλογα με την μορφοποίηση που έχει εφαρμοσθεί:



Η έναρξη των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης συντελείται σε διάφορα σημεία του υδατικού διαλύματος του αλκοξειδίου κατά την ανάμειξη. Όταν σε μια περιοχή του διαλύματος δημιουργείται ένας ικανός αριθμός διασυνδεδεμένων δεσμών  $Ti-O-Ti$ , τα συνδεδεμένα άτομα συμπεριφέρονται συντονισμένα σαν ένα σωματίδιο ή μια τρισδιάστατη μοριακή οντότητα. Η διασπορά αυτών των ακόμη ανεξάρτητων σωματιδίων αποτελεί το κολλοειδές. Το μέγεθος των σωματιδίων του κολλοειδούς και ο βαθμός διασύνδεσης (cross-linking) εντός των σωματιδίων (δηλαδή η πυκνότητά τους) εξαρτώνται, εκτός των άλλων, από το pH και τον λόγο R νερού προς αλκοξείδιο.

- Πήξη

Όταν ένα μονομερές μπορεί να σχηματίσει περισσότερους από δύο δεσμούς, δεν υπάρχει όριο στο μέγεθος του μορίου που μπορεί να προκύψει. Όταν το ανάπτυγμα αυτό μεγαλώσει τόσο που αποκτήσει μακροσκοπικές διαστάσεις έτσι ώστε να ξεχωρίζει από το διάλυμα, τότε ονομάζεται πηκτή (gel).

Η διεργασία σχηματισμού των πηκτών ξεκινάει με τη δημιουργία διαφόρων συσσωματώματων τα οποία μεγαλώνουν έως ότου αρχίσουν να συγκρούονται το ένα με το άλλο. Τότε τα συσσωματώματα αυτά συνδέονται. Αυτό πραγματοποιείται κοντά στο σημείο σχηματισμού της πηκτής όπου δημιουργούνται δεσμοί τυχαία ανάμεσα σε γειτονικά συσσωματώματα (πολυμερή ή συνάθροιση σωματιδίων) σχηματίζοντας ένα δίκτυο. Ως σημείο σχηματισμού της πηκτής ορίζεται η στιγμή που ένα μοναδικό συσσωμάτωμα φαίνεται να επεκτείνεται σε όλη τη μάζα του διαλύματος, ενώ ταυτόχρονα συνυπάρχει με μια υγρή φάση.

Όσο προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα διάλυμα της κατηγορίας Sol-Gel, σχηματίζεται ένα πλέγμα στο χώρο με αποτέλεσμα το ιξώδες του διαλύματος συνεχώς να αυξάνει. Οι παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τον χρόνο πήξης (tg) περιλαμβάνουν την αύξηση της



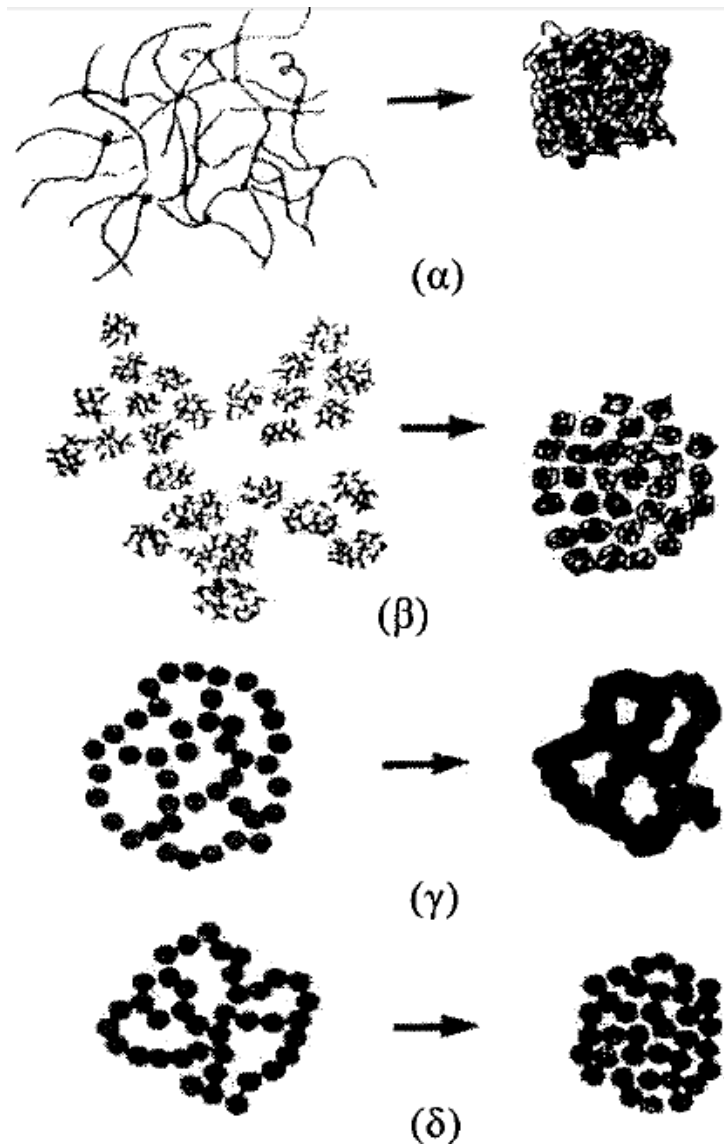
θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού ( $[H_2O]/[Silane]$ ), την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου, την επιλογή του διαλύτη και τέλος την αύξηση του pH.

- **Γήρανση**

Οι πηκτές γηράσκουν με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος γήρανση αναφέρεται στη διαδικασία αλλαγής της δομής και των ιδιοτήτων μετά την πήκτωση. Η γήρανση μπορεί να περιλαμβάνει παραπέρα συμπύκνωση, διάλυση και καθίζηση μονομερών ή ολιγομερών, μετασχηματισμούς φάσεων μέσα στην υγρή ή στερεή φάση. Ακόμη και όταν πια έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής του λύματος σε πηκτή, η δομή και οι ιδιότητες της πηκτής συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να ξεφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking). Ο σχηματισμός των νέων αυτών σταυροδεσμών, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και, κατά συνέπεια, το υλικό συρρικνώνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της συρρίκνωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού όγκου.

- **Ξήρανση**

Η μετατροπή μίας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της υπολειπόμενης υγρής φάσης (αλκοόλη ή νερό), η οποία αποτελείται από υδροξύλια και εναπομείναντα μόρια διαλύτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, λαμβάνει χώρα μια σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από ένα μαλακό σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό το οποίο ονομάζεται «ξηροπηκτή» (xerogel) (**Σχήμα 14**). Η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γίνεται εξαιρετικά αργά, σε χρόνους που ποικίλλουν από ώρες έως μέρες και μήνες έτσι ώστε να αποφευχθεί η ρηγμάτωση και ο θρυμματισμός. Είναι γενικά αποδεικτό ότι η ρηγμάτωση είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων που αναπτύσσονται μέσα στο πορώδες υλικό καθώς το υγρό εξατμίζεται. Οι περισσότερες πηκτές είναι άμορφες, ακόμα και μετά την ξήρανση ενώ αρκετές κρυσταλλώνουν όταν θερμαίνονται. Το στάδιο της ξήρανσης αποτελεί το πιο κρίσιμο σημείο για την παραγωγή γυαλιού μέσω της μεθόδου Sol-Gel. Όπως παρουσιάζεται και στο **Σχήμα 15**, όπου μελετώνται μια σειρά από πηκτές με διαφορετικές συνθήκες παραγωγής, είναι φανερό πως η ρηγμάτωση του τελικού προϊόντος είναι το πιο σύνηθες αποτέλεσμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, καθώς η υγρή φάση εξατμίζεται, αναπτύσσονται δυνάμεις και τάσεις στο πορώδες πλέγμα της πηκτής, οι οποίες είναι ικανές να καταστρέψουν τους σχηματισθέντες δεσμούς.



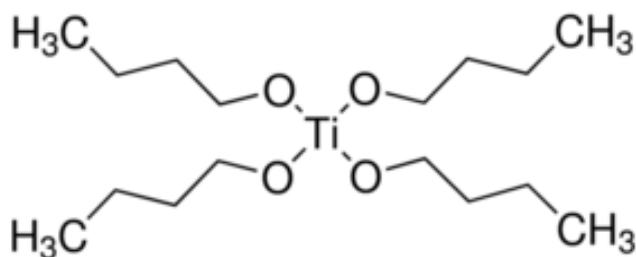
*Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση ζήρασης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) με βασικό καταλύτη, (γ) με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου, (δ) με ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις*

## 2.2 Πειραματική διαδικασία

### 2.2.1 Σύνθεση σκόνης τιτανίας ντοπαρισμένης με άζωτο (N-doped TiO<sub>2</sub>) με την τεχνική sol-gel

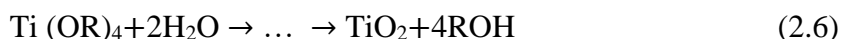
Η μέθοδος sol-gel ή μέθοδος σύνθεσης διαλύματος-πηκτής, είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική αυτή αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσης ημιαγωγικών φωτοκαταλυτών. Με την τεχνική αυτή, μπορούν να παρασκευασθούν νανοδομημένα κεραμικά και νανοςύνθετα υλικά.

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην μέθοδο υδρόλυσης - πολυμερισμού ενός αλκοξειδίου του τιτανίου σε υδατικό περιβάλλον. Στην παρούσα εργασία για την παρασκευή του sol TiO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ένα αλκοξείδιο του τιτανίου, η τετρα-βουτυλο-ορθοτιτάνια (tetra-butyl-orthotitanate / Titanium(IV) butoxide) ως πρόδρομη ένωση (**Σχήμα 16**). Η επιλογή του εν λόγω αντιδραστηρίου γίνεται με απώτερο σκοπό την εξασφάλιση μιας σχετικά εύκολης πορείας παρασκευής του sol, αλλά κυρίως τη διατήρηση της σταθερότητας του τελικού λύματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

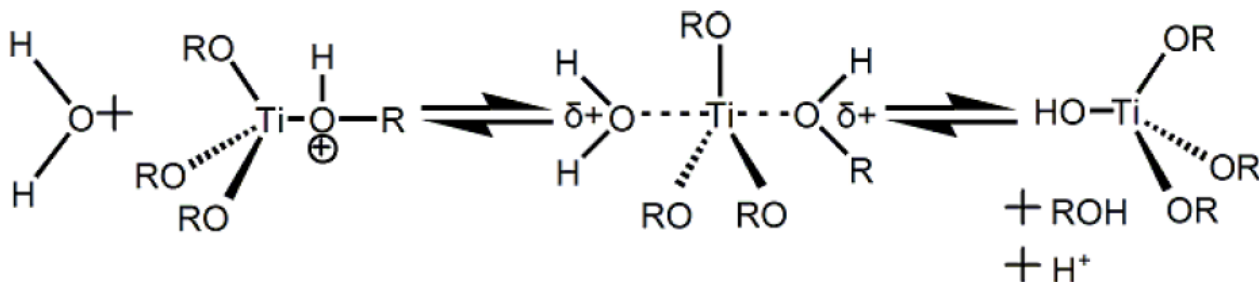


**Σχήμα 16:** Συντακτικός τύπος αλκοξειδίου του τιτανίου,  $Ti(OBu)_4$

Η συνολική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα κατά τον σχηματισμό τιτανίας, είναι (όπου R π.χ. nBu):



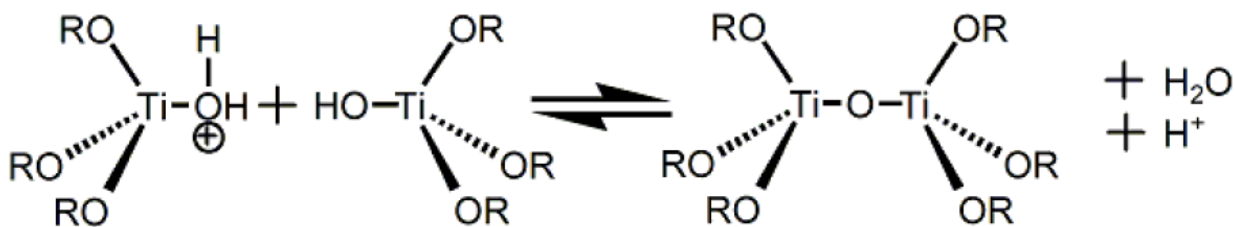
Η αντίδραση αυτή αποτελείται από άλλα επιμέρους στάδια του μηχανισμού, τα οποία είναι και αυτά που καθορίζουν το μέγεθος και την ποιότητα των τελικών νανოსωματιδίων.



**Σχήμα 17:** Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης

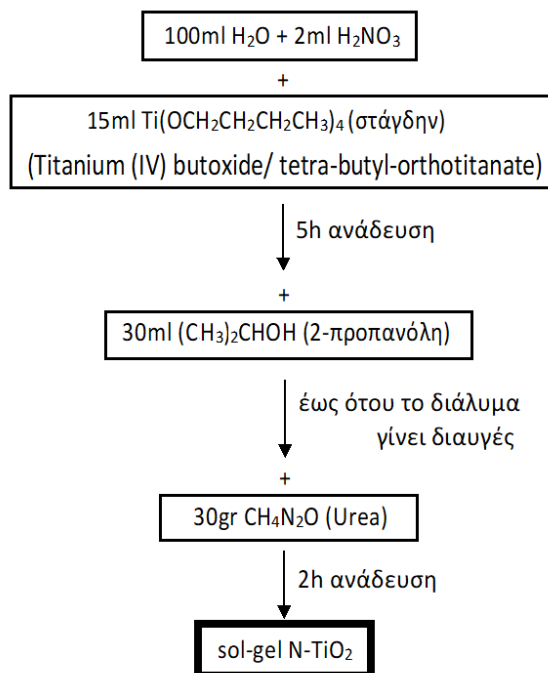
Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον (διάλυμα  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ ), διότι στα περισσότερα διαλύματα με πρόδρομη ένωση αλκοξειδίου του τιτανίου, η επαφή με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του αλκοξειδίου, άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  και τελικά τον σχηματισμό σωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , μεγάλου μεγέθους με ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας. Οπότε, για τη σύνθεση ομογενών διαλυμάτων απαιτείται ο έλεγχος και ο περιορισμός της καταβύθισης  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , κατά συνέπεια με την προσθήκη του αλκοξειδίου σε όξινο διάλυμα πραγματοποιείται έλεγχος της υδρόλυσης του αλκοξειδίου. [80]

Η υδρόλυση ακολουθείται από την αντίδραση συμπύκνωσης δίνοντας ανόργανο πολυμερές (Σχήμα 18). Τα δύο στάδια, βέβαια, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα και ταυτόχρονα. Το ανόργανο προϊόν αποτελεί μια αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων  $\dots\text{-O-Ti-O-Ti-O}\dots$  με ανάπτυξη και στις τρεις διαστάσεις. Ανάλογα με το μέγεθος της αλυσίδας, προκύπτει και το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων και οι ιδιότητές τους



Σχήμα 18: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης συμπύκνωσης (2)

Στο παρακάτω διάγραμμα ροής παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο sol-gel.[80]

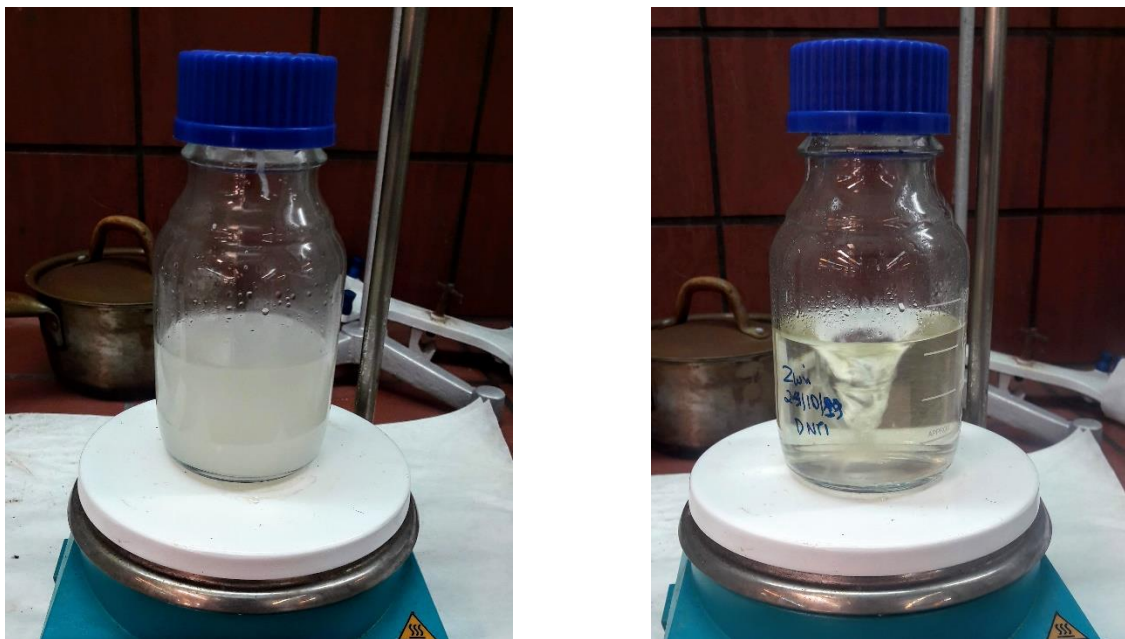


Σχήμα 19: Διάγραμμα ροής παρασκευής νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη μέθοδο sol-gel

Για την παρασκευή του sol-gel τροποποιημένης τιτανίας με ουρία χρησιμοποιούνται μαγνητική ανάδευση, μαγνήτης, ποτήρι ζέσεως των 500 ml, ογκομετρικός κύλινδρος των 10 και 100 ml, σιφώνιο των 5ml με πουάρ, ζυγός ακριβείας, ύαλος ωρολογίου και σπαθίδα.

Αρχικά, τοποθετούνται 100 ml H<sub>2</sub>O σε ένα ποτήρι ζέσεως και αναδεύονται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Έπειτα, τοποθετούνται στο ποτήρι ζέσεως 2 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>, Mr= 63,01, Penta 65%). Το νερό αποτελεί, στην ουσία, τον διαλύτη που θα έχει το τελικό διάλυμα και το οξύ τοποθετείται ώστε να εξασφαλιστεί η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση.

Σε όλα τα παραπάνω προστίθενται στάγδην 15 ml της πρόδρομης ένωσης TBOT (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, Mr=340,32 g/mol, Aldrich 97%) με τη βοήθεια του πουάρ, πάντα υπό ανάδευση. Το διάλυμα που προκύπτει είναι υπόλευκο (Σχήμα 20). Μετά από 5 ώρες ανάδευσης, προστίθενται 30 ml προπανόλη-2 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O Mr=60,10 g/mol, Sigma Aldrich, 99,8%) μέχρι που παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος. Το παραγόμενο αυτό διάλυμα αποτελεί ένα sol-gel τιτανίας που μπορεί να αποθηκευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για πολλούς μήνες. Για τη χημική τροποποίησή του όμως, ώστε να λειτουργεί στο ορατό φως, προστίθενται αμέταλλα (N). Συγκεκριμένα, ζυγίζεται ποσότητα 30 gr ουρίας (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, Mr=60,06 g/mol, Sigma Aldrich, 99%) στο ζυγό ακριβείας χρησιμοποιώντας τον ύαλο ωρολογίου και τη σπαθίδα και μετά αυτή η ποσότητα μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσεως με το sol-gel τιτανίας (Σχήμα 20).



*Σχήμα 20: Το διάλυμα που προκύπτει πριν (υπόλευκο) και μετά την προσθήκη 2-προπανόλης (διαυγές).*

Αφού παρασκευαστεί το διάλυμα sol-gel N-TiO<sub>2</sub>, τοποθετείται για θέρμανση στους 100°C μέχρι να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης και να παραμείνει μόνο η λευκή σκόνη. Κατόπιν, το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας παρασκευής του φωτοκαταλύτη περιλαμβάνει τη θερμική κατεργασία της σκόνης αρχικά στους 120°C για 2 ώρες και κατόπιν στους 450°C για 4 ώρες με στόχο την

ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής (ανατάσης και ρουτιλίου) της φωτοκαταλυτικής σκόνης. Τέλος, ακολουθεί λειοτρίβηση της σκόνης σε γουδί για την ομοιογένεια της σκόνης νανοσωματιδίων. Η τελική σκόνη που προκύπτει και θα αποτελέσει τον καταλύτη για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές στην παρούσα διπλωματική έχει υποκίτρινο χρώμα και παρουσιάζεται στο **Σχήμα 21**.



*Σχήμα 21: Σκόνη N-doped TiO<sub>2</sub> πριν την λειοτρίβηση*

## Κεφάλαιο 3: Χαρακτηρισμός σκόνης τιτανίας

### 3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται για χαρακτηρισμό της δομής στερεών και προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. 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 περίσσεια ενέργειας, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίων (ακτίνες X).

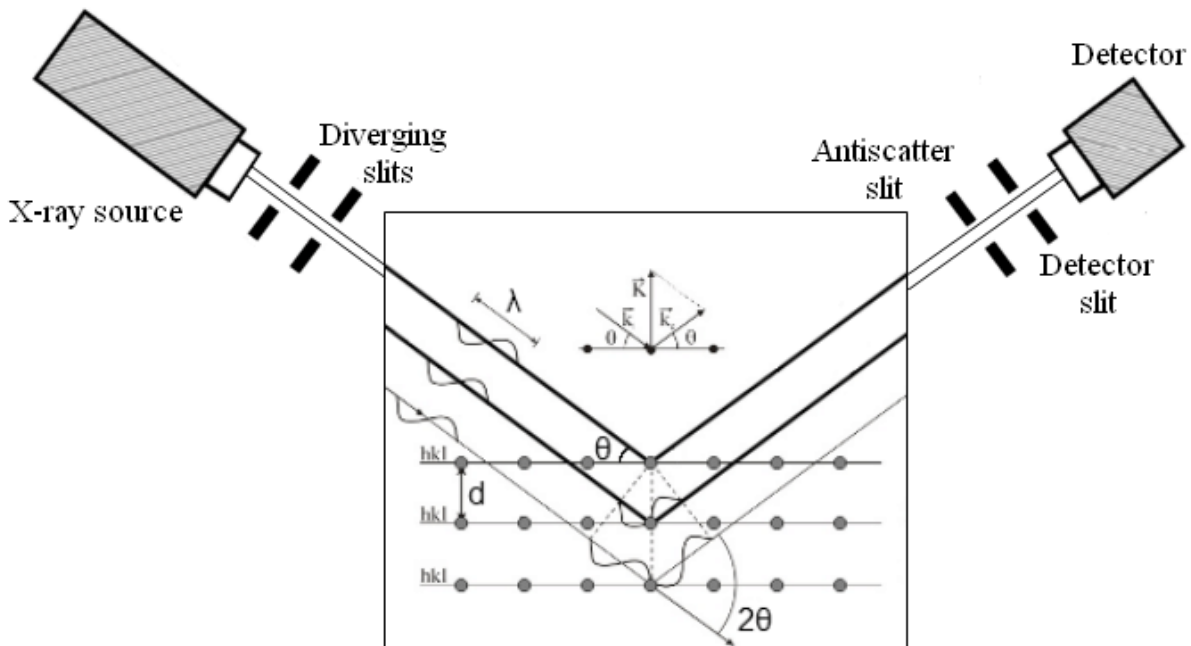
Γενικώς, η μέθοδος βασίζεται στην ελαστική κρούση και ανάκλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από τα άτομα των κρυσταλλικών επιπέδων ενός στερεού. Τα κρυσταλλικά επίπεδα ανακλούν τη δέσμη ακτίνων σύμφωνα με τη σχέση Bragg (Σχήμα 22):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

όπου  $\lambda$ -μήκος κύματος ακτίνων X

$d$ -απόσταση των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων ανάκλασης

$\theta$ -γωνιά πρόσπτωσης ακτίνων X



Σχήμα 22: Πορεία προσπίπτουσας ακτίνας σε ένα σημείο του κρυστάλλου.



Η σχέση του Bragg χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση μια ουσίας μέσω του υπολογισμού των  $d$ , που είναι χαρακτηριστικό για κάθε κρυσταλλικό υλικό θεωρώντας ότι έχουμε πρώτη τάξεως ανάκλαση ( $n=1$ ). Αντιθέτως, από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία  $\theta$  γίνεται η (ημι)-ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Για να συμβάλλουν διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στην πορεία να είναι ακέραια πολλαπλάσια του  $\lambda$ . Επομένως, για σταθερό  $\lambda$  μόνο στο  $\theta$  που ικανοποιεί η σχέση Bragg θα υπάρχει ισχυρή ανάκλαση και ο μόνος περιορισμός είναι  $\lambda \leq 2d$ .

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

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

Από το πλάτος των κορυφών που καταγράφονται στα διαγράμματα είναι δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών του στερεού σύμφωνα με τη σχέση του Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Όπου:  $d$ -μέγεθος κρυσταλλιτών σε Å

$b$ -πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής σε deg

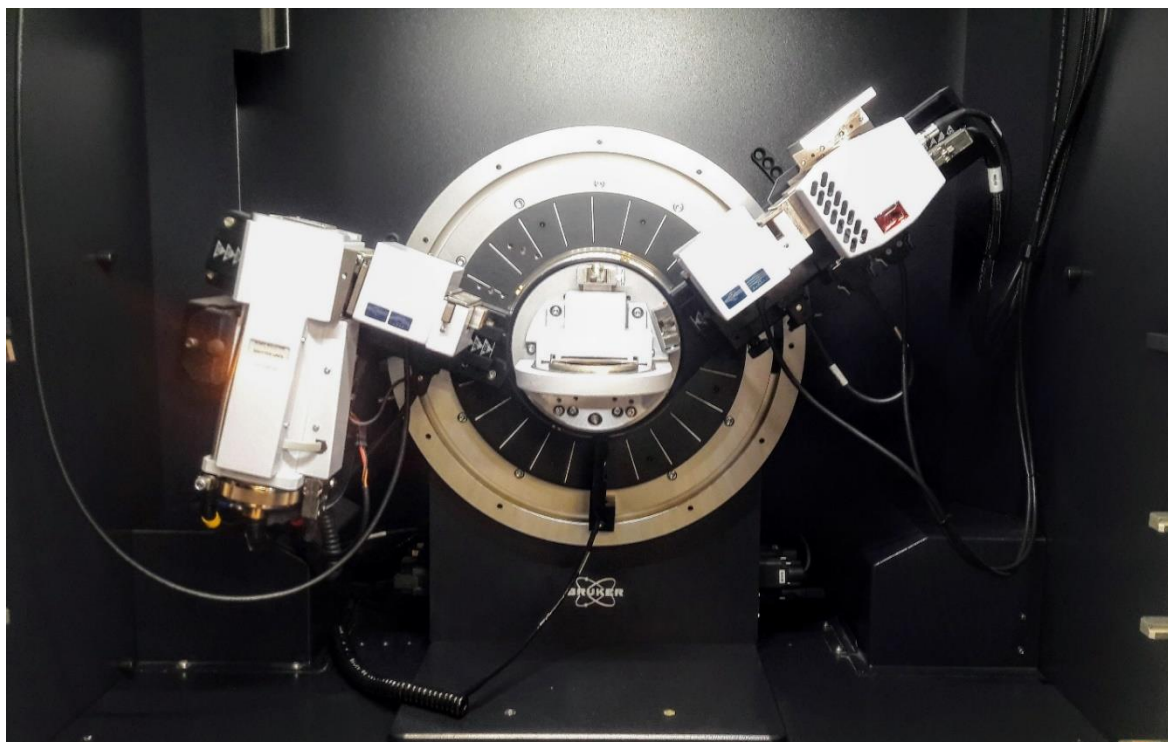
$k$ -σταθερά σχήματος ( $\approx 0,9$ )

$\theta$ -η γωνία του Bragg σε deg

Τα ποσοστά των φάσεων του ανατάση, του ρουτιλίου και του μπρουκίτη (όταν είναι παρόν) στα μικτά συστήματα υπολογίζονται από τις ολοκληρωμένες εντάσεις των κορυφών  $[1\ 0\ 1]$ ,  $[1\ 1\ 0]$  και  $[1\ 2\ 1]$ , αντίστοιχα. [81]-[83]

Για το χαρακτηρισμό της σκόνης N-doped  $\text{TiO}_2$  που συμπεριλαμβάνεται στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή XRD Bruker D8 Advance (**Σχήμα 23**) η οποία βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Η μέτρηση έγινε υπό γωνία  $2\theta$  και εύρος  $20^\circ$  έως  $80^\circ$  με ταχύτητα σάρωσης  $0,01^\circ$  ανά  $0,5$  sec.





*Σχήμα 23: Συσκευή περίθλασης ακτίνων X, Bruker D8 Advance*

### 3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής (επιφάνεια και μορφολογία) μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2  $\mu\text{m}$ . Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φώς, ώστε να εξεταστούν αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά. 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 (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. 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 ενεργά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

1. Πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν στη δέσμη (emission current)
2. Διάμετρο της δέσμης (spot size)
3. Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 24** και περιλαμβάνουν:

1. Φόρτιση (Charging) και συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (για να μη συμβαίνει αυτό, το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)
2. Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
3. Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
4. Θέρμανση του δείγματος



**Σχήμα 24:** Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης-δείγματος

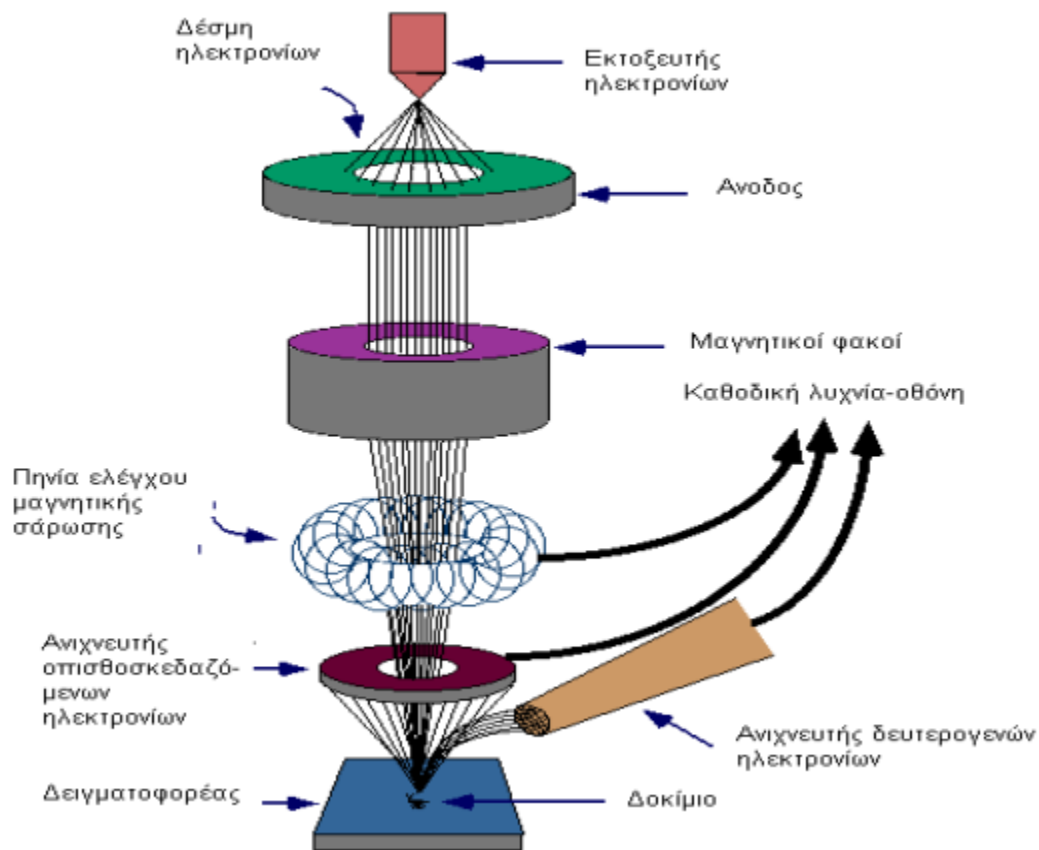
Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού [81]. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνονται στο **Σχήμα 25** και είναι:

1. Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το

διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτίνων X και ηλεκτρονίων.

2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.
4. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του παρασκευάσματος.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



*Σχήμα 25: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου*

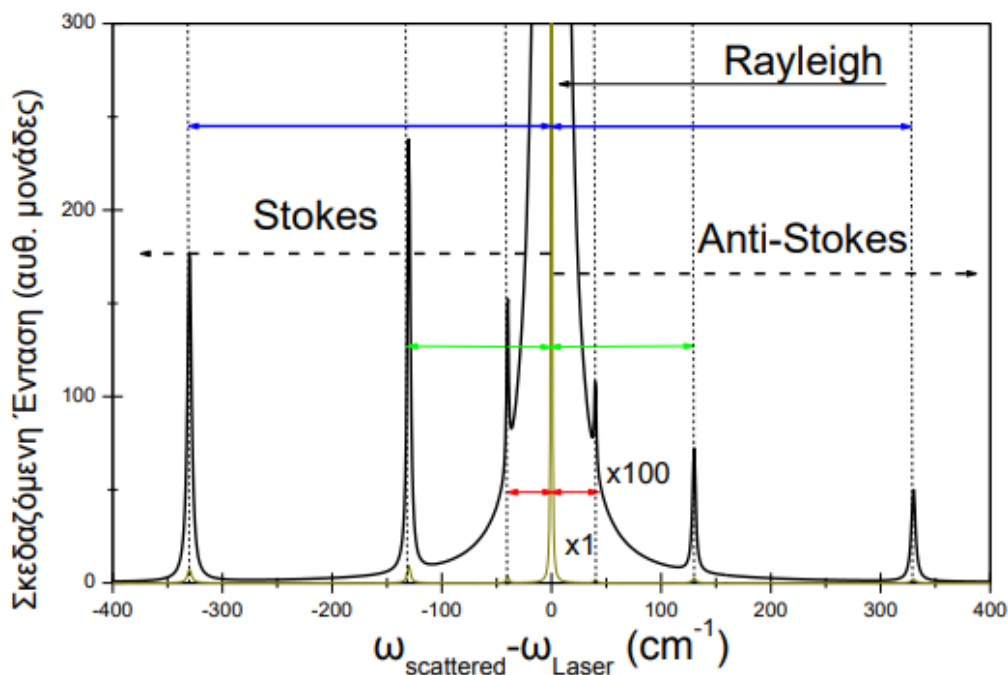
Ο προσδιορισμός των μορφολογικών χαρακτηριστικών μέσω SEM πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SEM JEOL JSM-6390 (**Σχήμα 26**) με υψηλή ανάλυση 3.0 nm (30 kV) και μεγέθυνση από 5x έως 300,000. Ο θάλαμος δειγμάτων JSM-6390 μπορεί να φιλοξενήσει δείγμα διαμέτρου μέχρι 6 ιντσών. Αρχικά, έγινε μελέτη της επιφάνειας των δειγμάτων σε διάφορες μεγεθύνσεις από 100x μέχρι 7,500 και ακολούθως έγινε στοιχειακή ανάλυση σημείων της επιφάνειας του δείγματος.



*Σχήμα 26: Συσκευή ηλεκτρονικής σάρωσης(SEM) τύπου JEOL JSM-6390*

### 3.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Κατά το φαινόμενο Raman, όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδαάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες, δηλαδή, διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας). Ένα φάσμα Raman, στο οποίο καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσει της συχνότητας, έχει τη μορφή που φαίνεται στο **Σχήμα 27**. [84]



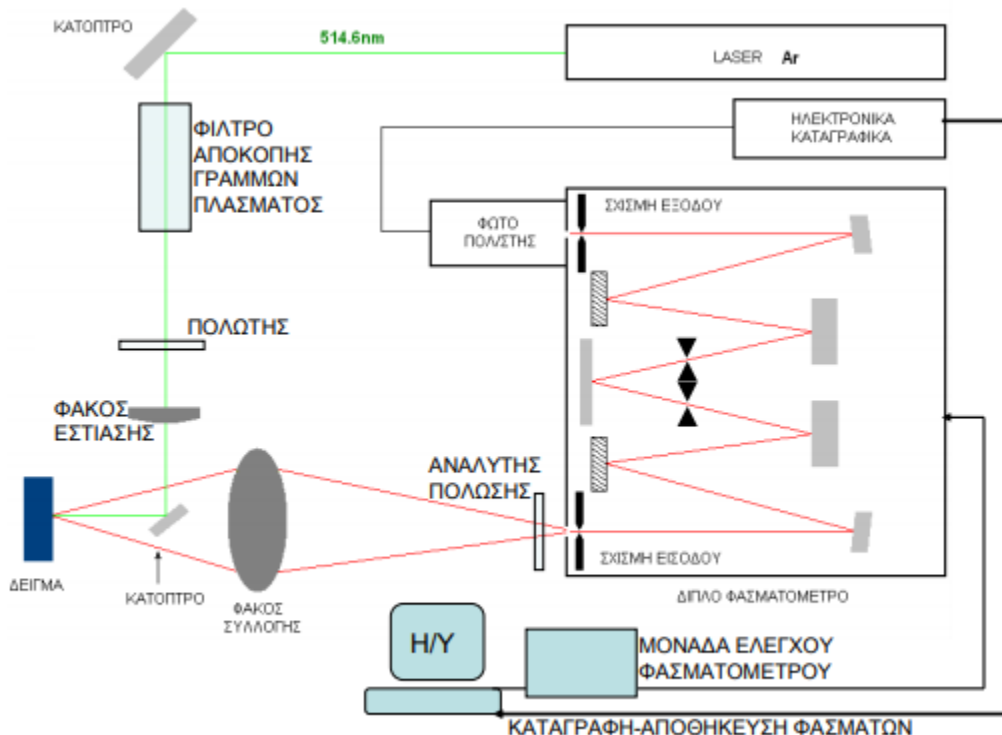
*Σχήμα 27: Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης*

Στο **Σχήμα 27** φαίνεται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh, στη συχνότητα  $\omega_{\text{scattered}} = \omega_{\text{Laser}}$ ) και οι, κατά πολύ ασθενέστερες, πλευρικές ζώνες που εμφανίζονται σε νέες συχνότητες. Όπως φαίνεται από το σχήμα, οι πλευρικές ζώνες εμφανίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις συχνότητας από την διεγείρουσα συχνότητα ( $\omega_{\text{Laser}}$ ), ενώ οι εντάσεις διαφέρουν. Οι ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης χαμηλότερες από την συχνότητα διέγερσης ( $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{Laser}} < 0$ ) ονομάζονται ζώνες Stokes και έχουν εντάσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης υψηλότερες από την συχνότητα διέγερσης ( $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{Laser}} > 0$ ) και ονομάζονται ζώνες Anti-Stokes.

Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Οι διεγέρσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις (π.χ. κίνηση ελεύθερων ηλεκτρονίων, κινήσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές, (π.χ. πλεγματικές ταλαντώσεις – φωνόνια, ταλαντώσεις πλάσματος – πλασμόνια, ταλαντώσεις μαγνητικών ροπών – μαγνόνια). Ανάλογα με τον τρόπο που περιγράφονται οι κινήσεις αυτές και η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέγερσης, έχουμε μία κλασική ή μία κβαντική περιγραφή – ερμηνεία του φαινομένου Raman.

Δύο είναι τα απαραίτητα στοιχεία σε ένα πείραμα σκέδασης Raman, το ένα είναι μία μονοχρωματική πηγή φωτός για την διέγερση του δείγματος, και το δεύτερο ένα μέσο ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη και να προσδιορισθούν τα στοιχεία (συχνότητα, ένταση, εύρος) των ζωνών σκέδασης. Στην πραγματικότητα, μία διάταξη

Raman έχει και αρκετές άλλες συνιστώσες, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 28**, το στοιχείο όμως που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αλματώδη ανάπτυξη της φασματοσκοπίας Raman, είναι η ανάπτυξη των πηγών Laser, αποτελώντας την μοναδική πηγή από άποψη: μονοχρωματικότητας, έντασης, κατευθυντικότητας, και πόλωσης.



*Σχήμα 28: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman*

Η δέσμη του laser διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτορα («ΦΙΛΤΡΟ ΑΠΟΚΟΠΗΣ ΓΡΑΜΜΩΝ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ») ο οποίος αποκόπτει την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του laser. Στη συνέχεια περνά από ένα στοιχείο καθορισμού της πόλωσης του (μπορεί να είναι «ΠΟΛΩΤΗΣ» αλλά μπορεί να είναι και περιστροφέας πόλωσης). Το επόμενο οπτικό στοιχείο είναι ένας φακός εστίασης ο οποίος παραλαμβάνει την, περίπου, παράλληλη δέσμη του laser και την εστιάζει στο εστιακό του επίπεδο. Στις διατάξεις micro-Raman, ο φακός εστίασης είναι ο αντικειμενικός φακός ενός μικροσκοπίου, οπότε η τυπική διατομή της εστιασμένης δέσμης είναι της τάξης του 1μm, με αντίστοιχη χωρική διακριτική ικανότητα. Μετά τον φακό, η συγκλίνουσα δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο, με τη βοήθεια ενός μικρού καθρέπτη («ΚΑΤΟΠΤΡΟ»), η θέση του οποίου, σε σχέση με το δοκίμιο και με την κατεύθυνση ανίχνευσης, καθορίζει τη γεωμετρία σκέδασης. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα φακό («ΦΑΚΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ») και οδηγείται στη «ΣΧΙΣΜΗ ΕΙΣΟΔΟΥ» του φασματομέτρου. Στις διατάξεις micro-Raman, που αναφέραμε παραπάνω, ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, που εστιάζει τη δέσμη του laser, αποτελεί ταυτόχρονα και το φακό συλλογής. Σε αυτή την περίπτωση η διαχείριση της δέσμης του laser και της σκεδαζόμενης δέσμης επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων διαχωριστών δέσμης (beam splitters). Πριν από τη σχισμή



εισόδου του φασματομέτρου παρεμβάλλεται ένας δεύτερος πολωτής που λειτουργεί ως «ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ». Με τη συνδυασμένη χρήση του «ΠΟΛΩΤΗ» και του «ΑΝΑΛΥΤΗ ΠΟΛΩΣΗΣ», σε συνδυασμό και με τη συγκεκριμένη, κάθε φορά, γεωμετρία σκέδασης, καθίσταται δυνατή η εφαρμογή κανόνων επιλογής, όπως έχουν περιγραφεί ανωτέρω. Το φασματόμετρο αναλύει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων, τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών.[84]

Για τον χαρακτηρισμό της σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω συσκευή micro-Raman τύπου RENISHAW inVia (Σχήμα 29), η οποία βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν λείζερ με  $\lambda=785\text{nm}$ , χρόνος ανάλυσης 30 s, ισχύς 0.1% και εύρος φακού από 100 έως 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Για επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων έγινε μέτρηση σε 3 διαφορετικά σημεία του υλικού.



Σχήμα 29: Συσκευή microRaman τύπου RENISHAW inVia

### 3.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectroscopy)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της εξασθένησης της δέσμης φωτός αφού διαπεράσει ένα υλικό ή μετά από την ανάκλαση του φωτός από μια επιφάνεια του υλικού. Οι μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να πραγματοποιηθούν για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ή για μια περιοχή όπως η υπεριώδης ή/ και η ορατή (UV-Vis). Η ενέργεια της ακτινοβολίας UV-Vis είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει διέγερση ηλεκτρονίων, δηλαδή μετάβαση από χαμηλότερα σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Το φαινόμενο, που συνοδεύεται από απορρόφηση φωτονίων,

παρατηρείται ως εξασθένιση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετά το πέρασμά της μέσα από το υλικό. Η τεχνική αυτή είναι συμπληρωματική του φθορισμού (fluorescence spectroscopy), όπου καταγράφεται η ενέργεια που απελευθερώνεται από την μετάβαση διεγερμένων ηλεκτρονίων στη αρχική τους θέση.[79]

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

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (3.3)$$

Όπου: A-μετρούμενη απορρόφηση  
 $I_0$ -ένταση του προσπίπτοντος φωτός  
 $I$ -ένταση του φωτός που έχει περάσει από το δείγμα  
 $L$ -οπτική διαδρομή του φωτός μέσα στο δείγμα  
 $c$ -συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά  
 $\epsilon$ -σταθερά μοριακής απορροφητικότητας του διαλύτη

Επιπλέον, η φασματοσκοπία UV-Vis χρησιμοποιείται για μελέτη οπτικών ή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων υμενίων και κόνεων. Τα UV-Vis φάσματα απορρόφησης (Absorption), διέλευσης (Transmittance) ή ανάκλασης (Reflectance) λαμβάνονται με φασματοφωτόμετρο που αποτελείται κυρίως από πηγή φωτός μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα και ανιχνευτή. Ως πηγή ακτινοβολίας με μήκος κύματος μεταξύ 180nm- 900nm χρησιμοποιούνται λάμπες εκκένωσης δευτερίου (Deuterium, D2) και βολφραμίου (Tungsten, W) για την περιοχή του υπεριώδους και ορατού αντίστοιχα. Ο λόγος  $\left( \frac{I}{I_0} \right)$  χαρακτηρίζει την διέλευση (T,%) του φωτός, ενώ η απορρόφηση (A,%) εκτιμάται ως  $-\log = \frac{T\%}{100\%}$ .

Φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης δίνει τη δυνατότητα να λαμβάνονται φάσματα διαχεόμενης ανακλαστικότητας (diffuse reflectance) στην περίπτωση που το φως ανακλάται από το υλικό εξίσου προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης επιτρέπουν τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Με τη χρήση του μοντέλου Kubelka – Munk, γίνεται δυνατή η εύρεση του ενεργειακού χάσματος. Από το μοντέλο υπολογίζεται ο συντελεστής ανάκλασης ενός υμενίου, το οποίο διασκορπίζει αλλά και απορροφά φως. Αποτελεί, κοινώς, ένα μοντέλο «διπλής ροής», καθώς λαμβάνει υπόψη του μονάχα το φως που διαχέεται υπολογίζοντας τον συντελεστή σκέδασης όπως και τον συντελεστή απορρόφησης του υλικού. Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης μετατρέπεται σε ένα ισοδύναμο φάσμα απορρόφησης,  $A_{eq}$ , που είναι ανάλογο στο  $F(R_{\infty}) \cdot (h\nu)$ . Ο όρος  $F(R_{\infty})$  είναι η συνάρτηση Kubelka-Munk και ισούται με: [79][81][83]

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / (2 R_{\infty})$$

Όπου:  $R_{\infty}$ -η μετρούμενη διάχυτη ανάκλαση  
 $h\nu$ -ενέργεια φωτονίου σε eV



Συνήθως, για τη βαθμονόμηση της έντασης η μέτρηση γίνεται αναφορικά με ένα πρότυπο ανάκλασης. Από τον λόγο σήματος ανάμεσα σε ένα άκρως ανακλώμενο πρότυπο και το εν λόγω δείγμα, προκύπτει η μετρούμενη ανάκλαση που ισούται με:

$$R_{\infty} = R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}$$

Το διάκενο ζώνης των παραγόμενων σωματιδίων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα Φασματόμετρο UV-Vis (U-3010, Hitachi, Tokyo, Japan) εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης 50 mm, που επιτρέπει τη χρήση μετρήσεων ανακλαστικότητας.

## Κεφάλαιο 4: Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης

### 4.1 Taguchi Method

Η μέθοδος Taguchi είναι μια στατιστική μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Taguchi και Konishi. Η μέθοδος είναι ευρέως γνωστή ως παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων. Ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός προσδιορίζει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς για ένα δεδομένο σύνολο παραγόντων. Αρχικά αναπτύχθηκε για τη βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων αγαθών (ανάπτυξη διαδικασίας κατασκευής), αργότερα η εφαρμογή της επεκτάθηκε σε πολλούς άλλους τομείς της Μηχανικής, όπως η Βιοτεχνολογία κλπ. Οι επαγγελματίες στατιστικοί αναγνώρισαν τις προσπάθειες της Taguchi ιδιαίτερα στην ανάπτυξη σχεδίων μελέτης διακύμανσης. Η επιτυχία στην επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων οφείλεται σε μια προσεκτική επιλογή των παραμέτρων διεργασίας και τη διάρθρωσή τους σε παράγοντες ελέγχου και θορύβου. Η επιλογή των παραγόντων ελέγχου πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να ακυρώνει την επίδραση των παραγόντων θορύβου. Η μέθοδος Taguchi περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των κατάλληλων παραγόντων ελέγχου για την επίτευξη των βέλτιστων αποτελεσμάτων της διαδικασίας. Ορθογώνιες συστοιχίες (OA) χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των δεδομένων και την πρόβλεψη της ποιότητας των παραγόμενων στοιχείων. Δεδομένου ότι τα περισσότερα βιομηχανικά πειράματα περιλαμβάνουν έναν σημαντικό αριθμό παραγόντων, ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός μπορεί να περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό πειραμάτων.[85]

Οι παράγοντες είναι οι διάφορες μεταβλητές που καθορίζουν τη λειτουργικότητα ή την επίδοση ενός προϊόντος ή συστήματος. Οι παράγοντες είναι:

- Παράμετροι σχεδιασμού που επηρεάζουν την απόδοση.
- Μια είσοδος που μπορεί να ελεγχθεί.
- Περιλαμβάνονται στη μελέτη για τον προσδιορισμό της επιρροής στην πιο επιθυμητή απόδοση.

#### 4.1.1 Σχεδιασμός πειραμάτων

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων θεωρείται ως μία από τις πιο ολοκληρωμένες προσεγγίσεις στην ανάπτυξη προϊόντων / διαδικασιών. Πρόκειται για μια στατιστική προσέγγιση που προσπαθεί να παρέχει μια προγνωστική γνώση μιας πολύπλοκης, πολλαπλών-μεταβλητών διαδικασίας με λίγες δοκιμές. Ακολουθούν οι βασικές προσεγγίσεις για το σχεδιασμό πειραμάτων:

- **Πλήρης σχεδιασμός παραγόντων (Full Factorial Design)**

Ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα είναι ένα πείραμα του οποίου ο σχεδιασμός αποτελείται από δύο ή περισσότερους παράγοντες, καθένα με ένα διακριτό πιθανό επίπεδο και των οποίων οι πειραματικές μονάδες λαμβάνουν όλους τους δυνατούς συνδυασμούς όλων αυτών των επιπέδων σε όλους αυτούς τους παράγοντες. Ένα τέτοιο πείραμα επιτρέπει τη μελέτη της επίδρασης κάθε

παράγοντα στη μεταβλητή απόκρισης, καθώς και των επιδράσεων των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων στη μεταβλητή απόκρισης. Ένας κοινός πειραματικός σχεδιασμός είναι αυτός με όλους τους συντελεστές εισόδου που ορίζονται σε δύο επίπεδα το καθένα. Αν υπάρχουν συντελεστές  $k$  σε 2 επίπεδα, ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός έχει  $2^k$  δοκιμές. Έτσι για 6 παράγοντες σε δύο επίπεδα θα χρειαζόταν 64 δοκιμαστικές δοκιμές.

- **Μέθοδος Taguchi (Taguchi Method)**

Ο Πλήρης Σχεδιασμός Παραγόντων (Full Factorial Design) απαιτεί να διεξαχθεί ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων όπως αναφέρεται παραπάνω. Γίνεται δύσκολο και σύνθετο, αν αυξηθεί ο αριθμός των παραγόντων. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, ο Taguchi πρότεινε μια ειδικά σχεδιασμένη μέθοδο που ονομάζεται χρήση ορθογωνικής συστοιχίας για να μελετηθεί ολόκληρος ο χώρος παραμέτρων με μικρότερο αριθμό πειραμάτων που θα διεξαχθούν. Έτσι, ο Taguchi συνιστά τη χρήση της συνάρτησης απώλειας για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών απόδοσης που αποκλίνουν από την επιθυμητή τιμή-στόχο. Η τιμή αυτής της συνάρτησης απώλειας μετατρέπεται περαιτέρω σε λόγο σήματος (signal) προς θόρυβο (noise), (S / N). Συνήθως, υπάρχουν τρεις κατηγορίες των χαρακτηριστικών απόδοσης για την ανάλυση του λόγου S / N. Είναι: ονομαστικό-το-καλύτερο, μεγαλύτερο-το-καλύτερο και μικρότερο-το-καλύτερο. [86]

Η χρήση του σχεδιασμού παραμέτρων Taguchi ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Προσδιορισμός της κύριας λειτουργίας και των παρενεργειών του.
2. Προσδιορισμός των παραγόντων θορύβου, των συνθηκών δοκιμής και των χαρακτηριστικών ποιότητας.
3. Προσδιορισμός της λειτουργίας αντικειμένων που πρέπει να βελτιστοποιηθούν.
4. Προσδιορισμός των παραγόντων ελέγχου και των επιπέδων τους.
5. Επιλογή κατάλληλης ορθογώνιας συστοιχίας (orthogonal array) και κατασκευή του πίνακα (Matrix).
6. Διεξαγωγή των πειραμάτων βάση του Matrix.
7. Εξέταση των δεδομένων, πρόβλεψη των βέλτιστων επιπέδων συντελεστή ελέγχου και των επιδόσεων του.
8. Πραγματοποίηση πειράματος επαλήθευσης χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες.

### **Προσδιορισμός των παραγόντων ελέγχου και των επιπέδων τους**

Στην παρούσα μελέτη, ένα πειραματικό σχέδιο προτύπου Taguchi με σημειογραφία **L9** επιλέχθηκε για την εξέταση των παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων με χρήση σκόνης διοξειδίου του τιτανίου ντοπαρισμένης με άζωτο (N-TiO<sub>2</sub>), με στόχο τη σύνταξη πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων. Μετά από αρκετές βιβλιογραφικές αναζητήσεις σχετικά με την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων και τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, παρατηρήθηκε ένα μεγάλο κενό αναφορικά με το ποιες οι βέλτιστες συνθήκες που πρέπει να ακολουθούνται σε μια φωτοκατάλυση και γενικότερα μια ασυμφωνία μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Επομένως, χρησιμοποιώντας την μέθοδο Taguchi στην παρούσα εργασία, γίνεται δοκιμή για σύνταξη ενός

πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων που θα αποδεσμεύσει τους διάφορους επιστήμονες από το μπέρδεμα που οδηγούν οι διαφορετικές μελέτες. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών επιλέχθηκαν να ελεγχθούν οι παρακάτω παράγοντες και τα επίπεδά τους (4 μεταβλητές σε 3 επίπεδα), που παρουσιάζονται στον **Πίνακας 3**.

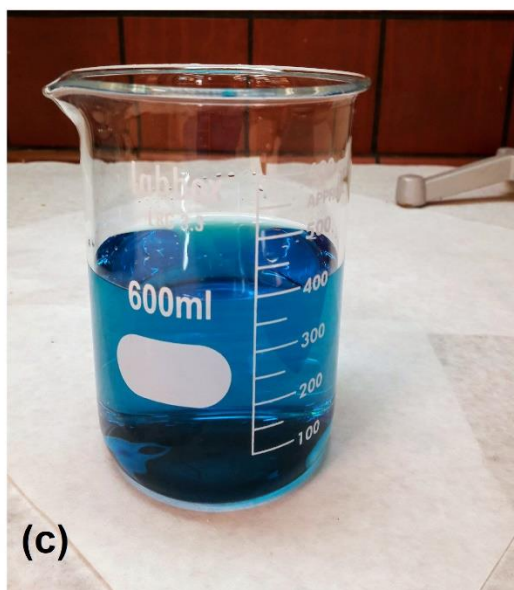
*Πίνακας 3: Παράμετροι φωτοκαταλυτικής δράσης προς εξέταση*

Επίπεδα	Παράγοντες			
	A-Ποσότητα καταλύτη (g/L)	B-Ρύπος	C-Απόσταση(cm)	D-Χρόνοι μέτρησης(min)
<b>1</b>	0,1	Methylene Blue	5	100/10
<b>2</b>	1	Rhodamine B	10	150/30
<b>3</b>	10	Brilliant Green	15	200/20

Η επιλογή των παραπάνω παραμέτρων έγινε μετά από αναζήτηση αρκετών βιβλιογραφιών και μετά από διάφορες δοκιμές που έχουν γίνει στον χώρο της φωτοκατάλυσης κατά την διάρκεια αρκετών χρόνων οι οποίες οδηγούσαν σε διαφορετικά αποτελέσματα [14][65][71][88]. Ως πρωταρχικός παράγοντας που επιλέχθηκε να ελεγχθεί καθώς επηρεάζει την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση είναι ο εργαστηριακός ρύπος που χρησιμοποιείται. Οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν ως ρύπο το Methylene Blue λόγω του ότι είναι πιο φθηνός, εύκολα διαθέσιμος και εργαστηριακά διαχειρίσιμος. Παρ' όλα αυτά θεωρήθηκε αναγκαίο να ελεγχθούν και άλλων ειδών ρύποι όπως η Rhodamine B και το Brilliant Green έτσι ώστε να διαφανεί κατά πόσο αντιστέκονται στην αποικοδόμηση τους και αν βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με το MB το οποίο είναι ευρέως μελετημένο. Η επιλογή της Rhodamine B και του Brilliant Green έγινε μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση, αφού αποδείχθηκε ότι στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές δοκιμές με N-doped TiO<sub>2</sub> υπό ορατό φως, δοκιμάζονται εντός άλλων και αυτοί οι δύο [14][60][88]. Επίσης ένας ακόμη λόγος που ώθησε στην επιλογή των δύο αυτό ρύπων ήταν η άμεση διαθεσιμότητά τους στο εργαστήριο που έγιναν οι μελέτες.

- **Ρύπος**

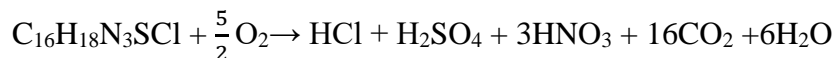
Ο έλεγχος για τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγώγιμου υλικού προϋποθέτει την επιλογή κατάλληλου ρύπου. Οι περισσότεροι ρύποι είναι οργανικές βαφές με πιο γνωστούς το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) και το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange). Η επιλογή του ρύπου επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για συγκεκριμένο καταλύτη. Η επιλογή των συγκεκριμένων αζωχρωμάτων σαν δείκτες φωτοκαταλυτικής απόδοσης έγινε με βάση την ανάγκη ανάπτυξης εύκολης και αποτελεσματικής φωτομετρικής ανίχνευσης του οργανικού υποστρώματος. Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι ρύποι : **Methylene Blue, Rhodamine B και Brilliant Green (Σχήμα 30)**.



*Σχήμα 30: Ρύποι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν (a) Rhodamine B (b) Methylene Blue (c) Brilliant Green*

Όσον αφορά το **Methylene Blue**, είναι ένας ρύπος ο οποίος έχει εκτενώς μελετηθεί στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές και παρουσιάζει εξαιρετική προσρόφηση επάνω στα στερεά. Είναι μία κατιονική χρωστική με μοριακό τύπο  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία το MB μετατρέπεται και σε άλλες, δευτερεύουσες οργανικές ουσίες μέχρι να καταλήξει στην πλήρη μετατροπή του σε  $H_2O$ ,  $CO_2$  και άλλα ανόργανα είδη. Οπτικά παρουσιάζεται αποχρωματισμός του διαλύματος του ρύπου, με ταυτόχρονη μετατόπιση της κορυφής της ζώνης απορρόφησης. Οι μετατοπίσεις της ζώνης απορρόφησης οφείλονται στη N-απομεθυλίωση της διμεθυλαμινομάδας

του MB. Ως εκ τούτου, ενώ τυπικά τα διαλύματα του ρύπου παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 668 και 609nm, αυτό μπορεί να αλλάξει, όπως στην παρούσα μελέτη που ο ρύπος απορροφά στα 664 nm [80][87]. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα για τη χημική του μετατροπή σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα έχει ως εξής:



Η **Rhodamine B** είναι ένας ακόμη ρύπος ο οποίος επιλέγεται ευρέως σε φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Έχει μοριακό τύπο  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , [9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride με μοριακό βάρος 479,02 g/mol. Η Rhodamine B είναι χημική ένωση και βαφή. Συχνά χρησιμοποιείται ως βαφή ιχθυήτη μέσα στο νερό για τον προσδιορισμό της ταχύτητας και της κατεύθυνσης ροής και μεταφοράς. Οι χρωστικές ροδαμίνης φθορίζουν και έτσι μπορούν να ανιχνευθούν εύκολα και οικονομικά με φθορομερή. Οι χρωστικές ροδαμίνης χρησιμοποιούνται επίσης εκτενώς σε εφαρμογές βιοτεχνολογίας όπως μικροσκοπία φθορισμού, κυτταρομετρία ροής, φασματοσκοπία συσχέτισης φθορισμού και ELISA. Η Rhodamine B αναμιγνύεται συχνά με ζιζανιοκτόνα για να δείχθει πού έχουν χρησιμοποιηθεί. Έχει επίσης δοκιμαστεί για χρήση ως βιοδείκτης στα εμβόλια κατά της λύσσας για την άγρια πανίδα, όπως τα ρακούν, για να εντοπιστούν τα ζώα που έχουν φάει ένα δόλωμα εμβολίου.

Το **Brilliant Green(BG)** είναι επίσης γνωστό ως Ethanaminium, N-[4-[[4(diethylamino)phenyl]phenylmethylene] -2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-ethyl-,sulfate και είναι και αυτή μια κατιονική χρωστική. Ο χημικός τύπος είναι  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  και το μοριακό βάρος είναι 482,64 g/mol. Το BG χρησιμοποιείται κυρίως στις σύγχρονες κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες. Χρησιμοποιείται επίσης σε βαφές και βιολογικές εφαρμογές, όπως κηλίδωση παχέος εντέρου, χρώση δέρματος, έγχρωμες ίνες, πίνακες τυπωμένων κυκλωμάτων, μελάνια και επίσης χρησιμοποιείται σε αντισηπτικό παρασκεύασμα το οποίο είναι δραστικό έναντι Gram-θετικών βακτηριδίων. Το BG προκαλεί κάποιο βαθμό αντιδράσεων υπερευαισθησίας, καρκινογένεσης, μικροβίων και ιχθυοτοξικότητας. [88]

- **Ποσότητα καταλύτη**

Η ποσότητα του καταλύτη είναι ένας κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη φωτοκατάλυση. Η φωτοαποικοδόμηση της χρωστικής αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη μέχρι ένα όριο όπου έπειτα το διάλυμα γίνεται θολό και δεν επιτρέπεται η διέλευση του φωτός, άρα η αποικοδόμηση αρχίζει να μειώνεται. Για επαλήθευση αυτών των παρατηρήσεων και για εξαγωγή νέων συμπερασμάτων σχετικά με την ποσότητα του καταλύτη επιλέγεται η μελέτη τριών συγκεντρώσεων 0,1 g/L, 1 g/L και 10 g/L. Οι ποσότητες αυτές επιλέχθηκαν έτσι ώστε να απέχουν αρκετά μεταξύ τους για να διαφανεί κατά πόσο η ποσότητα καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση του ρύπου ή αν από μόνη της η χρωστική και με ελάχιστη ποσότητα καταλύτη π.χ. 0,1 g/L μπορεί να επιφέρει την ίδια αποικοδόμηση με αυτή των 10 g/L, το οποίο είναι και οικονομικά πιο συμφέρον.

- **Χρόνοι μέτρησης**

Όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω, ο χρόνος ακτινοβολίας είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αποικοδόμηση του ρύπου. Ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται με τον χρόνο ακτινοβολίας και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα παρατηρείται αργή κινητική της αποικοδόμησης χρωστικών. Ο χρόνος ακτινοβολίας που επιλέγεται στις διάφορες μελέτες που υπάρχουν βιογραφικά ποικίλει από 30min μέχρι και 24h. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η μελέτη της αποικοδόμησης σε 3 ενδιάμεσους συνολικούς χρόνους 100 min, 150 min και 200 min. Ακόμη πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των κυψελίδων και μέτρηση της απορρόφησης ανά 10 min, 20 min και 30 min έτσι ώστε να εξαχθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για την αποικοδόμηση του ρύπου σε όσο το δυνατό περισσότερα χρονικά διαστήματα.

- **Απόσταση**

Ένας ακόμη παράγοντας που επιλέχθηκε να ελεγχθεί είναι η απόσταση του καταλύτη- κυψελίδων (**Σχήμα 31**) από τις λάμπες στον αντιδραστήρα, δηλαδή από την πηγή φωτός (**Σχήμα 32**). Συγκεκριμένα, με την μελέτη αυτού του παράγοντα πρόκειται να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην αποικοδόμηση του ρύπου. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι ένας παράγοντας ο οποίος δεν έχει ελεγχθεί εκτενώς και δεν υπάρχουν ξεκάθαρα αποτελέσματα σχετικά με το κατά πόσο και πώς επηρεάζει την αποικοδόμηση του ρύπου. Επομένως με την μεταβολή της απόστασης γίνεται μια προσπάθεια για έλεγχο του παράγοντα. Οι αποστάσεις 5 cm, 10 cm και 15 cm επιλέχθηκαν για ευνόητους λόγους έτσι ώστε να είναι δυνατή η διεκπεραίωση των πειραμάτων στον ειδικό αντιδραστήρα που είναι διαθέσιμος στο εργαστήριο και έχει ύψος 30cm. [89]

### **Επιλογή ορθογώνιας συστοιχίας(OA) και κατασκευή πίνακα**

Η καταλληλότερη ορθογώνια συστοιχία για πειραματισμό είναι η συστοιχία L9 όπως φαίνεται στον **Πίνακας 4**. Επομένως, πρέπει να διεξαχθούν συνολικά εννέα πειράματα.

*Πίνακας 4: Ορθογώνια συστοιχία L9*

Experiment No.	Control Factors			
	A	B	C	D
<b>1</b>	1	1	1	1
<b>2</b>	1	2	2	2
<b>3</b>	1	3	3	3
<b>4</b>	2	1	2	3
<b>5</b>	2	2	3	1

<b>6</b>	2	3	1	2
<b>7</b>	3	1	3	2
<b>8</b>	3	2	1	3
<b>9</b>	3	3	2	1

Σύμφωνα με την παραπάνω ΟΑ, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τους παράγοντες και τα επίπεδα τους όπως αναφέρονται στον **Πίνακας 3**. Η πειραματική διάταξη με τις επιλεγμένες τιμές των παραγόντων φαίνεται στον **Πίνακας 5**.

Κάθε ένα από τα παραπάνω 9 πειράματα διεξήχθη 2 φορές (συνολικά 16 πειράματα) για να ληφθούν υπόψη οι αποκλίσεις που μπορεί να προκύψουν λόγω των παραγόντων θορύβου και λόγω επαναληψιμότητας.

*Πίνακας 5: Συνθέσεις και συνθήκες των πειραμάτων με βάση την ορθογωνική συστοιχία L9 (3<sup>4</sup>) στη μέθοδο Taguchi*

<b>Experiment No.</b>	<b>Control Factors</b>			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>1</b>	0,1 g/L	Methylene Blue	5 cm	100 min/10 min
<b>2</b>	0,1 g/L	Rhodamine B	10 cm	150 min/30 min
<b>3</b>	0,1 g/L	Brilliant Green	15 cm	200 min/20 min
<b>4</b>	1 g/L	Methylene Blue	10 cm	200 min/20 min
<b>5</b>	1 g/L	Rhodamine B	15 cm	100 min/10 min
<b>6</b>	1 g/L	Brilliant Green	5 cm	150 min/30 min
<b>7</b>	10 g/L	Methylene Blue	15 cm	150 min/30 min
<b>8</b>	10 g/L	Rhodamine B	5 cm	200 min/20 min
<b>9</b>	10 g/L	Brilliant Green	10 cm	100 min/10 min



## 4.2 Πειραματική διαδικασία

Για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν ειδικά υάλινα δοχεία/κυψελίδες. Η ειδική αυτή κυψελίδα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 31**. Οι κυψελίδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία υψηλότερη από τα 320 nm, καθώς είναι κατασκευασμένες από γυαλί τύπου Pyrex.

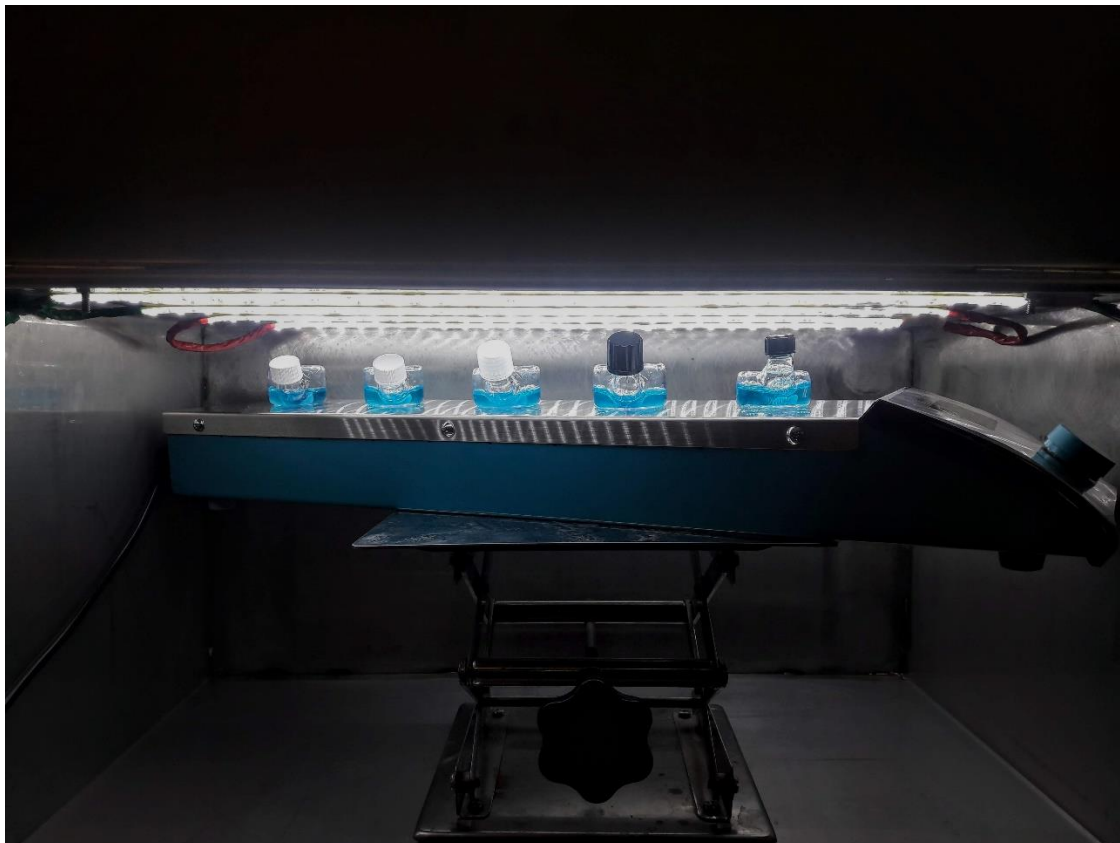


*Σχήμα 31: Κυψελίδα για φωτοκαταλυτικές δοκιμές*

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι ειδικά κατασκευασμένος με διαστάσεις 60 cm πλάτος × 30 cm ύψος × 40 cm βάθος και αποτελείται από λάμπες LED, 2 m συνολικών 240 V ενωμένες σε τροφοδοτικό 60 W, **Σχήμα 32**.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την περαιώση των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν πιο πάνω (**Πίνακας 5**) είναι κοινή για όλες τις σειρές πειραμάτων. Αρχικά γίνεται παρασκευή του ρύπου, περίπου 7mg ρύπου ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και προστίθενται σε 250 ml νερού ώστε να επιτευχθεί αρχική απορρόφηση κοντά στα 0,7 A, η οποία και ελέγχεται σε φωτόμετρο Uv-Vis Hitachi U-2001. Στη συνέχεια ο ρύπος μεταφέρεται σε ειδικό δοχείο οξυγόνωσης και οξυγονώνεται με υπερκάρθορο O<sub>2</sub> για 30 λεπτά στο σκοτάδι. Έπειτα γίνεται η ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας καταλύτη (σκόνη N-TiO<sub>2</sub>) που χρειάζεται για κάθε πείραμα και τοποθετείται στην ειδική κυψελίδα όπου ακολούθως προστίθενται 5ml οξυγονωμένου ρύπου και ένας μικρός μαγνήτης για ανάδευση. Να σημειωθεί ότι ανάλογα με την ώρα που θα διαρκέσει το πείραμα και τους χρόνους μέτρησης ετοιμάζονται διαφορετικές ποσότητες κυψελίδων. Για παράδειγμα για το πείραμα 100/10 min ετοιμάζονται 10 κυψελίδες ενώ για το 150/30 min μόνο 5. Εν συνέχεια, αφού ετοιμαστούν οι κυψελίδες με την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη και ρύπου παραμένουν στο σκοτάδι για 30 λεπτά έως ότου να επιτευχθεί ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης,

και ακολούθως τοποθετούνται στον ειδικό αντιδραστήρα για την φωτοκατάλυση (Σχήμα 32). Με την βοήθεια του ανυψωτήρα που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα γίνεται η ρύθμιση της απόστασης των κυψελίδων από την πηγή φωτός. Όλα τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται υπό συνεχή ανάδευση.



*Σχήμα 32: Ειδικός αντιδραστήρας για φωτοκατάλυση*

Ανάλογα με την διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών και τον χρόνο μέτρησης (100/10min, 150/30min, 200/20min) οι κυψελίδες αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα με σκοπό τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου. Όμως επειδή ο καταλύτης είναι σε μορφή σκόνης επιβάλλεται να προηγηθεί φυγοκέντρωση των δειγμάτων σε φυγόκεντρο NEYA-16 στα 9000 rpm για 10 λεπτά και ακολούθως λαμβάνεται δείγμα με τη βοήθεια πιπέτας ώστε να μετρηθεί η απορρόφηση του ρύπου μέσω του φωτόμετρου Uv-Vis Hitachi U-2001. Ο λόγος της μετρούμενης κάθε φορά απορρόφησης  $A$  προς την αρχική απορρόφηση  $A_0$  του ρύπου αντιστοιχεί στον λόγο συγκεντρώσεων  $C/C_0$ . Οι κυβέτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της απορρόφησης ήταν χαλαζία και έγινε χρήση της ίδιας κυβέτας μετά από καθαρισμό για την εξασφάλιση κοινού σφάλματος στις μετρήσεις.

## Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

### 5.1 Χαρακτηρισμός σκόνης N doped-TiO<sub>2</sub>

#### 5.1.1 Περίθλαση ακτινών X, XRD

Με τη χρήση του XRD, έγινε μελέτη της κρυσταλλικότητας της σκόνης. Για την ταυτοποίηση των κορυφών που προέκυψαν κατά την ανάλυση της σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> από το XRD (Πίνακας 6), έγινε χρήση των πρότυπων γωνιών 2θ που αναμένονται από τον ανατάση και το ρουτίλιο καθώς και οι δείκτες Miller για την απόδοση του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (Πίνακας 7).

Πίνακας 6: Αποτελέσματα XRD σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub>

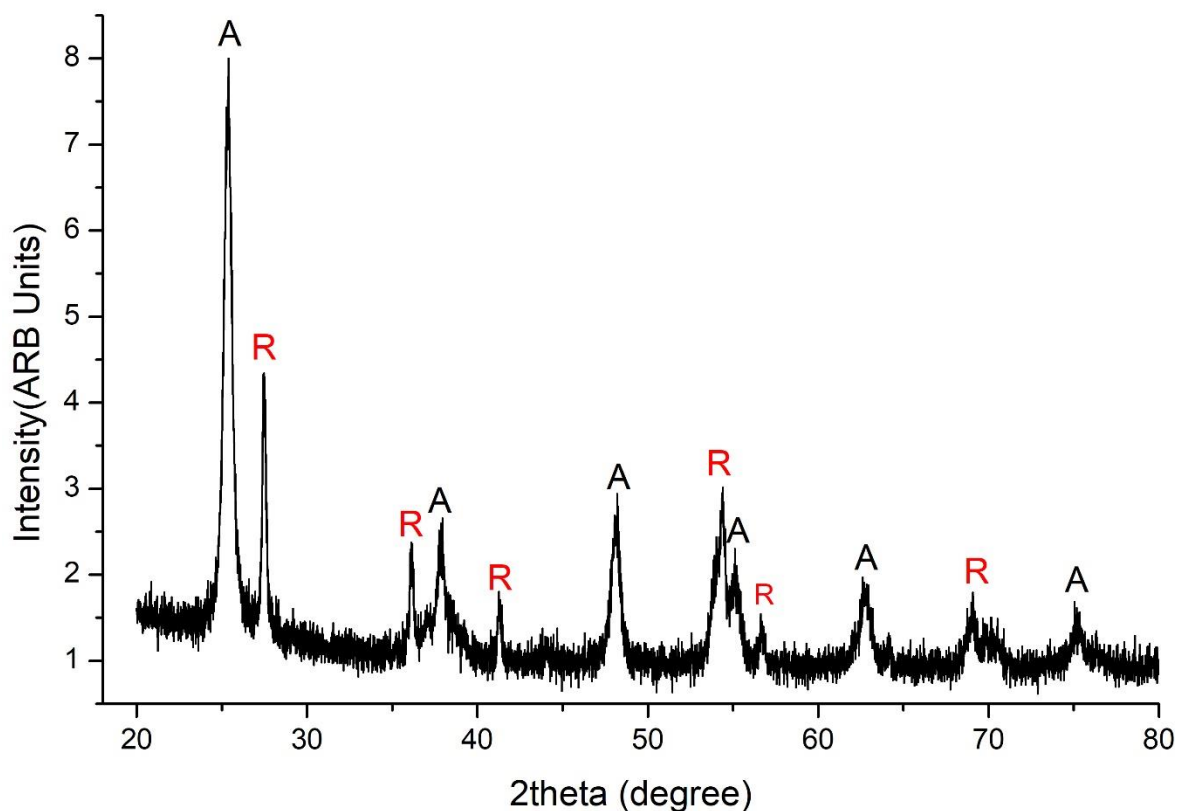
Γωνία 2θ (°)	Σχετική ένταση (%)
25,356	100
27,480	48,9
36,141	21
37,862	17,5
41,305	10,5
48,110	26,4
54,339	30,1
55,098	20,5
56,698	7,7
62,770	13,1
69,051	6,7
75,218	5,6

Πίνακας 7: Πρότυπες γωνίες περίθλασης του TiO<sub>2</sub>

Ανατάσης			Ρουτίλιο		
Γωνία 2θ (°)	Σχετική ένταση (%)	Κρυσταλλικό Επίπεδο	Γωνία 2θ (°)	Σχετική ένταση (%)	Κρυσταλλικό Επίπεδο
25,356	100	1 0 1	27,464	100	1 1 0
37,014	4,9	1 0 3	36,056	41	1 0 1
37,847	15,9	0 0 4	39,188	7	2 0 0
38,644	6,9	1 1 2	41,226	22	1 1 1
48,145	22,1	2 0 0	44,052	9	2 1 0
53,974	13,8	1 0 5	54,337	50	2 1 1
55,186	13,5	2 1 1	56,631	16	2 2 0
62,242	1,9	2 1 3	62,728	8	0 0 2
62,812	8,8	2 0 4	64,030	6	3 1 0
68,879	4,7	1 1 6	68,999	16	3 0 1
70,458	4,4	2 2 0	69,761	7	1 1 2
74,179	0,4	1 0 7	72,352	1	3 1 1
75,203	6,6	2 1 5	76,590	3	2 0 2
76,221	1,8	3 0 1	79,870	1	2 1 2

<b>80,873</b>	0,2	0 0 8	<b>82,352</b>	4	3 2 1
<b>82,357</b>	0,4	3 0 3	<b>84,242</b>	4	4 0 0
<b>82,868</b>	2,8	2 2 4			
<b>83,365</b>	1,2	3 1 2			

Με τη χρήση των παραπάνω πληροφοριών προκύπτει το ακτινοδιάγραμμα της μελετώμενης σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> (Σχήμα 33).



Σχήμα 33: Ακτινοδιάγραμμα XRD σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub>

Μία από τις πληροφορίες που μπορεί να εξαχθεί από το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα είναι η εκτίμηση του μέσου μεγέθους *d* των νανοκρυσταλλιτών (Crystallite Size) του TiO<sub>2</sub>. Ο προσδιορισμός της τιμής αυτής γίνεται με βάση την εξίσωση Scherrer (3.2) η οποία έχει παρουσιαστεί και πιο πάνω στο υποκεφάλαιο 3.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD).

$$d = \frac{0,8 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

όπου *d* είναι το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, 0,89 είναι η σταθερά του Scherrer,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος ακτινών X,  $\theta$  είναι η γωνία περίθλασης, και *b* είναι το FWHM (πλήρες πλάτος-μισό-μέγιστο). Αυτό υπολογίζεται για την κύρια κορυφή του ανατάση (1 0 1) στο  $2\theta = 25,35^\circ$ .

Επομένως το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών που προκύπτει για τη σκόνη N-doped TiO<sub>2</sub> είναι **17.25 nm**.

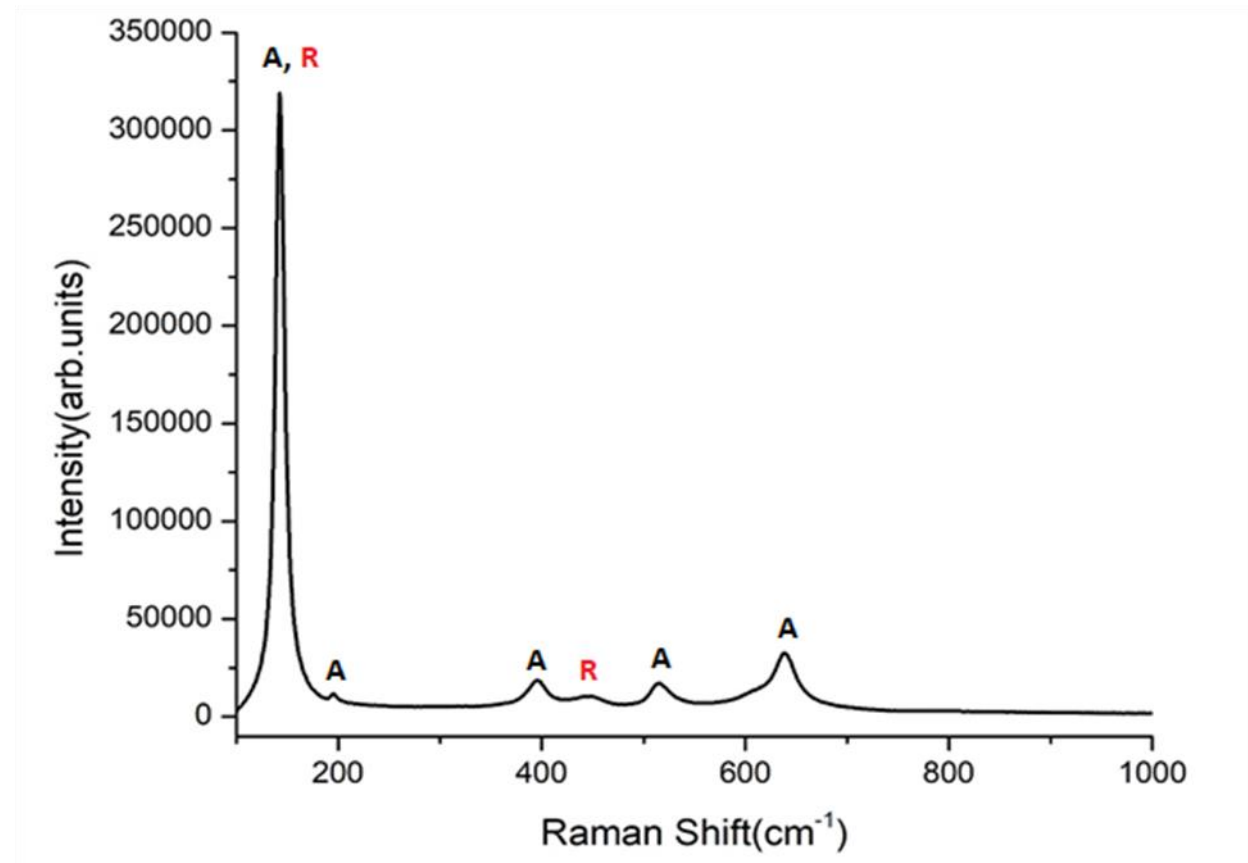
Από τα ακτινοδιαγράμματα, μπορεί επίσης να εξαχθεί το συνολικό ποσοστό του ρουτιλίου που υπάρχει στη σκόνη. Ο υπολογισμός του επι τοις εκατό ποσοστού ρουτιλίου στο δείγμα γίνεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$\% \text{ Rutile} = \left( \frac{1}{1+0,8 \frac{IA(1\ 0\ 1)}{IR(1\ 1\ 0)}} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Επομένως το ποσοστό του ρουτιλίου στο δείγμα είναι **37,9%**. Το ποσοστό αυτό μπορεί να θεωρηθεί και βιβλιογραφικά αποδεκτό, αφού επικρατεί η άποψη ότι συνήθως η κατανομή ανατάση-ρουτιλίου στα δείγματα είναι 70-30% αντίστοιχα.

### 5.1.2 Φασματοσκοπία Raman

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία micro-Raman δίνουν πληροφορίες για τις διαφορετικές φάσεις της μικροδομής της τιτανίας. Μέσω των φασμάτων micro-Raman μπορεί να ληφθούν περισσότερες πληροφορίες για την δομή της σκόνης σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το XRD.



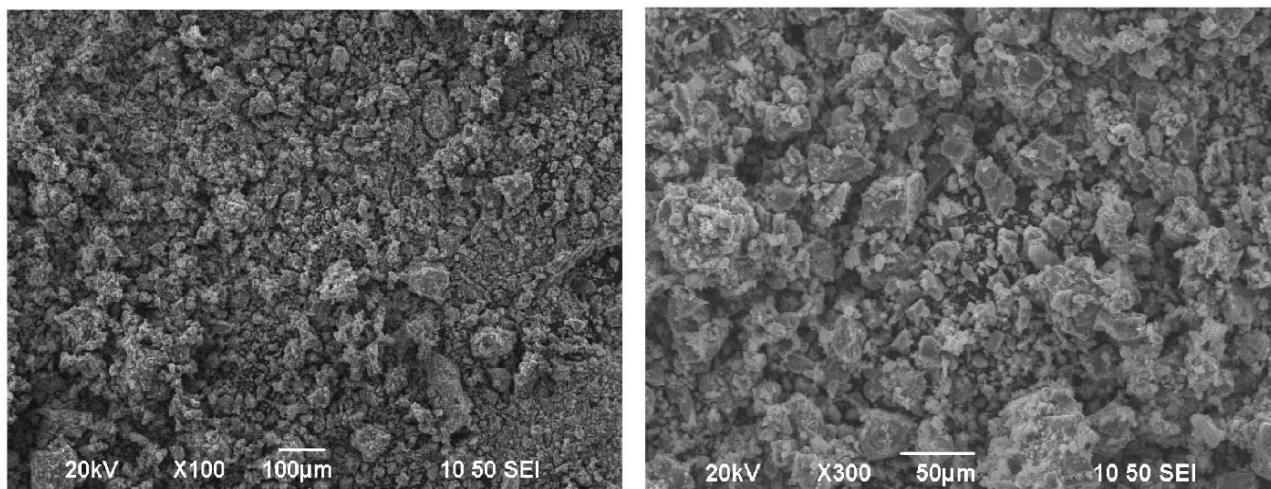
Σχήμα 34: Φάσμα Raman σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub>



Οι κορυφές που προέκυψαν κατά την ανάλυση της σκόνης τιτανίας βρίσκονταν στα 142,2, 195,1, 396,1, 515,1 και 638,4  $\text{cm}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές αποδεικνύουν την ύπαρξη ανατάση αντιστοιχώντας στις τιμές  $E_g(1)$ -144  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_g(2)$ -197  $\text{cm}^{-1}$ ,  $B_{1g}(1)$ -395  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}$ -513  $\text{cm}^{-1}$  και  $E_g(3)$ -639  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα [90]. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζεται μικρή μετατόπιση της τάξης του ενός  $\text{cm}^{-1}$  σε όλες σχεδόν τις κορυφές πιθανόν λόγω του ντοπαρίσματος με άζωτο στη καθαρή δομή της τιτανίας, το οποίο οδηγεί σε τροποποίηση του πλέγματος του  $\text{TiO}_2$ . Γενικά, έχει μελετηθεί ότι οι μετατοπίσεις στην κορυφή Raman συμβαίνουν λόγω αλλαγών στη δομή, το μέγεθος των σωματιδίων, τη φύση των ελαττωμάτων και ούτω καθεξής [92]. Πιο συγκεκριμένα, είναι γνωστό ότι η μετατόπιση των θέσεων κορυφής και οι αλλαγές του πλάτους σχετίζονται με αλλαγές στην ανεπάρκεια επιφανειακού οξυγόνου [93]. Όσον αφορά το ρουτίλιο, πιθανότητα ύπαρξης του παρουσιάζεται στην πρώτη κορυφή καθώς το ρουτίλιο έχει ταυτοποιηθεί στα 143  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) όπως επίσης και η μικρή κορυφή που παρουσιάζεται στα 447  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) [91][93]. Καμία άλλη κρυσταλλική φάση του τιτανίου δεν παρατηρήθηκε καθώς δεν υπάρχει άλλη κορυφή που να αντιστοιχεί σε οξείδιο του τιτανίου.

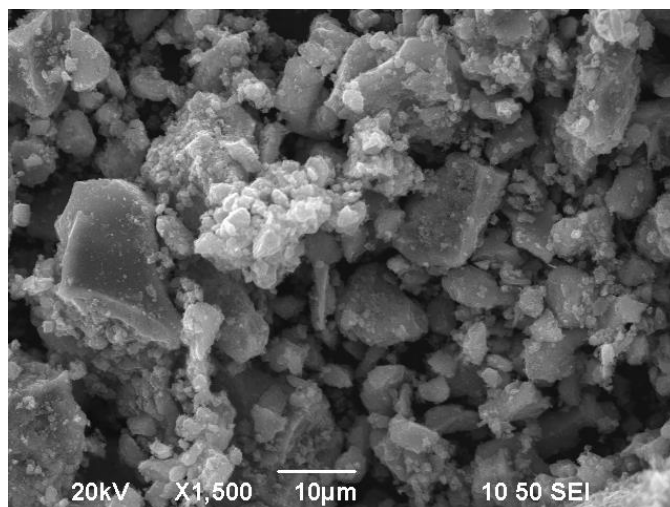
### 5.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM

Η μορφολογία της παραγόμενης σκόνης ελέγχθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM. Οι εικόνες της σκόνης N-doped  $\text{TiO}_2$  σε διάφορες μεγεθύνσεις παρουσιάζονται στο **Σχήμα 35**.



**Σχήμα 35:** Μορφολογία παραγόμενης σκόνης N-doped  $\text{TiO}_2$  σε μεγεθύνσεις (α) x100 (β) x300

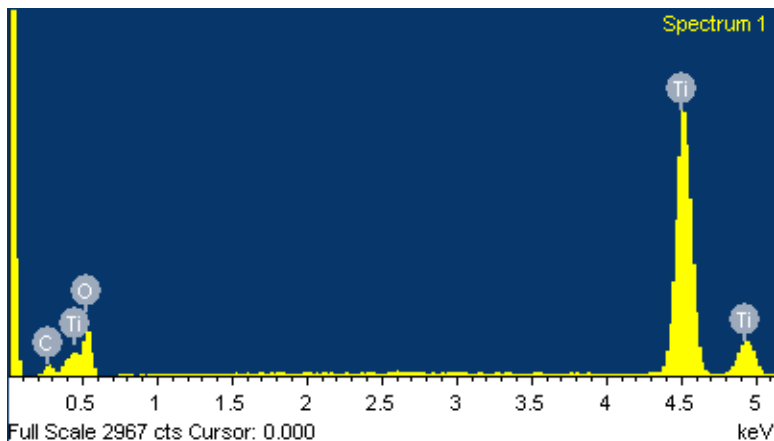
Στις εικόνες (α) και (β) παρουσιάζεται η μικροδομή των νανοσωματιδίων, όπως επίσης και μια μικρή ανομοιογένεια των κόκκων. Η μέτρηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών δεν κατέστη δυνατή λόγω του οργάνου, το οποίο δεν φτάνει σε μεγεθύνσεις νανοσωματιδίων. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, x1500, **Σχήμα 36**, μπορεί να φανεί ότι υπάρχουν πολλά νανοσωματίδια λευκού χρώματος σχήματος σφαίρας πάνω σε μεγαλύτερους κρυστάλλους, τα οποία προέκυψαν κυρίως από τα αδρανή νανοκρυσταλλικά στο  $\text{TiO}_2$ , δηλαδή οφείλεται στην πρόσμειξη με άζωτο. Τα διαφορετικά χρώματα που παρουσιάζονται πιθανόν να οφείλονται στο διαφορετικό βάρος των στοιχείων άζωτο, τιτάνιο και οξυγόνο.



*Σχήμα 36: Μορφολογία παραγόμενης σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> σε μεγέθυνση x1500*

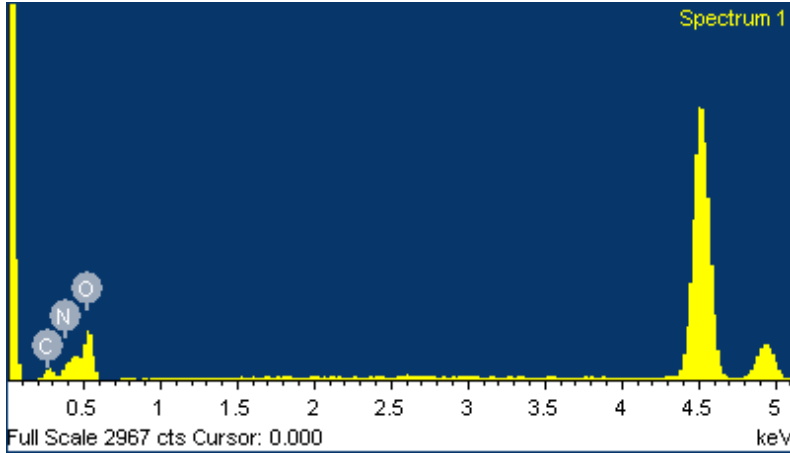
Όσον αφορά στην στοιχειακή και ημι-ποσοτική ανάλυση μέσω SEM, τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον **Πίνακας 8** και **Πίνακας 9**. Μέσω των αποτελεσμάτων παρουσιάστηκε μη ανίχνευση του αζώτου, γεγονός το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην διακριτική ικανότητα του οργάνου και ίσως θα ήταν προτιμότερο η σκόνη να αναλυθεί και σε άλλο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM για να ελεγχθεί κατά πόσο οφείλεται σε αυτό ή στην παρασκευή της σκόνης, η μη ανίχνευση του αζώτου.

*Πίνακας 8: Στοιχειακή ανάλυση N-doped TiO<sub>2</sub>*



Element	Weight%	Atomic%
<b>C</b>	3,94	8,03
<b>O</b>	41,99	64,31
<b>Ti</b>	54,07	27,66
<b>Totals</b>	100,00	

Πίνακας 9: Στοιχειακή ανάλυση N-doped TiO<sub>2</sub> απουσία τιτανίου



Element	Weight%	Atomic%
C	16,64	20,62
N	13,67	14,53
O	69,70	64,85
<b>Totals</b>	100,00	

Όπως παρουσιάζεται στις 2 παραπάνω ημιποσοτικές αναλύσεις, το N δεν ανιχνεύεται στην συνολική ανάλυση (Πίνακας 8). Για ανίχνευση του αζώτου στη σκόνη, Πίνακας 9, έγινε στοχευμένη αναζήτηση του, απουσία του τιτανίου το οποίο πιθανόν να το επικαλύπτει λόγω του μεγάλου ποσοστού του στη σύσταση της σκόνης. Αυτό το φαινόμενο, μη ανίχνευσης του αζώτου, πιθανόν να συμβαίνει λόγω υγρασίας ή και καθαρότητας του δείγματος ή ακόμη να οφείλεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο το οποίο πιθανόν να μην ανιχνεύει μικροποσότητες.

#### 5.1.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, UV-Vis

Με τη χρήση φασματοσκοπίας Uv-Vis, υπολογίστηκε το E<sub>g</sub> της νάνο-σκόνης. Αρχικά η ανακλαστικότητα της σκόνης μετρήθηκε στις μονάδες Kubelka-Munk (K-M). Η εφαρμογή της μεθόδου K-M βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$F(R) = (1 - R)^2 / (2 R) \quad (5.2)$$

Όπου R η ανακλαστικότητα.

Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως όταν τα δείγματα που μετρήθηκαν εμφανίζουν υψηλή απορρόφηση ή σκέδαση φωτός [94]. Το Σχήμα 37 απεικονίζει την αλλαγή στην ανάκλαση των κόνεων μέσα στο φάσμα φωτός.

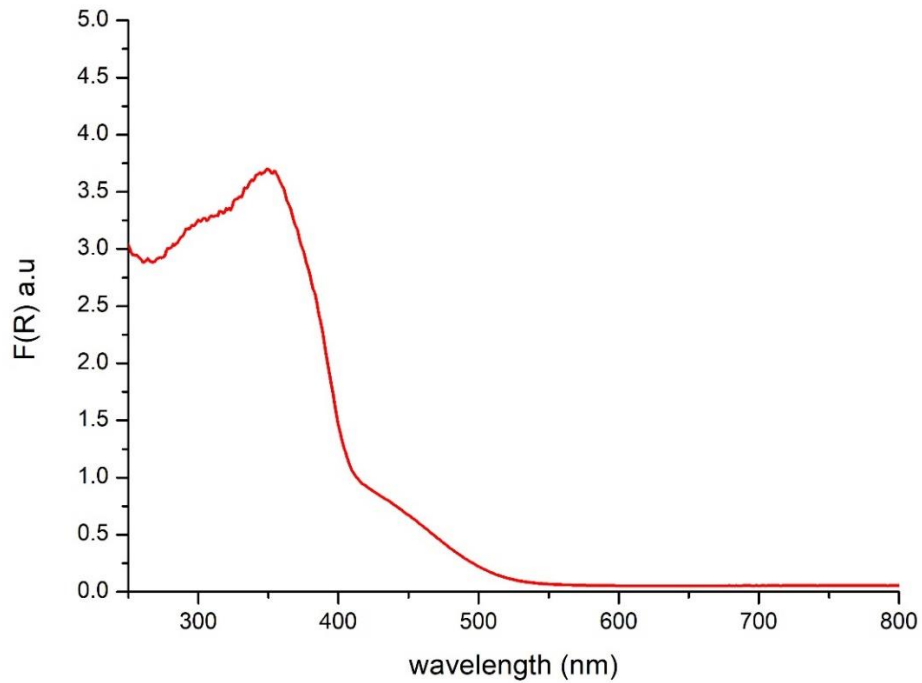
Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tauc's, υπολογίζεται το E<sub>g</sub> του ημιαγωγού

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.3)$$

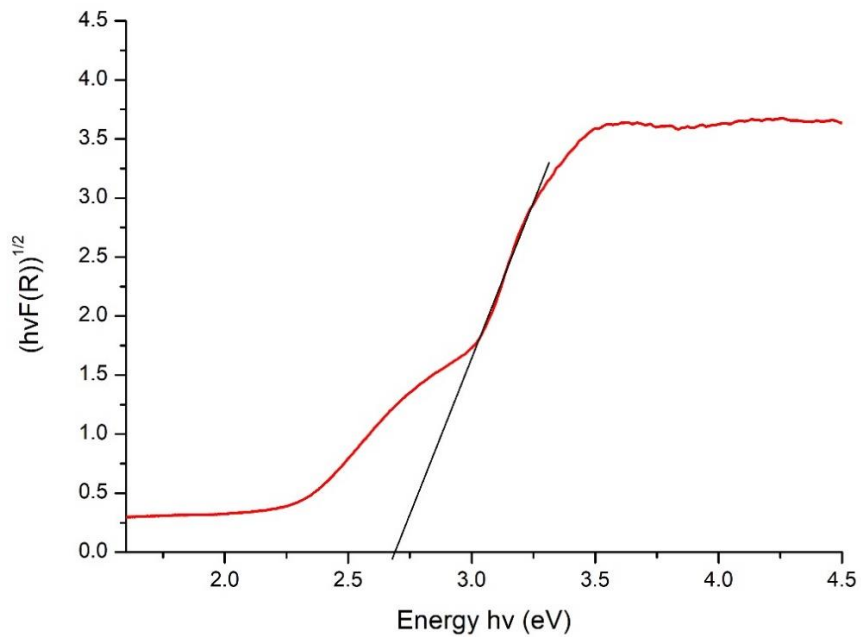
όπου E<sub>g</sub>- ενεργειακό χάσμα ζώνης  
 α- συντελεστής απορρόφησης  
 A- σταθερά  
 n=1/2

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο K - M, η ενέργεια διακένου ζώνης μπορεί να ληφθεί με παρέκταση της γραμμικής περιοχής των φασμάτων (F (R) hν)<sup>1/2</sup> έναντι hν, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 38.





*Σχήμα 37: Γράφημα ανάκλασης  $F(R)$  συναρτήσει του μήκους κύματος (nm) για την σκόνη N-doped  $TiO_2$*



*Σχήμα 38: Γράφημα ενεργειακού διάκενου ζώνης για σκόνη N-doped  $TiO_2$*

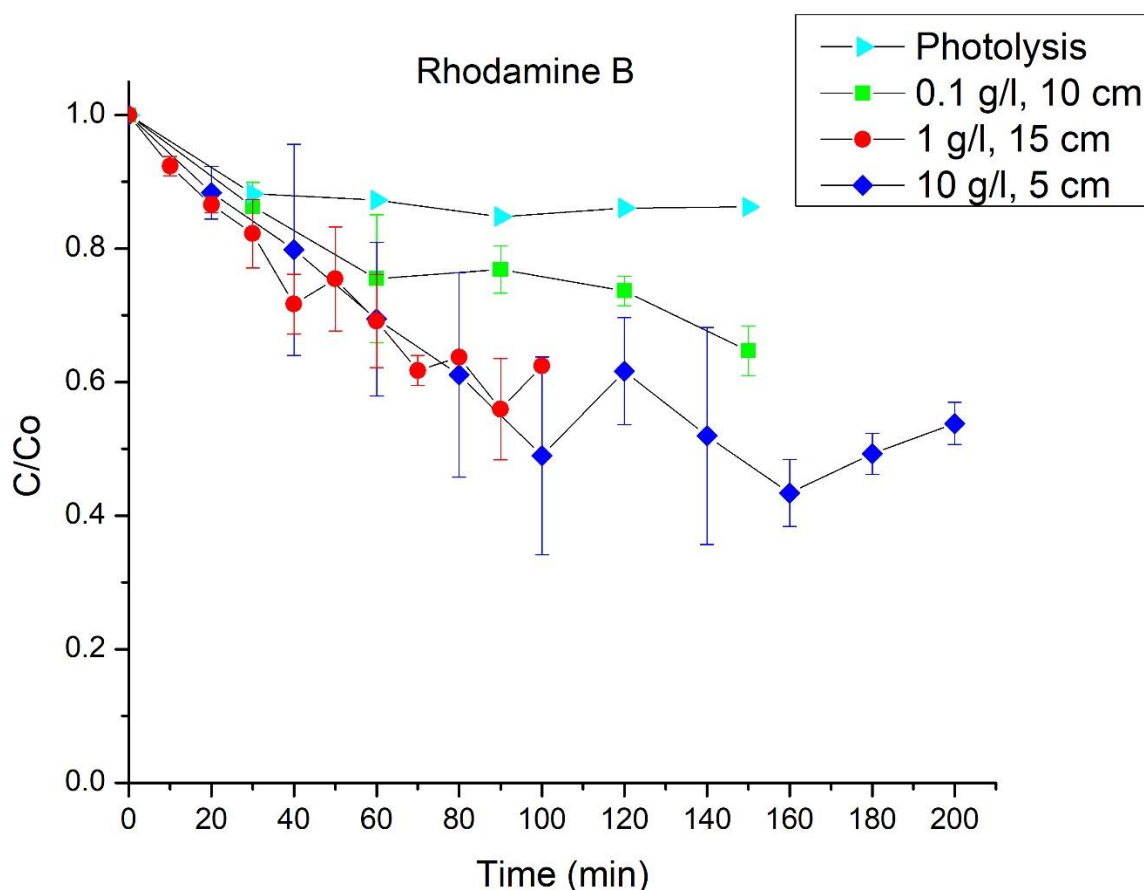
Επομένως από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι το ενεργειακό διάκενο ζώνης της σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> ισούται με : **E<sub>g</sub>=2,7 eV**

Συνεπώς, το ενεργειακό διάκενο ζώνης της παρασκευασμένης σκόνης είναι μειωμένο κατά 16 % σε σχέση με το καθαρό TiO<sub>2</sub> σε μορφή ανατάση (E<sub>g</sub>=3,2 eV), γεγονός που οφείλεται στην τροποποίηση με άζωτο. Το μειωμένο αυτό ενεργειακό διάκενο ζώνης ήταν και το ζητούμενο καθώς θα ακολουθήσουν στη συνέχεια πειράματα στο ορατό φως και άρα η ενέργεια που θα χρειάζεται ο καταλύτης για να ενεργοποιηθεί θα είναι χαμηλότερη. Τέλος, το παραπάνω αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με παρόμοιες μελετες και άρα μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτό [60].

## 5.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης

### 5.2.1 Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικών δοκιμών

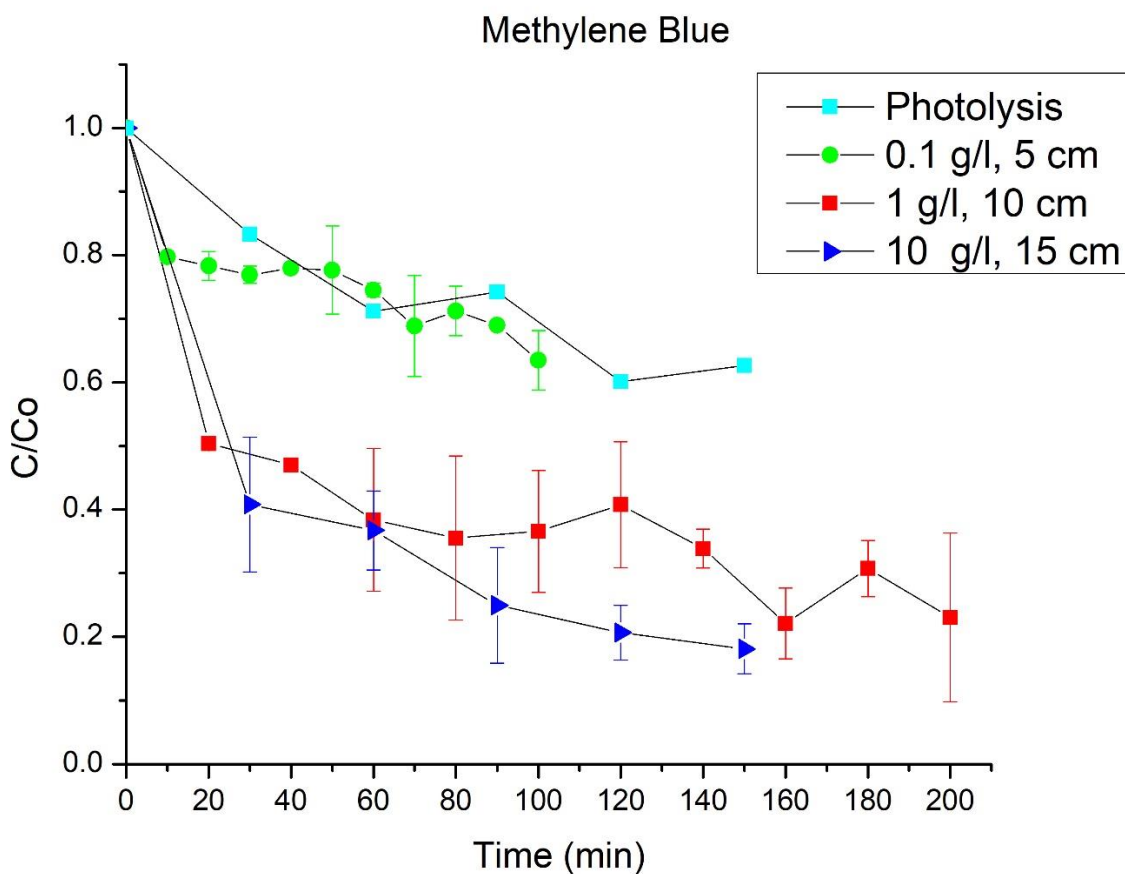
Τα πειράματα των φωτοκαταλυτικών δοκιμών πραγματοποιήθηκαν όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα **4.2 Πειραματική διαδικασία** και ακολουθήθηκε η σύνθεση πειραμάτων όπως παρουσιάζει ο **Πίνακας 5**. Με την περαιώση των πειραμάτων εξήχθησαν αρκετά συμπεράσματα τα οποία δυνατόν να αποτελέσουν σημαντικές διορθώσεις στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές που ακολουθούνται από διάφορους ερευνητές. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών δοκιμών παρουσιάζονται στο **Σχήμα 39,40** και **43** και βρίσκονται ομαδοποιημένα ως προς το είδος του ρύπου.



**Σχήμα 39:** Καμπύλες αποικοδόμησης της Rhodamine B σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.

Ως πρώτη παρατήρηση που μπορεί να εξαχθεί από το παραπάνω σχήμα είναι ότι η Rhodamine B παρουσιάζει αρκετά μεγάλη αντίσταση απέναντι στον καταλύτη, καθώς οι αποικοδομήσεις της φτάνουν μόλις στο 50%. Όπως παρατηρείται, ακόμη και στα 10 g/l που θεωρείται αρκετά μεγάλη

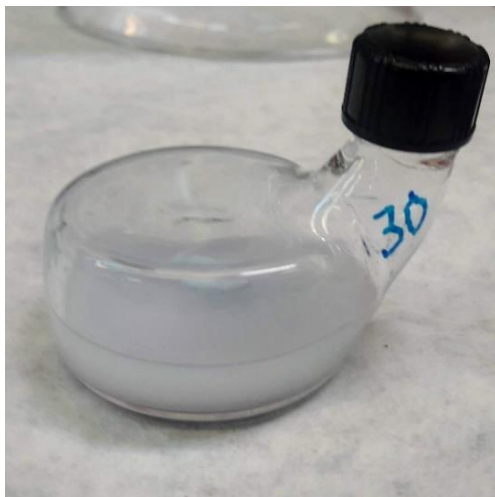
ποσότητα καταλύτη, η αποικοδόμηση δεν εμφανίζει πολύ μεγάλη αλλαγή σε σχέση με τα 1 g/l. Η σταθερότητα της Rhodamine B διαφαίνεται επίσης και στην φωτόλυση (χωρίς χρήση καταλύτη), καθώς σε χρόνο ακτινοβολίας 150 min υπό ορατό φως αποικοδομείται μέχρι 10 % ενώ οι άλλοι ρύποι, Brilliant Green και Methylene Blue, όπως θα φανεί και πιο κάτω πλησιάζουν αποικοδόμηση 35 %. Αξιοσημείωτο, επίσης, να σχολιαστεί το γεγονός ότι παρουσιάζονται διάφορες αυξομειώσεις στην αποικοδόμηση κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης, με κύριο παράδειγμα την χρονική στιγμή 120 min σε παρουσία 10 g/l καταλύτη σε απόσταση 5 cm από την πηγή ακτινοβολίας. Η αυξομείωση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε αυξημένα φαινόμενα εκρόφησης που συμβαίνουν πιο γρήγορα από τα άλλα.



***Σχήμα 40:** Καμπύλες αποικοδόμησης του Methylene Blue σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσεως, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.*

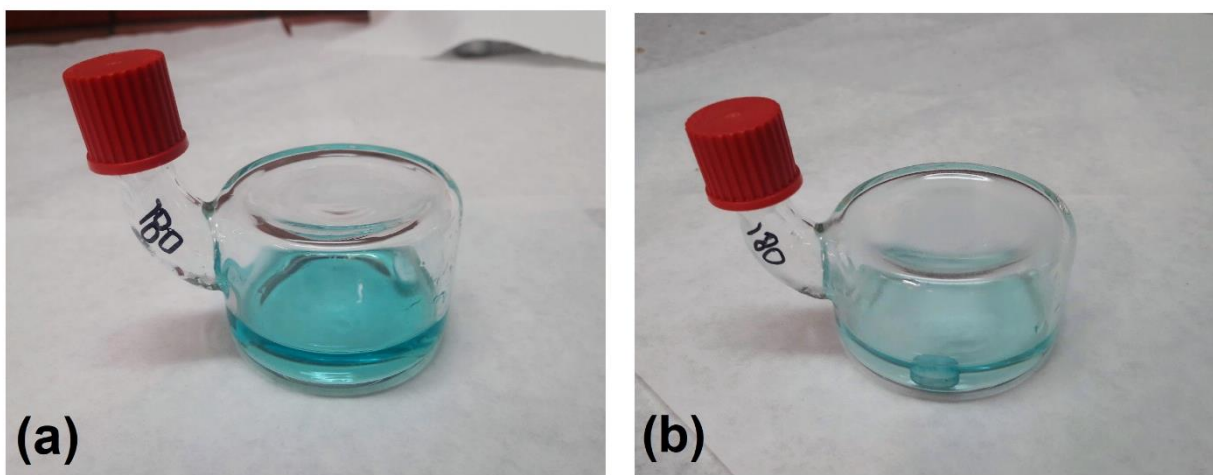
Όσον αφορά το Methylene Blue, το οποίο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σε φωτοκαταλυτικές δοκιμές, αποδεικνύεται από τα παραπάνω αποτελέσματα ότι αποτελεί έναν ασταθή ρύπο που αποικοδομείται πολύ εύκολα ακόμη και σε μικρές ποσότητες καταλύτη. Επομένως, το γεγονός αυτό τον καθιστά μη επιλέξιμο για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές και τον έλεγχο της δράσης του καταλύτη. Η μη σταθερότητα του Methylene Blue γίνεται εμφανής από το **Σχήμα 40**, καθώς μόνο

με φωτόλυση, χωρίς χρήση καταλύτη, παρουσιάζει αποικοδόμηση ίση με 35 %, ίδια σχεδόν με αυτή παρουσία καταλύτη 0,1 g/l ρύπου. Ακόμη, παρατηρείται ότι τόσο σε παρουσία καταλύτη 1 g/l όσο και στα 10 g/l η αποικοδόμηση φτάνει το 80 %, πράγμα που ουσιαστικά οδηγεί σε πλήρη αποχρωματισμό του ρύπου. Στο **Σχήμα 41** παρουσιάζεται ο πλήρης αποχρωματισμός του Methylene Blue σε παρουσία 10 g/l καταλύτη μετά το πέρας μόνο 30 min ορατής ακτινοβολίας.



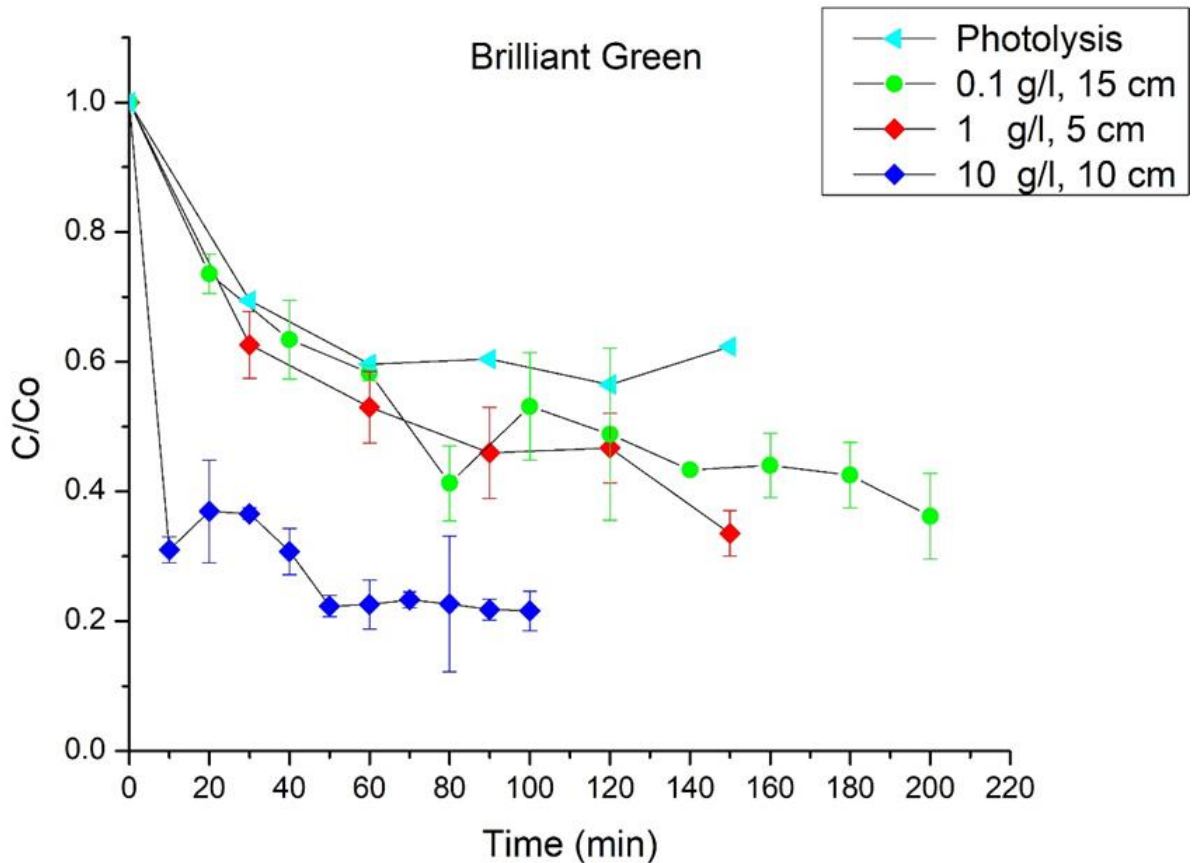
*Σχήμα 41: Αποχρωματισμός Methylene Blue μετά το πέρας 30 min ακτινοβολίας υπό ορατό φώς σε παρουσία 10 g/l καταλύτη.*

Το Brilliant Green, επίσης αποτελεί ένα ρύπο ασταθή και μη επιλέξιμο για φωτοκατάλυση, καθώς όπως παρατηρείται και στο **Σχήμα 43** μόνο λόγω του φαινομένου της φωτόλυσης, χωρίς καταλύτη, αποικοδομείται περίπου στο 40 %. Επίσης, με την παρουσία καταλύτη 0,1 g/l ρύπου, που θεωρείται σχετικά πολύ μικρή ποσότητα, αποικοδομείται ακόμη περισσότερο φτάνοντας στο 60 % με το πέρας των 200 min. Ο αποχρωματισμός του Brilliant Green σε 0,1 g/l μετά το πέρας 180 min διαφαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



*Σχήμα 42: Brilliant Green (a) πριν την φωτοκατάλυση (b) μετά το πέρας 180 min με παρουσία 0,1 g/l καταλύτη, σε ορατός φώς*

Μία ακόμη αξιοσημείωτη παρατήρηση που παρουσιάζεται στο πείραμα με χρήση Brilliant Green παρουσία 10 g/l καταλύτη προς ρύπο σε απόσταση 10 cm από την πηγή ακτινοβολίας, είναι ότι παρατηρείται άμεση αποικοδόμηση του ρύπου από το πρώτο χρονικό διάστημα των 10 min στο 70 % και μέχρι τα 50 min φτάνει σε αποικοδόμηση 80 %, όπου και πιάνει πλατό. Αυτή η άμεση αποικοδόμηση και παράλληλα το πλατό που παρατηρείται για 50 min πιθανόν να οφείλεται στην άμεση εκρόφηση και στη μεγάλη ποσότητα καταλύτη που συσσωρεύεται στον πάτο της γυάλινης κυψελίδας, οδηγώντας σε αυξημένο όγκο καταλύτη που δεν έρχεται σε άμεση επαφή με τη φωτεινή πηγή άρα και δεν αυξάνονται τα φωτοδιεγερμένα σωματίδια αυτού. Ακόμη, το γεγονός ότι στο Brilliant Green σε φόρτιση 10 g/l παρατηρείται άμεση αποικοδόμηση από τα 10 min ενώ στο Methylene Blue η αποικοδόμηση είναι πιο αργή, οφείλεται κυρίως στις ιδιότητες του ρύπου και στο κατά πόσο αποικοδομείται ευκολότερα.



**Σχήμα 43:** Καμπύλες αποικοδόμησης του Brilliant Green σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, σε ακτινοβολία ορατού φωτός. Περιλαμβάνεται και η φωτόλυση του κάθε ρύπου.

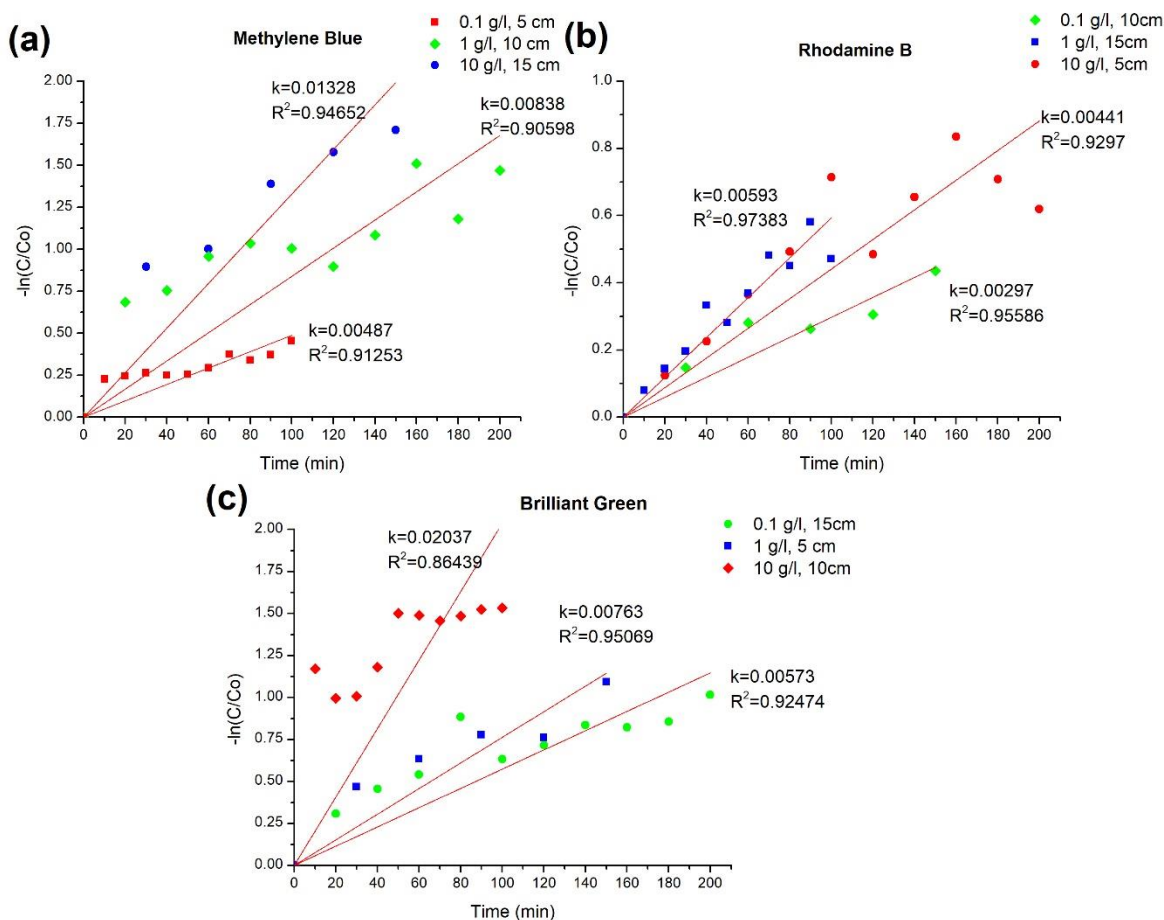
Γενικότερα από τα παραπάνω 3 γραφήματα των ρύπων και των συνολικά 9 πειραμάτων που διεξήχθησαν με σκοπό τη μελέτη των 4 παραγόντων που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Αρχικά, σχετικά με τους ρύπους, παρατηρήθηκε ότι ο ρύπος αποτελεί τον κύριο παράγοντα ο οποίος επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Η Rhodamine B, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 39**, παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη αντίσταση απέναντι στον καταλύτη, δηλαδή αποικοδομείται λιγότερο σε σχέση με τους άλλους δύο ρύπους, Brilliant Green και Methylene Blue. Αυτό υποδεικνύει μια σταθερότητα που την καθιστά κατάλληλη να αποτελέσει τον κύριο ρύπο που θα χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές.
- Όσον αφορά στην ποσότητα του καταλύτη, παρατηρήθηκε όπως ήταν αναμενόμενο ότι με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη αυξάνεται και η αποικοδόμηση του ρύπου. Όπως φαίνεται και στα παραπάνω σχήματα, τα 10 g/l αποικοδομούν τον ρύπο σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα 0,1 g/l και 1 g/l, σχεδόν στο 40% για το Methylene Blue και Brilliant Green, από το πρώτο κίολας χρονικό διάστημα. Παρ' όλα αυτά, σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται ότι τα 1 g/l μετά από κάποιο χρονικό περιθώριο μεγαλύτερο φυσικά από αυτό των 10 g/l, φτάνουν σε αποικοδόμηση σχετικά ίδια με αυτή των 10 g/l. Οπότε, η επιλογή των 10 g/l θεωρείται οικονομικά ασύμφορη και ζημιογόνα. Ακόμη, μια άλλη αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι τα 0,1 g/l, παρόλο που ουσιαστικά θεωρούνται πολύ μικρή ποσότητα καταλύτη αν συγκριθεί σχετικά με τις άλλες 2 ποσότητες, διαφαίνεται ότι αποικοδομούν τον ρύπο σε ικανοποιητικά πλαίσια τόσο στην Rhodamine B όσο και στο Brilliant Green.
- Για τον χρόνο ακτινοβολίας και τα χρονικά πρωτόκολλα που επιλέχθηκαν, δεν μπορούν να εξαχθούν σαφές συμπεράσματα παρά μόνο ότι στα 150/30 min παρατηρείται μια πιο ομαλή καμπύλη αποικοδόμησης με λιγότερες αυξομειώσεις και σφάλματα, σε όλους τους ρύπους, σε σχέση με τα 100/10 min και 200/20 min. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το χρονικό περιθώριο που γινόταν η λήψη δείγματος ήταν πιο μεγάλο, 30 min, και επομένως δεν ήταν εμφανή τα τυχόν φαινόμενα που συνέβαιναν κατά την λήψη μετρήσεων σε πιο σύντομα χρονικά διαστήματα όπως τα 10 και 20 min.
- Επομένως, η επίδραση των υπόλοιπων 2 παραγόντων που ελέγχθηκαν, απόσταση κυψελίδας από τις λάμπες του αντιδραστήρα και χρόνος ακτινοβολίας, δεν μπορούν να αποσαφηνιστούν από τις παραπάνω γραφικές και θα παρουσιαστούν εκτενώς στο παρακάτω υποκεφάλαιο όπου θα γίνει ανάλυση μέσω της μεθόδου Taguchi.

Για περαιτέρω εξέταση των αποτελεσμάτων, εξήχθησαν οι κινητικές της φωτοκατάλυσης σύμφωνα με την σχέση:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k_{app}t \leftrightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = k_{app}t$$

Οι καμπύλες κινητικής παρουσιάζονται στο **Σχήμα 44**.



**Σχήμα 44:** Κινητικές φωτοκατάλυσης υπό ορατό φως (a) για το Methylene Blue (b) για την Rhodamine B (c) για το Brilliant Green

Όπως γίνεται φανερό από τις παραπάνω γραφικές σχεδόν και τα 9 πειράματα παρουσιάζουν μέτρια έως και ικανοποιητική προσαρμογή στην κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Το μόνο πείραμα που μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν ακολουθεί κινητική πρώτη τάξης είναι αυτό του Brilliant Green με παρουσία 10 g/l σε απόσταση 10 cm από την πηγή ακτινοβολίας με  $R^2=0.86439$ . Από την άλλη η καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζεται στο πείραμα με την χρήση Rhodamine B σε παρουσία 1 g/l καταλύτη σε απόσταση 15 cm από την πηγή ακτινοβολίας, με  $k=0,00593$  και  $R^2=0,97383$ . Γενικότερα, παρατηρείται ότι η Rhodamine B παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή στη γραμμικότητα σε σχέση με τους άλλους 2 ρύπους. Σε όλες τις περιπτώσεις ρύπων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στα 10 g/l η σταθερά ρυθμού αντίδρασης,  $k$ , είναι πολύ γρηγορότερη έναντι των 0,1 και 1 g/l. Στο Brilliant Green η σταθερά ρυθμού αντίδρασης στα 10 g/l είναι 3,5 φορές γρηγορότερη από αυτή των 0,1 g/l, στο Methylene Blue 2,7 φορές, και στην Rhodamine B μόλις 2.



### 5.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέσω Taguchi Method

Για την μελέτη επίδρασης του κάθε παράγοντα στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του ρύπου και για σύνταξη ενός βέλτιστου πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών δοκιμών, όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα **4.1 Taguchi Method**, γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων μέσω της μεθόδου Taguchi. Η μέθοδος Taguchi, με κατάλληλη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων. Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Minitab Statistical Software, version 17.1.1 της Minitab Inc.

Για να εξαχθούν τα αποτελέσματα μέσω της Taguchi, πρέπει να οριστεί μια μεταβλητή εξόδου. Μεταξύ των μεταβλητών που υπήρχαν διαθέσιμες μέσω των αποτελεσμάτων ήταν η σταθερά ρυθμού αντίδρασης,  $k$ , όπως εξάγεται από το **Σχήμα 44**, η αποικοδόμηση σε μια κοινή χρονική στιγμή για όλα τα πειράματα, δηλαδή στα 60 min καθώς και η τελική αποικοδόμηση C/Co μετά το πέρας κάθε πειράματος. Παρ'όλα αυτά, κρίθηκε ότι η σταθερά ρυθμού αντίδρασης δεν θα αποτελούσε αξιόπιστη μεταβλητή εξόδου, αφού όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω κανένα από τα πειράματα δεν παρουσίαζε καλή προσαρμογή στην κινητική πρώτης τάξης άρα και η σταθερά αντίδρασης δεν θα ήταν αντιπροσωπευτική για το κάθε πείραμα. Επίσης, η αποικοδόμηση σε μια κοινή χρονική στιγμή, κρίθηκε και αυτή ως μη αντιπροσωπευτική, καθώς μέχρι 60 min κανένα από τα πειράματα δεν είχε εξελιχθεί πλήρως και όπως φάνηκε και πιο πάνω σε αρκετά πειράματα η αποικοδόμηση συνέχισε να εξελίσσεται με τρόπο μη προβλεπόμενο μετά το πέρας των 60 min. Επομένως, ως μεταβλητή εξόδου, για να εξαχθούν τα αποτελέσματα μέσω της Taguchi, επιλέχθηκε η τελική αποικοδόμηση C/Co των φωτοκαταλυτικών δοκιμών στους τελικούς χρόνους ακτινοβολίας 100, 150 και 200 min όπως σχεδιάστηκαν στην ενότητα **4.1.1 Σχεδιασμός πειραμάτων**. Η τελική αποικοδόμηση C/Co θεωρήθηκε ως η πιο αντιπροσωπευτική μεταβλητή καθώς υπήρχε αρκετό χρονικό περιθώριο για να εξελιχθεί η αποικοδόμηση και τα όποια φαινόμενα ρόφησης εκρόφησης.

*Πίνακας 10: Αποτελέσματα και μεταβλητή εξόδου για την σύνθεση πειραμάτων L9*

Experiment No.	Control Factors				Mean
	A	B	C	D	C/Co
1	0,1 g/L	Methylene Blue	5 cm	100 min/10 min	<b>0,63479</b>
2	0,1 g/L	Rhodamine B	10 cm	150 min/30 min	<b>0,64674</b>
3	0,1 g/L	Brilliant Green	15 cm	200 min/20 min	<b>0,36197</b>
4	1 g/L	Methylene Blue	10 cm	200 min/20 min	<b>0,23055</b>
5	1 g/L	Rhodamine B	15 cm	100 min/10 min	<b>0,62398</b>
6	1 g/L	Brilliant Green	5 cm	150 min/30 min	<b>0,33517</b>

<b>7</b>	10 g/L	Methylene Blue	15 cm	150 min/30 min	<b>0,18109</b>
<b>8</b>	10 g/L	Rhodamine B	5 cm	200 min/20 min	<b>0,53812</b>
<b>9</b>	10 g/L	Brilliant Green	10 cm	100 min/10 min	<b>0,216</b>

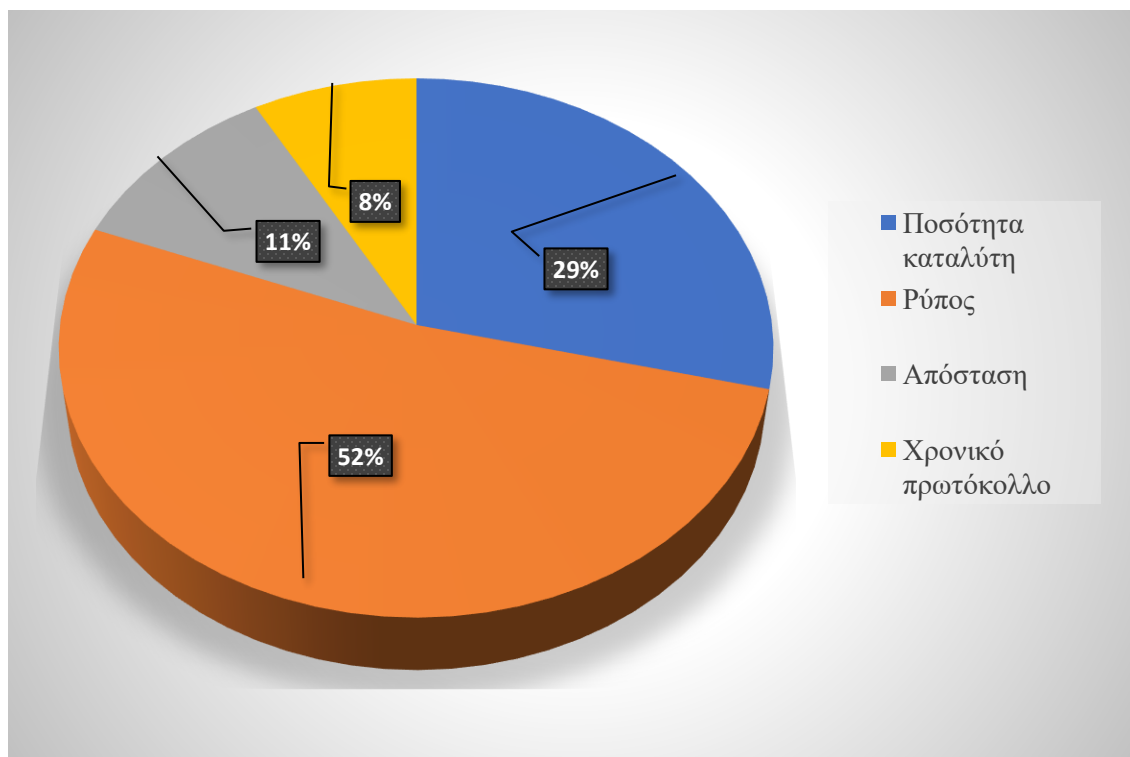
Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Taguchi μπορεί να προσδιορίσει και ποσοτικά την επίδραση κάθε μεταβλητής για την υπό εξέταση παράμετρο. Αυτό επιτυγχάνεται με εφαρμογή της τεχνικής της Ανάλυση Διακύμανσης (ANOVA). Ακριβέστερα, εφαρμόζεται «Ανάλυση Διακύμανσης κατά ένα παράγοντα» [ή όπως αλλιώς ονομάζεται (One-Way Analysis of Variance, ή One-Factor Analysis of Variance, ή συντομογραφικά ANOVA-One)]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση εφαρμόζεται Ανάλυση Διακύμανσης κατά ένα παράγοντα, γιατί τα πειραματικά δεδομένα διακρίνονται ως προς ένα και μόνον χαρακτηριστικό: το επιτευχθέν ποσοστό αποικοδόμησης.

Στον παρακάτω πίνακα, **Πίνακας 11**, και στο **Σχήμα 45** συνοψίζεται η επίδραση (%) που έχει η επιλογή του κάθε παράγοντα στην φωτοκατάλυση.

*Πίνακας 11: Ποσοστό επίδρασης του κάθε παράγοντα στην τελική αποικοδόμηση*

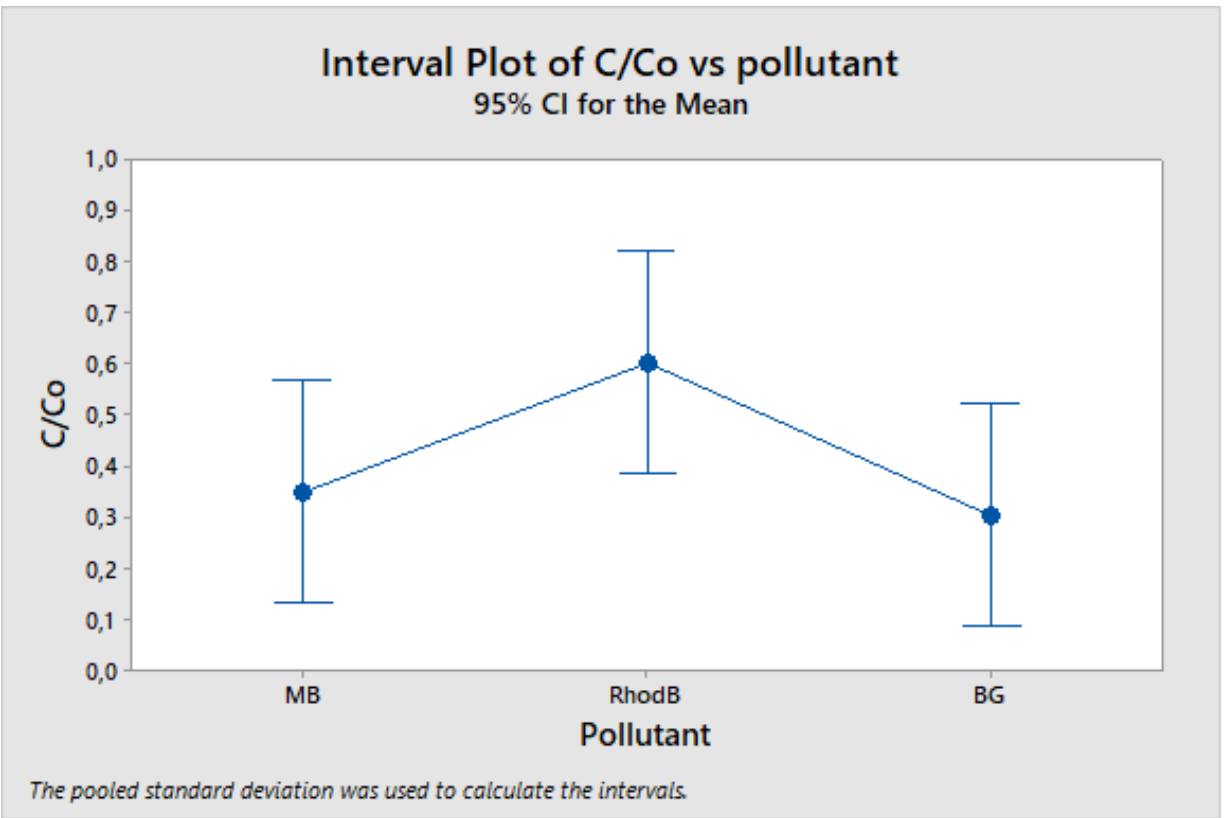
<b>Μεταβλητή</b>	<b>Επίδραση (%)</b>
<b>Ποσότητα καταλύτη προς ρύπο</b>	28,78
<b>Ρύπος</b>	52,21
<b>Απόσταση</b>	10,95
<b>Χρονικό πρωτόκολλο</b>	8,07

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η επιλογή του ρύπου παίζει το σημαντικότερο ρόλο στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, αφού επηρεάζει την φωτοκατάλυση σε ποσοστό 52,21 %. Επομένως για να διαφανεί καθαρά η δράση του καταλύτη στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, επιβάλλεται η σωστή επιλογή του ρύπου, ο οποίος θα είναι σταθερός και δεν θα αποικοδομείται με ευκολία. Ωστόσο, η ποσότητα του καταλύτη ενώ θα περιμέναμε να είναι ο κύριος παράγοντας, έρχεται σε δεύτερη θέση επηρεάζοντας την φωτοκατάλυση σε ποσοστό περίπου 30 %, αρκετά μικρότερο από αυτό του ρύπου. Οι υπόλοιποι 2 παράγοντες, απόσταση της κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας και χρόνος ακτινοβολίας, βρίσκονται σχεδόν στα ίδια επίπεδα επίδρασης κοντά στο 10 %.



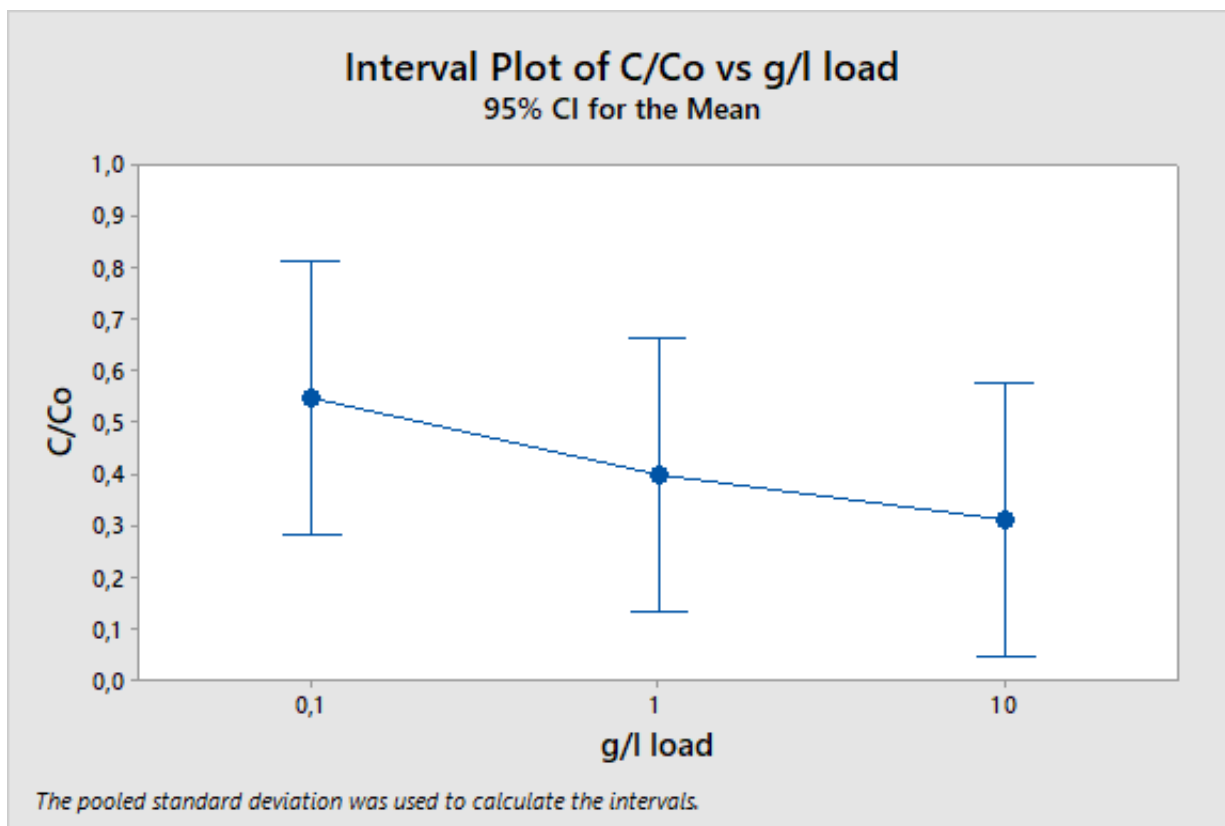
*Σχήμα 45: Ποσοτική(%) επίδραση των παραγόντων στην τελική αποικοδόμηση του ρύπου*

Με την χρήση των αποτελεσμάτων του **Πίνακας 10** και την εισαγωγή τους στο λογισμικό Minitab, εξάγονται τα ακόλουθα γραφήματα στα οποία απεικονίζεται εναργώς η ποιοτική επίδραση των μεταβλητών και των επιπέδων τους στη μετρούμενη παράμετρο. Καταρχάς, μπορεί πολύ εύκολα να διακριθεί το επίπεδο κάθε μεταβλητής το οποίο οδηγεί στο καλύτερο αποτέλεσμα. Προτιμότερο, ώστε να εξαχθεί ένα πρωτόκολλο για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, είναι να επιλεγθεί ως βέλτιστο, το επίπεδο που οδηγεί σε μεγαλύτερα C/Co για τον παράγοντα που επηρεάζει περισσότερο, δηλαδή το ρύπο, ώστε τα αποτελέσματα των φωτοκαταλύσεων να είναι συνδεδεμένα όσο το δυνατό περισσότερο με την επίδραση που έχει ο καταλύτης. Για τους υπόλοιπους 3 παράγοντες, αφού δεν επηρεάζουν σε μεγάλο ποσοστό την τελική αποικοδόμηση επιλέγεται ως βέλτιστο, το επίπεδο που βρίσκεται ανάμεσα στο μεγαλύτερο και το μικρότερο C/Co. Επιπλέον, η κλίση κάθε γραφήματος καταδεικνύει το βαθμό επιρροής κάθε μεταβλητής στο τελικό αποτέλεσμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση του γραφήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιρροή της μεταβλητής.



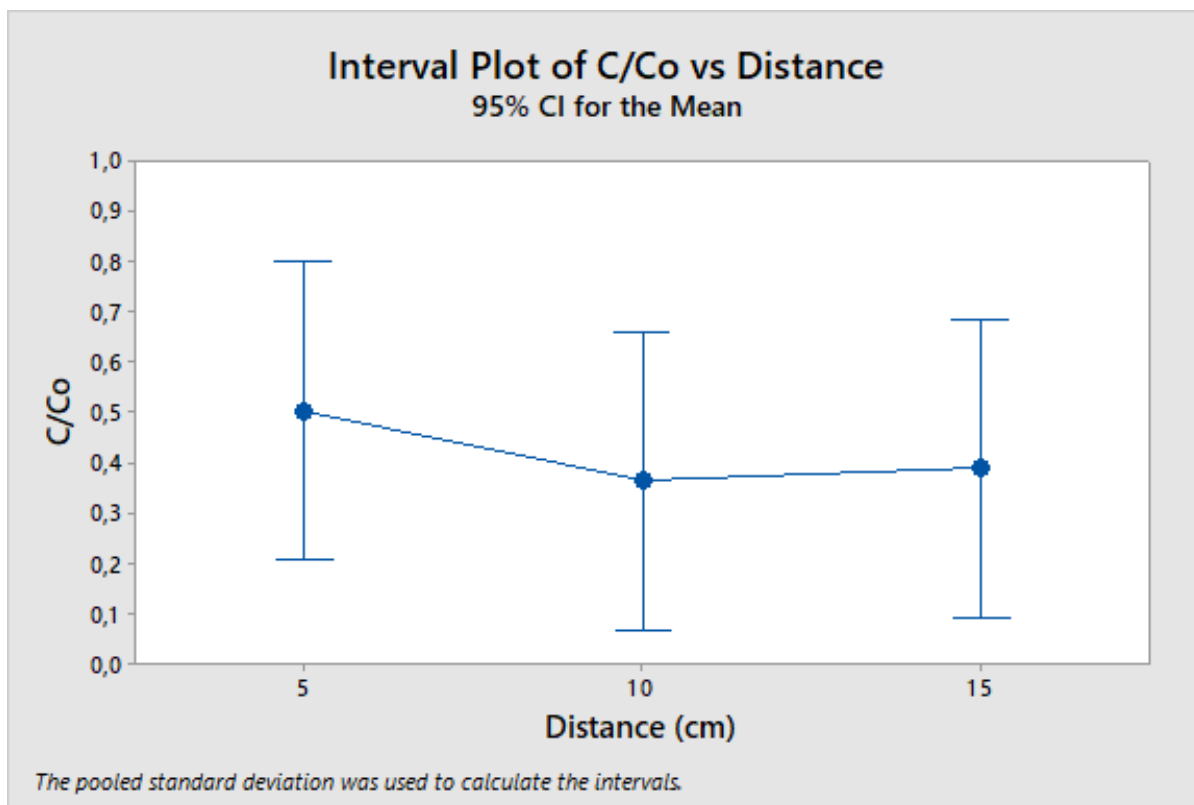
*Σχήμα 46: Ποιοτική επίδραση ρύπου στην τελική αποικοδόμηση C/Co*

Για τον ρύπο όπως είχε σχολιαστεί και πιο πάνω, είναι ξεκάθαρο ότι η Rhodamine B είναι αρκετά σταθερή και για αυτό τον λόγο παρουσιάζει μεγαλύτερο C/Co από τους άλλους 2 ρύπους, καθώς αποικοδομείται αρκετά λιγότερο. Οι υπόλοιποι 2 ρύποι, Methylene Blue και Brilliant Green, βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αρκετά μεγάλο ποσοστό αποικοδόμησης το οποίο τους καθιστά μη επιλέξιμους σε φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Ακόμη από την κλίση του γραφήματος, η οποία είναι αρκετά μεγάλη, επαληθεύεται ότι ο ρύπος είναι ο κύριος παράγοντας του οποίου η επιλογή του διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τελική αποικοδόμηση του ρύπου. Επομένως, είναι φανερό ότι η χρήση της Rhodamine B στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές κρίνεται επιβεβλημένη καθώς δίνει τα μεγαλύτερα ποσοστά C/Co.



*Σχήμα 47: Ποιοτική επίδραση ποσότητας καταλύτη στην τελική αποικοδόμηση C/Co*

Όσον αφορά στην ποσότητα του καταλύτη, όπως ήταν αναμενόμενο, όσο αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη αυξάνεται και η αποικοδόμηση του ρύπου. Παρ' όλα αυτά οι διαφορές στην επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στην τελική αποικοδόμηση για το κάθε επίπεδο δεν είναι μεγάλες. Προτιμότερη ποσότητα καταλύτη στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές από τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνεται το 1 g/l, καθώς τα 10 g/l παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη αποικοδόμηση του ρύπου σε πολύ μικρό χρονικό περιθώριο μη δίνοντας το απαραίτητο περιθώριο στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης να εξελιχθεί όπως θα έπρεπε. Επίσης τα 0,1 g/l σε κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζουν εμφανή αποικοδόμηση του ρύπου ενώ σε άλλες η αποικοδόμηση είναι παραπλήσια με την φωτόλυση. Επομένως είναι καλύτερο να χρησιμοποιηθεί μια πιο μεγάλη ποσότητα για να είναι εμφανής και πιο ξεκάθαρη η δράση του καταλύτη.

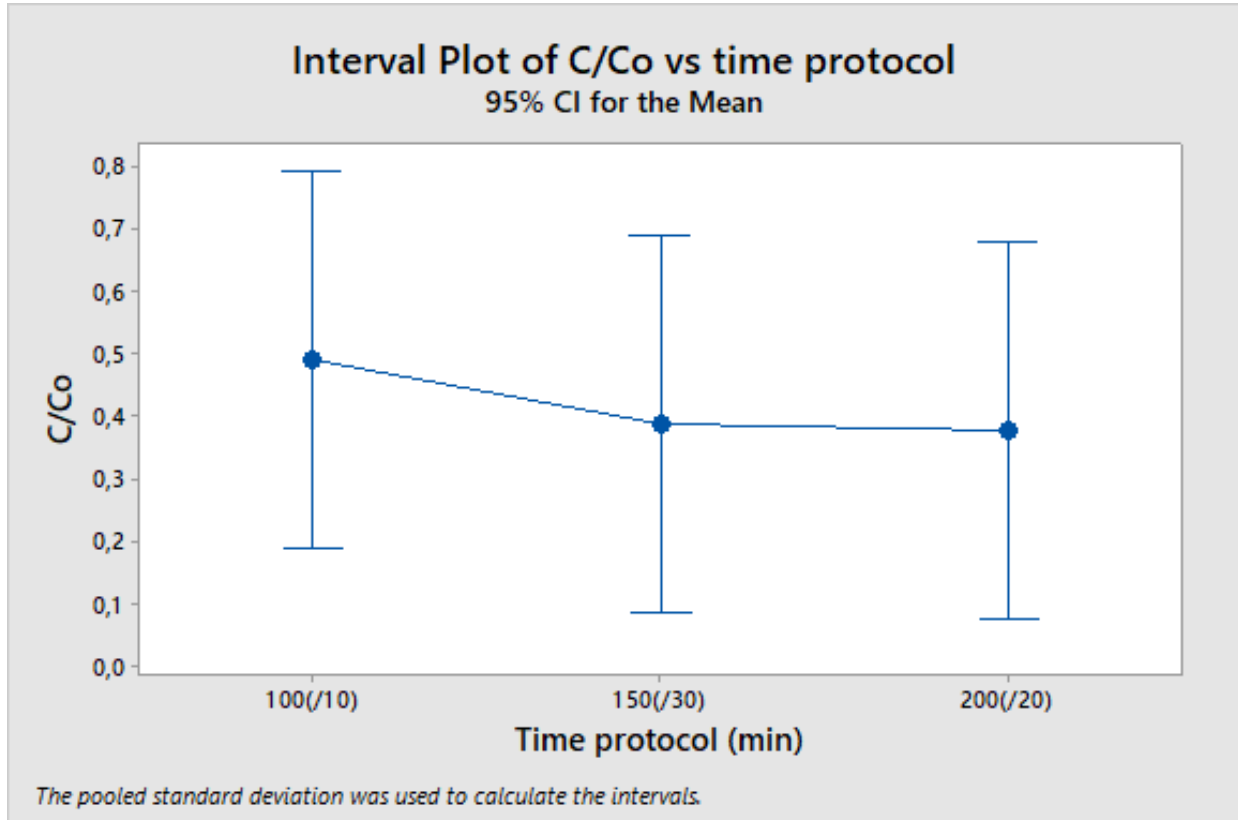


*Σχήμα 48: Ποιοτική επίδραση απόστασης κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας στην τελική αποικοδόμηση C/Co*

Για την απόσταση της κυψελίδας από την λάμπα του αντιδραστήρα δηλαδή την πηγή ακτινοβολίας παρατηρείται κάτι μη αναμενόμενο. Ενώ θα περιμέναμε σε απόσταση 5 cm από την πηγή ακτινοβολίας η αποικοδόμηση να ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα 10 και 15 cm, παρατηρείται το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή στα 5 cm παρατηρείται η μικρότερη αποικοδόμηση. Η αυξημένη αποικοδόμηση που παρατηρείται σε μεγαλύτερη απόσταση από την πηγή ακτινοβολίας, πιθανόν να οφείλεται στην ανάκλαση του φωτός στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να καταφθάνει ενισχυμένη ακτινοβολία στην ειδική κυψελίδα. Ακόμη στα 10 cm παρατηρείται μια ελαφρώς μεγαλύτερη αποικοδόμηση σε σχέση με τα 15 cm, επομένως μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η σχέση έντασης ακτινοβολίας με την αποικοδόμηση δεν είναι γραμμική και πρέπει να μελετηθεί εκτενέστερα. Ως βέλτιστο επίπεδο επιλέγονται τα 15 cm, καθώς όπως προαναφέρθηκε πιο πάνω, στους παράγοντες που δεν επηρεάζουν σε μεγάλο ποσοστό την τελική αποικοδόμηση επιλέγεται το μεσαίο επίπεδο.

Και για τον χρόνο ακτινοβολίας ουσιαστικά παρατηρείται το αναμενόμενο, δηλαδή όσο περισσότερο χρόνο ακτινοβολείται τόσο περισσότερο προχωράει η αποικοδόμηση. Στην παρούσα περίπτωση επιλέγεται ως βέλτιστο, το αποτέλεσμα με την μεγαλύτερη αποικοδόμηση καθώς στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές χρειάζεται να δοθεί αρκετό χρονικό περιθώριο ώστε να ολοκληρωθεί πλήρως η αποικοδόμηση του ρύπου. Συνεπώς ως καλύτερο χρονικό πρωτόκολλο επιλέγονται τα 150/30 min με παραπλήσιο αποτέλεσμα με τα 200/20 min. Η επιλογή των 150 αντί των 200 min γίνεται για εύχρηστους λόγους καθώς τα 200 min ασκούν μεγάλη πίεση στον ερευνητή που

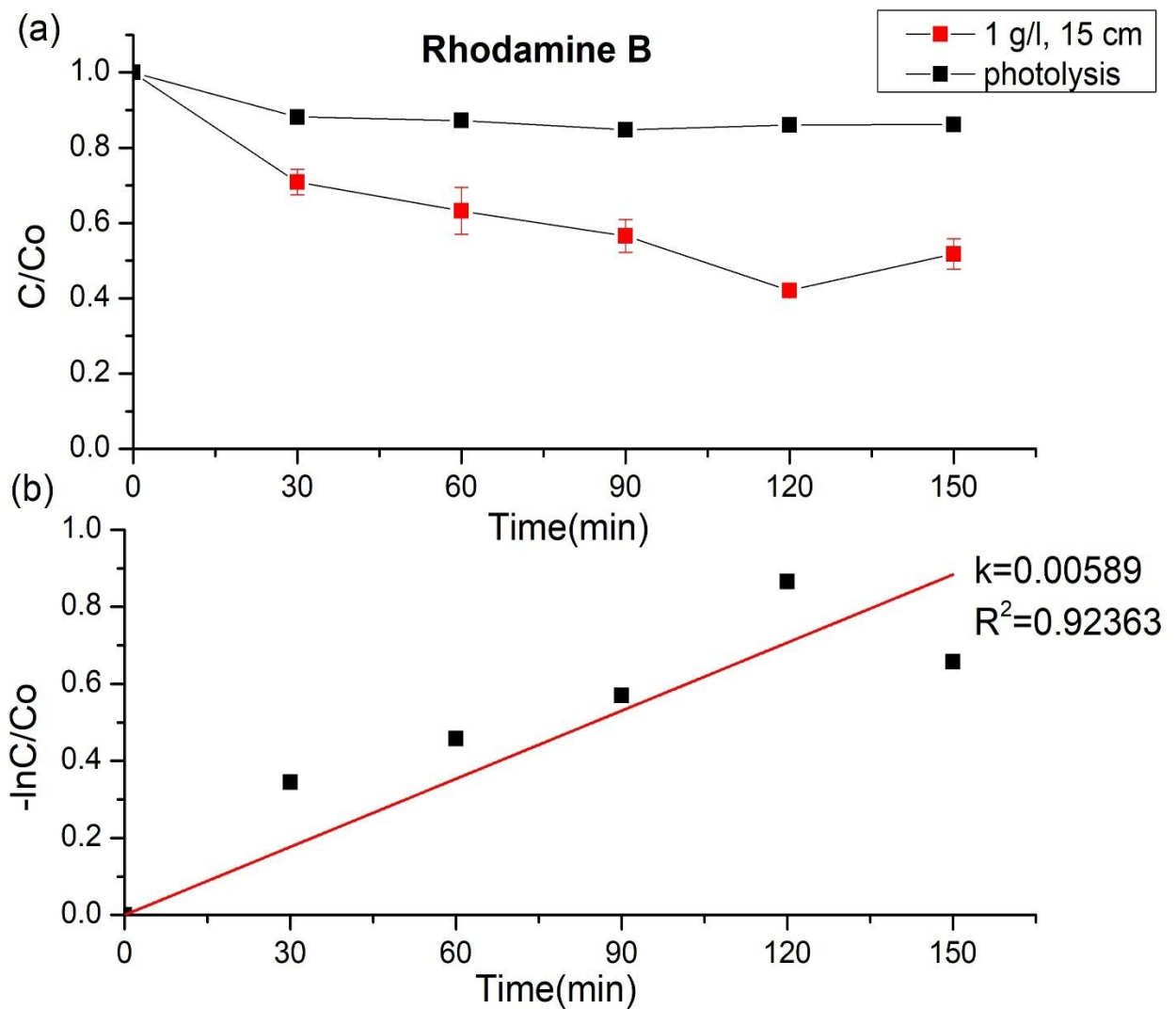
διεξάγει τα πειράματα και δεν υπάρχει ουσιαστικά κάποια αξιόλογη διαφορά στο τελικό αποτέλεσμα σε σχέση με τα 150 min. Ακόμη η επιλογή των 150 min γίνεται και για εξοικονόμηση ενέργειας και συνεπώς τεχνικοοικονομικούς λόγους καθώς όπως είναι γνωστό η φωταγωγή χρειάζεται κατανάλωση ενέργειας.



*Σχήμα 49: Ποιοτική επίδραση χρονικού πρωτοκόλλου στην τελική αποικοδόμηση C/Co*

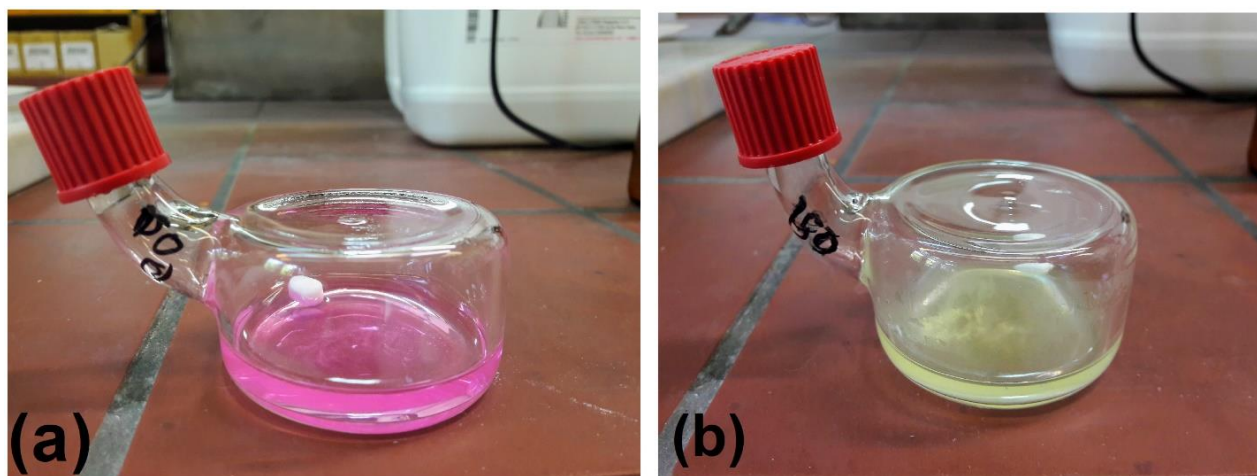
### 5.2.3 Προτεινόμενο πρωτόκολλο φωτοκαταλυτικών δοκιμών

Όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος Taguchi αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο «εργαλείο» για τον ερευνητή, δεδομένου ότι του επιτρέπει να πραγματοποιήσει μόνο ένα ποσοστό των πειραμάτων που θα απαιτούνταν για τη διερεύνηση όλων των πιθανών συνδυασμών. Έτσι, κάθε άλλο παρά ασυνήθιστο είναι οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν να μην αντιστοιχούν σε κάποιο από τα εννέα πειράματα που αρχικά είχαν υποδειχθεί (υπενθυμίζεται ότι στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν 9 πειράματα με 2 επαναλήψεις, σε αντίθεση με τα συνολικά  $3^4=81$ ). Πράγματι, στην προκειμένη περίπτωση το βέλτιστο σετ τιμών δεν αντιστοιχεί σε κάποιο από τα πειράματα που διεξήχθησαν. Για το λόγο αυτό διεκπεραιώθηκε ένα ακόμη πείραμα, με τις βέλτιστες συνθήκες, τόσο για επαλήθευση, όσο και για καταγραφή του τελικού ποσοστού αποικοδόμησης. Τα αποτελέσματα του πειράματος επαλήθευσης και οι βέλτιστες συνθήκες παρουσιάζουν το **Σχήμα 50**, **Σχήμα 51** και ο **Πίνακας 12** αντίστοιχα.



**Σχήμα 50:** Αποτελέσματα πειράματος επαλήθευσης προτεινόμενου φωτοκαταλυτικού πρωτόκολλου (a) καμπύλη αποικοδόμησης (b) κινητική φωτοκατάλυσης





*Σχήμα 51: Rhodamine B (a) πριν την φωτοκατάλυση (b) μετά το πέρας 150 min με παρουσία 1 g/l καταλύτη, σε ορατός φώς*

Είναι εμφανές από τα παραπάνω σχήματα, ότι σε 150 min ακτινοβολίας η Rhodamine B παρουσιάζει αποικοδόμηση μέχρι και 0,4 και επομένως αποχρωματίζεται. Η φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη N-doped TiO<sub>2</sub> είναι ξεκάθαρη, αφού επιτυγχάνεται αποικοδόμηση έως και 60% και αποδεικνύεται ότι το προτεινόμενο φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο παρουσιάζει επιτυχή εφαρμογή καθώς σε άλλες βιβλιογραφικές μελέτες που έγιναν στο εργαστήριο, με ρύπο Methylene Blue και τις ίδιες συνθήκες η αποικοδόμηση του ρύπου η οποία οφείλεται στο καταλύτη καθορίστηκε στο 95 %. [95]

*Πίνακας 12: Βέλτιστες συνθήκες φωτοκατάλυσης*

Μεταβλητή	Βέλτιστες τιμές μεταβλητών
Ρύπος	Rhodamine B
Ποσότητα καταλύτη (g/l)	1
Απόσταση κυψελίδας-πηγή ακτινοβολίας (cm)	15
Χρονικό πρωτόκολλο (min)	150/30

Επομένως, σύμφωνα και με τον παραπάνω πίνακα, **Πίνακας 12**, που συνοψίζει τις βέλτιστες τιμές των παραγόντων που εξετάστηκαν ως προς την επιρροή τους στην συνολική αποικοδόμηση του ρύπου, προτείνεται το παρακάτω ολοκληρωμένο φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο, το οποίο έχει ως κύριο στόχο το τελικό αποτέλεσμα να είναι συνδεδεμένο όσο το δυνατόν πιο διακριτά με την καθαρή δράση του καταλύτη:

- Παρασκευή ρύπου **Rhodamine B**, 7 mg σε 250 ml νερού, ώστε να επιτευχθεί αρχική απορρόφηση κοντά στα 0,7 A. Οξυγόνωση του ρύπου για 30 min με υπερκάθαρο O<sub>2</sub>, υπό σκοτάδι. Ζύγιση **1 g/l** καταλύτη N-doped TiO<sub>2</sub> προς ρύπο και μεταφορά του σε ειδική κυψελίδα με παράλληλη προσθήκη οξυγονωμένου ρύπου. Συγκεκριμένα, προτείνονται οι ποσότητες 5 mg καταλύτη/5 ml ρύπου, για λόγους οικονομίας εργαστηριακών αναλωσίμων. Παραμονή της κυψελίδας με το περιεχόμενο καταλύτη και ρύπου στο σκοτάδι για 30 λεπτά ώστε να εξελιχθούν τα φαινόμενα ρόφησης που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, και ακολούθως τοποθέτησή της στον ειδικό αντιδραστήρα που λειτουργεί σε ορατό φως, για φωτοκατάλυση. Με τη βοήθεια του ανυψωτήρα που υπάρχει στον αντιδραστήρα γίνεται ρύθμιση της απόστασης των κυψελίδων από την πηγή φωτός στα **15 cm**. Όλα τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται υπό συνεχή ανάδευση ώστε ο ρύπος να έρχεται σε επαφή με όλα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Ο συνολικός χρόνος ακτινοβολίας ορίζεται στα **150 min** και ανά 30 min οι κυψελίδες αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα, οδηγούνται για φυγοκέντρηση σε 9000 rpm για 10 λεπτά και ακολουθείται μέτρηση της απορρόφησης και συνεπώς της αποικοδόμησης του ρύπου σε φωτόμετρο UV-Vis.

Σημειώνεται ότι προτείνεται η επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας 3 φορές τουλάχιστον, για εξαγωγή ασφαλών μετρήσεων και μελέτη της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων.

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα-Προτάσεις για το μέλλον

### 6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική αρχικά έγινε σύνθεση σκόνης τιτανίας τροποποιημένης με άζωτο, με σκοπό την χρήση της σε φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Ακολούθως, έγινε μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης της σκόνης, σε ειδικά σχεδιασμένο αντιδραστήρα που λειτουργεί με ακτινοβολία ορατού μήκους κύματος, με παράλληλη εξέταση των παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση ώστε να εξαχθεί ένα βέλτιστο πρωτόκολλο φωτοκαταλυτικών δοκιμών. Για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν 9 συνολικά πειράματα (L9) με 2 επαναλήψεις, τα οποία καθορίστηκαν μέσω της μεθόδου Taguchi για τον έλεγχο 4 παραγόντων (επιλογή του ρύπου, ποσότητα του καταλύτη προς τον ρύπο, απόσταση της ειδικής κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας, χρονικό πρωτόκολλο), με 3 επίπεδα τιμών/επιλογών ο καθένας. Η μελέτη περισσότερων παραγόντων ήταν αδύνατη καθώς θα έπρεπε να οδηγηθούμε σε άλλη ορθογωνική συστοιχία Taguchi (L16) η οποία επιβάλλει την δοκιμή 16 συνολικών πειραμάτων με 3 επαναλήψεις και ο χρόνος που ήταν διαθέσιμος για την διπλωματική δεν ήταν αρκετός. Για την εξαγωγή των βέλτιστων συνθηκών και την σύνταξη ενός πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών δοκιμών έγινε χρήση της στατιστικής μεθόδου Taguchi.

Ο χαρακτηρισμός της σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> με μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης, XRD και micro-Raman έδειξε ότι η σκόνη αποτελείται κυρίως από κρυσταλλική φάση ανατάση, 62,1 %, με παρουσία μικρού ποσοστού ρουτιλίου, 37,9 %. Μέσω XRD εκτιμήθηκε το μέσο μέγεθος νανοκρυσταλλιτών στα 17,25 nm και μέσω SEM παρατηρήθηκε ομοιογένεια στη μορφολογία της σκόνης. Ακόμη, τα αποτελέσματα του UV-Vis έδειξαν σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος στα 2,7 eV, σε σύγκριση με τα 3,2 eV του καθαρού οξειδίου του τιτανίου σε μορφή ανατάση, που επιτρέπει την εφαρμογή του καταλύτη στο ορατό φως. Από την περαιώση των πειραμάτων των φωτοκαταλυτικών δοκιμών, έγινε εμφανής η αποτελεσματική φωτοκαταλυτική δράση της σκόνης N-doped TiO<sub>2</sub> στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων (Methylene Blue, Rhodamine B, Brilliant Green) υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.

Από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν για την μελέτη επίδρασης των 4 παραγόντων στην τελική αποικοδόμηση του ρύπου και με τη χρήση της στατιστικής μεθόδου Taguchi εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο ρύπος είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, επηρεάζοντας την φωτοκατάλυση σε ποσοστό 52,21 %. Από τους τρεις ρύπους που μελετήθηκαν, η Rhodamine B παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα, αφού αποικοδομείται σε μικρότερο ποσοστό από τους άλλους 2. Το γεγονός αυτό την καθιστά την πιο κατάλληλη για χρήση σε φωτοκαταλυτικά πειράματα, καθώς σκοπός είναι η εξέταση καθαρά της δράσης τους καταλύτη. Το Methylene Blue, ο οποίος είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος ρύπος, αποδεικνύεται ακατάλληλος για μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του καταλύτη, καθώς είναι πολύ ασταθής και εύκολα αποικοδομήσιμος
- Η ποσότητα του καταλύτη επηρεάζει την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση σε ποσοστό 28,78 %. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη αυξανόταν και η

αποικοδόμηση του ρύπου. Από τα 3 επίπεδα που ελέγχθηκαν, 0,1 g/l , 1 g/l, 10 g/l θεωρήθηκε ως πιο κατάλληλο για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές το 1 g/l, καθώς στα 10 g/l η αποικοδόμηση συμβαίνει πολύ γρήγορα χωρίς να αφήνει χρονικό περιθώριο στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης να εξελιχθεί με φυσιολογικούς ρυθμούς, και στο 0,1 g/l η αποικοδόμηση συμβαίνει τόσο αργά που σε αρκετές περιπτώσεις προσομοιάζει αυτή της φωτόλυσης.

- Για την απόσταση της κυψελίδας από την πηγή ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε ότι η σχέση έντασης ακτινοβολίας με την αποικοδόμηση του ρύπου δεν είναι γραμμική. Στα 5 cm παρατηρείται μικρότερη αποικοδόμηση σε σχέση με τα 10 και 15 cm, τα οποία εμφανίζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά. Ως βέλτιστη απόσταση από την πηγή ακτινοβολίας ορίζονται τα 15 cm, καθώς η απόσταση επηρεάζει την φωτοκατάλυση μόνο στο 11 %.
- Για τον χρόνο ακτινοβολίας παρατηρείται το αναμενόμενο, δηλαδή όσο περισσότερο χρόνο ακτινοβολείται η κυψελίδα τόσο περισσότερο προχωράει η αποικοδόμηση. Από τα 3 χρονικά πρωτόκολλα που εξετάστηκαν, 100/10 min, 150/30 min, 200/20 min επιλέχθηκε ως βέλτιστο αυτό των 150/30 min αφού παρουσιάζει παραπλήσιο αποτέλεσμα με αυτό των 200/20 min. Ο χρόνος ακτινοβολίας επηρεάζει την τελική αποικοδόμηση σε ποσοστό μόλις 8 %.

Συνοψίζοντας, οι βέλτιστες συνθήκες για τους παράγοντες που εξετάστηκαν είναι: (α) Χρήση Rhodamine B ως ρύπο, (β) Ποσότητα καταλύτη: 1 g/l, (γ) Απόσταση κυψελίδας από πηγή φωτός: 15 cm και (δ) Χρονικό πρωτόκολλο: 150 min συνολικός χρόνος ακτινοβολίας με λήψη δείγματος ανά 30 min για μέτρηση της αποικοδόμησης.

Το προτεινόμενο φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο κρίνεται ως επιτυχές καθώς παρουσιάζει μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη σε σχέση με άλλες έρευνες, αποδεικνύοντας ότι άλλα φωτοκαταλυτικά πρωτόκολλα υπερεκτιμούσαν την δράση του, δίνοντας λανθασμένα αποτελέσματα.

## 6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας και κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψαν διάφορες παρατηρήσεις που θα ήταν δόκιμο να εξεταστούν περαιτέρω.

Αρχικά, όσον αφορά στο υλικό, κρίνεται σκόπιμη η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου τροποποιημένου με άζωτο και σε άλλες μορφές, όχι μόνο σε σκόνη αλλά και ως πρόσθετο σε επιμετάλλωση ή σε μορφή υμενίου, ή ακόμη και ενσωματώνοντάς το ως υλικό με υψηλή αγωγιμότητα σε σύνθετες πολυμερικές δομές παραγόμενες μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης (3D printing).

Ακόμη, θα μπορούσε το φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο που προτάθηκε παραπάνω να ελεγχθεί σε διάφορες σκόνες ώστε να διαφανεί κατά πόσο το προτεινόμενο πρωτόκολλο δίνει καλά αποτελέσματα και σε άλλα υλικά. Κάποιες από τις σκόνες που θα μπορούσαν να μελετηθούν είναι Fe-doped TiO<sub>2</sub>, Fe,N-doped TiO<sub>2</sub> και S-doped TiO<sub>2</sub>.

Για τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, προτείνεται η περαιτέρω δοκιμή διαφορετικών ποσοτήτων καταλύτη ώστε να γίνει πλήρης αριστοποίηση του πρωτοκόλλου, σύμφωνα και με το τι συμφέρει για την οικονομία σε εργαστηριακά αναλώσιμα. Όπως διαφάνηκε, τα 10 g/l παρουσίαζαν αρκετές αυξομειώσεις στην αποικοδόμηση του ρύπου και η αποικοδόμηση ήταν πολύ γρήγορη. Όμως, θα μπορούσαν να εξεταστούν ποσότητες από 0,1 g/l μέχρι και 1 g/l, αφού παρατηρήθηκε πως και οι δύο ακραίες τιμές παρουσιάζουν ικανοποιητική αποικοδόμηση του ρύπου. Θα ήταν δόκιμο, λοιπόν, το φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο που προτάθηκε να δοκιμαστεί σε διάφορες ποσότητες ανάμεσα σε αυτά τα άκρα, έτσι ώστε να χρησιμοποιούνται πιο μικρές ποσότητες καταλύτη από αυτή των 1 g/l και να γίνεται εξοικονόμηση αυτού.

Τέλος, η δοκιμή και άλλων ρύπων θα μπορούσε να δώσει ακόμη περισσότερα συμπεράσματα όσον αφορά στις φωτοκαταλυτικές δοκιμές, αφού όπως αποδείχτηκε ο ρύπος είναι ο κύριος παράγοντας που ευθύνεται για την τελική αποικοδόμηση. Κάποιοι από τους ρύπους που θα μπορούσαν να ελεγχθούν είναι οι φαινόλες καθώς είναι και συχνώς μελετώμενες στην βιβλιογραφία.

## Βιβλιογραφία

- [1] O. Renn and M. C. Roco , *Journal of Nanoparticle Research*, 2006.
- [2] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, Imperial College Press, 2004.
- [3] M. F. Ashby, P. J. Ferreira and D. L. Schodek, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*, Elsevier Ltd, 2009.
- [4] "Nanomaterials and Nanoscience," 2015. [Online]. Available: [http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_4.php..](http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_4.php..)
- [5] S. Chaturvedi, P. N. Dave and N. K. Shah, "Applications of nano-satalyst in new era," *Journal of Saudi Chemical Society*, pp. 307-325, 2011.
- [6] B. O'Regan, M. Gratzel and D. Fitzmaurice, *Chemical Physics Letter*, no. 183, pp. 89-93, 1991.
- [7] Δ. Κατάκης, Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία, Αθήνα, 1990.
- [8] Σ. Λιοδάκης, Τράπεζα Θεμάτων στη Γενική Ανόργανη Χημεία, Αθήνα, 2015.
- [9] Α. Ι. Κόντος, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδροφίλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
- [10] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chemical Reviews*, no. 114, pp. 9919-9986, 2014.
- [11] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresource Technology* , vol. 3, no. 77, pp. 247-255, 2001.
- [12] M. L. Krumme and S. A. Boyd, "Reductive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors," *Water Resources*, vol. 2, no. 22, pp. 171-177, 1988.
- [13] M. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. Raman and W. A. Wan Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review," *Journal of Environmental Management*, no. 198, pp. 78-94, 2017.
- [14] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems.," *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews* , vol. 1, no. 9, pp. 1-12, 2008.
- [15] Μ. Αντωνίου, Το διοξείδιο του τιτανίου στη σύγχρονη βιομηχανία. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Λεμεσός : Τ.Ε.Π.Α.Κ, 2016.

- [16] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films," *Journal of Applied Physics*, no. 75, pp. 2042-2047, 1994.
- [17] A. Wold, "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>," *Chemical Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 280-283, 1993.
- [18] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications*, Tokyo: BKC Inc., 1999.
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chemical Reviews*, vol. 3, no. 95, pp. 735-758, 1995.
- [20] H. Zhang and J. F. Banfield, "Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>," *Chemical Reviews*, vol. 19, no. 114, pp. 9613-9644, 2014.
- [21] Π. Κονιδάρης, Τροποποίηση αυτό-οργανωμένων νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> με χαλκό για φωτοεπαγόμενες εφαρμογές. Διπλωματική Εργασία, Αθήνα: Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2017.
- [22] N. Daneshvar, S. Aber, M. S. Dorraji, A. R. Khataee and M. H. Rasoulifard, "Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 1, no. 58, pp. 91-98, 2007.
- [23] X. Li, G. Liu and J. Zhao, "Two competitive primary processes in the photodegradation of cationic triaryl methane dyes under visible irradiation in TiO<sub>2</sub> dispersions," *New Journal of Chemistry*, no. 12, pp. 1193-1196, 1999.
- [24] F. Deng, Y. Li, X. Luo, L. Yang, X. Tu and et al, "Preparation of conductive polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. 395, pp. 183-189, 2012.
- [25] C. C. Chen and C. S. Lu, "Photocatalytic degradation of Basic Violet 4: degradation efficiency, product distribution, and mechanisms," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 37, no. 111, pp. 13922-13932, 2007.
- [26] M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima and K. Honda, "Photoelectrochemical polymerization of pyrrole on TiO<sub>2</sub> and its application to conducting pattern generation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 4, no. 137, pp. 837-841, 1987.
- [27] W. A. Zeltner, C. G. Hill and M. A. Anderson, "Supported titania for photodegradation," *Chem Tech*, no. 23, pp. 21-28, 1993.
- [28] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, "Water purification by semiconductor photocatalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 6, no. 22, pp. 417-425, 1993.

- [29] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1993.
- [30] N. Serpone and E. Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, New York, USA: Wiley, 1989.
- [31] C. A. Bignozzi, Topics in Current Chemistry. Photocatalysis, Ferrara: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [32] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, L. Y, F. Wei, F. Honggang and S. Jiazhang, "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, no. 90, pp. 1773-1787, 2006.
- [33] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 1-21, 2000.
- [34] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bshnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chemical Reviews*, no. 95, pp. 69-96, 1995.
- [35] Y. Ohama and D. V. Gemert, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Springer, 2011.
- [36] Θ. Ε. Μάγγος, Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ατμοσφαιρικών ρύπων με χρήση δομικών υλικών εμπλουτισμένων με διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, 2007.
- [37] H. Xu, Z. Zhang, L. Z. Zhang, H. L. Zhang and F. Deng, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review," *Journal of Solid State Chemistry*, no. 181, p. 2516–2522, 2008.
- [38] A. E. Machado, A. M. Furuyama, S. Z. Falone, R. Ruggiero, D. S. Perez and A. Castellan, "Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical," *Chemosphere*, no. 40, pp. 115-124, 2000.
- [39] A. Paleologou, H. Marakas, N. P. Xekoukoulotakis, A. Moya, Y. Vergara, N. Kalogerakis, P. Gigas and D. Mantzavinos, "Disinfection of water and wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation," *Catal. Today*, no. 129, pp. 136-142, 2007.
- [40] P. S. Kopplin and N. K. Hertkorn, "Structural changes in dissolved soil humic matter during photochemical degradation processes under nitrogen and oxygen atmospheres," *Environ. Sci. Technol.*, no. 32, p. 2531–2541, 1998.
- [41] D. Chen, M. Sivakumar and A. K. Ray, "Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation," *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.*, no. 8, p. 505–550, 2000.



- [42] R. Ameta, S. Benjamin and A. Ameta, "Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review," *Mater. Sci. Forum*, no. 734, p. 247–272, 2013.
- [43] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, V. A. Banos, J. Gimenez and S. Espluga, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 47, pp. 219-256, 2004.
- [44] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 42, no. 4, pp. 319-335, 2003.
- [45] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, pp. 1-14, 2004.
- [46] Μ. Αντωνοπούλου, Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- [47] Ι.Κωνσταντίνου, Μελέτη της φωτοδιάσπασης και προσρόφησης επιλεγμένων σύγχρονων ζιζανιοκτόνων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα, Ιωάννινα: 2000.
- [48] D. Mitoraj and H. Kisch, "On the mechanism of urea-induced titania modification," *Chem. A Eur. J*, no. 16, p. 261–269, 2010.
- [49] A. Özkan, M. H. Özkan, R. Gürkan, M. Akçay and M. Sökmen, "Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO<sub>2</sub> or Ag-TiO<sub>2</sub> particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, no. 163, p. 29–35, 2004.
- [50] V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino and P. Ciambelli, "Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation," *Appl. Catal. B: Environ.* 170-171, p. 153–161, 2015.
- [51] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, vol. 293, no. 5528, p. 269–271, 2001.
- [52] S. M. Reda, M. Khairy and M. A. Mousa, "Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process," *Arab. J. Chem*, vol. 13, no. 1, pp. 86-95, 2017.
- [53] S. M. El-Sheikh, G. Zhang, H. M. El-Hosainy, A. A. Ismail, K. E. O' Shea, P. Falaras, A. G. Kontos and D. Dionysiou, "High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase-brookite TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 723-733, 2014.

- [54] O. Sacco, M. Stoller, V. Vaiano, P. Ciambelli, A. Chianese and D. Sannino, "Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on N-Doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Int. J. Photoenergy*, 2012.
- [55] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, *Chemistry Letters*, vol. 32, 2003.
- [56] S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 40, pp. 4908-4911, 2003.
- [57] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269-271, 2001.
- [58] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515-582, 2008.
- [59] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk and N. Serpone, "Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO<sub>2</sub>S-Properties and Some Fundamental Issues," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2008, no. 258394, 2008.
- [60] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari and M. H. Cho, "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis," *New Journal of Chemistry*, 2016.
- [61] C. D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi and E. Giamello, "Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO<sub>2</sub> powders by EPR spectroscopy and DFT calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 11414-11419, 2005.
- [62] C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini and E. Giamello, "N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment," *Chem. Phys*, vol. 339, pp. 44-56, 2007.
- [63] Α. Ι. Κόντος, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδροφίλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.
- [64] C. A. Heshan, L. I. Guoguang, W. Lü, L. I. Xiaoxia, Y. U. Lin and L. I. Daguang, "Effect of Ho-doping on photocatalytic activity of nanosized TiO<sub>2</sub> catalyst," *J. Rare Earths*, vol. 26, no. 1, pp. 71-75, 2008.
- [65] A. Kumar and G. Pandey, "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials," *Material Science & Engineering International Journal*, vol. 1, no. 3, pp. 106-114, 2017.
- [66] K. M. Reza, A. S. Kurny and F. Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review," *Applied Water Science*, vol. 7, no. 4, pp. 1569-1578, 2017.
- [67] H. M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie and R. Amal, "Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes," *J Hazard Mater*, vol. 146, no. 3, pp. 496-501, 2007.

- [68] J. Zhu, Z. Deng , F. Chen, J. Zhang and H. Chen , "Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 62, no. 3, pp. 329-335, 2006.
- [69] S. Ameen , H. K. Seo , M. S. Akhtar and H. S. Shin , "Novel graphene/ polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye," *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, no. 1, pp. 220-228, 2012.
- [70] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 1-12, 2008.
- [71] R. Ata, O. Sacco, V. Vaiano, L. Rizzo, G. Tore and D. Sannino, "Visible light active N-doped TiO<sub>2</sub> immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 348, no. 2017, pp. 255-262, 2017.
- [72] K. Hashimoto , H. Irie and A. Fujishima , "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects.," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 1, pp. 8269-8285, 2005.
- [73] J. Peral , X. Domenech and D. F. Ollis , "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air," *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, vol. 70, no. 2, pp. 117-140, 1997.
- [74] G. Mamba , M. A. Mamo , X. Y. Mbianda and A. K. Mishra , "Nd, N, S-TiO<sub>2</sub> Decorated on Reduced Graphene Oxide for a Visible Light Active Photocatalyst for Dye Degradation: Comparison to Its MWCNT/Nd, N, S-TiO<sub>2</sub> Analogue," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 37, pp. 14329-14338, 2014.
- [75] S. Mozia, A. W. Morawski , M. Toyoda and M. Inagaki , "Application of anatase-phase TiO<sub>2</sub> for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor," *Desalination*, vol. 241, no. 1-3, pp. 97-105, 2009.
- [76] L. Cavigli , F. Bogani, A. Vinattieri , V. Faso and G. Baldi , "Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO<sub>2</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 2009.
- [77] D. Molins-Delgado, M. Díaz-Cruz and D. Barceló, "Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment," *J. Hazard. Mater*, vol. 310, pp. 143-151, 2016.
- [78] H. Zollinger, "Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments," *A Journal of German Chemistry Society*, vol. 43, no. 40, pp. 5291-5292, 2004.
- [79] Ν. Τοντορόβα, Ανάπτυξη νανοδομημένων φωτοκαταλυτών ενεργών στο ορατό φως. Διδακτορική Διατριβή, Ιωάννινα: Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2010.

- [80] Ε. Παυλάτου, Μ. Κασσαλιά, Κ. Ψαρράς, Δ. Τσούκληρης and Ν. Λαγοπάτη, Άσκηση 2α. Σύνθεση νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> με την τεχνική λύματος – πηκτής - Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δράσης, Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2019.
- [81] Α. Π. Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Αθήνα: Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2009.
- [82] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές μέθοδοι, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2012.
- [83] D. A. Skoog, F. Holler and T. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκης, 2003.
- [84] Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μεθόδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2016.
- [85] S.Naghbi, M.A.F.Sani and H.R.M.Hosseini, "Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol–gel technique," *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4193-4201, 2014.
- [86] S. Athreya and Y.D.Venkatesh, "Application Of Taguchi Method For Optimization Of Process Parameters In Improving The Surface Roughness Of Lathe Facing Operation," *International Refereed Journal of Engineering and Science*, vol. 1, no. 3, pp. 13-19, 2012.
- [87] Μ. Ε. Κασσαλιά, Παρασκευή Λεπτών Υμενίων Τροποποιημένης Τιτανίας με Φωτοκαταλυτική και Αντιμικροβιακή Δράση στο Ορατό Φως. Διπλωματική Εργασία, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2016.
- [88] S. Munusamy , R. S. Aparna and R. G. Prasad, "Photocatalytic effect of TiO<sub>2</sub> and the effect of dopants on degradation of brilliant green," *Sustainable Chemical Processes*, vol. 1, no. 4, 2013.
- [89] C. Casado, R. Timmers, A. Sergejevs, C. Clarke, D. Allsopp, C. Bowen, R. v. Grieken and J. Marugán, "Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 1043-1055, 2017.
- [90] T. Ohsaka, F.Izumi and Y.Fujiki, Raman Spectrum of Anatase, TiO<sub>2</sub>, Japan: National Institute for Researches in Inorganic Materials.
- [91] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, "Raman Spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub> and MnF<sub>2</sub>," *Physical Reviews Journal*, vol. 154, no. 2, p. 522, 1967.

- [92] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A. Ahmed, A. Ahmed and M. Muneer, "Photocatalytic performance of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible-light irradiation," *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 2, 2017.
- [93] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing and L. Yang, "Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> and its enhanced visible-light photocatalytic activity," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. 1706-1711, 2016.
- [94] R. Lopez and R. Gomez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study," *J. Sol.-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 7, 2012.
- [95] E. Galata, E. A. Georgakopoulou, M. E. Kassalia, N. Papadopoulou-Fermeli and E. A. Pavlatou, "Development of Smart Composites Based on Doped-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Visible Light Anticancer Properties," *Materials*, 2019.